

## 論文の内容の要旨

論文題目 高効率タンデム太陽電池に向けた希釈窒化物  
半導体の高品質化に関する研究

氏 名 宮下 直也

本論文では、長波長帯光デバイス用材料として期待される GaInNAs 希釈窒化物半導体の多接合タンデム太陽電池への応用に向けて、高品質でかつ 1 eV 帯のバンドギャップの薄膜結晶成長技術の研究を行った。

III-V-N 系希釈窒化物半導体では、窒素 (N) 原子の非混和性が高く、熱平衡状態では組成オーダーの N の添加が非常に困難な材料系である。したがって、数%の N を添加するためには活性な窒素源 (N プラズマや Hydrazine 系ガスソースなど) を導入し、熱平衡からずれた条件での結晶成長を検討する必要がある。これまでに、分子線エピタキシー (MBE) や有機金属化学気相成長 (MOCVD) などの成長法が研究されているが、非混和性の高い N 原子の導入に伴い、結晶欠陥や結晶構造の乱れ、また組成の局所的な揺らぎが生じ、結晶性が劣化することが問題となっている。また、N 導入に起因した高密度の局在準位や、深い準位の形成による電氣的、光学的特性の劣化が実用化を困難にしている。これらの欠陥準位の起源として、N 原子の不均一取り込みによる局在化やクラスター化、複合欠陥や空孔型欠陥、不純物等が考えられるが、現状ではまだ不明な点が多い。また、GaInNAs を太陽電池材料に応用した報告例は少なく、その電氣的特性ならびに太陽電池特性に関する研究は十分に成されていない。そこで本研究では、はじめに MBE 法を用いた GaInNAs 材料の高品質化を目指し、原子状水素の導入による効果と成長温度の欠陥準位への影響を評価した。さらに、Sb サーファクタントの導入による結晶成長制御および結晶品質、欠陥準位への影響を検討し、GaInNAsSb 太陽電池の作製と評価を行った。以下にそれぞれの概要を述べる。

はじめに、原子状水素援用 RF-MBE (H-MBE) 法による GaInNAs 結晶の高品質化を図るため、結晶成長時の原子状水素照射の影響を検討した。原子状水素を用いることで、N 添加に伴う表面平坦性の乱れが抑制された。このことから、二次元成長モードが促進され、良質な結晶が得られやすい成長機構となっていると考えられる。さらに原子状水素の照射により太陽電池の量子効率の増大を得た。また、成長温度を検討した結果、低温になるほど ( $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ) 成長時の表面マイグレーションが抑制され、X 線回折等で評価

されるマクロな結晶性の揺らぎが改善された。一方で、酸素不純物の取り込みが増加しフォトルミネッセンス (PL) 発光特性、電子移動度、太陽電池の量子効率の劣化、およびリーク電流の増大が観測された。500°C程度の高温で成長することでこれらの特性が改善したことから、GaInNAs の結晶性の改善には高温成長による酸素不純物や、(N-N)<sub>sp1</sub> 等の複合欠陥に起因した再結合準位の低減が有効であることを見出した。

次に、Sb サーファクタントを導入した GaInNAs 成長の制御を検討した。GaInNAs 成長時に Sb を照射すると 5 元混晶 (GaInNAsSb) が得られるため、デバイス応用へ向けて、各構成元素の組成の変化と諸成長条件との相関を系統的に調べた。まず In 組成は、成長条件によらず In/(Ga+In) 供給量のみで律速依存することが分かった。N 組成に関しては、Sb の有無により 2 割程度の増減傾向が見られたことから、サーファクタント効果による N の取り込み機構の変化が示唆される。また、このときの N 組成の増減は GaInNAsSb 中の In 組成によって変化することを見出した。Sb に関しては、従来報告されている GaAsSb 等と同様に表面偏析の影響が見られた。Sb 組成に関しては成長速度、Sb 照射量に比例し、As 照射量に反比例する傾向が得られた。以上の条件から、5 元混晶の組成を制御する条件を明らかにした。

次に、Sb サーファクタントによる GaInNAsSb 結晶の品質、欠陥準位形成等への影響を光学特性および電気特性の観点から評価した。光学特性に関しては、Sb 組成が 1%以下の GaInNAsSb 薄膜において発光強度および発光半値幅の顕著な改善が得られることを見出した。PL スペクトルの温度依存性を評価した結果 GaInNAs, GaInNAsSb 試料のいずれにおいても 2 種類の発光ピーク (バンド端発光、および局在準位発光) が観測された。この 2 つのピーク間のエネルギー差  $\Delta E$  は、Sb 非照射では  $\Delta E = 49$  meV であったのに対して、Sb を照射することにより  $\Delta E = 7.0 \sim 16$  meV と大幅に低減した。局在準位は N 原子の不均一分布による伝導帯のポテンシャル揺らぎに起因しており、Sb を照射することにより N がより均一に結晶に取り込まれたと解釈できる。しかしながら、Sb 照射量を増加させ、Sb を 2%以上添加すると発光強度および半値幅の劣化が見られたことから、Sb<sub>Ga</sub> アンチサイト欠陥等の Sb に起因した欠陥の導入が示唆される。これらの結果から、Sb 照射量の最適値を明らかにした。

Si ドープ GaInNAsSb において、Sb 照射により電子移動度がおよそ 1.5 倍に増加するとともにキャリア濃度が 5 倍程度増加したことから、ドナー活性化率の改善と散乱中心の減少が起こることが分かった。さらに、キャリア濃度の温度依存性を調べたところ、GaInNAs 中では伝導帯の下端 (CBM) から 160 meV に  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 程度の高密度のトラップ準位が存在することが分かった。また、深準位過渡容量分析法により、アンドープの GaInNAs および GaInNAsSb 中の深準位欠陥の影響を調べたところ、GaInNAs 中には CBM から 250 meV 付近に電子トラップが存在し、電子トラップ密度は Sb 照射により 1/5 まで減少することが分かった。これらの結果は PL 測定の結果とも一致しており、これら

の深準位欠陥による非発光中心が Sb 照射によって低減され、発光強度が増大したと考えられる。

以上の結果を踏まえ、p-GaAs/i-GaInNAs(Sb)/n-GaAs ダブルヘテロ太陽電池における Sb 照射の効果を検討したところ、最適量の Sb を照射することにより、GaInNAs(Sb)層の吸収端が 70 nm 程度長波長化し、約 1 eV のバンドギャップが得られた。また、量子効率は 5 ~ 10%程度増大し、GaAs フィルター下での短絡電流密度  $J_{sc(>870nm)}$  は、4.1 から 5.6 mA/cm<sup>2</sup>まで増加した。4 接合タンデム太陽電池への適用を考えた場合、まだ改善の余地があるものの、GaInNAs 太陽電池特性に対して Sb 照射が有効であることを示すことができた。太陽電池特性においては、今後、デバイス構造や、電極デザイン、プロセスの改良等により更なる高効率化が期待できる。

以上、H-MBE 法において最適量の原子状水素の照射および高温成長を組み合わせることにより、GaInNAs 中の不純物や点欠陥が低減されることを示した。さらに Sb サーファクタントの導入が、GaInNAs の結晶性劣化の要因となっていた N のクラスター化や局在準位を抑制し、光学特性、電気特性の改善に有効であることを明らかにした。また、1 eV 帯のバンドギャップを有する GaInNAsSb を太陽電池の吸収層に導入し、その有効性を示した。本成果は、今後の III-V-N 系希釈窒化物半導体のエピタキシー技術、また光デバイス応用に寄与するところが多いと思われる。