

審査の結果の要旨

氏名 宮下 直也

本論文は、「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」と題し、長波長帯光デバイス材料として注目される GaInNAs 希釈窒化物半導体のエピタキシー技術および多接合タンデム太陽電池に向けた素子特性評価を行った結果について述べたものであり、全7章からなる。

第1章は序論であり、本論文の要旨が述べられている。第2章は、「背景と研究目的」であり、本研究の背景と目的を詳しく解説している。III-V-N 系希釈窒化物半導体では、窒素原子の非混和性が高く、均質な結晶成長が困難な材料系である。数%の窒素を添加するためには一般に活性な窒素源（窒素プラズマや Hydrazine 系ガスソースなど）を導入する必要があるが、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、窒素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、窒素の不均一な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。そこで本論文では、まず第3章において本研究で用いた実験装置および測定・評価法を解説し、第4章ではMBE法を用いたGaInNAs材料の高品質化に向けて原子状水素の導入による効果および成長温度の欠陥準位への影響を評価している。第5章では、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、第6章で GaInNAsSb 太陽電池の作製と基礎特性の評価・解析を行っている。第7章は結論である。

第4章では、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詳細に検討している。原子状水素を用いることで、窒素の添加に伴う表面平坦性の乱れが抑制される。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結論付けている。さらに原子状水素の照射により太陽電池の量子効率が増大する結果を得ている。また、成長温度を検討した結果、500°C程度の高温成長が最適であり、酸素不純物や、 $(N-N)_{sp1}$ 等の複合欠陥に起因した再結合準位を低減させることの重要性を指摘している。

第5章では、Sb サーファクタントを導入した GaInNAs 成長の制御に関して検討を行っている。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を示した。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

を見出している。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ている。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示している。また 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、この 2 つのピーク間のエネルギー差 ΔE は、Sb を照射することにより $\Delta E = 7.0 \sim 16 \text{ meV}$ と大幅に低減している。このことは局在準位が窒素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窒素がより均一に結晶に取り込まれたと解釈できるとしている。

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を示した。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^{-3} 程度の高密度のトラップ準位が存在することを示した。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。これらの結果はよい一致を示しており、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述べている。以上の結果を踏まえ、第 6 章では、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ている。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、目標とする約 1 eV のバンドギャップが得られている。

以上、本論文は、III-V-N 化合物混晶半導体 GaInNAs を基盤とした長波長帯薄膜材料のエピタキシー技術および太陽電池応用に関するオリジナリティーの高い研究である。本論文の特筆すべき研究成果として、(1) 水素 MBE 法による GaInNAs 薄膜の結晶成長において、成長温度が低いと結晶組成の均一性は向上するものの、酸素不純物や (N-N)_{sp1} 等の複合欠陥等の非発光再結合中心が導入され、光学・電気的特性が劣化してしまうメカニズムを明らかにし、高品質化に向けて成長温度および原子状水素のビームフラックスの最適化が達成できたこと、(2) Sb のサーファクタント効果として、窒素原子のクラスター化や局在準位の形成を抑制できることを検証し、結晶成長のメカニズムに関して新しい知見が得られたこと、(3) 1 eV 帯のバンドギャップを有する GaInNAsSb を光吸収層に導入した太陽電池の試作を行い、GaAs フィルター下での短絡電流密度として $J_{sc}(>870\text{nm}) = 9.6 \text{ mA/cm}^2$ と良好な結果が得られ、改善の余地は残しているものの、GaInNAs 太陽電池特性に対して Sb 照射が有効であることを示したこと、などが挙げられる。本論文の研究成果は、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少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。