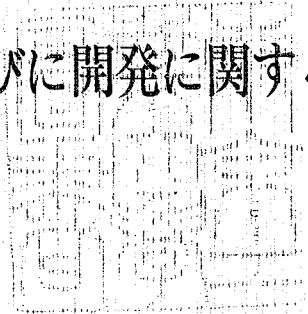


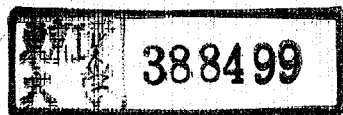
論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	(GaAl)As/GaAs系ヘテロ接合型高能率電子デバイスの動作機構の解析 ならびに開発に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	小長井誠
Author(English)	MAKOTO KONAGAI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第907号, 授与年月日:1977年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第907号, Conferred date:1977/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

(GaAl)As/GaAs 系ヘテロ接合型高能率電子デバイス
の動作機構の解析ならびに開発に関する研究



提出年月 昭和51年12月
指導教官 高橋 清 助教授
提出者 東京工業大学・大学院理工学研究科
博士課程 電子工学専攻
小長井 誠



緒言

現在実用化されている半導体電子デバイスを一瞥してみると、トランジスタ、ダイオードをはじめ、ほとんどすべてのものがシリコンで形成されているのが明らかになる。これほどまでにシリコンが利用されるのは、シリコンが元素半導体であり高純度良質単結晶の形成が容易なこと、 SiO_2 という安定な酸化膜が存在すること、しかも岩石圏内でのシリコンの埋蔵率が27.7%と多く、どこでも手に入り易いためである。このような特徴を携えて半導体電子工業の発展と共にシリコン電子素子の電気的特性、信頼度は大幅に向上し、昨今の半導体技術をもってすればシリコンでできないものはないと言われるほどである。しかしその一方でシリコン素子の性能が限界に達してきていることも確かであり、ここ数年シリコン以外の材料の特性向上を望もうとする動きが強い。

シリコンが最も不得手とする分野はオプトエレクトロニクスと超高周波素子である。これらの目的にかなう材料として注目されているのが本研究で扱ったGaAsである。しかも光電効果素子への応用では、(GaAl)As とのヘテロ接合構造が特性向上に大きな役割を演じている。

ヘテロ接合による電子デバイスの性能改善が提案されたのは1950年代であるが、当時はヘテロエピタキシャル技術が未熟であり、期待される特性を達成するには至らなかった。ヘテロ接合とはもともと異なる材料を結び付けることであるが、全く性質の異なるもの同士を接続してもよいものは得られない。筆者が本学の卒業研究を開始しようとする頃、当時Bell研にいたHayashiとPamishらは、格子定数がほぼ一致する似たもの同士のヘテロ接合つまり(GaAl)As と GaAs のヘテロ接合で半導体レーザを形成し、室温連続発振に成功している。これを機に(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合は多くの研究者の目を引き、オプトエレクトロニクスへの応用が活発に研究され始めた。筆者ははやくから(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合に注目し、数々の電子デバイスを考

案し、電気的特性の向上を目指してきたが、本論文はこれらの成果の集大成である。

本研究で開発した電子デバイスは、(1) $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合(フォト)トランジスタ、(2) $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 太陽電池および(3) $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 発光ダイオードである。ヘテロ接合トランジスタはエミッタ領域が $(\text{GaAl})\text{As}$ 、ベース、コレクタ領域が GaAs で構成されており、エミッタ接合での少数キャリアの注入効率は極めて高く、高利得が期待できる。またベース領域のドーピングを高くできるため、潜在的に高周波動作が可能である。このトランジスタをフォトトランジスタとして動作させると、ヘテロ接合特有の window 効果のため、広い波長範囲で高い光感度を示す。本研究で提案した graded-bandgap $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 構造太陽電池のエネルギー変換効率は市販されている Si 太陽電池と比較して2倍近い値を示し、同様に本研究で提案した剥離薄膜法により GaAs 薄膜太陽電池を製作すれば、太陽電池の価格が現在の $1/100$ 以下になる可能性を秘めている。 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 発光ダイオードでは、従来論議の的となっていた発光スペクトルの解釈の仕方に関心を決着をつけることができたと考えている。

本論文は12章から構成されており、第1章で最近のヘテロエピタキシー技術および本研究で開発した電子デバイスの概要を述べ、第2, 3章で GaAs , $(\text{GaAl})\text{As}$ の基礎物性および液相成長法を実験結果を交えて記述した。ヘテロ接合(フォト)トランジスタは第4, 5, 6章、太陽電池は7, 8, 9, 10章、発光ダイオードは第11章において詳しく述べた。また第12章において、本研究で得られた成果を改めて検討すると共に、今後進むべきヘテロ接合電子デバイスの方角を探った。

目次

緒言

第1章 総論

1.1	はじめに	1
1.2	最近のヘテロエピタキシー技術	1
1.2.1	ヘテロ接合の組合せ	2
1.2.2	格子定数の整合がよい組合せ	6
1.2.3	格子定数の不整合が大きいヘテロ接合	7
1.3	本研究で開発したヘテロ接合電子デバイス	10
1.3.1	(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタ	10
1.3.2	(GaAl)As/GaAs 太陽電池	11
1.3.3	(GaAl)As/GaAs 発光ダイオード	13
1.4	本章のまとめ	14

第2章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合の基礎 15

2.1	はじめに	15
2.2	(GaAl)As, GaAsの基礎物性	16
2.3	(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合のエネルギー帯構造	19
2.4	(GaAl)As, GaAs の液相成長法	22
2.4.1	融液成長と液相成長(LPE)	22
2.4.2	エピタキシャル成長の必要性	23
2.4.3	(GaAl)As, GaAsの溶解度曲線	25
2.4.4	液相成長装置	27
2.4.5	不純物ドーピング	29
2.4.6	少数キャリア拡散長	32

2.5 本章のまとめ	33
第3章 (GaAl)As/GaAs 液相成長の基礎技術	34
3.1 はじめに	34
3.2 本研究で用いた液相成長装置	35
3.2.1 液相成長装置概略	35
3.2.2 液相成長用ボート	39
3.3 $Ga_{1-x}Al_xAs$, GaAs の液相成長	41
3.3.1 溶液の組成	41
3.3.2 温度プログラム	43
3.3.3 成長後の基板処理	45
3.4 Al 組成比 x の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長	46
3.5 ダミー基板による As 溶解度の調整	48
3.6 (GaAl)As, GaAs 成長層の評価	49
3.6.1 成長層の観察	49
3.6.2 成長層の厚さと成長速度	52
3.6.3 キャリア濃度, 移動度	56
3.6.4 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成比 x の決定	60
3.6.5 少数キャリア拡散長の測定	62
3.6.6 dislocation density の測定	63
3.7 本章のまとめ	64
第4章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタの設計理論	65
4.1 はじめに	65
4.2 ヘテロ接合トランジスタの研究動向	66
4.3 ヘテロ接合トランジスタの特徴	68
4.3.1 ヘテロ接合による特性向上	68

4.3.2 化合物半導体としての利点	69
4.4 ヘテロ接合(フォト)トランジスタ動作機構の理論解析	71
4.4.1 直流解析	72
4.4.2 交流解析	74
4.5 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの設計基準	90
4.5.1 ΔE_g と電流増幅率 β の関係	90
4.5.2 ベース幅 W_B と電流増幅率 β	91
4.5.3 ベースのキャリア濃度 p と β の関係	91
4.5.4 エミッタ表面での表面再結合速度 s と β との関係	92
4.5.5 光感度スペクトル	94
4.5.6 設計基準	95
4.6 本章のまとめ	96

第5章 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの製作	97
5.1 はじめに	97
5.2 (GaAl)As, GaAsのエッチング	99
5.2.1 エッチング機構	99
5.2.2 選択エッチング	101
5.3 トランジスタの製作過程	101
5.3.1 結晶成長	101
5.3.2 製作過程(I) $\alpha < 0.4$	103
5.3.3 製作過程(II) $\alpha > 0.4$	106
5.4 4層構造トランジスタ	109
5.5 その他の構造	111
5.6 本章のまとめ	112

第6章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタの電気的特性	113
6.1 はじめに	113
6.2 トランジスタ動作の観察	113
6.3 エミッタ接合部における電流輸送機構	116
6.4 電気的特性	121
6.4.1 直流エミッタ接地電流増幅率 β	121
6.4.2 トランジスタの温度特性	125
6.5 フォト・トランジスタとしての動作	128
6.6 トランジスタ動作に及ぼすトラップの効果	134
6.7 理論との比較	137
6.8 今後の課題	138
6.9 本章のまとめ	140
第7章 太陽電池開発研究の現状	141
7.1 太陽エネルギーの利用と太陽電池	141
7.2 化合物半導体太陽電池の現状	145
7.3 GaAs 太陽電池の経済的見通し	148
7.4 太陽電池の評価	149
7.5 本章のまとめ	151
第8章 Graded-Bandgap (GaAl)As/GaAs 太陽電池の基礎解析	152
8.1 はじめに	152
8.2 Graded-Bandgap pGa _{1-x} Al _x As/pGaAs/n-GaAs 太陽電池の解析	154
8.2.1 4収集効率スペクトルの解析	154
8.2.2 4収集効率の計算結果	160
8.2.3 graded-bandgap 太陽電池のエネルギー変換効率	164
8.2.4 光検出器としての周波数特性	167

8.3	液相成長法による graded-bandgap (GaAl)As の形成	169
8.3.1	結晶成長	169
8.3.2	graded-bandgap 構造の評価	171
8.3.3	理論との対心	175
8.3.4	graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 形成上の問題点	176
8.4	本章のまとめ	178
第9章	p -(GaAl)As/ p -GaAs/ n -GaAs 太陽電池の電気的特性と高効率化	179
9.1	はじめに	179
9.2	太陽電池の製作	181
9.2.1	結晶成長	181
9.2.2	p -GaAs 拡散層	181
9.2.3	製作プロセス	183
9.3	$Ga_{1-x}Al_xAs$ 物性定数の測定	190
9.3.1	$Ga_{1-x}Al_xAs$ の吸収係数	190
9.3.2	少数キャリア拡散長	192
9.3.3	ライフタイム	194
9.3.4	$Ga_{1-x}Al_xAs$ 内での x の分布	195
9.3.5	表面再結合速度	196
9.4	p - $Ga_{1-x}Al_xAs$ / p -GaAs/ n -GaAs 太陽電池の解析	196
9.4.1	収集効率スペクトルの解析	197
9.4.2	エネルギー変換効率の算出	198
9.5	太陽電池の電気的特性	199
9.5.1	組成比 x および膜厚と変換効率	199
9.5.2	bulk の life-time と収集効率	202
9.5.3	SiO_2 反射防止膜の効果	203
9.5.4	温度特性	204

9.6	集光特性	206
9.7	本章のまとめ	208
第10章	剝離薄膜法によるGaAs薄膜太陽電池の開発	209
10.1	はじめに	209
10.2	剝離薄膜法の意義	210
10.3	GaAs, (GaAl)As薄膜形成のための液相成長法	212
10.4	剝離薄膜GaAsの結晶性	216
10.5	太陽電池の製作プロセス	220
10.5.1	GaAsホモ接合型太陽電池	220
10.5.2	(GaAl)As/GaAs Λ テロ接合型太陽電池	223
10.5.3	(GaAl)As/GaAs Λ テロ接合薄膜の曲率	224
10.6	剝離薄膜太陽電池の特性	227
10.6.1	Σ_n 拡散型太陽電池	227
10.6.2	(GaAl)As/GaAs Λ テロ接合型太陽電池	228
10.7	今後の剝離薄膜法	229
10.8	(GaAl)As/GaAs多層成長	231
10.8.1	(GaAl)As厚膜の成長	231
10.8.2	(GaAl)As/GaAs厚膜多層成長	232
10.8.3	冷却法による(GaAl)As/GaAs多層成長の問題点	235
10.9	本章のまとめ	235
第11章	(GaAl)As/GaAs発光ダイオードの特性	237
11.1	はじめに	237
11.2	素子構造	238
11.3	Ghost Peakの観察	238
11.4	発光特性	242

11.5 本章のまとめ	245
-------------	-----

第12章 結論	246
---------	-----

12.1 本研究で得られた成果	246
-----------------	-----

12.2 ヘテロ接合電子デバイスの将来	250
---------------------	-----

謝辞	251
----	-----

付録	252
----	-----

選択液相成長法による(GaAl)As/GaAsヘテロ接合 トランジスタの形成	
---	--

参考文献	255
------	-----

本研究に関する発表論文	263
-------------	-----

第1章 総論

1.1 はじめに

近年ヘテロエピタキシーという言葉がよく用いられる。この言葉自体は古くからあるが、当時はヘテロエピタキシー技術が未熟であり、ヘテロ接合による特性向上がさげはれてはいるものの、技術が追いつかない状態であった。

本章では最近急速な進歩を続けているヘテロエピタキシー技術について解説し、様々なヘテロ接合の組合せの中での $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合の位置付けを明らかにした。液相成長法により形成した $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合では界面準位が無視できるほど少ないといわれている。その一方でさらに "完全に理想的" なヘテロ接合を形成するため、4元系の研究も開始されている。

本研究ではヘテロ接合による特性向上を目的として、さまざまな電子デバイスを開発した。本章の後半では、これらの電子デバイスの概要を述べ、次章以下の布石とした。

1.2 最近のヘテロエピタキシー技術

ヘテロ接合による各種デバイスの特性向上が提案されてきたが⁽¹⁾、当時はヘテロエピタキシャル技術そのものが未熟であったために実現されないデバイスも多かった。しかし Hayashi, Parish らによる、2スライド式液相成長法が発表されて以来⁽²⁾、半導体レーザー、発光ダイオードを中心にヘテロエピタキシー技術が急速に進んできている。 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 系を用いたDH半導体レーザーおよび heteroface 構造太陽電池⁽³⁾ はすでにその完成期に入っており、最近では四元混晶をまじえた GaAlAsP , InGaP , InGaAsP , InGaAs などに目が向けられ始めた。

ヘテロエピタキシャル成長は目的によ、
 2つに分類される。つまり、(i)半導体レーザ
 heteroface太陽電池のようにヘテロ接合の電
 氣的性質を直接利用するもので、ヘテロ接合
 であるが本質的なものと、(ii) Bridgmanや
 Czochralski法では bulk 結晶を得るのが困
 難なために GaAs, GaP などの入手しやすい
 基板を用いるため、ヘテロ接合を余儀なくさ
 れているものである。(i)の場合には、わず
 かな格子定数の差が存在しても界面準位のた
 めにかえ、接合の特性を悪化させない。
 ヘテロ接合による特性の向上は望めない場合
 もある。一方、(ii)では格子定数の不整合に
 よ、発生する misfit dislocation および
 ヘテロ界面から成長層に向、びる inclined
 dislocation が問題になり、中間に graded
 層を形成することにより、dislocation の発
 生を抑制している場合が多い。

以下では (i) として GaAs, GaAlAs, InGaP,
 GaAlAsP, (ii) として InGaAs, GaAsP 等
 どの具体例を引用しながら述べる。

1.2.1 ヘテロ接合の組合せ

— 格子定数の整合 —

図1.1は現在よく知られている半導体の格
 子定数を表しており、GaAs には AlAs, Ge,
 ZnSe が、Si には GaP, AlP, InP には

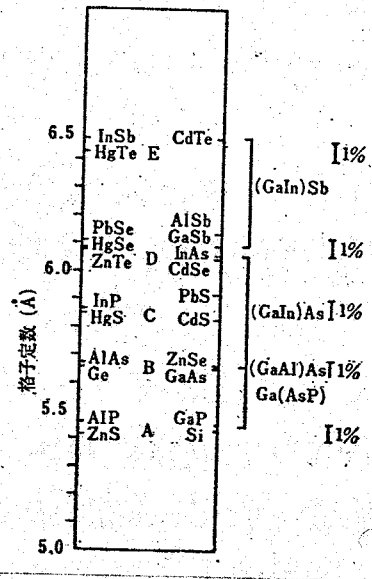


図1.1 代表的な半導体の
 格子定数の関係図

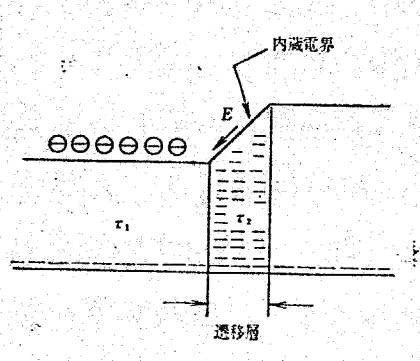


図1.2 ヘテロ接合による電子の閉

じ込め作用。graded層でのライ
 フタイムでは $\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_0}$

となる。τ₀は電子がdislocation
 にトラップされて再結合する
 場合のライフタイム。

CdS がきわめてよく整合していることがわかる。しかしヘテロ接合の電気的特性を利用する場合、同図は材料選択の目安にはなるが、格子定数の不整合、いふなれば界面での *misfit dislocation* が電気的特性に及ぼす影響については何も触れていない。

wide bandgap および *narrow bandgap* からなるヘテロ接合を用いた少数キャリアの閉じ込めを行う場合、格子定数の不整合がどの程度許されるか重要な問題となるが、ここに James によるひとつの示唆がある。⁽⁴⁾ 図1.2 に示すように *narrow bandgap* の物質から *wide bandgap* の物質に *graded* に変化している場合の少数キャリア(同図では電子)の閉じ込めについて吟味してみる。*graded* 層には禁制帯幅の傾斜にもとづく内蔵電界があり、電子を *narrow bandgap* 側に引きもどす役目を果たしている。一方、両物質間の格子定数の不整合により、*graded* 層には *dislocation* が発生し、少数キャリアに対してトラップとして作用を及ぼすため、*graded* 層内部での少数キャリアのライフタイムが減少する。少数キャリア連続の方程式を解くと、*graded* 層内部での再結合速度 ν を算出することができ、*bulk* 内部での拡散長 L 、拡散定数 D を用いて、 $\nu < D/L = L/\tau$ ならば少数キャリアの閉じ込めが可能となる。ここに、 $D/L = L/\tau$ は *bulk* 内部での少数キャリアの再結合速度を表している。したがって逆に $\nu > D/L$ となると、少数キャリアを閉じ込める目的で形成したヘテロ接合が、むしろ少数キャリアの再結合中心として働くことになる。計算の結果、 $\nu < D/L$ なる条件は、両物質の禁制帯幅 G と格子定数 a により依存し、*graded* 層での禁制帯幅の傾きにはよらず、材料固有の値となる。結局、 $\nu < D/L$ なる条件は、

$$\frac{dG}{da} > 4 \left(\frac{kT}{q} \right) \frac{L}{a^2} \dots \dots \dots (1)$$

と置き換えられる。図1.3は代表的な化合物半導体における格子定数と禁制帯幅の関係を示している。また同図右側に示した“くさび”は、 $L = 4 \mu\text{m}$ と仮定した時の(1)式の右辺 $4(kT/q)L/a^2$ を表しており、図1.3において両物

質を結んだ線の傾き ($\Delta E/\Delta a$) がくさびの内側に入らなければ、ヘテロ接合のキャリア閉じ込め効果が期待できる。この条件を満たすヘテロ接合としては、オプティカルデバイスの少数キャリア拡散長に対する要請 $L \approx 4 \mu\text{m}$ を考えると、三元混晶では GaAlAs/GaAs 系以外にはなく、GaAsP/GaAs, InGaAs/GaAs, GaAsSb/GaAs などでは少数キャリアの閉じ込めが不可能であること、いかえれば active なヘテロ接合としては利用できないことになる。実際、Crafordら⁽⁵⁾ は GaAsP/GaAs DH レーザを作製しているが、graded 層の有無にかかわらず「キャリア閉じ込め効果がない—つまり misfit dislocation が non-radiative center として働く—」ことを確認している。また GaAsP を窓としても GaAsP/GaAs 系太陽電池でも界面再結合の効果が強く影響していると考えられる⁽⁶⁾

四元系に目を向ければ材料を選択する自由度は大幅に上昇する。たとえば図1.3の破線部分はすべて InGaAsP であり、広い範囲で禁制帯幅と格子定数を変化させることができる。したがって格子定数がまったく一致している

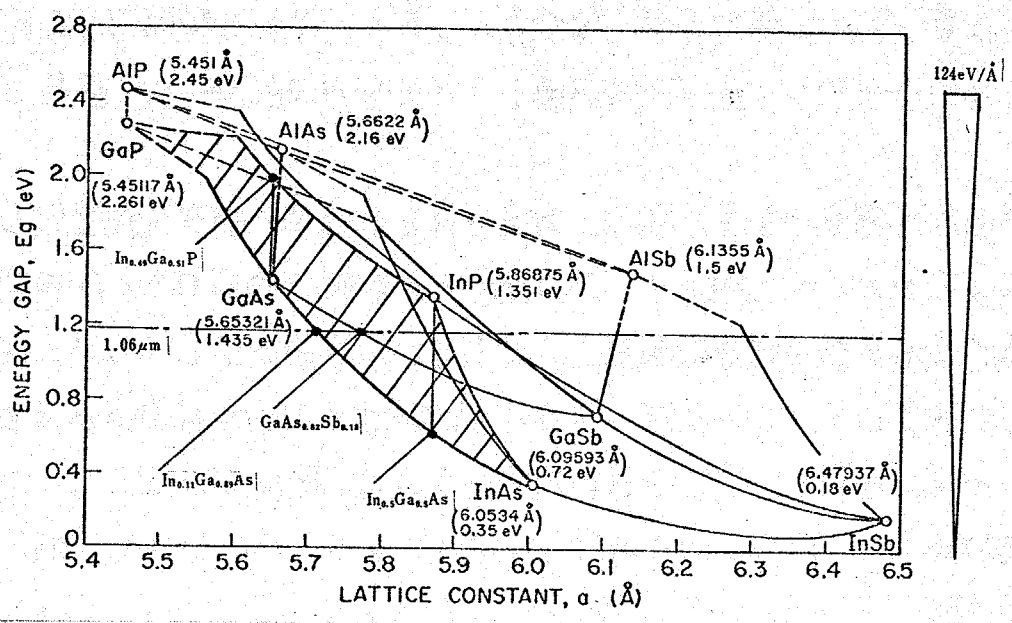


図1.3 III-V 族化合物半導体の格子定数と禁制帯幅 E_g (eV) との関係。2点を結ぶ線の傾きが右側に示すくさびの傾きよりも大きければ、少数キャリアの閉じ込めが可能である。

しかも禁制帯幅が異なる InGaAsP を形成することが可能であり、⁽⁷⁾⁽⁸⁾ GaAs 基板を用いれば GaAs から $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ まで、 InP 基板を用いれば InP から $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ まで組成を変化させることができる。ただし、この場合は概して格子定数の大幅に異なるものの混晶を扱うことになるので、組成比を精度よく制御する必要があり。たとえば GaP と InP は格子定数の不整合が7%ある。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}-\text{GaAs}$ のヘテロ接合を形成した場合、 $x \approx 0.51$ の GaAs とよく一致するが、結晶成長の際、 x の値が0.02ずれたとすると界面に格子定数の不整合が $\approx 0.14\%$ 存在することになり、この値は GaAs, AlAs 間の不整合 $\approx 0.13\%$ とほぼ同じ値になる。実際 GaAs 上に気相成長で x の異なる $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ を成長させ、各組成での photoluminescence の強度を測定すると0.51 \sim 0.52の間で発光強度が最も強くなり、 x がどちらからか0.01ずれると減少の傾向を示すようになる。⁽⁹⁾ $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合の整合がよいといわれながらも、 $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}-\text{GaAs}$ DHレーザの劣化の原因がやはり格子不整合によるといわれており、半導体レーザでは完全に格子定数が一致していることが望まれる。そういう意味で、格子定数が大きく異なった物質同志での混晶では、結晶成長時における組成制御を厳しく行わなければならない。

以上では室温での格子定数のみをもとにして述べたが、実際に界面準位の少ない理想的なヘテロ接合を製作する場合には、この他に二、三の点を考慮しなければならない。まず次節で述べるように、熱膨張係数の温度依存性が問題になる。また成長技術から生ずる制約も大きく、場合によ、それは実現できない組合せもある。たとえば液相成長法でヘテロ接合を製作する場合、溶液が基板結晶成分で飽和されていなくてはならない。飽和されていないと基板結晶が溶液中に溶け込むことになる。たとえば GaAs 基板に InGaP を液相成長させる場合、 GaAs 基板の溶け込みはある程度避けられない。同様に GaAs 基板上に液相成長法により ZnSe を形成することは不可能である。

1.2.2 格子定数の整合がよい組合せ

i) GaAs, GaAlAs, GaAlAsP

GaAs, AlAs の格子定数は結晶成長温度付近で完全に一致しているが、熱膨張係数の温度依存性が異なるため、室温付近で 0.13% の不整合が存在する⁽¹⁰⁾。したがって GaAs 基板上に GaAlAs を結晶成長させた後、室温まで冷却すると、成長層を含めた基板全体がわん曲することになる。事実、GaAlAs/GaAs からなる薄膜 (約 20 μm) を作製すると、大きくわん曲しているのが観察され、曲率半径が 10 cm 以下になると、内部応力に耐えることができず、薄膜に亀裂を生ずることになる^(*)。このようなわずかの不整合であっても、第 10 章で述べる (GaAl)As/GaAs 薄膜太陽電池では製作プロセスに支障をきたし、半導体レーザでは劣化の原因になっている。

(GaAl)As/GaAs DH レーザの活性層にかかる応力に関する論文はさまざまあるが⁽¹¹⁾ いずれも $\sim 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ という大きい値を示している。活性層での応力を零にするため基板の裏面に曲り調整用の GaAlAs を結晶成長させる方法も考案されている⁽¹²⁾。GaAlAs のかわりに $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ を用いると室温で格子定数を一致させることが可能である。GaAs- $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 薄膜の曲率測定により、 $x=0.36$ に対し歪が最小になる y の値は $y=0.0066$ となり、その時の Ga 溶液中の P の濃度は $(1.9 \sim 2.7) \times 10^{-5} \text{ atom\%}$ となる⁽¹³⁾。このように y の値を設定すれば歪をおさえることが可能であるが、結晶成長の問題として P の偏析係数が Al 以上にきわめて大きく、 $3\mu\text{m}$ 程度の薄膜内部でも y の値が変化し、そのため歪をまったく零にすることは不可能であるが、GaAlAs/GaAs と比較すれば歪を 1/10 にできそうである⁽¹⁴⁾。GaAlAsP を用いると成長温度付近で格子定数がずれるため、結晶成長時に dislocation が形成されるおそれがあるが、 $\text{Ga}_{0.76}\text{Al}_{0.24}\text{As}$ に対し $3\mu\text{m}$ 程度の GaAlAsP の膜厚 $t < 2.7\mu\text{m}$ であれば基板全体がわん曲するだけで misfit dislocation は形成されない。逆に GaAlAsP の成長層の厚さと組成を精密に制御することにより、図 1.4 に示すように GaAs 基板の dislocation を

*. 第 10 章 p224 参照

ヘテロ接合の界面にそ、2結晶側面に逃がすことができると報告されており、基板よりもはるかに dislocation が少なく結晶性のよいものが形成される可能性がある^(*)。最近、Bell 研を中心 Molecular Beam Epitaxy による GaAlAs / GaAs の結晶成長が精力的に行われ

ているが、ヘテロ接合という点から特に注目すべきことは、結晶成長温度が低い ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) ために、製作した DH レーザ内部での応力が液相成長法によるものと比較して小さくなることである。

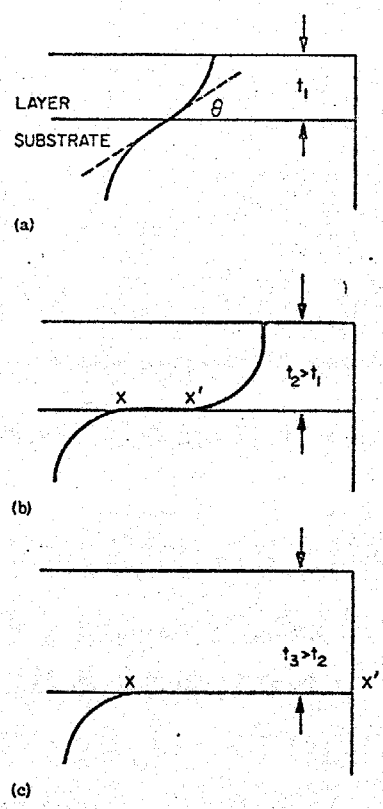


図1.4 基板からの dislocation の伝搬と成長層の厚さとの関係

(ii) $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, $\text{GaP}_y\text{Sb}_{1-y}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$

可視用半導体レーザとして $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P} / \text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}$ ヘテロ接合が有望視されており、光ポンプに引続いて最近では注入発振をしている ($\lambda = 6380 \text{ \AA}$, $I_{th} = 2500 \text{ A/cm}^2$, 77K)⁽¹⁶⁾。いずれも液相成長法によりヘテロ接合を形成している。その他、直接遷移、間接遷移を巧みに利用し、格子定数が完全に整合した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P} / \text{GaP}_y\text{Sb}_{1-y}$ 系レーザを蒸気圧制御温度差法で形成しようとする試み⁽¹⁷⁾や、光変調器を目的とした液相成長法による $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P} / \text{GaP}$ ヘテロ接合の形成などがある⁽¹⁸⁾。

1.2.3 格子定数の不整合が大きいヘテロ接合

GaAs 上の $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ および $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のように大きな不整合を伴う場合には、中間に遷移層 (graded 層) を設け、表面に現れる inclined dislocation を減少させるのが一般的である。graded 層による dislocation の減少については、Abrahams により説明されている⁽¹⁹⁾。図1.5は、

* これに対して dislocation は $1/3$ にしか与らないという反論がある⁽¹⁵⁾

multiple misfit planeを考慮した場合、つまり graded 層を形成した場合の dislocation の伝搬を示したものである。(a)では各 misfit planeごとに発生する misfit

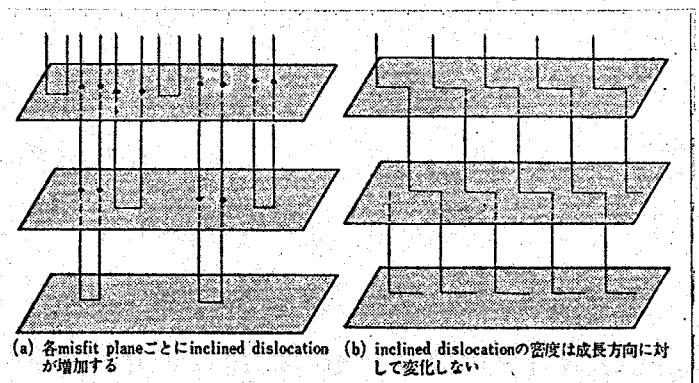


図1.5 graded層内での dislocation の伝搬

dislocation のために、成長方向に対して inclined dis-

location の密度が増加することを示しており、(b)では最初に形成された misfit dislocation と次の misfit plane で発生する misfit dislocation が inclined dislocation を介して連結するため、成長層の表面に現れる inclined dislocation の密度が減少することを表している。ヘテロ接合の組合せさえ決めれば、界面 (graded層) で発生する misfit dislocation の総量は変化しない。物理現象が(a)のモデルに従うとすれば dislocation の数は graded層の導入によっても変化しないはずであるが、GaAsP, InGaAs における実験は幸にして (b) のモデルを支持しており、graded層が厚いほど、つまり各面での misfit dislocation の密度の少ないほど inclined dislocation は減少する。したがって graded層の上に active な層を成長させれば格子不整合の影響は取除かれる。

$In_xGa_{1-x}As$ や $GaAs_{1-x}P_x$ の graded層は、GaAs 基板上に気相成長によっても容易に形成される。graded層の厚さをどの程度にすればよいかは trial and error で決定するしかないが、Nuese らは GaAs, $In_{0.23}Ga_{0.77}As$ p-n 接合の間に $20\mu m$ の graded層を形成することにより、室温でのレーザ発振に成功している⁽²⁰⁾。一方、液相成長法では完全な graded層を形成することが困難であるため、 $In_xGa_{1-x}As$ では、GaAs 基板上に組成比 x が徐々に増加する層を連続的に結晶成長させている。Nahory らは組成の異なる $In_xGa_{1-x}As$ を 6層連続成長することにより、効率 1% の発光

ダイオードを得るあり⁽²¹⁾ この値は GaAs 基板上に直接形成した $In_xGa_{1-x}As$ 発光ダイオードの効率よりも1桁以上高くなる。GaAs 上に GaAs と格子定数の一致した $InGaAsP$ を成長させ、その上に $InGaAs$ の p-n 接合を形成する方法も考案されている。⁽²²⁾ p の偏析係数がきわめて大きいので、 $InGaAsP$ を $20\mu m$ 程度成長させると、成長終了時には $InGaAs$ に近いものが形成されることを利用している。 $InGaAs$ あるいは $GaAsP$ 系では、組成比の異なる active なヘテロ接合 ($InGaAs$ DH 構造など) は形成できないが、 $AlGaAsSb$ 系では、格子定数がよく一致し禁制帯幅が異なるヘテロ接合を形成することが可能である。Nahory らは遷移層上に $GaAsSb-AlGaAsSb$ DH 構造を形成し、波長 $1\mu m$ の室温連続発振に成功している⁽²³⁾ (図 1.3 参照)。

以上のように graded 層を形成すれば dislocation が減少することが明らかになったが、この他 GaP 基板上への GaAs の液相成長に関する実験では GaAs を多層連続的に成長するだけで dislocation の密度が1桁減少することが観察されている⁽²⁴⁾。

1.3 本研究で開発したヘテロ接合電子デバイス

前節で明らかにしたように (GaAl)As / GaAs 系においては、界面準位の無い理想的な接合が形成され、ヘテロ接合界面に存在するポテンツァル障壁によって少数キャリアの閉じ込めが充分期待できる。本研究では (GaAl)As / GaAs ヘテロ接合電子デバイスを3種類開発したので(図1.6参照)、以下でこれらのデバイスの概要を述べる。

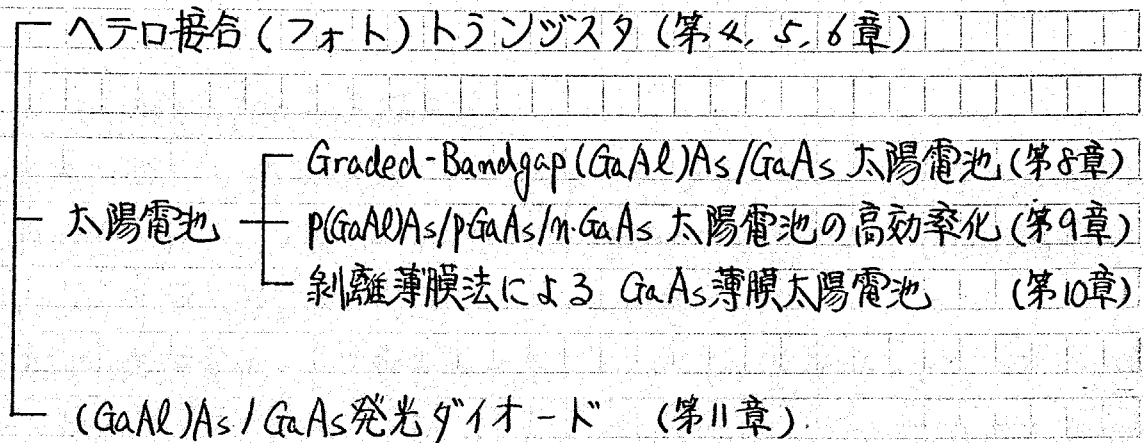


図1.6 本研究で開発した電子デバイスの概要

1.3.1 (GaAl)As / GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタ

ヘテロ接合(フォト)トランジスタは、図1.7に示すようにエミッタ領域がベース、コレクタ領域に比べて禁制帯幅の大きい物質で構成され、エミッタ接合における電子と正孔に対するポテンツァル障壁の高さが異なる。同図に示した

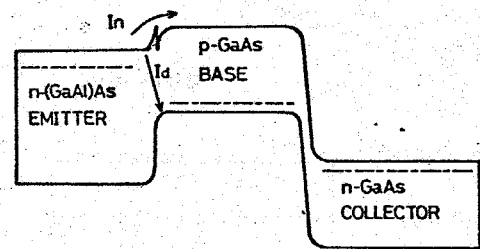


図1.7 n(GaAl)As / p-GaAs / m-GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタのエネルギーバンド構造

n(GaAl)As / p-GaAs / m-GaAs 構造では、p-GaAs ベース領域が正孔に対して深いポテンツァルの井戸となり、

正孔がベース内部に閉じ込められる。従ってエミッタ接合部における電流成分は、ほとんどエミッタからベース領域への電子の注入によるものと考えられ、エミッタ注入効率ほぼ1になり、高利得が期待できる。実験では直流電流増幅率 $\beta = 1600$ を記録している。この値は $ZnSe-Ge$ ⁽²⁵⁾ あるいは $ZnSe-GaAs$ ⁽²⁶⁾ ヘテロ接合トランジスタの $\beta = 70$ と比較して非常に大きな値となっている。このトランジスタをフォトトランジスタとして動作させると、 $(GaAl)As$ 層の window 効果のため広い波長領域で高い光感度を示す。

1.3.2 $(GaAl)As/GaAs$ 太陽電池

太陽電池の研究は (i) graded-bandgap $(GaAl)As/GaAs$ 太陽電池の基礎解析、(ii) $p-(GaAl)As/p-GaAs/m-GaAs$ 太陽電池の高効率化、(iii) 剝離薄膜法による $GaAs$ 薄膜太陽電池の開発、の3つに分類される。

現在地上用太陽電池として要求されることは、(1) 高効率であること、(2) 安価であることの2点である。上記 (i) および (ii) は、いわば $GaAs$ 太陽電池の高効率化を目指したものであり、(iii) は安価な太陽電池を形成する新しい技術開発である。

(i) graded-bandgap $(GaAl)As/GaAs$ 太陽電池の基礎解析

理論上 β よりも $GaAs$ の方が太陽電池の材料としてすぐれていることはよく知られている。しかし実際には $GaAs$ 太陽電池の効率は β と同程度かやや低目であった。これは $GaAs$ の表面再結合速度が β と比較して2~3桁大きく、表面付近で励起されたキャリアが表面で再結合するためである。そこで本研究では図1.8に示す graded-bandgap 構

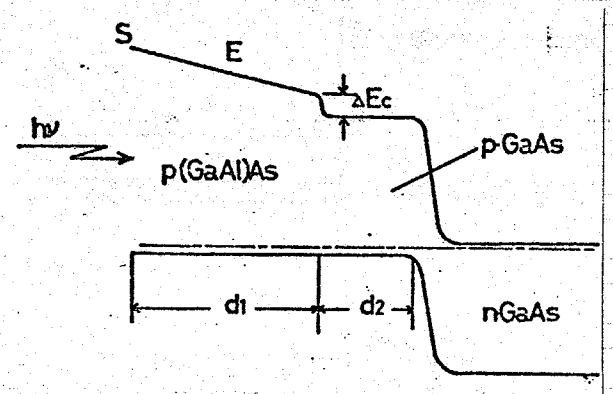


図1.8 graded-bandgap $p-(GaAl)As/p-GaAs/m-GaAs$ 太陽電池のエネルギーバンド構造

造を提案し、理論解析により高効率を得られることを確認すると共に、実験的にも graded-bandgap (GaAl)As を形成し、理論との対応を試みた。この構造では graded-bandgap 層内に存在する強い内蔵電界のため、表面付近で励起されたキャリアが素早く接合部に向けて掃き出されることにより、表面再結合の影響が緩和される。

(ii) P-(GaAl)As / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池の高効率化

表面再結合の影響を緩和するもう1

つの方法は表面層を薄くすることである。本研究では太陽電池の効率を支配している物理定数(少数キャリア拡散長、吸収係数など)の測定を行い、

(GaAl)As / GaAs p-p-n 太陽電池において表面層を薄くした場合の効率を理論的に導いた。また実験では 4mm x 3mm 程度の太陽電池を製作し、20% (AM1) 近いエネルギー変換効率を得ている。

(iii) 剝離法による GaAs 薄膜太陽電池

元来、結晶成長には基板がつきものである。しかし時としてこの基板が非常に高価な材料である場合が多い。まして太陽電池のように大面積を必要とする場合には、高価な基板を使えば経済的見通しがたたなくなる。このために今まで GaAs は地上用太陽電池から見放されてきたし、心で単結晶でさえ疑問視されてきた。しかしながら1つ

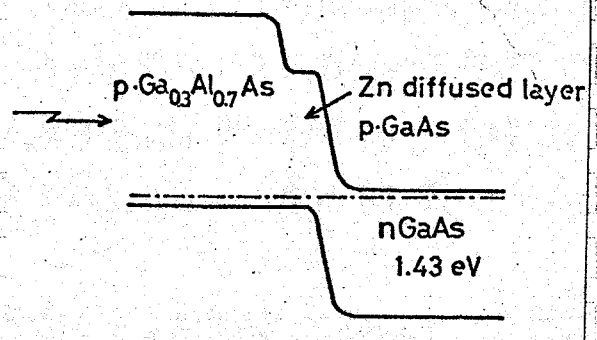


図1.9. P-(GaAl)As / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池のエネルギーバンド構造

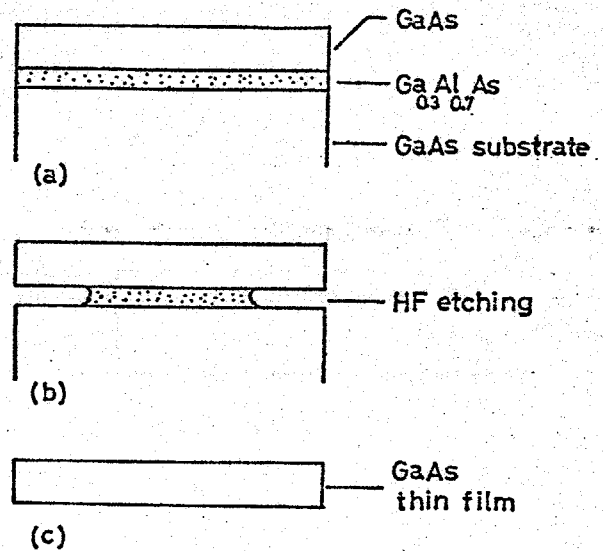


図1.10 剝離法による GaAs 薄膜の形成

の基板を繰り返し何回も使用できるとなると、改めて今までの材料を見直す必要に迫られる。1つの基板を何100回も使用すれば実質的に基板の価格が大幅に減少したことに対応するからである。本研究で開発した剥離薄膜法は1つの基板を繰り返し利用する技術である。

剥離薄膜法に必要な構造を図1.10に示す。液相成長法により $GaAs/(GaAl)As/GaAs$ 層を形成した後、HFなどの選択エッチング液の中に浸ると、 $(GaAl)As$ のみ溶解し、上部の $GaAs$ 層が剥離する。図1.10は剥離法の基本概念図であり、実際には剥離する層に $p-n$ 接合を形成して太陽電池を製作している。 $m-(GaAl)As/p-GaAs$ 剥離薄膜太陽電池により、効率14%を得ている。また $(GaAl)As, GaAs$ を交互に何層も成長させ、一度に多数枚の $GaAs$ 薄膜を剥離する方法も開発中である。

剥離薄膜法はもともと太陽電池の価格を安くする目的で Milnes により提案されたが⁽²⁷⁾、この方法は異種物質間の性質の相違を巧みに利用した技術であり、太陽電池のみならず結晶性の与くれたエピタキシャル薄膜を必要とするデバイスへの応用が期待される。

1.3.3 $(GaAl)As/GaAs$ 発光ダイオード

発光ダイオードの構造を図1.11に示す。従来 $p(GaAl)As/pGaAs/m-GaAs$ 発光ダイオードの発光スペクトルを測定すると2つのピークがみられ、2つの発光機構が関与していると考えられてきたが、本研究で詳しく検討したところ、2つのピークは別々の準位を介したものでなく、長波長側のピークは "Ghost" であり、発光機構は1つであるという結論を得た。Ghost とは $GaAs$ 内部で自己吸収を受け、発光スペク

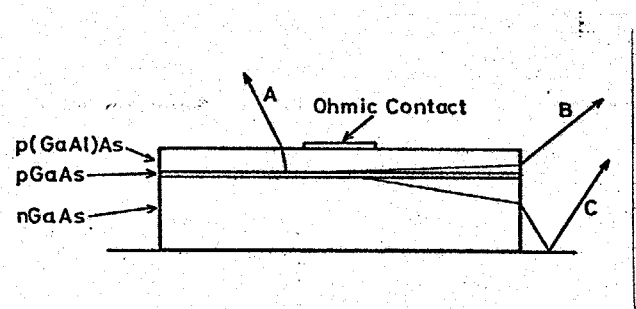


図1.11 発光ダイオードの構造

トルが長波長側へシフトする現象であり、図1.11中の path B, C に対応している。

1.4 本章のまとめ

本章の前半では最近のヘテロエピタキシー技術について論じた。ヘテロエピタキシー技術の進歩は、半導体レーザの開発と共に進んできたといっても過言ではない。最近では可視光あるいは $1.06\ \mu\text{m}$ に対する要請から InGaP , InGaAs , GaAlAsSb , InGaAsP などに目が向けられてきた。このように材料の構成元素が増えればそれだけ結晶の組成制御に厳しさが要求される。また基板として GaAs を用いる場合が多いため、必ず graded 層が必要とされる。現在のところ graded 層そのものに対する characterization は十分であるといえず、今後、この方面での研究が期待される。

ヘテロエピタキシーは従来、半導体レーザ、太陽電池などの電気的特性を向上させる目的などに利用されてきたが、本研究で開発されたある剝離薄膜法は異種物質間の化学的性質の相違を巧みに利用した技術であり、ヘテロエピタキシー利用の第二の技術になる可能性が秘められている。

本章の後半では、本研究で開発したヘテロ接合(フォト)トランジスタ、太陽電池および発光ダイオードの概要を述べた。

第2章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合の基礎

2.1 はじめに

本章ではまず (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合電子デバイスに欠かせない基礎物性について述べる。2.3節では実際に電子デバイスを検討するうえで重要な (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合のエネルギー帯構造を、graded-bandgapモデルに従って論じた。また2.4節では、エピタキシャル成長の必要性、液相成長に必要な (GaAl)As, GaAs の溶解度曲線、不純物のドーピングによるキャリア濃度の制御の問題を取り上げた。トランジスタ、太陽電池など少数キャリアの流れを制御するデバイスでは、FET など多数キャリアを問題にするデバイスと異なり、少数キャリア拡散長が素子設計に最も重要な因子となる。ここでは今までに比較的報告例の少ない (GaAl)As の少数キャリア拡散長を取り上げ、GaAs の値と比較検討した。

本研究においては (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合はすべて液相成長法により形成されている。液相成長法は Nelson によるボート傾斜法⁽²⁸⁾ から始まり、その後多層成長の必要性からスライディング法、回転ボート法などへ移行していき、現在では各研究者が持ち前の技術を駆使して改良を重ね、新しい液相成長法を考案している。これらをすべて紹介すると膨大な量になるので、ここでは基本構造のみを述べることにする。

従来 (GaAl)As のエピタキシャル成長法といえば液相成長法を示す場合が多かったが、最近のエピタキシャル技術の発展により、Molecular Beam Epitaxy 法や (GaAl)As の気相成長も行われるようになった。結晶性についても液相成長と同程度かやや劣る程度のもので得られ、薄膜形成技術として注目されている。これらの結晶成長法はそれぞれ一長一短をもち、今後は液相成長法に限らず、デバイス側からの要請に応じた結晶成長法が適用されていくだろう。ともあれ、液相成長法は膜厚制御、組成制御が他の方法に比べて難しいといわれながらも、結晶性に関しては最も優れている。

2.2 (GaAl)As, GaAsの基礎物性

GaAsは zincblend 型の結晶構造をもつⅢ_b-Ⅴ_b 族化合物半導体の一種である。As 原子は Ga 原子に比べて電気陰性度が大きいため、Ga 原子の外殻電子は一部 As 原子に移る。すなわち、結合にはイオン性が含まれ、イオン性半導体あるいは極性半導体と呼ばれる。GaAsの電気伝導現象における特徴は一つはこのイオン性に起因する。すなわち、電界により、2偏極を生じ、このため Ge や Si など、いわゆる元素(等極性)半導体のそれと異なる、たぶらまいを示す。第二の特徴は GaAs のエネルギー帯構造に由来する(図2.1)。

GaAs では伝導帯の最底値と価電子帯の頂上は運動量空間で同じ位置 $k=0$ にあり、室温における禁制帯幅は約 1.43 eV である。この帯構造はキャリアの再結合を利用する素子、たとえば注入形 EL や半導体レーザとして用いる場合本質的に重要であるばかりか、Si よりも高温まで真性伝導が現れないことを示している。さらに $\langle 100 \rangle$ 方向にある伝導帯の第二の極小帯下端と $\langle 000 \rangle$ 帯下端のエネルギー差 ΔE が 0.36 eV あり、しかも両端における電子移動度には数十倍の開きがある。これが "ガン効果" の原因になる。

(GaAl)As は GaAs と AlAs の混晶である。AlAs は橙色、透明であるが室温で水と反応して溶けてしまうほど不安定な物質である。したがって $Ga_{1-x}Al_xAs$ の Al 組成比 x が大きいほど不安定であるが、一般には $x < 0.8$ ならば状態変化が少ない。AlAs は酸素に触れると酸化膜 Al_2O_3 が形成され、表面が青色になる。

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の禁制帯幅は x が 0 から 1 まで増加するにつれて大きくなるが、 $x \geq 0.4$ では伝導帯の Γ 点 ($k=000$) より $[k=(100)]$ 方向の谷のほうがエネルギーが低くなり、伝導

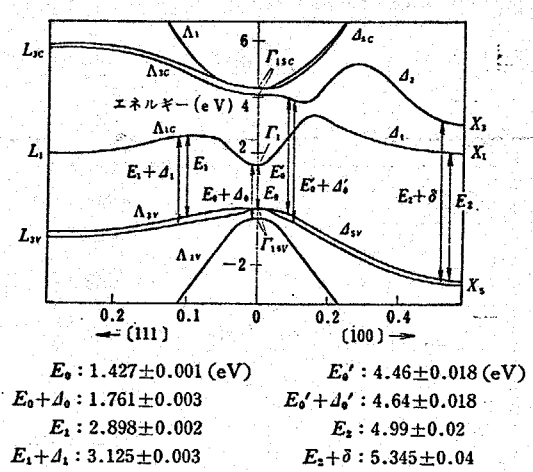


図2.1 k-p法によるGaAsのバンド構造(*)

* 詳しくは ref. (4), (30) を参照

帯から価電子帯への遷移は間接遷移型となる。図2.2は Casey と Panish⁽³¹⁾ による $Ga_{1-x}Al_xAs$ の禁制帯幅の組成依存性を示す。直接遷移型、間接遷移型の禁制帯幅は次の二次曲線で近似される。

$$E_{gd} = 1.435 + 1.261x + 0.204x^2 \quad (\text{eV})$$

$$E_{gi} = 1.855 + 0.062x + 0.213x^2 \quad (\text{eV})$$

両曲線の交点、つまり $E_{gd} = E_{gi} = E_c$ の値は 1.903 eV となり、このときの値 x_c は 0.351 である。 E_c の値は可視光発光ダイオード材料として考えるとき重要な値であるが、実際には実験上の困難さもあり、上記の値も一つの目安にすぎない。たとえば $Ga_{1-x}Al_xAs$ の photoluminescence 測定により $0.25 < x_c < 0.40$, $1.87 < E_{gc} < 1.97 \text{ eV}$ という結果を得たり、もっとも妥当な値として $x_c = 0.37$, $E_{gc} = 1.92 \text{ eV}$ であるとしている。

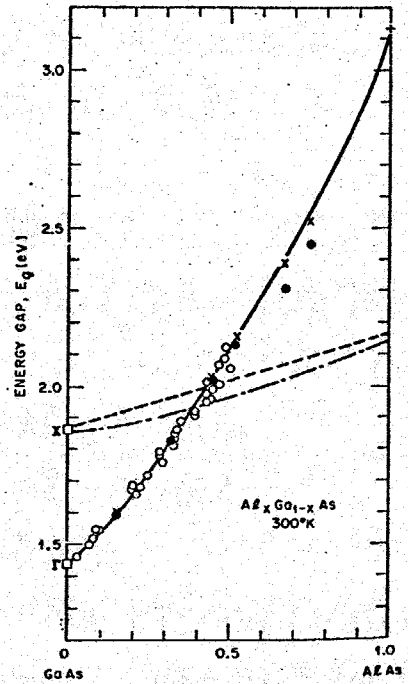


図2.2 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の禁制帯幅。

図2.3は GaAs と AlAs の格子定数の温度依存性を示したものである⁽¹⁰⁾。図より結晶成長が行われる $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 付近での格子定数は非常によく一致し、また室温における格子定数の違いも 0.16% であることが理解できる。したがって GaAs 結晶上に液相エピタキシャル法により $Ga_{1-x}Al_xAs$ を成長させる時、 $Ga_{1-x}Al_xAs / GaAs$ 界面における misfit dislocation の発生がないこと、また成長層内の組成変化による dislocation の発生もないことが推定され

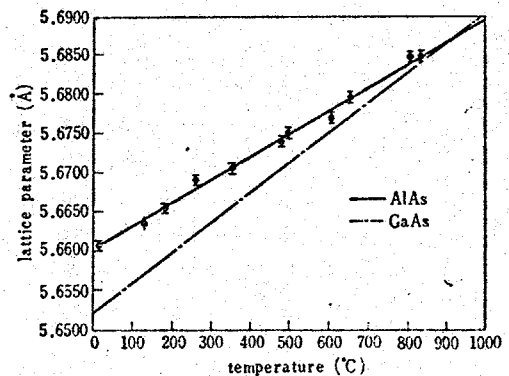


図2.3 GaAs と AlAs の格子定数

る。結局格子定数の不一致に伴、生ずる格子不整合欠陥は無視してよく、GaAs 上への (GaAl)As の成長は理想的なヘテロ接合を作りうる。ただし下に示すように格子定数の熱膨張係数が異なるために、基板を含めた成長層は室温で凸面状に彎曲しているのが観察されたり、後述するように、成長開始初期の

熱膨張係数 α

$$\alpha_{\text{GaAs}} = 6.86 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_{\text{AlAs}} = (5.20 \pm 0.05) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

成長層は AlAs に富んだ (GaAl)As であり、成長後期では GaAs に富んだ (GaAl)As が成長するため、基板および成長層内部の応力状態はかなり複雑である。

液相成長法による $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / \text{GaAs}$ ヘテロ接合において、実際に界面再結合速度 ν_{inter} を測定した例を下に示す⁽³²⁾ この値は GaAs の表面再結合速度 ν_{surface} と比較すると 3~4 桁小さくなる。またここに記されてい

$$\nu_{\text{inter}} = 4 \times 10^3 \text{ cm/sec} \quad \dots \text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As} / \text{GaAs}$$

$$\nu_{\text{inter}} = 8 \times 10^3 \text{ cm/sec} \quad \dots \text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As} / \text{GaAs}$$

(参考: $\nu_{\text{surface}} = 10^7 \sim 10^8 \text{ cm/sec}$... GaAs 表面)

る界面再結合に関係した準位は、格子不整合により発生した *misfit dislocation* によるものではなく、ヘテロ接合、ホモ接合に関係なく、現在の結晶成長技術では避けられない defect によるものである。

Straumanis と Kim⁽³³⁾ は、X線の回折から格子定数を精密に測定し、GaAs が 1:1 の *stoichiometric compound* ではないと報告している。GaAs が GaAs という状態でのどの程度までその組成がずれるか調べたところ、図 2.4 に示すように GaAs の As の割合は 50.009% まで増加することができるが、少ない方は 49.998% までしか減少することができず、GaAs は一般に As rich になりやす

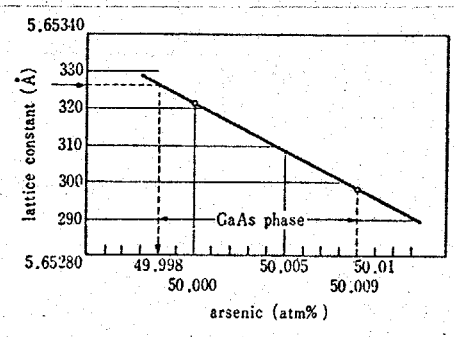


図 2.4 GaAs の格子定数と As の割合

い。つまり市販されている melt grown

GaAsはAs richになつてゐる。As richの場合にはGaの空格子点ができると考えられる。一方Ga溶液からの液相成長法では、溶液自体がGa richになつてゐるために、成長層もGa richになりAsの空格子点ができている。これらの stoichiometry からのずれは、GaAsの相図中央細部の微細構造を決定する際重要であり、種々の議論がなされてゐる⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。図2.5にHarris⁽³⁶⁾らによる

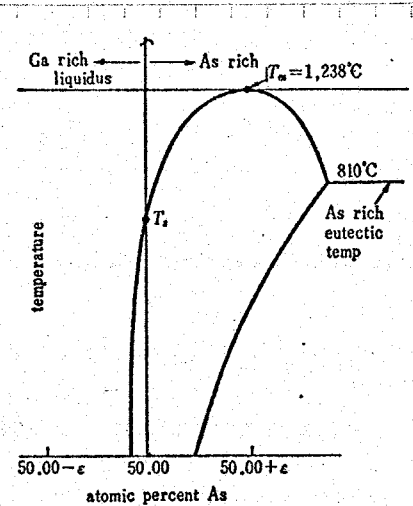


図2.5 Ga-As相図の中央微細構造

相図の微細構造を示す。GaAsの stoichiometry からのずれは、GaAs内部に様々なトラップを生じさせることになり、本研究で開発したヘテロ接合トランジスタの低注入電流領域での電流利得に大きな影響を及ぼしていると考えられる(第6章, P134参照)。

2.3 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合のエネルギー帯構造

本節では (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合のエネルギー帯構造の描き方、およびその解釈の仕方について詳しく述べる。

今までの議論から明らかのように、GaAsとAlAsの格子不整合は無視できる程度に少ない。従つてエネルギー帯構造はAndersonの理想モデルに従ふものと考ええる。また $Ga_{1-x}Al_xAs$ の電子親和力 χ は、Alの組成比 x と共に増加するため、価電子帯の端におけるエネルギーバンドの不連続 $\Delta E_v \approx 0$ である。 $\Delta E_v \approx 0$ の意味は図2.6から明らかである。物理的にはGaAsとAlAsの格子定数が0.16%しか違わないことに起因している。GaAsとAlAsは同じ結晶構造をもち、しかもほぼ同じ格子定数をもつII-V族化合物半導体

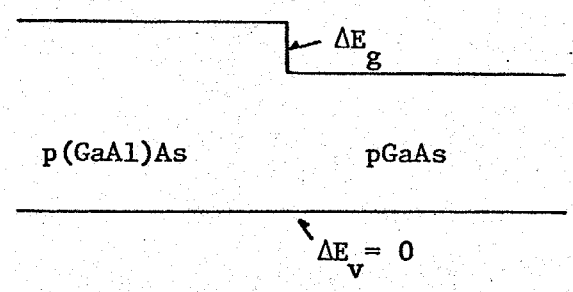


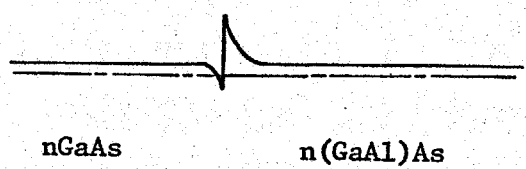
図2.6 p(GaAl)As/pGaAs接合. $\Delta E_v = 0$

で、同じV族元素のAsを持つ。結合力の強さや性質において、GaとAlはAsに対して同じようなふるまいをする。電子の基底準位は価電子帯に対応する。したがってGaAsとAlAsの価電子帯における準位は vacuum level に対して本質的に同じエネルギーを持つことになる。このため $\Delta E_v \approx 0$ となる。したがって伝導帯にのみバンドの不連続が生ずることになる。Howarthら⁽³⁷⁾はp-GaAs, n-(GaAl)As間の容量測定により表2.1の結果を得たが、予想通り $\Delta E_c \gg \Delta E_v$ となる。

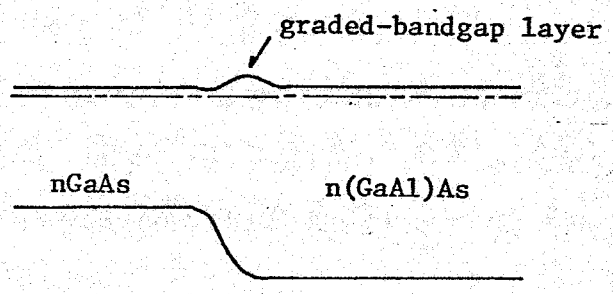
表2.1 n(GaAl)As/pGaAs接合による $\Delta E_c, \Delta E_v$ の測定

x	$E_p(x)$ (eV)	$\chi(x)$ (eV)	$\Delta\chi = \Delta E_c$ (eV)	ΔE_v (eV)	ΔE_v (eV)
0	1.43	4.03
0.17	1.68	3.82	0.21	0.25	0.04
0.35	1.89	3.60	0.43	0.46	0.03

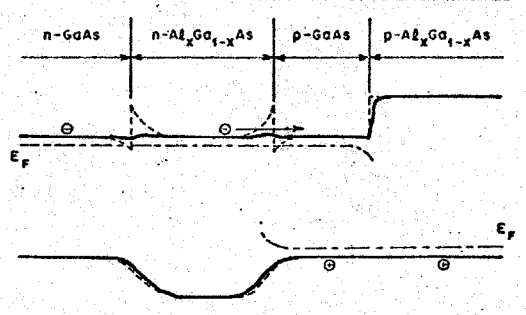
Andersonの理論に従ってn-(GaAl)As/n-GaAsのエネルギー帯構造を描くと図2.7(a)のようになる。このエネルギー帯構造は、金属-半導体接触と同様に考えることができ、電流-電圧特性に整流性が現れるはずである。ところが実際にn(GaAl)As/n-GaAsを形成し、電流-電圧特性を検討しても、いかなる条件下においても3:1以上の整流性が現れないことがWomacら⁽³⁸⁾によっても報告されている。本研究においてもn-GaAs ($1.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 基板の上に undoped n-Ga_{0.3}Al_{0.7}As を成長させ、その電流-電圧特性を測



(a)



(b)



(c)

図2.7 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合のエネルギー帯構造 (a) n-n接合 Anderson の理想モデル (b) graded-bandgapモデル (c) 実際的なDHレ-ガのバンド構造

定したがやはり整流性はみられなかった。また半導体レ-ガでは $n^+GaAs/m(GaAl)As/pGaAs/p(GaAl)As/pGaAs$ の構造をしり、やはり $m(GaAl)As/mGaAs$ 接合が内在しいるが、今まで $n-n$ 接合による抵抗分が報告された例はない。

では一体どうして伝導帯に存在するスパイク(ポテンツァル障壁)の影響が外部に現れないのだろうか。一つにはスパイクの部分をキャリアがトンネリングにより透過することが考えられる。スパイクの幅が 100\AA 以下の場合には、キャリアのトンネル現象で説明が付くが、数値解析の結果によるとスパイクの幅は 1000\AA 程度にもなりうる。最も妥当な説明は、界面で組成が *graded* に変化しいるということである(図2.7(b))。

$n-n$ ヘテロ接合界面で組成が *graded* に変化しいる場合の伝導帯の形については Oldham と Milnes による解析があるが⁽³⁹⁾ 最近にな、⁽⁴⁰⁾ Cheung らは単純化したバンドモデルによ、 $pGaAs/m(GaAl)As$ ヘテロ接合を解析し、図2.8、図2.9の結果を得ている。図2.8は $pGaAs, mGa_{0.8}Al_{0.4}As$ 界面に *graded* 層が l \AA 存在する場合の伝導帯の形を表わしり、 $l=1000\text{\AA}$ ならばスパイクが消滅し

いることが理解できる。図2.8ではキャリア濃度一定とし解析したが、図2.19では $m(GaAl)As$ のキャリア濃度をパラメータとしいる。同図は本研究で開発したヘテロ接合(フォト)トランジスタのエミッター-ベースに対応させることが可能である。エミッタのキャリア濃度 $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 、ベースのキャリア濃度 $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ であることを考慮し同図を検討すると、

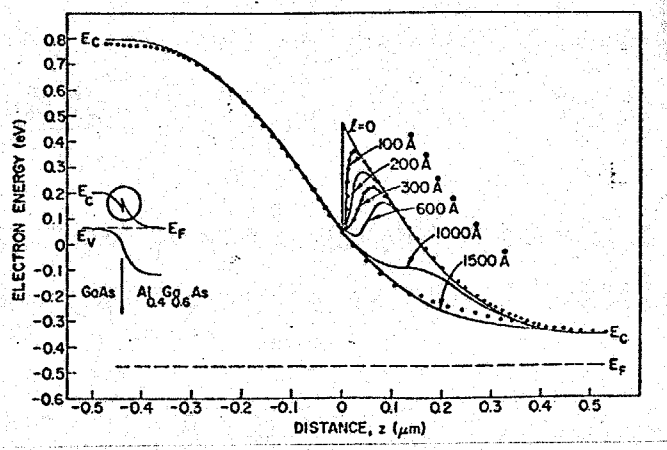


図2.8 $pGaAs/mGa_{0.8}Al_{0.4}As$ 界面で組成が *graded* に変化しいるとし計算した場合の伝導帯の構造。 l : *graded* 領域の厚さ。 $N_A = N_D = 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $\Delta E_C = 0.47 \text{eV}$.

$\ell \geq 100 \text{ \AA}$ であればスパイクがま、たく存在しないことになる。

ではどうして界面に graded 層が形成されるのだろうか。GaAs 基板に (GaAl)As を液相成長法により形成する場合を考えよう。Ga, Al, As からなる溶液を GaAs 基板と接触させる際、相図の上から考えると、Ga-Al-As の液相と平衡状態になりうるのは $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ という固相のみである。逆に GaAs 基板からみれば、決して Ga-Al-As 溶液とは平衡を保てない。従って、界面で GaAs から (GaAl)As に向けて graded に組成が変化するのである。残念ながらも今までこうしたヘテロ界面を精密に定量分析した例はなく、今後の研究が待たれる分野でもある。

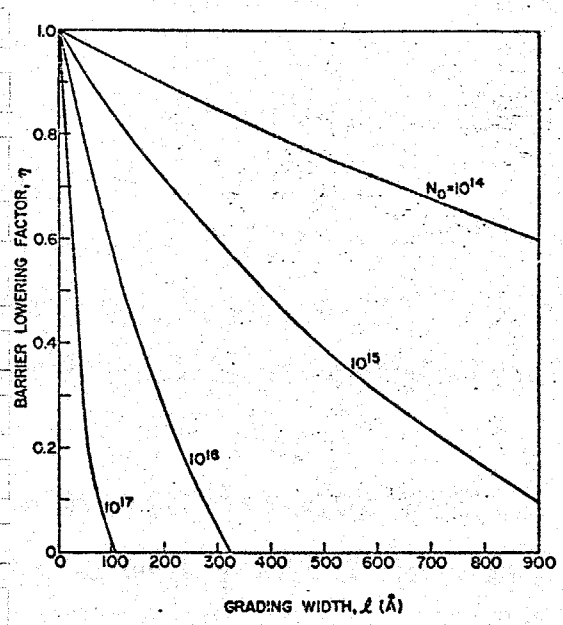


図29 graded 領域の厚さ ℓ と障壁の高さの減少率との関係。

$n\text{-Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ のキャリア濃度がパラメータ。 $N_A(p\text{-GaAs}) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 一定。

2.4 (GaAl)As, GaAs の液相成長法

2.4.1 融液成長と液相成長 (LPE)

GaAs の結晶成長法には、融液成長 (melt growth) と液相成長 (LPE) とがあるが、両者を混同して考えよう場合が多いので、はじめにこの区別を述べる。

融液成長は GaAs の融点 $T_m = 1238 \pm 3^\circ\text{C}$ 付近の温度で成長させ、GaAs の融体から成長することが特徴である。融体 (melt) からの成長は、成長速度が大きいので巨大な結晶を作るのに適している。この結晶を切り出して基板結晶とする。LPE は Ga が多量に含まれる溶液から成長させるもので、基板がなければ溶液成長 (solution growth) と同じになる。これが両者の相違である。

が、meltからの成長もGaを多くしてGa richな条件で成長させることも可能である。融液成長とLPEは前に述べたGa-As系相図に従う成長方法である。GaAsは融点が高いため、melt growth bulk GaAsにはCuなどの不純物が入りやすく、また化合物半導体であるために、いずれかの原子の空格子点ができやすい。一方LPE GaAsの方は純度が高く、欠陥が少ない。つまりdeep levelが少ない。またSiやGeなどのamphotericな不純物のふるまひもbulk GaAsとは異なる。

GaAsはか、マヅック・クリスタルといわれるほど扱いの困難な物質であったが、単結晶成長技術の進歩により、現在ではmelt growth GaAsで直径4cmのものが得られ、エッチピットのま、たくない(dislocation free)完全結晶⁽⁴⁾も得られるようになった。

2.4.2 エピタキシャル成長の必要性

エピタキシャル成長とは種結晶となる板状の単結晶の原子配列を、そのまま上に連続して成長させるもので、基板-成長層を含む全体があくまで一つの単結晶である。さて、GaAsの上にGaAsを成長させるようなホモ・エピタキシャルの場合、なぜわざわざ単結晶の一部をエピタキシャル層で形成させる必要があるのだろうか。たとえば表面に不純物濃度や伝導形の異なる薄い層を形成させようとする場合、それは表面から不純物を拡散させることによ、ることも可能なはずであるし、事実Ge、Siなどでは、このような手法も多く用いられている。ところが、III-V族化合物、とりわけGaAsでは、meltから成長させた結晶に、そのまま拡散法を応用できる場合は非常に少ない。GaAsではゾーンメルティングによる精製効果がほとんど期待できず、拡散の下地として必要なところまで純度を高めることが困難であるからである。酸素やクロムなど、深い準位を作るものをドーピングして、フリーキャリアの一部を捕獲ないし補償し、見かけ上の(室温での)キャリア濃度を減少させることはできても、このような深い準位は、その後ドーピングする不純物にもいちじるしい影響を与える。

melt から成長させた GaAs 中の主な不純物は As である。 As は通常浅いドナー準位をもつため、高いキャリア濃度領域ではさして不都合な不純物ではないが、これがこの結晶をそのまま素子の能動部分の形成に用いることを困難にしている。^(*)

液相エピタキシャル成長では、キャリア濃度を $10^{13}/\text{cm}^3$ まで低下させることが可能であり、比較的 low carrier 濃度領域を使うガン効果素子をはじめ、多くの素子がエピタキシャル成長層を用いて形成可能である。液相成長による利点を下にまとめた。

(1) 低温での結晶成長のため、周囲（石英管、ボート、ルツボ等）からの汚染が少ない。また高温で熱力学的にあらわれる格子欠陥（空格子点、格子間原子等）を最小限の濃度におさえることができる。

(2) 低温での成長においては、結晶方向による原子結合エネルギーのわずかな差が成長速度にきいてくるので、比較的基板面の特徴がでやすい。基板が低指数面になり、すなわち接合面の平坦度は非常によい。GaAs の LPE では (100) 面に極めてよい平行度で面が成長する。基板を (100) に選んで LPE を行ってみると、エピ層の上層は、高い精度で (100) に平行になる。基板の切り出しには、常に多少のズレがある。また基板は切り出してから研磨され最後に化学研磨されるが、その表面は常に多少の凹凸がある。そこで新たに GaAs を (5~10) μm 液相成長すると、基板の表面の凹凸は大部分ならされ、エピ層上層は (100) にはほぼ平行になる。したがって第 2 層以降は第 1 層に殆んど平行に何層でも積み上げられる。よくコントロールされた場合には、0.5 μm という薄い層が 1 cm 以上にわたって一様につくられる。

(3) 成長が始まる前に基板表面が多少融解し、表面の機械的損傷や化学的不純物、たとえば酸化膜が取り除かれるので、良好な成長層が得られる。しかし基板半導体の不純物が成長層に混入する cross doping はある程度避けられない。

* 拡散法により GaAs トランジスタを製作した例はあるが、トランプの多く同数特性に影響を及ぼしている。ref (42)

2-4-3 (GaAl)As, GaAsの溶解度曲線

本節ではGaAsを含めた $Ga_{1-x}Al_xAs$ の溶解度曲線について述べる。

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長は、一般にGaにAlおよびGaAsを溶解させたものを溶液として使用する。Ga-As系の場合、Ga溶液中のAs溶解度は、古くはHallの論文⁽⁴³⁾にみることもができる。Ga-Al-As系については、Pamishら⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾により詳しく検討されている。

Ga-Al-As系では、図2-10, 11より明らかなように、Alを少量添加するだけで、飽和に必要なAsの量は激減する。たとえばAlをGa溶液中に1atom%加えただけで、900°CにおけるAsの飽和量は、GaAsの場合の約1/2になる。なおAlのatom% = 0とすれば、Ga-As系の溶解度曲線が得られる。

図2-12は一定温度での溶液中のAlの量と晶出 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成の関係を表わすもので、微量のAl添加により大きな変

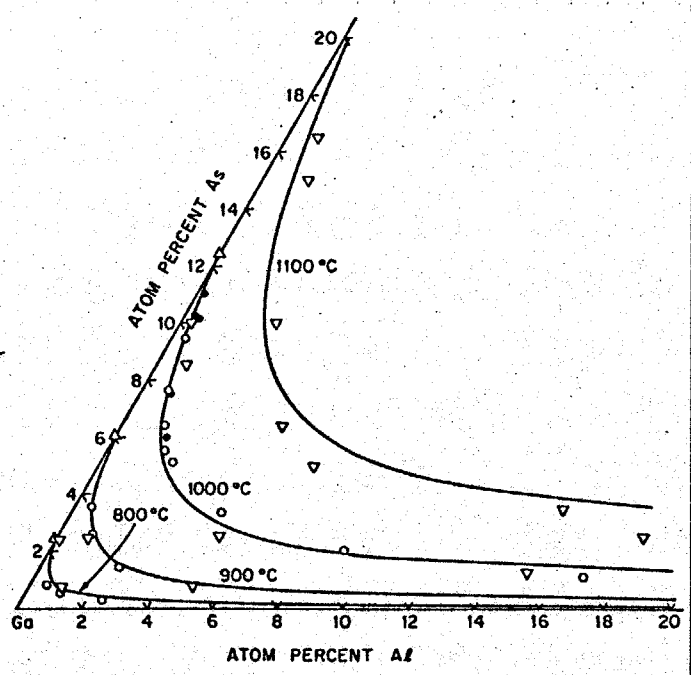


図2-10. Ga-Al-As系溶解度曲線

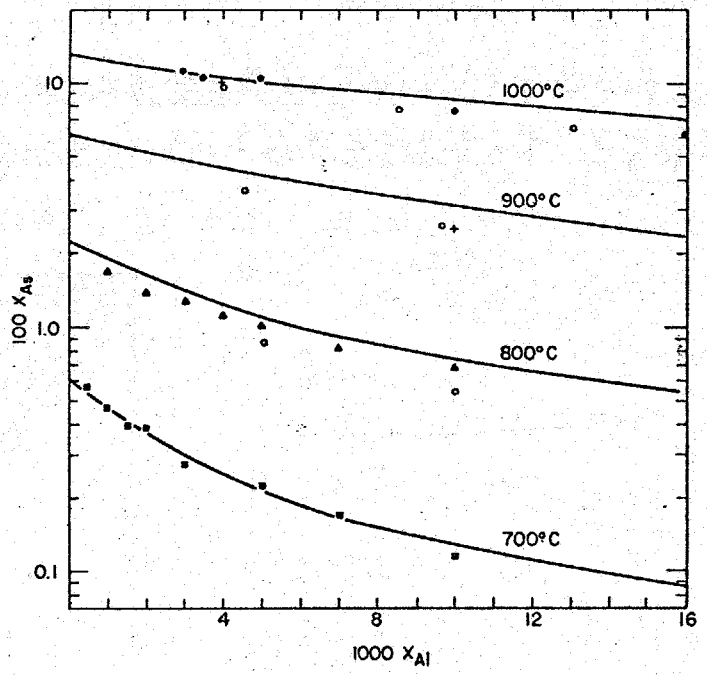


図2-11. Ga-Al-As系溶解度曲線.

図2-10をもとに、Al-Asの関係をとりだしたものである。

化が起こっている。たとえば、800°Cにおいて Al を 1 atom % 加えるだけで 70% の AlAs を含む $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が晶出する。

図 2-13 は結晶成長中における $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成変化を表わした図である。横軸は冷却中の温度を示している。 $x=0.8$ 以下の組成をもつ $Ga_{1-x}Al_xAs$ は、成長するに従ってその AlAs 濃度を減少するよう成長をする。図 2-12 は Ga 溶液中の Al 濃度を一定に保ち、低温になればなるほど結晶中に取り込まれる Al の量、つまり x が大きくなることを示している。一方低温になれば Ga 溶液中での Al の飽和量は減少する。 x が 0.8 以下の範囲では温度降下による Ga 溶液内での Al の枯渇による効果が強く、温度降下と共に x は減少する。逆に x が 0.8 以上の範囲では、結晶中に取り込まれる Al 濃度が増加する効果が強く現れ、温度降下と共に x は増加する。 $x=0.8$ では両者の効果が相殺され、結晶成長過程における組成変化はない。これらの関係は基板上に何 μm $Ga_{1-x}Al_xAs$ が成長しようとする厚さには無関係であり、成長過程における温度変化にのみ依存する。

成長中に x の値が減少する、つまり成長層の表面に向かうにつれて x が減少することは、オプティカルデバイス、特に $Ga_{1-x}Al_xAs$ 赤色発光ダイオードを製作する場合の大きな支障となっている。

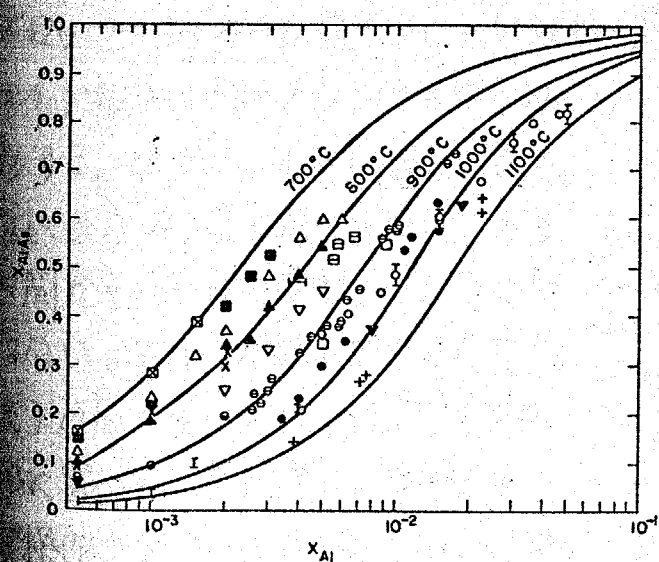


図 2-12 溶液中の Al の atom % と結晶組成の関係

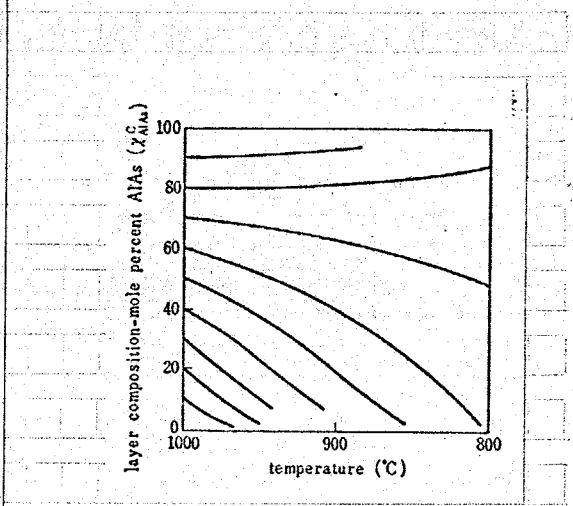


図 2-13 (GaAl)As 結晶組成の成長温度による変化

2.4.4 液相成長装置

Ⅲ-V族化合物の液相エピタキシャル法としては、基本的に2種類の方法が用いられている。一つは、一定温度で溶媒中に溶質原子を溶解限度まで溶解させた後、基板結晶を溶液と接触させ冷却し、溶質の溶解度の温度依存性を利用し、溶解度差に応じて晶化する結晶を基板上にエピタキシャル成長させる冷却法、他の一つは、十分過剰な溶質を溶液の一端に置き、他の端に基板結晶を設置し、基板結晶側を低温に保ち、一定の成長温度でエピタキシャルを行う温度差法である。本研究では、トランジスタ、P-P-n 太陽電池および発光ダイオードを横型冷却法により形成した。また本研究で開発した graded-band-gap $Ga_{1-x}Al_xAs$ の形成法は上記いずれの方法にも該当せず、第5章において詳しく述べた。

冷却法はもともと薄膜を得る目的で開発されたが、第10章で述べる剝離薄膜法のように短時間でなるべく厚く成長させることが望まれる場合もある。 $(GaAl)As$, $GaAs$ を厚く形成する手段としては温度差法が有効である。

図2.14 は Hayashi, Panish による多層成長装置⁽⁴⁷⁾ である。組成の異なるいくつかの層を積み上げるために数個の Ga 溶液が用意され、ある温度降下にしたがって順次 $GaAs$ 基板に接触させられる。Ga 溶液はグラファイトブロックに掘られた穴の中に入れられ、基板をはめこんだグラファイト板(スライド板)は同じブロックの中を移動する。グラファイトは Ga に濡れないからスライド板とブロックのすき間から Ga がこぼれるようなことはない。全体は溶融水晶(石英ガラス)の筒の中に入れられ炉の中心部に置かれ、高純度水素の雰囲気中で操作される。もちろん各 Ga 溶液には、後述するように各層の組成に

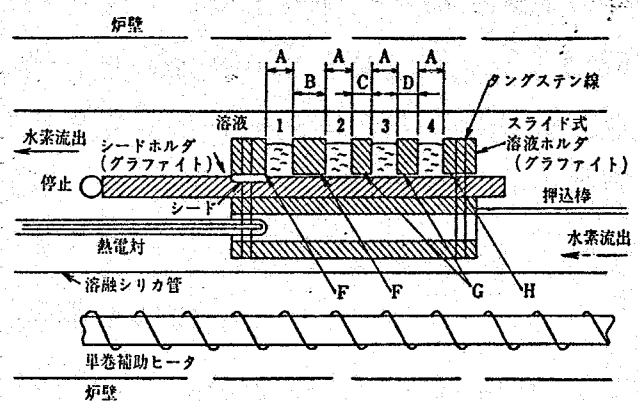


図2.14. Hayashi, Panish による多層成長装置.

表2.2 種々の液相成長法

考案者	具体的な方法	Ref. No.
Hayashi, Panish	スライディング法の基礎	47
B. I. Miller, E. Pimkas.	熱分解グラファイトを用いることに より、ボートの熱伝導をよくした。	48
H. F. Lockwood, M. Ettenberg	多層薄膜構造の形成。 薄い溶液からの成長	49
A. Doi, T. Asano et al.	過冷却溶液からの成長	50
J. M. Woodall	縦型スライディング液相成長	51
J. M. Woodall	Isothermal solution mixing growth (ISM growth)	52
J. Vilms, J. P. Garrett	量産性を考えた回転ドラム方法	53
J. Nishizawa, Y. Okuno et al.	蒸気圧制御温度差法	54
J. J. Daniele	ヘルテエ効果を利用した結晶成長 方法。	55
	その他の種々の方法	(56) ~ (58)

に応じてあらかじめ決められた添加物が仕込まれる。最後の層成長が終った時点で、基板はGa溶液から離され、グラファイトボートは室温まで冷却される。高温ではGaAs表面からAsがにげり表面が荒れる。従ってエピ成長開始前(後も同じ)の高温時に、基板をグラファイトのすき間に保存するのもその荒れを防ぐためである。補足的になるが、GaAsのエピタキシャル成長の場合には、Ga溶液に比べGaAsの比重が小さく、過剰に加えたGaAsはGa溶液表面に浮くので、一般に基板結晶を下部に置く。

この他 amorphous graphite のかわりに pyrolytic graphite (熱分解グラファイト) を用いた方法、特に薄膜を得ることを目的とした装置、縦型にしてボートを回転させる方法が考案されており、これらを表2.2に示した。

2.4.5 不純物ドーピング

GaAsに用いられるドーパントとしては表2.3のようなものが考えられる。本研究ではn型としてSn, Te, p型としてGe, Znを用いている。Ge, Snは蒸気圧が低いのでキャリア濃度制御が容易であり、しかも異なる溶液間でcross contaminationが起こる確率が低い。しかもGeはZn, Cdに比較して拡散係数も小さい。しかしながらGe, Sn共にIV族元素であり、比較的深いアクセプタレベルをつくりやすい。またいずれも両性であり、Snにおいて $N_D/N_A = 3.6$ (N_D : ドナ site に入るドーパントの数, N_A : アクセプタ site に入るドーパントの数), Geにおいて $N_A/N_D = 10$ である。⁽⁵⁹⁾ Teは偏析係数が大きく、少量ドーピングだけで $n \approx 10^{18}/\text{cm}^3$ となり、キャリア濃度の制御が困難である。しかも3.61節で述べるように異常成長もみられる。Snは高温(900°C以上)でn型、それ以下の温度でp型となる。Znは拡散係数が高いので拡散型p-GaAsを形成するのに用いている(9.2節参照)。Znはキャリア濃度とZn原子の数が1対1に対応するが、Teでは $V_{Ga}Te_3$ という複合体を作りやすく、これがinactiveで存在する。⁽⁶⁰⁾ 図2.15にはSn, Teのドーピングレベルの成長温度依存性が示されている。⁽⁶¹⁾ Teの場合は成長温度が高くなるにつれてキャリア濃度が減少していく傾向であるのに対し、Snの

表2.3 GaAsのドーピング元素

ドナ		アクセプタ	
元素名	E_d (eV)	元素名	E_a (eV)
Ge (両性)	0.006 : E_d	Cd	0.021
	0.08 : E_a		Zn
Si (両性)	0.002 : E_d	Mg	0.012
	0.026 : E_a		Mn
Sn (両性)	0.006 : E_d	Li	0.024
	0.20 : E_a		0.143
Cu			0.023
	0.15		
	0.24		
S	0.006		0.51
Se	0.006		
Te	0.003		

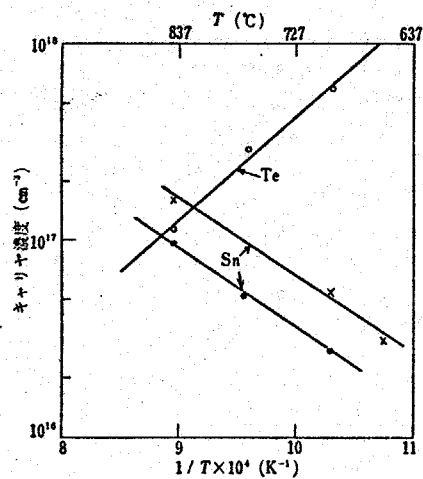


図2.15 Sn, Teドーピングレベルの温度依存性

場合には増加している。これは一般にTeの場合As格子点を置換し、ドナーとして働くので、溶液を高温にしてAsのactivityを増加させるとAs格子点をTeが置換し難くなり、偏析係数が小さくなるためキャリア濃度が減少するのに対し、 Sn は両性不純物であるため、高温でAsのactivityが増加するとTeの場合と同様にAs格子点を占め難くなり、 $\text{Sn}(\text{As})$ のアクセプタ濃度が減少し、Ga格子点を置換するドナー $\text{Sn}(\text{Ga})$ が相対的に増加するため高温でキャリア濃度が増加する。このように液相エピタキシーでは偏析係数の温度依存性があり、冷却法により結晶成長を行なう場合、成長温度範囲を広くとると、成長層内での不純物分布が不均一になる恐れがある。 Sn は偏析係数が小さく、キャリア濃度の成長温度依存性も小さく、きわめて良好な不純物profileの成長層が得られる。

(GaAl)As中のキャリア濃度制御は、GaAsの場合とまったく同様に考えやすく、特に問題点はない。図2-16に $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 中のドーピングレベルを示す⁽⁶²⁾

各不純物の実際のドーピング量に関しては3.6.3節で詳しく述べる。

さてGaAsのエピタキシャル成長の場合、周囲の雰囲気と材料、反応管、治具等の化学反応による汚染のため、ドーピング以外の不純物が成長層に含まれることを常に覚悟しておかなければならない。最後まで不純物として残るのは、O、Si、Cu、Cなどである。Oはもともと酸素ガスの混入によるものである。

Ga_2O_3 をGa溶液に加え、添加量とキャリア濃度の関係を調べるとたしかに Ga_2O_3 濃度の増加と共にキャリア濃度が増加する傾向にある⁽⁶³⁾ただしOは高温での成長ほどドーピングされる量(偏析係数)は少なくなる(図2-17)。Siは石英管から出てくる考えられる。またCuも石英管その他が

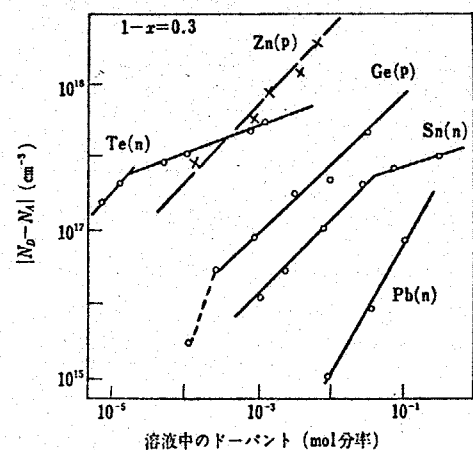
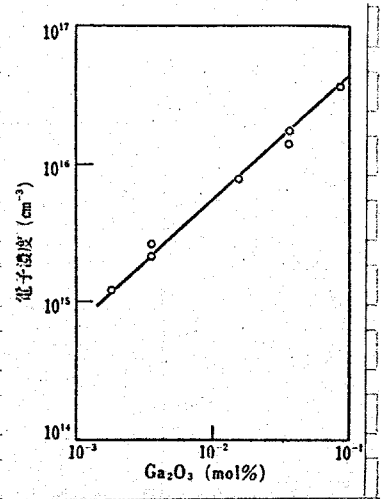


図2-16 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 中のドーピングレベル

ら容易に 10^{16}cm^{-3} 程度侵入する。Cu は Si, Ge に比べて活性であり、GaAs トンネル・ダイオードの劣化などに関連していたり、GaAs の履歴や欠陥、dopant によっても異なり、かなり複雑なふるまいをする。



次に溶媒の Ga, ソース GaAs の純度からくる問題をかんがえてみる。Ga 中に含まれる不純物はごく少量 (Ga の純度 $6N \sim 7N$) であるが、Ga の

図2-17 Ga₂O₃ 濃度とキャリア濃度の関係。偏析係数は高温ほど小さい。

仕込み量が GaAs, Al などと比べてはるかに多いために問題になる場合もある。一般的に高純度 GaAs を成長させる場合は、Ga 溶液自体の空焼き (たとえば 800°C で 2 時間) を行ない、蒸気圧の高い不純物を除去することにより、back-ground contamination を $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以下にする。ソースの GaAs の純度は重要であるが、Ga メルトからの多くの不純物の偏析係数は小さく、この条件はあまり重視しなくとも、高純度の結晶を作ることが可能である。

最後に GaAs における不純物レベルを図 2-18 に示す。

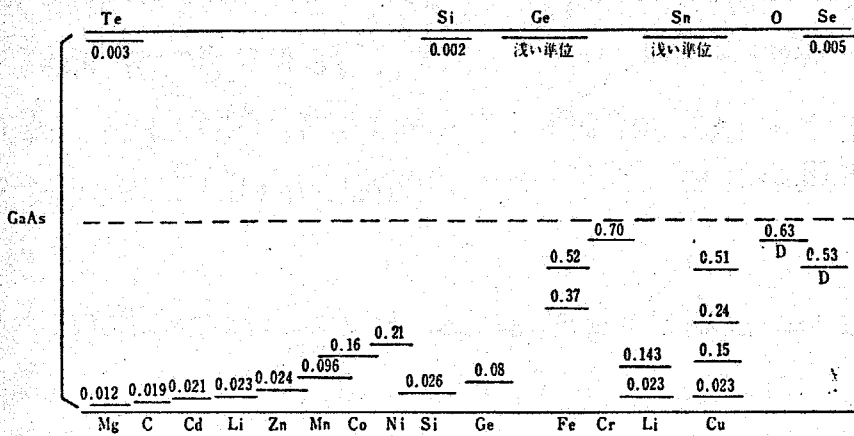


図2-18 GaAs 中での不純物のイオン化エネルギー準位。300K.

2.4.6 少数キャリア拡散長

電子デバイスを設計する際最も重要なパラメータは少数キャリア拡散長である。Ge, Sn をドープした場合の電子拡散長 L_n , 正孔拡散長 L_p については Casey, Miller⁽⁶⁴⁾, Ettenberg⁽⁶⁵⁾ らの報告がある。

図 2.19, 20 に示すように Ge ドープ p-GaAs では $L_n = 5 \sim 8 \mu\text{m}$, Sn ドープ n-GaAs では $L_p \sim 2 \mu\text{m}$ となる。キャリア濃度が $10^{18}/\text{cm}^3$ 以下の場合、少数キャリア拡散長は一定になっている。 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の p-GaAs では、radiative recombination が増加し、 n-GaAs では non-radiative recombination が増加するため、少数キャリア拡散長が低下するといわれている。Acketis⁽⁶⁶⁾ も Ge ドープ p-GaAs に対して同様な結果を得ている。

表 2.4 は液相成長法による p-GaAs の電子拡散長 L_n を不純物の種類を変えて測定したものである。⁽⁶⁵⁾ 表より Ge ドープ p-GaAs における電子拡散長が最も長いことが明らかである。Ge はもともと周期律表では Ga と As の間にあり、GaAs 格子にはほぼ完全に fit しており、defect を生ずる割合が少ないためであると思われる。Sn ドープ p-GaAs については Ettenberg,

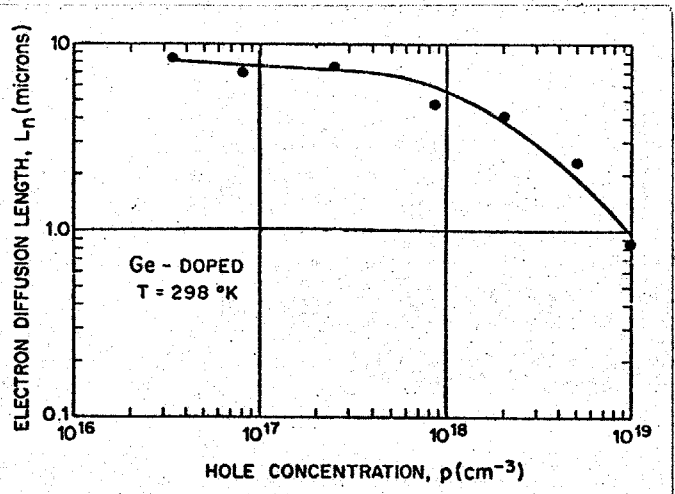


図 2.19 Ge ドープ p-GaAs における電子拡散長

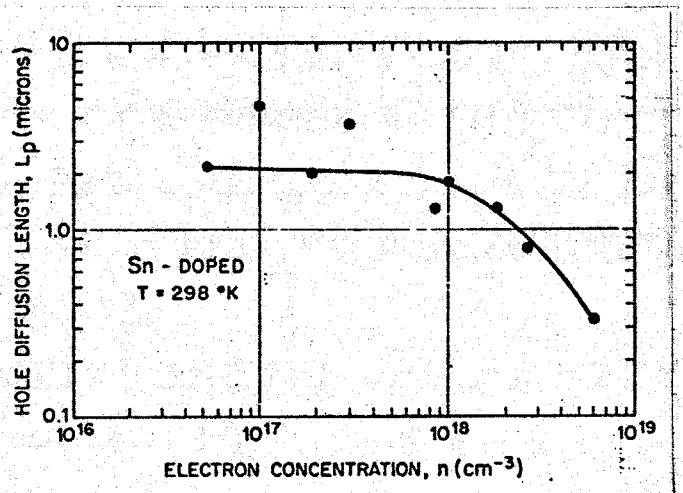


図 2.20 Sn ドープ n-GaAs における正孔拡散長

表2-4. P-GaAsにおける電子拡散長の比較。PE: photoemission, EB: electron beam excitation, T: トランジスタ構造

Type	Dopant	Carrier concentration (cm ⁻³)	Diffusion length (μm)	Diffusion Method ^a
p	Ge	5 × 10 ¹⁷	6-7	PE, EB
p	Si	not stated	6-7	T
p	Zn	5 × 10 ¹⁸	6	PE
p	Si	7 × 10 ¹⁸	~3	PE
p	Si	5 × 10 ¹⁷	~2-3.6	EB
p	Zn	5 × 10 ¹⁶	5	EB
p	Cd	5 × 10 ¹⁶	3	EB

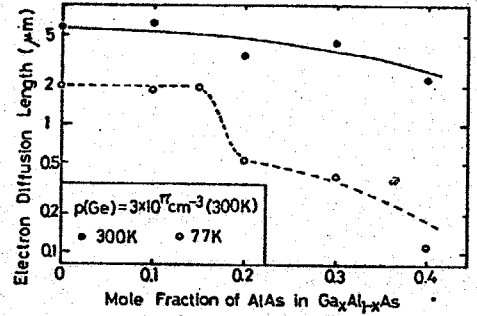


図2-21 P-Ga_{1-x}Al_xAsにおける電子拡散長。Geドープ

Nuese⁽⁶⁷⁾による詳しい報告がある。

GeドープP-(GaAl)Asの電子拡散長については、Kawakami⁽⁶⁸⁾やRogulin⁽⁶⁹⁾による実験報告がある。Ga_{1-x}Al_xAsはxが0.4以上で間接遷移を示し、少数キャリアのライフタイムでは長くなり、L_nが増加するはずであるが、実際に測定したところxに対してほぼ一定か、やや減少傾向を示す。本研究ではx=0.7~0.8のGa_{1-x}Al_xAsについてL_nを測定し、GaAsにおけるL_nよりも小さくなることを見出した(9.3.2節)。またMilnesら⁽⁷⁰⁾もn-(GaAl)As中のL_pを測定しており、L_p ~ 2 μmを得ている。

少数キャリア拡散長は、いわば結晶性の良さを表わす一つのパラメータであり、結晶成長方法、background contaminationの程度、epi層かbulkか、LPEかVPEかなどにより大きく異なる。これらについてはSekeraら⁽⁷¹⁾による実験報告が注目される。

2.5 本章のまとめ

本章では電子デバイス設計に必要な(GaAl)As/GaAsヘテロ接合の基礎物性について述べた。また素子設計には欠かすことのできない組成制御、キャリア濃度制御、少数キャリア拡散長などについて、今まで知られていないデータを詳細に検討した。

第3章 (GaAl)As/GaAs 液相成長の基礎技術

3.1 はじめに

本章(3.2)節では本研究で使用した液相成長装置の構成、具体的な成長条件を述べる。本研究はスタートしてから5年になるが、その間液相成長装置は3回にわたり大幅に改造され、現在の形に落ちついている。液相成長にはある程度の熟練が必要である。本研究の初期には小型の簡単な炉を用いていたため結晶成長の再現性が悪く、常に良好な epi 層を得るためには並々ならぬ熟練が必要であった。そのためか新しく液相成長を始める人に、液相成長、特に α の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長は非常にむずかしいという印象を与えることになった。しかし本研究の過程で結晶成長技術も大幅に改良され、今では " $\alpha=0.8$ の $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長は失敗するはずがない" といえるほど技術が向上した。また本研究に着手してから Al の酸化の問題、溶液と基板との濡れの問題などを解決していく過程で、成長系にどのような trouble が生ずれば、成長層の表面状態にどのような影響が現れるかも明らかになった。(3.2)

(3.5) 節ではこれらの結晶成長技術の基礎について詳しく述べる。

(3.6) 節では得られた成長層の評価方法を種々検討する。まず光学的手段による表面状態の観察、および断面観察による成長層の厚さの測定方法について述べる。次に epi 層に電極をつけ、電気的測定手段によりキャリア濃度、移動度を測定する方法、また走査型電子顕微鏡により少数キャリア拡散長を、X線マイクロアナライザにより $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成比 α を決定する方法を述べる。

$GaAs$ の液相成長はある程度確立された技術である。しかし成長方法の如何により結晶性は良くも悪くもなる。本研究で得られる成長層の特性は、現在報告されている世界のトップクラスのものと比較しても決して引け目を感じないものであり、それゆえ (GaAl)As/GaAs 系ヘテロ接合電子デバイスの開発に成功したといっても差し支えない。

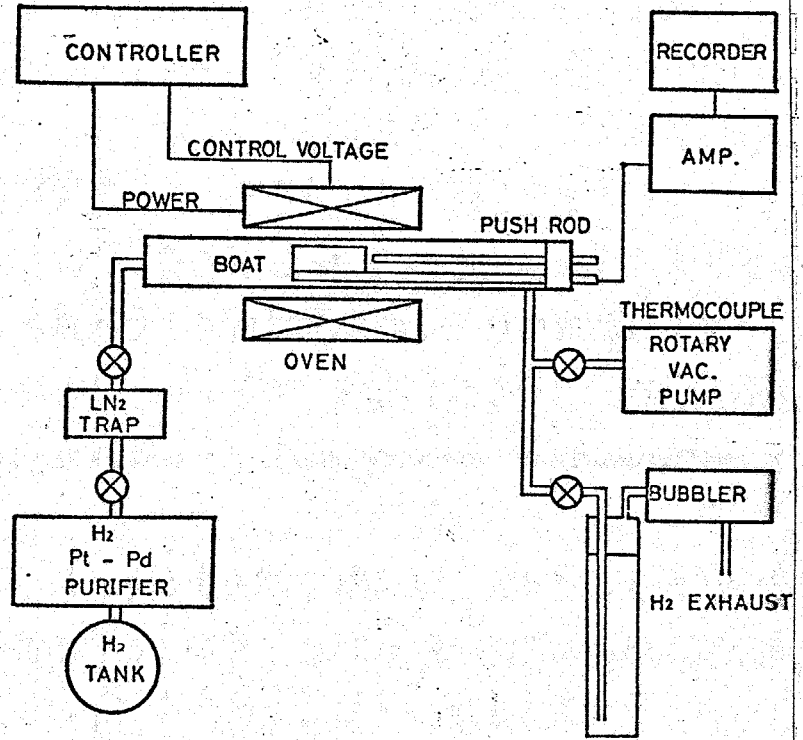
3.2 本研究で用いた液相成長装置

3.2.1 液相成長装置概略

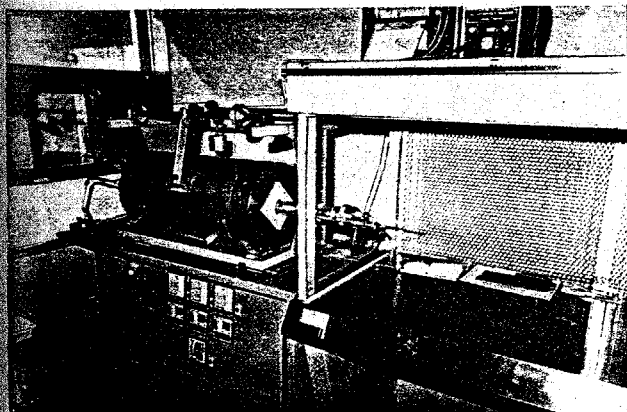
本研究では横型スライディング法を採用している。液相成長装置システムの概略を図3.1に示す。結晶成長は高純度水素ガスの雰囲気中で行なわれる。成長装置システムは水素ガスの純化装置、反応炉および反応管、成長用ボートから成り、溶液の仕込み

に際して clean な雰囲気中で作業できるように成長管がクリーンベンチと直結している。

図3.1 (b) はシステムの概観であり、系全体が炉、炉の温度調整部、反応管、クリーンベンチから成っている様子が理解できる。



(a)



(b)

図3.1.
液相成長装置
概略。

- (a) 模式図
- (b) 概観

3.2.1.1 水素ガスおよび配管

結晶成長は常に高純度水素ガス中で行われる^(*)。原料水素ポンプから出た水素の純度は3N(99.9%)である。パラゾウム透過膜を用いた水素純化装置を通過した水素は規格上7N(99.99999%)になっている。純化装置を出た水素ガス中に含まれる不純物は主にH₂Oである。水素ガス中のH₂O量を測定する方法として露点測定がある。7Nの水素では露点は-75°C以下である。

H₂Oは炉の高温部に達するとAlと反応して安定な酸化膜Al₂O₃を形成し、溶液と基板の濡れを悪くする。Ga_{1-x}Al_xAsの液相成長では、水分が強い影響を及ぼすので、炉の前方に液体窒素トラップを設けた。液体窒素トラップはパイレックスガラスで形成されており、長さ約3mである。ただし水素ガスがワムに保たれていれば、液体窒素トラップの効果ははっきり現れない(トラップなしでも良好な結晶が得られる)。しかしP31で述べたように、Ga₂O₃が形成されて酸素が結晶中に取り込まれるので、back-ground contaminationが増加することになる。

水素ガスの配管は銅管あるいはステンレス管を用いた。ステンレス管は安定な汚染は少ないが、扱いに不自由する。配管したばかりの銅管の内側は酸化膜が付着しているのを焙焼(baking)を行う。焙焼とは水素ガスを流しながら銅管の外側からバーナーで焼き、内側に付着している酸化銅を還元して銅とし、下流に押し出すことをいう。反応管、液体窒素トラップと銅管あるいはステンレス管との接続は、テフロンの継ぎ手、ダイフロンおよびパーフィロンチューブを用いた。排気系では、水素ガスを高さ1mの水柱およびバブラーを通す。水柱により反応管内部の水素圧を外気圧より0.1気圧高くし、外部からの空気の混入を押えている。また排気系にはロータリーポンプを配置し、水素ガスを流す前に管内を真空にする。ロータリーポンプは、使用しているoilが管内に入り込まないように注意する必要がある。厳密にはこの部分にも液体窒素トラップを設けた方がよい。

真空中で液相成長を行なった例も2~3報告されている⁽⁷²⁾。

3.2.1.2 反応管

反応管は外径50 mmの石英管であり、反応管内部がAsやZn, Ga酸化物、有機物で汚染されると判断される時は1HF:1HNO₃液で洗浄した。石英管端部はステンシル治具で外気と遮へいされ、リングを通し押し棒を挿入している(図3.2)。

3.2.1.3 反応炉と温度調整

液相成長で最も大切な事は温度制御である。Run毎にグラフイトボート全体が同一温度プロファイルの中にあつて、時間と共に同じ割合で温度が変わり、同一温度で溶液が基板に触れることがエピタキシャル成長層の再現のための必要条件である。大ざっぱにいうと温度降下1°Cに対し1 μ mのGaAsが成長する。もし基板と溶液が接触する前に0.1°Cの温度差をもつていれば、成長厚に0.1 μ mの誤差を生ずる。0.5 μ mの層を10%の誤差で再現するには、0.05 μ m、即ち0.05°Cの温度変化を問題にしなければならない。そのため温度平坦部(Flat Zone)が広く、しかも温度のstabilityの高い炉であることが望まれる。望まれるというのは、小さな炉でも不可能ではないということだが再現性が悪く、薄膜が得にくくなるだけである。

本研究では当初40 cm程度の小型炉を用いて液相成長を行っていた。温度の平坦部は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ で4 cmであり、時折表面のback-etchingが生じた。これは明らかに、温度分布が望ましくなく、溶液が基板と接触した際、溶液が若干温度の高い部分に動いたため、溶液が未飽和になり基板表面がback-etchされたも

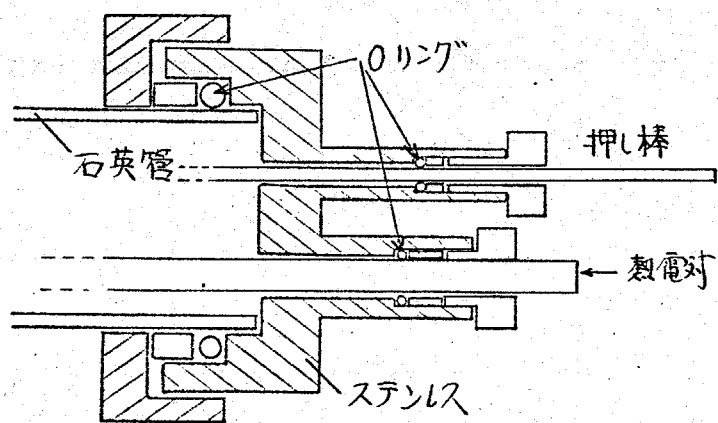
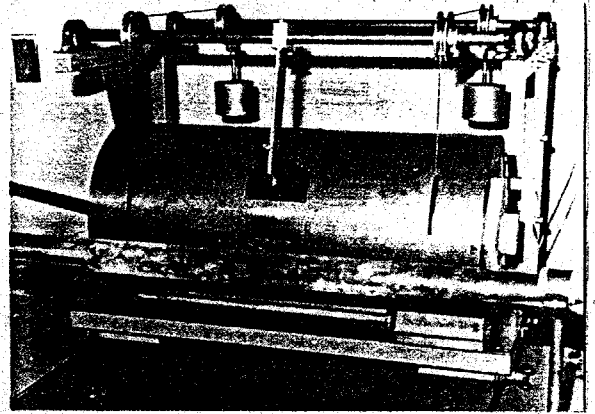


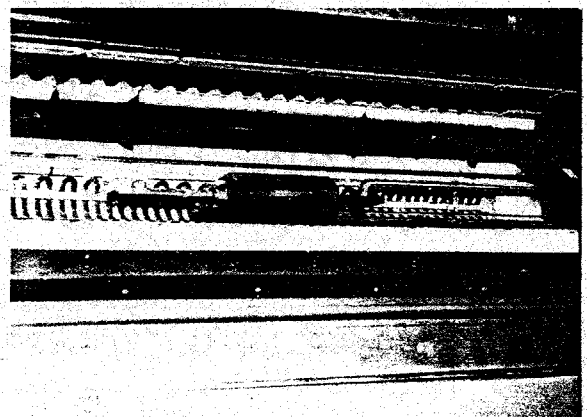
図3.2 反応管端部のステンシル治具

のと解釈される。

現在は3点制御の成長炉を用いている。しかも本装置は割り型炉になり、2つあり、炉は移動可能な構造になっている(図3-3)。同図(b)は炉内部の構造を示しており、ヒータとして太いカンタル線を用いている。また炉の温度は石英管の外壁において3点で制御しているため Flat Zone が広い(図3-4)。加熱部は $\pm 0.25^\circ\text{C}$ で 9cm である。反応管内部の温度は $P_t - P_t$ ロジウム13名熱電対により検出し、標準微小電圧との差分を真空管電圧計で増幅し、出力を記録計に描かせる。炉内部の温度の変化分は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ まで検出可能である。



(a)



(b)

図3-3 割り型炉の構造
(a)炉の移動, (b)割り炉内部

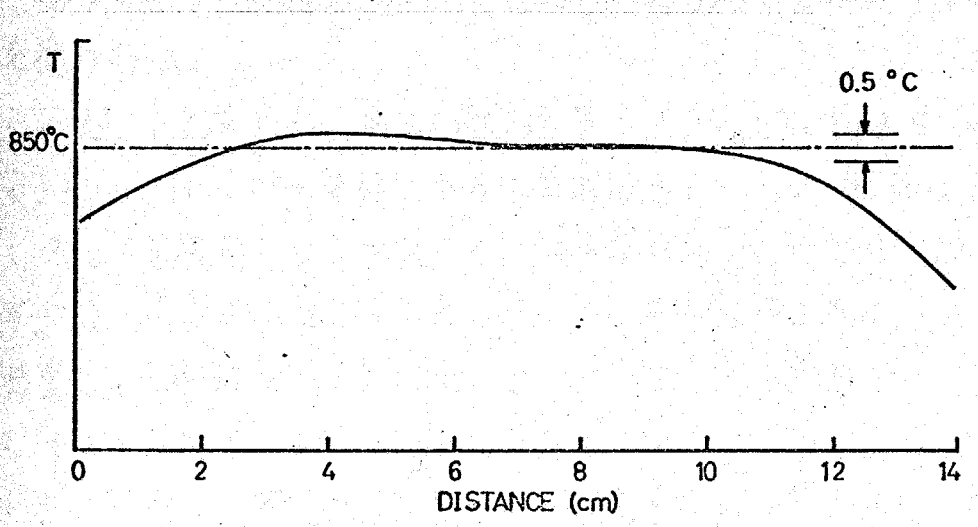


図3-4 炉の温度分布, 中心温度 850°C 。

温度プログラム計は $2^{\circ}\text{C} \sim 0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で降温あるいは昇温することができるよう設計されている。

3.2.2 液相成長用ボート

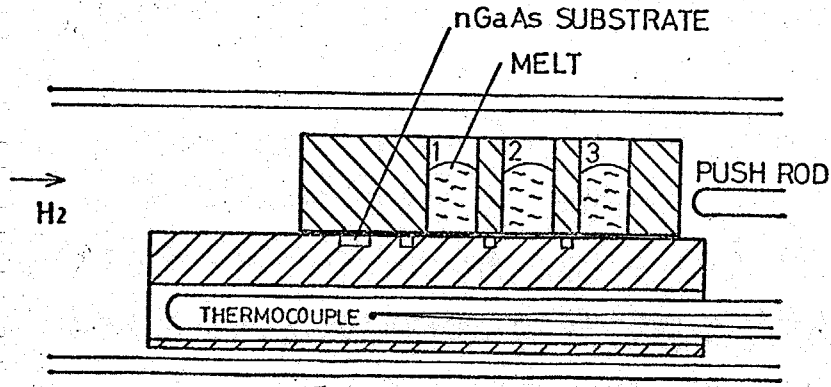
液相成長用ボートは各層に必要な溶液を仕込む溶液溜、基板を保持するスライド板などから構成されている。ボートの構成は改良を重ねる現在に至っているが、ここではそれまでの基本構造および現在の改良ボートについて述べる。

図3.5 (a) は従来型の基本構造である。同図は溶液溜を押し棒によりつぎつぎに押しこむことにより多層構造を得る方法である。ボートは GaAs 基板が常にカーボンで覆われるように設計されている。高温雰囲気中で GaAs が熱分解し、表面から As が抜けるのを防ぐためである。上記構造で実験を繰り返す度に、以下の問題点が明らかになった。

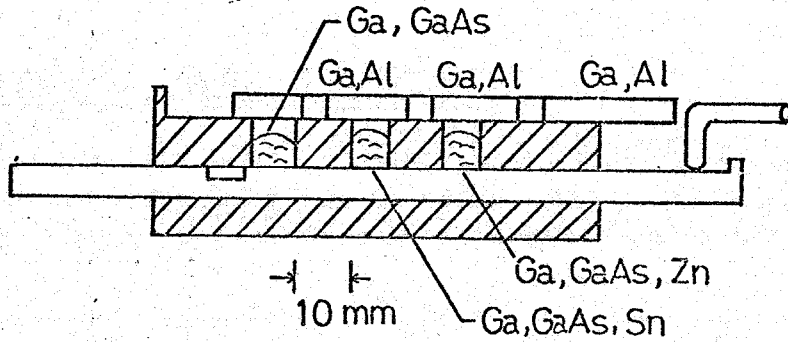
- (i) ボートの気密性が充分ではなく、基板表面および Ga 溶液からの As 抜けが多い。
- (ii) Ga-Al-As 溶液表面に付着する Al の酸化膜はスライド板上に溝を掘り溶液の一部を落とすようにしても完全に除去できない。
- (iii) 溶液を動かす構造になっているため、炉の温度分布に対して成長層が影響を受けやすい。

そこでボートを改良し、新しい液相成長システムでは図3.5 (b) の構造を採用している。(i) に対しては、さらに気密性をよくして As 抜けを防ぎ、(iii) に対しては、基板を、つまりスライド板を動かすことにより、炉の温度分布の影響が少なくなるように設計した。またカーボンは熱伝導が優れているため、炉の温度分布を緩和するように動くことが予想されるため、ボートはなるべく大きくするように工夫した。(ii) に対しては 3.4 節で詳しく述べる。

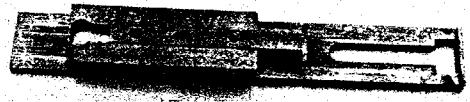
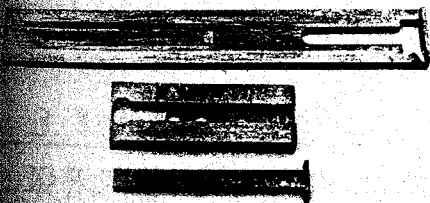
カーボンの加工に際しては、有機物が付着しないように特に注意した。液体ガリウムは濡れ性がよく、カーボン表面を磨きすぎると溶液がカーボンになじ



(a) 液相成長用ボート(従来型)。溶液溜が移動することの特徴的。



(b) 液相成長用ボート(改良型)。基板が移動する。上部 Ga, Al 溶液は、 x の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ を得るためのものである。詳しくは 3.4 節参照。



(c) スライド板、溶液溜。

(d) 組み立てたところ。

図 3.5 液相成長用ボート。(b), (c), (d) は第 10 章で述べる剥離薄膜太陽電池用のボートである。

入ってしまうので、表面を適当に荒しておく。カーボン細工の後、次の手順でボートの洗浄を試みた。

- ① 王水中に一昼夜浸す → ② 純水で置換 → ③ 低温(〜100°C), Ar ガス中で baking → ④ H₂ ガス中, 950°C で3日間 baking.

上記の手続きによりボートに付着した金属はほとんど除去できると考えられるが、カーボンは多孔質であるので不純物が奥深く内部まで浸透し、純水置換あるいは baking によりこれらをすべて外部に放出するには長時間を必要とする。このような場合、Ga を仕込んだ状態で長時間 baking すると、Ga が不純物の sink の役割を果し、容易に不純物が除去できる。

3.3 Ga_{1-x}Al_xAs, GaAs の液相成長

本節では Ga_{1-x}Al_xAs, GaAs の結晶成長法を具体的に述べる。液相成長の手順を図3.6に示す。液相成長に先だつて H₂ 中でボートの空焼きを 950°C, 1時間行う。

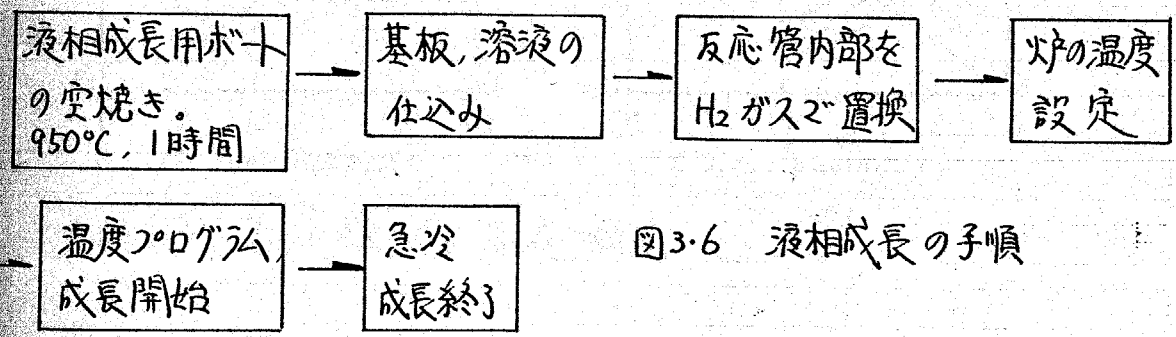


図3.6 液相成長の手順

3.3.1 溶液の組成

液相成長の開始温度は 950°C ~ 750°C までの広範囲にわたる。各温度における Ga_{1-x}Al_xAs の溶液組成を図2.11, 2.12 の相図を基に算出し、図3.7(a) に示した。Al は偏析係数が極めて大きいので、Ga 溶液中に占める Al の量は極微量である。たとえば 850°C において Ga_{0.6}Al_{0.4}As を得ようとするには、Ga 1g に対し Al 1.5 mg, GaAs 55 mg 添加する。GaAs の量は

図に示された値の約10%増しとする。GaAsの量が飽和量より少なすぎれば基板と接触した際、基板GaAsがback-etchされ、逆に多すぎると成長時に多数のGaAs微結晶が浮遊し、これが基板表面に沈着したり、スライド時にエピ層を傷つけたりする。表3-1にGaAs, Ga_{0.7}Al_{0.3}Asなどの代表的な仕込み量を示す。

Ge, Zn, Sn, Teなどの不純物ドーピングに関しは(3-6-4)に示した。

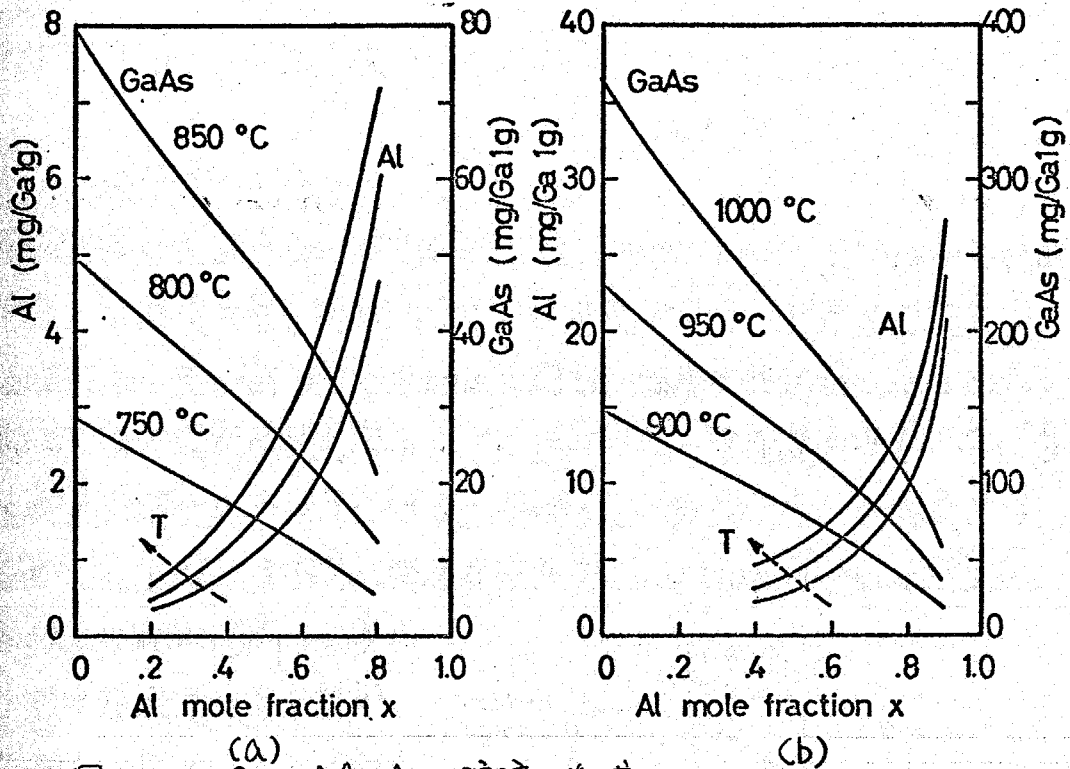


図3-7. (a) Ga-Al-As 溶液の組成

表3-1 典型的な仕込み量

	Temperature(°C)	Ga (mg)	GaAs (mg)	Al (mg)
GaAs	850	1000	90	0
GaAs	800	1000	55	0
GaAs	750	1000	30	0
Ga _{0.7} Al _{0.3} As	850	1000	65	1.0
Ga _{0.6} Al _{0.4} As	850	1000	60	1.5
Ga _{0.2} Al _{0.8} As	850	1000	25	5.0

GaAs 基板

本研究で用いた GaAs 基板は、n 型 GaAs とし Zn ドープ、Te ドープ、Sn ドープ、p 型 GaAs とし Zn ドープのもの、結晶面は (111)B, (100), (110)、Etch Pit Density は完全に 0 から $100/\text{cm}^2$, $1000/\text{cm}^2$, $10000/\text{cm}^2$ 、キャリア濃度は $10^{16}/\text{cm}^3$ から $10^{18}/\text{cm}^3$ まですべて多種である。基板の種類は各章ごとに述べる。

洗浄法

各材料のエッチング法を表 3.2 に示す。

3.3.2 温度プログラム

本研究で用いた温度プログラム計では $0.05^\circ\text{C}/\text{min} \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で温度降下あるいは温度上昇を制御することが可能である。代表的な温度プログラムを図 3.8 に示した。割り型炉を用いた場合、温度が設定値に達する速度がはやい、約 20 分で温度が飽和する。その後 10 分間一定温度を保ち、Ga 溶液中に GaAs が充分溶け込むようにする。GaAs と (GaAl)As の溶液では、溶質 GaAs が Ga に溶ける速度に相違がみられ、 $x \approx 0.4$ の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ では 30 分以上の飽和時間が必要である。

その後温度降下を開始し、 1°C 降下したところで基板を溶液に dip する。各層成長の後、溶液から基板をはずして急冷する。

本研究で採用した典型的な温度降下速度は $0.1^\circ \sim 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。溶液組成のうち Al 濃度は特に希薄なために、有限の晶成長速度では成長層近傍で

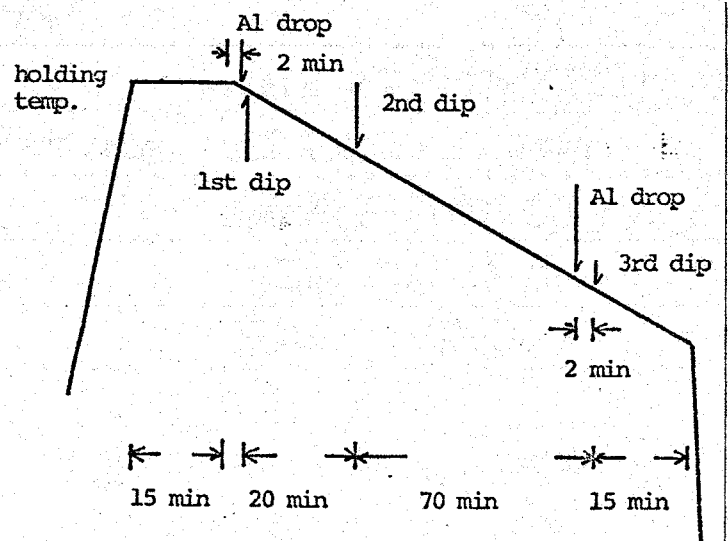


図 3.8 代表的な温度プログラム。(GaAl)As, GaAs, (GaAl)As 3層成長用。Al drop については 3.4 節参照

表3-2 GaAs基板, Ga等の洗浄法

物質	規格	洗浄法(*)
GaAs基板	Si, Te, Sn, Znドープ; キャリア濃度: $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ EPD: $0 \sim 10000 / \text{cm}^2$, 結晶面 (111), (100), (110)	H_2O (10cc) + H_2SO_4 (30cc) + H_2O_2 (10cc) 液に2, 80°C より1~3分間エッチング。 (111)Ga面にはEPDが現れる。他 の面はすべて鏡面。純水洗浄
	基板面精度: $\pm 0.1^\circ \sim \pm 1^\circ$ 純度 6N or 7N	臭化水素酸で1~2分。Gaの融 点は30°Cなので注意する。封を切 ったばかりのGaはエッチング の必要はない。
	1gショット 主な不純物はAl: 0.3 ppm 7NのGaは単結晶	
溶液用 GaAs	undoped n-GaAs $\sim 3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ (wafer) あるいは poly GaAs: undoped, $\rho = 10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Teのド -ピングには Te-doped n-GaAs wafer, $n \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$.	Brメチルで30~60秒間エッ チング。
Al	6N.	NaOH あるいは HCl でエッチング。
Ge	単結晶 wafer, $\rho = 15 \Omega \cdot \text{cm}$.	CP4 で20~30秒間。
Zn	6N.	希硝酸で数10秒間エッチング。
Te	6N.	熱硫酸で数10秒間エッチング。
Sn	5N.	塩酸で1分間エッチング。

* エッチング後純水で洗浄し、窒素ガスを用いた Air gun で乾燥させる。
窒素ガスは高性能フィルタにより除塵してある。

溶液中の Al 濃度が不足する。これは溶液中の Al の自己拡散と対流により補われるが、成長速度が大きいときは成長層の Al 濃度の減少が起こる。たとえば $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長途中で冷却速度を急に大きくすると、ほとんど $GaAs$ に近い結晶層が析出する。したがって冷却速度の小さい方が再現性の点で可視されている。熱平衡状態で成長していると考えられるのは、温度低下速度が $5^{\circ}C/min$ 以下の場合である。

図 3.9 は、基板を溶液に dip した後、基板表面の back-etching を行う場合の温度プログラムである。図 2 では dip 後温度を $2^{\circ}C$ 上昇させることにより表面を back-etch している。このようにすると基板と溶液の濡れがよくなり、均一な成長層が得られる。

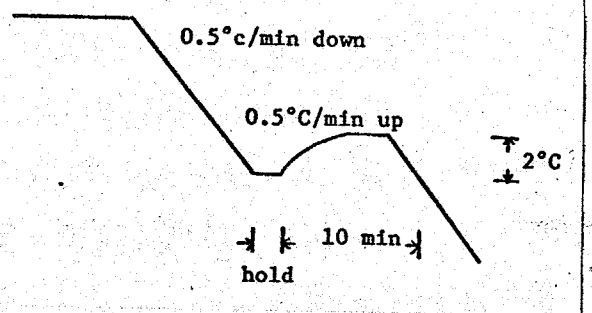


図 3.9 back-etching を行う場合の温度プログラム

3.3.3 成長後の基板処理

通常成長後の基板表面には Ga 溶液はほとんど残っていない。しかし時折 Ga が点々と残ったり、基板端部はエッチングの際角がなまり薄くなっている。この部分に溶液が残る場合が多い。従って次に示す基板処理を行う。

- (1) メチルアルコールあるいは水を温めて Ga が溶ける $30^{\circ}C$ 以上にする。
- (2) 上記液中に結晶成長を終了した基板を入れる。
- (3) 脱脂綿で軽く Ga を拭き取る。

上記方法により Ga はほぼ完全に除去できる。HCl の中に浸すと Ga がエッチングされて Ga を除去できるが、 $GaAs$ 表面が黒ずむ^(*)ことがある。また $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x \geq 0.4$) は HCl によりエッチングされるため、HCl を用いることは適当な方法であるとはいえない。

* おそらく As の酸化物であろう。Ga 酸化物は HCl により除去される。

3.4 Al組成比 α の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長

(GaAl)As/GaAs 太陽電池をはじめとして (GaAl)As 系光電効果デバイスでは、 α をできるだけ大きくしたいという要望がある。しかし従来 $\alpha \sim 0.8$ の $Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長はひじょうにむずかしいといわれてきた。事実 Andreev⁽⁷³⁾ は 1974 年の論文で、 $\alpha > 0.65$ の $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長に問題があり、その太陽電池が形成できなかつたと報告している。

通常 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長では、Ga 溶液に GaAs, Al を添加してかき混ぜ、溶液が As で飽和する時間を経た後、基板を溶液に dip していた。しかし Al は極度に酸化しやすい物質であるため、Ga-Al-As 溶液を高温で保持すると溶液表面は酸化膜で覆われ、基板との濡れが悪くなり、

$Ga_{1-x}Al_xAs$ 層にクレーク状の穴があいたり、pinhole が数多く現れたりする。特に α が 0.7 以上になると仕込む Al の量も増加するため、酸化の程度が激しく、場合によらず基板と溶液がまったく濡れないこともありうる。本研究では当初図 3.5 (a) に示すように、溶液の一部を切り取り、酸化膜を除去するための溝を設けていたが、基板全面にわたって均一な pinhole のない層を再現性よく得ることは不可能であった。そこで本研究では酸化膜の影響をまったく受けない方法 (Mixing Method) を開発した。この結果現在では、" α の大きな ($0.4 < x < 0.9$) $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長は失敗するはずがない" といえるほど改善された。現在はヘテロ接合トランジスタのエミッタ・コレクタ・ベース層、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層、太陽電池の window 層をこの方法により形成し、充分満足のいく成果を収めている。以下で Mixing Method による α の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長について述べる。

Mixing Method は、結晶成長開始直前に、Ga 溶液に Al を添加し、酸化膜が付着する前に基板を dip する方法である。図 3.10 に示すように、A, B の 2 種類の溶液を用意し、A 溶液には Ga, GaAs, dopant を、B 溶液には Ga, Al を仕込む。GaAs は Al を添加したときの飽和量よりも 10% 程度多量に入れる。Al 単体を A 溶液に添加すると、Al 表面が厚い酸化膜に覆

のれらいるため、A、B溶液を接触させても両液が混合しない。そこで本研究では $Ga + Al$ という形で Al を添加している。A、B溶液の Ga の比を 5:1 程度にすれば、両液の“なじみ”の問題はない。

炉の温度を $850^{\circ}C$ 一定に保ち、 $GaAs$ を Ga 溶液に充分溶かした後(約10分)、炉の温度降下を開始する。基板を溶液に dip する1分前に B 溶液を A 溶液上に落とす。このようにすると Ga 溶液表面に Al の酸化膜が附着する前に基板を dip することになり、溶液-基板間の濡れがひじょうによいため、 $pinhole$ が一つも存在しない完全鏡面が得られる(図3-15, p51 参照)。また結晶成長後の溶液の“きれい”もひじょうによく、表面に Ga がま、たく残らない。

この方法は 3.3 節で述べる $graded\text{-}bandgap\ Ga_{1-x}Al_xAs$ 構造を得る方法と似ているが、 Ga 溶液中での Al の拡散定数が As の拡散定数に比べて約 10^2 倍大きいため、溶液を混合して2分後にはほぼ定常状態に達しており、この場合は組成が均一な $Ga_{1-x}Al_xAs$ が形成される。

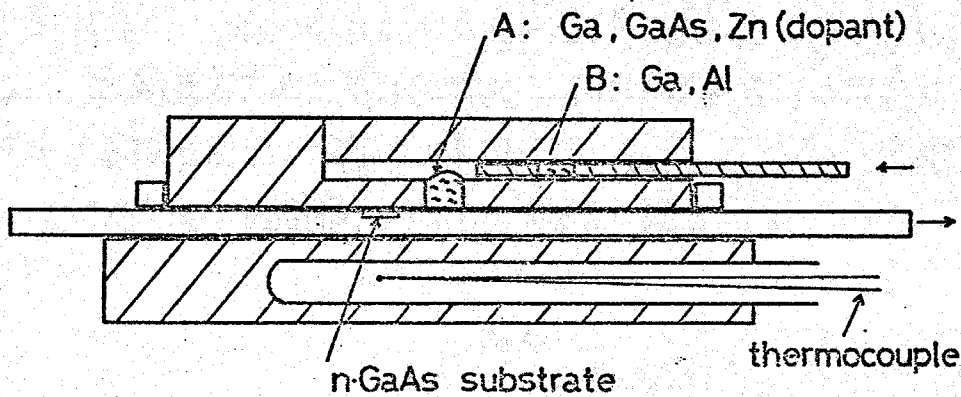


図3-10. Mixing Method による x の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長。 Al 酸化膜の影響を極力さけるため、A、B 2つの溶液は、結晶成長開始1~2分前に混合される。

上図は $p-Ga_{1-x}Al_xAs/p-GaAs/n-GaAs$ 太陽電池製作用ポートである。

3.5 ダミー基板によるAs溶解度の調整

Ga 溶液中でのAsの過飽和度を調整するにはダミー基板の使用が有効である。ダミー基板とは、図3.11に示すように、目的の成長を行わせる基板に対し溶液側に置いて成長制御のために使われる基板のことを言う。すなわちまずダミー基板を溶液に dip し、それから本来の基板を dip するわけである。本研究では次の場合にダミー基板を用いた。

(i) ヘテロ接合トランジスタのベース層成長

過飽和溶液を直接基板に接触させると、接触した瞬間に1000 Å程度のGaAs層が晶出することがある。そこでベース幅を特に薄くしたい場合に過剰のGaAsをダミー基板上に析出させた。

(ii) (GaAl)As/GaAs 多層厚膜を成長させる場合。(10.8.2節参照)

(GaAl)As, GaAsを交互にしかも厚く成長させたい場合は、ダミー基板が必要不可欠となる。たとえば(GaAl)Asを成長させている場合、GaAs溶液も冷却されているのだから、GaAs溶液の下部には微結晶が多量に析出する。(GaAl)Asの成長終了後、基板をこのGaAs溶液にdipすると、微結晶のために濡れが悪く、不均一成長をする場合がある。そこでダミー基板を用い、冷却中に析出するGaAsをダミー基板上に析出させれば“なじみ”の問題はすっきり解決される。

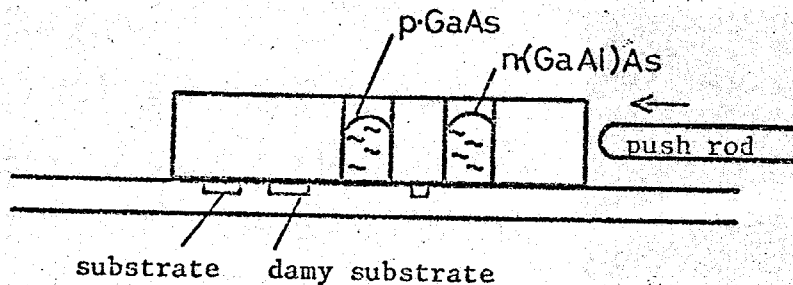


図3.11 ダミー基板を用いた液相成長法。本来の基板を dip する前にダミー基板により溶液の飽和度を調整する。上図はトランジスタ構造製作用ボート

3.6 (GaAl)As, GaAs 成長層の評価

本節では成長層の観察、成長層の厚さ、Alの組成比、キャリア濃度、少キャリア拡散長、移動度などの測定法を述べる。

3.6.1 成長層の観察

成長層の表面状態は基板の面精度、基板の面方位、成長速度、厚さ、Alの組成比、不純物ドーピングなどに強く影響される。

1) 基板の面精度

基板面が結晶面からずれている場合、図

12 (a)に示すように成長層表面は正確な

(111) 面になろうと段々模様をつくる。段々

のステップの高さが小さければ表面はかなり

平坦になる。一般に成長速度の遅い場合ほど

ステップの高さは小さい。ステップの高さが

大きければ、面のずれを正すための段々の数は

少なくなるが、顕微鏡で観察するとさざめ程度

がみえず、干渉顕微鏡でも段差が測定でき

ない。実験では通常基板面精度が $\pm 0.1^\circ$ のも

を用いた。 $\pm 1^\circ$ の基板では段々模様が強

く現れる場合が多い。

図3.12 (b), (c) は $n\text{-Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/p\text{-GaAs}$

トランジスタ構造を斜め研

削し、ステインエッチ(*)した写真である。白

帯の部分 $p\text{-GaAs}$ 層であり、いずれも

2 μm である。写真上部は $n\text{-Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ 、

下部が $n\text{-GaAs}$ である。(b)では $p\text{-GaAs}$

層に段々構造がみられるが、(c)ではま

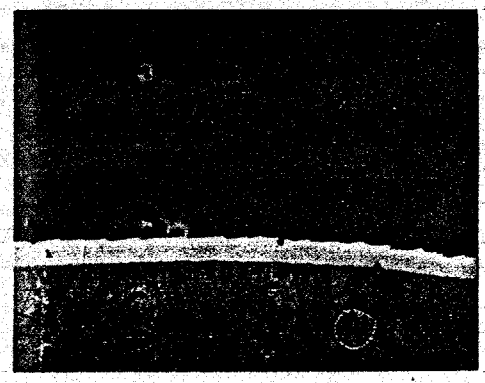
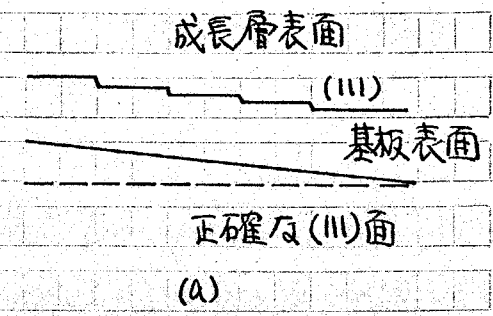
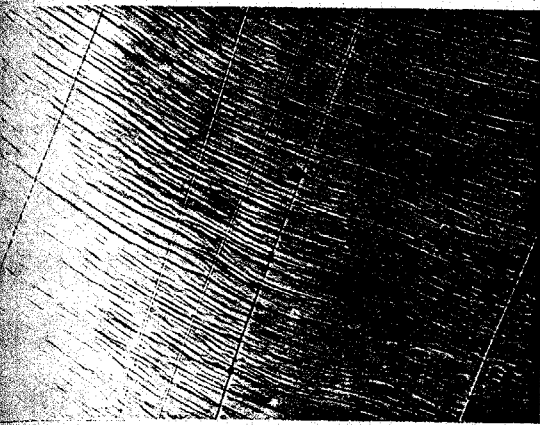
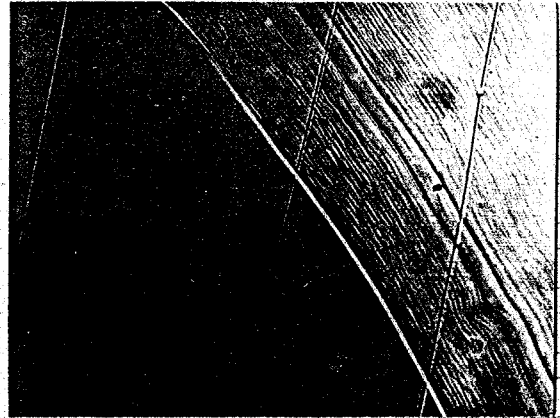


図3.12. 基板面のずれと成長層の表面状態、(b)(c)において $p\text{-GaAs} \sim 2\mu\text{m}$.

(*) ステインエッチング液として HF (30cc) + HNO₃ (数滴) を用いた。



(a) 細かい模様



(b) テラス状の模様

図3.13 $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ の表面状態, $\times 70$

く平坦になつている。

図3.13 (a), (b) は $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ の表面写真である。表面は図3.13に示すように一様に平坦あるいはさざ波程度の細かい模様がでるか、テラス状の模様が現れるかである。テラスの内側にはまったく模様がみられない。いずれの表面写真においても、注意深く観察すると一方向に細い縞模様がみられる。これは成長終了後、基板を溶液からはずす際、溶液が動いた瞬間瞬間に $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ のごく薄い膜が形成されていったためと考えられる。

基板の面方位

GaAs (111)B面と(100)面を比較すると、(100)面の方が波模様のない平坦面が出やすい。

成長速度

成長速度が遅いほど平坦な面を得やすい。成長速度が速いと表面に強いetchingが現れる。溶液の過飽和度が不足する場合には back etching が起る。表面模様が不規則になる。

成長層の厚さによる効果

GaAs (111)B面では、 GaAs を厚くつけばつけるほど段々模様が強くなる。ステップの高さも $1\mu\text{m}$ 近くなる場合もある。一方 GaAs (100)面では、選んだ(100)面が広い範囲にわたって現れ、表面は完全に平坦になる。

ただし (III) B面とGa 溶液の"なじみ"がひどいようによく、pinholeが現れることはないが、(100)面では成長初期の"なじみ"の悪さに起因した pinhole が現れる場合が多い(図3.14)。しかしこのような pinhole は時間と共に消滅し、約1時間の成長により、完全鏡面を得ることができるといえる。

(4) Alの組成比 α

$Ga_{1-\alpha}Al_{\alpha}As$ の液相成長では、溶液中に溶けるAsの量が α と共に減少する。したがって基板表面へのAsの拡散が少なく、成長速度が遅くなるので、 α が大きいほど一様な平坦な面が得やすい。 $\alpha \sim 0.8$ では、図3.15に示すように完全鏡面となる。

(5) 不純物による相違

不純物としてTeをドーピングした場合、Te特有の模様が見られることがある。Teの偏析係数が極めて大きいので、Teのprecipitateが表面に現れるためと考えられる。850°CにおいてTeを3mg (1g) ドーピングすると、ドウミット状のTeが偏析する。Teが0.5mg であっても図3.16に示すように島状の部分が見られる。この場合のキャリア濃度は $10^{18}/cm^3$ である。

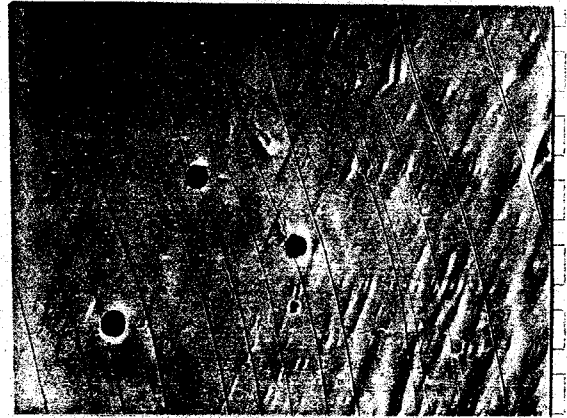


図3.14 GaAs (100)面には、pinhole が現れる場合が多い。
x70

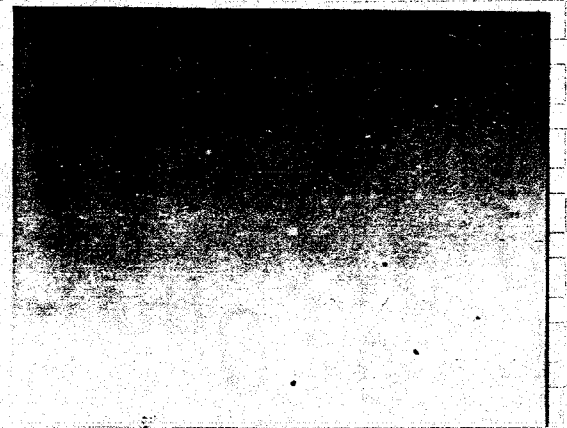


図3.15 通常 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 表面は完全鏡面になる。
x70

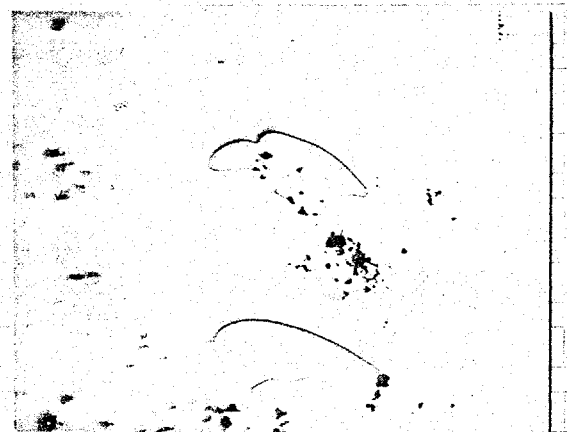


図3.16 Teドーピング n-GaAs には Te precipitate が現れる。

Te 以外のドーパントに対し、表面
 模様には差は認められない。

vii) その他

GaAs は高温において熱分解しやすい。
 図3-17 は GaAs 基板を高温(850°C)
 を長時間(〜1時間)放置したために、
 表面から As が抜けた跡を示している。

白くぬえるのは Ga の粒である。一般の
 結晶成長時に表面が 850°C の雰囲気にな
 らされるのは数 10 分であるが、ある程度
 の As 抜けは避けられない。

図3-18 は (100) 面における結晶成長
 の初期過程を示しており、長方形型の核
 から結晶が成長していく様子が理解でき
 る。(111) B 面では扇形の核が形成され
 る。同図では、Ga 溶液が基板上を通過
 しただけである。



図3-17 GaAs の熱分解による
 As の蒸発。白い部分は
 Ga である。x280.

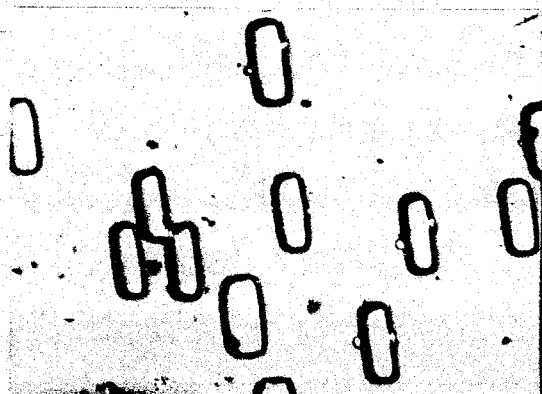


図3-18 (100) 面における二次元
 核成長
 50μm

3-6-2 成長層の厚さと成長速度

成長層の厚さを知りたい時は次の手順に従う。

i) 成長層が 1μm 以下の場合

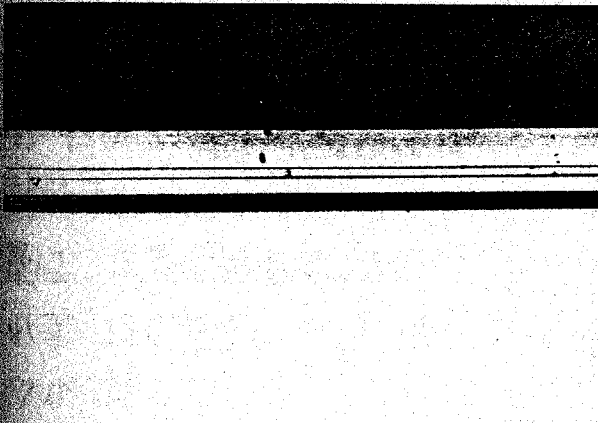
- 各層が GaAs, $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x < 0.4$) --- 5°の斜め研磨後 HF(30cc)
 から成っている。 HNO₃(2〜3滴)でステインエッチ。
- 表面層が $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x > 0.4$) ---- 選択エッチング後干渉顕
 微鏡で段差測定。

ii) 成長層が $1\mu\text{m}$ 以上の場合

各層の組成によらず断面ステインエッチ。

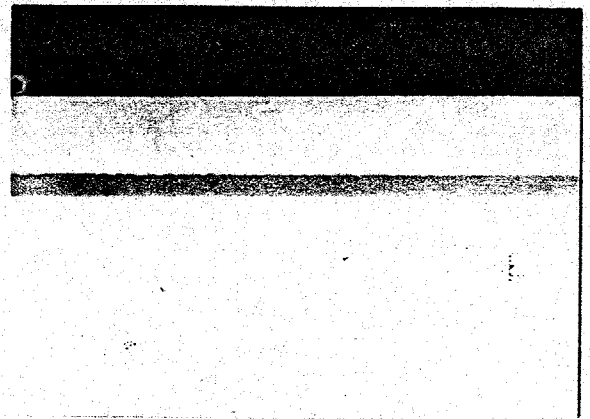
原則として各成長層が $1\mu\text{m}$ 以下の時は、 5° の斜め研磨を行い、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ でステインエッチする。この代表的な例はすでに図3-12 (b)(c)で示した。成長層が $1\mu\text{m}$ 以上の時は劈開断面をABエッチャントでステインエッチし、光学顕微鏡で厚さを測定する。図3-19 (a)は、 $\text{GaAs} / \text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As} / \text{GaAs} / \text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As} / \text{GaAs}$ の断面をABエッチャントでステインエッチした結果である。なお $\alpha > 0.4$ では、屈折率の変化により、ステインエッチなしで各層が見られる。同図 (b)に一例を示した。

表面の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($\alpha > 0.4$) が数 μm 以下である場合、ステインエッチすると表面層が完全に溶解してしまう。そこでこのような場合は表面 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の一部を残して他の部分を wax などの保護膜で覆い、選択エッチング液で $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ をすっきり除去した後、段差を干渉顕微鏡により測定した。



(a) 上部より GaAs , $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$, GaAs , $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$, GaAs 基板である。断面をABエッチャントによりステインエッチした。

— 20 μm .



(b) 上部より GaAs , $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$, GaAs 基板 (剝離薄膜構造)。

ステインエッチなしでも、屈折率の相違により、各層が区別できる。— 20 μm .

図3-19 成長層断面の観察

$Ga_{1-x}Al_xAs$, $GaAs$ の成長速度

溶液の温度降下分 (ΔT) が一定であれば、冷却速度によらず、溶液中に析出する $Ga_{1-x}Al_xAs$ の総量は一定である。しかしながら基板上に成長する膜厚は冷却速度の関数となる。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長が Ga 溶液中での As の拡散により律速されているからである。本研究では特に膜厚 d と冷却速度 C_R あるいは時間 t との間に成り立つ実験式を検討してみたが、たが、石井氏ら⁽⁷⁴⁾ は $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x=0.5$) に対する実験式として

$$d = A \cdot C_R^{-1/2} \quad (A \text{ は定数})$$

を導いた。温度差が一定であるので溶液中から固相として析出する量は一定であり、全析出量に対する基板 $GaAs$ 上への析出量を成長効率とすると、冷却速度が遅い程、成長効率が増すことになる。一方同一時間に成長する膜厚は、冷却速度の違いほど薄くなる。

図3-20 は $950^\circ C \sim 800^\circ C$ の間における $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, $GaAs$ の成長速度を示している。同図は $950^\circ C$ より $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, $GaAs$ を交互に何層も成長させ、各温度における $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の成長速度をプロットしたものである。高温では Ga 溶液中での As の拡散定数が大きいため、成長速度ははやくなる。なお $950^\circ C \sim 800^\circ C$ の間では、 ΔT 温度を降下したことにより、 Ga 溶液中に析出する $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の総量は、成長開始温度に左右されず、ほぼ等しいことが図3-17から読み取れる。

表3-3に本研究で得られた $Ga_{1-x}Al_xAs$, $GaAs$ の成長速度を示す。 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の成長では cooling rate を $1^\circ C/min$ まで下げれば、成長速度は極めど遅くなり、

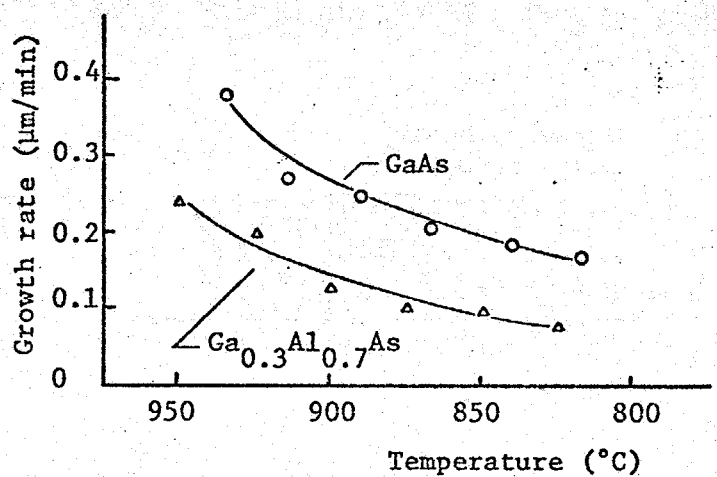


図3-20. $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, $GaAs$ の成長速度と成長温度の関係。Cooling rate $0.5^\circ C/min$.

表3.3 $Ga_{1-x}Al_xAs$, $GaAs$ の成長速度

Al mole fraction x	Growth temperature	Cooling rate ($^{\circ}C/min$)	Growth rate ($\mu m/min$)
0	850 $^{\circ}C$	0.4	0.33
0.8	850	0.1	0.022
0.8	850	0.25	0.050
0.8	850	0.5	0.15
0.8	750	0.25	0.038

0.022 $\mu m/min$ となる。一方 cooling rate を $0.5^{\circ}C/min$ とすれば、
0.15 $\mu m/min$ となる。 $GaAs$ の成長速度は $Ga_{1-x}Al_xAs$ よりも数倍はやい。
上記の成長速度は、いわば熱平衡状態からの成長によるものであるが、ヘテ
ロ接合トランジスタのベース $p-GaAs$ の成長の場合には、飽和溶液を ΔT だけ
冷却した過飽和溶液からの結晶成長となる。最近過飽和溶液からの成長につ
いては詳しい解析が数々報告されている。⁽⁵⁰⁾⁽⁷⁵⁾ この場合には dip した瞬間にあ
る程度の $GaAs$ が成長することになるので、等価的に成長速度がはやくなると
ように見える。850 $^{\circ}C$ における $p-GaAs$ ベース層の成長速度は $0.5 \mu m/20 sec$
である。

本研究ではトランジスタの $p-GaAs$ ベース層を薄くする目的で薄い溶液 (\sim
2mm) からの成長を低温で試みた。過飽和溶液からの成長では、 As の拡散距
離よりも溶液を薄く (高さを低く) すれば、成長層の膜厚が薄くなることが期
待される。図3.21 のホートを用
いて、800 $^{\circ}$ ~750 $^{\circ}$ の温度範囲で
0.1~0.3 μm の $GaAs$ 薄膜を得
ることができた。この場合は Ga
溶液上に $GaAs$ wafer を置き、
 As の供給源とした。

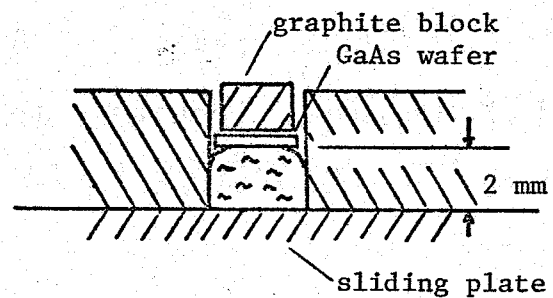


図3.21. $GaAs$ 薄膜 (0.1~0.3 μm) を得る
ためのホート。

3.6.3 キャリア濃度, 移動度

キャリア濃度, 移動度は通常 van der Pauw の方法により正確に知ることができ。しかし Pauw の方法の場合には必ず semi-insulator 上に成長させたものについて測定することになり, 実際に製作されたデバイスの値ではない。そこで本研究では, デバイス設計のために Pauw の方法を, デバイスの特性評価のために C-V 法および Breakdown Voltage V_B 法を採用した。

- (a) 移動度 → Pauw の方法 (semi-insulator GaAs 上に成長)
- (b) キャリア濃度 → P-M 接合の C-V 特性, $1/C^2-V$ の傾きから,
→ ツョトキー障壁の逆方向降伏電圧 V_B から,
(製作した電子デバイスについて)

1) Pauw の方法によるキャリア濃度, 移動度

undoped n-GaAs.

undoped n-GaAs のキャリア濃度は, 液相成長系の background contamination を推定する上で重要な因子である。undoped GaAs の移動度, キャリア濃度を以下に示す。

$$\text{undoped n-GaAs} \begin{cases} \text{キャリア濃度 } n : 1.43 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \\ \text{電子移動度 } \mu_n : 4620 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec} \\ \text{抵抗率 } \rho : 0.944 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \end{cases}$$

上記の値は background contamination を極力避け液相成長を行った場合であるが, 通常の undoped n-GaAs のキャリア濃度は $10^{15} \sim 10^{16} / \text{cm}^3$ である。

Ge ドープ p-GaAs

本研究では Ge ドープ p-GaAs のキャリア濃度と成長開始温度との関係をもめ図 3.22 に示した。Ge の偏析係数が低温ほど大きくなる, これはいるものをドープメントとして用いれば, 正孔濃度を $10^{17} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲で制御可

ることが可能である。また図3-23は V_{dm} (53) により与えられたキャリア濃度 - 正孔移動度の関係図に本研究の結果を書き加えたものである。両者の値はほとんど一致しており、結晶性の優れた $P-GaAs$ 層が得られていると思われる。

Snドープ $M-GaAs$

Sn は偏析係数が小さいためキャリア濃度の制御が容易であり、 Sn $10mg/Ga1g$ 2" $n \sim 1 \times 10^{17}/cm^3$ である。

Geドープ $P-Ga_{1-x}Al_xAs$

本研究では、 Ge ドープ $P-Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長を数回繰り返す中で、 x が大きくなると Ge の偏析係数が急激に減少することが明らかになった。この効果は特に低温 (800 ~ 700 °C) での液相成長において顕著である。

本研究では、いまだドーピング量 - キャリア濃度の関係を正確に求めるに至っていないが、今後詳しく調べる必要がある。

図3-24は最近 Cheung (76) により報告された $Ga_{1-x}Al_xAs$ のドーピングの結果であり、やはり x と共に偏析係数が減少している。同図ではあらゆる不純物に対し、 x と共に偏析係数が減少している点が注目される。

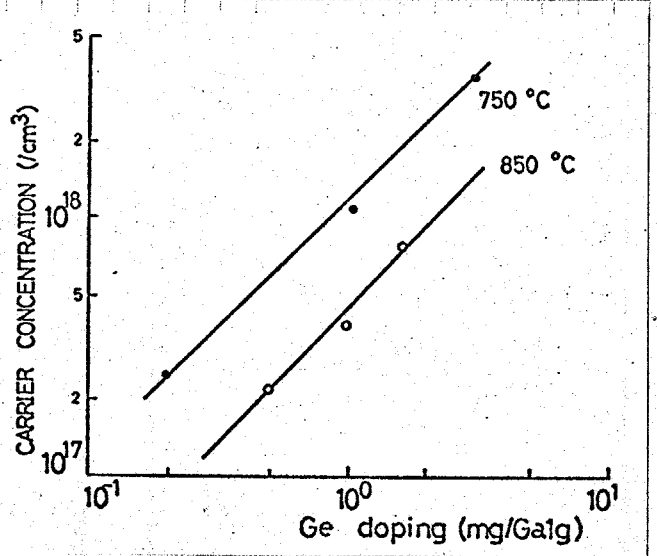


図3-22. Ge のドーピング量とキャリア濃度の関係。結晶成長温度がパラメータ。

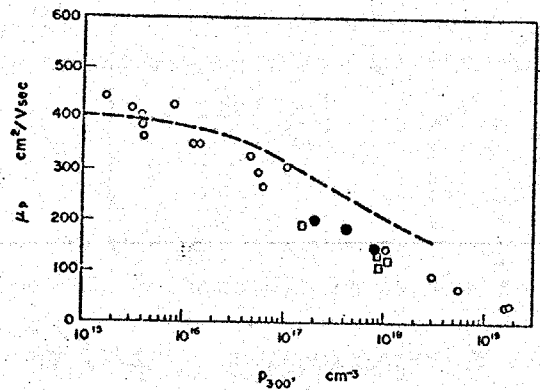


図3-23 キャリア濃度と正孔移動度の関係。●が測定点。他はref(53)。

Te ドープ n-GaAs

Teは偏析係数が極めて大きいため、少量ドープしてもキャリア濃度が高くなり、しかも precipitate などが現れやすい。そこで本研究ではTe単体をドープするのではなく、溶液用に仕込むGaAsとし、Teドープn-GaAs wafer ($n \sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)を用い、これにより成長層にTeをドープする方法を講じた。Powの方法により得たTeドープn-GaAsの測定結果を下に示す。

結晶成長温度 850°C

キャリア濃度 $n = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$

移動度 $\mu = 3400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$

図2に(2.4.5)節で述べたようにTeの偏析係数は低温ほど大きくなる。

$50^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で結晶成長を行った場合は、キャリア濃度は $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ となる。

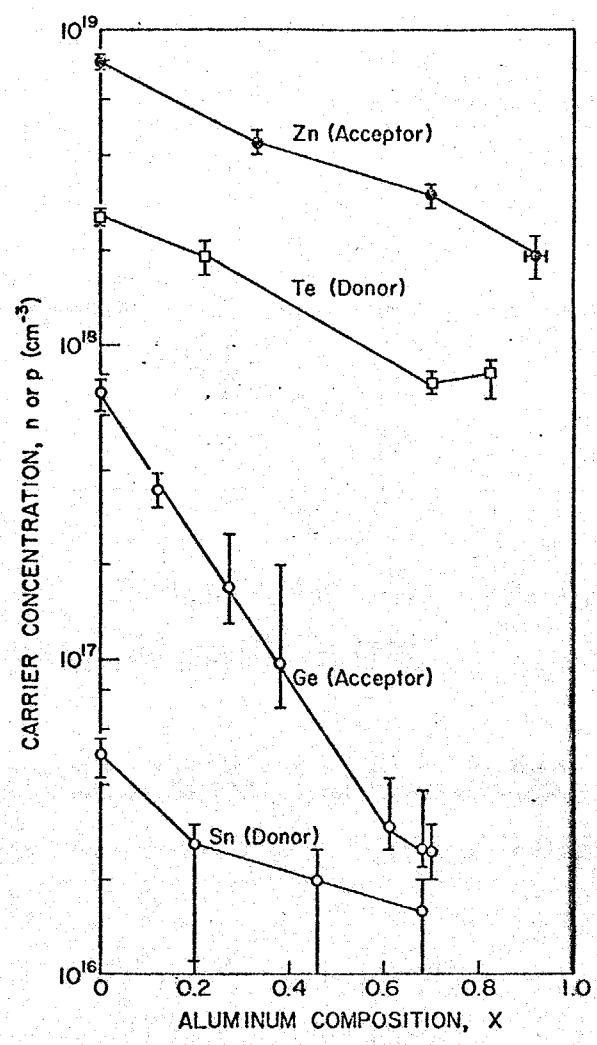


図3-24. 不純物の偏析係数とAl組成比との関係

(1) p-n接合のC-V特性からキャリア濃度を算出する方法

トランジスタ、ダイオードを製作した後、接合の容量(C)-電圧(V)特性を測定し、 $1/2 - V$ の傾きからキャリア濃度を算出することが可能である。傾き a 、接合面積 A 、p-n領域のキャリア濃度を N_{A2} , N_{D1} 、誘電率を ϵ_1, ϵ_2 とすると、

$$a = \frac{2(\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})}{q N_{D1} N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2} (V_0 - V) \cdot \frac{1}{A^2}$$

である。ここに q : 電子電荷,
 V_D : 拡散電位である。

GaAs ホモ接合では $\epsilon_1 = \epsilon_2$
 $= 11.5 \epsilon_0$ であり、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ /
GaAs ヘテロ接合では、

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の ϵ_1 、GaAs
の $\epsilon_2 = 11.5$ から $AlAs$ の
10.4 まで x に対し線型的に変
化するとした。図3.25は

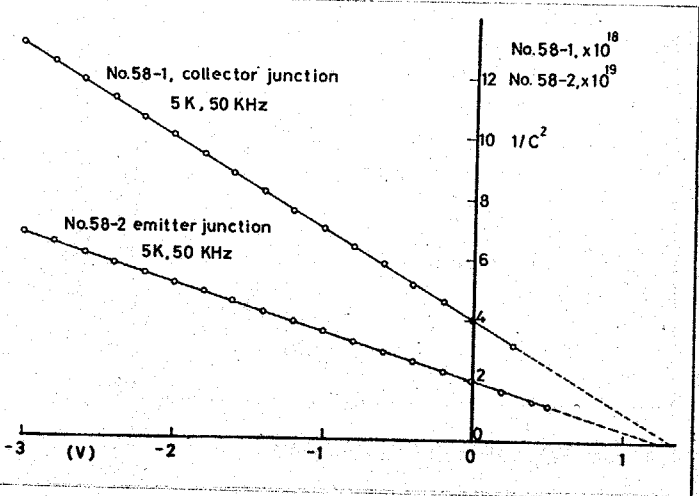


図3.25, M-Ga_{0.7}Al_{0.3}As/P-GaAs, P-GaAs/
M-GaAs 接合の C^2-V 特性

M-P-n トランジスタにおける
M-Ga_{0.7}Al_{0.3}As (エミッタ)-
P-GaAs (ベース) および P-GaAs

M-GaAs (コレクタ) 間の $C-V$ 特性である。この素子では M-GaAs 基板
($n = 1.4 \times 10^{17}/cm^3$) が直接コレクタ領域になつているため、上式により各層
のキャリア濃度を算出することが可能であり、

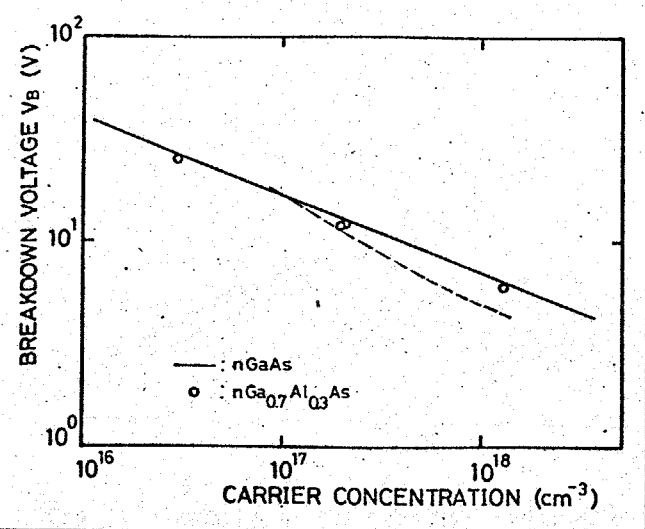
- P-GaAs (ベース) ; $2.05 \times 10^{18}/cm^3$ (Geドープ)
- M-Ga_{0.7}Al_{0.3}As (エミッタ) ; $1.56 \times 10^{17}/cm^3$ (Snドープ)

となる。

(iii) ショットキー障壁の逆方向降伏電圧 V_B よりキャリア濃度を算出する方法
成長層のキャリア濃度を簡単に測定する方法として降伏電圧に着目し、キャ
リア濃度と降伏電圧の関係を求めた。半導体の表面にタングステンの針を2本
刺す。その針間に電圧を印加すると共に、カーブトレサ上でその電圧-電流
特性を観測する。半導体-タングステン針間には、ショットキー障壁が形成さ
れ、成長層のキャリア濃度に対応して降伏電圧 V_B が定まる。

図3.26は M-Ga_{0.7}Al_{0.3}As に対するキャリア濃度- V_B 特性である。キ
ャリア濃度は、半絶縁性 GaAs 基板に Snドープ M-Ga_{0.7}Al_{0.3}As を数

μm 成長させ、Paww の方法により算出した。VB はカーブトレース上で 10μA/drv の電流レンズにおける電流の立ち上がり電圧とした。図中の実線は Norwood (77) による n-GaAs に対する測定結果である。破線は \sqrt{ze} による計算式である (78)。本研究の測定点と Norwood の実験値との対応はきわめよい。



理論的には禁制帯幅の大きい物質は VB は増加するが、VB の読み方、タングステン針の直径などにも影響され、偶然両者が同一直線上にのったものと思われる。タングステン針の直径が小さいほど電界が一点に集中し、VB が小さくなる傾向がある。また成長層の表面に酸化膜が形成されている場合は、VB が異常に高く (~100V) なる場合がある。

図3.26, キャリア濃度とVBの関係。
○印が n-Ga_{0.7}Al_{0.3}As に対する測定値
実線は Norwood (77) 破線は \sqrt{ze} (78) による。

この方法は、ヘテロ接合トランジスタの製作プロセスで用いらいる (P103 参照)。

3.6.4 Ga_{1-x}Al_xAs の組成比 x の決定

Ga_{1-x}Al_xAs の組成比 x を次の 2 つの方法により測定した。

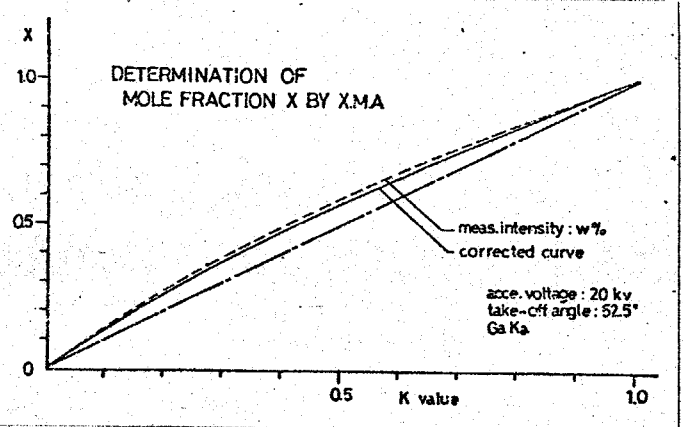
- (i) Electron Probe X-Ray MicroAnalyzer (EPMA) による直接測定
- (ii) 製作した p-n 接合の光感度スペクトルから。

(i) EPMA による直接測定

EPMA による組成分析は簡単に言うと、細く絞った電子ビームを試料表面に照射し、その照射部より発生する特性 X 線の波長及び強度を X 線分光器で測定し、その微小照射部に含まれる元素を定量的に分析する方法である。特性 X

線の定量分析に際しては、成長層の厚さは入射電子ビームの侵入深さと同程度、つまり少なくとも $2\mu\text{m}$ は必要である。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の組成分析では Ga の特性 X 線に注目する。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ および GaAs から励起される Ga の特性 X 線の強度比を k_0 とすると、



$k = 1 - k_0$ と x との間には図 3-27 図 3-27. EPMA による x の決定. 補正係数
を示す関係が成立する。なお同図で
原子番号補正, 吸収補正, けい光補正を施してある。* EPMA による測定
例は 図 10-21 (P232) や 図 10-24 (P233) に示されている。

(ii) 製作した p-n 接合の光感度スペクトルから求める方法

$(\text{GaAl})\text{As} / \text{GaAs}$ ヘテロ接合の光感度スペクトルから x を決定することが可能である。図 3-28(a) に示す n- $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / \text{p-GaAs}$ ダイオードを考える。 $E_g(\text{GaAs}) < h\nu < E_g(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As})$ の範囲の光子はすべて GaAs で吸収され、高い光感度を示す。一方 $E_g(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}) < h\nu$ の光子はほとんど

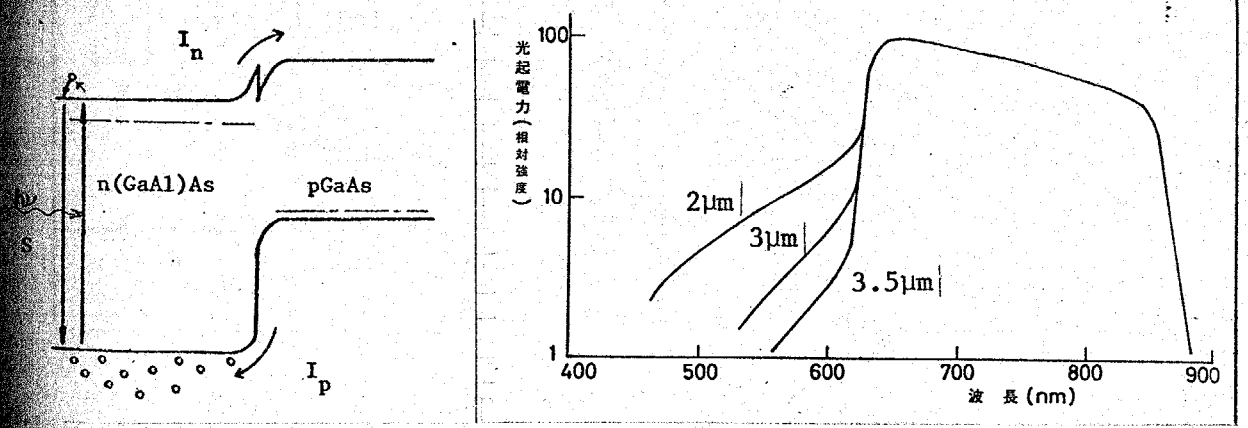


図 3-28. p-n 接合の光感度スペクトルから x を求める方法

(*) 詳しくは ref. 79 を参照。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 表面付近で吸収されるが、表面再結合速度 s が大きい ($10^6 \sim 10^7 \text{ cm/sec}$) ため励起されたキャリアが表面で再結合し、光感度は急速に低下する。図3.28(b) の例で示すように、表面層が $2 \mu\text{m}$ 以上であれば $h\nu = E_g(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As})$ の点で光感度が急激に低下し、 α を決定することが可能である。なおこの方法では $\alpha > 0.6$ の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の組成比を決定することは不可能である。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ が間接遷移となり吸収係数が小さくなるためである (p.190 参照)

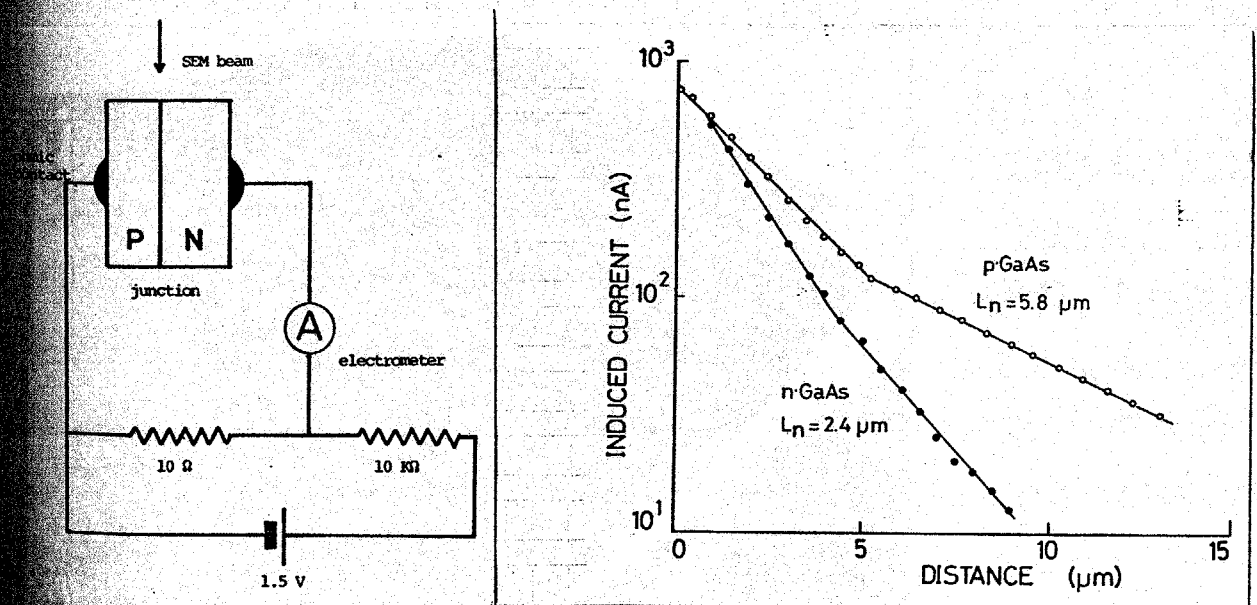
3.6.5 少数キャリア拡散長の測定

本研究では SEM (Scanning Electron Microscope) を用いて少数キャリア拡散長を測定した。

測定回路を図3.29(a)に示す。P-N 接合あるいは金属-半導体接合の劈開断面に SEM beam を照射し、外部回路に放出される誘起電流を接合からの距離の関数として測定する。表面再結合による影響を無視すると誘起電流は

$$I \propto \exp(-x/L)$$

と表される。ここに L : 少数キャリア拡散長, x : 接合からの距離である。



(a) 測定回路

(b) 測定結果, p-GaAs/n-GaAs 接合。

図3.29. SEMによる少数キャリア拡散長の測定方法

実際に P-GaAs/m-GaAs 接合につき、誘起電流をプロットしたのが図3-29 (b) である。測定条件は、加速電圧 20KV、ビーム電流 100 μ A、真空度 2×10^{-5} torr、SEM beam の直径 500 Å である。直線の傾きより少数キャリア拡散長を算出すると、Geドープ P-GaAs において $L_m = 5.8 \mu\text{m}$ 、m-GaAs 基板において $L_p = 2.4 \mu\text{m}$ となる。これらの値は第2章図2-19、2-20に示された値とよく一致している。なお接合部付近で傾きが急になるのは、表面再結合の影響であるといわれている⁽⁸⁰⁾

Ga_{1-x}Al_xAs についての測定例は第9章図9-20に示した。

3-6-6 dislocation density の測定

本研究では dislocation の密度を測定するため以下の方法をとった。

- (i) Etch Pit Density (EPD) を測定する。(第10章4節参照)
- (ii) X線トポグラフにより dislocation を写真に撮る。

図3-30 は X線トポグラフにより転位を観察したものである。同図より一枚の基板上において転位が広く分布していることが理解できる。

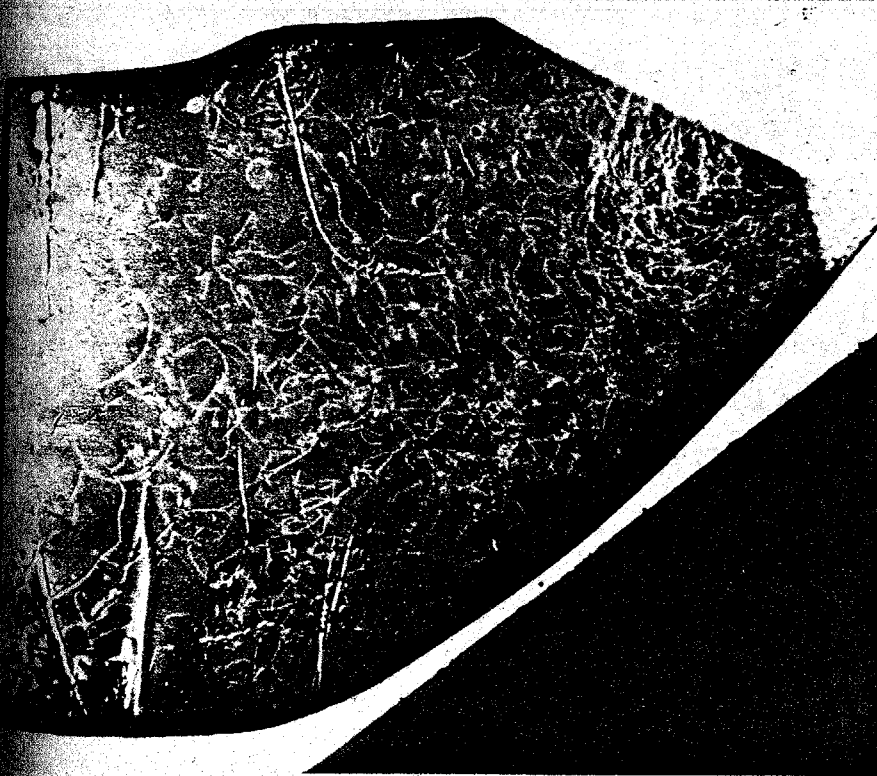


図3-30

X線トポグラフによる dislocation の観察。基板周辺部で dislocation density が多くなっているのが理解できる。従ってデバイス製作において、このような部分は避けなければならない。

3.7 本章のまとめ

本章の前半では、実際に用いた液相成長装置について述べた。本研究がスタートした当時、Alの組成比 x の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x \sim 0.8$)の形成は不可能であると考えていたが、あらゆる手段を用いて酸素の影響を避け、Alの酸化を防いだところ、今では $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の液相成長は失敗するはずがないといえるほど技術が向上した。これというのも本研究で開発したMixing法によるところが大きい。液相成長装置は最初手製の簡単な炉であったため、温度分布の不均一に基づくbacketchingに悩まされたが、現在用いている3点制御の炉では温度分布がすぐれ、 $0.5 \mu m$ 以下の薄膜も容易に形成できる。またbackground contaminationを減少させるためにクリーンベンチを導入し、系全体の浄化に成功した。この効果はundoped GaAsのキャリア濃度減少という形で現れた。

後半では成長層の評価方法について述べた。成長層の表面状態を顕微鏡で観察すれば、結晶性の良し悪しがある程度評価できる。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の表面は必ず平坦になる。一方GaAsでは結晶成長速度が速いためどうしても波模様が見れる。成長層の表面状態と成長層の厚さ、成長速度、結晶面との関係などについて、今までの研究経過をもとに統一した見解を得ることができた。結晶性を数値で表すには、移動度や少数キャリア拡散長を測定しなければならない。本研究で得たこれらの数値は、今までに発表されているものと比較してもそんなによくない。キャリア濃度の測定に関しては、目的に応いて P_{auw} の方法、 μ - V 法、降伏電圧による方法を使い分けた。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成比を知ることはデバイス製作上極めて重要である。本章ではEPMAによる方法、光感度スペクトルによる方法を詳しく述べた。最後にX線トポグラフによる結晶性の評価方法について簡単に触れた。

第4章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタの設計理論

ヘテロ接合トランジスタの研究は、本章以下第5章、6章に集約されている。本章ではヘテロ接合トランジスタの設計理論を中心に、第5章では製作プロセスについて、第6章では電気的特性について検討している。

4.1 はじめに

本章ではまず従来のヘテロ接合トランジスタの研究経過について述べる。ヘテロ接合トランジスタが提案されてすでに久しいが、今まで望み通りの特性を備えた素子が試作されたことはなかった。おそらく本研究で開発した (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタが最も特徴がすぐれ、しかも期待された通りの特性を備えた最初の素子であろう。成功した第一の理由は、(GaAl)As, GaAs の格子定数がほぼ一致していること、しかも液相成長法を採用したことにより、低抵抗で結晶性のすぐれた (GaAl)As が形成できたためである。

4.3 節では、(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタの特徴を、(i) ヘテロ接合を用いたことによる利点、(ii) III-V 族化合物半導体を用いたことによる利点、とに分類して述べる。

また 4.4 節では動作機構を理論的に解析した。本研究での解析により、エミッタ注入効率をほぼ 1 に近づけるための設計基準、少数キャリア拡散長と電流増幅率の関係、表面再結合が増幅率に及ぼす影響などについて明らかになった。

本研究で開発した n(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs ヘテロ接合トランジスタの構造を改めた図 4.1 に示す。高い電流増幅率 β を得るという目的に対しては、現在までに $\beta = 1600$ を得ており、本研究の目的は充実に達成されている。

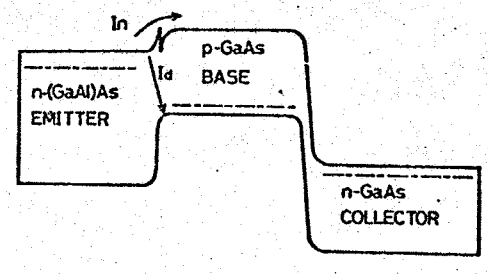


図 4.1 n-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs
ヘテロ接合トランジスタの構造

4.2 ヘテロ接合トランジスタの研究動向

ヘテロ接合トランジスタは、1951年 Shockley により高利得をもつトランジスタとして提案され⁽⁸¹⁾、1957年には Kröemer により、ホモ接合トランジスタと比較して、このトランジスタのもつ構造面および性能面からみた特徴が明確にされた⁽⁸²⁾。ヘテロ接合トランジスタ製作に関する最初の報告は、Brojdo, Riley ら⁽⁸³⁾ による $\text{CdS}-\text{Si}$ である。この素子は wide-gap emitter としてアモルファス CdS を用いている。 CdS 層が高抵抗のためエミッタ領域では空間電荷制限電流が流れ、エミッタ接地電流増幅率 $\beta=10$ である。また Si 上に多結晶 GaAs を蒸着した構造も検討されているが、 β は 5 程度である⁽⁸⁴⁾。その後ヘテロエピタキシャル技術の進歩と共に $\text{GaAs}-\text{Ge}$ ⁽⁸⁵⁾、 $\text{ZnTe}-\text{Ge}$ ⁽⁸⁶⁾、 $\text{ZnTe}-\text{GaAs}$ ⁽⁸⁷⁾ 系で試作され始めた。これらはいずれの構造においても、エミッタ部分が気相成長により形成されている。しかしながら $\text{GaAs}-\text{Ge}$ では $\beta=15$ 、 $\text{ZnTe}-\text{Ge}$ 、 $\text{ZnTe}-\text{GaAs}$ では $\beta=70$ であり、理論から予想されるほど高い値ではない。 $\text{ZnTe}-\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタは $n\text{-GaAs}$ 基板の上に ZnTe を気相成長することにより得られる。気相成長している間に Zn が GaAs 基板側に拡散し、 $p\text{-GaAs}$ 層を形成する。その後適当なエッチング液により $p\text{-GaAs}$ 層を取り出し、ポレナ型構造を製作する。このような気相成長法による ZnTe 層にはトウップがひじょうに多く、まわすかに存在する格子の不整合のため、ヘテロ接合界面には interface states が分布している。したがってエミッタヘテロ接合部では interface states あるいはトウップレベルを介した電流成分が多いため注入効率が低下し、高利得の得られない原因になっている。しかもこの場合、エミッタ領域を高抵抗にし、空間電荷制限電流による効果、あるいはエミッタ空乏層の広がりによる電界強度の低下を考慮しなければ、界面準位を介したトンネル電流分を減少させることは不可能である。このようにヘテロ接合トランジスタの製作によって、ヘテロエピタキシャル成長技術の遅れが大きな壁になっている。そこで Dumke, Woodall ら⁽⁸⁸⁾ は、 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタ

を試作したが $\beta = 25$ とあまり大きな値ではない。一方時を同じくして、本研究においても (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタを製作してきたが、現在までに $\beta = 1600$ というきわめて良好な結果を得ている。この値は理論が期待される値とほぼよく一致している。また Alferov ら⁽⁸⁹⁾ も本研究と同じ構造をもつヘテロ接合フォトトランジスタの特性を測定しているが、増幅率は 300 程度である。なお CdS/Si ヘテロ接合トランジスタの製作技術も向上してきたおり、Brian⁽⁹⁰⁾ によれば $\beta = 80$ が報告されている。また最近には、新しい組合せとして BP/Si 系ヘテロ接合トランジスタが報告されている⁽⁹¹⁾

以上の研究経過をまとめて表 4.1 に示した。

表 4.1 ヘテロ接合トランジスタの研究経過

current gain			
CdS/Si	10	Brojdo	(1965)
CdS/Si	5	Zuleeg	(1966)
GaAs/Ge	15	Jadus	(1969)
ZnSe/Ge	70	Hovel	(1969)
ZnSe/GaAs	70	Sleger	(1970)
GaAlAs/GaAs	25	Dumke	(1972)
GaAlAs/GaAs	300 (optical gain)	Alferov	(1973)
CdS/Si	80	Brian	(1975)
GaAlAs/GaAs	1600	this work	(1972-)

4.3 ヘテロ接合トランジスタの特徴

4.3.1 ヘテロ接合による特性向上

ヘテロ接合トランジスタでは、エミッタのキャリア濃度を低くし、ベースのキャリア濃度を高くしてもエミッタ注入効率は低下しない。これはエミッタ接合における正孔に対するポテンシャル障壁が充分高く、正孔の注入電流が存在しないためである。したがって以下に示す特徴が生まれる。

(1) 高利得が期待できる。^(*)

(2) 高周波動作が可能である。

トランジスタのGB積 (f_{max}) は次式で与えられる。⁽⁹²⁾

$$f_{max} = \frac{1}{4} \pi (r_b' C_c \tau_{ec})^{-1/2}, \text{ or } \sqrt{\frac{f_T}{8\pi r_b' C_c}}$$

ここに r_b' : ベース抵抗, C_c : コレクタ容量, $\tau_{ec} = \tau_e + \tau_b + \tau_{cs1} + \tau_c$,
 $\tau_e = r_e C_e$: エミッタ遷移領域容量に電荷を蓄積する時間。 τ_b : ベース走行時間, τ_{cs1} : コレクタ空乏層走行時間。

これらの成分を個々に吟味してみる。

r_b' : ベースのキャリア濃度が増加すると、ベースシート抵抗は低下する。

τ_e : エミッタの接合容量は、エミッタのキャリア濃度を下げれば小さくなる。一方それにより直列抵抗 r_e は増大するが、その分だけエミッタ層を厚くして r_e を減少させる。

τ_b : ヘテロ接合トランジスタでは注入効率をさげることなくベースのキャリア濃度をあげることが可能であり、拡散によるドリフト電界がつくりやすい。したがって τ_b が減少する。拡散でベース層を形成すると、エミッタ接合付近のキャリア濃度が高くなるため、ホモ接合トランジスタでは注入効率が低下する。

他のパラメータについてはきわだった利点はないが、 r_b' , τ_e , τ_b の効果により、 f_{max} は現在市販されている高周波用 Si , Ge トランジスタに比べて理論上2倍増加する。

* 4.4節で具体的に扱う。

iii) ドリフト・トラウンズスタが作り易い。

iv) ベースのキャリア濃度が高く、emitter crowding が起きにくい。

ベース電流はエミッタ電流に比較すれば微量であり、普通その影響は無視できる。ところがエミッタ電流が大きくなるとベース電流の値自身も無視できない値になり、その電流が狭いベース領域を接合面に沿って流れるために、接合面に沿う電圧降下を生じ、エミッタ接合面の周縁の方が中心部よりも接合に大きな電圧が加わることになり電流がエミッタ周縁に集中する自己バイアス効果を生じる。従って見掛け上、ベースに直列に抵抗が挿入されたようになり、ベース抵抗の一つの要因になる。emitter crowding が起きるとエミッタ周縁で高注入水準になり、特性周波数の低下を生じたり、電流集中の結果局部的な発熱を生じたりして好ましくない。ヘテロ接合トラウンズスタでは、ベースのキャリア濃度が高いため比較的大きな電流レベルでも電流集中がおきない。

v) コレクタ空乏層がベース領域に食い込む量はごくわずか punch through が避けられる。

4.3.2 化合物半導体としての利点

(GaAl)As, GaAs III-V族化合物半導体をGe, Siと比較した場合、以下の利点がある。

i) 電子移動度が大きい。

ii) 誘電率が小さい。誘電率 ϵ_s が Si の ϵ_s より小さい材料は GaAs, GaP, AlAs である。

i), ii) は前節で述べた高周波動作を可能にする要素となる。

iii) 禁制帯幅が大きく、真性キャリア濃度 n_i が小さい。

4.2図は Ge, Si, GaAs の n_i の温度依存性である。

$$n_i \propto (m_e^* \cdot m_p^*)^{3/4} \cdot T^{3/2} \exp(-E_g/2kT)$$

の関係にあるから、有効質量が小さく、 E_g の大きい GaAs や AlAs は n_i が小さい。

iv) 破壊電圧 V_B が大きい。

$$V_B = \frac{1}{28} (\epsilon_s \epsilon_m^2) \cdot \frac{1}{N_B} \approx 60 \cdot \left(\frac{E_g}{1.1}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{N_B}{10^{16}}\right)^{-3/4}$$

(one side abrupt 接合)

で示されるから、 E_g の大きい GaAs は V_B が Ge, Si よりも大きくなる。

iii), iv) より、トランジスタの動作温度、動作電圧があがる。接合温度の上限はベース領域が真性になる温度で制限され、Ge, Si, GaAs ではそれぞれ約 100°C , 250°C , 450°C である。

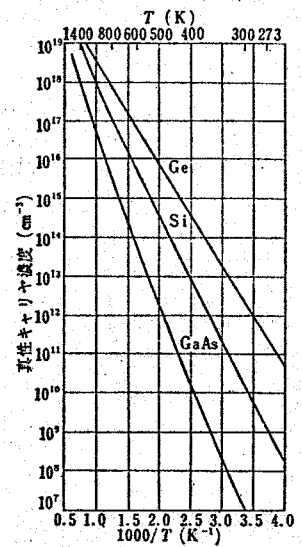


図4.2 真性キャリア濃度の温度依存性

v) 不純物のイオン化エネルギー準位が小さい。

GaAs 中での不純物のイオン化エネルギー準位は

第2章図2.18に示した。不純物のイオン化エネルギーは水素原子モデルで計算する場合は、

$$E = (\epsilon_0 / \epsilon_s)^2 \cdot (m^* / m_0) E_H$$

$$E_H = 13.6 \text{ eV}$$

で示される。有効質量の小さい GaAs では、Ge, Si のような浅いエネルギーをもつドープメントが存在する。したがって GaAs トランジスタでは、4.2K からの動作が可能である。

4.4 ヘテロ接合(フォト)トランジスタ動作機構の理論解析

ヘテロ接合トランジスタは、図4.3に示すようにエミッタ領域がベース、コレクタ領域に比べ禁制帯幅の広い物質で構成され、エミッタ接合における電子と正孔に対するポテンシャル障壁の高さが異なる。M-P-M型を例にとると、ベース領域では正孔が深いポテンシャルの井戸の中に閉じ込められているので、エミッタ接合における電

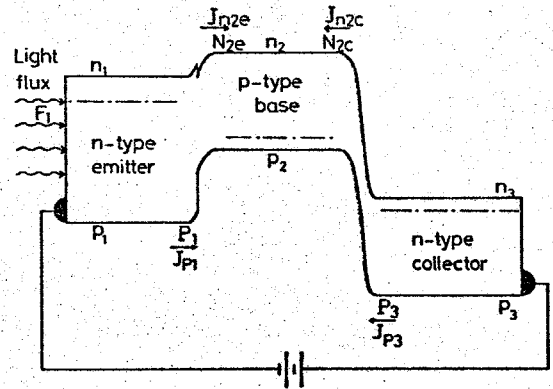


図4.3 解析に用いたヘテロ接合トランジスタの構造

流成分は、ほとんどエミッタからベース領域への少数キャリア(電子)の注入によるものと考えられる。そこで禁制帯幅の差(ΔE_g)がどのくらいあると、電流増幅率 β がどの程度増大するか知る必要がある。またヘテロ接合トランジスタは、ベース領域への正孔の閉じ込めがあるため、ベース領域のドーピング量を高くし、エミッタ領域のドーピングを極力下げてもエミッタ注入効率は低下しない。

(4.4.1)、(4.4.2)節ではヘテロ接合(フォト)トランジスタの直流および交流解析を行い、エミッタ接地電流増幅率 β と ΔE_g の関係および β の周波数特性について検討する。ただしここではフォトトランジスタとし、つまりエミッタ表面部から光照射した場合を扱うが、一般のトランジスタ動作の解析はこの中に含まれている。

本節で扱うヘテロ接合トランジスタの構造は、図4.3に示すM-P-M型で、小信号理論に基づいた増幅作用を扱い、スイッチングなど大振幅動作は取り扱わない。P-M-P型についても全く同様である。また次の仮定のもとに解析を行う。

- (1) エミッタおよびコレクタ接合での空乏層幅はひじょうに小さいものとし、この領域での光照射によるキャリアの生成、再結合を無視する。

- (2) 各領域での少数キャリア濃度は、多数キャリア濃度と比較してじゅうぶん小さい。つまり電流輸送機構としては少数キャリアの拡散効果のみを考慮し、空乏層外の領域での電界を無視する。またベース領域でのキャリア濃度は一定とし、ベース・ドリフト電界は考慮しない。
- (3) トランジスタの幾何学的形状は単位断面積をもち、かつ各接合面は平行である。したがって、2次元解析が可能である。
- (4) 交流解析では各接合部分の容量は考えず、トランジスタ動作そのものの周波数動作を扱う。
- (5) フォトトランジスタとしての解析では、ベース領域を電復的に浮かした構造(ベース・フローティング)を考える。
- (6) 添字の1, 2, 3 はそれぞれエミッタ、ベース、コレクタ領域の値を表す。

4.4.1 直流解析⁽⁹³⁾

直流エミッタ接地電流増幅率 β および光感度 G は、各領域における少数キャリア連続方程式を解くことにより得られる。方程式の解法は次節の交流解析とは同じであるので、本節では詳細を割愛するが、たとえばエミッタ領域での方程式と、その境界条件は次のようになる。

$$D_1 \frac{d^2 \Delta p_1}{dx^2} - \frac{\Delta p_1}{\tau_1} + G = 0 \quad \dots (4-1)$$

ここに D_1 : 正孔の拡散定数, Δp_1 : 過剰少数キャリア(正孔)濃度, τ_1 : 正孔の life time, G : キャリアの生成率 である。

境界条件は、

$$D_1 \frac{d\Delta p_1}{dx} = \nu \cdot \Delta p_1 \quad \dots \text{エミッタ表面部}$$

$$\Delta p_1 = p_1 \{ \exp(\theta V_e) - 1 \} \quad \dots \text{エミッタ接合部}$$

ここに ν : 表面再結合速度, V_e : エミッタ接合のバイアス電圧である。

各領域における同様な式により少数キャリアの分布が得られ、エミッタおよびコレクタ接合部における位置 x に関して微分すれば、図4.3の拡散電流成分

$J_{n2e}, J_{n2c}, J_{p1}, J_3$ が得られる。これらの電流成分によりエミッタ注入効率 η_e , ベース輸送効率 η_b が算出され、エミッタ接地電流増幅率 β は、
 $\alpha = \eta_e \cdot \eta_b$ より

$$\beta = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{r}{1+r\{\cosh(W_2/L_2)-1\}} \dots (4-2)$$

となる。ここに r は次式で与えられる。

$$r = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 p_2} \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}} \right) \frac{(E_1/E_2)}{\sinh(W_2/L_2)} \cdot \exp\{(E_{g1}-E_{g2})/kT\} = r_0 \cdot \frac{E_1/E_2}{\sinh(W_2/L_2)} \dots (4-3)$$

r_0 は Kroemer's factor と呼ばれている。図4-4は (4-2) 式を図示したものであり、横軸が $\Delta E_g(r)$, 縦軸が β になっている。この図では

$$r_0 = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 p_2} \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}} \right) = 1$$

と置いている。 r は β に直接関係する量であるので、少し詳しく r の成分の分析する。

(a) r_0 なる量は、ベースおよびエミッタ領域のキャリア濃度に関係する量であり、一般のホモ接合トランジスタでは注入効率を増加させるため $n_1 \gg p_2$ となっている。本研究ではベースのキャリア濃度を高くしている ($p_2 \approx 10^{16}/\text{cm}^3$) ので、 $n_1 < p_2$ である。

(b) E_1/E_2 なる量は表面再結合およびエミッタ層の厚さ W_1 に関するものであり、

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\cosh(W_1/L_1) + \delta L_1/D_1 \sinh(W_1/L_1)}{\delta L_1/D_1 \cosh(W_1/L_1) + \sinh(W_1/L_1)}$$

と表される。つまり $W_1 > L_1$ の範囲では、

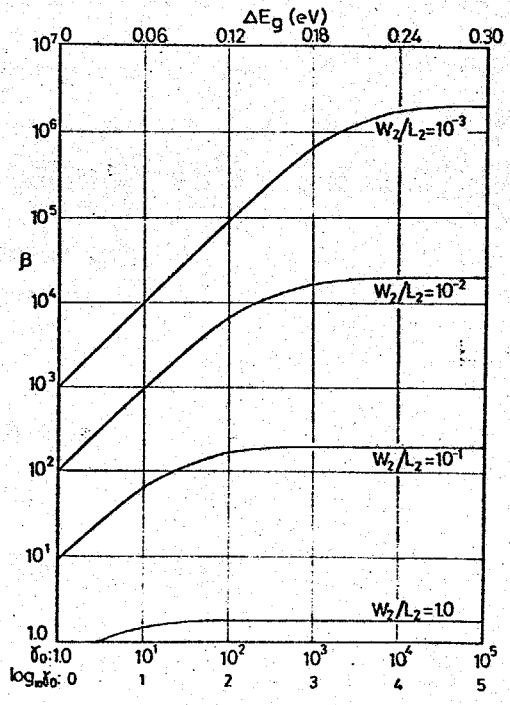


図4.4 $r_0(\Delta E_g)$ と β の関係。
 W_2/L_2 がパラメータ。 W_2 : ベース幅, L_2 : ベース層少数キャリア拡散長

表面再結合速度 β がエミッタ接合部での電流輸送機構にまで影響を及ぼすことなく、 $E_1/E_2 \sim 1$ である。一方 $W_1 < L_1$ では、表面再結合のためのみかけ上 L_1 が小さくなることになり、ベースからエミッタへの正孔の逃げが大きくなる。したがって β が減少し、エミッタ注入効率は低下する。

(c). ΔE はベース領域のポテンシャルの井戸の深さを直接決めているもの、つまりキャリアの熱平衡状態の分布に関するものであり、 r に対して最も強い効果をもつ。ヘテロ接合を用いると、 ΔE_g による項がひじょうに大きくなるため、 r 、 E_1/E_2 の値が小さくても r 自体は $r \gg 1$ となる。

光感度 G は次式で与えられる。

$$G = \beta/g \cdot \{g_1 + g_2 [f_{m2e} - f_{m2c} \cosh(W_2/L_2)] + g_3 \cosh(W_2/L_2)\} \quad \dots (4-4)$$

ここに g_1, g_2, g_3 の項は、それぞれエミッタ、ベースおよびコレクタ領域で励起されたキャリアを表しており、それらが β 倍されて外部回路に流れ出す。

g_1, g_2, g_3 の具体的な形は次節において詳しく与えられている。(4-4)式をさらに簡単化すると、

$$G = m_2 \beta \quad \dots (4-5)$$

となる。 m_2 はベース領域におけるキャリア励起の量子効率(通常は1)である。光感度スペクトルは交流解析と共に、図4.10に示した。

4.4.2 交流解析 (94)

(1) 各領域におけるキャリア濃度、電流密度の導出。

<A> エミッタ領域

過剰少数キャリア(正孔)濃度を ΔP_1 とすれば、連続の方程式は、

$$\frac{\partial \Delta P_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \Delta P_1}{\partial x^2} - \frac{\Delta P_1}{\tau_1} + G_1 \quad \dots (4-6)$$

G_1 は光照射による正孔の生成率であり、

$$G_1 = m_1 k_1 F_1 \cdot \exp(-k_1 x) \quad \dots (4-7)$$

で表される。ここで m_1 はエミッタ領域におけるキャリア励起の量子効率、

表4-2 解析に用いた記号

$D_{1,2,3}$	少数キャリアの拡散定数 (cm^2/sec)
E_g	禁制帯幅 (eV)
ΔE_g	エミッタとベース層における禁制帯幅の差 (eV)
F	エミッタ表面での光束 ($1/\text{cm}^2$)
J_{p1}, J_{p2}	交流正孔電流密度 (A/cm^2)
J_{n2e}, J_{n2c}	交流電子電流密度 (A/cm^2)
J_T	全電流密度 (A/cm^2)
$K_{1,2,3}$	光の吸収係数
k	ボルツマン定数: $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$
$L_{1,2,3}$	少数キャリアの拡散長 (cm)
$M_{1,2,3}$	キャリア励起の量子効率
$n_{i1,2}$	真性キャリア密度 ($1/\text{cm}^3$)
$N_{c1,2}$	伝導帯での有効状態密度 ($1/\text{cm}^3$)
$N_{v1,2}$	価電子帯での有効状態密度 ($1/\text{cm}^3$)
$P_{1,2,3}, M_{1,2,3}$	熱平衡状態の正孔および電子密度
q	電子電荷 (C)
$S_{1,2}$	表面再結合速度 (cm/sec)
T	絶対温度 (K)
$\tau_{1,2,3}$	少数キャリア再結合時間 (sec)
V_{e0}, v_{e1}	エミッタおよびコレクタ接合の DC, AC
V_{c0}, v_{c1}	
$W_{1,2,3}$	エミッタ, ベース, コレクタ領域の厚さ (cm)
ω	角速度 (1/sec)
γ	$\sqrt{-1}$

1, 2, 3 はそれぞれエミッタ, ベース, コレクタ領域を表す。

K_1 はエミッタ領域における吸収係数, F_1 はエミッタ表面における光束である。
 この他解析の中に現れる記号をまとめ表 4.2 に示した。

直流光束 F_{1D} に微小な交流分光束 $F_{1A} e^{j\omega t}$ を重ねた場合には、照射全光束 F_1 は、 $F_1 = F_{1D} + F_{1A} e^{j\omega t}$ となるので、(4-6) 式の G_1 は

$$G_1 = G_{1D} + G_{1A} e^{j\omega t} \quad \dots (4-8)$$

さらに ΔP_1 についても

$$\Delta P_1 = \Delta P_{1D} + \Delta P_1 e^{j\omega t} \quad \dots (4-9)$$

と直流分, 交流分の和で表すことができる。(4-8), (4-9) 式を (4-6) 式に代入して直流成分と交流成分を分離すると、交流分に対しては次の微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 \Delta P_1}{dx^2} - \frac{1}{L_1^2} (1 + j\omega \tau_1) \Delta P_1 + \frac{G_{1A}}{D_1} = 0, \quad (L_1^2 = D_1 \tau_1) \quad \dots (4-10)$$

境界条件は

(ア) $x=0$ (エミッタ表面部) で

$$D_1 d\Delta P_1/dx = \nu_1 \Delta P_1 \quad \dots (4-11)$$

ν_1 : エミッタ表面における表面再結合速度

(イ) $x=W_1$ (エミッタ接合の端) で

$$\Delta P_1(W_1) = \Delta P_{1D}(W_1) + \Delta P_1(W_1) e^{j\omega t} \quad \dots (4-12)$$

またエミッタ接合部のバイアス V_e は光の強さと同じ角速度 ω で変化し、

$$V_e = V_{e0} + v_e e^{j\omega t} \quad \dots (4-13)$$

と表される。 $\Delta P_1(W_1)$ は次式のように表される。

$$\Delta P_1(W_1) = P_1 \{ \exp(\theta V_e) - 1 \} \quad \dots (4-14)$$

ここで $\theta = q/kT$ とおいた。(4-13) 式を (4-14) 式に代入すると

$$\Delta P_1(W_1) = P_1 \{ \exp(\theta V_{e0}) \cdot \exp(\theta v_e e^{j\omega t}) - 1 \}$$

となり、 $\theta v_e e^{j\omega t} \ll 1$ の関係を用いると

$$\exp(\theta v_e e^{j\omega t}) \approx 1 + \theta v_e e^{j\omega t} \quad \dots (4-15)$$

(4-15) 式を前式に代入し、(4-12) 式との対応から

$$\Delta p_1(w_1) = p_1 \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \dots (4-16)$$

ここで p_1 : 平衡状態におけるエミッタの正孔濃度

(4-11), (4-16) 式を用いて (4-10) 式を解くと, Δp_1 は

$$\begin{aligned} \Delta p_1 = & \frac{-m_1 K_1 \tau_1 F_{1A}}{(1 - K_1^2 L_1'^2) E_1} \left\{ (K_1 L_1' + \sqrt{J_1} L_1' / D_1) \sinh\{(w_1 - x) / L_1'\} \right. \\ & + \exp(-K_1 w_1) \{ \cosh(x / L_1') + (\sqrt{J_1} L_1' / D_1) \sinh(x / L_1') \} - E_1 \exp(-K_1 x) \\ & \left. + (\Delta p_1(w_1) / E_1) \{ \cosh(x / L_1') + (\sqrt{J_1} L_1' / D_1) \sinh(x / L_1') \} \right\} \dots (4-17) \end{aligned}$$

ここで $L_1 / \sqrt{1 + j\omega \tau_1} = L_1'$ と置いた. $\dots (4-18)$

ここで $E_1 = \cosh(w_1 / L_1') + (\sqrt{J_1} L_1' / D_1) \sinh(w_1 / L_1')$ $\dots (4-19)$

$$E_2 = (\sqrt{J_1} L_1' / D_1) \cosh(w_1 / L_1') + \sinh(w_1 / L_1') \dots (4-20)$$

次にエミッタ接合に流れ込む交流正孔電流は

$$J_{p1} = -q D_1 \left. \frac{d\Delta p_1}{dx} \right|_{x=w_1}$$

算出される。(4-17) 式を上式に代入して

$$J_{p1} = g_1 F_{1A} - J_{op1} \{ \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \} \dots (4-21)$$

ここに

$$g_1 = q m_1 \frac{K_1 L_1'}{1 - K_1^2 L_1'^2} \left\{ (K_1 L_1' + \frac{E_2}{E_1}) \cdot \exp(-K_1 w_1) - \frac{1}{E_1} (K_1 L_1' + \frac{\sqrt{J_1} L_1'}{D_1}) \right\} \dots (4-22)$$

$$J_{op1} = (q D_1 / L_1') \cdot (E_2 / E_1) \cdot p_1 \dots (4-23)$$

電流の向きは再び図 4.3 に示した。(4-21) 式は直接光を照射したために流れる電流項 (第 1 項) と、二次的にエミッタ接合部のバイアスが変化するため流れる項 (第 2 項) とに分離できる。

< B > バース領域

エミッタ領域と同様にし、過剰少数キャリア (電子) の交流成分についての連続方程式は、

$$\frac{d^2 \Delta n_2}{dx^2} - \frac{1}{L_2'^2} (1 + j\omega \tau_2) \Delta n_2 + m_2 K_2 F_{2A} \exp(-K_2 \cdot x) / D_2 = 0 \quad \dots (4-24)$$

これより $F_{2A} = F_{1A} \exp(-K_1 W_1)$, $L_2' = L_2 / \sqrt{1 + j\omega \tau_2}$ である。

境界条件は

(ア) $x=0$ (エミッタ接合部) 2:

$$\Delta n_2(x=0) = \Delta n_{2D} + \Delta n_2 e^{j\omega t} = n_{2e} = n_2 \{ \exp(\theta V_e) - 1 \},$$

$$\therefore \Delta n_2(x=0) = n_2 \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \quad \dots (4-25)$$

(イ) $x=W_2$ (コレクタ接合部) 2:

コレクタ接合部のバイアスはじゅうぶん大きいので、

$$\Delta n_2 = n_{2c} = n_2 \{ \exp(\theta V_c) - 1 \} = -n_2$$

$$\therefore \Delta n_2(x=W_2) = 0 \quad \dots (4-26)$$

ここに n_{2e} , n_{2c} ; それぞれエミッタ接合, コレクタ接合の端2での過剰電子濃度, n_2 ; 熱平衡状態2での電子濃度。

(4-25), (4-26) 式の境界条件を用いて (4-24) 式から Δn_2 を求め、エミッタ接合に流れ込む電子による交流電流 J_{n2e} を算出すると、

$$J_{n2e} = g_{2A} F_{1A} f_{n2e} - J_{0n2} \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \cosh(W_2/L_2') \quad \dots (4-27)$$

ここで

$$g_{2A} = \frac{q}{\sinh(W_2/L_2')} \cdot \frac{m_2 K_2 L_2'}{1 - K_2^2 L_2'^2} \cdot \exp(-K_1 W_1) \quad \dots (4-28)$$

$$f_{n2e} = \cosh(W_2/L_2') - K_2 L_2' \sinh(W_2/L_2') - \exp(-K_2 W_2) \quad \dots (4-29)$$

$$J_{0n2} = \frac{q D_2}{L_2} \cdot \frac{1}{\sinh(W_2/L_2')} \cdot n_2 \quad \dots (4-30)$$

同様に、コレクタ接合に流入する電子による交流電流 J_{n2c} は

$$J_{n2c} = J_{0n2} \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) - g_{2A} \cdot F_{1A} \cdot f_{n2c} \quad \dots (4-31)$$

ここに

$$f_{n2c} = 1 - \exp(-K_2 W_2) \{ \cosh(W_2/L_2') + K_2 L_2' \sinh(W_2/L_2') \} \quad \dots (4-32)$$

<C> コレクタ領域

コレクタ領域も同様にし、過剰正孔濃度 Δp_3 についての連続の方程式は、

$$\frac{d^2 \Delta p_3}{dx^2} - \frac{1}{L_3'^2} \Delta p_3 + m_3 k_3 F_{3A} \exp(-k_3 x) / D_3 = 0 \quad \dots (4-33)$$

ここに $L_3' = L_3 / \sqrt{1 + j\omega \tau_3}$ 、および $F_{3A} = F_{1A} \exp(-k_1 W_1 - k_2 W_2)$

境界条件は

(ア) $x=0$ (コレクタ接合部)。

$$\Delta p_3(x=0) = \Delta p_{30} + \Delta p_3 e^{j\omega t} = p_3 \{ \exp(\Delta V_c) - 1 \} \approx -p_3$$

$$\therefore \Delta p_3(x=0) = 0 \quad \dots (4-34)$$

(イ) $x=W_3$ (コレクタ表面部)。

$$-D_3 \left. \frac{d\Delta p_3}{dx} \right|_{(x=W_3)} = \nu_3 \Delta p_3(x=W_3) \quad \dots (4-35)$$

ここに ν_3 : コレクタ表面における再結合速度。

(4-33), ~ (4-35) 式から Δp_3 を求め、コレクタ領域からベース領域に流入する交流正孔電流 J_{p3} を求めると、

$$J_{p3} = \frac{q m_3 F_{3A} k_3 L_3'}{1 - k_3^2 L_3'^2} \left\{ \left(\frac{H_2}{H_1} - k_3 L_3' \right) + \frac{1}{H_1} (k_3 L_3' - \nu_3 L_3' / D_3) \exp(-k_3 W_3) \right\} \dots (4-36)$$

$$\text{ここに } H_1 = \cosh(W_3 / L_3') + (\nu_3 L_3' / D_3) \sinh(W_3 / L_3') \quad \dots (4-37)$$

$$H_2 = (\nu_3 L_3' / D_3) \cosh(W_3 / L_3') + \sinh(W_3 / L_3') \quad \dots (4-38)$$

さらに、(4-36) 式でコレクタ層が充分厚く、 $W_3 \gg |L_3'| = |L_3 / \sqrt{1 + j\omega \tau_3}|$

成立すると、

$$J_{p3} \approx g_{3A} F_{1A}$$

$$g_{3A} = q m_3 \exp(-k_1 W_1 - k_2 W_2) \cdot \frac{k_3 L_3'}{1 + k_3 L_3'} \quad \dots (4-40)$$

近似できる。

<D> 全交流電流 J_T と光感度 G

ベース領域に流れ込む電流として、エミッタ接合からは $J_{n2e} + J_{p10}$ 、コレクタ接合からは $J_{n2c} + J_{p3}$ がある。これらの電流値の間には、電流連続の

法則から

$$J_{n2e} + J_{p1} + J_{n2c} + J_{p3} = 0 \quad \dots (4-41)$$

の関係式が成り立つ。各電流値を表す (4-21), (4-27), (4-31), (4-39) 式を (4-41) 式に代入し、 v_e つまりエミッタ接合バイアス電圧の交流分振幅を求めると、

$$v_e = \frac{F_{1A} \{ g_{1A} + g_{2A} (f_{n2e} - f_{n2c}) + g_{3A} \}}{\theta \exp(\theta V_{e0}) \cdot [J_{op1} + J_{om2} \{ \cosh(W_2/L_2) - 1 \}]} \quad \dots (4-42)$$

上式は交流光信号 F_{1A} を照射したため、エミッタ接合部のバイアスが変化することを示している。したがって交流微小信号分に対して電流値が変動することになる。トランジスタ中を流れる全交流電流 J_T は $J_T = J_{n2c} + J_{p3}$ であるから、(4-31), (4-39) 式を代入して、

$$J_T = (g_{3A} - g_{2A} f_{n2c}) F_{1A} + J_{om2} \theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \quad \dots (4-43)$$

上式で第1項は光を照射したために生じたキャリアによる直接の電流であり、第2項が前述の v_e を介した光照射の効果で、後述のように通常のトランジスタ作用による増幅を受け持っている。

次に光感度 G を求める。光感度 G を

$$G = J_T / (q F_{1A})$$

と定義する。(4-42), (4-43) 式を上式に代入すると、

$$G = \frac{1}{q} \cdot \frac{Y_A \{ g_{1A} + g_{2A} \{ f_{n2e} - f_{n2c} \cosh(W_2/L_2) \} + g_{3A} \cosh(W_2/L_2) \} + (g_{3A} - g_{2A} f_{n2c})}{1 + Y_A \{ \cosh(W_2/L_2) - 1 \}} \quad \dots (4-44)$$

ここに $Y_A = J_{om2} / J_{op1}$ であり、(4-23), (4-30) 式を代入すれば

$$Y_A = \frac{D_2 L_1 m_1}{D_1 L_2 p_2} \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}} \right) \cdot \exp\{ (E_{g1} - E_{g2}) / kT \} \cdot \frac{E_1 / E_2}{\sinh(W_2/L_2)} \quad \dots (4-45)$$

(ii) ヘテロ接合トランジスタの増幅率

(A) 注入効率 η_e , 輸送効率 η_t , バース接地およびエミッタ接地電流増幅率

本節では、(4-44) 式の物理的意味、周波数特性を明らかにするために、光照のない純粋な増幅素子としてのヘテロ接合トランジスタを論ずる。回路モデ

としはエミッタ接地とし、エミッタ・ベース間に微小交流バイアス v_e を印したものを考える。

さ2. 上記の条件を満たすとき、各接合部を流れる電流値は(4-21), (4-27), (4-31), (4-39)式において、 $F_A = 0$ とした場合に相当する。したがって、エミッタ注入効率 η_e は

$$\eta_e = \frac{J_{n2e}}{J_{n2e} + J_{p1}} = \frac{r_A \cosh(W_2/L_2')}{1 + r_A \cosh(W_2/L_2')} \quad \dots (4-46)$$

あるいは、(4-45)式を(4-46)式に代入して整理すれば、

$$\eta_e = \left[1 + \frac{D_1 L_2 R_2 (1+j\omega\tau_1)^2}{D_2 L_1 n_1 (1+j\omega\tau_2)^2} \left(\frac{N_{c1} N_{v1}}{N_{c2} N_{v2}} \right) \frac{E_2 \sinh(W_2/L_2') \exp(-\Delta E_g/kT)}{E_1 \cosh(W_2/L_2')} \right]^{-1} \quad \dots (4-47)$$

ここに $\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2}$ である。

輸送効率 η_t は(4-27)式と(4-31)式から

$$\eta_t = -\frac{J_{n2c}}{J_{n2e}} = \frac{1}{\cosh(W_2/L_2')} \quad \dots (4-48)$$

上式から明らかのように、輸送効率にはヘテロ接合であることによる特長はあられしていない。

ベース接地電流増幅率 α は、注入効率と輸送効率の積で表され、次式で与えられる。

$$\alpha = \eta_e \cdot \eta_t = \frac{r_A}{1 + r_A \cosh(W_2/L_2')} \quad \dots (4-49)$$

さらにエミッタ接地電流増幅率 β については次式を得る。

$$\beta = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{r_A}{1 + r_A \{ \cosh(W_2/L_2') - 1 \}} \quad \dots (4-50)$$

次に(4-44)式に(4-50)式を代入すると

$$G = (\beta/g) \cdot [g_{1A} + g_{2A} \{ f_{n2e} - f_{n2c} \cosh(W_2/L_2') \} + g_{3A} \cosh(W_2/L_2')] + \frac{\beta (g_{3A} - g_{2A} f_{n2c})}{g r_A} \quad \dots (4-51)$$

となる。上式で γ_A の項は非常に小さいので省略できる。この項は前述のよう
に増幅なしにコレクタ接合を流れる光電流を表している。最初の括弧のうちで
 g_{1A} はエミッタ領域のキャリアによる電流分を表し、 g_{2A} の項、 g_{3A} の項はそ
れぞれベース領域、コレクタ領域で発生するキャリアによる電流分を表してい
る。そして、おのおのの電流分の総和が β 倍される光電流になるわけである。
次に以下の仮定が成立する範囲で (4-51) 式を簡単化する。

$$|K_1 L_1| \ll K_1 W_1 \ll 1, \quad -K_2 W_2 \gg 1$$

つまり、この条件はエミッタ領域では光が吸収されず、ベース領域でほぼ吸
収されると考えた場合である。このとき次のように簡単化される。

$$g_{1A} \approx q m_1 K_1 L_1$$

$$g_{2A} \{ f_{n2e} - f_{n2c} \cdot \cosh(W_2/L_2) \} \approx q m_2$$

$$g_{3A} \approx 0$$

$$\therefore G \approx m_2 \beta \approx \beta \quad \dots (4-52)$$

上式から、光がベース領域でほぼ吸収される場合には、光感度は β に比例し、
したがってその周波数特性も β の周波数特性と一致する。

< B > 各パラメータの周波数特性

(4-51), (4-52) 式で指摘したように β は G を支配する因子であるから、ここ
ではまず β の周波数特性を検討する。直流での γ_A の値を γ_D と表す。いま、エ
ミッタの表面再結合速度 s_1 を無視すれば、* (4-18) 及 (4-20), (4-45) 式より

$$\gamma_A = \gamma_D \cdot \frac{1 + j\omega\tau_2}{1 + j\omega\tau_1} \cdot \frac{\sinh(W_2/L_2)}{\sinh(W_2/D_2)} \cdot \frac{\tanh(W_1/L_1)}{\tanh(W_1/L_1)} \quad \dots (4-53)$$

ここに

$$\gamma_D = \frac{D_2 L_1 m_1}{D_1 L_2 p_2} \cdot \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}} \right) \cdot \frac{E_{1D} / E_{2D}}{\sinh(W_2/D_2)} \cdot \exp(\Delta E_g / kT) \quad \dots (4-54)$$

$$E_{1D} / E_{2D} = \cosh(W_1/L_1) / \sinh(W_1/L_1)$$

(4-53) 式を (4-50) 式に代入すれば、

* : 計算上 s_1 を無視したが、 s_1 による影響は (iii) p 88 で物理的に考察した。

$$\beta = \frac{r_D}{\sqrt{1+j\omega\tau_1} \frac{\sinh(W_2/L_2)}{\tanh(W_1/L_1)} + r_D \{ \cosh(W_2/L_2) - 1 \}} \quad \dots (4-55)$$

以下の解析では $|W_2/L_2| \ll 1$ の成立する周波数範囲内で考える。このとき

$$\left. \begin{aligned} \sinh(W_2/L_2) &\simeq W_2/L_2 = (W_2/L_2)(1+j\omega\tau_2)^{1/2} \\ \cosh(W_2/L_2) - 1 &\simeq \frac{1}{2}(W_2/L_2)^2 = \frac{1}{2}(W_2/L_2)^2(1+j\omega\tau_2) \end{aligned} \right\} \dots (4-56)$$

と近似できる。

(B-1) τ_1 が小さく、次の条件を満足する場合

$$L_1' = L_1 / (1+j\omega\tau_1)^{1/2} \simeq L_1 \quad \dots (4-57)$$

(4-56), (4-57) 式を (4-53) 式に代入すれば、

$$r_A \simeq r_D \quad \dots (4-58)$$

つまり r_A は周波数に依存しない。

さらに (4-55) 式を変形して、

$$\beta \simeq \frac{r_D}{1 + (r_D/2)(W_2/L_2)^2(1+j\omega\tau_2)} = \beta_0 \frac{1}{1 + j\omega\tau_2 \cdot \frac{(r_D/2)(W_2/L_2)^2}{1 + (r_D/2)(W_2/L_2)^2}} \quad \dots (4-59)$$

ここに β_0 は直流でのエミッタ接地電流増幅率を表し、

$$\beta_0 = \frac{r_D}{1 + (r_D/2)(W_2/L_2)^2} \quad \dots (4-60)$$

次に β のカットオフ周波数 f_β を求める。(4-59) 式の分母の虚数部を 1 とし

て、 f_β につき解くと、

$$f_\beta = \frac{1 + (r_D/2)(W_2/L_2)^2}{2\pi\tau_2(r_D/2)(W_2/L_2)^2} \quad \dots (4-61)$$

ホモ接合トランジスタの f_β を $f_{\beta 0}$ 、 β_0 を β_{00} とする。ホモ接合トランジスタ

では簡単化のために、

$$\Gamma = \frac{D_2 L_1 M_1}{D_1 L_2 P_2} \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}} \right) = 1 \quad \dots (4-62)$$

とする。このとき $r_D = 1$ となる。したがって β_{00} は、

$$\beta_{00} = \frac{1}{1 + (W_2/L_2)^2/2} \quad \dots (4-63)$$

さらに $f_{\beta 0}$ は

$$f_{\beta 0} = \frac{1 + (W_2/L_2)^2/2}{\pi \tau_2 (W_2/L_2)^2} = \frac{D_2}{\pi W_2^2} \left\{ 1 + (W_2/L_2)^2/2 \right\} \quad \dots (4-64)$$

次に β カットオフ周波数 f_{β} と直流での β の積 ($f_{\beta} \cdot \beta_0$) は (4-60) と (4-64) 式より

$$f_{\beta} \cdot \beta_0 = \frac{1}{\pi \tau_2 (W_2/L_2)^2} = f_{\beta 0} \cdot \beta_{00} \quad \dots (4-65)$$

<B-2> r_D が大きく以下の条件が成立する場合、

$$\frac{(r_D/2) \cdot (W_2/L_2)^2}{1 + (r_D/2) \cdot (W_2/L_2)^2} \approx 1 \quad \dots (4-66)$$

上式の条件は $W_2/L_2 = 10^{-3}$ のとき $\Delta E_g = 0.3 \text{ eV}$ 以上で満たされ、 $W_2/L_2 = 10^{-2}$ では $\Delta E_g = 0.2 \text{ eV}$ 以上である。(4-66)式が成立する場合、 β は

$$\beta = \beta_0 \cdot \frac{1}{1 + j\omega \tau_2} \quad \dots (4-67)$$

と表される。ここに $\beta_0 = 2(L_2/W_2)^2$ である。(4-66)式の条件が成立する場合、 τ_2 の大小が β に与える影響は無視できる。これは (4-55)式分母の第2項が第1項に比較して充分大きくなるからである。つまり、この場合 β の周波数特性はベース領域の再結合時間で決まってくる。あるいは、 β の周波数依存性は注入効率によらず輸送効率の周波数特性で決定されるといえる。またこれ (4-47)式からも推察され、 $r_D \gg 1$ となれば ΔE_g が充分大きくなれば、周波数の大小にかかわらず、常に $\eta_e = 1$ となり、 $\alpha = \eta_e \cdot \eta_t \approx \eta_t$ と表されるためである。さらに (4-67)式から、

$$f_{\beta} = 1/2\pi \tau_2 \quad \dots (4-68)$$

$$f_{\beta} \cdot \beta_0 = (L_2/W_2)^2 / \pi \tau_2 = f_{\beta} \cdot \beta_{00} \quad \dots (4-69)$$

となり、やはり(4-65)式が得られる。この式から明らかのように β は β_0 に反比例し、直流 β が高ければそれだけ β_0 が低下することを示している。すなわち、ホモ接合トランジスタとヘテロ接合トランジスタではGB積が一定である。

以上のことをさらに明確にするために、各パラメータに数値を与え、 β の周波数特性と位相差を算出した。ただし、これらの計算では τ_1, τ_2, L_1, L_2 などはそれぞれGaAs, Geの値を使い、(表4.3)、 ΔE_g を変数とした。

表4.3 解析に用いた定数

Emitter	Base	Collector
Heterojunction Transistor		
n-GaAs	p-Ge	n-Ge
$n_1 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$p_2 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	
$L_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$L_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ cm}$	$L_3 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}$
$D_1 = 75 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_2 = 96 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_3 = 26 \text{ cm}^2/\text{s}$
$N_{c1} = 4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_{c2} = N_{c3} = 1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} *$	
$N_{v1} = 7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$N_{v2} = N_{v3} = 6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} *$	
$E_{g1} = 1.43 \text{ eV}$	$E_{g2} = E_{g3} = 0.664 \text{ eV}$	
$W_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$W_2 = 10^{-4} \text{ cm}$	$W_3 L_3$
$m_1 = 1$	$m_2 = 1$	$m_3 = 1$
$S_1 = 0$		
Homojunction Transistor		
n-Ge	p-Ge	n-Ge
$n_1 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$p_2 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	
$L_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$	$L_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ cm}$	$L_3 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}$
$D_1 = 26 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_2 = 96 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_3 = 26 \text{ cm}^2/\text{s}$
$W_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$W_2 = 10^{-4} \text{ cm}$	$W_3 L_3$
$m_1 = 1$	$m_2 = 1$	$m_3 = 1$
$S_1 = 0$		

* : S.M.Sze : Physics of Semiconductor Devices. p57(1969)

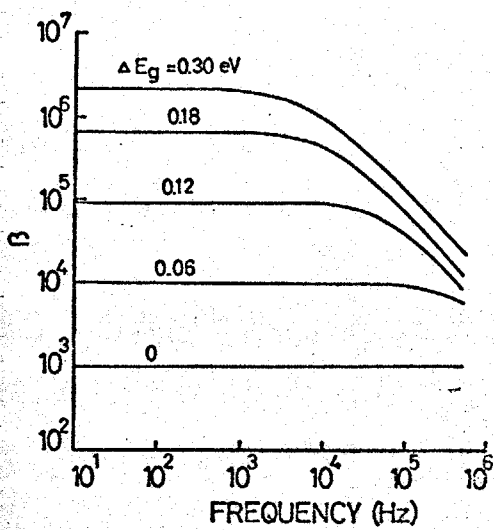


図4-5, β の周波数特性,
 $W_2/L_2 = 10^{-3}$, ΔE_g がパラメータ

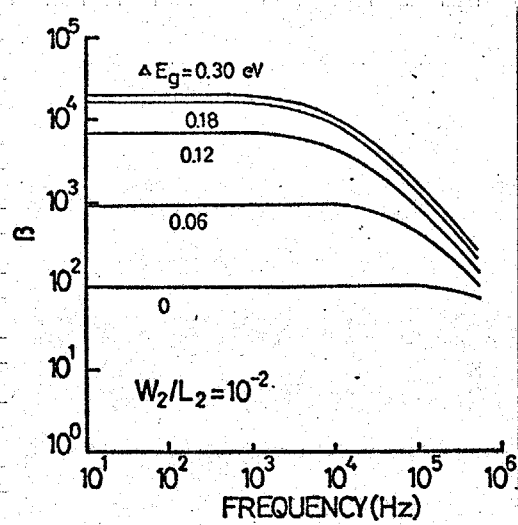


図4-7, β の周波数特性,
 $W_2/L_2 = 10^{-2}$, ΔE_g がパラメータ

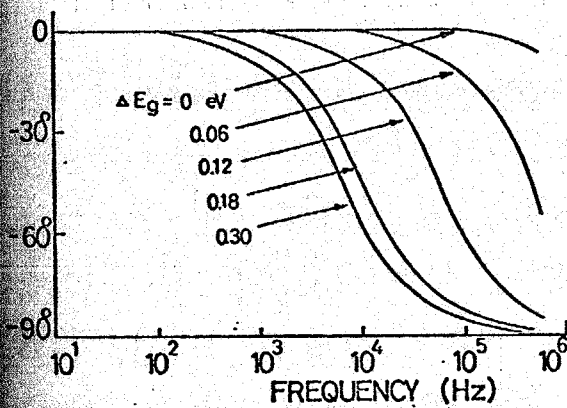


図4-6, β 位相角の周波数特性,
 $W_2/L_2 = 10^{-3}$

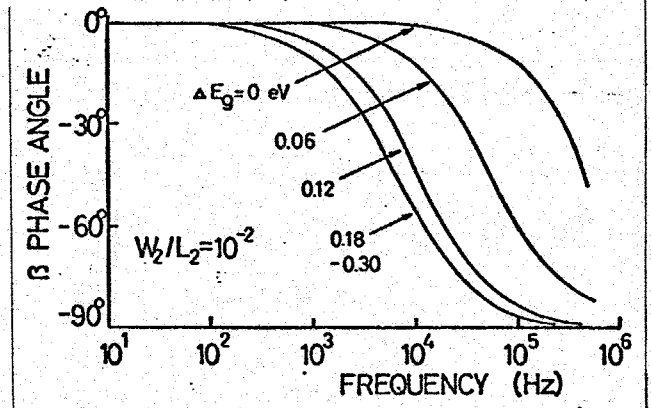


図4-8, β 位相角の周波数特性,
 $W_2/L_2 = 10^{-2}$

図4-5, 4-7はそれぞれ $W_2/L_2 = 10^{-3}, 10^{-2}$ における β の周波数特性を。また 4-6, 4-8はそれらの位相回転を示している。図4-5では $\Delta E_g = 0.3 \text{ eV}$ 時に β の飽和領域にはいる。したがって周波数特性は τ_2 で決定され、 $f_{\beta} = 5.0 \text{ KHz}$ とかなり低くなる。このことは図4-7でも同じであり、 $\Delta E_g = 0.3 \text{ eV}$ 程度ならば f_{β} は τ_2 によるのみ決定され、 W_2/L_2 には関係ないことがわかる。また図4-5, 図4-7では、(4-65)式が示すように β_0 の小さいほど f_{β} が低下する様子がはっきり現れている。しかし $W_2/L_2 = 10^{-3}$ の

場合には直流での β が大きいのに、500 KHz でもホモ接合トランジスタ ($\Delta E_g = 0$ の曲線) の 25 倍程度の利得が得られる。ただしこの場合には $\pi/2$ に位相は $\pi/2$ 回転している。

以上は $|W_2/L_2| \ll 1$ の成り立つ周波数範囲で解析を進めたが、それ以上の周波数ではヘテロ接合トランジスタの β はホモ接合トランジスタの β に漸近する。 β の厳密解 (4-55) 式において、低周波では分母第 1 項は 1 となり周波数特性に影響するが、高周波になるに従い分母第 2 項の絶対値が次第に大きくなり第 1 項が無視できるようになる。したがって最終的には β は次のようになる。

$$\beta \rightarrow 1 / \{ \cosh(W_2/L_2) - 1 \} \quad \dots (4-70)$$

これは $V_0=1$ と仮定したホモ接合トランジスタの周波数特性と一致する。

(iii) 光感度スペクトルの周波数特性

ここでは (4-44) 式で得られた G の式に K_1, K_2, K_3 の値を代入し、実際の素子における光感度スペクトルの周波数特性を論じる。用いるものは、

M-GaAs-p-Ge-M-Ge ヘテロ接合フォトトランジスタおよび Ge ホモ接合フォトトランジスタである。GaAs の吸収係数は Larch (95) と Turner (96) が報告した値を、Ge については Dash, Newman ら (97) の値を引用した。さらに、この他計算に使用したパラメータは表 4-3 に示されている。

2 種類のトランジスタの β の周波数特性を図 4-9 に、光感度 G の周波数

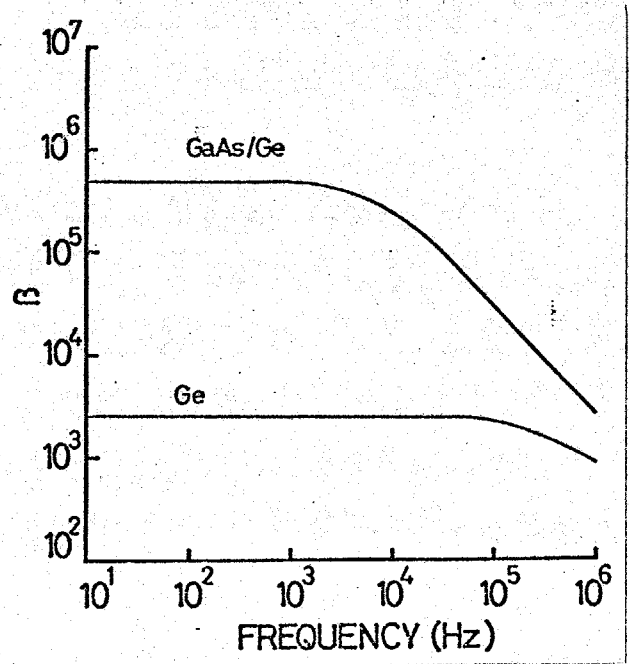


図 4-9. GaAs-Ge ヘテロ接合および Ge ホモ接合トランジスタにおける β の周波数特性。

特性の計算結果を図4.10に示す。

いま光の波長範囲を次の三つに区分して図の検討をする。

(a) $\lambda < 0.9 \mu\text{m}$

(b) $0.9 \mu\text{m} < \lambda < 1.5 \mu\text{m}$

(c) $1.5 \mu\text{m} < \lambda$

(a) $\lambda < 0.9 \mu\text{m}$

この範囲ではヘテロ接合の場合もホモ接合の場合もエミッタ領域ではほとんど光が吸収される。したがって(4-44)式の g_{IA} の項がほぼ1になる。計算ではヘテロ接合とホモ接合の周波数特性は β に比例しているが、実際の素子では表面再結合が無視できず様子が変わってくる。つまりエミッタ表面の近くで励起されたキャリアは、エミッタ表面で再結合してしまい、 g_{IA} の電流成分として働かず、 g_{IA} の値を小さくする結果となる。同一波長でGaAsとGeを比較すると、Geのほうが吸収係数が大きいので、表面で励起されるキャリア濃度はGeの方が高い。したがってGeホモ接合のほうが、表面再結合のために g_{IA} の低下が大きいはずである。さらに表面再結合のため g_{IA} が低下してくると、 g_{IA} 自体の周波数特性も G に影響することが推察される。

(b) $0.9 \mu\text{m} < \lambda < 1.5 \mu\text{m}$

この範囲ではヘテロ接合の利点が大いに発揮される。つまりwindow効果によって光はエミッタ領域で吸収されることなくベース領域に到達し、(4-52)式で示されるように G は β に比例する。ホモ接合トランジスタでは、実際に

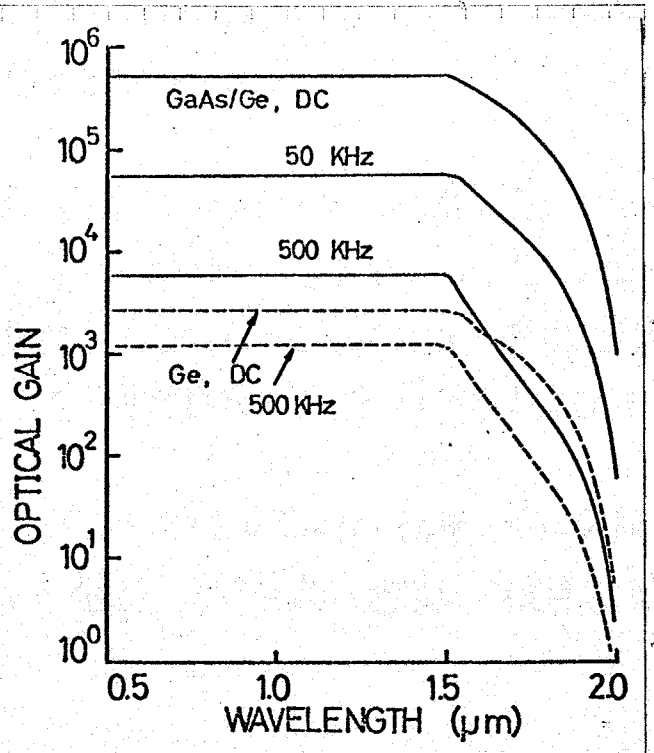


図4.10. GaAs-Geヘテロ接合およびGeホモ接合(フォト)トランジスタのスペクトル感度。周波数がパラメータ。

この範囲においてもエミッタ領域 (Ge) での吸収係数は充分大きく、表面再結合の影響は周波数特性にも現れ、光感度を低下させる。

(c) $1.5 \mu\text{m} < \lambda$

この範囲では、ヘテロ接合、ホモ接合ともに吸収係数が小さくなることから感度は急激に低下する。さらに g_{2A} , g_{3A} の項の中にも含まれる W_2/L_2 の項が無視できなくなり、位相回転が急速に進むことになる。500kHz 程度になると、 β の位相回転と g_{2A} , g_{3A} の項の位相回転から G は $\pi/2$ 以上の位相遅れとなる。

上述のようにヘテロ接合フォトトランジスタでは window 効果の働く範囲で表面再結合の影響を受けることなく、一様な、しかも高い光感度を維持できる。

以上で述べた解析では GaAs/Ge ヘテロ接合の定数を用いたが、本研究で製作した $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合では、 GaAs のライフタイム τ_2 が小さいため周波数特性がすぐれており $f_\beta = 1/2\pi\tau_2 = 130 \text{ MHz}$ となる。

$(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタの解析については、次節で詳しく論じられている。

4.5 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの設計基準

本節では4.4節の解析結果をもとに、(GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの設計基準を検討した。

4.5.1 ΔE_g と電流増幅率 β の関係

前節で誘導した電流増幅率 β の式(4-50)に数値を代入して計算した結果を図4-11に示す。 ΔE_g はエミッタ (GaAl)As とベース GaAs の禁制帯幅の差を表している。同図のパラメータ W_B はベース幅である。またヘテロ接合構造の特徴を充分生かすため、ベースのキャリア濃度 p_2 をエミッタのキャリア濃度 n_1 に比べ2桁高くしてある。したがって $\Delta E_g = 0$ では、エミッタ接合部における電流成分はほとんど正孔電流になり、 $\beta < 1$ となる。 ΔE_g の増加と共にエミッタ接合部における正孔に対するポテンシャル障壁が小さくなり、正孔電流が阻止されるようになる。したがって電子注入効率が増加し、 $\Delta E_g \sim 0.20$ eV では電子注入効率はほぼ完全に1になる。 $\Delta E_g \sim 0.20$ eV 以上では β は飽和する。この時 β はベースの輸送効率、つまりベース幅にのみ依存する。Ga_{1-x}Al_xAs 系では、 $\Delta E_g = 0.20$ eV は Al の組成比 $x = 0.15$ に対応する。結局 $x = 0.15$ 以上ならば高利得が得られる。

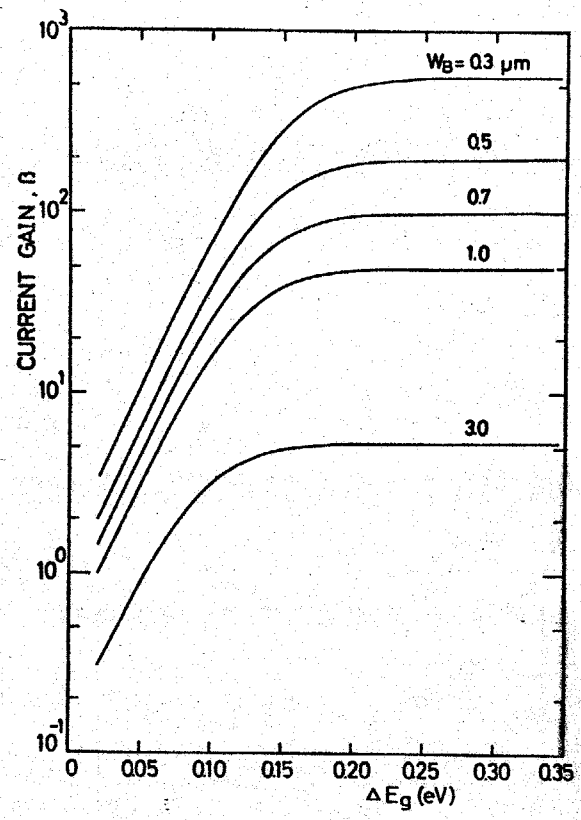


図4-11 電流増幅率 β の ΔE_g および W_B 依存性。 $L_1 = 2 \mu m, L_2 = 5 \mu m, L_3 = 2 \mu m, n_1 = 10^{17} cm^{-3}, p_2 = 10^{18} cm^{-3}, D_1 = 6 \mu m, D_2 = 6 \mu m, W_1 = 3 \mu m, S_1 = 10^6 cm/sec$

4.5.2 ベース幅 W_B と電流増幅率 β

ΔE_g が 0.20 eV の範囲では、 β はベース幅 W_B と少数キャリア拡散長の比のみで支配されている。単純化した β と W_B, L_2 との関係式は、

$$\beta = \frac{1}{1 - \cosh(W_B/L_2)}$$

で表される。図4-12は、上式に数値を代入して解析したものであり、 $L_2 = 7 \mu\text{m}$ 、 $W_B = 0.3 \mu\text{m}$ とすると $\beta = 1000$ にも達することが理解できる。同図は実験結果との対応を検討する上で重要である。

4.5.3 ベースのキャリア濃度 p と β の関係

ベースのキャリア濃度が高いほど、注入効率を1に近づけるための ΔE_g は大

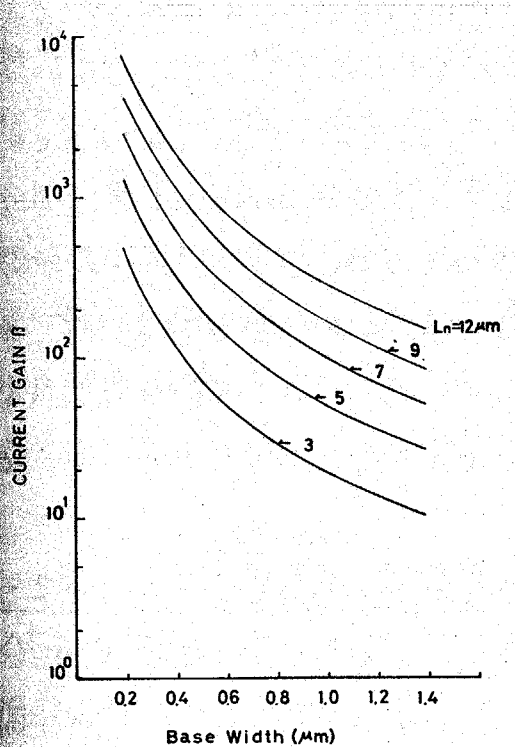


図4-12. ベース幅と電流増幅率 β の関係。

$$\beta = 1 / (1 - \cosh(W_B/L_2))$$

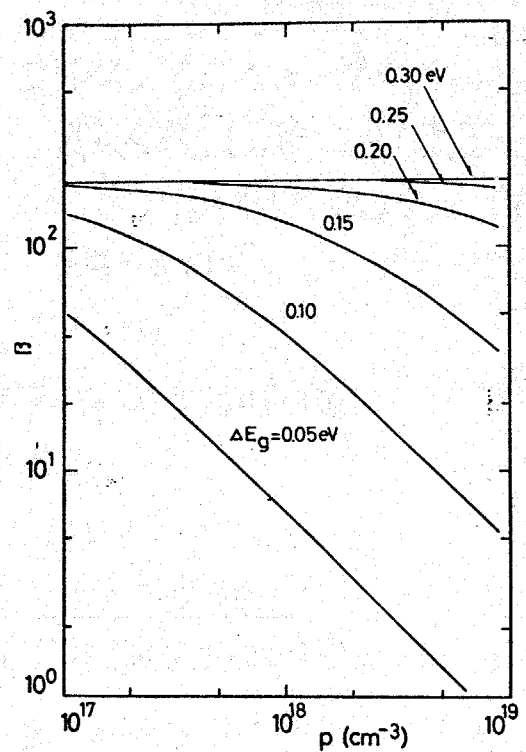


図4-13. β のベースキャリア濃度

p 依存性 ($L_2 = 5 \mu\text{m}$ 一定)。

$L_1 = 2 \mu\text{m}$, $L_3 = 2 \mu\text{m}$, $n_i = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,
 $D_1 = 6 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_2 = 60 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $W_1 = 3 \mu\text{m}$,
 $W_2 = 0.5 \mu\text{m}$, $\nu_i = 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

さくなる。図4.13はベースのキャリア濃度 P と β との関係を示している。 ΔE_g が充分大きければ $\beta = 200$ (L_2/W_B で決まる飽和値) が得られるが、 $\Delta E_g = 0.1\text{eV}$, $P = 10^{18}/\text{cm}^3$ では $\beta = 40$, $P = 10^{19}/\text{cm}^3$ では $\beta = 4$ まで低下することが理解できる。同図はキャリア濃度に対しベース領域の少数キャリア拡散長 L_2 は $5\mu\text{m}$ 一定としているが、実際にはキャリア濃度の増加と共に L_2 は減少する。そこで図2.19をもとにして、キャリア濃度 P と少数キャリア拡散長 L_2 の関係を考慮したものが図4.14である。図4.13と比較すると、 P に対し β の低下が激しくなる。 $\Delta E_g = 0.30\text{eV}$ の場合、キャリア濃度の大小にかかわらず電子注入効率は1になるが、 L_m の減少により輸送効率が低下するため、 β はキャリア濃度の増加と共に減少する。実験で実現される具体的な値は、 $P \sim 10^{18}/\text{cm}^3$, $W_B = 0.3 \sim 1.0\mu\text{m}$, $\beta = 100 \sim 1500$ である。

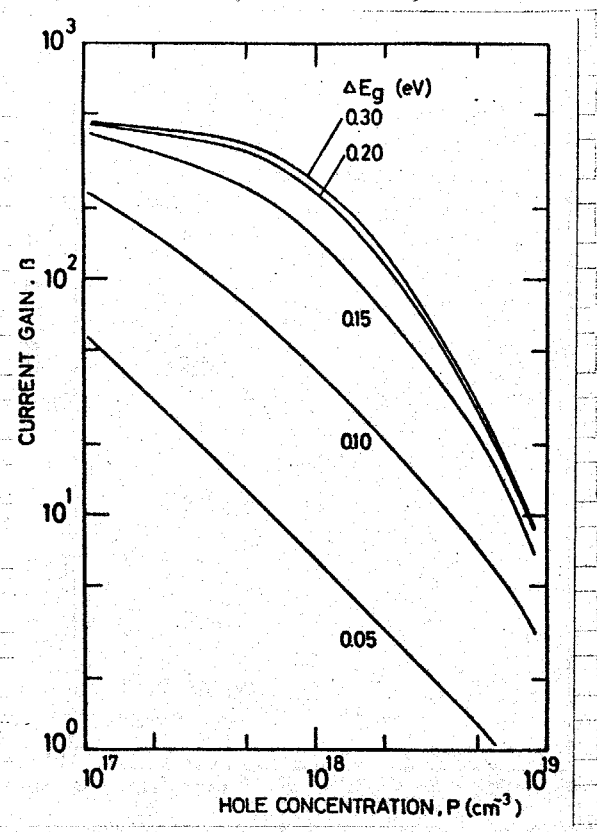


図4.14. β のベース領域キャリア濃度依存性。 L_2 がキャリア濃度により変化すると仮定。他のパラメータは図4.13と同じ。

4.5.4 エミッタ表面での表面再結合速度 s と β との関係

ΔE_g が充分大きければ、エミッタ表面部での表面再結合速度 s は、電流増幅率に対し何ら影響を与えないが、 ΔE_g が小さく、しかもエミッタ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層の厚さ W が少数キャリア拡散長 L_1 よりも小さい時は、少数キャリアである正孔が表面で再結合するようになるため、実質的にエミッタ表面部における正孔電流が増加し、電流増幅率 β は減少する。しかし $W \gg L_1$ の場合は、表面再結合の影響はほとんど無視でき、 β は s によらずに L_1 と L_2 の比で決まる。

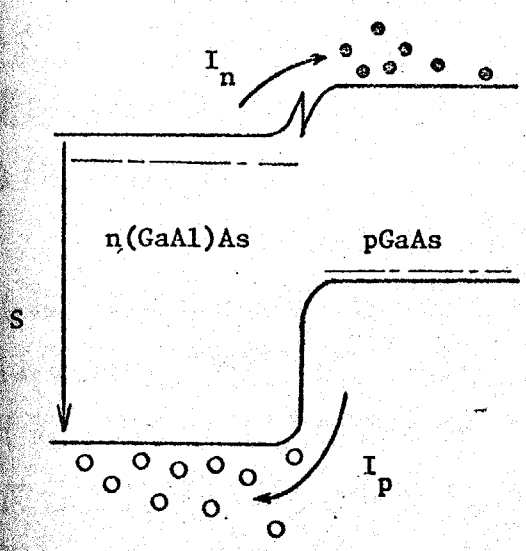


図4.15. 表面で正孔が再結合する
たの、実質的に少数キャリア拡散長
 L_1 が減少したことになる。

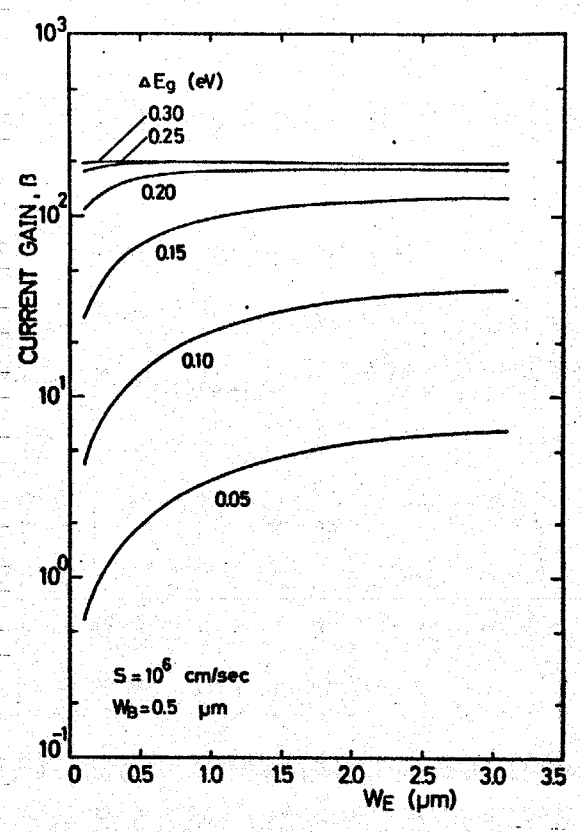


図4.16 β の W_E 依存性。 $L_1 = 2\mu\text{m}$,
 $L_2 = 5\mu\text{m}$, $L_3 = 2\mu\text{m}$, $n_1 = 10^{17}/\text{cm}^3$, $p_2 = 10^{18}$
 cm^{-3} , $D_1 = 6\text{cm}^2/\text{sec}$, $D_2 = 60\text{cm}^2/\text{sec}$, $W_B = 0.5\mu\text{m}$.

$2\mu\text{m}$ 、つまり $W_E \gg L_1$ と
なれば β の影響は受けない。
以上の様子を模式的に表した
のが図4.15 であり、実際の
実験結果を示したのが図4.16
である。
同様に $\nu = 10^6, 10^7 \text{cm/sec}$ に
して β を算出したのが図4.
17 である。 $\nu = 10^6$ あるいは
 10^7cm/sec にかかわらず、
 $W_E \geq 3\mu\text{m}$ あるいは、 ΔE_g
 $> 0.30 \text{eV}$ ならば β の影
はまったく受けない。

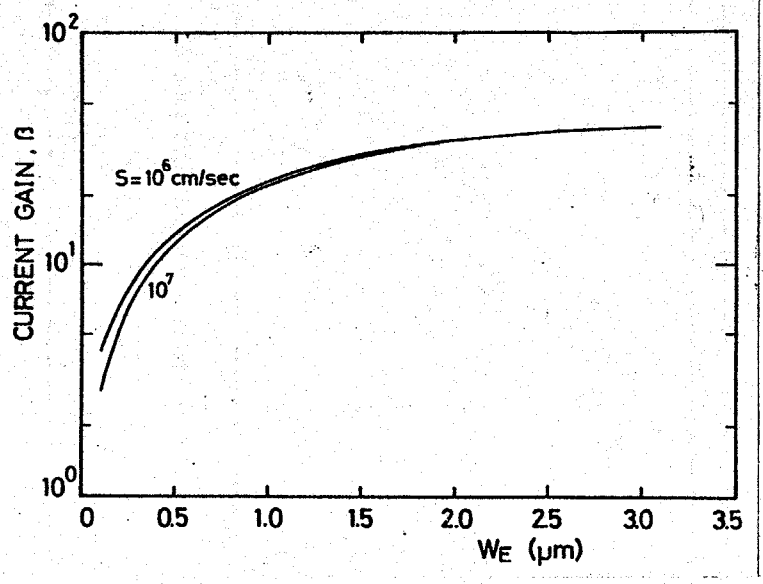


図4.17. 表面再結合速度 ν の β に及ぼす影響。
他のパラメータは図4.16 と同じ。

4.5.5 光感度スペクトル

光増幅率 G は式(4-51)に数値を代入することにより得られる。数値計算では $GaAs$ の吸収係数 α

$$\alpha = 3.5 \times 10^4 (h\nu - 1.43)^{1/2} \text{ /cm}$$

とした。また $Ga_{1-x}Al_xAs$ の禁制帯幅は充分大きく、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ での光の吸収はないとして計算した。つまり $Ga_{1-x}Al_xAs$ の window 効果の働く範囲で検討した。図4.18は光増幅率 G の波長特性(スペクトル感度)である。短波長になるほど G が減少傾向にあるのは、短波長になる程 $GaAs$ の吸収係数が増加し、ベース領域のエミッタ接合部近傍でキャリアが励起されるようになり、そのための励起されたキャリアがベース走行中に再結合してしまう割合が増えるためである。したがってベース幅が厚いほど光感度の減少割合が大きくなる。また、860nm 付近での光感度の落ち込みは、 $GaAs$ の禁制帯幅(1.43eV)に対応している。また同図から光感度 G は β より若干小さい値になること

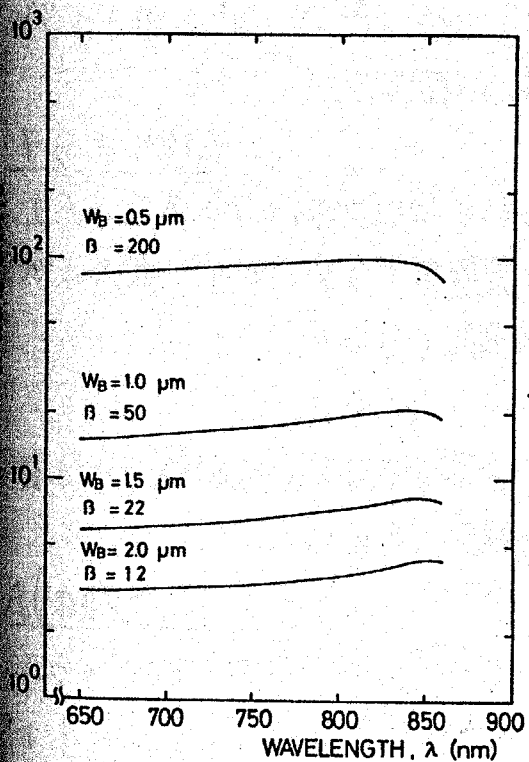


図4.18. 光感度スペクトル。
 $\Delta E_g = 0.3 \text{ eV}$, $W_i = 2 \mu\text{m}$, $v_i = 10^6 \text{ cm/sec}$.

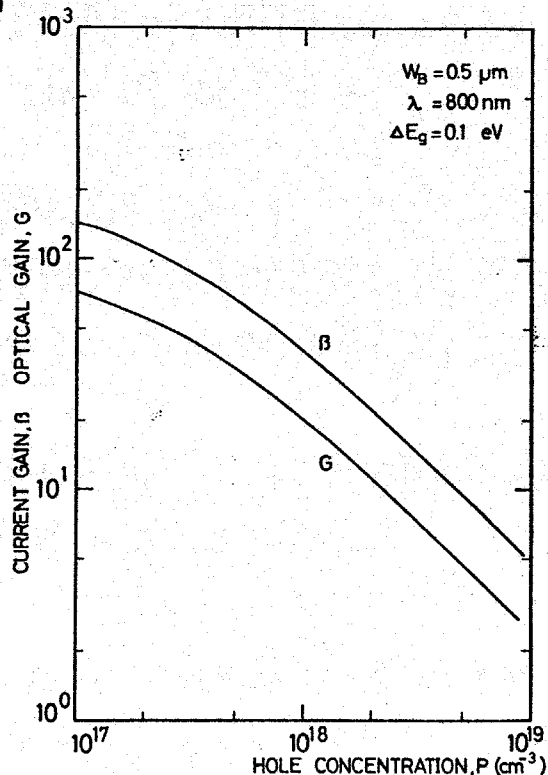


図4.19. 光増幅率 G , 電流増幅率 β とベース・キャリア濃度の関係。

が理解できる。そこで β および G の関係を表したのが図4.19である。予想通り $\beta > G$ となっている。 G の定義(外部に流れ出る電子数/入射光子数)から考え、 $\beta = G$ となるのは入射光子により励起された正孔がすべてベースのポテンシャル井戸の中に捕えられ、光増幅に関与している場合である。

4.5.6 設計基準

以上の数値計算から明らかになった(GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの設計基準をまとめ以下に述べる。

寸法

エミッタ層(W_1) : $\alpha > 0.3$ であればエミッタ層の厚さはいくらでもよい。ただし表面層のショット抵抗を考えれば $1\mu\text{m}$ は必要。 $\alpha < 0.3$ の時は、図4.16に従って、表面再結合の影響を受けない範囲で薄くする。

ベース層(W_B) : 薄いほどよいが、高周波動作を期待する時はむやみに薄くできない。従って $W_B \approx 0.3\mu\text{m}$ が妥当。

キャリア濃度

エミッタ層(n_1) : 特に規定しないが $10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$ とする。

ベース層(p_2) : キャリア濃度を高くすればショット抵抗が低下するが、少数キャリア拡散長も減少する。妥協的な値として $p \approx 10^{18}/\text{cm}^3$ とする。

コレクタ層(n_3) : コレクタ接合の耐圧をあげるため、コレクタ層はundopedとする。実験的には $10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ となる。

Al組成比 α

エミッタ注入効率を向上させるためには、 $\alpha \approx 0.3$ で充分である。しかし、フォトトランジスタとして動作させる場合は"窓"を広くするため、 $\alpha = 0.6 \sim 0.8$ とする。

4.6 本章のまとめ

本章ではまずヘテロ接合トランジスタが提案されるから今までの研究経過を簡単に述べた。本研究で開発した $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタは今までに報告されているヘテロ接合トランジスタの中で最も高い電流増幅率 β を示す。

ヘテロ接合トランジスタでは、通常のホモ接合型トランジスタと異なり、ベースのキャリア濃度をひじょうに高くすることが可能なため、emitter crowding や punch through などが起きにくく、しかもベースのシート抵抗を低くできるため、潜在的に高周波動作が可能である。またエミッタ注入効率がほぼ完全に1になるため、ベース幅を薄くすればほぼ超高利得が得られる。

GaAs , $(\text{GaAl})\text{As}$ が III-V 族化合物半導体であることから生ずる特徴も見逃せない。 GaAs の禁制帯幅が広いので、 Si に比べて高温動作に適し、しかも不純物準位が浅いため極低温での動作も可能である。

次にヘテロ接合(フォト)トランジスタの動作機構を詳しく解析した。まず直流通論解析により、禁制帯幅の差 ΔE_g とトランジスタの電流利得の関係を明らかにし、 $\Delta E_g > 0.2 \text{ eV}$ ならばエミッタ注入効率がほぼ完全に1になることを導いた。また交流解析では、ヘテロ接合トランジスタのGB積が ΔE_g によらず一定になること、つまり ΔE_g を増加させて電流利得 β を大きくすると、そのカットオフ周波数 f_β は低下し、結局 $\beta_{\text{max}} \times f_\beta = \text{一定}$ となることを明らかにした。 GaAs では少数キャリアのライフ・タイムが小さいため、 ΔE_g が十分大きい場合の f_β は $\sqrt{\tau}$, Ge と比較して大きくなり、 $f_\beta = 130 \text{ MHz}$ とする。

最後に直流通論解析の結果に $(\text{GaAl})\text{As}$, GaAs の物性定数などを代入し、 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタ製作上必要不可欠な設計基準を得る。

第5章 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合トランジスタの製作

5.1 はじめに

ヘテロ接合トランジスタの製法は (I) 連続液相成長法により得た m -(GaAl)As/ p -GaAs/ m -GaAs 構造からエッチングにより p -GaAs ベース層を取り出す方法、(II) 選択液相成長法により直接プレーナ型トランジスタを製作する方法の二種類に分類される。

GaAs の電子拡散長は通常 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であるため、高利得を得るには p -GaAs ベース幅を $1 \mu\text{m}$ 以下にする必要がある。ベース層に電極を設けるには、何らかの方法によりエミッタ (GaAl)As 層の一部を取り除き、ベース層表面を露出させなければならない。 $\alpha > 0.4$ の場合は選択エッチング技術 - $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ エッチされるが、GaAs はエッチされない - を用いればよい。現在 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($\alpha > 0.4$)、GaAs に対する選択エッチング液として HCl ⁽⁸⁸⁾、 HF ⁽⁹⁸⁾、 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ⁽⁹⁹⁾、 H_3PO_4 ⁽¹⁰⁰⁾ などが知られているが、これらの選択エッチング液を検討してみると必ずしも満足のものばかりではない。Dumke は $\alpha \approx 0.5$ の m - $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を HCl で選択エッチすることにより $\beta = 25$ を得ているが、本研究の過程で HCl を用いると GaAs 表面が黒くなる現象^(*) が見い出されている。また HF については、 HF に耐えられるフォトリソストが存在しないことは大きな欠点である。 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ は GaAs をエッチングし、しかも選択性が弱い。 H_3PO_4 は室温での反応が弱い。本研究ではまったく新しい選択エッチング液を開発した。この液は $\text{KI} + \text{I}_2$ から成り、フォトリソストのエッチングの保護膜となり、しかも $\alpha > 0.4$ の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ をエッチされるが、GaAs はほとんどエッチされない。この液は従来 Au エッチング液として用いられていたが、本研究において、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 、GaAs に対する選択性を見出した。

一方 $\alpha < 0.4$ の場合は選択エッチング液が使用できないため、エッチング速の極めて遅いエッチング液で徐々に m - $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ をエッチすることになる。

(*) As の酸化物と考えられる。

る。GaAsの slow etchant としては NaOH + H₂O₂ が知られており、本研究でもこのエッチング液を用いた。しかしこのエッチング液はアルカリ性であり、フォトリソストが剝離してしまうため、エッチングの保護膜として SiO₂ などの酸化膜が必要である。ところが最近になり、FETなどの微細化に伴い、slow etchant の必要性が増加すると、slow etchant に関する研究が急速に進歩し、酒石酸系のエッチャントがフォトリソストに耐えられることが明らかになり、できている。

選択液相成長法によれば、ベース層を取り出すというプロセスは省かれる。図5-1は本研究で提案した3種類の選択液相成長法である。(a)、(b)ではまずベース p-GaAs のみを成長させた後、ベース p-GaAs あるいはエミッタ m-(GaAl)As を選択成長する方法である。この方法では選択成長開始直前、狭いストライプの部分(選択成長すべき部分)が As 抜けにより荒れ、溶液の需給が悪くなる場合がある。そこで(c)では、連続成長により M-P-M 構造を形成し、ストライプ状にエッチした後、ベース端子用の p-GaAs 層を選択成長している。

しかし選択成長法により得たトランジスタの電利得は ~ 50 程度であり、また選択成長時に欠陥を生ずる場合も多い。本研究で選択液相成長を手探りしたのは、選択成長という概念が明らかにされるまでの事であり、技術的にはまだ未熟であった。最近では半導体レーザ⁽¹⁰⁾ 発光ダイオード⁽¹⁰²⁾ FET⁽¹⁰³⁾ などに応用しようとする動きもある。

本章で選択液相成長法を詳しく述べると多大の版面を要し、しかもその特性をエッチング法により得られたものと混同する危険もあるため、選択液相成長法に関しては付録で述べるに留めた。

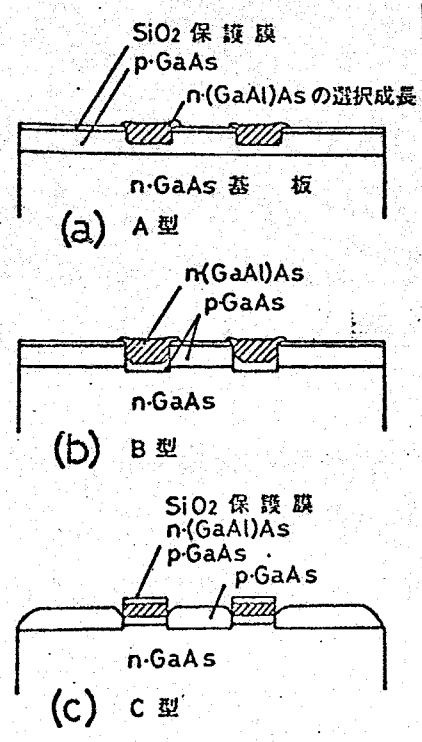


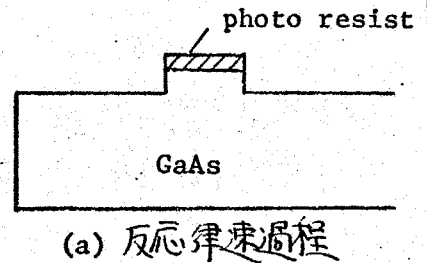
図5-1 選択液相成長法によるトランジスタ構造の形成

5.2 (GaAl)As, GaAsのエッチング

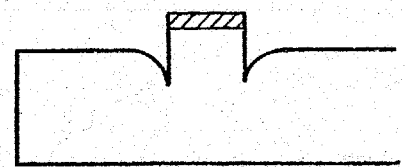
トランジスタの製作プロセスを述べる前に、エッチング機構、エッチング液の種類、エッチング速度などについて触れておく。

5.2.1 エッチング機構

あるエッチング液を用いてメサ形状を作ったとしよう。この場合メサ形状は図5.2の(a)か(b)のどちらかを示す。(a)では均一にエッチングされているが、(b)では保護膜との境界が深くエッチングされている。(a)のtypeを反応律速過程、(b)のtypeを拡散律速過程とよぶ。この現象は次のように説明される。つまり保護膜の上では反応が起これないために溶質の消費がなく、マスク端付近では面の垂直方向だけでなく、平行な方向にも溶質の濃度勾配を生じて拡散が起こる。マスクから離れた部分では、面に垂直な方向にのみ拡散が起こる。結局、マスク端付近では単位面積当りの拡散束が大きい。しかし(a)では、もともと溶質の反応が遅く、エッチング速度が反応で律速されるため、マスク端での拡散束が大きくても影響は受けない。一方(b)は反応が速いため、エッチング速度が溶質の拡散で決まっている。したがってマスク端でのエッチングが深く掘れる。



(a) 反応律速過程



(b) 拡散律速過程

図5.2. 律速過程によるメサ形状の相違

トランジスタ製作過程で slow etchant によりベース層を露出させる際、(a)で示した反応律速過程の液を使う必要がある。一般にエッチング速度の速いものは拡散律速、遅いものは反応律速になる。本研究で用いたエッチング液の律速過程を表5.1に示した。

表5.1 本研究で用いたエッチング液の性質

エッチング液	律速過程	備考
$H_2O + 3H_2SO_4 + 1H_2O_2$	拡散	80°Cにおいて 0.5 $\mu m/sec$ (111) B面
$H_2O + 1H_2SO_4 + 8H_2O_2$	反応	水温, $\sim 10\mu m/min$.
$H_2O(10cc) + NaOH(1g) + H_2O_2(3.7cc)$	反応	水温, $\sim 1\mu m/min$.
Brメタノール	拡散	2~5 $\mu m/min$. Br濃度に強く依存
HF	拡散	$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x > 0.4$) に対する選択エッチング
KI + I ₂	(拡散)	"
H ₃ PO ₄	(拡散)	"

結晶面による相違

GaAsはzinc blend型の結晶構造をもち、<111>軸方向に極性をもつ。したがってこの結晶構造は二つのタイプ(111)面をもち、エッチングの性質面により異なる。図5.3に示すように(111)A面はGa面からなり、(111)B面はAs面よりなり、二つある。A面からエッチングするとGaの原子はbondが1つ欠乏

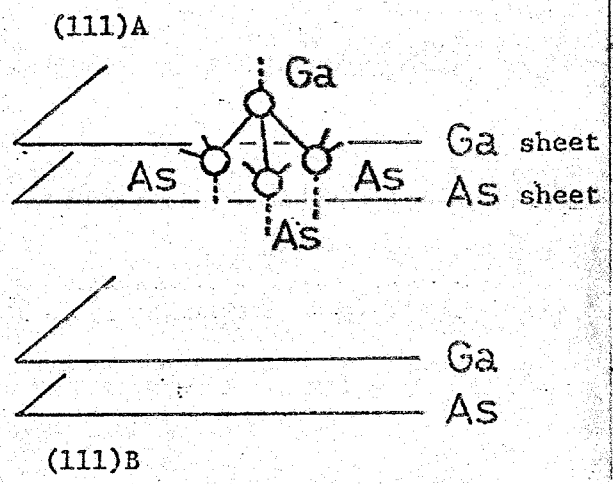


図5.3. GaAs (111)A面とB面の相違.

B面ではAsのbondが1つ浮いており、不対電子が存在する。この不対電子のためにAs面の方が化学的に活性である。GaAs (111)B面をエッチングすると鏡面になるが、A面にはエッチピットが現れる。

反応律速過程のエッチング液を用いて、基板の一部をメカ的にエッチするとエッチング速度の違いが欠の壁面に現れる。基板面方位と欠方位による壁面度の依存性については飯田氏らによる詳しい実験報告がある⁽¹⁰⁴⁾。これらの依存性はすべて(111)A面のエッチング速度が最も遅いことに起因している。

5.2.2 選択エッチング液

先に述べたように $(GaAl)As, GaAs$ に対する選択エッチング液としては、 $HCl, HF, NaOH + H_2O_2, H_3PO_4, KI + I_2$ などが知られている。このうち $HCl, HF, H_3PO_4, KI + I_2$ は $GaAs$ とま、た、く反応しない。

$NaOH + H_2O_2$ は Al の組成比による弱い選択性がみられ、 $\alpha = 0.3$ の約 2:1 の選択性がある。トラン

ジスタ製作に際しては、この選択性よりもむしろエッチング速度が遅いため、有用である。

図5.4は本研究で用いた $H_2O (10cc) + NaOH (1g) + H_2O_2 (3.5cc)$ 液の室温 ($20^\circ C$) でのエッチング速度を示している。エッチング速度は H_2O_2 の量に強く依存しているが、 H_2O_2 を少なくしてエッチング速度をきわめて遅くする ($< 1000 \text{ \AA}/\text{min}$) と、鏡面エッチができない場合がある。エッチング速度の依存性に関しては Kobayashi ら⁽⁹⁹⁾ の報告がある。

5.3 トランジスタの製作過程

本節ではトランジスタの製作過程を具体的に述べる。

5.3.1 結晶成長

ヘテロ接合トランジスタの液相成長に用いた基板は n あるいは Te ドープ $n = (1.0 \sim 4.0) \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (III)B面である。実験開始当初は基板をコレクタ領域として、基板の上に $p\text{-GaAs}, m\text{-Ga}_{1-x}Al_xAs$ を成長させていたが、以下に示す理由により、基板の上に改めて undoped $n\text{-GaAs}$ を形成することにした。

- (i) 成長開始前、 $GaAs$ 基板が高温の雰囲気さらされるため、基板表面から As が抜け (図3.17参照)、その後の成長層に悪影響を及ぼす。

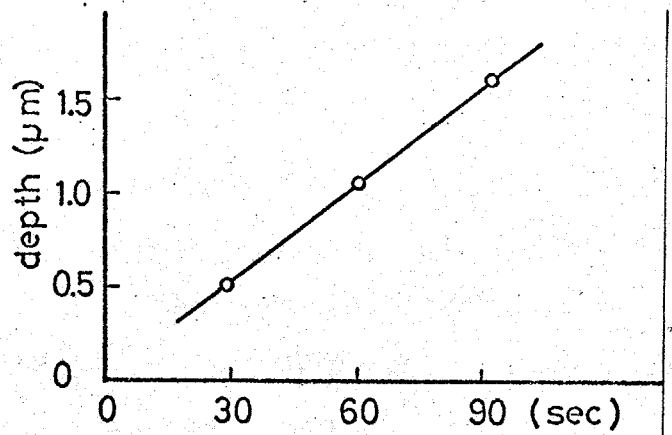


図5.4 $H_2O (10cc) + NaOH (1g) + H_2O_2 (3.7cc)$ 液による $GaAs$ のエッチング速度, $20^\circ C$.

(ii) 基板のキャリア濃度が比較的高いため、コレクタ接合の耐圧が10V前後と低くなっている。

上記(i), (ii)の問題は基板の上に undoped n-GaAs を設けることにより解決できた。つまり、As 抜けによる悪影響は成長層を重ねることにより軽減され、しかも undoped にすることにより、コレクタ領域のキャリア濃度は $10^{15} \sim 10^{16} / \text{cm}^3$ 、耐圧 20~100V となる。なお基板のキャリア濃度が高い ($1 \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) のは、コレクタ側のオーミック接触抵抗を下げるためである。

以下に結晶成長条件を示す。

1) 成長開始温度 ; 850°C, 800°C, 750°C の3種類

2) 温度冷却速度 ; 0.1°C/min, 1/4°C/min, 0.5°C/min, 1°C/min。

過飽和度を充分保つために、低温での成長ほど冷却速度を速くした。

3) 各溶液の組成 ; 溶液の組成は図3.7 (a), (b) をもとに決定した。

1) エミッタ n-Ga_{1-x}Al_xAs ;

Alの組成比 x は $0.2 < x < 0.8$ とした。n型不純物として Sn および Te をドーピングした。 Sn を用いると Ga 溶液の表面張力が弱くなり、溶液が基板に残りやすくなるため、一般には Te を用いた。また Te をドーピング際には Te precipitate が問題になるため、溶液に仕込む GaAs として Te ドーピング wafer を用い、キャリア濃度を低くおさえた。n-Ga_{1-x}Al_xAs のキャリア濃度は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ (undoped) $\sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (ドーピング時) である。成長層の厚さは 2~3 μm である。

ii) ベース p-GaAs ;

p型ドーパントとして常に Ge を用いた。キャリア濃度は $\approx 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ である。成長時間は 10~30 sec であり、成長層の厚さは 0.3 μm ~ 1.0 μm である。

iii) コレクタ n-GaAs ;

undoped n-GaAs, 2~3 μm , キャリア濃度 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 。

5.3.2 製作過程 (I) $\alpha < 0.4$

連続成長により得た $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (エミッタ)- $p\text{-GaAs}$ (ベース)- $M\text{-GaAs}$ (コレクタ) 構造から $p\text{-GaAs}$ ベース層を取り出すために slow etchant; $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液を用いた。フォトレジスト (AZ or OFPR) は NaOH のような強塩基に対しては保護膜としては役に立たず剥離してしまう。そこでエッチングの保護膜として SiO_2 スパッタリング膜を用いた。

製作過程を図 5.5 に従って述べる。

- (1) $M\text{-P-M}$ 構造の連続成長。
- (2) 裏面を 4000 番カーボラシヤムで研磨し、厚さを $200\mu\text{m}$ にした後、基板表面に一樣に高周波スパッタリングによる SiO_2 膜を $1500 \sim 2000 \text{ \AA}$ つける。高周波スパッタリングは真空度 $2 \times 10^{-4} \text{ torr}$ から開始し、4 時間行う。 SiO_2 膜はその時の膜厚により緑から青色の干渉色を呈する。 1000 \AA 以下の膜厚では保護膜として不十分である。
- (3) フォトレジスト (AZ or OFPR) を塗布し、幅 $200\mu\text{m}$ のストライプ状の窓を開ける。
- (4) NH_4HF (20g) + H_2O (30cc) 液により SiO_2 膜を除去する。
- (5) フォトレジストをアセトンにより除去する。
- (6) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 液で $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 表面を $15 \sim 30$ 秒間エッチングし、その度ごとに表面にタングステン針を 2 本立て、その間の降伏電圧 V_B を測定する。 V_B が 10V 以上であれば、表面のキャリア濃度が $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、依然として表面が $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層であることを示している。エッチング操作を繰り返して、 $V_B \sim 4\text{V}$ 程度になれば表面層のキャリア濃度が $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になり、示している事を示し、表面に $p\text{-GaAs}$ が露出したことになる。
- (7) NH_4HF により SiO_2 膜を再び除去する。
- (8) エミッタコンタクト用の $\text{Au } 95\%$ (30mg) + $\text{Ge } 5\%$ (1.5mg) + ($\text{Ni } 5\%$, 1.5mg) を全面蒸着する。

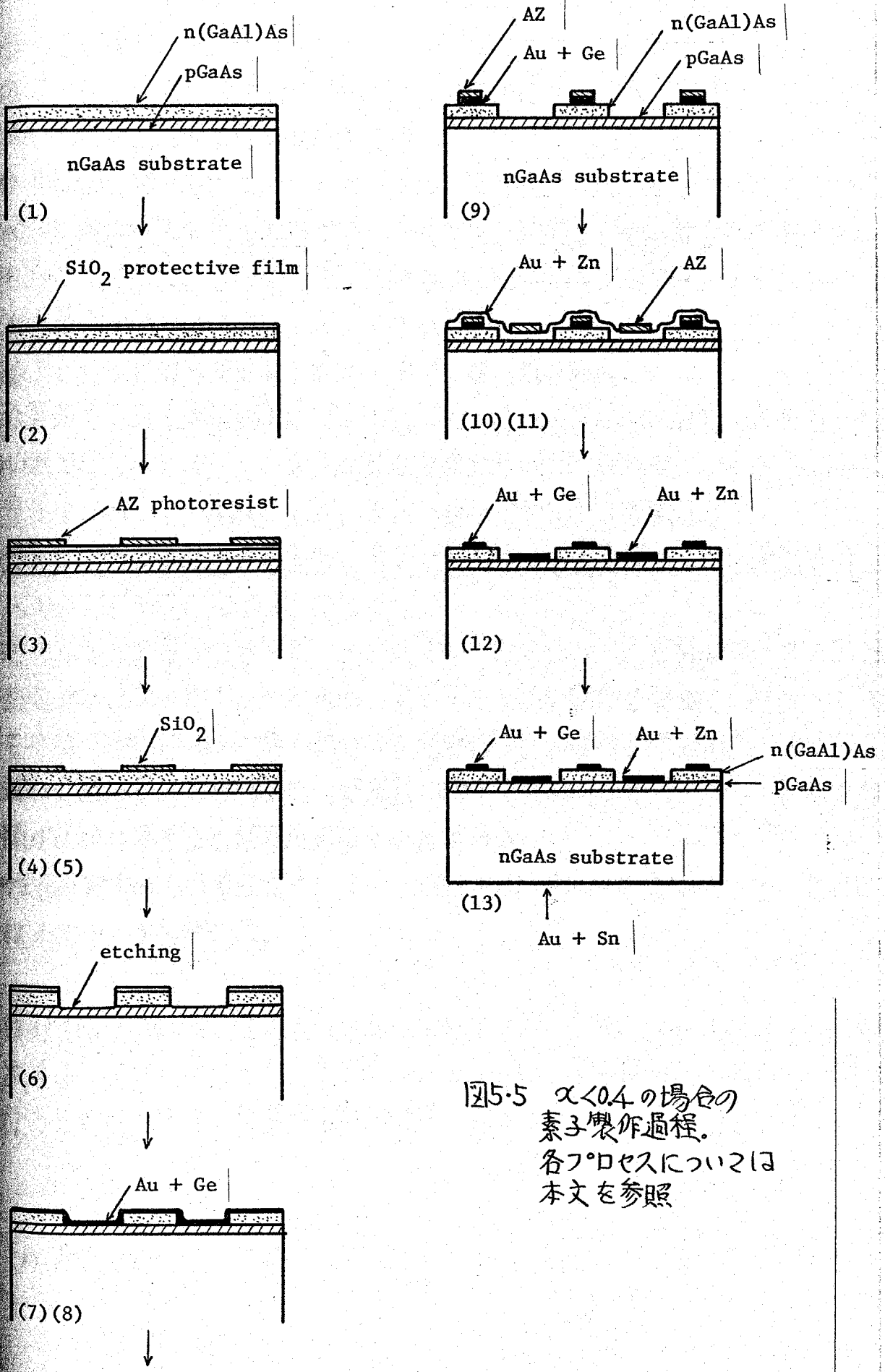


図5.5 $\alpha < 0.4$ の場合の
素子製作過程。
各プロセスについては
本文を参照

- (9) フォトエッチングにより、 $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 上に $50\ \mu\text{m}$ 幅の $\text{Au} + \text{Ge} + (\text{Ni})$ 合金層を残し、他の部分の金属は $\text{KI} + \text{I}_2$ 液で取り除く。
- (10) フォトレジストを $\text{Au} + \text{Ge} + (\text{Ni})$ 上に残したまま、ベースコンタクト用 $\text{Au} 95\% + \text{Zn} 5\%$ 合金を全面蒸着する。
- (11) P-GaAs ベース上に、しかもなるべくエミッタストライプ端部に近く、 $50 \sim 200\ \mu\text{m}$ 幅のストライプ状にフォトレジストを残し、他の部分の金属を $\text{KI} + \text{I}_2$ で取り除く。この時エミッタ部の $\text{Au} + \text{Ge} + (\text{Ni})$ はフォトレジストにより保護されているのでエッチングされない。
- (12) アセトンによりフォトレジストをとり除く。
- (13) 裏面 ($M\text{-GaAs}$ 基板側) に $\text{Au} 50\% (50\ \text{mg}) + \text{Zn} 50\% (50\ \text{mg})$ を全面蒸着する。
- (14) 熱処理によりオミック用金属の合金化を行う。熱処理は 2×10^{-5} torr の真空中において、 400°C (Ni を含む時は 500°C) 3 分間行う。
- (15) $600\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の長方形にスクライブする。長方形の一边は劈開方向 $\langle 11\bar{2} \rangle$ に平行になるようにする。
- (16) カットした素子の各々につき、エミッタおよびベース電極にタングステン針を立す、カーボトレーサを用いてトランジスタ動作を観測し、特性のよいものは TO5 header に取り付ける。結線は $25\ \mu\text{m}\phi$ の金線を用い、 300°C において熱圧着により行った。熱圧着に際して圧力を加えすぎたり、結線に時間がかかりすぎると結晶性を損うことがある。
- (17) 漏れ電流の多い素子については、 $\text{KOH} 10\%$ 液による電解エッチ、あるいはメサエッチを施した。

なお (10) で $\text{Au} + \text{Zn}$ を蒸着する際、蒸着マスク^(*)を用いるもよい。また次節示すように、一つ一つの素子をカットする前に、素子間の isolation (分離) 行うと特性のそろった素子が容易に得られる。

(*) 蒸着マスクはリン青銅で製作した。

5.3.3 製作過程 (II) $\alpha > 0.4$

$\alpha > 0.4$ の場合は $KI + I_2$ 液を $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($\alpha > 0.4$) の選択エッチング液として用いることができる。またエッチングの保護膜としてフォトレジストを使用できるという利点をもつ。しかし $KI + I_2$ はエミッタおよびベース電極 Au のエッチング液であり、しかも $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($\alpha > 0.4$) の選択エッチング液であるため、 $\alpha < 0.4$ の場合の製作プロセスとは異なる。図5.6は $\alpha > 0.4$ の場合の製作プロセスおよび図5.7は各製作過程における表面写真である。以下にその手順を示す。

- (1)(2), M-P-M 層の連続成長後、リフトオフ法 (この技術については注を参照) により、 $Au + Ge + Ni$ 電極を長方形 ($50\mu m \times 200\mu m$) 状に形成する。
- (3), 素子間の isolation 用のマスク合せをする。
- (4), $H_2O + H_2SO_4 + 8H_2O_2$ 液で isolation 用のエッチングを行う。
- (5), ベース取り出し用のマスク合せを行う。
- (6), $KI + I_2$ により $Ga_{1-x}Al_xAs$ を選択エッチングする。 $Ga_{1-x}Al_xAs$ が完全にエッチされると、それまでの表面模様とは異なった P-GaAs 層表面の模様が現れる (図5.7)。

* リフトオフ法

現在よく用いた集積回路の電極形成によく使用されている。右図に示すように電極を付けたい場所以外の所にフォトレジストをつけ (a)、電極金属を全面蒸着する (b)。次にアセトンの液に浸すとレジストが溶け、レジスト上に蒸着された金属は基板面から剥離する。

この方法で最も注意すべき事は、レジストは薄く、金属は薄くすることである。特に Au を用いた場合は延性が強いので、ストライプ端の「切れ」が悪くなる場合が多い。

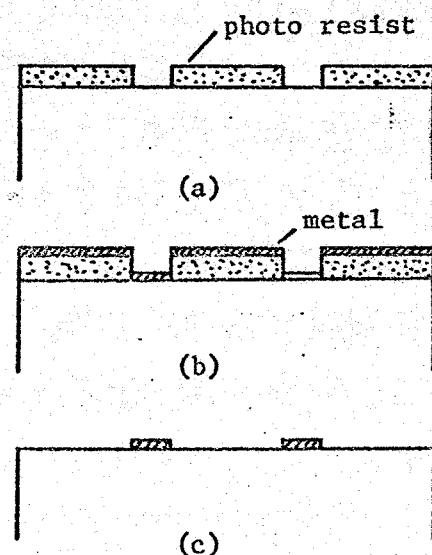


図5.8 リフトオフ法による電極形成

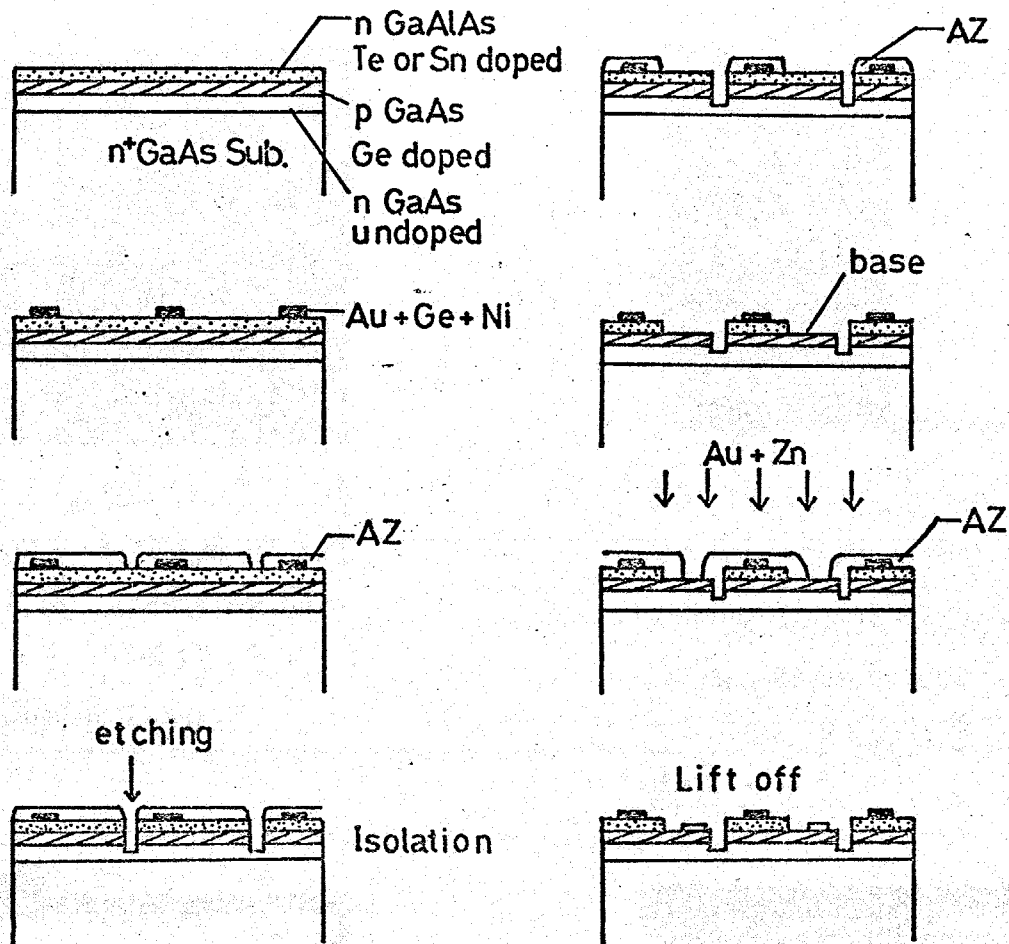
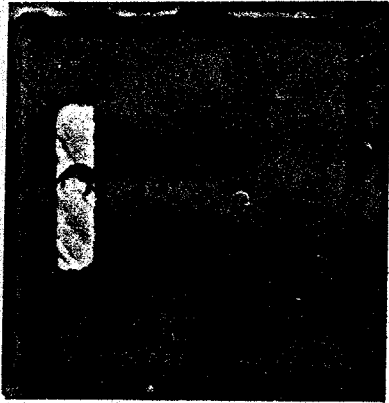
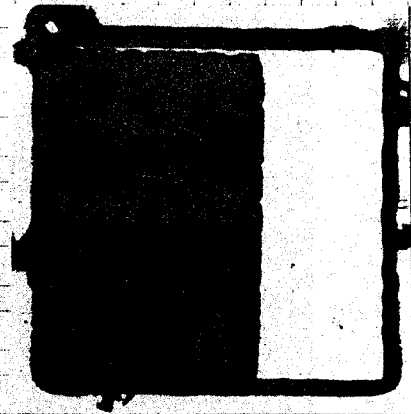


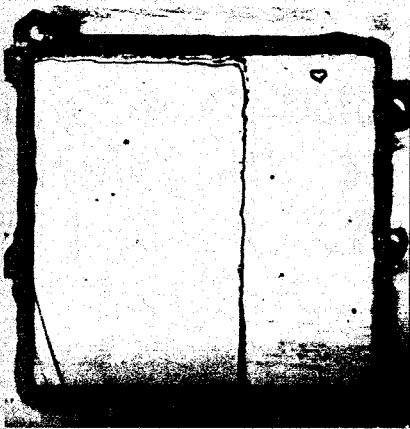
図5.6 $x > 0.4$ の場合の製作プロセス。各工程については本文参照
 (7), (8), リフトオフ法によりベース電極 $Au+Zn$ を形成する。
 上記プロセスで注目すべき点は、(6) の選択エッチングの際 $p\text{-GaAs}$ の表面
 状態を観察することにより、トランジスタの歩留りを予測することができ
 る。一般に $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の表面はまったく平坦で、表面模様が観測し
 ない場合が多く、 $p\text{-GaAs}$ の表面状態が $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 表面には現れない。
 ここで選択エッチング後 $p\text{-GaAs}$ 表面を観察すれば歩留りが評価できる。
 $p\text{-GaAs}$ 、つまりベース層の表面が均一に形成されていれば、ほとんどの素子
 トランジスタ動作を示す。しかしベース層に不均一が認められる場合には、
 ミッタ-コレクタ間が短絡している場合が多い。



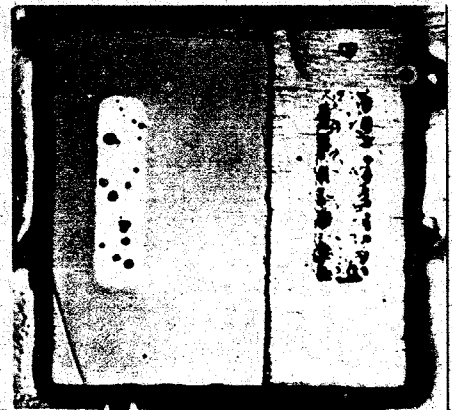
(a) Au+Ge+Ni (エミッタ層へのオミック金属)を蒸着した後、isolation用のエッチングを行ったところ。電極幅 50 μ m。



(b) エミッタとなる部分にフォトリソistを塗り (図の黒い部分)、他の部分のGa_{1-x}Al_xAsを選択エッチングして p-GaAs層を露出させる。



(c) Ga_{1-x}Al_xAsを選択エッチングして p-GaAsを露出させたところ。p-GaAs表面には、Ga_{1-x}Al_xAs表面とは異なる、模様が見れる。



(d) ベース用オミック金属 Au+Znを蒸着した後、500 $^{\circ}$ Cで熱処理を行い、完成したところ。一辺 500 μ mの正方形。エミッタ部: 300 μ m \times 200 μ m。

図5.4は製作したトランジスタの劈開断面をステインエッチ後、SEM(走査型電子顕微鏡)による観察したものである。同図では
 $n\text{-Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$; $2.5\mu\text{m}$,
 $p\text{-GaAs}$; $0.27\mu\text{m}$, undoped
 $n\text{-GaAs}$; $2.9\mu\text{m}$ になる。

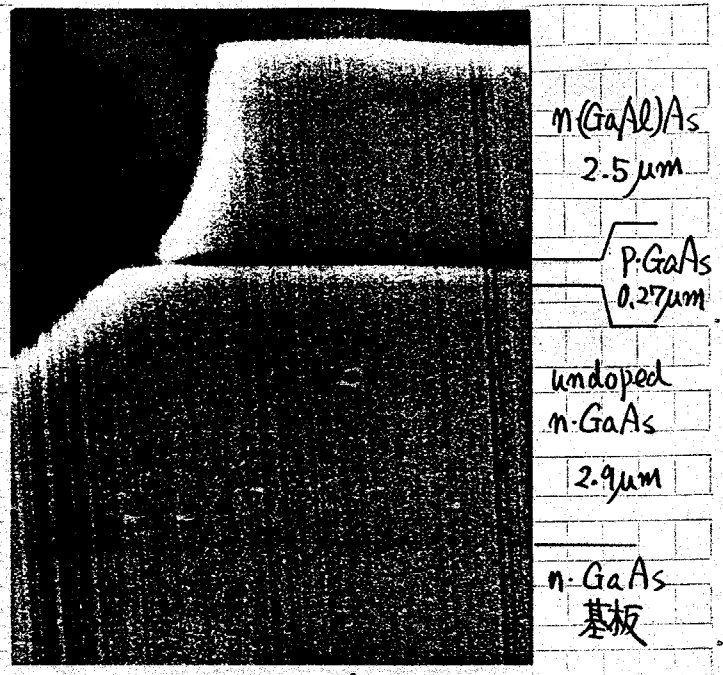


図5.4. トランジスタの劈開断面。SEMによる二次電子像。

5.4 4層構造トランジスタ

GaAsへのオーミック用金属についてはすでに詳細に調べられており、 M 型 GaAs に対しては $\text{Au} + \text{Ge} + \text{Ni}^{(105)}$ が、 P 型 GaAs に対しては $\text{Au} + \text{Zn}^{(106)}$ あるいは $\text{Ag} + \text{Zn}$ の接触抵抗が最も低いとされている。一般にオーミック接触は禁制帯幅が広いほど、またキャリア濃度が低いほど抵抗値が高くなる。本研究での $p\text{-GaAs}$ ベース層は $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上にドーピングされており、低抵抗オーミック接触が得られる。しかし α の大きな ($\alpha \sim 0.7$) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を用いる場合、しかもキャリア濃度が低い ($\leq 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) 場合、エミッタ領域へのオーミック接触が問題になる場合がある。また高周波動作を考慮した場合、エミッタ接触抵抗以外にも、ベースのツート抵抗が周波数限界を制限する要素になる場合が多い。そこで本研究では、高周波動作に適したトランジスタとして、図10に示す構造を提案した。以下に製作プロセスを示す。

- (a) $n^+\text{GaAs}$ 基板の上に $n^+\text{GaAs} / n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x > 0.4$) / $p\text{-GaAs}$ / undoped $n\text{-GaAs}$ 構造を液相成長により形成する。
- (b) $\text{Au} + \text{Ge} + (\text{Ni})$ を全面蒸着した後、フォトレジストをストライプ状に形

成し、電極金属をエッチングする。

(c) $H_2O + H_2NO_4 + 8H_2O_2$ 液で

n^+GaAs をエッチングする。

引き続き $KI + I_2$ により $n-Ga_{1-x}Al_xAs$ を選択エッチングし、ベース $p-GaAs$ を露出させる。

(d) $Au + Zn$ を全面蒸着する。次に裏面 n^+GaAs 側に $Au + Zn$ を全面蒸着する。

上記の製作過程で最も特徴的な事は

(i) エミッタへのオーミック接触を n^+ 領域に形成することができるため、抵抗値が極めて低くなる。(ii) (c) の選択エッチング過程で $Ga_{1-x}Al_xAs$ のエッチングがストライプの内側に向って進む、 $Au + Zn$ を全面蒸着した際、接合部が影になることである。エッチング時間を制御すればベースコンタクトとエミッタストライプ端部との間隔

数 μm にすることが可能である。本研究で製作したトランジスタの周波数特性はベースのツート抵抗およびオーミック接触抵抗とコレクタ容量の積で決まり、ツート抵抗の減少は高周波動作には欠かせない条件である。

n^+GaAs 領域にオーミック接触を形成したことによる直列抵抗の減少は、章図 6.3 に示されている。

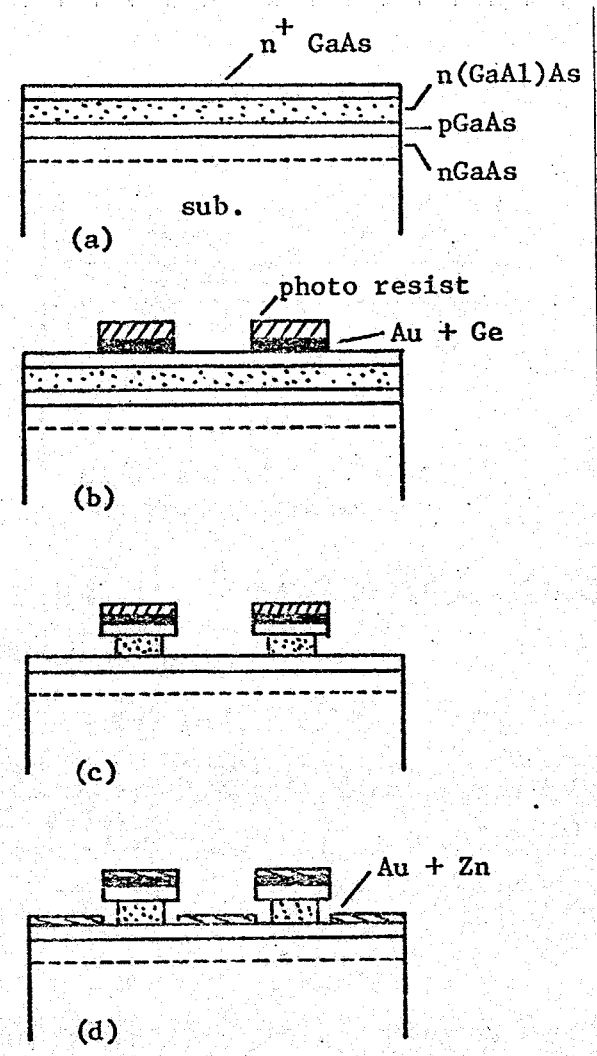


図5.10. 4層構造トランジスタの製作プロセス。各工程については本文参照。 n^+GaAs : $1.2\mu m$, $n-Ga_{1-x}Al_xAs$: $2\mu m$ 。

5.5 その他の構造

今まで述べてきた構造はリベラベース素子を取り出すため $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層をエッチングにより除去していたが、エッチングにより生ずる段差は素子微細化の障りになると考えられる。図5.11はエッチングを用いずにトランジスタを形成する方法を示している。この方法はいまだ提議の段階であり、実験的に試作されてはいない。特徴を以下に示す。

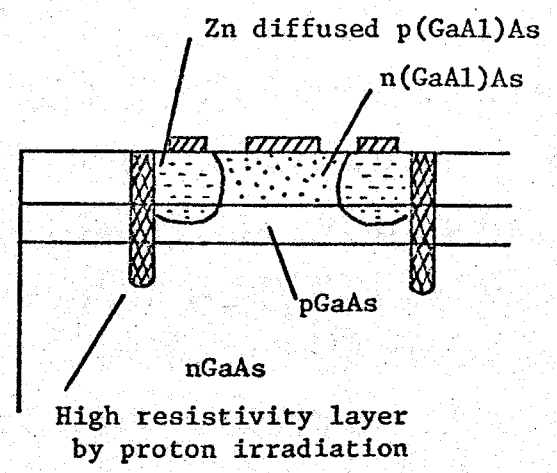


図5.11, 平面配線を目的とした構造

- 1) 平面的に配線が可能なので素子の微細化が容易。
- 2) Zn 拡散により、 $n-(GaAl)As$ を p 型に変換しているため、ベース活性部が表面の影響をまったく受けない。なおエミッタ接合を順方向にバイアスした時、 $(GaAl)As$ の電位障壁が $GaAs$ よりも大きいために、 $p-(GaAl)As$ から $n(GaAl)As$ への正孔注入はない。従ってエミッタ接合での電子注入効率は常に1である。
- 3) 素子間の isolation にはプロトン照射を用いる。プロトン照射 $GaAs$ は高抵抗になることが報告されている。

5.6 本章のまとめ

本章では連続液相成長による $m\text{-(GaAl)As}$ (エミッタ)/ $p\text{-GaAs}$ (ベース)
 $m\text{-GaAs}$ (コレクタ) 構造の形成から端子トランジスタの完成までの製作
 過程を詳しく検討した。トランジスタの製作においては、 $(\text{GaAl})\text{As}$ (エミッタ)
 をエッチングし、 $p\text{-GaAs}$ (ベース) を表面に露出させることが最も重要なプ
 ロセスである。そこでまずエッチング液およびエッチング機構に目を向け、エ
 ッチングの律速過程により拡散律速型あるいは反応律速型に分類されることを
 調べた。 $(\text{GaAl})\text{As}$ の選択エッチング液としては、従来 HF をはじめとして
 種類が知られているが、いずれも一長一短であり本研究の目的にそぐわない。
 本研究では $(\text{GaAl})\text{As}$ の選択エッチング液として $\text{KI} + \text{I}_2$ がひじょうに有
 用であることを見出した。

トランジスタの製作過程は $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ エミッタ領域の Al の組成比 x に
 より2種類に別れている。 $x < 0.4$ では $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 液を用い、エミッタ
 をひじょうにゆっくりに、しかも精度よくエッチングすることにより、 $p\text{-GaAs}$
 ベース層を露出させた。 $x > 0.4$ では上記 $\text{KI} + \text{I}_2$ 液で $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を
 選択エッチングした。選択エッチング液を用いればベース幅が極めて薄くても
 ($0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$)、容易にベース層を露出させることが可能である。

実験開始当初、一つ一つの素子を分離するために裏面よりスクライブしてい
 ったが、その後カット時の歪が素子特性に悪影響を及ぼすと考えられることから
 製作過程を改良し、現在では個々の素子をエッチングにより分離 (isolation)
 することにより、漏れ電流の少ない、しかも電流増幅率の高いトランジスタを
 実現している。

基本的な3層 $m\text{-p-m}$ 構造以外にも、オーミック接触あるいはベース-スト
 ットの影響を少なくした $m^+\text{GaAs} / m\text{-(GaAl)As} / p\text{-GaAs} / m\text{-GaAs}$ 構造を
 検討した。また最後に、エッチングプロセスに頼らず平面的に電極配線が可能
 な、しかもベース活性部が表面の影響をまったく受けないトランジスタ構造を
 提案した。

第6章 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタの電気的特性

6.1 はじめに

ヘテロ接合トランジスタの研究経過を顧みると、今まで電流増幅率 β が 100 を越えたという報告はない。ところが本研究では、(GaAl)As/GaAs系において $\beta = 1600$ という驚異的な値を得た。ベース幅制御技術が向上すれば、 $\beta > 1000$ の素子を再現性よく形成することが可能である。

GaAsはSiに比べて禁制帯幅が広いため高温動作が可能で、しかも室温に於けるコレクタ飽和電流が少なく、フォトトランジスタでは微弱光の検出が可能である。本研究において (GaAl)As/GaAs トランジスタの電気的特性を検出したところ、他のヘテロ接合トランジスタで観測される界面準位を介した電流成分は検出されず、エミッタ接合における主な無効電流成分は、空乏層内でトラップを介して流れる再結合電流であった。トラップを介して流れる電流はSiトランジスタにもみられ、ある程度避けることのできない無効電流である。本研究では、ある条件のもとで結晶成長を行えば、トランジスタ特性が大幅に改善されることを明らかにする。

本章ではエミッタ接地特性を詳細に測定し、エミッタ接合での電流輸送機構を理論と実験から比較検討する。またフォトトランジスタとして動作させた時の照度-光電流特性と電流増幅率との関係を検討する。

6.2 トランジスタ動作の観察

本研究では m-p-n トランジスタ構造の結晶成長をおよそ 350 回行った。製作したトランジスタが正常に動作するかどうかはすべてベース層の結晶成長が均一に行われたかどうかによる。ベースに一か所でも、しかもとてつねに小さくても穴 (p-GaAs が成長していない部分) が存在すれば、ベース領域がその場所以で短絡されてしまう。従って製作したトランジスタが動作しない時は、大部分がコレクタ-エミッタ間が短絡状態になっている。トランジスタ動作するかど

はカーブトレースでエミッタ接地特性を観察することにより直接確認でき

図6.1および図6.2は本研究で得られた代表的なエミッタ接地特性である。

図は特に次の点において注目されなければならない。

1) 図6.1では直流電流増幅率 $\beta = 1600$ ($I_B = 25\mu A, I_C = 40mA$) が得られている。

2) 図6.1ではコレクタ電流の減少と共に β が急速に低下している。

3) 図6.2では、コレクタ電流の大小にかかわらず、 β がほぼ一定になっている。

本研究で I_E (or I_C) と共に β の変化する素子と I_E に対して β が一定の素子が形成されることは非常に興味深く、しかも重要な問題であった。

β 特性がエミッタ接合部における電流輸送機構、いうなれば $(GaAl)As$, あるいは $GaAs$ に含まれるトラップ濃度に直接関係するからである。この点については節を改め、6.3節で詳しく検討している。

エミッタ接地特性をさらに詳しく評価してみよう。

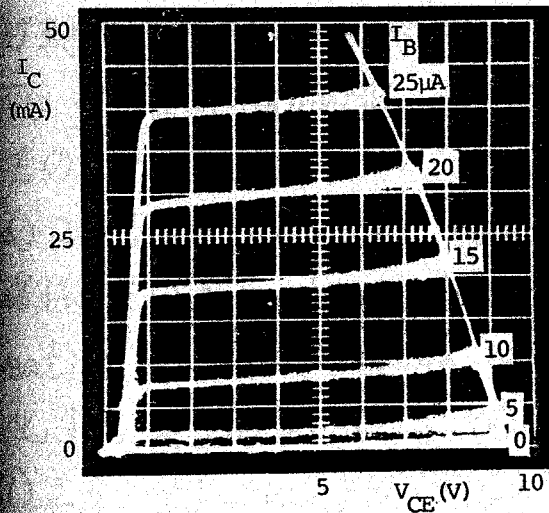


図6.1. エミッタ接地特性.

No. 253, $\beta = 1600$ ($I_C = 40mA$)

低注入水準で β は減少.

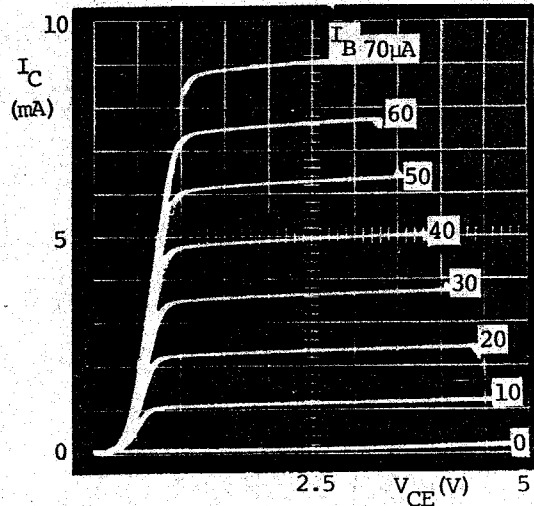


図6.2 エミッタ接地特性

No. 256, $\beta = 130$ ($I_E = 9mA$)

β の I_E 依存性はほとんどない。

1) コレクタ電圧の大きい領域では、コレクタ電流は一定か、コレクタ電圧と共に多少増加し、 I_{CO} に平行な特性を示す。 I_C の増加と共に、正の傾斜がだいに大きくなっていく。これはトランジスタの電力消費が多くなるため温度が上昇し、 I_{CO} が増加するからである。

本研究で設計した素子のキャリア濃度(ベース: $10^{18}/\text{cm}^3$, コレクタ: $10^{16}/\text{cm}^3$)に対しては、コレクタ空乏層の広がりによる実効的なベース幅の減少、およびそれによる電流利得の増大は考慮しなくてよい。ベース突抜け電圧 V_P は10000(V)と計算される(*)

2) エミッタ電流の注入水準が極めて高くなると(数10 mA以上)、emitter crowding 現象が現れる。ヘテロ接合トランジスタでは、ベースが正孔に対する深い井戸になっているので、ベース抵抗の減少によるエミッタ注入効率の低下は少ない。しかしベース層を横方向に流れるベース電流による電位降下によって、エミッタ層中央部付近の電位がエミッタ層端部に比較して低くなるため、エミッタ電流がエミッタストライプ端部に集中するようになる。したがって β の I_E 依存性の強い素子では、エミッタ層内部で β のバラツキが現れ、平均的な β が減少する。図6.1において $I_B = 20 \sim 25 \mu\text{A}$ におけるコレクタ電流の間隔が狭くなっているのは、emitter crowding 現象によるものと思われる。

3) コレクタ接合の降伏電圧 $V_{C.B}$ は、undoped GaAsのキャリア濃度に強く依存している。undoped GaAsのキャリア濃度はbackground contamination あるいは residual impurityのため $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で変化する。典型的な $V_{C.B}$ は20V前後、最高値は100Vである。

4) エミッタとコレクタの役割を交換してバイアスする(エミッタを正、コレクタを負)と、電流はまったく流れず $\beta_R = 0$ (RはReverse biasを示す)である。 $\beta_R = 0$ となるのは、(i)ベースのキャリア濃度が高いため、ホモ接合エミッタではベースからエミッタ(M-GaAs層)への正孔注入が支配的になり、エミッタ注入効率が激減するため、(ii) M-GaAsの面積がP-GaAs

$$5) V_P = \frac{\epsilon}{2\epsilon} \frac{(N_m + N_p) N_p}{N_m} \cdot W^2 \text{ である。}$$

に比べて広いという構造的制限によるためである。

図6.1, 図6.2の素子では問題にならないが、時としてコレクタ電流の立ち上がりの鈍い素子が現れる。^(*)

これは大部分、エミッタGaInAlAsへのオーミック接触の不良による。 $\alpha > 0.7$ の素子では特にオーミック接触への配慮が必要である。 α が大きい場合には、前章で示したM-GaAs/M-(GaAl)As/p-GaAs/M-GaAs構造が有望である。

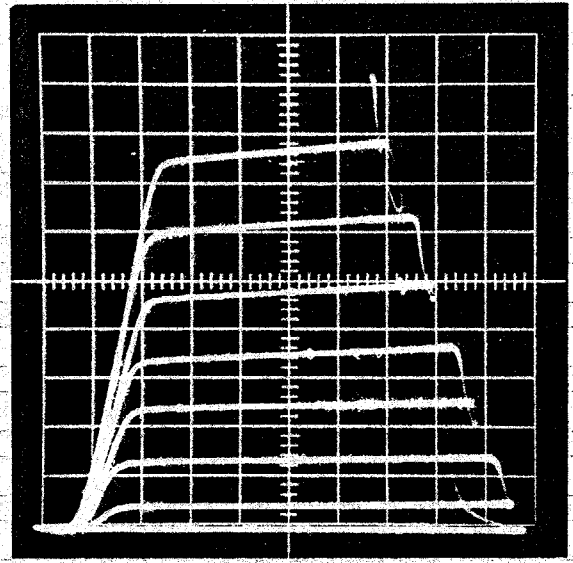
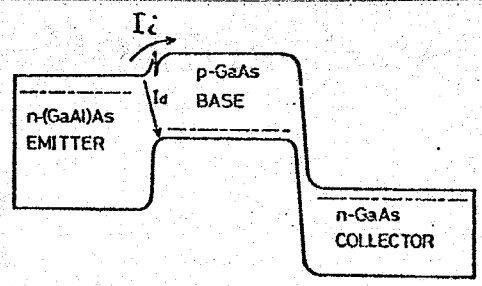


図6.3はM⁺/M/P/Mトランジスタのエミッタ接地特性であり、低抵抗オーミック接触が容易に得られる。

図6.3. M⁺/M/P/M 4層構造トランジスタのエミッタ接地特性。横軸: 0.5V/div, 縦軸: 2mA/div, I_B: 5 μ A/step

6.3 エミッタ接合部における電流輸送機構

トランジスタの特性はエミッタ接合部における電流輸送機構が支配されている。そこでエミッタ接合部の電流成分として、図6.4に示すように、エミッタからベースへの電流注入電流 I_c と無効電流成分 I_d を考える。



エミッタ接合構造では正孔注入電流は無視できる。除エミッター-ベース間に電圧を印加して、光スペクトルを観察したが、正孔の注入による発光ピークはまったく認められなかった。

図6.4. ヘテロ接合トランジスタにおける注入電流 I_c と無効電流 I_d 。

無効電流成分としては次の6種類が考えられる(図6.5参照)

- (1) 空乏層内部でトラップレベルを介して再結合し、recombination-

(*) 具体的な例は図6.13, トランジスタの温度特性によられる。

eneration model に基づく電流成分⁽¹⁰⁷⁾理論式は Shockley により導かれ
おり)

$$I_{dt} = \frac{qW}{2} \cdot \omega \cdot v_{th} \cdot N_t \cdot n_i \exp(qV/2kT) \quad \dots (6-1)$$

表される。ここに W : 空乏層幅, ω : 捕獲断面積, v_{th} : キャリアの熱速度,
 N_t : トラップ濃度。

(1) 図 6.5 に示す recombination - tunneling model⁽¹⁰⁸⁾ に従う電流成分。

$$I_{dr} = BN_t \cdot \exp[-4(2m_T)E_b^{3/2}/3ehA] \quad \dots (6-2)$$

ここに B : 定数, N_t : 禁制帯におけるトラップ密度, m_T : tunneling mass,
 E_b : 電子がトンネルしなければならないエネルギーの障壁, A : トンネルを
こす領域での電界。

A として接合における最大の電界強度を用いれば, $A = 2(V_0 - V)/W$,
 $E_b = W_0(V_0 - V)^{1/2}$ 。さらに $E_b = e(V_0 - V)$ 。これらの式から

$$\begin{aligned} I_{dr} &= BN_t \cdot \exp[-2(2m_T e)^{1/2} \cdot W_0(V_0 - V)/3h] \\ &= BN_t \cdot \exp[-\alpha(V_0 - V)] \quad \dots (6-3) \end{aligned}$$

ここに $\alpha = 2(2m_T e)^{1/2} \cdot W_0/3h$ は温度に対してほんのわずかに変化する値
である。つまりこの理論では $\log I - V$ 特性の傾きが温度に対してほとんど

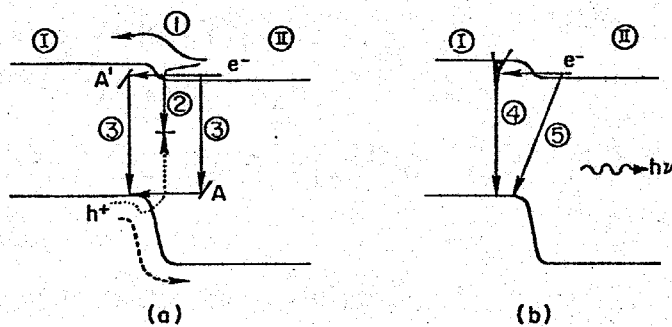


図 6.5 $m(\text{GaAl})\text{As}/\text{P-GaAs}$ ヘテロ接合に存在する電流成分。

- ①: 電子注入電流 I_e , ② 空乏層内部でトラップを介して再結合する電流 I_{dt} ,
③ recombination-tunneling model に従う電流 I_{dr} , ④ Band filling model に
従う電流, ⑤ Photon assisted tunneling による電流。

変化しないことを示している。

(c) Band filling model に従う電流⁽¹⁰⁹⁾

Band filling mechanism とは図6.5 ④ で示すように、n-Ga_{1-x}Al_xAs の伝導帯中の電子が、p-GaAs の tail state にトンネルし、価電子帯の正孔と発光性の再結合をすることである。

(d) Photon Assisted tunneling

またの名を radiative tunneling というが、n-Ga_{1-x}Al_xAs の伝導帯に存在する電子が p-GaAs の価電子帯に発光を伴ってトンネルするメカニズムである。Ashley⁽¹¹⁰⁾ はベース幅が広い (~30μm) GaAs n-p-n 構造からの発光機構を検討し、300K ではエミッタからベースへ注入された電子がベース領域内で再結合して発光するが、77K では radiative な tunneling が存在するとしている。

(c)および (d) では電子の tunneling が電流に寄与していることから電流 I は

$$I \propto \exp(\alpha V) \quad \dots \dots (6-4)$$

仮定することができる。α は T には依存しない。

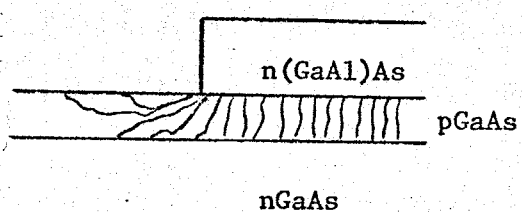
(e) ヘテロ接合面での界面準位を介して流れる電流成分 I_{dc}

界面準位を介して流れる電流については、ZnSe-Ge ヘテロ接合について Lovel と Milnes⁽¹¹¹⁾ が詳しく検討しており、界面再結合速度 J_{im} は

$$J_{im} = \int \frac{K_n K_p P_B N_{is}}{K_n M_B + K_p P_B} dE \quad \dots \dots (6-5)$$

与えられる。ここに $K_n = v_{th} \cdot \sigma_n$, N_{is} : 伝導帯の下 E (eV) に存在する界面準位密度。

(f) エミッタから注入された電子が、図6.6 に示すように、ベースの表面部で再結合することによる無効電流成分。



GaAs の表面再結合速度は 10⁶ ~ 10⁷ /sec と大きいが、少数キャリア拡散

図6.6 表面再結合による電流成分

が短い(5~10 μm)ため、エミッタ層が狭い(10 μm)場合を除いて大きな影響は与えないと思われる。

さてエミッタ接合部での電流輸送機構を評価するため、製作したトランジスタのエミッタ-ベース間の電流(I)-電圧(V)特性を測定した。図6.7に示すように $I < 10^{-6}\text{A}$ の範囲において0.40では $\eta = 2$ (300K), $\eta = 4.8$ (77K)、No. 58 2では300K, 77K共 $\alpha = 8/nkT =$

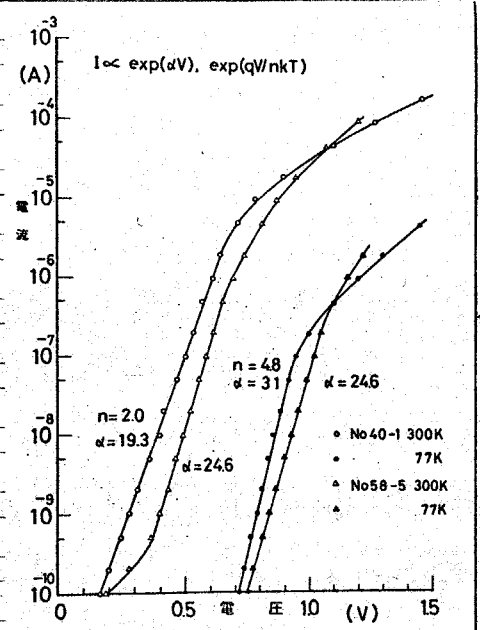


図6.7. エミッタ-ベース間の電流-電圧特性。

6一定となっている。従って室温では空乏内でトラップを介して流れる電流成分あるいは recombination-tunneling が支配的になっている。

しかしエミッタ-ベース間の電流-電圧特性からは、次の点を考慮すると正しい電流輸送機構は評価できない。

- (i) トランジスタ動作している電流範囲 ($> 10^{-6}\text{A}$) では、直列抵抗の影響が現れ、傾きを評価できない。
- (ii) もし直列抵抗を無視できる程度に小さくできても、トランジスタ動作している範囲では、エミッタ-ベース間の $\log I-V$ 特性の傾きから評価される η は1になり、エミッタ電流の中に含まれる無効電流成分を分離できない。たとえば $I_E = 10\text{mA}$ で $\beta = 100$ であるとして、ベース輸送効率 $\eta < 1$ であると仮定すれば、0.1mAの電流がエミッタ接合部で無効電流として存在するはずである。一方9.9mAは $\eta = 1$ 、つまり注入電流であり、エミッタ接合における $\log I-V$ 特性からは10mA中の0.1mAの成分を分離することは不可能である。

そこで本研究では、電圧要素を一切含まず、しかもエミッタ電流の中に含まれる極くわずかな無効電流成分をも分離できる解析方法を導いた。

まずトランジスタ動作の理論解析より、電子注入電流 I_i は

$$I_i \propto \exp(qV/kT)$$

一方エミッタ接合部で再結合する無効電流成分 I_d を

$$I_d \propto \exp(qV/mkT)$$

と置く。ここに V はエミッタ接合部における印加電圧である。以下の議論ではベース輸送効率を β とした。つまり少数キャリアがベース領域を走行している間に再結合する割合は極微で、増幅率 β はエミッタ接合部の注入効率のみで決定されるとした。したがって注入水準の増加と共に無効電流の割合が減少し、ベース領域を走行する間に再結合する電流成分とはほぼ等しくなると下記理論から知られて β は飽和する。

またエミッタ電流輸送機構の解析は、

(A) エミッタ電流の大部分がエミッタ接合部での再結合無効電流であり、したがって $\beta < 1$ の場合、すなわち $I_E \gg I_C$, $\beta < 1$.

(B) エミッタ電流の大部分がエミッタからベースへの少数キャリア注入電流であり、したがって $\beta > 1$ の場合、すなわち $I_E \approx I_C$, $\beta > 1$.

の二つの場合にわけて検討する。

(A) $I_E \gg I_C$, $\beta < 1$ の場合 (I_E : エミッタ電流, I_C : コレクタ電流)

$I_E \gg I_C$ では少数キャリアの大部分がエミッタ接合部で再結合し、無効電流としてベースに流れ込む。したがって

$$I_E \approx I_d \propto \exp(qV/mkT) \quad \text{---- (6-6)}$$

$$I_C \approx I_i \propto \exp(qV/kT) \quad \text{---- (6-7)}$$

(6-6), (6-7) 式の数値をとることにより、

$$\log I_C = n \cdot \log I_E + \text{const.} \quad \text{----- (6-8)}$$

ベース接地電流増幅率 α およびエミッタ接地電流増幅率 β はそれぞれ

$$\alpha = I_C / I_E \quad \text{---- (6-9)}$$

$$\beta = \alpha / (1 - \alpha) = I_C / (I_E - I_C) \approx I_C / I_E \approx I_i / I_d \quad \text{--- (6-10)}$$

$$\beta \propto \exp\{qV(1-1/n)/kT\} \propto I_E^{n-1}$$

$$\therefore \log \beta = (n-1) \cdot \log I_E + \text{const.} \quad \text{---- (6-1)}$$

B) $I_E \simeq I_c$, $\beta > 1$ の場合.

$$I_E \simeq I_c \simeq I_i$$

$$I_E - I_c \simeq I_d \text{ より}$$

$$\beta = I_c / (I_E - I_c) \simeq I_i / I_d$$

$$\beta \propto \exp\{qV(1-1/n)/kT\} \propto I_E^{1-1/n}$$

$$\therefore \log \beta = (1-1/n) \cdot \log I_E + \text{const.} \quad \text{---- (6-2)}$$

以上のように無効電流を $\exp(qV/nkT)$ と置くと、 $\log \beta$, $\log I_E$ の間には傾きが $n-1$ ($\beta < 1$), $1-1/n$ ($\beta > 1$) の関係が導かれる。

前述した無効電流成分のうち、(a)(b)(c)(d)(f) は上記モデルに従う。しかし界面準位を介した電流成分 (e) については、捕獲断面積の大小などにより β が I_E より一定であったり、 I_E に比例したりするが詳細は略す。!!!

4 電気的特性

4.1 直流エミッタ接地電流増幅率 β

前節での解析を基に、 $\log \beta - \log I_E$ 特性を測定した。直流電流増幅率 β (h_{FE}) はカーブの傾きあるいは、実際に直流電流増幅率を組むことにより測定した。図6.8 は No.256 および No.253 の基板から得られた素子のうち、最大直流電流増幅率 100 程度の素子について、

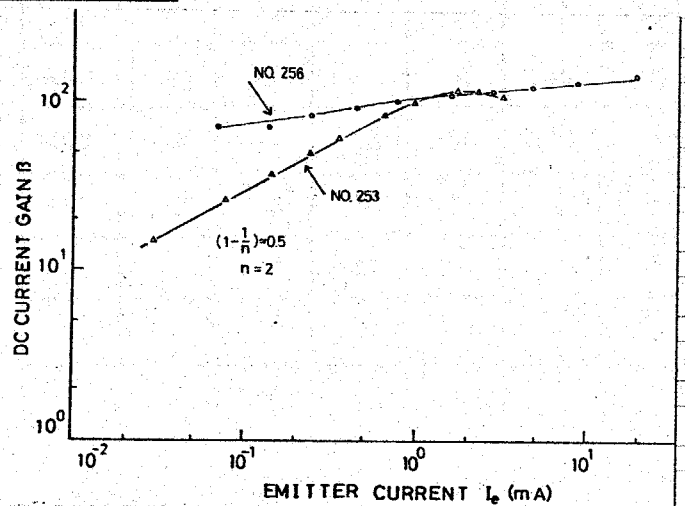


図6.8 $\log \beta - \log I_E$ 特性。 $n=2.0$ (No.253), $n=1.2$ (No.256)

$\log \beta - \log I_E$ をプロットしたものである。 $\beta \gg 1$ の領域では、前節の解析より $\log \beta - \log I_E$ の傾きは $1 - \frac{1}{m}$ と置くことができる。それぞれの傾きから m の値を評価すると $m = 2.0$ (No. 253), $m = 1.2$ (No. 256) となる。

$> 1 \text{mA}$ の範囲で β が一定値になっているのは、無効電流の割合が減少し、よりエミッタ注入効率がほぼ完全に1になり、 β がベースでの輸送効率、いなければベース幅で決定されるようになるからである。

同様に図6.9は No. 253 の wafer から切り出された個々のトランジスタの

$\log \beta - \log I_E$ 特性を示している。
 p-GaAs ベース層の厚さが若干不均一があり、しかも電流増幅率がベースの厚さに敏感である ($\beta \sim 2(L_m/W_0)^2$) た飽和電流増幅率に500から100までのバラツキがみられ、 $m = 2.0$ という値は一致している。

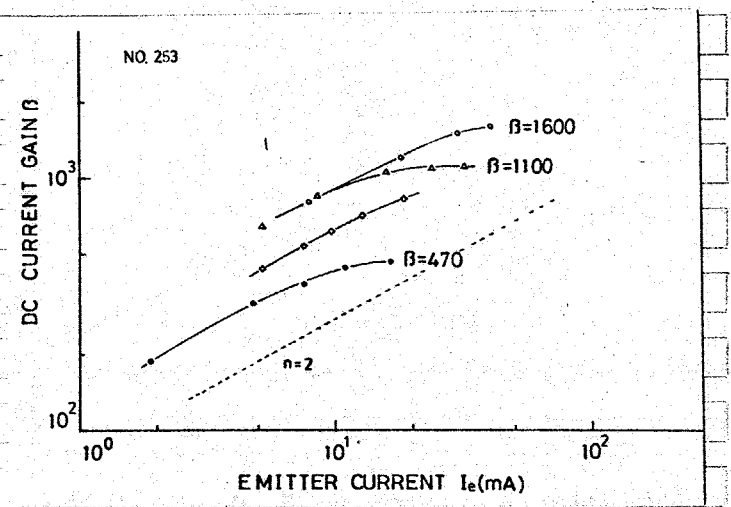


図6.9. No. 253の wafer から切り出されたトランジスタの $\log \beta - \log I_E$ 特性

各素子間の β のバラツキを評価するため、一枚の基板上に形成されたトランジスタにつき、電流増幅率を測定した結果図6.10である。個々の素子はエッチングにより絶縁されており、一つのまわりが一つの素子に対応している。つまりこの基板上には49の素子があり、トランジスタ動作したのが31個ある。他の素子(空白部分)

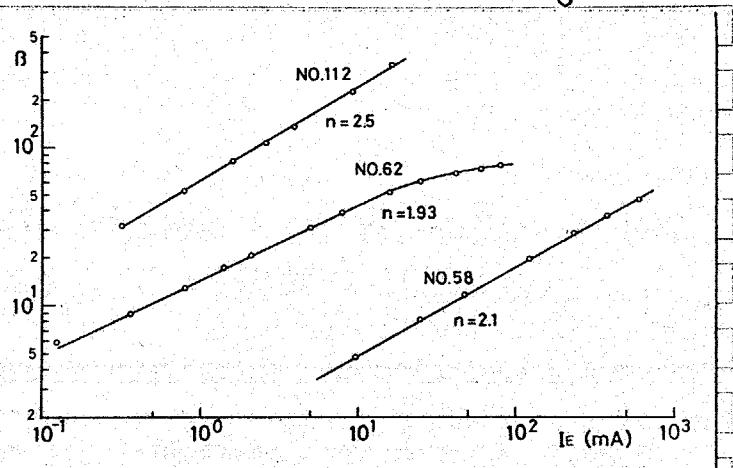
2	90	10			15	75
200	50	40		50	250	300
200	6	14	13	300	800	20
250	40	2	90	15		
600		120	200			
400		60	60			
		160	10			

図6.10 一枚の wafer 上での β のバラツキ。空白部分はトランジスタ動作を示さなかったことを意味している。

エミッタ-コレクタ間が短絡しているか、オーミック接触用の電極形成が不
 か、コレクタ接合の漏れ電流が他の素子に比べて極めて多くなっているかど
 る。またトランジスタ動作する素子の内、 β が2~20の素子はエミッタ接
 部あるいはベース層にわずかの(結晶成長上の)欠陥が存在するため、みか
 上 β が減少しているためである。 $\beta > 100$ の素子でのバラツキが純粋にベー
 層の厚さの相違によるものと考えられる。

図6.11 は 850°C から結晶成長を開始した他の素子につき、 $\log \beta - \log I_E$

プロットしたものであり、
 それ $m = 2.5$ (No.112),
 $m = 1.93$ (No.62), $m = 2.1$
 (No.58) となつている。



以上はすべて850°Cから結
 成長を開始したものである

図6.11. $\log \beta - \log I_E$ 特性。850°Cから結晶
 成長開始。

図6.12, NO.334 は
 800°Cから、またNO.339は
 750°Cより結晶成長を開始
 したものである。NO.334-1
 は $\beta_{max} = 1600$, $m = 1.7$,
 NO.334-2 は $\beta_{max} = 960$,
 $m = 1.5$, NO.339 は β_{max}
 170, $m = 1.1$ が得られてい
 ることが理解できる。

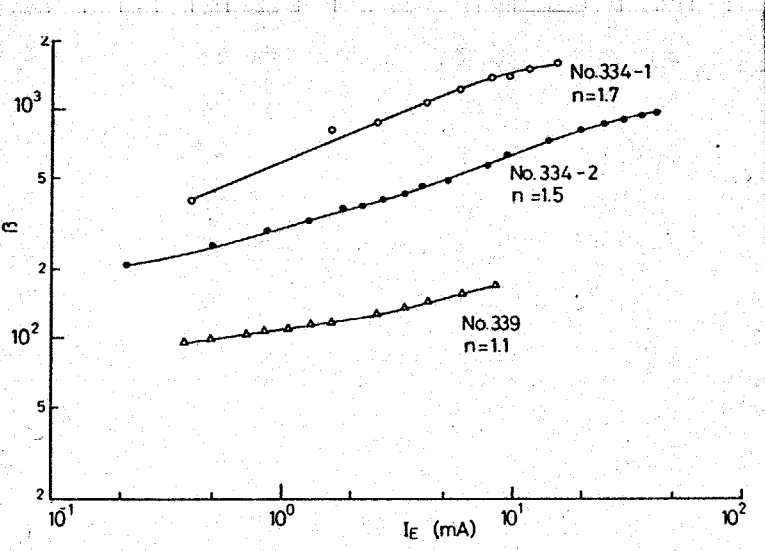


図6.12. $\log \beta - \log I_E$ 特性。800°C (No.334)
 750°C (No.339)から結晶成長開始

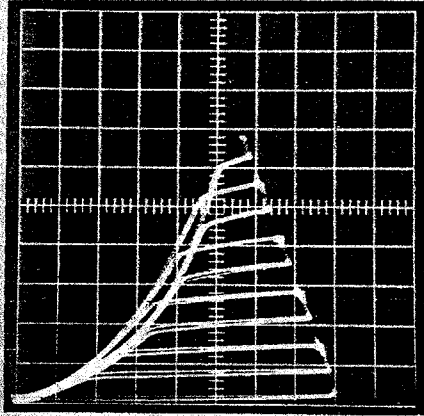
以上のようにして得られた結果をまとめて表6.1に示す。表には結晶成長温度、Alの仕込み量、p-GaAsベースおよびM-Ga_{1-x}Al_xAsエミッタのドーピング量も記されている。ベースのキャリア濃度はいずれも $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、エミッタのキャリア濃度は $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ である。nの値に注目すると、850℃の素子では大部分がn=2近くの値を示しており、低温での結晶成長ほどnの値が小さくなっていることが理解できる。無効電流成分に関しては6.6節で改めて検討するが、無効電流の主成分は空乏層内部でトラップを介して再結合する成分である。これを確認するため、次にトランジスタの温度特性を測定した。

表6.1 log β-log I_E特性から評価したn値。各素子におけるβの相違は、各素子でベース幅が異なるためである。

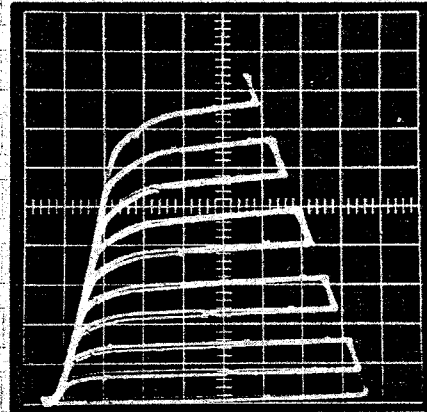
growth temp.	Al weight (mg/Ga500mg)	Ge doping pGaAs (mg/Ga500mg)	n-type doping nGaAlAs (mg/Ga500mg)	n value	current gain β
850	0.5	0.75	Sn 20	2.1	50
850	0.5	0.75	Sn 20	1.93	80
840	0.4	0.5	Sn 12	2.0	100
820	0.5	0.5	Sn 7	2.5	500
850	0.75	0.6	Te	1.9	750
850	2.0	1.5	Sn 3.3	2.0	1600
850	2.0	0.5	Sn 3.0	1.0	100
800	2.0	2.0	Te	1.4	1600
750	1.3	2.0	Te	1.1	170

4.2 トランジスタの温度特性

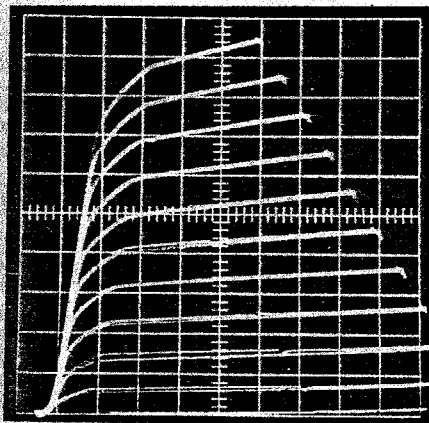
製作したトランジスタの温度特性を -200°C ~ 240°C までの広い範囲にわたって測定した。各温度でのエミッタ接地特性の一例を図6.13に示す。



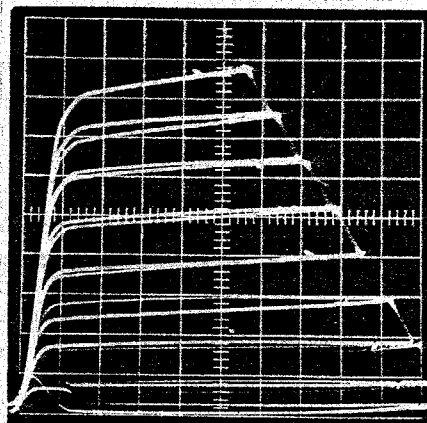
(a) -120°C , 0.5mA/div , $5\mu\text{A/step}$



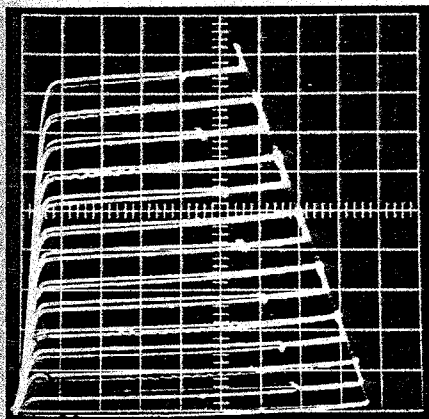
(b) -60°C , 0.5mA/div , $5\mu\text{A/step}$



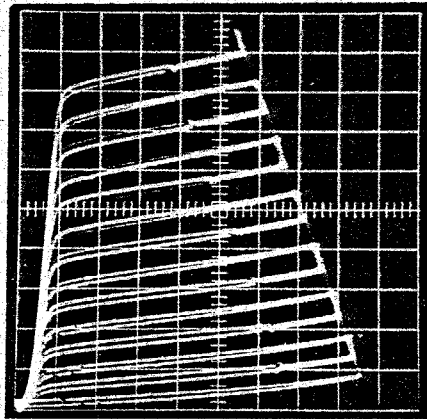
(c) 0°C , 1mA/div , $5\mu\text{A/step}$



(d) 60°C , 1mA/div , $5\mu\text{A/step}$



(e) 150°C , 0.5mA/div , $5\mu\text{A/step}$



(f) 210°C , 0.5mA/div , $5\mu\text{A/step}$

図6.13 トランジスタの温度特性。いずれも水平軸は 1V/div 。

各素子に共通している事は、

- 1) 低温ほど電流増幅率 β_{max} の値は小さくなる。室温以上では β_{max} の変化は小さい。
- 2) 室温で $m=2$ を示した素子は、温度を変えて測定してもやはり $m=2$ である。
- 3) -100°C 以下では、エミッタ層へのオーミック接触抵抗が増加し、コレクタ電流の立ち上がりが鈍くなる。
- 4) 200°C を越えるとコレクタしや断電流 I_{co} が急激に増加する。室温付近では通常 $\sim 10\text{ m}\mu\text{A}$ ($V_{CE}: 2\text{V}$) 程度のものが $\sim 100\text{ }\mu\text{A}$ まで増加する。またコレクタ電流も完全には飽和せず、コレクタ-エミッタ間のバイアス (V_{CE}) と共に増加傾向を示す。

図6.14は室温で $m=2.0$ を示すトランジスタの $\log \beta - \log I_E$ 特性の温度依存性を示している。室温から -190°C までの温度範囲で $m=2.0$ を示していること、および低温ほど β が減少している事が理解できる。

図6.15は室温で $m=1.1$ を示した素子の温度特性を示しており、 $T=-165^\circ\text{C}$ は β の I_E 依存性はまったく認められない。 β の値自身は温度と共に減少

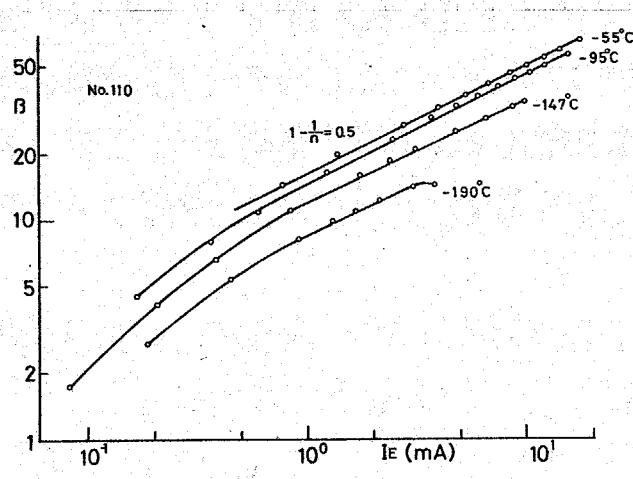


図6.14. 典型的なトランジスタの温度特性。
 -190°C ~ 室温の範囲で $m=2$ を示している。 β は
 低温ほど小さくなっている。

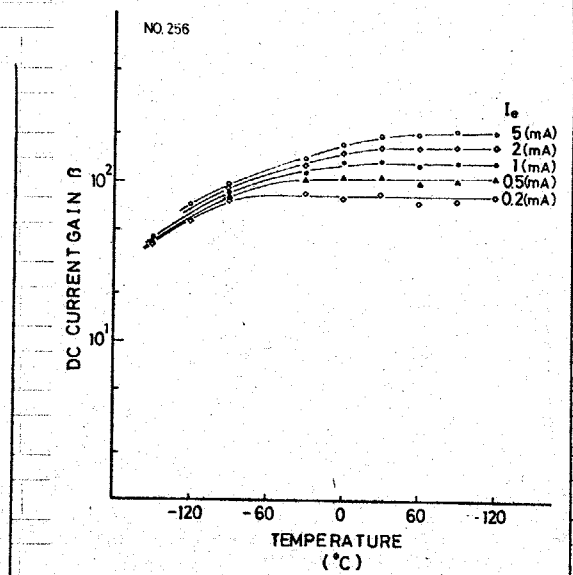
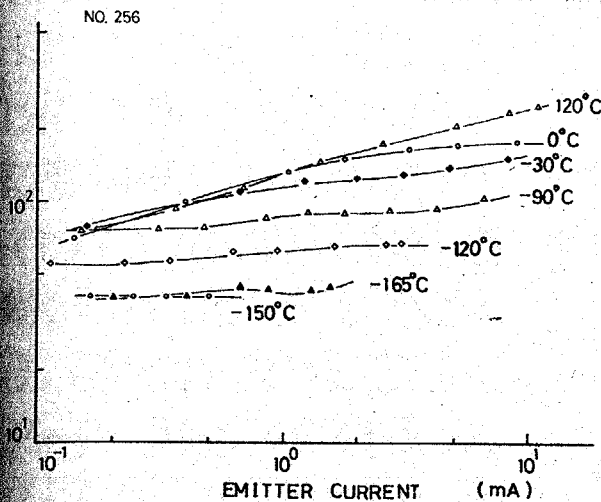


図6.15. $\log \beta - \log I_E$ の温度特性.

図6.16 β の温度特性.

ている。図6.16は β の温度依存性を、図6.15をもとにして書き直したものである。同図より、 -20°C から 120°C の温度範囲で β が一定であることが理解できる。無効電流が無視できるほど少ないとき、 β の温度依存性は p-GaAs 内の電子拡散長 L_n の温度依存性によつて支配されている。 L_n は少数キャリアの life time τ_n 、電子拡散定数 D_n 、電子移動度 μ_n を用いて、

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} = \sqrt{\tau_n \cdot \mu_n kT / e}$$

表される。 μ_n は低温ほど大きくなる。一方 τ_n は一般には低温ほど小さく、高温以上では大きくなる(*)。室温以下では μ_n の増加よりも τ_n および T の値の減少の方が大きく影響を及ぼすため、低温では L_n が減少し、 β は低下する。

以上で述べた温度特性は、本研究で得られた代表的な特性であるが、測定したすべての特性がどちらかに分類されるということではない。 $\beta < 10$ の素子で β が温度によつて複雑に変化したり、なかには $T = -150^\circ\text{C}$ 付近でまったくの0になり、再び -200°C 付近では $\beta > 10$ となる素子が存在した。これは空内部に存在するトラップが複雑な働きをするためであると考えられる。

本研究では太陽電池のスペクトル感度の温度依存性から τ_n の温度依存性を評価し、室温より高温側で τ_n が増加することを確認している。

5. フォト・トランジスタとしての動作

(GaAl)As/GaAsヘテロ接合フォト・トランジスタは、広い範囲の波に対して高い光感度を示す。すでに理論解析で明らかにしたよう(ア94)、(GaAl)Asの窓効果のある範囲ではほぼ一定の光感度を示す。図6-17は、 x の異なる種々のフォト・トランジスタの光感度スケール(外部回路に流れる電荷の個数/入射光子数)の相対値を示している。Ga_{1-x}Al_xAs

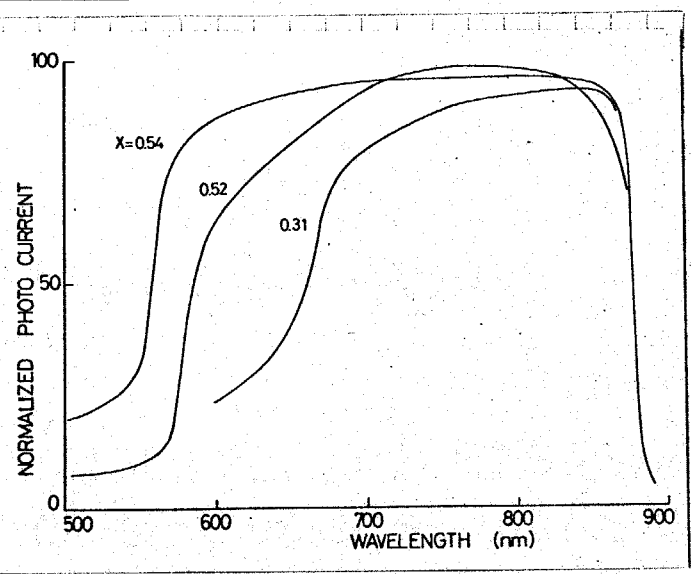


図6-17. フォト・トランジスタの光感度特性。

x が0.4と2の間接遷移を示すが、表面層が薄い(2~3 μ m)ため間接遷移の影響は現れず、Ga_{1-x}Al_xAsの直接遷移による禁制帯幅からGaAsの禁制帯幅に対応する広い波長範囲でほぼ一定の光感度を示している。

次にフォト・トランジスタの光電流-照度特性から、エミッタ接合部における電流増幅機構を評価する。4.4節で示した解析によれば、光感度 G はエミッタ電流増幅率 β に比例する。ここではベース端子を浮かした状態(base floating)での動作を考える。トランジスタに流れる光電流を I_{cp} 、トランジスタに光照射した場合、増幅されずに流れ出る成分を I_{po} とする。 I_{po} は入射光強度に比例する成分である。入射光強度を I_m とする。 $\beta \gg 1$ の範囲で考えれば、

$$G \propto \beta \quad \text{--- (6-13)}$$

$$I_{po} \propto I_m \quad \text{--- (6-14)}$$

$$I_{cp} = G \cdot I_{po} + I_{po} \sim G I_{po} \quad (\beta \gg 1) \quad \text{--- (6-15)}$$

β は無効電流が影響している範囲で

$$\log \beta = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \log I_{cp} + C_1 \quad \text{----- (6-16)}$$

(6-15) より

$$\begin{aligned} \log I_{cp} &= \log G + \log I_{p0} \\ &= \left(1 - \frac{1}{n}\right) \log I_{cp} + \log I_{p0} + C_2 \quad \text{[6-13を代入]} \end{aligned}$$

$$\therefore \log I_{cp} = n \cdot \log I_{p0} + C_2$$

$$\log I_{cp} = n \cdot \log I_{im} + C_3 \quad \text{----- (6-17)}$$

上式は $\log I_{cp}$ と $\log I_{im}$ の傾きが n であること、つまり入射光強度を照度表すことにすれば、照度の対数と光電流の対数の傾きが n になることを示している。以上は限られた照度範囲にのみ適用されるが、照度範囲を広げれば以下のようになることが予想される。

(i) 低照度ではトランジスタを流れる電流値は小さいため、無効電流成分の割合が多く $\beta \rightarrow 0$ となる。したがって光電流は増幅されずに流出する電流成分 I_{p0} のみからなる。 I_{p0} は照度に比例するので $n=1$ となる。

(ii) 中照度になると、電流注入水準が増加し、エミッタ接合における無効電流成分の割合が減少するため $\beta \gg 1$ となり、上記モデルに従って $\log I_{cp} - \log I_{im}$ の傾きは n となる。

(iii) 高照度になると無効電流成分が無視できるようになるため、 β は一定となり、光電流は入射光強度に比例し、高い光感度を示す。したがって $n=1$ 。結局広い範囲にわたって照度を変化させれば、傾きは 1, n , 1 と変化する。

以上の理論をもとに照度-光電流特性を測定した。照度は 1ルクスから 10万ルクスの範囲で変化させた。通常の照度計を用いると、低照度 (< 10ルクス) および高照度 (> 1万ルクス) での誤差が大きくなるため、照度計として較正された光検出素子 (5mm角) を用いた。

図 6.18 は No. 253, No. 256 の素子 (結晶成長開始温度 850°C) について照度-光電流特性を測定したものである。No. 253 では予想通り $n=1$, $n=2$, $n=1$ と変化しているが、No. 256 では測定照度範囲内で $n=1$ を示している。

また光電流も低照度において、NO.253の素子に比べてはるかに大きいことが理解できる。従って、NO.256では無効電流の影響を受けず常に高い光感度を示していることになる。

ここでフォト・トランジスタとしての光増幅率 (optical gain) を推定しよう。低照度で $m=1$ を示す直線 (NO.253 について) 各照度で増幅されずに流出する成分を表している。従って図6.18に示すように、この直線を延長し、光電流との比をとれば

この値が光増幅率 G を表すと考えられる。

NO.253では G の飽和値は ~ 100 となる。

NO.256に対しては G の値は評価できない

が、各素子の寸法が同じであることを考

えれば、NO.253の延長線をそのままNO.256に適用しても差し支えない。

この概算で ~ 80 となる。

光増幅率 G と β を比較してみよう。NO.253, NO.256の素子は図6.8で示した素子に対応しており、各素子の β は、 $\beta=160$ (NO.253), $\beta=100$ (NO.256) となっている。また m 値も図6.8と図6.18で一致している。

図6.19~図6.22は結晶成長温度を変えて製作したフォト・トランジスタの $I_{cp} - \log I_{em}$ 特性である。各図の中に描かれた特性は、すべて一つの基板上から切り出されたものであり、一つの基板内では特性 (特に m 値) がそろっていること、いふなれば m 値が結晶成長条件に支配されていることが理解できる。以上の図より、低温で結晶成長した素子は m が小さく、低照度での光感度が高くなっていることが理解できる。

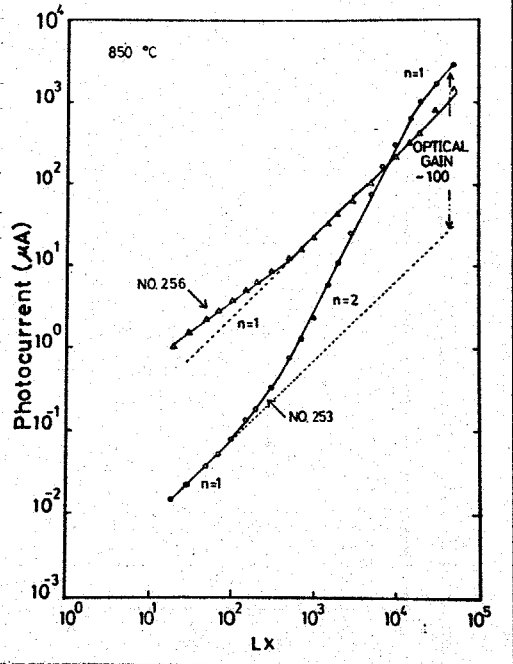


図6.18. 光電流-照度特性。

NO.253のトランジスタでは、高照度における光増幅率 $G \sim 100$ と計算される。同様にNO.256では $G \sim 80$ (一定) となっている。

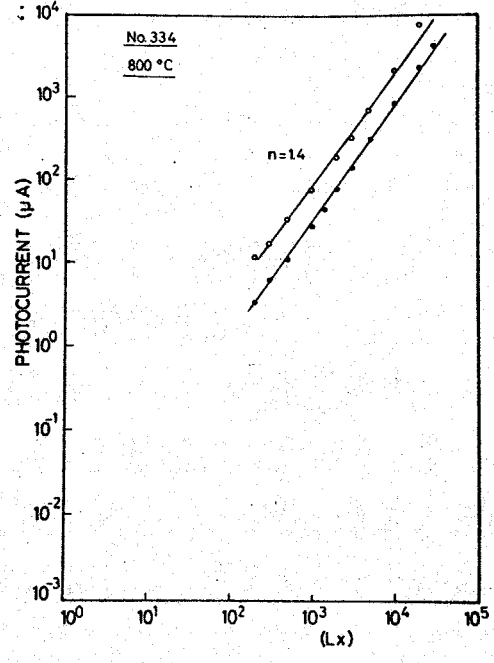
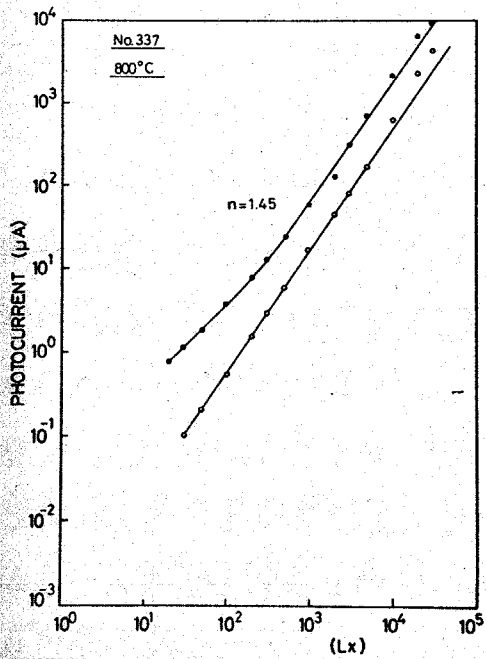


図6.19 光電流-照度特性。
結晶成長温度 800°C,
 $n=1.45$

図6.20 光電流-照度特性。
結晶成長温度 800°C,
 $n=1.4$

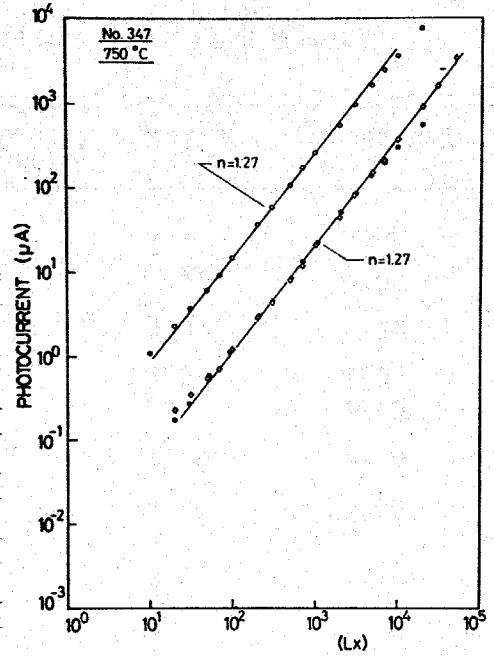
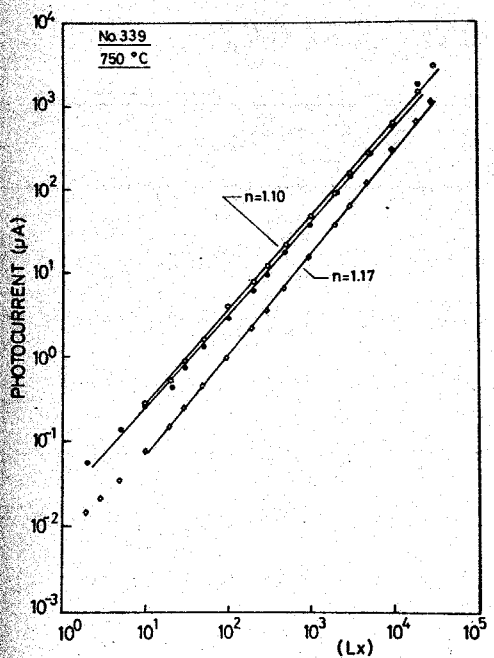


図6.21 光電流-照度特性。
結晶成長温度 750°C,
 $n=1.10, 1.17$

図6.22 光電流-照度特性。
結晶成長温度 750°C,
 $n=1.27$

本研究で製作したフォトトランジスタの n 値、および推定光増幅率 G を表2に示す。同表より、低温で形成したトランジスタほど n は小さくなる傾向があることが明らかである。また本研究で n が小さく($n < 1.5$)しかも $G \sim 100$ なる素子が得られたことは注目すべき成果である。しかし一方で n 値と晶成長温度との関係については、必ずしも統一した見解が得られていないのが確である。このことについては6.6節で検討する。

照度に対して $n=1$, $n=2$, $n=1$ と変化する素子では、低照度領域において光増幅がなく光感度はひどく低い。したがって実際には低照度で2端子フォトトランジスタとして使用することは不可能である。しかし本研究で製作したものはベース電極を備えており、3端子フォトトランジスタとして動作させることが可能である。

表6.2 2端子フォトトランジスタから評価した n 値と電流増幅率。温度は結晶成長開始温度を示し、実際のエミッタ接合成長温度はこれより数度低い。

No.	growth temp. (°C)	Al weight (mg/Ga500mg)	n value	current gain
339	750	1.3	1.1	~100
343	750	1.5	1.65	~100
344	750	1.3	1.55	~ 50
347	750	0.45	1.27	1000 ~100
334	800	2.0	1.4	~300
337	800	1.3	1.45	~100
253	850	2.0	2.0	~100
311	850	2.2	2.0	~100
256	850	2.0	1.0	~100

図6-23は3端子フォトトランジスタの動作特性を示している。図ではベースに電流を流し、ミッタ接合における電流注入レベルを上昇させて光電流を測している。測定回路を図6-24示す。入射光は機械的にチョ

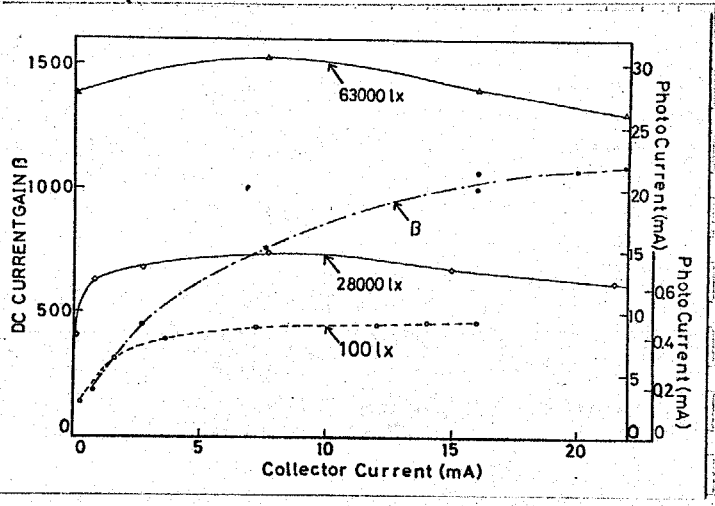


図6-23 3端子フォトトランジスタとしての動作特性。直流電流増幅率 β 、光電流が示されている。

プシ、シンクロスコープを用いて光電流 ΔI_c を測定した。6-23に示した素子は $I_c > 5 \text{ mA}$ において $\beta \sim 1000$ を示す素子である。 $I_c < 5 \text{ mA}$ では、急速に低下する。このよう素子を2端子フォトトランジスタとして動作させても低照度の高い光感度が得られないが、ベースに電流を流して3端子素子として動作させれば、低照度においても高い光増幅率 $G \sim 1000$ が得られる。たとえば同図100 lxの場合、 $I_c > 5 \text{ mA}$ では光電流は一定になっており、 $G \sim 1000$ であるが、 $I_c < 2 \text{ mA}$ では光感度が急速に低下している。なお照度が充分高い時は、2端子動作および3端子動作に大きな変化はあられず、高い光増幅率 $G \sim 1000$ を示す。また $I_c > 5 \text{ mA}$ の範囲では、光電流は照度に比例している。高照度(28000 lx, 63000 lx)において、 $I_c > 10 \text{ mA}$ の範囲で逆に光電流が減少しているのは、mitter crowdingによる影響である。

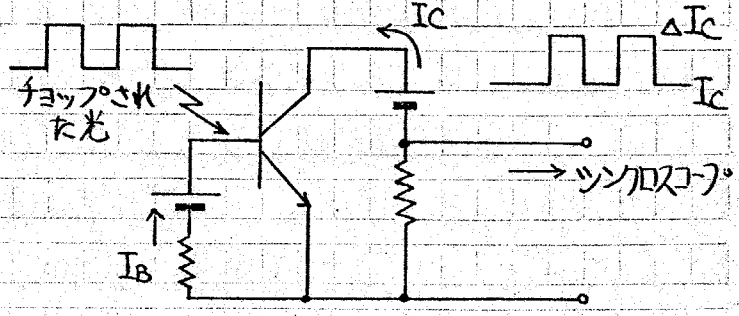


図6-24 測定回路。図6-23における光電流は ΔI_c を、 β は I_c/I_B を示す。

フォトトランジスタの周波数特性は6-8節で述べている。

6.6 トランジスタ動作に及ぼすトラップの効果

前節までに述べた (FET) トランジスタの電気的特性をもとに、エミッタ接合部における電流輸送機構を改めて検討する。まず得られた重要な結果をまとめる。

- (1) 本研究で製作した (GaAl)As/GaAs トランジスタのエミッタ接地電流増幅率 β は最高 1600 である。 β はエミッタ電流 I_E の関数であるが、平均して β_{max} は数 100 を示す。従ってエミッタ接合部での電流成分の 99% 以上は電子注入電流である。
- (2) 残りの 1% 以下が無効電流 I_d であり、 I_d により β の I_E 依存性が現れる。
- (3) I_d は $\exp(qV/nkT)$ で現され、 n は T に依存しない。
- (4) n の典型的な値は 2 であるが、結晶成長条件によつて 1~2 までの間で変化する。低温での結晶成長ほど n が小さくなる傾向がある。

6.3 節において述べた様々な電流輸送機構と、本研究で得られた結果を比較すると、無効電流成分 I_d は明らかに空乏層内でトラップレベルを介して再結合する電流成分 (6.3 節 (a)) である。recombination-tunneling による電流は極く低い注入水準で現れ、Bandfilling および Photon Assisted tunneling は $\exp(qV)$ と現されることから除外される。また (GaAl)As/GaAs 系では格子不整合にもとづく misfit dislocation は無視できるほど少ないので、界面準位を介した電流は存在しない。本節の結論、つまり I_d は空乏層内での再結合電流 I_{at} であるという結論は、 n トランジスタにおいてさえ I_{at} による β の I_E 依存性が現れることから察しても妥当である。ではどうして n が 1~2 までの素子が形成されるのだろうか。同一基板上に形成された素子はほとんどすべて同一の n 値を示すことから、 n 値が変化するの製作プロセス上の問題ではなく、結晶成長条件によつて決定されていると考えられる。 I_{at} の式を再び下に示す。

$$I_{at} = qW/2 \cdot \rho \cdot v_{th} \cdot N_t \cdot n_i \exp(qV/2kT)$$

I_{dt} はトラップ濃度 N_t のみならず空乏層幅 W , 捕獲断面積の, 真性キャリア濃度 n_i に比例する。しかし $m=2$ という値はわからない。ところが上式をくんに際して以下の重要な仮定をしている。つまり、

1. 非縮退状態であること。
2. トラップが単一レベルで、しかも禁制帯の中央部にレベルを有する。

いずれの仮定が崩れても、 I_{dt} は $\exp(qV/mkT)$ と簡単に表すことはできない。したがって実は必ず $m=2$ となる理由はないのである。なお製作したトランジスタのキャリア濃度はベース: $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, エミッタ: $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であり、いずれも退状態を示している。

以上のように必ずしも $m=2$ である必要はないが、本研究の場合、 m が小くなる、たのは N_t が少なくな、たとえるのが最も妥当である。そこで次 N_t について考察してみる。

ベースのキャリア濃度はエミッタに比べて充分高いため、空乏層は (GaAl)As にのびており、再結合過程はエミッタ (GaAl)As 内のトラップを介したのであるといえる。そこである結晶長条件のもとで (GaAl)As 内の N_t を減少したとしよう。すると、 β_{max} は一定であるとすれば、図6.25 に示すように、光電流 I_p -照度 I_x 特性、および β - I_E 特性は左側にツフトし、同時に m の値が小さくなる、たよう観測されるものと考えられる。

III-V族化合物半導体に存在するト

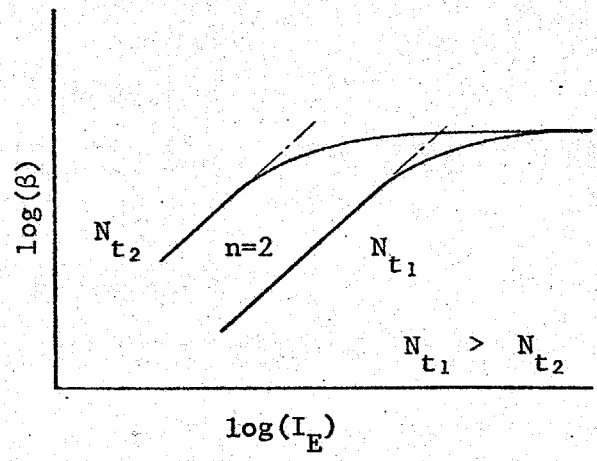
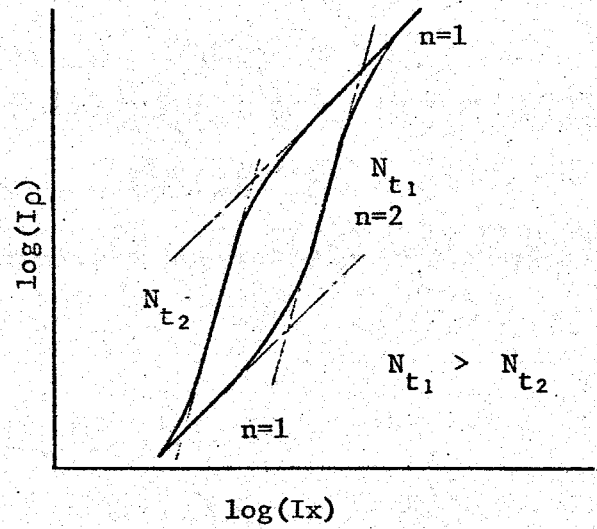


図6.25. トラップ濃度 N_t が、光電流 (I_p) 照度 (I_x) 特性、および電流増幅率 (β) - エミッタ電流 (I_E) 特性に及ぼす影響。

アップに関しては定説がないほど複雑であるが⁽¹²⁾、以下でトラップの形成要
を考える。

1) (GaAl)As, GaAs の stoichiometry からのずれに基づくもの。

図2.5 (P19) で述べた相図は, GaAs が完全に stoichiometry に形成で
きないことを示している。ある温度 T_s においてのみ stoichiometry な
GaAs が形成される。 T_s は $700 \sim 800^\circ\text{C}$ であり, この温度付近で結晶成長
した GaAs では, この種の trap が減少すると考えられる。西沢氏ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾
は蒸気圧制御温度差法により T_s 付近で結晶成長を行い, トラップの少ない
(GaAl)As, GaAs, GaP を形成している。

2) (GaAl)As/GaAs interface の stress によつて形成されるトラップ。

850°C 付近で (GaAl)As と GaAs の格子定数は一致しているが, 室温付
近での不整合により, 界面では 10^8 dyn/cm^2 程度の応力を受けている。従つ
て結晶成長温度から室温までの冷却過程でトラップが形成される可能性があ
る。結晶成長温度が低ければ, 同じ λ に対して, 不整合による応力は小さく
なり, N_t は減少する。

3) ドーパントとして添加した不純物による deep trap。

Zn などの不純物は浅いレベル以外に, 深いレベル, いわゆる deep trap
を形成する。

4) background の impurity による deep trap。

成長系に存在する O, Si, C などは deep trap として作用を及ぼす可能
性がある。

以上の点を踏まえてもう一度結晶成長条件を検討すると,

1) すべての素子に対しては適用できないが, 低温で結晶成長した素子ほとん
の値が小さい。

2) 確たる結論を出すには結晶成長の回数が少ないが, Al の組成比 λ , ドー
ピング量, ドーパントの種類と N_t の相関は認められない。

従つて低温での成長ほとんどの値が小さくなったのは, N_t が減少したからで

るといえる。しかしトラップ発生の mechanism は複雑で種類も多いため、その効果が最も dominant に影響しているか現段階で結論をくだすことは不能であるが、最も可能性の強いのが stoichiometry からのすれによるトラップであり、この点で stoichiometry がある程度制御できるという蒸気圧制御温度差法は有望である。

N_t に関する情報を得るための方法は数々提案されている⁽⁴²⁾。製作したトランジスタのトラップに関する情報を得る一つの方法は、p-n 接合の逆方向飽和電流 I_0 の TSC (Thermal Stimulated Current) を測定することである。拡散法で形成した GaAs n-p-n トランジスタにはトラップがひじょうに多く、TSC によりトラップレベルが評価できることが報告されている⁽⁴⁴⁾。本研究では n-(GaAl)As/p-GaAs 間の逆方向飽和電流を、77K から温度上げながら測定したことはあるが、TSC による peak は見出せなかった。これは TSC から得られる情報が background の漏れ電流の中に埋もれていることを意味している。

6.7 理論との比較

他のヘテロ接合トランジスタと比較して (GaAl)As/GaAs 系ほど理論とよく一致する組合せはない。図6.26 は第4章で示したベース幅 W_B 、少数キャリア拡散長 L_n 、エmitter 接地電流増幅率 β の関係図である。多くの素子について測定したわけではない。 L_n として SEM により測定した値、 $L_n = 5.8 \mu m \sim 6 \mu m$ を採用する(図3.29)。ベース幅は個々の素子について異なり、その β についてすべて測定するのは不可能で

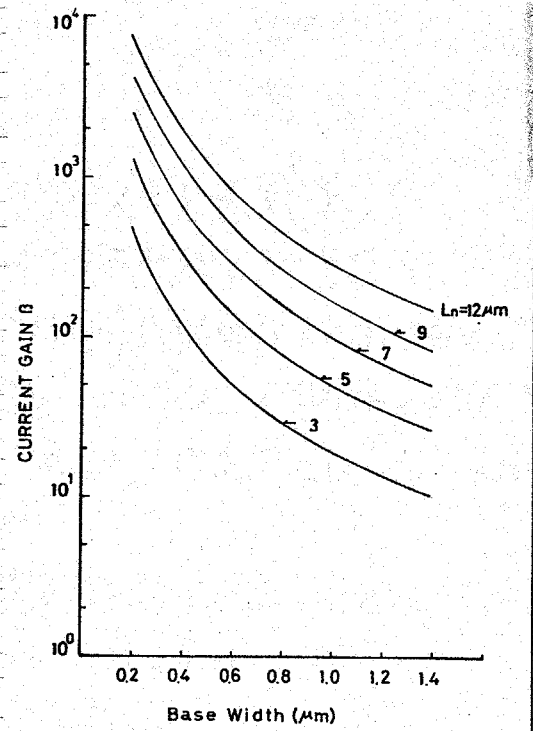


図6.26 電流増幅率 β とベース幅 W_B 、少数キャリア拡散長 L_n との関係。

るので、実際に得られる W_B の範囲として $W_B = 0.2 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ とする。
 の時同図より $\beta = 1600$ ($W_B = 0.2 \mu\text{m}$), $\beta = 800$ ($W_B = 0.3 \mu\text{m}$), $\beta = 450$ ($W_B = 0.4$
 μm), $\beta = 280$ ($W_B = 0.5 \mu\text{m}$) となる。したがって本研究で得られた β の飽和
 100 ~ 1600 は、上記計算値と比較しても妥当である。

本実験でのキャリア濃度(たとえばエミッタ: $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, ベース: $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)
 では、ベース領域への正孔の閉じ込めは、 $\alpha > 0.2$ のときほぼ完全になる。
 れと同じキャリア濃度をもつ GaAs n-p-n 本モ接合トランジスタではエミ
 タ注入効率が低く、計算上 $\beta < 1$ となる。実際にこの種のトランジスタを製
 すると β は 1 程度になる。したがって本研究ではヘテロ接合を利用したこと
 よりエミッタ注入効率が増大し、 β が 1600 にあよぶ素子が得られたと考え
 れる。

6.8 今後の課題

本研究では今まで

- 1) 高利得を得ること。
- 2) 低注入レベルにおいても利得の高いトランジスタを得ること。
- 3) 光感度のすぐれた GaAs フォトトランジスタを製作すること。

3点を中心に研究を進めてきた。そして今では直流増幅率 $\beta = 1600$ の素子が
 得られ、しかも暗電流が少なく光感度の高いフォトトランジスタが得られてい
 る。また今までの研究で重要な課題であった“低注入レベルにおいても β が高
 い素子”の結晶成長条件も明らかになってきた。

そこで最後に残った問題はトランジスタの周波数特性である。本研究では図
 27 に示す回路を用いてフォトトランジスタに流れる光電流の立ち上がり、
 立ち下がり時間 (t_r, t_f) を測定し、典型的な値として $t_r, t_f = 1 \mu\text{sec} \sim$
 $1 \mu\text{sec}$ を得ている。3端子素子では常にコレクタ電流が流れているため、2
 端子素子で問題になるベース領域でのキャリア蓄積効果は問題にならないが、

較的面積が大きいので、コレクタ接合容量 C_c とベースシート抵抗 R_b の積周波数特性が制限されている。 $t_r \sim 1 \mu\text{sec}$ は、Alferovらによる2端子 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ フォトトランジスタの $t_r \sim 1.5 \mu\text{sec}$ と比較してほぼ同じになっている。⁽⁸⁹⁾

高周波用トランジスタの製作においては、素子の微細化、特にコレクタ接合面積の微小化、およびベース電極の配置を再考しなければならない。また各電極コンタクトの抵抗を低下させることが必要である。こういう意味で、第5章5.10に示した $n^+\text{GaAs}/m\text{-(GaAl)As}/p\text{-GaAs}/m\text{-GaAs}$ 構造、あるいは m 拡散とプロトン照射を組合せた構造(図5.11)は、今後の高周波用素子へ応用には欠くことのできないものとなる。

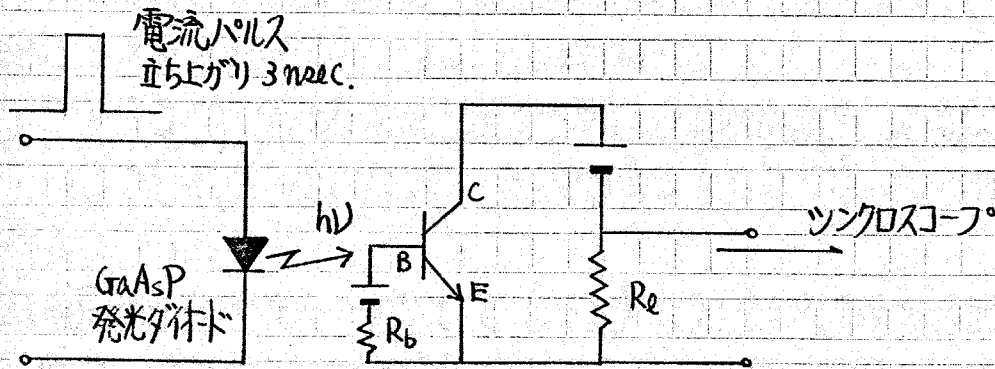


図6.27. フォトトランジスタの応答速度の測定回路。

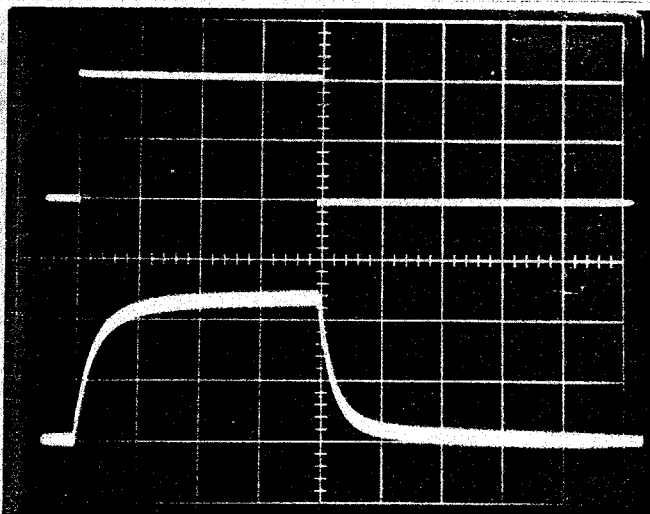


図6.28.

応答速度の測定例。

上; 発光ダイオード, 電流パルス波形。立ち上がり $\sim 3 \text{ nsec}$ 。

下; フォトトランジスタの応答波形。立ち上がり $\sim 3 \mu\text{sec}$ 。 $I_c = 5 \text{ mA}$, $I_B = 0.08 \text{ mA}$, $\beta = 63$, $R_c = 1 \text{ k}\Omega$ 。

水平軸 $5 \mu\text{sec}/\text{div}$ 。

6.9 本章のまとめ

(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合 (フォト) トランジスタの研究において得られた結果を改めて下に示す。

- 1) 直流電流増幅率 1600 が得られた。この値は (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合が界面準位のない理想的なモデルに従うことを裏付けている。
- 2) GaAs を用いたトランジスタであるため、77K の低温から 250°C の高温まで正常なトランジスタ動作を示す。
- 3) エミッタ接合部における電流成分の約 99% は電子注入電流である。残り約 1% は無効電流である。無効電流は空乏層内部でトラップを介して流れる再結合電流である。電流注入水準の増加と共に、エミッタ電流に占める無効電流の割合は減少し、 β は増加する。無効電流の割合が減少し、ベース領域で再結合する電流と同程度になると β は飽和する。
- 4) フォトトランジスタの光電流と照度の関係を調べた結果、光電流が β に比例していることが明らかになった。光増幅率 G も β と同様に無効電流の影響を受ける。
- 5) 結晶成長条件をパラメータとして (フォト) トランジスタ動作を検討したところ、低温 (〜750°C) での結晶成長ほど、トラップの少ない (GaAl)As, GaAs が形成されるという結論が得られた。ここにおいてはじめて低注入水準においても β あるいは G が低下しない高利得 (フォト) トランジスタの形成が可能になった。
- 6) フォトトランジスタの立ち上がり、立ち下がり時間は $\sim 1 \mu\text{sec}$ である。

第7章 太陽電池開発研究の現状

第7章～第10章では、(GaAl)As/GaAsヘテロ接合型太陽電池の研究開発について述べている。第8章では本研究の提案による graded-bandgap(GaAl)As/GaAs 高効率太陽電池の基礎解析について、第9章では従来から知られていた p-(GaAl)As/p-GaAs/m-GaAs 太陽電池の高効率化について、また第10章では GaAs太陽電池の価格を大幅に減少させる方法として剝離薄膜法について述べている。

本章ではこれらの具体的な提案および実験的検証を述べるのに先立ち、現在太陽電池が置かれている立場および将来の見通しを明らかにする。

7-1 太陽エネルギーの利用と太陽電池

昭和48年秋のいわゆる“オイルショック”以来、新しいエネルギー技術の開発が急がれている。新しく注目されているエネルギーには原子力、太陽エネルギー、地熱などがある。このうち太陽エネルギーは特に公害のない clean なエネルギーとして、あるいは無尽蔵であるという点で最も注目されている。

太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するプロセスは 1) 太陽熱発電、つまり太陽光→熱→電気変換と、2) 太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽光発電とに分類される。現在はあらゆる可能性を探る目的で同時に、両方式による大規模発電の経済的見通しが検討されている。

太陽光を直接電気エネルギーに変換するのが太陽電池である。太陽電池を個人住宅の電源や商用電源に使おうという計画は、米国では ERDA (エネルギー研究開発局) が、我が国では通産省がサンシャイン計画を中心に進めている。ERDA の計画は、1985 年に 100 MW、2000 年には 30 GW を太陽光発電から供給することを目指している。これは予測される米国の全エネルギー需要のそれぞれ約 0.005%、1% に相当する。この計画を実現するために 1985 年に 1 W あたり約 150 円を太陽電池を生産する予定である^(*)これは現在の年間の

(*) 発電コストの定義は 7-3 節で詳しく述べられている。

産量の 5000~10000倍にも及び、太陽電池が将来一大産業にのし上がることを示唆している。我が国のサンシャイン計画は、2年前に3~5万円していた太陽電池の発電コストを、1980年度までに1/100にするのが一応の目標である。

このような国家的政策を背景に、太陽電池の低コスト化につながると思われる手段は、現時点ですべてが検討されている。図7-1は国内外で検討されている低コスト化への試みを分類したものである。太陽電池低コスト化への基本方針は、

- 1) 製造工程の自動化および簡略化
 - 2) 原材料の低コスト化
 - 3) 高効率化あるいは集光による単位面積当りの大出力化
- 3点に分類されると考えられる。以上の点をもとに図7-1をながめよう。

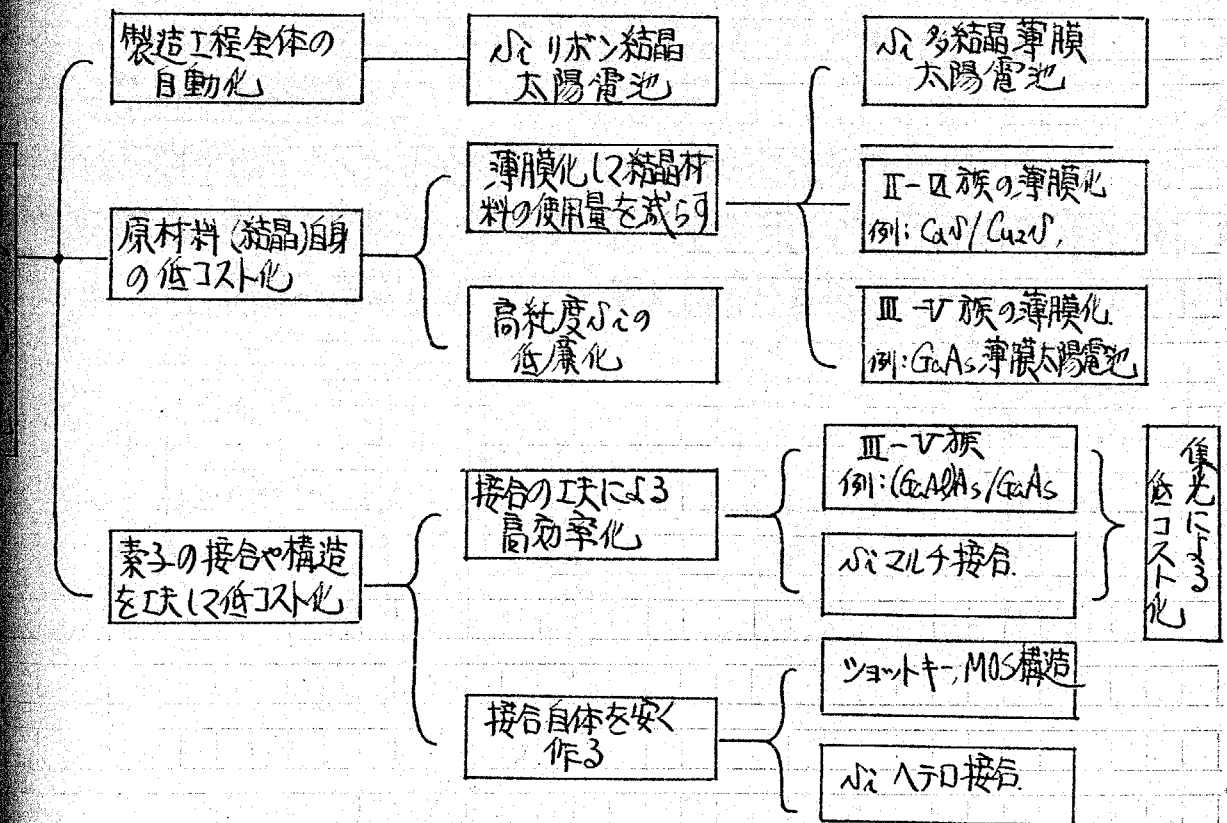


図7-1 太陽電池の低コスト技術

シリコン結晶

製造工程全体を自動化することにより低コスト化を目指したのがシリコン結晶である。シリコン結晶とはその名が示す通り、シリコン状にシリコンを引き上げたのであり、これを巻き取ることにより太陽電池の製作プロセスを完全に自動化することが可能となる。もともとは米国モービル・タイコ・ソーラー・エナジーの特許によるが (EFG, Edge-defined Film-fed Growth) ^{(115)~(120)} が国においても通産省の委託を受けて東芝 ^{(121)~(124)} と東洋ツリコン ^{(125)~(126)} がシリコン結晶に取り組んでいる。東芝のシリコン結晶法は、図7.2 (b) に示すように、モービル・タイコ社のEFG法 (同図(a)) とよく似ているが、キャピラリー先端の造りが異なる。一方東洋ツリコンは、同図(c) に示すように横引き法を独自に発し、結晶成長速度がEFG法よりも一桁はやく ($\sim 30 \text{ cm/min}$) できるといふ点で注目されている。モービル・タイコ社では幅 2.54 cm, 厚さ 200 μm , 引き上げ速度 2.5~3.8 mm/min のシリコン結晶により、太陽電池の効率 10% を得ている。一方東芝においても効率 8% 近いものが得られている。

多結晶薄膜太陽電池

現在太陽電池のコストが高くなる一つの原因に原材料費がある。そこで一つ太陽電池に用いる原材料、つまりシリコンの量を減少させる目的で開発されているのが、シリコン薄膜太陽電池である。一般には安い基板 (カーボン, アルミニウム)

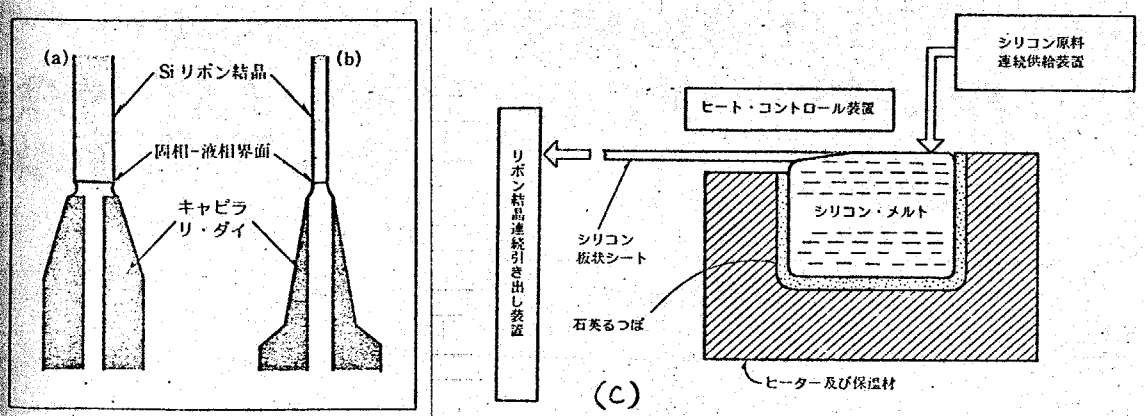


図7.2 シリコン結晶成長法。(a) モービル・タイコ社のEFG法, (b) 東芝の方法, (c) 東洋ツリコンによる横引き法

に Si 薄膜を形成している。米国 Southern Methodist 大学^{(127)~(129)} では、 Si ファイトあるいは粗製 Si を基板として、 Si を数 $10 \mu\text{m}$ 気相成長することにより薄膜太陽電池を形成し、変換効率 8% (粗製 Si 基板, AM1) を得ている。我が国では日立中央研究所⁽¹³⁰⁾ と日電中央研究所⁽¹³¹⁾ がそれぞれ独自方法で開発を進めている。効率は 4% (日立) である。

これらの薄膜はすべて多結晶で効率は低いが、単結晶薄膜を形成する目的で *lines* により剝離薄膜法が提案されている⁽¹³²⁾。

II-VI 族半導体の薄膜化^{(133)~(138)}

II-VI 族太陽電池の研究は古くから行われているが寿命の短いことが問題だとされていた。II-VI 族太陽電池の中心は、松下により開発された $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ セラミック太陽電池^{(139)~(140)} である。この太陽電池に関しては、劣化の原因が解明され、信頼度も向上している。松下は劣化が Cu イオン移動によるものであることをつきとめ、 Cu_2S 層を厚くすることにより長寿化に成功した。その他 CdS/CdTe ヘテロ接合⁽¹⁴¹⁾ なども注目される。

Si マルチ接合

現在実用化されている Si 太陽電池では、太陽光を数 100 倍集光することは可能である。現在のセルは効率を上げるため表面層を極く薄く ($0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$) であるからである。そこで Si においても集光が可能ないように設計された Si マルチ構造である。図 7.3 に電総研の提案によるマルチジャンクション太陽電池⁽¹⁴²⁾ を示す。その他さまざまな Si 集光型太陽電池が提案されている詳細は略す^{(143)~(151)}。

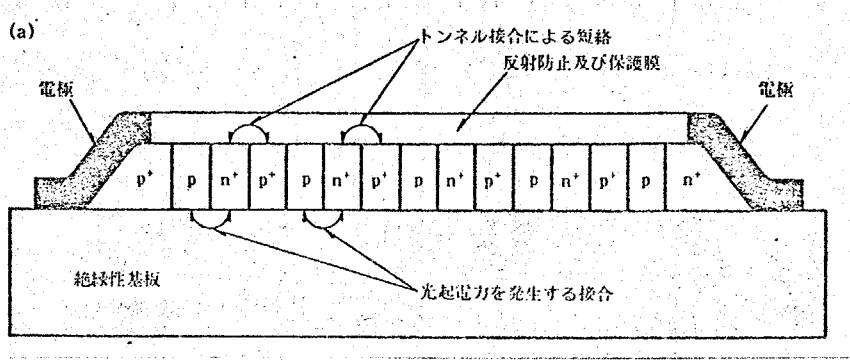


図 7.3, Si マルチジャンクション太陽電池 (電総研)

ショットキ-障壁, MOS構造

多結晶薄膜に接合を形成する最も簡単な方法は、ショットキ-障壁あるいはMOS構造にすることである。近年この方面での開発が進み、報告例も多い。

(159) 特におよ、GaAs薄膜の接合形成に用いられている。

II-V族化合物半導体太陽電池

7.2節で詳しく述べる。

その他

以上述べた構造以外にも、多種多様の太陽電池が報告されている。ここぞこらすべてを論ずるには多大の紙面を要するので、参考文献をあげるのに留め(160)~(168)

7.2 化合物半導体太陽電池の現状

太陽電池から得られるエネルギー変換効率をいろいろな材料で検討してみる。図7.4に示すように、理論的にいよりも望ましい半導体が2~3存在する。しかし現状ではGaAsのみが結晶成長をはじめ、結晶学的性質ならびに光学的、電気的特性がよく調べられている。

化合物半導体太陽電池の研究にはい

つかの道があるが、最終目標はあく

でも安価な太陽電池の製作プロセス

確立することである。図7.5は

As系太陽電池の研究経過を示して

る。まず(GaAl)As/GaAsヘテロ

接合構造あるいは本研究の提案による

graded-bandgap構造(GaAl)As

による変換効率の向上が計られた。し

かしいくら高効率を得られたとしても

固なバルク基板を用いていたのでは

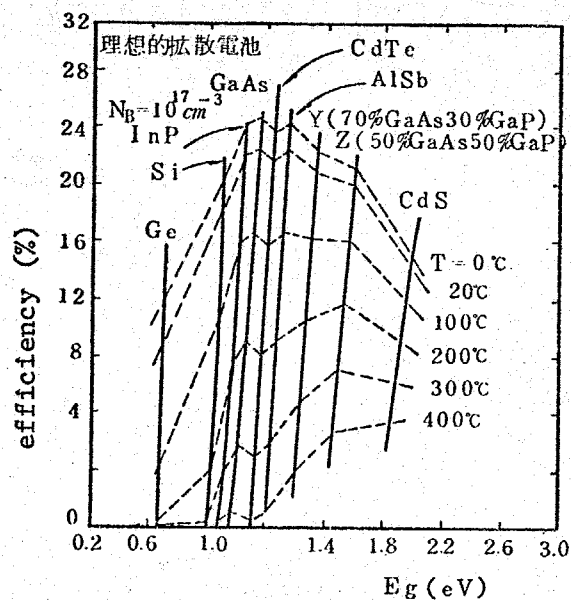


図7.4 太陽電池の変換効率と禁制帯幅の関係

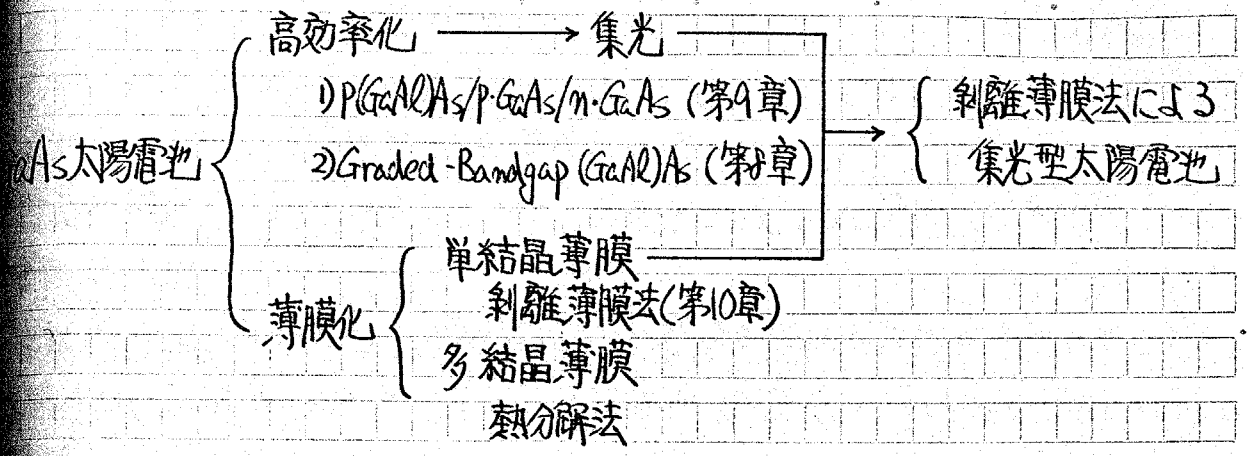


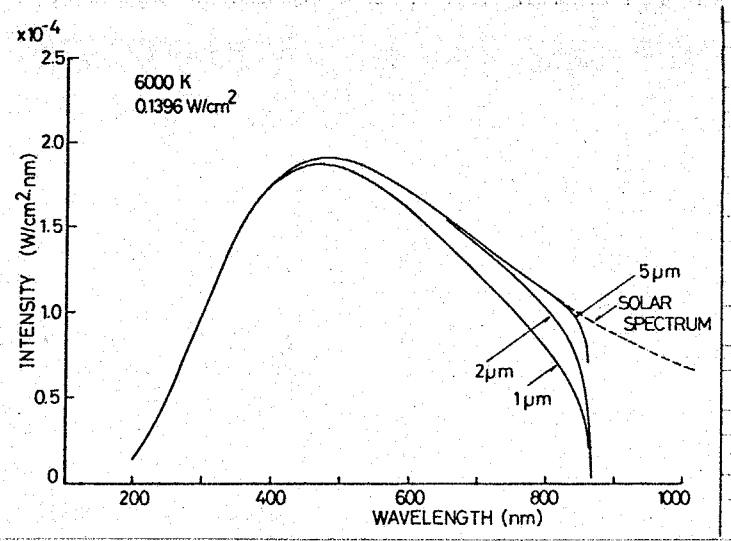
図7.5 GaAs系太陽電池の研究経過

太陽電池の低コスト化はとても望めない。しかし幸なことにヘテロ接合構造にしたことにより、表面のシート抵抗を極めて小さくすることが可能となり、 10^4 倍はとも考えられなかった集光度(≧1000倍)での動作が実現されるようになった。集光器自体の価格があるため、1000倍集光すれば価格が $1/1000$ になるわけではないが、集光によりGaAs太陽電池の価格は大幅に減少する。

GaAs太陽電池低コスト化のもう一つの道は薄膜太陽電池の形成である。

AsはSiと異なり、直接遷移型材料であるため吸収係数が大きく、GaAsにとって利用できる太陽光の90%以上を吸収するためには、図7.6に示すよ

うに2~3 μm あれば充分である。しかし薄膜を形成するためサファイアなどの高価な基板を用いていたのでは何にもならない。このような観点から、どのような基板上にも結晶が成長する熱分解法による薄膜の形成(171)が注目されている。



うまでのGaの埋蔵量が少な(172)という資源的制約から考

図7.6 GaAs薄膜内で吸収される太陽光入射エネルギー

でも、GaAsの薄膜化は望まれることである。一般にこの方法により得られるものは粒径の小さい多結晶であり、効率は低い。ところが本研究で開発が進められている剥離薄膜法では単結晶薄膜が得られ、しかも(GaAl)As/GaAsヘテロ接合構造にすれば集光することも可能である。剥離薄膜法は第10章において詳しく述べる。

GaAsを用いるかぎり、 870 nm 以上の長波長領域の太陽光を利用することができない。最近になってJamesは多層連結太陽電池(stacked structure)を提案し⁽¹⁷³⁾ GaAsを通過してきた 870 nm 以上の波長領域の光を禁制帯幅の小さいInP/InGaAsなどのヘテロ接合型太陽電池で受けければ、変換効率の理論限界が40%まで伸びることを明らかにした。具体的な構造を図7.7にする。このようにすれば確かに変換効率は向上するが、長波長領域の光を利用するために太陽電池の構造自体を複雑にするよりも、むしろ集光した時に生ずる熱と同時に、 $0.87\text{ }\mu\text{m}$ 以上の光は熱発電によりエネルギー変換した方が経済的であろう。

なおおよび(GaAl)As/GaAs構造以外でエネルギー変換効率が10%を越すものはInP/CdS系である。Wagnerら^{(174)~(176)}はInP基板上にCdSを蒸着することにより効率 $\sim 4\%$ (AM2)を得ている。最近では高価なInP板にかわり、カーボンなどの安価な基板上にInP, CdSを蒸着しており⁽¹⁷⁷⁾その成果が期待されている。国内では日立中研によるInP多結晶薄膜が報告されている⁽¹⁷⁸⁾。

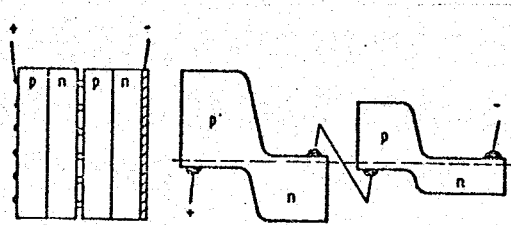


図7.7 stacked structure. (GaAl)As/GaAs太陽電池とInP/InGaAs太陽電池を連結する。

7.3 GaAs 太陽電池の経済的見通し

太陽電池の開発研究で最も重要な点は発電コストである。GaAs太陽電池の経済的見通しを述べる前に、太陽電池の発電コストの意味を明確にしよう。

発電コストとは1Wの出力を得るために必要な太陽電池の製造コストをいう。この値は現在の電気料金15円/kWhと直接比較することはできない。そこで両者の比較法を簡単に述べる。

発電コストを100円/Wとする。100円/WのWは実は peak W、つまり一日で最も太陽光が強い時点で、1Wの出力を得る素子を製造する費用が100円ということである。概算的な計算をする。通常太陽光の最大入射強度は $\sim 1000 \text{ W/cm}^2$ であり、この時太陽電池は1Wの発電をする。理科年表によると東京の年間積算受光量は 105 Wh/cm^2 である。従ってここで述べられている太陽電池は1年間が結局

$$1050 \text{ Wh} \sim 1 \text{ kWh}$$

の発電をすることになる。また太陽電池の寿命を10年とすると、太陽電池は10年間に $1 \text{ kWh} \times 10 = 10 \text{ kWh}$ の電気を生産することになる。太陽電池1枚にかかる費用が100円であるから、発電コストは結局

$$10 \text{ 円 / kWh}$$

となる。この値が現在の電気料金と比較すべき値である。ただしこの値には太陽電池の製造以外にかかる費用(配電等の設備)は含まれないことを念頭に置く必要がある。

太陽電池の将来目標価格を $\sim 100 \text{ 円/W}$ と定められているのは、実は上記の値(10円/kWh)と現在の電気料金を釣合のとれたものにするためである。

本節では GaAs 太陽電池に関する経済的見通しを把握する意味で、通産省サイエンス計画・太陽光発電委員会に報告された GaAs 太陽電池の価格試算を紹介する。表7.1は (GaAl)As / GaAs バルク太陽電池の原価構成であり、As材料費が構成比率 98.3% を占め、価格も 8507.8 円/W と現在の太陽電池に近いものになっている。しかし同試算では100倍の集光に

表7.1 (GaAl)As/GaAsバルク太陽電池の原価構成

項目	金額	構成比率
GaAs 材料費	8,365.4 (円/W)	98.30 (%)
その他材料費	21.8	0.26
人件費	44.7	0.53
電力・水道等	14.4	0.18
設備償却費	19.4	0.23
税金	2.7	0.04
土地・建物・設備	39.4	0.46
原価合計	8,507.8 (円/W)	100.0
100倍集光	270.5 (円/W)	
剝離薄膜法	201. (円/W)	

発電コストが 270.5 円/W まで低下すること、さらに本研究の提案による剝離薄膜法により GaAs 基板を 10 回まで使用することによれば、コストは 0.1 円/W まで低下できるとしている。同試作から、GaAs 系太陽電池において光および剝離薄膜法がいかに低コスト化に重要であるかが理解できる。

7.4 太陽電池の評価

本節では製作した太陽電池の評価方法を簡単に述べる。

変換効率

変換効率は次式から算出する。

$$\text{変換効率} = \frac{\text{最適動作電圧} \times \text{最適動作電流}}{\text{有効受光面積} \times \text{入射エネルギー密度}} \times 100 (\%)$$

$$\text{変換効率} = \frac{\text{最適動作電圧} \times \text{最適動作電流}}{\text{受光面積} \times \text{入射エネルギー密度}} \times 100 (\%)$$

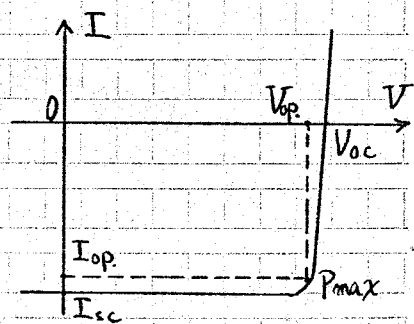


図7.8 太陽電池の動作

ここに

有効受光面積：素子の光入射面上の電極等の光遮へい物および光電効果のない部分の面積を光入射面積から差引いた面積。

受光面積：光入射側の素子面積。

線因子 (Fill Factor) F は次式で求められる。

$$F = \frac{\text{最適動作電圧 } V_{op} \times \text{最適動作電流 } I_{op}}{\text{開放電圧 } V_{oc} \times \text{短絡電流 } I_{sc}}$$

射エネルギー密度 P_{in} (W/cm^2) はサーモパイルを用いて測定する。一般に P_{in} は $70 mW/cm^2$ の範囲で測定しなければならない。

また測定条件として Air Mass 値 m を明記しなくてはならない。 m は次式により定義されている。

$$m = \frac{b}{b_0} \sec z$$

- し. b_0 = 標準気圧 (1013.6 mb)
- b = 採光時の気圧 (mb)
- z = 太陽の天頂距離

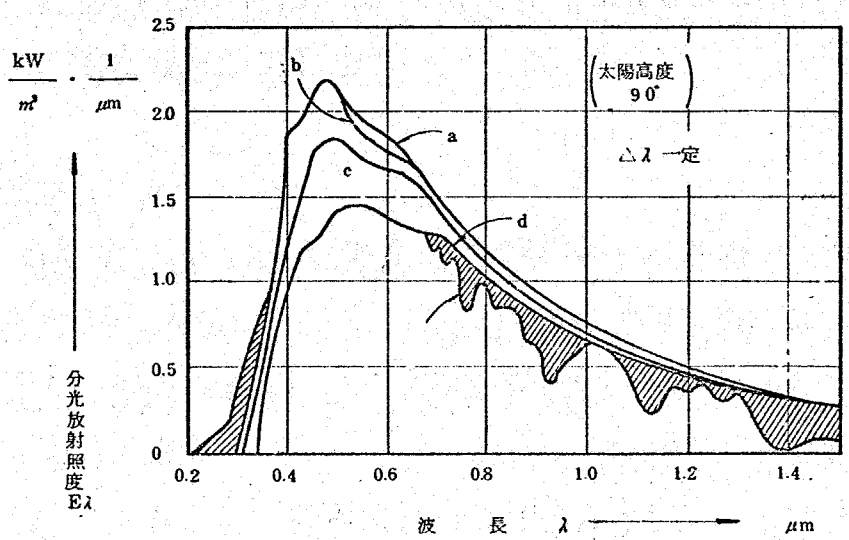


図7-9, 直射光の分光分布。a: 大気圏外太陽放射, b: オゾンによる吸収後, c: レイリー-散乱後, d: エ-ロソル(煙霧質)による吸収、散乱後, e: 水蒸気と酸素による吸収後、すなわち地表での直射太陽放射。

正式により、宇宙空間、つまり大気による吸収や散乱をまったく受けない場合は $m=0$ となる。地上では $m=1 \sim 2$ の条件で測定することが望まれる。一般に m 値が大きくなるほど太陽電池の効率は高くなる。GaAs や β -Si 太陽電池は 500 ~ 800 nm の波長範囲で高い光感度をもっているが、 m 値が大きくなると太陽光スペクトルが長波長側へソフトし (図7-9)、太陽電池にとって利用できるフォトン数が増加するためである。

自然太陽光以外の光源として、しばしばソーラーツミュレータが用いられる。ソーラーツミュレータとは自然太陽光と同じ分光放射特性および放射強度を有する人工光源であり、 $m=0$ の光源として用いられている。

分光感度特性

本研究では収集効率の波長依存性を測定した。収集効率は次式で定義される。

$$\text{収集効率} = \frac{\text{外部回路に流出する電子の個数 (1/sec)}}{\text{各波長における入射フォトン数 (1/sec)}} \times 100 (\%)$$

収集効率の絶対値を測定するためには、分光器から出た各波長の光の強度をサンプライドで測定し、その光がすべて太陽電池に照射されるようにしなくてはならない。しかしこのような微弱光の絶対強度を測定するのは困難なため、本研究ではすでに分光感度特性の測定された β -Si 標準電池を用いて測定短絡光電流を較正し、相対収集効率を算出した。

7.5 本章のまとめ

本章では太陽光発電における GaAs 系太陽電池の位置付けを明らかにした。これは β -Si をはじめ GaAs, CdS, InP などあらゆる材料でその理論効率および経済的見通しが検討されている。太陽光発電は10年、20年先を見越した大きなプロジェクトであり、今すぐにとどの材料で大規模発電を開始するかを決定する必要はない。したがって現段階ではより高効率で、しかも安価な太陽電池の開発およびそれらの製造プロセスを確立していくことが重要である。

第8章 Graded-Bandgap (GaAl)As/GaAs 太陽電池の基礎解析

1 はじめに

GaAs太陽電池で高効率を得られることは、すでに10数年前から理論的に予
 されていたが、⁽⁷⁹⁾実際にGaAsホモ接合型太陽電池を製作してみると効率は
 1%しか得られなかった。GaAsの表面再結合速度 ν_{sc} と ν_{si} と比較して数
 倍大きいためである。一般にGaAsでは $\nu_{sc} = 10^6 \sim 10^7 \text{ cm/sec}$ ⁽⁸⁰⁾、 ν_{si} では
 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm/sec}$ であるといわれている。従ってGaAs p-n接合の表面
 から光を照射した場合、禁制帯幅に対応する波長よりも短波長側の光によ
 り表面付近で励起されたキャリアは表面で再結合してしまい、拡散によ
 り接合部に到達することができない。そこで、今までGaAs系太陽電池では、表面
 再結合の効果を軽減して収集効率を向上させることが研究の主眼にな
 っていた。表面層を導くすれば表面再結合の影響は少なくなるが、逆に表面層の抵抗が増
 加し、出力損失が増加する。

表面再結合を緩和する方法は

(i) ヘテロ接合の「窓」効果を利用するもの。

(ii) 表面層にドリフト電界を設けるもの。

大別される。

(i)の方法は最初 Hovelら⁽³⁾により p-Ga_{0.3}Al_{0.7}As/p-GaAs/n-GaAs
 構造で詳しく検討された。本研究においても次章で高効率化の方法を検討して
 る。

方(ii)の方法では、表面付近で励起されたキャリアは表面から接合部へ
 かけてドリフトを受け、実効的に表面での過剰少数キャリア濃度が減少するた
 め表面で再結合するキャリアの数が減少する。内蔵電界には不純物の空間的
 分布に基づくものと、禁制帯幅の変化によるものがある。不純物分布に基づく
 ドリフト電界の効果については、すでに詳細に理論解析が行われている。⁽⁸¹⁾

しかしながら、実際に不純物拡散を行うと表面付近のキャリア濃度が比較的

担となり、表面再結合を十分緩和するほどの内蔵電界は得にくい。(182) 一方 graded-bandgap を用いると容易に大きな内蔵電界が得られる。例えば、 $1\mu\text{m}$ の範囲内で禁制帯幅が直線的に 0.3 eV 変化していきるとすると $E=3000\text{ cm}$ となる。こうした graded-bandgap 層を利用するという発想は、古く 1960年の Wolf (179) の論文に見られるが、具体的にはこのような層を形成する技術が困難であり、アイデアのみで終わっていた。Zn_{1-x}Hg_xTe や

$\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ で試みられた例はあるが、効率は低い ($2.3\sim 4\%$)。(183)

本研究では、Ga 溶液中での Al の析出を利用した液相成長法により所望の graded-bandgap p(GaAl)As を形成している。図8-1は本研究の提案による graded-bandgap p(GaAl)As / n-GaAs 太陽電池の模型図であり、

$h\nu > E_{g1}$ (E_{g1} : 表面の禁制帯幅) の長範囲では、ドリフトの効果により表面再結合の影響が減少すること、

$h\nu < E_{g1}$ では、効果により表面再結合の影響が全くないことを示している。なお Ga_{1-x}Al_xAs の電子親和性は x の増加に伴って減少し、価電子の上部は平坦になっていると考えられる。(37)

また一般の p-n 接合の周波数特性は少数キャリアの拡散により制限を受けるが、graded-bandgap 太陽電池を整流器として応用した場合、キャリア

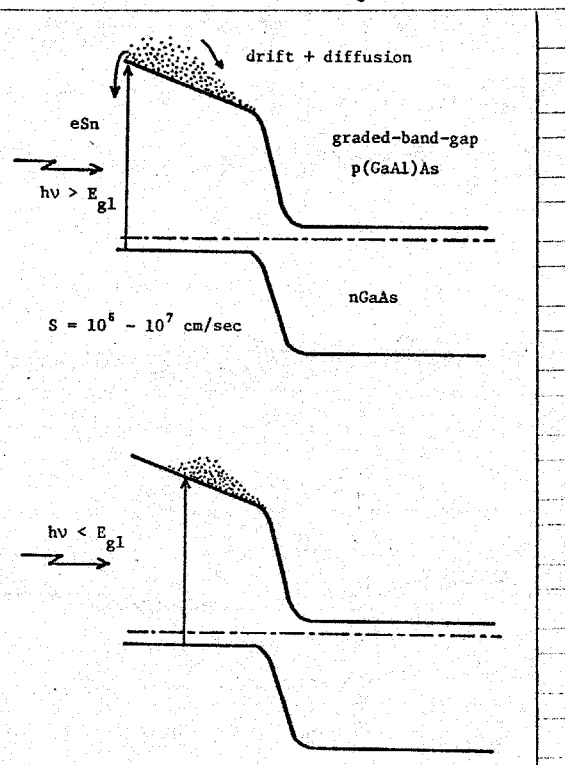


図8-1 graded-bandgap p(GaAl)As / n-GaAs 太陽電池の構造

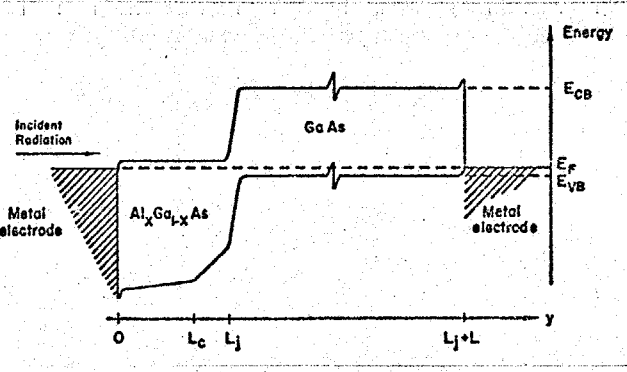


図8-2 graded-bandgap n(GaAl)As / p-GaAs 太陽電池

のドリフトにより走行時間が減少し、高周波動作が可能となる。
 本研究の提案と時を同じくして NASA の Hutchby は、図 8-2 に示す
 graded-bandgap $M\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}$ 構造を理論解析し、やはり表面再結
 の効果が緩和されることを導いた。^{(184)~(187)} 本研究と Hutchby の提案した
 構造を比較すると、graded-bandgap 層を電子が走行するか、正孔が走行する
 の相違である。GaAs においては電子の移動度が正孔に比較して一桁高い。
 以下の解析で示すように、表面再結合の緩和には移動度 μ と内蔵電界 E
 積 μE が強い効果を及ぼしている。したがって両者の構造で同一の内蔵電
 界を得たとすれば、電子が走行する本研究の type の太陽電池の方がはるかに
 効率が高くなる。

8-2 Graded-Bandgap $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}/m\text{-GaAs}$ 太陽電池の解析

8-2-1 収集効率スペクトルの解析

解析に用いたモデルは図 8-3 に示
 graded-bandgap $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$
 $p\text{-GaAs}/m\text{-GaAs}$ 構造である。中間
 $p\text{-GaAs}$ 層を設けたのは、GaAs
 の電子の拡散長 L_n の方が正孔の
 拡散長 L_p に比べて大きく ($L_n:5$
 $10\mu\text{m}$, $L_p \sim 2\mu\text{m}$)、入射光を p
 p 領域で吸収させた方が有利にな
 るためである。

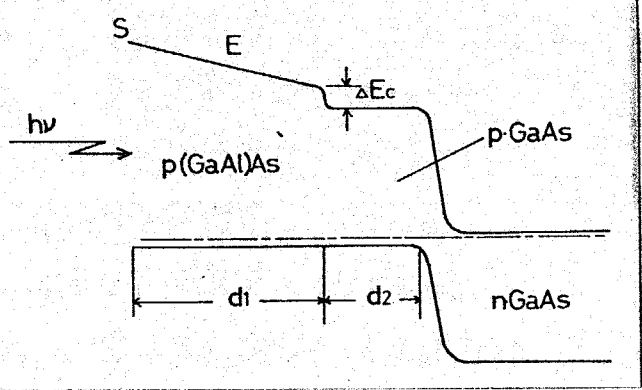


図 8-3. 解析に用いた graded-bandgap $p\text{-GaAlAs}/p\text{-GaAs}/m\text{-GaAs}$ 太陽電池の構造。記号は表 8-1 を参照。

解析では、graded-bandgap $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 表面の禁制帯幅 E_{g1} は、他の条件にかかわらず常に一定 ($E_{g1} = 1.73\text{ eV}$) としている。 $E_{g1} = 1.73\text{ eV}$ 一定とした意味は、

- 1) $E_{g1} > 1.73\text{ eV}$, つまり $x > 0.3$ では間接遷移の影響を受けて移動度が低下するため

2) $E_{g1} = 1.73 \text{ eV}$ とすれば、
下の解析で示すように、表面再結合の影響がほぼ完全に緩和されたため。

1) 内蔵電界の大きさを E_{g1} にして変化させるのではなく、図3に示す ΔE_c と、graded層厚さ d_1 により調整したからある。図8.4に一例を示す。

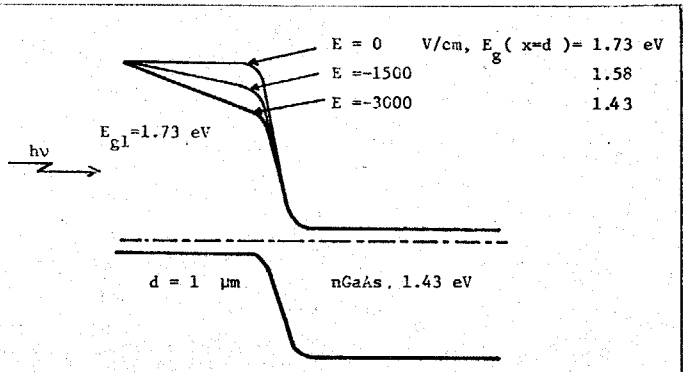


図8.4. 内蔵電界Eと禁制帯幅の傾きの関係。

graded-bandgap層での禁制帯幅 $E_g(x)$ は位置 x の関数として

$$E_g(x) = E_{g1} + e \cdot E \cdot x \quad \dots (8.1)$$

($E < 0$)

表される。ただし graded-bandgap層では $E = -$ 定、つまり禁制帯幅の傾きは一定であると定めている。

解析に用いたパラメータを表8.1示す。

表8.1 解析に用いたパラメータ

$n_{1,2}$	過剰電子濃度 (cm^{-3})
p	過剰正孔濃度 (cm^{-3})
E_{g1}	表面での禁制帯幅。graded構造では 1.73 eV - 定とした。
μ_1	電子移動度, $1000 \sim 2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$
$D_{1,2}$	電子拡散定数, $60 \text{ cm}^2/\text{sec}$
D_3	正孔拡散定数, (cm^2/sec)
$L_{1,2} (L_n)$	電子拡散長, $3 \sim 5 \mu\text{m}$
$L_3 (L_p)$	正孔拡散長, $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$
$\tau_{1,2}$	電子ライフタイム, $5 \times 10^{-9} \text{ sec}$
τ_3	正孔ライフタイム, (sec)
α	吸収係数, $A^* = 3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
E	内蔵電界, $0 \sim 3000 \text{ V/cm}$
d_1	表面 graded層の厚さ, $1 \sim 2 \mu\text{m}$
d_2	p-GaAs層の厚さ, $0 \sim 3 \mu\text{m}$
ν	表面再結合速度 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm/sec}$
λ	波長, (nm)

1, 2, 3. はそれぞれ p-Ga_{1-x}Al_xAs, p-GaAs, n-GaAs層を示す。

A) graded-bandgap P-Ga_{1-x}Al_xAs / P-GaAs層

A-1 graded-bandgap領域

少数キャリア連続の方程式は

$$D_1 \frac{d^2 n_1}{dx^2} + \mu_1 E \frac{dn_1}{dx} - \frac{n_1}{\tau_1} + F(x) = 0 \quad \text{----- (8-2)}$$

ここに n_1 : 過剰少数キャリア濃度, D_1 : 電子拡散定数, μ : 電子移動度,

τ_1 : 電子ライフタイムである。また x 軸の原点を graded 層の表面にとる。

上式において D_1 , μ_1 , τ_1 は x によらず一定。つまり Ga_{1-x}Al_xAs の Al 組

比 x には依存しないと仮定する。本解析では、表面の禁制帯幅は 1.73 eV

($x \sim 0.25$) であり、この範囲では L_{n_1} ⁽⁶⁸⁾, μ_1 ⁽¹⁸⁸⁾, τ_1 ⁽¹⁸⁹⁾ が x に依存せ

る。ほぼ GaAs と同じ値であることが報告されている。

$F(x)$ は場所 x の地点において、単位時間、単位体積当り発生される電子-正孔対の数である。

1) $h\nu \geq E_g$ の波長範囲

位置 x での光子束を $I(x)$ と置くと

$$F(x) = -dI = \alpha(x) \cdot I(x) dx$$

$I(0) = I_0$ と置くと、

$$I(x) = I_0 \exp \left\{ A^* \left(\frac{2}{3} E \right) \left[(h\nu - E_g - Ex)^{3/2} - (h\nu - E_g)^{3/2} \right] \right\}$$

従って $F(x)$ は、

$$F(x) = A^* (h\nu - E_g - Ex)^{1/2} \cdot I_0 \cdot \exp \left\{ A^* \frac{2}{3E} \left[(h\nu - E_g - Ex)^{3/2} - (h\nu - E_g)^{3/2} \right] \right\}$$

ここに吸収係数 $\alpha(x)$ は、Ga_{1-x}Al_xAs ($x < 0.3$) が直接遷移を示すことによ

$$\alpha(x) = A^* [h\nu - E_g(x)]^{1/2}$$

置いた^(*)

*) $\alpha(x)$ は次章 P.190 で実際に測定されている。

ii) $E_g(x=d_1) \leq h\nu \leq E_{g1}$ の波長範囲

$$F(x) = 0 \quad \dots \quad x < x_0$$

$$x_0 = (h\nu - E_{g1})/E$$

$$F(x) = A^*(h\nu - E_{g1} - E \cdot x)^{1/2} \cdot I_0 \cdot \exp\left[A^* \frac{2}{3E} (h\nu - E_{g1} - E \cdot x)^{3/2}\right] \\ \dots \quad x_0 < x < d_1 \quad \dots \quad (8-4)$$

8-2) 式の一般解は容易に得られ.

$$n_1(x) = C_1 \exp(X_1 \cdot x) + C_2 \exp(X_2 \cdot x)$$

$$+ \frac{1}{X_2 - X_1} \{ Q_1(x) \cdot \exp(X_1 \cdot x) + Q_2(x) \cdot \exp(X_2 \cdot x) \} \quad \dots \quad (8-5)$$

$$\text{よ} \quad X_1, X_2 = -\frac{\mu E}{2D_1} \pm \sqrt{\left(\frac{\mu E}{2D_1}\right)^2 + \frac{1}{L_1^2}} = d \pm f$$

$$d = -\mu E / 2D_1$$

$$f^2 = d^2 + L_1^2$$

$$Q_1(x) = -\frac{1}{D_1} \int_0^x \exp(-X_1 \cdot x) \cdot F(x) dx,$$

$$Q_2(x) = \frac{1}{D_1} \int_0^x \exp(-X_2 \cdot x) \cdot F(x) dx.$$

2 p-GaAs領域

p-GaAs領域では、少数キャリア連続の方程式は

$$D_2 \cdot \frac{d^2 n_2}{dx^2} - \frac{n_2}{\tau_2} = -KI(d_1) e^{-kx} \quad \dots \quad (8-6)$$

よに $I(d_1)$ は p-p 接合部 ($x=d_1$) におけるフォトン束, K は GaAs の吸収係数である。

8-6) 式の一般解は.

$$n_2(x) = C_3 \cdot e^{x/L_2} + C_4 \cdot e^{-x/L_2} + Q_0/D_2 \cdot e^{-kx} \quad \dots \quad (8-7)$$

$$\text{よ} \quad L_2 = \sqrt{D_2 \tau_2}, \quad Q_0 = -KI(d_1)/(K^2 - L_2^{-2})$$

よ, (8-7) 式の C_1, C_2, C_3, C_4 は次の境界条件から求められる。

1) $x=0$, つまり graded-bandgap層の表面では, 表面再結合速度 f を用いて,

$$D_1 \cdot \frac{dn_1}{dx} + n_1 \mu_1 E = f n_1 \quad \text{-----(8-8)}$$

2) $x=d_1+d_2$, つまり p-n 接合部では, 短絡光電流をもとめるのであるから

$$n_2 = 0 \quad \text{-----(8-9)}$$

3) $x=d_1$, つまり p-p 接合部ではボルツマンの分布則により

$$n_1(d_1) = n_2(d_1) \cdot e^{-\Delta E_c/kT} \quad \text{-----(8-10)}$$

これ

$$\Delta E_c = E_{g1} + E \cdot d_1 - 1.43 \text{ (eV)}$$

表される。

4) $x=d_1$ において電子電流が連続であるから,

$$j_m = e(D_1 \frac{dn_1}{dx} + n_1 \mu_1 E)_{x=d_1} = eD_2 \frac{dn_2}{dx} \Big|_{x=d_1} \quad \text{-----(8-11)}$$

n 接合部に流入する短絡光電流 j_{scn} (電子電流) は,

$$j_{scn} = eD_2 \cdot \frac{dn_2}{dx} \Big|_{x=d_1+d_2} \quad \text{-----(8-12)}$$

5) ~ (8-11) 式より C_1, C_2, C_3, C_4 を求め, (8-12) 式を算出して整理する

$$j_{scn} = eD_2 \left\{ \frac{2}{L_2} \cdot e^{d_2/L_2} \cdot C_3 + \left(\frac{1}{L_2} - k \right) \cdot \frac{Q_0}{D_2} \cdot e^{-kd_2} \right\} \quad \text{-----(8-13)}$$

これ

$$j_{scn} = \frac{\left\{ -U/2f + (1 - e^{-kd_2 + d_3/L_2}) \frac{Q_0}{D_2} e^{-\Delta E_c/kT} \right\} (\alpha P - fT) - \left\{ -\frac{Q_0}{D_1} (e^{-kd_2 + d_2/L_2} / L_3 - k) \right.}{(e^{2d_2/L_2} - 1) e^{-\Delta E_c/kT} \cdot (\alpha P - fT) - \frac{D_2}{L_2} (1 + e^{2d_2/L_2}) \cdot \frac{P}{D_1}}$$

$$\left. + (V - 2U)/2f \right\} P$$

$$P = (W/D_1 + d) \sinh(f d_1) + f \cosh(f d_1)$$

$$T = (W/D_1 + d) \cosh(f d_1) + f \sinh(f d_1)$$

$$U = Q_1(d_1) e^{x_1 \cdot d_1} + Q_2(d_1) e^{x_2 \cdot d_1}$$

$$V = x_1 \cdot Q_1(d_1) e^{x_1 \cdot d_1} + x_2 \cdot Q_2(d_1) e^{x_2 \cdot d_1}$$

b) M-GaAs 領域

M-GaAs 領域において少数キャリア連続の方程式は

$$D_3 \cdot \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p}{\tau_3} + K I(d_2) e^{-k \cdot x} = 0 \quad \text{----- (8-14)}$$

ここで $I(d_2)$ は

$$I(d_2) = I(d_1) e^{-k d_2}$$

また境界条件は

$$p(d_1 + d_2) = 0$$

$$p(\infty) = 0$$

従って短絡光電流 j_{scp} (正孔電流) は

$$j_{scp} = -e K I(d_2) / (k + 1/L_3), \quad \text{----- (8-15)}$$

全短絡光電流は (8-13) 式と (8-15) 式の和で表されて

$$j_{sc} = j_{scn} + j_{scp} \quad \text{----- (8-16)}$$

8.2.2 収集効率の計算結果

I) Graded-Bandgapに基づく内蔵電界の効果

ここではまず graded-bandgap 層内の内蔵電界が収集効率に及ぼす効果から検討するため、 $d_2=0$ 、つまり p-GaAs 層が存在しない場合について考察する。計算に用いた定数はすべてに表 8.1 に示した。解析では電子移動度 μ が graded-bandgap 層内で一定であるとしたが、実際には表面層は $Ga_{1-x}Al_xAs$ あり、GaAs に比べて移動度が低下する。そこで収集効率の直流解析では、表面再結合の影響を緩和するには表面付近での $\mu \cdot E$ の値が強く効くと考えらるることから $\mu = 1000 \sim 2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とし、 $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ の電子移動度に近い値とした。また GaAs の吸収係数は $A^*(h\nu - E_g)^2$ と置き、 A^* Bardeen ら⁽¹⁹⁰⁾ による計算式を用いた。内蔵電界 E および表面層の厚さ d_1 、実験で得られる値の範囲内で可変とした。

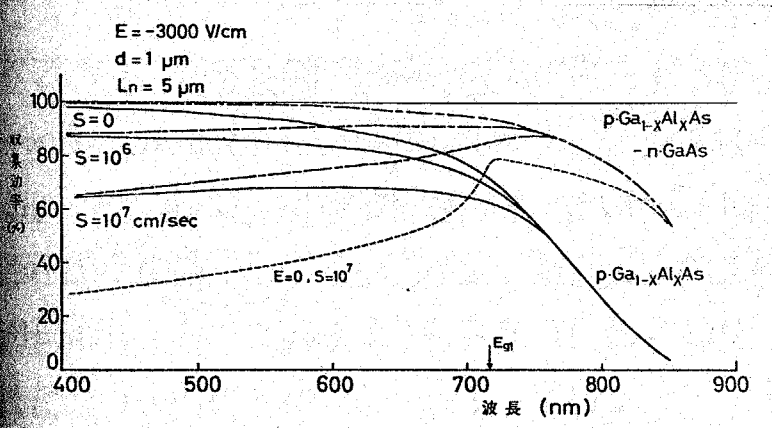


図8.5 収集効率の波長依存性。実線は graded-bandgap 層からの応答。破線はダイオードの全収集効率。 $E=-3000 \text{ V/cm}$, $d=1 \mu\text{m}$, $L_n=5 \mu\text{m}$ 。

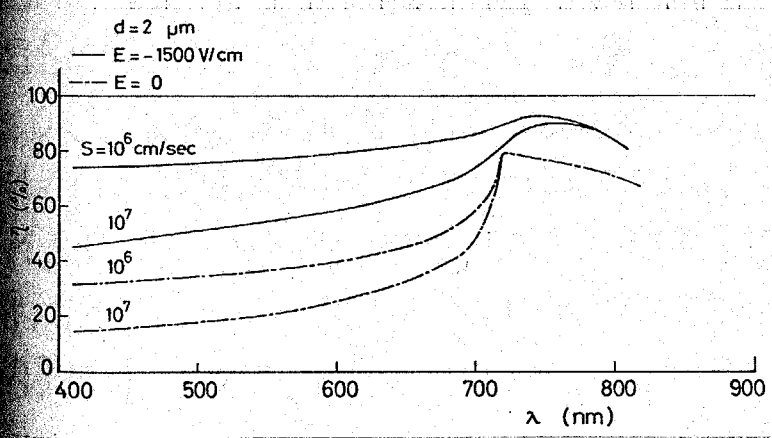


図8.6 収集効率の波長依存性。graded-bandgap 構造と abrupt-heterojunction 構造 ($E=0$) との相違。表面再結合速度 S がパラメータ。

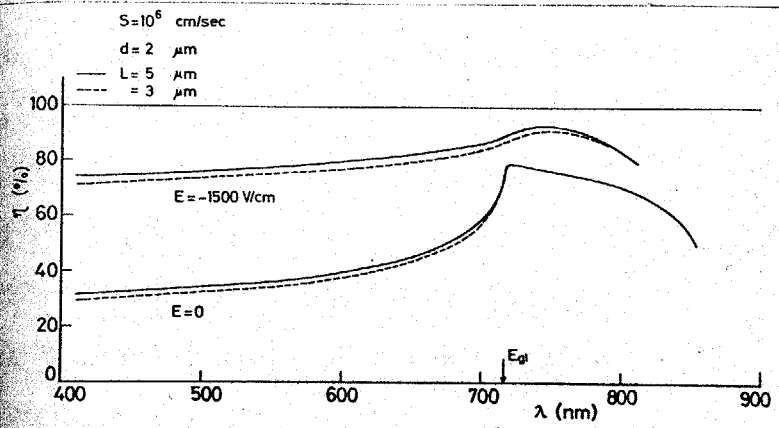


図8.7. 4. 収集効率の波長依存性、内蔵電界と少数キャリア拡散長による効果。実線 $L_n=5\mu$ m 破線 $L_n=3\mu$ m.

図8.5～図8.7は直流解析結果であり、横軸は波長、縦軸は収集効率[短絡電流 / (入射光子数 $\times e$)]を表している。図8.5実線は p-Ga_{0.7}Al_{0.3}As 領域のみからの収集効率を表面再結合速度 ν をパラメータとして示している。

破線は m-GaAs 領域からの応答を加えたダイオードの全収集効率である。

$\nu \leq 10^6$ cm/sec では、内蔵電界 ($E=-3000$ V/cm) の効果により、表面再結合が十分緩和されており、理想的な場合 ($\nu=0$) と比較して収集効率に大きな差は見られない。 $\nu=10^7$ cm/sec では表面再結合の影響を完全には打ち消すことができず、短波長側で効率の低下が見られるが、 $E=0$ (p-Ga_{0.7}Al_{0.3}As-GaAs abrupt heterojunction) に比較すれば収集効率は約2倍増加している。700 nm以上の長波長側でも graded-bandgap を用いた太陽電池のほうが感度が高くなっているが、これは電子の拡散長 ($L_n=5\mu$ m) のほうが正の拡散長 ($L_p=2\mu$ m) よりも大きいためであり、光がn層よりもp層で吸収されたほうが有利であることを示している。

図8.6 は $\nu=10^6, 10^7$ cm/sec, $d_1=2\mu$ m について $E=0, E=-1500$ V/cm の場合を比較したものである。図8.5と比較してp層が厚くなっているため、 $E=0$ では表面の禁制帯幅に対応する波長 (717nm) で更に大きなステップが現れている。内蔵電界が存在すると吸収端ははきりせず、幅の広いピークが現れるが、ピーク値をとる波長は表面での禁制帯幅には一致していない。内蔵電界は図8.5の1/2であるが、短波長側での応答は同様に約2倍増加する。

内蔵電界が十分大きい場合には、キャリアの分布は拡散よりもむしろドリフ

により決定されるため、拡散長 L_m の選び方により、収集効率が大きく変化することはない(図8.7)。一方 $E=0$ の場合にも L_m に対してほとんど収集効率は変化していない。これは表面で再結合するキャリアの数が、P層内部で再結合するキャリアの数に比べて圧倒的に多いためである。

次に内蔵電界による収集効率の向上の目安として、P層でのキャリア走行時を考える。ドリフトによる走行時間 t_{drift} は、キャリアが表面から接合まで走行するとして

$$t_{drift} \simeq d/(-E) \cdot \mu_n \quad \text{----- (8-17)}$$

拡散による走行時間 $t_{diffusion}$ は、トランジスタでの少数キャリアのベース走行時間と同様に考えて、

$$t_{diffusion} \simeq d^2/2D = ed^2/2\mu_n kT \quad \text{----- (8-18)}$$

よって、 $t_{drift} < t_{diffusion}$ となれば、内蔵電界の効果は、きり現れることになる。(8-17), (8-18) 式より結局

$$e(-E) \cdot d_1 > 2kT (\sim 50 \text{meV}) \quad \text{----- (8-19)}$$

ならば収集効率は向上する。

II) P-GaAs層による収集効率の増加.

GaAsにおいては $L_m > L_p$ であるため、入射光をすべてP層で吸収させた方が有利である。ここではP-GaAsの効果を明らかにする。

図8.8~図8.10は graded-bandgap P-(GaAl)As / n-GaAs 構造にGaAsを導入した効果を示している。図8.8では $L_p = 2\mu\text{m}$, 図8.9では $L_p = 0.5\mu\text{m}$ である。したがって $700\text{nm} \sim 850\text{nm}$ の範囲では $L_p = 2\mu\text{m}$ の方が収集効率が高くなっている。 $d_2 = 0$ から d_2 を増加させていくと、長側での感度が増加していく。これは graded-bandgap P-(GaAl)As で吸収され透過してきた光がP-GaAsで吸収され、この領域では少数キャリア拡散長 L_m が大きいからである。 d_2 の増加と共に短波長領域での収集効率が減少する。これは graded層を走行してきた少数キャリアが、P-GaAs層

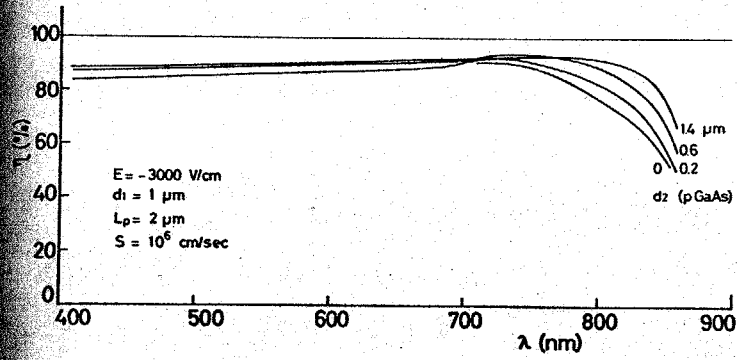


図8.8. graded-bandgap
p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs
太陽電池の収集効率スペクトル
 $L_p = 2 \mu\text{m}$, $E = -3000 \text{ V/cm}$,
 $S = 10^6 \text{ cm/sec}$.

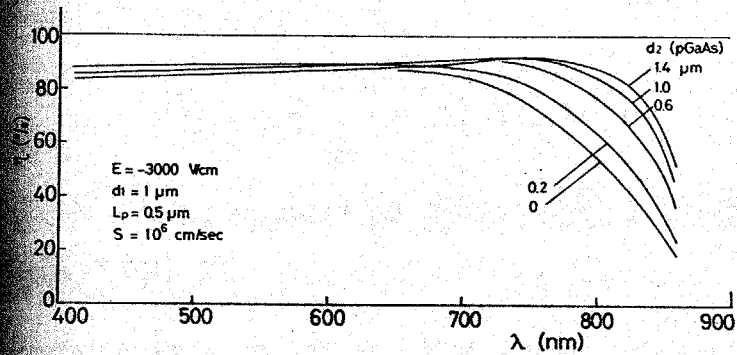


図8.9. graded-bandgap
p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs
太陽電池の収集効率スペクトル
 $L_p = 0.5 \mu\text{m}$, $E = -3000 \text{ V/cm}$,
 $S = 10^6 \text{ cm/sec}$.

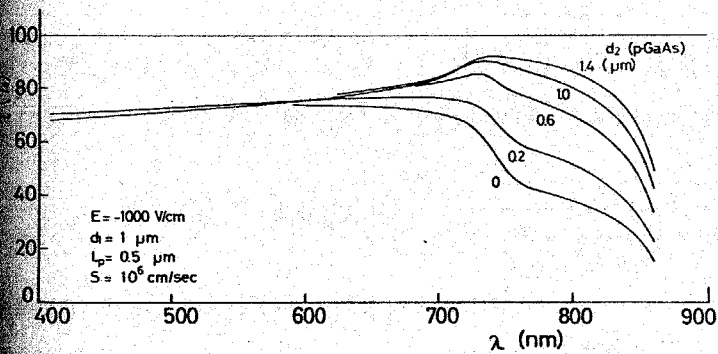


図8.10. graded-bandgap
p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs
太陽電池の収集効率スペクトル
 $L_p = 0.5 \mu\text{m}$, $E = -1000 \text{ V/cm}$,
 $S = 10^6 \text{ cm/sec}$.

過する間に再結合するようになるからである。したがって p-GaAs の厚さに最適値が存在する。最適値については次節・太陽電池の効率の項で述べるが $\lambda(\text{opt}) \sim 1 \mu\text{m}$ である。なお両図とも $E = -3000 \text{ V/cm}$ であり、graded 層は表面の 1.73 eV から p-p 接合部の 1.43 eV まで禁制帯幅が変化してゆくとした。

一方図8.10 では $E = -1000 \text{ V/cm}$ であり、禁制帯幅は表面の 1.73 eV から p-p 接合部の 1.63 eV (760 nm) まで変化している。内蔵電界が小さいため、

収集効率は短波長領域で減少しているが、長波長領域では、 d_2 と共に収集効率の増加がみられる。

8.2.3 graded-bandgap 太陽電池のエネルギー変換効率

本節では、graded-bandgap P-P-n 太陽電池および flat-bandgap P-P-n 太陽電池のエネルギー変換効率を算出し、比較検討する。

太陽光照射時における短絡光電流 J_{sc} は、8.2.1 節で導いた j_{sc} (8.16) 式を用いて次式で表される。

$$J_{sc} = e \cdot \int_0^{\lambda_0} N(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \quad \text{----- (8-20)}$$

ここに λ_0 は GaAs の禁制帯幅に対応する波長、 $R(\lambda)$ は各波長における収集効率であり、

$$R(\lambda) = j_{sc} / (-e) \cdot I_0 \quad \text{----- (8-21)}$$

ここで $N(\lambda)$ は太陽光スペクトルの分布 (フォトン束) を表す。解析では光源を 6000 K、 0.1396 W/cm^2 の黒体輻射 (AM0 に対応) と仮定し、 $N(\lambda)$ を導いた。

$$N(\lambda) = 3.49 \times 10^{27} \cdot \frac{1}{\lambda^4 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \quad \text{----- (8-22)}$$

$N(\lambda)$ の具体的な形は図 8.11 に示されている。

太陽電池の効率算出に際して、 V_{oc} のいかなる条件においても開放電圧 V_{oc} 、曲線因子 F は一定であると仮定し、

$$V_{oc} = 0.95 \text{ (V)}$$

$$F = 0.78$$

とした。

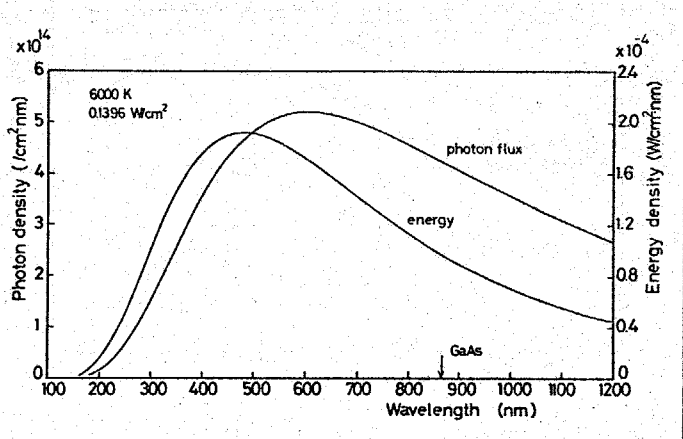


図 8.11. 太陽を 6000 K、 0.1396 W/cm^2 の黒体輻射と仮定した場合のスペクトル分布。AM0 に対応。

図8.11に示す太陽光スペクトルと graded-bandgap P-p-n構造太陽電池および flat-bandgap 構造太陽電池の収集効率を照らし合わせると、graded-bandgap typeの方が flat-bandgap typeよりも効率が高くなることが予想される。つまり flat-bandgap の場合には、表面再結合のため、 $E_g(\text{GaAs})$ の範囲の入射光に対して収集効率は急速に低下する。flat-bandgap type の場合、AlAsの不安定性から考えて、 α は0.8以上にはできない。したがって flat-bandgap の場合は 500nm (2.4eV)以下の短波長領域の光を利用することはできない。しかし 500nm の範囲には、GaAsにと、て利用できる光子束が約30%残っており、これが flat-bandgap型太陽電池の効率を制限している。一方 graded type では、先の解析で示したように、 500nm の範囲においても充分高い収集効率を示しており、高いエネルギー変換効率を示す要因になっている。

graded-bandgap P-p-n構造につき、p-GaAsの厚さ d_2 を変化させた時の変換効率を示したのが図8.12である。変換効率は $d_2 = 1\mu\text{m}$ の時最も高くなる。 $E = -3000\text{V/cm}$, $d_1 = 1\mu\text{m}$, $\sigma = 10^6\text{cm/sec}$, $\mu_1 = 2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ において $I_{sc} = 37\text{mA/cm}^2$, 効率 20.3%を示す。 $0 < d_2 < 1\mu\text{m}$ の範囲で効率が増加するのは、p-GaAs を導入したことによる長波長領域での感度増加に対応しており、 $d_2 > 1\mu\text{m}$ での効率低下は短波長領域での感度低下に対応している。

d_2 の最適値 ($d_2 = 1\mu\text{m}$)を用いて内蔵電界の大きさを変えて変換効率を算出したのが図8.13にある。 $(-E) < 1500\text{V/cm}$ の範囲で、効率は E にほぼ比例して上

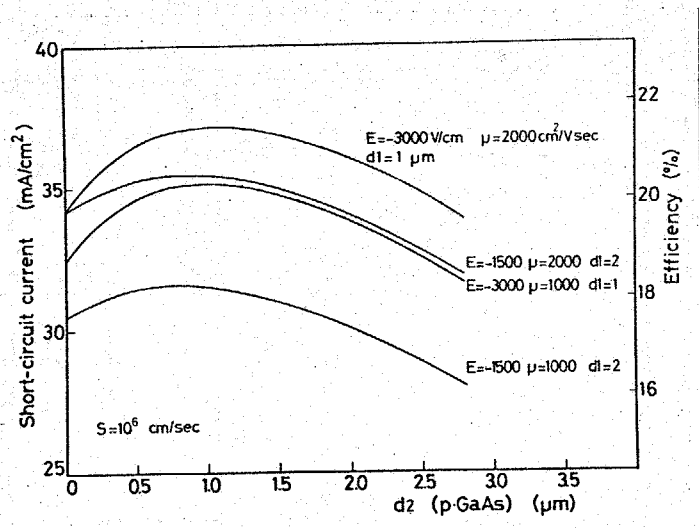


図8.12. graded-bandgap P-p-n太陽電池における効率と p-GaAsの厚さの関係。 p-GaAs層の最適値は $\sim 1\mu\text{m}$ である。

昇するが、 $(-E) > 1500 \text{ V/cm}$ には、効率が飽和の傾向を示す。これは明らかに、内蔵電界により表面再結合の影響がほぼ完全に緩和されたことを示している。 $\nu = 10^7 \text{ cm/sec}$ の場合は $\nu = 10^6 \text{ cm/sec}$ の場合と比較して変換効率が約2%小さくなっている。

flat-bandgap $\text{p-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{p-GaAs}/\text{n-GaAs}$ 太陽電池について変換効率を算出したのが図8.14である。横軸はAlの組成比 x を示す。 $x=0$ はGaAs ホモ接合型太陽電池に対応し変換効率は低い。 x の増加と共に効率は増加する。本節の解析は間接遷移による吸収は無視したが、詳しくは第9章で述べられている。 $x \approx 0.8$ 、 $d_1 = 2 \mu\text{m}$ において短絡光電流 $I_{sc} = 32 \text{ mA/cm}^2$ が得られるが、この値は graded type の値 $I_{sc} = 37 \text{ mA/cm}^2$ よりも低くなっている。 flat-bandgap type の場合、 $\nu > E_g(\text{direct})$ における光感度は表面層厚さに強く依存する。図8.15は、

$\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}/\text{p-GaAs} (1 \mu\text{m})/\text{n-GaAs}$ 構造において、 $\text{p-Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ の厚さ d_1 を変えた時の効率を示している。 d_1 の裁断と共に、p-pヘテロ界面が表面近くにきたため、表面再結合の影響が減少し変換効率は増加するが、graded-bandgap 構造と同じ効率を得るためには、 $0.1 \mu\text{m}$ の

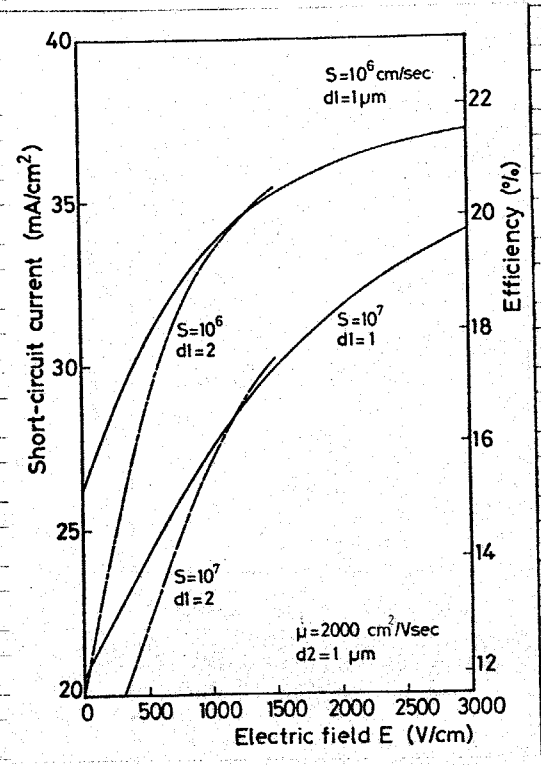


図8.13 内蔵電界と変換効率の関係。いずれもp-GaAsは $1 \mu\text{m}$ 。

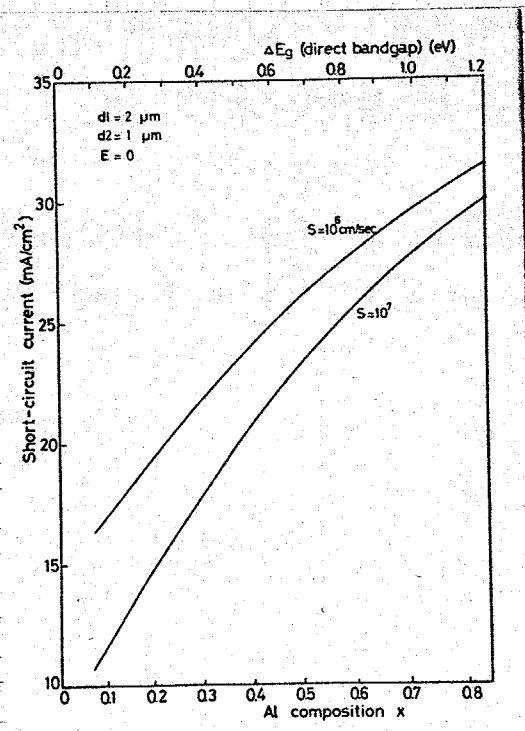


図8.14. flat-bandgap $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 構造太陽電池の変換効率。

この $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が必要となる。
 graded-bandgap 太陽電池の特徴は、
 flat-bandgap 太陽電池よりも効率が高く
 なること以外に、表面層の α が小さい (
 graded type では $\alpha = 0.2 \sim 0.3$, flat-
 bandgap type では $0.7 \sim 0.8$) ため、低
 抵抗オミック接触が得やすいことである。

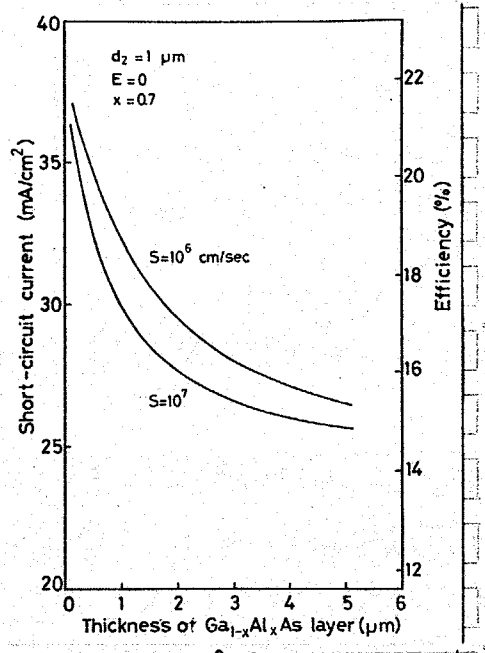


図8.15. $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x=0.7$) の厚さと変換効率の関係。

2.4 光検出器としての周波数特性

一般のダイオードの周波数特性は少数キャリアの拡散により制限を受けるが、graded構造では内蔵電界によるドリフトのため走行時間が減少し、高周波動作が可能となる。そこで太陽電池を光検出器として用いた場合の短絡光電流の周波数特性を算出した。

周波数特性の解析は 8.2 節で示した直流解析において、少数キャリア拡散 L_m を $L_m / (1 + j\omega\tau)^2$ と置きかえるだけで他はま、たく同じである。

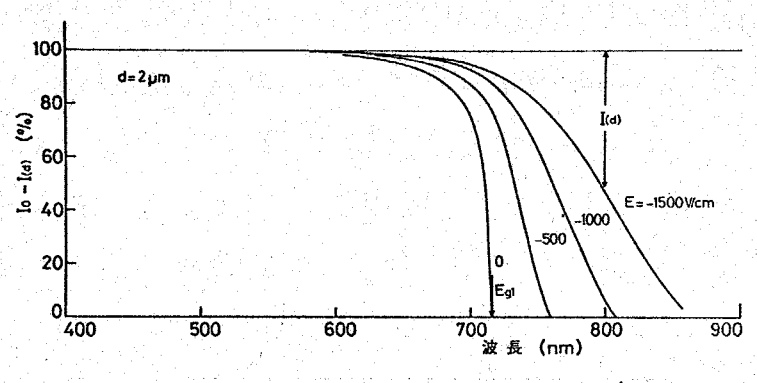


図8.16. graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 内での吸収される光子束の割合。内蔵電界がバウメータ。graded層は $2 \mu m$ 。

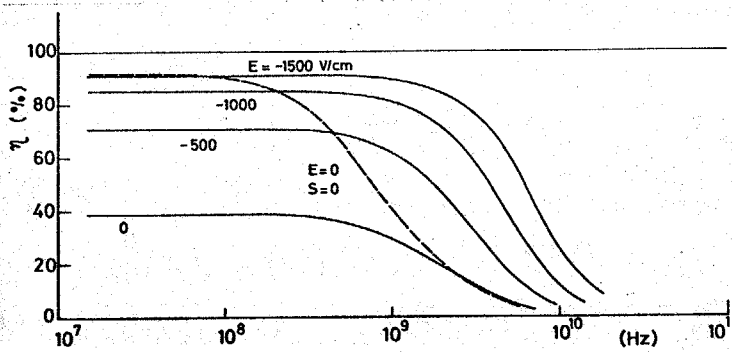


図8-17 graded-bandgap
 $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/m\text{-GaAs}$ 光
 検出器・収集効率の周波数
 特性, $\lambda = 600\text{nm}$, 表面層
 $2\mu\text{m}$, $\nu = 10^6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$,
 $\mu = 2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$.

短絡光電流の周波数特性は、 p および n 両領域で求める必要があるが、実際には短波長側の光はほとんど p 領域で吸収されるため、 j_{sc} の周波数特性だけを算出した。図8-16はgraded層内で吸収される光子数を示している。600nmより短波長側ではほぼ100%の光子が p 領域で吸収され、400~600nmの範囲ではほとんど表面付近で吸収されるため、同一形状のダイオードでは周波数特性に大きな差は現れない。

図8-17は $\lambda = 600\text{nm}$ の光を照射したときの収集効率の周波数特性を示している。(8-19)式に $d = 2\mu\text{m}$ を代入すると、室温で $(-E) > 250\text{V/cm}$ ならば内蔵電界の効果は、きり現れることになる。 $E = 0$ と比較して $E = -500\text{V/cm}$ は直流収集効率が1.7倍、 $E = -1500\text{V/cm}$ では2.3倍増加するとともに、一た高い周波数まで使用できる。同図には比較のため $E = 0, \nu = 0$ の特性も示した。また短波長領域では p 層内部でのキャリアの分布が $E \cdot \mu$ の値によって定されるため、励起されるキャリアの分布にはわずかの相違はあるが、 $E = 500\text{V/cm}$, $\mu = 2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のときの収集効率 η は、 $E = -1000\text{V/cm}$, $\mu = 1000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のときの η とほとんど等しくなる。

以上の理論解析で示したように、表面層にgraded-bandgap層を用い、禁帯幅の変化に基づく強い内蔵電界によりキャリアを素早く表面から接合部にまで掃き出せば、短波長側での収集効率はflat-bandgap($\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$)接合と比較して約2倍、周波数特性は一けた向上する。

3 液相成長法による graded-bandgap (GaAl)As の形成

3-1 結晶成長

従来の $Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長では、Ga 溶媒に GaAs と Al を完全に溶解させて平衡状態に達した後、温度を徐々に低下させることにより析出する分を結晶成長させるため、Ga 溶媒中の Al の濃度が時間と共に減少していき、表面ほど AlAs 混晶比の少ない（表面ほど禁制帯幅が減少する） $Ga_{1-x}Al_xAs$ が形成され、所望の graded-bandgap 層は得られない。そこで本研究では、Ga 溶媒中での Al 濃度を時間と共に増加させるため、溶媒中での Al の拡散という過渡状態での結晶成長法を利用した graded-bandgap の形成法を開発した。

図8-18 は graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層を成長させるための液相成長用ボートであり、A, B 2種類の溶液を用意する。A溶液には Ga, GaAs, Ge (ドーパント)、B溶液には Ga, Al を仕込む。基板は n -GaAs (III) B面を用いた。結晶成長の間は炉の温度は 850°C - 定とし、温度低下による結晶成長の効果を取り除いた。GaAs Ga 溶液に十分溶かした後 (850°C - 定にならなから約15分間)、B溶液をA溶液上に落とす。適当なタイミングで基板を溶液に dip すると、溶液上方から拡散してきた Al の量に応じて、成長層の表面に近いほど禁制帯幅が増大する $Ga_{1-x}Al_xAs$ が成長する (Iの方法)。あるいは、はじめ A溶液を未飽和しておき、まず基板を dip してバック・エッチにより As の溶解度を調整した B溶液と A溶液を接触させる (IIの方法)。

いずれの方法においても、極く少量の Al の増加により Ga 溶液中の As 溶解度が減少し、溶液は飽和状態になること、更に基板表面付近の Al 濃度が時間とともに増加することを巧みに利用している。

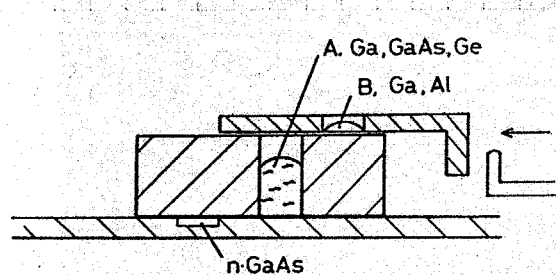


図8-18 graded-bandgap (GaAl)As 形成用ボート。

この方法は 3.4 節で述べた x の大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ を結晶成長させる方法類似しているが、この場合は graded-bandgap 層が形成される。以下で示すように Ga 溶液中での Al の拡散定数が大きく、溶液を混合して数分間で溶液は熱平衡状態に達している。従ってこの数分間の過渡特性を利用すれば graded-bandgap 層が、また熱平衡状態になってから結晶成長を開始すれば一定組成の $Ga_{1-x}Al_xAs$ が形成される。

本研究と時を同じくして、graded-bandgap 構造 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 太陽電池の開発を開始した Hutchby は、本研究で提案した方法とまったく同一の方法により graded-bandgap を形成している⁽¹⁸⁴⁾ また古くは Lorentz⁽¹⁹¹⁾ が、

$Ga_{1-x}Al_xAs$ 発光ダイオードにおいて、成長に向けて Al の組成比を大きくするため、

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長過程で Al を添加し、固相ほど x が大きくなる層の成長を試みてい

図 8.19 は Lorentz により製作された $Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成分布を示しており、確かに Al の添加により x が増加することを確認している。また過渡状態として graded 層が形成されているのも確認される。

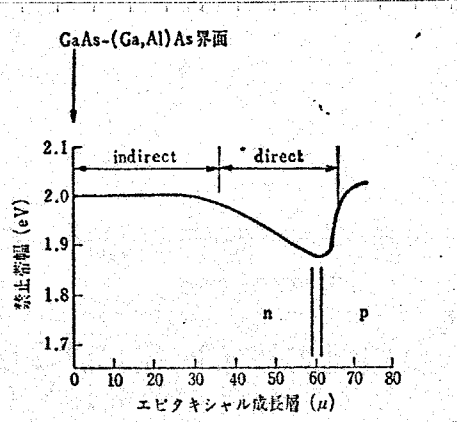
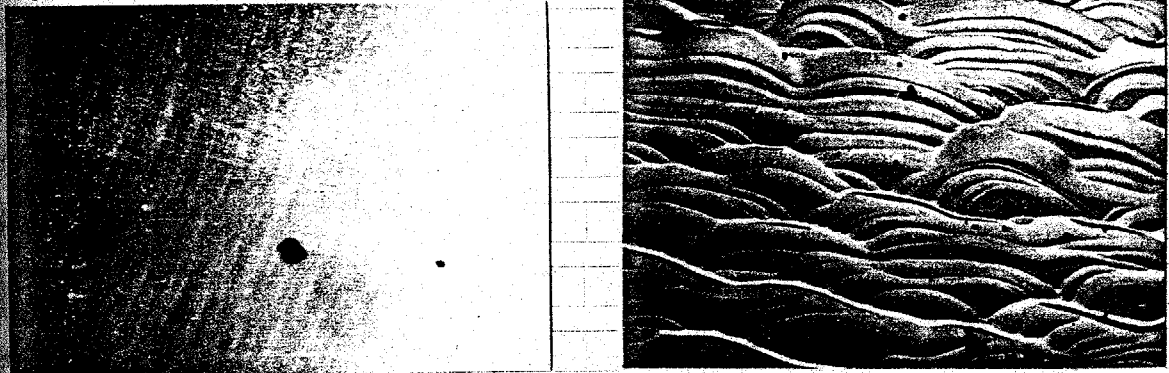


図 8.19 Al 再添加による禁制帯幅の変化。Lorentz⁽¹⁹¹⁾ による。

本研究で製作した graded-bandgap 成長層の表面は図 8.20(a) に示すよう



(a) graded-bandgap 層表面。

(b) super cooling による成長模様。

図 8.20. graded-bandgap (GaAl)As 層の表面状態。

通常の液相成長法とかわりはないが、添加する Al の量が多いとき ($x > 0.4$)、混合した溶液が極度の過飽和状態になり、supercooling のため、表面に乱れ模様が見れる (図 8-20 (b))。このような場合は成長層も厚くなっており、面再結合を緩和するほどの内蔵電界は得られない。

8.3.2 graded-bandgap 構造の評価

1) フォトルミネッセンスによる評価

graded-bandgap 構造からのフォトルミネッセンスは非常に広いスペクトルを示すものと考えられる。図 8-21, 図 8-22 He-Ne レーザ (3mW) を励光として用い、成長層のフォトルミネッセンスを測定したものである。ほとんどの試料において、77K で 870nm 付近にピークが見れる。このピークは温度上昇と共に消え、GaAs 基からのフォトルミネッセンスはないかと考えている。一方、これらの素子においても 700~800nm の範囲で broad なルミネッセンスが観測される。このルミネッセンスが graded-bandgap 構造にもとづくものかと考えられる。図 8-22 77K からの温度上昇により

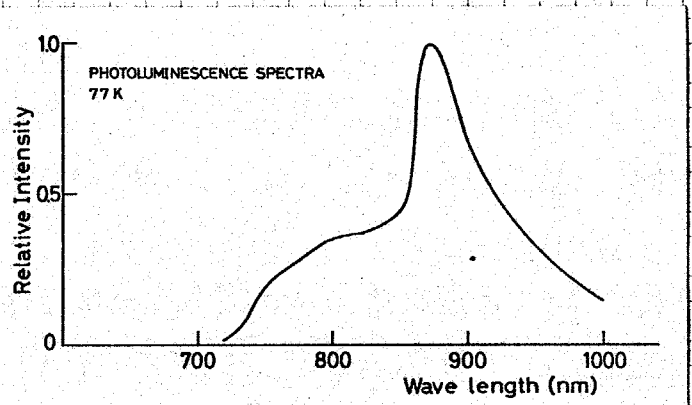


図 8-21 典型的な graded-bandgap 成長層からのフォトルミネッセンス。

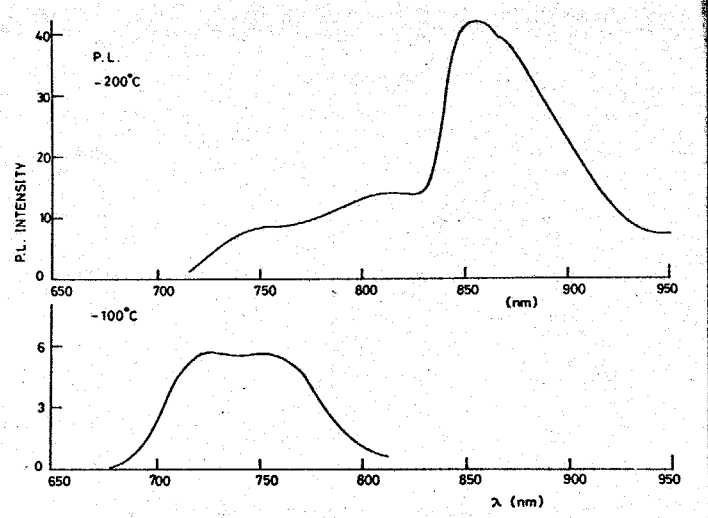


図 8-22 フォトルミネッセンスの温度変化。
~870nm のピークは温度上昇と共に消え、
-100°C では台形状のルミネッセンスが観測される。

光スペクトルがどのように変化するかを示している。温度上昇と共に長波長のピークは消え、700~800 nm付近にのみ発光が観測される。そして室温付近では発光スペクトルが台形状になっている。励起用 He-Ne レーザのスポットの大きさは約 1mmφ であり、台形状の発光スペクトルは、膜面内での組成不均一を示すのではなく、膜の成長方向に組成が変化していると考えられる。お発光強度自体は温度上昇と共に減少し、-100°C では -200°C のおよそ 2 となる。

ii) 光感度スペクトルによる評価

1~2 μm の成長層内部での組成比の分布を EPMA により測定することは可能である。本研究では表面層を徐々にエッチングし、そのたびに波長-光感度特性を測定することによりその分布を求めた。つまり $Ga_{1-x}Al_xAs$ の表面再結合速度が大きいので、図 8-6 の理論曲線から予想されるように、表面の禁帯幅に対応する波長付近で多かれ少なかれピークが現れる。表面再結合を分緩和するだけの内蔵電界が存在すれば、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 表面の吸収端はほぼきり現れない。

図 8-23 は表面層を d μm エッチングした時の波長-光起電力特性を示している。同図では光感度に abrupt 変化がないため、どの波長を禁帯幅に対応させるかむすかしいが、単純にピーク値をとる波長を $Ga_{1-x}Al_xAs$ 表面の禁帯幅とすれば、1 μm の範囲内禁帯幅が $E_g = 1.72$ eV から 1.69 eV まで変化していることになる。この範囲で禁帯幅直線的に変化しているとすれば

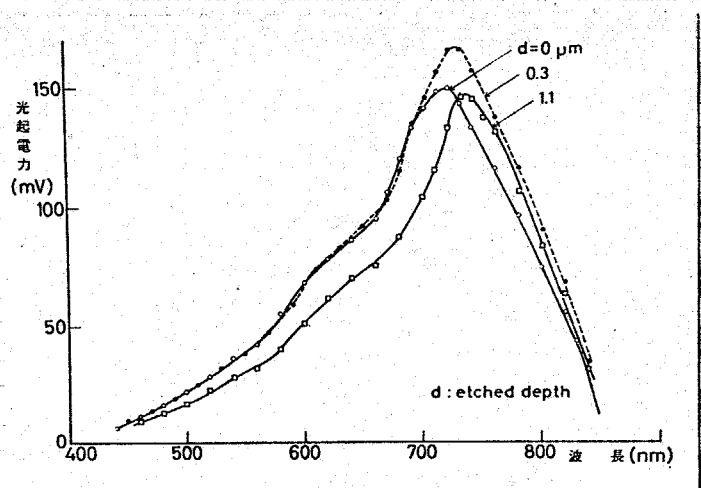


図 8-23. 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。

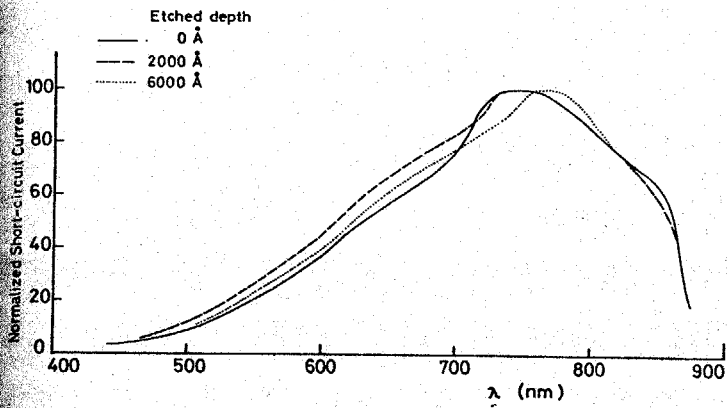


図8.24. 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。E = -1300 V/cm になっている。

内蔵電界 $E \sim 300 \text{ V/cm}$ となる。この場合はあまり大きな内蔵電界とはいえないが、この吸収端のツフトは、本研究で提唱した Al の拡散を利用した結晶成長法により、graded-bandgap が確かに形成されるという実験的検証になっている。具体的な結晶成長条件は表8.2にまとめて示されている。

図8.24においては、 $d=0$ から 2000 \AA の範囲では吸収端の移動はみられず、表面付近では禁制帯幅の変化が滑らかになっている。しかし $d=2000 \text{ \AA}$ から 6000 \AA の間では禁制帯幅が 0.05 eV 変化しているものと考えられ、 $E = -1300 \text{ V/cm}$ となる。

一方図8.25は、溶液を混合してから150秒後に基板を dip した場合の光感度特性であり、この場合は吸収端のツフトはみられず、ほぼ abrupt heterojunction に近いものが形成されていると考えられる。なお d が大きくなるにつれて短波長側での光感が増大するのは、表面層が薄くなり接合部が表面の近くにくいためである。

また溶液に仕込む Al の量が少くない ($\leq 1 \text{ mg}$) 場合は、成層中に Al がほとんど入らないという結果が得られている。

MX によつて表面の混晶比 x

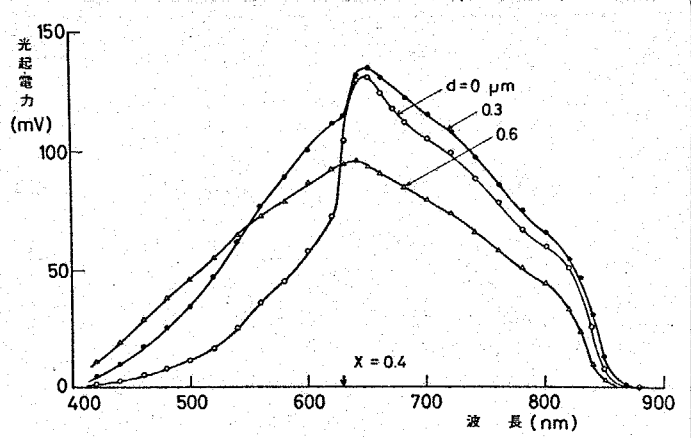


図8.25 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。abrupt-heterojunction の例。

測定したところ $\alpha < 0.1$ であった (表 8.2 参照)。

以上の結果をまとめて表 8.2 に示した。 t_a は溶液を混合してから基板を上げするまでの時間。 t_b は結晶成長時間である。また表にはフォトルミネッセンスあるいは光感度スペクトルから成長層を評価した結果が示されている。上記結果をもとに Ga 溶液中での Al の拡散定数を推定してみよう。

$t_a = 150$ 秒では 2 分に Al は Ga 溶液中に拡散し、混合した溶液は熱平衡状態に近くなっていると考えられる。そこで今、仮に Al が $t_a = 150$ 秒の間に溶液の高さ ($l_d \sim 0.4$ cm) を拡散したとすると、

$$l_d \sim \sqrt{D_{Al} \cdot t} \quad (850^\circ\text{C})$$

置くことができる。上式に $l_d \sim 0.4$ cm, $t = 150$ sec を代入すると

$$D_{Al} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

得られる。この値は 850°C における Ga 溶液中の As の拡散定数 $D_{As} \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽¹⁹²⁾ と比較すると約 70 倍大きな値になっている。

なお現在までに D_{Al} の測定結果に関する報告はない。

表 8.2 成長層の評価

A		B		t_a	t_b	
Ga (mg)	GaAs (mg)	Ga (mg)	Al (mg)	(sec)	(sec)	
490	39.2	90	2.5	0	80	G
505	52	107	4.5	0	210	G
498	52	104	2.0	150	300	A
495	49	96	1.0	0	75	H
500	51	97	3.0	0	150	G

A: Abrupt-heterojunction, G: Graded-bandgap heterojunction,

H: Homojunction.

8.3.3 理論との対応

図8.26は、図8.24 ($d=2000 \text{ \AA}$)をもとに入射光子数が一定になるよう補正した場合の相対的な収集効率を示している。この素子のP層の厚さは約 $2 \mu\text{m}$ であり、しかも鋭い吸収端が現れないことを考慮すると内蔵電界の効果十分きいていると考えられる。また出力 3 mW の He-Ne レーザ (6328 \AA) の収集効率の絶対測定をしたところ、短絡電流 $I_{sc} = 0.85 \text{ mA}$ 、開放光起電力 $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$ が得られており、収集効率 η は 55% となる。この素子に SiO_2 射防止膜をコーティングした場合は、最高 $I_{sc} = 1.08 \text{ mA}$ 、 $\eta = 70\%$ を観測している。この値は図8.6の理論曲線、 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 、 $d = 2 \mu\text{m}$ 、 $E = -1500 \text{ V/cm}$ 、 $E_g = 1.73 \text{ eV}$ 、 $\delta = 10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\eta = 60 \sim 80\%$ と比較しても当である。なお GaAs ホモ接合型太陽電池 (表面層 $< 1 \mu\text{m}$) では、 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ において $I_{sc} = 0.6 \text{ mA}$ 、 $\eta = 40\%$ であった。

この素子の有効受光面積は 2 mm^2 、太陽光照射のもとで $V_{oc} = 0.89 \text{ V}$ 、 $I_{sc} = 18 \text{ mA/cm}^2$ 、 $F = 0.8$ (曲線因子) を示し、エネルギー変換効率は 4% (AMI) となる。

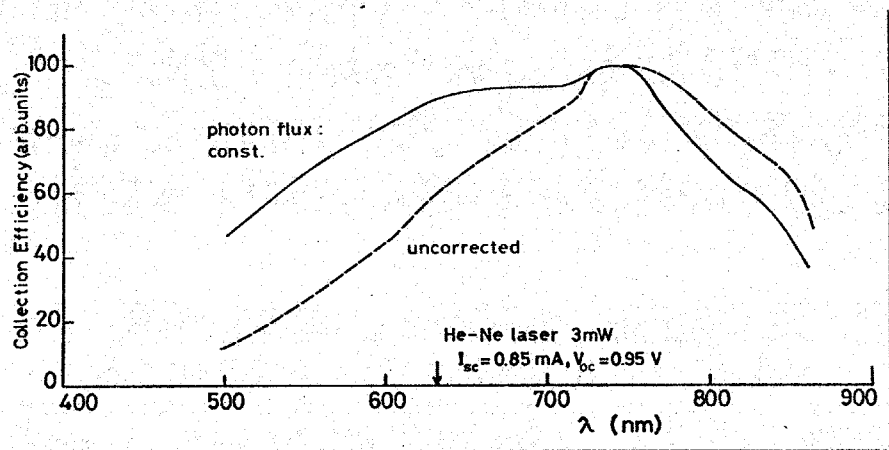


図8.26 graded-bandgap P-Ga_{1-x}Al_xAs/n-GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル。相対値。
 SiO_2 coating なし。収集効率の絶対値は $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ において $\sim 70\%$ である。

8.3.4 graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 形成上の問題点

graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 成長上最も重要な点は As の溶解度である。これまでの議論では、Ga 溶液中の As 濃度については触れなかったが、ここ改めて検討する。

Ga-Al-As の相図 (図3.7, p42) から明らかのように、Al の少量の添加によって As の溶解度は大幅に減少する。減少した As は $Ga_{1-x}Al_xAs$ という形溶液中に析出するか、基板上に析出することになる。この量があまりにも多ければ基板上に $Ga_{1-x}Al_xAs$ が厚く成長することになる。以下に1つの実験結果を示す。A 溶液には Ga, GaAs を仕込むが、GaAs は飽和量よりも少くしておく。まず基板を A 溶液に dip し、基板をバックエッチングして A 溶液を完全に As の飽和溶液とする。その後 B 溶液を上から落とす。この時の Al の仕込み量、および成長時間に対して得られた成長層の厚さ、および表面の Al 組成比 x を示したのが表 8.3 である。同表より Al 添加によつて As 過剰分が増大するため $Ga_{1-x}Al_xAs$ が厚く成長していること、しかも x の値は相図から予想される値よりも小さくなっていることが理解できる。結局これは急激な過飽和により、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ が溶液中あるいは基板上に多量に析出することを意味している。これでは所望の graded-bandgap 層は得られない。本研究で graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ の形成に成功した場合の結晶成長条件を検討してみると、溶液を混合する時点で A 溶液が As で未飽和の状態になっていたものが多い。

表 8.3, 溶液の過飽和による結晶成長。成長温度 $850^{\circ}C$ 一定。
A 溶液: Ga 700 mg, GaAs 未飽和量, B 溶液: Ga 100 mg

B 溶液中の Al (mg)	結晶成長時間 (min.)	成長層の厚さ (μm)	表面の x	相図から推定 (*) される x .
2	5	7	0.19	0.5
2	2	5	0.19	0.5
1.2	2	3	0.20	0.4

(*) Al が欠けて溶液中に存在すると仮定した場合の x .

本研究では結晶成長温度を常に 850°C としたが、graded-bandgap 層を得るのに必ずしも適当な条件とはいえない。また GaAs から $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ まで化する graded-bandgap 層の形成を試みたが、結晶成長の問題として、GaAs から禁制帯幅を広げていくのは技術的にも困難さが残る。そこで次に所望の graded-bandgap 層を形成するための結晶成長条件を再検討する。

表 8.4 は 850°C , 800°C , 750°C において、As で飽和している Ga 溶液に α が 0.2 になるように Al を添加した時、溶液中あるいは基板上に析出する GaAs の量を示している。また同表には、 $\alpha=0.2$ となるように Al, GaAs を仕込んだ Ga-Al-As 溶液に α が 0.4 になるように Al を添加した場合に析出する GaAs の量を示した。同表は結晶成長温度が低いほど、また α を 0 から 0.2 で変化させるよりも、 α を 0.2 から 0.4 まで変化させた方が、GaAs の析出量少なくなることを示している。結局同じ大きさの組成変化を期待する場合においても

1 結晶成長温度を下げる。

2. GaAs から $\text{Ga}_{1-x_1}\text{Al}_{x_1}\text{As}$ まで組成を変化させるよりも、 $\text{Ga}_{1-x_1}\text{Al}_{x_1}\text{As}$ から $\text{Ga}_{1-x_2}\text{Al}_{x_2}\text{As}$ ($x_1 < x_2$) まで変化させる

とにより膜厚が薄くなり、内蔵電界が大きくなる。

本研究では通常 850°C において結晶成長を行ったが、上記条件を採用すれば graded 層の制御が容易になる。

表 8.4 溶液の混合による GaAs の析出量^(*)

結晶成長温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶液中あるいは基板上に析出する GaAs の量 (mg)	
	$\alpha=0$ の溶液に $\alpha=0.2$ となる ように Al を添加した場合	$\alpha=0.2$ の溶液に $\alpha=0.4$ となる ように Al を添加した場合
850	16	11.5
800	8.5	7.5
750	7.0	5.0

(*) 実際には $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (x は不定) という形で析出する。

8.4 本章のまとめ

GaAs太陽電池の効率を向上させる目的で graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 構造を提案した。graded-bandgap層には禁制帯幅の傾きによる強い内蔵電界が存在する。表面付近で励起されたキャリアが接合部に向けてドリフトを受け、表面から素早く掃き出されるため、表面再結合の影響が緩和され短波長領域での光感度が増大する。

本章では少数キャリア連続の方程式を解くことにより graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ / p-GaAs / n-GaAs太陽電池を理論解析し、収集効率 η と内蔵電界 E および表面再結合速度 ν を関連づけた。これにより $E=3000$ V/cm とすれば短波長領域での感度が abrupt-heterojunctionと比較して2~3倍増加することが明らかになった。また p-GaAs層を $1\mu\text{m}$ 程度にすると、短波長領域の感度を保ちつつ、長波長領域での感度も増加させることが可能である。太陽を 6000 K の黒体輻射 (AM0) と仮定してエネルギー変換効率を算出すると理論上 20% 近くなる。これと同じ変換効率を有する flat-bandgap 型太陽電池を製作するためには、表面層 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ を $0.1\mu\text{m}$ にしなくてはならぬ。

上記理論解析を設計基準として従来形成が不可能とされていた graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ を過渡状態での液相成長により形成した。現在までに内蔵電界 $E=1500$ V/cm, 効率 14% (AM1) 程度のものが得られている。

本研究で開発した過渡状態での液相成長法によりはじめて graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ の形成が可能になったが、この方法では As の過飽和による super cooling などの問題も残されており、再現性に乏しい面もある。最近では $Ga_{1-x}Al_xAs$ の気相成長⁽¹⁹³⁾ や MBE法⁽¹⁹⁴⁾ が急速に開発されてきており、graded-bandgap 形成の新技术として大いに期待がもてる。

第9章 p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs 太陽電池の電気的特性と 高効率化

1 はじめに

GaAs系太陽電池の研究自体は古くから行われているが、その特性が注目されるようになるのは1972年ovelおよびWoodall⁽¹⁹⁵⁾がp-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs太陽電池を発表してからである。構造を図9.1に示す。その前年Alferovら⁽¹⁹⁶⁾もp-(GaAl)As/n-GaAs太陽電池を試作し、効率10.1%(AM0)を得ており、太陽電池効率化の見通しを明らかにしている。これまでGaAs太陽電池で高効率を得られなかった主な理由は、GaAsの表面再結合速度が δ_i と比較して2~3倍高く、⁽¹⁸⁰⁾ (GaAs: $10^6 \sim 10^7 \text{ cm/sec}$, $\delta_i: 10^4 \text{ cm/sec}$) 表面付近で励起されたキャリアがほとんど表面で再結合してしまい、外部回路に取り出すことができなかったためである。(GaAl)Asを表面層に設けると、(GaAl)Asの窓効果による表面再結合の影響が減少し、効率が上昇する。そういう意味で、(GaAl)As/p-GaAs構造はGaAs系太陽電池にとって画期的な進歩であった。その後Woodreevら⁽¹⁹⁷⁾は、同様な構造で比較的大面積($\sim 1 \text{ cm}^2$)のセルで実験を進め、一方、理論解析によりシリーズ抵抗の影響を考慮してp-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs構造の最適化を検討している。⁽¹⁹⁸⁾ またEwanら⁽¹⁹⁹⁾も大面積セル実験を進めている。そして今ではp-p-n構造によりAM1で16%、AM2で18~20%という高い変換効率を得られることは疑う余地のない事実となっ

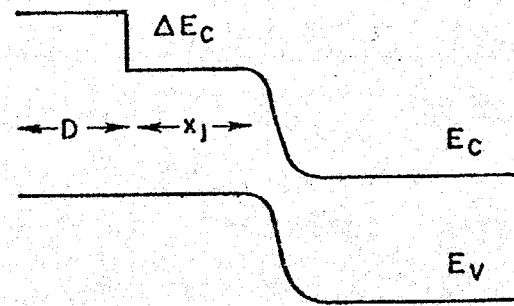
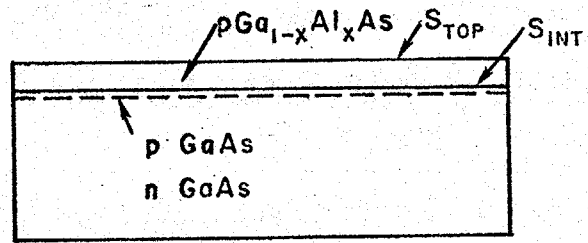


図9.1, p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs太陽電池の構造 界面再結合速度 $\delta_{INT} \sim 0$ 。

(13.)⁽³⁾最近では (GaAl)As / GaAs p-p-m 型太陽電池の効率をさらに向上させるための努力が数々なされている。今まで GaAs 基板上に直接 p-(GaAl)As 形成していたのにかえて、まず n-GaAs を成長させた後、p-(GaAl)As を改めて成長させる方法⁽²⁰⁰⁾あるいは p 型ドーパントを Zn から Ge に変えて特性向上をねらったもの⁽²⁰¹⁾などがある。これらはいずれも少数キャリア拡散長を大きくすることにより、GaAs の禁制帯幅付近の波長領域での光感度増大をめざしている。

以上のように (GaAl)As / GaAs 系太陽電池では高い変換効率が得られるが、のままだは価格の問題があり、実用という観点から疑問視するものも多かった。しかし (GaAl)As / GaAs 系を用いると、ヘテロ接合の窓効果以外に、表面のシート抵抗が低く形成できるという利点があり、最近では集光型セルとして位置付けられている。James は約 300 倍の集光により、効率 17.5%、出力 4.52 W/cm^2 、AM1.4 を得た⁽²⁰²⁾のに続いて、1700 倍集光、出力 24 W/m^2 、効率 19.1% を得ている⁽²⁰³⁾。集光する場合、集光器自体の価格が加えられるため、1000 倍集光すれば太陽電池の価格が $1/1000$ になるわけではないが、集光することにより、(GaAl)As / GaAs 太陽電池の大幅な価格低廉化が期待できる。

本章では p-(GaAl)As / p-GaAs / m-GaAs 太陽電池の高効率化について詳しく検討する。また今まで調べられていなかった $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の吸収係数、および少数キャリア拡散長を測定し、これらのデータをもとにして太陽電池の特性理論的に導くと共に、実験との対応を試みた。また従来 p-Ga_{1-x}Al_xAs への低抵抗オーミック接触が得にくく、太陽電池製作上の問題点となっていたが、研究では p 層へのコンタクトを p-(GaAl)As ではなく、p-GaAs 層に形成することにより、これらの問題をすっきり解決した。

2 太陽電池の製作

9.2.1 結晶成長

p-Ga_{1-x}Al_xAs / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池の結晶成長において最も重要な点

1. 基板全面にわたって均一な Ga_{1-x}Al_xAs を得ること。

2. p-GaAs 層の厚さを制御すること。

ある。成長層の一部に欠陥があると、他の部分は均一に形成されていても、陥部分で接合が短絡されてしまうため、大面積の太陽電池を得ることは不可になる。本研究では第3章4節で述べたαの大きな Ga_{1-x}Al_xAs を得る方法より基板全面にわたって均一な Ga_{1-x}Al_xAs を得ている。p-GaAs は Zn ドープ p-Ga_{1-x}Al_xAs の結晶成長中、n-GaAs 基板に Zn が拡散することにより形成している。

結晶成長開始温度は常に 850°C とし、温度降下速度はその時得たい膜厚によって 0.1°C/min. ~ 1°C/min. まで変化させた。Ga_{1-x}Al_xAs の成長速度については表 3.3 (p55) に示されている。

9.2.2 p-GaAs 拡散層

p-GaAs は Zn ドープ Ga-Al-As 溶液から Ga_{1-x}Al_xAs 成長層を通して Zn 基板に拡散することにより形成される。したがって Zn 拡散層 (p-GaAs) の厚さは、溶液に仕込む Zn の量、成長温度、成長時間、さらには α の値に依存する。α に対する依存性は、Zn の偏析係数が α の増加により減少するためある。本研究では結晶成長後、5° の斜め研磨をし、ステインエッチングすることにより Zn 拡散層の厚さを測定した。ステインエッチング液としては、HF (30cc) + HNO₃ (数滴)、あるいは AB エッチャントを用いた。ただしこれらのステイン液も HF を含むため、α > 0.6 ではステインエッチ時に表面の Ga_{1-x}Al_xAs が完全に溶解してしまい、拡散層の厚さを正確に測定するのが難しくなる。表 9.1 はこのようにして測定した p-GaAs の厚さと成長条件の

係を示す。通常用いたキャリア濃度は $2 \sim 4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であり、この時 Zn mg (Ga 500 mg) ドープすることにより約 $1 \mu\text{m}$ の拡散層が得られる。また基板のキャリア濃度が $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の場合は、Zn 拡散層が形成されないと、いふなれば n 型から p 型に変換することができないことが明らかになる。

次に Zn 拡散層のキャリア濃度を測定した。GaAs においては Zn のみ通常拡散理論に従わず、キャリア濃度が高いほど拡散定数 D_{Zn} が大きくなる。したがって Zn 拡散層内部ではキャリア濃度が比較的平坦な分布をしていると考えられる。結晶成長後、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x > 0.5$) を選択エッチング液で完全に去した後、第3章 6.3 節で述べた方法により、p-GaAs 表面の降伏電圧を測したところ $V_B = 2 \sim 3 \text{V}$ であった。この値は $p \approx 10^{18}/\text{cm}^3$ に対応する。よって p-GaAs 表面に Au または Al をスポット状に蒸着し、Schottky barrier 形成して C-V 法によりキャリア濃度を計算すると、

$$p \sim 7.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \quad (x \sim 0.7, \text{Zn } 4 \text{ mg/Ga } 500 \text{ mg})$$

なる。これらの値は Zn 拡散層のキャリア濃度が予想以上に高いことを示している。

表 9.1. p-GaAs-Zn 拡散層の厚さと結晶成長条件。成長開始温度 850°C 。

試料 No.	Zn(mg)/Ga(500mg)	成長時間(min)	x	Zn 拡散層 (μm)	基板のキャリア濃度 n (cm^{-3})
1009	5	3		0.15	2.8×10^{17}
1010	5	3		0.12	"
1011	5	5		0.25	"
1119	8	20		2.0	3.5×10^{17}
1120	9	30		2.0	"
1127	4	30		2.0	"
1131	3	60		1.0	"
1123	13	20		1.0	2.0×10^{18}
1125	10	30		1.7	"
1126	10	30		0.	7.0×10^{18}

9.2.3 製作プロセス

結晶成長後、裏面を#4000カーボラシムにより研磨し、200~300 μm の厚にした。裏面にはオーミック接触としてAu(30mg)+Sn(30mg)を全面蒸着し、400 $^{\circ}\text{C}$ 3分間熱処理した。

最も重要なプロセスはp層へのオーミック接触である。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ は表面に酸化膜が形成されやすく、しかも酸化膜を除去した後でも、オーミック接触の抵抗が高くなる。そこで通常、結晶成長の後封管法によりZnを表面より拡散させ、 $\text{p}^+\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を形成していた。しかし封管法というプロセスは、太陽電池のプロセスとして必ずしも望ましい方法とはいえない。そこで本研究ではp層への低抵抗オーミック接触を容易に得る方法を開発した。この方法は口でいえば、p層へのコンタクトをp型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ではなく、p型GaAsで形成する方法である。p-GaAsへコンタクトを設ければ、Alの酸化膜の影響は一切受けず、容易に低抵抗が得られる。以下でこれらの方法について詳しく述べる。

封管法によるZn拡散

結晶成長後、基板表面に付着したGaを完全に除去する。Gaが付着していると、Zn拡散時この部分にGa-Asの化合物が多量に形成される。石英管に基板および少量の(数mgの)^(*)ZnAs₂を封入する。封入時の真空度は 2×10^{-5} torrである。ZnAs₂からはZnの他にAsが供給され、GaAs基板の熱分解を防いでいる。封入した石英管を図

← 炉の高温側 炉の低温側 →

2に示すように配置し、700 $^{\circ}\text{C}$ 2~10時間Zn拡散を行う。Zn拡散で最も難な問題点は、 x が0.7~0.8の時に面に厚く酸化膜が形成されることである。真空度が悪い場合には $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 表面が茶色に変色する。このような場合には、表面をリンテ $0.3\mu\text{m}$ で軽くラ

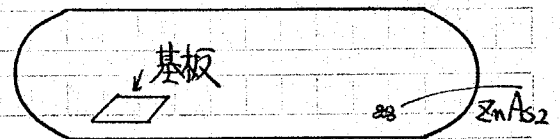


図9.2. 封管法によるZn拡散

真空度 $\sim 2 \times 10^{-5}$ torr.

ZnAs₂ \sim 数mg.

(*) 拡散温度(700 $^{\circ}\text{C}$)でのZnの飽和蒸気圧に対するZnAs₂の量は < 1mg である。

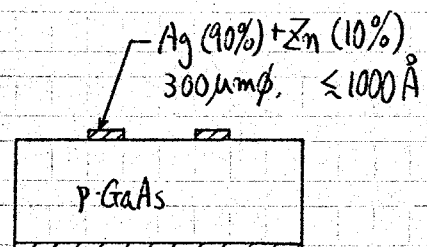
ブした後、電極金属を蒸着した。いずれにしても現在の真空度 $\sim 2 \times 10^{-5}$ torr では表面が酸化し、所望の P^+ 層は得にくい。 10^{-7} torr 程度の真空度要求される。あるいは石英管内に Al を同時に封入し、酸素の getter 作用を持たせることも可能であろう。

Zn 拡散の後、蒸着マスクを用いて Au (95%) + Zn (5%) をストライプ状に蒸着し、 400°C 3分間熱処理した。表面に薄く酸化膜が残っている場合は、その部分で Au + Zn と GaAs の合金化が起らず、低抵抗オーミック接触が得られない。電極金属を蒸着、熱処理した後、TO5 header に固定し、 $25\mu\text{m}$ ϕ の線を用いて結線した。

lift-off 法による p-GaAs 層へのオーミック接触の形成

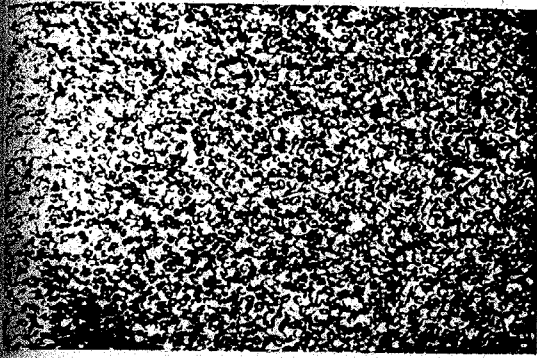
本研究により開発したまったく新しい方法であり、電極金属をストライプ状形成する場合、lift-off 技術を用いる。P型 GaAs へのオーミック金属としては、一般に Au + Zn が用いられるが、Au を用いるとストライプ端で金属のきれが悪い場合がある。そこで他の金属を調査したところ、Ag + Zn 用いれば低抵抗が得られ、しかもストライプ端部がツヤブに形成できることが明らかになった。まず Ag + Zn の接触抵抗について以下で述べる。

接触抵抗は図9.3の構造により測定した。キャリア濃度 $4.5 \sim 4.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ p-GaAs 基板を用い、表面は鏡面エッチし、Ag (90%) + Zn (10%) を $300\mu\text{m}$ のスポット状に蒸着する。裏面には同一量の Ag + Zn を全面蒸着する。表面スポットと裏面の間で抵抗を測定し、sheet 抵抗を導出した。なお裏面のオーミック接触抵抗は無視している。

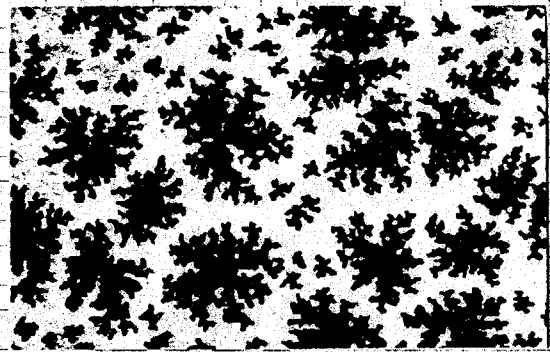


熱処理は N_2 (5N) + H_2 (7N) の雰囲気で行った。熱処理温度は $350^\circ \sim 550^\circ\text{C}$ の間で計した。Ag の蒸着量が多い場合、熱処理

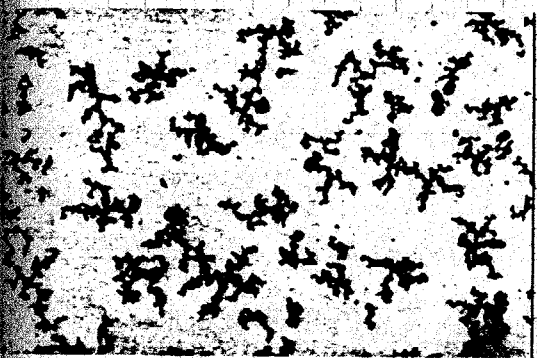
図9.3. Ag + Zn の接触抵抗の測定。基板: $P = 4.5 \sim 4.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。



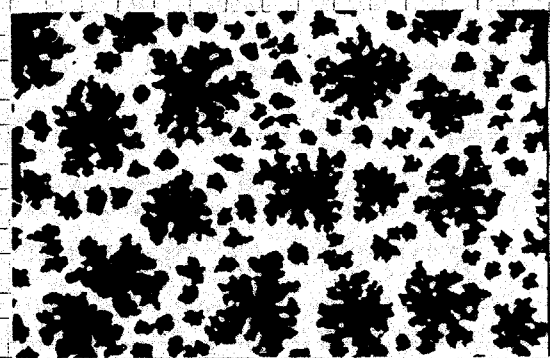
(a) Agが多い場合 (~30mg)



(b) 350°C, 5min.



(c) 400°C, 3min.



(d) 500°C, 1min.

図9.4 Ag+Zn熱処理後の表面状態。(a)のみAg 30mg。他はすべて12mg。
(a)の表面状態は熱処理温度に強く依存しない。倍率×720。

に Agが図9.4 (a)に示すようにボールアップし、電極層横方向の抵抗が増加する。そこで Agの蒸着量をへらし ~10mg (≦1000Å)とし熱処理後の表面状態を観察した。図9.4 (b), (c), (d)は 350°Cで5分, 400°Cで3分, 500°Cで1分間熱処理した場合の表面を示してくれる。独特な模様は AgとZnの合金によるものと考えられる。

各熱処理温度による Ag+Znの接触抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)を 図9.5に示す。Ag層が薄く、横方向のシート抵抗が高いため、表面スポット上にアルゼライト覆い、カーブトレーサにて抵抗値を測定した。同図から 400°Cでの熱処理において最も接触抵抗が低くなることが理解できる。しかし 400~550°C範囲においても良好なオーミック特性が得られ、やや抵抗値が高くなるだけである。 $\rho \sim 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ は、他の論文⁽²⁰⁴⁾で報告されているものと比較

ると約一倍に高くなる、ている。これは表面処理の相違によるものと思われる。実際に太陽電池製作過程で用いる場合は、Zn拡散層のキャリア濃度が高いので、抵抗はさらに低くなるものと期待される。

図9.6は p-p-n型太陽電池の製作過程において、p-GaAs層へのオーミック電極を形成するプロセスを示している。結晶成長 (a) の後、フォトリソスト厚く ($\sim 1\mu\text{m}$) 塗り、 $30\mu\text{m}$ の溝を掘る (b)。この部分の p-Ga_{1-x}Al_xAs を戻エッチング液 KI + I₂ を用いて取り除く (c)。その後 Ag + Zn を全面蒸着 (d)、アセトンあるいはメチルアルコールの中に基板を浸すと、フォトリソスト (OFPR) が溶けて、フォトリソスト上の Ag + Zn が基板から剥離し、GaAs 上にのみ Ag + Zn が残る。本研究で Ag を採用したのは、(d) → (e) のプロセスで、ストライプ端部における電極金属のきれがよいためである。熱処理の後、電極層のシート抵抗を下げるため、同一のプロセスによりあるいは Ag を重ねて蒸着する。

図9.7はこのようにして形成した太陽電池の表面写真であり、素子面積は $3.3\text{mm} \times 3.3\text{mm}$ 、電極の幅 $30\mu\text{m}$ 、電極間隔 $220\mu\text{m}$ である。素子の周囲は 1mm

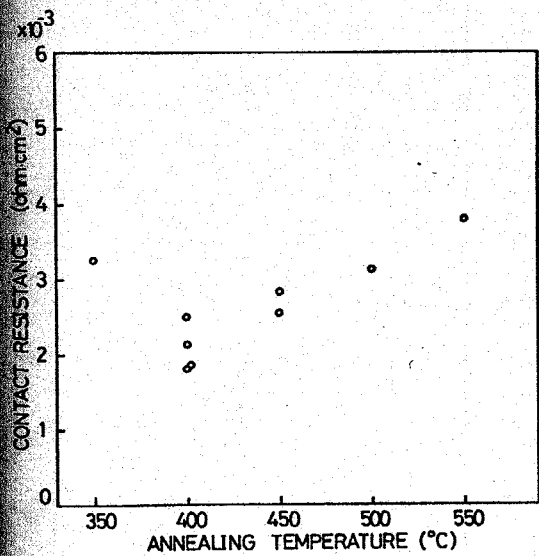


図9.5 Ag + Zn の接触抵抗。
p-GaAs 基板のキャリア濃度
 $p = 4.5 \sim 4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

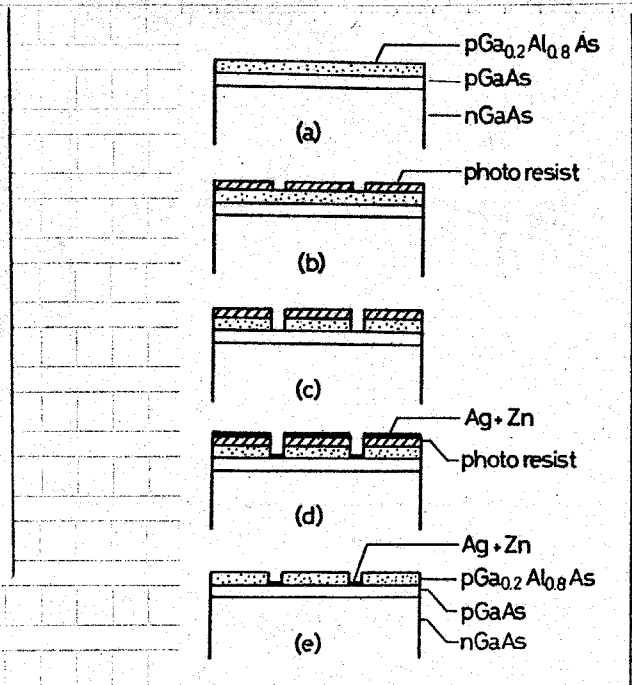


図9.6 Ag + Zn 電極の形成法。電極ストライプ $\sim 30\mu\text{m}$ 、ストライプ間隔 $220\mu\text{m}$ 。

次にエッチングを施してある。熱処理後、(GaAl)As表面には酸化膜が形成されており、通常のエッチング液では均一にエッチングすることができない。そこでまず熱リン酸により酸化膜を溶解した後、 $H_2SO_4-O_2$ 系エッチャンドで深くエッチした。図9.8はこの素子の電流-電圧特性を測定したものであり、通常太陽光照射時の電流レベル(この場合 $\sim 2mA$)までまったく直列抵抗の影響を受けていないことが理解される。また図9.9は $p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 層の厚さ分布を示している。同A, B, Cは、図9.7の矢印A, B, C

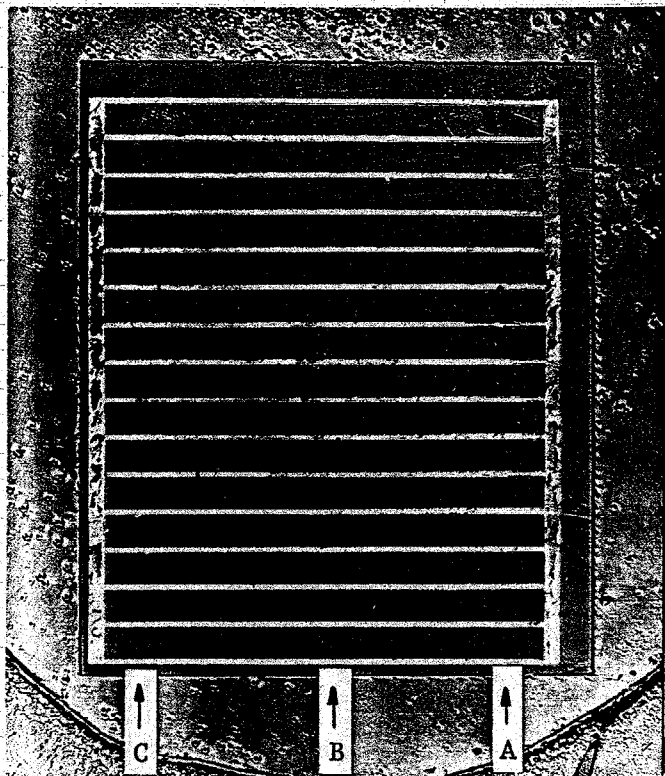


図9.7 $p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p-GaAs/n-GaAs$ 太陽電池の表面写真。 $d=4mm \times 3.3mm$, 電極面積16%.

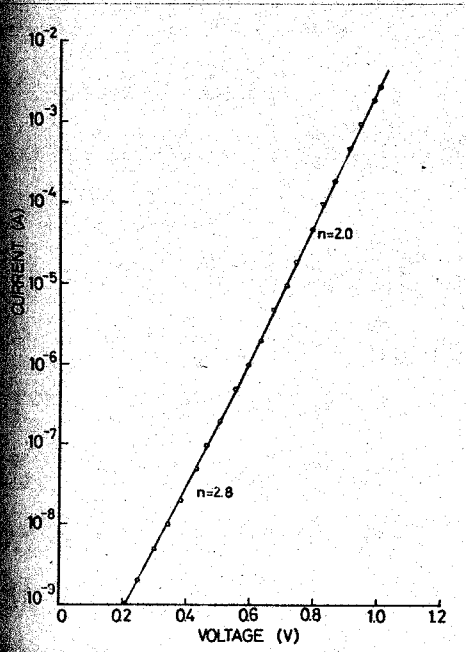


図9.8 図9.7に示した太陽電池の電流-電圧特性.

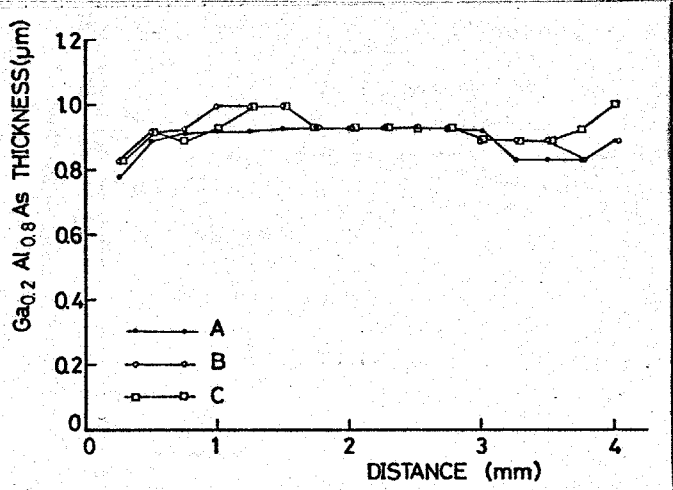


図9.9 $p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さ分布, A, B, Cは、図9.7のA, B, Cに於て膜厚を測定したことを意味している。

厚さを測定したことを意味している。成長層の厚さは $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ を選択エッチングした部分の段を干渉顕微鏡を用いて測定した。段の周辺部には厚さの不均一が認められるが、中央部付近は $0.90\mu m$ となっている。図9.10は同様な方法で製作した太陽電池の表面写真。及び図9.11は $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の膜厚分布を示している。図9.10の表面写真をみるとテラス状の模様が現れるが、図9.11と対応させてみるとテラス部分の膜厚が薄くなっていることが理解できる。このようなテラス部分が見られるのは、溶液内部の温度の不均一によるものではないかとされている。

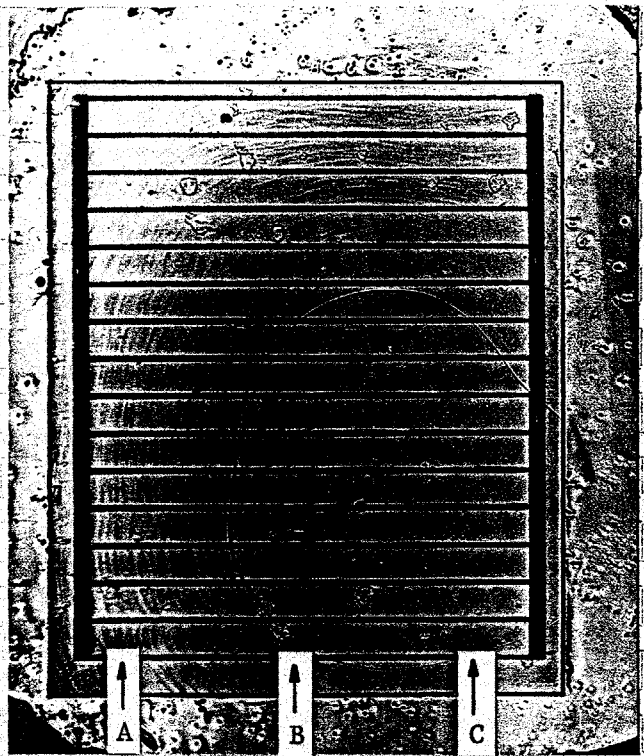


図9.10. p-p-n太陽電池の表面写真。
 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 表面にテラス状の成長がみられる。

図9.7に示した太陽電池の効率を以下に示す。

$\eta = 17.0\%$ (有効受光面積に対して)

$\eta = 14.7\%$ (素子面積に対して)

ただし $\alpha \approx 0.8$, $s = 4mm \times 3.3mm$, 電極

面積 $P_{in} = 704 mW/cm^2$, AM1.1, V_{oc}

$0.957V$, $I_{sc} = 1.93mA$, $FF = 0.74$.

以上2"示したように、lift-off

法を用い、p-GaAs層へオミッ

ンク電極を設ければ、容易に低抵抗オ

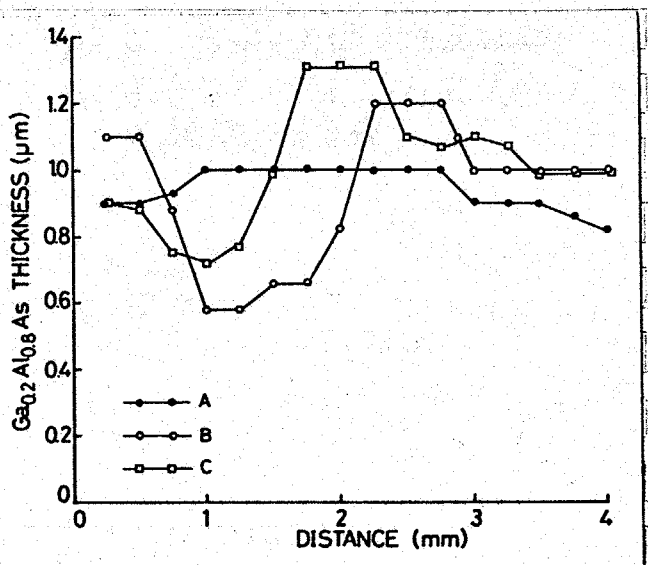


図9.11. 図9.10に示した素子の $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の膜厚分布。テラス部分で膜厚が薄くなっている。

ック接触が得られる。

SiO₂ 無反射コーティング

太陽電池をマウントした後、反射防止膜としてSiO₂を蒸着する。SiO₂の屈折率 n 、誘電率 ϵ は、蒸着速度などにより変化し、

$$1.51 < n < 2.11, \quad 1.81 < \epsilon < 3.86$$

なる。図9.12はGaAs表面の反射率及びSiO₂をコーティングしたときの反射率を計算したものである。GaAsの屈折率は $3.5 < n < 5.0$ であり、SiO₂が存在しなければ30~40%の高い反射率を示す。一方SiO₂をコーティングすることにより表面の反射率が減少す

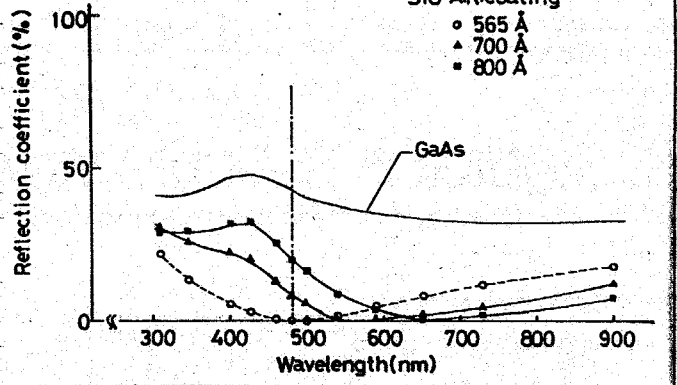


図9.13は短絡光電流 I_{sc} を測

しながらSiO₂をコーティング

した時の、 I_{sc} の時間依存性を示

している。光源としてHe-Neレ

ザを用いている。SiO₂蒸着時

と共に I_{sc} が増加し、最高

0%増加している。その後周期

的に I_{sc} が変化しているのは、SiO₂

レザ光との干渉によるものである。

図9.12. GaAs表面での反射率と、SiO₂をコーティングした場合の反射率。計算値。

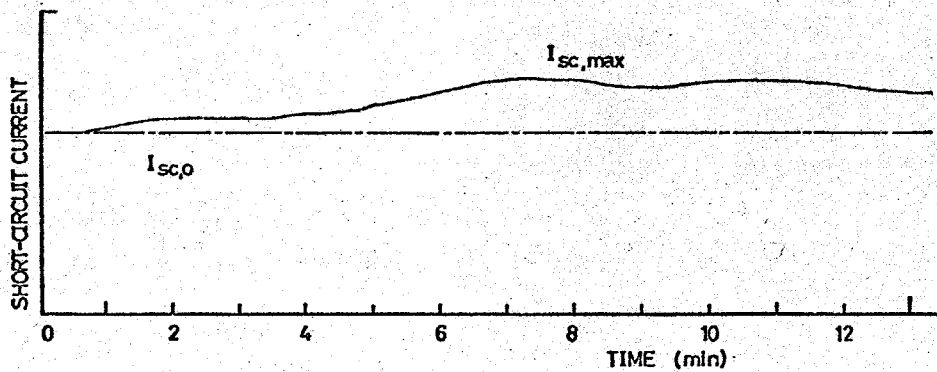


図9.13. 短絡光電流 I_{sc} のSiO₂膜厚依存性。SiO₂を蒸着しながら I_{sc} を測定。SiO₂の蒸着速度は $\sim 100 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

9.3 Ga_{1-x}Al_xAs 物性定数の測定

Ga_{1-x}Al_xAs は半導体レーザ、太陽電池などの特性向上に欠かせない存在になっている一方、その物性定数は知られていない部分が多い。そこで本節では、太陽電池の理論解析に必要な Ga_{1-x}Al_xAs の吸収係数、少数キャリア拡散長などの物性定数を測定した結果について述べる。

9.3.1 Ga_{1-x}Al_xAs の吸収係数

(GaAl)As/GaAs 太陽電池の効率を決定する重要な因子に Ga_{1-x}Al_xAs の吸収係数がある。ところが今まで液相成長法で形成した Ga_{1-x}Al_xAs の吸収係数を直接測定した例はない^(*)。そこで本研究では Ga_{1-x}Al_xAs 薄膜を形成し、透過率を測定して吸収係数を算出した。また 9.5 節においては、吸収係数と太陽電池の収集効率スペクトルとの対比を試みている。

図 9.14 は Ga_{1-x}Al_xAs 薄膜の形成方法を示している。n-GaAs 基板の上に

Zn ドープ p-Ga_{1-x}Al_xAs を成長させた後、裏面より GaAs を選択エッチングし、Ga_{1-x}Al_xAs 薄膜を得る。GaAs のみエッチングする選択エッチング液として $\text{INH}_4\text{OH} + 20\text{H}_2\text{O}_2$ を用いている。 $x > 0.4$

の Ga_{1-x}Al_xAs はまったくエッチングされない。Ga_{1-x}Al_xAs は $\delta \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さであり、図 9.15 に示すように物質本来の色、つまり $x = 0.52$ は赤、 $x = 0.82$ は黄色にみえる。室温においては

Ga_{1-x}Al_xAs の格子定数の方が GaAs よりも大きいために、

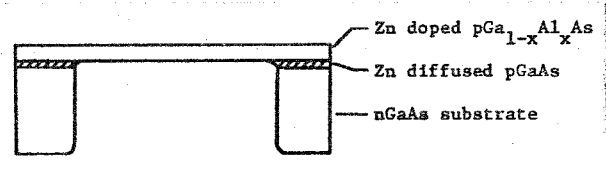


図 9.14. Zn ドープ Ga_{1-x}Al_xAs 薄膜の形成。基板側から選択エッチング。

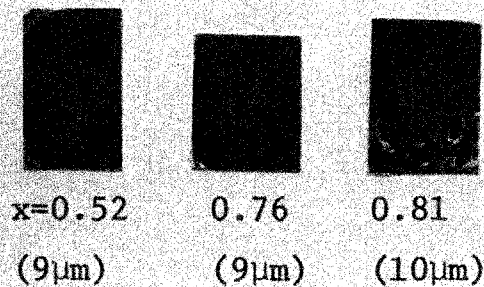


図 9.15. 製作した Ga_{1-x}Al_xAs 薄膜

(*) Woodall ら⁽²⁰⁵⁾ は光感度特性から吸収係数を逆算している。また Monemar ら⁽²⁰⁶⁾ は最近になって本研究とまったく同様の方法により (GaAl)As の吸収係数を測定している。

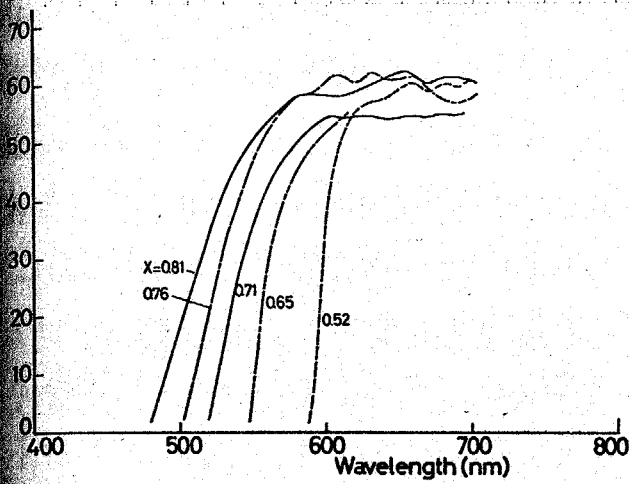


図9.16 Ga_{1-x}Al_xAsの透過率。xはEPMAにより測定。

Ga_{1-x}Al_xAs膜がたわんでいるのが観察された。

図9.16は膜の透過率を示しており、x=0.65~0.81の範囲では間接遷移の影響強く現れ、x=0.52では、透過率が直接遷移の禁制帯幅に対応する点で急激に化している。禁制帯幅よりも長波長側の透過率が、屈折率から予想される値よりも大きくなっているのは、選択エッチングの際、Ga_{1-x}Al_xAs表面に酸化膜形成され、反射率を低下させているためであると考えられる。図中のxはEPMAにより決定した。透過率より吸収係数を計算し、x=0.52に対しては直接遷移による吸収係数の波長依存性を仮定し $\alpha \propto [h\nu - E_g]^{1/2}$ 、図9.17に $\alpha^2 - h\nu$ をプロットした。吸収係数の広い範

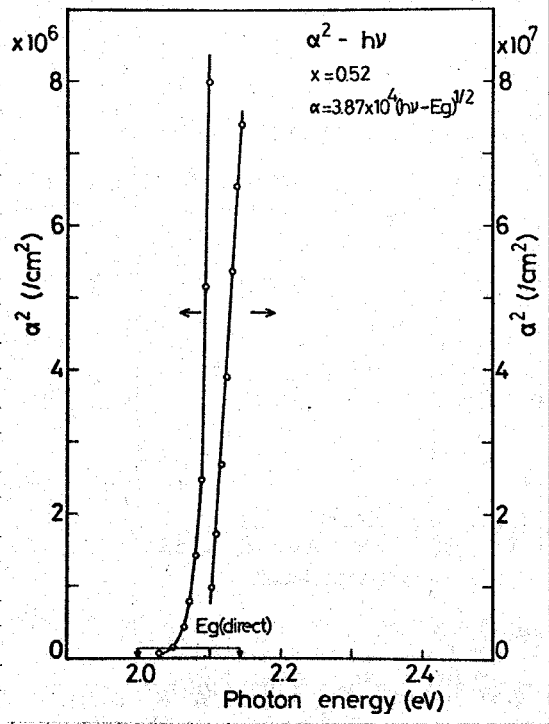


図9.17 Ga_{1-x}Al_xAsの吸収係数。矢印は薄膜内部x組成が変化していることを示している。x=0.52は界面xの値。

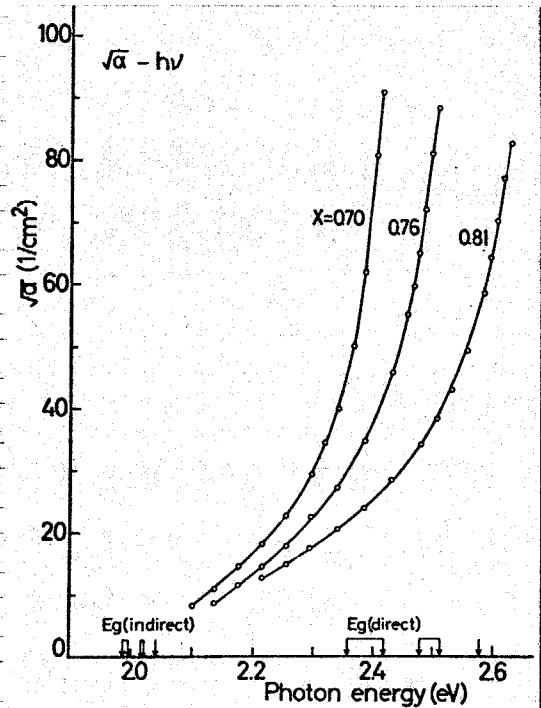
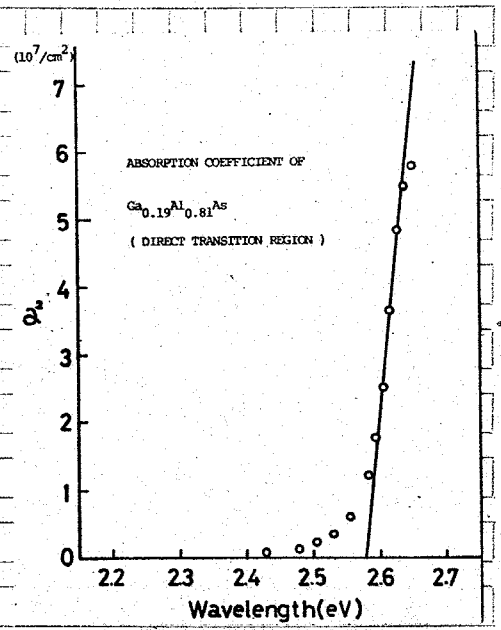


図9.18 Ga_{1-x}Al_xAsの吸収係数。

x=0.70, 0.76, 0.81, 間接遷移を仮定。

にわたって $\alpha^2 - h\nu$ は直線性を示し、吸収係数から推定される α の値は 0.48 となる。同様に示すように $\alpha = 0.52$ では、 $E_g(\text{indirect})$ より $E_g(\text{direct})$ の範囲で吸収係数は無視できるほど小さく、間接遷移の影響は現れていない。0.70 $< \alpha < 0.81$ の範囲で間接遷移型の吸収係数 ($\alpha \propto [h\nu - E_g]^2$) を仮定し、 $\sqrt{\alpha} - h\nu$ をプロットしたのが図9.18である。この場合 $E_g(\text{indirect}) < h\nu < E_g(\text{direct})$ の範囲で間接遷移による吸収のみられ、 $\alpha \rightarrow 0$



の延長線上に $E_g(\text{indirect})$ が位置している。 $E_g(\text{direct})$ 以上では、図9.19に示すように、直接遷移での吸収により α は急上昇している。

図9.19 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x \sim 0.81$) の吸収係数 $\alpha^2 - h\nu$ 特性。直接遷移領域

以上の図より吸収係数の波長依存性を調べてみると以下の値が得られ

$$\begin{aligned} \alpha &= 3.87 \times 10^4 (h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2}, \alpha = 0.52 \\ \alpha &= 3.2 \times 10^4 (h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2}, \text{直接遷移型吸収} \\ \alpha &= 4.9 \times 10^3 (h\nu - E_g(\text{indirect}))^{1/2}, \text{間接遷移型吸収} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \alpha &= 3.87 \times 10^4 (h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2}, \alpha = 0.52 \\ \alpha &= 3.2 \times 10^4 (h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2}, \text{直接遷移型吸収} \\ \alpha &= 4.9 \times 10^3 (h\nu - E_g(\text{indirect}))^{1/2}, \text{間接遷移型吸収} \end{aligned}} \right\} \alpha = 0.81$$

9.3.2 少数キャリア拡散長

窓効果の働く波長範囲では、p-GaAsの厚さ d_2 、p-GaAs内での電子拡散長 L_{n2} および n-GaAs層の正孔拡散長 L_p が収集効率を決める重要な因子となる。また表面層を薄くして高効率を得ようとする場合には、 $\text{p-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 内の電子の拡散長 L_{n1} が必要となる。そこで本研究では、 Σ_n ドープ $\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{As}/\text{p-GaAs}$ ($2\mu\text{m}$)/n-GaAs構造の断面にSEM beam (電子) を照射し、短絡電流の変化を測定することにより拡散長を算出した。一般 Σ_n ドープ p-GaAs 中での電子の拡散長は $5 \sim 10\mu\text{m}$ 程度^(*) である^(*)。 Σ_n ド-

(*) 図2.19, P32 参照

$p\text{-Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{As}$ では、図9-20に示す
 うに $L_{n1} = 0.70 \mu\text{m}$ となっており、
 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x > 0.4$) が間接遷移である
 ことにより期待されるライフタイムの増
 加 ($L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n}$ より拡散長の増加)
 現れていない。逆に混晶にしたことに
 より、non-radiative な準位が増加し、
 ライフタイムが減少していると考えられ
 ます。また SEM での測定では、入射電子
 が試料に浸入した後、 $1 \mu\text{m}$ 程度に広が
 ることを考えると $L_{n1} \leq 0.7 \mu\text{m}$ である
 可能性も残されている。本研究で用いた
 GaAs 基板に対しては $L_p = 1.43 \mu\text{m}$

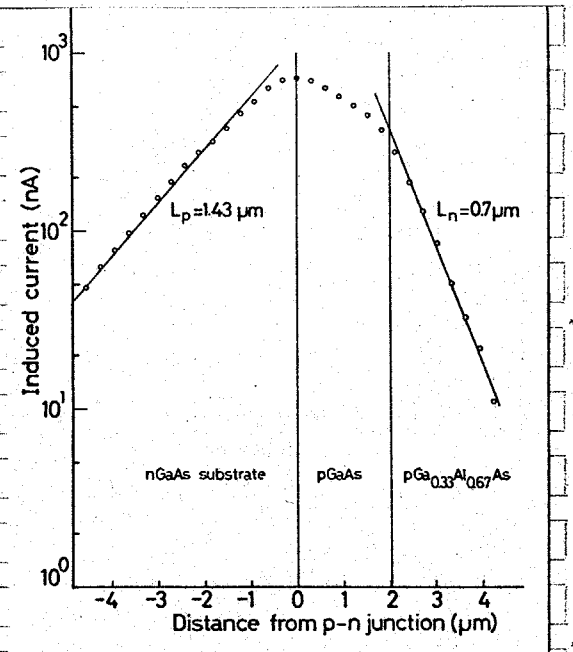
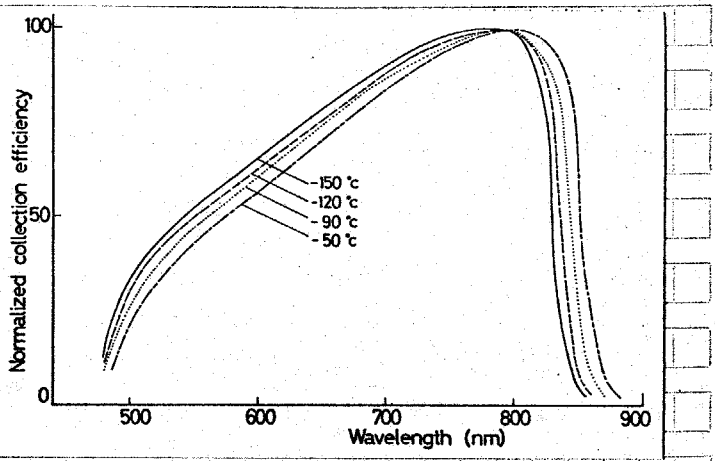


図9-20 Znドープ $p\text{-Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{As} / p\text{-GaAs} / m\text{-GaAs}$ 構造による少数キャリア拡散長 L_{n1} , L_p の測定。

得られており、この値は用いた基板がかなり良質であったことを示している。
 近 Hovel および Woodall は、 L_p の小さい ($L_p < 1 \mu\text{m}$) いわゆる poor
 基板を用いても、結晶成長直前に熱処理すれば、 L_p のみならず、拡散層内で
 電子拡散長 L_{n2} が増加することを報告している。⁽²⁰⁷⁾ $p\text{-GaAs}$ 層の厚さは L_{n2}
 よりも小さいために、SEM による方法では L_{n2} を決定できない。なお図9-20
 において、 $p\text{-GaAs}$ 領域内での誘起電流の減少は表面再結合によるところが大
 い。Hovel は光感度スペクトルとの対応から、 Zn 拡散層内での電子拡散
 L_{n2} を $\sim 4 \mu\text{m}$ と推定している。これらの値を考慮すると、 $p\text{-GaAs}$ 層の最
 値 d_{2op} は $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度となる。

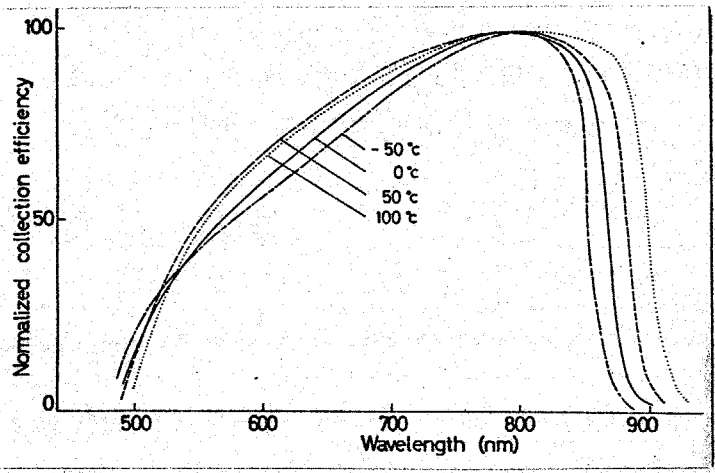
3.3 ライフタイム

少数キャリアライフタイムの温度依存性を調べる意味で、 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で光感度スペクトルがどのように変化しているかを測定した(図9.21(a))。



(a) $-150^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$

)。 $-150^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ の範囲で GaAs, $\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{As}$ の禁帯幅が温度上昇によって減少する分だけスペクトルが長波長に一樣に変化しており、ライフタイムで、あるいは少数キャリア拡散長 L_n に目立った変化はないことを示している。一方 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の間では、温度昇と共に窓効果の動く波長範囲で収集効率が增加しており、



(b) $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$

図9.21. 収集効率の温度依存性。

(て)が増加していると考えられる。同図には示されていないが $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間では大きな変化がみられない。以上を示したように、幸にして室温付近でライフタイムの増加がみられる。

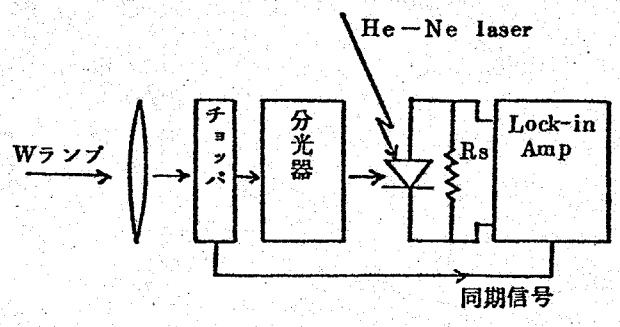
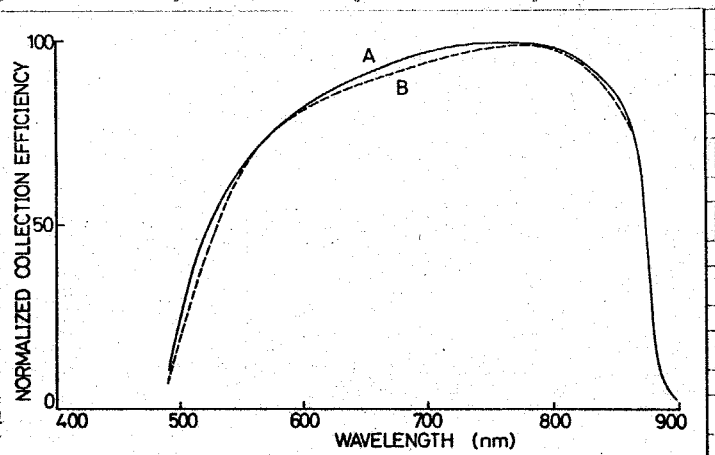


図9.22. 電流注入レベルによる収集効率スペクトルの相違を測定する回路。He-Ne laserにより太陽電池の電流注入レベルを調整する。

トラップの多い日、太陽電池は、照射強度の増加と共にトラップレベルが満たされ、ライ

タイムが増加するという報告
 あり。(208) 本研究では図9.22に
 示す回路を用いて、電流注入し
 ると収集効率スペクトルの関
 係を検討したが、通常の太陽光
 程度までは収集効率スペク
 トルに変化は現れていない。し

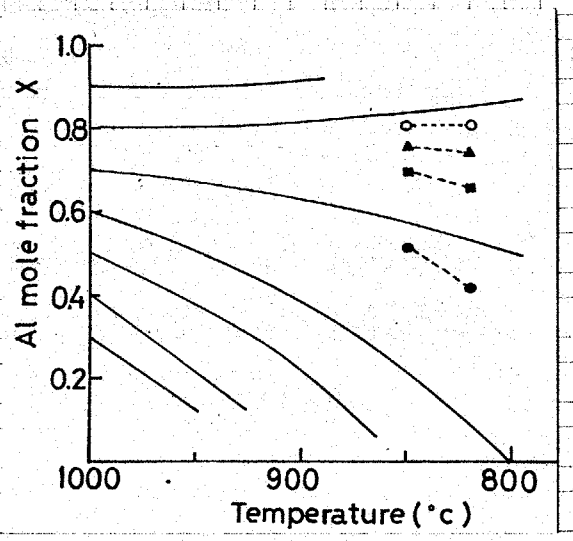


し集光して電流レベルが極度
 増加するような場合は、界面
 トラップを介して流れる電流
 分よりも、注入電流成分の方
 がはるかに多くなるため、曲線因子の改善につながる。

図9.23 電流注入レベルと収集効率スペクトルの
 関係。A; 従来方法、光源はW球。B; He-Ne
 laserにより、Aよりも1000倍注入レベルを増加
 させて測定した収集効率スペクトル。

9.3.4 Ga_{1-x}Al_xAs 内でのxの分布

Ga_{1-x}Al_xAs 成長層内におけるxの分
 布については、JlegemsとPearson⁽⁴⁵⁾
 による解析結果がある。本研究では吸収
 係数測定に用いたGa_{1-x}Al_xAs薄膜の表
 面および裏面より、EPMAを用いてxを
 測定した。測定結果を図9.24に示す。
 成長開始温度は850°C(裏面に対応)、
 成長終了温度は820°C(表面に対応)で
 いる。理論から予想されるように、x=



0.81では組成変化はまったくないが、
 x=0.7以下では組成が大きく変化して
 いる。結局x=0.8付近で結晶成長を開
 ければ、成長層内でのxの分布を考慮

図9.24 Ga_{1-x}Al_xAs内での組成変化。
 実線はJlegems & Pearson⁽⁴⁵⁾による。
 破線が実験値。○: x=0.81 → 0.81,
 ▲: x=0.76 → 0.74, ■: 0.70 → 0.66,
 ●: x=0.52 → 0.42。

る必要はない。

3.5 表面再結合速度

GaAs の表面再結合速度については
 3 報告があり⁽¹⁸⁰⁾ いずれも $\nu = 10^5 \sim$
 10^7 cm/sec の値を得ている。最近にな、
 SEM を用い、電子の加速電圧を変化
 せることにより表面再結合速度を測定
 する方法が考案され、キャリア濃度に対
 する表面再結合速度の依存性が調べられている。⁽²⁰⁹⁾

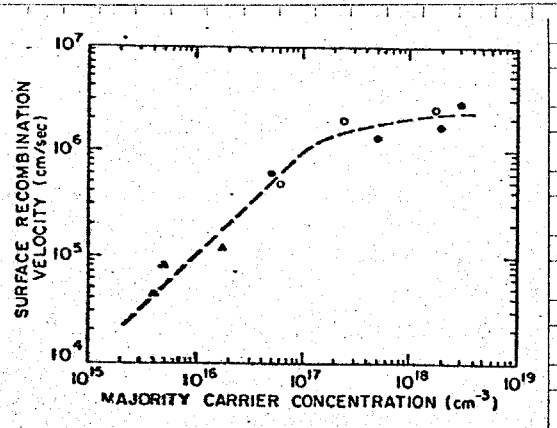


図9.25 表面再結合速度のキャリア濃度依存性⁽²⁰⁹⁾ n型GaAs.

4. p-Ga_{1-x}Al_xAs / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池の解析

本節では、前節で測定した物性定数をもとにして、(GaAl)As / GaAs p-p-n 太陽電池を理論解析した。解析に用いたパラメータを表9.2に示す。なお (GaAl)As / p-GaAs 接合における界面再結合速度は無視している。

表9.2 解析に用いたパラメータ

p-Ga_{1-x}Al_xAs 層 : $x = 0.8$

$L_n = 0.7 \mu\text{m}$

$\alpha = 3.2 \times 10^4 (h\nu - 2.58)^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ (直接遷移)

$\alpha = 4.9 \times 10^3 (h\nu - 2.045)^2 \text{ cm}^{-1}$ (間接遷移)

表面再結合速度 ν : $10^6 \sim 10^7$ cm/sec.

p-GaAs 層 : 厚さ $1 \mu\text{m}$

$L_n = 5 \mu\text{m}$

$\alpha = 3.5 \times 10^4 (h\nu - 1.43)^{1/2} \text{ cm}^{-1}$

n-GaAs 層 : $L_p = 0.5 \mu\text{m}$

4.1 収集効率スペクトルの解析

図9.26, 図9.27は解析により
られた収集効率スペクトルで
る。同図には $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の
接遷移による禁制帯幅 $E_g(\text{direct})$, 間接遷移による禁制帯
幅 $E_g(\text{indirect})$ が示されてい
る。 $\sigma = 10^6, 10^7 \text{ cm/sec}$ いずれ
の場合においても, $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$

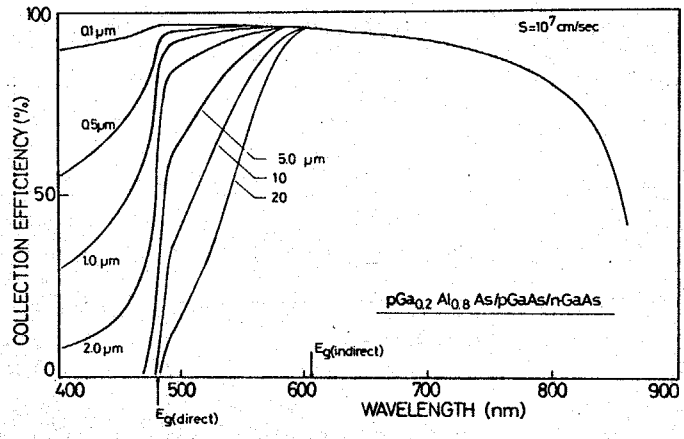


図9.26 $p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p-GaAs/n-GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル。 $\sigma = 10^7 \text{ cm/sec}$ 。 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さがパラメータ。

厚さ $D < 2 \mu\text{m}$ の範囲では間接
遷移の影響を受けず, $E_g(\text{direct})$
より急激な収集効率の低下が
られる。収集効率が急速に低
下するのは表面再結合のためで
ある。 D が $2 \mu\text{m}$ 以下では,
p接合部が表面付近にくる
ため, キャリアが p-GaAs 層に
入しやすくなり, $h\nu > E_g(\text{direct})$
の波長範囲の感度が増
える。 D が $5 \mu\text{m}$ 以上になる
間接遷移の影響が現れ,

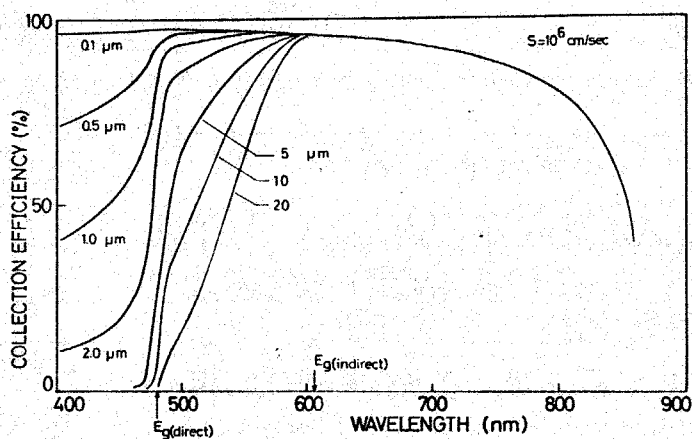


図9.27 $p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p-GaAs/n-GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル。 $\sigma = 10^6 \text{ cm/sec}$ 。 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さがパラメータ。

$400 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$ の範囲の
光子が $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 層で吸収されるようになり, しかも $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$
では電子拡散長 L_n が短いため ($\sim 0.7 \mu\text{m}$), 収集効率が低下する。 $D = 10 \mu\text{m}$,
 $0.5 \mu\text{m}$ では, $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の間接遷移による禁制帯幅に対応する波長付近が
収集効率が低下し, 直接遷移による禁制帯幅に対応する波長では, すでに収
集効率は 0 になっている。

$h\nu > E_g(\text{direct})$ の範囲では、表面再結合速度 δ の大きさが収集効率に大きな影響を及ぼすが、 $E_g(\text{indirect}) < h\nu < E_g(\text{direct})$ の範囲では、 δ の大きさによる差は現れない。この範囲では L_m が小さいため収集効率が減少しているからである。

9-4-2 エネルギー変換効率の算出

次に太陽光を 6000K の黒体輻射、入射強度 0.1396 W/cm^2 (AM0 に対応)

仮定し、太陽光照射による短絡光電流 I_{sc} を算出したのが図 9.28 である。

同図には簡単化のために、 I_{sc} ならず $V_{oc} = 0.95 \text{ (V)}$ 、曲線因子 $F = 0.78$ と仮定してエネルギー変換効率に換算した値が示されている。同図

り、 $D = 10 \mu\text{m}$ では変換効率が 12% であるものの、表面層を薄くすることにより、 $D = 1 \mu\text{m}$ では 16%、 $D = 0.1 \mu\text{m}$ では 20% 近い値が得られることが理解できる。 $D = 0.1 \mu\text{m}$ の状態においても、 p-GaAs 層が $1 \mu\text{m}$ 存在

するため、曲線因子 F が低下することはないと考えられる。しかし結晶成長時 $0.1 \mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ を形成することは困難であり、あらかじめ $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 成長させておき、表面層をエッチングにより薄くする方法がとられる。

$D < 1 \mu\text{m}$ の範囲において、 $\delta = 10^6 \text{ cm/sec}$ と $\delta = 10^7 \text{ cm/sec}$ の場合では、変換効率に約 1% の差が存在するが、 $D > 1 \mu\text{m}$ の範囲では δ による相違は認められない。

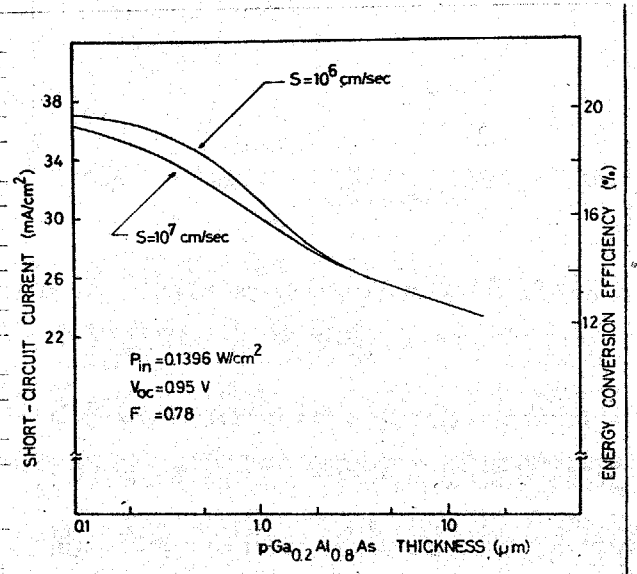
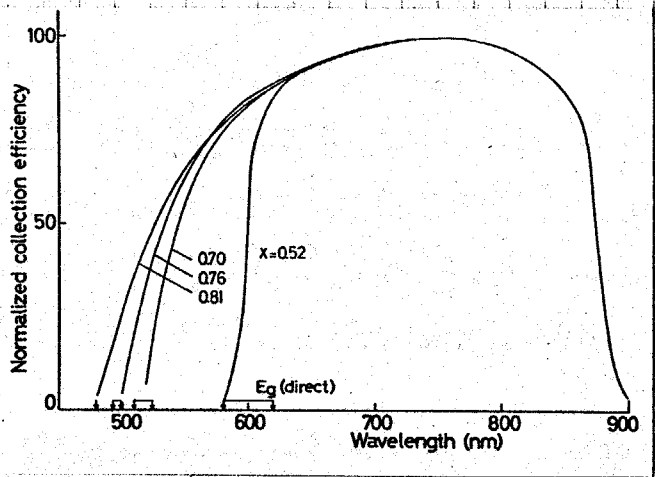


図 9.28 p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池の短絡光電流 I_{sc} とエネルギー変換効率 η 。6000K 黒体輻射、 0.1396 W/cm^2 を仮定。 I_{sc} による $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$ 、 $F = 0.78$ と η を算出した。

9.5 太陽電池の電気的特性

9.5.1 組成比 α および膜厚と変換効率

図9.29は、9.3節で述べた吸収の測定に用いた太陽電池の収集効率スペクトルを示している。結晶長を終了した時点で基板を半分に



一方を透過率測定用とし、他で太陽電池を製作したのであるが、両者を直接比較することができ、個々の素子ではAlの仕込み量異なるだけで、他の成長条件は

図9.29 p-Ga_{1-x}Al_xAs/p-GaAs/n-GaAs

太陽電池の収集効率スペクトル。いまもGa_{1-x}Al_xAsは9~10μm、p-GaAsは1μm。αの値はEPMAにより測定した表面での値。矢印はこの範囲で組成が成長方向に変化していることを示す。

同様の収集効率を示しているが、650 nm < λ < 850 nm の波長範囲ではほぼ定値を示している。Hovelらは収集効率の絶対値を測定しており、無反射工

表9.3. p-p-n太陽電池の変換効率 AM1.0

Al 組成比 α	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	F	変換効率 (%)
0.52	0.87	8.1	0.77	5.9
0.76	0.97	15.9	0.78	13.1
0.78	0.95	18.8	0.78	15.1

イングした試料で、収集効率90%以上を得ている。⁽²⁰⁾ またこの領域では $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の厚さによる影響は受けない。一方前節の理論解析から予測されるように、 $\lambda < 600 \text{ nm}$ の範囲では間接遷移による吸収のため収集効率は低下し、 500 nm 以下の短波長領域の光子はまったく利用できない。これらの太陽電池のエネルギー変換効率を表9.3に示す。 $x=0.52$ では 600 nm 以下の光子がまったく利用できないため、 $\eta=5.9\%$ にとどまり、 $x=0.762$ では $\eta=13.1\%$ 、 $x=0.81$ では $\eta=15.1\%$ が得られている。また開放電圧 $V_{oc}=0.95\sim 0.97 \text{ V}$ 、曲線因子 $F=0.78$ は他の論文と比較して遜色ない。

図9.30は収集効率と膜厚の関係を実験的に検討したものである。まず膜厚 $3 \mu\text{m}$ の $\text{p-Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ を形成した後、試料を分割し、 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ シッチング液により表面層をエッチし、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ の厚さを変えて太陽電池製作し、収集効率スペクトルを測定した。膜厚が $0.66 \mu\text{m}$ 、 $0.33 \mu\text{m}$ と減少するにつれて $\lambda < 500 \text{ nm}$ での収集効率が增加する。膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以下になると、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ 表面で反射した光と、 $\text{p-p}^+\text{ヘテロ接合界面}$ で反射した光が干涉し、表面に干渉色がみられる。実際には膜厚が場所によらず若干異なるため干渉縞が現れる。これらの素子では、 p 型電極はすべて p-GaAs 層に形成されている。このようにして形成した種々の厚さの $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ を有する太陽電池の効率を表9.4に示す。 AM1.2 、 $P_{in} \sim 70 \text{ mW/cm}^2$ 、 AM1.0 、 $P_{in} \sim 90 \text{ mW}$

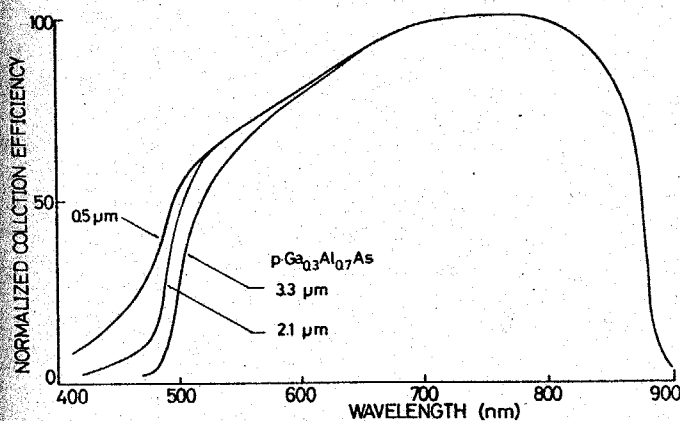


図9.30:

$\text{p-Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}/\text{p-GaAs}/\text{n-GaAs}$ 太陽電池の収集効率スペクトル。 $\text{p-Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ の厚さがパラメータ。 p-GaAs はいずれも $1 \mu\text{m}$ 。

No.	$pGa_{1-x}Al_xAs$ (μm)	Al mole fraction x	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	F	P_{in} (mW/cm ²)	efficiency (%)
AM 1.2							
'76.6/28							
1160-1	0.33	0.80	0.900	19.2	0.756	67.0	19.5
1160-2	0.66	0.80	0.871	19.2	0.760	67.0	19.0
1160-3	2.80	0.80	0.931	18.5	0.770	67.0	19.5
8212-1	4.62	0.76	0.905	17.5	0.753	68.1	17.5
1152	10.0	0.76	0.933	14.8	0.780	70.3	15.3
AM 1.0							
'76.7/8							
1160-1	0.33	0.80	0.896	22.2	0.756	91.1	16.5
1160-2	0.66	0.80	0.863	21.4	0.760	91.1	15.4
1160-3	2.80	0.80	0.923	20.1	0.770	91.1	15.7
8212-1	4.62	0.76	0.902	19.5	0.753	89.7	14.8
1152	10.0	0.76	0.923	16.8	0.780	88.7	13.6
Si standard solar cell							11.1

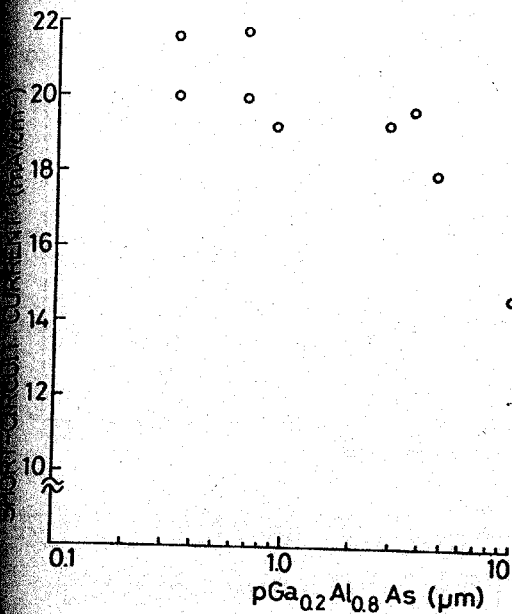


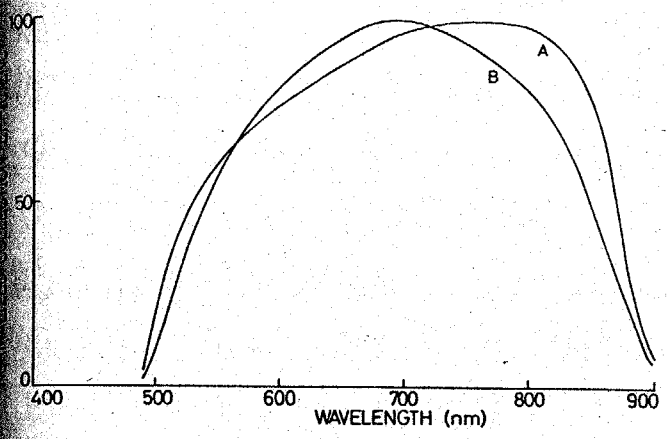
図9.31 太陽光照射時における短絡光電流 I_{sc} と $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ の厚さとの関係。入射強度 70 mW/cm^2 。

乱も影響していると考えられる。個々の素子で V_{oc} のバラツキが大きくなっているのは、結晶内部に存在する点欠陥によるものである。従って $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ 薄膜化による効果を吟味するには、点欠陥の影響の少ない短絡光電流を評価する方が都合が良い。図9.31は短絡光電流 I_{sc} を膜厚に対してプロットしたのである。この際入射太陽光強度は 70 mW/cm^2 に統一してある。同図より、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ が $10 \mu\text{m}$ の時、 $I_{sc} \sim 15 \text{ mA/cm}^2$ であるが、p- $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ 薄膜化することにより、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ では I_{sc} が約50%増加し、 $\sim 22 \text{ mA/cm}^2$ にも達していることが理解できる。

なお比較のために測定したツヤーフ製 Si 標準電池では、AM1.0において変換効率 11.1%であった。

9.5.2 bulkのlife-timeと収集効率

p-GaAs層を導入したことによる効果を実験的に明らかにするため、キャリア濃度の高い(少数キャリアライフタイムが短いと予想される)基板を用いて



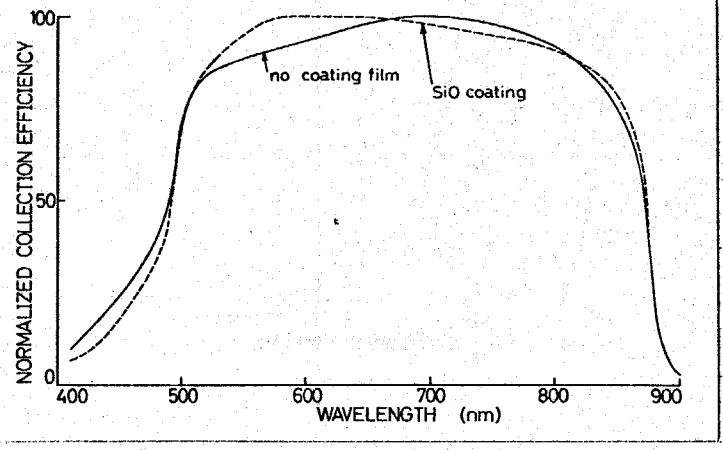
p-p-n型太陽電池を製作した。p-GaAs層が存在しない場合は、 $\lambda > 800\text{nm}$ の波長範囲のフォトンがn-GaAsで吸収され、この領域では τ_p (or L_p) が小さいため、収集効率が低下する。一方p-GaAsを $1.7\mu\text{m}$ 導入すると、p-GaAs領域での τ_n (or

図9.32 収集効率スペクトルに及ぼすp-GaAs層の効果。基板のキャリア濃度はA,B共に $2 \sim 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。A: p-GaAs = $1.7\mu\text{m}$ 。B: p-GaAsが存在しない。

L_n) が大きいため感度が増加する。p-GaAsの効果は、長波長領域での光感度の立ち上りがはやいという形状スペクトルに現れている。

9.5.3 SiO₂ 反射防止膜の効果

図9.33はSiO₂ 反射防止膜蒸着前後のスペクトル感度を示している。この子のGa_{0.2}Al_{0.8}Asの厚さは $0.40\mu\text{m}$ であり、間接遷移による吸収は無視できる。従ってwindow効果により $550\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ の範囲では一定の収集効率を得られるものと期待される。

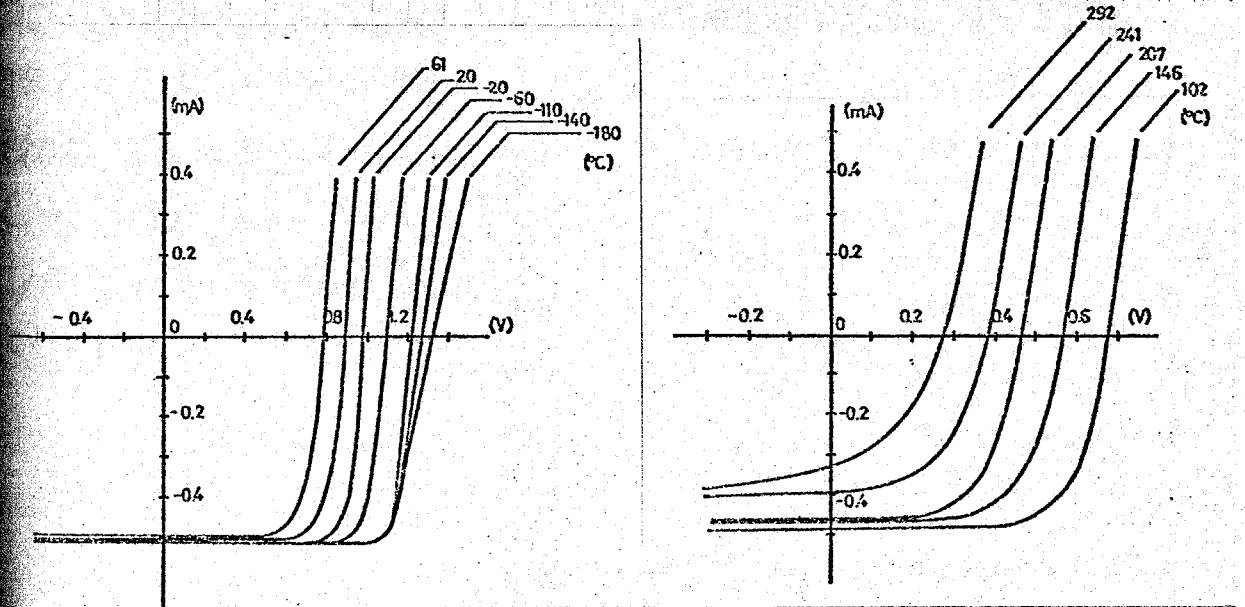


SiO₂ coating前の特性検討すると、 $500 < \lambda < 600\text{nm}$ 範囲において収集効率の減少認められるが、coating後は担うしかも高い収集効率を示している。したがってcoatingの短波長領域での収集効率の下は、表面での反射によるものであることが理解できる。

図9.33 SiO₂ 反射防止膜の効果。SiO₂の厚さは $600 \sim 800\text{\AA}$ 。表面は青色の干渉色を呈している。

9.5.4 温度特性

図9.34は He-Ne レーザ光 (6328Å) 照射による電流-電圧特性の温度依存性を示している。-110°C ~ 60°C の範囲では、低温になるほど、特性を電圧の正方向にツフトした形になっている。開放電圧の大幅な増加は、低温にしたことにより逆方向の飽和電流が減少したことによる。また -180°C ~ -140°C の範囲では直列抵抗が増加し、電流の立ち上りが鈍くなっている。直列抵抗の増加は Ga_{1-x}Al_xAs へのオーミック接触抵抗の増加に寄因している。100°C 以上の高温では、逆方向飽和電流が増加し、開放電圧が急速に減少している。これらの様子をはきりさせるため、温度に対して曲線因子 F、開放電圧 V_{oc} をプロットしたのが図9.35である。開放電圧は温度に対して 1.32V (-180°C) から 0.28V (292°C) まで変化している。また曲線因子は、図9.34 から明らかなように -100°C 付近で最高値を示し、F=0.84 となる。なお短絡光電流が温度上昇と共に減少しているのは、禁制帯幅の低下に伴って光感度スペクトルが長波長側にツフトし、λ=6328Å における収集効率が低下するためである。



(a) -180°C ~ 61°C (b) 102°C ~ 292°C

図9.34. 電流-電圧特性の温度依存性。光源は He-Ne laser, 6328Å.

図9.36はタングステン電球照射による太陽電池特性の温度依存性を示している。開放電圧 V_{oc} は図9.35 とま、たく同じ傾向を示す。一方短絡光電流は温度上昇と共に増加する。これは光源としてタングステン電球（ピーク波長 $\sim 800 \text{ nm}$ ）を用いていること、しかも温度上昇とともに禁制帯幅が減少すること、光感度スペクトルが長波長側へシフトするためである。測定点のバラツキは入射強度の変動によるものがある。

以上の測定はすべて素子をライオスタット中に固定し、真空中で行っている。

Hovel および Woodall は solar simulator を用いて -150°C から 350°C までの温度特性を測定している。

(3) 開放電圧, 曲線因子 F につき本研究とはほぼ同じ傾向を示している。室温での変換効率 15% の素子では、 200°C において 11%、 300°C において 6% の変換効率を示している。

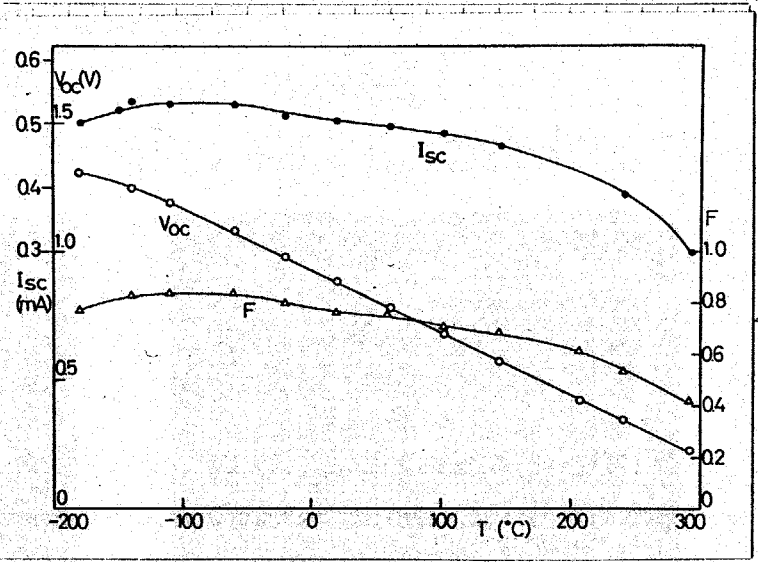


図9.35 短絡光電流 I_{sc} , 開放電圧 V_{oc} , 曲線因子 F の温度依存性。He-Neレーザー照射。

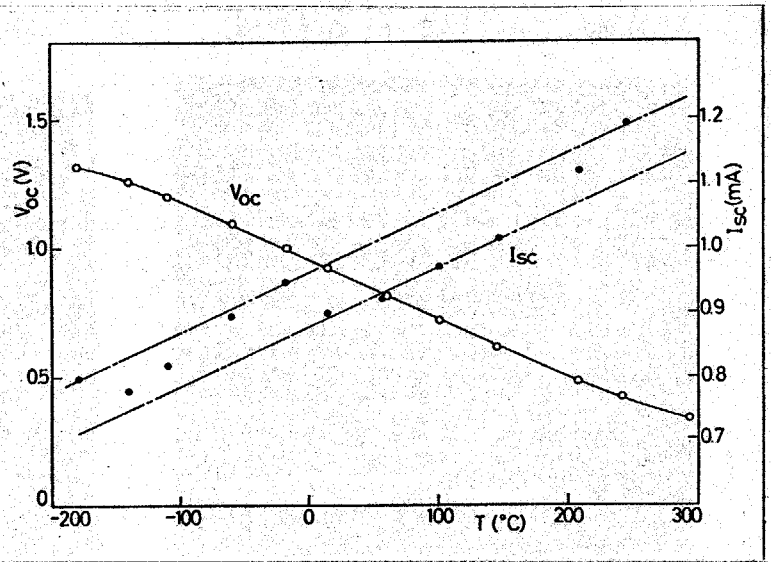


図9.36 短絡光電流 I_{sc} , 開放電圧 V_{oc} の温度依存性。光源はタングステン球。

9.6 集光特性

本節では p-p-n 太陽電池の集光特性を検討した。測定した太陽電池の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層は $1\mu\text{m}$ であり、p $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層に直接オーミック接触をつけている。図 9.37 は集光時における電流-電圧特性を示している。集光度装置の構造をもとに決定するのは困難であるので、ここでは集光度を

$$\text{集光度} = \frac{\text{集光した場合の短絡光電流}}{\text{集光しない状態}(1\text{sun})\text{での短絡光電流}}$$

定義する。各集光度に対して、素子温度 T 、開放電圧、短絡光電流をプロット

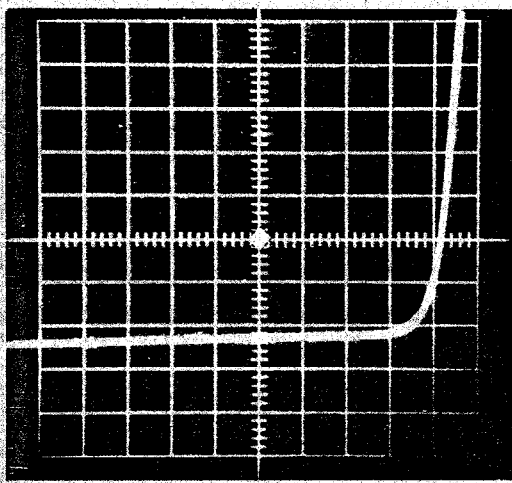
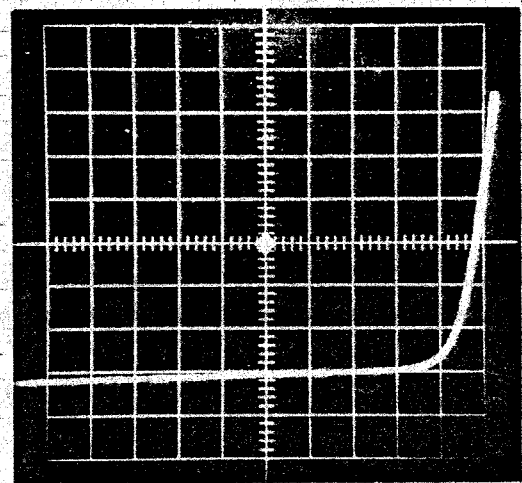
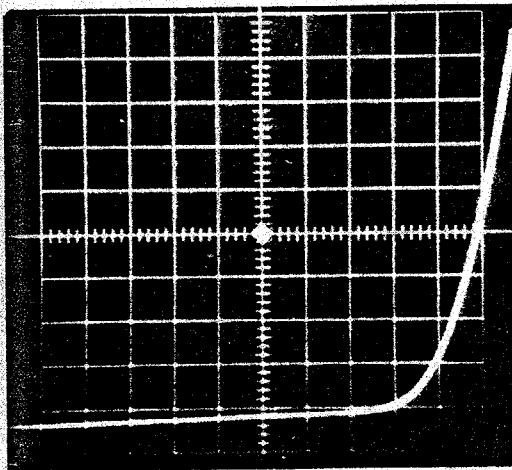
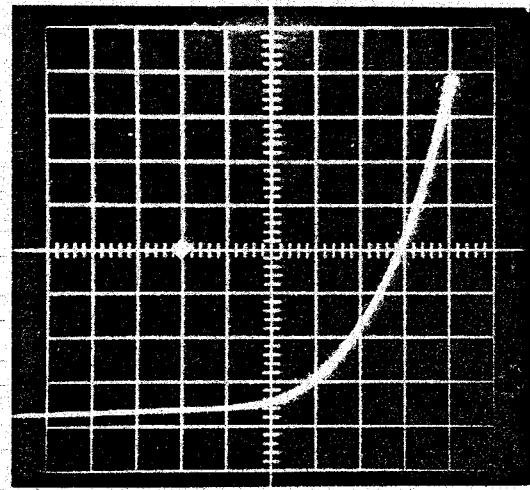
(a) 集光度 1, $0.2\text{V}/\text{div}$, $0.2\text{mA}/\text{div}$.(b) 集光度 13, $0.2\text{V}/\text{div}$, $2\text{mA}/\text{div}$.(c) 集光度 45, $0.2\text{V}/\text{div}$, $5\text{mA}/\text{div}$.(d) 集光度 80, $0.2\text{V}/\text{div}$, $10\text{mA}/\text{div}$.

図 9.37 太陽電池の集光特性。□が原点 (電流 0, 電圧 0)

としたのが図9.38である。曲線因子は集光度と共に増加し、集光度10で最
 大値を示す。曲線因子の増加は、集光度と共に開放電圧が上昇するためである。
 集光度10以上では直列抵抗の影響が強くなり、曲線因子は減少する。集光度
 100までは開放電圧は増加するが、その後素子温度の上昇と共に開放電圧は減
 少する。集光度800では、素子温度は $\sim 100^{\circ}\text{C}$ となる。図9.37のE-V特性
 から明らかのように、ここで測定した太陽電池は集光度 ~ 40 までは使用する
 ことが可能である。これ以上の集光度では素子の直列抵抗のため変換効率は一
 気に減少する。

集光に関する実験は開始されたばかりであるが、ここに問題点が明らかにな
 った。第1は直列抵抗である。この素子の直列抵抗はp型用オーミック接触抵
 抗で制限されていると考えられるが、すでに9.2.3節で述べたリフトオフ法に
 よるp-GaAsへの電極形成により、特性の大幅な改善が期待できる。第2の問
 題点は素子の温度上昇である。素子温度は太陽熱およびジュール熱により上昇
 する。このうちジュール熱は素子の直列抵抗を下げることににより防ぐことが可
 能である。一方太陽熱による温度上昇はある程度避けられないので、冷却ス
 ン考慮する必要がある。

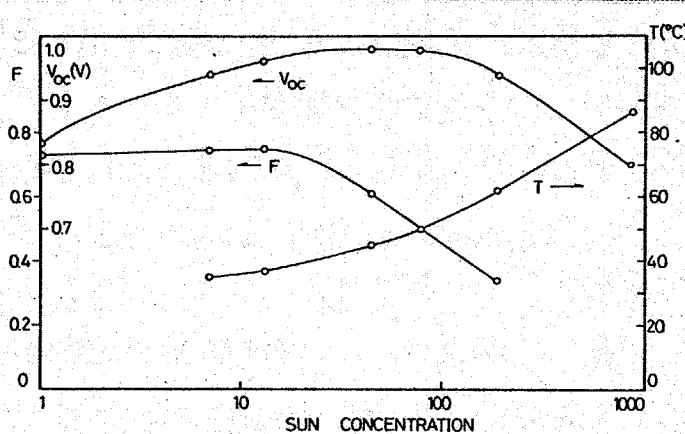


図9.38 集光度と開放電圧 V_{oc} 、曲線因子 F 、
 素子温度 T の関係。

9.7 本章のまとめ

本章では $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}$ 太陽電池の高効率化について詳しく検討した。また従来測定例がまったくなかった $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の吸収係数測定し、その結果 $x > 0.5$ の範囲では $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の間接遷移による吸収を無視できないこと、また充分短波長領域では直接遷移による吸収が支配的にすることを示した。 $p\text{-Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ の少数キャリア拡散長 L_n は $0.7\ \mu\text{m}$ あり、 $p\text{-GaAs}$ における少数キャリア拡散長の $1/10$ の値になっている。また少数キャリアのライフタイムの温度依存性を調べた結果、室温付近でライフタイムの増加がみられた。これらの測定結果をもとにして $p\text{-p-n}$ 太陽電池の収効率スペクトルおよび太陽光照射時における短絡光電流、エネルギー変換効率を解析した。解析の結果、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ が $2\ \mu\text{m}$ 以下の場合には間接遷移の影響を受けず、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ が $1\ \mu\text{m}$ の時変換効率 16%、 $0.1\ \mu\text{m}$ の時 0% 近い値が期待されることが明らかになった。

また実際に液相成長法により $p\text{-p-n}$ 型太陽電池を製作し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の x と変換効率の関係を検討した。 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ 層が $0.3\ \mu\text{m}$ の素子で変換効率 19%、 $10\ \mu\text{m}$ で 15% (AMI) の変換効率を得られている。これらの値は太陽電池の変換効率 11% と比較して、はるかに大きくなっている。

現在 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ $p\text{-p-n}$ 構造を製作する上で最も困難な作業は $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ へのオーミック接触の形成である。本研究では従来の封管法を用いて $p^+\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ を形成する方法にかわる全く新しいオーミック接触形成法を考案した。この方法は $p\text{-Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$ ではなく、 $p\text{-GaAs}$ へのオーミック接触を形成する方法であり、低抵抗オーミック接触形成法として充分期待される。最後に基礎的な集光特性について触れた。測定した素子では、40 倍程度の集光度まで変換効率は減少せず、大出力を得ることが可能であった。

第10章 剝離薄膜法によるGaAs 薄膜太陽電池の開発

0.1 はじめに

地球上でのGaの埋蔵率はひじょうに少ないといわれている。^(*) 従ってGaAs太陽電池を用いて同一の電力を得るにしても、なるべく使用するGaAsの量を少なくすることが望まれる。この目的のためには (i) GaAsの薄膜化、(ii) 集光、が要求される。しかしGaAsを薄膜化した場合、一般に気相成長で得られるものはすべて多結晶であり効率は低い。⁽²¹³⁾ 一千万倍以上の集光をすればGaの資源的制約は大幅に改善されるが、1000倍以上の集光器を精度よくしかも安価に製作することは容易ではない。このような背景のもとに、本研究で開発されたある剝離薄膜法で得られる太陽電池は“薄膜”であり、しかもヘテロ接合構造にすれば“集光”も可能である。また同一基板を繰り返し使用できるので、GaAs太陽電池の大幅な低コスト化が見込まれている。結局剝離薄膜法によれば中程度の集光(100~500倍)により経済的に採算のとれるGaAs太陽電池が形成されるものと期待される。

剝離薄膜法はもともとSi太陽電池の低コスト化の一方法としてMilnesにより提案された。⁽²¹⁴⁾ しかし(GaAl)As/GaAs系による剝離法は構想のみにとどまらず成功した例はなかった。本研究ではMilnesの構想を具体化し、はじめて剝離法によるGaAs薄膜の形成に成功した。Milnesの構想は剝離法によるGaAsのみからなる薄膜を得ることであったが、本研究ではさらに話をすすめて剝離法により(GaAl)As/GaAsヘテロ接合型薄膜を形成する方法を開発した。この節で述べたように、GaAs系太陽電池では、集光してはじめて経済的見込みが明るくなる。このような観点から、本研究で提案した剝離法による(GaAl)As/GaAsヘテロ接合薄膜の形成は重要な意味をもつ。

(*) Gaの岩石圏における埋蔵率は19ppmであり特に少ないとはいえないが⁽²¹¹⁾ 実際の生産においては、Alの精製過程で取り出されるので、生産量は極めて少ない。⁽²¹²⁾

10.2 剝離薄膜法の意義

剝離薄膜法とは、半導体の融点あるいは耐酸性の相違を利用して、単結晶基板上に形成したエピタキシャル薄膜を基板から剝離する方法である。III-V族化合物に限らず、ふたつさえも単結晶基板は太陽電池として用いるには高価である。また安価な多結晶薄膜から太陽電池を形成しても変換効率は低くなる。このような時点で剝離法のもつ意義を検討してみると以下のようになる。

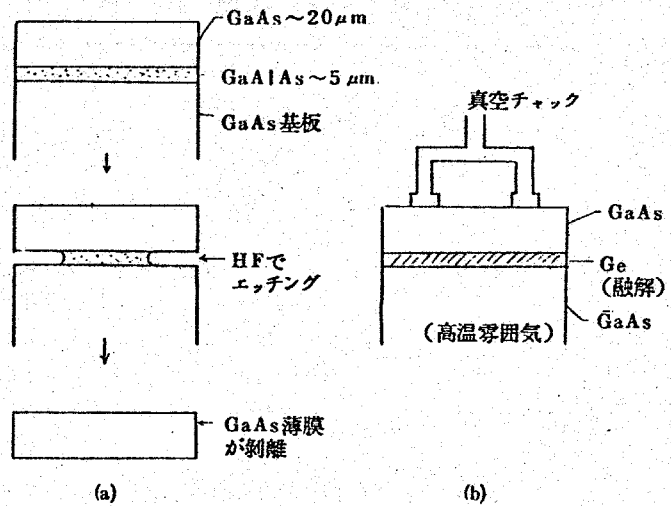
(i) 剝離法では、高価な単結晶を基板に用いても、同一の基板を何回となく使用することができるため、実質的に基板の価格が大幅に減少したことになり、素子価格に占める基板の価格が無視できるようになる。

(ii) エピタキシャル薄膜であるので変換効率が高い。特に直接遷移型吸収を示すIII-V族化合物半導体では、 $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜でも変換効率はほとんどバルブ型太陽電池と同じである。

逆に欠点として薄膜をプロセスする困難さが残る。ふたつのように弾力性の優れた物質はともかく、GaAsのように劈開しやすい材料では、どのくらいの厚さまで容易にプロセスできるか検討が必要になる。

剝離薄膜法には、選択エッチング液を用いるエッチング法と、融点の相違を利用した溶融法とがある。エッチング法に必要な構造を

(GaAl)As, GaAs を例にとり、図10-1(a)に示す。液相成長法により GaAs/(GaAl)As/GaAs 層を形成した後、選択エッチング液を用いて (GaAl)As のみを溶解すると、上部の GaAs 層が GaAs 基板から剝離



る。この剝離した薄膜を用いて太陽電池を形成する。適当な

図10-1 剝離薄膜法。(a) 選択エッチング法、(b) 溶融法。

選択エッチング液が存在すれば、他の半導体にも適用できる。たとえばエッチング液として HNO_3 を用いれば、 $\text{InP}/\text{CdS}/\text{InP}$ (基板) の構造から InP 薄膜を剥離することができ、溶融法を同図 (b) に示す。たとえば GaAs の融点が 1240°C 、 Ge の融点が 960°C であるから、 GaAs 基板の上に $\text{Ge}-\text{GaAs}$ 層を形成し、約 1000°C に保つと中間層の Ge のみが融解し、表面層の GaAs 薄膜を剥離することができ、この他格子定数の整合がよく、剥離法により薄膜を形成することが可能な組合せを表 10.1 に示す。

本研究では $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合を用いて GaAs 系太陽電池を形成した。本章では具体的な薄膜形成法、製作プロセス、得られた太陽電池の特性を詳しく述べている。

表 10.1 剥離薄膜法が可能な組合せ。

	基 板	中 間 層	薄 膜
<u>エッチング法</u>	GaAs	GaAlAs	GaAs
格子定数 (\AA)	5.654	5.658	
エッチング液		HF	
	InP	CdS	InP
格子定数 (\AA)	5.87	5.85	
エッチング液		HNO_3	
<u>融点の相違による方法</u>	Si	$\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$	Si
格子定数 (\AA)	5.43	5.49	
融 点 ($^\circ\text{C}$)	1420	1160	
	GaAs	Ge	GaAs
格子定数 (\AA)	5.654	5.658	
融 点 ($^\circ\text{C}$)	1240	960	
	CdTe	InSb	CdTe
格子定数 (\AA)	6.477	6.479	
融 点 ($^\circ\text{C}$)	1098	530	
	AlSb	GaSb or InAs	AlSb
格子定数 (\AA)	6.136	6.095 6.058	
融 点 ($^\circ\text{C}$)	1065	706 942	

10.3 GaAs, (GaAl)As/GaAs 薄膜形成のための液相成長法

GaAs 薄膜は、GaAs 基板上に $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ ($3 \sim 5 \mu m$), GaAs ($\sim 20 \mu m$) 連続的に液相成長した後、選択エッチング液により $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 層のみを除去することにより得られる。一方 (GaAl)As/GaAs 薄膜を得るためには、さらに表面に $Ga_{1-x}Al_xAs$ を形成する必要がある。以下ではこれらの構造の結晶成長方法を詳しく述べる。基板の大きさはすべて $6mm \times 7mm$ である。

1) 2層構造 ($GaAs/Ga_{0.3}Al_{0.7}As/GaAs$ 基板)

基板として GaAs (100) 面を用いると剝離後の薄膜が剝開しやすいため、主に (111) B 面を用いている。(110) 面を用いても特に剝開の危険性はないようである。結晶成長は通常 $850^\circ C$ より開始し、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ を $5 \mu m$ 程度、GaAs を $20 \mu m$ 程度成長させる。 x の値は通常 0.7 前後であるが、 $x > 0.4$ であれば選択エッチングが可能である。 x が大きいほどエッチング速度ははやいが、 $x > 0.8$ では結晶成長上の問題もあり、典型的には $x = 0.7$ である。 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ は約 $5 \mu m$ である。 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ のエッチング速度はその厚さに強く依存している。 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が $5 \mu m$ の時、エッチング方法にもよるが、約 1日で完全に $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ を除去することができ、一方 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が $1 \mu m$ 以下でも GaAs 薄膜を剝離することは可能であるが、完全にエッチングするまでには一週間必要とする。

GaAs 基板上に $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, GaAs を結晶成長する際、以下に示す問題があった。

(1) $x \sim 0.7$ の $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ を形成する際、Ga-Al-As 溶液として最初から Ga 溶液に GaAs, Al を仕込むと、Al が極度に酸化し、酸化膜 Al_2O_3 が溶液表面を覆うため、基板と溶液の濡れが悪くなる。

(2) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が基板面内で均一に形成できたとしても、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上に均一に GaAs を成長させるのが困難である。1層目 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の成長終了後、2層目 GaAs の成長に移る間に、極く短時間 ($\sim 1 sec$) だけあるが、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 表面が若干酸化し、GaAs 溶液との濡れが悪くなるた

のである。

以上2つの問題点は以下に示す方法により完全に解決された。

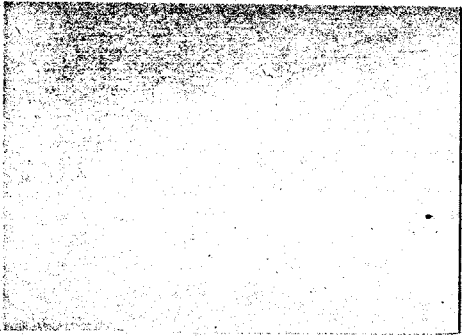
(1) α の大きなGa-Al-Asの成長に関しては、すでに34節で詳しく述べた混合法 (Mixing Growth) により完全に解決された。 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の表面写真(図10.2(a))に示す。

(2) 図10.2(b),(c)は均一に成長した $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上にGaAsを液相成長した場合の表面状態である。(b)では溶液が一様になじんでいるが、(c)ではGaAsが不均一に成長しており、凹みが見れている。凹みの部分を観察するとGaAsがまったく成長せずに $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ が露出していたり、成長はしているもGaAsがひじょうに薄くなっている。これは明らかに $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 成長後、第2層目GaAs溶液に移る間に、ごく短時間ではあるが、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 表面に薄い酸化膜が形成されるためである。

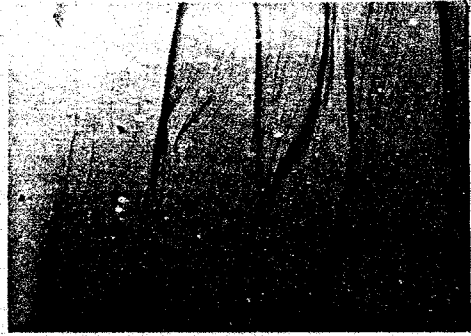
そこで $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 表面に形成される酸化膜を取り除くため、第2層目Ga-As溶液を用いてback etchingを試みた。back etchingは第2層目溶液と基板が接触した直後、温度を2~3℃上昇させることにより、実行した。しかし結果は思わしくなく、濡れの悪い部分ではback etchingも起こりにくいようであった。

もし酸化のために核形成が均一に起こりにくいとするれば、第1層目から第2層目へ移る時間を短縮すれば、酸化はある程度防ぐことができる。そこで図10.3(a)に示すように、第1層目と第2層目の溶液溜の間隔をなるべく短くする(~1mm)ように液相成長用ボートを改良した。この方法ではある程度成長に改善がみられたものの、再現性よく均一なGaAs層を得ることは不可能であった。

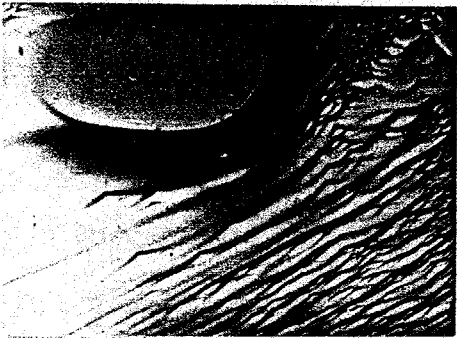
そこでさらにボートの改良を行い、酸化膜の影響をまったく受けないようにした。つまり図10.3(b)に示すように、第1層目と第2層目溶液の間に約0.5mmの間隙を設け、第1層目の溶液を薄く $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上に残りようにした。このようにすれば結晶成長が連続的におこなわれるため、基板全面にわ



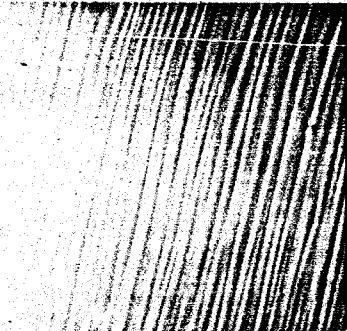
(a) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, 完全鏡面
となる。



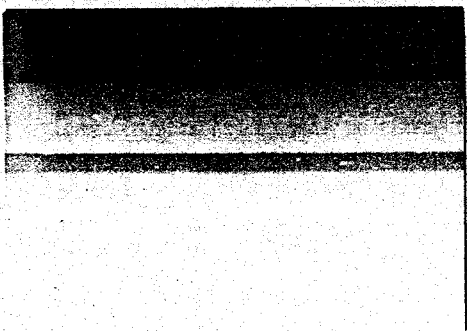
(b) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上の $GaAs$.
濡れの良い部分。



(c) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上の $GaAs$.
濡れの悪い部分。右側の
部分は $GaAs$ がひじょうに薄
くなる。

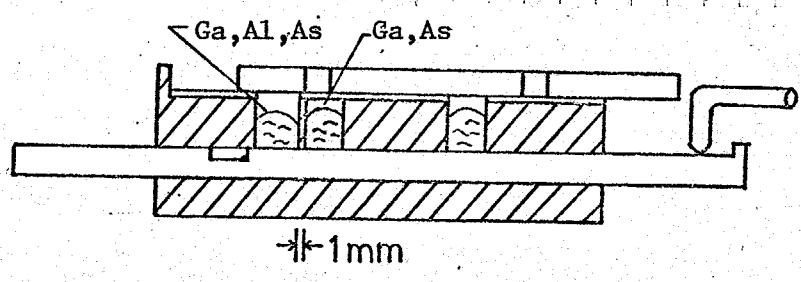


(d) $Ga-Al-As$ 溶液を残す
ことにより結晶成長した
 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上の $Ga_{1-x}Al_xAs$
 $x \sim 0.03$.

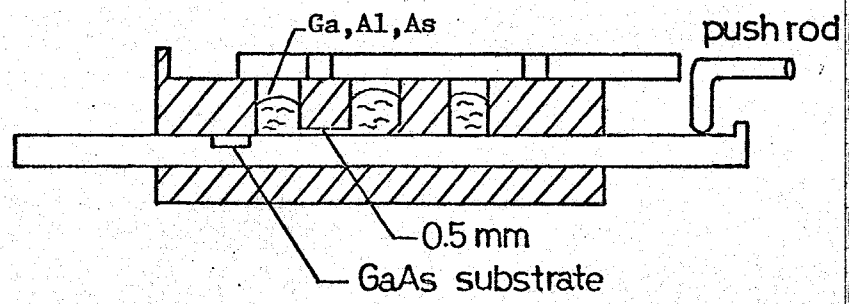


(e) $GaAs \sim 20\mu m$, $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$
 $\sim 6\mu m$, $GaAs$ 基板構造の
断面。

図10-2. 成長層の表面状態 (a) ~
(d) と断面 (e).



(a) 第1層目 Ga-Al-As, 第2層目 Ga-As 溶液の間隔を狭く (~1mm) した。



(b) 第1層目溶液を残す方法。

図10.3 剝離薄膜法液相成長用ボート。

より均一な GaAs 層を得ることが可能となる。図10.2 (a)は成長層の表面、(b)は劈開断面写真であり、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ $6\mu m$, GaAs $20\mu m$ が均一に成長している。溶液を混合しているため、第2層目には Al が少量混入し、 x の小さい $Ga_{1-x}Al_xAs$ が成長するが、EPMA で測定したところ $x \sim 0.03$ であり、選択エッチング液にハマ、よくエッチされる。

従来 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 溶液の "きれ" はひじょうによく、溶液溜ボートとスライド板の間に隙間がなければ溶液はま、たく残らないが、そのためかえって表面が若干酸化し、その酸化膜上には結晶核がつきにくくなる。しかしながら第1層目の溶液の一部を積極的に残し、第2層目の成長を連続的に行えば、酸化膜が形成される余地がないため均一に成長できるようになる。

(1) 3層構造 ($(GaAl)As / GaAs / Ga_{0.3}Al_{0.7}As / GaAs$ 基板構造)

$(GaAl)As / GaAs$ ヘテロ接合薄膜を得るには、さらに表面に $Ga_{1-x}Al_xAs$

形成する必要がある。この際最も注意すべき点は GaAs の仕込み量である。第3層目 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層においても混合法を適用している。第3層目 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長は、第1層目 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 成長後約1時間半後に開始され、この間温度は $40^\circ C$ 近く降下している。第3層目 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 成長開始数分前に Ga-GaAs 溶液と Ga-Al 溶液を混合するが、この際 GaAs の仕込み量が飽和量よりも少しでも多すぎると不均一な成長がみられた。この現象は第1層目 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の成長においてはみられなかったことである。GaAs の仕込み量は飽和量に対し $\pm 1 mg$ (Ga 500mg) の精度で秤量しなければならぬ。

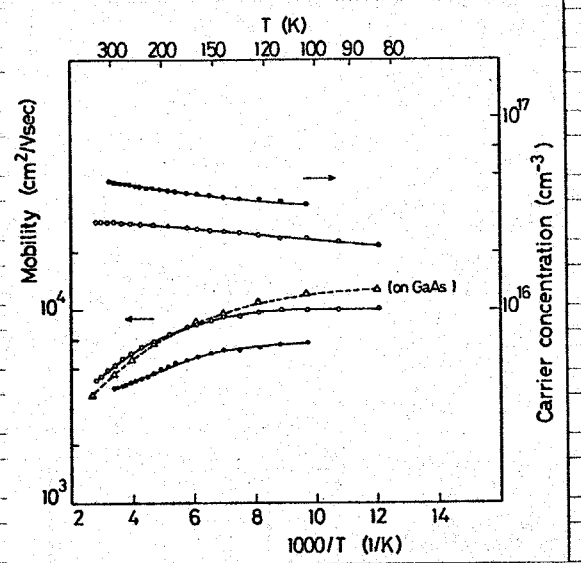
10.4 剝離薄膜 GaAs の結晶性

GaAs 基板への GaAs エピ層と $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 層上への GaAs エピ層と2つの結晶性に差があるだろうか。結晶成長温度付近 ($\sim 850^\circ C$ 付近) では両者の格子定数は一致しているが、crystal perfection という観点からすれば元結晶である $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の方がはるかに見劣りするだろう。そこで剝離薄膜 GaAs の結晶性を評価するために、剝離後の GaAs 薄膜の電子移動度、少数キャリア拡散長、Etch Pit Density (EPD) の測定を行った。

1) 移動度

n 型あるいは p 型 n -GaAs, および p -GaAs の移動度測定した。図10.4 は n -GaAs ($n \sim 5 \times 10^{16} cm^{-3}$) の移動度およびキャリア濃度の温度依存性を示している。室温での移動度 $\mu = 5000 cm^2/V \cdot sec$, $n = 2.8 \times 10^{16} / cm^3$ は Vilms⁽⁵³⁾ による測定された n -GaAs 値とはほぼ一致する。同図には GaAs semi-insulator 上に形成した n -GaAs に対する測定値も示されている。剝離薄膜法による GaAs では、 $\log n - 1/T$ 特性から評価したドナーレベル $78 meV$ は、現在までに知られている値 ($\sim 60 meV$) よりも若干高くなっている。

Teドープn-GaAsおよびGeドープp-GaAsの移動度はまづ表10.2 (P219)に示した。同じキャリア濃度に対しTeドープn-GaAsの電子移動度はInドープに比較してやや低くなっている。Teは偏析係数が大きく、Teのprecipitateなどが形成されやすいためであると考えられる。Geドープp-GaAsにおける正孔移動度 $160 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ は、



semi-insulator GaAs上2"のp-GaAsにおける値 $\sim 180 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ($p \sim 4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) と同程度である。

図10.4 剝離薄膜法により得たn-GaAsの電子移動度、キャリア濃度の温度依存性。破線はGaAs semi-insulator上に形成したn-GaAsの移動度である。

ii) 少数キャリア拡散長

SEM法(3.6.5節参照)により少数キャリア拡散長を測定した。GaAs(III)板上にundoped $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ ($5 \mu\text{m}$)、Teドープn-GaAs ($10 \mu\text{m}$)、Znドープp-GaAs ($10 \mu\text{m}$)を成長させた後、p-GaAs、n-GaAs薄膜を剝離した。剝離後p、nの両側にオーミック金属を全面蒸着し、処理した後薄膜を劈開した。測定したp-n GaAs薄膜の厚さは $20 \mu\text{m}$ である。

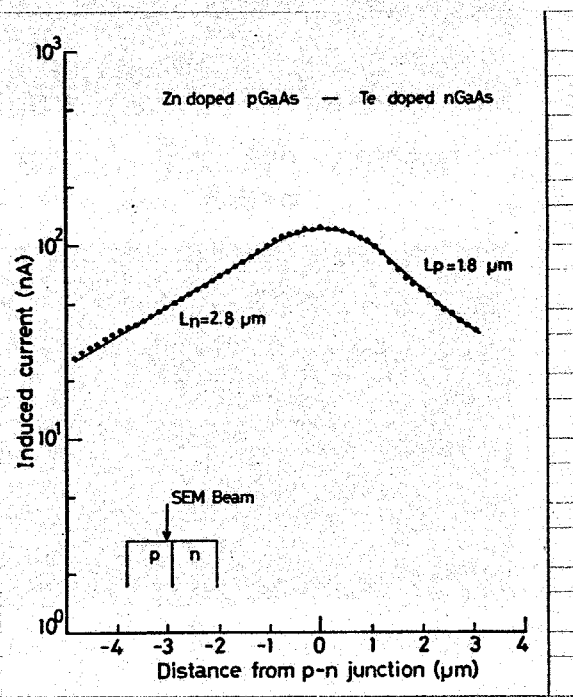


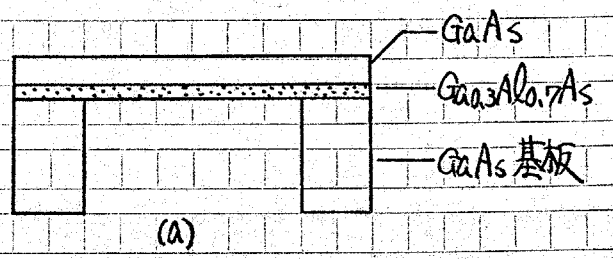
図10.5は測定結果である。測定条件は加速電圧 20 kV, ビーム電流 $100 \mu\text{A}$, 真空度 2×10^{-5} torr, SEMビームの直径 500 \AA である。同図より誘起電流の

図10.5 剝離薄膜法により形成したGaAs p-n接合における少数キャリア拡散長の測定。

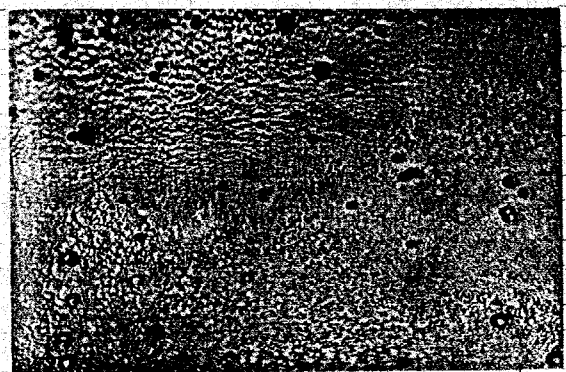
順きをもとめ、少数キャリア拡散長を算出すると、Znドープp-GaAsに対し $L_n = 2.8 \mu\text{m}$, Teドープn-GaAs に対し $L_p = 1.8 \mu\text{m}$ が得られる。n-GaAs に対しは Casey⁽⁶⁴⁾ による nドープn-GaAs の値 ($L_p = 2 \mu\text{m}$, $n = 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) と一致するが、p-GaAs に対しは Ettenberg⁽⁶⁵⁾ による Znドープの値 ($L_n = 5 \mu\text{m}$, $p = 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) よりも小さくは、ている。

iii) イッチピット密度 (EPD)

Ga_{0.3}Al_{0.7}As 上の GaAs につき A面あるいはB面よりイッチピット密度 (EPD) を測定した。

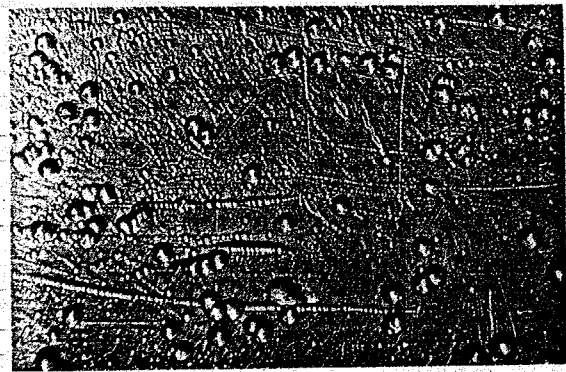


まず図10-6 (a) に示すように結晶成長後、GaAs 基板を 20H₂O₂ + NH₄OH 液で選択エッチングし、裏面に Ga_{0.3}Al_{0.7}As A面を露出させた。この状態では Ga_{0.3}Al_{0.7}As A面は鏡面になっている。次に H₂O + 3H₂NO₄ + H₂O 液 (水温) で A面をエッチした。ところが Ga_{0.3}Al_{0.7}As



(a) GaAs 薄膜, EPD ~ 10000/cm²
0.25 mm

では A面である、でもイッチピットが見れにくく、イッチピットは観察できなかった。そこでさらにエッチングを続けると、Ga_{0.3}Al_{0.7}As (~5μm) が完全に除去された時点でイッチピットが現れた (b)。同図より



(b) GaAs 基板, EPD ~ 2800/cm²
1 mm

Ga_{0.3}Al_{0.7}As 上の GaAs における EPD は ~ 10000/cm² となる。

一方用いた GaAs 基板の EPD は図 10-6 (c) より ~ 2800/cm² である。し

図10-6 EPDの測定。GaAs 薄膜 (a) および GaAs 基板 (c) のイッチピット。

に、明らかにEPDの増加がみられる。

上記実験はもともと dislocation の伝搬を調べる目的で行ったが、GaAs/Al_{0.7}As 層ではエッチピットが現れなかったため、基板GaAsとGa_{0.3}Al_{0.7}Asの界面あるいはGa_{0.3}Al_{0.7}AsとGaAsの界面のどちらでdislocationが発生しているの明らかではない。最近になつて(GaAl)Asにおいてエッチピットを露出させるエッチャントも報告されており、⁽²¹⁶⁾今後の研究課題としたい。

なお以上の測定では、基板のEPD $\sim 2800/cm^2$ であるが、 $\sim 700/cm^2$ 程度のものを用いて結晶成長を行ったところ、GaAs薄膜のEPD ~ 2000 という結果が得られている。^(*)

剝離薄膜GaAsの結晶性に関する測定結果をまとめて表10.2に示す。従来知られている値と比較すると若干低めの値も得られているが、太陽電池の特性に悪影響を及ぼすほどのものではない。

表10.2 剝離薄膜GaAsの結晶性。

電子移動度 μ_n , nドープn-GaAs $\dots \mu_n = 5000 \text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$, $n = 3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, (300K)

$\mu_n = 10000 \text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$, $n = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, (77K)

Teドープn-GaAs $\dots \mu_n = 3400 \text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$, $n = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, (300K)

正孔移動度 μ_p , Geドープp-GaAs $\dots \mu_p = 160 \text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$, $p = 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, (300K)

少数キャリア拡散長, Znドープp-GaAs $\dots L_n = 2.8 \mu\text{m}$, $p \geq 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (推定)

Teドープn-GaAs $\dots L_p = 1.8 \mu\text{m}$, $n \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ (推定)

エッチピット密度, 基板のEPD $\sim 700/cm^2 \dots$ GaAs薄膜のEPD $\sim 2000/cm^2$

" $\sim 3000/cm^2 \dots$ " $\sim 10000/cm^2$

" $\sim 3 \times 10^5/cm^2 \dots$ " $\sim 2 \times 10^5/cm^2$

(*) この場合のエッチング液は $2\text{ml H}_2\text{O} + 8\text{mg AgNO}_3 + 1\text{g CrO}_3 + 1\text{ml HF}$ を用いた。⁽²¹⁵⁾

10.5 太陽電池の製作プロセス

本節では具体的な分離方法および太陽電池完成までの製作プロセスについて述べる。

10.5.1 GaAs ホモ接合型太陽電池

1) 接合の形成

GaAs の p-n 接合を形成する方法として (1) 結晶成長により m-GaAs, p-GaAs を形成する方法、(2) 図 10.7 に示すように m-GaAs / undoped $\text{mGa}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ を形成後、封管法により ZnAs_2 を source とし、表面より Zn を拡散させる方法がある。前節で述べた少数キャリア拡散長の測定用素子は (1) の方法により形成した。しかし p-n 接合型太陽電池においては、表面層 p-GaAs を $1\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。p-GaAs を結晶成長により形成する場合は膜制御という点で問題が残る。そこで本研究では (2) の Zn 拡散法を採用した。Zn 拡散層の厚さは斜め研磨あるいは劈開断面をステインエッチすることにより測定した。表 10.3 に Zn 拡散条件および拡散層の厚さを示す。m-GaAs のキャリア濃度はいずれも $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ である。

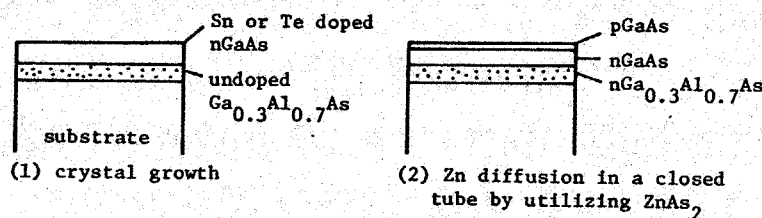


図 10.7. ZnAs_2 法による p-n 接合の形成法。

表 10.3 Zn 拡散の条件と拡散層の厚さ

Zn 拡散温度	Zn 拡散時間	Zn 拡散層の厚さ
650 °C	20 min	< 1 μm
700	5	~ 1
700	10	~ 1.5

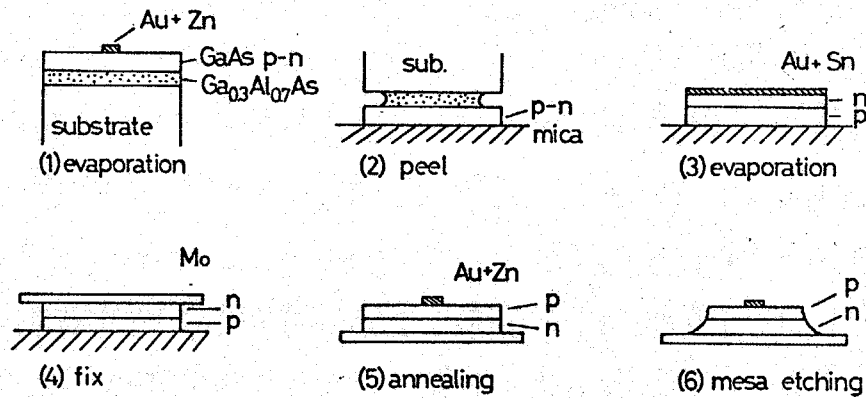


図10.8 GaAs p-n 接合型太陽電池の製作プロセス

(1) 剥離過程

GaAsは Si と異なり(110)面が劈開性が強いので、ちょっとした応力によっても割れる危険性が高い。そこで常に片面を固定した状態で工程を進められるプロセスを考案した。

図10.8は具体的な太陽電池製作プロセスである。まずp型用オーミック電極(Au+Zn)を蒸着マスクあるいはリフトオフ技術を用いてストライフ状に蒸着する(1)。次にエッチ層を下にし、マイカ上にblack waxを用いて固定した後、エッチング液の中に浸す(2)。エッチング時間は $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 5 μm 、基板の大きさが6mm \times 7mmの場合、約20時間である。 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ が厚すぎると、結晶成長後温度が室温にもどった時に基板全体が湾曲し、エッチング時薄膜がバラバラに劈開する原因になる。基板の歪を考慮すると、エッチング時間を費しても、なるべく $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ を5 μm 程度におさえた方がよい。エッチングが終了した後、n-GaAs側に Au+Sn を全面蒸着(3)。(4) GaAsと熱膨張係数の近いMo板をn側に固定する。この際n-GaAsとMo板の接着には Sn 、 In あるいはGaなどの低融点金属を用いる。black waxをトリ克林で除去した後、オーミック金属の熱処理をし(5)、最後にフォトリソを用いてメサエッチング(6)する。

以上の工程で薄膜が劈開する危険性の高いのは(2)の剥離工程である。実際(2)ではエッチング終了直前、GaAs基板をひじょうに細い $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ の柱

が支えていることになり、基板の重さのために薄膜に穴があくことがある。また薄膜側を接着しているマイカ板が薄い場合には、板に接着されているにもかかわらず、剥離した後で薄膜が歪曲しているのが観察され、劈開の原因になる。

結晶成長が均一に行われている場合、特に GaAs が $20\ \mu\text{m}$ 以上であれば開きの弱いピンセットや vacuum pick-up を用いて扱うことが可能である。従って、常に片面を固定する必要はなく、図 10-9 に示すように black wax をかぶせ、どこか一か所からエッチング液がしみ込むようにしておけば、容易に薄膜を剥離することができる。この際 p-GaAs 表面および側面を black wax で覆うのは表面保護のためではなく、エッチング過程で GaAs 薄膜が外部から応力を受け割れないように固定しておくためである。図 10-10 はエッチング途中で試料を取り出し、透過型顕微鏡で断面を観察したものである。エッチングにより $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ が除去されたため、この部分では下から光が透過してきている。

現在は一枚の基板を試験的に 3 回使用しているが、同一基板を用いたことによる悪影響が現れているとは思えない。今後さらに使用回数をふやしていく予定である。

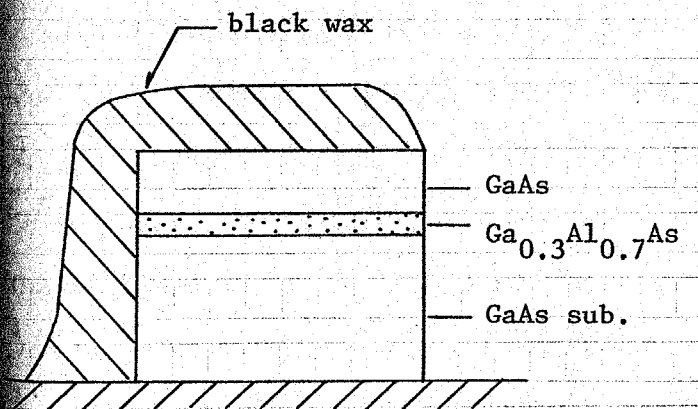


図 10-9 GaAs が $20\ \mu\text{m}$ 以上の場合の剥離方法

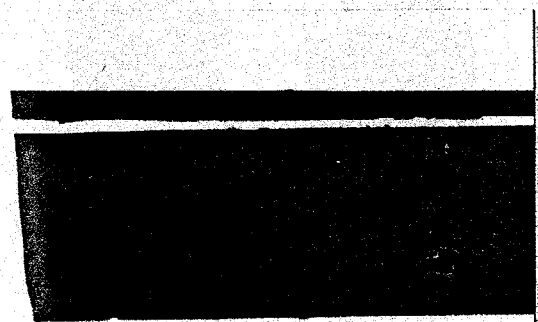


図 10-10 エッチング途中で試料を取り出し、透過型顕微鏡で観察したところ。基板を含めた全体の厚さ $\sim 200\ \mu\text{m}$ 。

10.5.2 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合型太陽電池

ヘテロ接合型太陽電池の剝離に必要な構造を図10.11に示す。ヘテロ接合構造としては $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}/m\text{-GaAs}$ 、あるいは $m\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}$ 接合が考えられる。いずれの構造においても大部分の入射光が $p\text{-GaAs}$ で吸収され、この領域では電子拡散長が大きいので、高い変換効率を示すものと考えられる。

ヘテロ接合薄膜を剝離する際の問題点は表面の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ がエッチングされないようにすることである。この場合、表面層の周囲をあらかじめ選択エッチング液でエッチしておき、表面の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を *black wax* で完全に覆った後 HF の中に浸す。この際第2層目 GaAs 層にたとえ小さくても *pin hole* が存在すると、この部分から HF が表面層に浸み込み、表面層の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ も溶解してしまうことになる。こういう意味で、第2層目の GaAs 層が完全に均一に成長している必要がある。また HF は浸透性が強く、*black wax* を透過してしまうことがあるので、なるべく *black wax* を厚く付ける必要がある。以上のプロセスにより剝離した (GaAl)As/GaAs 薄膜の写真を図10.12に示す。

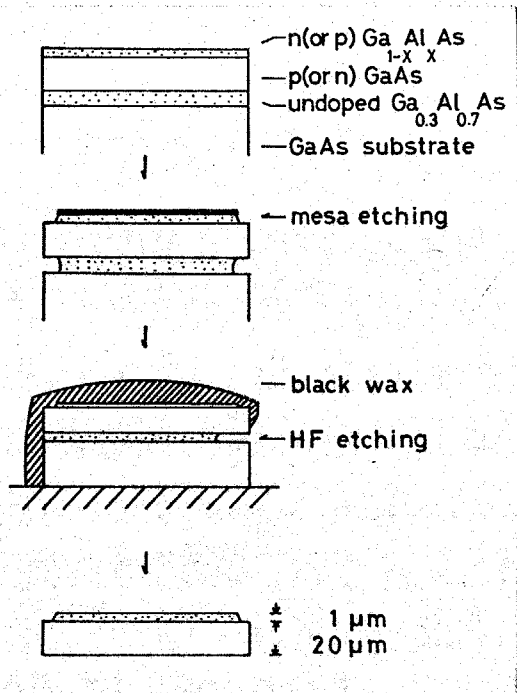


図10.11 ヘテロ接合型薄膜太陽電池の製作プロセス。

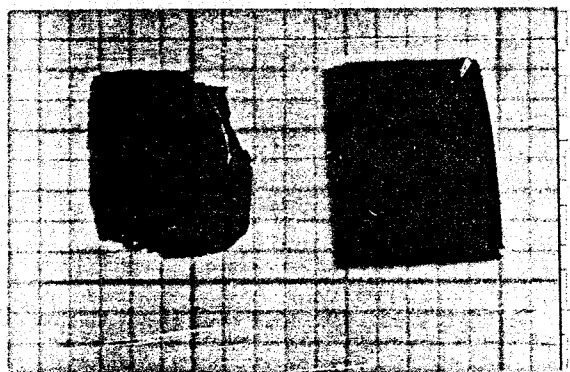


図10.12 剝離した (GaAl)As/GaAs 薄膜と用いた基板。基板の大きさは $6\text{mm} \times 7\text{mm}$ 。

10.5.3 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合薄膜の曲率

ヘテロ接合薄膜形成に際して最も

重要な点は、薄膜のわん曲である。

GaAs と AlAs は結晶成長温度付近

では格子定数が完全に一致している

が、室温で AlAs の格子定数の方が

やや大きくなる、という^(*) したが、

剥離薄膜は図10.13 に示すように、(GaAl)As を上にして凸にわん曲する。

格子定数の不整合に基づく応力が大きすぎると剥離過程で薄膜が割れてしまう。

薄膜がわん曲するということは、格子不整合による *misfit dislocation*

が誘起されて歪を緩和するのではなく、薄膜内部に歪が蓄積されていることを

示しており、この点で Ettenberg による報告⁽²¹⁷⁾ つまり (GaAl)As/GaAs

ヘテロ接合にかかる応力は弾性的であるという報告と一致している。

本節では曲率の測定および応力について検討したので以下で述べる。

薄膜の曲率を求める場合、干渉顕微鏡を用い、同心円状干渉縞パターンの間

隔を測定して曲率を算出する方法が簡単である。⁽²¹⁸⁾ 図10.14 に示すように干渉

パターンが同心円状に現れたとすると

$$i \text{ 番目の干渉縞に対して } R^2 = x_i^2 + r_i^2 \quad \dots (10.1)$$

$$j \quad \quad \quad R^2 = \{x_i - \Delta y (j-i)\}^2 + r_j^2 \quad \dots (10.2)$$

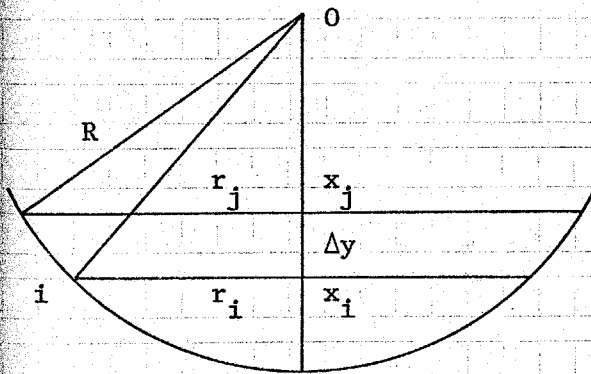


図10.14 曲率半径の求め方

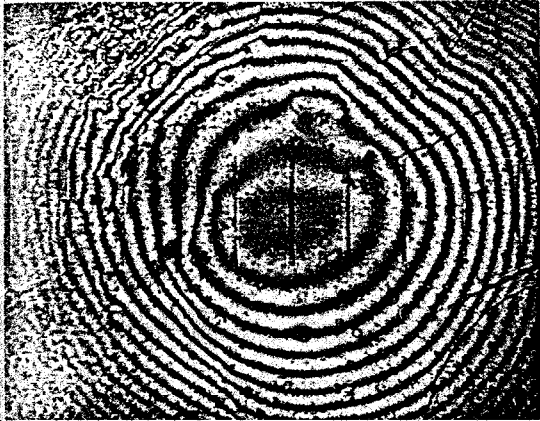
R : 曲率半径.

r_i, r_j : i 番目、 j 番目の干渉縞.

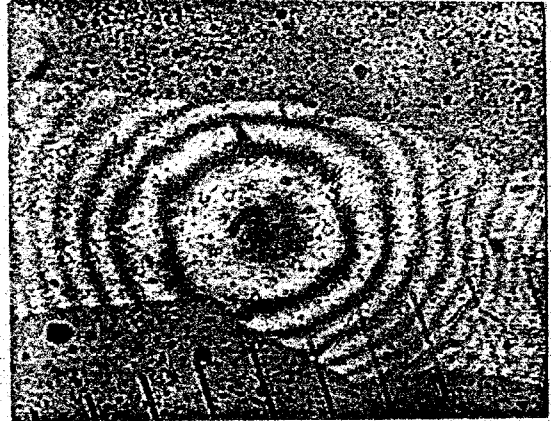
λ : 入射光の波長

Δy : 干渉縞の段差

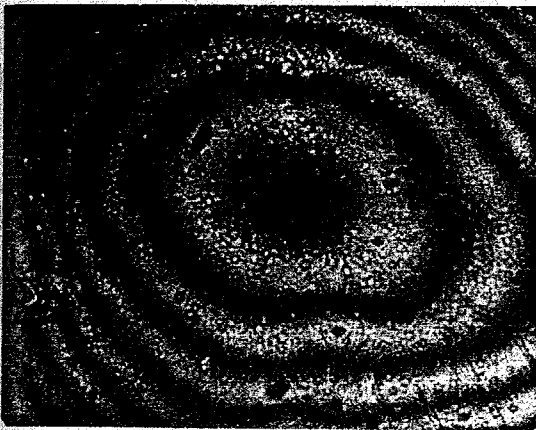
(*) すでに P17 で述べた。



(a) NO.8157, 曲率半径 ~ 24mm



(b) NO. 8158, 曲率半径 ~ 47mm



(c) NO.8162, 曲率半径 ~ 93mm

図10.15 干渉顕微鏡による曲率半径の測定。λ/2 = 3300 Å。
 (a), (b), (c) いずれにおいても
 ─── 0.1mm

表10.4 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合薄膜の曲率半径

Sample	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$		$\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{As}$		radius of curvature (mm)
	mole fraction x	thickness (μm)	thickness (μm)		
8157	0.35	4	4		24
8158	0.39	5	10		47
8162	0.45	2	17		93

(10.1), (10.2) 式より α_i を消去し、 $\Delta y(j-i) \ll r_i, r_j$ より

$$R = \frac{r_j^2 - r_i^2}{2\Delta y(j-i)} \dots \dots \dots (10.3)$$

表される。

干渉顕微鏡を用いて実際に曲率半径を測定した例を図10.15 に示す。また曲率半径の測定結果、および薄膜の組成をまとめた表10.4 に示す。曲率半径は格子定数の差、及び膜厚の関数として表現される。Ga_{1-x}Al_xAs と GaAs がほぼ同じ厚さをもち、しかもそれらの膜厚が薄い場合には、曲率半径はほぼ同じに小さくなり、その応力に耐えられず薄膜が割れてしまう。図10.15 (a) は曲率半径 R = 24 mm である。この素子では割れた薄膜の一部を用いて曲率を測定している。一方曲率を大きく、つまり応力を少なくするには、同じ α に対して Ga_{1-x}Al_xAs を薄くするか、あるいは GaAs を厚くすればよい。

Ga_{0.55}Al_{0.45}As 2 μ m, GaAs 17 μ m の時 R = 93 mm となり、面割れすることなく基板と同じ大きさの薄膜を得ることができた。

また応力は熱膨張係数の差によるのみ生じるとすると、等方性物質に適用される Timoshenko⁽²¹⁹⁾ のバイメタルの問題として取り扱うこともできる。

この考え方から $\Delta a/a$ は

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{6R} \cdot \frac{(t_1 + t_2)^3}{t_1 \cdot t_2} \dots (10.4)$$

表される。ここに t_1, t_2 は GaAlAs, GaAs の厚さである。

ただし (10.5) 式において GaAs と GaAlAs の弾性定数は等しいと仮定している。表10.4 の結果を用いて

各々の素子について $\Delta a/a$ を算出すると図10.16 が得られる。 Δa は温度の格子定数の差に対応してい

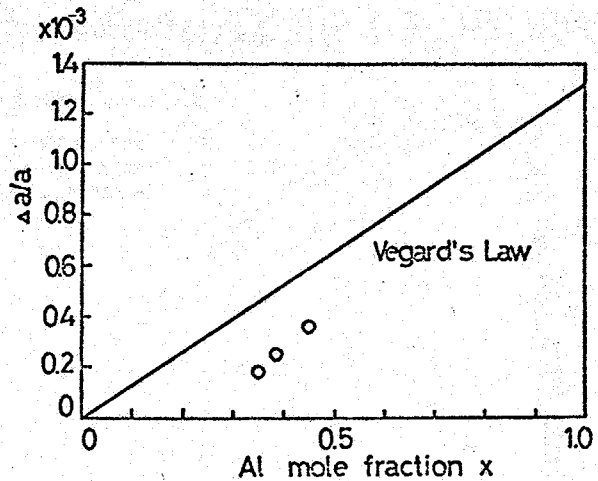


図10.16 曲率半径より算出した $\Delta a/a$ 。実線は Vegard's Law により求めた計算値。

るため、Al の組成比 x より算出した $\Delta a/a$ と、上記曲率半径から求めた $\Delta a/a$ の値を比較することが可能である。曲率半径から算出した値が、Vogard's Law から定まる値よりも小さくなる、というのは、曲率半径、膜厚、Al の組成比 x の測定誤差、および $Ga_{1-x}Al_xAs$ と $GaAs$ の弾性定数を等しいと仮定しているためである。逆にこれらの値を精度よく測定すれば、 $(GaAl)As$ の弾性定数に関する情報が得られるものと期待される。

10.6 剥離薄膜太陽電池の特性

本節では剥離法により製作した薄膜太陽電池の電気的特性について述べる。

10.6.1 Zn 拡散型太陽電池

太陽電池の収集効率スペクトル (相対値) を図 10.17 に示す。Zn 拡散層の深さは $700^\circ C$ 、10 分の拡散により $1.5 \mu m$ 、 $650^\circ C$ 、20 分では $1 \mu m$ 以下である。拡散層が薄いほど短波長側の光感度が増加しているのは、表面層が薄いほど表面再結合の効果が緩和されるためである。逆に拡散層が厚いほど $850 nm$ 付近での感度が高くなる、というのは、この波長領域では吸収係数が小さくなり、光が表面から深いところで吸収されるためである。

太陽電池の変換効率を表 10.5 に示す。電極の最適設計をしていないため、表面層のシート抵抗の影響で曲率因子は低くなる、というが、エネルギー変換効率 11% が得られており、従来の Zn 拡散型セルの変換効率として知られている値 9~11% (220) と比較して遜色ない。Zn 拡散型太陽電池では $(GaAl)As/GaAs$ 型構造に比較して開放電圧が約 0.1 V 小さくなる、という。この型の

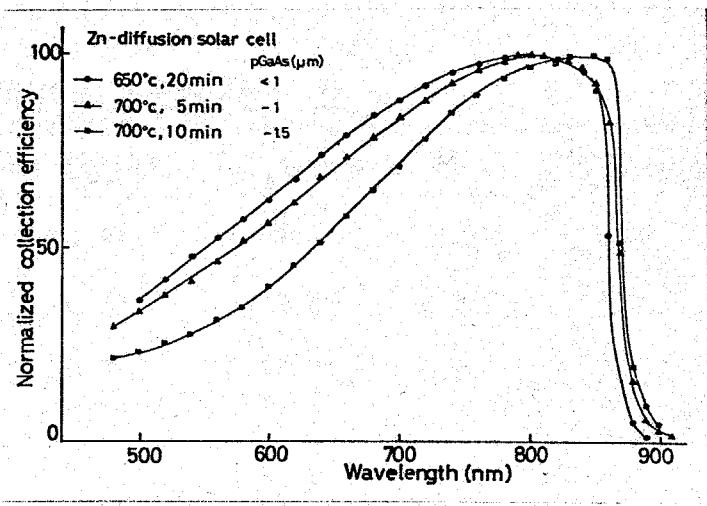


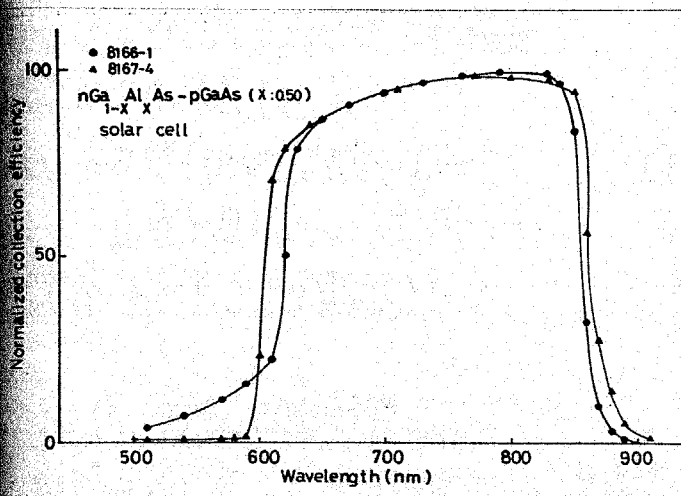
図 10.17 Zn 拡散型薄膜太陽電池の収集効率スペクトル (相対値)

材料はいずれも逆方向の漏れ電流が幾分か多かったためである。なお素子の大きさは 2mm ~ 3mm 角程度である。

10.6.2 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合型太陽電池

図10.18 は剥離法により得た n-Ga_{1-x}Al_xAs/p-GaAs 薄膜太陽電池の収集効率スペクトルであり、窓効果の働く範囲で平坦な光感度を示している。

Ga_{1-x}Al_xAs が厚いため (~2μm)、短波長側の吸収端は Ga_{1-x}Al_xAs の接遷移の禁制帯幅で決まっており、x=0.5 とする。hν > E_g(direct) には



光感度が急激に低下している。

m-Ga_{0.5}Al_{0.5}As を薄くすれば表面再結合の効果が緩和されて hν > E_g(direct) の範囲でも収集効率は増加する。変換効率は表10.5 に示した。ヘテロ接合構造では容易に Voc ~ 0.9V, 曲線因子 F ~ 0.78 が得られる。

図10.18 n-Ga_{1-x}Al_xAs/p-GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル

表10.5 剥離薄膜太陽電池の変換効率, AM2

構造		Voc(V)	Isc (mA/cm ²)	F	変換効率(%)
Zn拡散型	700°C, 10 min.	0.85	8.8	0.75	6.3
GaAs p-n	700°C, 10 min,	0.75	9.6	0.62	5.9
	700°C, 5 min.	0.82	12.5	0.67	8.7
n-Ga _{1-x} Al _x As/ p-GaAs ヘテロ 接合	Al組成比 x				(10.9%)*
	0.5	0.88	16.9	0.77	13.5
	0.5	0.90	13.8	0.78	11.5

(* 500 Å コーティング)

表10.5に示した素子ではαが小さいため変換効率は~13.5%にとどまっていたが、αを0.7以上にすれば15%以上の効率も容易に得られる。

図10.19は $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}$ 太陽電池の収集効率を示している。αはそれぞれ0.28, 0.45である。

従来のp-p-n太陽電池で集光する場合、数100倍の集光で素子温度が100°C近くなるが、剝離薄膜法により形成した素子では、

GaAsが薄いため熱抵抗が小さくなり、高集光度においても高い変換効率を示すことが期待される。

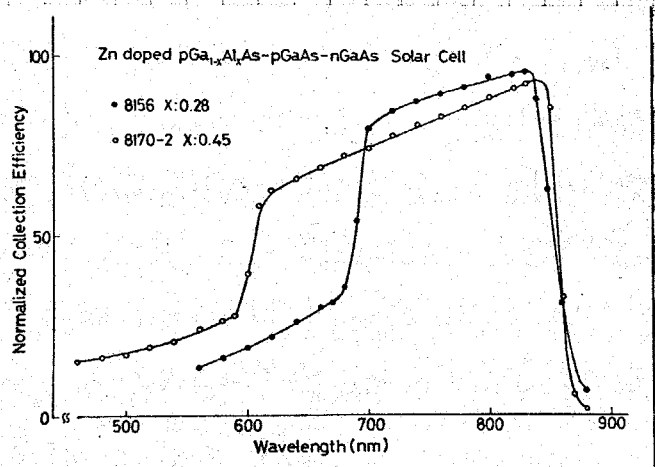


図10.19 $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}$ 薄膜太陽電池の収集効率スペクトル。

10.7 今後の剝離薄膜法

前節までに述べた研究経過から、薄膜太陽電池製作上改良すべき点が明らかになってきた。本節ではこれらの問題点およびそれらに対する具体的な改善策を明らかにする。

問題点1 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合薄膜は格子不整合のためわん曲し、劈開の危険性が増す。

今までの研究経過から、ヘテロ接合薄膜の曲率半径が100 mm以上ならば割れすることなく、基板と同一の大きさの薄膜を得ることができると明らかになっている。しかしこれは基板の大きさが6 mm × 7 mmの場合であり、実用的な基板の大きさ(1 cm ~ 2 cm)に対しては、曲率半径に対する制限はさらに厳しくなる。

そこで本研究ではまず GaAlAsP の成長を試みた。 GaAlAsP 混晶では、室温においてGaAsと格子定数を完全に一致させることが可能となる。しか

し GaAlAsP とした場合、P の偏析係数が Al と比較して 40 倍大きく、したがって Ga 溶液に仕込む P の量は Ga 1g に対し 10 μ g 程度になる。P を 10 μ g 仕込むことは実際には不可能であり、GaP あるいは GaAsP という形で P を供給することになる。GaAs 基板に気相成長した GaAsP ($\sim 5\mu\text{m}$) を P の供給源として用いた場合、仕込み量は 1mg 程度になる。また P の蒸気圧が高いことも問題になる。P の蒸発あるいは固相への偏析により、固相に取り込まれる P の量は成長時間と共に減少するため、均一組成の GaAlAsP を形成することは困難であり、室温にもどった時の応力はある程度避けられない。さらに成長温度では格子不整合が存在し、GaAlAsP を数 μm 以上成長させると歪を緩和するための misfit dislocation が導入される。

このように GaAlAsP の成長にはまだ問題点が多く残されているため、ヘテロ接合薄膜の曲率を大きくするため(歪を小さくするため)、以下に示す 2 つの方法を検討している。

1. GaAs 層を $\sim 50\mu\text{m}$ 程度の厚さにする。50 μm とすれば曲率半径が大きくなると共に、薄膜の扱いが容易になる。
2. (GaAl)As を 1 μm 以下にする。(GaAl)As を薄くすれば曲率半径が大きくなると共に、太陽電池のエネルギー変換効率は向上する。

GaAs 厚膜の成長は、成長時間を長くするだけで特に問題はない。次節で述べる温度差法によれば、厚膜 GaAs の成長はさらに容易である。また Ga_{0.2}Al_{0.8}As 薄膜成長に関しては、現在本研究で行っている溶液の混合法を用いれば何ら問題はない。Ga_{0.2}Al_{0.8}As の成長速度は 850 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $\frac{1}{30}\mu\text{m}/\text{min}$ である。

問題点 2 これまで開発してきた薄膜太陽電池の製作プロセスでは、一回の結晶成長により一枚の薄膜しか得られず、一枚の薄膜を得るのに時間がかかりすぎる。

GaAs の剝離法において、一回の結晶成長、一回の剝離プロセスにより GaAs

薄膜が一枚しか得られないのは、時間および電力の浪費である。そこで一回の結晶成長により GaAs 薄膜を多数枚剥離する方法を考案した。図 10-20 に示すように、GaAs 基板の上に $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 、GaAs を何層も交互に成長させる。その後基板を選択エッチング液の中に浸せば $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の層が溶解し、GaAs 薄膜が多数枚得られる。

実際にこの方法の可能性を探る目的で (GaAl)As、GaAs を交互に多層成長した結果について次節で詳しく述べる。

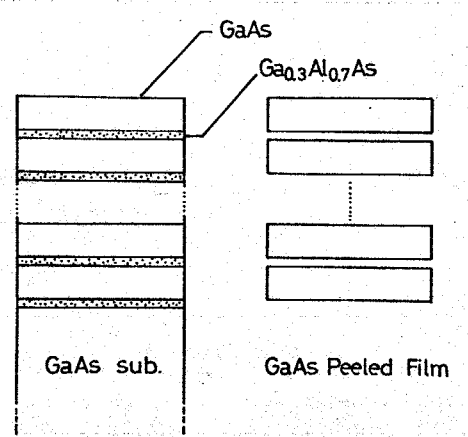


図 10-20 GaAs 薄膜を一度に多数枚得るために必要な構造。

10-8 (GaAl)As / GaAs 多層成長

10-8-1 (GaAl)As 厚膜の成長

(GaAl)As / GaAs を多層成長する場合の第一の問題点は (GaAl)As および GaAs の厚膜成長である。つまり冷却法で成長する以上、時間と共に炉の温度が低下するため数 $100 \mu\text{m}$ の成長層を得ることは困難である。特に成長速度の違い (GaAl)As に対しては問題である。そこで (GaAl)As を最大限何 μm 成長させることが可能であるかを見きわめるため、 950°C から 850°C まで温度を下させ、膜厚を測定した。その結果

冷却速度: $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ $25 \mu\text{m}$

“ ; $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ “ “ $30 \mu\text{m}$

の膜厚を得ることができた。一方 Ga-Al-As の溶解度曲線 (図 3-7, p42) を検討すると、 950°C から 850°C までの冷却中に溶液内の Al は $3 \text{mg}^{(*)}$ 過剰になり、 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ という混晶が基板上あるいは溶液中に析出する。すなわち $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ という形で基板上に析出するとすれば $150 \mu\text{m}$ (基板の大きさは $6 \text{mm} \times 6 \text{mm}$) 成長するはずである。実際には $30 \mu\text{m}$ であるから、基板

(*) Ga 500mg と仮定。

上の収集効率は20%となり、い
のに溶液中に析出するGa_{0.3}Al_{0.7}As
が多いか理解できる。

図10-21は950°Cから成長した場
合のGa_{1-x}Al_xAs 内部での組成分
布を測定した結果であり、30μm
の厚さに対してほとんどx=0.72
一定になり、いる。

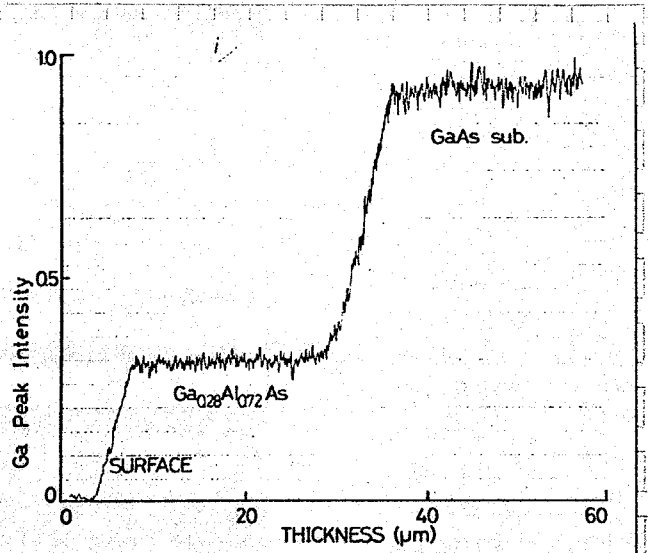


図10-21 Ga_{1-x}Al_xAs (x=0.72) 内部での組成
分布。EPMAによりGaの特性X線の強度
分布を断面方向に測定した。

10.8.2 (GaAl)As/GaAs 厚膜多層成長

本節では冷却法により実際に (GaAl)As/GaAs 多層構造を結晶成長した結果
を述べる。用いたボートを図10-22に示す。溶液は (GaAl)As 用, GaAs 用の2
種類のものを用意し、スライド板を前後に動かすことにより多層成長を行った。ま
た (GaAl)As 用, GaAs 用の dummy 基板を設けて As の飽和度を調整し、さ
らに基板 holder の穴を深くして基板上に溶液が残るようにした。図10-23
は実際に (GaAl)As, GaAs を7層ずつ合計14層結晶成長した試料の断面ス

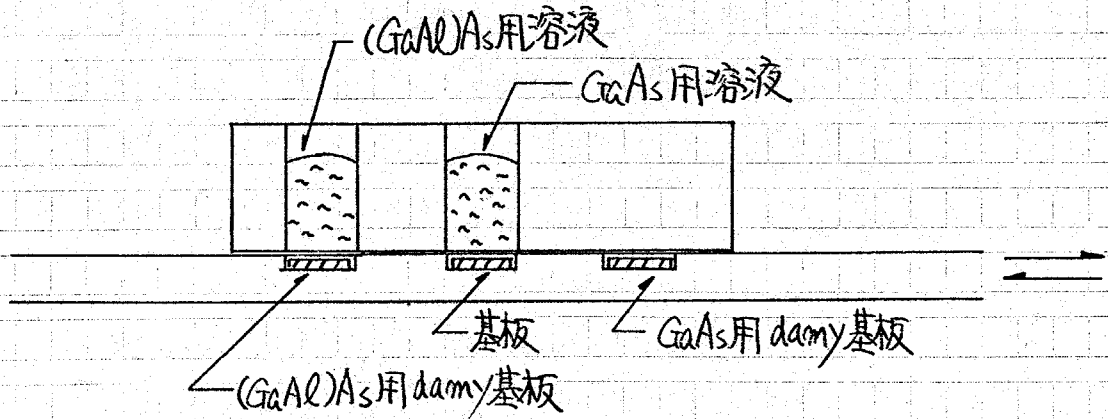


図10-22 (GaAl)As/GaAs 多層成長用ボート。

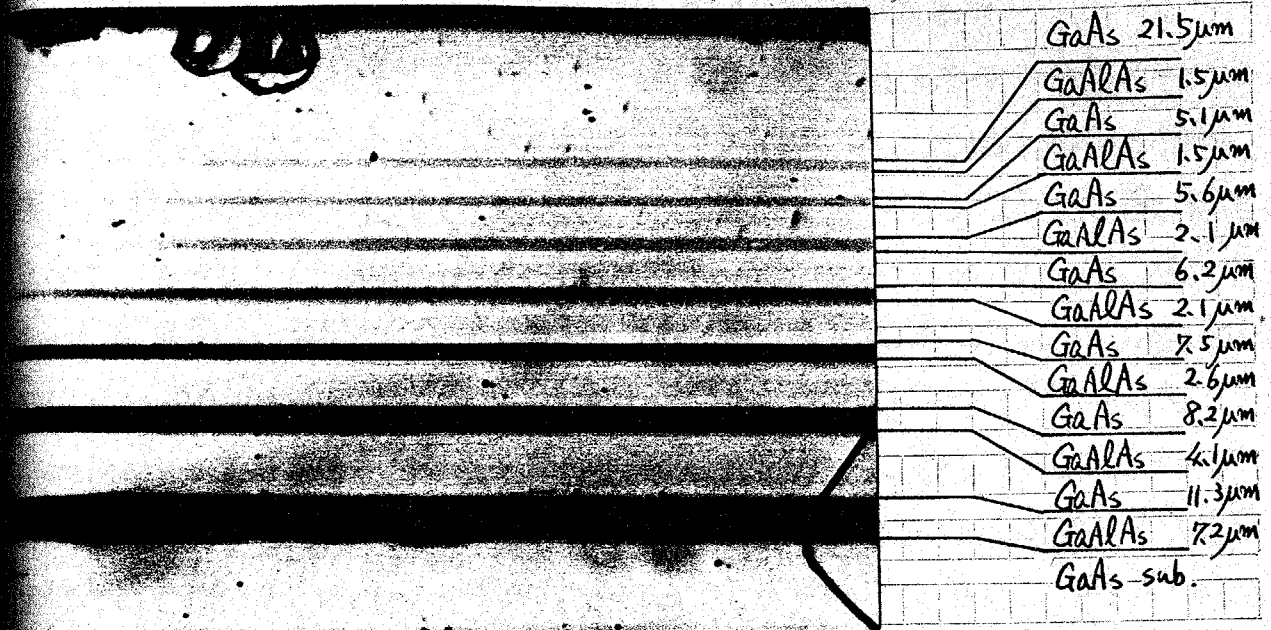


図10-23 (GaAl)As/GaAs 多層成長。成長開始温度 950°C, 冷却速度 0.5°C/min。
 (GaAl)As 20分, GaAs 30分成長。各7層ずつ合計14層。ただし最終GaAs
 は厚く成長させた。成長層は全体2" 80μm。

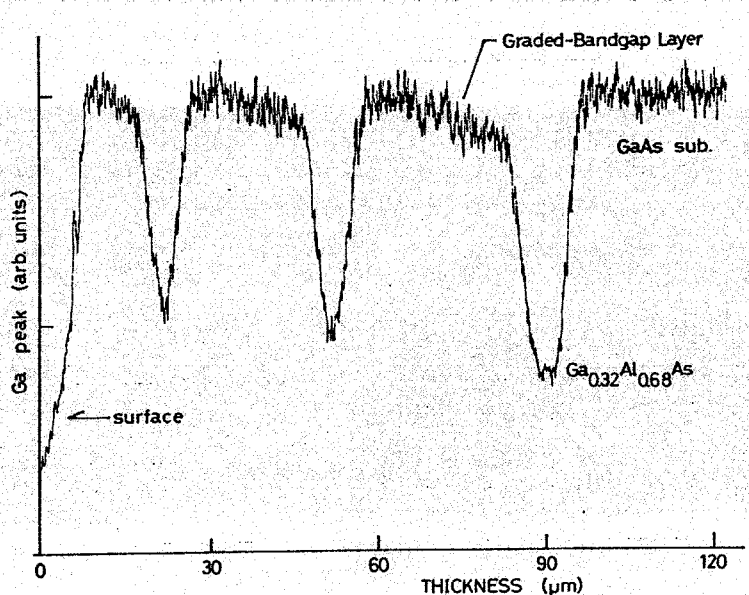


図10-24 (GaAl)As/GaAsを3層ずつ合計6層成
 長した試料の組成分布。EPMAによりGa特徴
 X線の強度分布を断面方向に測定した。

テイン写真である。(GaAl)Asは20分, GaAsは30分成長しているが, 炉の温度降下と共に成長層が薄くなっている。図10.24は3層づつ合計6層結晶成長した試料の成長方向への組成分布を示している。(GaAl)As 溶液の一部を残して連続的に結晶成長しているため, (GaAl)As の次の層は完全にGaAsにならず, x の小さな $Ga_{1-x}Al_xAs$ が形成されているが, 結晶成長と共に溶液中のAlが枯渇し, 組成がGaAsに近づいていくのが理解できる。このgraded層は10~20 μm の厚さである。またEPMAでの測定において cathode luminescence が観察された。Ga_{0.32}Al_{0.68}Asからは黄色のluminescenceがみられるが, 次の層との界面に赤のluminescenceがみられることから, 界面において組成がgradedに変化していることが明らかになった。なお上記10~20 μm のgraded層からは可視光のluminescenceは観察されない。

通常図10.23に示すような断面写真は金属顕微鏡を用いて表面反射法により撮影されるが, 透過法で観察すると, (GaAl)Asの部分は可視光(赤色)が透過してくるため, (GaAl)As, GaAs層がはっきり区別される。図10.25は透過法により撮影した断面写真である。

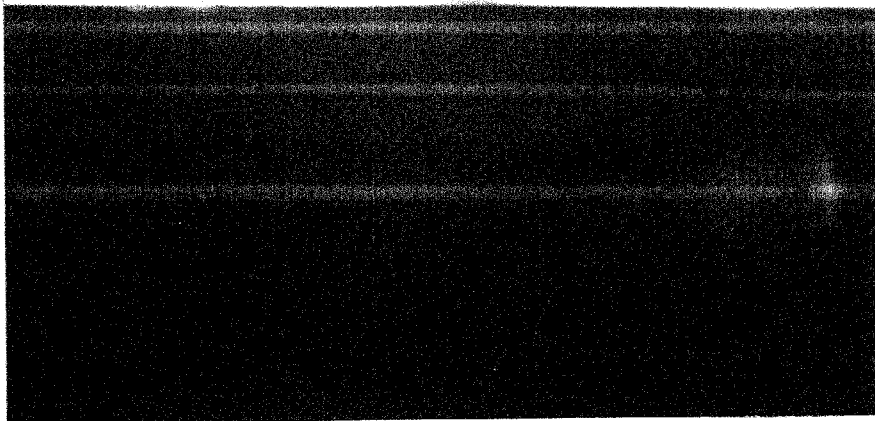


図10.25 透過法による撮影。(GaAl)As/GaAs
6層構造。(GaAl)As: 赤色の光が透過してくる。
GaAs: 黒い部分。成長層は全体2~80 μm 。

10.8.3 冷却法による(GaAl)As/GaAs多層成長の問題点

前節までの議論から、冷却法では(GaAl)As, GaAsを連続的に何10層も形成することは不可能であることが明らかになった。これは冷却法を用いている限り宿命的な問題である。つまり溶液を冷却して(GaAl)As, GaAsを析出させているため、成長温度が低くなるに従って結晶の成長速度が遅くなり、さらに10.8.1節で述べたように溶液中に析出する割合が多いためである。本研究では試験的に7層づつ合計14層成長させてみたが、この程度が冷却法の限界であろう。

短時間に(GaAl)As, GaAsを厚く、しかも多層成長させるには温度差法が可べれていると考えられる。温度差法では、sourceを充分与えておけば常に一定の析出量が得られるものと期待される。さらに溶液中に析出したGaAs, (GaAl)Asをすべ基板の上に成長させることも可能となる。本研究では現在温度差法による(GaAl)As/GaAs多層成長の基礎実験を開始している。

10.9 本章のまとめ

本章ではGaAs太陽電池の低コスト化を目指した剝離薄膜法を提案すると共に、実際に(GaAl)As/GaAs薄膜を剝離し、実用面からの検討を行った。

剝離薄膜法は生まれたばかりの若い技術であるため様々な問題点に遭遇した。まずGa_{0.3}Al_{0.7}As上にGaAs溶液が均一に濡れないという問題があった。そこでGa_{0.3}Al_{0.7}As表面の酸化を防ぐため、Ga-Al-As溶液の一部を基板に残して次のGaAs溶液と混合し、結晶成長が連続的に行われるようにしたところ、再現性よくGaAsを均一に成長させることが可能になった。

次に剝離薄膜法により得たGaAs薄膜の結晶性を評価し、移動度 $5000\text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ($n=3 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 300K), 少数キャリア拡散長 $L_n=2.8\text{ }\mu\text{m}$, $L_p=1.8\text{ }\mu\text{m}$, EPD $\sim 10000\text{ cm}^{-2}$ を得た。これらの値はGaAs基板上のGaAs epi層の値とはほぼ同じであり、Ga_{0.3}Al_{0.7}As上に形成したことによる悪影響は現れてい

ない。

薄膜太陽電池は $\sim 20\mu\text{m}$ 程度の厚さであるため、剝離中あるいは剝離後のプロセスで薄膜が面割れする危険性が高い。面割れについて検討したところ、GaAsのみからなる薄膜では $20\mu\text{m}$ 以下であれば、劈開の危険性はなく扱いが容易である一方、(GaAl)As/GaAsヘテロ接合薄膜では、格子不整合による応力のため面割れしやすいことが明らかになった。そこで面割れと薄膜の曲率半径を関係付けたところ、曲率半径が 100mm 以上であれば面割れの危険性が急速に低下するという確信が得られた。

製作したZn拡散型薄膜太陽電池ではエネルギー変換効率 10.5% 、一方Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAsヘテロ接合型薄膜太陽電池では変換効率 13.5% が得られている。Alの組成比を大きくすれば 15% 以上の高効率を得られるものと期待される。

これまでの剝離薄膜法では、一回の結晶成長により一枚の薄膜しか得られない。そこでGaAs基板上に(GaAl)As, GaAsを交互に何層も成長させ、一回の結晶成長および一回の剝離プロセスにより多数枚のGaAs薄膜を得る方法を提案した。

剝離薄膜法は本研究により、はじめの開発がはじめられたといえる。今後改良を重ねるに従って、一歩ずつ実用化に近づいていくと考えている。

第11章 (GaAl)As/GaAs 発光ダイオードの特性

11.1 はじめに

GaAs 発光ダイオードは赤外の点光源として、あるいは光通信の光源としてその応用が期待されている。近年半導体レーザの開発が急速に進み、(GaAl)As/GaAs ダブルヘテロ(DH)構造からの発光機構は詳細に検討されている。一方 DH 構造の前身であるツングヘルヘテロ(SH)構造は、製作プロセスが簡単であり、しかも高効率を得られるために、赤外発光ダイオードとしての応用が期待されているものの⁽²²¹⁾ いまだ発光機構に関しては不明な点が多い。そこで本研究では、今まで議論的となっていた発光機構を改めて検討した。

GaAs SH 構造は、第8章ですでに述べた p(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs 太陽電池と構造はまったく同じである。SH 構造型発光ダイオードの発光スペクトルを観察すると、2つの peak が現れることが多い。Dymont⁽²²²⁾ や数村氏⁽²²³⁾ らは、2つの peak はそれぞれ別の発光機構にもとづくものであると解釈している。一方 Carr⁽²²⁴⁾ は、すでに Zn 拡散型 GaAs 本毛接合型発光ダイオードにおいて ghost peak が現れることを報告している。

本章では発光スペクトルおよび光の path を詳細に検討することにより、長波長側の peak は ghost peak であること、および発光機構は伝導帯の底とアクセプタレベル間の遷移ただ一つしか存在しないことを明らかにする。さらに p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs 接合における電流輸送機構を発光特性から評価する。

11.2 素子構造

素子の製作方法は第 9 章で述べた p-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs 太陽電池の場合とまったく同じである。用いた基板は Si doped n-GaAs ($n = 3 \sim 4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ あるいは $n = 1 \sim 2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) である。p-GaAs の厚さはすでに第 9 章 2.2 節で述べたように、溶液中に仕込む Zn の量および成長時間により制御した。Al の組成比 x は ~ 0.3 である。

p-(GaAl)As 側へのオーミック接触には Au+Zn を、n-GaAs 側には Au+Ge+Ni を用いた。p 層への電極金属は直径 $100 \mu\text{m}$ の円形あるいは $50 \mu\text{m}$ のストライプ状とした。素子の大きさは $500 \mu\text{m}$ 角である。素子構造を図 11-1 に示す。発光ダイオードの効率には p-GaAs 層の厚さに強く依存する。詳しくは 11.4 節で述べるが、p-GaAs 層の最適値は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

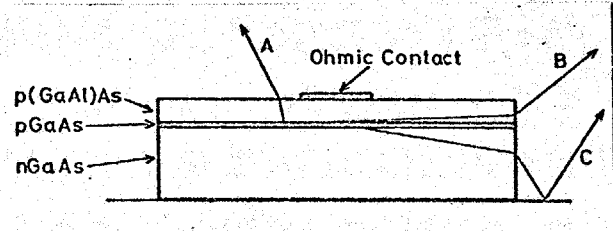


図 11-1. 発光ダイオードの構造および光の path. path C が ghost peak となる。

11.3 Ghost Peak の観察

本節で述べる発光ダイオードの p-GaAs は $2 \mu\text{m}$ 、外部エネルギー変換効率は 1% である。なおエポキシ樹脂をコーティングすることにより効率は $\sim 1.5\%$ となる。

図 11-2 は発光スペクトルの電流注入レベル依存性を示している。低注入レベルでは一つの peak しかみられないが、注入レベルの増加と共に 905nm

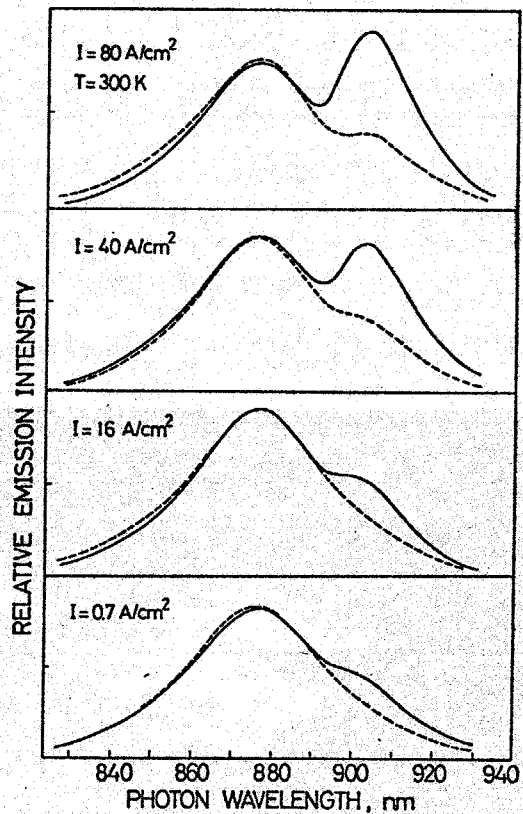


図 11-2: 発光スペクトルの注入電流依存性。破線はダイオードの側面を black wax で覆った場合の発光スペクトル。

付近に新しい peak が現れ、高注入レベルでは長波長側の peak が優性になっている。なお測定においては、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ まで直流電流を用い、これ以上の電流に対してはパルス電流を用いて熱による効果を防いだ。

ここにおいて Dymont⁽²²²⁾ および教村氏ら⁽²²³⁾ は、2つの peak はそれぞれ別の発光機構、つまり短波長側の peak はバンド間遷移に、長波長側の peak は伝導帯の底と E_n アクセプトレベル間の遷移によるものであると主張した。

しかし本研究では、長波長側の peak は ghost peak、つまり図11-1に示す path C を通って外部に光が放出される場合、GaAs 基板内部で短波長部分を自己吸収により失った "ghost" peak であるという確証が数々見つかった。

図11-2中に示された破線は、試料の側面を black wax で覆い、表面から放出される光のみを分光したものである。短波長側での発光スペクトルには、大きく変化はみられないが、長波長側での peak がほとんど消滅していることが理解できる。これは 905nm の peak が path C を通って放出されていることを示している。逆に p-(GaAl)As 表面を black wax で覆い、側面のみから放出されるようにすると、短波長側の peak は消滅する。したがって、 875nm 付近の peak は path A を通って表面から放出されたものと考えられる。path A に沿って表面から放出される光は、(GaAl)As の窓効果により内部吸収を受けることはない。しかし p-GaAs 部で発光した光は p-(GaAl)As / p-GaAs および空気 / p-(GaAl)As 界面で反射を受け、光が外に出にくい構造になっている。p-(GaAl)As から空気中に光が放出されるためには、垂直方向に対して 16° 以内の角度で入射しなくてはならない。他の光はすべて全反射される。

ではどうして2つの peak の強度



図11.3 赤外ビュコンによる発光の観察

が注入電流に依存するのだから。赤外ビツコンで発光を観察すると、低注入レベルでは試料の全面から均一な発光が観測される。一方注入レベルを増加するに伴い、表面電極近傍に発光が集中してくる現象が観測された(図11.3)。つまり電流注入レベルの増加に伴い、

p-(GaAl)As層のシート抵抗が無視できなくなり、印加電圧が電極付近にのみ集中し、しかも発光した光が電極金属で反射を受けるため、短波長側のpeakの相対強度が減少するのである。これらの事実をさらにはっきりさせるため、表面から放射される発光および側面から放射される発光の量子効率を別々に測定し、図11.4にその結果を示した。10A/cm²以上の領域では、側面からの量子効率は一定であるが、表面からの量子効率は減少していることが理解できる。10A/cm²以下で量子効率が減少しているのは、non-radiative recombinationによるものであり、次節で詳しく扱っている。

次に発光スペクトルの温度依存性を測定した(図11.5)。低温では長波長側のpeakが優性であるが、温度上昇と共に短波長側のpeakが相対的に増加する。発光の絶対強度は低温ほど高い。radiative recombinationのlife timeが短くなるためである。2つのpeak energyを温度に対してプロットしたのが図11.6

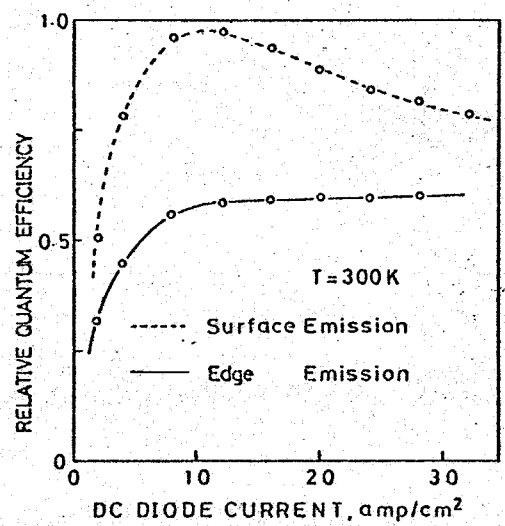


図11.4 表面および側面から放射される発光の量子効率

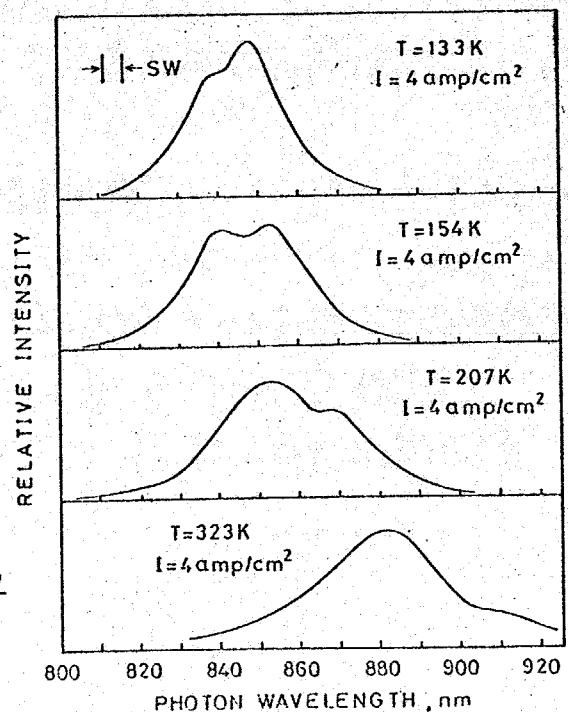


図11.5. 発光スペクトルの温度依存性

である。同図には GaAs の禁制帯幅の温度依存性も示されている。⁽²²⁵⁾ 同図より短波長側の peak は各温度に対し常に GaAs の禁制帯幅から 21 meV 離れたところに位置していることが理解できる。21 meV は Σ_m のアクセプタレベルにはほぼ等しい。一方長波長側の peak は温度上昇と共に GaAs の禁制帯幅から遠ざかっている。これは

GaAs のバンド端付近での吸収係数が低温ほど小さくなるためである。つまり

低温ほど内部吸収を受けにくくなっている。低温ほど内部吸収が少なくなることは Hill⁽²²⁶⁾ によっても報告されている。なお本節で使用した n-GaAs の吸収係数は 300K において $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 、880 nm である。この値は内部吸収により "ghost peak" を生じさせるには充分な値である。もし 2 つの peak が別々の発光機構に基づいているとすれば、禁制帯幅からの間隔は常に等しくなると考えられる。

以上の実験から明らかのように、p-n 構造型発光ダイオードに現れる 2 つの発光 peak のうち、長波長側のものは ghost peak である。ghost peak の強度が相対的に増加するのは、(GaAl)As 層のツート抵抗のためである。また本節の素子では p-(GaAl)As 層の厚さはすべて $10 \mu\text{m}$ であるが、p-(GaAl)As の厚さが $> 30 \mu\text{m}$ のものでは、高注入レベルにおいても ghost peak が現れないことを確認している。

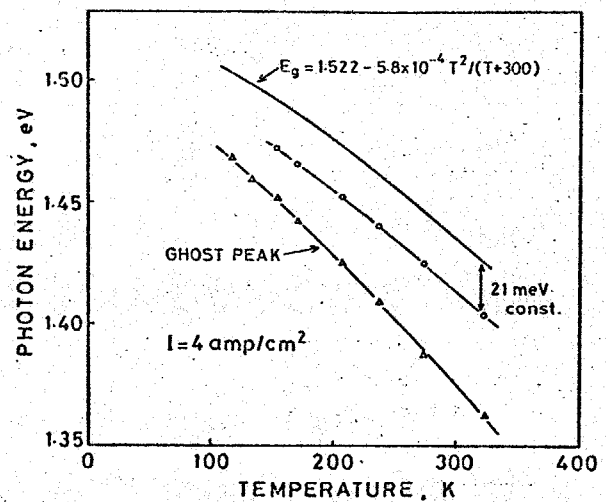


図11-6 発光のpeak energyの温度依存性

11.4 発光特性

本節では電流輸送機構と発光特性の関係および周波数特性について述べる。
用いた発光ダイオードは次の3種類である。

1) $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / p\text{-GaAs} / n\text{-GaAs}$ (JH) 構造

$p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層の厚さは $35\mu\text{m}$ であり、高注入レベルにおいても ghost peak は現れない。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の組成比 x は界面の 0.25 から表面の 0.15 まで変化している。

2) $p\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / n\text{-GaAs}$ abrupt heterojunction. ($x \sim 0.2$)

p型ドープメントとして Ge を用いているため、 $p\text{-GaAs}$ 層は存在しない。

3) $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} / p\text{-GaAs}$ abrupt heterojunction. ($x \sim 0.2$)

n 型ドープ $p\text{-GaAs}$ 基板 ($p = 4.5 \sim 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 上に n 型ドープ $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を形成する。

2) の $p\text{-}n$ 接合では、電子に対する障壁が正孔に対する障壁よりも高くなっているため、正孔電流のみが存在する。従って $n\text{-GaAs}$ 内に注入された正孔の再結合による発光のみが観測される。一方の 3) の構造では電子電流のみ存在し、 $p\text{-GaAs}$ 内に注入された電子の再結合による発光のみが観測される。図 11.7 は $p\text{-}n$ および $n\text{-}p$ abrupt heterojunction による発光スペクトルを示している。同図より、 $n\text{-GaAs}$ ではドナーレベル ($\sim 3 \text{meV}$) と価電子帯間の遷移による発光 peak が

872nm (1.422eV) に、 $p\text{-GaAs}$ では伝導帯の底とアクセプタレベル ($\sim 26 \text{meV}$) 間の遷移による peak が $\sim 880 \text{nm}$ (1.409eV) に現れている。

一方 JH 構造では図 11.8 に示すように、 $p\text{-GaAs}$ の厚さ d により、 n 電子電流および正孔電流の両者が存在

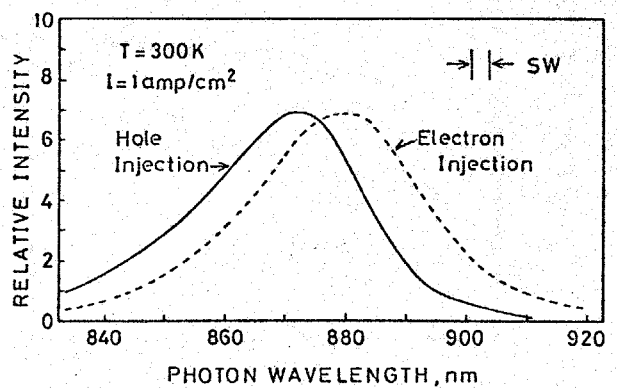


図11.7 電子注入および正孔注入による発光スペクトルの相違

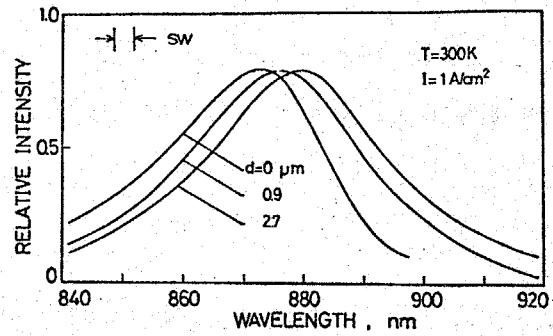
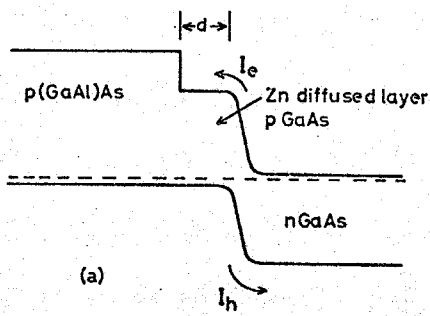


図11-8 p-p-n (SH) 構造の電流輸送機構

図11-9 P-GaAs の厚さ d による発光スペクトルの変化

すると考えられる。電子電流および正孔電流による発光 peak はそれぞれ 872 nm , 880 nm であるので、SH 構造からの peak 波長を測定すれば、接合部における電流輸送機構を評価することが可能となる。図11-9はSH 構造において P-GaAs の厚さ d をかえて発光スペクトルを測定したものである。 $d=0$ では正孔電流のみであるが、 $d=0.9\text{ }\mu\text{m}$ では電子電流および正孔電流の両者が存在し、 $d=2.7\text{ }\mu\text{m}$ ではほとんどすべて電子電流になる。

d と peak 波長、および発光効率の関係を示したのが図11-10 である。 d の増加と共に peak 波長は長波長側へシフトする。一方発光効率は $d=0$ では 0.25% であるが、 d の増加と共に効率も向上し、 $d=2\text{ }\mu\text{m}$ では 1% となる。 $d > 3\text{ }\mu\text{m}$ では、P-GaAs 層による自己吸収のため効率は低下する。

以上で示したように $d=2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ でのSH 構造からの発光効率は最大になる。これはもともと P-GaAs での内部量子効率が高いこと、および p-p へテロ接合部でキャリアがブロックされ、P-GaAs

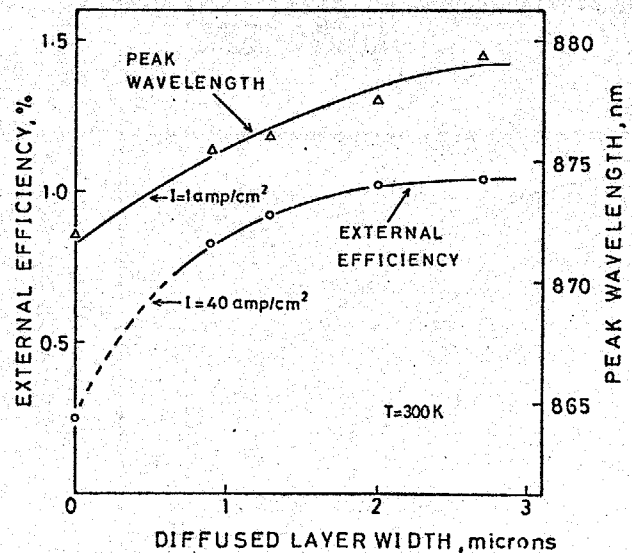


図11-10 SH 構造型発光ダイオードの peak 波長と発光効率

層に蓄積されること、しかも界面再結合が存在しないことにもとづいている。

次に電流レベルと発光効率の関係について述べる。図11.11は印加電圧と電流および発光強度の関係を示している。印加電圧Vに対し電流は $\exp(qV/1.94kT)$ で変化しているものの、発光強度は $\exp(qV/kT)$ で増加していることが理解できる。従って電流注入レベルの増加と共に、 $\exp(qV/2kT)$ で表される成分の割合が減少し、注入電流が増加するため、電流と共に発光効率が向上する(図11.12)。 $n=2$ で表される成分は、すでに第6章で述べた空乏層内部でトラップを介して流れる電流成分である。

少数キャリアの life time では次式が表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

ここに τ_r , τ_{nr} はそれぞれ radiative, nonradiative recombination に基づく life time である。

上式から予想されるように、発光の周波数特性は電流注入レベルに依存する。本研究では発光の立ち下がり時間 (decay time) を測定し、電流注入レベルとの関係を検討した。ここでは decay time を発光出力が $1/2$ に減衰する時間と定義した。decay time の測定では、立ち上がり

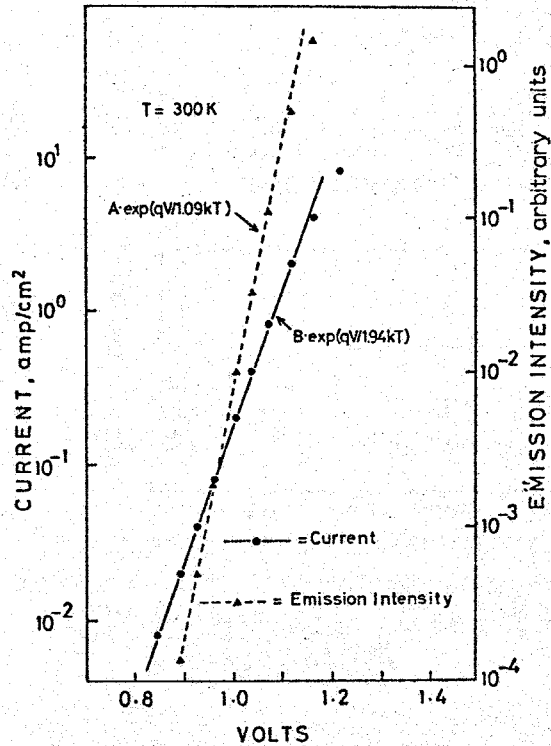


図11.11 印加電圧と電流および発光強度の関係

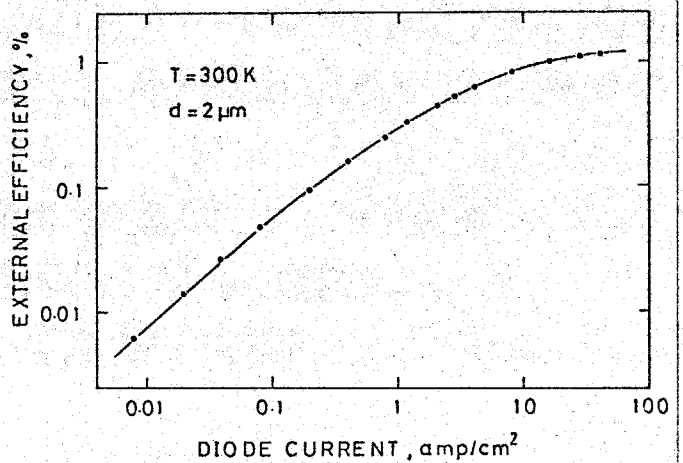


図11.12 発光効率と電流の関係

り 5 msec のパルス発振器, 50 Ω 負荷のフォ (7102) (立ち上り 5 msec), サンプリグスコープ (立ち上り 50 psec) を用いている。測定結果を図 11-13 に示す。20 A/cm² を境にして, $I > 20$ A/cm² では decay time t_d は一定値 13 msec を示し, $I < 20$ A/cm² では t_d は減少している。一方発光効率も同図 (a) に示すように, $I > 20$ A/cm² において飽和し, $\eta = 1\%$ となっている。

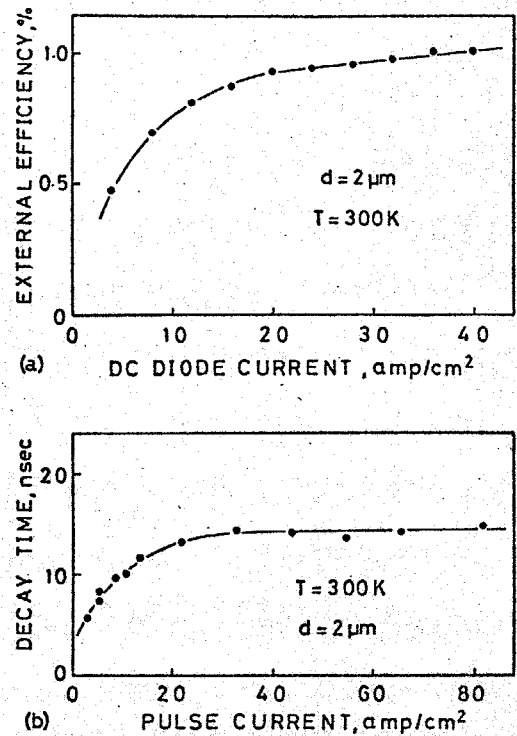


図 11-13 発光の decay time と電流注入レベルとの関係。

11.5 本章のまとめ

本章では p-(GaAl)As / p-GaAs / n-GaAs SH 構造型発光ダイオードの発光特性を検討し, 次の結果を得た。

- (1) 電流注入レベルが高くなり, (GaAl)As のシート抵抗が無視できなくなると, 900 nm 付近に ghost peak が現れる。発光機構は伝導帯の底と Σ_n のアクセプタレベル間の遷移に基づいている。
- (2) p-GaAs が 2~3 μm の時発光出力が最大になり, 発光効率 1% となる。エポキシ樹脂をコーティングすれば効率は 50% 近く増加する。
- (3) p-GaAs が厚くなるにつれて正孔電流の割合は減少し, $d = 2 \mu\text{m}$ ではほとんど電子電流のみとなる。
- (4) 発光の decay time t_d は電流注入レベル I に依存するが, $I > 20$ A/cm² では t_d の飽和がみられ, $t_d = 13$ msec となる。

第12章 結論

12.1 本研究で得られた成果

本研究では電子デバイスの高効率化および今までは実現できない電子デバイスの開発を目的として、ヘテロ接合構造型デバイスを提案し、数々の成果を収めた。ヘテロ接合による電子デバイスの特性向上がさげはれず、に久しいが、これほどまでに発案者の期待した特性を備えたヘテロ接合デバイスが実現されたことはなかった。理想的なヘテロ接合が形成されるためには、格子定数の整合がよいこと以外に、欠陥の少ない高品質結晶を成長させるエピタキシャル技術が必要である。液相成長法により $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合を形成すると、界面準位のない理想的な接合が形成される。本研究で開発した高効率ヘテロ接合電子デバイスの特性が、まさに $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合の優秀性を示すものである。ここで改めて本研究において得られた成果をまとめる。

1) $n\text{-}(\text{GaAl})\text{As}/p\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}$ ヘテロ接合 (フォト) トランジスタ

ヘテロ接合トランジスタが最初に提案されたのは1950年代である。今まで GaAs/Ge , ZnSe/GaAs 系などで試作された例はあるが、電流増幅率 β は高々70である。一方本研究で開発した $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合トランジスタのエミッタ注入効率はほぼ1になり、 β はベース輸送効率のみで決まっている。ベース幅をきわめて薄く (約 $0.3\mu\text{m}$) 形成した場合には、 $\beta=1600$ を得ている。またフォトトランジスタとして動作させた場合も光増幅率は1000倍以上になる。 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 系では、理論から予測される値とほぼ同じ電流増幅率を示すことは、逆に界面準位がきわめて少ないことを表している。しかし III-V 族化合物半導体では避けられない stoichiometry からのずれにより、 $(\text{GaAl})\text{As}$, GaAs 内には多数のトラップが形成される。低注入レベルでは、これらのトラップの影響が強くなり、トラップを介してキャリアが再結合するためエミッタ注入効率は低下する。本研究では結晶成長条件を変えてトラッ

プの影響を調べたところ、低温での結晶成長ほどトランプの濃度が減少している傾向を見出した。750°C において液相成長した場合は、電流注入レベルに対して β がほとんど変化しない素子も得られている。

以上のように (GaAl)As / GaAs トランジスタは高利得を示すことが第一の特徴であるが、もう一つ決定的に見逃すことのできない特徴は温度特性である。上記トランジスタは 77K の低温から 250°C の高温まで有効なトランジスタ動作を示す。市販されている β あるいは Ge トランジスタのいずれも 77K あるいは 250°C において正常なトランジスタ動作を示さない。

2) Graded-Bandgap (GaAl)As / GaAs 太陽電池

現在市販されている β 太陽電池のエネルギー-変換効率率は 11% (AM1) である。 β よりも GaAs の方が太陽電池の理論能率は高くなるが、GaAs では表面再結合速度が大きいため、GaAs ホモ接合構造では β と同程度の値しか得られない。そこで本研究では graded-bandgap (GaAl)As 構造を提案した。graded-bandgap 層には、禁制帯幅の傾斜に基づく強い内蔵電界が存在し、表面付近で励起されたキャリアはドリフトにより素早く接合部に掃き出される。従って表面再結合の効果が緩和され高効率を得られる。理論解析の結果、AM0 で 20% のエネルギー-変換効率を得られることが明らかになった。

今まで行ってきた熱平衡状態からの液相成長では所望の graded-bandgap (GaAl)As は形成できない。本研究で開発した graded-bandgap 形成法は Ga 溶液中での Al の拡散を利用している。現在までに 14% の変換効率を得られている。

3) p-(GaAl)As / p-GaAs / n-GaAs 太陽電池の高効率化

GaAs 太陽電池において表面再結合の効果を緩和するもう一つの方法は、禁制帯幅の大きい窓材料を表面層に設けることである。(GaAl)As は $\alpha > 0.4$ で間接遷移を示すが、厚さが 2 μm 以上になると直接遷移の影響が強くなり、太

太陽電池の光感度は 500 nm 以下の短波長領域で急速に減少する。したがって高効率を得るためには表面層を薄くする必要がある。Ga_{1-x}Al_xAs の厚さと変換効率との関係を理論解析するのに先立ち、今まで知られていなかった (GaAl)As の吸収係数、少数キャリア拡散長などの物性定数を測定した。液相成長による Ga_{1-x}Al_xAs の吸収係数を測定したのは、本研究が最初である。理論解析の結果 p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As が 10 μm では変換効率は 12%、1 μm では 16%、0.1 μm では 20% (AM0) になることが明らかになった。これらの値は graded-bandgap 構造よりも若干小さく、というが、結晶成長が容易であるという利点をもつ。実際に n-doped p-Ga_{0.2}Al_{0.8}As / p-GaAs / m-GaAs 太陽電池を製作し、それらの変換効率を評価したところ、Ga_{0.2}Al_{0.8}As が 0.3 μm では変換効率 19%、10 μm では 15% が得られた。これらの素子の集光特性を検討したところ、現段階では 50 倍集光までは効率が低下しないことが明らかになった。

従来 α の大きな (α > 0.6) p-Ga_{1-x}Al_xAs へのオーミック接触の形成法に問題があったが、本研究では低抵抗が得られ、しかも製作プロセスが容易な新しいオーミック接触形成法を提案し、実験的に確認した。この方法ではフォトリソ技術を用い、p 型オーミック接触を p 型 Ga_{1-x}Al_xAs ではなく、p-GaAs 層へ設けることにより、(GaAl)As の酸化膜による悪影響を除外している。

4) 剝離薄膜法による GaAs 薄膜太陽電池

上記 graded-bandgap (GaAl)As 構造あるいは薄い (GaAl)As を窓として備えた p-(GaAl)As / p-GaAs / n-GaAs 構造により GaAs 太陽電池の高効率化は容易に達成できる。しかし依然として価格の問題が残る。高効率を得るため高度のエピタキシャル技術を用い、しかも GaAs 自体が高価であるためである。幸なことに graded 構造あるいは (GaAl)As / GaAs p-p-n 構造では 1000 倍近い太陽光の集光が可能であり、低コスト化に新しい道を切り開いた。

本研究で開発した剝離薄膜法により太陽電池を形成すれば、高効率で集光が可能となり、しかもバルク型太陽電池よりもさらに発電コストを下げる事が可能となる。

剝離薄膜法では、GaAs基板上にGa_{0.3}Al_{0.7}Asを、さらにその上に必要な太陽電池構造を結晶成長する。その後Ga_{0.3}Al_{0.7}Asを選択エッチング液により取り除き、薄膜太陽電池を剝離する。剝離法により得たGaAs薄膜(約20μm)の結晶性を評価するため、薄膜の移動度、少数キャリア拡散長、EPDを調べた。その結果薄膜の結晶性は、GaAs基板上のGaAs epi層の値とほぼ同じであることが明らかになった。そこでΣn拡散型GaAsホモ接合型薄膜太陽電池、および(GaAl)As/GaAsヘテロ接合型薄膜太陽電池を製作したところ、前者で変換効率11%、後者で13%が得られた。

これまでの剝離薄膜法では一度の結晶成長により一枚の薄膜しか得られない。本研究ではGa_{0.3}Al_{0.7}As, GaAsを何十層も連続的に成長させ、一度の結晶成長および一度の剝離プロセスにより、GaAs薄膜を何十枚も得る方法を考案し、基礎実験を開始している。

5) (GaAl)As/GaAs SH構造型発光ダイオード

(GaAl)As/GaAs SH構造型発光ダイオードは、赤外の光源として応用が期待されながらも、その発光特性については不明な点が多かった。本研究では特に発光機構を詳しく検討したところ、発光過程は伝導帯の底とΣnアクセプタレベル間の遷移ただ一つしか存在しないこと、しかも電流注入レベルが高く、表面層のショット抵抗が無視できなくなるとghost peakが現れることが明らかになった。今まで発光スペクトルに2つのpeakが現れるのは、2つの発光過程が存在するためであるという議論がなされたが、これらは誤りであるという確証が得られた。典型的な発光効率は1% (coatingなし) である。

6) α の大きな($\alpha > 0.5$) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の液相成長法

太陽電池、フォトランズスタおよび剝離薄膜法では α の大きな $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ が要求される。しかしGaに最初からGaAs, Alを添加しておく従来の液相成長法では、Alの酸化が激しく基板全面にわたって均一な $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ を形成することは不可能である。本研究で開発したMixing法では、Alの酸化を防ぐことができたため、均一な成長層を得ることが可能である。今では $\alpha = 0.8$ の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の結晶成長は失敗するはずがないというほど技術が改善された。

12.2 ヘテロ接合電子デバイスの将来

ヘテロ接合の研究はより完全な接合形成へと進んでいる。つまり扱う材料は三元混晶から四元混晶へと移行している。四元混晶では格子定数を一定に保ったまま禁制帯幅のみ変えることが可能である。ただし四元混晶では、概して格子定数が大きく異なるものを扱うため精密な組成制御が要求されるが、現在の液相成長法では組成制御に限界がある。組成制御という観点からすれば、その場観察が可能なMolecular Beam Epitaxy法に期待が持たれる。

ともあれ現時点では、液相成長法による $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ 系があらゆるヘテロ接合の中で最高品質を示す。今後共 $(\text{GaAl})\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合による少数キャリア閉じ込め作用や窓効果を利用した電子デバイスの開発は急がれるであろう。デバイス面からヘテロ接合を眺めると、いまだ信頼性に問題が残されている。ただしこれは半導体レーザや高集光度太陽電池などのように、高エネルギーが集中する場合のみで、一般の電子デバイスでは深刻な問題ではない。

これまでヘテロエピタキシーは次の2つの場合にのみ利用されてきた。つまり(i)ヘテロ接合による電気的特性の向上が望まれる場合、(ii)適当なバルク基板がないため、ヘテロエピタキシーを余儀なくされている場合である。ところが本研究で開発されつつある剝離薄膜法はいずれの目的にも属さない。剝離薄膜法は、異なる物質の物理的あるいは化学的性質の相違を巧みに利用した技術であり、ヘテロエピタキシー技術応用の第3の方法として注目される。

謝辞

本研究は高橋先生の御指導のもとに遂行されたものである。本論文を終るにあたり心から感謝致します。

また日頃の討論を通じて、時には厳しく本研究の盲点を明らかにされ、ある時は暖かく御指導してくださった酒井先生に心から感謝致します。

本学の客員研究員であった当時、剝離薄膜法を直接伝授して下さい、た米国 Carnegie Mellon 大学 Milnes 教授に感謝致します。

研究上の問題点のみに限らず、何かにつけて森泉先生には相談相手になり、ういただきました。心より感謝します。その他吉川助手(現: 千葉大)をはじめ、酒井・高橋研の方々にはお世話になり感謝致します。

本研究は私一人の力ならず、勝川助手(現: NEC)、小倉氏(現: 松下)、杉本君(MI)をはじめ、不平も言わず毎日片腕となり、実験をしてくださった方々の協力があつてこそ成し遂げられたものであり、ここに改めて感謝致します。

さらに走直電顕、EMXの使用に際しては、大木氏(金属)、小林氏(金属)の協力を仰ぎ、心から感謝します。

付録

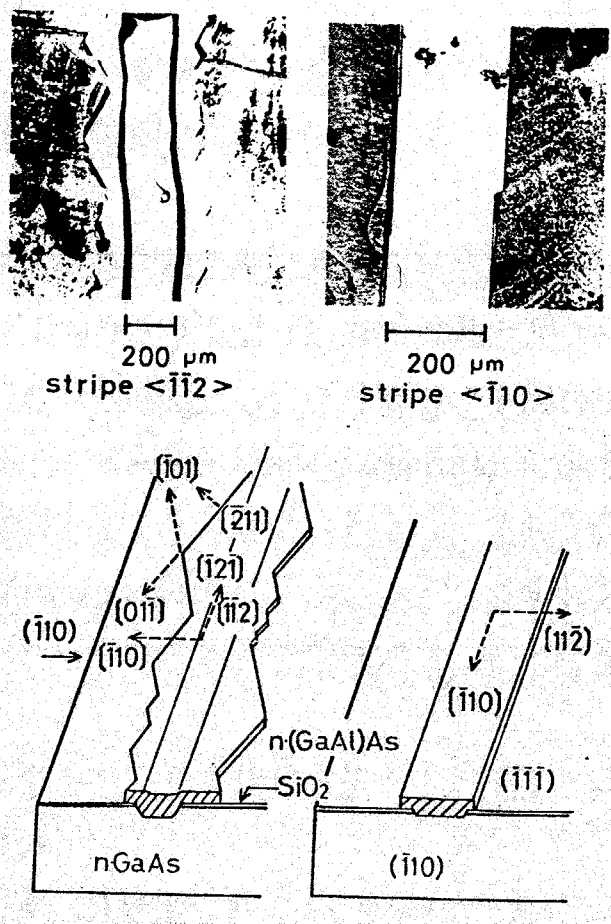
選択液相成長法による (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合トランジスタの形成

(I) 選択液相成長法

はじめに選択成長の基礎的性質について簡単に述べておく。選択液相成長法とは図1に示すように基板を保護膜でおおい、結晶を成長させようとする部分の保護膜を除去して、その部分にのみエピタキシャル成長を行う方法である。本研究では保護膜として SiO_2 スパッタ膜を用い、ホットエッチングによって $50 \sim 200 \mu\text{m}$ のストライプ状の窓を開ける。さらに露出された GaAs 表面を成長炉にそう入る前に $\text{NaOH} (1\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2 (3.5\text{cc}) + \text{H}_2\text{O} (10\text{cc})$ 液でエッチングする。

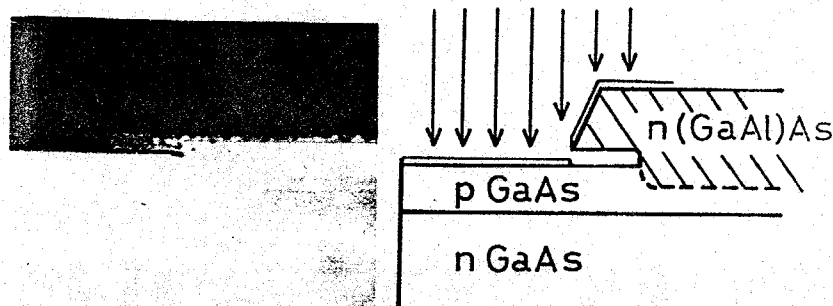
選択成長層の表面状態は、基板の結晶面とストライプの方向に強く依存する。この実験ではすべて (111)B 面を用いた。ストライプの

方向が $\langle 11\bar{2} \rangle$ (つまりへき開の方向に平行) のとき、表面状態は図1(a)のようにのこぎりの歯状になる。一方、ストライプが $\langle \bar{1}10 \rangle$ (へき開方向に垂直) のとき、(b)に示すようにストライプの端部はまったく直線的になる。この結果は、(111)B 面での結晶成長速度は $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ が一番大きいという報告⁽²²⁷⁾



(a) ストライプ $\langle 11\bar{2} \rangle$, (b) ストライプ $\langle \bar{1}10 \rangle$

図1 選択成長層の表面状態と方位の関係



(a) 成長層の劈開断面 (b) ベース電極金属蒸着の際のマスク効果

図2. 選択液相成長における保護膜上への乗りこし成長。

と一致する。いわゆる埋め込み形の選択成長では上記の表面状態は適用できない。結晶成長が進み、成長層の厚さがエッチングにより取り除かれた深さをこえると、保護膜を乗り越して横方向にも成長が起る。この乗り越し部分がストライプ方向に依存する。なお、乗り越し成長した部分は図2(b)に示すように電極金属の全面蒸着の際、接合部分をマスクする役目を果す。ストライプ幅が $50\ \mu\text{m}$ のとき乗り越し部分の幅は $5\ \mu\text{m}$ 程度にできる。このトランジスタ構造ではベースコンタクトとエミッタ接合までの距離が $5\ \mu\text{m}$ となる。

(E) トランジスタの製作方法

選択液相成長法によるフレ-ナ型トランジスタの製作方法として図3に示すA型、B型、C型の3種類が考えられる。

A型；(1) $n\text{-GaAs}$ 基板の上に $p\text{-GaAs}$ の液相成長 ($2\sim 5\ \mu\text{m}$)。 (2) $p\text{-GaAs}$ 成長層表面全体に SiO_2 スパッタ膜をつける ($1000\sim 2000\ \text{\AA}$)。 (3) ホットエッチングによりストライプ状の窓を開ける。 (4) $p\text{-GaAs}$ 表面をエッチングし、(5) その部分に $n\text{-(GaAl)As}$ を選択成長する。この方法では、選択成長サイクル時 $p\text{-GaAs}$ 表面が高温の雰囲気さらされ、熱分解によって表面が損傷を受けやすい。したがって $n\text{-(GaAl)As}$ 層の成長前に $p\text{-GaAs}$ 表面を未飽和溶液で back-etch する必要がある。

B型；この型では、ベース・エミッタ部分を連続選択成長することによりエミ

エミッタ接合の界面状態を改善している。まず、
 (1) ベース領域部分の $p\text{-GaAs}$ 層はエッチングによりすっかり削り落とす。(2) その後、この部分に $p\text{-GaAs}$, $n\text{-(GaAl)As}$ の順に連続的に選択成長を行う。

C型; (1) $n\text{-GaAs}$ 基板の上に $p\text{-GaAs}$, $n\text{-(GaAl)As}$ の連続成長。(2) その上に SiO_2 膜を形成し。(3) ストライプ状の窓を開け、 n , p 層をエッチングにより完全に除去。(4) ベースコンタクト用の $p\text{-GaAs}$ の選択成長。C型の方法では選択成長がベースの活性領域ではなく、ベースコンタクト用としてのみ利用されている。トランジスタの性能を支配しているのはエミッタ接合部と考えられるので、エミッタ接合部が連続成長で得られるC型で最も良好な特性が期待できる。

選択成長を利用したことによる利点は、(1) $p\text{-GaAs}$ ベース層に電極をつけるのが容易である。(2) ストライプ端での乗りこし成長部がベース、エミッタコンタクトの分離に役立つ。(3) ベースコンタクト用の $p\text{-GaAs}$ を厚く、高濃度にドーピングできるため、高周波特性が改善されるなどである。

(Ⅲ) トランジスタの電気的特性

選択成長法によるトランジスタの β は、A型で18、B型で4、C型で50である。A、B型で増幅率が低いのはベース幅が約 $1\mu\text{m}$ であり、拡散長 L_n に比べて十分薄くないためである。A型ではベース幅が back-etch の精度で決定されている。またB型では結晶成長時 SiO_2 膜上部からストライプに向け溶質 (As) の拡散があるため、ストライプ幅が狭ければ狭いほど薄膜が得にくい。C型の β は、第6章で述べたエッチング法によるものと本質的に同じである。

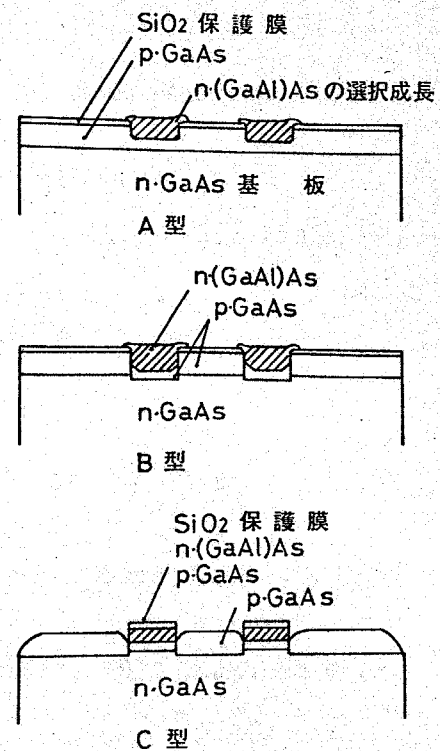


図3. 選択液相成長法による
 ヘテロ接合トランジスタの形成

参 考 文 献

- (1) A.G.Milnes and D.L.Feucht, Heterojunction and Metal-Semiconductor Junctions, Academic Press (1972)
- (2) M.B.Panish and I.Hayashi, IEEE J., QE-S, 210&211(1969)
- (3) H.J.Hovel and J.M.Woodall, J.Electrochem. Soc., 120, 1246 (1973)
- (4) L.W.James, J.Appl.Phys., 45, 1326 (1974)
- (5) M.G.Craford, W.O.Groves and M.J.Fox, J.Electrochem. Soc., 118, 355 (1971)
- (6) 西沢・高倉・浜川, 1975年応物秋季大会予稿集, 22-B-6
- (7) J.J.Coleman, N.Holonyak, Jr., M.J.Ludowise, and P.D.Wright, J.Appl.Phys. 47, No.5, 2015 (1976)
- (8) T.P.Pearsall, B.I.Miller, R.J.Capik and K.J.Bachmann, Appl.Phys.Lett., 28, No.9, 499 (1976)
- (9) R.E.Enstrom, C.J.Nuese, V.B.Ban and T.R.Appert, 1972 Symp. on GaAs, paper 5.
- (10) M.Ettenberg and R.J.Paff, J.Appl.Phys., 41, 3926 (1970)
- (11) F.K.Reinhart and R.A.Logan, J.Appl.Phys., 44, 3171 (1973)
- (12) 関, 川上, 1974年応物春季大会予稿集, 4P-A-1
- (13) R.L.Brown and R.G.Sobers, J.Appl.Phys., 45, 4735 (1974)
- (14) M.A.Afromowitz and D.L.Rode, J.Appl.Phys., 45, 4738 (1974)
- (15) S.Kishino, H.Nakashima, R.Ito, O.Nakada and M.Maki, Proc. of 7th Conf. on Solid State Devices, Tokyo (1975) p303
- (16) G.Schul and Mischel, Appl. Phys.Lett., 26, 394 (1975)
- (17) 西沢, 越野, 電子通信学会 半導体トランジスタ研究会 資料 JSD-74-25
- (18) 馬路, 高倉, 浜川, 1975年応物秋季大会予稿集, 23A-K-1.
- (19) M.S.Abrahams, L.R.Weisberg, C.J.Buiocchi and J.Blanc, J.Materials Science, 4, 223 (1969)
- (20) C.J.Nuese, R.E.Enstrom and M.Ettenberg, Appl.Phys.Lett., 24, 83 (1974)
- (21) R.E.Nahory, M.A.Pollack and J.C.DeWinter, J.Appl.Phys., 46, 775 (1975)
- (22) 太田, 宇理須, 山口, 小島, 尾江, 永井, 野口
1975年応物春季大会予稿集, 1A-C-1.
- (23) Nahory, 1975 IEDM, 21.7
- (24) M.Ettenberg, S.H.McFarlane and S.L.Gilbert, 1972 Symp. on GaAs, paper4.
- (25) H.J.Hovel and A.G.Milnes, IEEE Trans. Electron Devices ED-16, 766, Sept. (1969)
- (26) K.J.Sleger, A.G.Milnes and D.L.Feucht, Proc. Int. Conf. Phys. Chem. Semicond., 1-73 (1970)

- (27) A.G.Milnes and D.L.Feucht, 11th Photovoptaic Specialist Conf. 338 (1975)
- (28) H.Nelson, RCA Rev. 24, 603 (1963)
- (29) A.G.Thompson Phys.Rev.,146, 601 (1966)
- (30) M.B.Panish and H.C.Casey, J.Appl.Phys. 40, 163 (1969)
- (31) H.C.Casey,Jr. and M.B.Panish, J.Appl.Phys. 40, 4910 (1969)
- (32) M.Ettenberg and H.Kressel, J.Appl.Phys. 47, No.4, 1538 (1976)
- (33) M.E.Straumanis and C.D.Kim, Acta.Cryst. 19, 256 (1965)
- (34) 半 導 体 研 究 7, 267 (1971)
- (35) 有 住, 渡 辺, 応 用 物 理 41, 1278 (1972)
- (36) J.S.Harris, Y.Nannichi, G.L.Pearson and G.F.Day, J.Appl.Phys. 40, 4575 (1967)
- (37) D.S.Howarth and D.L.Feucht; Appl.Phys.Lett. 23,7, Oct. (1973)
- (38) J.F.Womac and F.H.Rediker; J.Appl.Phys. 43, 4129 (1972)
- (39) W.G.Oldham and A.G.Milnes, Solid-State Electron. 6, 121 (1963)
- (40) D.T.Cheung, S.Y.Chiang and G.L.Pearson, Solid-State Electron, 18, 263 (1975)
- (41) 関, 渡 辺, 松 井, 1976年 応 物 春 季 大 会 予 稿 集, 27a-H-1
- (42) H.Strack, 1966 Symp.on GaAs, paper28
- (43) R.N.Hall, J.Electrochem. Soc., 110 385 (1963)
- (44) M.B.Panish and S.Sumski, J.Phys.Chem.Solids, 30, 129 (1969)
- (45) M.Ilegems and G.L.Pearson, 1968 Symp. on GaAs p3
- (46) "Applied Solid State Science" Academic Press (1974) p243
- (47) "Applied Solid State Science" Academic Press (1974) p262
- (48) B.I.Miller, E.Pinkas, J.Appl.Phys. 43, 2817 (1972)
- (49) H.F.Lockwood, M.Ettenberg, J.Crystal.Growth, 15, 81 (1972)
- (50) A.Do, T.Asano J.Appl.Phys. 47, 1589 (1976)
- (51) J.M.Woodall, J.Crystal Growth, 12, 32 (1972)
- (52) J.M.Woodall, J.Electrochem.Soc., 118, 150 (1971)
- (53) J.Vilms and J.P.Garett, Solid-State Electron., 15, 443 (1972)
- (54) J.Nishizawa, Y.Okuno etal, J.Crystal Growth, 31, 215 (1975)
- (55) J.J.Daniele, Appl.Phys.Lett., 27, 373 (1975)
- (56) J.M.Blum and K.K.Shih, Proc.IEEE, 59, 1498 (1971)
- (57) K.Kawamura and T.Yamamoto, J.Crystal Growth, 32, 157 (1976)
- (58) M.G.Astles, J.C.H.Birbeck, C.J.Laversuch and M.C.Rowland, J.Crystal Growth, 34, 24 (1976)
- (59) J.Vilms and J.P.Garrett, Solid-State Electronics, 15, 443, (1972)
- (60) M.B.Panish, J.Appl.Phys.,44, 259 (1973)
- (61) 化 合 物 半 導 体 デ バ イ ス. 工 業 調 査 会 P57

- (62) 杉山, 第31回応物大会予稿集 p28 (1970)
- (63) R.Solomon, 1968 Symp. on GaAs. p114
- (64) H.C.Casey, B.I.Miller and E.Pinkas, J.Appl.Phys., 44, 1281 (1973)
- (65) M.Ettenberg, H.Kressel and S.L.Gilbert, J.Appl.Phys., 44, 827 (1973)
- (66) G.A.Acket, W.Nijman and H'.t Lam, J.Appl.Phys., 45, No.7, 3033 (1974)
- (67) M.Ettenberg and C.J.Nuese, J.Appl.Phys., 46, No.8, 3500 (1975)
- (68) T.Kawakami, Japan.J.Appl.Phys., 12, 151 (1973)
- (69) V.Yu.Rogulin, A.S.Filler and A.A.Shlenskii, Sov.Phys.Semicond., 7, No9, 1221 (1974)
- (70) 私信による。
- (71) A.M.Sekela, D.L.Feucht and A.G.Milnes, 1974 Symp.on GaAs
- (72) K-H.Zschauer, 1972 Symp. on GaAs, paper1.
- (73) V.M.Andreev, T.M.Golovner, M.B.Kagan, N.S.Koroleva, T.L.Lyubashevskaya, T.A.Nuller and D.N.Tretyakov, Sov.Phys.Semicond., 7, 1525 (1974)
- (74) 石井, 十河, 田中, 伊藤, 奥, 1973年春季応物大会予稿集, 30a-V-3.
- (75) N.Toyoda, M.Mihara and T.Hara, J.Appl.Phys., 47, No.2, 443 (1976)
- (76) D.T-H.Cheung, Stanford Electron.Lab., Technical Report No.5124-1
- (77) M.H.Norwood, J.Electrochem.Soc., p875 (1965)
- (78) S.M.Sze and G.Gibbons, Appl.Phys.Letters., 8, 111, (1966)
- (79) 内山, 渡辺, 親本著 "×線マイクロアナライザ" 工刊工業新聞社
- (80) Hackett, W.H.Saul and R.H.Dixon, J.Appl.Phys., 43, 2857 (1972)
- (81) W.Shockley, U.S.Patent. 2569347 Sept. (1951)
- (82) H.Kroemer, Proc.IRE., 45, 1535, Nov. (1957)
- (83) S.Brojdo, T.J.Riley and G.T.Wright, Brit.J.Appl.Phys., 16, 133, (1965)
- (84) R.Zuleeg, Hughes Research Labs., Contract NAS 12-5, June (1966)
- (85) D.K.Jadus and D.L.Feucht, IEEE Trans.Electron Devices ED-16 102, Jan. (1969)
- (86) H.J.Hovel and A.G.Milnes, IEEE Trans.Electron Devices ED-16 766, Sept. (1969)
- (87) K.J.Sleger, A.G.Milnes and D.L.Feucht, Proc.Int.Conf.Phys. Chem. Semicond., 1-73 (1970)
- (88) W.P.Dumke, J.M.Woodall and V.L.Rideout, Solid-State Electronics, 15, 1339 (1972)
- (89) Zh.I.Alferov, F.A.Akhmedov, V.I.Korolkov and V.G.Nikitin, Semicond. 2, No.6, 780 (1973)
- (90) M.T.Brian, J.Phys.D:Appl.Phys., 8, 543 (1975)
- (91) 物中, 滝川, 庄野, 1975年応物秋季大会予稿集, 22p-V-8
- (92) 川上著 "電子回路V" p114, 共立全書。

- (93) T.Moriizumi and K.Takahashi, IEEE Trans.Electron Devices, ED-19
152 (1972)
- (94) 小長井, 森泉, 高橋, 電気学会誌, 92-C, No.7, 259 (1972)
- (95) S.Larach, Photoelectric Materials and Devices. New York: Van Nostrand,
1965, p253
- (96) N.J.Turner and W.E.Reese, J.Appl.Phys., 35, 350 (1964)
- (97) W.C.Dash and R.Newman, Phys.Rev., 99, 1151 (1955)
- (98) T.Tsukada, R.Ito, H.Nakashima and O.Nakada, IEEE J. Quantum
Electronics, QE-9, 356 (1973)
- (99) T.Kobayashi and K.Sugiyama, Japan J. Appl. Phys., 12, 619, (1973)
- (100) 電子材料 12, 7 (1974)
- (101) T.Tsukada, J.Appl.Phys., 45, No.11, 4899 (1974)
- (102) L.C.Kravitz, J.F.Womac, F.K.Heumann and H.H.Woodbury, Proc.IEEE.,
61, 7, 891, July (1973)
- (103) 小川, 1972年応用物理学会大会予稿集 30A-H-3
- (104) 飯田, 伊藤, 応用電子物性分科会報告, 45年12月1日, No.340
- (105) K.Heime, U.Konig, E.Kohn and A.Wortmann, Solid-State Electron. 17,
835 (1974)
- (106) K.K.Sih and J.M.Rlum, Solid-State Electronics, 15, 1177 (1972)
- (107) C.T.Sah, R.N.Noyce and W.Shockley, Proc.of IRE. 1228 (1957)
- (108) A.R.Riben and D.L.Reucht, Solid-State Electronics, 9, 1055 (1966)
- (109) D.F.Nelson, M.Gershenson, A.Ashkin, L.A.D'Asaro and J.C.Sarace
Appl.Phys.Lett., 2, 182 (1963)
- (110) K.L.Ashley and F.H.Doerbeck, J.Appl.Phys., 42, 4493 (1971)
- (111) A.G.Milnes and D.L.Feucht, Heterojunctions and Metal-Semiconductor
Junctions, p62
- (112) 半導体研究II, 工業調査会
- (113) J.Nishizawa, Y.Okuno and H.Tadano, J.Crystal Growth, 31, 215 (1975)
- (114) 西沢, 奥野, 日経エレクトロニクス, 1974.2.15, p68
- (115) A.K.Sood, IEDM Tech.Digest, p343, Dec. (1975)
- (116) K.V.Ravi, The Conf.Rec. of the 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.,
p280, May (1975)
- (117) D.N.Jewett, B.H.Mackintosh, W.T.Little, V.E.White and D.A.Yates,
Electrochem.Soc.Spring Meeting (1976) Washington Proc. Int. Symp. on
Solar Energy, p216
- (118) A.K.Sood, G.M.Freedman, R.O.Bell and F.V.Wald, ibid., p227
- (119) C.E.Bleil, J.Crystal Growth 5, 99 (1969)
- (120) H.Kressel, P.Robinson, S.H.McFarlane, R.V.D'Aiello, and V.L.Dalal,
Appl.Phys. Lett. 25, No.4, 197 (1974)

- (121) 伊藤, 中川, 松井, 材料科学 Vol.12, No.5-6, 8 (1975)
- (122) 中川, 松井, 伊東, 電子材料, 1974年10月号, p45
- (123) 松井, 伊藤, 中川, 応用物理, 第45巻, 第1号, p74 (1976)
- (124) A.Hojo, Y.Ikawa and M.Nakagawa, The 8th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, September (1976) Abs.No.141
- (125) 工藤, 玉井, 日本学術振興会第131委員会第79回研究会資料 (51.5.17)
- (126) 工藤, 吉岡, 玉井, 1976年応物秋季大会予稿集 2p-H-3
- (127) T.L.Chu et al, IEDM Tech.Digest, p347, Dec. (1975)
- (128) T.L.Chu, Fall Meeting of Electrochemical Society, extended abstracts, Vol.75-2, p440 (1975)
- (129) T.L.Chu, ibid., Vol.75-2, p455 (1975)
- (130) 斎藤, 藤迫, 伊藤, 中村, 皆川, 徳山, 1976年応物秋季大会予稿集 2a-W-6
- (131) 昭和49年度カンツイン計画委託研究開発成果報告書, 日本電気
- (132) A.G.Milnes, D.L.Feucht, 材料科学, Vol.12, No.5-6, p214 (1975)
- (133) A.L.Fahrenvruch, V.Vashilchenko, F.Buch, K.Mitchell and R.H.Bube, Appl.Phys.Lett. 25, No.10, 695 (1974)
- (134) S.Wagner, J.L.Shay and P.Migliorato, Appl.Phys.Lett. 25, No.8, 434 (1974)
- (135) J.L.Shay and S.Wagner, Appl.Phys.Lett. 27, No.2, 89 (1975)
- (136) R.W.Glew and F.J.Bryant, Thin Solid Films, 29, 269 (1975)
- (137) R.W.Gale, R.W.Clew, and F.J.Bryant, Solid-State Electron. 18, 839 (1975)
- (138) K.Mitchell, A.L.Fahrenbruch and R.H.Bube, J.Vac.Sci.Tech., 12, No.4, 909 (1975)
- (139) 中山, 山口, 松本, 池上, 日置
1976年応物春季大会予稿集 29a-N-2
- (140) 昭和49年度カンツイン計画委託研究開発成果の概要, 松下電器
- (141) 宇田, 吉田, 山下, 1976年応物秋季大会予稿集, 2p-W-4
- (142) 垂井, 1975年電子通信学会全国大会講演論文集 JS2-1. (1975) 3月
- (143) F.Sterzer, RCA Review, 36, 316 (1975)
- (144) C.E.Backus, J.Vac.Sci.Technol., 12, No.5, 1032 (1975)
- (145) R.J.Schwartz and M.D.Lammert, 1975 IEDM Meeting p350
- (146) R.H.Dean, L.S.Napoli and S.G.Liu, RCA Review, 36, 324 (1975)
- (147) R.J.Soukup, J.Appl.Phys. 47, No.2, 555 (1976)
- (148) A.Gover and P.Stella, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-21, No.6, 351 (1974)
- (149) S.R.Dhariwal, L.S.Kothari and S.C.Jain, J.Phys.D. 8, 1321 (1975)
- (150) P.Shah, Solid-State Electron. 18, 1099 (1975)

- (151) T.Matsushita and T.Mamine, 1975 IEDM Meeting p353, Washington
- (152) W.A.Anderson, A.E.Delahoy and R.A.Milano, J.Appl.Phys. 45, No.9, 3913 (1974)
- (153) E.J.Charlson and J.C.Lien, J.Appl.Phys. 46, No.9, 3982 (1975)
- (154) P.L.Pulfrey and R.F.McOuat, Appl.Phys.Lett. 24, No.4, 167 (1974)
- (155) M.A.Green, Appl.Phys.Lett. 27, No.5, 287 (1975)
- (156) R.Singh and J.Shewchun, Appl.Phys.Lett. 28, No.9, 512 (1976)
- (157) R.J.Stirn and Y.C.M.Yeh, Appl.Phys.Lett. 27, No.2, 95 (1975)
- (158) W.A.Anderson and R.A.Milano, Proc.IEEE. January, 206 (1975)
- (159) A.H.M.Kipperman and M.H.Omar, Appl.Phys.Lett. 28, No.10, 620 (1976)
- (160) J.S.Escher and D.Redfield, Appl.Phys.Lett. 25, No.12, 702 (1974)
- (161) D.E.Carlson and C.R.Wronski, Appl.Phys.Lett. 28, No.11, 671 (1976)
- (162) P.H.Fang and L.Ephrath, Appl.Phys.Lett. 25, No.10, 583 (1974)
- (163) T.L.Chu, J.Vac.Sci.Technol. 12, No.4, 912 (1975)
- (164) D.Redfield, Appl.Phys.Lett. 25, No.11, 647 (1974)
- (165) J.B.DuBow, 1975 IEDM Meeting Tech.Digest, 226
- (166) S.W.Lai, The Conf.Rec. of the 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. p398, (1975)
- (167) Y.G.Chai et al., Appl.Phys.Lett. 27, No.4, 183 (1975)
- (168) P.J.Reucroft et al., J.Appl.Phys. 46, No.12, 5218 (1975)
- (169) 関,日経エレクトロニクス, 1975.7.28., p84
- (170) Y.Seki, K.Tanno, K.Iida and E.Ichiki, J.Electrochem.Soc. 122, No.8, 1108 (1975)
- (171) M.Ettenberg, A.G.Sigai, A.Dreeben and S.L.Gilbert, J.Electrochem.Soc. 118, No.8, 1355 (1971)
- (172) 高須, エレクトロニクス '76.4月号, p346
- (173) L.W.James, 1975 IEDM Meeting, Washington 5.4
- (174) S.Wagner, J.L.Shay, K.J.Bachmann and E.Buehler, 1975 IEDM Meeting, Washington
- (175) S.Wagner and J.L.Shay, Appl.Phys.Lett. 26, No.5, 229 (1975)
- (176) 伊藤, 大沢, 神谷, 昭和50年電気学会全国大会 No.445
- (177) K.J.Bachmann, E.Buehler, J.L.Shay, S.Wagner and M.Bettini, J.Electrochem.Soc. 123, No.10, 1509 (1976)
- (178) 斎藤, 松原, 1976応物秋季大会
- (179) M.Wolf, Proc. IEEE. 1246 (1960)
- (180) J.Vilms and W.E.Spicer, J.Appl.Phys. 36, 2815 (1964)

- (181) B.Ellis and T.S.Moss, Solid-State Electronics, 13, 1 (1970)
- (182) S.C.Tsaur, A.G.Milnes, R.Sahai and D.L.Feucht, 1972 Symp. on GaAs paper 16
- (183) G.Cohen-Solal and Y.Marfaing, Conf. Rec. 9th Photovoltaic Specialist Conf., p29 (1972)
- (184) J.A.Hutchby, 11th Photovoltaic Specialist Conf., Arizona, p5 (1975)
- (185) J.A.Hutchby, Appl.Phys.Lett. 26, No.8, 457 (1975)
- (186) J.A.Hutchby, J.Appl.Phys. 47, No.7, 3140 (1976)
- (187) J.A.Hutchby, J.Appl.Phys. 47, No.7, 3152 (1976)
- (188) A.A.Immorlica Jr. and G.L.Pearson, Appl.Phys.Lett. 25, 570 (1974)
- (189) H.Namizaki, M.Nagano and S.Nakahara, IEEE Trans Electron Devices, ED-21, 688 (1974)
- (190) J.Bardeen, F.J.Blatt and L.H.Hall, Proc. of Atlantic City Photoconductivity Conference (1954)
- (191) M.R.Lorentz, '70 IEEE Show
- (192) T.Kawakami and K.Sugiyama, Japan J.Appl.Phys. 12, 1808 (1973)
- (193) W.D.Johnston, Jr. and W.M.Callahan, Appl.Phys.Lett. 28, No.3, 150 (1976)
- (194) A.Y.Cho and J.R.Arthur, Progress in Solid-State Chemistry, 10, Part 3, 157 (1975)
- (195) J.M.Woodall and H.J.Hovel, Appl.Phys.Lett. 21, 379 (1972)
- (196) Zh.I.Alferov, V.M.Andreev, M.B.Kagan, I.I.Protasov and V.G.Trofim, Sov.Phys.Semicond. 4, 2047 (1971)
- (197) V.M.Andreev, T.M.Golovner, M.B.Kagan, N.S.Koroleva, T.L.Lyubashevskaya, T.A.Nuller, and D.N.Tretyakov, Sov.Phys.Semicond. 7, 1525 (1974)
- (198) V.M.Andreev, M.B.Kagan, T.L.Lyubashevskaya, T.A.Nuller and D.N.Tretyakov, Sov.Phys.Semicond. 8, 860 (1975)
- (199) J.Ewan, S.Kamath and R.C.Knechtli, 11th Photovoltaic Specialist Conference. '75. 5/5-8, 5-11
- (200) L.W.James and R.L.Moon, 11th Photovoltaic Specialist Conf. '75. 5/5-8.
- (201) C.C.Shen and G.L.Pearson, IEDM, Washington (1975) 5.4
- (202) L.W.James, Appl.Phys.Lett, 26, 468 (1975)
- (203) L.W.James, IEDM, Washington (1975) 5.1
- (204) 三井,石原,西谷,沢野. 1975秋季応物大会予稿集 24p-A-4.
- (205) H.J.Hovel, J.M.Woodall and W.E.Howard, 1972 Symp. on GaAs, paper 21
- (206) B.Monemar, K.K.Shih and G.D.Pettit, J.Appl.Phys. 47, No.6, 2604 (1976)

- (207) H.J.Hovel and J.M.Woodall, Appl.Phys.Lett. 27, 447 (1975)
- (208) E.Fabre, M.Mautref and A.Mircea, Appl.Phys.Lett. 27, 239 (1975)
- (209) L.Jastrzebski, J.Lagowski and H.C.Gatos, Appl.Phys.Lett. 27, 537 (1975)
- (210) J.M.Woodall and H.J.Hovel, ECS Fall Meeting (1973) Abst.291.
- (211) 高須, エレクトロニクス, '76.4, p346
- (212) J.M.Woodall and H.J.Hovel, J.Vac.Sci.Technol., 12, No.5, 1000 (1975)
- (213) P.Vohl, IEEE Trans.Electron Replica ED-14, 26 (1967)
- (214) A.G.Milnes and D.L.Feucht, 11th Photovoltaic Specialist Conf. 4.17 (1975)
- (215) M.S.Abrahams and C.J.Buiocchi, J.Appl.Phys., 36, No.9, 2855 (1965)
- (216) S.Komiya, K.Akita, Y.Nishitani, S.Isozumi and T.Kotani, J.Appl.Phys. 47, No.7, 3367 (1976)
- (217) M.Ettenberg and R.J.Paff, J.Appl.Phys. 41, 3926 (1970)
- (218) R.L.Brown and R.G.Sobers, J.Appl.Phys. 45, No.11, 4735 (1974)
- (219) S.Timoshenko, J.Opt.Soc.America, 11, 233 (1925)
- (220) S.C.Tsaur, A.G.Milnes, R.Sahai and D.L.Feucht, 1972 Symp. on GaAs, paper 16
- (221) E.A.Ulmer, Jr., Solid-State Electron. 14, 1265 (1971)
- (222) J.C.Dyment, Y.C.Cheng and A.J.Spring Thorpe, J.Appl.Phys. 46, 1739 (1975)
- (223) 教村, 藤原, 井上, 1974 応物秋季大会予稿集 10a-Q-8.
- (224) W.N.Carr and J.R.Biard, J.Appl.Phys. 35, 2776 (1964)
- (225) M.D.Struge, Phys.Rev.127, 768 (1962)
- (226) Dale E.Hill, J.Appl.Phys. 36, 3405 (1965)
- (227) Y.Ishibashi and M.Yamaguchi, Japan J.Appl.Phys. 9, 1007 (1971)

発表論文

i) 正論文

- 1) M.Konagai and K.Takahashi,
 "(GaAl)As-GaAs heterojunction transistors with high injection efficiency"
 J.Appl.Phys., 46, (1975) 2120
- 2) M.Konagai and K.Takahashi,
 "Graded-band-gap $p\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As-nGaAs}$ heterojunction solar cells"
 J.Appl.Phys., 46, (1975) 3542
- 3) M.Konagai and K.Takahashi,
 "Theoretical analysis of graded-band-gap gallium-aluminum arsenide/
 $p\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As/pGaAs/nGaAs}$ solar cells"
 Solid-State Electronics, 19, (1976) 259
- 4) A.Lastras-Martinez, M.Konagai and K.Takahashi,
 "Heterosurface GaAs light-emitting diodes"
 Int.J.Electronics, 38, (1975) 641
- 5) A.Lastras-Martinez, M.Konagai and K.Takahashi,
 "Observation of ghost peaks in GaAs single-heterostructure light
 emitting diodes", J.Appl.Phys., 47, (1976) 1549
- 6) A.Lastras-Martinez, M.Konagai and K.Takahashi,
 "The electroluminescent properties of Zn-diffused SH GaAs light-
 emitting diodes", Int.J.Electronics, 40, (1976) 241
- 7) 小長井, 森泉, 高橋,
 "ヘテロ接合トランジスタの交流解析"
 電気学会論文誌, vol.92-C, No.7 (1972)259
- 8) 小長井, 高橋,
 "液相成長法による GaAs-(GaAl)As ヘテロ接合トランジスタの形成"
 電気学会論文誌, vol.94-C, No.7 (1974)141
- 9) 小長井, 高橋,
 "グレイデッドバンドギャップヘテロ接合の基礎的解析と光検出器への応用"
 電気学会論文誌, vol.95-C, No.3 (1975)69
- 10) 小長井, 小倉, 高橋,
 "剝離薄膜 GaAlAs/GaAs 太陽電池"
 応用物理, 第45巻, 第6号 (1976)530

ii) Short note

- 1) Y. Amemiya, M. Konagai and Y. Sakai,
"Mixed crystal tunnel diode", Japan J. Appl. Phys. 12, 3, (1973) 480

iii) Conference

- 1) M. Konagai and K. Takahashi,
"High efficient graded-bandgap heterojunction solar cells"
147th Meeting, The Electrochem. Soc. Abst. No 212
Toronto, Canada, May 11-16.
- 2) M. Konagai and K. Takahashi,
"High efficient graded-bandgap $p\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/p\text{GaAs}/n\text{GaAs}$ solar cells"
1975 IEDM Meeting. December, Washington. 5-3
- 3) M. Konagai and K. Takahashi,
"Thin film GaAlAs/GaAs solar cells by peeled film technology"
Electrochem. Soc. Meeting, May (1976) Washington
Proc. International Symposium on Solar Energy, (1976) 154

iv) 解説記事

- 1) 小長井, 高橋, "光センサ(I)",
電子材料 (1976) 8月号, P110
- 2) 小長井, 高橋, "光センサ(II)",
電子材料 (1976) 9月号, P109
- 3) 小長井, 高橋, "ヘテロエピタキシャル技術",
電子材料 (1976) 3月号, P49
- 4) 小長井, 高橋, "GaAs 太陽電池の現状",
エレクトロニクス, 寄稿中.

v) 研究会

- 1) 小長井, 森泉, 高橋, 「超高利得ヘテロ接合光トランジスタ」
電子通信学会, 半導体・トランジスタ研究会資料 JSD72-49 (1973-01)
- 2) 小長井, 森泉, 高橋, 「選択液相成長法によるヘテロ接合トランジスタの製作」応用電子物性分科会, No. 355 (1973) 9月21日, P21
- 3) 小長井, 高橋, 「Graded Bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ ヘテロ接合型太陽電池」
電子通信学会, 半導体・トランジスタ研究会資料 JSD74-10 (1974-05)
- 4) 小長井, 高橋, 「Graded-band-gap ヘテロ接合の光検出器への応用」
応用電子物性分科会 No. 360 (1974) 9月
- 5) M. Komagai and K. Takahashi 「Graded-Band-Gap $Ga_{1-x}Al_xAs$ -GaAs Heterojunction Solar Cells」
日本学術振興会, 薄膜第131委員会, 第72回研究会資料(49.12.10), P21
- 6) 小長井, 高橋, 「GaAs 薄膜太陽電池」
電子通信学会, 技術研究報告 JSD76-40 (1976) 9月27日.

vi) 講演会

a) ヘテロ接合トランジスタに関し 25件.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1) 電気学会全国大会 (1972) P336 | 2) 応用物理秋季大会 (1973) 19a-L-7 |
| 3) 応用物理春季大会 (1974) 1a-M-12 | 4) 応用物理秋季大会 (1975) 22p-B-7. |
| 5) 応用物理秋季大会 (1976) 1a-W-10 | |

b) ヘテロ接合太陽電池に関し 7件

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1) 応用物理春季大会 (1974) 1P-M-2 | 2) 応用物理秋季大会 (1974) 10p-Q-5 |
| 3) 電子通信学会全国大会 (1975) J2-9 | 4) 応用物理秋季大会 (1975) 22a-B-13 |
| 5) 応用物理春季大会 (1976) 29a-N-11 | 6) 応用物理春季大会 (1976) 29a-N-12 |
| 7) 応用物理秋季大会 (1976) 2p-W-5 | |