

第4章 InGaP 結晶の結晶評価

4.1 はじめに

太陽電池をはじめとする各種の半導体デバイスを作製するにあたり、結晶成長を制御することは非常に重要である。InGaP 結晶の MOCVD 成長は 1981 年 Yoshino らの報告^{[1][2]}を初めとし、各研究機関で主に GaAs 基板に行われてきた。これは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ には $x=0.51$ のとき（文献によっては $x=0.52$ とするところもある）GaAs と格子定数が一致する特徴があり、これにより GaAs 基板上に良質な結晶を成長することができるためである。本章では、その特徴を生かして、成長条件の確立のために行った GaAs 基板上への成長について述べる。

4.2 成長条件

本研究では MOCVD 装置を用いて GaAs 基板上に InGaP 薄膜の成長を行った。それらは全て、成長条件を変化させ必要な評価を行い検討し、成長条件へのフィードバックを繰り返し、再現性を確認してきたものである。GaAs 基板上に良質な InGaP 薄膜を得るためには基板の前処理、成長温度、原料流量（V/III比を含む）などの様々な成長条件を最適化することが必要であり、それぞれが複雑に絡み合い InGaP の組成比や成長レートが決まる。それぞれの条件について以下に述べる。

4.2.1 基板の前処理

エピタキシャル成長では基板はその上に新しい結晶材料が成長する種結晶の役目をしているので、基板の表面状態が成長に大きく作用する。成長に用いる基板は、工場での出荷時の機械研磨の際に生じた歪みや欠陥が残留しており、これをそのまま用いると転位の発生原因となる。そこで成長前に基板にエッチングなどの処理を施し、これらの要因をできるだけ取り除いておく必要がある。この過程を「前処理」と呼ぶ。前処理の目的は2つあり、1つは基板に付着した不純物や機械研磨の際に生じた歪みの除去、もう1つは不純物が新たに基板表面に付着することを防ぐための酸化膜の形成である。エッチングに用いる溶液は基板の種類によって異なり、液の温度や作製してからの経過時間によってその特性が変化することを留意しなければならない。

本研究に用いた GaAs (100) 面の半絶縁性 (Semi-Insulator ; SI) 基板については以下の手順で前処理を行った。

- ① アセトン 5 分×2、メタノール 5 分の超音波洗浄を行う。
- ② 純水洗浄×5 を行う。
- ③ 塩酸 (HCl) に 30 秒間浸す。(このとき必ず表面を上にしてサンプルを挟んだ状態で行う。)
- ④ 純水洗浄×5 を行う。
- ⑤ N_2 ブローで水分をとばす。

これまで本研究室で行われていた塩酸による前処理は 2 分間及び 1 分間など様々であるが、本研究で用いた GaAs 基板を塩酸に 2 分間浸したところ目で見えてわかるようなダメージが表面に確

認できたため今回はエッチング時間を 30 秒間に短縮した。

前処理を終えた基板は、大気などによる汚染を防ぐため直ちに試料室に納められる。試料室はすぐにロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて 10^{-6} [Torr] まで排気され、試料を成長室に導入するまでの間、真空状態（大気圧の状態より低い圧力状態）に保たれる。

4.2.2 成長温度

成長温度はサンプルを作製する場合において、最も重要なパラメータの 1 つである。また様々な評価、そして他の論文との比較のためにもつねに正確に把握することが肝要である。本研究では RF 装置を用いてリアクター内のサセプタを高周波誘導で加熱しており、サセプタからの熱伝導により基板も同じ温度で保たれている。すなわちここで言う成長温度とは基板温度のことである。熱電対によってサセプタの温度は測定され、つねに一定に保たれている。

InGaP 薄膜を形成するにあたって成長温度を $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲、 100°C ステップで変化させ成長を行った。本研究室の MOCVD 装置はこれまで Si 基板上に GaAs を 750°C の成長温度で形成しており、同じ温度で InGaP 層を形成できることになれば、成長過程が簡単になるだけでなく、これまで最適化されてきた GaAs/Si 太陽電池への影響を少なくできると考えられる。しかし V 族原料として用いている PH_3 は AsH_3 よりも熱によって分解しにくいいため、より高温での成長が望ましいと考えられる。ただし、あまりに高温になると成長後の冷却過程で熱膨張係数の差による欠陥及び転位がサンプル内に発生し悪影響を及ぼすことを考慮に入れなければならない。また In の原料である TMI (Trimethyl Indium) は TMG (Trimethyl Gallium) に比べ、V 族と反応し易く中間生成物を形成してしまうため、成長温度との関係を注意して観察する必要がある。

4.2.3 原料流量

エピタキシャル成長中での基板上に存在するフラックス量もまた、重要なパラメータの 1 つである。フラックス量とは、一定の面積をある時間に通過する分子量のことである。MOCVD において、実際に基板に到達し反応する分子量を制御することはできない。そのため本論文ではフラックス量として、MFC (Mass Flow Controller) による原料流量をそのまま用いている。

実際の流量として、問題になるのはその絶対量よりも III 族と V 族との比である^[3]。これは V/III 比と呼ばれ、V/III 比が 5 以下では droplet が発生してしまう。本研究室では、すでに減圧型 MOCVD において InGaP を成長させており、GaAs を成長させる時よりも V/III 比を上げた方がよい結果が得られており、本研究で用いた MOCVD においても同じような結果が得られると予想され、GaAs 成長時の $V/III=40$ 以上の 50~300 に設定した。また三元混晶半導体を成長させる場合、一般に流量比と組成比は良好な比例関係を示すとされているが、適当な成長温度でない場合、比例関係が崩れるという報告もあり、注意が必要である。本研究では GaAs の格子定数とマッチングする InGaP 薄膜を成長させることを目標としているため、組成比には特に注意を測らなければならない。またリアクタ内に供給した III 族原料 TMI と TMG のモル比、すなわち気相比が実際に作製されたサンプルの混晶比（固相比）に一致しない場合もあり、本研究の場合もそれにあたる。すなわち $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ を作ったはずが実際は $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{P}$ となってしまう、本論文において誤解が生じる恐れがあるので $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ とは書かず気相組成比 $[\text{TMI}]/([\text{TMI}]:[\text{TMG}])=0.5$ で供給したと書く。表 4.2.1 に本論文に掲載するために評価に用いたサンプルの成長条件を示す。

表 4.2.1 成長条件

	成長温度 [°C]	650~850
原料流量	TMI [ccm]	61.6~92.4
	TMG [ccm]	4~6
	[TMI]/([TMI]:[TMG]) 気相組成比	0.4~0.6
	PH ₃ [ccm]	20.5~123.15
	V/III	50~300

4.3 成長レート

膜厚はデバイスの構造及び電気的特性を左右するため、成長レートをしっかりと把握し膜厚を制御することは、デバイスを作製する上で重要なことである。近年の半導体デバイスはナノメートル、オングストローム単位で構造が制御され、単原子層ごとの超格子などの作製にも十分対応できる精度が必要とされている。成長レートが遅すぎると生産性に問題があり、大面積を必要とする太陽電池の作製には向いていない。また速すぎても膜厚制御が困難になることを考えれば1時間で数マイクロの膜厚が得られる成長レートが理想と考えられる。膜厚は総原料流量と成長時間に比例するが、成長温度やV/III比によって大きく変化するため、本研究でも各条件による厳密な成長レートを把握する必要がある。

4.3.1 SEM 装置による断面観察像

物質に電子線 (Electron Probe) を入射すると、様々な信号が発生する。それらの信号については第5章で詳しく述べるが、二次電子 (Secondary Electron) を検出することで、サンプルの入射方向に対して垂直な面を観察できる。分解能としては、加速電圧や電子プローブの電流量にも依存するが、信号発生領域が狭いという観点からのみで論ずれば、もっとも優れた信号は二次電子であり、その発生領域は、数十[Å]程度と極めて狭い範囲である。

このように、電子線を操作させ結像することにより、二次電子像 (SEI: Secondary Electron Image) が得られる。一般的に走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) として用いられているものである。しかしながら元素依存性はほとんどなく、組成分析に用いることは難しい。サンプルから放出される電子のうち、エネルギーの小さいもの (50 eV 以下程度) が二次電子であるが、下記のような特徴をもち、走査型電子顕微鏡における最も重要な信号となっている。

1. 低加速電圧、低電流で発生収集が高いので、電子線照射に対し弱いサンプル、例えば生物や有機物の表面観察に適している。
2. 焦点深度が大きく取れるので、凹凸の甚だしいサンプル、例えば材料表面や微小生物などを立体的に観察できる。
3. 空間分解能が高く、ほとんど入射電子の径に等しい分解能が得られるので、高倍率でサンプル表面の微細な構造を観察できる。

4. 試料表面の微弱な電位変化を描写することができるので、トランジスタや集積回路などの動作状態や欠陥を調べることができる。

SEM 装置による断面観察像を図 4.3.1 に示す。サンプルは成長温度 850°C、[TMI]:[TMG]=60:40、V/Ⅲ=200 の条件のもと成長時間 20[min]で作製した。図より GaAs 基板と成長層の界面は急峻になっており、約 0.8~1μm の膜厚が得られていることが確認できる。

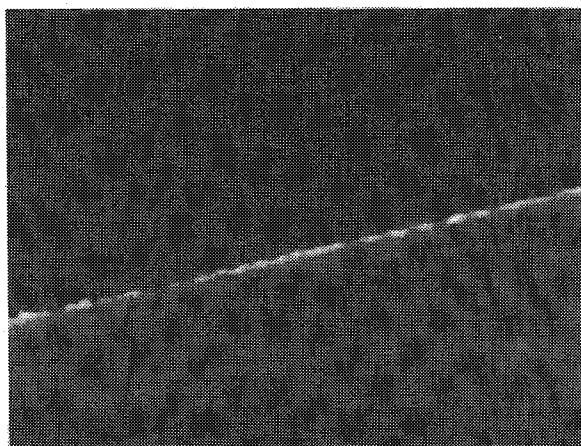


図 4.3.1 InGaP/GaAs の SEI 像

さらに厳密な膜厚を測定するため、段差計 (α ステップ) を用いて測定を行った。測定に用いたサンプルの作成及び測定過程を以下に示す。

- ① 有機洗浄 (アセトン×2回、メタノール×1回 各5分)、純水洗浄×3回
- ② パターニング (サンプル表面の半分をレジストで覆う。)
- ③ 塩酸 HCl で InGaP 成長層をエッチングする。(2分間)
- ④ 純水洗浄×3回
- ⑤ 有機洗浄及び純水洗浄を行い、レジストを除去する。
- ⑥ 段差計を用いて InGaP 層と GaAs 層の段差を測定する。

測定の結果、図 4.3.1 に示したサンプルの膜厚は約 880[nm]の膜厚が得られていることが確認された。これは断面観察像の結果とも一致しており、信頼性のある値である。

次に様々な成長条件による成長レートへの影響を考察する。

成長温度

同じ原料流量のもと、成長時間 20[min]で成長温度のみ変化させ、成長を行いそれぞれの膜厚を測定したものを図 4.3.2 に示す。図より全ての条件において、膜厚が 0.8μm~0.9μm の範囲内に収まっているのがわかり、成長温度による成長レートへの影響は非常に少ないことが確認できる。しかし成長温度 650°C と 950°C については、表面モフォロジーが悪く、膜厚に 0.8μm~1μm ぐらいの差があり正確な値を測定するのは困難である。

V/Ⅲ比

次に成長温度を 850°C 一定のもと V/Ⅲ比を変化させ成長を行い、それぞれの膜厚を測定した結果を図 4.3.3 に示す。V/Ⅲ比の変化に伴い PH₃ の流量が大きく変化するため成長レートへの

影響が考えられたが、それほど膜厚に変化は無くほぼ一定の値を示した。

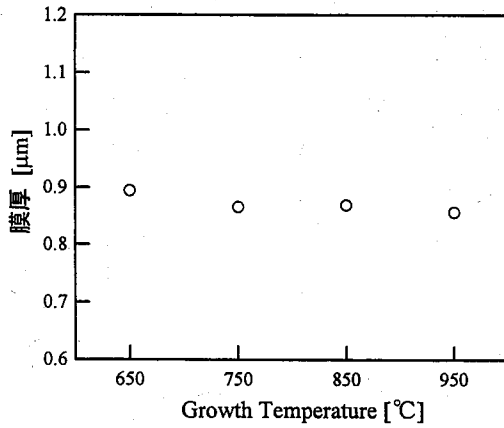


図 4.3.2 成長温度による膜厚の変化

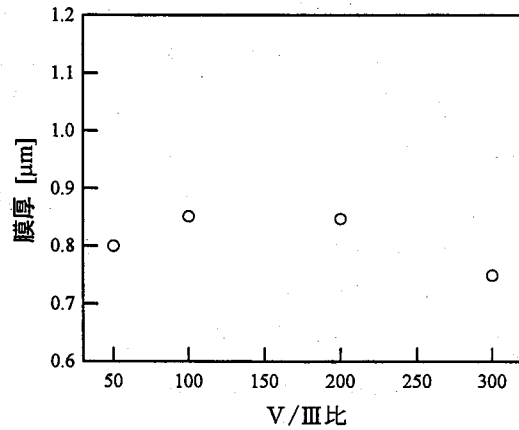


図 4.3.3 V/Ⅲ比による膜厚の変化

気相比（Ⅲ族原料流量）

気相比を変化させる場合、MOCVD 装置の性質上 TMG の流量を一定に固定して TMI の流量を変化させる必要がある。すなわち TMI の気相比が上がるほど TMI の流量が増え、総流量も増加していくことになり、成長レートへの影響が予想される。図 4.3.4 に気相比による膜厚の変化を示す。TMI の気相比が 53% のサンプルを除けば、多少の差があるものの全ての膜厚は 0.8μm～0.9μm の間に収まっており、その変化に規則性がないことから成長レートへの影響は無いと考えられる。また 53% のサンプルは表面状態の面分布が影響したものと考えられる。

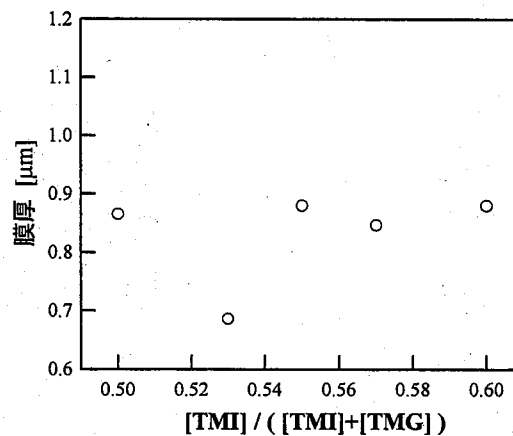


図 4.3.4 気相比による膜厚の変化

以上の結果、本研究で行った成長条件では成長レートに大きな変化は見られず、GaAs 基板上での InGaP 薄膜の成長レートは約 0.044[μm/min]であることが確認できた。

4.4 成長温度の最適化

4.4.1 表面モフォロジーの観察

結晶の評価を行うに際し、表面を観察することは最も簡便で分かりやすく重要なことである。本節では、成長温度の変化によって表面モフォロジーがどのように変化するか、その様子をノマ

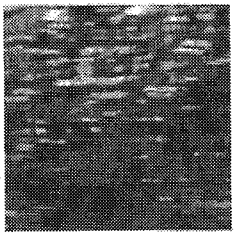

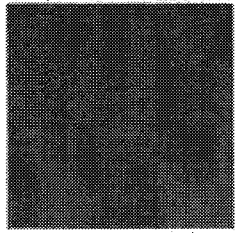

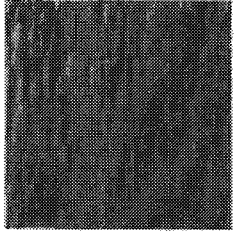
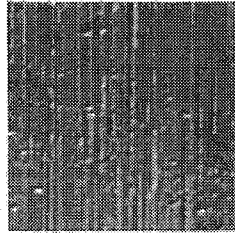
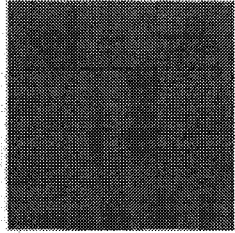
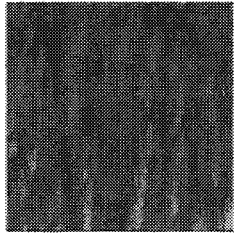
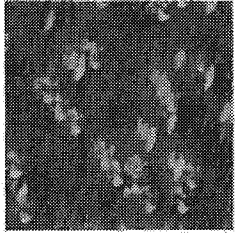
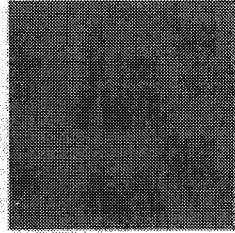
ルスキー光学顕微鏡により観察した。

ノマルスキー光学顕微鏡（微分干渉顕微鏡）の観察により明らかになる情報は、サンプル表面のミクロン単位の汚れや凹凸の存在などである。表面の凹凸は、エッチングや搬入の過程での不純物の付着、偏析による droplet の発生、また貫通転位などによって発生すると考えられ、表面の様子を観察することで、良い結晶が得られたのか、最初の判断の基準となる。本研究では、全てのサンプルについてノマルスキー光学顕微鏡像を撮影し、最初の評価としている。

表 4.4.1 に成長条件の違いによる表面モフォロジーの変化を示す。InGaP は In と Ga の組成比によって格子定数が変化するため GaAs 基板と格子整合するかどうかで、表面モフォロジーは変化する。したがって成長温度だけでなく気相比も条件に入れて表面モフォロジーの変化を表に示した。気相比 0.40 とは [TMI]:[TMG]=40:60 の気相比で原料を供給したことを意味し、気相比 0.5、0.6 と増えるに従い [TMI] の流量が増加していることを表している。表より気相比 0.6、成長温度 850°C のサンプルが最も良い表面状態であることが確認できる。

また気相比 0.5 のサンプルには格子不整合系で見られるクロスハッチパターンのようなものも確認できる。クロスハッチパターンは格子定数が微妙にずれている場合に発生するため、気相比 0.5~0.6 間に格子定数の一致する条件があると予想できる。650°C のサンプルに揃って確認できる楕円状の島は表面欠陥を表しており、成長温度が低すぎるために原料が完全に分解されないことなどが原因にあげられる。950°C のサンプルの表面には目立った凹凸は確認されなかったが、750°C 及び 850°C のサンプル表面のような鏡面にはならず、全体的に白く曇っていたことを考えると単結晶になっていないと思われる。

表 4.4.1 成長条件の違いによる表面モフォロジーの変化の様子

気相比	成長温度			
	650°C	750°C	850°C	950°C
0.40				 100µm
0.50				
0.60				

4.4.2 XRD 法による結晶構造評価

XRD (X-Ray Diffraction) 法は、X 線の回折現象を利用した評価方法であり、回折曲線から読みとれる半値幅 (FWHM: Full Width Half Maximum) が回折面に垂直方向の格子定数のばらつきを反映していることから、エピタキシャル成長層の原子配列の程度を評価する 1 つの指標として用いられている。

XRD 法の特徴と原理

X 線 (X-ray) は、十分な運動エネルギーを持った荷電粒子が急に止められるときに発生する。X 線管内の 2 枚の金属電極間の電圧 $V[V]$ である場合、衝突の際の電子の運動エネルギー (KE: Kinetic Energy) は

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.4.1)$$

となる。ここで、 m は電子の質量、 v は衝突前の電子の速度、 e は電子の電荷量である。この電子のエネルギーの大部分は熱に変わり、1% 以下のエネルギーが X 線となる。低い加速電圧では連続 X 線 (continuous X-ray) と呼ばれる強度の弱い連続した波長の X 線が現れるが、ある臨界電圧 (ターゲットの金属に固有の値) より高くすると、固有 X 線 (characteristic X-ray: 特性 X 線とも呼ばれる) が発生する。固有 X 線の波長は励起電圧によらず一定である。これは固有 X 線が発生する過程が以下のようなものであるからである。

原子は中心に原子核とその回りを種々の殻にある電子に取り巻かれている。もしターゲットに衝突する電子の 1 個が十分大きい運動エネルギーを持っているなら、K 殻から 1 つの電子を叩き出し、その原子は励起され 1 個のエネルギーの高い状態に変わることができる。そこで外側にある電子の 1 つが K 殻の空所に落ち込み、同時にその差分のエネルギーを放出する。これが固有 KX 線である。そのうち L 殻から落ち込んだときに発生する $K\alpha$ X 線の強度が最も強く、X 線回折では専ら $K\alpha$ X 線が使われる。なお本研究で用いた装置は X 線源として Cu (その固有 X 線 $K\alpha 1$) の波長 (1.5406 Å) が使われている。

ブラッグの法則

Si はダイヤモンド構造、InGaP は閃亜鉛構造であるため、X 線分析では (100) 面からの反射 X 線と (400) 面からの反射 X 線が回折によって強めあう条件を測定することになる。一般にブラッグ (Bragg) の条件式は

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.4.2)$$

と表される。ここで d は原子面間隔、 n は整数である。ただしこの場合の格子定数は $4d$ である。なお同一結晶内において格子定数にばらつきがあると、ロックンクカーブ (rocking curve) の半値幅が大きくなる。このため半値幅は、結晶内部の様子を間接的に知るための指標となる。

格子定数、混晶比の決定

X 線回折装置によって得られるロックンクカーブから格子定数を求めることができる。ここで基板材料と成長材料の格子定数を a_s 、 a_e とすると、(400) 面に対するブラッグの反射条件はそれぞれの回折角度 θ_s 、 θ_e として、

$$2\lambda = a_s \sin\theta_s \quad (4.4.3)$$

$$2\lambda = a_c \sin \theta_c \quad (4.4.4)$$

で与えられる。また 2 つの格子定数の差から混晶比がベガード則 (vegerd's law) により求められる。In_xGa_{1-x}P 混晶の組成比 x のサンプル、InP、GaP の格子定数をそれぞれ a_{sample}、a_{InP}、a_{GaP} をすると組成比 x は、

$$x = \frac{a_{\text{sample}} - a_{\text{GaP}}}{a_{\text{InP}} - a_{\text{GaP}}} \quad (4.4.5)$$

で表される。

装置の原理

システムは X 線発生装置、X 線検出器、分光結晶、フィルタ、コンピュータなどから構成されている。図 4.4.1 を二結晶 X 線回折測定法概略図として示す。X 線を用いて精密測定を行うには、固有 X 線の単色性・平行性では不十分であるため、X 線フィルタとして第 1 結晶 (004) Si を用いて疑似単色 X 線を作り出し、回折測定の精度を高めている。また単色性・平行性は結晶の回折を繰り返すことによって向上させることができるが、入射 X 線強度はその分、減少することになる。この疑似単色 X 線をサンプル (第 2 結晶) に入射させ、回折 X 線強度を検出器 (シンチレーションカウンタ) で測定する。検出器は固定して、サンプルは秒 (arcsec) 単位で回転させる。

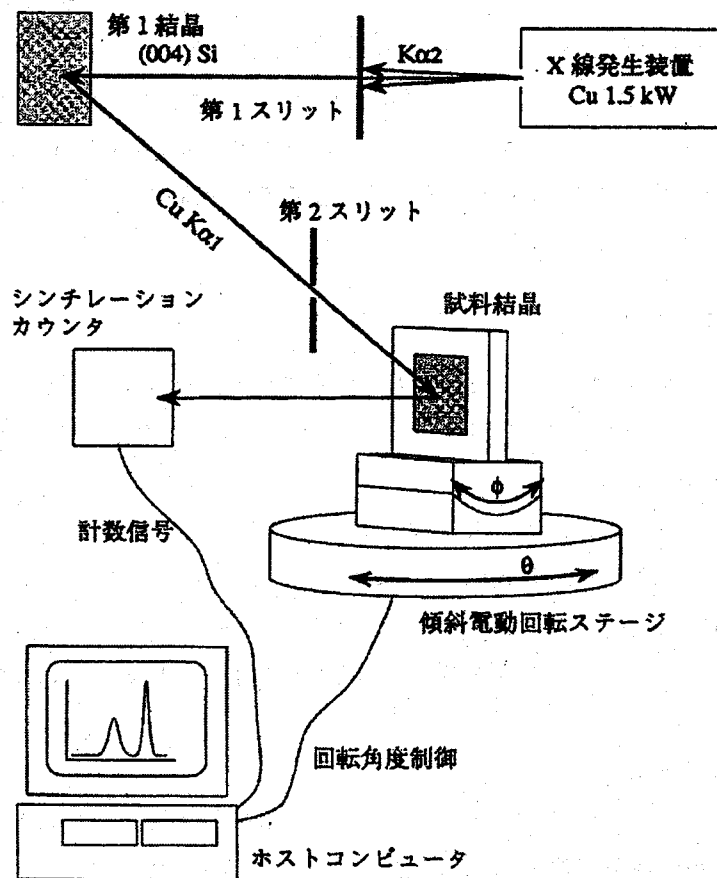


図 4.4.1 二結晶 X 線回折測定法概略図

2θ法

測定は、共同研究センターに設置してある Rigaku 社製 RINT-2000 の X 線回折装置を用いて 2θ 法による測定を行った。XRD の測定結果を図 4.4.2 に示す。

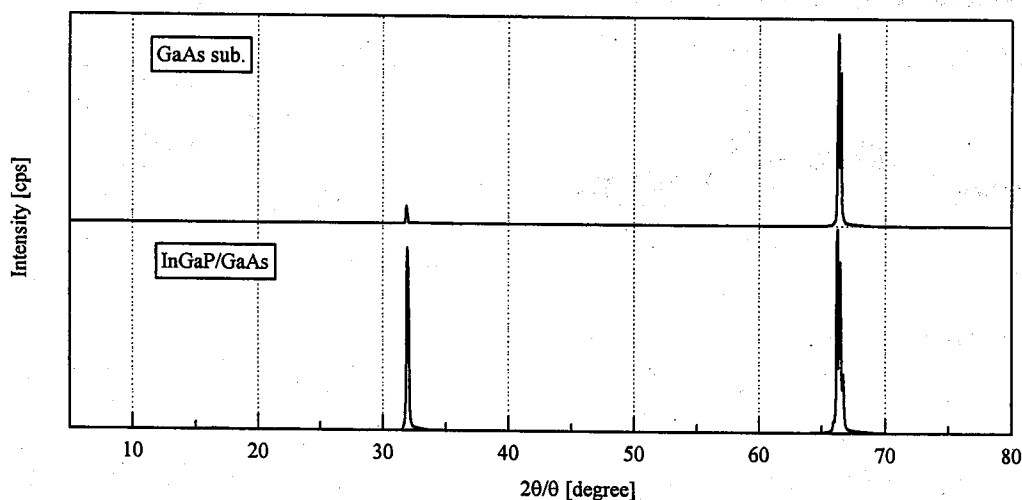


図 4.4.2 InGaP の X 線ロックアップカーブ

図 4.4.2 は GaAs 基板と InGaP/GaAs を比較したものであり、InGaP/GaAs のロックアップカーブに新たなピークを発見できる。更に詳しく両者を比較するため、違いのある 3 つ部分を図 4.4.3、図 4.4.4、図 4.4.5 に示す。またこれら測定結果と PDF (Powder Diffraction File) の値^[4]を比較するため、GaAs、GaP、InP についての PDF 値を表 4.4.2 に示す。図 4.4.3 の 66.5~67.0[degree]の範囲に InGaP の (400) 面のピークが確認でき、同じように図 4.4.4 の 32.0[degree]付近に InGaP の (200) 面のピークが確認できる。この結果より GaAs 基板 (100) 面に InGaP が結晶方位を保ち成長していることがわかる。また図 4.4.3 における GaAs (400) 面の 2 つのピークは、固有 X 線 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ によるピークと考えられる。

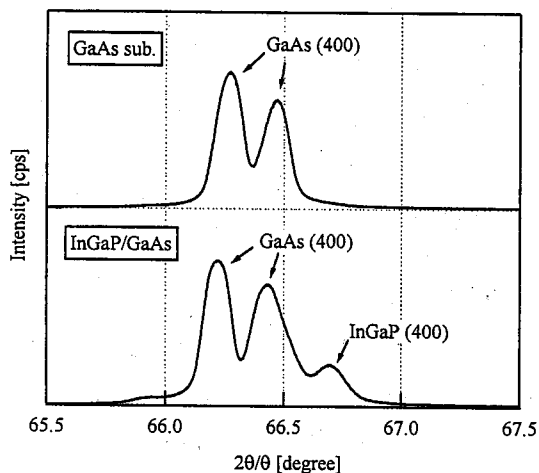


図 4.4.3 X 線ロックアップカーブ
(65.5~67.5[degree])

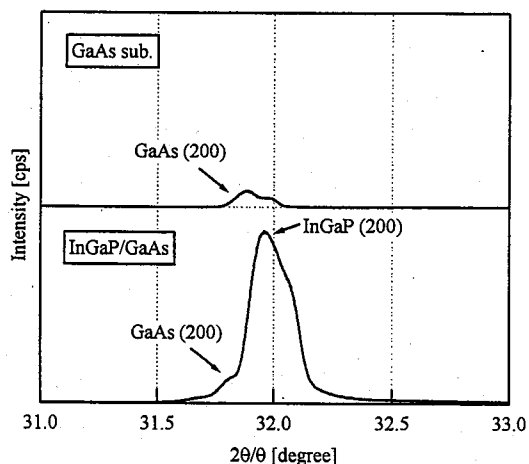


図 4.4.4 X 線ロックアップカーブ
(31~33[degree])

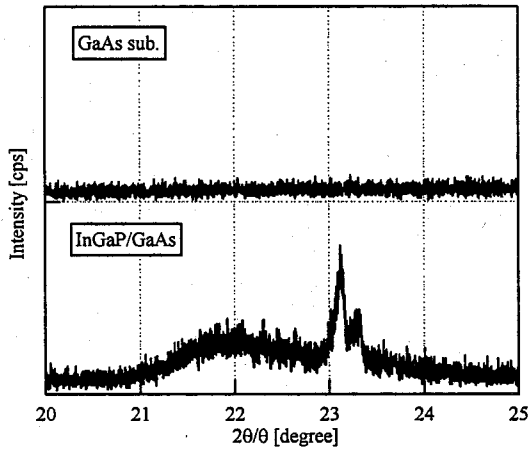


図 4.4.5 X線ロックアップカーブ
(20~25[degree])

図 4.4.5 の 23[degree]付近のピークは、TMI と PH_3 が反応し、生成された錯体によるピークと考えられる。In を含む化合物の MOCVD ではこれを中間反応と呼び大きな障害になっている。

ωスキャン法

測定は安田研究室にある Rigaku 社製の格子定数精密測定 X 線回折装置によって行った。図 4.4.6 に XRD 測定で得られたロックアップカーブを示す。

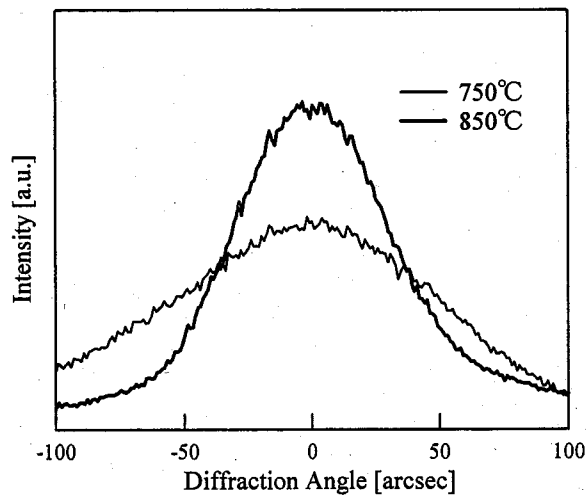


図 4.4.6 InGaP の DXRD 曲線

図 4.4.6 より成長温度 850°C のサンプルが成長温度 750°C のサンプルに比べ、回折強度も大きく、半値幅も小さいことがわかる。また成長温度 650°C 及び 950°C のサンプルは InGaP のピークを確認できなかった。これらの結果より最適な成長温度は 850°C 付近であると断定したいところであるが、XRD 測定には図 4.4.7 に示すように、サンプルの設置方法によって大きく測定結果が変化してしまう問題点^[5]があり、一概に 850°C と断定するのは危険である。

表 4.4.2 PDF の値

化合物半導体	Diffraction Angle
GaAs	31.646(200), 66.037(400)
GaP	32.827(200), 68.858(400)
InP	30.431(200), 63.356(400)
InGaP	30.431~32.827(200) 63.356~68.858(400)

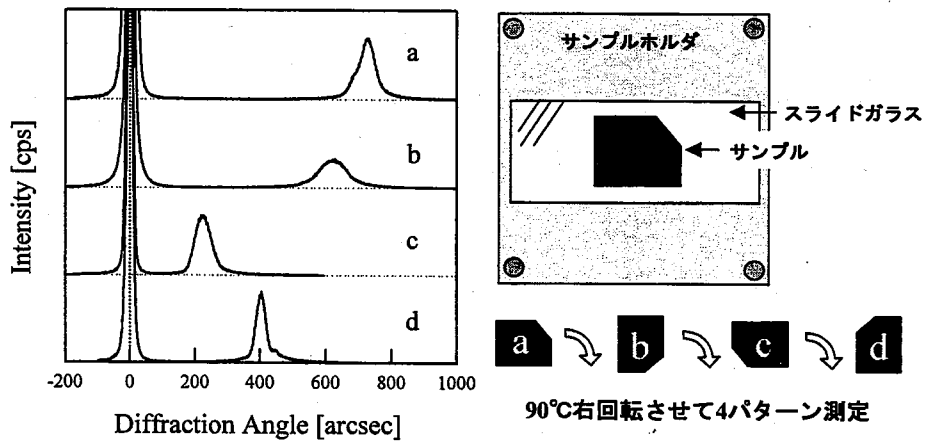


図 4.4.7 XRD 測定の問題点

4.4.3 PL 法による光学的特性評価

PL 法の原理と特徴

半導体結晶に禁制帯幅よりも大きなエネルギーを持った光を照射して価電子帯から電子を励起すると、励起された電子が再結合でエネルギーを失う過程で光の吸収による発光 (Photo-Luminescence) が観測される。この発光を検出することでサンプルの禁制帯幅が測定できる。測定方法としては、常温もしくは低温で保たれたサンプルに禁制帯幅よりエネルギーの大きいレーザ光を照射し、それによって放出される光を分光器で分光して検出する。検出された信号の増幅と放射光のエネルギーまたは波長依存性はコンピュータ制御で行われる。フォトルミネッセンススペクトルは広い波長領域で現れるため精密な補正が必要である。

レーザの光源には Ar⁺イオンレーザ (波長 514.5 [nm]) を使い、レーザの出力は 100 [mW] である。また励起はサンプルにレーザ光を斜めに入射させて行い、光検出には光電子増倍管を用いた。PL 測定の装置の装置概略図として図 4.4.8 を示す。

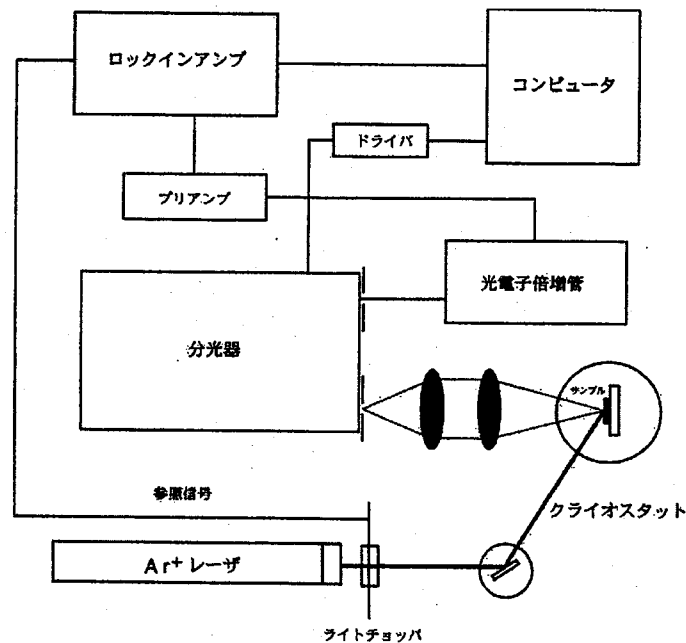


図 4.4.8 PL 測定の装置概略図

PL の測定結果

図 4.4.9 に PL 法による測定結果を示す。ただし成長条件は $V/III=100$ 、気相組成比 $[TMI]:[TMG]=0.57:0.43$ で成長温度のみを変化させた。またそれぞれのノマルスキー光学顕微鏡像を図 4.4.10 に示す。

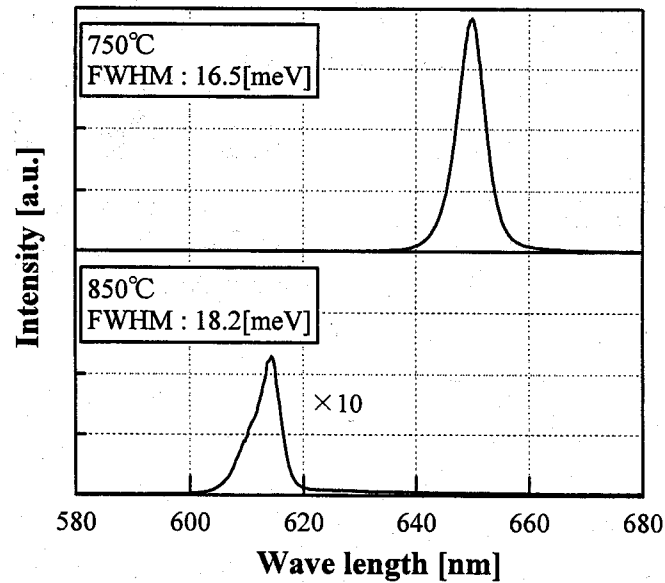


図 4.4.9 PL 法による測定結果 (77K)

図 4.4.9 より明らかに 750°C が 850°C に比べ、発光強度が大きく半値幅もわずかに小さいことが確認できる。PL 強度はキャリア濃度が高いのもほど強くなるため、双方のキャリア濃度を確認したところ、成長温度 750°C の方がキャリア濃度は低く、キャリア濃度の違いによって発光強度が変化したとは考え難い。しかし図 4.4.10 に示したように表面モフォロジーは 750°C のサンプルの方が荒れており、このように表面に面分布があるサンプルは稀に PL 強度が通常より大きく検出されることもあり、今回の場合もその可能性は捨てきれない。したがって XRD 測定の結果と同様、一概に 750°C が最適条件とは言い難い。また V/III 比、気相組成が同じにも関わらず、成長温度により発光波長が大きく異なっていることがわかる。これは III 族原料である TMI と TMG の熱による分解率の違いが $In_xGa_{1-x}P$ の固相組成に影響を与えていると考えられる。また InGaP は同じ固相比でも結晶構造によって異なるバンドギャップを持つという報告^[6]もある。

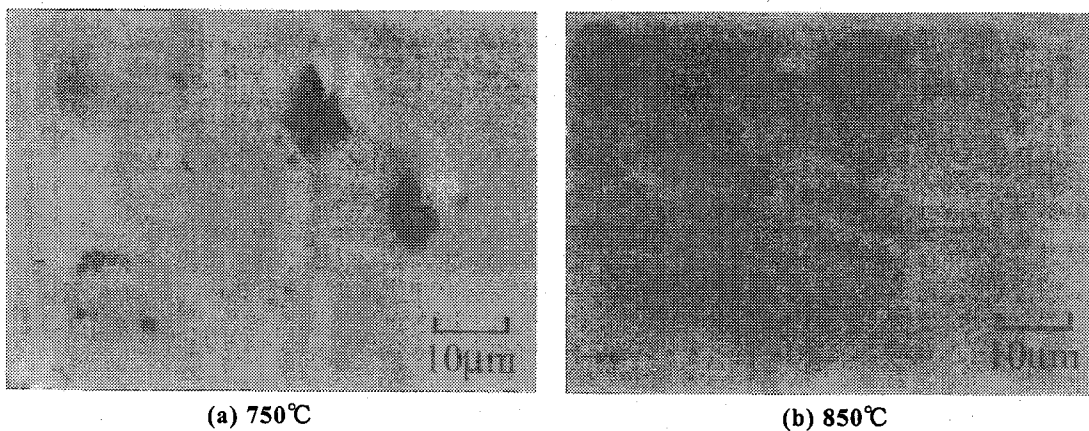


図 4.4.10 表面モフォロジー

4.5 気相組成 - 固相組成の関係

GaAs 基板上に良質な InGaP を成長するためには、気相組成 - 固相組成の関係を正確に把握することが必要である。すなわち、どのような気相組成で原料ガスを供給すれば GaAs と格子定数が一致する $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ を成長することができるのかを確認しなくてはならない。本論文では固相組成を測定する方法として二結晶 X 線回折測定法と室温における PL 測定を用いた。

4.5.1 二結晶 X 線回折測定法による固相組成の測定

前節で述べたように XRD 測定結果における GaAs 基板と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 成長層の回折角度の差から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の固相組成が求められる。しかし XRD 測定は図 4.4.7 に示したような問題点があるため、読みとる回折角度の差で大きく結果が異なる。本論文では図 4.4.7 に示したように 1 つのサンプルに対し 4 回の測定を行い、その平均を回折角度の差として用いた。図 4.5.1 に成長温度 850°C 、 $V/\text{III}=200$ の条件で成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の気相組成 - 固相組成の関係を示す。

気相から固相への In の Ga に対する相対偏析係数 K を

$$K = (X_s^{\text{In}}/X_s^{\text{Ga}}) / (X_v^{\text{In}}/X_v^{\text{Ga}}) \quad (4.5.1)$$

と表す^{[7][8]}と、約 0.67 となった。また In の固相組成 0.49 を得るための、In の気相組成が 0.59 付近であることも確認できた。

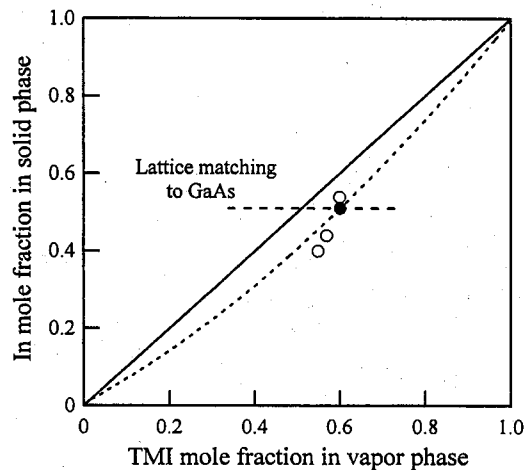


図 4.5.1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 成長における気相組成 - 固相組成の関係 (DXRD 測定)

4.5.2 PL 法による固相組成の測定

室温における PL 測定の発光波長を調べることにより、禁制帯幅が計算できることは前節で述べた。さらに、計算により求められた禁制帯幅から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の固相組成を算出することができる。図 4.5.2 に成長温度 850°C 、 $V/\text{III}=200$ の条件で成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の気相組成 - 固相組成の関係を示す。In の Ga に対する相対偏析係数 K は約 0.58 となり、XRD 法によって求められた相対偏析係数よりも小さい値を示した。この理由として室温における PL 発光波長が禁制帯幅に対応する波長よりもわずかに小さいことがあげられる。また In の固相組成 0.49 を得るための、In の気相組成が 0.62 付近であることも確認できた。

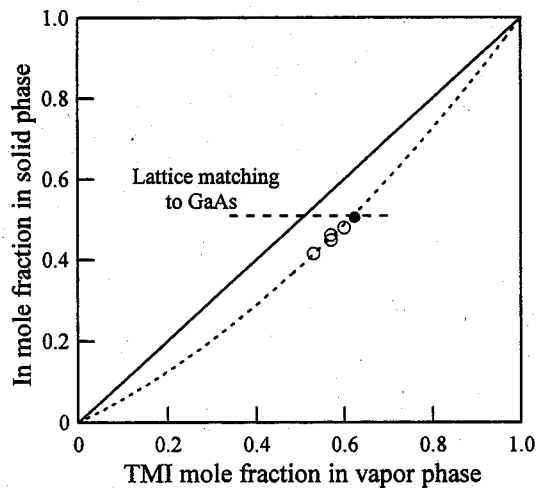


図 4.5.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 成長における気相組成—固相組成の関係 (PL 測定)

以上 XRD 法及び PL 法の両方から気相組成—固相組成の関係を考察したが、本研究では直接格子定数を測定しているという点から XRD 法により求めた気相組成—固相組成の関係を重視した。

4.6 V/Ⅲ比の最適化

V/Ⅲ比の最適化を行うため、成長温度 850°C 、In の気相組成 0.57 の条件で V/Ⅲ=50、100、200、300 の 4 種類のサンプルを作製して評価を行った。

4.6.1 表面モフォロジーの観察

図 4.6.1 に表面モフォロジーのノマルスキー光学顕微鏡像を示す。

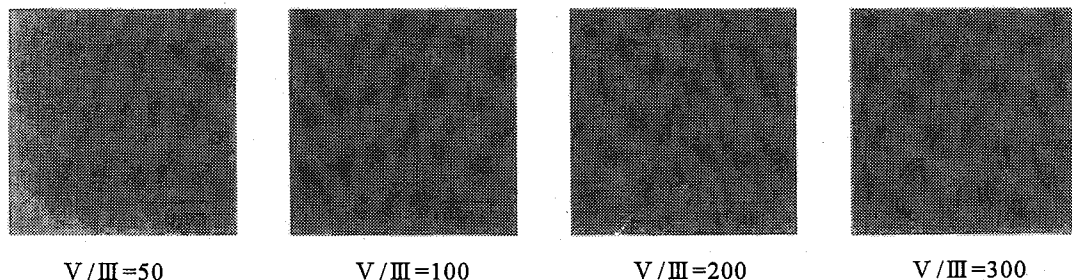


図 4.6.1 表面モフォロジー (1000 倍)

図より V/Ⅲ=100~300 のサンプルについては、目立った表面欠陥も無く、表面状態がかなり良く、V/Ⅲ=50 の表面モフォロジーのみが荒れていることが確認できる。V/Ⅲ=50 のサンプル表面が荒れた理由として、InGaP 表面の P が離脱したことが挙げられる。すなわち成長時における P 原子の離脱を補うだけの PH_3 が供給できなかったことが原因である。

4.6.2 XRD 法による結晶構造評価

V/Ⅲ比の最適化を行う上で、V/Ⅲ比の変化が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の固相組成に与える影響を調べる必要がある。なぜなら、もし V/Ⅲ比の変化によって固相組成が変化するならば、X 線ロックングカーブの半値幅および強度は、V/Ⅲ比の影響だけを受けるのではなく、固相組成の変化に伴う格子

不整合の影響も考えられるからである。そこでV/Ⅲ比の変化による固相組成への影響を図 4.6.2 に示した。また併せて XRD 測定の結果を表 4.6.1 に示す。

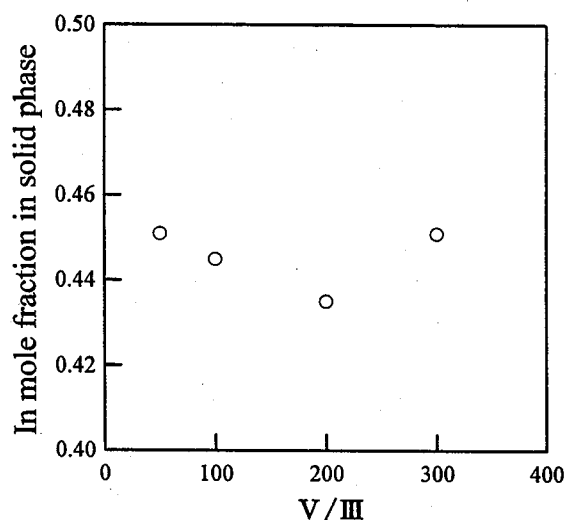


表 4.6.1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の XRD 測定の結果

V/Ⅲ	Distance [arcsec]	FWHM [arcsec]	Lattice const. [Å]	x
50	350	74.9	5.639	0.451
100	406	67.2	5.637	0.445
200	509	86.3	5.633	0.435
300	341	67.6	5.640	0.451

図 4.6.2 V/Ⅲ比による固相組成の変化

図 4.6.2 より V/Ⅲ比によって固相組成は 0.43~0.45 の範囲で変化している。これは規則性が無く誤差の範囲と考えられるため、今回の条件範囲以内において、膜厚は V/Ⅲ比に依存していないと思われる。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ の固相組成は格子定数に大きく影響を与えるため、その制御性を向上するのは今後の課題である。

次に V/Ⅲ比による X 線ロックアップカーブの強度及び半値幅の変化を図 4.6.3 に示す。図より V/Ⅲ=100 のサンプルが最も回折強度が強く、半値幅が小さいことが確認できる。X 線ロックアップカーブの結果は固相組成に大きく依存するため、In の固相組成が 0.49 から離れるほど回折強度が弱く、半値幅が大きくなってしまふ。すなわち V/Ⅲ=100 のサンプルは V/Ⅲ=50、300 に比べ、固相組成がずれているにも関わらず、最も良い結果が得られているということになり、成長温度 850℃における最適条件は V/Ⅲ=100 と考えられる。

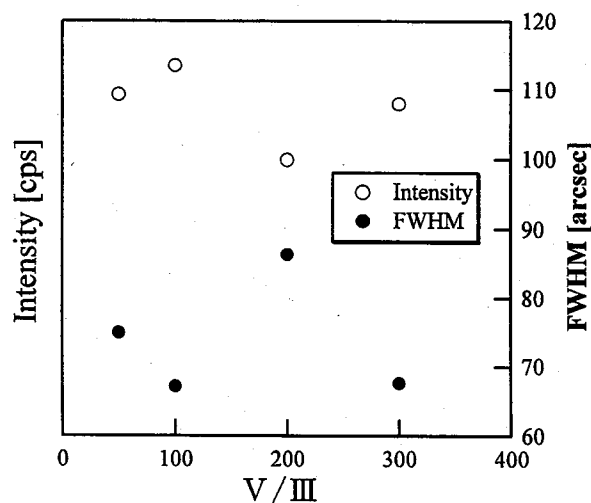


図 4.6.3 X 線ロックアップカーブの強度及び半値幅の変化

4.6.3 PL 法による光学的特性評価

図 4.6.4 に 77[K]における PL の測定結果を示す。

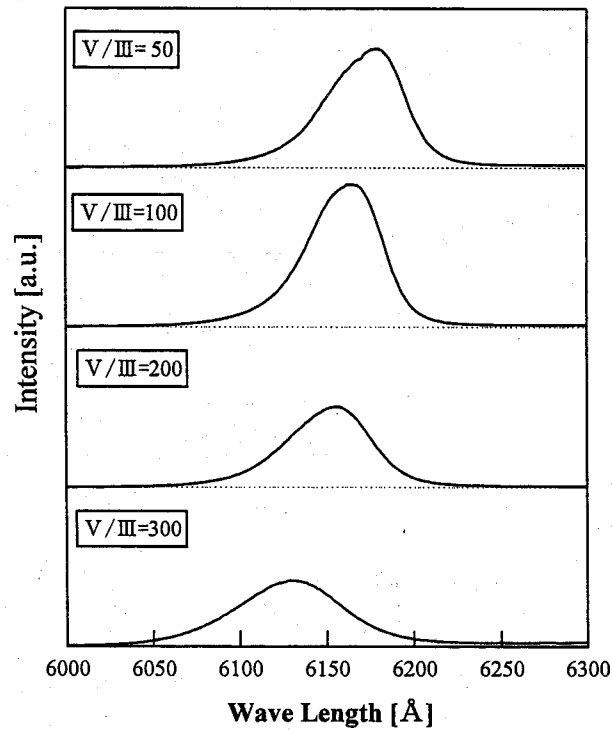


図 4.6.4 PL の測定結果 77[K]

図 4.6.4 より V/III 比の増加するにつれ、ピーク波長が短波長側にシフトしているのがわかる。これは単に固相組成ずれによって生じているのではなく、三元化合物半導体に見られる自然超格子の影響と考えられる。V/III 比を増加させると自然超格子の影響を受け、バンドギャップが増加するという報告がある^[12]。また発光強度及び半値幅について図 4.6.5 に示す。図より V/III=100 の時、発光強度は最も強く、半値幅が最も狭いため、成長温度 850°C における V/III 比は 100 付近が最適であると考えられる。またこれは表面モフォロジーの結果とも一致している。

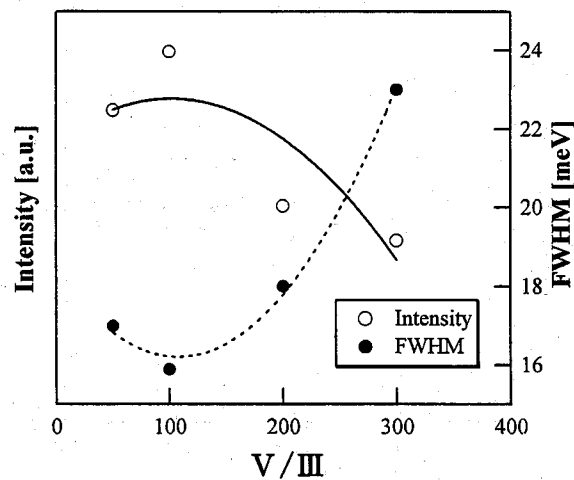


図 4.6.5 V/III 比による PL 発光強度及び半値幅の変化

4.7 GaAs 基板上 InGaP のホール効果

半導体では、それに含まれる極めて微量の不純物が電気的特性を大きく変化させる。したがって、不純物の制御性の優劣は、素子特性や信頼性、および歩留りに直接影響してくる。

本節では様々な成長条件において InGaP 層のオートドーピングの変化をホール測定により確かめた。

4.7.1 ホール効果測定^[9]

ホール効果測定は、半導体材料はもちろん、デバイス製作で重要なイオン注入不純物拡散後のキャリア密度の面内及び深さ方向分布などを評価するのにも不可欠な技術となっている。

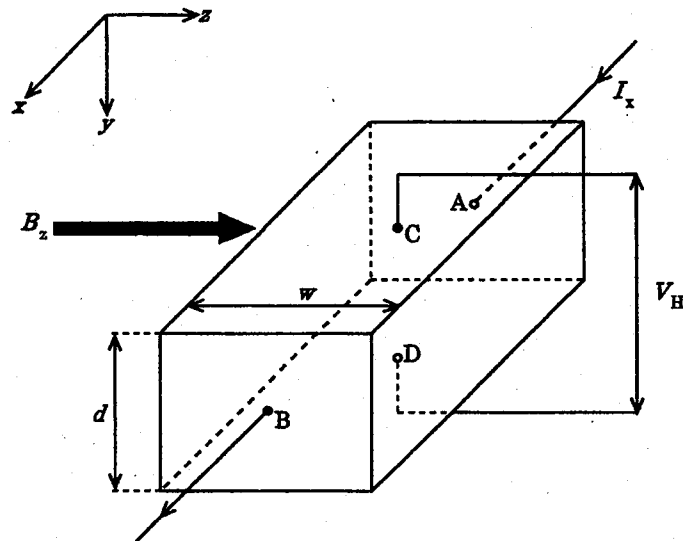


図 4.7.1 ホール効果測定 の原理

半導体試料内に一方向に直流電流を流しておいてその直流と直角な方向に磁界を加えると電流及び磁界のいずれとも直行する方向に電圧が発生する。この現象を模式化したものを図 4.7.1 に示す。試料は図 4.7.1 に示されるように短冊状に切り出し、2 組の相対する面にオーム性電極 ABCD を形成する。図中に示される様な座標軸を仮定する。電極 AB 間に電流 I_x を流し、 z 方向すなわち電極のある 2 つの面のいずれに対しても平行で、電流 I_x とは垂直方向に磁界を印加する。図 4.7.1 で p 型半導体であるとするときキャリアが正孔であるから、ドリフト速度 v_d で x 方向に運動している正孔に働くローレンツ力 f は、

$$f = ev_d B \quad (4.7.1)$$

で与えられる。この力 D から C に向かっていて、正孔は C 側へ移動する。このため、 CD 間に C から D に向かって電界 F_y が生じる。すると電極 CD 間に電圧 V_H が発生する。半導体の厚さ d を用いると電界 F_y は、

$$F_y = \frac{V_H}{d} \quad (4.7.2)$$

で表される。この電界 F_y が正孔に及ぼす y 方向の力と、ローレンツ力による $-y$ 方向の力が釣り合う。これにより次の関係が得られる。

$$ev_d B = \frac{eV_H}{d} \quad (4.7.3)$$

平衡状態では正孔は直進するので、正孔によって x 方向に流れる電流 I は、

$$I = epv_d w d \quad (4.7.4)$$

である。ここで、 p は正孔密度、 w は試料の幅である。したがって電圧 V_H は磁界の磁束密度を B_z とすると、次式で与えられる。

$$V_H = v_d B d = \frac{I B_z}{epw} = R_H \frac{I B_z}{w} \quad (4.7.5)$$

ただし、

$$R_H = \frac{1}{ep} \quad (4.7.6)$$

ここで、 w は試料の幅であり、 R_H はホール定数である。 I_x を [A]、 B_z を [G]、 w を [cm]、 V_H を [V] の単位で表すと、 R_H は [cm²/C] の単位となる。この時発生する電圧をホール電圧と呼ぶ。ホール電圧の大きさは、試料の厚さ及び多数キャリア密度に比例し、試料に流した電流と磁界の強さに比例する。また、 n 型半導体の時はキャリアが電子であるので、ホール定数 R_H は電子の密度 n として、

$$R_H = -\frac{1}{en} \quad (4.7.7)$$

で表される。ここで負の符号は電子の負電荷を表し、発生するホール電圧の極性が p 型半導体と反対になることを示している。

以上の計算では、キャリアのドリフト速度が一定であることを前提としてきたが、実際には格子振動やイオン化不純物による散乱を受ける。これらの効果を考慮に入れて、ホール係数 R_H は、

$$R_H = \frac{\gamma}{ep} \quad (4.7.8)$$

または

$$R_H = -\frac{\gamma}{en} \quad (4.7.9)$$

と表される。ここで γ は上述の効果をとり入れた補正係数で、キャリアの速度が運動エネルギーに依存するか否かに依存して変わる定数である。金属や縮退するまで不純物をドーピングした半導体では 1 ではない。格子振動による散乱がキャリアの移動度に対し支配的な場合は $\gamma = 3\pi/8$ となり、イオン化した不純物による散乱が支配的となる場合には $\gamma = 315\pi/512$ となる。室温付近では格子振動が支配的であるが、イオン化不純物による影響もまったく無視できるとは限らない。したがって、 γ の値をどう選ぶかによって誤差が生じる。

半導体の導電率 σ は、

$$\sigma = en\mu \quad (4.7.10)$$

で与えられる。ここで、 n はキャリア密度、 μ はキャリアがドリフトするときの移動度である。ホール電圧を測定すると R_H が決定し、これを用いて、

$$\mu_H = \sigma / en = \sigma R_H \quad (4.7.11)$$

で表されるホール移動度が計算できる。

ホール効果の測定からキャリア移動度を求める方法で注意すべき重要な点として、この方法で得られる移動度はホール移動度(Hall mobility)と呼ばれるものであり、通常キャリア移動度と呼ばれるドリフト移動度とはわずかに異なるものであることである。両者の関係はキャリア移動度

を決める散乱機構によって変わる。

試料の大きさは各辺の寸法が数 mm から数十 mm が適している。磁束は数 kG、電流は測定される材料によってかなり異なるが、 μA から数十 mA 程度の範囲がよく用いられる。したがって、ホール電圧の大きさは mV ないし V のオーダーになることが多く、比較的測定が容易である。測定に際しては各電極がオーム性になっていることを確認してから行うとよい。オーム性の確認は各組の電極について、ホール測定に用いるのと同程度の電流を流して、電流-電圧特性を測定することで行える。また、磁界が正確に z 方向を向くようにするには、通常磁石が固定されているから、磁界に対し試料を回転させ、最大のホール電圧が生じる方向へ向ければよい。本研究は、後述する van der Pauw 法により測定を行った。

4.7.2 van der Pauw 法

van der Pauw 法は、エピタキシャル層のような薄膜状あるいは薄片状の半導体のホール効果を測定するのに適した方法である。例えば半導体が n 型の薄膜ならば、半絶縁性か p 型基板の上に形成する。

もし基板の伝導形と測定すべき半導体薄膜の伝導形が同じときは、基板を前述のように変える必要がある。そのような組み合わせにしないと測定に用いる電流の一部が基板にも流れ、測定誤差の原因になるからである。またこの方法は、電気的な測定については誤差は小さいが、この方法でキャリア密度を求めるためには、薄膜の厚さが既知であることが必要であるので、膜厚測定の精度も高くないと、誤差の原因となる。

van der Pauw 法は本来任意の形状の試料のホール効果測定に考え出されたものである。したがって、理論としては任意の形状試料に対応できるようになっている。しかし、実際の測定においては測定電圧間があまり不均衡になると誤差を生じやすいので、ある程度均整のとれた形状が好ましい。図 3.2 の(a)は、最も好ましいクローバ型で、(b)は正方形の試料と電極の位置を示す。電極はオーム性のもの 4 個が必要である。クローバ型の試料を作製するには超音波カッターを用いた加工が必要になるので、試料表面を荒らす可能性もあり、(b)の正方形かそれに近い形状でしかも誤差は小さいので、実際にはこのほうが適していると考えられる。

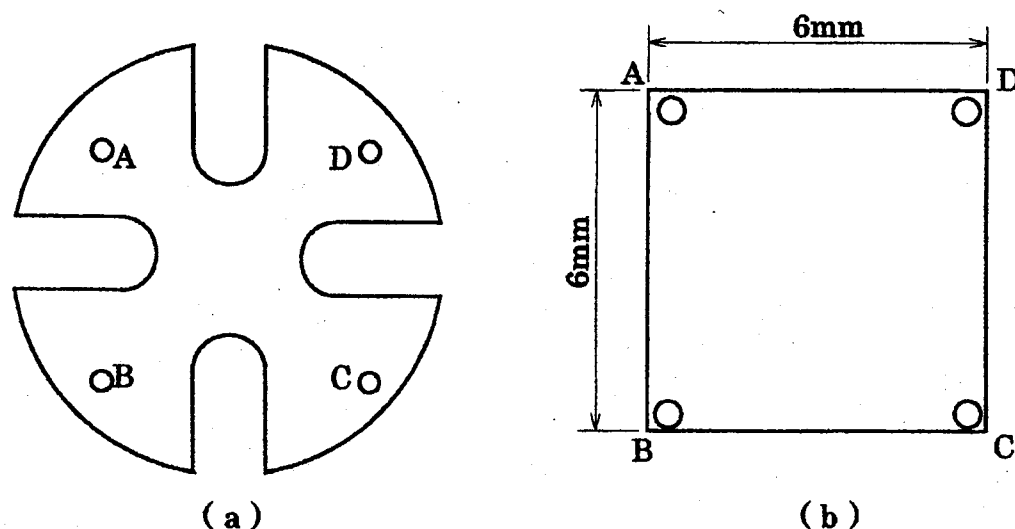


図 3.7.2 van der Pauw 法に用いる試料の形状

電極は理論上は試料の端部に形成することになっているが、エピタキシャル層のような薄膜では端面に形成することが困難であり、また端面ではオーミック性が不完全になりやすいので、実際には端部に近い表面上に形成することになる。試料の大きさに対して電極の大きさが充分小さければ誤差は小さい。

ホール効果の測定に用いる磁石は、磁界をあまり大きくしようとする大型になるとともに電流も大きくなるので、通常数キロガウスの磁界を発生するものである。

電極の配置は図 3.2 (a) に示したようになっているとして、以下に測定の手順を述べる。

まず、磁界を印加しないで、電極 AB 間に電流 I_{AB} を流し、電極 CD 間の電圧 V_{CD} を測定する。このとき抵抗 $R_{AB,CD}$ を次のように定義する。

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (4.7.12)$$

次に、電極 BC 間に電流 I_{BC} を流し、電極 DA 間の電圧 V_{DA} を測定する。上と同様、抵抗 $R_{BC,DA}$ を定義する。

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC} \quad (4.7.13)$$

次に、電極 AC 間に電流 I_{AC} を流し、試料面に垂直に磁束密度 B の磁界を印加する。この時電極 BD 間に生じる電圧を V_{BD} とし、

$$\Delta R_{AC,BD} = V_{BD} / I_{AC} \quad (4.7.14)$$

とすると、抵抗率 ρ 、キャリア密度 n 、キャリア移動度 μ はそれぞれ以下のように与えられる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f \cdot \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (4.7.15)$$

$$n = \frac{B}{e \cdot d \cdot \Delta R_{AC,BD}} \quad (4.7.16)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \cdot \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (4.7.17)$$

ただし、 e は電子の電荷、 d はエピタキシャル層の厚さである。 f はエピタキシャル層や試料の形状、電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数で、 $R_{AB,CD}$ 及び $R_{BC,DA}$ の次のような関数である。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arc} \cosh \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (4.7.18)$$

$$R_{AB,CD} > R_{BC,DA} \quad (4.7.19)$$

f の値は上式を解けば得られる。しかし、この式は解析的には解けず、実際には $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}(=R)$ の関数として計算機を用いて求められた数表を用いるとよい。また $R_{AB,CD}$ と $R_{BC,DA}$ が大きく異なる場合には次の近似式より f が求められる。

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \cdot \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \cdot \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (4.7.20)$$

実際の測定においての f の値は、あらかじめプログラムとして入力されているため計算の必要はない。

4.7.3 測定結果

GaAs 基板上に成長した InGaP 層に対してホール効果測定を行った。測定電極としては、オーミック性のとれる In を用いた。測定試料の作製手順を以下に示す。

- ① 試料を 5mm×5mm の正形状に劈開
- ② アセトン、アセトン、メタノールの順で 5 分間温浴洗浄
- ③ 純水洗浄×3、乾燥 (N₂ブロー)
- ④ In 線を小さく切断して、試料の 4 隅に置いて軽く押しつける。
- ⑤ 窒素雰囲気中で 300℃、5 分間アニールする。

測定装置の概略図を図 4.7.3 に示す。

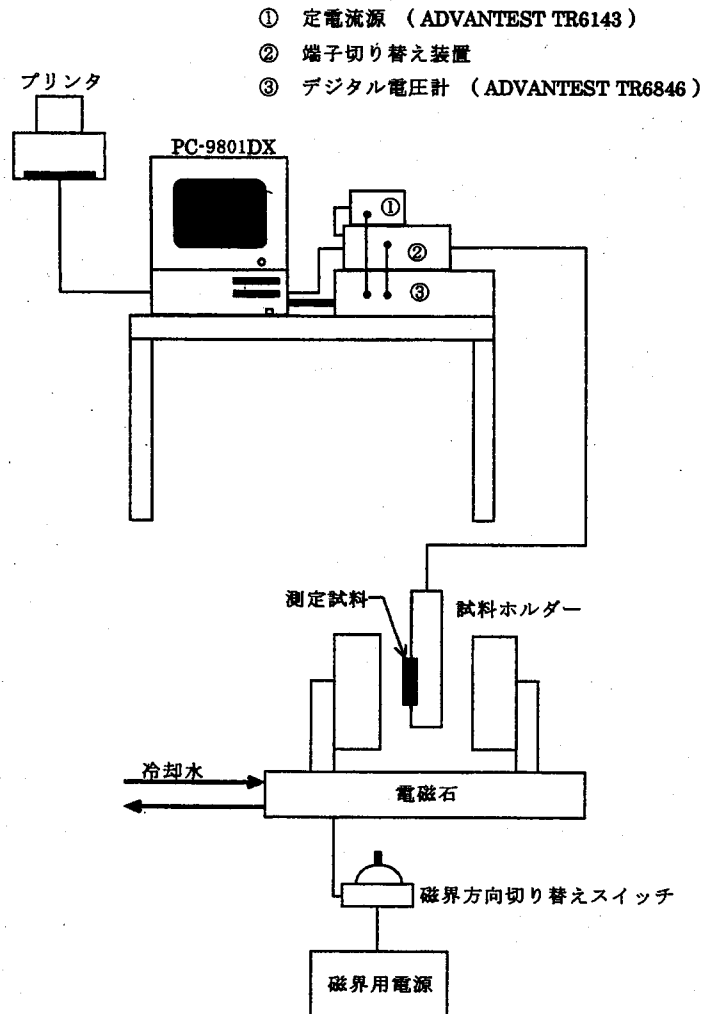


図 4.7.3 ホール効果測定の実験装置図

測定温度 300K、測定電流-0.1mA~0.1mA、磁界 4kG のもとで測定した。図 4.7.4 に成長温度によるキャリア濃度の変化を示す。図より成長温度が高いサンプルほどキャリア濃度が高い値を示しているのがわかる。これは成長温度が上昇するにつれ、Ga または In のサイトに原料内に不純物として混入している Si が結晶内に取り込まれやすくなり、取り込まれた Si がドナーイオンになり、キャリア濃度を増加させていると考えられる。また C 原子は V 族原子のサイトに入り^[10]、アクセプタになるが、本研究では V/III 比を高くしているため、V 族原子の空孔が少なく C 原子が入り難くなっているためノンドープ状態で n 型を示していると考えられる^[11]。また通常キャリア濃度が高いサンプルほど移動度が低くなるが、850℃のサンプルはキャリア濃度が高いにも

かかわらず、移動度も高く成長条件としては最適とおもわれる。しかしノドープ状態でキャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ と高いため、デバイス作製時に問題が発生する恐れがある。

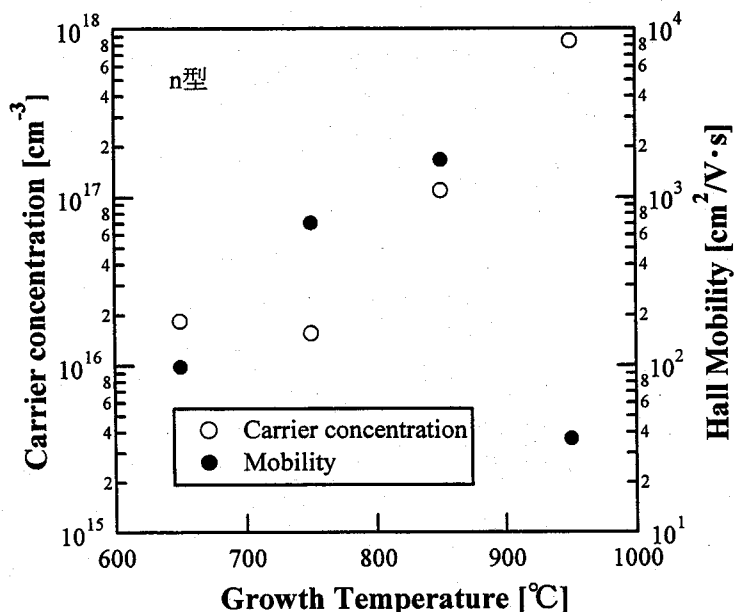


図 4.7.4 成長温度によるキャリア濃度の変化

次にV/Ⅲ比によるキャリア濃度の変化を図 4.7.5 に示す。成長温度 850°C のもとⅢ族原料の流量を一定にし、V/Ⅲ比を変化させた。図よりV/Ⅲ比を増加させるとキャリア濃度が増加することがわかる。デバイス作製上、低いキャリア濃度が必要なため、V/Ⅲ比をできるだけ低くして成長を行う方が良いと思われる。また移動度はV/Ⅲ=100のサンプルで約 2000[cm²/V·s]が得られており、これは他の研究結果とほぼ同程度の値を得られている。

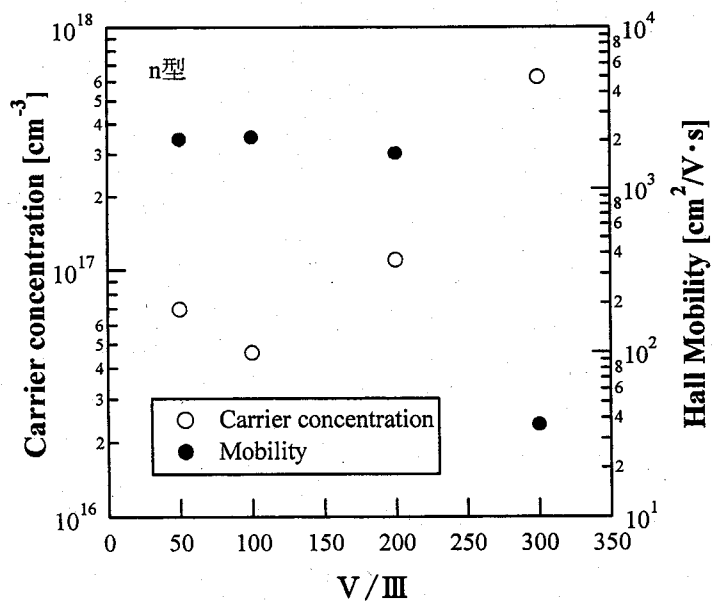


図 4.7.5 V/Ⅲ比によるキャリア濃度の変化

参考文献

- [1] Yoshino, J., Iwamoto, T., Kukimoto, H. : Organometallic vapor phase epitaxial growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($x \sim 0.5$) on GaAs, Jap. J. Appl. Phys., 20 : L290-L292, (1981).
- [2] J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto : J. Crystal Growth 55, 74 (1981).
- [3] Y.S. Chun et al. : J. Appl. Phys., 81, 7778-7786 (1997).
- [4] Y. Komatsu et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. 5425-5430 (1997).
- [5] 鈴木孝之 : MOCVD 法による Si 基板上の GaP の成長機構と結晶性に関する研究、名古屋工業大学博士論文(1992)
- [6] Sarah R. Kurt, J.M. Olson, and A. Kibbler, : Appl. Phys. Lett. 57 (18), 29 October (1990)
- [7] 鈴木、日野、五明、西田、 : MOCVD 法による InGaP 及び AlGaAs/InGaP-DH 構造の成長、昭和 57 年秋季第 43 回応用物理学会学術講演予稿集、28 P-Z-16 : 539, (1982)
- [8] Hino, I., Suzuki, T.: MOCVD growth of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ and double heterostructures for visible light lasers, International Conf. Metalorganic Chemical Vapour Deposition-III (ICMOVPE-II) to be published in J. Crystal Growth.
- [9] 河東田 隆 : 半導体評価技術、産業図書 (1991)
- [10] Ito, S. et al. : J. Electrochem. Soc., 120 : 1419, (1973).
- [11] 関保夫 : 半導体研究 9 : 223、工業調査会、(1973)
- [12] S.F. Toon, K.W. Mah, H.Q. Zheng, P.H. Zhang : Journal of Crystal Growth 208 (2000) 197-204

第5章 InGaP を用いた太陽電池の特性評価

5.1 はじめに

GaAs を始めとする III-V 族化合物半導体は高効率期待できる太陽電池として盛んに研究されている。中でも本研究の最終目標であるタンデム型太陽電池は単一型太陽電池では実現できない超高効率を達成できる可能性を秘めている。本研究でも GaAs/Si タンデム型太陽電池において変換効率 22.1% (AM0) を記録しており^[1]、更なる高効率化が急務とされている。本章では、前章で検討した GaAs 基板上 InGaP の成長条件を踏まえ、InGaP を用いて太陽電池の作製を行い、特性を評価する。

5.2 GaAs 太陽電池作製プロセス

第3章で述べた MOCVD 装置にて、太陽電池構造の薄膜を成長し、太陽電池を作製した。実際に太陽電池にするには、成長したサンプルに電極を形成するプロセスが必要になる。本節では太陽電池プロセスについて述べる。図 5.2.1 に太陽電池作製手順のフローチャートを示す。

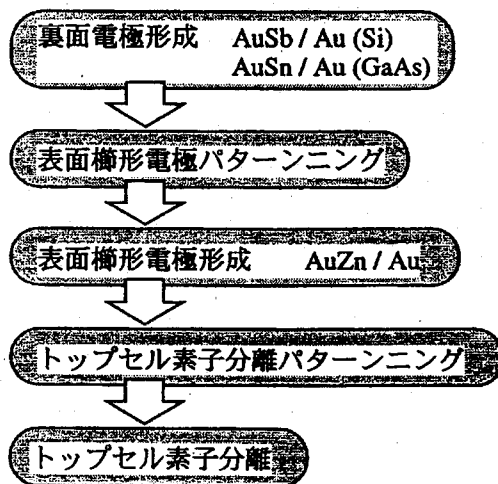


図 5.2.1 太陽電池作製フローチャート

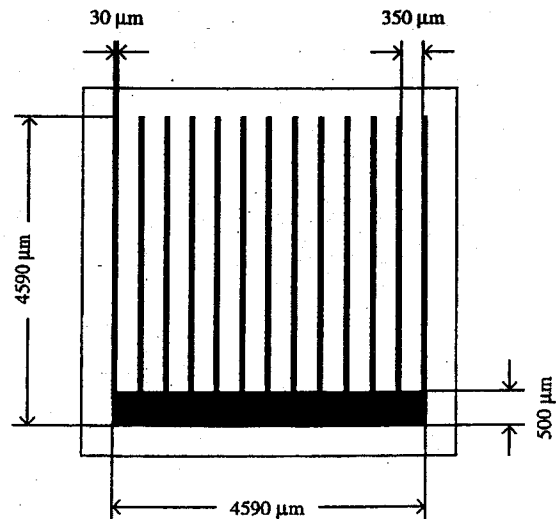


図 5.2.2 表面櫛形電極パターン

① 裏面電極形成

n-GaAs 基板と良質なオーミック接触を得るためには、AuSb/Au を電極材料として用い、裏面全体に電極を蒸着により形成する。その後、接触抵抗低減を図るため、窒素雰囲気中で 380°C、30 秒間アニール処理を施した。

② 表面櫛形電極パターンニング

フォトリソグラフィ技術により、図 5.2.2 に示すような表面櫛形電極パターンをサンプル表面へパターン転写する。

③ 表面櫛形電極形成

電極材料として AuZn/Au をパターンニングされた表面に蒸着することにより櫛形電極を形成する。

④ トップセル素子分離パターンニング

太陽電池を 1セル 5mm×5mm の素子の大きさにするためにフォトリソグラフィ技術により、素子分離パターンを表面にパターン転写する。

⑤ トップセル素子分離

素子分離パターンニングされたサンプルを、塩酸によるエッチングでトップセルの素子分離を行う。

5.3 InGaP を window 層に用いた GaAs 太陽電池の特性評価

5.3.1 window 層について

従来本研究室では、GaAs 太陽電池の window 層（窓層）に $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ を用いてきた^[2]。しかし AlGaAs には Al の酸化による品質劣化などの欠点があり、太陽電池の特性を悪化させる原因となる。そこで本研究では AlGaAs にかわる window 層として InGaP を用いた。太陽電池における window 層の役割はエミッタ層よりも大きい禁制帯幅を持つ物質を太陽電池表面に形成することにより、その障壁で少数キャリアを pn 接合へと導き、表面再結合速度を減少させるものである。したがって window 層に用いる材料によって表面再結合速度は大きく変化し、それに伴い変換効率も左右される。本研究室で作製されている AlGaAs/GaAs 界面の再結合速度は 3.6×10^3 [cm/s] であり^[3]、これを現在報告されている $In_{0.5}Ga_{0.5}P/GaAs$ の界面再結合速度 1.5 [cm/s]^[4]まで低減させることができれば Si 基板上 GaAs 太陽電池の高効率化につながる。本研究では GaAs 基板上に window 層を用いて GaAs 太陽電池を作製し、その特性を評価した。図 5.3.1 に InGaP を window 層に用いた GaAs 太陽電池の構造図を示す。

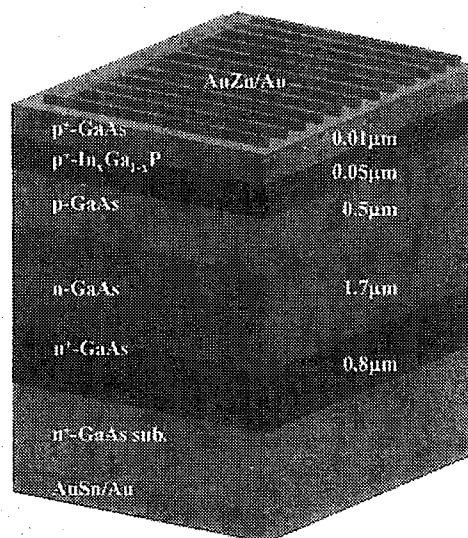


図 5.3.1 InGaP を window 層に用いた GaAs 太陽電池の構造

5.3.2 太陽電池の特性評価

前章における InGaP 結晶成長の最適化の結果、成長温度 850°C 及び 750°C が良い結果が得られ

ているため、共に $V/III=100$ で window 層を作製した。図 5.3.2 に光照射時の I-V 特性を示し、表 5.3.1 に諸特性を示す。

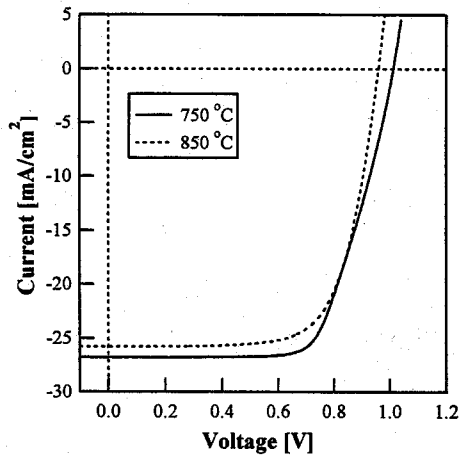


表 5.3.1 InGaP 層の成長温度による諸特性の違い

Temperature [°C]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [%]	η [%]
750°C	26.8	1.01	69.7	13.9
850°C	25.7	0.987	70.3	13.2

図 5.3.2 光照射時の I-V 特性 (成長温度)

前章でも述べたように、850°Cで成長した InGaP 層のほうが 750°Cで成長した InGaP 層よりも表面状態が良く、特性が上回ると予想していたが、750°Cで window 層を作成した GaAs 太陽電池の方が全ての特性において良い結果が得られた。この原因として、3 つのことが考えられる。1 つ目は、InGaP window 層を作成する際に成長温度を 850°Cに上昇される過程で GaAs 太陽電池中のドーパントが拡散し、キャリア濃度分布が変化してしまうことが考えられる。GaAs 層の成長は 750°Cで行っているため window 層作製時にそれより高温にすることにより、何らかの影響がでてしまう可能性はある。2 つ目は InGaP を p 型にドーピングさせる際、DEZ をドーパントとして 20[ccm]流しているが、850°C成長の時のみサンプルの下流側が白く曇ってしまい、これにより良質な p⁺InGaP 層が得られていないことが考えられる。3 つ目として、本研究では表面状態を重要視して 850°Cを最適と考えてきたが、PL 測定では 750°Cのサンプルの発光強度がより強く結晶性が良い可能性があることが考えられる。

次に成長温度を 750°Cに固定し、 V/III 比を変化させ、window 層を作製した。図 5.3.3 に光照射時の I-V 特性、表 5.3.2 に太陽電池の諸特性を示す。

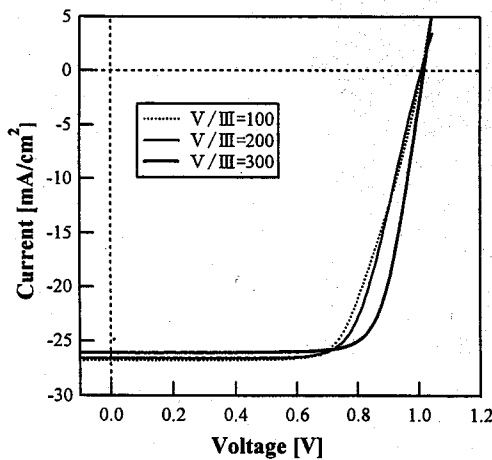
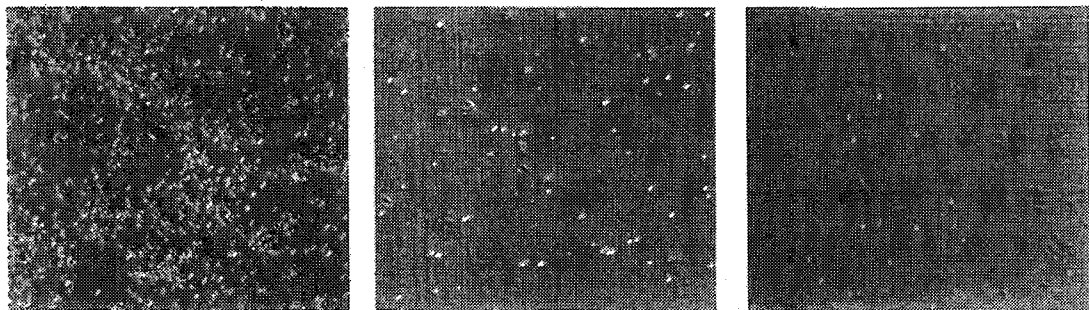


表 5.3.2 V/III 比による諸特性の違い

V/III	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [%]	η [%]
100	26.8	1.01	69.7	13.9
200	26.6	1.00	72.7	14.3
300	26.1	1.01	78.6	15.3

図 5.3.3 光照射時の I-V 特性 (V/III)

V/Ⅲ比が増加するに従い、Fill Factor が良くなり、効率も改善している。750℃におけるV/Ⅲ比による InGaP 層への影響は本研究で詳しく述べてはいないが、図 5.3.4 に示すように明らかに V/Ⅲ比を増加させたほうが表面状態が良く、表面欠陥が減少していることがわかる。



(a) V/Ⅲ=100

(b) V/Ⅲ=200

(c) V/Ⅲ=300

図 5.3.4 V/Ⅲ比による表面モフォロジーの変化 (成長温度 750℃)

また V/Ⅲ=300 のサンプルの J_{sc} が他に比べ減少しているのは、window 層の膜厚が 44[nm]から 50[nm]に増加させたために光の吸収が起きたことが原因と考えられる。V/Ⅲ=300 の結果から得られた変換効率は図 5.3.5 及び表 5.3.3 に示すように、現在まで本研究室で作製されていた AlGaAs window 層を用いた GaAs 太陽電池の変換効率とほぼ同じ結果が得られている。

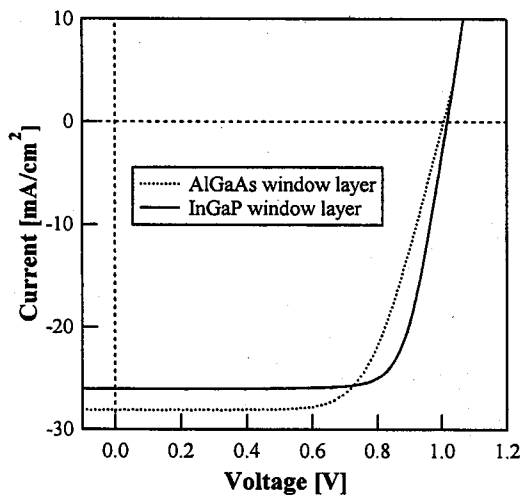


表 5.3.3 window 層の材料による諸特性の変化

W.L.	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
AlGaAs	28.1	1.00	73.1	15.2
InGaP	26.1	1.01	78.6	15.3

図 5.3.5 照射時の I-V 特性 (AlGaAs-InGaP)

特に大きく変化しているのは Fill Factor であり、InGaP を用いることにより直列抵抗が減少し Fill Factor が改善されたと思われる。また J_{sc} の減少は InGaP window 層の膜厚を最適化することにより改善されると考えられる。これらの結果より InGaP 層は十分に window 層として働いていることがわかる。

5.4 InGaP 太陽電池の試作

本研究の最終目標は 3 接合タンデム型太陽電池であり、そのトップセルに用いる InGaP 太陽電池の品質が大きく効率を左右するといえる。そこで本研究では常圧型 MOCVD を用いて初めて

InGaP 太陽電池の作製を行った。図 5.4.1 に InGaP 太陽電池の構造図を示す。

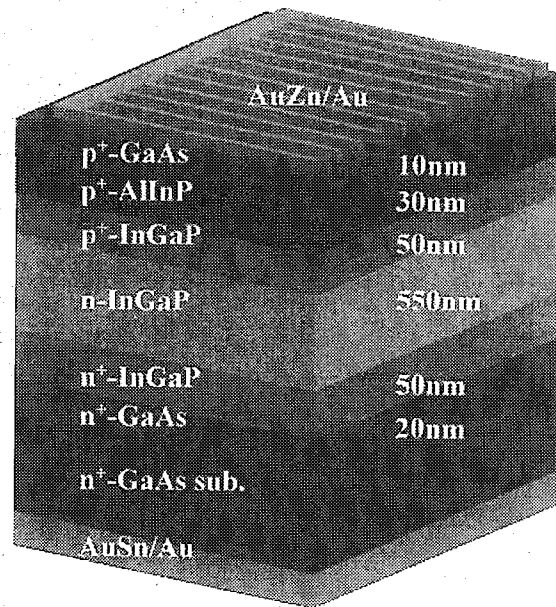


図 5.4.1 InGaP 太陽電池の構造図

図には AlInP window 層を加えた構造を示したが、本研究では InGaP の pn の評価も行うため window 層を除いた InGaP 太陽電池も作製し検討した。図 5.4.2 に InGaP 太陽電池の暗電流特性、図 5.4.3 に光照射時 I-V 特性を示す。また諸特性を表 5.4.1 に示す。

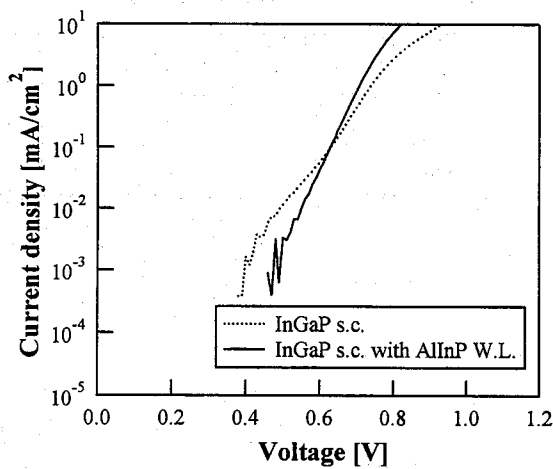


図 5.4.2 暗電流特性

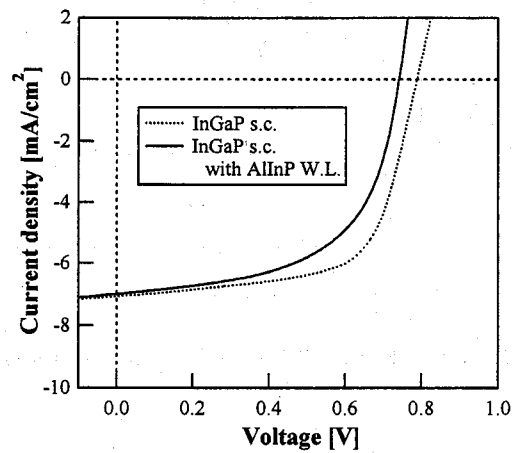


図 5.4.3 光照射時 I-V 特性

表 5.4.1 InGaP 太陽電池の諸特性

	n 値	I_0 [mA/cm ²]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
InGaP s.c.	2.10	1.01×10^{-6}	7.11	0.783	66.8	2.7
InGaP s.c. with AlInP	1.32	1.07×10^{-9}	7.01	0.737	58.1	2.2

どちらの変換効率も2~3%程度と低い値を示している。特に AlInP window 層を用いた太陽電池は AlInP の成長条件を確立していないため、Fill Factor の低下が著しい。また InGaP 太陽電池の開放電圧 Voc は通常 1V 以上^[5]であり、今回作製した太陽電池はいずれも大きく下回っている。今後、詳しくドーピング特性を検討し、InGaP 結晶の品質を向上させる必要がある。

参考文献

- [1] T.Shiraishi, T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, Dig. 9th Int.PVSEC, (Miyazaki, Japan, 1996), 407
- [2] 吾妻豊：タンデム型太陽電池の高効率化に関する研究、名古屋工業大学修士論文（1994）
- [3] 小川隆司：PH₃/H₂プラズマ処理による Si 基板上 GaAs 系太陽電池の高効率化に関する研究、名古屋工業大学修士論文（2001）
- [4] S.R.Kurtz, J.M.Olson and A.E.Kibbler, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 138 (1990)
- [5] 高本達也：InGaP/GaAs タンデム構造太陽電池の高効率化とその物性に関する研究、豊田工業大学博士学位論文

第6章 総括

本研究は Si 基板上 3 接合タンデム型太陽電池に向け、GaAs 基板上に良質な InGaP 結晶を得ることを目標に行ってきた。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

- ① GaAs 基板上に InGaP がエピタキシャル成長しているのが確認できたとともに、成長レートは成長温度及び V/III 比の変化にあまり影響を受けず約 $0.044[\mu\text{m}/\text{min}]$ であることが確認できた。
- ② 成長温度 850°C において InGaP の表面モフォロジーは面分布も無く鏡面が得られ、X 線ロックアップカーブ及び PL 測定の結果、V/III=100 が最も結晶性が良いことが確認できた。
- ③ 成長温度 750°C において InGaP の表面モフォロジーは V/III 比の増加とともに改善されていくことが確認できた。
- ④ InGaP 層はノンドープ状態での成長温度が高いほどキャリア濃度が高く、V/III 比が増加するほどキャリア濃度が高くなる傾向があることを確認でき、成長温度 850°C 、V/III=100 においてキャリア濃度 $4.63 \times 10^{16}[\text{cm}^{-3}]$ 、移動度 $2100[\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ が得られた。
- ⑤ DXRD 測定の結果、InGaP 成長時における気相組成-固相組成の相対偏析係数は $K=0.67$ とわかり、固相組成 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ を得るためには、III 族原料を [TMI]:[TMG]=0.59:0.41 の気相比で供給することが確かめられた。
- ⑥ InGaP 層を GaAs 太陽電池の window 層に用いた場合、成長温度は 750°C の方が良い結果が得られた。
- ⑦ 成長温度 750°C で InGaP window 層を成長させた場合、V/III 比の増加とともに変換効率は改善され、V/III=300 において変換効率 15.3% が達成され、これは従来本研究室で作製されていた AlGaAs window 層を用いた GaAs 太陽電池とほぼ同程度の結果が得られた。
- ⑧ 3 接合タンデム型太陽電池の作製に向け、GaAs 基板上 InGaP 太陽電池を作製し、変換効率 2.7% が得られた。