

2013年3月

InGaAsN 薄膜の MOVPE 成長および Ge 基板上太陽電池応用

物質系専攻 47-116010 上杉 謙次郎

指導教員：尾鍋 研太郎（教授）

キーワード：MOVPE、InGaAsN、微傾斜 Ge 基板、多接合型太陽電池

【背景】今日、多接合型太陽電池は InGaP/InGaAs/Ge の 3 接合構造で集光下において 40%を超える光電変換効率を達成している[1]。この構造は InGaAs と Ge のバンドギャップエネルギー差が大きく Ge 層における熱的損失が大きいことが問題であり、さらなる高変換効率を実現するために、InGaAs と Ge の間に約 1.0 eV のバンドギャップを有する新規第 3 層を挿入した 4 接合構造が提案されている[2]。InGaAsN はバンドギャップ 1.0 eV と Ge 基板への格子整合が両立可能であるため、新規第 3 層の材料として有力視されている。しかし、無極性結晶である Ge 基板を用いた InGaAsN 薄膜の結晶成長には、欠陥構造である逆位相領域(APDs: Anti-phase domains)形成の問題が付随し、高品質な結晶の成長には困難を伴う。本研究は、Ge 基板上 InGaAsN 薄膜の高品質化と InGaAsN 薄膜を導入した Ge 基板上太陽電池構造の作製を目指した。そのために、微傾斜基板を用いた APD 形成の抑制と GaAs バッファ 2 段階成長の導入、有機金属気相成長法(MOVPE: Metalorganic vapor phase epitaxy)における成長条件の最適化および成長後熱処理条件の最適化、不純物ドーピングによる InGaAsN 薄膜の電気伝導特性制御と電気伝導特性に対する成長後熱処理の効果の検討を行った。

【実験方法】試料は 60 Torr の減圧 MOVPE 法で作製した。原料として、TMIn、TMGa、TBAs、DMHy (1,1-dimethylhydrazine)、DTBSi (ditertiarybutylsilane)、DEZn を、キャリアガスとして H₂ を使用した。n 型 Ge(001) 4°off [110]基板、同 6°off [110]基板を同時に MOVPE 反応管に挿入し結晶成長を行った。また、Hall 効果測定用試料には半絶縁性 GaAs(001)基板を用いた。成長後の試料の一部には N₂ 雰囲気下で RTA (Rapid thermal annealing)を施した。構造的な特性評価として、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic force microscopy)による表面モフォロジー観察と、高分解能 X 線回折(HR-XRD: High resolution X-ray diffraction)による組成算出および結晶性評価を行った。光学的特性評価として、10 - 300 K でフォトルミネッセンス(PL: Photoluminescence)測定を行った。電気伝導特性評価として、太陽電池構造試料に対しては光照射の諸条件を変えて電流電圧特性評価を、InGaAsN 薄膜試料に対しては 16 - 300 K で van der Pauw 法による Hall 効果測定を行った。

【結果と考察】InGaAsN 薄膜の結晶品質向上と APD 形成の完全な抑制を目的として、バッファ層である GaAs 薄膜に 2 段階成長を導入し、バッファ層の表面平坦性と結晶性の向上を図った。成長温度 470°C、V/III 比 5 で約 12 nm の低温 GaAs 層を成長し、その上に成長温度 580°C、V/III 比 20 で高温 GaAs 層を成長することで、GaAs 薄膜の表面における APD 形成の完全な抑制に成功した。また、表面粗さ RMS 値は Ge(001) 4°off [110]基板において 0.96 nm を達成した。

続いて、2 段階成長 GaAs バッファ上に、成長温度 520°C - 540°C、[TBAs]/[TMGa]比 2.5 - 15 で InGaAsN 薄膜を約 300 - 500 nm 成長した。約 1.0 eV のバンドギャップと Ge 基板との格子整合を両立させるため、組成を一定に保ち、結晶成長時の温度および反応管内雰囲気を系統的に変化させた。表 1 に、代表して Ge(001) 4°off [110]基板上試料の成長条件および組成を示す。InGaAsN 薄膜の光学特性向上を狙い、作製した各試料をそれぞれ複数の小片に劈開して、650°C - 750°C、15 - 120 秒間の異なる条件で RTA を施した。PL 積分強度、PL スペクトル線幅、および、PL ピークエネルギーから見積もられるキャリアの局在度より、700°C、60 秒間を最適 RTA 条件と判断し、各試料に関して同条件で RTA を施した小片に対してより詳細に PL 測定を行った。図 1 に、Ge(001) 4°off [110]基板上試料に関して PL ピークエネルギーの温度依存性および励起強度依存性を示す。結晶成長時の V/III 比の低下に伴い、PL ピークエネルギーの低温傾

域における Varshni 半経験式からのシフトが減少し、キャリアの局在が低減している様子がわかる。また、PL ピークエネルギーの励起強度依存性が減少し、この様子からも局在準位密度の低減および局在準位の浅化が確認できる。これは大流量の DMHy が III 族原子の表面マイグレーションを阻害して欠陥構造や組成不均一性を増大させているほか、炭素不純物の取り込みを促進していたことが原因と考えられる。

非ドープ InGaAsN 薄膜を n 型および p 型の GaAs で挟む形で Ge 基板上に太陽電池構造を作製し、電気伝導特性の評価を行った。図 2 に試料の構造を示す。図 3(a) は InGaAsN 層を導入した太陽電池構造の電流電圧特性であり、GaAs の吸収端を超えた約 1 eV 付近の波長帯域までの入射光に対して明瞭な光電流の発生が確認できる。図 3(b) に示した GaAs のみからなる参照用太陽電池構造では、入射光波長が GaAs の吸収端である約 870 nm を超えた時点で光電流が急激に減少している。このことから、InGaAsN 層の導入により、InGaAsN 層において吸収した光子を電流として外部回路に取り出すことに成功したと言える。しかし、RTA による InGaAsN の発光特性の向上とは対照的に、図 4 に示す通り RTA を施すことによって光非照射時の整流性の低下が観測された。同様に光電流の減少も確認された。

RTA に伴う太陽電池特性の低下の原因の一つが InGaAsN の電気伝導特性の変化にあると考え、RTA 条件および不純物ドーピングの有無に着目して、InGaAsN 薄膜の電気伝導特性の評価と制御を試みた。n 型 Ge 基板によるパラレルコンダクションの影響を排除して Hall 効果測定を行うために、半絶縁

表 1 InGaAsN 薄膜の成長条件と組成および格子不整合度

	Growth temp.[°C]	[TBAs] / [TMGa]	DMHy [μmol/min]	(In, N)	Lattice-mismatch
A	520	5	1500	(11.4%, 3.6%)	0.01%
B	520	10	3000	(10.8%, 3.5%)	-0.02%
C	520	15	4300	(9.2%, 2.9%)	0.00%
D	540	2.5	1200	(11.0%, 3.4%)	0.01%
E	540	5	2400	(9.1%, 2.9%)	-0.02%

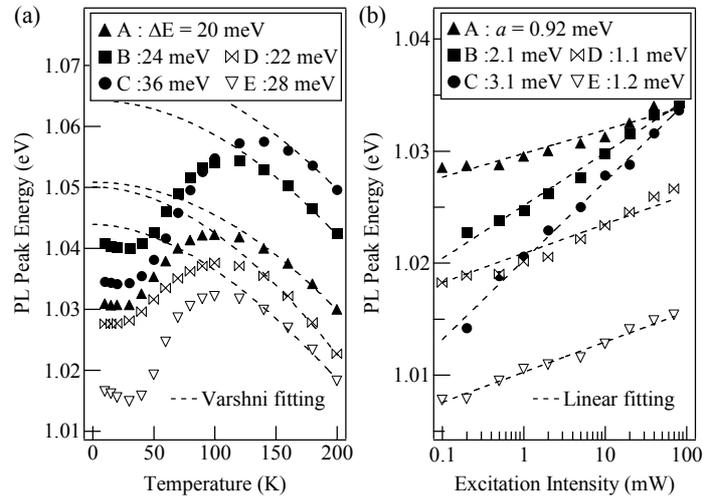


図 1 InGaAsN 薄膜の PL ピークエネルギー(a)温度依存性と(b)励起強度依存性 (ΔE は PL ピークエネルギー実測値と Varshni fitting との差の最大値。a は PL ピークエネルギー励起強度依存性の Linear fitting における傾き。)

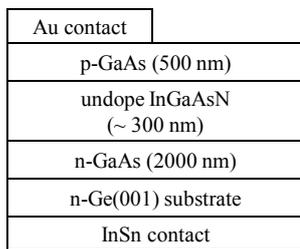


図 2 InGaAsN 導入太陽電池構造概略

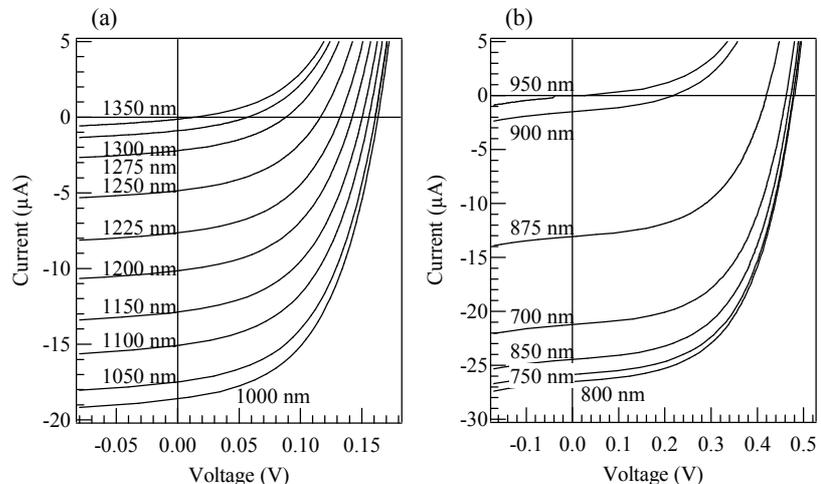
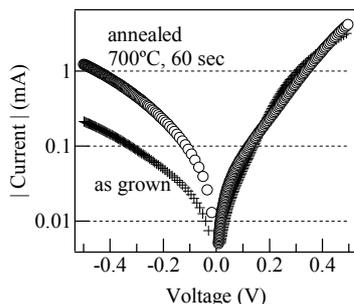


図 3 (上) 照射下における電流電圧特性と入射光波長の関係

(a) InGaAsN 層導入試料 (as grown) (b) InGaAsN 層なし参照試料

図 4 (左) 暗状態における電流電圧特性の RTA による変化

GaAs(001)基板を用い、成長温度 520°C で非ドーパ、Si ドープ、Zn ドープの 3 種類の InGaAsN 薄膜を作製した。成長後に 540°C - 780°C で 1 分間の RTA を施した。図 5 に、室温における Hall 効果測定の結果と RTA 温度の関係を図に示す。ドーパントの有無と種類に関わらず as grown では n 型の電気伝導を示していたものの、そのすべてが一定以上の温度で RTA を施すことにより p 型の電気伝導へと変化し、700°C - 725°C まで RTA 温度と共に正孔濃度が急激に上昇するという振舞いが見られた。図 6 に、非ドーパ InGaAsN 薄膜のキャリア濃度の測定温度依存性を示す。RTA 温度の上昇に伴い、正孔濃度の測定温度依存性が低減した。これらの原因として、InGaAsN 薄膜の結晶成長の際に取り込まれた炭素不純物が RTA による水素の脱離によって活性化した可能性や、N に起因する深い局在準位が関与していることが考えられる。Si ドープによって RTA 後の p 型キャリア濃度の補償に一定の効果が見られたものの、正孔移動度は室温で 20 cm²/Vs 程度と低く、非ドーパ試料で観測された、RTA 温度の上昇に伴う移動度の上昇も見られなかった。これは Si が N と強い結合を形成することにより深い準位を形成することが原因と考えられる[3]。

【結論】MOVPE 法により微傾斜 Ge 基板上へ InGaAsN 薄膜を作製し、GaAs バッファ層の 2 段階成長の導入、InGaAsN 薄膜成長時の結晶成長条件および成長後の RTA 条件最適化により、PL 発光強度の上昇、スペクトル幅の減少、組成不均一やその他局在準位に起因したキャリア局在の低減など、光学的特性の顕著な向上を確認した。InGaAsN 薄膜を導入した太陽電池構造を作製し、InGaAsN 層にて吸収した光子による光電流の発生を確認し、Ge 基板上 InGaAsN 太陽電池の作製に成功した。同時に RTA による漏れ電流の増加と光電流の減少を観測した。RTA により InGaAsN の電気伝導特性が大幅に変化しており、as grown では n 型伝導を示していた試料が一定以上の温度による RTA で p 型伝導へと反転し、RTA 温度上昇に伴い正孔濃度が急激に上昇していること、キャリア濃度の温度依存性が低減していることを確認した。今後、これら電気伝導特性の精密な制御により、更なる太陽電池特性の向上が見込まれる。

【参考文献】

- [1] W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A. W. Bett, F. Dimroth, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 223504.
- [2] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, J. Cryst. Growth **195** (1998) 409.
- [3] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, D. E. Mars, D. R. Hamberlin, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, J. F. Geisz, Nature Mater. **1** (2002) 185.

【論文発表】

- [1] K. Uesugi, T. Kikuchi, S. Kuboya, S. Sanorpim, K. Onabe, "MOVPE growth of InGaAsN films on Ge(001) on-axis and vicinal substrates", phys. stat. sol. (c) **9** (2012) 542.
- [2] K. Uesugi, S. Kuboya, S. Sanorpim, K. Onabe, "Photoluminescence properties of InGaAsN films on Ge(001) vicinal substrates", J. Cryst. Growth (2013) in press.

【学会発表】

K. Uesugi, T. Kikuchi, S. Kuboya, S. Sanorpim, K. Onabe, 16th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Busan, Korea (Oral presentation)
 他 筆頭著者として、応用物理学会、電子材料シンポジウムなど 8 件（口頭発表 4 件、ポスター発表 3 件、発表予定 1 件）、共著者として 1 件（ポスター発表）

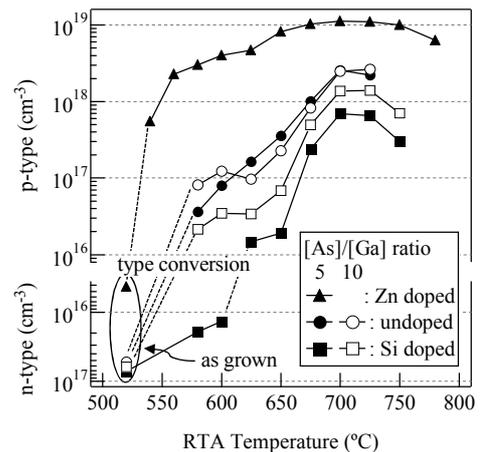


図 5 InGaAsN 薄膜の室温キャリア濃度と RTA 温度の関係

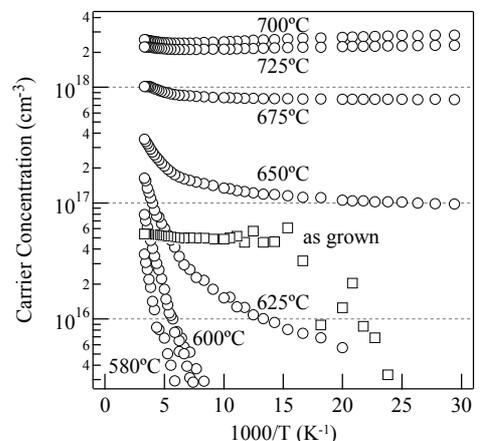


図 6 非ドーパ InGaAsN 薄膜のキャリア濃度温度依存性と RTA 温度の関係