

光斑尺寸对 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 光致发光谱线型的影响

闫冰^{1,2}, 陈熙仁², 刘锋^{1*}, 邵军^{2*}

(1. 上海师范大学数理学院, 上海 200234;

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)

摘要: 针对低激发功率密度光致发光 (photoluminescence, PL) 谱信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 对 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 带尾能级探究的限制问题, 基于傅里叶变换红外 PL 光谱实验系统对两个 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 外延膜开展变激发光斑尺寸 PL 光谱测试分析. 结果表明, 激发功率恒定时光斑直径增大导致 PL 峰位红移和线宽先降低后增大. 这一现象是由于等效激发功率密度的降低而导致的. 在保持激发功率密度为 5.1 W/mm^2 时, 光斑增大不影响光谱线型但显著提升 SNR. 由此, 低激发功率密度 PL 光谱的弱信号探测能力得以提高, 有助光谱定量拟合分析. 本工作表明, 适当增大激发光斑尺寸有助于低激发功率密度 PL 光谱的 SNR 和弱信号分辨能力的提升.

关键词: 光斑尺寸; 信噪比; 光致发光; GaAsBi

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A

Effects of spot size on photoluminescence lineshape of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

YAN Bing^{1,2}, CHEN Xi-Ren², LIU Feng^{1*}, SHAO Jun^{2*}

(1. Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

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

Abstract: Low excitation-power density photoluminescence (PL) spectra suffered from poor spectral signal-to-noise ratio (SNR) and hence restricted the study of the band-tail states in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. We conduct laser spot-size-dependent PL measurements on two $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ epitaxial films by Fourier transform infrared spectrometer-based PL system with enhanced sensitivity. It is observed that (i) with constant excitation power, increase of laser-spot diameter leads to a redshift of the PL-peak position and a linewidth evolution of first decreasing and then increasing, which is attributed to the decrease of the equivalent excitation power density, and (ii) with a constant excitation power density of 5.1 W/mm^2 , the PL lineshape is unchanged while the SNR is significantly improved as the laser spot diameter rises. As a result, the weak transition features are well resolved in the PL spectra taken at low excitation power density, and can be safely treated by spectral fitting analysis. The result indicates that adequate increase of excitation spot-size contributes to the improvement of the SNR and sensitivity as well for PL measurement at low excitation-power density.

Key words: spot size, signal-to-noise ratio (SNR), photoluminescence (PL), GaAsBi

PACS: 78.55.Cr, 78.20.-e, 78.55.Nr

引言

光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱作为半

导体能带表征的主要方法之一, 已被广泛运用于探索半导体的光学性质^[1-5]. 基于 PL 光谱分析不仅可以检测半导体的带隙, 还可以获得其带边电子能级

收稿日期: 2018-09-03, 修回日期: 2018-12-08

Received date: 2018-09-03, revised date: 2018-12-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2014CB643901), 国家自然科学基金 (61675224, 61334004 和 U1531109), 上海市基础研究重点项目 (16ZR1441400, 16JC1402400 和 17142200100), 中国科学院上海技术物理研究所创新项目 (CX-195, CX-151)

Foundation items: Supported by MOST 973 Program (2014CB643901), NSFC (61675224, 61334004 and U1531109), STCSM (16ZR1441400, 16JC1402400 and 17142200100), SITP KIP (CX-195, CX-151) of China

作者简介 (Biography): 闫冰 (1993-), 女, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要研究领域为半导体光谱学. E-mail: 274173686@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: fliu@shnu.edu.cn; jshao@mail.sitp.ac.cn

及带尾态等信息^[6]. 获取半导体详尽的电子能态, 可以更加深入地了解半导体的性质^[7-8]. 对于带尾态和/或深能级缺陷的检测, 低激发功率密度的激光对它们更敏感. 激光光斑的功率密度极大地影响着载流子的分布^[9], 在低功率密度下, 载流子更趋向处于较低能级.

相关的文献表明^[10-11], GaAsBi 在较高激发功率密度下 PL 光谱仅观测到传统的 Varshni 趋势, 而在低激发功率密度下 PL 能量随温度的演变则能够有效揭示与材料带尾缺陷密切相关的载流子局域效应. 虽然低激发功率密度 PL 谱可有效表征带尾缺陷态特性, 弱的 PL 谱信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 仍是限制光谱深入定量拟合分析的主要问题. 因此, 若能在保持低激发功率密度的前提下提高 PL 光谱的 SNR, 就有可能从 PL 谱中提取更丰富的电子跃迁特征, 从而获取半导体更为详细的电子能级分布. GaAsBi 因具有显著的 Bi 致带隙收缩^[12-13] 和自旋轨道分裂^[14-16] 等性质而引起广泛关注, 在红外通信设备的应用中被认为是非常具有潜力的新兴材料^[14, 17]. 然而, 由于 Bi 的组分涨落、团簇以及缺陷等原因^[7, 18] 分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 生长的 GaAsBi 通常包含明显的带尾态^[19]. 关于带尾缺陷能级的 PL 谱可靠分析对 GaAsBi 的光电子机理的理解十分必要. 而它的前提就在于获得足够高的光谱 SNR.

通过两个 GaAs_{1-x}Bi_x 外延膜样品在 77 K 下的变光斑面积 PL 光谱实验, 我们发现在激发功率为 40 mW 下, 两个样品的 PL 主峰随着光斑增大单调红移. 然而, 当保持功率密度不变时, PL 光谱能量和半高宽 (full-width at half-maximum, FWHM) 随光斑增大保持不变而 SNR 则明显增加. 这说明, 在激发功率不变的前提下改变激光光斑尺寸对 PL 光谱的 SNR 有调节作用.

1 实验条件

利用 MBE 方法以 354 °C 的生长温度在掺杂 GaAs 衬底上分别生长两个厚度为 200 nm 的 GaAs_{1-x}Bi_x ($x = 0.033, 0.048$) 外延膜样品. Bi 含量通过操纵 Bi 通量和 GaAs 的比例来控制, 其值由 X 射线衍射 (XRD) 确定. 采用基于傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪的 PL 光谱实验系统开展光谱测试^[2]. 在 PL 测试过程中, 样品置于 77 K 低温恒温杜瓦, 其温度由液氮控制. 泵浦激光波长为 532 nm, 光谱分辨率设定在 12 cm⁻¹. 变光斑实验

的主要光路如图 1 示意, 激光光斑大小通过调节聚焦透镜的位置控制, 可精确至 1 μm.

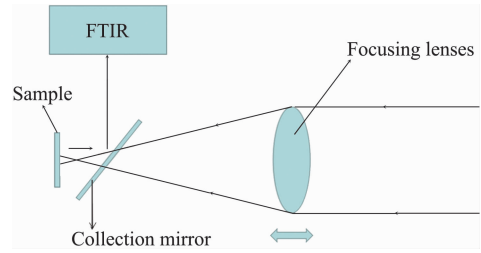


图 1 基于 FTIR-PL 光谱测试系统的变光斑实验光路示意图

Fig. 1 Schematic of the optic path of the spot size-dependent experiment based on FTIR-PL system

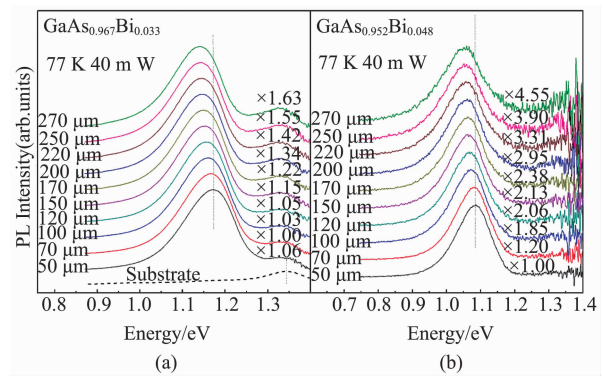


图 2 77 K 和 40 mW 下不同光斑直径 (50 ~ 270 μm) 归一化 PL 光谱 (a) GaAs_{0.967}Bi_{0.033}, (b) GaAs_{0.952}Bi_{0.048}, 图中虚线分别代表光斑直径为 50 μm 时两个样品 PL 光谱的峰值能量, 图 (a) 中的虚曲线为 GaAs 衬底 PL 光谱

Fig. 2 Normalized PL spectra of the GaAs_{0.967}Bi_{0.033} (a) and GaAs_{0.952}Bi_{0.048} (b) with different spot diameters (50 ~ 270 μm) at 77 K and 40 mW. Dotted lines for the PL peak energies with spot diameter of 50 μm; Dashed curve in (a) shows the PL spectrum of GaAs substrate

2 PL 光谱分析

图 2 显示激光功率恒定 40 mW 条件下 GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 和 GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 的变激光光斑面积归一化 PL 光谱. 光斑直径变化范围为 50 ~ 270 μm. 从图中可以看出, 2 个 GaAsBi 样品的 PL 线型都呈现明显的不对称性, 意味着 PL 包含多个电子辐射复合跃迁成分^[20]. 光斑直径为 50 μm 时, GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 样品的 PL 主峰位于 1.08 eV, 小于 GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 样品的 1.17 eV, 符合 Bi 致带隙收缩效应^[21-22]. 随着光斑尺寸增大, 两个样品 PL 主峰能量均单调红移. 当光斑直径至 270 μm 时, 两个样品 PL 峰位分别红移至 1.05 和 1.14 eV. 另外, 在 GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 样

品的 PL 光谱中约在能量位置为 1.33 eV 处检测到一个相对弱的特征峰,其峰位随光斑的增加没有明显变化. 通过与相应 GaAs 衬底的 PL 光谱对比, 1.33 eV 处的特征峰被认为与衬底相关, GaAs 衬底 PL 光谱如图 2(a) 中的虚曲线所示. 而 $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}$ 由于较低的 SNR 在 1.3 ~ 1.4 eV 的能量范围内未能有效识别可能的弱信号, 尤其是在 270 μm 的大光斑直径的条件下, 光谱存在更多的噪声干扰.

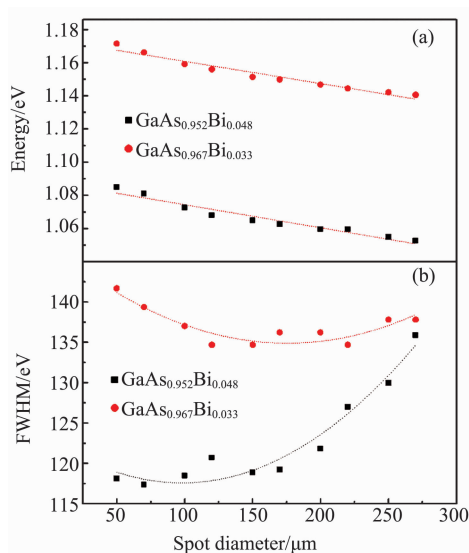


图3 77 K 和 40 mW 条件下两个样品的 PL 主峰能量(a)和 FWHM(b)随光斑尺寸演变规律
Fig. 3 Evolutions of PL energy (a) and FWHM (b) with spot diameters for the two samples at 77 K and 40 mW

为探究光斑尺寸对 PL 线形的影响, 图 3(a-b) 分别提取了 PL 光谱主峰的能量和 FWHM 的光斑尺寸演变. GaAsBi 的 PL 实验中, 光斑尺寸变化导致 PL 线型变化的主要原因包括激光加热、样品 Bi 组分面内不均匀^[23-24]、等效激发功率密度变化. 首先, 如果激光加热是 PL 峰位移动的主因, 由于光斑面积越小加热效应越明显, 根据文献[25]报道 GaAsBi 的 PL 随温度升高红移, 因此意味着 PL 峰应随光斑面积的减小而显著红移. 这明显与图 3(a) 所示的实验结果不符, 由此可以排除激光加热是 PL 谱移动主因的可能性. 其次, 如果样品 Bi 组分面内不均匀是 PL 线型变化的主因, 则预期随着激发光斑面积的增大, PL 谱的 FWHM 单调上升, 这也与图 3(b) 的 FWHM 随着光斑增大先降低后升高的趋势不符, 由此也可以排除 Bi 组分面内不均匀是主因的可能性. 最后, 假设等效激发功率密度变化是主要因素, 光斑面积增大意味着功率密度降低, PL 应当表现出

红移, 这与图 3(a) 的结果相符; 另外, 随光斑面积增大, 在光谱线型上高能态跃迁成分对 FWHM 贡献减少而低能态跃迁成分对 FWHM 贡献逐渐增大, 二者相互竞争由此 FWHM 整体上表现出随光斑面积增大而先降低后增大的现象, 与图 3(b) 相符. 由此可见, 基于等效激发功率密度变化的推论与实验现象一致, 因此, 在恒定激发功率下激光光斑尺寸依赖的 PL 光谱演变可以被主要归因于等效激发功率密度变化.

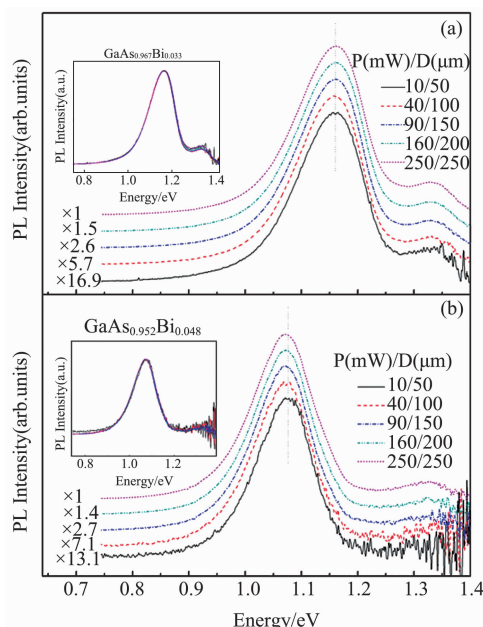


图4 77 K 下, 功率密度为 5.1 W/mm^2 时, $\text{GaAs}_{0.967}\text{Bi}_{0.033}$ (a) 和 $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}$ (b) 不同光斑直径 (50 ~ 250 μm) 下的归一化 PL 光谱
Fig. 4 Normalized PL spectra at different spot diameters (50 ~ 250 μm) for $\text{GaAs}_{0.967}\text{Bi}_{0.033}$ (a) and $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}$ (b) at the power density of 5.1 W/mm^2 and 77 K

为检验上述结论, 通过同时改变激发功率和光斑直径, 在保持等效激发功率密度恒定条件下分别对 $\text{GaAs}_{0.967}\text{Bi}_{0.033}$ 和 $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}$ 进行变光斑尺寸的 PL 实验. 将激发功率/光斑直径设为 10 mW/50 μm 、40 mW/100 μm 、90 mW/150 μm 、160 mW/200 μm 和 250 mW/250 μm , 以保证功率密度恒定为 5.1 W/mm^2 . 所获得的归一化 PL 光谱分别如图 4(a-b) 所示, 其中的插图分别对比两个样品不同光斑尺寸的 PL 光谱线型. 结果表明, 在光斑直径 50 ~ 250 μm 范围内, 两个样品的主峰能量不依赖于光斑直径; 插图说明两个样品的线型和 FWHM 也不依赖于光斑尺寸变化. 由此可以证实图 2 中 PL 谱随光斑直径的变化来自于等效激发功率密度的变化. 另一方面, 图

4 还显示在恒定等效激发功率密度条件下, PL 强度及光谱 SNR 随光斑直径增大而显著增加. 在 0.6 ~ 1.4 eV 波段, 随着光斑直径由 50 μm 增加到 250 μm , GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 的 SNR 由 5 增加至 61 而 GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 的则从 1.5 增至 15, 分别增大了约 11 倍和 9 倍. 值得注意的是, 图 2(b) 中由于 SNR 限制未能有效识别 GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 样品在 1.33 eV 处的衬底相关特征峰; 在图 4(b) 中, 当光斑直径为 50 μm 时光谱的 SNR 仍受限而未能识别 1.33 eV 的信号, 而当光斑直径增大到 250 μm 时, 在 1.33 eV 处明显检测到来自于样品衬底的弱特征峰. 这也就表明, 在测试低激发功率密度 PL 光谱时, 适当地增大激发光斑尺寸有助增强 PL 光谱信噪比和弱信号的识别能力.

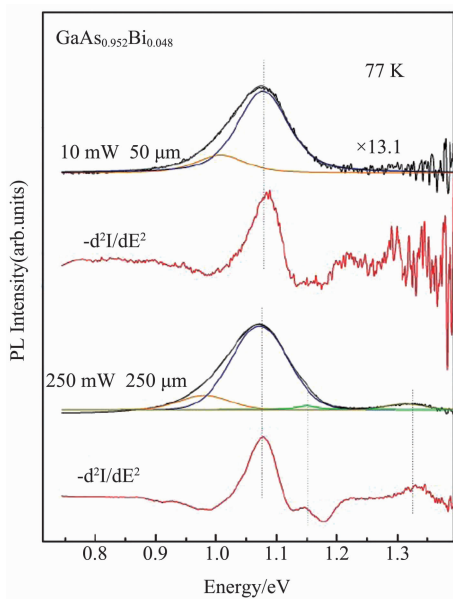


图 5 功率密度为 $5.1 \text{ W}/\text{mm}^2$ 时, 光斑直径分别在 50 和 250 μm 下 GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 的 PL 光谱、拟合光谱以及二阶导数谱. 点线显示二阶导数法与线型拟合的对应

Fig. 5 PL spectra, fitted PL spectra and spectral second-order derivative of GaAs_{0.952}Bi_{0.048} with spot diameters of 50 and 250 μm at power density of $5.1 \text{ W}/\text{mm}^2$. Dots-lines indicate the PL feature energies

SNR 的提高有助于 PL 光谱的定量拟合分析. 以 GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 样品为例, 对图 4(b) 中等效激发功率密度恒定、光斑直径分别为 50 μm 和 250 μm 的两条 PL 光谱进行二阶求导和洛伦兹-高斯曲线拟合, 如图 5 所示. 对于光斑直径为 50 μm 的 PL 光谱, 由于较低的 SNR, 二阶求导法仅显现 1.08 eV 处的特征峰, 相应洛伦兹-高斯线型拟合获得 1.01 eV

和 1.08 eV 处的两个特征峰; 而对于光斑直径为 250 μm 的 PL 光谱, SNR 明显提高, 二阶导数法便可识别出 1.08 eV、1.15 eV 以及 1.33 eV 三个特征峰, 进一步通过洛伦兹-高斯线型拟合获得 1.01 eV、1.08 eV、1.15 eV 和 1.33 eV 共 4 个特征峰. 由此可见, 在等效激发功率密度恒定前提下, 适当增大光斑面积, 提高 PL 光谱 SNR, 可以为后续的光谱定量拟合分析电子跃迁特征奠定基础.

3 结论

PL 光谱是检测半导体电子能带结构的有效手段. 利用 FTIR-PL 光谱实验系统对 77 K 条件下 GaAs_{0.967}Bi_{0.033} 和 GaAs_{0.952}Bi_{0.048} 样品进行光斑尺寸依赖的 PL 光谱测试分析. 结果表明, 激发功率恒定 40 mW 时, PL 特征能量、FWHM 和线型随光斑直径变化而变化; 保持激发功率密度恒定为 $5.1 \text{ W}/\text{mm}^2$ 时, PL 光谱的能量、FWHM 和线型不依赖于光斑直径, 而 SNR 随光斑增大而显著提升. 这说明, 在恒定功率时 PL 谱随光斑直径的变化主要归因于等效激发功率密度的降低; 在恒定激发功率密度条件下通过适当增大光斑直径可有效提升 PL 光谱 SNR, 从而有助弱信号的识别和为后续线型定量分析奠定可靠技术基础.

致谢

感谢中科院上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室王庶民研究员、潘文武博士和王利娟博士为本工作提供 GaAsBi 样品.

References

- [1] 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.
- [2] Shao J, Ma L L, Lu X, *et al.* Recent progress and potential impact of modulation spectroscopy for narrow-gap HgCdTe [J]. *Journal of Infrared & Millimeter Waves*, 2008, **27** (1):0001.
- [3] Chen X R, Xing J L, Zhu L Q, *et al.* GaInSb/InAs/AlSb quantum wells with InSb- and GaAs-like interfaces investigated by temperature- and magnetic field-dependent photoluminescence [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, **119** (17):186603.
- [4] Staszczak G, Gorczyca I, Suski T, *et al.* Photoluminescence and pressure effects in short period InN/nGaIn superlattices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**: 123101.
- [5] Chen X R, Zhou Y, Zhu L Q, *et al.* Evolution of interfacial properties with annealing in InAs/GaSb superlattice probed by infrared photoluminescence [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, **53**(8):082201.

- [6] Mazur Y I, Dorogan V G, Schmidbauer M, *et al.* Strong excitation intensity dependence of the photoluminescence line shape in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ single quantum well samples [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(14):2245-R.
- [7] Gogineni C, Riordan N A, Johnson S R, *et al.* Disorder and the Urbach edge in dilute bismide GaAsBi [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(4):131915.
- [8] Liu J J, Pan W W, Wu X Yan, *et al.* Electrically injected $\text{GaAsBi}/\text{GaAs}$ single quantum well laser diodes [J]. *Aip Advances*, 2017, **7**(11):115006.
- [9] Tominaga Y, Oe K, Yoshimoto M. Low temperature dependence of oscillation wavelength in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ laser by photo-pumping [J]. *Applied Physics Express*, 2010, **3**(6):062201-062201-3.
- [10] Mazur Y I, Dorogan V G, Benamara M, *et al.* Effects of spatial confinement and layer disorder in photoluminescence of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ heterostructures [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**(46):065306.
- [11] Wilson T, Hylton N P, Harada Y, *et al.* Assessing the nature of the distribution of localised states in bulk GaAsBi [J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**:6457.
- [12] Tixier S, Adamcyk M, Tiedje T, *et al.* Molecular beam epitaxy growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(14):2245-2247.
- [13] Tominaga Y, Kinoshita Y, Oe K, *et al.* Structural investigation of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ multi-quantum wells [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**(13):L1283.
- [14] Fluegel B, Francoeur S, Mascarenhas A, *et al.* Giant spin-orbit bowing in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(6):067205.
- [15] Zhang Yong, Mascarenhas A, Wang LW. Similar and dissimilar aspects of III-V, semiconductors containing Bi, versus N [J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(15):155201.
- [16] Alberi K, Dubon O D, Walukiewicz W, *et al.* Valence band anticrossing in $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(5):053505.
- [17] Lewis R B, Beaton D A, Lu X, *et al.* $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ light emitting diodes [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(7):1872-1875.
- [18] Francoeur S, Tixier S, Young E, *et al.* Bi isoelectronic impurities in GaAs [J]. *Physical Review B*, 2008, **77**(8):085209.
- [19] Mohamad A R, Bastiman F, Hunter C J, *et al.* The effect of Bi composition to the optical quality of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(4):3874.
- [20] Shao J, Qi Z, Zhao H, *et al.* Photoluminescence probing of interface evolution with annealing in $\text{InGa(N)As}/\text{GaAs}$ single quantum wells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**(16):165305.
- [21] Sarcan F, Ömer Dönmez, Kara K, *et al.* Bismuth-induced effects on optical, lattice vibrational, and structural properties of bulk GaAsBi alloys [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**(1):119.
- [22] Pettinari G, Polimeni A, Capizzi M, *et al.* Influence of bismuth incorporation on the valence and conduction band edges of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(26):073303.
- [23] Tixier S, Adamcyk M, Tiedje T, *et al.* Molecular beam epitaxy growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(14):2245-2247.
- [24] Gogineni C, Riordan N A, Johnson S R, *et al.* Disorder and the Urbach edge in dilute bismide GaAsBi [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**:041110.
- [25] Chine Z, Fitouri H, Zaied I, *et al.* Photoreflectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2010, **25**(6):065009.