

半绝缘GaAs的双调制反射光谱研究*

刘雪璐¹⁾²⁾ 吴江滨¹⁾²⁾ 罗向东^{3)†} 谭平恒^{1)2)‡}

1)(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2)(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 101408)

3)(南通大学, 江苏省专用集成电路设计重点实验室, 南通 226019)

(2017年4月12日收到; 2017年4月28日收到修改稿)

半导体材料电子能带结构的确定对研究其物理性质及其在半导体器件方面的应用有重要意义. 光调制反射光谱是一种无损和高灵敏度的表征半导体材料电子能带结构的光学手段. 光调制反射光谱中激光调制导致的材料介电函数的变化在联合态密度奇点附近表现得更为明显. 通过测量这些变化, 可以得到有关材料能带结构临界点的信息. 然而在传统的单调制反射光谱中, 激光调制信号的光谱线型拟合和临界点数目的分析往往被瑞利散射和荧光信号所干扰. 本文将双调制技术与双通道锁相放大器结合, 消除了瑞利信号和荧光信号的干扰, 获得了具有较高信噪比的调制反射光谱信号. 双通道锁相放大器可以同时解调出反射光谱信号及其经泵浦激光调制后的细微变化量, 避免了多次采集时可能存在的系统误差. 利用这种技术, 在可见激光(2.33 eV)泵浦下, 我们测量了半绝缘GaAs体材料从近红外至紫外波段(1.1—6.0 eV)的双调制反射光谱, 获得了多个能带结构临界点的信息. 探测到了高于泵浦能量之上的与GaAs能带结构高阶临界点对应的特征光谱信号, 说明带隙以上高阶临界点的光调制反射光谱本质是光生载流子对内建电场的调制, 并不是来自该临界点附近的能带填充效应. 这一结果表明双调制反射光谱能够对半导体材料能带结构带隙及其带隙以上临界点进行更准确的表征.

关键词: 双调制反射光谱, 半绝缘GaAs, 能带结构, 带隙以上临界点

PACS: 78.40.-q, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.66.147801

1 引言

电子能带结构是研究固体材料的物理性质及其器件应用的基础. 材料电子能带结构一旦被确定, 包括其能级位置、功函数、态密度、载流子分布在内的众多物理性质都能够被直接或间接获得. 反射光谱是研究半导体材料光学参数的重要表征工具之一. 反射光谱的峰和肩可以反映布里渊区能量简并的所有临界点附近跃迁贡献的总和, 但是对于反射峰附近以及远离主要反射峰位置的精细结构, 往往被缓慢变化的反射光谱背景所掩盖, 导致人们对于光谱结构和临界点数目难以进行准确的分析.

调制反射光谱通过施加一定频率调制的微扰来周期性地改变材料的介电函数. 这种微扰可以是外加电场、磁场、温度、应力、波长、频率以及偏振调制等^[1-3]. 相比于传统的反射光谱, 调制反射光谱关注的是反射光谱信号的改变量. 调制反射光谱可以有效地从平坦的反射光谱信号中提取出与能带结构临界点有关的细微变化, 获得具有尖锐谱线结构的调制反射光谱信号. 这些尖锐的谱线结构对应于联合态密度的奇点, 从而得到相关能带结构临界点的信息.

光调制反射光谱是一束振幅被周期性斩波的入射激光通过在样品表面激发电子空穴对来对材

* 国家自然科学基金(批准号: 61474067, 11474277, 11434010)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0301204)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luoxd@ntu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

料的内建电场进行调制, 从而实现对材料介电函数的调制. 该调制会引起材料反射率的变化, 表现在光谱上则为样品表面反射光谱信号 R 的微小变化 ΔR . 光调制反射光谱可以看作是电调制反射光谱的非接触形式, 但电调制反射光谱需要高阻的样品, 而且过强的电场会导致弗朗兹-凯尔迪什效应^[4]. 光调制反射光谱无需对样品进行接触处理, 是一种无损和非接触的光学表征手段. 光调制反射光谱对样品无特殊要求, 且具有较高的灵敏度和分辨率, 已经被广泛应用于半导体材料能级跃迁过程及其临界点的测定, 同时也为材料生长过程的原位监测提供了可靠的鉴别手段^[5]. 基于步进扫描傅里叶变换红外光谱仪的光调制反射光谱技术更是将适用范围拓展到 $5\ \mu\text{m}$ 远的红外波段, 并显著提升了调制反射光谱的抗干扰、灵敏度和信噪比等关键性能^[6]. 因为光调制反射光谱还可以提供半导体中表面电场^[4]、载流子浓度^[7]、合金组分^[8]和深能级^[9]等重要信息, 因此被广泛地应用于低维半导体纳米异质结构的研究, 比如量子阱和超晶格中能级跃迁过程及其微结构的测定, 使其在低维层状半导体材料及其异质结构方面也有着广阔的应用前景^[10,11].

传统光调制反射技术只对泵浦光源进行周期性的调制, 高于半导体材料带隙能量的泵浦光所产生的电子空穴对会很快地弛豫到带边并进行辐射复合产生荧光信号, 这些荧光信号会同时叠加在光调制反射信号上. 同时, 样品表面过强的瑞利散射信号还可能使探测器饱和. 这些因素都会对微弱的 ΔR (其强度比 R 弱 4—5 个数量级) 的测量造成不同程度的影响, 使得人们难以获得较高信噪比的光调制反射光谱. 为了滤除瑞利信号对调制光谱测试的影响, 通常在出射光路设置滤光片^[5]或者设置同步扫描的出射单色仪^[12]. 而为了消除荧光对调制反射光谱测试的影响, 人们提出了差分调制反射技术^[13]、基于步进扫描傅里叶变换红外光谱技术^[14]以及双调制技术^[15,16]等. 在这些技术当中, 双调制技术能够在不损失信噪比的情况下有效地消除瑞利信号和荧光信号的干扰. 但要解调双调制信号就需要多台单通道锁相放大器进行串联解调, 多次数-模和模-数转换会造成量化误差和相位的偏差, 从而使得信号准确度和可信度降低^[17].

本文将双调制技术与双通道锁相放大器相结

合, 利用双调制技术消除了瑞利信号和荧光信号的干扰, 并利用双通道锁相放大器同时解调出反射光谱信号以及反射光谱信号的变化量, 获得了具有较高信噪比的调制反射光谱信号, 大大节省了采集时间, 同时避免了多次采集时可能存在的系统误差. 我们将此技术应用到半绝缘 GaAs 体材料室温调制反射光谱的测量中. 除了小于泵浦光子能量的联合态密度临界点, 我们还探测到了高于泵浦光子能量的直至紫外波段的高阶临界点. 实验结果表明了带隙以上光调制反射光谱的本质是光生载流子对内建电场的调制, 这将有助于半导体材料高阶临界点的研究, 从实验上揭示半导体材料及半导体纳米结构的能带结构.

2 测量原理与方法

2.1 光调制反射光谱的原理

材料能带结构的联合态密度极值点对材料的介电函数有主要的贡献, 这些临界点称为范霍夫奇点. 但是在带隙以上的光谱范围内, 这些奇点对应能量范围的反射光谱常常不具有尖锐的光谱特征, 不能展现能带结构的细节. 然而, 介电函数的微商在这些奇点处会呈现尖锐的峰. 调制反射光谱即是基于这一思路. 以 n 型半导体为例, 半导体表面主要由来自内部的电子所占据, 在表面形成空间电荷区, 存在一个由内部指向表面的电场. 该电场从表面到内部逐渐减弱, 电势也随之变化, 导致表面相对于材料内部存在电势差, 从而使得材料表面附近能带发生弯曲. 泵浦激光照射到样品表面产生电子-空穴对, 在空间电荷区的电场作用下, 电子向内部运动, 空穴向表面运动, 使得表面积累的电荷减少, 样品内建电场变小, 能带弯曲程度减弱. 这一变化随泵浦光的调制而发生周期变化, 进而引起界面处介电常数的周期性改变. 这一变化通过样品表面反射光谱信号 R 的变化 ΔR 体现出来. $\Delta R/R$ 随反射光子能量的变化即为光调制反射光谱.

2.2 实验装置

传统调制反射光谱系统包括: 1) 广谱探照光源, 通常由卤素灯、氙灯或者它们的组合以覆盖待测波段; 2) 受斩波器调制的泵浦光源, 通常为激光, 一般激光光子能量大于所测材料的带隙; 3) 入射

光准直及反射光收集探测系统; 4) 相敏探测装置即锁相放大器, 其对于微弱的交流信号有很高的灵敏度, 可以将特定频率的信号挑选出来, 同时过滤掉不同频率的信号和噪声. 其测量方法为: 广谱光源作为探照光源照射到样品表面, 用来产生反射光谱; 受斩波器周期调制的泵浦光源照射到样品表面同一区域激发电子-空穴对; 泵浦光源的光斑要大于探照光源的光斑, 保证探照光源所覆盖的样品区域全部可以均匀地受到泵浦光源的调制; 斩波器的频率输入到锁相放大器作为参考信号; 探测器收集的反射信号包括直流成分 R 和交流成分 ΔR , 利用锁相放大器的相敏检测技术以及带通滤波器得到 ΔR . 在光调制反射光谱的测量中, 理想的探照光源应该在整个测量波段内的强度保持一致, 但是实际光源无法做到这一点, 而且整个测量系统的分光元件、探测器以及其他光学元件对不同波长的响应也无法做到一致, 通常将 ΔR 与没有泵浦光源调制时的反射光谱信号 R 相除以消除探照光源的光谱轮廓和测试系统探测效率的影响, 从而得到准确的调制反射信号 $\Delta R/R$. 但是, 传统光调制技术存在许多局限性: 1) 广谱探照光源直接照射时, 会对样品有加热作用, 同时样品表面的光伏效应会进一步减小激光调制后的内建电场, 影响调制反射信号的准确性^[18], 在入射光路中加入入射单色仪, 广谱探照光源经入射单色仪分光为单色光后再照射到样品上, 可以基本消除这一影响; 2) 易受泵浦激光的瑞利散射信号以及激光所激发的光致发光信号干扰. 因为瑞利散射以及光致发光信号是泵浦光源照射样品时产生的, 这些干扰信号是与 ΔR 具有相同频率的交流信号, 所以会在解调 ΔR 的过程中被探测到. ΔR 的测量值一般约为 10—100 μV , 远小于瑞利散射信号和光致发光信号的强度. 相比于在出射光路上再设置一出射单色仪来消除瑞利信号的影响, 通常更经济实用的方法是在探测器前设置一长通滤波片滤掉瑞利信号. 但是一般泵浦光的能量大于所测材料的带隙, 泵浦光导致的荧光信号还是会严重影响 ΔR 的测量, 这时就需要用到双调制技术来同时消除荧光信号以及瑞利信号的影响^[15].

图 1 给出了双调制反射光谱系统的示意图. 类似传统的单调制反射光谱技术, 我们在入射光路中添加了入射单色仪, 探照光源经入射单色仪分光成单色光源后再经透镜会聚到样品上, 这样可以减少

光伏效应和加热效应的影响. 除了给泵浦光源施加频率为 f_1 的斩波调制之外, 还给探照光源也施以频率为 f_2 (通常 $f_1 < f_2$) 的斩波进行调制. 两个斩波器的频率都输入到锁相放大器作为参考信号. 调制后的反射信号经由探测器收集, 由锁相放大器将频率为 $f_2 + f_1$ 的 ΔR 从包含有瑞利信号和荧光信号的反射光信号中分离出来, 从而达到消除荧光信号以及瑞利信号的目的. 当然在出射光路中, 还可以在探测器前方设置长通滤光片或者短通滤光片来进一步滤除瑞利信号对探测器的干扰.

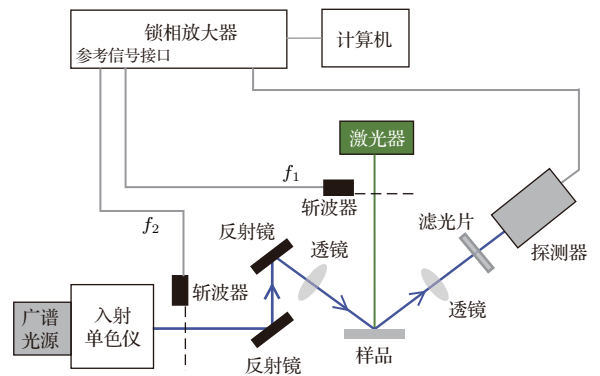


图 1 双调制反射光谱系统的示意图

Fig. 1. Schematic diagram of dual-modulated photoreflectance system.

双调制实质上是对交流信号进行幅度调制. 反射信号 R 包括直流成分 R_0 以及交流成分 ΔR , 探照光源用频率为 $f_1 = \omega_1/(2\pi)$ 的斩波器调制为方波, 理论上锁相放大器锁住的是其傅里叶展开式的一次谐波分量. 所以单调制反射时的信号 R_{Single} 为

$$R_{\text{Single}} = R_0 + \frac{2}{\pi} \Delta R \sin(\omega_1 t).$$

双调制中, 探照光源用频率为 $f_2 = \omega_2/(2\pi)$ 的斩波器调制为方波, 同样锁相放大器锁住的是其傅里叶展开式的一次谐波分量. 相当于对单调制反射信号进行幅度调制, 则双调制反射时的信号 R_{Double} 为

$$\begin{aligned} R_{\text{Double}} &= \left(R_0 + \frac{2}{\pi} \Delta R \sin(\omega_1 t) \right) \frac{2}{\pi} \sin(\omega_2 t + \phi) \\ &= \frac{2}{\pi} R_0 \sin(\omega_2 t + \phi) \\ &\quad + \frac{2}{\pi^2} \Delta R \cos[(\omega_2 - \omega_1)t + \phi] \\ &\quad - \frac{2}{\pi^2} \Delta R \cos[(\omega_2 + \omega_1)t + \phi]. \end{aligned}$$

这样 ΔR 变成了频率为和频 $f_2 + f_1$ 以及差频 $f_2 - f_1$ 的交流信号, 就可以借助锁相放大器从包含有瑞利信号和荧光信号的反射光信号中分离出来, 从而获得高信噪比的调制反射信号^[15], 并且双调制技术中的光调制反射信号的强度为单调制的 $1/\pi$. 在双调制中, 不选用频率为 $f_2 - f_1$ 的差频信号解调, 一是因为噪声干扰与频率成反比, 二是若选用差频解调, 因为差频是低频, 解调时差频的倍频成分会对频率为 f_2 的 R_0 的解调造成干扰.

以往双调制技术中使用和频发生器产生 $f_1 + f_2$ 作为参考信号输入到锁相放大器得到 ΔR , 然后再对没有泵浦光调制时的反射信号 R_0 进行测量^[15,19]. 为了避免多次测量带来的误差, 更通常的做法是使用 2—3 台单通道锁相放大器串联, 实现串联解调. 串联解调的缺点在于各锁相放大器之间时间常数的选择和多次数-模以及模-数转换所造成的量化误差和相位偏差会导致信号准确度和可信度降低^[17]. 我们使用瑞士苏黎世仪器 (Zurich instruments) 的 HF2LI 锁相放大器, 它具备双输入通道, 可以替代多个单通道锁相放大器的串联解调技术. 调幅信号的频谱中包含 f_2 , $f_2 + f_1$ 和 $f_2 - f_1$ 这 3 个频带, 锁相放大器使用 2 个解调器来同时解调 f_2 和 $f_2 + f_1$ 这 2 个频带. 这 2 个解调器具有独立的锁相环和模-数转换, 它们的放大倍数和时间常数可以单独设置. 原则上来说, R 远大于 ΔR 会对信号灵敏度和动态范围产生影响. 但是解调和频信号时使用了单独的解调通道, 反射信号经滤波和放大后能够在有效范围内尽量减少 R 对 ΔR 产生的影响, 从而可获得理想的调制反射光谱信号. 这样通过一台双通道锁相放大器就可以同时解调出频率为 $f_2 + f_1$ 的 ΔR 和频率为 f_2 的 R_0 , 不仅消除了瑞利信号和荧光信号的干扰, 获得纯的调制反射信号, 显著提高了系统信噪比, 还大大节省了采集时间, 避免了多次采集时可能存在的系统误差.

3 结果与讨论

图 2(a) 给出了半绝缘 (001) GaAs 体材料在 1.1—3.8 eV 探测范围内的未经校正的反射光谱. 我们使用的探照光源是美国 Energetiq 公司的 LDLS 超高亮度激光驱动白光光源, 可以产生从 170 nm 到近红外光的范围内全光谱高亮度的白光. 该光

源在 1.2—1.7 eV 和 2.5—2.8 eV 范围具有一系列尖锐谱线. 因此图 2(a) 中未经校正的反射光谱中的一系列尖锐谱线就是来自于这一探照光源. 由于调制反射光谱测量的是反射谱的变化量, 与探照光源的光谱信号轮廓无关, 因此探照光源的光谱信号轮廓并不会出现在后面所测的调制反射光谱信号中. 也就是说, 即使反射谱中存在一系列尖锐谱线, 这些与态密度临界点无关的尖锐谱线也并不影响在态密度奇点呈现出的调制反射信号. 图 2(b) 给出了半绝缘 (001) GaAs 体材料在泵浦光子能量为 2.33 eV (来自 532 nm 固态激光器) 时的荧光光谱. 为了避免加热效应, 到达样品表面的激光功率小于 1 mW. 位于 1.425 eV 左右的荧光峰来自于 GaAs 的带边荧光发射.

图 2(c) 和图 2(d) 对比给出了半绝缘 GaAs 在 1.1—3.8 eV 探测范围内的单调制和双调制反射光谱. 光谱测量系统配置有出射单色仪. 泵浦激光的斩波频率选为 207 Hz. 双调制反射光谱测试所用探照光源的斩波频率为 230 Hz. 两个斩波频率之间没有公因数, 而且斩波频率不宜过高^[9]. 在本实验条件下, 半导体 GaAs 反射光谱的 ΔR 一般在 10—100 μV , 而 ΔR 相比较 R 小 4—5 个数量级.

图 2(c) 所示的单调制反射光谱在 1.425 eV 附近有一很强的尖峰, 其光谱位置与图 2(b) 中荧光光谱的峰位和线型完全相同, 因此被判定为来自 GaAs 体材料的荧光峰. 因为荧光信号与 ΔR 具有相同的频率 f_1 , 所以锁相放大器会将荧光信号和调制信号一同探测到. 如图 2(c) 所示, 泵浦激光所激发的荧光信号比 ΔR 大 1—2 个数量级, 叠加在带边跃迁对应的调制信号上, 难以获得具有准确线型的调制反射光谱信号. 但如图 2(d) 所示, 在 GaAs 体材料的双调制反射光谱中来自带边的荧光信号被完全抑制. 锁相放大器仅仅解调出频率为 $f_2 + f_1$ 的 ΔR 以及频率为 f_2 的 R_0 , 而频率为 f_1 的瑞利信号和荧光信号则不会被探测到. 这样就获得了高信噪比的调制光谱信号, 可以更准确地表征半导体材料的能带结构. 值得注意的是, 在高于泵浦光能量的 2.8—3.3 eV 范围内, 在单调制和双调制反射光谱中都测到了 2 个特征光谱信号. 通过之后的线型拟合以及与电调制反射光谱的研究对比可知, 它们来自于 GaAs 体材料的高阶临界点.

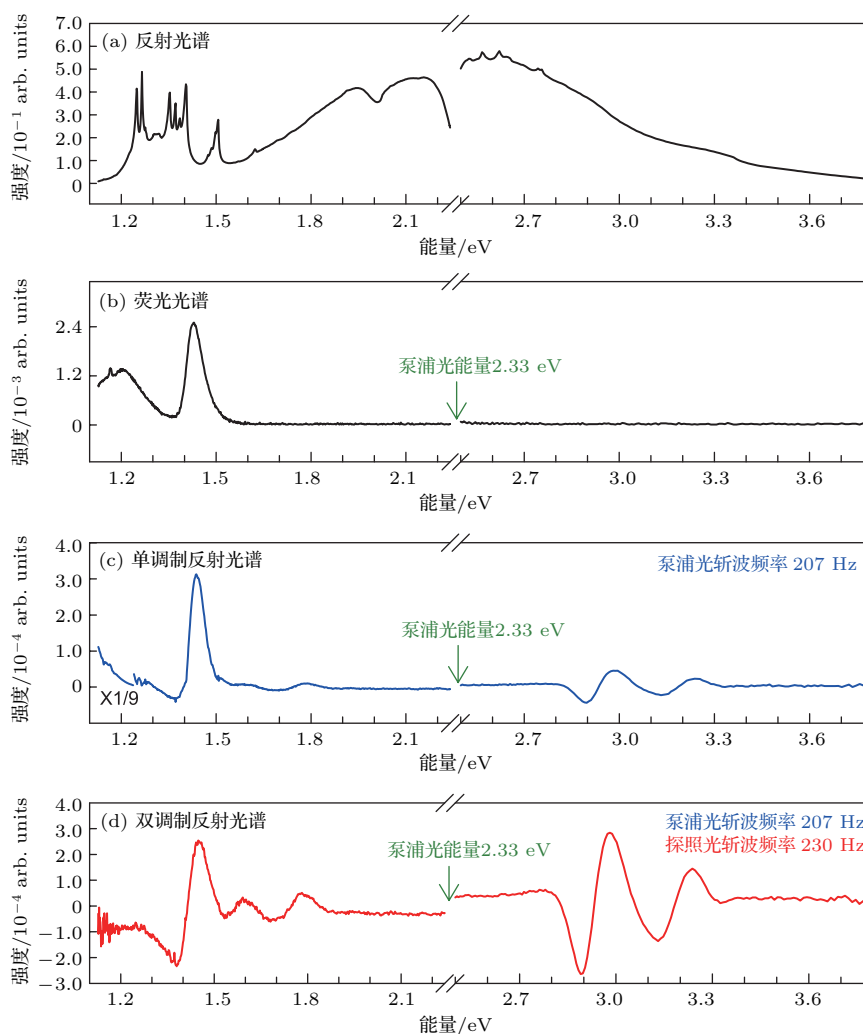


图2 半绝缘(001) GaAs体材料在探测范围为1.1—3.8 eV内的反射光谱(a), 泵浦激光光子能量为2.33 eV(532 nm)时的荧光光谱(b), 单调制反射光谱(c)以及双调制反射光谱(d); 泵浦激光斩波频率为207 Hz, 探测光斩波频率为230 Hz
 Fig. 2. (a) Reflectance, (b) photoluminescence, (c) single-modulated photoreflectance and (d) dual-modulated photoreflectance of semi-insulating GaAs (001) in the range of 1.1 eV to 3.8 eV. For the photoluminescence, the photon energy of the pumping laser is 2.33 eV. For photoreflectance, the pumping laser is chopped at $f_1 = 207$ Hz and the probing light is chopped at $f_2 = 230$ Hz.

在4.1—6.0 eV的光谱范围内, 我们在双调制反射光谱中还观察到了数个特征光谱信号. 图3给出了所探测的GaAs体材料在1.1—6.0 eV范围内的双调制反射光谱的所有特征光谱信号(空心圆圈). 光调制反射光谱实质上是一种无接触的电调制反射光谱, 也是一种破坏晶体平移对称性的调制技术. 激光对材料介电函数虚部的调制可以看作是低场情况下介电函数对能量的三阶微商的形式. GaAs体材料自身的均匀性决定它是以均匀展宽机制为主, 所以应以洛伦兹线型为主导, 采用Aspnes^[1]的三阶微商函数形式对实验结果进行拟合, 光谱中的尖锐结构对应于能带结构中联合态密度奇点:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[A e^{i\theta} (E - E' + i\Gamma)^{-n}], \quad (1)$$

其中 A 及 θ 分别为幅度和相位因子, E 是激发光能量, E' 是临界点能量, Γ 是展宽因子; n 的取值取决于光学跃迁类型, 这里我们取 $n = 2.5$, 对应于三维临界点的单电子跃迁. 我们用(1)式对GaAs体材料双调制反射光谱的所有特征光谱信号进行最小二乘法拟合, 拟合结果如图3实线所示. 通过线型拟合可以得到临界点跃迁能量 E' 和展宽因子 Γ . 对比GaAs能带结构中联合态密度奇点的直接跃迁^[20]和之前研究中椭圆偏振光谱^[21]、电调制反射光谱^[22]和光调制反射光谱^[23,24]的结果, 可知这些特征光谱信号分别对应于布里渊区 Γ 点处的 E_0 , $E_0 + \Delta_0$ 和 E'_0 跃迁, 布里渊区 A 点附近的 E_1

和 $E_1 + \Delta_1$ 跃迁, 以及布里渊区 X 点处的 E_2 跃迁. 下面我们将对这些特征光谱信号进行详细叙述. 图 3(a) 中, 1.1—2.1 eV 范围内的谱线用三个微分函数可以得到很好的拟合结果. 其中 $E_0 = 1.43$ eV, $\Gamma(E_0) = 76$ meV, 对应于布里渊区 Γ 点处 Γ_8 的价带至 Γ_6 的导带之间的能量最低的直接跃迁 [25,26]. $E_0 + \Delta_0 = 1.76$ eV, $\Gamma(E_0 + \Delta_0) = 106$ meV, 对应于价带自旋劈裂 Δ_0 之后能量较低的 Γ_7 的价带至 Γ_6 的导带之间的跃迁 [20]. 拟合所得的自旋轨道劈裂能 $\Delta_0 = 0.43$ eV 与推荐数值 [27] 相符. E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 在许多以 GaAs 为衬底及组成异质结构的调制反射光谱实验中经常被观测到 [28]. 除了 E_0 的强度由于在单调制中荧光的影响无法与双调制的结果比较, 另外两个特征光谱信号的强度均为单调制的 $1/\pi$, 与理论结果 [15] 一致. 在图 3(b) 中, 2.6—3.4 eV 之间的谱线可用两个微分函数进

行拟合. 所得 $E_1 = 2.94$ eV, $\Gamma(E_1) = 74$ meV, $E_1 + \Delta_1 = 3.18$ eV 和 $\Gamma(E_1 + \Delta_1) = 81$ meV, 与之前的结果 [24] 符合得很好. E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 分别对应于布里渊区 Λ 点附近 $L_{4,5}$, L_6 价带至与之平行的 L_6 导带间的跃迁 [20]. $\Delta_1 = 0.24$ eV 对应于 Λ 附近 $L_{4,5}$, L_6 价带之间的自旋轨道劈裂能. 在图 3(c) 中, 4.0—6.0 eV 之间的谱线可以用三个微分函数进行拟合, 其中 $E'_0 = 4.48$ eV, $\Gamma(E'_0) = 65$ meV, $E_2 = 5.04$ eV 和 $\Gamma(E_2) = 130$ meV. 这一特征光谱信号在以往的光调制反射谱中鲜有报道, 多数受限于探照光的能量覆盖范围以及探测器的探测范围. 而在椭圆偏振光谱 [21] 和电调制光反射光谱 [22] 研究结果中有相关报道. E'_0 对应于布里渊区 Γ 点与 Λ 点之间 $L_{4,5}$ 价带至 L_7 导带间的跃迁, E_2 对应于布里渊区 X 点附近 X_7 价带至 X_6 导带之间的跃迁 [20].

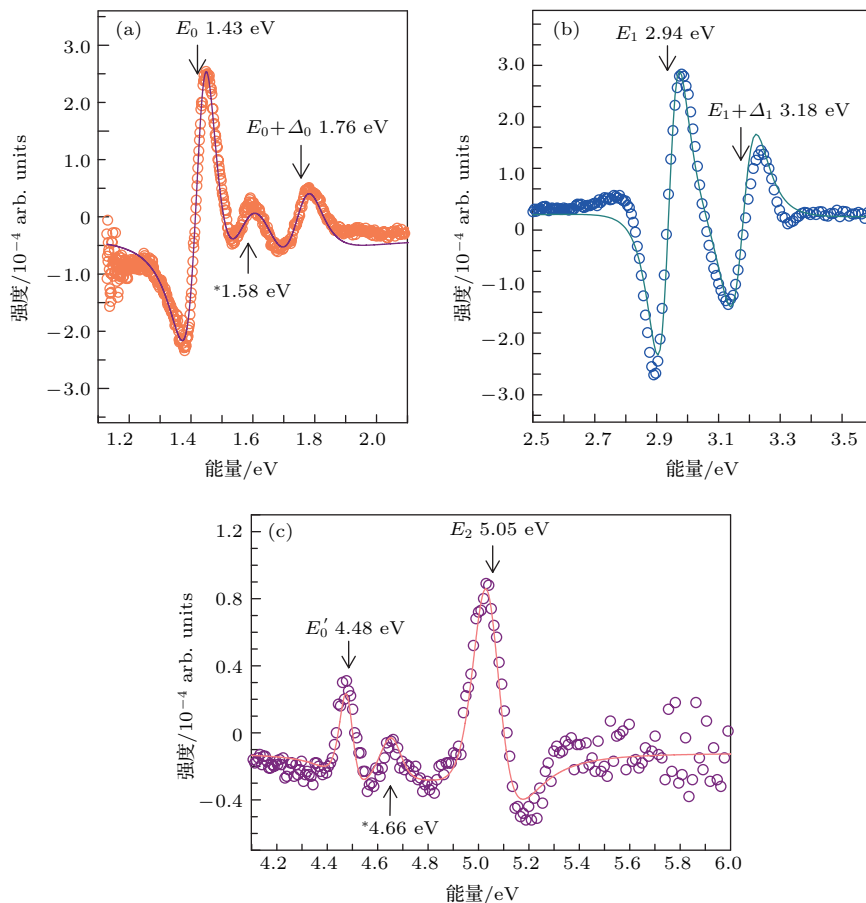


图 3 GaAs 体材料在 1.1—6.0 eV 探测范围内的双调制反射光谱及其线型拟合, 泵浦光子能量为 2.33 eV (空心圆圈代表实验数据, 实线代表拟合结果)

Fig. 3. Dual-modulated photoreflectance and line shape fitting of bulk GaAs in the probing range of 1.1 eV to 6.0 eV. The photon energy of the pumping laser is 2.33 eV. The hollow circles represent the experimental datas and the solid lines represent the fitting results.

这些高阶临界点 E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 和 E_2 的能量高于泵浦光子能量 2.33 eV, 但是在光调制反射光谱中依旧可以观测到, 并且可以用 (1) 式进行很好的拟合. 当泵浦光子能量高于 GaAs 带隙时, 泵浦光可以在 GaAs 中产生电子空穴对. 由于 GaAs 载流子弛豫时间最大在数十到数百皮秒左右, 这些电子空穴对会很快弛豫到带边而产生填充效应, 但电子和空穴很难在带隙以上临界点处填充. 因此, 尽管填充效应可以对 GaAs 带隙附近的调制信号有影响, 但它显然不会对带隙以上临界点附近的调制信号产生影响. 从调制反射原理来说, 由于调制的泵浦光源本质上是通过光生载流子影响材料表面的内建电场, 从而引起材料中介电常数的改变以及进一步引起反射光谱的改变. 只要泵浦光子能量高于半导体带隙, 就会在材料表面激发出电子空穴对. 这些载流子就减弱了表面的电势, 其对材料介电函数的影响是全局性的, 包括那些能量在泵浦光子以上的联合态密度极值点. 所以那些高于泵浦能量之上的特征光谱信号依然可以被观测到^[23,29]. 因此, 带隙以上高阶临界点的光调制反射光谱本质是光生载流子对内建电场的调制, 并不是来自该临界点附近的能带填充效应. 这就和电调制反射光谱是通过外加电压影响内建电场, 从而影响全局的介电函数是一致的.

在光调制反射光谱的测量中, 为了滤除瑞利信号的影响, 人们通常在反射光路上放置长通滤光片, 所探测的范围取决于滤光片的工作范围, 这样高能量部分的调制反射光谱信号也被截止掉了. 即使 Nahory 和 Shay^[23] 很早已经发现上述现象, 但是许多人仍然忽视了这一点, 致使人们为了探测窄带隙半导体中的高能量跃迁, 往往选用泵浦光子能量高于所要探测的高能跃迁能量. 实际上对于一些存在缺陷和杂质态的样品, 甚至可以用小于带隙能量的激光泵浦来获得调制信号^[30]. 这就可以减弱对泵浦光子能量的限制, 拓宽了光调制反射光谱的应用范围. 只要泵浦光能够在半导体材料中激发出电子空穴对, 就可以得到全波段(直至紫外波段)的能带结构临界点, 为有效地预测和验证能带结构提供了可能.

4 结 论

本文将双调制反射技术与双通道锁相放大器相结合, 利用双调制技术消除了瑞利信号和荧光信号的干扰, 并用双通道锁相放大器同时解调出反射

光谱信号及其变化量, 大大节省了采集时间, 避免了多次采集时可能存在的系统误差, 获得了高信噪比的调制反射信号. 在室温下所测半绝缘 GaAs 体材料双调制反射光谱的特征光谱信号与椭圆偏振光谱和电调制反射光谱中所得到的跃迁能级符合得很好. 即使在可见光泵浦下, 也可以得到半绝缘 GaAs 体材料从近红外至紫外波段 (1.1—6.0 eV) 的多个与联合态密度奇点对应的能带结构临界点信息, 揭示了带边以上高阶临界点光调制反射光谱的本质是光生载流子对内建电场的调制, 拓宽了光调制反射光谱的应用范围, 有助于半导体材料能带结构中高阶临界点的研究.

参考文献

- [1] Aspnes D E 1973 *Surf. Sci.* **37** 418
- [2] Pollak F H, Shen H 1989 *Superlattices Microstruct.* **6** 203
- [3] Supplee J M, Whittaker E A, Lenth W 1994 *Appl. Opt.* **33** 6294
- [4] Shen H, Dutta M, Fotiadis L, Newman P G, Moerkirk R P, Chang W H, Sacks R N 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2118
- [5] Misiewicz J, Sitarek P, Sek G, Kudrawiec R 2003 *Mater. Sci.* **21** 263
- [6] Chen X, Jung J, Qi Z, Zhu L, Park S, Zhu L, Yoon E, Shao J 2015 *Opt. Lett.* **40** 5295
- [7] Badakhshan A, Glosser R, Lambert S 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2525
- [8] Perkins J D, Mascarenhas A, Zhang Y, Geisz J F, Friedman D J, Olson J M, Kurtz S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3312
- [9] Kanata T, Matsunaga M, Takakura H, Hamakawa Y, Nishino T 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 3691
- [10] Lin K I, Chen Y J, Wang B Y, Cheng Y C, Chen C H 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 115703
- [11] Dybala F, Polak M P, Kopaczek J, Scharoch P, Wu K, Tongay S, Kudrawiec R 2016 *Sci. Rep.* **6** 26663
- [12] Theis W M, Sanders G D, Leak C E, Bajaj K K, Morkoc H 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3042
- [13] Sydor M, Badakhshan A 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2322
- [14] Shao J, Chen L, Lü X, Lu W, He L, Guo S, Chu J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 041908
- [15] Ghosh S, Arora B M 1998 *Rev. Sci. Instrum.* **69** 1261
- [16] Plaza J, Ghita D, Castano J L, Garcia B J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093507
- [17] Qin J H, Huang Z M, Ge Y J, Hou Y, Chu J H 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 033112
- [18] Kudrawiec R, Misiewicz J 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 096103
- [19] Kita T, Yamada M, Wada O 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 046110
- [20] Lautenschlager P, Garriga M, Logothetidis S, Cardona M 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9174

- [21] Ben Sedrine N, Moussa I, Fitouri H, Rebey A, El Jani B, Chtourou R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 011910
- [22] Aspnes D E, Studna A A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 4605
- [23] Nahory R E, Shay J L 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1569
- [24] Lastras-Martínez L F, Chavira-Rodríguez M, Lastras-Martínez A, Balderas-Navarro R E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 075315
- [25] Shay J L 1970 *Phys. Rev. B* **2** 803
- [26] Wang R, Jiang D 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 3826
- [27] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [28] Glembocki O J, Shanabrook B V, Bottka N, Beard W T, Comas J 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 970
- [29] Jo H J, So M G, Kim J S, Lee S J 2016 *J. Korean Phys. Soc.* **69** 826
- [30] Klar P J, Townsley C M, Wolverson D, Davies J J, Ashenford D E, Lunn B 1995 *Semicond. Sci. Technol.* **10** 1568

Dual-modulated photoreflectance spectra of semi-insulating GaAs*

Liu Xue-Lu¹⁾²⁾ Wu Jiang-Bin¹⁾²⁾ Luo Xiang-Dong^{3)†} Tan Ping-Heng^{1)2)‡}

1) (State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

3) (Jiangsu Key Laboratory of Ascii, Nantong University, Nantong 226019, China)

(Received 12 April 2017; revised manuscript received 28 April 2017)

Abstract

For a semiconductor material, the characterization of its electronic band structure is very important for analyzing its physical properties and applications in semiconductor-based devices. Photoreflectance spectroscopy is a contactless and highly sensitive method of characterizing electronic band structures of semiconductor materials. In the photoreflectance spectroscopy, the modulation of pumping laser can cause a change in material dielectric function particularly around the singularity points of joint density of states. Thus the information about the critical points in electronic band structure can be obtained by measuring these subtle changes. However, in the conventional single-modulated photoreflectance spectroscopy, Rayleigh scattering and inevitable photoluminescence signals originating from the pumping laser strongly disturb the line shape fitting of photoreflectance signal and influence the determination of critical point numbers. Thus, experimental technique of photoreflectance spectroscopy needs further optimizing. In this work, we make some improvements on the basis of traditional measurement technique of photoreflectance spectroscopy. We set an additional optical chopper for the pumping laser which can modulate the amplitude of the photoreflectance signal. We use a dual-channel lock-in amplifier to demodulate both the unmodulated reflectance signals and the subtle changes in modulated reflectance signals at the same time, which avoids the systematic errors derived from multiple measurements compared with the single-modulated photoreflectance measurement. The combination of dual-modulated technique and dual-channel lock-in amplifier can successfully eliminate the disturbances from Rayleigh scattering and photoluminescence, thus improving the signal-to-noise ratio of the system. Under a visible laser (2.33 eV) pumping, we measure the room-temperature dual-modulated photoreflectance spectrum of semi-insulating GaAs in a region from near-infrared to ultraviolet (1.1–6.0 eV) and obtain several optical features which correspond to certain critical points in its electronic band structure. Besides the unambiguously resolved energy level transition of E_0 and $E_0 + \Delta_0$ around the bandgap, we also obtain several high-energy optical features above the energy of pumping laser which are related to high-energy level transitions of E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 and E_2 in the electronic band structure of GaAs. This is consistent with the results from ellipsometric spectroscopy and electroreflectance spectroscopy. The results demonstrate that for those high-energy optical features, the mechanism for photoreflectance is that the photon-generated carriers modulate the build-in electric field which affects the overall electronic band structures, rather than the band filling effect around those critical points. This indicates that dual-modulated photoreflectance performs better in the characterization of semiconductors electronic band structure at critical point around and above its bandgap.

Keywords: dual-modulated photoreflectance, semi-insulating GaAs, electronic band structure, critical points above the bandgap

PACS: 78.40.-q, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.66.147801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61474067, 11474277, 11434010) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0301204).

† Corresponding author. E-mail: luoxd@ntu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn