

固体中的光散射

M. 卡多纳 主编

糜正瑜 毛佩芬 译

劳浦东 校

内 容 简 介

本书专门论述半导体中光的非弹性散射。在第一章引言后，八位作者分别对下述六个课题作了专门论述：半导体和绝缘体中光的非弹性散射之基础；共振喇曼散射；电子喇曼散射；非晶态半导体中的喇曼散射；半导体中的布里渊散射及受激喇曼散射。各章末收集了大量具有代表性的参考文献。

本书可供固体物理和光学有关专业的大学师生、研究生和研究人员参考。

Edited by M. Cardona

LIGHT SCATTERING IN SOLIDS

Springer-Verlag 2nd ed. 1983

固 体 中 的 光 散 射

M. 卡多纳 主编

糜正瑜 毛佩芬 译

劳浦东 校

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 2 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1986 年 2 月第一次印刷 印张：12 3/8 插页：1

印数：0001—2,100 字数：278,000

统一书号：13031·3071

本社书号：4667·13—3

定 价：3.05 元

第一版序言

本书专门论述半导体中的非弹性光散射问题,即论述一个光子入射到半导体上产生或湮没一个或几个准粒子,然后从半导体中射出,其能量与入射光子稍有不同的过程。在光散射光谱学中,入射光子是单色的;人们用一个分光计测量散射光子的能量分布。由于激光的单色性、功率及准直性,使它成为光散射光谱学的理想光源。因此,近年来,光散射领域随着激光技术的发展而发展。散射效率通常是很低的,因而光散射光谱学需要高级的双单色仪和三单色仪,它们的杂散光抑制率很高。为了研究那些对于所讨论的样品不透明的光散射(这正是大部分半导体中的情况),强的激光器和好的单色仪是特别重要的;这说明了为什么这些材料比较晚才进入光散射领域。

尽管有这些困难,半导体中的光散射这一领域近年来还是有了迅速发展,并达到一定的成熟程度。由于篇幅限制,编者必须对本书要包含的课题作出选择。虽然编者自然地偏爱于自己的研究兴趣,但他还是收集了一些代表这个领域当前研究水平的文章。

第一章包含光散射领域的一般历史概述及有关单声子和双声子的光散射文献综述,其中包括共振喇曼散射,即能量处于光学常数中强电子结构附近的声子散射。

第二章讨论光散射的基础,它的唯象描述、运动学及选择定则,同时也介绍了微观理论。

第三章详细描述共振喇曼散射现象。在分离参与共振的

电子态方面,共振喇曼散射给出了散射机制和电子-声子相互作用的十分详细的信息. 为了对所观察到的共振现象之解释给出一种看法,我们定量地讨论了几个模型.

第四章论述半导体中电子激发引起的散射,这是一个在技术上有重要意义的领域. 它包括由自由粒子、等离子体激发元及杂质能级之间的激发所引起的散射. 在所有情况中,都计入了半导体中等能面复杂情况的特有影响.

第五章讨论非晶态半导体的喇曼散射. 自从作者和他的同事们发现所观察到的一级光谱经常包含同素异形结晶材料中单声子态密度的信息以来,这个领域受到了很大注意. 本章还包括关于观察到的光谱对短程序和化学键之含义的讨论.

第六章描述半导体中布里渊散射的基本知识,还描述了自发过程和受激过程,当声子在极性材料中通过声-电效应而产生时即可观察到这两个过程.

最后,第七章专门描述受激喇曼散射. 由于可调谐的自旋反转激光器和最近发展的称作为 CARS (相干反斯托克斯喇曼光谱学)的光谱技术,受激喇曼散射成了又一个在技术上极为重要的课题.

编者是光散射领域中的新手,他与布朗(Brown)大学、马克思·普朗克(Max Planck)研究所以及其他学院中许多科学家、研究生和同事们在这个领域中进行的合作得益不浅. 要在这儿举出合作者的全部名字是不方便的,他们大部分出现在本书所列的参考文献中. 最后,要感谢本书的所有作者;尽管他们有许多其他约定,但仍尽可能地如期交了稿,并且耐心地考虑了编者的建议.

M. 卡多纳

1975年5月于斯图加特

第二版前言

本书第一版于1975年出版。五年以后我决定和 G. Güntherodt 合作再编一卷《固体中的光散射》。当时,光散射光谱学已经成为一种公认的成熟的技术,大部分必要的设备都可以买到成品。文献中发表结果越来越快,虽然这些现象的基本原理包含在第一卷中,但是我们感到,由于已有大量新的资料,因而可以在《应用物理学》丛书中再出版新的一卷。由于作者们都超过了原来规定的篇幅,并且增加了几位新作者,原先的计划被推翻了。因此在本书第二版出版时,我们将不是出版一卷新的,而是要出四卷(包括本卷),其中第四卷即将出版。

这本平装版(第二版)和原先的精装版(第一版)基本上是一样的,只是第七章补充了一些新结果,并新增加了第八章。新的一章概述了应用光散射光谱学研究固体的现状,并提供了许多新的参考文献。第一版中的一些印刷错误已经改正。

由于篇幅有限,我们在第八章中只能给读者指出一些最新文献,以及关于目前已完成的列入《应用物理学丛书》第8, 50, 51 和 54 卷的《固体中的光散射》I—IV 卷的论述。本书各章还补充了这套丛书其他各卷涉及的有关工作的参考文献;其他各卷的英文目录列于第八章参考文献的下面。此外也包括了一些有关最近工作的参考文献。在编选这些参考文献时,我们并不想求全,而只是试图列举一些最有代表性的研究小组当前进行的工作。

M. 卡多纳

1982年7月于斯图加特

目 录

第一章 引言	1
1.1 历史评述	2
1.2 半导体中的声子散射	3
1.3 声子散射中的共振	5
1.4 声子散射理论	10
1.4.1 单声子散射	12
1.4.2 双声子散射	16
1.4.3 热发光	22
第二章 半导体和绝缘体的非弹性光散射原理	24
2.1 光的非弹性散射过程	26
2.1.1 散射截面	26
2.1.2 光的非弹性散射过程运动学	33
2.1.3 光散射选择定则	37
2.2 半导体和绝缘体的集体激发引起的喇曼散射	39
2.2.1 微观表述	39
声学声子的布里渊散射	44
光学声子的喇曼散射	46
等离子体激元的喇曼散射	52
喇曼光谱的线型	55
2.2.2 唯象表示	59
对波矢的依赖关系和形态效应	61
形态效应	63
2.3 光学声子一级喇曼张量对频率的依赖关系	64
2.3.1 共振增强	64

2.3.2 原子位移喇曼张量	69
二能带共振项	69
三能带共振项	73
与 q 有关的项	75
形态效应	75
2.3.3 电光喇曼张量	77
三能带电光喇曼张量	77
二能带电光喇曼张量: 与 q 有关的项	78
电场感生对电光喇曼张量的贡献	78
2.4 结束语	82
第三章 共振喇曼散射	83
3.1 基本定义和基本性质	84
3.2 喇曼矩阵元	88
3.3 哈密顿, 对称性及选择定则	108
3.4 特例讨论	114
3.4.1 共振喇曼散射的共同点	115
3.4.2 单个分立的居间态和末态	118
Cu_2O 中的一级共振喇曼散射	119
I_2 分子中的共振喇曼散射	124
CdS 中的一级共振喇曼散射	128
3.4.3 连续的居间态: 每个末态一个	135
3.4.4 连续的居间态和一个分立的末态	141
固体中的连续谱带	142
分子中的连续谱带	148
3.4.5 连续的居间态和末态	150
3.5 结论	156
第四章 电子喇曼散射	158
4.1 半导体中自由载流子的光散射	159
4.1.1 自由电子气的光散射理论	159
4.1.2 布洛赫电子的光散射	164

4.1.3	GaAs 的实验结果	165
4.1.4	纵向光学声子-等离子体激元耦合模式的散射	168
4.2	束缚电子和束缚空穴的喇曼散射	174
4.2.1	实验结果——受主	174
4.2.2	实验结果——施主	177
4.2.3	施主喇曼跃迁的有效质量理论	179
4.2.4	受主喇曼跃迁的有效质量理论	182
4.2.5	讨论	184
4.3	电子-声子耦合激发的喇曼散射	185
4.3.1	理论引言	185
4.3.2	硅中与带间空穴跃迁相耦合的声子	188
4.3.3	GaP 中束缚于中性施主的光学声子模	190
4.3.4	SiC 中谷-轨道和 E_2 声子的耦合激发	195
4.4	单粒子谱	199
4.4.1	引言	199
4.4.2	自旋密度涨落引起的散射	200
4.4.3	能量密度涨落引起的光散射	204
4.4.4	极强共振条件下的单粒子偏振散射	208
4.4.5	电子速度分布	211
4.5	多种载流子效应	213
4.5.1	引言	214
4.5.2	理论	216
4.5.3	声学等离子体激元	219
4.5.4	金属-半导体过渡	221
4.6	结论	221
4.6.1	目前的认识和将来可能的趋势	221
4.6.2	自旋反转喇曼散射的说明	222
第五章	非晶态半导体中的喇曼散射	223
5.1	四面体键合的非晶态半导体	226
5.1.1	IV 族元素薄膜——基本概念	227

5.1.2	非晶态 Si 与 Ge 的喇曼散射光谱	228
5.1.3	数值理论	238
5.1.4	其他的理论方法	244
5.1.5	非晶态 III-V 族化合物	248
5.1.6	非晶态 SiC 和 IV 族合金	250
5.2	非晶态硫属元素和硫属化合物	251
5.2.1	非晶态半导体中的 VI 族元素	251
5.2.2	喇曼光谱的分子解释	253
5.2.3	非晶态 S, Se 和 Te 引起的喇曼散射	255
5.2.4	硫化砷及有关的玻璃	259
5.2.5	锗的硫属化合物的结构	267
第六章	半导体中的布里渊散射	273
6.1	布里渊散射的基本情况	273
6.1.1	运动学, 声速, 声子寿命	274
6.1.2	光弹常数	275
6.1.3	设备	277
6.2	声电效应	278
6.2.1	畴的探测	278
6.2.2	对热声子的影响	280
6.3	不透明性对谱线形状的影响	284
6.4	共振散射效应	286
6.4.1	理论上的散射系数	286
6.4.2	实验的散射系数	290
6.4.3	对新的模式的预期	292
6.5	受激布里渊散射	294
第七章	受激喇曼散射	296
7.1	基本原理	299
7.2	受激喇曼散射理论	302
7.2.1	泵浦波和斯托克斯波的耦合	302

7.2.2	喇曼极化率	305
7.2.3	光子和声子之间的参量耦合	308
7.2.4	斯托克斯-反斯托克斯耦合	310
7.2.5	高次喇曼效应	316
7.3	实验观察	318
7.3.1	自聚焦引起的反常效应	318
7.3.2	非自聚焦介质中的喇曼振荡	320
7.3.3	喇曼增益测量	322
7.3.4	反斯托克斯和高级次喇曼辐射	322
7.3.5	受激反斯托克斯吸收	324
7.3.6	不同喇曼模式之间的竞争	325
7.3.7	受激喇曼散射和其他非线性光学过程之间的竞争	325
7.3.8	固体中的受激喇曼散射	326
7.4	受激电磁声子散射	326
7.5	受激自旋反转喇曼发射	331
7.6	瞬态的受激喇曼散射	337
7.7	受激喇曼散射的应用	344
7.7.1	振动寿命的测量	344
7.7.2	三级非线性极化率的测量	348
7.7.3	低浓度物质的检测	351
7.7.4	其他各种应用	352
7.8	结束语	353
第八章	综述	354
	参考文献	357
	补充参考文献	379

第一章 引言*

M. Cardona

本书主要讨论半导体中的光散射,着重于声子引起的喇曼散射,尤其是共振喇曼散射。在半导体中,四面体配位的材料体系,包括锗、闪锌矿、纤维锌矿、三元黄铜矿等结构,构成了光散射试验的极好的实验场所。这类材料简单,它们的能带结构已十分清楚,而且种类繁多。同时,也可以得到它们的声子谱的许多信息。此外,半导体集中了许多有趣的多体准粒子激发,诸如激子、等离子体激元、极化子、电磁声子 (polaritons)**、激子滴、束缚于杂质的激子等等。这些准粒子有时能在光散射过程中受到激发。当散射光频率接近准粒子频率时,通过观察其他散射过程中的共振现象,也可以间接地对它们进行研究。近来, Cu_2O 也成了试验和分析喇曼散射过程机理的单一一种材料的实验场所。与闪锌矿相反,这种材料在 $k=0$ 处具有大量光学声子,并且有一个出现锐激子的直接(跃迁)禁戒边缘。这个边缘及激子所出现的波长范围,用可调谐染料激光进行研究,是非常方便的。

* 本书各章作者所在的工作单位均从略。——译者注

** 这个英文单词的物理意义很丰富,在不同的上下文中可以有不同的含义。然而,它的贴切的中文译名至今尚未统一,为了不造成误解,本书一般仍按 1978 年出版的《英汉物理学名词》译成“电磁声子”。——译者注

1.1 历史评述

光散射过程的基础早就确立了。1922年,布里渊^[1.1]预言了长波长的弹性声学波对光的散射。Smekal^[1.2]于1923年发展了两个量子化能级体系对光散射的理论,这个理论包含了1928年由喇曼^[1.3]以及 Landsberg 和 Mandelstam^[1.4]分别独立地发现的现象的基本特征。人们很快就认识到,新发现的效应是研究分子激发和分子结构的极好工具。大约在1940年以前,这类研究一直在该领域占主导地位。在四十年代,重点转移到了对单晶的系统研究,借以获得它们的晶格动力学半经验处理的信息。然而,由于散射截面小,实验是困难的,在该领域工作的一直只有为数极少的几个小组。1960年激光器的出现,相当急剧地改变了这种状况。激光的单色性、相干性、准直性和功率,立即使光散射光谱学中用老的汞弧作为光源相形见绌。很快就发表了关于使用脉冲红宝石激光器6943埃谱线和照相记录的喇曼散射的第一批报告^[1.5]。连续波激光器的出现,使得用光子计数方法进行光电记录成为可能,从而使照相记录方法很快被淘汰了。自从发现激光器以来,光散射方面的进展紧紧地跟随着激光技术的主要发展,这些发展包括连续波氦-氖激光器、氩离子和氪离子激光器以及最近的可调谐脉冲式和连续波染料激光器。

目前,光散射可以应用的范围是如此之大,以致于要详尽无遗地来个评论几乎是不可能的。因此,我想在一开头就给出一些与固体领域有关的一般参考文献。最好的参考文献是第一次^[1.6]和第二次^[1.7]固体光散射国际会议文集。1975年7月^[1.8]在巴西坎皮纳斯举行的第三次国际会议文集继承这个好的传统。也应该提到最近由 Anderson^[1.9]主编的两本书,

以及 Mooradian^[1.10] 写的关于半导体中喇曼散射的评述性文章和 Brandmüller^[1.11] 写的早期评论。还应该推荐 Sushchinskii^[1.12] 编著的讨论分子和晶体的书。Birman^[1.13] 最近写了一篇关于声子喇曼散射理论、特别是有关群论方面的详细评论。此外,有关半导体中喇曼散射的若干文章,可以从 1966 年在京都举行的那次会议以后两年一度的国际半导体会议文集中找到。从参考文献 [1.14] 中可以找到所有会议文集的一览表,并附有适当的来源说明。

1.2 半导体中的声子散射

早期喇曼散射的工作,只能够采用对散射辐射透明的材料来做。不透明的样品因受吸收长度限制,散射体积太小,以致不可能进行观察。早期对金刚石^[1.15] 和 CdS ^[1.16] 中光学声子的一级喇曼散射观察都是属于汞弧时代的工作。按同样精神,早期用激光进行的测量也限于透明的半导体;Porto 和他的同事们报道了 ZnO ^[1.17] 和 CdS ^[1.18] 的一级声子谱。在这项工作中,看到了若干纵向光学声子的谐波,并用两条激光谱线进行了观察,提示有共振增强。为了能够研究对于可见光大都不透明的 III—V 族半导体, Mooradian 和 Wright^[1.19] 使用了 Nd-YAG 激光器的 1.06 微米红外辐射。他们报道了 GaAs、InP、AlSb 及 GaP 的一级声子谱。Parker 等人^[1.20] 用 Ar^+ 激光器的 4880 埃谱线观察到硅中的一级和二级散射,以及锗中的一级散射,而锗、硅材料对这个波长是不透明的,于是出现了一个重大突破。硅的一级后向散射已由 Russell 用一台 He-Ne 激光器观察到了^[1.21]。对后向散射组态进行的测量,后来竟成了研究共振效应的标准。只是到近几年,由于使用了多光程法布里-珀罗干涉仪^[1.22],对不透明样品的布里渊

测量才成为可能。这些测量至今还只限于 Ge 和 Si。与后向散射实验截然相反，透明极性材料的小角散射已用来获得电磁声子（即声子-光子耦合模式）的色散关系，最早的工作是 Henry 和 Hopfield 做的^[1.23]。

从早期的汞弧时代起，就对透明材料的二级谱进行了研究（见[1.24]中对 NaCl 和[1.25]中对金刚石的研究），并已用谐波和组合模式作了解释^[1.26]。这些光谱通常是非常弱的，因而用老的光源很难进行研究。激光的出现推动了这些常常是宽阔的但又是结构精细的光谱研究^[1.27]。借助于观察散射强度对温度的依赖关系来辨认声子，往往带有推测性。然而，近来通过对二级光谱的不可约张量元的系统分类（多数是在后向散射组态中），在这一方面已取得了相当大的进展^[1.28,29]。人们从这些研究认识到，光谱的完全对称部分 Γ_1 大都是由双声子的谐波组成的，当能量标度改变一倍时，它相当好地代表了单声子状态的密度。 Γ_{12} 光谱几乎可以忽略不计，双声子光谱有幸这么简单，这不是其他固体（例如碱的卤化物）所通有的，而且也不适用于锗和硅的双声子红外吸收。

晶态半导体只有对 $k \simeq 0$ 的声子才出现一级散射。 k 值大的声子必须在二级散射中才观察到。然而，许多四面体半导体都可以制备成非晶态形式，这里，波矢 k 的守恒关系不再成立。因此，非晶态材料的一级喇曼光谱是宽的，并且和单声子状态的密度相对应^[1.30]。还有一个有幸的事实：这个状态密度常常是相应晶态材料的状态密度的加宽变形^[1.30]。这就意味着有大量的短程序守恒。本书第四章专门介绍非晶态半导体的光散射（也可参见[8.1]第2章）。

在一级散射中观察到的锐谱线的频移可以测定出来，其精度比中子散射所获得的高得多。这也适用于二级光谱线的某些特征峰（临界点），它使喇曼散射成为一种研究扰动对声

子谱的影响的理想技术。该方法已被用来研究声子频率及线宽对温度的依赖关系^[1.31]、掺杂效应(包括自具能的移动和展宽^[1.32]以及杂质感生的定域振动模^[1.33])、合金化^[1.34]、单轴^[1.35]和流体静应力^[1.36]、乃至电场感生的散射^[1.37]。最近 Evans 等人观察到了振动表面模(表面电磁声子)的散射^[1.38]。

1.3 声子散射中的共振

声子散射主要通过虚的居间电子跃迁而发生。因此,对于带间跃迁能量附近的人射和散射光子来讲,必然出现喇曼截面结构。该结构可用于研究电子跃迁,它与调制光谱学使用的方法类似^[1.39]。这种情况下的调制不是外加的,而是由适当的喇曼声子引起的。然而,共振喇曼散射最重要的应用是阐明散射机制(总是电子-声子相互作用的某些形式),并推断出电子-声子相互作用常数或形变势。光学声子的共振喇曼散射在本书的第二和第三章中详细讨论,而共振布里渊散射则在本书第六章讨论。(也可参见[8.1]第2章和[8.2]第6,7章)

主要困难在于寻找在所研究的临界点附近区域工作的可调源。幸好,四面体型材料有若干个临界点(能隙),从一种材料变到另一种材料时,它们的能量会急剧地改变。因此常常有可能选择材料,使得要研究的临界点出现在可以获得的可调源的范围内。半导体能隙也具有大的温度系数和压力系数,并能通过合金的方法连续地改变。这些特性有助于研究共振喇曼散射:人们可以调整能隙,而不用调谐激光器。

半导体的第一次共振测量是对 CdS 进行的,用的是 Ar^+ 激光器分立谱线,其覆盖范围为 2.38—2.73 电子伏^[1.40]。后来,对 CdS 的测量^[1.41]证实了观察到的共振性能,并肯定了在横向光学(声子)散射(不是纵向光学声子散射)的截面中,就

在吸收边缘下面,存在着一个反共振(零散射)。这种结构现在被理解成边缘的贡献和较高跃迁的贡献之间的相互抵消;因此,这些贡献必然具有相反的符号。这种相消在闪锌矿型材料的喇曼截面中并不出现,然而对于它们的由应力感生的双折射常数来说,相消是常有的^[1.42],并如第六章中所讨论的,导致布里渊散射截面为零^[1.43]。用分立谱线进行的早期测量表明, GaP 那样的闪锌矿型材料的 E_0 能隙并不存在这种反共振^[1.44]。

但是,用一些分立谱线进行测量,有时会漏掉分立点之间的锐峰结构。这点可以这样来避免:使用分立的激光谱线,同时用外加的微扰(例如温度)来调整能隙。用这种方法, Pinczuk 和 Burstein^[1.45] 能够探测 InSb 在 E_1 能隙附近的共振。该共振已由 Leite 和 Scott 用 Ar^+ 激光器的谱线对 InAs 做过更详细的研究^[1.46]。Ge 中 E_1 共振的形状已由 Renucci 等人阐明, Ge 通过与 22% 的 Si 做成合金而把能隙移到分立的 Ar^+ 激光器谱线所在的区域^[1.47]。

随着可调谐染料激光器^[1.48]的出现,共振散射领域出现了突破。具有最宽可调谐范围的染料激光器是脉冲式的。Bell 等人^[1.49] 已经使用 N_2 激光泵浦的脉冲式染料激光器来研究 GaP 的直接能隙(E_0)及其自旋轨道分裂($E_0 + \Delta_0$)。Oka 和 Kushida^[1.50] 使用了一台类似的激光器进行喇曼测量。Damen 和 Shah^[1.51] 则使用一台闪光灯泵浦的染料激光器来研究纵向光学(声子)散射的共振,它接近束缚于杂质的激子所引起的吸收。

与连续波激光器相比,脉冲式激光器的缺点是不允许使用惯用的光子计数法^[1.52]。因此,对于喇曼散射来说,它的用途受到限制,而大多数共振测量都是用连续波激光器进行的^[1.53]。可调谐范围最初限制在染料罗丹明 6 G 的范围(1.85

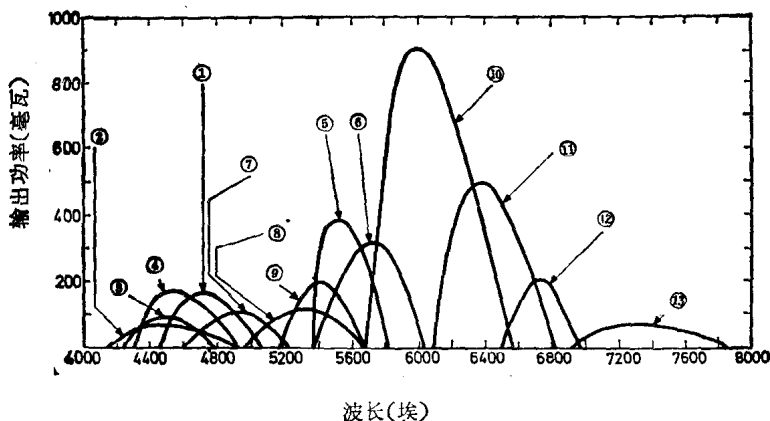


图 1.1 对各种染料,在不同的泵浦功率和泵浦波长下,连续输出功率随染料激光器输出波长的变化(引自 [1.53])(最新的图示见 [8.1]图 2.7)

- ① 7 二乙基胺基,四甲基香豆素,1.35 瓦,紫外;② 啉诺酮 165,15 瓦,紫外泵浦;③ 香豆素 120,1.5 瓦,紫外;④ 香豆素 2,1.8 瓦,紫外;⑤ 钠荧光素,4 瓦,所有线;⑥ 罗丹明 110,4 瓦,所有线;⑦ 香豆素 102,1.5 瓦,紫外;⑧ 香豆素 7,1.2 瓦,4765 埃;⑨ 香豆素 6,2.3 瓦,4880 埃;⑩ 罗丹明 6 G,4 瓦,所有线;⑪ 罗丹明 B,4 瓦,所有线;⑫ 甲基紫,高氯酸盐,5 瓦,所有线;⑬ Nile 蓝-A,高氯酸盐,0.75 瓦,8471 埃。

—2.20 电子伏)。Yarborough 最近的工作已把连续波染料激光器的范围扩展到 1.55—2.90 电子伏(见图 1)。

连续波激光器已用于研究两个典型的 E_0 共振 ($\text{GaP}^{[1.49]}$ 和 $\text{ZnTe}^{[1.54]}$) 和两个典型的 $E_1 - E_1 + \Delta_1$ 共振^[1.55,56]。

Martin 和 Damen 讨论了禁戒偏振组态中纵向光学声子散射的近共振现象^[1.57]。该现象是由纵向光学声子的电场造成的 (Fröhlich 相互作用),正如本书第二、第三章所讨论的,它在理论上和实验上都已相当受注意。通常这只有在平行偏振的入射和散射场中才出现。由于是一种禁戒效应,它的共振比允许的纵向光学声子和横向光学声子散射更强烈,而且