基于新材料体系的太赫兹量子级联激光器研究展望

杨思嘉^{1,2}, 黎华^{1,2}, 曹俊诚^{1,2*}

1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 中国科学院太赫兹固态技术重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院大学, 材料与光电研究中心, 北京 100049

*联系人, E-mail: jccao@mail.sim.ac.cn

收稿日期: 2020-08-01; 接受日期: 2020-11-11; 网络出版日期: 2021-04-12

国家重点研发计划(编号: 2018YFB1801502)和国家自然科学基金(编号: 61927813)资助项目

摘要 太赫兹(THz)波在生物医疗、天文、国防等领域具有潜在应用. THz辐射源是THz技术应用的关键器件. 基于半导体的电泵浦THz量子级联激光器(Quantum Cascade Laser, QCL)具有输出功率高、频率可调谐、全固态等优点, 因而备受研究人员的重视. 但是, 长期以来, 传统基于砷化镓(GaAs)材料体系的THz QCL的较低工作温度一直制约着其广泛应用. 通过研究不同材料中的纵向光学(Longitudinal Optical, LO)声子及其在THz波发射过程中的作用发现, 寻找新的材料体系应用于THz QCL的制备是提高器件工作温度的一个可行方案. 本文综述了氮化镓(GaN)和氧化锌(ZnO)基THz QCL的近期研究进展.

关键词 太赫兹, 量子级联激光器, 氮化镓, 氧化锌

PACS: 73.21.-b, 42.50.-P, 42.55.Px

1 引言

太赫兹(Terahertz, THz)波常指频率范围在100 GHz–10 THz之间的电磁波, 位于中红外和微波之间^[1]. THz波位于宏观电子学到微观电子学的过渡频段区间之中, 并且它也是最后一个尚未被充分认知和利用的频段. 正因为其所处频段的特殊性, THz波兼具中红外射线和微波两者的特性. THz波特殊的频率和光子能量(0.41–41 meV)使其具有广阔的应用前景, 如公共安全场合的安全检查^[2]、工业上的无损检测^[3]、信息通

信技术^[4]、材料科学^[5]、生物医学^[6]以及宇宙探索^[7]等.

量子级联激光器(Quantum Cascade Laser, QCL)是一种基于半导体多量子阱结构的子带间跃迁(ISBTs)激光光源. 作为全固态的电泵浦光源, QCL能实现高功率、窄线宽和连续发射^[8], 是目前研究的热门方向之一. 1971年, Kazarinov和Suris^[9]发现在半导体异质结中, 电子在离散的子带间跃迁可以实现受激辐射, 这为QCL的诞生提供了理论依据. 自世界上第一个QCL于1994年诞生于贝尔实验室以来^[10], QCL各方面的研

引用格式: 杨思嘉, 黎华, 曹俊诚. 基于新材料体系的太赫兹量子级联激光器研究展望. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 054211
Yang S J, Li H, Cao J C. Exception of terahertz quantum cascade laser based on new material systems (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 054211, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0293

究得到了迅速的发展. 2001年10月, 意大利和英国的研究团队使用GaAs材料系统, 研制出第一个能够在THz频段激射的QCL^[11]. 迄今为止, THz QCL激射的频率范围覆盖了从0.84 THz到5.2 THz, 而且THz QCL的最高工作温度可达210 K^[12]. 现阶段的THz QCL都需要在低温环境下工作. 如何进一步提高THz QCL的工作温度到室温是一项非常重要的工作, 这决定着THz QCL的应用范围能否走向更广阔的领域, 也是未来研究的重点方向.

限制器件在更高的温度下工作的一个重要因素是: 在更高的温度下, 电子从基态到激发态的热激发, 激光能级间的粒子数反转会随之减少^[13]. QCL的子带间设计是基于超晶格结构的, 在QCL设计的各种常见超晶格结构中, 稠密超晶格结构里下能级中的粒子数反转基于共振隧穿效应和载流子-载流子散射, 该过程受高温下热电子活动的影响较大^[14]. 这种现象说明稠密超晶格结构不适合用于高温THz QCL设计. 另一种常见的超晶格结构是共振纵向光学(Longitudinal Optical, LO)声子散射结构, 该结构可以快速减少下能级中的粒子数. 不同于稠密超晶格结构, 该结构的THz QCL受温度影响较小, 更适合在更高的温度下工作, 但是该结构的设计要求具有足够大的LO声子作为有源区材料^[15]. 除了适用于共振LO声子散射结构的设计, 大LO声子材料还有以下优点: (1) LO声子能量更大的材料所形成的量子阱中, 更加容易发生LO声子散射, 因此下能级中的粒子数更容易减少^[15,16]; (2) 大LO声子能量材料能够通过LO声子散射以减少弛豫电子的动能, 进而增加上能级中的粒子寿命^[13]; (3) 大LO声子能量材料能够抑制粒子数反转形成的诸多不利影响, 如QCL耗尽层的载流子回填^[15]. 光子发射和电子热激发引起的LO声子发射的示意图如图1所示.

在目前的主流研究中, 有两种大LO声子材料体系作为重点研究对象, 以期望应用于室温THz QCL: GaN (90 meV)^[13]和ZnO (72 meV)^[14], 两者的LO声子能量都远大于GaAs (36 meV)^[11]. 表1中给出了GaAs, GaN和ZnO三种材料的相关物理参数.

2 GaN基THz QCL

对于GaN材料的研究, 已有数十年的历史. 虽然Johnson等人^[17]于1932年制备出GaN, 但是关于GaN的

图 1 (网络版彩图)光子发射和电子热激发引起的LO声子发射的示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of LO phonon emission caused by photon emission and electron thermal excitation.

表 1 GaAs, GaN和ZnO的物理参数

Table 1 Physical parameters of GaAs, GaN, and ZnO

参数	GaAs	GaN	ZnO
晶体结构	闪锌矿 ⁺	纤锌矿 ⁺	纤锌矿 ⁺
带隙 (eV)	1.4	3.4	3.4
LO声子能量 (meV)	36	90	72
热导率 (W/cm)	0.5	1.3	1.1

研究直到20世纪60年代才被重视^[18]. 当时, Maruska和Tietjen^[19]在蓝宝石衬底表面通过外延法生长了高质量单晶GaN薄膜, 并且通过对薄膜的物理性能进行表征, 发现GaN是直接带隙半导体, 带隙宽为3.39 eV^[20]. 此后, 随着诸如分子束外延(Molecular-Beam Epitaxy, MBE)^[21]、金属有机气相沉积(Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)^[22]等材料生长技术的进步, GaN材料的生长质量也因此得到提升, GaN也渐渐被应用在各种电子器件的研制上. 起初, GaN主要应用于可见光二极管领域^[23]. 1996年, Nakamura等人^[24]研制出了紫蓝色GaN激光二极管. 但现今的研究中, GaN在新能源领域^[25]、智能电网^[26]、快速充电^[27,28]、高频器件^[29]等方面都受到广泛关注. 尤其是在高频器件领域, 随着对THz的研究不断深入, GaN基的雪崩渡越二极管^[30]、肖克利二极管^[31]、耿氏二极管^[32]和场效应晶体管^[33]、QCL^[34]等器件也是随着研究的发展而相继被提出, 其中GaN基QCL更是广受青睐.

2003年, Turchinovich等人^[35]在InGaN/GaN多量子阱结构中发现了THz波的发射. 他们通过低压金属有

机气相外延的方式, 生长InGa_N/Ga_N的量子阱结构. 该结构由10层In_{0.2}Ga_{0.8}N量子阱组成, 相邻量子阱层由7.2 nm厚的Ga_N势垒分隔开. 他们对两组宽度分别为2.7和3.6 nm的量子阱结构进行了研究, 将两种结构的样品都放置于3.1 MV/cm的内建电场中. 实验结果显示, 该结构发生了激射频率在0.1–3 THz范围内的电磁波辐射, 其光子能量为3.1 eV. 2004年, Sun等人^[13]设计了基于Ga_N材料系统的THz QCL有源区. 该有源区内, 每个周期分别由3层Ga_N量子阱和Al_{0.15}Ga_{0.85}N势垒组成. 每个周期由3个Ga_N量子阱组成. 一个周期内Ga_N和Al_{0.15}Ga_{0.85}N势垒层厚度依次交替: 30/40/30/25/20/25 (Å), 其中黑体数字表示量子阱, 普通字体表示势垒. 该有源区在温度为30 K时, 阈值电流密度为310 A/cm²; 温度低于150 K时, 阈值电流密度变化维持不变, 高于150 K后, 阈值电流密度随温度增加而单调增加; 而温度为300 K时, 阈值电流密度为832 A/cm²^[13]. 具体阈值电流密度-温度关系曲线可见参考文献^[13]中的图3.

2008年, Bellotti等人^[34]对Ga_N/Al_{0.15}Ga_{0.85}N和GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As的多量子阱结构进行了对比. 两个有源区结构均设计为2 THz频率激射. 模拟结果对比发现, Ga_N材料体系的量子阱结构的增益系数和粒子数反转与温度的敏感度远小于GaAs. 通过蒙特卡罗模拟, 我们可以发现Ga_N基器件中的粒子数反转随着温度升高而降低的程度远小于GaAs器件. 对比模拟的GaAs基和Ga_N基THz量子级联结构有源区的详细结构

见图2, 粒子数反转随温度变化的关系曲线见图3. 当温度从10 K上升到300 K时, 粒子数反转在Ga_N结构中仅降低了1.25倍, 但在GaAs结构中达到了4.48倍. 模拟中GaAs降低的倍率和在实际中测试器件的实验结果相一致. 结果表明, Ga_N材料制备的结构随着环境温度的增加所受到的负面影响小于GaAs材料, 在室温下Ga_N材料的增益系数足够大, 其制备的器件有望在室温下工作^[34].

3 ZnO基THz QCL

因为具有大LO声子能量和高导带偏移, ZnO基材料也是一直备受重视的新型半导体材料. 但是, 由于当前ZnO材料体系存在p型掺杂的困难, 导致ZnO无法应用于双极型器件, 因此目前其应用范围比Ga_N窄^[36]. 不过QCL作为单极型器件, 并不受p型掺杂的影响, 因此也是目前ZnO材料应用的研究热门方向之一.

在2002年, Krishnamoorthy等人^[37]发现了关于ZnO/ZnMgO双重势垒结构的共振隧穿效应, 之后的Makino等人^[38]通过材料对组分的优化, 发现ZnMgO/ZnO异质结结构可以获得极佳的晶格匹配效果, 其势垒高度可达0.9 eV. 此后, Zippel等人^[39]制作了ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO单个量子阱, 探究样品中Mg的组分对激子跃迁的调制作用. 通过实验发现, 激子跃迁能量随x的增加而增加. Sun等人^[40]通过脉冲激光沉积制备了10

图 2 (网络版彩图) Ga_N/Al_{0.15}Ga_{0.85}N (a)和GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As (b)量子级联结构的导带和平方包络函数. 其中, 在一个周期内, Ga_N/Al_{0.15}Ga_{0.85}N结构和GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As结构势垒层厚度依次交替. Ga_N结构中各层厚度为26/37/22/31/26/59 Å, GaAs结构中各层厚度为49/94/33/74/56/156 Å, 其中黑体数字表示量子阱, 普通字体表示势垒. 箭头表示电子注入方向(图片来自文献^[34], 已获得授权)

Figure 2 (Color online) Conduction-band profile and squared envelope functions of (a) the Ga_N/Al_{0.15}Ga_{0.85}N and (b) the GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As QC gain media. In one cycle, the thickness of barrier layers in Ga_N/Al_{0.15}Ga_{0.85}N structure and GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As structure alternate in turn. The layer thicknesses of a single stage, starting from the injection barrier (indicated by the arrow) and moving downstream, are 26/37/22/31/26/59 Å for the Ga_N structure and 49/94/33/74/56/156 Å for the GaAs structure (the boldfaced numbers refer to the wells layers, and the normal numbers refer to the barriers), reprinted with permission from ref. ^[34].

图 3 GaAs和GaN基THz量子级联结构的粒子数反转随温度的变化关系曲线(图片来自文献 [34], 已获得授权)

Figure 3 The calculated population inversion curve of GaAs and GaN-based THz QC structure with temperature, reprinted with permission from ref. [34].

个周期的ZnO/ZnMgO多个量子阱结构, 并测量了光吸收谱以给出激子跃迁的吸收峰.

2008年, Belmoubarik等人^[41]研究了关于ZnO/Mg_{0.23}Zn_{0.77}O结构的子带间跃迁所产生的光电流. 据观测, 子带间产生的光电流峰值光子能量可达300–400 meV范围, 相应波长在3–4 μm区间. 2009年, Bellotti等人^[36]通过使用蒙特卡罗方法, 对ZnO材料体系制备的3量子阱结构的THz源进行了模拟, 并且将模拟结果与现有的GaAs/AlGaAs材料系统的实验结果进行对比. 通过对载流子动力学及其和温度相关性的研究, 对GaAs/AlGaAs与ZnO/MgZnO两种不同材料系统的结构相似的THz QCL进行模拟. 该结果显示ZnO材料制备的器件在THz频段的高温工作区间有更好的工作表现. 当温度从10 K增加到300 K时, 粒子数反转和光学增益在AlGaAs和MgZnO材料制备的器件中分别被发现减少了22.32%和33.33%^[42]. 其中具体的粒子数反转与温度关系曲线详见参考文献[42]中的图5.

2014年, Zhao等人^[43]通过分子束外延方法在c平面蓝宝石衬底上生长了ZnO材料. 生长的材料拥有较为优秀的结构与光学特性, 同时在中红外区段观察到ZnO/ZnMgO的多量子阱结构中有子带间吸收的现象. 在2.84和3.11 μm的区间观察到明显的吸收峰. 吸收峰的存在说明了ZnO材料系统具备应用于带间器件的可能性. 2019年, Meng等人^[44]报道了在ZnO/Mg_{0.3}Zn_{0.7}O

材料系统制备的非对称耦合量子阱(Asymmetrical Coupling Double Quantum Well, ACQW)中直接观测到子带间光致跃迁. 研究者生长了3组由20个非对称耦合量子阱周期组成的样品, 其结构如图4(a)所示, 不同样品组的结构参数见表2. 实验发现样品中存在子带间吸收的现象, 实验结果如图4(b)所示, 对3组样品测试该结构吸收峰的结果显示, 在室温下观测到~250–~410 meV的能量范围内存在两个吸收峰.

4 未来展望

4.1 GaN基材料体系展望

GaN和AlGaIn等材料各向异性的晶体结构特点导致的氮化镓异质结构生长过程中产生的晶格失配是现阶段需解决的难点. GaN/AlGaIn异质结构在衬底上的外延存在位错密度高的问题, 这使得精确生长数百层GaN材料的量子级联结构是一件非常困难的事^[45]. 但是有源区的量子级联结构和器件的光学增益息息相关, 结构层数因素的限制制约器件的输出功率^[46]. 较高的位错密度对GaN器件中载流子的迁移率造成影响, 并且会影响器件的电阻和发光效率等参数^[47]. 此外, 由于材料载流子的背景浓度问题, 控制GaN掺杂也是一个充满挑战的工作. 通常制备GaN的工艺有RF-MBE和MOCVD两种. 通过RF-MBE生长的GaN基量子级联结构, 其厚度的控制更加精确, 精度较高, 生长的单层结构表面较为光滑, 但是多层数高质量的量子级联堆叠层比较难生长^[48]. 其原因主要是在单层结构表面容易形成杂质沉积, 通常会通过定期氮气等离子体照射法来去除, 但是由于多层数量子级联结构生长时间较长, 生长过程中材料组分的波动导致无法精确控制氮气等离子体的照射时间^[46]. 为了解决该问题, 有人提出尝试使用热退火技术来消除表面杂质以减少缺陷^[46,49]. 而MOCVD在QCL制备方面, 虽然生长的材料表面质量与结构性能不及RF-MBE, 但是具有较快的生长速度, 较大的生长范围以及更容易维护的生产设备^[50].

而且, GaN材料是在c平面生长的晶体极性氮化物. 但是c平面上生长的GaN具有较大极化所致的内建电场, 从而降低了过渡振子的强度. 而且内部电场由于极化的不连续性, 可能导致激发的载流子隧穿, 穿过三角形阱并降低跃迁效率^[51], 为了使器件发光, 通常会

图 4 (网络版彩图) (a) 非对称耦合量子阱的波导结构示意图, 其中 t_{QW1} , t_{B1} , t_{QW2} , t_{B2} 厚度在不同样品中存在差异; (b) 实验所得样品的子带间吸收光谱(蓝色虚线)和相对应的光谱计算结果(红色实线)(图片来自文献 [44], 已获得授权)

Figure 4 (Color online) (a) ACQWS waveguide structure schematic diagram, in which the thickness of t_{QW1} , t_{B1} , t_{QW2} , and t_{B2} are different in different samples; (b) the sub-band absorption spectrum of the sample obtained from the experiment (blue dotted line) and the relative spectrum calculation result (red solid line), reprinted with permission from ref. [44].

表 2 A, B, C 三组样品中各组组分的厚度^{a)}

Table 2 The thickness of each group of samples in the three groups of samples A, B and C^{a)}

Sample	t_{QW1} (nm)	t_{B1} (nm)	t_{QW2} (nm)	t_{B2} (nm)
A	1.2 (1.3)	2.5 (2.7)	0.5 (0.5)	10 (10.0)
B	1.2 (1.3)	2.5 (2.7)	1.0 (1.0)	10 (9.9)
C	1.2 (1.3)	2.5 (2.7)	1.5 (1.5)	10 (9.9)

a) 其中括号中厚度由扫描电子显微镜测量所得^[44]

添加外部电场, 以部分抵消内部极化作用所产生的极化电场^[52]. 但是, 纤锌矿氮化物晶体结构中存在非极性平面, 即 m 平面和 a 平面^[53]. 相比于极性氮化物, 非极性氮化物研制的器件通常不会受到由于极化所致内建电场的影响, 但仍然拥有氮化物大LO声子能量等优点. 此外, 与极性氮化物材料相比, 非极性材料有望实现更宽的光谱范围和更好的器件性能, 因此非极性氮化物器件也是目前的一个研究方向^[54]. Saha等人^[54]于2017年对非极性GaN材料的量子阱在不同的温度下量子级联结构的吸收系数进行了计算. 2019年, Cao等人^[55]设计了基于 m 平面非极性GaN材料系统的薄膜.

该结构在设计上增加InGa_N量子阱和AlGa_N势垒之间的能量差, 更适合应用于子带间设备工作. 尽管如此, m 平面的非极性Ga_N生长工艺仍旧不成熟. 和 c 平面的Ga_N材料类似, 生长过程中材料内部由于晶格失配导致的各种缺陷问题依旧难以避免^[56].

此外, 新型波导结构的设计也是提高Ga_N基QCL表现的有效途径之一. Sun等人^[45]设计了一种锯齿形结构表面等离子体(Spoof Surface Plasmon, SSP)波导, 该波导具有亚波长波纹结构. 在金属-绝缘体接触面上, 总共存在由15个量子阱组成的Ga_N/AlGa_N有源区, 提供了5个周期的光约束. SSP波导与常规的表面等离子体(Surface Plasmon, SP)波导相比, 具有更低的波导损耗.

4.2 ZnO基材料体系展望

不同于Ga_N等氮化物材料, ZnO材料具有更大的离子性, 因而可以确保更短的载波寿命和更快的子带间载波弛豫, 这使得ZnO材料制备的器件尤为适用于高速器件的应用^[38]. 而且, ZnO和ZnMgO之间的晶格失配小于Ga_N和AlGa_N, 这也使得ZnO/ZnMgO异质结

量子阱中的压电极化导致的内建电场比GaN/AlGaIn异质结量子阱中的更低^[57]. 但是类似地, 未来研制ZnO/ZnMgO QCL也存在三个主要的难点: 首先, ZnO和MgO的稳定性不同, 这可能会增加异质结构生长过程中的位错效应. 通过对ZnMgO/ZnO的瞬态电子输运特性研究, Mg成分的增加会增大ZnMgO与ZnO之间的晶格失配^[58]. ZnO晶体的稳定结构为纤锌矿, 但是在Mg的掺杂下, 随着Mg成分的增加, 合金的纤锌矿晶体结构中 a 轴方向上拉伸, c 轴缩短, 材料内的位错密度增加^[59], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的三元混合晶体的相会由单一的纤锌矿相逐渐转变为同时含有纤锌矿和闪锌矿的混合相. 对于闪锌矿, 只有压电极化作用于内建电场, 而对于纤锌矿, 内建电场是由压电极化和自发极化共同形成的^[60,61]. 另一方面, 两种结构的载流子有效质量、弹性和压电常数、带隙等物理参数也不同. 因此, 纤锌矿和闪锌矿的激子态由于这些参数的区别而表现出明显的差异^[62-64]. 但是, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 结构中载流子迁移率随Mg成分单调增加, 其原因主要是由AlGaIn/GaN异质结构的导带偏移增加所引起的屏蔽效应的增强和合金散射的抑制^[65]. 因此, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 结构中, 关于适当的 x 值的选取与研究就是工作的重点. 加工工艺的提升是ZnO基THz QCL走向实用的基础研究. 此外, 由于晶体结构相似, ZnO基材料和GaN基材料一样, 在极性平面上具有自发极化现象, 在极性平面上生长的ZnO的质结构中会形成内建电场^[66]. 在ZnO加工工艺上, 现阶段有多种方法可以制备薄膜形式的ZnO, 与GaN基材料类似, MBE^[67]和MOCVD^[68]都是常见的制备工艺.

其次, 由于THz光子的能量低, 热激发干扰粒子数反转, 影响QCL的工作过程, 而且载流子迁移率会受到穿透效应引起的无序散射的影响, 该散射仅由Mg组分

决定^[36]. 这对有源区结构设计优化提出更高的要求. Li等人^[69,70]尝试改进ZnMgO/ZnO的结构, 在ZnMgO和ZnO之间插入一个MgO薄界面层, 薄的MgO界面层可以有效抑制载流子渗入ZnMgO层, 从而增强载流子在ZnO通道中的限制, 并且抑制了无序散射, 因此载流子迁移率大大提高. Sirkeli和Hartnagel^[71]设计了基于2量子阱结构的ZnMgO/ZnO的THz QCL模型. 通过改变和优化有源区的层宽度、注入阱的组成成分和掺杂水平而形成可调谐势垒. 将其与GaAs基器件, 3量子阱结构ZnMgO/ZnO THz QCL, 固定势垒的2量子阱THz QCL器件在不同温度下的光学增益进行计算比较. 结果显示, 可调谐势垒的2量子阱ZnO QCL表现最佳. 而且除了常见的Mg掺杂, 也有人尝试通过掺入过渡金属以提高ZnO的电学和光学性能. 用过渡金属离子替代 Zn^{2+} 会导致氧化锌的光学性质发生变化^[72]. 在ZnO材料的掺杂中, 和MgO合金化可以实现更高的带隙, 而和CdO合金化可以实现更低的带隙^[73]. 将来的研究中, 针对有源区的结构和组分的优化将是工作的重点方向之一.

最后, 由于激射频率和有源区材料的改变, 波导的相关参数也发生了变化, 传统器件的波导结构需要重新设计^[54].

5 小结

虽然对于GaN和ZnO材料本身的研究已经有数十年的历史, 但是将其应用于THz QCL领域的研究时间并不长. 目前关于该方向的研究还处于探索阶段, 研究工作主要是以模拟计算为主. 但是该方向一直是最有希望实现室温工作的THz QCL的途径之一. 理论计算和加工工艺不断的创新突破, 最终将为THz技术在更广泛领域的应用提供有力的支撑.

参考文献

- 1 Ferguson B, Zhang X C. Materials for terahertz science and technology. *Nat Mater*, 2002, 1: 26–33
- 2 Li H, Wan W J, Tan Z Y, et al. 6.2-GHz modulated terahertz light detection using fast terahertz quantum well photodetectors. *Sci Rep*, 2017, 7: 3452, arXiv: 1705.03182
- 3 Rahani E K, Kundu T, Wu Z, et al. Mechanical damage detection in polymer tiles by THz radiation. *IEEE Sens J*, 2010, 11: 1720–1725
- 4 Hasan M, Arezoomandan S, Condori H, et al. Graphene terahertz devices for communications applications. *Nano Commun Netw*, 2016, 10: 68–78
- 5 Zhang Z Z, Li H, Cao J C. Ultrafast terahertz detectors (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 090702 [张真真, 黎华, 曹俊诚. 高速太赫兹探测器. *物理学报*, 2018, 67: 090702]

- 6 Fu Z L, Li R Z, Li H Y, et al. Progress in biomedical imaging based on terahertz quantum cascade lasers (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2020, 47: 207014 [符张龙, 李锐志, 李弘义, 等. 基于太赫兹量子级联激光器的生物医学成像研究进展. *中国激光*, 2020, 47: 207014]
- 7 Siegel P H. THz instruments for space. *IEEE Trans Antennas Propagat*, 2007, 55: 2957–2965
- 8 Li H, Yan M, Wan W, et al. Graphene-coupled terahertz semiconductor lasers for enhanced passive frequency comb operation. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900460
- 9 Kazarinov R, Suris R. Theory of electrical properties of semiconductors with superlattices. *Sov Phys-Semiconduct*, 1973, 7: 347–351
- 10 Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. Quantum cascade laser. *Science*, 1994, 264: 553–556
- 11 Köhler R, Tredicucci A, Beltram F, et al. Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, 2002, 417: 156–159
- 12 Bosco L, Francké M, Scalari G, et al. Thermoelectrically cooled THz quantum cascade laser operating up to 210 K. *Appl Phys Lett*, 2019, 115: 010601, arXiv: [1911.06582](https://arxiv.org/abs/1911.06582)
- 13 Sun G, Soref R A, Khurgin J B. Active region design of a terahertz GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N quantum cascade laser. *Superlattices Microstruct*, 2005, 37: 107–113
- 14 Gil B, Kavokin A V. Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 748–750
- 15 Anwar M F, Crowe T W, Manzur T. Terahertz physics, devices, and systems IX: Advanced applications in industry and defense. In: *Proceedings of the SPIE Vol. 9483*. 2015. 948301-1
- 16 Heber J D, Gmachl C, Ng H M, et al. Comparative study of ultrafast intersubband electron scattering times at ~1.55 μm wavelength in GaN/AlGaIn heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1237–1239
- 17 Johnson W C, Parson J B, Crew M C. Nitrogen compounds of gallium. III. *J Phys Chem*, 1932, 36: 2651–2654
- 18 Sun G, Meissner E, Berwian P, et al. Study on the kinetics of the formation reaction of GaN from Ga-solutions under ammonia atmosphere. *J Cryst Growth*, 2007, 305: 326–334
- 19 Maruska H P, Tietjen J J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Appl Phys Lett*, 1969, 15: 327–329
- 20 Inoue M, Takenaka N, Inuishi Y. Hot electron distribution function with LO phonon kink in n-GaAs. *Phys Lett A*, 1978, 69: 228–230
- 21 Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 353–355
- 22 Nakamura S, Harada Y, Seno M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 2021–2023
- 23 Pankove J I, Miller E A, Berkeyheiser J E. GaN electroluminescent diodes. In: *Proceedings of the 1971 International Electron Devices Meeting*. Washington D C: IEEE, 1971. 78
- 24 Nakamura S, Senoh M, Nagahama S I, et al. InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L74–L76
- 25 Venkataraman G, Divan D M. Pulse width modulation with resonant dc link converters. *IEEE Trans Ind Applicat*, 1993, 29: 113–120
- 26 Ahi K. Developing next generation of electric grids for fulfilling deficiencies of conventional grids in supporting today's requirements. In: *Proceedings of the International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives*. Malaga: IEEE, 2011. 1–7
- 27 Rajabi S, Orouji A A, Moghadam H A, et al. A novel double field-plate power high electron mobility transistor based on AlGaIn/GaN for performance improvement. In: *Proceedings of the 2011 International Conference on Signal Processing, Communication, Computing and Networking Technologies*. Thuckafay: IEEE, 2011. 272–276
- 28 Nasiri H, Radan A, Ghayebloo A, et al. Dynamic modeling and simulation of transmotor based series-parallel HEV applied to Toyota Prius. In: *Proceedings of the 10th International Conference on Environment and Electrical Engineering*. Rome: IEEE, 2011. 1–4
- 29 Ahi K. Control and Design of a Modular Converter System for Vehicle Applications. Dissertation for Doctoral Degree. Hannover: Leibniz Universität, 2012
- 30 Biswas A, Sinha S, Acharyya A, et al. 1.0 THz GaN IMPATT source: Effect of parasitic series resistance. *J Infrared Milli Terahz Waves*, 2018, 39: 954–974
- 31 Peatman W C B, Crowe T W, Shur M. A novel Schottky/2-DEG diode for millimeter- and submillimeter-wave multiplier applications. *IEEE Electron Device Lett*, 1992, 13: 11–13
- 32 Wang Y, Yang L A, Wang Z Z, et al. Modulation of the domain mode in GaN-based planar Gunn diode for terahertz applications. *Phys Status Solidi C*, 2016, 13: 382–385
- 33 Han R, Jiang C, Mostajeran A, et al. 25.5 A 320 GHz phase-locked transmitter with 3.3 mW radiated power and 22.5 dBm EIRP for heterodyne THz imaging systems. In: *Proceedings of the IEEE International Solid-State Circuits Conference-(ISSCC) Digest of Technical Papers*. San

- Francisco: IEEE, 2015. 1–3
- 34 Bellotti E, Driscoll K, Moustakas T D, et al. Monte Carlo study of GaN versus GaAs terahertz quantum cascade structures. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 101112
- 35 Turchinovich D, Uhd Jepsen P, Monozon B S, et al. Ultrafast polarization dynamics in biased quantum wells under strong femtosecond optical excitation. *Phys Rev B*, 2003, 68: 241307
- 36 Bellotti E, Driscoll K, Moustakas T D, et al. Monte Carlo simulation of terahertz quantum cascade laser structures based on wide-bandgap semiconductors. *J Appl Phys*, 2009, 105: 113103
- 37 Krishnamoorthy S, Iliadis A A, Inumpudi A, et al. Observation of resonant tunneling action in ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O devices. *Solid-State Electron*, 2002, 46: 1633–1637
- 38 Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al. Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S78–S91, arXiv: [cond-mat/0410120](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0410120)
- 39 Zippel J, Heitsch S, Stölzel M, et al. Optical properties of homo- and heteroepitaxial single quantum wells grown by pulsed-laser deposition. *J Lumin*, 2010, 130: 520–526
- 40 Sun H D, Makino T, Segawa Y, et al. Enhancement of exciton binding energies in ZnO/ZnMgO multiquantum wells. *J Appl Phys*, 2002, 91: 1993–1997
- 41 Belmoubarik M, Ohtani K, Ohno H. Intersubband transitions in ZnO multiple quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 191906
- 42 Bellotti E, Paiella R. Numerical simulation of ZnO-based terahertz quantum cascade lasers. *J Electron Mater*, 2010, 39: 1097–1103
- 43 Zhao K, Chen G, Li B S, et al. Mid-infrared intersubband absorptions in ZnO/ZnMgO multiple quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 212104
- 44 Meng B, Tamayo-Arriola J, Le Biavan N, et al. Observation of intersubband absorption in ZnO coupled quantum wells. *Phys Rev Appl*, 2019, 12: 054007
- 45 Sun G, Khurgin J B, Tsai D P. Spoof plasmon waveguide enabled ultrathin room temperature THz GaN quantum cascade laser: A feasibility study. *Opt Express*, 2013, 21: 28054–28061
- 46 Terashima W, Hirayama H. Molecular beam epitaxy growth of GaN/AlGaIn quantum cascade structure using droplet elimination by thermal annealing technique. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208: 1187–1190
- 47 Look D C, Sizelove J R. Dislocation scattering in GaN. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1237–1240
- 48 Hirayama H, Terashima W. Recent progress toward realizing GaN-based THz quantum cascade laser. In: Proceedings of the Quantum Sensing and Nanophotonic Devices XI. International Society for Optics and Photonics. San Francisco, 2014. 89930G
- 49 Terashima W, Hirayama H. The utility of droplet elimination by thermal annealing technique for fabrication of GaN/AlGaIn terahertz quantum cascade structure by radio frequency molecular beam epitaxy. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 125501
- 50 Huang G S, Lu T C, Yao H H, et al. GaN/AlGaIn active regions for terahertz quantum cascade lasers grown by low-pressure metal organic vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2007, 298: 687–690
- 51 Suzuki N, Iizuka N. Effect of polarization field on intersubband transition in AlGaIn/GaN quantum wells. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: L363–L365
- 52 Hofstetter D, Beck H, Epler J E, et al. Evidence of strong electron-phonon interaction in a GaN-based quantum cascade emitter. *Superlattices Microstruct*, 2020, 145: 106631
- 53 Gil B. Physics of Wurtzite Nitrides Oxides. Cham: Springer, 2014. 1–48
- 54 Saha S, Mech B C, Hussain S, et al. Optical analysis of non-polar, *m*-plane GaN/AlGaIn quantum cascade structures. In: 2017 International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD). Copenhagen, 2017. 153–154
- 55 Cao Y, Dzuba B, Magill B A, et al. Photoluminescence study of non-polar *m*-plane InGaIn and nearly strain-balanced InGaIn/AlGaIn superlattices. *J Appl Phys*, 2020, 127: 185702
- 56 Haskell B A, Nakamura S, Denbaars S P, et al. Progress in the growth of nonpolar gallium nitride. *Phys Stat Sol (B)*, 2007, 244: 2847–2858
- 57 Chou H C, Mazady A, Zeller J, et al. Room-temperature quantum cascade laser: ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO versus GaN/Al_xGa_{1-x}N. *J Electron Mater*, 2013, 42: 882–888
- 58 Chen H, Wang P, Cheng J, et al. The cluster scattering in ZnMgO/ZnO heterostructures with three- and five-valley. *IEEE Trans Electron Devices*, 2017, 64: 2148–2154
- 59 Tampo H, Matsubara K, Yamada A, et al. High electron mobility Zn polar ZnMgO/ZnO heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *J*

- [Cryst Growth](#), 2007, 301-302: 358–361
- 60 Park S H, Ahn D. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers. [Appl Phys Lett](#), 2005, 87: 253509
- 61 Yano M, Hashimoto K, Fujimoto K, et al. Polarization-induced two-dimensional electron gas at $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ heterointerface. [J Cryst Growth](#), 2007, 301-302: 353–357
- 62 Takeuchi I, Yang W, Chang K S, et al. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ composition spreads. [J Appl Phys](#), 2003, 94: 7336–7340
- 63 Djelal A, Chaibi K, Tari N, et al. *Ab-initio* DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys in Wurtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases. [Superlattices Microstruct](#), 2017, 109: 81–98
- 64 Han Z Q, Song L Y, Zan Y H, et al. Exciton optical absorption in asymmetric ZnO/ZnMgO double quantum wells with mixed phases. [Chin Phys B](#), 2020, 29: 077104
- 65 Tampo H, Shibata H, Maejima K, et al. Polarization-induced two-dimensional electron gases in ZnMgO/ZnO heterostructures. [Appl Phys Lett](#), 2008, 93: 202104
- 66 Sirkeli V P, Yilmazoglu O, Küppers F, et al. 2.08 THz and 4.96 THz room-temperature quantum cascade lasers based on non-polar *m*-plane ZnMgO/ZnO. In: Proceedings of the 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz). Nagoya: IEEE, 2018. 1–2
- 67 Chen Y, Bagnall D M, Koh H, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on *c*-plane sapphire: Growth and characterization. [J Appl Phys](#), 1998, 84: 3912–3918
- 68 Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. [J Electron Mater](#), 2000, 29: 69–74
- 69 Li Q, Zhang J, Zhang Z, et al. Electron transport in ZnMgO/ZnO heterostructures. [Semicond Sci Technol](#), 2014, 29: 115001
- 70 Meng L, Zhang J, Li Q, et al. Enhancement of two-dimensional electron-gas properties by Zn polar ZnMgO/MgO/ZnO structure grown by radical-source laser molecular beam epitaxy. [J Nanomater](#), 2015, 2015: 1–7
- 71 Sirkeli V P, Hartnagel H L. ZnO-based terahertz quantum cascade lasers. [Opto-Electron Rev](#), 2019, 27: 119–122
- 72 Shohany B G, Zak A K. Doped ZnO nanostructures with selected elements—Structural, morphology and optical properties: A review. [Ceramics Int](#), 2020, 46: 5507–5520
- 73 Sharma A K, Narayan J, Muth J F, et al. Optical and structural properties of epitaxial $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. [Appl Phys Lett](#), 1999, 75: 3327–3329

Exception of terahertz quantum cascade laser based on new material systems

YANG SiJia^{1,2}, LI Hua^{1,2} & CAO JunCheng^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Terahertz Solid-State Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

² Centre of Material Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Terahertz (THz) waves have potential applications in biomedical, astronomy, national defense and other fields. The THz radiation source is a key component for the application of THz technology. The semiconductor-based electrically pumped THz quantum cascade laser (QCL) has attracted the attention of researchers due to its high output power, tunable frequency, and all-solid-state advantages. However, for a long time, the lower operating temperature of the traditional THz QCL based on gallium arsenide (GaAs) material system has restricted its wide application. Through the longitudinal optical (LO) phonons in different materials and their roles in the THz wave emission process, finding a new material system for the preparation of THz QCL is a feasible solution to improve the operating temperature of the device. This article reviews the recent research progress of gallium nitride (GaN) and zinc oxide (ZnO) based THz QCL.

terahertz (THz), quantum cascade laser (QCL), gallium nitride (GaN), zinc oxide (ZnO)

PACS: 73.21.-b, 42.50.-P, 42.55.Px

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0293](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0293)