T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

(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

388499

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Siで形成されているのが明らかになる。これほどまでにSiが利用されるのは、Si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Si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Si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Si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Si素子の性能が限界に達しつつあることも確かであり、ここ数年Si以外の材料で特性向上を望もうとする動きが強い。

Si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った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志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Panishらは、格子定数がほぼ一致する似たもの同志のヘテロ接合－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) (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合(フォト)トランジスタ、(2) (GaAl)As/GaAs 太陽電池および (3) (GaAl)As/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(GaAl)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 (GaAl)As/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。(GaAl)As/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一応の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, (GaAl)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向を探った。

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) $x<0.4$ 103
5·3·3 製作過程(II) $x>0.4$ 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 収集効率スペクトルの解析 154
8·2·2 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 理論との対応 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 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 剥離薄膜法によるGaAs薄膜太陽電池の開発 209
10·1 はじめに 209
10·2 剥離薄膜法の意義 210
10·3 GaAs, (GaAl)As薄膜形成のための液相成長法 212
10·4 剥離薄膜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 ヘテロ接合型太陽電池 223
10·5·3 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合薄膜の曲率 224
10·6 剥離薄膜太陽電池の特性 227
10·6·1 Zn拡散型太陽電池 227
10·6·2 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合型太陽電池 228
10·7 今後の剥離薄膜法 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けばれてはいるものの、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(GaAl)As/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(GaAl)As/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すでに久しいが[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, Panishらによって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、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。(GaAl)As/GaAs系を用いたDH半導体レーザおよびheterofaca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って2つに分類される。つまり、(i)半導体レーザ, heterofaceの太陽電池のようにヘテロ接合の電気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って接合の特性を悪化させてしまい、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って発生する misfit dislocation およびヘテロ界面から成長層に向ってのびる 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 などの具体例を引用しながら述べる。

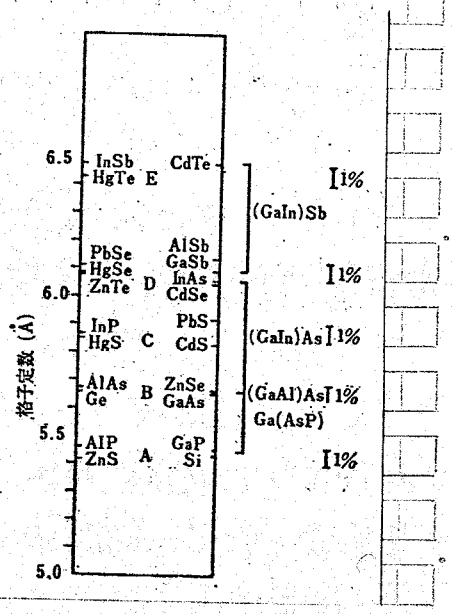


図1・1 代表的な半導体の格子定数の関係図

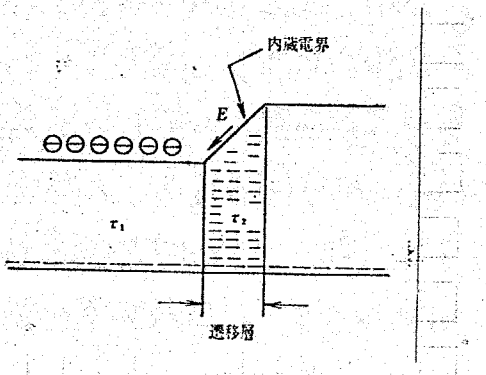


図1・2 ヘテロ接合による電子の閉じ込め作用。graded 層でのライフタイムでは $1/\tau_2 = 1/\tau_1 + 1/\tau_D$ となる。τ_D は電子が dislocation にトラップされて再結合する場合のライフタイム。

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

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、いうなれば界面での 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て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している。一方、両物質間の格子定数の不整合によって 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 層内での再結合速度 s を算出することができ、bulk 内での拡散長 L、拡散定数 D を用いて、$s < D/L = L/\tau$ 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 $s > D/L$ 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、$s < D/L$ なる条件は、両物質の禁制帯幅 G と格子定数 a にのみ依存し、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、$s < D/L$ なる条件は、

$$\frac{dG}{da} > 4\left(\frac{kT}{g}\right)\frac{L}{a^2} \qquad \cdots\cdots (1)$$

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、$L = 4\,\mu m$ と仮定した時の(1)式の右辺 $4(kT/g)L/a^2$ を表しており、図1・3において両物

質を結んだ線の傾き（$\Delta G/\Delta a$）がくさびの内側に入っていれば、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 ≧ 4 μm 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 SH 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 を窓としてもつ 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て、

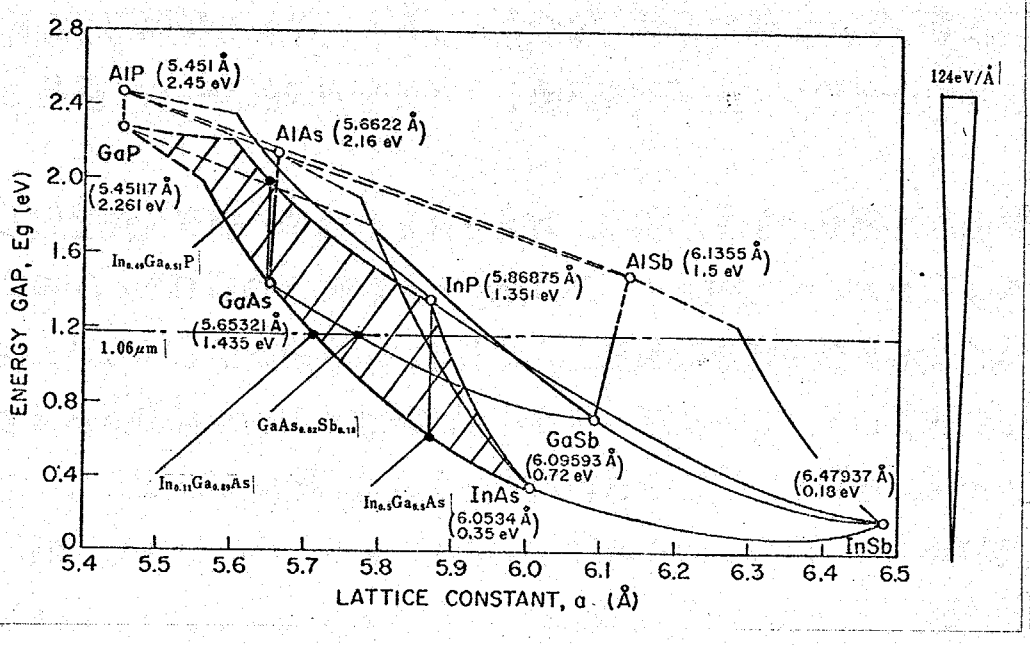


図1・3　Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の格子定数と禁制帯幅 Eg.(G) との関係。2点を結ぶ線の傾きが右側に示すくさびの傾きよりも大きければ、少数キャリアの閉じ込めが可能である。

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$In_{0.49}Ga_{0.51}P$まで、InP基板を用いればInP から$In_{0.5}Ga_{0.5}As$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る。たとえばGaPとInPは格子定数の不整合が7%ある。$In_{1-x}Ga_xP$-GaAsでヘテロ接合を形成した場合、$x \fallingdotseq 0.51$で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$\fallingdotseq 0.14\%$存在することになり、この値はGaAs, AlAs間の不整合$\fallingdotseq 0.13\%$とほぼ同じ値になる。実際GaAs上に気相成長でxの異なる$In_{1-x}Ga_xP$を成長させ、各組成でのphotoluminescenceの強度を測定すると0.51～0.52の間で発光強度が最も強くなり、xがどちらかに0.01ずれると減少の傾向を示すようになる[9]。GaAlAs/GaAsヘテロ接合の整合がよいといわれながらも、$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$-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、場合によって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（～20μm）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～10^8 dyne/cm² 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 $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ 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-$Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ 薄膜の曲率測定により、$x=0.36$ に対して歪が最小になる y の値は $y=0.0066$ となり、その時の Ga 溶液中の P の濃度は $(1.9\sim2.7)\times10^{-5}$ 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、2μm 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、$Ga_{0.76}Al_{0.24}As$ に対して GaAlAsP の膜厚 t < 2.7μm 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って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研を中心に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(~600°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。

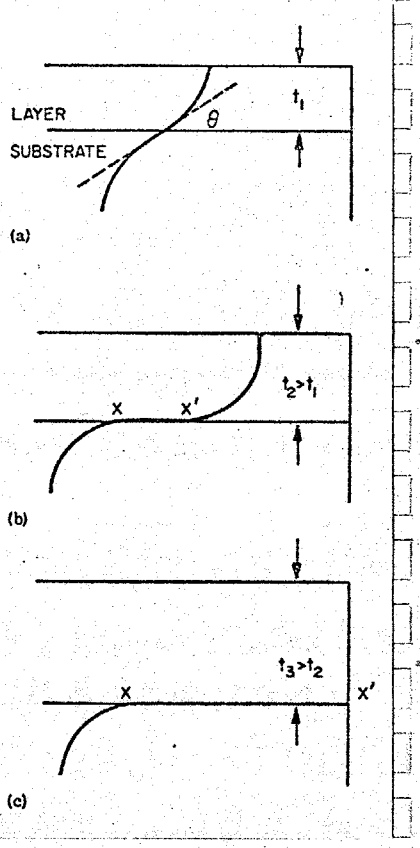


図1·4 基板からのdislocationの伝搬と成長層の厚さとの関係

(ii) $In_{1-x}Ga_xP$, GaP_ySb_{1-y}, $Al_xGa_{1-x}P$

可視用半導体レーザとして$In_{0.49}Ga_{0.51}P/Ga_{0.4}Al_{0.6}As$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($\lambda=6380$Å, $I_{th}=2500A/(m^2, 77K)$[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。この他、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$In_{1-x}Ga_xP/GaP_ySb_{1-y}$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$Al_xGa_{1-x}P/GaP$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$GaAs_{1-x}P_x$および$In_xGa_{1-x}As$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にしかな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 dislocationのために、成長方向に対してinclined dislocation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てしまえば、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)のモデルに従っているとすれば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。

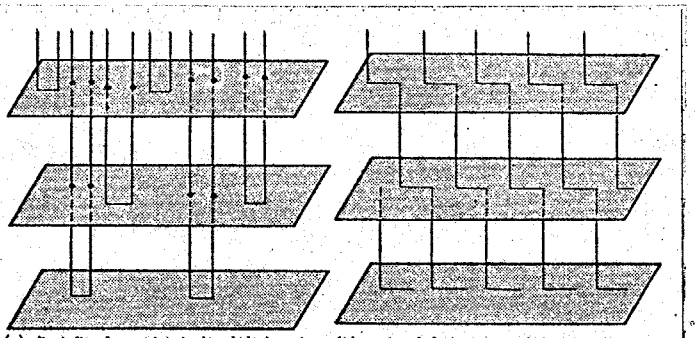


図1・5 graded層内でのdislocationの伝搬

$In_xGa_{1-x}As$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、Naeseらは$GaAs$, $In_{0.23}Ga_{0.77}As$ p-n接合の間に20 μm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

ダイオードを得ており[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桁以上高くなっている。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ため、InGaAsPを20μm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1μm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、界面準位のな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シャ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。

- ヘテロ接合(フォト)トランジスタ(第4、5、6章)
- 太陽電池
  - Graded-Bandgap(GaAl)As/GaAs太陽電池(第8章)
  - p(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs太陽電池の高効率化(第9章)
  - 剥離薄膜法によるGaAs薄膜太陽電池 (第10章)
- (GaAl)As/GaAs発光ダイオード (第11章)

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シャル障壁の高さが異なる。同図に示したn-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAs構造では、p-GaAsベース領域が正孔に対して深いポテンシャルの井戸となっており、

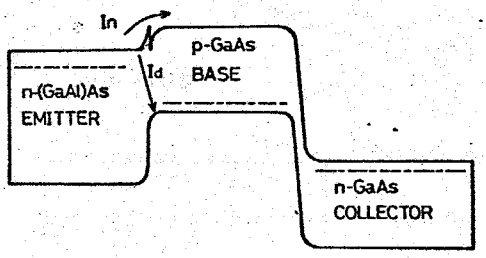


図1・7 n-(GaAl)As/p-GaAs/n-GaAsヘテロ接合(フォト)トランジスタのエネルギーバンド構造

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、エミッタ注入効率はほぼ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/n·GaAs太陽電池の高効率化、(iii) 剥離薄膜法による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 Si 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Si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Si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

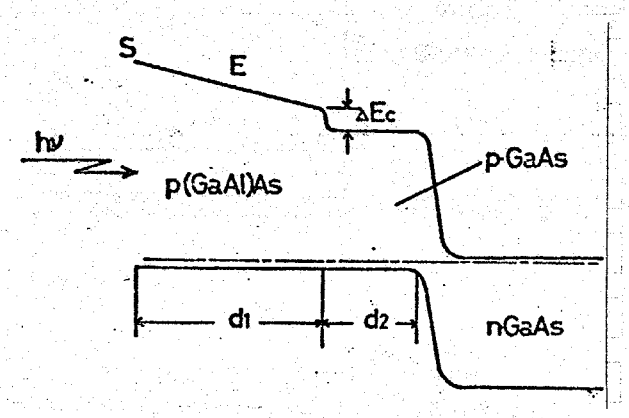


図1・8 graded-bandgap P·(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs太陽電池のエネルギーバンド構造

造を提案し、理論解析により高効率が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×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。

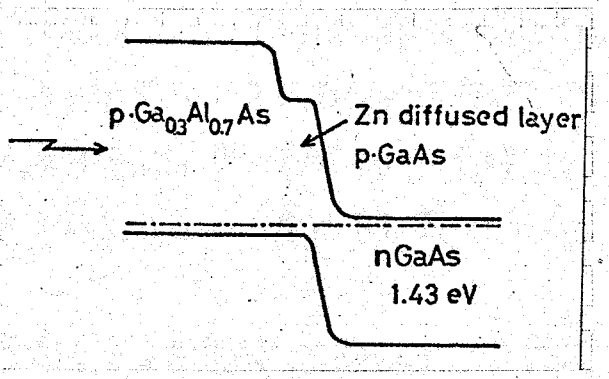


図1·9. P(GaAl)As/PGaAs/n·GaAs 太陽電池のエネルギーバンド構造

(iii) 剥離法による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、Si単結晶でさえ疑問視されてきた。しかしながら1つ

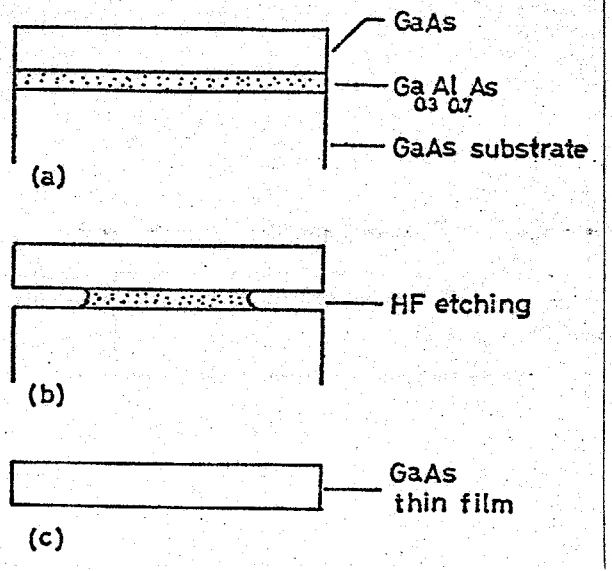


図1·10 剥離法によるGaAs薄膜の形成

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すと、(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。n·(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すぐ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/p·GaAs/n·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はなく、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

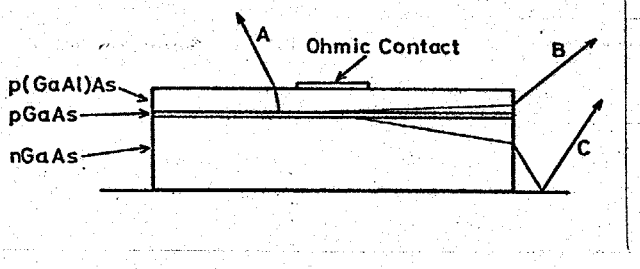


図1·11 発光ダイオードの構造

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 μm 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、本研究で開発されつつある剥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]から始まったが、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に改良を重ね、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、最近のエピタキシー技術の発展により、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が得られ、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。

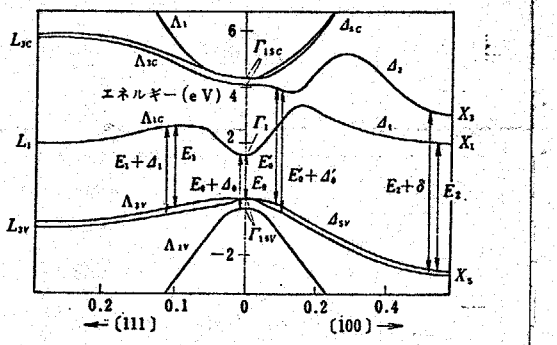
2・2 (GaAl)As, GaAsの基礎物性

GaAsはzinc blend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原子に移っている。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にはこのイオン性に起因する。すなわち、電界によって偏極を生じ、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ったふるまいを示す。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<100>方向にある伝導帯の第二の極小帯下端と<000>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"の原因になっている。

(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



E_0 : 1.427±0.001 (eV)　　E_0' : 4.46±0.018 (eV)
$E_0+\Delta_0$: 1.761±0.003　　$E_0'+\Delta_0'$: 4.64±0.018
E_1 : 2.898±0.002　　E_2 : 4.99±0.02
$E_1+\Delta_1$: 3.125±0.003　　$E_2+\delta$: 5.345±0.04

図2・1 k・p法によるGaAsのバンド構造(*)

* 詳しくはref. (29), (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。

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

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

両曲線の交点，つまり$E_{g\alpha} = E_{gi} = E_c$の値は1.903eV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1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$0.35 < x_c < 0.40$，$1.87 < E_{gc} < 1.97eV$という結果を得ており，もっとも妥当な値として$x_c = 0.37$，$E_{gc} = 1.92eV$であるとしている。

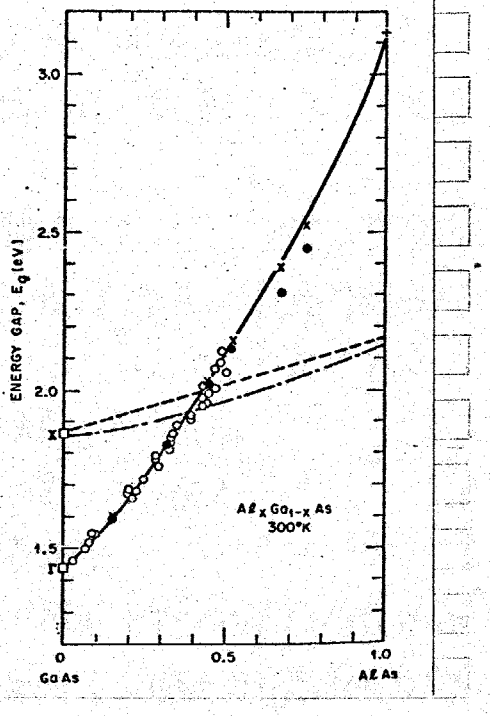


図2・2 $Ga_{1-x}Al_xAs$の禁制帯幅．

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°～900°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

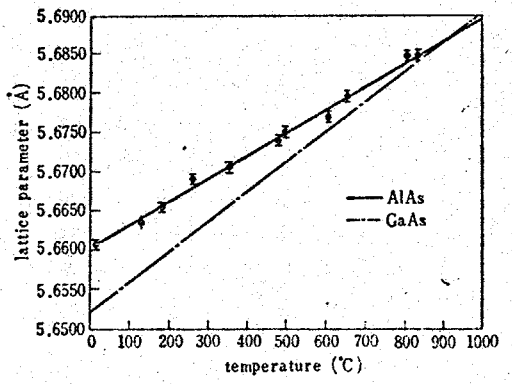


図2・3 GaAsとAlAsの格子定数

る。結局格子定数の不一致に伴って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　　$\alpha_{GaAs} = 6.86 \times 10^{-6}/°C$

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

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$Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ヘテロ接合において、実際に界面再結合速度$S_{inter.}$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$S_{surface.}$と比較すると3～4桁小さくなっている。またここに記されている

$S_{inter.} = 4 \times 10^3$ cm/sec　… $Ga_{0.75}Al_{0.25}As/GaAs$

$S_{inter.} = 8 \times 10^3$ cm/sec　… $Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs$

(参考; $S_{surface} = 10^7 \sim 10^8$ 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によるものであろう。

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になりやすい。つまり市販されているmelt grown

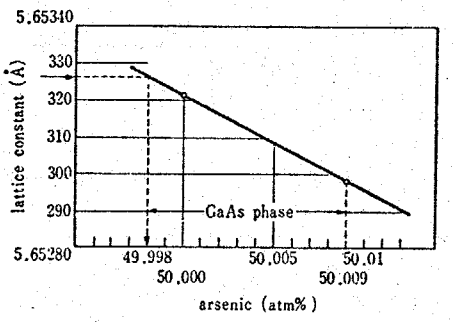


図2·4 GaAsの格子定数とAsの割合

GaAsはAs richになっている。As richの場合はGaの空格子点ができていると考えられる。一方Ga溶液からの液相成長法では、溶液自体がGa richになっているために、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いる[34][35]。図2·5にHarris[36]らによる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)。

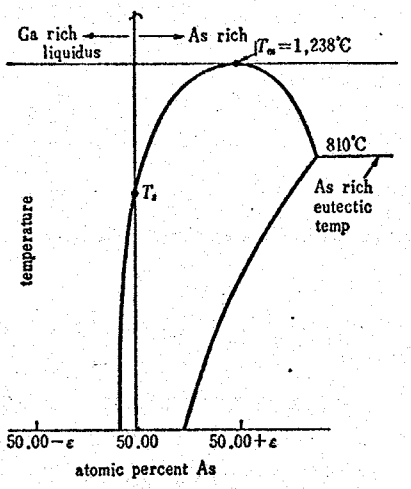


図2·5 Ga-As相図の中央微細構造

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なように、GaAsとAlAsの格子不整合は無視できる程度に少ない。従ってエネルギー帯構造はAndersonの理想モデルに従うものと考える。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、伝導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Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体

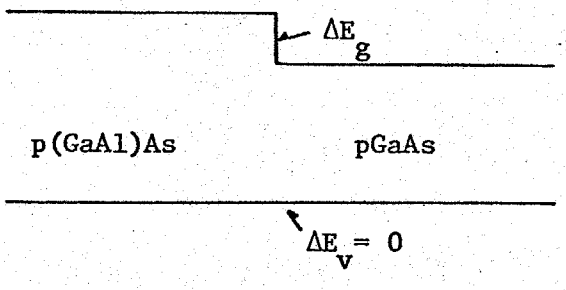


図2·6 p-(GaAl)As/pGaAs接合. $\Delta E_v = 0$

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$\Delta E_c \gg \Delta E_v$となっている。

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]によって報告されている。本研究においてもn-GaAs($1.4\times10^{17}/cm^3$)基板上にundoped n-$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$を成長させ、その電流-電圧特性を測

表2-1 n(GaAl)As/pGaAs接合によるΔE_c, ΔE_vの測定

x	$E_g(x)$ (eV)	$\chi(x)$ (eV)	$\Delta\chi=\Delta E_c$ (eV)	ΔE_g (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

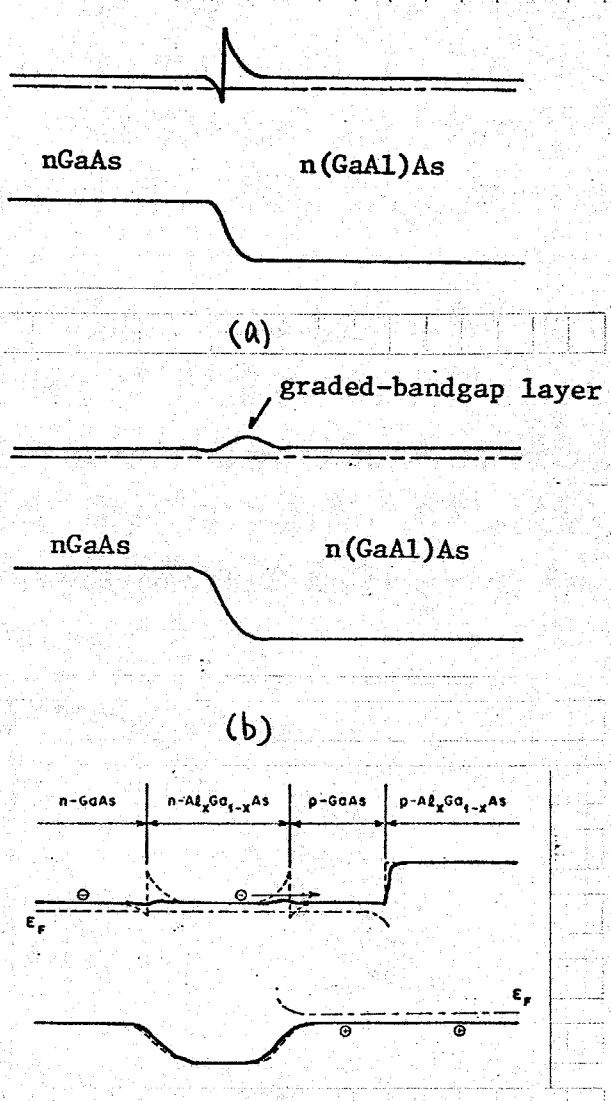


図2-7 (GaAl)As/GaAsヘテロ接合のエネルギー帯構造 (a) n-n接合 Andersonの理想モデル (b) graded-bandgapモデル (c) 実際的なDHレーザのバンド構造

定したがやはり整流性はみられなかった。また半導体レーザでは n^+GaAs/n·(GaAl)As/P·GaAs/P·(GaAl)As/P·GaAsの構造をしており、やはりn·(GaAl)As/n·GaAs接合が内在しているが、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（ポテンシャル障壁）の影響が外部に現れないのだろうか。1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100Å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1000Å程度にもなりうる。最も妥当な説明は、界面で組成がgradedに変化して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に変化して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] 最近になって Cheung ら[40] は簡単化したバンドモデルによって P·GaAs/n·(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 P·GaAs, n·$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ 界面に graded 層が l Å存在する場合の伝導帯の形を表わしており、l = 1000Åならばスパイクが消滅して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て解析したが、図2·19では n·(GaAl)As のキャリア濃度をパラメータとしている。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 $\sim 10^{17}/cm^3$, ベースのキャリア濃度 $\sim 10^{18}/cm^3$ であることを考慮して同図を検討すると、

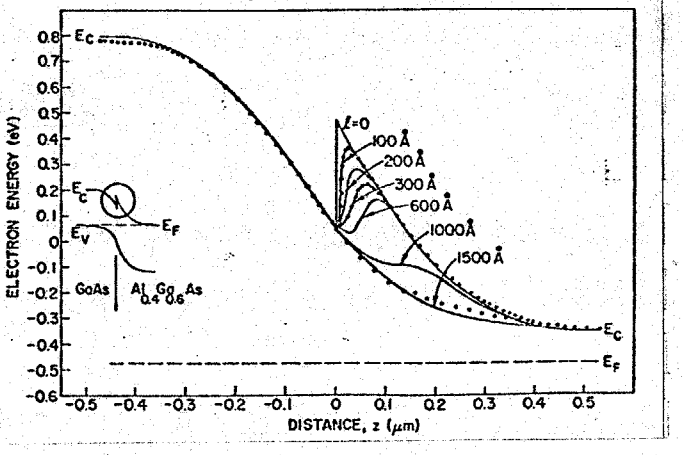


図2·8 P·GaAs/n·$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ 界面で組成がgradedに変化しているとして計算した場合の伝導帯の構造。l：graded領域の厚さ。$N_A = N_D = 5\times10^{15}cm^{-3}$, $\Delta E_c = 0.47eV$.

$l \geq 100$ Åであればスパイクがまっ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基板上に(GaAl)Asを液相成長法により形成する場合を考えてみる。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$Ga_{1-x}Al_xAs$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 溶液とは平衡が保てない。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。

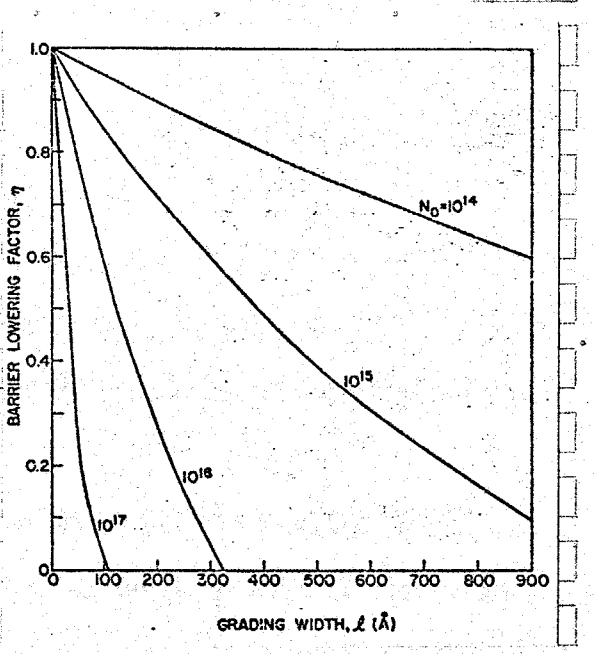


図2-9 graded領域の厚さlと障壁の高さの減少率との関係。n-$GaAs_{0.6}Al_{0.4}As$のキャリア濃度がパラメータ。N_A(p-GaAs)$=10^{18}cm^{-3}$一定。

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てしまう場合が多いので、はじめにこの区別を述べる。

融液成長はGaAsの融点 $T_m = 1238 \pm 3$°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な不純物のふるまいもbulk GaAsとは異なっている。

GaAsはかつてマジック・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、エッチピットのまったくない(dislocation free)完全結晶[41]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であろうか。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って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プして、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、その後ドープ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 Si である。Si 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 $10^{13}/cm^3$ まで低下させることが可能であり、比較的低キャリア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っていれば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、エピ層の上面は、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て、エピ層上面は (100) にほぼ平行になる。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。（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、トラップが多く周波数特性に影響を及ぼしている。ref (12)

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]にみることができる。Ga-Al-As系については、Panish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℃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

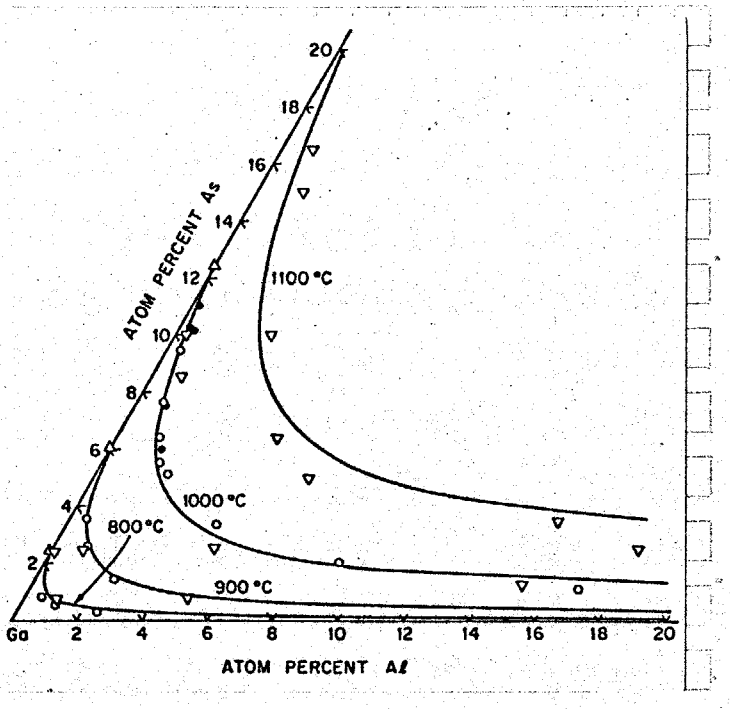


図2・10 Ga-Al-As系溶解度曲線

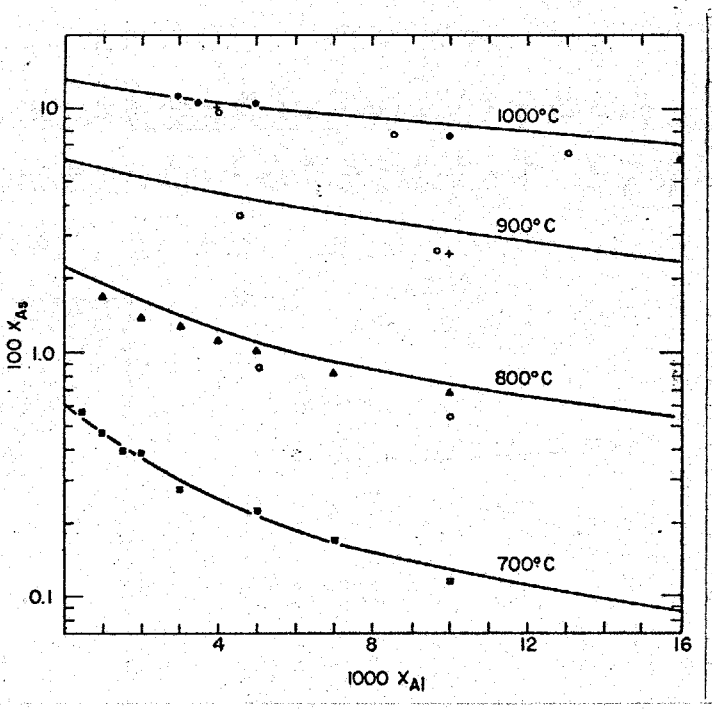


図2・11 Ga-Al-As系溶解度曲線。
図2・10をもとに、Al-Asの関係をとりだしたものである。

化が起こっている。たとえば、800℃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、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な成長をする。図2・12 は Ga 溶液中の Al 濃度を一定に保っても、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 へ 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、その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って 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。

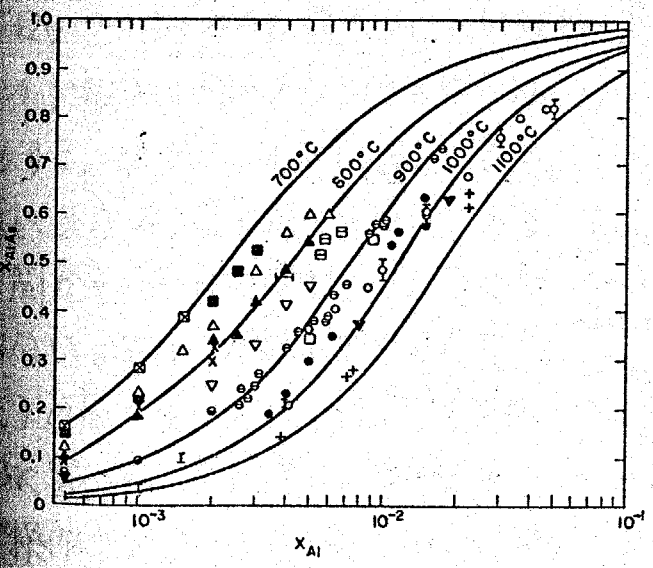


図2・12 溶液中の Al の atom % と結晶組成の関係

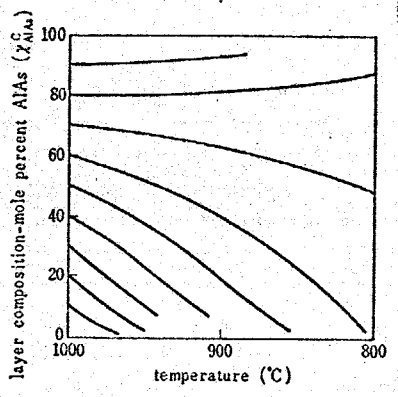


図2・13 (GaAl)As 結晶組成の成長温度による変化

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解け込ませた後、基板結晶を溶液と接触させて冷却し、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出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6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。組成の異なった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て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

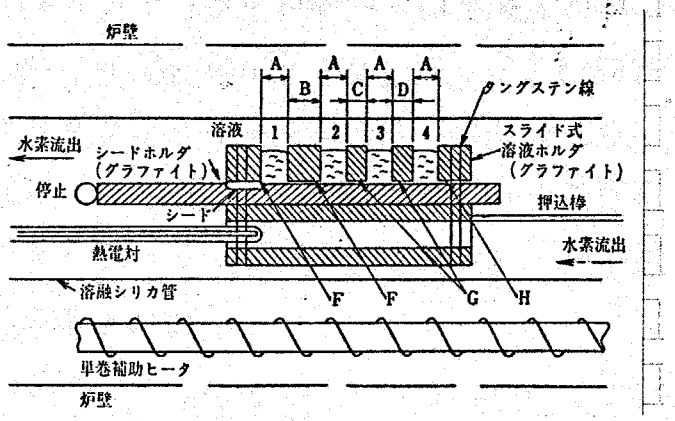


図2・14 Hayashi, Panish による多層成長装置

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.Pinkas.	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	ペルチェ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てある。最後の層成長が終った時点で、基板はGa溶液から離されて、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がにげて表面が荒れる。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は蒸気圧が低いためキャリア濃度制御が容易であり、しかも異なった溶液間で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共に亜族元素であり、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、少量ドープするだけで $n \geq 10^{18}/cm^3$ となり、キャリア濃度の制御が困難で、しかも3・6・1節で述べるように異常成長もみられる。Siは高温(900°C以上)でn型、それ以下の温度でp型となる。Znは拡散係数が大きいので拡散型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て、Snの

表2・3 GaAsのドーピング元素

ドナー		アクセプタ	
元素名	E_d (eV)	元素名	E_a (eV)
Ge (両性)	0.006 : E_d 0.08 : E_a	Cd	0.021
		Zn	0.024
Si (両性)	0.002 : E_d 0.026 : E_a	Mg	0.012
		Mn	0.096
Sn (両性)	0.006 : E_d	Li	0.024 0.143
	0.20 : E_a	Cu	0.023 0.15 0.24 0.51
S	0.006		
Se	0.006		
Te	0.003		

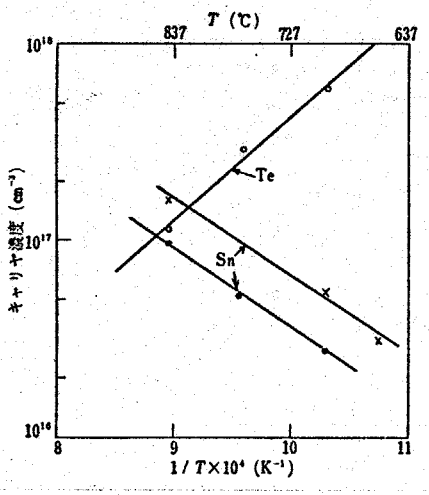


図2・15 Sn, Teドーピングレベルの温度依存性

場合には増加している。これは一般にTeの場合はAs格子点を置換し、ドナとして働くので、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反し、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$Sn_{(As)}$のアクセプタ濃度が減少し、Ga格子点を置換するドナ$Sn_{(Ga)}$が相対的に増加するために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てよく、特に問題点はない。図2.16に$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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、治具間の化学反応による汚染のため、ドープした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くてはならない。最後まで不純物として残るのは、O, Si, Cu, Cなどである。Oはもちろん酸素及びそ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プされる量（偏析係数）は少なくなる（図2.17）。Siは石英管から出てくると考えられる。またCuも石英管その他から

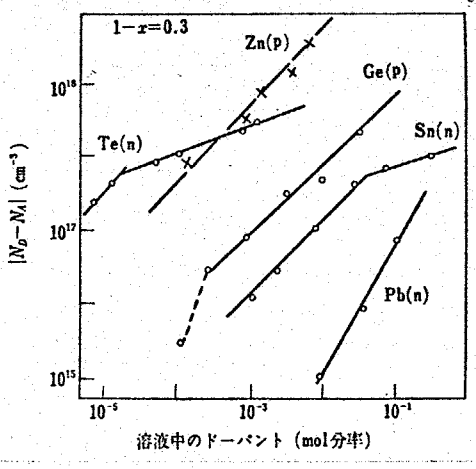


図2.16 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$中のドーピングレベル

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～7N）であるが、Ga の仕込み量が GaAs、Al などに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って back-ground contamination を $5\times10^{15}/cm^3$ 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ても高純度の結晶を作ることが可能である。

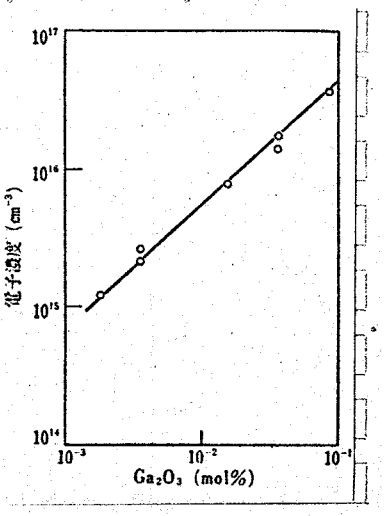


図2·17 Ga_2O_3 濃度とキャリア濃度の関係。偏析係数は高温ほど小さい。

最後に GaAs における不純物レベルを図2·18 に示す。

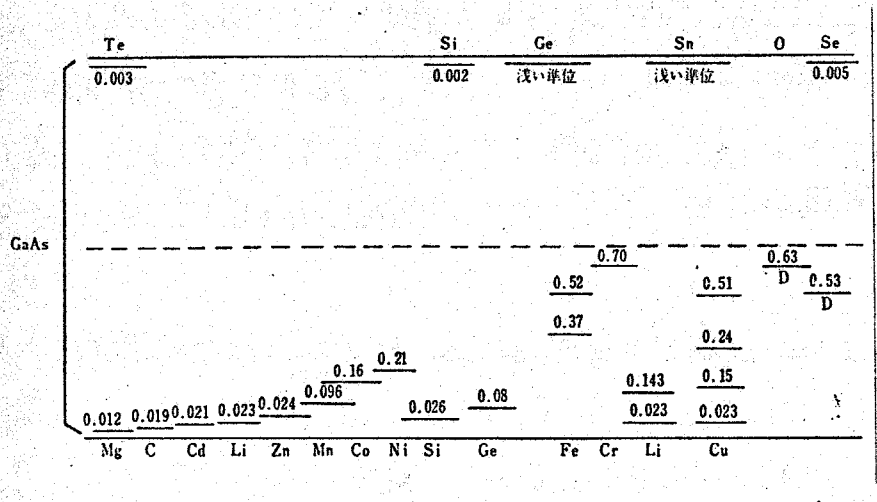


図2·18 GaAs 中での不純物のイオン化エネルギー準位。300K.

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

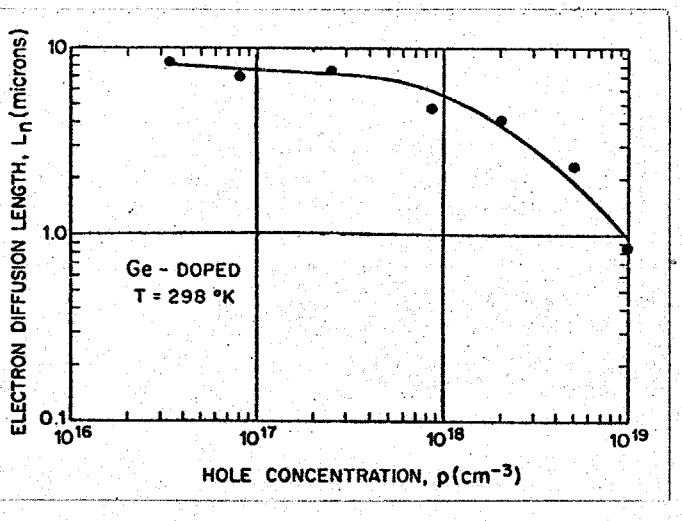


図2・19 Ge ドープ p-GaAs における電子拡散長

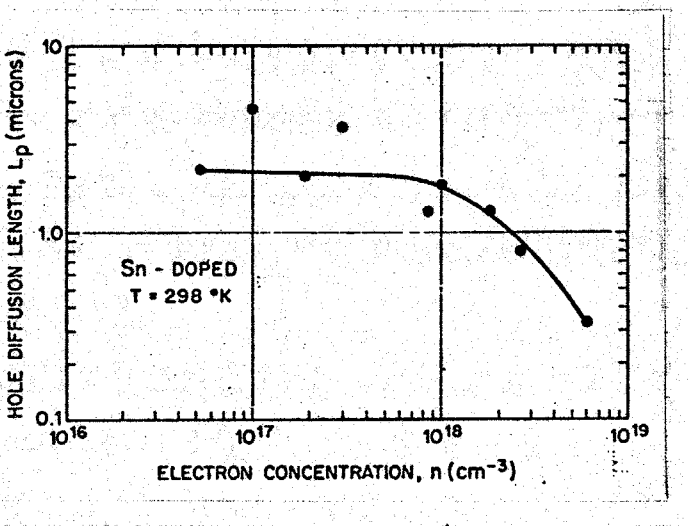


図2・20 Sn ドープ n-GaAs における正孔拡散長

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もっと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。Zn ドープ p-GaAs については Ettenberg,

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)	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

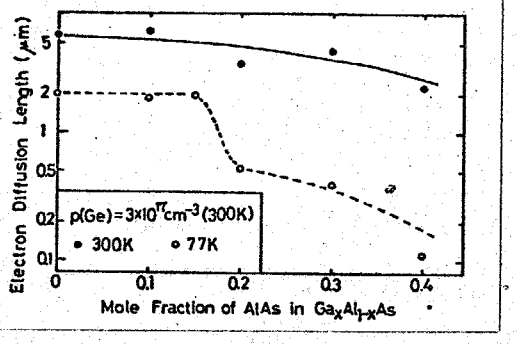


図2·21 p·$Ga_xAl_{1-x}As$における電子拡散長。Geドープ

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へ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い出した(§3.2節)。またMilnesら[70]もn·(GaAl)As中でのL_pを測定しており、$L_p\sim2\mu m$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、今まで知られている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て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度が必要であった。そのためか新しく液相成長を始める人に、液相成長，特にx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てしまった。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"$x=0.8$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。

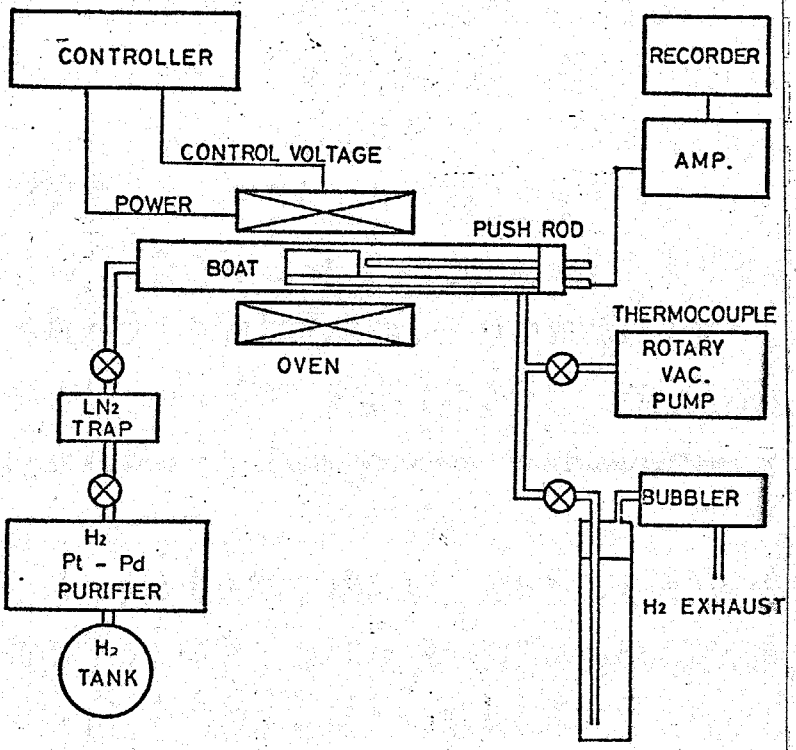
(3・6)節では得られた成長層の評価方法を種々検討する。まず光学的手段による表面状態の観察，および断面観察による成長層の厚さの測定方法について述べる。次にepi層に電極をつけ，電気的測定手段によりキャリア濃度，移動度を測定する方法，また走査型電子顕微鏡により少数キャリア拡散長を、X線マイクロアナライザによって$Ga_{1-x}Al_xAs$の組成比xを決定する方法を述べる。

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、それ由(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 な雰囲気で作業できるように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(*)。原料水素ボンベから出た水素の純度は3N(99.9%)である。パラジ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H_2Oである。水素ガス中のH_2O量を測定する手段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。H_2Oは炉の高温部に達すると Al と反応して安定な酸化膜 Al_2O_3 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7Nに保たれていれば、液体窒素トラップの効果はほとんど現れない(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、Ga_2O_3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で汚染は少ないが、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で焙焼(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り、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(7)。

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、有機物で汚染されたと判断される時は1HF：1HNO_3液で洗浄した。石英管端部はステンレス治具で外気と遮へいされており、Oリングを通して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毎にグラファイトボート全体が同一温度プロファイルの中にあって、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。大ざっぱにいって温度降下1℃に対して1 μmのGaAsが成長する。もし基板と溶液が接触する前に0.1℃の温度差をもっていれば、成長厚に0.1 μmの誤差を生ずる。0.5 μmの層を10%の誤差で再現するには、0.05 μm、即ち0.05℃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言うことだけだ再現性が悪く、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±0.5°Cで4cm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

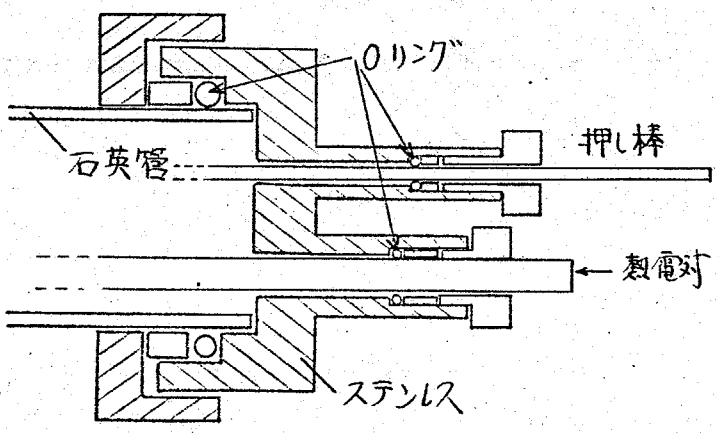
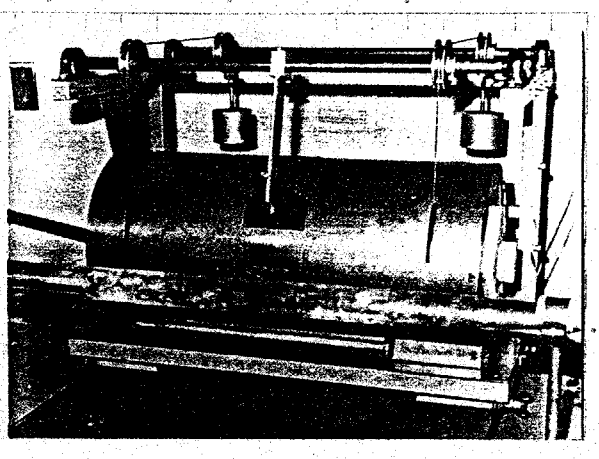


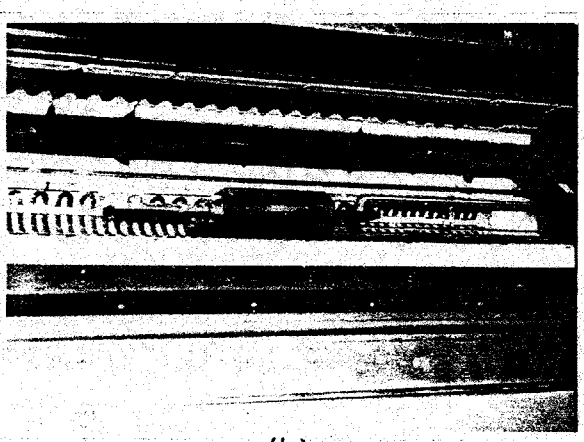
図3·2 反応管端部のステンレス治具

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っており、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、ヒーターとして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)。均熱部は±0.25°Cで9cmである。反応管内部の温度はPt-Pt·ロジウム13%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±0.05°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

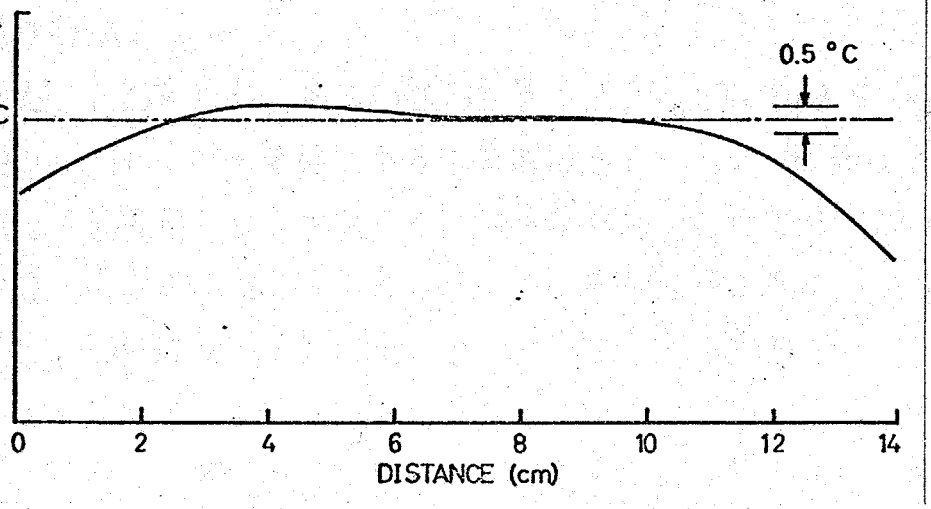


図3·4 炉の温度分布、中心温度850°C。

温度プログラム計は 2℃～0.05℃/min の速度で降温あるいは昇温することができるように設計されている。

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に改良を重ねて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次々に押す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。

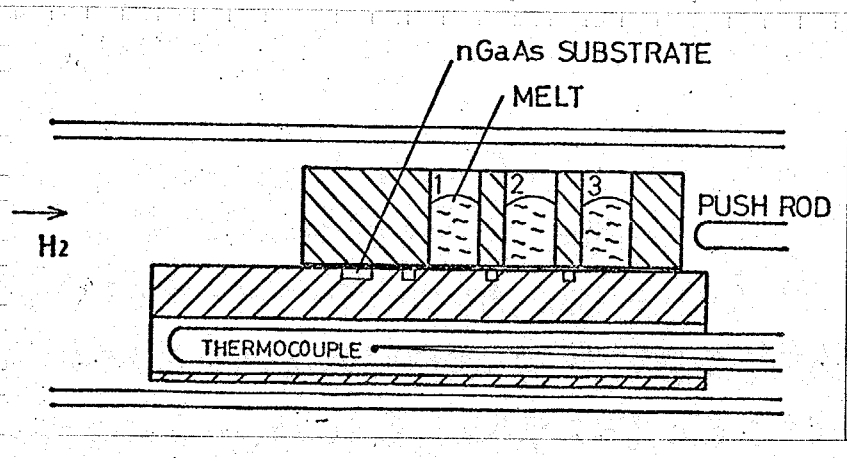
(i) ボートの気密性が充分ではなく，基板表面および Ga 溶液からの As 抜けが多い。

(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は除去できない。

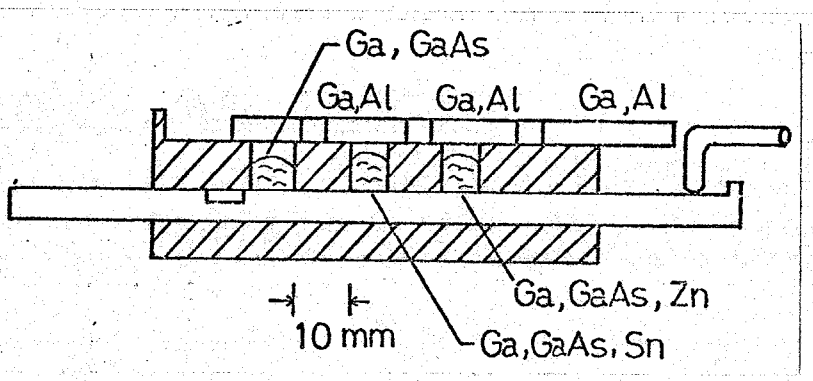
(iii) 溶液を動かす構造になっているため，炉の温度分布に対して成長層が影響を受け易い。

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働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。

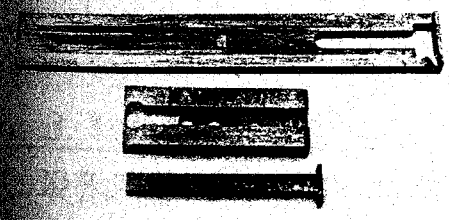
カーボンの加工に際しては，有機物が付着しないように特に注意した。液体ガリウムは濡れ性がよく，カーボン表面を磨きすぎると溶液がカーボンになじ



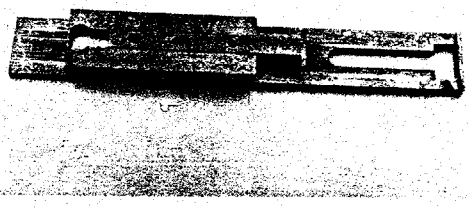
(a) 液相成長用ボート(従来型)。溶液溜が移動することが特徴的。



(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。

んでしまうので、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℃)、Arガス中でbaking → ④ H_2ガス中、950℃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。液相成長に先だってH_2中でボートの空焼きを950℃、1時間行う。

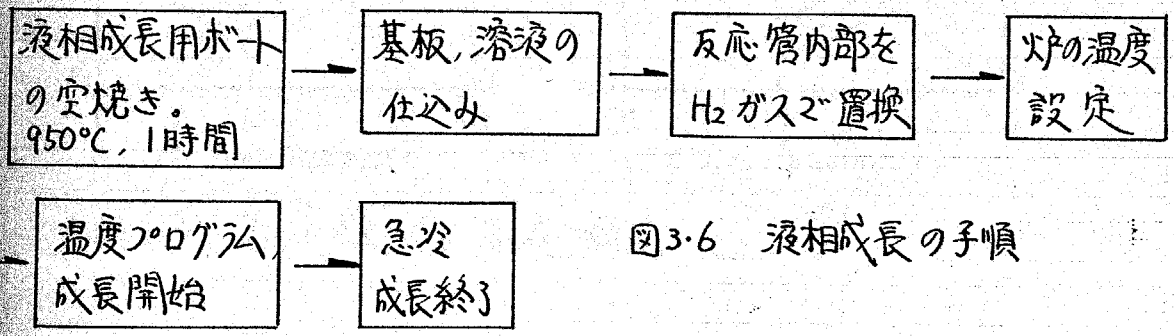


図3·6 液相成長の手順

3·3·1 溶液の組成

液相成長の開始温度は950℃～750℃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)(b)に示した。Alは偏析係数が極めて大きいため、Ga溶液中に占めるAlの量は極微量である。たとえば850℃において$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$を得ようとすれば、Ga 1gに対してAl 1.5mg, GaAs 55mg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ては(3·6·4)に示した。

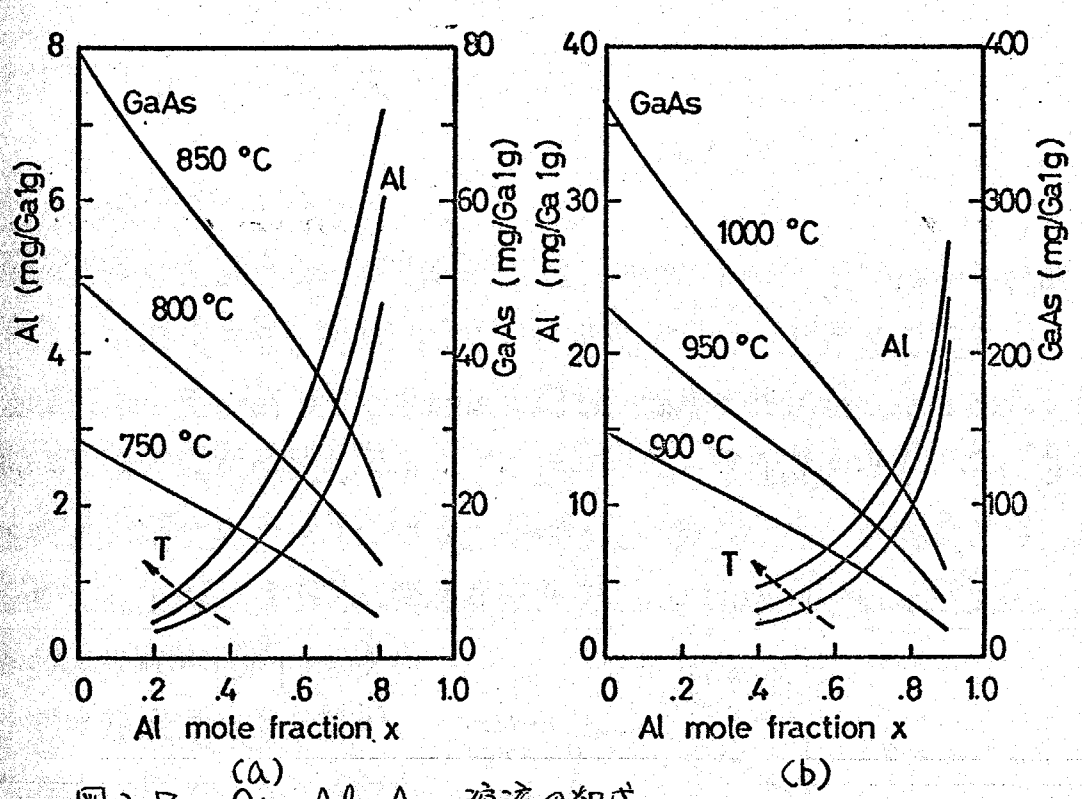


図3·7. Ga-Al-As 溶液の組成

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としてSiドープ、Teドープ、Snドープ、p型GaAsとして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/cm², 1000/cm², 10000/cm², キャリア濃度は 10^{16}/cm³ から 10^{18}/cm³ まで実に多種である。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°C/min ~ 2°C/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く、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で0.4の $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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、約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°~0.5°C/min である。溶液組成のうちAl濃度は特に希薄なために、有限の結晶成長速度では成長層近傍で

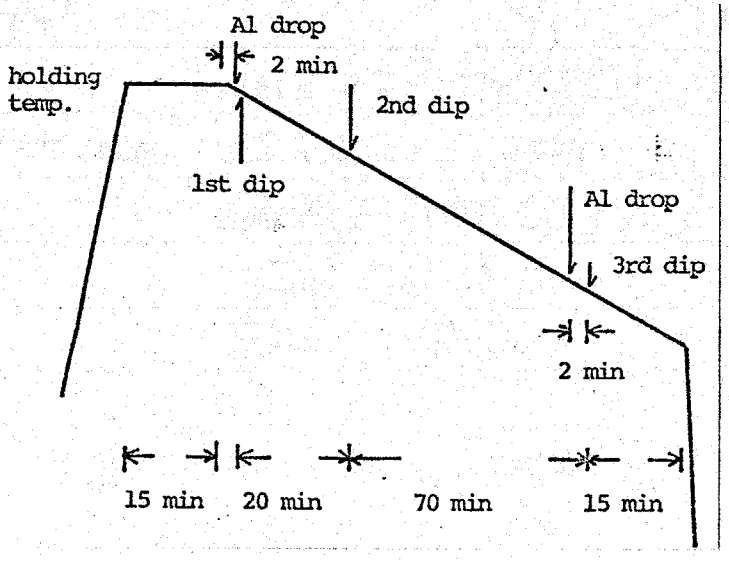


図3・8 代表的な温度プログラム。(GaAl)As, GaAs, (GaAl)As 3層成長用。Aldropについては3・4節参照

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；1×10^{17}〜$5\times10^{18}/cm^3$ EPD：0〜10000/cm², 結晶面(111),(100),(110) 基板面精度；±0.1°〜±1°	H_2O (10cc) + H_2SO_4 (30cc) + H_2O_2 (10cc) 液に7，80°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
Ga	純度 6N or 7N 1gショット 主な不純物はAl：0.3 ppm 7NのGaは単結晶	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。
溶液用GaAs	undoped n·GaAs〜$3\times10^{16}/cm^3$ (wafer) あるいは poly GaAs；undoped, $\rho=10^5$〜$10^8\,\Omega\cdot cm$. Teのドーピングには Tedoped n·GaAs wafer, n〜$1\times10^{18}/cm^3$.	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. $\rho=15\,\Omega\cdot cm$.	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って補われるが、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すぐれている。熱平衡状態で成長していると考えられるのは、温度降下速度が5℃/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。同図ではdip後温度を2℃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。

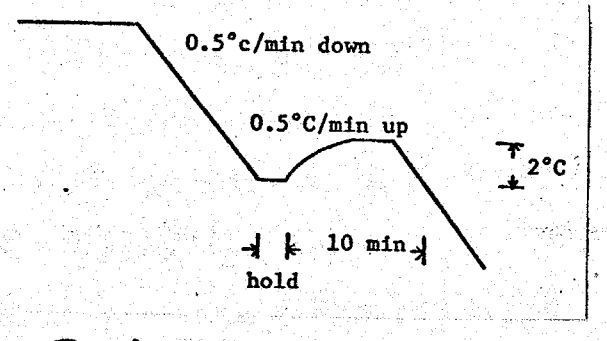


図3·9 back-etchingを行う場合の温度プログラム

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ので、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℃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x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、x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 $x \sim 0.8$ 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、$x > 0.65$ の $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長に問題があったための太陽電池が形成できなかったと報告している。

通常 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の結晶成長では、Ga溶液にGaAs, Alを添加してから昇温し、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、$Ga_{1-x}Al_xAs$ 層にクレータ状の穴があいたり、pinholeが数多く現れたりする。特にx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、場合によっては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って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、"x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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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x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%程度多めに入れる。Al単体をA溶液に添加すると、Al表面が厚い酸化膜に覆

われているため、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°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の酸化膜が付着する前に基板を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、pin-holeが1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"もひじょうによく、表面にGaがまったく残らない。

この方法は§·3節で述べるgraded-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。

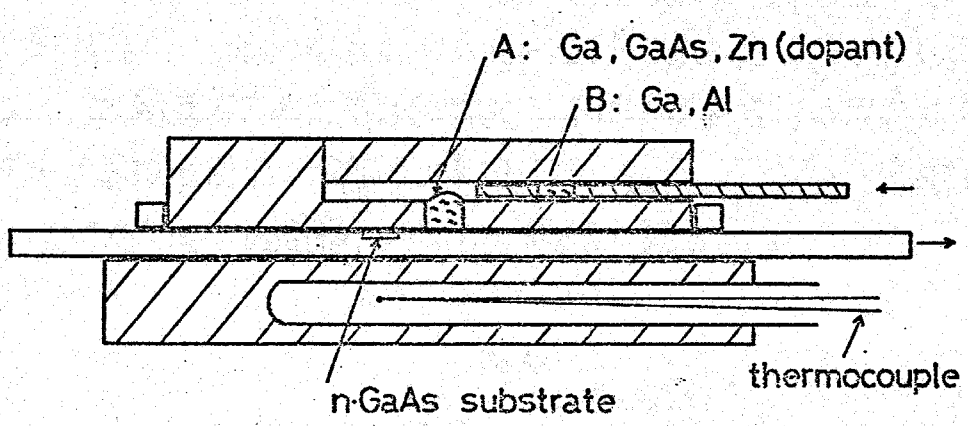


図3-10. Mixing Methodによるxの大きな$Ga_{1-x}Al_xAs$の成長。Al酸化膜の影響を極力さけるため、A, B2つの溶液は、結晶成長開始1~2分前に混合される。
上図はp-$Ga_{1-x}Al_xAs$/p-GaAs/n-GaAs太陽電池製作用ボートである。

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て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1000Å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"の問題はすっかり解決される。

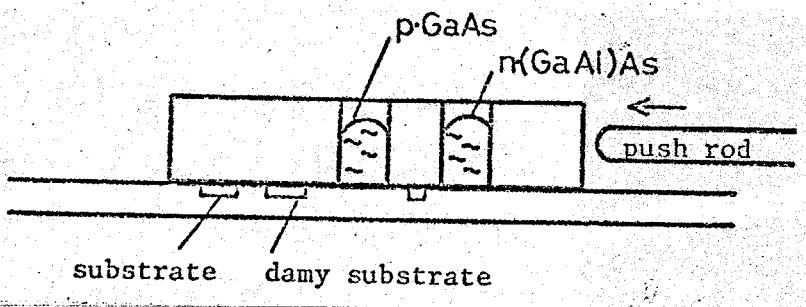


図3·11 ダミー基板を用いた液相成長法。本来の基板をdipする前にダミー基板により溶液の飽和度を調整する。上図はトランジスタ構造製作用ボート

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x, キャリア濃度, 少数キャリア拡散長, 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x, 不純物ドーピングなどに強く影響される。

i) 基板の面精度

基板面が結晶面からずれている場合、図3·12 (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。ステップの高さが小さければ、面のずれを正すための段々の数は多くなるが、顕微鏡で観察するとさざ波程度にしか見えず、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±0.1°のものを用いた。±1°の基板では段々模様が強く現れる場合が多い。

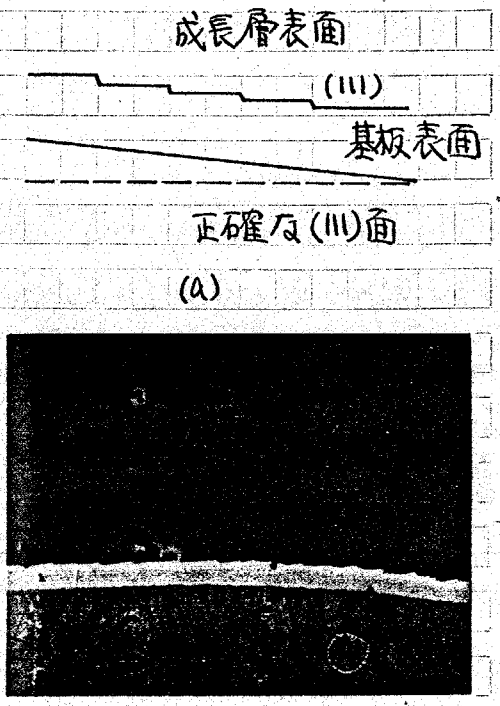
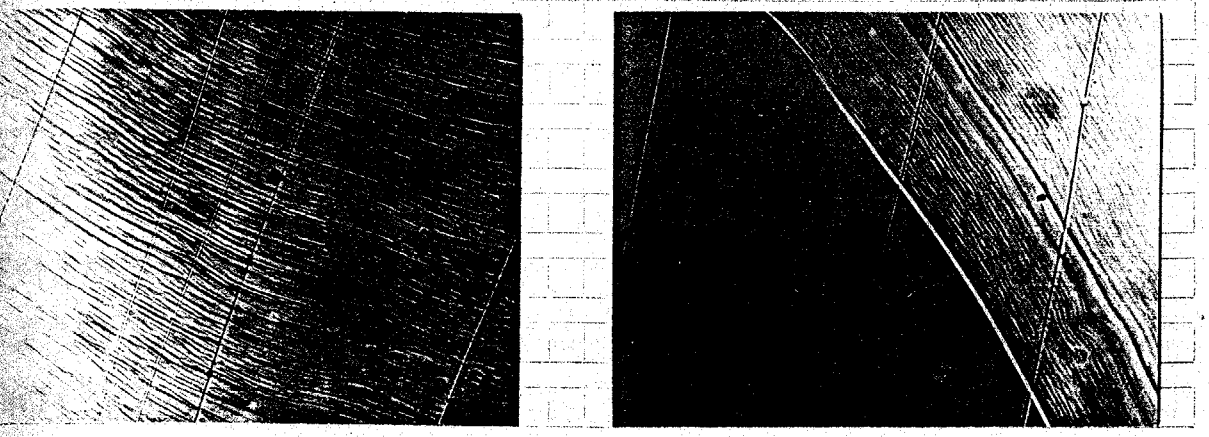


図3·12. 基板面のずれと成長層の表面状態, (b)(c)においてp-GaAs ~ 2μm。

図3·12 (b), (c) は n·$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$/p·GaAs/n·GaAs トランジスタ構造を斜め研磨し、ステインエッチ(*)した写真である。白帯の部分がp·GaAs層であり、いずれも2μmである。写真上部は n·$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$, 下部が n·GaAs である。(b)では p·GaAs 全面部に段々構造がみられるが、(C)ではま

(*) ステインエッチング液として HF(30cc)+HNO_3(数滴)を用いた。



(a) 細かい模様　　(b) テラス状の模様

図3·13　$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ の表面状態、×70

く平坦になっている。

図3·13 (a), (b) は $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ 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きるか、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 $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ 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hunchingが現れる。溶液の過飽和度が不足する場合にはback etchingが起こり、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を厚くつければつけるほど段々模様が強くなり、ステップの高さも1μm近くなる場合もある。一方GaAs (100)面では、滑らかな(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 (111) B面とGa溶液の"なじみ"のひじょうによく、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。



図3·14 GaAs(100)面には、pinholeが現れる場合が多い。×70

(4) Alの組成比x

$Ga_{1-x}Al_xAs$の液相成長では、溶液中に溶けるAsの量がxと共に減少する。したがって基板表面へのAsの拡散がなく、成長速度が遅くなるので、xが大きいほど一様な平坦な面が得やすい。$x \sim 0.8$では、図3·15に示すように完全鏡面となる。

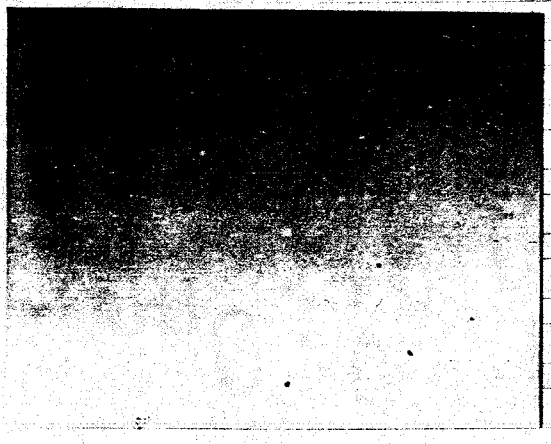


図3·15 通常$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$表面は完全鏡面になる。×70

(5) 不純物による相違

不純物としてTeをドープした場合、Te特有の模様が現れることがある。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)ドープすると、ピラミッド状に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現れる。この場合のキャリア濃度は$\sim 10^{18}/cm^3$である。



図3·16 Teドープ n-GaAsにはTe precipitateが現れる。

Te 以外のドーパントに対して、表面模様に差は認められない。

(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℃)で長時間(~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。白くみえるのはGaの粒である。一般の結晶成長時に表面が850℃の雰囲気にさらされるのは数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。

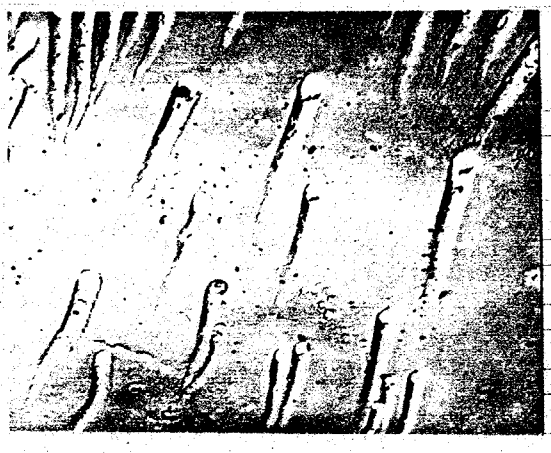


図3·17 GaAsの熱分解によるAsの蒸発。白い部分はGaである。×280.

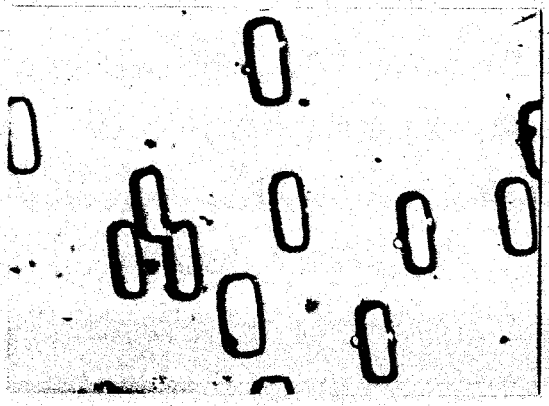


図3·18 (100)面における二次元核成長

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

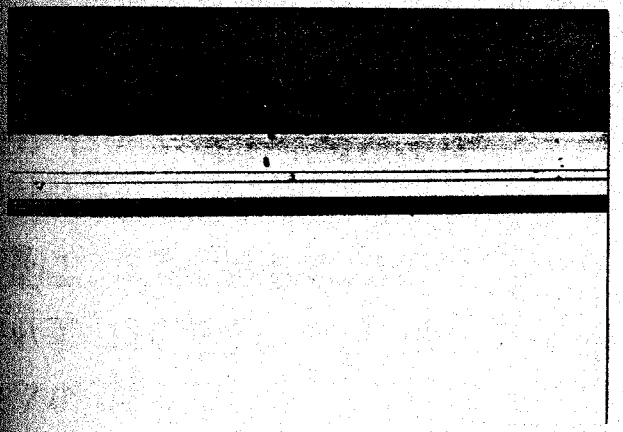
- 各層が$GaAs$, $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x<0.4$)から成っている。 --- 5°の斜め研磨後 HF(30cc) HNO_3(2~3滴)でステインエッチ。
- 表面層が$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x>0.4$)である。 --- 選択エッチング後干渉顕微鏡で段差測定。

ii) 成長層が 1μm 以上の場合

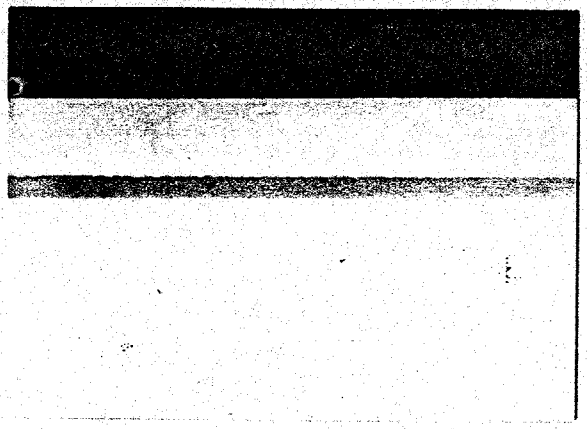
各層の組成によらず断面ステインエッチ。

原則として各成長層が 1μm 以下の時は、5°の斜め研磨を行い、$HF+HNO_3$ 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 1μm 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、$GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As/GaAs/Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs$ 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 $x>0.4$ 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x>0.4$) 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ をすっかり除去した後、段差を干渉顕微鏡により測定した。



(a) 上部より GaAs, $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$, GaAs, $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$, 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。
⟷ 20μm.



(b) 上部より GaAs, $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, GaAs 基板(剥離薄膜構造)。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。⟷ 20μm.

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の拡散によって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との間に成立する実験式を検討してはみなかったが、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、冷却速度の遅いほど薄くなる。

図3·20は950℃～800℃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℃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℃～800℃の間では、ΔT温度を降下したことによってGa溶液中に析出する$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$の析出量は、成長開始温度に左右されず、ほぼ等しいことが図3·7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0.1℃/minまで下げれば、成長速度は極めて遅くなり、

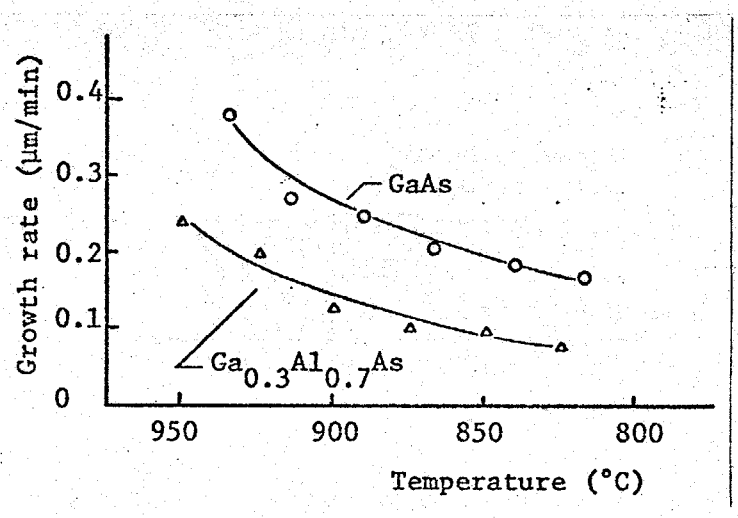


図3·20. $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, GaAsの成長速度と成長温度の関係。Cooling rate 0.5℃/min.

表3·3 $Ga_{1-x}Al_xAs$, GaAsの成長速度

Al mole fraction x	Growth temperature	Cooling rate (°C/min)	Growth rate (μm/min)
0	850 °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 μm/min となる。一方 cooling rate を 0.5°C/min とすれば、0.15 μm/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 dip 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ったようにみえる。850°C において p·GaAs ベース層の成長速度は 0.5μm/20sec 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(~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 のボートを用い、800°~750° 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。

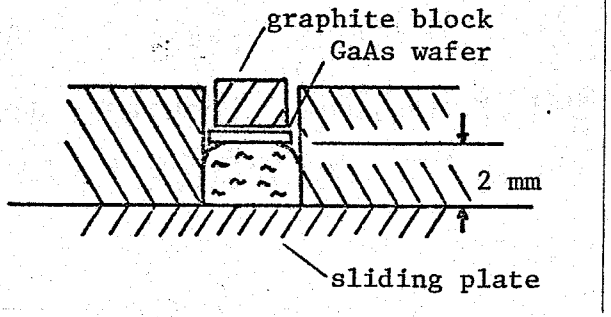


図3·21 GaAs 薄膜(0.1~0.3μm)を得るためのボート。

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る。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-n 接合の C-V 特性，$1/C^2$-V の傾きから，

→ ショッ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）

i) 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。

undoped n·GaAs
- キャリア濃度 n ： $1.43\times10^{15}/cm^3$
- 電子移動度 μ_n ： $4620\ cm^2/V\cdot sec$
- 抵抗率 ρ ： $0.944\ \Omega\cdot cm$

上記の値は background contamination を極力避けて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 $10^{15}\sim10^{16}/cm^3$ 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とめ図3·22 に示した。Ge の偏析係数が低温ほど大きくなってはいるものの Ge をドーパントとして用いれば，正孔濃度を $10^{17}\sim10^{19}/cm^3$ の範囲で制御す

ることが可能である。また図3·23は Wilm[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。

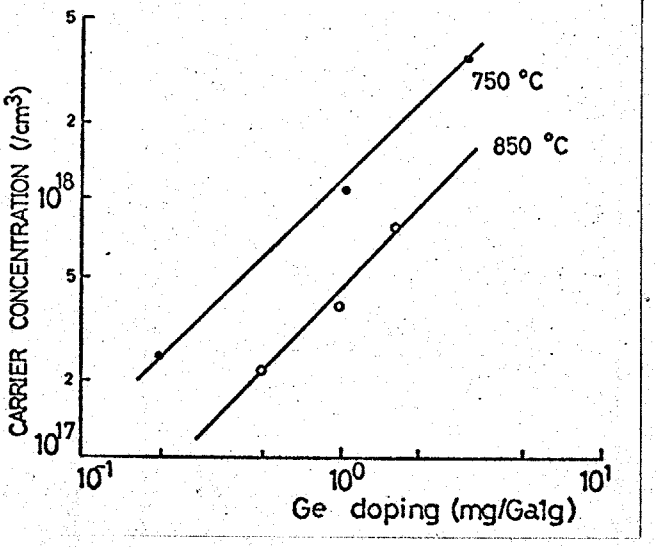


図3·22. Geのドーピング量とキャリア濃度の関係。結晶成長温度がパラメータ。

Snドープ n·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/Gaig で $n \sim 1\times10^{17}/cm^3$ である。

Geドープ p·$Ga_{1-x}Al_xAs$

本研究では、Geドープの 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 の偏析係数が著しく減少することが明らかになった。この効果は特に低温（800～760℃）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。

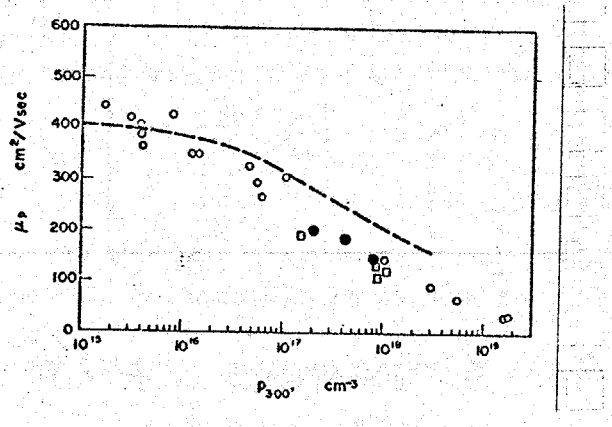


図3·23　キャリア濃度と正孔移動度の関係。●が測定点。他は ref(53)。

図3·24は最近 Cheung[76] によって報告された $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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て、x と共に偏析係数が減少している点が注目される。

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として、Teドープn-GaAs wafer ($n \sim 1\times10^{18}/cm^3$) を用い、これによって成長層にTeをドープする方法を講じた。Paww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 $n = 2\times10^{16}/cm^3$
移動度 $\mu = 3400\ cm^2/V\cdot sec.$

なお (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。750°C～800°Cで結晶成長を行った場合は、キャリア濃度は $5\times10^{16}/cm^3 \sim 1\times10^{17}/cm^3$ となる。

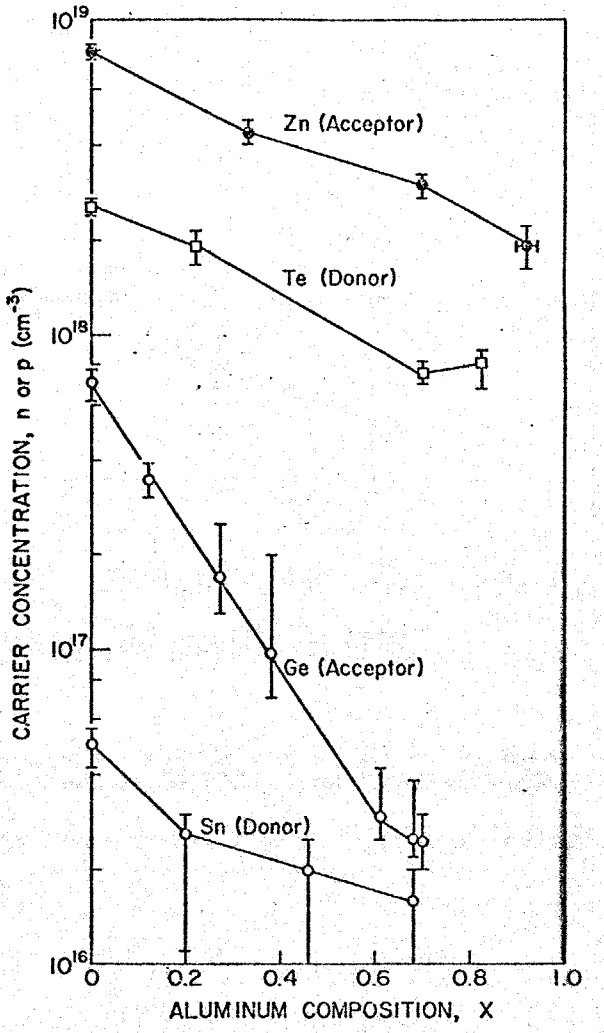


図3·24. 不純物の偏析係数とAl組成比Xとの関係

(ii) 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、$1/C^2$-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。傾きをa、接合面積をS、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、

$$a = \frac{2(\varepsilon_1 N_{D1} + \varepsilon_2 N_{A2})}{q N_{D1} N_{A2} \varepsilon_1 \varepsilon_2} (V_0 - V)\cdot\frac{1}{S^2}$$

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 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 11.5\varepsilon_0$ であり、$Ga_{1-x}Al_xAs$/GaAs ヘテロ接合では、$Ga_{1-x}Al_xAs$ の ε が、GaAs の $\varepsilon^* = 11.5$ から AlAs の 10.4 まで x に対して線型的に変化するとした。図3・25は n-p-n トランジスタにおける n-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$（エミッタ）-p-GaAs（ベース）および p-GaAs - n-GaAs（コレクタ）間の C-V 特性である。この系ではn-GaAs基板（$n = 1.4\times10^{17}/cm^3$）が直接コレクタ領域になっているため、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、

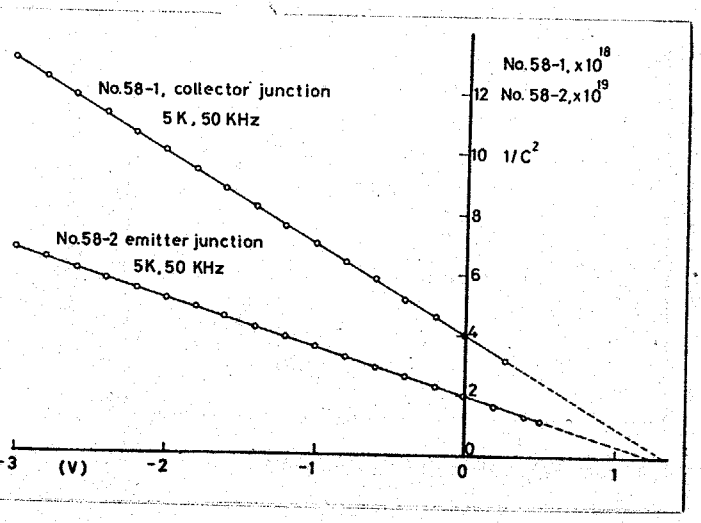


図3・25，n-$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$/p-GaAs，p-GaAs/n-GaAs 接合の C^{-2}-V 特性

p-GaAs（ベース）；$2.05\times10^{18}/cm^3$（Ge ドープ）
n-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$（エミッタ）；$1.56\times10^{17}/cm^3$（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本立て、その針間に電圧を印加すると共に、カーブトレーサ上でその電圧-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 n-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ 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 基板上に Sn ドープ n-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ を数

μm成長させ、Pauw の方法により算出した。V_B はカーブトレーサ上で 10μA/div の電流レンジ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。また破線は Sze 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てよい。理論的には禁制帯幅の大きい物質ほど V_B は増加するが、V_B 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、V_B 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、V_B が異常に高く（～100V）なる場合がある。

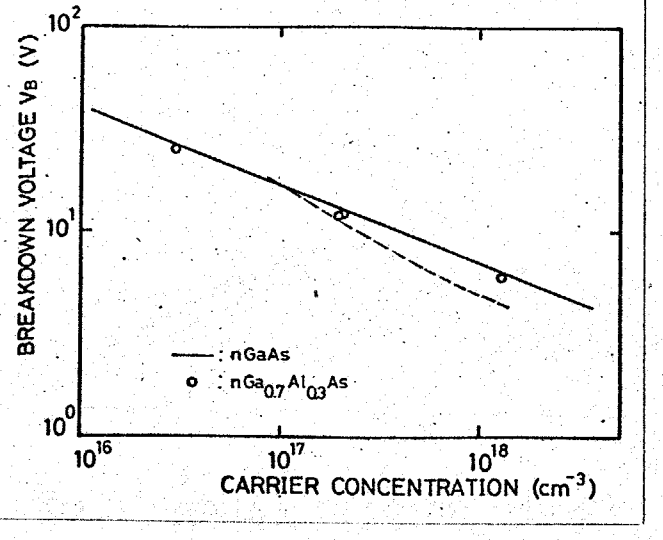


図3·26, キャリア濃度と V_B の関係。
o印が n-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ に対する測定値
実線は Norwood[77]、破線は Sze[78] による。

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ている（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 2μm は必要である。

$Ga_{1-x}Al_xAs$ の組成分析では Ga の特性X線に注目する。$Ga_{1-x}Al_xAs$ 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に示す関係が成立する。なお同図では原子番号補正，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。

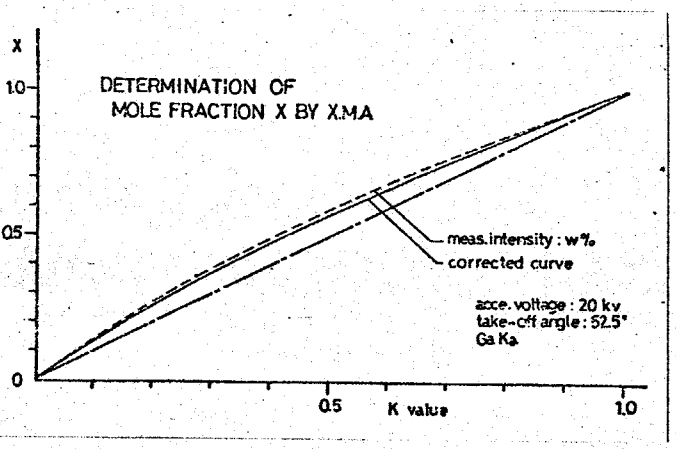
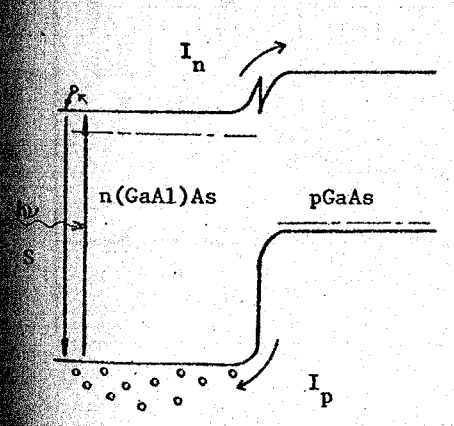


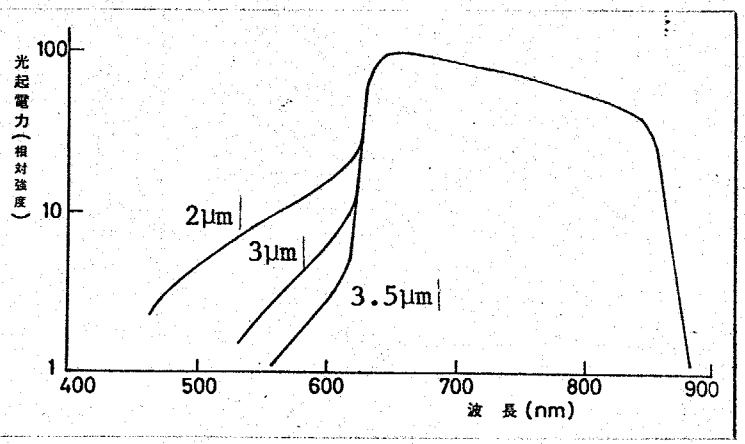
図3·27. EPMA による x の決定。補正係数

(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

(GaAl)As/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 $n \cdot Ga_{1-x}Al_xAs$ / $p \cdot GaAs$ ダイオードを考える。$E_g(GaAs) < h\nu < E_g(Ga_{1-x}Al_xAs)$ の範囲のフォトンはすべて GaAs で吸収され、高い光感度を示す。一方 $E_g(Ga_{1-x}Al_xAs) < h\nu$ のフォトンはほとんど



(a) 測定原理



(b) 測定結果，パラメータは $Ga_{1-x}Al_xAs$ の厚さ。$x = 0.4$。

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。

$Ga_{1-x}Al_xAs$表面付近で吸収されるが、表面再結合速度Sが大きいため(10^6~10^7cm/sec)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2μm以上であれば$h\nu = E_g(Ga_{1-x}Al_xAs)$の点で光感度が急激に低下し、xを決定することが可能である。なおこの方法では$x > 0.6$の$Ga_{1-x}Al_xAs$の組成比を決定することは不可能である。$Ga_{1-x}Al_xAs$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)

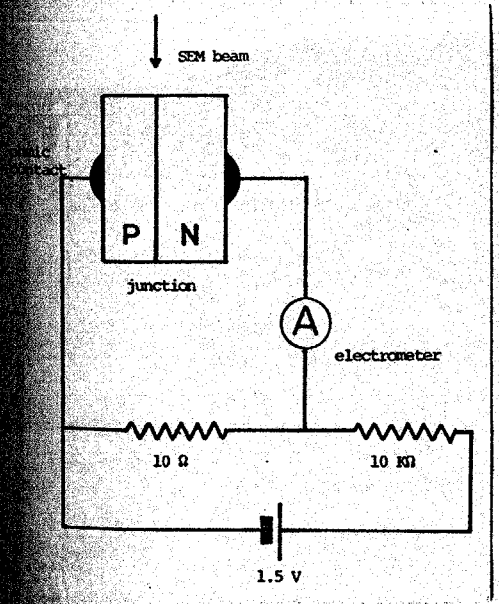
3·6·5 少数キャリア拡散長の測定

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。

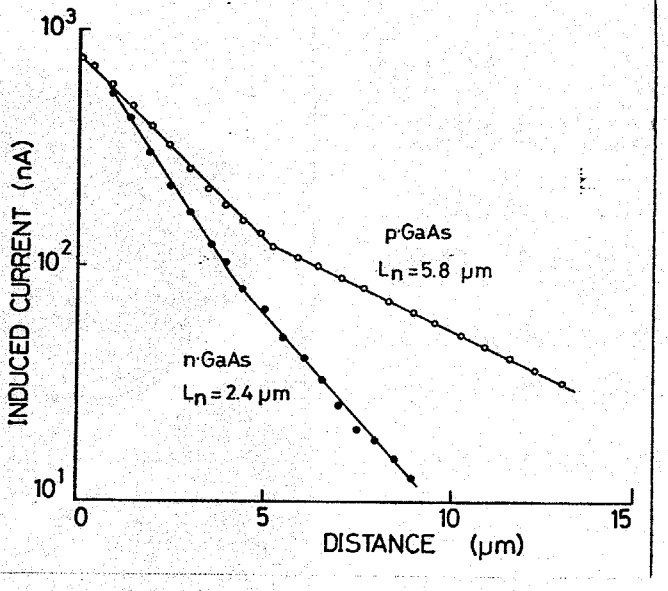
測定回路を図3·29(a)に示す。p-n接合あるいは金属-半導体接合の劈開断面にSEM beamを照射し、外部回路に放出される誘起電流を接合からの距離の関数として測定する。表面再結合による影響を無視すると誘起電流は

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

で表される。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/n·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100μA, 真空度2×10^{-5} torr, SEM beamの直径500Å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$L_n = 5.8\,\mu m$, n·GaAs基板において$L_p = 2.4\,\mu m$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っているのは、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。

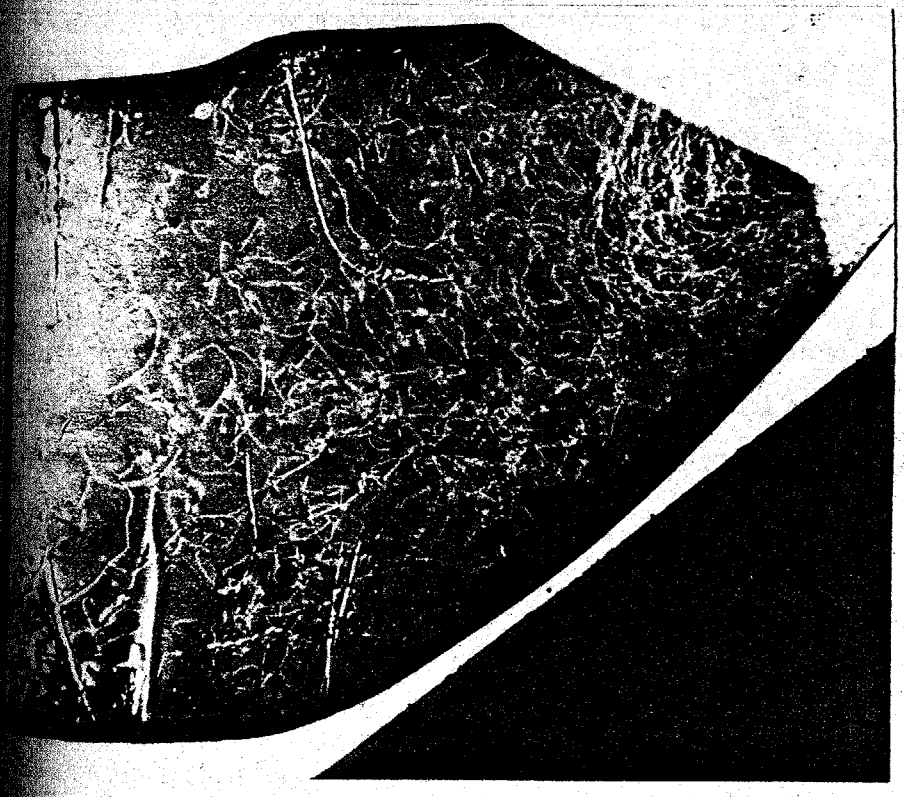


図3·30
X線トポグラフによるdislocationの観察。基板周辺部でdislocation densityが多くなっているのが理解できる。従ってデバイス製作において、このような部分はさけなければならない。

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う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、0.5μm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、系全体の清浄化に成功した。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。$Ga_{1-x}Al_xAs$ の表面はほぼ平坦になる。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現れる。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も、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悪くない。キャリア濃度の測定に関しては、目的に応じてPauwの方法、C-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性がすぐれ、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て図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、本研究の目的は充分達成されている。

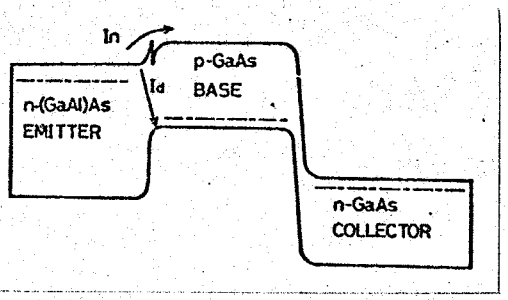


図4・1 n·(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs ヘテロ接合トランジスタの構造

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 によって、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 CdS-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ており、エミッタ接地電流増幅率 $\beta=10$ であった。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 GaAs-Ge[85], ZnSe-Ge[86], ZnSe-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 GaAs-Ge では $\beta=15$, ZnSe-Ge, ZnSe-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。ZnSe-GaAs ヘテロ接合トランジスタは n-GaAs 基板上に ZnSe 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-GaAs 層を形成する。その後適当なエッチング液により p-GaAs 層を取り出し、プレーナ型構造を製作する。このような気相成長法による ZnSe 層にはトラップがひじょうに多く、またわず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 あるいはトラ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た。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おいて、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た。そこで Dumke, Woodall ら[88]は、(GaAl)As / GaAs ヘテロ接合トランジス

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。この値は理論から期待される値とひじょうによく一致している。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、電流増幅率は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ており、Brian[90]により $\beta=80$ が報告されている。また最近になって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いて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。$\tau_b$：ベース走行時間，$\tau_{cs1}$：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さ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・トランジスタが作り易い。

(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少量であり、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って、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って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。ヘテロ接合トランジスタでは、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で punch through がさけられる。

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っている。

(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。

$$V_B = \frac{1}{2g}(\varepsilon_s E_M^2)\cdot\frac{1}{N_B} \simeq 60\cdot\left(\frac{E_g}{1.1}\right)^{3/2}\cdot\left(\frac{N_B}{10^{16}}\right)^{-3/4}$$

(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。

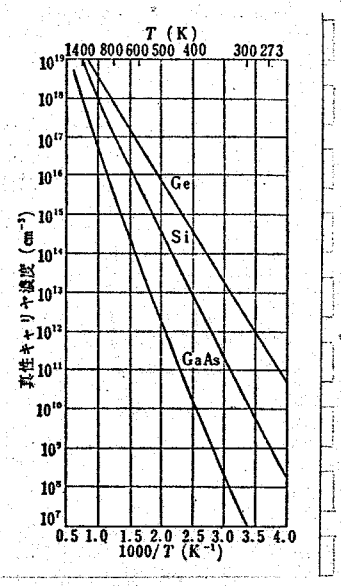


図4·2 真性キャリア濃度の温度依存性

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、

$$E = (\varepsilon_0/\varepsilon_s)^2\cdot(m^*/m_0)E_H,$$

$$E_H = 13.6\ eV$$

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パントが存在する。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て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。n-p-n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。

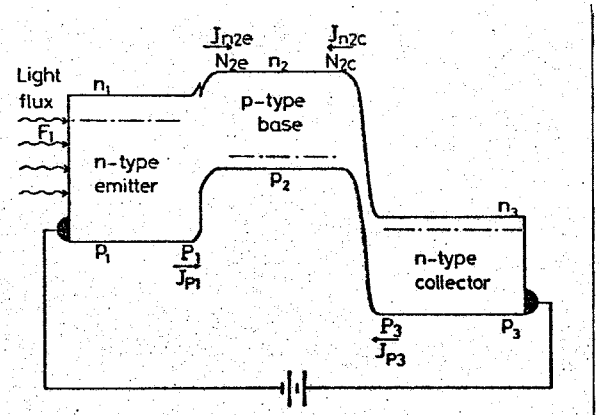


図4·3 解析に用いたヘテロ接合トランジスタの構造

(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て、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n-p-n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-n-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。したがって一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、ベース領域を電気的に浮かした構造(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、各領域において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ほぼ同じであるので、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。

$$D_1 \frac{d^2\Delta P_1}{dx^2} - \frac{\Delta P_1}{\tau_1} + G = 0 \qquad \cdots\cdots (4\text{-}1)$$

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

境界条件は

$D_1 d\Delta P_1/dx = S \cdot \Delta P_1$ … エミッタ表面部

$\Delta P_1 = P_1\{\exp(\theta V_e) - 1\}$ … エミッタ接合部

ここに S : 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いて位置(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

$$\beta = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\gamma}{1+\gamma\{\cosh(W_2/L_2)-1\}} \quad \cdots (4\text{-}2)$$

となる。ここに γ は次式で与えられる。

$$\gamma = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 P_2}\left(\frac{N_{C2} N_{V2}}{N_{C1} N_{V1}}\right)\frac{(E_1/E_2)}{\sinh(W_2/L_2)}\cdot\exp\{(E_{g1}-E_{g2})/kT\} = \gamma_0 \cdot \frac{E_1/E_2}{\sinh(W_2/L_2)} \quad \cdots (4\text{-}3)$$

γ_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 $\Delta E_g(\gamma)$, 縦軸が β になっている。この図では

$$\Gamma = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 P_2}\cdot\left(\frac{N_{C2} N_{V2}}{N_{C1} N_{V1}}\right) = 1$$

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

(a) Γ 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 ($p \simeq 1\times10^{18}/m^3$) 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、

$$E_1/E_2 = \frac{\cosh(W_1/L_1)+S_1L_1/D_1\sinh(W_1/L_1)}{S_1L_1/D_1\cdot\cosh(W_1/L_1)+\sinh(W_1/L_1)}$$

と表される。つまり $W_1 > L_1$ の範囲では、

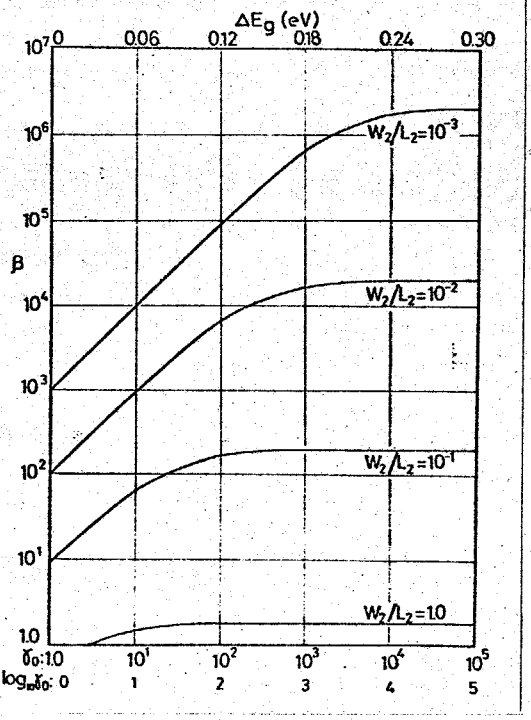


図4-4 $\gamma_0(\Delta E_g)$ と β の関係。W_2/L_2 がパラメータ。W_2: ベース幅, L_2: ベース層少数キャリア拡散長

表面再結合速度 S 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、表面再結合のためみかけ上 L_1 が小さくなったことになり、ベースからエミッタへの正孔の逆げが大きくなる。したがって γ 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、γ 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、たとえ E_1/E_2 の値が小さくても γ 自体は $\gamma \gg 1$ となっている。

光感度 G は次式で与えられる。

$$G = \beta/g \cdot \{g_1 + g_2[f_{n2e} - f_{n2c}\cosh(W_2/L_2)] + g_3\cosh(W_2/L_2)\} \quad \cdots (4\text{-}4)$$

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、

$$G \simeq m_2\beta \quad \cdots (4\text{-}5)$$

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、

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

G_1 は光照射による正孔の生成率であり、

$$G_1 = m_1 K_1 F_1 \cdot \exp(-K_1 x) \quad \cdots (4\text{-}7)$$

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)
$E_{g1,2}$	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_1	エミッタ表面での光束 ($/cm^2$)
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 : 8.62×10^{-5} eV/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
$n_{i\,1,2}$	真性キャリア密度 ($/cm^3$)
$N_{C1,2}$	伝導帯での有効状態密度 ($/cm^3$)
$N_{v1,2}$	価電子帯での有効状態密度 ($/cm^3$)
$P_{1,2,3}, n_{1,2,3}$	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_e V_{c0}, v_c	エミッタおよびコレクタ接合のDC, AC バイアス電圧 (V)
$W_{1,2,3}$	エミッタ, ベース, コレクタ領域の厚さ (cm)
ω	角速度 ($/sec$)
j	$\sqrt{-1}$

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て表4-2に示した。

直流光束F_{1D}に微小な交流分光束$F_{1A}e^{j\omega t}$を重畳した場合には、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

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

さらにΔP_1についても

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

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。

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

境界条件は

(ア) $x=0$（エミッタ表面部）で

$$D_1 d\Delta P_1/dx = S_1 \cdot \Delta p_1 \quad \cdots (4\text{-}11)$$

S_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

$$\Delta P_1(W_1) = \Delta P_{1D}(W_1) + \Delta p_1(W_1)e^{j\omega t} \quad \cdots (4\text{-}12)$$

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

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

と表される。$\Delta P_1(W_1)$は次式のように表される。

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

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

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

(4-15)式を前式に代入し、(4-12)式との対応から

$$\Delta P_1(W_1) = P_1 \theta V_e \exp(\theta V_{e0}) \quad \cdots\cdots (4\text{-}16)$$

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

$$\Delta P_1 = \frac{-m_1 K_1 \tau_1 F_{1A}}{(1-K_1^2 L_1'^2) E_1} \left[(K_1 L_1' + S_1 L_1'/D \cdot \sinh\{(W_1 - x)/L_1'\} \right.$$
$$+ \exp(-K_1 W_1) \cdot \{\cosh(x/L_1') + (S_1 L_1'/D_1) \sinh(x/L_1')\} - E_1 \exp(-K_1 x)$$
$$\left. + (\Delta P_1(W_1)/E_1) \cdot \{\cosh(x/L_1') + (S_1 L_1'/D_1) \sinh(x/L_1')\} \right] \quad \cdots (4\text{-}17)$$

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

ここに $E_1 = \cosh(W_1/L_1') + (S_1 L_1'/D_1) \sinh(W_1/L_1')$ $\cdots (4\text{-}19)$

$$E_2 = (S_1 L_1'/D_1) \cosh(W_1/L_1') + \sinh(W_1/L_1') \quad \cdots (4\text{-}20)$$

次にエミッタ接合に流れ込む交流正孔電流は

$$J_{p1} = -q D_1 \left. \frac{d\Delta P_1}{dx} \right|_{x=W_1}$$

で算出される。(4-17) 式を上式に代入して

$$J_{p1} = g_1 F_{1A} - J_{op1} \cdot \{\theta V_e \exp(\theta V_{e0})\} \quad \cdots (4\text{-}21)$$

ここに

$$g_1 = q m_1 \frac{K_1 L_1'}{1-K_1^2 L_1'^2} \left\{ \left(K_1 L_1' + \frac{E_2}{E_1}\right) \cdot \exp(-K_1 W_1) - \frac{1}{E_1}\left(K_1 L_1' + \frac{S_1 L_1'}{D_1}\right) \right\} \cdots (4\text{-}22)$$

$$J_{op1} = (q D_1/L_1') \cdot (E_2/E_1) \cdot P_1 \quad \cdots (4\text{-}23)$$

電流の向きはすべて図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に流れる項（第2項）とに分離できる。

<B> ベース領域

エミッタ領域と同様にして、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、

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

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

境界条件は

(ア) $x=0$ (エミッタ接合部)で,

$$\Delta N_2(x=0) = \Delta N_{2D} + \Delta n_2 e^{j\omega t} = N_{2e} = n_2\{\exp(\theta V_e) - 1\}.$$

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

(イ) $x=W_2$ (コレクタ接合部)で,

コレクタ接合部のバイアスはじゅうぶん大きいので,

$$\Delta N_2 = N_{2C} = n_2\{\exp(\theta V_c) - 1\} = -n_2$$

$$\therefore \Delta n_2(x=W_2) = 0 \quad \cdots (4\text{-}26)$$

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

(4-25), (4-26)式の境界条件を用いて(4-24)式から Δn_2 を求めて, 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,

$$J_{n2e} = g_{2A} F_{1A} f_{n2e} - J_{on2}\theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \cosh(W_2/L_2') \quad \cdots (4\text{-}27)$$

ここで

$$g_{2A} = \frac{g}{\sinh(W_2/L_2')} \cdot \frac{n_2 K_2 L_2'}{1 - K_2^2 L_2'^2} \cdot \exp(-K_1 W_1) \quad \cdots (4\text{-}28)$$

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

$$J_{on2} = \frac{g D_2}{L_2} \cdot \frac{1}{\sinh(W_2/L_2')} \cdot n_2 \quad \cdots (4\text{-}30)$$

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

$$J_{n2C} = J_{on2}\theta \cdot v_e \exp(\theta V_{e0}) - g_{2A} \cdot F_{1A} \cdot f_{n2C} \quad \cdots (4\text{-}31)$$

ここに

$$f_{n2C} = 1 - \exp(-K_2 W_2)\{\cosh(W_2/L_2') + K_2 L_2' \sinh(W_2/L_2')\} \quad \cdots (4\text{-}32)$$

<C> コレクタ領域

コレクタ領域も同様にして、過剰正孔濃度 Δp_3 についての連続の方程式は、

$$\frac{d^2\Delta p_3}{dx^2} - \frac{1}{L_3'^2}\cdot\Delta p_3 + m_3 K_3 F_{3A}\exp(-K_3\cdot x)/D_3 = 0 \quad \cdots(4\text{-}33)$$

ここに $L_3' = L_3/\sqrt{1+j\omega\tau_3}$ および $F_{3A} = F_{1A}\exp(-K_1W_1 - K_2W_2)$

境界条件は

(ア) $x=0$ (コレクタ接合部)：

$$\Delta P_3(x=0) = \Delta P_{3D} + \Delta p_3 e^{j\omega t} = p_3\{\exp(\theta V_C) - 1\} \simeq -p_3$$

$$\therefore\ \Delta p_3(x=0) = 0 \quad \cdots(4\text{-}34)$$

(イ) $x = W_3$ (コレクタ表面部)：

$$-D_3\, d\Delta p_3/dx\big|_{(x=W_3)} = s_3\cdot\Delta p_3\ (x=W_3) \quad \cdots(4\text{-}35)$$

ここに s_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 を求めて、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、

$$J_{p3} = \frac{g m_3 F_{3A} K_3 L_3'}{1-K_3^2 L_3'^2}\left\{\left(\frac{H_2}{H_1} - K_3 L_3'\right) + \frac{1}{H_1}\left(K_3 L_3' - s_3\cdot L_3'/D_3\right)\exp(-K_3 W_3)\right\} \quad \cdots(4\text{-}36)$$

ここに $H_1 = \cosh(W_3/L_3') + (s_3 L_3'/D_3)\sinh(W_3/L_3')$ $\cdots(4\text{-}37)$

$H_2 = (s_3 L_3'/D_3)\cosh(W_3/L_3') + \sinh(W_3/L_3')$ $\cdots(4\text{-}38)$

ちに、(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、

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

$$g_{3A} = g m_3\cdot\exp(-K_1W_1 - K_2W_2)\cdot\frac{K_3 L_3'}{1+K_3 L_3'} \quad \cdots(4\text{-}40)$$

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 $J_{n2E} + J_{p1}$ が、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

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

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、

$$v_e = \frac{F_{1A}\{g_{1A} + g_{2A}(f_{n2e} - f_{n2c}) + g_{3A}\}}{\theta \exp(\theta V_{e0}) \cdot [J_{op1} + J_{on2}\{\cosh(W_2/L_2') - 1\}]} \quad \cdots (4\text{-}42)$$

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、

$$J_T = (g_{3A} - g_{2A} f_{n2C}) F_{1A} + J_{on2}\theta v_e \exp(\theta V_{e0}) \quad \cdots (4\text{-}43)$$

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ている。

次に光感度 G を求める。光感度 G を

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

で定義する。(4-42), (4-43) 式を上式に代入すると、

$$G = \frac{1}{q} \cdot \frac{\gamma_A[g_{1A} + g_{2A}\{f_{n2e} - f_{n2c}\cosh(W_2/L_2')\} + g_{3A}\cosh(W_2/L_2')] + (g_{3A} - g_{2A} f_{n2C})}{1 + \gamma_A\{\cosh(W_2/L_2') - 1\}} \quad \cdots (4\text{-}44)$$

ここに $\gamma_A = J_{on2}/J_{op1}$ であり、(4-23), (4-30) 式を代入すれば

$$\gamma_A = \frac{D_2 L_1' n_1}{D_1 L_2' p_2}\left(\frac{N_{C2} N_{V2}}{N_{C1} N_{V1}}\right) \cdot \exp\{(E_{g1} - E_{g2})/kT\} \cdot \frac{E_1/E_2}{\sinh(W_2/L_2')} \quad \cdots (4\text{-}45)$$

(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, ベ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、光照射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

ルとして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 を加えたものを考える。

さて、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、$F_{1A}=0$ 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

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

あるいは、(4-45) 式を (4-46) 式に代入して整理すれば、

$$\eta_e = \left[1+\frac{D_1 L_2 P_2}{D_2 L_1 n_1}\frac{(1+j\omega\tau_1)^{1/2}}{(1+j\omega\tau_2)^{1/2}}\left(\frac{N_{C1}N_{V1}}{N_{C2}N_{V2}}\right)\frac{E_2}{E_1}\frac{\sinh(W_2/L_2')}{\cosh(W_2/L_2')}\exp(-\Delta E_g/kT)\right]^{-1} \quad \cdots (4\text{-}47)$$

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

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

上式から明らかなように、輸送効率にはヘテロ接合であることによる特長はあらわれていない。

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。

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

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。

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

次に (4-44) 式に (4-50) 式を代入すると

$$G = (\beta/8)\cdot\left[g_{1A}+g_{2A}\{f_{n2e}-f_{n2c}\cosh(W_2/L_2')\}+g_{3A}\cosh(W_2/L_2')\right]+\frac{\beta(g_{3A}-g_{2A}f_{n2c})}{8\gamma_A} \quad \cdots (4\text{-}51)$$

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 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倍されて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、ベース領域ですべて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。

$$g_{1A} \simeq g_{m1} K_1 L_1'$$

$$g_{2A}\{f_{n2e} - f_{n2c}\cdot\cosh(W_2/L_2')\} \simeq g_{m2}$$

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

$$\therefore G \simeq m_2 \beta \simeq \beta \qquad \cdots (4\text{-}52)$$

上式から、光がベース領域ですべて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)∧(4-20), (4-45)式より

$$\gamma_A = \gamma_D \cdot \frac{1+j\omega\tau_2}{1+j\omega\tau_1} \cdot \frac{\sinh(W_2/L_2)}{\sinh(W_2/L_2')} \cdot \frac{\tanh(W_1/L_1)}{\tanh(W_1/L_1')} \qquad \cdots (4\text{-}53)$$

ここに

$$\gamma_D = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 p_2} \cdot \left(\frac{N_{c2} N_{v2}}{N_{c1} N_{v1}}\right) \cdot \frac{E_{1D}/E_{2D}}{\sinh(W_2/D_2)} \cdot \exp(\Delta E_g/kT) \qquad \cdots (4\text{-}54)$$

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

(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) p88 で物理的に考察した。

$$\beta = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\frac{1+j\omega\tau_1}{1+j\omega\tau_2}}\cdot\frac{\sinh(W_2/L_2')}{\sinh(W_2/L_2)}\cdot\frac{\tanh(W_1/L_1')}{\tanh(W_1/L_1)} + \gamma_D\{\cosh(W_2/L_2')-1\}} \quad \cdots (4\text{-}55)$$

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

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

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

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

(4-56), (4-57)式を (4-53) 式に代入すれば

$$\gamma_A \fallingdotseq \gamma_D \quad \cdots (4\text{-}58)$$

つまり γ_A は周波数に依存しない。

さらに (4-55)式を変形して

$$\beta \fallingdotseq \frac{\gamma_D}{1+(\gamma_D/2)(W_2/L_2)^2(1+j\omega\tau_2)} = \beta_0\cdot\frac{1}{1+j\omega\tau_2\cdot\dfrac{(\gamma_D/2)(W_2/L_2)^2}{1+(\gamma_D/2)\cdot(W_2/L_2)^2}} \quad \cdots (4\text{-}59)$$

ここに β_0 は直流でのエミッタ接地電流増幅率を表し，

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

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，f_β について解くと，

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

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

$$\Gamma = \frac{D_2 L_1 n_1}{D_1 L_2 p_2}\cdot\left(\frac{N_{C2}N_{V2}}{N_{C1}N_{V1}}\right) = 1 \quad \cdots (4\text{-}62)$$

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

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

さらに $f_{\beta 0}$ は

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

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)～(4-64) 式より

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

<B-2> γ_D が大きく以下の条件が成立する場合

$$\frac{(\gamma_D/2)\cdot(W_2/L_2)^2}{1+(\gamma_D/2)(W_2/L_2)^2} \simeq 1 \quad \cdots (4\text{-}66)$$

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

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

で表される。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、γ_D 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。またこれも (4-47) 式からも推察され、$\gamma_D \gg 1$ すなわち 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、$\alpha = \eta_e \cdot \eta_t \simeq \eta_t$ と表されるのである。さらに (4-67)式から、

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

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

となり、やはり(4-65)式が得られる。この式から明らかなように f_β は β_0 に反比例し、直流でのβが高ければそれだけ f_β 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
$n_1=5\times10^{17}$ cm^{-3}	$p_2=10^{15}$ cm^{-3}	
$L_1=5\times10^{-4}$ cm	$L_2=5\times10^{-2}$ cm	$L_3=1.6\times10^{-2}$ cm
$D_1=75$ cm^2/s	$D_2=96$ cm^2/s	$D_3=26$ cm^2/s
$N_{c1}=4.7\times10^{17}$ cm^{-3}	$N_{c2}=N_{c3}=1.04\times10^{19}$ cm^{-3} *	
$N_{v1}=7.0\times10^{18}$ cm^{-3}	$N_{v2}=N_{v3}=6.1\times10^{18}$ cm^{-3} *	
$E_{g1}=1.43$ eV	$E_{g2}=E_{g3}=0.664$ eV	
$W_1=2\times10^{-4}$ cm	$W_2=10^{-4}$ cm	W_3 L L_3
$m_1=1$	$m_2=1$	$m_3=1$
$S_1=0$		
Homojunction Tranaiator		
n-Ge	p-Ge	n-Ge
$n_1=10^{17}$ cm^{-3}	$p_2=10^{15}$ cm^{-3}	
$L_1=5\times10^{-3}$ cm	$L_2=5\times10^{-2}$ cm	$L_3=1.6\times10^{-2}$ cm
$D_1=26$ cm^2/s	$D_2=96$ cm^2/s	$D_3=26$ cm^2/s
$W_1=2\times10^{-4}$ cm	$W_2=10^{-4}$ 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)

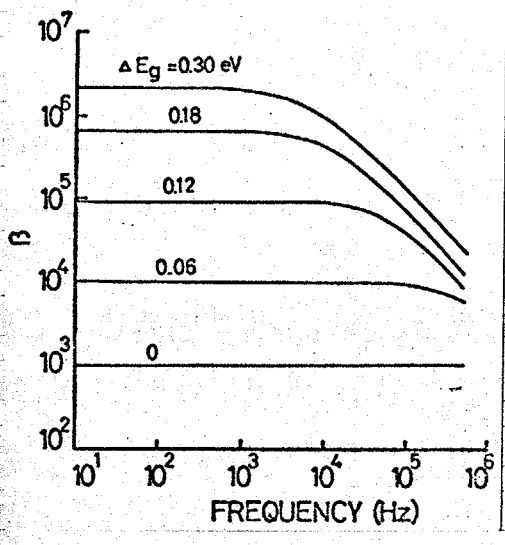


図4·5, βの周波数特性.
$W_2/L_2 = 10^{-3}$, ΔEgがパラメータ

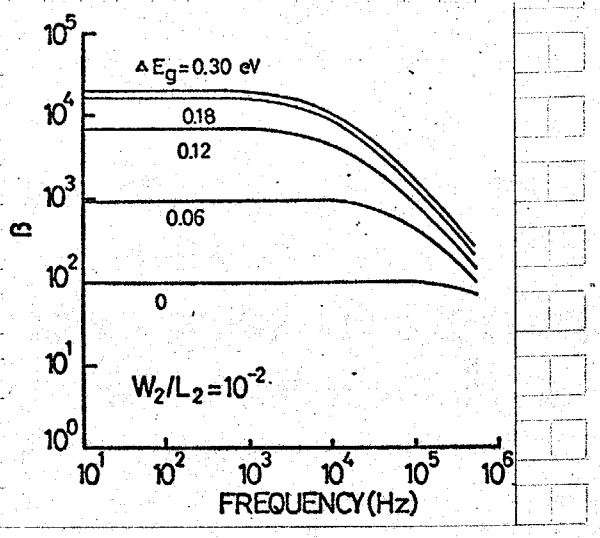


図4·7, βの周波数特性.
$W_2/L_2 = 10^{-2}$, ΔEgがパラメータ

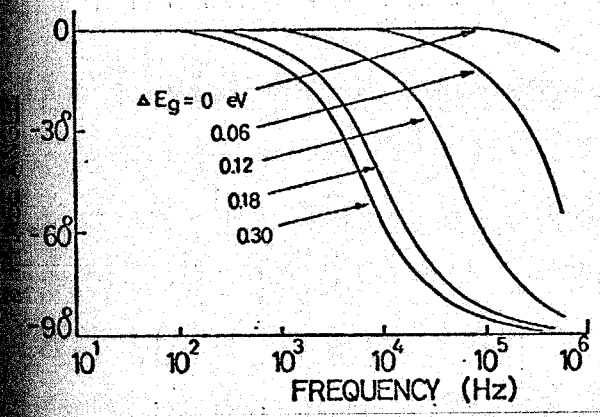


図4·6, β位相角の周波数特性.
$W_2/L_2 = 10^{-3}$

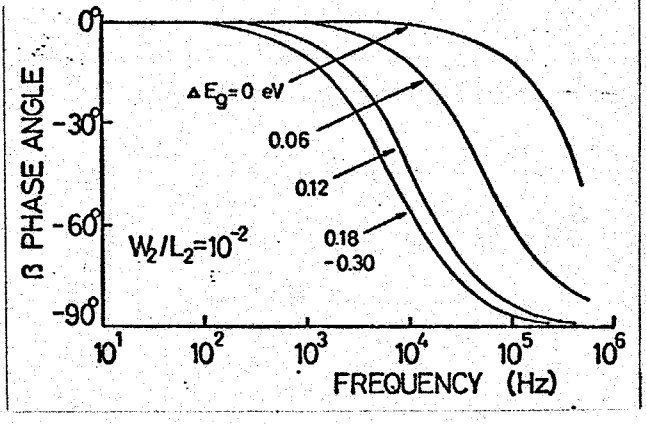


図4-8, β位相角の周波数特性
$W_2/L_2 = 10^{-2}$.

図4-5, 4-7はそれぞれ$W_2/L_2 = 10^{-3}, 10^{-2}$における$\beta$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$\Delta E_g = 0.3$ eVでほぼβの飽和領域にはいっている。したがって周波数特性はτ_2で決定され, $f_\beta = 5.0$ KHzとかなり低くなっている。このことは図4-7でも同じであり, $E_g = 0.3$ eV程度ならばf_βはτ_2によってのみ決定され, 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の大きいほど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が大きいために、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すでに位相は $\pi/2$ 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てきたが、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。

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

これは $\gamma_0 = 1$ 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、n·GaAs - p·Ge - n·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

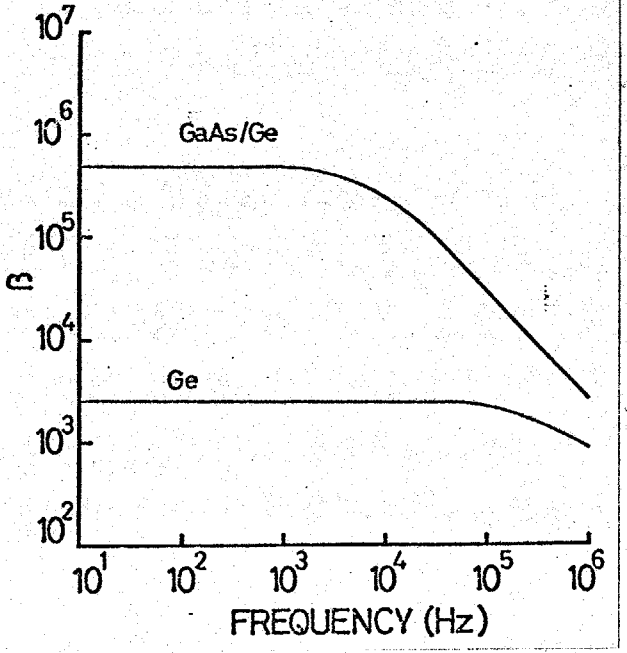


図4-9. GaAs-Ge ヘテロ接合、およびGe ホモ接合トランジスタにおけるβの周波数特性。

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3つに区分して図の検討をする。

(a) $\lambda < 0.9\,\mu m$

(b) $0.9\,\mu m < \lambda < 1.5\,\mu m$

(c) $1.5\,\mu m < \lambda$

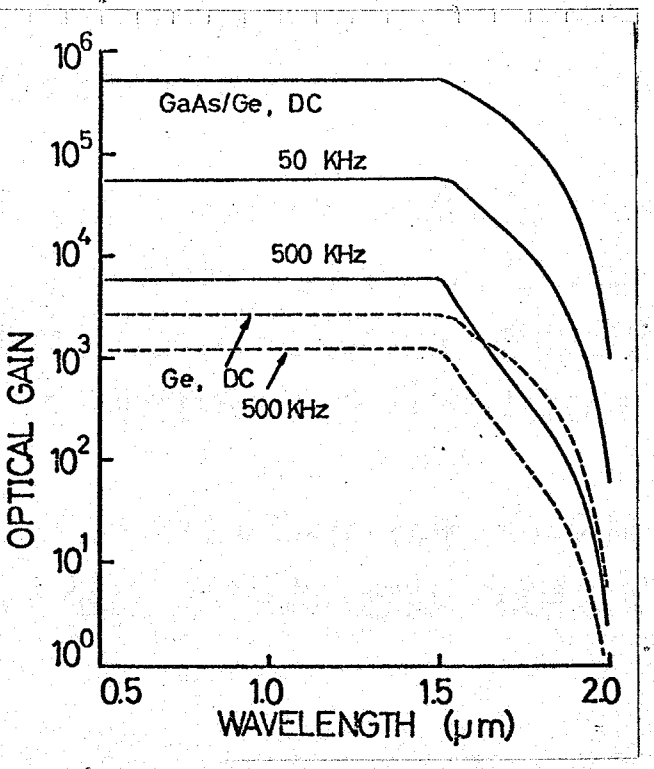


図4·10. GaAs-Geヘテロ接合およびGeホモ接合(フォト)トランジスタのスペクトル感度。周波数がパラメータ。

(a) $\lambda < 0.9\,\mu m$

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ほとんど光が吸収される。したがって(4-44)式のg_{1A}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_{1A}の電流成分として働かず、g_{1A}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ため、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_{1A}の低下が大きいはずである。さらに表面再結合のためg_{1A}が低下してくると、g_{1A}自体の周波数特性もGに影響することが推察される。

(b) $0.9\,\mu m < \lambda < 1.5\,\mu m$

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

は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) 1.5μm < λ

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光感度は急激に低下する。さらに g_{2A}, g_{3A} の項の中に含まれる 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} の項のもつ位相回転からGは π/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 (GaAl)As/GaAs ヘテロ接合では、GaAsのライフタイム τ_2 が小さいための周波数特性がすぐれており $f_\beta = 1/2\pi\tau_2 = 130$ MHz となる。

(GaAl)As/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に比べて一桁高くしてある。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っており、$\beta < 1$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高くなり、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。$\Delta E_g \geq 0.20$ eVで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。

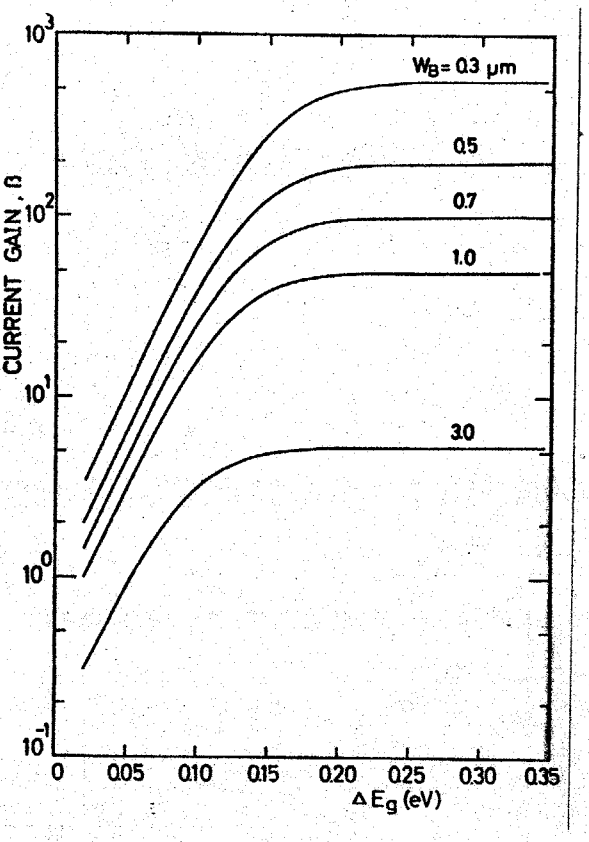


図4.11 電流増幅率βのΔE_gおよびW_B依存性。$L_1 = 2\mu m$, $L_2 = 5\mu m$, $L_3 = 2\mu m$, $n_1 = 10^{17} cm^{-3}$, $P_2 = 10^{18} cm^{-3}$, $D_1 = 6\mu m$, $D_2 = 6\mu m$, $W_1 = 3\mu m$, $S_1 = 10^6 cm/sec$.

4·5·2 ベース幅 W_B と電流増幅率 β

ΔE_g ≧ 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。簡単化した β と W_B, L_2 との間の関係式は、

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

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、$L_2 = 7\mu m$, $W_B = 0.3\mu m$ 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

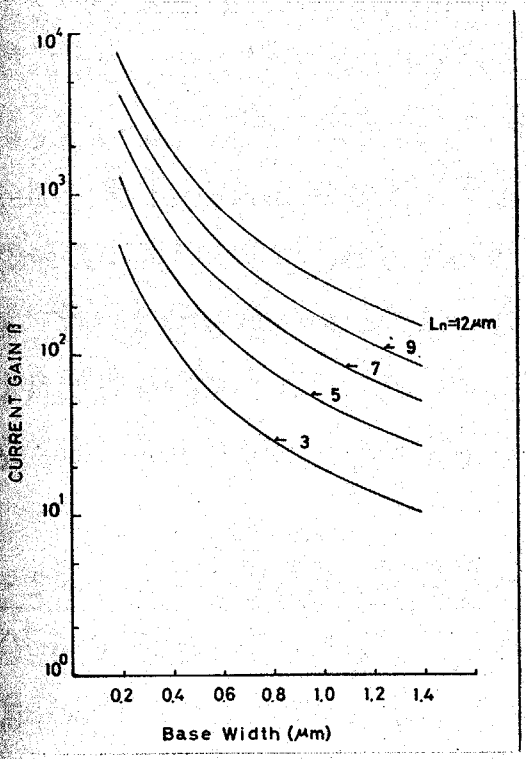


図4·12. ベース幅と電流増幅率 β の関係。
$\beta = 1/(1-\cosh(W_B/L_2))$

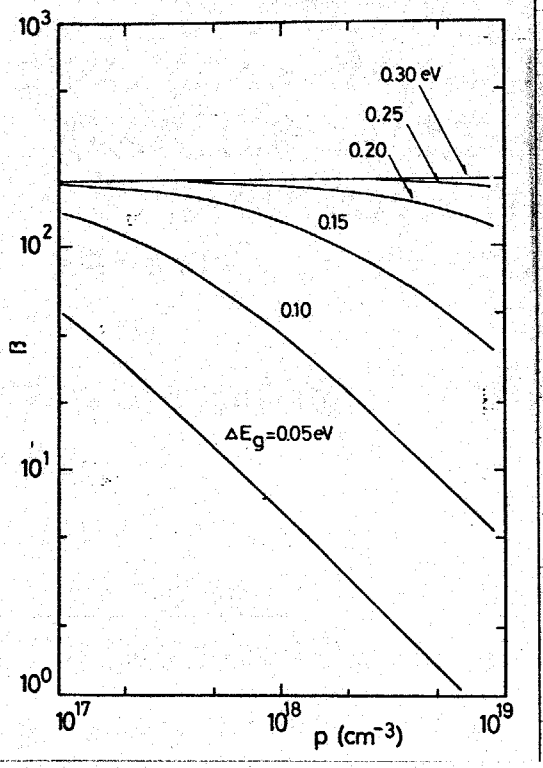


図4·13. β のベース・キャリア濃度 p 依存性 ($L_2 = 5\mu m$ 一定)。
$L_1 = 2\mu m$, $L_3 = 2\mu m$, $n_1 = 10^{17}/cm^3$, $D_1 = 6\ cm^2/sec$, $D_2 = 60\ cm^2/sec$, $W_1 = 3\mu m$, $W_2 = 0.5\mu m$, $S_1 = 10^6\ cm/sec$。

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。ΔEgが充分大きければ β=200 (L_2/W_B で決まる飽和値)が得られるが、ΔEg=0.1eV, $P=10^{18}/cm^3$ では β=40, $P=10^{19}/cm^3$ では β=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てベース領域の少数キャリア拡散長 L_2 は5μm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に対してβの低下が激しくなっている。ΔEg=0.30 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になっているが、L_n 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、$P\sim10^{18}/cm^3$, $W_B=0.3\sim1.0\,\mu m$, $\beta=100\sim1500$ である。

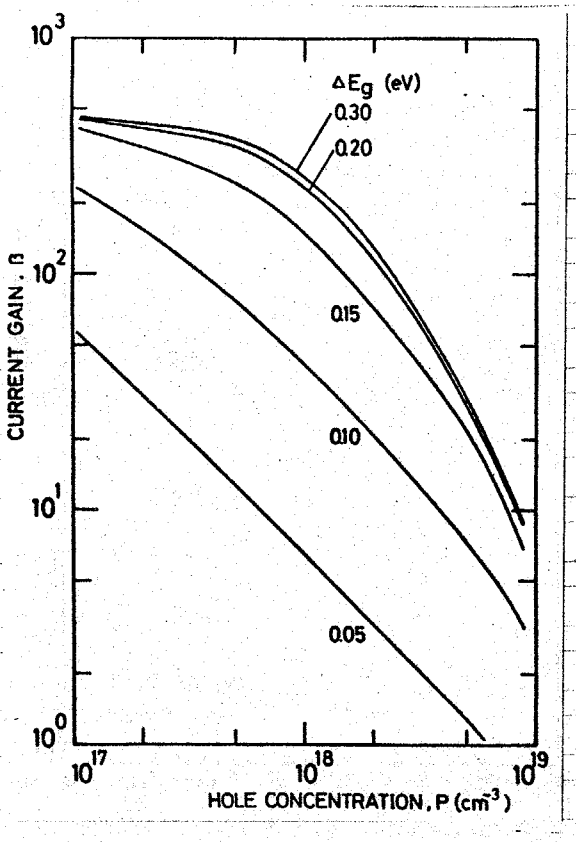


図4·14, βのベース領域キャリア濃度依存性。L_2 がキャリア濃度により変化すると仮定。他のパラメータは図4·13と同じ。

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

ΔEg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、電流増幅率に対して何ら影響を与えないが、ΔEgが小さく、しかもエミッタ $GaAs_{1-x}Al_xAs$ 層の厚さ W_E 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、実質的にエミッタ接合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 $W_E >$

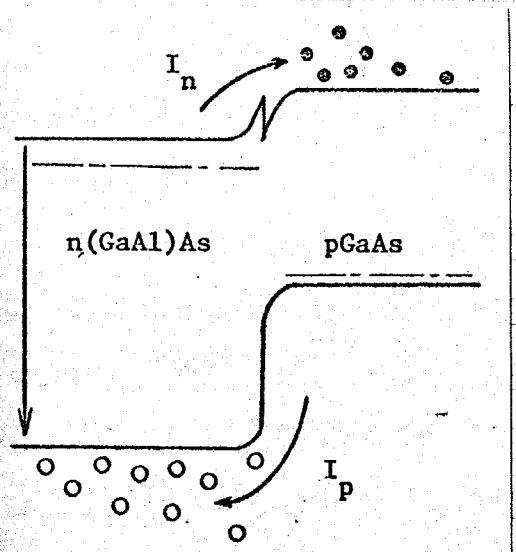


図4·15. 表面で正孔が再結合するため、実質的に少数キャリア拡散長 L_1 が減少したことになる。

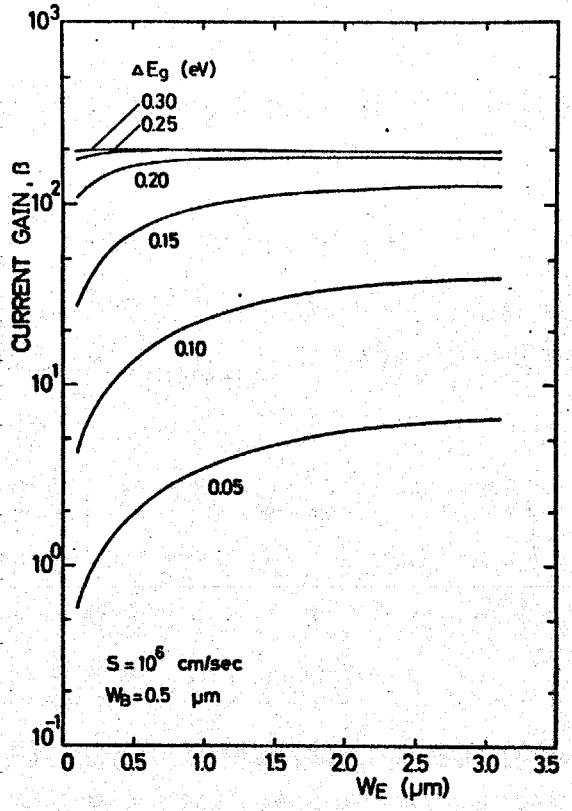


図4·16 βの W_E 依存性。$L_1 = 2\mu m$, $L_2 = 5\mu m$, $L_3 = 2\mu m$, $n_1 = 10^{17}/cm^3$, $p_2 = 10^{18}$ cm^{-3}, $D_1 = 6 cm^2/sec$, $D_2 = 60 cm^2/sec$, $W_B = 0.5\mu m$.

3μm、つまり $W_E \gg L_1$ とすればS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、実際の計算結果を示したのが図4·16である。

同様にS=10^6, 10^7 cm/secについてβを算出したのが図4·17である。S=10^6 あるいは 10^7 cm/sec にかかわらず、$W_E \geq 3\mu m$ あるいは、ΔEg ≥ 0.30 eV ならばSの影響はまったく受けない。

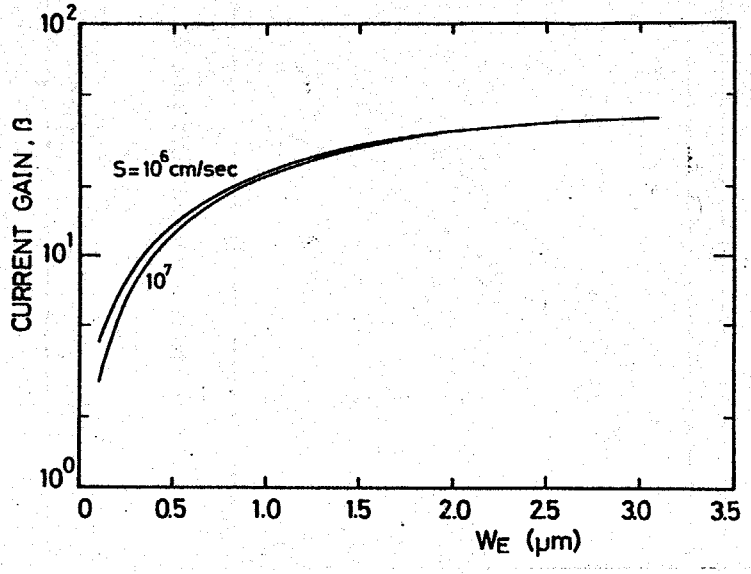


図4·17. 表面再結合速度Sのβに及ぼす影響。他のパラメータは図4·16と同じ。

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

$$\alpha = 3.5\times10^{4}(h\nu - 1.43)^{1/2} \quad /cm$$

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っている。860 nm付近での光感度の落ち込みは、GaAsの禁制帯幅(1.43 eV)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っていること

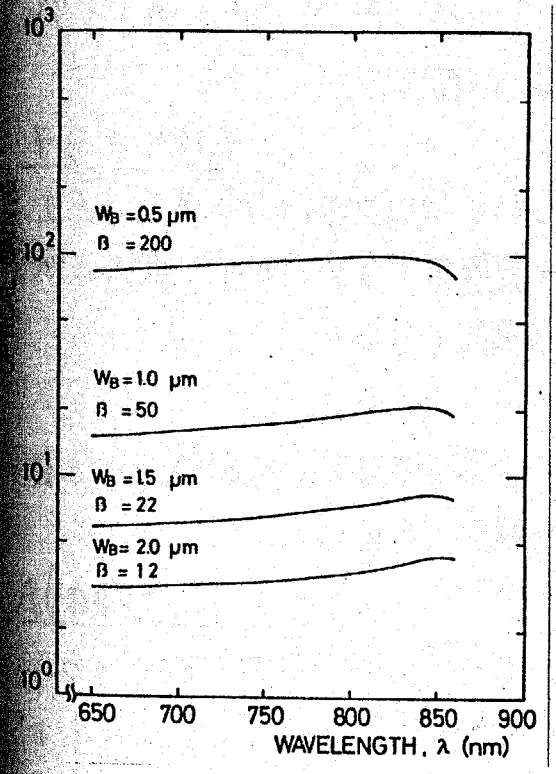


図4·18. 光感度スペクトル。
ΔE_g=0.3eV, W_i=2μm, v_1=10^6cm/sec.

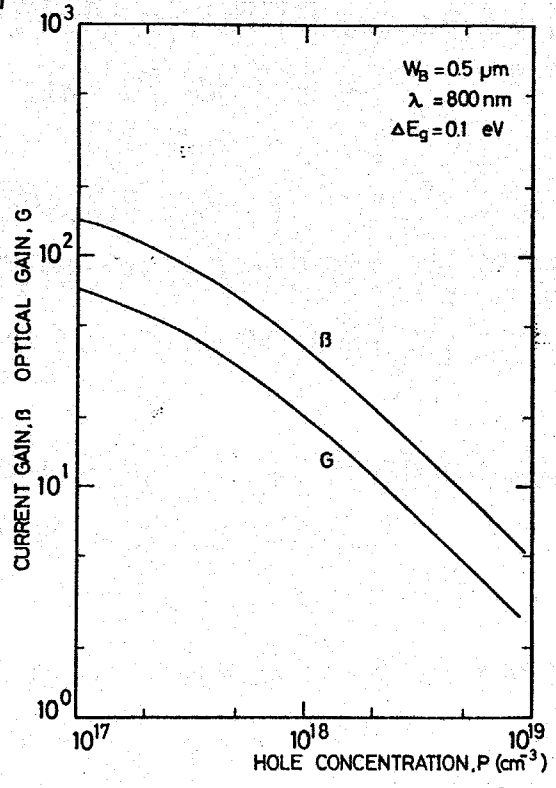


図4·19, 光増幅率G, 電流増幅率βとベース·キャリア濃度の関係。

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 β>G となっている。Gの定義（外部に流れ出る電子数／入射フォトン数）から考えて、β=Gとなるのは入射フォトン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て以下に述べる。

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。ただし表面層のシート抵抗を考えれば 1μm 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 で 0.3μm が妥当。

キャリア濃度

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

ベース層(p_2)；キャリア濃度を高くすればシー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 $p \sim 10^{18}/cm^3$ 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 $10^{15} \sim 10^{16}/cm^3$ 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、$\alpha \sim 0.3$ 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て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 (GaAl)As/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するほど超高利得が得られる。

GaAs, (GaAl)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 の禁制帯幅が広いため、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。まず直流理論解析により、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、$\Delta E_g > 0.2\,eV$ 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、βのカットオフ周波数 f_β は低下し、結局 $\beta_{max} \times f_\beta$ = 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 Si, Ge と比較して大きくなり、f_β = 130 MHz となる。

最後に直流解析の結果に (GaAl)As, GaAs の物性定数などを代入し、(GaAl)As/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た。

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作法は(I)連続液相成長法により得たn-(GaAl)As/P-GaAs/n-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2種類に分類される。

GaAsの電子拡散長は通常5～10μmであるため、高利得を得るには、GaAsベース幅を1μm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。$x>0.4$の場合は選択エッチング技術－$Ga_{1-x}Al_xAs$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$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x>0.4$)、GaAsに対する選択エッチング液としては、HCl[88]、HF[98]、$NaOH+H_2O_2$[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いくものばかりではない。Dumkeは$x\sim0.5$のn-$Ga_{1-x}Al_xAs$をHClで選択エッチすることによりβ=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レジストが存在しないことは大きな欠点である。$NaOH+H_2O_2$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$KI+I_2$から成り、フォトレジストがエッチングの保護膜となり、しかも$x>0.4$の$Ga_{1-x}Al_xAs$はエッチされるが、GaAsはほとんどエッチングされない。この液は従来Auのエッチング液として用いられてきたが、本研究において、$Ga_{1-x}Al_xAs$, GaAsに対する選択性を見い出した。

一方$x<0.4$の場合は選択エッチング液が使用できないため、エッチング速度の極めて遅いエッチング液で除々にn-$Ga_{1-x}Al_xAs$をエッチすることになり、Asの酸化物と考えられる。

3. GaAsの slow etchant としては $NaOH + H_2O_2$ 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、フォトレジストが剥離してしまうため、エッチングの保護膜として SiO_2 などの酸化膜が必要である。ところが最近になって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レジストに耐えられることが明らかになってきている。

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n·(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抜けによって荒れ、溶液の濡れが悪くなる場合がある。そこで(c)では、連続成長によってn-p-n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流利得は～50程度であり、また選択成長時に欠陥が生ずる場合も多い。本研究で選択液相成長を手がけたのは、選択成長という概念が明らかにされてすぐの事であり、技術的にはまだ未熟であった。最近では半導体レーザ[101]発光ダイオード[102]FET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紙面を要し、しかもその特性をエッチング法によって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。

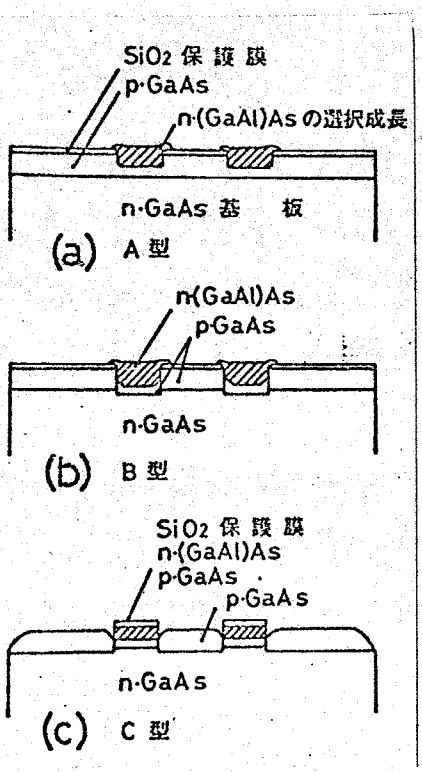


図5·1 選択液相成長法によるトランジスタ構造の形成

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らないために溶質の消耗がなく、マスク端付近では面の垂直方向だけでなく、平行な方向へ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ているため、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っている。したがってマスク端で溝が深く掘れる。

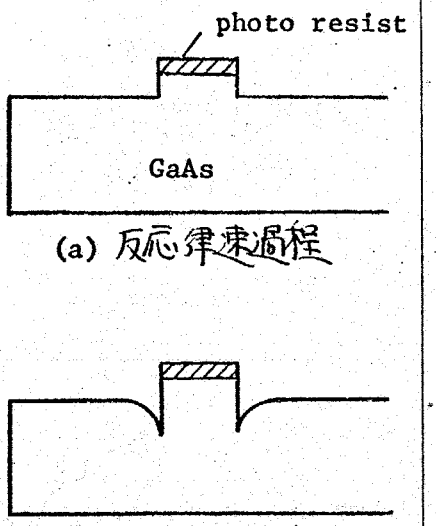


図5·2, 律速過程によるメサ形状の相違

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っている。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 0.5μm/sec (111) B面
$H_2O + 1H_2SO_4 + 8H_2O_2$	反応	水温, ~10μm/min.
H_2O(10cc) + NaOH(1g) + H_2O_2(3.7cc)	反応	水温 ~ 1μm/min.
Br メタノール	拡散	2~5μm/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_3PO_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の {111} 面をもち、エッチングの性質が面により異なる。図5·3に示すように (111) A面は Ga 面からなり、(111) B面は As 面よりなっている。A面からみると Ga の原子は bond が1つ欠如し、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。

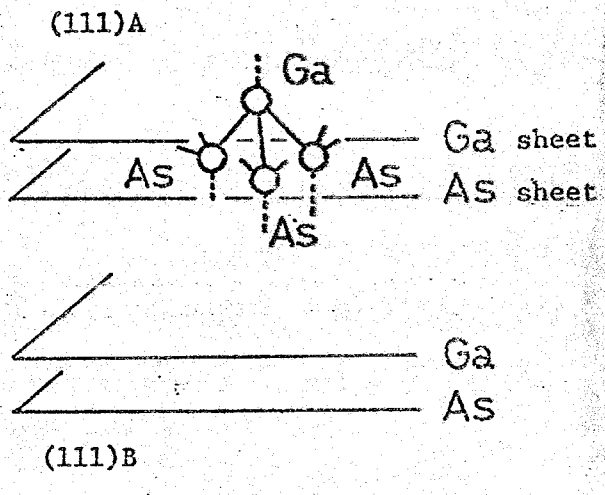


図5·3. GaAs (111)A面とB面の相違.

反応律速過程のエッチング液を用いて、基板の一部をメサ状にエッチすると、エッチング速度の遅い面が穴の壁面に現れる。基板面方位と窓方位による壁面角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。この内 HCl, HF, H_3PO_4, $KI+I_2$ はGaAsとまったく反応しない。$NaOH+H_2O_2$ はAlの組成比によって弱い選択性がみられ、$x=0.3$ で約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に有用である。

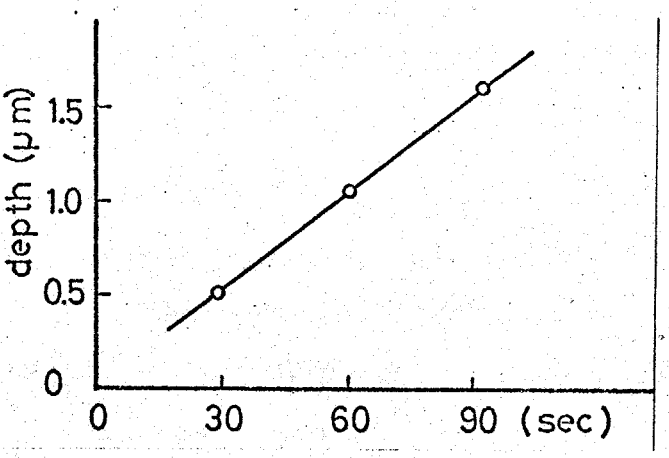


図5·4 H_2O(10cc)+NaOH(1g)+H_2O_2(3.7cc)液によるGaAsのエッチング速度, 20°C.

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°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(~1000Å/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x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SiあるいはTeドープ $n=(1.0\sim4.0)\times10^{17}/cm^3$ (111)B面である。実験開始当初は基板をコレクタ領域として、基板上に p·GaAs, n·$Ga_{1-x}Al_xAs$ を成長させていたが、以下に示す理由により、基板上に改めてundoped n·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にさらされるため、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。

(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 10 V前後と低くなっている。

上記(i), (ii)の問題は基板上に 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、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} ~ 10^{16} /cm³, 耐圧 20~100 V となる。なお基板のキャリア濃度が高い ($1\sim5\times10^{17}$ 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℃, 800℃, 750℃の3種類

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

i) 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 をドープした。Sn を用いると Ga 溶液の表面張力が弱くなり、溶液が基板上に残りやすくなるため、一般には Te を用いた。また Te をドープする際には Te precipitate が問題になるため、溶液に仕込む GaAs として Te ドープ 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 1×10^{16} cm^{-3} (undoped) ~ 1×10^{17} 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 $\geq 1\times10^{18}$ 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 1×10^{15} ~ 1×10^{16} cm^{-3}。

5·3·2 製作過程 (I) $x < 0.4$

連続成長により得た $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$ (エミッタ)-$p\text{-}GaAs$ (ベース)-$n\text{-}GaAs$ (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; $NaOH + H_2O_2$ 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) n-p-n 構造の連続成長。

(2) 裏面を4000番カーボランダムで研磨し、厚さを 200 μm にした後、基板表面に一様に高周波スパッタリングによる SiO_2 膜を 1500～2000 Å つける。高周波スパッタリングは真空度 2×10^{-4} 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 Å 以下の膜厚では保護膜として不充分である。

(3) フォトレジスト (AZ or OFPR) を塗布し、幅 200 μm のストライプ状の窓を開ける。

(4) NH_4HF (20 g) + H_2O (30 cc) 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) $NaOH + H_2O_2$ 液で $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$ 表面を 15～30 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 10 V 以上であれば、表面のキャリア濃度が～1×10^{17} cm^{-3} であり、依然として表面が $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$ 層であることを示している。エッチング操作を繰り返し、V_B ～4 V 程度になれば表面層のキャリア濃度が～1×10^{18} cm^{-3} 以上になっている事を示し、表面に $p\text{-}GaAs$ が露出したことになる。

(7) NH_4HF により SiO_2 膜をすっかり除去する。

(8) エミッタコンタクト用の Au 95% (30 mg) + Ge 5% (1.5 mg) + (Ni 5%, 1.5 mg) を全面蒸着する。

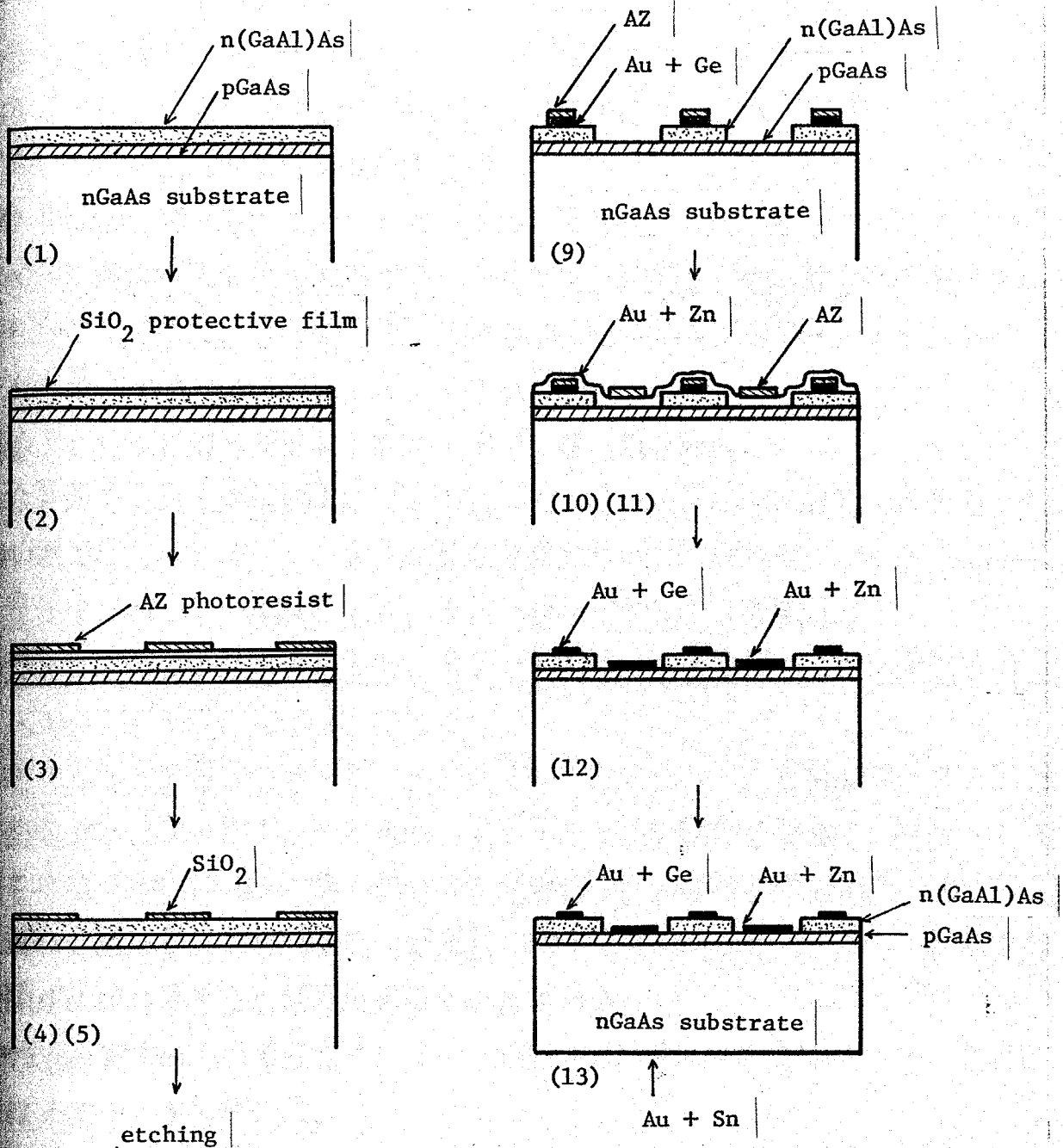


図5·5 x<0.4の場合の素子製作過程。各プロセスについては本文を参照

(9) フォトエッチングにより、n-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 上に 50 μm幅の Au+Ge+(Ni) 合金層を残し、他の部分の金属は KI+I_2 液ですっかり取り除く。

(10) フォトレジストを Au+Ge+(Ni) 上に残したまま、ベースコンタクト用 Au 95% + 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、50～200 μm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 KI+I_2 で取り除く。この時エミッタ部の Au+Ge+(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すっかり取り除く。

(13) 裏面 (n-GaAs基板側) に Au 50% (50 mg)+Sn 50% (50mg) を全面蒸着する。

(14) 熱処理によりオー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℃ (Ni を含む時は 500℃) 3分間行う。

(15) 600 μm × 500 μm の長方形にスクライブする。長方形の一辺は劈開方向 <11$\bar{2}$> 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て、カーブ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 μmφ の金線を用い、300℃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、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 Au+Zn を蒸着する際、蒸着マスク(*)を用いてもよい。また次節に示すように、一つ一つの素子をカットする前に、素子間の isolation (分離) を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) $x > 0.4$

$x > 0.4$の場合は$KI + I_2$液を$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x > 0.4$)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$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x > 0.4$)の選択エッチング液であるため、$x < 0.4$の場合の製作プロセスとは異なる。図5・6は$x > 0.4$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). n-p-n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(50μm×200μm)状に形成する。

(3). 素子間のisolation用のマスク合せをする。

(4). $1H_2O + 1H_2SO_4 + 8H_2O_2$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Siを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な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)。次にアセトンの中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、レジストは厚く、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ため、ストライプ端の"切れ"が悪くなる場合が多い。

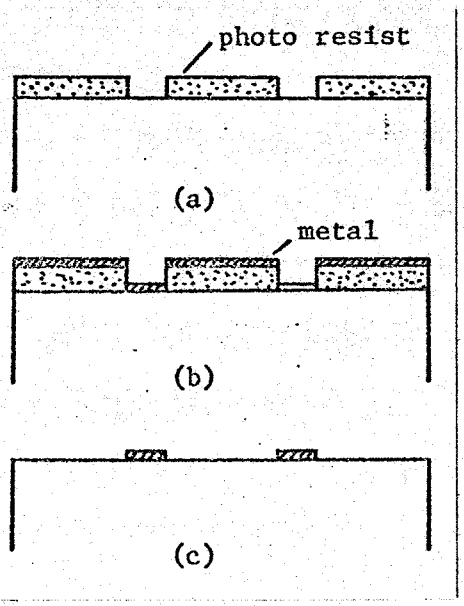


図5・8 リフトオフ法による電極形成

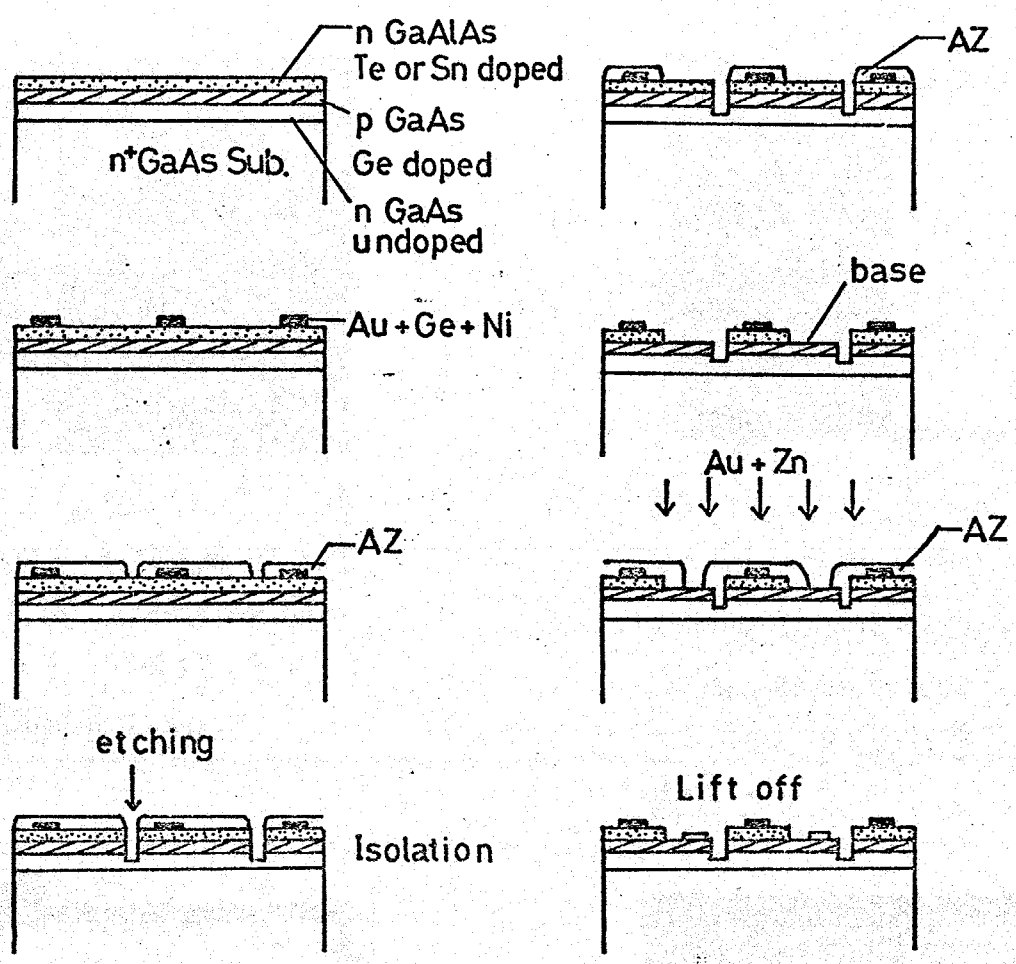
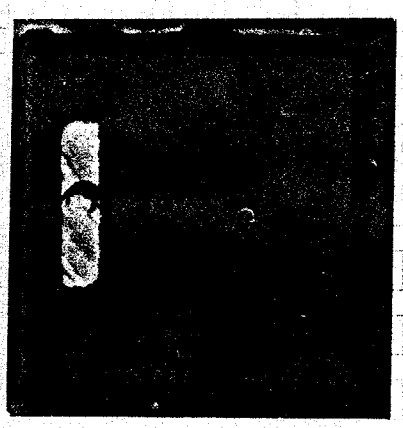


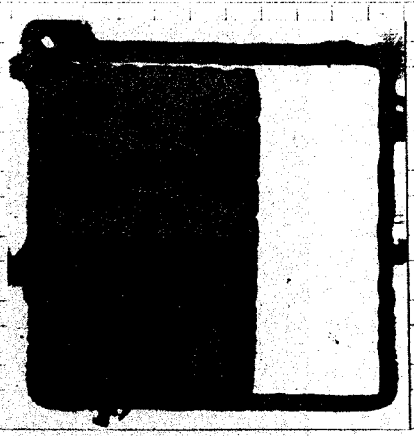
図5·6　$x>0.4$の場合の製作プロセス。各工程については本文参照

(7),(8), リフトオフ法によりベース電極 Au+Zn を形成する。

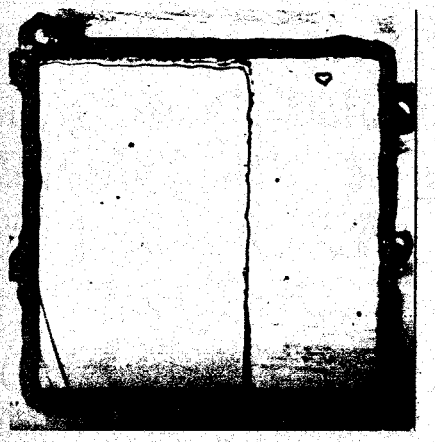
上記プロセスで注目すべき点は、(6)の選択エッチングの際 p·GaAsの表面状態を観察することにより、トランジスタの歩留りを予測することができる事である。一般に n·$Ga_{1-x}Al_xAs$の表面はまったく平坦で、表面模様が観測されない場合が多く、p·GaAsの表面状態が n·$Ga_{1-x}Al_xAs$ 表面には現れない。ここで選択エッチング後 p·GaAs 表面を観察すれば歩留りが評価できる。p·GaAs、つまりベース層の表面が均一に形成されていれば、ほとんどの素子はトランジスタ動作を示す。しかしベース層に不均一が認められる場合には、エミッタ-コレクタ間が短絡している場合が多い。



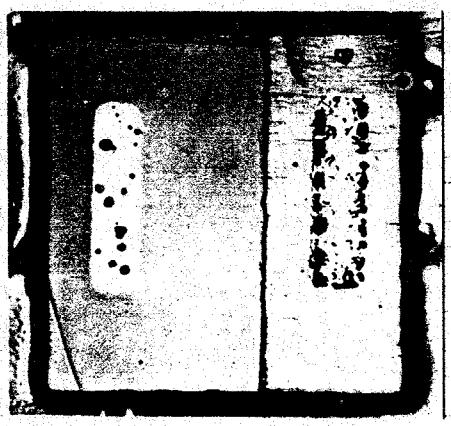
(a) Au+Ge+Ni (エミッタ層へのオーミック金属)を蒸着した後、isolation用のエッチングを行ったところ。電極幅50μm。



(b) エミッタとなる部分にフォトレジストを塗り(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、$Ga_{1-x}Al_xAs$表面とは異なった模様が現れる。



(d) ベース用オーミック金属 Au+Znを蒸着した後、500℃で熱処理を行い、完成したところ。一辺500μmの正方形。エミッタ部: 300μm × 200μm。

図5·9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)により観察したものである。同図では n·$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$; 2.5μm, p·GaAs ; 0.27μm, undoped n·GaAs ; 2.9μm になっている

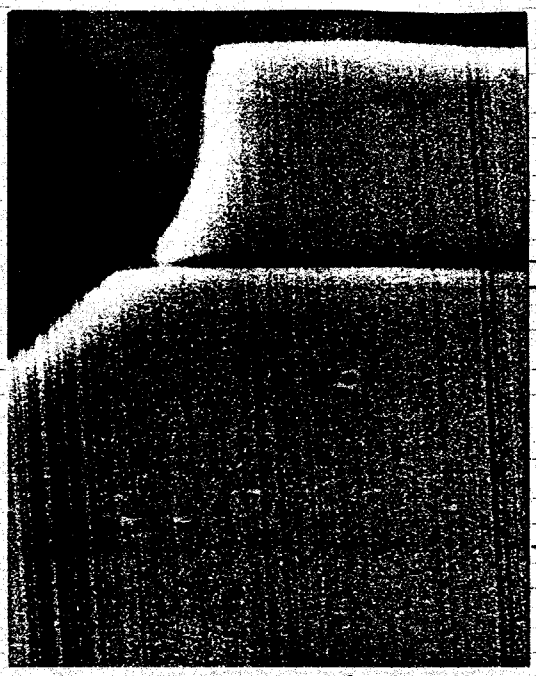


図5·9. トランジスタの劈開断面。SEMによる二次電子像。

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、n型GaAsに対しては Au+Ge+Ni[105] が、p型GaAsに対しては Au+Zn[106] あるいは Ag+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·GaAsベース層は $1\times10^{18}/cm^3$ 以上にドープされており、低抵抗オーミック接触が得られる。しかしxの大きな($x\sim0.7$) $Ga_{1-x}Al_xAs$ を用い、しかもキャリア濃度が低い($\lesssim1\times10^{17}cm^{-3}$)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、ベースのシ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5·10に示す構造を提案した。以下に製作プロセスを示す。

(a) n^+GaAs 基板上に n^+GaAs / $n\cdot Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x>0.4$) / p·GaAs / undoped n·GaAs構造を液相成長により形成する。

(b) Au+Ge+(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) $1H_2O + 1H_2SO_4 + 8H_2O_2$ 液で n^+GaAs をエッチングする。引き続き $KI+I_2$ により $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$ を選択エッチングし、ベース $p\text{-}GaAs$ を露出させる。

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

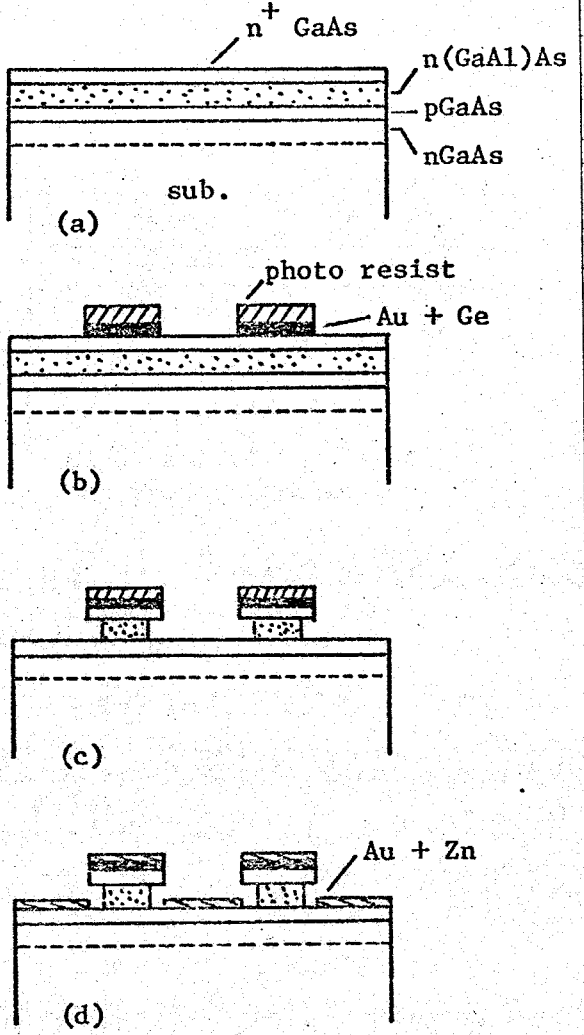


図5·10. 4層構造トランジスタの製作プロセス。各工程については本文参照。n^+GaAs : 1~2μm, $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$ ~ 2μm。

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み、$Au+Zn$ を全面蒸着した際、接触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を数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シ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、シ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、本章図6·3に示されている。

5·5 その他の構造

これまで述べてきた構造はすべてベース電子を取り出すための $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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害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案の段階であり、実験的に試作されてはいない。特徴を以下に示す。

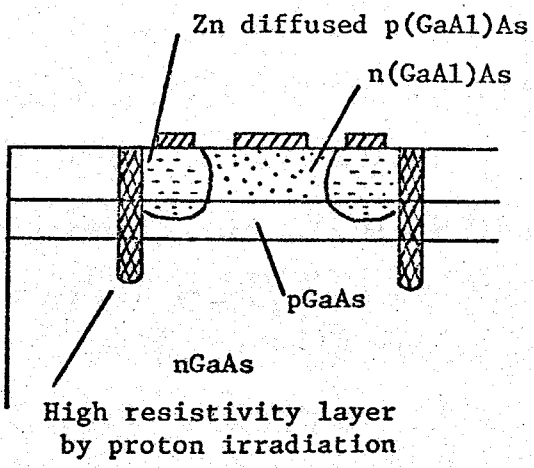


図5·11，平面配線を目的とした構造

1) 平面的に配線が可能なので素子の微細化が容易。

2) Zn 拡散によって 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 n·(GaAl)As（エミッタ）/p·GaAs（ベース）/n·GaAs（コレクタ）構造の形成から3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、(GaAl)As（エミッタ）をエッチングし、p·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述べた。(GaAl)Asの選択エッチング液としては、従来HFをはじめとして数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(GaAl)Asの選択エッチング液として$KI+I_2$がひじょうに有効であることを見出した。

トランジスタの製作過程は$Ga_{1-x}Al_xAs$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$NaOH+H_2O_2$液を用い、エミッタ層をひじょうにゆっくり、しかも精度よくエッチングすることにより、p·GaAsベース層を露出させた。一方$x>0.4$では上記$KI+I_2$液で$Ga_{1-x}Al_xAs$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（0.2～0.3μm）、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得ている。

基本的な3層n-p-n構造以外にも、オーミック接触あるいはベース・シート抵抗の影響を少なくした$n^+GaAs/n\cdot(GaAl)As/p\cdot GaAs/n\cdot GaAs$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で、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β=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、β>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、しかも室温にお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討したところ、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n-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良好に行われたかどうかによる。ベースに一か所でも、しかもどんなに小さくても穴(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

かはカーブトレーサ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る。

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。この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ひじょうに興味深く、しかも重要な問題であった。I_C-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。

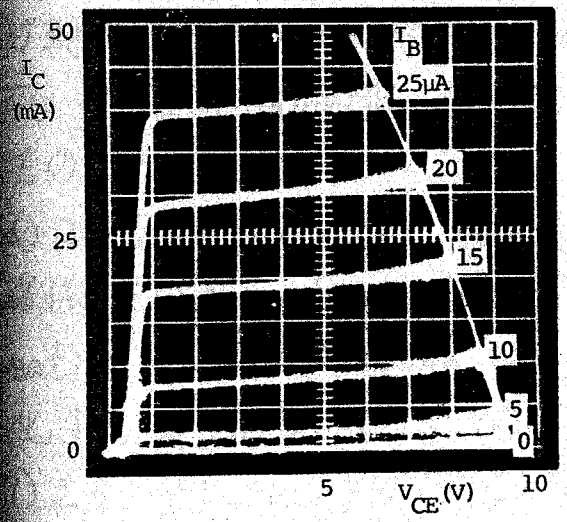


図6·1 エミッタ接地特性
No. 253, $\beta = 1600$ ($I_C = 40mA$)
低注入水準で β は減少。

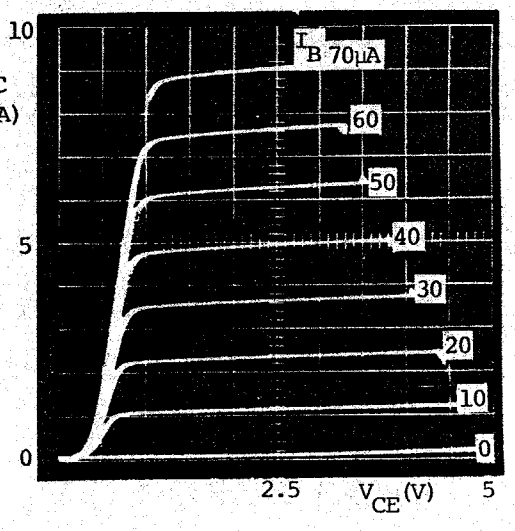


図6·2 エミッタ接地特性
No. 256, $\beta = 130$ ($I_E = 9mA$)
β の I_E 依存性はほとんどない。

4) 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、正の傾斜がし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;$10^{18}/cm^3$, コレクタ:$10^{16}/cm^3$)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(*)。

5) 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圧降下によって、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=20~25μA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。

6) 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}~10^{16} 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。

7) 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(n·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) n·GaAsの面積がp·GaAs

(*) $V_P=\frac{\varepsilon}{2\varepsilon}\cdot\frac{(N_n+N_p)N_p}{N_n}\cdot W^2$ 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。

8) 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ へのオーミック接触の不良による。$x>0.7$ の素子では特にオーミック接触への配慮が必要である。x が大きい場合には、前章で示した $n^+GaAs/n\text{-}(GaAl)As/p\text{-}GaAs/n\text{-}GaAs$ 構造が有望である。図6·3は $n^+/n/p/n$ 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。

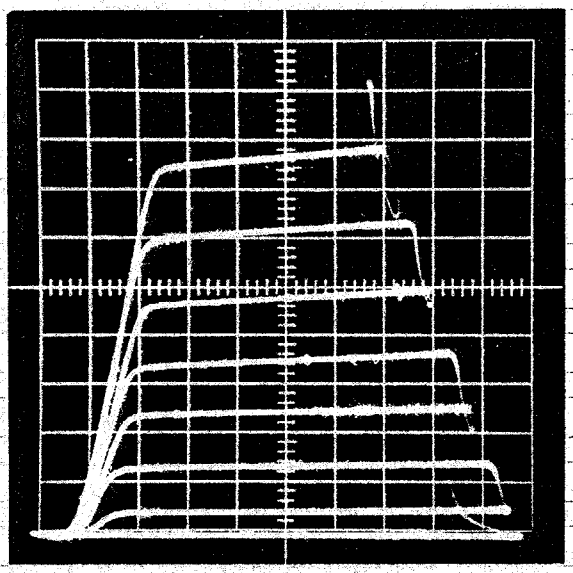


図6·3. $n^+/n/p/n$ 4層構造トランジスタのエミッタ接地特性。横軸: 0.5V/div, 縦軸: 2mA/div, I_B: 5 μA/step

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で支配されている。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子注入電流 I_i と無効電流成分 I_d を考える。ヘテロ接合構造では正し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、正しの注入による発光ピークはまったく認められなかった。

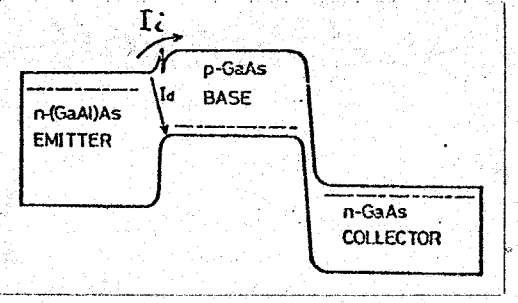


図6·4 ヘテロ接合トランジスタにおける注入電流 I_i と無効電流 I_d。

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)

イ) 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みられる。

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

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

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

) 図 6-5 に示す recombination - tunneling model[108] に従う電流成分。

$$I_{dr} = BN_t \cdot \exp\left[-4(2m_T)E_b^{3/2}/3eh\mathcal{F}\right] \quad \text{----(6-2)}$$

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，$\mathcal{F}$：トンネルを
こす領域での電界。
$\mathcal{F}$ として接合における最大の電界強度を用いれば，$\mathcal{F} = 2(V_D - V)/W$，
$W = W_0(V_D - V)^{1/2}$。さらに $E_b = e(V_D - V)$。これらの式から

$$I_{dr} = BN_t \cdot \exp\left[-2(2m_T e)^{1/2} \cdot W_0 (V_D - V)/3h\right]$$
$$= BN_t \cdot \exp\left[-\alpha(V_D - V)\right] \quad \text{---(6-3)}$$

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
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

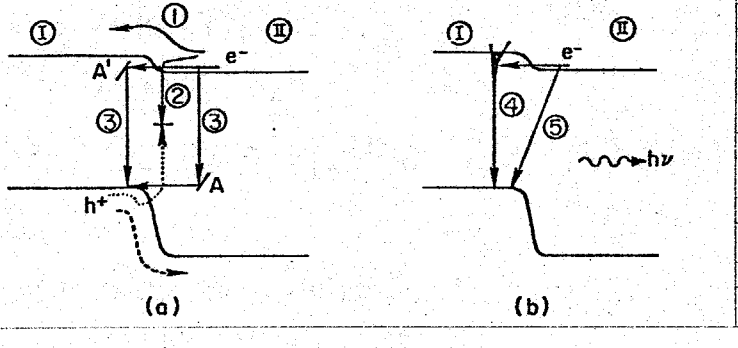


図 6-5 n(GaAl)As/PGaAs ヘテロ接合に存在する電流成分。
①：電子注入電流 I_i，②空乏層内部でトラップを介して再結合する電流 I_{dt}。
③ recombination-tunneling model に従う電流 I_{dr}，④ Band filling model に
従う電流，⑤ Photon assisted tunneling による電流。

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6-5④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

$$I \propto \exp(\alpha V) \qquad \text{-----(6-4)}$$

と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 S_{in} は

$$S_{in} = \int \frac{K_n K_p P_B N_{is}}{K_n n_B + K_p P_B} dE \qquad \text{-----(6-5)}$$

で与えられる。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 10^6～10^7 cm/sec と大きいが、少数キャリア拡散

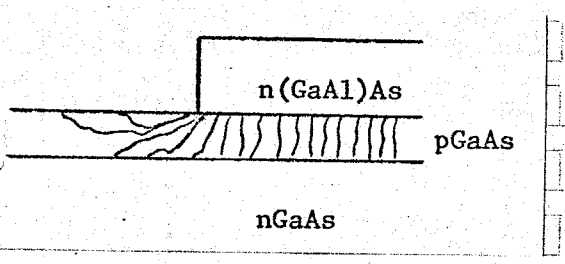


図6-6 表面再結合による電流成分

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

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ー-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}Aの範囲において No.40では n=2 (300K), n=4.8(77K)、No.58では 300K, 77K共 α=q/nkT=24.6 一定となっている。従って室温では空乏層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。

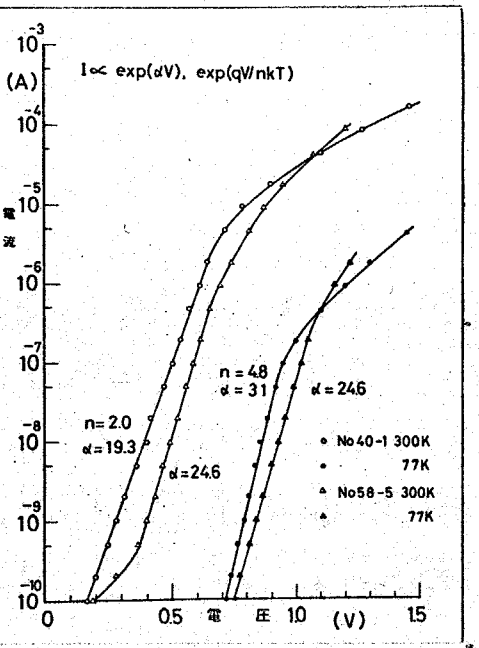


図6·7 エミッター-ベース間の電流-電圧特性。

しかしエミッター-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}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、エミッター-ベース間のlogI-V特性の傾きから評価されるn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=10mAでβ=100であるとしよう。ベース輸送効率は〜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n=1、つまり注入電流であり、エミッタ接合におけるlogI-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

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

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〜1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ほぼ等しくなると下記理論からはずれて 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 $I_E \simeq I_C$, $\beta>1$。

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

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

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

(6-6), (6-7) 式の対数をとることにより、

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

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

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

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

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

$$\therefore \log\beta = (n-1)\cdot\log I_E + \text{const.} \quad \text{----(6-11)}$$

β) $I_E \simeq I_C$, $\beta > 1$ の場合.

$I_E \simeq I_C \simeq I_i$

$I_E - I_C \simeq I_d$ より

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

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

$$\therefore \log\beta = (1-\tfrac{1}{n})\cdot\log I_E + \text{const.} \quad \text{----(6-12)}$$

以上のように無効電流を $\exp(\delta V/nkT)$ と置くと、$\log\beta$, $\log I_E$ の間は、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) では、捕獲断面積の大小などにより β が I_E によらず一定であったり、I_E に比例したりするが詳細は略す!!!)

6.4 電気的特性

6.4.1 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}) はカーブトレーサあるいは、実際に直流増幅器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.

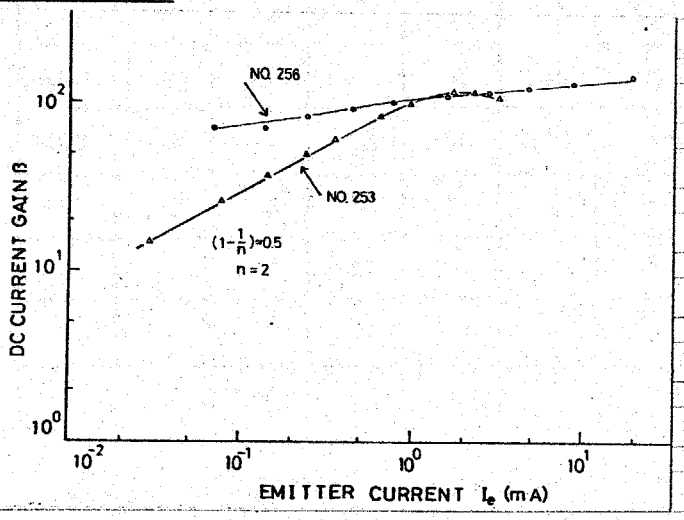


図6.8, $\log\beta$-$\log I_E$ 特性。$n=2.0$ (No.253), $n=1.2$ (No.256)

$\log\beta - \log I_E$ をプロットしたものである。$\beta \gg 1$ の領域では、前節の解析により $\log\beta - \log I_E$ の傾きは $1-\frac{1}{n}$ と置くことができる。それぞれの傾きから n の値を評価すると $n=2.0$ (No.253), $n=1.2$ (No.256) となる。$I_E > 1mA$ 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、つま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、いわ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ベース層の厚さは若干不均一があり、しかも電流増幅率がベースの厚さに敏感である ($\beta \sim 2(L_n/W_B)^2$) ため、飽和電流増幅率に500から1600までのバラツキがみられるが、$n=2.0$ という値は一致している。

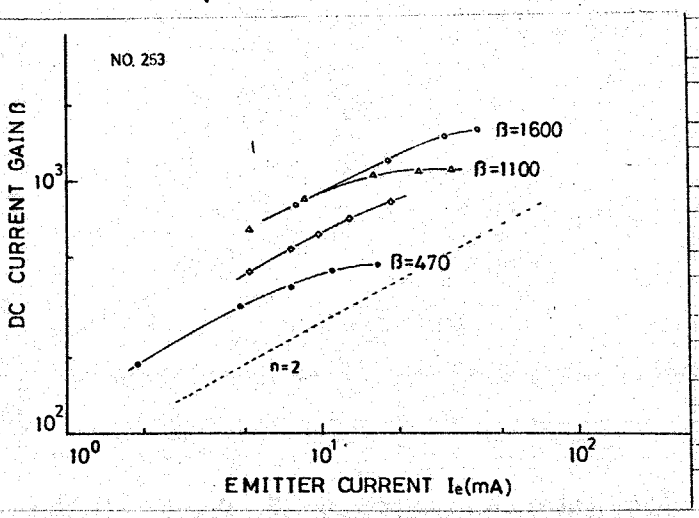


図6·9. No.253のwaferから切り出されたトランジスタの $\log\beta - \log I_E$ 特性

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、飽和電流増幅率を測定した結果が図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、一つのます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個である。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である。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βが減少しているためである。β>100の素子でのバラツキが純粋にベース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、それぞれ $n=2.5$ (No.112), $n=1.93$ (No.62), $n=2.1$ (No.58) となっている。以上はすべて850°Cから結成長を開始したものである。図6·12, No.334は0°Cから、またNo.339は50°Cより結晶成長を開始たものである。No.334-1は $\beta_{max}=1600$, $n=1.7$, No.334-2では $\beta_{max}=960$, $n=1.5$, No.339では $\beta_{max}=170$, $n=1.1$ が得られていることが理解できる。

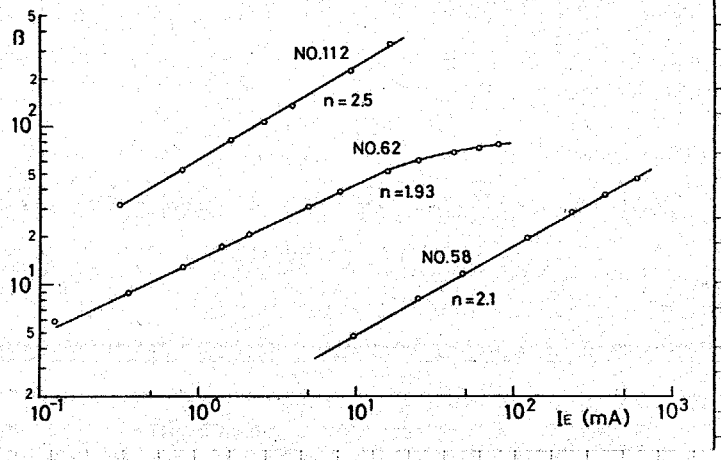


図6·11. $\log\beta - \log I_E$ 特性。850°Cから結晶成長開始。

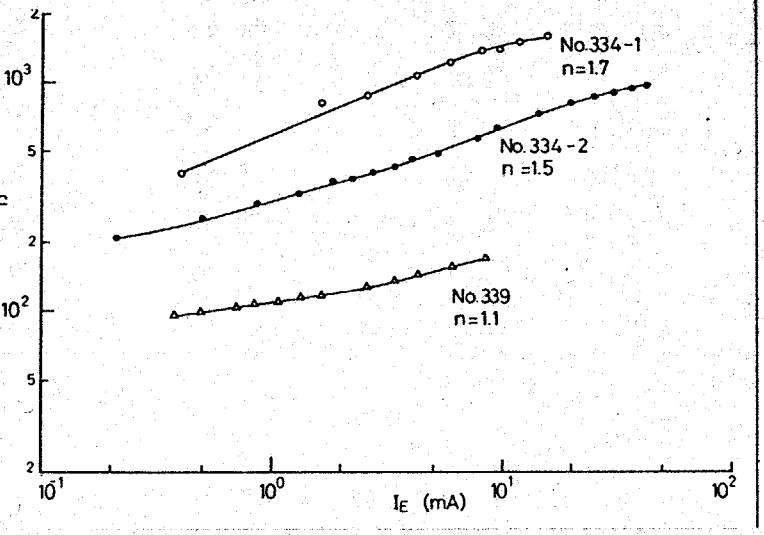


図6·12. $\log\beta - \log I_E$ 特性。800°C (No.334), 750°C (No.339) から結晶成長開始。

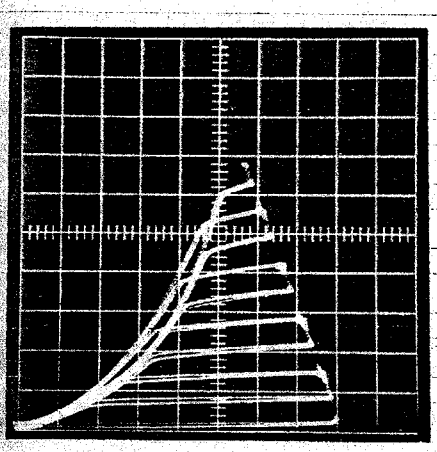
以上のようにして得られた結果をまとめて表6·1に示す。表には結晶成長温度、Alの仕込み量、pGaAsベースおよびnGa$_{1-x}$Al$_x$Asエミッタのドーピング量も記されている。ベースのキャリア濃度はいずれも$\simeq 10^{18}$cm^{-3}、エミッタのキャリア濃度は$\sim 10^{17}$cm^{-3}である。nの値に注目すると、850℃の素子では大部分がn=2近くの値を示しており、低温での結晶成長ほどnの値が小さくなっていることが理解できる。無効電流成分に関しては6·6節で改めて検討するが、無効電流の主成分は空乏層内部でトラップを介して再結合する成分である。これを確認するため、次にトランジスタの温度特性を測定した。

表6·1 $\log\beta$-$\log I_E$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。

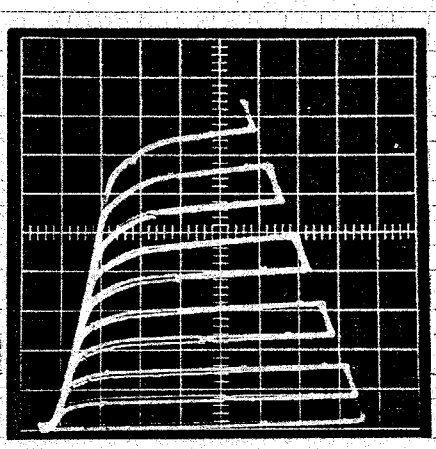
growth temp.	Al weight (mg/Ga500mg)	Ge doping pGaAs (mg/Ga500mg)	n-type doping nGaAlAs (mg/Ga500mg)	n value	current gain β
850	0.5	0.75	Sn 20	2.1	50
850	0.5	0.75	Sn 20	1.93	80
840	0.4	0.5	Sn 12	2.0	100
820	0.5	0.5	Sn 7	2.5	500
850	0.75	0.6	Te	1.9	750
850	2.0	1.5	Sn 3.3	2.0	1600
850	2.0	0.5	Sn 3.0	1.0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

6·2 トランジスタの温度特性

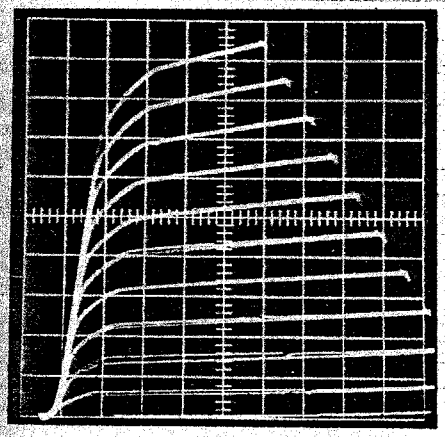
製作したトランジスタの温度特性を -200℃ ～ 240℃ までの広い範囲にわたって測定した。各温度でのエミッタ接地特性の一例を図6·13に示す。



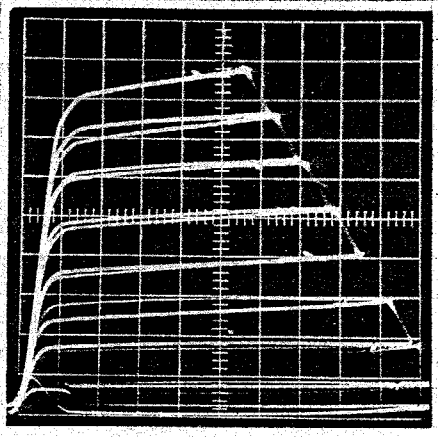
(a) -120℃, 0.5mA/div, 5μA/step.



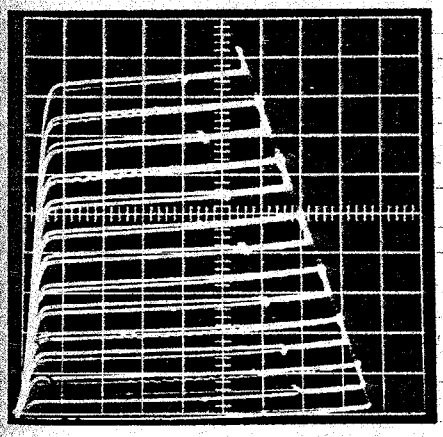
(b) -60℃, 0.5mA/div, 5μA/step



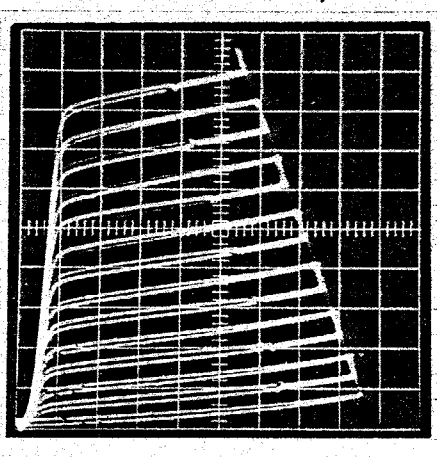
(c) 0℃, 1mA/div, 5μA/step



(d) 60℃, 1mA/div, 5μA/step.



(e) 150℃, 0.5mA/div, 5μA/step



(f) 210℃, 0.5mA/div, 5μA/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える事は.

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 $n=2$ を示した素子は、温度を変えて測定してもやはり $n=2$ 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ゃ断電流 I_{CO} が急激に増加する。室温付近では通常 ～10 mμA (V_{CE}: 2 V) 程度のものが ～100 μA まで増加する。またコレクタ電流も完全には飽和せず、コレクター 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 $n=2.0$ 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 $n=2.0$ 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 $n=1.1$ を示した素子の温度特性を示しており、T= -165°C 以下 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

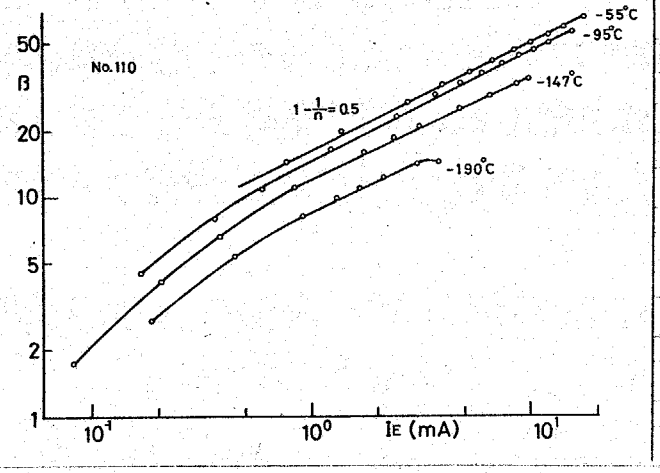


図 6·14. 典型的なトランジスタの温度特性。
-190°C ～室温の範囲で $n=2$ を示している。β は低温ほど小さくなっている。

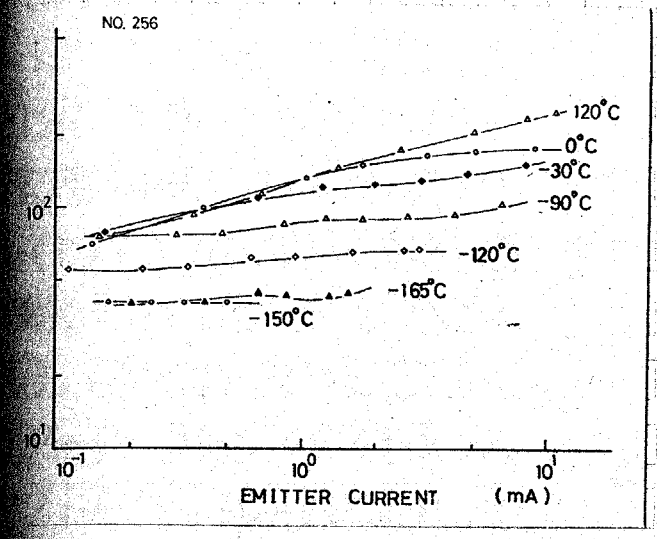


図6·15, $\log\beta$-$\log I_E$ の温度特性.

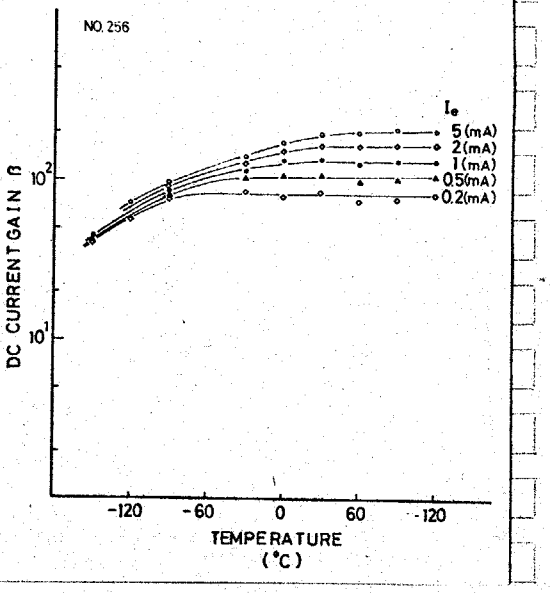


図6·16 βの温度特性.

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される。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 の温度依存性によって支配されている。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、室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。β<10の素子でβが温度によって複雑に変化したり、なかには T=-150°C 付近でまったく0になり、再び -200°C 付近ではβ>10となる素子が存在した。これは空乏層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。

6.5 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、広い範囲の波長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に(p.94)、(GaAl)Asの窓効果が働く範囲で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ペクトル(〔外部回路に流れる電子の個数/入射フォトン数〕の相対値)を示している。$Ga_{1-x}Al_xAs$ $x \simeq 0.4$で間接遷移を示すが、表面層が薄い(2〜3μm)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。

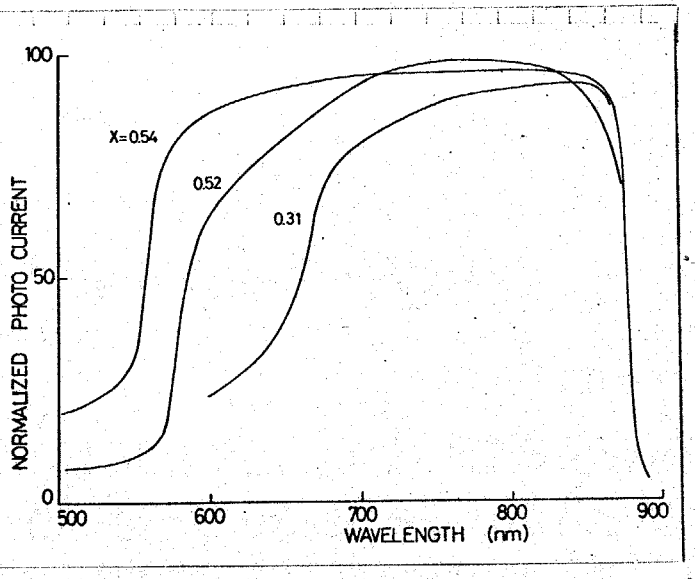


図6.17 フォト・トランジスタの光感度特性。

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光輸送機構を評価する。4.4節で示した解析によれば、光感度Gはエミッタ光電流増幅率βに比例する。ここではベース端子を浮かした状態(bare 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_{in}とする。$\beta \gg 1$の範囲で考えれば、

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

$$I_{po} \propto I_{in} \qquad \text{------(6-14)}$$

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

※βは無効電流が影響している範囲で

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

(6-15) より

$$\log I_{cp} = \log G + \log I_{po}$$
$$= \left(1-\frac{1}{n}\right)\log I_{cp} + \log I_{po} + C_2 \quad [6\text{-}13\text{を代入}]$$
$$\therefore \quad \log I_{cp} = n\cdot\log I_{po} + C_2$$
$$\log I_{cp} = n\cdot\log I_{in} + C_3 \qquad \text{-----(6-17)}$$

上式は $\log I_{cp}$ と $\log I_{in}$ の傾きが n であること、つまり入射光強度を照度で表すことにすれば、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 $\beta \to 0$ 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_{po} のみからなる。I_{po} 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 $\log I_{cp}$-$\log I_{in}$ 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Si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n=1を示す直線（NO.253について）は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慮すれば、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。

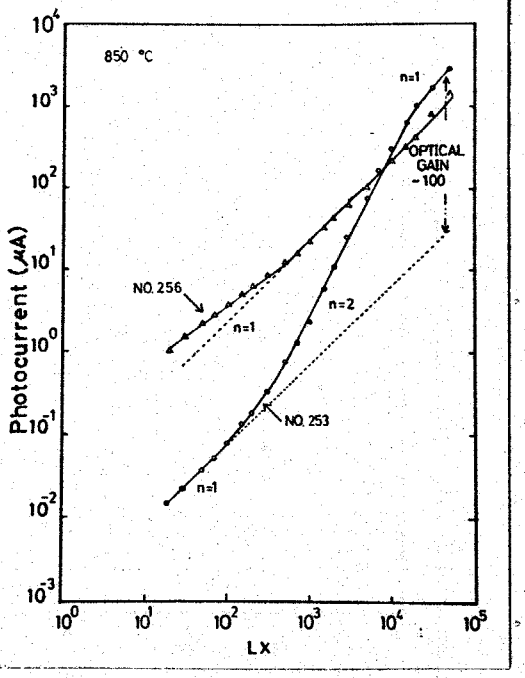


図6·18. 光電流-照度特性。NO.253のトランジスタでは、高照度における光増幅率Gへ100と計算される。同様にNO.256ではGへ80（一定）となっている。

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で調べた素子に対応しており、各素子のβは、β=160（NO.253）, β=100（NO.256）となっている。またn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 $\log I_{ph} - \log I_{in}$ 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n値）がそろっていること、いうなればn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ほどn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。

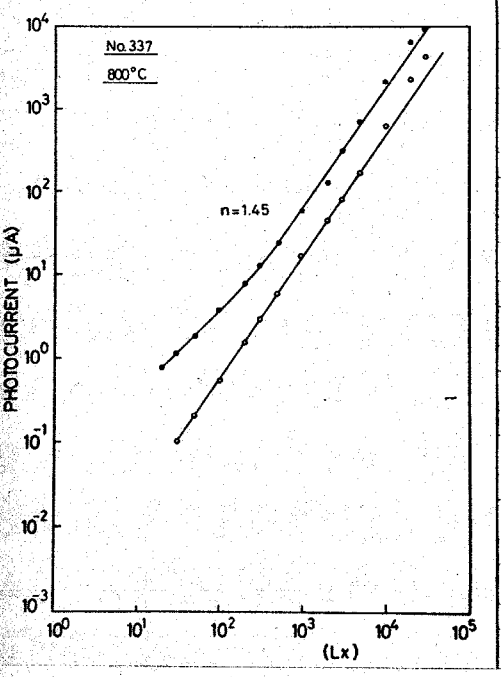


図6·19 光電流照度特性。
結晶成長温度800℃,
n=1.45

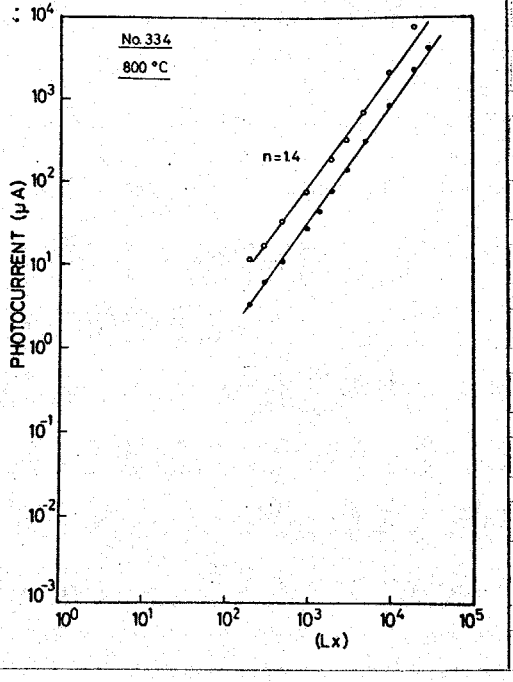


図6·20 光電流-照度特性。
結晶成長温度800℃,
n=1.4

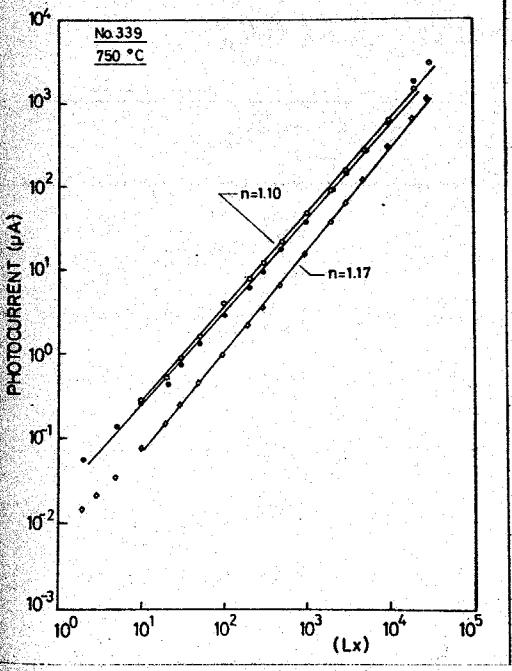


図6·21 光電流-照度特性。
結晶成長温度750℃,
n=1.10, 1.17。

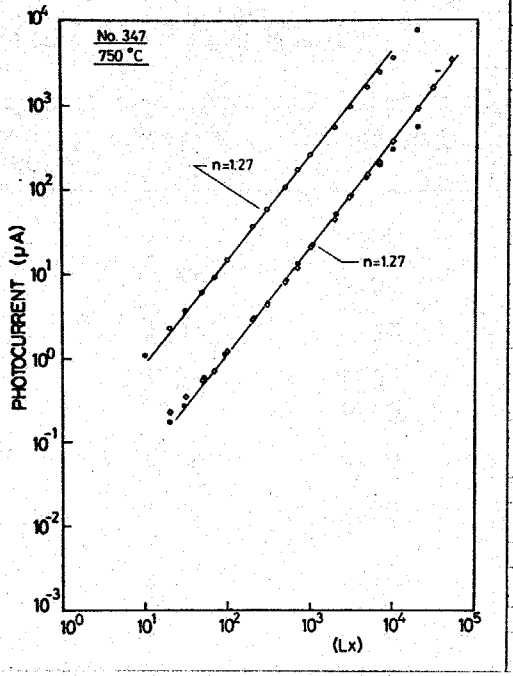


図6·22, 光電流-照度特性.
結晶成長温度750℃,
n=1.27.

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は小さくなる傾向あることが明らかである。また本研究でnが小さく($n \lesssim 1.5$)しかもG～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値と結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かである。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じょうに低い。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。この図ではベースに電流を流し、エ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定している。測定回路を図6·24に示す。入射光は機械的にチョップし、シンクロスコープを用いて光電流ΔI_cを測定した。図6·23に示した素子は$I_c > 2$mAにおいて$\beta \sim 1000$を示す素子である。$I_c < 5$mAでは、βは急速に低下する。このような素子を2端子フォト·トランジスタとして動作させても低照度では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、$I_c > 5$mAでは光電流は一定になっており、$G \sim 1000$であるが、$I_c < 2$mAで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われず、高い光増幅率$G \sim 1000$を示す。また$I_c > 5$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、$I_c > 10$mAの範囲で逆に光電流が減少しているのは、emitter crowdingによる影響である。

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。

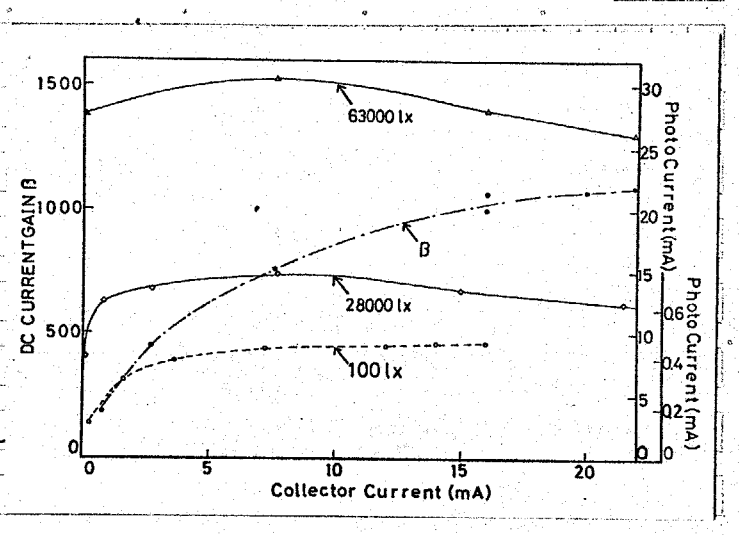


図6·23 3端子フォト·トランジスタとしての動作特性。直流電流増幅率β, 光電流が示されている。

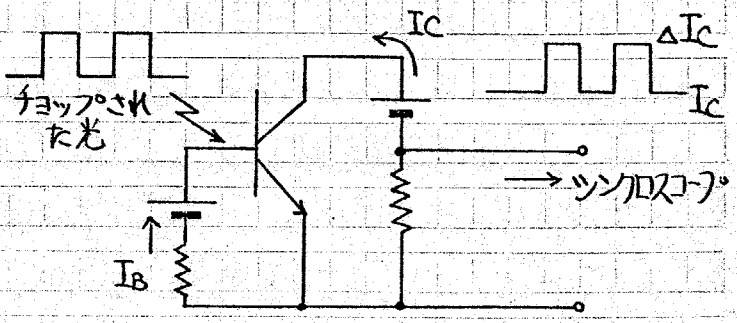


図6·24 測定回路。図6·23における光電流はΔI_cを, βはI_c/I_Bを示す。

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(フォト)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、結晶成長条件によって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$\exp(\alpha V)$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_{dt}であるという結論は、バイポーラトランジスタにおいてさえI_{dt}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。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値が変化するのは製作プロセス上の問題ではなく、結晶成長条件によって決定されていると考えられる。I_{dt}の式を再び下に示す。

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

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σ、真性キャリア濃度n_iに比例する。しかしn=2という値はかわらない。ところが上式を導く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$\exp(qV/nkT)$と簡単に表すことはできない。したがって実は必ずn=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：$1\times10^{18}/cm^3$、エミッタ：$1\times10^{17}/cm^3$であり、いずれも縮退状態を示している。

以上のように必ずしもn=2である必要はないが、本研究の場合、nが小さくなったのはN_tが少なくなったと考えるのが最も妥当である。そこで次に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側にのびており、再結合過程はエミッタ(GaAl)As内のトラップを介したものであるといえる。そこである結晶成長条件のもとで(GaAl)As内のN_tが減少したとしよう。すると、β_{max}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特性は左側にシフトし、見掛的にnの値が小さくなったように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

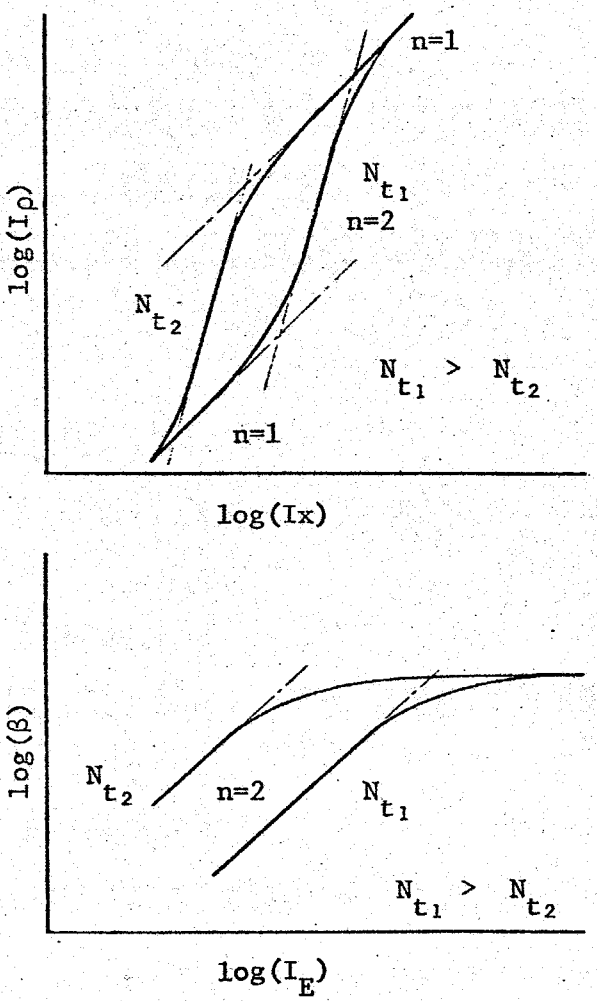


図6-25. トラップ濃度N_tが、光電流(I_p)-照度(I_x)特性、および電流増幅率(β)-エミッタ電流(I_E)特性に及ぼす影響。

ップに関しては定説がないほど複雑であるが[112]、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700~800℃ 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[113]~[114]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 によって形成されるトラップ。
850℃ 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。従っ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x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.
Sn 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、
i) 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ど n の値が小さい。
ii) 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x, ドーピング量, ドーパントの種類と n の相関は認められない。
従って低温での成長ほど n の値が小さくなったのは、N_t が減少したからで

3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、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 からのず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[11,12]。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]。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, トランジスタ接地電流増幅率 β の関係図である。個々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、それについてすべて測定するのは不可能で

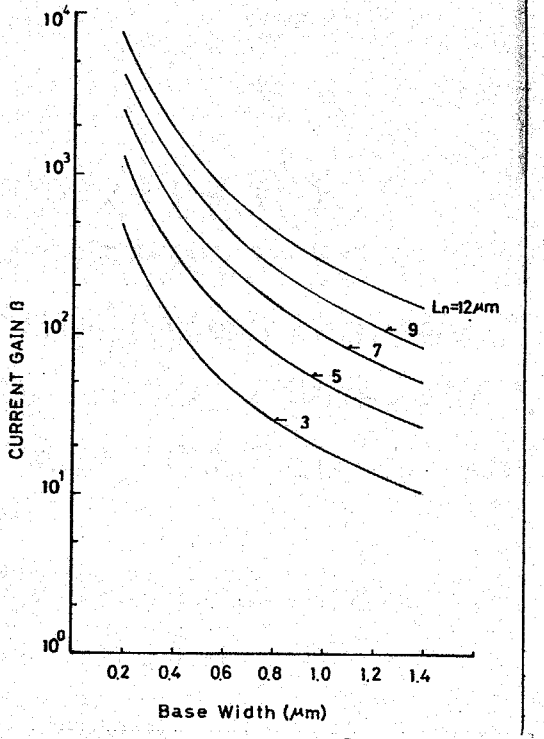


図6-26 電流増幅率 β とベース幅 W_B, 少数キャリア拡散長 L_n との関係。

ろので、実際に得られるW_Bの範囲として$W_B = 0.2\,\mu m \sim 1.0\,\mu m$とする。この時同図より$\beta = 1600$ ($W_B = 0.2\mu m$), $\beta = 800$ ($W_B = 0.3\mu m$), $\beta = 450$ ($W_B = 0.4\mu m$), $\beta = 280$ ($W_B = 0.5\mu m$)となる。したがって本研究で得られたβの飽和値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：$1\times10^{17}/cm^3$, ベース：$1\times10^{18}/cm^3$)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。これと同じキャリア濃度をもつGaAs n-p-n ホモ接合トランジスタではエミッタ注入効率が低く、計算上$\beta < 1$となる。実際にこの種のトランジスタを製作すると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によりエミッタ注入効率が増大し、βが1600におよぶ素子が得られたと考えられる。

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。またこれ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2.7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、及び立ち下がり時間(t_r, t_f)を測定し、典型的な値として$t_r, t_f = 1\,\mu sec \sim 3\,\mu sec$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、

積的面積が大きいため、コレクタ接合容量 C_c とベース・シート抵抗 r_b の積で周波数特性が制限されている。$t_r \sim 1\,\mu sec$ は、Alferov らによる2端子 (GaAl)As/GaAs フォト・トランジスタの $t_r \sim 1.5\,\mu sec$ 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 $n^+GaAs/n\cdot(GaAl)As/p\cdot GaAs/n\cdot GaAs$ 構造、あるいは Zn 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ろう。

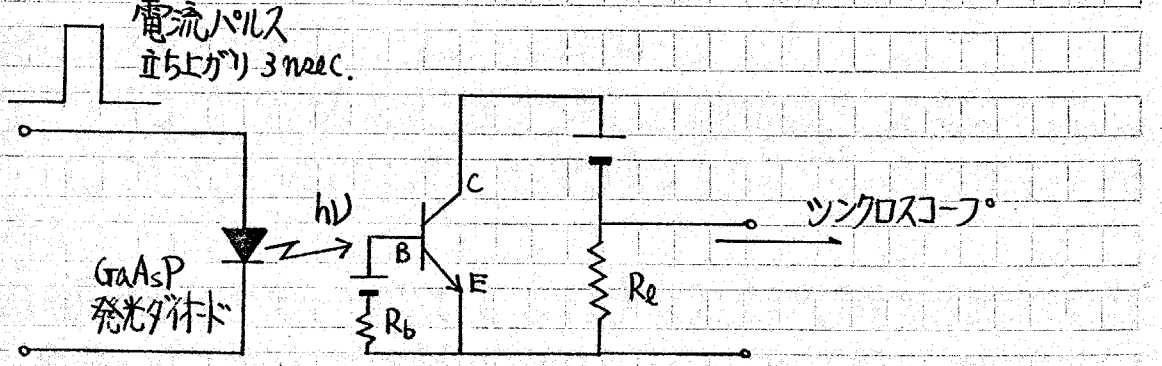


図6·27. フォト・トランジスタの応答速度の測定回路。

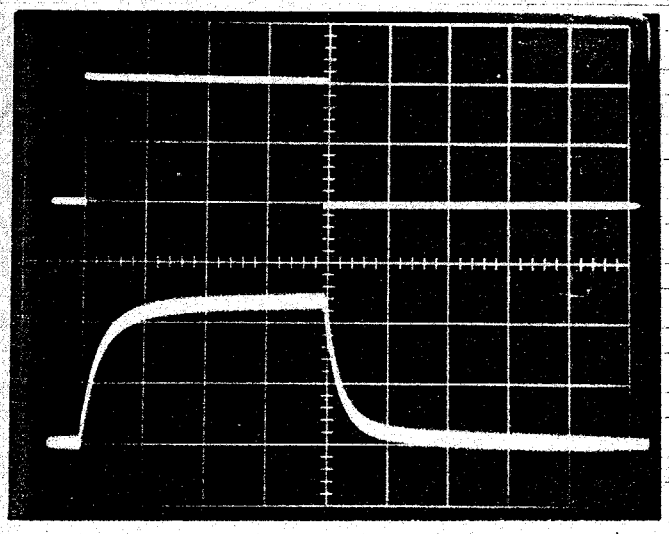


図6·28.
応答速度の測定例。
上；発光ダイオード、電流パルス波形。立ち上がり～3 nsec。
下；フォト・トランジスタの応答波形。立ち上がり～3 μsec。$I_C = 5mA$, $I_B = 0.08mA$, $\beta = 63$, $R_e = 1K\Omega$.
水平軸 5 μsec/div.

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、エミッタ電流にし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 ~ 1μsec 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る p·(GaAl)As/p·GaAs/n·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剥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 1W あたり約 150円で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。

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は、

). 製造工程の自動化および簡略化
). 原材料の低コスト化
). 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3点をもとに図7-1をながめてみよう。

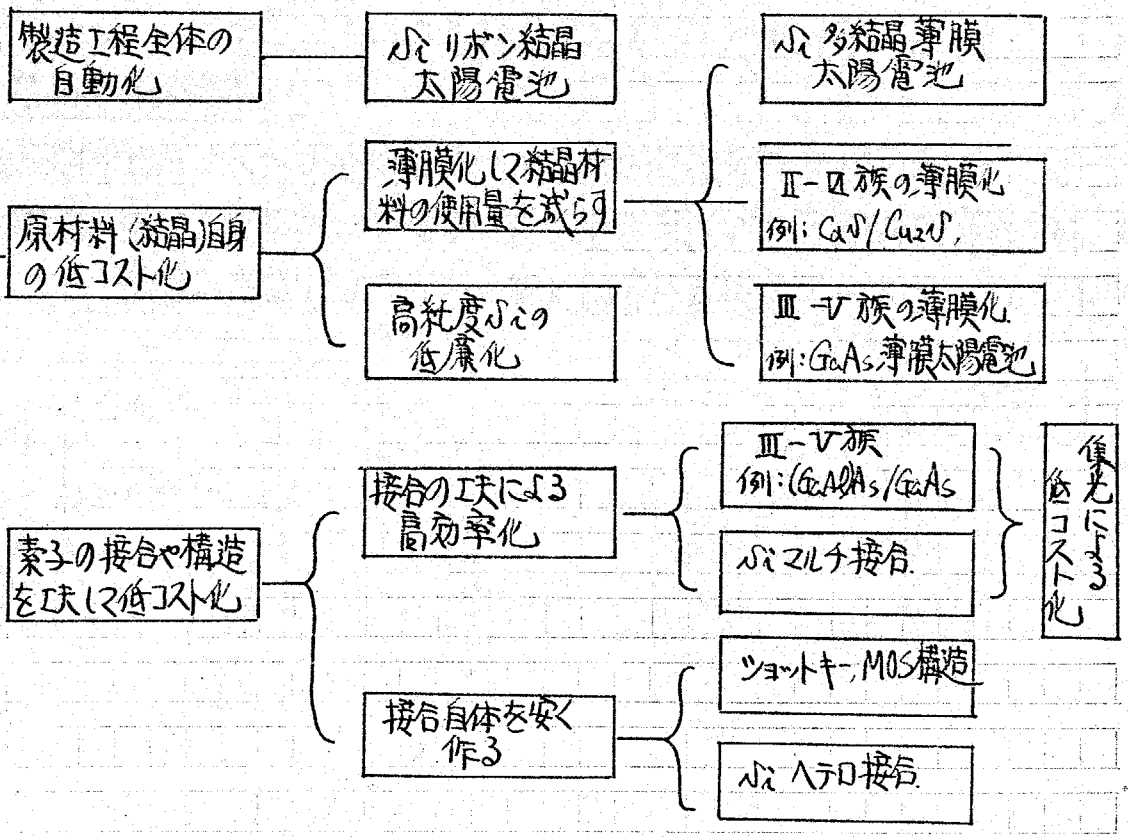


図7-1 太陽電池の低コスト技術

Siリボン結晶

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Siリボン結晶である。リボン結晶とはその名が示す通り、リボン状にSiを引き上げたものであり、これを巻き取ることによって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・エナージの特許によるが（EFG, Edge-defined Film-fed Growth）[115]～[120]、わが国においても通産省の委託を受けて東芝[121]～[124]と東洋シリコン[125][126]がSiリボン結晶に取り組んでいる。東芝のリボン結晶法は、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、キャピラリ先端の構造が異なる。一方東洋シリコンは、同図(c)に示すように横引き法を独自に開発し、結晶成長速度がEFG法よりも一桁はやく（～30 cm/min）できるという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のリボン結晶により、太陽電池の効率10.8%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。

Si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。そこで一つは太陽電池に用いる原材料、つまりSiの量を減少させる目的で開発されているのが、Si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）

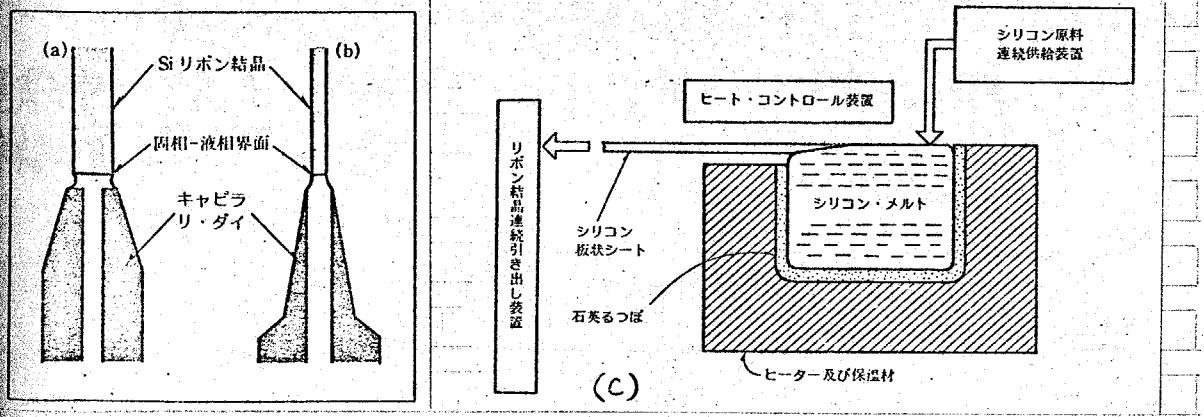


図7·2 Siリボン結晶成長法。(a)モービル・タイコ社のEFG法，(b)東芝の方法，(c)東洋シリコンによる横引き法

に Si 薄膜を形成している。米国 Southern Methodist 大学[127]~[129]では、うファイトあるいは粗製 Si を基板として、Si を数 10 μm 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 Yablonovitch により剥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であるといわれていた。II-VI族太陽電池の中心は、松下により開発された CdS/Cu_2S 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命化に成功した。この他 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(0.1~0.2 μm)しているからである。そこで Si においても集光が可能なように設計されたのが 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。この他さまざまな Si 集光型太陽電池が提案されているが詳細は略す[143]~[151]。

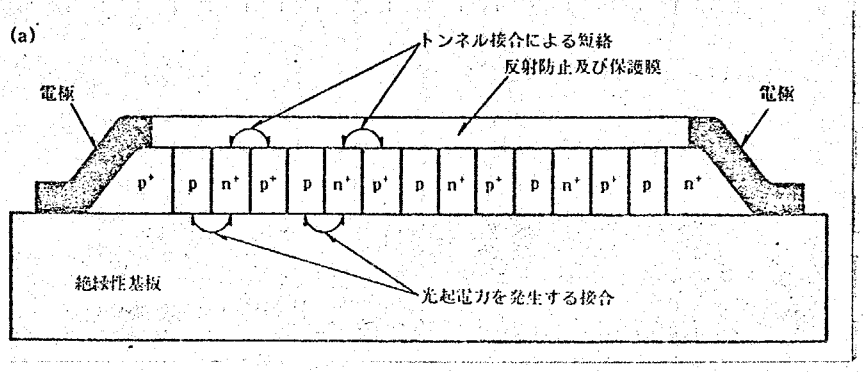


図7·3, Si マルチジャンクション太陽電池(電総研)

ショットキー障壁，MOS構造

多結晶薄膜に接合を形成する最も簡単な方法は、ショットキー障壁あるいは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。[2)～(159)] 特にSi，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。ここで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と、図7.4に示すように、理論的にSi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くつかの道があるが，最終目標はあくまでも安価な太陽電池の製作プロセスを確立することである。図7.5はGaAs系太陽電池の研究経過を示している。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により変換効率の向上が計られた。しかしいくら高効率が得られたとしても高価なバルク基板を用いていたのでは

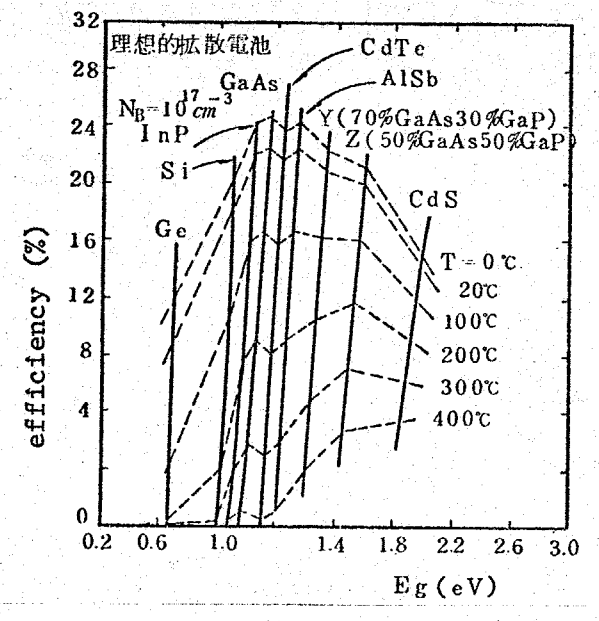


図7.4 太陽電池の変換効率と禁制帯幅の関係

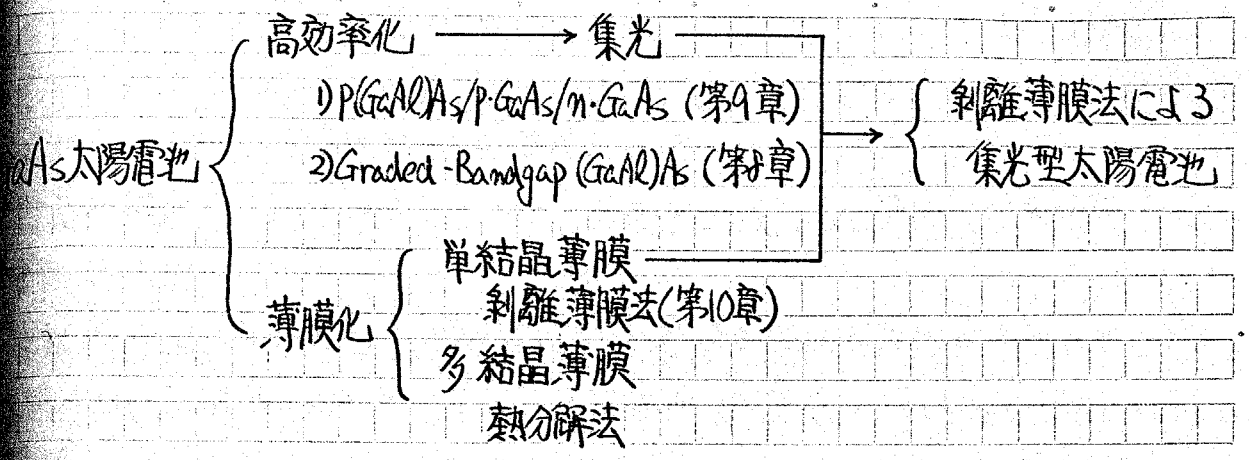


図7·5 GaAs系太陽電池の研究経過

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、Si はとて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。aAs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2~3μmあれば充分であ。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用いていたのでは何にもならい。このような観点から、どような基板上にも結晶が成長る熱分解法による薄膜の形成[170]~[171]が注目されている。球上でのGaの埋蔵量が少な[172]という資源的制約から考

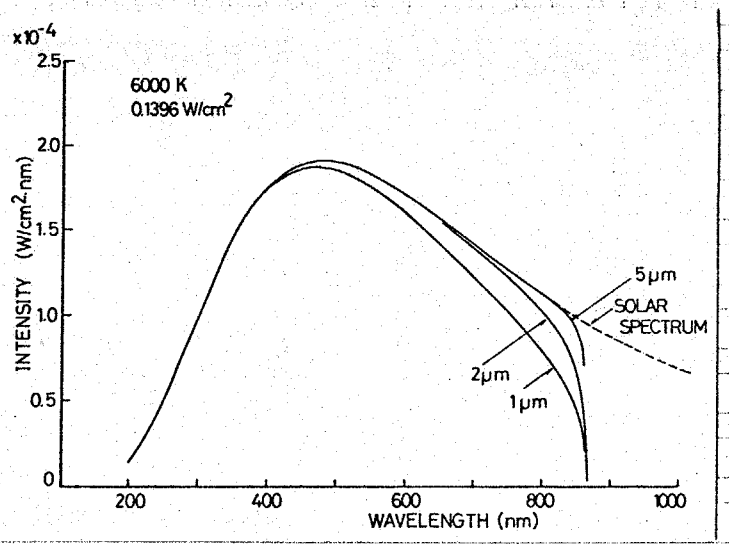


図7·6 GaAs薄膜内で吸収される太陽光入射エネルギー

ても、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はできない。最近になって James は多重連結太陽電池(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に示す。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 μm 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。

Si 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~14%(AM2)を得ている。最近では高価なInP基板にかわり、カーボンなどの安価な基板上にInP, CdSを蒸着しておりの成果が期待されている[177]。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]。

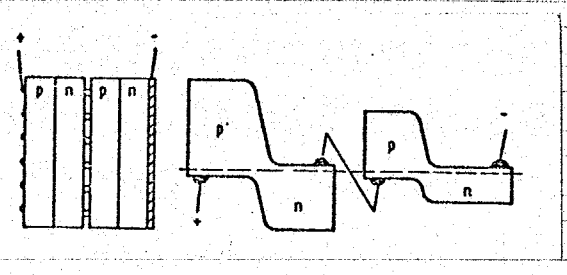


図7·7 stacked structure。(GaAl)As/GaAs太陽電池とInP/InGaAs太陽電池を連結する。

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/1kWhと直接比較することはできない。そこで両者の値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、つまり一年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~1W/cm²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1050 Wh/cm²である。従ってここで述べられている太陽電池は1年間で結局

1050 Wh ~ 1kWh

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、太陽電池は寿命の間に1kWh×10 = 10kWh の電気を生産することになる。太陽電池の製造にかかる費用が100円であるから、発電コストは結局

10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~100円/W と定めているのは、実は上記の値（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、通産省サンシャイン計画・太陽光発電委員会に報告されたGaAs太陽電池の価格試作を紹介する。表7-1は(GaAl)As/GaAsバルク太陽電池の原価構成であり、GaAs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)	
剥離薄膜法	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剥離薄膜法によりGaAs基板を10回まで使用することにすれば、コストは201円/Wまで低下するとしている。同試作から、GaAs系太陽電池において光および剥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。

$$\text{変換効率} = \frac{\text{最適動作電圧} \times \text{最適動作電流}}{\text{有効受光面積} \times \text{入射エネルギー密度}} \times 100\ (\%)$$

$$\text{光効率} = \frac{\text{最適動作電圧} \times \text{最適動作電流}}{\text{受光面積} \times \text{入射エネルギー密度}} \times 100\ (\%)$$

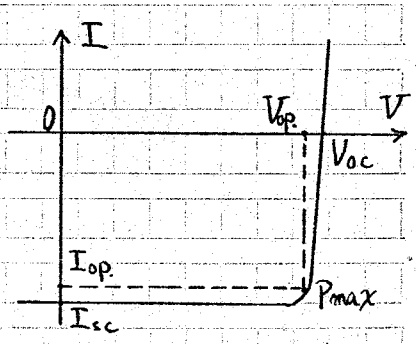


図7.8 太陽電池の動作

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。

曲線因子（Fill Factor）Fは次式で求められる。

$$F = \frac{\text{最適動作電圧 } V_{op.} \times \text{最適動作電流 } I_{op.}}{\text{開放電圧 } V_{oc} \times \text{短絡電流 } I_{sc}}$$

入射エネルギー密度 P_{in} (W/cm^2) はサーモパイルを用いて測定する。一般に $P_{in} \geq 70\ mW/cm^2$ 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。

$$m = \frac{b}{b_0} \sec z$$

ここに 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

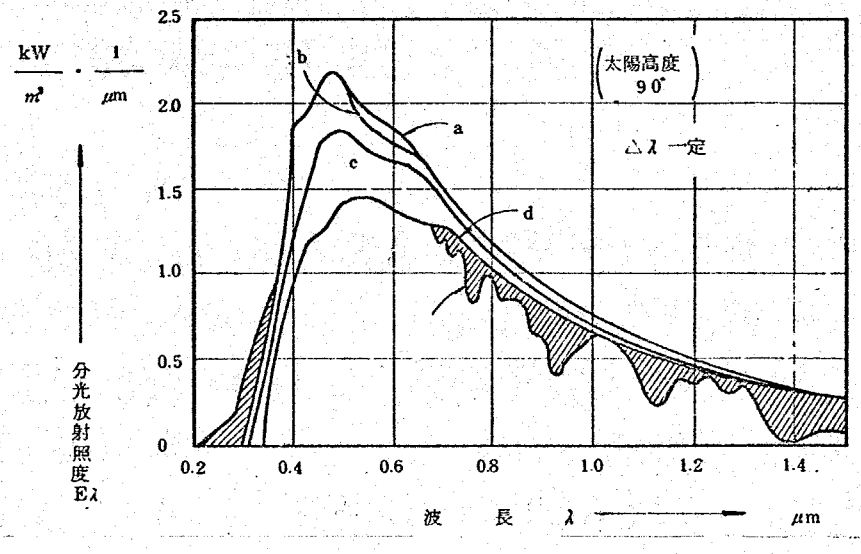


図7-9, 直射光の分光分布。a；大気圏外太陽放射, b；オゾンによる吸収後, c；レイリー散乱後, d；エーロゾル(煙霧質)による吸収, 散乱後, e；水蒸気と酸素による吸収後, すなわち地表での直射太陽放射。

上式により、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は $m=0$ となる。地上では $m=1\sim2$ の条件で測定することが望まれる。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 Si 太陽電は 500～800 nm の波長範囲で高い光感度をもっているが、m 値が大きくると太陽光スペクトルが長波長側へシフトし（図7-9）、太陽電池にとって利できるフォトン束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・シミュレータが用いられる。ーラ・シ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。

$$\text{収集効率} = \frac{\text{外部回路に流出する電子の個数}\ (1/\text{sec})}{\text{各波長における入射フォトン数}\ (1/\text{sec})} \times 100\ (\%)$$

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モパイルで測定し、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、本究ではすでに分光感度特性の測定された Si 標準電池を用いて測定短絡光電を較正し、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。在は 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年先を見越した壮なプロジェクトであり、今すぐにどの材料で大規模発電を開始するかを決定る必要はない。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

8.1 はじめに

GaAs太陽電池で高効率が得られることは、すでに10数年前から理論的に予[illegible]されていたが、[179] 実際にGaAsホモ接合型太陽電池を製作してみると効率は[illegible]%しか得られなかった。GaAsの表面再結合速度SがSiと比較して数[illegible]た大きいためである。一般にGaAsでは$S=10^6 \sim 10^7$ cm/sec[180]、Siでは[illegible]$=10^3 \sim 10^4$ cm/secであるといわれている。従ってGaAs p-n接合の表面[illegible]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っ[illegible]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、拡散によって接[illegible]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[illegible]結合の効果を軽減して集効率を向上させることが研究の主眼になっていた。[illegible]面層を薄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[illegible]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、

に大別される。

(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 [illegible]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[illegible]る。

一方(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[illegible]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[illegible]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[illegible]化に基づくものと、禁制帯幅の変化によるものがある。不純物分布に基づく[illegible]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。[181] [illegible]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
aded-bandgap を用いると容易に大きな内蔵電界が得られる。例えば、
μm の範囲内で禁制帯幅が直線的に 0.3 eV 変化しているとすると E=3000
/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
する技術が困難であり、アイデアのみで終っていた。$Zn_{1-x}Hg_xTe$ や
$_{1-x}Hg_xTe$ で試みられた例はある
効率は低い(2.3~4%)。[183]
本研究では、Ga 溶液中でのAlの
散を利用した液相成長法により所望
graded-bandgap (GaAl)As を形成
ている。図8-1は本研究の提案によ
graded-bandgap p(GaAl)As/
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
面再結合の影響が減少すること、
$h\nu < E_{g1}$ では窓効果により表面
結合の影響が全くないことを示して
る。なお $Ga_{1-x}Al_xAs$ の電子親和
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
る。[37]
また一般のp-n接合の周波数特性
少数キャリアの拡散により制限を受
るが、graded-bandgap 太陽電池を
検出器として応用した場合、キャリ

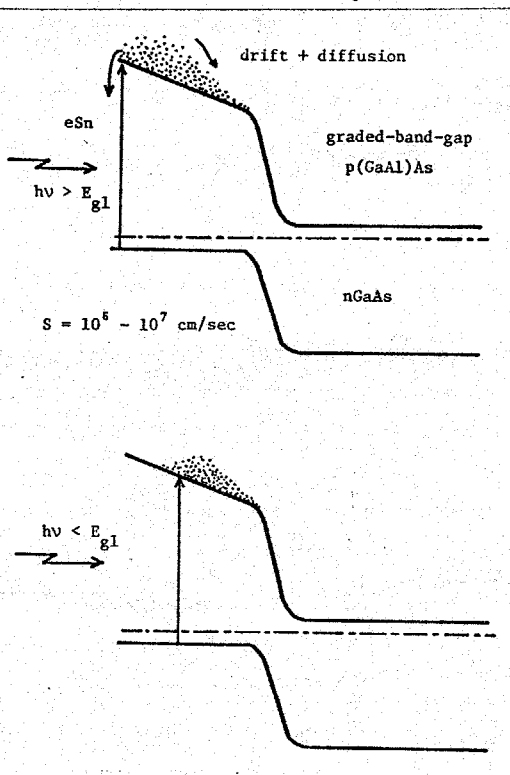


図8-1 graded-bandgap p-(GaAl)As /n-GaAs 太陽電池の構造

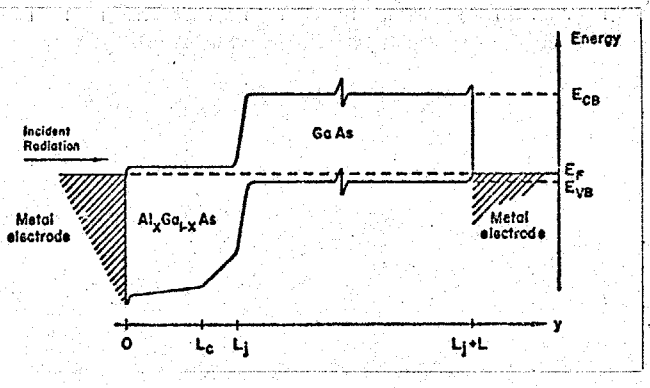


図8-2 graded-bandgap n-(GaAl)As /p-GaAs 太陽電池

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 n·$Ga_{1-x}Al_xAs$/p·GaAs構造を理論解析し、やはり表面再結合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、正孔が走行するかの相違である。GaAsにおいては電子の移動度が正孔に比較して一桁高い。また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の積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E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は高くなる。

8-2 Graded-Bandgap p·$Ga_{1-x}Al_xAs$/p·GaAs/n·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に示すgraded-bandgap p·$Ga_{1-x}Al_xAs$/p·GaAs/n·GaAs構造である。中間のp·GaAs層を設けたのは、GaAsは電子の拡散長L_nの方が正孔の拡散長L_pに比べて大きく(L_n;5~10μm, L_p~2μm)、入射光をすべてp領域で吸収させた方が有利になるためである。

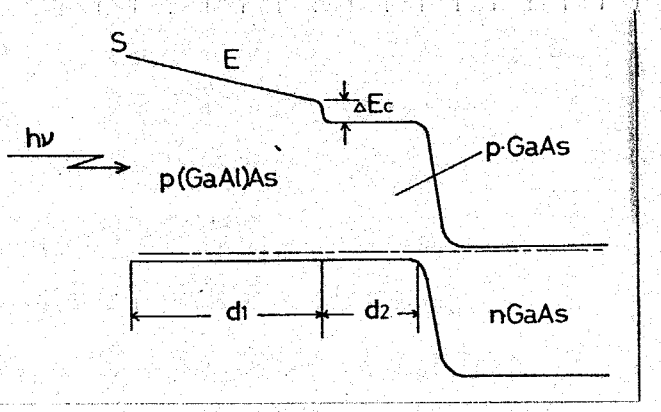


図8-3 解析に用いたgraded-bandgap p(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs太陽電池の構造。記号は表8-1を参照。

解析では、graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$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 eV)としている。E_{g1}=1.73 eV一定とした意味は、
1) E_{g1}>1.73eV, つまりα>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 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るため。

3) 内蔵電界の大きさを E_{g1} によって変化させるのではなく、図3に示す ΔE_c と、graded 層の厚さ d_1 によって調整したからである。図8·4に一例を示す。

graded-bandgap 層での禁制帯幅 $E_g(x)$ は位置 x の関数として

$$E_g(x) = E_{g1} + e \cdot E \cdot X \quad \cdots (8\cdot1)$$
$$(E < 0)$$

表される。ただし graded-bandgap 層では E = 一定、つまり禁制帯幅の傾きは一定であると仮定している。

解析に用いたパラメータを表8·1に示す。

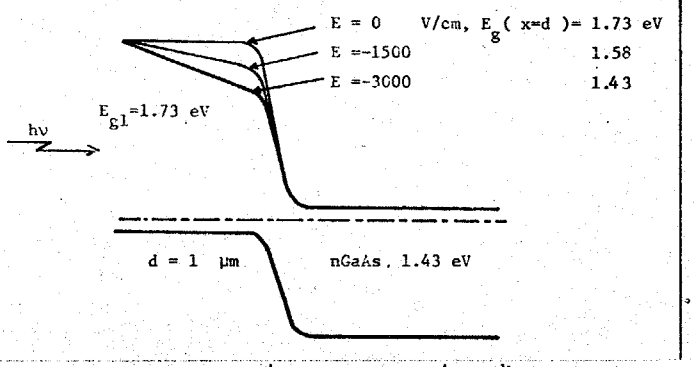


図8·4. 内蔵電界Eと禁制帯幅の傾きの関係。

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) 一定とした。
μ_1	電子移動度, 1000～2000 $cm^2/V\cdot sec$
$D_{1,2}$	電子拡散定数, 60 cm^2/sec
D_3	正孔拡散定数, (cm^2/sec)
$L_{1,2}(L_n)$	電子拡散長, 3～5 μm
$L_3(L_p)$	正孔拡散長, 0.5～2 μm
$\tau_{1,2}$	電子ライフタイム, 5×10^{-9} sec
τ_3	正孔ライフタイム, (sec)
α	吸収係数, $A^+ = 3.5\times10^4\ cm^{-1}$
E	内蔵電界, 0～3000 V/cm.
d_1	表面 graded 層の厚さ, 1～2 μm
d_2	p·GaAs層の厚さ, 0～3 μm
S	表面再結合速度 10^6～10^7 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

$$D_1\frac{d^2n_1}{dx^2}+\mu_1E\frac{dn_1}{dx}-\frac{n_1}{\tau_1}+F(x)=0 \qquad \text{-----(8-2)}$$

ここに n_1：過剰少数キャリア濃度，D_1：電子拡散定数，μ_1：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組成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1.73eV（$x\sim0.25$）であり，この範囲では L_{n1},[68] μ_1,[188] τ_1[189] がxに依存せずほぼ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，単位体積当り励起される電子・正孔対の数である。

(1) $h\nu \geq E_{g1}$ の波長範囲

位置xでのフォトン束を $I(x)$ と置くと

$$F(x)=-dI=\alpha(x)\cdot I(x)\,dx$$

$I(0)=I_0$ と置くと，

$$I(x)=I_0\exp\{A^*(2/3E)[(h\nu-E_{g1}-E\cdot x)^{3/2}-(h\nu-E_{g1})^{3/2}]\}$$

従って $F(x)$ は，

$$F(x)=A^*(h\nu-E_{g1}-E\cdot x)^{1/2}\cdot I_0\cdot\exp\left\{A^*\frac{2}{3E}[(h\nu-E_{g1}-Ex)^{3/2}-(h\nu-E_{g1})^{3/2}]\right\} \qquad \text{-----(8-3)}$$

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 P190 で実際に測定されている。

ii) $Eg(x=d_1) \leq h\nu \leq Eg_1$ の波長範囲

$F(x)=0 \quad \cdots \quad x < X_0$

$X_0 = (h\nu - Eg_1)/E$

$F(x) = A^*(h\nu - Eg_1 - E\cdot x)^{1/2} \cdot I_0 \cdot \exp\left[A^* \frac{2}{3E}(h\nu - Eg_1 - E\cdot x)^{3/2}\right]$

$---- X_0 < x < d_1$ -----(8-4)

(8-2)式の一般解は容易に得られ、

$$n_1(x) = C_1 \exp(X_1 \cdot x) + C_2 \exp(X_2 \cdot x) + \frac{1}{X_2 - X_1}\left\{Q_1(x)\cdot\exp(X_1\cdot x) + Q_2(x)\cdot\exp(X_2\cdot x)\right\} \quad -----(8-5)$$

ここに $X_1, X_2 = -\frac{\mu_1 E}{2D_1} \pm \sqrt{\left(\frac{\mu_1 E}{2D_1}\right)^2 + \frac{1}{L_1^2}} = \alpha \pm f$

$\alpha = -\mu_1 E/2D_1$

$f^2 = \alpha^2 + L_1^2$

$$Q_1(x) = -\frac{1}{D_1}\cdot\int_0^x \exp(-X_1\cdot x)\cdot F(x)\,dx,$$

$$Q_2(x) = \frac{1}{D_1}\cdot\int_0^x \exp(-X_2\cdot x)\cdot F(x)\,dx.$$

2 p-GaAs領域

p-GaAs領域では、少数キャリア連続の方程式は

$$D_2\cdot\frac{d^2 n_2}{dx^2} - \frac{n_2}{\tau_2} = -KI(d_1)e^{-K\cdot x} \quad -----(8-6)$$

ここに $I(d_1)$ 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、

$$n_2(x) = C_3\cdot e^{x/L_2} + C_4\cdot e^{-x/L_2} + Q_0/D_2\cdot e^{-K\cdot x} \quad -----(8-7)$$

ここに $L_2 = \sqrt{D_2\tau_2}$, $Q_0 = -KI(d_1)/(K^2 - L_2^{-2})$

(8-5), (8-7)式の C_1, C_2, C_3, C_4 は次の境界条件からもとめられる。

1) $X=0$、つまりgraded-bandgap層の表面では、表面再結合速度Sを用いて、

$$D_1 \cdot dn_1/dx + n_1\mu_1 E = S n_1 \quad \text{----(8-8)}$$

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

$$n_1(d_1) = n_2(d_1)\cdot e^{-\Delta E_c/kT} \quad \text{-----(8-10)}$$

ここに

$$\Delta E_c = E_{g1} + E\cdot d_1 - 1.43\ (eV)$$

表される。

4) $X=d_1$ において電子電流が連続であるから、

$$j_n = e\left(D_1\frac{dn_1}{dx} + n_1\mu_1 E\right)_{x=d_1} = eD_2\left.\frac{dn_2}{dx}\right|_{x=d_1} \quad \text{-----(8-11)}$$

p-n接合部に流入する短絡光電流 j_{scn}（電子電流）は、

$$j_{scn} = eD_2\cdot\left.\frac{dn_2}{dx}\right|_{x=d_1+d_2} \quad \text{-----(8-12)}$$

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と

$$j_{scn} = eD_2\left\{\frac{2}{L_2}\cdot e^{d_2/L_2}\cdot C_3 + \left(\frac{1}{L_2}-K\right)\cdot Q_0/D_2\cdot e^{-Kd_2}\right\} \quad \text{-----(8-13)}$$

ここに

$$C_3 = \frac{\left\{-U/2f + \left(1-e^{-Kd_2+d_2/L_2}\right)\frac{Q_0}{D_2}e^{-\Delta E_c/kT}\right\}(\alpha P - fT) - \left\{-\frac{Q_0}{D_1}\left(e^{-Kd_2+d_2/L_2}/L_3 - K\right)\right.}{\left(e^{2d_2/L_2}-1\right)e^{-\Delta E_c/kT}\cdot(\alpha P - fT) - \frac{D_2}{L_2}\left(1+e^{2d/L_2}\right)\cdot\frac{P}{D_1}}$$

$$\left.\cdot\frac{+(V-2U)/2f\}P}{}\right.,$$

$$P = (S/D_1 + \alpha)\sinh(fd_1) + f\cosh(fd_1)$$

$$T = (S/D_1 + \alpha)\cosh(fd_1) + f\sinh(fd_1)$$

$$U = Q_1(d_1)e^{x_1 \cdot d_1} + Q_2(d_1)e^{x_2 \cdot d_1}$$

$$V = x_1 \cdot Q_1(d_1)e^{x_1 \cdot d_1} + x_2\, Q_2(d_1)\cdot e^{x_2 \cdot d_1}$$

3) n-GaAs領域

n-GaAs領域において少数キャリア連続の方程式は

$$D_3 \cdot \frac{d^2p}{dx^2} - \frac{p}{\tau_3} + KI(d_2)e^{-Kx} = 0 \qquad \text{-----(8-14)}$$

ここに $I(d_2)$ は

$$I(d_2) = I(d_1)\cdot e^{-Kd_2}$$

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

$$j_{scp} = -eKI(d_2)/(K + 1/L_3), \qquad \text{-----(8-15)}$$

全短絡光電流は(8-13)式と(8-15)式の和で表されて

$$j_{sc} = j_{scn} + j_{scp} \qquad \text{-----(8-16)}$$

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を明らかにするため、$d_2=0$、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でに表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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ であり、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れることから $\mu = 1000 \sim 2000\ cm^2/V\cdot sec$ とし、$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ の電子移動度[191]に近い値とした。また GaAs の吸収係数は $A^*(h\nu - E_g)^{1/2}$ 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 は実験で得られる値の範囲内で可変とした。

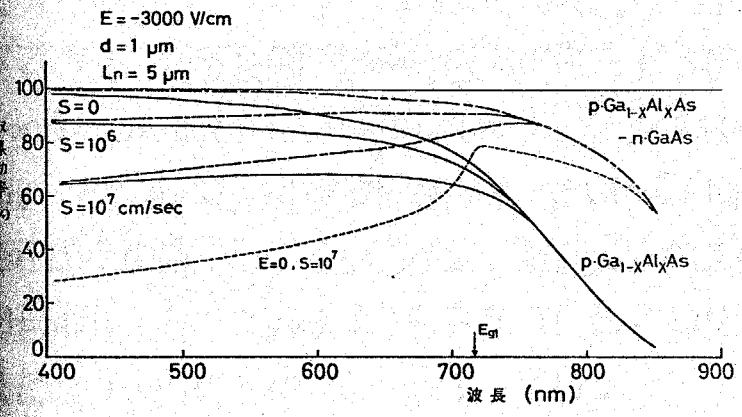


図8.5 収集効率の波長依存性。
実線は graded-bandgap 層からの応答。破線はダイオードの全収集効率。
E = -3000 V/cm, d = 1μm, Ln = 5μm.

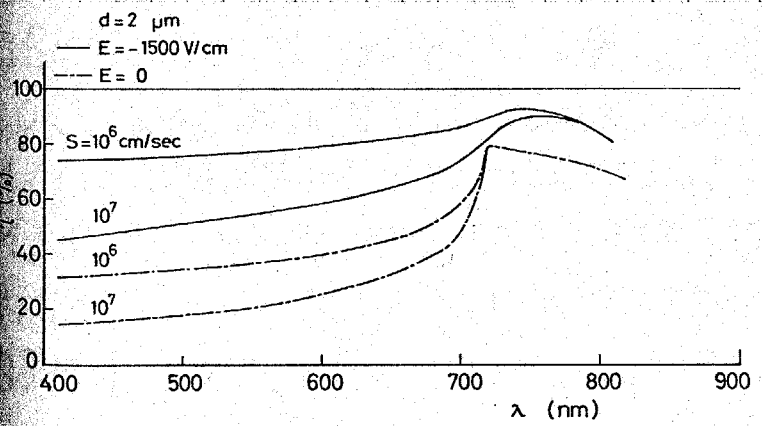


図8.6 収集効率の波長依存性。graded-bandgap 構造と abrupt-hetero-junction 構造 (E=0) との相違。表面再結合速度 S がパラメータ。

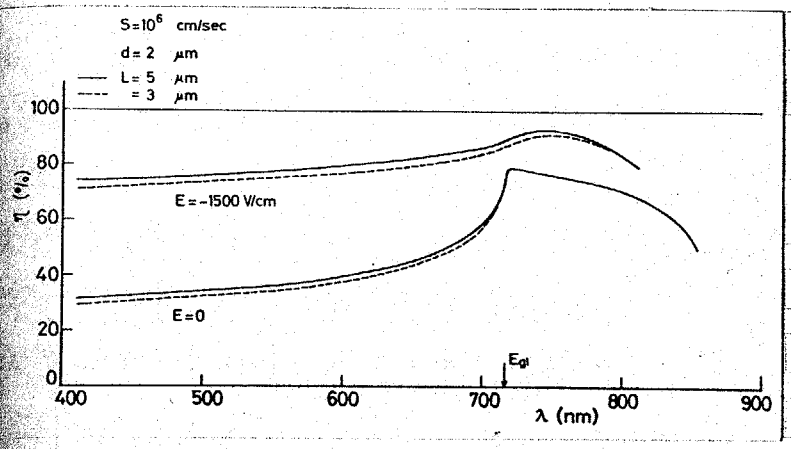


図8·7. 収集効率の波長依存性。内蔵電界と少数キャリア拡散長による効果。実線 $L_n = 5\mu m$ 破線 $L_n = 3\mu m$。

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/(入射フォトン数×e)〕を表している。図8·5実線はp·$Ga_{1-x}Al_xAs$領域のみからの収集効率を表面再結合速度Sをパラメータとして示している。破線はn·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。$S \leq 10^6$ 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（$S=0$）と比較して収集効率に大きな差はみられない。$S = 10^7$ 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·$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$-n·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（$L_n \simeq 5\mu m$）のほうが正孔の拡散長（$L_p \simeq 2\mu m$）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 $S = 10^6$, 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½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

によって決定されるため、拡散長 L_n の選び方によって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_n 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間を考える。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

$$t_{drift} \simeq d/(-E)\cdot\mu_n \qquad \text{-----(8-17)}$$

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、

$$t_{diffusion} \simeq d^2/2D = ed^2/2\mu kT \qquad \text{------(8-18)}$$

よって、$t_{drift} < t_{diffusion}$ となれば、内蔵電界の効果がはっきり現れることになる。(8-17)，(8-18) 式より結局

$$e\cdot(-E)\cdot d_1 > 2kT \ (\sim 50meV) \qquad \text{-----(8-19)}$$

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 $L_n > L_p$ であるため、入射光をすべてP層で吸収させたが有利である。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 $L_p = 2\mu m$，図8·9では $=0.5\mu m$ である。したがって 700 nm～850 nmの範囲では $L_p = 2\mu m$ の方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、長波長側での感度が増加していく。これは graded-bandgap P·(GaAl)As で吸収されず透過してきた光が P·GaAsで吸収され、この領域では少数キャリア拡散長 L_n 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

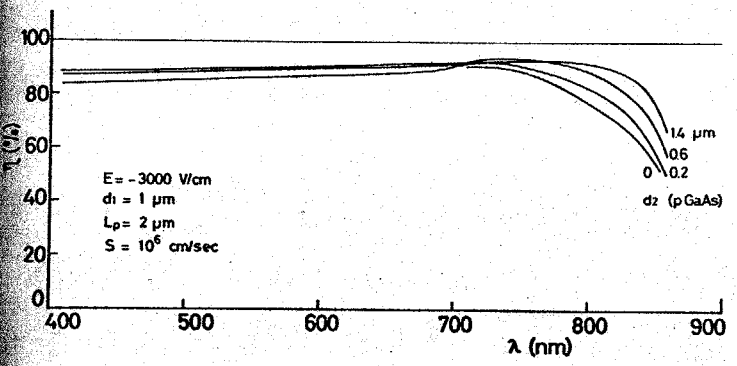


図8.8. graded-bandgap p(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル。$L_p = 2\mu m$, $E = -3000$ V/cm, $S = 10^6$ cm/sec.

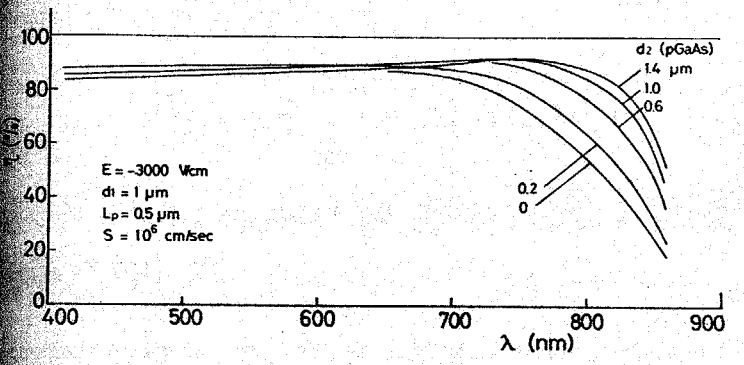


図8.9 graded-bandgap p·(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル。$L_p = 0.5\mu m$, $E = -3000$ V/cm, $S = 10^6$ cm/sec.

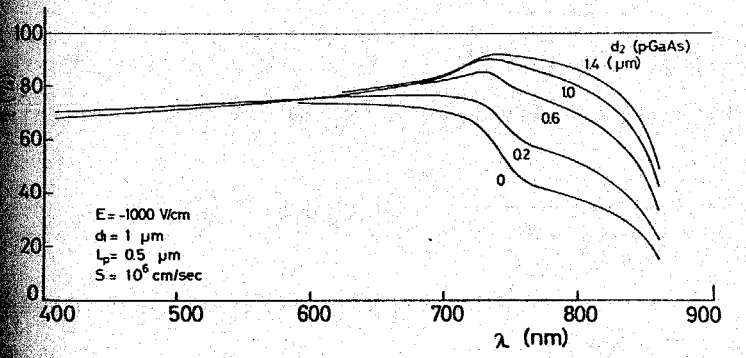


図8.10 graded-bandgap p·(GaAl)As/p·GaAs/n·GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル。$L_p = 0.5\mu m$, $E = -1000$ V/cm, $S = 10^6$ cm/sec.

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 d_2(opt.) ∼ 1μm である。なお両図とも $E = -3000$ 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いるとした。

一方図8.10 では $E = -1000$ 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。

$$J_{sc} = e\cdot\int_0^{\lambda_0} N(\lambda)\cdot R(\lambda)\,d\lambda \qquad \text{-----} \quad (8\text{-}20)$$

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、

$$R(\lambda) = j_{sc}/(-e)\cdot I_0 \qquad \text{-----} \quad (8\text{-}21)$$

また $N(\lambda)$ 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 6000K, 0.1396 W/cm² の黒体輻射(AM0に対応)と仮定し、$N(\lambda)$ を導いた。

$$N(\lambda) = 3.49\times10^{27}\cdot\frac{1}{\lambda^4\left[\exp(hc/\lambda kT)-1\right]} \qquad \text{-----} \quad (8\text{-}22)$$

$N(\lambda)$ 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、光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、

$V_{oc} = 0.95$ (V)

$F = 0.78$

とした。

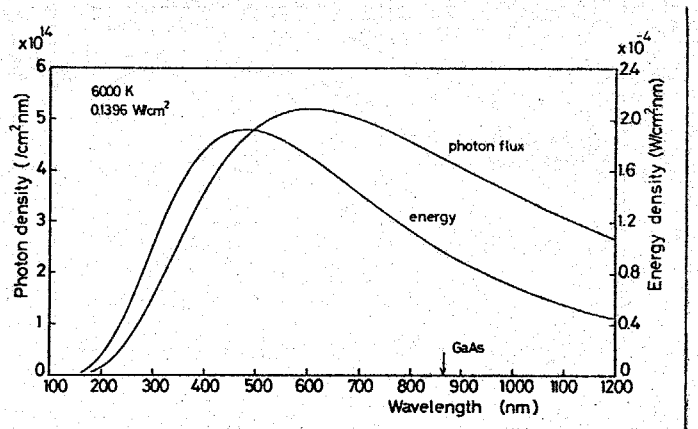


図8·11 太陽を6000K, 0.1396 W/cm² の黒体輻射と仮定した場合のスペクトル分布。AM0に対応。

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、入く入$_{Eg(GaAlAs)}$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、xは0.8以上にはできない。したがって flat-bandgap の場合は 500 nm (2.4 eV) 以下の短波長領域の光を利用することはできない。しかし入く500 nm の範囲には、GaAs にとって利用できるフォトン束が約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、入く500 nm 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 $d_2 = 1\mu m$ の時最も高くなり、$E = -3000$ V/cm, $d_1 = 1\mu m$, $S = 10^6$ cm/sec, $\mu_1 = 2000$ cm²/V·sec において $I_{SC} = 37$ mA/cm², 効率 20.3% を示す。$0 < d_2 < 1\mu m$ の範囲で効率が増加するのが、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、$d_2 > 1\mu m$ 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。

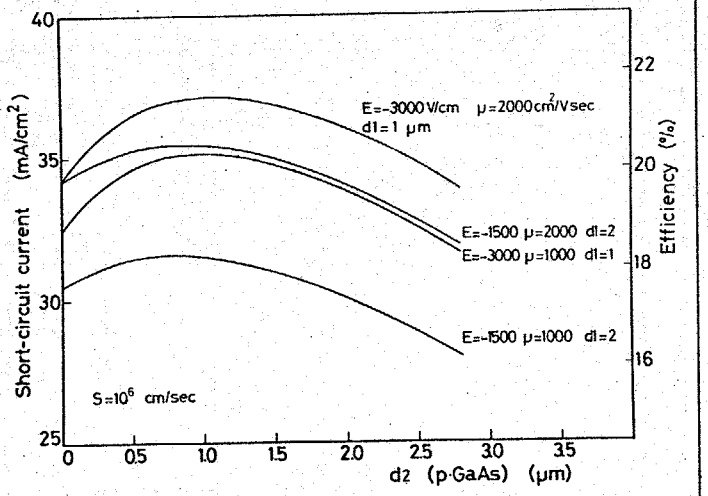


図8·12. graded-bandgap p-p-n 太陽電池における効率と p·GaAs の厚さの関係。p·GaAs 層の最適値は ~ 1μm である。

d_2 の最適値 ($d_2 = 1\mu m$) を用い、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である。(-E) く 1500 V/cm の時、効率はEにほぼ比例して上

界するが、(-E)>1500 V/cm では、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。$S=10^7$ cm/sec の場合は $S=10^6$ 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 p $Ga_{1-x}Al_xAs$/p·GaAs/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が、xの増加と共に効率は増加する。本節の解析で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≒0.8, $d_1=2\mu m$ において短絡光電流 $I_{SC}=32$ mA/cm² が得られるが、この値は graded type の値 $I_{SC}=37$ mA/cm² よりも低くなっている。flat-bandgap typeの場合、$h\nu > E_g$ (direct) における光感度は表面層の厚さに強く依存する。図8·15は $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$/p·GaAs (1μm)/n·GaAs 構造において、p·$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の厚さ d_1 を変えた時の効率を示している。d_1 の減少と共に、p-pヘテロ界面が表面近くにくるため、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、0.1μm の

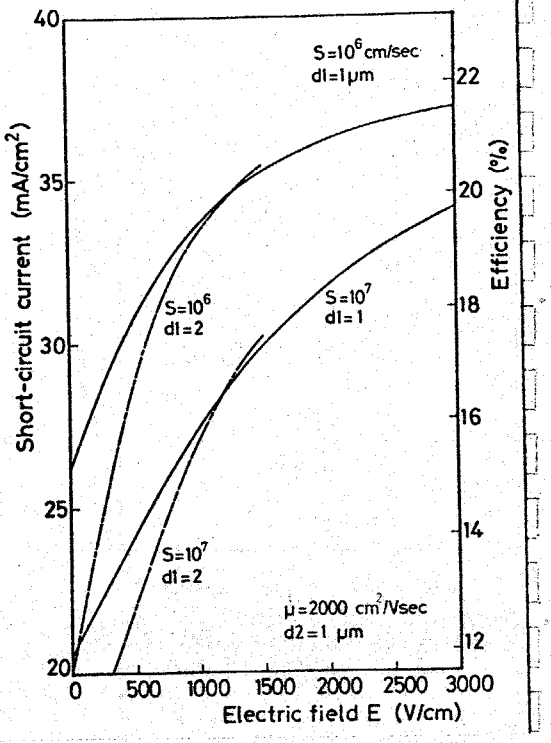


図8·13 内蔵電界と変換効率の関係。いずれもp·GaAsは1μm。

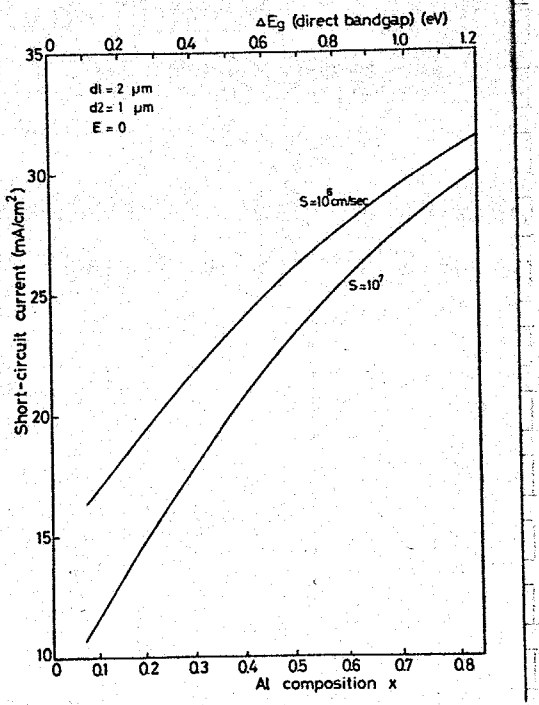


図8·14, flat-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 構造太陽電池の変換効率。

さの $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 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 x が小さい(
graded type では $x=0.2\sim0.3$, flat-
bandgap type では $0.7\sim0.8$) ため、低
抵抗オーミック接触が得やすいことである。

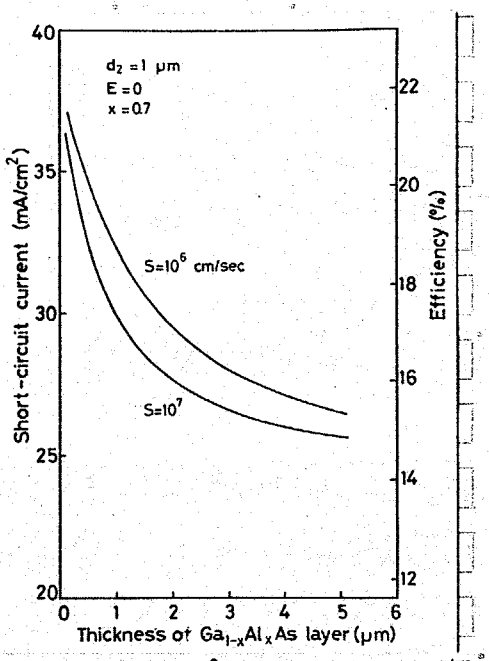


図8·15. $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x\sim0.7$) の厚さと変換効率の関係。

§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、少数キャリア拡散長 L_n を $L_n/(1+j\omega\tau)^{1/2}$ と置きかえるだけで他はまったく同じである。

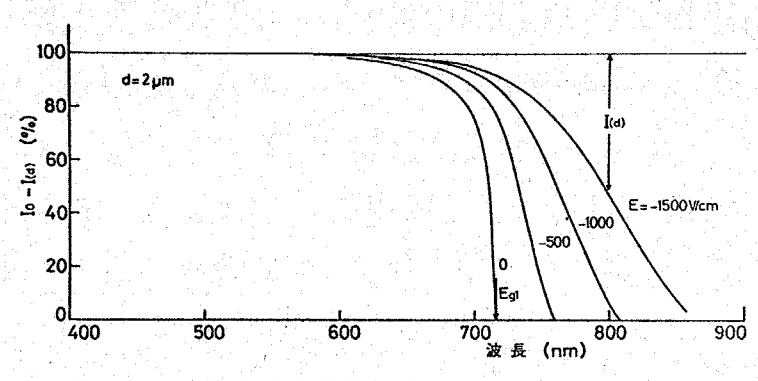


図8·16. graded-bandgap $Ga_{1-x}Al_xAs$ 内で吸収されるフォトン束の割合。内蔵電界がパラメータ。graded層は 2μm。

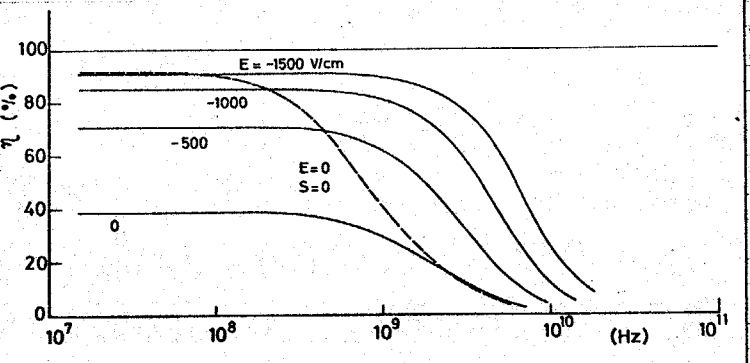


図8-17 graded-bandgap p $Ga_{1-x}Al_xAs$/n-GaAs 光検出器・収集効率の周波数特性。$\lambda = 600$ nm, 表面層 2 μm, $s = 10^6$ cm/sec, $\mu = 2000$ cm²/V·sec。

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、実際には短波長側での光はほとんどp領域で吸収されるため、j_{scn} の周波数特性だけを算出した。図8-16は graded層内で吸収されるフォトン数を示している。600 nm より短波長側ではほぼ100%のフォトンがp領域で吸収され、500～600 nm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 $\lambda = 600$ 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 $d = 2\mu$m を代入すると、室温で $(-E) > 250$ V/cm ならば内部電界の効果がはっきり現れることになる。$E = 0$ と比較して $E = -500$ V/cm では直流収集効率が1.7倍, $E = -1500$ V/cm では2.3倍増加するとともに、一段と高い周波数まで使用できる。同図には比較のため $E = 0$, $s = 0$ 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 $E \cdot \mu$ の値によって決定されるため、励起されるキャリアの分布にはわずかの相違はあるが、$E = -500$ V/cm, $\mu = 2000$ cm²/V·sec のときの収集効率 η は、$E = -1000$ V/cm, $\mu = 1000$ cm²/V·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、禁制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向けて掃き出せば、短波長側での収集効率は flat-bandgap (GaAl)As/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

3·3·1 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 を完全に一に溶解させて平衡状態に達した後、温度を徐々に降下させることにより析出3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まい、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。こで本研究では、Ga 溶液中での Al 濃度を時間と共に増加させるため 溶中での Al の拡散という過渡状態での結晶成長法を利用した graded-ndgap 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, (ドーパント), B溶液には Ga, Al を仕込む。基板は Si あるいは Te ープ $2\sim4\times10^{17}/cm^3$, n·GaAs (111) B 面を用いた。結晶成長の間は炉の度は 850°C 一定とし、温度降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 一定になってから約15分間)、B溶液を A 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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(の方法)。いずれの方法において 極く少量の Al の増加により Ga 液中の As 溶解度が減少し、溶液 過飽和状態になること、更に基板 近傍の Al 濃度が時間とともに 加することを巧みに利用している。

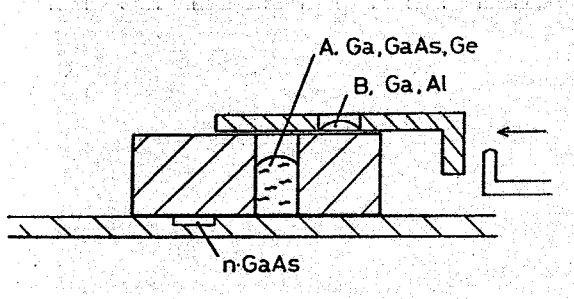


図8·18 graded-bandgap (GaAl)As 形成用ボート。

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と類似しているが、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ユニークな組成の$Ga_{1-x}Al_xAs$が形成される。

本研究と時を同じくして、graded-bandgap構造$Ga_{1-x}Al_xAs$太陽電池の研究を開始したHutchbyは、本研究で提案した方法とまったく同一の方法に1) 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、ほぼどxが大きくなる層の成長を試みている。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。

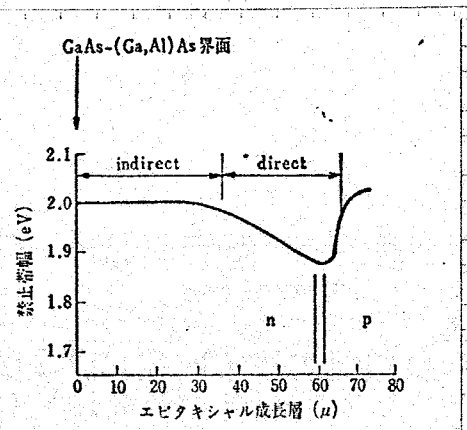
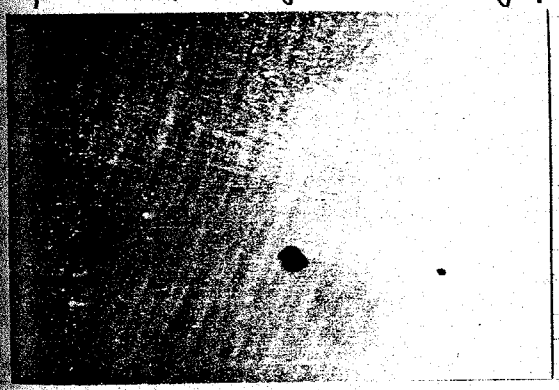
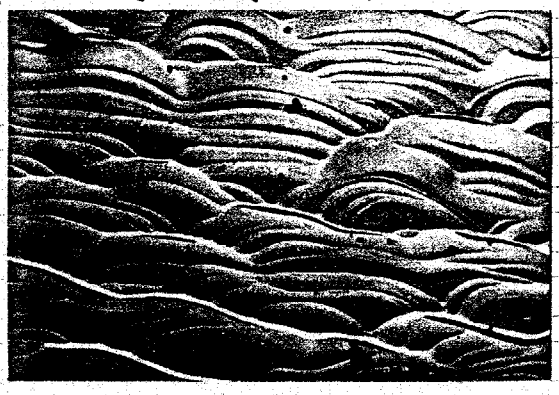


図8·19 Al再添加による禁制帯幅の変化。Lorentz[191]による。

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、表面に荒い波模様が現れる(図8.20(b))。このような場合は成長層も厚くなっており、表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幅の広いスペクトルを示すものと考えられる。図8.21, 図8.22はHe-Neレーザ(3mW)を励起光として用い、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くで870nm付近にピークが現れる。このピークは温度上昇と共に消え、GaAs基板からのフォトルミネッセンスではないかと考えている。一方、ずれの素子においても700～900nm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であると考えられる。図8.22は77Kからの温度上昇により

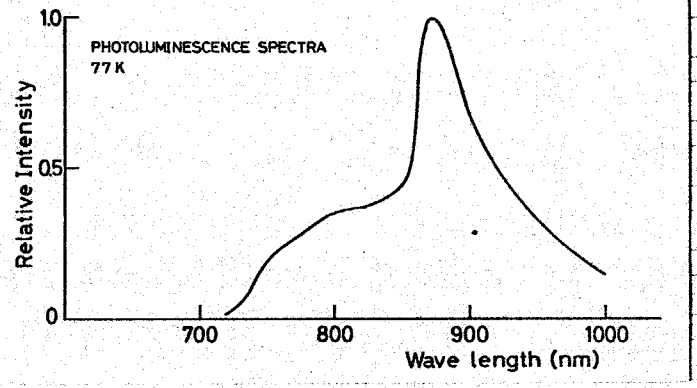


図8.21 典型的なgraded-bandgap成長層からのフォトルミネッセンス。

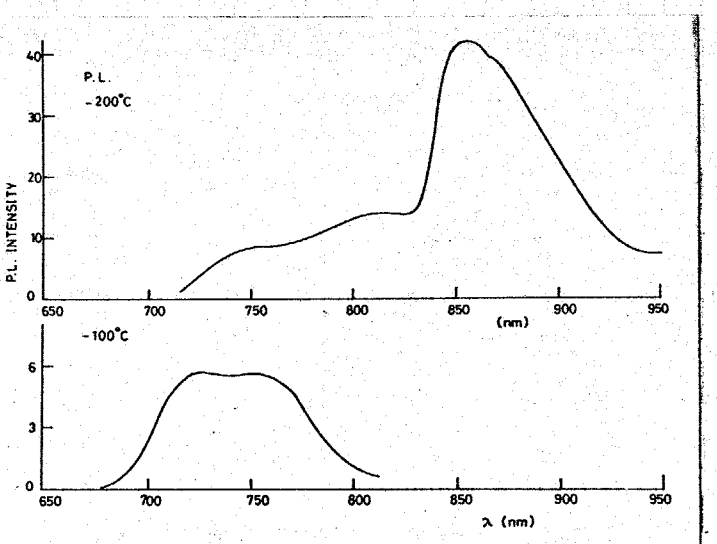


図8.22 フォトルミネッセンスの温度変化。～870nmのピークは温度上昇と共に消え、-100°Cでは台形状のルミネッセンスが観測される。

発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側のピークは消え、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。なお発光強度自体は温度上昇と共に減少し、-100℃では-200℃のおよそ1/2となる。

ii) 光感度スペクトルによる評価

1～2μm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x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ため、図8·6の理論曲線から予想されるように、表面の禁制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。表面再結合を十分後和するだけの内蔵電界が存在すれば、$Ga_{1-x}Al_xAs$表面の吸収端はほとんど現れない。

図8·23は表面層をdμm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、どの波長を禁制帯幅に対応させるかむずかしいが、単純にピーク値をとる波長を$Ga_{1-x}Al_xAs$表面の禁制帯幅とすれば、1μmの範囲内で禁制帯幅がE_g=1.72eVから1.69eVまで変化していることになる。この範囲で禁制帯幅が直線的に変化しているとすれ

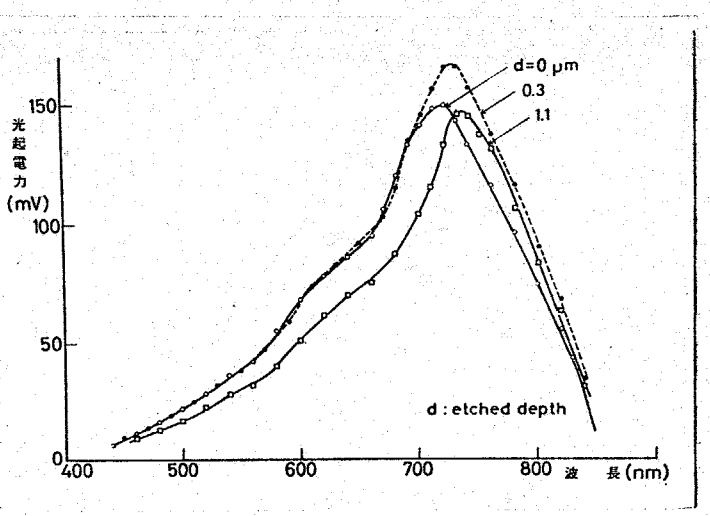


図8·23. 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。

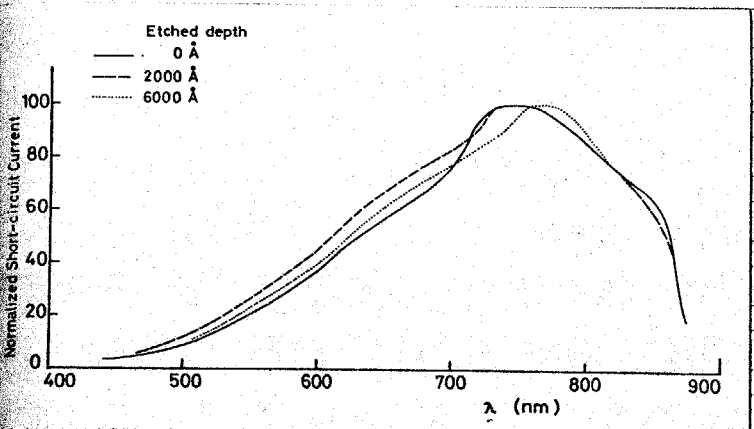


図8·24. 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。E=-1300 V/cm になっている。

内蔵電界 E~300 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、この吸収端のシフトは、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 Å 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 Å から 6000 Å 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 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シフトはみられず、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度が増大するのは、表面層が薄くなり接合部が表面の近くにくるためである。

また溶液に仕込むAlの量が極く少ない(≲1mg)場合は、成長層中にAlがほとんど入らないという結果が得られている。EPMAによって表面の混晶比 x

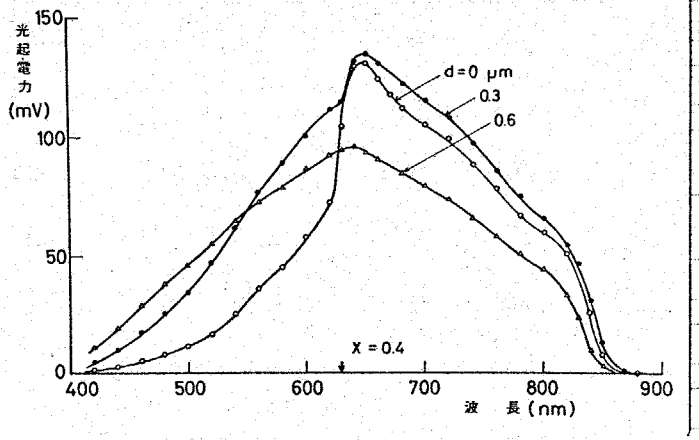


図8·25 表面層の厚さを変えて測定した太陽電池の光感度スペクトル。abrupt-heterojunction の例。

測定したところ $x < 0.1$ 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up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。
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秒ではすでにAlはGa溶液中に拡散し、混合した溶液は熱平衡状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Ga溶液の高さ（$l_d \sim 0.4$ cm）を拡散したとすると、

$$l_d \sim \sqrt{D_{Al} \cdot t} \quad (850°C)$$

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 $D_{As} \sim 10^{-5}$ cm²/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 ($d=2000$ Å)をもとに入射フォトン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1μm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は十分きいていると考えられる。また出力3mWのHe-Neレーザ(6328Å)で収集効率の絶対測定をしたところ、短絡電流 $I_{sc}=0.85$ mA、開放光起電力 $V_{oc}=0.95$ V が得られており、収集効率 η は55%となる。この素子にSiO反射防止膜をコーティングした場合は、最高 $I_{sc}=1.08$ mA、$\eta=70\%$ を観測している。この値は図8·6の理論曲線、$\lambda=632.8$ nm、$\alpha=2\mu$m、$E=-1500$ V/cm、$E_{g_1}=1.73$ eV、$S=10^6\sim10^7$ cm/sec で $\eta=60\sim80\%$ と比較しても妥当である。なおGaAsホモ接合型太陽電池(表面層 $\leq 1\mu$m)では、$\lambda=632.8$ nmにおいて $I_{sc}=0.6$ mA、$\eta=40\%$ であった。

この素子の有効受光面積は2 mm²、太陽光照射のもとで $V_{oc}=0.89$ V、$I_{sc}=18$ mA/cm²、$F=0.8$(曲線因子)を示し、エネルギー変換効率は4%(AM1)となる。

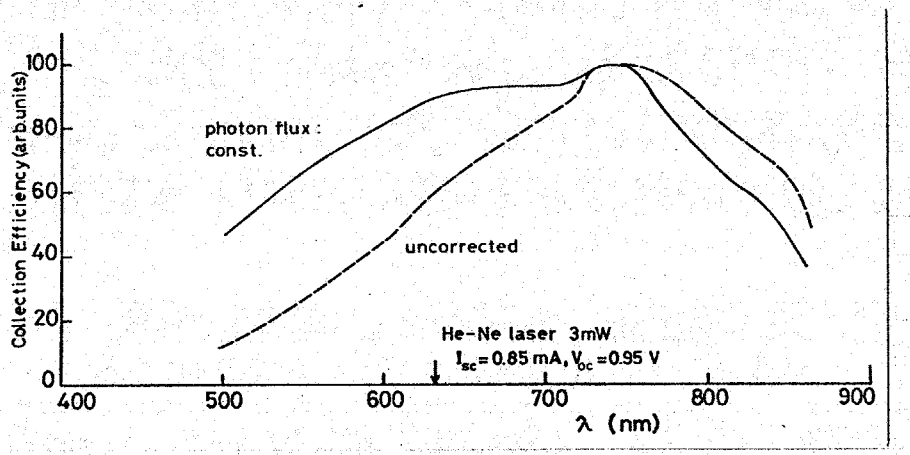


図8·26 graded-bandgap P $Ga_{1-x}Al_xAs$/n GaAs 太陽電池の収集効率スペクトル。相対値。SiO coating なし。収集効率の絶対値は $\lambda=632.8$ nmにおいて~70%である。

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、ここで改めて検討する。

Ga-Al-As の相図（図3·7, P42）から明らかなように、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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ という形で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量であると基板上に $Ga_{1-x}Al_xAs$ が厚く成長することになる。以下にその実験結果を示す。A溶液には Ga, GaAs を仕込むが、GaAs は飽和量よりも少なくしておき、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 添加によって As 過剰分が減少するため $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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°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 がすべ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℃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$Ga_{1-x}Al_xAs$まで変化する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℃、800℃、750℃において、Asで飽和しているGa溶液にx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、x=0.2となるようにAl, GaAsを仕込んだGa-Al-As溶液にx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xを0から0.2まで変化させるよりも、xを0.2から0.4まで変化させた方が、GaAsの析出量が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$Ga_{1-x_1}Al_{x_1}As$まで組成を変化させるよりも、$Ga_{1-x_1}Al_{x_1}As$から$Ga_{1-x_2}Al_{x_2}As$ $(x_1<x_2)$まで変化させる

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℃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ろう。

表8.4 溶液の混合によるGaAsの析出量(*)

結晶成長温度 (℃)	溶液中あるいは基板上に析出するGaAsの量 (mg)	
	x=0の溶液にx=0.2となるようにAlを添加した場合	x=0.2の溶液にx=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$Ga_{1-x}Al_xAs$ (xは固定)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 n-$Ga_{1-x}Al_xAs$/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 S 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 1μm 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。太陽光を 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 0.1μm にしなくてはならない。

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。最近になって $Ga_{1-x}Al_xAs$ の気相成長や MBE 法[194]が急速に開発されてきており、graded-bandgap 形成の新技術として大いに期待がもてる。[193]

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ったのは 1972年 Lovel 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10～11%(AM0)を得ており、太陽電池高効率化の見通しを明らかにしている。それまで GaAs 太陽電池で高効率が得られなかった主な理由は、GaAs の表面再結合速度が Si と比較して2～3桁高く[180] (GaAs; 10^6～10^7 cm/sec, Si; 10^4 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 の窓効果により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/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 Hovel ら[197] は、同様な構造で比較的大面積(～1cm²)のセルで実験を進める一方、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] も大面積セルで実験を進めている。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が得られることは疑う余地のない事実となっ

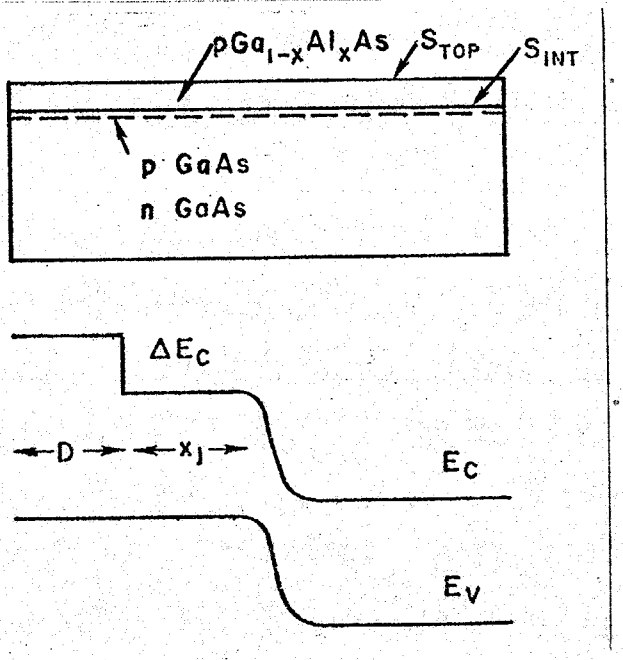


図9·1, p(GaAl)As/pGaAs/nGaAs 太陽電池の構造 界面再結合速度 $S_{INT} \sim 0$。

いる。[3] 最近では (GaAl)As/GaAs p-p-n 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 を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に変えて特性の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、このままでは価格の問題があり、実用という観点から疑問視するむきが多かった。しかし (GaAl)As/GaAs系を用いると、ヘテロ接合の窓効果以外に、表層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倍の集光によって効率17.5%、出力4.52 W/cm², AM1.4を得た[202]のに続いて、1700倍集光、出力24W/cm²、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、集光することによって (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/n-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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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を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、本研究では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かり解決した。

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、

である。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、欠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能になる。本研究では第3章4節で述べたxの大きな $Ga_{1-x}Al_xAs$ を得る方法に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って形成される。したがって Zn 拡散層 (p·GaAs) 厚さは、溶液に仕込む Zn の量、成長温度、成長時間、さらにはxの値に依存する。xに対する依存性は、Zn の偏析係数がxの増加により減少するためである。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) + HNO_3 (数滴)、あるいは AB エッチャントを用いた。ただしいずれのステイン液も HF を含むため、$x > 0.6$ 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になる。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 $2\sim4\times10^{17}/cm^3$ であり、この時 Zn 4mg (Ga 500mg) ドープすることにより約1μmの拡散層が得られる。また板のキャリア濃度 n が $5\times10^{18}/cm^3$ 以上の場合は、Zn拡散層が形成されないと、いうなれば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っている。

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、$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x>0.5$) を選択エッチング液で完全に除去した後、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定したところ $V_B = 2\sim3V$ であった。この値は $p \gg 10^{18}/cm^3$ に対応する。一方 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、

$p \sim 7.8\times10^{18}/cm^3$ ($x\sim0.7$, Zn 4mg/Ga 500mg)

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℃.

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カーボランダムにより研磨し、200～300μmの厚さにした。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°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。$Ga_{1-x}Al_xAs$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、$p^+Ga_{1-x}Al_xAs$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。この方法は一口でいえば、p層へのコンタクトをp型$Ga_{1-x}Al_xAs$ではなく、p型GaAsを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を完全に取り除く。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)(*)$ZnAs_2$を封入する。封入時の真空度は2×10^{-5} torrである。$ZnAs_2$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9-2に示すように配置し、700°Cで10分間Zn拡散を行う。Zn拡散で最も困難な問題点は、xが0.7～0.8の時表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$Ga_{1-x}Al_xAs$表面が茶色に変色する。このような場合には、表面をリンデ0.3μmで軽くう

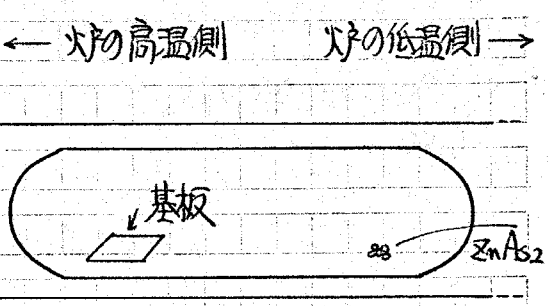


図9-2 封管法によるZn拡散。
真空度 ～2×10^{-5} torr.
$ZnAs_2$ ～数mg.

(*) 拡散温度(700°C)でのZnの飽和蒸気圧に対する$ZnAs_2$の量は <1mg である。

プした後、電極金属を蒸着した。いずれにしても現在の真空度 $\sim 2\times10^{-5}$ torr では表面が酸化し、所望の P^+ 層は得にくい。10^{-7} torr 程度の真空度が要求される。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、25μmφ の金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に形成する場合、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 を用いれば低抵抗が得られ、しかもストライプ端部がシャープ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 $4.5\sim4.8\times10^{17}\,cm^{-3}$ の p·GaAs 基板を用い、表面は鏡面エッチし、Ag (90%) + Zn (10%) を 300 μm のスポット状に蒸着する。裏面には同一成の 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 抵抗を出した。なお裏面のオーミック接触抵抗の値は無視している。

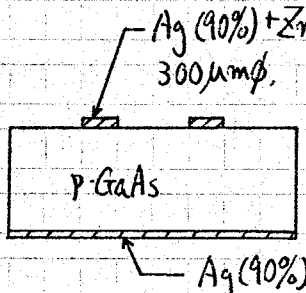
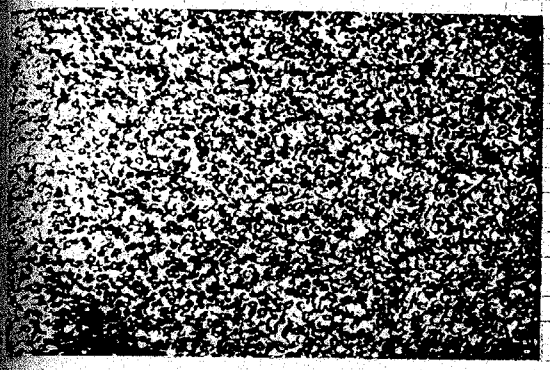
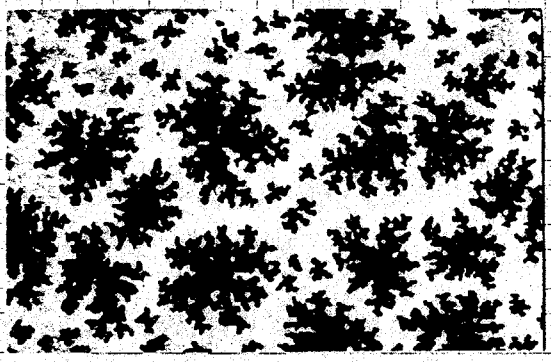


図9·3. Ag+Zn の接触抵抗の測定。基板：$P=4.5\sim4.8\times10^{17}\,cm^{-3}$。

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°~550°C の間で検討した。Ag の蒸着量が多い場合、熱処理



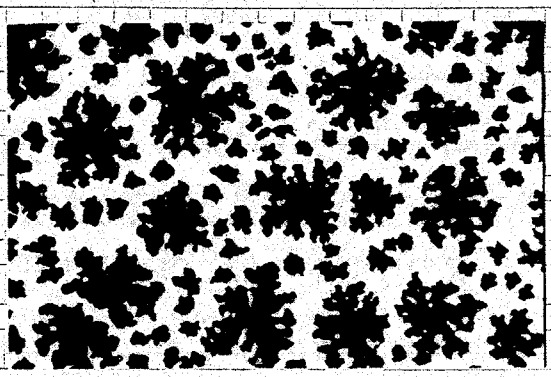
(a) Agが多い場合(~30mg)



(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観察した。図9·4 (b), (c), (d)は350°Cで5分, 400°Cで3分, 500°Cで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(Ω·cm²)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置い、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。$\rho \sim 10^{-3}$ (Ω·cm)は、他の論文[204]で報告されているものと比較

ると約一けた高くなっている。これは表面処理の相違によるものだと思われる。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、フォトレジストを薄く(~1μm)塗り、30μmの溝を掘る(b)。この部分のp·$Ga_{1-x}Al_xAs$を択エッチング液$KI+I_2$を用いて取り除く(c)。その後Ag+Znを全面蒸着し(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、フォトレジスト(OFPR)が溶けて、フォトレジスト上のAg+Znが基板から剥離し、p·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lift-off過程で、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3mm×3.3mm、電極の幅30μm、電極間隔220μmである。素子の周囲は大

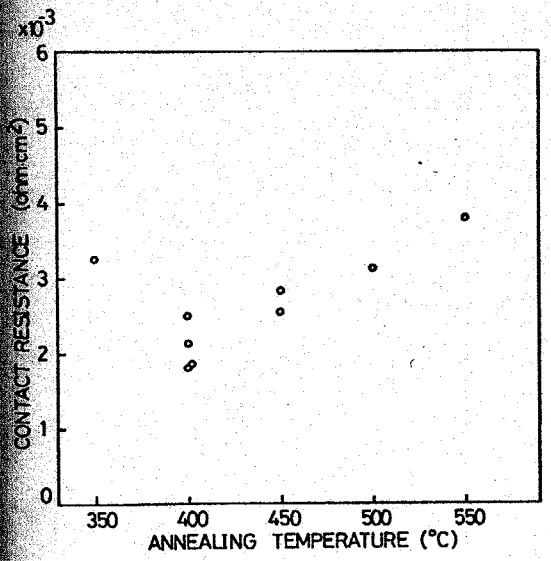


図9·5 Ag+Znの接触抵抗。
p·GaAs基板のキャリア濃度
$p=4.5\sim4.8\times10^{17}\,cm^{-3}$。

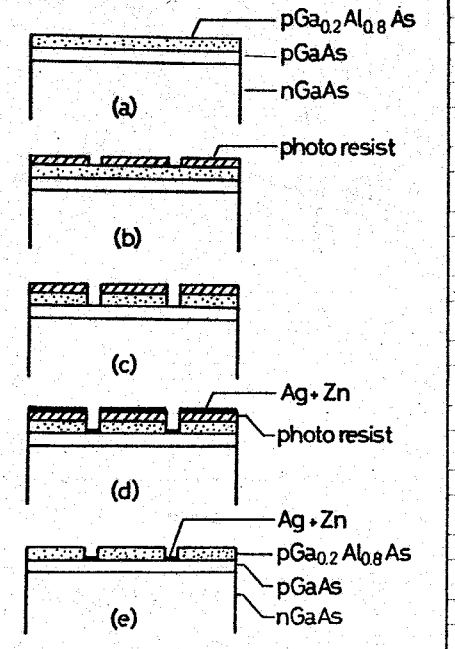


図9·6 Ag+Zn電極の形成法。電極ストライプ~30μm。ストライプ間隔220μm。

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-H_2O_2系エッチャントで深くエッチした。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~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できる。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に対応している。

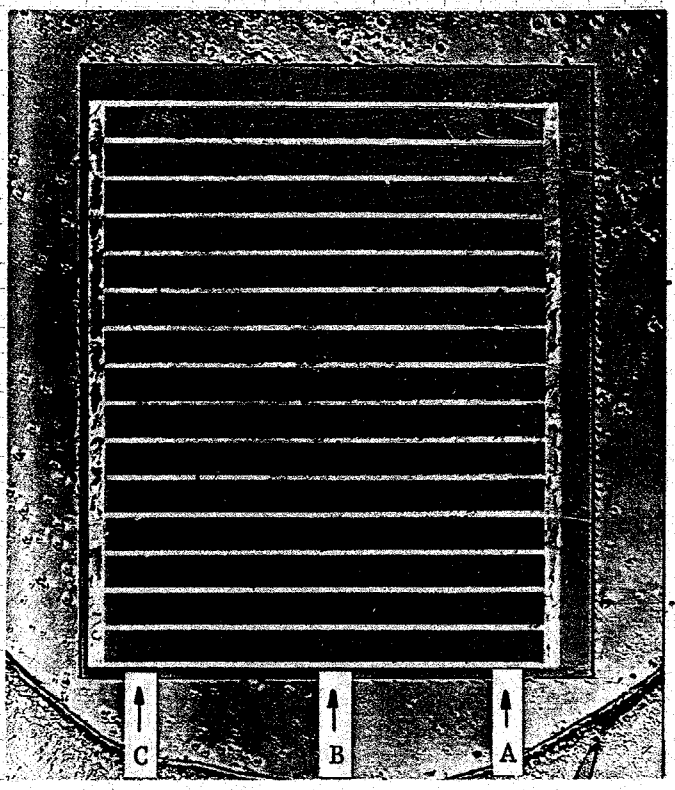


図9·7 p·$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$/p·$GaAs$/n·$GaAs$太陽電池の表面写真。S=4mm×3.3mm, 電極面積16%。

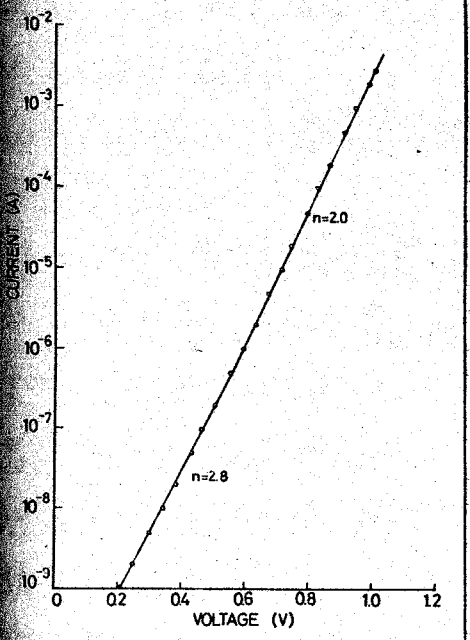


図9·8 図9·7に示した太陽電池の電流-電圧特性。

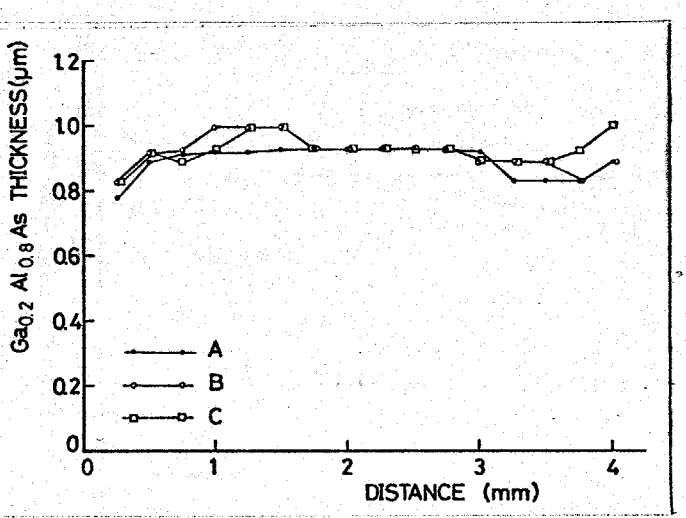


図9·9 p·$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$の厚さ分布。A, B, Cは、図9·7のA, B, Cに沿って膜厚を測定したことを意味している。

用って厚さを測定したことを意味している。成長層の厚さは$Ga_{0.2}Al_{0.8}$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。板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0.90μmとなっている。図9.10は同様な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ているが、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ることが理解できる。このようなテラス部分が現れるのは、溶液内部の温度の不均一によるものではないかといわれている。

図9.7に示した太陽電池の効率を下に示す。

$\eta = 17.0$ % (有効発光面積に対して)

$\eta = 14.7$ % (素子面積に対して)

ただし $x \sim 0.8$, $S = 4mm \times 3.3mm$, 電極なし. $P_{in} = 70.4 mW/cm^2$, AM1.1, V_{oc} 0.957V, $I_{sc} = 1.93mA$, $F = 0.74$.

以上で示したように、liquid-off法を用い、p-GaAs層へオーミック電極を設ければ、容易に低抵抗オー

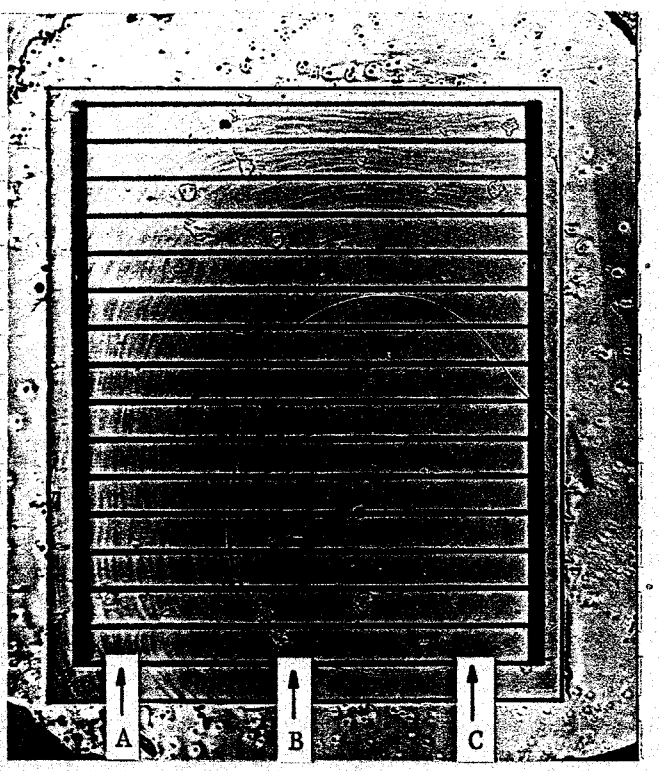


図9.10. p-p-n太陽電池の表面写真。$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$表面にテラス状の成長がみられる。

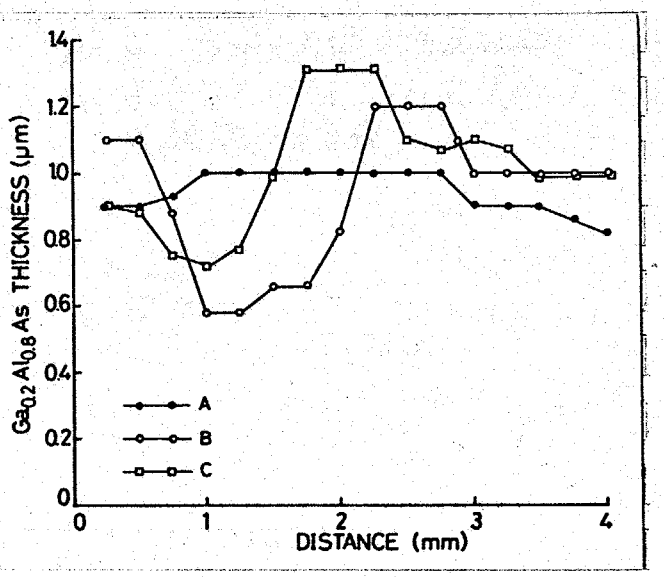


図9.11. 図9.10に示した素子の$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$の膜厚分布。テラス部分で膜厚が薄くなっている。

ック接触が得られる。

SiO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SiOを蒸着する。SiOの屈折率n、誘電率εは、蒸着速度などによって変化し、

$1.51 < n < 2.11$, $1.81 < \varepsilon < 3.86$

となる。図9-12はGaAs表面の反射率及びSiO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、SiOが存在しなければ30～40%の高い反射率を示す。一方SiOをコーティングすることにより表面の反射率が減少する。図9-13は短絡光電流 I_{sc} を測定しながらSiOをコーティングする時の I_{sc} の時間依存性を示している。光源としてHe-Neレーザを用いている。SiO蒸着時と共に I_{sc} が増加し、最高10%増加している。その後周期的に I_{sc} が変化しているのは、SiOとレーザ光との干渉によるものである。

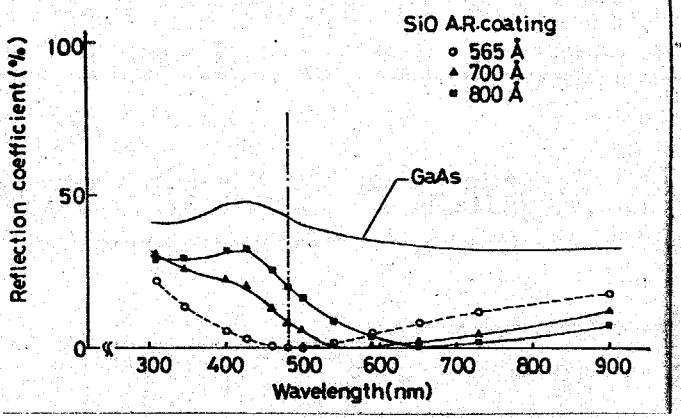


図9-12. GaAs表面での反射率と、SiOをコーティングした場合の反射率。計算値。

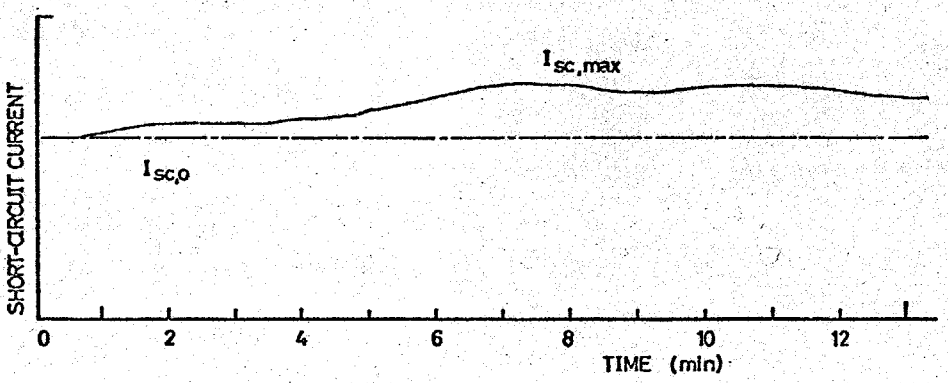


図9-13. 短絡光電流 I_{sc} のSiO膜厚依存性。SiOを蒸着しながら I_{sc} を測定。SiOの蒸着速度は～100Å/min。

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 $1NH_4OH+20H_2O_2$ 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8~10μmの厚さであり、図9·15に示すように物質本来の色、つまり $x=0.5$ では赤、$x=0.8$ では黄色にみえる。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、

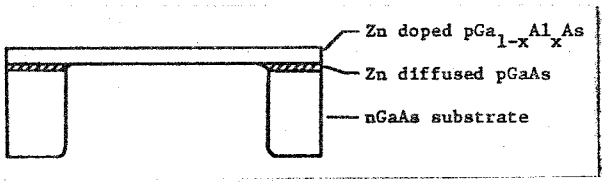


図9·14. Znドープ $Ga_{1-x}Al_xAs$ 薄膜の形成。基板側から選択エッチング。

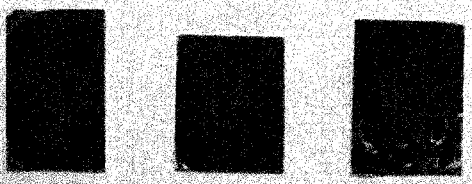


図9·15. 製作した $Ga_{1-x}Al_xAs$ 薄膜

(*) 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。

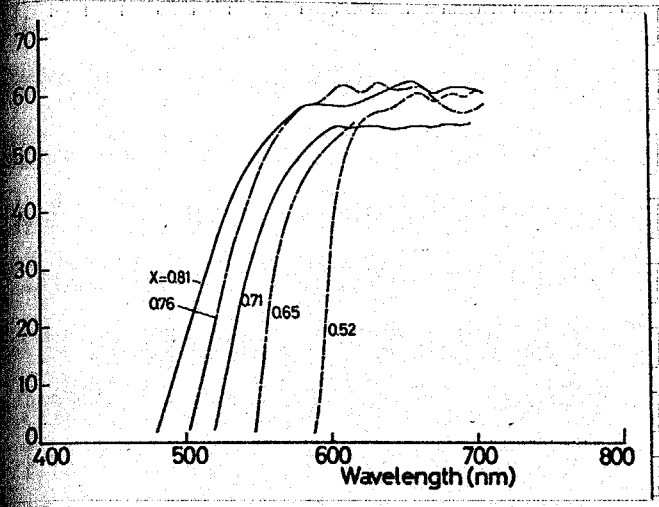


図9.16 $Ga_{1-x}Al_xAs$ の透過率。xはEPMAにより測定。

$Ga_{1-x}Al_xAs$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、透過率が直遷移の禁制帯幅に対応する点で急激に変化している。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$\alpha^2$-hν特性をプロットした。吸収係数の広い範

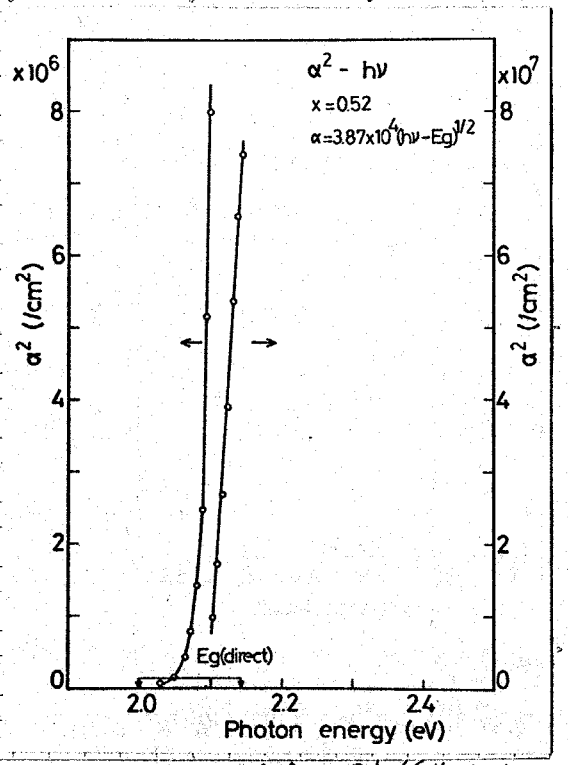


図9.17 $Ga_{1-x}Al_xAs$の吸収係数。矢印は薄膜内部で組成が変化していることを示している。x=0.52は界面での値。

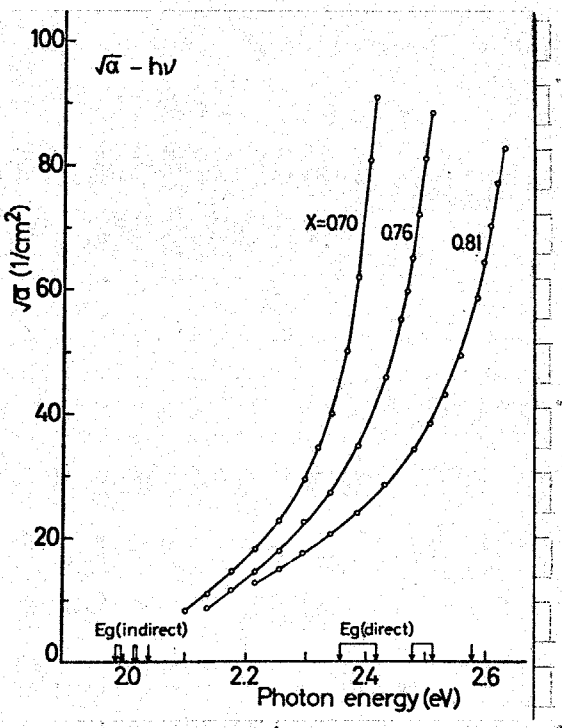


図9.18 $Ga_{1-x}Al_xAs$の吸収係数。x=0.70, 0.76, 0.81。間接遷移を仮定。

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xの値は0.48となる。同図に示すように$x=0.52$では、E_g(indirect)$<h\nu<E_g$(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。$0.70<x<0.81$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(indirect)$<h\nu<E_g$(direct)の範囲で間接遷移による吸収がみられ、$\alpha\to 0$の延長線上にE_g(indirect)が位置している。またE_g(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。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る。

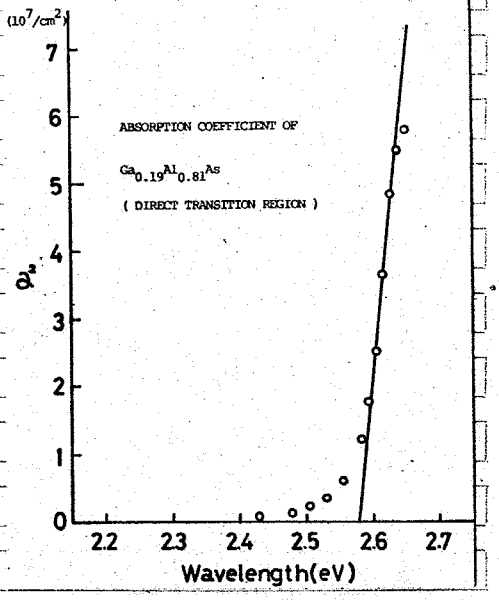


図9-19 $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x\sim0.81$)の吸収係数。$\alpha^2-h\nu$特性。直接遷移領域

$$\alpha = 3.87\times10^4(h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2},\ x=0.52$$

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 3.2\times10^4(h\nu - E_g(\text{direct}))^{1/2}, \text{直接遷移型吸収}\\ \alpha &= 4.9\times10^3(h\nu - E_g(\text{indirect}))^{1/2}, \text{間接遷移型吸収}\end{aligned}\right\} x=0.81$$

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、p-$Ga_{1-x}Al_xAs$内の電子の拡散長L_{n1}が必要となる。そこでZnドープ・$Ga_{0.28}Al_{0.72}As$/p-GaAs(2μm)/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。一般にGeドープp-GaAs中での電子の拡散長は5~10μm程度(*)であるが、Znド-

(*) 図2-19, P32参照

p·$Ga_{0.28}Al_{0.72}As$では、図9-20に示すように$L_{n1}=0.70\,\mu m$となっており、$Al_xGa_{1-x}As$ ($x>0.4$)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)は現れていない。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る。またSEMでの測定では、入射電子線が試料に浸入した後、1μm程度に広がることを考えると$L_{n1}\lesssim 0.7\,\mu m$である可能性も残されている。本研究で用いたp·GaAs基板に対しては$L_p=1.43\,\mu m$が得られており、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。最近HovelおよびWoodallは、L_pの小さい($L_p<1\,\mu m$)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·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·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きい。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長L_{n2}を~4μmと推定している。これらの値を考慮すると、p·GaAs層の最適値$d_{2op.}$は~1μm程度となる。

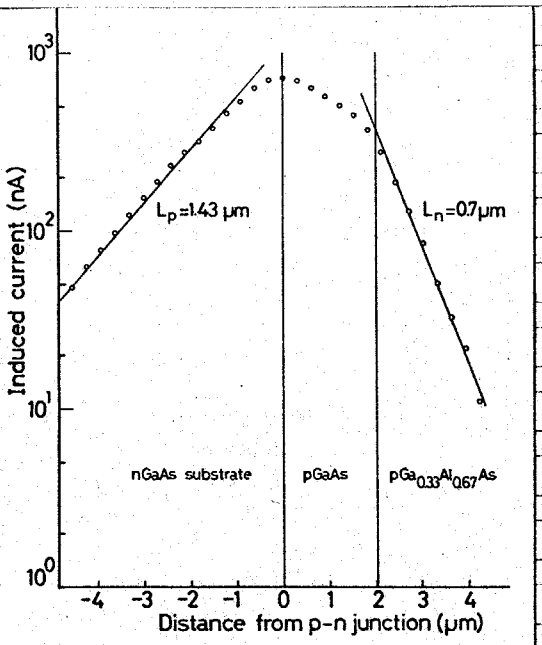
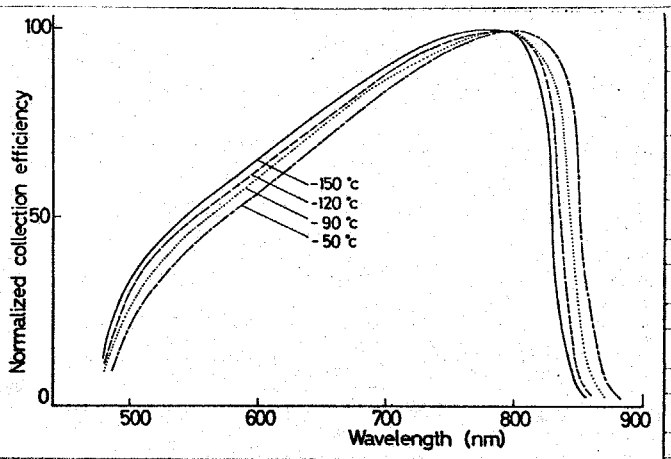


図9-20 Znドープp·$Ga_{0.28}Al_{0.72}As$/p·GaAs/n·GaAs構造による少数キャリア拡散長L_{n1}、L_pの測定。

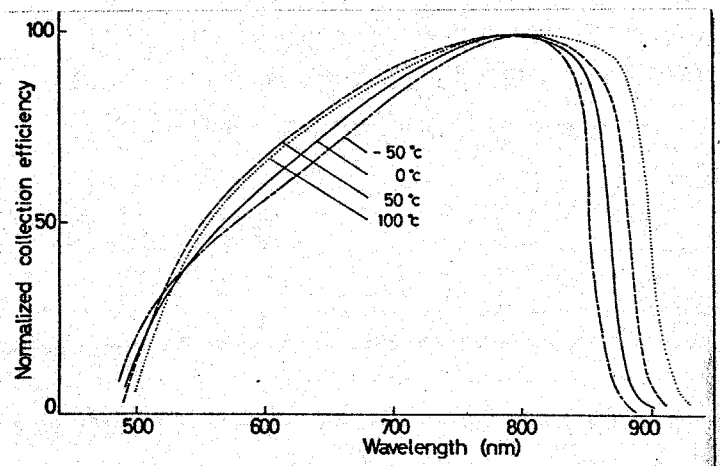
3·3 ライフタイム

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°C ~ 150°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), (b))。-150°C ~ -50°Cの範囲で GaAs, $Ga_{0.28}Al_{0.72}As$ の禁制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側に一様に変化しており、ライフタイムで、あるいは少数キャリア拡散長 L_n に目立った変化のないことを示している。一方 -50°C ~ 50°Cの間では、温度上昇と共に窓効果の働く波長範囲で4端集効率が増加しており、L_n(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°C ~ 150°C の間では目立った変化がみられない。以上に示したように、幸にして室温近辺でライフタイムの増加がみられる。

トラップの多い a-Si 太陽電池では、照射強度の増加と共にトラップレベルが満たされ、ライ



(a) -150°C ~ -50°C



(b) -50°C ~ 100°C

図9·21. 4端集効率の温度依存性。

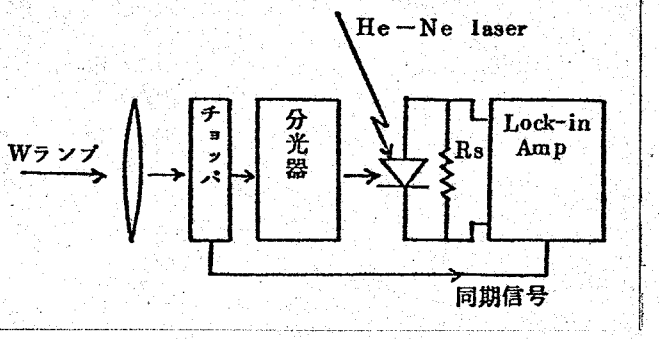


図9·22. 電流注入レベルによる4端集効率スペクトルの相違を測定する回路。He-Ne laserにより太陽電池の電流注入レベルを調整する。

タイムが増加するという報告がある。[208] 本研究では図9·22に示す回路を用いて、電流注入レベルと収集効率スペクトルの関係を検討したが、通常の太陽光強度程度までは収集効率スペクトルに変化は現れていない。しかし集光して電流レベルが極度に増加するような場合は、界面でトラップを介して流れる電流成分よりも、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。

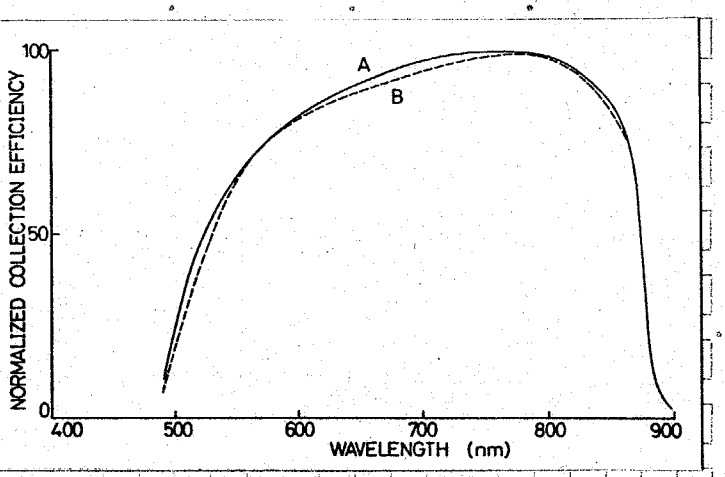


図9·23 電流注入レベルと収集効率スペクトルの関係。A；従来方法。光源はW球。B；He-Ne laserにより、Aよりも1000倍注入レベルを増加させて測定した収集効率スペクトル。

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、Olegems 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）である。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 $x=0.5$ 付近で結晶成長を開始すれば、成長層内でのxの分布を考慮、

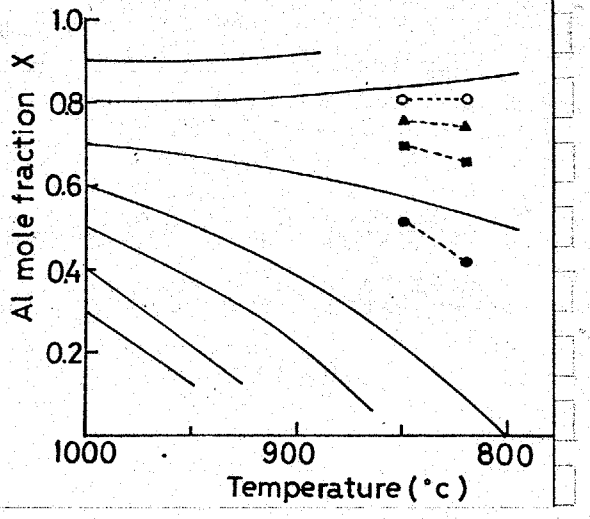


図9·24 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 内での組成変化。実線はOlegems & Pearson[45] による。破線が実験値。○：$x=0.81 \rightarrow 0.81$，▲：$x=0.76 \rightarrow 0.74$，■：$0.70 \rightarrow 0.66$，●：$x=0.52 \rightarrow 0.42$。

3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 $s=10^5$～
10^7 cm/secの値を得ている。最近になっ
てSEMを用い、電子の加速電圧を変化
させることにより表面再結合速度を測定
3方法が考案され、キャリア濃度に対
3表面再結合速度の依存性が調べられている。[209]

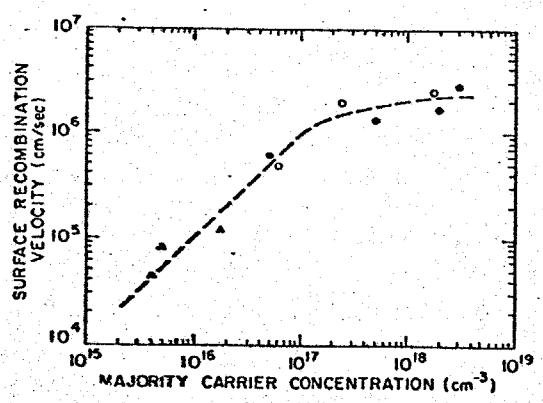


図9·25, 表面再結合速度のキャリア濃度依存性[209] n型GaAs。

9·4 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	:	$x=0.8$
		$L_n=0.7\mu m$
		$\alpha=3.2\times10^4(h\nu-2.58)^{1/2}$ cm^{-1} (直接遷移)
		$\alpha=4.9\times10^3(h\nu-2.045)^2$ cm^{-1} (間接遷移)
		表面再結合速度 s ; 10^6～10^7 cm/sec.
p·GaAs層	;	厚さ 1μm
		$L_n=5\mu m$
		$\alpha=3.5\times10^4(h\nu-1.43)^{1/2}$ cm^{-1}
n·GaAs層	;	$L_p=0.5\mu m$

9·4·1 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 Eg(
irect), 間接遷移による禁制帯
Eg(indirect) が示されてい
$S=10^6$, 10^7 cm/sec いずれ
場合においても, $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$
厚さ D < 2 μm の範囲では間接
移の影響を受けず, Eg(direct)
点で急激な収集効率の低下が
られる。収集効率が急速に低
するのは表面再結合のためで
る。D が 2 μm 以下では,
p 接合部が表面付近にくる
り, キャリアが p·GaAs 層に
入しやすくなり, $h\nu > Eg$(
irect) の波長範囲の感度が増
する。D が 5 μm 以上になる
間接遷移の影響が現れ,
00 nm < λ < 600 nm の範囲の
ォトンが $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 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 Ln が短いため (≒0.7 μm), 収集効率が低下する。D=10μm,
0μm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
効率は0になっている。

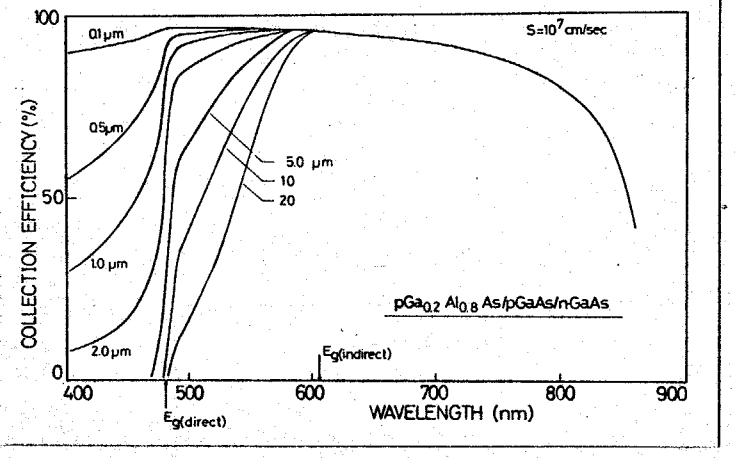


図9·26 $p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p\text{-}GaAs/n\text{-}GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル。$S=10^7$ cm/sec. $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さがパラメータ。

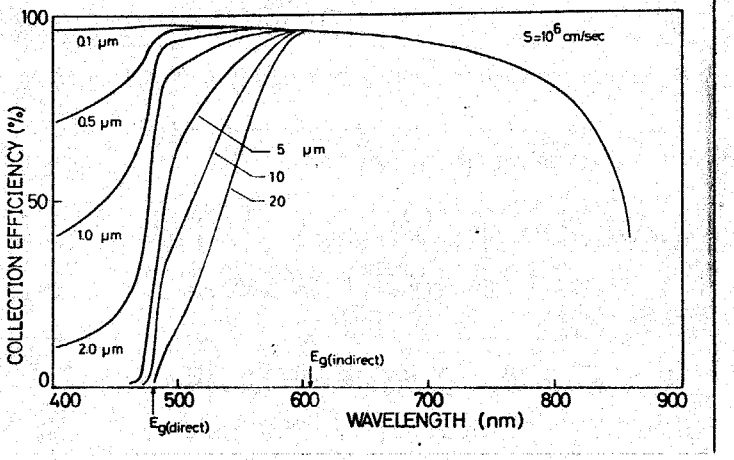


図9·27 $p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p\text{-}GaAs/n\text{-}GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル。$S=10^6$ cm/sec. $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さがパラメータ。

$h\nu > E_g(direct)$ の範囲では、表面再結合速度Sの大きさが収集効率に大きな影響を及ぼすが、$E_g(indirect) < h\nu < E_g(direct)$ の範囲では、Sの大きさによる差は現れない。この範囲では L_n 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 6000 Kの黒体輻射、入射強度 0.1396 W/cm² (AM0に対応) と仮定し、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。また同図には簡単化のために、I_{sc} によらず $V_{oc} = 0.95$ (V)、曲線因子 $F = 0.78$ と仮定してエネルギー変換効率 η に換算した値が示されている。同図より、$D = 10\,\mu m$ 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、$D = 1\,\mu m$ では16%、$D = 0.1\,\mu m$ では20%近い値が得られることが理解できる。$D = 0.1\,\mu m$ の状態においても、p·GaAs層が1μm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。しかし結晶成長時に0.1μmの $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ を形成することは困難であり、あらかじめ0.3~0.5μm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よう。

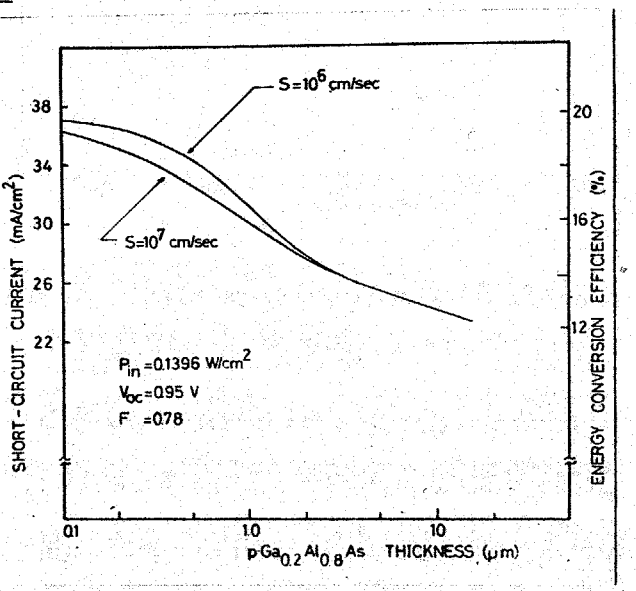


図9·28 $p\text{·}Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p\text{·}GaAs/n\text{·}GaAs$ 太陽電池の短絡光電流 I_{sc} とエネルギー変換効率 η。6000K黒体輻射、0.1396 W/cm² を仮定。I_{sc} によらず $V_{oc} = 0.95$ V、$F = 0.78$ として η を算出した。

$D < 1\,\mu m$ の範囲において、$S = 10^6$ cm/sec と $S = 10^7$ cm/sec の場合では、変換効率に約1%の差が存在するが、$D > 1\,\mu m$ の範囲ではSによる相違は認められない。

9.5 太陽電池の電気的特性

9.5.1 組成比 x および膜厚と変換効率

図9.29は、9.3節で述べた吸収係数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。結晶成長を終了した時点で基板を半分に切り、一方を透過率測定用とし、他方で太陽電池を製作したのであるから、両者を直接比較することができる。個々の素子ではAlの仕込み量が異なるだけで、他の成長条件はすべて等しくなっている。Znの拡散深さは約1μmである。各試料の収集効率は、$\lambda > 700$ nmの範囲でほぼ一致している。$x = 0.52$では直接遷移の禁制帯幅に対応する点で収集効率が急激に低下する。図9.29は相対的な収集効率を示しているが、650 nm $< \lambda <$ 850 nmの波長範囲ではほぼ絶対値を示している。Houelらは収集効率の絶対値を測定しており、無反射コー

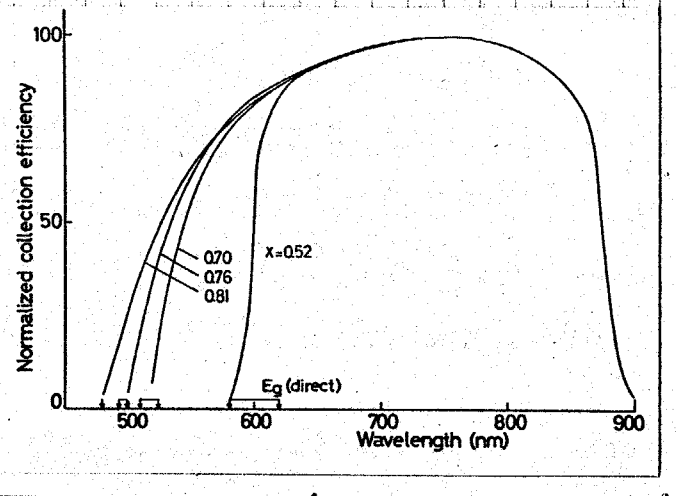


図9.29 p-$Ga_{1-x}Al_xAs$/p-GaAs/n-GaAs太陽電池の収集効率スペクトル。いずれも$Ga_{1-x}Al_xAs$は9〜10 μm。p-GaAs；1 μm。xの値はEPMAにより測定した表面での値。矢印はこの範囲で組成が成長方向に変化していることを示す。

表9.3 p-p-n太陽電池の変換効率 AM1.0

Al組成比 x	V_{oc}(V)	I_{sc}(mA/cm²)	FF	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

ィングした試料で、収集効率90%以上を得ている。[210] またこの領域では $Al_{1-x}Al_xAs$ 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、入く600 mm 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 mm 以下の短波長領域のフォトン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 mm以下のフォトンがまったく利用できないため、$\eta=5.9\%$ にとどまっているが、$x=0.76$ で $\eta=13.1\%$、$x=0.81$ では $\eta=15.1\%$ が得られている。また開放電圧 $V_{oc}=0.95\sim0.97$ V、曲線因子 $FF=0.78$ 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 μm の $p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ を形成した後、試料を分割し、$NaOH+H_2O_2$ 系エッチング液により表面層をエッチし、$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さを変えて太陽電池を製作し、収集効率スペクトルを測定した。膜厚が 0.66 μm, 0.33 μm と減少するにつれて入く500 mm での収集効率が増加する。膜厚が 0.5 μm 以下になると、$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 表面で反射した光と、p-pヘテロ接合界面で反射した光が干渉し、表面に干渉色がみられる。実際には膜厚が場所によって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 $p\text{-}GaAs$ 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 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ を有する太陽電池の効率を表9·4に示す。AM1.2, $P_{in}\sim70$ mW/cm², AM1.0, $P_{in}\sim90$ mW

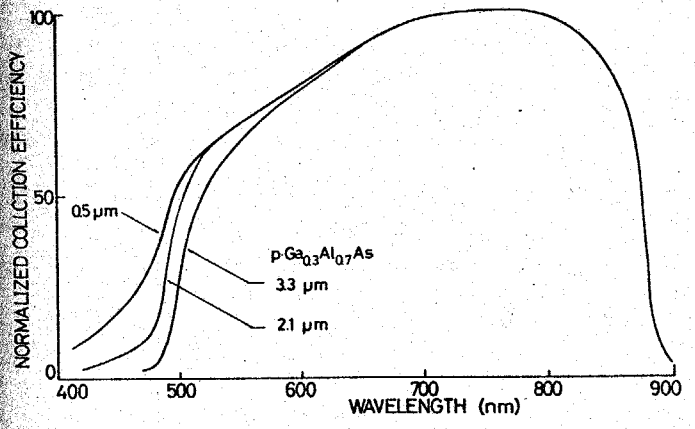


図9·30：
$p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As/p\text{-}GaAs/n\text{-}GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル。$p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さがパラメータ。$p\text{-}GaAs$ はいずれも 1 μm。

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			0.494	26.3	0.74	87.7	11.1

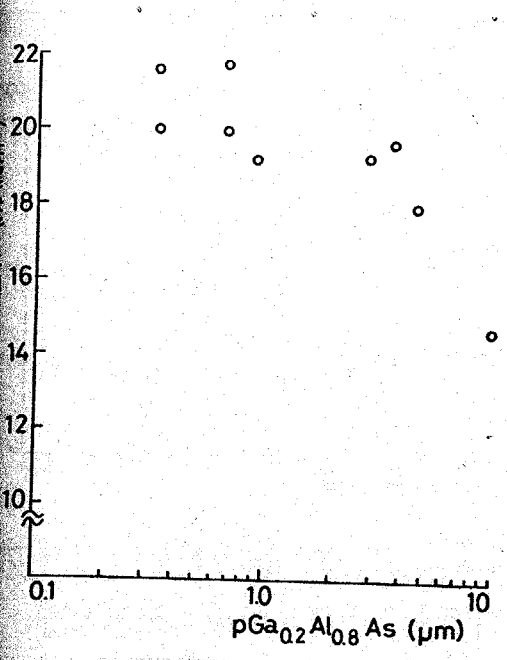


図9-31 太陽光照射時における短絡光電流 I_{sc} と $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ の厚さとの関係。入射強度 70 mW/cm²。

1 cm² の2種類の条件で効率を測定した。AM1.2 において $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ が 0.3 ~ 0.6 μm の素子では、変換効率 19.5 % が得られている。膜厚と共に変換効率は低下し、~4 μm では17 %程度となる。10 μm では、すでに表9-3で示したように変換効率 ~15 % である。AM1.2 の場合の変換効率が AM1.0 と比較して3%程度高くなっているのは、太陽光スペクトルの長波長側へのシフトのためである。また AM1.2 では入射強度が 20 mW/cm² 低くなっており、水蒸気による紫外部の落ち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 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 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よい。図9-31は短絡光電流 I_{sc} を膜厚に対してプロットしたものである。この際入射太陽光強度は 70 mW/cm² に統一してある。同図より、$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ が 10 μm の時 I_{sc} ~ 15 mA/cm² であるが、p-$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 薄膜化することにより、膜厚 0.3 μm では I_{sc} が約50%増加し、~22 mA/cm² 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シャープ製 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

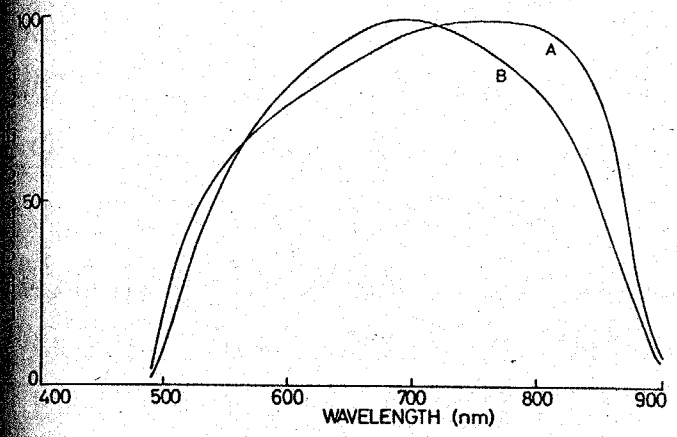


図9·32 収集効率スペクトルに及ぼすp·GaAs層の効果。基板のキャリア濃度はA, B共 $2\sim3\times10^{18}/cm^3$。A; p·GaAs = 1.7μm。B; p·GaAsが存在しない。

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、$\lambda > 800nm$ の波長範囲のフォトンがn·GaAsで吸収され、この領域ではてp (or Lp) が小さいため収集効率が低下する。一方p·GaAsを1.7μm導入すると、p·GaAs領域でのてn (or Ln) 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でスペクトルに現れている。

9·5·3 SiO反射防止膜の効果

図9·33はSiO反射防止膜蒸着前後のスペクトル感度を示している。この窓のGa$_{0.2}$Al$_{0.8}$Asの厚さは0.40μm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550nm<λ<800nmの範囲では一定の収集効率が得られるものと期待される。SiO coating前の特性を検討すると、500<λ<600nmの範囲において収集効率の減少が認められるが、coating後は一様で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低下は、表面での反射によるものであることが理解できる。

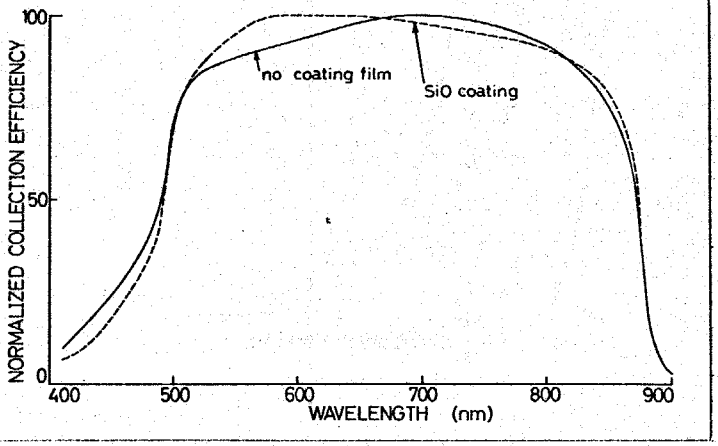
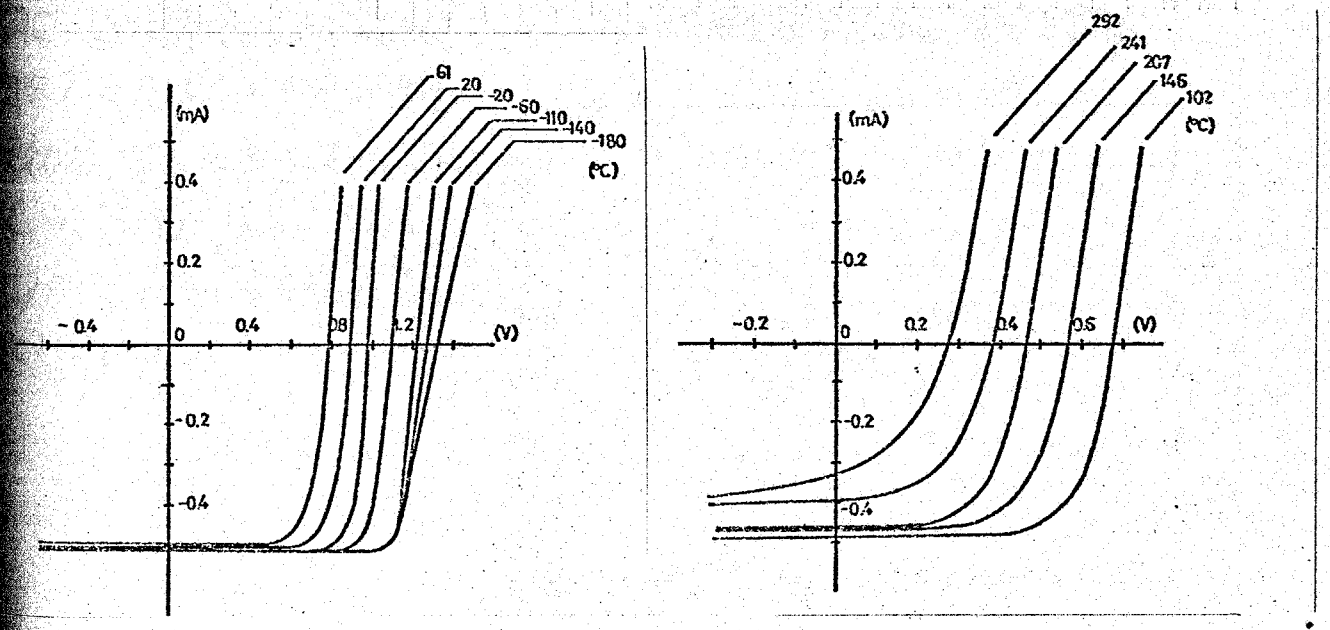


図9·33. SiO反射防止膜の効果。SiOの厚さは600~800Å。表面は青色の干渉色を呈している。

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℃～60℃の範囲では、低温になるほど、特性を電圧の正方向にシ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℃～-140℃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℃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。これらの様子をはっきりさせるため、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℃)から0.28V(292℃)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℃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シフトし、λ=6328Åにおける収集効率が低下するためである。



(a) -180℃～61℃　　(b) 102℃～292℃

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とよく同じ傾向を示す。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~900 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ため、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である。

以上の測定はすべて素子をク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，曲線因子については本研究とほぼ同じ傾向を示している。室温での変換効率15%の素子は、-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。

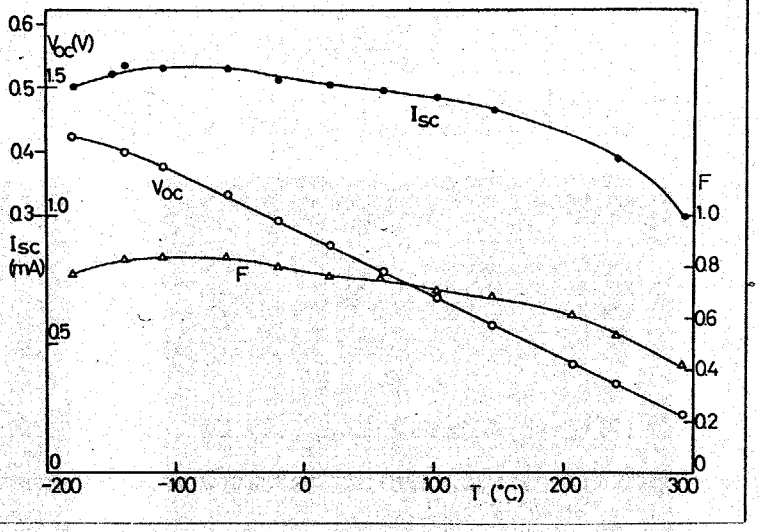


図9·35 短絡光電流I_{sc}，開放電圧V_{oc}，曲線因子Fの温度依存性。He-Neレーザ照射。

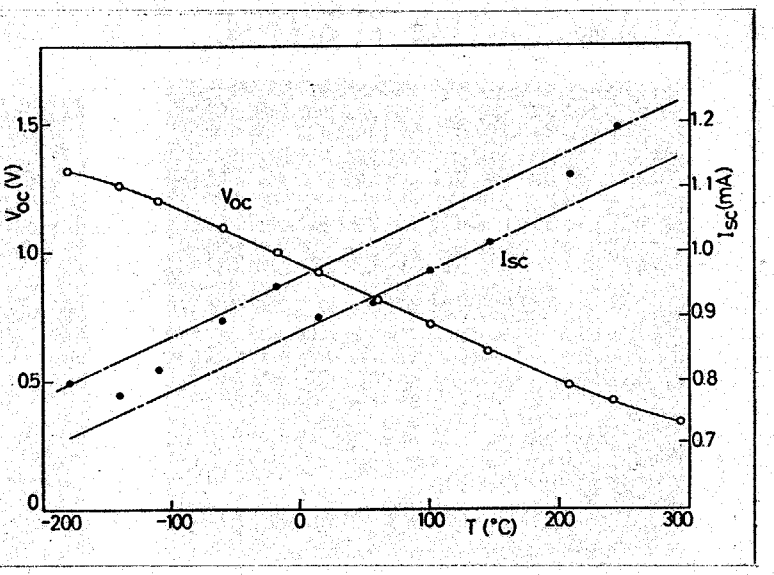


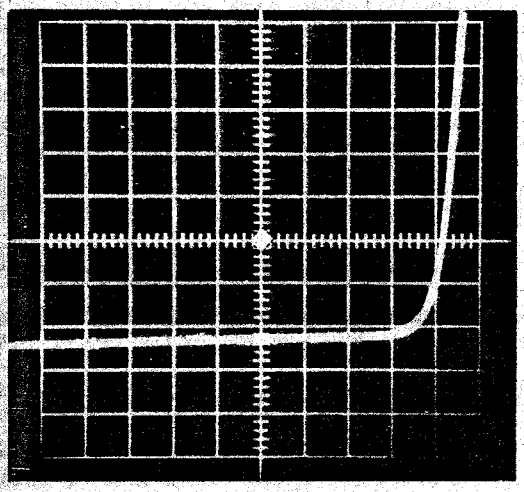
図9·36 短絡光電流I_{sc}，開放電圧V_{oc}の温度依存性。光源はタングステン球。

9·6 集光特性

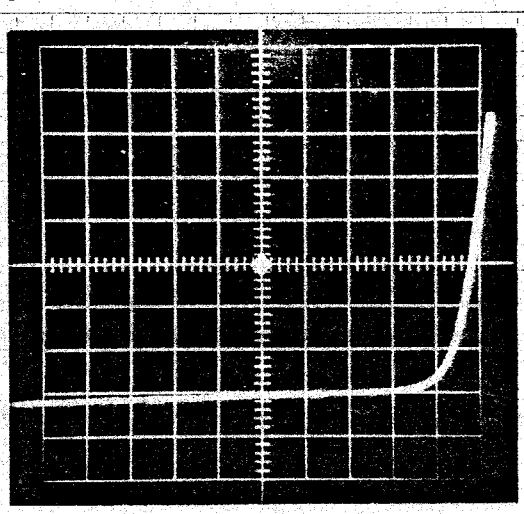
本節では p-p-n 太陽電池の集光特性を検討した。測定した太陽電池の $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層は 1μm であり、p-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 層に直接オーミック接触を設けている。図9·37は集光時における電流-電圧特性を示している。集光度を装置の構造をもとに決定するのは困難であるので、ここでは集光度を

$$\text{集光度} = \frac{\text{集光した場合の短絡光電流}}{\text{集光しない状態(1sun)での短絡光電流}}$$

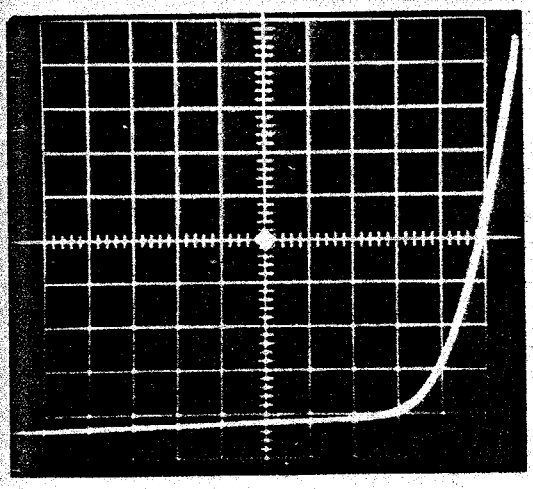
と定義する。各集光度に対して、素子温度T、開放電圧、短絡光電流をプロッ



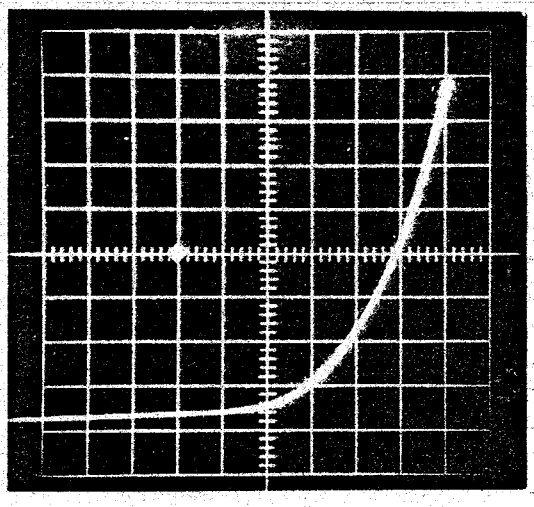
(a)集光度1, 0.2V/div, 0.2mA/div.



(b)集光度13, 0.2V/div, 2mA/div.



(c)集光度45, 0.2V/div, 5mA/div.



(d)集光度80 0.2V/div, 10mA/div.

図9·37 太陽電池の集光特性。○が原点(電流0, 電圧0)

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で最高値を示す。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現れ、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～100°Cとなる。図9·37のI-V特性から明らかなように、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急激に減少する。

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、冷却フィンを考慮する必要がある。

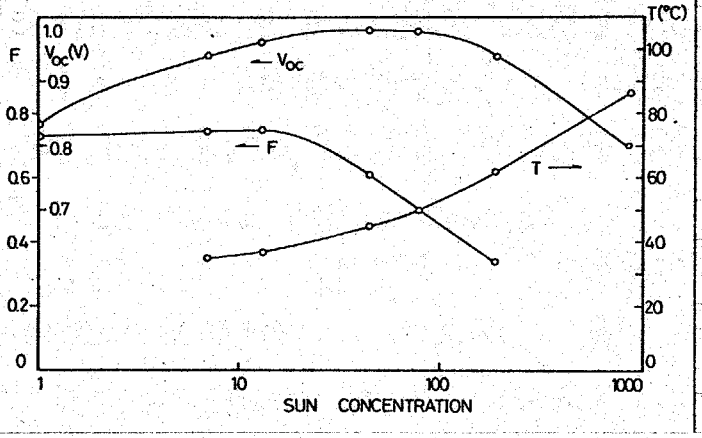


図9·38 集光度と開放電圧Voc, 曲線因子F, 素子温度Tの関係。

9.7 本章のまとめ

本章では $p\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs/p\text{-}GaAs/n\text{-}GaAs$ 太陽電池の高効率化について詳しく検討した。まず従来測定例がまったくなかった $Ga_{1-x}Al_xAs$ の吸収係数を測定し、その結果 $x>0.5$ の範囲では $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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なることを示した。$p\text{-}Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の少数キャリア拡散長 L_n は 0.7 μm であり、$p\text{-}GaAs$ 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-p-n 太陽電池の収集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、$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ が 2 μm 以下の場合は間接遷移の影響を受けず、$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ が 1 μm の時変換効率 16%、0.1 μm の時 20% 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-p-n 型太陽電池を製作し、$Ga_{1-x}Al_xAs$ の厚さと変換効率の関係を検討した。$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 層が 0.3 μm の素子で変換効率 19%、10 μm で 15% (AM1) の変換効率が得られている。これらの値は Si 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 $Ga_{0.2}Al_{0.8}As/GaAs$ p-p-n 構造を製作する上で最も困難な作業は $Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 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 $p^+Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ 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 $p\text{-}Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ ではなく、$p\text{-}GaAs$ へ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 剥離薄膜法によるGaAs薄膜太陽電池の開発

10·1 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。(2/3) 一方1000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、本研究で開発されつつある剥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。結局剥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。

剥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。(2/4) しかし(GaAl)As/GaAs系による剥離法は構想のみにとどまり、成功した例はなかった。本研究ではMilnesの構想を具体化し、はじめて剥離法によるGaAs薄膜の形成に成功した。Milnesの構想は剥離法によって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剥離法により(GaAl)As/GaAs ヘテロ接合型薄膜を形成する方法を開発した。10·3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通しが明るくなる。このような観点から、本研究で提案した剥離法による(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19 ppmであり、特に少ないとはいえないが、(2/1) 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。(2/2)

10·2 剥離薄膜法の意義

剥離薄膜法とは、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剥離する方法である。Ⅲ-Ⅴ族化合物に限らず、Siで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。このような時点で剥離法のもつ意義を検討してみると以下のようになる。

(i) 剥離法では、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 μm以下の薄膜でも変換効率はほとんどバルク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。Si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。

剥離薄膜法には、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を例にとって図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基板から剥離する。この剥離した薄膜を用いて太陽電池を形成する。適当な

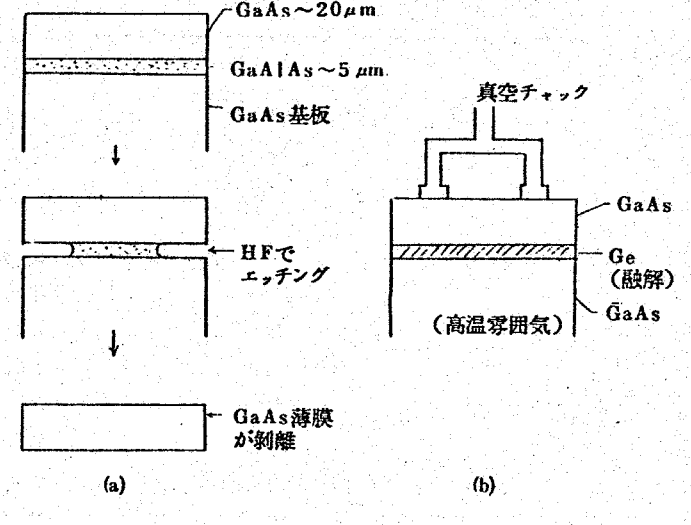


図10·1 剥離薄膜法。(a)選択エッチング法、(b) 溶融法。

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、InP/CdS/InP（基板）の構造からInP薄膜を剥離することができる。溶融法を同図(b)に示す。たとえばGaAsの融点が1240℃，Geの融点が960℃であるから、GaAs基板上にGe-GaAs層を形成し、約1000℃に保てば中間層のGeのみが融解し、表面層のGaAs薄膜を剥離することができる。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(GaAl)As/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
エッチング法		GaAs	GaAlAs	GaAs
	格子定数(Å)	5.654	5.658	
	エッチング液		HF	
		InP	CdS	InP
	格子定数(Å)	5.87	5.85	
	エッチング液		HNO_3	
融点の相違による方法		Si	$Si_{0.6}Ge_{0.4}$	Si
	格子定数(Å)	5.43	5.49	
	融点 (℃)	1420	1160	
		GaAs	Ge	GaAs
	格子定数(Å)	5.654	5.658	
	融点 (℃)	1240	960	
		CdTe	InSb	CdTe
	格子定数(Å)	6.477	6.479	
	融点 (℃)	1098	530	
		AlSb	GaSb or InAs	AlSb
	格子定数(Å)	6.136	6.095 6.058	
	融点 (℃)	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$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ (3~5μm), GaAs(~20μm)を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×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)面を用いると剥離後の薄膜が劈開しやすいため、主に(111)B面を用いている。(110)面を用いても特に劈開の危険性はないようである。結晶成長は通常850℃より開始し、$Ga_{1-x}Al_xAs$を5μm程度, GaAsを20μm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5μm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5μm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る。一方$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$が1μm以下でもGaAs薄膜を剥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、以下に示す問題点があった。

(1) $x\sim0.7$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(~1sec)ではあるが、$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$表面が若干酸化し、GaAs溶液との濡れが悪くなるた

めである。

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。

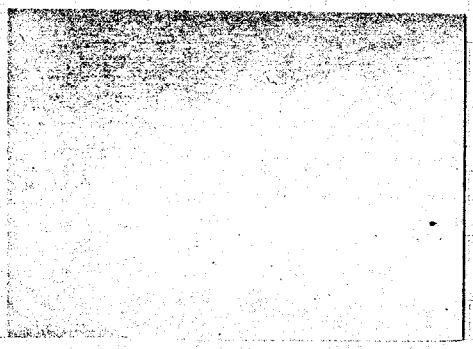
1) xの大きなGa-Al-Asの成長に関しては、すでに3.4節で詳しく述べた混合法(Mixing Growth)により完全に解決された。$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$の表面写真を図10・2(a)に示す。

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、凹みが現れている。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、成長はしていても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。

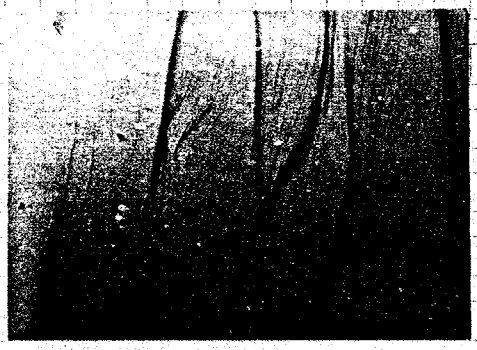
そこで$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$表面に形成される酸化膜を取り除くため、第2層目Ga-As溶液を用いてback etchingを試みた。back etchingは第2層目溶液と基板が接触した直後、温度を2~3℃上昇させることによって行った。しかし結果は思わしくなく、濡れの悪い部分ではback etchingも起こりにくいようであった。

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層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。

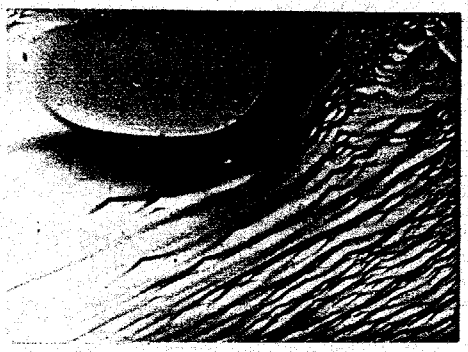
そこでさらにボートの改良を行い、酸化膜の影響をまったく受けないようにした。つまり図10・3(b)に示すように、第1層目と第2層目溶液の間に約0.5mmの間隙を設け、第1層目の溶液を薄く$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$上に残すようにした。このようにすれば結晶成長が連続的におこなわれるため、基板全面にわ



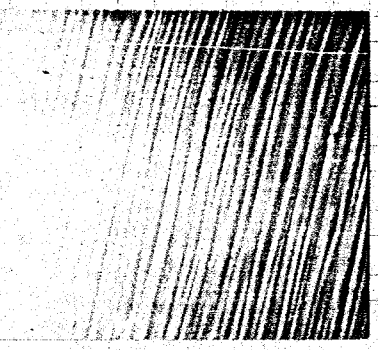
(a) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$, 完全鏡面となる。



(b) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上のGaAs。濡れのよい部分。

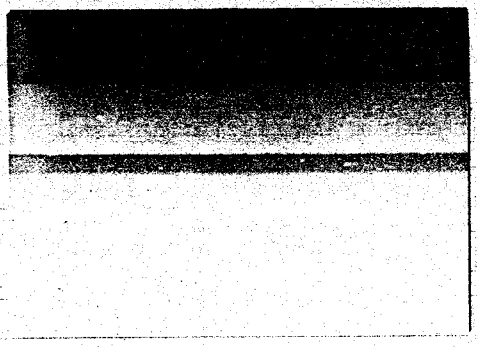


(c) $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上のGaAs。濡れの悪い部分。右側の部分はGaAsがひじょうに薄くなっている。

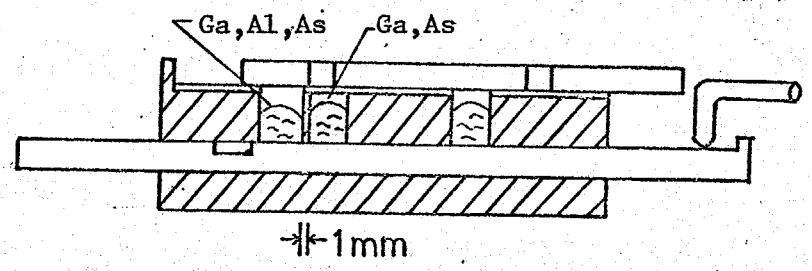


(d) Ga-Al-As 溶液を残すことにより結晶成長した $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上の $Ga_{1-x}Al_xAs$ $x \sim 0.03$。

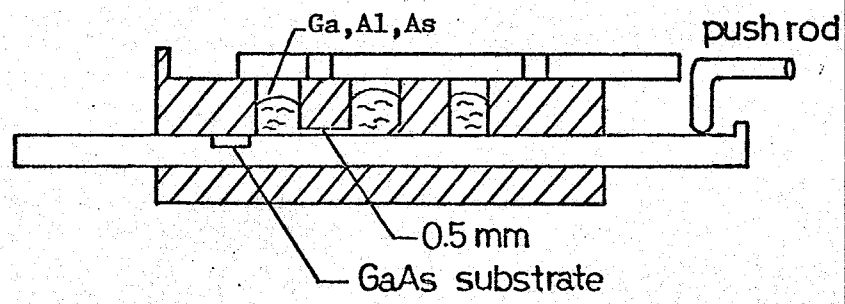
図10.2 成長層の表面状態(a)～(d)と断面(e)。



(e) GaAs ~20μm, $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ ~6μm, GaAs基板構造の断面。



(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 剥離薄膜法液相成長用ボート。

こって均一な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，$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 6μm，GaAs 20μm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，選択エッチング液ではまったくエッチされない。

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ったく残らないが，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できにくくなる。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するようになる。

(ii) 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°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て ±1mg (Ga 500mg) の精度で秤量しなければならない。

10.4 剥離薄膜 GaAs の結晶性

GaAs 基板上への GaAs エピ層と $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 層上への GaAs エピ層とで結晶性に差があるだろうか。結晶成長温度付近 (~850°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三元混晶である $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ の方がはるかに見劣りするだろう。そこで剥離薄膜 GaAs の結晶性を評価するために、剥離後の 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。

a) 移動度

Sn あるいは Te ドープ n-GaAs、および Ge ドープ p-GaAs の移動度を測定した。図10.4は Sn ドープ n-GaAs ($n \sim 5\times10^{16}cm^{-3}$) 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 $\mu = 5000\ cm^2/V\cdot sec$, $n = 2.8\times10^{16}/cm^3$ は Vilms[53] によって測定された Sn ドープ n-GaAs の値とほぼ一致する。同図には GaAs semi-insulator 上に形成した Sn ドープ n-GaAs に対する測定値も示されている。剥離薄膜法による GaAs では、77K において移動度が幾分低い値になっている。log n - 1/T 特性から評価したドナーレベル 78meV は、現在までに知られている値 (~60meV) 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 の移動度はまとめて表10-2 (P219) に示した。同じキャリア濃度に対して Te ドープ n-GaAs の電子移動度は Sn 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 pGaAs における正孔移動度 160 cm²/V·sec は、semi-insulator GaAs 上での p-GaAs における値 ~180 cm²/V·sec ($p \sim 4\times10^{17}$ (cm⁻³)) と同程度である。

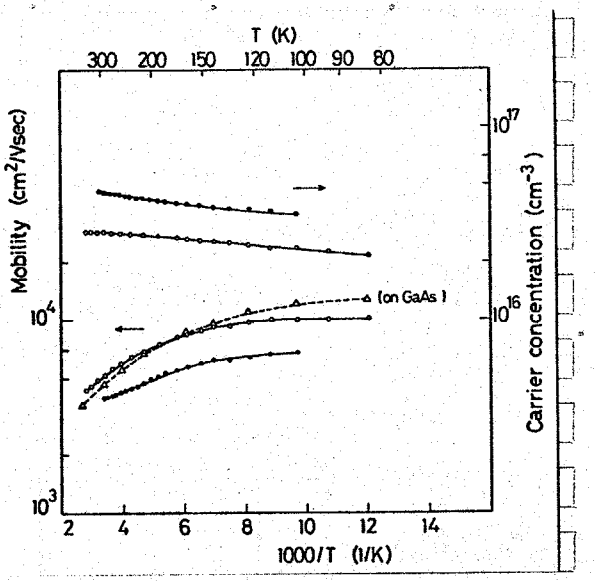


図10-4 剥離薄膜法により得た n-GaAs の電子移動度、キャリア濃度の温度依存性。破線は GaAs semi-insulator 上に形成した n GaAs の移動度である。

(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 (111) 基板上に undoped $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ (5μm), Te ドープ n-GaAs (10μm), Zn ドープ p-GaAs (10μm) を成長させた後、pGaAs n-GaAs 薄膜を剥離した。剥離後 p, n 両側にオーミック金属を全面蒸着し、熱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 20μm 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 μA, 真空度 2×10^{-5} torr, SEM ビームの直径 500 Å である。同図より誘起電流の

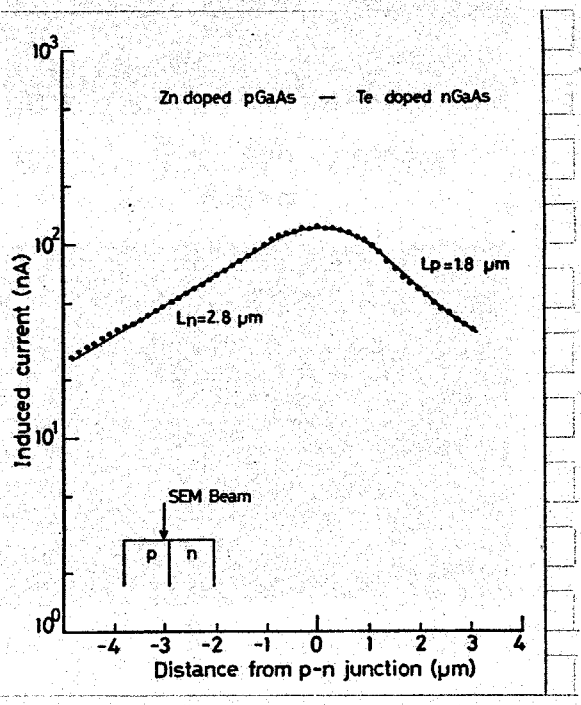


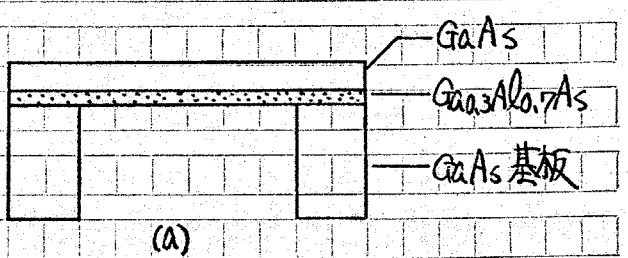
図10-5 剥離薄膜法により形成した GaAs p-n 接合における少数キャリア拡散長の測定。

傾きをもとめ、少数キャリア拡散長を算出すると、Znドープp-GaAsに対して $L_n = 2.8\,\mu m$, Teドープn-GaAsに対して $L_p = 1.8\,\mu m$ が得られる。n-GaAsに対しては Casey[64] による Snドープn-GaAsの値 ($L_p = 2\,\mu m$, $n = 1\times10^{17}/cm^3$) と一致するが、p-GaAsに対しては Ettenberg[65] による Znドープの値 ($L_n = 5\,\mu m$, $p \simeq 1\times10^{18}/cm^3$) よりも小さくなっている。

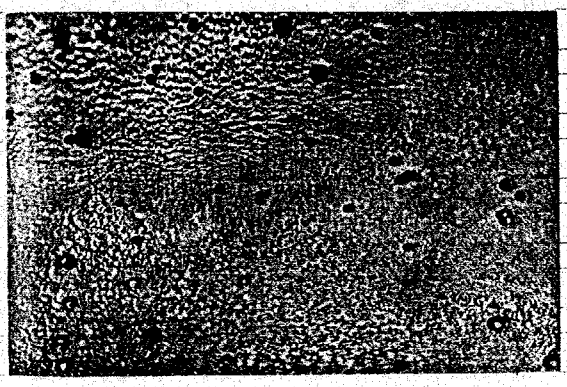
(iii) エッチピット密度 (EPD)

$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上のGaAsにつき A面あるいはB面よりエッチピット密度 (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 $2H_2O_2 + 1NH_4OH$ 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 $1H_2O + 3H_2SO_4 + 1H_2O$ 液(水温)でA面をエッチした。ところが $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ ではA面であってもエッチピットが現れにくく、エ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、$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ ($\sim 5\,\mu m$) が完全に除去された時点でエッチピットが現れた(b)。同図より $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 上のGaAsにおけるEPDは $\sim 10000/cm^2$ となる。一方用いたGaAs基板のEPDは図10-6(c)より $\sim 2800/cm^2$ である。し



(a)


(b) GaAs薄膜, EPD ~ 10000/cm²
0.25 mm


(c) GaAs基板, EPD ~ 2800/cm²
1 mm

図10-6 EPDの測定。GaAs薄膜(b)およびGaAs基板(c)のエッチピット。

たがって明らかに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、$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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が発生しているか明らかではない。最近になって(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～2800/cm²であるが、～700/cm²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。(*)

剥離薄膜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　剥離薄膜GaAsの結晶性。

電子移動度μ_n, Snドープn-GaAs … $\mu_n = 5000\ cm^2/V\cdot sec$, $n = 3\times10^{16}/cm^3$, (300K)

$\mu_n = 10000\ cm^2/V\cdot sec$, $n = 2\times10^{16}/cm^3$, (77K)

Teドープn-GaAs … $\mu_n = 3400\ cm^2/V\cdot sec$, $n = 2\times10^{16}/cm^3$, (300K)

正孔移動度μ_p, Geドープp-GaAs … $\mu_p = 160\ cm^2/V\cdot sec$, $p = 1\times10^{17}/cm^3$, (300K)

少数キャリア拡散長, Znドープp-GaAs … $L_n = 2.8\mu m$, $p \geq 1\times10^{18}/cm^3$ (推定)

Teドープn-GaAs … $L_p = 1.8\mu m$, $n \sim 1\times10^{17}/cm^3$ (推定)

エッチピット密度. 基板のEPD～700/cm² … GaAs薄膜のEPD ～2000/cm²

〃 ～3000/cm² … 〃 ～10000/cm²

〃 $\sim 3\times10^5/cm^2$ … 〃 $\sim 2\times10^5/cm^2$

(*) この場合のエッチング液は $2ml\ H_2O + 8mg\ AgNO_3 + 1g\ CrO_3 + 1ml\ HF$ を用いた。[215]

10·5 太陽電池の製作プロセス

本節では具体的な剥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 n·GaAs, p·GaAs を形成する方法、(2) 図 10·7 に示すように n·GaAs / undoped n·$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 構造形成後、封管法により $ZnAs_2$ を source として、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 pGaAs を 1 μm 以下にする必要があり、p·GaAs を結晶成長により形成する場合は膜厚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。n·GaAs のキャリア濃度はいずれも $\sim 10^{17}/cm^3$ である。

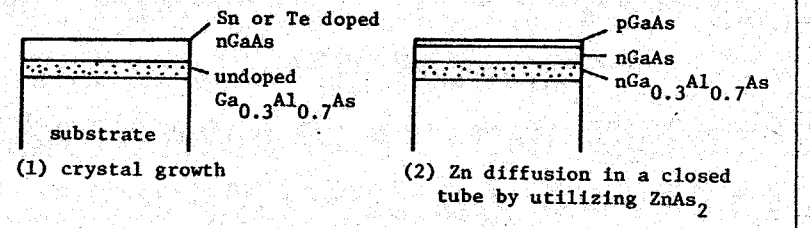


図 10·7 $ZnAs_2$ 法による p-n 接合の形成法。

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

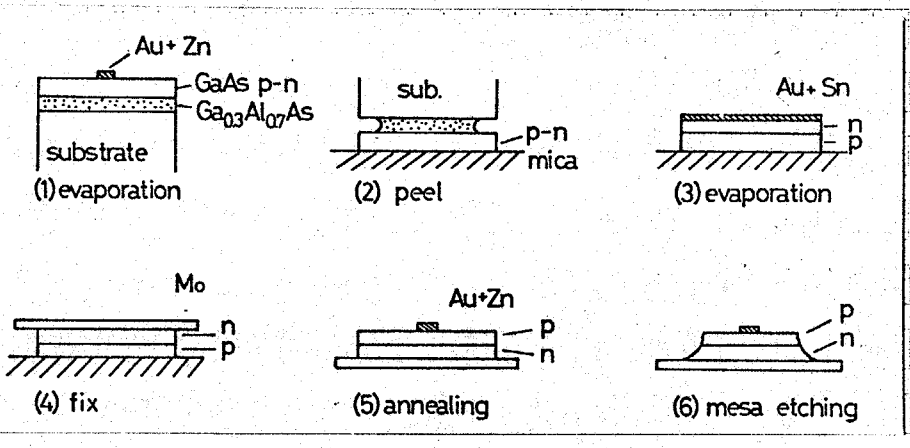


図10·8 GaAs p-n接合型太陽電池の製作プロセス

(ii)剥離過程

GaAsはSiと異なり(110)面で劈開性が強いため、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プ状に蒸着する(1)。次にエピ層を下にして、マイカ上にblack waxを用いて固定した後、選択エッチング液の中に浸す(2)。エッチング時間は$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 5μm、基板の大きさ6mm×7mmの場合、約20時間である。$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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、エッチング時に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$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$を5μm程度におさえた方がよい。選択エッチングが終了した後、n-GaAs側にAu+Snを全面蒸着し(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をトリクレンで除去した後、オーミック金属の熱処理をし(5)、最後にフォトレジストを用いてメサエッチングする。

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$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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、破開の原因になる。

結晶成長が均一に行われている場合、特にGaAsが20 μm以上であれば爪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て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$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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いる。

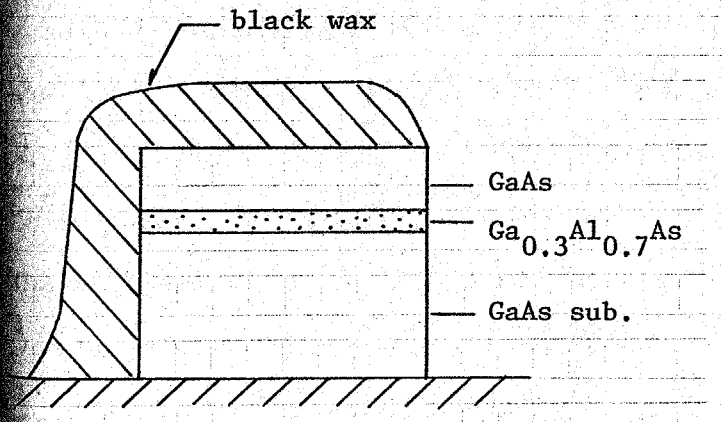


図10·9 GaAsが20μm以上の場合の剥離方法

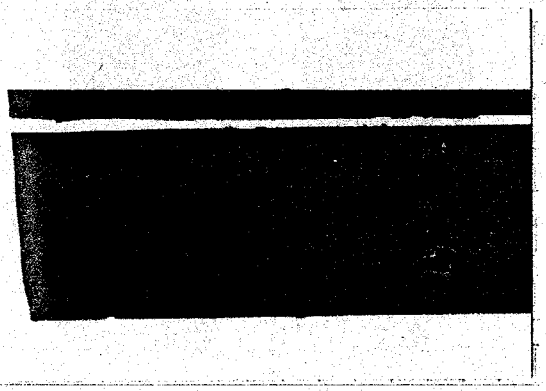


図10·10 エッチング途中で試料を取り出し、透過型顕微鏡で観察したところ。基板を含めた全体の厚さ～200μm。

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剥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·$Ga_{1-x}Al_xAs$/p·GaAs/n·GaAs，あるいは n·$Ga_{1-x}Al_xAs$/p·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·GaAs で吸収され、この領域では電子拡散長が大きいため、高い変換効率を示すものと考えられる。

ヘテロ接合薄膜を剥離する際の問題点は表面の $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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 層は"完全"に均一に成長していなければならない。また HF は浸透性が強く、black wax を透過してくることがあるので、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剥離した (GaAl)As/GaAs 薄膜の写真を図10·12に示す。

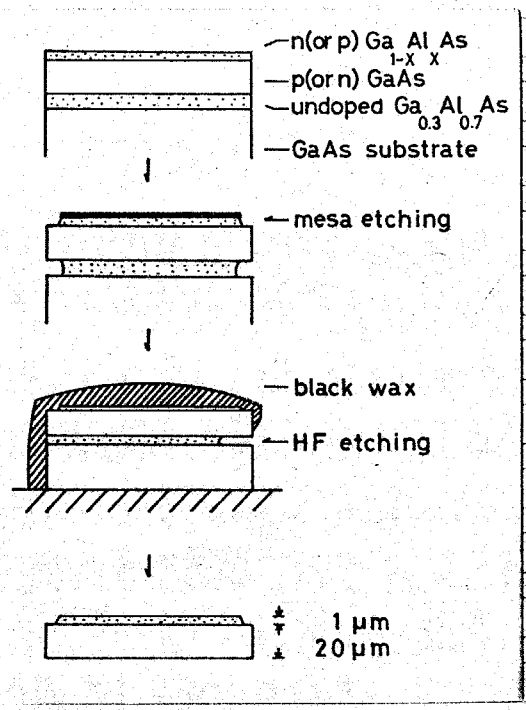


図10·11 ヘテロ接合型薄膜太陽電池の製作プロセス。

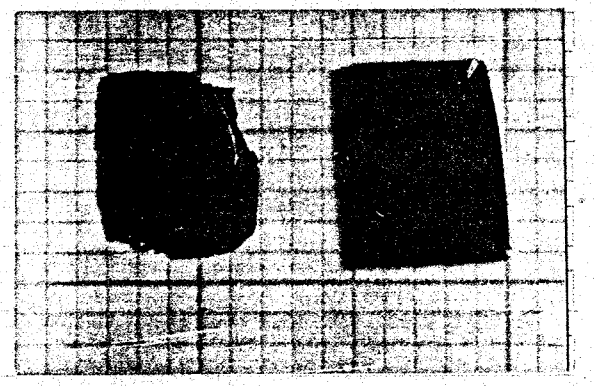


図10·12 剥離した(GaAl)As/GaAs薄膜と用いた基板。基板の大きさは6mm×7mm。

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っている(*)。したがって剥離薄膜は図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、格子不整合によって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。

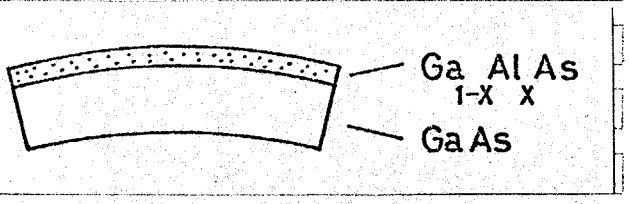


図10·13 ヘテロ接合薄膜は、(GaAl)Asを上にして凸にわん曲する。

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番目の干渉縞に対して $R^2 = x_i^2 + r_i^2$ ··· (10·1)

j 〃 $R^2 = \{x_i - \Delta y(j-i)\}^2 + r_j^2$ ··· (10·2)

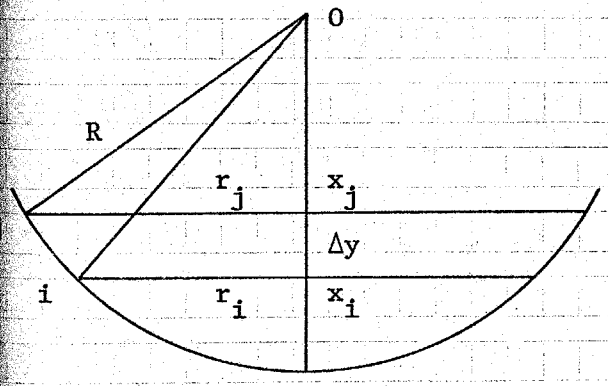
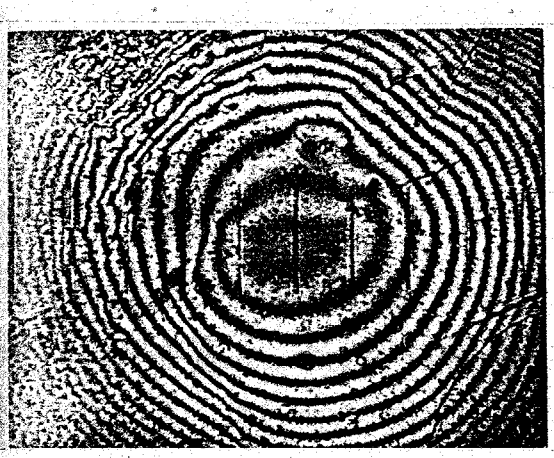
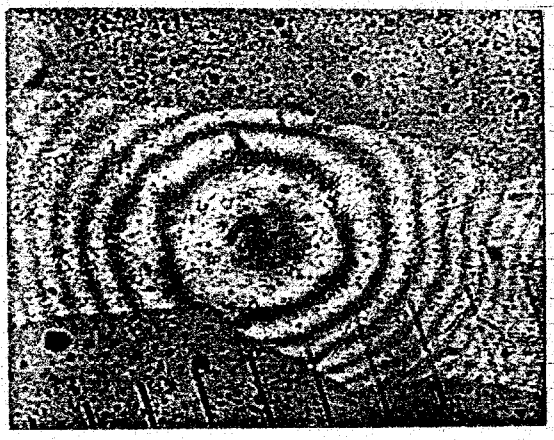


図10·14 曲率半径の求め方
R；曲率半径。
r_i, r_j；i番目、j番目の干渉縞。
λ；λ射光の波長
Δy；干渉縞の段差

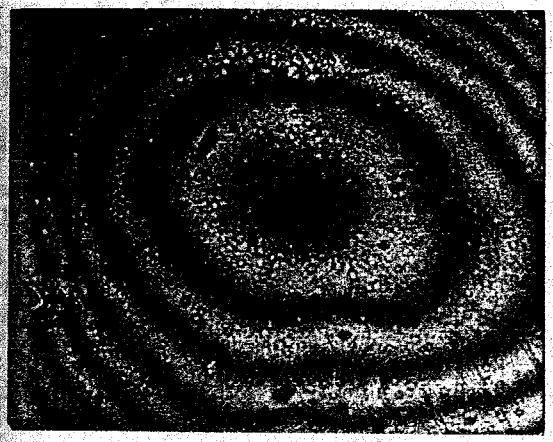
(*) すでにP17で述べた。



(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。$\lambda/2 = 3300$ 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	$Ga_{1-x}Al_xAs$ mole fraction x	$Ga_{1-x}Al_xAs$ thickness (μm)	$Ga_{0.97}Al_{0.03}As$ thickness (μm)	radius of curvature (mm)
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 x_i を消去し、$\Delta y(j-i) \ll r_i, r_j$ より

$$R = \frac{r_j^2 - r_i^2}{2\Delta y(j-i)} \quad \cdots\cdots (10\cdot3)$$

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て表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、曲率半径はひじょうに小さくなり、その応力に耐えられず薄膜が割れてしまう。図10·15(a)では曲率半径 R = 24mm 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 x に対し $Ga_{1-x}Al_xAs$ を薄くするか、あるいは GaAs を厚くすればよい。$Ga_{0.55}Al_{0.45}As$ 2μm, GaAs 17μm の時 R = 93mm 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。

さて応力は熱膨張係数の差によってのみ生じるとすると、等方性物質に適用される Timoshenko[214] 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

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{6R} \cdot \frac{(t_1+t_2)^3}{t_1 \cdot t_2} \quad \cdots (10\cdot4)$$

で表される。ここに t_1, t_2 は (GaAl)As, GaAs の厚さである。ただし (10·5) 式において GaAs と (GaAl)As 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 は室温での格子定数の差に対応してい

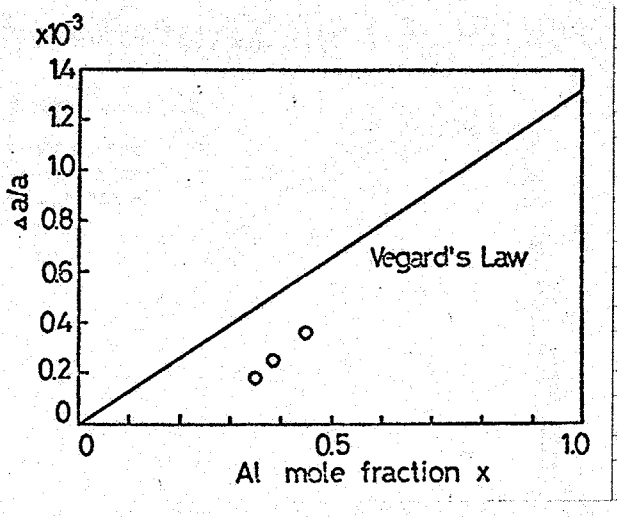


図10·16 曲率半径より算出した $\Delta a/a$。実線は Vegard's Law により求めた計算値。

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、Vegard's Lawから定まる値よりも小さくなっているのは、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℃, 10分の拡散により1.5μm, 650℃, 20分では1μm以下である。拡散層が薄いほど短波長側で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850nm付近での感度が高くなっているのは、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線因子は低くなっているが、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0.1V小さくなっている。この型の

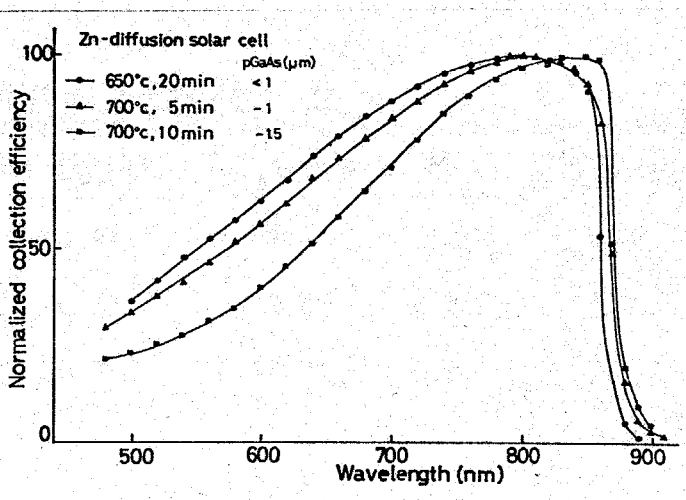


図10·17 Zn拡散型薄膜太陽電池の収集効率スペクトル（相対値）

料はいずれも逆方向の漏れ電流が幾分多かったためである。なお素子の大きさは 2mm ～ 3 mm 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 $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs/p\text{-}GaAs$ 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)、短波長側での吸収端は $Ga_{1-x}Al_xAs$ の直接遷移の禁制帯幅で決まっており、$x = 0.5$ となる。$h\nu > E_g(direct)$ では光感度が急激に低下している。$n\text{-}Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ を薄くすれば表面再結合の効果が緩和されて $h\nu > E_g(direct)$ 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 $V_{oc} \sim 0.9V$、曲線因子 $F \sim 0.78$ が得られる。

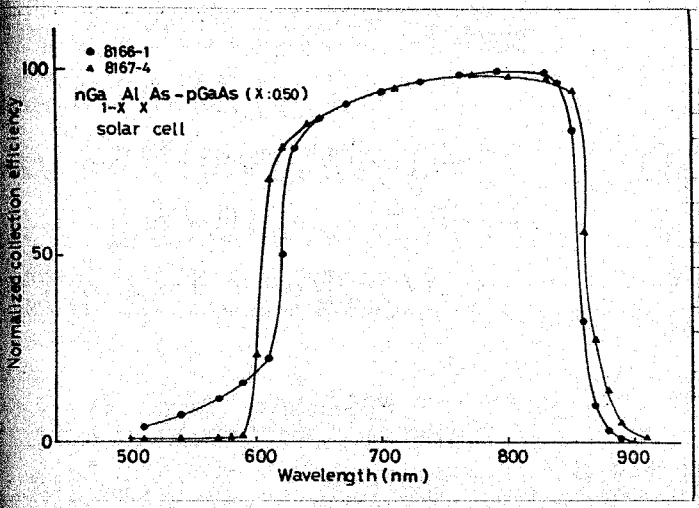


図10·18 $n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs/p\text{-}GaAs$ 太陽電池の収集効率スペクトル

表10·5 剥離薄膜太陽電池の変換効率. AM2

構造		V_{oc}(V)	I_{sc}(mA/cm²)	F	変換効率(%)
Zn拡散型 GaAs p-n	700°C, 10 min.	0.85	8.8	0.75	6.3
	700°C, 10 min,	0.75	9.6	0.62	5.9
	700°C, 5 min.	0.82	12.5	0.67	8.7
					(10.9%)*
$n\text{-}Ga_{1-x}Al_xAs$/P GaAs ヘテロ接合.	Al組成比 x				
	0.5	0.88	16.9	0.77	13.5
	0.5	0.90	13.8	0.78	11.5

(*ふつうコーティング)

表10・5に示した素子ではxが小さいため変換効率は~13.5%にとどまっているが、x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・$Ga_{1-x}Al_xAs$ / p・GaAs / n・GaAs 太陽電池の収集効率を示している。x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℃近くなるが、剥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。

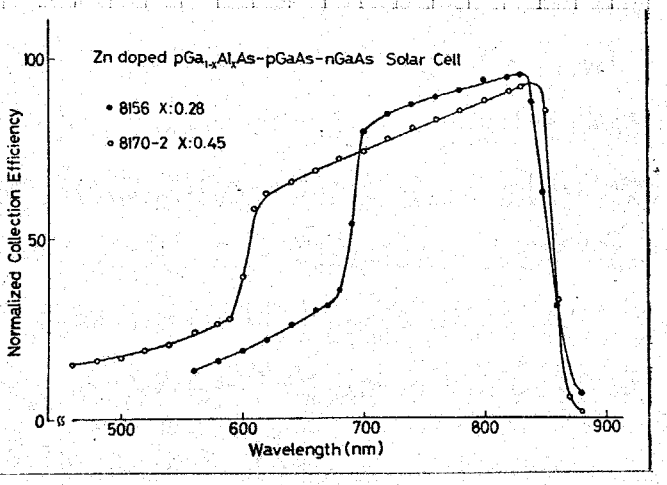


図10・19 p・$Ga_{1-x}Al_xAs$ / p・GaAs / n・GaAs薄膜太陽電池の収集効率スペクトル。

10・7 今後の剥離薄膜法

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　(GaAl)As/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100mm以上ならば亜割れすることなく、基板と同一の大きさの薄膜を得ることができることが明らかになっている。しかしこれは基板の大きさが6mm×7mmの場合であり、実用的な基板の大きさ(1cm~2cm)に対しては、曲率半径に対する制限はさらに厳しくなろう。

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に対して10μg程度になる。Pを10μg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基板上に気相成長したGaAsP (~5μm) 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~50μm程度の厚さにする。50μm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1μm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℃、0.1℃/minで1/30 μm/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の剥離法において、一回の結晶成長、一回の剥離プロセスにより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 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ のみが溶解し、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。

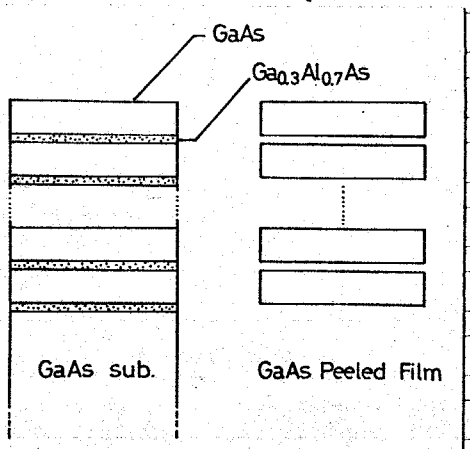


図10·20 GaAs 薄膜を一度に多数枚得るために必要な構造。

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 μm の成長層を得ることは困難である。特に成長速度の遅い (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℃から850℃まで温度降下させて膜厚を測定した。その結果

冷却速度：0.5℃/min で $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 25μm

〃 ：0.25℃/min で 〃 30μm

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℃から850℃までの冷却中に溶液内の Al は 3 mg(*) 過剰になり、$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ という混晶で基板上あるいは溶液中に析出する。すべて $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ という形で基板上に析出するとすれば150 μm（基板の大きさ 6mm × 6mm）成長するはずである。実際には30μm であるから、基板

(*) Ga 500mg と仮定。

上への収集効率は20%となり、いか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=0.72一定になっている。

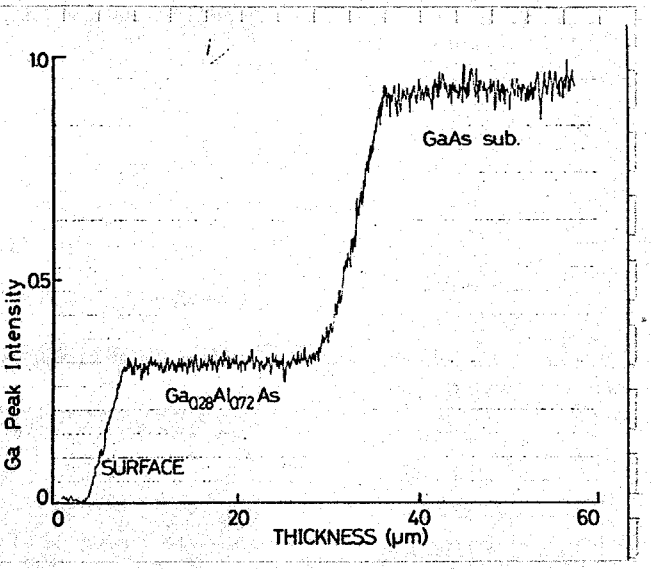


図10·21 $Ga_{1-x}Al_xAs$ (x≒0.72) 内部での組成分布。EPMAによりGaの特性X線の強度分布を断面方向に測定した。

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種類のみ用意し、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damy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層づつ合計14層結晶成長した試料の断面ス

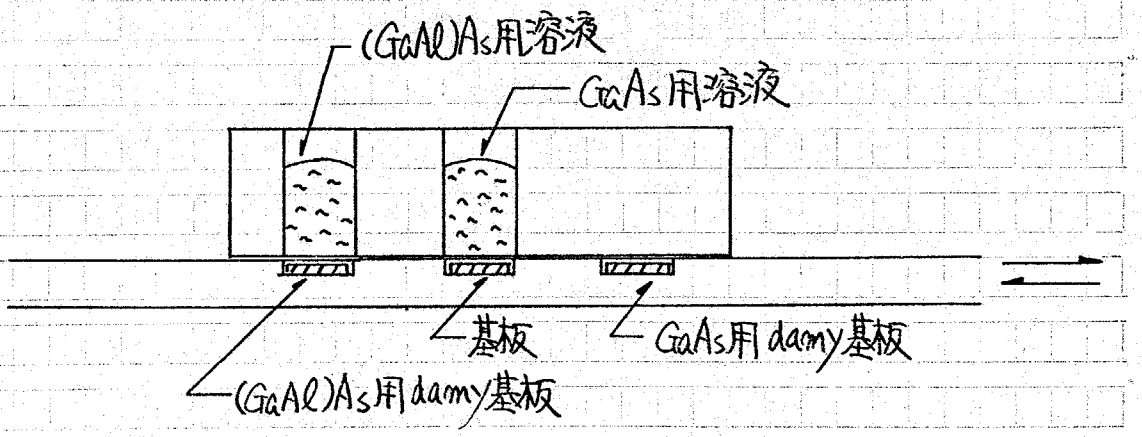


図10·22 (GaAl)As/GaAs多層成長用ボート。

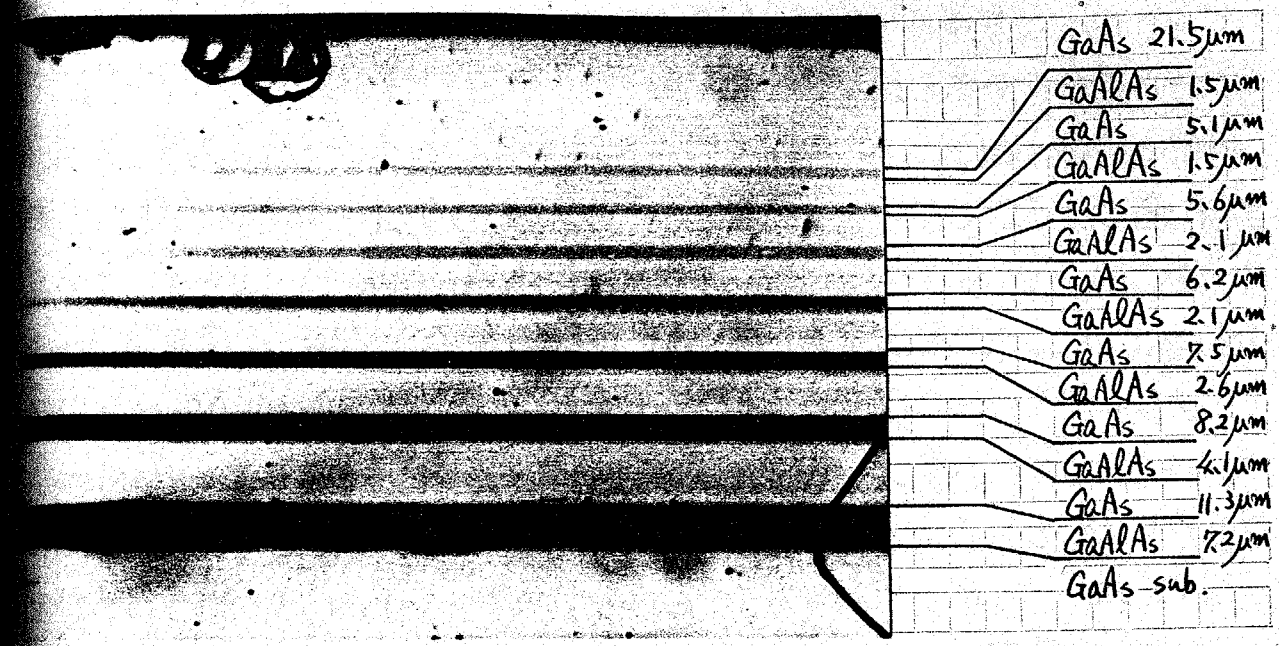


図10·23 (GaAl)As/GaAs 多層成長。成長開始温度 950°C, 冷却速度 0.5°C/min。(GaAl)As 20分, GaAs 30分 成長。各7層づつ合計14層。ただし最終GaAsは厚く成長させた。成長層は全体で 80μm。

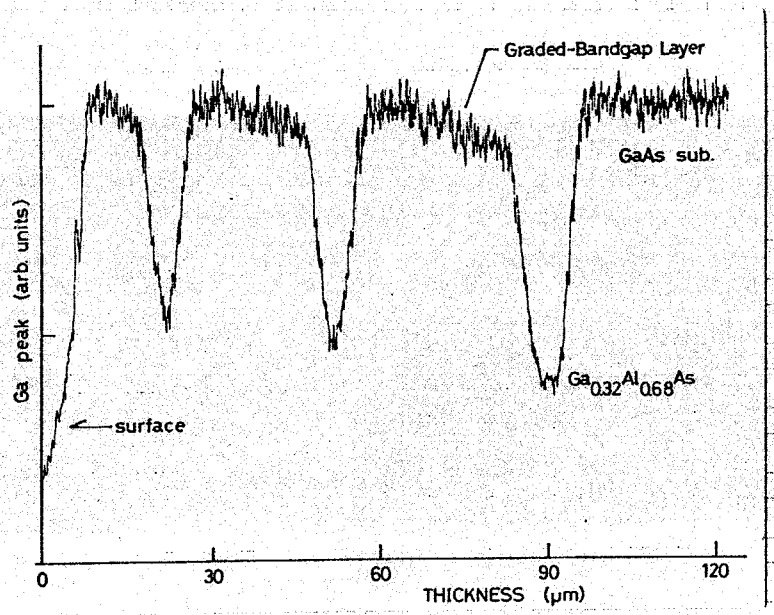


図10·24 (GaAl)As/GaAsを3層づつ合計6層成長した試料の組成分布。EPMAによりGa特性X線の強度分布を断面方向に測定した。

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、えの小さな $Ga_{1-x}Al_xAs$ 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 に近づいているのが理解できる。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）が透過しやくするため、(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。

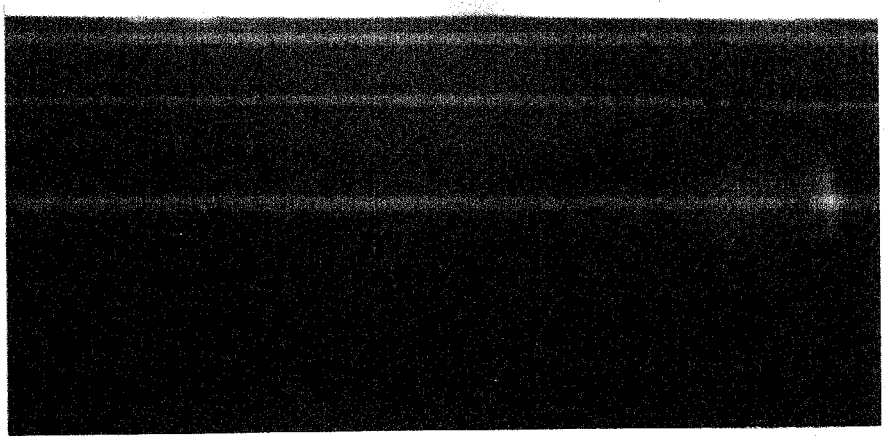


図10·25　透過法による撮影。(GaAl)As/GaAs 6層構造。(GaAl)As：赤色の光が透過しやくする。GaAs：黒い部分。成長層は全体で～80 μm。

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すぐ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をすべて基板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差した剥離薄膜法を提案すると共に、実際に(GaAl)As/GaAs薄膜を剥離し、実用面からの検討を行った。

剥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溶液の一部を基板上に残して次の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。

次に剥離薄膜法により得たGaAs薄膜の結晶性を評価し、移動度5000 $cm^2/V\cdot sec$ ($n = 3\times10^{16}\ cm^{-3}$, 300K)、少数キャリア拡散長 $L_n = 2.8\mu m$, $L_p = 1.8\mu m$, EPD $\sim 10000\ cm^{-2}$ を得た。これらの値はGaAs基板上のGaAs epi層の値とほぼ同じであり、$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$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～20μm程度の厚さであるため、剥離中あるいは剥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20μm以下であっても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xを大きくすれば15%以上の高効率が得られるものと期待される。

これまでの剥離薄膜法では、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剥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。

剥離薄膜法は本研究によってはじめて開発がはじめられたといってもよい。今後改良を重ねるに従って、一歩づ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構造の前身であるシングル・ヘテロ(SH)構造は、製作プロセスが簡単であり、しかも高効率が得られるために、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[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、今まで議論の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が現れる場合が多い。Dyment[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ホモ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1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 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 ($n=3\sim4\times10^{17}/cm^3$ あるいは $n=1\sim2\times10^{18}/cm^3$) 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 100μm の円形あるいは 50μm のストライプ状とした。素子の大きさは 500μm 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 2~3μm である。

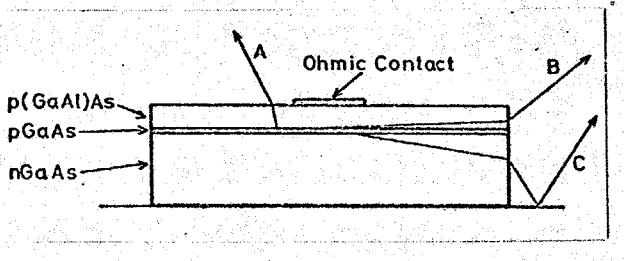


図11・1, 発光ダイオードの構造および光の path。path C が ghost peak となる。

11・3 Ghost Peak の観察

本節で述べる発光ダイオードの p·GaAs は 2μm, 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 ~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1つの peak しかみられないが、注入レベルの増加と共に 905nm

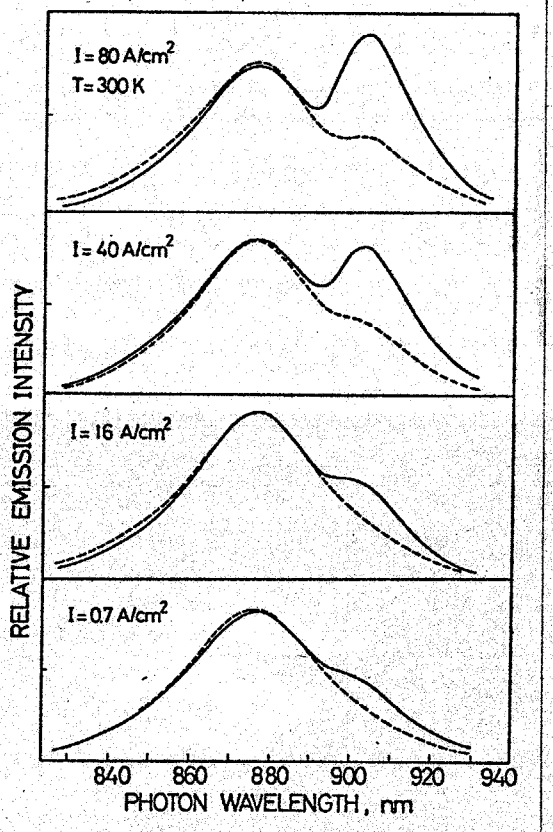


図11・2: 発光スペクトルの注入電流依存性。破線はダイオードの側面を black wax で覆った場合の発光スペクトル。

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、$1A/cm^2$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Dyment[222]および数村氏ら[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Znアクセプタ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II-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II-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まった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905 nm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875 nm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/pGaAs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。



図II-3 赤外ビジコンによる発光の観察

ではどうして2つのpeakの強度

が注入電流に依存するのだろう。赤外ビジ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のに伴い、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、短波長側での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。

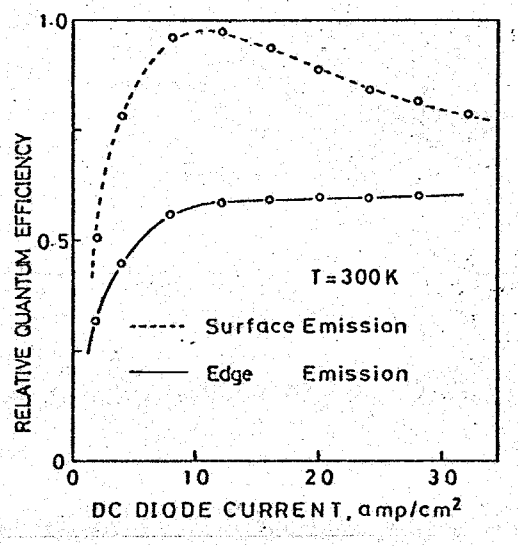


図11·4 表面および側面から放射される発光の量子効率

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

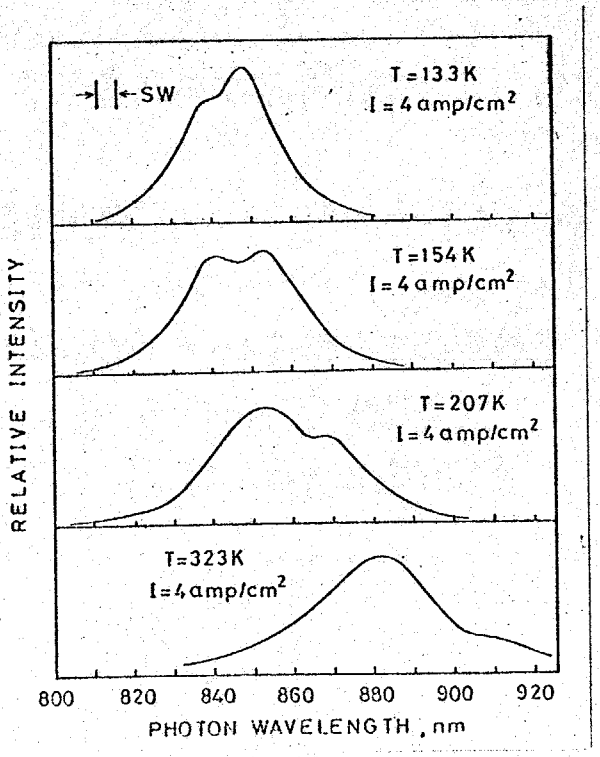
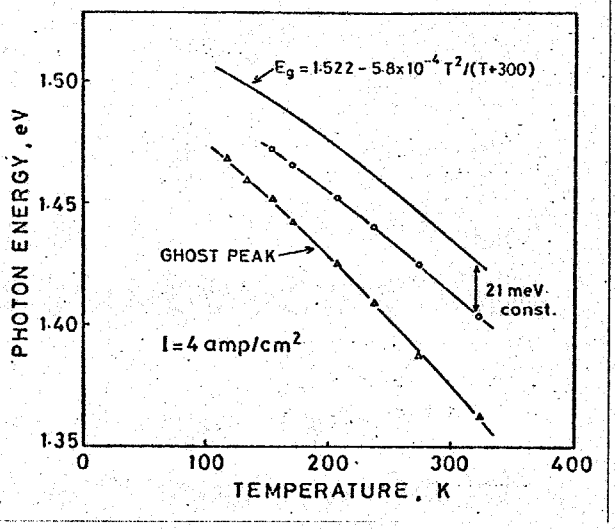


図11·5. 発光スペクトルの温度依存性

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21meV離れたところに位置していることが理解できる。21meVはZnのアクセプタレベルにほぼ等しい。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 $\sim 10^2\,cm^{-1}$, 880nm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。



図II-6 発光のpeak energyの温度依存性

以上の実験から明らかなように、SH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層のシ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10μmであるが、p-(GaAl)Asの厚さが $\gtrsim 30\,\mu m$ 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。

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·$Ga_{1-x}Al_xAs$ / p·GaAs / n·GaAs (SH) 構造
p·$Ga_{1-x}Al_xAs$層の厚さは35μmであり、高注入レベルにおいてもghost peakは現れない。$Ga_{1-x}Al_xAs$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·$Ga_{1-x}Al_xAs$ / n·GaAs abrupt heterojunction. ($x \sim 0.2$)
p型ドーパントとしてGeを用いているため、p·GaAs層は存在しない。

3) n·$Ga_{1-x}Al_xAs$ / p·GaAs abrupt heterojunction. ($x \sim 0.2$)
Znドープp·GaAs基板($p = 4.5 \sim 8 \times 10^{17} cm^{-3}$)上にSnドープn·$Ga_{1-x}Al_xAs$を形成する。

2)のp-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·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·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-nおよびn-p abrupt heterojunctionによる発光スペクトルを示している。同図より、n·GaAsではドナーレベル(~13meV)と価電子帯間の遷移による発光peakが872 nm (1.422 eV)に、p·GaAsでは伝導帯の底とアクセプタレベル(~26meV)間の遷移によるpeakが~880 nm (1.409 eV)に現れている。

一方SH構造では図11·8に示すように、p·GaAsの厚さdによって電子電流および正孔電流の両者が存在

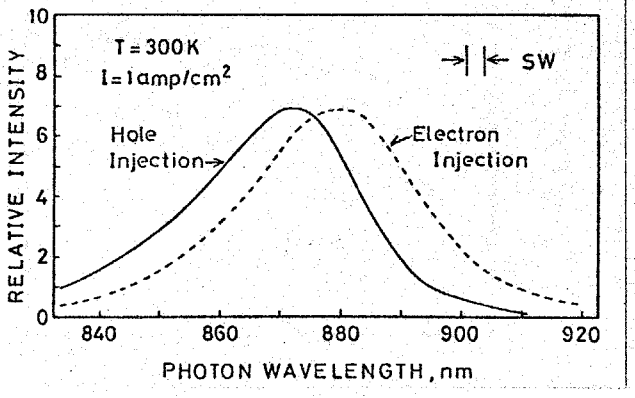


図11·7 電子注入および正孔注入による発光スペクトルの相違

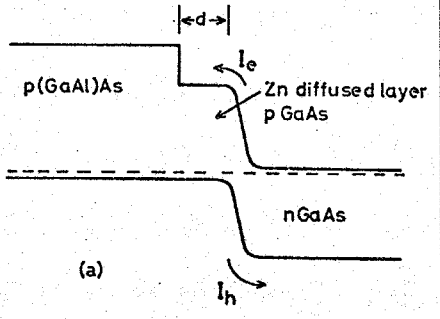


図11·8 p-p-n (SH) 構造の電流輸送機構

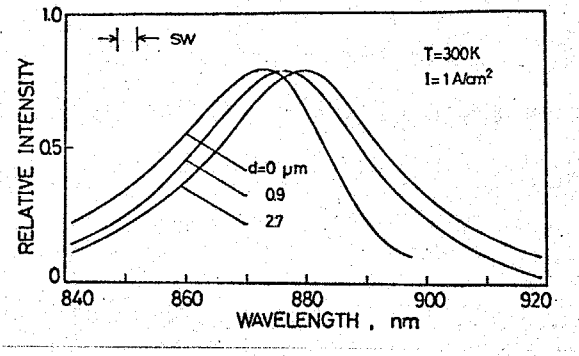


図11·9 p·GaAsの厚さdによる発光スペクトルの変化

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872nm, 880nm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=0.9μmでは電子電流および正孔電流の両者が存在し、d=2.7μmではほとんどすべて電子電流になっている。

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=2μmでは1%となる。d>3μm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=2~3μmで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ヘテロ接合部でキャリアがブロックされ、p·GaAs

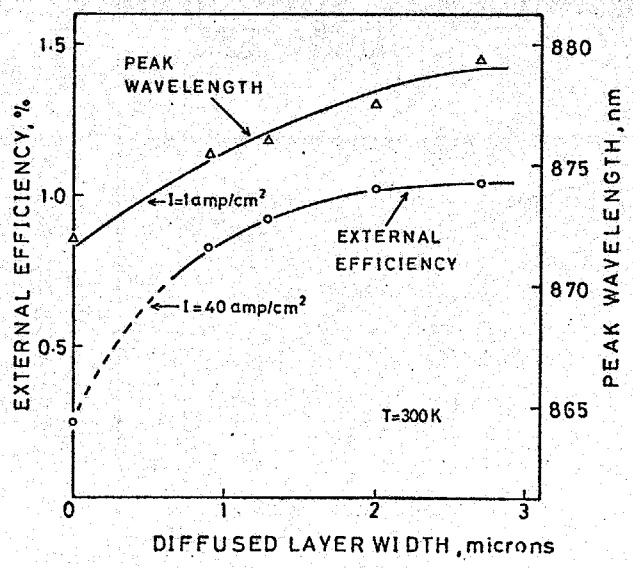


図11·10 SH構造型発光ダイオードのpeak波長と発光効率

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に対して電流は $\exp(qV/1.94kT)$ 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。

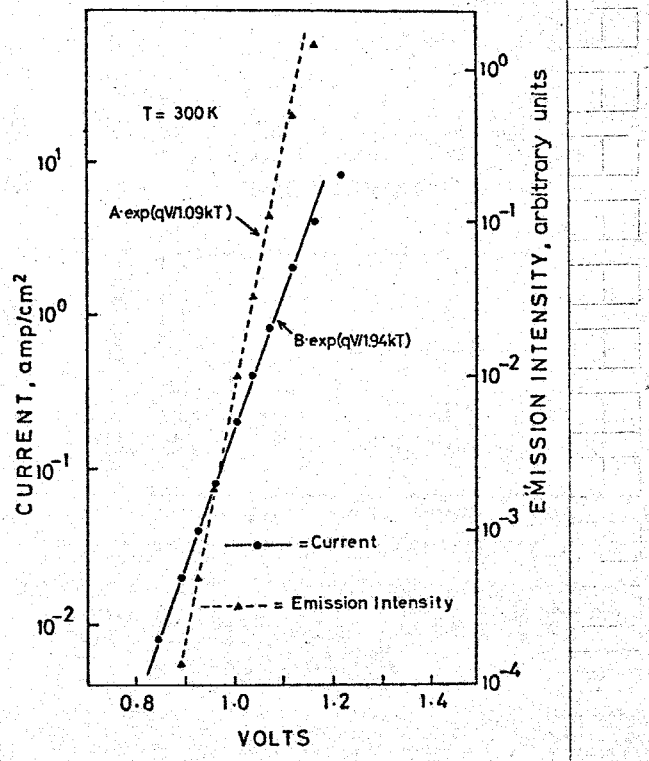


図11·11 印加電圧と電流および発光強度の関係

少数キャリアの life time では次式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

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

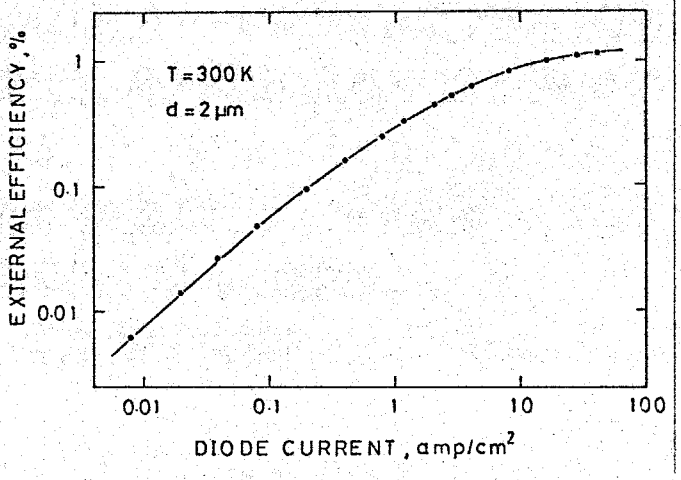


図11·12 発光効率と電流の関係

り5 nsec のパルス発振器，50Ω負荷のフォ　(7102)(立ち上り5nsec)，サンプリングスコープ(立ち上り50psec)を用いている。測定結果を図11·13 に示す。20A/cm² を境にして，I>20 A/cm² では decay time t_d は一定値 13 nsec を示し，I<20 A/cm² では t_d は減少している。一方発光効率は同図(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。

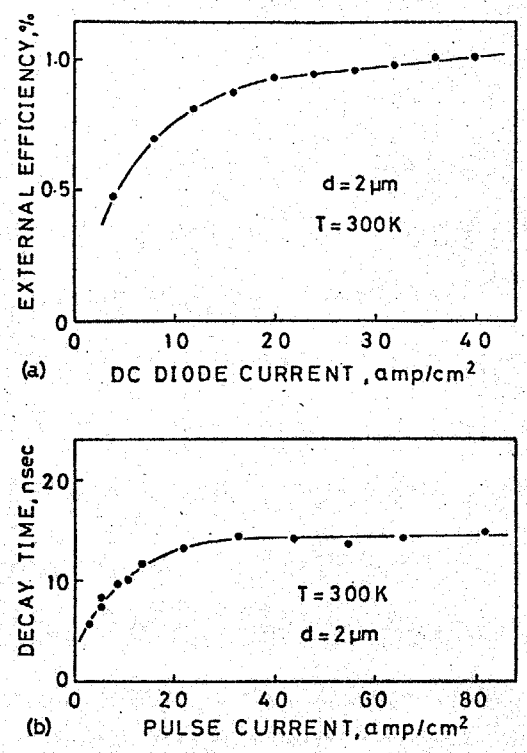


図11·13 発光の decay time と電流注入レベルとの関係.

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 Zn 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 μm 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 nsec 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能率化およびIC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けばれてすで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(GaAl)As/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能率ヘテロ接合電子デバイスの特性が、まさに(GaAl)As/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-(GaAl)As/p-GaAs/n-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(GaAl)As/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になっており、βはベース輸送効率のみで決っている。ベース幅をきわめて薄く(≒0.3μm)形成した場合には、β=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。(GaAl)As/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、(GaAl)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、これらトラップの影響が強く現れ、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ッ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、もう一つ決して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Si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Si太陽電池のエネルギー変換効率は11% (AM1)である。Si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Si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が得られる。理論解析の結果、AM0で20%のエネルギー変換効率が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%の変換効率が得られている。

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$x>0.4$で間接遷移を示すが、厚さが2μm以上になると直接遷移の影響が強く現れ、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なっているが，結晶成長が容易であるという利点をもつ。実際にZnドープ p·$Ga_{0.2}Al_{0.8}As$ / p·GaAs / n·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で変換効率19%，10 μmで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ている。

従来xの大きな($x>0.6$) 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エッチング技術を用い，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って，(GaAl)Asの酸化膜による悪影響を除外している。

4) 剥離薄膜法による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。

本研究で開発した剥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ことが可能となる。

剥離薄膜法では、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、薄膜太陽電池を剥離する。剥離法により得たGaAs薄膜(~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Zn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。

これまでの剥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剥離プロセスにより、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Zn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、表面層のシー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) xの大きな($x>0.5$) $Ga_{1-x}Al_xAs$ の液相成長法

太陽電池，フォトトランジスタおよび剥離薄膜法ではxの大きな$Ga_{1-x}Al_xAs$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$Ga_{1-x}Al_xAs$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るため，均一な成長層を得ることが可能である。ここでは$x=0.8$の$Ga_{1-x}Al_xAs$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(GaAl)As/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(GaAl)As/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てみると，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剥離薄膜法はいずれの目的にも属さない。剥離薄膜法は，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、剥離薄膜法を直接伝授して下さった米国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っていただきました。心より感謝します。この他吉川助手(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。

本研究は私一人のみならず、勝川助手(現:NEC)、小倉氏(現:松下)、杉本君(M1)をはじめ、不平も言わず毎日片腕となって実験をしてくださった方々の協力があっ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。

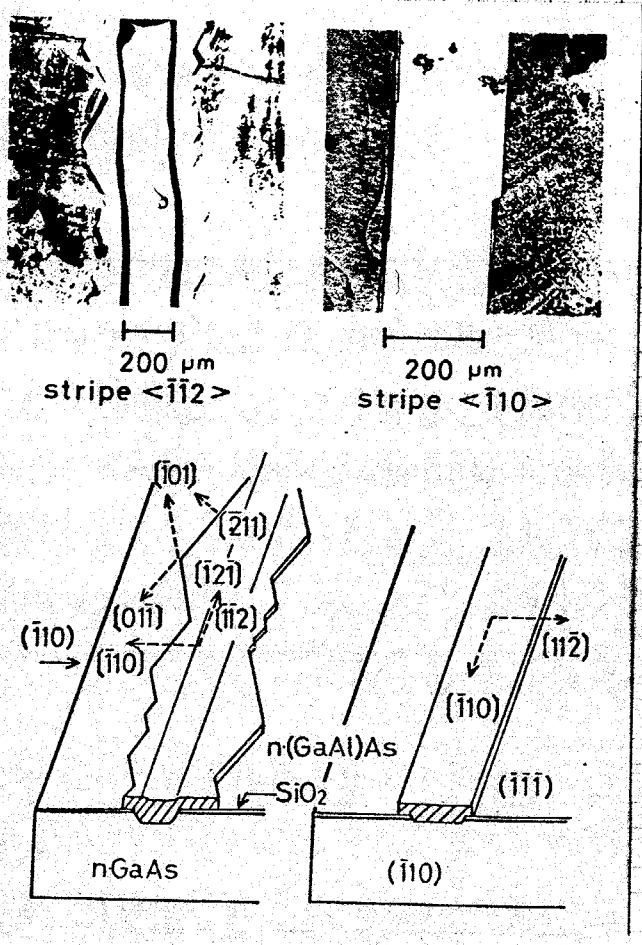
さらに走査電顕、EMXの使用に際しては、大木氏(金属)、小林氏(金属)の協力を仰ぎ、心から感謝します。

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

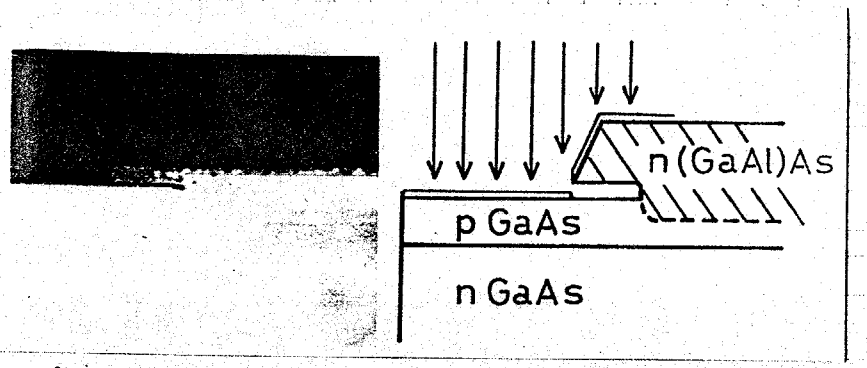
はじめに選択成長の基礎的性質について簡単に述べておく。選択液相成長法とは図1に示すように基板を保護膜でおおい、結晶を成長させようとする部分の保護膜を除去して、その部分にのみエピタキシャル成長を行う方法である。本研究では保護膜としてSiO_2スパッタ膜を用い、ホトエッチングによって50～200 μmのストライプ状の窓を開ける。さらに露出されたGaAs表面を成長炉にそう入する前に$NaOH(1g)+H_2O_2(3.5cc)+H_2O(10cc)$液でエッチングする。



(a)ストライプ<11̄2>, (b)ストライプ<1̄10>

図1. 選択成長層の表面状態と方位の関係

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<11̄2>（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<1̄10>（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<11̄2>が一番大きいという報告(227)



(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、保護膜を乗りこして横方向にも成長が起こる。この乗りこし部分がストライプ方向に依存する。なお、乗りこして成長した部分は図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 μmのとき乗りこし部分の幅は5 μm程度にできるので、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 μmとなる。

(II) トランジスタの製作方法

選択液相成長法によるプレー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·GaAs基板上にp·GaAsの液相成長(2～5 μm)。(2) pGaAs成長層表面全体にSiO_2スパッタ膜をつける(1000～2000 Å)。(3)ホトエッチングによりストライプ状の窓を開ける。(4) p·GaAs表面をエッチングし、(5)その部分にn·(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·GaAs表面が高温の雰囲気にさらされ、熱分解によって表面が損傷を受けやすい。したがってn(GaAl)As層の成長前にp·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

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·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·GaAs, n·(GaAl)As の順に連続的に選択成長を行う。

C型；(1) n·GaAs基板上にp·GaAs, n·(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取り除く。(4) ベースコンタクト用のp·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。

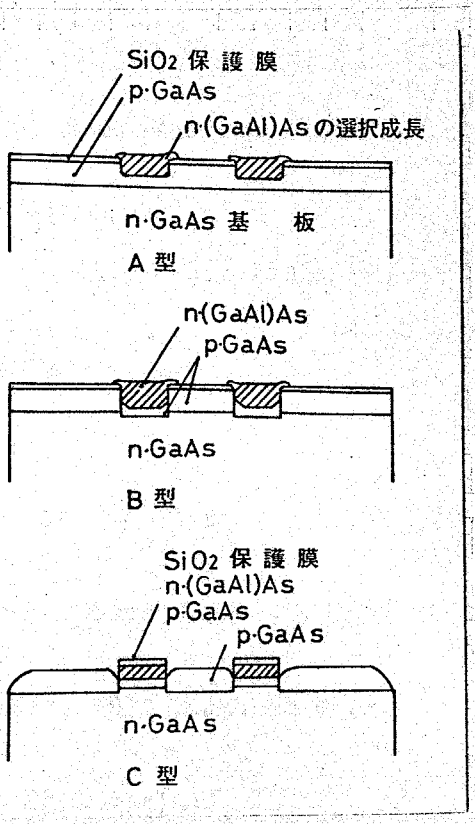


図3. 選択液相成長法による ヘテロ接合トランジスタの形成

選択成長を利用したことによる利点は、(1) p·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だつ。(3) ベースコンタクト用のp·GaAsを厚く、高濃度にドープできるため、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9, 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1μm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て溶質(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。

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及び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, SSD-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.Enstom 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.Doi, 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-N-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，和田著"X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) 竹中，滝川，庄野，1975年応物秋季大会予稿集，22p-N-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年応物秋季大会予稿集 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.Shih 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.Gershenzon, 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12, 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) 斉藤，蕨迫，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年度サンシャ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年度サンシャ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 S2-1，(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) 斉藤，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 Photovolfaic 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) 数村, 藤原, 井上, 1974応物材料大会予稿集 100-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 $pGa_{1-x}Al_xAs$-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/$pGa_{1-x}Al_xAs$/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，
"グレイディッド・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，
"剥離薄膜 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$Ga_{1-x}Al_xAs$/pGaAs/nGaAs 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，"ヘテロエピタキシー技術"
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 SSD 72-49 (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 SSD 74-10 (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. Konagai 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12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 SSD 76-40 (1976) 9月27日.

vi) 講演会

a) ヘテロ接合トランジスタに関し2 5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) S2-9
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