

GaN基薄膜半导体材料不同非线性效应的竞争关系

廖健宏 曾群 袁茂辉

Competition between different nonlinear optical effects of GaN-based thin-film semiconductors

Liao Jian-Hong Zeng Qun Yuan Mao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 236101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181347

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181347>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CdZnTe 像素探测器的电输运性能](#)

Investigation on electrical transport properties of CdZnTe pixel detector

物理学报.2017, 66(20): 206101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.206101>

[金属有机化学气相沉积法生长条件对 AlN 薄膜面内晶粒尺寸的影响](#)

Influence of growth conditions on the lateral grain size of AlN film grown by metal-organic chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(8): 086102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.086102>

[纳米压印技术制备表面光子晶体 LED 的研究](#)

A study of LED with surface photonic crystal structure fabricated by the nanoimprint lithography

物理学报.2013, 62(3): 036104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036104>

[CdS:Cu 一维纳米结构及其光子学特性研究](#)

Synthesis and photonics characteristics research of CdS:Cu 1D nanostructures

物理学报.2012, 61(20): 206101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206101>

[闪锌矿 GaN/AlGaIn 量子点中激子态及光学性质的研究](#)

Exciton states and optical properties in zinc-blende GaN/AlGaIn quantum dot

物理学报.2012, 61(10): 106102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106102>

# GaN基薄膜半导体材料不同非线性效应的竞争关系

廖健宏<sup>1)</sup> 曾群<sup>1)†</sup> 袁茂辉<sup>2)</sup>

1) (华南师范大学信息光电子科技学院, 广州市特种光纤光子器件重点实验室, 广州 510006)

2) (国防科技大学前沿交叉学科学院, 长沙 410073)

(2018年7月11日收到; 2018年10月15日收到修改稿)

采用金属有机化合物化学气相沉积方法生长了未掺杂 GaN, p 型 Mg 掺杂 GaN, InGaN/GaN 多量子阱等薄膜半导体材料, 研究了其在 800 nm 飞秒激光激发下的非线性光学性质. 实验结果表明, 在 800 nm 飞秒激光激发下, 多光子荧光、二次谐波等非线性光学信号之间存在着竞争关系, 反映出不同非线性光学信号对激发光的能量分配存在着竞争, 并通过其非线性光学信号强度与激发强度之间的依赖关系进行了验证. 同时, 本文对其竞争机理进行了初步探究.

**关键词:** 氮化镓, 稀土发光材料, 非线性光学效应

**PACS:** 61.72.uj, 42.65.-k, 72.80.Ey, 76.30.Kg

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181347

## 1 引言

近年来, 关于 GaN 基薄膜半导体和稀土发光材料等新型光电材料的研究吸引了众多科研人员的热忱<sup>[1-6]</sup>. GaN 基半导体具有较宽的禁带宽度、直接带隙跃迁、通过掺杂其带隙可调控至整个可见光范畴等优点, 在蓝光发光二极管、半导体激光器等领域有着巨大的应用市场; 稀土发光材料具有荧光光谱窄, 转换效率高, 发射波长覆盖整个紫外、可见光和红外光谱范围, 荧光寿命可以从纳秒跨越到毫秒量级, 物理和化学性质稳定等优点, 目前已广泛应用于照明、成像、显示、医学放射学等领域<sup>[7-12]</sup>.

目前, 关于 GaN 基薄膜半导体和稀土离子掺杂发光材料的研究主要集中在生长工艺改良、线性光学性质等领域<sup>[12-17]</sup>, 而关于其非线性光学性质的研究还比较少, 因此有必要对其非线性光学性质进行深入研究, 从而促进其在非线性光学领域的应用和发展.

本文研究了采用金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)方法生长的未掺杂 GaN, p 型 Mg 掺杂 GaN, InGaN/GaN 多量子阱等薄膜半导体材料的非线性光学性质. 实验发现, 在波长为 800 nm 的飞秒激光激发下, 观察到了二次谐波(SHG)及多光子荧光(MPL)等非线性光学信号; 同时发现, MPL, SHG 等非线性光学信号之间存在着竞争关系, 反映出不同非线性信号对激发光的能量分配存在着竞争, 并通过非线性光学信号强度与激发强度之间的依赖关系进行了验证, 同时对其竞争机理进行了初步讨论.

## 2 实验

本文所用 GaN 基半导体样品是采用 MOCVD 系统在蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )衬底材料上生长的<sup>[10]</sup>, GaN 样品的结构为六方纤锌矿结构<sup>[18]</sup>. 样品主要有三种, 第一种为未掺杂 GaN (U-GaN), 其结构如图 1(a)所示, 其自由电子浓度为  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率  $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 第二种为 p 型 Mg 掺杂 GaN

† 通信作者. E-mail: qunzeng@scnu.edu.cn

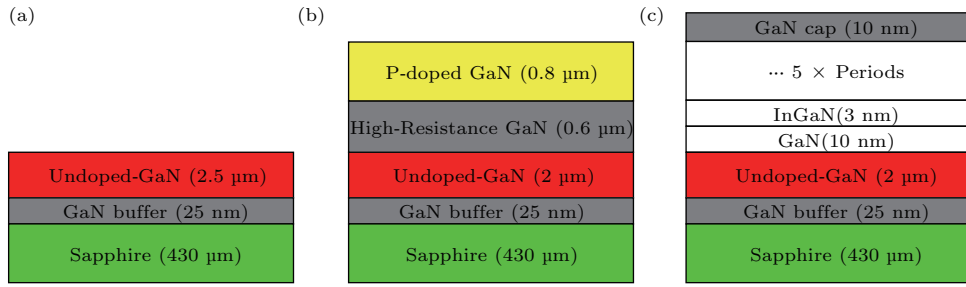


图1 三种 GaN 基薄膜半导体样品结构示意图 (a) U-GaN; (b) p-GaN; (c) 5 MQW

Fig. 1. The schematic diagram of the structure of GaN based thin film semiconductor: (a) U-GaN; (b) p-GaN; (c) 5 MQW.

(p-GaN), 其结构如图 1 (b) 所示, 其自由空穴浓度:  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率  $5.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 第三种为 5 周期的 InGaN/GaN 量子阱 (5 MQW), 其结构如图 1 (c) 所示.

实验中测量光谱所使用的光源是一个钛宝石的飞秒振荡器 (Mira 900 s, coherent) 系统产生脉冲持续时间为 120 fs、重复频率为 76 MHz、波长为 800 nm 的飞秒激光, 飞秒激光进入显微镜 (Axio Observer A1, Zeiss) 后, 通过二向色镜进入物镜 (60, 数值孔径  $NA = 0.85$ ) 聚焦到样品上, 样品产生的非线性光学信号通过物镜收集透过二向色镜进入到光谱仪 (SR-500I-B1, Andor) 和 CCD (DU970N, Andor) 采集进行光谱分析. 所有实验均是在常温下进行测量的. 实验装置如图 2 所示 [19].

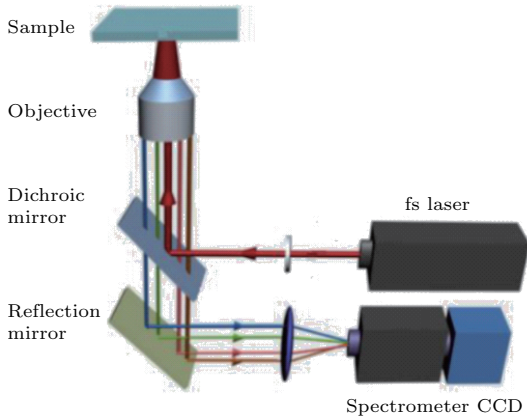


图2 光谱测量实验装置图

Fig. 2. The experimental device diagram for spectral measurement.

### 3 结果与讨论

利用高重复频率 (76 MHz) 的飞秒激光研究 GaN 基薄膜半导体材料的非线性光学性质. 在近红外波长的飞秒激光激发下, 实验观察到了 SHG

及 MPL 等非线性光学效应. 同时发现, 随着激发功率的改变, SHG 和 MPL 之间、MPL 不同峰值之间存在竞争关系; 通过功率依赖关系, 进一步从实验上证明了当多个非线性效应同时存在时, 激发光的能量分配存在的一定的竞争, 一个效应的增强同时意味着另一个效应的减弱. 有关 GaN 基薄膜半导体材料的文献 [6, 20—23] 中, 具有类似非线性光学效应现象的报道还很少.

图 3 是飞秒激光聚焦到 U-GaN 样品不同位置的示意图. 实验中发现, 当激光聚焦到样品的不同位置时, 其对应的非线性光学效应亦不同. 图 4 (a)—(c) 是对应于图 3 (a)—(c) 中聚焦不同的位置不同功率激发下测量到的非线性光学信号.

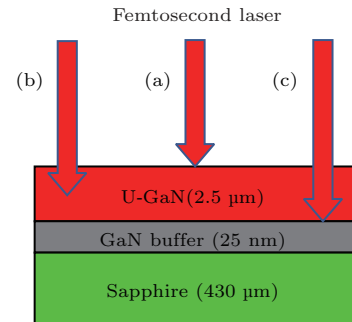


图3 飞秒激光聚焦在 U-GaN 样品纵向不同位置示意图 (a) 样品表面; (b) 样品内部; (c) 样品和缓冲层的界面处  
Fig. 3. Schematic diagram of femtosecond laser focusing on different longitudinal positions of U-GaN samples: (a) The surface of sample; (b) the inner of sample; (c) the interface of sample and buffer.

从图 4 (a) 可以看出, 当激光焦点聚焦在 GaN 样品的表面时 (对应于图 3 (a)), 其光谱主要由波长为 380 nm 的带边峰、波长为 400 nm 的 SHG、波长为 440 nm 附近的缺陷峰组成. 可以看出, 在小于 60 mW 的功率激发时, SHG 的强度是大于带边峰强度的, 而当功率达到 60 mW 时 SHG 强度和带边峰强度相当, 当激发功率大于 60 mW 时, 带边峰的

强度大于SHG, 可见随着激发功率的增大, 带边峰  
的强度相对于SHG来说增长更快, 这说明了带边  
峰和SHG两个非线性效应过程随着激发功率的变  
化, 存在着能量分配的竞争关系.

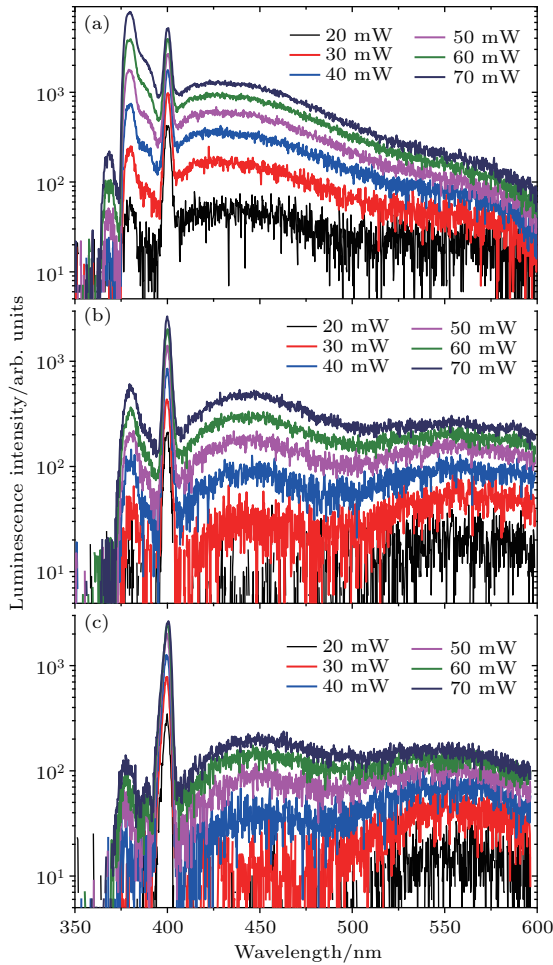


图4 对应于图3中U-GaN样品的不同位置不同功率激  
发下的光谱 (a) 样品表面; (b) 样品内部; (c) GaN样品  
和缓冲层的界面处

Fig. 4. The spectra corresponding to different posi-  
tions of U-GaN samples in Fig. 3: (a) The surface of  
sample; (b) the inner of sample; (c) the interface of  
sample and buffer.

而对于图4(b)对应的图3(b)情况而言, 即激  
光聚焦到GaN样品的内部时, 其光谱中SHG和  
MPL之间的竞争并没有显现, 随着激发功率的增  
大, 带边峰的强度并没有比SHG强. 同样图4(c)  
对应的图3(c)情况而言, 即激光聚焦到GaN样品  
和缓冲层的界面处, 此时, 带边峰和缺陷峰均变得  
很弱, 而SHG相对较强.

另外, 对图3所示的三种聚焦情况下的SHG  
和MPL等非线性效应测量了其功率依赖关系, 如

图5所示. 图5(a)列出了在图3(a)聚焦情况  
下U-GaN的功率依赖关系, 可以看到, 在低功率  
时, SHG的斜率为1.95, 随着激发功率的逐渐增  
大, 其斜率减小到1.69; 相反, 波长为380 nm  
的带边峰其斜率由4.03增大到4.54, 同时波长  
为440 nm的缺陷峰斜率由4.69减小到2.34. 可  
以看出, 随着激发功率的增大, 二次谐波和缺  
陷峰在能量分配中的比重在减小, 而带边峰则  
在增加, 显示了其能量分配的竞争关系. 同样,  
图5(b)列出了在图3(b)聚焦情况下U-GaN的  
功率依赖关系, 可以看到, SHG和MPL信号的  
斜率在低、高功率时并未出现竞争现象, SHG  
的斜率为1.98, 证明了其为SHG; 带边峰和缺  
陷峰的斜率均为2.92, 显示了其是一个三光子  
过程.

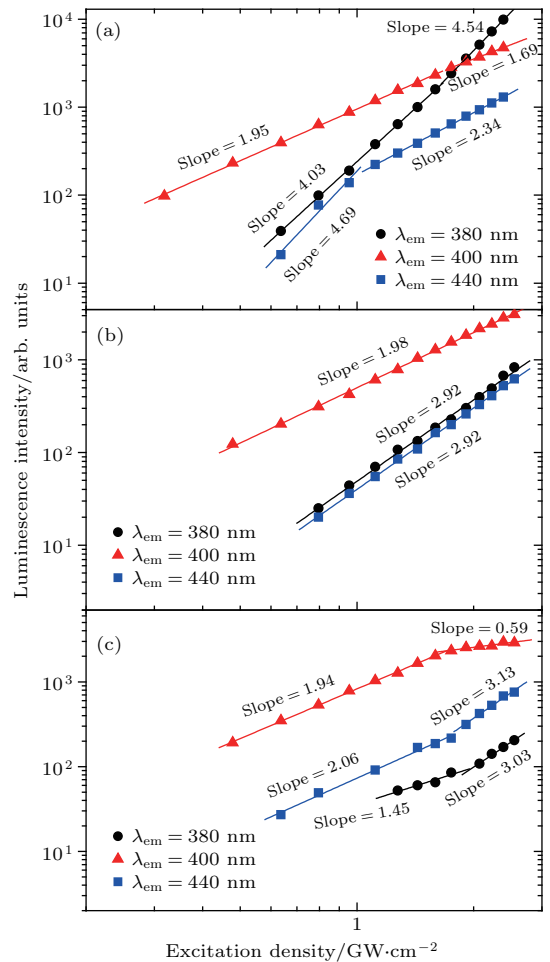


图5 对应于图3中U-GaN样品不同位置的功率依  
赖关系 (a) 样品表面; (b) 样品内部; (c) GaN样品  
和缓冲层的界面处

Fig. 5. Corresponding to the power dependence of  
U-GaN samples at different positions in Fig. 3: (a)  
The surface of sample; (b) the inner of sample; (c)  
the interface of sample and buffer.

图 5(c) 列出了在图 3(c) 聚焦情况下 U-GaN 的功率依赖关系, 可以看到, 在低功率时, SHG 的斜率为 1.94, 随着激发功率密度的逐渐增大, 其斜率减小到 0.59; 相反, 波长为 380 nm 的带边峰其斜率由 1.45 增大到 3.03, 同时波长为 440 nm 的缺陷峰斜率由 2.06 增大到 3.13. 可以看出, 随着激发功率密度的增大, 二次谐波在能量分配中的比重在减小, 而带边峰和缺陷峰则在增加, 显示了其能量分配的竞争关系.

图 6 为三种样品在波长为 800 nm 的飞秒激光及不同功率激发下测量到的非线性荧光光谱. 图 6(a) 为 U-GaN 薄膜半导体样品的非线性光谱, 其光谱主要由波长为 380 nm 的带边峰、波长为 400 nm 的 SHG、波长为 440 nm 缺陷峰组成. 可以看出, 在小于 60 mW 的功率激发时, SHG 的强度是大于带边峰强度的; 而当功率达到 60 mW 时 SHG 强度和带边峰强度相当; 当激发功率大于 60 mW 时, 带边峰的强度大于 SHG. 可见随着激发功率的增大, 带边峰的强度相对于 SHG 来说增长更快, 这说明了带边峰和 SHG 两个非线性效应过程随着激发功率的变化而变化. 图 6(b) 为 p-GaN 薄膜半导体样品的非线性光谱, 主要由波长为 380 nm 的带边峰、波长为 400 nm 的 SHG 和波长为 424 nm 的杂质峰组成. 可以看出, 随着激发功率的逐渐增大, 带边峰的强度增长越来越快, 而杂质峰的强度增长逐渐减缓, SHG 的强度增长也在逐渐增强. 同样显示了多光子荧光和二次谐波等不同非线性效应, 存在着能量分配的竞争关系. 图 6(c) 为  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$  量子阱薄膜半导体样品的非线性光谱, 主要由势垒 GaN 发光波长为 380 nm 的带边峰、波长为 400 nm 的 SHG、势阱 InGaN 发光波长为 456 nm 的荧光峰和波长为 565 nm 黄带发射峰等组成. 同时需要说明的是, 三种样品的荧光效率差别较大,  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$  量子阱样品比 U-GaN 和 p-GaN 样品效率要高很多. 其中, 在相同条件激发下,  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$  量子阱样品荧光强度 (波长在 456 nm) 比 U-GaN (波长在 380 nm) 强 661 倍, 比 p-GaN (波长在 424 nm) 强 117 倍. 这主要是由于量子阱的量子限制效应使得发光效率大大增强.

此外, 对三种样品表面不同非线性光学效应光谱强度与激发强度之间的依赖关系进行了分析. 图 5(a) 为 U-GaN 薄膜半导体样品表面的功率依赖

关系. 图 7(a) 为 p-GaN 薄膜半导体样品表面的功率依赖关系. 可以看出, SHG 的斜率为 2.22; 波长为 380 nm 的带边峰其斜率由 2.37 增大到 3.95; 相反, 波长为 424 nm 的杂质峰斜率由 2.4 减小到 1.88. 可以看出, 随着激发功率的增大, 带边峰在能量分配中的比重在增大, 而杂质峰在减小. 图 7(b) 为  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$  量子阱样品表面的功率依赖关系, 同样在低功率时, SHG 的斜率为 2.59, 增大激发功率时, 其斜率减小到 2.21; 相反, 势垒 GaN 发光波长为 380 nm 的带边峰斜率由 2.61 增大到 3.09; 势阱 InGaN 发光波长为 456 nm 的斜率由 2.93 增大到 3.4. 可以看出, 随着激发功率的增大, 二次谐波和波长为 565 nm 宽黄带发射峰在能量分配中的比重在减小, 而带边峰和波长为 456 nm 荧光峰在增大.

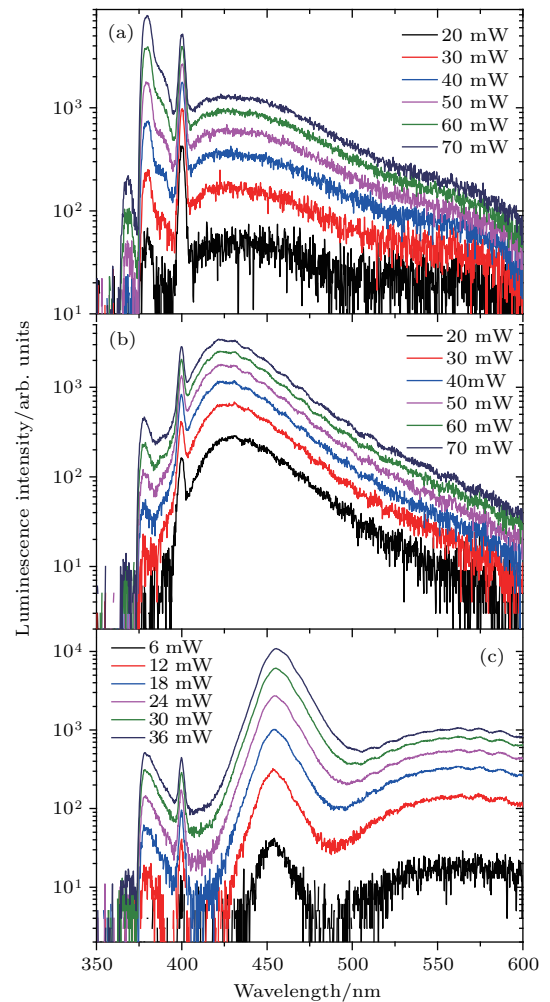


图 6 不同样品表面在飞秒激光激发下的非线性光谱 (a) p-GaN; (b)  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$   
 Fig. 6. Nonlinear spectra of different samples excited by femtosecond laser pulses: (a) p-GaN; (b)  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$ .

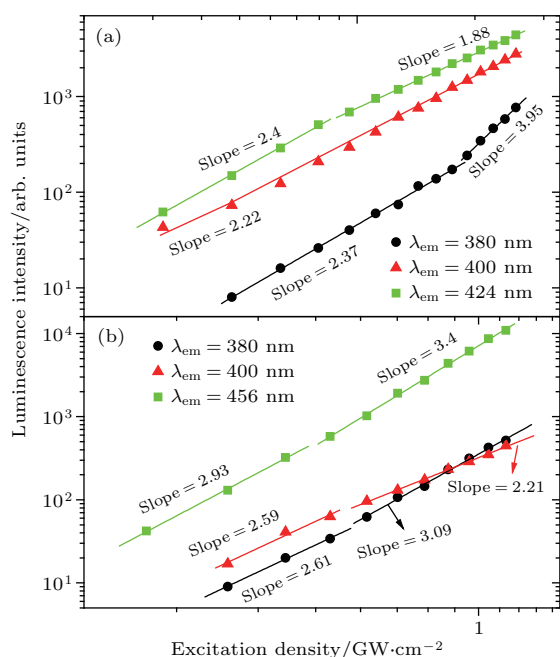


图7 不同样品表面飞秒激光激发下SHG和MPL的功率依赖关系 (a) p-GaN; (b) In<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>N/GaN

Fig. 7. Power dependence of SHG and MPL excited by femtosecond laser pulses in different samples: (a) p-GaN; (b) In<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>N/GaN.

在前面的分析中, 我们讨论了三种薄膜半导体样品在800 nm飞秒激光下不同非线性光学效应之间的竞争关系, 其荧光强度和激发强度之间的依赖关系也很好的说明了这一点. 实际上, 不同非线性效应之间的竞争直接反映的是其对于激发光能量的竞争, 这具体跟能带的态密度、激发光能量和样品带隙能量差等密切相关<sup>[24,25]</sup>, 其具体的细节将在后续研究中进一步探究.

## 4 结 论

主要介绍了关于GaN基薄膜半导体材料的不同非线性效应竞争关系研究. 采用MOCVD方法生长了未掺杂GaN, p型Mg掺杂GaN, In-GaN/GaN量子阱等薄膜半导体材料, 实验上研究了其在800 nm飞秒激光激发下的非线性光学性质. 实验发现, 在800 nm飞秒激光激发下, MPL, SHG等非线性光学信号之间存在着竞争关系, 反映出不同非线性信号对激发光的能量分配存在着竞争关系, 并通过信号强度与激发强度之间的依赖关系进行了验证.

## 参考文献

[1] Vurgaftman I, Meyer J R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3675

[2] Yuan M H, Li H, Zeng J H, Fan H H, Lan S, Li S T 2014 *Opt. Lett.* **39** 3555

[3] Jia W L, Zhou M, Wang X M, Ji W L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 107102 (in Chinese) [贾婉丽, 周淼, 王馨梅, 纪卫莉 2018 物理学报 **67** 107102]

[4] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815

[5] Tang W H, Liu B W, Zhang B C, Li M, Xia Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 098101 (in Chinese) [汤文辉, 刘邦武, 张柏诚, 李敏, 夏洋 2017 物理学报 **66** 098101]

[6] Passeri D, Larciprete M C, Belardini A, Paoloni S, Passaseo A, Sibilica C, Michelotti F 2004 *Appl. Phys. B* **79** 611

[7] Yang A L, Song H P, Wei H Y, Liu X L, Wang J, Lv X Q, Jin P, Yang S Y, Zhu Q S, Wang Z G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 163301

[8] Limpijumngong S, van de Walle C G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035207

[9] Cherns D, Henley S J, Ponce F A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2691

[10] Lu T, Li S, Liu C, Zhang K, Xu Y, Tong J, Wu L, Wang H, Yang X, Yin Y, Xiao G, Zhou Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 141106

[11] Liu R, Bell A, Ponce F A, Chen C Q, Yang J W, Khan M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 021908

[12] Reshchikov M A, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 061301

[13] Li J, Feng Q, He X K, Yu Q N, Zhou Z H 2005 *Micro-nanoelectronic Tech.* **42** 224 (in Chinese) [李静, 冯倩, 何秀坤, 汝琼娜, 周智慧 2005 微纳电子技术 **42** 224]

[14] Pawlowski R P, Theodoropoulos C, Salinger A G, Mountziaris T J, Moffat H K, Shadid J N, Thrush E J 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 622

[15] Lo F Y, Huang C D, Chou K C, Guo J Y, Liu H L, Ney V, Ney A, Shvarkov S, Pezzagna S, Reuter D, Chia C T, Chern M Y, Wieck A D, Massies J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 043909

[16] Schneck J R, Dimakis E, Woodward J, Erramilli S, Moustakas T D, Ziegler L D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 142102

[17] Heikkilä O, Oksanen J, Tulkki J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 111111

[18] Vispute R D, Talyansky V, Trajanovic Z 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2735

[19] Li G C, Zhang C Y, Deng H D, Liu G Y, Lan S, Qian Q, Gopal A V 2013 *Opt. Express* **21** 6020

[20] Yang H, Xu S J, Li Q, Zhang J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 161113

[21] Saidi I, Bouzaïene L, Maaref H, Mejri H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 094506

[22] Fang Y, Wu X Z, Ye F, Chu X Y, Li Z G, Yang J Y, Song Y L 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 103507

[23] Kravetsky I V, Tiginyanu I M, Hildebrandt R, Marowsky G, Pavlidis D, Eisenbach A, Hartnagel H L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 810

[24] Dai J, Dai Q F, Zeng J H, Lan S, Wan X, Tie S L 2013 *IEEE J. Quantum Electron.* **49** 903

[25] Dai J, Zeng J H, Lan S, Wan X, Tie S L 2013 *Opt. Express* **21** 10025

# Competition between different nonlinear optical effects of GaN-based thin-film semiconductors

Liao Jian-Hong<sup>1)</sup> Zeng Qun<sup>1)†</sup> Yuan Mao-Hui<sup>2)</sup>

1) (*Guangzhou Key Laboratory for Special Fiber Photonic Devices and Applications, School of Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

2) (*College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

( Received 11 July 2018; revised manuscript received 15 October 2018 )

## Abstract

In recent years, new optoelectronic materials such as GaN-based thin-film semiconductors and rare-earth-ion doped luminescent materials have aroused the interest of many researchers. The GaN-based semiconductors have wide and direct energy gaps which could be adjusted to cover the whole visible light spectrum region by doping. They have been successfully applied to fabrications of blue lasers and light emitting diodes. The rare-earth-ion doped luminescent materials have exhibited many advantages in luminescent properties such as intense narrow-band emissions, high conversion efficiency, wide emission peaks ranging from ultraviolet to near infrared, long lifetime ranging from nanoseconds to milliseconds, and good thermal stability. They have been widely applied in the fields of illumination, imaging, display, and medical radiology. So far, the studies on GaN-based thin-film semiconductors and rare-earth-ion doped luminescent materials focus mainly on their growth and linear optical properties. In contrast, the investigations of the nonlinear optical properties of these materials, which have potential applications in many fields, are still lacking. In this paper, GaN-based thin-film semiconductors, such as undoped GaN, Mg-doped GaN and InGaN/GaN multiple quantum wells, are successfully grown by metal-organic chemical vapor deposition. Their nonlinear optical properties are studied by using an 800-nm femtosecond laser light. The nonlinear optical properties are different when the laser light is focused on different positions of the samples. The competition between different nonlinear optical effects reflect directly the competition in stimulated luminescence energy. And particularly, it is closely related to the density of energy states, stimulated luminescence energy, and the sample band gap energy difference. In addition, the competition between different nonlinear optical effects, such as multiphoton-induced luminescence and second harmonic generation, is clearly revealed and is manifested in the dependence of the nonlinear optical signal on excitation intensity in this investigation. And also, the competition mechanism is preliminary studied in this paper.

**Keywords:** GaN, rare-earth-ion doped luminescent materials, nonlinear optical effect

**PACS:** 61.72.uj, 42.65.-k, 72.80.Ey, 76.30.Kg

**DOI:** [10.7498/aps.67.20181347](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181347)

---

† Corresponding author. E-mail: [qunzeng@scnu.edu.cn](mailto:qunzeng@scnu.edu.cn)