

三元合金 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的时间分辨发光谱*

高玉琳^{1,2} 吕毅军¹ 郑建生¹ 蔡志岗² 桑海宇² 曾学然²

(¹ 厦门大学物理系, 361005)

(² 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州, 510275)

20011225 收稿, 20020318 收改稿

摘要: 在室温和低温液氮下, 研究了有序和无序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的时间分辨发光谱。对实验结果的拟合表明, 有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的发光呈双指数规律衰减。其中快过程对应着有序区域上载流子的复合, 慢过程则对应着有序区域和无序区域的空间分离中心上载流子的复合。无序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的发光在室温下呈单指数规律衰减。同时从低温下的时间分辨发光谱还可以看出有序样品的发光峰随着延迟时间的变长而蓝移, 说明低温下在有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 中存在着载流子从无序区域到有序区域的转移。

关键词: 时间分辨发光谱; III-V 族半导体; 镓铟磷

中图分类号: O 471.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3819(2002)04-408-04

Time-resolved PL Spectra Study of Ordered $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ Alloys

GAO Yulin^{1,2} LU Yijun¹ ZHEN G Jian sheng¹ CA I Zhigang²
SHAN G Haiyu² ZEN G Xueran²

(¹ Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005, CHN)

(² State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, CHN)

Abstract: The time-resolved photoluminescence (TRPL) spectra of ordered and disordered $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ alloys grown by MOVPE were investigated. The least-square fitting of the luminescence decay spectra of ordered alloys shows that there exist two exponential processes: The short lifetime process was corresponding to the high energy peak in PL spectra which is attributed to the recombination of the carriers in the ordered domains and the long lifetime process was corresponding to the low energy peak in the PL spectra. The strong excitation-intensity dependence of the long lifetime at fixed energy indicates that the long lifetime process could not be explained in terms of DA P. We attribute the emission to the recombination between the spatially separated locations of the electrons in ordered domains and the holes in disordered regions. For the disordered alloy of $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$, at room temperature and at 77K, the decay spectra can be fitted with single exponential. In addition, the TRPL spectra of ordered samples at 77K exhibit a blue-shift with time delay, indicating that the carriers transfer from disordered regions to ordered domains.

Key words: time-resolved photoluminescence; III-V semiconductor; GaInP

EEACC: 0510D

* Email: ylgao@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(编号: 69776011)和福建省自然科学基金(编号: A 9910004 和 A 0110007)项目资助

1 引言

三元合金 GaInP 作为一种新型的半导体光电器件材料, 可用于激光二极管和太阳能电池, 具有很大的应用潜力, 近十几年来受到了广泛关注。特别是 $x \sim 0.5$ 的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 能够与 GaAs 晶格匹配且具有最大的带隙降低, 一般认为液相外延生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的室温带隙为 $1.9 \sim 1.92 \text{ eV}$ ^[1,2], 而用 MOVPE 或 MBE 生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的室温带隙在 $1.8 \sim 1.9 \text{ eV}$ ^[3,4] 之间变化, 其带隙降低可达约 100 meV 以上, 因此对 $x \sim 0.5$ 的 GaInP 的研究尤其重要。 GaInP 合金的性质强烈地依赖于生长方法、生长条件、V/III 族比、衬底温度、衬底取向等条件^[5,6]。通常用 LPE 方法生长的为无序 GaInP , 而用 MOVPE 或 MBE 方法^[3-7] 生长的 GaInP 则可自发形成长程有序的结构^[8], 该有序结构被认为是在无序区域中沿 $[111]$ 方向生成的有序区域。与发光效率更高的无序 GaInP 材料相比, 有序 GaInP 表现出一些独特的性质, 如带隙的降低、低带的分裂、PL 谱多峰结构的出现和随激发功率密度的蓝移等^[9-11]。在呈双峰的 PL 谱中, 高能端的发光峰一般不随激发功率密度的改变而移动, 被认为是在有序区域上载流子的复合, 而低能端的发光峰则随激发功率密度的减小而快速地蓝移, 目前对其发光机制的解释还有争议。虽然有序 GaInP 带隙的降低限制了其在短波器件上的应用, 但由于它与 GaAs 晶格匹配、与 GaAs 较低的表面复合和较大的直接带隙等优点而成为替代 AlGaAs 的材料。而且两带隙的 GaInP 可制作无序-有序-无序发光二极管和无序-有序-无序量子阱等^[12,13]。

时间分辨谱是一种直接反应载流子密度和分布函数的有效手段。本文采用皮秒时间分辨谱技术研究了有序和无序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 在室温和低温液氮下的时间分辨谱。测试了不同激发功率密度下和不同延迟时间下的时间分辨谱, 并对各种情况下的发光衰减谱进行了拟合分析。进一步探讨了 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 特别是有序合金低能端的发光机制。

2 实验方法

实验采用样品为美国国家可再生能源实验室 (NREL) 提供的用 MOVPE 方法生长在沿 $[001]$ 方

向倾斜 6° 的 GaAs 衬底上的 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$, 有序结构为沿 $[111]_B$ 方向的类 CuPt 结构, 无序结构沿 $[511]_A$ 方向。本实验测试了五块有序样品, 编号分别为 MA 397, MA 396, MA 439, MA 406, MA 407; 一块无序样品, 编号为 MA 561。 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 厚度除 MA 397 为 $10 \mu\text{m}$ 以外, 其余均为 $2 \mu\text{m}$ 。实验装置中, 激发光为经倍频晶体 SHG 出来的脉冲宽度 60 ps , 重复频率 82 MHz 的 532 nm 锁模 $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ 激光。用中性衰减片改变激发光强度, 信号经透镜组收集到摄谱仪, 并经同步扫描条纹相机和 CCD 检测存储到微机中。低温测试时, 将样品浸在灌注液氮的杜瓦瓶中。

3 结果与讨论

有序和无序样品在室温 300 K 和 77 K 液氮温度下的发光衰减谱如图 1 所示。对于有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$, 在温度 77 K 以上, 低能端的发光峰猝灭, 其 PL 谱只观测得到高能端的峰^[9], 而该峰是不随激发功率密度的改变而移动的。在实验中, 所有测试点的能量位置都以该峰为准。因此对每块样品而言, 在同一温度下的测试能量位置保持不变。对无序样品 MA 561, 77 K 和室温下分别在 2.015 eV 和 1.937 eV 能量位置测试。

对所有的实验数据用最小二乘法进行拟合, 发现用双指数可以很理想地拟合有序样品的实验结果, 而用单指数则可以较好地拟合无序样品的实验结果。双指数拟合公式为:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

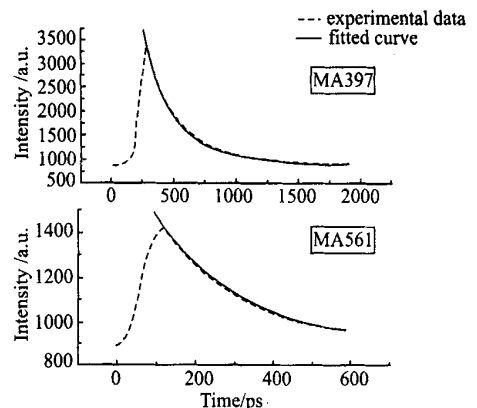


图 1 室温下有序和无序样品的发光衰减谱

Fig. 1 The photoluminescence decay of ordered and disordered GaInP at room temperature

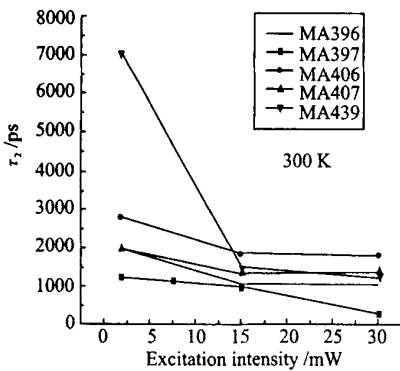


图2 室温下 τ_2 随激发功率密度的变化

Fig 2 The excitation intensity dependence of τ_2 at room temperature

对有序样品的拟合结果表明,在室温下,样品快过程的时间常数 τ_1 在大约 128~250 ps 范围内变化,对应于 PL 谱中的高能端的有序区域中载流子的复合;慢过程的时间常数 τ_2 则从 308 ps 到 1 832 ps 不等,它对应于低能端的发光峰。在低温下,这两个过程都变慢。快过程的变化相对来说不大,其中样品 MA 397 的变化最小(从 128.4 ps 变到 186.9 ps),样品 MA 396 的变化最大(从 186.7 ps 变到 564.5 ps);而慢过程的变化则大得多,其中样品 MA 397 的变化最小(从 308.1 ps 变到 1.99 ns),MA 439 的变化最大(从 1.287 ns 变到 28.643 ns),其余的样品变化则在 2.6~3.5 ns 范围内。随着温度的升高, τ_1 、 τ_2 都变短,这主要是由于温度升高,无辐射复合增强。无论是在室温还是低温 77 K,快过程的强度 A_1 都比慢过程的强度 A_2 大一个数量级,这说明在这个温度范围快过程对应的发光峰的复合占主导地位。

分别在室温和低温 77 K 改变激发功率密度,实验表明,随激发功率密度的增加, τ_1 基本上没有多大变化。而 τ_2 不管是在室温下还是 77 K 下,基本上都随激发功率密度的增加而减小(特别是在较低激发强度下)。如图 2 所示。这一规律与 M.C.Delong 等人^[10]的实验结果相同。在 77 K 下,慢过程的寿命可达 28 ns 以上,虽然 DA 对的复合由于施主和受主存在空间距离而涉及到电子从施主到受主的隧穿,其寿命较长。然而,在固定的能量位置,DA 对的发射过程只单一地与 DA 对间的距离相联系,因此,在任何固定的能量位置,其寿命应该是固定的,即不应随激发功率密度的改变而变

化。慢过程具有很长的时间常数 τ_2 和在固定的能量位置对激发功率密度具有较强的依赖关系,证明了它不是 DA 对的复合,结合有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的 PL 谱中低能端的发光峰随激发功率密度的蓝移,可以认为,该过程应为空间分离中心的复合,即有序区域上的电子和无序区域上的空穴的复合。

对无序样品的拟合结果表明,在室温下的发光寿命为 219.5 ps,77 K 时则在 287 ps 以上,在较高激发强度时,其寿命可达 1.4 ns,随着激发强度的减小,寿命也减小。无序样品的发光寿命随激发功率密度的变化关系与有序样品 τ_2 对激发功率密度的依赖关系相反,它随着激发强度的增加而增加。

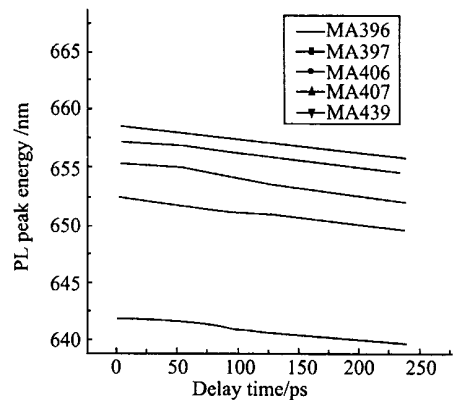


图3 有序样品 PL 谱峰能量位置随延迟时间的变化

Fig 3 The time delay dependence of ordered GaInP PL peak at 77 K

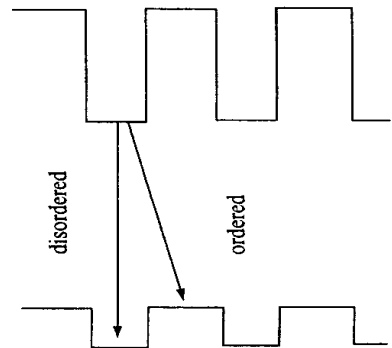


图4 II型超晶格模型

Fig 4 The type-II superlattice model

测试不同延迟时间下样品的时间分辨 PL 谱,结果表明,有序样品的 PL 谱峰位置在 77 K 下都随时间的延迟而蓝移,而无序样品在室温和 77 K 以及有序样品在室温下,都看不出明显的蓝移。时

间分辨谱的蓝移效应进一步否定了 DA 对的存在。图 3 为样品在低温 77 K 下的时间分辨谱。 t_1 到 t_5 为不同延迟时间, $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$ 。根据 Dong 等人^[14]的具有带尾态的 II 型超晶格模型, 有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 是由低带隙的有序区和高带隙的无序区组成的多量子阱结构, 如图 4 所示, 大部分的电子和空穴分别集中有序区域和无序区域。有序区域中的载流子的复合以及有序区域中的电子与无序区域中空穴的复合, 主要通过带尾态进行。无序区域的复合则由于无序区和有序区之间大的导带带阶使电子难以被从有序区域激发到无序区域而观测不到。而有序区和无序区的价带带阶则很小, 且大部分的空穴都集中在无序区域, 因此, 空穴很容易从无序区跃迁到有序区, 使有序区域载流子的复合增强。这一蓝移现象是与发光峰随激发强度减小和温度升高而蓝移相一致的^[10]。在低温下, 低能端的峰随着温度的升高而蓝移, 直到大约 80 K 左右, PL 谱中只存在高能端的发光峰。在室温下, 由于低能端峰已不存在, 载流子从无序区域到有序区域的转移亦基本停止。因此在室温下, 基本上看不到时间分辨谱随时间延迟的蓝移。

4 结 论

对室温和 77 K 下有序和无序样品的发光衰减谱的研究表明, 有序 $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 的发光呈双指数规律, 其中快过程对应于 PL 谱中的高能端的有序区域上载流子的复合, 慢过程则对应于低能端的光发射。对两过程的发光寿命随激发功率密度的变化发现, 慢过程的寿命随激发功率密度的增加而减小, 该发光过程为有序区域和无序区域空间分离中心上的载流子的复合。无序样品则呈单指数规律衰减。发光寿命则随激发功率密度的增加而增加。同时对样品的时间分辨谱的研究还发现, 在 77 K 下, 随着时间的延迟, 有序样品的 PL 峰的位置发生蓝移, 表明在低温下存在着载流子从无序区域向有序区域的转移。

参 考 文 献

1 A sai H, Oe K. $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ liquid phase epitaxial growth on (100) GaAs substrates *J Appl Phys*, 1982; **53**(10): 6 849

- 2 Kuo C P, Vong S K, Cohen R M, *et al* Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors *J Appl Phys*, 1985; **57**(12): 5 428
- 3 Suzuki T, Gomyo A, Iijima S, *et al* Band-gap energy anomaly and sublattice ordering in GaInP and AlGaInP grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 1988; **27**(11): 2 098
- 4 Kurtz S R. Anomalous electroreflectance spectrum of spontaneously ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. *J Appl Phys*, 1993; **74**(6): 4 130
- 5 Su L C, Ho I H, Stringfellow G B. Kinetically controlled order/disorder structure in GaInP . *Appl Phys Lett*, 1994; **65**(6): 749
- 6 Sinha K, Mascarenhas A, Alonso R G, *et al* Optical investigation of the influence of substrate orientation on spontaneous ordering in GaInP alloy. *Solid State Communication*, 1994; **89**(10): 843
- 7 Cheng Y C, Tai K C, Chou S T, *et al* Ordering reduction in InGaP grown by solid source molecular beam epitaxy. *Jpn J Phys*, 1998; **37**(2B): 200
- 8 Gomyo A, Suzuki T, Iijima S. Observation of strong ordering in $\text{Ga}_{x}\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloy semiconductors *Phys Rev Lett*, 1988; **60**(25): 2 645
- 9 吕毅军, 俞容文, 郑建生. 无序和有序 GaInP 的光致发光谱. *厦门大学学报*, 1999; **38**(3): 362
- 10 Delong M C, Ohlsen W D, Vohl I, *et al* Evidence of spatially indirect recombination in $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$. *J Appl Phys*, 1991; **70**(5): 2 780
- 11 Mowbray D J, Hogg R A, Skolnick M C, *et al* Valence-band splitting in ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ measured by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Phys Rev*, 1992; **B46**(11): 7 232
- 12 Lee M K, Horng R H, Haung L C. Disorder/order/disorder $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ visible light emitting diodes *J Appl Phys*, 1992; **72**(10): 5 420
- 13 Schneider R P, Jr Jones E D, Follstaedt D M. Growth and characterization of GaInP unicompositional disorder-order-disorder quantum wells *Appl Phys Lett*, 1994; **65**(5): 587
- 14 Dong J R, Wang Z G, Liu X L, *et al* Photoluminescence of ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1995; **67**(11): 1 573



高玉琳(GAO Yulin) 女, 1969年生, 1991年毕业于成都科技大学物理系, 现为厦门大学物理系凝聚态物理专业博士生, 主要从事III-V族半导体材料光学性质的研究。