

# GaN 激子跃迁的时间分辨光谱学研究

陈光德

(西安交通大学应用物理系, 西安 710049)

M. Smith 林景瑜 江红星

M. Asif Khan C. J. Sun

(堪萨斯州立大学物理系, 美国 66502) (明尼苏达 APA 光学公司, 美国 55449)

**摘 要** 用时间分辨光谱学方法研究低压有机金属化学汽相沉积生长的 GaN 中自由、束缚激子 (BX) 的跃迁, 讨论了这些跃迁的光致发光光谱、复合寿命及其与温度的关系, 给出了中性施主束缚激子和自由激子 (FX) 的辐射复合寿命分别为 0.12 ns 和 0.4 ns。

**关键词** GaN, 激子, 时间分辨光谱学, 复合寿命。

氮化镓 (GaN) 和铝镓氮 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) 宽能带半导体一直被认为是十分重要的光学材料。二者形成的连续合金系统的能带宽度在室温下从 3.4 eV 变化到 6.2 eV, 这意味着它们有着十分诱人的应用前景<sup>[1]</sup>。其主要应用可概括为二方面<sup>[2]</sup>: 1) 光学器件, 包括: 发蓝、绿光的发光二极管, 发蓝、紫外光的激光二极管和紫外探测器; 2) 电子学器件, 可在高温、高频和强腐蚀环境下运转。七十年代初曾掀起一阵对 GaN 等材料研究的热潮<sup>[1]</sup>, 但由于晶体生长等技术的限制, 杂质浓度降不下来 ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), 致使其被冷落长达十几年之久。随着有机金属化学汽相沉积和分子束外延等新技术的突破, 九十年代在世界范围内掀开了对 III-V 族氮化物材料与器件研究的新的一页, 并且一日千里, 发展异常迅猛<sup>[1, 4]</sup>。几年中高亮度的 GaN 发光二极管商品便已问世<sup>[3]</sup>, 光泵浦的激光辐射也已经在实验室运转成功<sup>[5]</sup>。

然而, 由于过去缺乏高质量的 III-V 族氮化物材料, 对诸如激子、带间、带与杂质间等的光学跃迁动力学过程的研究才刚刚起步<sup>[1]</sup>。从其它光学半导体材料与器件 (如 GaAs、ZnSe 等) 的发展史看, 研究这些基本的光学跃迁过程, 弄清其物理机理, 对材料与器件的发展无疑是非常关键的, 并且具有十分重要的学术价值。本文报道低压有机金属化学汽相沉积 (MOCVD) 生长的 GaN 中自由、束缚激子跃迁的时间分辨光谱学方法研究, 给出了二种跃迁过程的荧光光谱、复合寿命及其与温度的关系, 并讨论了在基于 GaN 产生的光学器件中所得结果的意义。所测样品是用低压有机金属化学汽相沉积方法生长的, 用三乙基镓、三甲基铟和氨作为预处理剂, 氮化镓沉积在生长于蓝宝石衬底上约 50 nm 的 AlN 缓冲层上。在沉积过程中, 衬底温度保持在 1000 °C。GaN 外延层的厚度约 1.8  $\mu\text{m}$ 。由霍耳效应方法测得的室温下电子浓度为  $2.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 。

实验时样品置于液氦闭循环的致冷装置内部,以反射模的方式收集光谱。所用的泵浦系统是:  $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{YAG}$  激光器(Coherent Antores 76)基频光经倍频后泵浦腔倒空 Rh6G 染料激光器(Coherent 702 2CD),其激光脉冲的宽度为 7 ps,重复频率为 9.5 MHz。光由染料激光器输出后又经第二个倍频器,输出光波长为 290 nm,平均功率约 20 mW,光谱分辨率为 0.2 meV。样品上的泵浦激光光斑尺寸约 0.5 mm。样品的发射光谱由单光子计数系统获得,使用消卷积技术(deconvolution technique)整个探测系统可测量 70 ps 以上的复合寿命。

图 1 所示的是在温度分别为  $T = 20 \text{ K}$  (a) 和  $T = 50 \text{ K}$  (b) 时。GaN 样品发射的荧光光谱。从图可清楚地分辨出峰值能量分别为 3.475 eV 和 3.482 eV 的两个跃迁峰。位于 3.475 eV 的跃迁是由于束缚于氮空位有关的中性施主激子的复合,或者称为  $I_2$  线。位于 3.482 eV 的跃迁是由于自由激子的复合(这和早期的测量结果是一致的)。图 1 的实线是用洛仑兹函数对光谱数据作的最小二乘法拟合,其洛仑兹函数为:

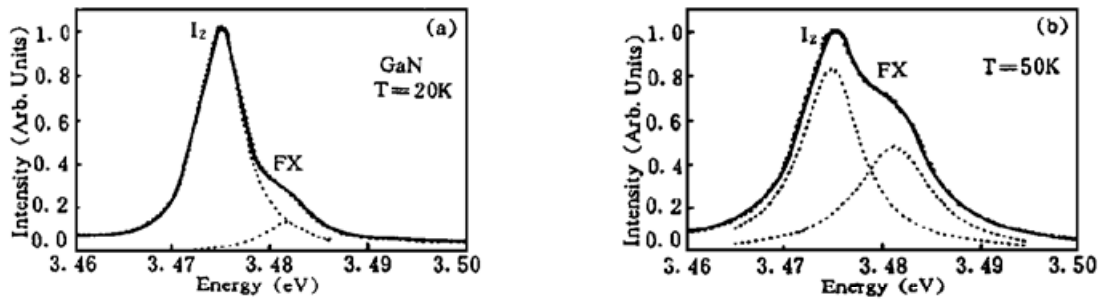


Fig. 1 CW photoluminescence spectra of GaN measured at two representative temperature. The dashed line are the least square fits of data to the Lorentzian function of Eq. (1) for two individual peaks and the solid line is the sum of these two peaks

$$I(E) = \sum_{i=1}^2 \frac{2A_i}{\pi} \frac{\Gamma_i}{4(E - E_i)^2 + \Gamma_i^2} \quad (1)$$

其中  $A_i$ 、 $\Gamma_i$  和  $E_i$  ( $i = 1, 2$ ) 分别是束缚激子 ( $i = 1$ ) 和自由激子 ( $i = 2$ ) 光谱的峰值强度、半高全宽和峰位置。在  $T = 20 \text{ K}$  时拟合值为:  $E_1 = 3.479 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 3.482 \text{ eV}$ ,  $A_1 = 0.992$ ,  $A_2 = 0.128$ ,  $\Gamma_1 = 5.6 \text{ meV}$  和  $\Gamma_2 = 6.0 \text{ meV}$ ; 在  $T = 50 \text{ K}$  时为:  $E_1 = 3.475 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 3.481 \text{ eV}$ ,  $A_1 = 0.828$ ,  $A_2 = 0.469$ ,  $\Gamma_1 = 7.3 \text{ meV}$  和  $\Gamma_2 = 9.2 \text{ meV}$ , 较小的  $\Gamma$  值说明所测样品的质量是很高的。从以上测量,可以得到束缚激子的结合能为  $6.8 \pm 0.4 \text{ meV}$ 。

在  $T = 20 \text{ K}$  时自由激子对束缚激子跃迁的峰值强度比约为 10%。然而像所期望的那样,随着温度的上升,自由激子复合对束缚激子复合的相对强度随之上升,束缚激子和自由激子跃迁谱的半高全宽也随之加大。

图 2 是温度分别为  $T = 10 \text{ K}$  (a) 和  $T = 50 \text{ K}$  (b) 时在束缚激子峰值能量  $E = 3.475 \text{ eV}$  处测到的激子跃迁的瞬态响应半对数图。激光脉冲(7 ps)的仪器响应标为“system”,摆动线是实验数据,实线是用双指数衰减函数进行的最小二乘法拟合。其双指数函数为:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_{\text{BX}}) + A_2 \exp(-t/\tau_{\text{FX}}) \quad (2)$$

其中  $A_1$  ( $A_2$ ) 和  $\tau_{\text{BX}}$  ( $\tau_{\text{FX}}$ ) 分别为束缚激子(自由激子)的光谱强度和复合寿命,由图 2 可见用双指数函数拟合得相当好,而用单指数函数拟合的很不理想。而从图 1 的发射光谱看,双指数衰减正是作者所期望的,其中  $A_2$  只占  $A_1$  的很小一部分。比较图 2(a) 和图 2(b) 的瞬时响应可以看到,谱线在 50 K 比在 20 K 时要衰减得快。也测量了位于 3.465 eV 和 3.490 eV 辐射能

量之间的激子光谱的瞬态响应,发现(2)式所给出的双指数函数也能够很好地描述整个辐射带的响应。

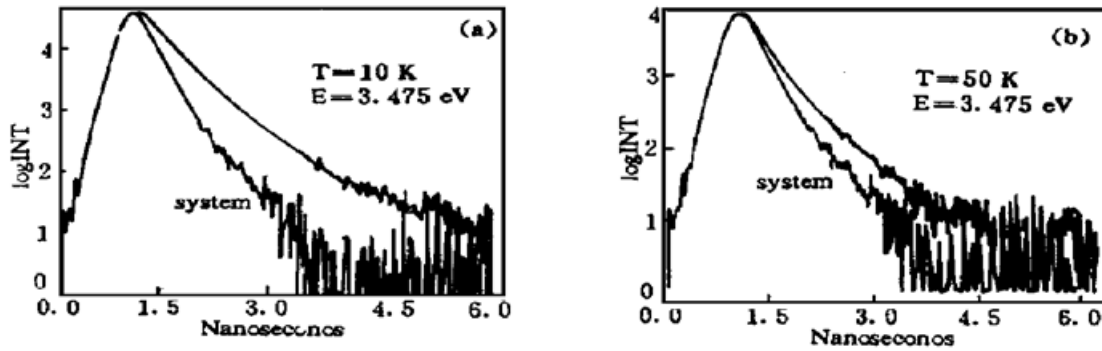


Fig. 2 Semi-logarithmic plots of the temporal response of the excitonic transitions measured at the  $I_2$  peak energy  $E = 3.475$  eV for two representative temperatures. The instrument response to laser pulses (7 ps width) is indicated as “system” and the wiggling lines are the experimental data. The solid lines are the least squares fits using two exponential decay of Eq. (2) with the deconvolution of the instrumental response

图3是束缚激子(a)和自由激子(b)复合寿命的温度特性。由图可见自由激子和复合激子衰减得都很快,特别是束缚激子的复合寿命只有100 ps左右,图3(a)表明束缚激子的复合寿命( $\tau_{BX}$ )随温度的升高而减小,这种行为是由于随着温度的升高无辐射复合增加,且与束缚激子的分解过程也密切相关。在此情况下,预期无辐射衰减速率的温度依赖关系可以由公式 $\gamma_{BX, n} = \gamma_0 \exp(-E_0/KT)$ 描述,其中 $\gamma_0$ 和 $E_0$ 分别为温度 $T$ 趋于无穷大时,束缚激子辐射中的无辐射衰减速率和激活能量。如果进一步假设束缚激子的辐射复合速率 $\gamma_r$ 是与温度无关的或者弱相关,那么所测到的束缚激子的复合寿命 $\tau_{BX}$ 可以由下式描述:

$$\tau_{BX} = [\gamma_r + \gamma_0 \exp(-E_0/KT)]^{-1} \quad (3)$$

用上式去拟合所测数据,如图3(a)所示,在所测的温度范围内拟合得相当好。其中 $\gamma_r = 7.86 \text{ ns}^{-1}$ ,  $\gamma_0 = 9.55 \text{ ns}^{-1}$ ,  $E_0 = 2.04 \text{ meV}$ 。从 $\gamma_r = 7.86 \text{ ns}^{-1}$ 可以得到束缚激子的辐射复合寿命为 $\tau = 127 \text{ ps}$ 。激活能量 $E_0$ 小于束缚激子的结合能量意味着束缚激子或者被热激发到自由激子的较低能态,或者衰变到相对较小的激活能的其它通道,由于自由激子辐射谱线和束缚激子辐射谱线重叠,认为前一种情况是可能的。在温度高于60 K时,由于测试系统的限制,束缚激子的复合寿命没能测到,然而可以预料,室温下束缚激子的复合寿命不会大于70 ps。图3(b)为测得的自由激子的复合寿命随温度的变化,其复合寿命约为0.4 ns,并随温度的升高而缓慢地增加。这说明在温度升高时,束缚激子的热激发也在加剧,它导致了自由激子的复合速率下降,当然这一点的充分证明还需进一步的研究。

得到的束缚激子的辐射复合寿命约为127 ps,自由激子约为0.4 ns(整个测量系统的误

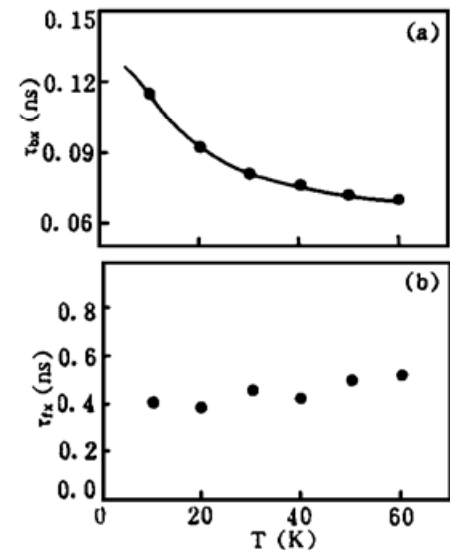


Fig. 3 Temperature dependence of the recombination lifetime of (a) the donor-bound ( $\tau_{BX}$ ) and (b) the free exciton ( $\tau_{FX}$ ) transitions. The solid line in (a) is the least square fit of data to Eq. (3)

差约为 2%), 这同已成熟的 CdS 半导体材料同样跃迁的典型激子寿命相比约小 5 倍。在 CdS 中<sup>[6]</sup>, 束缚激子 ( $I_2$ ) 和自由激子 ( $A$ ) 激子跃迁的辐射复合寿命分别为 0.6 ns 和 2.5 ns。从辐射量子效率  $\eta$  的表示式<sup>[7]</sup>  $\eta = [1 + (\tau_r/\tau_n)]^{-1}$  可以看到(其中  $\tau_r$  和  $\tau_n$  分别是光学跃迁的辐射和无辐射寿命), 辐射复合寿命越短, 量子效率越高。GaN 的束缚激子和自由激子激子较短的辐射复合寿命意味着 GaN 比 CdS 等其它半导体材料具有更高的光学跃迁量子效率。这说明: 1) 以 GaN 为基础的快速蓝、紫光探测器是可行的; 2) 以 GaN 为基础的蓝、紫外光激光器件会具有更高的量子效率。

### 参 考 文 献

- [1] S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoc, Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors. *Thin Solid Films*, 1993, **231**: 197~ 210
- [2] M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lin *et al.*, Dynamics of a band-edge transition in GaN grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(25): 3474~ 3476
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Japan J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L8~ L11, part 2, No. 1 A/B
- [4] M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia *et al.*, High electron mobility transistor based on a GaN-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(9): 1214~ 1215
- [5] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang *et al.*, Temperature dependence of interband transitions in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(8): 985~ 987
- [6] U. Heim, P. Wiesner, Direct evidence for a bottleneck of exciton-polariton relaxation in CdS. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **30**(24): 1025~ 1027
- [7] J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, New York, Dover Publishers Inc., 1971, Chap. 6

## Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of GaN Excitonic Transitions

Chen Guangde

(Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

M. Smith Lin Jingyu Jiang Hongxing

(Department of Physics, Kansas State University, Manhattan, KS 66502 USA)

M. Asif Khan C. J. Sun

(APA Optics Inc. 2950 N. E. 84th Lane, Blaine Minnesota 55449 USA)

(Received 21 January 1996; revised 15 April 1996)

**Abstract** Time-resolved photoluminescence spectroscopy has been used to study the dynamics of the free and donor-bound exciton transitions in GaN epitaxial layers grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Luminescence spectra, recombination lifetimes of these transitions as well as their temperature dependencies have been measured, from which the radiative recombination lifetimes of about 0.12 ns for the neutral donor bound excitons and of about 0.4 ns for the free excitons have been obtained. The observed high radiative recombination rates of these transitions imply superior optical properties of the GaN, which promise many important optical device applications including efficient and fast UV-blue lasers based on GaN.

**Key words** GaN, exciton, time-resolved photoluminescence spectroscopy, recombination lifetime.