材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022030603

InPBi 薄膜材料的结构性能和光学性能研究

张立瑶*，姚 爽，喻 鹏，冯 铎，代金梦，曹有祥

（上海理工大学 理学院 物理系，上海 200093）

摘 要： 室温下，InPBi 表现出强而宽的光致发光光谱，其宽光谱特性来自于材料中的 P_{In} 反位深能级和与 Bi 相关的深能级。该特性使得 InPBi 有希望应用于制备光学相干层析扫描系统中的超辐射光源。文章利用透射电子显微镜和三维原子探针研究了 InPBi 薄膜材料的结构性能，发现 Bi 原子在 InPBi 薄膜中的分布极不均匀，在 InPBi/InP 界面出现了 Bi 的富集区，从该区域沿[001]方向出现了 Bi 的纳米面，此纳米面位于(110)平面上。这种 Bi 原子的富集分布阻碍了 P_{In} 反位参与的载流子复合过程，对 InPBi 的光学性能有显著的影响。研究结果可为制造光学相干层析扫描系统的超辐射发光二极管提供一定的理论基础。

关键词： 铟磷铋；透射电子显微镜；三维原子探针；光致发光谱

中图分类号： O484；TN304.055 **文章编号：** 1001－5868(2022)05－0898－05

Structural and Optical Property Study of InPBi Thin Films

ZHANG Liyao, YAO Shuang, YU Peng, FENG Duo, DAI Jinmeng, CAO Youxiang

(Department of Physics, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, CHN)

Abstract: InPBi exhibits a strong and broad photoluminescence spectrum at room temperature. The broad spectrum originates from the P_{In} antisite and Bi-related deep levels. This optical property makes InPBi promising for super-radiative light source in optical coherence tomography system (medical imaging technology). TEM and APT were used to discuss the structural property of InPBi thin films. The results show that Bi atoms distributes quite non-uniform in InPBi thin films. There is a Bi-rich region at the InPBi/InP interface. Besides, there is a Bi nano-wall in (110) face along the [001]. This enriched distribution of Bi atoms inhibits the carrier recombination processes in relation to P_{In} antisite deep level. This work provides theoretical basis for fabricating super-radiative light-emitting diodes applied in optical coherence tomography system.

Key words: InPBi; transmission electron microscopy; atom probe tomography; photoluminescence spectrum

0 引言

稀铋化合物是将少量的铋原子掺入Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料中形成的一种化合物。与传统的Ⅲ-Ⅴ族材料相比，掺入 Bi 后，稀铋化合物表现出了一些优良特性。如由于 Bi 局域态与母体材料价带之间的反交叉作用[1]，稀铋化合物的带隙会减小。每掺入 1% 的 Bi 原子，InPBi，GaAsBi，InAsBi 和 InSbBi 的带隙分别减小 106[2]，88[3]，55[4] 和 36 meV[5]。同时还增加了自旋轨道分裂能[6]，从而抑制了俄歇复合，进而降低了稀铋化合物带隙对温度的敏感性以及基于稀铋化合物制造的器件的阈值电流[7]。同时，铋原子可以作为表面活性剂促进材料生长，以改善结构性能[8]。

收稿日期：2022－03－06.

基金项目：国家自然科学基金青年项目(61904106)；上海市扬帆人才计划项目(19YF1435300).

* **通信作者：**张立瑶 **E-mail：** lyzhang@usst.edu.cn

InPBi 是稀铋化合物材料之一，它是将少量 Bi 原子掺入到 InP 中形成的，于 2013 年成功合成[9]。InPBi 材料的带隙收缩率是目前已成功合成的稀铋材料中最大的。每掺入 1%的 Bi 原子，InPBi 材料的导带底和价带顶的能量值分别变化 −27 和 79 meV[2]。此外，经由深能级瞬态谱测试发现，InPBi 中存在两个深能级，导致 InPBi 在室温下的光致发光谱（PL）的峰宽较宽。虽然 InPBi 材料中存在深能级缺陷，但是对 InPBi 材料的光学性能的研究表明，InPBi 的发光强度比未掺杂 Bi 原子的 InP 材料的发光强度更高[10]。所以该材料有希望用于制备光学相干层析扫描系统（OCT）中的超辐射发光二极管。OCT 是一种无损伤性的医学诊断技术，因为具有非接触、高分辨率和造价低等优点近年来受到了广泛的关注[11-15]。OCT 系统的轴向分辨率与光源的半峰宽直接相关，半峰宽越宽，系统的分辨率越高[13-14,16-17]。

本文利用透射电子显微镜（TEM）和三维原子探针（APT）研究了 InPBi 薄膜材料的结构特性，尤其是 Bi 原子的分布特性，结合光致发光谱（PL）测试，研究了 Bi 原子的分布特性对 InPBi 材料中深能级参与的载流子复合过程的影响，探讨了 Bi 原子的分布对 InPBi 材料光学性能的影响。本文研究结果可为利用 InPBi 材料制造 OCT 系统中的超辐射光源提供一定的基础。

1　实验

InPBi 薄膜样品采用 V90 气态源分子束外延设备生长，样品的材料结构见图 1。首先将半绝缘体 InP(001)衬底在 300 ℃下除气 45 min，然后送入生长室。通过调整束源炉的温度来控制和校准 In 源和 Bi 源的束流大小，PH3 在 1 000 ℃下裂解形成 P2。InP 衬底在 545 ℃下、P2 氛围中进行脱氧，温度通过热电偶来监控。然后温度降至 495 ℃，在 $8.399\,311\,2\times10^{4}$ Pa P2 压的条件下生长 69 nm 厚的未掺杂的 InP 缓冲层，再降温至 345 ℃，在 $4.666\,284\times10^{4}$ Pa P2 压的条件下，生长 420 nm 厚的 InPBi 薄膜。二次离子质谱经卢瑟福背散射校准后测得 Bi 的含量为 2.3%。所有的测试样品都是从同一块晶圆的不同位置选择的。

进行 TEM 测量的样品 A 是通过常规标准流程制备的：首先，进行机械研磨和清洗，然后采用氩离子刻蚀。样品在 200 kV 条件下通过 JEOL 2100F 显微镜和 Titan Themis 双球差矫正显微镜分别进行观测。利用高分辨率 Z-对比成像和会聚束电子衍射技术两种方法可以确定 InPBi 样品的晶体极性。

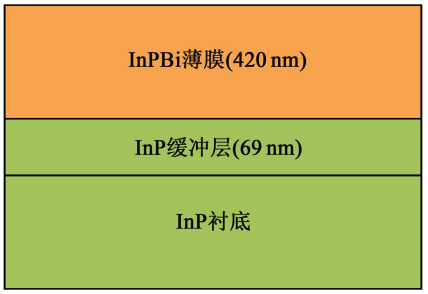


图 1　InPBi 薄膜样品的材料结构图

APT 测试样品制备步骤如下：首先在样品 B 上覆盖一层 GaAs 作为保护层，然后通过离子刻蚀，取出矩形样品 B 放置到样品架上，接着，采用聚焦离子束进一步研磨，得到圆柱状的样品，最后所形成的针尖状样品长度为 1.8 μm，底端和尖端的直径分别是 380 和 110 nm。将样品装入测试仪器，在 30 K 温度下用 0.05 pJ 的激光激发样品表面原子，测试结果是在 2%的探测率下测得的。

为了研究 Bi 的浓度对 InPBi 光学特性的影响，在室温下将样品 C 腐蚀 210 nm，与未经腐蚀的样品 D 在同样的条件下测试其 PL。腐蚀溶液采用体积比为 1∶4 的 HCl∶H_3PO_4 混合溶液，腐蚀速率为 6.7 nm/s。PL 光谱采用基于高速扫描模式的傅里叶变换红外分光仪来测量，测试系统使用了液氮冷却 InSb 探测器和 CaF_2 分束器，激发光波长为 532 nm。

2　结果与分析

2.1　结构性能

图 2 显示了在衍射矢量 $\boldsymbol{g}=(002)$ 的测试条件下样品 A 的暗场 TEM 图像。在 TEM 测试中，根据测试条件的不同，图像中的对比度可分别提供局部区域化学元素和应力的信息。对于闪锌矿结构的 $AB_{1-x}C_x$ 合金，在 $\boldsymbol{g}=(002)$ 的条件下，TEM 图像的对比度主要是由于原子的散射因子不同而造成的，因此图像的对比度对于合金组分 x 是敏感的。本实验中，较暗的对比度是由于该区域 Bi 的含量较高。在图 2 中可以看到，首先，InPBi 薄膜的结构质量良好，并未观测到线缺陷。其次，Bi 原子在 InPBi 薄膜中的分布不均匀，在 InPBi 和 InP 的界面处 Bi 原子的浓度较高，出现了 Bi 原子的局部富集区。从

该富集区沿生长方向([001]方向)出现了 Bi 原子的条状富集区。仅由 TEM 无法确定此 Bi 原子的条状富集区是 Bi 原子的纳米线还是纳米面。

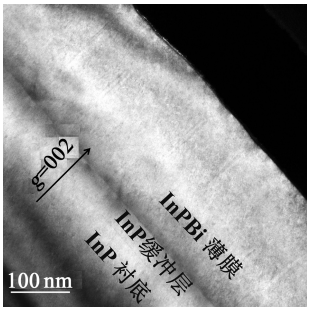
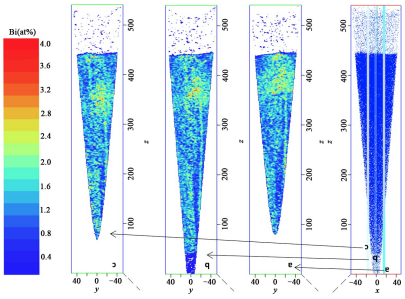


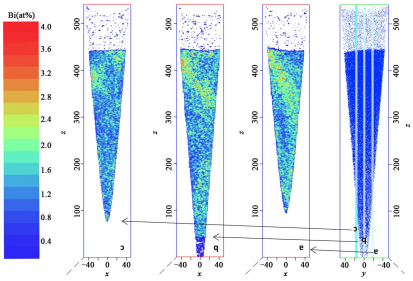
图 2 样品 A 截面暗场 TEM 图像

TEM 一直以来是研究纳米尺度下相分离的主要手段[18-21],在不同的测试条件下,可以提供纳米至原子尺度的结构及组分信息。然而,TEM 所获得的信息都是沿投影方向在 50～100 nm 样品厚度下平均而得到的。APT 测试可以对被测材料的原子分布进行三维还原,并且对化学组分极其敏感,在理想情况下能探测到 10^{-6} 级的原子组分。但是受限于不同原子空间分布修正的数据量,进行 APT 测试的针尖样品其顶端半径可能最大只能达到 200 nm[22]。因此 APT 和 TEM 可以在材料结构还原上相互补充,提供更详尽的信息。

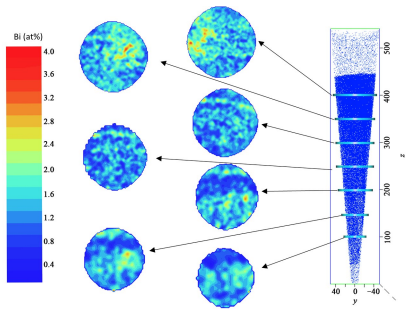
图 3 为样品 B 中 Bi 原子在(110),(1-10)和(100)平面内的分布图,其中 x,y,z 分别代表[110],[1-10]和[001]方向,[001]为生长方向。每



(a) (110)平面



(b) (1-10)平面



(c) (100)平面

图 3 InPBi 薄膜中不同面内 Bi 原子空间分布图

一个取样截面中包含 5 nm 厚的 InPBi。左侧的颜色条代表不同 Bi 组分所对应的颜色。由图中可以看出 Bi 原子的分布是极不均匀的,并呈现一些特殊的空间分布。在 InPBi/InP 的界面处出现了 Bi 原子的富集。同时,在图 3(a)中也观察到了和 TEM 中类似的 Bi 原子的条状富集区。此外,这种现象仅在(110)面内观察到了。从不同平面的投影图中可以看出,高 Bi 含量的纳米竖线实际上是位于(110)平面上的纳米面,该纳米面沿[1-10]方向宽为 3～5 nm,与 TEM 的测试结果相一致。

2.2 光学性能

前述实验中通过 TEM 和 APT 在 InPBi 中观测到了 Bi 原子的分布特性,本小节将讨论这种分布对 InPBi 光学特性的影响。InPBi 薄膜材料的光学特性不同于已报道的其他稀铋化合物,其在室温下的发光并非带边发光,且光谱范围较宽,这是由于 InPBi 中存在两个深能级,一个与 P_{In} 反位相关的施主能级和一个与 Bi 相关的受主能级。因此,InPBi 薄膜材料的 PL 光谱图包含三个峰,即高能峰(HE)、中能峰(ME)和低能峰(LE),分别对应于导带到 Bi 的深能级的复合、P_{In} 反位能级到价带的复合和 P_{In} 反位能级到 Bi 深能级的复合。复合过程示意图如图 4。

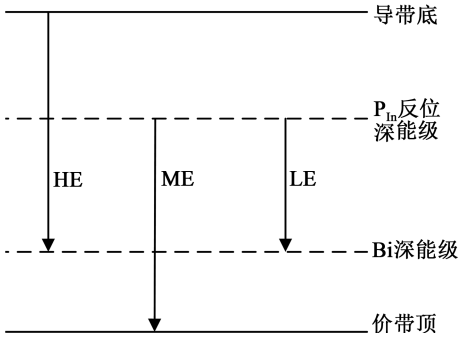
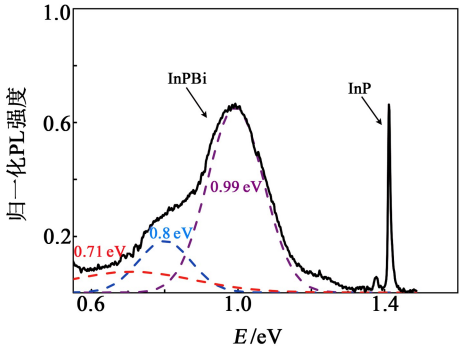
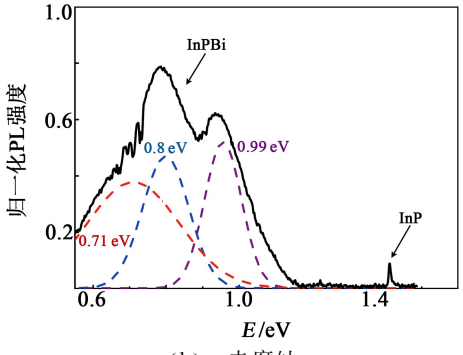


图 4 InPBi 材料的载流子复合示意图

为了研究 Bi 分布对光致发光的影响，将样品 C 腐蚀 210 nm，与未经腐蚀的样品 D 在同样的条件下测试其 PL 谱。图 5 为样品 C 和 D 在 77 K 下测得的 PL 谱。对于 Bi 组分 $x=2.3\%$ 的 InPBi 薄膜材料，其 HE，ME 和 LE 的理论值分别是 0.97±0.02 eV，0.80±0.02 eV 和 0.72±0.02 eV。图 5 中黑实线为实测的谱线，样品 C 和 D 在 1.42 eV 处均有一个发射峰，该峰值对应的是 InP 衬底的发射峰，左侧的发射谱为 InPBi 薄膜材料的发射谱。图 5(a)和(b)中 PL 谱的纵轴均为相对强度。两块样品 InP 衬底的发射谱强度应当是相同的，由此可见，样品 C 中 InPBi 薄膜的发射强度小于样品 D。这可能是由于样品 C 的总厚度为样品 D 的一半而造成的。图 5 中红色、蓝色和紫色的虚线为对 PL 谱进行高斯拟合的曲线，分别对应 InPBi 薄膜的 HE，ME 和 LE 过程。样品 C 相应的峰位分别为 0.99，0.8 和 0.71 eV；样品 D 的峰位分别为 0.96，0.8 和 0.71 eV，两块样品的发射谱峰位均符合理论范围。此外，由图 5 可知，样品 C 中参与的 LE，ME 复合过程的载流子浓度占整体复合过程的比例高于样品 D，即在样品 C 中，由 P_{In} 反位的深能级参与的复合过程所占的比例高于样品 D。由此可见，Bi 原子的局部聚集会阻碍 P_{In} 反位能级相关的能级跃迁。



(a)　77 K 下腐蚀 210 nm



(b)　未腐蚀

图 5　77 K 下腐蚀 210 nm 及未腐蚀的 InPBi 薄膜 PL 谱

3　结论

本文研究了 InPBi 薄膜材料的结构特性。TEM 和 APT 测试结果表明，材料的晶格结构良好，材料中无线缺陷。Bi 原子在 InPBi 薄膜中分布不均匀，在 InPBi/InP 界面处出现了局部富集，从该富集区沿[001]方向，出现了高 Bi 含量的纳米面，此富集纳米面位于(110)平面上。这种 Bi 原子的富集分布阻碍了 P_{In} 反位参与的载流子复合过程。本研究可为制造 OCT 系统用超辐射发光二极管提供一定的理论基础。

参考文献：

[1] Bushell Z L，Broderick C A，Nattermann L，et al. Giant bowing of the band gap and spin-orbit splitting energy in $GaP_{1-x}bi_x$ dilute bismide alloys[J]. Scientific Reports，2019，9(1)：6835.

[2] Kopaczek J，Kudrawiec R，Polak M P，et al. Contactless electroreflectance and theoretical studies of band gap and spin-orbit splitting in $InP_{1-x}Bi_x$ dilute bismide with $x\leqslant 0.034$[J]. Appl. Phys. Lett.，2014，105(22)：1-4

[3] Francoeur S，Seong M-J，Mascarenhas A，et al. Band gap of $GaAs_{1-x}Bi_x$，$0<x<3.6\%$[J]. 2003，82(22)：3874-3876.

[4] Ma K Y，Fang Z M，Jaw D H，et al. Organometallic vapor phase epitaxial growth and characterization of InAsBi and Inassbbi[J]. Appl. Phys. Lett.，1989，55(23)：2420-2422.

[5] Lee J，Razeghi M. Novel InTlsb and InSbBi alloys for uncooled photodetector applications[J]. Proc. SPIE，1998，3287：256-269.

[6] Fluegel B，Francoeur S，Mascarenhas A，et al. Giant spin-orbit bowing in $GaAs_{1-x}Bi_x$[J]. Phys. Rev. Lett.，2006，97(6)：067205.

[7] Alberi K，Wu J，Walukiewicz W，et al. Valence-band anticrossing in mismatched Ⅲ-Ⅴ semiconductor alloys[J]. Phys. Rev. B，2007，75(4)：045203.

[8] Pan W，Wang P，Wu X，et al. Growth and material properties of InPBi thin films using gas source molecular beam epitaxy[J]. J. of Alloys and Compounds，2016，656：777-783.

[9] Wang K，Gu Y，Zhou H F，et al. InPBi single crystals grown by molecular beam epitaxy[J]. Scientific Reports，2014，4(1)：5449.

[10] Schmitt J M. Optical coherence tomography (OCT)：A review[J]. IEEE J. of Sel. Topics in Quantum Electronics，1999，5(4)：1205-1215.

[11] Podoleanu A G，Rogers J A，Jackson D A，et al. Three dimensional OCT images from retina and skin[J]. Opt. Express，2000，7(9)：292-298.

[12] Unterhuber A，Pova Ay B，Bizheva K，et al. Advances in

broad bandwidth light sources for ultrahigh resolution optical coherence tomography[J]. Phys. in Medicine and Biology, 2004, 49(7): 1235-1246.

[13] Kim J, Brown W, Maher J R, et al. Functional optical coherence tomography: Principles and progress[J]. Phys. in Medicine and Biology, 2015, 60(10): R211-R237.

[14] Hormel T T, Hwang T S, Bailey S T, et al. Artificial intelligence in OCT angiography[J]. Progress in Retinal and Eye Research, 2021, 85: 100965.

[15] Wang Y, Nelson J S, Chen Z, et al. Optimal wavelength for ultrahigh-resolution optical coherence tomography[J]. Opt. Express, 2003, 11(12): 1411-1417.

[16] Drexler W. Ultrahigh-resolution optical coherence tomography[J]. J. of Biomedical Optics, 2004, 9(1): 47-74.

[17] Wu M, Hanke E, Luna J, et al. Detecting lateral composition modulation in dilute Ga(As,Bi) epilayers[J]. Nanotechnology, 2015, 26(42): 425701.

[18] Beyer A, Knaub N, Rosenow P, et al. Local Bi ordering in MOVPE grown Ga(As,Bi) investigated by high resolution scanning transmission electron microscopy[J]. Appl. Mater. Today, 2017, 6: 22-28.

[19] Luna E, Wu M, Hanke M, et al. Trampert, spontaneous formation of three-dimensionally ordered Bi-rich nanostructures within $GaAs_{1-x}Bi_x$/GaAs quantum wells[J]. Nanotechnology, 2016, 27(32): 325603.

[20] Luna E, Wu M, Puustinen J, et al. Spontaneous formation of nanostructures by surface spinodal decomposition in $GaAs_{1-x}Bi_x$ epilayers[J]. J. of Appl. Phys., 2015, 117(18): 185302.1-185302.5.

[21] Kelly T F, Larson D J. Atom probe tomography 2012[J]. Annual Review of Materials Research, 2012, 42: 1-31.

作者简介:

张立瑶(1988—),女,湖北省人,博士,副教授,主要从事半导体光电子材料和器件研究。