

半導体レーザの共振器端面と信頼性

権 田 俊 一*

Resonator Facets and Reliability in Semiconductor Lasers

Shun-ichi Gonda

The relation between facets and reliability in Fabry-Perot semiconductor lasers is discussed. Surface recombination centers play important roles in catastrophic optical damage (COD), life problems, electrostatic-discharge-induced degradation. The COD occurrence level is low in Al-containing materials and high in In-containing materials, compared with GaAs. This is due to the bonding strength of Al with oxygen. Removal of oxygen and defects in the facets and deposition of protective thin films are an effective method for the improvement of reliability. Reliability issues of semiconductor lasers in the hard environments such as in the universe are the next problem.

1. はじめに

半導体レーザは小型、軽量、高効率、使い勝手のよさなど他のレーザにない特徴をもっている。このため光通信、光記録、センシング、加工、固体レーザ励起、医療など多方面で利用されている¹⁾。利用にあたっては、それぞれの用途に応じた特性を持たせることは勿論であるが、信頼性の高さ、つまり使用に伴う劣化が少ないことが必要である。半導体レーザの構造には、へき開面を共振器とする端面発光型（ファブリペロ型）、共振器を内部に作りこんだ分布帰還型、面発光型などいくつかの種類がある。ここではよく使用されているファブリペロ型レーザを取りあげる。この劣化には、レーザ内部で生じるバルク劣化と、へき開面付近で生じる端面劣化がある。半導体レーザは将来人工衛星に搭載して宇宙で用いることが議論されているが、この場合端面劣化が問題になると考えられる。そこで端面の信頼性について調査・検討を行ったので報告する。

2. 半導体レーザの構造と端面劣化の種類

ファブリペロ半導体レーザの構造を図1に示す。半導体部の基本構造は、基板結晶の上に数層の半導体薄膜結晶を成長させたものである。発光は活性層で行われるが、これは必要とする発光波長エネルギーに禁制帯幅がほぼ等しい材料で構成される。たとえば、波長 $1.3\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ で InGaAsP、 $0.8\text{--}0.9\ \mu\text{m}$ では AlGaAs、 $0.6\ \mu\text{m}$ 付近では AlInGaP、青から紫では AlGaInN 系が用いられる。光出射面が共振器端面であり、これは通常へき開により作製される。へき開結晶面は(110)面である。

* 宇宙通信工学科

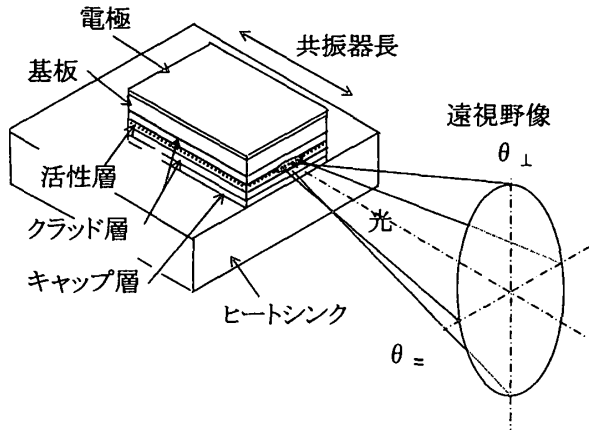


図1 ファブリペロ半導体レーザの構造

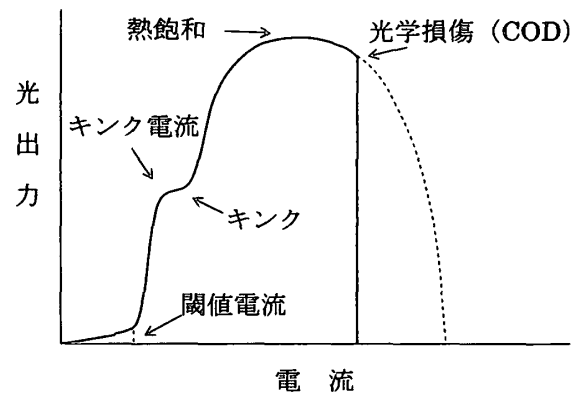


図2 光出力—電流特性

端面の変化が原因で生じると考えられる劣化として、キャタストロフィック光学損傷 (Catastrophic Optical Damage, COD)、短寿命化、静電破壊があげられる。CODは、図2に示すように、レーザに流す電流を増加すると光出力が増加するが、ある電流値で光出力が急激に減少し、場合によってはゼロになる現象である。電流一定の条件でレーザを動作させると、時間とともに徐々にその光出力が減少するが、ある時間で光出力が決められた割合より減少したり、あるいは突然急激に減少する場合がある。寿命は、それが生じた時間として定義される。寿命が短くなる原因はさまざまであるが、端面状態の変化が原因のひとつである。静電破壊は、体に生じた静電気や装置電源のスパイク電圧によるサージ電流によりレーザが破壊される現象である。これはレーザが速い光応答をするため瞬時のサージ大電流にレーザが瞬時に応答して光出力が急激に増加し、端面や光導波路を熱的に破壊する現象である。

ここでは、これらの現象が端面の状態とどう関係しているのか、について検討する。

2. CODと活性層材料

CODの発生機構は図3のように考えられている。端面表面に欠陥があり、図3の左端のようにそれが禁制帯の中に欠陥準位(再結合中心)をつくると、それが電子・正孔の再結合中心になり、そこで非放射表面再結合が生じる。その結果端面の温度があがり、端面付近の禁制帯幅が減少す

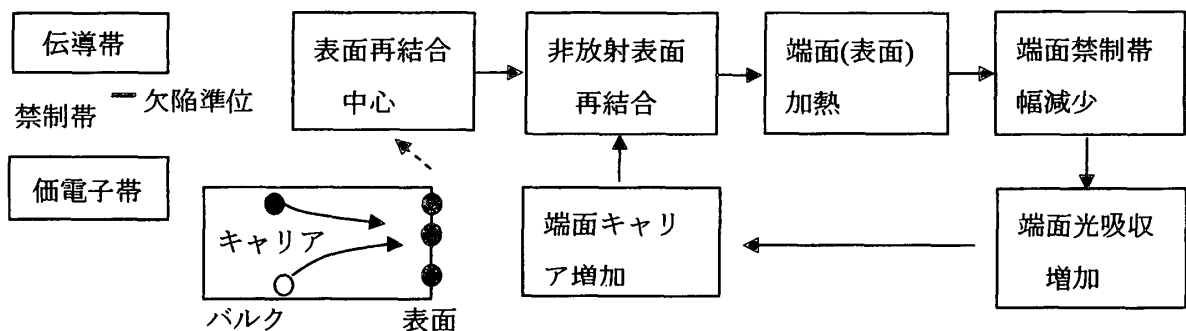


図3 端面破壊のメカニズム

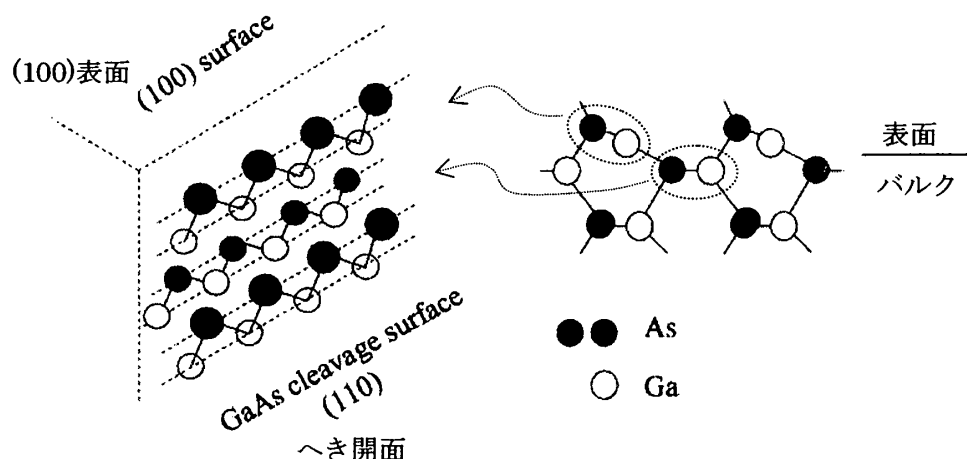


図4 端面 (110) へき開面の原子配置

る。活性層内部で発生し導波路を通ってきた光は端面付近で吸収され、端面の電子・正孔濃度が増加する。この電子・正孔が非放射再結合し、端面を加熱する。この過程が繰り返され、ついにはレーザ発振停止、端面溶解へと発展する。従って端面における欠陥の有無、密度が問題である。CODにおける内部パワー密度を P_{COD} 、表面再結合速度を S とすると、もし S が 100m/s 以上なら、 P_{COD} は S に反比例することが知られている。表面再結合速度 S は、キャリアの熱速度を v 、捕獲断面積を σ 、単位面積あたりの再結合中心密度を N とすると、低注入の場合は近似的にこれらの積で表せる。すなわち $S = v \sigma N$ である。 v は室温付近で約 10^5m/s 、 σ は原子の大きさ程度で 10^{-19}m^2 であるから、 S は $10^{-14} \cdot N[\text{m/s}]$ になる。従って N が 10^{16}個/m^2 の場合に、 S は 100m/s になる。

図4は III-V 族化合物半導体 (GaAs) のへき開面、(110)面を示す。図4右はへき開面を横から見たものである。結晶構造模型を(110)面で割った状態では、最表面の As(黒丸)と Ga(白丸)は水平になる。しかし実際の結晶では表面エネルギーを低くするため再構成がおこり、最上層の Ga の位置は As よりやや内側になる。図4左はへき界面を前から見たもので、へき開直後の表面 (共振器端面) はこのようになっている。すなわち黒丸 (As) と白丸 (Ga) をつないだ原子配列が最表面にあり、グレイの丸(第2層 As)と白丸 (第2層 Ga) の配列が第2層の面になっている。この状態での清浄表面では、禁制帯中に欠陥準位は形成されない。

しかし、表面が酸素雰囲気曝されると、時間とともに酸素が最上層に吸着し、禁制帯中に欠陥準位ができる^{2,3)}。n形 GaAs の場合は、酸素量が少ないときは伝導帯下端に近い禁制帯中に準位があるが、酸素量の増加とともに準位はさがり、価電子帯上端から計って 0.8eV 付近で一定になる。p形 GaAs の場合は酸素量が増加するにつれて価電子帯上端から禁制帯中央に向かってシフトするが 0.5eV 付近で一定になる。n形 InP の場合は価電子帯上端から計って $1.0\sim 1.2\text{eV}$ 付近、p形 InP の場合は酸素量が増加するにつれて高いエネルギー側にシフトするが約 1eV のところに準位ができる。また、イオン照射によっても欠陥準位が形成される⁴⁾。これらの準位が再結

表1 III-V 化合物半導体の表面酸化

| Compound | Unexcited oxygen | Excited oxygen | Heat of formation |
|----------|---|---|--------------------|
| InP | Chemisorbed on P Not adsorbed on In | No bulk oxide | 21.2 (kcal/mol) |
| GaAs | Chemisorbed on As Not adsorbed on Ga | Bulk As_2O_3 , As_2O_5 Ga peak width broaden | 17 |
| GaSb | Bulk oxide | Bulk oxide | 10.0 |

合中心となり、COD へと導くと考えられる。

実際のレーザでは、結晶面の保護と反射率調整のため、端面を他の物質でコートしている。通常の方法で端面をコートしたレーザでは、 P_{COD} の大きさは活性層材料によって異なることが報告されている⁵⁾。InGaAs、InGaAsP では $18\sim 19\text{MW/cm}^2$ 、AlGaInAs $13\sim 14\text{MW/cm}^2$ 、GaAs では $10\sim 12\text{MW/cm}^2$ 、 $Al_{0.07}Ga_{0.93}As$ $8\sim 9\text{MW/cm}^2$ 、 $Al_{0.13}Ga_{0.87}As$ 5MW/cm^2 である。つまり、GaAs に Al を加えたものでは P_{COD} は低くなり、In を加えたものでは P_{COD} は高くなる。

Spicer らは InP、GaAs、GaSb に関する酸化度の彼らの実験結果から、表 1 に示すような実験結果を得ている²⁾。Unexcited oxygen は基底状態の通常の酸素、Excited oxygen は励起状態にあるより活性な酸素である。この結果から酸化は化合物の生成熱に関係するとしている。図 5 に III-V 族化合物半導体と生成熱（白抜ききの太い棒）の関係を示す。実線の曲線は 3 元系の生成熱の予想値である。実験結果は InP がもっとも酸化しにくく、GaAs、GaSb の順に酸化しやすくなっており、生成熱の低い方が酸化しやすいという傾向と一致している。 P_{COD} の材料依存性の実験は端面にコートした試料で得られたもので、実際は他の物質が表面に付着している。しかし端面がもとの性質をひきついでいるとすれば（酸素吸着のある状態で端面コートしたような場合）、

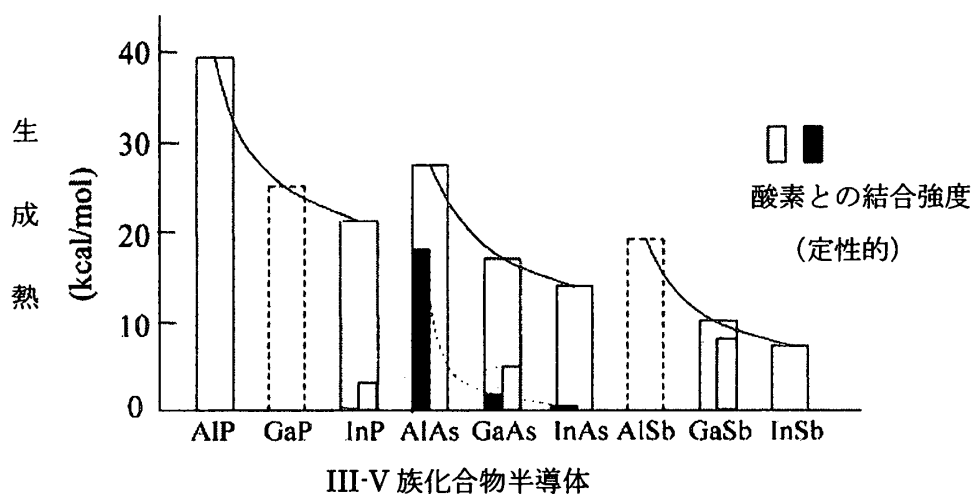


図5 半導体の生成熱と原子と酸素の結合強度

上の議論が適用できる。したがって In を加えたものでは P_{COD} は高くなるという傾向は生成熱の大きさで一応説明できる。しかし AlAs の生成熱は GaAs より大きい。したがって、GaAs に Al を加えたものでは P_{COD} は低くなるという傾向は生成熱では説明できない。

化合物ではなく各原子の酸素との結合強度を考慮する必要がある。種々に実験事実を総合して結合強度の相対的な大きさを定性的に評価し書き込んだのが、図 3 の細い棒である。黒い棒は III 族原子を表し、グレイの棒は V 族原子を表す。Al の値を大きくとっているのは、AlAs を酸素にさらすと、バルク内部まで酸化が進むという実験事実によっている。Al 原子は酸素と強く結合し、In 原子は酸素との結合度は弱い。したがって Al を含む化合物では多くの欠陥準位ができる。これによって P_{COD} の材料依存性は定性的に理解でき⁶⁾、活性層には In を含み、Al を含まない材料が望ましいことになる。

化合物半導体を用いた宇宙用太陽電池の研究が行われている。GaAs と InP 系太陽電池を比較すると InGaP 系 (In の組成比が大きいもの) の方が宇宙線耐性が高くなる傾向がある。この傾向は、半導体レーザの In 組成比を増すにつれて COD に強くなるという傾向と一致していて興味深い。GaAs、InGaAsP、InGaP、InP を組成とする太陽電池に 1 MeV の電子線を照射し、照射前の最大出力と比較してどの程度出力が低下するか (Remaining Factor) が調べられている⁷⁾。少数キャリア拡散長に対する損傷係数 K_L は、 $K_L = \{1/L_0^2 - 1/L_\phi^2\} / \Phi$ で与えられる。L は拡散長、添え字 0 と ϕ は照射前、照射後を示す。Φ は照射量である。少数キャリア拡散長に対する損傷係数 K_L は、実験では In の量の増加とともに、指数関数的に減少する。 K_L は構成元素の欠陥 (In⁻、P⁻、Ga⁻、As⁻ 関連欠陥) の K_L^* の和として表わすことができる。それぞれの K_L^* として他の実験から得られた 0.0 (In⁻)、 2.6×10^{-8} (P⁻)、 2.68×10^{-7} (Ga⁻ および As⁻) を用いて全体の K_L を計算すると、計算結果は In 量依存性の実験結果とよく一致する。一方、空孔の移動エネルギーは InP において 0.26eV (In)、 1.2eV (P)、GaAs において 1.79eV (Ga)、 1.48eV (As) である。太陽電池の場合は、In が動き易いことが欠陥修復に役立ち、耐性を高めていると考えられる。

3. イオン照射の影響

へき開面(110)にイオン照射を行うことにより、禁制帯中に欠陥準位が形成される。InP(110)面に 10eV 、 100eV のアルゴン (Ar^+) イオンを照射すると、n 形試料の場合は伝導帯下端に近い禁制帯中に準位が形成され、照射量を増加するにつれて準位は低エネルギー側へうつり、価電子帯上端から計って 0.95eV のところで一定になる⁴⁾。p 形試料の場合は価電子帯上端に近い禁制帯中に準位が形成され、照射量を増加するにつれて準位は高エネルギー側へ移り、同じく価電子帯上端から計って 0.95eV のところで一定になる。この 0.95eV という値はイオンエネルギーが 10eV 、 100eV いずれでも同じである。この値は表面原子に酸素が吸着した場合とそれほど変わらない。イオン照射は表面原子を跳ね飛ばし、空孔に相当する欠陥をつくると考えられるが、空孔と酸素吸着は同じような欠陥準位をつくることになる。

半導体レーザ素子のコートする前の端面にイオン照射した場合の電圧—電流特性が調べられて

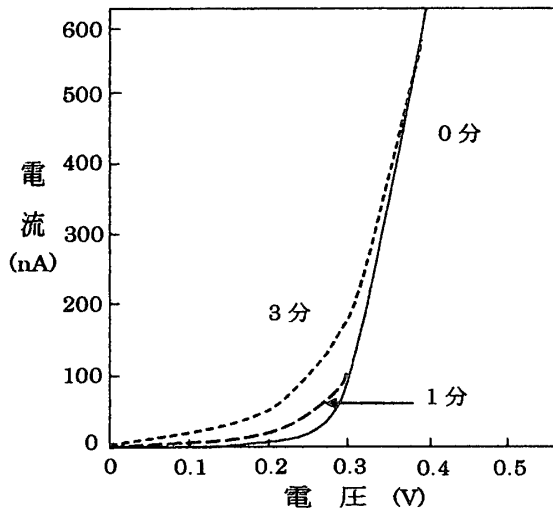


図6 端面イオン照射ダイオードの
電圧—電流特性

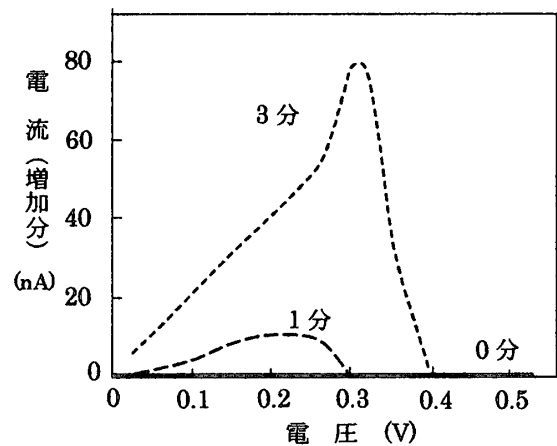


図7 イオン照射による増加電流
の電圧依存性

いる⁸⁾。素子構造は、Si-ドープn形InPクラッド層、 δ InGaAsP/InP量子井戸活性層、Zn-ドープp形InPクラッド層である。照射イオンはアルゴン (Ar^+) で、エネルギーは40eVである。調べた試料では、イオン照射後、端面コートをしている。照射前と照射後の電圧—電流特性を図6に示す。3分などの時間は照射時間を表す。低電圧では電流が照射後増加している。全電流が、拡散電流と表面再結合電流の和で表され、イオン照射前は再結合電流が無視できる程度に小さいとすると、イオン照射による電流の増加分は表面再結合電流ということになる。図7は電流増加分の電圧依存性である。電圧が0.1~0.25V付近では3分照射の電流増加分は、1分照射の増加分の3倍強で、ほぼ照射時間に比例して欠陥準位ができていくように見える。しかし0.3V付近の3分照射の電流増加分が大きい理由ははっきりしていない。増加分がゼロになるのは、1分照射では約0.3V、3分照射では約0.4Vである。この電圧付近で表面再結合電流の値が拡散電流の値に近づき、この電圧では再結合電流が無視できる程度になったことを示している。電流値でいえば、3分照射で600nA、1分照射で100nA程度まで再結合電流が見えている。この数字は照射時間にてらして考えると再結合中心の増加度は照射時間が長いほど大きいようだ。

静電破壊に関しては、このように端面にイオン照射したままの半導体レーザでは弱い⁸⁾が、端面をイオンアシストコートして保護膜をつけた場合は静電破壊に強いことが報告されている⁸⁾。

4. 端面の信頼性向上

端面の信頼性を向上させるためには、端面を劣化させる要因を取り除くことが必要である。図3の端面劣化のメカニズムに示したように、端面再結合中心の存在、端面へのキャリアの流入、端面禁制帯幅の減少、端面光吸収が主な要因である。その要因を取り除く方法を図8にまとめた¹⁾。端面光吸収をなくすには、端面付近法の結晶の禁制帯幅を局所的に大きくする、いわゆる窓構造の採用が有効である。窓構造を作製するには、(1)端面部の結晶をエッチングで除去し、そ

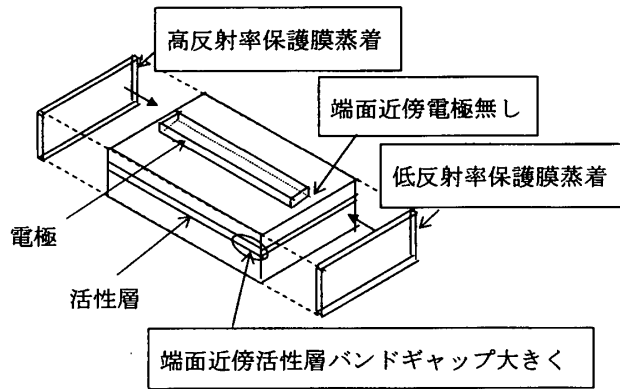


図8 端面信頼性向上の方法

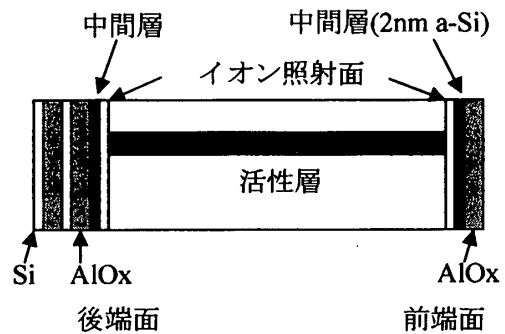


図9 保護膜形成の一方法

ここに禁制帯幅の大きい結晶を成長する、(2) 活性層を量子井戸構造にし、端面部に Zn を拡散して量子井戸構造をこわす、(3) 歪量子井戸構造を持つ活性層を作製し、へき開して端面を作製したときの歪の緩和による禁制帯幅の増加を利用する、などの方法がとられる。端面へのキャリアの流入を防ぐには、(1) 電極をつける箇所を端面より手前までにする、(2) 活性層やクラッド層の内部構造を工夫する、などの方法が有効である。端面に再結合中心が存在しないようにするには、まずへき開後に吸着した酸素などを除去しそのあとに保護膜をつける方法が通常行われている。これについては次の節で述べる。

4. 端面保護膜

化合物半導体の大気中へき開で表面に吸着する酸素や炭素などを除去し、そのあとに保護膜を形成する。あるいは酸素などの気体が十分に少ない超高真空中でへき開し、保護膜を形成することも行われている。保護膜の形成には、数種類の方法が有効であることが報告されている。

図9に、ひとつの方法を示した。まずへき開した端面に低エネルギーのイオンを照射して酸素や欠陥などを除去する。酸素が除去されることは光電子分光法で確かめられている。次に中間層としてアモルファス Si (a-Si) を 2nm 堆積し、光出射面（前端面）には AlO_x を、必要とする反射率(数%)を得るように膜厚を調整して堆積する。反対側の端面（後端面）には高反射率（通常 90%以上）を得るよう AlO_x と Si（または SiO_x 、 TiO_x ）をイオンアシスト法で堆積する。この方法で作製した半導体レーザは極めて長寿命であることが報告されている。

中間層を介さず半導体端面に直接 AlO_x を堆積してよい結果を得ている例がある¹⁰⁾。作製条件は公表されていないが、原子レベルの分解能の電子顕微鏡写真でみると、 InGaP と AlO_x （この場合は Al_2O_3 ）の界面が原子レベルで結合している。酸素が界面にあっても欠陥準位を形成しないのはダングリングボンドができない程度にしっかりと結合し、Al との結合が強く酸素が半導体内部の原子と結びつかないためと考えられる。

Al、In、Ga を含む材料の端面をイオン照射で清浄化した後、活性窒素を供給して生成する AlN 、 GaN 、 InN などの自然窒化膜を保護膜として用いことができる¹¹⁾。たとえば、 AlGaInAs レーザ

で、90℃連続発振 10000 時間動作後の劣化率が 1 %以下という良好な結果が得られている。

以上のように、再結合中心となる酸素や欠陥を除去したのち、適切な材料の保護膜を適切な方法で堆積することにより、端面の信頼性は向上する。

6. おわりに

ここでは、端面発光型半導体レーザの端面と信頼性について議論した。端面に欠陥準位（再結合中心）があると、これは COD、寿命の短期化、静電破壊など信頼性に大きな影響を与える。端面に欠陥があると、そこで非放射再結合が起こって、温度上昇を招き、表面付近での禁制帯幅減少を生じ、光吸収が増大する。その結果キャリアが増加し、また非放射再結合が生じる。この過程が繰り返されることにより端面の温度がきわめて高くなり、これが端面破壊につながるためである。欠陥の生成は共振器端面を形成するへき開面の原子への酸素吸着、イオン照射などによって生じる。欠陥の生成を防ぎ、信頼性をあげるためには、へき開面の酸素や欠陥を低エネルギーイオンなどで除去し、適切な材料を適切な方法で堆積することが有効である。

将来の宇宙での半導体レーザ使用を考えると、高エネルギーの電子線、イオン線、中性子線が飛び交う、より厳しい宇宙環境の中で、端面の信頼性をどう高めてゆくかが今後の課題である。

この調査研究を進めるにあたって、菅博文、宮島博文両氏（浜松ホトニクス(株)）、森田清三氏（大阪大学）、早川利郎氏（富士写真フイルム(株)）、広瀬和之氏(宇宙科学研)に討論やデータ提供をして頂いた。ここに記して感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 権田俊一、平山秀樹、河村裕一：電気学会論文誌 C、125 巻 2 号(2005) 印刷中
- 2) W.E.Spicer, P.W.Chye, C.M.Garner, I.Lindau, P.Pianetta: Surface Science, 86 (1079) pp.763-788
- 3) W.Monch: Semiconductor Surfaces and Interfaces, 2001 Springer, p.354
- 4) Z.W.Deng, R.W.M.Kwok, W.M.Lau, L.L.Cao: J.Appl.Phys. 86 (1999) pp.3676-3681
- 5) D.Botez: SPIE 3263 0227-786X (1999)
- 6) S.Gonda ,H.Miyajima, H.Kan: Proceedings of 31st International Symposium on Compound Semiconductors (2004, September, Seoul) (招待論文) Institute of Physics Conf. Series (in press)
- 7) M.Yamaguchi, A.Khan, N.Dharmarasu: Solar Energy Materials & Solar Cells, 75 (2003) pp.285-291
- 8) H.Ichikawa, M.Ito, K.Hamada, A.Yamaguchi, T.Nakabayashi: Conference Proceedings of 2004 Intl. Conf .on Indium Phosphide and Related Materials pp.407-410
- 9) H.Horie, H.Ohta, T.Fujimori: IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics, 5 (1999) pp.812-838
- 10) 早川利郎：電気学会研究会資料、OQD-01-49 (2001) pp.13-18
- 11) C.Silfvenius, P.Blixt, C.Lindstrom, A.Feitisch: 19th International Semiconductor Laser Conference (2004, September, Shimane) ThP15 (平成 16 年 12 月 1 日受理)