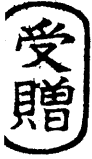


PbSnTe 赤外線検出器の研究

神保孝志

報告番号 甲 第 1168 号



PbSnTe 赤外線検出器の研究

神保孝志

100

739787

目次

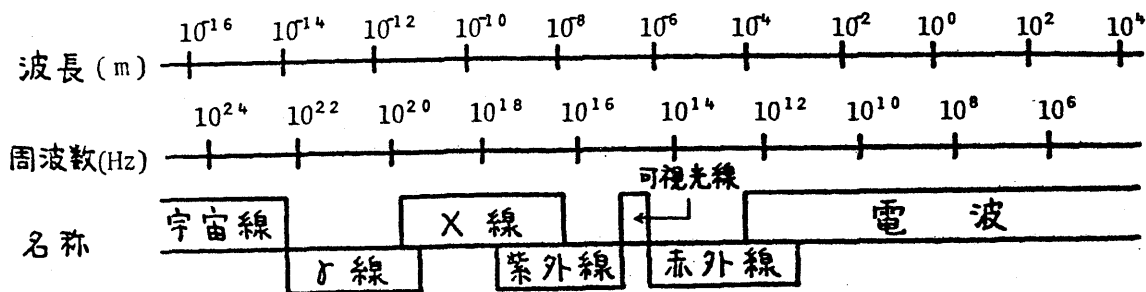
第1章 序論	1
§1.1 序言	1
§1.2 赤外線の応用	2
§1.3 波長10 μ m帯赤外線検出器	5
§1.3.1 赤外線検出器の性能指数	5
§1.3.2 量子検出器	8
§1.3.3 熱検出器	11
§1.4 本研究の概要	12
第1章 文献	15
第2章 赤外線デバイス用三元化合物半導体 PbSnTe	18
§2.1 序言	18
§2.2 エネルギーバンド構造と状態密度	18
§2.2.1 エネルギーギャップとE-k曲線	18
§2.2.2 キャリヤの有効質量	23
§2.2.3 エネルギー状態密度	25
§2.3 フェルミ準位とキャリア濃度	30
§2.4 結言	33
第2章 文献	34

第3章 PbSnTe赤外線検出器の設計	35
§3.1 序言	35
§3.2 光起電力型赤外線検出器	35
§3.3 各変数の値とモデルの妥当性	39
§3.4 PbSnTeの光吸収係数	40
§3.5 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ 赤外線検出器の分光感度特性の計算	45
§3.6 結言	48
第3章 文献	50
第4章 PbSnTe赤外線検出器の作製	52
§4.1 序言	52
§4.2 PbSnTe単結晶の育成	52
§4.2.1 フリッジ法	53
§4.2.2 気相成長法	56
§4.2.3 溶液析出法	59
§4.2.4 PbSnTe結晶の電気的特性	59
§4.3 不純物拡散法によるPN接合の作製	61
§4.4 金属の真空蒸着によるショットキ-接触の作製	63
§4.5 非晶質半導体の真空蒸着によるヘテロ接合の作製	65
§4.6 結言	66

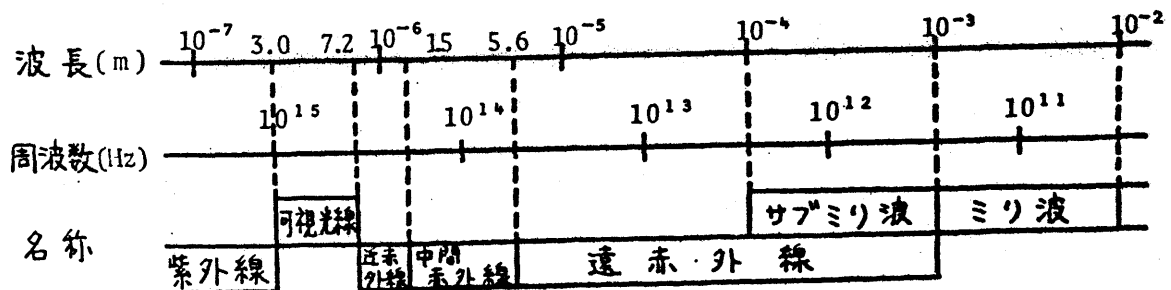
第1章 序論

§1.1 序言

白色光がプリズムを通過すると可視光線のスペクトルに別れるが、その赤色端の外にも放射線が存在することは昔から知られており「赤外線」の名前で呼ばれていた。Maxwellによる光の電磁波説以来、この赤外線も電磁波の一種であることが認められ、現在では図1-1(a)に示すように $0.72 \mu\text{m}$ から 1mm の波長領域の電磁波が一般に赤外線と呼ばれているが、更に図1-1(b)に示すように、近、中、遠赤外の3領域に分類され、遠赤外の長波長側は電波のサブミリ波と呼ばれる領域と重なってあいまいになっている。



(a) 電磁波のスペクトル



(b) 赤外領域付近の拡大図

図1-1 電磁波のスペクトル

1752年のMelvilleによるナトリウム炎からの赤外線の放出の発見に続

1771年 Herschel は1800年に太陽光のスペクトルのうち赤外域が最も強い加熱作用を持っていることを示した。19世紀後半から第二次世界大戦前までに、多数の研究者が赤外線光学の発展に寄与し、また赤外線検出器、大気中の減衰、赤外線の放出などの多くの基礎的な研究がなされた¹⁾。多くの他の技術と同様、赤外線技術は第二次世界大戦における軍事研究で飛躍的な進歩をとげ、戦後これらの技術が民生用に還元されるとともに、その利用分野が大幅に拡大され、1954年のメーサ、1961年のレーザーの発明以来、赤外線工学は完全に電気工学の一分野となった。

§1.2 赤外線の応用

赤外線の応用は、熱媒体としての性質を利用するエネルギー的な利用と、物体が赤外線を放出したり吸収したりする情報を利用する情報的な利用とがある。前者の代表的利用法としては赤外線加熱があり、特に1964年の炭酸ガスレーザーの発明により非接触法によって大エネルギー密度を短時間に移動させることが可能になったので、この応用分野は広い。後者の利用法も原理は単純であるが、ほとんどすべての物質が赤外線の放出と吸収を行なうので、その応用分野は無限に広い。

ここでは、そのすべてについて論じることは不可能であるから、後者の代表である「リモートセンシング」について簡単に説明する。

物体から放出される赤外線のもっている情報はその強度の波長分布であるから、応用上必要な装置は分光器を含めた光学系と検出器およびその出力解析装置である。この方法が他の方法と比較して特に優れている点は

- 1) 常温の物質はすべて、常時赤外線を放射しているのだから、これを単に検出するだけならば、物質の状態に全く影響を与えずに測定が可能であること、
- 2) 赤外線は物質のその時点での状態を反映して放射され、且つ何ら伝送路を特別に設けなくても、光速度で信号が伝搬してくること、

である。物質による赤外線の吸収から情報を得るためには、更に赤外線光源が必要であるが、その赤外線が弱い場合には被測定物質に与える影響は小さく、工学への応用はこの方式の一種である赤外吸収スペクトルによる物質の同定から始まった。特に分子の振動および回転スペクトルが赤外域にあるため、この赤外分光だけでも、物理学、化学、生物学、医学、天文学、地球物理学、気象学など非常に応用範囲が広く、

更にこれらは各種産業に利用されている。

ここでは光源を用いない受動的な測定の例の一部を示すことにする。

受動的な測定で最も利用されているのは、物体から放射される赤外線はその物体の温度によって定まることを利用した放射温度計である。温度は室温程度以上であればいかに高温でも測定可能であり、光学系の走査により、温度分布の測定も可能である。この性質を利用して、通常の測温装置は融解してしまうような高温、被測定場所にはとても行けないような遠方の温度、運動しつつある物体の温度、熱容量が小さくて温度計を接触させるだけで温度が変わってしまう物体の温度、通常の温度計では追従できない高速で変化している温度などの測定に利用されている。熔鉱炉内部の温度、恒星の温度、回転機の軸や走行中の車の車輪の温度、動作時のIC内部の温度分布などはこれらの一例である。

この方式で温度測定をする場合、計測すべき赤外線は大気中を伝搬してくるので大気による吸収の少ない $3 \sim 5 \mu\text{m}$ および $8 \sim 14 \mu\text{m}$ の波長帯が利用される。特に $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 帯は、室温付近の物体が放射する赤外線のピークと一致しているので室温あるいはそれよりもやや高い温度の測定用には非常に重要である。これらのすべてに用いられる赤外線検出器の性能改善は、測定精度向上と所要時間の短縮に直接結びついている。

§ 1.3 波長 $10\ \mu\text{m}$ 帯赤外線検出器²⁾

$8\sim 14\ \mu\text{m}$ 帯の赤外線検出器の重要性は明らかであるが、本節ではこの領域の赤外線検出器の現状について述べる。まず検出器の性能を表わす代表的な性能指数について説明した後、 $10\ \mu\text{m}$ 帯で重要な検出器について概説する。

§ 1.3.1 赤外線検出器の性能指数³⁾ 赤外線検出器の感度の表示

方法でよく用いられるものの一つは NEP である。これは Noise Equivalent Power の頭文字をとったもので、検出器の出力電圧 (または電流) のなかに含まれる信号成分の実効値を S 、雑音成分の実効値を N としたときの S/N を基準として定められる。入力赤外線パワーを小さくするにつれ、出力の S/N は小さくなるが、 $S/N = 1$ となるときの入力光パワーを NEP と定義し、単位はワット (W) である。

NEP は高感度のものほど小さな値となるので、逆数を検出能 (Detectivity) D と定義する。 $D = 1/NEP$ である。しかし検出器の発生する雑音は負荷回路を含めて検出器全体の周波数帯域幅 Δf に依存し、感度は受光部面積 A_p に依存するので、 D を $\sqrt{A_p \Delta f}$ で正規化した比検出能 D^*

$$D^* = \frac{\sqrt{A_p \Delta f}}{NEP} \quad (1-1)$$

で検出器感度を表わすのが一般的である。NEPは必ずしも $\sqrt{A_p \Delta f}$ に比例するとは限らないが、この D^* は、これとは無関係によく用いられる。

NEPや D^* は検出器出力のS/Nを問題にするので、検出器の発生する雑音が重要である。この雑音は、最近の高感度検出器の場合、背景雑音が支配的になっているものが多い。これは信号源以外の検出器容器なども常に赤外線を放出しており、この背景赤外線による光応答出力が雑音源となるものである。たとえば、光起電力型検出器の場合は出力短絡電流が入力光パワーに比例するため、出力は電流モードで測定されるが、この出力電流に背景光による光電流 I_{BG} が含まれている場合、この I_{BG} に起因する散弾雑音が検出器出力の雑音成分となる。検出器構造を工夫して、特定の方向からの赤外線だけを応答するようにすれば、この背景雑音は減少し、 D^* は大きくなる。このときの視野角をFOV(Field of View)と呼び、立体角または円錐頂角で表わす。 I_{BG} は視野円錐の頂角を 2θ とすると $I_{BG} \propto \sin^2 \theta$ であるから $N \propto \sin \theta$ となり

$$D^* \propto \frac{1}{\sin \theta} \quad (1-2)$$

の関係がある。

感度は又 出力雑音とは無関係に、単位入力光パワーに対する

出力でも表わされ、Responsivityと呼ばれる。感度という日本語で表わされる場合もあるが⁴⁾、NEPや D^* などとはっきり区別するために、本論文では応答感度と呼び R で表わす。 R は、検出器の出力電圧が入力光パワーに比例する場合には(出力電圧/入力光パワー)、出力電流が入力光パワーに比例する場合には(出力電流/入力光パワー)で定義され、 D^* とは

$$D^* = \frac{R}{N} \sqrt{A_p \Delta f} \quad (1-3)$$

の関係がある。

R , したがって D^* は一般に信号光の波長 λ に依存するので、この波長を明らかにすることが重要であるが、特に指定しない場合には黒体光源光に対する感度を表わすのが慣例であり、 $3\mu\text{m}$ より長波長領域の検出器の場合、黒体光源の温度は 500K が標準として用いられている。感度に長波長カットオフがある場合には、その波長 λ_c を明記しなければならない。単一波長光に対する感度を表わす場合には、 R_λ や D_λ^* のように添字においてその旨を明らかにする。感度の波長依存性が明示されていない場合には、理想熱検出器と同じ波長依存性を持つと仮定される。理想検出器には熱検出器と量子検出器がある。理想熱検出器の出力は、入射光の加熱作用によ

る素子の温度上昇によって出力が定まるので、 R の波長依存性はない。一方、理想量子検出器は単位時間内に入射する光子数によって出力が定まり、光子1個のエネルギーは波長 λ に比例するので、 $R \propto \lambda$ という波長依存性を持つ。又、量子検出器には長波長側にカットオフ波長 λ_c が存在する。

感度や雑音は周波数特性を持ち、且つ素子温度に非常に敏感であるから、測定した信号の周波数 f と素子温度 T を明らかにしておく必要がある。又、高速で変化する信号を測定するためには検出器の応答速度が重要で、これは応答時間 τ_R で表わされることが多く、高域カットオフ周波数 f_h と $\tau = 0.35/f_h$ の関係がある。

§1.3.2 量子検出器。 (a) 半導体の不純物準位を利用した検出器。

10 μm 帯で最初に大成功を収めた量子検出器はゲルマニウム(Ge)の不純物準位(Au, Hg, Cu)がこの領域程度のイオン化エネルギーを持つことを利用した光伝導(PC)型光検出器である⁵⁾。感度、応答速度とも良いものが得られるが、この種の検出器の動作温度は、長波長カットオフを λ_c (μm)とすると、 $T \lesssim 500/\lambda_c$ (K)で近似的に与えられ、液体窒素温度(77K)以下に冷却せねばならぬのが難点である。

シリコン(Si)を用いた同様な検出器の研究も行われて

いる⁶⁾。GeよりもSiのほうが光吸収が大きいので検出部を薄く
 することができ、関連技術の進歩の状況からも集積化(IC化)
 に有利である。これらの特性例を表1-1に示す^{6~8)}。

表1-1 半導体の不純物準位を利用した検出器の特性例

検出器	T(K)	λ_c (μm)	λ_p (μm)	D_λ^* ($\text{cm}^2/\text{Hz}/\text{W}$)	FOV(度)	f(Hz)	τ (nsec)	文献
Ge: Au	60	9	6	$3 \times 10^9 \sim 10^{10}$			30	7
	77		5	$1.5 \sim 7 \times 10^9$	60	780	1~100	8
Ge: Hg	35	14	11	4×10^{10}			1~30	7
	4		10.4	$1 \sim 2 \times 10^{10}$	60	780	0.3~100	8
Ge: Cu	17	27	23	2.4×10^{10}			1~	7
	4		21	$1.3 \sim 3 \times 10^{10}$	60	780	0.3~100	8
Si: Mg	30	12.1	11.5	2×10^{10}	25.7			6
Si: Ga	27	17.8	15	5.5×10^{10} †	37			6
Si: Bi	29	18.7	17.5	6×10^{10} †	37			6
Si: Al	27	18.4	15	3×10^{10} †	28			6

† $\lambda = 13.5 \mu\text{m}$, $\lambda = \lambda_p$ (最大感度波長)。f: 測定周波数
 Si 検出器は冷却フィルター使用

(b) 半導体の固有吸収を利用した検出器。固有吸収を利用した検出器では動作温度が $T \leq 1000/\lambda_c$ (K) となり、 $10 \mu\text{m}$ 帯は液体窒素温度で検出できるので非常に使いやすくなる。このために $100 \text{ meV} (= 0.1 \text{ eV})$ 程度のエネルギーギャップを持つ半導体が探され、まずテルル化水銀カドミウム ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) を用いた PC 型検出器が実用化された。同じようにテルル化鉛錫 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) を用いた検出器も研究されたが、この物質では主として PN 接合を用いた光起電力 (PV) 型のものであった。最近では HgCdTe を用いた PV 型

検出器も盛んに研究されている^{9~11)}。PbSnTeでは従来からの不純物拡散によるPN接合作製のほか、イオン打ち込み^{12,13)}やショットキー障壁^{14,15)}を用いた検出器も研究されている。HgCdTe, PbSnTeともに、背景温度=300K, FOV=180°, $\lambda_c=11\mu\text{m}$ で $D_\lambda^* \approx 4 \times 10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ が得られている。実際の検出器の特性例を表1-2に示す。

表1-2 固有吸収を利用した検出器の77Kでの特性例

検出器	λ_c (μm)	λ_p (μm)	D_λ^* ($\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$)	FOV (度)	f (Hz)	その他	文献	
HgCdTe	PC	10.6	2.0×10^{10}	60	780	$\tau=0.2\sim 0.8\mu\text{sec}$	8	
	PV	12.5	11.0	4.0×10^{10}	40	900	スパッタ膜	11
PbSnTe	PC	10.8	8.9	2.7×10^8		1200	BaF ₂ 上層膜	16
	PV		10.0	3.0×10^{10}	60	780	$\tau=1\sim 2\mu\text{sec}$	8
	PV	11.5	11.0	2.6×10^{10}	180	1000	124個の平均	18
PbSnSe	PV		11.5	1.7×10^{10}	90	1000	ショットキー障壁	17

最近関心を集めているのはマイオードアレイの製作^{18~22)}であり、これには均質結晶の得やすいPbSnTeが有利である。

応答感度Rの向上と発生雑音の低減により、最近では、検出器出力の雑音成分は背景雑音が支配的である場合が多い。このような場合には、FOVの制限、冷却フィルタの使用などにより背景光を減らす工夫が必要であるが、背景光が減ってくると相対的に検出器自体の発生する雑音が重要になる。最終的に除去できない雑音は、検出器が発生するジョンソン雑音で、

PV型検出器の場合、 D_{λ}^* はダイオードの零バイアス抵抗 R_0 と受光面積 A_p の積の平方根 $\sqrt{R_0 A_p}$ に比例する。理論計算^{23, 24)}では接合面積 A が受光面積に等しいと仮定して、 $R_0 A$ の理論値から D_{λ}^* の限界を求めているが、ダイオード構造を工夫して、接合面積より受光面積を大きくして、 $R_0 A_p$ を大きくすることに成功した例もある²⁵⁾。

応答速度は、 $\tau_R \sim 10^{-9}$ sec が実現可能である。特に $HgCdTe$ のPV型が速い。 $PbSnTe$ は低周波数での比誘電率が約500と大きく、ダイオードの接合容量が大きくなって高速応答には向かないといわれていたがPIN構造²⁶⁾などによる静電容量を減らす試みが行われている²⁷⁾。

§1.3.3 熱検出器。熱検出器は分光感度が広い範囲にわたって一様なので赤外線検出器として重要であるが、 $10\mu m$ 帯と限定した場合は感度と応答速度の点で量子検出器にやや劣る。従来からのゴーレイセル²⁸⁾やサーミスタ²⁹⁾などに加え液体ヘリウム冷却ホロメータ³⁰⁾などがあるが、ここでは撮像装置への応用に重要な焦電型検出器についてのみ紹介する。

焦電型検出器は室温で $D^* > 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ ($f=75\text{Hz}$)が

得られる³¹⁾。10 μm 帯検出器として室温で動作する点が魅力である。焦電材料としては TGS [(NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄, Tri-Glycine Sulphate] が最初に使用化された。その後、更に優れた材料を求めて各種の物質について、熱および電気的特性の比較がなされた^{32, 33)}。その結果では、SBN [Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆, ニオブ酸ストロンチウムバリウム], LiTaO₃ (タンタル酸リチウム), PZT [PbZr_{1-x}Ti_xO₃, シルコン・チタン酸鉛 磁器], PbTiO₃ [チタン酸鉛], PVF₂ (ポリフッ化ビニリデン) などが今後期待される材料である。

焦電検出器はビシコンカメラのターゲットとして用いられ、赤外領域でのテレビカメラとして重要な応用がある^{34, 35)}。この焦電ビシコンと赤外 CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサ^{36, 37)} が今後の赤外領域テレビカメラ研究の主流となるであろうといわれている。

§ 1.4 本研究の概要

前節では、波長10 μm 帯赤外線検出器の重要性について説明した後、この分野の研究の現状を概括した。これらのなかでも PbSnTe の PV 型検出器はこれから最も有望な10 μm 帯検出器であり、多くの

研究がなされつつあるが、残念ながら国内においてはこの研究が非常に少ない。又、諸外国でなされている研究も、従来の研究はD⁺の向上が主流であり、応用上重要な分光感度特性を主体に論じた研究はほとんどなく、最近では多素子アレイの製作に研究の中心が移りつつある。以上のような背景のもとで、本論文は PbSnTe 赤外線検出器の分光感度特性を中心に、理論的かつ実験的に研究した結果を、結晶成長から、素子のアレイ化に適した新しい素子構造（非晶質/結晶ヘテロ構造）の提案とその基礎的実験結果をも含めて、まとめたものである。

PbSnTe は温度や組成などを変えることによってエネルギーギャップを 0 から約 300 meV まで自由に変化させることができる。このような微小ギャップ半導体では、半導体内のキャリアの運動を理論的に取り扱う場合、Ge や Si で用いられた放物型バンドの近似は不適当であることは一般に知られているが、ではどう取り扱えばよいかという問題に対する解答は残念ながらない。そこで、第2章では、従来の PbSnTe のバンド構造の研究結果を用いて、キャリアの運動を取り扱う場合に便利な有効質量、およびこれらの統計的平均操作を行なう場合に必要なエネルギー状態密度とフェルミ準位について論じている。

第3章では、第2章の結果を用いて、従来ほとんど研究されていない PbSnTe 赤外線検出器の分光感度特性を理論的に論じている。これは、従来の D^* の理論的限界を求めようという観点とは全く異なり、且つ太陽電池などのエネルギー変換効率重視の立場とも異なる立場から光電変換デバイスを取り扱うものであり、一般論ではなく、材料を PbSnTe に限定して論じている。

第4章では実際の PbSnTe 赤外線検出器作製方法について論じている。 PbSnTe の単結晶育成、および不純物拡散法によるPN接合作製の方法について具体的に論じ、更に多素子アレイ化に適した真空蒸着法についても論じている。不純物拡散法では、比較的広く採用されている「 PbSn 過剰な PbSnTe 雰囲気中での熱処理」を更に簡便化した「 Pb 雰囲気中での熱処理」についても論じた。真空蒸着法では、従来わずかに報告例のある「金属の蒸着」以外に、新しい構造である「非晶質半導体の蒸着」を論じ、後者のほうがダイオード作製が容易であると考えられる理由を、バンド構造のモデルを提案することによって、明らかにしようとしている。

第5章では不純物拡散法によって作製したダイオードの特性を明らかにし、ダイオード抵抗 R_0 と分光感度が拡散時の熱処理条件に依存することを具体的に示し、更にその理由を論

じている。又、真空蒸着法で作製したダイオードの特性を明らかにし、第4章で提案した非晶質半導体の蒸着が、今後の研究によって十分実用になる方法であることを示し、この方法の発展すべき方向について論じている。

第6章では、PbSnTe赤外線検出器を用いた、赤外領域のカラーテレビカメラの提案を行なっている。予測される温度分解能のほか、強度差を色に変換している従来方式と、本研究で提案する波長差を色に変換する方式との違いについて論じている。

第7章では本研究を総括し、残された問題点および将来の展望について述べている。

第1章 文献

- 1) H. L. Hackforth: Infrared Radiation, (McGraw-Hill, 1960), 邦訳, 赤外線工学 (近代科学社, 1963) 和田, 中野 記。
- 2) 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「波長 $10\mu\text{m}$ 帯赤外線検出器」, 応用物理, 46 (1977) 924。
- 3) R.C. Jones: "Phenomenological Description of the Response and Detecting Ability of Radiation Detectors", Proc. IRE, 47 (1959) 1495.
- 4) 富士通半導体赤外線検知器カタログ"
- 5) 小林駿介, 竹内延夫, 長野成通, 箕曲在道, 塩原信司: 「赤外・遠赤外レーザー光の高速検出」, 物性 5 (1967) 664。
- 6) N. Sclar: "Extrinsic Silicon Detectors for 3-5 and 8-14 μm ", Infrared Phys., 16 (1976) 435.

- 7) H. Levinstein and J. Mudar: "Infrared Detectors in Remote Sensing", Proc. IEEE, 63 (1975) 6.
- 8) Santa Barbare Research Center Catalogue.
- 9) P. Becla and J. M. Pawlikowski: "Epitaxial Cd_xHg_{1-x}Te Photovoltaic Detectors" Infrared Phys., 16 (1976) 457.
- 10) G. Fiorito, G. Gasparrini and F. Svelto: "Multispectral Hg_{1-x}Cd_xTe Photovoltaic Detectors", Infrared Phys., 16 (1976) 531.
- 11) Cohen-Solal, A. Zozime, C. Motte and Y. Riant: "Sputtered Mercury Cadmium Telluride Photodiode", Infrared Phys., 16 (1976) 555.
- 12) J. P. Donnelly, T.C. Harman, A. G. Foyt and W. T. Lindley: "PN Junction Photodiodes in PbTe Prepared by Sb⁺ Ion Implantation", Appl. Phys. Letters, 20 (1972) 279.
- 13) Y. Kato, Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi and K. F. Komatsubara: "PN Junction Formation by Te⁺ Ion Implantation into Solution Grown Pb_{1-x}Sn_xTe", J. appl. Phys., 46 (1975) 4614.
- 14) E. M. Logothetis, H. Holloway, A. J. Varga and E. Wildes: "Infrared Detection by Schottky Barriers in Epitaxial PbTe", Appl. Phys. Letters, 19 (1971) 318.
- 15) C. Corsi, A. D'Amico, G. Petrocco, E. Fainelli, G. Cappuccio and G. Vitali: "Electro-Optical Performance of Multilayer Epitaxial Structure of Metal-Pb_xSn_{1-x}Te Schottky Diodes", Thin Solid Films, 36 (1976) 239.
- 16) E. M. Logothetis and H. Holloway: "Photoconductivity in Epitaxial Pb_{1-x}Sn_xTe", J. appl. Phys., 43 (1972) 256.
- 17) D. K. Hohnke, H. Holloway, K. F. Yeung and M. Hurley: "Thin-Film (Pb,Sn)Se Photodiodes for 8-12 μm Operation", Appl. Phys. Letters, 29 (1976) 98.
- 18) C. C. Wang and J. S. Lorenzo: "High-Performance, High-Density, Planar PbSnTe Detector Arrays", Infrared Phys., 17 (1977) 83.
- 19) P. LoVecchio, M. Jasper, J. T. Cox and M. B. Garber: "Planar Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te Photodiode Array Development at the Night Vision Laboratory", Infrared Phys., 15 (1975) 295.
- 20) C. Corsi: "Infrared Detector Arrays by New Technologies", Proc. IEEE, 63 (1975) 14.
- 21) C. C. Wang and S. R. Hampton: "Lead Telluride-Lead Tin Telluride Heterojunction Diode Array", Solid-State Electronics, 18 (1975) 121.
- 22) A. H. Lockwood, J. R. Balon, P. S. Chia and F. J. Renda: "Two-Color Detector Arrays by PbTe/Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te Liquid Phase Epitaxy",

- Infrared Phys., 16 (1976) 509.
- 23) M. R. Johnson, R. A. Chapman and J. S. Wrobel: "Detectivity Limits for Diffused Junction PbSnTe Detectors", Infrared Phys., 15 (1975) 317.
 - 24) G. Fiorito, G. Gasparri and F. Svelto: "PN Junction Characteristics and Ultimate Performances of High Quality 8-14 μm $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Implanted Photodetectors", Infrared Phys., 17 (1977) 25.
 - 25) A. M. Andrews, J. T. Longo, J. E. Clarke and E. R. Gertner: "Backside-Illuminated $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Heterojunction Photodiode", Appl. Phys. Letters, 26 (1975) 438.
 - 26) A. M. Andrews, J. A. Higgins, J. T. Longo, E. R. Gertner and J. G. Pasko: "High-Speed $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Photodiodes", Appl. Phys. Letters, 21 (1972) 285.
 - 27) H. Holloway and K. F. Yeung: "Low-Capacitance PbTe Photodiodes", Appl. Phys. Letters, 30 (1977) 210.
 - 28) 岩崎敏勝:「ユ-レイセル」, 応用物理, 43 (1974) 712.
 - 29) 豊田実:「薄膜サーミスタ」, 応用物理, 43 (1974) 709.
 - 30) N. Coron: "Infrared Helium Cooled Bolometers in the Presence of Background Radiation: Optimal Parameters and Ultimate Performances", Infrared Phys., 16 (1976) 411.
 - 31) E.L. Dereniak and F. G. Brown: "Pyroelectric Detector Evaluation", Infrared Phys., 15 (1975) 39.
 - 32) H. P. Beerman: "Investigation of Pyroelectric Material Characteristics for Improved Infrared Detector Performance", Infrared Phys., 15 (1975) 225.
 - 33) 山香英三:「赤外検出用焦電材料とその応用」, 応用物理学会, 応用電子物性分科会研究報告 No.366 (1976) p.18.
 - 34) R. M. Logan: "Thermal Spread in a Pyroelectric Vidicon with a Pressed Contact Target Interface", Infrared Phys., 16 (1976) 75.
 - 35) B. Turner and H. A. H. Boot: "The Thermal Imaging Response of a Pyroelectric Target", Infrared Phys., 16 (1976) 367.
 - 36) A. J. Steckl, R. d. Nelson, B. T. French, R. A. Gudmundsen and D. Schechter: "Application of Charge-Coupled Devices to Infrared Detection and Imaging", Proc. IEEE, 63 (1975) 67.
 - 37) A. J. Steckl: "Infrared Charge Coupled Devices", Infrared Phys., 16 (1976) 65.

第2章 赤外線デバイス用三元化合物半導体PbSnTe

§2.1 序言

PbTe と SnTe は任意の割合で混晶をつくり、その結晶のエネルギーギャップ E_g は組成、温度および圧力を変えることによって、0 から約 300 meV までの範囲で連続的に任意に選ぶことができるので、比較的エネルギーの小さな光子を取り扱う赤外領域の素子用に最適なものの一つである。本章では、結晶内電子の理論的な取り扱いを行う場合に最も重要で基本的なエネルギーバンド構造について概説し、更にキャリアの有効質量、バンドの状態密度、フェルミ準位の位置とキャリア濃度の関係の計算結果を示す。

§2.2 エネルギーバンド構造と状態密度

本節ではエネルギーバンド構造とその関連事項について述べる。§2.2.1 ではエネルギーギャップと組成、温度の関係を含めて、エネルギーバンドの $E-k$ 曲線 (電子のエネルギー E の、波数 k に対する依存性) について概説する。§2.2.2 ではその曲率である有効質量、§2.2.3 では状態密度の計算結果を示す。

§2.2.1 エネルギーギャップと $E-k$ 曲線。 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーバンド構造は、図2-1 に示すように、伝導帯電子のエネルギー極小 (伝導帯の谷) と価電子帯電子のエネルギー極大 (価電子帯の

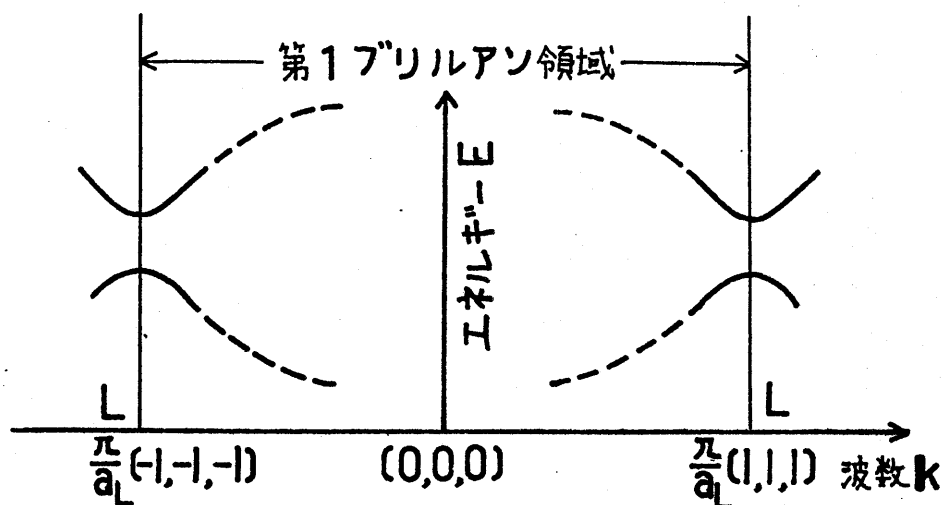
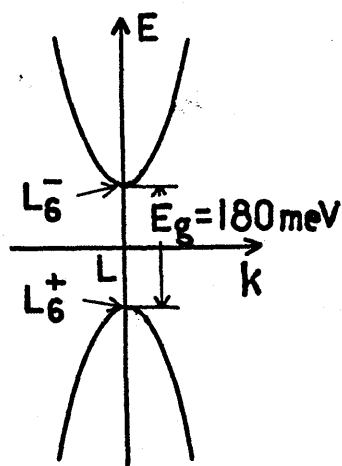


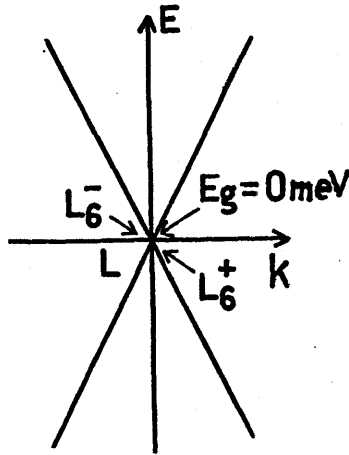
図2-1 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のバンド構造

谷)が、電子の波数(k)空間内のL点、すなわち $|\mathbf{k}| = \frac{\pi}{a_L} (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ の点に存在する構造である、という事実は以前から知られていた¹⁾。但し、 a_L は結晶の格子定数である。 $|\mathbf{k}|$ の各成分の複号に対応して8個の等価な点が存在し、各L点の谷はそれぞれ半分だけが第1ブリルアン領域に属するので、等価なエネルギーバンドの谷は4個存在する。通常、1個の谷の底($PbSnTe$ ではL点)を $|\mathbf{k}|$ の原点にとってその谷についてのみ電子の振舞の計算を行ない、結晶内の全電子を対象とする場合は、他の等価な谷の電子の寄与を、結晶の対称性を利用して加え合わせるので、以下の議論では、 $|\mathbf{k}|$ の原点としてL点を用いる。

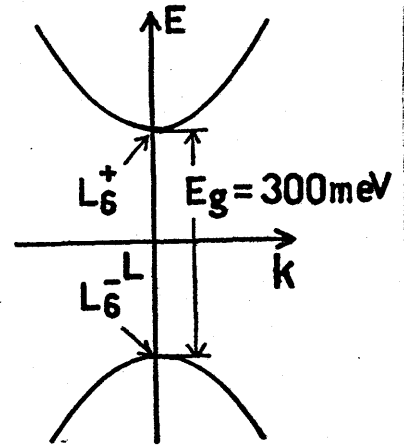
Dimmock, Melngailis 及び Strauss は、 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーギャップ E_g が、組成比 x によって変化する様子を説明するために、バンド反転モデル (DMS モデル) を提案した²⁾。



(a) PbTe ($x=0$)



(b) $Pb_{1-x}Sn_xTe$



(c) SnTe ($x=1$)

図2-2 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の12Kでのバンド構造。ある x の値で L_6^- と L_6^+ のエネルギーは一致し、 $E_g = 0$ となる。

DMSモデルによれば、PbTeの伝導帯の底は L_6^- 状態、価電子帯の頂上は L_6^+ 状態であり、これらの状態のエネルギーをそれぞれ $E(L_6^-)$ 、 $E(L_6^+)$ とすれば、エネルギーギャップは図2-2(a)に示すように

$$E_g = E(L_6^-) - E(L_6^+) \quad (2-1)$$

となる。このPbTeにSnTeを加えて得られる混晶の場合 $E(L_6^-)$ は小さくなり、逆に $E(L_6^+)$ は大きくなって、図2-2(c)に示すようにSnTeでは $E(L_6^-) - E(L_6^+) < 0$ になっている。DMSモデルがバンド反転モデルと呼ばれるのはこの理由による。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーギャップは多くの研究者によって、種々の方法で測定された。その結果の一部を^{3,4)}、DMSモデルに従って、SnTeの E_g を負にとりまとめたものが図2-3である。これらの結果から、エネルギーギャップ E_g が組成比 x と絶対温度 T により

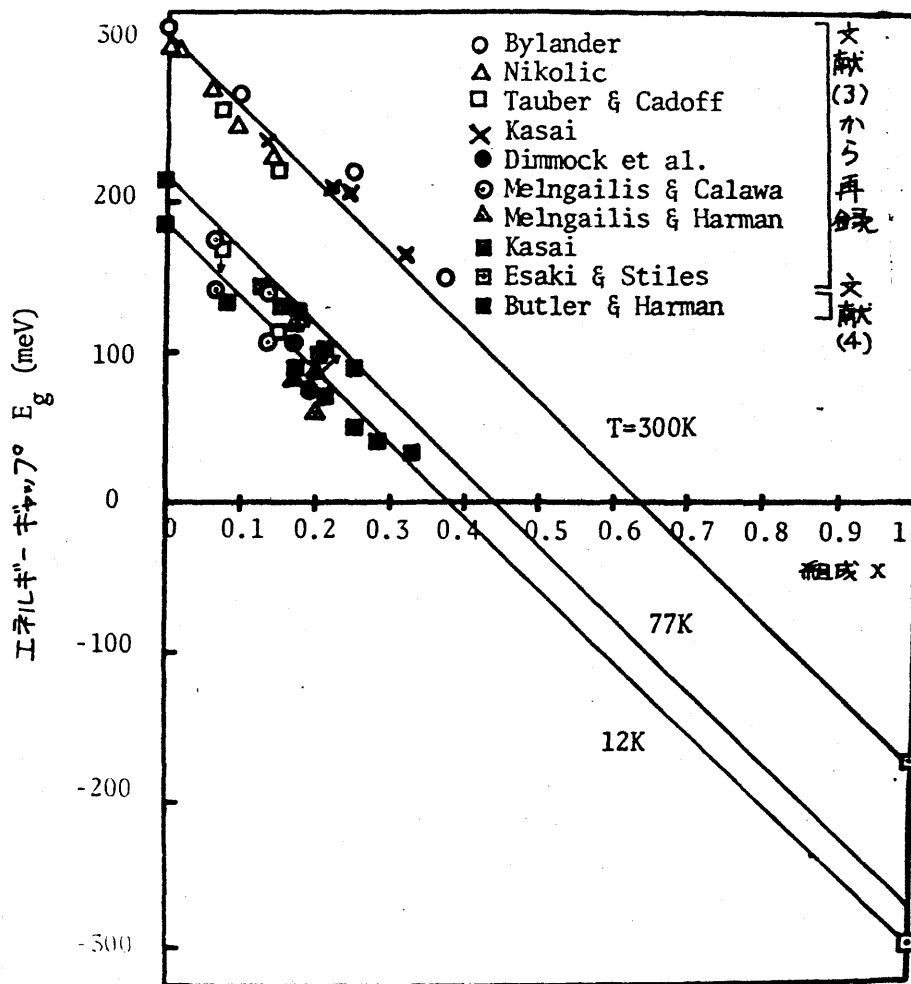


図2-3 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ におけるエネルギーギャップの組成依存性。
 図中の直線は式(2-2)を示す。

$$E_g = 183 - 492x + 0.43T \quad (\text{meV}) \quad (2-2)$$

で表わされると仮定し⁵⁾、以下ではこの式を用いる。式(2-2)は、 $x < 0.5$ の領域を中心に滝田ら⁶⁾が用いた式を $x=1$ ($SnTe$) のデータを考慮して修正したものである。

Dimmockは、DMSモデルを用いて、 E_g をパラメータとしてk-p摂動法により、E-k曲線の計算を行なった⁷⁾。この結果

によれば，外部磁界が 0 のとき，伝導帯および価電子帯の電子のエネルギー E は

$$E = A_e k_e^2 + A_t k_t^2 \pm \sqrt{(E_g/2 + B_e k_e^2 + B_t k_t^2)^2 + C_e k_e^2 + C_t k_t^2} \quad (2-3)$$

と与えられる。但し， $A_e, A_t, B_e, B_t, C_e, C_t$ は定数， k は L 点を原点とした電子の波数ベクトルで， k_e, k_t はその $[111]$ 方向およびそれに垂直方向の成分を表わす。また，複号は伝導帯については +，価電子帯については - をとる。Dimmock によって与えられたパラメータの値を实用単位系（エネルギーを meV，波数を cm^{-1} ）に換算して計算した結果を図 2-4 に示す。

伝導帯と価電子帯を同時に取り扱う場合は式 (2-3) を用いなければならないが，一種類のキャリアだけを扱う場合には，準粒子として電子と正孔を考え，それらのエネルギーが正になるようにエネルギー軸を選び，且つ各バンドの底のエネルギーを 0 に選ぶのが便利である。

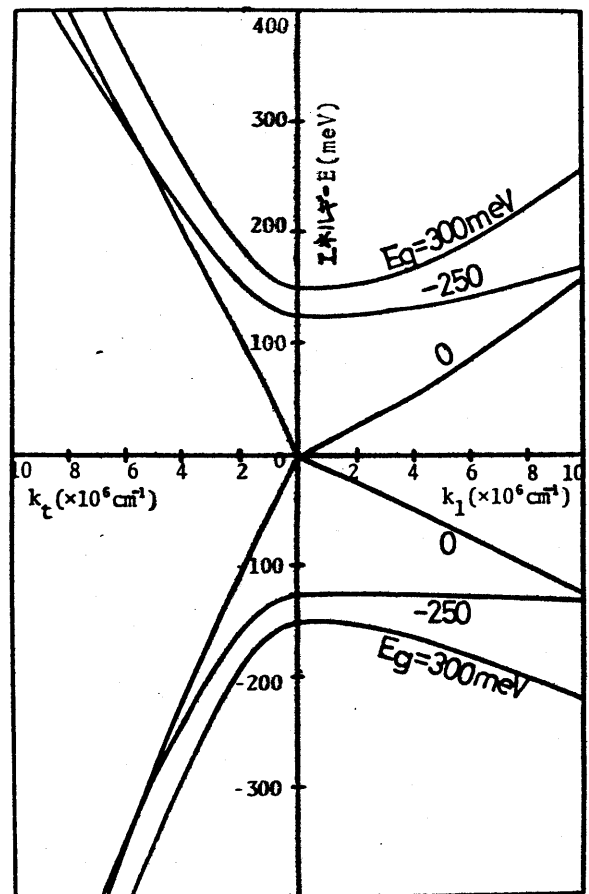


図 2-4 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のバンド構造

この場合式(2-3)は、電子のエネルギー E_e と正孔のエネルギー E_h をまとめて E と書けば

$$E = a_e k_l^2 + a_t k_t^2 + \sqrt{(E_g/2 + b_l k_l^2 + b_t k_t^2)^2 + C_l k_l^2 + C_t k_t^2} - |E_g/2| \quad (2-4)$$

と表わされる。 a, b, C の値を表 2-1 に示す。以下では、特に明示した場合以外は式(2-4)を用いる。

表 2-1 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーバンド構造を表わす式(2-4)中のパラメータ

	電 子	正 孔	単 位
a_l	1.79×10^{-13}	-1.79×10^{-13}	$\text{meV}(\text{cm})^2$
a_t	-7.33×10^{-13}	7.33×10^{-13}	$\text{meV}(\text{cm})^2$
b_l	5.10×10^{-13}	5.10×10^{-13}	$\text{meV}(\text{cm})^2$
b_t	2.02×10^{-12}	2.02×10^{-12}	$\text{meV}(\text{cm})^2$
C_l	1.71×10^{-10}	1.71×10^{-10}	$(\text{meV})^2 (\text{cm})^2$
C_t	2.77×10^{-9}	2.77×10^{-9}	$(\text{meV})^2 (\text{cm})^2$

式(2-4)は E_g を meV 単位で表わして $k \ll 10^4 \times E_g (\text{cm}^{-1})$ の場

合には

$$E = \left(a_e + \frac{E_g \cdot b_l + C_l}{|E_g|} \right) k_l^2 + \left(a_t + \frac{E_g \cdot b_t + C_t}{|E_g|} \right) k_t^2 \quad (2-5)$$

と近似でき、放物型バンドの近似が成立する。

§ 2-2-2 キャリヤの有効質量⁸⁾ 結晶内キャリヤの運動を調べる場

合に必要な有効質量テンソル \hat{m}^* は、その逆テンソル \hat{m}^{*-1} の成分が

$$(\hat{m}^{*-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2-6)$$

で定義されるテンソルである。但し $\hbar = h/2\pi$ で h はプランクの定数である。電子系の巨視的な運動を調べる際には、いろいろな波数 k をもつ電子について平均した有効質量が重要である。結晶が立方対称を持つことを考慮に入れ 4 個の等価なエネルギーバンドの谷のキャリアについて平均すると、有効質量テンソル \tilde{m}^* はキャリアのエネルギーに依存するスカラー量 m^* となり、

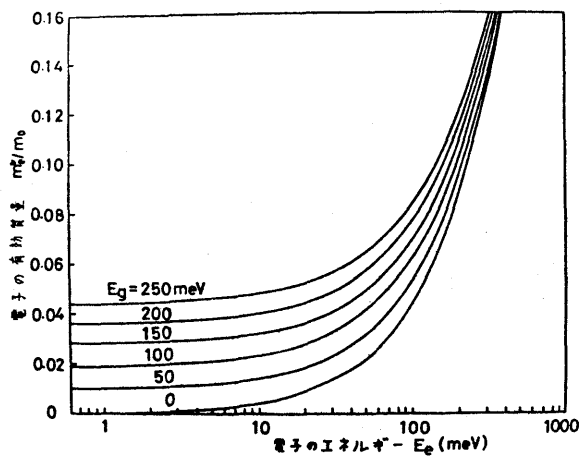
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_l^*} + \frac{2}{m_t^*} \right) \quad (2-7)$$

の式で与えられる⁸⁾。但し m_l^* , m_t^* は単一のバンドの谷の、それぞれ縦方向および横方向質量であり、

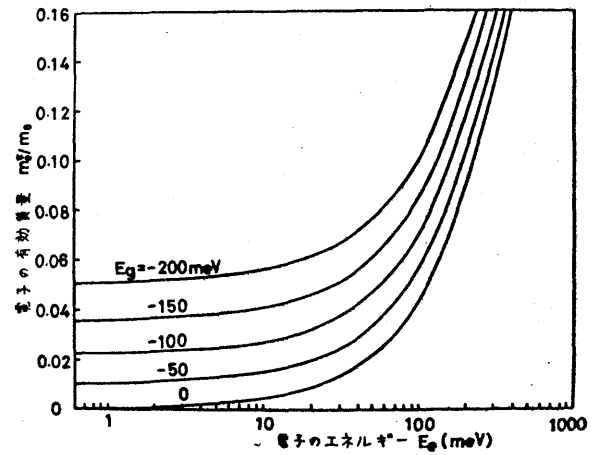
$$\frac{1}{m_l^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_l^2} \quad (2-8)$$

$$\frac{1}{m_t^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_t^2} \quad (2-9)$$

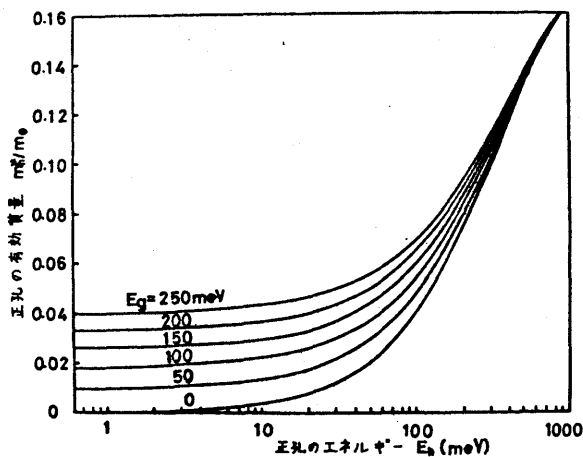
である。電子および正孔について、式(2-4)を用いて計算した有効質量 m_e^* および m_h^* の値を、それぞれ電子エネルギー E_e および正孔エネルギー E_h の関数として、図 2-5(a) ~ (d) に示す。図中の m_0 は自由電子の質量である。これらの結果から、 $E \lesssim |E_g|/10$ の範囲では m^* が一定、すなわち放物型バンドの近似がよく成立するが $E \gtrsim 100 \text{ meV}$ では放物型バンドの近似は全く成立しないことがわかる⁹⁾。



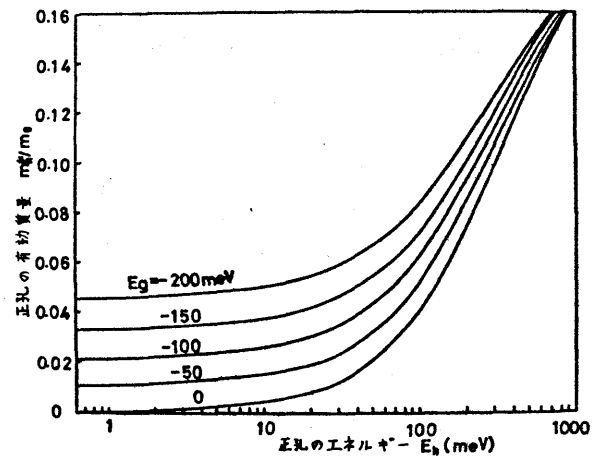
(a) $E_g > 0$ の場合の電子



(b) $E_g < 0$ の場合の電子



(c) $E_g > 0$ の場合の正孔



(d) $E_g < 0$ の場合の正孔

図2-5 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のキャリアの有効質量。キャリアのエネルギーは、各バンドの底を0としてある。

§2-2-3 エネルギー状態密度。結晶内のキャリアの運動の結果

として巨視的に外部から観測できる量は、いろいろなエネルギーを持つキャリアの影響を平均したものであるから、この平均操作を

行うために、各エネルギーを持つ状態の密度がどれだけあるかを知ることが必要である。電子状態がとりうるエネルギーは準連続的に分布しており、キャリアのエネルギーが E_0 から $E_0 + dE_0$ の範囲内にある状態の、結晶の単位体積あたりの密度 $\rho(E_0)dE_0$ は4個の等価な谷を考慮して

$$\rho(E_0)dE_0 = \frac{dE_0}{\pi^3} \int_{E=E_0} \frac{dS}{|\partial E / \partial k|} \quad (2-10)$$

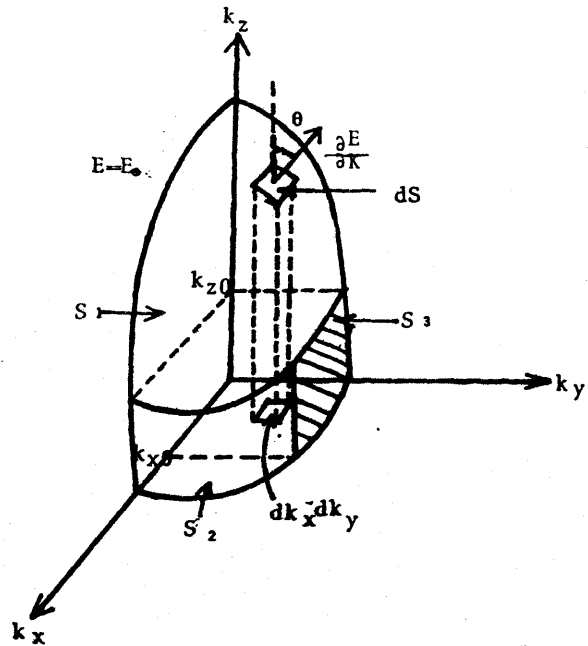
で与えられる¹⁶⁾。積分は k 空間内の $E = E_0$ となる等エネルギー面として行われる面積分である。この式は、数値計算に際し正の数の加算のみで実行できて、高精度が得られやすいので重要である。

$k_x^2 + k_y^2 = k_z^2$, $k_z = k_0$ となるように座標軸を選べば、等エネルギー面は原点に関して対称になり、積分は図2-6に示した面上で行えばよい。Sは等エネルギー面であるから dS は $\partial E / \partial k$ に平行である。従って図2-6の面 S_1 上では、図中に示した角度 θ を用いれば $dS = dk_x dk_y / \cos \theta$, $|\partial E / \partial k| \cos \theta = |\partial E / \partial k_z|$ であるから

$$\frac{dS}{|\partial E / \partial k|} = \frac{dk_x dk_y}{|\partial E / \partial k_z|} \quad (2-11)$$

である。 $k_x k_y$ 平面上では $|\partial E / \partial k_z| = 0$ となり数値計算には不都合なので、同様な操作を面 S_2 について行う。面 S_3 につ

いても同様な操作によるが、
 k_{z0}, k_{x0} を大きく選ぶと S_3
 が $k_z k_x$ 面に接する場合が
 生じる。 $k_z k_x$ 面上では
 $\partial E / \partial k_y = 0$ であるから被
 積分関数は発散する。



この発散を防ぐために、 k_{z0} 図2-6 表面積分式(2-10)の積分領域の分割
 と k_{x0} は十分小さく選ぶ。 k_{z0}, k_{x0} の選択の適否は数値計算の際
 にレジスタのオーバーフローチェックにより容易に行える。結局、
 式(2-10)は

$$P(E_0) = \frac{8}{\pi^3} \left[\int_{S'_1} \frac{dk_x dk_y}{|\partial E / \partial k_z|} + \int_{S'_2} \frac{dk_y dk_z}{|\partial E / \partial k_x|} + \int_{S'_3} \frac{dk_z dk_x}{|\partial E / \partial k_y|} \right] \quad (2-12)$$

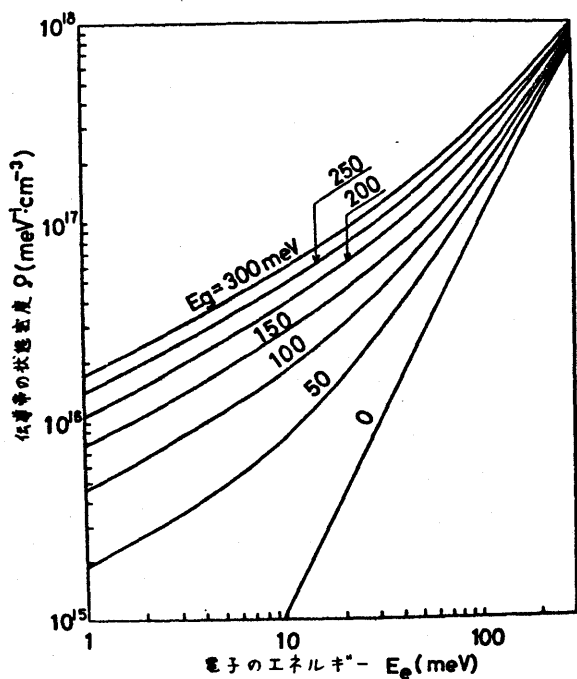
となる。但し S'_1, S'_2, S'_3 は図2-6に示した面 S_1, S_2, S_3 をそれぞれ
 $k_x k_y$ 面, $k_y k_z$ 面, $k_z k_x$ 面に投影して得られる領域で

$$S'_1: E = E_0, 0 < k_x, 0 < k_y, k_{z0} < k_z$$

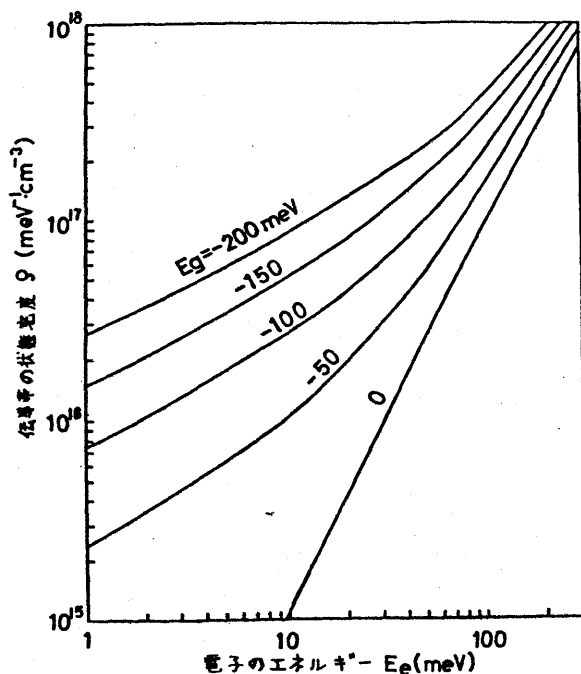
$$S'_2: E = E_0, k_{x0} < k_x, 0 < k_y, 0 < k_z < k_{z0}$$

$$S'_3: E = E_0, 0 < k_x < k_{x0}, 0 < k_y, 0 < k_z < k_{z0}$$

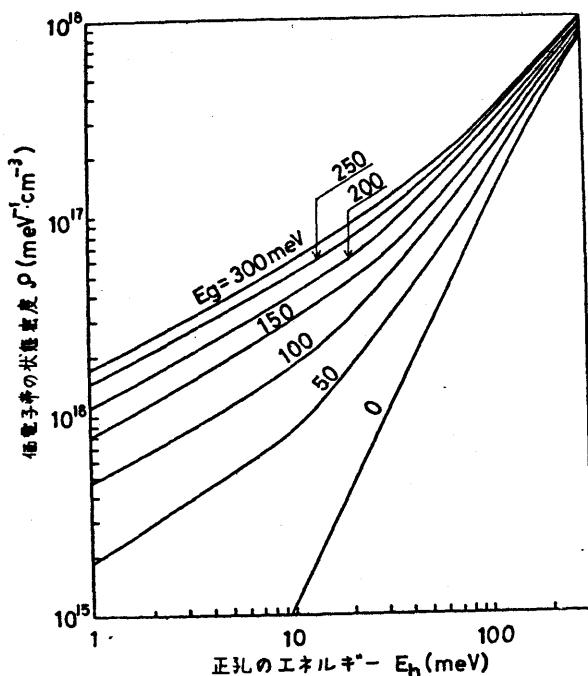
である。式(2-12)と(2-4)を用いて $P(E)$ を計算した結果を図
 2-7(a)~(d)に示す⁵⁾。等エネルギー面が垂鈴 (dumbbell) 型



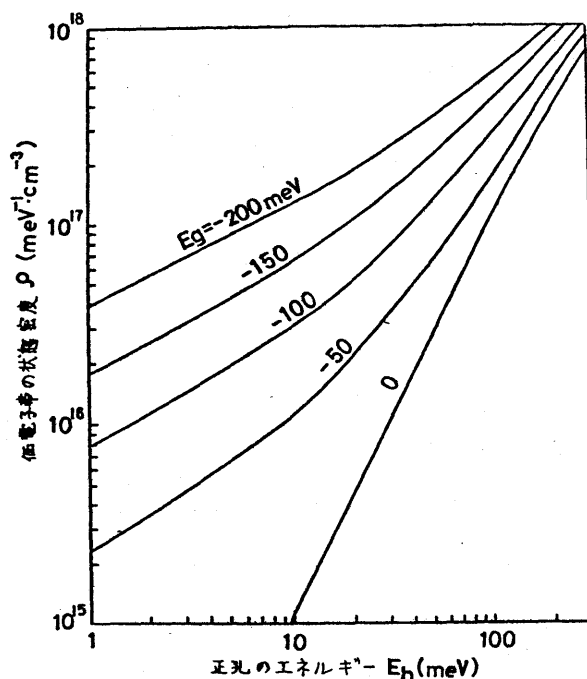
(a) $E_g > 0$ の場合の伝導帯



(b) $E_g < 0$ の場合の伝導帯



(c) $E_g > 0$ の場合の価電子帯



(d) $E_g < 0$ の場合の価電子帯

図 2-7 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーバンドの状態密度

の場合は $k_x k_y$ 面上以外にも $\partial E / \partial k_z = 0$ となる点 (k_x, k_y, k_z) が存在し, k_{z0} の選択法は複雑になるが, 計算したエネルギーギャップの範囲内には, このような場合はない。

又, 光吸収係数の計算などに必要となる, 伝導帯のエネルギー

E_c と価電子帯のエネルギー $-E_v$ の差が E_0 から $E_0 + dE_0$ の範囲内となる状態の、結晶の単位体積あたりの密度 (結合状態密度)

$\rho_J(E_0)dE_0$ は

$$\rho_J(E_0)dE_0 = \frac{dE_0}{\pi^3} \int_{E_c - E_v = E_0} \frac{dS}{|\partial(E_c - E_v)/\partial k|} \quad (2-13)$$

で与えられる¹¹⁾。但し、この場合の E_c, E_v は式(2-3)を用いるものとする。式(2-13)も(2-12)のように変形して計算できる。得られた結果を図2-8に示す¹²⁾。

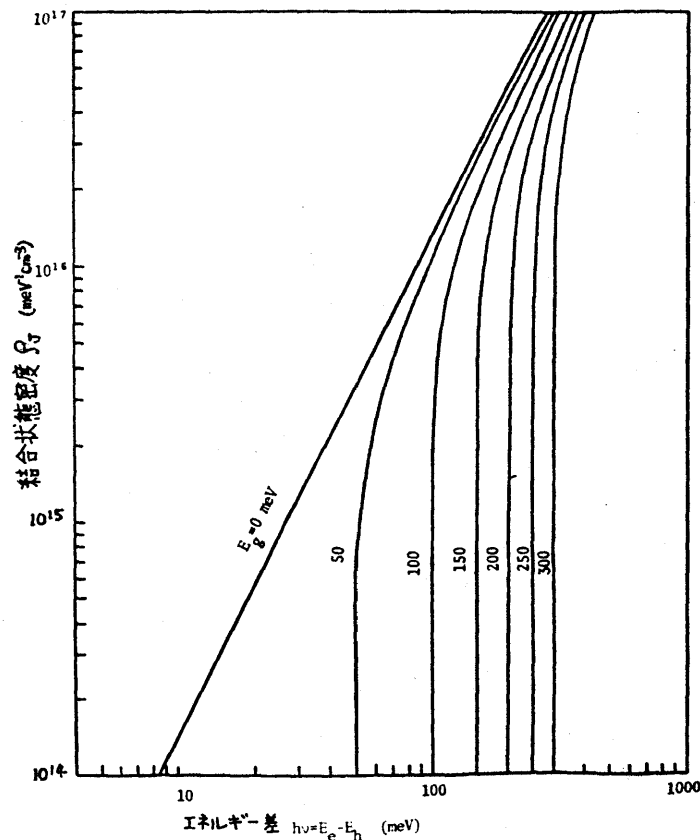


図2-8 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーバンドの結合状態密度

放物型バンドの状態密度は $\rho \propto \sqrt{E}$ となるが⁸⁾、図2-7

で明らかのように、 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の場合には $|E_g|/10 \lesssim E$ の広い範

図にわたって放物型バンドの近似は成立しない。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ は、共鳴効果を利用した炭酸ガスレーザー励起ラマンレーザー用材料として有望であり^{13,14)}、この一種である半導体プラスチック中のプラスチックモンによる炭酸ガスレーザー光の誘導ラマン散乱のしきい値の計算などに利用できる⁹⁾。

§2.3. フェルミ準位とキャリア濃度

本節では、前節で得られたバンドの状態密度を用いてフェルミ準位 E_F とキャリア濃度の関係を計算する。キャリア全体についての統計的平均操作を行なう場合、このフェルミ準位近傍のエネルギーを持つキャリアが最も重要である¹⁵⁾。 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のような微小ギャップ半導体に特徴的なことは、バンドの状態密度が小さく、低キャリア濃度でもフェルミ準位がバンド内部に侵入し、他の比較的広いエネルギーギャップを持つ半導体のように、ほとんどの場合、フェルミ準位がエネルギーギャップ内にあると仮定して議論を進めることが本質的に困難であることである。

N型結晶の場合、伝導帯の底をエネルギーの原点にとれば、

電子濃度 n とフェルミ準位 E_{FN} の関係はフェルミ分布関数を用いて

$$n = \int_0^{\infty} P(E) \frac{dE}{e^{(E-E_{FN})/k_B T} + 1} \quad (2-14)$$

と表わされる。ここで k_B はボルツマン定数である。P型結晶の場合も同様に、エネルギーを価電子帯の頂上から下向きを正として測定したフェルミ準位を E_{FP} とすれば、正孔濃度 P は

$$P = \int_0^{\infty} P(E) \frac{dE}{e^{(E-E_{FP})/k_B T} + 1} \quad (2-15)$$

と表わされる。但し、式(2-14)(2-15)中の $P(E)$ は、それぞれ伝導帯および価電子帯の状態密度である。これらの計算結果を図2-9(a)~(h)に示す¹⁶⁾。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 結晶では、現在 $10^{16} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度しか得られない。図2-9(a)(b)(e)(f)からわかるように、液体ヘリウム温度(4.2K)では、この範囲のキャリア濃度であれば E_F はすべて正になっている。すなわち、フェルミ準位はエネルギーバンド内に侵入しており、金属に近しい状態である。しかし、キャリア濃度が 10^{17} cm^{-3} 程度以下であれば、 E_F はほぼ 10 meV 以下であり、これは前節の結果を考えると、 $|E_g| \geq 100 \text{ meV}$ ならば「放物型バンド」の近似が成立する根拠を与えている。しかし、 10^{19} cm^{-3} 程度のキャリア濃度では $E_F \approx 100 \text{ meV}$ となり、放物型バンドの近似は不適当である。図2-9(c)(d)(g)(h)から液体窒素温度(77K)でも 10^{18} cm^{-3} 程度のキャリア濃度から放物型バンドの近似が不適当になってくる。

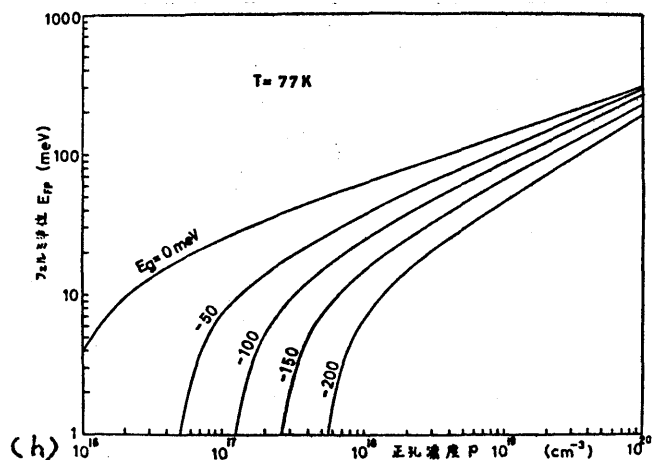
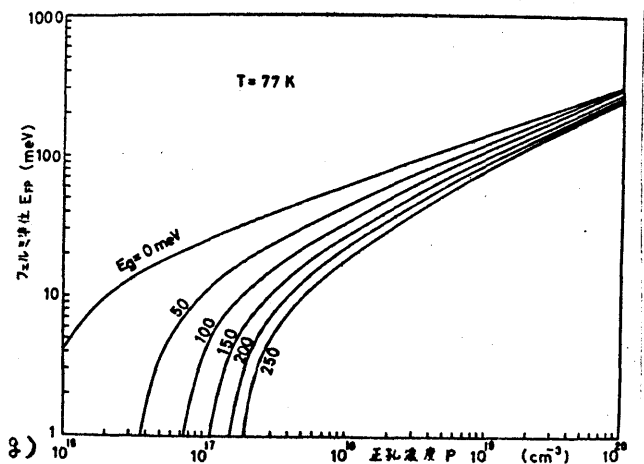
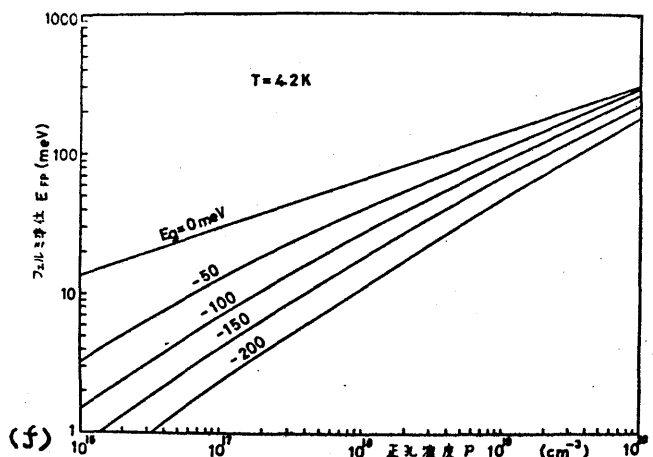
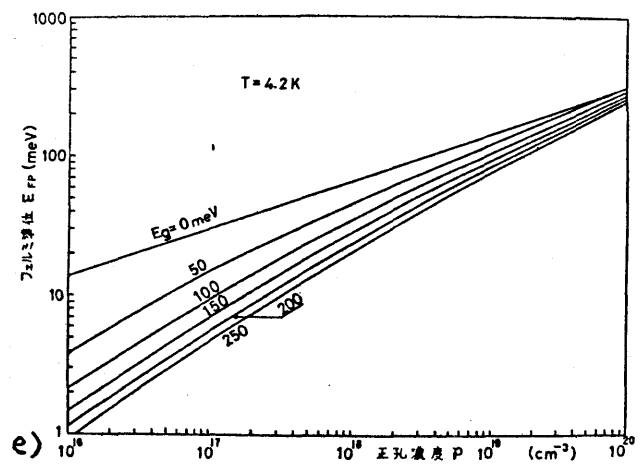
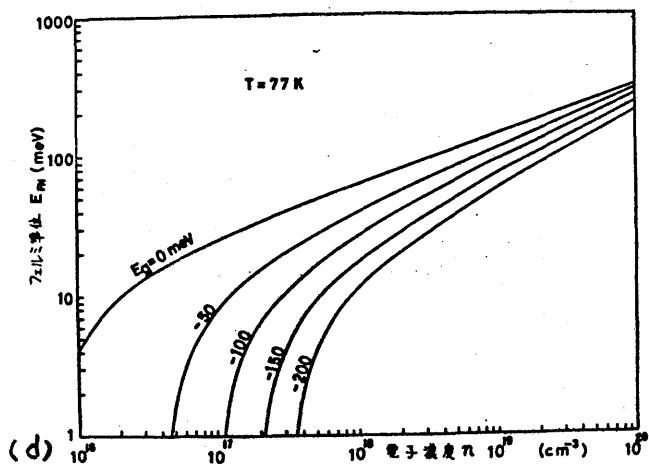
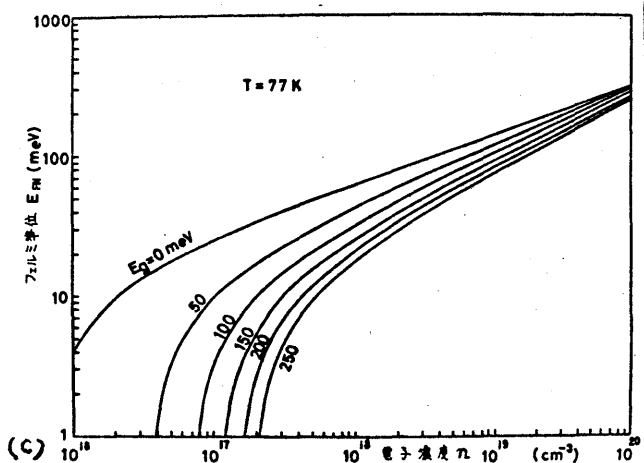
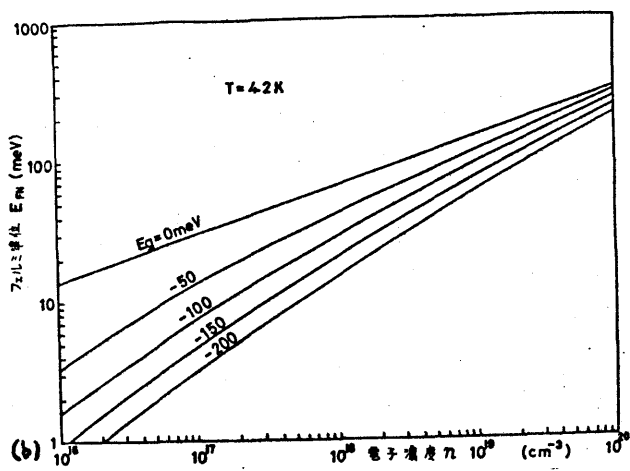
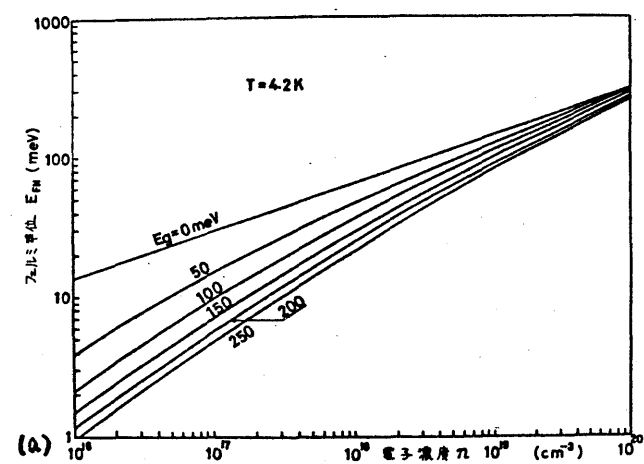


図2-9 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のキャリア濃度とフェルミ準位の関係。(a)~(d)はN型,(e)~(h)はP型。

§ 2.4 結言

本章では、次章以下で必要となる $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーバンドの特徴を明らかにした。最初に E-k 曲線について概説した後、

(a) 有効質量, (b) 状態密度, (c) フェルミ準位とキャリア濃度の関係の計算結果を示した。これらの結果から、以下のことが明らかになった。

- (1) エネルギーギャップは $E_g = 183 - 492x + 0.43 T$ (meV) (但し x は組成比, T は絶対温度) で近似的に求められる。
- (2) キャリアのエネルギー E が $E \lesssim |E_g|/10$ であれば“放物型バンド”の近似が成立する。
- (3) $E > 50$ meV では放物型バンドの近似は一般に成立しない。
- (4) 現在の技術で得られる結晶は、キャリア濃度が $10^{16} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度の範囲であり、液体ヘリウム温度 (4.2 K) ではフェルミ準位 E_F は必ず“バンド”内に侵入している。
- (5) キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上あれば、液体窒素温度 (77 K) でも E_F は“バンド”内に侵入している。
- (6) キャリア濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度であれば $E_F \sim 100$ meV となり、(3) の結果を考えると、放物型バンドの近似は成立しない。

第2章 文献

- 1) D. Long: Energy Bands in Semiconductors, (John Wiley & Sons, 1968).
- 2) J. O. Dimmock, I. Melngailis and A. J. Strauss: "Band Structure and Laser Action in $Pb_xSn_{1-x}Te$ ", Phys. Rev. Letters, 16 (1966) 1193.
- 3) 笠井一郎: 「バンド反転半導体」, 応用物理, 41 (1972) 377.
- 4) T. C. Harman and I. Melngailis: "Narrow Gap Semiconductors", in Applied Solid State Science, ed. R. Wolfe, vol. 4 (Academic Press, 1974) p.1.
- 5) 神保孝志, 二本治成, 梅野正義: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の電気伝導度」日本物理学会第29回年会 12a-W-6 (千葉工大 1974.10)
- 6) 滝田宏樹, 田中昭二: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の電子移動度」物性研究所短期研究会報告 "微小半導体および半金属の物性" (理大物性研, 1974.5) p.5
- 7) J. O. Dimmock: "kp Theory for the Conduction and Valence Bands of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Pb_{1-x}Sn_xSe$ Alloys", in The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors, ed. D. L. Carter and R. T. Bate (Pergamon Press, 1971) p. 319.
- 8) R. A. Smith: Semiconductors, (Cambridge Univ. Press, 1959).
- 9) 神保孝志, 二本治成, 服部肇, 梅野正義: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中のフォノンによる光散乱」日本物理学会, 秋の分科会 11p-F-3 (日本大, 1975.10)
- 10) J. Callaway: Quantum Theory of the Solid State, Part A, (Academic Press, 1974).
- 11) F. Wooten: Optical Properties of Solids, (Academic Press, 1972)
- 12) 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「表面ホリヤ濃度による $PbSnTe$ 赤外線検出器のスポットレス制御」応用物理, 投稿中
- 13) 神保孝志, 二本治成, 服部肇, 梅野正義: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中のホリヤと炭酸ガスレーザー光の相互作用」日本物理学会第31回年会 5p-U-4, (名古屋大, 1976.4)
- 14) 安田和人, 白藤祐嗣, 大石嘉雄: 「スピンフリックラマンレーザーによる高分解スポットレーザー - $n-Pb_{1-x}Sn_xTe$ の SFR 散乱」第38回応用物理学会学術講演会, 13a-A-6, (岡山大, 1977.10)
- 15) J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids, (Cambridge Univ. Press, 1964).
- 16) 神保孝志, 笹野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」電子通信学会電子デバイス研究会資料 ED76-48 (1976)

第3章 PbSnTe赤外線検出器の設計¹⁾

§3.1 序言

PbSnTeを用いて光起電力型赤外線検出器を作製する場合、その動作機構は太陽電池と同じであるから、少数キャリアの寿命の長い、キャリアの移動度の大きな結晶を用いるほうが感度向上の意味で有利である。しかし大きな良質単結晶を得るには相応の費用がかかるので、検出器作製用結晶としての必要、あるいは十分条件を明らかにすることは重要である。また、太陽電池は光エネルギーから電気エネルギーへの総変換効率を最大にするように設計されるが、光検出器の場合は不必要な波長領域の光に対しては低感度であるほうが出力信号のS/N向上の点で都合が良いので、その分光感度特性は太陽電池の場合以上に重要である。PN接合作製の場合、容易に制御できるのは接合深さとキャリア濃度であるから、これらを変えることによって分光感度特性が変化すれば、これは検出器の分光感度特性を自由に設計できることになる。この観点に立って本章では、PbSnTe赤外線検出器の分光感度特性の、用いる結晶および接合深さ、表面キャリア濃度に対する依存性を導く。

§3.2 光起電力型赤外線検出器

本章では、低キャリア濃度P型結晶の表面に厚さ d の高キャリア濃度N層を形成したPN接合光検出器について論じる。

この接合に光を照射したとき、短絡した外部回路に流れる光電流に関して、各種の近似計算があるが^{2,3)}ここではN層とP層のキャリア濃度の差により、光吸収機構に差が生じている場合を論じる。低キャリア濃度P層では光吸収は固有吸収が支配的で、光子1個の吸収により1個の少数キャリアが生成されるが、高キャリア濃度N層では少数キャリアを励起しない光吸収過程も存在し、且つ、バンドフィリング効果を考慮しなければならないというのが本章で論じる光検出器モデルの要点である。図3-1に対象とする検出器の構造を示す。

結晶表面の光反射率を r 、結晶内部での光吸収係数を K 、この光吸収係数のうち、少数キャリアを励起する光吸収機構によるものを K_0 とする。 K と K_0 はN層とP層では異なるのでこの区別を K_N 、 K_P 及び K_{0N} 、 K_{0P} のように添字によって表わし、以下本章で現われる添字 N, P は同様にN層およびP層内での値であることを示す。

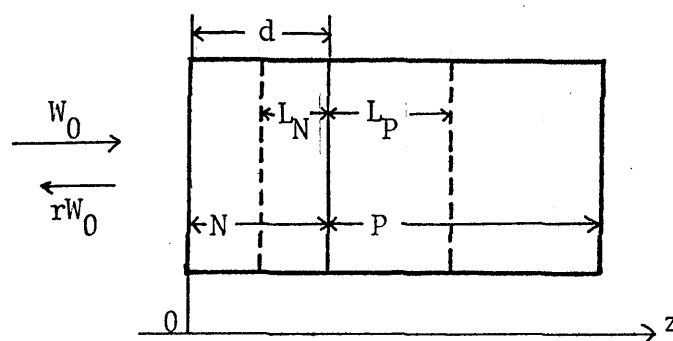


図3-1 PN接合光検出器のモデル

図3-1のようにz軸とその原点を選び、z軸方向に光が入射している場合、その単位面積あたりのパワーを W_0 とすれば、結晶内では光吸収によって単位面積、単位時間あたり Δ 個の少数キャリアが励起される。 Δ は、N層およびP層内でそれぞれ、光の同波数を ν とすれば

$$\Delta_N = (1-r) \frac{W_0}{h\nu} K_{0N} \exp(-K_N z) \quad (0 < z \leq d) \quad (3-1)$$

$$\Delta_P = (1-r) \frac{W_0}{h\nu} \exp(-K_N d) \cdot K_{0P} \exp\{-K_P(z-d)\} \quad (d < z) \quad (3-2)$$

で与えられる。但し、 $h\nu$ は光子1個のエネルギーであり、 h はプランクの定数である。励起された少数キャリアは、接合面に向かって拡散して光電流になるが、一部は多数キャリアとの再結合によって接合面に到達できずに消滅するので、少数キャリアの拡散長を L とすると、励起されたキャリアの $\exp(-|z-d|/L)$ 倍だけが光電流として取り出すことができること²⁾を考慮すると、出力短絡電流密度 J_{sc} は

$$J_{sc} = (1-r) \frac{qW_0}{h\nu} \left[K_{0N} \int_0^d \exp(-K_N z) \exp\{(z-d)/L_N\} dz + \exp(-K_N d) K_{0P} \int_d^\infty \exp\{-K_P(z-d)\} \exp\{(d-z)/L_P\} dz \right] \quad (3-3)$$

となる。但し、 q は電子の電荷の大きさである。又、検出器はz方向に十分長く、裏面での光反射の影響は無視できる場合を考え、且つ検出器自身の電気抵抗、少数キャリアの表面再結合を無視した。

光の吸収係数は光の波長 λ に依存するので式(3-3)は出力電流密度の波長依存性を表わしており、応答感度 $R_\lambda = J_{sc}/W_0$ は式(3-3)の積分を実行して

$$R_\lambda = (1-r) \frac{q\lambda}{hc_0} \left[\frac{K_{0N}}{\frac{1}{L_N} - K_N} \{ \exp(-K_N d) - \exp(-d/L_N) \} + \exp(-K_N d) \frac{K_{0P}}{\frac{1}{L_P} + K_P} \right] \quad (3-4)$$

となる。

少数キャリアの移動度 μ_m と寿命 τ_m から、アインシュタインの関係を用いて、少数キャリアの拡散長は

$$L = \sqrt{\frac{k_B T \mu_m \tau_m}{q}} \quad (3-5)$$

で与えられる²⁾。但し k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

結晶表面の光反射率 r は結晶の複素屈折率 $n_c - ik_c$ を用いて

$$r = \frac{(n_c - 1)^2 + k_c^2}{(n_c + 1)^2 + k_c^2} \quad (3-6)$$

で与えられ、複素屈折率の虚数部 k_c は光吸収係数 K と

$$K = \frac{4\pi k_c}{\lambda} \quad (3-7)$$

の関係がある³⁾。

§ 3.3 各変数の値とモデルの妥当性

検出器を構成する材料として $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ を考え、動作温度を液体窒素温度 (77K) とすれば、式 (2-2) から $E_g \approx 120 \text{ meV}$ であるから、波長は $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で考えればよい。この波長領域では光吸収係数は、次節で論じるように $0 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 程度であると考えられ、式 (3-6) から $k_c < 1$ である。 n_c のキャリア濃度依存性は、十分に明らかになっていないが、特に大きな依存性を示すとは考えられない。又、屈折率分散も、この波長領域では、 $n_c \sim 6.6 \pm 0.1$ 程度⁴⁾ と小さいので、複素屈折率の空間的な変化は小さく、接合面での光反射は無視できる。

キャリア濃度が $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ では、 $T = 77\text{K}$ で $\mu_{mN} \approx \mu_p \approx 20,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ⁵⁾, $\tau_{mN} \approx \tau_p \approx 10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ sec}$ ^{5,6)} であり、これらの値を用いると式 (3-5) から $L_p \approx 10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。これは PN 接合の空気層幅 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) に比べて十分大きいので、空気層の影響は無視できる。

高キャリア濃度 N 層での正孔の移動度 μ_{mN} と寿命 τ_{mN} は不明である。高キャリア濃度 P 型結晶 ($p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) では正孔の移動度 μ_p が正孔濃度 p (cm^{-3}) の関数として、実験式

$\mu_p \approx 4.8 \times 10^{19} p^{-0.85} \text{ (cm}^2/\text{Vsec)}$ が得られている”。この程度のキャリア濃度ではキャリアの散乱は不純物散乱が支配的であると考えられるので、N型結晶でも電子濃度 (= 不純物濃度) を $n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ としとき

$$\mu_{mN} \approx \frac{1}{\frac{1}{4.8 \times 10^{19} n^{-0.85}} + 4.2 \times 10^{-5}} \text{ (cm}^2/\text{Vsec)} \quad (3-8)$$

と近似できるとする。但し分母の第2項は $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のときに $\mu_{mN} \approx 20000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ になるように導入したフォノンによる散乱に対応する項である。 τ_{mN} は再結合の増加により、 10^{-8} sec 以下になると考えられるが、具体的には不明であるので、ここでは $\tau_{mN} \approx 10^{-8} \text{ sec}$ としておく。このように μ_{mN}, τ_{mN} を仮定すれば、 $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $L_N \leq 4.7 \mu\text{m}$ となる。

§ 3.4 PbSnTe の光吸収係数

PbSnTe エネルギーバンドは、 § 2.2.1 で説明したように、k 空間の L 点にエネルギーの谷を持ち、バンド端の状態 L_6^+ と L_6^- の間は光学的遷移可能である。この場合、結晶内で、電子を価電子帯から伝導帯へ励起する機構による光吸収係数 K_D は式 (2-13) の、伝導帯と価電子帯の結合状態密度 $P_{\pm}(E)$ を用いて、

$$K_D = \frac{g^2 |\rho_{cv}|^2 \lambda P_J (hc/\lambda)}{6 m_0^2 n_c \epsilon_0 c^2} \quad (3-9)$$

で与えられる³⁾。ここで hc/λ は光子1個のエネルギー、 g は電子の電荷の大きさ、 λ は光の波長、 m_0 は自由電子の質量、 n_c は結晶の屈折率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c_0 は真空中の光速である。又、 ρ_{cv} は運動量演算子の、 L_6^+ 状態と L_6^- 状態の間の行列要素であり、 h はプランクの定数である。式(3-9)を

$$K_D = a^* \lambda P_J (hc/\lambda) \quad (3-10)$$

$$a^* = \frac{g^2 |\rho_{cv}|^2}{6 m_0^2 n_c \epsilon_0 c^2} \quad (3-11)$$

と書きなおせば、 a^* は光の波長に依存しない定数と仮定することができる。屈折率などに含まれる波長依存性は小さいのでこれを無視する。

低キャリア濃度結晶では、価電子帯のエネルギー準位は大部分電子によって占められており、伝導帯のエネルギー準位は大部分空であるから式(3-10)をそのまま光吸収係数として用いることができる。一方、高キャリアN型結晶では、光照射以前から、伝導帯の一部は、既に電子によって占められているので、この既に電子によって占められている状態を終状態とする光遷移は起り得ず、吸収端の Burstein-Moss シフト³⁾ と呼ばれる現象が起る。

Burstein-Mossシフトを正確に計算するためには、式(2-3)を用いて光吸収遷移の終状態が電子によって既に占められている確率を求めなければならないが、ここではこの計算は放物型のバンド構造を用いて近似する。すなわち図3-2に

示すように伝導帯と価電子帯を

放物型のバンドで近似すれば

$$E_e - E_h = \frac{hc_0}{\lambda} \quad (3-12)$$

が満足される E_e の値は、伝導帯

の底から測って

$$E_e = \frac{hc_0/\lambda - E_g}{1 + m_e^*/m_h^*} \quad (3-13)$$

であり、この準位が光吸収遷

移が起きる以前に、既に電子に

よって占められている確率は

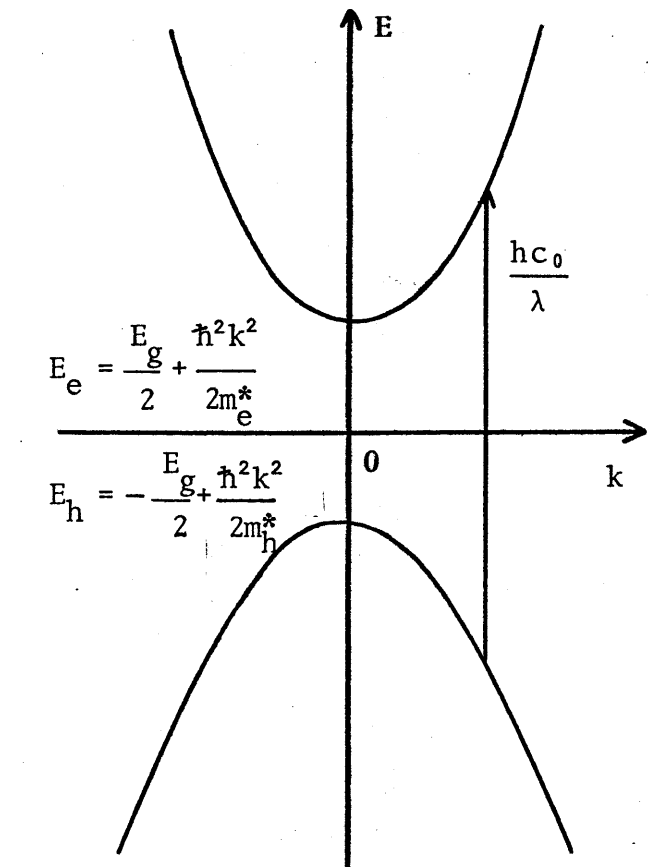


図3-2 Burstein-Mossシフトを計算するためのエネルギーバンドの模式図。

$$P\left(\frac{hc_0}{\lambda}\right) = \frac{1}{\exp\left\{\left(\frac{hc_0/\lambda - E_g}{1 + m_e^*/m_h^*} - E_F\right)/k_B T\right\} + 1} \quad (3-14)$$

となる。ここで E_g はエネルギーギャップ、 m_e^* と m_h^* はそれぞれ電子と正孔

の有効質量、 E_F はフェルミ準位、 k_B はボルツマン定数、 T は絶

対温度である。この近似により、高キャリア濃度結晶の、少数キャリア

を励起する光吸収係数 K_0 は K_0 の $(1-P)$ 倍になる³⁾。

高キャリア濃度結晶では、自由キャリア吸収も重要である。この吸収は、多数キャリアが光の電界によって加速されて得たエネルギーを衝突によって熱に変える機構によるもので、少数キャリアを励起することはな³⁾り。自由キャリア吸収を厳密に取り扱うためにはキャリアの平均自由時間のエネルギー依存性を知る必要があるがこれは、キャリアの散乱機構によって異なるので複雑である³⁾ので、ここでは平均自由時間がキャリアのエネルギーによらず一定であると仮定する。このとき、キャリアの運動方程式を古典論によって解いて、自由キャリア吸収による光吸収係数 K_{FC} とし

$$K_{FC} = \frac{q^2 n \mu / \epsilon_0 c_0 n_c}{1 + (2\pi c_0 \mu m^* / q \lambda)^2} \quad (3-15)$$

が得られる。但し n はキャリア濃度、 μ はその移動度、 m^* は有効質量である。 $\lambda \ll 2\pi c_0 \mu m^* / q \simeq 200 \mu\text{m}$ では式(3-15)は

$$K_{FC} = \frac{q^3 n \lambda^2}{4\pi^2 c_0^3 n_c \epsilon_0 m^{*2} \mu} \quad (3-16)$$

と近似できる。

光吸収係数に対する散乱機構の差を考慮することによる補³⁾正も考えられるが、これらは本質的ではないので、ここでは無視することにする。以上の結果を、N層は高キャリア濃度、P層は低キ

キャリア濃度であることを考慮してまとめると、

$$K_{ON} = (1-P)K_D$$

$$= \left[1 - \frac{1}{\exp\left\{\left(\frac{hc_0/\lambda - E_g}{1 + m_e^*/m_h^*} - E_{FN}\right)/k_B T\right\} + 1} \right] a^* \lambda P_J \left(\frac{hc_0}{\lambda}\right) \quad (3-17)$$

$$K_N = K_{ON} + K_{Fc}$$

$$= K_{ON} + \frac{g^3 \eta \lambda^2}{4\pi^2 c_0^3 n_c \epsilon_0 m_e^{*2} \mu_N} \quad (3-18)$$

$$K_{OP} = K_D$$

$$= a^* \lambda P_J \left(\frac{hc_0}{\lambda}\right) \quad (3-19)$$

$$K_P = K_{OP}$$

$$(3-20)$$

となる。

有効質量 m_e^* , m_h^* , 結合状態密度 P_J , キャリア濃度 n と λ の単位 E_{FN} の関係は 2 章で計算してあるので、 a^* と μ_N を知れば式(3-4)を用いて応答感度 R_λ を計算することができる。

PbTe の 300K での光吸収係数の測定結果⁴⁾によると、 $\lambda = 3.1 \mu\text{m}$ で

$K_D \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ である。PbTe の 300K でのエネルギー-キャッチャーは式(2-2)

から 312 meV であり、 $\lambda = 3.1 \mu\text{m}$ での $hc_0/\lambda = 400 \text{ meV}$ であるから図 2-8

から、 $P_J \approx 7.5 \times 10^{16} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ である。これらの値と式(3-19)から $a^* \approx 4.3 \times 10^{-10}$

$\text{meV} \cdot \text{cm}$ が得られる。PbSnTe の場合も a^* の値は、これと同程度であると

期待される。

高キャリア濃度N層での多数キャリアの移動度 μ_N についても十分なデータはないが、P型結晶の場合と同程度であると考えるので、式(3-8)と同じくキャリア濃度を n (cm^{-3})としたとき、

$$\mu_N = \frac{1}{4.8 \times 10^{19} n^{-0.85} + 4.2 \times 10^{-5}} \quad (\text{cm}^2/\text{Vsec}) \quad (3-21)$$

と近似できる。

§ 3.5 Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te 赤外線検出器の分光感度特性の計算

検出器の特性例として、77K動作のPb_{0.8}Sn_{0.2}Te 検出器を考えると、式(2-2)から $E_g \approx 120 \text{ meV}$ である。式(3-4)を用いて R_λ を計算した結果を図4-3(a)~(d)に、計算に用いたパラメータの値を表4-1に示す。

表4-1 Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te 赤外線検出器の応答感度の計算に用いたパラメータ

エネルギーギャップ	$E_g = 120 \text{ meV}$
温度	$T = 77 \text{ K}$
屈折率	$n_c = 6.6$
光反射率	$r = 0.54$
有効質量の比	$m_e^*/m_h^* = 1.1$
光吸収係数のパラメータ	$\alpha^* = 4 \times 10^{-10} \text{ meV} \cdot \text{cm}$
多数キャリアの移動度	$\mu_N = (2.1 \times 10^{-20} n^{0.85} + 4.2 \times 10^{-5})^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ (n は cm^{-3} で表わす)
少数キャリアの移動度	$\mu_{mN} = \mu_N$
''	$\mu_{mP} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$
少数キャリアの寿命	$\tau_{mN} = 10^{-8} \text{ sec}$
''	$\tau_{mP} = 10^{-8} \text{ sec}$

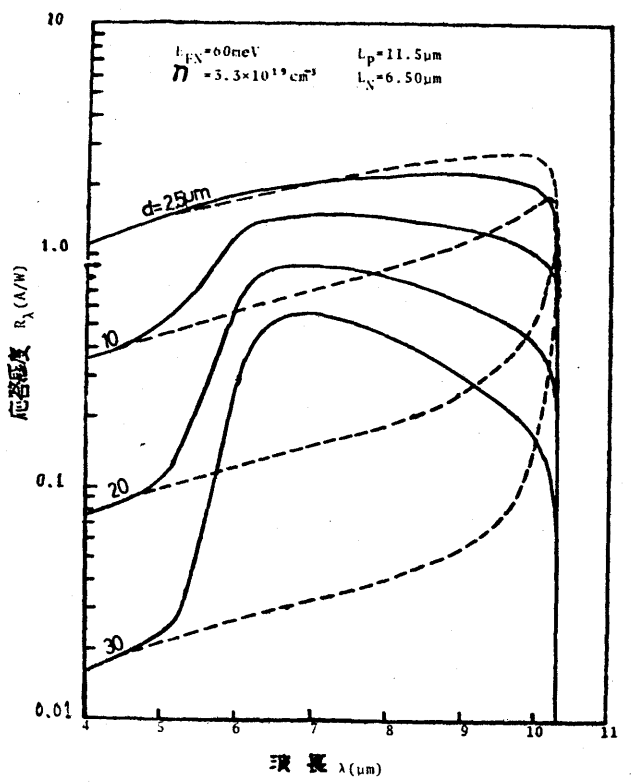
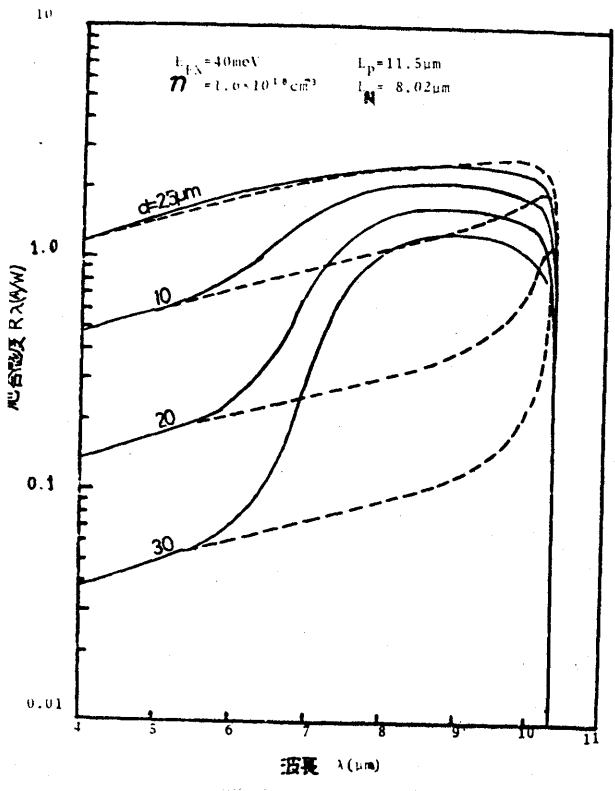
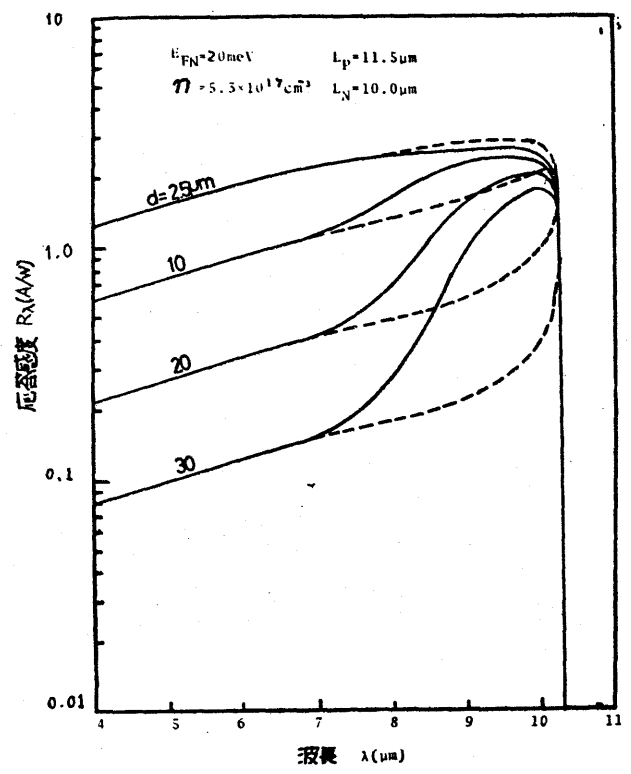
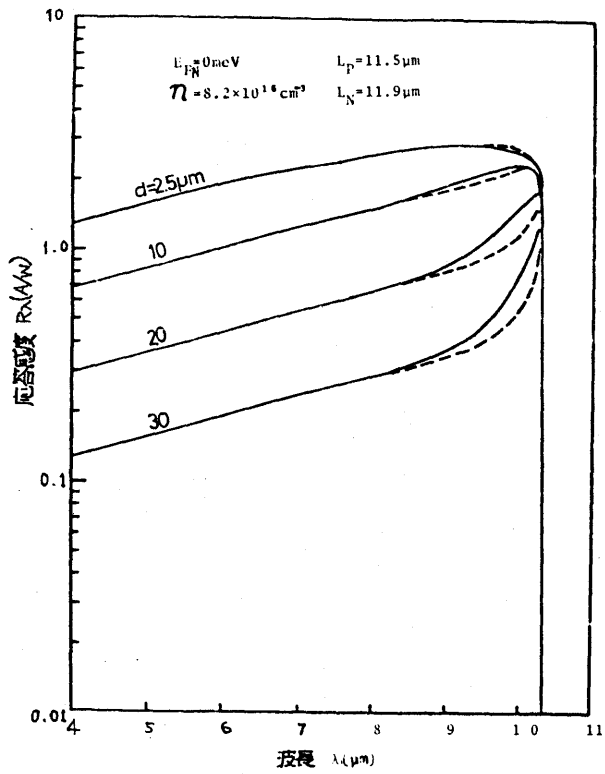


図 4-3 Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te 赤外線検出器の応答感度の波長依存性、
 実線は式(3-4)を用いて計算した結果であり、破線は自由
 キャリア吸収と Burstein-Moss shift を無視して計算した結果で
 ある。

図4-3の実線と破線の差は自由キャリア吸収とBurstein-Mossシフトの影響である。これらは、 N 層のキャリア濃度が高いほど、かつ接合深さ d が大きいほど影響が大きい。自由キャリア吸収は長波長領域で R_λ を小さくするだけであるから分光感度制御の観点からは重要でない。

分光感度を広帯域にするためには接合深さ d を小さくすればよい。このとき分光感度を平坦にするためには、長波長側の感度を自由キャリア吸収によって減少させ、短波長側の感度をBurstein-Mossシフトによって増大させるため、表面 N 層のキャリア濃度を高くすればよい。例えば、 $n = 3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d = 5 \mu\text{m}$ に選んだ場合は $R_{\lambda p} = 1.9 \text{ A/W}$ 帯域幅 $5.55 \mu\text{m}$ が得られる。但し、帯域幅は、 $R_\lambda = R_{\lambda p} / 2$ とする2つの波長 λ_1, λ_2 の差として定義した。

分光感度を狭帯域にするためには接合深さ d を大きくすればよい。特に分光感度を狭帯域にする必要がある場合には、表面 N 層のキャリア濃度を低くすれば、自由キャリア吸収の影響がなくなり、長波長側カットオフ付近の R_λ のピークを有効に使用できる。この R_λ のピークは、吸収端付近で光吸収係数が小さくなり、光が結晶内部まで十分侵入することによって生じている。例えば、 $n = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d = 30 \mu\text{m}$ に選んだ場合は $R_{\lambda p} = 1.25 \text{ A/W}$ 、帯域幅 $0.50 \mu\text{m}$ が得られる。

上記2例の中間の分光感度特性も、表面N層のキャリア濃度 n と接合深さ d を適当に選ぶことによって任意に設計可能である。例えば、 $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $d = 10 \mu\text{m}$ に選べば $R_{\lambda p} = 2.3 A/W$, 帯域幅 $3.75 \mu\text{m}$ が得られる。

図4-3ではP層は低キャリア濃度であるとして Burstein-Moss シフトや自由キャリア吸収はないと仮定しているが、P層も高キャリア濃度である場合は、長波長領域でP層内の少数キャリアの励起が減少するので、長波長カットオフ近傍の R_{λ} のピークは消失し、長波長側の感度は低下する。

以上の例から明らかのように、 PbSnTe のPN接合の光応答は、表面N層のキャリア濃度 n と接合深さ d を変えることにより、その分光感度特性を制御することが可能である。

§3.6 結言

本章では PbSnTe のPN接合の光応答を理論的に計算して、その分光感度が表面N層のキャリア濃度と接合深さによって変化することを明らかにした。最初に

- 1) 自由キャリア吸収と Burstein-Moss シフトを考慮した場合の、PN接合の光応答の一般式を導出した。

この式は、低キャリア濃度結晶を得るのが困難で、且つ比較的低キャリア濃度でもフェルミ準位がエネルギーバンド内に侵入してくる $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 結晶では重要である。この結果を用いて液体窒素温度動作の $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 赤外線検出器の分光感度特性を数値計算により求め、図示して検討することにより、以下のことが明らかになった。

- 2) 分光感度を広帯域にするためには、接合深さ d を小さくすればよい。
- 3) このとき分光感度を平坦にするためには、表面 N 層のキャリア濃度を高くすればよい。
- 4) 分光感度を狭帯域にするためには、接合深さ d を大きくすればよい。
- 5) 表面 N 層のキャリア濃度を低くすれば、非常に狭帯域な検出器が得られる。

又、以上の具体例として次のことを示した。

- 6) 応答感度 R_{λ} が、そのピーク値 $R_{\lambda p}$ の $1/2$ になる波長 λ_1, λ_2 の差を帯域幅と定義するとき、この帯域幅を $0.50\mu\text{m}$ から $5.55\mu\text{m}$ の範囲で変化させることができる。

これらの結果は、仕様として分光感度特性が与えられた場合、これを満足する検出器を作製するための指針となる。

本論文では取り扱っていないが、 P 層内のBurstein-Mossシフトを考慮すれば長波長側でゆるやかに感度が減少する分光感度特性

が得られるであろう。但し、P.N 両層で Burstein-Moss シフトの影響がある場合には、長波長領域で、本論文では無視した空乏層の影響が現われるであろう。又、結晶の表面処理が悪いと、本論文で無視した表面再結合の影響で、光吸収係数が大きくなり、表面付近で大部分の光が吸収されてしまう短波長領域での感度の減少が激しくなるであろう。これらは今後明らかにすべき課題である。

本章での計算は、多くの実験値を取り入れた、半経験的な計算である。理論的には、本章では取り扱い得なかった行列要素 $P_{\alpha\beta}$ の計算などの計算を通して、結果を実験結果と比較することにより、エネルギーバンドの形などに対する現在のモデルの適否が検証されるであろう。これも又今後に残された課題である。

第3章 文献

- 1) 神保孝夫, 梅野正義, 雨宮好文: 「表面キャリア濃度による PbSnTe 赤外線検出器のスパットル応答制御」 応用物理, 投稿中
- 2) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 3) T. S. Moss: Semiconductor Opto-Electronics, (Butterworth & Co. Ltd., London, 1973).
- 4) W. G. Opyd: "The Refractive Index of $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-y}Sn_ySe$, and $PbS_{1-x}Se_x$ and Theoretical Calculations of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Pb_{1-y}Sn_ySe$ 10.6 μm Heterostructure Injection Lasers", Thesis (Naval Postgraduate School, USA, 1973)

- 5) E. M. Logothetis and H. Holloway: "Photoconductivity in Epitaxial $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ", J. appl. Phys., 43 (1972) 256.
- 6) I. Melngailis and T. C. Harman: "Photoconductivity in Single-Crystal $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ", Appl. Phys. Letters, 13 (1968) 180.
- 7) J. W. Wagner, A. G. Thompson and R. K. Willardson: "Carrier Mobilities in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Alloys", J. appl. Phys., 42 (1971) 2515.
- 8) R. Dalven: "A Review of the Semiconductir Properties of PbTe PbSe, PbS and PbO", Infrared Phys., 9 (1969) 141.

第4章 PbSnTe赤外線検出器の作製

§4.1 序言

1966年に Calawa¹⁾らによって $Pb_{1-x}Sn_xTe$ を用いて赤外線検出器¹⁾と赤外線レーザー²⁾が発表されて以来、この結晶を用いて赤外線素子の発達は眼をみはるものがあるが、赤外線検出器の重要な特性の一つである分光感度と応答速度の改善に関する研究は、将来の画像処理のための多量子アレイ化の研究に比べて遅れている。本章では、最初に赤外線検出器作製のための基板単結晶の育成について述べた後、この遅れている分野の一つである分光感度制御の可能性を持つ不純物拡散法によるPN接合の作製法、なほびに多量子アレイ化に適していると考えられるにもかかわらずあまり研究が行われていない真空蒸着法による光起電力型赤外線検出器の作製法について述べる。

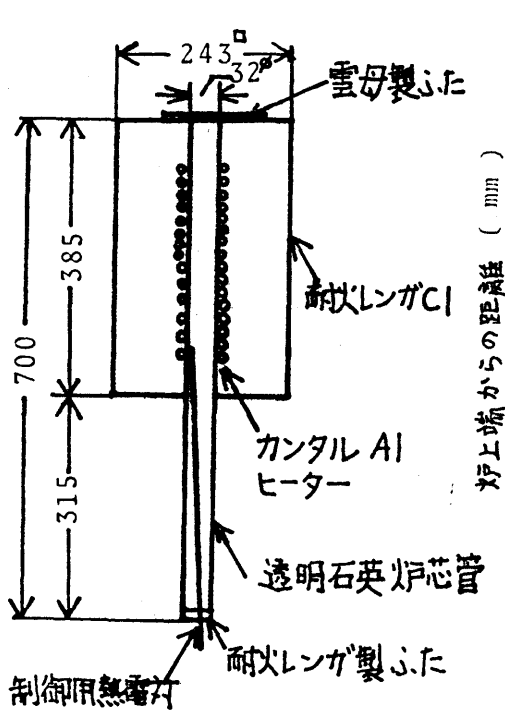
§4.2 PbSnTe単結晶の育成

PbSnTeの単結晶はチヨコラルスキー法³⁾、ブリッジマン法⁴⁾、気相成長法^{5,6)}などによってバルク結晶が作られ、気相エピタキシャル成長^{7,8)}、液相エピタキシャル成長⁹⁾、分子線エピタキシャル成長¹⁰⁾などにて薄膜結晶が作られているが、現在でもなお研究が続けられている。本章では、これらの成長法のうち§4.2.1ではブリッジマン法、§4.2.2では気相成長法、§4.3.3では溶液析出法によるバルク結晶の育成について述べ、§4.2.4にはこれらの方法によって得られた結晶の電気的

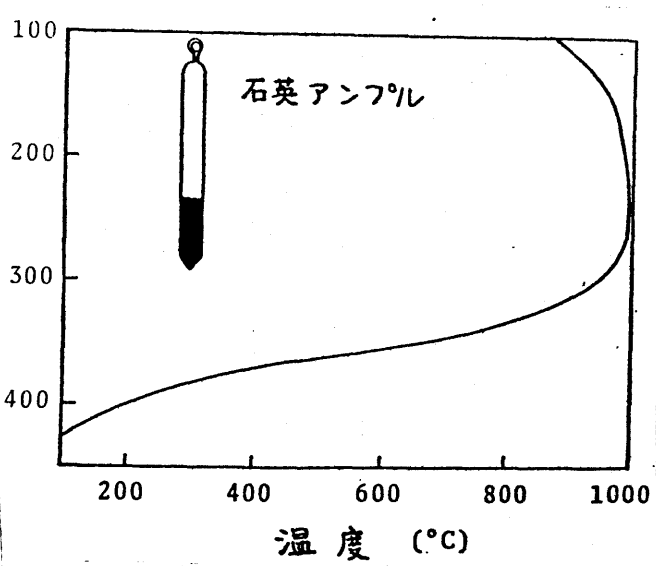
特性をまとめて示す。

§ 4.2.1 ブリッジマン法。

熔融体のはいつたるつほを温度勾配のついた管状炉内で機械的に降下させるこの方法では、比較的大きな単結晶が短時間で得られることが特徴である。この方法で $PbSnTe$ の単結晶育成を行なう場合、融点付近での炉の温度勾配が大きく、且つるつほの移動速度が遅いほど良い結晶が得られる¹¹⁾。この指針に従って大きな温度勾配を得るために図4-1に示す抵抗加熱炉を作製した。空気の流れによる炉内の温度変動を小さくするために炉の上部および下部にはふたを取り付けた。温度分布は図4-1(b)に示すように、この結晶の融点 $800 \sim 930^{\circ}\text{C}$ で $5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 以上



(a) 概略図 (寸法単位 mm)



(b) 温度分布

図4-1 ブリッジマン法で用いた電気炉

の温度勾配が得られている。温度制御はCA(70x10-70x10)熱電対とサイリスタによる比例制御である。

結晶原料は99.9999%のPb, Te および99.999%のSnである。Pbは塊で購入し、金鋸で適当な大きさに切った後、 $H_2O_2 : CH_3COOH : H_2O = 3 : 2 : 1$ でエッチングして CH_3OH でリンス、更に純水で洗浄したものをを用いる。粒状Pbを真空中で¹²⁾ニッケル帯域ヒータを用いて帯域熔融精製も試みましたが、得られる結晶を用いて作製した赤外線検出器の特性には差異が認められないので、エッチング法による表面酸化膜の除去のみを採用する。Snは粒状で購入したものをそのまま使用し、表面酸化膜の生成を防ぐために真空デシケータ内に保存する。Pbと同様に帯域熔融精製やHCl または $HBr : Br_2 = 95 : 5$ でのエッチングも試みましたが、最終的に得られる結晶には顕著な差異は見られない。保存の悪いSnは表面に淡黄色の酸化膜ができて、この除去にはHBr系のエッチングが効果的である。Teは塊で購入したものをメノウ製金鉢で適当な大きさに砕いてそのまま使用する。

るつぼは内径10mmの透明石英管製で、長さは約180mmである。石英管は中性洗剤、 $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$, HF, $HCl : HNO_3 = 3 : 1$ の順で洗浄し、各液による洗浄後は純水で十分ゆすぐ。一部のものはHFによる洗浄を省略し、また他の一部のものは最終の純水洗浄後 C_2H_5OH で洗浄した。洗浄後自然乾燥させた石英管は酸素+純市ガス炎で石英の軟化点直前まで加熱して更に水分を取りさる。一部の石英管は炎で加熱するかわりに、約800°Cの真空炉で油封真空ポンプで

排気しながら約6時間真空加熱した。

原料元素を所定の組成に混合して全体として約30gを石英管に入れ、油拡散真空ポンプで 2×10^{-7} Torr以下になるまで排気して封じ切り、真空石英アンプル型のるつぼにする。このアンプルは図4-1に示した炉に入れ、アンプル先端が炉上端から280mmの位置で約24時間反応させた後、23mm/dayの速度で410mmの位置まで降下させる。化学量論的組成の融液から出発した場合、全体が単結晶になるが成長方位は各試行ごとに異なっている。得られる結晶の例として、 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ の写真を図4-2に、 $PbTe$ 結晶のX線背面ラウエ写真を図4-3にそれぞれ示す。

石英管内面をカーボンコートすると良い結果が得られるという報告がある¹³⁾ので、 $(CH_3)_2CO$ の熱分解によってカーボンコートした石英アンプルを使用



図4-2 ブリッジマン法で育成後一部を
ハき開した $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$.
試料 No. 20.

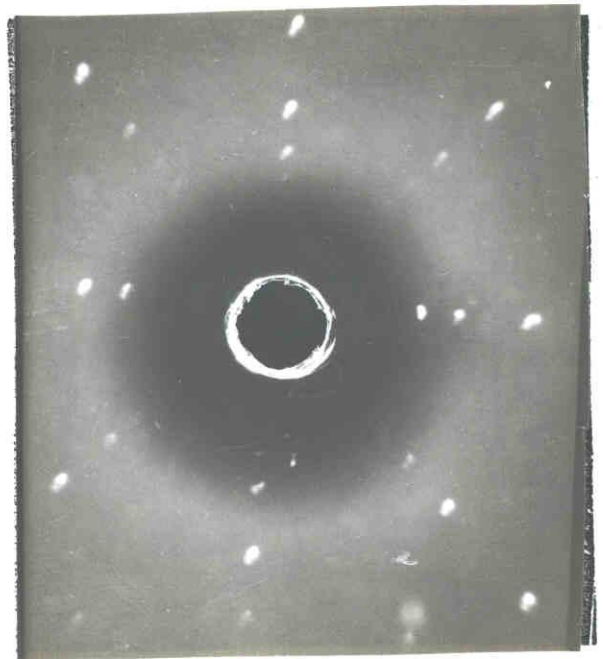


図4-3 ブリッジマン法で育成した
 $PbTe$ の(100)面のX線背面
ラウエ写真. 試料 No. 25.

したが、特に改善はみられない。但し、Pbの酸化膜の除去が不完全な場合にはカーボンコートした石英管からは容易に結晶が取り出せるにもかかわらず、これを省略した石英管には結晶が強く付着して取り外すことは不可能である。

又、図4-1(b)に示すものより緩やかな温度勾配($\sim 1^\circ\text{C}/\text{mm}$)あるいはより速いアンパル降下速度($230\text{mm}/\text{day}$)を用いた場合に得られる結晶の品質は悪く、赤外線検出器用に使用できない。一例を図4-4と4-5に示す。図4-4に示した結晶は、融液の過冷却が原因で結晶内に空孔が生じている。又、図4-5のラウエ写真では回折スポットが乱れており、これは結晶格子面に乱れが存在することを示している。



図4-4 緩やかな温度勾配で急速に成長させた $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ の切断面。試料No.16.

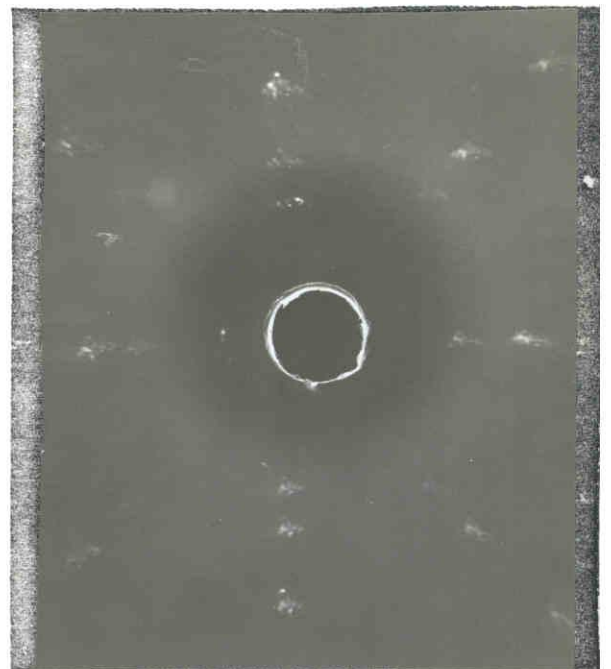


図4-5 緩やかな温度勾配で急速に成長させた PbTe の(100)面のX線背面ラウエ写真。試料No.17

§4.2.2 気相成長法、過飽和蒸気圧の準安定状態から成長させる気

相成長法のなかで本研究で用いる方法は、閉管中に原料多結晶を真

空封入して加熱することによ、原料を昇華させ、同一管内の低温部では過飽和蒸気圧になっていることを利用するものである。原料多結晶としては前項に述べたブリッジマン法によって得た結晶を砕いて用いる。閉管は内径10mmの透明石英管で作製したアンポルで、前処理は前項と同様である。

図4-6に示す温度分布を持つ成長炉の中に $\text{HBr}:\text{Br}_2 = 97:3$ のエッチングした原料多結晶を真空封入した石英アンポルを入れておくと、約3週間で3g程度の結晶が低温部で得られる〔方法A〕。成長方位はほぼ $[111]$ 方向である。得られた結晶の写真を図4-7に示す。成長部の位置は、炉端から315~327mmの範囲で行なったが、特性の大きな差異はみられない。

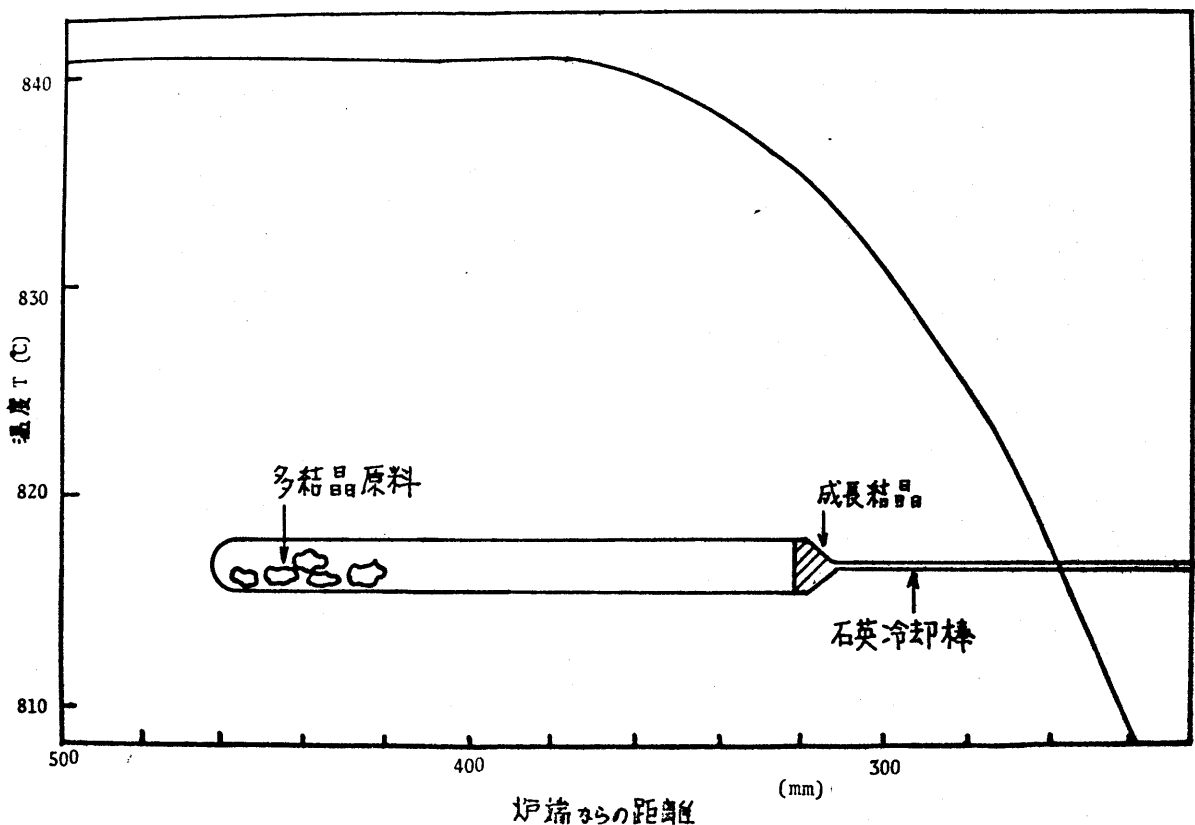


図4-6 気相成長炉の温度分布

又温度勾配が約 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ の炉中に、石英冷却構を取り外したアンブルを置けば、 850°C の原料温度に対し、 800°C 付近の位置に、(100)面を持つ単結晶が多数得られる[方法B]。この写真を図4-8に示す。方法Bでは原料部と

成長部の温度差が大きいため成長速度は違いが、単一の結晶にならないので効率が悪い。気相成長法で得られた結晶の(100)面のX線背面ラウエ写真を図4-9に示す。回折スポットがきれいな点になっているのは、結晶面の乱れが少ないことを示している。

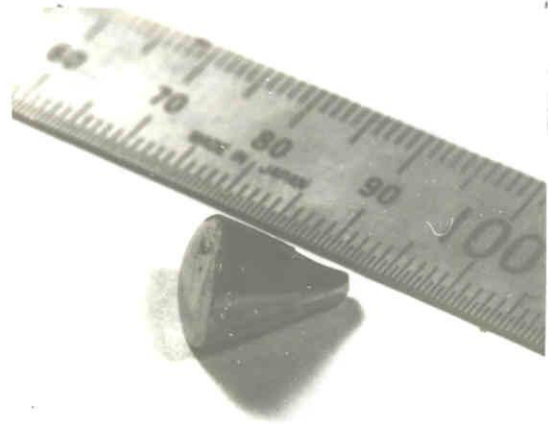


図4-7 気相成長法で得られた $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 単結晶。炉端から 323 mm の位置で 624 時間。試料 No. 43

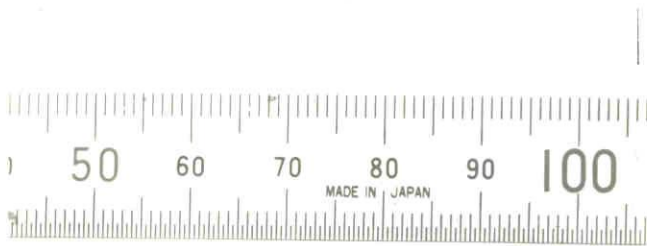


図4-8 気相成長法で得られた $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 結晶。原料温度 850°C で 170 時間。試料 No. 36。

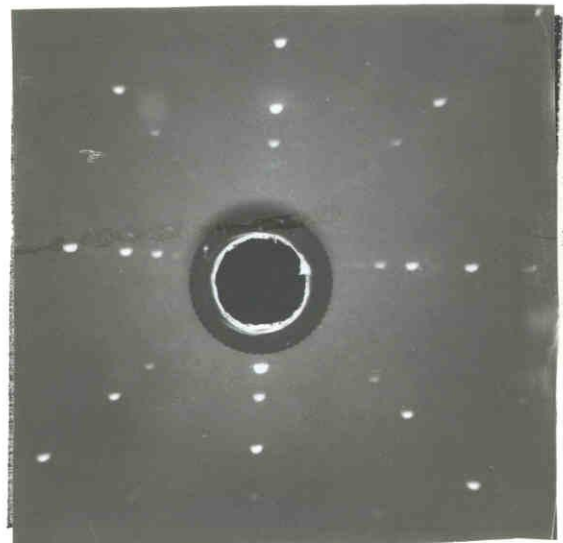


図4-9 気相成長法で得られた $\text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 単結晶の(100)面のX線背面ラウエ写真。試料 No. 32

§4.2.3. 溶液析出法。 PbとSnの合金は加熱すると融解して液体になる。この液体にPbSnTeを溶かすと、NaClがH₂Oに溶けるようにPbSnTeの融点以下の温度でもPbSn合金液体中に溶け、この溶解度は温度が高いほど大きい。ある温度で飽和に達している溶液を冷却すると過飽和溶液となり余分のPbSnTeは結晶となって析出する。

4.2.1に述べたブリッジマン法と同じ方法で、アンプルの中味の組成だけを変えてこの溶液析出法による結晶育成を行なっても、小さな結晶が多数得られたわけである。アンプルを揺動させずに、炉全体の温度を低下させる方法を用いても、結果は同様である。得られた結晶を図4-10に示す。

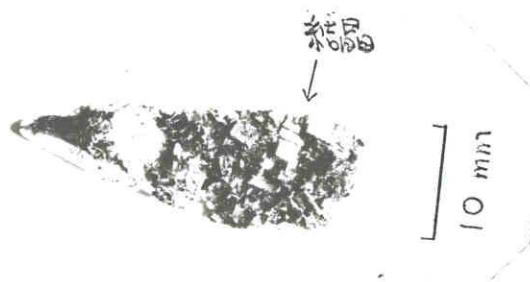


図4-10 溶液析出法で得られたPb_{0.8}Sn_{0.2}Te結晶。
温度降下法(15°C/hour)による。試料No.18。

§4.2.4 PbSnTe結晶の電気的特性。前項によって得られたPbSnTe結晶は、ハミ開、X線背面ラウエ法による結晶方位確認の後、ワイヤウを用いて(100)面ラウエハに切り出す。このラウエハは#1000, #4000のアリミナでラッピングし、0.05 μm^φのアリミナ粉でホリツシの後、HBr:Br₂=97:3でエッチングして、van der Pauw法¹⁴⁾

により室温および液体窒素温度の比抵抗とホール係数を求め、キャリア濃度とホール移動度を計算する。これ以外に又、熱探針を用いてキャリアが電子であるか正孔であるかを調べる。この結果のりくつがを表4-1に示す。

ブリッジマン法では、カーボンコートを省略した石英アンポルを用いた場合にも、Pbの表面酸化膜の除去を完全に行なうことにより、従来報告されている結晶^{4,13)}と同程度の電気的特性を持つ単結晶が得られている。

表4-1 $(Pb_{1-x}Sn_x)_yTe_{1-y}$ を原料として得られた結晶の電気的特性
組成比 x, y は仕込量であり、キャリア濃度は cm^{-3} 、移動度は $cm^2/Vsec$ で表わした。

試料番号	組成比		伝導型	室温での		77Kでの		成長方法
	x	y		キャリア濃度	移動度	キャリア濃度	移動度	
7	0.000	0.500	P					ブリッジマン
16	0.170	0.500	P					ブリッジマン
18	0.202	0.799	N					溶液・温度降下
20	0.214	0.499	P	2.2×10^{19}	344	4.2×10^{19}	751	ブリッジマン
22	0.202	0.500	P	2.4×10^{19}	360	7.5×10^{19}	220	ブリッジマン
23	0.090	0.500	P	7.3×10^{18}	450	8.3×10^{18}	3900	ブリッジマン
25	0.000	0.500	P	3.1×10^{18}	976	4.6×10^{18}	13700	ブリッジマン
26	0.000	0.490	P	3.0×10^{18}	1070	4.0×10^{18}	18900	ブリッジマン
29	0.114	0.500	P	4.0×10^{18}	391	6.8×10^{18}	3220	ブリッジマン
30	0.070	0.500	P	8.6×10^{18}	500	1.9×10^{19}	1160	ブリッジマン
31	0.106	0.500	P	5.1×10^{18}	510	9.8×10^{18}	3360	ブリッジマン
32	0.237	0.500	P	2.6×10^{19}	383	5.1×10^{19}	612	気相B
33	0.000	0.500	P	2.8×10^{18}	589	1.6×10^{18}	22800	ブリッジマン
34	0.147	0.901	N					溶液アンポル降下
36	0.214	0.499	P					気相B
39	0.170	0.500	P	1.3×10^{19}	521	3.2×10^{19}	1010	気相A
42	0.202	0.500	P	1.1×10^{19}	500	2.5×10^{19}	1290	気相A
43	0.214	0.499	P					気相A
44	0.202	0.500	P	9.1×10^{18}	578	2.4×10^{19}	1210	気相A

気相成長法では同一組成のブリッジマン法による結晶に比べて約3倍の移動度が得られるという報告がある¹¹⁾、本研究では確認できていない。液相成長法では、得られる結晶は小さく、N型の試料が得られること以外に特長ある結論は得られていない。

§4.3 不純物拡散法によるPN接合の作製^{15~20)}

PbSnTe結晶のPN接合作製方法は、Pb合金法²¹⁾、融液からの結晶成長の際に自然にできるものを利用する方法²²⁾、金属過剰PbSnTe雰囲気での熱処理する方法¹³⁾、Sb拡散²³⁾、Sb⁺注入²⁴⁾、気相エピタキシャル法²⁵⁾、液相エピタキシャル法²⁶⁾、In蒸着拡散²⁷⁾、Te⁺イオン注入²⁸⁾、Cd拡散²⁹⁾など各種の方法が発表されている。本節では、これまで詳細な報告がないと思われるPb、およびSbの間管内でのP型結晶への拡散によるN型PN接合作製法について論じる。

結晶はワイヤソーを用いて(100)面に平行に切断し、#1000、#4000のアルミナでラッピングの後、 $0.05\mu\text{m}$ のアルミナでポリッシュする。 $4\times 4\times 0.7\text{mm}^3$ 程度の試料はHBr:Br₂ = 97:3でエッチングしてCH₃OHで十分よく洗浄した後、拡散する不純物金属0.5~400mgととりに $5\times 10^{-2}\text{Torr}$ 以下の圧力で約 4cm^3 の石英アンポル中に真空封入する。このアンポルを、温度勾配 $0.2^\circ\text{C}/\text{cm}$ 以下、温度変動は $\pm 5^\circ$ 以下の電気炉中に所定の時間放置した後取り出すと、P型結晶の表面は不純物の拡散によってN型に変換されている。

表面N層の厚さは角度研磨して熱探針で測定すると、 $10\mu\text{m}$ 前後である。(No. 20の結晶にPbを 550°C で103時間拡散させた場合には $10 \pm 1\mu\text{m}$ である。)

不純物拡散を終えた試料は、高真空用ワックスをエッチングマスクとして用いて $\text{HBr}:\text{Br}_2 = 97:3$ で全体を $100 \sim 150\mu\text{m}$ エッチすると、ワックスでマスクした部分以外の表面N層は除去され、メサ型フォトダイオードが得られる。メサ部の面積は $0.1 \sim 1.5\text{mm}^2$ である。このPN接合のP側はヒートシンクを兼ねた銅板に、N側は直径 $50\mu\text{m}$ の金線とともに常温溶解型銀ペーストを用いて取りつけて赤外線検出器が得られる。この検出器の構造を図4-11に示す。

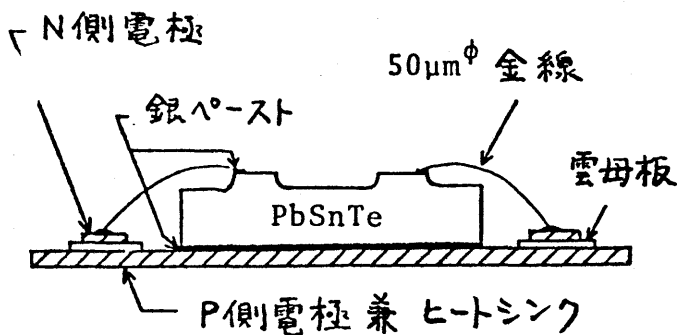


図4-11 PbSnTe赤外線検出器の構造。図は2葉子のものである。

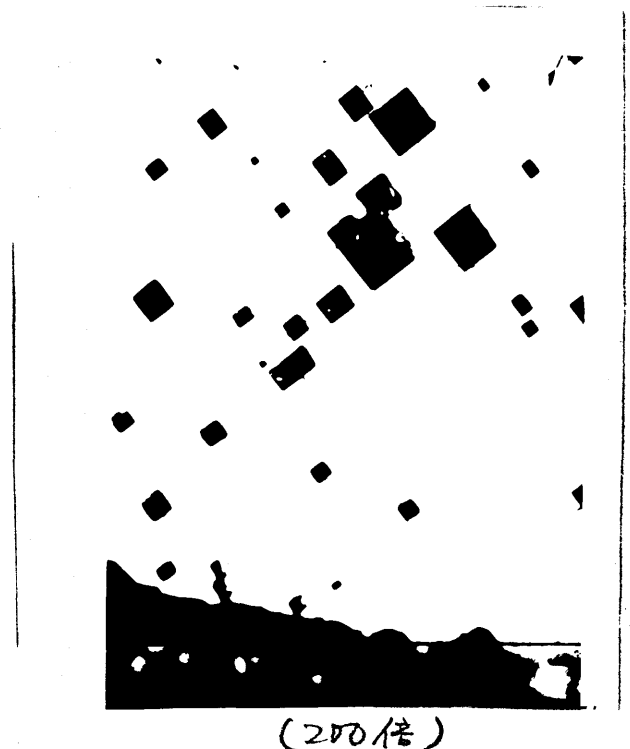


図4-12 熱エッチングによるエッチピット。 550°C 96時間9酸処理による。試料No. 22。

不純物を拡散させる場合、温度が高いほど高速で拡散が進行するが、同時に基板結晶の熱エッチングも起こり、基板表面に図4-12に示すようなエッチピットが出現する。これを防ぐために熱拡散の際、不純物金属とともに基板と同一結晶の粉末をアンポル内に封入しても、 550°C での拡散ではエッチングを抑制する効果があるが、 630°C の拡散ではかなりの数のエッチピットが出現する。

§4.4 金属の真空蒸着によるショットキー接触の作製 16, 30~33)

PbSnTe に金属を蒸着したショットキーダイオードは1970年にNillらの発表^{34,35)}があって以来、あまり研究されておらず、^{36~39)} わずかに報告されているのみ、いまだにPbTeに関する研究である。本節では、高密度集積化と製作費用の点で優れていると考えられるこの真空蒸着法によるショットキー接触の作製法について論じる。

ショットキー接触を作製する際には蒸着した金属面が鏡面になること、かつこの金属が基板内に拡散していかないこと、の2点に注意する。蒸着中の基板温度が高いと、基板に到着した金属は完全に固化するまでに基板表面上を移動し、表面張力などの影響でいくつかの部分に分離して凝固するので、蒸着膜は液状あるいは島状の構造を示す。このような場合には入射赤外線反射損失が増加するので、蒸着膜は鏡面になることが望ましい。鏡面膜の作製と金属の基板内への

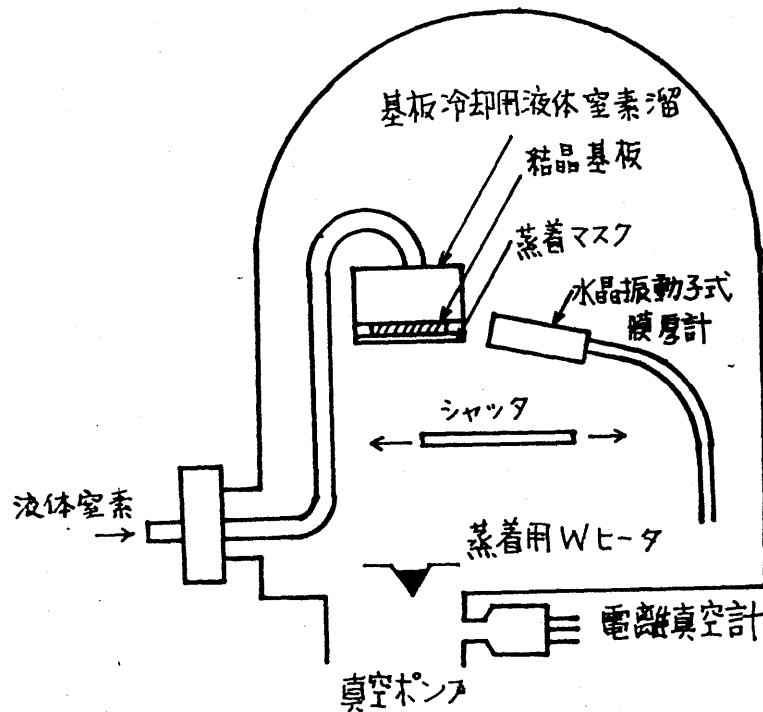


図4-13 基板冷却装置をつけた真空蒸着装置の概略図

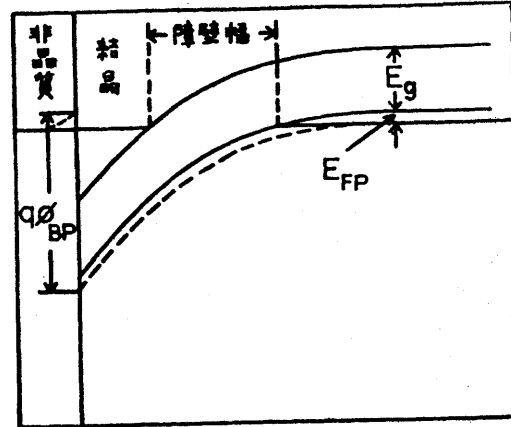
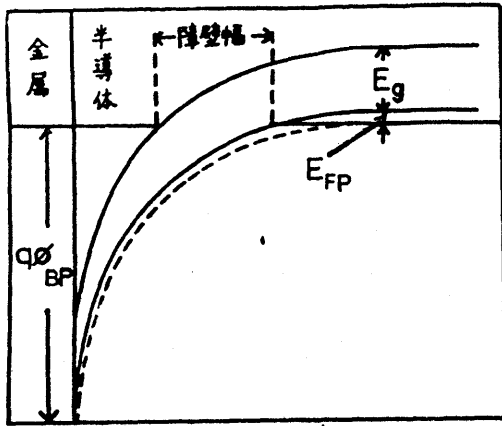
拡散防止は図4-13に示す装置で、蒸着中は基板を液体窒素温度に保持することにより実現できる。室温の基板に低融点金属を蒸着する場合には鏡面膜は得られな。蒸着用金属は、仕事関数と取り扱いの容易さの観点から、Pb, Sb, In, Znなどを試みた結果Pbが最も良い結果が得られそうなので、Pbを選ぶ。結晶の表面処理は、空气中へき開面、 $HBr:Br_2 = 97:3$ エッチング液、アルミ研磨面の3種類を採用する。リード線の取り付けは加熱による影響を避けるために常置乾燥型の銀ハーストを用いる。ダイオード全体の構造は図4-11に示したMサ型ダイオードと同様である。

§4.5 非晶質半導体の真空蒸着によるヘテロ接合の作製^(40,41)

金属を蒸着してショットキー障壁型光検出器を作製する場合、この金属による入射信号光の反射と吸収を防ぐために、蒸着膜厚を薄くするが、基板側を受光面にする必要があると一般に考えられている。しかし透明な金属を蒸着すれば表面層による光吸収の問題は解決されるので、この問題を、赤外領域で透明な非晶質半導体を蒸着することによって解決しようというのが本節の主旨である。

蒸着装置は図4-13に示したもので、蒸着中基板は液体窒素温度に保持されるので蒸着された半導体は結晶化し得ない。蒸着用半導体としてはGeとPbTeを用いる。

金属および非晶質PbTeをPbSnTe結晶に蒸着して得られるオートのバンド構造の予想図を図4-14に示す。図4-14(a)に示したように、高キャリア濃度(E_F が大きい)結晶に金属を蒸着して得られるショットキー障壁では、金属と結晶の仕事関数の差 ϕ_{BP} が大きいため、半導体内のエネルギーバンドの曲りが大きく、障壁幅が狭くなり、キャリアが障壁をトンネル効果で通過して逆方向抵抗が小さくなるという欠点がある³⁵⁾。一方図4-14(b)に示した非晶質/結晶ヘテロ構造では、非晶質PbTeと結晶PbSnTeの仕事関数の差 ϕ_{BP} は金属蒸着の場合よりも小さいことが期待される。更に、非晶質半導体内の電子のエネルギー状態密度は金属内のそれよりも



(a) 金属/半導体結晶 ショットキー接合

(b) 非晶質/結晶ヘテロ接合

図4-4 接合部のエネルギーバンド構造の予想図

小さいと考えられ、非晶質/結晶の接触後、電子が非晶質側から結晶側へ移動する結果、非晶質内部のフェルミ準位が変化することが期待される。これらの理由により、非晶質/結晶ヘテロ接合を用いければ、ショットキー接合の場合よりも障壁幅が広くなって、トンネル効果による逆方向抵抗の低下というショットキー接合の欠点を克服することができると期待される。

真空蒸着法で実現できるこの非晶質/結晶ヘテロ接合は、同時に多素子の作製が可能で、集積化の容易さと、単素子おろりの製作費用低減というショットキー接合の利点をそのまま保有している。

§4.6 結言

本章では、種々の方法によって試料を作製し、その結果を

踏まえて各手法の優劣を調べた。(a)ブリッジマン法、(b)気相成長法、(c)溶液析出法の3種類の手法で育成した PbSnTe 単結晶の電気的特性およびX線回折写真を調べ、従来報告のあった以下のことを確認した。(i)ブリッジマン法は成長速度が速い。(ii)ブリッジマン法では、大きな温度勾配(本研究では $5^\circ\text{C}/\text{mm}$)と遅い成長速度(本研究では $23\text{mm}/\text{day}$)が良い結晶を得るための条件である。(iii)気相成長法では、組成比 x が同じであれば、ブリッジマン法よりも低キャリア濃度かつ高移動度の結晶が得られる。(iv)気相成長法ではブリッジマン法よりも成長速度が遅い。(v)X線ラウエ写真から、気相成長法では、格子の乱れの少ない結晶が得られる。(vi)溶液析出法で得られる結晶は多数の微結晶である。(vii)溶液析出法ではN型結晶が得られる。これらに加えて、以下のことが新たに明らかになった。

(1) 融液からの成長の場合、成長用アンポル内面のカーボンコートの有無は、原料の酸化膜除去が完全であれば、得られる結晶の電気的性質に大きな影響を与えない。

(2) 原料部と成長部の温度差を 5°C 程度に選んで、成長開始位置を1点に定めるために冷却棒を取り付けて気相成長を行なうと成長方向は、ほぼ $[111]$ 方向である。

又 (d)閉管内での不純物拡散法、(e)真空蒸着法の2種類のサンプル

ード作製法の研究を行ない、

3) キャリヤ濃度が 10^{19}cm^{-3} 以上のP型結晶に $500\sim 600^\circ\text{C}$ で100時

間程度 P_b を拡散させることによりPN接合が得られること

を明らかにした。更に、高密度集積化および単素子あそりの製作費低減に適している真空蒸着法によるダイオード作製に関し、

4) 非晶質/結晶ヘテロ構造を提案し、

5) この構造は基板を液体窒素で冷却しつつ蒸着を行なうことにより実現できることを示した。

6) 接合のエネルギーバンド構造のモデルを提出することにより

7) 高キャリア濃度結晶を基板として用いる場合には、金属と非晶質 $PbTe$ の仕事関数およびエネルギー状態密度の差から、ショットキー接合よりも障壁幅が広くなり、トンネル電流が減少すると期待されるので、この構造が有利であることを明らかにした。

ブリッジマン法では、従来報告されている結晶と同程度のキャリア移動度を持つ結晶が得られたが、気相成長法では従来報告されているキャリア移動度の $1/3$ 程度しか得られていない。本章で述べた気相成長法では $3\sim 4$ 週間で $1\sim 2 \text{cm}^3$ の結晶しか得られていないが、今後、成長条件を各種変えて試してみることにより、最適条件がみつかるであろう。溶液析出法では結晶核が多数発生して、

多くの微結晶が得られるが、核の発生を制御する方法の研究が重要である。ヒートシークを付けることにより核の発生を1点に決定する方法、細管内で核を発生させ、成長速度の差によってそのなかの1つだけを取り出す方法などが考えられるが、いずれも今後の課題である。

第4章 文献

- 1) I. Melngailis and A. R. Calawa: "Photovoltaic Effect in $Pb_x Sn_{1-x} Te$ Diodes", Appl. Phys. Letters, 9 (1966) 304.
- 2) J. F. Butler, A. R. Calawa and T. C. Harman: "Diode Lasers of $Pb_{1-y} Sn_y Se$ and $Pb_{1-x} Sn_x Te$ ", Appl. Phys. Letters, 9 (1966) 427.
- 3) J. W. Wagner and R. K. Willardson: "Growth and Characterization of Single Crystals of PbTe-SnTe", Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 366.
- 4) A. R. Calawa, T. C. Harman, M. Finn and P. Youtz: "Crystal Growth, Annealing and Diffusion of Lead-Tin-Chalcogenides", Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 374.
- 5) T. C. Harman and J. P. McVittie: "Horizontal Unseeded Vapor Growth of IV-VI Compounds and Alloys", J. Elect. Mat., 3 (1974) 843.
- 6) A. Bradford and E. Wentworth: "Preparation of Vapor Grown Lead-Tin Telluride for 8-14 Micrometer Photodiodes", Infrared Phys., 15 (1975) 843.
- 7) H. Holloway and E. M. Logothetis: "High-Mobility Epitaxial Layers of PbTe and $Pb_{1-x} Sn_x Te$ Prepared by Post-Growth Annealing", J. appl. Phys., 42 (1971) 4522.
- 8) I. Kasai, D. W. Bassett and J. Hornung: "PbTe and $Pb_{0.8} Sn_{0.2} Te$ Epitaxial Films on Cleaved BaF_2 Substrates Prepared by a Modified Hot-Wall Technique", J. appl. Phys., 47 (1976) 3167.
- () J. T. Longo, E. R. Gertner and A. S. Joseph: "Low-Carrier-Concentration Liquid Epitaxial $Pb_{1-x} Sn_x Te$ ", Appl. Phys. Letters, 19 (1971) 202.
- 10) J. N. Walpole, A. R. Calawa, T. C. Harman and S. H. Groves: "Double-Heterostructure PbSnTe Lasers Grown by Molecular

Beam Epitaxy with CW Operation up to 114K", Appl. Phys. Letters, 28 (1976) 552.

- 11) 植田, 大槻: 「Narrow Gap 半導体の結晶成長」, 応用物理, 43 (1974) 562.
- 12) 井垣, 谷本: 「帯域熔融法による錫および鉛の精製」, 金属学会誌, 24 (1960) 1
- 13) I. Melngailis and T. C. Harman: "Single Crystal Lead-Tin Chalcogenides", in Semiconductors and Semimetals, vol.5, ed. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York and London, 1970) Chap. 4.
- 14) L. J. van der Pauw: "A method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape", Philips Res. Rep., 13 (1958) 1.
- 15) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「PbTe 赤外線検出器」第24回応用物理学関係連合講演会, 26p-N-3 (1977.3, 慶応義塾大)
- 16) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「Pb_{1-x}Sn_xTe 赤外線検出器」電子通信学会総合全国大会, 722 (1977.3, 早稲田大)
- 17) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「PbSnTe 赤外線検出素子」電気関係学会東海支部連合大会 S4-4 (1977.9, 中部工大)
- 18) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「PbSnTe 赤外線検出素子」電子通信学会, 電子テクノロジー研究会資料 ED77-43 (1977)
- 19) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「Pb_{1-x}Sn_xTe 赤外線検出器(Ⅱ)」, 第38回応用物理学学会学術講演会; 14p-N-15 (1977.10, 岡山大)
- 20) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「不純物拡散法で作製した PbSnTe 赤外線検出器のスペクトル応答特性」, 応用物理, 47 (1978) 138.
- 21) H. M. Day and A. C. Macpherson: "P-N Junctions in Lead Telluride", Proc. IEEE, 51 (1963) 1362.
- 22) R. A. Laff: "Photoeffects in Lead Telluride P-N Junctions", J. appl. Phys., 36 (1965) 3324.
- 23) G. A. Antcliffe and J. S. Wrobel: "Spontaneous and Laser Emission from Pb_{1-x}Sn_xTe Diodes Prepared by Sb Diffusion", Appl. Phys. Letters, 17 (1970) 290.
- 24) J. P. Donnelly, T. C. Harman, G. G. Foyt and W. J. Lindley: "P-N Junction Photodiodes in PbTe Prepared by Sb⁺ Ion Implantation", Appl. Phys. Letters, 20 (1972) 279.
- 25) J. N. Walpole, A. R. Calawa, R. W. Ralston, T. C. Harman and J. P. McVittie: "Single Heterojunction Pb_{1-x}Sn_xTe Diode Lasers", Appl. Phys. Letters, 23 (1973) 620.

- 26) L. R. Tomasetta and C. G. Fonstad: "Liquid Phase Epitaxial Growth of Laser Heterostructures in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ", Appl. Phys. Letters, 24 (1974) 567.
- 27) P. LoVecchio, M. Jasper, J. T. Cox and M. B. Garber: "Planar $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ Photodiode Array Development at the Night Vision Laboratory", Infrared Phys., 15 (1975) 295.
- 28) Y. Kato, Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi and K. F. Komatsubara: "P-N Junction Formation by Te^+ Ion Implantation into Solution Grown $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ", J. appl. Phys. 46 (1975) 4614.
- 29) W. Lo: "Cd-Diffused $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Lasers with High Output Power", Appl. Phys. Letters, 28 (1976) 154.
- 30) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」, 電子通信学会, 電子デバイス研究会資料, ED76-48 (1976.9)
- 31) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $PbTe$ ショットキーバリアホルトダイオード」電気関係学会東海支部連合大会, 194 (1976.10, 同大)
- 32) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器 (E)」電子通信学会, 光電波部門全国大会, 426 (1976.11, 大阪大)
- 33) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」第24回応用物理学関係連合講演会, 26P-N-4 (1977.3, 慶応義塾大)
- 34) K. W. Nill, A. R. Calawa, T. C. Harman and J. N. Walpole: "Laser Emission from Metal-Semiconductor Barriers on $PbTe$ and $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ ", Appl. Phys. Letters, 16 (1970) 375.
- 35) K. W. Nill, J. N. Walpole, A. R. Calawa and T. C. Harman: "Metal-Semiconductor Contacts on $Pb_{1-x}Sn_xTe$ " in the Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors, ed. D. L. Carter and R.T. Bate (Pergamon Press, 1971) p. 383.
- 36) E. m. Logothetis, H. Holloway, A. J. Varga and E. Eilkes: "Infrared Detection by Schottky Barriers in Epitaxial $PbTe$ " Appl. Phys. Letters, 19 (1971) 318.
- 37) J. N. Walpole and K. W. Nill: "Capacitance-Voltage Characteristics of Metal Barriers on p- $PbTe$ and p- $InAs$ ", Effects of the Inversion Layer", J. appl. Phys., 42 (1971) 5609.
- 38) H. Holloway, W. H. Weber, E. M. Logothetis, A. J. Varga and K. F. Yeung: "Injection Luminescence and Laser Action in Epitaxial $PbTe$ Diode", Appl. Phys. Letters, 21 (1972) 5.
- 39) H. Holloway and K. F. Yeung: "Low-Capacitance $PbTe$ Photo-diodes", Appl. Phys. Letters, 30 (1977) 210.
- 40) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「非晶質 $PbTe$ /結晶 $PbTe$ ヘテロ接合の光起電力効果」電気関係学会東海支部連合大会 202 (1977,

9. 中部工大)

- 41) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「非晶質/結晶 $Pb_{1-x}Sn_x$ Te 入テロ接合」, 応用物理, 47 (1978) 143.

第5章 PbSnTe赤外線検出器の特性^{1~12)}

§5.1 序言

PbSnTeを用いた赤外線検出器の研究は多数発表されているが、ほとんどが比検出能 D^* の大きさを競うのみである。本章では、これまで系統的に調べられたことのない分光感度特性に注目して検出器特性を調べるとともに、従来例のない、非晶質半導体/結晶PbSnTeヘテロ接合の特性を、不純物拡散によるPN接合およびショットキ接合の特性と比較検討して論じる。

§5.2 電気的特性

本節では電気的特性について論じる。本論文で論じている型の検出器は、出力の短絡電流が入射光強度に比例するので、一般に電流増幅器を用いて電流モードで出力が観測される。

この種の素子が発生する電流雑音のなかでは、素子を流れる電流 I の平方根に比例する散弾雑音と、素子の電気抵抗 R_0 の平方根に反比例するジョンソン雑音が重要である¹³⁾。散弾雑音の原因である電流 I は素子の光応答による光電流であるから、入射光が小さくなれば散弾雑音は無視できるようになる。

このとき R_0 が大きいほどジョンソン雑音が小さくなるので、 R_0 の

大きさは検出器出力の S/N に直接関係しており、重要である。

接合容量 C の逆バイアス電圧 V_R に対する依存性は¹⁴⁾、接合の拡散電位を V_{bi} とすれば、階段接合の場合には $C \propto (V_R + V_{bi})^{-1/2}$ 、傾斜接合の場合には $C \propto (V_R + V_{bi})^{-1/3}$ である。この $C-V_R$ 特性を測定することにより、接合が階段接合であるか傾斜接合であるかを判定することが可能であり、拡散電位 V_{bi} を知ることもできる。更に、零バイアス接合容量 C_0 から結晶の比誘電率 ϵ_s と接合面積 A を用いて $C_0 = \epsilon_0 \epsilon_s A / w$ の関係から空気層幅 w を知ることもできるので、接合容量の測定は重要である。但し ϵ_0 は真空の誘電率である。§5.2.1 では、この特性の測定方法を論じ、§5.2.2 では、第4章で論じた方法で作製した検出器の特性測定結果を示して検討を加える。

§5.2.1 電気的特性の測定。 電気的特性として端子間の電

流-電圧 ($I-V$) 特性と接合容量-逆バイアス電圧 ($C-V_R$) 特性を測定する。接合面積は、メサ型ダイオードの場合はメサ部頂上の面積、蒸着法によるダイオードの場合には蒸着用マスクの孔の面積に等しいと仮定した。 $I-V$ 特性は通常の方法で容易に測定できる。

PbSnTe ダイオードは逆方向抵抗が小さく、かつ接合容量が大きいのので通常の $C-V$ 測定装置では C の測定が困難である。

そこで、本研究では、図5-1の回路で、素子の両端の交流電圧に対す

差動増幅器 ロックイン増幅器

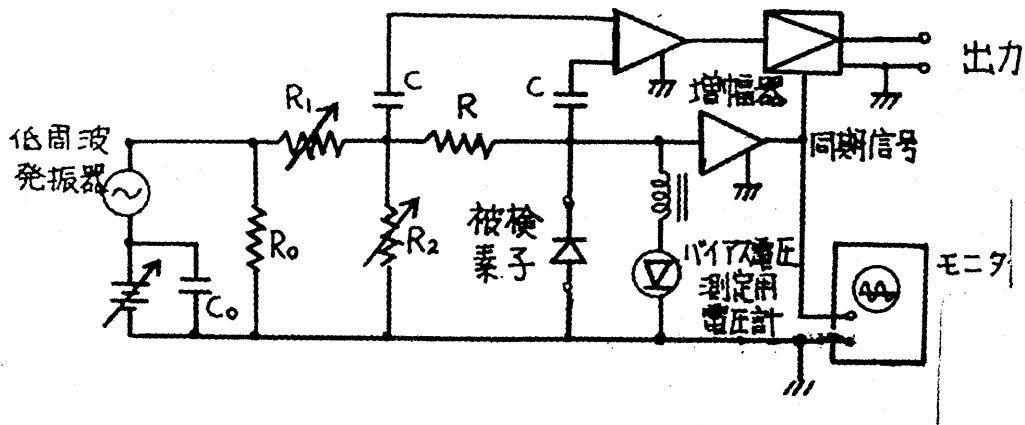


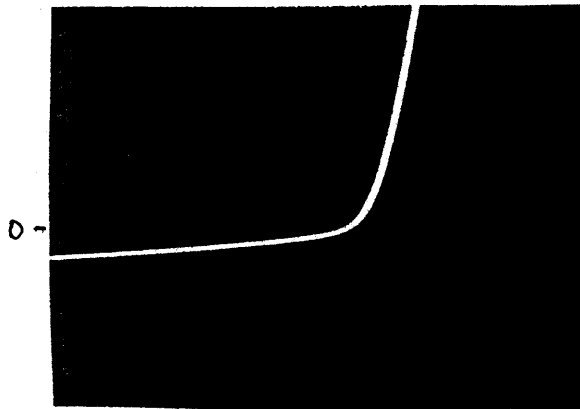
図5-1 C-V 特性測定回路

る交流電流の進相分を測定して、静電容量 C を求める。被測定ダイオード両端の直流バイアス電圧は電圧計 V で測定する。測定用交流電圧はモニターで監視し、常に 2mV rms になるように低周波発振器の出力を調整する。素子電流の交流成分だけをロックイン増幅器で測定する。このとき、ロックイン増幅器の位相調整によって素子電圧と 90° 位相が異なる成分を測定すれば、この測定結果は素子の静電容量に比例する。

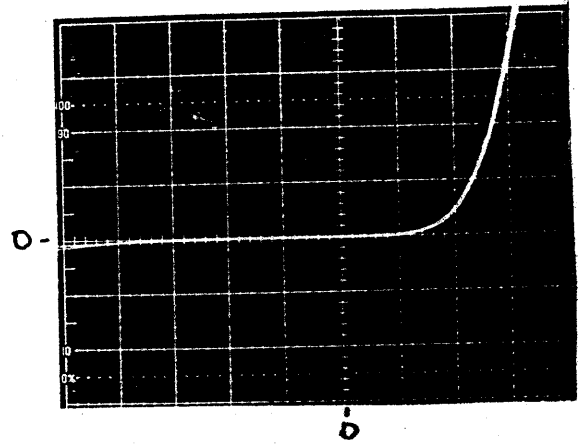
5.2.2 電気的特性の測定結果とその検討。I-V特性の測定で

は、同一条件で作製した異なるダイオードでの再現性は、不純物拡散法によるPN接合が最も良く、非晶質/結晶 PbSnTe Λ 70接合がこれについて、金属/結晶 PbSnTe 接触の場合が最も悪い。種々の方法で作製したダイオードのI-V特性例を図5-2(a)~(d)に

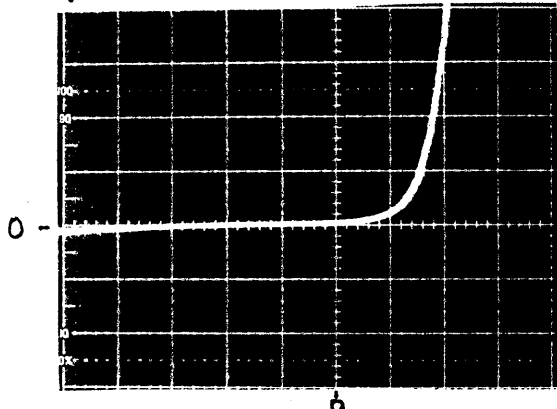
示す。Pb_{1-x}Sn_xTeの組成比xが“大きくなるほど”逆方向電流が流れやすくなり、整流性は悪くなる。



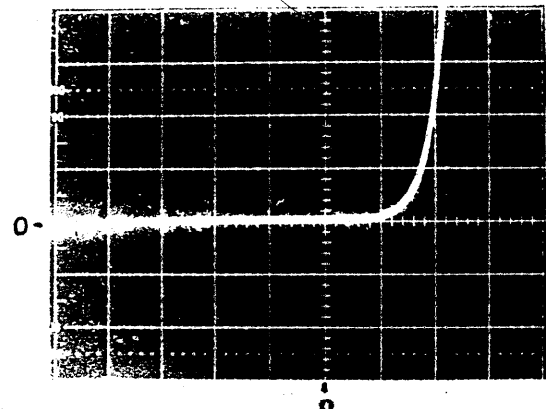
(a) Pbを630°Cで72時間拡散したPb_{0.8}Sn_{0.2}Teダイオード。横軸50mV/div. 縦軸1mA/div.。



(b) Pbを1.2mmφ, 3000Åアルミナ研磨面上に蒸着したPbTeダイオード。横軸50mV/div., 縦軸1mA/div.。



(c) Geを1.5mmφ, 1000Å蒸着したPbTeダイオード。横軸100mV/div., 縦軸100μA/div.。



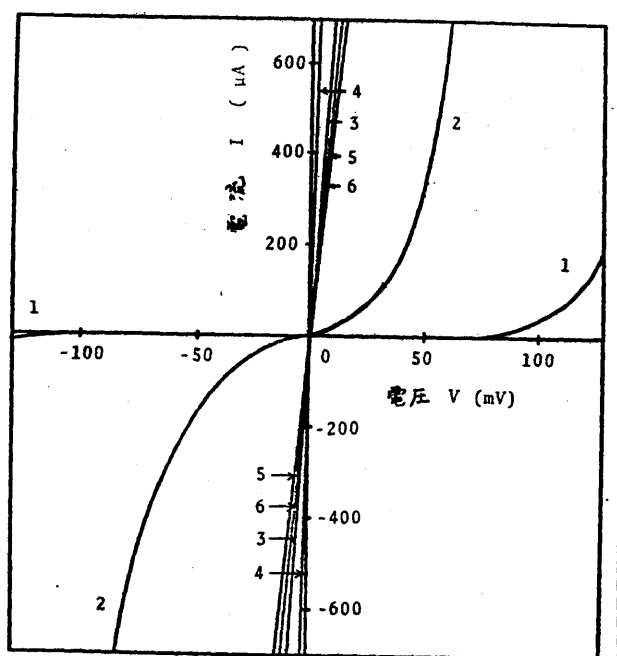
(d) PbTeを1.5mmφ, 1000Å蒸着したPb_{0.8}Sn_{0.2}Teダイオード。横軸50mV/div. 縦軸50μA/div.。

図5-2 種々の方法で作製したPbSnTeダイオードの77KでのI-V特性

金属/結晶PbSnTe接触の場合、結晶のキャリア濃度が高いと、接触部の障壁幅が薄くなり、逆方向トンネル電流が流れ、整流性が悪くなる¹⁵⁾ので結晶のキャリア濃度を下げる必要がある¹⁶⁾、これには長時間の熱処理を必要とする。

比較的短時間の熱処理によって、表面層だけを低キャリア濃度

変換できる可能性がある¹⁷⁾、熱処理を行なった結晶に金属を蒸着して得られたダイオードのI-V特性を図5-3に示す。へき開面にPbを蒸着したものは、図5-3に示したように良い整流性が得られたものもあるが、これは再現性が悪く、同じ条件で作製しても整流性が得られない場合が多い。同図には比較のために、不純物拡散法によるPbSnTeダイオードの、拡散時間が不十分なもののI-V特性も示す。



ない場合が多い。同図には比較のために、不純物拡散法によるPbSnTeダイオードの、拡散時間が不十分なもののI-V特性も示す。

No.	基板 [p (cm ⁻³), T = 77 K]	熱処理(雰囲気)	蒸着金属(膜厚, 直径)	その他
1	PbTe (3.4×10 ¹⁸)	なし	Pb (5000Å, 1.5mm)	空气中へき開面
2	PbTe (4.6×10 ¹⁸)	450°C, 6h	Pb (3000Å, 1.0mm)	
3	PbTe (4.6×10 ¹⁸)	450°C, 4h	Pb (3000Å, 1.0mm)	
4	PbTe (4.6×10 ¹⁸)	20~800°C, 2h	Pb (3000Å, 1.0mm)	
5	Pb _{0.9} Sn _{0.1} Te (8.3×10 ¹⁸)	550°C, 4h(Sb)	なし	メサ型
6	Pb _{0.8} Sn _{0.2} Te (4.4×10 ¹⁹)	630°C, 4h(Sb)	なし	メサ型

図5-3 Pb蒸着によって作製したPbTeダイオードの77KでのI-V特性。比較のために、不純物拡散型で、拡散時間が不十分なPbSnTeダイオードも示す。

結晶表面の処理方法の違いによるI-V特性の差は、バストデータだけを比較した場合には顕著ではないが、再現性には明らかな差がある。へき開面に金属を蒸着して得られるダイオードは再現性では、

明らかにエッチ面または研磨面に蒸着したものに劣る。HBr:Br₂=99:3
 によるエッチ面に蒸着したものでは、再現性は比較的良いが、ハストテ
 ータでも整流性はあまり良くない。比較的整流性の良いダイオードが再
 現性良く得られたのは、アルミナで研磨した面に直接Pbを蒸着した
 ものであるが、この素子でも、多くの場合図5-4に示すような程度の整流性
 しか得られない。

良い再現性が得られない
 のは、金属/結晶PbSnTe接触
 が、結晶表面の性質(表面の
 平坦さ、キャリア濃度など)
 に非常に敏感であるからで、
 この方法では、特性の揃った

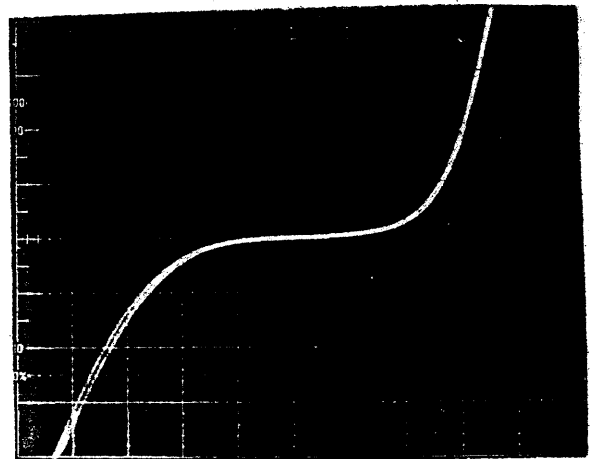


図5-4 Pbを1.5mmφ, 3000Å蒸着したPbTe
 ダイオードの77KでのI-V特性, 横軸50mV/div.
 縦軸500μA/div.

素子を得るのは困難であり、素子のアレイ化などの目的には作製方法の
 根本的な改良が必要である。非晶質/結晶ヘテロ構造の採用は、
 この改良法の一例である。

最も良好な再現性を示す、不純物拡散法によるPN接合ダイオー
 ドに関しては、その様子をより定量的に検討するために、ダイオードの
 順方向電流 I_F が、順方向電圧 V_F の関数として

$$I_F = I_0 \left[\exp\left(\frac{q}{m k_B T} (V_F - r_s I_F)\right) - 1 \right], \quad r_s \approx 0 \quad (5-1)$$

と表わされるとして, $\log I_F - V_F$ プロットから順方向電流の立ち上がりを決める指数 m を求める。ここで I_0 はダイオードの逆飽和電流, r_s はダイオードの直列抵抗, q は電子の電荷の大きさ, k_B はボルツマン定数, T はダイオードの絶対温度である。 $\log I_F - V_F$ はほとんどの場合直線になるが, 直線にならないものについては $r_s \neq 0$ を仮定して補正する。

この一例を図5-5に示す。

これと同時に, $I-V$

特性からダイオードの

零バイアス抵抗 R_0 を

おめ, メサ部の面積 A

との積 $R_0 A$ を計算する。

$R_0 A$ が大きいほど, 検出器として使用する場合の比検出能 D^* が大きくなる (§5.4.2 参照)。この n 値と $R_0 A$ の拡散条件依存性を, 図5-6 と 5-7 に示す。

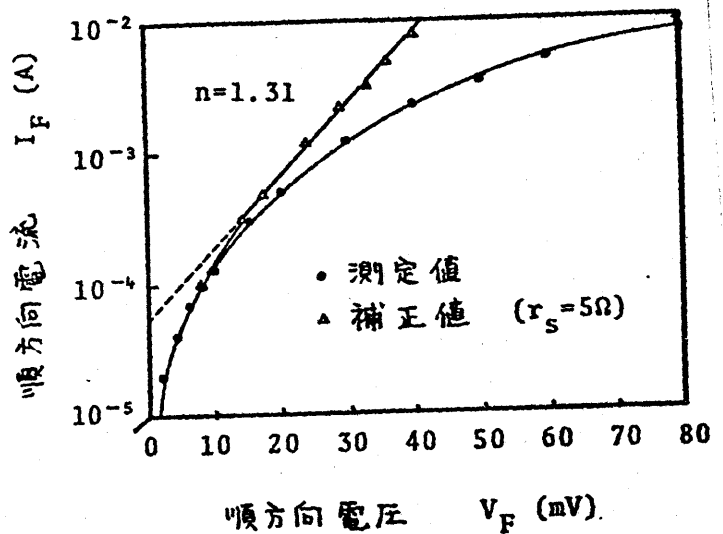
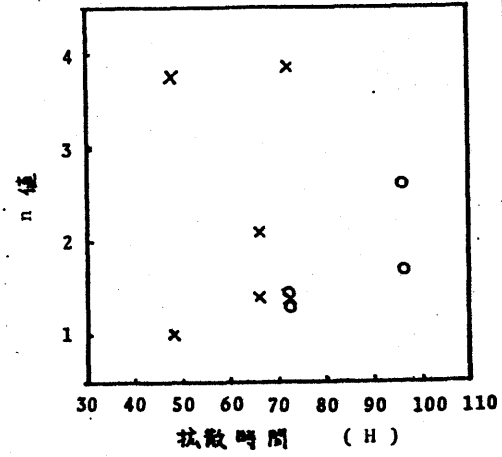
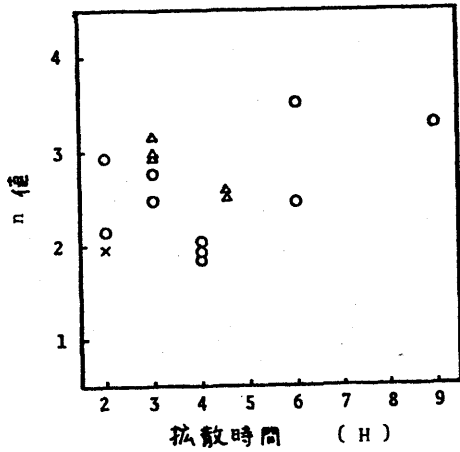
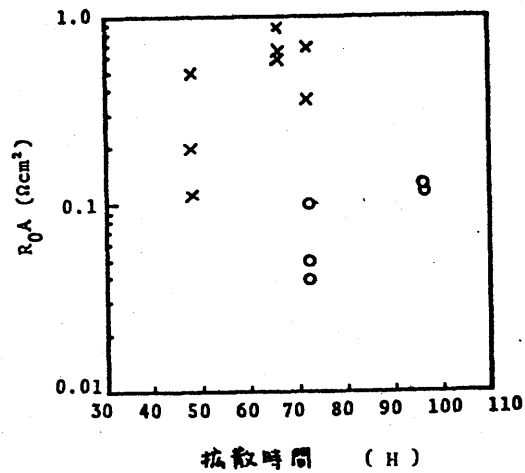
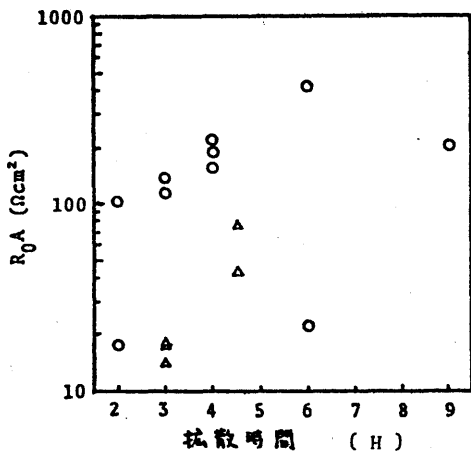


図5-5 Pbを630°Cで72時間拡散させた $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ ダイオードの77Kでの $I-V$ 特性。
 $\log I_F - V_F$ が直線にならないので, $r_s = 5\Omega$ を仮定して補正した。



(a) $x=0.0$, Sb を 460°C (Δ), 550°C (\circ) (b) $x=0.2$, Pb を 550°C (\circ) 及び 630°C (\times) で拡散させたもの。

図5-6 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ タイオートの 77K での n 値。各拡散条件に対し、それぞれ 2~4 個の素子について測定。



(a) $x=0.0$, Sb を 460°C (\times) 及び 550°C (\circ) (b) $x=0.2$, Pb を 550°C (\circ) 及び 630°C (\times) で拡散させたもの。

図5-7 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ タイオートの 77K での零バイアス抵抗・面積積。各拡散条件に対し、2~4 個の素子について測定。

図5-6に見られる n 値のばらつきは図5-7に見られる抵抗面積積 R_0A のばらつきと同じく、リード線取り付けの際の銀ペーストの付き方の差と、熱処理時の熱エッチングによる表面の乱れに起因していると考えられる。これらのばらつきがあるにもかかわらず、 R_0A は高温で長時間熱処理するほど大きくなる。

熱処理時間の増加とともに結晶内の不純物濃度勾配 a_i が減少するので、この結果は傾斜接合の場合 a_i が大きいほど R_0A が大きいという理論的結果¹⁸⁾と矛盾するかのようと思われるが、以下に述べるように、 $C-V_R$ 特性の測定結果を用いて解析することにより、焼鈍効果による少数キャリア寿命が長くなることが R_0A 増加の要因である。

接合容量の逆バ

バイアス電圧依存性は図5-8に示すように $(1/C)^3 - V$ 特性が直線となり、接合は確かに傾斜接合になっている。

又、図5-6に見るように、特性の良いダイオードでは $n \approx 2$ で、電流は空

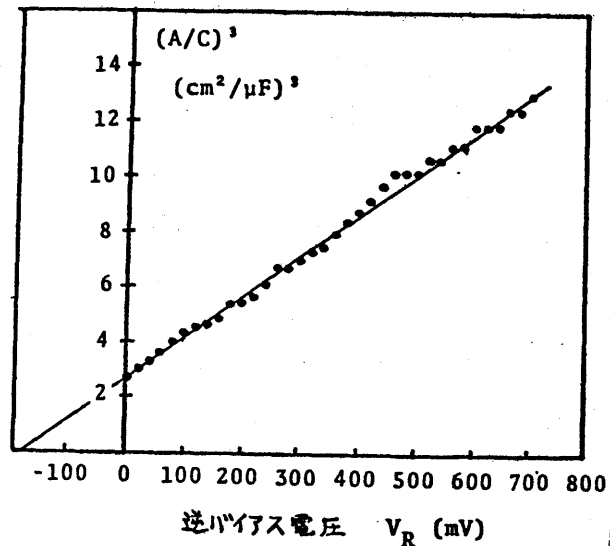


図5-8. Sbを550°Cで4時間拡散させたPtTeダイオードの77Kでの接合容量のバイアス電圧依存性。測定周波数1kHz

層内でのキャリアの再結合電流が支配的になっていると考えられる。

このような場合 R_0A は

$$R_0A = \frac{V_{bi}\tau}{q n_i w} = \left(\frac{V_{bi}}{q} \right)^{2/3} \cdot \frac{\tau}{n_i} \cdot \left(\frac{a_i}{12 \epsilon_s \epsilon_0} \right)^{1/3} \quad (5-2)$$

で与えられる¹⁸⁾。但し V_{bi} は接合の拡散電位、 τ はキャリアの寿命、 n_i は真性キャリア濃度、 w は空乏層幅、 ϵ_s は結晶の比誘電率、 ϵ_0 は

真空の誘電率である。C-V特性とI-V特性の測定結果から

$$\left(\frac{A}{C}\right)^3 = \left(\frac{w}{\epsilon_s \epsilon_0}\right)^3 = \frac{12(V_{bi} + V)}{q a_i \epsilon_s^2 \epsilon_0^2} \quad (5-3)$$

を用いて¹⁴⁾ 零バイアス接合容量 C_0 , 零バイアス抵抗 R_0 , V_{bi} 及び a_i を求め、更に式(5-2)を用いて τ を計算した結果を表5-1に示す。

表5-1 Sbを550°Cで拡散させたPbTeダイオードの77Kでの電気的特性の拡散時間依存性。

時間 (H)	$R_0 A$ (Ωcm^2)	C_0/A ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	V_{bi} (V)	a_i (cm^{-1})	w (μm)	τ (psec)
2	117	1.61	0.14	3.02×10^{22}	0.235	49.3
3	377	1.28	0.16	1.75×10^{22}	0.296	175
4	409	0.72	0.17	3.31×10^{21}	0.526	318

計算には $n_i = 1.57 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$, $\epsilon = 428$ を用いた。この結果から、Sbを550°Cで拡散させて得られるPbTeダイオードで、拡散時間を2時間から4時間に増加させると $R_0 A$ が $117 \Omega \text{cm}^2$ から $409 \Omega \text{cm}^2$ へと増加しているのは、熱処理の際の焼鈍効果によってキャリアの寿命 τ が長くなったためであるということができる。Pb_{0.9}Sn_{0.2}Teダイオードでは、逆方向抵抗が小さくて接合容量Cの測定が不可能であったが、拡散時間を長くすると $R_0 A$ が大きくなるのは、PbTeダイオードの場合と同様に、熱処理の際の焼鈍効果によって τ が長くなることの原因であると考えられる。

図5-6, 5-7でPbTeダイオードとPb_{0.9}Sn_{0.2}Teダイオード

の拡散時間が大きく異なっているが、これは組成比 α が大きいものほど基板結晶の正孔濃度が高いため、これを補償してN型に変換するのに、より長時間を要するからである。

§5.3 分光感度特性

本節では、最初に分光感度特性の測定方法を述べ、のちにこれがダイオード作製方法によってどのように変化するかを論じる。

§5.3.1 分光感度特性の測定。 検出器の分光感度特性は、単一波長($\lambda \pm \Delta\lambda/2$ の範囲の波長)、単位入射光パワーに対する検出器出力電流の波長依存性を測定することにより得られる。この測定のために図5-9の構成を用いる。約1300Kの黒体光源とみなせるSiC(シリコニット)光源の光を回折格子分光器で分光して被測定検出器に照射する。出力電流は入カインピーダンス27 Ω の前置増幅器とロックイン増幅器を用いて測定する。測定周波数は8Hzである。信号光パワーは被測定検出器の検出評面積、光源強度、波長などによって変化するので、このパワーを真空熱電対放射計によって測定し、この結果から(出力電流)/(入射光パワー)を計算する。真空熱電対の出力は入射光パワーに比例し、波長依

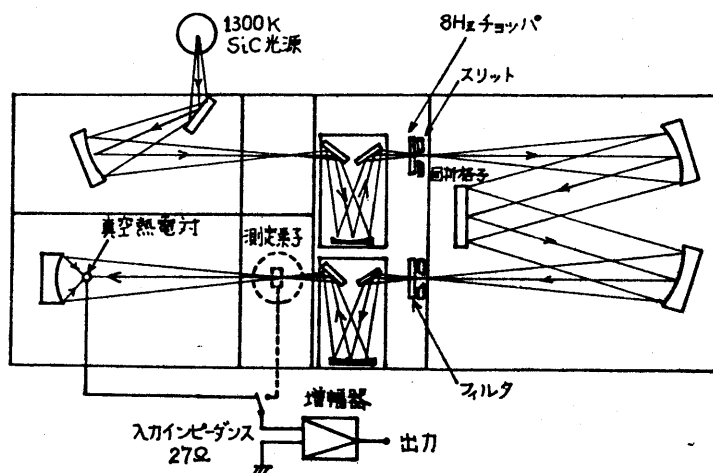


図5-9 分光感度特性測定装置の構成。

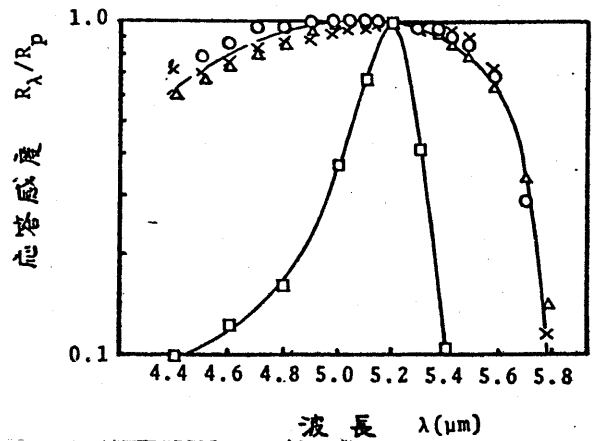
特性はないが、以下で説明する理由で検出器に入射する光パワーの絶対値の決定は困難であるから、測定結果は各波長での相対値だけが正確な値である。被測定検出器に入射する光パワーが正確に測定できないのは、分光器の出力光が、幅の狭いビーム状になっており、真空熱電対はこの光を100%集光するように設計されているのに対し、被測定検出器はこの光の一部しか有効に受光できないからであり、且つその割合が被測定検出器ごとに異なるからである。

5.3.2 分光感度特性の測定結果とその検討。 第3章で解析

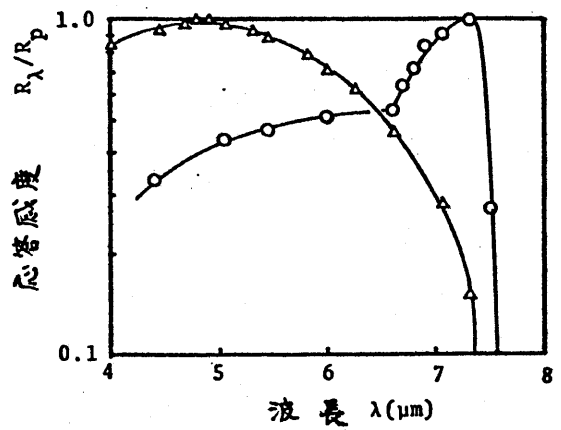
したように、赤外線検出器の分光感度特性は、PN接合部のエネルギーギャップ E_g が長波長側のカットオフ波長を決めるほかに、光入射面から接合までの表面層の光吸収によって大きく変化する。検出器の作製方法を変えればこれらは変化するはずである。

種々の条件で作製したPN
 接合の分光感度を図5-10に示す。
 図5-10(c)では、分光感度特性
 のピーク位置が拡散時間を長
 くするにつれて長波長側に移動
 していることがよくわかる。

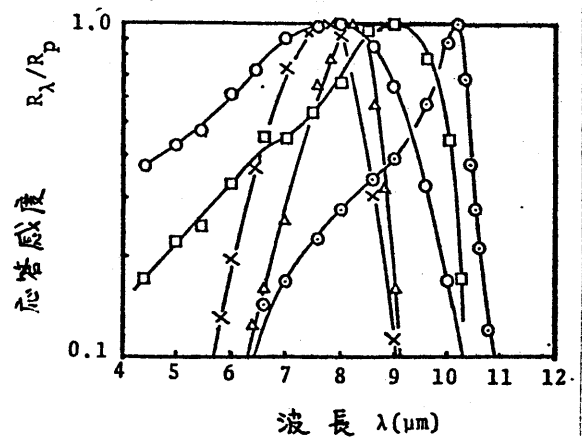
基板として用いたP型結晶のホ
 リヤ濃度が高く、P層内
 のBurstein-Mossシフトの影
 響により、長波長領域の応
 答感度が減少するので、
 長波長側カットオフ近傍で
 の応答感度の減少はなだら
 かである。短波長側の応答
 感度の低下は表面層での
 光吸収によって生じ、拡散
 時間が長く、接合深さが
 深いほどこの影響が大き
 く
 ている。短波長側の応答



(a) $x=0.0$, Pbを550°Cで4時間拡散
 させたもの(□)及びSbを550°Cで2時
 間(○), 4時間(Δ)及び6時間(×)拡
 散させたもの。



(b) $x \approx 0.1$, Pbを550°Cで10時間拡散
 させたもの(○)及びSbを550°Cで9.5
 時間拡散させたもの(Δ)。



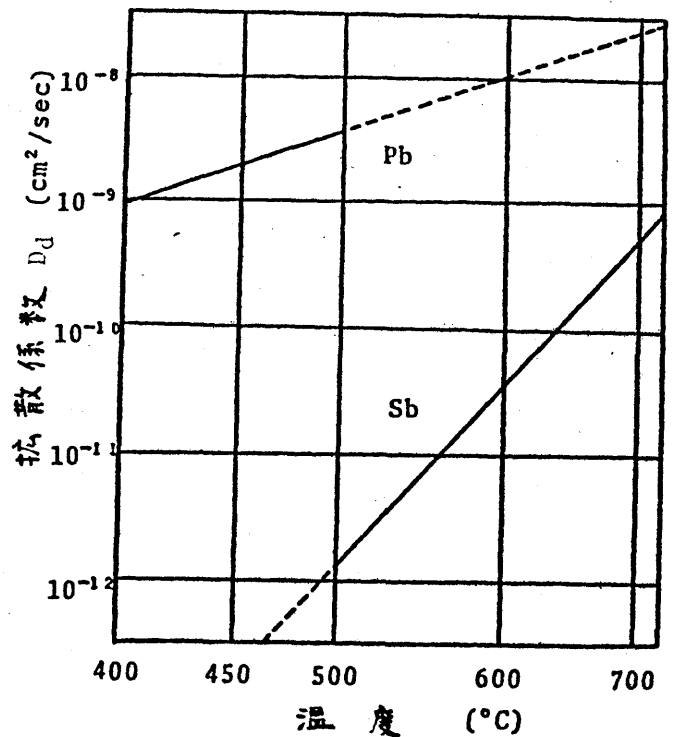
(c) $x \approx 0.2$, Pbを550°Cで72時間(○),
 96時間(□)及び630°Cで48時間(×),
 66時間(Δ), 72時間(⊙)拡散させたもの。

図5-10. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のPN接合の77Kでの分光感度特性

感度の低下により、相対的にゼロ位置は長波長側へ移動する。更に長時間熱処理した場合には、P層のキャリア濃度も低下し、P層内での Burstein-Moss シフトの影響が小さくなり、長波長側に鋭いゼロを持つようになる。又、長波長カットオフの位置は、結晶の組成比が異なる場合には、エネルギーギャップに対応して変化する。しかし組成比の変化では分光感度の形の变化は説明できない。

図5-10(a)の Sb 拡散 PbTe ダイオードでは、ゼロ位置の移動はわずかであるが、これは PbTe は $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ よりもエネルギーバンドの状態密度が高く、且つ使用した PbTe のキャリア濃度が $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ のキャリア濃度よりも低いので、フェルミ準位のバンド内への侵入が小さく、Burstein-Moss の影響を受けにくいからであると考えられる。

図5-10(a)(b)に現われている Pb 拡散ダイオードと Sb 拡散ダイオードの分光感度の差は、Pb と Sb の拡散速度の差によるものである。図5-11に示した拡散係数 D_d と拡散

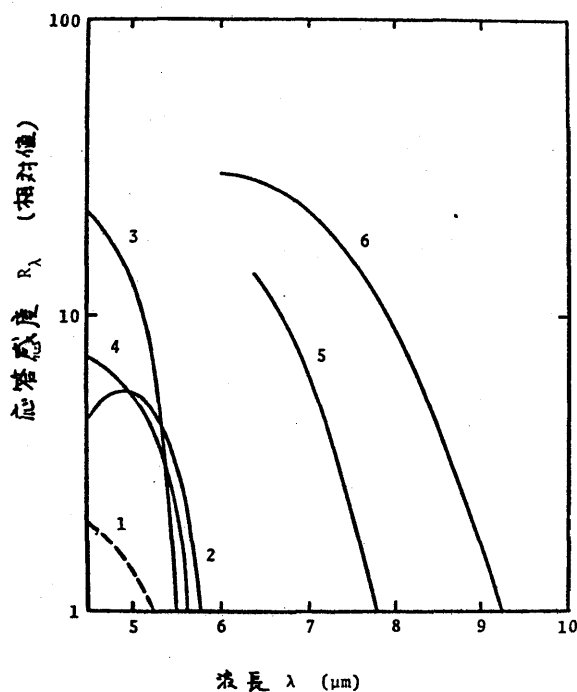


時間 t を用いて拡散深さ $\sqrt{2D_d t}$ を計算すれば、図5-10(a)では、

図5-11 文献(19)のデータを用いて計算した PbTe 中の Pb 及び Sb の拡散係数の温度依存性。

Pb拡散の場合は $\sqrt{2D_{\text{Pb}}t} \sim 130\mu\text{m}$, Sb拡散の場合は6時間拡散させたものでも $\sqrt{2D_{\text{Sb}}t} \sim 6\mu\text{m}$ であり, Pbを拡散させたダイオードのほうが接合が深くなるので, 分光感度は鋭いピークを持つようになる。

図5-12にはPbの蒸着によって作製したダイオードの分光感度特性を示す。1~4のダイオードはほぼPbTeのエネルギーギャップ 210meV に対応した長波長側カットオフを持っている。注目すべきことは, これらのダイオードのうちの一つは, 図5-3に示したように整流性をほとんど示さないにもかかわらず光起電力があることである。これは, 短時間



間の熱処理により, 基板内部から表面にかけてキャリア濃度の勾配が

(他の分光感度特性は離散的な波長でのみ測定したが, この型の検出器は出力のS/Nが小さいので分光器を挿引して, レコーダの記録から信号出力を推定した。)

No.	基板 [$p(\text{cm}^{-3}), T = 77\text{K}$]	熱処理(雰囲気)	蒸着金属(膜厚, 直径)	その他
1	PbTe (3.4×10^{18})	なし	Pb(5000Å, 1.5mm)	空気中A面開面
2	PbTe (4.6×10^{18})	450°C, 6h	Pb(3000Å, 1.0mm)	
3	PbTe (4.6×10^{18})	450°C, 4h	Pb(3000Å, 1.0mm)	
4	PbTe (4.6×10^{18})	20~800°C, 2h	Pb(3000Å, 1.0mm)	
5	Pb _{0.9} Sn _{0.1} Te (8.3×10^{18})	550°C, 4h(Sb)	なし	メサ型
6	Pb _{0.8} Sn _{0.2} Te (4.4×10^{19})	630°C, 4h(Sb)	なし	メサ型

図5-12 Pb蒸着によって作製したPbTeダイオードの77Kでの分光感度特性。比較のために, Pbを蒸着してないPbSnTeダイオードの特性も示す。

でき、この結果として生じている内部電界によって、光励起された電子正孔対が分離することによって光電流が生じているものと考えられる。

図5-12 に比較のために示したように、不純物拡散が不十分で整流性のほとんどない(図5-3参照) $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te$ ダイオードでも同様な光電流が観測できる。本節の最初で説明したように、各素子に入射する光強度を一定に保つことは困難なので、素子間の応答感度の比較は不正確になるが、大略の比較ができるように、図5-12は各素子の最大応答感度を1に規格化することをせずに描いてある。これらの素子の応答感度はPN接合素子のそれの $1/100 \sim 1/1000$ であり、光検出器として用いるには、この方法のままで不適当な。

図5-13に非晶質 $PbTe$ を結晶 $PbTe$ に蒸着して作成した非晶質/結晶ヘテロ構造の分光感度特性を示す。Pbを蒸着した素子と同様に、 $PbTe$ のエネルギーギャップで定まる長波長カットオフを持つ。応答感度はPN接合のそれの約 $1/500$ で

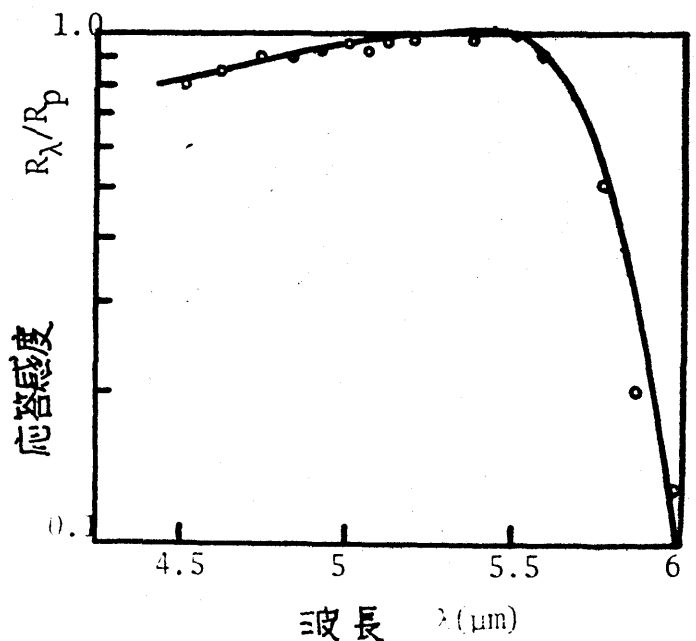


図5-13 $Pb_{0.51}Te_{0.49}$ を $1.5\text{mm}\phi, 1000\text{\AA}$ 蒸着して作成した $PbTe$ ダイオードの 77K での分光感度特性。

ある。このように光応答を示すので、非晶質/結晶ヘテロ接合は光検出器の一構造として利用可能である。現在得られているものでは感度の改善の必要があるが、再現性が良いため金属蒸着型より優れていると考えられる。

5.4 黒体光源光に対する応答感度と比検出能

前節の測定法では、検出器に入射する光パワーの絶対値の測定が困難であるので、感度の絶対値を測定する目的には、標準光源として校正された黒体炉を用いる。本節ではその手法について述べた後、 $PbS_{0.9}Te$ 外観検出器の測定結果を論じる。

5.4.1 応答感度の測定方法。測定回路の構成を図5-14に示す。

黒体炉内部はほぼ放射率が1である物質で作られており、内面での多重反射を利用することにより、材料の放射率が1でない波長においても開口部から見た放射率は完全に1になるように

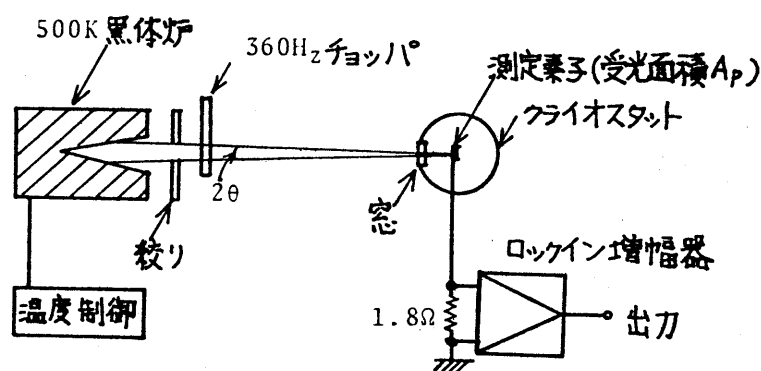


図5-14 黒体光源光に対する応答感度の測定回路構成

設計されている。黒体炉から放出される赤外線のパワ密度は近似的にプランクの黒体放射の式により評価でき、光検出器に入射する光パワーは検出器の受光面積と検出器から黒体を望む立体角を用いて計算できる。図5-14で、絞りの開口面積が測定素子の受光面積 A_p に比べて十分大きく、且つこの直径が黒体炉と測定素子の間の距離に比べて十分小さければ、図中の角度 2θ を用いて、測定素子に照射される有効光パワー $W_0 A_p$ が

$$W_0 A_p = 2\pi A_p \sin^2 \theta \int_0^{\lambda_c} \frac{hc_0^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc_0/\lambda k_B T_B} - 1} \quad (5-4)$$

で与えられる。但し λ_c は素子材料のエネルギーギャップ E_g によって定まる長波長側カットオフ波長、 h はプランクの定数、 c_0 は真空中の光速、 k_B はボルツマン定数、 T_B は黒体炉の温度である。黒体光源光に対する応答感度 R_{BB} は、このときの光電流 I_s を測定することにより

$$R_{BB} = \frac{I_s}{W_0 A_p} \quad (5-5)$$

によって求められる。

エネルギーギャップ E_g が未知である場合には以下で述べるように λ_c を定める。第2章で論じた結合状態密度 $\rho_f(hc_0/\lambda)$ は、放物型バンドの近似が成立する場合、すなわち $hc_0/\lambda \geq E_g$ の場合には $\rho_f(hc_0/\lambda) \propto \sqrt{hc_0/\lambda - E_g}$ となる。一方、第3章の議論で ρ_f が小さい場合、すなわち光吸収係数 K_0 が小さい場合には応答感度 R_λ が $R_\lambda \propto \lambda K_0$ に

なるので、Burstein-Moss シフトと自由キャリア吸収を無視すれば

$$R_\lambda \propto \lambda \sqrt{\frac{hc_0}{\lambda} - E_g} \quad (5-6)$$

となり、 $(R_\lambda/\lambda)^2$ を $1/\lambda$ に対してプロットすれば、 E_g に対応するカットオフ波長 $\lambda_c = hc_0/E_g$ を求めることができる。実際の検出器では、表面層の自由

キャリア吸収などのために R_λ は完全には式(5-6)で表わすことができないうが、黒体光源からの光パワーを計算する際の λ_c としては式(5-6)から求まる値を用いる。この $(R_\lambda/\lambda)^2 - 1/\lambda$ プロットの一例を図5-15に示す。

前節で論じたPN接合ダイオードの分光感度のピーク位置の移動には、結晶成長の際の組成比が結晶全体にわたって一様でないことにより、各素子

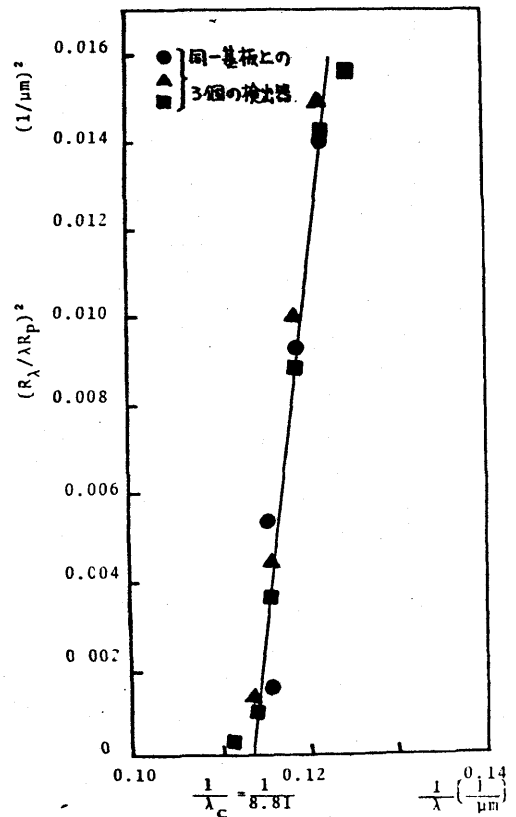


図5-15 $(R_\lambda/\lambda)^2 - 1/\lambda$ プロットの例。Pbを630°Cで66時間拡散させたPb_{0.8}Sn_{0.2}Teダイオードの77Kでの特性。

基板のエネルギーギャップ E_g が異なることが原因になっているとも考えられる。しかし、 E_g の変化は分光感度特性の形までは変えないこと、自由キャリア吸収などの影響により、式(5-6)は完全な理論式ではないこと(理由により)、この λ_c から E_g を評価することは行なわれない。

§5.4.2 応答感度の測定結果と比検出能。市販の黒体炉を用い、黒体

温度500K, 変調周波数360Hzで測定したPN接合検出器の応答感

度 R_{BB} を図5-16に示す。前節で示

した分光感度は、いくつかの素子の測

定を行なうと、拡散条件が同一であ

れば結果が測定誤差の範囲で一致す

のに対し、拡散条件が異なれば明らか

に異なる。一方、黒体光源光に対する

応答感度 R_{BB} は拡散条件が同一でも、

電極の付き具合によって素子ごとに

異なり、この応答感度の拡散条件依

存性は明らかになっていない。

蒸着法で作製した検出器の場合

合、分光感度の測定結果から $R_{BB} =$

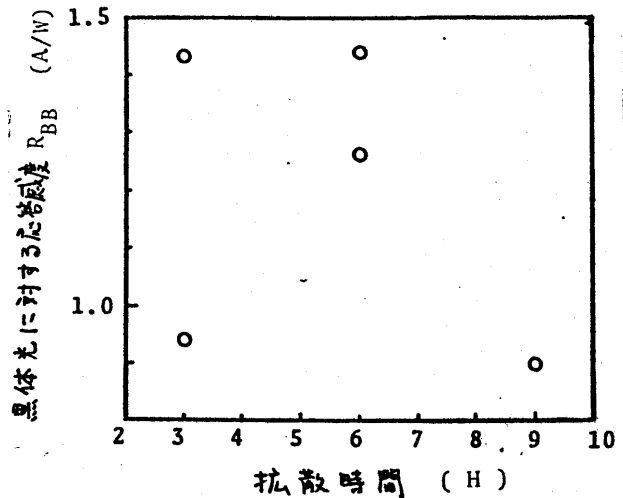
0.001~0.01 A/W であると推定されるが、

黒体光源光を用いた場合出力電流が小さく、使用した測定系(100nAまで

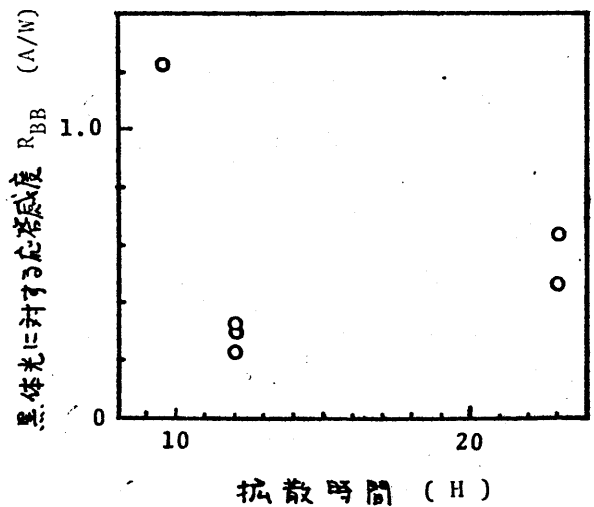
測定可能)では測定できない。

非晶質半導体を蒸着して作製したダイオードは、図5-2に示し

たように良い整流性を示すにもかかわらず、得られる光電流は小さい。



(a) $x=0.0$, S_b を 550°C で拡散させたもの。



(b) $x=0.1$, S_b を 550°C で拡散させたもの。

図5-16 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 赤外線検出器の77Kでの黒体光源光に対する応答感度 R_{BB} の拡散時間依存性。各拡散条件に対し、それぞれ2~3素子測定。

金属を蒸着したダイオードは金属の赤外線透過率が小さい(厚さ 500\AA のPb膜で約3%, 室温測定)のでもやむを得ないが, 非晶質PbTeを厚さ 1000\AA 結晶Geに蒸着して, 蒸着前後の透過率を測定した場合2%以下の変化しかなく, 非晶質PbTeは十分な光透過率を持つている。

一般に検出器の等価回路

路は図5-17のように表わすことができる。非晶質PbTeを蒸着した場合, 蒸着膜の抵抗が大きいのので, 電極近傍の光電流たがしれが有効に取り出せないのて感度が小さくなると思われる。

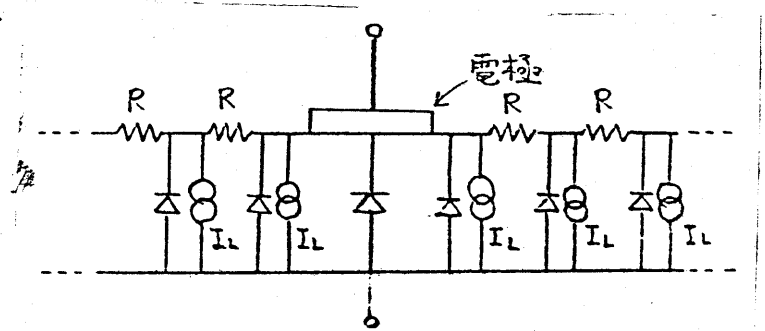


図5-17 光検出器の等価回路。
 I_L は微小部分の光電流,
 R は蒸着膜の横方向抵抗。

実際 PbTe の非晶質蒸着膜の抵抗率は膜厚 1000\AA で約 $70\ \Omega\text{cm}$ (77K) である。室温で $300\ \Omega\text{cm}$ あるいは非晶質 Ge (低温では更に抵抗率は増加する²⁰⁾) を PbTe 結晶に蒸着した場合には光起電力を観測することができなかつたが, これは結合容量が 200pF 以下と小さかつたこととあわせて, 図5-17のモデルが正しいことを示している。

試作した赤外線検出器の出力電流に含まれる雑音成分は $0.1\ \mu\text{A}$ 以下で, 雑音の直接測定が困難であるので, 黒体光源光に対する検出器の比検出能 D_{BB}^* は以下のように評価する。まず, 温度 T

零バイアス抵抗 R_0 の検出器自身の熱雑音 (ジョンソン雑音) 電流の自乗平均は $4k_B T \Delta f / R_0$, 又, 背景光による光電流 I_{Bq} に含まれる散弾雑音成分の自乗平均は $2q I_{Bq} \Delta f$, 従ってノイズの可加算性から, 雑音電流の rms 値は $\sqrt{(4k_B T / R_0 + 2q I_{Bq}) \Delta f}$ である。黒体光源光に対する応答感度 R_{BB} と, この雑音電流を式 (1-3) に代入して得られる次式

$$D_{BB}^* = R_{BB} \left(\frac{4k_B T}{R_0 A_p} + \frac{2q I_{Bq}}{A_p} \right)^{-1/2} \quad (5-7)$$

によって黒体光源光に対する比検出能 D_{BB}^* を評価する。ここで, k_B はボルツマン定数, q は電子の電荷の大きさ, A_p は受光部面積である。 A_p はメサ部面積 A から電極面積を差し引いて求める。種々の条件で作製した $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ 検出器の D_{BB}^* を表 5-2 に示す。同表には, 分光感度特性を用いて評価したピーク比検出能 $D_{\lambda p}^*$ 及び $(R_{\lambda} / \lambda)^{-1}$ のプロットから求めたカットオフ波長 λ_c を同時に示す。

表 5-2 Pb を拡散させた $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器のワキでの光応答特性の拡散条件依存性。 $x \approx 0.2$, 測定周波数 360 Hz. 雑音はジョンソン雑音が主体となっている。

拡散条件		λ_p (μm)	λ_c (μm)	D_{BB}^* ($cm\sqrt{Hz}/W$)	$D_{\lambda p}^*$ ($cm\sqrt{Hz}/W$)
温度 ($^{\circ}C$)	時間 (H)				
550	72	8.00	9.52	4.4×10^9	5.8×10^9
	96	9.00	10.2	8.5×10^9	2.0×10^{10}
630	48	7.72	8.70	1.5×10^9	4.5×10^9
	66	8.07	8.81	1.3×10^{10}	4.3×10^{10}
	72	10.2	10.4	7.5×10^9	3.5×10^{10}

表5-2に示したように、組成比 $x=0.2$ の融液からブリッジマン法で育成した結晶に、閉管法でPbを 630°C 72時間拡散させたメサ型光検出器は、中心波長 $10.2\mu\text{m}$ で比検出能 $D_{\lambda p}^* = 3.5 \times 10^6 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ が得られている。

応答感度の大きさは熱処理の際の熱エッチングにかなり影響されるので、第4章で論じたように低い温度で熱処理を行なうほうが熱エッチングが少なく、良い再現性が得られる。

金属蒸着および非晶質半導体蒸着により作製した検出器の感度は十分ではないが、非晶質/結晶ヘテロ構造ではI-V特性の再現性は良く、かつ非晶質半導体膜の抵抗率は不純物添加などの手法で減少させることが可能であると考えられるので、今後の研究により赤外線検出器の作製方法の一つとして有用になるであろう。

§5.5 結言

本章では第4章で論じた手法で作製した赤外線検出器の特性測定結果を示してその特徴を論じた。

ブリッジマン法で育成した $\text{PbTe}_{1-x}\text{Sb}_x$ を 550°C で拡散させて得られるダイオードのI-V特性とC-V特性の解析により、

1) ダイオード零バイアス抵抗・接合面積積 R_0A は拡散温度が高

いほど、且つ拡散時間が長いほど大きくなること、

- 2) これは拡散の際の焼鈍効果によってキャリア寿命が長くなるのが原因であること、
が明らかになった。

ブリッジマン法で育成した $Pb_{1-x}Sn_xTe$ に Pb, Sb を $530 \sim 630^\circ C$ で 2~96 時間 Pb または Sb を拡散させて得られるダイオードの光応答特性の測定結果から、以下のことが明らかになった。

- 3) キャリア濃度が $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の P 型 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ に Pb を $630^\circ C$, 72 時間

拡散させることにより、波長 $10.2 \mu\text{m}$ で比検出能 $D_{\lambda p}^* = 3.5 \times 10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}$

$1/W$ を持つ赤外線検出器が得られる

- 4) 分光感度特性は、拡散不純物の種類、拡散温度、拡散時間により変化する。

- 5) 分光感度特性を狭帯域にするためには、 Pb を長時間拡散させるほうがよい。

- 6) 分光感度特性を広帯域にするためには、 Sb を短時間拡散させるとよい。

- 7) 分光感度特性の差は、接合深さ d の差によって生じ、 Sb と Pb の差は、拡散速度の差によって生じている。

ブリッソマン法で育成した PbTe に Pb, Ge, PbTe を蒸着して得られるダイオードの I-V 特性, 分光感度特性の測定結果から.

8) キャリヤ濃度の高い ($P \approx 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 結晶を液体窒素温度に保持しつつ Ge, PbTe を蒸着して得られる非晶質/結晶ヘテロ構造は, 金属を蒸着して得られるダイオードよりも再現性よく, 良い整流性が得られること,

9) 蒸着法で得られるダイオードの応答感度は PN 接合のそれより小さい ($1/100 \sim 1/1000$) が, Pb 蒸着の場合は, Pb 蒸着膜の赤外線透過率が小さいこと, 非晶質 Ge 及び PbTe 蒸着の場合には蒸着膜の抵抗率が高いこと がそれぞれ原因であること, などが明らかになった。

PN 接合の応答感度は十分実用になるものである。非晶質 PbTe/結晶 PbSnTe ヘテロ構造は, 今後の研究により蒸着膜の抵抗率を下げることは可能であると考えられるので, 多量子アレイ化などに有効な検出器作製方法の一つとなるであろうと期待される。

本章で測定した素子は, 分光感度特性以外は, ややばらつきが大きい。この原因として, 結晶の品質(均一性)とリード線の取り付けが今後最初と改良しなければならぬ点である。

新たに考案した非晶質/結晶ヘテロ構造は、感度向上のために蒸着膜の抵抗率を下げる研究、効率良く電流を取り出すのに都合の良い電極構造の研究が今後の課題である。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ のPN接合の分光感度を第3章で計算した結果と比較するためには、接合深さと表面キャリア濃度を測定しなければならない。本章では、表面キャリア濃度の直接測定ができなかったため、理論値と実験値の絶対値の比較はしていないが、定性的には理論値と実験値は一致している。これらの定量的な比較により、第3章の計算結果を論じることは、 $(R_s/\lambda)^2 - 1/\lambda$ プロットからエネルギーギャップが常に来るのか否かの問題とともに今後検討すべき課題である。また、結晶の組成比の測定も十分検討しなければならない。

第5章 文献

- 1) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」電子通信学会, 電子デバイス研究会資料, ED76-48 (1976.9)
- 2) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「PbTeショットキーバリアホトダイオード」昭和51年度電気関係学会東海支部連合大会, 194 (1976.10 大同工大)
- 3) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器(I)」昭和51年度電子通信学会光・電波部門全国大会, 426 (1976.11, 大阪大)
- 4) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「PbTe赤外線検出器」第24回応用物理学関係連合講演会, 26P-N-3 (1977.3, 慶応義塾大)
- 5) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」第24回応用物理学関係連合講演会, 26P-N-4 (1977.3, 慶応義塾大)

- 6) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器」昭和52年度電子通信学会総合全国大会, 722 (1977.3, 早稲田大)
- 7) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $PbSnTe$ 赤外線検出素子」昭和52年度電気関係学会東海支部連合大会, 54-4 (1977.9, 中部工大)
- 8) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「非晶質 $PbTe$ / 結晶 $PbTe$ π - π 接合の光起電力効果」昭和52年度電気関係学会東海支部連合大会, 202 (1977.9, 中部工大)
- 9) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $PbSnTe$ 赤外線検出素子」電子通信学会電子デ「ハイ」研究会資料 ED77-43 (1977.9)
- 10) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器(Ⅱ)」, 第38回応用物理学会学術講演会, 14P-N-15 (1977.10, 岡山大)
- 11) 神保孝志, 熊野谷正樹, 梅野正義, 雨宮好文: 「不純物拡散法で作製した $PbSnTe$ 赤外線検出器のスペクトル応答特性」応用物理, 47 (1978) 138.
- 12) 熊野谷正樹, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「非晶質/結晶 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ π - π 接合」応用物理, 47 (1978) 143.
- 13) 関英男: 雑音 (岩波書店, 1954)
- 14) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 15) K. W. Nill, J. N. Walpole, A. R. Calawa and T. C. Harman: "Metal-Semiconductor Contacts on $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ", in The Physics of Semimetals and Narrow-gap Semiconductors, ed. D. L. Carter and R. T. Bate (Pergamon Press, 1971) p.383.
- 16) A. R. Calawa, T. C. Harman, M. Finn and P. Youtz: "Crystal Growth, Annealing and Diffusion of Lead-Tin-Chalcogenides" Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 374.
- 17) C. A. Kennedy, K. J. Linden and D. A. Soderman: "High-Performance 8-14 μm $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Photodiodes", Proc. IEEE, 63 (1975) 27.
- 18) M. R. Johnson, R. A. Chapman and J. S. Wrobel: "Detectivity Limits for Diffused Junction $PbSnTe$ Detectors", Infrared Phys., 15 (1975) 317.
- 19) R. Dalven: "A Review of the Semiconductor Properties of $PbTe$, $PbSe$, PbS and PbO ", Infrared Phys., 9 (1969) 141.
- 20) 吉田明: 「非晶質半導体の電気物性」, 応用物理, 45 (1976) 1018.

第6章 赤外線撮像装置への一提案¹⁾

§6.1 序言

人間の五感のなかでも、視覚はそのハイパー認識の点で現在計算機の追従を許さない感覚の代表的なものであり、物体が空間内に分布している様子は眼で見ることによって最もよくわかる。しかし残念ながら人間の眼は 400~700 nmの波長帯しか感知することができない。もし、人間の眼が赤外線域の光を見ることができれば、従来知られていない数多くの現象が容易に知られるようになるであろう。この目的のために、最近この赤外域を画像化して人間の眼に見えるようにするものとして、サーモグラフィあるいはインフラアイ装置という名前を付けて市販され、白黒、あるいはデジタルカラー画像が得られるようになってきている。

視覚情報には、明るさ、すなわち光強度と色すなわちスペクトルが含まれているので、本章では、これをそのまま赤外線域に拡張することを論じる。この方式は、スペクトル情報がただちに視覚化されるという点で、従来の強度分布のみを白黒画像、あるいはデジタルカラー表示する方式とは根本的に異なる。

§6.2では、この方式実現のための方法について論じ、§6.3では、この方式の分解能を論じ、又§6.4では、その特長について論じる。

§6.2 赤外線画像のカラー表示

本節では、赤外線画像のカラー表示の実施方論を論じる。

§6.2.1では可視領域のカラー画像について概括し、§6.2.2では赤外線3原色検出器について論じる。§6.2.3では赤外線テレビジョンカメラの構成に関する提案を行なう。

§6.2.1 可視領域のカラーテレビジョン。 可視光のスเปクトルは380nm

から780nmにわたっている。しかし、実際に多くの問題には400nmから700nmのスเปクトル部分だけ考えれば十分である。これは眼の感度がこの範囲外の波長に対しては、最大値の1%以下しかないためである。

現在、カラーテレビジョン技術では赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色を選ばれている。これは他のどの3原色を組み合わせるより広範囲の色を出せることと、人間の眼が3組の神経群をもち、それぞれの神経群がちょうど可視スเปクトルのそれぞれ異なる部分に感があるので、それぞれの神経群に最大の感度を持つ、赤、緑、青の3原色を選ばれた。なお国際照明委員会(CIE)の選定した原色は、赤700.0nm、緑546.1nm、青435.8nmである²⁾。

§6.2.2 赤外線3原色検出器。 赤外領域のテレビカメラを利用する

場合、大気による吸収の少ない3~5 μm 及び8~14 μm の波長領域を

利用すると都合が良い。撮像対象が室温付近の温度の物体の場合には、 $10\mu\text{m}$ 帯に物体から放射される赤外線のパワーがあるので、 $8\sim 14\mu\text{m}$ 帯を利用するのがよい。この波長領域を3原色R, G, Bに対応させるには、長波長側から順にR, G, Bと対応させるのが自然である。このように選ぶのは、温度の低い物体ほど赤く見え、逆に温度の高い物体は青から白に見えて日常の人間の経験と一致する。図6-1は、このような観点から、3原色を赤外線に対応させたときの各帯域を示したものである。

カラーテレビジョンの撮像装置

置のR, G, B各検出器の検出波

長領域を、図6-1の上側に

記載した波長領域'に選ぶ'

通常のカラーテレビジョン画像

が得られるが、下側に記載

した波長領域'の検出器を用いて撮像装置を造ることが本章での提案である。

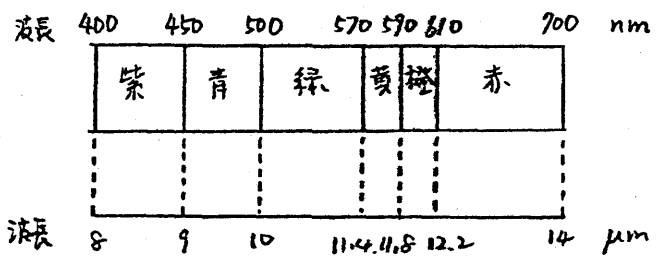


図6-1 可視光のスペクトルと $8\sim 14\mu\text{m}$ 帯の赤外線領域の対応。

本方式によれば、従来の広い波長領域にわたる赤外線の積分

強度をA-D(アナログ-デジタル)変換して、各レベルにそれぞれの色を

対応させるデジタル偽似カラー方式とは異なり、強度の波長分

布に対応した色が得られる。従来方式は、わずかな強度差を

強調するためにデジタルカラー表示するのであるが、本方式では、強度以外に波長分布情報を得るためにカラー表示を行なう。波長分布を知るために、従来はマルチチャンネルスプリットルプサイザが用いられている。これは赤外線を多くの波長領域に分割して測定するものであるから、本方式より詳細に波長分布情報が得られるが、得られる情報は電子計算機むきの膨大なものであり、人間が感覚で捕えよことかできる情報量をはるかに上回る。人間の認識力を利用すると、物体の形状判別などは非常に効率良く行なえるが、この形状判別能力と色相判別能力を利用するのに、必要かつ十分な情報を与えるのが本方式の特徴である。

3原色検出器を実現するためには分光感度特性を自由に設計できることが必要であり、これには外部フィルタ方式のほか、第3章で論じたように $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 検出器の分光感度特性が、フォード作製条件によって変化することを利用して達成できる。又、組成比 x の異なる $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のヘテロ接合によっても分光感度特性の制御が可能である³⁾。 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のエネルギーギャップは式(2-2)を用いて計算でき、図6-1に示した各波長に対応するエネルギーギャップ E_g とする組成 x の値は表6-1に示すようになる。

表6-1 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 977Kでの組成比とエネルギーギャップ E_g

λ (μm)	E_g (meV)	x
8.0	155	0.124
9.0	138	0.159
10.0	124	0.187
11.4	109	0.218
11.8	105	0.214
12.2	102	0.232
14.0	89	0.259

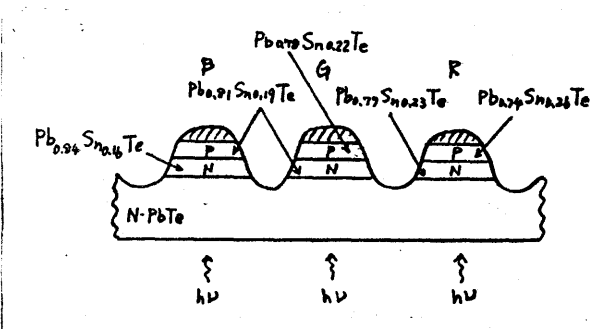


図6-2 $PbSnTe$ 3色赤外線検出器

3原色検出器を同一基板上に作製するには液相エポキシレール成長法により組成の異なる $Pb_{1-x}Sn_xTe$ を次々と成長させてAテロ接合を作ることが考えられる。図6-2に示す検出器を構成した場合、 $PbTe$ 側から光を照射すると基板の $PbTe$ は $6\mu\text{m}$ より長波長の赤外線に対しては透明なので、信号光はAテロPN接合に到達する。このAテロ接合のN層の厚さを、少数キャリアの拡散長 ($10\sim 40\mu\text{m}$) に比べて十分厚くすれば、N層で光励起された少数キャリアは接合部まで到達せず、P層で吸収される光だけが出力電流に寄与する。キャリアの移動度が大きい結晶を用いれば、 $PbTe$ 及びN層での自由キャリア吸収は無視でき、P層内少数キャリアの拡散長が長くなり、P層内で光励起された少数キャリアは十分効率良く収集できる。又、各検出器の分光感度特性が比

較的狭いため, $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$ などを用い⁴⁾ 効率良い反射防止膜
 が実現できると期待される。これらが理想的に実現できた場合
 量子効率 η は100%となり, 各検出器の応答感度 R_λ は式(3-4)
 で光反射率 $r=0$, PbTe 基板とN層は単なる冷却フィルタとして働い
 ているだけであるから接合深さ $d=0$, 光吸収係数は少数キャリア
 を励起する機構によるものだけであるから $K_{op}=K_p$, P層での少数キャリア
 の拡散長は十分長く $L_p=\infty$ とすれば表6-1に示したエネルギーギャップにより
 定まるカットオフ波長の間では

$$R_\lambda = \frac{q\lambda}{hc_0} \quad (6-1)$$

が得られる。但し q は電子の電荷
 の大きさ, λ は光の波長, h はプランク
 の定数, c_0 は真空中の光速である。
 理想的な検出器が得られた場
 合の赤(R), 緑(G), 青(B)検出器の
 分光感度特性を図6-3に示す。

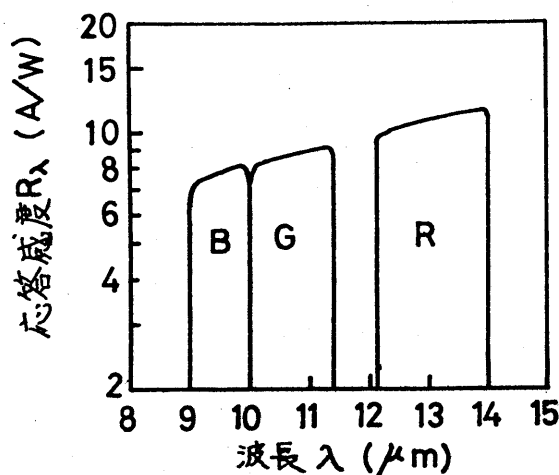


図6-3 理想的検出器の分光感度特性。

§6.2.3 赤外線カラー撮像装置。本章で提案しているカラーテレ
 ビカメラの特徴は, 人間の認識能力を利用することにあるので,
 このために撮像速度が $30 \text{FL} - 4/\text{sec}$ 以上あることが望ましい。

このような高速撮像装置は従来の走査鏡を用いた機械的走査方式では困難で、光検出器アレイを用いてこれを電氣的に走査する方式のほうが高速撮像が可能である。この目的に適した素子としてCCD (Charge Coupled Device) があり、可視領域では、それ自身が光電変換機能と走査機能を持つことを利用した全固体カラーテレビカメラへの応用が注目されている⁵⁾。このCCDの走査機能を利用するのは全固体化が可能であるから有用である。

CCDテレビカメラを赤外線領域で実現するには⁶⁾、 $PbSnTe$ を用いてモリフックに作製できる可能性はあるか、 $PbSnTe$ 赤外線検出部とSi走査部を結合させたハイブリッドCCDのほうが現状での実現性は大きい。この場合に考えられる回路例を図6-4に示す。 $PbSnTe$ 赤外線検出器の出力はSi-CCDに

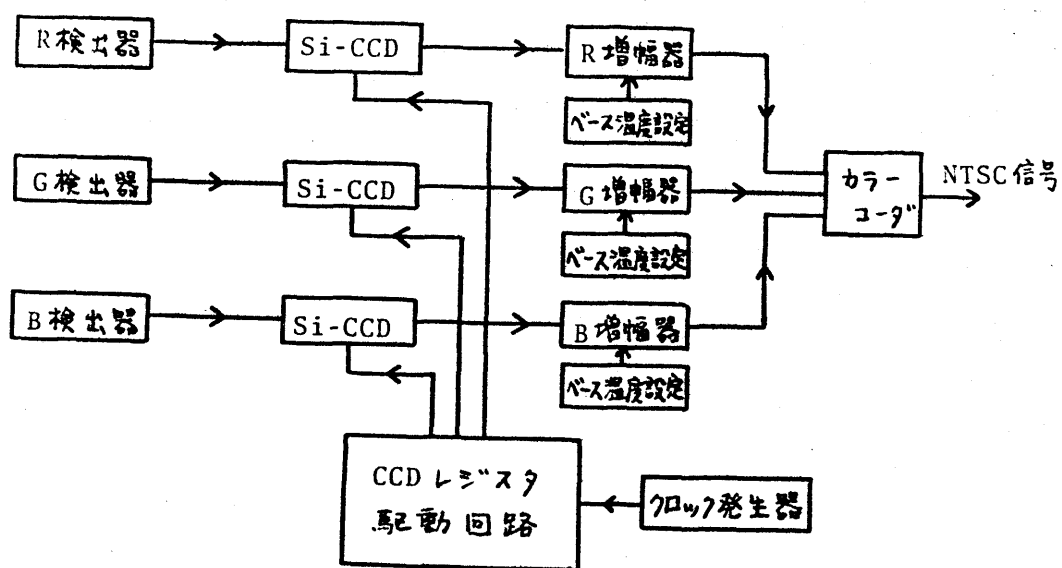


図6-4 赤外線ハイブリッドCCDテレビカメラの構成

注入され、ここで蓄積された信号は、CCDによって走査されて時系列に変換されてカラーコーダに入り、NTSCテレビ信号が得られる。

本方式では、検出部に強い背景光があっていると、これによる光電流でCCDは充電されてしまうので、これを避けるために視野角FOVはできるだけ小さくする必要がある。

単素子を $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ に置けば、 500×500 素子が $30 \times 30 \text{mm}^2$ 基板内に集積化できる。

§6.3 赤外線カラー撮像装置の分解能。

本節では、前節で提案した赤外線カラーテレビカメラの分解能について論じる。CCDテレビカメラのモデルとして図6-5に示すものを対象として特性計算を行なう。

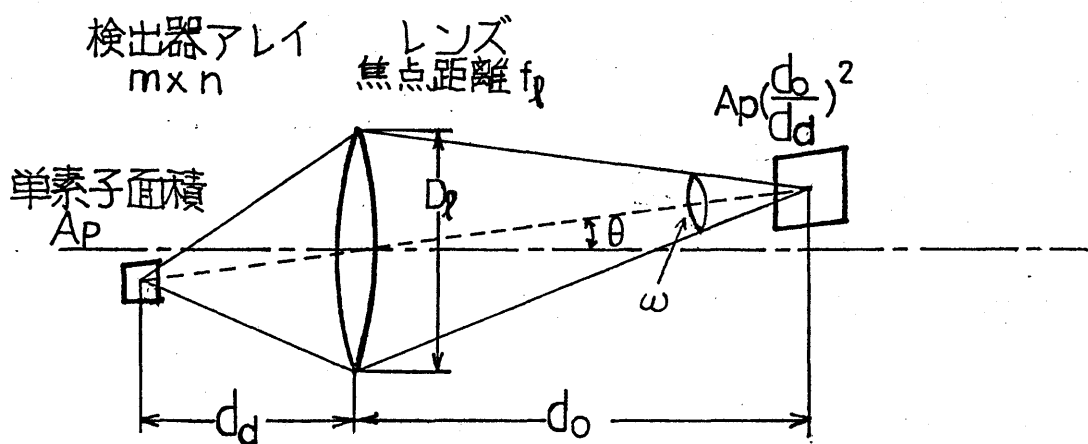


図6-5 CCDテレビカメラの特性計算のためのモデル

被写体は局所熱平衡状態にあると仮定する。レンズから被写体および検出器アレイまでの距離をそれぞれ d_o, d_d とすれば、光学系の倍率は d_o/d_d であるから、被写体面での1絵素の面積は $A_p(d_o/d_d)^2$ である。ここで A_p は検出器の単素子の面積である。検出器アレイ全体の大きさが d_d に比べて十分小さく、光線が近軸光線とみなせる場合には、絶対温度 T_o の被写体面の面積 $A_p(d_o/d_d)^2$ の部分から、面に垂直方向 ($\theta=0$) に、立体角 $\omega \approx \pi(D_l/2d_o)^2$ 内に放射される赤外線が検出器アレイ上で単素子に集光されるとして信号光パワーを計算できる。プランクの黒体放射の式⁷⁾を用いて、波長 λ から $\lambda+d\lambda$ の光パワー $u d\lambda$ は

$$\begin{aligned}
 u d\lambda &= \eta(\lambda) A_p \left(\frac{d_o}{d_d}\right)^2 \omega \frac{2hc_o^2}{\lambda^5} \frac{\cos\theta}{e^{hc_o/\lambda k_B T_o} - 1} d\lambda \\
 &= \eta(\lambda) \pi A_p \left(\frac{D_l}{2d_d}\right)^2 \frac{2hc_o^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc_o/\lambda k_B T_o} - 1} \cdot d\lambda \quad (6-2)
 \end{aligned}$$

と与えられる。但し $\eta(\lambda)$ は被写体面の単色放射率、 D_l はレンズの口径である。前節で論じた理想検出器では量子効率が1であるから、検出器の出力電流は単位時間内の入射光子数の β 倍となり、検出器の出力電流は次式で与えられる。

$$I_s = \beta \pi A_p \left(\frac{D_l}{2d_d}\right)^2 \int_{\lambda_{cs}}^{\lambda_{ce}} \eta(\lambda) \frac{2c_o}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc_o/\lambda k_B T_o} - 1} d\lambda \quad (6-3)$$

但し $\lambda_{cs}, \lambda_{ce}$ はそれぞれ短波長および長波長側のカットオフ波長である。いま

$$\Phi(\lambda) = \int_0^{\lambda_0} \frac{2C_0}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc_0/\lambda k_B T_0} - 1} d\lambda \quad (6-4)$$

を定義すれば式(6-3)は

$$I_s = \frac{\pi}{4} \theta A_p \left(\frac{D_e}{d_d} \right)^2 \eta(\bar{\lambda}) [\Phi(\lambda_{ce}) - \Phi(\lambda_{cs})] \quad (6-5)$$

で与えられる。但し $\eta(\bar{\lambda})$ は

$$\eta(\bar{\lambda}) [\Phi(\lambda_{ce}) - \Phi(\lambda_{cs})] = \int_{\lambda_{ce}}^{\lambda_{cs}} \eta(\lambda) \frac{2C_0}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc_0/\lambda k_B T_0} - 1} d\lambda \quad (6-6)$$

で定義される $\eta(\lambda)$ の平均値である。式(6-4)で定義される $\Phi(\lambda)$

を用いると、絶対温度 T_0 の黒体の単位面積表面から、 θ の垂線と角度 θ を含む方向に、立体角 $d\Omega$ 内に単位時間あたり放射される、 0 から λ までの波長範囲の光子個数は $\Phi(\lambda) \cos\theta d\Omega$ で与えられる。 $T_0 = 300\text{K}$ と

320K での $\Phi(\lambda)$ とその黒体温度の変化に対する変化率 $d\Phi(\lambda)/dT_0$ を

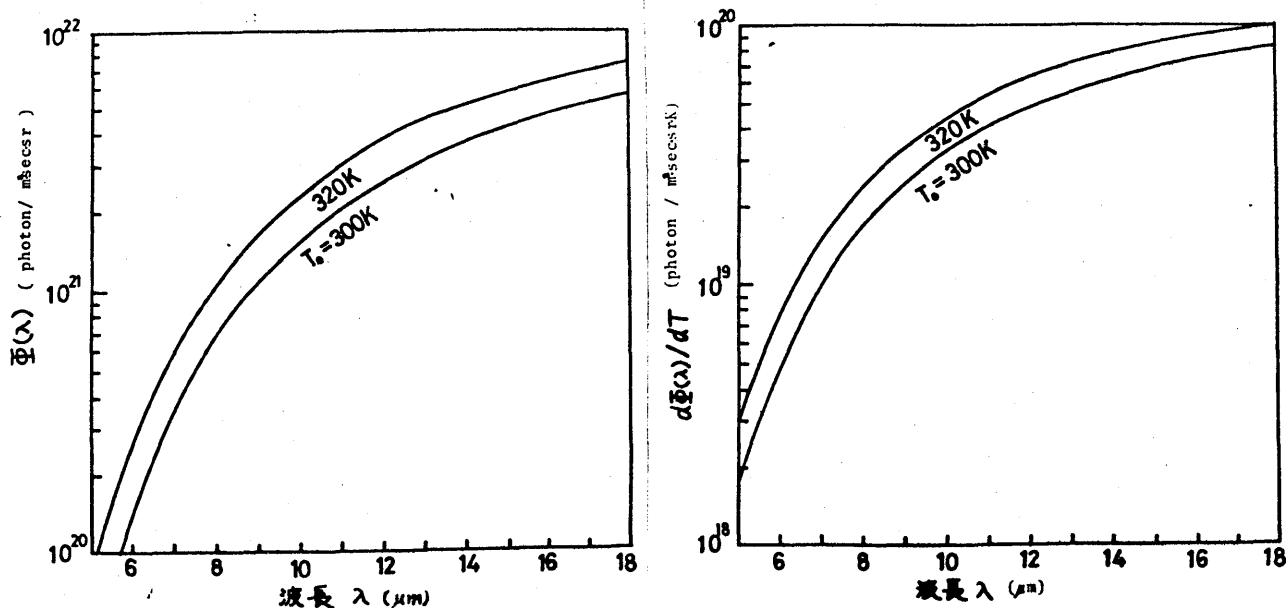


図6-6 $\Phi(\lambda)$ 及び $d\Phi(\lambda)/dT_0$ の波長依存性

表6-2 各検出器のカットオフ波長と、これに対応した $\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs})$ 及びその温度変化率。 $T_0 = 300\text{K}$ の場合。

色	$\lambda_{cs} (\mu\text{m})$	$\lambda_{c1} (\mu\text{m})$	$\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs})$	$d(\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs}))/dT$	$d(\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs}))/dT$
			photons/m ² secsr	photons/m ² secsrK	$\frac{d(\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs}))}{dT}$
B	9	10	4.47×10^{20}	7.93×10^{18}	0.0167
G	10	11.4	7.32×10^{20}	1.11×10^{19}	0.0152
R	12.2	14	9.68×10^{20}	1.21×10^{19}	0.0125

図6-6に、本方式の場合の各検出器のカットオフ波長に対応した $\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs})$ 及び $d\{\Phi(\lambda_{c1}) - \Phi(\lambda_{cs})\}/dT_0$ を表6-2に示す。表6-2から、B(青)検出器で $T_0 = 300\text{K}$ の物体を測定しているとき、その温度が $\Delta T_0 (^\circ\text{C})$ 変化すれば、検出器出力は $1.67 \Delta T_0 \%$ 変化することになる。同様にG(緑)検出器では $1.52 \Delta T_0 \%$ 、R(赤)検出器では $1.25 \Delta T_0 \%$ 変化する。このように出力の変化は小さいので、検出器の出力で直接ブラウン管を駆動しても人間の眼ではその差を識別するのは困難である。微小温度差を検出するためには、この変化しない室温成分を除去しなければならない。検出器の出力から直接これを除去することは次の理由で困難である。すなわち、検出素子はアレイ化されており、すべての素子を個別に処理することは現実的ではなく、又、素子電流が0になるようにバイアスを加えることは素子の特性を変化させることになるからである。しかし各色信号増幅の段階では安定化電源と差動増幅器の使用などにより、この変化しない一定温度成分(ハース温度出力)の除去が可能である。ハース温度出力が完全に打ち消せる場合、検出器出力信号としては出力電流

の変化だけを考えればよい。被写体温度の ΔT_0 の変化による検出器出力の変化は式(6-5)から

$$\Delta I_s = \frac{\pi}{4} \rho A_p \left(\frac{D_e}{d_d}\right)^2 \eta(\lambda) \Delta T_0 \frac{d[\pi(\lambda_{ce}) - \pi(\lambda_{cs})]}{dT_0} \quad (6-7)$$

となる。この $\Delta I_s/\Delta T_0$ を $T_0=300K$, $\eta(\lambda)=1$ の場合について計算した結果を $\sqrt{A_p} D_e/d_d$ の関数として図6-7に示す。

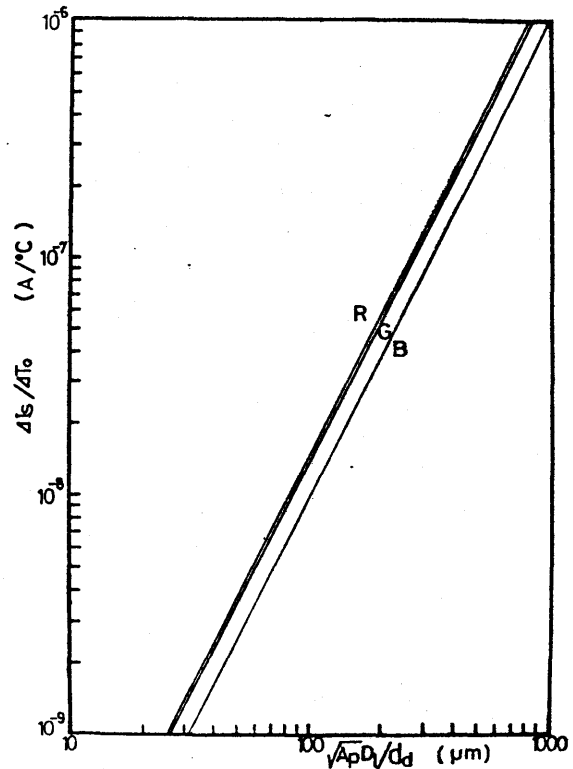


図6-7 被写体温度が $27^\circ C$ から ΔT 変化したときの検出器出力電流の変化 ΔI_s 。

検出系の特性を議論するために、出力信号のS/Nを検討する。検出器が発生するジョンソン(熱)雑音は、検出器温度を T 、零バイアス抵抗を R_0 とすれば、周波数帯域幅を Δf として

$$I_{NJ} = \sqrt{4k_B T \Delta f / R_0} \quad (6-8)$$

で与えられる。又、検出器にはバース温度出力の電流が流れているので、この電流による散弾雑音が重要である。この雑音は

$$I_{NS} = \sqrt{2 \rho I_s \Delta f} \quad (6-9)$$

で与えられる。式(6-8)と(6-9)から、式(6-5)を用いて全雑音電流

$$I_N = \sqrt{I_{NJ}^2 + I_{NS}^2} \\ = \sqrt{\left\{ \frac{4k_B T}{R_0 A_p} + \frac{\pi}{2} \beta^2 \left(\frac{D_e}{d_d} \right)^2 \eta(\bar{\lambda}) [\Phi(\lambda_{ce}) - \Phi(\lambda_{cs})] \right\} A_p \Delta f} \quad (6-10)$$

が得られる。これから $T_0 = 300\text{K}$ の場合の $S/N = \Delta I_s / I_N$ は表6-2

の値を用いて、B, G, R それぞれの検出器に対して

$$\left(\frac{\Delta I_s}{I_N} \right)_B = \frac{2.16 \times 10^8 \sqrt{A_p} (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})}{\sqrt{\{1 + 0.897 (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})\} \Delta f}} \Delta T_0 \quad (6-11)$$

$$\left(\frac{\Delta I_s}{I_N} \right)_G = \frac{3.03 \times 10^8 \sqrt{A_p} (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})}{\sqrt{\{1 + 1.37 (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})\} \Delta f}} \Delta T_0 \quad (6-12)$$

$$\left(\frac{\Delta I_s}{I_N} \right)_R = \frac{3.29 \times 10^8 \sqrt{A_p} (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})}{\sqrt{\{1 + 1.83 (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})\} \Delta f}} \Delta T_0 \quad (6-13)$$

となる。但し検出器温度 $T = 77\text{K}$, $R_0 A_p = 2 \text{ cm}^2$ を用いた。

又、式(6-11)~(6-13)中の $A_p, \Delta T_0, \Delta f$ の単位はそれぞれ $\text{m}^2, \text{K}, \text{Hz}$ である。

これらの式から B(青)信号の $S/N = (\Delta I_s / I_N)_B$ が最も小さいので、

これについて論じられる。

$S/N > 100$ を温度変化の識別限界とすると

$$\Delta T_{\min} = \frac{4.63 \times 10^{-7} \sqrt{\{1 + 0.897 (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})\} \Delta f}}{\sqrt{A_p} (D_e/d_d)^2 \eta(\bar{\lambda})} \quad (\text{K}) \quad (6-14)$$

の温度差が識別可能である。但し D_e はレンズの口径, d_d は

レンズと検出器の間距離で、被写体とレンズ間の距離が十分大きい

れば $d_d \approx f_e$ (レンズの焦点距離) であるから、レンズのF数 $= f_e / D_e$ を用いて式(6-14)の $(D_o/d_d)^2$ は $(1/F)^2$ と書ける。又、 $\eta(\lambda)$ は被写体面の平均放射率、 Δf は帯域幅(Hz)、 A_p は検出器1個の受光面積(m^2)である。 $\Delta f = 30 \text{ Hz}$ にとったときの温度分解能を図

6-8 に示す。

-例として、 $F=2.8$, $D_e=6 \text{ cm}$

のレンズと、 $A_p=0.0025 \text{ mm}^2$ の

検出器を用いて $d_o=10 \text{ m}$ の位置

にある $\eta(\lambda)=1$ の物体を撮像する場合、温度

分解能は 0.43°C となる。又、

被写体面上での1線素の大

きさは 図6-5 から、 $A_p(d_o/d_d)^2$

$\approx A_p(d_o/FD_e)^2$ であるから

約 8.9 mm^2 となる。この場合、式(6-5)と(6-7)からハース温度出力は

約 20 nA 、信号電流の変化は約 0.3 nA であるから、この変化を有効

にとり出す増幅器が必要である。

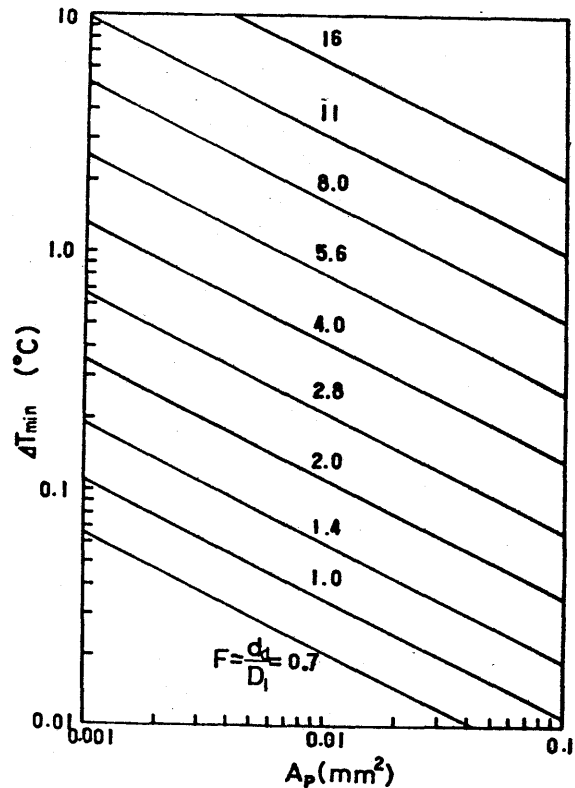


図6-8 被写体温度が 27°C 付近のときの温度分解能。 $\eta(\lambda)=1$ の場合。

§6.4 赤外線カラー撮像装置の特性

式(6-14)から明らかのように、温度分解能は A_p が大きい

ほど良い。多素子アレイ化するためには、 A_p の大きさは制限を受け、温度分解能も制限を受けることになるが、この欠点は撮像速度の向上と、被写体面上の1絵素面積が $A_p(d_o/FD_e)^2$ であることによる空間分解能の向上により十分補われている。

上記の議論では被写体面の単色反射率 $\eta(\lambda)$ の平均値が1である場合を論じたが、 $\eta(\lambda) \neq 1$ の場合に本方式の特長が現われる。すなわち、従来方式では区別できない、被写体面の $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 帯での光学的性質を反映して特徴的な色が現われることである。

更に、本章で提案した方式では、可視領域のテレビカメラと同様に、被写体から反射される光を検出せずに、太陽光などの他の光源からの光の反射を検出する動作モードが可能である。赤外線光源で照明して、被写体面での反射あるいは透過を測定することにより、被写体面のおおむねの分光特性を容易に、短時間で知ることが出来る。例えば、赤外線光源の前と $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ を置けば、組成比 x によってエネルギーギャップが異なるため、 x の値により異なる色がブラウン管上に表示されるので、エネルギーギャップ(組成比)の空間的な一様性などを調べるのに利用できる。又、この波長領域には、 HNO_3 , H_2S , N_2O , NO_2 , SO_3 , SO_2 , O_3 , NH_3 , CO などの大気汚染ガスが吸収スポット

ルを持っているので⁹⁾これらのガスの検出に利用できる可能性も期待できる。

§6.5 結言

本章では、赤外領域のテレビカメラ構成に関して新方式を提案し、理想的にこのカメラが構成された場合に期待される性能の計算を行なって、この方式の特長について論じた。最初に

1) 赤外領域の8~14 μm 帯を可視光のスポットルと対応させて、赤外領域のカラーテレビカメラを構成することを提案した。

この方式として、 PbSnTe のヘテロPN接合アレイと Si-CCD を組み合わせたハイブリッドCCDの場合について、 PbSnTe 検出器の特性を評価することによって、装置の温度分解能についての考察を行ない、

2) 被写体温度が300K付近の場合、最小識別可能温度差 ΔT_{min} は、検出器温度 T_A K、口径 D_e のレンズと検出器の間の距離を d_d 、被写体面の単色放射率の平均値を $\eta(\lambda)$ 、帯域幅を Δf 、1輪帯検出器の面積を A_p としたとき、

$$\Delta T_{\text{min}} = \frac{4.63 \times 10^{-7} \sqrt{\{1 + 0.897(D_e/d_d)^2 \eta(\lambda)\} \Delta f}}{\sqrt{A_p} (D_e/d_d)^2 \eta(\lambda)}$$

で与えられることを示した。但し、 ΔT_{min} 、 A_p 、 Δf の単位は、それぞれK、 m^2 、Hzである。一例として $F=28$ 、 $D_e=6\text{cm}$ のレンズと $A_p=50 \times 50 \mu\text{m}^2$

の検出器を用いて10m離れた $\eta(\bar{\lambda})=1$ の物体を撮像する場合、 ΔT_{\min} は0.43℃となる。更に、本方式は

3) 人間の図形認識能力、色識別能力を活用するのに必要かつ十分な情報を与えること、

4) PbSnTe結晶などの空間的均一性の直視観察や、大気汚染ガスの検出への応用があること、

などを論じてその特長を明らかにした。

本方式の実現のためにはPbSnTe赤外線検出器アレイとSi-CCDの結線を行なわねばならないが、これは絵素数が増加するとかなり困難である。この点から、PbSnTeモリシックCCD赤外線撮像装置の開発が望まれる。

第6章 文 献

- 1) 服部肇, 神保孝志, 梅野正義, 雨宮好文: 「 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ による熱映像の擬似カラー化」, テレビジョン学会雑誌, 投稿中。
- 2) 放送工学データブック編集委員会: 放送工学データブック (日本放送出版協会, 1968)
- 3) A. M. Andrews, J. T. Longo, J. E. Clarke and E. R. Gertner: "Backside-Illuminated $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Heterojunction Photodiode", Appl. Phys. Letters, 26 (1975) 438.
- 4) D. V. Eddolls: "3-5 μm Single Crystal PbTe and $Pb_xSn_{1-x}Te$ Detectors", Infrared Phys., 16 (1976) 47.
- 5) H. Tanigawa, Y. Ishihara, Y. Hokari, T. Ishihara, T. Aizawa and H. Shiraki: "228 by 248 Cell Charge-Coupled Image Sensor with Two-Level Overlapping Poly-Silicon Electrodes", Proc.

7th Conf. on Solid State Devices, (Tokyo, 1975) p. 241.

- 6) A. J. Steckl: "Infrared Charge Coupled Devices", Infrared Phys., 16 (1976) 65.
- 7) 例えは"久保亮五編：熱学統計力学，(裳華房，1961) p.263.
- 8) J. I. Pankove: Optical Processes in Semiconductors, (Prentice-Hall, Inc., 1971).
- 9) I. Melngailis: "Narrow-Gap Semiconductor Lasers and Detectors", Proc. 4th Conf. on Solid State Devices, (Tokyo, 1972) p. 3.

第7章 総括

18世紀から知られていた赤外線は、20世紀にはいって急速にその応用分野を拓けた。赤外線サーモグラフィは、そのなかでも最も重要な応用の一つであり、大気による吸収がなく、室温付近の温度の物体から強く放出されている波長 $10\mu\text{m}$ 帯を利用したものは特に重要である。これら赤外線応用技術において欠くことのできないものは赤外線検出器である。

最近研究開発されつつある $10\mu\text{m}$ 帯の検出器で重要なものの一つに PbSnTe があるが、残念ながら国内におけるこの検出器の研究はほとんどない。又、赤外線検出器の重要な特性の一つである分光感度特性に関する研究は世界的にほとんど行われていない。

本論文は、 PbSnTe 赤外線検出器に関して、その分光感度特性と検出器構造との関係を明らかにすること、及び撮像装置用多素子アレイの作製に適した素子作製法の開発を目的として理論的かつ実験的に研究を行なった結果をまとめたものである。

第1章では、赤外線検出器に関する研究の現状を概括した。第2章では PbSnTe の電子物性について論じ、第3章ではこの結果を利用して PbSnTe 赤外線検出器の分光感度特性を理論的に検討した。第4章では PbSnTe の結晶成

長およびダイオード作製法を具体的に論じ、第5章では種々の方法で作製したダイオードの特性を測定し、その結果を比較検討して論じた。第6章では PbSnTe 赤外線検出器を用いた赤外域のカラーテレビカメラ構成の提案を行ない、その特徴について論じた。

以上の研究によって得られた結果を以下に列挙する。

第2章では PbSnTe のエネルギーバンドに関して Dimmock が行なった計算結果をもとに、(a) キャリヤの有効質量、(b) エネルギーバンドの状態密度、(c) フェルミ準位とキャリヤ濃度の関係を計算して、各種の電子物性の計算の際に利用できるように、図示した。これらの結果から $Pb_{1-x}Sn_xTe$ に関して以下の点が明らかになった。

- 1) エネルギーギャップ E_g は近似的に $E_g = 183 - 492x + 0.43T$ (meV) [但し x は組成比, T は絶対温度] で与えられ、
- 2) キャリヤのエネルギー E が $E \lesssim |E_g|/10$ であれば“放物型バンド”の近似が成立する。
- 3) $E > 50$ meV では放物型バンドの近似は一般に成立しない。
- 4) 現在の技術水準で得られる結晶はキャリヤ濃度が $10^{16} \sim 10^{20}$ cm^{-3} の範囲内にあり、液体ヘリウム温度 (4.2K) ではフェルミ

準位 E_F は必ずバンド内に侵入している。

- 5) キャリヤ濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上あれば、液体窒素温度 (77K) でも E_F はバンド内に侵入している。
- 6) キャリヤ濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度であれば $E_F \sim 100 \text{ meV}$ となり、放物型バンドの近似は成立しない。

第3章では、第2章で PbSnTe 結晶内のフェルミ準位は多くの場合バンド内に侵入していることが明らかになったので、この効果 (Burstein-Moss 効果) を考慮して PN 接合の光起電力の波長依存性を理論的に解析した。まず、

- 7) 自由キャリア吸収と Burstein-Moss シフトを考慮した場合の PN 接合の光応答を、結晶の光吸収係数 K を用いて一般的に表わし、
- 8) 第2章で得た結合状態密度 ρ_j と、キャリア濃度とフェルミ準位の間関係を用いて光吸収係数を評価することにより、77K動作の $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 赤外線検出器の分光感度特性を数値計算によって求め、図示した。この結果から以下のことが明らかになった。
- 9) 分光感度を広帯域にするためには、接合深さ d を小さくすればよい。
- 10) このとき、分光感度を平坦にするためには、表面層のキャリア濃度を高くすればよい。

11) 分光感度を狭帯域にするためには、接合深さ d を大きくすればよい。

12) 表面層のキャリア濃度を低くすれば、特に狭帯域な検出器が得られる。

これらの具体例として

13) 応答感度 R_λ が、そのピーク値 R_{λ_p} の $1/2$ になる波長 λ_1, λ_2 の差を帯域幅と定義するとき、この帯域幅を $0.50\mu\text{m}$ から $5.55\mu\text{m}$ の範囲で変化させることができること、

を示した。これらの結果は、仕様として分光感度特性が与えられた場合、これを満足する検出器を作製するための指針となる。

P層での Burstein-Moss シフトや自由キャリア吸収の効果も考え表面再結合を考慮すれば更に一般的な式が得られる。理論的には行列要素 IP_{cv} を計算して実験結果と比較することにより、エネルギーバンド構造のモデルの良否を検証することができるか？これは今後の課題である。

第4章では、種々の方法によって試料を作製し、その結果を踏まえて各方法の優劣を調べた。(a) フリッジマン法、(b) 気相成長法、(c) 溶液析出法の3種類の手法で育成した PbSnTe 単結晶の電気的特性およびX線回折を調べて、従来報告されていた、(i) フリッジマン

法は成長速度が速い, (ii) フリッジマン法では, 大きな温度勾配(本研究では $5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) と遅い成長速度(本研究では $23\text{mm}/\text{day}$) が良い結晶を得るための条件である, (iii) 気相成長法では, 組成比 x が同じであれば, フリッジマン法よりも低キャリア濃度かつ高移動度の結晶が得られる, (iv) 気相成長法では, 結晶格子の乱れが少ない結晶が得られる, (v) 溶液析出法では, N型結晶を得ることができるが, 得られる結晶は小さい, などを確認した。更に,

14) 融液からの成長の場合, 成長用アンポル内面のカーボンコートの有無は, 原料の酸化膜除去が完全であれば, 得られる結晶の電気的性質に大きな影響を与えない,

15) 種子結晶を用いない, 閉管気相成長法では, 従来(100)面を持つ結晶が成長するという報告が多いが, 原料部と成長部の温度差を約 5°C に選んで, 成長開始位置を1点に定めるために冷却棒を取り付けて気相成長を行なうと, 成長方向はほぼ $[111]$ 方向である。

などが新たに明らかになった。又, フリッジマン法で育成した結晶を用いて (d) 閉管内での不純物拡散法, (e) 真空蒸着法の2種類のタイオド作製法の研究を行ない。

16) キャリア濃度が 10^{19}cm^{-3} 以上のP型結晶に $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で約100時間 Pb を拡散させることにより, PN接合が得られること

を明らかにした。更に、高密度集積化および単素子あたりの製作費低減に適している真空蒸着法によるダイオード作製に関して、

17) 非晶質/結晶ヘテロ構造の利用を提案し、

18) この構造は基板を液体窒素で冷却して蒸着を行なうことにより実現できること、

19) 接合のエネルギーバント構造のモデルを提出することにより、

20) 高キャリア濃度結晶を基板として用いる場合には、金属と非晶質 PbTe の仕事関数およびエネルギー状態密度の差から、ショットキ接合よりも障壁幅が広くなり、トンネル電流が減少すると期待されるので、このヘテロ構造が有利であること

などを明らかにした。

気相成長法で、より速く、より大きい移動度を持つ結晶成長条件を見つけること、溶液析出法で核の発生を制御することなど、結晶成長法の改良は今後に残された大きな課題である。

第5章では、第4章で論じた方法で作製した赤外線検出器の電気的特性と光応答特性の測定結果を示して論じることにより、以下の結論が得られた。

ブリッジマン法で育成した PbTe に Sb を 550°C で拡散させて得ら

れるダイオードのI-V特性とC-V特性の解析により,

21) ダイオード零バイアス抵抗 R_0 と接合面積 A の積 R_0A は拡散温

度が高いほど,且つ拡散時間が長いほど大きくなること,

22) これは拡散の際の焼鈍効果によってキャリア寿命 τ が長く

なるからであること,

が明らかになった。

ブリッジマン法で育成した $Pb_{1-x}Sn_xTe$ にPb, Sbを $530 \sim 630^\circ C$

で2~96時間Pb又はSbを拡散させて得られるダイオードの光応答特

性の測定結果から以下のことが明らかになった。

23) キャリア濃度が $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のP型 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ にPbを $630^\circ C$, 72

時間拡散させることにより, 波長 $10.2 \mu m$ で比検出能 $D_{\lambda p}^* = 3.5 \times 10^{10}$

$\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を持つ赤外線検出器が得られる。

24) 分光感度特性が, 拡散不純物の種類, 拡散温度, 拡散時間にお

変化する。

25) 分光感度特性を狭帯域にするためには, Pbを長時間拡散させる

ほうがよい。

26) 分光感度特性を広帯域にするためには, Sbを短時間拡散させる

ほうがよい。

27) 分光感度特性の差は, 接合深さ d の差によって生じ, SbとPbの差は

拡散速度の差によって生じている。

ブリッジマン法で育成した PbTe に Pb, Ge, PbTe を蒸着して得られるダイオードの I-V 特性, 分光感度特性の測定結果から

28) キャリヤ濃度の高い ($p \approx 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 結晶を液体窒素温度に保持しつつ Ge, PbTe を蒸着して得られる非晶質/結晶ヘテロ構造は, 金属を蒸着して得られるダイオードよりも再現性よく, 良い整流性が得られること,

29) 蒸着法で得られるダイオードの応答感度は, PN 接合のそれより小さい ($1/100 \sim 1/1000$)。これは, Pb 蒸着の場合は蒸着膜の赤外線透過率が小さいこと, 非晶質 Ge 及び PbTe 蒸着の場合には, 蒸着膜の抵抗率が高いことがそれぞれ原因であること, などが明らかになった。

$D_{10.6\mu\text{m}}^* = 3.5 \times 10^{10} \text{ cm} \sqrt{\text{Hz/W}}$ という PN 接合ダイオードの比検出能は, 現在までに他の研究機関から報告されている PbSnTe 検出器のそれと同程度であり, 十分実用になるものである。但し, 本研究で得られた検出器の雑音はジョンソン雑音が支配的で, 視野角 FOV の制限のためには D^* をこれ以上大きくすることはできない。更に D^* を大きくするためには, ROA を大きくする必要があり, これには長時間の熱処理が有効である。

非晶質 PbTe/結晶 PbSnTe ヘテロ構造は再現性よく良い整流性

を示し、今後の研究により蒸着膜の抵抗率を下げる事が可能であると期待されるので、撮像装置用多素子アレイの作製などに有効な検出器作製方法の一つになると期待される。

第3章での計算結果との定量的な比較のためには、表面キリや濃度と接合深さを測定する必要があり、これは今後の課題として残った。又、結晶のエネルギーギャップと、検出器のカットオフ波長の関係を更に厳密に検討する必要がある。

第6章では、赤外線検出器応用の一例として、赤外線テレビカメラのカラー化に関する提案を行なった。まず、

30) 赤外領域の $9 \sim 10 \mu\text{m}$ 帯を青、 $10 \sim 11.4 \mu\text{m}$ 帯を緑、 $12.2 \sim 14 \mu\text{m}$ 帯を赤に、それぞれ対応させて赤外線カラーテレビを構成することを提案した。

この方式では、従来の白黒テレビ方式、あるいはデジタルカラー式とは異なり、スポットル情報を得られる。マルチチャンネルスポットルアライザと比べるとスポットル情報は少ないが、人間の図形認識能力を利用できるので、被写体の特徴を短時間で捕えることができる。人間の能力と対応させるために、 $30 \text{ フレーム}/\text{sec}$ 以上の撮像速度が得られるように、具体例として

31) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の組成の異なる結晶のヘテロ構造を用いて検出器を

構成し、Si-CCDの走査機能を利用した、ハイブリッド型赤外CCD撮

像装置の採用を提案し、

検出器出力の S/N を検討することにより、温度分解能の評価を行い、

- 例として

32) $F=28$, 口径 6 cm のレンズと面積 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の素子をアレイ化した検出器を用いて 10 m 離れた黒体を撮像する場合の最小識別可能温度差として 0.43°C が期待されることを示した。

従来の赤外線テレビカメラが、物体から放射される赤外線を検出してその温度情報を得ることを主目的としているのに対し、本論文で提案した赤外線カラーテレビ方式では、他の光源で照明して、反射あるいは透過によってそのスポットル情報を得ることもできるので、新しい応用が可能となるであろう。例えば、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 結晶の空間的一様性の観察や、大気汚染気体の検出などに利用できると思われる。

実際にこのような検出器を作製する際の大きな困難は検出器アレイと Si-CCD の結線である。この問題は 2次元の多素子アレイでは非常に重要で、この問題の検討とともに、この問題を全面的に解決する、 PbSnTe モリシック CCD 撮像装置の開発が望まれる。

最後に、第6章までで述べることのできなかつた、 PbSnTe 検出器の将来について述べておく。

単素子検出器の作製に関しては、現状ではその比検出能 D^* は、HgCdTe 検出器のそれと同じく、理論的限界に近い値が得られている。残された問題は高速応答化、多素子アレイ化、および低価格化である。高速応答化に関しては PbSnTe の誘電率が大きいことが欠点となって、従来の PN 接合では HgCdTe に劣るので根本的な構造の変更が必要である。多素子アレイ化では、PbSnTe は HgCdTe よりも均一な結晶が得やすいので有利であり、この面では将来 HgCdTe 結晶成長技術に特別な発展がない限り、PbSnTe が用いられるであろう。この分野での現在の問題点の一つは累積化した場合の素子間の分離であり、Si の場合のような、安定な絶縁性酸化膜、あるいは、酸化膜に代わる良好な絶縁膜作製技術の確立が望まれる。又、大きな、高品質（均質で、低キャリア濃度、高キャリア移動度）結晶を育成することが重要であり、結晶成長技術の改良が望まれる。この結晶成長技術の改良は大量生産を可能にし、低価格化にも寄与する。

現在、特別に低雑音を要求して、測定系全体を液体ヘリウムで冷却して行なうような特殊な目的を除けば、感度、応答速度で PbSnTe 及び HgCdTe に優る $10\mu\text{m}$ 帯の赤外線検出器はない。室温動作可能な焦電型検出器と比較して、液体窒素による冷却が必要である点だけが欠点となっているので、簡便かつ安価な冷却素子の開発により、

大部分の10 μ m帯赤外線検出器はPbSnTe又はHgCdTeに置き換えられるであろう。

謝辞

本研究は名古屋大学工学部一般電気工学講座雨宮研究室において行なわれたものであり、名古屋大学工学部教授工学博士雨宮好文先生、名古屋大学工学部助教授工学博士梅野正義先生から終始御懇切な御指導とごべんたつを賜わった。

本研究の遂行ならびに論文作成にあたり、名古屋大学工学部教授理学博士築島隆繁先生から数かずの有益な御教示と御激励を頂いた。

本研究の遂行にあたり、前名古屋大学工学部講師工学博士服部肇先生(現名古屋市工業研究所)から御指導頂き、有益な御意見を頂いた。

本研究の一部は名古屋大学大学院生熊野谷正樹氏の協力を頂いた。又、日頃の研究生活に際し、雨宮研究室の皆様になんげの御協力を頂いている。

筆者が名古屋大学大学院修士課程に在学中は、前名古屋大学教授工学博士三木七郎先生(現東京理科大学)の御指導を賜わり、研究に対する基本的な心構えを教えて頂いた。

本論文を結ぶにあたり、上記の各位に心から感謝いたします。

付録1. 本論文中の主要な記号の意味と、参考となるページの一覧表

記号	意味	ページ	記号	意味	ページ
A	PN接合の接合面積	11	C_e	エネルギーバンドのパラメータ	23
A_e	エネルギーバンドのパラメータ	22	C_t	エネルギーバンドのパラメータ	23
A_p	検出器の受光部面積	5	C_0	真空中の光速	
A_t	エネルギーバンドのパラメータ	22	D	検出能	5
a_i	不純物濃度勾配	81	D_d	拡散係数	86
a_e	エネルギーバンドのパラメータ	23	D_e	レンズの口径	107
a_t	エネルギーバンドのパラメータ	23	D^*	比検出能	5
a^*	光吸収係数のパラメータ	41	D_{BB}^*	黒体光源光に対する比検出能	94
B	青	101	D_{λ}^*	波長入での比検出能	7
B_e	エネルギーバンドのパラメータ	22	d	PN接合の深さ	36
B_t	エネルギーバンドのパラメータ	22	d_d	レンズ・検出器間の距離	107
b_e	エネルギーバンドのパラメータ	23	d_o	レンズ・被写体間の距離	107
b_t	エネルギーバンドのパラメータ	23	E	電子のエネルギー	22
C	PN接合の接合容量	74	E_F	フェルミ準位	30
C_e	エネルギーバンドのパラメータ	22	E_{FN}	N型結晶内のフェルミ準位	30
C_t	エネルギーバンドのパラメータ	22	E_{FP}	P型結晶内のフェルミ準位	31
C_0	零バイアス接合容量	82	E_e	電子のエネルギー	23

記号	意味	ページ	記号	意味	ページ
E_g	エネルギーギャップ	20	K_D	直接遷移による光吸収係数	41
E_h	正孔のエネルギー	23	K_{FC}	自由キャリアによる光吸収係数	43
F	レンズのF数	113	K_N	N層内の光吸収係数	36
FOV	視野角	6	K_0	少数キャリアを励起する光吸収係数	36
f	信号周波数	8	K_{ON}	N層内での K_0	36
f_h	高域カットオフ周波数	8	K_{OP}	P層内での K_0	36
f_e	焦点距離	107	K_P	P層内の光吸収係数	36
G	緑	101	$\hbar k$	電子の波数ベクトル	18
h	プランクの定数		k_B	ボルツマン定数	
\hbar	$h/2\pi$		k_c	複素屈折率の虚数部	38
I	電流	74	k_x	$\hbar k$ の[111]方向成分	22
I_{B4}	背景光による光電流	6	k_z	$\hbar k$ の[111]方向に垂直な成分	22
I_F	順方向電流	78	L	少数キャリアの拡散長	38
I_N	検出器の雑音電流	112	L_N	N層内の正孔の拡散長	40
I_S	検出器の光電流	108	L_P	P層内の電子の拡散長	39
I_0	逆飽和電流	79	m_0	自由電子の質量	
J_{sc}	出力短絡電流密度	37	m^*	キャリアの有効質量	24
K	光吸収係数	36	m_e^*	電子の有効質量	24

記号	意味	ページ	記号	意味	ページ
m_h^*	正孔の有効質量	24	R	応答感度	7
m_e^*	縦方向有効質量	24	R	赤	101
m_t^*	横方向有効質量	24	R_{BB}	黒体光源光に対する応答感度	90
\tilde{m}^*	有効質量テンソル	23	R_0	零バイアス抵抗	73
\tilde{m}^{*-1}	\tilde{m}^* の逆テンソル	23	R_0A	抵抗面積積	79
$(\tilde{m}^{*-1})_{ij}$	\tilde{m}^{*-1} の ij 成分	23	R_λ	波長 λ の光に対する応答感度	7
N	雑音電流(電圧)	5	r	光反射率	38
NEP	雑音等価パワ	5	r_s	ダイオードの直列抵抗	79
n	電子濃度	30	S	信号電流(電圧)	5
n	順方向電流の立ち上がりを示す指数	79	S	等エネルギー面	26
n_c	複素屈折率の実数部	38	S/N	信号対雑音比	5
n_i	真性キャリア濃度	81	T	結晶の温度	21
PC	光伝導	8	T_B	黒体の温度	90
PV	光起電力	9	T_0	被写体の温度	108
p	正孔濃度	31	τ	拡散時間	87
$P(E)$	エネルギー E の状態が電子によって占められている確率	42	V	電圧	74
P_{cv}	価電子帯, 伝導帯間の遷移量行列要素	41	V_F	順方向電圧	78
q	電子の電荷の大きさ		V_R	逆方向電圧	74

記号	意味	ページ	記号	意味	ページ
V_{bi}	拡散電位	74	μ_{mN}	N層内の正孔の移動度	40
W_0	入射光の強度密度	37	μ_{mP}	P層内の電子の移動度	39
w	空乏層幅	81	ν	光の周波数	37
x	組成比	19	π	円周率	
Δ	光励起された少数キャリアの密度	37	$\rho(E)$	エネルギー状態密度	26
ΔI_s	光電流の変化	111	$\rho_s(E)$	結合状態密度	29
Δf	周波数帯域幅	5	τ	空乏層内でのキャリアの寿命	81
ϵ_s	比誘電率	81	τ_R	応答時間定数	8
ϵ_0	真空の誘電率		τ_{mN}	N層内での正孔の寿命	39
$\eta(\lambda)$	単色放射率	108	τ_{mP}	P層内での電子の寿命	39
$\eta(\bar{\lambda})$	$\eta(\lambda)$ の平均値	109	τ_m	少数キャリアの寿命	38
λ	光の波長	41	$\Phi(\lambda)$	黒体が放射する光子密度	109
λ_c	カットオフ波長	91	ϕ_{BP}	仕事関数の差	65
λ_{cl}	長波長側カットオフ波長	108	ω	立体角	108
λ_{cs}	短波長側カットオフ波長	108			
λ_p	最大感度波長	9			
μ_N	N層内の電子の移動度	45			
μ_P	P層内の正孔の移動度	40			

付録2 定数表

氷点の絶対温度		273.15 K
真空の誘電率	ϵ_0	$8.85418782 \times 10^{-12}$ C/V m
真空中の光速	c_0	2.99792458×10^8 m/sec
自由電子の質量	m_0	9.109534×10^{-31} kg
電子の電荷の絶対値	q	$1.6021892 \times 10^{-19}$ C
プランクの定数	h	6.626176×10^{-34} J sec
ボルツマン定数	k_B	1.380662×10^{-23} J/deg

$$1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$$

研究業績

論文

題 目	発表機関	共同研究者
Photon Drag Effect in Germanium.	Japan. J. appl. Phys., <u>11</u> (1972) 1663.	服部, 梅野, 藤谷, 三木.
Anisotropic Properties of Photon Drag Effect in p-type Germanium.	J. phys. Soc. Japan, <u>35</u> (1973) 826.	服部, 梅野, 藤谷, 三木.
波長 $10\mu\text{m}$ 帯赤外線検出器.	応用物理, <u>46</u> (1977) 924.	梅野, 雨宮.
不純物拡散法で作製した PbSnTe 赤外線検出器のスペクトル応答特性.	応用物理, <u>47</u> (1978) 138	熊野谷, 梅野, 雨宮.
非晶質/結晶 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のヘテロ接合.	応用物理, <u>47</u> (1978) 143	熊野谷, 梅野, 雨宮.
表面キャリア濃度による PbSnTe 赤外線検出器のスペクトル応答特性制御.	応用物理, 投稿中.	梅野, 雨宮.
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ による熱映像の擬似カラー化	テレビジョン学会誌 投稿中.	服部, 梅野, 雨宮.

国際会議

Anisotropic Photon Drag Effect in p-type Ge.	11 Int. Conf. Phys. Semicond., (Warszawa, 1972) 15-2.	梅野, 服部, 藤谷, 三木.
High-Sensitivity High-Speed Photon Drag Detector Improved by Using Anisotropic Properties of Ge.	Conf. Laser Eng. and Appl., (Washington, D.C., 1973) 7-9.	服部, 梅野, 藤谷, 三木.
Hot Carrier-Voltaic Effect in p-n Junction and Its Application to Electron Emitters and Light Detectors.	Int. Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1976) Japan. J. appl. Phys., <u>16</u> Suppl. 1 (1977) 283.	梅野, 服部, 杉戸, 雨宮.

研究会報告

半導体のフォンドラッグ効果と, その超高速度赤外線検出器への応用.	電子通信学会量子エレクトロニクス研究会資料 1972, QE-72-6	服部, 梅野, 藤谷, 三木.
$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 赤外線検出器	電子通信学会技術研究報告, 1976, ED-76-48	熊野谷, 梅野, 雨宮.
$PbSnTe$ 赤外線検出素子	電子通信学会技術研究報告, 1977, ED-77-43	熊野谷, 梅野, 雨宮.