

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560043

研究課題名(和文)低雑音量子カスケード・レーザと近接場ラマン分光応用に向けた光アンテナ・プローブ

研究課題名(英文)Low-noise quantum cascade lasers and optical antenna probe for near-field Raman spectroscopy

研究代表者

笠原 健一 (Kasahara, Kenichi)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：70367994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外InGaAs/InAlAs DFB-QCレーザの戻り光に伴う強度雑音と戻り光量との関係を定量的に明らかにした。光アンテナ・プローブでは前段階となる中赤外光アンテナの設計・製作を行った。光アンテナが基板に垂直方向に作り出す電界増強の様子はFDTD計算では解析できるが実際に測定した例はなかった。光アンテナの基板上に原子層成長法(ALD)を使ってSi基板上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を数nmのオーダーで形成し、Si基板の自然酸化膜やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から生ずるレストラーレン反射を観測することで電界増強の垂直方向の分布を実験的に求めることができた。得られた知見は高速・高感度な中赤外光検出素子の実現にも有効である。

研究成果の概要(英文)：The influence of external feedback on the relative intensity noise of a mid-infrared InGaAs/InAlAs distributed-feedback-quantum cascade lasers was quantitatively clarified for the first time. Next, towards the development of optical antenna probes, mid-infrared optical antennas were fabricated on a Si substrate. The FDTD method can calculate the electric field around an optical antenna, but it is not easy to experimentally discern its distribution normal to the antenna surface. So, a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was deposited on a Si substrate through atomic layer deposition, and dumbbell-shaped slot antennas were made on this substrate. It was possible to grow a layer with the thickness being controlled to an accuracy of ~1 nm. By observing the change in the reststrahlen reflection spectra, an understanding of the vertical field distribution could be gained. Obtained results are effective in achieving photo-detectors satisfying both high-sensitivity and high-speed in the mid-infrared range.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：量子カスケードレーザ 光アンテナ 中赤外 近接場 ラマン分光

## 1. 研究開始当初の背景

量子カスケード(QC)・レーザの研究開発は欧米の研究機関で活発に行われているが国内では少なく、雑音に関する研究は世界的に見ても皆無であった。本研究提案に関わる予備的な結果として、静的条件下では QC レーザの相対雑音強度(RIN)は通常の  $1.5\mu\text{m}$  帯DFB-LD に比べて小さく、戻り光誘起雑音が急激に増大するコヒーレント・コラプスは容易に起こらないことを世界で初めて観測した(井上他、17a-H-1、H22年度秋季応物学会)。これはサブバンド間遷移を使った QC レーザではパラメータが本質的に小さくなる事による。提案者はまた、パラメータのデチューニング依存性を初めて観測し、その挙動が伝導帯サブバンドの非放物線性によって説明できる事を報告していた(N. Kumazaki, K. Kasahara et al., Appl. Phys. Lett., 2008, M. Ishihara, K. Kasahara et al., Electron. Lett., 2009)。一方、提案者は QC レーザの新規な応用を模索しており、その一つとして中赤外光と可視光を併用した近接場顕微分光を構想していた。可視光レーザを用い、表面増強ラマン散乱(SERS)を使った近接場ラマン分光は光の波長以下の空間分解能が得られるが、活躍の場を拡げるには更なる高感度化が望まれる。提案者が注目したのは  $2\text{THz}$  ( $120\mu\text{m}$ ) の近接場顕微鏡で  $150\text{nm}$  の空間分解能を得た報告であった(H.-T. Chen et al., Phys. Rev. Lett, 2004)。波長  $120\mu\text{m}$  ではプラズモン共鳴は起こり得ない。論文著者は空間分解能増大の理由として、プローブと試料表面間での電磁波の AC 結合を考えていたが、提案者はアンテナ効果で  $120\mu\text{m}$  の波がプローブ先端に局在化し、増強された結果と推測していた。Si 表面に半波長の整数倍の長さの Au パターンを作製し、光を照射すると強度が  $\sim 10^3$  倍増強されるという計算結果もあり(K. B. Crozier et al., J. appl. Phys., 2003)。これらの報告を基に QC レーザと光アンテナ効果を使った振動遷移増強 - 近接場ラマン分光を着想するに至ったのが経緯であった。

## 2. 研究の目的

本研究では QC レーザの実用化を学術面から支援する目的で、A) QC レーザの線幅に絡む位相雑音や強度雑音、戻り光誘起雑音を実験・理論面から体系的に研究した。そして、その成果を使い、更に QC レーザの応用を開拓する目的で、B)既存の近接場ラマン分光の分光感度を増強するための、振動遷移増強 -

近接場ラマン分光に向けて光アンテナ・プローブの研究を行った。本アイデアは中赤外光と可視光とが同時に増強された局所場を作り、従来の近接場ラマン分光における感度を更に高める事にある。それにより QC レーザの応用分野を現状の環境計測からタンパク質の2次構造分析等の生命科学分野へと発展させることを目的とした。

中赤外域 ( $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ ) の QC レーザは環境ガスのモニタリングや生命科学等の分野で期待されており、つい最近、国内メーカーが波長掃引DFB-QCLを搭載した自動車用の排気ガス計測装置の製品化に世界で初めて成功した。このような分光応用では QC レーザを短パルス ( $\sim 100\text{ns}$ ) で駆動し、レーザの温度変化を使って波長掃引するが、動的条件下でのスペクトル幅は静的な条件下でのそれ ( $\sim 10\text{kHz}$ ) から大きくチャープし、雑音も発生する。QC レーザのチャージングや雑音特性は共鳴トンネル効果による電子注入で生ずるファノ因子の上昇や、複数個の活性層によって生ずる電子相関雑音などがあって良く分かっていない。分光では位相雑音の低減 (i.e. レーザ線幅の低減) や強度雑音の低減が本質的に重要であり、動的条件下における様相を解明することは学術的にも意味がある。これと同時に QC レーザでは応用領域を更に広げるための研究が必要である。提案者は浜松ホトニクスと共同研究を行い、その間に、室温連続発振が実現され、製品として排気ガス計測装置に搭載されるに至った。しかしながら、高感度で分子を識別できるといった QC レーザの特徴はまだ十分に活かされていない。QC レーザの他の光源には持ち得ない特徴を活かし、環境計測から生命科学分野へと更なる応用に向けたアイデアとそのための基礎研究が必要であった。

## 3. 研究の方法

既に実用に供されている中赤外域で室温連続発振する InGaAs/InAlAs-DFB-QC レーザの強度雑音や位相雑音に関する知見を実験、理論の両面から求めた。強度雑音については特に戻り光量との関係を初めて定量的に把握することができた。また光アンテナ・プローブでは前段階となる中赤外光アンテナの設計・製作を行った。光アンテナが基板に垂直方向に作り出す電界増強の様子は FDTD 計算では解析できるが実際に測定した例はなかった。研究期間中には光アンテナの基板上に原子層成長法(ALD)を使って Si 基板上に

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を数 nm のオーダーで形成し、Si 基板の自然酸化膜や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から生ずるレストラーレン反射を観測することで電界増強の垂直方向の分布を実験的に明確に求めることができた。このような測定は初めてであり、光アンテナ・プローブの実現だけでなく、高速・高感度な中赤外光検出素子の実現に向けても有益な知見が得られた。

#### 4. 研究成果

##### (1) QC レーザの戻り光誘起雑音と戻り光量との関係を定量的に評価

本研究では QC レーザの「戻り光誘起雑音」と「フィードバック・パラメータ」を同時に測定することが出来る独自の測定系を考案した。そしてこの測定系を用いて 6.1 $\mu$ m の InGaAs/InAlAs-DFB-QC レーザの戻り光誘起雑音と戻り光量の関係を求めた。測定系は図 4.1.1 のようになっている。

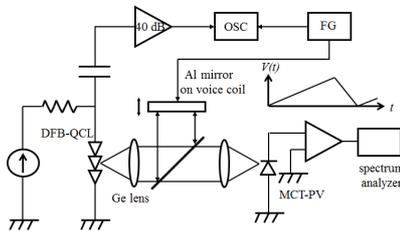


図 4.1.1 戻り光誘起雑音と戻り光量を同時に求める測定系

QC レーザからの光を AR コートした Ge 非球面レンズでコリメートし、50%:50% ビームスプリッタで 2 分岐される。そして一方の光を外部の Al ミラーで反射させて QC レーザ QC に戻し、もう一方の光は AR コートレンズを通して MCT-PV に集光させる構成となっている。コリメート/集光用のレンズには Ge 非球面レンズを用いた。この測定系で戻り光に伴う RIN を求め、次に Al ミラーを振動させて戻り光量に関するフィードバック・パラメータを求める。フィードバック・パラメータ  $C$  が分かれば戻り光の割合が推定できる。

強度雑音の測定は 2.5MHz と 40MHz で行ったが戻り光による RIN の変化は見られなかった。次に Al ミラーを振動させてセルフ・ミキシング波形から  $C$  と線幅増大係数を求めた。その結果、 $C$  は 2.9、 $\beta$  は -2.2 であった。光結合効率 は得られた  $C$  を用い、式(1)から求められる。

$$C = \frac{\varepsilon L \sqrt{1 + \alpha^2}}{nl} (1 - R) \sqrt{\frac{R_{ext}}{R}} \quad (1)$$

$n$  は半導体の屈折率 (=3.2)、 $l$  は共振器長 (=2 mm)、 $L$  はレーザと外部鏡の距離 (1 m)、 $R_{ext}$

は外部鏡の反射率である。光は 2 回ビームスプリッタを通過して QC レーザに戻るので  $R_{ext}$  は 0.25 となる。 $R$  はレーザの実効反射率である。使用した DFB-QCL の端面はへき開から作られているので、 $R$  の値は、「両へき開面の位相」と「回折格子の結合定数  $\kappa$ 」によって決まる。中赤外 DFB-QCL の  $\kappa$  はこれまでの他の研究機関からの報告によれば  $5\text{cm}^{-1} \sim 33\text{cm}^{-1}$  の間にある。そこでこの最小と最大の値を用いて  $R$  を見積もった。 $R$  は以下の式から求めることができ、

$$C_i = \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \quad (2)$$

$C_i$  は次のように求められる。

$$C_i = \frac{\gamma L}{\alpha - i\delta} \left\{ (1 - \hat{\rho}_i^2) e^{2i\theta_i L} \right\} A \quad (3)$$

$$A = \frac{\left[ \rho_r \left( \frac{i\kappa}{\hat{\Gamma}} + \frac{2\gamma}{i\kappa(e^{2\gamma L} - 1)} \right) - 1 \right] i\kappa}{\frac{(1 + \rho_r \rho_l) i\kappa}{\hat{\Gamma}} - \frac{4\gamma L e^{2\gamma L} (1 - \rho_r \rho_l)}{(e^{2\gamma L} - 1)^2}} \quad (4)$$

$$\frac{i\kappa}{\hat{\Gamma}} = \frac{\rho_r + \rho_l + \frac{2\gamma}{i\kappa} \left( 1 + \frac{\rho_r \rho_l}{e^{2\gamma L} - 1} \right)}{1 + \rho_r \rho_l} \quad (5)$$

$$\gamma^2 = (\alpha - i\delta)^2 + \kappa^2 \quad (6)$$

$$\rho_r = \hat{\rho}_r e^{i\theta_r} \quad (7)$$

$$\rho_l = \hat{\rho}_l e^{i\theta_l} \quad (8)$$

$$\hat{\Gamma} = -\gamma + \alpha - i\delta \quad (9)$$

$A$  は発振閾値での利得、 $\delta$  はチューニングを表し、 $\hat{\rho}_r$  及び  $\hat{\rho}_l$  はレーザ共振器端面での反射率である。 $\kappa = 5\text{cm}^{-1}, 33\text{cm}^{-1}$  の場合について  $\theta_r$  と  $\theta_l$  を変化させて  $C_i$  の範囲を求めた。その結果、 $\kappa = 5\text{cm}^{-1}$  のとき  $4.0 \times 10^{-1} < C_i < 7.7 \times 10^{-1}$  となり、 $\kappa = 33\text{cm}^{-1}$  のとき  $4.8 \times 10^{-2} < C_i < 9.9 \times 10^{-1}$  となった。したがって  $C$  を求めると、 $2.0 \times 10^{-2} < C < 3.8 \times 10^{-1}$ 、 $1.2 \times 10^{-2} < \beta < 3.2 \times 10^{-1}$  となる。よって  $\beta > 1.2\%$  であったということになる。光通信用の 1.5 $\mu$ m DFB-LD では 1.2% もの戻り光があると強度雑音は著しく増大することは確認されている。QC レーザが戻り光に対して強いのは DFB-LD に比べて線幅増大係数が小さく、共振器長も長いことによるが、それが改めて定量的に示された。

##### (2) 中赤外光アンテナ

光アンテナ・プローブを研究する過程で、先ず Si 基板上に中赤外光アンテナを作製した。主たる目的は近接場ラマン分光への応用であるが、光アンテナは光検出器の感度を高

めることもできる。中赤外域の光検出器として HgCdTe 等があるが感度や応答速度が不十分である。光アンテナの光捕集効果を使えばこの問題を克服できる。

光アンテナでは通常、ダイポール・アンテナ (DA) が調べられているが、我々はダンベル形のスロット・アンテナ (SA) を考案し、これを用いた (図 4.2.1)。

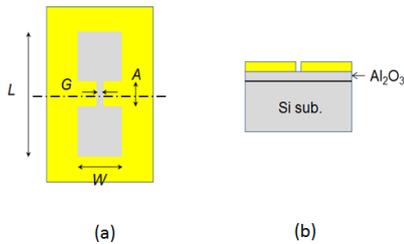


図 4.2.1 ダンベル形光スロット・アンテナ (a)平面図、(b)断面図

SA をダンベル形にすることで、中央部の幅が狭い領域に電界を集中させられる。また DA はプロセス時に金属部分が剥がれ易くなるが、SA にはこのような問題がない。DA の基本特性を把握するためにまず、Si 基板上に Au/Cr (40nm/10nm) を蒸着した後、アンテナをアレイ状に形成した。1 個のアレイのアンテナ個数は  $15 \times 8$  とした。そして、顕微 FT-IR を用いて反射スペクトルを測定した。 $L = 1 \mu\text{m}$  では  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 、 $L = 1.5 \mu\text{m}$  では  $1200 \text{ cm}^{-1}$ 、 $L = 2 \mu\text{m}$  では  $950 \text{ cm}^{-1}$  に共振波数があり、 $L$  が大きくなると共振波数は長波長側にシフトした (図 4.2.2)。 $L$  はプラズマ効果によって共振波長の  $\sim 1/3$  となっている。 $L$  を一定に  $W$  を大きくしても共振波数は同様に長波長側にシフトするが、 $A$  と  $G$  は共振波数にほとんど影響を与えていないことが分かった。

図 4.2.2 を見ると Si 基板の吸収とは別に、 $1050 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  付近に反射率の増大が見られる。この波形はアンテナがない場合には見られず、Si 基板の表面に形成されている自然酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) のレストラーレン反射である。

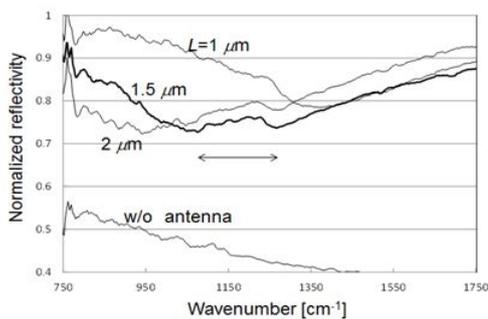


図 4.2.2 光アンテナの反射スペクトル

アンテナがない Si 基板では入射光の電界が弱いので見えない。それに対してアンテナがあるとその近傍での電界が強まり、 $\text{SiO}_2$  の吸収係数が等価的に大きくなり、レストラーレン反射が現れてくる。CVD 法で厚さ 200nm の  $\text{SiO}_2$  を Si 基板上に形成すると光アンテナが無くとも同様のレストラーレン反射が観測できた。顕微 FT-IR のアパーチャーに対するアンテナ・アレイの割合は 30% であったので、自然酸化膜の厚さを  $\sim 2 \text{ nm}$  とすれば吸収係数は 300 倍に増大したことになる。ダイポールアンテナでは電界がアンテナの両端で強くなり、増強電界の向きは基板と垂直となる。したがってこのようなレストラーレン反射は見えない。それに対して SA では電界の向きが基板に平行となってレストラーレン反射が見えてくるのは妥当である。こうした結果はこれまで報告されておらず、この研究によって初めて示されたことになる。

研究では更に光アンテナにより増強された電界が膜厚方向にどう分布しているかを調べた。そのために、アンテナと  $\text{SiO}_2$  の間に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (層厚は 0, 2, 4, 6, 50 nm) を入れた構造を作製し測定を行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は ALD を使って積層させており、膜厚の平坦性も TEM で確認した。その時の反射スペクトルを図 4.2.3 に示す。図 4.2.4 は  $(1-R)$  対  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚を示してある ( $R$ : 反射率)。  $\text{SiO}_2$  のレスト

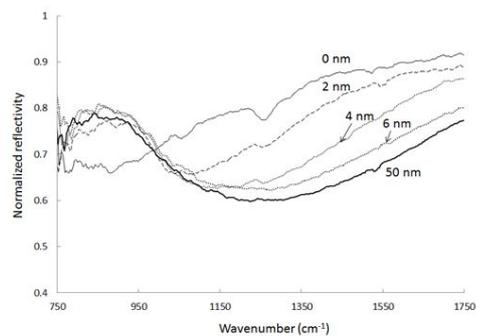


図 4.2.3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を挿入したときに反射スペクトル

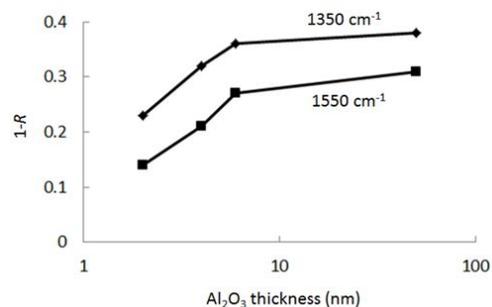


図 4.2.4  $1-R$  対  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚

ラーレン反射は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の層厚が 6 nm あたりから見えなくなっていくことが分かる。言い換えれば垂直方向の電界は 6 nm に局在しているということになる。図 4.2.3 では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を挿入すると  $750\text{ cm}^{-1} \sim 1050\text{ cm}^{-1}$  で反射率が增大しているが、これは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のレストラーレン反射である。 $\text{SiO}_2$  に比べて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のレストラーレン反射の方が同じ膜厚でも相対的に強く出ている傾向にある。これは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の方が共有結合に比べてイオン結合の割合が大きくなっているためと考えている。

光アンテナを発展させた光アンテナ・プロブでは吸収を大きくする事が望ましい (i.e. 反射を小さくする)。その時にはレーリ散乱が無視できなくなり、これを抑える事が課題となりそうである。今後はこうした事も踏まえたアンテナの設計が必要となる。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

著者名: T. Inoue, K. Tsushima, S. Mori, K. Kasahara, : Quantum cascade laser intensity noise under external feedback conditions estimated from the self-mixing method、雑誌名: Electron. Lett., 査読: 有、巻: 49、発行年: 2013、ページ: 407-409

DOI: 10.1049/el.2013.0255

著者名: K. Kasahara、論文標題: Noise properties of Quantum Cascade Lasers for Spectroscopic Applications、雑誌名: The review of laser engineering、査読: 有、巻: 39、発行年: 2011、ページ: 753-763 ISSN 0387-0200

### 〔学会発表〕(計 10 件)

発表者名: 森 俊、西村悠希、川野貴裕、國近裕太、笠原健一、家路豊成、池田直樹、杉本喜正、発表標題: 中赤外光アンテナ反射率のピッチ幅依存性、学会名: 平成 26 年度第 61 回応用物理学会春季学術講演会、発表年月日: 2014 年 3 月 20 日、発表場所: 青山学院大学(神奈川県)

発表者名: K. Tsushima, S. Mori, Y. Nishimura, K. Hishii, K. Kasahara, T. Yaji, H. Miyazaki, N. Ikeda, M. Ochiai, H. Oosato, Y. Sugimoto、発表標題: Observation of the enhancement of the electric field normal to the surface of mid-infrared slot antennas、学会名: 7<sup>th</sup> International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (Metamaterials 2013)、発表年月日: 2013 年 9 月 19 日、

発表場所: Bordeaux(France)

発表者名: 西村悠希、森 俊、笠原健一、家路豊成、宮崎英樹、池田直樹、杉本喜、発表標題: 赤外光アンテナの膜厚方向での光電界増強に関する検討、学会名: 平成 25 年度第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、発表年月日: 2013 年 9 月 18 日、発表場所: 同志社大学(京都府)

発表者名: 津島浩一、森 透、西村悠希、菱井一貴、笠原健一、家路豊成、宮崎英樹、池田直樹、杉本喜正、発表標題: 中赤外光スロット・アンテナの膜厚方向での光電界増強、学会名: 平成 25 年度第 60 回応用物理学会春季学術講演会、発表年月日: 2013 年 3 月 27 日、発表場所: 神奈川工科大学(神奈川県)

発表者名: 森 俊、津島浩一、笠原健一、発表標題: 中赤外量子カスケード・レーザの応用に向けた光学系評価、学会名: 平成 24 年度第 73 回応用物理学会学術講演会、発表年月日: 2012 年 9 月 12 日、発表場所: 愛媛大学(愛媛県)

発表者名: K. Tsushima, S. Mori, K. Kasahara, N. Ikeda, H. Miyazaki, Y. Sugimoto、発表標題: Surface-sensitive optical properties of slot antennas in the mid-infrared、学会名: NFO12、発表年月日: 2012 年 9 月 3 日、発表場所: San Sebastian (Spain)

発表者名: S. Mori, K. Tsushima, T. Inoue, K. Kasahara、発表標題: Excess Noise Induced by Optical Feedback in 6.1- $\mu\text{m}$  Quantum Cascade Lasers under Well-defined Conditions、学会名: Photon 2012、発表年月日: 2012 年 9 月 3 日、発表場所: Durham(UK)

発表者名: 井上智晴、津島浩一、笠原健一、発表標題: Self-mixing 法による光結合効率の見積もりと量子カスケード・レーザの戻り光雑音評価、学会名: 平成 24 年度春季第応用物理学関係連合講演会、発表年月日: 2012 年 3 月 16 日、発表場所: 早稲田大学(東京)

発表者名: 津島浩一、井上智晴、片岡誉、笠原健一、藤田和上、秋草直大、枝村忠孝、発表標題: ペルチェ動作量子カスケード・レーザの戻り光耐性評価( ) 学会名: 平成 23 年度秋季第応用物理学関係連合講演会、発表年月日: 2011 年 9 月 1 日、発表場所: 山形大学(山形)

発表者名: T. Inoue, K. Tsushima, T. Kataoka, K. Kasahara, N. Akikusa, K. Fujita, T. Edamura、発表標題: Small

Optical Feedback-Induced Noise of  
6.1- $\mu\text{m}$  Quantum Cascade Lasers、学会  
名：The Conference on Lasers and  
Electro-Optics (CLEO) Pacific Rim、発  
表年月日：2011年8月29日、発表場所：  
Sydney(Australia)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

笠原 健一 (KASAHARA KENICHI)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：70367994