

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

非可見光元件與技術之研究及其在植物生長之應用 (3/3) — 總計畫：

計畫編號：NSC 90-2215-E-002-013

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：李嗣涔 教授，管傑雄 副教授，林清富 教授 國立臺灣大學電機工程學系
計畫參與人員：陳顯德,張議聰,蔡秋雲,林澤琦 國立臺灣大學電機工程學系

一、摘要

本總計畫詳細研究紅外放光及偵光元件及其在植物生長之應用。下有三個子計畫，第一子計畫為探討藉由原子力顯微鏡(AFM)，掃描式電子顯微鏡(SEM)及光激放光頻譜(PL)可詳細探討自我形成的砷化銦量子點的成長機制。根據砷化銦的厚度，量子點的成長機制可分成三個階段：(1)砷化銦的厚度太薄不足以形成量子點。砷化銦會形成一層薄層，也就是所謂的 wetting layer。(2)砷化銦的厚度足夠形成無錯位的量子點。(3)當砷化銦的厚度再增加時，鄰近的量子點會合成一個有錯位的三維島狀物。單個量子點的形狀並不是簡單的金字塔形狀，而是更為複雜。一個量子點至少由兩種以上的面形成。我們在實驗中也觀察到負微分電導效應。增加阻擋層的位能障高度可以增加背景限制性的溫度(BLIP)。在量子點下方的 wetting layer 會導致採用沒有摻雜濃度的量子點的紅外線偵測器有光伏特效應。第二子計畫探討有鋁砷化鎵阻擋層的砷化銦/砷化鎵量子點紅外線偵測器配合對植物成長與紅外線關係之研究，由 Ga(In)As/AlGaAs 所成長的量子井紅外線偵測器可提供約 3~18 μm 各種波長之所需，而且設計容易。第一年將超晶格結構應用在紅外線偵測器上的研究，第二年結合兩種不同的超晶格結構而製作出正負壓控紅外線雙色偵測器，第三年則結合雜質能帶的概念而製作出超晶格紅外線發光二極體，並研究雜質能帶對正向入射光吸收的可行性。第三子計畫研究應用

準相位匹配技術來改善非線性光學轉換中傳統非線性光學晶體的性質。我們研發波導展開式半導體雷射放大器，作為非線性光學轉換的雷射幫浦。並研發製作週期性區域反轉鋁酸鋰晶體，成功的架設一個半導體雷射幫浦差頻系統，以產生波長落在紅外線區段的差頻光。此外還發展三維模型以評估準相位匹配光學轉換的情形。

Abstract

This project consists of three sub-projects. The self-assembled InAs quantum dots (QDs) growth mechanisms are investigated in the first subproject by using the Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). The growth mechanism can be separated into three stages depending on the InAs coverage thicknesses: First, when the InAs thickness is too thin to form QDs. The sprayed InAs material forms the thin film, i.e. the wetting layer. (2) The InAs thickness is sufficient to form QDs that are free from dislocations. (3) With further increasing InAs thickness, the neighboring QDs are coalesced to form 3D islands with dislocations. The single QD's shape is not the simple pyramid-like but more complicated. There are at least two facets on the surface of QDs. The InAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors (QDIPs) with two AlGaAs barrier layers are studied. The negative differential conductance (NDC) is observed. The photovoltaic effect of QDIPs with undoped QDs results from the wetting layers of QDs, which cause the asymmetrical band diagram at zero bias of the

QDIP. The single QD's shape is not the simple pyramid-like but more complicated. There are at least two facets on the surface of QDs. The InAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors (QDIPs) with two AlGaAs barrier layers are studied. In the second subproject, we designed and fabricated an infrared photodetector with two superlattices separated by a blocking barrier. Our detector is capable of multi-wavelength operation. The spectral responsivity of our photodetector is switchable by the bias polarities and is tunable by the bias magnitude. In addition, our detector is insusceptible to the variation of the operational temperature. These show the structure is very appropriate to realize multi-wavelength infrared photodetector. In the third sub-project, quasi-phase-matching (QPM) techniques used in the nonlinear optical wavelength conversion are studied. We developed tapered-waveguide semiconductor laser amplifiers for high-power tunable semiconductor lasers to replace conventional bulky lasers used in the nonlinear wavelength conversion applications. Then we fabricate the periodic-poled-Lithium-Niobate devices used for quasi-phase-matching by one direction heated proton exchange. The generation of mid-IR radiation by quasi-phase-matching difference frequency generation pumped by high power semiconductor lasers are developed successfully. In addition, we had developed mathematical model for simulating nonlinear QPM wavelength conversion.

二、引言

紅外線光偵測器可以將紅外線輻射轉換成電子信號。量子井紅外線光偵測器焦平面陣列 (quantum well infrared photodetector focal plane array) 已然有商業化的產品出現，然後其缺點是對於正向入射的紅外線不具有吸光的效果，而且需要在 77K 以下的溫度來操作。由砷化銦量子點的成長與結構去研究兩邊擋以高能隙材料當作阻擋層的量子點紅外線偵測器的特性，且由量子點紅外線偵測器的寬頻響應特性也觀察到並加以解釋不同的量子點覆蓋厚度以及量

子點不參雜和不對稱參雜對紅外線偵測器產生的光壓型效應(photo-voltaic effect)的影響也都加以實驗並瞭解。但是量子點紅外線偵測器 (quantum dot infrared photodetector, QDIP) 可以吸收正向入射的紅外線而且具有可以操作在較高的溫度下、較低的暗電流等優點，對植物成長與紅外線關係之研究，由 Ga(In)As/AlGaAs 所成長的量子井紅外線偵測器可提供約 3~18 μm 各種波長之所需。¹⁻³

另外，我們採用兩個截然不同 superlattices 結構，其光譜響應是利用偏壓極性在兩個波長 (6~8.5 毫米和 7.5~12 毫米) 之間可轉換，和在每一個波長範圍也是可調的。與量子井的感測器比較，我們的感測器展示光譜響應不受溫度影響的優勢。⁴⁻¹⁴

此外，我們進一步利用鋰酸鋰所做成的週期性區域反轉非線性晶體，建立一個半導體雷射幫浦差頻系統，其所產生差頻光的波長落在紅外線區段。我們也成功研製出高功率寬頻可調式半導體雷射幫浦。並將此半導體雷射元件與差頻系統組合，以實際產生性質優良的寬頻可調式紅外線光源。¹⁵⁻²⁰

三、實驗及成果

圖一所示為單一顆 2.2 層原子層覆蓋率的砷化銦量子點的原子力顯微鏡影像。由圖中可以看出量子點結構並非半球形結構，而是由 [110] 和 [136] 等不同指向的平面所組成，而且在基板的不同指向上的剖面圖呈現不同的切面。

表一為四片不同結構的量子點紅外線偵測器樣品的結構圖及參數。其中，在量子點紅外線偵測器的兩邊成長不同高度的砷化鋁鎵 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) 阻擋層，x 分別為 (a) 0.2 和 (b) 0.3，藉由量測暗電流可以得到不同的背景限制 (background limited performance, BLIP) 操作溫度，如圖二所示，由此實驗可以得知在設計元件結構時，藉由調整砷化鋁鎵阻擋層的高度來降低暗電流，提高光電流對暗電流的比值，進而使元件可以操作在更高的溫度下。

改變元件結構中量子點的原子覆蓋率可以得到不同波長的頻譜響應的尖峰值，如圖三所示。由圖可知，2.2 層原子層覆蓋率的量子點紅

外線偵測器在零伏特電壓時就對紅外線產生響應，。

同樣地，由圖三(b)中，我們也觀察到元件在零伏特偏壓下就已經具有頻譜響應尖峰，這是由於砷化銻量子點成長在砷化鎵基板上的時候，原子層覆蓋率在 1.7 層之前是二維的成長，超過 1.7 層原子層之後才轉為三維的島狀量子點的成長，所以在元件的能帶圖上，量子點兩邊是呈現不對稱的狀態，由於此能帶的不對稱造成了元件在零伏特的偏壓下即具有頻譜響應尖峰，也就是光壓型效應。

圖四顯示我們的光電感測器的帶狀物架構。它依次容納 500 nm 底部接觸層，14 週期的底部超晶格，一個障壁，另一個 14 週期的頂部超晶格，和 400 nm 頂部接觸層。底部和最高的 superlattices 的每一個週期都由 6 nm 和 4 nm $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}$ 障壁，和 4.5 nm 和 6 nm $\text{Al}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{As}$ 障壁 GaAs 分別組成得好好。阻塞柵欄由 60 nm $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}$ 層組成，50nm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的層，和 60 nm $\text{Al}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{As}$ 層用 X 選配了從 0.27 到 0.31。接觸層和這個超晶格都用 Si 摻雜($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 且阻塞障壁和超晶格障壁是 undoped。

為了展示操作的機制，用圖四(b) 表示展示了在確定的偏見下，我們的檢測器的帶狀物架構 (B)。如果當最高接觸時應用高電壓把這個電壓極性當作正極。由於 superlattices 的低電阻特性，電壓幾乎完全落在分離柵欄障壁上。為方便，指定這個最高超晶格為超晶格 A (SA)，並且底部超晶格指定為超晶格 B (SB)。由於在柵欄上應用的強壯(強烈)電場小企業的第二個 miniband 中的光電子透過分離柵欄能夠穿隧。這些逃跑的光電子導引電場從底部接觸誘惑電子並且光電流導引至外部電路。相反，SA 的逃跑的光電子從頂部誘惑電子用圖四(b) 表示接觸和導引顯示的內部流通。因此，僅有 SB 在確定的偏壓下工作。透過相同的方法，唯一的 SA 是在逆偏壓下工作的。這個特性在與 SA 和 SB 的各自 miniband 之間，用偏壓極性使光譜響應可轉換，由短波長輻射產生的光電子有高能和隧道的可能性對照片回應有好處。

圖五表示，在固定的偏壓下，透過供給的可調偏壓的大小以 7.5~12 毫米控制光譜響應。當在逆向偏壓下，SA 以 6~8.5 毫米控制光譜響應和。它表明超晶格點陣上的壓降可忽略的事實。除孤立 SA 和 SB 以外，分離障壁也透過防止傳導第一 miniband 電子減少暗電流。在圖五，展示了各種溫度的暗電流並且用曲線表示溫度 20 K 的背景光電流。它從當在 0.5V 偏壓時，背景限制的溫度在溫度 60K，和在 -0.75V 偏壓時，背景限制的溫度在 80 K 下的曲線比較觀察。在圖七中，顯示是這個測量的噪音資料和計算此時有暗電流在 77 K 的射的噪音 $2eI_d$ 。曲線表示我們的噪音測量系統的估計的最小量可溶解噪音。注意到測量的噪音 PSD 為電壓同意得 77K 的估計的射的噪音更大於 0.5 V。因此，得出如下結論，噪音來源來自電子穿隧這個阻塞障壁。因為逆偏壓下 77 K 的暗電流比在固定偏壓下那更小得多。

在準相位匹配非線性光學晶體的理論研究方面，將二維模擬擴展為三維模擬，模擬結果與已發表期刊上所做的非線性差頻實驗來比較，非線性轉換效率約為實驗所得之兩倍 $\{0.015\%/W\text{cm}; 0.0292\%/W\text{cm}\}$ ，若將紅外光於非線性晶體表面反射的效果加入，轉換效率為 $0.0192\%/W\text{cm}$ ，與實驗結果相去不遠，相信此演算法可實用作為將來實驗結果之預測。除此之外，我們發現光參振盪所產生的紅外光其光束和高斯光束有些差異，如圖九所示。

我們發展一維式質子交換法產生深的區域反轉的技術。在實驗上我們已經抓到了某些製程條件：急速降溫（降溫速度達 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 時）、溫度變化時焦磷酸的必要性等，這些條件有利於深的區域反轉的發生，最深可達 $100 \mu\text{m}$ 以上。用一維式質子交換法所得到的區域反轉深度要比一般用化學擴散法所製做出來的區域反轉深度深很多。

在差頻紅外光的架設中[圖十]，我們初步利用波長為 808 nm 半導體雷射和 1064 nm 的 Nd:YAG 雷射產生波長落在紅外線區段的差頻光。利用 beam splitter 將 1064 和 808 nm 兩道雷射光合併在一起，再利用雙凸透鏡將雷射光一起聚入週期性區域反轉鉍酸鋰晶體，在鉍酸鋰晶體後方以 Ge 濾鏡濾去 808、1064 nm 兩道雷射光，只讓在鉍酸鋰晶內產生的差頻光通過，再利用 InSb 紅外線偵測器偵測差頻紅外光的功率。

最後我們利用自製波導展開式半導體雷射放大器進行類似的研究。我們使用一個寬頻可調式線型外腔雷射作為光參振盪器的幫浦光源。如圖十一所示。然後架設差頻紅外光的光學系統，如圖十二所示。我們成功地產生差頻波長為 4.3 μ m 的光。圖十三為 Nd:YAG 光強度固定，而半導體雷射光改變之情形，圖十四為半導體雷射光固定，而 Nd:YAG 光強度改變之情形，可看到明顯的差頻訊號。

四、結論

在量子點紅外線偵測器元件中，我們在最外面兩邊加上不同鋁含量的砷化鋁鎵當作阻擋層，使量子點紅外線偵測器操作在遠高於 77K 的操作溫度，期將來可以在室溫下操作。接著改變量子點紅外線偵測器中砷化銻量子點的原子層覆蓋率，我們得到了不同頻譜響應的尖峰值，分別對應到量子點摺限能階到砷化鋁鎵以及砷化鎵的電子能階躍遷。同時，改變紅外線的入射角度，觀察響應值與入射角度的關係，我們發現，傳統的量子井紅外線偵測器受限於量子井對紅外線吸收的選擇律，無法作紅外線的正向入射吸收，但是由於量子點是三維量子摺限的結構，所以正向入射時仍有吸收，而且更由於 3 層原子層覆蓋率的量子點具有較大的高度對基底半徑的比值，所以它在接近正向入射時的尖峰響應值大於 2.2 層原子層覆蓋率的量子點，更大於量子井的理論值。此外，由於成長砷化銻量子點在砷化鎵基板上時會先成長一層 wetting layer，導致量子點兩邊能帶結構

的不對稱，因此在零伏特偏壓的時候仍舊有頻譜響應，造成元件的光壓型效應。

接著，我們用由一個阻塞障壁分離的兩個 superlattices 的紅外線感測器，其性能為此元件的光譜響應係利用改變的偏壓極性和大小去調整。此外，我們的感測器對操作的溫度的變化是不敏感的。

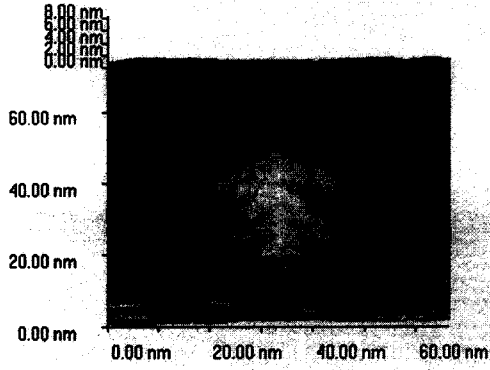
最後，我們也成功研製出高功率寬頻可調式半導體雷射幫浦。並將此半導體雷射元件與差頻系統組合，以實際產生性質優良的寬頻可調式紅外線光源。

參考文獻

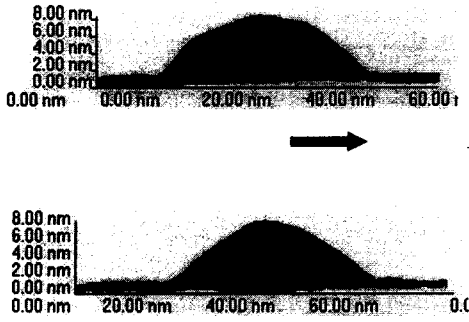
- [1] S. F. Tang et al, Appl. Phys. Lett. 78, 2428 (2001).
- [2] S. Y. Lin et al., Appl. Phys. Lett. 78, 2784 (2001).
- [3] S. D. Chen et al, IEEE-Nano 2002, pp. 341 (2002)
- [4] I. Gravé, A. Shakouri, N. Kuze, and A. Yariv, Appl. Phys. Lett. 60, 2362 (1992).
- [5] K. L. Tsai, K. H. Chang, C. P. Lee, K. F. Huang, J. S. Tsang, and H. R. Chen, Appl. Phys. Lett. 62, 3504 (1993).
- [6] A. Köck, E. Gornik, G. Abstreiter, G. Böhm, M. Walther, and G. Weimann, Appl. Phys. Lett. 60, 2011 (1992).
- [7] E. Martinet, E. Rosencher, F. Luc, Ph. Bois, E. Costard, and S. Delaître, Appl. Phys. Lett. 61, 246 (1992).
- [8] H. C. Liu, J. Li, J. R. Thompson, Z. R. Wasilewski, M. Buchanan, and J. G. Simmons, IEEE Elect. Dev. Lett., 14, 566 (1993).
- [9] M.C. Hsu, C.H. Kuan, and S.Y.Wang, Appl. Phys. Lett. 77, 2240 (2000).
- [8] L. C. Lenchyshyn, H. C. Liu, M. Buchanan, and Z. R. Wasilewski, J. Appl. Phys. 79, 8091 (1996).
- [9] A. Shakouri, I. Gravé, Y. Xu, and A. Yariv, Quantum Well Intersubband Transition Physics and Devices, edited by H. C. Liu, B. F. Levine, and J. Y. Anderson (Lluwer Academic Publisher,

Dordrecht, 1994), p. 291.

- [10] M. Z. Tidrow, Xudong Jiang, Sheng S. Li, and K. Bacher, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1335 (1999).
- [11] Yaohui Zhang, D. S. Jiang, J. B. Xia, L. Q. Cui, C. Y. Song, Z. Q. Zhou, and W. K. Ge, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2114 (1996).
- [12] K. Kheng, M. Ramsteiner, H. Schneider, J. D. Ralston, F. Fuchs, and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 61, 666 (1992).
- [13] Chun-Yu Chen, and Chieh-Hsiung Kuan, *IEEE transactions on instrumentation and measurement* 77, 49 (2000).
- [14] Sarath D. Gunapala et al., *IEEE transactions on electron devices* 47, 963 (2000).
- [15] Lim, M.M.Fejer, R.L.Byer, *Electron. Lett.* 25, 174 (1989)
- [16] Armstrong, N. Blombergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan, *Phys. Rev.*,127, 1918 (1962)
- [17] S.O.Brien, D.F.Welch, R.A.Parke, D.Mehuys, K.Dzurko, R.J.Lang, R.Waarts, and D.Scifres,*IEEE J. Quantum Electron.*, 29, 2052 (1993)
- [18] H.-F. Chou, C.-F, Lin, and G.-C. Wang, *J. Lightwave Technol.*, vol. 16, pp. 1686-1693, 1998.
- [19] H.-F. Chou, C.-F, Lin, and S. Mou, *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, pp. 1481-1486, 1998.
- [20] Shing Mou, Ching-Fuh Lin, and Hsu-Feng Chou, *IEEE Journal of Lightwave Technol.* May, 2001.



(a)



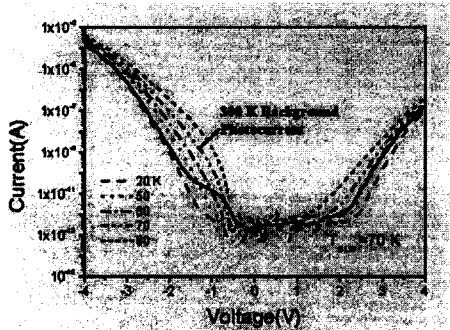
(b)

圖一：單顆砷化銦量子點的原子力顯微鏡影像。(a) 三維立體影像，(b) 上方為[01-1]指向的剖面圖，下方為[011]指向的剖面圖。

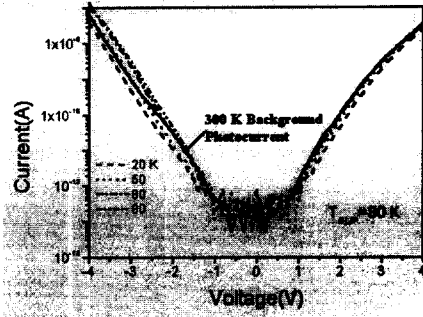
Sample	A	B	C	D
Top Contact	500 nm GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$			
Undoped 50 nm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(X=)$	0.1	0.2	0.3	0.1
30 nm GaAs	Undoped			
InAs QDs Doping $= 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	3 ML	3 ML	3 ML	2.2 ML
30 nm GaAs	Undoped			
Undoped 50 nm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(X=)$	0.1	0.2	0.3	0.1
Bottom Contact	1 μm GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$			
Substrate	450 μm Semi-insulating GaAs Substrate			

The dopant in InAs QD is Si.

表一：四片不同結構的量子點紅外線偵測器樣品的結構圖及參數。

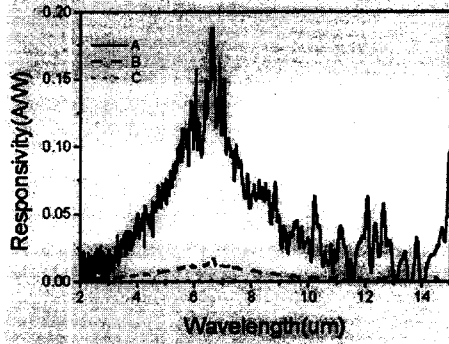


(a)

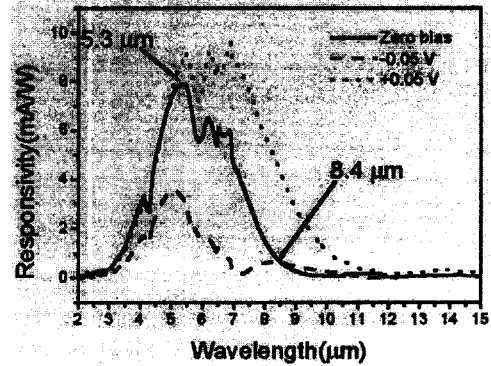


(b)

圖二：元件(a)B、(b)C之暗電流與背景限制操作溫度。

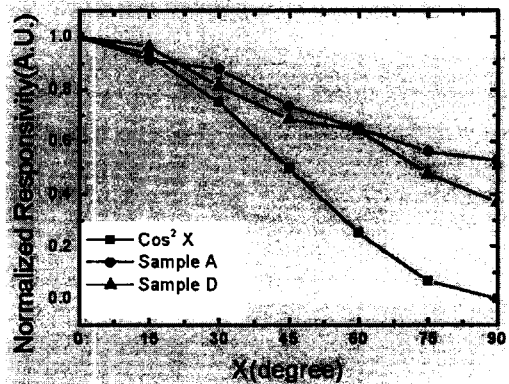


(a)

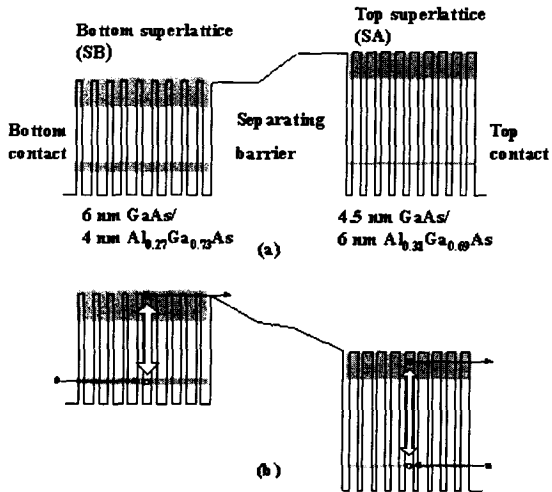


(b)

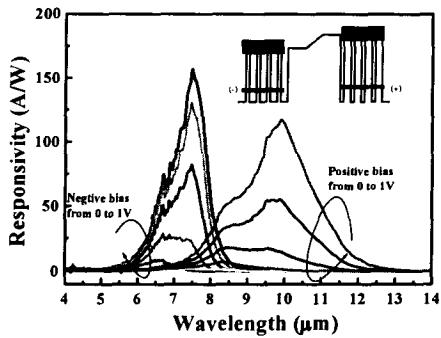
圖三：(a) 3層與 (b) 2.2層原子層覆蓋率元件之頻譜響應。



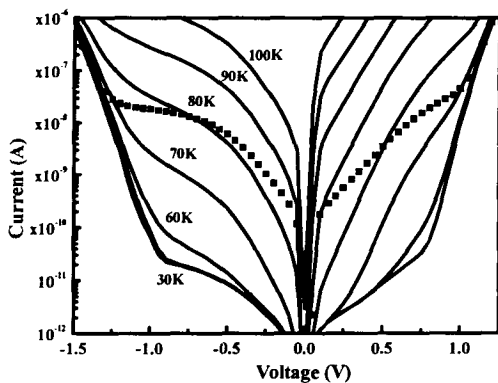
圖四：紅外線入射角度與頻譜響應強度之關係圖， $\text{Cos}^2 X$ 為量子井的理論計算值。



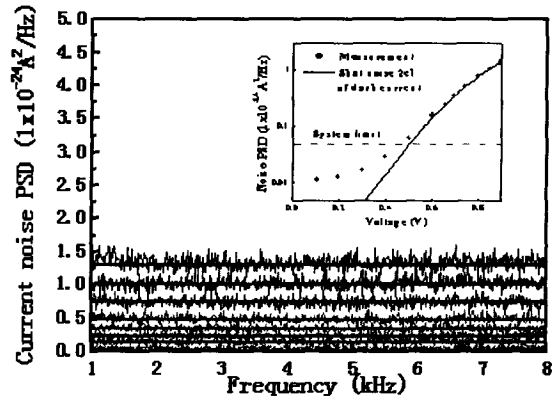
圖五: (a) The structure of the multi-wavelength infrared photodetector containing two superlattices and a separating barrier. (b) The band diagram of the detector under positive bias.



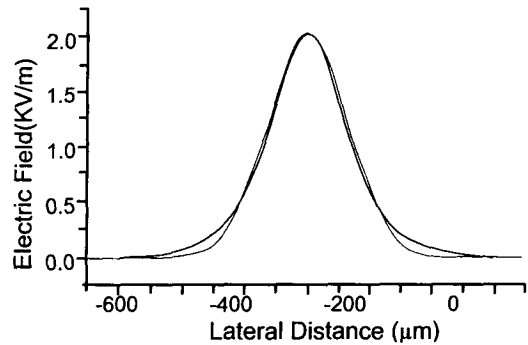
圖六: The measured spectral responsivity at 30 K under several bias voltages.



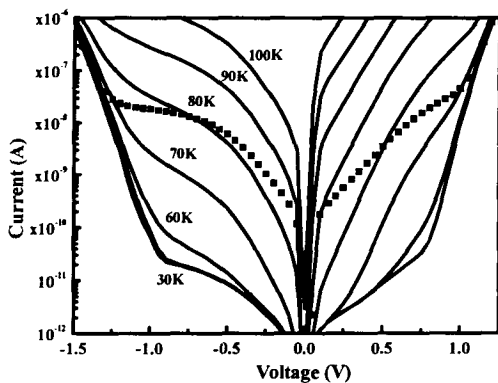
圖七: The dark current at temperatures ranging from 30 K to 100 K and the background photocurrent at 20 K. The dark current is represented by the solid curves and the solid squares represent the background photocurrent.



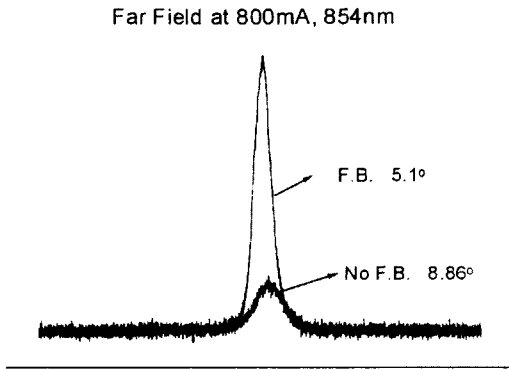
圖八: The measured current PSD with the sample immersed in 77 K liquid nitrogen. Each line corresponds to each point in the inset. The solid curve represents the estimated shot noise calculated with the dark current at 77 K. The dashed line indicates the minimum resolvable noise of our measurement system.



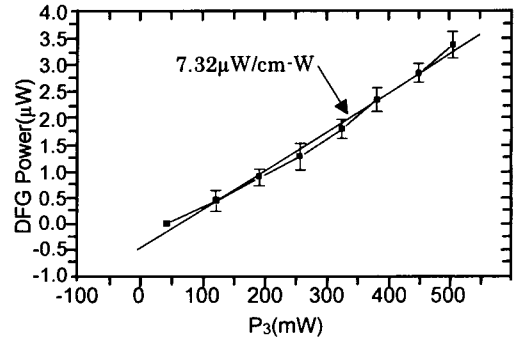
圖九: The beam profiles and its Gaussian fit profile of the ω_1 (DFG) wave at 50000μm



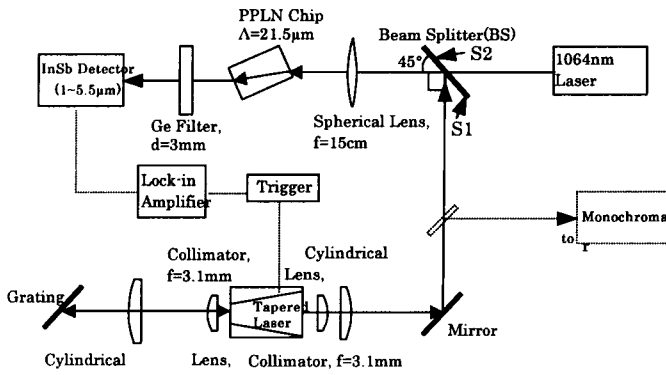
圖十: 半導體雷射幫浦差頻紅外光架設的簡圖



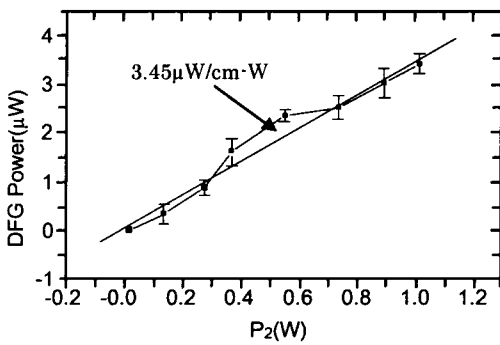
圖十一: Far field lasing at 854 nm for I=800mA / 1.5 A



圖十四: DFG power versus P_3 for P_2 is kept at 1.0 W in experiment



圖十二: Schematic diagram of DFG system



圖十三: DFG power versus signal power for pump power is kept at 500mW in experiment