

太赫兹量子级联激光器材料生长及表征*

常俊黎 华 韩英军 谭智勇 曹俊诚†

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室 上海 200050)

(2008 年 10 月 28 日收到 2008 年 11 月 28 日收到修改稿)

采用气态源分子束外延方法生长了束缚态到连续态跃迁太赫兹量子级联激光器(terahertz quantum-cascade laser, 简称 THz QCL)有源区结构, 并且采用电化学 CV 仪、霍尔测试仪以及高分辨 X 射线衍射对材料的质量进行表征, 得出 THz QCL 有源区具有很高的晶体质量. 另外, 采用蒙特卡罗方法模拟了共振声子 THz QCL 器件的 $I-V$ 曲线, 分析了在不同偏压下子能级的对齐状况和电子的输运特征.

关键词: 太赫兹, 量子级联激光器, 分子束外延, X 射线衍射

PACC: 6110M, 8110B, 8115H, 8280F

1. 引 言

太赫兹(terahertz 简称 THz)波^[1-3]是指频率在 300 GHz—10 THz, 介于微波和红外光之间的电磁波. THz 技术在材料表征、医学诊断、环境检测、THz 成像、宽带无线通信以及短距离无线保密通信等领域都有广泛的应用前景. THz 辐射源是 THz 技术应用的的关键器件. 基于多量子阱级联结构的太赫兹量子级联激光器(terahertz quantum-cascade laser, 简称 THz QCL)是一种全固态、相干的 THz 辐射源. 它是一种单极器件, 电子在导带子能级之间的跃迁发射光子. 1994 年, 贝尔实验室第一次实现了中红外 QCL^[4]. 之后, 意大利和英国的科学家于 2002 年又合作研制成功了世界上第一个 THz QCL^[5]. 在短短几年时间内, THz QCL 经历了快速的发展, 这包括更宽的激励频率, 更高的工作温度以及更低的阈值电流密度^[6]. 目前, THz QCL 的频率范围为 1.2—4.8 THz, 最高工作温度为 178 K, 最高输出功率为 248 mW. 这一重大进展主要归功于有源区以及波导结构的设计. 另外, 在 THz QCL 研制过程中, 材料生长是第一个需要解决的问题. 因为 THz QCL 的有源区厚度要比中红外 QCL 更厚, 所以精确控制材料生长的厚度以及界面质量显得尤为重要. 最近, 有很多 THz

QCL 有源区的研究工作正在开展, 其中大部分是通过分子束外延技术和金属有机化学气相沉积方法来生长有源区结构.

2. 实 验

高质量的 QCL 有源区材料是实现大功率、高工作温度和低阈值电流密度 QCL 器件的基础. QCL 器件要求各层材料的组分、厚度和界面达到原子可控和掺杂水平精确可控. 因此, 材料的生长和质量的控制是关键, 对器件的性能有决定性的影响. 在这项工作中, 我们使用气态源分子束外延系统来生长晶格匹配的 AlGaAs/GaAs 的 THz QCL. 元素镓(Ga)和元素铝(Al)为 III 族源, 其束流量是通过变化的束源炉温度进行控制. 砷烷(AsH_3)为 V 族源, 其流量是通过 Baratron 压力规进行控制. 砷烷在温度达到 1000 °C 时, 在高压裂解炉中被裂解. 标准的硅(Si)束源炉被用作 n 型掺杂源, 并且掺杂的浓度也是通过束源炉的温度进行控制. 生长速率和铝组分是通过高分辨的 X 射线衍射精确地校准, 载流子浓度是通过电化学 CV 和霍尔效应测量来表征的. 图 1 所示为用电化学 CV 测试出的 Si 掺杂的 GaAs 的载流子浓度. 可以看出, 我们实现了 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的平均载流子浓度, 而在室温下霍尔效应测试的结果为

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB310402)、国家自然科学基金(批准号: 60721004, 60606027)和上海市基础研究重大项目(批准号: 06dj14008)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jccao@mail.sim.ac.cn

$1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 虽然实验数据结果和设计值(Al 组分为 15% 和有源区掺杂浓度为 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 有一些偏差, 但是这种偏差是可以接受的^[7].

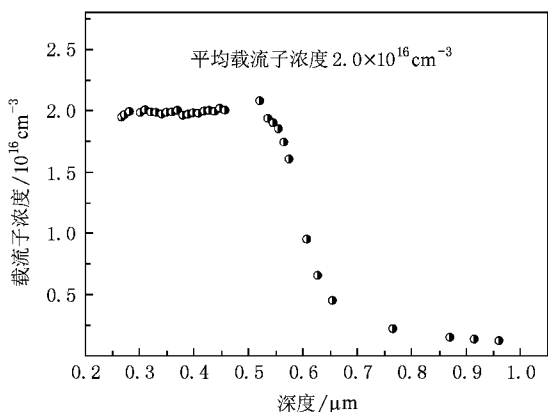


图 1 THz QCL 有源区的载流子浓度

在各种参数(Al 组分、掺杂浓度) 都精确校准之后, 就可以进行完整的 THz QCL 有源区材料的生长了. 有源区结构生长在 2 英寸的半绝缘 GaAs (100) 衬底上. 整个分子束外延(MBE) 材料的生长包括衬底准备和材料生长两部分. 材料生长前的衬底准备工作, 是获得高质量外延材料的前提和基础. 在材料生长之前, 衬底进入真空系统后, 先对衬底进行加热除气, 除气的目的主要是将吸附在衬底上的水汽和二氧化碳等挥发性杂质进一步脱附在预处理室, 以免污染生长室. 然后将衬底传入生长室, 对 GaAs 衬底, 在样品架上加热升温至 700 °C 后, 打开 AsH₃ 源, 使它在 As 气氛中继续升温脱去表面氧化层. 生长样品 GS0795 有源区时的温度为 610 °C, Ga 束流和 Al 束流分别为 37.33 nA 和 1.21 nA, AsH₃ 压力为 $8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$. 典型的生长速率为: 1000 nm/h (GaAs); 176.5 nm/h (AlAs). 整个生长过程需要持续 10 多个小时.

THz QCL 外延层是一个“三明治”结构, 即 THz QCL 有源区夹在上下接触层之间. 上、下接触层分别为掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 GaAs 层. 有源区由 90 个周期组成. 图 2 为自洽计算的 THz QCL 能级结构图. 该结构采用束缚态到连续态跃迁设计, 外加偏压为 2.1 kV/cm, 电子从子带能级 2 向子带能级 1 跃迁发射 THz 光. 能级 1 处于微带中, 能级 1 中的电子通过电子-电子散射进入到注入能级, 再注入到下一周期. 能级 2 与能级 1 之间的能量差为 10 meV, 振子强度 f_{21} 为 0.87. 从右边第一个

注入势垒开始, 每一层的厚度分别为 3.8/14.0/0.6/9.0/0.6/15.8/1.5/12.8/1.8/12.2/2.0/12.0/2.0/11.4/2.7/11.3/3.5/11.6 nm, 其中, 黑体表示 Al_{0.15}Ga_{0.85}As 势垒层, 普通字体表示 GaAs 阱层, 加下划线的是掺杂浓度为 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

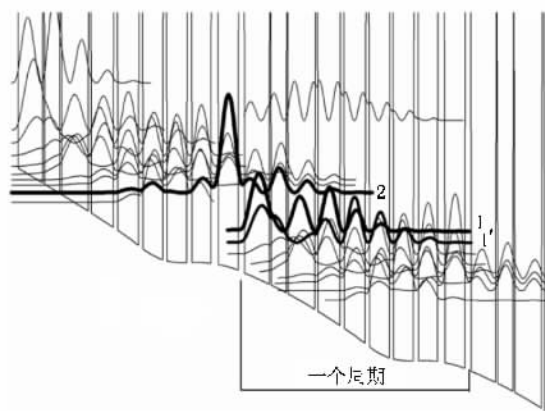


图 2 THz QCL 有源区能带图

材料生长完成后, 我们采用高分辨的 X 射线衍射对 THz QCL 有源区材料进行表征. 图 3 所示为 GaAs (004) 和 (002) ω - 2θ 的高分辨 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 在外延峰和衬底峰周围出现了许多卫星峰, 卫星峰的周期完全由外延厚度决定, 只有在材料的界面和表面都非常平整的情况下, 才会出现一定数量和强度的可用于测量外延层厚度的卫星峰. 所有的卫星峰的半高宽都非常的小, 这表明材料的界面很平整. 由于采用 MBE 生长的材料结构与之前模拟设计的结构不完全一样, 因此不管是 GaAs (002) 面还是 GaAs (004) 面的高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 实验曲线与模拟曲线都存在差异. 另外, 因为 GaAs (002) 衍射峰的强度要比 (004) 衍射峰的强度弱很多, 而且 (002) 面与 (004) 面的面间距不同、原子排列不同, 所以 (002) 面与 (004) 面衍射对材料各层厚度、Al 组分的敏感程度不同. 最终导致 (002) 面 HRXRD 实验与模拟的差异要明显一些. 通过对卫星峰位置的分析, 可以得出样品 GS0795 的一个周期的厚度为 107.8 nm, 比理论设计值低 6%. 厚度偏差主要是由于镓 (Ga) 束流的波动变化, 因为有源区的设计 95.9% 是由 GaAs 组成. 因此, 要精确控制每一层的厚度, 最关键是要对 GaAs 生长速率进行精确校准.

实验表征的结果表明我们生长的束缚态到连续态跃迁 THz QCL 的有源区材料具有很高的晶体质量. 本文的主要内容是介绍 THz QCL 的材料生长与表征, 后续的器件工艺以及性能测试在这里就不再

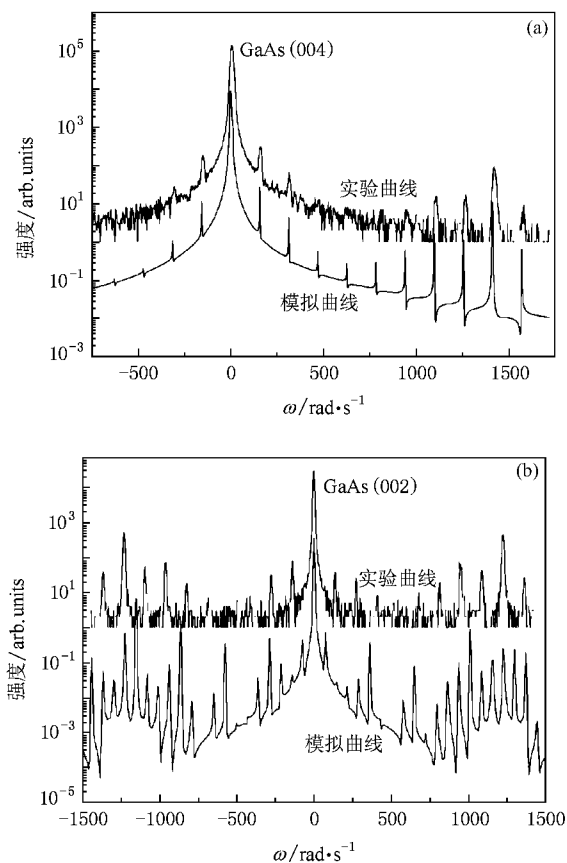


图3 GaAs (004)和(002)的高分辨X射线衍射图 (a)GaAs (004), (b)GaAs (002)

详细讨论,读者可以参考我们已经发表的文献了解相关THz QCL的工艺与性能测试过程^[8,9]。在以下内容,我们采用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法模拟THz QCL的电输运过程,分析电子在不同外加偏压的传输以及寄生效应。

3. $I-V$ 特性模拟分析

由于束缚态到连续态跃迁THz QCL涉及运输的能级比较多,一般来说,要精确地模拟出其输运特征($I-V$ 曲线),一个周期需要计算15个能级以上,这样的话,计算量就特别大。本课题组自主发展了蒙特卡罗模拟方法分析THz QCL器件传输以及输出特性。我们的模拟研究主要基于共振声子结构的THz QCL。在共振声子THz QCL中,一个周期只需要考虑5个能级就可以精确地模拟出器件的 $I-V$ 曲线以及输出增益。由于计算束缚态到连续态跃迁结构的THz QCL的计算量特别大,采用我们研发的蒙特卡罗程序基本上不可能完成整个模拟过程。下面我们

采用蒙特卡罗方法模拟共振声子结构的THz QCL的 $I-V$ 特性。虽然共振声子结构与束缚态到连续态跃迁结构不完全一样,但是通过分析共振声子THz QCL的 $I-V$ 曲线可以了解这一类器件中电子的输运过程。

图4为计算的共振声子THz QCL的 $I-V$ 曲线与实验测量结果的比较,内插图为共振声子结构THz QCL器件的结构示意图。MBE生长的THz QCL晶片通过铜-金晶片直接键合工艺制作成双面金属波导结构。有源区由176个周期组成,一个周期内各层的厚度为5.4/7.8/2.4/6.4/3.8/15.3/3.5/8.8 nm,其中黑体表示 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 势垒层,普通字体表示GaAs阱层,加下划线的15.3 nm GaAs层的掺杂浓度为 $3.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。由图4可以看出,在相对高场下,即电场高于9 kV/cm的激光区域,模拟曲线和实验测量结果很一致。当电场高于12.2 kV/cm后,由于注入能级远高于激光能级,无法与下一周期的任何能级对齐,导致电流急剧下降。需要指出的是,在模拟 $I-V$ 曲线中,我们忽略了在8 kV/cm处出现的大的寄生电流。这个寄生电流是由于注入能级与下激光能级对齐导致的。

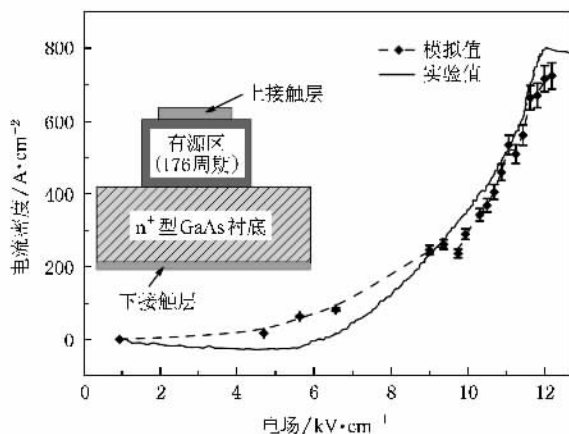


图4 共振声子THz QCL模拟和实验测量 $I-V$ 比较 内插图为器件结构示意图

4. 讨 论

根据以上实验结果,结合我们在THz QCL领域所做的其他模拟和实验工作,我们从有源区设计、波导设计、材料生长三方面做出以下讨论:

1) 有源区设计。我们都知道器件结构设计是器件最终能否成功激射的关键因素。对于THz QCL来说,子能级之间的能量差很小,与环境噪声温度大概

在一个量级.因此,如果有源区设计不好,器件是不可能发光的.这也是为什么第一个 THz QCL 直到 2002 年才实现的原因.有源区设计的最终目的就是要得到激光能级之间大的粒子数反转和大的增益.原则上,粒子数反转越大,增益就越大,激光越强.然而要实现激光能级之间的粒子数反转却并不容易,我们需要考虑器件内部载流子的输运过程,从而了解载流子在各能级上的分布.器件内部载流子的输运主要由两种因素决定,一为所加的外偏压,另外就是器件内部载流子发生的各种散射.我们的理论模拟表明,电子-电子散射,电子-极化光学声子散射,电子-杂质散射以及热声子效应是 THz QCL 中主要的散射机制^[10-12].当有源区各层材料的厚度以及掺杂浓度确定之后,可以通过自洽求解薛定谔方程以及泊松方程来得到能带结构.在能带结构的基础上,我们就可以通过计算各种散射来确定器件中载流子的分布.由此可见,各层材料厚度的设计是十分重要的,因为厚度的设计会直接影响能带结构以及平衡状态下器件中载流子的分布.另外,材料厚度的设计也决定了在注入反交叉偏压下注入能级和激光能级的对准情况,即电子的注入效率,以及在收集反交叉偏压下电子的收集效率.本工作采用的是束缚态到连续态跃迁结构设计,下激光能级位于一个微带的上边沿.这种设计可以有很高的注入选择性,因此产生寄生电流很小,器件工作时的电流也比较小.

2) 波导设计.对于 THz QCL 来说,目前主要采用两种波导结构,一种为半绝缘表面等离子波导,另外一种为双面金属波导.本文采用的是半绝缘等离子波导结构.第一个 THz QCL 就是采用的这种波导结构设计.通过有效折射率方法可以确定器件的镜

面损失(α_M),通过 Durde-Lorentz 近似方法可以得到器件的波导损失(α_W).对于一个 $10 \mu\text{m}$ 厚的有源区来说,器件的阈值增益^[13]约为 60 cm^{-1} .这个阈值增益比较大,因此只有通过改进器件有源区结构设计来增大粒子数反转,从而得到大的增益,器件才可能发出激光.

3) 材料生长.精确的控制各层材料的厚度和掺杂浓度是非常重要的.前面提到,由于有源区大部分都是由 GaAs 组成,因此 GaAs 速率的控制又是整个材料生长过程中的关键. GaAs 速率主要由 Ga 源炉的温度决定.另外,材料表面的质量也会影响器件最终能否激射.一般来说,生长 GaAs 基的材料,都会在材料表面出现椭圆缺陷,这种缺陷对器件影响不是很明显.但是如果表面出现三角型的缺陷,就会影响到器件的发光了.这种三角缺陷的深度可以达到 150 nm ,而一般的椭圆缺陷的深度只有 20 nm .因此要生长出高质量的 THz QCL 有源区材料,必须减少甚至是消除这种三角缺陷.

5. 结 论

我们实现了在气态源分子束外延系统生长基于束缚态到连续态跃迁结构的 THz QCL.通过高分辨率的 X 射线衍射分析推导出的级联周期的厚度与设计值有偏差.镓束流的波动变化是导致厚度偏差的主要因素,因为有源区的设计 95.9% 是由 GaAs 组成.因此 GaAs 生长速率的精确控制是非常重要的.另外,我们采用蒙特卡罗方法模拟了共振声子 THz QCL 的 $I-V$ 曲线,分析了在各电场下能级的对齐状态与电子的输运过程.

- [1] Ferguson B, Zhang X C 2003 *Physics* **32** 286 (in Chinese) [Ferguson B, 张希成 2003 *物理* **32** 286]
- [2] Siegel P H 2002 *IEEE Trans. Microw. Theor. Tech.* **50** 910
- [3] Cao J C 2003 *Journal of Functional Materials and Devices* **9** 111 (in Chinese) [曹俊诚 2003 *功能材料与器件学报* **9** 111]
- [4] Faist J, Capasso F, Sivco D, Sirtori C, Hutchinson A L, Cho A 1994 *Science* **264** 553
- [5] Köhler R, Tredicucci A, Beltram F, Beere H, Linfield E, Davies A, Ritchie D, Iotti R, Rossi F 2002 *Nature* **417** 156
- [6] Williams B S 2007 *Nat. Photonics* **1** 517
- [7] Beere H E, Fowler J C, Alton J, Linfield E H, Ritchie D A, Ajili

- L, Faist J, Barbieri S 2005 *J. Cryst. Growth* **278** 756
- [8] Cao J C, Li H, Han Y J, Tan Z Y, Lü J T, Luo H, Laframboise S, Liu H C 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 953
- [9] Li H, Cao J C, Han Y J, Guo X G, Tan Z Y, Lü J T, Luo H, Laframboise S R, Liu H C 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 043101
- [10] Lü J T, Cao J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061119
- [11] Li H, Cao J C, Lü J T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 103113
- [12] Li H, Cao J C, Lü J T, Han Y J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221105
- [13] Callebaut H, Kumar S, Williams B S, Hu Q, Reno J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 207

Material growth and characterization of terahertz quantum-cascade lasers^{*}

Chang Jun Li Hua Han Ying-Jun Tan Zhi-Yong Cao Jun-Cheng[†]

(*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics , Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China*)

(Received 28 October 2008 ; revised manuscript received 28 November 2008)

Abstract

We realized the growth of terahertz quantum-cascade laser (THz QCL) by gas source molecular beam epitaxy (GSMBE). Electrochemical capacitance-voltage method , Hall measurement and high-resolution x-ray diffraction were used to evaluate the crystalline quality of the THz QCL active region. Meanwhile , we used an ensemble Monte Carlo method to investigate the carrier transport characteristics in a resonant-phonon THz QCL. Level alignment and electron motion under different applied biases are discussed in detail.

Keywords : terahertz , quantum-cascade laser , molecular beam epitaxy , x-ray diffraction

PACC : 6110M , 8110B , 8115H , 8280F

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB310402) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60721004 , 60606027) , and the Major Basic Research Program of Shanghai , China (Grant No. 06dj14008).

[†] Corresponding author. E-mail : jccao@mail.sim.ac.cn