半 導 体 レ ー ザ

石 井 恂*

1. ま え が き

半導体レーザは、ガスレーザや他の固体レーザにくらべて、小形・軽量で、効率がよく、かつ駆動電流によって容易に直接変調できる特長を有している。

現在、レーザ[†]発振の確認されている半導体材料としては、周期率表のⅢ-V族化合物、Ⅱ-VI族化合物、Ⅳ-VI族化合物など数多くの結晶があり、その発振波長は0.32 μm から 34 μm の広範囲にわたっている⁽¹⁾⁽²⁾。それらの材料を図1に示す。ここで横軸の波長は結晶の禁制帯幅から換算したもので、すべての波長範囲でレーザ発振が確認されているわけではない。レーザ発振をおこすための励起法としては、順方向バイアスによるキャリア注入法、光励起法、電子ビーム励起法などが用いられ、それらの中でキャリア注入法がもっとも効率よく、簡便で実用的である。ここではキャリア注入形半導体レーザに限定して述べる。

半導体レーザは、拡散形 GaAs p-n 接合で、1962 年にレーザ発振が実現され⁽³⁾、1970 年に GaAs と AlGaAs の 2 重異種構造(double heterostructure=DH)で、室温連続発振が実現された⁽⁴⁾。その後の目覚ましい AlGaAs 系半導体レーザの特性向上によって、通信システムの送信源として半導体レーザを用い、その光信号の伝送路として光損失の少ないガラスファイバを用いる。いわゆる

光通信システムの開発が行われている^{(5)~(7)}。この場合、半導体レーザは単一発振波長でそのスペクトル幅が $10^{-4} \mu\text{m}$ 以下と小さく、しかも高周波まで直接変調できる特長が生かされて、その送信源に使用されている。半導体レーザは主として光情報伝送分野の送信源として、また光情報処理分野の光源としてその応用が進められている⁽⁸⁾。

ここでは室温連続発振半導体レーザに関する材料やその作製技術について述べる。

2. 室温連続発振半導体レーザ

半導体レーザの実現当初、その動作電流が大きいために、液体窒素温度で、パルス発振させるのがやっとであった。その後、動作電流を少なくし、それによる発熱効果を下げる努力がつけられ、さらにレーザ発振の効率のよい構造(DH 構造)が実現されて始めて、室温で連続発振が可能となった。

今までに、室温連続発振に成功している注入形半導体レーザ材料は図1の中でも極めて少なく、DH 構造の可能なⅢ-V族化合物で、発振波長が 0.8~0.9 μm の AlGaAs 系材料、および発振波長が約 1~1.7 μm の InGaAsP 系、AlGaAsSb 系材料だけである。

図2に AlGaAs 系劈開端面半導体レーザ構造を模式的に示す。(001)面 GaAs 基板上に AlGaAs と GaAs を図2のように順次液相エピタキシャル成長させる。p 側電極金属をストライプ状(ストライプ幅 $W \approx 10 \mu\text{m}$)につけ、(110)面で劈開し、共振器端面(共振器長 $L \approx 250 \mu\text{m}$)を形成し、ヒートシンク上に半田材として In を使用し組立てる。半導体レーザは高い注入キャリア密度で動作し、しかもその特性が温度に敏感であるので、発生した熱を放散させるためにヒートシンクが用いられ

図1 半導体レーザ用材料。

* 三菱電機株式会社半導体研究部主任研究員
Semiconductor Lasers ; Makoto Ishii (Semiconductor
Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, Itami)
1978年10月22日受理

† レーザ : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の頭文字をとって命名されている (=LASER)。励起状態にある電子あるいは原子と入射光の相互作用で、入射光と同位相の増幅された光が得られる。光を帰還して、光を増幅していくとレーザ発振がおこる。半導体レーザの場合、光の帰還に結晶の対向した劈開面を光の共振器として用い、光の放射には、キャリア注入による電子と正孔の再結合発光を利用する。

図2 2重ヘテロ接合形半導体レーザーのチップ構造。

る。図2のチップに、順方向バイアスをかけると、電流はストライプ幅 W に制限されて図2の下から上へ流れる。このとき、一定の電流(しきい値電流 ≈ 100 mA)以上でレーザー光が観察される。レーザー発振が行われている領域を活性領域と称し、それに対応する成長層を活性層と称する(図2の p -GaAs)。 p -GaAs 活性層はそれより禁制帯幅が大きく、屈折率が小さい AlGaAs で両側から挟まれている(DH 構造)。したがって、順方向バイアスで活性層に注入されたキャリアは GaAs と AlGaAs のポテンシャル障壁により活性層内に閉じ込められ、活性層で電子と正孔の再結合により発生した光は GaAs と AlGaAs の屈折率差により活性層内に閉じ込められるので、効率よくレーザー発振がおこる。図2の構造で、ヘテロ接合面と垂直方向にはキャリアと光の閉じ込めがはかられているが、ヘテロ接合面と平行方向には電極面でストライプ構造にされているだけである。

図2の構造で、ヘテロ接合面と垂直方向にはキャリアと光の閉じ込めがはかられている。ヘテロ接合面と平行方向に、Zn の選択拡散技術を使って屈折率変化をもたせ光導波路構造をつくり、ヘテロ接合面と平行にキャリアの注入を行って約 30 mA という低電流動作で、単一モード発振を実現した TJS レーザがある⁽⁸⁾。またヘテロ接合面と平行方向にも垂直方向と同様に DH 構造にしたものに BH レーザがある⁽⁹⁾。この場合選択エッチングと選択成長の技術が使用されている。ストライプ構造は半導体レーザーの低電流動作と単一モード発振を図るために様々の種類が提案されている。

3. 結 晶 の 条 件

半導体レーザーの特性としては、低電流動作、単一モード発振、長寿命などが要請される。これらの実現に際して、電気的・光学的に均一で高品質な結晶が必要であり、半導体レーザーの進歩はその結晶成長技術の進展によっているといっても過言ではない。

結晶成長法としては液相エピタキシャル法、気相エピタキシャル法、分子線エピタキシャル成長法などがあ

り、もっとも高品質な結晶が得られる液相エピタキシャル成長法が主として用いられている⁽¹⁰⁾。この場合、液相-固相の相平衡図、不純物の偏析係数と固溶度などが基礎データとして必要である⁽¹¹⁾。

半導体レーザー用結晶として(1)電気的・光学的に高品質なヘテロ接合の形成、(2)0.1 μm 程度の均一な成長膜厚の制御、(3)格子欠陥や非発光再結合中心のない均一で高品質な成長層の形成、(4)共振器端面への保護膜の形成、(5)低抵抗オームック接触の形成などが実現される必要がある。

(1) ヘテロ接合の形成

DH 構造製作のためにはエピタキシャル成長法を採用しなければならないので基板となる単結晶が必要である。使用可能な基板結晶は2元化合物半導体結晶で GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb などである。したがって、これらの基板結晶上に電気的・光学的に高品質なヘテロ接合を形成し、キャリアと光の閉じ込めが同時に行われるようにしなければならない。図2に示したように GaAs と3元化合物 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.25\sim 0.45$) を組み合わせる場合、幸運にも、成長温度で両者の格子定数がほぼ一致しており、格子不整合による misfit dislocation の発生は認められず、また非発光再結合中心の生成もほとんどない電気的・光学的に高品質なヘテロ接合が形成できる⁽¹²⁾。成長温度から室温まで冷却したときに GaAs と AlGaAs の格子定数の温度変化が異なっているので、10 MPa 程度の応力が存在している。室温で格子整合を図るために少量の P を添加し、 AlGaAsP を成長することも行われている⁽¹³⁾。

InP と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ を組合わせたヘテロ接合では3元化合物に比べて自由度が1ふえるのでレーザー発振の波長の選択と同時に基板結晶 InP との格子整合も組成 x と y の制御で行うことができる⁽²⁾。

AlGaAsSb 系材料の場合、レーザーの活性層が $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ で、その両側のクラッド層は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ で、基板結晶として GaAs を用いる。このときは基板結晶とクラッド層の格子不整合を緩和するために、それらの間に $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ の組成 y を徐々にかけて格子整合を行うための成長層すなわちグレーデッド層を形成することが行われている⁽¹⁴⁾。

ヘテロ接合で格子整合をはかるほかに、電気的・光学的に高品質なヘテロ接合面を実現するために、 AlGaAs 系液相エピタキシャル成長に使用する高純度雰囲気ガス中に少量の GaCl ガスを導入する方法が報告されている⁽¹⁵⁾。 AlGaAs 成長結晶を一度大気中にさらすと、その表面に酸化物が生成するために、次のエピタキシャル成長が均一に行われない。しかし GaCl ガスを導入するとエピタキシャル成長が容易に行われる。しかしその反応機構の詳細は明らかにされていない。

(2) 成長層厚の制御

半導体レーザの低電流動作、発振モード、光放射パターンの制御などには成長層厚が重要な因子となっている。特に活性層厚はしきい値電流とほぼ比例関係にあり、また光放射角度を定める活性層厚は $0.1\ \mu\text{m}$ 程度に、その両側のクラッド層厚は $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度に制御されている。液相エピタキシャル成長法で成長層厚を制御するためには、原理的に相平衡図によるが、実際上は、成長温度の精密な設定や成長用融液をいれるボートの構造などに依存する。紙面の都合上、文献を参照していただきたい⁽¹⁰⁾。成長層厚制御だけに限定すれば分子線エピタキシャル成長法がもっとも優れている。

(3) 高品質成長層

AlGaAs 系室温連続発振半導体レーザの実現当初、その寿命が数秒から数十時間と非常に短いものであった。その原因は非発光再結合中心となる暗点欠陥が結晶中に存在して、レーザ動作中にそれが暗線欠陥に成長するためであった。暗線欠陥は GaAs 基板結晶からエピタキシャル成長層につらなった転位がレーザ動作中に転位網に成長したものである⁽¹⁶⁾。すなわち、GaAs と AlGaAs の間には $10\ \text{MPa}$ の応力がかかっており、レーザの活性領域に存在していた転位がその動作中には局部的な温度上昇と光効果に加わるために、主として滑り機構で、一部上昇機構で動き、結果として転位網が形成されるからである。この転位網は電子と正孔の非発光再結合中心として働き、フォトルミネッセンスや走査形電子顕微鏡による電子線誘起電流像で黒い線状として観察されるので暗線欠陥と呼ばれている。暗線欠陥の原因となっている暗点欠陥の生成には液相エピタキシャル成長中に不本意に導入される不純物の酸素が関与していることが明らかにされた⁽¹⁷⁾。低転位密度の基板結晶の使用や酸素を低減した結晶成長技術などにより、電気的・光学的に高品質な DH 結晶が作成されるようになり、半導体レーザの寿命も室温連続発振試験で 1 万時間以上、また、温度加速試験から室温で 10 万時間から 100 万時間が推定されている⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。一方、p 形不純物である Zn を半導体レーザの活性層に拡散して使用すると、その寿命が短いとされていた。しかし、Zn の拡散条件を選んで、Zn が母結晶の格子位置原子と置換すれば、Zn 拡散を用いた半導体レーザの寿命も長いことが実証されている⁽¹⁸⁾。暗点欠陥の除去により通電初期の素子の急速な劣化は避けられるようになったが、光出力一定で動作させ動作電流が徐々に上昇するいわゆる“ゆるやかな一様な劣化”の原因はいまだ明らかでなく今後の課題である⁽²⁰⁾。

(4) 共振器端面の保護

AlGaAs 系半導体レーザで、共振器端面が水分にさら

されると端面は酸化されるのでその寿命は短い。共振器端面に片面ごとに Al_2O_3 ⁽²¹⁾ や SiO_2 ⁽⁸⁾ の保護膜をスパッタ法でつけたり、両面同時に Si_3N_4 保護膜をプラズマ法でつける⁽²²⁾ ことで寿命に効果があることが報告されている。その程度や安定性については今後の課題である。

(5) オーミック接触材料と半田材料

放熱をよくするために、チップの接合面を下側にしてヒートシンクに In を半田材として一般に組立てられている。In はやわらかいので半田材による応力がチップにかからないので使用されていた。しかし In は酸化され易くその取扱いはやっかいである。低電流動作が実現され、チップの接合面を上側にしてヒートシンク上に組立てることができるようになり、In より融点の高い Au 合金が半田材として使用されるようになってきている⁽¹⁸⁾。結晶内部および共振器端面による劣化の問題が解決されると、オーミック接触材料や半田材による劣化への影響が議論されるようになるであろう。

4. あとがき

電気的・光学的に高品質な結晶が得られる液相エピタキシャル成長に関して主として述べたが、分子線エピタキシャル法や気相エピタキシャル法で成長した結晶で室温連続発振半導体レーザが実現されている。その寿命に関しては定かではない。しかし、有機金属化合物の分解反応による気相エピタキシャル法は今後普及していくと考えられる⁽²³⁾。AlGaAs と InGaAsP 系材料についてはさらに高品質化結晶を得る努力がなされ、たとえば点欠陥の振舞いも明らかにされよう。

中赤外線材料である PbSnTe や PbSSe、可視光材料である InGaAsP などは電気的・光学的に高品質なヘテロ接合の形成が難かしく、室温連続発振レーザは得られていないが、今後の発展が期待される。

文 献

- (1) J. E. Geusic, W. B. Bridges and J. I. Pankove: Proc. IEEE, **58** (1970), 1419.
- (2) 山本果也, 末松安晴: 応用物理, **46** (1977), 918.
- (3) R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Solty and R. O. Carlson: Phys. Rev. Lett., **9** (1962), 366; M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill and G. J. Lasher: Appl. Phys. Lett., **1** (1962), 62; T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter and H. J. Zeiger: Appl. Phys. Lett., **1** (1962), 91; N. Holonyak, Jr. and S. F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett., **1** (1962), 82.
- (4) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and S. Sumski: Appl. Phys. Lett., **17** (1970), 109.
- (5) 西巻正郎編集: 電子通信学会誌, **59** (1976), 701.
- (6) 末松安晴: 電子通信学会誌, **60** (1977), 894.

- (7) Technical Digest of 1977 International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, July, (1977), Tokyo.
- (8) R. Hirano, E. Oomura, K. Ikeda, K. Matsui, M. Ishii and W. Susaki: Japan. J. Appl. Phys., **17**(1978), Suppl.17-1, 355.
- (9) T. Tsukada: J. Appl. Phys., **45**(1974), 4899.
- (10) 石井 恂: レーザー研究, **2**(1976), 139.
- (11) M. Ilegems and G. L. Pearson: *Proc. Second Int. Conf. on GaAs*, Dallas, (1963), p.3; M. B. Panish and S. Sumski: J. Phys. Chem. Solids, **30**(1969), 129; G. A. Antypas and R. L. Moon: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 1547.
- (12) H. Rupprecht, J. M. Woodall and G. D. Pettit: Appl. Phys. Lett., **11**(1967), 81.
- (13) G. A. Rozonyi, P. M. Petroff and M. B. Panish: J. Crystal Growth, **27**(1974), 106.
- (14) R. E. Nahory, M. A. Pollack, E. D. Beebe and J. C. Dewinter: Appl. Phys. Lett., **28**(1976), 19.
- (15) Y. Horikoshi and Y. Furukawa: Japan. J. Appl. Phys., **14**(1975), 727.
- (16) P. Petroff and R. L. Hartman: J. Appl. Phys., **45**(1974), 3899.
- (17) M. Ishii, H. Kan and W. Susaki: Appl. Phys. Lett., **29**(1976), 375.
- (18) H. Kumabe, T. Tanaka, H. Namizaki, M. Ishii and W. Susaki: Appl. Phys. Lett., **33**(1978), 38.
- (19) R. L. Hartman, N. E. Scumaker and R. W. Dixon: Appl. Phys. Lett., **47**(1977), 756.
- (20) Y. Nannichi: Japan. J. Appl. Phys., **16**(1977), 2089.
- (21) H. Kressel and I. Ladany: RCA Rev., **36**(1975), 230; Y. Shima, N. Chinone and R. Ito: Appl. Phys. Lett., **31**(1977), 625.
- (22) H. Namizaki, S. Takamiya, M. Ishii and W. Susaki: to be published in Appl. Phys. Lett.
- (23) R. D. Dupuis and P. D. Dapkus: Appl. Phys. Lett., **38**(1978), 473.

「ノート」から

特集・期待される機能材料

非 晶 質 シ リ コ ン

シリコンが非晶質になることは昔からよく知られていた。われわれの周囲にあるような真空蒸着装置で基板温度を室温近傍として蒸着すれば、シリコンは容易に非晶質となる。しかし、この方法で得られた非晶質シリコンは、半導体のことばでいえば、電氣的に極めて汚れていたため、不純物の導入で電気伝導型(pあるいはn型)を制御することができなかった。もちろん、pn接合の作製もできない。シリコンの結晶型はダイヤモンド型で、シリコンは4個の結合の手を持っているが、非晶質になるとシリコン原子が勝手な方向をむいているので、結合しない手が多数生ずる。これをダングリング・ボンドと称している。上記の方法で作製した非晶質シリコンの電氣的特性の劣化は、このダングリング・ボンドによるものである。

1970年代の初めに、英国のスピア博士は、少量の水素を導入した蒸着装置の中でグロー放電を起こさせてシリコンを蒸着することを試みた。結果は大成功で、エネルギー・ギャップがかなり明確な非晶質シリコンが得られた。これは、グロー放電によってシリコンと水素がイオン化され、水素がシリコン中に取りこまれたためである。シリコン中に取りこまれた水素は、ダングリング・ボンドと結合するので、ダングリング・ボンドに基因する多数の単位は取り除かれる。水素は原子%で75%ぐらいまで入れることができるが、数十%程度がよいといわれている。水素の含有量を考えれば、非晶質シリコンというよりもシリコンと水素の非晶質化合物と呼んだほうが正しいかも知れない。

この結果、非晶質シリコンでもpn接合の作製が可能となり、種々の応用が考えられるようになった。現在最も盛んな研究は太陽電池への応用である。太陽電池は大きな受光面積を必要とする。グロー放電蒸着法やスパッタリング法で大面積化を計れる非晶質シリコンは、単結晶シリコンに比較して技術的にも経済的にも有利である。ただし、変換効率はまだ数%どまりで、単結晶の特性には及ばない。このほか、受光素子、発光素子、ICなどの検討も盛んである。

(M.K.)