レーザー解説

波長 5 ~ 15 μm 帯半導体レーザー

神保孝志*・梅野正義**・服部秀三*

(1981年3月30日 受理)

Infrared Semiconductor Lasers in the Wavelength Range of 5 to 15 μm

Takashi JIMBO*, Masayoshi UMENO** and Shūzō HATTORI*

(Received March 30, 1981)

1. はじめに

最初に室温連続発振した半導体レーザーはGaAlAs-GaAsレーザーであった。このレーザーは発振波長がその当時の光ファイバーの低損失領域に一致していたので光通信に利用するため多くの研究者が、その開発に従事した。その後光ファイバー技術の進歩と共に損失が最低となる波長領域は長波長側へ移行し、現在では1.3 μm 帯、1.5 μm 帯のInGaAsP-InPレーザーの研究が盛んに行われている^{1,2)}。ここでは、これらより更に長波長で発振し高分解能赤外分光や大気汚染ガスモニタなどに応用されている波長可変半導体レーザーの現状と将来の可能性を紹介して、この分野の需要の拡大と研究者の増加を期待したい。

標題の5 ~ 15 μm という波長領域は液体N₂冷却で発振するチューナブルダイオードレーザー(TDL)が実現可能な領域で、これまでIV-VI化合物半導体レーザーが主に研究されてきてい

る。III-V化合物半導体も適当な組成を選べばこの波長領域に対応したエネルギーギャップを持つが³⁾ これまではあまり利用されていないので、以下ではIV-VI化合物半導体(特にPb化合物)を中心に紹介する。

IV-VI化合物で最初にレーザー発振が報告されたのは1964年で、これはp型結晶をPb過剰PbTe雰囲気中で熱処理してpn接合を形成させたPbTe素子で、発振波長6.5 μm 動作温度12Kのパルスレーザーであった⁴⁾。その後PbSnTe, PbSnSe, PbSSeなどの各種混晶で発振が報告され、これらの発振波長が圧力⁵⁾ 外部磁場⁶⁾ 素子温度⁷⁾ などに依存することを利用した同調特性の測定が行われた。種々のpn接合作製方法^{8)~10)} が試みられる一方、レーザーのストライプ化による閾電流の低減や¹¹⁾ これまでの劈開共振器を研磨面に変えて出力を増加させる¹²⁾ 研究などに続いて1974年には液相エピタキシャル(LPE)成長法によるPbSnTe-PbTeダブルヘテロ(DH)構造レーザーが作られ77Kで連続発振するに至

* 名古屋大学工学部電子工学教室 (〒464 名古屋市千種区不老町)

** 名古屋工業大学工学部共通講座教室 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)

* Department of Electronics, Faculty of Engineering, Nagoya University (Furocho, Chikusaku, Nagoya 464)

** Department of Engineering Science, Nagoya Institute of Technology (Gokisocho, Showaku, Nagoya 466)

った¹³⁾ 1976年には動作温度は114Kにまで上昇し、¹⁴⁾ この波長領域では初めてのDFBレーザーも作られた。¹⁵⁾ 1977年には寿命試験の結果も報告され¹⁶⁾ この種のレーザーは実用段階にはいった。

2. 発振波長と同調特性

一般に半導体のエネルギーギャップ E_g は圧力や温度などの外部パラメータに依存するが、その依存性は半導体の種類にあまり依存しない (例えば dE_g/dT は E_g によらず 10^{-4} eV/K である) のでパラメータを変えたときの E_g の変化割合 $\Delta E_g/E_g$ は E_g が小さいほど大きな値になる。レーザー用材料としてみた場合、 E_g 即ち自然放出光子のエネルギーが小さいほど発振波長の同調範囲が広いことを示している。標題の波長領域で重要ないくつかのIV-VI化合物について、 E_g の組成依存性をFig. 1に示す。従来最も多く研究されているのが $x < 0.3$ の $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ で、 PbSnSe 、 PbSSe がこれに続き、他は今後の研究が期待される物質である。

Fig. 1. Composition (x) dependence of the energy gap in important IV-VI compounds at 77K.

発振波長 $\lambda = 1/k$ は圧力 ($dk/dP \sim -60 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$)⁵⁾ や磁場 ($dk/dH \sim 0.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kG}$: 組成に大きく依存)⁶⁾ を加えても可変にできるが、これらは装置が大掛りになり小型軽量という半導体レーザーの特徴が失われてしまうので、素子の温度を制御して発振波長を変える方式がよく用いられる。即ち、結晶の組成を適当に選び、ヒートシンク温度を変えて発振波長の粗調整を

行い、更にレーザーダイオード(LD)に流す電流を微調整して素子の温度上昇を制御し、発振波長を希望の値に設定する。

素子の温度制御により E_g は容易に制御できるが、LDはそれ自身の端面を共振器として利用しているので発振波長は屈折率の温度依存性と共振器長の熱膨張に大きく依存している。普通、温度を変えた場合の共振波長の変化は E_g の変化に追従できずFig. 2に示すような縦モード間の

Fig. 2. Grating spectrometer measurements of emission from $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}$ diode laser at various steady current values.

跳びが生じる。¹⁷⁾ 同調特性を重視する場合このモード間の跳びをどのように克服するかが課題であるが、最近モード間隔の広いDFBレーザーで9~26Kという低温動作ではあるが 780 cm^{-1} (12.8 μm) を中心として 20 cm^{-1} 以上の単一モード同調範囲が得られた。¹⁸⁾ 他のDFBレーザー¹⁹⁾ の同調範囲が 7 cm^{-1} と大きく異なるのは、温度同調特性が最大屈折率を示す波長と共振モードの相対的位置関係に依存するためであると考えられる。¹⁸⁾

温度あるいは電流で発振波長が変化するのはヘテロダイン用局部発振器などに使用するには周波数変動の原因となり好ましくない。この様な目的のために、電流同調特性を屈折率のキャリア濃度依存性も含めて考察し、周波数変動400kHz (長時間では1.2MHz) 以下の周波数安定性をもつレーザーも作られている。²⁰⁾

出力パワーは100 μW から数mWで、大出力を

得るために電流を増すと多モード発振になる場合が多いが、Kasemsetらは埋め込みヘテロ型のストライプレーザを作り、 I_{th} の4倍の電流まで単一モード発振させることに成功した。²¹⁾ しかしながら横モードに関する研究はまだ十分とは言えず今後の課題である。²²⁾

3. 動作温度

長波長半導体レーザでは、フリーキャリア吸収による損失を減らすためにキャリアの移動度を大きくし、かつオージェ再結合による内部量子効率の低下を防ぐために低温動作が不可欠である。実際PbTeについて光伝導の減衰時間から求められたキャリア寿命は液体N₂温度以上でオージェ再結合の影響を強く受けている。²³⁾

発振波長の同調範囲、取り扱いの容易さ、素子劣化などの点から最高動作温度 T_{max} は高いほうが望ましいが、これまでに得られた素子ではFig. 3に示す状況である。

Fig. 3. Highest observed operating temperatures for semiconductor diode lasers at different wavelength.

77Kで10μm以上の長波長発振を行わせるにはPb_{1-x}Sn_xTeを使う場合 $x > 0.2$ の結晶が必要であるが、従来のLPE成長法ではPb-Sn-Te三元相図でPbSnTe等組成線が $x \approx 0.2$ を境とし

て x の大きな領域で大きく曲っている²⁴⁾ ことが原因となってメルトバックが起こり、活性層を精度良く成長させることができなかった。1972年の調査²⁵⁾ では $E_g = 20kT$ の直線より高い温度でcw発振する素子はなく、77Kでの10μm以上のcw発振は1976年にMBEで作られたPbSnTe-DHレーザで初めて達成された。¹⁴⁾ 最近ではLPEでもクラッド層のPbTeをより活性層の組成に近いPbSnTeに変え、成長用メルトとして過冷却溶液を使用することにより $x > 0.2$ の活性層も精度良く成長できるようになっている。²⁶⁾ クラッド層にもPbSnTeを用いるのは格子定数の不整合を減らす意味でも有効であろう。

従来Pb_{1-x}Sn_xTeのDHレーザは格子定数の不整合 ($x \approx 0.15$ で0.3%)があるにもかかわらずPbTeがクラッド層として用いられてきたが、最近の研究により活性層厚さが2μmのPb_{0.88}Sn_{0.12}Te-PbTe DHレーザで動作温度5Kの場合、ヘテロ界面での再結合のために内部量子効率が80%も低下していることが明らかになった。²⁷⁾ PbSnTe-PbTe界面での再結合速度 s_v は格子定数不整合 $\Delta\epsilon/\epsilon$ に比例し5Kで $s_v = (2.9 \pm 0.3) \times 10^7 \Delta\epsilon/\epsilon$ cm/sec となり²⁸⁾ Ga_{0.75}Al_{0.25}As-GaAs界面の 4×10^3 cm/sec など²⁹⁾ と比べるとかなり速い。このようなことから、IV-VI化合物系でもようやく格子整合形のレーザが作られる^{21,30)} 一方、屈折率がキャリア濃度に依存することを利用して不純物濃度の空間分布による閉じ込めを用いるホモ接合レーザも作られ^{31,32)} いずれも I_{th} を下げることに成功している。この方面の今後の研究により、更に高い温度での動作が可能になることが期待できる。また、PbS_{0.1}Se_{0.9}はLEDではあるが室温で4.6μmの発光を示し³³⁾ この材料の今後の発展も期待される。

4. 劣化

従来、長波長半導体レーザは寿命が短いのが大きな欠点であると言われてきた。劣化が激しいのは動作温度が低温であることと関係しており、室温と動作温度の間の熱サイクルを繰り返

返すと構成材料の熱膨張係数の相違が原因となつて激しい劣化が生じると考えられる。実際、低温での連続発振では、共振器面の汚染が原因と考えられる僅かな初期劣化を除けば、数1000時間以上の動作でも劣化しない¹⁶⁾にもかかわらず、数回でも熱サイクルを加えると極端な場合にはレーザー素子がマウントから外れてしまうなど³⁴⁾の激しい劣化があった。この熱サイクルによる劣化を防ぐために、絶縁保護膜として用いられていた MgF_2 を PbTe 陽極酸化膜に代えたり³⁵⁾力学的接触形のダイオードマウントを採用する³⁴⁾などの努力がなされている。

熱サイクル以外に、室温保存するだけでも順方向抵抗が増加し I_{th} の上昇が見られていたが、これは Au-Pt-In 三層構造電極の採用により解決された。^{34,36)}従来 PbSnTe レーザーではpn両側に Au-In 電極がよく用いられていたが、Fig. 4 (a)に示すように Au 薄膜の結晶粒界を通してドナーである In が PbSnTe 中に室温でも拡散していくためp側電極が劣化するのであり、Fig. 4 (b)に示す多層構造電極の採用により室温では困難な In の横方向拡散を介在させて劣化を防止できる。 Au-Pt-In 、 Au-Pt-Au-In 、 Au-Ni-In

Fig. 4. Diffusion paths for: (a) single-layer Au film, and (b) three-layer structure of Au-Pd-Au.

Au-In 、 Au-Pb-Au-In の電極を比較したところ Au-Pd-Au-In が最も良い結果を示した。³⁷⁾

最近の例ではFig. 5に示す構造のレーザーで 10^4 時間以上の連続発振、100回以上の77Kと室温間熱サイクル、室温で3年以上の保存（加速エージング試験の結果）³⁸⁾などに耐えるものが作られている。³⁸⁾

Fig. 5. An example of PbSnTe laser structure.

5. 応 用

長波長半導体レーザーは同調可能（単一素子で8400GHz³²⁾、単一モードで600GHz¹⁸⁾）、狭スペクトル幅（54kHz³⁹⁾）、大出力（cw10mW、単一モード6mW¹²⁾）などの性質を持つので工学や計測の分野で広い応用が期待されるが、残念ながら単一素子でこれらの特徴を全て最大限に発揮できる素子は得られず、素子寿命も短かったためこれまでは気体の高分解能分光や吸収法による大気汚染モニタなどにその用途が限られていた。

CO ^{40,41)}、 SO_2 ^{42,43)}、 H_2O ⁴⁴⁾、 NO ⁴⁵⁾、 CH_3F ⁴⁶⁾、 HNO_3 ^{47,48)}、 NH_3 、 SF_6 、 CF_4 ⁴⁹⁾など多くの気体の吸収スペクトルが測定された。測定系の基本はFig. 6に示す構成で、発振波長は標準気体の吸収線で較正される。波長掃引は注入電流掃引で行われるが、掃引範囲を広げるために電流を増加させると多モード発振しやすいので分光器で単一モード光だけ取り出し、 $d\lambda/dI$ も一定ではないのでGeなどで作ったエタロンを用いて標準吸収線からの波長のずれを測定する。また、半導体レーザーは光ビームの拡がり大きいので

Fig. 6. Schematic diagram of tunable diode laser spectroscopy.

で適当な光学系が必要である。このような測定系で7桁以上の吸収波長測定が可能である。しかし、この方法では発振波長と標準吸収線のずれが大きくなると誤差が増加するので、安定化した単一波長CO₂レーザーと直接ビートをとって発振周波数を測定する方法も行われている^{50,51)} 半導体レーザーを周波数変調して透過光強度の一次微分を用い吸収線中央にロックした光とCO₂レーザー光をHgCdTe検出器でヘテロダイン検波してスペクトルアナライザと周波数カウンタで測定することにより、OCS (硫化カルボニル) の吸収線周波数が9桁求められた⁵¹⁾ このような測定が比較的簡単なスペクトル構造をもつ気体について多数行われれば、その気体を標準吸収線用に利用することにより、エタロンを用いる通常の半導体レーザー分光も精度が向上することになる。また、レーザー注入電流をゆっくり変化させ、各電流値のときの出力透過光強度をロックインアンプで平均して吸収スペクトルを画かせるのが普通であるが、レーザー電流をマイクロコンピュータを用いてステップ的に変化させ、透過光強度をRAMで記憶し、マルチスキャンによる平均操作で雑音を減らす方式も試みられている⁵²⁾

発振波長掃引幅が狭くてよい場合は単一モード発振が可能であるから分光器が不要になり、測定対象の吸収ピーク位置が既知で一定な汚染

ガスモニタなどの用途ではシステムがかなり簡単になる。環境監視のために長光路吸収方式、サンプル採集方式、排出源モニタなど各種方式が考えられている⁵³⁾ 長光路吸収方式は一定光路を伝搬させて光の吸収を測定し汚染ガスの平均濃度を求める方式で半導体レーザーを用いるのが最適であろう。駐車場上空に500mの光路を設定してC₂H₂濃度を測定したシステムでは自動車発着の多い時間帯と少ない時間帯で明らかな濃度差が観測されている⁵⁴⁾ このシステム感度は光学系の振動のために100ppb程度であったが1ppb以下の検出感度は十分期待できる。最近の例では400m光路でCO検出を行い、フルスケール4.6ppm、6時間動作の感度ドリフト1.4%、平均雑音0.06ppmが得られている⁵⁵⁾

サンプル採集方式⁵⁶⁾ や汚染源モニタは望遠鏡などの光学系が不要で本質的にはレーザー分光器と同じ構成である。自動車排気ガス中のC₂H₄濃度がエンジン始動と共に変化する様子を測定した結果がFig. 7で⁵⁷⁾このように測定所要時間が短く、実時間測定が可能であることがレーザーモニタの特徴である。

Fig. 7. Results of an on-line emissions measurement of C₂H₄ concentration in the exhaust of 1972 station wagon using a Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te diode laser operating at 10.57 μ m for (a) a normal start of a warm engine, and (b) a "rich" start produced by depressing the accelerator pedal during ignition.

最近は超高感度赤外線検出のための光ヘテロダイン方式の研究も盛んに行われているが⁵⁸⁾ この局部発振器用レーザーとしても半導体レ

ザーは有望である。その他、 CO_2 レーザー光との混合による遠赤外光の可変波長発生、光化学反応⁵⁹⁾、レーザー同位体分離⁶⁰⁾などへも応用できる可能性があり今後の研究が待たれる。

6. まとめ

長波長半導体レーザーは十分実用に耐えるものができてきた。信頼性を増し価格を下げることで需要拡大につながり逆もまた真である。長寿命化、高動作温度化などのためにホモ接合も含めた格子整合レーザーの今後の発展が期待されると同時に、高性能電子冷却素子や赤外線検出器の開発も望まれる。

参 考 文 献

- 1) 末松, 伊賀: 信学誌, **63** (1980), 27.
- 2) 平尾, 中村: 応用物理, **49** (1980), 1207.
- 3) 堀越, 小林: 応用物理, **49** (1980), 1214.
- 4) J. F. Butler, A. R. Calawa, R. J. Phelan, Jr., T. C. Harman, A. J. Strauss, and R. H. Rediker: Appl. Phys. Lett., **5** (1964), 75.
- 5) J. M. Besson, J. F. Butler, A. R. Calawa, W. Paul, and R. H. Rediker: Appl. Phys. Lett., **7** (1965), 206.
- 6) A. R. Calawa, J. O. Dimmock, T. C. Harman, and I. Melngailis: Phys. Rev. Lett., **23** (1969), 7.
- 7) P. Norton, P. Chia, T. Braggins, and H. Levinstein: Appl. Phys. Lett., **18** (1971), 158.
- 8) K. W. Nill, A. R. Calawa, T. C. Harman, and J. N. Walpole: Appl. Phys. Lett., **16** (1970), 375.
- 9) G. A. Antcliffe and J. S. Wrobel: Appl. Phys. Lett., **17** (1970), 290.
- 10) W. Lo: Appl. Phys. Lett., **28** (1976), 154.
- 11) R. W. Ralston, I. Melngailis, A. R. Calawa, and W. T. Lindley: IEEE J. Quantum Electron., **QE-9** (1973), 350.
- 12) J. N. Walpole, A. R. Calawa, R. W. Ralston, and T. C. Harman: J. Appl. Phys., **44** (1973), 2905.
- 13) S. H. Groves, K. W. Nill and A. J. Strauss: Appl. Phys. Lett., **25** (1974), 331.
- 14) J. N. Walpole, A. R. Calawa, T. C. Harman and S. H. Groves: Appl. Phys. Lett., **28** (1976), 552.
- 15) J. N. Walpole, A. R. Calawa, S. R. Chinn, S. H. Groves and T. C. Harman: Appl. Phys. Lett., **29** (1976), 307.
- 16) M. Yoshikawa, K. Shinohara and R. Ueda: Appl. Phys. Lett., **31** (1977), 699.
- 17) E. D. Hinkley, T. C. Harman and C. Freed: Appl. Phys. Lett., **13** (1968), 49.
- 18) H. Hsieh and C. G. Fonstad: IEEE J. Quantum Electron., **QE-16** (1980), 1039.
- 19) J. N. Walpole, A. R. Calawa, S. R. Chinn, S. H. Groves, and T. C. Harman: Appl. Phys. Lett., **30** (1977), 524.
- 20) A. R. Chraplyvy and W. Lo: NBS Conf. High Resolution Infrared Applications and Developments, (Maryland 1980); to be published in J. Appl. Phys.
- 21) D. Kasemset, S. Rotter and C. G. Fonstad: IEEE Electron Device Lett., **EDL-1** (1980), 75.
- 22) W. Lo: Proc. Int. Conf. Heterodyne Sys. Tech. Part I (Virginia, 1980), 33.
- 23) K. Lischka and W. Huber: J. Appl. Phys., **48** (1977), 2632.
- 24) J. S. Harris, J. T. Longo, E. R. Gertner and J. E. Clarke: J. Crystal Growth, **47** (1979) 230.
- 25) I. Melngailis: IEEE Trans. Geosci. Electron., **GE-10** (1972), 7.
- 26) M. Yoshikawa, M. Ito, K. Shinohara and R. Ueda: J. Crystal Growth, **49** (1980), 213.
- 27) D. Kasemset and C. G. Fonstad: Appl. Phys. Lett., **34** (1979), 432.
- 28) D. Kasemset and C. G. Fonstad: J. Appl. Phys., **50** (1979), 5028.
- 29) M. Ettenberg and H. Kressel: J. Appl. Phys., **47** (1976), 1538.
- 30) D. Kasemset and C. G. Fonstad: Int. Electron Devices Meeting Tech. Digest (1979), 130.
- 31) M. Oron and A. Zussman: Appl. Phys. Lett., **37** (1980), 7.
- 32) D. L. Partin and W. Lo: To be published in Appl. Phys. Lett.,
- 33) W. Lo and D. E. Swets: Appl. Phys. Lett., **36** (1980), 450.
- 34) W. Lo: Japan. J. Appl. Phys., **18** (1979) Suppl. 18-1, 367.
- 35) M. Yoshikawa, M. Koseto, and R. Ueda: IEEE/OSA Conf. Laser Electro-Optic Sys. (San Diego 1978)
- 36) W. Lo and F. E. Gifford: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 1372.
- 37) W. Lo: NBS Conf. High Resolution Infrared Applications and Developments (Maryland 1980); to be published in Appl. Phys. Lett..
- 38) 篠原: 第7回レーザー・レーダ(ライダー)シンポジウム(1981)予稿集, 73.
- 39) E. D. Hinkley and C. Freed: Phys. Rev. Lett., **23** (1969), 277.
- 40) K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa and T. C. Harman: Appl. Phys. Lett., **19** (1971), 79.
- 41) T. E. Gough, R. E. Miller and G. Scoles: Appl. Phys. Lett., **30** (1977), 338.
- 42) E. D. Hinkley, A. R. Calawa and P. L. Kelley: J. Appl. Phys., **43** (1972), 3222.
- 43) F. Allario, C. H. Bair, and J. F. Butler: IEEE

- J. Quantum Electron., **QE-11** (1975), 205.
- 44) R. S. Eng, A. R. Calawa, T. C. Harman, P. L. Kelley, and A. Javan: Appl. Phys. Lett., **21** (1972), 303.
- 45) J. A. Sell: Symposium on Molecular Spectroscopy (Ohio 1980); to be published in J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer.
- 46) J. P. Sattler and G. J. Simonis: IEEE J. Quantum Electron., **QE-13** (1977), 461.
- 47) P. Brockman, C. H. Bair, and F. Allario: Appl. Opt., **17** (1978), 91.
- 48) C. H. Bair and P. Brockman: Appl. Opt., **18** (1979), 4152.
- 49) 仁木, 川上, 井沢, 山中: レーザー研究, **9** (1981), 55.
- 50) J. J. Hillman, D. E. Jennings and J. L. Faris: Appl. Opt., **18** (1979), 1808.
- 51) J. S. Wells, F. R. Petersen, and A. G. Maki: Appl. Opt., **18** (1979), 3567.
- 52) J. N. P. Sun, M. L. Olson, D. L. Griebel, and P. R. Griffiths: Appl. Opt., **19** (1980), 2762.
- 53) 権田, 竹内, 植田: 電子工業月報, **20** (1978), No. 5, p. 16.
- 54) T. C. Harman and I. Melngailis: *Applied Solid State Science*, vol. 4, ed. R. Wolfe (Academic Press 1974) p. 79.
- 55) L. W. Chaney, D. G. Rickel, G. M. Russwurm, and W. A. McClenny: Appl. Opt., **18** (1979), 3004.
- 56) M. El-Sherbiny, E. A. Ballik, J. Shewchun, B. K. Garside, and J. Reid: Appl. Opt., **18** (1979), 1198.
- 57) E. D. Hinkley: Opto-electronics, **4** (1972), 69.
- 58) 篠原: レーザー研究, **8** (1980), 713.
- 59) N. G. Basov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, A. V. Pankratov, and A. N. Skachkov: JETP Lett., **14** (1971), 165.
- 60) S. W. Mayer, M. A. Kwok, R. W. F. Gross and D. J. Spencer: Appl. Phys. Lett., **17** (1970), 516.