

「特殊面方位基板を利用した高効率 III-V 族太陽電池の開発」

日本原子力研究開発機構 佐々木 拓生

1 研究の背景と目的

III 族元素 (Ga, In など) と V 族元素 (As, P など) の化合物である III-V 族半導体は、高効率太陽電池材料として期待されている。特にその中の InGaAs (インジウムガリウムヒ素) は In と Ga の組成比により、太陽光の光吸収において重要なバンドギャップエネルギーを幅広く制御できる利点がある。しかし、現状では、欠陥密度の少ない高品質な InGaAs 薄膜の結晶成長が課題となっている。一般に、InGaAs 薄膜は GaAs(001)基板上に結晶成長するが (図 1)、両者の格子定数差による格子歪が原因で、多数の欠陥 (転位) が発生する。転位の一部は薄膜表面まで貫通するため、結果的に太陽電池特性の劣化を引き起こす。そこで、現在は InGaAs と GaAs(001)界面に数~10 ミクロン厚の緩衝 (バッファ) 層を挿入し、転位密度の低減を図っている (図 2(a))。バッファ層は転位密度の低減にある程度の効果はあるものの、 10^6 個/cm² 程度の転位が残留してしまう。したがって、現状ではバッファ層の構造を工夫することにより、さらなる欠陥密度の低減が求められている。

GaAs(111)A 基板の薄膜成長は、その特殊な基板面方位により、以前から転位の発生を界面付近にのみ集中させ、薄膜表面への転位の貫通を抑制できることが知られている^[1]。また、最近になって、同基板上の InGaAs 薄膜成長についても報告があった^[2]。それによると、GaAs(111)A 基板上に、薄い InAs 薄膜を先に成長することで、その上に成長する InGaAs 薄膜が高品質になるというものである (図 2(b))。しかし、その原因については明らかになっていない。そこで本研究は、InGaAs 薄膜の結晶成長における InAs の役割を明らかにすることを目的とする。具体的には InAs の膜厚が InGaAs の格子歪および結晶性に与える影響を調べ、得られた結果から、III-V 族太陽電池の高効率化につなげるための指針を得る。

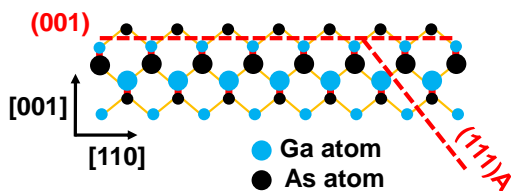


図1 GaAs の結晶構造

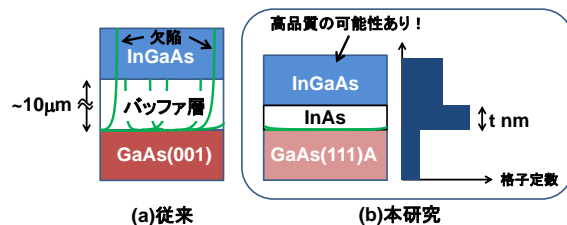


図2 従来構造と本研究対象の試料構造

2 研究方法・研究内容

実験は大型放射光施設 SPring-8、BL11XU の結晶成長その場 X 線回折装置を用いた (図 3)。同装置は分子線エピタキシー (MBE) 装置と X 線回折装置 (XRD) が一体化したシステムで、III-V 族半導体薄膜の結晶成長と X 線回折測定を同時に行うことができる。加えて、放射光による高輝度、高指向性 X 線と 2 次元 CCD 検出器を利用することで高分解能かつ高速 X 線測定が可能である。

実験に用いた基板は半絶縁性 GaAs(111)A $\pm 0.3^\circ$ である。MBE 装置に基板を投入後、自然酸化膜の除去と 100nm 厚の GaAs バッファ層を成長することで、表面の平坦化を行った。その後、InAs、InGaAs の順に成長を行った。InGaAs の歪と結晶性における InAs 挿入効果を検討するため、挿入する InAs の膜厚を 0、1.5、10 monolayer(ML) と変化させた。1ML は InAs(111) で約 0.35nm に対応する。In_xGa_{1-x}As の In 組成は 33%、膜厚は 100ML とした。成長温度は InAs、InGaAs とともに 450°C、成長速度は 0.2ML/sec である。X 線回

折は図4に示すように、基板表面に対して垂直な結晶面の反射を測定するインプレーン回折の測定配置で行った。入射 X 線 ($E=10\text{keV}$) の視斜角 μ は全反射臨界角以下の 0.25° に固定した。測定した結晶面は六方座標系の GaAs(200)付近である。図4に図示した η 軸と δ 軸の回転により、ミラー指数 H が 1.80 から 2.02 まで変化するように面内方向にスキャンした。これにより、InGaAs 回折ピークの H 座標および回折ピーク幅から、InGaAs 薄膜の歪と結晶性の情報をそれぞれ得た。

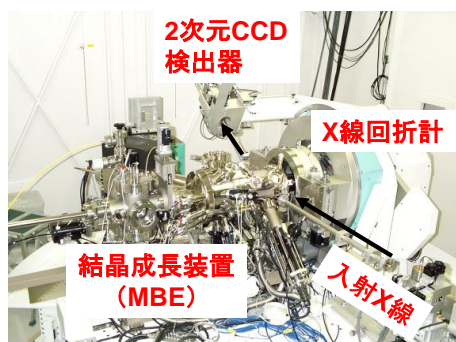


図3 SPring-8、BL11XU の結晶成長その場 X 線回折装置。

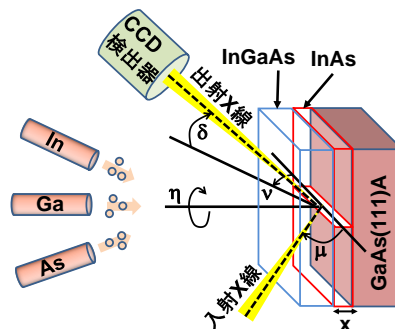


図4 InGaAs 成長中のその場 X 線回折の模式図。

3 研究成果

図5は InGaAs 薄膜成長中のその場 X 線回折の結果である。左図は InAs の挿入がない場合、右図は InAs 薄膜を 1.5ML 挿入した場合である。横軸はミラー指数 H で面内方向の格子定数と反比例の関係にある。InGaAs の膜厚が 1ML から 100ML まで増加すると、InGaAs の回折ピーク強度が連続的に増加し、さらにピーク位置とピーク幅が膜厚とともに変化しているように見える。これは、膜厚の増加とともに InGaAs の歪と結晶性が変化していることに対応する。さらに、InAs を 1.5ML 挿入することで、ピーク位置の変化が小さいこともわかる。このことから、InGaAs 薄膜の歪は下地の InAs の挿入によって大きく影響されることが予想される。

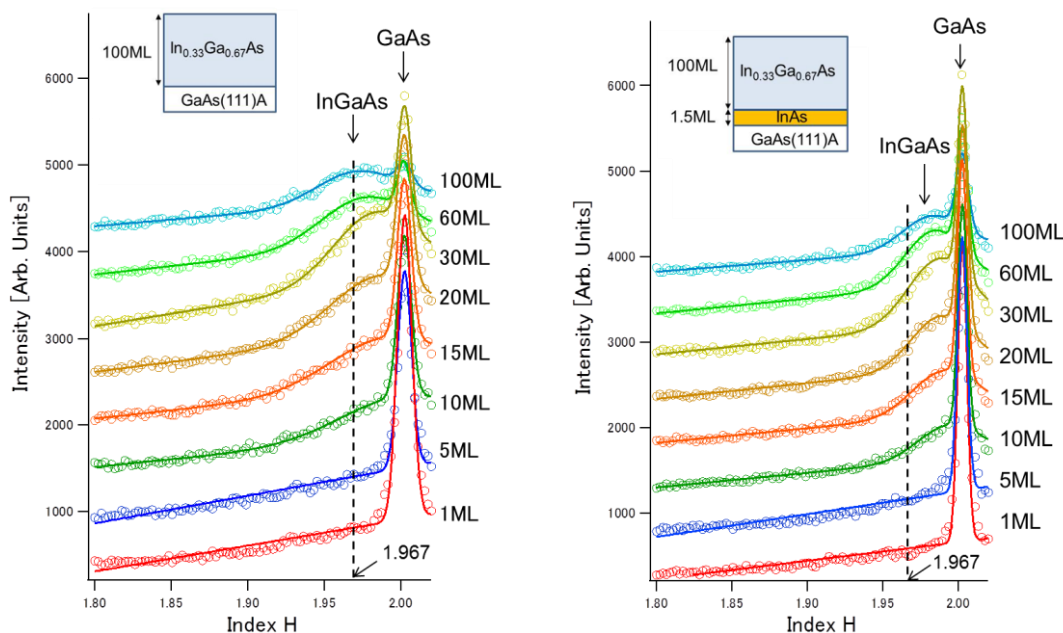


図5 InGaAs 薄膜成長中のその場 X 線回折の結果。インプレーン回折の 200 反射を測定した。左図は InAs の挿入なしの場合、右図は InAs 薄膜を 1.5ML 挿入した場合である。

歪と結晶性の変化をさらに検討するため、InGaAs の膜厚に対する回折ピーク位置 H とピーク幅の関係を示す (図 6)。まず、歪と相関のある回折ピーク位置 H の変化をみる (同左図)。InAs を挿入しないとき (InAs 0ML) の H は膜厚の増加とともに減少し、100ML の時には $H=1.968$ 付近まで達している。In 組成 33% の InGaAs の格子が完全に歪緩和した場合、回折ピーク位置は $H=1.967$ と計算できる。このことから、InGaAs を直接 GaAs(111)A の上に成長した場合、100ML 程度の膜厚において、ほとんど 100% 近い格子歪が緩和することが分かった。一方、InAs を挿入した場合 (InAs 1.5ML、10ML) も、膜厚の増加とともに回折ピーク位置 H は減少傾向にある。しかし、100ML の時には $H=1.980$ 付近であった。このことから、InAs 薄膜を挿入することで、その上に成長する InGaAs の格子歪の緩和は抑制され、60% 程度のみ部分緩和が起きることがわかった。

次に InGaAs 薄膜の結晶性と相関のある回折ピーク幅の変化をみる (同右図)。一般的に、面内方向の回折ピーク幅が小さい方が、転位密度が少なく結晶性が高いことが知られている。InAs を挿入しないとき (InAs 0ML) に比べ、1.5ML 挿入することで、ピーク幅が小さくなった。しかし、InAs の膜厚を 10ML と厚くすると、逆にピーク幅が増加した。これらのことから、転位密度の少ない結晶性の高い InGaAs 薄膜を得るためには、InAs の挿入が効果的である一方で、膜厚を必要以上に厚くすると、逆に結晶性の低下を引き起こすことが明らかになった。また、蛍光 (フォトルミネッセンス) 測定における発光強度変化からも同様の傾向が確認されている。

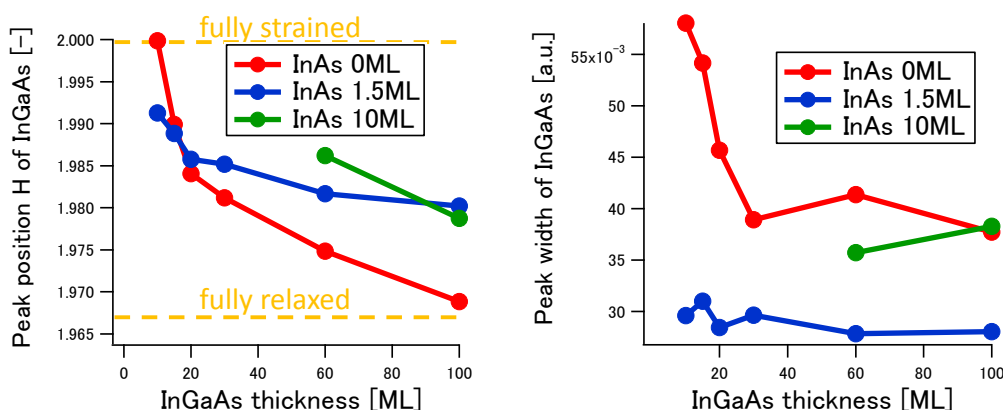


図 6 回折ピーク位置 (左) と回折ピーク幅 (右) の InGaAs 膜厚依存性。

その場 X 線回折を測定した後、試料を MBE 装置から取りだし、走査型電子顕微鏡で表面観察した結果が図 7 である。InAs を挿入しない場合 (a) は 100nm 程度の小さい InGaAs 粒が確認された。InAs を 1.5ML 挿入した場合 (b) は、200nm 程度の InGaAs 粒と比較的平坦な InGaAs 膜が確認できた。InAs の膜厚が 10ML の場合 (c) は粒径が 300nm 程度の大きな InGaAs 粒が確認できた。

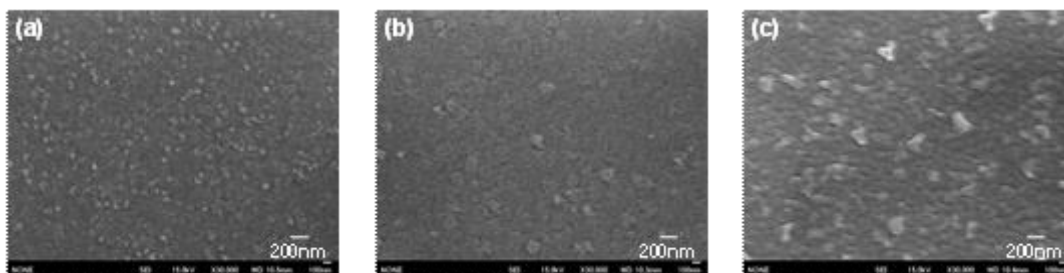
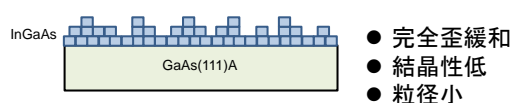


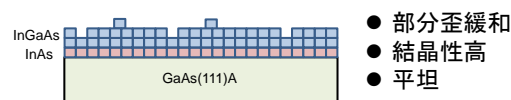
図 7 InAs 薄膜の膜厚が異なるときの InGaAs 薄膜表面の走査型電子顕微鏡像 ((a) InAs 薄膜の挿入なし、(b) InAs 薄膜 1.5ML、(c) InAs 薄膜 10ML)。

これまで得られた結果から、InAs が InGaAs の格子歪および結晶性に与える影響を考察する。InAs の挿入がない場合は、InGaAs は GaAs 基板との 2%近い格子不整合により、図 8(a)のように 3次元（島状）成長すると考えられる。挿入する InAs が薄い場合は、InAs は GaAs 基板に対して、部分的に歪んで成長する。したがって、その上に成長する InGaAs の格子歪も部分緩和となる。結晶は歪むことにより転位の発生が抑制されるため、結晶性の高い平坦な表面が得られたと考えられる。一方、InAs が厚い場合は、InAs は GaAs 基板に対して、完全緩和したところと部分緩和したところが混在し、島状に成長すると考えられる。したがって、その上に成長する InGaAs も島状に成長したため、結晶性が低下したと考えられる。以上の考察から、欠陥密度の少ない高品質な InGaAs 薄膜を得るためには、挿入する InAs の膜厚の制御が極めて重要であることが明らかになった。

(a) InAsがない場合



(b) InAsが薄い場合



(c) InAsが厚い場合

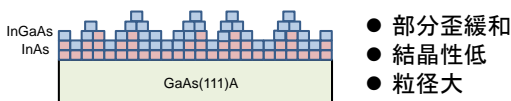


図 8 InGaAs/InAs/GaAs(111)A 結晶成長モデル ((a) InAs の挿入がない場合、(b) InAs が薄い場合、(c) InAs が厚い場合)。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で得られた成果は太陽電池開発の分野において先端的な役割を果たすことが期待できる。現在の III-V 族半導体を用いた太陽電池開発は GaAs(001)基板の使用が主流である。つまり、転位密度を十分に低減する必要があるため、数ミクロンから 10 ミクロン厚のバッファ層を挿入し、結果的に太陽電池の高コスト化の一因となっている。本研究により、GaAs(111)A 基板を用いれば、数ナノメートル厚の薄い InAs の挿入のみで、転位密度の低減が期待できる可能性を示した。この知見を太陽電池開発に応用すれば、高効率化とともにバッファ層フリーの構造となるため、低コスト化にもつながることが期待できる。

さらに、本研究の実施により、ナノスケールの膜厚分解能でその場 X 線回折測定に成功した。この実験手法は半導体超薄膜における格子歪の蓄積過程および欠陥生成過程の解明に対しても非常に有用である。したがって、将来の量子効果エレクトロニクスを基盤とした次世代型太陽電池の開発にも応用できる。また、本研究の実施により、InGaAs 薄膜の高品質化に向けた新たな指針を示すことができた。この技術は太陽電池の技術開発のみならず、高電子移動度トランジスタや半導体レーザ、LED など他の光・電子デバイスの高性能化にも貢献できることが期待できる。

「参考文献」

- [1] H. Yamaguchi et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 776 (1996).
- [2] H. Neul et al., 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-P8-8 (2013).