

Ge(001)基板上への InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長

物質系専攻 47-096019 菊地 健彦
指導教員 尾鍋 研太郎 (教授)

キーワード: MOVPE, InGaAsN, Ge 基板, 太陽電池

[研究背景]

現在人工衛星の動力源として利用されている InGaP/InGaAs/Ge の 3 接合型太陽電池は、既に非集光下で 30% 以上の変換効率を達成している[1]。この構造では InGaAs 層と Ge 層のバンドギャップがそれぞれ 1.4 eV 及び 0.7 eV とエネルギー差が大きいため、Ge 層でのエネルギー損失が大きい。InGaAsN は In 及び N の濃度を調整することによって Ge 基板との格子整合と 1 eV 程度のバンドギャップを両立できるため、InGaAsN 層を第 3 セルとした 4 接合構造によって更なる高効率化が期待できる[2]。しかし InGaAsN は N 濃度の増加に伴い結晶品質が著しく低下し、かつ無極性である Ge の上に成長することによってアンチフェイズドメイン(APD)が発生する[3,4]という問題があるため、Ge 基板上に高品質な InGaAsN 層を成長することは困難である。本研究では MOVPE 法を用いて Ge (001)基板上に InGaAsN 薄膜を成長し、Ge 基板との格子整合及び 1 eV 程度のバンドギャップを両立させ高品質な InGaAsN 薄膜を成長することを目的とした。

[実験]

結晶成長は 60 Torr 減圧の MOVPE(有機金属気相成長)法を用いて行った。基板は n 型 Ge(001)-just 基板を用い、In, Ga, As, N 原料としてそれぞれトリメチルインジウム(TMIn)、トリメチルガリウム(TMGa)、ターシャリーブチルアルシン(TBAs)、ジメチルヒドラジン(DMHy)を用いた。キャリアガスには H₂ を用いた。本研究では Ge 基板と InGaAs(N)層の間に、バッファ層として GaAs を成長した。GaAs 層の成長方法を変えて、以下の実験 A 及び実験 B を行った。

実験 A : 単一成長 GaAs 上 InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長

Ge 基板上にバッファ層として GaAs を V/III 比 15、成長温度 500 °C で 260 nm 成長し、その上に InGaAs(N)を成長した。InGaAsN 層の成長に関して、成長温度を 500 °C に固定し DMHy 流量を 0~4300 µmol/min で変化させた系列と、DMHy 流量を 4300 µmol/min に固定し成長温度を 500~550 °C で変化させた系列の 2 系列を作製した。

実験 B : 2 段階成長 GaAs 上 InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長

バッファ層の GaAs を成長温度を変え 2 段階に分けて成長し、その上に InGaAsN を成長温度 550 °C、DMHy 流量 4300 µmol/min で成長した。GaAs 層は最初に成長温度 500 °C で 30 nm 成長し、その上に成長温度 650 °C で 570 nm 成長した。

両実験において InGaAs(N)層の厚さは約 200 nm である。作製した試料の構造評価は AFM(分子間力顕微鏡)及び XRD(X 線回折)を用いて行い、光学評価として 80 mW の Ar⁺レーザー(波長 514.5 nm)を励起光源とした PL(フォトルミネッセンス)測定を行った。as-grown の状態で PL 発光が観測できなかった試料について、反応管内において H₂ 及び TBAs 雰囲気下で 700 °C、2 分間のアニールを行った。

[結果及び考察]

実験 A : 図 1 に Ge 基板上 InGaAs(N)薄膜の表面 AFM 像を示す。全ての試料で表面はドメイン構造を有していることがわかる。N 濃度 0% の InGaAs(図 1 (a))では表面が細長い島状のドメインで構成されており、その向きに [110] 方向と [1-10] 方向の方位性が確認できる。これは [110] 方向の成長速度と [1-10] 方向の成長速度が異なるためである[5]と考えられる。また直交した 2 種類のドメインはそれぞれ異なる位相に属する(結晶の向きが 90° 違う)APD であると考えられる。DMHy の供給によりドメインの方位性は消失し、各ドメインの大きさも不均一になっている(図 1(b)~(f))。これは DMHy の大量供給によって III 族原子のマイグレーションが阻害されたことに起因すると考えられる。

図 2 に Ge 基板上 InGaAs(N)薄膜の XRD 2θ/ω プロファイルを示す。全ての試料で InGaAs(N) (004) 面からの回折ピークが明確に確認でき、DMHy 流量の増加に伴い InGaAs(N)の回折ピークが高角側に

シフトしている。これはN濃度の増加に伴い格子定数が小さくなっていくことに対応する。成長温度500°C、DMHy流量3000 μmol/minにおいてIn及びN濃度がそれぞれ11.5及び3.6%となり、Ge基板との格子整合(不整合度0.02%)が実現している。また成長温度の上昇に伴い、InGaAsNの回折ピークが低角側にシフトしている。これは成長の非平衡度の低下に伴いN濃度が低下することに対応すると考えられる。

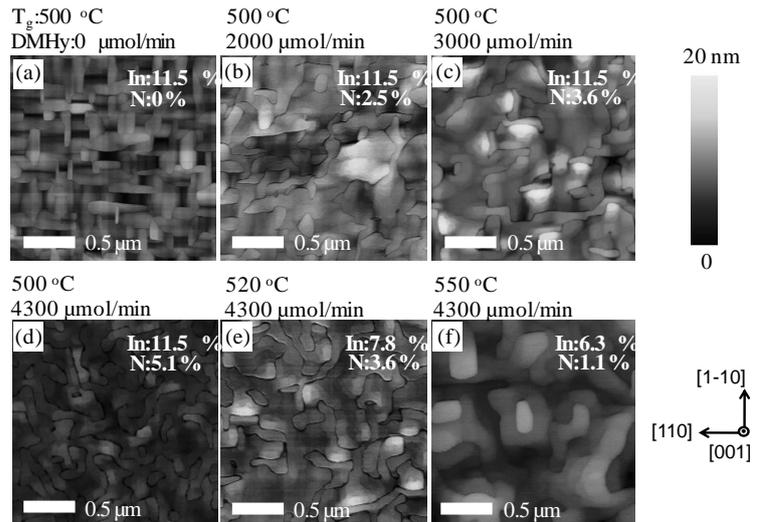


図1 Ge基板上InGaAs(N)薄膜の表面AFM像(2μm x 2μm)

図3に成長温度500°C及び550°CのInGaAsN薄膜について、低温PLピークスペクトルを示す。成長温度500°Cの試料はas-grownでPL発光が観測できなかったためアニールを行った。as-grownの試料(成長温度550°C)はスペクトルの形がブロードであり、FWHM(半値全幅)は134 meVであった。これはN濃度の不均一性に起因すると考えられる。成長温度500°Cの試料ではN濃度の増加に伴い、III-V-N型半導体特有のバンドギャップボウイング効果によって発光エネルギーがレッドシフトしていることがわかる。Ge基板に対して格子整合したInGaAsN薄膜において、11 Kで1.12 eVのPL発光が実現している。N濃度0%及び5.1%の試料では低エネルギー側に緩やかなピークが観測され、またバンド端からの発光強度がN濃度2.5及び3.6%の試料と比較して小さかった。これは格子不整合及びNの添加に起因した欠陥準位に基づく遷移が起るためと考えられる。

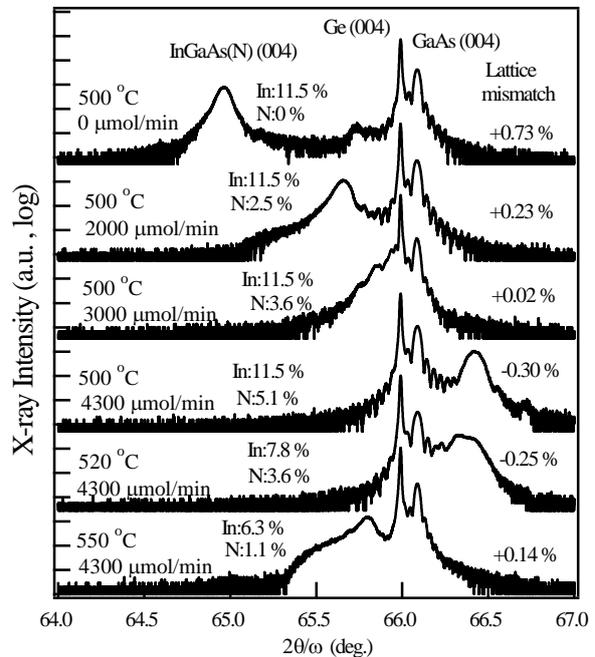


図2 Ge基板上InGaAs(N)薄膜のXRD 2θ/ωプロファイル

図4にGe基板上InGaAsN薄膜について、PLピークエネルギーの温度依存性を示す。図中の実線は高温領域においてVershniの半経験式[6]を用いてフィッティングを行い、低温側に外挿したものである。どの試料でも低温領域ではVershniの半経験式から予想される値よりも低いエネルギーで発光しており、S字型の温度依存性を有していることがわかる。これはN濃度の不均一性によって発生した局在準位に、低温でキャリアがトラップされることに起因すると考えられる。つまりVershniの半経験式から予想される値と実際の発光エネルギーの差の最大値は局在準位の深さを表していると考えられる。成長温度550°Cの試料では局在準位深さが44 meVと大きく、N濃度の不均一性が大きいことを示唆している。成長温度500°Cの試料では局在準位深さがN濃度の増加に伴い深くなっており、N濃度2.5, 3.6, 5.1%の試料においてそれぞれ23, 27, 38 meVであった。N濃度が高いにもかかわらず成長温度550°Cの試料よりも局在準位深さが小さいのは、アニールによってN濃度の不均一性が改善されたためと考えられる[7]。

実験B: 図5(a)に2段階成長GaAsバッファ層上に550°C、DMHy流量4300 μmol/minで成長したInGaAsN薄膜及び実験Aにおいて同条件で成長したInGaAsN薄膜の低温PLスペクトルを、(b)にPL

ピークエネルギーの温度依存性を示す。GaAs バッファ層の2段階成長によって InGaAsN 層の PL 発光ピークが著しく狭線化しており、10 K での半値幅は 34 meV であった。また局在準位の深さは 44 meV から 5 meV に低下した。この光学特性の向上は、InGaAsN 層において N 濃度の均一性が向上したことを示唆している。2段階成長 GaAs 上の InGaAsN 層では、各ドメインのサイズが単一成長 GaAs 上の InGaAsN と比べて大きいことが表面 AFM 像から確認された。ドメインの大型化によって各ドメイン内での N 濃度均一性が向上し、全体的な N 濃度均一性も向上したと考えられる。

【結論】

MOVPE法を用いて Ge(001)-just 基板上に GaAs バッファ層を介して InGaAs(N)薄膜を成長した。表面 AFM 像では全ての試料で明確なドメイン構造が観測され、InGaAs の表面ではドメインの向きに [110] 方向及び [1-10] 方向の方位性があった。これらは位相の違うアンチフェイズドドメインであると考えられる。Ge 基板に対して格子整合した $\text{In}_{0.115}\text{Ga}_{0.885}\text{As}_{0.964}\text{N}_{0.036}$ 薄膜を実現し、アニール処理によって低温(11 K)で 1.12 eV の PL 発光を観測した。しかし PL ピークエネルギーの温度依存性は明確な S 字型であり、N 濃度の均一性が低いことを示唆している。また GaAs バッファ層を成長温度を変えて2段階成長することにより、光学特性に著しい向上が見られた。これはドメインサイズが大きくなったことによって N 濃度の均一性が向上したためであると考えられる。

参考文献

- [1] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi, and M. Yamaguchi, Prog. Photovolt: Res. Appl. **13**, 495 (2005).
- [2] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, J. Cryst. Growth **195**, 409 (1998).
- [3] H. Kroemer, J. Cryst. Growth **81**, 193 (1987).
- [4] Y. Li, G. Salvati, M. M. G. Bongers, L. Lazzaroni, L. Nasi, and L. J. Giling, J. Cryst. Growth **163**, 195 (1996).
- [5] H. Asai, J. Cryst. Growth **80**, 425 (1987).
- [6] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
- [7] P. Klangtakai, S. Sanorpim, K. Yoodde, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe, J. Cryst. Growth **298**, 140 (2007).

【学会発表】

1. 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 「Ge (001)基板上への InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長」
2. 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 「Ge (001)基板上への InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長 (2)」
3. International Workshop on Nitride Semiconductors 2010 (IWN2010), “MOVPE growth of InGaAsN films on Ge(001) substrates”
4. 3rd International Symposium on Innovative Solar Cells, “MOVPE growth of InGaAsN films on Ge(001) substrates for multiple-junction solar-cell applications”
5. 第 29 回電子材料シンポジウム, “MOVPE growth of InGaAsN films on Ge(001) substrates”
6. 応用物理学学会結晶工学分科会主催 2010 年年末講演会, 「Ge(001)基板上 InGaAsN 薄膜の光学特性」

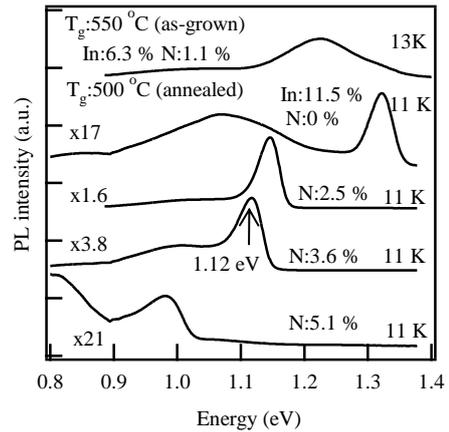


図 3 Ge 基板上 InGaAs(N)薄膜の低温 PL スペクトル

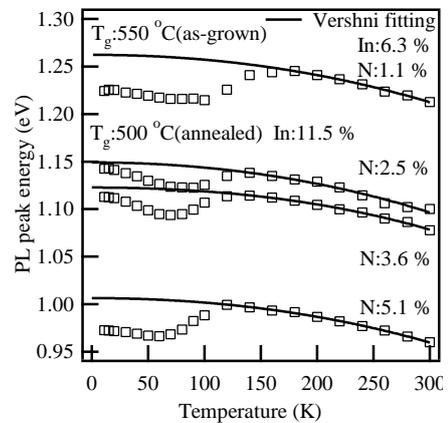


図 4 PL 発光ピークの温度依存性

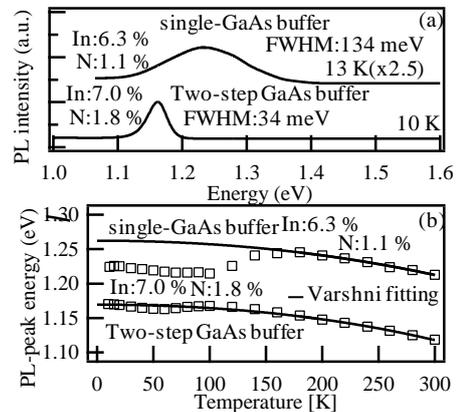


図 5 異なる GaAs バッファ上 InGaAsN 薄膜の(a)低温 PL スペクトル及び (b)発光ピークの温度依存性