

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Si/CaF ₂ ヘテロ構造を用いた近赤外量子カスケードレーザの基礎研究
Title(English)	Fundamental study of near infrared quantum cascade lasers using Si/CaF ₂ heterostructures
著者(和文)	鄭源宰
Author(English)	Gensai Tei
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12375号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:渡辺 正裕,筒井 一生,植之原 裕行,西山 伸彦,鈴木 左文,安田 浩朗
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12375号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2022年度 博士論文

Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた
近赤外量子カスケードレーザの基礎研究

Fundamental study of near infrared quantum cascade lasers
using Si/CaF₂ heterostructures

東京工業大学
工学院 電気電子系

指導教員 渡辺 正裕 准教授

提出者

鄭 源宰 (Gensai Tei)

目次

第一章 序論	6
1.1 研究背景	6
1.2 量子カスケードレーザ	7
1.2.1 はじめに	7
1.2.2 バンド間遷移、サブバンド間遷移	7
1.2.3 量子カスケードレーザの原理・特徴	8
1.2.4 研究の歴史 -量子カスケードレーザの実現まで-	11
1.2.5 研究の歴史 -量子カスケードレーザの実現~近年の研究動向まで-	12
1.3 シリコンフォトニクス技術	16
1.3.1 光通信とシリコンフォトニクス	16
1.3.2 近・中赤外波長帯センシング技術とシリコンフォトニクス	17
1.3.3 テラヘルツ帯センシング技術とシリコンフォトニクス	21
1.4 シリコン基板上光源	22
1.4.1 シリコン基板上 III-V 族レーザ	22
1.4.2 シリコン系発光デバイス・シリコン系レーザ	22
1.5 Si/CaF ₂ ヘテロ構造を用いた量子カスケードレーザの提案	25
1.5.1 Si/CaF ₂ ヘテロ構造を用いた近赤外波長帯量子カスケードレーザの提案	25
1.5.2 材料構成	26
1.5.3 素子構造	28
1.5.4 動作原理	29
1.5.5 先行研究と研究課題	30
1.6 研究目的、研究課題、研究手法、論文構成	34
参考文献	37
第二章 Si/CaF ₂ 量子カスケードレーザの理論解析	46
2.1 はじめに	46
2.2 バンド計算	46
2.2.1 量子準位と波動関数	46
2.2.2 ポテンシャル計算	51
2.3 共鳴トンネル電流計算	52
2.3.1 初期状態	52
2.3.2 確率流れ密度と透過率	53

2.3.3	電流密度計算.....	56
2.4	導波路・共振器構造解析.....	59
2.4.1	Si/CaF ₂ 量子カスケードレーザの導波路・共振器構造の候補.....	59
2.4.1.1	FP(ファブリ・ペロー、Fabry Perot)レーザ.....	59
2.4.1.2	DBR(分布反射型、Distributed Bragg Reflector)レーザ.....	60
2.4.1.3	DFB(分布帰還型、Distributed Feedback)レーザ.....	61
2.4.2	Si/CaF ₂ 分布帰還型導波路・共振器の提案.....	61
2.4.3	ブラッグ導波路の特性.....	62
2.4.4	ブラッグ導波路の構造設計とシミュレーション.....	65
2.4.4.1	ブラッグ導波路の構造設計.....	65
2.4.4.2	ブラッグ導波路のシミュレーション.....	66
2.5	閾値電流密度計算.....	68
2.5.1	導波路損失.....	68
2.5.2	フリーキャリア吸収損失.....	69
2.5.3	ミラー損失.....	69
2.5.4	分布帰還型レーザの閾値利得と等価ミラー損失.....	70
2.5.5	光利得と閾値電流密度.....	71
2.5.6	反転分布形成モデルの提案、サブバンド間緩和時間、引抜時間の概算.....	76
2.6	解析結果と考察.....	81
2.6.1	$\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ 設計.....	81
2.6.1.1	活性層設計.....	81
2.6.2	$\lambda < 2 \mu\text{m}$ 設計に向けた設計課題と解決に向けた指針.....	81
2.6.3	$\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計.....	84
2.6.3.1	活性層設計.....	84
2.6.3.2	注入電流密度、透過電流密度計算.....	85
2.6.3.3	光利得計算.....	86
2.6.3.4	閾値電流密度計算(ファブリ・ペロー型).....	87
2.6.3.5	閾値電流密度計算(分布帰還型)と考察.....	90
2.6.4	$\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計.....	92
2.6.4.1	活性層設計.....	92
2.6.4.2	注入電流密度、透過電流密度計算.....	93
	参考文献.....	94
第三章 量子カスケード構造デバイスの作製プロセス.....		97
3.1	はじめに.....	97
3.2	基板洗浄.....	97

3.3 リソグラフィ	98
3.3.1 フォトリソグラフィ	98
3.3.2 EB リソグラフィ	99
3.4 エッチング	99
3.4.1 はじめに	99
3.4.2 ドライエッチング	100
3.5 Si 表面平坦化 H ₂ アニール	101
3.6 酸化膜形成	103
3.7 結晶成長	103
3.7.1 はじめに	103
3.7.2 結晶成長装置	104
3.7.3 Si の結晶成長 –分子線エピタキシー(MBE)法	105
3.7.4 CaF ₂ の結晶成長 –イオン化クラスタービーム(ICB)成長法-	106
3.8 金属電極形成	107
3.9.先行研究におけるプロセス課題	108
3.9.1 導波路クラッド形成のための SiO ₂ 層ウェットエッチング	108
3.9.2 電極コンタクト形成のための Si/CaF ₂ 超格子層ウェットエッチング	109
3.10 プロセス課題に対する解決案	110
3.10.1 導波路クラッド形成のための SiO ₂ 層ドライエッチング	110
3.10.2 Si/CaF ₂ 超格子層に対するドライエッチング	112
3.11 本研究で提案するドライエッチングを用いた素子作製プロセス	113
3.11.1 素子構造	113
3.11.2 ドライプロセスの導入	115
3.11.4 作製プロセス	117
参考文献	124
第四章 測定方法	126
4.1 EL 測定系	126
4.1.1 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)	127
4.1.2 ロックインアンプ	128
4.1.3 パルス発生器	129
4.1.4 バイポーラ電源	129
4.1.5 装置の設定・測定パラメータ	130
第五章 結果と考察	132
5.1 はじめに	132

5.2 素子作製結果.....	132
5.3 EL 測定結果と考察.....	135
5.3.1 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子.....	135
5.3.2 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計素子.....	140
5.3.3 まとめ.....	144
参考文献.....	145
第六章 結論.....	146
6.1 結論.....	146
6.2 今後の方針-レーザ発振に向けて-.....	148
6.2.1 はじめに.....	148
6.2.2 膜厚揺らぎ、表面平坦性に対する結晶成長温度依存性の評価.....	148
6.2.3 CaF_2 埋め込み型 Si/ CaF_2 量子カスケードレーザ.....	151
6.2.4 活性層設計方針.....	154
6.2.5 膜厚揺らぎに対応可能な注入層・引抜層設計方針.....	158
6.2.6 最後に.....	159
参考文献.....	160
謝辞.....	161
付属 本論文に関連する発表リスト.....	163

第一章 序論

1.1 研究背景

「私が誰よりも遠くを見ることができた、とするならば、それは何としても巨人達の肩の上に立ったからである」。アイザック・ニュートンの言葉の通り、未来を科学的に予測しながら生きる現代の我々は、長い歴史の中で先人が獲得してきた学術的知見の地盤の上に立っている^{A-1)}。本論文で扱う量子効果デバイスは、物質には粒子と波動の両性が共存するという二元性を提唱したルイ・ド・ブローイや、この仮説を波動関数によって表現したエルビン・シュレディンガー、半導体トランジスタを発明したウィリアム・ショックレーらを代表とする巨人達の肩の上に立つ学問であると言える^{A-2)}。

ショックレーらにより1948年に生み出された世界初の接合型トランジスタは、真空管に代わる高密度集積可能な素子として登場し、目まぐるしい新機能を持ったデバイスを創出してきた^{A-3)}。更に、1960年代より、半導体レーザ・光通信技術の研究開発が進み、1990年代からは、光通信網の整備と並行し、コンピュータやスマートフォンなどの情報通信機器が徐々に浸透し、一瞬で高速かつ大容量のデータ転送が行えるようになった。

そして近年、シリコンフォトリクスが注目を集めている。シリコンフォトリクスとは、光と電子の融合集積を目的として、受光器・変調器・導波路・光源等の光デバイスをシリコン基板上にモノリシック集積する技術である^{A-4)}。長年培われてきた CMOS技術の蓄積による柔軟な微細加工技術を活かすことで、光デバイスの大幅な小型化、高密度集積化の可能性を秘め、広帯域・低消費電力な光通信のチップ内レベルで実現することで、電子デバイスの性能限界を突破することが期待されている。コストの観点では、シリコンフォトリクスのファウンドリー化が進み、1枚の巨大なウェハ上に複数ユーザーの設計を同時作製する”Multi-Project Wafers (MPW) Shuttle Run”が採択され、高精細なプロセス技術を安価で利用可能な環境が整ってきている段階である^{A-5)}。更に、光通信にとどまらず、環境ガスセンシングで用いられる近~中赤外波長デバイスを、そして、非破壊イメージングや超高速無線通信応用が期待されるテラヘルツ帯デバイスをシリコンフォトリクスと融合する研究開発も進められ、安価で小型なセンシングデバイスがシリコン材料ベースで量産される未来が訪れる可能性もある^{A-6)}。しかしながら、現在までSi系材料によるコヒーレント光源は実用化されておらず、シリコンフォトリクスの実現を図る上で長きに渡り課題とされている。本論文で述べるSi/CaF₂ヘテロ構造を用いた量子カスケードレーザは、Si基板上にモノリシック集積可能な光源としての可能性を有する。量子井戸のサブバンド間遷移を原理とする量子カスケードレーザは、膜厚を変化させることによって波長を制御することが可能で、既存の半導体レーザとは異なる動作原理を持つ光デバイスである^{A-7)}。本章では、序論として従来のレーザと量

量子カスケードレーザの相違点を踏まえながら、原理や特徴、歴史、シリコンフォトニクス、シリコン基板上光源、Si/CaF₂の特徴、先行研究、研究課題について述べ、最後に本研究目的と論文構成を記す。

1.2 量子カスケードレーザ

1.2.1 はじめに

1960年代に半導体レーザが実現されてから60年が経過した今日^{A-8-10}、半導体レーザは我々の生活には欠かせない要素の一つとなっている。光通信やセンシング、医療应用到に留まらず、応用分野は益々広がる一方である。伝導帯の電子及び価電子帯の正孔による発光再結合を用いたバンド間遷移レーザが確固たる地位を確立する最中、1994年、格子中のサブバンド間光学遷移により光子を放出するため、材料系を変えること無く、層構造を変えるだけで遷移波長をコントロール可能な特徴を有する量子カスケードレーザが誕生し^{A-7}、現在では中赤外領域で室温動作する重要な光源として、主にセンシング用途で広く用いられている^{A-11}。

1.2.2 バンド間遷移、サブバンド間遷移

量子カスケードレーザの動作原理や研究の歴史説明の導入に際して、はじめに、バンド間遷移とサブバンド間遷移の原理説明を行う。図1-1に直接遷移型半導体と間接遷移型半導体のバンド構造模式図を示す。

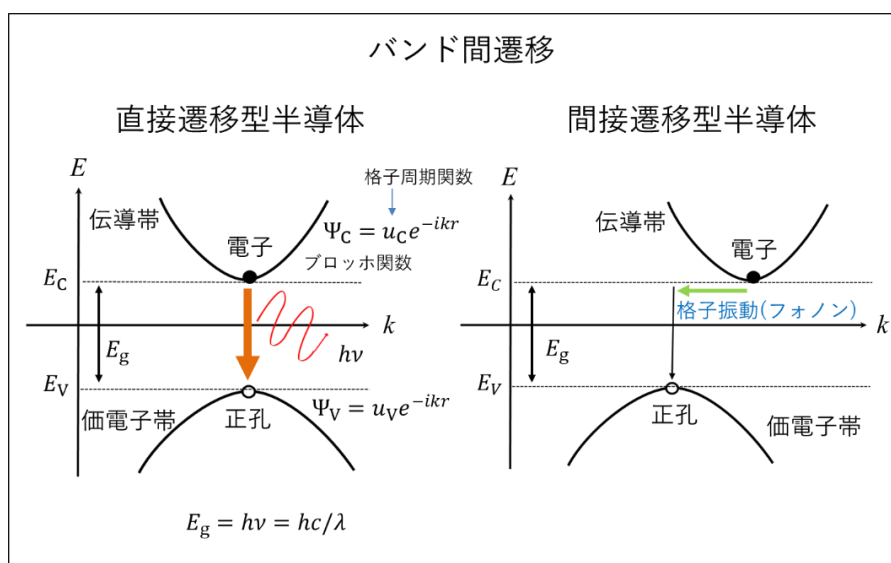


図1-1 直接遷移型半導体と間接遷移型半導体のバンド構造模式

半導体レーザの活性材料として広く用いられるGaAs、InP、InGaAsPやAlGaAsは、直接遷移型半導体であり、図1-1左に示すように、伝導帯に励起された電子が、バンドギャップに相当するエネルギーを光子の形で放出して価電子帯に遷移し、ホールと再結合する。バンド間遷移の大きさを決める電気双極子モーメントは伝導帯と価電子帯の格子周期関数、すなわち、結晶の単位構造の波動関数の形でほぼ決まり、直接遷移半導体の場合はこの値が大きいため発光遷移確率が大きくなる。一方で、図1-1右図に示すように、Siに代表される間接遷移型半導体は、価電子帯上端と伝導帯下端が波数空間で一致せず、伝導帯に励起された電子は、フォノンによる運動量変化と、光子による光エネルギー放出の2過程を同時に満たす遷移を必要とし、この遷移確率が極めて低いため、発光効率が低くなる。次に、図1-2に半導体材料を用いた量子井戸構造のサブバンドモード図を示す。同一量子井戸中に量子サイズ効果によって形成されるエネルギー準位間のサブバンド間遷移では、電気双極子モーメントが包絡線関数で決まるため、有効質量近似に基づく適切な波動関数の設計により有意な電気双極子モーメント、すなわち、遷移確率が期待できる。さらに、電流注入とキャリア引き抜きのためのサブバンド準位設計により遷移層で反転分布を実現すれば、誘導放出遷移に基づく光増幅が期待できる。

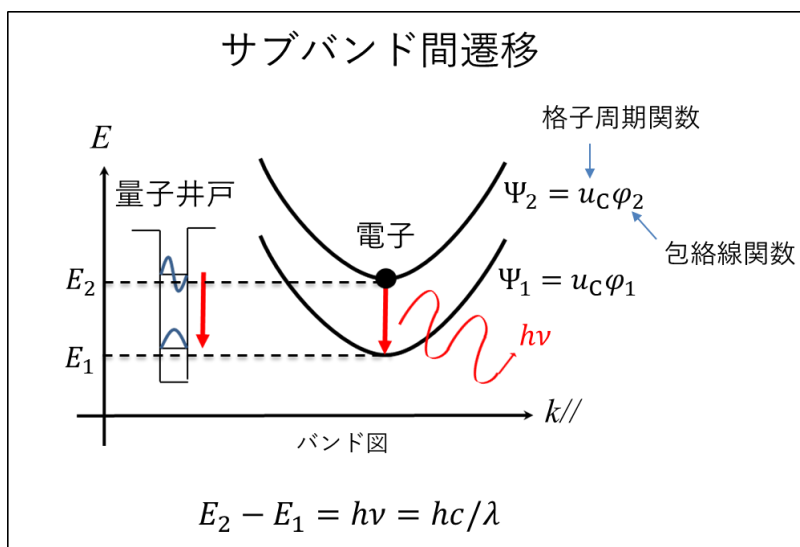


図1-2 量子井戸構造のサブバンドモード図

1.2.3 量子カスケードレーザの原理・特徴

原理

量子カスケードレーザは、1.2.2節で示したように、サブバンド間遷移を光増幅の基本原理

としており、従来のバンド間遷移レーザーとは構造や光学遷移機構、反転分布形成のメカニズム等で多くの点異なる^{A-12)}。図1-3にFaistらによる量子カスケードレーザーの活性層バンドプロフィールを示す^{A-7)}。この図には、ヘテロ構造における伝導帯下端のバンド不連続による量子井戸及び、量子井戸内に形成されたサブバンドと電子の確率振幅が示されている。図中に示す準位3のサブバンドから注入された電子は準位2のサブバンドに光放出を伴い遷移する。その後、電子は準位1のサブバンドに引き抜かれる、この引抜によってサブバンド準位3とサブバンド準位2間に反転分布が形成され、光増幅が起きる。引き抜かれた電子は、Digitally graded alloy(本研究においては緩和層と呼称)を経由して次段に注入される。以上のように、量子カスケードレーザーでは、電子が活性層の周期数分光の放出を繰り返すことになる。このように、電子が下位のサブバンドへ滝(Cascade)のように流れていくことを踏まえて、量子カスケードレーザーと呼ばれる。

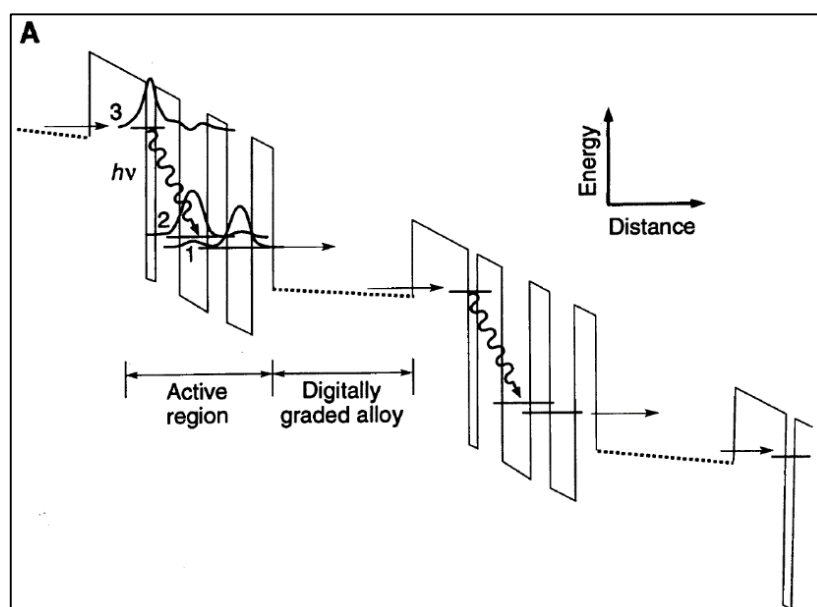


図1-3 Faistらによる量子カスケードレーザーの活性層バンドプロフィール^{A-7)}

一般的な量子カスケードレーザーは、共鳴トンネルを用いてレーザー上位準位へ電子注入を行い、下位準位から電子を引き抜く際には散乱時間の早いLOフォノン散乱を用いる。その他、活性層に超格子構造を導入しミニバンド間遷移を用いるものや^{A-13)}、LOフォノン散乱で上位準位に電子注入を行うものがあり^{A-14)}、様々な活性層設計が存在するものの、共通した事柄として、共鳴トンネルとフォノン散乱を用いており、基本的な原理は同じである。以上原理・構造の違いから、量子カスケードレーザーはバンド間遷移レーザーに対して以下の性質を持つ。

特徴

(1) 層厚設計による光学遷移波長の制御

量子カスケードレーザの光学遷移波長は、サブバンド間のエネルギー差で決定されるため、層構造によりサブバンド間のエネルギー差が変化し、波長を設計することが可能である。よって、材料系を変更することなく、遷移波長を制御し、所望の波長設計を行うことが可能となる。ただし、活性層超格子の伝導帯バンド不連続量は材料により決定されるため、材料系を決めることで最短波長はおおよそ決定される。

(2) 狭線幅

バンド間遷移レーザの場合、伝導帯中の電子と価電子帯中の正孔の結合により光放出するため、互いの分散曲率の符号が異なる。光学遷移は垂直遷移であることから、波数の違いによって再結合時に放出される光のエネルギーに差が生じることでスペクトル幅が広がることとなる。これに対してサブバンド間における光学遷移では、分散曲線の比放射線性を無視すれば、波数によらずにサブバンド間のエネルギーは一定となる。また、自然放出寿命とサブバンド間の上位準位からの緩和時間との比によって決定される実効自然放出結合係数が極めて小さい。したがって、量子カスケードレーザは従来のバンド間遷移レーザと比較して本質的に狭い線幅の発振スペクトルを持つ(真性スペクトル線幅~1 kHz)。

(3) 透明なサブバンド

バンド間遷移レーザでは、価電子帯から伝導体への吸収を打ち消すためにキャリアの注入が必要となる。一方、量子カスケードレーザの遷移層は、ドーピングを行わない限り伝導体内の各サブバンドに電子が存在しないため、遷移波長付近では吸収が無く透明である。よって、少量でも遷移層の上位準位にキャリアが注入されれば利得になりうる。

(4) キャリアリサイクリング

量子カスケードレーザは光学遷移に寄与する活性層を多段接続することが可能である。そのため、一度光学遷移に寄与したキャリアを再び次段の活性層に注入することで、ゲインを増加させることが可能である。

以上に述べたように量子カスケードレーザは、バンド間遷移レーザとは異なる動作原理・特徴を持ち、間接半導体であることにより材料上困難とされるSiを用いたレーザ光源の実現の可能性がある。量子カスケードレーザに共通したデメリットとして、1.フォノン散乱のような波数変化が大きな散乱に対してギャップレスになり非発光遷移レートが大きい点、2.量子井戸幅のトレランスが小さく、素子作製における膜厚制御技術が原子層レベルで求めら

れる点、3.活性層多周期化によって印加電圧が数十V程度必要となる点等が挙げられる。

1.2.4 研究の歴史 –量子カスケードレーザの実現まで–

量子カスケードレーザの研究の歴史を次説で述べるにあたり、レーザ誕生から量子カスケードレーザまでを先に述べる。主な出来事については、表1-1にまとめた。半導体レーザが初めて報告されたのは、今から60年前の1962年のことである^{A-8-10}。さらに1970年には現在のレーザの基本構造である、ダブルヘテロ構造を用いたレーザが、Hayashi, PanishらのグループとAlfervらのグループによって発表され、レーザ研究は大きく進展することとなる^{A-15}。また、同じく1970年代には、レーザのコヒーレント性が注目され、光ファイバを用いた通信技術についての研究が盛んになり、光ファイバの低損失化が進むとともに波長1 μm 帯で発振するレーザの動作が実証された。特に長距離通信に適したモード制御技術が注目され、1974~1981年にはSuematsuらによって1.5 μm 帯で働く動的単一モードGaInAsP/InPレーザが発明され^{A-16}、そして、1979年にはIgaらによってVCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser)が発明され^{A-17}、現在に至るまでこれらは光通信を含めた幅広い分野で応用されている。その後は、より低い閾値電流密度や狭い線幅、温度特性の改善を目指し、活性層への量子構造の導入が盛んに行われ、Van der Ziel らによる量子井戸レーザ^{A-18}、Arakawa らによる量子ドットレーザ^{A-19}などがその先駆けとなった。一方、量子井戸内のサブバンド間遷移を原理とする量子カスケードレーザ(Quantum Cascade Laser: QCL)の発祥は1970年代にさかのぼる。EsakiとTsu によって1970年に人工超格子(Superlattice)の提案^{A-20}がなされた直後の1971年、Kazarinov とSuris によって半導体超格子中のサブバンド間遷移を用いた光増幅に関する提案がなされた^{A-21}。しかしながら、半導体超格子の形成技術及び超格子中における電子のダイナミクスの理論的な解明、エピタキシャル成長技術が未熟であったため、すぐにレーザ発振には至らなかった。1970年代は分子線エピタキシーMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法を用い、電子の一次元閉じ込めを利用したデバイス等の研究が盛んに行われた。III-V 族化合物半導体に関するMBE 技術は飛躍的に向上し、数原子層オーダーでの層厚の制御、急峻なヘテロ界面の形成、材料の組成比の制御など、後に量子カスケードレーザに限らず多くの半導体超格子デバイスにとって重要な構造形成技術が確立されていった。その後、サブバンド間遷移を用いた発光素子・レーザに関する提案や理論的考察は見られたが、サブバンド間遷移は、非発光かつ高速なLOフォノン散乱が支配的となるため、サブバンド間遷移による光学遷移及び誘導放出の実証は困難であった。大きなブレークスルーとなったのは、サブバンド間遷移を用いた光増幅の可能性が示された後、20年以上の歳月を経た1994年、Faist とCapasso (Bell Lab.) 等による量子カスケードレーザの実現である^{A-7}。彼らは、成熟された結晶成長技術、電子の緩和時間の制御、LOフォノン散乱を用いた下位準位からの電子引き抜きにより、上下準位間の反転分布形成、活性領域を多段接続したカスケード構造を用い、

レーザ発振の実証に成功した。発振波長は約4 μm であり、低温パルス動作であった。これ以降、III-V 族化合物半導体を用いた量子カスケードレーザは、アカデミックから商用化に至るまで、米国・欧州を中心に活発に研究されていくこととなる。

表1-1 レーザ誕生から量子カスケードレーザ誕生までの主な出来事

年	出来事	名前 (所属)
1960	ルビーレーザ ^{A-22)}	T. H. Maiman et al. (Hughes Lab.)
1961	He-Neレーザ ^{A-23)}	A. Javan et al (Bell Lab.)
1962	GaAs 半導体レーザ ^{A-8-10)}	M. I. Narthan et al (IBM), T. M. Quist et al (MIT), R. N. Hall et al. (GE)
1970	人工超格子構造の提案 ^{A-20)}	L. Esaki and R. Tsu (IBM)
1971	半導体超格子構造を用いた光増幅の提案 ^{A-21)}	R. F. Kazarinov and R. A. Suris
1973	共鳴トンネル効果の理論解析 ^{A-24)}	R. Tsu and L. Esaki (IBM)
1974	共鳴トンネルダイオード (RTD)の実現 ^{A-25)}	L. L. Chang et al. (IBM)
1974	分布帰還型 (DFB)レーザ ^{A-26)}	D. R. Scifres et al. (Xerox)
1975	量子井戸 (QW)レーザ ^{A-27)}	J. P. Ziel et al. (Bell Lab.)
1979	面発光レーザ (VCSEL) ^{A-17)}	H. Soda et al. (Tokyo tech)
1988-1991	量子カスケードレーザの提案と理論解析 ^{A-28-33)}	H. C. Liu 他
1989	光励起によるサブバンド発光の観測 ^{A-34)}	H.Helm et al
1994	サブバンド間の反転分布形成 ^{A-35)}	J. W. Cockburn. et al
1994	量子カスケードレーザ ^{A-7)}	J. Fist et al.(Bell Lab)

1.2.5 研究の歴史 -量子カスケードレーザの実現~近年の研究動向まで-

1994年の初のレーザ発振以降、今日に至るまでの量子カスケードレーザ(QCL)の研究動向を以下に記す。Faistらによって初のレーザ発振が報告されたQCLの活性層材料は、InPと格子整合系であるInGaAs/InAlAsであり、低温・パルス環境下において、発振波長は4.2 μm であった^{A-7)}。翌年には、波長8.4 μm の長波長QCLが報告され^{A-36)}、また、波長4.6 μm のQCLのCW動作が報告された^{A-37)}。1996年にはQCLとして初の室温パルス動作が初めて報告された^{A-38)}。その翌年には、出力850 mW のハイパワーカスケードレーザが報告された^{A-39)}。また1998年、初のGaAs/AlGaAs QCLが報告された^{A-40)}。その後、QCLとしては、InGaAs/InAlAs, GaAs/AlGaAsを主として、室温連続動作などレーザ特性の向上に関する報告とともに、動作

波長領域も拡大している。素子構造として、DFB構造を用いて単一モード発振を実現した例^{A-41)}や、フォトニック結晶微小共振器を導入した例^{A-42)}など、さまざまな構造提案がなされている。中赤外波長帯(2.5~25 μm)の内、特に $\sim 10 \mu\text{m}$ の範囲は、指紋領域と呼ばれ、 CH_4 や CO_2 , CO , H_2O 等の数多くの分子が特定の強い吸収特性を持ち^{A-43)}、QCLはその検出および認識するためのツールとして使用可能である^{A-11)}。また、光と電波の境界領域に位置するテラヘルツ領域で動作するQCLの研究も近年行われており、化学物質や構造などを非破壊かつ安全性を確保して検出可能なデバイスとして注目され、空港などにおける危険物検査や医療の分野にまで幅広く応用が期待されている^{A-44)}。近年までに報告されているQCLの動作波長と温度の関係を示す。

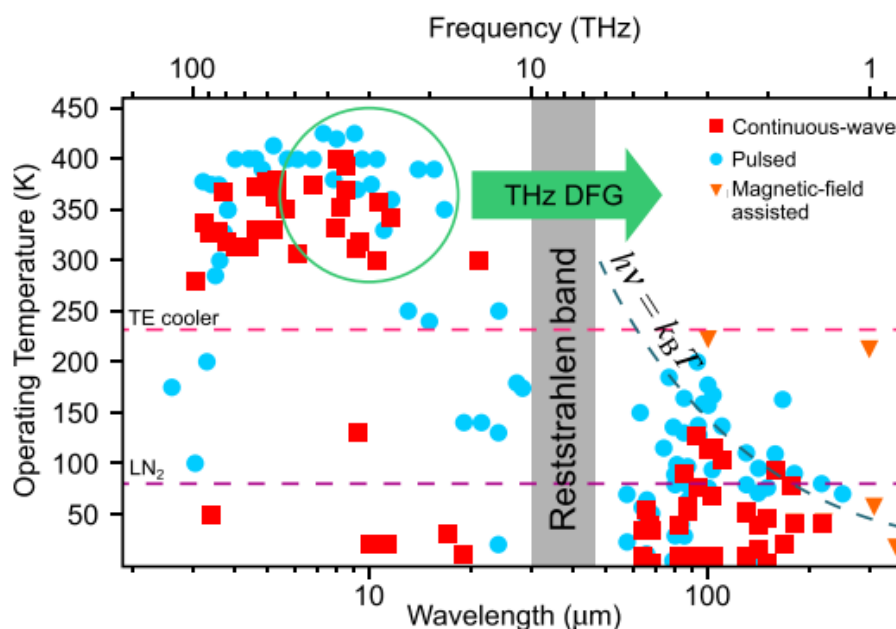


図1-4 近年までに報告されている量子カスケードレーザの発振波長と動作温度の関係^{A-11)}

活性層の膜厚設計により遷移波長が決定されるQCLの特徴を生かし中赤外領域~テラヘルツ帯に至るまで広い波長範囲で動作していることが分かる。最近では、非線形効果である差周波生成を利用して、THz帯において室温レーザ発振を目指すTHz DFG-QCLの研究開発が進められている。素子構造図を図1-5に示す。

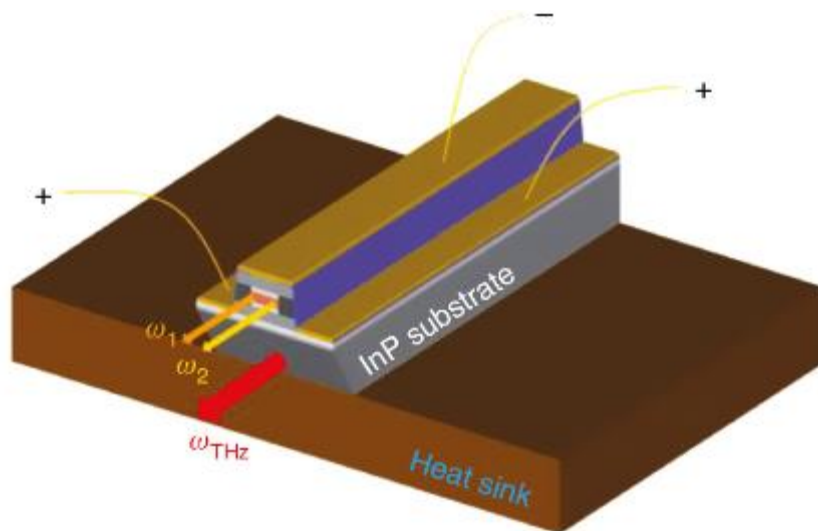


図1-5 THz DFG-QCL素子構造概略図^{A-44)}

THz DFG-QCL は、現在、THz帯において室温で動作する唯一モノリシックで大量生産可能な半導体レーザであり、図1-5に示すように、他の中赤外 QCLと同様な素子構造として取り扱うことが可能である。また、DFB構造を導入することで、シングルモードレーザ発振も可能である。2014年には、Luらによって3.6 THzで室温連続レーザ発振^{A-45)}、2017年にFujitaらによって、2.9 THzで室温連続レーザ発振が達成され^{A-46)}、2020年にはHayashiらによって、1 THzで室温シングルモード連続レーザ発振が報告されている^{A-47)}。

次に、他の材料系QCLに関する説明を行う。III族窒化物半導体であるGaN/AlGaIn材料系に関して、GaAs系では禁制帯に相当する5~12 THzにおいて動作可能なQCLの実現を目的として、2000年代頃より理論解析が進められ、Terashimaらによって2015年に~5.5 THz及び~7.0 THzにおいてレーザ発振が報告されている^{A-48)}。また、Yasudaらによって、有効質量が小さく、LOフォノンによる準位のブロードニングが小さいInGaSb/AlInGaAs系QCLの研究開発が理論解析及び結晶成長の観点から勢力的に進められている^{A-49-51)}。II-VI 族半導体材料としては、2008年にFranz らによってZnCdSe/ZnCdMgSe 構造からのサブバンド間遷移ELが報告されている^{A-52)}。2002年には、 $\Delta E_c \sim 2.1$ eVと大きな伝導体バンド不連続値を有するInAs/AlSb QCLがOhtaniらによって報告されている^{A-53)}。この材料系は ΔE_c が大きく、有効質量が小さい点から、近赤外波長帯量子カスケードレーザの有望な活性層材料であると言える。Siを活性層材料として用いた例として、2000年にDehlingerらによってSi/SiGeの価電子帯バンド不連続を利用した正孔のサブバンド間遷移によるELが報告されており、レーザ発振に向けた研究開発が進められている段階である^{A-54-60)}。

2022年現在、商用化されている製品としては、浜松ホトニクスから波長約4 ~ 8 μm で動作可能な中赤外波長帯 DFB-CW QCLや、波長掃引パルスQCLが販売されている^{A-61)}。また、非平衡グリーン関数法を用いた計算手法により、井戸内の電子分布や光学利得をシミュレ

ート可能なソフトウェアがnextnano社より販売されている^{A-62)}。

以上のように、量子カスケードレーザは1994年の初のレーザ発振以降、III-V 族化合物半導体材料を中心として、赤外波長帯におけるガスセンシングやテラヘルツ帯における物体センシング等への利用を見据え、約30年未満でアカデミック~商用化へと急速な発展を遂げた歴史が伺える。以下にQCLの主な歴史を表1-2にまとめる。

表1-2 量子カスケードレーザの発振以降の主な歴史

年	出来事	材料系	発振波長 [μm]
1994	低温パルス動作でレーザ発振 (J.Faist et al.) ^{A-7)}	InGaAs/InAlAs	4.2
1995	低温CW動作でレーザ発振 (J.Faist et al.) ^{A-37)}	InGaAs/InAlAs	4.6
1996	室温パルス動作でレーザ発振 (J.Faist et al.) ^{A-38)}	InGaAs/InAlAs	5.2
2002	低温パルス動作でレーザ発振 (Ohtani et al.) ^{A-53)}	InAs/AlSb	10
2002	低温パルス動作でテラヘルツ帯レーザ発振 (R. Köhler et al.) ^{A-63)}	GaAs/AlGaAs	68 (4.4 THz)
2007	長波レーザ発振 (C.Walther et al.) ^{A-64)}	GaAs/AlGaAs	250 (1.2 THz)
2008	磁場印加により最長波レーザ発振 (A. Wade et al.) ^{A-65)}	GaAs/AlGaAs	440 (0.68 THz)
2010	最短波レーザ発振 (O.Cathabard et al.) ^{A-66)}	InAs/AlSb	2.6
2012	最短波室温連続レーザ発振 (N. Bandyopadhyay et al.) ^{A-67)}	InGaAs/InAlAs	3.0
2014	差周波生成によるテラヘル帯室温連続レーザ発振 (Q. Y. Lu et al.) ^{A-45)}	InGaAs/InAlAs	83 (3.6 THz)
2020	差周波生成によるテラヘル帯室温連続レーザ発振 (S. Hayashi et al.) ^{A-47)}	InGaAs/InAlAs	300 (1.0 THz)

現在に至るまで、III-V族半導体材料系を用いて、中赤外~テラヘルツ帯におけるレーザ発振が多数報告されているものの、近赤外波長帯($\lambda < 2.5 \mu\text{m}$)における光学遷移を目的とする場合、波長に応じて ~1 eV程度の大きなサブバンド間エネルギー差を確保する必要があり、QCLにとって未だチャレンジングな領域と言える。また、Siを活性層材料として用いたQCLに関しては、未だ発振報告例はない。

1.3 シリコンフォトニクス技術

1.3.1 光通信とシリコンフォトニクス

シリコンフォトニクスとは、シリコン集積回路技術で培われた製造技術及びインフラをベースとして用いることで、シリコン基板上に光源や受光器、変調器等の素子を高密度集積する光デバイスの集積プラットフォームである。その起源は古く、半世紀近く前の1969年にはMillerらによって既に光集積回路が提案されている^{A-68)}。その後、半導体の高密度集積技術や光通信技術の発展を経て、1986年にSorefらにより光と電子の融合集積を目的とした現在のシリコンフォトニクスの原型となる概念が示された^{A-69)}。現在では、データセンタ等で用いられるサーバのラック間、ボード間の通信に光が用いられており、光インターコネクションが部分的に実現されている。こうした通信の信号伝送には、モジュール化された光トランシーバが使われており、化合物半導体を材料とするVCSEL等が主な光源として用いられている^{A-70,71)}。また、5 mm角程度の小さなSi 基板上で光電変換を行う光インターポーザが提案されており^{A-72,73)}、光トランシーバを小型化・低消費電力化する研究が進められている。しかしながら、演算部にまで光配線を導入する光電子融合集積は未だ実現されていない。この理由としては、Siもしくは同じIV族材料であるGeベースの受光器、変調器、導波路等は実用化のフェーズになっているものの、Siが間接遷移型半導体であることに起因してチップ内で実用的な光源が未だ研究段階にあることが大きな理由である^{A-5)}。この課題に対するアプローチとしては、1.4.1節で後述するが、Si 基板上に対し、異種材料接合技術を用いて、光通信波長で動作するハイブリット光源を実現する方法が現在の主流である。将来的にチップ内レベルで光通信を実現するためには、特に光源に対して、1 bitのデータを送るためのエネルギーコストを100 fJ/bit 以下に抑える必要があるといった要件がある^{A-74)}。

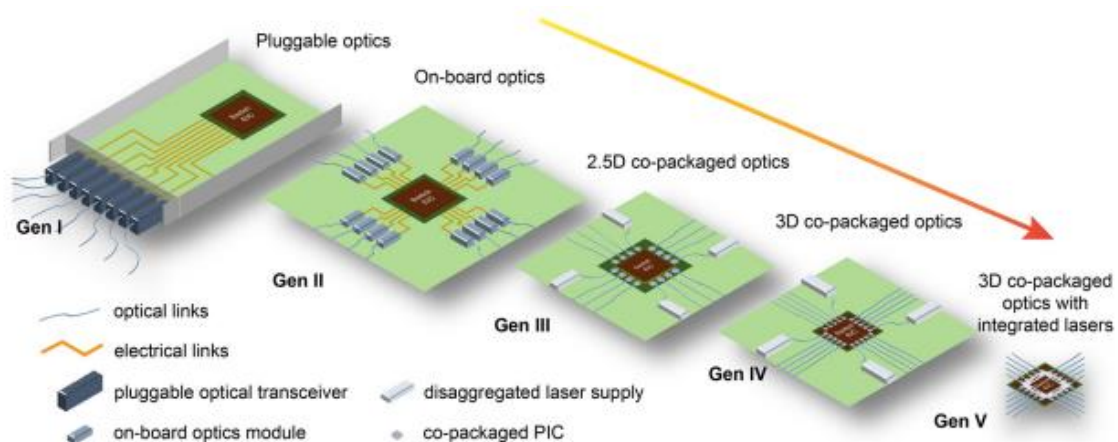


図1-6 データセンターアプリケーションで使用される光学部品の世代とパッケージング技

術の進化^{A-75})。第V世代ではオンチップレーザを統合した3Dパッケージングに到達すると予想されている。

1.3.2 近・中赤外波長帯センシング技術とシリコンフォトニクス

近年、環境問題に対する認識の高まりと共に、地球環境や人体に影響のある特定ガス成分の観測要求が高まっている。レーザを使ったガス検出では、遠隔検出が可能であるだけでなく、特定のガスを選択的に高感度かつ短時間で検出できるといった利点がある。レーザ吸収分光法(LAS)では検出対象としたいガスの分子の吸収線に合致した発振周波数をもつレーザ光を空間中に伝搬させることで、光路上に存在するその分子の総量を検出することが可能である^{A-76})。図1-7に大気中および産業・工業環境下において一般的なガスの透過スペクトルを示す。

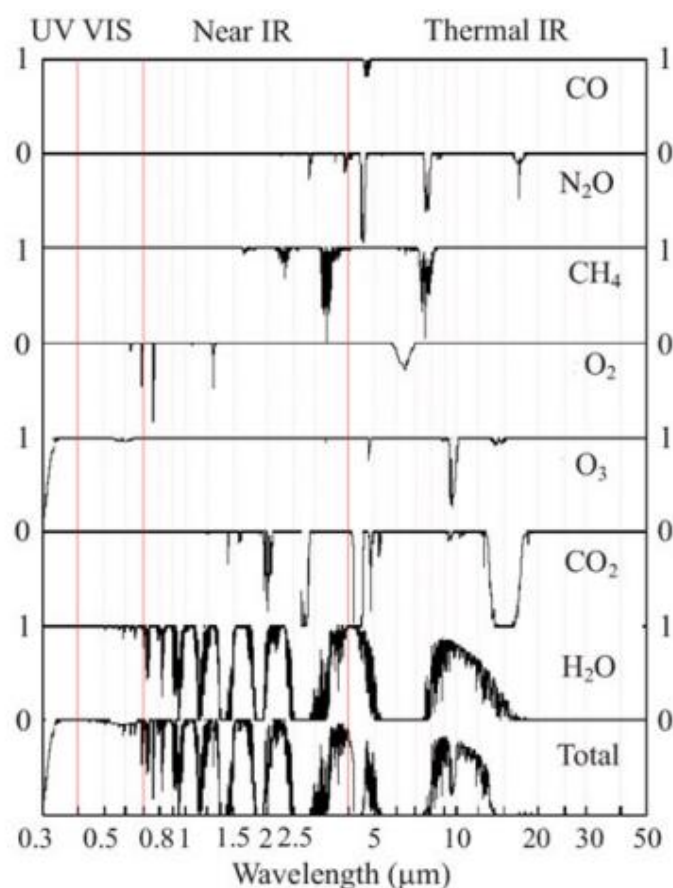


図1-7 大気中および産業・工業環境下において一般的なガスの透過スペクトル^{A-43})

図1-7から分かるように、近赤外~中赤外波長帯で、特に $\lambda > 2 \mu\text{m}$ で強い吸収線があることが

分かる。例として、天然ガスの主成分であるメタンは、 $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ 付近と $\lambda = 3.3 \mu\text{m}$ 付近に、振動遷移の基本音による強い吸収帯を持つ。中赤外波長帯において、吸収線に合わせたレーザ光源を選択してガス検出を行う際、中赤外波長帯の幅広い波長範囲で制御可能で、スペクトル線幅が狭く、室温動作する高出力光源として、量子カスケードレーザ (QCL)を用いた検出装置が研究されている^{A-77)}。一方、近赤外波長帯($\lambda < 2 \mu\text{m}$)においては、図1-8に示すように、波長 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 付近に振動遷移の倍音、または結合音による吸収帯があり、吸収強度は基本音と比較して1~3桁ほど小さいものの、二倍波検出法により検出可能であり、InGaAsP材料系のDFBレーザを用いた持ち運び可能なレーザガス検出器が商用化されている^{A-78)}。ガス検出に必要な出力は数十~数百mWオーダーである。

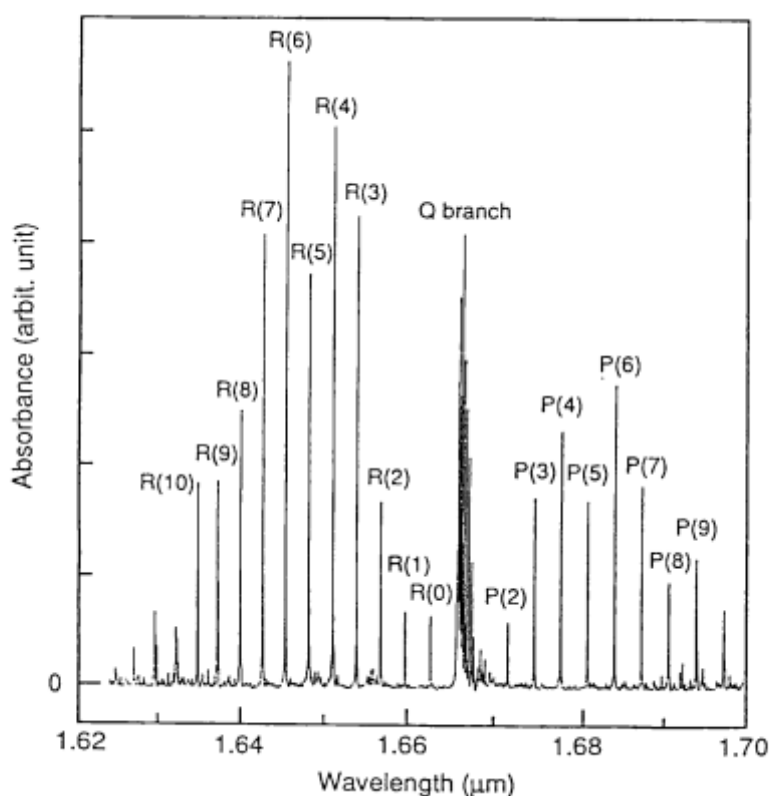


図1-8 FTIR分光装置(BOMEM社製 DA 3)で観測したメタンの $2\nu_3$ 吸収スペクトル^{A-78)}

以上に示すように、メタンガスを含めた主要なガスにおいて、検出のためには出来る限り強い吸収線を持つ中赤外波長帯を用いることが望ましいものの、光通信技術の進歩により実用性・コストおよび性能で優れたInGaAsPDFBレーザや、各種近赤外波長帯光デバイスを利用するメリットも大きい。

そして、現在、光通信波長領域のみに留まらず、センシング応用を見据えた近~中赤外波長領域の光源や導波路、受光器等のデバイスをシリコンフォトニクスプラットフォームを用いてシリコン基板上に集積する研究開発が近年注目されている^{A-43,79)}。1.3.2節に示した

チップ内光通信応用を目指すシリコンフォトニクスプラットフォームの波長範囲を近赤外~中赤外に拡張することで、ガスセンシングデバイス等の更なる小型化・高密度集積化・電子回路とのモノリシックな集積化により、アプリケーションの更なる開拓や新たな技術革新へと繋がる可能性がある。デバイスに求める前提条件として、1.使用する波長に対して材料が光学的に透明であること 2.現在のCMOS製造技術との互換性が高く、シリコンプロセスに出来る限り簡単に取り込む必要がある。図1-9に各材料の透明である波長範囲を示す。

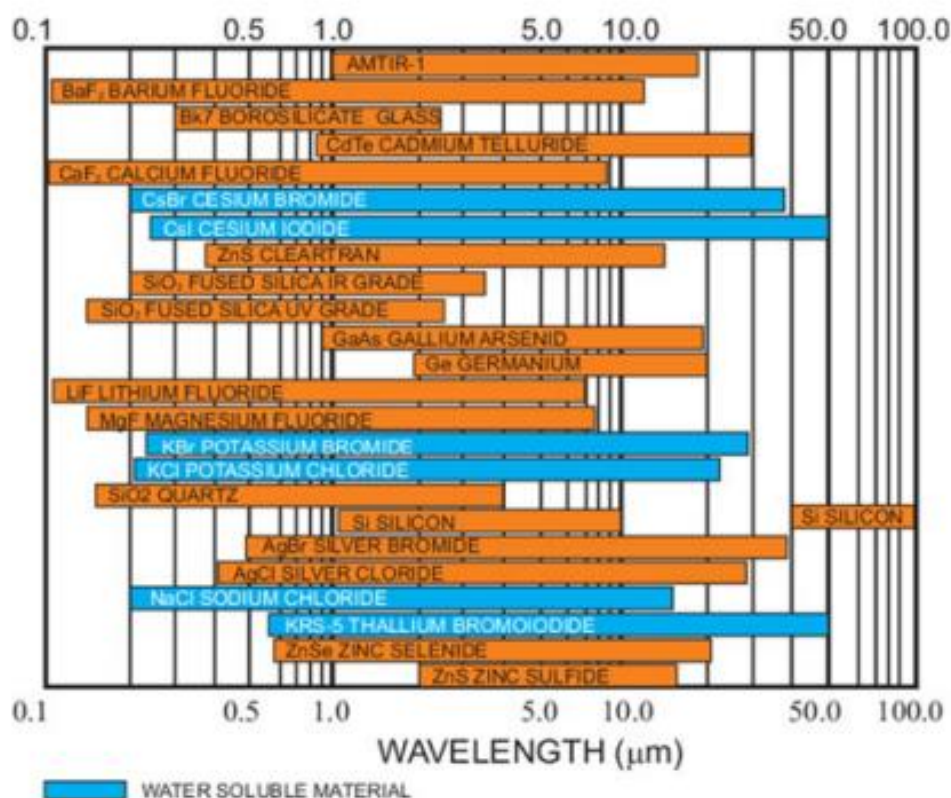


図1-9 赤外領域のパッシブ素子材料の透過スペクトル範囲^{A43)}

図1-10に波長3.8 μmのSOIプラットフォームを用いて作製されたウェハや各デバイスを示す。また、図1-11には、中赤外シリコンフォトニクスプラットフォームを用いて作製されるチューナブルレーザを用いたCO₂オンチップガスセンサーのコンセプト図を示す。

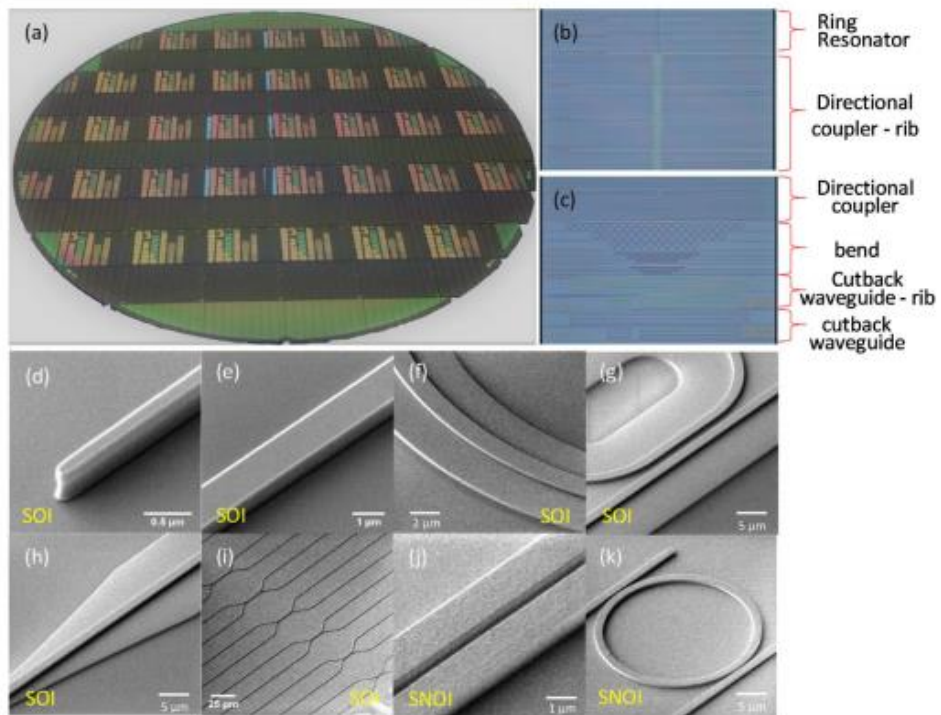


図1-10 (a)特性評価のためにウェハダイシングされた後の中赤外デバイスを備えた8インチシリコンウェハ (b) SOI(silicon-on-insulator)細線リング共振器とリブDC(方向性結合器, Directional coupler) (c) SOI細線DC、ベンド、導波路、リブ導波路 (d) SOI導波路テーパチップ (e) SOI細線導波路 (f) SOIリブ導波路 (g) SOIリブDC (h) リブコンバーターに向かうSOI細線 (i) SOI細線DCアレイ (j) SNOI (silicon-nitride-on-insulator) DC (k) SNOI リング共振器 A-79)

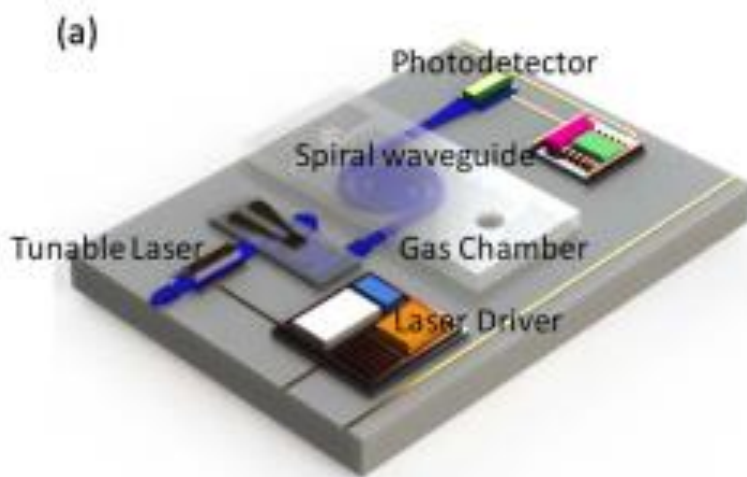


図1-11 中赤外シリコンフォトニクスプラットフォームを用いたCO₂オンチップガスセンサーのコンセプト図A-79)

1.3.3 テラヘルツ帯センシング技術とシリコンフォトニクス

近年、電波と光の境界領域に位置し、周波数0.1~10 THzを有するテラヘルツ領域において、センシング、非破壊イメージング、超高速無線通信等への応用が期待されている^{A-80,81})。現状として、システム構築のためには、光源や検出器、導波路等の様々なデバイスが個別に必要であり、組み合わせることで、システムが大型となる。今後のテラヘルツ領域の実用化や応用に向け、シリコンフォトニクスのプラットフォームや成熟したシリコン微細加工技術を用いて、費用対効果が高く、大規模な製造環境を活用し、各デバイスの一括小型集積化への要望が高まっている^{A-82})。以下では、シリコン材料ベースのデバイスとして、フォトニック結晶導波路を例に挙げる。

導波管や導波路として、電波領域で用いられる中空金属導波管^{A-83})を採用しようとする場合、中空な立体構造であることで、小型集積化には向かないことに加え、テラヘルツ帯においては、金属の損失が大きいといった課題が挙げられる。ここで、フォトニック結晶は、固体結晶と同様に、周期性を有する誘電体の微細構造であり、特に半導体薄膜に2次元周期の孔を形成したフォトニック結晶スラブは、3次元モード制御が可能であるため、低損失なテラヘルツ波の閉じこめが期待可能であり、導波路構造として有望である^{A-84})。また、材料のベースとして用いる高抵抗シリコンは、テラヘルツ帯で高い屈折率かつ低い吸収損失であり、有望な材料であると言える^{A-85})。以下に、テラヘルツ通信用シリコンフォトニック結晶集積回路の例を示す。

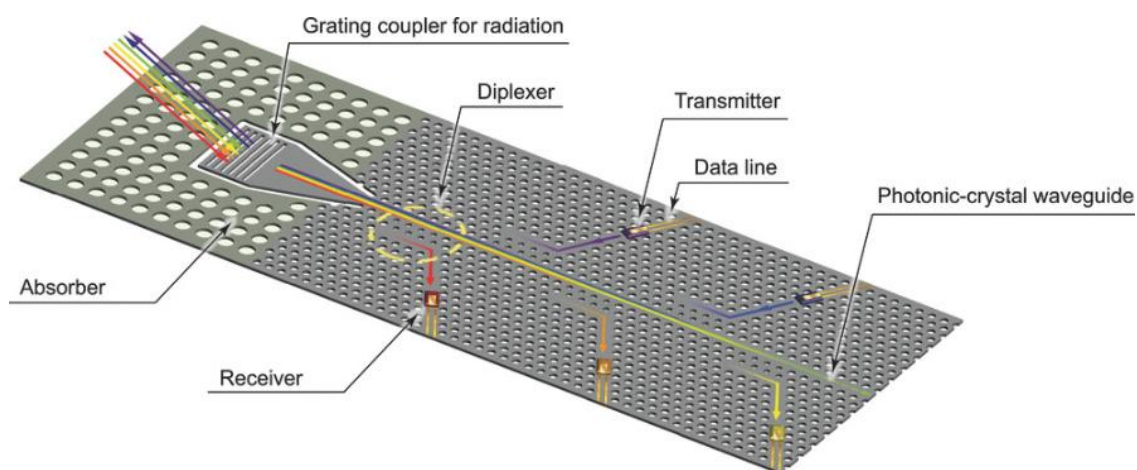


図1-12 テラヘルツ通信用シリコンフォトニック結晶集積回路の例^{A-85})

以上のように、シリコンフォトニクス技術は、成熟した光通信技術をベースとして、赤外～テラヘルツ領域に至るまで、幅広い領域に拡大の動向を見せており、赤外～テラヘルツの広い領域で動作し、シリコンプロセスとの互換性の高いSi基板上光源の実現が強く望まれている。

1.4 シリコン基板上光源

1.4.1 シリコン基板上III-V族レーザー

シリコンは、そのバンド構造から見受けられる通り、伝導帯の下端と価電子帯の上端が波数軸上で一致しておらず、高効率に光学遷移が出来ない間接遷移半導体であり、シリコンを用いた実用的な光源の実現が困難である^{A-86}。そこで、これまでに光通信の発展と共に成熟した化合物半導体レーザーをシリコン基板上に集積するアプローチが挙げられるが、InPやGaAs基板とSiとの格子不整合が大きく、熱膨張係数差に起因する高温成長後の冷却時の歪みによる転位の抑制のために、直接結晶成長のためにはバッファ層が必要となる。シリコン基板上光源の現在の主なアプローチとして、異種材料接合によるハイブリッド基板での光源形成が挙げられる。これに関して、Nishiyamaらによって势力的に研究開発が進められている。例として、レーザー構造を結晶成長技術によりInP基板上に形成した基板と、SOI (Silicon on Insulator) 基板を用意し、2つの基板に真空チャンバ中で窒素プラズマを照射し、その後、従来の水分子を利用して接合する親水化接合に比べて半分以下の温度である150℃で2つの基板を貼り付けることにより、ハイブリッド基板を作製、基板加工によりレーザーが作製され、室温において、閾値電流64 mAが実現されている^{A-87}。また、Si基板との接合にベンゾシクロブテン (BCB) を用いてSi基板上薄膜分布帰還型レーザーが作製され、閾値電流0.21 mAが実現されている^{A-88}。現在までに同様な構造で導波路や受光器も実現しており、大量生産においては、シリコンプロセスラインに化合物半導体を入れることにハードルが高いという問題があるものの、化合物半導体レーザー光源のチップ内集積化への道のりが着実に進んでいると考えられる^{A-89}。

1.4.2 シリコン系発光デバイス・シリコン系レーザー

以下では、上記に挙げた化合物半導体レーザーを集積する方法ではなく、Si そのもの又はSiとの格子整合材料による発光デバイスの研究動向について記す。先に述べたように、シリコンフォトニクス分野において、導波路、受光器、変調器等の主要デバイスは、光通信波長帯において集積化の段階に達しており、中赤外～テラヘルツ帯においては、集積化に向けた研

究開発進められている段階である。一方で、間接遷移半導体であるSiの発光効率は依然として十分な水準に達していない。Si系レーザの実現が可能となれば、量産性、再現性、歩留まりに優れる Si -LSIの成熟した製造インフラを用いて、電子回路とのモノリシック集積も可能である。センシング応用や光通信応用等、用途により光源に対して求められる仕様は異なるものの、広い波長範囲でのシリコンフォトニクス応用に向けた観点から、Si光源には以下の条件を満たすことが求められる。

- (1) Si-LSIプロセスへの適合性
- (2) 電流注入型発光素子
- (3) 室温動作
- (4) 単一モード連続レーザ発振
- (5) 高温動作耐性

Si自身を活性材料とする研究は古来より存在し、数多くの研究者たちによって長きに渡り研究が行われてきた。ポーラスシリコン^{A-90}や量子ドット^{A-91}等の量子効果を用いるものや、ドレスト光子(電子とフォトンの結合状態)を利用するもの^{A-92}などがあるが、上に示した(1)~(5)の条件を満たすものは現在までに存在しない。以下に主要な研究例を示す。

・希土類ドーピング型素子

希土類イオンである Pr³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Tb³⁺などはいずれも通信波長帯において PL(Photoluminescence)が観測されており、特にErにおいては4f軌道の内殻準位間の遷移が1.55 μ m帯となり、光通信技術において重要な材料である^{A-93}。現在ではErドーピングの光ファイバを、半導体レーザを用いて励起し反転分布を形成することで、光電変換を行うことなく信号増幅を行うことのできる光増幅器が実用化されている。また、電流注入型の発光デバイスの研究もおこなわれており、1985年にはEnnenらがErドーピングSiによるLEDを作製し、世界初の電流注入型Si系発光素子を実現している^{A-94}。近年では、Si-rich 酸化膜(SiO₂, SiN 等)にEr をドーピングした電流注入型素子からのELが報告されている^{A-95-97}。

・ゲルマニウム系

Siと同じIV族元素であるGeはSiとの格子不整合が0.25%であり、Si基板上に直接成長させることが可能な材料である。GeはSiと同じく間接半導体であるものの、 Γ 点に伝導帯バレーを持ち、その疑直接ギャップは間接ギャップとのエネルギー差が136 meVと小さく、禁制帯幅が0.8 eV(1.55 μ m)であることから、CMOSプロセスと親和性の高い光源としての可能性が模索されており、これまでにGeを用いたPL及びELの報告例がある^{A-98,99}。また、Siとの格子不

整合により引張歪を利用することで、 Γ 点で直接ギャップ化させる研究も行われており、これを利用したレーザ素子の理論解析報告例がある^{A-100}。また、同じくIV族元素であるSnとの合金を利用したGeSnの直接遷移を利用したSi基板上の光励起レーザ素子の発振が報告されている^{A-101}。

・ Si/SiGe量子カスケードレーザ

SiとGeの混晶半導体であるSiGe及びSi、Geのバンド不連続を用いた量子井戸構造による光デバイスの可能性も探索されており、サブバンド間遷移ELが多数報告されている。特に中赤外~テラヘルツ帯で動作可能なSi/SiGe QCL実現に向け、2000年頃より理論解析やサブバンド間遷移の実験的な解明等、研究開発が進められているが^{A-54-60}、以下図1-13に示すように、バンド不連続値の制限から、井戸の障壁高さは数十~数百meV程度であり、近赤外波長帯におけるEL報告例や活性層設計例は現時点では報告例はない。一方、近年では、Geを量子井戸としたGe/SiGe QCLの設計・解析例も報告されており、2021年にはTHz帯におけるELが報告されている^{A-102,103}。

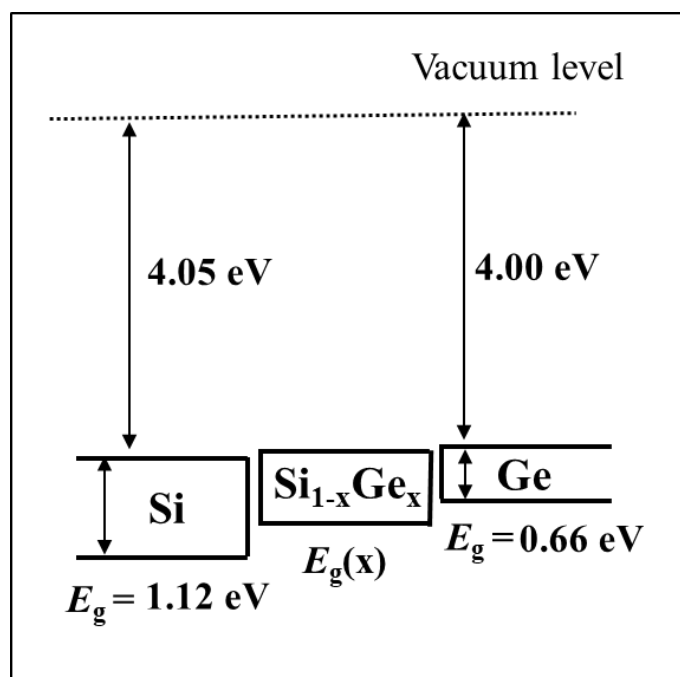


図1-13 Si/SiGe/Geバンドプロファイル

・ ラマンレーザ

ラマンレーザは、誘導ラマン散乱を利用したレーザである。ラマン散乱とは、物質で光が散乱された際に、入射光とわずかに異なる波長の光が観測される現象であり、1928年にRaman

によって発見された^{A-104})。入射光より低エネルギーのラマン散乱光をストークス光と呼び、入射光強度を大きくすると非線形光学効果によりストークス光が増幅される(これを誘導ラマン散乱と呼ぶ)。古くから、光励起のレーザとしての可能性を指摘されており、1980年にはNishizawaらによってGaP半導体ラマンレーザが実現された^{A-105})。光通信においては、希土類を用いた光増幅器ではカバーし得ない波長帯におけるWDM伝送用途で、石英ファイバ中のラマン散乱を用いた増幅器の研究が行われている。Si系材料を用いた例としては、2005年に、SOI基板上のpin構造を光励起することにより、1.69 μm で室温連続発振する導波路型レーザがRongらによって報告された^{A-106})。

表1-3に、現在までに報告されている主なSi系発光デバイス、Si系レーザの動作状況をまとめる。

表1-3 現在までに報告されている主なSi系発光デバイス、Si系レーザ

種類	原理・特徴	レーザ発振	電流注入	室温動作
希土類	Siリッチ酸化物にErドーピング。電流注入により自然放出光を観測 ^{A-95-97})	×	○	○
ラマン散乱	2005年にIntelがPIN構造を用いたデバイスで室温連続発振 ^{A-106})	○	×	○
GeSn合金	GeとSnの合金化、Si基板上で直接遷移レーザ発振 ^{A-101})	○	×	△
Si/SiGe	量子カスケード構造、中赤外~テラヘルツ帯でEL ^{A-61-65})	×	○	△

1.5 Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた量子カスケードレーザの提案

1.5.1 Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた近赤外波長帯量子カスケードレーザの提案

以上の研究背景で述べたように、Si材料系量子カスケードレーザが実現可能となれば、高密度集積性、堅牢性、経済性、量産性、歩留まりに優れる成熟したSi-LSI製造インフラを用いて光源の作製可能となり、電子回路とのモノリシック集積も可能となること、そして、量子カスケードレーザの大きな特徴である膜厚制御によって波長可変である点や、サブバンド間遷移に起因して本質的にスペクトル線幅が狭いメリットを活かすことで、赤外領域におけるアプリケーションの更なる開拓や新たな技術革新へと繋がる可能性がある。本論文

ではSi/CaF₂ヘテロ積層構造を用いた近赤外波長量子カスケードレーザを提案する。一般的な量子カスケードレーザの特徴については1.2.3節で述べた。以下では、本研究で用いる活性層材料及び動作原理、素子構造について述べる。

1.5.2 材料構成

本研究において、活性層に用いる材料系とその物性値を表1-4に示す。量子井戸の障壁材料として用いるCaF₂は、バンドギャップがバルクの値で12.1 eVと大きく、紫外域から赤外域(~8 μm)まで幅広い波長範囲で高い透過率を有する透明な材料である。このため、光学レンズ材料等のパッシブ用途で用いられてきた実績があり、光デバイスに適した光学特性を有する材料である。そして、図1-15に示すように、CaF₂は立方晶系の蛍石構造を持つ結晶である。Siとの格子不整合が+0.6%であり、格子整合系ではないものの、Si基板上に薄膜積層構造を作製可能である。図1-14にバルクのCaF₂とSiとバンドアライメントを示す。CaF₂とSiとの伝導帯下端のバンド不連続 ΔE_c は2.3eVである^{A-109})。これは、表1-5に示すIII-V族化合物半導体における ΔE_c と比較して1桁程度大きく、より深い量子井戸が形成可能であることを示している。このため、サブバンド間のエネルギーをより大きくとることが可能であり、これまで報告されてきたIII-V族QCLの材料系と比較して、 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ の近赤外波長領域の活性層設計に有利な材料系と言える。また、熱的に励起された電子が障壁を飛び越えるリークパスも起こりにくいと考えられ、室温動作を見据えた温度特性が期待できる材料系であると言える。デバイス応用例として、Si(111)基板上に数nm~数原子層厚さの量子井戸構造を有するSi/CaF₂共鳴トンネルダイオード(RTD)を作製し、室温において顕著な微分負性抵抗が複数報告されている^{A111-116})。

表1-4 本研究で用いる材料系及び300 Kにおける物性値^{A-107,108})

Material	Si	CaF ₂
Structure	Diamond	Fluorite
Lattice cons. [Å]	5.431	5.462
Lattice mismatch [%]	-	+0.6
Cristal Structure	Diamond	Fluorite
Effective Mass (m^*/m_0)	0.26	0.3
Dielectric Constant ($\epsilon_\infty/\epsilon_0$)	11.8	6.76
Refractive Index (λ : 1~1.5μm)	3.4	1.43

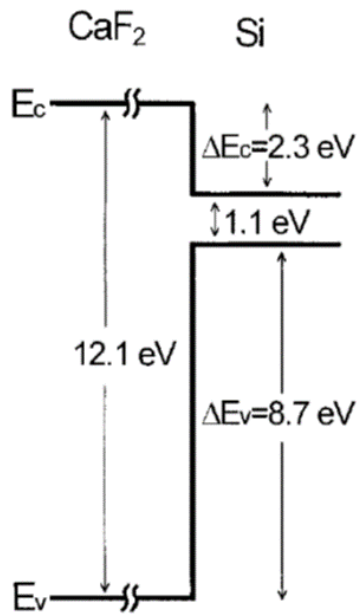


図1-14 CaF₂とSiのバンドアライメント^{A-109)}

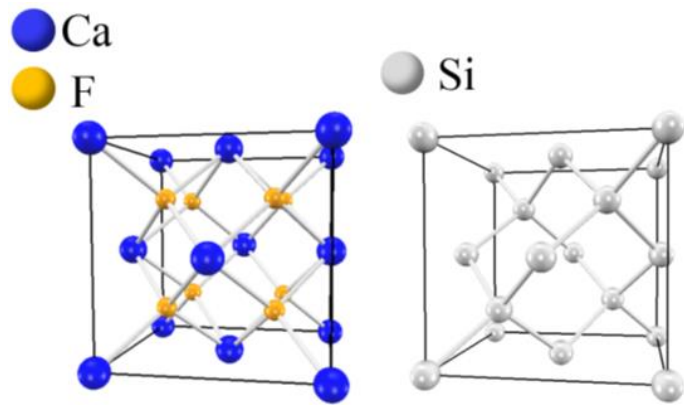


図1-15 CaF₂とSiの結晶構造

表1-5 III-V族化合物半導体の物性値^{A-110)}

	GaAs/AlGaAs	GaInAs/AlInAs(AlAsSb)/InP			InAs/AlSb
Well	GaAs	Ga _{0.53} In _{0.47} As	Ga _{0.53} In _{0.47} As	Ga _{0.3} In _{0.7} As	InAs
Barrier	Al _{0.45} Ga _{0.55} As	InP _{0.52} In _{0.48} As	AlAs _{0.56} Sb _{0.44}	Al _{0.6} In _{0.4} As (Al _{0.45} In _{0.55} As/AlAs)	AlSb
Substrate	GaAs	InP	InP	InP	InAs or GaAs
Strain	Lattice matched	Lattice matched	Lattice matched	Strain compensated	0.8-1.3%
Effective mass (m ₀)	0.063	0.044	0.044	0.035	0.023
Band offset (eV)	0.45	0.52	1.6	0.74	2.1

1.5.3 素子構造

図1-16,17に本研究で提案する量子カスケードレーザの素子構造を示す。本研究では、両端面を劈開し、ミラー共振器構造を想定したファブリ・ペロー(FP)型と、導波路上部にグレーティング構造を想定した分布帰還(DFB)型の2つの構造を提案する。

・ファブリ・ペロー型QCL構造

光放出の両端面を劈開し、空気との屈折率差でミラー共振器を構成するファブリ・ペロー(FP)型QCL構造である。Si/CaF₂活性層と上下のn-Si導電層 (Conducting Layer: CL)をコアとして、活性層の側方及び下方をSiO₂、上方を空気をクラッドとするスラブ型の導波路構造を有する構造である。また、導波路外にAu/Crからなる電極が形成されている。素子を動作させる際には、電極からn-Si導電層を通じて活性層の上下方向に電圧を印加することで、電流注入を行う。

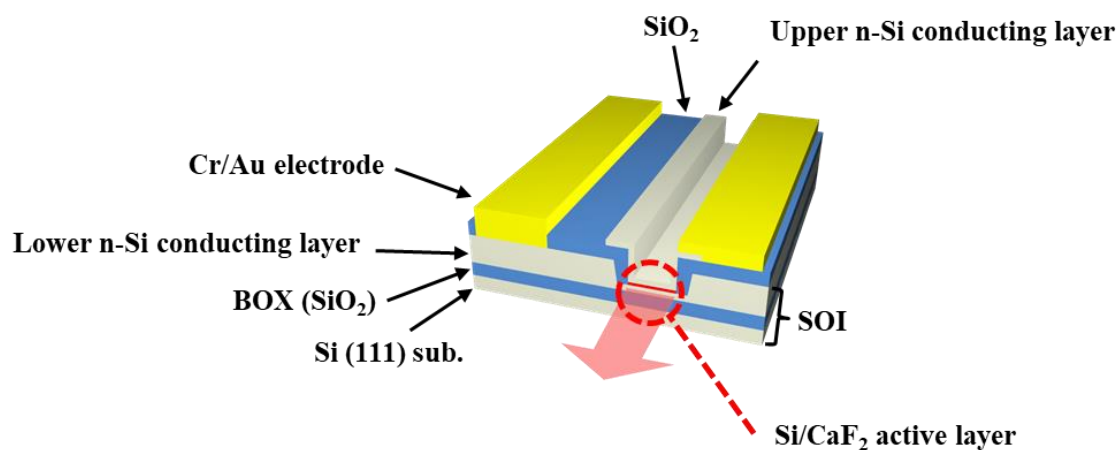


図1-16 Si/CaF₂ FP-QCL構造

・分布帰還型QCL構造

センシング応用等を見据え、単一縦モードレーザ発振可能な構造として、Si/CaF₂分布帰還型(DFB) QCL構造を提案する。上述のFP構造をベースとして、Si/CaF₂活性層上部のn-Si CL層にグレーティング構造を想定し、ブラッグ導波路・共振器構造を有する素子構造である。詳しい寸法設計、単一縦モード動作に向けた位相シフト構造等に関しては、第二章で詳細に述べる。

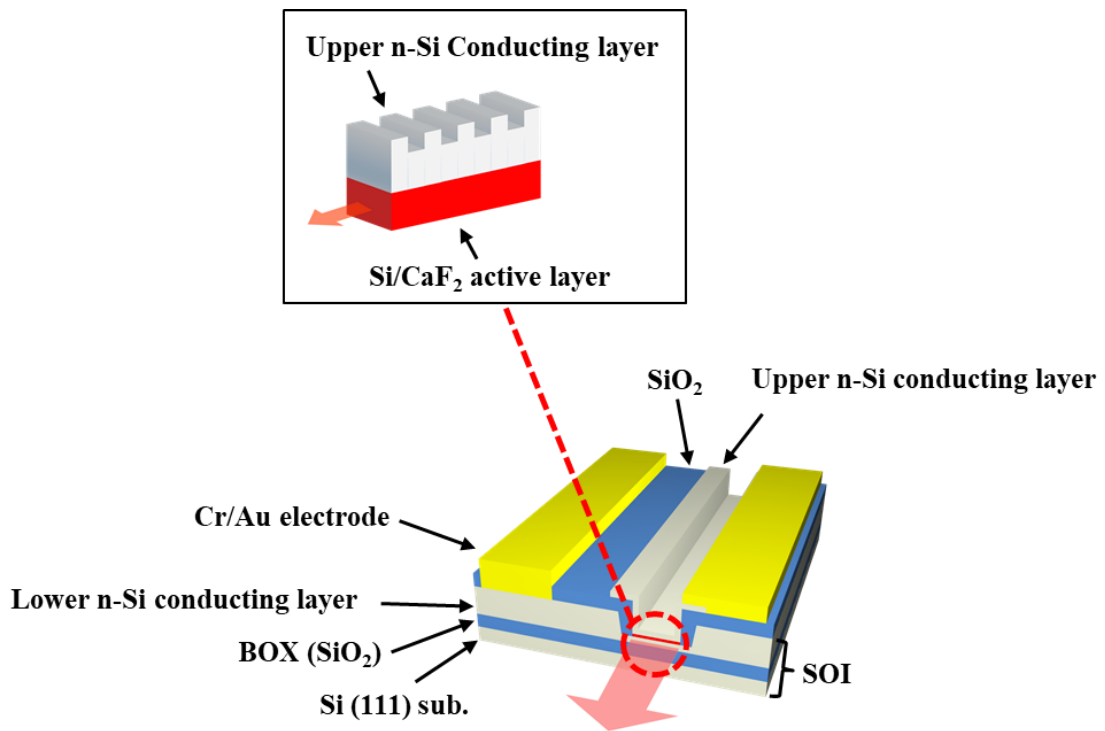


図1-17 図1-13 Si/CaF₂ DFB-QCL構造

1.5.4 動作原理

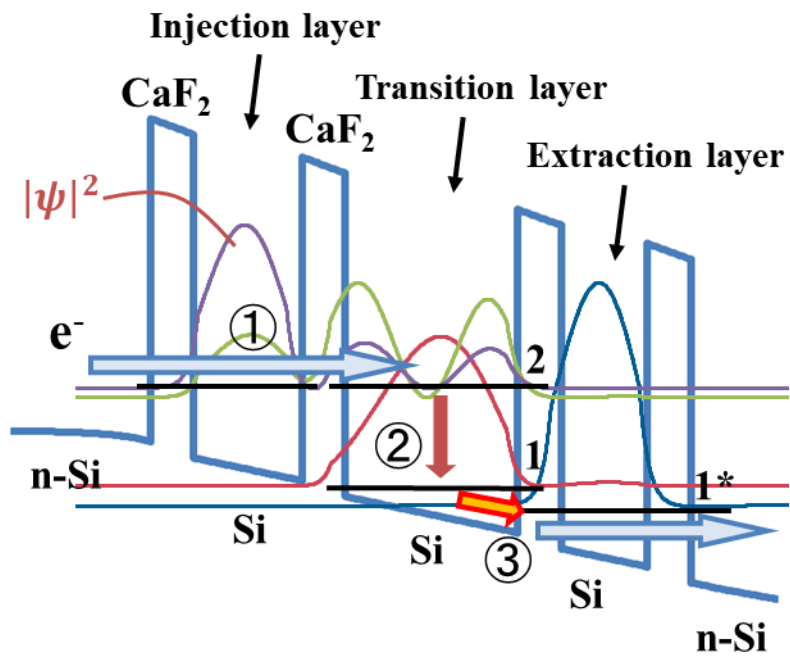


図1-18 Si/CaF₂ 量子カスケードレーザの動作原理

図1-18に本研究で提案するSi/CaF₂量子カスケードレーザの動作原理を示す。図1-17に示すように、量子井戸内のキャリア閉じ込めが強く、波動関数の染み出しが小さい場合においても十分な双極子モーメントを確保するために、単一の量子井戸内での発光遷移を利用する垂直遷移型のバンド構造を用いる。図1-18の左側に描かれている伝導帯下端付近の電子は、共鳴トンネル効果により注入層 (Injection Layer)の量子井戸中のサブバンドを通じて、遷移層(Transition Layer)の上位サブバンドに選択的に注入される(図中①)。遷移層上位サブバンドに注入された電子はサブバンド間遷移によって遷移層下位サブバンドに遷移する(図中②)。このとき、サブバンド間のエネルギー差に対応した波長の光が放出される ($E = h\nu$)。その後、下位準位から遷移した電子を、遷移層サブバンド間のフォノン散乱レートよりも更に高速に引き抜くことで(図中③)、遷移層のサブバンド(準位2→1)間において反転分布状態が形成され、誘導放出が実現される。その後、電子はトンネル効果によって図中右側の緩和層へと抜けていき、数nm厚の緩和層で伝導帯下端まで緩和したのち、次段に接続され、注入層へ再び注入される。反転分布形成のためには、III-V族量子カスケードレーザの場合、イオン結合に起因して、最も散乱レートが速く、散乱機構として支配的となる縦型光学フォノン(LOフォノン)散乱のアシストを用いて電子の引抜を行うが、Siを量子井戸として用いる場合、共有結合に起因して、音響フォノン散乱が散乱機構として支配的となり、LOフォノンアシストによる高速な電子引き抜きは期待できない。本研究では、共鳴トンネルの音響フォノン散乱のブロードニングを伴う電子引き抜き(準位1→1*)を想定した反転分布形成を提案し、反転分布形成を狙う。反転分布形成条件、サブバンド間遷移時間、サブバンド内寿命、トンネル時間等の具体的な説明や概算については、第二章で詳細に記す。

1.5.5 先行研究と研究課題

先行研究では、Si/CaF₂/CdF₂ヘテロ構造からのパルス電流注入による室温でのEL発光スペクトルが観測され、注入電流増大に伴う発光強度増大が得られている(図1-19)^{A-117}。また、Si/CaF₂共鳴トンネルダイオード(Resonant Tunneling Diode: RTD)を量子カスケードレーザの構成要素と捉えることで、RTDの共鳴トンネル電流計算等の理論解析結果と電気特性との対応関係から算出される薄膜化に伴う物性パラメータ変化や、作製プロセス条件等の知見をSi/CaF₂QCLへ適用可能である。近年、SudaらによるSi/CaF₂RTDの研究により、Si/CaF₂ヘテロ構造を数原子層厚の極薄膜で形成した際に、Si/CaF₂の伝導帯バンド不連続 ΔE_c に、膜厚に応じた補正をする必要ことが明らかとなり、その補正值が特定された(図1-20)^{A-116}。そこで、Saitoらによって、この補正值を適用した中赤外波長帯QCLの活性層設計及び素子作製が行われ、設計波長 $\lambda = 3.4 \mu\text{m}$ 付近にピークを持つELスペクトルが観察されている(図1-21)^{A-118}。また、liuらによって、Si/CaF₂スラブ型導波路が、異方性の高い反応性イオンエッチングを用いて作製され、 $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ において光伝搬の観測に成功している(図1-22-24)^{A-119}。

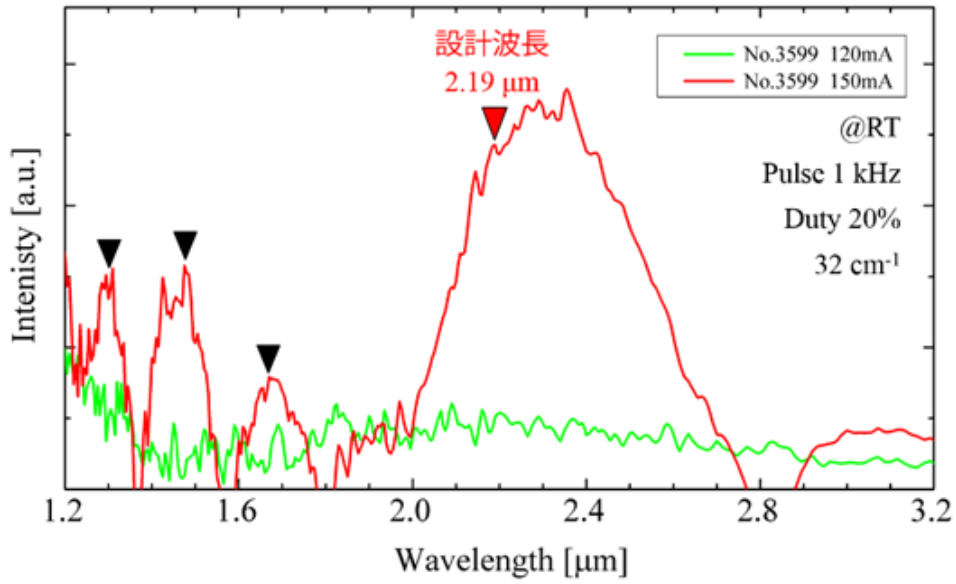


図1-19 CdF₂/CaF₂/Si ヘテロ構造からのEL スペクトル^{A-117)}

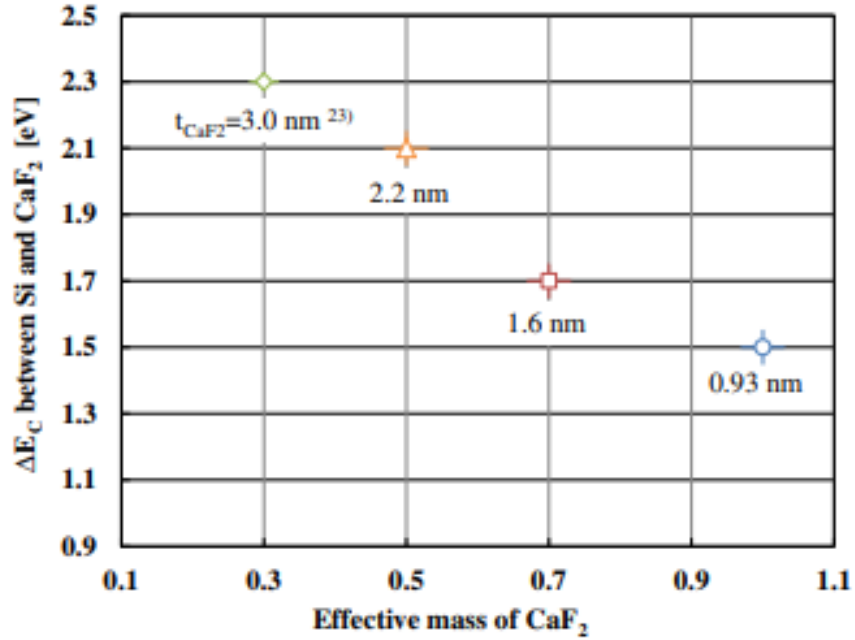


図1-20 CaF₂薄膜物性値の膜厚依存性。 t_{CaF_2} はCaF₂の膜厚を表す^{A-116)}。

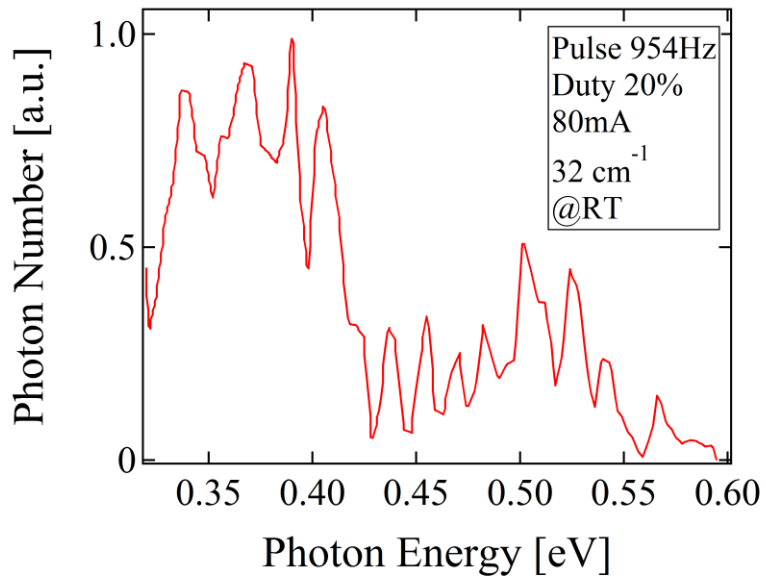


図1-21 Si/CaF₂ ヘテロ構造からのEL スペクトル^{A-118)}

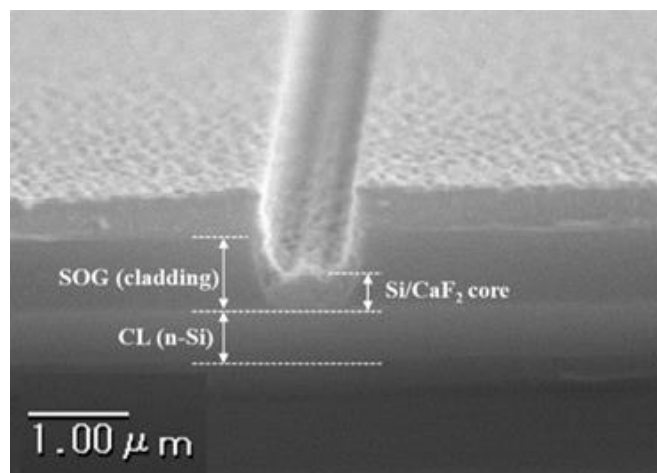


図1-22 Si/CaF₂ヘテロ構造用いた光導波路のコア周辺の断面SEM像^{A-119)}

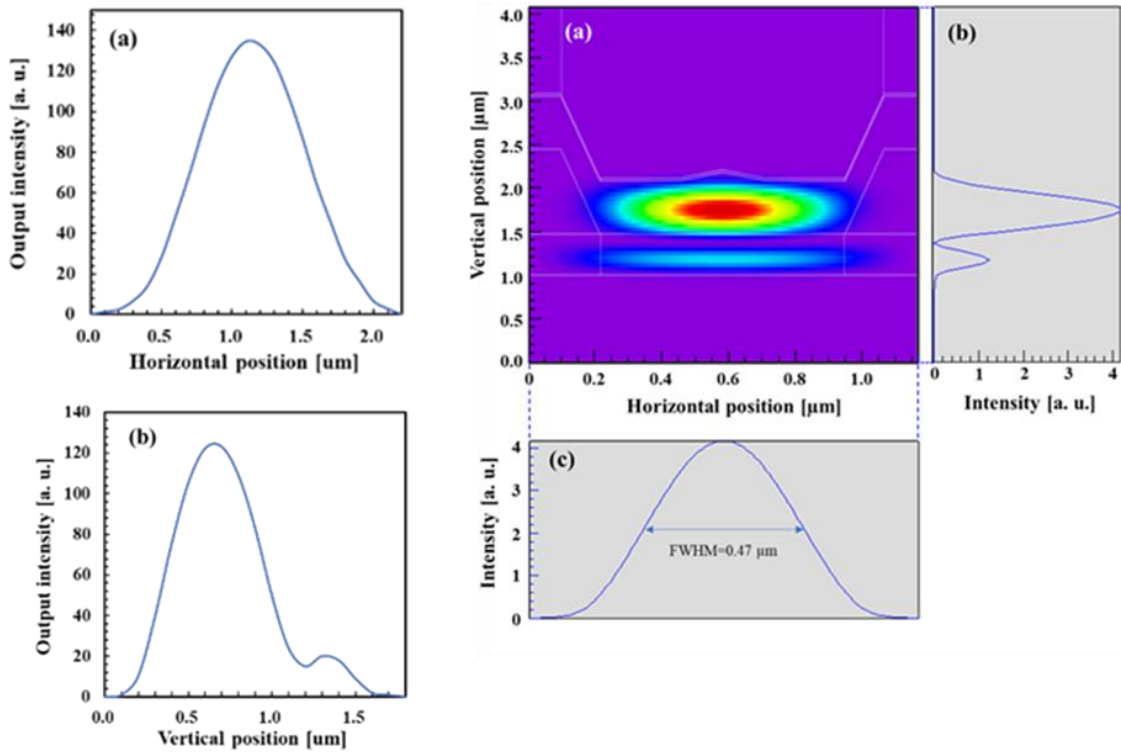


図1-23 Si/CaF₂ヘテロ構造用いた光導波路の伝搬光強度スペクトル(左図)と導波路モード解析結果(右図)^{A-119)}

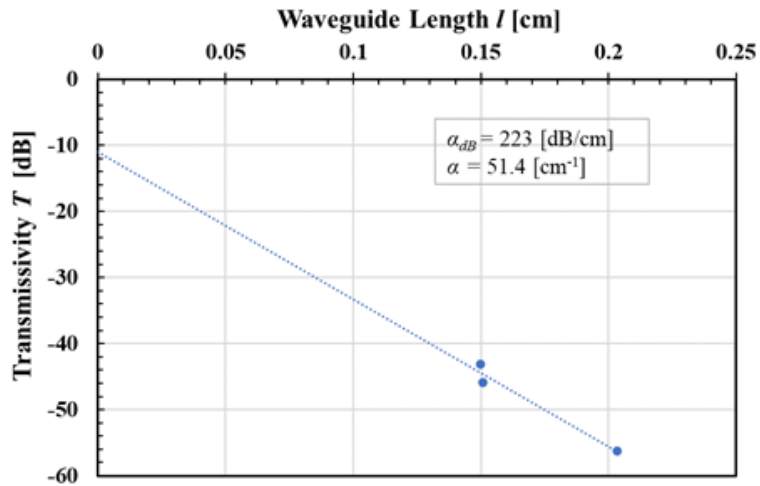


図1-24 伝搬光出力強度と導波路長さの関係^{A-119)}

1.6 研究目的、研究課題、研究手法、論文構成

以上の研究背景で述べたように、Si材料系量子カスケードレーザが実現可能となれば、高密度集積性、堅牢性、経済性、量産性、歩留まりに優れる成熟したSi-LSI製造インフラを用いて光源の作製可能となり、電子回路とのモノリシック集積も可能となること、そして、量子カスケードレーザの大きな特徴である膜厚制御によって波長可変である点を活かすことで、赤外領域におけるアプリケーションの更なる開拓や新たな技術革新へと繋がる可能性がある。

本研究では、Si基板上にモノリシック集積可能な光源としての可能性を持つ、Si/CaF₂ヘテロ構造を活性層とする近赤外量子カスケードレーザを提案し、その実現を大きな研究目的として掲げる。 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ における単一モードレーザ発振可能なSi/CaF₂ QCLの実現に向けた解決課題として、

1. サブバンド間遷移による光放出、反転分布形成、単一モードレーザ発振可能性の理論的な解明や活性層・導波路・共振器構造設計が未達成
2. サブバンド内・間の散乱ダイナミクス、サブバンド間における光学遷移の実験的な解明が未達成

であることが挙げられる。1.の主な原因としては、活性層におけるキャリア注入層の設計が困難であること、2.の主な原因としては、導波路構造と活性層への電流注入機構を双方有する素子作製が現状のプロセス上困難であることが考えられる。

以上より、本研究では、基礎研究課題を、1.近赤外波長帯におけるレーザ発振可能性の理論的な解明、2. Si/CaF₂量子井戸内に形成されるサブバンド内・間の散乱ダイナミクス及びサブバンド間光学遷移の理論的・実験的な解明と設定し、近赤外波長帯で光学遷移・反転分布形成可能な活性層設計と電流密度解析、単一縦・横モード動作可能な導波路・共振器構造設計と解析、導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード構造デバイスのプロセスの研究と素子作製及び光学特性評価を行った。

第二章では、Si/CaF₂量子カスケードレーザの活性層設計、共鳴トンネル電流計算、導波路・共振器設計、閾値電流密度計算の手法や解析結果を示し、反転分布形成やレーザ発振可能性に関する理論解析結果を示す。第三章では導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード構造デバイスの作製に用いる実験方法や装置の説明を行う。第四章では、光学特性評価系に関する説明を行う。第五章では作製素子のEL測定結果や考察を行い、第六章では本論文の結論とまとめを行い、今後の方針を述べる。

研究目的

- Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた近赤外波長帯量子カスケードレーザの実現

基礎研究課題

- 近赤外波長帯におけるレーザ発振可能性の理論的な解明

手法

- 近赤外波長帯で光学遷移、反転分布形成可能な活性層設計と電流密度解析
- 単一縦・横モード動作可能な導波路・共振器構造設計と解析



- Si/CaF₂量子井戸内に形成されるサブバンド内・間の散乱ダイナミクス及びサブバンド間光学遷移の理論的・実験的な解明

手法

- 導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード構造デバイスのプロセス開発と素子作製 → 光学特性評価

第一章 序論

第二章 Si/CaF₂量子カスケードレーザの理論解析

- 活性層設計
- 共鳴トンネル電流
- 導波路・共振器構造設計
- 散乱時間、寿命
- 反転分布形成
- 閾値電流密度

第三章 量子カスケード構造デバイスの作製プロセス

- ドライエッチングの導入
- Si/CaF₂ヘテロエピタキシャル成長

第四章 測定方法

- FTIRを用いたスペクトル測定系

第五章 結果と考察

- 素子作製結果
- EL測定結果、評価、考察

第六章 結論

- 結論
- 今後の方針-レーザ発振に向けて-

参考文献

- [A-1] S. Scotchmer, "Standing on the Shoulders of Giants: Cumulative Research and the Patent Law," *J. Econ. Perspect.*, vol. 5, pp. 29–41, 1991.
- [A-2] 江崎 玲於奈, "半導体超格子と量子井戸の開発の歴史," *応用物理*, vol. 69, pp. 919-922, 2000.
- [A-3] W. Shockley, "Circuit element utilizing semiconductive material," Sep. 25, 1951, US Patent 2,569,347.
- [A-4] R. Soref, "The Past, Present, and Future of Silicon Photonics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 12, pp. 1678-1687, 2006.
- [A-5] S. Y. Siew, B. Li, F. Gao, H. Y. Zheng, W. Zhang, P. Guo, S. W. Xie, A. Song, B. Dong, L. W. Luo, C. Li, X. Luo, and G.Q. Lo, "Review of Silicon Photonics Technology and Platform Development," *J. Lightwave. Technol.*, vol. 39, pp. 4374-4389, 2021.
- [A-6] T. Hu, B. Dong, X. Luo, T. Y. Liow, J. Song, C. Lee, and G. Q Lo, "Silicon photonic platforms for mid-infrared applications," *Photon. Res.*, vol. 5, pp. 417-430, 2017.
- [A-7] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser," *Science*, vol. 264, pp. 553–556, 1994.
- [A-8] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. Kingsley, T. Soltys, and R. Carlson, "Coherent light emission from GaAs junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, p. 366, 1962.
- [A-9] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr, and G. Lasher, "Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 62–64, 1962.
- [A-10] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. Keyes, W. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, and H. Zeigler, "Semiconductor maser of GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 91–92, 1962.
- [A-11] A. D. Rakić, T. Taimre, K. Bertling, Y. L. Lim, P. Dean, A. Valavanis, and D. Indjin, "Sensing and imaging using laser feedback interferometry with quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, p. 021320, 2019.
- [A-12] J. Faist, ed., *Quantum Cascade Lasers*, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [A-13] A. Tredicucci, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, A. Tredicucci, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "High performance interminiband quantum cascade lasers with graded superlattices," vol. 73, pp. 2101-2103, 1998.
- [A-14] M. Yamanishi, K. Fujita, T. Edamura, and H. Kan, "Indirect pump scheme for quantum cascade lasers: dynamics of electron-transport and very high T₀-values." *Optics express*, vol. 16, pp. 20 748–20 758, 2008.
- [A-15] I. Hayashi, M. Panish, P. Foy, and S. Sumski, "Junction lasers which operate continuously at room temperature," *Appl. Phys. Lett*, vol. 17, pp. 109–111, 1970.

- [A-16] S. Arai, M. Asada, Y. Suematsu, and Y. Itaya, "Room temperature CW operation of (100) GaInAsP/InP DH laser emitting at 1.51 μm ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, pp. 2333–2334, 1979
- [A-17] H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu, "GaInAsP/InP surface emitting injection lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, p. 2329, 1979.
- [A-18] J. Van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. Nordland Jr, "Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs - Al_{0.2}Ga_{0.8}As multilayer structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 463–465, 1975.
- [A-19] Y. Arakawa and H. Sakaki, "Multidimensional Quantum Well Laser and Temperature Dependence of its Threshold Current," *Appl. Phys. Lett.* vol., 40, p. 939, 1982.
- [A-20] L. Esaki and R. Tsu, "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 14, pp. 61–65, 1970.
- [A-21] R. Kazarinov and R. Suris, "Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with superlattice," *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 5, pp. 707–709, 1971.
- [A-22] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, pp. 493-494, 1960.
- [A-23] A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriot, "Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, pp. 106-110, 1961.
- [A-24] R. Tsu, and L. Esaki, "Tunneling in a Finite Superlattice", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, pp. 562-564, 1973.
- [A-25] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, "Resonant Tunneling in Semiconductor Double Barriers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, pp. 593-595, 1974.
- [A-26] D. R. Scifres, R. D. Burnham, and W. Streifer, "Distributed-Feedback Single Heterojunction GaAs Diode Laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 203-206, 1974.
- [A-27] J. P. Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr., "Laser Oscillation from Quantum States in Very Thin GaAs-Al_{0.2}Ga_{0.8}As Multilayer Structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 463-465, 1975.
- [A-28] H. C. Liu, "A Novel Superlattice Infrared Source," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, pp. 2856-2858, 1988.
- [A-29] S. I. Borenstain and J. Katz, "Evaluation of the Feasibility of a Far-Infrared Laser Based on Intersubband Transition in GaAs Quantum Wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, pp. 654-656, 1989.
- [A-30] Q. Hu and S. Feng, "Feasibility of Far-Infrared Lasers Using Multiple Semiconductor Quantum Wells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 2923-2925, 1991.
- [A-31] J.-W. Choe, A. G. Perera, M. H. Francombe, and D. D. Coon, "Estimates of Infrared Intersubband Emission and Its Angular Dependence in GaAs/AGaAs Multiquantum Well," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, 1991.

- [A-32] A. Kastalsky, V. J. Goldman, and J. H. Abeles, "Possibility of Infrared Laser in a Resonant Tunneling Structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 2636-2638, 1991.
- [A-33] J. P. Loehr, J. Singh, R. K. Mains, and G. I. Haddad, "Theoretical Studies of the Applications of Resonant Tunneling Diodes as Intersubband Laser and Interband Excitonic Modulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 2070-2072, 1991.
- [A-34] M. Helm, P. England, E. Colas, F. DeRosa, and S. Allen, "Intersubband emission from semiconductor superlattices excited by sequential resonant tunneling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 74-77, 1989.
- [A-35] J. W. Cockburn, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, P. D. Buckle, A. R. K. Willcox, and G. W. Smith, "Evidence for population inversion in excited electron states of a double barrier resonant tunneling structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 2400, 1994.
- [A-36] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser with plasmon-enhanced waveguide operating at 8.4 μm wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, pp. 3242-3244, 1995.
- [A-37] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Continuous wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above $T = 80\text{ K}$," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, pp. 3057-3059, 1995.
- [A-38] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, "High Power mid-Infrared ($\lambda \sim 5\ \mu\text{m}$) quantum cascade lasers operating above room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 3680-3682, 1996.
- [A-39] G. Scamarcio, F. Capasso, C. Sirtori, J. Faist, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, and A. Y. Cho, "High-Power Infrared ($\sim 8\text{-Micrometer Wavelength}$) Superlattice Lasers", *Science*, vol. 276, pp. 773-776, 1997.
- [A-40] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, P. Collot, J. Nagle, M. Beck, J. Faist, U. Oesterle, "GaAs/AlxGa1-xAs quantum cascade lasers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 3486-3488, 1998.
- [A-41] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho, "Distributed feedback quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 2670-2672, 1997.
- [A-42] R. Colombelli, K. Srinivasan, M. Troccoli, O. Painter, C. F. Gmachl, D. M. Tennant, a. M. Sergent, D. L. Sivco, A. Y. Cho, and F. Capasso, "Quantum cascade surface-emitting photonic crystal laser," *Science*, vol. 302, pp. 1374-1377, 2003.
- [A-43] V. M. Lavchiev and B. Jakoby, *Photonics in the Mid-Infrared: Challenges in Single-Chip Integration and Absorption Sensing*, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* vol. 23, pp. 452-463, 2017.
- [A-44] K. Fujita, S. Jung, Y. Jiang, J. Kim, A. Nakanishi, A. Ito, M. Hitaka, T. Edamura, and M. Belkin, "Recent progress in terahertz difference-frequency quantum cascade laser sources" *Nanophotonics*, vol. 7, pp. 1795-1817, 2018.

- [A-45] Q. Y. Lu, N. Bandyopadhyay, S. Slivken, Y. Bai, and M. Razeghi, "Continuous operation of a monolithic semiconductor terahertz source at room temperature," *Appl. Phys. Lett.* 104, p. 221105, 2014.
- [A-46] K. Fujita, A. Ito, M. Hitaka, T. Dougakiuchi, and T. Edamura, "Low-threshold room-temperature continuous-wave operation of a terahertz difference-frequency quantum cascade laser source," *Appl. Phys. Express*, vol. 10, 2017.
- [A-47] S. Hayashi, A. Ito, M. Hitaka and K. Fujita, "Room temperature, single-mode 1.0 THz semiconductor source based on long-wavelength infrared quantum-cascade laser," *Appl. Phys. Express*, vol. 13, p. 112001, 2020.
- [A-48] W. Terashima, H. Hirayama, "GaN-based terahertz quantum cascade lasers," *Proc. SPIE 9483, Terahertz Physics, Devices, and Systems IX: Advanced Applications in Industry and Defense*, p. 948304, May. 2015.
- [A-49] H. Yasuda, "Epitaxial Growth of InGaSb Layers on GaAs Substrates for Fabrication of InGaSb-based THz-QCLs," 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), pp. 1-2, Sept. 2018.
- [A-50] H. Yasuda, "Intervalley scattering in terahertz quantum cascade lasers with GaSb and InGaSb wells," *AIP Advances*, vol. 8, p. 025125, 2018.
- [A-51] H. Yasuda and I. Hosako, "Non-equilibrium Green's function calculation of AlGaAs-well-based and GaSb-based terahertz quantum cascade laser structures," *Appl. Phys. Lett.* vol. 106, p. 111111, 2015.
- [A-52] K. J. Franz, W. O. Charles, A. Shen, A. J. Hoffman, M. C. Tamargo, and C. Gmachl, "ZnCdSe/ZnCdMgSe quantum cascade electroluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, 2008.
- [A-53] K. Ohtani and H. Ohno, "An InAs-Based Intersubband Quantum Cascade Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp. L1279-L1280, 2002.
- [A-54] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grützmacher, E. Müller, "Intersubband electroluminescence from silicon-based quantum cascade structures," *Science*, vol. 290, pp. 2277-2280, 2000.
- [A-55] S. A. Lynch, R. Bates, D. J. Paul, D. J. Norris, A. G. Cullis, Z. Ikonic, R. W. Kelsall, P. Harrison, D. D. Arnone, and C. R. Pidgeon, "Intersubband electroluminescence from Si/SiGe cascade emitters at terahertz frequencies," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1543-1545, 2002.
- [A-56] L. Diehl, S. Menteşe, E. Müller, D. Grützmacher, H. Sigg, U. Gennser, I. Sagnes, Y. Campidelli, O. Kermarrec, D. Bensahel, and J. Faist, "Electroluminescence from strain-compensated Si_{0.2}Ge_{0.8}/Si quantum-cascade structures based on a bound-to-continuum transition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 4700-4702, 2002.
- [A-57] R. Bates, S. A. Lynch, D. J. Paul, Z. Ikonic, R. W. Kelsall, P. Harrison, S. L. Liew, D. J. Norris, A. G. Cullis, W. R. Tribe, and D. D. Arnone, "Interwell intersubband electroluminescence from

- Si/SiGe quantum cascade emitters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 4092-4094, 2003.
- [A-58] L. Levera, A. Valavanis, Z. Ikonc, and R. W. Kelsall, "Simulated [111] Si-SiGe terahertz quantum cascade laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 021124, 2008.
- [A-59] L. Yang, J. R. Watling, R. C. W. Wilkins, M. Borici, J. R. Barker, A. Asenov and S. Roy, "Si/SiGe heterostructure parameters for device simulations," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 1174-1182, 2004.
- [A-60] I. Bormann, K. Brunner, S. Hackenbuchner, G. Zandler, G. Abstreiter, S. Schmult, and W. Wegscheider, "Nonradiative relaxation times in diagonal transition Si/SiGe quantum cascade structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 26, pp. 5371- 5373, 2003.
- [A-61] 浜松ホトニクス、量子カスケードレーザ製品ページ、
<https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/lasers/semiconductor-lasers/qcls.html> (2022/12/05
リンク確認)
- [A-62] nextnano社、The nextnano.NEGF software for Quantum Transport ページ、https://nextnano-docu.northeurope.cloudapp.azure.com/dokuwiki/doku.php?id=negf:the_nextnano.negf_software
(2022/12/05 リンク確認)
- [A-63] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, and F. Rossi, "Terahertz semiconductor-heterostructure laser," *Nature*, vol. 417, pp. 156–9, 2002.
- [A-64] C. Walther, M. Fischer, G. Scalari, R. Terazzi, N. Hoyler, and J. Faist, "Quantum cascade lasers operating from 1.2 to 1.6 THz," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 131122, 2007.
- [A-65] A. Wade, G. Fedorov, D. Smirnov, S. Kumar, B. S. Williams, Q. Hu, and J. L. Reno, "Magnetic-field-assisted terahertz quantum cascade laser operating up to 225 K," *Nat. Photonics*, vol. 3, pp. 41–45, 2008.
- [A-66] O. Cathabard, R. Teissier, J. Devenson, J. C. Moreno, and A. N. Baranov, "Quantum cascade lasers emitting near 2.6 μm ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 141110, 2010.
- [A-67] N. Bandyopadhyay, Y. Bai, S. Tsao, S. Nida, S. Slivken, and M. Razeghi, "Room temperature continuous wave operation of $\lambda \sim 3\text{--}3.2 \mu\text{m}$ quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 241110, 2012.
- [A-68] S. E. Miller, "Integrated Optics: An Introduction," *Bell System Technical Journal*, vol. 48, pp. 2059–2069, 1969.
- [A-69] R. A. Soref and J. P. Lorenzo, "All-Silicon Active and Passive Guided-Wave Components for $\lambda = 1.3$ and $1.6 \mu\text{m}$," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 22, pp. 873–879, 1986.
- [A-70] Y. Matsuoka, N. Kohmu, Y. Lee, H. Arimoto, T. Takai, N. Chujo, M. Sato, S. Komatsuzaki, A. Ogura, K. Yamazaki, and Y. Sunaga, "A compact 310-Gb/s optical transceiver for high-density optical interconnects," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 29, pp. 334–337, 2017.
- [A-71] T. T. Shih, Y. C. Chi, R. N. Wang, C. H. Wu, J. J. Huang, J. J. Jou, T. C. Lee, H. C. Kuo,

- G. R. Lin, and W. H. Cheng, “Efficient Heat Dissipation of Uncooled 400-Gbps (16 × 25-Gbps) Optical Transceiver Employing Multimode VCSEL and PD Arrays,” *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 1–10, 2017.
- [A-72] Y. Urino, T. Shimizu, M. Okano, N. Hatori, M. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Baba, T. Akagawa, S. Akiyama, T. Usuki, D. Okamoto, M. Miura, M. Noguchi, J. Fujikata, D. Shimura, H. Okayama, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, S. Itabashi, E. Saito, T. Nakamura, and Y. Arakawa, “First demonstration of high density optical interconnects integrated with lasers, optical modulators, and photodetectors on single silicon substrate,” *Optics Express*, vol. 19, p. B159, 2011.
- [A-73] Y. Urino, T. Usuki, J. Fujikata, M. Ishizaka, K. Yamada, T. Horikawa, T. Nakamura, and Y. Arakawa, “High-density and wide-bandwidth optical interconnects with silicon optical interposers [Invited],” *Photonics Research*, vol. 2, p. A1, 2014.
- [A-74] D. A. B. Miller, "Device Requirements for Optical Interconnects to Silicon Chips," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, pp. 1166-1185, July. 2009.
- [A-75] N. Margalit, C. Xiang, S. M. Bowers, A. Bjorlin, R. Blum, and J. E. Bowers, Perspective on the future of silicon photonics and electronics, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, p. 220501 2021.
- [A-76] 井関 孝弥, 近赤外半導体レーザーを用いたメタンガス漏洩検出技術, *レーザ研究*, vol. 33, pp. 300-305, 2005.
- [A-77] J. S. Li , W. Chen, and H. Fischer, “Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques: A New Trend in Atmospheric Chemistry,” *Appl. Spectros. Rev.*, vol. 48, pp. 523-559, 2013.
- [A-78] H. Tai, M. Matsuura, H. Tanaka, and K. Uehara, “Methane Detection with a Diode Laser,” *Jpn. J. Opt.* vol. 19, pp.616-619, 1990.
- [A-79] T. Hu, B. Dong, X. Luo, T. Y. Liow, J. Song, C. Lee, and G. Q. Lo, “Silicon photonic platforms for mid-infrared applications,” *Photon. Res.* vol. 5, pp. 417-430, 2017.
- [A-80] P. H. Siegel, "Terahertz technology," *IEEE Trans. Microw. Theory Techn* vol. 50, pp. 910-928, 2002.
- [A-81] M. Tonouchi, “Cutting-edge terahertz technology.” *Nat. Photonics.*, vol. 1, pp. 97–105, 2007.
- [A-82] G. Ducournau, “Silicon photonics targets terahertz region,”. *Nat. Photonics*, vol. 12, pp. 574–575, 2018.
- [A-83] D. J. Harris, K. W. Lee, R. J. Batt, “Low-loss single-mode waveguide for submillimetre and millimetre wavelengths,” *Infrared Phys.*, vol. 18, pp. 741-747, 1978.
- [A-84] K. Tsuruda, M. Fujita, and T. Nagatsuma, “Extremely low-loss terahertz waveguide based on silicon photonic-crystal slab,” vol. 23, pp. 31977-31990, 2015.
- [A-85] W. Withayachumnankul, M. Fujita and T. Nagatsuma, “Integrated Silicon Photonic Crystals Toward Terahertz Communications,” *Adv. Optical Mater.*, vol.6 p.1800401, 2018.

- [A-86] D. Liang, J. Bowers, “Recent progress in lasers on silicon,” *Nature Photon.*, vol. 4, pp. 511–517, 2010.
- [A-87] Y. Hayashi, R. Osabe, K. Fukuda, Y. Atsumi, J. H. Kang, N. Nishiyama and S. Arai, “Low Threshold Current Density Operation of a GaInAsP/Si Hybrid Laser Prepared by Low-Temperature N₂ Plasma Activated Bonding,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 060202, 2013.
- [A-88] T. Tomiyasu, T. Hiratani, D. Inoue, N. Nakamura, K. Fukuda, T. Uryu, T. Amemiya, N. Nishiyama and Shigehisa Arai, “High-differential quantum efficiency operation of GaInAsP/InP membrane distributed-reflector laser on Si,” *Appl. Phys. Express*, vol.10, p.062702, 2017.
- [A-89] 西山 伸彦, “シリコン光電子集積チップへ向けた光源集積,” *応用物理*, vol. 87, pp.337-343, 2018.
- [A-90] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 1046–1048, 1990.
- [A-91] Y. Xin, K. Nishio, and K. I. Saitow, “White-blue electroluminescence from a Si quantum dot hybrid light-emitting diode,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, 2015.
- [A-92] T. Kawazoe, M. Ohtsu, K. Akahane, and N. Yamamoto, “Si homojunction structured near-infrared laser based on a phonon-assisted process,” *Appl. Phys. B*, vol. 107, pp. 659–663, 2012.
- [A-93] C. R. Giles and E. Desurvire, “Modeling erbium-doped fiber amplifiers,” *J. Light. Technol.*, vol. 9, pp. 271–283, 1991.
- [A-94] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, and J. Schneider, “1.54- μm electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, pp. 381–383, 1985.
- [A-95] L. Tsybeskov, S. Duttagupta, K. Hirschman, P. Fauchet, K. Moore, and D. Hall, “Room-temperature photoluminescence and electroluminescence from er-doped silicon-rich silicon oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 1790–1792, 1997.
- [A-96] S. Yerci, R. Li, and L. Dal Negro, “Electroluminescence from er-doped si-rich silicon nitride light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 081109, 2010.
- [A-97] J. Ramírez, S. Cuffey, Y. Berencen, C. Labbé, and B. Garrido, “Role of silicon excess in er-doped silicon-rich nitride light emitting devices at 1.54 μm ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 083103, 2014.
- [A-98] X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel, “Direct gap photoluminescence of n -type tensile strained Ge-on-Si,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 95, pp. 1–4, 2009.
- [A-99] Z. Liu, W. Hu, C. Li, Y. Li, C. Xue, C. Li, Y. Zuo, B. Cheng, and Q. Wang, “Room temperature direct-bandgap electroluminescence from n-type strain-compensated Ge/SiGe multiple quantum wells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 231108, 2012.
- [A-100] J. Liu, X. Sun, D. Pan, X. Wang, L. C. Kimerling, T. L. Koch, and J. Michel, “Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si,” *Opt. Express*, vol. 15, pp. 11 272–11 277, 2007.

- [A-101] S. Wirths, R. Geiger, N. Von Den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, “Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si,” *Nat. Photonics*, vol. 9, pp. 88–92, 2015.
- [A-102] D. Stark, M. Mirza, L. Persichetti, M. Montanari, S. Markmann, M. Beck, T. Grange, S. Birner, M. Virgilio, C. Ciano, M. Ortolani, C. Corley, G. Capellini, L. D. Gaspare, M. D. Seta, D. J. Paul, J. Faist, and G. Scalari, “THz intersubband electroluminescence from n-type Ge/SiGe quantum cascade structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, p. 101101, 2021.
- [A-103] K. Gallacher, M. Ortolani, K. Rew, C. Ciano, L. Baldassarre, M. Virgilio, G. Scalari, J. Faist, L. Di Gaspare, M. De Seta, G. Capellini, T. Grange, S. Birner, and D. J. Paul, “Design and simulation of losses in Ge/SiGe terahertz quantum cascade laser waveguides,” *Opt. Express*, vol. 28, pp. 4786–4800, 2020.
- [A-104] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, pp. 501–502, 1928.
- [A-105] J. Nishizawa and K. Suto, “Semiconductor raman laser,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 2429–2431, 1980.
- [A-106] H. Rong, R. Jones, A. Liu, O. Cohen, D. Hak, A. Fang, and M. Paniccia, “A continuous-wave Raman silicon laser,” *Nature*, vol. 433, pp. 725–728, 2005.
- [A-107] I. H. Malitson, “A Redetermination of Some Optical Properties of Calcium Fluoride,” *Appl. Opt.*, vol. 2, p. 1103, 1963.
- [A-108] H. Li, “Refractive index of Silicon and Germanium and its Wavelength and Temperature Derivatives,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 9, pp. 561–658, 1980.
- [A-109] A. Izumi, Y. Hirai, K. Tsutsui, and N. S. Sokolov, “spectroscopy Study of band offsets in CdF₂/CaF₂/Si(111) heterostructures using x-ray photoelectron spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 2792, 1998.
- [A-110] 大谷 啓太, 大野 英男, “量子カスケードレーザー用半導体材料,” *レーザー研究*, vol. 36, pp. 70–74, 2008.
- [A-111] M. Watanabe, Y. Iketani and M. Asada, “Epitaxial Growth and Electrical Characteristics of CaF₂/Si/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Structures Grown on Si(111) 1°-off Substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 39 p. L964, 2000.
- [A-112] Y. Kuwata, K. Suda and M. Watanabe, “Resistance switching memory characteristics of CaF₂/Si/CaF₂ resonant-tunneling quantum-well heterostructures sandwiched by nanocrystalline Si secondary barrier layers,” *Appl. Phys. Express* vol. 9 p. 074001, 2016.
- [A-113] Masafumi Tsutsui, Masahiro Watanabe and Masahiro Asada, Resonant Tunneling Diodes in Si/CaF₂ Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 38, p. L920, 1999.
- [A-114] C. R. Wang, M. Bierkandt, S. Paprotta, T. Wietler, and K. R. Hofmann, CaF₂/Si/CaF₂ resonant

tunneling diodes grown by B surfactant-mediated epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* vol. 86, p. 033111, 2005.

- [A-115] Y. Kumagai, S. Fukuyama, H. Tonegawa, K. Mikami, K. Hirose, K. Tomizawa, K. Ichikawa, and M. Watanabe, “Negative differential resistance of CaF_2/Si double barrier resonant tunneling diodes fabricated using plasma etching mesa isolation process, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 59 p. S11E03, 2020.
- [A-116] K. Suda, Y. Kuwata, and M. Watanabe, “Analysis of single- and double-barrier tunneling diode structures using ultrathin $\text{CaF}_2 / \text{CdF}_2 / \text{Si}$ multilayered heterostructures grown on Si,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, p. 04DJ05, 2015.
- [A-117] 望月 雅人, 須田 慶太, 渡辺 正裕, “ CaF_2/Si 量子井戸ヘテロ構造からのEL発光特性,” 第76回応用物理学会秋季学術講演会, p. 12-045, Sept. 2015.
- [A-118] 齋藤 侑祐, 近藤 弘規, 渡辺 正裕, “ CaF_2/Si 量子カスケード構造からの室温電流注入発光, 第65回応用物理学会春季学術講演会, p. 12-431, Mar. 2018.
- [A-119] L. Liu, G. Tei, and M. Watanabe, “Design, Fabrication, and Evaluation of Waveguide Structure Using Si/CaF_2 Heterostructure for Near- and Mid- Infrared Silicon Photonics,” *IEICE Trans. Electron.*, vol. E106-C, pp. 1-6, 2023.

第二章 Si/CaF₂量子カスケードレーザの理論解析

2.1 はじめに

本研究では、レーザ発振を目指す上で必要となる活性層設計、遷移層への注入電流密度の見積もり、導波路・共振器設計、閾値電流密度の見積もりを行った。本章では、解析に必要な原理や計算手法を述べた上で、計算を行った活性層バンドプロファイルや電流密度計算結果についての例を示す。

2.2 バンド計算

2.2.1 量子準位と波動関数

ド・ブロイ波長(~10 nm)の空間に閉じ込められた電子は顕著な量子効果を示し、シュレディンガー方程式に従う電子の波として取り扱う必要がある。図2-1にヘテロ構造の伝導体バンド不連続を用いた二重障壁量子井戸構造の例を示す。

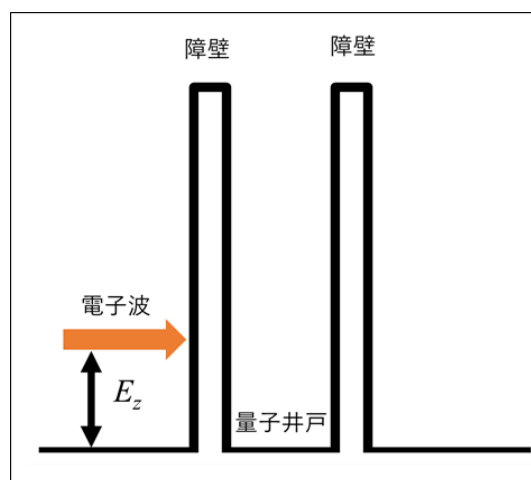


図2-1 二重障壁量子井戸構造の伝導体フラットバンド模式図

量子井戸に電子波が入射する際、量子井戸幅が電子波のコヒーレンス長より十分狭ければ電子波は井戸内で多重反射を起こす。また特定の波数を持つ電子波が入射する際に干渉によって反射波が打ち消され入射波が透過する。この現象は障壁のポテンシャルに対して入射波のエネルギーが低いときにも起こり、古典力学では越えることのできない壁を透過する現象である。この現象は共鳴トンネル効果と呼ばれ、量子効果の一つである。また、この共鳴トンネル効果が起こる際の入射波のエネルギーを共鳴準位と呼ぶ。

前章で述べた通り、量子カスケードレーザは共鳴トンネル効果により上位の共鳴準位に

電子を選択的に注入し、下位準位へ電子を誘導的に遷移させることで光ゲインを得るレーザである。以下では、量子カスケードレーザを設計する上で必要不可欠となる共鳴準位と波動関数の見積もり手法を示す。

階段近似の導入

直交座標系を用いた時間に依存しない3次元のシュレディンガー方程式は、波動関数を用いて以下の式で表すことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_x} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{m_y} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{m_z} \frac{d^2}{dz^2} + V(x, y, z) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

本研究では、 z 軸方向に電子を閉じ込め、平面に面積 S を持つ1次元量子井戸構造を想定し、閉じ込めを考慮した z 方向の波動関数を $\psi(z)$ とする。閉じ込めを考慮しない xy 平面の波動関数は平面波で表すことができ、波動関数 $\Psi = \Psi(x, y, z)$ は以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \psi(x)\psi(y)\psi(z) \\ &= e^{(jk_x x + jk_y y)}\psi(z) \end{aligned} \quad (2.2)$$

式(2.2)をシュレディンガー方程式(2.1)に代入すると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi(z) = E_z \psi(z) \quad (2.3)$$

となる。また、エネルギー E_z は

$$\begin{aligned} E_z &= E - E_x - E_y \\ &= E - \left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

である。これにより一次元のシュレディンガー方程式に帰着された。そして z 方向のポテンシャル $V(z)$ を求めることで、式(2.3)から量子準位と波動関数を求めることができる。しかし、低次元関数で表すことが可能な単純なポテンシャルを除き、この方程式を解析的に解くことは一般的に不可能である。ここでポテンシャル $V(z)$ を任意の区間で分割し、境界条件を用

いてそれぞれの区間でシュレディンガー方程式を解き、波動関数を求める。なお、この手法においては分割したそれぞれの区間で解析解が得られないと計算ができない。そこで分割区間でポテンシャルが一定(0次関数)とみなす。これにより複雑なポテンシャルを扱うことが可能となる。よって、区間分割された波動関数は平面波で表すことが可能となり、計算が簡略化される。このポテンシャルを短冊状に細かく区切る近似手法を階段近似と呼ぶ。区間0から区間Nまで、 $N + 1$ 個に分割したポテンシャルを図2-2に示す。

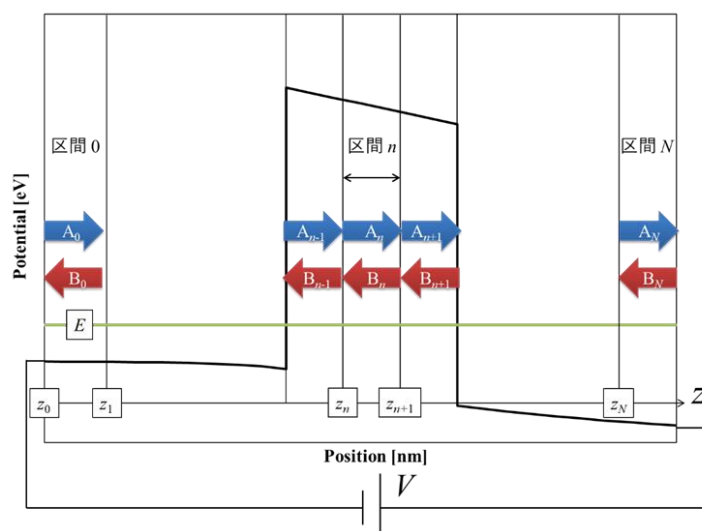


図 2-2 ポテンシャルの階段近似と転送行列法

区間 n における前進波と後進波の振幅をそれぞれ A_n, B_n としている。 z_n の右側の領域を区間 n と呼ぶことにすると、区間 n での平均化されたポテンシャルは階段近似により式(2.5)となる。

$$V_n = \frac{V(z_n) + V(z_{n+1})}{2} \quad (2.5)$$

このポテンシャルを式(2.3)に代入して

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n d} \frac{d^2}{dz^2} \phi_n(z) + V_n \phi_n(z) = E_z \phi_n(z) \quad (2.6)$$

ここで、 ϕ_n は区間 n における波動関数である。また、有効質量は1つの区間で変化しないとして、 n に依存する m_n として改めて記す。 V_n は区間 n において定数となるため、式(2.6)を解くと次のようになる。

$$-\frac{d^2}{dz^2}\phi_n(z) = \frac{2m}{\hbar^2}(E_z - V_n)\phi_n(z) \quad (2.7)$$

$$\phi_n(z) = A_n \exp(ik_n(z - z_n)) + B_n \exp(-ik_n(z - z_n)) \quad (2.8)$$

なお、 k_n は区間 n での波数を表しており、次のように表すことができる。

$$k_n = \frac{\sqrt{2m(E_z - V_n)}}{\hbar} \quad E_z - V_n > 0 \text{ のとき} \quad (2.9)$$

$$ik_n = \frac{\sqrt{2m(E_z - V_n)}}{\hbar} \quad E_z - V_n < 0 \text{ のとき} \quad (2.10)$$

式(2.8)の第一項は前進波を表し、第2項は後進波を表している。また、 A_n, B_n はそれぞれ振幅を表している。すべての区間で A_n, B_n が分かれば全体の波動関数が求まる。

境界条件

次に、境界条件について考える。すべての境界において波動関数が連続であり、かつ波動関数の微分係数を有効質量で割った値(流れ密度)が等しくなければならない。 $z = z_n$ における境界条件は次のようになる。

$$\phi_{n-1}(z_n) = \phi_n(z_n) \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{m_{n-1}} \frac{d}{dz} \phi_{n-1}(z) \Big|_{z=z_n} = \frac{1}{m_n} \frac{d}{dz} \phi_n(z) \Big|_{z=z_n} \quad (2.12)$$

式(2.11)は波動関数が連続、式(2.12)は有効質量が等しい場合は波動関数が滑らかに接続するという条件式である。式(2.12)は有効質量分が補正されているが、これは電流密度が全ての領域で一定であるという条件式からである。式(2.11)、式(2.12)を式(2.8)に代入すると次のようになる。

$$A_{n-1} \exp(ik_{n-1}(z_n - z_{n-1})) + B_{n-1} \exp(-ik_{n-1}(z_n - z_{n-1})) = A_n + B_n \quad (2.13)$$

$$\frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \{A_{n-1} \exp(ik_{n-1}(z_n - z_{n-1})) - B_{n-1} \exp(-ik_{n-1}(z_n - z_{n-1}))\} = \frac{k_n}{m_n} (A_n - B_n) \quad (2.14)$$

ここで、 $z_n - z_{n-1} = \Delta z$ とし、この2式を行列表記にすると次のようになる。

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} & -\frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n-1} \exp(ik_{n-1}\Delta z) \\ B_{n-1} \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_n}{m_n} & -\frac{k_n}{m_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

この行列を次の式の形に変形する。

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = T_{n(n-1)} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

式(2.15)より、

$$\begin{pmatrix} \exp(ik_{n-1}\Delta z) & \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \\ \frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \exp(ik_{n-1}\Delta z) & -\frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_n}{m_n} & -\frac{k_n}{m_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

と表すことができる。ここで、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_n}{m_n} & -\frac{k_n}{m_n} \end{pmatrix}^{-1} = -\frac{m_n}{2k_n} \begin{pmatrix} -\frac{k_n}{m_n} & -1 \\ -\frac{k_n}{m_n} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{m_n}{2k_n} \\ \frac{1}{2} & -\frac{m_n}{2k_n} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

より、 $T_{n(n-1)}$ は以下のように表すことができる。

$$T_{n(n-1)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{m_n}{2k_n} \\ \frac{1}{2} & -\frac{m_n}{2k_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(ik_{n-1}\Delta z) & \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \\ \frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \exp(ik_{n-1}\Delta z) & -\frac{k_{n-1}}{m_{n-1}} \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{m_n k_{n-1}}{m_{n-1} k_n}\right) \exp(ik_{n-1}\Delta z) & \left(1 - \frac{m_n k_{n-1}}{m_{n-1} k_n}\right) \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \\ \left(1 - \frac{m_n k_{n-1}}{m_{n-1} k_n}\right) \exp(ik_{n-1}\Delta z) & \left(1 + \frac{m_n k_{n-1}}{m_{n-1} k_n}\right) \exp(-ik_{n-1}\Delta z) \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

式(2.16)を繰り返し作用させ、境界 Z_N まで行うことで次のように表すことができる。

$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = T_{N(N-1)} T_{(N-1)(N-2)} \cdots T_{21} T_{10} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

この式の T の項を新たな行列 T で定義する。すなわち、

$$T = T_{N(N-1)} T_{(N-1)(N-2)} \cdots T_{21} T_{10} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

と表すことができる。式2.23において係数行列は改めて 2×2 の行列に置き換えた。この行列を転送行列といい、これを用いて解析解を求める手法を転送行列法という。

また、量子井戸に電子が束縛されている状態を考慮すると、無限遠では電子の存在確率が0であるから、

$$A_0 = B_N = 0 \quad (2.24)$$

である。これにより、式(2.23)は

$$\begin{pmatrix} A_N \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

となる。この式から、転送行列の要素 T_{22} について、

$$T_{22} = 0 \quad (2.26)$$

である。以上より束縛状態のエネルギー E 、即ちサブバンドを求めることができる。

2.2.2 ポテンシャル計算

電荷が蓄積している量子井戸層や、ドーピングによって電荷を持った層におけるポテンシャルは、ポアソン方程式を解くことにより求めることができる。 z 方向に関する1次元の方

程式は、式(2.27)で表すことができる。

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon} \quad (2.27)$$

この方程式を解くためには電荷分布 ρ の値が必要であるが、電荷分布を知るためにはシュレディンガー方程式を解く必要がある。しかし、シュレディンガー方程式を解くためにはポアソン方程式でポテンシャルを求める必要がある。このような自己撞着な連立方程式を無撞着な解に収束させる数値計算法として、自己無撞着法がある。本研究において、この自己無撞着法を用いた計算を行った。適当な初期条件を与え、シュレディンガー方程式とポアソン方程式を交互に解くことを繰り返すことで、ポテンシャルを得ることが可能となる。

2.3 共鳴トンネル電流計算

電流が流れる状態、散乱状態に関して検討を行う。まず、初期条件を考え、次に確立流れ密度から透過率を計算し最後に全電流を計算する。

2.3.1 初期状態

図2-2の領域0における A_0 と B_0 はそれぞれ入射波と反射波を表し、領域 N における A_N は透過波となる。領域 N では反射波は存在しないため、 $B_N = 0$ である。この関係式を式(2.23)に代入すると、

$$\begin{pmatrix} A_N \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

となる。また、時間反転対称性より、次のようになる。

$$T_{21} = T_{12}^*, T_{22} = T_{11}^* \quad (2.29)$$

この条件式を式(2.28)に代入すると次の式が得られる。

$$\begin{pmatrix} A_N \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{12}^* & T_{11}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

上式より、次式(2.31)が導かれる。

$$B_0 = -\frac{T_{12}^*}{T_{11}^*} A_0 \quad (2.31)$$

ここで、 B_0 が A_0 を用いて表現可能となったことから、式(2.31)を用いることで、全ての領域(0~ N)において A と B の両方が A_0 を用いて表すことができる。

2.3.2 確率流れ密度と透過率

z 方向における確立流れ密度 $\gamma(k)$ は、次の式で求められる。

$$\gamma(k) = \frac{i\hbar}{2m_z} \left\{ \phi_z \cdot \left(\frac{d\phi_z^*}{dz} \right) - \left(\frac{d\phi_z}{dz} \right) \cdot \phi_z^* \right\} \quad (2.32)$$

領域0の平面波の波数 k_0 、領域 N の平面波の波数 k_N を用いて各領域における確率流れ密度を求めると以下のようなになる。

1) 領域0

式(2.32)に領域0における波動関数式(2.8)を代入し計算、整理すると、式(2.33)となる。

$$\begin{aligned} \gamma_0(k_0) &= \frac{i\hbar}{2m_0} \left\{ \phi_0 \cdot \frac{d\phi_0^*}{dz} - \frac{d\phi_0}{dz} \cdot \phi_0^* \right\} \\ \gamma_0(k_0) &= \frac{\hbar k_0}{2m_0} \left\{ |A_0|^2 - |B_0|^2 - A_0 B_0^* \exp(2ik_0(z - z_0)) + A_0^* B_0 \exp(-2ik_0(z - z_0)) \right\} \\ &\quad - \left\{ -|A_0|^2 + |B_0|^2 - A_0 B_0^* \exp(2ik_0(z - z_0)) + A_0^* B_0 \exp(-2ik_0(z - z_0)) \right\} \\ \gamma_0(k_0) &= \frac{\hbar k_0}{m_0} \{ |A_0|^2 - |B_0|^2 \} \quad (z_0 \leq z \leq z_1) \quad (2.33) \end{aligned}$$

2) 領域 N

領域 N は反射波が無いいため、 $B_N = 0$ である。1)の領域0と同様に計算すると $\gamma_N(k_N)$ は以下の式で表すことができる。

$$\gamma_N(k_N) = \frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N|^2 \quad (z_N \leq z) \quad (2.34)$$

ここで、透過率 $|T|^2$ を入射波と透過波の確率流れ密度の比として次のように定義する。

$$|T|^2 \equiv \frac{\frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N|^2}{\frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0|^2} \quad (2.35)$$

確率流れ密度は全空間において一定であることから、式(2.33)と式(2.34)は等しい。したがって以下を導くことができる。

$$\frac{\hbar k_0}{m_0} (|A_0|^2 - |B_0|^2) = \frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N|^2 \quad (2.36)$$

ここで、式(2.36)に式(2.31)を代入してまとめると以下のようになる。

$$\frac{k_0}{m_0} \frac{|T_{11}|^2 - |T_{12}|^2}{|T_{11}|^2} |A_0|^2 = \frac{k_N}{m_N} |A_N|^2 \quad (2.37)$$

またここで、式(2.28)より、

$$T_{11}A_0 + T_{12}B_0 = A_N \quad (2.38)$$

が導ける。そして、式(2.28)に式(2.31)を代入して両辺を2乗すると

$$\frac{(|T_{11}|^2 - |T_{12}|^2)^2}{|T_{11}|^2} |A_0|^2 = |A_N|^2 \quad (2.39)$$

となる。そして、式(2.37)と式(2.39)を比較すると次の式が導ける。

$$|T_{11}|^2 - |T_{12}|^2 = \frac{m_N k_0}{m_0 k_N} \quad (2.40)$$

したがって、式(2.35)は、式(2.39)と式(2.40)から次のように計算できる。

$$|T|^2 = \frac{\frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N|^2}{\frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0|^2}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar k_N}{m_N} \frac{(|T_{11}|^2 - |T_{12}|^2)^2}{|T_{11}|^2} |A_0|^2 \\
&= \frac{\hbar k_N}{m_N} \frac{\left(\frac{m_N k_0}{m_0 k_N}\right)^2 |A_0|^2}{|T_{11}|^2} \\
&= \frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0|^2 \frac{1}{|T_{11}|^2} \\
&= \frac{m_0 k_N}{m_N k_0} \left(\frac{m_N k_0}{m_0 k_N}\right)^2 \frac{1}{|T_{11}|^2} \\
&= \frac{m_N k_0}{m_0 k_N} \cdot \frac{1}{|T_{11}|^2} \tag{2.41}
\end{aligned}$$

ここで、式(2.33)の係数は $\hbar k_0/m_0 = p_0/m_0 = v_0$ となり、これは領域0での軍速度に等しい。
ここで、古典論において

$$\text{(流れ密度)} = \text{(密度)} \times \text{(速さ)}$$

という式が成り立つことを考慮すると、 $|A|^2$ は密度に対応しているといえる。したがって、 $|A_0|^2 = 1$ とすることで、領域0内に入射してくる電子が1つであると定義することができる。これらを用いて確率流れ密度 $\gamma(k)$ を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
\gamma(k) &= \frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N^+|^2 \cdot 1 \\
&= \frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N^+|^2 \frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0^+|^2}{\frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0^+|^2} \\
&= \frac{\hbar k_0}{m_0} \frac{\hbar k_N}{m_N} |A_N^+|^2}{\frac{\hbar k_0}{m_0} |A_0^+|^2} |A_0^+|^2
\end{aligned}$$

ここで、式(2.35)を代入すると以下のようなになる。

$$\gamma(k) = \frac{\hbar k_0}{m_0} |T|^2 \tag{2.42}$$

ここまでの計算で、 k 空間上でのある一点(k_x, k_y, k_z)における確率流れ密度 $\gamma(k)$ を求めることができた。この式に、点(k_x, k_y, k_z)にある微小堆積 $dk_x dk_y dk_z$ に含まれる電子密度を確率流れ密度にかけることで、 $dk_x dk_y dk_z$ に含まれる電子が作る流れ密度 $d\Gamma$ を計算することができる。したがって、 $d\Gamma$ は次のような式になる。

$$d\Gamma \equiv \gamma(k) \cdot f(k_x, k_y, k_z) \frac{2}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (2.43)$$

ここで、波数空間では体積 $\frac{(2\pi)^2}{v}$ あたりに1つの量子状態が存在する。 f はフェルミディラック関数であり、右辺分子の2はスピンを考慮している。

$$f(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (2.44)$$

ただし、

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right) \quad (2.45)$$

式2.43に式2.42を代入すると以下の式が得られる。

$$d\Gamma = \frac{\hbar k_0}{m_0} |T|^2 f(k_x, k_y, k_z) \frac{2}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (2.46)$$

この流れ密度 $d\Gamma$ を k 空間において積分すると、全流れ密度が計算できる。

2.3.3 電流密度計算

微小体積当たりの確率流れ密度を積分することで電流密度を算出する。まず、 z の正方向に流れる電流密度 J_+ を計算し、続いて逆方向に流れる電流密度 J_- を計算することで、全電流密度 J を計算する。 z の正方向に流れる電流密度 J_+ は、 z の積分区間を $0 \rightarrow \infty$ とすればよい。したがって

$$\begin{aligned} J_+ &= e \int d\Gamma \\ &= e \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z f(k_x, k_y, k_z) \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_0}{m_0} |T|^2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

ここで、座標を円筒座標系 (k_t, θ) に変更する。したがって、次のようになる。

$$k_x^2 + k_y^2 = k_t^2 \quad (2.48)$$

$$\therefore dk_x \cdot dk_y = k_t \cdot d\theta \cdot dk_t \quad (2.49)$$

これらを用いると以下の式に変形できる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y f(k_x, k_y, k_z) = \int_0^{\infty} dk_t \int_0^{2\pi} d\theta \frac{k_t}{1 + \exp\left(\frac{E_t + E_z - E_f}{kT}\right)} \quad (2.50)$$

ここで、

$$E_x + E_y = E_t = \frac{\hbar^2}{2m_t} k_t^2 \quad (2.51)$$

$$dE_t = \frac{\hbar^2}{m_t} k_t dk_t \quad (2.52)$$

とする。以下に式(2.50)の計算を示す。ただし、 $m_x = m_y = m_t$ としている。

式(2.50)、および式(2.51)、(2.52)より以下のように計算される。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y f(k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi m_t}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dE_t \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t + E_z - E_f}{kT}\right)} \quad (2.53)$$

この積分の項を計算すると以下のようになる。

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{dE_t}{1 + \exp\left(\frac{E_t + E_z - E_f}{kT}\right)} &= \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right)} dE_t \\ &= (-kT) \int_0^{\infty} \frac{\left\{ \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right) \right\}'}{\exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right)} dE_t \\ &= (-kT) \left[\ln \left\{ \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right) \right\} \right]_0^{\infty} \\ &= (-kT) \left\{ \ln \left(\exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right) \right) - \ln \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right) \right\} \right\} \\ &= (-kT) \left\{ \ln \left(\frac{\exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_z - E_f}{kT}\right)} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$= (kT) \left\{ \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right\} \right\} \quad (2.54)$$

よって、式(2.50)は以下のようなになる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y f(k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi m_t kT}{\hbar^2} \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right\} \quad (2.55)$$

式(2.47)に式(2.55)を代入すると以下のようなになる。

$$J_+ = e \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{\hbar}{m_z} \cdot \frac{2\pi m_t kT}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dk_z \cdot k_z |T|^2 \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right\} \quad (2.56)$$

続いて k_z に関する積分を行う。 k_z と E_z の関係は以下のように表すことができる。

$$E_z = \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2 \quad (2.57)$$

$$dE_z = \frac{\hbar^2}{m_z} k_z dk_z \quad (2.58)$$

式(2.57)、式(2.58)を用いて式(2.56)の変数変換を行うと次のようになる。

$$J_+ = \frac{em_t kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dE_z |T|^2 \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right\} \quad (2.59)$$

これで、 z 方向に流れる電流の電流密度が得られた。

同様にして $-z$ 方向に流れる電流についても考える。このときの電流密度を J_- とし、区間 N の領域における電子のエネルギーを E'_z とすると、

$$J_- = \frac{em_t kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dE'_z |T'|^2 \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E'_z}{kT} \right) \right\} \quad (2.60)$$

となる。領域 N と領域 0 エネルギー差は、電位差を V_p と仮定すると、

$$E'_z - E_z = eV_p \quad (2.61)$$

である。よって、式(2.60)は以下のようになる

$$J_- = \frac{em_t kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-eV_p}^{\infty} dE_z |T'|^2 \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z - eV_p}{kT} \right) \right\} \quad (2.62)$$

エネルギーの基準値を同じにとる限り、 $|T'|^2 = |T|^2$ である。また、 E_z が $-eV_p \sim 0$ の際、電子の通り抜け先が禁制帯となるため、透過率は0となる。よって式(2.62)は以下のようになる。

$$J_- = \frac{em_t kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dE_z |T|^2 \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z - eV_p}{kT} \right) \right\} \quad (2.63)$$

なお、この積分区間は J_+ のときと同じである。

全電流密度 J は、 J_+ と J_- の差分により求まる。したがって、式(2.59)、式(2.63)より全電流密度 J は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} J &= J_+ - J_- \\ &= \frac{em_t kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dE_z |T|^2 \ln \left\{ \frac{\left(1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z}{kT} \right) \right)}{\left(1 + \exp \left(\frac{E_f - E_z - eV_p}{kT} \right) \right)} \right\} \end{aligned} \quad (2.64)$$

2.4 導波路・共振器構造解析

2.4節では、Si/CaF₂量子カスケードレーザの導波路及び共振器構造の提案を行い、原理や解析結果について簡潔にまとめる。

2.4.1 Si/CaF₂量子カスケードレーザの導波路・共振器構造の候補

2.4.1.1 FP(ファブリ・ペロー、Fabry Perot)レーザ

ファブリ・ペロー(FP: Fabry Perot)レーザは、レーザ端面における劈開面反射を利用して光帰還させるレーザである。FPレーザでは、共振する光が端面のミラー反射により光導波路

内で閉じ込められ、縦モード間隔で複数の離散的な発振波長が得られる。しかし、発振波長が不安定であることや、変調時のスペクトル広がり等のデメリットがあり、波長の安定した単一縦モードが必要である光通信やセンシング用途では不向きな構造である。なお、本材料系においては、Si/CaF₂活性層の(111)結晶成長方向に対して、劈開面の垂直性の確保が困難であるといった課題がある。



図 2-3 FPレーザー構造模式図

2.4.1.2 DBR(分布反射型、Distributed Bragg Reflector)レーザー

DBR(Distributed Bragg Reflector)とは活性層の外側の領域に回折格子を形成し、活性層の持つ光利得とブラッグ反射器による光帰還の機能が分離した共振器である。活性層で増幅された光がブラッグ反射器にて選択的に反射することができ、また位相を制御することが可能である。活性層とブラッグ反射器を分離しているのが特徴である^{B-1)}。

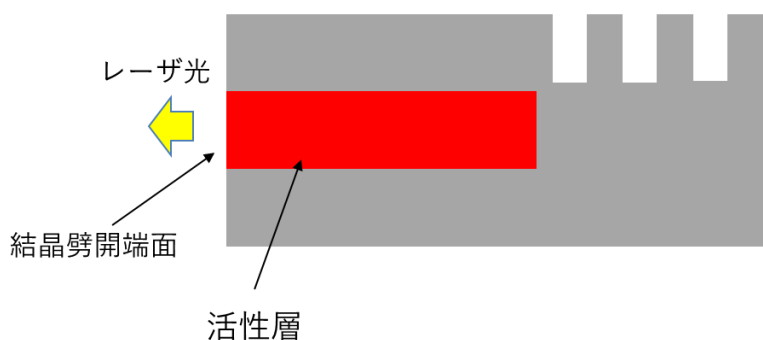


図 2-4 DBRレーザー構造模式図

2.4.1.3 DFB(分布帰還型、Distributed Feedback)レーザ

DFB(分布帰還型、Distributed Feedback)レーザは、ブラッグ反射を利用して、発振モードを単一化したレーザである。周期的な屈折率変化が存在する媒質では、光が入射するとブラッグ反射を起こす。ブラッグ反射を半導体内へと導入する手法として、材料や組成の異なる半導体を積層する手法と、導波路のヘテロ接合界面や導波路上部の素子表面に周期的な凹凸を設けて屈折率変化を作り出す手法がある。本研究では後者を採用し、劈開面に代わり、回折格子を導入して共振器に波長選択性を持たせた分布帰還型 (Distributed Feedback Laser:DFB) を従来の Si/CaF₂ QCL 構造に適用する。回折格子の形成により、特定の波長のみを強め合い、結果スペクトル幅が狭く、変調時にも発振モードを安定させ、更に位相シフト構造を導入することで、単一縦モードを実現することが出来る^{B-2)}。

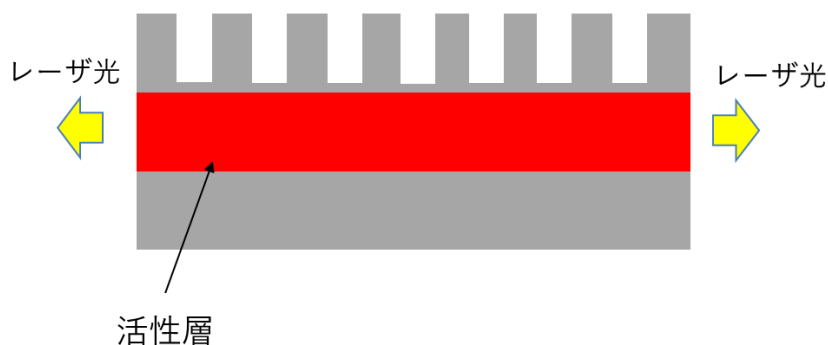


図2-5 DFBレーザ構造模式図

2.4.2 Si/CaF₂分布帰還型導波路・共振器の提案

本研究では、光通信やガスセンシング応用を見据え、近赤外波長帯において単一モードレーザ発振可能性を有するSi/CaF₂分布帰還型 (DFB) 量子カスケードレーザを提案し、初期的な検討として、構造提案と電流密度解析を中心とする理論解析を行った。2.4.3-2.4.4節では、導波路構造上部に回折格子を導入し、共振器に波長選択性を持たせた分布帰還型導波路・共振器構造を提案し、基本原理や設計、シミュレーション解析結果について述べる。分布帰還型共振器構造は、中央部分に $\lambda/4$ 位相シフト構造を導入することで、単一モード動作可能となり、更に本質的に劈開面を必要としないため、Si/CaF₂(111)方向に対して垂直に劈開する際に端面の垂直性の確保が困難である(ファブリ・ペロー型共振器構造が困難である)本素子系に有利なレーザ構造であると言える。

$$\kappa = \pi \cdot \Delta n / \lambda_0 \quad (2.68)$$

と近似できる。ただし、 $\Delta n \ll n$, $\alpha \ll \beta_0$ である。また、 β は電界 E の伝搬定数で、電界 E の角周波数 ω 、真空中の高速を c とすると、 $\beta \equiv n\omega/c$ で定義されるが、ブラッグ反射は、 β_0 に近い β を有する電界に対してのみ起こるため、 $\beta \approx \beta_0$ と仮定する。

ここで、 $E(z) = R(z) \exp(-j\beta_0 z) + S(z) \exp(j\beta_0 z)$ を波動方程式に代入し、以下に示す結合方程式が得られる。

$$-\frac{\partial R}{\partial z} = (\alpha - j\delta\beta)R = jk \cdot \exp(-j\Omega) S \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial S}{\partial z} = (\alpha - j\delta\beta)S = jk \cdot \exp(j\Omega) R \quad (2.70)$$

ただし、 $\delta\beta = \beta - \beta_0$ で、ブラッグ波長 λ_0 ($\beta_0 \equiv \frac{2\pi}{\lambda_0}$) からのずれを表す。

式(2.69),(2.70)に示した結合方程式から分かるように、式(2.67)における κ は、 $R(z)$ と $S(z)$ の結合の強さを表し、結合係数と呼ばれる。ここで、結合方程式の一般解は、次で与えられる。

$$R(z) = r_1 \exp(rz) + r_2 \exp(-rz) \quad (2.71)$$

$$S(z) = s_1 \exp(rz) + s_2 \exp(-rz) \quad (2.72)$$

$$r^2 = (\alpha - j\delta\beta)^2 + \kappa^2 \quad (2.73)$$

ここで、 $R(z)$, $S(z)$ は、境界条件が与えられれば求まる。

つぎに、位相シフト型のパワー分布に関する説明を行う。

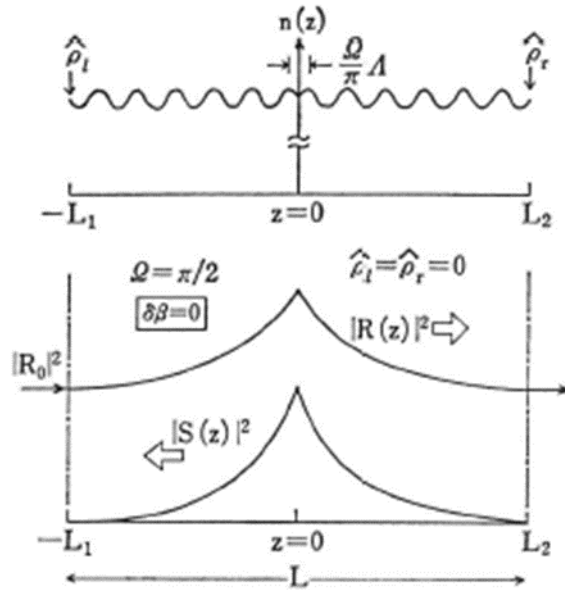


図2-7 Ω シフト形の屈折率変化モデルと、 $\Omega = \pi/2$ シフトの場合のブラッグ波長における $R(z), S(z)$ のパワー分布^{B-1)}

図2-7は、 Ω シフト回折格子のモデルと、 $\delta\beta = 0$ におけるパワー分布を示したものである。

$$n(z) = \begin{cases} n + \Delta n \cos(2\beta_0 z + \Omega) & (z < 0) \\ n + \Delta n \cos(2\beta_0 z - \Omega) & (z \geq 0) \end{cases} \quad (2.74)$$

とにおいて、上式それぞれの領域で結合方程式をたてて解けばよい。境界条件として、 $z = \mp 0$ において、

$$R(+0) = \exp(-j\Omega) R(-0) \quad (2.75)$$

$$S(-0) = \exp(-j\Omega) S(+0) \quad (2.76)$$

とする。すなわち、図2-7の Ω シフト構造は、図2-6に示すような均一回折格子構造を $z = 0$ で二つの領域に分け、そこに長さ $(\Omega/\pi) \cdot \Lambda$ の平坦領域を挿入したことと同義である。つまり、2つに分けた領域を連立させる場合、その平坦領域で位相が進む分 $\exp(-j\Omega)$ を考慮すればよい。図2-4においては、両端面の反射を0と仮定している。図中の $\Omega = \pi/2$ は、光波長の1/4にあたる分だけ波長がシフトしており、 $\lambda/4$ 位相シフト型と呼ぶ。一次の回折格子では、左右の凹凸が中心を境に反転した構造となる。このとき、 $\delta\beta = 0$ すなわち、ブラッグ波長で完全

透過(反射率が0)となり、鋭い共振現象が起こる。

2.4.4 ブラッグ導波路の構造設計とシミュレーション

2.4.3節では、後述する $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ Si/CaF₂ DFBレーザへの応用を見据え、ブラッグ導波路の設計とシミュレーション結果について述べる。

2.4.4.1 ブラッグ導波路の構造設計

DFBレーザは、ブラッグ導波路自身が共振器となり、かつ光利得を有するレーザである。図 2-8 に本研究で提案するSi/CaF₂ DFB QCLの構造概略図を示す。Si/CaF₂活性層+電流注入に寄与する上部n-Si 導電層(Conducting layer)と下側n-Si導電層をコア、SiO₂と上部空気をクラッドとしたスラブ型導波路構造を有する素子構造である。活性層としては、第2.6.3.1節、図2-19に後述する $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ の Si/CaF₂ 活性層設計に従い、SOI (Silicon On Insulator) 基板上に 積層周期数25 周期、計616 nm の厚さの活性層を形成する。 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ において、Si, CaF₂, SiO₂, 空気の屈折率はそれぞれ3.47, 1.43, 1.43, 1である^{B4-6}。Si/CaF₂ 活性層の屈折率は 3.09 であり、これは Si/CaF₂活性層の平均層厚分布から決定した。本研究では、Si/CaF₂活性層の上部 n-Si 導電層にグレーティング構造を想定し、周期的な回折格子を設けることでブラッグ反射現象を導波路に導入し、屈折率変化を作り出すことを想定する。

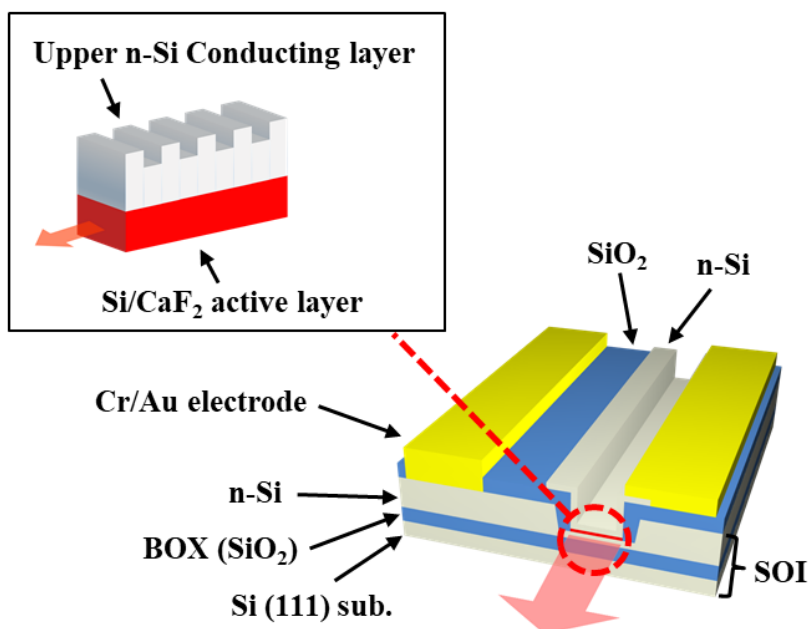


図2-8 Si/CaF₂ DFB QCLの材料構成と素子構造模式図

2.4.4.2 ブラッグ導波路のシミュレーション

➤ 二次元伝搬モード解析

Photon Design社の数値計算ソフトFIMMWAVEを使用して二次元伝搬モード解析を行った。数値計算方法としては、フィルムモード整合法（FMM）を用いた。導波モードに関して、量子カスケードレーザのサブバンド間遷移の選択則に基づき、TMモードと仮定している。図2-9に、 $\lambda=1.70\ \mu\text{m}$ の活性層設計におけるモードプロファイルの一例を示す。導波路幅は $W=500\ \text{nm}$ 、活性層厚さは $A=616\ \text{nm}$ (活性層積層周期数25周期分に相当)、上部および下部 n-Si 導電層厚さはそれぞれ $H=100\ \text{nm}$ である。伝搬モード解析の結果から、単一横モードの伝搬可能な導波路構造であることを確認している。

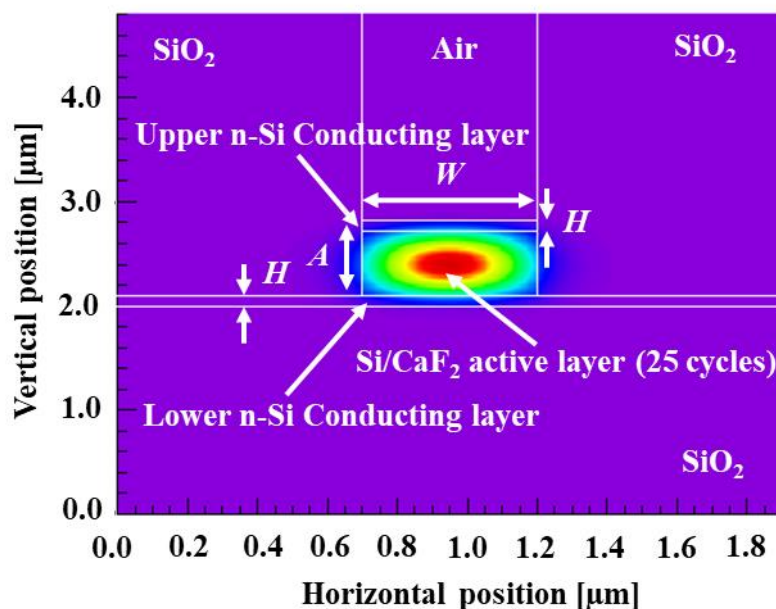


図2-9 $\lambda=1.70\ \mu\text{m}$ の基本TMモードのモードプロファイルの強度。

➤ ブラッグ導波路解析

図2-10は、 $\lambda/4$ シフト Si/CaF₂ DFB導波路の断面模式構造である。Si/CaF₂ 活性層（616 nm）の上の n-Si 導電層（ $H=100\ \text{nm}$ ）にグレーティング深さ $d=10-70\ \text{nm}$ を仮定している。 $\lambda/4$ シフトDFB導波路では、グレーティングの位相が波長の $1/4$ だけシフトしているため、ブラッグ波長で鋭い共振を伴う伝送が可能であり、共振器として見た場合、透過がピークとなる波長で共振が起こる^{B-2,7)}。モードの等価屈折率（ n_{eff} ）とグレーティングピッチ（1次グレーティング） Λ の関係

$$\Lambda = \lambda_B / (2n_{\text{eff}}) \quad (2.77)$$

より、ブラッグ波長 λ_B が $1.70 \mu\text{m}$ となったときの Λ を計算し、光導波路シミュレーションソフトウェア FIMMPROP® を用いて伝搬特性を解析した。計算方法としては、Photon Design®社で開発されたRigorous Coupled Mode Theory (RCMT) を用いた。図 2-11は、グレーティング深さ $d=50 \text{ nm}$ 、グレーティングピッチ $\Lambda=326 \text{ nm}$ の場合の $\lambda/4$ シフト DFB 導波路の伝搬シミュレーション結果である。例として、グレーティング周期数 $N_d = 4000$ とした。シミュレーション結果から、ブラッグ波長 $\lambda_B=1.70 \mu\text{m}$ で、鋭い透過率 (FWHM $\sim 70 \text{ pm}$) が観察されることがわかる。このように、ブラッグ波長で完全に透過する導波路設計により、鋭いピークを持つ導波路・共振器の実現が可能となり、レーザとしては、活性層でゲインが発生すると、単一縦モードレーザ発振する。なお、本研究におけるDFBレーザの解析では、端面における反射率を0としている。

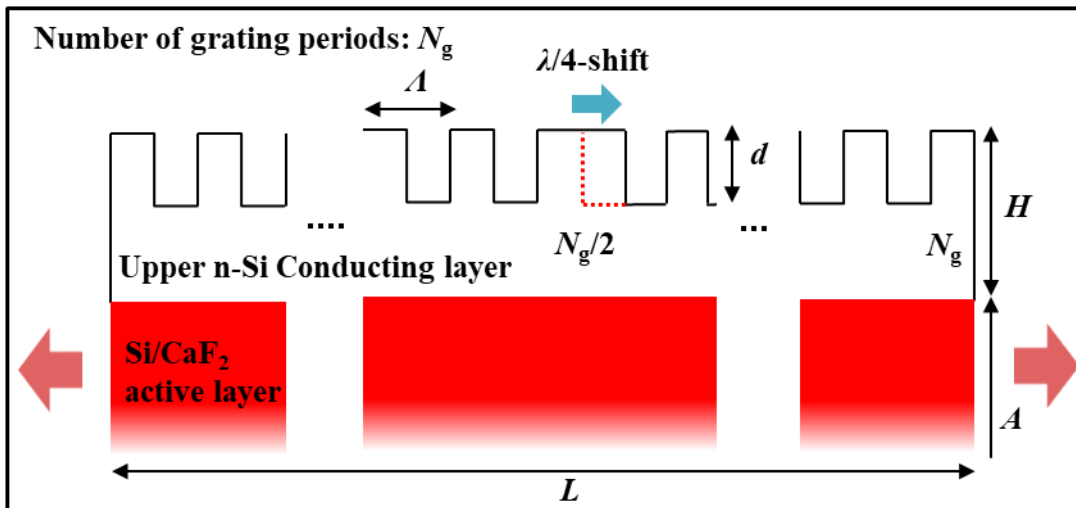


図2-10 $\lambda/4$ シフト Si/CaF₂ DFB導波路の断面模式構造模式図 上部n-Si導電層にはグレーティング構造が形成されている

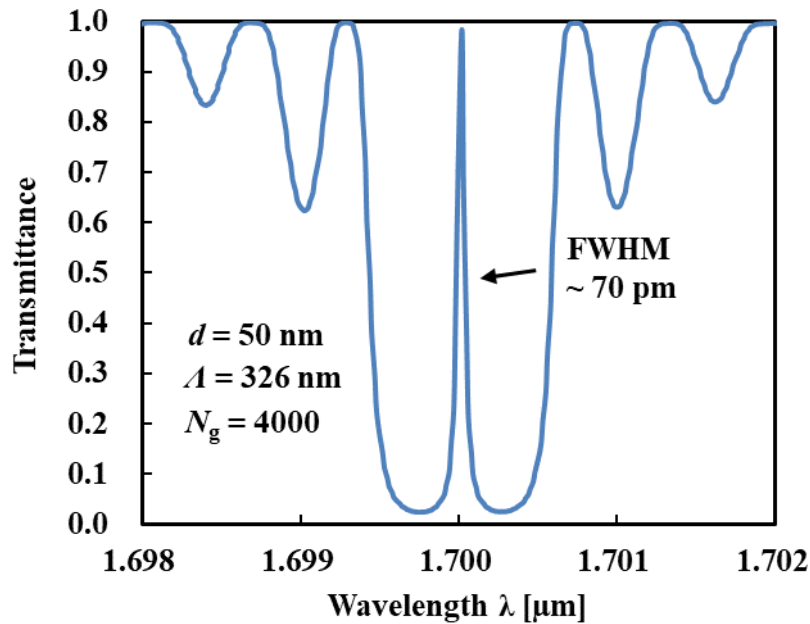


図2-11 $\lambda/4$ 位相シフト Si/CaF₂DFB導波路の透過特性 グレーティング周期 $N_d = 4000$ 、グレーティング深さ $d = 50$ nm、グレーティングピッチ $\Lambda = 326$ nm、ブラッグ波長 $\lambda_B = 1.70$ μm に対応する

2.5 閾値電流密度計算

光利得が損失よりも大きくならなければならない、というのが正味の光増幅が起きるための基本的な考え方であり、光利得=損失となる際の電流密度を閾値電流密度と呼ぶ。2.5節では、量子カスケードレーザの閾値電流密度計算方法について述べる。

まず、計算に必要な損失について述べ、そして、サブバンド間・内散乱時間、寿命、共鳴トンネルのブロードニングに伴う電子引き抜き、反転分布形成可能性について説明を行い、最後に三準位系量子カスケードレーザのゲインと閾値電流密度計算方法について述べる。なお、構造としては、ファブリ・ペロー型と分布帰還型の双方の説明を行う。

2.5.1 導波路損失

導波路損失(α_w)は、導波路のコア・クラッド界面の粗さ(以下、ラフネス)により光が散乱することにより発生する損失である。ラフネスの程度は導波路幅の揺らぎの標準偏差によって見積もられる。先行研究において、SiO₂クラッド層のエッチング後のラフネスの評価より、導波路損失 $\alpha_w \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の範囲となることが示唆された^{B-8)}。また、SOIリブ導波路の損失

として、 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ が報告されており^{B-9,10}、本研究では以上を参考に、 $\alpha_w = 20 \text{ cm}^{-1}$ と仮定して計算を行う。

2.5.2 フリーキャリア吸収損失

n-Si中に存在する自由電子の集団的なプラズマ吸収による損失が存在する。本研究においては、活性層のエミッタ層、緩和層、上下の導電層に $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のドーピング濃度のn-Siを用いた設計を行っている。以下にフリーキャリア吸収の理論計算式^{B-11}と計算結果を示す。

$$\alpha_{fc} = \frac{e^3 \lambda^2 N_d}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_{Si} m_e^*} \quad (2.78)$$

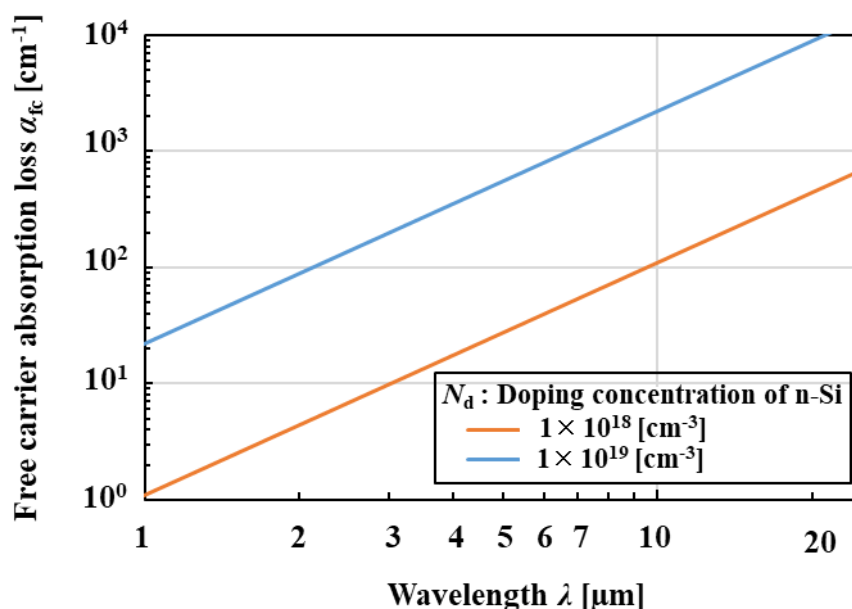


図2-12 n-Siのフリーキャリア吸収損失の計算結果

ここで、 m_e^* はSiの有効質量、 n_{Si} はSiの屈折率、 N_d はドーピング濃度である。活性層への大きな注入電流密度を確保するためには、 $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のドーピング濃度が必要となるが、フリーキャリア吸収の影響により損失が大きくなるため、両者はトレードオフの関係にあり、モード分布を考慮した上で最適なドーピング濃度の設計が必要である。

2.5.3 ミラー損失

ミラー損失とは、共振器の端面で発生する損失である。反射損失 α_M は

$$\alpha_M = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} \quad (2.79)$$

である。したがって、共振器長 L が長く、反射率 R が大きいほど反射損失は小さくなることがわかる。導波路端面での反射率 R はフレネルの式から求められ、屈折率 n_I の媒質から屈折率 n_{II} の媒質に光が伝搬する際、

$$R = \left(\frac{n_I - n_{II}}{n_I + n_{II}} \right)^2 \quad (2.80)$$

と表される。特に、等価屈折率 n_{eff} を持つ導波路から屈折率1である空气中に光が放出される際は以下のようなになる。

$$R = \left(\frac{n_{\text{eff}} - 1}{n_{\text{eff}} + 1} \right)^2 \quad (2.81)$$

例として、ファブリ・ペロー型を想定し、 $L=2.5 \text{ mm}$ とした際、 $\alpha_M = 6.2 \text{ cm}^{-1}$ と計算される。

2.5.4 分布帰還型レーザの閾値利得と等価ミラー損失

2.5.4節では、DFBレーザの閾値利得計算を行う。DFBレーザは、2.4.3節で記述したように、回折格子による反射が重要な要素であり、この反射を記述するパラメータは結合係数と呼ばれる。結合係数 κ はレーザの前方波と後方波の結合比を表し、虚数部を考慮した際(吸収損失を考慮した際)、以下の式で与えられる^{B-12-15}。

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_B} + i \frac{\alpha_1}{2} \quad (2.82)$$

n_1 は、等価屈折率 n_{eff} の実部の周期的変調の振幅である。例として、 $H=100 \text{ nm}$ 、 $d=50 \text{ nm}$ の場合、 $n_1=1.4 \times 10^{-2}$ となる。ここで、対応する吸収係数の変調の振幅 α_1 である。上部 n-Si 導電層のドーピング濃度を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とし、その際のモード分布を考慮したフリーキャリア吸収損失の計算値を用いて解析した結果^{B-16}、 $\alpha_1/2$ は 0.73 cm^{-1} と算出され、結合係数 κ への寄与は $\sim 0.28 \%$ と推定された。従って、本研究においては、 α_1 の影響は無視するほど小さい。一例として、 $H=100 \text{ nm}$ 、 $d=50 \text{ nm}$ の場合、結合係数 $|\kappa| \doteq 258 \text{ cm}^{-1}$ 算出された。

ここで、DFBレーザのレーザ発振に必要な閾値利得 α_{th} は、結合方程式の一般解と境界条件から計算される。特に、両端面無反射を想定した $\lambda/4$ 位相シフト型構造を考慮するの際、以

下の式で整理することができる^{B-1)}。

$$\{\kappa^2 + \Gamma^2 \exp(\gamma L)\}^2 = \kappa^2 \Gamma^2 \{1 - \exp(\gamma L)\}^2 \quad (2.83)$$

$$\Gamma^2 = -\gamma + \alpha_{\text{th}} \quad (2.84)$$

$$\gamma^2 = \alpha_{\text{th}}^2 + \kappa^2 \quad (2.85)$$

ここで、 κ は式(2.82)から得られる結合係数、 L は共振器長（ブラッグ導波路長）である。一例として、結合係数 $k = 258 \text{ cm}^{-1}$ 、導波路長 $L = 200 \text{ }\mu\text{m}$ とした際の閾値利得 $\alpha_{\text{th}} = 3 \text{ cm}^{-1}$ と計算された。

以上のように、閾値利得の計算が可能となるが、 α_{th} は電界に対するものなので、等価ミラー損失として考える際、ファブリ・ペロー型のミラー損失 α_{M} には $2\alpha_{\text{th}}$ が対応することに注意する必要がある。

2.5.5 光利得と閾値電流密度

➤ キャリア輸送・緩和課程

2.5.5節では、三準位系の活性層構造に対して、レート方程式を用いたゲイン及び閾値電流密度の計算方法を示す。

図2-13に活性層一周期当たりのキャリア輸送・緩和課程の模式図、表2-1にパラメータと説明を示す。三準位系の構造であり、準位2→準位1でサブバンド間遷移、準位1→1*で遷移後のキャリアを引き抜くことで、準位2→準位1間で反転分布形成を想定する。

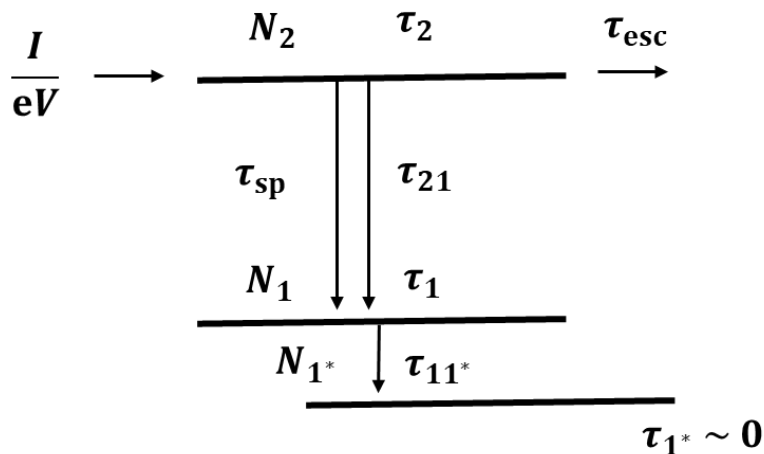


図2-13 活性層1周期のキャリア輸送・緩和課程

表2-1 活性層1周期のキャリア輸送・緩和課程の変数

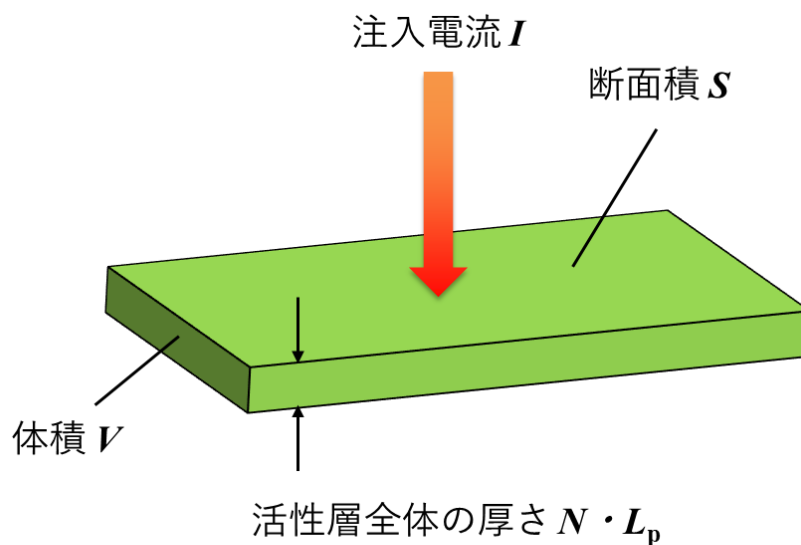
Parameter	Description
τ_{21}	準位2→1のサブバンド間遷移時間 [s]
τ_{11^*}	準位1→1*の電子引き抜き時間 [s]
τ_{SP}	自然放出遷移時間 $\tau_{SP} \gg \tau_{21}$ [s]
τ_{esc}	トンネリングによる流出時間 [s]
τ_n	準位 n の寿命 [s] ($n: 1^*, 1, 2$)
N_n	準位 n の電子密度 [cm^{-3}] ($n: 1^*, 1, 2$)

図2-13および表2-1において、 τ_2 は準位2における寿命を表し、 $1/\tau_2$ は準位2から電子が流出するレートの総和を表し、以下の式で表すことができる。

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{SP}} + \frac{1}{\tau_{esc}} \quad (2.86)$$

ここで、自然放出遷移時間 τ_{SP} は、~ナノ秒オーダーであり、 $\tau_{SP} \gg \tau_{21}$ であるため、近似的に無視する。次に、トンネリングによる流出時間 τ_{esc} は、後の反転分布形成モデルの提案で示すように、流出ブロック層を設けることや、遷移層上位準位2に対応する引抜層の準位を共鳴位置から意図的にずらした設計にすることで、 τ_{21} と比較して十分に長いと考える。半定量的な評価は、後述する遷移層上位準位への注入電流密度 J_a /透過電流密度 J_b で行う。

次に、遷移層上位準位2への注入電流 I による電子密度 N_2 の増加率への寄与を考える。図2-14に活性層と注入電流の模式図示す。



L_p : 活性層一周期当たりの厚さ
 N : 活性層積層周期数

図2-14 活性層と注入電流の模式図

図2-14において、キャリアが注入された体積 V の断面積を S 、厚さを $N \cdot L_p$ とする。 $N \cdot L_p$ は活性層全体の厚さに相当する。

図2-13、2-14に示すように、すべての注入電流が準位2に注入されたとすると、単位時間あたりの準位2の電子の増加速度 $\frac{dN_2}{dt}$ は、電流密度 J を用いて次式で表すことができる。

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{I}{eV} = \frac{JS}{eSNL_p} = \frac{J}{eNL_p} \quad (2.87)$$

ここで、準位2、準位1におけるレート方程式を立てる際、以下のように表すことができる。

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{I}{eV} - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (2.88)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_2}{\tau_{21}} - \frac{N_1}{\tau_{11}^*} \quad (2.89)$$

定常状態においては、 $\frac{dN_2}{dt} = 0$, $\frac{dN_1}{dt} = 0$ より、式(2.88)、(2.89)は、それぞれ以下の式で表すことが出来る。

$$\frac{N_2}{\tau_2} = \frac{I}{eV} \quad (2.90)$$

$$\frac{N_1}{\tau_{11^*}} = \frac{N_2}{\tau_{21}} \quad (2.91)$$

ここで、準位1→1*の電子引き抜き時間 τ_{11^*} は、遷移層上位準位2と下位準位1のエネルギー差を室温のエネルギー(≈ 26 meV)よりも十分に大きく設計することで、 $\tau_{11^*} \approx \tau_1$ と考えることが出来る。式(2.90)、(2.91)は、それぞれ以下の式(2.93)、(2.94)で表すことが出来る。

$$N_2 = \tau_2 \frac{J}{eNL_p} \quad (2.93)$$

$$N_1 = \frac{\tau_1}{\tau_{21}} N_2 \quad (2.94)$$

$$\therefore N_2 - N_1 = \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) N_2 = \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J}{eNL_p} \quad (2.95)$$

以上により、注入電流密度、準位2と準位1の寿命、準位2と準位1間の緩和時間を用いて、定常状態における準位2と準位1間の電子密度差を表すことが出来た。式(2.95)は、以下の光利得の計算に用いる。

➤ 光利得

遷移準位を準位2→準位1とした際の量子カスケードレーザの光利得 g は、活性層周期数を N とすると、以下の式(2.96)で表すことが出来る。

$$g = N \cdot \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}} \epsilon_0 (2\gamma_{21})} (N_2 - N_1) \quad (2.96)$$

ここで、 n_{eff} は等価屈折率、 γ_{21} は不確定性によるエネルギー広がり、利得スペクトルのブロードニングを表し、 R_{21} は電気双極子モーメント($|R_{21}|^2 = |e \cdot z_{21}|^2$)を表す。上述で算出した式(2.95)を用いると、次式(2.97)-(2.99)で表すことが出来る^{B-17)}。

$$g = N \cdot \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}}\epsilon_0(2\gamma_{21})} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J}{eNL_p} \quad (2.97)$$

$$= N \cdot \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}}\epsilon_0(2\gamma_{21})} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J}{eNL_p} \quad (2.98)$$

$$= \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}}\epsilon_0(2\gamma_{21})} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J}{eL_p} \quad (2.99)$$

上記式(2.97)-(2.99)において、活性層がN周期の際、活性層全体の厚さは、一周期分の厚さ $L_p \cdot N$ となり、 J を一定と仮定すると、キャリア濃度は $1/N$ となる。一方、遷移層の層数もN倍になるため、光利得もN倍となる。これにより、 N が式中でキャンセルされ、一周期分の活性層厚さ L_p で全体の利得が表すことが出来る。

一方、導波路のモードプロファイルに応じて、活性層全体に光強度分布が存在する場合、式(2.99)の光利得の補正をする必要がある。ここで、光閉じ込め係数を ξ とすると、光利得は以下の式(2.100)で表すことが出来る。

$$g = \xi \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}}\epsilon_0(2\gamma_{21})} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J}{eL_p} \quad (2.100)$$

➤ 閾値電流密度

正味の光増幅が起きるためには、損失の合計を α_{total} とした際、光利得 g が損失の合計 α_{total} よりも大きくなる必要がある。すなわち、

$$g > \alpha_{\text{total}} \quad (2.101)$$

である。この際、 $g = \alpha_{\text{total}}$ となる電流密度 J を閾値電流密度 J_{th} とすると、式(2.100)を用いて、

$$\alpha_{\text{total}} = \xi \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{R_{21}^2}{n_{\text{eff}}\epsilon_0(2\gamma_{21})} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2 \frac{J_{\text{th}}}{eL_p} \quad (2.102)$$

と表すことが出来る。これを J_{th} について解くと、

$$J_{\text{th}} = \frac{e\lambda_0 n_{\text{eff}} \epsilon_0 (2\gamma_{21}) L_p}{4\pi \xi R_{21}^2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2} \alpha_{\text{total}} \quad (2.103)$$

となる。なお、ここで、 g_c を光利得係数と定義すると、

$$J_{\text{th}} = \frac{e\alpha_{\text{total}}}{g_c \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right) \tau_2} \quad (2.104)$$

とまとめることが出来る。

2.5.6 反転分布形成モデルの提案、サブバンド間緩和時間、引抜時間の概算

➤ 反転分布形成モデルの提案

量子カスケードレーザは、遷移過程において、フォノン散乱による高速な非発光遷移が存在し、これに打ち勝つレートで遷移後の電子を引き抜くことで、光増幅・反転分布形成が可能となる。よって、サブバンド間・内散乱時間、寿命、引抜時間の算出及び引抜層の構造設計が極めて重要となる一方で、本材料系に関しては、この設計や解析が未達成であった。

2.5.6節では、本研究で提案し、概算を行った構造モデルに関して説明を行う。

はじめに、3準位系の量子カスケードレーザの閾値電流密度は、一般的に以下のように示すことができる^{B-18}。

$$J_{\text{th}} = \frac{e\alpha_{\text{total}}}{g_c \tau_2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right)} \quad (2.105)$$

ここで、 α_{total} は損失の合計、 g_c は光学利得係数、 τ_2 と τ_1 はそれぞれサブバンド準位 $n=2$ と $n=1$ の寿命であり、 τ_{21} は $n=2$ から $n=1$ への緩和時間である。上式からも分かる通り、光増幅・反転分布形成のためには、サブバンド間緩和時間よりも短い時間で電子を引き抜くメカニズム ($\tau_{21} > \tau_1$) について考える必要がある。量子カスケードレーザの材料として一般的なIII-V族材料においては、分極を伴う縦型音響フォノン(LOフォノン)散乱が支配的な散乱機構として考えられるが、本研究で用いるSiのような元素半導体の場合、無極性であるた

め光学フォノン散乱と比較してより低速な音響フォノン散乱が支配的な散乱機構であると
考えられる。そこで、 $n=2$ から $n=1$ までを音響フォノン散乱によるサブバンド間緩和機
構を仮定し、 $n=1$ から $n=1^*$ まで電子の取り出しは、 $n=1$ におけるサブバンド内音響フ
ォノン散乱によって広がった共鳴トンネルに起因すると仮定する。その模式図を図2-15に示
す。

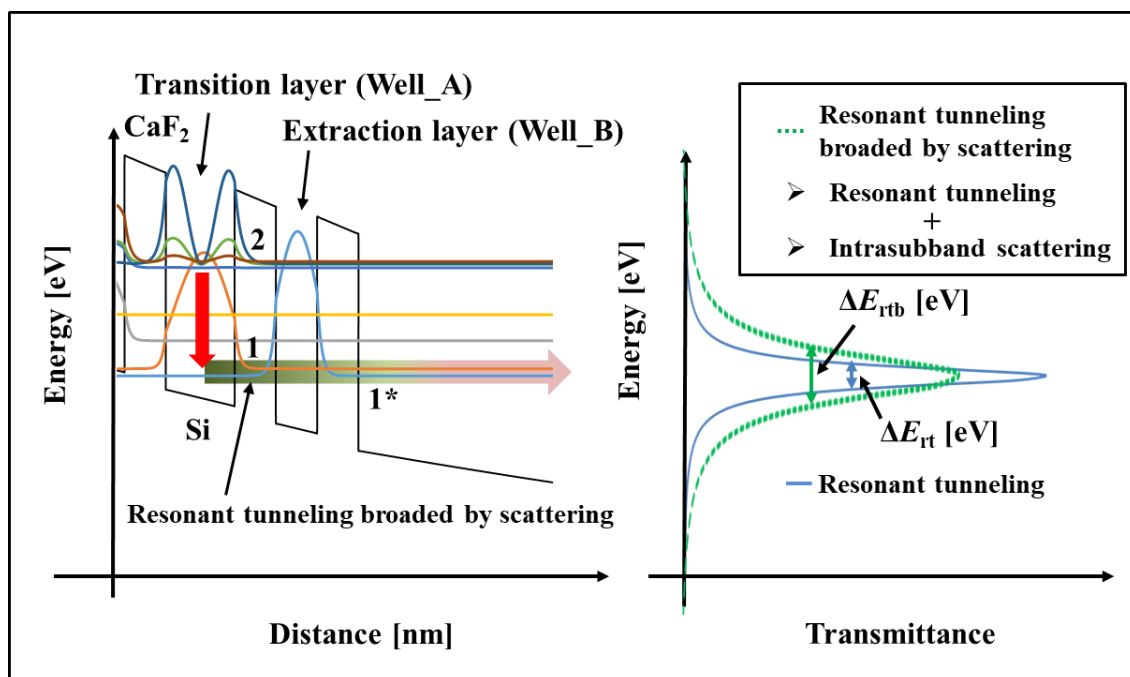


図2-15 Si/CaF₂活性層の遷移層と引抜層の模式図（左）と、準位 $n=1$ から $n=1^*$ までの透
過率の模式図（右）。 ΔE_{rt} は散乱を考慮しない共鳴トンネリングの透過率の半値幅(FWHM)、
 ΔE_{rtb} は $n=1$ のバンド内散乱を考慮した際の共鳴トンネリングの透過率のFWHMである。

➤ サブバンド間緩和時間の概算

遷移層(Transition layer) (Well_A) のサブバンド間緩和については、先述の通りSiの支配的な
緩和機構として音響フォノン散乱を仮定している。その際、サブバンド間緩和レートは、以
下の式で表すことができる^{B-19}。

$$\frac{1}{\tau_{21}} = \frac{E^2 K_B T m_e^*}{4\pi c_L \hbar^3} \int |G(q_z)|^2 dq_z \quad (2.106)$$

ここで、 m_e^* はSiの有効質量、 T は温度、 \mathcal{E} は音響変形ポテンシャル、 $G(q_z)$ は伝導体サブバンド間の波動関数間の干渉効果である。 c_L は音響モードの弾性定数で、音速 v_s 、質量密度 ρ を用いて、 $c_L = v_s^2 \rho$ の関係式から算出した。本研究でも用いるパラメータと値を表2-2に示す。

表2-2 Si量子井戸のサブバンド間緩和時間に用いるパラメータとその値^{B-20)}

Parameter	Description	Value in Si
m_e^*	Effective mass	$0.26 \times 9.1 \times 10^{-31}$ kg
v_s	Acoustic sound velocity	9.04×10^3 m/s
ρ	Mass density	2.33×10^3 kg/m ³
c_L	Elastic constant for acoustic mode	1.9×10^{11} kg/(m · s ²)
T	Temperature	300 K
\mathcal{E}	Acoustic deformation potential	1.5×10^{-18} J

ここで、サブバンド間の波動関数の干渉効果 $G(q_z)$ を計算する際、無限に深い量子井戸を仮定した。例として、後述する $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ の遷移層構造を想定し、井戸幅を 1.57 nm とした。その際、 $\int |G(q_z)|^2 dq_z$ は、 $\sim 2.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ と算出された^{B-21)}。その結果、サブバンド間緩和時間は $\tau_{21} \sim 0.63 \text{ ps}$ と算出された。なお、自然放出寿命は一般的に $\tau_{sp} \gg \tau_{21}$ であり、また、図2-15に示すように、引抜層(Well_B)に遷移層(Well_A)上位準位($n = 2$)に対応する共鳴トンネル準位が存在しないように注意深く設計することで、キャリアの流出を効果的に抑制が可能となれば、結果、 $\tau_{21} \cong \tau_2$ と仮定することが可能である。

➤ 引抜時間の概算

次に、共鳴トンネルの散乱によるブロードニングを伴う、 $n=1$ から $n=1^*$ への電子引出しについて説明する。散乱を考慮しない共鳴トンネル時間と透過エネルギー幅は、不確定性の関係から、以下の式で表すことができる^{B-22)}。

$$\tau_{rt} = \frac{\hbar}{\Delta E_{rt}} \quad (2.107)$$

ここで、 ΔE_{rt} は散乱を考慮しない共振トンネリングの半値幅である。図2-15に示すように、後述する $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計の引抜層構成(0.94/0.94/0.94) nm (Si/CaF₂)を想定した際、二重障壁型共鳴トンネルダイオードの透過率計算から $\Delta E_{rt} \sim 4.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ と計算され、結果、散乱を考慮しない共鳴トンネル時間は、 $\tau_{rt} \sim 16 \text{ ps}$ と算出した。

次に、サブバンド内音響フォノン散乱時間 $\tau_{\text{Well_A}_n}$ は、無限に深い量子井戸を仮定した際に、以下の式(2.108)、(2.109)を用いて見積もることが出来る^{B-23}。

$$\frac{1}{\tau_{\text{Well_A}_n}} = \frac{\varepsilon^2 K_B T \pi g_A(E)}{\hbar c_L} \quad (2.108)$$

$$g_A(E) = \frac{m_e^*}{\pi \hbar L_{\text{Well_A}}} n \quad (2.109)$$

ここで、 $L_{\text{Well_A}}$ はWell_Aの量子井戸幅、 n は基底準位 $n=1$ から始まる係数である。ここで、後述する $\lambda=1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計を参考に、遷移層井戸幅を $L_{\text{Well_A}}=1.57 \text{ nm}$ とした際、 $n=1$ におけるサブバンド内散乱時間 $\tau_{\text{Well_A}_1} = 0.31 \text{ ps}$ と算出された。

以上の τ_{rt} と $\tau_{\text{Well_A}_1}$ の概算に基づき、散乱によるブロードニングを伴う、共鳴トンネルによる $n=1$ から $n=1^*$ への電子引き抜きレート $1/\tau_{11^*}$ は、以下の式で表すことができる。

$$\frac{1}{\tau_{11^*}} = \frac{1}{\tau_{\text{Well_A}_1}} + \frac{1}{\tau_{\text{rt}}} \quad (2.110)$$

式(2.110)から、 τ_{11^*} はおおよそ 0.30 ps と見積もられ、 $\Delta E_{\text{rtb}} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ eV}$ に相当する。この結果は、散乱を考慮しない共鳴トンネルと比較して、 $\Delta E_{\text{rtb}} \gg \Delta E_{\text{rt}}$ であり、結果、サブpsオーダーの高速な電子引き抜きが期待可能である。この結果から、 $n=1$ の寿命 τ_1 を $\tau_{11^*} \cong \tau_1 = 0.30 \text{ ps}$ とした。

➤ 遷移層の膜厚揺らぎに対するサブバンド間緩和時間・引抜時間の変化

以上で提案した本研究における反転分布形成モデルに関して、遷移層の原子層オーダーの膜厚揺らぎが生じた際のサブバンド間緩和時間・引抜時間の変化と、反転分布可能性に関して以下に述べる。図2-16に式(2.106)と(2.110)を用いて計算した遷移層の膜厚揺らぎに対する τ_{21} と τ_1 概算結果を示す。

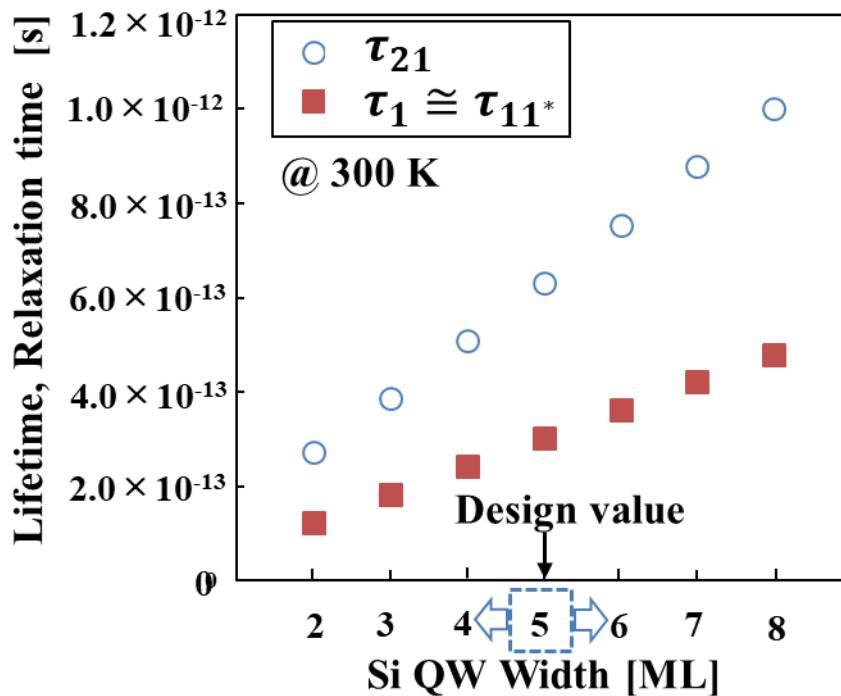


図2-16 遷移層の膜厚揺らぎに対するサブバンド間緩和時間 τ_{21} と引抜時間 τ_{11}^* (\sim 下位準位寿命 τ_1)の計算結果

図2-16から読み取れるように、遷移層量子井戸の設計膜厚5 MLから数ML膜厚が揺らいだ場合においても、反転分布形成条件 $\tau_{21} > \tau_1$ を達成可能であることが示された。なお、図2-16は遷移層に着目した計算結果であり、揺らぎに対応可能な注入層・引抜層の検討は別途必要となる。また、本研究の提案構造においては、井戸厚が数原子層厚で構成されていることで、遷移層の膜厚変動に対応するサブバンドのエネルギー準位変化が大きく、結果変動遷移波長が顕著に変化する点に注意が必要である。

➤ まとめ

以上の結果をまとめると、設計波長 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ の活性層設計において、 $\tau_1 = 0.30 \text{ ps}$ 、 $\tau_{21} \cong \tau_2 = 0.63 \text{ ps}$ と概算し、 $\tau_{21} : \tau_1 = 2 : 1$ と見積もられ、 $\tau_{21} > \tau_1$ つまり、反転分布形成の可能性が示唆された。なお、この計算結果は、後述の閾値電流密度計算結果に反映する。なお、Si伝導帯下端付近($\sim 0.5 \text{ eV}$)の散乱時間は、実験値でsub psオーダーと報告されており^{B-24}、上記の概算結果はおおよそ妥当であると言える。

2.6 解析結果と考察

2.6.1 $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ 設計

2.6.1.1 活性層設計

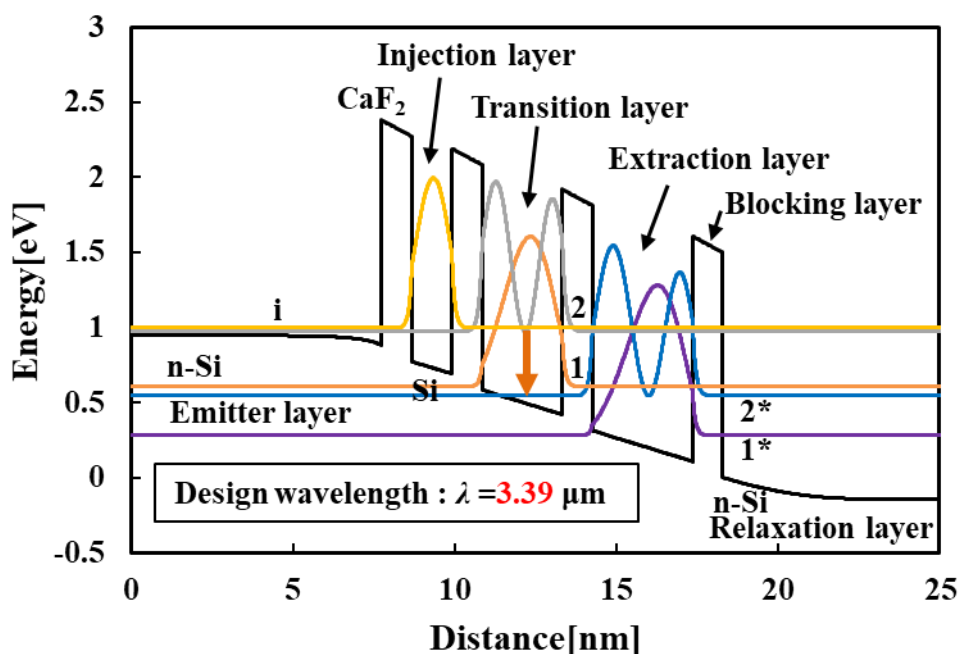


図2-17 設計波長 $3.39 \mu\text{m}$ の活性層バンドプロフィール。 エミッタ層・緩和層を除く膜厚構成はエミッタ側の第一障壁から $0.94 / 1.3 / 0.94 / 2.5 / 0.94 / 3.1 / 0.94$ [nm] (CaF_2 , Si)である。 エミッタ層・緩和層のn-Siドーピング濃度は共に $N_d = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

上図2-17に先行研究における中赤外波長帯における光学遷移を期待し設計された、 $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ 設計の活性層バンドプロフィールを示す^{B-25)}。遷移層井戸厚は、 2.5 nm であり、1原子層 (Mono layer: ML)を 0.31 nm とした際、8 MLに相当する。本研究においては、この活性層設計を基本設計として、近赤外波長帯の活性層設計を行う。

2.6.2 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ 設計に向けた設計課題と解決に向けた指針

本研究においては、上述の $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ を基本設計として、近赤外波長帯の活性層設計を行う。サブバンド間遷移波長は、光の波長 (μm)とエネルギー (eV)の関係式から、以下の式 (2.111)で算出される。

$$\lambda = \frac{1.24}{\Delta E_{21}} \quad (2.111)$$

よって、近赤外波長帯の活性層設計に向けた設計方針として、先行研究における遷移層量子井戸幅8 MLと比較してより薄い井戸厚設計を行い、サブバンド間エネルギー差 ΔE_{21} をより大きく確保(~1 eV)することで、遷移波長 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ を目指す。以下に、遷移層井戸厚を5 MLとして構成した活性層設計例を示す。

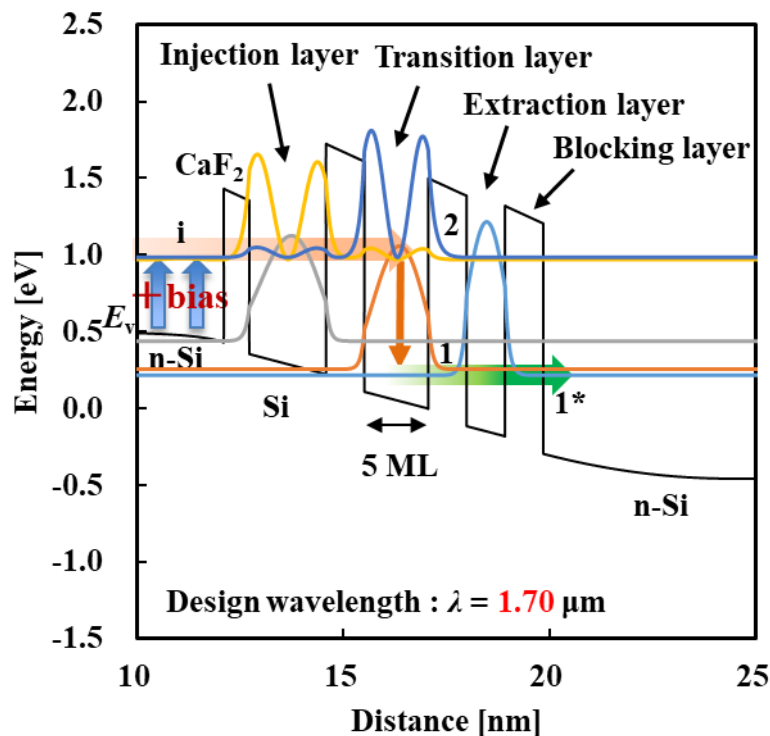


図2-18 注入層・遷移層・引抜層をそれぞれ1つの量子井戸で構成した際の $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計例 注入準位iをn-Siエミッタ層の伝導体下端付近に近づけるためには、更なる電界印加が必要となる。

図2-18は、 $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$ 設計と同様に、注入層・遷移層・引抜層をそれぞれ1つの量子井戸で構成した設計であるが、短波長化に伴い、上位準位2が高エネルギー側に推移したことで、注入準位iも高エネルギーで設計する必要がある。結果、キャリアが多く存在するn-Siエミッタ層の伝導体下端付近から大きくずれた位置に注入準位iが位置するため、電子注入のためには、更にバイアスを印加する必要がある。

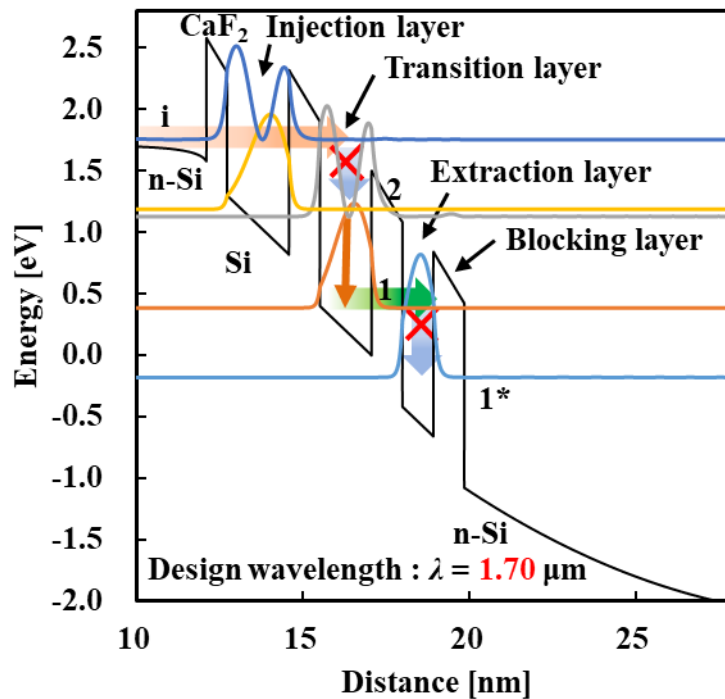


図2-19 バイアス印加し、注入準位iとn-Siエミッタ層の伝導体下端付近を近づけた際の $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計例 注入準位iと遷移層上位準位間で共鳴トンネリングによる電子注入が期待できないことに加え、遷移層下位準位からの電子引抜も困難となる。

図2-19には、図2-18の状態からバイアス印加し、注入準位iとn-Siエミッタ層の伝導体下端付近を近づけた際のバンドダイアグラムを示す。結果、注入準位iと遷移層上位準位2にエネルギー差が生じ、共鳴トンネリングによる電子注入が困難となる。また、遷移層下位準位1と引抜層第一準位1*とのエネルギー差566 meVとなり、フォノンのエネルギー差 $\sim 60 \text{ meV}$ を上回るため、共鳴トンネリング+フォノン散乱による電子引き抜きも困難となる。更に、活性層一周期当たりの電界強度は 3.43 MV/cm であり、CaF₂の絶縁破壊強度 $\sim 1 \text{ MV/cm}$ を上回るため、これも同時に解決する必要がある。

以上より、 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ 設計に向けた課題として、以下1~3を同時に達成する必要がある。

1. 遷移層上位準位へ共鳴トンネリングによる電子注入可能な注入層設計
2. CaF₂の絶縁破壊強度を考慮し、活性層一周期当たりの電界強度 $< 1 \text{ MV/cm}$ を達成
3. 共鳴トンネリング+フォノン散乱による電子引き抜きを期待し、遷移層下位準位と引抜層準位とのエネルギー差 $\sim 60 \text{ meV}$ を達成

2.6.3 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計

2.6.3.1 活性層設計

上述の設計課題を解決するために、本研究で提案する $\lambda < 2 \mu\text{m}$ の活性層設計を図2-19に示す。

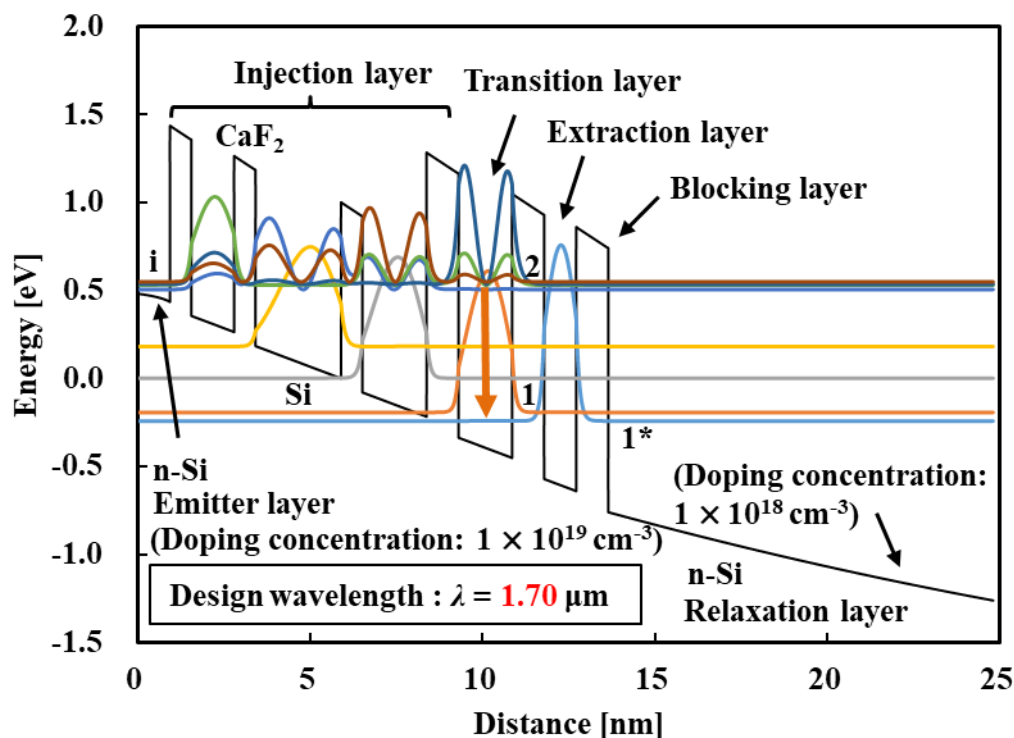


図2-20 電界強度 941 kV/cmにおける1周期あたりの伝導帯バンドプロファイル 遷移層量子井戸の第一準位と第二準位間の遷移波長は $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ に設計されている^{B-26)}。

図2-20は、Si/CaF₂ QCL活性層バンドプロファイルと、バイアス印加時の波動関数の確率密度分布を示している。活性層は、エミッタ層(Emitter layer)・注入層(Injection layer)・遷移層(Transition layer)・引抜層(Extraction layer)・緩和層(Relaxation layer)によって構成される。なお、引抜層の右側CaF₂障壁は、透過電流のブロック層(Brocking layer)として機能する。エミッタ層と緩和層を除いた1周期当たりの層構成は、0.63/1.3/0.63/2.5/0.63/1.9/0.94/1.6/0.94/0.94/0.94 nm (CaF₂, Si)である。先行研究において、CaF₂単一障壁構造や、Si/CaF₂共鳴トンネルダイオードの電流電圧特性から、膜厚が数原子層に薄膜化した際、Siとの伝導帯バンド不連続値が2.3 eVから1 eVに変化することが実験的に報告されており、図2-20は、これらの結果を反映したものである。本設計の大きな特徴として、注入層は計3つの量子井戸で構成され、共鳴トンネリングによって遷移層の上層に電子が選

択的に注入される。注入層に複数のSi量子井戸を組み合わせることで、活性層1サイクルあたりの印加電圧を低減しつつ、遷移層への電子注入を可能とした。印加電圧は941 kV/cmと見積もられ、CaF₂の絶縁破壊強度1 MV/cmより低い。また、遷移層上位準位2と下位準位1のサブバンド間エネルギー差から、遷移波長は $\lambda=1.70\ \mu\text{m}$ (728 meV) と算出される。遷移層の第1準位1と引抜層の第一準位1*のエネルギー差 (49 meV) は、バルクSiのフォノンエネルギー (~60 meV) に近い値に設計されているが。これは、遷移層第一準位1から電子を引き抜く際に、フォノン散乱のアシストによる共鳴トンネリングによる電子引抜を期待するためである。ここで、n-Si層のドーピング濃度に関して、図1中の左側に示す電子注入に寄与するn-Siエミッタ層3原子層分 (0.94 nm) のドーピング濃度は $1\times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ であり、次周期活性層までの36原子層 (11 nm) の緩和層は $1\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ である。これは、n-Siのフリーキャリア吸収損失を抑えつつ、注入電流密度を確保するためのドーピング濃度設計である。

2.6.3.2 注入電流密度、透過電流密度計算

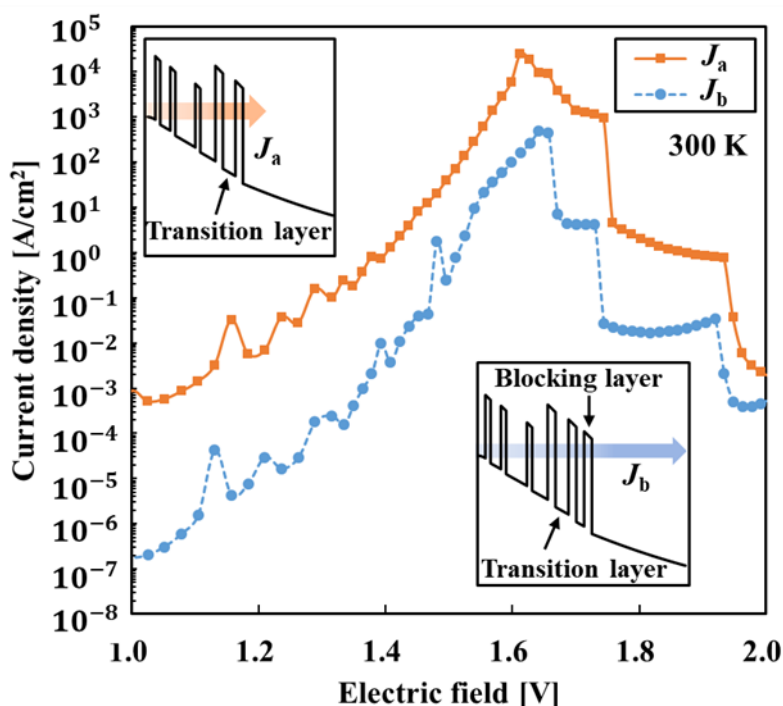


図2-21 J_a は遷移層に注入可能な電流密度、 J_b はブロック層を通過して緩和層まで到達する電流密度を示す。 J_a 、 J_b は活性層の印加電界の関数であり、転送行列法とEsaki-Tsuの^{B-27)}を用いて見積もられた^{B-26)}。

図2-21は、活性層1周期あたりの印加電圧を変化させた際の電流密度計算結果である。図2-21の挿入図に示すように、ブロック層の無い構造について共鳴トンネル電流を計算し、これ

を注入電流密度 J_a と定義し概算した。その結果、印加バイアス 1.6-1.8 V の範囲で、 J_a は、目標とする閾値電流密度 1 kA/cm² を上回ることが可能であり、n-Si エミッタ層のドーピング濃度を 1×10^{19} cm⁻³ とすると、 J_a の最大値は、 $J_a = 25.1$ kA/cm² となった^{B-28-31}。次に、引抜層のブロック層を通過するトンネル電流密度を、 J_b と定義した。ブロック層を含むポテンシャルプロファイルのトンネル電流を計算することで、 $J_b = 0.48$ kA/cm² と見積もった。ここで、 J_a と J_b の比は $J_a : J_b = 52 : 1$ であり、引抜層や緩和層に漏れ出す電流が少なく、高効率で遷移層に電子を注入可能な活性層設計であることがわかる。

2.6.3.3 光利得計算

第2.5.5節の式(2.100)を用いて、光利得計算を行った。結果を図2-22に示し、計算に用いたパラメータを表2-3に示す。

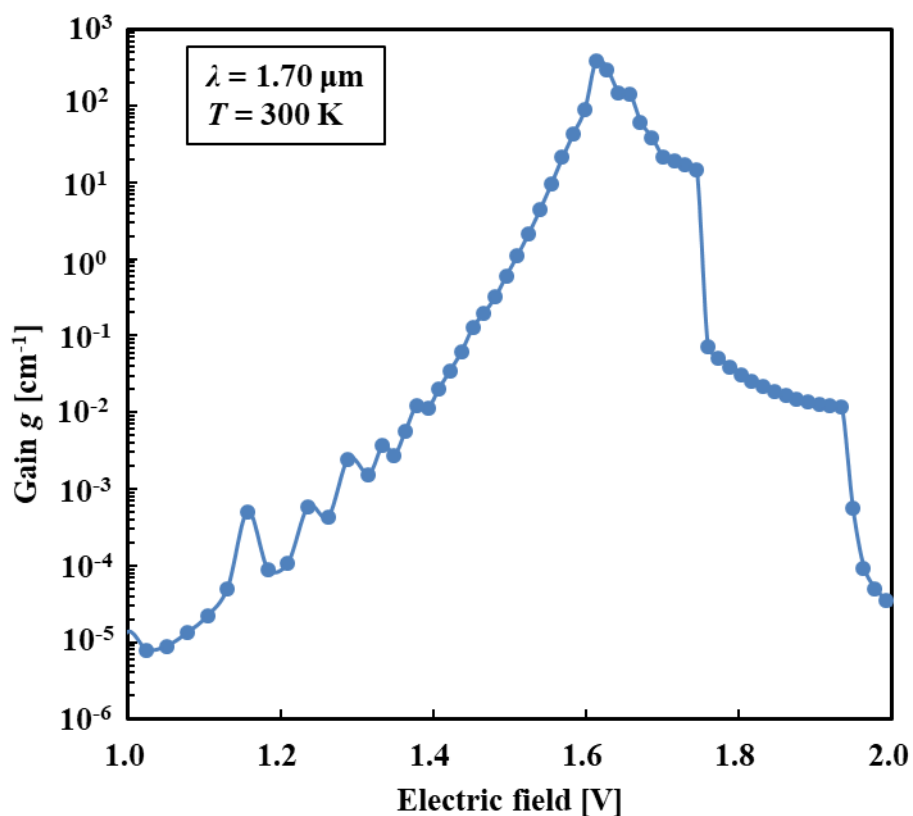


図2-22印加電界に対する光ゲインの計算結果

表2-3 ゲインの算出に用いたパラメータと値 例: $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計 ($W = 500 \text{ nm}$, $N = 25$, $t_{\text{cl}} = 100 \text{ nm}$)の際の計算値

Parameter	Description	Value
Γ	Confinement factor	0.89*
z_{21}	Matrix element of the laser transition	$2.8 \times 10^{-1} \text{ nm}$
n_{eff}	Effective refractive index	2.70*
λ	Transition wavelength	$1.70 \mu\text{m}$
γ_{21}	Spectral broadening of transition	$1.67 \times 10^{-22} \text{ J}$
L_p	Thickness per active layer cycle	25.1 nm
τ_{21}	Relaxation time from $n = 2$ to $n = 1$.	0.63 ps
τ_2	Lifetimes of $n = 2$	0.63 ps
τ_1	Lifetimes of $n = 1$	0.30 ps

表2-3において、レーザ遷移のマトリクスエレメントは $\sim 2.8 \times 10^{-1} \text{ nm}$ である、これは $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計に対応する遷移層の量子井戸幅が 1.57 nm 際の準位2、準位1の波数間の電気双極子モーメント $R_{21} = e \cdot z_{21}$ を計算する際の行列要素から推定されるものである。なお、等価屈折率 n_{eff} と光閉じ込め係数 Γ は、導波路幅 $W = 500 \text{ nm}$ 、導電層厚さ $t_{\text{cl}} = 100 \text{ nm}$ 、活性層積層周期数 $N = 25$ の際の数値を示しているが、DFBを想定した際は、グレーティングの深さ ($d = 10 \sim 70 \text{ nm}$) に依存して値が変化することに注意する必要がある。なお、図2-22において、注入電流 J_a が遷移層上位準位2に全て注入された場合を仮定している。最大値は、 $g = 389 \text{ cm}^{-1}$ と計算され、III-V族QCLのゲインの計算結果とおおよそ同じオーダーである^{B-32)}。

2.6.3.4 閾値電流密度計算(ファブリ・ペロー型)

式(2.103)を用いて、閾値電流密度の計算を行った。以下に結果を示す。ファブリ・ペロー型を想定した際、損失の合計 α_{total} として、ミラー損失 α_M 、導波路損失 α_W 、n-Siのフリーキャリア吸収損失 α_{fc} の合計を想定する。ここで、導波路損失は、 $\alpha_W = 20 \text{ cm}^{-1}$ とした^{B-8-10)}。フリーキャリア吸収損失 α_{fc} を計算する際、上部 n-Si 導電層 (ドーピング濃度: $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) と下部 n-Si 導電層 (ドーピング濃度: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) については、伝播光学モード分布を考慮した値を用い、Si/CaF₂ 活性層については、 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 活性層設計における n-Si ドープ濃度および膜厚比から算出した平均値を用いることとした。例として、導波路幅 $W = 500 \text{ nm}$ 、活性層厚 $A = 616 \text{ nm}$ ($N = 25$)、導電層厚 $t_{\text{cl}} = 100 \text{ nm}$ とした際、 $\alpha_{\text{fc}} = 10 \text{ cm}^{-1}$ と算出した。この値は、波長 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 、ドーピング濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の際のバルク n-Si のフリーキャリア吸収損失の計算値の約 15 % であり^{B-33)}、導波路と活性層の設計によりフリーキャリア吸収損失の低減可能性が示された。

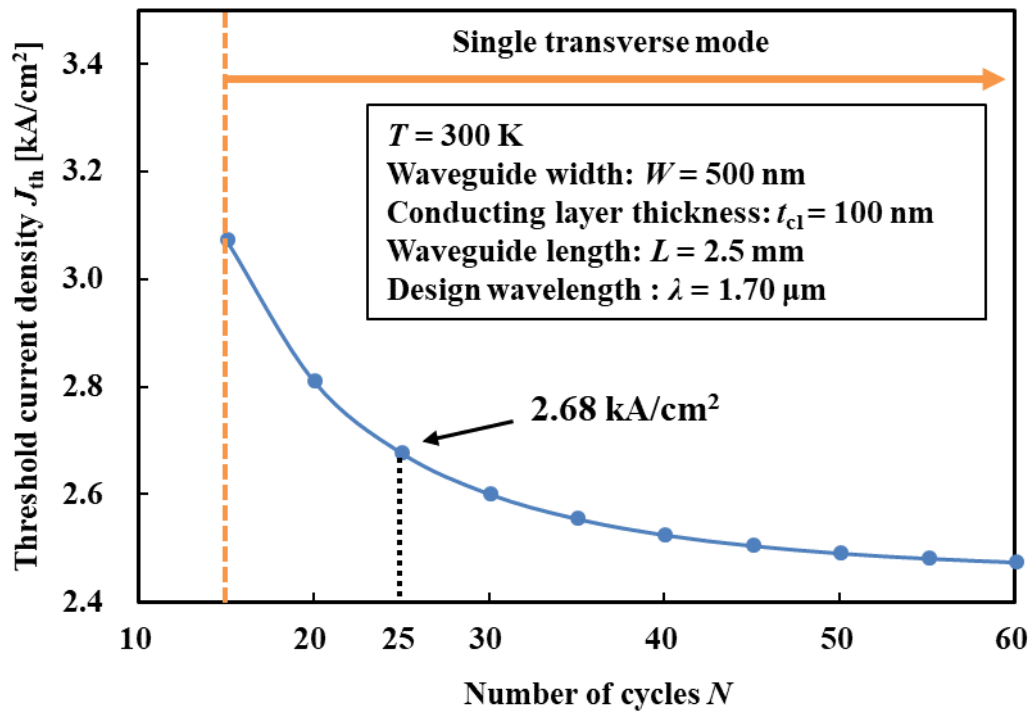


図2-23 閾値電流密度の活性層積層周期数依存性

図2-23に閾値電流密度の活性層積層周期数依存性を示す。活性層積層周期数の増加に伴い、閾値電流密度の低減が確認出来る。15周期未満においては、単一横モード伝搬は不可能であることが確認された。本研究においては、結晶成長時間やプロセス上のレジストやSiO₂膜厚条件等を考慮し、 $N=25$ を素子作製の周期数として採用した。

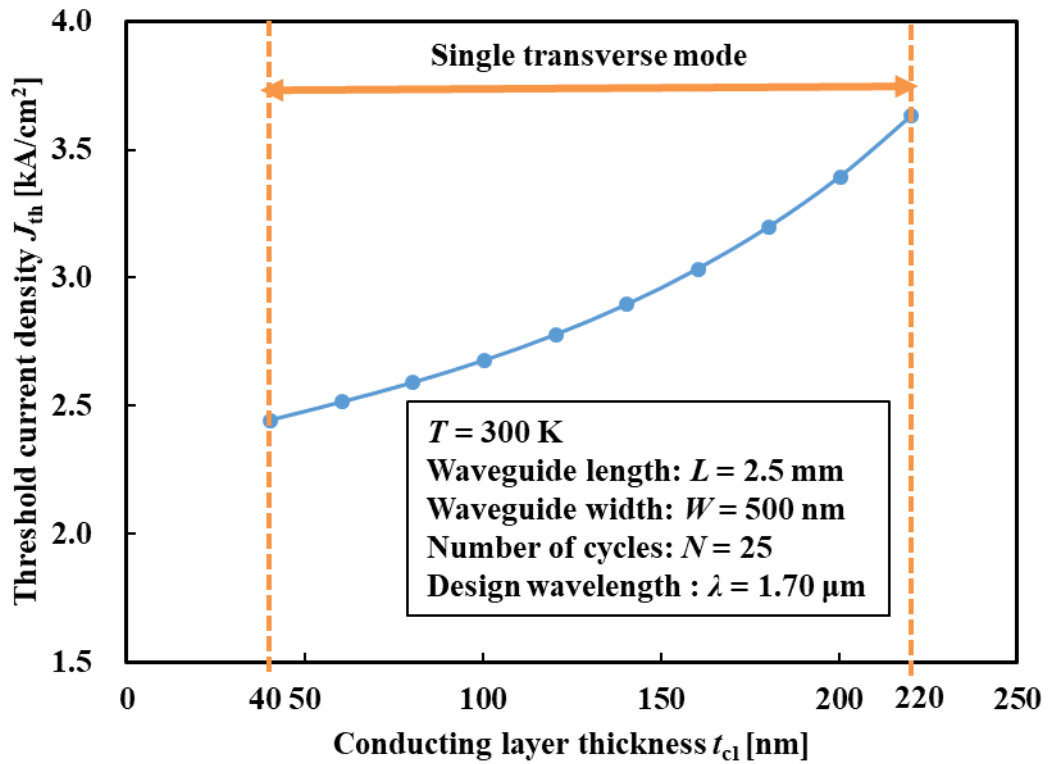


図2-24 閾値電流密度の導n-Si電層厚さ依存性

図2-24に、閾値電流密度の導n-Si電層厚さ依存性を示す。導電層厚さ40 nm以上220 nm以下の範囲で単一横モード伝搬可能であることが確認された。本研究においては、作製上のトレランスを考慮し、導電層厚 t_{cl} = 100 nmを設計値として採用する。

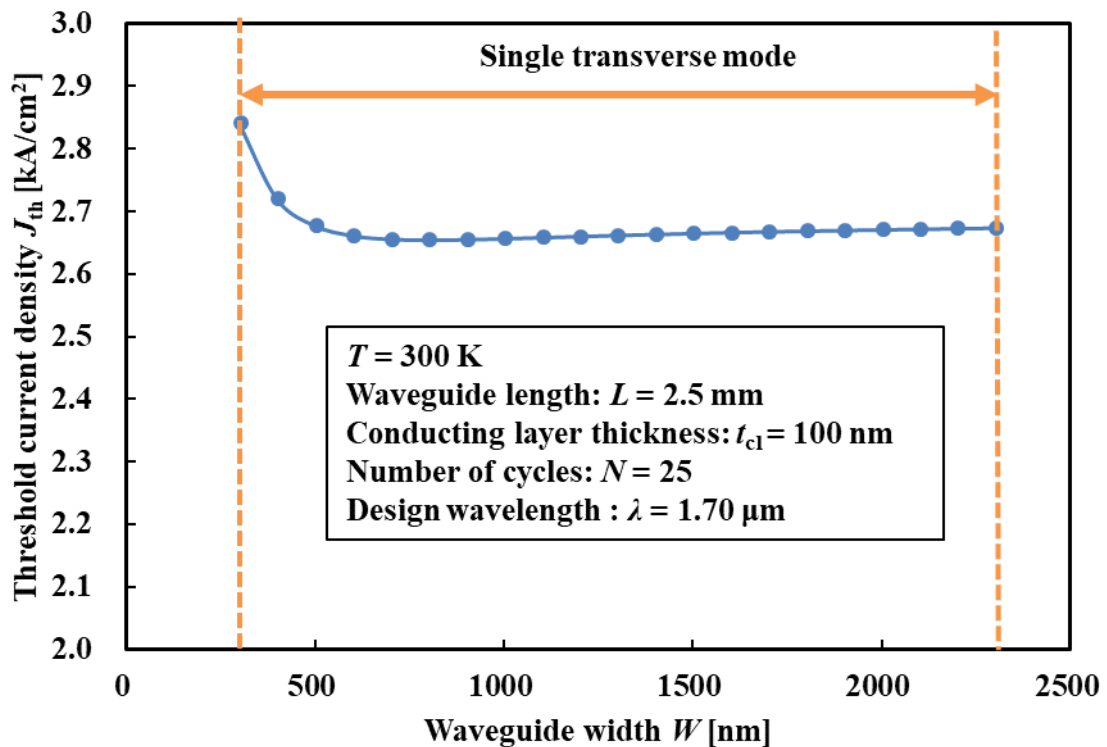


図2-25 閾値電流密度の導波路幅依存性

図2-25に閾値電流密度の導波路幅依存性を示す。導電幅300 nm以上2300 nm以下の範囲で単一横モード伝搬可能であることが確認された。本研究においては、エッチングプロセス後の導波路幅広がり を考慮し、 $W = 500$ nm を設計値として用いる。

2.6.3.5 閾値電流密度計算(分布帰還型)と考察

以下では、両端面無反射の $\lambda/4$ 位相シフト分布帰還型を想定し、閾値電流密度の計算を行う。上述の通り、両端面の劈開によりミラー共振を行うファブリ・ペロー型の場合、 $\alpha_{total} = \alpha_M + \alpha_W + \alpha_{fc}$ で表されるが、2.5.4節の式(2.83)-(2.85)で計算される $\lambda/4$ 位相シフトDFBの閾値利得 α_{th} は電界に対するもので、 $2\alpha_{th}$ (等価ミラー損失)がファブリ・ペローレーザのミラー損失 α_M に相当する^{B-1)}。したがって、両端面無反射の $\lambda/4$ 位相シフトDFBレーザの場合、 $\alpha_{total} = 2\alpha_{th} + \alpha_W + \alpha_{fc}$ と表すことができる。以上より、式(2.103)を用いて閾値電流密度を計算した。結果を図2-26に示す。導波路長(共振器長) L 及び結合係数 κ の増大に伴い、閾値電流密度の低減が確認出来る。

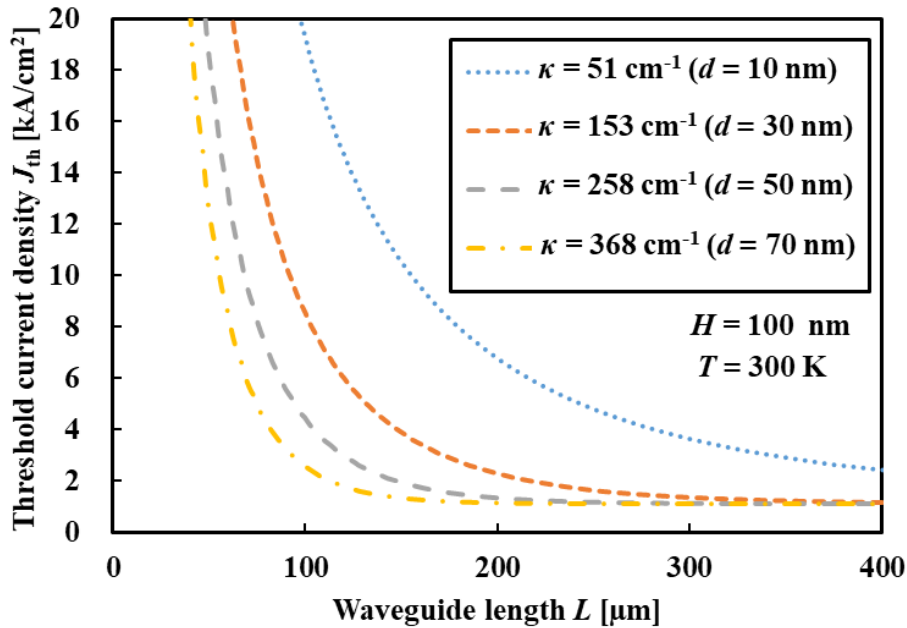


図2-26 両端面無反射を想定した $\lambda/4$ 位相シフトSi/CaF₂ DFB QCLの閾値電流密度に対する、導波路長(共振器長)及び結合係数依存性

例として、導波路幅 $W = 500$ nm、活性層厚さ $A = 616$ nm、導電層厚さ $H = 100$ nm、グレーティング深さ $d = 50$ nm、ブラッグ波長 $\lambda_B = 1.70$ μm 、導波路長 $L = 200$ μm とした際、閾値電流密度 $J_{\text{th}} = 1.35$ kA/cm^2 と算出された。この値は、図2-21に示した遷移層上位準位2に注入可能な電流密度 $J_a = 25.1$ kA/cm^2 の5.4%である。この結果は、活性層設計により、単一モードレーザ発振に必要な閾値電流密度 J_{th} を超える注入可能電流密度 J_a を確保していることを理論的に示している。この際、結合強度は $kL = 5$ であった。なお、安定動作のためには、空間ホールバーニングの影響を考慮して kL の値に制限を設ける必要があり、最適な目標値は $kL \approx 1$ 程度である^{B-34}。

2.6.4 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計

2.6.4.1 活性層設計

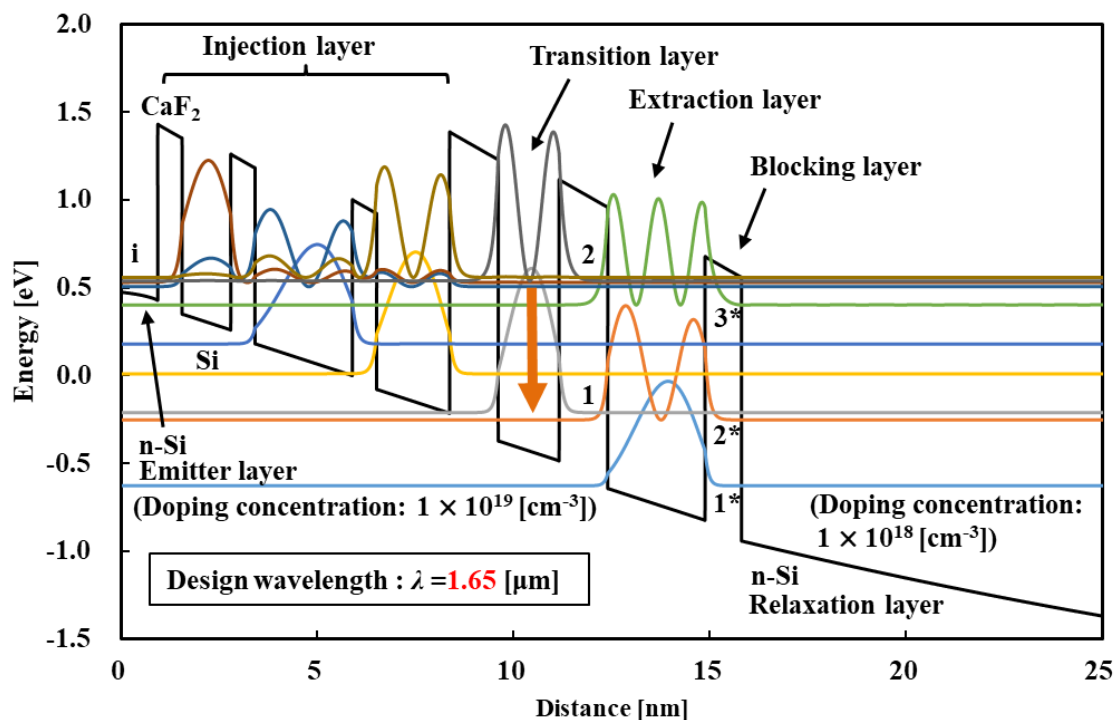


図2-27 印加電界921 kV/cmにおける1周期あたりの伝導帯バンドプロファイルと準状態の計算結果 遷移層量子井戸の第一準位と第二準位間の遷移波長は、メタンガスの近赤外波長帯($\lambda < 2 \mu\text{m}$)における吸収帯の中心波長 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ に設計されている。

図2-27は、遷移波長 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ の活性層設計例である。エミッタ層と緩和層を除いた1周期あたりの層構成は、 $(0.63/1.3/0.63/2.5/0.63/1.9/1.3/1.6/1.3/0.94/0.94) \text{ nm} (\text{CaF}_2/\text{Si})$ である。遷移層の CaF_2 障壁を、 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計と比較して1 ML厚い4 MLとすることで、サブバンド間エネルギー差が増大し、波長 $1.6 \mu\text{m}$ オーダーの遷移層設計が可能となる。 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計同様、注入層は計3つの量子井戸で構成され、共鳴トンネリングによって遷移層の上層に電子が選択的に注入される。注入層に複数のSi量子井戸を組み合わせることで、活性層1サイクルあたりの印加電圧を低減しつつ、遷移層への電子注入を可能とした。印加電圧は921 kV/cmと見積もられ、 CaF_2 の絶縁破壊強度1 MV/cmより低い。また、遷移層上位準位2と下位準位1のサブバンド間エネルギー差から、遷移波長は $1.65 \mu\text{m}$ と算出される。この波長は、メタンガスの近赤外波長帯($\lambda < 2 \mu\text{m}$)における吸収帯の中心波長であり、二倍波検出法により検出可能な波長である。本設計の特徴として、引抜層の第二準位2*を用いて、電子の引き抜きを行う設計であることが挙げられる。利点として、1. 第1 準位と比較して状態密度が大きい

くなるため、電子引き抜きに有利であること、2. 緩和層の擬フェルミ準位とのエネルギー差を大きく取れるため、緩和層から引抜層第二準位2*へのキャリアの再分布を効率よく抑制可能で、室温においても良い動特性が期待出来ること ($689 \text{ meV} \gg kT = 26 \text{ meV} @ 300 \text{ K}$) が挙げられる。なお、遷移層の第1準位1と引抜層の第二準位2*のエネルギー差 (41 meV) は、バルクSiのフォノンエネルギー ($\sim 60 \text{ meV}$) に近い値に設計されており^{B-35}、フォノン散乱のアシストによる共鳴トンネリングによる電子引抜を期待可能な引抜層設計である。

2.6.4.2 注入電流密度、透過電流密度計算

$\lambda = 1.65 \text{ }\mu\text{m}$ の活性層設計における、遷移層へ到達可能な注入電流密度 J_a 及びブロック層を透過する電流密度 J_b の最大値は300 Kにおいてそれぞれ、 $J_a = 6.85 \text{ kA/cm}^2$, $J_b = 0.17 \text{ kA/cm}^2$ と計算された。この J_a は、 $\lambda = 1.70 \text{ }\mu\text{m}$ 活性層設計の J_a と比較して、25%程度と小さい。この理由として、遷移層のCaF₂障壁に1 ML厚い4 MLを採用したことで、短波長化は可能となるものの、透過率が減少し、 J_a が減少したと考えられる。また、 J_a と J_b の比は $J_a:J_b = 39:1$ と計算された。 $\lambda = 1.70 \text{ }\mu\text{m}$ 活性層設計においては、 $J_a:J_b = 52:1$ であり、ブロック層によるキャリア流出の観点においても、設計上劣っていると考えられる。

参考文献

- [B-1] S. Akiba, "Optical Theory of DFB, DBR Semiconductor Lasers," Japanese Journal of Optics, vol. 2, pp. 115-121, 1986.
- [B-2] K. Utaka, S. Akiba, K. Sakai, Y. Matsushima, "Analysis of quarter-wave-shifted DFB laser," Electron. Lett., vol. 20, pp. 326 – 327, 1984.
- [B-3] H. Kogelnik and C. V. Shank, "Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback Lasers," J. Appl. Phys., vol. 43, pp. 2327-2335, 1972.
- [B-4] H. H. Li, "Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives," J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 9, pp. 561-658, 1993.
- [B-5] I. H. Malitson, Appl. Opt., "A Redetermination of Some Optical Properties of Calcium Fluoride," vol. 2, pp. 1103-1107, 1963.
- [B-6] J. Kischkat, S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. Machulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskiy, Y. Flores, and W. T. Masselink, "Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride," Appl. Opt., vol. 51, pp. 6789-6798, 2012.
- [B-7] Y. Suematsu, S. Arai and K. Kishino, "Dynamic single-mode semiconductor lasers with a distributed reflector," IEEE J. Wave Technol. vol. LT-1, pp. 161-176, 1983.
- [B-8] 近藤弘規、齋藤侑祐、渡辺正裕、Si/CaF₂量子カスケードレーザの導波路構造作製と評価、第78回応用物理学会秋季学術講演会、7p-PA2-11, 2017.
- [B-9] K. K. Lee, D. R. Lim, L. C. Kimerling, J. Shin, and F. Cerrina, "Fabrication of ultralow-loss Si/SiO₂ waveguides by roughness reduction," Opt. Lett., vol. 26, pp. 1888-1890, 2001.
- [B-10] A. G. Rickman, G. T. Reed and F. Namavar, "Silicon-on-insulator optical rib waveguide loss and mode characteristics," J. Lightwave Technol., vol. 12, pp. 1771-1776, 1994.
- [B-11] D. K. Schroder, R. N. Thomas and J. C. Swartz, "Free Carrier Absorption in Silicon," IEEE J. Solid-State Circuits, vol. 13, pp. 180-187, 1978.
- [B-12] W. Streifer, D. Scifres and R. Burnham, "Coupling coefficients for distributed feedback single- and double-heterostructure diode lasers," IEEE J. Quantum Electron., vol. 11, pp. 867-873, 1975.
- [B-13] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, and A Y. Cho, "Distributed feedback quantum cascade lasers," Appl. Phys. Lett., vol. 70, pp. 2670-2672, 1997.
- [B-14] J. S. Yu, S. Slivken, S. R. Darvish, A. Evans, B. Gokden, and M. Razeghi, "High-power, room-temperature, and continuous-wave operation of distributed-feedback quantum-cascade lasers at $\lambda \sim 4.8 \mu\text{m}$," Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 041104, 2005.
- [B-15] C. Gmachl, F. Capasso, J. Faist, A. L. Hutchinson, A. Tredicucci, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, "Continuous-wave and high-power pulsed operation of index-

- coupled distributed feedback quantum cascade laser at $\lambda \approx 8.5 \mu\text{m}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 1430-1432. 1998.
- [B-16] S. C. Baker-Finch, K.R. McIntosh, Di Yan, K.C.Fong, and T.C.Kho. "Near-infrared free carrier absorption in heavy doped silicon," *J. Appl. Phys.*, vol.116, p. 063106, 2014.
- [B-17] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco and Al. Y Cho, "Recent progress in quantum cascade lasers and applications," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, pp.1533-1601, 2001.
- [B-18] J.Faist, ed., *Quantum Cascade Lasers*, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [B-19] G. Sun, "Intersubband approach to silicon based lasers-circumventing the indirect bandgap limitation," *Adv. Opt. Photonics.*, vol. 3, pp. 53-87, 2011.
- [B-20] M. Lundstrom, ed., *Fundamentals of carrier transport*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [B-21] B. K. Ridley," The electron-phonon interaction in quasi-two-dimensional semiconductor quantum-well structures," *J. Phys. C: Solid State Phys.* vol. 15, pp. 5899-5917, 1982.
- [B-22] J. W. Choe, H. -J. Hwang, "Resonant tunneling times in superlattice structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 7510-7513, 1996.
- [B-23] B. K. Ridley, ed., *Quantum Processes in Semiconductors*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [B-24] M. Costato, S. Fontanesi, and L. Reggiani, "Electron energy relaxation time in Si and Ge," *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 34, pp. 547-564. 1973.
- [B-25] 齋藤 侑祐, 近藤 弘規, 渡辺 正裕, "CaF₂/Si量子カスケード構造からの室温電流注入発光," 第65回応用物理学会春季学術講演会, p.12-431, 2018.
- [B-26] G. Tei, L. Liu, and M. Watanabe., "Design and analysis of Si/CaF₂ near-infrared ($\lambda \sim 1.7 \mu\text{m}$) DFB quantum cascade laser for silicon photonics," *IEICE Trans. Electron.*, (to be published in vol. E106-C, No.5, May. 2023).
- [B-27] R. Tsu and L. Esaki, "Tunneling in a finite superlattice." *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, pp. 562-564, 1973.
- [B-28] T. Sakaguchi, M. Watanabe, and M. Asada, "Proposal and Analysis of Quantum-Interference High-Speed Electron Devices Using Metal-Insulator Heterostructure," *IEICE Trans. Electron.*, vol. E 74, pp. 3326-3333, 1991.
- [B-29] I. Hase, H. Kawai, K. Kaneko, and N. Watanabe, "Current-voltage characteristics through GaAs/AlGaAs/GaAs heterobarriers grown by metalorganic chemical vapor deposition." *J. Appl. Phys.*, vol.59, pp.3792-3797, 1986.
- [B-30] H. Ohnishi, T. Inata, S. Muto, N. Yokoyama, and A. Shibatomi, "Self-consistent analysis of resonant tunneling current," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, pp. 1248-1250, 1986.
- [B-31] Y. Ando and T. Itoh, "Calculation of transmission tunneling current across arbitrary potential barriers," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, pp. 1497-1502, 1987.

- [B-32] W. Zhou, N. Bandyopadhyay, D. Wu, R. McClintock, and M. Razeghi, "Monolithically, widely tunable quantum cascade lasers based on a heterogeneous active region design." *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 25213, 2016.
- [B-33] D. K. Schroder, R. N. Thomas and J. C. Swartz, "Free Carrier Absorption in Silicon," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 13, pp. 180-187, 1978.
- [B-34] R. Köhler, C. Gmachl, A. Tredicucci, F. Capasso, D. L. Sivco, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, "Single-mode tunable, pulsed, and continuous wave quantum-cascade distributed feedback lasers at $\lambda \cong 4.6\text{-}4.7\ \mu\text{m}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 1092-1094, 2000.
- [B-35] J. Maassen and V. Askarpour, "Phonon transport across a Si-Ge interface: The role of inelastic bulk scattering," *APL Mater.*, vol. 7, p. 013203, 2019.

第三章 量子カスケード構造デバイスの作製プロセス

3.1 はじめに

本章では、量子カスケード構造デバイスの作製に必要となる実験方法や実験装置、先行研究におけるプロセスの課題点について記述し、最後に本研究における素子作製プロセスを示す。

3.2 基板洗浄

半導体素子の微細化・高集積化に伴い、半導体基板の汚染対策はますます重要となっており、これまでに数多くの基板洗浄法が開発されてきた^{C-1,2)}。半導体基板上表面の汚染物は、パーティクル・有機物・金属に大別される。パーティクルは主にリソグラフィやエッチングに悪影響を及ぼす。有機物は高温や真空下において多結晶SiCを形成し、エピタキシャル膜の品質を悪化させる。金属汚染は、金属の種類により異なる影響が指摘されている。例として、SiO₂酸化膜中にNa⁺などのアルカリイオンが存在する場合、バンドの変化や、電圧印加時のイオン輸送によるポテンシャル変動によって、デバイスの動作を不安定にする要因となる^{C-3)}。また、Feなどの重金属は禁制帯内に深い準位を形成し、トラップ・再結合によるキャリア密度の減少などの問題を引き起こす。有機物や金属などの汚染物は、高温で行うプロセス時に半導体結晶内部へ拡散するため、それ以前に洗浄で取り除く必要がある。本研究の素子作製プロセスにおいて、1970年にRCA社のKernとPuotinenによって発表されたRCA洗浄^{C-4)}を参考に、ウェット洗浄を行った。手法を以下に示す。

1.アセトンボイリング

有機溶媒であるアセトンをも約180℃程度の高温にし、基板表面の有機物を溶解させる。金属電極蒸着後のリフトオフにも用いる。

2.SPM(Sulfuric hydrogen Peroxide Mixture) 洗浄

H₂SO₄とH₂O₂の混合液をも約180℃程度の高温にし、有機物と金属を取り除く。H₂O₂の酸化作用により、Si基盤表面には厚さ約1nm程度の自然酸化膜が形成される。

3.希フッ酸浸漬

希フッ酸(HF水溶液)に浸漬する。HFはSiO₂をエッチングする作用があり、SPM洗浄後に希フッ酸浸漬を行い、自然酸化膜ごと汚染物をリフトオフし、基板表面を洗浄する。また、Si(111)表面は水素終端され、疎水性となり、化学的に安定となる^{C-5)}。

本研究の素子作製においては、SOIウェハを1.5cm角にダイシングした後、表面保護の

レジストと有機物の除去のためアセトンボイリングを行う。次にアセトン、超純水の各溶液中で超音波洗浄を行う。そして、SPM 洗浄と希フッ酸浸漬を行い、有機洗浄+酸による洗浄により、パーティクルと有機物及び金属を取り除く。

3.3 リソグラフィ

3.3.1 フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィとは、主に紫外域の光によってレジストを感光させることで、所望のパターンをレジスト上に転写する方法である。装置は一般的に、マスクと基板の位置合わせを行う機構と光源が一体化されており、マスクアライナと呼ばれることが多い。本研究で用いたマスクアライナ(SUSS MicroTec社製, Karl SUSS MJB3) は接触式であり、マスクを基板の上に密着させて露光する。マスクは感光させたくない部分にCr がパターンニング・蒸着されたガラス板であり、このマスクの変更によって描画パターンを変更することが出来る。光源としては、水銀ランプを用いる。本研究で用いたレジスト(SHIPLEY 社製, S1800 シリーズ) は、水銀の輝線のうちg線(= 436 nm) 付近の光に感光する。なお、レジストは塗布時のスピコート回転数を変えることで、数百 nm~数 μm 程度の膜厚を得ることが可能であるが、膜厚値によって露光量や露光時間を調整する必要がある。装置の外観を図3-1に示す。

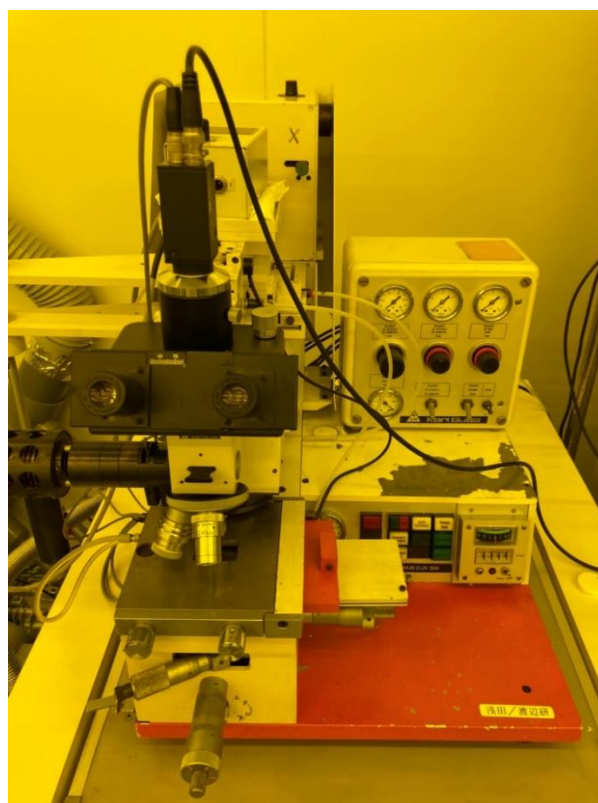


図3-1 フォトリソグラフィ装置

3.3.2 EBリソグラフィ

EB(Electron Beam)リソグラフィは、電子線を用いたリソグラフィ方法である。100 kV程度の電圧印加によって加速された電子のド・ブROI波長は数 pm程度であり、光を用いた上述のフォトリソグラフィと比較して、より高精度な微細加工が可能である。EBリソグラフィでは、CADを用いて作製したマスクパターンをデータ化し使用する。本研究で用いたEBリソグラフィ装置(ELIONIX社製、ELS-G1000)は、1000 μm ×1000 μm の範囲で電子線を走査し、この範囲内ではステージの機械的な移動無しで描写可能である。本研究においては、幅~1 μm のパターン描写が必要となる導波路作製において、このEBリソグラフィを用いた。装置の外観を図3-2に示す。



図3-2 EBリソグラフィ装置

3.4 エッチング

3.4.1 はじめに

本研究で用いたエッチング手法に関する説明を行う。なお、3.9節で後述する先行研究に

におけるウェットエッチングを用いたプロセス上の課題から、本研究においては、ドライエッチングのみを用いる。

3.4.2 ドライエッチング

ドライエッチングは化学溶液を用いないエッチング手法である。ウェットエッチングと比較し、異方性・選択性の高いエッチングが可能である。本研究ではドライエッチングの一種であるRIE (Reactive Ion Etching)を用いた。このエッチングは反応性ガスに電界をかけることで気体分子をプラズマ化させ、エッチング対象となる試料に加速・衝突させることで異方性の高いエッチングを行う。エッチングの機構としては、物理的・化学的であり、プラズマの衝撃に加え、試料とイオン化したガスの化学反応によって揮発性の物質が生成され、エッチング速度を大きくすることが可能である。よって、エッチング対象となる試料に適切なガス種の選定が重要となる。また、物理的なエッチング機構により、ウェットエッチングで可能である材料変化に伴うエッチストップが困難であるため、エッチングレートやエッチングの対象となる試料膜厚のより詳細な算出が必須である。本研究で用いたRIE装置はサムコ社製RIE装置(RIE-10NL)であり、 Cl_2 、 CF_4 、 O_2 、 Ar がエッチャントとして選択可能である。本研究ではSOI基板のn-Si層のエッチングに対して Cl_2 ガスを、 SiO_2 に対しては、 CF_4 ガスを、 Si/CaF_2 超格子層のエッチングには CF_4/O_2 の混合ガスを用いた^{C-6)}。ガス種の選定法や実験条件は3.11節に記載する。



図3-3 (a) 反応性イオンエッチング装置外観

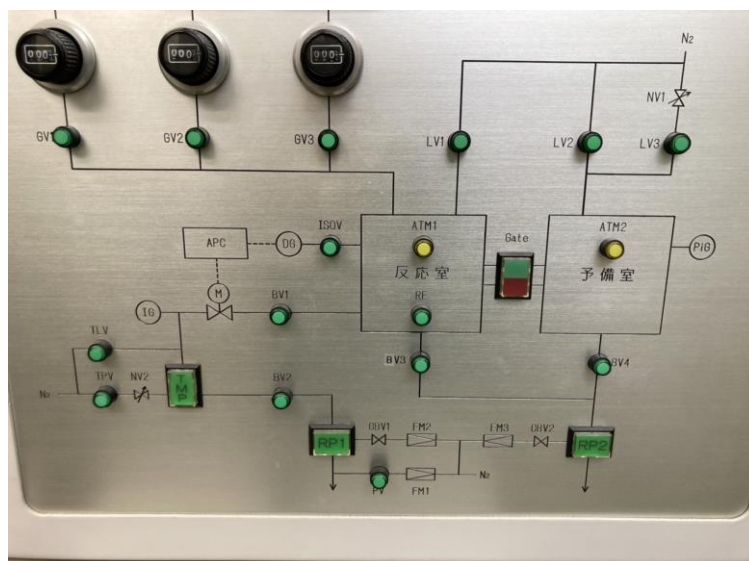


図3-3 (b) 反応性イオンエッチング装置パネル

3.5 Si表面平坦化H₂アニール

Si基板を1000°C以上の高温でアニール処理を行うことで、表面を平坦化する研究が古来より行われており、Si(111)は超高真空中でのアニールが有用である。また、Si(100)はH₂アニールを行うことにより、表面エネルギーが最小となるようにSi原子がマイグレーションする作用を利用することで、表面の平坦化が可能となる^{C-7)}。先行研究において、Si(111)基板に対して、CF₄ガスを用いたRIE後、H₂雰囲気でのアニールによってトレンチ下部の単原子ステップ化処理が可能であることが示された^{C-8)}。平坦化処理の結果を図3-4に示す。右上のAFM像から、ステップ構造が明瞭に観察されているのが分かる。

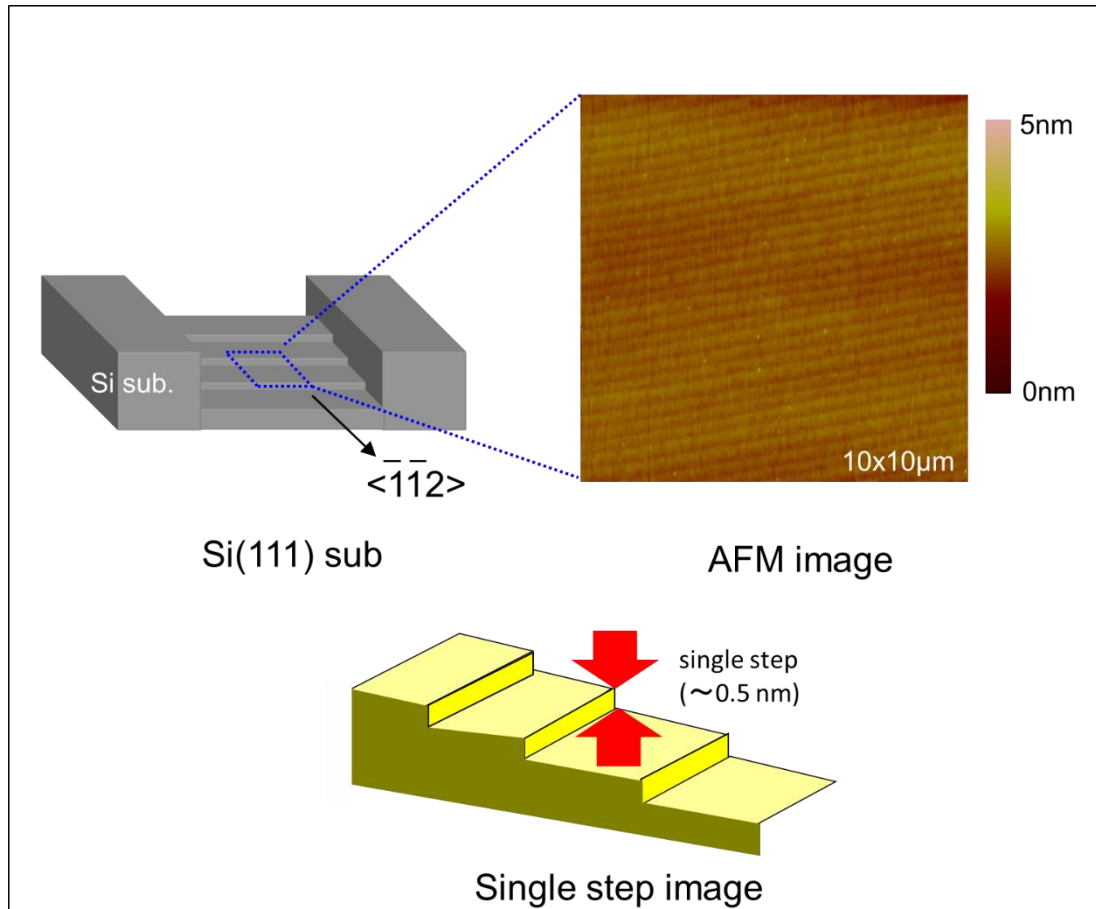


図3-4 Si(111)トレンチ下部のAFM像と模式図

本研究においても先行研究と同様の手法を採用し、RIE後のトレンチにおいてSi(111)表面の平坦化を行った。本研究で用いたアニール装置はULVAC社製、卓上ランプ加熱装置MILA-3000である。この装置は比較的短時間でアニールが可能であるRTA(Rapid Thermal Anneal)装置に分類される。最高温度は1200℃までに達し、到達真空度は 10^{-4} Pa程度である。本装置は H_2 に加え N_2 ガスの導入も可能であり、SOG(Spin On Glass)酸化膜の焼成にも使用した。装置の外観を図3-5に示す。



図3-5 平坦化アニール装置

3.6 酸化膜形成

Si基板上に酸化膜を形成する手法として、熱酸化・スパッタリングなどが挙げられるが、本研究においては簡便に膜厚1 μm 程度の酸化膜の形成が可能なSOG(Spin On Glass)を採用した。SOGは SiO_2 を溶媒に溶解させた液体であり、スピンドーターで基板表面に塗布し、高温で熱処理を行うことで SiO_2 酸化膜の形成が可能となる。本研究においてはSOG(東京応化工業製、OCD Type-9)を塗布後、 N_2 雰囲気750°Cで焼成を行った。なお、溶媒の揮発により濃度に変化が生じ、膜厚変動に変化が生じるため、注意が必要である。

3.7 結晶成長

3.7.1 はじめに

半導体結晶中の欠陥や不純物はキャリア密度の低下や移動度の低下などをもたらすため、

高純度かつ高品質な単結晶の作成手法は重要である。エピタキシャル成長とは結晶方位を保った単結晶を基板上に成長させる技術である。半導体薄膜作製におけるエピタキシャルには、物理的な真空蒸着法であるMBE(Molecular Beam Epitaxy)や、化学的な気相成長法であるMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)などがある。本研究ではMBEを用いて結晶成長を行った。

3.7.2 結晶成長装置

本研究における結晶成長装置として、分子線エピタキシー(MBE)装置を結晶成長装置として用いている。図3-6に装置外観、図3-7に概略図を示す。図3-7に示すように、準備室、搬送室、SiおよびCaF₂成膜室、CdF₂成膜室の4つエリアがゲートバルブによって区画されている。それぞれの成膜室は、液体窒素シュラウドを備え、イオンポンプ及びターボポンプによりの超高真空となっている。成膜室にはMBEの蒸発源としてSi、CaF₂、CdF₂がそれぞれ用意されている。Siは融点が1410℃と高いために電子ビームによる加熱により、CaF₂、CdF₂はるつぼの抵抗加熱により蒸発させられる。またCaF₂の蒸発源にはイオン化ユニットを備えている。膜厚は水晶振動子によってモニターし、シャッターシーケンスにより膜厚制御を行っている。基板の加熱は基板裏面からセラミックヒーターにより、約1000℃程度まで加熱することができる。

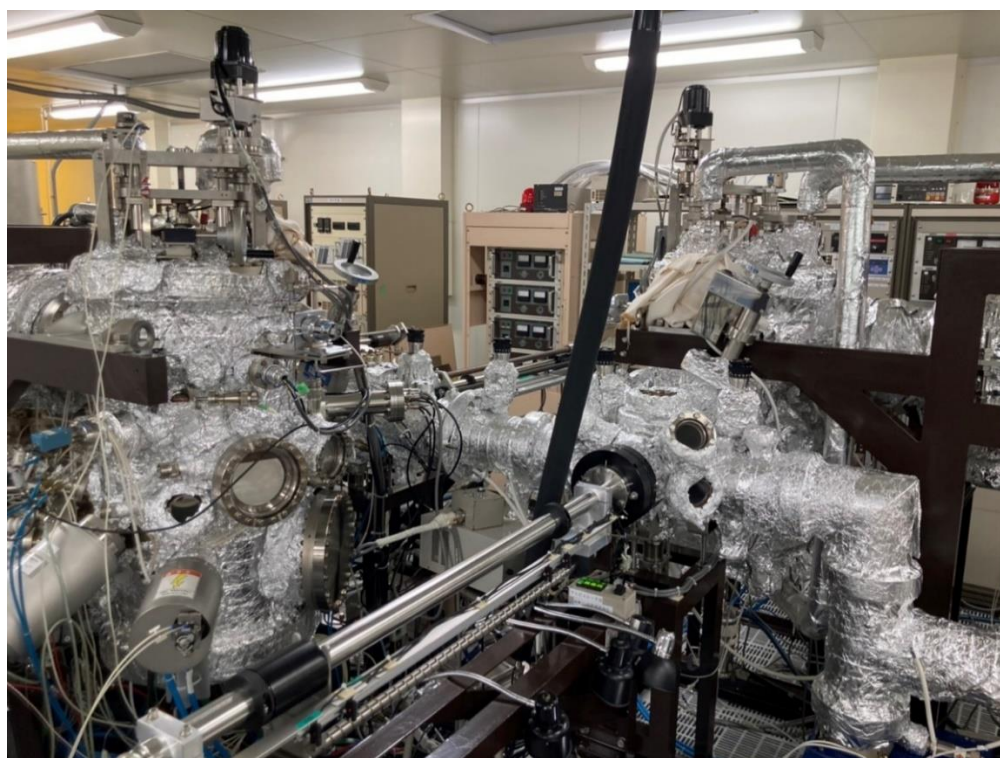


図3-6 結晶成長装置

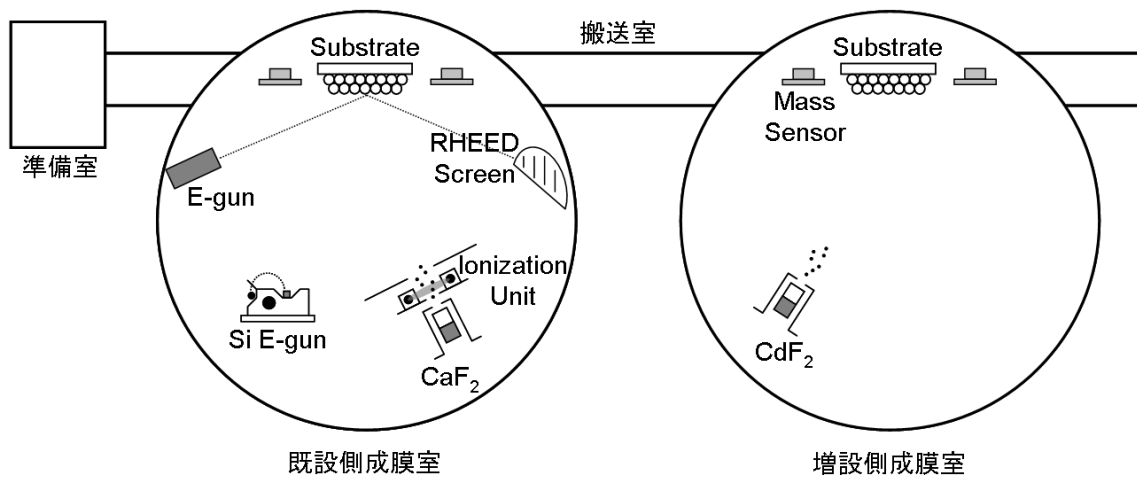


図3-7 結晶成長装置概略図

3.7.3 Siの結晶成長 –分子線エピタキシー(MBE)法

MBE とは、超高真空中においてエピタキシャル成長を行うことによって、高品質な単結晶を得る技術である^{C-9)}。本研究で用いたMBE 装置の到達真空度は 10^{-8} Pa 程度であり、平均自由行程は数km 以上になる。この平均自由行程は成膜チャンバの大きさより遙かに大きいため、供給された原料は基板まで直進する分子線となる。原料の供給は成膜チャンバ内で抵抗線加熱や電子線加熱により原料を蒸発させることによって行う。超高真空中であるため、結晶の不純物となる O_2 , H_2O などの分子の吸着が抑えられ、成膜速度を遅くしても不純物濃度の低い結晶を作製することが出来る。したがって原子層レベルでの膜厚制御が可能であり、急峻なヘテロ界面が作製出来る。また、基板はヒータによる加熱が可能になっており、マイグレーションエネルギーを与えて結晶性を向上させることが出来る。Siの結晶成長において、カーボン製のるつぼはSiCが生成されることから、酸化物製のるつぼは浸食されSiOが蒸発しコンタミになることから抵抗線加熱るつぼの選択肢が無い。よって電子線加熱によりSiを蒸発させる。また、成膜チャンバ内に別に設置されたるつぼからAsを昇華させSiと同時に蒸着を行うことでn型ドーピングが可能となる。Asは 280°C 程度で 10^{-2} Torr程度の飽和蒸気圧を持ち^{C-10)}、Asのるつぼ温度をコントロールすることでドーピング濃度の変更が可能である。Asのるつぼ温度が 280°C で 10^{-19} cm^{-3} 程度の不純物濃度を得ることが可能である^{C-11)}。

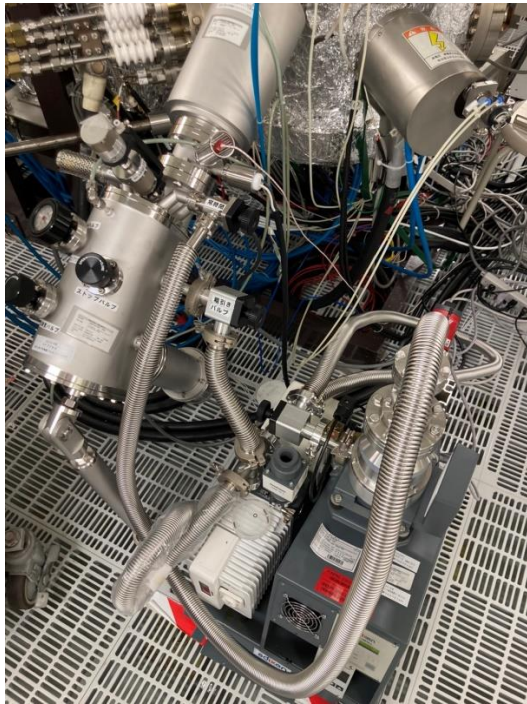
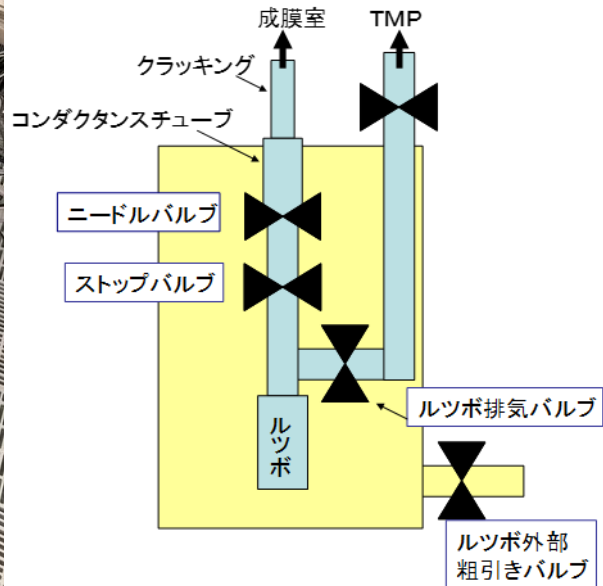


図3-8 (a) バルブドクラッカー装置



(b)バルブドクラッカー装置概略図

3.7.4 CaF_2 の結晶成長 -イオン化クラスタービーム(ICB)成長法-

CaF_2 のSi 基板上への結晶成長に関してはこれまで多くの研究が行われてきた。 CaF_2 をSi(111) 基板上に堆積する場合、基板温度は600–800 °C程度で良好な結晶が得られることが報告されている^{C-12)}。しかし、高温(520 °C以上)での結晶成長は、島状成長による表面モルフォロジーの悪化^{C-13)}や、Si/ CaF_2 界面におけるF 原子の脱離^{C-14)}などが指摘されており、原子層厚レベルで平坦の確保が求められる本研究では、低温(<100 °C)での結晶成長が望ましい。そこで、本研究ではイオン化クラスタービーム法(Ionized Cluster Beam : ICB)を用いる。図3-9に装置模式図を示す。 CaF_2 のるつぼの周囲には、イオン化機構が設けられている。ICBでは、るつぼから蒸発した CaF_2 が電子ビームとの衝突により一部がクラスター化し、数 kVで加速することで、運動エネルギーを与える^{C-15)}。この運動エネルギーは CaF_2 が基板上でマイグレーションするためのエネルギーとなり、また、 CaF_2 とSi を交互に積層する構造を作製する際、Si上 CaF_2 薄膜の被覆率が增大する等の良い影響を与える^{C-16)}。上述のように、ICB を採用することによって、低温でのマイグレーションの不足を補いながらエピタキシャル成長が可能となり、平坦性を確保した原子層 CaF_2 薄膜の作製が可能である。

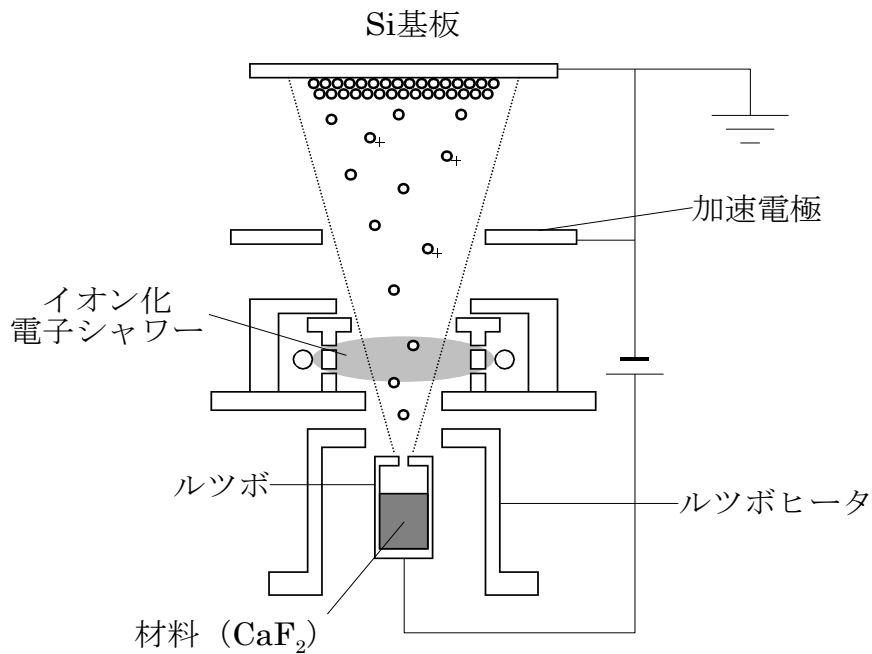


図3-9 CaF₂イオン化結晶成長装置概略図

3.8 金属電極形成

結晶成長後の電極金属蒸着には、電子ビーム型蒸着器を使用した。Oリングシールを施したベルジャー内部をTMPによって真空引きすることにより、蒸着時 10^{-4} Pa程度の真空度を保つことができる。また内部で材料を回転させることにより、真空中から出すことなくAlやAu、Crといった複数の金属を一つのE-gun中で切り替え、蒸着することができる。装置の外観を図3-10示す。

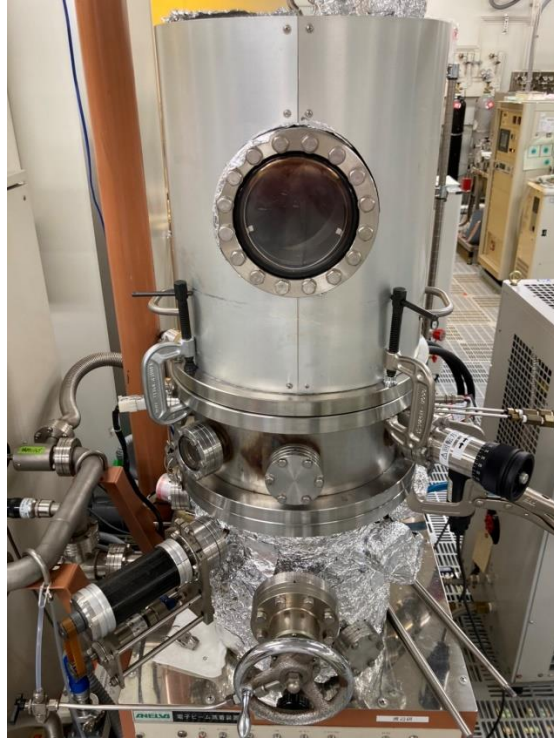


図3-10 電子ビーム型蒸着器

3.9.先行研究におけるプロセス課題

3.9.1 導波路クラッド形成のためのSiO₂層ウェットエッチング

量子カスケード構造素子の導波路形成プロセスにおいて、クラッド形成のために、SOGによって形成される厚さ1 μm 程度のSiO₂層のエッチングを行う必要がある。先行研究において、SiデバイスプロセスのSiO₂層に対するエッチング手法として広く用いられるBHFを用いたウェットエッチングが行われてきたが、等方エッチングによるサイドエッチングの影響により、導波路幅が設計値と比較し大幅に増大し、さらに活性層形状が一部分で細線化し、電流注入が困難である可能性が示された^{C-17}。先行研究における導波路部分の断面SEM画像を図3-11に示す。図3-11において、導波路幅が設計値500 nmであったのに対して2.7 μm にまで増大することで、光閉じ込めによる単一横モード伝搬は困難であり、さらに赤色の点線で示した導波路のエッジ部分において、設計では意図していない細線化が確認され、想定される閾値電流密度($\sim 1 \text{ kA/cm}^2$)を超える電流注入が困難であるという見解が示された。

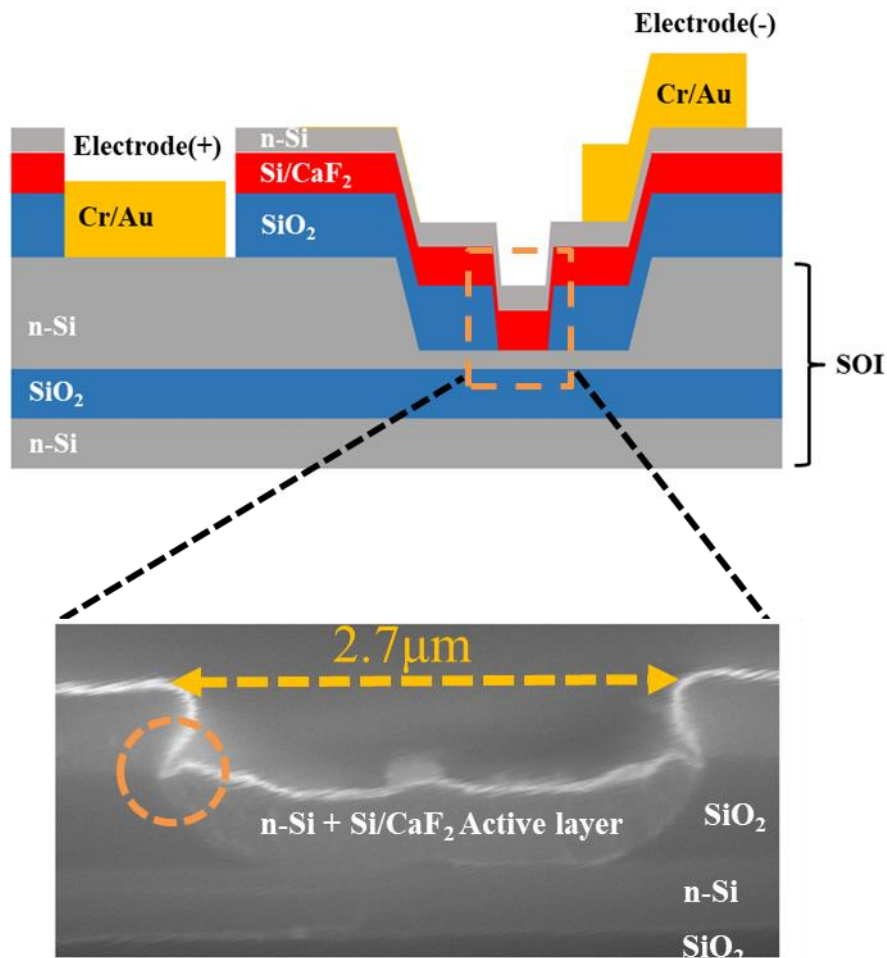


図3-11 先行研究におけるSi/CaF₂量子カスケード構造素子と導波路構造断面SEM像^{C-17)}

3.9.2 電極コンタクト形成のためのSi/CaF₂超格子層ウェットエッチング

図3-12 に、先行研究におけるSi/CaF₂量子カスケード構造素子の電極コンタクト形成後の構造模式図と上部方向からの光学顕微鏡画像を示す。図中の素子構造図の緑色の点線部で示すように、基板側の電極のコンタクト形成のためには、上部n-Si導電層→Si/CaF₂超格子層→SiO₂層のエッチングが必要である。先行研究において、上部n-Si導電層に対しては、CF₄を用いたドライエッチングを、Si/CaF₂超格子層に対しては、HCl/H₂O₂/H₂O 混合溶液浸漬を、SiO₂層に対しては、BHF 浸漬によるウェットエッチングが行われてきたが^{C-18)}、結晶成長後のCaF₂に対するサイドエッチングによる影響や、SiO₂層のクラックへの溶液の侵入により、素子破壊の可能性が指摘されていた。

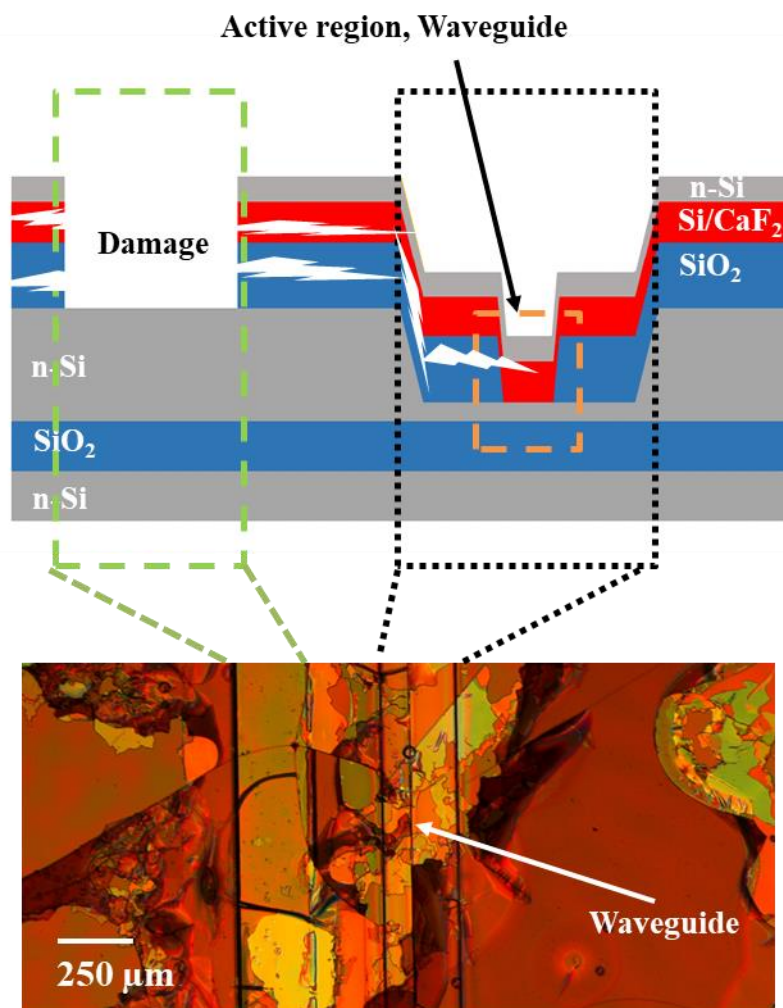


図3-12 先行研究におけるSi/CaF₂量子カスケード構造素子の電極コンタクト形成後の構造模式図と上部方向からの光学顕微鏡画像^{C-18)}

以上の先行研究より、本研究においては、素子破壊を回避するため、ドライエッチングプロセスを導入することを検討した。

3.10 プロセス課題に対する解決案

3.10.1 導波路クラッド形成のためのSiO₂層ドライエッチング

先行研究において、Liuらによって、ウェットエッチングと比較して異方性の高い反応性イオンエッチング(RIE)を用いた、ドライエッチングプロセスによる導波路形成プロセス開発がなされた。エッチングガス種は、CF₄であった。このプロセスを用いて作製されたSi/CaF₂

多重積層構造をコアに有する導波路は、導波路幅が $1\ \mu\text{m}$ 程度であり、 $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$ の光伝搬が確認された^{C-19}。図3-13にSi/CaF₂ヘテロ構造用いた光導波路のコア周辺の断面SEM像を、そして図3-14伝搬光強度スペクトルと導波路モード解析結果を示す。

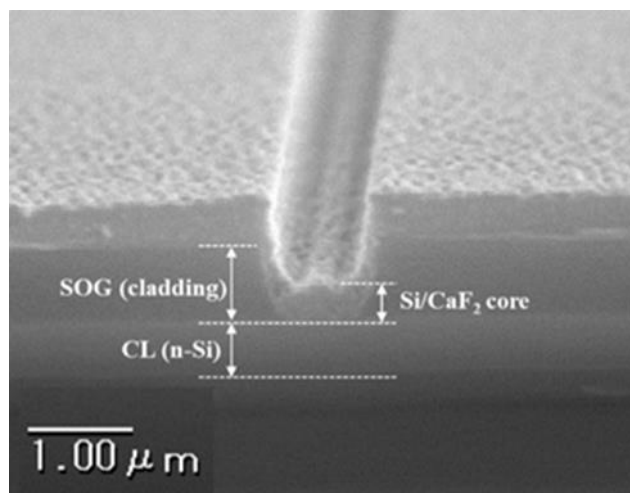


図3-13 Si/CaF₂ヘテロ構造用いた光導波路のコア周辺の断面SEM像^{C-19}

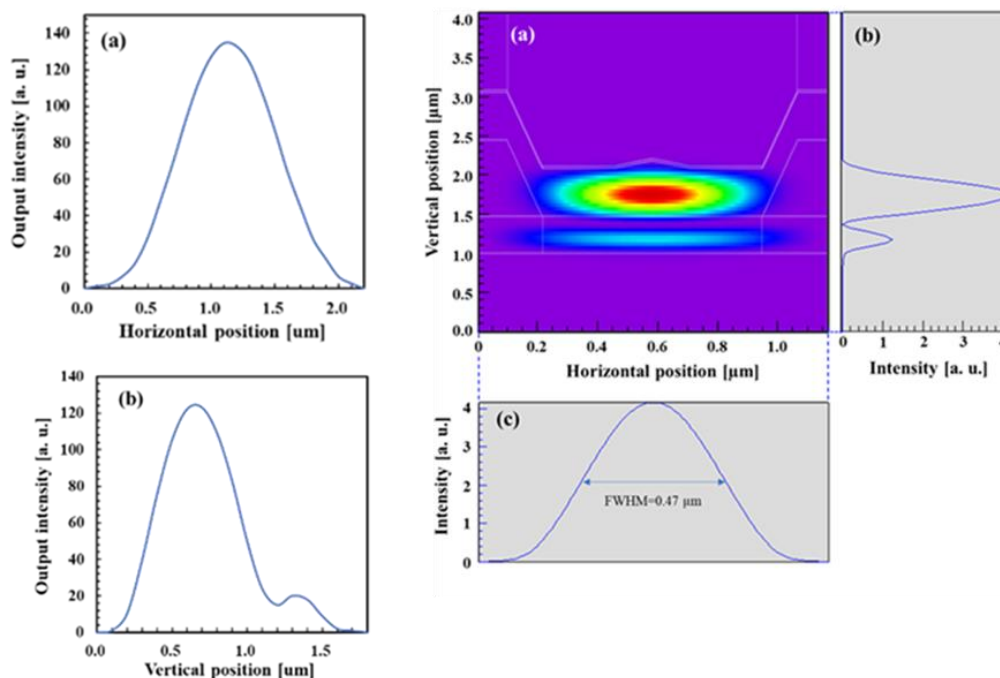


図3-14 Si/CaF₂ヘテロ構造用いた光導波路の伝搬光強度スペクトル(左図上下)と導波路モード解析結果(右図)^{C-19}

3.10.2 Si/CaF₂超格子層に対するドライエッチング

先行研究において、Kumagaiらによって、ドライエッチングプロセスを用いたSi/CaF₂ RTD作製された。その際、CaF₂、Si/CaF₂積層構造に対するエッチングガス種の選定や、適用可能性が調査され、CF₄/O₂の混合ガスを用いたエッチングプロセスが開発された^{C-6)}。表4-1に、Si/CaF₂積層構造に適用可能なガス種の候補と、図3-15にCaF₂に対するエッチング速度を示す。

表4-1 Si/ CaF₂積層構造に適用するエッチングガス種の候補^{C-6,20)}

ガス種	Si	CaF ₂
F系ガス	○ (高速エッチング)	△ (低速エッチング)
Cl系ガス	○	× (潮解性反応生成物)
Br系ガス	○	× (潮解性反応生成物)
Arガス	△ (低速エッチング)	△ (低速エッチング)

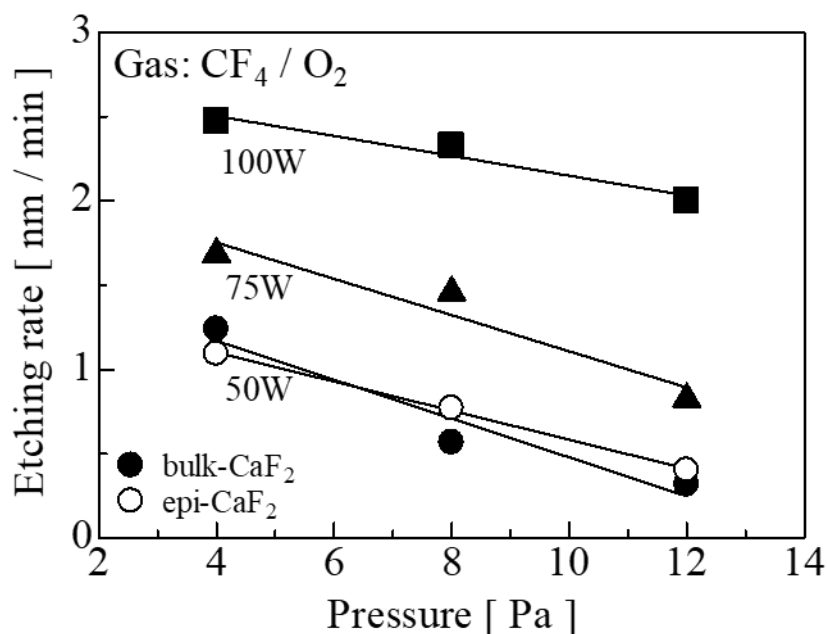


図3-15 CF₄/O₂ 50sccm/10sccm混合プラズマのCaF₂に対するエッチング速度^{C-6)}

なお、イオン衝突による基板へのダメージが懸念されるため、RF電力はSi/CaF₂ 積層構造

に対して実用上問題のないエッチング速度が得られる範囲で低い方が望ましい。また、AFMによるエッチング後のCaF₂表面粗さに関する調査も行われ、結論として、CF₄ 50sccm/O₂ 10sccm、プラズマ圧力4Pa, RF電力50Wのエッチング条件が、数ナノメートル層厚のCaF₂/Si積層極薄膜構造に対して高精度の寸法制御性とエッチング表面の平坦性を有することを明らかとなった。

3.11 本研究で提案するドライエッチングを用いた素子作製プロセス

以上に示す先行研究を踏まえ、本研究においては、導波路クラッド形成のためのSiO₂層、そして、電極コンタクト形成のためのn-Si導電層・Si/CaF₂超格子層・SiO₂に対してドライエッチングを用いたプロセスを提案し、電流注入型でスラブ型導波路構造を有する量子カスケード構造デバイスを作製した。以下に、 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計素子を例に素子構造、ドライエッチングの導入によるプロセス改善、そして、最後に素子作製プロセスを記載する。

3.11.1 素子構造

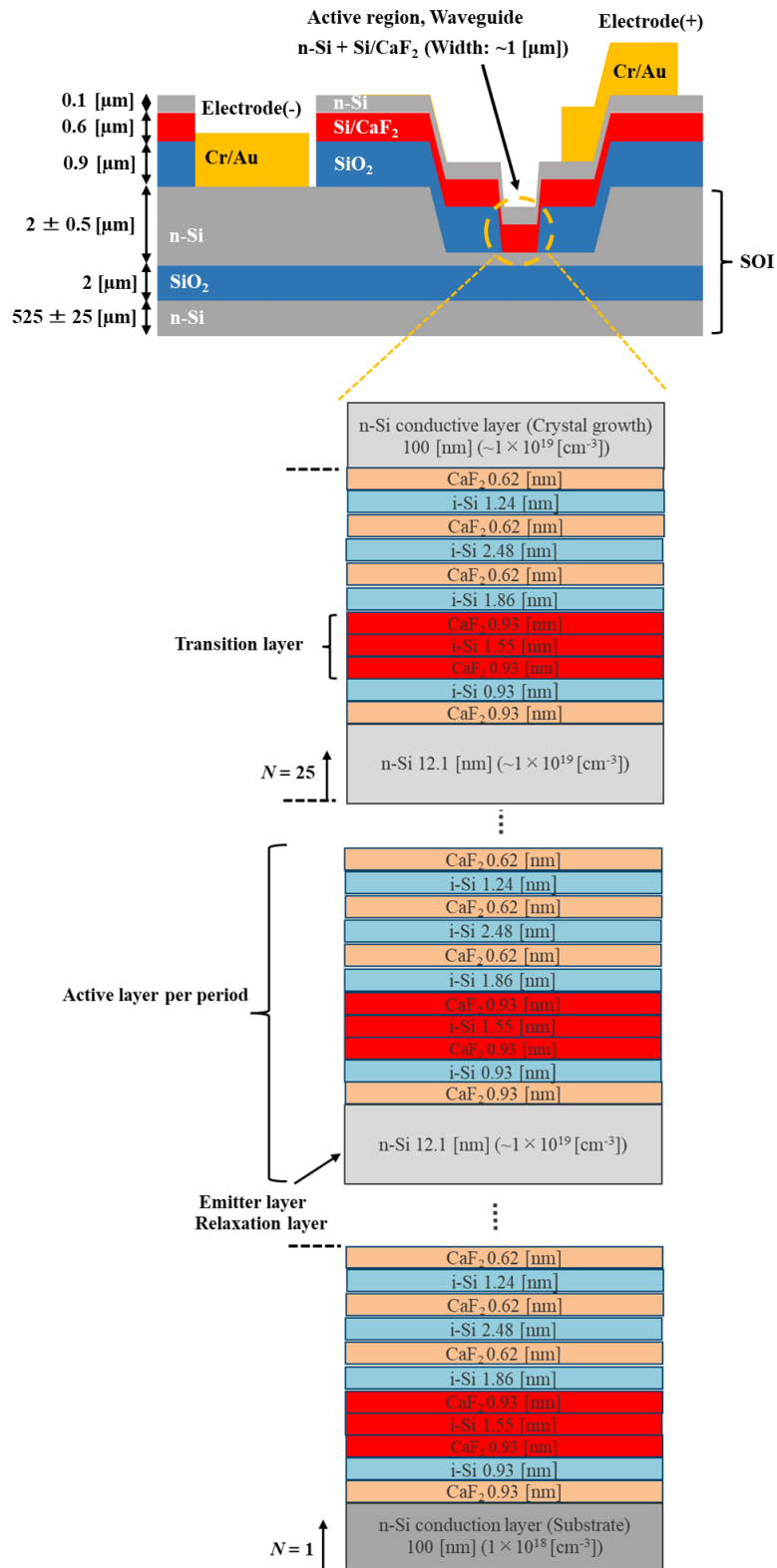


図3-16 Si/CaF₂量子カスケード構造デバイスの断面顕像模式図と活性層構成

図3-16にSi/CaF₂量子カスケード構造デバイスの概略図を示す。 $\lambda = 1.70 \text{ }\mu\text{m}$ 活性層設計に従

ってSi/CaF₂活性層を計25周期、300層堆積した超格子を導波路のコアとしている。活性層厚さは616 nmで、上下導電層はそれぞれ100nmを設計値とする。導波路幅は500 nmとする。なお、2.6.3.4節の理論解析結果に示したが、単一横モード伝搬条件としては、活性層周期数25周期の際に、導波路幅のトレランスは0.3 μm ~ 2.3 μmであり、上下導電層のトレランスは40 nm~220 nmである。

3.11.2 ドライプロセスの導入

本研究で用いる反応性イオンエッチング(RIE)は、その物理的なエッチング機構により、ウェットエッチングで可能であった材料変化に伴うエッチストップが困難であるため、エッチングレート、膜厚、レジスト耐時間等のより詳細なエッチング条件算出が必要となる。以下に本研究で算出したレジスト及び材料のエッチングレートを表4-2に、スピコートにより形成される材料とレジスト膜厚を表4-3に示す。

表4-2 本研究で用いるレジスト及び材料に対するエッチングレート

材料	エッチングレート [nm/min]		
	CF ₄ / O ₂ (50 sccm/10 sccm)	CF ₄ (50 sccm)	Cl ₂ (50 sccm)
Si	28.3	-	62.1
CaF ₂	1.2	-	-
SiO ₂ (SOG)	-	56.0	-
S1824 (レジスト)	62.0	-	36.0
gl2000-H (レジスト)	-	44.2	-

表4-3 レジスト及びSOGの膜厚とスピコート条件

材料	膜厚 [μm]	スピコート条件
SiO ₂ (SOG)	1.02	1000 rpm, 5 s → 3000 rpm, 60 s
S1824 (レジスト)	2.09	1000 rpm, 5 s → 4000 rpm, 60 s
gl2000-H (レジスト)	0.72	500 rpm, 7 s → 3000 rpm, 130 s

➤ 電極コンタクト形成のためのn-Si+Si/CaF₂超格子層+SiO₂層ドライエッチング

表4-4に、本研究で提案するドライエッチングを用いた電極コンタクト形成プロセス手順を示す。

表4-4 電極コンタクト形成のためのエッチング手順

プロセス		条件等
1	レジスト塗布(S1824)	1000 rpm,5 s → 4000 rpm ,60 s
2	プリベイク	110°C 60 s
3	フォトリソグラフィ	55 s
4	現像	NMD-3 60 s, リンス(超純水) 60s
5	ポストベイク	170°C 60 s
6	RIE	CF ₄ /O ₂ (50 sccm/ 10sccm),50W 0.03 Torr 25 min
7	アセトンボイリング	180°C 20 min
8	段差測定	αステップ
1→8	基板側n-Siが露出するまで手順1-7を繰り返す	

レジスト塗布(S1824)後、フォトリソグラフィとRIEにより、幅250 μmの電極コンタクト用穴あけを行う。本研究においては、上部n-Si+Si/CaF₂活性層+SiO₂層の計1.8 μmをエッチングする必要があるが、これに耐えうるレジストが無いため、上記1-8の手順を繰り返し行うことで、n-Si層へのコンタクト形成を行う。図3-17に電極コンタクト穴あけ後の構造模式図と光学顕微鏡画像を示す。

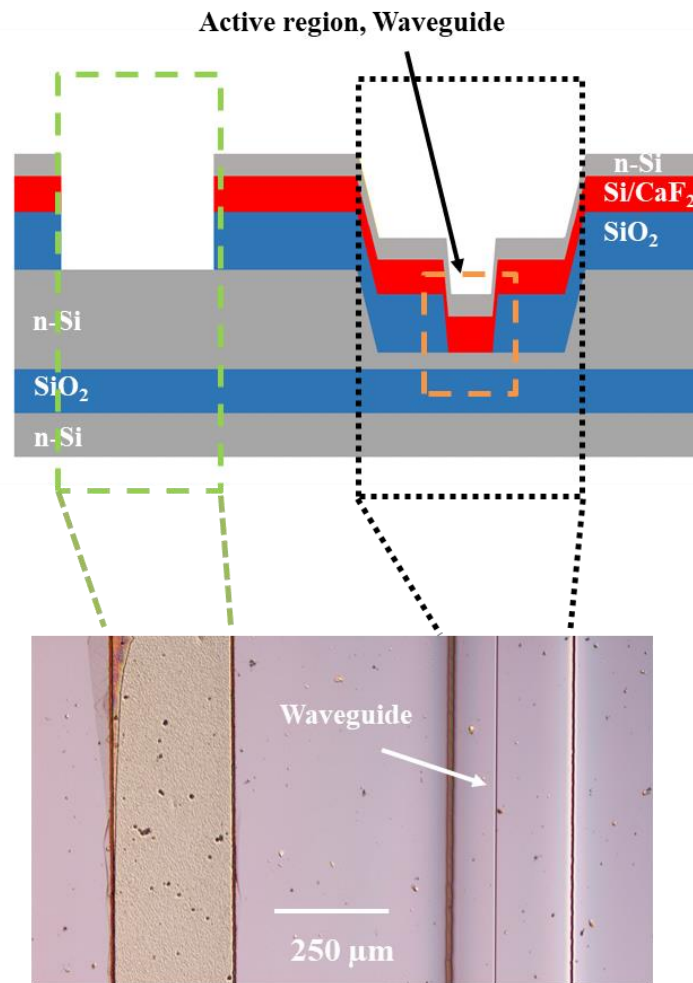


図3-17 本研究におけるSi/CaF₂量子カスケード構造素子のドライエッチングを用いた電極コンタクト形成後の構造模式図と上部方向からの光学顕微鏡画像

図3-17の観察画像から分かるように、先行研究で指摘された素子破壊を抑制可能なコンタクト形成プロセスであることが示された。また、触針式段差計による深さ評価により、基板側n-Siの露出が確認され、十分な加工精度でエッチングが可能であることが示された。

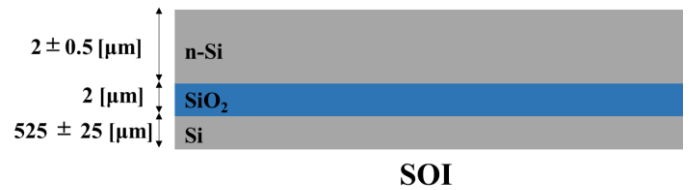
以上の導入実験成果を踏まえ、以下に素子作製プロセスを記す。

3.11.4 作製プロセス

1. ウェハダイシング・洗浄

- 1) n型SOIウェハを15 mm角にダイシング
- 2) アセトンボイリング(180 °C, 10 min)

- 3) SPM洗浄(180 °C, H₂SO₄:H₂O₂ = 4:1, 10 min)
- 4) 1 %希フッ酸浸漬 (1 min)
- 5) 手順2-4を2回繰り返す



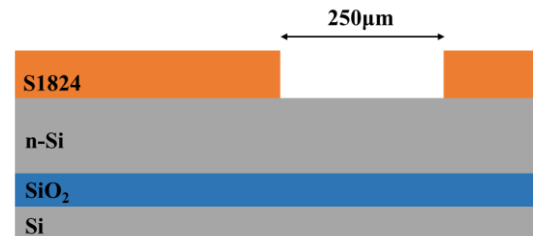
2. レジスト塗布

- 1) スピンコータを用いてレジスト塗布
(1000 rpm, 5 s → 4000 rpm, 60 s) (所望の膜厚に応じて回転速度変化で調整)
 - (a) マイクロポジットプライマ
 - (b) レジスト(S1824)
- 2) プリベイク(110 °C, 60 s)



3. フォトリソグラフィ

- 1) 露光 (露光時間は水銀ランプの光量によって調整)
- 2) 現像 (NMD-3, 60 s)
- 3) リンス (超純水, 60 s)
- 4) ポストベイク (170 °C, 60 s)



4. RIEを用いたトレンチ形成

- 1) RIE

RIE条件

 - ・ 反応ガス: Cl₂
 - ・ ガス流量: 50 sccm
 - ・ 反応圧力: 0.03 Torr
 - ・ RF出力: 50 W
 - ・ RIE時間: 29 m 34 s (作製上のトレランスを考慮し、単一横モード伝搬条件を満たす条件下でトレンチ下部n-Si(下部導電層)厚さを150nmに設定)



- 2) SPM洗浄(レジスト除去)
- 3) 1[%]希フッ酸浸漬(1min)

5. Si表面平坦化アニール

実験条件

- ・ 反応ガス: H_2
- ・ ガス流量: 500 mL/min
- ・ 時間と温度: 900°C, 30 min
(レシピ: PTN No.9)



6. SOG形成

1) スピンコート

(OCD-T9, 1000 rpm, 5 sec → 3000 rpm, 60 sec) (設計膜厚に応じて回転数変化)

2) RTA装置を用いたアニール

実験条件

- ・ 使用ガス: N_2
- ・ ガス流量: 200 mL/min
- ・ 時間と温度: 400°C, 10 min → 750°C, 20 min (レシピ PTN No.11)



7. RIEを用いた導波路クラッド形成

1) レジスト塗布

(A) スピンコート

(gL-2000H, 500 rpm, 7 sec → 3000 rpm, 130 sec) (今後はレジスト ZEP520Aに変更)

(B) プリベイク (180 °C, 120 sec)



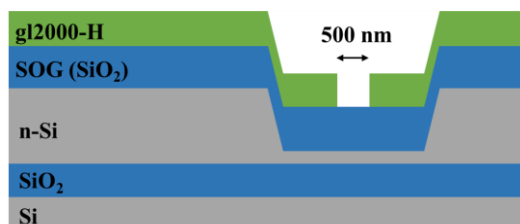
2) EBリソグラフィ

幅500nm設計、長さ2.5 mmのストライプパターン描画

(A) 露光 (560 $\mu C/cm^2$)

(B) 現像 (酢酸ペンチル, 60 sec)

(C) リンス (IPA, 60 sec)

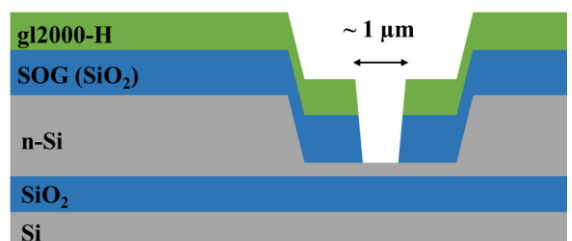


3) SOGエッチング(RIE)

RIE

RIE条件

- ・ 反応ガス: CF_4
- ・ ガス流量: 50 sccm
- ・ 反応圧力: 0.03 Torr
- ・ RF出力: 50W



・RIE時間: 18 min 45 s

(SOG厚さ・エッチングレートのトレランスを考慮した上で、SOG層をすべてエッチングしつつ、トレンチ下部n-Si導電層は100nm残るようにRIE時間を算出)

4) レジスト除去

1. SPM洗浄
2. 洗浄後速やかにMBEチャンバへ搬送



8. MBEによる結晶成長

- 1) Siアシスト (750 °C, Si: 3.1 nm (10原子層厚分供給))
- 2) 活性層 25周期成長 (計 300層) (~80°C)
- 3) 上部CL層結晶成長 (~80°C、100 nm)
- 4) 結晶成長終了後、アニール(650 °C, 30min)

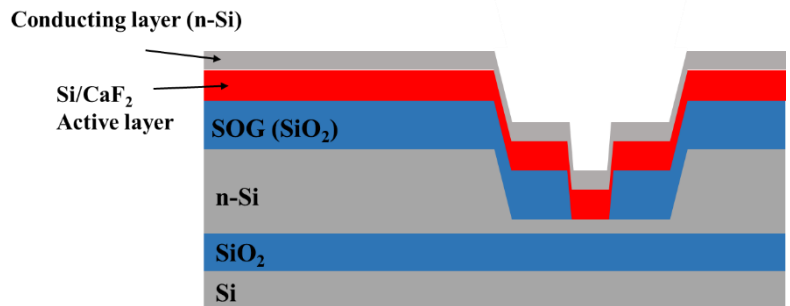


表4-5 活性層一周期あたりの結晶条件

材料	膜厚 [nm]	備考
CaF ₂	0.94	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
Si	0.94	引抜層井戸
CaF ₂	0.94	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
Si	1.57	遷移層井戸
CaF ₂	0.94	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
Si	1.88	注入層第三層
CaF ₂	0.63	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
Si	2.51	注入層第二層
CaF ₂	0.63	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
Si	1.26	注入層第一層
CaF ₂	0.63	イオン化グリッド電流 400 mA, 加速電圧 0.5 kV
n-Si	12.2	緩和層、次周期のエミッタ層 Asドーピング濃度: $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

9. 電極コンタクト形成

上部CL層、Si/CaF₂超格子層、SOG層をエッチングし、SOI基板のn-Si部分を露出させる

1) レジスト塗布

(A) スピンコート (S1824, 1000 rpm, 5 s → 4000 rpm, 60 s)

(B) プリベイク (110 °C, 60 sec)

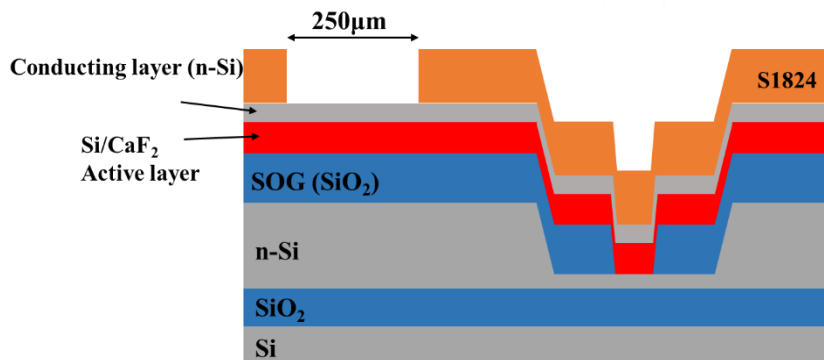
2) フォトリソグラフィ

(A) 露光

(B) 現像 (NMD-3, 60 sec)

(C) リンス (超純水, 60 sec)

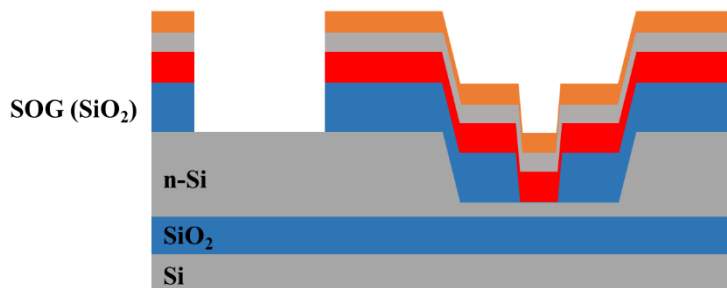
(D) ポストベイク (170 °C, 60 sec)



3) RIE

条件

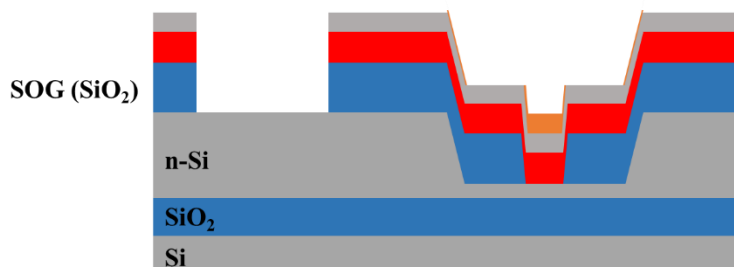
- ・ 反応ガス: CF₄/O₂
- ・ ガス流量: (50 sccm/10 sccm)
- ・ 圧力: 0.03 Torr
- ・ RF出力: 50 W



4) アセトンボイリングによるレジスト除去 (180°C, 20min)

5) Alpha-stepを用いた段差測定

6) SOI基板のn-Siが露出するまで工程1-5を繰り返す



10. 金属電極形成

1) レジスト塗布

(a) スピンコート

(S1824, 1000 rpm, 5 sec → 4000 rpm, 60 sec)

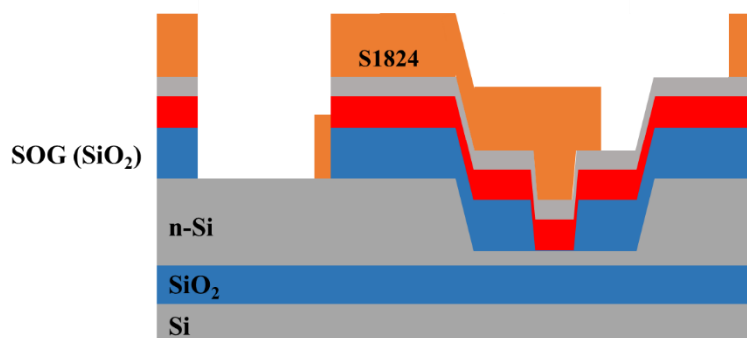
(b) プリベイク(110 °C, 60 sec)

2) フォトリソグラフィ

(A):露光

(B):現像(NMD-3, 60 sec)

(C):リンス(超純水, 60 sec)



3) 電極蒸着

確実なリフトオフのために、45°Cオフセット基板ホルダを使用して金属蒸着

(a)Cr: 40 nm

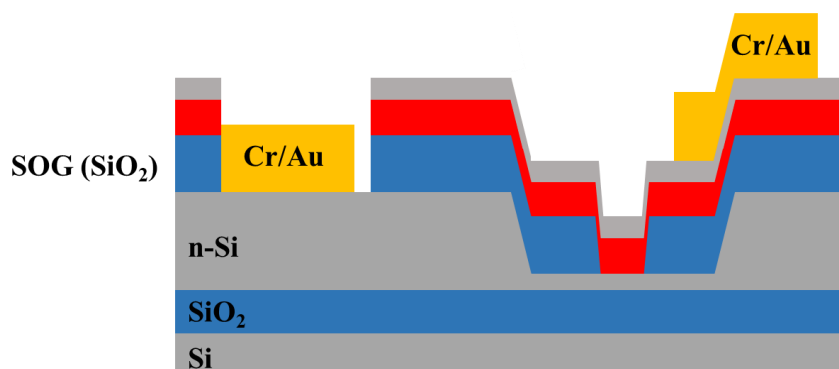
(b)Au: 400 nm

11. リフトオフ・劈開

リフトオフ

1) アセトンボイリング(180 °C, 10 min)

2) 行程1を3回繰り返し、リフトオフされていない箇所は、アセトンが付着させた綿棒を用いて慎重に取り除く



参考文献

- [C-1] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology," *J. Electrochem.*, vol. 137, pp. 1887–1892, 1990.
- [C-2] 森永 均, ウエット洗浄の物理化学—液中における極微量金属汚染の振る舞いを追う—, *応用物理*, vol. 69, pp. 568-574, 2000.
- [C-3] E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, and C. T. Sah, "Ion transport phenomena in insulating films," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1664–1673, 1965.
- [C-4] W. Kern and D. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxyde for use in silicon semiconductor technology," *RCA Review*, vol. 31, pp. 187–206, 1970.
- [C-5] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, "Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 656–658, 1990.
- [C-6] Y. Kumagai, S. Fukuyama, H. Tonegawa, K. Mikami, K. Hirose, K. Tomizawa, K. Ichikawa, and M. Watanabe, "Negative differential resistance of CaF_2/Si double barrier resonant tunneling diodes fabricated using plasma etching mesa isolation process, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 59 p. S1IE03, 2020.
- [C-7] N. Sato and T. Yonehara, "Hydrogen annealed silicon-on-insulator," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 1924–1926, 1994.
- [C-8] 自念圭輔, "弗化物ヘテロ構造を用いたサブバンド間遷移レーザーに関する基礎研究," Ph.D. thesis, 東京工業大学, 2007.
- [C-9] A. Y. Cho and J. R. Arthur, "Molecular beam epitaxy," *Prog. Solid. State. Ch.*, vol. 10, pp. 157–191, 1975.
- [C-10] D. Kramer and R. Honig, "Vapor pressure data for the solid and liquid elements," *RCA Review*, vol. 30, 1969.
- [C-11] 瓜生和也, "CoSi₂ 上CaF₂ / CdF₂ / Si 量子井戸構造を用いたクロスポイント型抵抗変化素子に関する研究," Master's thesis, 東京工業大学, 2013.
- [C-12] H. Ishiwara and T. Asano, "Silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by vacuum deposition of CaF₂ and Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, pp. 66–68, 1982.
- [C-13] C. Wang, B. Müller, and K. Hofmann, "Epitaxy of atomically flat CaF₂ films on Si(111) substrates," *Thin Solid Films*, vol. 410, pp. 72–75, 2002.
- [C-14] J. L. Batstone, Julia M. Phillips, and E. C. Hunke, "Evidence for the influence of interfacial atomic structure on electrical properties at the epitaxial CaF₂/Si(111) interface." *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 1394–1398, 1988 (Erratum *Phys. Rev. Lett.* vol. 61, p. 2973, 1988).
- [C-15] T. Takagi, I. Yamada, and A. Sasaki, "Ionized-cluster beam deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 1128–1134, 1975.
- [C-16] M. Watanabe, W. Saitoh, Y. Aoki, and J. Nishiyama, "Epitaxial growth of nanometer-thick

- CaF₂/ CdF₂ heterostructures using partially ionized beam epitaxy,” Solid-State Electronics, vol.42, pp. 1627–1630, 1998.
- [C-17] 大野 綜一郎, “CaF₂/Si積層へテロ構造を用いた量子カスケードレーザの基礎研究,” Master’s thesis, 東京工業大学, 2019.
- [C-18] 齋藤 侑祐, “CaF₂/ Si 極薄膜へテロ構造を活性層とするサブバンド間遷移レーザの基礎研究,” Master’s thesis, 東京工業大学, 2018.
- [C-19] L. Liu, G. Tei, M. Watanabe, “Design, Fabrication, and Evaluation of Waveguide Structure Using Si/CaF₂ Heterostructure for Near- and Mid- Infrared Silicon Photonics,” IEICE Trans. Electron., vol. E106-C, no.1, pp.1-6, 2023.
- [C-20] A. Matsutani, H. Ohtsuki and F. Koyama, “Generation of Solid-Source H₂O Plasma and Its Application to Dry Etching of CaF₂,” Jpn. J. Appl. Phys. vol. 47, pp. 5113-5115 (2008).

第四章 測定方法

4.1 EL測定系

図4-1に本研究で用いたEL測定系の模式図を示す。測定の流れとして、パルス発生器で生成した小信号パルスをバイポーラ電源に入力し、増幅させたパルス信号を素子に注入する。そして、注入電流-電圧値に応じて素子が発する光をFT-IRの外部光源として入力し、スペクトルの検出を行う。ロックインアンプを用いて、パルス発生器の信号に同期した周波数成分のみを増幅し、雑音を抑制してスペクトルの測定を行う。図4-1に示す測定系図から分かるように、量子カスケード構造デバイスからの発光は、凹面放物面鏡で集光してFTIRに光入射するため、活性層のみならず、黒体放射（BBR）の主原因である厚さ約525 μm 、幅ミリメートルオーダーのSOI基板を含む試料断面の広い範囲から発光していることがわかる。基板の熱容量と主に厚さ2 μm の埋蔵酸化膜（BOX）による熱抵抗のため、ある時定数を持つ励起パルスに対するBBRの応答には遅れがある。量子井戸のサブバンド間遷移によるデバイス試料以外を用いてBBRの予測を行い、700 Hz以上のパルス周波数でBBRの大部分を抑制できることが先行研究で示され、本研究では1 kHz~のパルス周波数を用いる。本章では、測定系に用いた各装置の説明と設定、測定パラメータについて記述する。

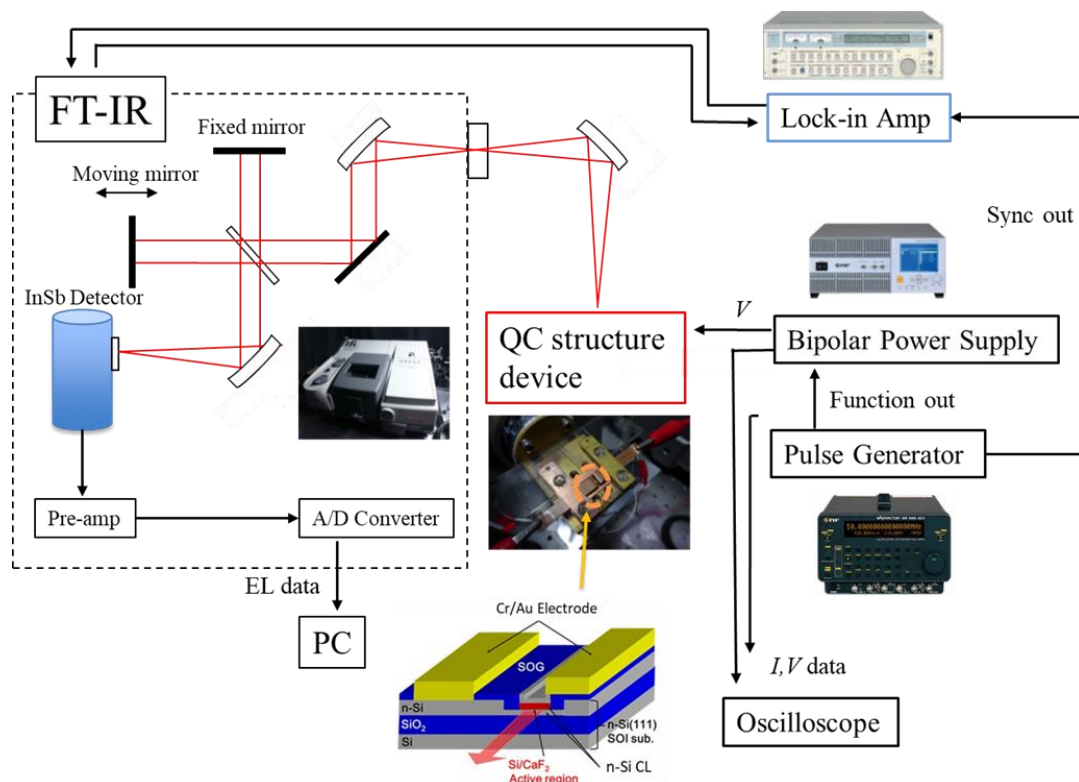


図4-1 EL測定系概略図

4.1.1 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

FTIR(Fourier Transform Infrared Spectrometer) は、赤外領域での種々の物質の透過率、吸収係数等を測定するために用いられる分光装置である。プリズムや回折格子を用いて分光を行う分散型の分光器と比較して、高感度・高分解能という特徴を持ち、短時間で高精度な測定が行える分光装置として広く知られている。本研究ではこのFTIRの外部光源入力を利用し、作製した量子カスケード構造素子の電流注入スペクトル測定に用いた。図4-1 に示すように、FTIR はマイケルソン干渉計を用いた光の干渉を利用して分光を行う。マイケルソン干渉計に入射された光はレンズによって平行光となり、ビームスプリッタによって2 方向に分岐しそれぞれ固定鏡と移動鏡で反射する。反射した光は再びビームスプリッタに戻り、干渉光となり検出器で検出される。このインターフェログラム(各波長成分が一括で干渉された合成波形スペクトル)を、コンピュータを用いてフーリエ変換することによってスペクトルが得られる。なお、本研究では、ロックインアンプを用いたAM(振幅変調) ステップスキャンという方法で測定を行う。この測定法は、移動鏡を止めた状態で干渉光の検出を行い、検出が終わったら少し移動させて停止、測定を繰り返す方法である。この方法を用いれば、任意のパルス発光周波数の光源の測定が可能である。また、低いパルス発光周波数の光源の

測定で考慮しなくてはならない振動や1/fノイズによる測定データへの影響を抑えることができる。なお、一般的な光検出器は周波数応答特性を持っており、DC信号の検出はできないことに注意する必要がある（移動鏡を停止させた状態では光の変調が起これないため、検出器で光信号を検出することができない）。なお、本研究で用いたFTIRは検出器にInSbを用いており、1~5 μm の範囲で測定が可能である。感度の向上のために、検出器を液体窒素で冷却しながら測定を行った。測定条件は4.2.5節に示す。



図4-2 フーリエ変換赤外分光装置(FTIR)

4.1.2 ロックインアンプ

ロックインアンプとは、局部発振器によるヘテロダイン検波と同じ原理を用いて特定の周波数を持つ信号のみを取り出す装置である。取り出す周波数はロックインアンプに外部入力することで指定ができ、これを参照信号と呼ぶ。参照信号と測定信号の乗算により周波数の等しい成分のみに直流成分が生じ、ローパスフィルタを通すことで選択的に信号を取り出すことが可能である。基本的な考え方として、雑音電力は周波数帯域に比例するということである。したがって、周波数帯域を狭くすれば、ノイズを減らして信号成分だけを検出できる。つまり、信号周波数の極めて中心部のみを選択的に増幅するバンドパスフィルタを構成する手段の一つが、ロックインアンプである。一般的なバンドパスフィルタは、フィルタの鋭さ（性能の指標）を表すQ値が100程度であるのに対し、ロックインアンプは 10^7 程度と非常に高いQ値を実現できる。また、本研究で用いるロックインアンプ(エヌエフ回路設計ブロック、5610B)は、 \cos 、 \sin 二つの位相検波器を持つ二位相型であるため、被検信号と参

照信号間の位相を合わせる作業が不要なロックインアンプである。このロックインアンプでは、INPUTに入力された信号は、AC AMPLにより増幅され、PSD(Phase Sensitive Detector)に加えられる。一方、REF INPUTに加えられた参照信号は、REF CIRCUITにより波形整形・位相調整されて、検出したい信号と同相の方形波となり、PSDに加えられる。入力信号と参照信号はPSDで掛算され、参照信号に同期した入力成分は直流成分に、他の周波数成分であるノイズは交流に変換される。この交流成分は、次段のLPF(Low Pass Filter)に除去され、測定信号だけが直流としてOUTPUTより出力される。以下に、ロックインアンプの基本的なブロックダイアグラムを示す。

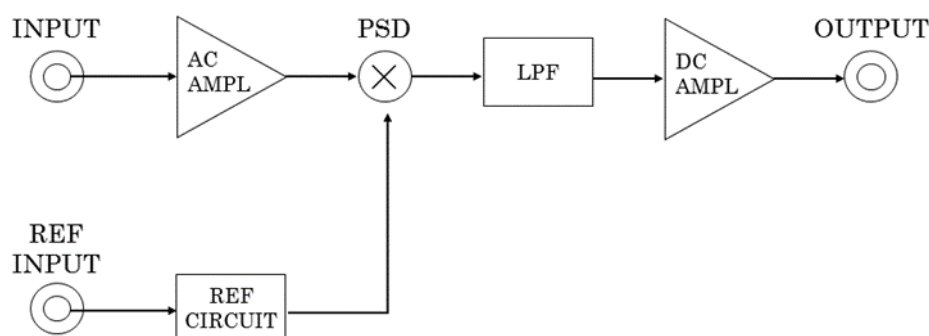


図4-3 ロックインアンプのブロックダイアグラム

なお、ロックインアンプに入力する参照信号には、下記の制約があるため注意が必要である。

- 1) 周波数：0.5 Hz~200 kHz
- 2) 振幅：0.3~30 V_{p-p}
- 3) 信号波形：正弦波または方形波
- 4) 方形波の場合、Duty比が10:1~1:10（10~90%）の間であること

4.1.3 パルス発生器

本研究ではデジタル発振器を用いたファンクションジェネレータをパルス発生器として用いた。波形出力は振幅、デューティー比が可変であり、正弦波や短形波等の任意の波形を14 bitの分解能で出力が可能である。出力波形をバイポーラ電源へ入力し、素子へのパルス電圧印加に用いた。また、波形出力に同期した同期信号の取り出しが可能であり、FT-IRとロックインアンプに参照信号として入力した。同期信号は、(Duty可変の方形波を選択時)設定した方形波のDuty比に連動した0/+5 Vの方形波である。

4.1.4 バイポーラ電源

通常の半導体レーザと比較して、量子カスケードレーザは周期数に応じた高い印加電圧を必要とするため、パルス電流注入を行うためには入力信号への高速応答性と高電圧出力を兼ね備えた電源が必要となる。本研究で用いた電源は、入力信号に応答した電源を ± 60 V、 ± 10 Aの範囲で出力可能なバイポーラ電源である。電流源・電圧源の双方の使用が可能であり、本研究では電圧源として使用し、定電圧(CV)駆動で素子に電圧を印加した。なお、低いデューティ比では出力パルス波形が潰れてしまうため、オシロスコープで出力波形を確認しながら、短形波を保つことのできるデューティ比での測定を行った。

4.1.5 装置の設定・測定パラメータ

(1) バイポーラ電源

MODE： CV-EXT (定電圧駆動)

ファンクションジェネレータの設定値の100倍の電圧を出力する設定

(2) シンセサイザ

MODE： NORMAL

FREQ： 1~10 KHz

AMPTD： (電圧値に応じて調整) 例. 0.4 V_{p-p}

OFFSET： (AMPTDの1/2に設定) 例. 0.2 V

DUTY： 10~20%

FUNCTION： 方形波

(3) ロックインアンプ

REF MODE： EXT1F

Sensitivity： 100 nV~10mV レンジ: H

T CONST： 100 ms ~ 1s

FILTER： BP30

(4) FT-IR、ソフトウェア(OMNIC)の設定

a) 測定の設定>光学系

検出器： InSb

ビームスプリッタ： CaF₂

光源： 外部

ゲイン： 8.0

ミラー速度： 0.9494

b) AM Step Scan

Number of scans : 1

Spectral resolution : 32 cm^{-1}

IFG points before ZPD : 64

Settling factor : 1

Average time per step : 300 ms ~ 3 s (微弱な光ほど長く取ると良いが、測定時間が長くなるため、現状、素子破壊との兼ね合いによって調整の必要がある)

第五章 結果と考察

5.1 はじめに

本章では、ドライエッチングプロセスを用いて作製した電流注入型で導波路構造を有する量子カスケード構造素子に関して、 $\lambda=1.70\ \mu\text{m}$ 設計素子を例に、電子線顕微鏡を用いた観察結果を示す。次に、 $\lambda=1.70, 1.65\ \mu\text{m}$ 設計素子の電流注入実験下におけるEL測定結果と、理論解析を基にした考察を行い、サブバンド間遷移可能性を定量的に議論する。

5.2 素子作製結果

➤ SEM観察

図5-1に $\lambda=1.70\ \mu\text{m}$ 設計素子の導波路(活性層コア)及び電極(-)周辺のSEM画像を示す。先行研究におけるウェットエッチングを用いた素子作製結果で課題となった活性層及び電極周辺の素子破壊は確認されず、本研究で提案し実施したドライエッチングプロセスの優位性がSEM像観察の観点から示唆された。次に、導波路(活性層コア)周辺の断面SEM像と素子構造模式図を図5-2に示す。

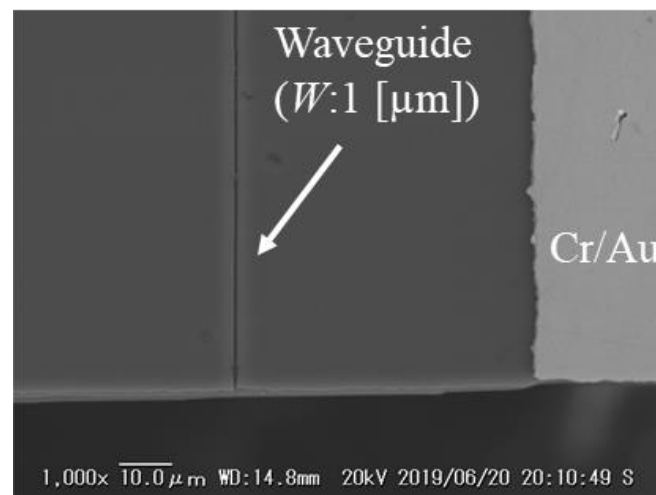


図5-1 量子カスケード構造デバイスの導波路と金属電極周辺のSEM画像

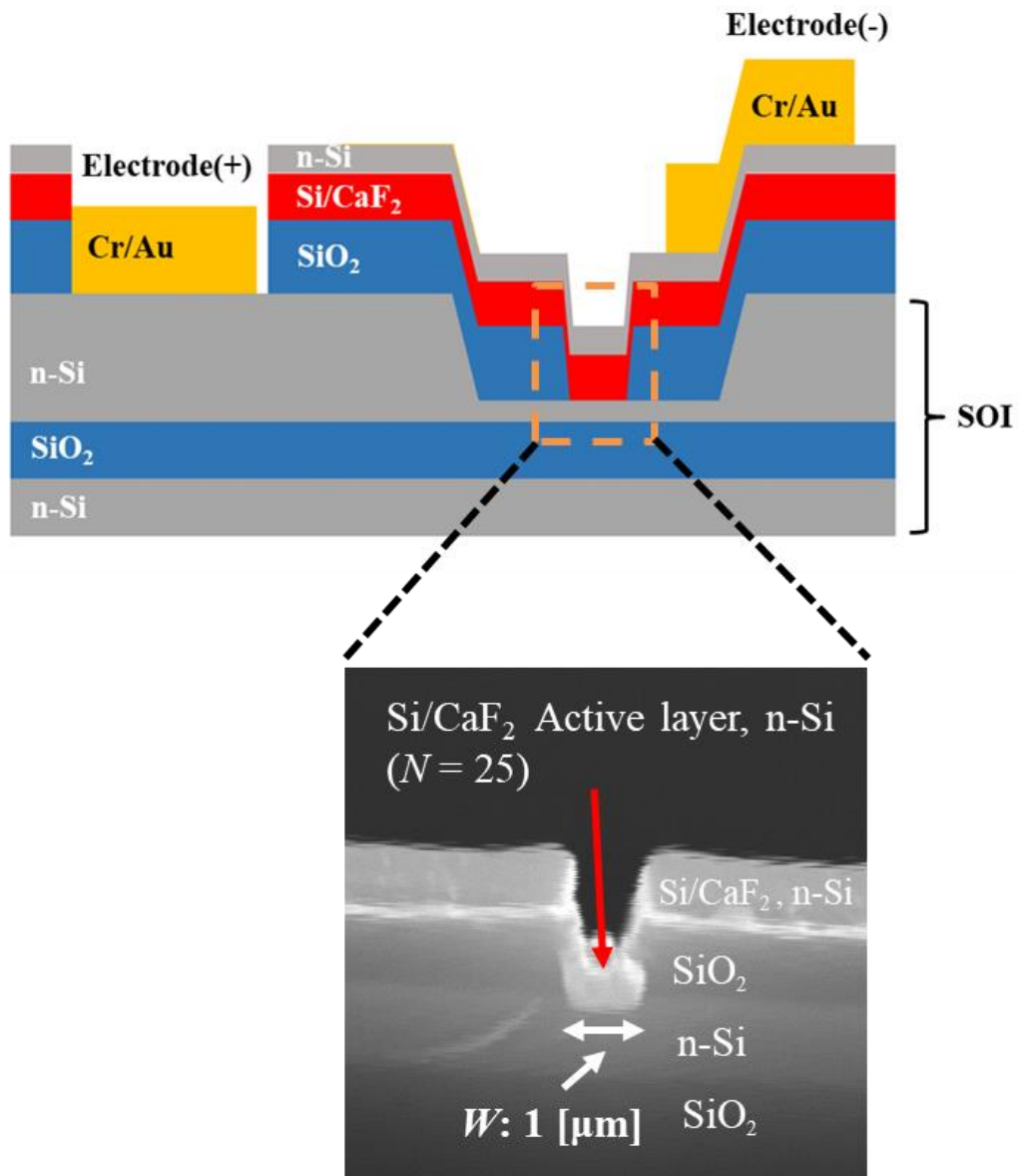


図5-2 量子カスケード構造デバイスの素子構造模式図と導波路(Si/CaF₂活性層コアとSiO₂クラッド)周辺の断面SEM像^{D-1)}

導波路幅 W は設計値500 nmであったが、1 μm に増大していることが分かる。これは、異方性の高いCl₂を用いたドライエッチングであったものの、反応ガスの化学エッチングの影響により、等方性エッチングが進んだためと考えられる。一方で、先行研究ウェットエッチングを用いた場合と比較して、2.7 μm →1 μm と幅広がり低減可能であることが示され、更に導波路(活性層コア)両端の細線化の緩和により、電流注入可能な構造である可能性が示された。なお、2.6.3.4節の図2-2に示したように、 $\lambda=1.70 \mu\text{m}$ 設計素子の単一横モード伝搬可能な導波路幅のトレランスは、0.3 μm ~2.3 μm であり、本作製素子は、導波路幅の観点から単一横モ

ード伝搬可能な構造であることが分かる。

➤ 電圧降下の見積もり

次に作製素子のSEM観察画像から、金属電極から導波路(活性層コア)にかけて生じる電圧降下の見積もりを行う。本素子構造において、活性層コアへの電流注入の際の電圧降下で最も支配的になる箇所は、金属電極から導波路(活性層コア)にかけての厚さ100 nmで形成されるn-Si導電層部分であると推定される。本研究では、フォトリソグラフィを用いて電極用パターンを形成しており、また、マスクと基板の位置合わせに関しては手動で行っており、今後のプロセスにおいては、導波路と電極(-)との距離をより短くすることで、電圧降下の低減が可能となる。以下に、本研究におけるn-Si導電層部分の抵抗値を算出し、電圧降下の推定を行う。

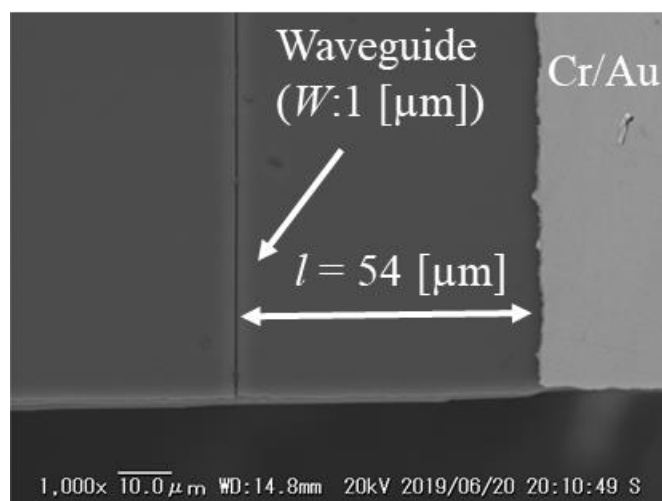


図5-3 量子カスケード構造デバイスの導波路と金属電極間距離

図5-3に作製素子のSEM画像の一例を示す。図中左手に導波路(活性層コア)、右手にCr/Auの金属電極である。このSEM画像から導波路と金属電極までの距離 $l = 54 \mu\text{m}$ であった。また、n-Si導電層長さは素子長と同じ2 mmである。そして、このn-Si導電層は電流注入のため、結晶成長時に $N_d = 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ にドーピングしており、Siの比抵抗と不純物濃度の関係^{D-2)}より、比抵抗 $\rho = 6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となる。これらから、n-Si導電層における抵抗値を算出する。抵抗値と比抵抗との関係は次式で表すことができる。

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (5.1)$$

式(5.1)において、右辺にそれぞれ数値を代入すると、 $R = 16.2 \Omega$ と計算できる。これにより導電層部分の抵抗値が算出された。ここで、EL測定実験時の電流値は30 V、40 Vでそれぞれ200 mA、280 mAであったため、電圧降下を考慮し、導波路(活性層コア)への印加電圧は、26.8 V、35.5 Vと推定される。同様の手法で、 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子に関して、バイポーラ電源の設定値 60 Vの際の活性層への印加電圧は、49.6 Vと推定される。

5.3 EL測定結果と考察

5.3.1 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子

図5-4に $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子の観測されたELスペクトルを示す^{D-3)}。

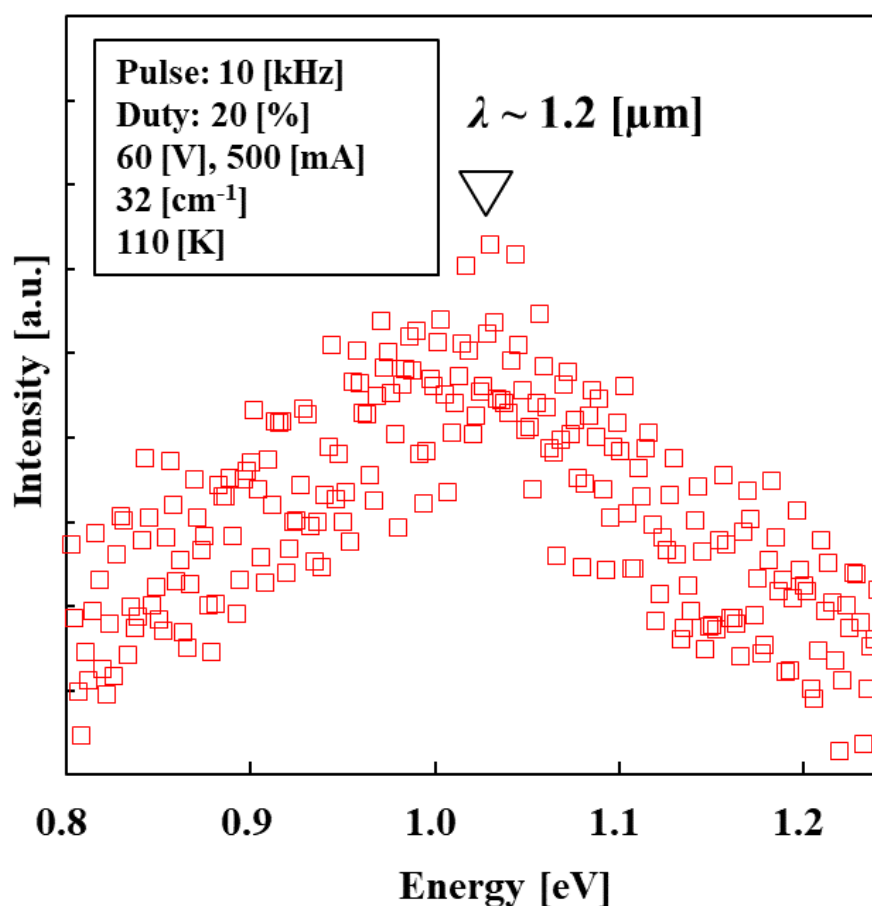


図5-4 観測された $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ 付近のELピーク ($V = 60 \text{ V}$, $I = 500 \text{ mA}$, $T = 110 \text{ K}$)

図5-4のプロットのように、 $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ 付近を中心に、ブロードなスペクトルが観測された。測定温度は110 Kであり、バイポーラ電源の電圧は60 V、電流値は500 mAであった。この素子は導波路幅 $1.1 \mu\text{m}$ 、導波路長さ 1.4 mm であり、電流密度に換算すると、 33 kA/cm^2 に相当す

る。以下、スペクトルの評価を行うにあたり、はじめに遷移層の膜厚揺らぎを考慮する。以下図5-5は、遷移層量子井戸の井戸厚さ (d_{well}) および両側の障壁層 (d_1, d_2) を ± 1 ML(1原子層: 1 ML: 0.31 nm)変化させた際のサブバンド間エネルギー差 ΔE_{21} の理論計算結果をまとめたものである。

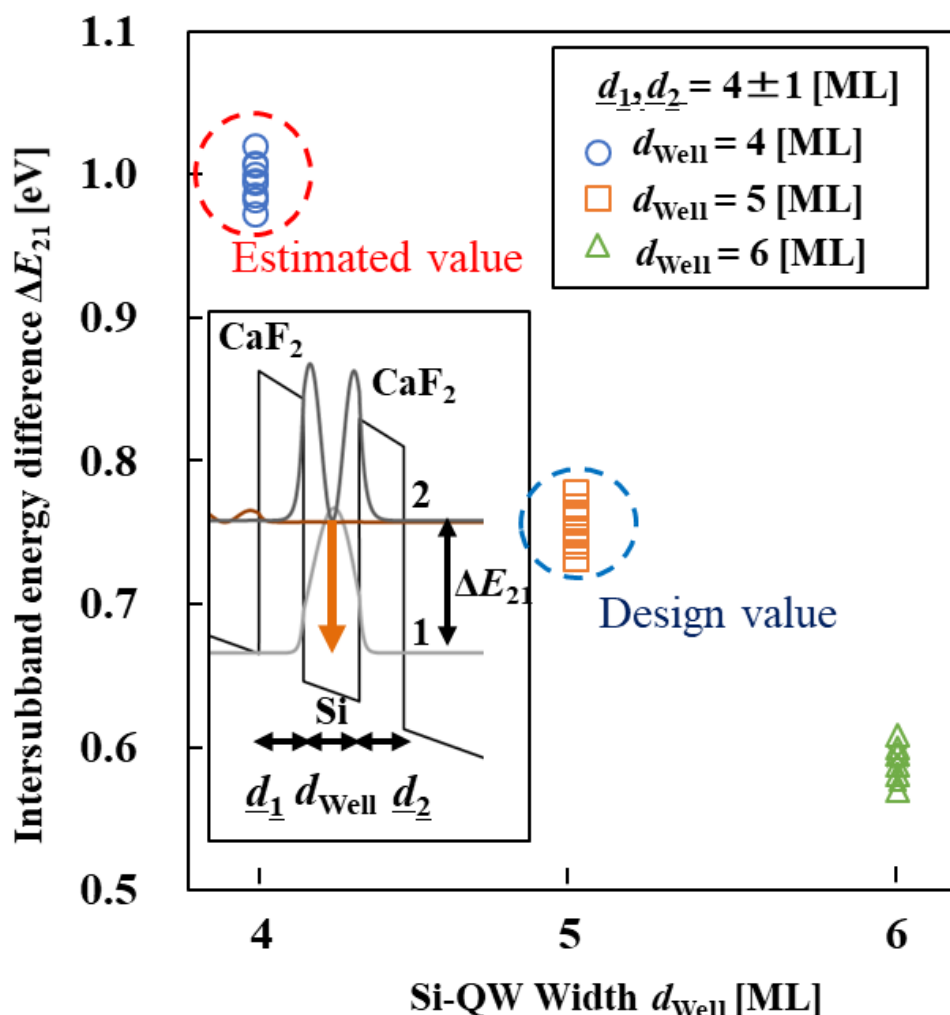


図5-5 Si量子井戸/CaF₂障壁層の膜厚とサブバンド間エネルギー差の関係(理論計算結果)
 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計の遷移層構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2: 4/5/4$)に対して、 ± 1 MLの膜厚揺らぎを考慮した計算結果である(1 ML : 0.31 nm)

ここでは、n-Si 上部導電層における電圧降下を考慮し、活性層一周期当たりの印加電圧を算出した上で、遷移層サブバンド間エネルギー差 ΔE_{21} を算出した。 ΔE_{21} の変化は、障壁膜厚と比較して、井戸厚の変動によって、より顕著に離散的に変化することが分かる。例として、量子井戸厚が設計値5 MLから1 ML薄膜化した4 MLの際、 ΔE_{21} は1 eV付近に集中し、 $\lambda \sim 1.2 \mu\text{m}$ に相当することが分かる。ここから、作製素子において、遷移層膜厚が設計値の5 MLと比較して1 ML分薄膜化した可能性が考えられる。

次に、観測されたELスペクトルと、理論計算結果から推定されるローレンツの広がりを想定したスペクトル線とのフィッティングを行う。ELスペクトル形状を解析する際、量子井戸/障壁の膜厚ゆらぎによる不均一な広がりの成分と、寿命や散乱時間による均一な広がりの成分を分離する必要がある。均一な広がりに関して、量子井戸のサブバンド間遷移を想定すると、ローレンツ関数 g_{21} は半値全幅(FWHM) γ を用いて以下の式で表すことが出来る^{D-4,5)}。

$$g_{21}(\hbar\omega) = C \times \frac{\frac{\gamma}{2}}{(\hbar\omega - \Delta E_{21})^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (5.2)$$

$$\gamma = \hbar(\tau_{21}^{-1} + \tau_{s2}^{-1} + \tau_{s1}^{-1} + \tau_{esc}^{-1}) \quad (5.3)$$

ここで、 τ_{21} は遷移層の上位準位2から下位準位1までのサブバンド間緩和時間、 τ_{s2} は上部準位2のサブバンド内散乱時間、 τ_{s1} は下位準位1のサブバンド内散乱時間、 τ_{esc}^{-1} は上位準位2からのキャリア流出時間、 C は正規化変数である。ここで、井戸幅を膜厚揺らぎの想定から4 MLとした際の $T = 110$ Kにおけるサブバンド間音響フォノン散乱時間 τ_{21} を、無限に深いSi-QWを想定して1.4 psと見積もった^{D-6,7)}。また、上位準位2と下位準位1のバンド内散乱時間は、それぞれ0.34 psと0.67 psと見積もられた^{D-8)}。Si-QWの厚さ d_{well} を4 ML、CaF₂障壁層の厚さ d_1 および d_2 がそれぞれ4 MLの際のローレンツ関数を図5-6の青点線で示す。

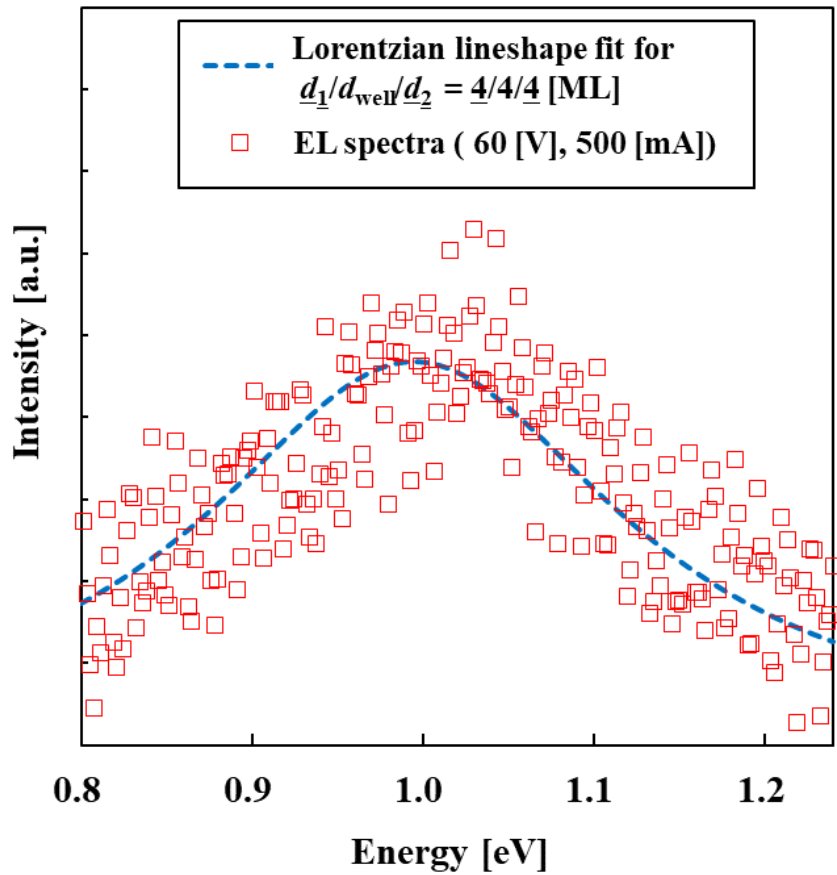


図5-6 観測された $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$ 付近のELピーク ($V = 60 \text{ V}$, $I = 500 \text{ mA}$, $T = 110 \text{ K}$)と、遷移層構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2$: 4/4/4 ML)に対応するローレンツ関数フィッティング

図5-6のローレンツ関数に関して、 τ_{esc} と C については、最小二乗法を用いてELスペクトルとの差が最も小さくなる値を用いた。ここで、 τ_{esc} は4.5 fsであった。このバルクSi散乱時間のオーダーで短いキャリア流出時間に関して、想定される活性層構造を用いて考察する。遷移層量子井戸が設計値5 MLから1原子層分薄膜化した際の活性層バンドダイアグラムの遷移層と引抜層周辺拡大図を図5-7に示す。

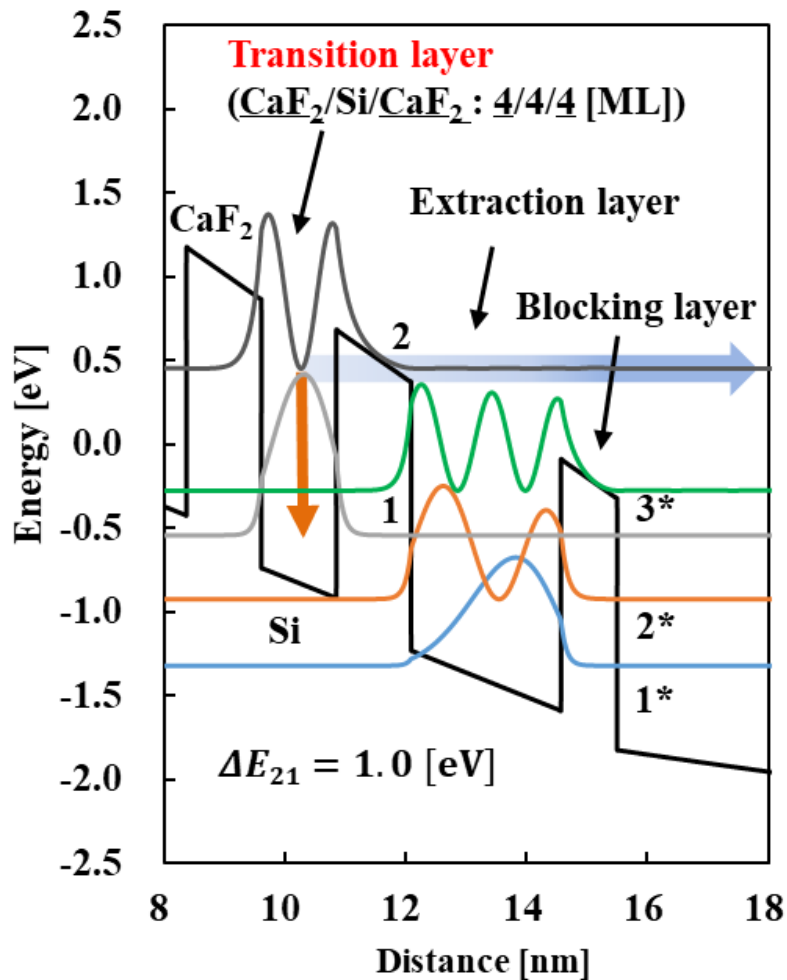


図5-7 膜厚揺らぎが生じた際に想定される活性層構造の遷移層及び引抜層模式図

図5-7から想定されるように、注入層を介して遷移層の上部レベル2に注入されたキャリアの多くは、遷移層右側のCaF₂障壁をトンネルし、更にブロック層の上部を透過し緩和層へ流出してしまった可能性が考えられる。遷移層の上位準位2から下位準位1へ効率よくサブバンド間緩和を促すためには、遷移層の上位準位2からのキャリアの流出を抑制する急峻なCaF₂ヘテロ界面の作製に加え、流出を抑制するブロック層の作製が必要となる。ここで、図5-6に示したローレンツ線形の半値幅は330 meVであり、InAs/AlSb QC構造からのELスペクトル($\lambda = 2.6 \mu\text{m}$)より約6倍広い^{D-9)}。次に、QW/障壁界面の揺らぎによる不均一成分について、図5-5に示すように、Si-QW厚さ4 MLでCaF₂障壁1原子層の揺らぎを考慮した場合、ピーク位置変化の最大は37 meV未満である。したがって、図5-6の1 eV付近のELスペクトルのブロード化は、CaF₂障壁の厚み揺らぎと比較して、緩和時間、散乱時間、流出時間によって決まる均一な広がりの影響が支配的であることが示唆された。

以上の結果は、遷移層量子井戸の膜厚揺らぎを考慮し、サブバンド間緩和時間やサブバンド内散乱時間、キャリア流出時間を考慮して計算したローレンツ関数と、観測されたELスペクトルとの妥当なフィッティングを示し、ELがSi-QWのサブバンド間遷移に起因する可能性が示唆された。

5.3.2 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計素子

➤ EL測定結果

次に、 $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計素子のEL測定結果を図5-8に示す^{D-9)}。

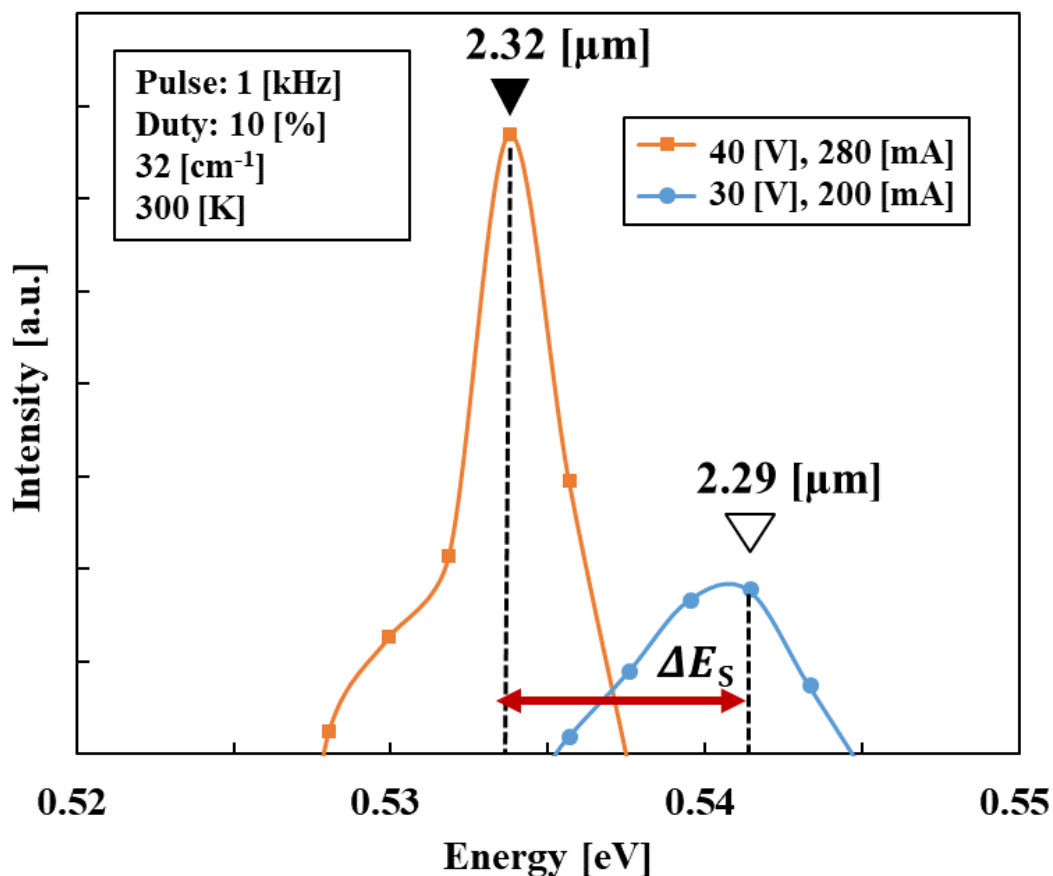


図5-8 $\lambda = 2.3 \mu\text{m}$ 付近の観測されたELピーク^{D-1)}。280 mA(オレンジ)と200 mA(青)がそれぞれ対応する。

図5-8に示すように、 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子と比較して、鋭い半値幅($\sim 10 \text{ meV}$)を有する明瞭なELスペクトルが室温において観測された。注入電流量は、200 mAと280 mAであり、それぞれ 10 kA/cm^2 と 14 kA/cm^2 の電流密度に相当する。なお、この電流密度は、先行研究の約7倍電

流密度に相当し^{D-10}、注意深い活性層サブバンド設計や、素子作製プロセスの改善により達成されたと考えられる。

➤ シュタルク効果によるピークシフトの考察

注入電流の増加とともにEL強度が増加することが確認され、ELが注入電流に起因することが確認された。EL測定で最大ピークが得られた $2.32\ \mu\text{m}$ におけるEL強度ピークについて考察する。上述の電圧降下の見積もりにおいて、活性層にかかる電圧は、バイポーラ電源の電圧値 $30\ \text{V}$, $40\ \text{V}$ の際に、それぞれ $26.8\ \text{V}$, $35.5\ \text{V}$ と推定された。このn-Siの電圧降下を考慮した上で、一周期当たりのサブバンド間エネルギー差 ΔE_{21} をそれぞれ計算し、その差分は $\sim 7\ \text{meV}$ と計算された。この値は、図5-8に示すEL測定結果のELピークシフト量 ΔE_S におおよそ一致する。

この結果から、印加電界によるELピークのシフトが観測され、このシュタルクシフトは、Si-QWの印加電界強度変化によるサブバンド間エネルギーシフトによって合理的に説明できることが分かり、サブバンド間遷移の可能性が実験的に示唆された。なお、このEL測定においては、黒体放射の影響を効果的に抑制するためにロックイン検出が用いられていることに注意する必要がある。

➤ 遷移層の膜厚揺らぎによる遷移波長の変化の考察

図5-8に示すEL測定結果において、設計波長が $\lambda = 1.70\ \mu\text{m}$ であったのにもかかわらず、波長 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ の測定範囲における最大波長ピークは、 $\lambda = 2.32\ \mu\text{m}$ であった。これに関して、上述の $\lambda = 1.65\ \mu\text{m}$ 設計素子の考察と同様に、遷移層量子井戸の原子層単位の膜厚揺らぎの遷移波長へ影響を評価する。例として、遷移層量子井戸膜厚が設計値5原子層(ML)に対して、6 MLを想定した際、対応する遷移波長は、 $\lambda \sim 1.7\ \mu\text{m}$ から $\sim 2.3\ \mu\text{m}$ へと変化する。以下では、1 MLの遷移層Si量子井戸の膜厚揺らぎに加え、CaF₂障壁の膜厚揺らぎによる影響についても検討する。図5-9は、遷移層量子井戸の厚さ (d_{well}) と両側の障壁層 (d_1 , d_2) を $\pm 1\ \text{ML}$ で変動させたときのピーク波長の理論計算の結果をまとめたものである。

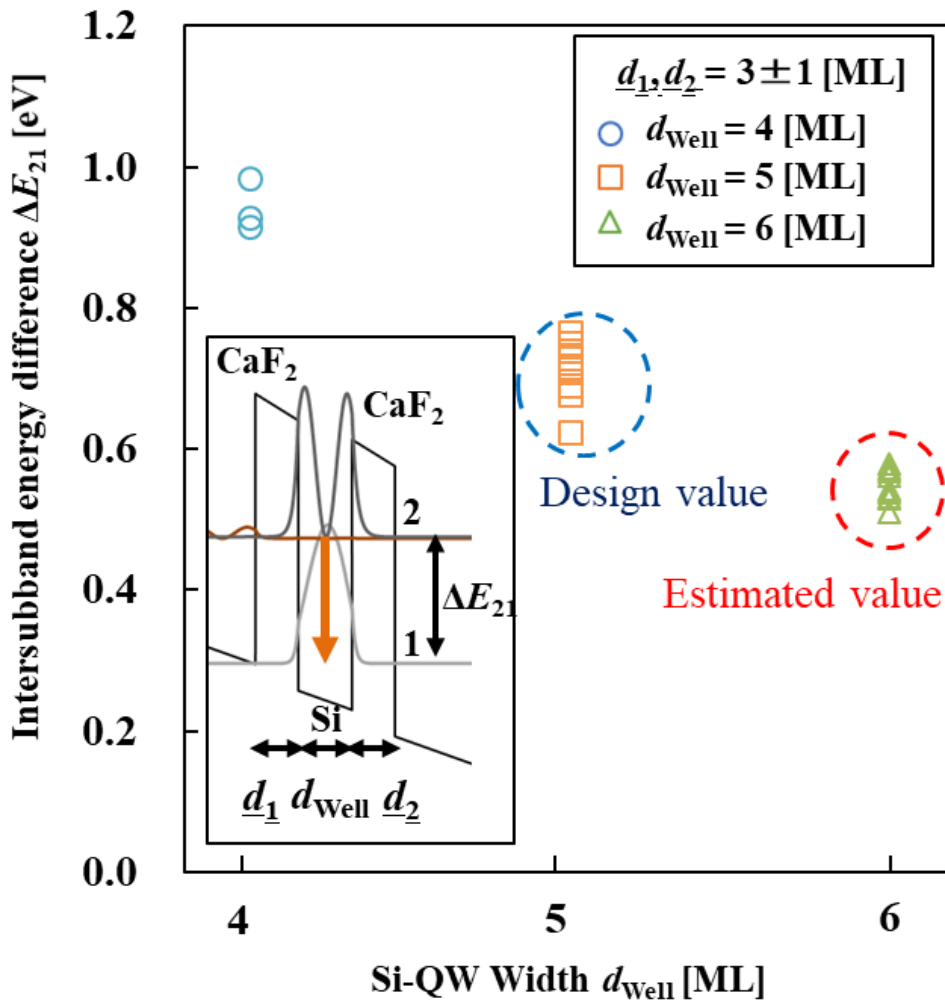


図5-9 Si量子井戸/CaF₂障壁層の膜厚とサブバンド間エネルギー差の関係(理論計算結果) $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計の遷移層構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2 : 3/5/3$)に対して、 ± 1 MLの膜厚揺らぎを考慮した計算結果である(1 ML : 0.31 nm)

図5-9から、 $d_{\text{well}} = 6$ MLの際に、0.5-0.6 eV付近に集中してピーク波長が存在することが分かる。特に、設計構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2 = 3/5/3$ ML)に対して、1 MLの揺らぎを考慮した遷移層構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2 = 4/6/2$ ML)の際サブバンド間エネルギー差は、0.53 eVと計算され、図5-8に示したEL測定結果の $\lambda = 2.32 \mu\text{m}$ の最大ピークと良好な一致が見られる。この結果から、Si上へのCaF₂のエピタキシャル成長に関して、 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子と同様に、原子レベルで平坦かつ島成長による1原子層厚分の低いゆらぎの量子井戸形成の可能性が示唆された。

➤ 想定される活性層構造の考察

図5-6に示した $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計素子のELと比較して、鋭い半値幅($\sim 10 \text{ meV}$)のELが観測された(40 V, 280 mA)。この結果に関して、1 MLの膜厚揺らぎが生じた際に想定される活性層構造模式図を用いて考察する。図5-10に最大ピークが観測された $\lambda = 2.32 \mu\text{m}$ と対応する遷移層構造を有する活性層設計の遷移層及び引抜層周辺図を示す。

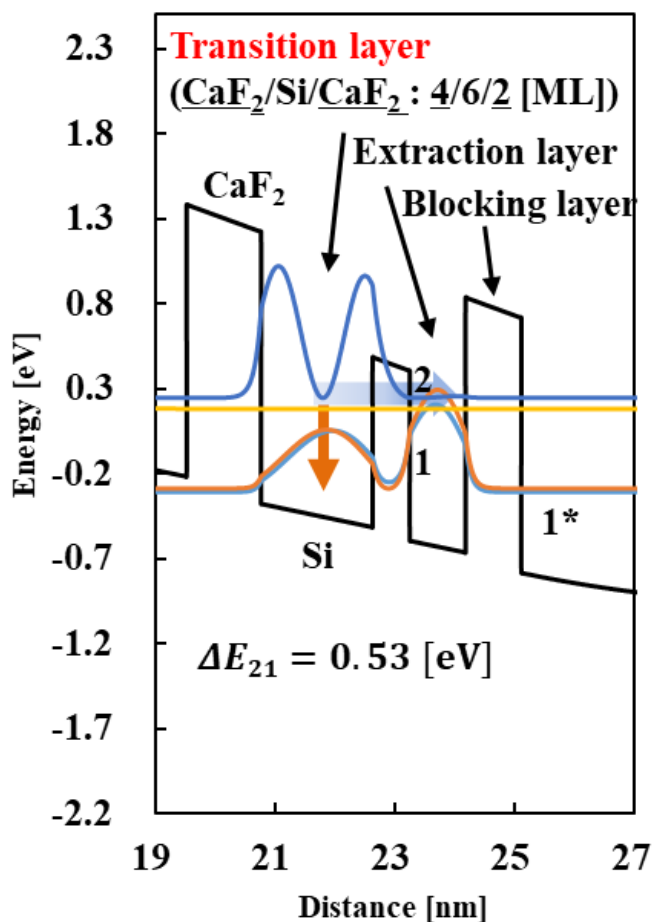


図5-10 膜厚揺らぎが生じた際に想定される活性層構造の遷移層及び引抜層模式図

遷移層の層構成は、設計構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2 = 3/5/3 \text{ ML}$)に対して、1 MLの揺らぎを考慮した遷移層構造($d_1/d_{\text{well}}/d_2 = 4/6/2 \text{ ML}$)を考慮した。想定される活性層構造から見受けられるように、ブロック層の寄与により、遷移層上位準位2からのキャリア流出の抑制が可能($\tau_{\text{esc}} \gg \tau_{21}$)となっている可能が考えられる。このブロック層の寄与に関して、ELのスペクトル広がりから考察する。

式(5-3)に示したように、ELスペクトルのFWHMは、 $\gamma = \hbar(\tau_{21}^{-1} + \tau_{s2}^{-1} + \tau_{s1}^{-1} + \tau_{\text{esc}}^{-1})$ と表すことが出来る。ここで、図5-10に示す活性層構造を想定し、 $T = 300 \text{ K}$ 、Siの音響フォノン散乱を想定した際、井戸厚6 MLのサブバンド間遷移時間 τ_{21} 、上位準位2のサブバンド内散乱時

間 τ_{s2} 、下位準位1のサブバンド内散乱時間 τ_{s1} は、それぞれ0.75 ps, 0.19 ps, 0.37 psと概算された。これらの値を用いるかつ、 $\tau_{esc} \gg \sim \text{sub ps}$ と仮定した際、FWHMは、12 meVと概算され、図5-8に示した $\lambda = 2.32 \mu\text{m}$ のELスペクトルのFWHMとおおよそ一致していることが分かる。

以上より、遷移層Si量子井戸のサブバンド間遷移可能性に加え、ブロック層による上位準位からのキャリア流出の抑制可能性が実験的に示され、このブロック層の作用により、サブバンド間遷移が支配的となることが実験的に明らかとなった。

5.3.3 まとめ

本章では、本研究で作製した量子カスケード構造デバイスに関する評価を行った。SEM像観察から、本研究で提案し導入したドライエッチングプロセスに関して、素子破壊や導波路形状改善等の優位性を示し、Si/CaF₂活性層へ $>10 \text{ kA/cm}^2$ オーダーで電流注入が可能かつスラブ型導波路構造を有する素子作製プロセスであることを示した。また、得られたELスペクトルに対して、膜厚揺らぎによるピーク波長変化、散乱時間、サブバンド間緩和時間等の理論解析結果を対応付けながら、ELスペクトルがサブバンド間遷移に起因する可能性を定量的に示した。更に、素子間のスペクトル評価から、ブロック層のキャリア流出によるスペクトルへの影響を評価した。本研究で示された通り、ブロック層のキャリア流出を抑制した光学遷移が実現可能であることが明らかになったことから、少なくともSi量子井戸内部では反転分布や誘導放出が生じていることが強い根拠をもって推定される。現時点で、実験的にレーザ発振が観察されなかった最大の理由として、端面反射ミラーの端面形状が平滑かつ垂直ではなかったため、共振器構造が形成できていなかったことが挙げられる。最終的に垂直端面またはDFB構造などレーザ発振に必要な反射率を確保可能なミラー構造の作製が可能になれば、レーザ発振の達成可能性が十分に考えられる。もちろん、発振条件を満たすには、反転分布による光利得が、導波路の光損失を超えなければならないが、理論解析からの知見により、現在想定されている導波路の光損失を上回る光利得を実現する設計は可能であると考えている。以上のように、理論解析結果とプロセス改善により、ELスペクトル間と理論解析との間に対応付けながら考察を行えるようになってきたことで、サブバンド間遷移の定量的な解析が可能となりつつあり、本材料系で量子カスケードレーザ実現に向けた大きな進展と言える。なお、しきい値電流密度など、レーザ発振に必要な条件をより精密に見積もるためには、Si-QWの微視的な構造ゆらぎ、欠陥、歪み、温度依存性等の様々な要因を考慮に入れた解析手法の導入が有効である。

参考文献

- [D-1] G. Tei, L. Liu, Y. Koyanagi and Masahiro Watanabe, “Room temperature near-infrared electroluminescence of Si/CaF₂ quantum cascade laser structures grown on an SOI substrate,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 60, p. SBBE03, 2021.
- [D-2] S. Sze, 半導体デバイス基礎理論とプロセス技術, 産業図書, 2004.
- [D-3] G. Tei, Y. Koyanagi, L. Liu, M. Watanabe. “Near-infrared ($\lambda \sim 1.2 \mu\text{m}$) intersubband electroluminescence in Si/CaF₂ quantum cascade structures,” Jpn. J. Appl. Phys., (submitted in Feb. 2023).
- [D-4] J. Faist, Quantum Cascade Lasers, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [D-5] K. L. Campman, H. Schmidt, A. Imamoglu, and A. C. Gossard, “Interface roughness and alloy-disorder scattering contributions to intersubband transition linewidths,” Appl. Phys. Lett., vol. 69, pp. 2554-2256, 1996.
- [D-6] G. Sun, “Intersubband approach to silicon based lasers—circumventing the indirect bandgap limitation,” Adv. Opt. Photonics, vol. 3, pp, 53-87, 2011.
- [D-7] B. K. Ridley, “The electron-phonon interaction in quasi-two-dimensional semiconductor quantum-well structures,” J. Phys. C: Solid State Phys. vol. 15, pp. 5899-5917, 1982.
- [D-8] Mark Lundstorm, Fundamentals of carrier transport, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [D-9] D. Barate, R. Teissier, Y. Wang, and A. N. Baranov, “Short wavelength intersubband emission from quantum cascade structures,” Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 051103, 2005.
- [D-10] 齋藤 侑祐, 近藤 弘規, 渡辺 正裕, “CaF₂/Si量子カスケード構造からの室温電流注入発光,” 第65回応用物理学会春季学術講演会, p.12-431, 2018.

第六章 結論

6.1 結論

光通信技術とCMOS微細加工技術の融合により、シリコン微細加工プロセスを用いてシリコン基板上に光デバイスをオンチップで実現するシリコンフォトリソグラフィは、光通信波長帯のみならず、センシングやイメージングデバイスを一括集積するアプローチとして、近・中赤外~テラヘルツ帯の幅広い範囲への拡大の動きが近年活発化しており、既存のシリコンプロセスとの互換性の高いシリコン基板上集積レーザの実現が期待されている。

本研究では、Si基板上にモノシリック集積可能な光源としての可能性を持つ、Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた近赤外波長量子カスケードレーザを提案し、その実現を研究目標として掲げ、達成目標を1.近赤外波長帯におけるレーザ発振可能性の理論的な解明、2. Si/CaF₂量子井戸内に形成されるサブバンド内・間の散乱ダイナミクス及びサブバンド間光学遷移の理論的・実験的な解明と設定した。研究内容として、近赤外波長帯で光学遷移・反転分布形成可能な活性層設計と電流密度解析、単一縦・横モード動作可能な導波路・共振器構造設計と解析、導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード構造デバイスのプロセス開発と素子作製と光学特性評価を行った。以下に各章のまとめを簡潔に示し、最後に結論を述べる。

第一章では、量子井戸のサブバンド間遷移を原理とする量子カスケードレーザに関して、従来のレーザとの相違点を踏まえながら、動作原理や特徴、現在に至るまでの研究開発の歴史について述べた。そして、近年注目されている近・中赤外波長帯ガスセンシング技術とシリコンフォトリソグラフィプラットフォームとの融合に関する説明を行い、その実現に向け必要不可欠となるSi基板上の光源の候補や研究動向を示した。そして、量子カスケードレーザをSi材料系で実現するメリットと、本研究で用いる材料の特徴や素子構造及び動作原理について述べ、最後に先行研究の到達状況、本研究目的、研究課題について示した。

第二章では、Si/CaF₂量子カスケードレーザの活性層設計、共鳴トンネル電流計算、導波路・共振器設計、閾値電流密度計算を行う上で必要な物理や、計算法、解析結果を示した。章の最後に、近赤外波長帯設計における設計上の課題と本研究で提案する解決法について述べ、近~中赤外波長において、膜厚設計により異なる遷移波長を有する活性層バンドプロフィールと注入電流密度、ファブリ・ペロー型と分布帰還型双方の閾値電流密度の計算結果を示し、反転分布形成の可能性を理論的に示した。

第三章では、サブバンド内・間の散乱ダイナミクス及びサブバンド間光学遷移の理論的・実験的な解明に向けた、導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード素子作製に

おける各プロセスの原理と、用いた装置について述べた。また、Si/CaF₂活性層をMBEによって結晶成長する上で必要な技術について述べ、最後に本研究で提案する反応性イオンエッチングを用いた作製プロセスに関して詳細に述べた。

第四章では、測定に用いた装置の原理と測定条件について記載した。EL測定系に関して、接続図を示し、また、FTIRやロックインアンプ等の原理について述べた。

第五章「結果と考察」では、第三章で得た成果に基づき作製したQC構造デバイス素子のSEM観察結果、EL測定結果及びその考察について述べた。主な成果として、第二章の活性層設計で示した $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$, $1.70 \mu\text{m}$ 設計素子に関して、レーザ発振電界強度におけるELの観測に成功し、それぞれの測定スペクトルについて、遷移層1原子層分の膜厚揺らぎによる遷移波長の変化と、サブバンド内・間の散乱時間、キャリア流出時間を用いて概算される半値幅広がり を考慮することで、理論予測と合理的にフィッティング可能であることを示した。特に、積層周期数25、計300層の活性層を有する $\lambda = 1.70 \mu\text{m}$ 設計素子に関して、鋭い半値幅($\sim 12 \text{meV}$)のELスペクトルが観測され、キャリア流出抑制のためのブロック層の作用により、サブバンド間遷移が支配的となることが明らかになった。また、電流量増大に対する光強度増大、電界強度変化に基因するシュタルクシフトが確認され、以上の結果と考察により、ELがサブバンド間遷移によって生成された可能性を示した。

結論として、本研究では、近赤外波長帯で光学遷移・反転分布形成可能な活性層設計と電流密度解析、単一縦・横モード動作可能な導波路・共振器構造設計と解析を行い、近赤外波長帯におけるSi/CaF₂量子カスケードレーザ実現可能性を理論的に示した。そして、導波路構造及び電流注入機構を有する量子カスケード構造デバイスのプロセスの研究と素子作製、光学特性評価により、遷移層量子井戸の膜厚ゆらぎや散乱時間がスペクトルに与える影響について明らかにした上で、Si/CaF₂量子井戸内のサブバンド間光学遷移可能性を実験的に示した。今後、共振器の作製により、レーザ発振が期待される。さらに、意図した波長でレーザ発振を実現するには、膜厚揺らぎの抑制と結晶性の向上を両立可能な結晶成長プロセスの開発が重要となる。

本研究を通じ、設計と寸法設計上近い素子構造が作製可能となってきたこと、活性層設計や寿命及び緩和時間の概算により、反転分布形成可能性を理論的に解析できるようになってきたこと、そして、EL評価と理論とのフィットからサブバンド間遷移可能性を定量的に議論が出来るようになってきたことが、本材料系におけるレーザ発振に向けた基礎的な研究フェーズで大きな進展であると言える。

6.2 今後の方針-レーザ発振に向けて-

6.2.1 はじめに

今後のレーザ発振に向け、結晶成長、活性層設計、素子構造に関する研究方針について述べる。

6.2.2 膜厚揺らぎ、表面平坦性に対する結晶成長温度依存性の評価

本研究において、設計波長と異なる波長におけるEL観測に関して、Si/CaF₂量子井戸の原子層オーダーの膜厚揺らぎによるものと結論付けた。よって、設計波長からのEL、反転分布形成に向け、Si/CaF₂量子井戸の膜厚ゆらぎを抑制することが最優先課題として考えられる。ここでは、基本的な層構造(Si/CaF₂/Si基板)に立ち戻り、2022年に本研究室のSaitoらによって報告されたCaF₂上のSi成膜における粗さ制御の手法の一つである、サーファクタント効果や結晶成長温度変化による表面平坦化についての研究を示す^{E-1)}。はじめに、以下に試料作製プロセスを記す。

試料作製プロセス

1) 基板洗浄(SPM)

- ・ n-Si(111) 0.1°オフセット

2) 結晶成長(MBE)

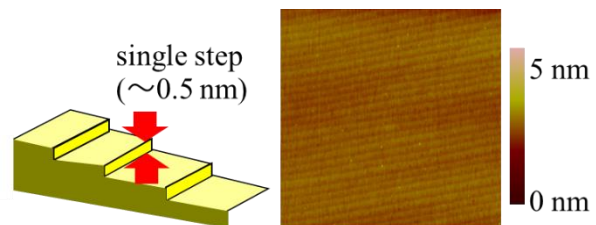
- ・ CaF₂: 膜厚0.94nm/ 成長温度 $T_{S_CaF_2} = 80, 300\text{ }^\circ\text{C}$ with ion assist

- ・ Si: 膜厚3.1nm/成長温度 $T_{S_Si} = 80, 300, 400, 500, 600\text{ }^\circ\text{C}$

As照射: 有(10^{19}cm^{-3} 相当のdose)/無

3) 粗さ測定(AFM) @大気中

- ・ 成膜Si層表面の平坦性評価(2乗平均粗さ:RMS)



Si : 3.1nm
CaF ₂ : 0.94 nm
n-Si (111) 0.1° off sub

次に、CaF₂の成長温度 $T_{S_CaF_2} = 80\text{ }^\circ\text{C}$ の際のSi表面AFM像を図6-1に示す。

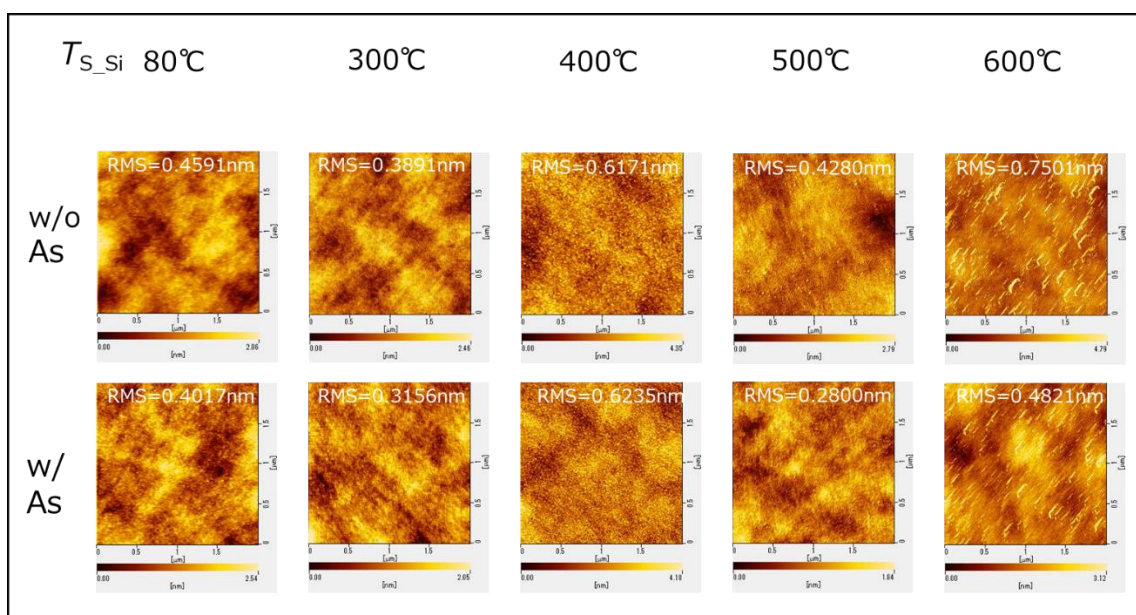


図6-1 CaF_2 の成長温度 $T_{\text{Si}} = 80\text{ }^\circ\text{C}$ の際のSi表面AFM像^{E-1)}

図左から、 CaF_2 の成長温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、Siの成長温度が $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ である。上段がAs照射を行っていない、下段がAs照射を行った結果である。Siの成長温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ では、As照射の有りに関わらず、島状のファセット形成が顕著になり始め、平坦性の担保が困難であることが示唆された。

次に、 CaF_2 の成長温度 $T_{\text{Si}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ の際のSi表面AFM像を図6-2に示す。

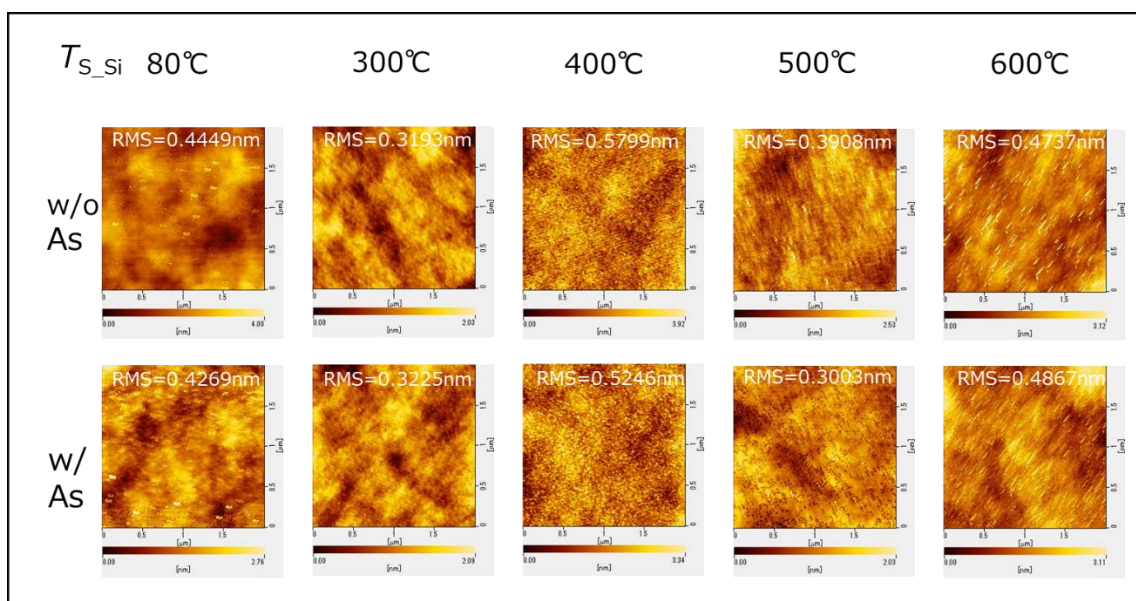


図6-2 CaF_2 の成長温度 $T_{\text{Si}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ の際のSi表面AFM像^{E-1)}

図左から、CaF₂の成長温度300℃、Siの成長温度が80℃、300℃、400℃、500℃、600℃である。上段がAs照射を行っていない、下段がAs照射を行った結果である。下地のCaF₂の成長温度による明確な違いはほぼ見られないことがわかる。以上の結果を踏まえ、RMSの値をグラフにプロットし、図6-3に示す。

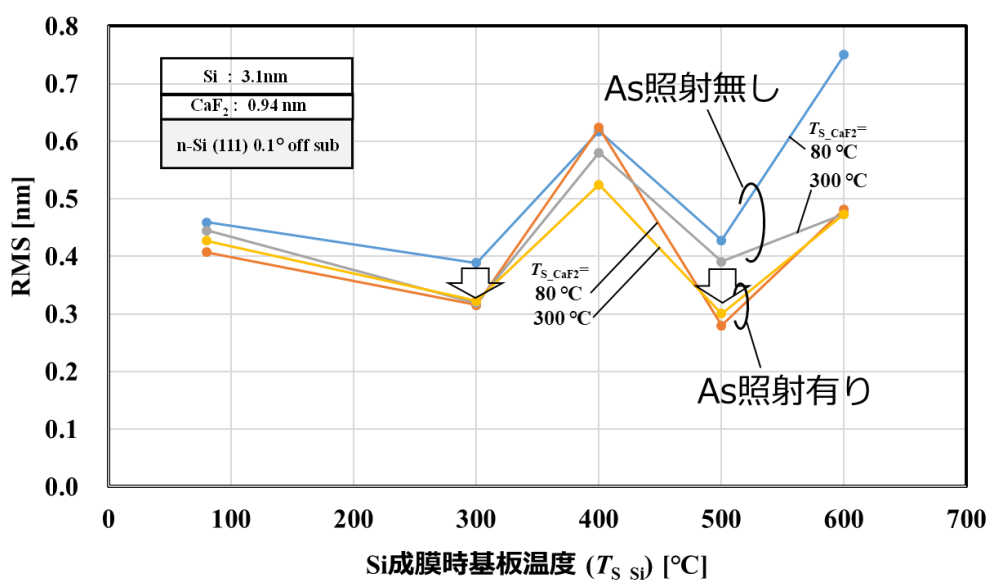


図6-3 Si表面2乗平均粗さ (RMS) のSi成長温度依存性とAs照射効果^{E-1)}

As照射が無い場合、Si成膜時の基板温度を80℃から600℃の間で変化させた際に、600℃でRMS値が大きくなるの傾向が見受けられ、原因として、島状成長の促進が考えられる。一方、基板温度400℃におけるRMS値の増大については、現在調査段階である。次に、As照射がある場合、全体の挙動はAs照射無の場合と同様の傾向を示すことが判明した。さらに、As照射がある場合は、RMS値が同等か、または、低い値を示す傾向が確認された。Si成膜温度300℃、500℃においては、As照射によりRMS値が20-25%程度低減されることが確認されている。

以上の研究成果を踏まえ、Si/CaF₂QCLの活性層構造を作製する際、結晶成長温度を300℃とすることが、平坦性の観点から望ましいと考えられるが、数百層に及ぶ超格子構造の場合の挙動に関しては、より詳細な調査を行う必要がある。また、Si量子井戸に対してのAs照射は、フリーキャリア吸収損失の増大につながるため、Si/CaF₂ QCLの活性層構造に対しては(特にコア中心部分)、定性的には行わないほうが良いと考えられる。今後、成長温度依存性に対して、共鳴トンネルダイオード(RTD)をQCLの構成要素として捉え、RTDの電気特性の評価とQCL素子の光学特性組み合わせ、より詳細な評価を行う必要がある。なお、上記の内容は、平坦性に関する考察であり、結晶性に関して、特にSiについて温度条件によっては(低温成長時)アモルファスSiで形成されている可能性が大きく、結晶性に伴う欠陥準位への

チャージアップによるサブバンドエネルギー準位の変動等の影響は動作上望ましくないと考える。よって、方針としては、結晶性と平坦性の両立可能な温度条件を模索していくことが必要であると言える。

6.2.3 CaF₂埋め込み型Si/CaF₂量子カスケードレーザ

素子構造の今後の方針について述べる。本研究においては、スピコートによる塗布とアニールにより簡易的に形成可能であるSOG(SiO₂)を導波路のクラッドとして用い、Si/CaF₂活性層(コア)がSiO₂に埋め込まれた構造であった。図6-4に素子構造図とクラッド/コア界面の結晶構造模式図を示す。

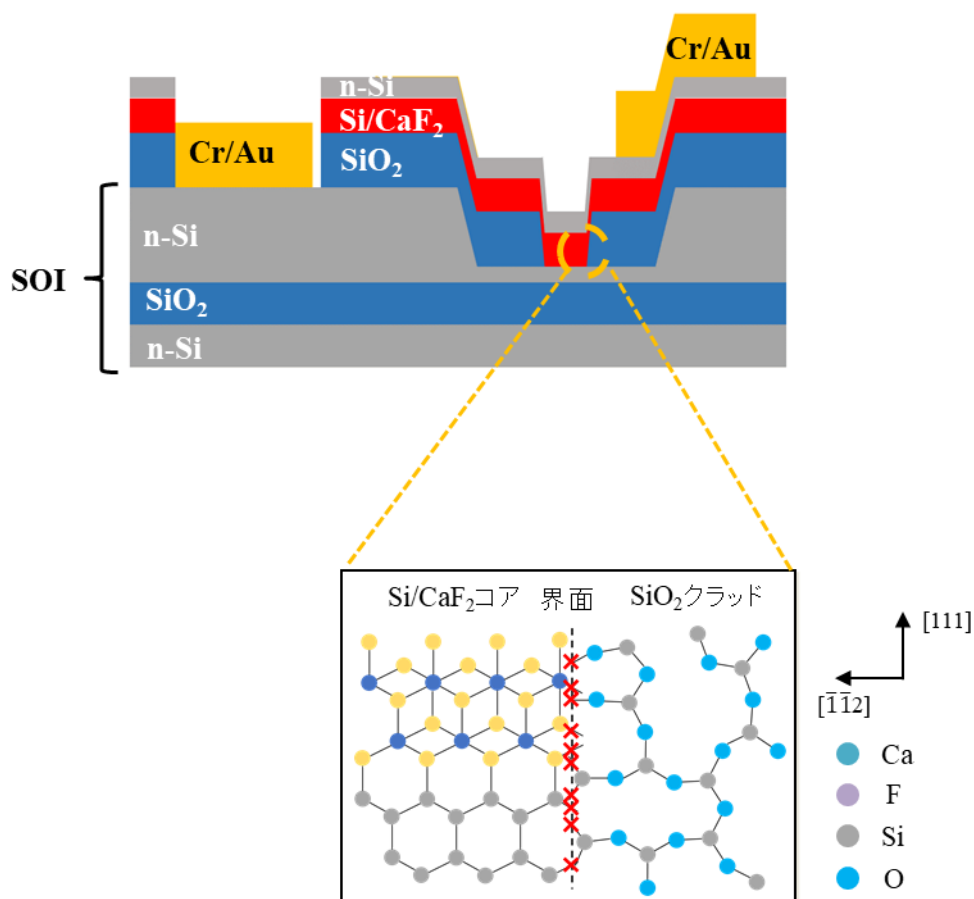


図6-4 SiO₂をクラッドとする従来型のSi/CaF₂量子カスケードレーザ構造

SiO₂はアモルファスであり、Si/CaF₂活性層(コア)とSiO₂領域との界面において、ダングリングボンドによる欠陥が発生する可能性が挙げられる^{E-2)}。この欠陥が電流のパスとなることで、リーク電流の発生に寄与することが考えられ、この対策が必要である。そこで、対策として、CaF₂埋め込み型Si/CaF₂量子カスケードレーザを提案する。図6-5に素子構造図とクラッド/コア界面の結晶構造模式図を示す。

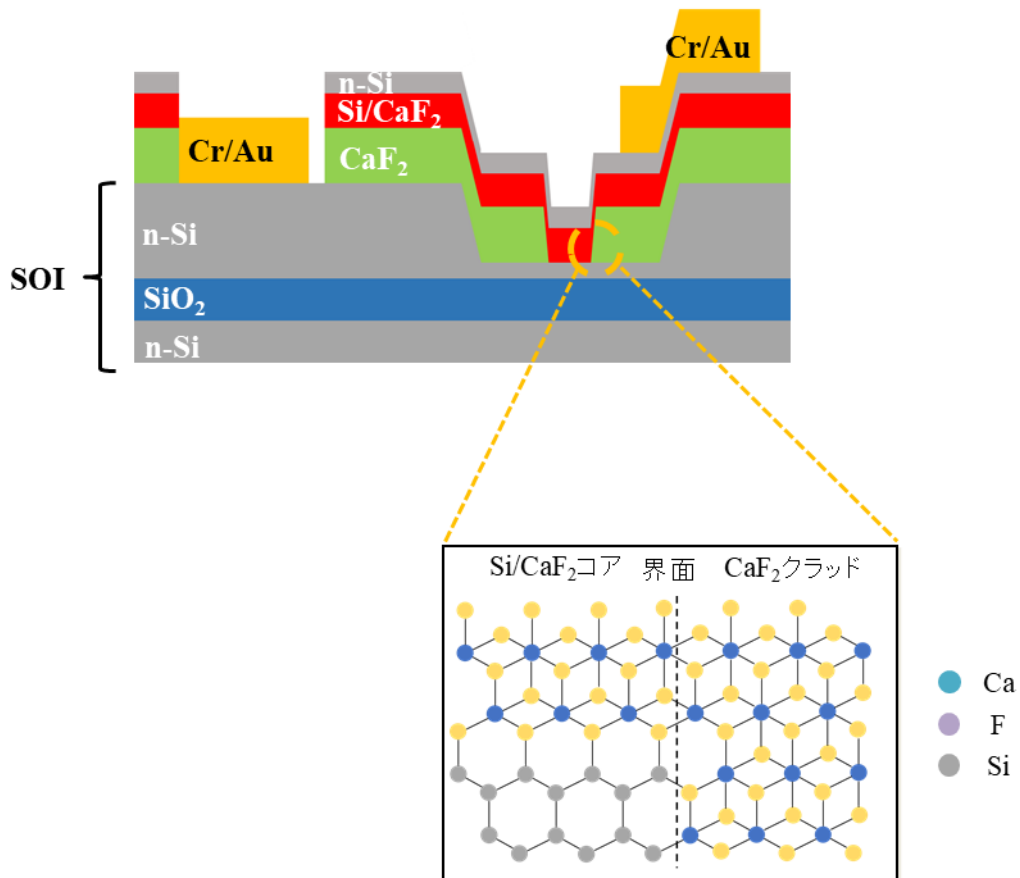


図6-5 CaF₂をクラッドとするSi/CaF₂量子カスケードレーザ構造

Si/CaF₂活性層(コア)をCaF₂で埋め込むことで、SiO₂をクラッドとした際と比較して、界面における欠陥の抑制が期待可能となり、界面のリーク電流の低減が期待可能である。これにより、活性層へ効率的な電流注入が可能となると考える。更に、近・中赤外波長領域において、

SiO₂は、波長< 3 μmで透明であるのに対して、CaF₂は、波長< 8 μmで透明である。よって、CaF₂をクラッド材料に用いることで、Si/CaF₂ QCLの動作波長範囲を~8 μmにまで拡大可能であると考えられる。以下に、λ = 5.93 μmの活性層設計例と共鳴トンネル電流密度の計算結果をそれぞれ図6-6,6-7に示す。

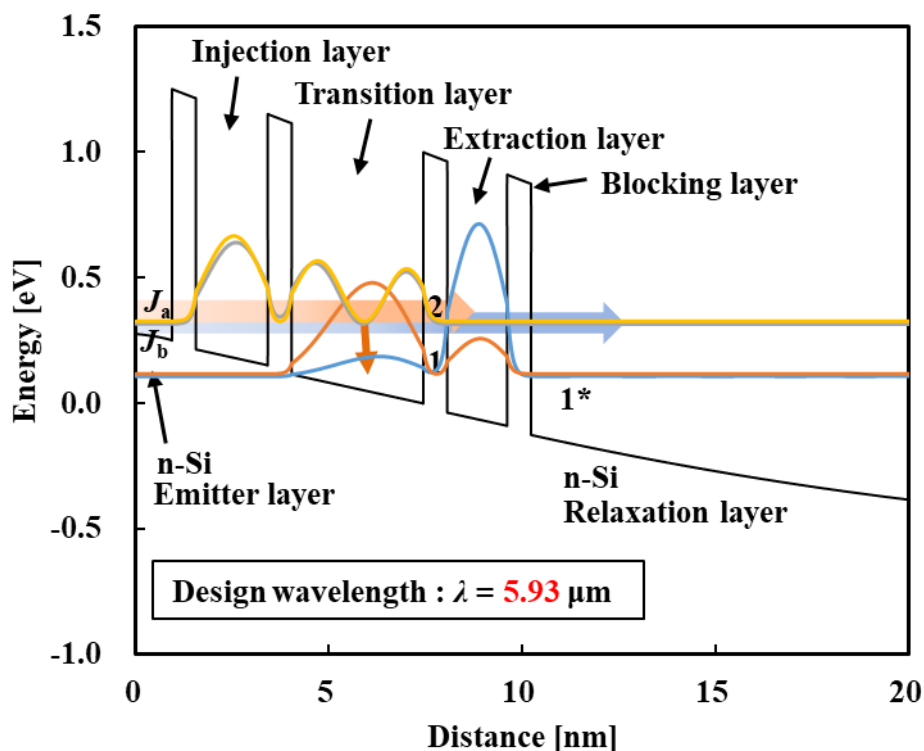


図6-6 設計波長 $\lambda = 5.93 \mu\text{m}$ の活性層バンドプロファイル。 エミッタ層・緩和層を除く膜厚構成はエミッタ側の第一障壁から $0.63 / 1.9 / 0.63 / 3.5 / 0.63 / 1.6 / 0.63 \text{ nm}$ (CaF₂, Si)である。フリーキャリア吸収損失の影響を考慮し、エミッタ層3原子層分(0.94 nm)のみ、ドーピング濃度 $N_d = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、緩和層は $N_d = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ としている。

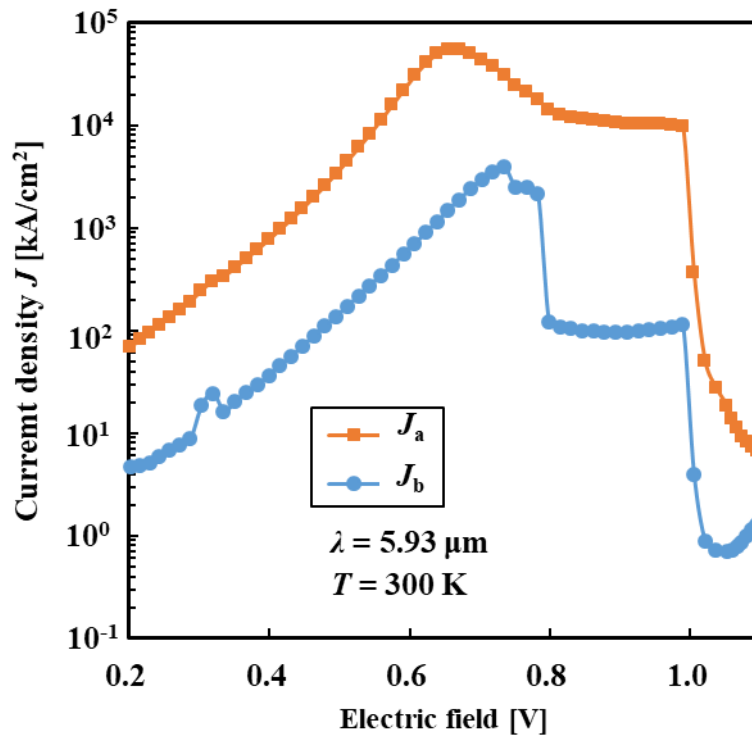


図6-7 $\lambda = 5.93 \mu\text{m}$ 活性層設計の遷移層に注入可能な電流密度 J_a 、ブロック層を通過して緩和層まで到達する電流密度 J_b の計算結果

遷移層へ到達可能な電流密度 J_a とブロック層を透過する電流密度 J_b の最大値はそれぞれ 55 kA/cm^2 , 3.9 kA/cm^2 と概算され、 $J_a : J_b = 14 : 1$ と計算された。なお、2.5.2節の図2-12に示したように、n-Siのフリーキャリア吸収損失 α_{fc} は、近赤外波長帯と比較して中赤外帯で大きな損失となる。例として、 $\lambda = 5.93 \mu\text{m}$ 、ドーピング濃度 $N_d = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $\alpha_{fc} = 78 \text{ cm}^{-1}$ と計算される。よって、 $J_a > J_{th}$ となる条件下で、活性層のドーピング濃度設計を注意して行う必要がある。

6.2.4 活性層設計方針

最後に、Si/CaF₂量子カスケードレーザの活性層設計方針に関して述べる。レーザ発振に向けた設計方針として、1.遷移層へ効率的な電流注入、2.閾値電流密度低減 により、遷移層への注入電流密度 J_a と閾値電流密度 J_{th} の比を可能な限り大きく取ることが望ましい。1の実現のためには、注入層設計において、量子井戸の基底準位を用いた注入準位設計により、注入層における不要なサブバンド間遷移を抑制し、効率的に遷移層上位準位へ共鳴トンネリングによる電子注入が可能となると考えられる。図6-8に注入層の基底準位を用いて遷移層の上位準位へ電子注入を想定した活性層設計例を示す^{E-3}。また、障壁層厚さを閉じ込めが可能な範囲で可能な限り薄膜化することで、透過率の増大、 J_a の増大が期待でき

る。なお、 $\lambda < 2 \mu\text{m}$ の短波長設計に従い、井戸幅狭く、障壁厚くする必要があり、サブバンド設計がよりシビアになる。

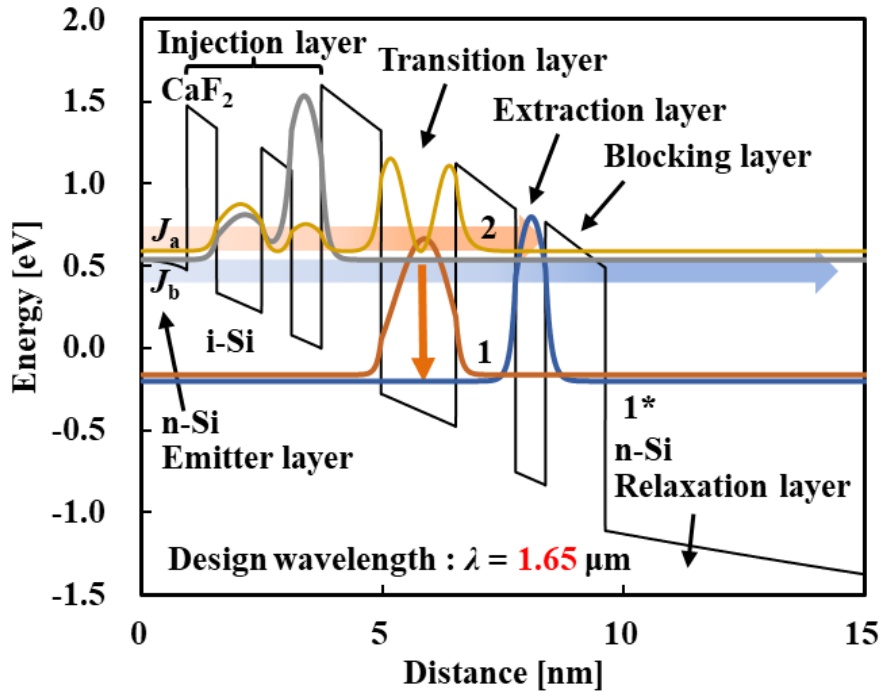


図6-8 注入層から遷移層上位準位にかけて、基底準位による電子注入可能なサブバンド設計を行った $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ の活性層バンドプロファイル^{E-3)}。エミッタ層・緩和層を除く膜厚構成はエミッタ側の第一障壁から0.63/0.94/0.63/0.63/1.3/1.6/1.3/0.63/1.3 nm (CaF₂, Si)である。フリーキャリア吸収損失の影響を考慮し、エミッタ層3原子層分(0.94 nm)のみ、ドーピング濃度 $N_d = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、緩和層は $N_d = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ としている。

一方、閾値電流密度の低減を目指す上で、遷移層上位寿命 τ_2 を、サブバンド間遷移時間 τ_{21} とおおよそ等しいレベルで長い時間確保することが望ましい。図6-9に、ファブリ・ペロー型の閾値電流密度の遷移層上位寿命依存性を示す。

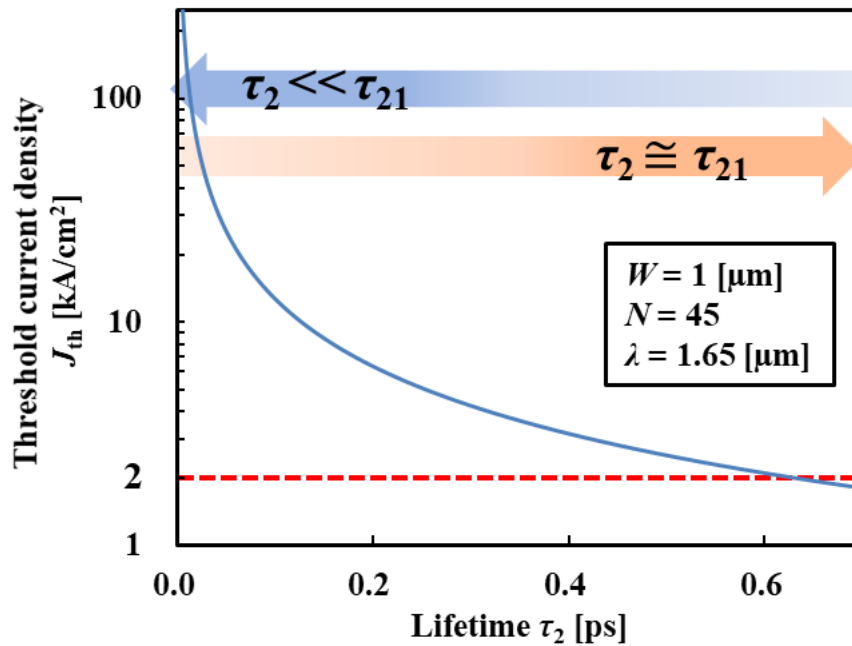


図6-9 閾値電流密度の遷移層上位寿命依存性($\lambda=1.65 \mu\text{m}$)^{E-3}

図6-8に示す $\lambda=1.65 \mu\text{m}$ 設計の際、 $\tau_{21} \cong 0.63 \text{ ps}$ と概算されたが、 $\tau_{21} \cong \tau_2 \cong 0.63 \text{ ps}$ となることで、閾値電流密度 $< 2 \text{ kA/cm}^2$ を期待可能な一方、 $\tau_2 \ll \tau_{21}$ になるに従い、閾値電流密度の悪化が読み取れる。 $\tau_2 \ll \tau_{21}$ となる原因として、遷移層上位準位からのトンネリングによる流出時間 τ_{esc} が短くなる ($\sim \text{Si}$ バルクの散乱時間に近づく) ことが挙げられ、図6-8に示すブロック層 (Blocking layer) の導入により、キャリアの流出を防ぎ、 $\tau_{21} \cong \tau_2$ が可能となると考えられる。このブロック層導入による τ_2 への半定量的な評価は、遷移層へ到達可能な電流密度 J_a とブロック層を透過する電流密度 J_b の比によって評価可能である。本研究においては、 $J_a : J_b$ が 10:1 程度確保可能かつ、 $J_a > 10 \text{ kA/cm}^2$ であれば、想定される $\sim 2 \text{ kA/cm}^2$ の閾値電流密度以上の電流注入可能性が確保されるはずである。最後に、 $\tau_{21} \cong \tau_2 \cong 0.63 \text{ ps}$ とした際の $\lambda=1.65 \mu\text{m}$ のファブリ・ペロー型の閾値電流密度の積層周期数依存性と、 J_a, J_b の計算結果を示す。

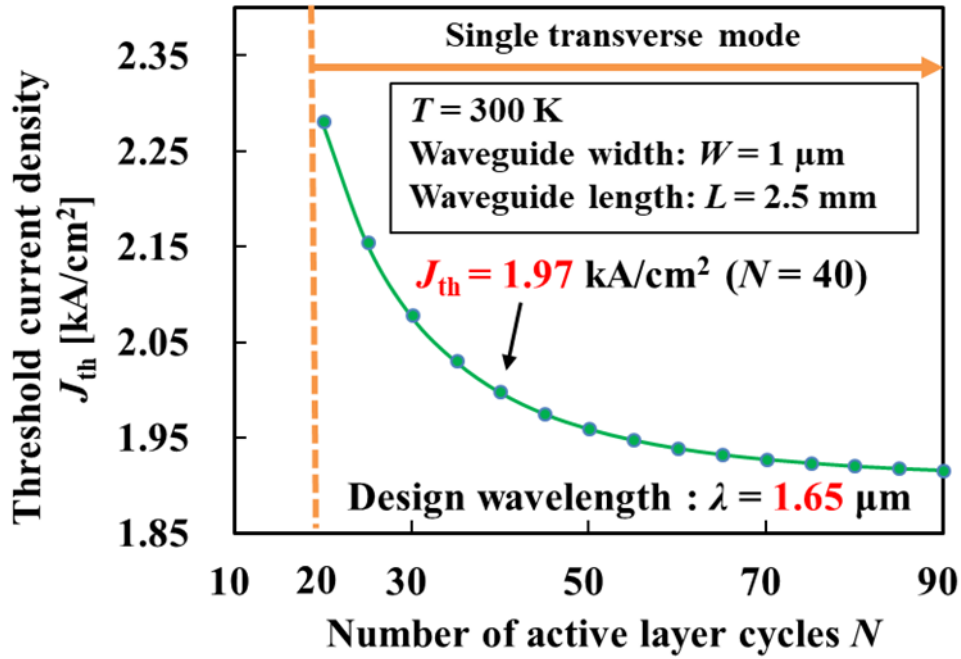


図6-10 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 設計において、ファブリ・ペロー型構造を想定した際の、閾値電流密度の活性層積層周期数依存性^{E-3)}

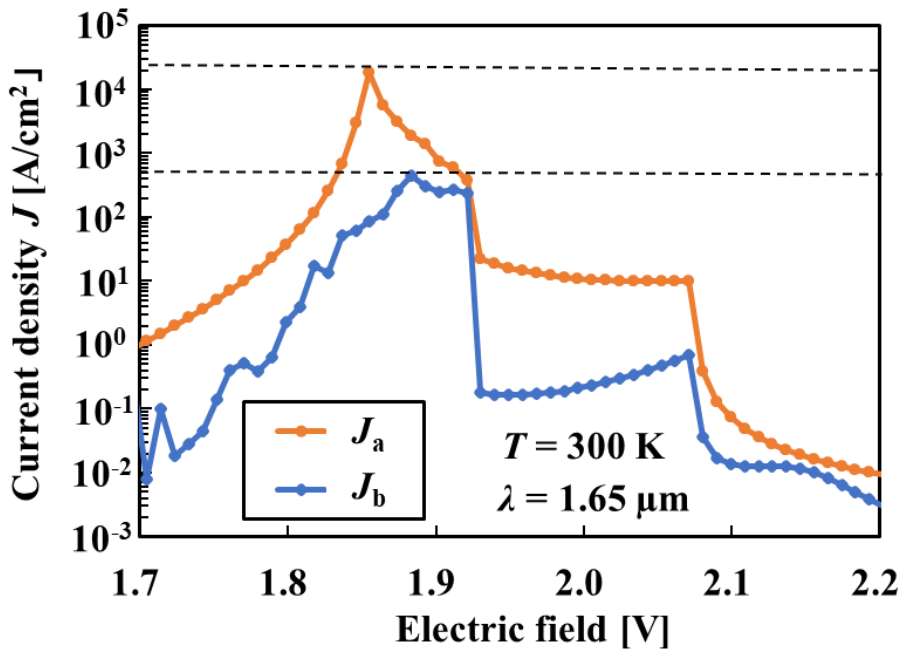


図6-11 $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ 活性層設計における遷移層に注入可能な電流密度 J_a 、ブロック層を通過して緩和層まで到達する電流密度 J_b の計算結果^{E-3)}

6.2.5 膜厚揺らぎに対応可能な注入層・引抜層設計方針

本論文でこれまでに述べた活性層設計については一貫して、共鳴トンネル効果によるキャリア注入及び共鳴トンネルとフォノン散乱を組み合わせたキャリア引抜機構を想定したものであった。本節では、膜厚揺らぎに対して対応可能な注入層・引抜層設計方針について述べる。なお、具体的な膜厚及びサブバンド準位設計は今後の課題であり、本論文においてはコンセプト段階に留める。図6-12に現在の活性層構造模式図(左図)と膜厚揺らぎに強い注入層・引抜層を有する活性層構造模式図(右図)を示し、それぞれの特徴をまとめ表6-1に示す。

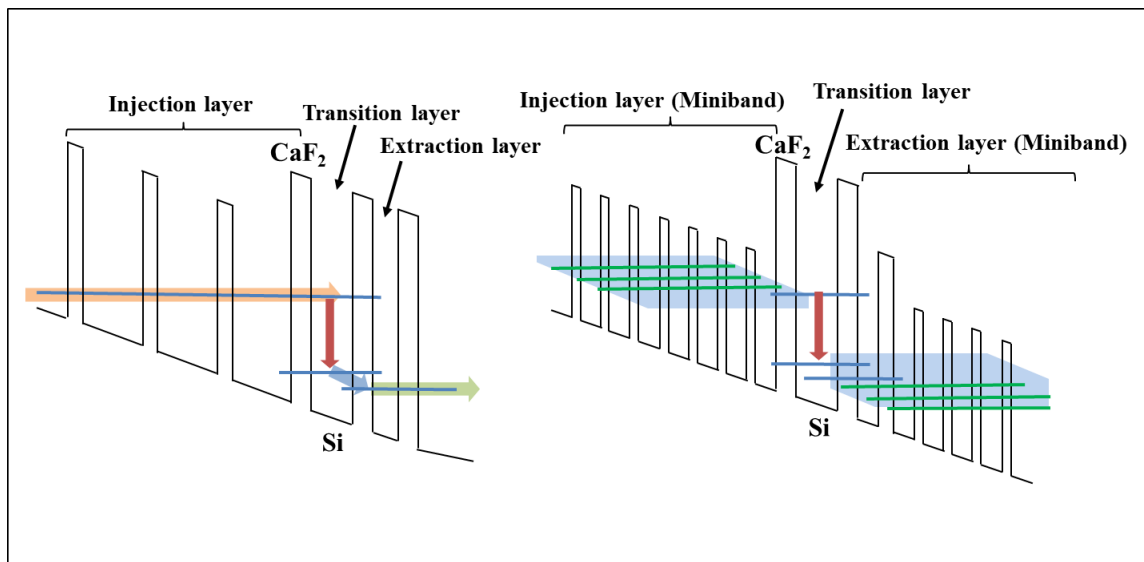


図6-12 本研究の活性層構造模式図(左図)と膜厚揺らぎに強い注入層・引抜層を有する活性層構造模式図(右図)

表6-1 本研究の活性層構造と膜厚揺らぎに対応可能な注入層・引抜層を有する活性層構造の比較

	本研究の活性層構造	膜厚揺らぎに対応可能な注入層・引抜層を有する活性層構造
キャリア注入	共鳴トンネル	フォノン散乱+ミニバンド
キャリア引抜	共鳴トンネル+フォノン散乱	フォノン散乱+ミニバンド
メリット	層数:少 → 結晶成長時間: 短 RTD の知見・解析を適用	膜厚揺らぎに強い 注入・引抜層膜厚設計自由度:大
デメリット	膜厚揺らぎに弱い 注入・引抜層膜厚設計自由度:小	層数:多 → 結晶成長時間: 大

図6-12の左に示すのは、本研究における活性層構造であり、共鳴トンネルを用いたキャリア注入を、そして、共鳴トンネル+フォノン散乱をキャリア引抜として想定している。構造上のメリットとして、キャリア注入や引抜に必要な層数を設計上最小限に抑えることで、結晶成長時間を短縮可能であること、RTDをQCLの構成要素として捉えることで、サブバンド設計や電流計算等の知見・解析を適用可能な点が挙げられる一方で、注入層・引抜層の膜厚揺らぎに対する許容範囲が狭く、また、膜厚設計自由度が小さいことがデメリットである。図6-12右図に示す注入層と引抜層の双方に対してミニバンド構造^{E4)}の導入を想定した活性層設計においては、膜厚揺らぎに強い注入・引抜層膜厚設計が可能となり、設計の自由度が向上し、更に結晶成長も容易となる。

6.2.6 最後に

最後に、本材料系を用いて、そして、近赤外波長帯でレーザ発振を目指す上で特筆すべき点を記す。第5章の図5.5や図5.9で示したように、原子層オーダーの揺らぎに対してサブバンド間エネルギー差に対応する遷移波長が顕著に変化するため、設計波長付近からの光放出及びレーザ発振に向け、特に遷移層のSi量子井戸の膜厚揺らぎに関しては、一貫して膜厚ゆらぎを±1原子層未満に抑える結晶成長技術の確立が必要となる(一般的な中赤外~THz帯QCLは井戸厚が数nm~数十nmオーダーであり、原子層オーダーの膜厚揺らぎに対するサブバンド間エネルギー差の変動がより鈍感となり、膜厚揺らぎによる遷移波長変化は桁で小さい)。今後、Si量子井戸の膜厚ゆらぎを±1原子層未満に抑える結晶成長技術の確立、そして、6.2.4-6.2.5節で示した活性層設計や素子構造設計との組み合わせにより、効率的な反転分布形成、設計波長からのレーザ発振が期待される。

参考文献

- [E-1] 齊藤 雅高, 鄭 源宰, 劉 龍, 小柳 陽平, 菅原 大暉, 渡辺 正裕, “CaF₂/上に成膜したSi薄膜の表面平坦性に対するAs照射効果,” 第69回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-202, Mar. 2022.
- [E-2] 伊藤 滉悟, 鈴木 優輔, 星野 麻衣子, 宇佐見 遼也, 村上 寛太, 渡辺 正裕, “CaF₂埋め込み構造による Si/CaF₂ p型共鳴トンネルダイオードのリーク電流低減,” 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-253, Sept. 2022.
- [E-3] 鄭 源宰, 劉 龍, 齊藤 雅高, 松浦 耕洋, 杉山 裕太, 渡辺 正裕, “Si/CaF₂ヘテロ構造を用いた波長1.6 μm 帯量子カスケードレーザの理論解析,” 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 03-477, Sept. 2022.
- [E-4] 山西 正道, 枝村 忠考, 秋草 直大, “量子カスケードレーザー開発と計測への応用,” 光学, vol. 40, pp.142-147, 2011.

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教官である渡辺正裕准教授には、大学院修士・博士課程の計五年間大変お世話になりました。半導体物性、ナノテクノロジー、半導体デバイス工学に対する深い知見や経験を基に、研究に対する考え方、望む姿勢、理論的な知識、そして実験方法等多岐に渡るご指導をいただき、多くのことを学ばせていただいたことを深く感謝いたします。

大学院入学当初より発表会を通じて、論理的で的確なご指摘や心温かいアドバイスを数多くいただきました、そして、本論文審査を快く引き受けてくださいました東京工業大学 筒井一生教授、植之原裕行教授、西山伸彦教授、鈴木左文准教授に心より感謝申し上げます。

光通信研究会を通じて、幅広い研究分野の知見や研究に対する姿勢を学ばせて頂きました、東京工業大学 末松安晴名誉教授、伊賀健一名誉教授、小林功郎名誉教授、荒井滋久教授、浅田雅洋教授、小山二三夫教授、宮本恭幸教授、宮本智之准教授、相川洋平助教授、上智大学 岸野克己教授、下村和彦教授、菊池昭彦教授、野村一郎教授、横浜国立大学 馬場俊彦教授、西島善明准教授、大阪大学 富士田誠之准教授、工学院大学 本田徹教授、尾沼猛儀教授、山口智弘准教授、東京都立大学 須原理彦教授、宮崎大学 荒井昌和准教授、早稲田大学 宇高勝之教授、豊橋技術科学大学 関口寛人准教授、金沢大学 丸山武男准教授に深く感謝致します。

量子カスケードレーザの理論から結晶成長に至るまで、幅広く研究、数多くの論文を出版なさっておられますこの分野のスペシャリストである情報通信研究機構の安田浩朗様には、本論文の外部審査員を快くお受けくださり、深く感謝申し上げます。

研究を進めるうえで不可欠であったJ2棟クリーンルームおよびG2棟実験室の維持管理をして下さり、安全な利用方法などについてご指導下さりました、大見俊一郎准教授、南雲祐治技術支援員、斉藤範之技術支援員、加藤有光技術支援員に感謝いたします。

研究室の先輩として、実験装置の扱い方や研究内容について、親身になってご教示、議論くださいました、齋藤侑祐氏、近藤弘規氏、大野綜一郎氏、福山聡史氏、熊谷佳朗氏、劉龍氏に感謝申し上げます。

研究室の同期、後輩として充実した研究生活を共に過ごせました、利根川啓希氏、三上

萌氏、廣瀬皓大氏、冨澤勘太氏、市川研佑氏、小柳陽平氏、佐藤穂波氏、北村研太氏、菅原大暉氏、伊藤滉悟氏、鈴木優輔氏、斉藤雅高氏、松浦耕洋氏、勝見駿斗氏、星野麻衣子氏、杉山裕汰氏、山口貴之氏、宇佐見遼也、村上寛太に感謝申し上げます。

大学院の先輩、友人、後輩として多くの刺激を受けました、大見研究室のRengie Mark D. Mailig氏、Kyung Eun Park氏、Min Gee Kim氏、Ju Young Pyo氏、Joong Won Shin氏、Eun Ki Hong氏、堀内勇介氏、片岡正和氏、森田大貴氏、田沼将一氏、西山研究室の各務響氏、御手洗拓也氏、浅田研究室の松田佑樹氏、鈴木研究室の近藤俊氏、沖野研究室の末永祐磨氏、阿部優凜氏、日原弘喜氏に感謝申し上げます。

研究生生活や学会発表などを円滑に進められるよう事務手続きをスピーディーかつ正確に行って下さった、安元英子さんに感謝いたします。

就職活動の際に、親身になって相談に乗ってくださり、数多くのアドバイスをくださいました、東京工業大学イノベーション人材養成機構 和泉章特任教授に感謝申し上げます。

研究活動のご支援を頂きましたカシオ科学振興財団に深く感謝申し上げます。

最後に、大学院博士課程まで精神的・経済的に支えてくれた家族に感謝いたします。ありがとうございました。

付属 本論文に関連する発表リスト

論文

1. Gensai Tei, Long Liu, Yohei Koyanagi, Masahiro Watanabe, “Room temperature near-infrared electroluminescence of Si/CaF₂ quantum cascade laser structures grown on SOI substrate,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 60, SBBE03, Mar. 2021.
2. Gensai Tei, Long Liu, Masahiro Watanabe, “Design and analysis of Si/CaF₂ near-infrared ($\lambda \sim 1.7 \mu\text{m}$) DFB quantum cascade laser for silicon photonics,” IEICE Transactions on Electronics, (to be published in vol. E106-C, No.5, May. 2023).
3. Gensai Tei, Yohei Koyanagi, Long Liu, Masahiro Watanabe, “Near-infrared ($\lambda \sim 1.2 \mu\text{m}$) intersubband electroluminescence in Si/CaF₂ quantum cascade structures,” Japanese Journal of Applied Physics, (submitted in Feb. 2023).
4. Long Liu, Gensai Tei, Masahiro Watanabe, “Design, Fabrication, and Evaluation of Waveguide Structure Using Si/CaF₂ Heterostructure for Near- and Mid- Infrared Silicon Photonics,” IEICE Transactions on Electronics, vol. E106-C, no.1, 2023.
5. Long Liu, Gensai Tei, Masahiro Watanabe, “Analysis of mid-infrared (3.78 μm) quantum cascade lasers using Si/CaF₂ heterostructure,” IEICE Transactions on Electronics, (submitted in Feb. 2023).

国際会議

1. Gensai Tei, Liu Long, Yohei Koyanagi, Masahiro Watanabe. Room Temperature Near Infrared Electroluminescence of Si/CaF₂ Quantum Cascade Laser Structures grown on SOI Substrate, The 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, The Japan Society of Applied Physics, pp. 301-302, Sept. 2020.
2. Gensai Tei, Kenta Kitamura, Liu Long, Yohei Koyanagi, Daiki Sugawara, Masahiro Watanabe. Proposal and analysis of Si/CaF₂ Distributed feedback waveguide for near- and mid- infrared applications, 26th Microoptics conference, The Japan Society of Applied Physics, pp. 262-263, Sept. 2021.
3. Long Liu, Soichiro Ono, Gensai Tei, Masahiro Watanabe. Design, fabrication, and evaluation of waveguide structure for Si/CaF₂ quantum-well intersubband transition lasers, The 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials, The Japan Society of Applied Physics, pp. 785-786, Sept. 2019.

国内会議

1. 鄭源宰, 大野 綜一郎, 劉 龍, 渡辺 正裕, CaF₂/Siへテロ構造を用いた近赤外波長量子カスケードレーザの理論解析, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会, p. 11-427, Mar. 2019.
2. 鄭源宰, 劉 龍, 小柳 陽平, 渡辺 正裕, CaF₂/Siへテロ構造を用いた近赤外波長量子カスケードレーザの作製プロセス, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-344, Sept. 2019.
3. 鄭源宰, 劉 龍, 齊藤 雅高, 松浦 耕洋, 杉山 裕太, 渡辺 正裕, Si/CaF₂へテロ構造を用いた波長1.6 μm帯量子カスケードレーザの理論解析, 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 03-477, Sept. 2022.
4. 小柳 陽平, 鄭源宰, 劉 龍, 渡辺 正裕, CaF₂/Siへテロ構造を用いた近赤外波長量子カスケードレーザの理論解析, 第81回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-015, Sept. 2020.
5. 北村 研太, 鄭源宰, 劉 龍, 小柳 陽平, 菅原 大暉, 渡辺 正裕, Si/CaF₂へテロ構造を用いた分布帰還型導波路の設計とグレーティング構造形成プロセス, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-309, Sept. 2021.
6. 菅原 大暉, 劉 龍, 鄭源宰, 小柳 陽平, 北村 研太, 渡辺 正裕, 単一障壁p型トンネルダイオードを用いたSi/CaF₂界面における価電子帯障壁高さ(ΔE_v)の評価, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-311, Sept. 2021.
7. 齊藤 雅高, 鄭源宰, 劉 龍, 小柳 陽平, 菅原 大暉, 渡辺 正裕, CaF₂/上に成膜したSi薄膜の表面平坦性に対するAs照射効果, 第69回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-202, Mar. 2022.
8. 菅原 大暉, 劉 龍, 鄭源宰, 小柳 陽平, 北村 研太, 渡辺 正裕, p型単一障壁トンネルダイオード及び2重障壁共鳴トンネルダイオードを用いたSi/CaF₂界面における価電子帯障壁高さ(ΔE_v)の評価, 第69回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, p. 12-046, Mar. 2022.