

# 三元有序合金 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ( $x = 0.52$ ) 的时间分辨谱\*

高玉琳<sup>1,2)</sup> 吕毅军<sup>1)</sup> 郑健生<sup>1)</sup> 蔡志岗<sup>2)</sup> 桑海宇<sup>2)</sup> 曾学然<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 厦门大学物理系, 厦门 361005)

<sup>2)</sup> 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

(2001 年 6 月 9 日收到, 2001 年 7 月 17 日收到修改稿)

在室温和低温下, 测试了有序  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  的时间分辨光致发光谱. 对实验结果的分析表明, 有序  $\text{GaInP}$  的发光呈双指数规律衰减. 室温下, 快过程的时间常数在 128 ~ 250 ps 范围, 低温 77 K 下则都有所变慢, 大约在 186 ~ 564 ps 范围内, 慢过程的时间常数根据不样品有很大差异, 室温下大约在 308 ~ 1832 ps 之间变化, 低温 77 K 下, 则在纳秒量级, 最长的甚至达到 28 ns 以上. 对两个过程的时间常数随激发功率密度变化的研究表明, 快过程对应于有序区域中载流子的复合, 慢过程则对应于有序区域和无序区域的空间分离中心上的载流子的复合. 低温下的时间分辨谱表明, 发光峰随着延迟时间的变长而蓝移.

关键词: 时间分辨光致发光谱, III-V 族半导体, 有序合金

PACC: 7855, 7220J

## 1 引 言

三元合金  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  作为一种新型的光电器件材料, 可用于激光二极管和太阳能电池, 具有很大的应用潜力, 引起了人们广泛的关注和研究兴趣. 特别是  $x \sim 0.5$  的  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  能够与  $\text{GaAs}$  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—1.92 eV<sup>[1,2]</sup>, 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—1.9 eV<sup>[3,4]</sup> 之间变化, 其带隙降低可达约 100 meV 以上, 因此对  $x \sim 0.5$  的  $\text{GaInP}$  的研究尤其具有重要意义. 近年来, 对  $\text{GaInP}$  材料的研究发现其性质与生长方法、生长条件、V/III 族配比、衬底温度、衬底取向等条件息息相关<sup>[5,6]</sup>. 用 MOVPE 或 MBE 方法生长的  $\text{GaInP}$  可自发形成长程有序类  $\text{CuPt}$  结构, 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<sup>[7]</sup>. 与发光效率更高的无序  $\text{GaInP}$  材料相比, 它表现出一些独特的性质, 除了带隙的降低外, 还有价带的分裂, PL 谱双峰结构的出现以及随激发功率密度的蓝移等<sup>[8-10]</sup>. 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, 被认为是有序区域上载流子的复合, 而低能端的发光峰

(通常被称为移动峰) 则随激发功率密度的增强而快速地蓝移, 对其发光机制的解释目前还有争议. Dong 等人<sup>[11]</sup> 提出了 II 型超晶格模型来解释, 认为低能端的发光峰是有序区的电子和无序区的空穴的复合. Jiang 等人<sup>[12]</sup> 则将其解释为叠加 DA 对跃迁的声子伴线. 然而, 研究表明, 低能端随激发功率密度的移动可达 100 meV, 远大于 DA 对所能达到的移动范围. Delong 等人<sup>[8]</sup> 把这种移动归因于空间分离中心的复合.

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  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  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, 并用双指数规律对各种情况下的发光衰退谱进行了拟合分析. 进一步探讨了有序  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  特别是其低能端的发光机制.

## 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  $6^\circ$  的  $\text{GaAs}$  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  $\text{CuPt}$  结构. 实验装置如图 1 所示: 激发光为经倍频晶体 SHG 出来的脉冲宽度 60 ps, 重

\* 国家自然科学基金 (项目编号 69776011) 和福建省自然科学基金资助的课题.

复频率 82 MHz 的 532 nm 锁模  $Nd^{3+}$ :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. 本实验测试了五块样品, 样品编号分别为 MA397, MA396, MA439, MA406, MA407. 低温测试时, 将样品浸在灌注液氮的杜瓦瓶中.

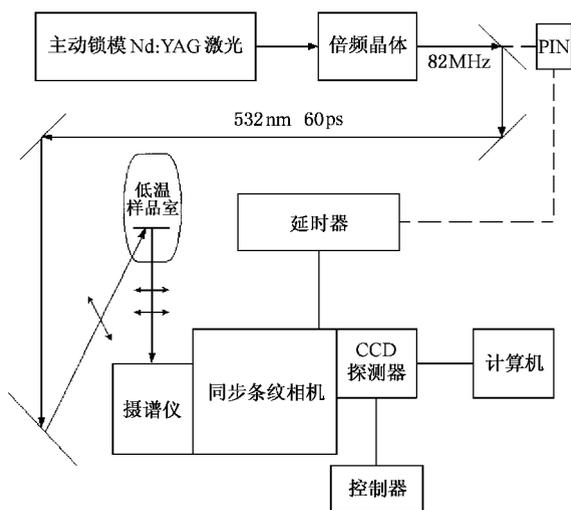


图 1 时间分辨谱实验装置图

### 3 实验结果分析与讨论

样品在室温 300 K 和 77 K 液氮温度下的发光衰减谱如图 2 所示. 对于有序  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ , 在温度 77 K 以上, 其 PL 谱只观测得到高能端的峰<sup>[10]</sup>, 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.

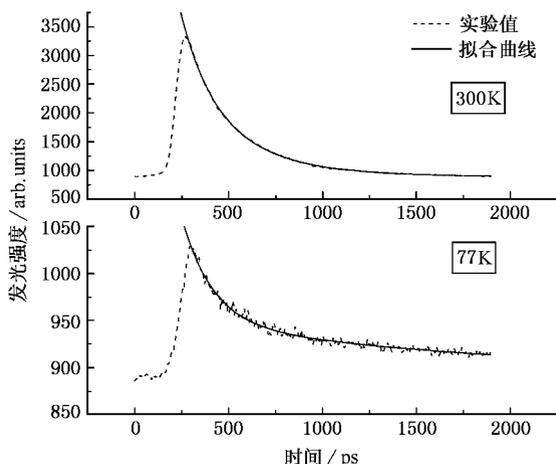


图 2 样品 MA397 的发光衰减谱

对所有的实验数据用最小二乘法进行拟合, 发现用单指数拟合很不理想, 而用双指数则拟合得很好. 双指数拟合公式为

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

这说明在室温和 77 K 下, 样品的发光衰减都存在两个过程,  $A_1$ ,  $A_2$  分别为两个过程的发光强度,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  则分别为两过程的时间常数. 这表明: 虽然在 77 K 以上  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  的 PL 谱只存在高能端的峰, 但仍然存在低能端峰的成分.

拟合结果表明, 在室温下, 样品快过程的时间常数  $\tau_1$  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  $\tau_2$  则从 308 ps 到 1832 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 MA397 的变化最小(从 128.4 ps 变到 186.9 ps), 样品 MA396 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 MA397 的变化最小(从 308.1 ps 变到 1.99 ns), MA439 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,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  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,  $\tau_1$  基本上没有多大变化. 而  $\tau_2$  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 3、图 4 所示. 这一规律与 Delong 等人<sup>[8]</sup>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. 具有很长时间常数  $\tau_2$  的慢过程在固定的能量位置对激发功率密度具有较强的依赖关系, 这提供了直接的证据, 证明它不是 DA 对的复合. 结合有序  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  的 PL 谱中低能端的发光峰随激发功率密度的蓝移, 我们认为, 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.

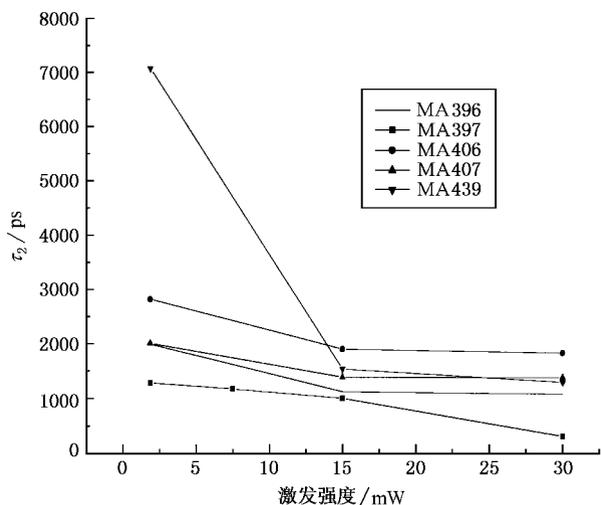


图 3 室温下  $\tau_2$  随激发功率密度的变化

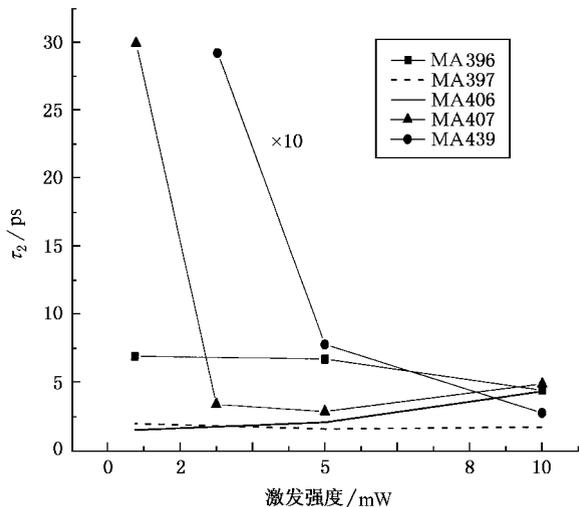


图 4 77 K 下  $\tau_2$  随激发功率密度的变化

测试不同延迟时间下样品的时间分辨 PL 谱, 结果表明, 在 77 K 下, 所有样品的 PL 谱峰位置都随时间的延迟而蓝移, 而在室温下, 则看不出明显的蓝移. 时间分辨谱的蓝移效应进一步否定了 DA 对的存在. 图 5 为样品 MA406 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<sup>[11]</sup>的具有带尾态的 II 型超晶格模型, 有序  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  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 6 所示. 大部分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偏差使

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偏差则很小, 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增强和温度升高而蓝移相一致的<sup>[10]</sup>. 在低温下, 低能端的峰随着温度的升高而蓝移, 直至大约 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.

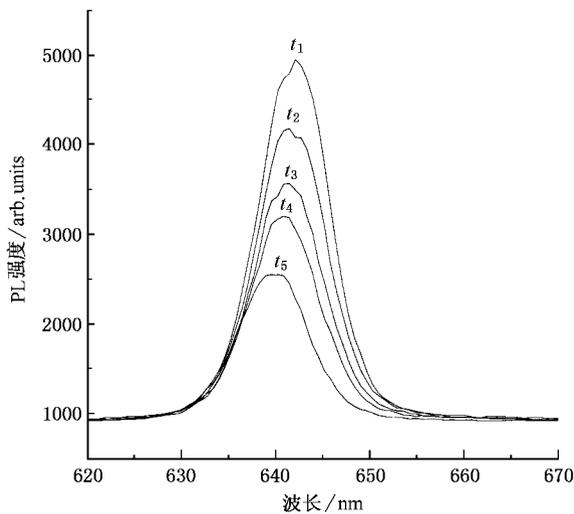


图 5 77 K 下样品 MA406 的时间分辨谱

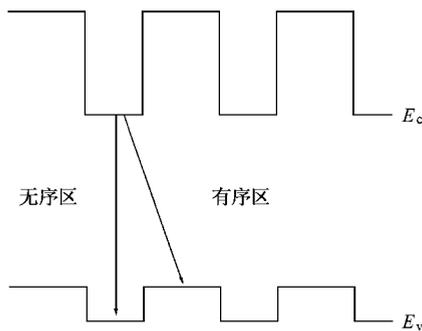


图 6 II 型超晶格模型

### 4 结 论

对室温和 77 K 下样品的发光衰减谱的研究表明, 有序  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  的发光呈双指数规律衰减. 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.我们认为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.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,PL 峰的位置发生蓝移,发生了载流子从有无区域向有序区域的转移.

- [ 1 ] Asai H and Oe K 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 6849
- [ 2 ] Kuo C P, Vong S K, Cohen R M *et al* 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 5428
- [ 3 ] Suzuki T, Gomyo A, Iijima S *et al* 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2098
- [ 4 ] Kurtz S R 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 4130
- [ 5 ] Su L C, Ho I H, Stringfellow G B 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 749
- [ 6 ] Sinha K, Mascarenhas A, Alonso R G *et al* 1994 *Solid State Communication* **89** 843
- [ 7 ] Delong M C, Taylor P C, Ohlson J M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 620
- [ 8 ] Delong M C, Ohlson W D, Viohl I *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2780
- [ 9 ] Mowbray D J, Hogg R A, Skolnick M S *et al* 1992 *Phys. Rev.* **B46** 7232
- [ 10 ] Lu Y J, Yu R W, Zheng J S 1999 *Journal of Xiamen University* **38** 362 ( in Chinese ) [ 吕毅军、俞容文、郑健生 1999 厦门大学学报 **38** 362 ]
- [ 11 ] Dong J R, Wang Z G, Liu X L *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1573
- [ 12 ] Jiang G C, Chang Y, Chang L B *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 2886

## Time-resolved photoluminescence spectra study of ordered $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ alloys\*

Gao Yu-Lin<sup>1,2)</sup> Lu Yu-Jun<sup>1)</sup> Zheng Jian-Sheng<sup>1)</sup> Cai Zhi-Gang<sup>2)</sup> Shang Hai-Yu<sup>2)</sup> Zeng Xue-Ran<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China

<sup>2)</sup> Ultrafast Laser Spectroscopy Laboratory, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China

( Received 9 June 2001 ; revised manuscript received 17 July 2001 )

### ABSTRACT

The time-resolved photoluminescence ( TRPL ) spectra of ordered  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  alloys grown by metalorganic vapor phase epitaxy were investigated. The least-square fitting of the luminescence decay spectra shows that there exist two exponential processes: for the quick process the lifetime  $\tau_1$  is about 128 ps—250 ps and 186 ps—546 ps at room temperature and 77 K, respectively; and for the slow process the lifetime  $\tau_2$  is, about 308 ps—1832 ps, at room temperature and at 77 K, as long as nanosecond and even more than 28 ns. The short lifetime process belongs to the recombination of carriers in the ordered domains, corresponding to the high-energy peak in the PL spectra. The long lifetime process corresponds to the low-energy peak in the PL spectra. The strong excitation intensity dependence of  $\tau_2$  at a fixed energy indicates that the long lifetime process could not be explained in terms of donor-acceptor pair ( DAP ). We attribute the emission to the recombination between the spatially separated centers of the electrons in ordered domains and the holes in disordered regions. The TRPL spectra at 77 K exhibit a blue-shift with time delay, indicating that the carriers transfer from disordered regions to ordered domains.

**Keywords:** Time-resolved photoluminescence, semiconductor, ordered alloy

**PACC:** 7855, 7220

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69776011 ) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China.