

InPBi 禁带下红外光致发光效率的 Bi 组分依赖研究

杨自力¹, 王嫚², 余灯广^{1*}, 朱亮清³, 邵军², 陈熙仁^{2*}

(1. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

3. 华东师范大学物理与电子科学学院, 上海 200241)

摘要: 稀 Bi 半导体 InPBi 的光致发光 (Photoluminescence, PL) 主要来自缺陷能级跃迁过程, 具有红外长波长、大线宽和高辐射强度等特点, 因而引发广泛兴趣。针对 InPBi 的红外发光效率问题, 本文研究了不同 Bi 组分 InPBi 的激发功率依赖红外 PL 光谱演化规律。实验发现, 随着 Bi 组分增大, PL 线型发生显著变化, 导致发光波长总体红移; 同时激发功率依赖的 PL 积分强度演化分析表明, 发光效率随 Bi 组分先增大然后下降, 在 0.5% 组分时发光效率达到峰值。发光效率增大一方面归因于 Bi 捕获空穴降低非辐射复合, 另一方面来自 Bi 的表面活性剂效应; 而高 Bi 组分引入过多缺陷从而抑制了 Bi 的优势, 导致发光效率下降。这些结果或有助于理解 InPBi 的红外发射性能, 表明 InPBi 具有红外光电子应用前景。

关键词: 变激发功率; InPBi; 光致发光效率

中图分类号: O472.3 **文献标识码:** A

Bi composition-dependent study of infrared photoluminescence efficiency in InPBi bandgap

YANG Zi-Li¹, WANG Man², YU Deng-Guang^{1*}, ZHU Liang-Qing³, SHAO Jun², CHEN Xi-Ren^{2*}

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The photoluminescence (PL) transitions of the dilute-bismide InPBi originate mainly from the defect-related processes, and manifest the properties of long wavelength, broad linewidth and strong emission. To further clarify the PL efficiency issues, we carry out excitation power-dependent PL spectral analyses on a series of InPBi samples with different Bi compositions in this work. The PL lineshape changes significantly and the dominant emission redshifts as the Bi composition increases. Meanwhile, the excitation power-dependent evolution of the PL integral intensity indicates that the PL efficiency enhances firstly and then drops as the Bi composition rises, and reaches the maximum with a Bi composition of 0.5%. The enhancement of the PL efficiency is ascribed to the Bi trapping holes to lower the nonradioactive recombination on one hand, and to the Bi surfactant effect on the other hand. Nevertheless, the high Bi component brings excessive impurities and the Bi-related advantages are suppressed, which results in low PL efficiency. These results are beneficial to the understanding of the infrared emission performance of InPBi and suggest InPBi as a potential semiconductor for infrared optoelectronic applications.

Key words: excitation power dependence, InPBi, photoluminescence efficiency

收稿日期: 2023-03-21, 修回日期: 2023-08-22

Received date: 2023-03-21, Revised date: 2023-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (11974368, 12274429)、上海市科学技术委员会 (22QA1410600, 20142201000)、中国科学院青年创新促进会 (2019242)

Foundation items: Supported by NSFC (11974368, 12274429), STCSM (22QA1410600, 20142201000), YIPA (2019242)

作者简介 (Biography): 杨自力 (1998-), 男, 贵州遵义人, 硕士研究生, 主要研究领域为半导体光谱学. E-mail: 203613094@st.usst.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding authors): E-mail: ydg017@usst.edu.cn; xrchen@mail.sitp.ac.cn

引言

III-V 族稀铋(Bismuth, Bi)半导体因其在红外激光二极管、发光二极管和光电探测器等光电应用方面的潜力而备受关注^[1-2]。已有研究表明等电位 Bi 掺入使得 III-V 族半导体带隙降低^[3-5]而自旋轨道分裂能量增大,这有助于价带俄歇复合的抑制,从而提高辐射效率。InPBi 作为一种新型的稀 Bi 材料,其 V 族 P 原子和 Bi 原子具有较大的原子势和尺寸差异,因而实验上呈现与 GaAsBi、GaSbBi 等 III-V 稀 Bi 材料显著不同的红外辐射特性:InPBi 的禁带下红外辐射主要来自于 P_{in} 反位和 Bi 相关缺陷能级而非带间跃迁^[6],表现出 1.4~2.7 μm 波段范围强且宽的红外光谱特性^[7]。国内外已有多家课题组从不同角度报道了 InPBi 存在不容忽视的非本征态特征^[6-9]。理论计算认为,这可能是 Bi-In 性质更接近使得 Bi 更容易占据 In 位而非 P 位所引起的^[10],是 InPBi 与其他稀 Bi 材料(如 GaAsBi、GaSbBi 等)显著不同之处。这意味着针对 InPBi,亟需理解其禁带下红外辐射特性。

光致发光(Photoluminescence, PL)光谱是研究半导体辐射光特性和规律的经典手段,具有非破坏、高灵敏等优势^[11]。分析辐射复合过程所发出的光子能量分布,可揭示半导体的能带结构和光学特性等性质,这一优势已在多种半导体的带边结构和光学性质研究中得到应用^[12-14]。前期我们已经采用 PL 光谱研究了 InPBi 红外辐射复合的温度依赖性,揭示了带下辐射的负热猝灭效应^[15]。本工作将进一步针对 InPBi 禁带下红外发光效率的 Bi 组分依赖问题,采用激发功率依赖的 PL 光谱开展不同 Bi 组分 InPBi 材料的红外发光特性研究。

1 实验细节

采用 V90 气态源分子束外延设备在半绝缘 InP (001) 晶面衬底上生长 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ 材料^[7]。衬底首先在 510 °C 脱氧,然后以 320 °C 温度生长 ~390 nm 厚的 InPBi 外延层。通过控制生长过程中 Bi 通量以及 III/V 比来调控 Bi 组分 x ,并在光谱测试前由 X 射线衍射确定组分 x 的值^[7,16]。PL 光谱测试是在多变条件宽波段红外 PL 光谱实验系统^[17-20]上完成的,其中傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared, FTIR)光谱仪配置 CaF_2 分束器和 InSb 探测器。光谱的分辨率设定为 12 cm^{-1} ,足够保证 InPBi 禁带下 PL 特征的非线型分析。泵浦激光波长为 639 nm,其输出功率由

激光功率控制器控制,样品置于光学杜瓦中经液氮制冷至 ~77 K。

2 结果与分析

图 1(a)显示了不同 Bi 组分 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ 的强度归一化 PL 光谱。对 PL 谱的每个特征均采用洛伦兹-高斯组合函数线型拟合,其中高斯线型和洛伦兹线型分别描述非均匀展宽和均匀展宽。与组分 $x=0$ 的 InP 样品 PL 谱比较,可以明确 PL 特征 α 、 β 和 γ 来自于 Bi 的掺入,与我们前期报道的结果一致^[6],也与液相外延 InPBi 的结果相符^[8]。随着 Bi 组分增大,特征 γ 在高于 0.3% 范围完全消失;特征 α 在组分为 1.7% 以上才明显出现;而特征 β 在所有 Bi 组分样品中都明确存在。

图 1(b)画出三个特征 α 、 β 和 γ 的 PL 能量与 Bi 组分 x 的定量关系。显然,特征 α 几乎不依赖于 Bi 组分,而特征 β 和 γ 随着 Bi 组分增大而明显红移。对具有足够数据点的特征 β ,用线性拟合确定其 Bi 致能量下降率约为 35.5 meV/1%Bi,外延至 $x=0$ 的 PL 能量约为 1.0310 eV。这一 PL 能量下降率显著低于 InPBi 的理论 Bi 致带隙收缩率^[5],同时外延至 $x=0$ 的能量也明显小于 InP 的禁带宽度^[21],排除了特征 β 来源于 InPBi 带间跃迁的可能。已有研究表明,InP 导带下 0.38 eV 处存在可能来自 P_{in} 缺陷的深能级^[6],因此特征 β 可被认为是该深能级与价带边 Bi 相关受主能级之间的跃迁。需要说明的是,对 $x>0.5\%$ 的样品,特征 β 是最高能量特征,观测不到带间跃迁,这主要是由于光生载流子浓度低于材料的杂质/缺陷浓度所导致的^[22]。

图 1(c)给出三个 Bi 相关 PL 特征 α 、 β 和 γ 的积分强度随组分 x 的演化。特征 α 和 γ 由于受限于数据点而导致演化规律难以定量分析。相比之下,PL 特征 β 的积分强度在 $x<0.5\%$ 范围随组分增大而单调增强, $x=0.5\%$ 时积分强度约为 $x=0.05\%$ 时的 36 倍;而在 $x>0.5\%$ 范围积分强度随 x 的增大而单调下降,在 $x=0.24\%$ 时积分强度下降到与 $x=0.05\%$ 时强度相当水平。考虑到实验中 PL 强度容易受到泵浦条件、光学传输函数和材料实际吸收效率等因素影响^[23],需要进一步分析泵浦与辐射信号之间的关联。

为此开展了激发功率依赖的 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ PL 光谱测试。代表性 InPBi 样品的变激发功率 PL 光谱如图 2 所示。为便于显示,PL 强度已通过不同倍乘因子进行了归一化。可见, $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ PL 强度随着激发功率

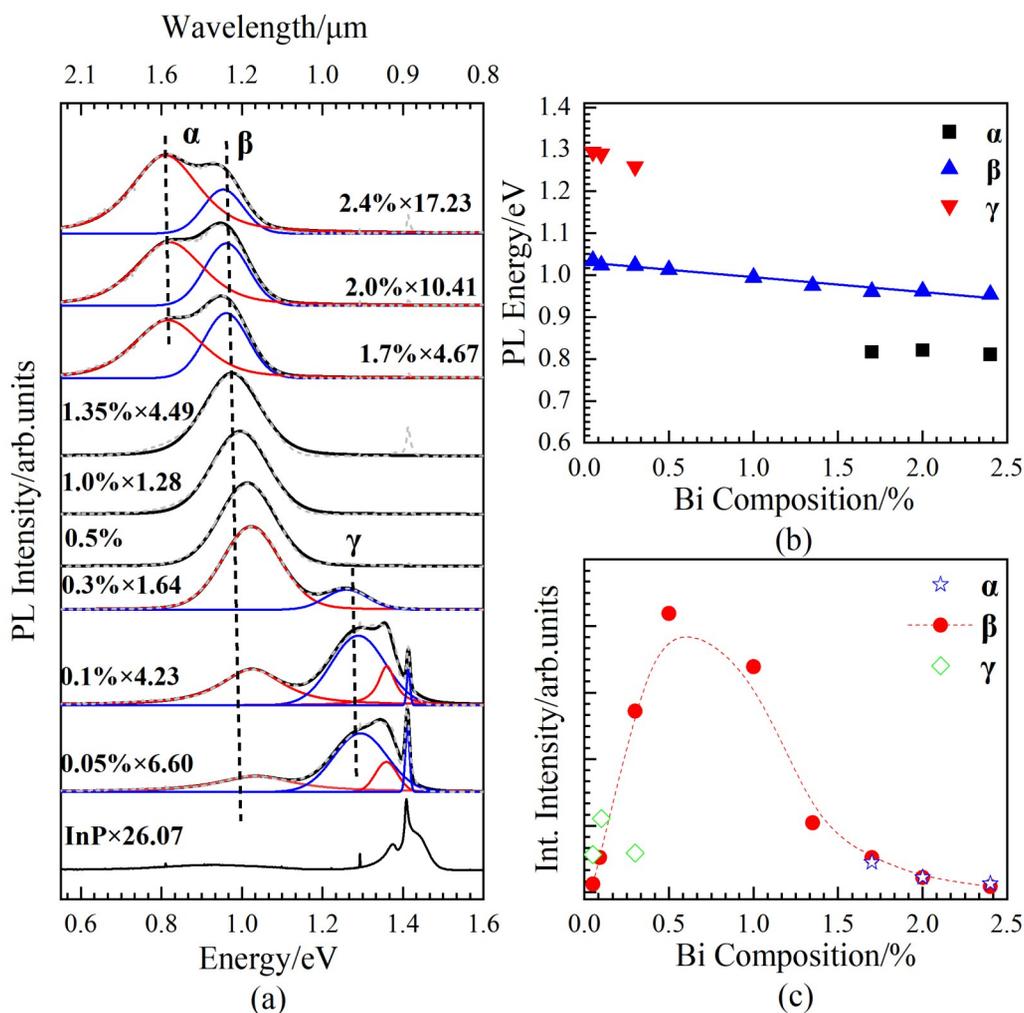


图1 (a)不同Bi浓度InPBi的77 K-PL光谱及其线型拟合,(b)和(c)Bi组分依赖的PL特征峰能量和积分强度

Fig. 1 (a) PL spectra of InPBi with different Bi compositions at 77 K, (b) and (c) the Bi composition-dependent PL energy and integral intensity, respectively

增大而增强。需要注意的是,不同组分InPBi的PL增强倍数并不一致。如,当激发功率由10 mW增加至200 mW时, $x=0.3\%$ 和 $x=0.5\%$ 样品的PL强度分别增强约16和17倍;而 $x=1.7\%$ 样品的增强约42倍。

同时,PL特征能量随着激发功率的增大而微弱蓝移。表1罗列了不同Bi组分InPBi三个PL特征在200 mW和10 mW激发条件下的能量差距。激发功率导致的PL能量通常归因于载流子的填充效应^[12]。三个特征的能量变化均约为10 meV,而其中特征β的能量变化更是统计为低于5 meV。因而,对InPBi的禁带下PL特征,可能的带尾态填充效应^[12]可忽略不计。

为进一步澄清InPBi红外PL性质,下面分析InPBi共有特征β的激发功率依赖辐射复合特性演化,以便理解禁带下PL效率与Bi组分的关系。图3(a)

给出不同组分InPBi中特征β的积分强度随激发功率的演变。通常变激发功率PL的积分强度(I)与激发功率(P)的关系可由以下公式描述^[19]:

$$I \propto P^a \quad (1)$$

其中, a 为与发光类型相关的参数。基于该公式,对特征β的积分强度进行拟合,结果表明,对不同Bi组分, $a \approx 1$,说明在10~200 mW功率范围内,积分强度随功率的演化呈现线性关系。

定义PL的辐射总光子数与材料吸收泵浦光子数的比值为PL效率,表示材料将短波光子转化为长波光子的能力。假设在本实验范围,InPBi对泵浦激光的吸收效率和PL测量系统传递函数不依赖于Bi组分和光谱范围,则PL效率正比于 I/P 。由于特征β积分强度的线性关系,PL效率不随激发功率变化而变化,意味着俄歇复合效应可忽略不计^[24],这为不同组分InPBi的发光效率直观比较提供了合适的

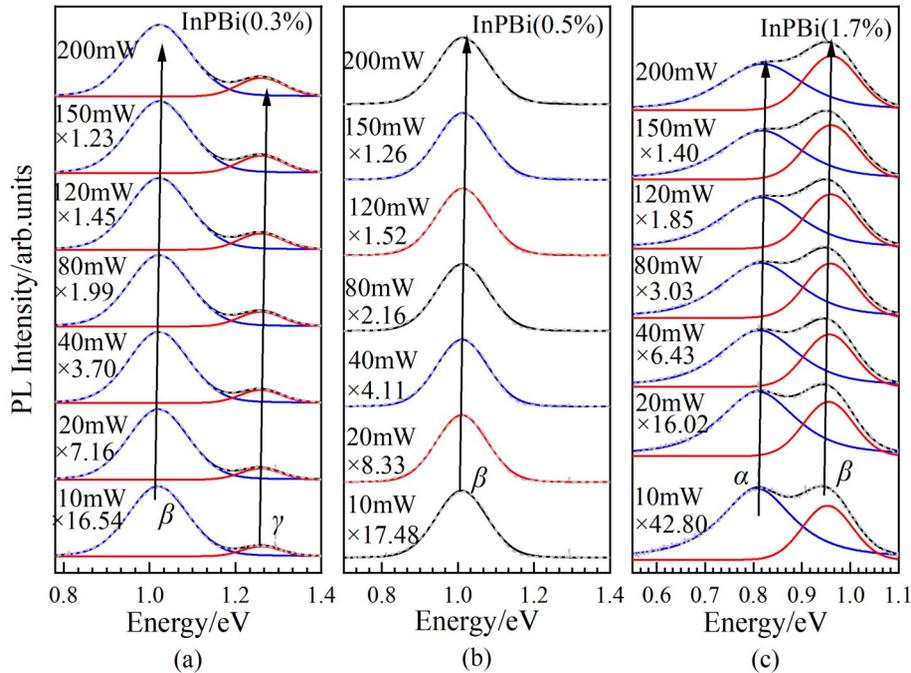


图2 代表性 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x=0.3\%$ 、 0.5% 和 1.7%)的激发功率依赖PL谱,所有光谱做归一化处理,箭头线示意特征峰随激发功率的演变

Fig. 2 Excitation power-dependent PL spectra of the representative $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x=0.3\%$, 0.5% and 1.7%), spectra are normalized, the arrow line is the guide for the PL energy evolution with excitation power

表1 激发功率导致的 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ PL特征 α 、 β 、 γ 能量变化 ΔE (meV)

Table 1 Excitation power-induced energy changes of the PL features α , β , γ from $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ with different x

x (%)	α	β	γ
	ΔE (meV)		
0.05		5	14
0.1		2	17
0.3		4	6
0.5		4	
1.0		5	
1.35		3	
1.7	11	9	
2.0	10	7	
2.4	7	5	

前提。

斜率与Bi组分的关系如图3(b)所示,斜率随着Bi组分的增加先增大后减小。当 $x=0.5\%$ 时,PL效率达到最高,相比Bi组分最小的 $x=0.05\%$ 样品增大了约15倍。而随着Bi组分的继续增大,斜率逐渐下降。当 $x=2.4\%$ 时,PL效率仅约为最大PL效率($x=0.5\%$ 时)的2%。Bi原子相对于InP材料来说是一种等电子杂质,所以会在价带附近引入一系列局域

态的等电子陷阱能级,这些空间上局域的能级在 k 空间上会变为非局域态能带,并且会成为空穴的捕获中心^[25]。这就使得与这些能级相关的辐射复合效应提高,从而减小了非辐射复合的强度。此外,Bi原子具有表面活性剂的作用,减少低温生长过程中产生的缺陷,使得材料的发光性能得到优化^[6,26]。当Bi浓度增大时,与Bi相关的缺陷也会增多,因此会弱化Bi带来的优化效应。因此,一定程度上Bi的掺入提高了材料的质量,并且使得半导体材料禁带宽度收缩,但当Bi组分大于 0.5% 时,Bi相关缺陷变得越加明显,从而降低了光学质量。这些结果或许有助于理解InPBi的红外辐射性能,表明InPBi具有红外发光应用的潜力。

3 结论

对不同Bi组分InPBi开展了激发功率依赖的PL光谱研究,结果表明:InPBi禁带下PL线型与Bi组分密切相关。对其中PL特征 β ,Bi组分增大导致辐射波长红移;同时PL效率随Bi组分增加先增大后减小,在组分为 0.5% 时达到峰值。Bi致PL效率增大可归因于Bi的空穴捕获降低非辐射复合能力和Bi表面活性剂效应。过高的Bi组分导致材料的缺陷显著增大,从而非辐射复合占据主导地位,PL效率

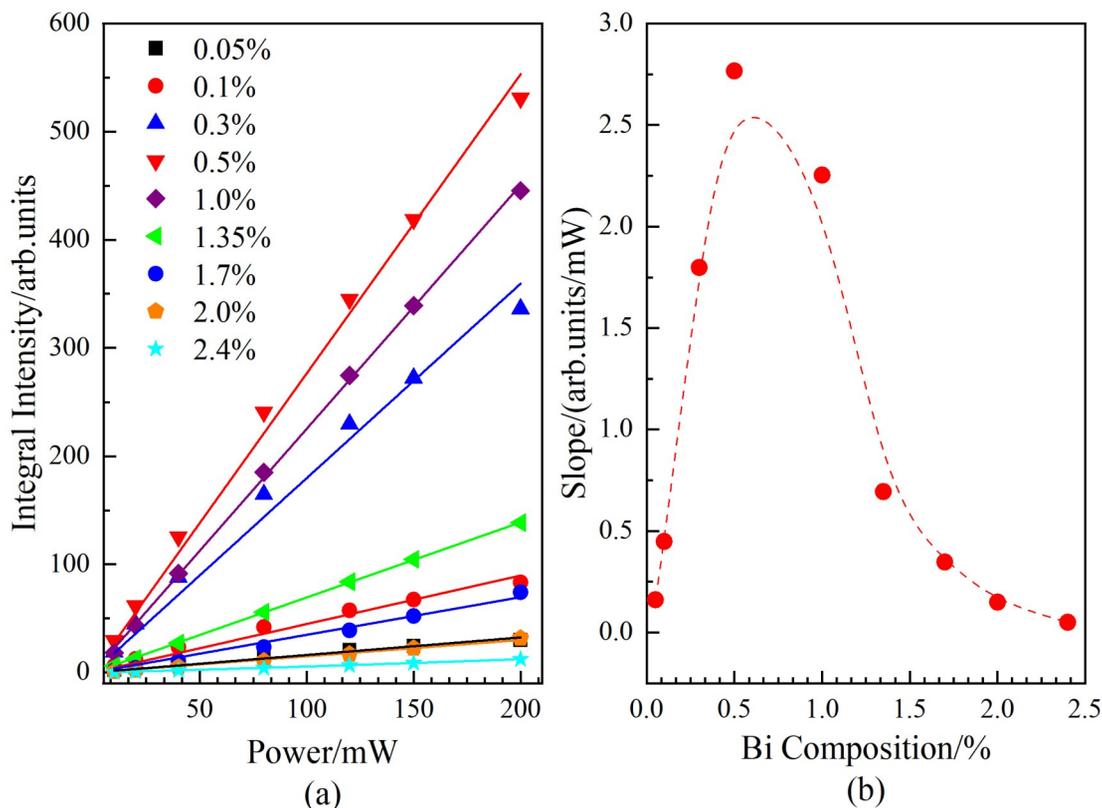


图3 (a)不同组分InPBi特征 β 的积分强度与激发功率关系,(b)积分强度-功率演化斜率与Bi组分的关系

Fig. 3 (a) The integral intensity of PL feature β versus the excitation power for InPBi with various Bi compositions, (b) slopes derived versus Bi composition

下降。这一结果有望为InPBi的发光性能优化提供帮助。

致谢:作者感谢瑞典查尔姆斯理工大学王庶民教授为本工作提供样品。

References

- [1] Alberi K, Wu J, Walukiewicz W, et al. Valence band anti-crossing in mismatched III-V semiconductor alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 045203 - 045208.
- [2] Francoeur S, Seong M J, Mascarenhas A, et al. Band gap of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, $0 < x < 3.6\%$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(22): 3874-3876.
- [3] Rajpalke M K, Linhart W M, Yu K M, et al. Bi flux-dependent MBE growth of GaSbBi alloys [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, **425**: 241-244.
- [4] Ma K Y, Fang Z M, Jaw D H, et al. Organometallic vapor phase epitaxial growth and characterization of InAsBi and InAsSbBi [J]. *Applied Physics Letters*, 1989, **55** (23) : 2420-2422.
- [5] Kopaczek J, Kudrawiec R, Polak M P, et al. Contactless electroreflectance and theoretical studies of band gap and spin-orbit splitting in $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ dilute bismide with $x \leq 0.034$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**(22): 222104.
- [6] Wu X, Chen X, Pan W, et al. Anomalous photoluminescence in $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 27867.
- [7] K Wang, Y Gu, H F. Zhou, et al. *InPBi Single Crystals Grown by Molecular Beam Epitaxy*. *Sci. Rep.* 2014, **4**, 5449.
- [8] Bhowal M K, Das S, Sharma A S, et al. Anomalous increase of sub-band gap photoluminescence from InPBi layers grown by liquid phase epitaxy [J]. *Materials Research Express*, 2019, 085902.
- [9] Gandouzi F, Hedhili F, Rekik N. A density functional theory investigation of the structural and optoelectronic properties of $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys [J]. *Computational Materials Science*, 2018, **149**: 307-315.
- [10] L. Y. Wu, P. F. Lu, C. H. Yang, et al. The effect of Bi_{In} hetero-antisite defects in $\text{In}_{1-x}\text{PBi}_x$ alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **674**: 21 - 25.
- [11] Shao J, Lu W, Lu X, et al. Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan Fourier transform infrared spectrometer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**(6): 063104.
- [12] Yan B, Chen X, Zhu L, et al. Bismuth-induced band-tail states in GaAsBi probed by photoluminescence [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, **114**(5): 052104.
- [13] Dou C, Chen X, Chen Q, et al. Photoluminescence Evolution with Deposition Thickness of Ge Nanostructures Embedded in GaSb [J]. *Physica status solidi, B. Basic solid state physics*, 2022(4): 259.
- [14] Chen X, Zhu L, Zhang Y, et al. Modulated Photoluminescence Mapping of Long-Wavelength Infrared InAs/GaSb Type-II Superlattice: In-Plane Optoelectronic Uniformity [J]. *Physical Review Applied*, 2021, **15**(4): 044007.

- [15] Chen X R, Wu X Y, Yue L, *et al.* Negative Thermal Quenching of Below-bandgap Photoluminescence in InPBi [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2017, **110** (5): 051903.
- [16] Pan W, Wang P, Wu X, *et al.* Growth and material properties of InPBi thin films using gas source molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **656**: 777–783.
- [17] Shao J, Lu X, Yue F, *et al.* Magnetophotoluminescence study of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ quantum wells with CuPt-type long-range ordering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100** (5):1399.
- [18] Shao J, Lu C, Wei L, *et al.* Backside-illuminated infrared photoluminescence and photoreflectance: Probe of vertical nonuniformity of HgCdTe on GaAs [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(12):091101.
- [19] Shao J, Lu W, Tsen G, *et al.* Mechanisms of infrared photoluminescence in HgTe/HgCdTe superlattice [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(6):663.
- [20] Shao J, Qi Z, Zhao H, *et al.* Photoluminescence probing of interface evolution with annealing in InGa(N)As/GaAs single quantum wells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **23**(16):165327.
- [21] Dreszer, Chen, Seendripu, *et al.* Weber, Phosphorus antisite defects in low-temperature InP [J]. *Physical Review B, Condensed matter*, 1993, **47** (7): 4111–4114.
- [22] Łukasz Gelczuk, Stokowski H, Kopaczek J, *et al.* Bi-induced acceptor level responsible for partial compensation of native free electron density in $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ dilute bismide alloys [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2016, **49** (11):115107.
- [23] Lu X, Beaton D A, Lewis R B, *et al.* Composition dependence of photoluminescence of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(4):2245.
- [24] Chen X R, Alradhi H, Jin Z M, *et al.* Mid-infrared Photoluminescence Revealing Internal Quantum Efficiency Enhancement of Type-I and Type-II InAs Core/shell Nanowires [J]. *Optics Letters*, 2022, **47** (19): 5208–5211.
- [25] Chichibu S F, Uedono A, Onuma T. Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga)N alloy semiconductors [J]. *Nature Materials*, 2006, **5** (10):810–6.
- [26] Pillai M R, Kim S S, Ho S T, *et al.* Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs Heterostructures Using Bi as a Surfactant [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2000, **18** (3): 1232–1236.