

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760258

研究課題名（和文）窒化物半導体を用いたTHz帯量子カスケードレーザによる未踏周波数領域の開拓研究

研究課題名（英文）Development of unexplored frequency range on THz-quantum cascade lasers using Nitride semiconductors

研究代表者

寺嶋 亘 (TERASHIMA WATARU)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ量子素子研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号：30450406

研究成果の概要（和文）：我々はテラヘルツ帯量子カスケードレーザ(THz-QCL)における未踏周波数領域 5-12 THz 帯の開拓を目指して、III 族窒化物半導体を用いた THz-QCL の開発研究を行った。本課題において、RF-MBE 法によって熱処理によるドロップレット除去(DETA)法を用いた GaN/AlGaIn 系 QCL 構造を作製し、その構造特性及び発光特性を評価した。その結果、DETA 法を適用することで QC 構造の多周期化が可能になり、かつ構造特性・結晶性が改善することが分かった。また、この方法を用いて作製した THz-QCL 構造の電流注入において、1.4~2.8 THz のサブバンド間遷移発光に初めて成功した。

研究成果の概要（英文）： We studied on terahertz quantum cascade lasers (THz-QCLs) using III-Nitride semiconductors, for the realization of the unexplored frequency range 5-12 THz on THz-QCLs. In this study, we fabricated GaN/AlGaIn based QCL structures using a droplet elimination by thermal annealing (DETA) technique, and analyzed the structural and electroluminescence properties. We found that DETA is a useful technique which makes it possible not only to increase the number of periods in the QC structure, but also to improve the structural properties of the QC structure. Further, we successfully for the first time observed spontaneous electroluminescence due to intersubband transition with peaks at frequencies from 1.4 to 2.8 THz on the THz-QCL structure fabricated with using the DETA technique.

交付決定額（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：Quantum cascade laser, III-Nitride semiconductors, Intersubband, THz, DETA technique

## 1. 研究開始当初の背景

光と電波の境界領域に位置するテラヘルツ (THz) 光(周波数: 0.3~30 THz、波長: 1 mm~10  $\mu\text{m}$ )は、紙、プラスチック、半導体、骨など「様々なものを透過」すること、光のように集光、反射、分光などが容易で扱いやすいことや、その周波数帯に「物質固有の指紋スペクトルが存在」すること、さらに「生命に安全」であるといった特徴を有していることから、化学物質・構造等を非破壊かつ安全に検出する THz 分光・イメージング光源として注目されている。その応用は広範にわたり、病理組成診断・医薬品検査・DNA 検査・薬物爆発物所持検査等、医療・バイオ・セキュリティなど様々な分野での応用が期待されている。

電流注入型の半導体サブバンド間遷移 (ISBT) 発光を利用した THz 帯量子カスケードレーザ (THz-QCL) は小型 (数  $\text{mm}^3$ )・連続動作可能・高効率・高出力・長寿命・狭線幅・安価・高耐久といった特長を有していることから実用型の THz レーザ光源として期待されている。しかし、THz-QCL の発振周波数範囲は 1.2~4.8 THz と限られており、5~12 THz の周波数範囲は未開拓の状態である (Fig. 1 参照)。この周波数帯の欠損は THz-QCL における応用範囲を著しく狭める。例えば、水分子、たんぱく質、顔料、半導体等の各種振動 (格子・分子・プラズマ振動等) は 5~25 THz 帯にその吸収スペクトルを持つためそれら材料の同定・物性解析などへの応用が期待できる。しかし現行の GaAs 系材料を用いた THz-QCL では縦光学 (LO) フォノンエネルギーが 5~12 THz 帯に重なり電子-LO フォノン散乱による強い光吸収のため、その周波数領域での QCL の実現は難しい。そこで、本研究では THz-QCL の”新しい材料”として III 族窒化物半導体に着目した。GaN を初めとする窒化物半導体はその LO フォノンエネルギーが GaAs 系半導体に比べ 3 倍程度大きく (>90 meV)、LO フォノン散乱周波数帯は 18~22 THz

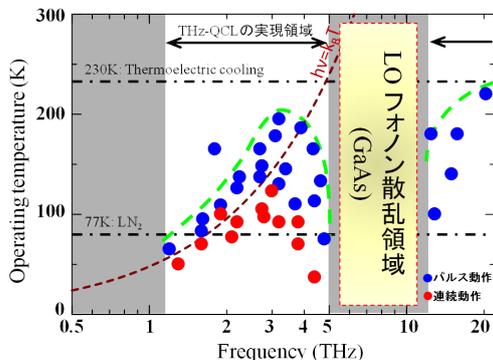


Fig. 1: Current status of THz-QCL.

帯と高周波側にあるため、窒化物半導体を THz-QCL 材料に用いることで、これまで未開拓であった 5~12 THz 帯でのレーザ発振が可能となる。また、巨大な LO フォノンエネルギーを有していることで、熱エネルギーを介した活性化したキャリアの LO フォノン散乱やバックフィリングを抑制することができるため、現在報告されている最高動作温度 195 K より高い温度での動作も期待できる。

これまでに我々は、シミュレーションによって窒化物半導体を用いた量子カスケード (QC) 構造においても反転分布可能な構造を設計できることを示してきた。一方、QC 構造の成長では、少ない周期数 (~80 周期) において良好な構造が作製できたものの、周期数の増加によって QC 構造の周期性が崩れてしまうことが問題となっていた。QCL は活性層の周期数に比例して光利得を得るため、QC 構造の多周期化はレーザ発振を得るための重要な要素となる。また、従来の成長手法 (Fig. 2 参照) では、発光層中に  $10^{11} \text{cm}^{-2}$  程にも及ぶ高い貫通転位密度が存在しており、電子注入効率の観点からも転位密度の低減化が課題であった。さらに、これまでに QCL サンプルから何らかの放射を確認してきたが、周波数特性を観察するまでには至っていなかった。

## 2. 研究の目的

そこで、本課題は窒化物半導体を用いた QC 構造の多周期化・低転位密度化及び QCL サンプルからのサブバンド間遷移発光の観察を目的とした。QC 構造の多周期化・高品質化に関する実験では、熱処理による液滴除去 (DETA) 法という新しい成長手法を QC 構造の成長に導入した。サブバンド間遷移発光の観察の実験では、上記方法を用いて成長した QC 構造を表面プラズモン型の QCL 素子構造を作製し、電流注入を行い、周波数・偏光特性を評価した。

## 3. 研究の方法

GaN 系 QC 構造の成長には膜厚制御が得意な成膜方法である高周波分子線エピタキシ (RF-MBE) 法を用いた。III 族窒化物半導体の RF-MBE 成長では、III 族 (Ga, Al) と V 族 (N) の原料供給比が III / V > 1 であることが平坦で高品質な膜を得るための条件である。しかし、III 族リッチ条件では表面に III 族液滴が析出し成長を阻害するため、適時除去する必要がある。従来は一定の QC 構造成長後に窒素照射を行うことで液滴の除去を行っていた (窒素照射法: N-irrad.) が、III-V 比制御窓が狭く膜質が悪化するため、長時間の成膜を必要とする多周期 (>150 周期) 構造の作製が困難であった。また、窒素照射法では窒化し

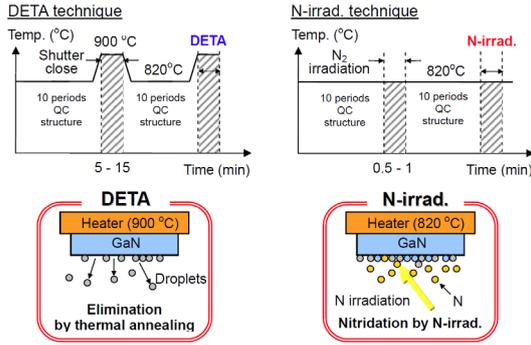


Fig. 2: Growth sequences and schematics of QC structures for the DETA- and the N-irrad. technique.

て液滴を除去するため、QC 構造の膜厚揺らぎの原因にもなっていた。そこで本研究では、窒素照射による液滴除去法に替えて、平衡蒸気圧が Ga (Al) > GaN (AlN) であることを利用した熱処理による液滴除去 (Droplet Elimination by a Thermal Annealing: DETA)法を結晶成長に導入し、多周期 QC 構造作製における DETA 法の有用性を検証した。Fig. 2 に DETA 法と窒素照射法を用いた QC 構造の結晶成長手順を示す。III 族リッチ条件で薄膜を成長した後、DETA 法では一時的に基板温度を 900 °C に上げ、窒素照射法では成長温度のまま(820 °C)プラズマ窒素のみを照射することで、それぞれ液滴除去プロセスを行った。各手法共に 10 周期の QC 構造成長毎に 1 回の液滴除去プロセスを、反射高速電子回折 (RHEED)の回折強度が回復するまで行った。

DETA 法で成長した QC 構造を用いて QCL 素子構造を作製し電流注入測定を行った。下地基板には、GaN 基板及びサファイア基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法で成膜した AlGaIn テンプレートを用いた。その上に、それぞれ 7.5 THz、6.7 THz での発光を狙った共鳴フォノン散乱(R. P.)型の QC 構造を Si: AlGaIn( $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )で挟んだ構造を RF-MBE 法で作製した。その後、Cl 系 ICP ドライエッチングとフォトリソグラフィを用いて幅 $\sim 120 \mu\text{m}$ 、共振長 1 mm、深さ $\sim 4 \mu\text{m}$ のリジストライブ構造を作製した。電極として Ti/Al/Ti/Au を蒸着した。Fig. 3 に AlGaIn テンプレート上に作製した QC 構造の伝導帯バンドプロファイルを示す。光学遷移は  $n=4$  と  $n=3$  の間で起こるとし対応する周波数は 6.67 THz である。キャリアの引き抜きに対応する準位  $n=3$  と  $n=2$  の間のサブバンドエネルギーは 107 meV と、窒化物半導体の LO フォノンエネルギー( $\sim 90 \text{ meV}$ )より少しだけ大きくなっていることから、共鳴的に電子が下位準位に散乱される共鳴フォノン散乱(R. P.)型の構造となっている。電子-LO フォノン間のフレーリッヒ相互作用と電子-電子相互作用のサブバンド間遷移(ISBT)過程を考慮し

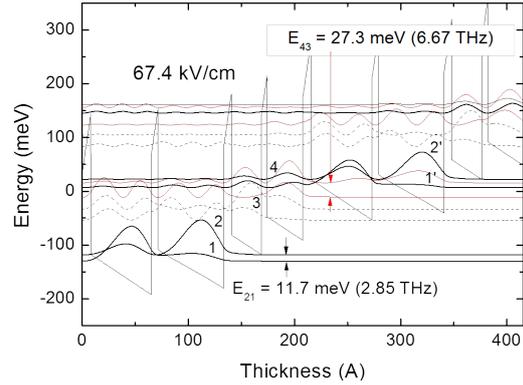


Fig. 3: Conduction band profile and associated square wave functions for an R. P. type GaN/AlGaIn QC structure emitting at 6.67 THz under biased conditions at 67.4 kV/cm for two periods.

たレート方程式を解き、各準位のキャリア寿命を求めたところ、 $\tau_{32} \sim 1 \text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 90 \text{ fs}$ となり、反転分布可能な R. P.型構造であることを確認した。サンプルを 4 K まで冷却可能なヘクライオスタットに取り付け、パルス電流注入を行った。サンプルからの放射を偏光子を通してツルピカレンズで集光し、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて 4 K-He Si ボロメータで検出した。パルス電流注入測定条件は、繰り返し周波数 120 Hz、パルス幅 1.7  $\mu\text{s}$ とした。測定温度は 7 K とした。偏光子角度及び印加電圧を変化させることで、エレクトロルミネセンス(EL)スペクトルの偏光特性及び電圧依存特性を調べた。

#### 4. 研究成果

Fig. 4 に DETA 法と窒素照射法それぞれの手法を用いて作製した 80、300 周期の QC 構造の XRD (0002) 面  $2\theta-\omega$  スキャン及びシミュレーションスペクトルを示す。Fig. 4(a) に示すように、窒素照射法を用いて作製した 80 周期の QC 構造では、明瞭なサテライトピークを観察し、高い周期性をもつ構造が作製できた。一方、同方法で作製した 300 周期の QC 構造では、サテライトピークをほとんど観察することができず、QC 構造の周期数が増加する過程で周期性が崩れてしまっていることが分かった[Fig. 4(b)]。一方、Fig. 4(c) に示すように、DETA 法を用いて作製した 300 周期の QC 構造では、周期数が大きいにも関わらず明瞭なサテライトピークを観察した。このことから、DETA 法は QC 構造を多周期化する有用な方法であることが分かった。また、窒素照射法で作製した 80 周期[Fig. 4(a)]と DETA 法で作製した 300 周期[Fig. 4(c)]の QC 構造の 0 次サテライトピークの半値幅はそれぞれ 70.5、54.8 arcsec であった。これを QC 構造 1 周期当たりの平均膜厚揺らぎに換算するとそれぞれ  $\pm 1.75$ 、 $\pm 1.35$  モノレイヤで

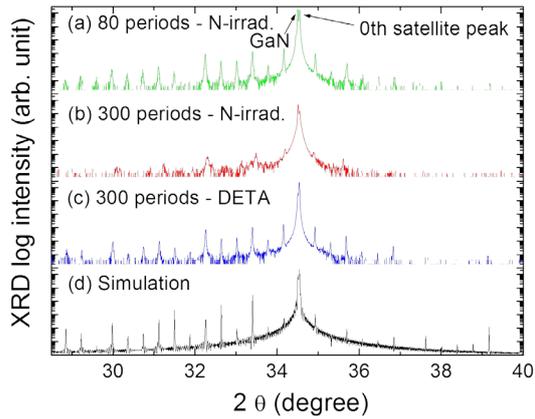


Fig. 4: XRD (0002)-plane  $2\theta$ - $\omega$  scans for 80- and 300- periods QC structures with the N-irrad. technique in (a) and (b), for a 300 periods structure with the DETA technique in (c) and simulation spectra in (d).

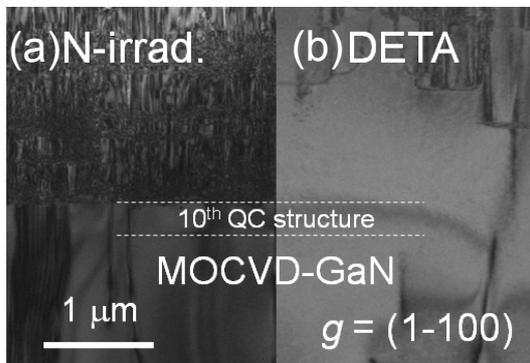


Fig. 5: Cross-sectional TEM images for QC structures with N-irrad. technique in (a) and with DETA technique in (b) taken under  $g = (1-100)$  conditions.

あり、DETA 法を適用した QC 構造の方がより精密な膜厚制御が可能であることが分かった。

Fig. 5 に DETA 法、窒素照射法それぞれの手法で作製した QC 構造の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。Fig. 5(a) に示すように、窒素照射法で作製した QC 構造では、丁度 10 周期の QC 構造成膜後の界面から無数の転位 (特に波状・混合転位) が発生していることが分かった。これは 10 周期毎の窒素照射による液滴除去処理によって窒素が過剰になり、表面の III 族原子のマイグレーションが抑制されたことが原因であると考えられる。一方、DETA 法で作製した QC 構造では、転位の急激な増加は認められなかった [Fig. 5(b)]。以上の結果から、DETA 法は QC 構造の多周期化を可能にするだけでなく、構造特性も改善する有用な方法であることが分かった。

Fig. 6 にそれぞれの偏光を通す角度で測定した EL スペクトルを示す。TM-偏光測定では、

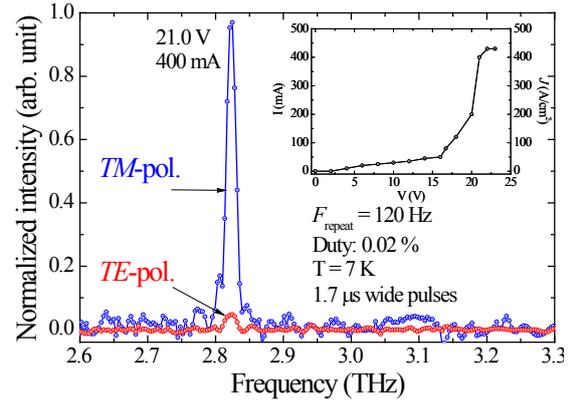


Fig. 6: EL spectra measured at 7 K with each polarization direction.

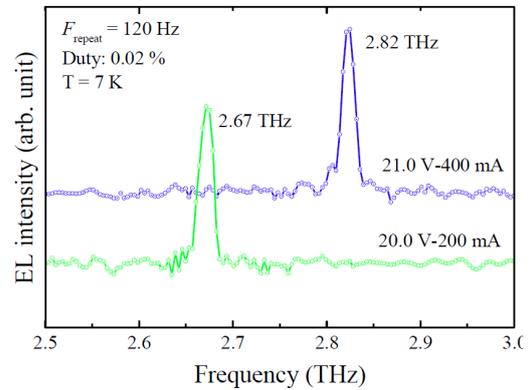


Fig. 7: The voltage-dependence on the emitting frequency of the electroluminescence from THz-QCL. The emitting frequency shifted by changing the values of the voltage taken in the QC structure.

2.82 THz にピークをもつ EL スペクトルを観察した。そのエネルギーは目的の周波数 (6.67 THz = 27.3 meV) ではなかったが、準位 2 と 1 の間の ISBT エネルギー ( $E_{21}$ ) に対応しており (Fig. 3 参照)、そこからの発光であると考えられる。一方、TE-偏光測定では、このピークはほとんど消滅した。小さく見えるピークは偏光子の偏光度によるものであり、消光比とほぼ一致していた。Fig. 7 に電圧依存 EL スペクトルを示す。印加電圧を 21.0 V から 20.0 V に変化させた時、EL ピーク周波数が 2.82 THz から 2.67 THz にシフトした。このシフト量は計算による  $E_{21}$  の ISBT エネルギーの変化量と良い一致を示した。これらの結果は、観察した EL スペクトルが QC 構造の ISBT に起因していることを示している。エネルギー準位 2 と 1 の間で光学遷移が支配的になってしまったのは、その間の双極子モーメントが準位 4 と 3 のそれより大きくなっていったためだと考えられる。同様な過程で、GaN 基板上の QCL 素子からも 1.4 THz をピークにもつ EL スペクトルを観察した。今後、量子設計を最適化

する必要があるが、我々は初めて窒化物半導体 QCL において電流注入によって ISBT による THz 発光を観察することに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① W. Terashima and H. Hirayama: "Spontaneous emission from GaN/AlGaIn terahertz quantum cascade laser grown on GaN substrate", *Phys. Status Solidi C* **8** (2011) 2302. 査読有
- ② W. Terashima and H. Hirayama: "Molecular beam epitaxy growth of GaN/AlGaIn quantum cascade structure using droplets elimination by thermal annealing technique", *Phys. Status Solidi A* **208** (2011) 1187. 査読有
- ③ 寺嶋亘、平山秀樹: レーザー研究、Vol. 39, No. 10「量子カスケードレーザー」特集号、「窒化物半導体系テラヘルツ帯量子カスケードレーザーの開発」、pp. 769-774, 2011 年、10 月 査読有
- ④ 寺嶋亘、平山秀樹: 電子情報通信学会誌、LQE2011-122、「GaN 系 THz 帯量子カスケードレーザー構造の作製と自然放出光の観察」、pp.131-134, 2011 年、11 月 査読無
- ⑤ W. Terashima and H. Hirayama: "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.* **3** (2010) 125501. 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 寺嶋亘、平山秀樹: 「GaN 系 THz 帯量子カスケードレーザー構造の作製と自然放出光の観察」電子情報通信学会、レーザ・量子エレクトロニクス(LQE)研究会、京都大学、2011 年 11 月 17-18 日
- ② W. Terashima and H. Hirayama: " Terahertz Intersubband Electroluminescence from GaN/AlGaIn Quantum Cascade Laser Structure on AlGaIn Template", 36th International Conference on Infrared , Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2011), Hyatt Regency Houston, Houston, Texas, USA, Oct. 2-7 (2011).
- ③ S. Matsumoto, W. Terashima, T. Yasuda and H. Hirayama: "Au/Al-Metal Bonding Conditions for Double Metal Waveguide on GaN based Terahertz Quantum Cascade Laser Structure", 36th International Conference on Infrared , Millimeter, and

Terahertz Waves (IRMMW-THz 2011), Hyatt Regency Houston, Houston, Texas, USA, Oct. 2-7 (2011).

- ④ W. Terashima and H. Hirayama: "Terahertz electroluminescence from intersubband levels in quantum cascade laser based on III-Nitride semiconductors", The 11th International Conference on Intersubband Transitions in Quantum Wells (ITQW 2011), Le Dune Resort & Spa, Badesi, Sardinia, Italy, Sept. 11-17 (2011).
- ⑤ 寺嶋亘、平山秀樹: 「GaN 系 THz-QCL 構造における発光起源の解明」2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日
- ⑥ 松本壮太、寺嶋亘、安田隆、平山秀樹: 「GaN 系 THz-QCL における両面金属導波路構造作製に向けた Al/Au メタルボンディング条件の探索」2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日
- ⑦ 寺嶋亘、平山秀樹: 「GaN 系 QCL からの THz 帯自然放出光の観察」、窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会「GaN 系プラネットコンシヤスデバイス・材料の現状」、東北大学 片平さくらホール、2010 年 11 月 4-5 日
- ⑧ W. Terashima and H. Hirayama: "First Observation of Spontaneous Emission on Injection Current from GaN/AlGaIn Terahertz-Quantum Cascade Laser", International Workshop on Nitride semiconductors 2010 (IWN2010), Marriott Tampa Waterside Hotel & Marina, Tampa, Florida, USA, Sept. 19-24 (2010).
- ⑨ 寺嶋亘、平山秀樹: 「GaN/AlGaIn THz-QCL からの電流注入による自然放出光の観察」、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010 年 9 月 14-17 日
- ⑩ W. Terashima and H. Hirayama: "Spontaneous Emission from GaN/AlGaIn based Terahertz Quantum Cascade Laser Structure grown on GaN Substrate", 35<sup>th</sup> International Conference on Infrared and Millimeter Waves, 18<sup>th</sup> International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2010), Angericum Univ., Rome, Italy, Sept. 5-10 (2010).
- ⑪ W. Terashima and H. Hirayama: "2.67-2.82 THz intersubband emission from GaN/AlGaIn quantum cascade structure", 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), Scottish Exhibition and Conference Centre (SECC), Glasgow, Scotland, UK, July 10-15, (2011).
- ⑫ W. Terashima, S. Matsumoto, and H.

Hirayama: "RF-MBE Growth of Terahertz Quantum Cascade Structure on GaN Substrate using Droplets Elimination by Thermal Annealing Technique", The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN3), Corum, Montpellier, France, July 4-8 (2010).

- ⑬ 寺嶋亘、平山秀樹: 日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会第69回研究会「テラヘルツ・超高周波デバイス、QCLの進展」GaN系THz-QCLからの電流注入による自然放出光の観測, 2010年5月7日、キャンパスイノベーションセンター東京(田町)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ:

<http://www.riken.jp/lab/THz-device/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺嶋 亘 (TERASHIMA WATARU)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ量子素子研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号：30450406