

AlInSb 系材料を用いた格子不整合系の
中赤外光デバイスの開発

藤 田 浩 己

2022 年 3 月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院

数理物質科学研究群博士論文

博士（工学）

AlInSb 系材料を用いた格子不整合系の
中赤外光デバイスの開発

藤 田 浩 己

応用理工学学位プログラム

電子・物理工学サブプログラム

目次

第1章 序論

1-1	背景	1
1-2	光デバイスのアプリケーション	
1-2-1	ガスセンシング応用	2
1-2-2	廃熱発電応用	4
1-3	課題	5
1-4	研究の目的	6
	参考文献 第1章	7

第2章 背景技術

2-1	化合物半導体とナローバンドギャップ材料	9
2-2	Sb系材料の特徴	11
2-3	分子線エピタキシー技術（薄膜成長）	12
2-4	再結合メカニズム	14
2-5	デバイス構造	15
2-5-1	基本構造	15
2-5-2	発光ダイオードの性能指標	16
2-5-3	フォトダイオードの性能指標	17
2-6	側面リーク	18
2-7	転位低減技術	21
	参考文献 第2章	25

第3章 中赤外光デバイスの作製と評価

3-1	基本構造の設計と作製	27
3-1-1	活性層（受発光層）の設計	29
3-1-2	バッファ層（緩衝層）の設計	29
3-1-3	バリア層（障壁層）の設計	31
3-1-4	基本構造における発光ダイオード特性	33
3-2	貫通転位の低減	36
3-2-1	転位フィルタの導入	36
3-2-2	発光ダイオード性能の向上	38
3-2-3	フォトダイオード性能の向上	40
3-3	界面転位の低減	43

3-3-1	抵抗の律速成分の分析	43
3-3-2	バリア層界面における転位の低減	47
	参考文献 第3章	50
第4章 ガスセンシング技術への応用		
4-1	ガスセンサの動作原理	51
4-2	発光ダイオード	52
4-2-1	発光ダイオードの設計	52
4-2-2	中赤外光源の比較	53
4-3	フォトダイオード	55
4-3-1	デバイス単独での信号雑音比 (SNR) 分析	55
4-3-2	センシング回路における信号雑音比 (SNR) 分析	56
4-3-3	フォトダイオードの設計	58
4-4	ガスセンサの構成	59
4-5	ガスセンサ性能	59
	参考文献 第4章	63
第5章 廃熱発電技術への応用		
5-1	熱光起電力素子の構造と基礎特性	64
5-2	発電特性評価	67
5-3	AlInSb系熱光起電力素子の性能限界分析	70
	参考文献 第5章	76
第6章 結論		77
謝辞		78

第1章 序論

1-1 背景

科学(Science)は好奇心から始まると言われている。周囲の観察から、ある出来事に興味を持ち、なぜ、その現象が起こるのか、原理原則を追求し理解を深めることで、発展してきた。一方で、工学(Engineering)は、自分自身の目的や社会の要請に応えるため、科学的知見をもとに、新しいモノや手法、情報を作り出す。その意味で工学は、何かを実現したい、日々の暮らしをより豊かにしたい、といった熱意から始まると考えられる。18世紀半ばの蒸気機関の発明による綿織物など軽工業の機械化(第一次産業革命)を契機として、電気や石油といったエネルギーを用いた化学、鉄鋼などの重工業が発展し、大量生産が実現された(第二次産業革命)。更には電子工学や情報技術による産業の自動化や効率化が進み(第三次産業革命)、近年では、人工知能技術を始めとする、一層進化したデジタル技術、情報通信技術により、従来の産業に留まらず、医療・ヘルスケアやバイオ、金融など、様々な分野において、ビッグデータを活用した技術革新が進んでいる(第四次産業革命)[1]。

こうした技術の発展により、確かに我々の生活は便利で快適なものとなった。その一方、我々の経済活動/行動は、地球環境を変え得るほどに大規模化、グローバル化し、そのひずみが現れてきている。例えば、近年頻発している記録的な豪雨や、大規模な干ばつを始めとする異常気象、沿岸地域における海面上昇や、氷河・永久凍土の融解など、枚挙に暇がない。そして、これらの異常気象は、長期的な地球温暖化の傾向と一致していると言われている[2, 3]。

地球温暖化の原因とされるのは、大気中の温室効果ガスの増加である。代表的な温室効果ガスである二酸化炭素の排出量は、20世紀半ばから急激に増加の傾向を示している[4]。産業革命前における大気中の二酸化炭素濃度は280ppm弱であったのに対し、2021年ではおよそ413ppmと約1.5倍となっている[5]。そのほか、オゾン層を破壊しない冷媒として広く使われる代替フロン冷媒(HFC: Hydrofluoro carbon)や、天然ガスの主成分であるメタンは、二酸化炭素に対して数10倍から数1000倍に上る地球温暖化係数(GWP: Global warming potential)を有し、地球温暖化の一因となっている。近年では、地球環境変動を抑制するため、2015年にパリ協定が採択され、世界共通の目標として、世界的な平均気温上昇の抑制と(産業革命以前に比べて1.5°Cに抑える努力を追求)、温室効果ガスの排出量-除去量との均衡をとること、が合意され、多くの国が2050年にカーボンニュートラルを実現する目標を掲げている。

またその他、効率化を求めて世界の人・モノ・資金などの相互依存が進んだ結果、2019年の年末に初めて検出された新興感染症であるCOVID-19の爆発的な感染拡大により、サプライチェーンの途絶が発生するなど、技術の進歩は、我々の生活に大きな影響を与えている[6]。

以上の例のように、科学技術というものが、社会や環境に重大な影響を与えるものこそを十分に認識し、持続可能で豊かな社会の実現に貢献していくことが、工学に携わるものとしての使命である[7]。

1-2 光デバイスのアプリケーション

21世紀は光の世紀とも呼ばれ、発光ダイオード（LED）照明やレーザー光を用いた素材加工、医療技術など、社会における様々な分野に光の技術が活用されている[8, 9]。その中で赤外線技術は、可視外の特徴を生かし、家電製品のリモコンに利用されるほか、光ファイバー中の低損失伝送を利用した近赤外の光通信、あるいはサーモグラフィー（遠赤外）など、光の特性に応じたアプリケーションが実用化されている。また近年では、特に $2\mu\text{m}$ 以下の波長をもつ近赤外光の領域で更に利用の幅が広がり、血中酸素濃度の測定によるヘルスマニタや、LiDAR(Light Detection and Ranging: 光検知と測距)を用いた自動運転車における安全機能を担うセンサシステムとしても注目が集まっている。

その一方で、 $2\sim 12\mu\text{m}$ 程度の波長をもつ中赤外光領域の光は、広く社会で活用されている可視光や近赤外光などと比較して、これまで産業利用の少ない領域であった。この領域の光は、物質を構成する分子の振動（伸縮や変角）と固有の波長で結合することから、一部の計測機器における定性・定量分析など、限られた用途でのみ用いられてきた(図1-1)[10]。

しかしながら、前述のような地球温暖化を始めとする環境問題や、我々の生活環境に対する関心の高まりから、中赤外光領域の光デバイスを用いた2つの応用に注目が集まってきている。一つは、気体分子の分子振動による赤外吸収を活用したガスセンシング応用、もう一つは、低温の熱源から放射される黒体輻射光を直接、電力に変換する、廃熱発電応用である。

1-2-1 ガスセンシング応用

前述のような、中赤外光領域における、物質固有の赤外線吸収を利用した民生用途でのアプリケーションの一つとして、環境ガスのモニタリング用途が広がり始めている。中でも、先頃のCOVID-19の蔓延は、人々の住環境における衛生意識を一変させた。それに伴い、従前より意識されてきた、飛沫・接触感染に対する対策に加えて、予防的対策の一つとしての換気の重要性が認識されてきている。例えば呼吸を通じて排出される CO_2 濃度を空気質の指標としてモニタし、外気導入により換気を行う空調システムは、生活環境の安全・安心と快適性、省エネを両立させる解決策の一つとして挙げられる[11]。また近年の異常気象を受け、地球温暖化への意識の高まりから、その原因となる温室効果ガス（ CO_2 、メタン、代替フロン冷媒等）の削減に関心が寄せられている[12, 13]。このような環境ガスに対するモニタリング技術は、それらを「見える化」し、制御・削減していくための第一歩であり、非常に重要な技術に位置づけられる。ここで重要な性能指標は、ガス検知における検出分解能、及び消費電力である。

一般に半導体式や接触燃焼式など数あるガス検知方式の中で、非分散型赤外線吸収式（NDIR: Non Dispersive Infrared）は、対象となるガス分子が特定波長の光（中赤外光）を吸収する特徴を用いるため、ガス選択性が高く、高精度な検知方法として知られている[14]。一方で、従来光源であるタングステンランプ、及び赤外線の検知に用いられるサーモパイルが、いずれも応答性が低く（間欠駆動が困難）、低消費電力化が不可能であり、市場に広く普及することを阻害していた。従って、室温で動作する、高速（間欠）駆動可能な中赤外域の発光ダイオード（LED）光源、フォトダイオード（PD）を開発することができれば、バッテリー駆動可能な超低消費電力のガスセンサを実現することで、住宅や公共空間（駅、学校等）に広く普及させ、安全・安心な生活環境を実現することが可能となる。

中赤外の光デバイスの材料としては、様々な狭バンドギャップ材料が知られている。III-V 属半導体 (InAsSb[15-17]、AlInSb[18-23]) や、II-VI 属半導体 (HgCdTe[24, 25]) からなる 3 元混晶は、混晶比の制御によりバンドギャップを自由に変えられることから、古くから研究対象となってきた。そのほか、電子とホールを空間的に分離する TypeII 型の量子井戸構造を用いる方法も知られている[26, 27]。従来の研究においては、格子整合基板を用いた発光ダイオードにおける多重量子井戸構造など、材料物性と構造に関する物性研究が主であった。しかしながら、近年のガスセンシング応用における、室温で動作し、低コスト・高性能を両立する光デバイスへの要求を満足するためには、格子不整合系の技術開発が不可欠である。

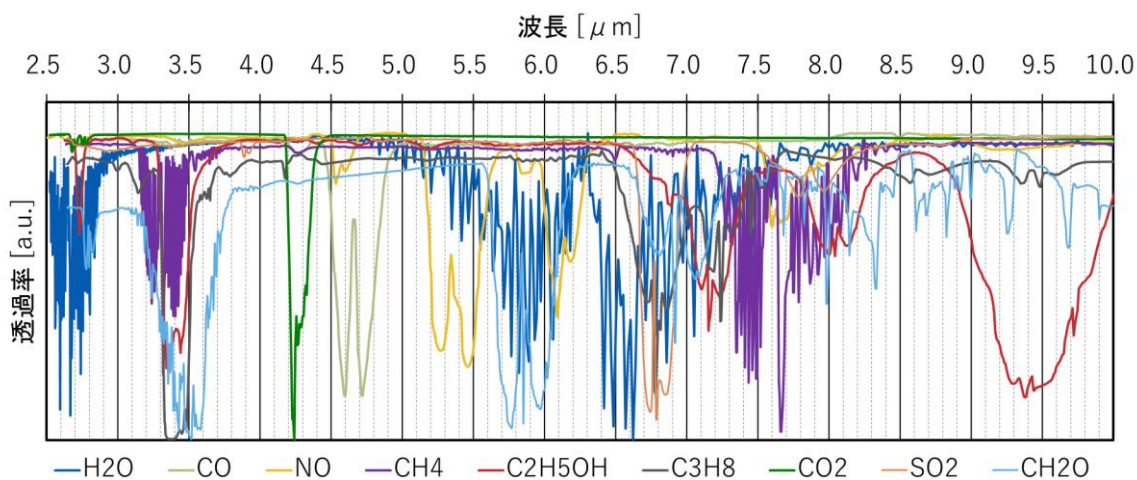


図 1 - 1 種々のガス分子に対する赤外透過スペクトル

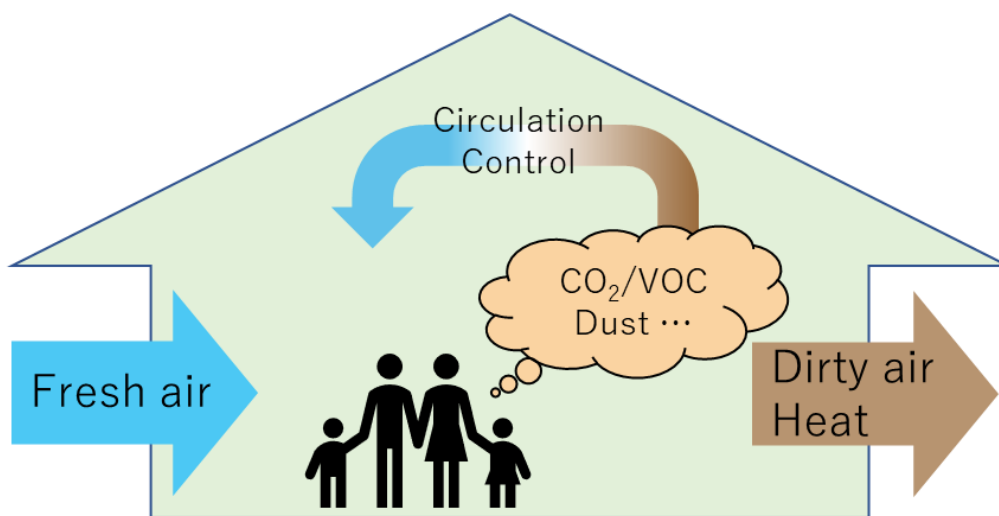


図 1 - 2 住環境における空気室管理の模式図

1-2-2 廃熱発電応用

中赤外光域のデバイスを、微小信号のセンシングではなく、エネルギーの創出／発電に用いる用途が関心を集めつつある。熱光起電力発電(TPV: Thermo-Photovoltaic)として知られる技術は、廃熱を利用したクリーンな発電技術である。日本をはじめ、先進国においては、投入エネルギーの6割程にも上る多量の熱エネルギーが、廃熱として環境中に無駄に放出されている[28-30]。廃熱の温度は産業により異なり、100~1000℃と幅広い。例えば500℃の廃熱源が放射する輻射エネルギーは 2 W cm^{-2} であり、地上における太陽光エネルギー(0.1 W cm^{-2})の20倍もの高い放射強度を有する。このような、従来、未利用であった廃熱源からの輻射光をエネルギーとして回収することができれば、持続可能なエネルギー源の創出に貢献することが可能となる。

光起電力の技術は、太陽電池に代表されるように、半導体の *p-i-n* 接合からなるダイオード構造により、光エネルギーを電気エネルギーに変換する技術である[31]。太陽は約6000 Kの温度を持つ黒体輻射源とみなすことができる。従って、単接合の太陽電池では、1.0 eV から 1.4 eV 程度のバンドギャップを有する半導体材料が用いられている。また多接合のタンデム型太陽電池においては、例えば0.67 eV, 1.3 eV, 1.8 eV の材料を用いた3接合により、変換効率40%を超える技術が開発されている[32]。

しかしながら、我々の身近には、前述のように、例えば焼却炉 (~800℃) や製鉄(~1000℃)、化学プロセス(数100度)からの、低温の熱源が存在している。このような(太陽に対して)低温の熱輻射に対しては、熱光電力素子、つまり、一般的な太陽電池に対して、より狭いバンドギャップを有する材料を用いたデバイスにより、直接、電力に変換することができる[33, 34]。こうした低温熱源からの発電技術は、次世代の光起電力の技術として、エネルギー供給網において、脱炭素化に貢献することが期待される。熱光起電力の技術は、蒸気タービンやガスタービンのように、ボイラーや複雑な機構部品を用いないことから、特に小規模においてコンパクトで効率の良い分散型電源として、期待できる[35, 36]。

図1-3に、熱光起電力発電の動作模式図を示す。まず工場廃熱や焼却炉など、様々な産業廃熱のエネルギーによりエミッタを加熱する。ここでエミッタの機能は、熱エネルギーから光エネルギーへの変換、つまり輻射光の放射であるため、放射率の高い材料／構造を用いることが重要となる。またフォトリソグラフィやメタマテリアルなどの微細加工による構造は、特定波長において電磁場との相互作用を強め、当該特定波長の光を選択的に放射させることが可能となるため、好ましい[37]。最後に、放出された輻射光は、熱光起電力素子において電力に変換される。

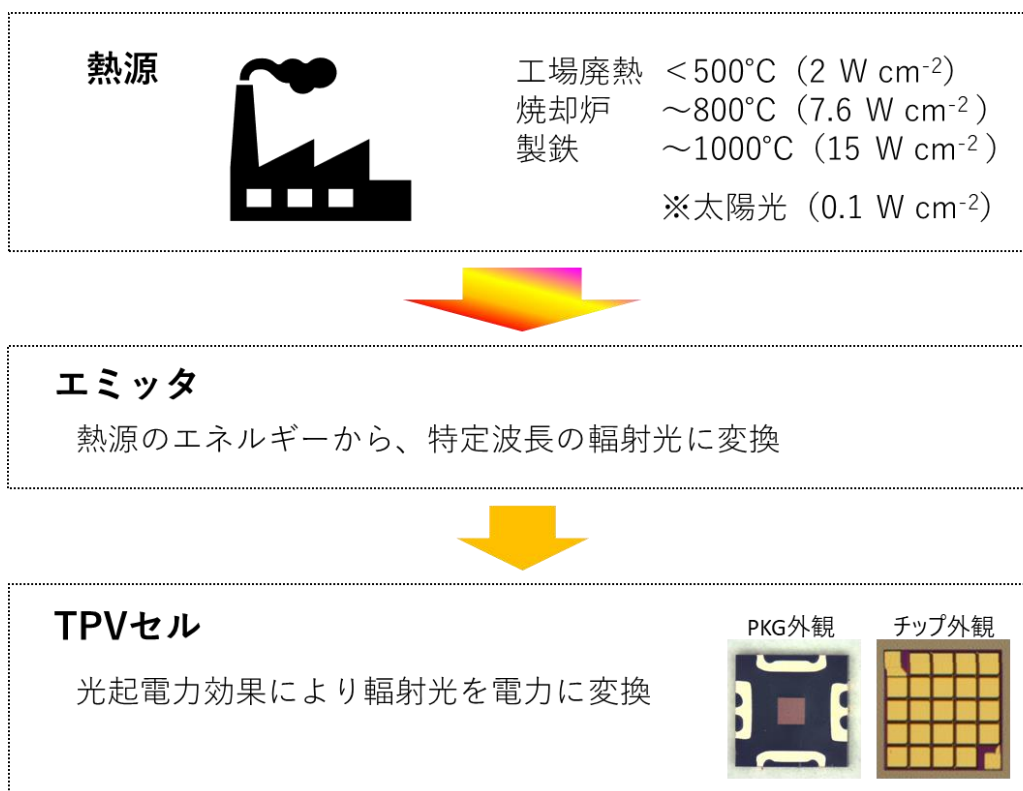


図1-3 熱光起電力発電の動作模式図

1-3 課題

中赤外の光デバイスは、半導体材料からなる薄膜構造であり、古くから InAs 基板や GaSb 基板、あるいは InSb 基板などの基板上的薄膜が用いられてきた。特に、基板と薄膜材料との格子定数が近い格子整合系材料は、転位などの欠陥が少なく、高品質の薄膜成長が可能なることから、材料物性を生かしたデバイスの研究に活用されてきた。しかしながら、このような格子整合系の課題としては、受発光層の材料として、格子定数のそろった材料に限定されることから、受発光層のバンドギャップを自由に制御できない。また前掲の格子整合系の基板は、基板そのもののコストが高く、また大口径化が難しいことから、プロセスコストもまた高くなるという問題がある。

とりわけ、中赤外領域で用いられる、これらの格子整合系の基板は、いずれも導電性基板であり、基板上には、単一の $p-i-n$ 接合しか形成することができず、実用上のデバイスを設計するうえで、大きな制約となる。一般に、狭バンドギャップ材料からなるフォトダイオードは、内部抵抗が極めて低く、センシング応用における読み出し用電子回路の電流ノイズを増幅するために、その性能は極めて低くなる(第4章)。また LED においても、狭バンドギャップ材料であることを反映して順方向電圧降下が低いため、低電圧・高電流の駆動用電子回路が必要となるが、高い尖頭電流を安定して得るためのレギュレータ回路が大きくなるなど、好ましくない。

こうした問題を解決するために、本研究においては、中赤外領域でバンドギャップを自由に制御することが可能な AlInSb 系材料を用いてデバイス開発を行った。基板には半絶縁性の GaAs 基板を適用し、基板上に複数のデバイスを作り込んだうえで、それらを絶縁分離し、直列に接続することで、高性能の光デバイスを実現する。

一方で、本研究における構成のデメリット、つまり解決すべき課題として、GaAs 基板と AlInSb 薄膜との格子不整合に伴い発生する、転位の抑制が挙げられる。また上記の薄膜中の欠陥に加え、デバイス加工プロセスにおいて *p-i-n* ダイオード側面に意図せず導入される欠陥(プロセスダメージ)もまた、解決が必要である。このような種々の欠陥を低減し、光デバイス構造を実現することが本研究の課題となる。

1-4 研究の目的

本研究の目的は、格子不整合系材料である GaAs 基板上の AlInSb 薄膜を用いて、高性能の発光ダイオード光源、及びフォトダイオード実現のための技術基盤を確立することである。具体的には、格子不整合系特有の転位が光デバイス特性に与える影響を示し、その影響を低減することで、高性能の中赤外光デバイスを実現する。さらに、試作した光デバイスを活用して実用化の可能性を示す。これにより、従来、利用が限定的であった中赤外光領域の技術の産業利用を促進し、安心・安全な社会、持続可能な社会の実現に貢献できるものと考えている。

参考文献

第1章

- [1] 内閣府 HP、日本経済 2016-2017、第2章 新たな産業変化への対応、平成29年1月
- [2] 日本学術会議、学術フォーラム「地球環境変動と人間活動—地球規模の環境変化にどう対応したらよいか—」、2021年12月5日
- [3] 環境省、令和元年版 環境・循環型社会・生物多様性白書
- [4] IPCC 第4次評価報告書第1作業部会報告書
- [5] World Meteorological Organization, Press Release-Greenhouse Gas Bulletin, 25 October 2021, <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-bulletin-another-year-another-record>
- [6] 経済産業省、通商白書 2020
- [7] 日本技術士会、技術士倫理綱領、2011.
- [8] 前田三男、「21世紀は光の世紀になりうるか?」、レーザー研究 第29巻第1号、24頁 (2001年1月)
- [9] 山田幸生、「光で体を診る」、第29回「文化大学」講座資料、令和元年11月30日
- [10] NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [11] T. Lawrence, ASHRAE Journal, Dec, pp117-119 (2004).
- [12] Ramon A. Alvarez et. al., Science 361, 186 (2018).
Ramón A Alvarez, Daniel Zavala-Araiza, David R Lyon, David T Allen, Zachary R Barkley, Adam R Brandt, Kenneth J Davis, Scott C Herndon, Daniel J Jacob, Anna Karion, Eric A Kort, Brian K Lamb, Thomas Lauvaux, Joannes D Maasackers, Anthony J Marchese, Mark Omara, Stephen W Pacala, Jeff Peischl, Allen L Robinson, Paul B Shepson, Colm Sweeney, Amy Townsend-Small, Steven C Wofsy, Steven P Hamburg
- [13] Department of Energy, Office of Energy Policy and Systems Analysis. Ventyx data. 2015.
- [14] E. G. Camargo, Y. Goda, O. Morohara, H. Fujita, H. Geka, K. Ueno, Y. Shibata, and N. Kuze, Proc. SPIE Vol. 10404, 104040R-1 (2017).
- [15] M. A. Remenny, B. A. Matveev, N. V. Zotova, S. A. Karandashev, N. M. Stus, and N. D. Ilinskaya, Proc. SPIE 6585, 658504 (2007).
- [16] J. Wróbel, R. Ciupa, and A. Rogalski, Proc. SPIE 7660, 766033(2010).
- [17] A. Krier, and W. Suleiman, Appl. Phys. Lett. 89, 083512 (2006).
- [18] B. I. Mirza, G. R. Nash, S. J. Smith, L. Buckle, S. D. Coomber, M. T. Emeny, and T. Ashley, J. Appl. Phys. 104, 063113 (2008).
- [19] M. K. Haigh, G. R. Nash, S. J. Smith, L. Buckle, M. T. Emeny, and T. Ashley, Appl. Phys. Lett. 90, 231116 (2007).
- [20] G. R. Nash, and B. I. Mirza, Appl. Phys. Lett. 102, 011127 (2013).
- [21] L. Meriggi, M. J. Steer, Y. Ding, I. G. Thayne, C. MacGregor, C. N. Ironside, and M. Sorel, J. Appl. Phys. 117, 063101 (2015).
- [22] H. Fujita, K. Ueno, O. Morohara, E. Camargo, H. Geka, Y. Shibata, and N. Kuze, Phys. Status Solidi A 2018, 1700449.
- [23] O. Morohara, H. Geka, H. Fujita, K. Ueno, D. Yasuda, Y. Sakurai, Y. Shibata, and N. Kuze, J. Cryst.

Growth 518, 14-17(2019).

- [24] K. Hackiewicz, M. Kopytko, and W. Gawron, *Sensors and Actuators A: Physical* 309, 112008 (2020).
- [25] A. Rogalski, *Rep. Prog. Phys.* 68, 2267 (2005).
- [26] P. Manurkar, S. Ramezani-Darvish, B. Nguyen, M. Razeghi, and J. Hubbs, *Appl. Phys. Lett.* 97, 193505 (2010).
- [27] A. M. Hoang, G. Chen, A. Haddadi, S. Abdollahi Pour, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 100, 211101 (2012).
- [28] ローレンス・リバモア国立研究所 HP、<https://flowcharts.llnl.gov/commodities/energy>
- [29] 近藤篤、「これからの未利用熱活用に向けて」、「INCHEM TOKYO 2019－化学とプロセス産業 Week－」特別講演会、2019年11月21日
- [30] 資源エネルギー庁 平成30年度 エネルギー―需給実績（速報）
- [31] P. Würfel, *Physics of Solar Cells* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2009).
- [32] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, *Appl. Phys. Lett.* 90, 183516 (2007).
- [33] A. Krier, M. Yin, A. R. J. Marshall, and S. E. Krier, *Low Bandgap InAs-Based Thermophotovoltaic Cells for Heat-Electricity Conversion*, *J. Electron. Mater.* 45(6), 2826(2016).
- [34] L. M. Fraas, *Economic potential for thermophotovoltaic electric power generation in the steel industry*, *Proc. IEEE 40th Photovoltaic specialist Conf. (PVSC)*, pp. 766-770 (2014).
- [35] A. Datas, and A. Martí, *Thermophotovoltaic energy in space applications: Review and future potential*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 161, 285 (2017).
- [36] N-P. Harder, and P. Würfel, *Theoretical limits of thermophotovoltaic solar energy conversion*, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 151 (2003).
- [37] Z. Omair, G. Scranton, L. M. Pazos-Outón, T. P. Xiao, M. A. Steiner, V. Ganapati, P. F. Peterson, J. Holzrichter, H. Atwater, and E. Yablonovitch, *Ultraefficient thermophotovoltaic power conversion by band-edge spectral filtering*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 116(31), 15356 (2019).

第2章 背景技術

本章においては、本研究の背景となる技術事項について述べる。

2-1 化合物半導体とナローバンドギャップ材料

化合物半導体は、一般に2種類以上の元素からなる半導体である。シリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などの単元素からなる半導体と比較して、混晶化により様々なバンドギャップを有する材料を実現できる特徴がある。図2-1に周期律表の抜粋を示すが、特にIII属元素とV属元素からなる半導体であるIII-V属化合物半導体は、バンド構造における価電子帯の最上部と伝導体の最下部が、逆格子上の同じ点(Γ 点)に位置する、直接遷移型のバンド構造を取ることが多いことから、受発光デバイスとして優れた材料系である。

図2-2に、元素半導体、化合物半導体も含めた半導体材料のマップを示す[1,2]。ここで、横軸は格子定数、縦軸はバンドギャップである。紫外光や可視光の領域では、窒化物が主に用いられる一方、近赤外光の領域では、As(砒素)系やP(リン)系の材料が用いられている。本研究では、中赤外域で動作する光デバイスを開発する。中赤外域の受発光の実現には、0.5 eV以下の狭バンドギャップ(E_g)材料が必要であり、Sb(アンチモン)系材料が好適である。

図2-3に、Sb系材料における格子定数-バンドギャップの相関図を示す。本研究においては、中赤外域の受発光を実現するため、受発光層の材料としてInSbとAlSbの混晶である $Al_xIn_{1-x}Sb$ 3元混晶を用いた。混晶比 x (Al組成)を0~0.15の程度に制御することで、0.17 eV~0.46 eVのバンドギャップ材料を構成することができる。例えば二酸化炭素は4.3 μm 、炭化水素は3.3 μm に強い赤外吸収をもつため、それぞれの波長に対応する E_g を有する $Al_{0.05}In_{0.95}Sb$ (0.25 eV)、 $Al_{0.09}In_{0.91}Sb$ (0.33 eV)などの材料を用いることができる。本材料系は、例えばInGaSbに対して、少ない混晶比で、広いバンドギャップをカバーできることから、活性層材料として好ましい[2]。

	III	IV	V	VI
	B 5	C 6	N 7	O 8
II	Al 13	Si 14	P 15	S 16
Zn	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34
Cd	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52

図2-1 周期律表の抜粋

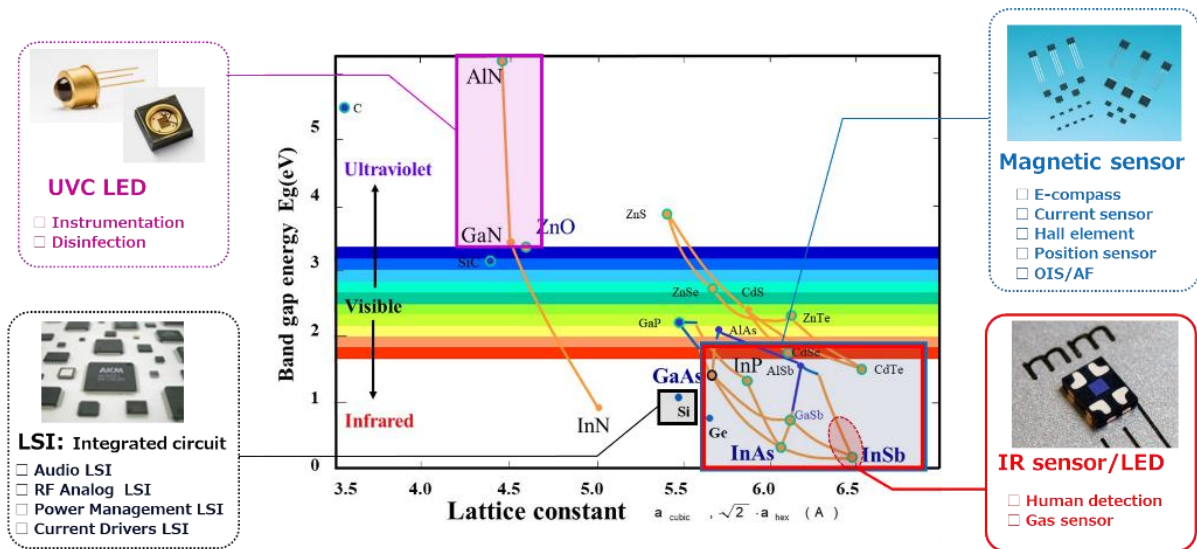


図 2 - 2 各種半導体材料における格子定数-バンドギャップ相関図

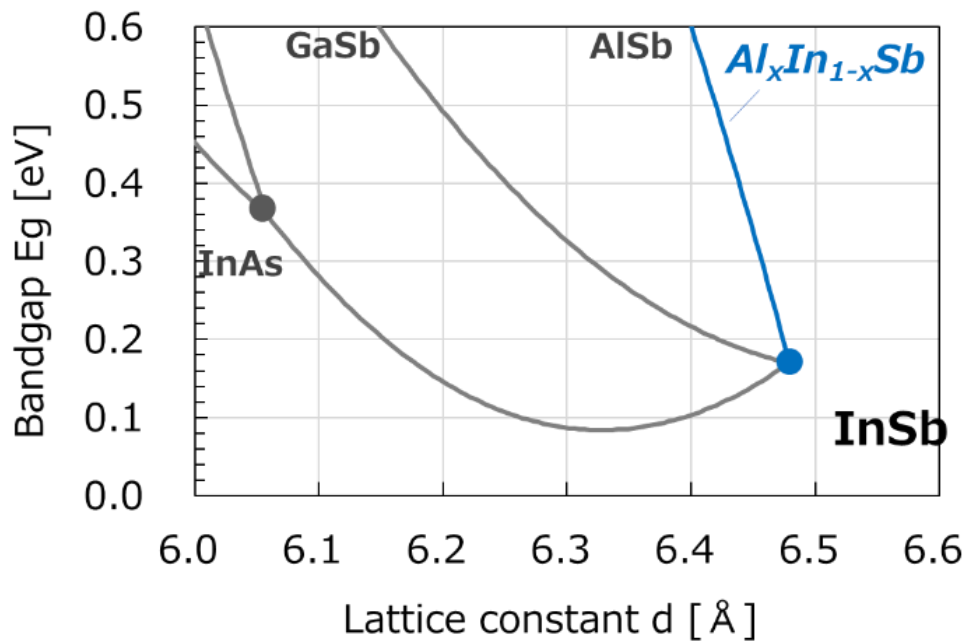


図 2 - 3 Sb 系材料における格子定数-バンドギャップ相関図

2-2 Sb系材料の特徴

本研究で用いるSb系材料には、大きく2つの特徴がある。1つは、低融点材料であること、もう1つは、適切な格子整合基板がないことから、格子不整合の大きなヘテロエピ成長が必要なことである。

表2-1に、代表的な半導体材料とその融点、プロセス中の最高温度を示す。シリコンやGaAsといった材料は、融点が1200℃以上であり、加工プロセスにおいて1000℃程度の熱工程が存在する。一方、例えばInSbの融点は530℃であり、プロセス中の最高温度も、成膜時で400℃程度、その後の加工プロセスでは材料の拡散を防ぐため、300℃以下に保つことが必要となる[3]。低融点材料であることは、原子間結合が弱いことを意味し、従って加工プロセスの熱履歴や加工ダメージの影響を受けやすいことを意味する。後述するように、本研究の対象であるメサ型のダイオード構造においては、デバイス特性を決める重要な領域である*p-i-n*接合の側面が露出するため、低ダメージの加工プロセスを用いることが必要となる。

また中赤外域の化合物半導体材料においては、近赤外域におけるAlGaAs/GaAs基板や、InGaAs/InP基板のように、活性層(受発光層)材料と格子整合した適切な基板が存在しない。例えばInAsやGaSb、InSbといった単結晶基板はあるものの、その上に格子整合し、2μmから10μmまでの受発光を実現するような活性層の材料は存在しない。デバイス構造の作製には、*n*型半導体層/*p*型半導体層/活性層といった複数の機能薄膜の積層が必須となるが、これら一般に格子定数が異なるため、薄膜中に多量の転位が発生し、デバイス特性を低下させる。表2-2に、主な材料系における貫通転位密度を示す。シリコンに関しては、高品質同種基板を用いて、拡散やイオン注入を用いた伝導性制御によりデバイスが作り込まれることから、転位の影響は無視できる。また近赤外域のInGaAs/InPでは、格子整合系であることから転位密度は 10^5 cm^{-2} 以下が実現されている。一方、GaAs基板上のInSb薄膜では、14%以上の大きい格子不整合を反映して、 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と高密度の貫通転位が導入されることが知られている[4]。

従って、以上を踏まえると、中赤外領域において高性能の光デバイスを実現するためには、低ダメージプロセスの実現と低欠陥薄膜の実現、という大きく2つの課題をクリアする必要があることが分かる。

材料	融点	プロセス最高温度(工程)
シリコン	1414℃	~1200 (n-well拡散)
GaAs	1238℃	~800 (活性化アニール)
InSb	530℃	~400℃(成膜)、300℃以下(保護膜)

表2-1 代表的な半導体材料の融点、及びプロセス温度

材料	転位密度
シリコン	—
InGaAs/InP	$10^5/\text{cm}^2$ 以下
InSb/GaAs	$10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$

表2-2 主な材料系における貫通転位密度

2-3 分子線エピタキシー技術（薄膜成長）

中赤外の光デバイスの実現には、Sb系材料からなる *p-i-n* ダイオード構造の作製が必要である。Sb系材料の基板としては、一般に、InSb 基板や InAs 基板、GaSb 基板が用いられることが多いが、それらはいずれも導電性を有する。従って、基板上に複数のダイオードを作り込み、直列に接続するなどのデバイス設計ができないため、不適當であった。本研究では、半絶縁性の GaAs 基板を用い、その上の AlInSb 材料の薄膜積層構造を用いた。なお、絶縁基板を用いることによる光デバイスの高性能化に関しては、第4章で詳述する。

本研究で用いる AlInSb 3元混晶は、InSb と AlSb の混晶材料である。両者は異なる融点を持ち、従って最適成長温度は異なる。そのため、このような混晶材料の成長では、混晶比が大きくなるにつれ、結晶性が悪くなる(第3章)。Al混晶比の小さい材料においては(Al組成20%未満)、融点が低く(～600 °C)、それにともなって結晶成長温度も 300～400 °Cと低いため、化合物半導体材料の薄膜成長で一般に広く使われる MOCVD 法では成長が困難である。これは、成長温度が低いことにより、有機金属の熱分解が不十分となることで、炭素や水素、酸素の脱離が抑制され、混入が防ぎきれなくなるためと考えられる。従って、本研究においては、分子線エピタキシー(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法を用いた。図2-4に MBE 装置の模式図を示す。基板加熱や回転機構、原料を充填するつぼや、加熱するセルヒーター、シャッターなど様々な機構が成長室(真空チャンバ)に取められている。MBEの基本的な結晶成長は、構成元素に関して、基板への吸着、基板上の拡散、結晶への取り込み、の3段階のメカニズムで進行する(図2-5)[5]。

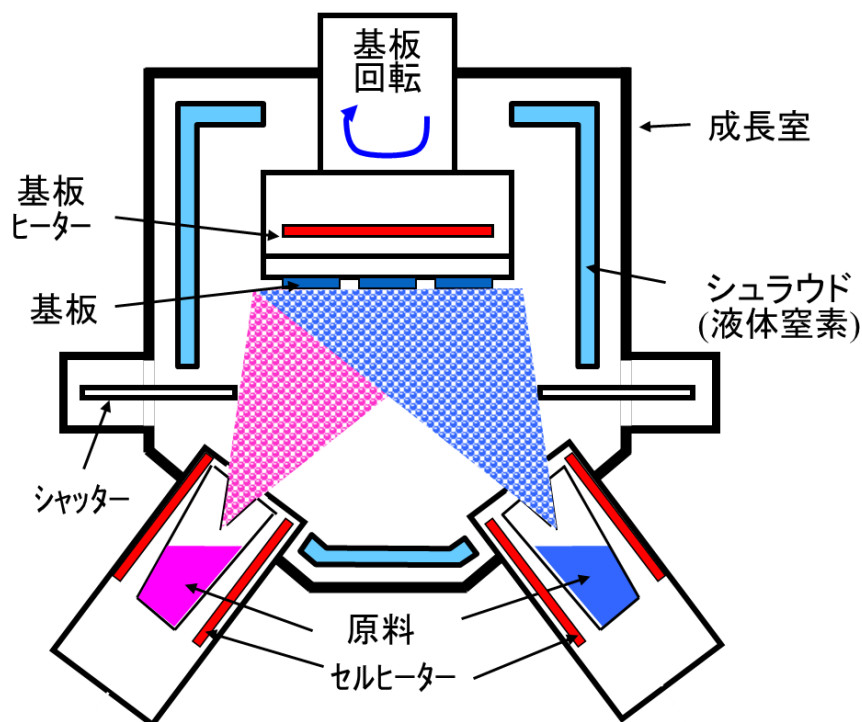


図2-4 MBE装置の模式図

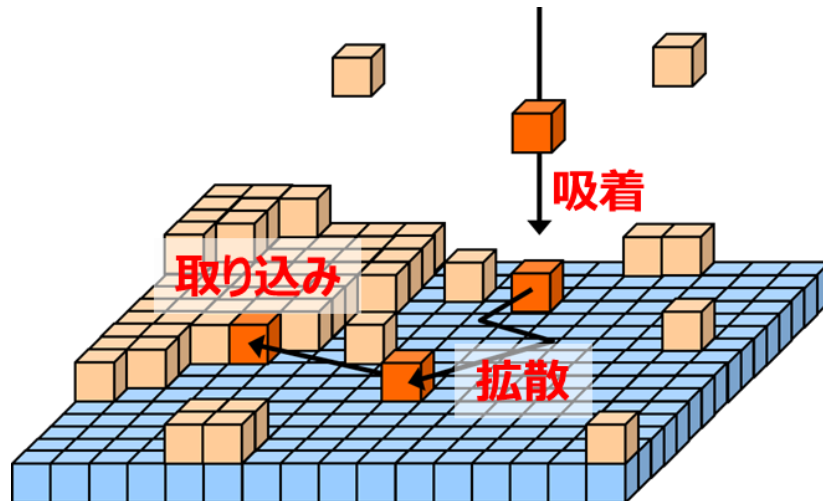


図 2 - 5 結晶成長メカニズムの模式図

MBE 法は、超高真空中における蒸着技術であり、薄膜成長において、真空度、基板温度、及び分子線量（フラックス）の三つが重要なパラメータである。

1) 真空度

成長室は、まずスクロールポンプによる粗引きの後に、クライオポンプ、次いでイオンポンプを用いて真空排気される。大気からの真空引きでは、成長室の表面に、水、窒素、酸素などの気体分子が吸着しているため、成長室全体を 100°C 以上に加熱した状態で真空排気を行う（システムベーク）。その後、更に、成長室内に設置されたシュラウド（冷却・吸着パネル）に液体窒素を導入し、残留ガスを吸着させることで、 10^{-10} Torr 以下の到達真空度を得ることができる。

2) 基板温度

大気中から MBE 装置に導入される GaAs 基板表面は、その表面に水、窒素、酸素などの気体分子が吸着するほか、基板表面に自然酸化膜が形成されるため、そのままでは薄膜成長を行うことはできない。基板は、成長室へ導入する前に予備加熱により、その表面から吸着ガスの脱離が行われる。更に成長室において、As 照射下において、酸化膜の昇華温度である 600°C 程度まで加熱することで、清浄な GaAs 面を得ることができる。また薄膜成長の際には、基板表面に到達した原子、分子をマイグレーションさせるため、薄膜材料に応じて基板温度を 100 °C ~ 600 °C に制御される。特に AlInSb 薄膜の結晶成長では 300 °C ~ 400 °C の基板温度を用いた。

3) 分子線量（フラックス）

薄膜の構成元素である In や Sb、Al などの原材料は、原料毎に用意されたセル内の坩堝に充填され、加熱による蒸発・昇華により分子線が形成される。この時、原料毎に用意されたシャッターの開閉、及びセルの温度により、それぞれの原料の分子線量（原子線量）が精密に制御される。また原材料には純度が 7N (99.99999 %) の高純度品を用いることで、不純物の混入を抑えた。

以上、述べてきたように MBE 法は、超高真空中において、原料元素を分子線の形で供給する薄膜成長技術であるため、低温での結晶成長が可能で、不純物の混入が少なく、また単原子層レベルでの成長制御を行うことができるという特徴がある。Sb 系材料の結晶成長においては、薄膜成長において広く用いられる MOCVD 技術の適用が困難であり、逆に低温成長の得意な MBE 技術の優位性が現れる領域であることから、本研究において MBE は最適の手法である。

2-4 再結合メカニズム

半導体デバイスの特性は、半導体中の電気光学特性を担うキャリアである電子とホールの再結合により支配される。再結合メカニズムには、図 2-6 の模式図に示すように、3 つの過程が知られている。欠陥性再結合である Shockley-Reed-Hall (SRH) 再結合、発光性再結合、及びオージェ (Auger) 再結合の 3 つであり、それぞれの再結合レートは以下の式であらわされる [6, 7]。

$$R_{SRH} = \frac{1}{\tau} \frac{(pn - n_i^2)}{n + p + 2n_i^2 \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)} \sim A(n - n_i) \quad (2-1)$$

$$R_{Radiative} = B(pn - n_i^2) \sim B(n^2 - n_i^2) \quad (2-2)$$

$$R_{Auger} = C_n n(pn - n_i^2) + C_p p(pn - n_i^2) \sim Cn(n^2 - n_i^2) \quad (2-3)$$

$$R_{tot} = R_{SRH} + R_{Radiative} + R_{Auger} \quad (2-4)$$

ここで n_i , A , B , C_n , C_p , C はそれぞれ、真性キャリア濃度、SRH 再結合係数 (A)、発光再結合係数 (B)、オージェ再結合係数 (C_n , C_p , C) である。また SRH 再結合の式中で用いられる τ , E_t , E_i はそれぞれ、キャリア捕獲の時定数、捕獲中心のエネルギー準位、真性フェルミ準位である。各式の最後の式変形 (“ \sim ”以降) は、電子-ホール濃度が等しい場合に成り立つ近似式であり、特に発光ダイオードの順方向動作において、注入電流密度の高い領域、つまり真性キャリア濃度に対してキャリア濃度の高い場合には、各式において、 $n_i=0$ とした式が動作解析で利用される [8]。

○SRH 再結合

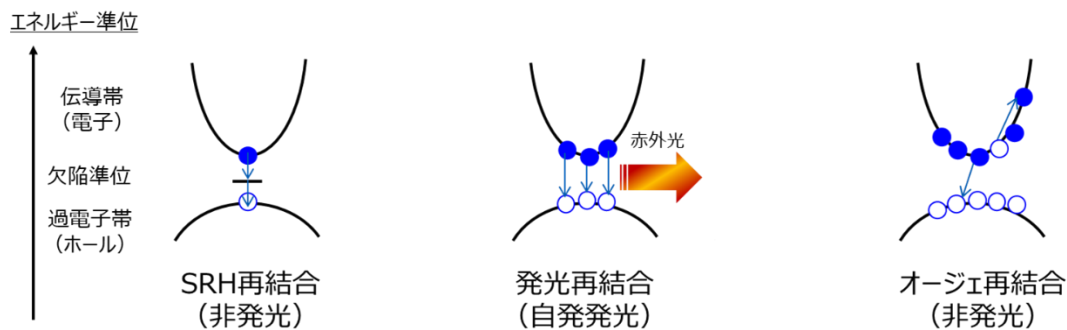
結晶中の不完全な領域、欠陥により形成されるバンドギャップ中の局在準位 (深い準位) を介して、電子-ホールが再結合する過程である。式 (2-1) の通り、キャリア濃度の 1 次の項で表されることから、低キャリア濃度/低注入電流の領域で支配的な過程となる。特に転位の多くなる格子不整合系において、主要な再結合過程である。

○発光性再結合

電子の伝導帯から価電子帯への遷移に伴って (電子とホールのバンド間再結合)、そのエネルギー差に対応する光子 (フォトン) を放出する再結合過程である。式 (2-2) の通り、キャリア濃度の 2 次の項で表される。逆過程は、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光子を吸収し、電子-ホール対を生成する光吸収過程であり、フォトダイオードにおける光電流を生成する要因となる。

○オージェ再結合

前述の電子とホールとのバンド間再結合において、放出されるエネルギーを光子ではなく、他の自由電子/ホールに与える過程である。エネルギーを受け取った自由電子/ホールは、フォノンとの衝突を通じてエネルギーを失い、熱平衡状態に戻る。式(2-3)に示すように、キャリア濃度の3次の項で表され、キャリア濃度が高い領域で顕著な再結合過程である。また、特にナローバンドギャップであるSb系材料でオージェ再結合係数 C が大きいことが知られており、デバイス性能に大きな影響を与える [8]。



$$R_{SRH} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{(pn - n_i^2)}{n + p + 2n_i^2 \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)} \quad R_{Radiative} = B(pn - n_i^2) \quad R_{Auger} = C_n n(pn - n_i^2) + C_p p(pn - n_i^2)$$

図2-6 半導体におけるキャリア再結合メカニズムの模式図

2-5 デバイス構造

2-5-1 基本構造

本研究で開発する光デバイスの基本構造は、半絶縁性の GaAs 基板上に形成された $p-i-n$ ダイオード構造からなる [9-12]。図2-7、2-8、2-9に代表的な発光ダイオード、フォトダイオードの外観写真、及び断面構造の模式図を示す。いずれも、複数のダイオードを基板上に作り込み、素子分離したうえで、電極により直列接続した構造をとる。代表的なチップサイズは $0.7\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ である。

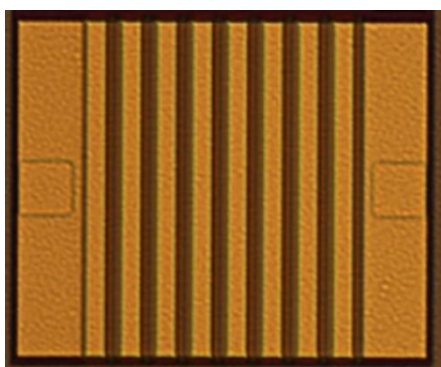


図2-7 発光ダイオードの外観写真

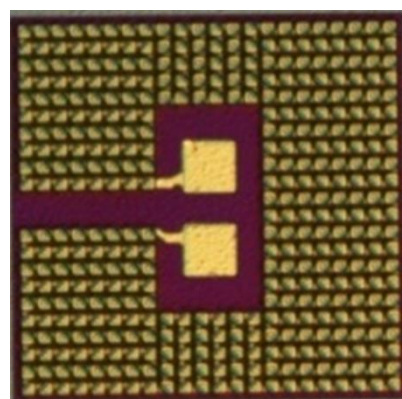


図2-8 フォトダイオードの外観写真

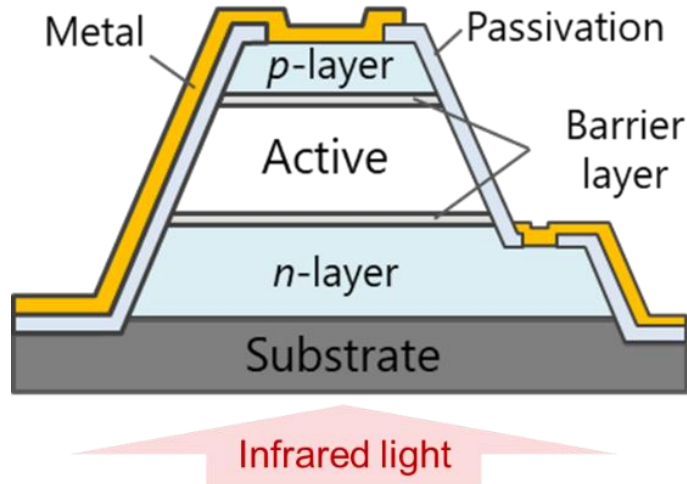


図 2-9 発光ダイオード、及びフォトダイオード構造の断面模式図

2-5-2 発光ダイオードの性能指標

図 2-10 に、発光ダイオードの動作時におけるエネルギーバンド図の模式図を示す。発光ダイオードは、 n 型半導体層と p 型半導体層からそれぞれ電子とホールを注入し、発光層において、発光性再結合により、光子（フォトン）に変換し、外部に取り出す光デバイスである。バリア層は、活性層に注入された電子/ホールが、活性層外に散逸するのを防ぐ障壁層としての役割を持つ（第 3 章で詳述）。

式（2-5）に示す通り、注入電流密度 J は、半導体内における総再結合レート R_{tot} の膜厚方向の積分で表すことができる。特に、発光層内においてキャリア濃度 n が均一とみなせる場合には、 R_{tot} と膜厚 d の積で表される（ A, B, C はそれぞれ前出の SRH 再結合、発光性再結合、オーグジュ再結合に関する再結合係数である）。発光素子における重要な指標である発光量に関しては、式（2-6）及び式（2-7）がそれぞれ、活性層内部における単位発光体積当たりの発光再結合レート \tilde{L} 、基板外部（表面）における単位発光面積当たりの発光再結合レート L を示す。ここで、活性層における光の再吸収は小さいと仮定した。 η_{LEE} は光取り出し効率を示す。またその他、発光素子において重要な性能指標として、各波長における発光強度（スペクトル）や、注入キャリア当たりのフォトン数であらわされる外部量子効率（EQE: External Quantum Efficiency）がある（式（2-8））[13]。

特に電流密度、あるいはキャリア濃度が低い領域においては、 $J \propto A(n - n_i)$ 、及び $L \propto B(n^2 - n_i^2)$ から、低注入領域において外部量子効率は、 $EQE \propto \frac{B}{A}$ と書くことができる。従って、SRH 再結合の低減が、直接、量子効率の改善に結びつくこととなる。

$$J = e \int R_{tot} dz \approx e R_{tot} d \approx e \left(A(n - n_i) + B(n^2 - n_i^2) + Cn(n^2 - n_i^2) \right) d \quad (2-5)$$

$$\tilde{L} = B(np - n_i^2) \approx B(n^2 - n_i^2) \quad (2-6)$$

$$L = \tilde{L} \times \eta_{LEE} \times d = B(np - n_i^2) \eta_{LEE} d \quad (2-7)$$

$$EQE = \frac{L}{J} \propto \frac{B(n^2 - n_i^2)}{A(n - n_i) + B(n^2 - n_i^2) + Cn(n^2 - n_i^2)} \approx \frac{B}{A} \quad (2-8)$$

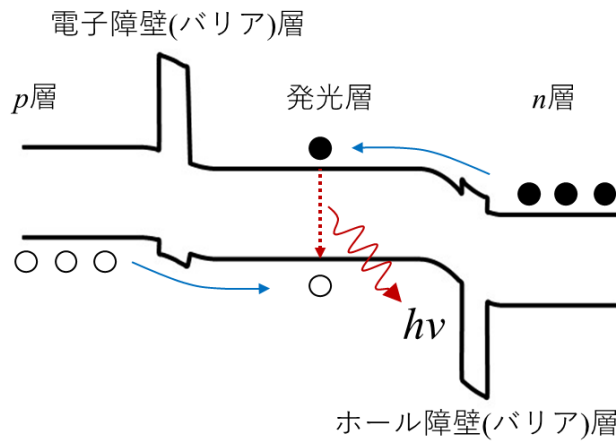


図 2 - 1 0 発光ダイオードの動作時におけるエネルギーバンド模式図

2 - 5 - 3 フォトダイオードの性能指標

図 2 - 1 1 に、フォトダイオードの動作時におけるエネルギーバンド図の模式図を示す。フォトダイオードは、外部から入射した赤外光を、受光層において電子-ホール対に変換し、それぞれ n 型半導体層、 p 型半導体層に選択的に取り出すことで、入射光量を検出するデバイスである。従って、主要な性能指標としては、入射光の単位エネルギー当たりに取り出される光電流である感度 (R_i : Responsivity) がある。特に受光層における入射光の各波長に対する感度のスペクトルである分光感度特性がしばしば評価に用いられる。分光感度は、入射光子 1 つ当たりの電子-ホール対数の比率である外部量子効率 EQE と光子の波長 λ (μm) を用いて、式 (2 - 9) のように表される。

$$R_i = \frac{e\lambda}{hc} \times EQE \quad (2 - 9)$$

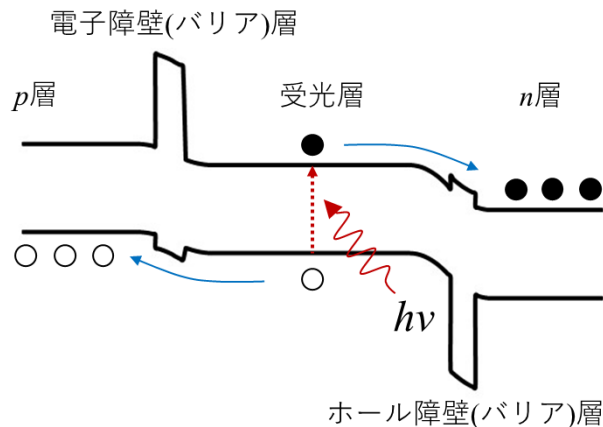


図 2 - 1 1 フォトダイオードの動作時におけるエネルギーバンド模式図

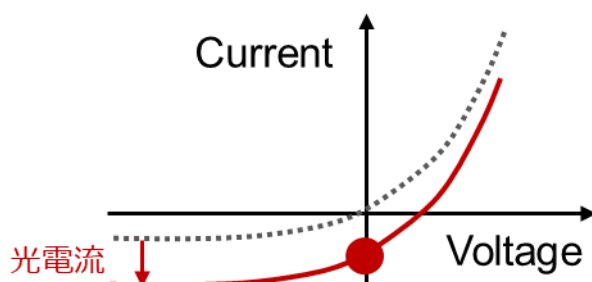


図2-12 フォトダイオード動作時における電流-電圧特性の模式図

図2-12に、フォトダイオードに対し赤外光を照射した際の電流-電圧特性の模式図を示す。非照射の暗状態（点線）に対し、赤外光を照射すると、光電流の分だけ電流-電圧特性がシフトする（実線）。フォトダイオードによる赤外光検出においては、デバイスにはゼロバイアスで用いられ、電流-電圧変換回路により、電圧変換して検出される（第4章のフォトダイオード読み出し回路を参照）。

この光電流 I_{SC} は、入射光の強度スペクトル P_{in} と分光感度 R_i の積を波長で積分することで得られる（式（2-10））。ここで分光感度は式（2-9）の通り、量子効率で決まる。従って、基本的には受光層の吸収係数、つまり材料と膜厚により決まり、薄膜の結晶の質（欠陥）は影響しない。一方、特にセンシング用途においては、感度に加えて、センサが有限の温度であることに起因する熱ノイズが、性能を左右する重要な因子となる。電流ノイズ I_{noise} は、センサ抵抗 R を用いて、式2-11のように表すことができる。またセンサの抵抗値は、センサのサイズ(面積 A)に反比例して減少することから、サイズ依存性を排した材料固有の特性として、比検出能 D^* (Detectivity) が用いられる（式（2-12））[6, 9]。従って同じ感度であっても、抵抗面積積 RA が高いほど、分解能の高いフォトダイオードとなる。

$$I_{SC} = \int R_i(\lambda) \times P_{in}(\lambda) d\lambda \quad (2-10)$$

$$I_{noise} = \sqrt{\frac{4kT}{R}} \quad (2-11)$$

$$D^* = R_i \times \sqrt{\frac{R}{4kT}} \times \sqrt{A} = R_i \sqrt{\frac{RA}{4kT}} \quad (2-12)$$

2-6 側面リーク

本研究で作製する Sb 系のダイオードは、前述の通り、デバイス加工時のダメージの影響を受ける。その影響の程度を定量化するため、図2-13、及び式（2-13）に示すように、ダイオードの抵抗 R_0 を、 $p-i-n$ 接合そのものの抵抗である R_{pin} とダイオードの加工側面を流れるリーク成分 R_{side} に分けて、並列抵抗として考察を行った[14]。

ダイオードの面積を A 、周囲長を P として (A 及び P は $p-i-n$ 接合最上部の平面で計測された値を用いる)、薄膜に特有のパラメータである抵抗面積積 RA (以降、ダイオード抵抗と称する)、及び側面を特徴づけるパラメータ α を用いて、式（2-14）、（2-15）のように記述する (R_{pin} はダイオードの面積に反比例し、 R_{side} はダイオードの周囲長に反比例する)。従って、デバイスのアスペクト比、つま

り形状因子 P/A をパラメータとして RA の逆数である伝導度 \tilde{G} を分析することで、形状に依存する成分が加工側面、依存しない成分が薄膜そのものの影響として分離することができる (式 (2-16))。

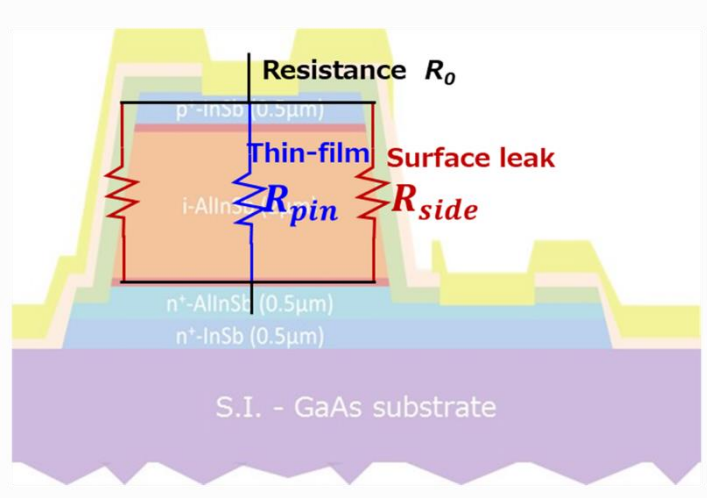


図 2-13 ダイオードのリーク成分分析のためのモデル

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{pin}} + \frac{1}{R_{side}} \quad (2-13)$$

$$R_{pin} = \frac{(RA)}{A} \quad (2-14)$$

$$R_{side} = \frac{\alpha}{P} \quad (2-15)$$

$$\frac{1}{R_0 A} = \tilde{G} = \frac{1}{RA} + \frac{1}{\alpha A} \quad (2-16)$$

図 2-14、及び表 2-3 に InSb、 $Al_{0.05}In_{0.95}Sb$ 、 $Al_{0.10}In_{0.90}Sb$ ダイオードに対する薄膜、側面抵抗の分析結果を示す。表中の R_{pin} 、 R_{side} 、 R_0 は、 $20 \mu m \times 20 \mu m$ の $p-i-n$ 接合を 400 段、直列に接続したデバイスにおける抵抗値を示す。ここでグラフの縦軸は単位面積当たりのコンダクタンス \tilde{G} 、横軸は形状因子 P/A である。どの組成に対するダイオードに関しても、コンダクタンスは形状因子に対して線形に変化し、正の切片を持つことから、モデルの振る舞いと良い一致を示す。また表から明らかなように、Al 組成の増加に伴って、ダイオード抵抗 RA は単調増加する様子が見られた一方、側面抵抗に関しては、顕著な依存性は見られなかった。前者は薄膜構造 (材料、積層) により決まるのに対し、後者は薄膜構造に加えて、プロセス条件により決まる、より複雑なパラメータである。

加えて、両者の並列抵抗として得られるフォトダイオードの抵抗値に関して、Al 組成の違いにより特徴的な振る舞いが観測された。例えば Al 組成がゼロの InSb については、薄膜抵抗が $R_{pin}=122 \text{ k}\Omega$ 、側面抵抗が $R_{side}=1990 \text{ k}\Omega$ であるため、ダイオードとしての全体の抵抗は $R_0=115 \text{ k}\Omega$ となる。その抵抗は、薄膜構造により決まるダイオード抵抗に律速される (薄膜抵抗に対し、側面抵抗は約 16 倍)。一方で、 $Al_{0.1}In_{0.9}Sb$ ダイオードについては、薄膜抵抗が $R_{pin}=2870 \text{ k}\Omega$ 、側面抵抗が $R_{side}=775 \text{ k}\Omega$ であるため、ダイオードとしての抵抗は $R_0=610 \text{ k}\Omega$ となる。従って、その抵抗値は、側面抵抗、つまり加工プロセス

により律速されることとなる（薄膜抵抗に対して、側面抵抗は0.27倍）。つまり、如何に薄膜特性を改善しようとも、デバイス特性にはつながらないことを意味する。従って、前述の課題認識の通り、加工側面の低ダメージ化が重要な課題となる。

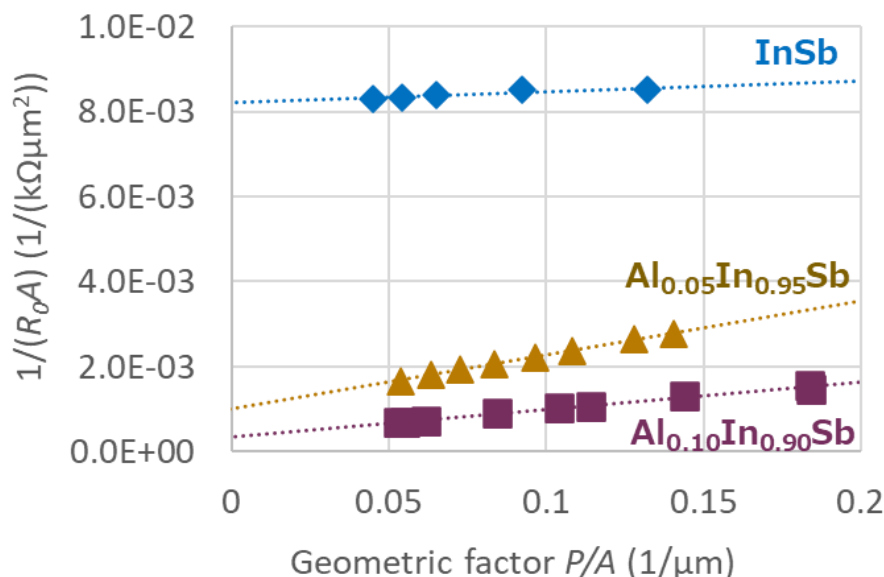


図 2 - 1 4 AlInSb ダイオードにおけるコンダクタンスの形状因子依存性

活性層	RA $\text{k}\Omega \mu\text{m}^2$	α $\text{k}\Omega \mu\text{m}$	R_{pin} $\text{k}\Omega$	R_{side} $\text{k}\Omega$	R_0 $\text{k}\Omega$
InSb	122	398	122	1990	115
$\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$	990	79	990	395	282
$\text{Al}_{0.10}\text{In}_{0.90}\text{Sb}$	2870	155	2870	775	610

表 2 - 3 AlInSb ダイオードにおける各部抵抗のパラメータ

加工側面の影響を抑制するには、大きく2つの手法が考えられる。一つは、パターン設計により、高いアスペクト比 P/A のデバイスとすることで、側面の影響を相対的に減らすこと。例えば、デバイスのサイズを前述の $20\mu\text{m}$ 角から $60\mu\text{m}$ 角に変えることで、薄膜抵抗に対する側面抵抗の比率は0.27から0.81まで改善する。もう一つは、加工プロセスの最適化により、側面抵抗成分 α そのものを低減することである。図 2 - 1 5 に、4つの加工条件（条件1～4）を用いて試作した $\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Sb}$ ダイオードに対する、コンダクタンスと形状因子 P/A の解析結果を示す。ここで、加工条件はドライエッチング条件の違いであり、条件1はBr系ガス、条件2～4はCl系ガスを用いた。またプラズマの引き込みのため、

条件 1、2 では 300 W、条件 3 では 150 W、条件 4 で 50 W の RF 電力を基板側に供給した。

グラフから、切片成分（ダイオード抵抗 RA の逆数）は加工条件により変化はないことが確認できるが、薄膜構造は同一であることから整合する。一方、側面抵抗の逆数 $1/\alpha$ を表す傾きは、条件 1～4 にかけて単調に減少していることを確認した（側面抵抗 α は条件 1～4 の順に大きくなる： 293、535、845、1398 $k\Omega \mu m^2$ ）。条件 4 を用いることで、前述したダイオード抵抗に対する側面抵抗の比率は、約 0.81 倍から約 7 倍に大きく改善し、抵抗値は薄膜構造により律速されるようになる。

側面抵抗を決める物理的パラメータとしては、半導体表面の組成比、ダングリングボンドの量、保護膜や、不純物による終端の有無、保護膜中の残留電荷等、多岐にわたる。また影響を与える工程もまた、側面のエッチング工程、洗浄工程、保護膜形成工程、熱処理工程と非常に多くの工程にわたるため、非常に複雑な現象である。

本研究では、加工プロセスに関する詳述は行わず、上記に示すように、最良の工学的努力（Best engineering effort）により、側面の影響を抑制するに留める。以降の章では、薄膜構造の設計によるデバイス特性の改善について議論する。

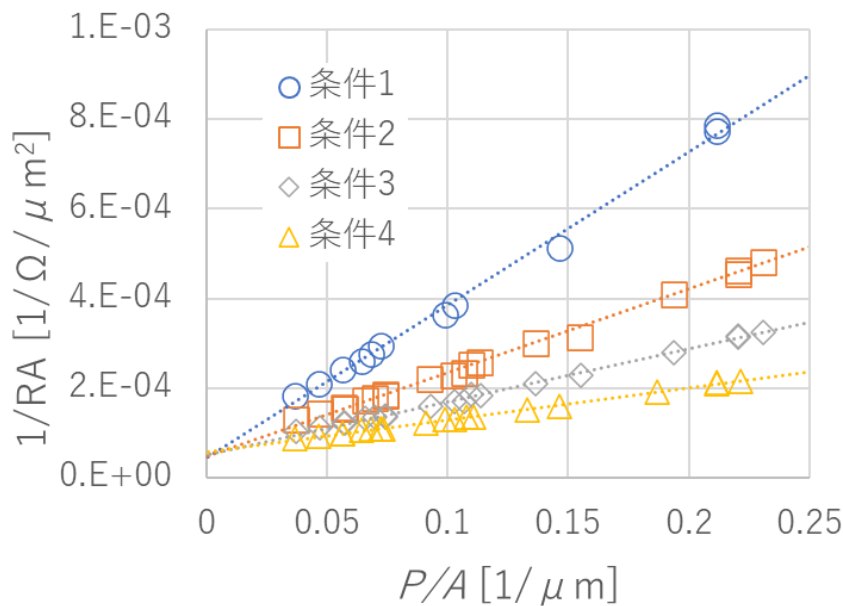


図 2-15 加工条件の違いによるコンダクタンスの形状因子依存性

2-7 転位低減技術

基板と、その上に成長する薄膜の格子定数が異なる場合、つまり格子不整合系のエピタキシャル薄膜成長においては、格子定数の違いを緩和するために、薄膜中に高密度の転位が導入され、光デバイスの性能が著しく劣化することが知られている [15, 16]。図 2-16 に GaAs 基板上の InSb 成長時の格子不整合の様子を表した模式図を示す。GaAs と InSb の間には、14.7% の格子不整合が存在するため、概ね GaAs の 7 格子に対し、InSb が 6 格子が配列して成長する。結合の切れた領域は転位と呼ばれ、格子定数差のある薄膜成長の際の、薄膜の歪エネルギーを緩和する役割を果たす。AllnSb 薄膜は、閃亜鉛鉱

(Zinc-Blende) 構造をとるため、転位のすべり面は(111)面、すべり方向は $(\bar{1}10)$ 方向に等価の方向となる。転位線とすべりの発生した方向、バーガースベクトルとのなす角度に応じて、らせん転位や刃状転位、混合転位と呼ばれる。例えば後述の図3-12において、紙面水平方向に対して 54.7° をなす(111)面の等価面に導入された転位線を確認することができる(斜め方向の直線)。

また GaAs 基板上的 AlInSb 3 元混晶 (InSb と AlSb の混晶) の薄膜成長のように、原子の大きさ/元素間の結合の強さの異なる場合には、結晶成長は更に難しく、転位密度の高い薄膜となる (GaAs 基板上的 AlInSb 薄膜の直接成長の難しさについては第3章にて議論)。従って GaAs 基板に、光デバイスとして機能する低欠陥の活性層を形成するためには、活性層と基板との間の格子定数差を埋め、転位の発生/伝播を抑制することのできる緩衝層 (バッファ層) の導入が必要である (図2-17)。

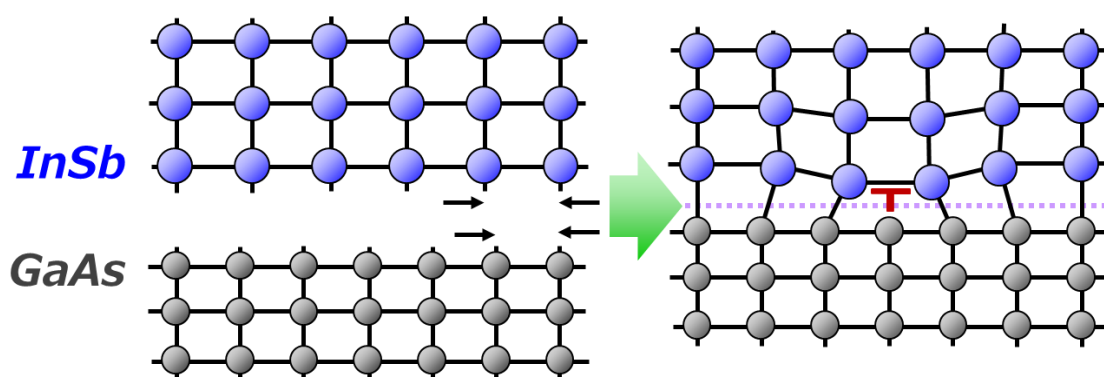


図2-16 InSb/GaAsにおける格子不整合の模式図 (ミスフィット転位の発生)

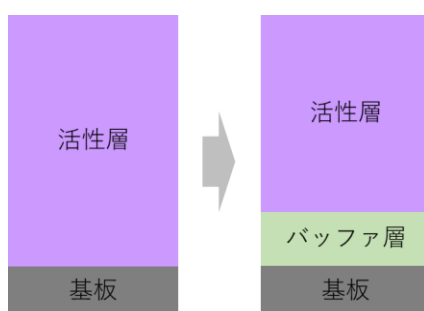


図2-17 基板と活性層の格子定数差を埋めるバッファ層 (緩衝層) のイメージ図

バッファ層 (緩衝層) は、その役割として、1) 活性層と基板との格子定数差を埋めることと、2) 転位の伝播を抑制すること、の2つに分けられると考えられる。表2-4に示すように、前記2つの役割の有無により、バッファ層の技術は、大きく4つの技術が知られている。

○単層バッファ層[17]

基板と活性層の間に、それらと異なる格子定数を有するバッファ層を中間層として挿入する手法である。特にバッファ層に高抵抗の薄膜を用いることで、結晶性は向上させる一方、デバイス特性（電気特性）には影響しない構造とすることができる。単層バッファ層は、単独で用いられるだけでなく、以下3つの手法の基礎となる構造として導入される。

○傾斜組成バッファ層[18, 19]

バッファ層における材料組成を徐々に変化させることで、基板側から活性層側へ向けて格子定数を緩やかに近づけ、格子定数差を緩和する方法である。InGaAs などの III-V 属化合物半導体に加え、SiGe など、様々な材料系に適用することができる。格子定数差を徐々に緩和することで、新たなミスフィット転位の発生を抑制することに加え、格子定数差に伴う応力により、転位を曲げ、消滅させることで、活性層への転位伝播をも抑制することが可能である。

○低温バッファ層[20, 21]

結晶成長温度が低い場合、一般に結晶性は悪く、デバイス薄膜としては不適當となる一方で、平坦性が高い特徴がある。そのため、薄膜成長初期は低温でバッファ層を形成し、昇温後にデバイス薄膜を形成することで、平坦性と結晶性を両立した、高品質の薄膜成長を行うことが可能となる。特に窒化物の結晶成長で活用される。

○転位フィルタ層[22-24]

薄膜層中に、格子定数の異なる層を意図的に挿入し、その内部及び界面において転位を曲げ、消滅させる手法である。傾斜組成バッファ層と同様に、膜厚方向での格子定数差に伴う応力による転位の曲折、消滅により、転位伝播の抑制することができる。

		格子定数差の低減	
		あり	なし
欠陥伝播の抑制	あり	傾斜組成バッファ層	転位フィルタ層 低温成長層
	なし	単層バッファ層	—

表 2-4 バッファ層技術の機能と分類

特に、本研究に用いる Sb 系材料においては、先行研究は少ないものの、Mishima 博士等の転位フィルタの技術を参考とした。Mishima 博士等は、AlInSb/AlInSb 積層膜を用いた転位の低減効果を報告した[22, 23]。この技術は、AlInSb からなるバッファ層の中に、同バッファ層とは Al 組成の異なる、臨界

膜厚以上の膜厚を有する AlInSb 層の層を挿入することで転位の伝播を抑制する手法であり、-75 % の高い転位低減効果を確認している。しかしながら、断面 TEM の観察からは、同研究において用いられた比較的厚い（臨界膜厚以上の）AlInSb 転位フィルタ層の内部では転位の低減は見られておらず、積層界面のみが転位低減に寄与している様子が観測されている。また臨界膜厚を超えるということは、積層界面において新たな転位の発生を引き起こすことになるため、本来、好ましくはないと考えられる。

従って、転位フィルタ層による転位低減技術の本質は、緩和した比較的厚い薄膜層の中に、歪のかかった、且つ緩和していない薄膜層を挿入することで、その界面付近に転位を閉じ込めることだと考えられる。転位は、元素間の結合が切れた線状の領域であり、その近傍に引張応力、圧縮応力が局在している。従って、局所的に強い歪をかけた薄膜層を導入することで、転位にとってポテンシャルエネルギーの低い領域を作ることができ、転位の閉じ込め/上部への転位の伝播抑制につながると考えられる。

従って、転位フィルタをより機能させるためには、より強い歪をかけることが重要ではないかと考えられる。そこで、本研究においては、臨界膜厚以下の膜厚を有する、強い歪のかかった AlInSb 層薄膜を挿入することで、界面に転位を閉じ込めて、転位伝播を抑制する方法を試みた（転位フィルタ構造）。

格子不整合系における臨界膜厚と薄膜の弾性歪エネルギーについては、転位フィルタ構造の検討を行う上で重要な考え方であるため、以下に説明する。People と Bean は、薄膜層に蓄積される無転位状態での歪エネルギーと、緩和により転位が発生した状態での歪エネルギーとのバランスから、臨界膜厚を式 (2-17) のように計算した[25]。また無転位の場合の薄膜層の歪エネルギーは、以下の式 (2-18) ように書くことができる。ここで ν はポアソン比 ($\nu=0.34$)、 a は格子定数、 b はバーガースベクトル、 f は格子ミスマッチ、 h_c は臨界膜厚、 G は剛性率、 h は膜厚、 ε は歪量、 E_H は単位面積当たりの弾性歪のエネルギーである。

$$h_c \cong \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\right) \left[\frac{b^2}{a}\right] \left[\left(\frac{1}{f^2}\right) \ln\left(\frac{h_c}{b}\right)\right] \quad (2-17)$$

$$E_H = 2G \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) h\varepsilon^2 \quad (2-18)$$

バーガースベクトルとしては、ミスフィット転位を仮定し、 $b = a/\sqrt{2}$ を用いた。格子定数、及び剛性率については、平均値、あるいは AlSb と InSb に対する値からの線形補間により算出した値を用いる（格子定数については、Vegard 則として知られる）。第3章での転位フィルタ構造の検討においては、先行研究と同様に AlInSb/AlInSb 積層膜構造を用いた。特に、緩和した比較的厚い AlInSb バッファ層の中に、臨界膜厚以下の歪んだ（緩和していない）AlInSb 薄膜層を挿入することで、同界面での転位の発生を抑制しつつ、貫通転位の伝播を抑制する構造を用いた。

参考文献

第2章

- [1] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- [2] H. Ibach, and H. Lueth, *Solid-State Physics: An introduction to principles of material science*, New York: Advanced Texts in Physics, Springer Verlag, 2003.
- [3] 長崎誠三、平林眞 編著、二元合金状態図集、アグネ技術センター、2018年
- [4] K. Ueno, E. G. Camargo, T. Morishita, Y. Moriyasu, H. Goto, and N. Kuze, *J. Cryst. Growth*, 323 (2011) 463-465.
- [5] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy* (Elsevier, 2018).
- [6] A. Rogalski, K. Adamiec, and J. Rutkowski, *Narrow-Gap Semiconductor Photodiodes* (SPIE, Bellingham, WA, 2000).
- [7] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Academic Press, 2003).
- [8] A. Krier, *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics* (Springer, 2012).
- [9] J. F. Piotrowski, and A. Rogalski, *High-Operating-Temperature Infrared Photodetectors* (SPIE Press, Washington USA, 2007).
- [10] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes* (Cambridge university press, New York, 2006).
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985).
- [12] E. Tournié, and L. Cerutti, *Mid-infrared Optoelectronics* (Woodhead publishing, United Kingdom, 2020).
- [13] A. Krier, V. V. Sherstnev, *J. Phys. D-Applied Physics*, 36 (13), 1484(2003).
- [14] Q. Lu, R. Beanland, D. Montesdeoca, P. J. Carrington, A. Marshall, and A. Krier, Low bandgap GaInAsSb thermophotovoltaic cells on GaAs substrate with advanced metamorphic buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 191, 406 (2019).
- [15] S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, *Appl. Phys. Lett.* 81, 4721 (2002).
- [16] K. Ban, J. Yamamoto, K. Takeda, K. Ide, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Aksaki, H. Amano, *Appl. Phys. Express* 4, 052101 (2011).
- [17] N. Kuze, H. Goto, M. Matsui, and I. Shibasaki, Molecular beam epitaxial growth of InAs/AlGaAsSb deep quantum well structures on GaAs substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2644 (1998).
- [18] J. Tersoff, Dislocations and strain relief in compositionally graded layers, *Appl. Phys. Lett.* 62, 693 (1993).
- [19] Y. J. Mii, Y. H. Xie, E. A. Fitzgerald, D. Monroe, F. A. Thiel, B. E. Weir, and L. C. Feldman, Extremely high electron mobility in Si/Ge_xSi_{1-x} structures grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1611 (1991).
- [20] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353-355 (1986).
- [21] K. K. Linder, F. C. Zhang, J. -S. Rieh, and P. Bhattacharya, Reduction of dislocation density in mismatched SiGe/Si using a low-temperature Si buffer layer, *Appl. Phys Lett.* 70, 3224 (1997).

- [22] T. D. Mishima, M. Edirisooriya, N. Goel, and M. Santos, Dislocation filtering by $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ interfaces for InSb-based devices grown on GaAs (001) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 88, 191908 (2006).
- [23] M. Edirisooriya, T. D. Mishima, and M. B. Santos, Effect of Al composition on filtering of threading dislocations by $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ heterostructures grown on GaAs (001), *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1063 (2007).
- [24] Y. Shi, D. Gosselink, V. Y. Umansky, J. L. Weyher, and Z. R. Wasilewski, Threading dislocations in MBE grown AlInSb metamorphic buffers: Revealed and counted, *J. Vac. Sci. Technol. B* 35(2), 02B112 (2017).
- [25] R. People, and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 47, 322 (1985).

第3章 中赤外光デバイスの作製と評価

3-1 基本構造の設計と作製

本章では、中赤外光デバイスである、発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) とフォトダイオード (PD: Photodiode) の作製と評価について論述する。図 3-1 に基本的な薄膜構造を示す。半絶縁性の GaAs 基板上に、基板側から n 型半導体層、活性層 (受発光層)、 p 型半導体層をこの順に積層した、 $p-i-n$ ダイオード構造を有する。 n 型半導体層は AlInSb/InSb の 2 層構造からなり、その上部に形成される AlInSb からなる活性層と GaAs 基板との間のバッファ層としての機能を果たす。活性層はその上下に、より高 Al 組成、つまりバンドギャップの大きな不純物ドーパされた AlInSb 薄膜層を備える (電子/ホールバリア層)。最上層には p 型の AlInSb 層が形成される。薄膜構造の詳細については後述する。

図 3-2 に示す通り、本研究における光デバイスはメサ型のデバイスの基本構造を有する。半絶縁性の GaAs 基板は、中赤外光に対して透明であることから、発光ダイオードにおける光の出射、フォトダイオードにおける検出光の入射は、GaAs 基板側から行なう構造とした。

デバイスの作製プロセスは以下のとおりである (図 3-3 にプロセスフローの概略を示す)。まず分子線エピタキシー装置により、薄膜構造を形成する。続いて、ドライエッチングにより、 n 型半導体層までエッチングすることで、複数の PN 接合をウエハ上に形成する。次いで、プラズマ CVD を用いて SiO_2 を形成し、パターニング/エッチングによりハードマスクを形成する。その後、ドライエッチングにより GaAs 基板まで、再度エッチングすることで、ウエハ上の複数の $p-i-n$ 接合の絶縁分離を行う。最後に、プラズマ CVD を用いてパッシベーション膜 (SiN 保護膜) を形成後、 n 型半導体層/ p 型半導体層との電氣的接続をとるためのコンタクトホールを開口し、スパッタにより引き回し電極形成し、複数のダイオードを接続することで、デバイスが完成する。本研究では、 $230 \mu\text{m}^2$ から $21000 \mu\text{m}^2$ まで大きく異なる $p-i-n$ 接合面積を有するデバイスを試作し、評価を行った。

前述の薄膜構造の中で、大きく 3 つの機能膜が重要な役割を有する。(1) 受発光に寄与する活性層 (受発光層)、(2) n 型半導体層であり、且つ基板と活性層の間の緩衝層の役割をするバッファ層、及び (3) キャリアの流れを制御するバリア層の 3 つである。以下で、それぞれの薄膜構造の設計について詳述する。

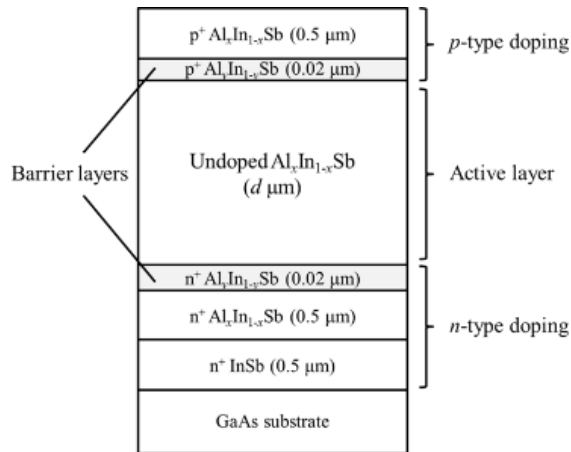


図 3 - 1 AlInSb ダイオードの薄膜構造

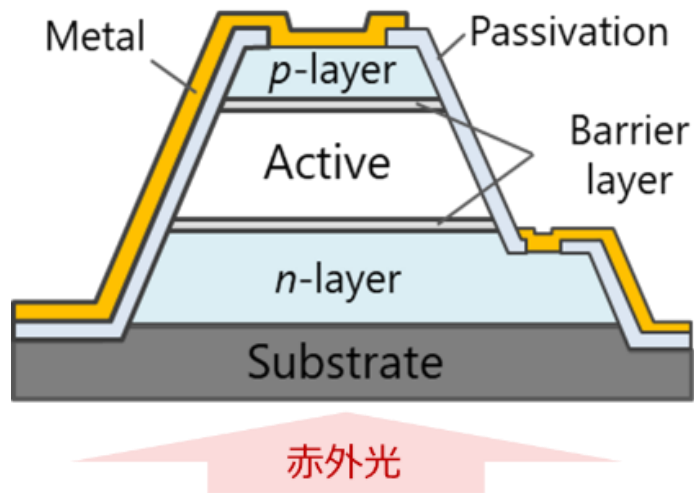


図 3 - 2 AlInSb ダイオードのデバイス断面模式図

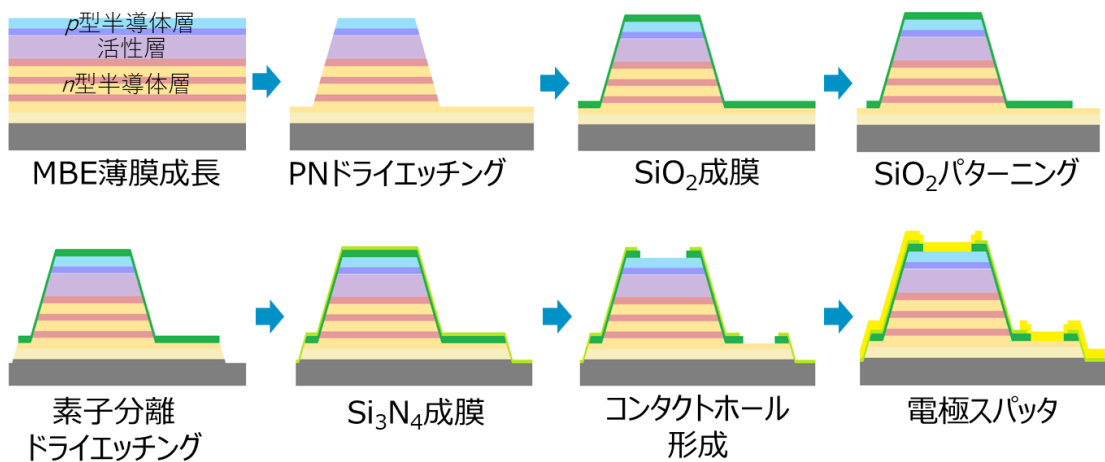


図 3 - 3 光デバイスのプロセスフロー

3-1-1 活性層（受発光層）の設計

図3-4に半導体材料のバンドギャップ-格子定数のグラフを示す[1]。中赤外域の受発光の実現のため、該当する波長帯に相当するバンドギャップを有する、AlInSb 混晶からなるアンドープの受発光層を用いた。これにより吸収端/発光端波長は、Al 組成が 0%の InSb では $7.3\mu\text{m}$ 、Al 組成が 20%の $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}$ では $2.3\mu\text{m}$ と幅広い波長に対応する受発光デバイスを作製することが可能となる。

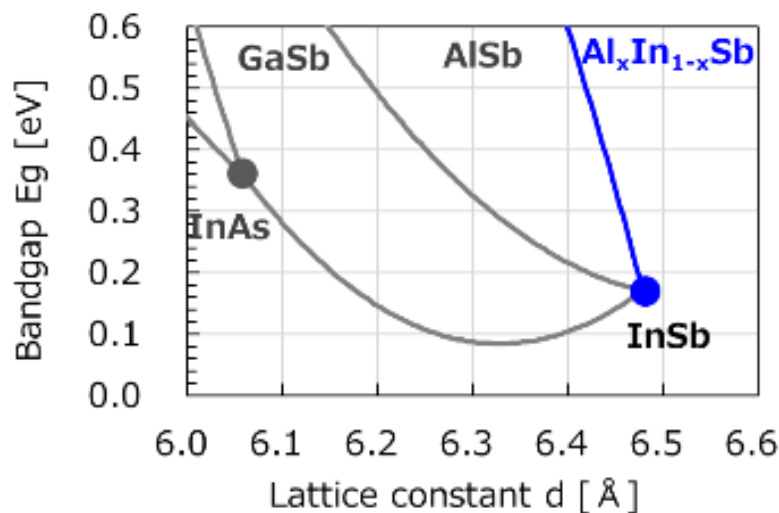


図3-4 Sb系混晶材料のマップ（格子定数-バンドギャップ図）

3-1-2 バッファ層（緩衝層）の設計

バッファ層には2つの役割がある。一つは、活性層と基板との間を埋める緩衝層としての役割（結晶性）、もう一つは、赤外光に対する透明膜としての役割（透明性）である。特に後者は、本デバイスが n 型半導体層/基板を經由して赤外光を受発光させるために必要となる機能である。中赤外光に対して透明性を確保するには、バンドギャップの大きい材料が必要であり、混晶比の高い AlInSb 材料を用いる必要がある。しかしながら、GaAs 基板上に結晶性の高い高混晶比の AlInSb 薄膜を形成することは困難であった。

○結晶性：緩衝層としての役割

図3-5に、GaAs 基板上に形成された $0.7\mu\text{m}$ 厚さの AlInSb 薄膜の(004)面からの回折ピークのロッキングカーブ半値幅（FWHM: Full width at half maximum）を示す。Al 組成の増加、つまり混晶比の増加と共に、結晶性が大きく低下（FWHMが増加）する様子が観測された。一方で、AlInSb 薄膜と GaAs 基板との間に $0.5\mu\text{m}$ 厚さの InSb 薄膜を挿入した、AlInSb($3.0\mu\text{m}$)/InSb($0.5\mu\text{m}$)/GaAs 基板の構造においては、Al 組成が 0%から 14%という広い混晶比の範囲で、半値幅が 300 arcsec 以下と、良い結晶性を保てることが分かった。

この差異が現れる原因としては、3元混晶のエピタキシャル成長を開始する界面における格子不整合度の違いが考えられる。AlInSb 薄膜を GaAs 基板上に直接形成する場合には、エピタキシャル成長を開始する界面において、10数%もの大きさの格子不整合が存在する。一方で、AlInSb/InSb/GaAs 基板の

構造においては、AlInSb 薄膜は InSb 薄膜上に形成される。ここで GaAs 基板上的の $0.5\ \mu\text{m}$ 厚さの InSb 層は緩和していることを確認している（後述）。従って 3 元混晶のエピタキシャル成長を開始する界面（AlInSb/InSb）においては、高々2%程度の格子不整合しか存在しない。つまり格子不整合の大きい界面において、3 元混晶の成長が難しくなることを示唆する結果となった。その原因に関しては、推測の域を出ないものの、以下のような成長メカニズムに関する考察を元に、定性的に解釈することができる。

格子不整合が少ない場合の 3 元混晶の薄膜成長においては、均一な混晶薄膜を形成する駆動力が存在する。例えば、原子半径の大きな In の近傍には、原子半径の小さな Al を取り込んで、局所的な平均格子定数を基板とそろえることが、薄膜の弾性エネルギー的に有利になる。一方で、格子不整合が大きい場合には、そのようなエネルギー利得は存在しない。従って、そもそも AlSb と InSb の最適成長条件が異なる上に、更に均一な薄膜を作る駆動力が下がることが、結晶性が低下する原因だと考えられる。

以上のように、今回、GaAs 基板上に、まずは 2 元化合物半導体である InSb の緩和した薄膜を形成し、その後に AlInSb 薄膜を形成する 2 層構造を適用したことで、300 arcsec 以下という高い結晶性を維持した AlInSb 薄膜を形成することが可能となった(室温におけるバンドギャップで 0.17 eV から 0.42 eV に相当)。

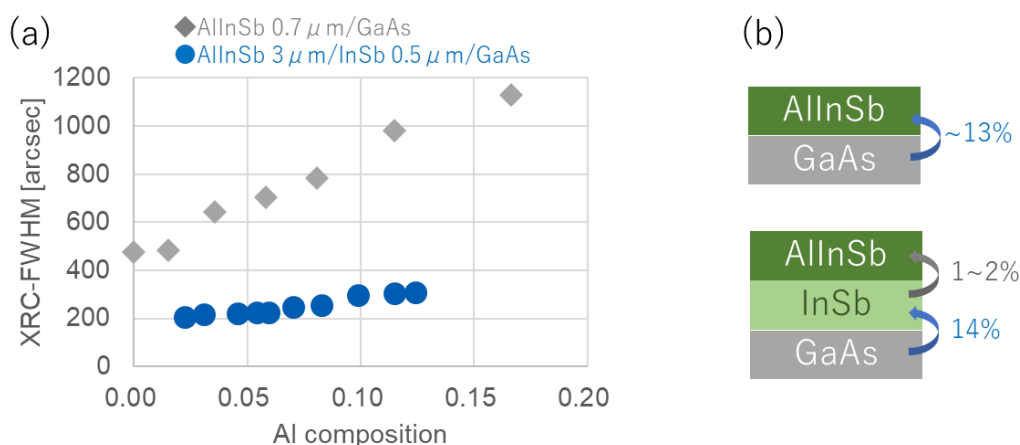


図 3-5 (a)AlInSb 薄膜及び AlInSb/InSb 薄膜の RXD ロッキングカーブ半値幅 ((004) 面)
(b)薄膜構造と各薄膜間の格子不整合度を示す模式図

○透明性

AlInSb/InSb からなる 2 層バッファ構造において、InSb 材料はバンドギャップが 0.17eV と小さく、中赤外光を吸収するため、高性能な光デバイスを実現するための阻害要因となる。従って、InSb 層の吸収を抑制することが必要である。本研究では、Moss-Burstein 効果による、見かけのバンドギャップの増加を用いた[2, 3]。図 3-6 に、*n* 型ドーピングした InSb 薄膜において、中赤外光に対する吸収係数の波長依存性を示す。アンドープにおいては、バンドギャップに相当する $7.3\ \mu\text{m}$ 付近から吸収係数が立ち上がる様子が観測される。ドーピング濃度を増加させると共に、吸収端は短波長側にシフトし、 $7.0 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ のドーピング濃度においては、吸収端が $3\ \mu\text{m}$ 程度までシフトする。これは 0.2 eV 以上のバンドギャップの増加に相当し、 $3\ \mu\text{m} \sim 7.3\ \mu\text{m}$ における透明性を与える。Moss-Burstein 効果として知られる、縮退半導体におけるバンドギャップの向上は、特に電子の有効質量の小さい Sb 系材料で顕著に観測できる

現象であり、光デバイス実現の上で非常に有用な設計自由度を提供する。

本研究においては、高濃度 ($7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に n 型ドープした AlInSb/InSb の 2 層構造をバッファ層として用いることで、赤外光に対する透明性と、受発光層の高い結晶性を両立する構造を実現した。

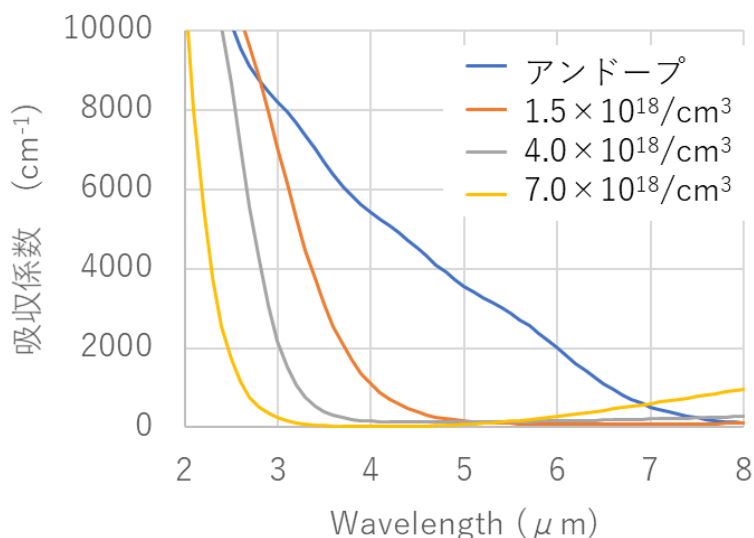


図 3-6 n 型ドープした InSb 薄膜における吸収係数の波長依存性

3-1-3 バリア層（障壁層）の設計

バリア層は活性層の上下に形成され、キャリア（電子／ホール）の伝導を制御する[4-7]。バンドギャップの狭い AlInSb 材料においては、単純な p - i - n 接合では、ダイオード構造として不十分である。バンドギャップが狭いことに起因して、活性層と p 型層、あるいは n 型層との間の内蔵ポテンシャルが小さい。このため、発光ダイオードにおいては、注入されたキャリアが活性層からあふれ出し、発光効率が下がる（図 3-7 左側）。またフォトダイオードにおいては、光吸収により生成したキャリアが、逆極性の半導体層へ熱拡散することで、散逸する問題がある。また、活性層と p 型半導体層、活性層と n 型半導体層間のキャリアの移動が容易なため、ダイオード抵抗が低く、センシング用途においては、ノイズ源となる。そのため、本研究においては、活性層と p 型半導体層、活性層と n 型半導体層の間に、ワイドバンドギャップ層からなる薄膜層(バリア層)を挿入することで、電子／ホールに対する障壁層を形成し、キャリアの伝導を制御した（図 3-7 右側）。

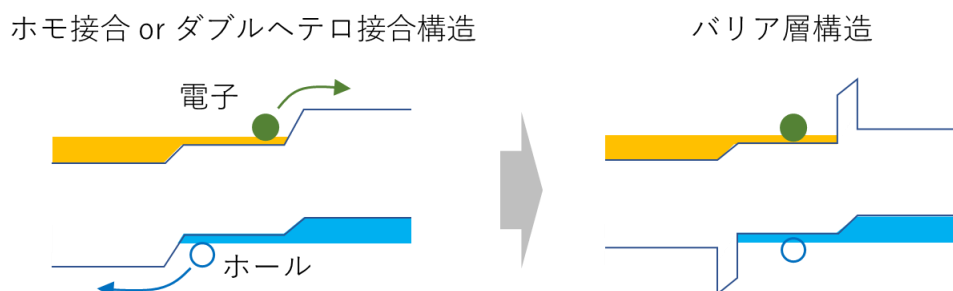


図 3-7 ホモ接合/ヘテロ接合構造とバリア層構造の比較模式図

一般に異なるバンドギャップを有する半導体を接続すると、伝導帯、及び価電子帯にオフセットを生じるため、キャリアの伝導の障害となる。本研究においては、ワイドバンドギャップ層にドーピングすることで伝導性の制御をおこなった。図3-8(a)から(c)に、Al組成22%のバリア層(20nm)を有する $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ ダイオード構造のエネルギーバンド図を示す。図3-8(d)の模式図に示す通り、例えばワイドバンドギャップ層を p 型にドーピングした場合、価電子帯側のバンドオフセットのため、ドーピングされたホールはナローバンドギャップ側に落ち込み、ワイドバンドギャップ層には負にイオン化した不純物が残される。このイオンの負電荷による静電ポテンシャル (ΔU) により、電子に対しては、同ワイドバンドギャップ層は、より強い障壁となる。一方で、ホールに対しては、静電ポテンシャルは、障壁を下げる側に働く。この価電子帯側のバンドオフセットに伴うポテンシャル障壁については、不純物濃度を十分に高くすることで、トンネル効果によりバンドオフセットを容易に超えることができる。従って p 型にドーピングされたワイドバンドギャップ薄膜層は、電子に対する障壁を有する一方、ホールに対しては自由に透過させる機能を有する。また、逆に n 型にドーピングされたワイドバンドギャップ薄膜層は、電子を自由に透過させる一方で、ホールに対して障壁として機能する。

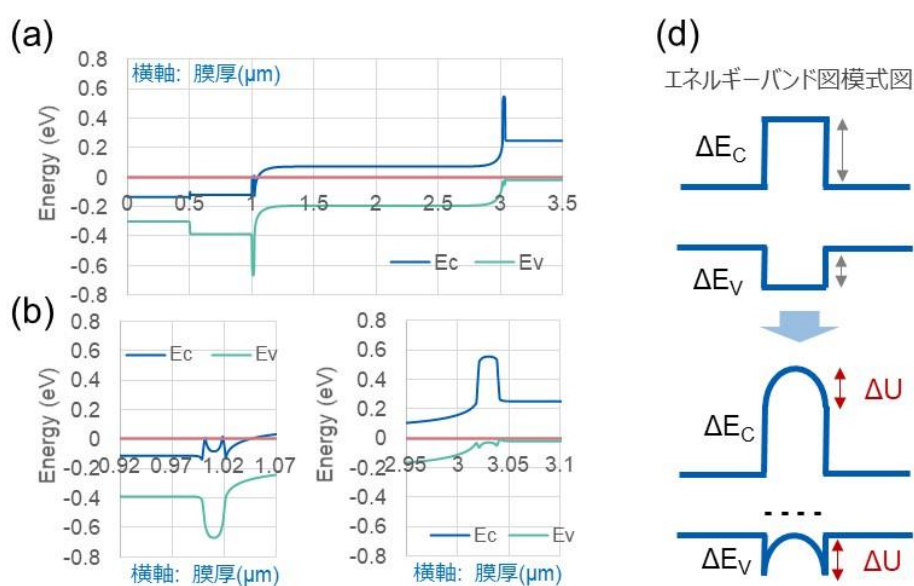


図3-8 バリア層(Al 22%、20nm)を有する $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ ダイオード構造のエネルギーバンド図
(a)全体図、(b) n 層周辺、(c) p 層周辺、(d)バリア層へのドーピング効果の模式図

図3-9に、 $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ の活性層からなる発光ダイオードについて、発光スペクトルのAl組成(バリア層)依存性を示す。20 μm 厚さを有するバリア層の p 型/ n 型のドーピング濃度は、それぞれ $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 及び $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で固定した。Al組成を5%(バリア層なし)から18%へ上げるに従い、発光強度は4倍、10倍と大きく向上する一方、Al組成18%以上では大きな変化が見られなかった。これはバリア層の障壁高さを上げるに従って、注入キャリアの活性層からのオーバーフローが抑制され、Al組成18%において、必要十分な障壁高さが得られたことを示す。この時の障壁高さは、 $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ と $\text{Al}_{0.18}\text{In}_{0.82}\text{Sb}$ のバンドギャップ差から0.24 eVであった。

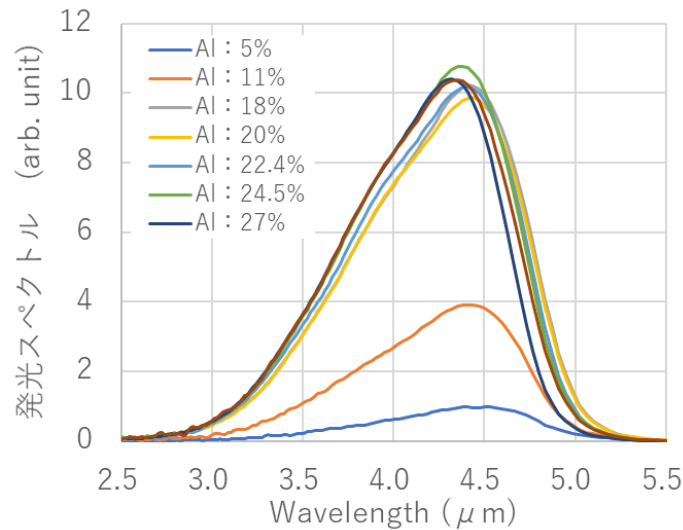


図 3-9 Al_{0.05}In_{0.95}Sb 発光ダイオードにおける発光スペクトルのバリア層 Al 組成依存性

3-1-4 基本構造における発光ダイオード特性

以上の基本設計をもとに、Al 組成 5.7%、7.2%、9.8%、11.0%、12.1%の AlInSb 活性層からなる発光ダイオードを試作し、評価を行った。Al 組成が 5.7%の活性層（発光層）に対しては、Al 組成 22.4%のバリア層、それ以外では、Al 組成 27.6%のバリア層を適用した（表 3-1）。ここで Al 組成 27.6%のバリア層は、Al 組成 12.1%の活性層に対しても、十分な障壁高さを有することを確認している（Al 組成差から計算されるバリア層障壁高さは 0.27 eV）。

図 3-10 に発光ダイオードの発光特性を示す。Al 組成の増加と共に、発光端波長が短波長側にシフトしており、バンドギャップの増加を確認することができた。また、Al 組成が 5.7%から 9.8%までは、発光強度が増加する一方、それ以上の混晶比では、逆に発光強度の低下が観測された。そこで、ダイオードにおける動作状態、キャリアの再結合の状態を解析するため、量子効率の解析を試みた。

図 3-11 に量子効率の電流密度依存性を示す。例えば Al 組成が 5.7%のデータを見ると、低電流側では線形に立ち上がり、ピークを迎えた後、高電流密度側に向かって、緩やかに減少する様子が観測された。これは、前述の通り、キャリアの再結合の律速段階が欠陥起因の SRH 再結合から、オージェ再結合に移ったことを示す。特に低電流密度側での振る舞いを比較すると、Al 組成の増加と共に、量子効率の立ち上がりが遅くなる様子が観測された。これは Al 組成の高い薄膜において、SRH 再結合が増加、つまり欠陥が増加していること示唆する。

AlInSb 薄膜の Al 組成	
活性層	バリア層
0.057	0.224
0.072	0.276
0.098	0.276
0.110	0.276
0.121	0.276

表 3-1 AlInSb 薄膜における活性層及びバリア層の Al 組成

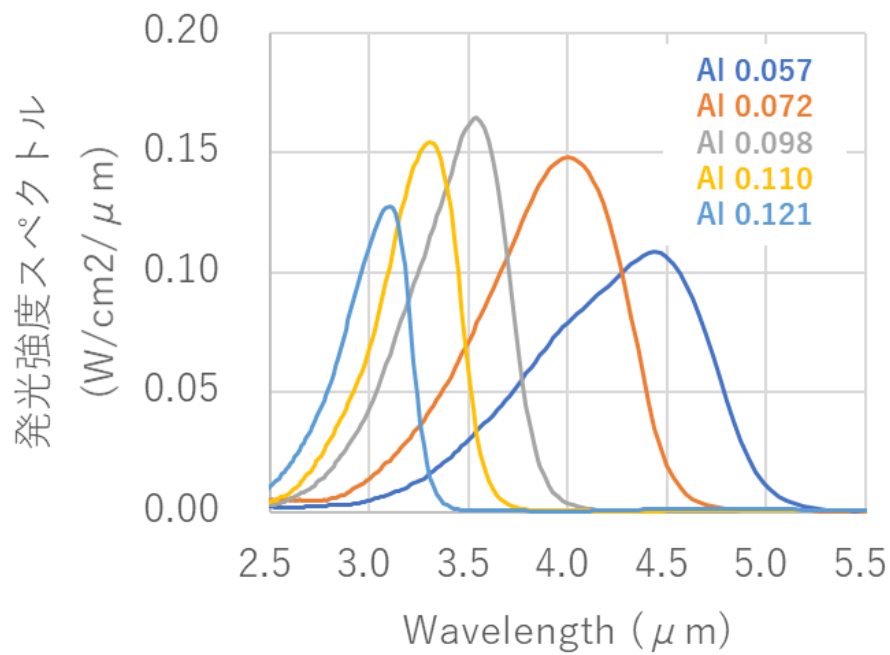


図3-10 AlInSb 発光ダイオードの発光強度スペクトルの活性層 Al 組成依存性

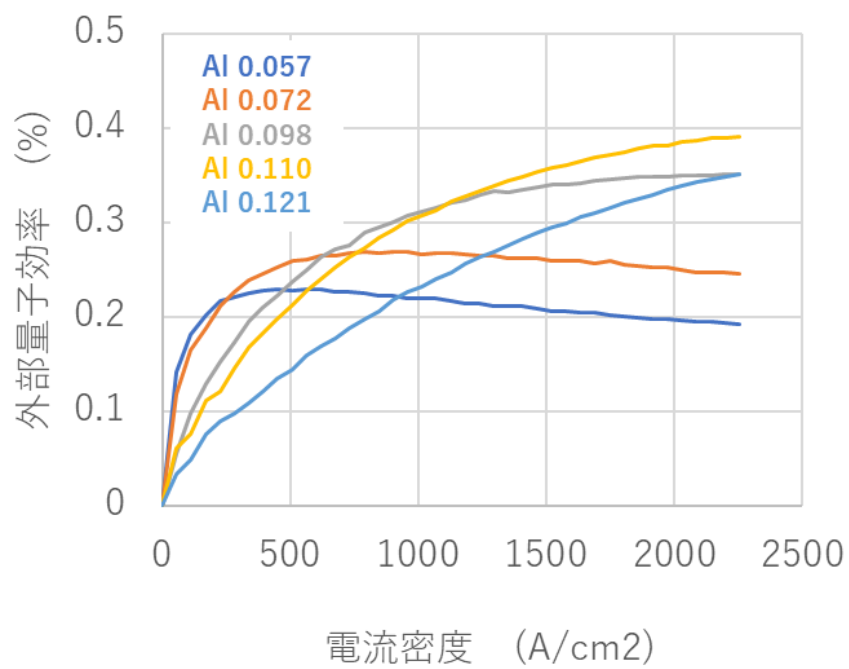


図3-11 AlInSb 発光ダイオードの外部量子効率-電流密度曲線の活性層 Al 依存性

量子効率の振る舞いの原因を明らかにするため、薄膜の構造解析を行った。図3-12に、試作した $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ 薄膜構造（リファレンス構造）の断面 STEM 像を示す（電子線を $[110]$ 方向から入射した明視野像）。STEM 像における、暗線として観測される欠陥は、線欠陥である転位を示す。この転位は、GaAs 基板と InSb バッファ層との界面、AlInSb/InSb 積層界面のほか、InSb バッファ層内や受発光層内においても、多く存在していることが分かる。平面 STEM による評価から、受発光層内において、 $(3.5 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ の貫通転位密度が観測された。図3-12から、貫通転位は、GaAs 基板直上の InSb 薄膜層内に比べて、AlInSb 層内では、その密度が減少していることがわかる（AlInSb/InSb 界面における転位の低減率は、後述の通り、約 3 分の 2 程度）。従って AlInSb/InSb の界面において、転位が閉じ込められ、対消滅していることが考えられる。

表3-2に、AlInSb ダイオードにおける貫通転位密度の活性層（発光層）Al 組成依存性を示す。Al 組成を増加するに伴い、断面観察からも、貫通転位密度が増加する傾向が表れており、前述の量子効率の立ち上がりの議論と整合する結果が得られた。

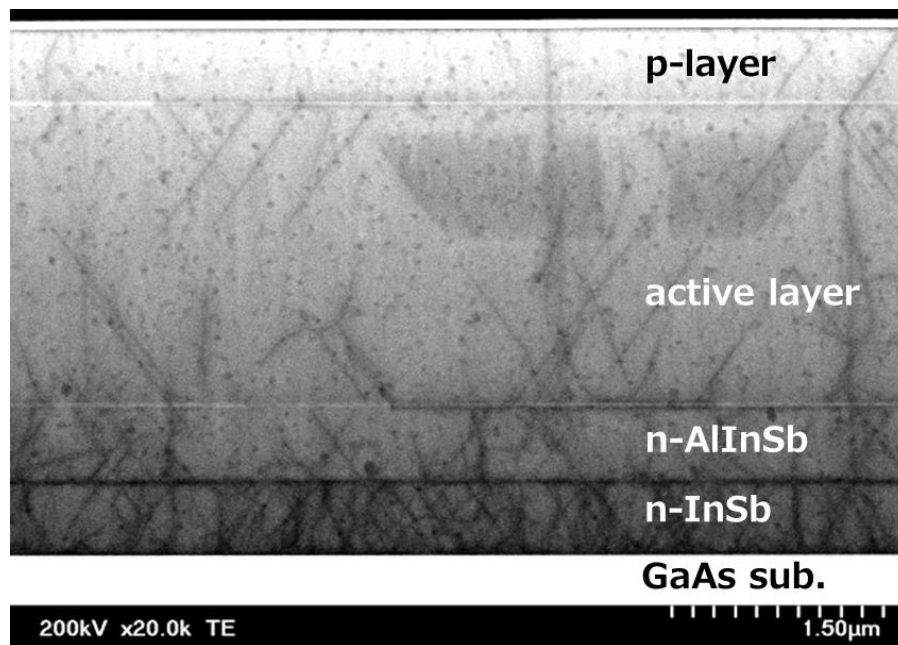


図3-12 $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ 薄膜構造の断面 STEM 像（リファレンス構造）

活性層	貫通転位密度 (cm^{-2})
InSb	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^8$
$\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^8$
$\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^8$
$\text{Al}_{0.14}\text{In}_{0.86}\text{Sb}$	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^8$

表3-2 AlInSb ダイオードにおける貫通転位密度の活性層 Al 組成依存性

3-2 貫通転位の低減

3-2-1 転位フィルタの導入

前節の議論から、発光ダイオードの発光効率、特に Al 組成の高い領域において、貫通転位の存在のために抑制されていることが示唆された。従って、デバイス性能の向上には、貫通転位の低減が効果的であると考えられる。本研究においては、貫通転位の低減のため、AlInSb からなるバッファ層中に、臨界膜厚以下の膜厚を有する、強い歪のかかった AlInSb 層薄膜を挿入することで、歪層界面に転位を閉じ込めて消滅させ、転位伝播を抑制する方法を試みた (転位フィルタ構造)。図 3-1-3 に薄膜構造を示す。ここで導入した転位フィルタ層は、 n -AlInSb 層中に導入された 20nm 厚さの AlInSb 薄膜 2 層からなり、Al 組成を 9% から 43% まで変えることで、薄膜層の歪量 ε を 0% から 1.81% まで制御した。薄膜構造の結晶性を評価するため、XRD による逆格子マップの解析を行った。図 3-1-4 (a)、(b) はそれぞれ、転位フィルタ層の Al 組成が 37%、43% の場合の逆格子マップを示す。いずれの図からも、GaAs 基板上的 InSb 層、AlInSb バッファ層/活性層は緩和しており、また $\text{Al}_{0.30}\text{In}_{0.70}\text{Sb}$ からなるバリア層 (20nm) は、緩和した AlInSb バッファ層/受発光層と面内で格子整合していることから、歪んだ状態である (緩和していない) ことを確認した。一方で、転位フィルタ層について Al 組成が 37% (歪量 1.49%) においては、面内で格子整合している一方、Al 組成を 43% (歪量 1.81%) まで増加させた時、転位フィルタ層に該当するピークの広がりが見られており、緩和が始まっていることを示唆する。

続いて転位の状態を評価するため、STEM を用いて断面観察を行った。図 3-1-5 に、転位フィルタ層を有する $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ 薄膜構造の断面 STEM 像を示す。リファレンス構造 (図 3-1-2) と同様に、GaAs 基板直上の InSb 層において、高密度の貫通転位が存在するが、AlInSb/InSb 界面において、大きく低減している様子が観測される。また n -AlInSb バッファ層と活性層の間の 2 層の転位フィルタ層の界面において、コントラストの暗い領域が存在することから、転位が閉じ込められ、活性層への転位伝播が抑制されている様子が観測された。平面 STEM による評価から、既存構造で $(3.5 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった貫通転位密度が、 $(1.1 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ まで低減しており、従来構造の 1/3 以下の貫通転位密度であることを確認した。

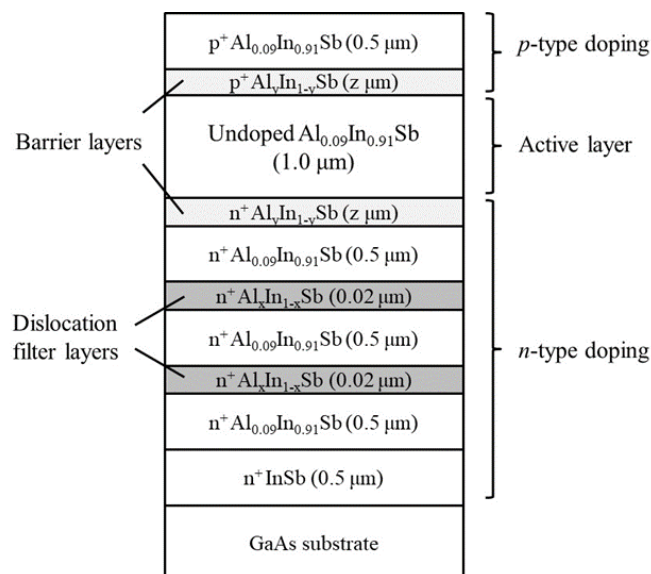


図 3-1-3 転位フィルタ層を有する AlInSb ダイオードの薄膜構造模式図

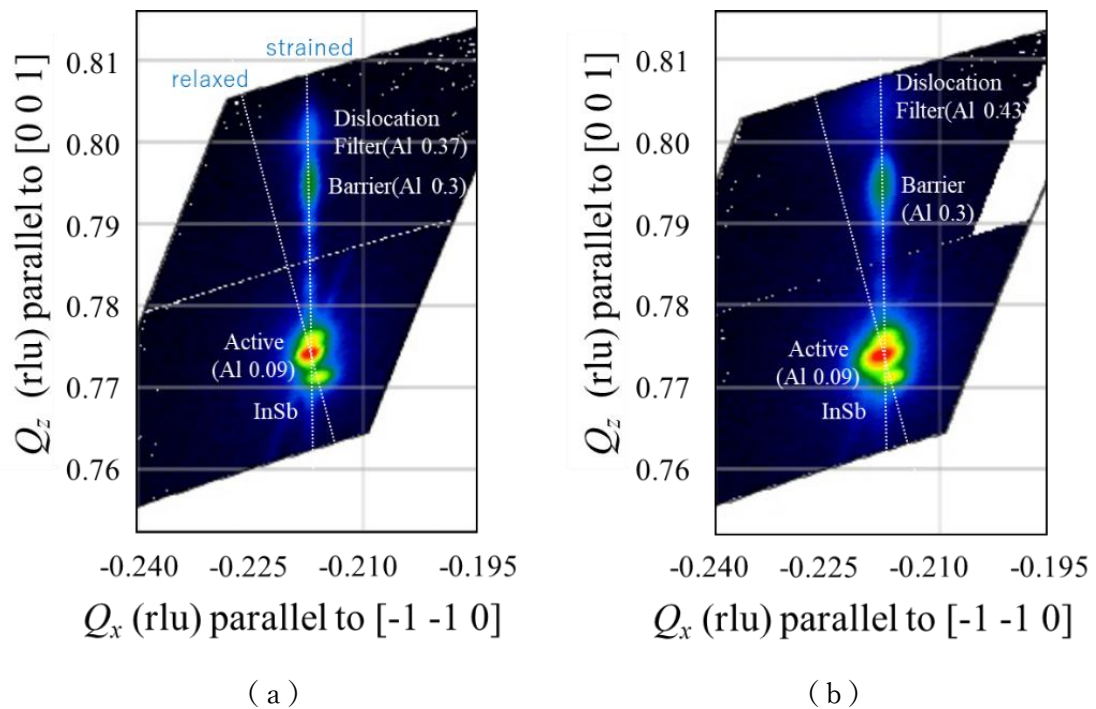


図 3 - 1 4 転位フィルタ層を有する AlInSb ダイオードにおける逆格子マップ
 (a) Al 組成 37 %、(b) Al 組成 43 %

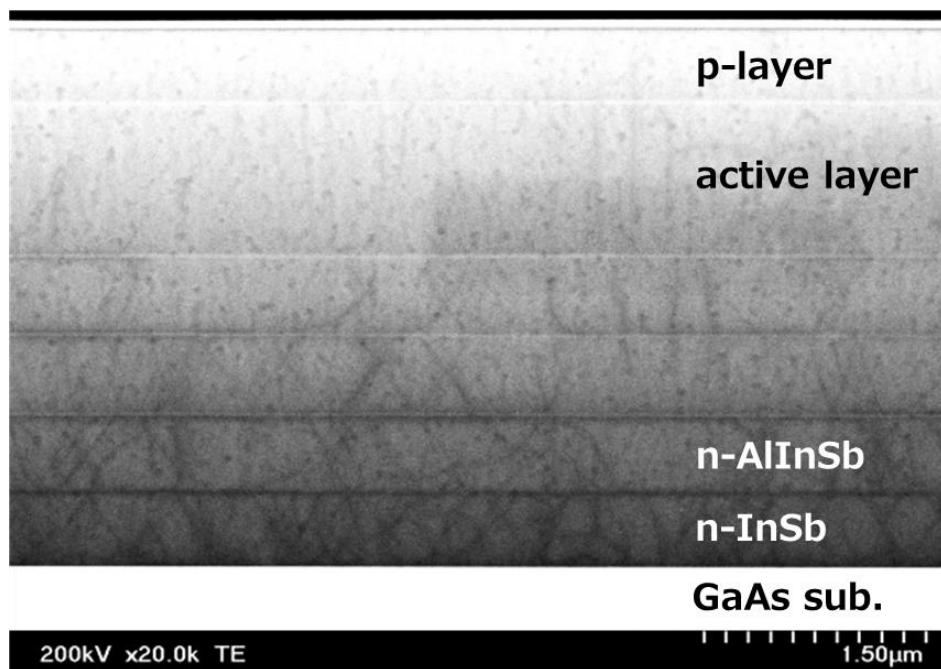


図 3 - 1 5 転位フィルタ層を有する $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ 薄膜構造の断面 STEM 像

薄膜層内の膜厚方向における転位の低減の様子を明らかにするため、貫通転位密度の膜厚依存性の評価を行った。サンプルとしては、図3-13を基本として、活性層厚を $2.35\mu\text{m}$ 、転位フィルタ層のAl組成を31%、バリア層のAl組成を31%（膜厚を 10nm ）とした構造を用いた。図3-16に、同構造の $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ ダイオードにおける、貫通転位密度の膜厚依存性を示す。図から、InSb層内において観測された $(1.4 \pm 0.1) \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ の貫通転位密度が、その直上の AlInSb 層において、約3分の2の $(9.0 \pm 0.9) \times 10^8\text{ cm}^{-2}$ まで低減していることが確認された。また基板から $1\mu\text{m}/1.5\mu\text{m}$ の位置にある転位フィルタ層において、-40%から-50%の転位低減効果を確認した。先行研究との比較においても、各膜厚において同等、あるいは、より低い貫通転位密度であることを確認した[8-10]。ここで図中のDFLは転位フィルタ層を示す（DFL: Dislocation Filter Layer）。

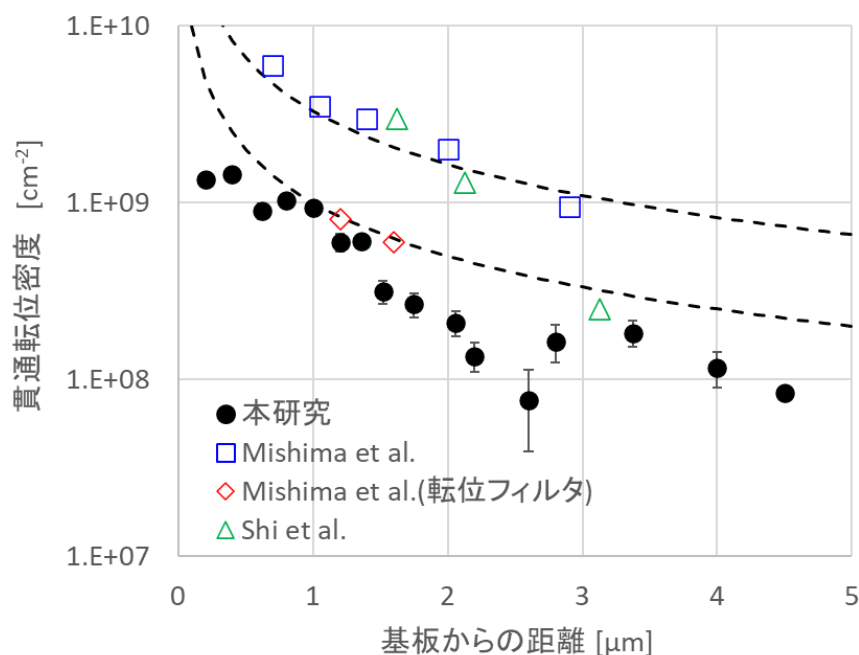


図3-16 AlInSb ダイオード構造における貫通転位密度の膜厚依存性

3-2-2 発光ダイオード性能の向上

図3-17に、転位フィルタ層を有する発光ダイオードの特性を示す。注入電流密度 500 A/cm^2 における発光スペクトルの比較から、転位フィルタ構造の導入により、リファレンス構造に対して約2.3倍の発光強度を確認した。発光ダイオードの動作時における再結合メカニズムの分析のため、量子効率の比較を行った。図3-18に外部量子効率の注入電流密度に対する依存性を示す。注入電流密度が高い領域 (2250 A/cm^2) では、量子効率の改善は1.3倍と低い一方、 500 A/cm^2 では約2.3倍、 20 A/cm^2 では2.9倍と、改善比率の向上が見られた。

一般に量子効率の振る舞いは、高電流領域においては高いキャリア濃度に起因して、キャリア濃度の3次に比例するオージェ再結合が律速する一方、低電流領域においては、キャリア濃度の1次に比例する欠陥性再結合が支配的となる。高電流密度から低電流密度になるにしたがって、貫通転位密度低減による量子効率の向上割合が増していることから、転位低減により欠陥性再結合が減少したことを示唆する。更に低電流領域における性能改善の程度(2.9倍)が、貫通転位密度の低減の割合(1/3.2倍)と同程度

であることから、AlInSb からなるダイオード構造において、欠陥性再結合を律速するのは転位であると考えられる。後述のフォトダイオードの評価において、この点を詳述する。図3-19に、試作したAlInSb 発光ダイオードの変換効率について、先行研究との比較を示す[11-14]。本研究で作製した発光ダイオードは、 $3.5\mu\text{m}$ では0.56%、 $4.3\mu\text{m}$ では0.41%の変換効率を得られており、先行研究に比較して高い効率を示すことを確認できた（例えば $3.3\mu\text{m}$ では0.27%の値が知られている）。

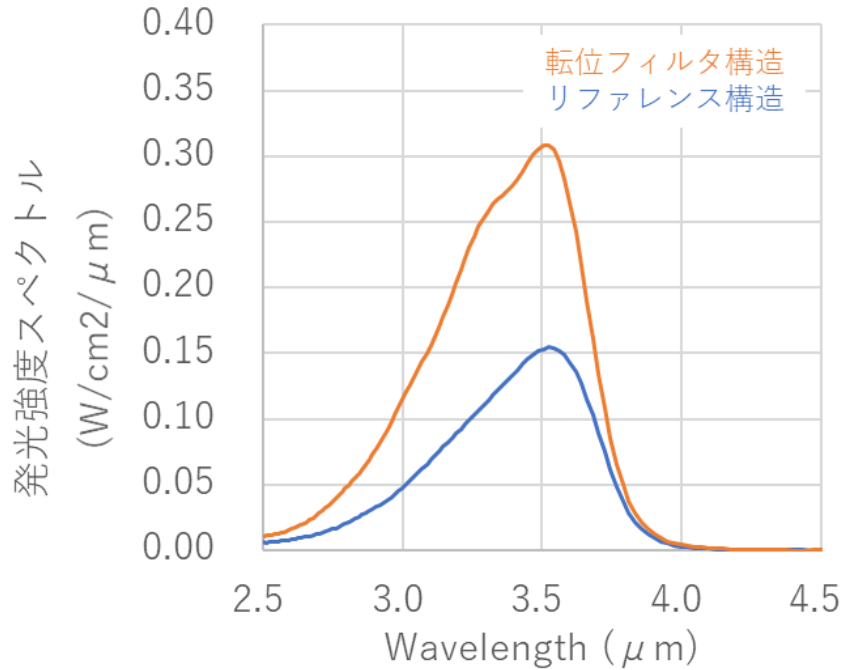


図3-17 転位フィルタ構造及びリファレンス構造における発光スペクトル比較

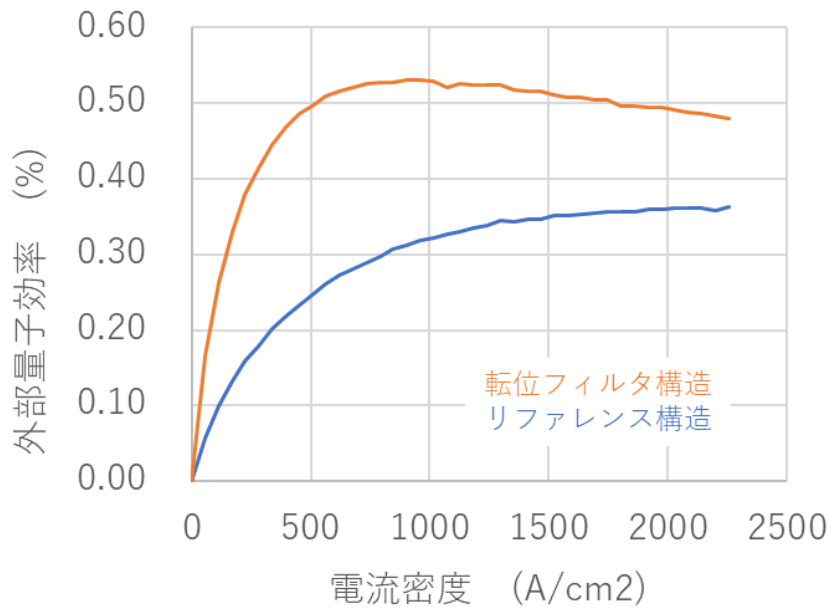


図3-18 転位フィルタ構造及びリファレンス構造における外部量子効率比較

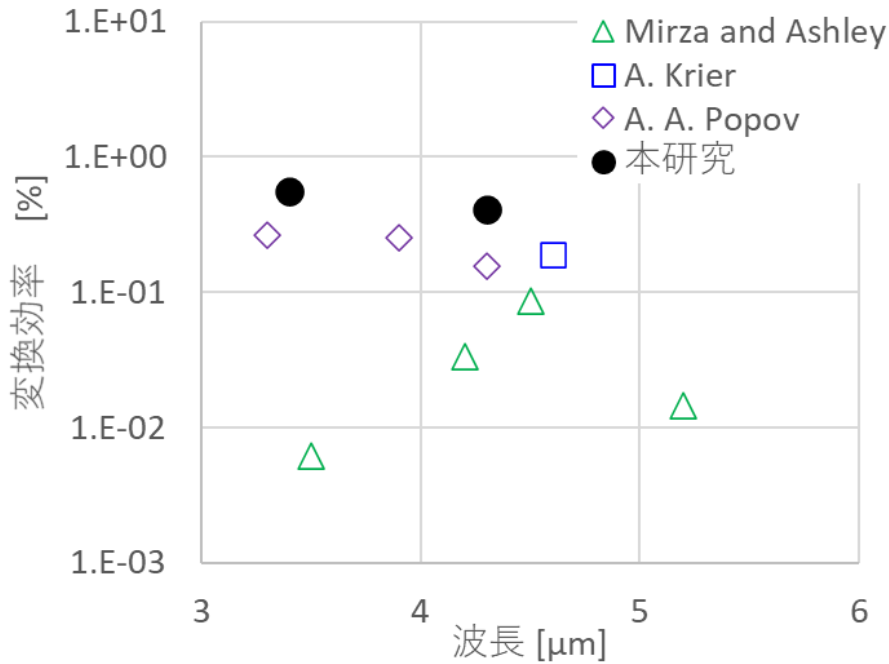


図 3-19 中赤外発光ダイオードの変換効率の比較

3-2-3 フォトダイオード性能の向上

前述の通り、発光ダイオードは電圧を印加することで発光層内のキャリア濃度を高め（キャリアを注入し）、その発光再結合により発生した光を外部に取り出すデバイスである。発光層内のキャリア濃度を高めることで、付随して欠陥性再結合、オージェ再結合もまた増加してしまうことが、発光ダイオード性能の制限要因となっていた。一方でフォトダイオードは、入射した光を受光層における光電変換によりキャリア（電子とホール）に変え、そのキャリアを内蔵ポテンシャルにより外部に取り出すため（光電流）、基本的にゼロバイアスでの動作を行う。従って、その性能指標であるダイオード抵抗 RA は、再結合要因の中でも、特に欠陥性再結合の、つまり転位の影響を大きく受けると考えられる。ダイオード抵抗 RA は、ゼロバイアス近傍の抵抗値であり、低電流の極限として、欠陥性再結合、つまり転位に律速される。本項では、転位フィルタ構造のフォトダイオード性能への改善効果の評価を行った。

図 3-21 に、転位フィルタ層を有する $Al_{0.09}In_{0.91}Sb$ ダイオードのダイオード抵抗 RA に関し、転位フィルタ層の Al 組成に対する依存性を示す (9.5~43%)。転位フィルタ層の Al 組成を 9.5 から 37% まで増すに従い、歪は $\varepsilon = 0.00\%$ から 1.49% に増加し、ダイオード抵抗は単調に増加の傾向を示した。一方で、Al 組成を更に 43% まで増加させると (歪量で 1.81%)、逆に RA が急激に低下する様子が観測された。これは、前述の逆格子マップの解析から示されるように (図 3-14 (b))、Al 組成を 37% から 43% に増加させたことで、転位フィルタ層に相当する回折ピークがぼやけ、格子緩和が始まっていることと整合する結果である。この格子緩和に伴って、転位フィルタ層近傍に新たな転位が生じ、欠陥性再結合が増加することで、抵抗が低下したと考えられる。

転位フィルタ層における歪による転位低減、つまりダイオード抵抗向上の程度を示すため、横軸を Al 組成に代えて、転位フィルタ層における弾性歪エネルギーとしたグラフを、図 3-22 に示す。転位フ

ィルタ層に蓄積される歪エネルギーの増加と共に、フォトダイオードの抵抗 RA は単調な増加の傾向を示し、歪エネルギーが 0.32 J m^{-2} を超えたところで、前述の通り急激な抵抗現象を示す。従って、この閾値を境に、 AlInSb 転位フィルタ層が完全に歪んだ状態から、新たに転位が導入されることにより格子緩和した状態へと移り変わると考えられる（臨界膜厚を超えた状態）。

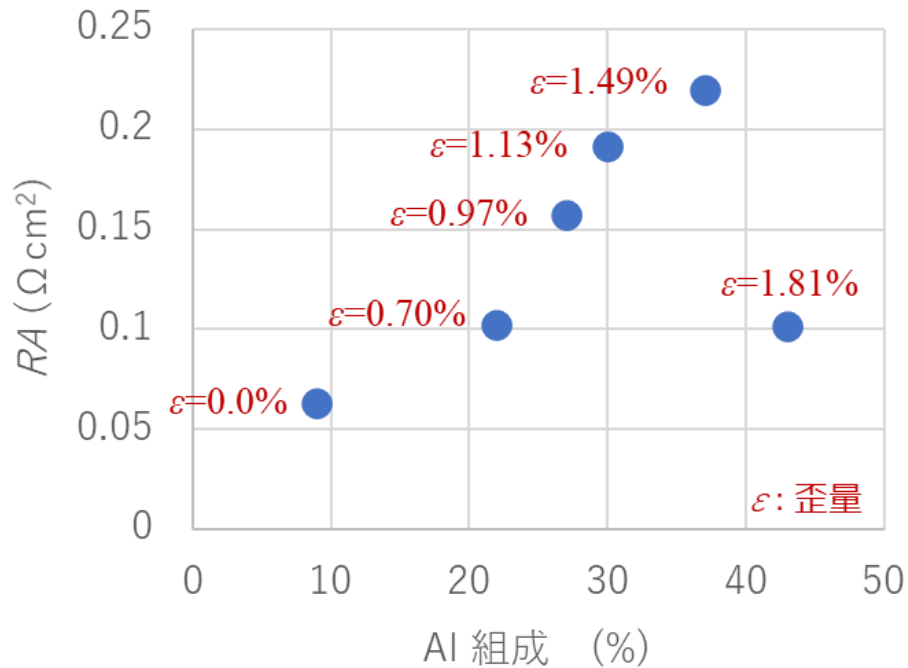


図 3 - 2 1 AlInSb ダイオードのダイオード抵抗 RA の転位フィルタ Al 組成依存性

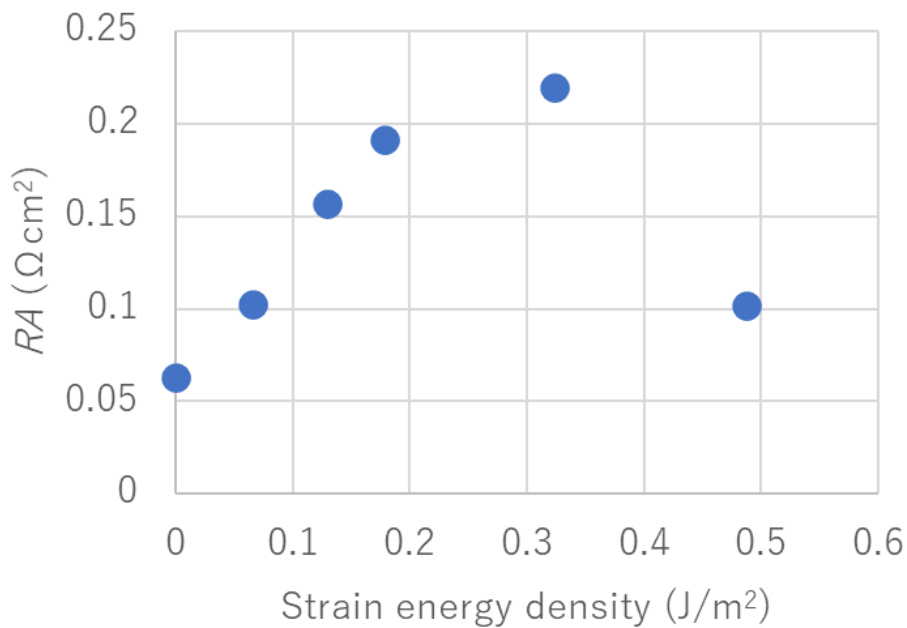


図 3 - 2 2 AlInSb ダイオードのダイオード抵抗 RA の転位フィルタにおける歪エネルギー依存性

続いて、複数の波長帯のフォトダイオードについて、転位フィルタ導入による効果の検証を行った。表3-3に、試作した AlInSb フォトダイオードにおける活性層、バリア層、転位フィルタ層の Al 組成を示す。従来の2層バッファ層構造(リファレンス)と転位フィルタ構造に関して、貫通転位密度 (TDD : Threading dislocation density) とダイオード抵抗 RA をまとめたのが表3-4である。前述の通り、活性層の Al 組成が高いほど、リファレンス構造における貫通転位密度は高い。これは、2層バッファ層 AlInSb/InSb の間の格子不整合により、新たなミスフィット転位/貫通転位が膜中に導入されたためと考えられる。転位フィルタ層を適用することにより、転位密度は $1/4.6 \sim 1/2.3$ 程度に低減していることを確認した。

またダイオード抵抗 RA に関しても、活性層の Al 組成が高いほど、抵抗が高くなる傾向が見られる。これは、Al 組成の増加(バンドギャップの増加)と共に活性層内の真性キャリア濃度が減少し、活性層内における再結合が減少するためだと考えられる。転位フィルタ層導入による効果に関しては、活性層の Al 組成が高いほど、抵抗増加率が高くなっており、転位低減の効果が大きいことが分かった。例えば InSb では1.5倍であるが、 $Al_{0.14}In_{0.86}Sb$ においては、3.3倍の抵抗向上が見られている。前述の通り、活性層中の再結合プロセスは、欠陥性再結合、発光性再結合、オージェ再結合の3つの和で与えられる。これらはキャリア濃度の1次、2次、3次の式で表されることから(第2章)、Al 組成の高い(真性キャリア濃度の少ない)活性層においては、欠陥性再結合が他の再結合を凌駕するようになり、その結果、転位低減によって、より高い抵抗増加率を示すと考えられる。

活性層	AlInSb薄膜のAl組成	
	バリア層	転位フィルタ層
0	0.18	0.26
0.05	0.23	0.30
0.09	0.30	0.33
0.14	0.34	0.37

表3-3 AlInSb フォトダイオードにおける各層の Al 組成

活性層		リファレンス	転位フィルタ構造
InSb	TDD (cm^{-2})	1.4×10^8	0.3×10^8
	RA (Ωcm^2)	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
$Al_{0.05}In_{0.95}Sb$	TDD (cm^{-2})	2.9×10^8	1.0×10^8
	RA (Ωcm^2)	9.2×10^{-3}	2.1×10^{-2}
$Al_{0.09}In_{0.91}Sb$	TDD (cm^{-2})	3.5×10^8	1.1×10^8
	RA (Ωcm^2)	3.1×10^{-2}	8.2×10^{-2}
$Al_{0.14}In_{0.86}Sb$	TDD (cm^{-2})	3.5×10^8	1.5×10^8
	RA (Ωcm^2)	2.2×10^{-1}	7.2×10^{-1}

表3-4 AlInSb フォトダイオードにおける貫通転位密度とダイオード抵抗比較

図3-23に、試作したAlInSb フォトダイオードの比検出能 D^* の比較を示す。実線が転位フィルタ構造、点線がリファレンス構造である。活性層のAl組成を0%、5%、9%、14%、と増加させるに従い、バンドギャップの増加により、吸収端波長は $7.5\mu\text{m}$ 、 $5.1\mu\text{m}$ 、 $3.8\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ へと変化する。比検出能のピーク値は、抵抗の増加を反映して、活性層のAl組成の増加と共に向上する。特に短波長側の $\text{Al}_{0.14}\text{In}_{0.86}\text{Sb}$ においては、転位フィルタ層の導入により1.6倍の高い改善効果を確認した (D^* が $1.4 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ から $2.25 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ へ向上)。

中赤外領域で室温動作する格子不整合系のフォトダイオードに関する先行研究は少ないが、例えば、本研究にて試作した、転位フィルタ層を有する $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ フォトダイオードは、 $4.3\mu\text{m}$ において $1.5 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ の比検出能を示すが、InAsSb系のフォトダイオード ($1.0 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$) に対して、1.5倍の性能を有する[15]。一方で、格子整合系を含めると、例えばGaSb基板上的InAs/InAsSbからなるタイプII超格子構造のフォトダイオードが、 $1.9 \times 10^8 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ という高い D^* を示しており[16]、現時点では、まだ性能は及ばない。

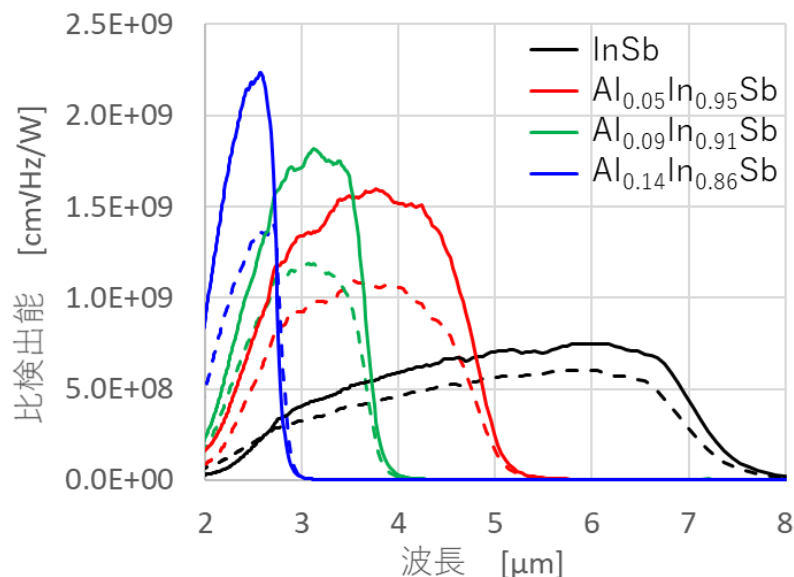


図3-23 AlInSb フォトダイオードの比検出能のAl組成依存性比較
(実線：転位フィルタ構造、点線：リファレンス構造)

3-3 界面転位の低減

3-3-1 抵抗の律速成分の分析

光デバイスの更なる性能向上の可能性を探るため、ダイオード抵抗の性能を律速する部位に関する分析を行った。分析にあたっては、ダイオード抵抗の逆数である単位面積当たりのコンダクタンス \bar{G} を用いた (式 (3-1))。コンダクタンスは、注入電流密度の印加電圧に対する微分で与えられる。また注入電流密度は、式 (3-2) に示すように、薄膜内部における総再結合レート R_{tot} を膜厚方向に積分することで得ることができる。ここで、モデルの前提として、受発光層においてキャリア濃度、従って再結合レートは、膜厚方向に均一になっていると仮定した。Sb系の材料における電子の有効質量が小さく、拡散長 $\sqrt{D\tau}$ は数 $10\mu\text{m}$ と長い。従って、数 μm 以下の受発光層においては、キャリア濃度は均一に

なっていると考える問題ないと考えた。分析モデルとして、二つの再結合過程が並行して発生するモデルを考察する。図3-24、3-25に分析に用いたモデルの模式図を示す（エネルギーバンド構造、及び断面構造）。2つの過程のうち、1つは活性層内部での再結合過程であり、活性層の膜厚と共に線形に増加する。また、もう1つは、活性層とバリア層との積層界面での再結合過程であり、活性層の膜厚がゼロの極限でも残る成分である。式(3-3)に示すように、単位面積当たりのコンダクタンス（再結合レート）を、この2つの和として表した。ここで \tilde{g}_{bulk} は受発光層における単位体積当たりのコンダクタンス、 $\tilde{G}_{barrier}$ は積層界面におけるコンダクタンスを示す。

$$\tilde{G} = \frac{1}{RA} = \frac{\partial J}{\partial V} \quad (3-1)$$

$$J = \int R_{tot} dz \quad (3-2)$$

$$\tilde{G} = \tilde{G}_{barrier} + \tilde{g}_{bulk} \cdot d \quad (3-3)$$

キャリアの再結合プロセス

$$\tilde{G} = \overset{\text{①界面起因}}{\tilde{G}_{barrier}} + \overset{\text{②バルク起因}}{\tilde{g}_{bulk}} \cdot \overset{\text{膜厚}}{d}$$

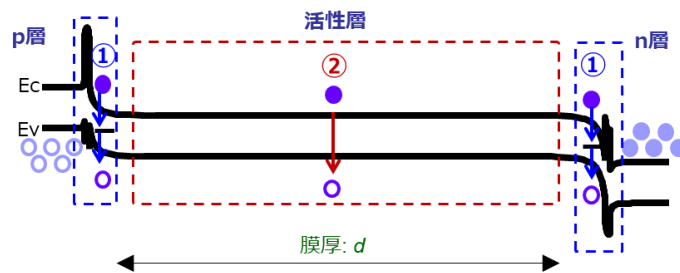


図3-24 コンダクタンス分析モデルとエネルギーバンド模式図の比較

ダイオード断面STEM像

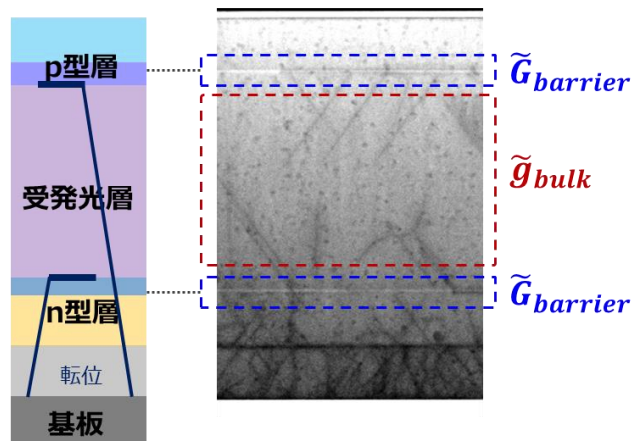


図3-25 コンダクタンス分析モデルと断面構造の比較

図3-26に、 $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ フォトダイオードに対する分析結果を示す。縦軸は単位面積当たりのコンダクタンス、横軸は活性層の膜厚である。リファレンス構造、及び転位フィルタ構造の両者共に、コンダクタンスは膜厚に対して線形に変化し、正の切片を持っており、モデルの振る舞いと良い一致を示す。また両者ともに、コンダクタンス全体の50%程度と、かなりの比率を、積層界面の成分(切片成分)が占めていることが分かった。

また両者の比較からは、転位フィルタ層の導入により、リファレンス構造に対して傾きと切片の双方が、大幅に減少する様子が見られた。切片、つまり積層界面の成分 $\tilde{G}_{\text{barrier}}$ は、 $6.67 \times 10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ から $2.33 \times 10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ に減少した(1/2.86倍)。この減少率は、 $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ フォトダイオード転位の低減率である1/2.9と同程度である。従って、この結果は活性層とバリア層の積層界面において、転位が失活要因として存在していることを示唆する。また、前述の発光ダイオードにおいて、転位が欠陥性再結合の主要因であったこととも整合する。

一方で傾き、つまりバルク成分 \tilde{g}_{bulk} に関しては、 $2.10 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-3}$ から $1.28 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-3}$ への減少にとどまっている(1/1.64倍)。界面成分との低減率の違いは、バルク部分と積層界面における再結合プロセスの違いによるものと考えられる。バルク部分においては一般に、欠陥性再結合、発光性再結合、及びオージェ再結合の3つの異なる再結合プロセスが存在する(第2章)。一方、積層界面においては、界面に閉じ込められた転位に起因する欠陥性再結合のみが寄与する。

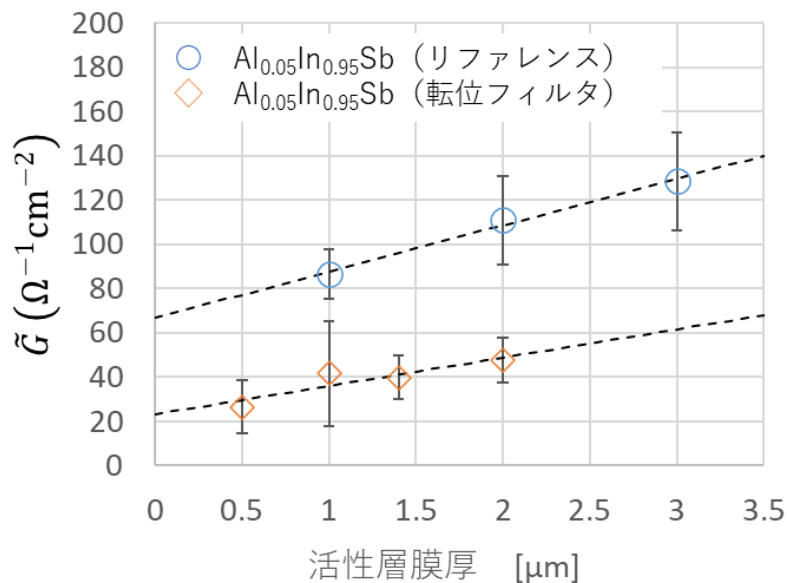


図3-26 単位面積当たりのコンダクタンスの活性層膜厚依存性

更に分析を行うため、バルク成分 \tilde{g}_{bulk} を以下の式のように分離する。

$$\tilde{g}_{\text{bulk}} = \tilde{g}_{\text{dis}} + \tilde{g}_0 \quad (3-4)$$

ここで \tilde{g}_{dis} は転位に起因するコンダクタンス成分、 \tilde{g}_0 は発光再結合とオージェ再結合に起因する成分である（点欠陥など、転位以外の欠陥性再結合も含める）。ここで \tilde{g}_{dis} が、 $\tilde{G}_{barrier}$ と同様に、転位フィルタ構造の適用により1/2.86だけ低減すると仮定すると、 \tilde{g}_0 は $8.4 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-3}$ と算出される。表3-5にその他のパラメータの一覧をまとめた。 \tilde{G} と RA は、活性層の膜厚が $d=2.0 \mu\text{m}$ の場合について計算した結果である。転位フィルタ層を導入することにより、単位面積当たりのコンダクタンス \tilde{G} を大幅に低減することができたが、それでもなお転位に起因する2つの成分である $\tilde{G}_{barrier}$ と \tilde{g}_{dis} がコンダクタンスの大部分を占めていることが分かる。例えば $2 \mu\text{m}$ 厚さの活性層を有するデバイスにおいては、転位フィルタ適用構造におけるコンダクタンスの界面成分は $2.33 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、バルク成分は $2.55 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ であり、界面における再結合が約半分を占めていることを示す。

パラメータ	$\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ リファレンス	$\text{Al}_{0.05}\text{InSb}_{0.95}$ 転位フィルタ構造
$\tilde{G}_{barrier}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	6.67×10^1	2.33×10^1
\tilde{g}_{bulk} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-3}$)	2.10×10^5	1.28×10^5
\tilde{g}_{dis} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-3}$)	1.25×10^5	4.37×10^4
\tilde{g}_0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-3}$)	8.4×10^4	8.4×10^4
\tilde{G} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	1.09×10^2	4.88×10^1
RA (Ωcm^2)	9.2×10^{-3}	2.1×10^{-2}

表3-5 AllnSb フォトダイオードにおけるコンダクタンスと抵抗のパラメータ
(リファレンス構造、及び転位フィルタ構造)

従って、薄膜中に存在する転位を低減することにより、更なるコンダクタンスの低減（抵抗の向上）を期待することができる。ここで、転位を完全に除去できた場合には、 $\tilde{G}_{barrier}$ と \tilde{g}_{dis} をゼロと置くことで、以下の式（3-5）を用いることにより、単位面積当たりのコンダクタンス \tilde{G} は $1.68 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ と算出される。従って、現状の転位フィルタ構造のコンダクタンス $4.88 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ に対して、更に1/2.9倍に低減できる（2.9倍に高抵抗化できる）可能性を示唆している。

$$\tilde{G} = \tilde{g}_0 \cdot d \quad (3-5)$$

前節で示したように、転位フィルタ構造を適用した $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Sb}$ フォトダイオードは、 $4.3 \mu\text{m}$ において $1.5 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ の比検出能を示していた。上記のように、転位の更なる低減によりダイオード抵抗の向上（2.9倍）を実現した場合には、期待される D^* は $2.5 \times 10^8 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ に及び（ $\sqrt{2.9}$ 倍）、前述のGaSb基板上のフォトダイオードを凌駕する。この結果は、フォトダイオードの材料としてのAllnSb系のポテンシャルを示す結果である。

3-3-2 バリア層界面における転位の低減

前述のコンダクタンスの解析から、AlInSb ダイオードにおいて、積層界面における転位に伴うコンダクタンス成分が、かなりの比率を占めることが分かった。また、断面 STEM 像からも、確かにバリア層の積層界面において、転位が閉じ込められていることが観測される (図 3-25)。

従って、活性層とバリア層の積層界面の転位を低減することで、更なるデバイス特性の改善が期待できる。具体的には、転位フィルタ層とは逆に、積層界面に蓄積される歪エネルギーを減らすことが、転位の閉じ込めを抑制し、コンダクタンスの低減、つまりダイオード抵抗の向上につながると考えられる。図 3-27 は、転位フィルタ層を有する $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ フォトダイオードについて、 RA のバリア層膜厚依存性を示す。この時、バリア層の Al 組成は 30%、転位フィルタ層の Al 組成は 27% とした。バリア層の膜厚が 40 nm から 10 nm にかけて、膜厚の減少と共に、 RA が増加する様子が観測された。更に膜厚を 6 nm、2 nm と減らした場合には、抵抗の急激な減少が見られた。これは、ドーピングされたワイドバンドギャップ層であるポテンシャル障壁の厚みが薄くなることにより、トンネル効果により、キャリアがバリア層を通過することで、抵抗が低下したと考えられる。このとき、バリア層の Al 組成は固定しているため (Al 30%)、歪 ε は一定である ($\varepsilon = 1.12\%$)。従って、バリア層膜厚を変えたことによる RA の向上は、歪量だけではなく、蓄積される歪エネルギーが影響していることを示唆する。

上記の仮説を検証するため、前述のサンプルに加えて、異なる歪量のバリア層を有するダイオードを試作し、評価を行った。バリア層の Al 組成として 20% と 37% とすることで、歪量が $\varepsilon = 0.59\%$ と 1.49% に相当する構造を試作した (バリア層の膜厚は 20 nm)。

図 3-28 に、バリア層に蓄積した歪エネルギーに対する、 RA の依存性を示す。弾性歪のエネルギーをパラメータとすることで、異なる歪量 ε を有する構造も同様の振る舞いを示し、歪エネルギーが低いほど、 RA が単調に増加する傾向を示す。(ただし、Al 組成と膜厚は、キャリアの熱励起やトンネルによる散逸を防げる程度の範囲)。以上から、転位を閉じ込める効果は、歪量や膜厚単独ではなく、歪エネルギーが決めていることを明らかにした。

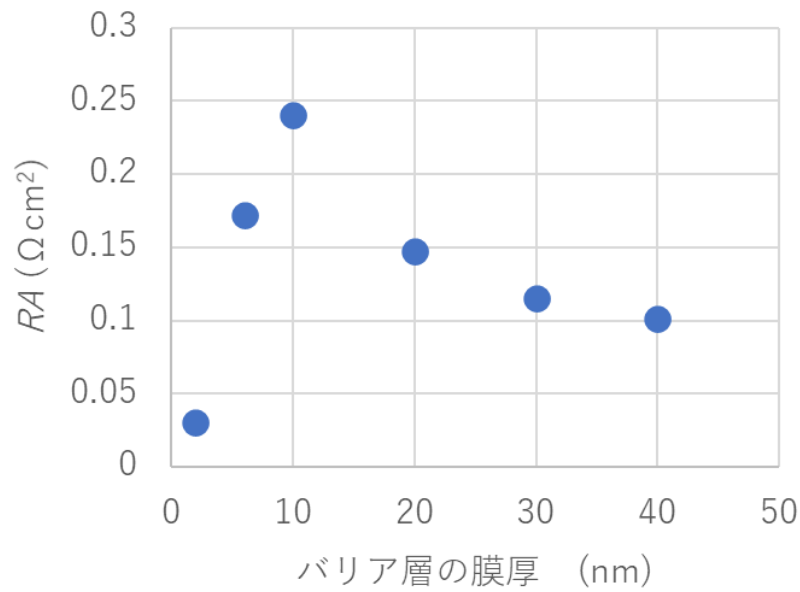


図3-27 AlInSb ダイオードのダイオード抵抗 RA のバリア層膜厚依存性

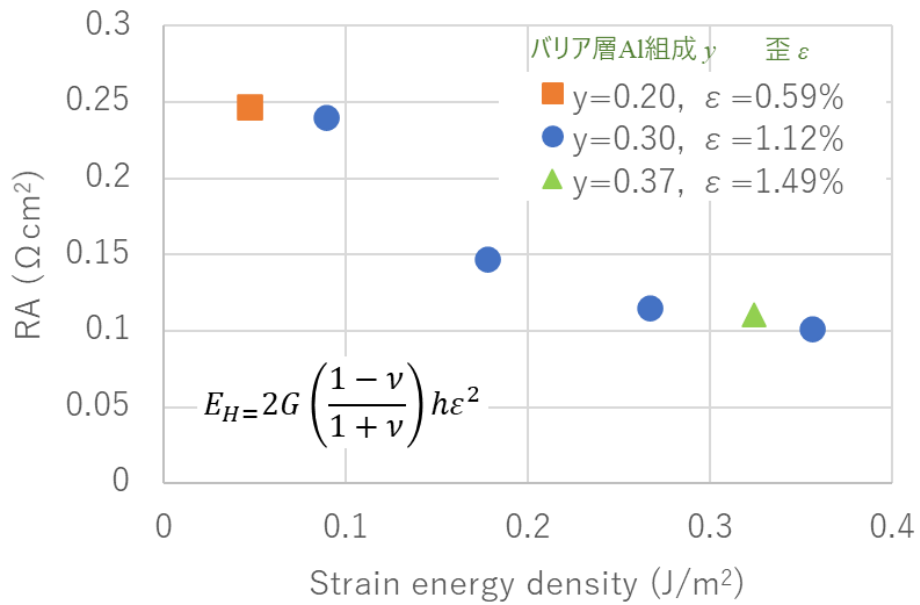


図3-28 AlInSb ダイオードのダイオード抵抗 RA のバリア層における歪エネルギー依存性

以上の検討の総括として、 $1\mu\text{m}$ 厚さの $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ からなる活性層、 20 nm 厚さの $\text{Al}_{0.27}\text{In}_{0.73}\text{Sb}$ からなる 2 層の転位フィルタ層、 10 nm 厚さの $\text{Al}_{0.30}\text{In}_{0.70}\text{Sb}$ からなるバリア層を有するフォトダイオードに対し、比検出能の評価を行った。図 3-29 に、リファレンス及び、上記の構造の比検出能 D^* の比較を示す。転位フィルタ層を適用したうえでバリア層の歪を制御した構造（実線）は、リファレンス（点線）に対し、1.8 倍の改善を示しており、 D^* は $3.3\mu\text{m}$ において $2.2 \times 10^8\text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ であった。

先行研究においては、 InAs フォトダイオードで、 $(4-5) \times 10^9\text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ ($3.3\mu\text{m}$) の高い値が知られている[15, 17]。しかしながら、単接合であるため抵抗値は数 $100\ \Omega$ 以下と低く、微小信号のセンシング用途には適さない（第 4 章）。高抵抗（ $100\text{ k}\Omega$ 以上）を有するフォトダイオードでは、 InAsSb 系のフォトダイオード（ $1.0 \times 10^9\text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ ）が知られているが、本研究結果はその 2.2 倍の性能が得られることを示した[15]。

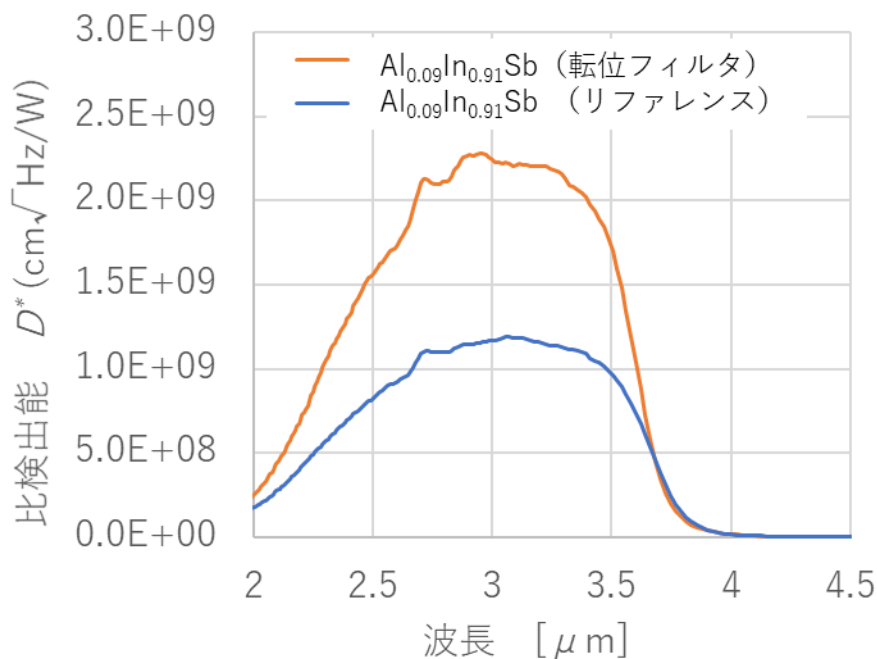


図 3-29 AlInSb フォトダイオードの比検出能の比較（リファレンス及び転位フィルタ構造）

参考文献

第3章

- [1] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- [2] T. S. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proc. Phys. Soc. B* 67, 775 (1954).
- [3] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93, 632 (1954).
- [4] A. Rogalski, K. Adamiec, and J. Rutkowski: *Narrow-Gap Semiconductor Photodiodes* (SPIE, Bellingham, WA, 2000).
- [5] A. Krier, and W. Suleiman, *Appl. Phys. Lett.* 89, 083512 (2006).
- [6] T. Ashley, A. B. Dean, C. T. Elliot, C. F. McConville, G. J. Pryce, and C. R. Whitehouse, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1761 (1991).
- [7] K. Ueno, E. G. Camargo, T. Katsumata, H. Goto, N. Kuze, Y. Kangawa, K. Kakimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2013, 52, p092202.
- [8] T. D. Mishima, M. Edirisooriya, N. Goel, and M. Santos, Dislocation filtering by $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ interfaces for InSb-based devices grown on GaAs (001) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 88, 191908 (2006).
- [9] M. Edirisooriya, T. D. Mishima, and M. B. Santos, Effect of Al composition on filtering of threading dislocations by $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ heterostructures grown on GaAs (001), *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1063 (2007).
- [10] Y. Shi, D. Gosselink, V. Y. Umansky, J. L. Weyher, and Z. R. Wasilewski, Threading dislocations in MBE grown AlInSb metamorphic buffers: Revealed and counted, *J. Vac. Sci. Technol. B* 35(2), 02B112 (2017).
- [11] A. Krier, H. H. Gao, V. V. Sherstnev & Y. Yakovlev, High Power 4.6 μm light emitting diodes for CO detection, *J. Phys. D*, 32, 3117-3121 (1999).
- [12] B. I. Mirza, G. R. Nash, S. J. Smith, M. K. Haigh, L. Buckle, M. T. Emeny, and T. Ashley, *Appl. Phys. Lett.* 89, 131110 (2006).
- [13] A. A. Popov, M. V. Stepanov, V. V. Sherstnev, Yu. P. Yakovlev, *Technical Physics Letters* Nov 1997, vol23, Issue 11, pp828-830 (1997).
- [14] B. I. Mirza, G. R. Nash, S. J. Smith, L. Buckle, S. D. Coomber, M. T. Emeny, and T. Ashley, *J. Appl. Phys.* 104, 063113 (2008).
- [15] E. Tournié, and L. Cerutti, *Mid-infrared Optoelectronics* (Woodhead publishing, United Kingdom, 2020).
- [16] J. Kim, H. Yuan, J. Kimchi, J. Lei, E. Rangel, P. Dreiske, and A. Ikhlassi, *Proc. SPIE* 10624, 1062412 (2018).
- [17] A. Rogalski, *Opto-Electron. Rev.* 12(2), 221 (2004).

第4章 ガスセンシング技術への応用

4-1 ガスセンサの動作原理

中赤外光域の発光ダイオード、及びフォトダイオードを用いて、ガスセンシング技術への応用検討を行った。図4-1に、ガスセンサの動作原理の模式図を示す。本章で検討するガスセンサは、非分散赤外吸収式 (NDIR: Non-Dispersive Infrared) ガスセンサと呼ばれ、赤外線光源、赤外線検出器、光路が主要な構成要素である。動作原理は以下のとおりである。光源から照射された赤外光は、検出対象のガスを内包する光路を経由し、バンドパスフィルタを透過して、赤外線検出器に照射される。従って、バンドパスフィルタにより狭帯域化された、特定の波長帯のみが赤外線検出器により検出される[1]。この特定の波長帯は、例えば二酸化炭素(CO₂)では4.3μm、炭化水素では3.3μmのように、検出対象のガスの吸収帯が用いられる。従って光路を透過する光は、それらの気体分子に吸収され、減衰するため、この減衰量からガス濃度を算出することが可能となる[2]。ここで、減衰量は以下に示すランバート・ベール則として知られる指数関数に従って減衰する(式(4-1))[3]。ここでAは吸光度、I₀は入射光強度、Iは透過光強度、εは吸収係数、cはガス濃度、lは光路長である。以降では、吸収係数としては、e(ネイピア数)を底とする式(4-2)の最右辺で定義されるε' = ε · ln10を用いる。

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cl \quad (4-1)$$

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon cl} = I_0 \times e^{-\epsilon cl \cdot \ln 10} \quad (4-2)$$

上述の動作原理に示す通り、ガスセンサにおいて重要な要素は、中赤外光源である発光ダイオード、透過光を検出するフォトダイオード、及び光源から検出器まで光を導く光路の3点である。基礎研究と異なり、技術を商業的に応用するためには、光デバイスを駆動し、信号処理を行う外部電子回路との整合性も重要なファクターとなる。以降でこの3つの要素につき、記述する。

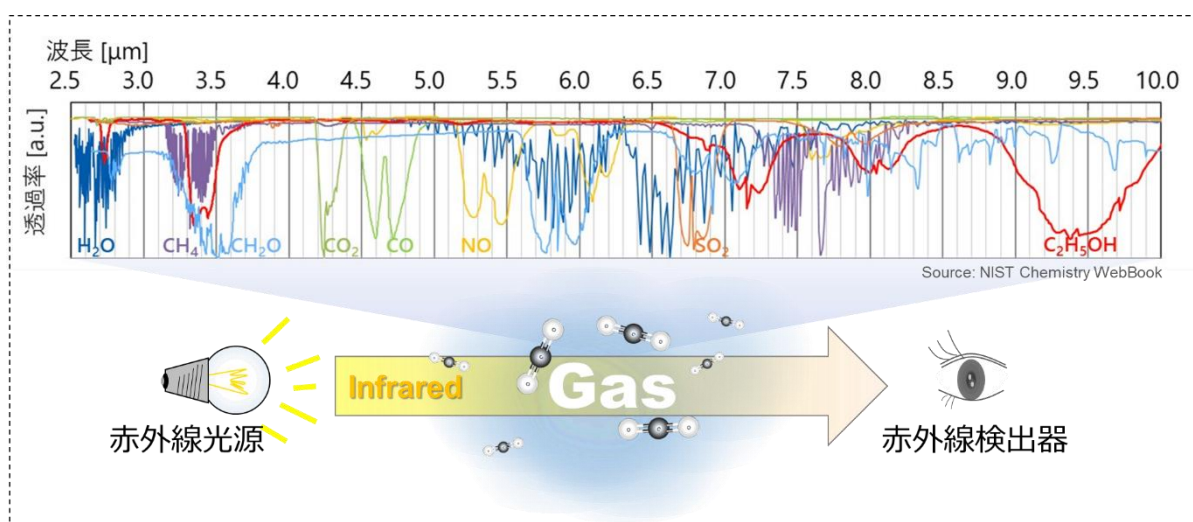


図4-1 ガスセンサの動作原理の模式図

4-2 発光ダイオード

4-2-1 発光ダイオードの設計

まず、図4-2(a)に発光ダイオードの注入電流に対する発光強度の依存性を示す。図4-2(b)は、量子効率の電流密度依存性を示す。前章での議論で示す通り、欠陥起因の再結合に起因する、低電流密度領域での効率の立ち上がりと、オージェ再結合に起因する、高電流密度領域での効率の低下が見られる。グラフから、注入電流密度として概ね300~1000 A cm⁻²程度の範囲が、デバイスを最適(高効率)に駆動することができる範囲であることが分かる。また図4-3に示す電流密度-電圧特性からは、駆動時において0.15 V~0.20 Vの順方向電圧降下が生じることが分かる。

発光ダイオードの設計においては、限られたチップ面積を有効に利用するために、また電流分布を均一にするために、複数のダイオードを形成し、それらを直列・並列に接続することが行われる。並列に接続する場合には、高い注入電流が必要となるものの、単接合であるために電圧降下は小さい。一方で直列に接続する場合には、注入電流は少ないが、多段接合となるために電圧降下が大きくなる。

ガスセンシング向けの発光ダイオード駆動回路では、低消費電力(電流)を実現するために高速での電流のオン/オフが必須であるが、駆動電流量が多いほどその設計は複雑になる。また中赤外の発光ダイオードは、前記の通り、一接合当たりの電圧降下は小さいことから、本検討においては、直列接続により注入電流を抑える設計を採用した。

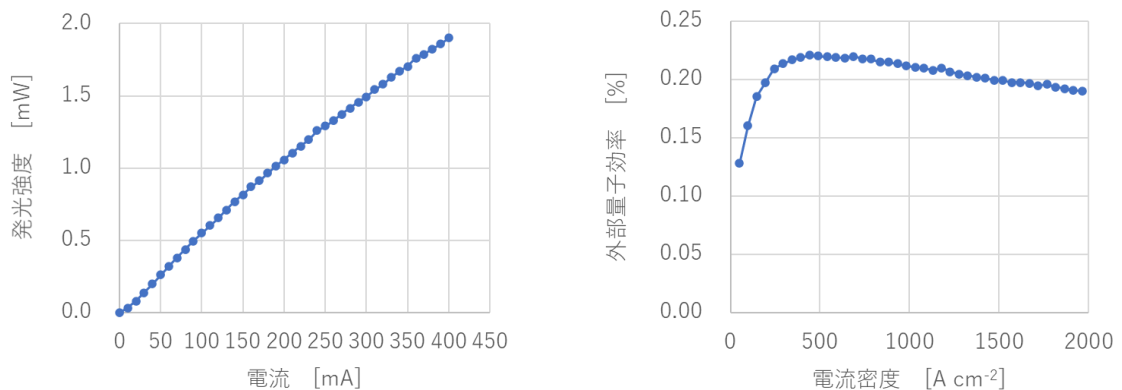


図4-2 発光ダイオードの(a)発光強度の電流依存性と、(b)外部量子効率の電流密度依存性

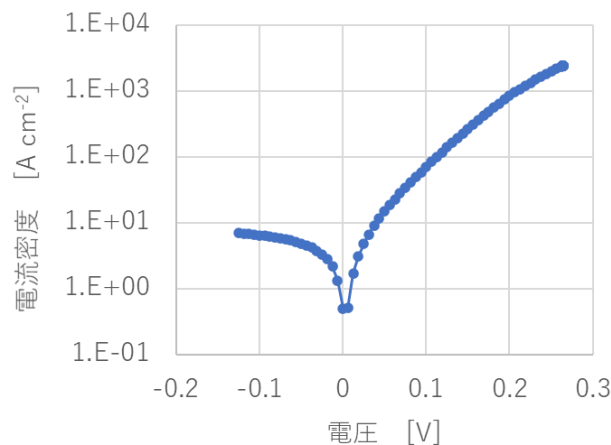


図4-3 発光ダイオードの電流密度-電圧特性

図4-4は、発光ダイオードのチップの外観写真を示す。本検討においては、発光ダイオードは、 $32\mu\text{m}\times 530\mu\text{m}$ の p - i - n 接合を8段、直列に接続して0.7mm角のチップに収めることで、100 mAの注入電流に対して、量子効率が最適となる 590 A cm^{-2} の電流密度での駆動を行った（この時、順方向電圧は1.35V）。また、図4-5は、発光ダイオードのパッケージ（PKG）の外観写真を示す。前述の発光ダイオードチップの裏面（GaAs基板側）を露出する形で、 $1.9\text{mm}\times 2.6\text{mm}\times 0.4\text{mm}$ の樹脂パッケージにより封止した。

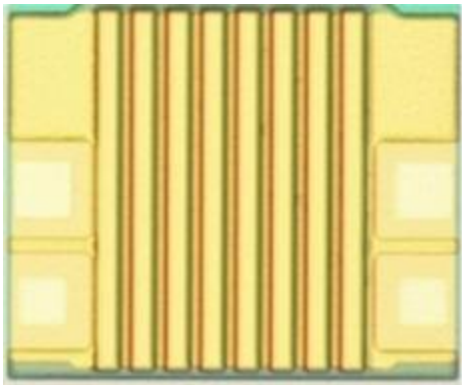


図4-4 発光ダイオードチップの外観写真

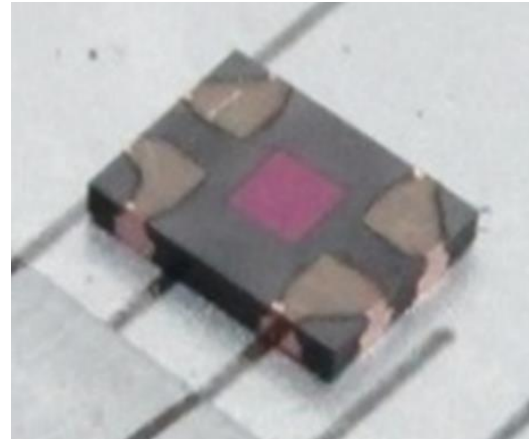


図4-5 発光ダイオードPKGの外観写真

4-2-2 中赤外光源の比較

図4-6、4-7はそれぞれ、従来型の光源であるタングステンランプと発光ダイオードについての非動作時、動作時の外観写真を示す。タングステンランプは熱型の発光デバイスであり、加熱されたフィラメント温度に応じた可視光から遠赤外の輻射光を放射する。一方で、発光ダイオードは量子型の発光デバイス、つまりキャリアの再結合過程に伴う発光であり、前章の通り、中赤外域の光のみを放射する。この発光メカニズムの違いから、両者の周波数特性は大きく異なる。

図4-8にランプ光源、及び発光ダイオードの信号出力のデューティ比依存性を、いくつかの駆動周波数に対して示す。デューティ比、つまりパルス駆動における通電時間の比率が高く、また周波数の低い領域においては、ランプ光源の信号出力はLEDを大きく凌駕する。逆に周波数が高く、デューティ比が低い領域においては、ランプ光源の出力は大きく低下し、デューティ比が0.1%以下の領域においては、事実上、利用することができない。これは、前述の通り、ランプ光源が熱型の光源であり、フィラメントの熱容量により温度上昇に対して時定数が存在することが原因であり、応答速度に限界が生じる。一方で、発光ダイオードの信号出力については、デューティ比に比例して線形に低下しており、ランプ光源のような急激な周波数特性の劣化は観測されなかった。

(φ3.2mm×6.3mm)

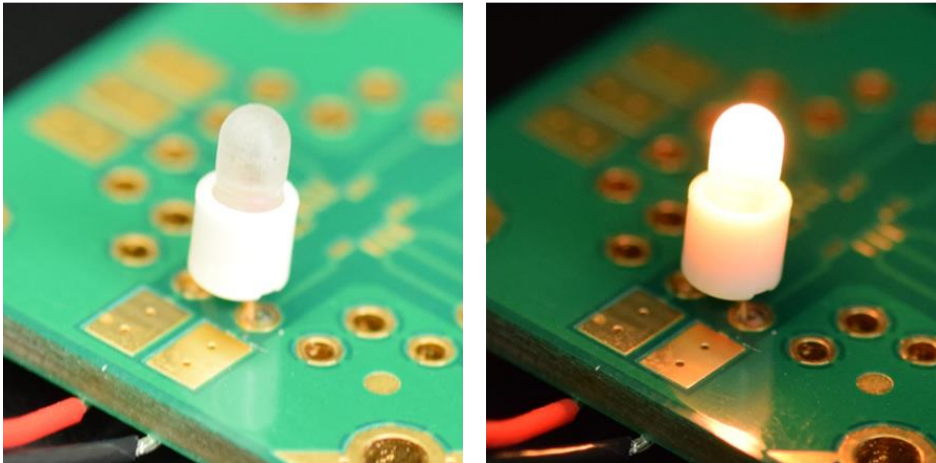


図4-6 非動作時、及び動作時のランプ光源の外観写真（カメラ/可視光）

(0.7mm×0.7mm)

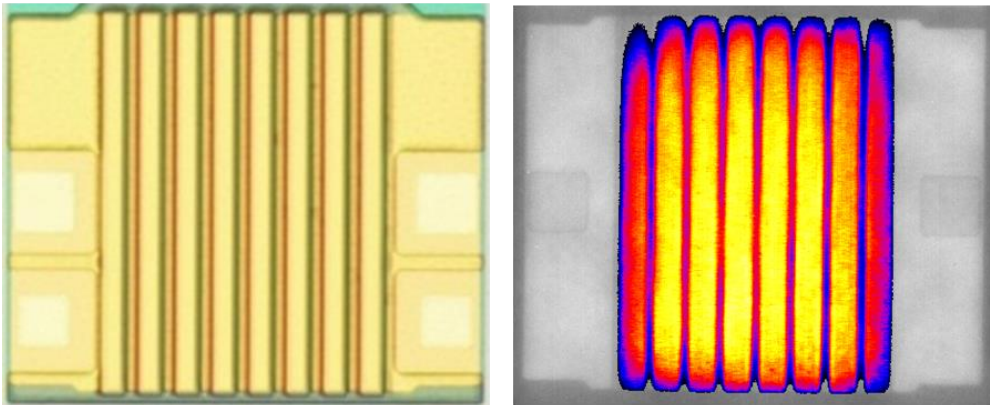


図4-7 非動作時、及び動作時の発光ダイオードの外観写真（カメラ/可視光、赤外光）

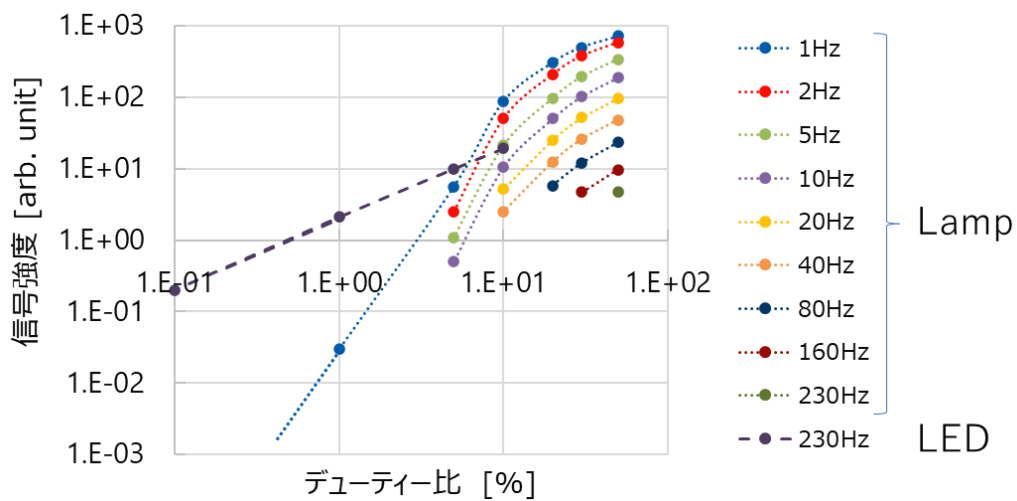


図4-8 ランプ光源、及び発光ダイオードの信号強度のデューティー比/周波数依存性

4-3 フォトダイオード

続いてフォトダイオードの性能を引き出すための設計について考察する。センサからの出力信号である光電流は、数 nA から数 100 nA 程度のごく小さな信号であるため、前置増幅回路により電流-電圧変換を行い、適切な振幅の電圧信号に変換する。次いで、必要に応じ、更に電圧増幅回路を介した上で、AD 変換回路により信号を読み取る。

ここで、センサとしての検出分解能を示す信号雑音比 (SNR: Signal to noise ratio) は、フォトダイオード固有の特性に加え、前置増幅器に起因するノイズもまた影響を与える。本節では、まずデバイス単独での SNR を考察し、次いで、センシング回路も含めた SNR の分析を行った。

4-3-1 デバイス単独での信号雑音比 (SNR) 分析

図 4-9 に、フォトダイオードセンサの信号、及びノイズの等価回路を示す。フォトダイオードは、赤外光の照射により、光電流 I_p を出力する。また有限の抵抗値 R_0 を有することから、絶対温度 T を用いて、式 (4-3) で表される熱ノイズ I_{n1} が生じる。従って、デバイスとしての SNR は、以下の式 (4-4) で表される。

$$I_{n1} = \sqrt{\frac{4kT}{R_0}} \quad (4-3)$$

$$SNR = I_p \times \sqrt{\frac{R_0}{4kT}} \propto I_p \sqrt{R_0} \quad (4-4)$$

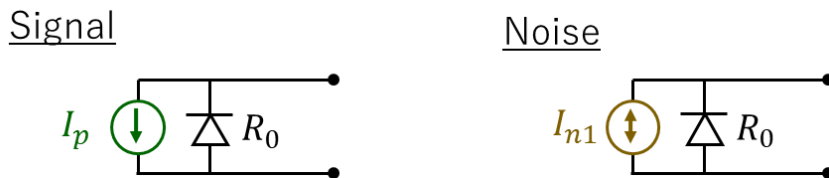


図 4-9 フォトダイオードセンサの信号、及びノイズの等価回路

ここで外部から一定の照射密度で赤外光を入射したときの、受光面積 A を有するセンサの特性について考察する (図 4-10 左側)。この時、センサの出力する光電流は受光面積に比例し、抵抗値は受光面積に反比例する (側面抵抗の影響が小さい場合を考察する)。従って式 (4-4) の通り、 $I_p \sqrt{R_0}$ で表されるセンサの SNR は、面積 A の平方根に比例する。

続いて、センサの受光面積を A に保ったまま、エリアを N 個に分割し、直列に接続する場合を考察する。センサの出力する光電流は、それぞれの受光面積に比例することから、 N 個のセンサはそれぞれ A/N に比例した光電流を出力する。また抵抗値はセンサ面積に反比例し (N/A)、更に N 個直列に接続されることから、 N^2/A に比例する。従って結果的に、デバイスとしての SNR は面積 A の平方根で表されることとなり、分割数 N に依存しない (図 4-10 右側)。つまり、センサの SNR に影響することなく、所望の抵抗値を設計することができることを示す。

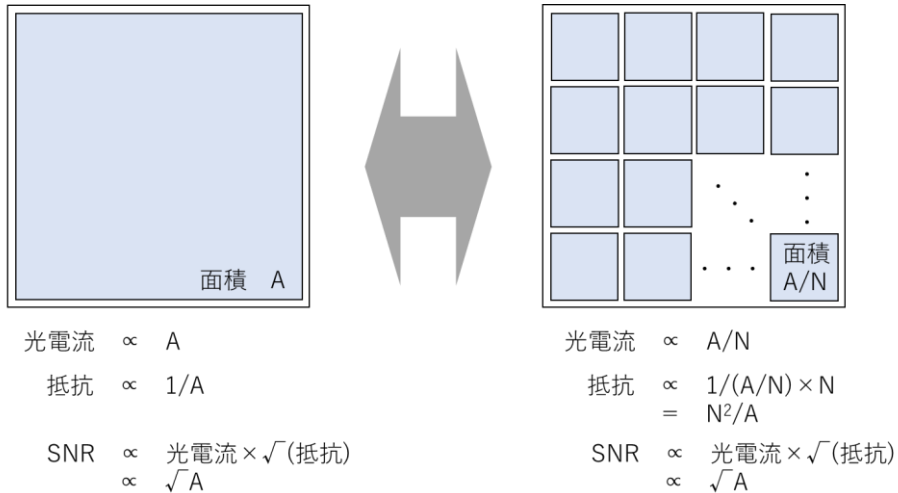


図4-10 受光面積の分割による光電流、抵抗、及びSNRの比較

4-3-2 センシング回路における信号雑音比 (SNR) 分析

次に、センシング回路も含めた SNR の分析を行った。この場合、読み出し回路自身の持つ回路ノイズのため、異なる振る舞いを示す。図4-11に、センサ出力の前置増幅回路の模式図を示す[4]。センサ抵抗 R_0 を有するフォトダイオードが、フィードバック抵抗 R_F を有する電流-電圧変換回路 (Transimpedance amplifier) に接続されている。フォトダイオードから取り出される光電流 I_p は、増幅回路の働きにより、出力端子において、信号 $V_{out} = R_F \times I_p$ を出力する。

$$V_{signal} = R_F \times I_p \quad (4-5)$$

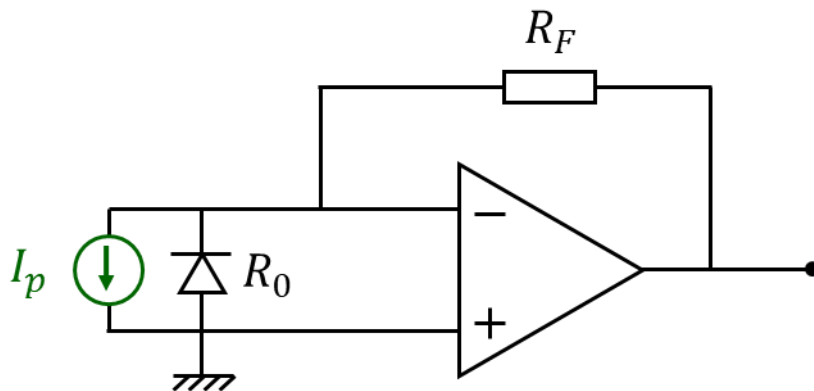


図4-11 前置増幅器を用いたフォトダイオードセンサの信号の模式図

続いて回路ノイズの分析を行う。図4-12に示すように、信号検出回路には、 I_{n1} 、 I_{n2} 、及び v_n という、3つのノイズ源が存在する。ここで I_{n1} は前述の通り、センサ抵抗 R_0 に伴う熱ノイズである。また I_{n2} はフィードバック抵抗 R_F に起因する熱ノイズ (電流ノイズ: 式 (4-6))、 v_n は増幅回路における演算増幅器 (operational amplifier) の入力換算 (電圧) ノイズである。これらのノイズ源は出力端子に

において、それぞれ $R_F \times I_{n1}$ 、 $R_F \times I_{n2}$ 、 $v_n \times (1 + R_F/R_0)$ の電圧ノイズを生成する。これらは互いに独立事象であり、従って、これらの二乗和平方根をとることにより、回路の出力ノイズは式 (4-7) のように得られる。ここで R_p は式 (4-8) で表される並列抵抗である。

$$I_{n2} = \sqrt{\frac{4kT}{R_F}} \quad (4-6)$$

$$V_{noise} = R_F \times \sqrt{4kT \left(\frac{1}{R_p}\right) + v_n^2 \left(\frac{1}{R_p}\right)^2} \quad (4-7)$$

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_F} \quad (4-8)$$

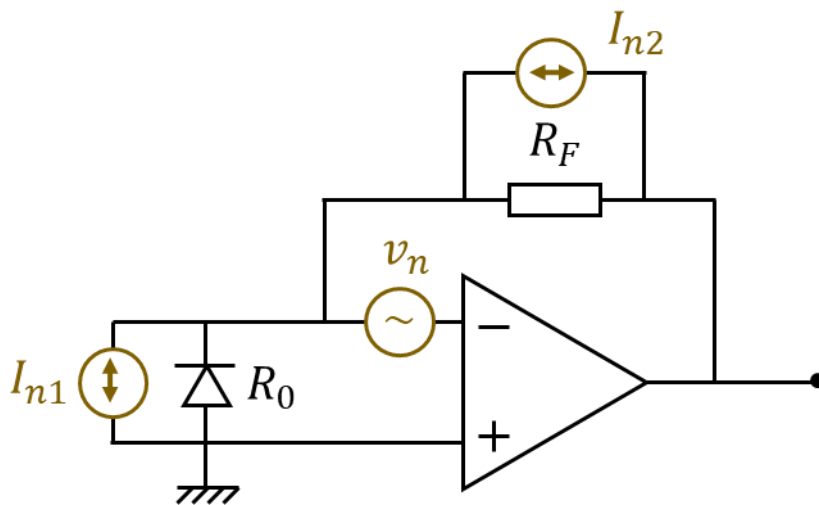


図4-12 前置増幅器を用いたフォトダイオードセンサのノイズの模式図

出力信号と電圧ノイズの比較 (式 (4-5) 及び (4-7)) から、信号雑音比 SNR として、式 (4-9) のように求められる。ここでフィードバック抵抗として $R_F \gg R_0$ とすることにより、 $R_p \approx R_0$ とすることができる。図4-13に、いくつかの前置増幅器の入力換算ノイズ値 v_n (100, 50, 20, 10, 5, 2 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$) に対する、規格化した SNR のシミュレーション値を示す。図から、入力換算ノイズ v_n が小さい場合には、センサ抵抗の広い範囲で、SNR は一定の値 (デバイス固有の値) を示す一方、 v_n が大きくなるに従って、特に低抵抗の領域において、SNR の大幅な劣化が見られる。これは式 (4-7) において、根号内の第1項で示されるデバイス固有の熱ノイズが R_0 の1次に反比例するのに対し、第2項で示される増幅回路のノイズが R_0 の2次に反比例することにより、低抵抗領域で第2項の影響が顕著になるためである。

$$SNR = \frac{V_{signal}}{V_{noise}} = I_p / \sqrt{4kT \left(\frac{1}{R_p}\right) + v_n^2 \left(\frac{1}{R_p}\right)^2} \quad (4-9)$$

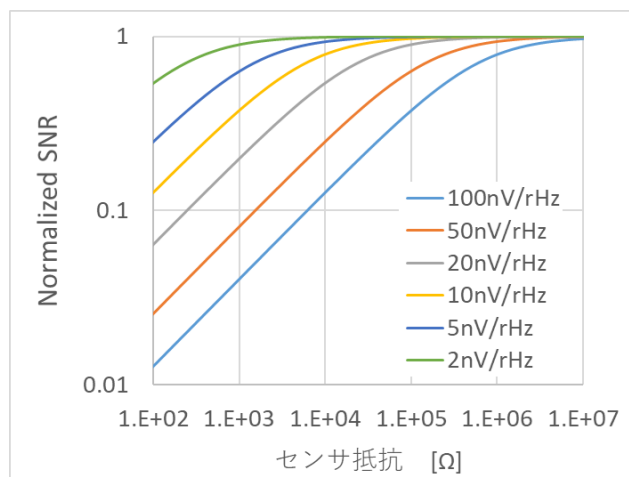


図4-13 前置増幅器の入力換算ノイズに対する規格化 SNR の依存性

4-3-3 フォトダイオードの設計

本研究においては、 $v_n=20\text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ を有する演算増幅器を用いた。この時、図4-13から、センサ抵抗 R_0 が概ね $100\text{ k}\Omega$ 以上で、SNR が一定値をとることが分かる。しかしながら、実際のデバイスの設計においては、センサ抵抗を無制限に大きくすることはできない。センサ内には、 $p-i-n$ 接合間を分離するための領域（素子分離領域）のような、光電流に寄与しない無駄なエリア（オーバーヘッド）が存在する。従って、抵抗値を増加させるために、受光面積の分割数 N を増加させる場合、このオーバーヘッドの比率が増加し、デバイス固有の SNR が低下する。また第2章で示した通り、フォトダイオードにおいて側面抵抗の影響は、特に素子面積に対する周囲長の比率が高い場合、つまり受光面積が小さくなるとときに顕著な影響を示すことから、SNR を低下する要因となる。

以上を勘案し、本研究においては、 $20\mu\text{ m}\times 20\mu\text{ m}$ の $p-i-n$ 接合を 396 段接続した構造を用い、 0.7 mm 角のチップに収めた（図4-14）。また図4-15には、フォトダイオードのパッケージ（PKG）の外観写真を示す。チップ裏面を露出する形で、 $3.0\text{ mm}\times 3.0\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$ の樹脂パッケージにより封止した。更にガスセンシング用途として、二酸化炭素（ CO_2 ）による強い吸収の見られる、 $4.3\mu\text{ m}$ 帯の中赤外光のみを透過させるため、外付けのバンドパスフィルタを搭載した。

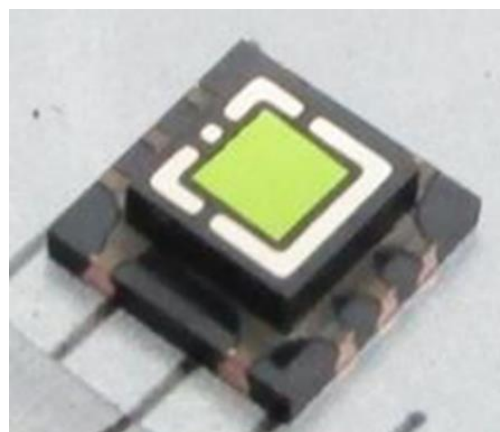


図4-14 フォトダイオードチップの外観写真 図4-15 フォトダイオード PKG の外観写真

4-4 ガスセンサの構成

続いて、前述の発光ダイオード、フォトダイオードを用いて、ガスセンサの試作を行った（スウェーデン Senseair 社の評価モジュールを使用）。図4-16は、赤外吸収式のガスセンサの外観写真、及び要素部品の関連図である。2.7cm×2.0cm×1.2cm サイズの筐体内に、発光ダイオード、フォトダイオード、及び駆動/信号処理回路を収めた。発光ダイオードは、駆動回路の高速のパルス電流により、赤外線パルスを発する。光路を通過した赤外線によりフォトダイオードが出力する光電流信号は、信号処理回路にて、駆動パルスと同期した信号を抽出することで、高分解能の透過光量の測定を行うことができる。発光ダイオードからは、光路を通過しない光（リファレンス光）も併せて取得することで、環境温度や光量変動の影響を抑制した。また筐体内には、高反射のミラーを複数配置し、多重反射を用いて光路を折り返すことによって、2本指に収まる程度のモジュールサイズでありながら、約8cmの光路長を確保した。

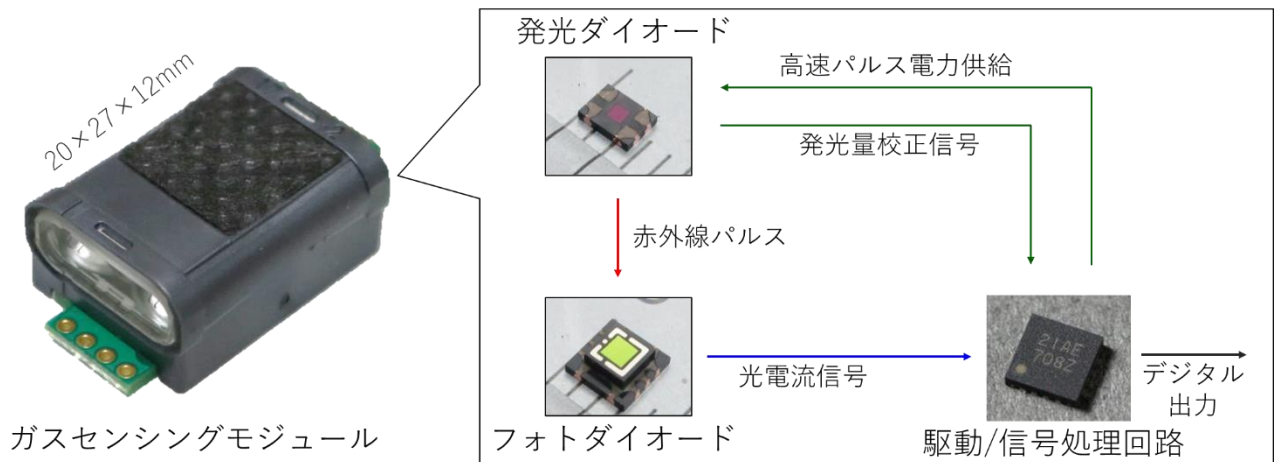


図4-16 ガスセンサの外観写真、及び要素部品の関連図

4-5 ガスセンサ性能

試作したガスセンサは、高速動作可能な半導体光デバイスの特徴を生かし、発光ダイオードに対して注入電流 100 mA、通電時間 0.2msec、0.1 %のデューティー比で間欠駆動させることで、平均消費電流 0.1 mA で動作を行った。これは、ランプ光源を用いた従来型のガスセンサに対して、1/100 以下の消費電力に相当する。図4-17に、試作した CO₂センサの規格化信号出力の時間変化を示す。二酸化炭素 (CO₂)濃度の階段状の変化に対し(0 ppm, 400 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm)、濃度に応じた応答を示していることが分かる。また図4-18に示す通り、規格化信号強度の CO₂濃度に対し、減衰による単調な振る舞いを示すことが確認できた。図中の式と曲線で示す通り、最小二乗法によるフィッティングを行った結果、測定値は前述のランバート・ベール則にオフセット項を加えた形で良く近似された。ここでフィッティングにおける CO₂濃度に対する係数 $3.46 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ は、CO₂に対する中赤外光の吸収係数に相当すると考えられる。この値を光路長 8 cm で割ることにより、単位長さ当たりの吸収係数として、43.3 %/%/cm が得られた。この値は、FTIR を用いて、実験環境における空気 (CO₂濃度 ~ 600ppm) の透過率を評価して得られた値と良い一致を示した (図4-19)。

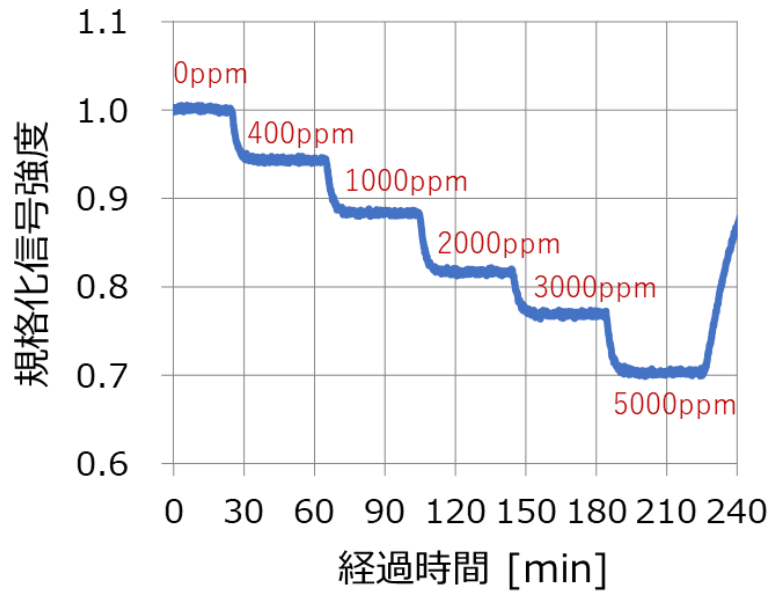


図4 - 17 規格化信号強度の CO₂濃度に対する応答特性（経過時間依存性）

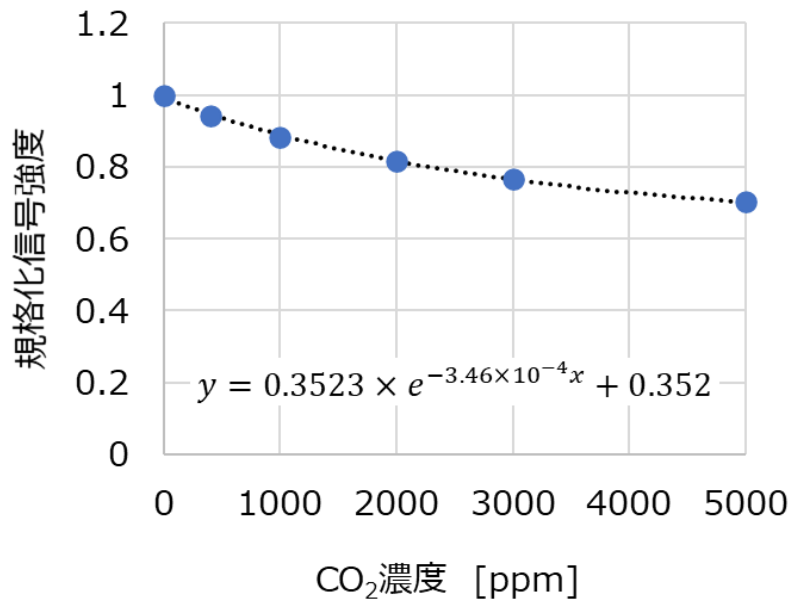


図4 - 18 規格化信号強度の CO₂濃度依存性

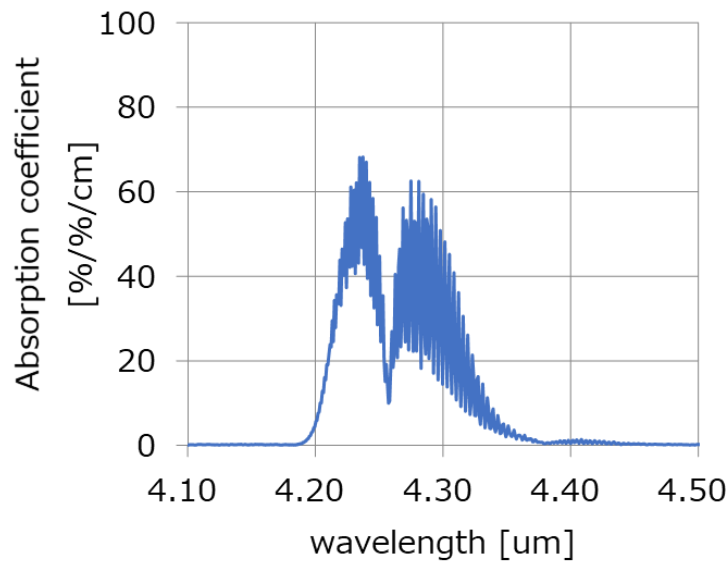


図4-19 二酸化炭素の吸収スペクトル (FTIRによる見積値)

しかしながら前述のオフセット項の存在のために、試作したガスセンサのCO₂濃度に対する感度は、 $1.43 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ と、吸収係数から期待される値($3.46 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$)に対し、1/2.4と大きく低下する(例えば400ppmの濃度のCO₂に対して、規格化信号出力は5.7%減衰する)。この感度低下の原因は、フォトダイオードに入射した中赤外光の中に、CO₂が吸収しない波長帯の光が存在し、オフセット項となるためと考えられる。

図4-20は、CO₂濃度1000ppm環境下における、信号の時間揺らぎ(ノイズ)の頻度分布を示す。規格化信号の標準偏差として 7.2×10^{-4} であり、前述のガス感度($1.43 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$)を用いて換算することで、CO₂濃度の検出分解能は約5.0ppmであることを確認した($7.2 \times 10^{-4} / 1.43 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$)。

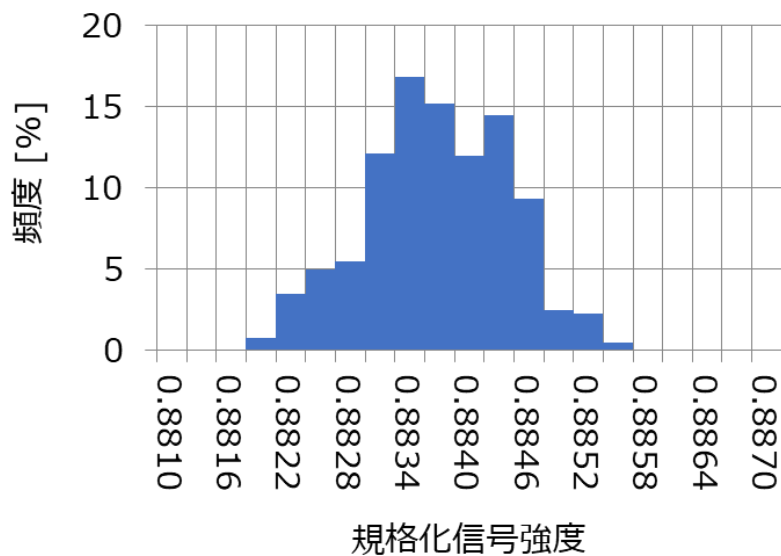

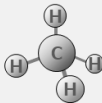
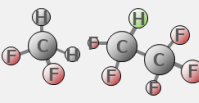
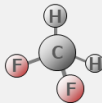


図4-20 規格化信号強度の時間揺らぎの頻度分布 (CO₂1000ppm環境下)

これまで CO₂ 検知向けのデバイスを用いたガスセンシング性能を評価してきたが、本技術は、光デバイスを構成する Al_xIn_{1-x}Sb 材料の Al 組成 x を変えることで、容易に炭化水素(3.3 μm)や一酸化炭素(4.6 μm)、酸化窒素(5.3 μm)等の検知向けデバイスに適用することができる。図 4-21 に、Al_{0.09}In_{0.91}Sb からなる発光ダイオード/フォトダイオード (3.3 μm) のペアを用いて、炭化水素系のガスで測定した検出分解能の一覧を示した。特に、代替フロン冷媒として利用が進んでいる R32 をはじめとする HFC (Hydrofluoro carbon) ガスに対しても同程度の分解能で検知可能であることを確認した。この代替フロンは特定フロンと異なり、オゾン層を破壊しないことから冷媒材料として広く用いられているが、その高い地球温暖化係数 ([5]) のため、大幅な排出削減が求められている [6]。本研究により開発したガスセンサは、こうした環境中の様々なガスを高精度で、且つ低消費電力でセンシングできる技術であり、今後、室内の CO₂ 濃度を指標とした空気質管理 ([7]) のほか、可燃性ガスや冷媒の漏洩検知等、様々な分野での活用が期待できる。

	二酸化炭素 CO ₂	メタン CH ₄	冷媒R410A CH ₂ F ₂ +C ₂ HF ₅	冷媒R32 CH ₂ F ₂
分子構造				
GWP 地球温暖化係数	1	25	2090	675
検出分解能 (RMS Noise)	10 ppm	26 ppm	25 ppm	20 ppm

GWP Source: IPCC (Fourth Assessment Report)

図 4-21 各種環境ガスに対する測定分解能

参考文献

第4章

- [1] E. G. Camargo, Y. Goda, O. Morohara, H. Fujita, H. Geka, K. Ueno, Y. Shibata, and N. Kuze, Proc. SPIE Vol. 10404, 104040R-1 (2017).
- [2] NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [3] P. Atkins, Atkins' Physical Chemistry, W. H. Freeman and Company, 2006.
- [4] J. Graeme, Photodiode amplifiers, McGraw-Hill Professional, 1996.
- [5] IPCC, IPCC Fourth Assessment Report, 2007.
- [6] 安藤利昭、モントリオール議定書キガリ改正への対応、立法と調査 2018. 4、No. 399.
- [7] A. Hesaraki, J. A. Myhren, and S. Holmberg, Sustainable Cities and Society 19, 165 (2015).

第5章 廃熱発電技術への応用

5-1 熱光起電力素子の構造と基礎特性

前章までに開発した技術をもとに、熱光起電力(TPV: Thermophotovoltaic)デバイスを試作し、評価を行った。図5-1に試作したTPVセルの薄膜構造の模式図、及びデバイスの外観写真を示す。薄膜構造に示す通り、基本的な構造はGaAs基板上の*p-i-n*接合であり、2.35 μm 厚の $\text{Al}_{0.09}\text{In}_{0.91}\text{Sb}$ からなる受光層を用いた。受光層のAl組成 $x=0.09$ は、バンドギャップで0.31 eVに相当し、数100 $^{\circ}\text{C}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$ の黒体輻射光に含まれる、中赤外光を捉えることができる。

*n*型半導体層中には、20nmの厚さを有する転位フィルタ層($\text{Al}_{0.31}\text{In}_{0.69}\text{Sb}$)を2層、備えることで、貫通転位を抑制する構造とした。図5-2のエネルギーバンド模式図に示すように、2層の転位フィルタ層の高Al組成(Al $x=0.31$)に起因するバンドオフセットに伴うポテンシャル障壁は、高濃度の*n*型ドーピング($7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)により抑制され、電子の伝導の妨げとはならないことを確認した(第3章のバリア層へのドーピング効果と同様)。またバリア層には、*p*型/*n*型の $\text{Al}_{0.31}\text{In}_{0.69}\text{Sb}$ からなる10 nmの薄膜を用いることで、それぞれ電子、ホールに対する障壁層として機能させると共に、界面における歪に起因する界面転位の閉じ込めを抑制した(第3章)。

この薄膜に対し、前述の加工プロセスを施すことにより、図5-3のデバイス外観写真に示すように、116 μm 角の*p-i-n*接合を23段直列に接続したパターンに加工し、0.7mm角の半導体チップに収めた。チップ面積に占める、*p-i-n*接合の被覆率(占有率)は63%である。半導体チップは、モールド樹脂を用いたパッケージ(PKG)技術により、チップの裏面(GaAs基板面)を露出させる形で、3mm \times 3mmのモールド樹脂パッケージ(PKG)に収めた。

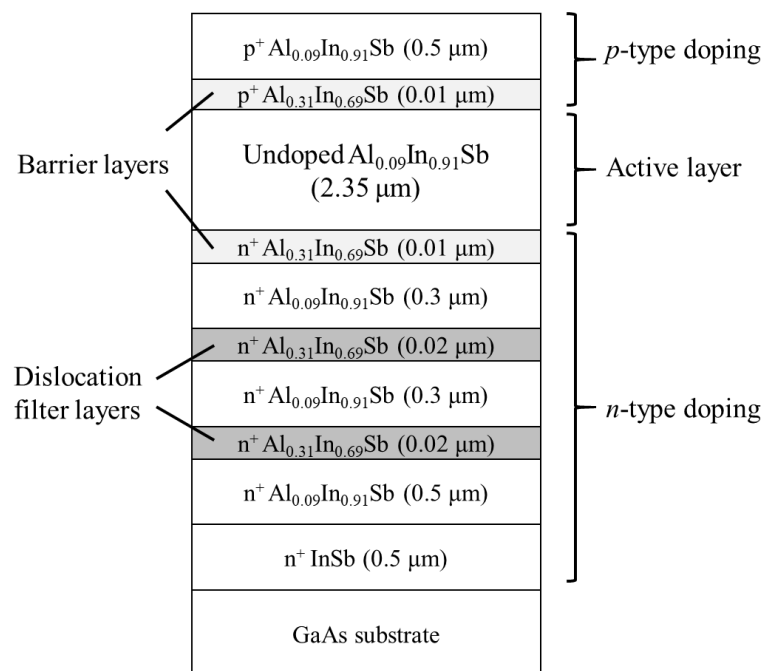


図5-1 TPVセル用薄膜構造の模式図

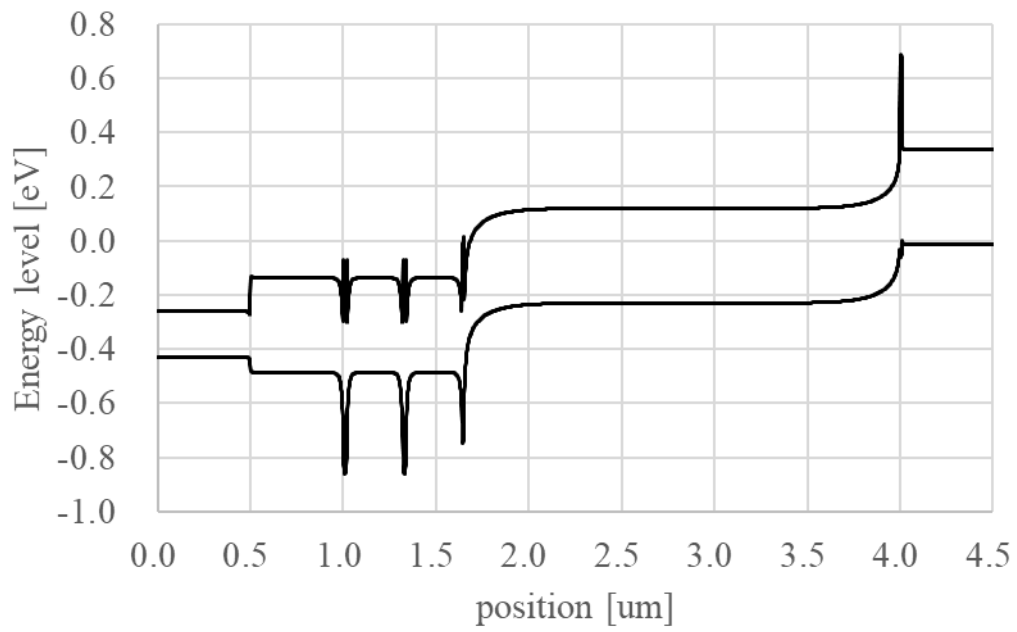
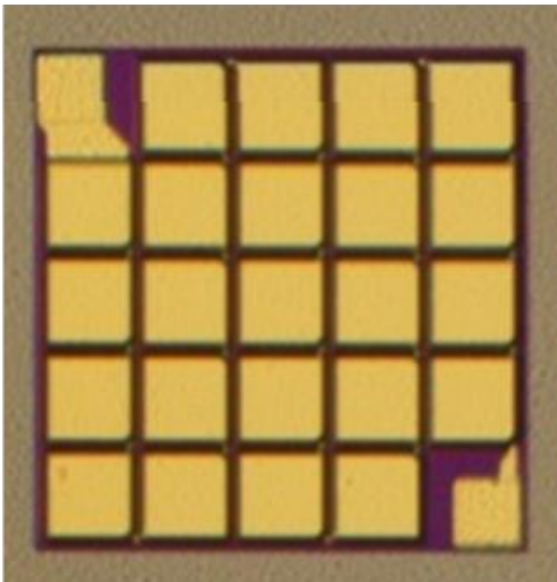


図5-2 TPVセル構造のエネルギーバンドの模式図

チップ外観



PKG外観

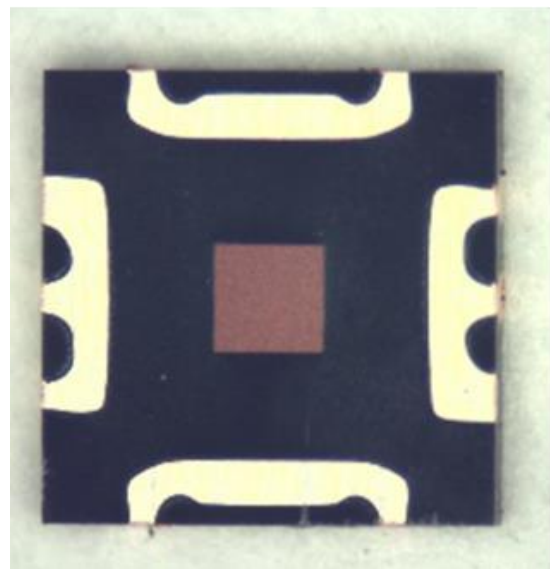


図5-3 TPVセルの外観写真 (PKG 及びチップ)

図5-4は、試作したTPVセルの室温における分光感度、比検出能スペクトルであり、図5-5は、外部量子スペクトルを示す。式(5-1)に基づいて算出した比検出能 D^* は、 $3.5\mu\text{m}$ において、 $3.5 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ という高い値を示した。外部量子効率 η_{ext} はピーク値で53%であり、チップ面積に占める $p-i-n$ 接合の被覆率(63%)と近い値が得られている。これは、TPVセルに照射された輻射光のうち、 $p-i-n$ 接合以外に入射した光は(例えば電極パッド部や、複数の $p-i-n$ 接合間の素子分離領域)、反射や散乱等によりTPVセル外に放出され、受光層で吸収されない。従ってこの結果は、パターン設計の最適化により、被覆率を増加させることで、外部量子効率を更に向上できる可能性を示唆する。

$$D^* = R_i \times \sqrt{\frac{R_0 A}{4kT}} \quad (5-1)$$

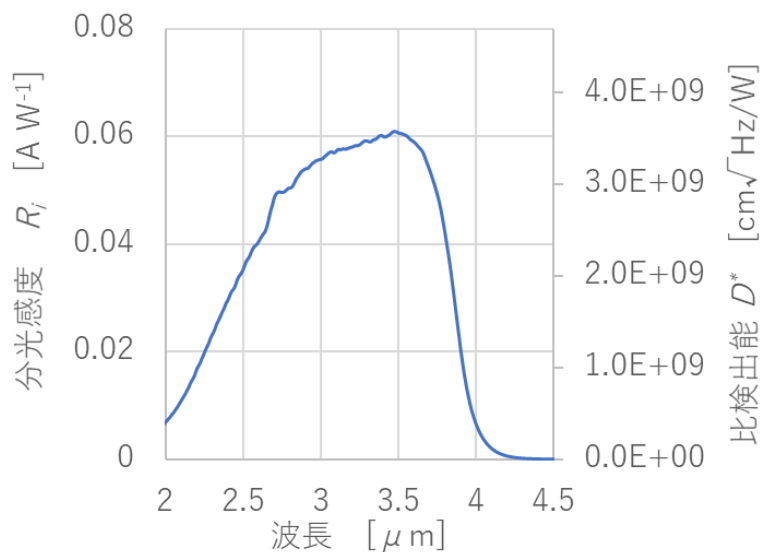


図5-4 AlInSb TPVセルの分光感度、比検出能スペクトル(室温)

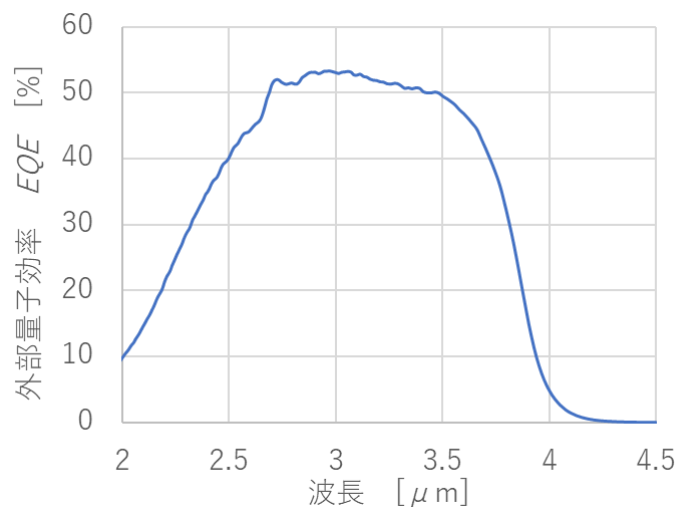


図5-5 AlInSb TPVセルの外部量子効率スペクトル(室温)

5-2 発電特性評価

図5-6に評価系の模式図を示す。黒体放射源として、CI Systems社製の点光源黒体炉SR-20-32を用いた。黒体炉から照射された赤外光は、Siレンズ(Edmund Optics社製)を介して、TPVセルに照射した。放射光のスペクトルによる違いを比較するため、黒体炉は700°C、及び1000°Cの2水準の温度に制御し、また光学系の途中に3.3 μm のバンドパスフィルタ(Thorlabs社製)を介して光を照射することで、単色光照射下における評価も併せて行った。照射エネルギーの測定は、校正されたサーモパイルを用いて行い、黒体炉とSiレンズ、あるいはTPVセルの相対位置を変えることにより、TPVセルに入射する照射エネルギーを0.07 W cm⁻²から、最大1.63 W cm⁻²まで制御した(1000 °Cの黒体放射)。

TPVセルの電気特性の測定には、キーサイト社製ソースメジャーユニットB2902Aを用い、2端子法により電流-電圧(I - V)特性の評価を行った。この時、黒体放射の照射によるデバイスの温度上昇を抑制するため、放射光を遮蔽するシャッターと電圧掃引時間の制御により、放射光の照射時間を100 msec以下に抑えた。

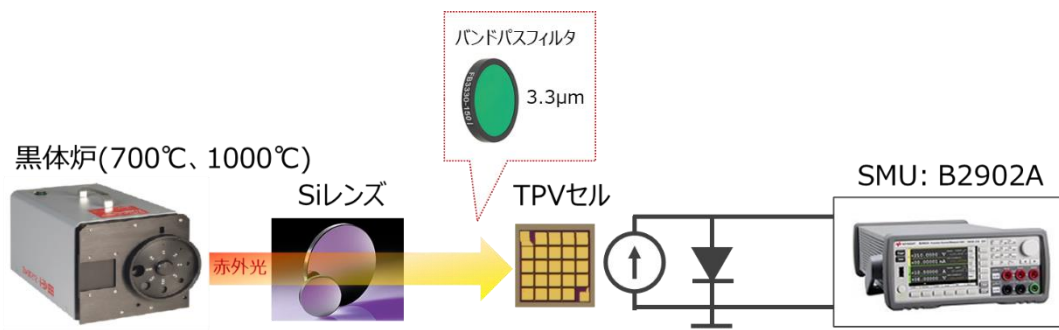


図5-6 TPVセルの評価系模式図

図5-7(a)に1000 °Cの黒体放射下における I - V 特性を示す(あわせて、(b)に1接合当たりの電圧に対する電流密度 J の図も示す)。照射エネルギー密度としては、0.07、0.29、1.63 W cm⁻²の3水準での評価を行った。増加させるに従い、短絡電流 I_{sc} (short-circuit current)、開放端電圧 V_{oc} (open-circuit voltage)共に増加が見られた。発電特性(電気光学特性)に関する、その他のパラメータは表5-1にまとめる。照射エネルギーの増加、つまり入射光子数の増加と共に、短絡電流 I_{sc} が線形に増加する様子が観測された。開放端電圧 V_{oc} もまた急激に増加し、形状因子(FF : Fill Factor)は0.25から0.33へ改善が見られている。 FF が0.25というのは、線形な I - V 特性を意味しており、欠陥の多いダイオードの特徴である。 I - V 特性が非線形になるにしたがって(ダイオード特性)、形状因子 FF は向上し、例えば、効率が40%を超える多接合GaInP/GaInAs/Ge太陽電池においては、集光下において $FF=0.85$ 以上の値をとることが知られている[1]。本研究で試作したAlInSbからなるTPVセルでは、照射エネルギー1.63 W cm⁻²において、形状因子が0.25から0.33までの改善は見られるものの、未だに、結晶欠陥の影響がデバイス特性を律速していることを示唆する。

チップの寸法(0.7 mm×0.7 mm)から、発電による単位面積当たりの出力エネルギー密度を算出すると、1.63 W cm⁻²の入射エネルギーにおいて、9.6 mW cm⁻²が得られた($P_{out}=4.75 \times 10^{-5}$ W)。この出力エネルギー密度は、AM(Air Mass) 1.5の太陽光照射下における、一般的なアモルファスシリコンからなる太陽電池(効率10%)の出力に匹敵する、比較的高い値である。しかしながら、照射エネルギー密度に対する比率、つまり発電効率では、0.59%とかなり低いことが分かった。

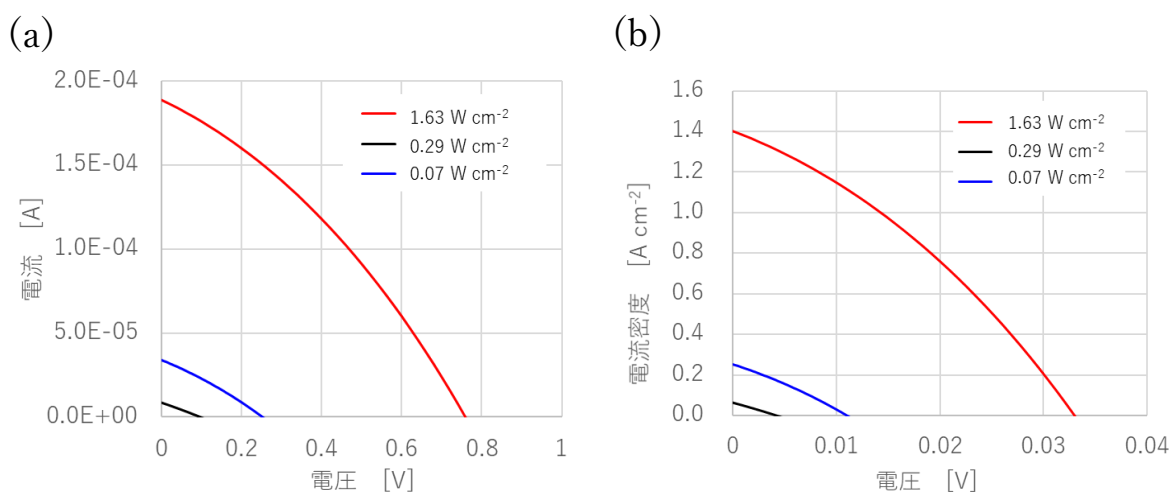


図5-7 1000 °Cの黒体輻射下における(a) I - V 、及び(b) J - V 特性

P_{in} [W]	I_{sc} [A]	V_{oc} [V]	P_{out} [W]	FF -	η [%]
3.56E-04	8.40E-06	9.50E-02	1.99E-07	0.25	0.0561
1.44E-03	3.40E-05	2.53E-01	2.48E-06	0.29	0.1721
8.00E-03	1.89E-04	7.60E-01	4.75E-05	0.33	0.5936

表5-1 TPVセルの発電特性の一覧

図5-8に、発電効率の入射エネルギー依存性を示す。入射光のスペクトルによる違いを評価するため、TPVに照射する入射光としては、700 °C、1000 °Cの黒体輻射に加え、3.3 μm の単色光を用いた。点線は、暗状態における電流-電圧特性から見積もった曲線であり、実験結果と良い一致を示している。特徴的な振る舞いとして、低照度の領域において、入射エネルギー密度に対して、効率が線形に増加する様子が観測された。この振る舞いは、線形な I - V 特性を示す領域で観測されており、前述の通り、結晶欠陥が特性を律速していることを示唆している。

また、発電効率を同じ入射エネルギーで比較した場合に、1000 °C黒体輻射、700 °C黒体輻射、3.3 μm 単色光の順に、発電効率が向上していることが分かる。1000 °Cに対して、700 °Cでは1.4倍、3.3 μm 単色光では6.3倍の改善効果が得られた。この原因はスペクトル効率の違いと考えられる。

図5-9に、TPVセルの分光感度曲線と、1000 °C及び、700 °Cの黒体炉から照射される黒体輻射スペクトルを比較したグラフを示す（理論値）。感度曲線から、TPVセルは2~4 μmの赤外光に対して感度を有することが分かる。黒体輻射スペクトルとの比較から、1000 °Cの輻射光のピークは、TPVセルの感度ピークとずれている一方で、700 °Cの輻射光のピークは、TPVセルと近づいていることが分かる。更に3.3 μmは、感度曲線の中心であり、最も効率よく、光吸収を行うことができる。従って、照射された赤外光のうち、TPVセルにて吸収される光の比率が増えることで、つまりスペクトル効率が良くなることで、変換効率の向上が見込めることが分かった。

スペクトル効率の改善には、まず、輻射スペクトルのピークに合わせた適切な材料を用いることが考えられる。先行研究で示されているように、黒体温度に応じて最適なバンドギャップが存在することから、Al組成制御により適切なAlInSb材料を用いることが一つの方法である[2]。また、他の方法として、熱源側の工夫により、輻射スペクトルを制御する方法が考えられる。例えば、YablonoVIC や、野田の提案する、フォトニック結晶技術やメタマテリアル技術のような、所望の波長の照射強度のみを向上させる波長選択光源の技術を用いることで、TPVセルの効率を大きく改善させることが可能である[3-5]。

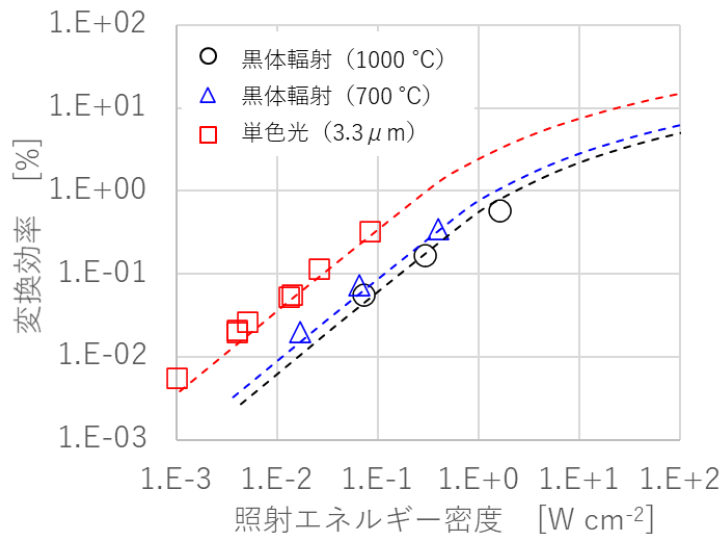


図5-8 TPVセル発電効率の入射エネルギー、依存性

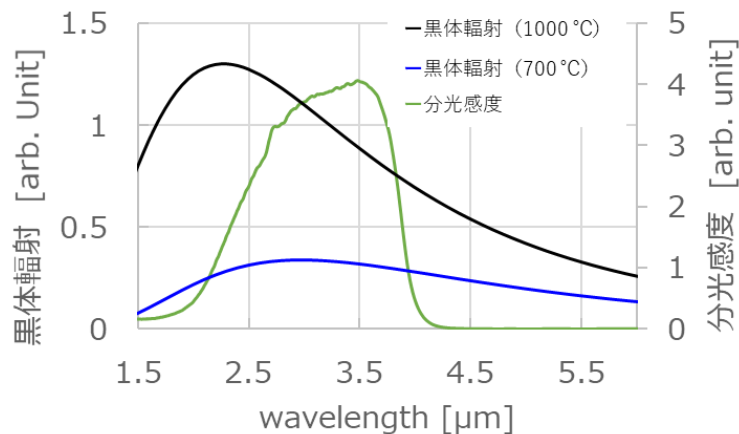


図5-9 黒体輻射（1000 °C、700 °C）及び分光感度スペクトル

5-3 AlInSb 系熱光起電力素子の性能限界分析

AlInSb ダイオード構造を用いた TPV セルにおける、更なる変換効率の改善可能性、性能限界を明らかにするため、前述のスペクトル効率の改善のほか、AlInSb の材料物性に伴う影響を検討した。前述の通り、変換効率は、TPV セルの暗状態での電流-電圧特性から推定することができる。また電流-電圧特性は、再結合パラメータ A 、 B 、 C を元に計算することができる。従って、AlInSb 材料において、これらのパラメータを明らかにすることが、現状を把握し、また性能限界を示すことにつながる。

本研究においては、以下に詳述する通り、AlInSb ダイオードの発光特性を元に、再結合パラメータの算出を行った。算出の手順は、以下のとおりである。

試作した TPV セルに対し、順方向電圧を印加することで、LED としての発光特性を評価することができる。ここで、その発光密度 L は、発光再結合係数 B 、キャリア濃度 n 、受発光層の膜厚 d 、及び光取り出し効率 η_{LEE} 、を用いて式 (5-2) のように書くことができる (発光密度はキャリア濃度の 2 次に比例)。

$$L = eBn^2d\eta_{LEE} \quad (5-2)$$

ここで、先行文献を元に、 B の値として $1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ を用いた [6]。また試作した薄膜構造から $d=2.35 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $\eta_{LEE} = 0.06$ を用いる。また発光測定より得られた、注入電流密度 $J=2036 \text{ A cm}^{-2}$ の駆動条件における出力エネルギー 3.2 mW (出力エネルギー密度 2.3 W cm^{-2}) を上式に代入することとで、キャリア濃度として $n=1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が得られた。一方、特にキャリア濃度の高い領域における電流密度の式 (5-3) に示すように、電流密度は、キャリア濃度の 3 次の項である、オージェ再結合により律速される [7]。従って、前述の電流密度 ($J=2036 \text{ A cm}^{-2}$)、キャリア濃度 ($n=1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を用いることで、オージェ再結合係数として、 $C=1.2 \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ が見積もられた。ここで得られた値は、同程度のバンドギャップを有する InSb や InAs で得られている値と同程度であることを確認した [6]。

$$J = e(An + Bn^2 + Cn^3)d \sim eCn^3d \quad (5-3)$$

再結合パラメータ B 及び C を用いて、電流-電圧特性の見積を行った。式 (5-4) を元に、いくつかの SRH 再結合パラメータ A に対して、電気特性のシミュレーションを行った結果を示す (図 5-10)。結果の比較から、試作した AlInSb ダイオードは、SRH 再結合パラメータ A として、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ の値を持つことを示した。これは寿命として、 $(0.5 - 1.0) \times 10^{-7} \text{ sec}$ に相当する。本材料系で類似の報告はないものの、ゲルマニウム Ge においては、貫通転位密度が 10^8 cm^{-2} から 10^9 cm^{-2} の領域において、 10^{-8} から 10^{-7} sec の値が報告されており、転位密度の低減と共に反比例して寿命が増加する振る舞いが報告されていることから、更なる転位低減により、再結合パラメータ A の低減が期待できる [8, 9]。

$$J = e\{A(n - n_i) + B(np - n_i^2) + C_{nnp}n(np - n_i^2) + C_{npp}(np - n_i^2)\} \times d \quad (5-4)$$

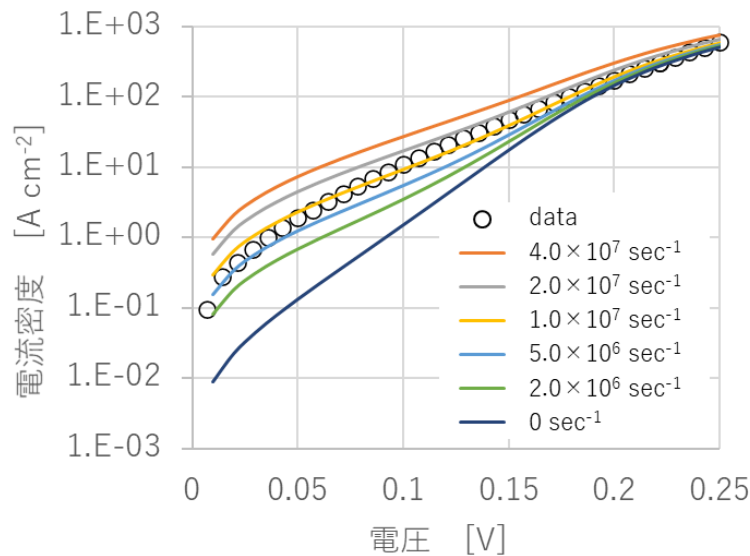


図5-10 電流-電圧特性の実測とシミュレーション値の比較

続いて、前述の電流-電圧特性を元に、発電効率の見積を行った。図5-11に発電効率の入射エネルギー依存性を示す。データは1000℃黒体輻射に対する測定値であり、複数の線は、前述の通りSRH再結合係数 A の違いであり、欠陥を減らすにしたがって効率が大きく改善する様子が観測された。以降で、効率を改善するための指針を示す。まず、現状の光学設計では、点光源とSiレンズを用いた実験評価系を用いているために、1000℃の黒体輻射の一部の光しか取り込めていない問題がある。1000℃黒体輻射で期待される照射エネルギー密度は 15 W cm^{-2} であるが、本評価系では 1.63 W cm^{-2} しか得られていない。従って、輻射光を全立体角（半平面）で取り込むことにより、図5-11から、現状では0.59%であるが、本来は1.2%までの効率が得られることが期待される。ここから、更に欠陥を低減することにより大きく効率が改善し、 $A=0 \text{ sec}^{-1}$ においては5%までの効率増加を見込むことができる。更なる改善の方向性としては、黒体温度に合わせたバンドギャップの制御や、前節で議論した波長選択光源などを用いたスペクトル効率の改善効果を組み合わせることが考えられる。

ここで、貫通転位密度を現状に対して、更に1桁、2桁と低減し、SRH再結合 A の低減するためには、本研究の薄膜内歪制御による転位の曲折、衝突を用いる手法に加え、異なる手法の導入も必要だと考えられる。候補の1つとして、(100)や(111)などの結晶軸に対して傾いた切り出された基板、オフ基板を用いる方法がある。オフ角を設けることで基板表面に導入される周期的なステップ構造により、刃状転位の形成を促進し、薄膜上部への転位の伝播を抑制する方法が知られている[10]。オフ基板を用いることにより、AlInSbのすべり面である(111)の等価面を、薄膜成長方向と垂直な方向に近づけることで、単位膜厚当たりの転位の対消滅を促進する方法が考えられる。またエピタキシャルラテラル成長(Epitaxial Lateral Overgrowth)や選択領域エピタキシー(Selective Area Epitaxy)のような、薄膜に対して、基板の結晶方位の情報を伝える領域を絞る方法が有効だと考えられる[11, 12]。これは、無転位のシリコン基板を実現したDash等の手法のように[13]、極狭い領域(面積)の種結晶を元に、大口径の無転位単結晶を成長させる方法と同様の原理であり、大きな転位低減が期待できることから、今後の課題である。

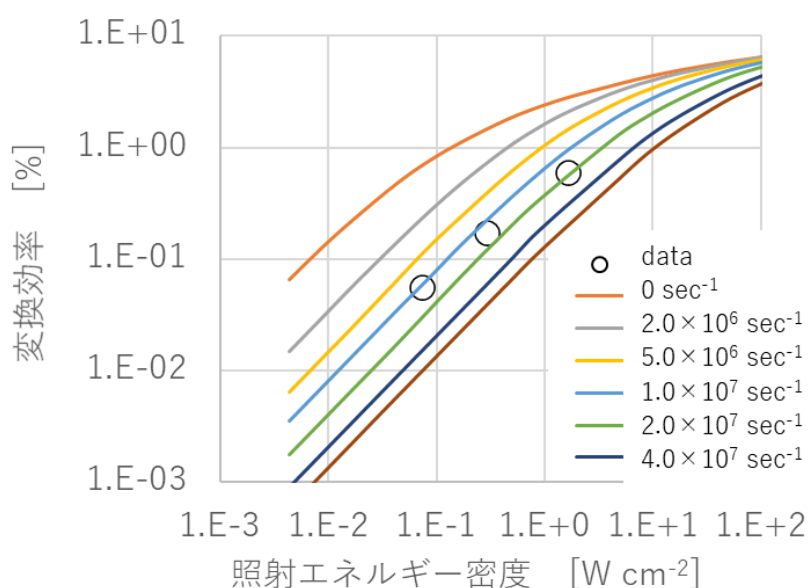


図5 - 1 1 1000 °C黒体輻射における発電効率の実測とシミュレーション値の比較

最後に、前掲の再結合パラメータ B と発光特性から得られたキャリア濃度 n について、その値の妥当性について検証を行った。妥当性検証には、本研究の特徴である、電子の有効質量の低い Sb 系材料で顕著な、Moss-Burstein 効果によるバンドフィリングの現象を利用した。まず、AlInSb 材料のバンドギャップ、電子・ホールの有効質量を元に、放物型のバンドを仮定する ($E_g=0.3175$ eV, $m_e=0.025$, $m_h=0.45$: 図5 - 1 2)。次いで、式 (5 - 5) 及び (5 - 6) を元にして、キャリア濃度を仮定したときの電子及びホールに対する擬フェルミ準位 E_{FC} 及び E_{FV} を計算する (図5 - 1 3) [14]。ここでは、価電子帯の最上部のエネルギーを 0 としており、また電子とホールの擬フェルミ準位 E_{FC} と E_{FV} が一致するキャリア濃度 $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ は、熱平衡状態におけるアンドープでの真性キャリア濃度である。続いて、得られた擬フェルミ準位を元に、電子濃度、ホール濃度、状態密度の積から得られる式 (5 - 7) により、発光スペクトルを計算することで、あるキャリア濃度 n で動作時の発光半値幅(FWHM: Full width at half maximum)を算出することができる。従って、この相関関係を用いることにより、発光ダイオードの発光スペクトルの実測から得られる半値幅を元に、動作状態におけるキャリア濃度を見積もることが可能となる。

$$n = \int dE D_n \frac{1}{1+e^{\beta(E-E_{FC})}} \quad (5 - 5)$$

$$p = \int dE D_p \frac{1}{1+e^{\beta(E_{FV}-E)}} \quad (5 - 6)$$

$$L \propto \int dE D \frac{1}{1+e^{\beta(E-E_{FC})}} \frac{1}{1+e^{\beta(E_{FV}-E)}} \quad (5 - 7)$$

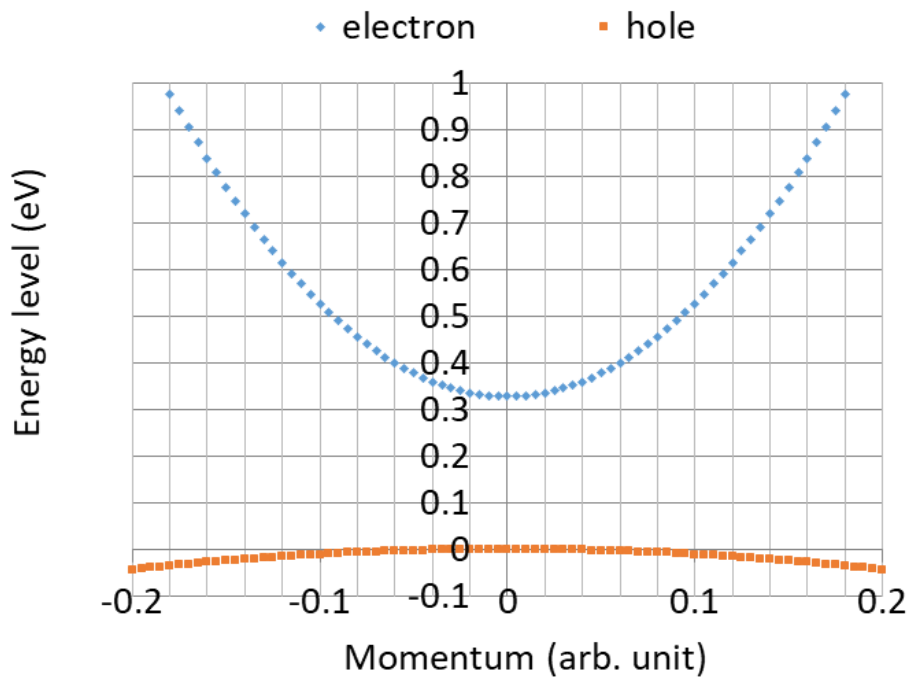


図5-12 AlInSbのバンド構造

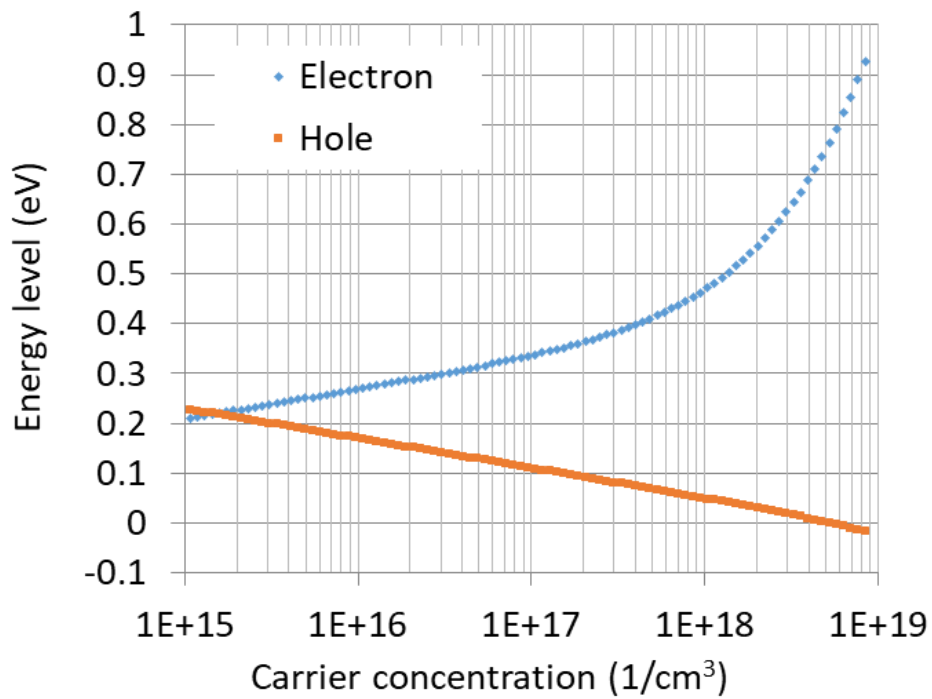


図5-13 キャリア濃度に対する電子/ホールの擬フェルミ準位

図5-14は、前述のシミュレーションから得られた、発光半値幅 FWHM のキャリア濃度依存性を示す。キャリア濃度が低い領域においては、半値幅は 47 meV に漸近している。これは室温における熱エネルギーの 1.8 倍(1.8kT)であり、一般的な発光ダイオードの室温における半値幅と一致する[15]。一方で、キャリア濃度が $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えたあたりから、半値幅は急激な増加傾向を示す。これは、キャリア濃度増加により伝導帯の縮退が始まり、より高エネルギー側の遷移が強くなるように、スペクトル形状が変化したためと考えられる。

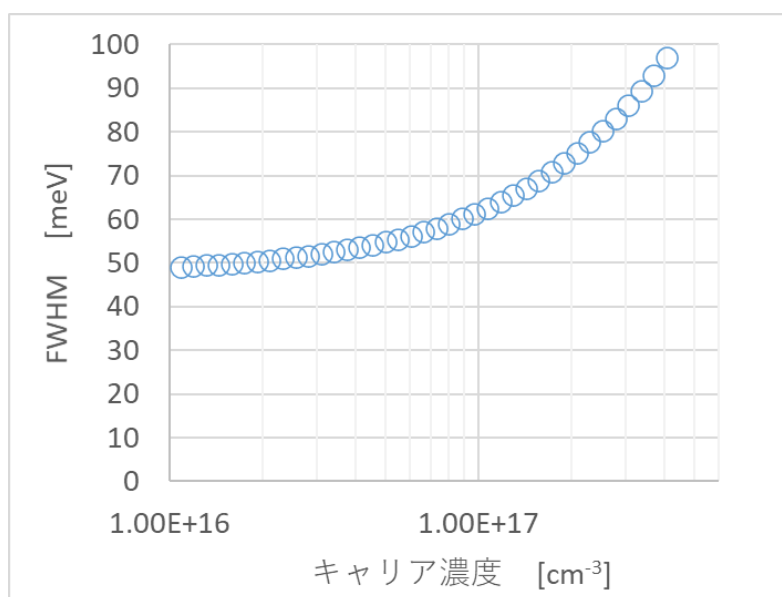


図5-14 キャリア濃度に対する発光スペクトル半値幅のシミュレーション値

前述の振る舞いを実験にて確認するため、TPVセル構造を元に、発光ダイオードを試作し、発光スペクトルの評価を行った。図5-15に、発光スペクトルの注入電流密度に対する依存性を示す。注入電流密度の増加と共に、発光強度の増加に加え、発光半値幅の増加が観測された。図5-16に、発光スペクトルから抽出された発光半値幅 FWHM の電流密度依存性を示す。電流密度が低い領域では、半値幅は 47 meV に近い値をとるが、注入電流密度が増えるとともに、半値幅が単調に増大する様子が観測された(発光スペクトルの分解能から、半値幅は $\pm 1 \text{ meV}$ の誤差を持つ)。図5-14と5-16の比較から、電流密度 $J=2036 \text{ A cm}^{-2}$ の動作時において、キャリア濃度は $n=(1.5 \pm 0.1) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と得られる。この値は、発光再結合係数 B を元に得られた値と同程度であり、本節における解析方法、結果の妥当性を示すものと考えられる。

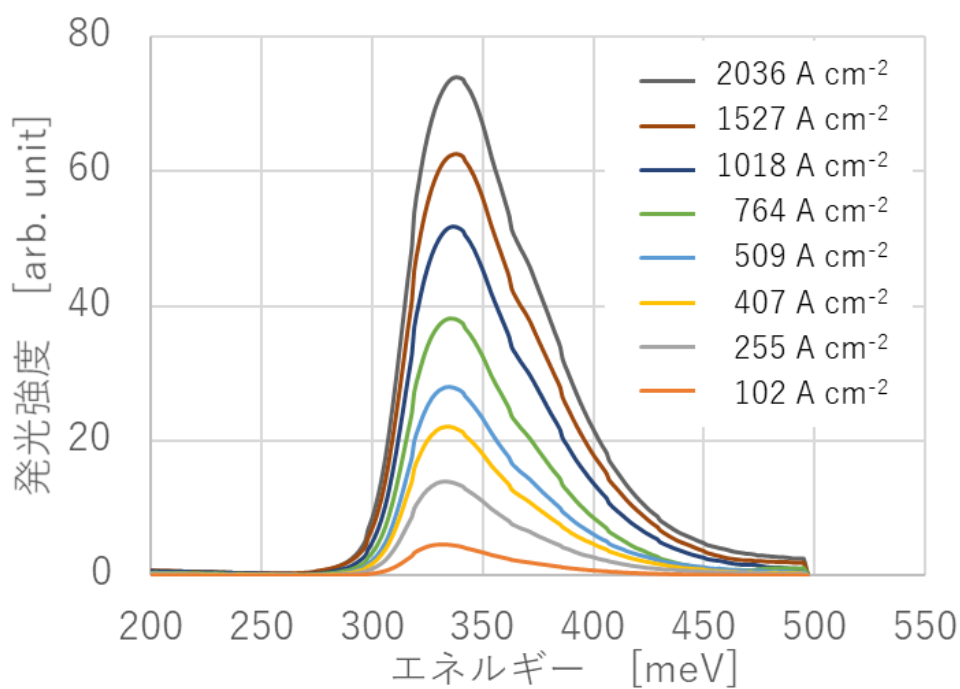


図5 - 1 5 AlInSb TPV 構造における発光ダイオード特性（注入電流密度依存性）

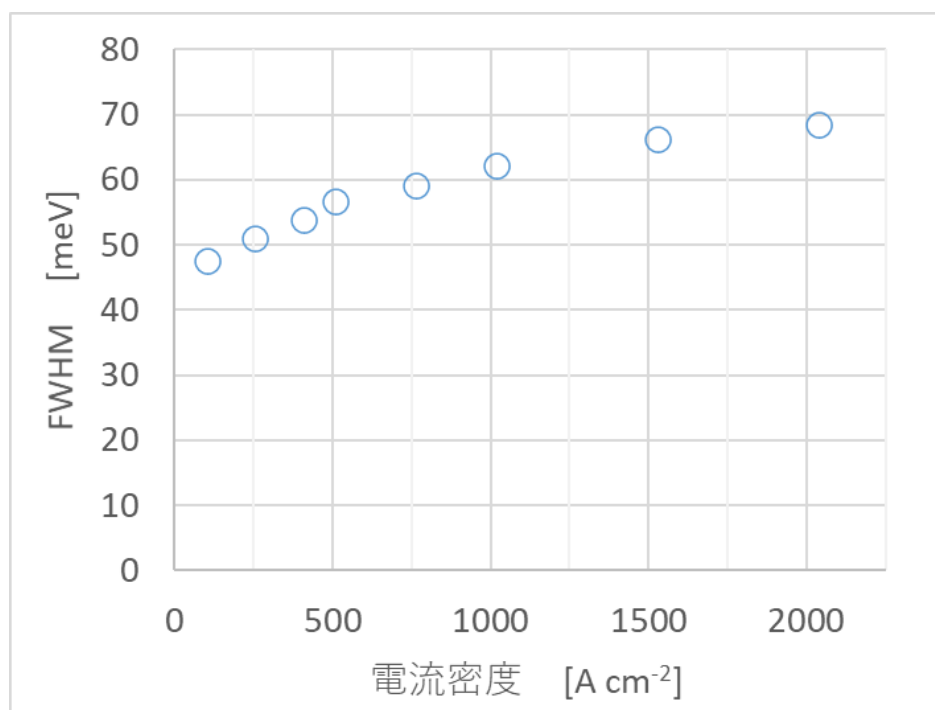


図5 - 1 6 AlInSb TPV 構造における発光半値幅 FWHM の電流密度依存性

参考文献

第 5 章

- [1] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, *Appl. Phys. Lett.* 90, 183516 (2007).
- [2] A. Krier, M. Yin, A. R. J. Marshall, and S. E. Krier, *Low Bandgap InAs-Based Thermophotovoltaic Cells for Heat-Electricity Conversion*, *J. Electron. Mater.* 45(6), 2826(2016).
- [3] Z. Omair, G. Scranton, L. M. Pazos-Outón, T. P. Xiao, M. A. Steiner, V. Ganapati, P. F. Peterson, J. Holzrichter, H. Atwater, and E. Yablonovitch, *Ultraefficient thermophotovoltaic power conversion by band-edge spectral filtering*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 116(31), 15356 (2019).
- [4] M. Suemitsu, T. Asano, T. Inoue, and S. Noda, *High-Efficiency Thermophotovoltaic System That Employs an Emitter Based on a Silicon Rod-Type Photonic Crystal*, *ACS Photonics* 7, 80 (2020).
- [5] D. N. Woolf, E. A. Kadlec, D. Bethke, A. D. Grine, J. J. Nogan, J. G. Cederberg, D. B. Burckel, T. S. Luk, E. A. Shaner, and J. M. Hensley, *High-efficiency thermophotovoltaic energy conversion enabled by a metamaterial selective emitter*, *Optica* 5(2), 213 (2018).
- [6] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Academic Press, 2003).
- [7] A. Krier, *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics* (Springer, 2012).
- [8] B. Son, Y. Lin, K. H. Lee, Q. Chen, and C. S. Tan, *Dark current analysis of germanium-on-insulator vertical $p-i-n$ photodetectors with varying threading dislocation density*, *J. Appl. Phys.* 127, 203105 (2020).
- [9] G. Eneman, M. B. Gonzalez, G. Hellings, B. D. Jaeger, G. Wang, J. Mitard, K. DeMeyer, C. Claeys, M. Meuris, T. Hoffmann, and E. Simoen, *Trap-assisted tunneling in deep-submicron Ge pFET junctions*, *ECS Trans.* 28, 143 (2010).
- [10] R. Fischer, D. Neuman, H. Zabel, and H. Morkoç, *Dislocation reduction in epitaxial GaAs on Si(100)*, *Appl. Phys. Lett.* 48, 1223 (1986).
- [11] C. I. Ozdemir, Y. D. Koninck, D. Yudistira, N. Kuznetsova, M. Baryshnikova, D. V. Thourhout, B. Kunert, M. Pantouvaki, and J. V. Campenhout, *Low Dark Current and High Responsivity 1020nm InGaAs/GaAs Nano-Ridge Waveguide Photodetector Monolithically Integrated on a 300-mm Si Wafer*, *J. Light. Technol.* 39, Issue 16, 5263 (2021).
- [12] C. Cornet, Y. Léger, and C. Robert, *Integrated Lasers on Silicon*, ISTE Press Ltd., 2016.
- [13] W. C. Dash, *Silicon crystals free of dislocations*, *J. Appl. Phys.*, 29, pp.736-737, 1958.
- [14] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [15] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes* (Cambridge university press, New York, 2006).

第6章 結論

本研究においては、近年、ガスセンシング応用や、廃熱発電応用など、顕在化しつつある中赤外領域のアプリケーションの実現に貢献するため、格子不整合系の AllnSb 混晶材料からなる光デバイスの開発を行った。

AllnSb は基板となる GaAs との格子定数差が極めて大きく、また 3 元混晶である AllnSb のヘテロエピタキシャル成長が難しいため結晶性が劣化し、多量の転位が導入される問題があった。本研究においては、まず AllnSb/InSb の二層構造からなるバッファ層を用いることで、結晶性の良い薄膜成長を行う素地を形成した。次いで、同バッファ層中への歪制御した薄膜層の導入により、 $1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ の貫通転位密度を実現し、更に活性層の積層界面における歪低減により、界面転位を抑制することで、高性能化が可能であることを示した。これらの技術を適用することにより、発光ダイオードの変換効率として、先行研究 (0.27 %) を上回る 0.56 % ($3.5 \mu\text{m}$)、及び 0.41 % ($4.3 \mu\text{m}$) を達成した。またフォトダイオードに関しては、比検出能で $2.2 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ ($3.3 \mu\text{m}$)、 $1.5 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ ($4.3 \mu\text{m}$) と、従来知られている高抵抗のフォトダイオード ($1.0 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$) に対して、それぞれ 2.2 倍、1.5 倍の性能を実現した。

次いで、開発した技術を元に、実用に即した発光ダイオード、及びフォトダイオードの設計を行い、ガスセンサを試作して評価を行った。発光ダイオードは、既存のランプ光源と異なり、デューティ比を 0.1 % に至るまで投入電流に比例する発光を示す。光デバイス的高速駆動の特徴を生かした間欠駆動により、平均消費電流を 0.1mA を保ちつつ、二酸化炭素、炭化水素、及び冷媒ガス (R410A、R32) に対して、10~30 ppm という高い分解能で検知可能であることを示した。

最後に、中赤外域の新たな応用可能性を探るため、熱光起電力 (TPV) デバイスを試作し、評価を行った。黒体輻射下における発電特性の評価の結果、黒体温度 1000 °C において、 9.7 mWcm^{-2} の出力エネルギー密度を示した (照射エネルギー密度は 1.63 Wcm^{-2})。これは太陽光下 (AM 1.5) における、アモルファスシリコン太陽電池の出力エネルギー密度に匹敵する。発電効率としては 0.59 % とまだ低い、再結合パラメータを用いた解析から、評価環境の影響を取り除き、1000°C 黒体輻射を全立体角 (半平面) で取り込むことにより、1.2 % の効率が期待できることを示した。また、現状のデバイスにおいては、SRH 再結合係数 A が $(1.5 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ と大きく、発電効率を律速しているものの、SRH 再結合の低減により、5 % までの効率増加が見込めることを明らかにした。更なる改善の方向性として、スペクトル効率の改善による効果を示した。

本研究成果は、これまで報告の少なかった格子不整合系の中赤外光デバイスを実現する上で鍵となる、低欠陥薄膜構造を提供する。特に、前述のガスセンシング応用については、既に市場での利用が進みつつある。本技術により、これまで利用が限定的であった中赤外光領域の技術を普及させ、産業利用を促進することで、安心・安全な社会、持続可能な社会の実現に貢献することが期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、非常に多くの方から、ご指導、ご支援やアドバイスを頂きました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

指導教官である筑波大学の櫻井岳暁教授には、研究のご指導、ご配慮を頂くと共に、多くの励ましを頂きました。また副査を引き受けて下さった、筑波大学の大野裕三教授、奥村宏典助教、東京大学の秋山英文教授には、論文作成に当たり、結晶成長や光学物性を始め、多くの有益なご助言を頂きました。

英国 Lancaster 大学の Anthony Krier 名誉教授、Andrew Marshall 上級講師、Peter Carrington 上級講師、Qi Lu 博士には、中赤外光デバイスについて、留学中からその後に至るまで、様々な議論をさせて頂きました。

本研究を博士論文にまとめるにあたり、旭化成株式会社の久世直洋執行役員、旭化成エレクトロニクス株式会社の柴田佳彦生産センター長、高岡岳彦研究開発センター長、鈴木勝部長には、社会人博士課程へ入学し、研究をまとめる機会を頂きました。深く感謝致します。研究を進めるにあたっては、会社の上司、同僚、後輩を始め、多くの方のご協力を頂きました。後藤広将さん、上之康一郎博士、外賀寛崇さん、カマルゴ エジソン博士、西田聡佑さん、諸原理さん、櫻井允喜さん、安田大貴さん、下川明子さん、本当にありがとうございました。

旭化成電子株式会社の池田孝司工場長、秋山真一郎さん、勝間田亮さんには、工場での試作を進めるにあたり、多くのご協力を頂きました。また初任配属時の最初の上司である渡辺隆行博士には、半導体デバイスの試作、評価方法に加え、業務へ取り組む姿勢を学ばせて頂きました。

東北大学在学時にご指導頂いた滝川昇教授、公益財団法人野口研究所の柴崎一郎博士には、本研究に携わるきっかけを頂き、また終始、温かく見守って頂きました。ありがとうございました。

本研究を進めるにあたり、ご支援を頂いた全ての皆様に、あらためて、深く感謝致します。

最後に、これまで私を温かく励まし、支えてくれた家族と友人、妻 真希と 2 人の子供 結月と泰佑に、心から感謝します。

2022 年 3 月
藤田浩己