

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390009

研究課題名(和文) バンド間及びサブバンド間遷移中・遠赤外線量子井戸レーザの研究

研究課題名(英文) Studies on interband and intersubband mid- and far-infrared quantum well lasers

研究代表者

石田 明広 (Ishida, Akihiro)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：70183738

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：波長3～6 μm 帯PbTe及びPbS系バンド間遷移レーザと波長25～50 μm 未開拓波長域のPbTe系量子カスケードレーザの研究を行なった。バンド間遷移レーザでは高熱伝導基板であるSi上へのIV-VI族半導体の高品質成長法を開発し、SrS/PbS系レーザにおいて、室温パルス動作に成功した。未開拓波長域の量子カスケードレーザでは、In不純物準位を利用したEuTe/PbSnTe:In量子井戸を用いた量子カスケード構造を提案し、量子カスケードレーザ動作に必要なn型低キャリア濃度を安定して実現できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Interband mid-infrared lasers based on PbTe and PbS quantum wells and far-infrared quantum cascade lasers in the 25-50 μm region were studied. Heteroepitaxial growth of PbTe and PbS based films and quantum wells on Si substrate with high thermal conductivity was successfully performed, and room-temperature pulsed laser operation was obtained in SrS/PbS quantum-well system. In quantum cascade lasers, stable growth of low carrier concentration quantum well is necessary, and we proposed EuTe/PbSnTe:In quantum well system in which In impurity level can keep the low carrier concentration.

研究分野：半導体物性

キーワード：中赤外レーザ IV-VI族半導体 量子カスケードレーザ 遠赤外レーザ

1. 研究開始当初の背景

中赤外の波長域には分子の基本振動に起因する各種気体の強い吸収帯があり、シングルモードチューナブル中赤外レーザは、気体の ppb オーダの検出・分析への応用がある。この波長域のレーザは、自動車の排気ガス分析、大気中の公害ガス等環境物質分析、プラントにおける化学反応制御や資源探査等への応用がある。また、人間の呼気中の微量物質を分析することによる健康・医療への応用も期待されている。

IV-VI 族半導体レーザは、III-V 族半導体や II-VI 族半導体に比べて、非発光オージェ再結合確率が小さく、中赤外レーザ材料として早くから研究されてきた。PbTe、PbSe や PbS 等の IV-VI 族半導体は岩塩型の結晶構造を持ち、ブリルアンゾーンの L 点に直接遷移型バンドギャップを持つ。L 点における電子と正孔の有効質量がほぼ等しいため、エネルギーと運動量が保存されるオージェ遷移の確率は小さくなる。一方、III-V 族半導体や II-VI 族半導体では、価電子帯の Γ 点上端の重い正孔バンドの存在やスピン-軌道相互作用によるスプリットオフバンドの存在により、オージェ再結合確率が高くなり、中赤外領域のバンド間遷移レーザには向かない。研究代表者は、1980 年代から IV-VI 族半導体赤外線レーザの開発を開始し、当時、PbSnTe、PbEuTe 及び PbSrS レーザにおいて、当時としては世界最高レベルのレーザの作製に成功している。スイス連邦工科大学の H. Zogg 博士らのグループは、2007 年頃から外部共振器型光励起面発光レーザ (VECSEL) の研究を開始し、その後、シングルモードチューナブル動作にも成功している。本研究代表者も 2011 年に H. Zogg グループとの共同研究により、PbSrS/PbS 系 VECSEL の作製に成功し、ピーク出力 2W の高出力動作を実現している。その後、ETH の研究グループは PbSe 等の IV-VI

族半導体を用いた波長 4~10 μm 領域の外部共振器型シングルモードチューナブル面発光レーザを開発するベンチャー企業を立ち上げ、研究開発を進めている。これらのレーザは上述のような、希薄気体の検出・分析用の分光応用に期待されている。

2. 研究の目的

本研究では IV-VI 族半導体バンド間遷移レーザの閾値低減のため、IV-VI 族半導体の特異なバンド構造を有効に利用することに主眼を置き研究を進めた。また、IV-VI 族半導体の L0 及び T0 フォノン周波数が量子カスケードレーザで使用される InGaAs や AlGaAs に比べてはるかに小さいため、III-V 族半導体の L0 フォノンと T0 フォノンで挟まれたレストストラレーンバンドに相当する波長 25~50 μm の未開拓波長域レーザが IV-VI 族半導体量子カスケードレーザにより実現できる可能性があり、本研究では、この未開拓波長域のレーザ実現もめざした。

3. 研究の方法

本研究では、有効質量の異方性が大きい PbTe を用いて、直接遷移型バンドギャップを持つ L 点のどのバレーの電子も同じ有効質量で量子化される [100] 方向に量子井戸を作製することにより、量子井戸の効果を最大限に引き出せるバンド間遷移レーザを作製することをめざした。この量子井戸では、[100] 方向の軽い有効質量により量子効果が現れ易いのみでなく、面内の大きな状態密度有効質量により量子井戸 1 個当たりの利得を PbS 系量子井戸の 2.5 倍程度まで大きくできると期待された。また、PbTe 量子井戸において、量子効果が明瞭に現れることから、サブバンド間遷移量子カスケードレーザの研究も行った。これまで量子カスケードレーザによるレーザ発振は波長 3 μm から 200 μm を越えるものまで報告され

ているが、L0 フォノンと T0 フォノンに挟まれたレストストラレンバンドでは光が媒質中を伝わらないため、従来の III-V 族半導体量子カスケードレーザでは、波長 25~50 μm 領域のレーザは実現されていない。PbTe 等の IV-VI 族半導体は結晶が柔らかく、L0 フォノンはさらに長波長側に対応するため、この波長域でのレーザ動作が原理的に可能であり、この未開拓波長領域の量子カスケードレーザの設計と、レーザ素子の作製・評価も行った。

4. 研究成果

IV-VI 族半導体バンド間遷移レーザの当初の研究計画では、外部共振器型面発光レーザ作製によるシングルモードチューナブル動作を実現することとしているが、レーザ動作の高効率化の確認のために光励起端面発光特性を測定することとした。また、スペクトル特性の改善や将来的な室温付近までの連続発振をめざして、熱伝導率が高い Si 基板上への高品質 IV-VI 族半導体薄膜の作製も行い、レーザ発光特性を測定した。

ホットウォールエピタキシー(HWE)法により BaF₂(111)基板上へ超格子構造を作製し、X 線回折及び透過電子顕微鏡(TEM)測定により構造評価し、良好な超格子構造ができることを確認した。そこで、発光特性測定用に PbSrS/PbS MQW 構造、PbEuTe/PbTe MQW 構造を作製した。また、発光特性測定用に回折格子型分光器を用いた分光システムを製作し、波長 1.06 μm 、パルス幅 7ns、最大ピーク強度 10⁴W、ビーム径 1mm の固体レーザで励起し、発光特性を測定した。PbSrS/PbS レーザでは、210K までのレーザ動作が得られた。しかし、発光波長の半値全幅が広く、動作温度も非常に低かった。EuTe/PbTe 系量子井戸レーザでは BaF₂(111)基板上と PbTe(100)基板上の両方にレーザ作製を試みたが、レーザ動作は得られなかった。

レーザのスペクトル特性の改善には、熱伝導率の高い基板上への素子作製が好ましい。特に、光励起レーザではレーザ発振部以外への光照射も大きいいため素子の温度変化が大きくパルス動作でのスペクトル線幅が広がる。通常、IV-VI 族半導体電流注入型レーザは IV-VI 族半導体単結晶基板上へ作製される。IV-VI 族結晶基板の室温における典型的な熱伝導率は 2~3W/Km と低く、BaF₂ では 12W/Km、Si では 150W/Km 程度である。希薄気体の分析用光源にはスペクトル線幅の狭いレーザ光源が必要であり、シングルモード連続動作光源が好ましい。熱伝導率が高い Si 基板上へ高品質なレーザ構造を作製できれば、パルス動作においても狭いスペクトル線幅が得られることが期待される。また、端面発光レーザにおいても、キャビティ長を短くすることによりシングルモード動作できることが期待される。さらに、レーザ基板の高い熱伝導率により従来の電流注入型レーザより高い連続発振温度が得られることが期待される。したがって、Si 基板上への電流注入型連続動作レーザの作製を展望し、Si(111)基板上への IV-VI 半導体のエピタキシャル成長を試みた。Si と鉛塩 IV-VI 族半導体は格子定数が 10%以上異なり、熱膨張係数も約 3 倍の差がある。一方、BaF₂ や CaF₂ は IV-VI 族半導体とほぼ等しい熱膨張係数を持っている。IV-VI 族半導体の Si 基板上への直接成長では、大きな熱膨張係数差によるクラックが発生しやすい。そのため、Si 基板上への IV-VI 族半導体エピタキシャル成長は通常 Si(111)基板を用い、Si との格子定数差が小さく IV-VI 族半導体との熱膨張係数が近い CaF₂ がバッファ層として用いられる。Si(111)基板を用いることにより、(100)へキカイ面を持つ IV-VI 族半導体が(100)面内で結晶を滑らせることにより、クラックの発生を抑えている。

これにより Si 基板上への高品質な中赤外イメージセンサーや VECSEL が作製されている。本研究では Si 基板上への電流注入型レーザの作製を展望しているため、CaF₂などの絶縁性材料をバッファ層として使わないエピタキシャル成長法を検討した。Si 基板上では、PbTe や PbS 等の IV-VI 族半導体が初期成長の際に付着しにくいいため、PbTe に周期的に 1 原子層程度の Eu や Ca を挟んだ EuTe/PbTe、CaTe/PbTe 短周期超格子をバッファ層として使用した。これにより PbTe 薄膜のエピタキシャル成長ができることがわかった。また、PbS 系薄膜の成長でも PbS に周期的に Sr を挟んだ SrS/PbS バッファ層を用いることによりエピタキシャル成長ができることがわかった。これらのバッファ層は導電性が高く、そのままレーザのクラッド層等に使用することができる。

SrS/PbS 短周期超格子をクラッド層として用いた PbSrS/PbS ダブルヘテロ構造及び EuTe/PbTe 短周期超格子や CaTe/PbTe 短周期超格子をクラッド層に用いた PbTe 系ダブルヘテロ構造を作製し、収束イオンビーム加工による光励起型端面発光レーザを作製した。レーザサイズはキャビティ長約 100 μ m、キャビティ幅 7 μ m で活性層厚さは 0.7 μ m とした。PbSrS/PbS DH レーザは 290K までレーザ動作した。この動作温度は PbS 系レーザで報告のある最高動作温度である。一方、PbEuTe/PbTe DH レーザでは発光が確認されず、PbCaTe/PbTe DH レーザでは発光は確認されたが、レーザ動作温度は 200K 以下であった。PbEuTe 系レーザに比べて PbCaTe レーザの方が発光しやすいことが分かった。しかし、PbTe 系レーザでは PbS 系レーザに比べ発光しにくいことが分かった。

PbSrS/PbS DH レーザの発光スペクトル温度依存性、発光強度の励起光強度依存

性及び発振閾値の温度依存性を、それぞれ、図 1~3 に示す。レーザは多重モード発振であり、キャビティ長を 20 μ m 未満まで小さくすることによりシングルモード動作させられると期待される。図 2 の QE=1 の破

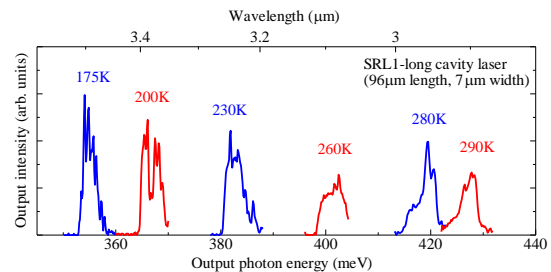


図 1 Si (111) 基板上へ作製した PbSrS/PbS DH レーザの発光スペクトル。

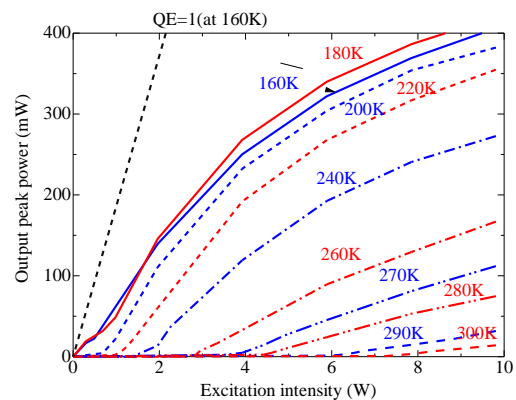


図 2 作製した PbSrS/PbS DH レーザの光出力励起光強度依存性。

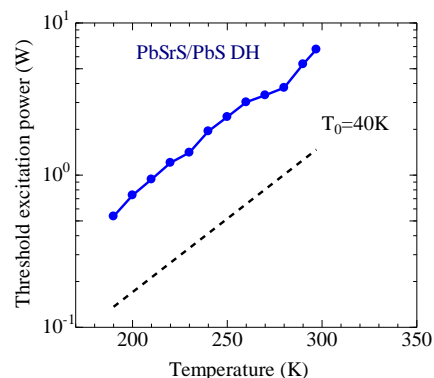


図 3 作製した PbSrS/PbS DH レーザの励起光閾値温度依存性

線はレーザキャビティ上で生成されるキャリアが 100%の量子効率で発振する場合の光強度を表し、240K 程度の温度まで高い量子効率で発光していることが分かる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 4 件)

1. 石田明広、佐藤正宣、秋川弘樹、青藤唯、中嶋聖介、「Si 基板上への IV-VI 族半導体エピタキシャル成長と中赤外線レーザへの応用」2017 年 3 月 16 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

2. 石田明広、渡邊祥司、中嶋聖介、「深い不純物準位によりキャリア制御する波長 25~50 μm 帯半導体量子カスケードレーザの提案」2017 年春応用物理学関係連合講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

3. A.Ishida, "Physics and applications of IV-VI semiconductor quantum well structures" The 18th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium, Nov. 16, 2016, Hamamatsu. (Invited) (静岡県浜松市)

4. 石田明広、柴田衛、渡邊祥司、中嶋聖介、「中赤外レーザ用 IV-VI 族半導体及び量子井戸の光利得」2015 年秋季応用物理学学会学術講演会、2015 年 9 月 13 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tdaishi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 明広 (Ishida Akihiro)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 70183738

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし

(4) 研究協力者

中嶋 聖介 (Nakashima Seisuke)

渡邊 祥司 (Watanabe Shouji)

青藤 唯 (Aofuji Yui)

秋川 弘樹 (Akikawa Hiroki)

フェルダ フェルディナント (Felder Ferdinand)