

砷化銻量子點與量子點雷射

綦振瀛¹、葉念慈¹
國立中央大學電機工程學系
*e-mail: chy@ee.ncu.edu.tw,

摘要

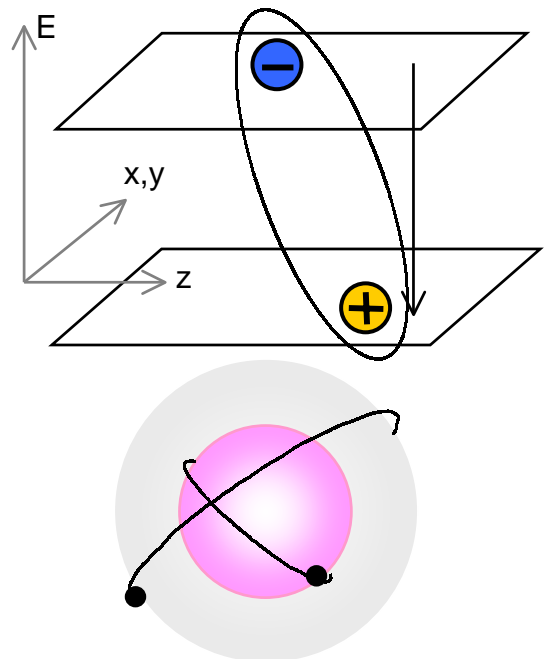
本文主題是成長及製作砷化銻量子點異質結構與雷射，並且探討量子點元件的特性。為了能使量子點雷射應用於光纖通訊，延伸發光波長至可使用的範圍，我們利用砷化銻量子點異質結構在不同環境材料相依的應力效應，將砷化銻量子點置於砷化銻鎵應力緩衝層下方時可得到 1.34 微米的長波長。我們觀察到波長與位於量子點上方的應力緩衝層的厚度有關，顯示環境材料在量子點應變鬆弛的過程中扮演重要的角色。另外，我們以砷化銻/砷化鎵量子點結構作為活性層，砷化銻鎵作為被覆層製作半導體雷射並量測其特性。這些不含鋁成分的量子點雷射在室溫下之起振電流密度為 138 A/cm^2 ，內部損耗為 1.35 cm^{-1} 和內部量子效率達 31 %。在低溫時，特徵溫度可達 425 K 而起振電流僅 30 A/cm^2 。

¹現職：中華電信股份有限公司電信研究所

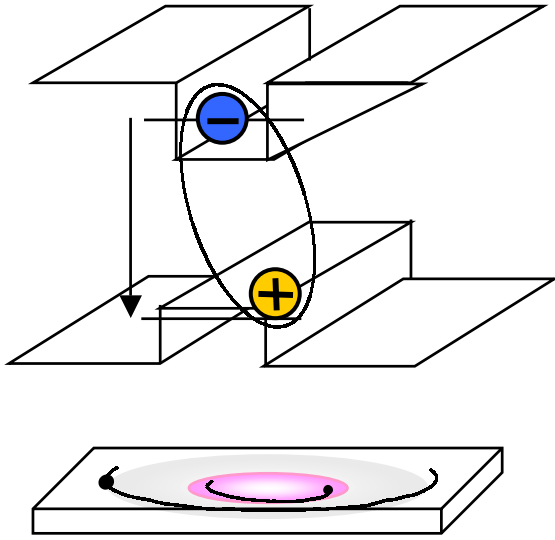
1. 簡介：

具有以量子點 (quantum dot, QD) 為活性層的半導體雷射已被預期較無量子結構之塊材、量子井及量子線等具有好的雷射特性^[1]。許多人一定有處理過簡諧振子 (harmonic oscillator) 的問題，而在量子點中，電子與電洞的侷限就有如此問題般簡單。我們可以從圖一看出在無量子結構之塊材中，激子(exiton)僅靠庫倫力束縛，有三維的自由度；在量子井結構中，則有一維的侷限性，激子除靠庫倫力束縛外，尚有量子位障的束縛；而在量子點結構中激子則有三維的位障，可侷限在單一量子點內。因而量子點內具有原子能階般的能態密度，並可看出分離的光譜，所以理論預期量子點雷射將具有低起振電流以及高特徵溫度^[2]。為得此優良特

性，需成長高品質的量子點以做為雷射的活性層。

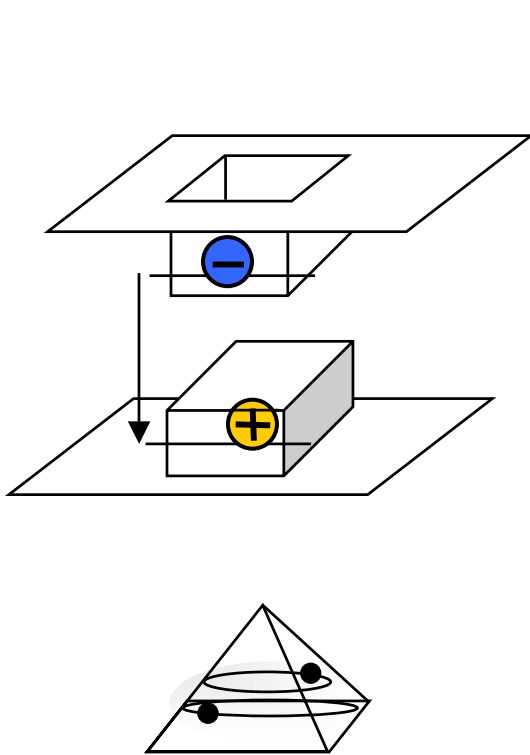


圖一(a) 激子在半導體中可有三维的自由度。

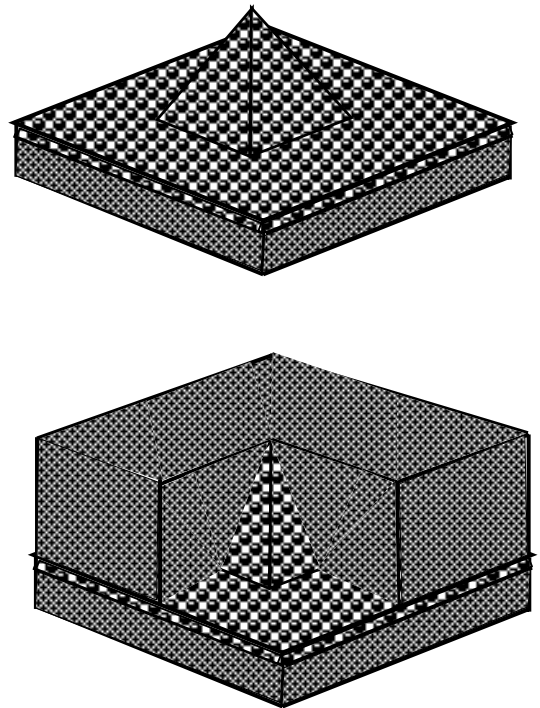


圖一(b) 激子在量子井中可有二維的自由度。

直到目前為止,在成長量子點時藉由即時監測的技巧已經可精準的監測量子點形成的過程。並且在過去幾年中,在砷化鎵基板上長出具有高晶格不匹配的砷化銻量子點,也就是以 Stranski-Kranstanov 成長模式成長量子點,已引起廣泛的研究^[3]。在成長幾個單層後,會先在砷化鎵上形成所謂的沾濕層(wetting layer),而後就會自我形成島狀物,而此島狀物以穿透式電子顯微鏡拍攝時大部分呈現金字塔狀,如圖二所示,有時也會呈現飛碟狀。量子點通常具有 200 埃的寬度與 40 埃的高度,材料內具有高應力,並被高能隙的材料所環繞。



圖一(c) 激子在量子點中僅有零維的自由度。



圖二 以 Stranski - Kranstanov 成長模式成長量子點。

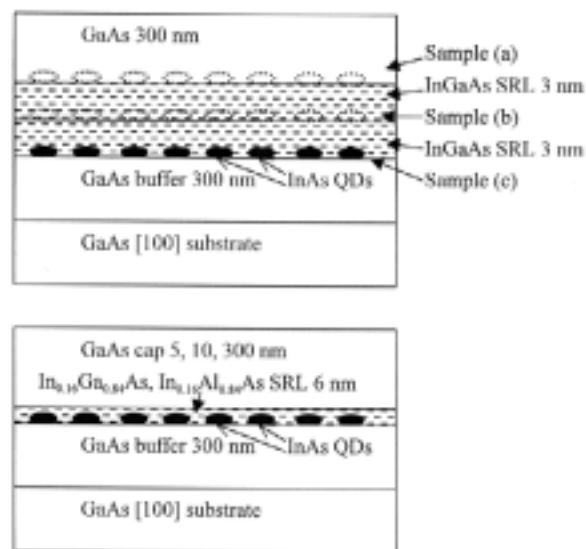
此種成長方式有效地提供高密度、高均勻度及無缺陷的量子點。以此量子點成長方式所製成的量子點雷射已如理論預期般，達到低起振電流（ 13 A/cm^2 ）^[4]與高溫度穩定性（ $T_0=385 \text{ K}$ ，在室溫下）^[5]的特性。

另外一個量子點的特性就是延伸以砷化鎵為基板元件的波長達 1.1 微米以上。這主要是因為在相較於量子井結構，砷化銻量子點可以成長超過臨界厚度(critical thickness)的磊晶層，並且不會形成缺陷，而此結構中的砷化銻也較得以舒張。有很多元件已證實有此特性，例如達 1.31 微米的端射型量子點雷射^[6]，達 1.27 微米的共振腔量子點光檢測器^[7]，達 1.31 微米的面射型量子點雷射^[8]。對光纖而言，1.3 微米的發光波長具有低損耗與分散的特性，可用來做為中長距離的高速光纖通訊系統發射與接收元件。雖然傳統以磷化銻的光電元件可達此波長，但以砷化鎵為基板的量子點光電元件則具有低成本、高基板強度、高溫度穩定性等優點。在此論文中我們將介紹在中央大學分子束磊晶實驗室中，對長波長量子點所做的一系列的研究，包括因應力改變對發光波長所產生的影響。成長基態可達到 1.3 微米發光波長的量子點及使用磷化銻做為被覆層的砷化銻/砷化鎵量子點雷射，其波長可達 1.22 微米。

11、砷化銻 / 砷化鎵長波長量子點

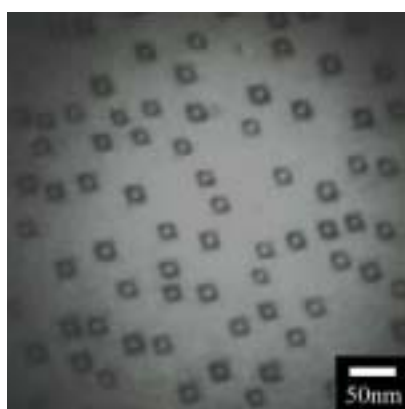
在研究如何將砷化銻 / 砷化鎵量子點延長發光波長，我們將此異質結構以固態源分子束磊晶器 (solid-source molecular beam epitaxy, SSMBE)，成長在(100)方向上的砷化鎵基板上。由於我們推論應力是影響發光波長的主要關鍵，我們設計了一系

列的試片來印證此推論。第一個系列的三個試片是用來觀察量子點置於所謂應力緩衝層 (strain-reducing layer) 不同位置時所產生的效應。此結構是將單層的砷化銻量子點置於 6 奈米的砷化銻鎵應力緩衝層的上、中、下方，量子點則是由 2.7 單層的砷化銻並以砷中斷成長所形成的。此試片在量子點與應力緩衝層成長後，再覆蓋 300 奈米的砷化鎵，其結構圖如圖三上方所示。另外一個系列的試片則是用來觀察由不同的材料系統，產生不同的應力，對砷化銻量子點產生的影響。這些試片是在量子點上方成長 6 奈米厚的砷化銻鎵與砷化鋁鎵，再覆蓋上 5、10 及 300 奈米的砷化鎵層，結構圖如圖三下方所示。再成長量子點與應力緩衝層時，磊晶成長溫度為 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ ，成長其餘砷化鎵時，磊晶成長溫度為 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ ，並在砷量足夠的環境下成長。所有結構成長時表面均以反射式高能電子繞射儀所監控。



圖三 為觀察應力對砷化銻量子點光特性的影響所設計的兩種結構

在物性方面我們首先做了穿透式顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 的量測。雖然量子點與應力緩衝層與砷化鎵基板具有高晶格不匹配度,但是所有的試片在穿透式顯微鏡剖面與平面透視圖中卻沒有看到任何的錯位缺陷,經量測後,量子點的高約 6 奈米,寬約 19 奈米,如圖五所示。



(a)

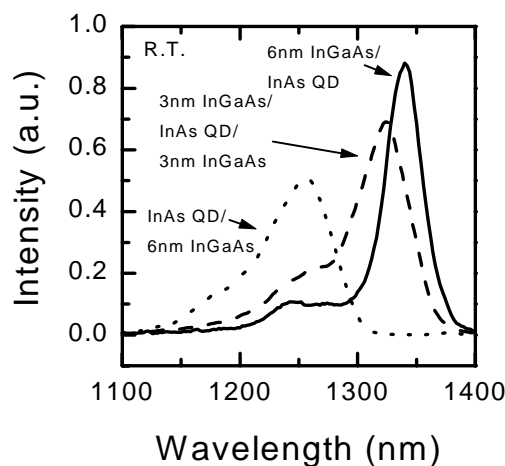


(b)

圖四 砷化鎵量子點在應力緩衝層下方的穿透式顯微鏡 (a)平面圖 (b)剖面圖。

另外,為了量測量子點的光特性,我們也做了光激光譜 (photoluminescence) 實驗。從第一個系列的試片中,我們發現光激光譜的波長是與量子點

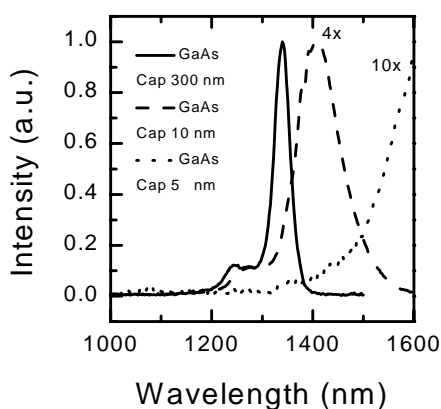
相對於應力緩衝層的位置相關。從基態的激子放射來看,量子點在 6 奈米厚的砷化鎵應力緩衝層上、中、下方的三個不同位置其對應波長分別為 1.25 微米、 1.31 微米和 1.34 微米。當量子點位於應力緩衝層較低的位置時,波長有紅位移的現象,如圖五所示。我們相信這主要是因為量子點所受的壓力所致,實驗結果顯示,當砷化鎵量子點置於應力緩衝層下方時,能較有效地減低此應力。這可以推因於量子點在應力緩衝層下方時,與應力緩衝層有較大的接觸面積所致。事實上,在量子點的上方有 3 奈米厚的應力緩衝層時就已有 60 奈米大幅的紅位移,而當量子點上方有愈厚的應力緩衝層時因量子點的壓縮應力可以降低,在量子點的上方有 6 奈米厚的應力緩衝層時,就可發現更長的波長。



圖五 室溫時砷化鎵量子點相對於砷化鎵應力緩衝層不同位置時的光激光譜。

可以特別注意的是，當量子點位於應力緩衝層的下方時，光激光譜的半高寬會降低。當量子點位於應力緩衝層正下方時，半高寬僅有 23 meV，對於量子點而言，這是非常好的半高寬。從穿透式電子顯微鏡照片中可知，半高寬的大小是與量子點的大小均勻性有關，而量子點上方的應力緩衝層愈厚時，量子點均勻性愈好。

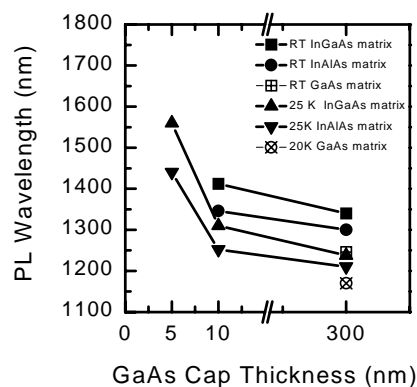
另外，改變上方砷化鎵覆蓋層的厚度，也可進一步顯示出應變鬆弛對量子點的影響。如圖六所示為一系列試片，包含在砷化鎵應力緩衝層上方有 5、10、300 奈米厚的砷化鎵所量測到的量子點光激光譜。當砷化鎵覆蓋層的厚度達到 5 奈米時砷化鎵量子點的光激光譜波長可超過 1.62 微米。這可顯示應變的大小確實與覆蓋在量子點上方的材料厚度有關。在其他文獻中[9]，改變在砷化鎵量子點上方的覆蓋厚度，也會發現相同的光激光譜波長藍位移。



圖六 不同厚度的砷化鎵覆蓋層，砷化鎵量子點所產生的室溫光激光譜圖。

我們也設計了一組實驗，是用來觀查不同的材

料系統對量子點應變的影響，包括在砷化鎵量子點上分別使用了砷化鎵鋁與砷化鎵鎵兩種不同的應力緩衝層，與使用不同的砷化鎵覆蓋層厚度。圖七則顯示了光激光譜波長與覆蓋層厚度的關係，為了更深入的印證應變效應，我們在此圖中特別加入了低溫量測出的光激光波長，因為在室溫時，量子點所發出的波長，已超過我們用砷化鎵鎵光檢測器的波長偵測範圍。因為砷化鎵鎵的彈性剛性係數較砷化鎵鋁來的小[10]，因此在砷化鎵量子點上方使用砷化鎵鎵量子點時，量子點的應變會消除得較多。相較於砷化鎵鋁應力緩衝層，可觀察到較長的波長。對於沒有加入任何應力緩衝層的量子點，量子點則包在砷化鎵中，在室溫下，波長則是所有試片中最短的 1.24 微米。更進一步，從圖七來看改變覆蓋層厚度造成的波長位移量，有砷化鎵鎵應力緩衝層的試片大於有砷化鎵鋁應力緩衝層的試片。這也是符合我們前面所提剛性係數與砷化鎵量子點內部應變大小相關。因此砷化鎵量子點的發光波長可以被不同材料的應力緩衝層所調整。



圖七 不同厚度的砷化鎵覆蓋層對於砷化鎵量子點光激光譜波長關係圖。

III、砷化銻 / 砷化鎵量子點雷射

在研究長波長量子點時，我們已發現，量子點內的應變鬆弛是決定是否能達到長波長的關鍵，我們發現將砷化銻鎵應力緩衝層置於砷化銻量子點上方時可得到 1.34 微米的發光波長與僅有 23 meV 的半高寬，因此我們決定將此用於雷射上。此雷射我們使用分離侷限結構 (separate confinement heterostructure, SCH)，用分子束磊晶器成長在摻雜矽的(100)砷化鎵基板上。此次我們有使用閥門裂解器 (valved crackers) 來控制二元砷(As₂)與二元磷(P₂)的流量。與其他世界研究機構比較[11]，我們成長砷化銻量子點時，使用較一般的成長速度 0.1 ML/s，而不是非常低的成長速度 0.01 ML/s。成長雷射被覆層時，我們使用磷化銻鎵與砷化鋁鎵兩種材料，使用的成長速率均控制在 1 μm/hr。雷射的磊晶結構圖則如圖八所示。雷射的活性層則是由 3 層堆疊的砷化銻量子點其厚度為 2.7 單層，每層並覆蓋上 6 奈米厚的砷化銻鎵應力緩衝層，並間隔 30 奈米未摻雜的砷化鎵。波導層總厚度為 200 奈米，並在活性層的兩旁夾有 70 奈米厚的未摻雜砷化鎵位障。n 型與 p 型的被覆層經設計後選用 1.5 微米與 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的摻雜濃度。成長磷化銻鎵時，成長溫度為 490 °C；成長砷化鎵時，成長溫度為 580 °C；成長砷化鋁鎵時，成長溫度為 610 °C；而成長砷化銻量子點、砷化銻鎵應力緩衝層及砷化鎵間隔層時，成長溫度為 520 °C。成長後我們使用標準的光刻法 (photolithography) 與濕蝕刻 (wet chemical etching) 方式，將磊晶片做成 50 微米寬的寬面雷射。鈦/金與金鍍鎳/金則分別使用於 p 型與 n 型歐母接

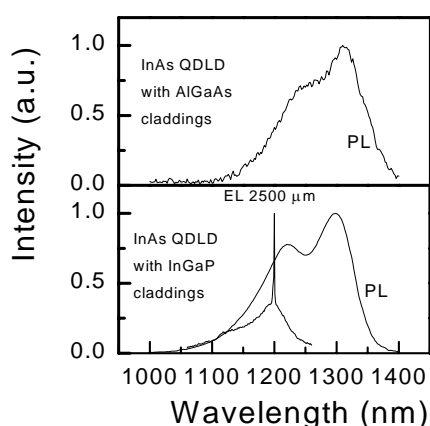
觸。製程完成後則將晶片切成不同長度的雷射條進行量測，量測時則使用脈波電流源進行量測，使用的脈波寬度為 10 微秒，頻率為 200 Hz。而光譜的量測則使用 0.5 米的分光儀並使用致冷的砷化銻鎵光檢測器及鎖相放大技術。製作出的雷射具有內阻 4.1 歐姆與崩潰電壓 32 伏特。

p-GaAs contact layer 200 nm
p-InGaP cladding layer 1.5 μm
undoped GaAs spacer 70 nm
Active region : 3-stack InAs QD with InGaAs SRL separated by 30 nm spacer
undoped GaAs spacer 70 nm
n-InGaP cladding 1.5 μm
n-GaAs buffer 300 nm
n-GaAs substrate

圖八 砷化銻/砷化鎵量子點雷，磊晶結構示意圖。

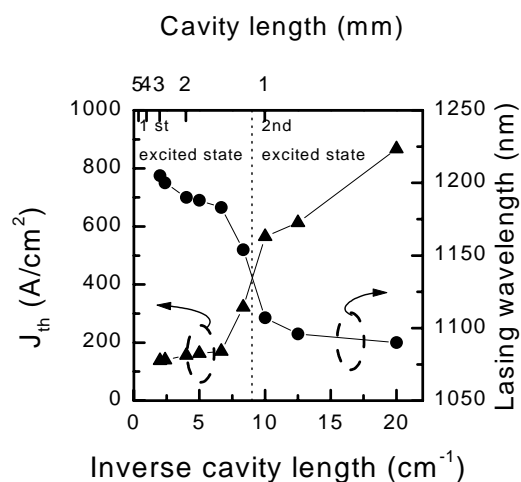
圖九為以砷化鋁鎵及磷化銻鎵為被覆層的砷化銻量子點室溫的光激光譜，以磷化銻鎵為被覆層的量子點雷射活性層光激光譜有 21 meV 的半高寬與 1300 奈米的發光波長；而以砷化銻鎵為被覆層卻有 34 meV 的半高寬與 1320 奈米的發光波長。對於具有磷化銻鎵被覆層的量子點雷射，其波長峰值的藍位移，可判定為砷化銻量子點中應變增加的結果。我們使用雙晶軸 X 射線繞射儀時，發現磷化銻鎵被覆層成長在近乎晶格匹配的砷化鎵上時具有 90 ppm 的晶格不匹配度，而砷化鋁鎵為被覆層時確有一伸張應變達 580 ppm。因此導致了量子點在砷化鋁鎵被覆層中具有較低的壓縮應變與較長的發光波長。針對直接劈裂，4.2 毫米腔長的雷射

二極體進行量測，以磷化銻鍍作為被覆層的試片具有 1200 奈米的波長與 138 A/cm^2 的低起振電流，然而，除非加上共振腔兩側的高反射鍍膜，以砷化鋁鍍為被覆層的量子點雷射則觀察不到任何的激發放射。這是因為使用低溫成長的砷化鋁鍍，磊晶品質較差，而產生了較高的光損耗所致。



圖九 室溫時，具有砷化鋁鍍與磷化銻鍍的量子點雷射電激光譜與光激光譜圖。

針對一系列不同腔長，具有磷化銻鍍被覆層的砷化銻量子點雷射，我們量測其雷射波長與起振電流密度，如圖十所示。圖中可看出當腔長從 4.2 毫米縮短至 1.0 毫米時，雷射波長則由 1200 奈米降至 1107 奈米，而起振電流密度則從 138 A/cm^2 增加至 656 A/cm^2 。而此雷射波長的變化代表雷射的產生是由第一激發態跳躍至第二激發態。如此與腔長相依性高的雷射元件特性代表了第一激發態產生增益飽和的現象。

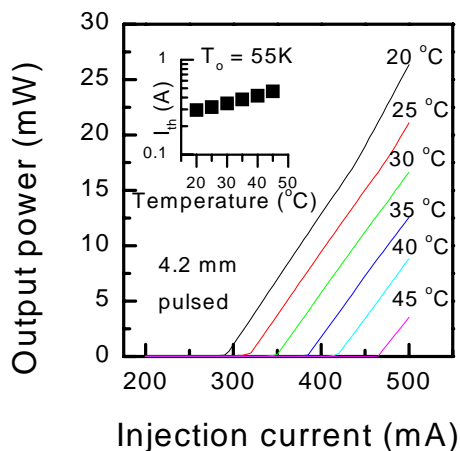


圖十 室溫時砷化銻量子點雷射的起振電流與雷射波長對共振腔長的關係圖。

因量子點僅能依表面密度與各能態之簡併，填入固定數目的載子，每個能態所能擁有的最大增益也是固定的。當雷射之產生由第一激發態移至第二激發態時，斜率效率 (slope efficiency) 則可由 22 % 升到 50 %，斜率效率的增加正代表了量子點中較高的能階具有較高的增益。我們將斜率效率的倒數與共振腔長做線性分析，則可求得雷射內部損耗 (internal loss) 與雷射內部量子效率 (internal quantum efficiency)。經計算出的第一激發態與第二激發態產生雷射的內部量子效率分別為 31 % 與 56 %，內部損耗則分別為 1.35 與 1.48 cm^{-1} 。此內部損耗的值僅約為以磷化銻為基板的量子井雷射的十分之一，這可以推斷是量子點的低吸收損耗與低摻雜被覆層低自由載子吸收 (free carrier absorption) 所致。從圖十來看，起振電流與雷射波長突然的變化，大約發生在腔長約 1.5 毫米的地方，由此可以推算第一激發態的飽和增益約為 8.9

cm^{-1} ，這與其他研究單位發表的數據相當。而此飽和增益的大小，則取決於活性層中量子點的數目多寡。

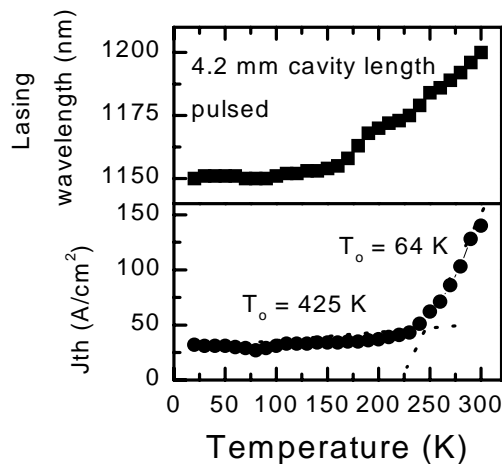
圖十一所顯示的是針對同一量子點雷射二極體在20 與 45 °C.做的一系列光強度對電流作圖，此試片為腔長為4.2毫米之雷射可推算出其特徵溫度（characteristic temperatures）為55 K，而腔長為1.0毫米之雷射其特徵溫度為103 K(未附圖)。這也與相同溫度範圍內的斜率效率與溫度相關性一致，斜率效率對於4.2毫米腔長的量子點雷射衰減16%，而1.0毫米腔長的量子點雷射衰減3%。顯示載子在量子點在第一激發態比量子點第二激發態較易產生載子跳脫的問題。



圖十一 量子點雷射二極體在20 與 45 °C間所做的一系列光強度對電流作圖。

為了更進一步瞭解量子點雷射的特性我們也針對腔長4.2毫米的雷射做了低溫雷射特性量測，

溫度範圍為20 K 與 300 K之間，如圖十二所示。雷射波長與溫度之相關性明顯的可分為兩個區間，在溫度範圍為20 K 與150 K之間時，波長幾乎不隨溫度變化而改變，並依照變溫光激光譜量測的結果，可判定為是在基態產生雷射；在高溫區段，160 K 到 300 K之間，雷射波長與第一激發態的光激光譜變溫波長幾乎重合所以可判定為第一激發態產生雷射，並隨溫度增加產生紅位移。起振電流密度也相同的分成兩個區域，在230 K 以下，起振電流密度幾乎保持在30 A/cm^2 ，因此可以得到極高的特徵溫度425 K。超過240K時起振電流與溫度便有極高的相關性，特徵溫度僅有55 K，是屬於第一激發態的範圍。



圖十二 針對腔長4.2毫米的雷射做了變溫雷射特性量測，包含雷射波長與起振電流。

IV 結論：

針對長波長砷化銻/砷化鎵量子點，我們在此

論文中以做了一系列的探討,量子點的發光波與應力緩衝層的相對位置、厚度與材料有極大的相關性,這些條件決定了在量子點中的應力分佈。而將砷化銻量子點上方加入6奈米的應力緩衝層則可得到1.34微米的發光波長與僅23 meV的半高寬。我們並做出以此結構作為活性層,加入以固態源分子束磊晶器成長磷化銻鎵作為被覆層的雷射二極體。比較一般以低溫成長的砷化鉛鎵為被覆層的量子點雷射,此種雷射在特性上有明顯的改善。對於共振腔長4.2毫米的量子點雷射,在室溫時,波長可達1200奈米,為第一激發態發光,具有 138 A/cm^2 的低起振電流。在溫度低至150 K以下時,雷射為基態發光,並具有極低的起振電流 30 A/cm^2 與極高的特徵溫度425 K。這些數據顯示了量子點雷射應用於高速光纖通訊可能性。

參考文獻

- [1] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 39 (1982).
- [2] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 1915 (1986).
- [3] D. Leonard, M. Kishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbars, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [4] P. G. Eliseev, H. Li, A. Stintz, G. T. Liu, T. C. Newell, K. J. Malloy, L. F. Lester, Appl. Phys. Lett. **77**, 262 (2000).
- [5] M. V. Maximov, I. V. Kochnev, Y. M. Shernyakov, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, A. F. Tsatsul'nikov, A. V. Sakharov, I. L. Krestnikov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, A. O. Kosogov, P. Werner, and U. Gösele, Jpn. J. Appl. Phys., Part1 **36**, 4221 (1997).
- [6] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett. **73**, 2564 (1999).
- [7] J. C. Campbell, D. L. Huffaker, H. Deng and D. G. Deppe, Electron. Lett. **33**, 1337 (1997).
- [8] A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov, Yu. M. Shernyakov, S. S. Mikhrin, N. A. Maleev, E. Yu. Kondrat'eva, D. A. Livshits, M. V. Maximov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, Yu. G. Musikhin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, and D. Bimberg, IEEE Photon. Technol. Lett. **11**, 1345 (1999).
- [9] H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou, Appl. Phys. Lett. **73**, 2742 (1998).
- [10] V. Swaminathan, and A.T. Macrander, *Material Aspects of GaAs and InP Based Structures*, (Prentice Hall, New Jersey, 1991), p. 22.
- [11] K. Mukai, Y. Nakata, K. Otsubo, M. Sugawara, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, IEEE Photon. Technol. Lett. **11**, 1205 (1999).