

博士論文審査報告書

論文題目

Narrow-gap semiconductor single crystals
for short wavelength infrared sensors

申請者

Ahmed ahmed mohamed elsayed	ELAMIR
エラミール	アハムド アハムド モハムド エルサイト

ナノ理工学専攻 ナノ結晶化学研究

2019年7月

近赤外線センサーは可視光の少ない暗闇で鮮明な画像を成し得るため、肉眼では困難な物体の検知、防犯など、安全・安心な社会の実現に有効な技術として近年期待を集め始めている。本研究では、近赤外線センサーに適する半導体単結晶を検討し、その有用性を明らかにすることを目的としている。具体的には Mg_2Si 、並びにその Ge 置換体に着目し、単結晶成長、半導体基礎物性の評価、電極の検討、センサーの試作とその光応答性についてまとめている。

第一章では、これまでの近赤外線センサー、半導体材料の概説を行い、本研究の位置づけと意義について示している。

第二章では、実験方法の詳細をまとめている。

第三章から第四章においては Mg_2Si とその Ge 置換体のバルク単結晶、第五章においては Mg_2Si の薄膜結晶に関し、それぞれ単結晶成長から評価について述べている。

第三章では Mg_2Si について述べている。ブリッジマン法を用い、るつぼ材としてパイロリティックグラファイト、原料として 5N の純度を持つ Mg を選択し、品質の高い n 型 Mg_2Si バルク単結晶が得られることを示している。物性測定の結果、成長結晶の室温におけるホール測定での電子移動度 ($446 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が従来の報告値 ($380 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) よりも高いことを示している。従来 Ag が Ohmic 電極として報告されているが、同じ Ag でも Ohmic 性の向上が可能であることが確認されている。これは研磨剤を従来の無水シリカからオイル基ダイヤモンドに変えることで、 Mg_2Si 表面近傍の残留酸素を低減することにより得られると示されている。更に、新しい Ohmic 電極として、接触抵抗が Ag よりも小さい Ti と Al、特に Al が最も優れた Ohmic 電極として提案されている。Ag を Mg_2Si 単結晶基板上で高速熱処理により分散することで p 型相を得、pn 接合を形成し、Ag、Au をそれぞれ n 型相、p 型相の Ohmic 電極としたフォトダイオードを作製し、整流比が従来の報告 (7:1) より大幅に向上 (46:1) するだけでなく、光応答性も大幅に向上することを確認している。Ohmic 電極として Al を用いることで、更に高い光応答性が得られることも示している。このように Mg_2Si の単結晶成長、物性の詳細が明らかにされ、品質向上、近赤外線センサーとしての特性向上が可能であるのみでなく、従来用いられる近赤外線センサー用半導体材料と比較し、環境負荷の小さい元素のみで構成されることを含め、今後、材料、センサーとしての波及効果が期待される。

第四章では Mg_2Si の Si を Ge で置換した Mg_2Ge 、並びに混晶である

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}$ のバルク単結晶について述べている。これらの単結晶が Mg_2Si と同じ条件で作製可能であることが示されている。基礎物性を測定し、 Ge で置換することにより、 Mg_2Si と比較して、キャリア密度が大きく、電子移動度が小さくなる傾向があり、キャリア密度においては $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}$ が最も高い値を示すことが確認されている。 Mg_2Si と同様、単結晶基板上に Ag を高速熱処理で分散することにより p 型相を得ることができ、pn 接合を形成した。その後 Ag 、 Au をそれぞれ n 型相、p 型相の Ohmic 電極としたフォトダイオードを作製し、 Mg_2Ge 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}$ 、それぞれの整流比が 15:1、6:1 となることが確認されている。光応答性も測定されており、両者とも Mg_2Si と比べて低い応答性、中でも $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}$ が最も低い応答性を示すことが確認されている。このように、 Mg_2Si を Ge で置換することにより得られる効果が明らかになったことは、学術的な意義が大きいと評価できる。

第五章ではスパッタ法により作製した Mg_2Si 薄膜について述べている。基板としては p 型 Si 単結晶とガラスが用いられている。p 型 Si 単結晶は pn 接合の p 型相として、ガラスは膜の電気特性を測定するための絶縁基板として選択されている。マグネトロンスパッタ装置で Mg と Si をスパッタし、高速熱処理を施すことで Mg_2Si 単相の結晶性薄膜が得られることが示されている。表面観察の結果、 Mg_2Si 単相結晶の集合体であることが見出されている。薄膜のキャリア密度 ($2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) は Mg_2Si バルク単結晶 ($1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) とほぼ同程度であるが、電子移動度がかなり小さい ($29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ことが確認されている。これはこの薄膜が単相結晶の集合体であるためであると説明されている。 Mg_2Si 結晶性薄膜を n 型相、p 型 Si 基板を p 型相とする pn 接合に、 Ag 、 Au をそれぞれ Ohmic 電極として形成したフォトダイオードを作製し、光応答性を測定した結果、市販の Si-PIN ダイオードの特性を僅かであるが上回ることを示されている。このように Mg_2Si はバルク単結晶のみでなく、スパッタ法と高速熱処理のみの簡便な手法により単相の結晶性薄膜が得られ、かつそのセンサーとしての潜在的な高い可能性が示されたことは、学術的、工学的に価値があり、今後の波及効果も期待される。

第六章では、第三章から第五章で得られた研究成果を総括している。

以上の成果は、 Mg_2Si とその Ge 置換体の単結晶成長、それらの特性を体系的にまとめ、近赤外線センサーに有用であると期待される新しい半導体材料を提案しているものであり、学術的及び工学的に価値が高い。よって、本論文は博士（工学）の論文として相応しいものと認める。

2019 年 7 月

審査員
主査

早稲田大学客員教授 博士(理学) 東北大学 島村清史

早稲田大学教授 博士(理学) 早稲田大学 朝日透

早稲田大学教授 工学博士 早稲田大学 川原田洋

早稲田大学教授 博士(工学) 早稲田大学 渡邊孝信

学外審査員

物質・材料研究機構 グループリーダー
博士(理学) 早稲田大学 長尾忠昭