准零维量子点激光器的发展瓶颈

李世国 王新中 周志文 张卫丰

深圳信息职业技术学院电子与通信学院,广东 深圳 518172

摘要 近年来半导体材料主要朝两个方向发展:一方面是材料工程,即通过不断探索扩展新的半导体材料实现;另一 方面是能带工程,即通过改变已知材料的维度进而实现能带的调节。准零维半导体量子点就是通过改变其尺寸调控 能带的典型代表。主要论述了准零维量子点激光器发展过程中遇到的一些瓶颈问题。

关键词 激光器;量子点激光器;半导体激光器;准零维器件

中图分类号 O469 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.030006

Developing Bottlenecks of Quasi-Zero-Dimensional Quantum Dot Lasers

Li Shiguo Wang Xinzhong Zhou Zhiwen Zhang Weifeng

School of Electronics and Communications, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen, Guangdong 518172, China

Abstracts In recent years, the developments of semiconductor materials follow two directions. One is socalled the material engineering, which is focusing on continuously pursuing new semiconductor material systems. The other one is the band engineering which is used to change the band energy of known semiconductor material system by adjusting their dimensions. Quasi-zero-dimensional semiconductor quantum dot is a typical representative of band engineering by changing the size of dot. In this paper, we are mainly concentrated on introducing the bottlenecks of quasi-zero-dimensional semiconductor quantum dot lasers. **Key words** lasers; quantum dot lasers; semiconductor laser; quasi-zero-dimensional device **OCIS codes** 140.2020; 230.5590; 160.4236

1 引 言

自1970年美国IBM公司的Esaki等¹¹提出超晶格概念后,引发了人们对二维(2D)量子阱材料的研究热 潮,对其开展了大量的理论与实验研究工作,以期能将基于量子机理的效应应用于半导体激光器领域。随 着生长技术的不断改进,二维量子阱材料的质量和器件的性能都有很大的提高,现在很多量子阱光电器件 都实现了商业化。而更低维度的量子线、量子点,由于其特殊的结构,表现出比传统半导体器件更优越的性 能,成为最近研究的热点。1982年日本东京大学的Arakawa等¹²通过理论计算指出量子点激光器的热稳定 性要比传统的半导体激光器有很大的提升。1986年Asada等¹³通过理论计算预言量子点结构的阈值电流密 度相比二维的量子阱结构将会有显著的降低,从而有望解决半导体激光器中阈值电流密度过大的问题。

所谓的量子点是由少量原子组成的准零维纳米结构,原子数目在几个到几百个之间,三个维度的尺寸 都小于100 nm,电子在三个维度上的运动受限制,量子效应非常显著。在量子点中,由于量子效应,其载流 子的能级类似原子有不连续的能级结构,所以量子点又叫人造原子。这些特殊能级结构,使得准零维量子 点表现出独特的物理性质,如量子尺寸效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应、表面效应、量子干涉效应、多体 相关和非线性光学效应等,它对于基础物理研究和新型光电器件研究都有很重要的意义^[4]。

收稿日期: 2013-10-24; 收到修改稿日期: 2013-11-19; 网络出版日期: 2014-02-11

基金项目:国家自然科学基金(62104058)、广东省自然科学基金(S2013010011833)、深圳市科技创新计划 (JCYJ20130401095559823)

作者简介:李世国(1978—),男,博士,副教授,主要从事低维半导体光电材料与器件相关领域等方面的研究。 E-mail: lishiguo2002@163.com

目前获得准零维量子点材料的方法,主要有外延技术生长法、胶体法和腐蚀法等,其中最常用的是胶体 法和外延技术生长法。胶体法通常是指利用金属的有机或无机物,在催化剂的作用下,经过溶胶而固化形 成胶体量子点,形成的胶体量子点在离心力作用下可以涂覆在衬底表面,经过退火处理形成所需纳米团簇, 点的尺寸与凝胶的时间和退火处理时间有关。该方法制备量子点方法的优点是方法简单,不需要复杂的仪 器设备,成本较低,可以大面积制备纳米颗粒;缺点是不易形成高质量晶体颗粒和极易受到空气中的灰尘污 染。而外延技术是获得自组装准零维量子点激光器材料最常用的技术,其主要过程是利用当前先进的分子 束外延(MBE)¹⁵⁻⁶¹、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^{ITT}和化学束外延(CBE)¹⁸¹等技术通过自组装生长机 理,在特定的生长条件下,在晶格失配的半导体衬底上通过异质外延来实现半导体量子点的生长,当外延材 料的生长达到一定厚度后,由于晶格失配导致的应力释放,外延材料就会形成半导体量子点的生长,当外延材 的晶格失配度有关。同时通过调控量子点材料生长流程和选择不同材料体系,能够实现量子点的能级调 节,进而实现激光器发光波长的调节。外延技术是目前获得高质量半导体量子点比较普遍的方法,其缺点 是对半导体量子点的生长都是在高真空或超高真空下进行,使得材料生长成本非常高。

2 材料及器件发展瓶颈

量子点激光器是以准零维量子点作为增益介质的光电器件,是目前研究的热点之一,虽然在近些年取 得了长足的进步,但其性能与理论预测相比仍有较大的差距,这主要是由于量子点材料制备及其器件结构 等还存在如下的发展问题。

2.1 材料均匀性问题

自组装半导体量子点材料的生长是在晶格失配衬底材料上通过异质外延实现的,其流程通常是先层状 生长,达到一定的厚度后(浸润层)¹⁹,由于应力的释放形成小岛,即所谓的"准零维量子点"。量子点的大小 与有源层的厚度和晶格失配度有关。虽然量子点的材料增益很大,是实现激光的最佳增益介质材料,但通 过自组装技术生长的量子点一大特点是尺寸分布的不均匀性,使量子点发光峰非均匀展宽,发光峰半宽比 较宽^[10-11],远大于二维半导体量子阱材料,这样在激光器的有源区内,实际上只有很少一部分量子点对激光 器的发光有贡献,影响了激光器激射阈值电流密度的进一步减低。因此,如何改变和控制生长条件来获得 尺寸均匀的量子点阵列,成为激光器性能提高的一个瓶颈。

2.2 量子点的密度问题

作为激光器增益介质材料,量子点的密度也是决定器件性能的一个重要参数,点密度越高,相应光电器件的性能越好,如较大输出功率、温度稳定性高、低阈值电流密度和高特征温度等。通常自组装生长的准零维量子点密度与衬底生长界面的成核密度、生长温度、生长速率和材料体系有关,在衬底成核密度高的晶面生长相对容易获得高密度的量子点材料。另外生长条件对量子点的密度影响也非常大,合适的生长条件是尽量减少沉淀的原子在生长表面的扩散,这样可以提高点的面密度。目前,自组装生长技术获得量子点面密度通常在10¹⁰~10¹¹ cm⁻²之间^[6,12],相应激光器的性能与商用量子阱激光器还有一定的差距。所以选择适当的衬底生长晶面和合适的生长条件来提高量子点面密度,使得激光器的性能达到理论预测值也是目前的一个挑战。

2.3 结构设计问题

自组装半导体量子点激光器通常采用双波导结构,用法布里-珀罗(F-P)腔作为激光增益腔面,波导材 料通常是采用宽禁带的复合半导体材料。为了提高有源区量子点的增益值,通常采用多层量子点结构,每 层点之间采用几十纳米厚的材料间隔,以阻止不同层之间的点发生耦合,影响激光器的效率。为了增加对 载流子的限制,常用的办法是把量子点生长到量子阱里,这样被量子点捕获的电子不容易受到热散射脱离 量子点,提高了激光器的效率。但是对于有源区空穴来说,能级的分离能间隔很小,受到热散射几率很大, 进而降低光电器件的效率。因此,如何设计有源区结构,减少出光面对光的损耗,降低热对载流子的散射, 提高激光器的温度稳定特性,这些都是当前准零维量子点激光器性能提高面临的问题。

胶体法具有成本低、方法简单和容易操控等优点,已成功用于制备II-V族半导体CdSe、CdS、CdTe、ZnO、ZnS、ZnSe、PbS和PbTe量子点材料。与半导体Si和Ge不同,上述这些材料都是直接带隙半导体材

料,不仅有高的荧光效率,而且荧光波长能覆盖从紫外到红外的范围,同时具有很好的稳定性,在发光二极管、量子点激光器、生物系统探针以及光转换器或调制器等领域有很好的应用前景^[13-14]。在胶体量子点材料中,CdSe、CdSe和ZnS等是目前国际上研究最深入的半导体量子点材料,人们广泛地讨论了其制备方法、发光特性、发光动力学过程和单光子源特性^[15]。虽然利用胶体法很容易制备准零维量子点材料,但是在激光器方面,由于很难获得高质量波导限制层材料和存在大量的非辐射俄歇复合等问题,利用该方法制备的激光器性能还很差^[16],因此如何设计激光器结构和器件制备流程,提高胶体法制备的准零维量子点激光器的性能,仍然是目前的一个挑战。

2.4 波长拓展问题

量子点激光器的发光波长与量子点材料体系和尺寸有关,有源区材料禁带宽度越小和量子点尺寸越 大,激光器发射的波长越长。对于III-V族半导体量子点激光器(主要集中在GaAs材料体系和InP材料体 系),目前研究最多的是波长在通信波段的1.3 μm和1.55 μm激光器。在GaAs材料体系中,InAs和GaAs 的晶格失配度大(7%),通过调节量子点尺寸已经获得高性能的1.3 μm激光器,甚至已经获得激射波长接近 1.55 μm的量子点激光器。而在InP材料体系中,由于InAs与InP的材料的晶格失配度小(3%),在InP上生 长InAs很容易实现1.55 μm,通过调节InAs的厚度和生长条件,已经实现最长激射波长为1.95 μm激光器。 但是要实现波长更长的量子点激光器,特别是在无线通信和毒气检测领域有非常重要应用价值的2~5 μm量子 点激光器,尽管理论上利用InAsSb/InP材料体系的量子点激光器可实现该波段的激光器^[17],但实际中如何 自组装生长InAsSb量子点材料和如何加工成窄脊条的器件也是目前的一个挑战。

2.5 单模稳定性问题

单模激光在工业和在现实生活中都非常重要的应用价值,如毒气检测、军事、生物医疗和原子吸收光谱 检测等领域。对于自组装生长获得的准零维量子点激光器,由于尺寸的非均匀性,导致激光器的光谱都是 多模激射,即使缩短器件的腔长也很难获得单模激光器,这限制了其应用范围。为了获得其单模激射,科学 家发明了外腔,通过在激光器自然腔面外增加光栅,通过光栅选模实现单模激射,该方法的最大好处通过调 节光栅的角度,能够实现大范围模式调谐,获得很宽的波长调节。但是该外腔系统受温度与外界扰动的影 响很大,环境温度改变会影响激光器的波长移动和光栅的周期改变,进而导致激射波长的移动。此外,该系 统组成比较复杂,由准零维量子点激光器、温度控制器、载流子注入系统和光栅组成,要实现波长的稳定和 无跳模的调谐,要求上述所有的控制单元必须实现联动,这也是目前外腔系统发展的一个挑战。

2.6 器件的集成问题

激光器集成化有非常重要的应用前倾,目前能够实现大规模集成基底材料主要是IV族半导体Si和Ge, 虽然利用IV族半导体也可是实现激光器,但是由于其本身是间接带隙半导体,发光效率很低。III-V族半导 体材料都是直接带隙材料,是实现激光器的最佳选择,缺点是无法像Si和Ge那样实现大规模的集成。最近 几年,人们试图把III-V族InAs量子点材料直接生长到Si和Ge衬底上,这样既利用了III-V族半导体高效率 发光的优点,又利用了IV族Si和Ge能够实现大规模集成化的优点,相关量子点激光器的研究取得一定的成 果,实现了1.3 µm的量子点激光器^[18-19],但是晶格的失配导致的缺陷限制了激光器的性能,同时,由于Ge和 Si的自然解理面与III-V族半导体GaAs和InAs不同,很难获得高质量的F-P腔,这些都限制了III-V族半 导体InAs和IV族Ge和Si激光器集成。因此,如何提高Ge和Si衬底上InAs量子点激光器的性能并实现真 正的集成化,也是目前准零维量子点激光器发展的一个挑战。

3 结束语

由于其特殊的能级结构和态密度,准零维量子点激光器较之传统半导体激光器表现出了一些特殊的性能。随着自组装生长设备的发展和制备技术的不断改进,近些年准零维量子点激光器的性能获得了很大的提高。但是,由于其特殊的制备过程和半导体的材料特性,准零维量子点激光器的发展遇到一些瓶颈。本 文简要地介绍了这些发展瓶颈并作了简单的讨论,希望进一步推动准零维量子点激光器的发展。

参考文献

1 I Esaki, R Tsu. Supprlatice and negative differential conductivity in semiconductors[J]. IBM J Res Develop, 1970, 14(1):

61 - 65.

- 2 Y Arakawa, H Sakaki. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current[J]. Appl Phys Lett, 1982, 40(11): 939–942.
- 3 M Asada,Y Miyamoto, Y Suematsu. Gain and the threshold of three dimensional quantum-box lasers[J]. IEEE J Quantum Electron, 1986, 22: 1915-1921.
- 4 Wang Zhanguo, Chen Yonghai, Ye Xiaoling, *et al.*. Nanometer Semiconductor Technologies[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- 王占国,陈涌海,叶小玲,等.纳米半导体技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- 5 J S Kim, J H Lee, S U Hong, *et al.*. Room-temperature operation of InP-based InAs quantum dot laser[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2004, 16(7): 1607–1609.
- 6 S G Li, Q Gong, Y F Lao, *et al.*. Room temperature continuous-wave operation of InAs/InP(100) quantum dot lasers grown by gas source molecular beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(11): 111109.
- 7 S Anantathanasarn, R NÖtzel, P J van Veldhoven, *et al.*. Lasing of wavelength- tunable (1.55 μm regions) InAs/ InGaAsP/InP(100) quantum dots grown by metal organic vapor-phase-epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(7): 073115.
- 8 P J Poole, K Kaminska, P Barrios, *et al.*. Growth of InAs/InP-based quantum dots for 1.55 μm laser applications[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(6): 1482-1486.
- 9 S Frechengues, N Bertru, V Drouot, *et al.*. Monolayer coverage effects on size and ordering of self-organized InAs islands grown on (113)B InP substrates[J]. J Cryst Growth, 2000, 209(4): 661-665.
- 10 Shiguo Li, Qian Gong, Xinzhong Wang, *et al.*. Low-temperature characteristics of two-color InAs/InP quantum dots laser[J]. Chin Opt Lett, 2012, 10(4): 041406.
- 11 Li Yue, Qian Gong, Chunfang Cao, *et al.*. High performance InAs/GaAs quantum dot laser with the dot layers grown at 425 °C[J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(6): 061401.
- 12 I Alghoraibi, T Rohel, N Bertru, *et al.*. Self-assembled InAs quantum dots grown on InP(311)B substrates: role of buffer layer and amount of InAs deposited[J]. J Cryst Growth, 2006, 293(2): 263-268.
- 13 Lou Tenggang, Hu Lian, Wu Dongkai, et al.. Electroluminescent characteristics of CdSe colloidal-quantum dots[J]. J Inorganic Materials, 2012, 27(11): 1211–1215.

楼腾刚, 胡 炼, 吴东锴, 等. CdSe胶质量子点的电致发光特性研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(11): 1211-1215.

14 Chen Dingan, Shen Li, Zhang Jiayu, *et al.*. Colorimetrical study of colloidal CdSe quantum dots[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(11): 6340–6344.

陈定安, 沈 里, 张家雨, 等. 胶体 CdSe 量子点的色度学特性研究[J]. 物理学报, 2007, 56(11): 6340-6344.

- 15 X Brokmann, G Messin, P Desbiolles, *et al.*. Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources[J]. New J Physics, 2004, 99(6): 99.
- 16 Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots[J]. Science, 2000, 290(5490): 314–317.
- 17 Huiyun Liu, Ting Wang, Qi Jiang. *et al.*. Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate[J]. Nature Photon, 2011, 5(7): 416-419.
- 18 C Cornet, F Dore, et al.. InAsSb/InP quantum dot for mid-wave infrared emitters: a theoretical study[J]. J Appl Phys, 2005, 98(12): 126105.
- 19 Ting Wang, Huiyun Liu, Andrew Lee, et al. 1.3- μm InAs/GaAs quantum- dot lasers monolithically grown on Si substrates[J]. Opt Express, 2011, 19(12): 11381-11386.