

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05998

研究課題名(和文) GaAs/Siモノリシック型太陽電池を目指した新規 III-VI 族バッファ層の研究

研究課題名(英文) Study of novel III-VI buffer layer for GaAs/Si monolithic solar cells

研究代表者

小島 信晃 (KOJIMA, NOBUAKI)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70281491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Si 基板上に高品質なGaAsを成膜するための新規III-VI族バッファ層として、層状In₂Se₃をGaAs(111)基板、およびSi(111)基板上で成膜した。微傾斜基板の使用により、双晶形成が抑制された。層状In₂Se₃上にGaAsを成膜し、エピタキシャル成長を確認したが、GaAsは島状成長し、双晶が発生した。さらに、層状In₂Se₃の劈開性を利用して、成膜したGaAs層の薄層剥離に成功した。

研究成果の概要(英文)：Layer structured In₂Se₃ was grown on GaAs(111) and Si(111) as a novel buffer layer for high quality GaAs growth on Si. The twin crystal formation can be suppressed by use of a vicinal substrate. The GaAs layer can be grown epitaxially on the layer structured In₂Se₃, though the GaAs layer shows island growth and twin crystal formation. In addition, we successfully demonstrated the peeling off of the epitaxial GaAs layer from the substrate by the cleavage of the layer structured In₂Se₃.

研究分野：半導体材料

キーワード：化合物半導体 層状化合物 エピタキシャル成長 結晶成長 分子線エピタキシー エピタキシャルリフトオフ X線回折 結晶欠陥

1. 研究開始当初の背景

III-V 族化合物半導体による多接合構造太陽電池は、全ての太陽電池の中で光電変換効率が最も高く、46.5%の変換効率が記録されている。しかし、これらの高効率多接合構造太陽電池では、成膜時の基板として GaAs や Ge が使われており、コストが高い要因の一つとなっている。そこで、安価で汎用に使われている Si を基板として用いることや、基板上に結晶成長した太陽電池層を剥離 (エピタキシャルリフトオフ (ELO)) して別な支持基板に転写することでコスト低減をはかることが期待されている。Si 基板を用いた III-V 族化合物/Si モノリシック型の太陽電池は、GaAs/Si の組み合わせを中心に、従来から数多くの研究が行われてきた。しかし、GaAs と Si との間の格子ミスマッチや熱膨張係数差などの問題のため、実用化に必要な高品質な GaAs/Si 太陽電池は未だに実現していない。

そこで我々は、独自の新構造として、Si と GaAs との間に、III-VI 族層状化合物のバッファ層を挿入することを検討してきた。III-VI 族化合物の $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ は、In と Ga の組成比により異なる結晶構造をもち、 Ga_2Se_3 では Ga 空孔が一行に規則配列した欠損性閃亜鉛構造となるのに対して、 In_2Se_3 では閃亜鉛構造の(111)面に沿ってファンデルワールス結合層が規則的に入った2次元層状化合物となる。層状構造を持った $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ を GaAs/Si 界面のバッファ層に用いることにより、GaAs と Si との間の格子ミスマッチや熱膨張係数差により生じる歪を、ファンデルワールス面で有効に緩和することが期待できる。

また、層状化合物の劈開性を利用して、成膜した III-V 族化合物層をメカニカルに薄層剥離して、支持基板に転写することが可能である。この場合、成膜に使用する Si 基板は再利用することができ、III-V 族化合物太陽電池の大幅なコスト低減が可能である。

しかし、層状 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ のエピタキシャル成長は、これまでの研究例が少ない材料系であり、その成膜条件、格子定数とバンドギャップの相関関係など、多くが未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、層状 In_2Se_3 、および In_2Se_3 上 GaAs の成膜条件を確立すること、 In_2Se_3 膜における双晶の評価と抑制を目的に研究を行った。なお、研究開始当初は、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ 系の格子定数とバンドギャップの相関関係、結晶構造の In 組成依存性を明らかにすることも目的にしていたが、研究の進展にともない、 In_2Se_3 膜における双晶の抑制が重要であることが明らかになったため、双晶の課題を中心に研究を進めた。

3. 研究の方法

In_2Se_3 の成膜には、分子線エピタキシー

(MBE)法を用いた。基板には、GaAs(111)B 基板、GaAs(111)B 微傾斜基板 ([1-12]方向に 2° オフ)、Si(111)基板、Si(111)微傾斜基板 ([1-12]方向に 4° オフ)を用いた。微傾斜基板では、基板表面の原子ステップにより、ステップフロー成長を促進し、双晶形成を抑制することが期待できる。作製した In_2Se_3 薄膜試料は、X線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、ラマン散乱分光測定により評価した。

4. 研究成果

GaAs(111)B 基板 (just 基板、微傾斜基板) 上に成膜した In_2Se_3 膜の X 線回折測定 (ω - 2θ スキャン) の結果を図 1 に示す。just 基板、微傾斜基板ともに、基板温度 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、VI 族元素 (Se) と III 族元素 (In) の原料供給比 (VI/III 比) が 150 程度で、層状構造 (α 型) の In_2Se_3 膜が成膜できることが確認できた。いずれも、 In_2Se_3 膜のファンデルワールス面は基板表面の(111)面に平行方向に配向して成膜した。一方、層状構造 α - In_2Se_3 以外にも、欠損性ウルツ鉱構造の γ 型 In_2Se_3 のピークが僅かに検出されたことから、異相である γ - In_2Se_3 の分布を、ラマン散乱分光のマッピング測定により調べた (図 2)。その結果、

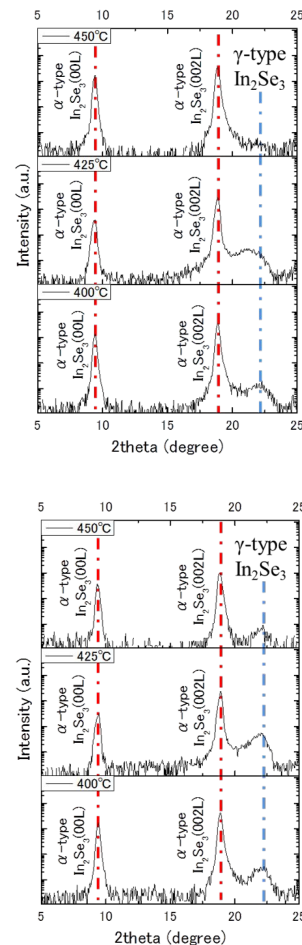


図 1 GaAs(111)B 基板上に成膜した In_2Se_3 膜の X 線回折測定 (ω - 2θ スキャン) 結果 (上: just 基板、下: 微傾斜基板)

微傾斜基板の方が、 γ - In_2Se_3 の形成領域が減少していることが分かった。

次に、 In_2Se_3 のエピタキシャル成膜の確認、およびファンデルワールス面内で 180° 回転した双晶形成の有無を、X 線回折の極点図測定により調べた。極点図測定では、ある特定の結晶面が、基板上でどの方向を向いているかを調べることができる。測定に用いる結晶面は、 $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 0\ 17)$ 面とした。 $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 0\ 17)$ 面は、ファンデルワールス面に垂直な方向 (In_2Se_3 の $[001]$ 方向、GaAs の $[111]$ 方向) を回転軸にして、3 回対称性を有する。図 3 に測定結果を示す。just 基板上では、 $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 0\ 17)$ 回折ピークは基板の $[11-2]$ 方向、および $[-1-12]$ 方向にほぼ等しい強度で観測され、6 回対称性を示した。一方、微傾斜基板上では、 $[11-2]$ 方向の回折ピークの強度に比べて、 $[-1-12]$ 方向の回折ピークの強度は僅かにしか観測されなかった。このことは、両基板上で In_2Se_3 はエピタキシャル成長していることが確認できたものの、just 基板上では、双晶ド

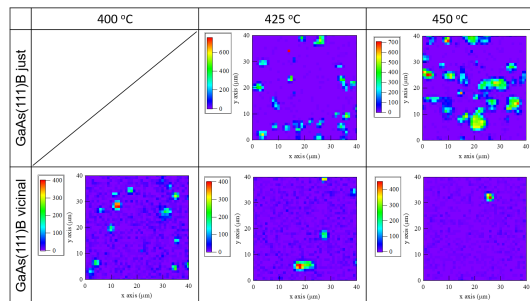


図 2 ラマン散乱スペクトルにおける γ - In_2Se_3 の 147cm^{-1} ピーク強度の 2 次元空間マッピング

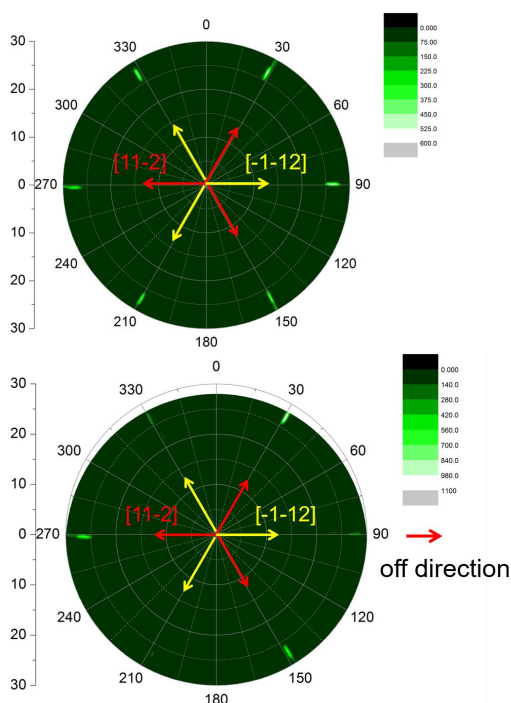


図 3 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ における $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 0\ 17)$ 面の XRD 極点図 (上: just 基板、下: 微傾斜基板)

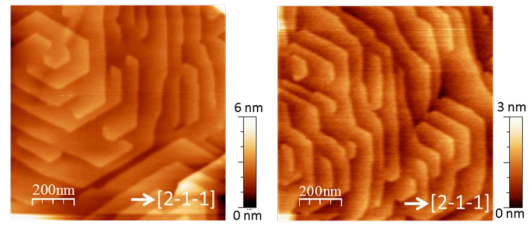


図 4 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ の表面 AFM 像 (左: just 基板、右: 微傾斜基板)

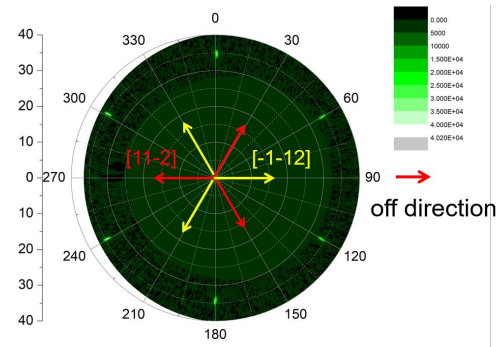


図 5 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$ 微傾斜基板における $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 1\ 21)$ 面の XRD 極点図

メインがほぼ同じ割合で形成されたダブルドメイン構造になっていること、微傾斜基板を用いることにより、双晶ドメインの形成を抑制できることを示している。また、このことは、双晶ドメインは In_2Se_3 膜の成膜中に形成されるのではなく、成膜初期の基板界面で形成されることを意味している。

成膜した In_2Se_3 膜の表面モフォロジーを AFM 観察した結果を図 4 に示す。Just 基板上では、 In_2Se_3 がスパイラル成長しているのに対して、微傾斜基板上では、ステップフローで成長していることが分かる。微傾斜基板において、異相の形成、および双晶ドメインの形成が抑制された上記の結果は、この成長モードの違いによるものと考えられる。

GaAs 基板上での層状構造 α - In_2Se_3 の成膜条件がほぼ確立できたことから、次に Si 基板上 In_2Se_3 の成膜を試みた。基板に $\text{Si}(111)$ 微傾斜を用いて成膜した In_2Se_3 膜の X 線回折の極点図測定の結果を図 5 に示す。測定に用いる結晶面は、 $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 1\ 21)$ 面とした。 $\text{In}_2\text{Se}_3(1\ 1\ 21)$ 面は、ファンデルワールス面に垂直な方向 (In_2Se_3 の $[001]$ 方向、GaAs の $[111]$ 方向) を回転軸にして、6 回対称性を有する結晶面であるため、双晶ドメインの評価はできなかったが、 $\text{Si}(111)$ 基板上でも、 In_2Se_3 がエピタキシャル成長していることを確認できた。

そこでさらに、Si 基板上に成膜した In_2Se_3 上に GaAs の成膜を試みた。GaAs の最適な成膜温度は 550°C 程度であるが、 In_2Se_3 が高温で安定な γ - In_2Se_3 に構造変化する可能性を避けるため、層状構造 α - In_2Se_3 の成膜温度に等しい 450°C で GaAs を成膜した。この試料の X 線回折の極点図測定の結果を図 6 に示す。測定に用いる結晶面は、GaAs(331)面とした。

GaAs(331)面は、GaAs の[111]方向を回転軸にして、3回対称性を有する結晶面である。測定結果は6回対称性を示しており、 In_2Se_3 上に成膜したGaAsは双晶ドメインがほぼ同じ割合で形成されたダブルドメイン構造になっていることが示された。この膜の表面モフォロジーをSEM観察した結果を図7に示す。 In_2Se_3 上に成膜したGaAsは島状成長していることが分かる。この結果から、 In_2Se_3 上で高品質なGaAs膜を得るには、成膜条件の最適化とともに、2段階成長などの成膜方法の検討が必要であることが示された。

In_2Se_3 上でGaAs膜はダブルドメイン構造となったものの、エピタキシャル成長は確認できたことから、層状化合物の劈開性を利用して、成膜したGaAs層の薄層剥離(エピタキシャルリフトオフ)を試みた。基板裏側を

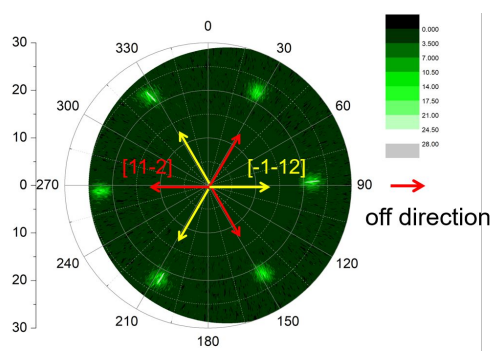


図6 GaAs/ In_2Se_3 /Si(111)微傾斜基板におけるGaAs(331)面のXRD極点図

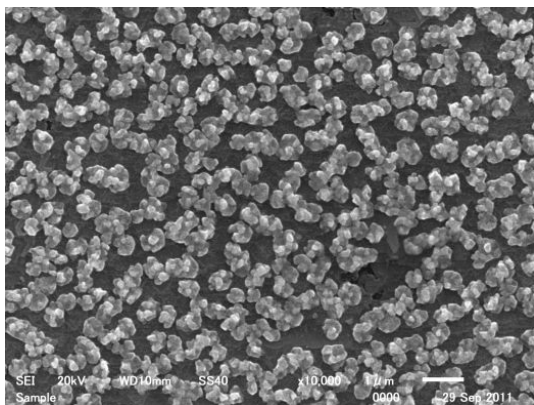


図7 GaAs/ In_2Se_3 /Si(111)微傾斜基板の表面SEM像

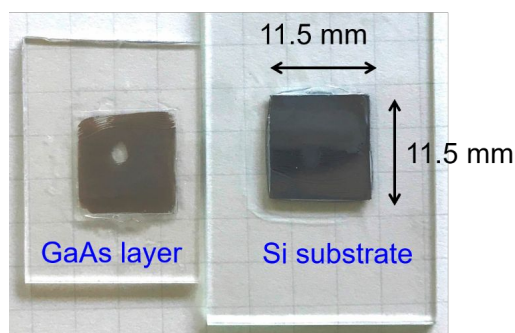


図8 GaAs/ In_2Se_3 /Si(111)試料のGaAs層を In_2Se_3 界面で薄層剥離

ガラス基板に、GaAs膜表面をアクリル基板にそれぞれ接着剤で貼り付け、手で引き剥がすことにより、 In_2Se_3 界面での薄層剥離に成功した(図8)。本手法は、従来のウェットエッチングでのGaAs層の薄層剥離法に比較して、簡便・安価に薄層剥離を実現できることから、化合物半導体デバイス的大幅な低コスト化やフレキシブル・エレクトロニクスへの展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Nobuaki Kojima, Li Wang, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, “Novel Epitaxial GaAs Lift-Off Approach via van der Waals Interface in In_2Se_3 Buffer Layer”, Proceedings of the 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2017) pp.1295-1297, DOI:10.4229/EUPVSEC20172017-4CV.4.28, 査読無し.

〔学会発表〕(計2件)

Nobuaki Kojima, Li Wang, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, “Single Domain Growth of Layered In_2Se_3 on Si(111) as an Intermediate Buffer Layer in GaAs on Si”, The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27) (国際学会), (2017).

Nobuaki Kojima, Li Wang, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, “Novel Epitaxial GaAs Lift-Off Approach via van der Waals Interface in In_2Se_3 Buffer Layer”, 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2017) (国際学会), (2017).

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

小島 信晃 (KOJIMA NOBUAKI)

豊田工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70281491