

Fe 掺杂 GaN 晶体的超快非线性及宽带光动力学研究

王建苹¹, 吴幸智¹, 杨俊义², 陈永强¹, 吴泉英¹, 宋瑛林², 方宇^{1*}

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, 江苏 苏州 215009;

²苏州大学物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006

摘要 利用多维度的泵浦探测技术来研究 Fe 掺杂氮化镓(GaN:Fe)晶体的超快瞬态非线性光学响应和基于 Fe 缺陷的宽带载流子动力学机制。相位物体(PO)泵浦探测实验结果表明,载流子折射动力学曲线相较于吸收表现出明显的回复,结合超快瞬态吸收光谱实验证明这源于 Fe 缺陷态的宽带吸收。此外,瞬态吸收响应与载流子俘获速率均可通过 Fe 含量进行大幅调控,吸收幅值和载流子俘获寿命分别随着 Fe 含量的增加而增大和缩短。根据瞬态光学非线性结果,提出了基于 Fe 缺陷不同电荷态下的激发与俘获模型,结合全局分析和速率方程获得了 GaN:Fe 的载流子俘获机理与重要的 Fe 缺陷俘获速率和光吸收截面。GaN:Fe 中可调控的载流子寿命和超宽带的吸收光谱对光开关、光限幅器件、光电探测器等光电器件的设计和开发有着十分重要的意义。

关键词 非线性光学; 氮化镓; 泵浦探测; 瞬态吸收光谱; 载流子动力学

中图分类号 O437 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2219001

Ultrafast Nonlinearity and Broadband Photodynamics in Fe-Doped GaN Crystals

Wang Jianping¹, Wu Xingzhi¹, Yang Junyi², Chen Yongqiang¹, Wu Quanying¹,
Song Yinglin², Fang Yu^{1*}

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

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

Abstract In this paper, the ultrafast transient nonlinear optical response and broadband dynamics mechanisms of carriers based on Fe defects in Fe-doped gallium nitride (GaN:Fe) crystals were investigated with multi-dimensional pump-probe techniques. The results of the phase object (PO) pump-probe experiment show that the refraction dynamics curve of the carriers exhibits an obvious recovery compared with their absorption curve, and the recovery is due to the broadband absorption of Fe defect states according to the ultrafast transient absorption spectroscopy experiment. Furthermore, both the transient absorption response and the carrier trapping rate can be tuned over a wide range by the Fe content, and the absorption amplitude enlarges and the lifetime of trapped carriers shortens as the Fe content increases. On the basis of the transient optical nonlinearity results, this paper proposes an excitation and trapping model based on the different charge states of the Fe defects. The carrier trapping mechanisms in GaN:Fe and the important parameters of Fe defect-related trapping rate and optical absorption cross-section are obtained by global analysis and rate equations. The tunable carrier lifetime and ultra-broadband absorption spectra in GaN:Fe are of great significance for the design and development of optoelectronic devices, such as optical switches, optical limiters, and optoelectronic detectors.

Key words nonlinear optics; gallium nitride; pump-probe; transient absorption spectrum; carrier dynamics

收稿日期: 2022-04-14; 修回日期: 2022-05-08; 录用日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(11704273,11804244)、江苏省自然科学基金(BK20221384)、“十四五”江苏省重点学科资助(2021135)

通信作者: *yufang@usts.edu.cn

1 引言

GaN 作为宽禁带半导体, 室温下的禁带宽度约为 3.4 eV^[1-2], 是一种用于研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料, 与 SiC、ZnO 等半导体材料并称为第三代半导体材料^[3-4]。GaN 具有优异的光电性能, 如高热导率和强击穿电场等, 常用于高功率、高速光电元件的制造^[5-8]。此外, GaN 在短波长发光器件和紫外光探测器领域也具有广阔的发展前景^[9-12], 可以满足多种半导体器件的工作需求, 近年来受到了光电子领域研究人员的广泛关注。另一方面, 基于 GaN 制备的光波导被证明具有宽波段与低损耗等优异的光学特性, 已经成为应用于集成光子和非线性光学器件领域的理想材料之一^[13-15]。

除了高质量的本征或非掺杂材料, 大电导和半绝缘材料也是科研人员研究的对象, 而掺杂是实现这一目的不可或缺的手段, 其可以大幅调控 GaN 的光电性能和载流子动力学^[16]。在 GaN 中引入 Fe 杂质后, Fe 作为深受主可以提高 GaN 的电学性能^[17-20], 进而补偿非故意掺杂的 n 型 GaN, 因此常被用来制造高频高压器件的半绝缘衬底缓冲层或基板。此外, Fe 掺杂 GaN (GaN:Fe) 中 Fe 的掺杂浓度会影响 GaN 稀磁半导体的室温铁磁性能, 改变 Fe 的含量还可以调控载流子的复合寿命与迁移率, 这对其在超快高功率器件中的应用十分重要^[21-24]。目前, 国内外的研究人员已经对 GaN:Fe 的瞬态非线性和载流子动力学特性进行了一些探究。2015 年, Fang 等^[25]通过皮秒 Z 扫描和简并条件下的泵浦探测技术探究了 GaN:Fe 中缺陷诱导的非线性光学响应和载流子俘获动力学特性, 并在 2017 年证明了利用 GaN:Fe 在 1.31 μm 和 1.55 μm 光通信波长下实现超快全光调制的可行性^[26]。2016 年, Uzdavynys 等^[27]通过时间分辨光致发光谱区分了 GaN:Fe 中电子和空穴到 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的俘获过程, 并且表明载流子俘获都发生在 Fe 离子的激发态。2018 年, Zhang 等^[28]通过时间分辨光致发光表征了 GaN:Fe 中激子的复合过程, 证明 GaN:Fe 中始终存在 Fe²⁺ 中心对空穴的俘获过程。2020 年, Šcajev 等^[29]通过时间分辨自由载流子吸收和光诱导瞬态光栅技术, 研究了单一探测波长下单光子和双光子激发的吸收衰减动力学响应, 揭示了光激发载流子寿命与 Fe 掺杂浓度的关系。

然而, 目前对 GaN:Fe 非线性动力学的研究基本都停留在瞬态吸收层面, 利用的探测光波长也较为单一, 缺乏对 GaN:Fe 非线性折射及宽带光谱动力学的研究, 而探究超快折射和宽带光谱响应对材料光动力学以及光开关、光伏等超快和宽带光电器件的应用与开发至关重要。因此, 本文首先基于相位物体(PO)的泵浦探测技术研究双光子激发下 GaN:Fe 的非线性吸收和折射动力学, 发现折射动力学表现出明显的复合过程, 载流子的俘获寿命依赖于 Fe 的掺杂浓度; 随后通过单光子激发可见光宽波段的探测技术进一步探究

Fe 缺陷态诱导的超快瞬态吸收, 发现基于 Fe 缺陷态的 Fe³⁺/Fe²⁺ 电荷转移过程显著调制了 GaN 宽带瞬态光谱与吸收动力学; 最后通过全局分析拟合载流子在不同能态下的布局与吸收光谱, 结合建立的载流子复合模型来获得 Fe 相关缺陷态诱导的载流子俘获动力学机制和光物理参数。

2 样品与实验部分

本文研究的半绝缘(SI)GaN:Fe 晶体样品来自苏州纳维科技有限公司, 晶体通过氢化物气相外延(HVPE)方法生长, 晶向为[0001], 位错密度低于 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, 双面抛光后的厚度约为 1 mm。用 HVPE 生长的 GaN 由于残留施主杂质如 O 和 Si, 通常表现出 n 型导电性, 但掺杂浓度高于 10^{16} cm^{-3} (即单位厘米体积中的原子数为 10^{16}) 的 Fe 杂质就可以补偿无意中引入的施主杂质。虽然 Fe 掺杂的引入可以补偿施主, 但是 Fe 受主较大的电离能只能在 GaN 引入深受主能级, 导致费米能级钉扎在带隙中央附近, 使得 GaN:Fe 晶体表现出半绝缘特性(电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)^[17]。本文研究的三个样品中 Fe 的掺杂浓度分别为 1×10^{18} 、 6×10^{18} 、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 分别记为 low-Fe、med-Fe、high-Fe。文中涉及的所有实验均在室温下进行。

本文在飞秒脉冲泵浦下基于 PO 和超连续光谱等多维度探测手段来研究 GaN:Fe 的瞬态非线性及动力学, 泵浦探测的基本原理如图 1 所示。在 PO 泵浦探测中, 探测光路中引入 PO, 该技术可以克服以往传统泵浦探测光路的缺点, 能同时测量样品的瞬态非线性吸收和折射特性, 区分不同的光物理机制, 并且不受载流子复合方式的影响。在飞秒瞬态吸收光谱中, 探测光利用的是聚焦在蓝宝石基片上产生的超连续白光(400~800 nm), 基于超连续光探测下的吸收光谱能获得载流子在不同延迟下的宽带动力学特性。基于吸收、折射和光谱的多种泵浦探测技术的实验光路和原理参见文献[30-32]。

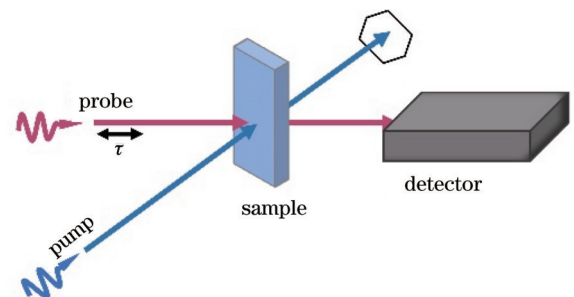


图 1 泵浦探测原理图

Fig. 1 Schematic of pump-probe

在不同的泵浦探测实验中, 所用的激发光源均为掺镱光纤飞秒激光系统(PHAROS, 1030 nm)泵浦的光学参量放大器(OPA, Light Conversion ORPHEUS)输出的波长可调激光脉冲, 脉冲宽度为 190 fs[半峰全宽(FWHM)], 激光脉冲的重复频率为 6 kHz。PO 泵浦探测实验利用 650 nm 波长激发, 其光

子能量 $\hbar\omega$ (\hbar 为约化普朗克常数, ω 为光波角频率) 小于 GaN 的禁带宽度 E_g 但大于其一半 (即 $E_g/2 < \hbar\omega < E_g$), 此时泵浦光可以通过双光子吸收在样品内部产生空间分布较均匀的光生载流子。此外, 飞秒瞬态吸收光谱实验使用单光子激发产生与 Fe 掺杂浓度相当的非平衡载流子, 除了超快时间分辨的特性之外^[33], 通过比较不同延迟白光超连续谱的强度可以得到更为准确的光动力学信息, 用光学密度变化 (ΔO_D) 来表示瞬态吸收响应:

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

式中: I_{unpumped} 和 I_{pumped} 分别为无泵浦光激发和有泵浦光激发时透过样品的超连续白光光谱的强度。

3 结果与讨论

3.1 双光子激发下的 GaN:Fe 的瞬态光学非线性

图 2 为 low-Fe 和 high-Fe 在短延迟下的非简并吸收和折射动力学结果, 泵浦波长为 650 nm, 探测波长

为 515 nm, 能量为 0.55 μJ 。图 2 中各个分图的横坐标代表的是泵浦光束和探测光束之间的时间延迟, 纵坐标代表的是归一化透过率。在图 2(a)、(c) 所示的吸收动力学曲线中, 零延迟处吸收出现谷值, 响应速率 (谷值对应的时间半宽) 与脉冲宽度基本一致, 应是非简并双光子吸收过程。在双光子吸收效应影响下, 可以观察到 low-Fe 和 high-Fe 样品在 10 ps 内的吸收衰减过程, 该时间尺度与载流子-声子作用时间相当, 可解释为载流子弛豫到导带底 (即载流子冷却) 的过程^[34]。而两者的透过率在延迟窗口下都未完全恢复到 1 (基线), 证明了载流子吸收 (自由载流子吸收或缺陷态载流子吸收) 的存在, 回复曲线的长拖尾说明了载流子冷却过程具有较长的回复寿命, 至少在 ns 量级。图 2 (b)、(d) 分别是 low-Fe 和 high-Fe 的非线性折射动力学曲线, 不同于吸收动力学, 与双光子吸收对应的三阶折射率 Kerr 效应并不明显, 而载流子折射响应幅值明显大于吸收响应, 同时也表现出明显的回复, 其回复速度随着 Fe 掺杂浓度的增大而增大。

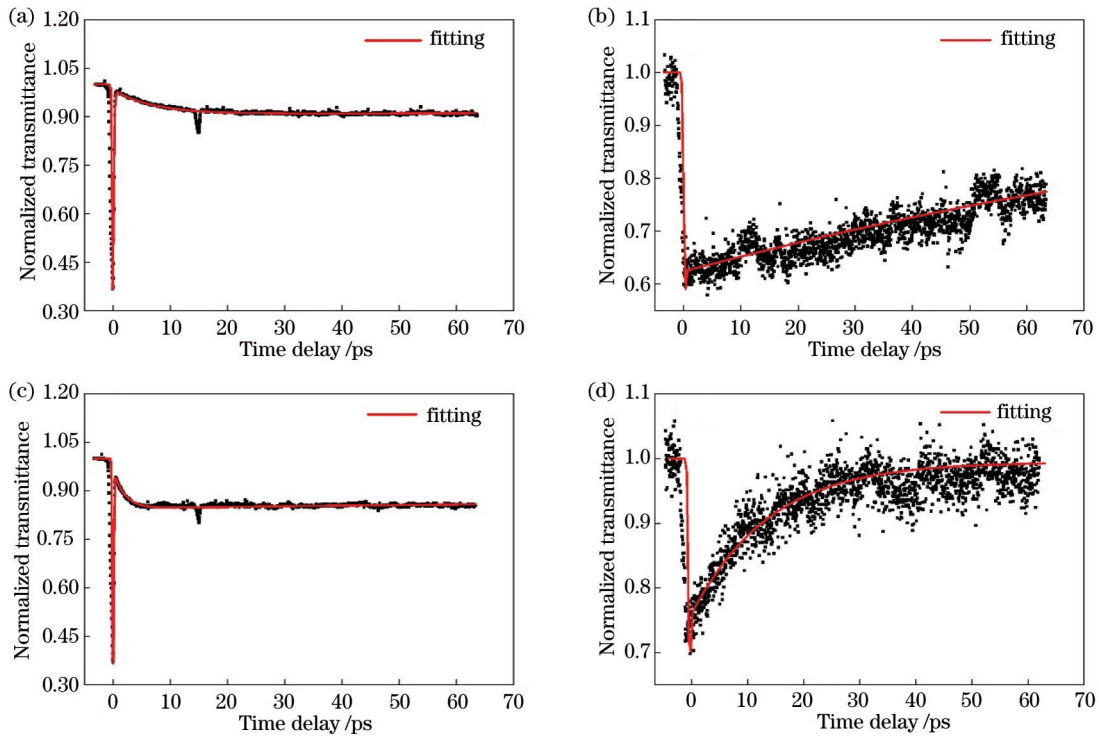


图 2 不同掺杂浓度的 GaN:Fe 的非线性光学响应。(a) low-Fe 和 (c) high-Fe 晶体的非简并吸收动力学; (b) low-Fe 和 (d) high-Fe 晶体的非简并折射动力学

Fig. 2 Nonlinear optical responses of GaN:Fe with different doping concentrations. Nondegenerate absorption dynamics of (a) low-Fe and (c) high-Fe crystals; nondegenerate refractive dynamics of (b) low-Fe and (d) high-Fe crystals

如图 3 所示, 根据等效四能级模型及对应的速率方程来讨论各能级载流子的变化:

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{\beta}{2\hbar\omega} I_e^2 - \frac{N_0}{\tau_1} - \frac{N_0}{\tau_2}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_0}{\tau_1} - \frac{N_1}{\tau_2}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_0}{\tau_2} + \frac{N_1}{\tau_2} - \frac{N_2}{\tau_3}, \quad (4)$$

式中: t 为时间; β 为双光子吸收系数; I_e 为入射泵浦光的光强; N_0 为粒子从价带 (能级一) 被激发到导带高能态上 (能级二) 的粒子数; N_1 为弛豫到导带底 (能级三) 的粒子数; N_2 为缺陷态 (能级四) 的粒子数; τ_1 为载流子在导带内的弛豫寿命, 与热载流子冷却过程相对应,

弛豫到导带底的电子被缺陷态俘获; τ_2 为载流子的俘获寿命; τ_3 为俘获载流子的复合寿命。

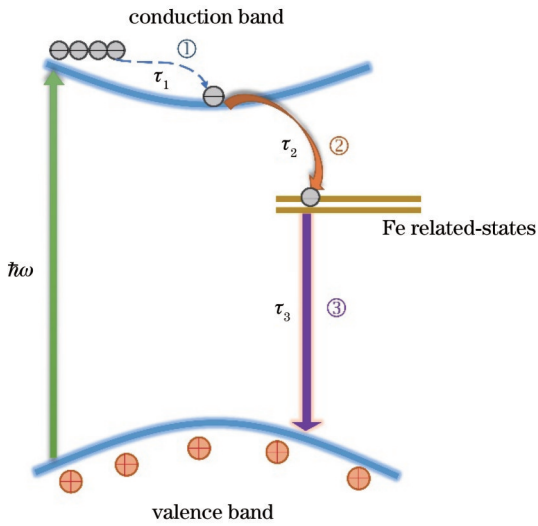


图 3 GaN:Fe 的等效四能级图

Fig. 3 Equivalent four-level diagram of GaN:Fe

根据建立的载流子等效模型和速率方程,在薄样品和慢变包络近似下探测光的非线性传播方程可表示为

$$\frac{dI_p}{dz'} = -(\alpha_0 + 2\beta I_e + \sigma_0 N_0 + \sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2) I_p, \quad (5)$$

$$\frac{d\phi_p}{dz'} = \frac{\omega}{c} (2n_2 I_e + \eta_0 N_0 + \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2), \quad (6)$$

式中: z' 为光在样品中的传播深度; c 为光速; I_p 和 ϕ_p 分别为探测光的光强和相位; α_0 为探测光的线性吸收系数; n_2 为 Kerr 折射系数; σ_0 为激发后的热载流子吸收截面; σ_1 为冷却至导带底的载流子吸收截面; σ_2 为电子束缚在俘获态的吸收截面; η_0 为热载流子折射体积; η_1 为冷载流子折射体积; η_2 为俘获态载流子折射体积。由于瞬态非线性吸收在载流子带内弛豫后没有明显的回复,这里重点分析非线性折射动力学曲线,并在表 1 中汇总了双光子吸收和载流子非线性折射有关的光物理参数。图 2 中的瞬态吸收曲线和 τ_1 表明载流子的带内弛豫是一个超快过程,且对折射的衰减影响很小,在拟合过程中可以认为 $\eta_0 \approx \eta_1$ 。另外,图 2(d) 中 high-Fe 的折射响应最终几乎回复到 1(基线)的位置,可以认为 $\eta_2 \approx 0$ 。因此,表 1 中的折射体积只给出了 η_0 的拟合结果。同时通过拟合得到的快过程热载流子弛豫时

表 1 利用基于速率方程下的瞬态非线性模型拟合得到的光物理参数

Table 1 Photophysical parameters obtained by fitting transient nonlinear model based on rate equation

Sample	$\beta / (10^{-11} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1})$	τ_1 / ps	τ_2 / ps	$\eta_0 / (10^{-22} \text{ cm}^3)$
low-Fe	1.30	8.0	100	-3.4
med-Fe	1.55	2.8	21	-7.7
high-Fe	1.20	2.1	13	-2.0

间分别为 8、2.8、2.1 ps,慢过程为载流子俘获的时间,三个样品对应的寿命分别为 100、21、13 ps。由此可见,随着 Fe 含量的增加,由于载流子俘获效应,载流子的俘获寿命在不断缩短。

3.2 单光子激发下的宽带吸收动力学

3.1 节主要通过 PO 泵浦探测实验和等效四能级模型研究了 GaN:Fe 晶体的非线性光学特性,非线性吸收动力学表明 GaN:Fe 中存在更为复杂的载流子吸收机制,导致了与折射动力学完全不同的响应。为此,本节进一步利用飞秒瞬态吸收光谱测量技术分析 GaN:Fe 在整个可见光波长的宽波段范围内的时间分辨瞬态吸收光谱响应,同时探究基于载流子激发与俘获的 Fe 缺陷态载流子超快动力学特性。

实验使用的泵浦光波长为 365 nm,探测光波长的覆盖范围为 450~725 nm,泵浦光功率为 21 mW,能流约为 1.2 mJ/cm^2 ,在单光子激发下样品表面的非平衡载流子浓度约为 10^{18} cm^{-3} 。图 4 显示了单光子激发下三个样品在特定延迟时间下不同波长的瞬态吸收光谱,每个样品经过泵浦光激发后在很短的时间 ($< 2 \text{ ps}$) 内就产生了宽带吸收。对于图 4(a) 中 low-Fe 样品,延迟时间为 0.25 ps 时,吸收达到最大值,且吸收峰的位置约在 538 nm 处。随着延迟时间的增加,吸收在不断地衰减,到 1700 ps 时,吸收峰消失。在 med-Fe 样品中,如图 4(b) 所示,在约 526 nm 处有一个吸收峰,8~1700 ps 时间内只有吸收的幅值在逐渐减小,吸收峰的位置不发生改变。图 4(c) 是 high-Fe 样品的瞬态吸收光谱图,与其他掺杂浓度的样品类似,整个吸收光谱在 7 ps 时达到吸收的最大值。吸收峰的位置约在 530 nm 处,随着进一步的时间延迟,吸收也在不断地衰减,吸收峰的位置从 530 nm 略微蓝移至 505 nm 左右,表明这里的态不是单一的缺陷态,可能是由其他态之间的转移和弛豫引起的。当延迟时间为 1700 ps 时,所有样品的宽带吸收及对应的吸收峰仍然存在。此外,随着掺杂浓度的增加,光谱的吸收响应也在不断增强,掺杂浓度越高,样品在整个波段范围内的吸收也就越强。在未掺杂 GaN 的吸收光谱中并未观察到吸收峰,其瞬态吸收响应也随着探测波长的增加而增大,这是由于未掺杂 GaN 的瞬态吸收是由声子辅助的自由载流子吸收引起的^[35]。而三个 Fe 掺杂 GaN 样品的吸收光谱在整个探测波段内皆有吸收峰的存在,表现出与未掺杂样品完全不同的瞬态吸收响应,足以证明瞬态吸收响应并不来源于自由载流子吸收,而是源于 Fe 缺陷态相关的光吸收。

图 5 为不同掺杂浓度下 GaN:Fe 在不同探测波长下的瞬态吸收动力学曲线。借助图 3 中 GaN:Fe 的等效四能级及式 (2)~(4),利用全局分析理论^[36]对实验数据进行了拟合,发现拟合数据与实验结果十分吻合,并可由此解释不同掺杂浓度下 GaN:Fe 的超快俘获动力学特性。图 5 中,在零延迟时刻,三个样品都存在急剧上升的峰,表现出明显的反饱和吸收,在零延迟之后信号又急剧下降,该快过程考虑为热载流子的弛豫过

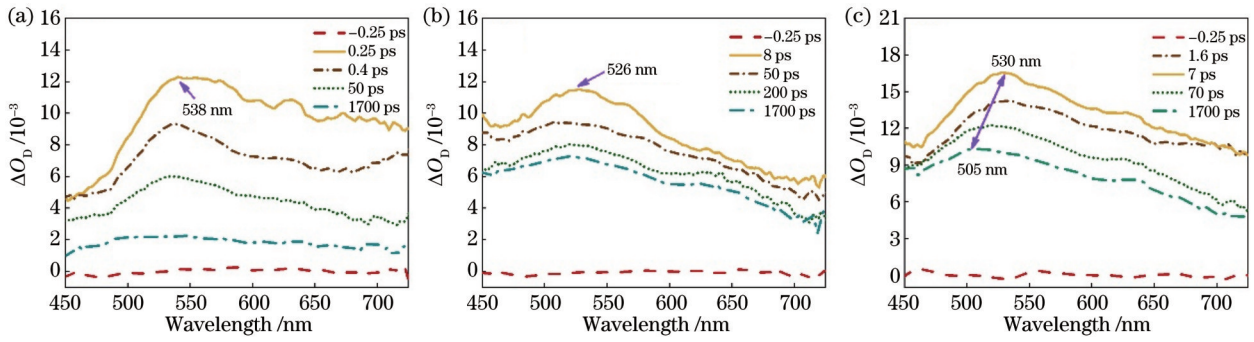


图 4 单光子激发下的瞬态吸收光谱。(a) low-Fe; (b) med-Fe; (c) high-Fe

Fig. 4 Transient absorption spectra under single photon excitation. (a) low-Fe; (b) med-Fe; (c) high-Fe

程,对应于图 3 中的过程①。之后弛豫到导带底的电子会被 Fe 的相关缺陷态俘获,对应图 3 的过程②。随着延迟时间进一步的推移,不同样品的回复过程也明显不同。在 1500 ps 延迟时间之后,三个样品的吸收信号最终趋于稳定, ΔO_D 数值分别为 1(low-Fe)、5(med-Fe)、7(high-Fe),动力学曲线的长拖尾代表着缺陷态

上具有很长的回复寿命,远大于延迟窗口,对应图 3 的过程③。利用全局拟合得到的 GaN:Fe 的载流子寿命总结在表 2 中。每个寿命都对应一个弛豫复合过程,三个样品的动力学过程虽然一致,但每个过程的寿命却不相同,意味着 Fe 掺杂浓度的增加对载流子的俘获寿命和吸收光谱动力学具有显著的调制。

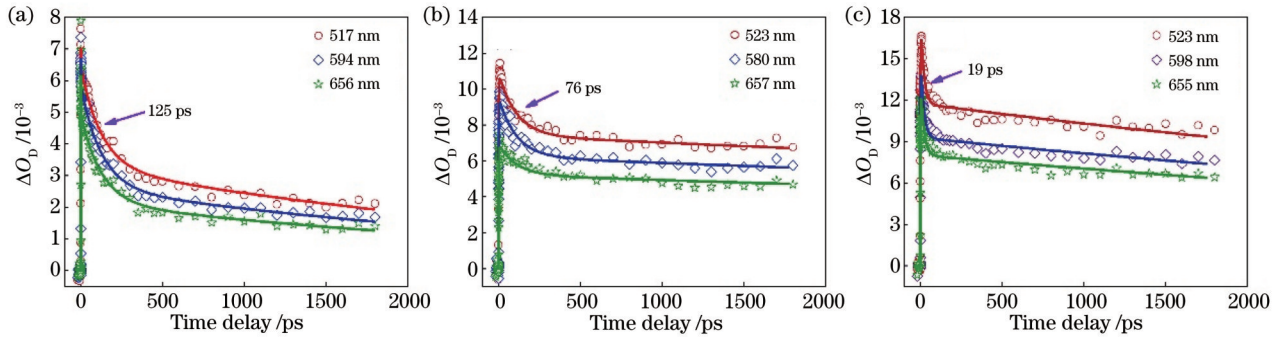


图 5 样品在单光子激发下的瞬态动力学曲线,实线为四能级全局拟合曲线。(a) low-Fe; (b) med-Fe; (c) high-Fe

Fig. 5 Transient kinetic curves of samples under single-photon excitation (solid lines are four-level global fitting curves). (a) low-Fe; (b) med-Fe; (c) high-Fe

表 2 不同 Fe 掺杂浓度下的 GaN 样品的全局拟合参数
Table 2 Global fitting parameters of GaN samples with different Fe-doped concentrations

Sample	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ns
low-Fe	0.50	125	3.4
med-Fe	2.30	76	11.2
high-Fe	2.21	19	7.7

3.3 Fe 态之间的载流子俘获机制

3.1 节和 3.2 节分析了不同 Fe 掺杂浓度下 GaN:Fe 晶体的光学非线性 and 宽带吸收动力学特性,并建立了简化的能级结构。但是 GaN 中的 Fe 离子由于晶体配位场的 Stark 效应,会发生分裂,从而形成不同的能级^[37-38],因此,本节通过构建不同 Fe 缺陷态的能带模型,结合泵浦探测实验结果,对 GaN:Fe 晶体的光动力学机制进行进一步的探究与分析。在不同 Fe 掺杂浓度下,测量了 GaN:Fe 的线性吸收光谱,如图 6 所示。在约 2.71 eV 的位置处观测到了微弱的吸收峰,这归因于 Fe³⁺ 基态与其激发态之间的跃迁 [${}^4E(G)-{}^6A_1(S)$],而在

更高的光子能量下观测到的带隙内吸收则是源于 Fe³⁺ 到 Fe²⁺ 的价态转变过程^[25],因此可以证明 Fe 离子不同价态和激发态的存在,这些价态又可以通过俘获载流子或受到光激发而相互转换,也有相关的理论计算证明了 Fe 离子在 GaN 中存在多种价态^[39]。

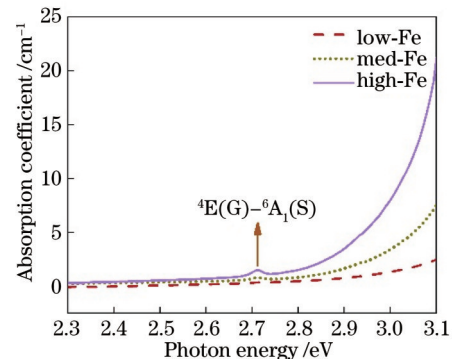
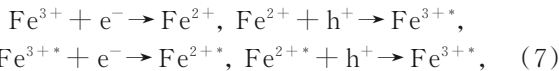


图 6 GaN:Fe 的线性吸收光谱图

Fig. 6 Linear absorption spectra of GaN:Fe

基于 3.2 节的宽带瞬态吸收动力学特性,在图 7 中建立了 GaN:Fe 中载流子光激发、缺陷态俘获及探测光吸收过程。在 GaN 晶格中加入的 Fe 原子取代了 Ga 的位置, GaN 晶体中 Fe 离子有中性态 Fe^{3+} 和负电荷态 Fe^{2+} 两种形式,由于 Fe 掺杂浓度远高于固有的施主杂质(约 10^{16} cm^{-3}),因此可以认为未激发时的 Fe 缺陷完全以 Fe^{3+} 的形式存在^[38],这也与线性吸收图得出的结果一致。Fe 离子与导带和价带之间的跃迁满足选择定则,而 Fe 离子的不同能级由于从同一个轨道分裂,它们之间的跃迁并不满足选择定则,因此辐射和吸收跃迁的概率很低^[40]。此外,Fe 离子之间的内部转换弛豫寿命至少在 ns 量级^[27,41],因此,模型中忽略了 Fe 离子不同能级间的跃迁。与未掺杂 GaN 相比,由于 Fe 缺陷的引入, GaN:Fe 的载流子寿命很短,证明了 Fe 杂质提供了额外的有效非辐射复合通道。

如图 7 所示,在单光子或双光子激发下,价电子吸收光子的能量后跃迁到导带中去,同时在价带留下空穴。由于 Fe^{3+} 的基态能级靠近导带,因此 Fe^{3+} 将快速俘获导带中的电子变为 Fe^{2+} 的基态,这也是双光子激发下瞬态折射产生明显回复的根本原因,并且可以估算出 Fe^{3+} 对导带电子的俘获速率 $C_{n1} = (1.0 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,这之前理论和实验报道的数值基本一致^[25,35,41]。而在单光子激发下,与双光子激发不同,价电子受到紫外泵浦光的作用后还会被激发至 Fe^{3+} 能级(基态 Fe^{3+} 转变为基态 Fe^{2+}),对应的泵浦光激发的截面为 σ_3 。基态的 Fe^{2+} 的外层电子在泵浦光的作用下会继续被电离至导带(基态 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 的激发态 Fe^{3*}),吸收截面为 σ_4 。随后, Fe^{3*} 将继续以系数 C_{n2} 俘获导带中的电子,转为 Fe^{2+} 的激发态 Fe^{2*+} ,此后两种离子激发态的转换过程通过空穴与电子的俘获循环往复,可以简单表示为



式中: e^- 为带负电的导带电子; h^+ 为带正电的价带空穴。Fe 离子两种电荷态之间的转换是一个动态平衡过程,根据 Fe 离子之间的能态转变^[37]以及建立的缺陷态模型,非平衡载流子浓度变化为

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G + \frac{\sigma_4 N_i I_e}{\hbar\omega} - C_{n1} N_{i0} \Delta n - C_{n2} N_{i0} \Delta n, \quad (8)$$

$$\frac{d\Delta p}{dt} = G + \frac{\sigma_3 N_{i0} I_e}{\hbar\omega}, \quad (9)$$

式中: Δn 和 Δp 分别为非平衡电子和空穴的浓度; $G = \frac{\alpha I_e}{\hbar\omega}$ 和 $G = \frac{\beta I_e^2}{2\hbar\omega}$ 分别是单光子和双光子激发下的载流子产生速率, α 是单光子吸收系数; N_{i0} 、 N_i 、 N_{i0} 分别为单位体积内 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3*+} 的数量。此外,价带中的电子可以通过吸收探测光跃迁至 Fe^{3*+} ,从而转变为 Fe^{2*+} ,这样的过程被定义为 Fe^{3*+} 的缺陷态吸收,引起的光密度变化可以表示为

$$\Delta O_D(\lambda, t_d) = \int_0^d [\sigma_d(\lambda) N_{i0}(z, t_d)] dz, \quad (10)$$

式中: σ_d 为 Fe^{3*+} 对探测光的吸收截面; t_d 为延迟时间; λ

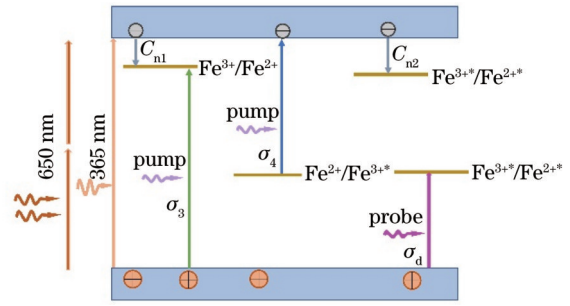


图 7 基于 Fe 缺陷态的不同电荷态建立的载流子激发俘获与吸收动力学模型

Fig. 7 Kinetic model of carrier excitation capture and absorption established based on different charge states of Fe defect states

为探测波长; d 为探测光在样品中的传播距离。

在图 4 所示的三个样品的吸收光谱中,缺陷态刚受到泵浦光激发时就有吸收峰的存在,这也证明了缺陷态经过泵浦光激发随即发生了电荷转移过程,并引起了相应的缺陷态吸收。根据图 7 所建立的激发俘获动力学模型,在泵浦光脉冲的作用下, Fe 离子不同电荷态之间可以完成 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3*+}$ 瞬时的转变。同时根据第一性原理计算出的 (Fe^{3*+}/Fe^{2*+} , ${}^4T_1 \rightarrow {}^5E$) 热力学跃迁能级在价带顶之上 1.75 eV 左右^[39],考虑到晶格弛豫引起的实际光吸收能量会略高于热力学跃迁能量,因此探测光诱导的 Fe^{3*+} 到 Fe^{2*+} 的转换(价带到缺陷态的电子跃迁)对应的光子能量约在 2.0~2.5 eV 之间,这与图 4 中各样品的吸收峰值(约 2.3 eV)十分吻合。此外, Fe^{3*+} 将以 C_{n2} 的速率快速俘获导带中的电子, Fe^{3*+} 含量的减少使得吸收快速衰减。若认为泵浦光激发后的 Fe 缺陷全部转变为激发态的 Fe^{3*+} ,由于非平衡载流子平均浓度(约 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)低于三个样品中 Fe 缺陷的含量,因此 Fe^{3*+} 可以俘获所有的光生电子,并导致吸收动力学的快过程占比随着 Fe 含量的增大而降低,另外考虑到 Fe^{2*+} 与空穴之间较慢的俘获过程,俘获态 Fe^{3*+} 可以保持很长的寿命,这些都与瞬态吸收动力学曲线相一致。与此同时,可以根据吸收响应(图 4)和载流子俘获寿命(图 5)估算出 Fe^{3*+} 吸收峰位置处的吸收截面 $\sigma_d = (6 \pm 2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$,这相较于自由载流子大了至少一个数量级^[31], Fe^{3*+} 电子俘获系数 $C_{n2} = (7 \pm 3) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,略小于基态 Fe^{3+} 的俘获系数。

4 结 论

利用多种泵浦探测技术探究 GaN:Fe 的光学超快非线性动力学及载流子俘获机制。在非简并 PO 泵浦探测中,非线性吸收曲线零延迟处的单谷源于双光子吸收,在载流子冷却后的回复曲线长拖尾在 ns 量级,但是非线性折射动力学曲线在不同 Fe 含量下表现出明显的回复过程,其寿命随 Fe 含量的增加降低 1 个数量级,可以低至约 10 ps。单光子激发下的飞秒瞬态吸收光谱表明三个样品在整个可见光波段表现出随 Fe 含量的增加而不断增强的宽带吸收,并且均在约

530 nm 附近观测到了吸收峰,与未掺杂 GaN 完全不同的瞬态光谱响应归因于 Fe 缺陷不同电荷态的互相转换过程。建立的基于 Fe 缺陷的 GaN 超快光物理机理,很好地解释了瞬态光谱实验,并利用速率方程和全局拟合估算了载流子俘获系数与 Fe 缺陷态的吸收截面。对 GaN:Fe 超快折射动力学和宽带瞬态光谱的研究不仅对理解 GaN 中基于 Fe 缺陷的载流子输运和弛豫过程至关重要,而且为 Fe 掺杂 GaN 在未来超快光电探测和宽带光伏、全光集成器件领域的应用提供了重要的科学指导。

参 考 文 献

- [1] Monemar B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra[J]. *Physical Review B*, 1974, 10(2): 676-681.
- [2] Martins R J, Siqueira J P, Mangano Clavero I, et al. Carrier dynamics and optical nonlinearities in a GaN epitaxial thin film under three-photon absorption[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(24): 243101.
- [3] Jouha W, Oualkadi A E, Dherbécourt P, et al. Silicon carbide power MOSFET model: an accurate parameter extraction method based on the Levenberg-Marquardt algorithm[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, 33(11): 9130-9133.
- [4] Holmes J, Dutta M, Koeck F A, et al. A 4.5 μm PIN diamond diode for detecting slow neutrons[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2018, 903: 297-301.
- [5] Pearton S J, Ren F. GaN electronics[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(21): 1571-1580.
- [6] Davies M J, Dawson P, Massabuau F C P, et al. The effects of Si-doped prelayers on the optical properties of InGaN/GaN single quantum well structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(9): 092106.
- [7] Nakamura S. Nobel Lecture: background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(4): 1139-1151.
- [8] Liu Z R, Wang J F, Gu H, et al. High-voltage vertical GaN-on-GaN Schottky barrier diode using fluorine ion implantation treatment[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(5): 055016.
- [9] 汤桦, 李强, 张启凡, 等. 领结型纳米银金属阵列对氮化镓基发光二极管光提取效率的影响[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2123001.
Tang H, Li Q, Zhang Q F, et al. Effect of bow Tie type silver metal array structure on light extraction efficiency of GaN-based light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2123001.
- [10] 李晋闽, 刘志强, 魏同波, 等. 中国半导体照明发展综述[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0116002.
Li J M, Liu Z Q, Wei T B, et al. Development summary of semiconductor lighting in China[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0116002.
- [11] Nakamura S, Krames M R. History of gallium-nitride-based light-emitting diodes for illumination[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2013, 101(10): 2211-2220.
- [12] Yang Y H, Wang W L, Zheng Y L, et al. Defect effect on the performance of nonpolar GaN-based ultraviolet photodetectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(5): 053501.
- [13] Bruch A W, Xiong C, Leung B, et al. Broadband nanophotonic waveguides and resonators based on epitaxial GaN thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(14): 141113.
- [14] Chen H, Fu H Q, Huang X Q, et al. Low loss GaN waveguides at the visible spectral wavelengths for integrated photonics applications[J]. *Optics Express*, 2017, 25(25): 31758-31773.
- [15] Zheng Y Z, Sun C Z, Xiong B, et al. Integrated gallium nitride nonlinear photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(1): 2100071.
- [16] Chen Y T, Yang C Y, Chen P C, et al. Carrier dynamics of Mn-induced states in GaN thin films[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 5788.
- [17] Vaudo R P, Xu X P, Salant A, et al. Characteristics of semi-insulating, Fe-doped GaN substrates[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, 200(1): 18-21.
- [18] Monemar B, Lagerstedt O. Properties of VPE-grown GaN doped with Al and some iron-group metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1979, 50(10): 6480-6491.
- [19] Cardwell D W, Sasikumar A, Arehart A R, et al. Spatially-resolved spectroscopic measurements of $E_c-0.57$ eV traps in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(19): 193509.
- [20] Xu K, Wang J F, Ren G Q. Progress in bulk GaN growth[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(6): 066105.
- [21] Theodoropoulou N, Hebard A F, Chu S N G, et al. Use of ion implantation to facilitate the discovery and characterization of ferromagnetic semiconductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(10): 7499-7501.
- [22] Freitas J A, Jr, Gowda M, Tischler J G, et al. Semi-insulating GaN substrates for high-frequency device fabrication[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(17): 3968-3972.
- [23] Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2000, 63(19): 195205.
- [24] Freitas J A, Jr, Culbertson J C, Glaser E R, et al. Efficient iron doping of HVPE GaN[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 500: 111-116.
- [25] Fang Y, Wu X Z, Yang J Y, et al. Effect of Fe-doping on nonlinear optical responses and carrier trapping dynamics in GaN single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(5): 051901.
- [26] Fang Y, Yang J Y, Xiao Z G, et al. Ultrafast all-optical modulation in Fe-doped GaN at 1.31 and 1.55 μm with high contrast and ultralow power[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(16): 161902.
- [27] Uždavinys T K, Marcinkevičius S, Leach J H, et al. Photoexcited carrier trapping and recombination at Fe

- centers in GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(21): 215706.
- [28] Zhang M, Zhou T F, Zhang Y M, et al. Dynamics of low temperature excitons in Fe-doped GaN[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(6): 065105.
- [29] Šćajev P, Jarašiūnas K, Leach J. Carrier recombination processes in Fe-doped GaN studied by optical pump-probe techniques[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(24): 245705.
- [30] Fang Y, Yang J Y, Yang Y, et al. Ultrafast carrier dynamics in a p-type GaN wafer under different carrier distributions[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(4): 045105.
- [31] Fang Y, Wu X Z, Ye F, et al. Dynamics of optical nonlinearities in GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(10): 103507.
- [32] 聂瑶, 王友云, 吴雪琴, 等. n型与半绝缘6H-SiC晶体的超快载流子动力学[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(6): 063201.
- Nie Y, Wang Y Y, Wu X Q, et al. Ultrafast carrier dynamics in n-type and semi-insulating 6H-SiC crystals [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(6): 063201.
- [33] 陈亮, 刘晓东, 刘静, 等. 飞秒激光在石英玻璃表面刻蚀微槽的研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(23): 2314001.
- Chen L, Liu X D, Liu J, et al. Microgroove etching with femtosecond laser on quartz glass surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(23): 2314001.
- [34] Prabhu S S, Vengurlekar A S, Roy S K, et al. Nonequilibrium dynamics of hot carriers and hot phonons in CdSe and GaAs[J]. *Physical Review B*, 1995, 51(20): 14233-14246.
- [35] 方宇, 吴幸智, 陈永强, 等. 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[J]. *物理学报*, 2020, 69(16): 168701.
- Fang Y, Wu X Z, Chen Y Q, et al. Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(16): 168701.
- [36] van Stokkum I H M, Larsen D S, van Grondelle R. Global and target analysis of time-resolved spectra[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2004, 1657(2/3): 82-104.
- [37] Heitz R, Maxim P, Eckey L, et al. Excited states of Fe^{3+} in GaN[J]. *Physical Review B*, 1997, 55(7): 4382-4387.
- [38] Malguth E, Hoffmann A, Gehlhoff W, et al. Structural and electronic properties of Fe^{3+} and Fe^{2+} centers in GaN from optical and EPR experiments[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(16): 165202.
- [39] Wickramaratne D, Shen J X, Dreyer C E, et al. Iron as a source of efficient Shockley-Read-Hall recombination in GaN[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(16): 162107.
- [40] Wickramaratne D, Shen J X, Dreyer C E, et al. Electrical and optical properties of iron in GaN, AlN, and InN[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(20): 205202.
- [41] Alkauskas A, Dreyer C E, Lyons J L, et al. Role of excited states in Shockley-Read-Hall recombination in wide-band-gap semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(20): 201304.