

# $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ ( $x = 0.29$ ) PL 谱的温度反常现象

吕毅军, 高玉琳, 郑健生

(厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 对与 GaAs 晶格匹配的四元合金  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) 作了变温和变激发功率密度的 PL 谱研究, 发现了 PL 谱峰值位置不随激发功率密度的变化而移动, 但是出现了随温度变化的反常行为。从 19K 开始升温, PL 谱峰先向红端移动, 到 55K 左右开始出现蓝移, 在 84K 左右蓝移达到最大, 而后随着温度的继续升高, PL 谱峰再次向红端移动。整个过程与温度呈 Z-型关系, 而不是通常半导体样品所表现的线性红移的热猝灭规律。这是首次对四元合金  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  中 PL 谱的温度反常现象的报道, 从另一方面证实了有序结构在  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  中的存在。初步推测, 这种温度反常现象是由于有序结构导致的超晶格效应所引起的。

**关键词:** III-V 化合物; 有序结构; 光致发光

**中图分类号:** O472.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7032(2000)02-0125-04

## 1 引 言

四元  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  合金作为一种宽禁带、与 GaAs 晶格匹配的半导体材料在可见光、短波长的光电器件上有着十分重要的应用前景<sup>[1]</sup>。在所有与 GaAs 晶格匹配的半导体材料中,  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  具有最大的直接带隙。对  $x \rightarrow 0$  时的三元合金 GaInP 的光学性质已经有了广泛的研究。在一定的生长条件下, GaInP 可自发形成一种长程有序的结构, 表现出不同于普通 III-V 合金的独特性质, 如: 带隙的降低, 谱峰随激发功率密度增大的蓝移效应, 多峰结构的出现等<sup>[2-4]</sup>。这些性质与生长条件息息相关, 如生长方法, 衬底温度, 生长速率, 衬底取向, V/III 配比等。即使是固定组分的样品也会因生长条件不同而表现出不同的性质。在对 AlGaInP 的研究中, 同样发现了这种有序结构。O. P. Kowalski<sup>[1]</sup> 等人用极化 PLE 谱观测到了价带分裂的情况; H. Asahi 等<sup>[5]</sup>, T. Suzuki 等<sup>[6]</sup> 通过 Raman 散射谱分别证实了这种有序结构的有序存在。

本文对  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) 作了变温和变激发功率的 PL 谱研究, 首次发现了 PL 谱峰值位置随温度变化的反常行为。从另一方面证实了有序结构在  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  中的存在。

## 2 实验方法

样品用 MOVPE 方法生长, 生长温度为 700℃, V/III 比为 100, 生长速率为 2μm/小时, 样品 1 长在掺 Si 的 2°(110)GaAs 衬底上, 样品 2 长在掺 Si 的 6°B GaAs 衬底上。样品置于 CSA-202E 低温样品室中, 用 488nm Ar<sup>+</sup> 激光激发。测试系统包括 GDM-1000 单色仪, C31034 光电倍增管和 PAR-124A 锁相放大器。变激发功率密度谱测量时, 低温保持在 19K, 用中性衰减片改变激发强度, 变化范围约为三个量级。变温谱的变温范围在 19~250K 之间。

## 3 实验结果与分析

在 19K 下,  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) 样品 1 的峰值为 2.043eV; 样品 2 的峰值为 2.0665eV。根据 D. J. Mowbray<sup>[7]</sup> 等人的结果,  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  直接带与间接带转折点在  $x = 0.50$  左右, 这表明我们的样品是直接带的材料。根据他们所得的  $E_{g\Gamma-\Gamma} = 1.979 + 0.704x$  的公式, 在  $x = 0.29$  时,  $E_g$  为 2.1832eV; 对照我们的样品, 即使考虑升温的影响,  $E_g$  与 PL 谱峰也有 100meV 以上的偏移; 同时, 在 19K 时,  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  样品 1 和样品 2 的半高宽分别达到了 24.2meV 和 24.4meV, 远大于一般

收稿日期: 1999-10-13; 修订日期: 2000-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(69776011)福建省自然科学基金和红外物理国家重点实验室资助项目

作者简介: 吕毅军(1973-), 男, 福建人, 厦门大学物理系博士研究生, 主要从事 III-V 族化合物半导体光学性质研究。

AlGaInP 的半高宽<sup>[8]</sup>。这说明,我们的样品具有一定的有序度。由于样品 1 和样品 2 有着相同的光谱性质,本文中只给出样品 2 的 PL 谱图。对三元有序 GaInP 研究发现了随激发功率密度的增强而出现的 PL 谱峰蓝移效应, M. C. Delong 等人<sup>[3]</sup>认为有序 GaInP 是由低带隙的有序区夹在高带隙的无序区中而组成的结构。这种沿〈111〉方向产生的有序结构就是所谓的取向超晶格结构<sup>[9]</sup>, 蓝移效应可解释为空间分离中心的复合。这与 Dong<sup>[4]</sup>等人的 II 型超晶格模型类似,认为是来源于有序区中的电子和无序区中的空穴的复合,蓝移效应是由于带尾态的带填充效应。而在我们实验中,如图 1 所示,  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  PL 谱的峰值位置不随激发功率密度的变化而移动,这似乎表明,直接带隙  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  中不存在空间分离中心。与一般合金材料不同的是  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  PL 谱峰随温度的变化表现出反常行为,如图 2 所示。从 19K 开始升温, PL 谱峰先向红端移动,到 55K 左右开始出现蓝移,在 84K 左右蓝移达到最大值( $16\ 705\text{cm}^{-1}$ ,

2.071eV), 而后随着温度的继续升高, PL 谱峰再次向红端移动。整个过程与温度呈 Z-型关系。就我们所知,四元合金  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  的温度反常现象在此之前还未有过相关报道。Masahiko Kondow 等人<sup>[10]</sup>在对三元有序  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  的变温谱中也发现了相似的温度反常现象,而无序样品则无此种现象。他们通过电子反射谱(ER)证实这种温度反常现象不是由于带隙变化引起的,他们把此现象归于由晶格有序所引起的晶体缺陷。由于晶格有序的超晶格效应可以引起晶体带折叠效应,晶体导带 L 点折叠到布里渊区的  $\Gamma$  点;也可引起晶体价带分裂,造成价带轻、重空穴的分离,但我们通过极化 PL 谱的测量并未发现价带的分裂,这部分内容我们将另文论述。因此,我们初步推测,由于晶格有序产生的超晶格折叠效应,在温度大于 55K 时,导带的载流子获得足够的能量从  $\Gamma$  带跃迁到 L 带,而导致了 PL 谱的温度反常行为。大于 84K 时,对发光的贡献来自 L 带的载流子,遵从一般半导体样品的热猝灭规律。

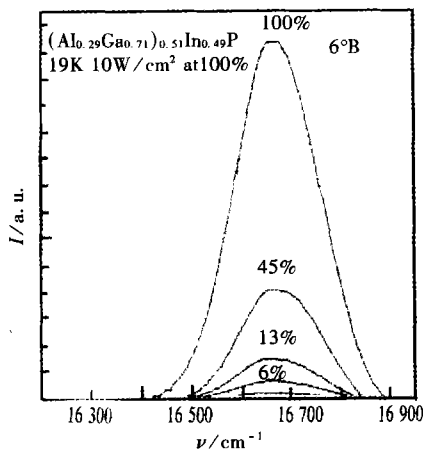


图 1  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  变激发功率密度 PL 谱  
Fig. 1 Excitation intensity-dependent PL spectra of  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ .

#### 4 结 论

利用变温和变激发功率密度的 PL 谱研究了四元合金  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) 的光谱性质。发现了 PL 谱峰值位置不随激发功率密度的变化而移动,但是有随温度变化的反常行为。从 19K 开始升温, PL 谱峰先向红端移动,到 55K 左右开始出现蓝移,在 84K 左右蓝移达到最大,

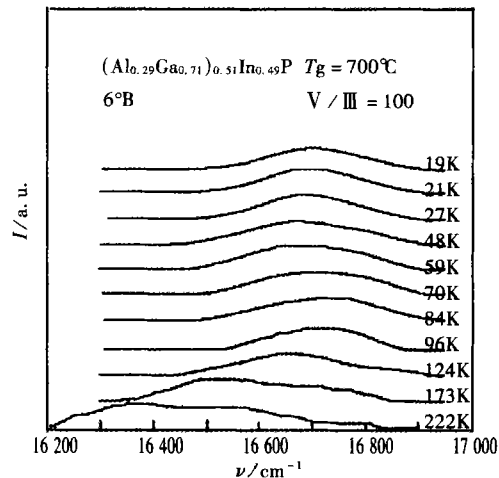


图 2  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  变温 PL 谱, 19~223K  
Fig. 2 Temperature-dependent PL spectra of  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ .

而后随着温度的继续升高,谱峰再次向红端移动。整个过程与温度呈 Z-型关系。我们推测,这可能是由于晶格有序产生的超晶格效应导致了晶体带折叠效应,晶体导带 L 点折叠到布里渊区的  $\Gamma$  点,在温度大于 55K 时,载流子获得足够的能量从  $\Gamma$  带跃迁到 L 带,而导致了 PL 谱的温度反常行为。这从另一方面证实了有序结构在  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  中的存在。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kowalski O P, Wegerer R M, Mowbray D J, *et al.* Optical spectroscopic observation of spontaneous long range ordering in AlGaInP [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(23):3266 - 3268.
- [ 2 ] Delong M C, Taylor P C, Olson J M. Excitation intensity dependence of photoluminescence in  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6): 620 - 622.
- [ 3 ] Delong M C, Ohlsen W D, Violi I, *et al.* Evidence for spatially indirect recombination in  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(5):2780 - 2787.
- [ 4 ] Dong J R, Wang Zhanguo, Liu Xianglin, *et al.* Photoluminescence of ordered  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(11):1573 - 1575.
- [ 5 ] Asahi H, Emura S, Gonda S, *et al.* Raman Scattering in InGaAlP layers grown by molecular-beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(12):5007 - 5011.
- [ 6 ] 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 [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(11):2098 - 2106.
- [ 7 ] Mowbray D J, Kowalski O P, Hopkinson M, *et al.* Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(2):213 - 215.
- [ 8 ] Schneider R P, Jones E D, Lott J A, *et al.* Photoluminescence linewidths in metalorganic vapor phase epitaxially grown ordered and disordered InAlGaP alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(11):5397 - 5400.
- [ 9 ] Mascarenhas A, Yong Zhang, Alonso R, *et al.* Orientation superlattices in ordered  $\text{GaInP}_2$  [J]. *Solid State Communication*, 1996, **100**(1):47 - 51.
- [ 10 ] Kondow M, Minagawa S, Inoue Youji, *et al.* Anomalous temperature dependence of the ordered  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  photoluminescence spectrum [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(18):1760 - 1762.

## Temperature Anomaly of the Photoluminescence Spectra of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}(x=0.29)$ Alloys

LU Yi-jun, GAO Yu-lin, ZHENG Jian-sheng

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

### Abstract

More and more attention has been paid to the quaternary AlGaInP alloy, which is the novel candidate materials for visible light and short-wave-length optoelectronic devices and solar cells and which has largest direct band-gap among semiconductors matched to GaAs. In this article, the temperature-dependent and excitation-intensity-dependent photoluminescence (PL) spectra are applied to investigate the  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}(x=0.29)$  alloys lattice-matched to GaAs, grown by metalorganic vapor phase epitaxy(MOVPE). The temperature of samples were kept at 19K during the measuring of excitation-dependent PL spectra with the laser intensity varied within 3 orders of magnitude. For the temperature-dependent spectra, the temperature was changed from 19K to 250K. According to D. J. Mowbray *et al.*'s results, the turning-point from direct-band to indirect-band of  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  lies in  $x=0.50$ , the  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}(x=0.29)$  alloys show direct-band gap character and a certain ordering structure for the large separation of PL peak energy and the band-gap derived from the empirical equation of Mowbray and for the relatively wider linewidths than the disordered alloys. The PL peak is excitation independent, which might imply there exists no spatially separated centers in direct band-gap quaternary  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  alloys, but shows anomalous temperature behavior, where the PL peak energy changes with tempera-

ture and exhibits Z-shape dependence. The PL peak energy decreases with increasing temperature from 19K, a blue-shift of PL peak energy occurs between 55K and 84K, afterwards, the PL peak energy decreases monotonously again. To the best of our knowledge, this is the first time the temperature anomaly is reported for  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) alloys, which confirms the existence of ordering structure in  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) alloys in another way. Because the superlattice effect resulted from the ordering structure can lead to both the band-folding effect of conduction band from the L-point to the  $\Gamma$ -point in the Brillouin zone and the splitting of crystal valence-band so as to lead to the separation of light- and heavy-hole band in valence band, our further study shows, however, no valence-band splitting in  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  ( $x = 0.29$ ) alloys, so we speculate, due to the influence of the ordering structure which results in the band-folding effect in the Brillouin zone, the carriers in conduction band get enough energy to transfer from the  $\Gamma$ -band to the L-band when the temperature is above 55K, thus, the temperature anomaly occurs. Above 84K, the carriers from the L-band dominate the luminescence and abide by the general thermal decay principle.

**Key words:** III-V semiconductor; ordering structure; photoluminescence