



Ge掺杂GaN晶体双光子诱导超快载流子动力学的飞秒瞬态吸收光谱研究

方宇 吴幸智 陈永强 杨俊义 宋瑛林

Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy

Fang Yu Wu Xing-Zhi Chen Yong-Qiang Yang Jun-Yi Song Ying-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 168701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200397

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200397>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

给体位置和数目对四苯基乙烯衍生物双光子吸收性质的影响

Effects of donor position and number on two-photon absorption properties of tetraphenylethylene derivatives

物理学报. 2019, 68(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190471>

凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy

物理学报. 2017, 66(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.033301>

双波长自由载流子吸收技术测量半导体载流子体寿命和表面复合速率

Determination of carrier bulk lifetime and surface recombination velocity in semiconductor from double-wavelength free carrier absorption

物理学报. 2018, 67(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181509>

有机金属卤化物钙钛矿薄膜中的光诱导载流子动力学和动态带重整效应

Photoinduced charge carrier dynamics and spectral band filling in organometal halide perovskites

物理学报. 2019, 68(1): 018401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181854>

光频链接的双光梳气体吸收光谱测量

Optical frequency linked dual-comb absorption spectrum measurement

物理学报. 2018, 67(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180150>

基于TDLAS技术的水汽低温吸收光谱参数测量

Measuring spectral parameters of water vapor at low temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2017, 66(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204204>

Ge 掺杂 GaN 晶体双光子诱导超快载流子动力学的飞秒瞬态吸收光谱研究*

方宇^{1)†} 吴幸智¹⁾ 陈永强¹⁾ 杨俊义²⁾ 宋瑛林²⁾

1) (苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州 215009)

2) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2020 年 3 月 16 日收到; 2020 年 5 月 8 日收到修改稿)

本文利用飞秒瞬态吸收光谱技术, 在近红外波段对 Ge 掺杂 GaN(GaN: Ge) 晶体进行了超快载流子动力学研究. 在双光子激发下, 瞬态吸收动力学呈现出双指数衰减, 其中慢过程寿命随着泵浦光强增加而增加. 瞬态吸收响应随着探测波长而单调增强, 并在约 1050 nm 处由空穴吸收占据主导. 利用简化模型模拟载流子动力学发现, GaN: Ge 中碳杂质形成的深受主能级对空穴有很强的俘获能力, 并且引起了缺陷发光. 在较适中的载流子注入下, n 型 GaN 中的载流子寿命可以通过控制缺陷浓度和载流子浓度来共同调控, 使其可应用于发光二极管和光通信等不同的领域.

关键词: 载流子动力学, 瞬态吸收光谱, 双光子吸收, GaN

PACS: 87.15.ht, 78.47.jb, 42.65.-k, 61.72.uj

DOI: 10.7498/aps.69.20200397

1 引言

氮化镓 (GaN) 是蓝色发光器件的关键材料, 被公认为是仅次于硅 (Si) 的最重要的半导体之一^[1]. 由于具有出色的导热性、高饱和速度和高击穿电场, GaN 极其适用于大功率和高频等器件^[2]. 与窄间接带隙半导体 Si 相比, GaN 具有很宽的直接带隙 (室温下约为 3.4 eV), 具有极宽的透明窗口, 跨越紫外、可见光和红外波段, 这使其适合于制备超宽带的光学设备, 尤其是在光通信频段^[3-5]. 众所周知, 宽带隙半导体材料 (譬如 GaN, ZnO) 中的固有 (本征) 缺陷可以极大地改变器件的光学性能和指标. 诸如杂质和空位之类的点缺陷是 GaN 中非辐射复合的主要来源^[6,7], 非辐射复合会缩短载流子寿命从而严重影响发光器件的效率^[8]. 另外,

线位错 (threading dislocations, TDs) 和表面缺陷的存在对载流子传输和复合也起着重要的作用^[9]. 因此, 要设计基于 GaN 的先进光学和电子器件, 探测和控制非平衡载流子寿命, 对载流子动力学机制的清晰认识都是至关重要的.

Si 是 GaN 最常见的 n 型掺杂剂, 但是在外延层中出现显著的拉伸应变导致 Si 掺杂 GaN 的总缺陷密度增加. 最近, 几个研究小组发现, 使用锗 (Ge) 代替 Si 作为 n 型掺杂剂可能有助于解决这个问题, 因为由于 Ge 和 Ga 原子具有相似的离子半径, Ge 替换 Ga 点位所引起的晶格畸变会较小^[10,11]. Ge 也是一种浅施主, 其激活能约为 20 meV, 与 Si(17 meV) 相似^[12,13]. Ge 可作为 GaN 中非常有利的 n 型掺杂剂, 它将使 GaN 的表面更平滑, 膜应力更低, 缺陷更少^[14,15]. 因此, 对 Ge 掺杂 GaN(GaN: Ge) 晶体缺陷态的载流子动力学研究尤为必要.

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11704273, 11804244)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20170375, BK20180965)、江苏省高校自然科学研究项目 (批准号: 19KJA140001) 和江苏省十三五重点学科 (批准号: 20168765) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yufang@usts.edu.cn

GaN 中缺陷引起的载流子动力学除了与缺陷本身有关, 还和载流子的产生方式有关. 利用单光子吸收和双光子吸收都可以产生载流子, 这两种方式不仅可以改变光生载流子的浓度还可以控制非平衡载流子的分布. 在单光子激发下 (one-photon excitation, 1PE), 高吸收系数会在半导体表面区域产生极不均匀的光生载流子. 在这种情况下, 载流子扩散和表面复合等效应会导致 GaN 基发光二极管内部量子效率显著下降^[16,17]. 而相反, 双光子激发 (two-photon excitation, 2PE) 会在半导体内部产生较均匀的光生载流子, 这可以有效地避免载流子扩散和表面复合效应, 更准确地获得缺陷引起的载流子复合弛豫等载流子动力学特性. 基于自由载流子吸收的时间分辨泵浦探测技术是探究 GaN 载流子动力学十分有效的方法^[18]. 然而, 大部分瞬态吸收测量都只利用单波长进行探测^[19–21]. 利用白光超连续谱 (宽波段) 作为探测光可以同时了解光生载流子的光谱和时间特性, 了解不同缺陷态之间载流子的弛豫复合机制和寿命, 给载流子动力学提供更丰富和准确的信息^[22,23]. 最近, 利用飞秒瞬态吸收光谱, 成功区分了 p 型 GaN 中的表面复合和体缺陷俘获过程, 获得了相应的表面复合寿命和载流子俘获时间^[24].

本文利用飞秒脉冲 2PE 下的近红外探测吸收光谱方法探究 GaN: Ge 的缺陷载流子动力学机制. 在近红外波段下宽带半导体中的载流子吸收会明显强于可见光波段下. 实验发现, 在 n 型 GaN 中, 载流子吸收随着探测波长增加而显著增强, 光学声子辅助的空穴间接吸收对载流子动力学起着决定性的作用. 瞬态吸收响应呈现双指数衰减, 其中较快的寿命 τ_1 几乎不随激发能流发生变化, 而较慢的寿命 τ_2 随着激发能流逐渐增大. 利用载流子复合模型可以很好地解释实验结果, 并且获得了相应缺陷态的载流子俘获系数.

2 样品与实验方法

(0001) 取向的 GaN 晶体利用氢化物气相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) 生长在 GaN/蓝宝石基底上 (约 3 mm), 在生长过程中通过控制 HCl 流量来控制 Ge 掺杂的浓度. 实验所用的样品是从块状 GaN 晶体中距离基底约 1 mm 处切下, 并对两面进行了抛光, 尺寸为 10 mm × 10.5 mm ×

2 mm. 样品具有很低的位错密度 (约 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$), 通过霍尔效应确定 GaN: Ge 在热平衡下的载流子浓度 n_0 约为 $0.5 \times 10^{18} \text{—} 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 利用二次离子质谱 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 方法测量了 GaN: Ge 中最常见的杂质氧 (O) 和碳 (C) 的浓度分别约为 $2 \times 10^{16} \text{—} 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $0.8 \times 10^{16} \text{—} 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 证明了 HVPE 生长的 GaN 具有很高的纯度.

本文利用瞬态吸收光谱 (transient absorption spectroscopy, TAS) 来探究 GaN: Ge 的超快载流子动力学, 进行了波长相关的瞬态吸收测量. 与时间分辨光致发光相比, TAS 方法不受载流子复合方式的影响, 能够在不同光子能量探测下获得非平衡载流子浓度, 可以通过吸收谱线获得缺陷态的跃迁能级, 具体测量光路以及原理参见文献^[25,26]. TAS 的激发脉冲光源为 Light Conversion 公司掺镱光纤 (Yb: KGW) 飞秒激光器 (PHAROS, 1030 nm) 泵浦的光学参量放大器 (OPA, Light Conversion ORPHEUS, 190 fs, 6 kHz), 激发光在样品处的光斑半径约为 0.8 mm. 500—1100 nm 波长范围的白光超连续谱 (white-light supercontinuum, WLS) 探测脉冲由 OPA 泵浦脉冲 (1030 nm) 聚焦到 5 mm 非线性介质 YAG 晶体上而产生, 在样品处的光斑半径小于 100 μm . 利用成像光谱仪结合 Si 二极管阵列光电探测器检测样品之后的透射探测脉冲信号. 在每个延迟时间对 300 个瞬态吸收光谱进行平均处理来消除泵浦光和光谱的浮动. 通过标准同步锁相放大器比较在有泵浦脉冲和无泵浦脉冲时的透过样品的 WLS 强度, 即可得到不同探测波长 λ_p 和延迟时间 t 下样品的差分光密度 (ΔOD):

$$\Delta\text{OD}(\lambda_p, t) = \lg \left(\frac{I_{\text{unpumped}}}{I_{\text{pumped}}} \right), \quad (1)$$

式中 I_{unpumped} 为没有泵浦光激发时 WLS 的强度, 而 I_{pumped} 为有泵浦光激发时 WLS 的强度. 本文涉及的所有实验测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 双光子激发下的瞬态吸收光谱

图 1(a) 显示了 GaN: Ge 晶体的线性吸收光谱, 当波长大于带隙对应的波长时 (365 nm, 3.4 eV) 时, 样品不存在任何光吸收, 证明了样品具

有很高的纯度及极低的缺陷密度. 利用 650 nm 下的飞秒 Z 扫描测量技术来验证 GaN: Ge 晶体的双光子吸收特性. 光源与瞬态吸收光谱所用的光源一致, 在焦点处光斑的半径约为 45 μm . 在不同入射脉冲能量下的开孔 Z 扫描曲线如图 1(b) 所示. 样品表现出明显的反饱和吸收, 样品的吸收系数变化 $\Delta\alpha$ 可表示为

$$\Delta\alpha = \beta I, \quad (2)$$

其中 β 为双光子吸收系数, I 为样品处的峰值光强. 利用 Z 扫描理论 [27] 拟合得到 $\beta \approx 5.1 \text{ cm/GW}$, 其值不随入射能量变化, 证明了反饱和吸收来自于双光子吸收. 图 1(a) 的内插图还显示了在 2PE (650 nm) 下 GaN: Ge 晶体的照片, 整个晶体发出了明亮的黄光. GaN 的黄带发光是 GaN 中最常见的由点缺陷引起的发光 [7]. HVPE 生长的低位错 GaN 晶体在室温下的光致发光 (photolumuminescence)

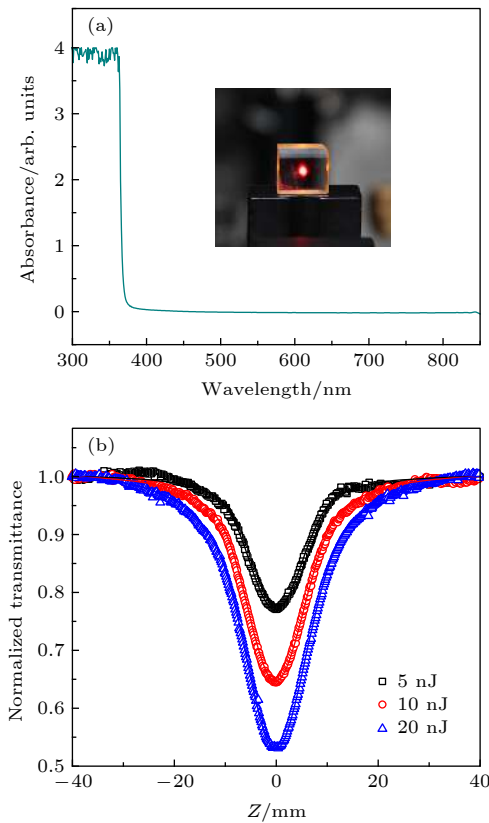


图 1 (a) GaN: Ge 晶体的线性吸收谱, 内插图为 2PE 下的发光图片; (b) 不同脉冲能量激发下 GaN: Ge 的开孔 Z 扫描曲线, 实线为理论拟合曲线

Fig. 1. (a) Linear absorption spectrum of GaN: Ge crystal. The inset shows the two-photon excited photoluminescence photograph of sample; (b) open-aperture Z -scan data of GaN: Ge at several input pulse energies, the solid lines are theoretical fitting curves.

光谱可参考文献 [28,29], 除了很强的带边发射 (band-edge emission, BE) 以外, 依然可以观测到中心约为 2.2 eV 的黄色发光 (yellow luminescence, YL) 带. 说明即使在较低的位错密度和杂质浓度下, GaN 中的缺陷依然会对其光学性质产生严重的影响.

图 2 显示了 2PE(650 nm) 和 1PE(325 nm) 下 GaN:Ge 的 TAS 响应. 在不同的激发波长下, 整个吸收光谱 (1.1—2.6 eV) 都随着探测波长的增加单调增强, 这是自由载流子吸收才具备的特点 [30,31]. 此外, 没有任何吸收峰的存在, 也证明可以忽略带内缺陷引起的光吸收. 据此, 瞬态吸收可认为由导带和价带内的电子和空穴间接吸收引起, 瞬态吸收响应的衰减对应着导带电子和价带空穴的复合. 但是与 2PE 下 TAS 响应不同的是, 1PE 下的 TAS 响应几乎不随延迟时间衰减, 即使在特别低的激发

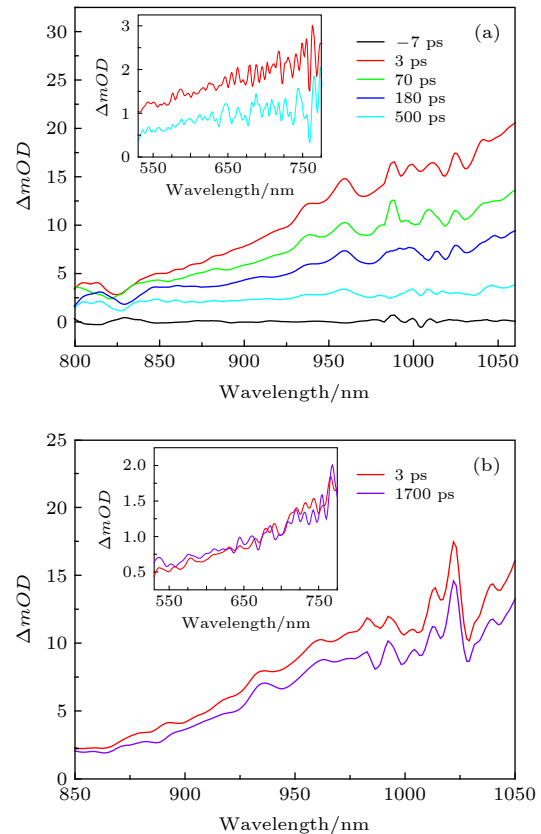


图 2 (a) 2PE 下 GaN: Ge 的超快瞬态吸收光谱, 激发能流为 0.8 mJ/cm^2 ; (b) 1PE 下 GaN: Ge 的超快瞬态吸收光谱, 激发能流为 0.5 mJ/cm^2 . 内插图均为可见光探测下的结果

Fig. 2. (a) Ultrafast TAS in GaN: Ge using 2PE under the excitation fluence of 0.8 mJ/cm^2 ; (b) ultrafast TAS in GaN: Ge using 1PE under the excitation fluence of 0.5 mJ/cm^2 . The insets show the TAS probed at visible wavelengths.

能流下 (0.1 mJ/cm^2). 这是由于 1PE 下非平衡载流子浓度 (约 10^{18} cm^{-3}) 远大于样品中的缺陷浓度 (约 10^{16} cm^{-3}), 缺陷对载流子弛豫的影响很小. 而 2PE 下的非平衡载流子浓度与缺陷浓度相近, 因此, 本文重点分析 2PE 下的 TAS 响应来研究缺陷对 GaN: Ge 超快载流子动力学的影响及机制. 利用关系 $\sigma_{\text{eh}} \propto \lambda_p^b$ 拟合 2PE 下的吸收光谱 (σ_{eh} 为载流子吸收截面), 可见光光谱下 $b = 2.5$, 这满足极性光学声子辅助的载流子吸收^[32]. 但是, 对于近红外光谱, b 值从刚激发时 (3 ps) 的 6.5 逐渐降低到 2.5 (500 ps). 根据文献^[31] 的报道: 在 1050 nm 附近由于 GaN 的能带结构, 空穴引起的吸收将占主导; 而在较短的波长至可见光波段, 电子吸收的比重逐渐增大; 此外, 能带的非抛物性也会导致 $b > 2.5$. 对瞬态吸收光谱机制的进一步探究将在 3.3 节中进行.

3.2 超快载流子动力学

图 3(a) 显示了 2PE 不同激发能流下从 TAS 响应中提取的 GaN: Ge 在探测波长 1050 nm 下的瞬态吸收衰减响应. 为了看到更快的超快过程, 图 3(a) 中的内插图展示了短时间尺度下的瞬态吸收响应 (0.8 mJ/cm^2). 在零延迟附近超快的尖峰响应 ($0-0.4 \text{ ps}$) 来源于泵浦光和探测光重合时产生的相干散射, 而在之后观察到吸收信号约 1 ps 的上升时间, 这可认为是非平衡载流子产生与弛豫到导带底部的过程 (带内载流子弛豫过程). 在 2—3 ps 后吸收响应逐渐衰减, 利用双指数衰减方程可以很好地拟合实验结果:

$$A(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (3)$$

其中, A_i 和 τ_i 分别代表指数前常数 (振幅) 和相应的衰减时间常数 (寿命). 在不同激发能流下拟合得到的载流子寿命如图 3(b) 所示. 可以发现: 快速寿命几乎不随激发能流发生变化, 弛豫时间在 30—60 ps 之间; 而慢速寿命当激发能流大于 0.4 mJ/cm^2 时随着激发能流增大而显著增加.

通常, 半导体中的载流子可以通过平衡方程模拟^[18]:

$$\frac{\partial \Delta n(z, t)}{\partial t} = G(z, t) + D \frac{\partial^2 \Delta n(z, t)}{\partial z^2} - \frac{\Delta n(z, t)}{\tau_{\text{SRH}}} - B_{\text{Rad}} \Delta n(z, t)^2, \quad (4)$$

其中, $G = \frac{\beta I_{\text{ex}}^2}{2\hbar\omega}$ 是 2PE 下的载流子产生方程, $\beta =$

5.1 GW/cm 由开孔 Z 扫描实验获得, I_{ex} 是激发脉冲的光强, D 是双极扩散系数, τ_{SRH} 是 Shockley-Read-Hall (SRH) 间接复合寿命, B_{Rad} 是辐射复合系数. 在该实验条件下, 样品表面最大的非平衡载流子浓度 Δn 约为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (0.4 mJ/cm^2)— $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1.6 mJ/cm^2). 由于 2PE 产生相对均匀的载流子分布, 可以忽略载流子扩散以及表面复合. 于是, 基于缺陷的 SRH 复合将主要决定 GaN: Ge 的载流子寿命. 缺陷对载流子的俘获可以通过辐射方式也可以通过非辐射方式. GaN 中最普遍存在的 YL 就是由点缺陷对空穴的非辐射俘获和电子的辐射复合有关^[7]. 近年来通过第一性原理计算, 孤立 C 替代 N 位 (C_N) 和 C 复合物 $C_N\text{-O}_N$ 被认为是最有可能导致 YL 的原因, 前者为深受

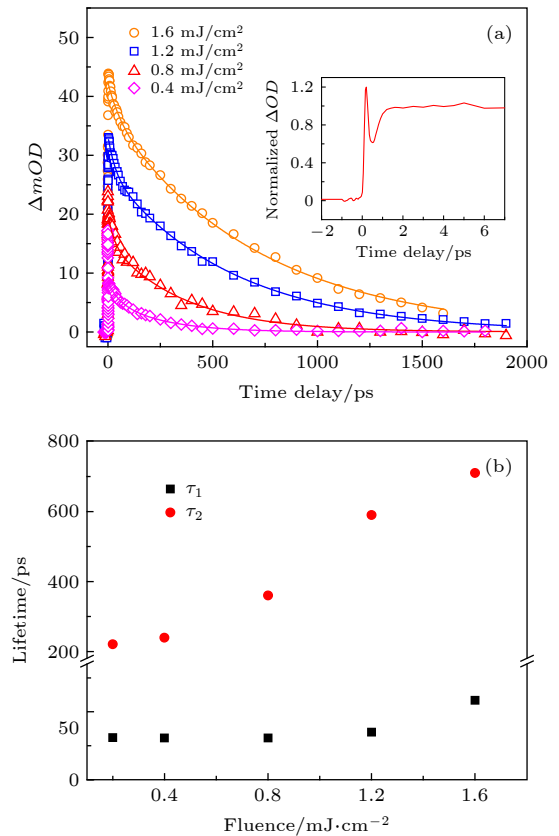


图 3 (a) 不同激发能流下 GaN: Ge 的瞬态吸收动力学, 探测波长为 1050 nm, 实线为双指数拟合曲线, 内插图为较短时间尺度下 (7 ps) 的数据; (b) 不同激发能流下瞬态吸收衰减曲线拟合得到的快速和慢速弛豫寿命 (分别为 τ_1 和 τ_2)

Fig. 3. (a) The transient absorption kinetics in GaN: Ge under various excitation fluence probed at 1050 nm, the solid lines denote the theoretical curves using bi-exponential decay, and the inset illustrates the transient absorption kinetics in a 7 ps time window; (b) the fast and slow relaxation time (τ_1 and τ_2 , respectively) extracted from transient absorption kinetics under various excitation fluence.

主 (-/0) 能级, 后者则为深施主 (0/+) 能级 [33–35]. 但是理论计算表明 C_N - O_N 具有很小的束缚能, 这导致 C_N - O_N 在高温制备过程中 (大于 1000 K) 形成的浓度远小于 C_N [36]. 而利用红外光谱和拉曼光谱技术也证明了在 GaN 中 C_N 为 C 杂质的主要存在形式 [37]. 除点缺陷外, 线缺陷 TDs 也证明是 GaN 中非辐射复合的主要来源, 其非辐射复合载流子寿命 τ_{nrRad} 与位错密度 N_{TD} 满足经验关系式 $\tau_{\text{nrRad}} = kN_{\text{TD}}^{-1/2}$, k 为系数 [18]. 据此, 可以估算出 $\tau_{\text{nrRad}} \approx 40$ ns, 该值与较高激发浓度下 (约 10^{17} cm^{-3}) 非掺杂 GaN 的载流子寿命几乎相同 [31,38].

3.3 载流子弛豫复合机制

为了进一步解释载流子动力学机制, 根据 3.2 节的分析, 基于图 4 所示的能级系统, 利用速率方程对载流子动力学进行模拟. 在图 4 中, Ge 杂质产生的浅施主能级在室温下全部电离提供热平衡下的自由电子. 把样品中的缺陷能级分为两类: 1) 辐射受主 (-/0) 能级 C_N , 其浓度为 N_i , 该缺陷导致了缺陷发光 (YL); 2) 引起非辐射复合的线缺陷, 估计 TDs 引起的载流子寿命 $\tau_{\text{nrRad}} = 40$ ns. 对于第一类情况: C_N 受主能级在价带上方约 0.9 eV 处 [33,39], 在 n 型 GaN 中由于施主能级的存在 (浓度为 N_d), C_N 带一价负电 (即 C_N^-), 它可以以俘获系数 C_{pi} 俘获价带中产生的空穴, C_N^- 变为 C_N^0 ; 随后, 被俘获的空穴可以与导带中的电子以系数 C_{ni} 发生复合, 发出光子 (YL), C_N^0 再转变为 C_N^- . 此外, 我们也考虑了导带电子与价带空穴的直接复合, 通过复合速率 B_{Rad} 带间辐射复合产生 BE.

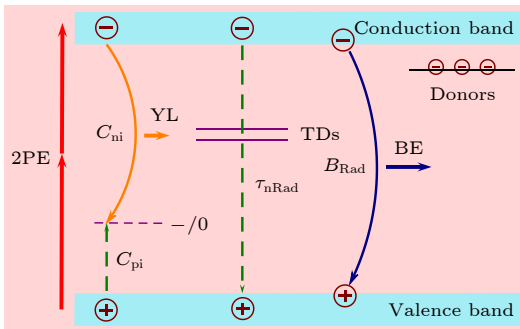


图 4 用于模拟 2PE 下 GaN 载流子动力学的能带示意图. 直虚线箭头表示无辐射跃迁, 向下曲线箭头表示通过辐射复合产生的发光

Fig. 4. Energy band diagram used to model the carrier dynamics of GaN under 2PE. Straight broken arrows denote non-radiative transitions and curly downwards arrows denote emissions via radiative recombination.

根据 3.1 节的分析, 随着探测波长的增加, 空穴吸收对载流子吸收的贡献逐渐增大. 由于 (-/0) 能级距离价带较近, 因此, 空穴俘获的速度将远快于导带电子的复合速度 ($C_{\text{pi}} > C_{\text{ni}}$), 这导致了图 2(a) 中瞬态吸收谱线的 b 值随着延迟时间逐渐降低. 当 $\Delta n < N_i$ 时, 双光子激发产生的空穴都会被受主能级俘获; 当 $\Delta n > N_i$ 时, C_N^0 浓度产生饱和, C_N^- 浓度降为零, 电子复合的速率将会制约空穴的俘获. 这也解释了为何当激发能流为 0.8 mJ/cm^2 时载流子寿命显著增长, 并随着激发能流的提高而进一步增长 (见图 3(b)). 根据激发的载流子浓度, 可以估计 $N_i \approx 0.5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 这与 SIMS 测得 C 杂质浓度十分一致. 当然, GaN 中还可能存在引起其他缺陷发光的受主能级和无辐射复合中心, 但是考虑到它们对空穴的俘获系数与 C_{pi} 都在 $10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级 [7,8,34,39,40], 所以可以认为它们在样品中的浓度远小于 10^{16} cm^{-3} .

根据图 4 的示意图, 可以建立如下的速率方程:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta n}{dt} &= G - C_{\text{ni}}N_i^0n - \frac{\Delta n}{\tau_{\text{nrRad}}} - B_{\text{Rad}}n\Delta p, \\ \frac{d\Delta p}{dt} &= G - C_{\text{pi}}N_i^- \Delta p - \frac{\Delta p}{\tau_{\text{nrRad}}} - B_{\text{Rad}}n\Delta p, \\ \frac{dN_i^0}{dt} &= C_{\text{pi}}N_i^- \Delta p - C_{\text{ni}}N_i^0n, \end{aligned} \quad (5)$$

式中, G 同 (4) 式中的定义, N_i^0 和 N_i^- 分别为中性受主态和负电受主态浓度. 总的电子浓度 n 为热平衡下的电子浓度 $n_0(N_d - N_i)$ 与光生电子浓度 Δn 之和. 电荷中性条件为 $\Delta p + N_d = n + N_i^-$, Δp 为光生空穴浓度. 通过数值求解这组速率方程, 可以确定 2PE 下布居在各态的载流子动力学过程. 同时, 瞬态响应可以通过以下方程获得:

$$\Delta \text{OD}(t) = \int_0^d [\sigma_e \Delta n(z, t) + \sigma_h \Delta p(z, t)] dz, \quad (6)$$

其中, $\sigma_{e(h)}$ 表示电子 (空穴) 吸收截面, 同时定义吸收截面比值 $S = \sigma_h / \sigma_e$. 拟合的动力学结果如图 5 所示, (5) 式和 (6) 式使用和确定的所有参数在表 1 中列出. 与实验结果完全一致, 快速过程几乎保持不变而慢速衰减过程随着能流增大而逐渐减慢. 同时也计算了更高能流激发和 1PE 下 (0.5 mJ/cm^2) 的超快载流子动力学. 可以发现, 随着激发能流的进一步增大, 快速衰减过程的占比将逐渐减小; 甚至当 1PE 激发时, 样品表面处的 $\Delta n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 此时电子的慢速复合过程会完全限制载流子的复

合,造成了无快过程的单指数衰减,与图 2(b)的结果完全一致. C_{N^-} 的空穴俘获系数 C_{pi} 数值与文献报道的 $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 几乎一致^[34], 并且 $C_{pi} \gg C_{ni}$ 和 $S > 1$ 也与之之前的分析和预测完全相符.

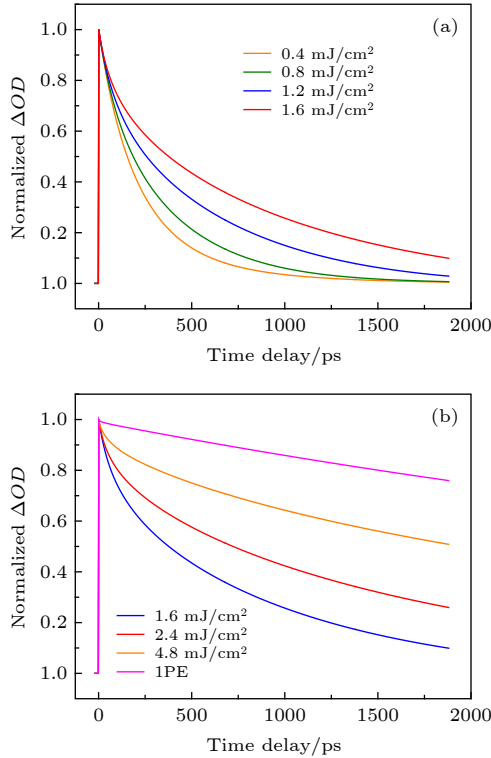


图 5 利用载流子复合模型拟合和模拟不同激发能流下 GaN: Ge 的超快载流子弛豫动力学 (a) 实验结果拟合; (b) 更大的激发能流和 1PE 情况
Fig. 5. Fitting and simulation of ultrafast carrier relaxation dynamics in GaN: Ge using carrier recombination model: (a) The fitting of experimental results; (b) under higher excitation fluence and 1PE.

表 1 用于模拟实验结果使用和确定的参数. N_i 和 τ_{nRad} 的数值为预估值, B_{Rad} 数值来自参考文献^[18], C_{ni} , C_{pi} 和 S 数值为拟合实验数据确定的参数

Table 1. Parameters used/determined to model the experimental results. The values of N_i and τ_{nRad} were estimated. The value of B_{Rad} was extracted from Ref. ^[18]. The values of C_{ni} , C_{pi} and S were determined by fitting the data.

参数	数值
N_i	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
C_{ni}	$(2.7 \pm 0.8) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
C_{pi}	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
τ_{nRad}	40 ns
B_{Rad}	$3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
S	7 ± 1

载流子寿命是光子器件的关键, 而根据 (5) 式以及载流子动力学实验和模拟结果可知: 1) 在高载流子注入下 ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$), n 型 GaN 的载流子寿命主要由位错密度和辐射复合决定; 2) 在适中的载流子注入下 ($10^{16} \text{—} 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), 辐射缺陷、非辐射复合缺陷以及固有载流子浓度将会共同决定载流子的寿命. 图 6 显示了在 1PE 和 2PE 下 GaN: Ge 在通讯波段 1310 nm 探测下的超快瞬态吸收响应. 和我们分析的一致, 1PE 下的载流子寿命 (约 10 ns) 远远大于 2PE 下的载流子寿命. 根据参考文献^[41], 可估算出 1PE 下 GaN:Ge 的发光内量子效率约 50%. 2PE 下内量子效率虽然严重下降, 但更快的载流子寿命反而有利于其应用于超快全光开关器件.

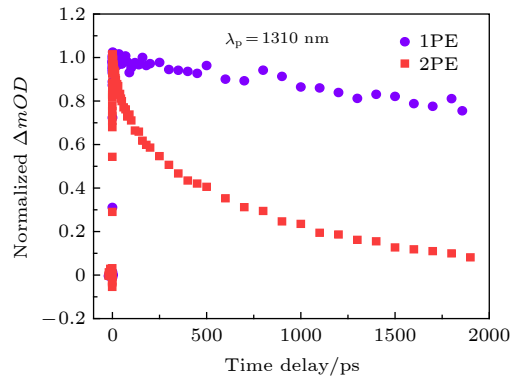


图 6 1PE(0.8 mJ/cm²) 和 2PE(1.6 mJ/cm²) 下 GaN: Ge 在通讯波段 1310 nm 下的超快瞬态吸收动力学
Fig. 6. Ultrafast transient absorption kinetics in GaN: Ge probed at communication band 1310 nm under both 1PE (0.8 mJ/cm²) and 2PE (1.6 mJ/cm²).

4 结 论

以飞秒瞬态吸收光谱作为探测手段, 在近红外波段对 n 型 GaN: Ge 晶体进行了超快载流子动力学研究. 实验发现, 瞬态吸收响应随着探测波长而单调增强, 主要源于声子辅助的间接空穴吸收, 其占比随着探测波长增加而增高. 在双光子激发下, 瞬态吸收表现为双指数动力学过程. 其快速寿命 τ_1 (30—60 ps) 来源于深能级 C_{N^-} 对空穴的俘获. 而慢速寿命 τ_2 则主要对应导带电子与俘获空穴的复合过程, 对应于缺陷黄带发光. 由于缺陷能级的饱和, τ_2 随着激发能流的增大逐渐增加. 通过建立包括辐射缺陷、非辐射缺陷态在内的载流子弛豫模型很好地模拟了载流子动力学, 并得到了空穴俘获

系数等一系列光物理参数. 研究结果为 n 型 GaN 中的载流子复合提供了很重要的信息, 为 GaN 在发光器件、光导器件和全光开关器件的应用提供了重要的实验和理论参考.

参考文献

- [1] Nakamura S, Pearton S, Fasol G 2013 *The Blue Laser Diode: the Complete Story* (2nd Ed.) (Berlin: Springer-Verlag) pp3,4
- [2] Pearton S J, Ren F 2000 *Adv. Mater.* **12** 1571
- [3] Xiong C, Pernice W, Ryu K K, Schuck C, Fong K Y, Palacios T, Tang H X 2011 *Opt. Express* **19** 10462
- [4] Bruch A W, Xiong C, Leung B, Poot M, Han J, Tang H X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141113
- [5] Monteagudo-Lerma L, Naranjo F B, Valdueza-Felip S, Jiménez-Rodríguez M, Monroy E, Postigo P A, Corredera P, González-Herráz M 2016 *Phys. Status Solidi A* **213** 1269
- [6] van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [7] Reshchikov M A, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 061301
- [8] Chichibu S F, Uedono A, Kojima K, Ikeda H, Fujito K, Takashima S, Edo M, Ueno K, Ishibashi S 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 161413
- [9] Jarašiūnas K, Malinauskas T, Nargelas S, Gudelis V, Vaitkus J V, Soukhovcev V, Usikov A 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 1703
- [10] Iwinska M, Takekawa N, Ivanov V Y, Amilusik M, Kruszewski P, Piotrkowski R, Litwin-Staszewska E, Lucznik B, Fijalkowski M, Sochacki T, Teisseyre H, Murakami H, Bockowski M 2017 *J. Cryst. Growth* **480** 102
- [11] Ueno K, Arakawa Y, Kobayashi A, Ohta J, Fujioka H 2017 *Appl. Phys. Express* **10** 101002
- [12] Götz W, Johnson N, Chen C, Liu H, Kuo C, Imler W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3144
- [13] Götz W, Kern R S, Chen C H, Liu H, Steigerwald D A, Fletcher R M 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **59** 211
- [14] Nenstiel C, Bügler M, Callsen G, Nippert F, Kure T, Fritze S, Dadgar A, Witte H, Bläsing J, Krost A, Hoffmann A 2015 *Phys. Status Solidi RRL* **9** 716
- [15] Ajay A, Lim C B, Browne D A, Polaczyński J, Bellet-Amalric E, Bleuse J, den Hertog M I, Monroy E 2017 *Nanotechnology* **28** 405204
- [16] Zhong Y, Wong K S, Zhang W, Look D C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 022108
- [17] Williams K W, Monahan N R, Koleske D D, Crawford M H, Zhu X Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 141105
- [18] Ščajev P, Jarašiūnas K, Okur S, Özgür Ü, Morkoç H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 023702
- [19] Ohashi Y, Katayama K, Shen Q, Toyoda T 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063515
- [20] Upadhyaya P C, Martinez J A, Li Q, Wang G T, Swartzentruber B S, Taylor A J, Prasankumar R P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 263103
- [21] Chen Y T, Yang C Y, Chen P C, Sheu J K, Lin K H 2017 *Sci. Rep.* **7** 5788
- [22] Dugar P, Kumar M, T. C S K, Aggarwal N, Gupta G 2015 *RSC Adv.* **5** 83969
- [23] Marcinkevičius S, Uždavinys T K, Foronda H M, Cohen D A, Weisbuch C, Speck J S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235205
- [24] Fang Y, Yang J, Yong Y, Wu X, Xiao Z, Zhou F, Song Y 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 045105
- [25] Fang Y 2016 *Ph. D. Dissertation* (Suzhou: Soochow University) (in Chinese) [方宇 2016 博士学位论文 (苏州: 苏州大学)]
- [26] Nie Y, Wang Y, Wu X, Fang Y 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 063201 (in Chinese) [聂瑶, 王友云, 吴雪琴, 方宇 2019 激光与光电子学进展 **56** 063201]
- [27] Zhao W, Palfy-Muhoray P 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1613
- [28] Gu H, Ren G, Zhou T, Tian F, Xu Y, Zhang Y, Wang M, Zhang Z, Cai D, Wang J 2016 *J. Alloys Compd.* **674** 218
- [29] Zhang Y M, Wang J F, Cai D M, Ren G Q, Xu Y, Wang M Y, Hu X J, Xu K 2020 *Chin. Phys. B* **29** 026104
- [30] Kioupakis E, Rinke P, Schleife A, Bechstedt F, van de Walle C G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 241201
- [31] Ščajev P, Jarašiūnas K, Özgür Ü, Morkoç H, Leach J, Paskova T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 022112
- [32] Ridley B K 2013 *Quantum Processes in Semiconductors* (5th Ed.) (Oxford: Oxford University Press) pp194–195
- [33] Lyons J, Janotti A, van de Walle C G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 152108
- [34] Demchenko D O, Diallo I C, Reshchikov M A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 087404
- [35] Zhang H S, Shi L, Yang X B, Zhao Y J, Xu K, Wang L W 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700404
- [36] Christenson S G, Xie W, Sun Y, Zhang S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 135708
- [37] Wu S, Yang X, Zhang H, Shi L, Zhang Q, Shang Q, Qi Z, Xu Y, Zhang J, Tang N 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 145505
- [38] Fang Y, Zhou F, Yang J, Wu X, Xiao Z, Li Z, Song Y 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 131903
- [39] Reshchikov M A, Albarakati N M, Monavarian M, Avrutin V, Morkoç H 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 161520
- [40] Reshchikov M A, Korotkov R Y 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115205
- [41] Dreyer C E, Alkauskas A, Lyons J L, Speck J S, Van de Walle C G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 141101

Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy*

Fang Yu^{1)†} Wu Xing-Zhi¹⁾ Chen Yong-Qiang¹⁾
Yang Jun-Yi²⁾ Song Ying-Lin²⁾

1) (*Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 16 March 2020; revised manuscript received 8 May 2020)

Abstract

Gallium nitride (GaN) is a key material in blue light-emitting devices and is recognized as one of the most important semiconductors after Si. Its outstanding thermal conductivity, high saturation velocity, and high breakdown electric field have enabled the use of GaN for high-power and high-frequency devices. Although lots of researches have been done on the optical and optoelectrical properties of GaN, the defect-related ultrafast dynamics of the photo-excitation and the relaxation mechanism are still completely unclear at present, especially when the photo-generated carrier concentration is close to the defect density in n-type GaN. The transient absorption spectroscopy has become a powerful spectroscopic method, and the advantages of this method are contact-free, highly sensitive to free carriers, and femtosecond time resolved. In this article, by employing optical pump and infrared probe spectroscopy, we investigate the ultrafast photo-generated carriers dynamics in representative high-purity n-type and Ge-doped GaN (GaN:Ge) crystal. The transient absorption response increased as probe wavelengths increased, and hole-related absorption was superior to electron-related absorption, especially at 1050 nm. The transient absorption kinetics in GaN:Ge appeared to be double exponential decay under two-photon excitation. By modelling the carrier population dynamics in energy levels, which contained both radiative and non-radiative defect states, the carrier dynamics and carrier capture coefficients in GaN: Ge can be interpreted and determined unambiguously. The faster component (30–60 ps) of absorption decay kinetics corresponded to the capturing process of holes by negatively charged acceptor C_N . However, the capturing process was limited by the recombination of electron and trapped holes under higher excitation after the saturation of deep acceptors. As a result, the slower component decayed slower as the excitation fluence increased. Moreover, the experimental and theoretical results found that, the carrier lifetime in n-GaN can be modulated by controlling the defect density and carrier concentration under a moderate carrier injection, making GaN applicable in different fields such as LED and optical communication.

Keywords: carrier dynamics, transient absorption spectroscopy, two-photon absorption, GaN

PACS: 87.15.ht, 78.47.jb, 42.65.-k, 61.72.uj

DOI: 10.7498/aps.69.20200397

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704273, 11804244), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK20170375, BK20180965), the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 19KJA140001), and the Key Disciplines in the 13th Five Year Plan of Jiangsu Province, China (Grant No.20168765).

† Corresponding author. E-mail: yufang@usts.edu.cn