

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21007

研究課題名(和文)原子状水素を用いた希釈窒化物混晶への水素修飾とN-H結合の制御

研究課題名(英文)H-induced modification of dilute nitride semiconductors and control of N-H atomic bonds

研究代表者

宮下 直也(Miyashita, Naoya)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任助教

研究者番号：20770788

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)：希釈窒化物半導体GaInNAsの有機金属気相成長(MOCVD)時の重要な課題の一つである水素原子混入に起因した半導体物性変調効果について、炭素等の他の外因不純物の影響から切り分け、実験的側面から様々な知見を得た。水素付加によるGaInNAs太陽電池特性の劣化はキャリア密度上昇、および新たに生成される深準位欠陥に起因するものであり、水素原子を脱離させることにより特性の改善が可能であることを示した。この結果は、GaInNAsデバイスの高品質化に向けた重要な知見といえる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen-related modification of semiconductor properties for MOCVD-grown GaInNAs is one of the important issues for device application. We have proposed a novel approach to incorporate hydrogen into GaInNAs materials to investigate the property modification with no need to consider the unintentional incorporation of impurities such as carbon. We clarified that the hydrogen incorporation induced an increase in unintentional carrier concentration together with generation of defects, which significantly degraded the GaInNAs solar cell performance. Furthermore, we demonstrated that an annealing at nitrogen ambient can remove the hydrogen and resulted in decreases in the carrier concentration and defects. It is thought that the present results will bring an important direction for future development of the GaInNAs devices in the mass-production MOCVD.

研究分野：半導体工学、結晶成長、半導体デバイス

キーワード：III-V semiconductor Dilute nitride Hydrogen modification Solar cell

1. 研究開始当初の背景

希釈窒化物半導体に分類される GaInNAs は GaAs よりも狭いバンドギャップエネルギー領域において GaAs 基板上に無歪みないし低歪みに製膜することが可能である。そのため 4 接合太陽電池の 1.0eV サブセル材料や、GaAs 基板上に作製可能な通信波長帯レーザー材料として適用することにより、デバイスの高性能化・高信頼性化・低コスト化につながる有望な材料として、エネルギー、通信分野において実用化技術の確立が期待されている。しかし、有機金属気相成長法 (MOCVD, MOVPE) をはじめとした結晶成長法では、有機金属およびハイドライド系ガスソースの熱分解過程で生成される不純物 (C, H 等) 混入が GaInNAs の高品質化への障害となっている。理論的には、N および H 原子が結合した N-H ボンドの形成に由来した GaInNAs 物性の変調効果が理論的に指摘されている一方、実験面では C アクセプタの混入が N-H ボンドによる変調効果との切り分けを困難にしており、これまでに詳細な議論が十分なされていなかった。

研究代表者は所属研究室においてこれまでに分子線エピタキシー (MBE) を用いて不純物混入の著しく少ない GaInNAs 結晶成長技術を確立しており、高水準の GaInNAs 1.0 eV 帯太陽電池を報告している。これまでの研究活動の中で、この GaInNAs 結晶に対し MOCVD 中の製膜プロセスに起因して水素が添加される現象を見出した。そのメカニズムを明らかにすることが本研究課題の出発点となっている。本研究課題で提案する手法は、この GaInNAs 結晶に対して、後天的に水素修飾処理を施すことにより、N-H 結合形成による物性変調メカニズムに関する知見を実験的側面から得ることが可能となる点において学術的な意義が大きいと考える。

2. 研究の目的

本研究課題では、研究代表者らがこれまでに開発した不純物混入の少ない高品質 GaInNAs 結晶薄膜に対して後天的に水素修飾処理を施すことにより、N-H ボンド形成に起因した半導体物性変調効果を、他の外因不純物の影響と切り分けて実験的に評価することを目的とした。また、アニール処理により、付加された H 原子の脱離過程についても検討を行い、N-H ボンドに起因する物性変調メカニズムの解明を目指すとともに、デバイス特性との相関についても議論した。

3. 研究の方法

GaInNAs 結晶薄膜試料は RF プラズマ支援 MBE 法により製膜した。GaInNAs 層成長時にはアンチモンをサーファクタントとして導入した。試料への水素修飾処理は MOCVD 装置を用い、アルシンおよび水素キャリアガスの雰囲気下で熱処理を施すことにより行った。また、水素脱離のためのアニールは、

急速アニール装置 (RTA) により窒素雰囲気下で行った。

一連の試料は、MBE 法で製膜した同一の GaInNAs 薄膜ウェハを劈開することにより複数枚のチップ状試料を用意した後、異なる条件で処理することにより作製した。

4. 研究成果

(1) GaInNAs 試料への水素修飾条件の検討のため、アルシン雰囲気下でのアニール温度を 700, 750, 850°C と変化させ、その時に付加された H 原子濃度を 2 次イオン質量分析 (SIMS) により測定した。アニール前 (as-grown) を含む各試料の SIMS 深さプロファイルを図 1 に示す。As-grown 試料に対して、アニール処理を施した試料では顕著な H 濃度の上昇が見られた。また、H 原子は GaInNAs 層に選択的に取り込まれていることから、N 原子の存在によって GaInNAs 層中に残留したことが示唆される。H 原子はアルシンの熱分解反応によって生成した原子状水素が GaInNAs 試料に浸透し結晶中に取り込まれたと考えるのが合理的である。各温度でのプロファイル形状の違いについては、アルシンの熱分解効率、および試料表面での原子状水素の吸着・脱離の熱平衡によって説明できる。また、C 原子についても SIMS 分析を行ったが、アニール前後における濃度の変化は見られず、いずれも検出限界 ($\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 以下であった。このことから、本研究においては C 原子の影響については無視できると考えられる。アニール条件の違いによる H 原子の添加量制御の観点から as-grown およびアルシン雰囲気下 700, 750°C のアニール条件を用い、H 付加に起因する GaInNAs の物性変調について下記の検討を行った。

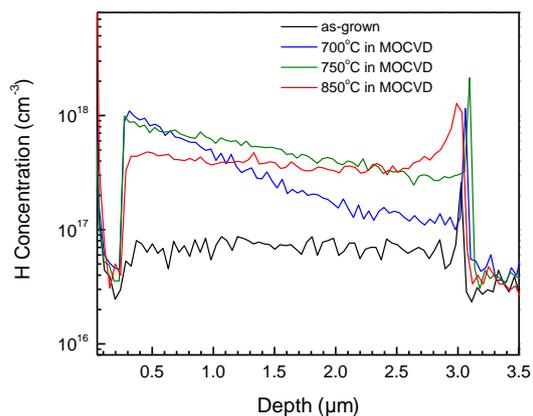


図 1 各アニール温度における試料中の H 原子の SIMS 深さプロファイル

(2) 理論計算では GaInNAs 成長時に水素が含まれる場合に、部分的に N-H 結合が形成されることが予測されており、実験的にも N-H ボンドに由来した赤外吸収スペクトルが観測されている。N-H 結合の形成により結晶中にエネルギー準位が形成され、ドナー的な振

る舞いをすることも理論計算で示されている。本研究において、水素付加した GaInNAs 薄膜試料を用い、室温条件で容量電圧測定を行いアンドープ GaInNAs 中のキャリア密度（ドナー密度）の変化を調べた。アニール前では $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であったのに対し、アルシン雰囲気下でのアニール後では温度の上昇に伴いキャリア密度が増加する傾向が見られた。これは理論計算の予測を支持するものであり、N-H 結合の形成によりドナー的な複合欠陥が導入されたことを示唆する結果と言える。

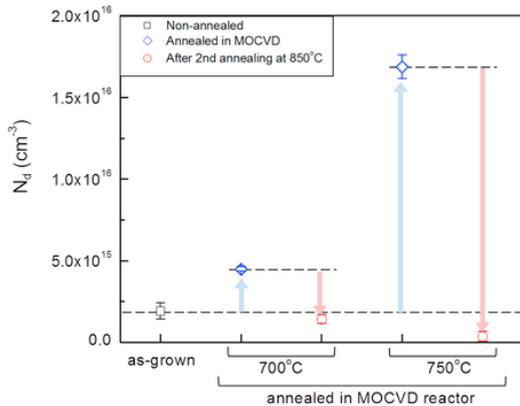


図2 各アニール温度における GaInNAs 中のキャリア密度（ドナー密度, N_d ）のプロット。（黒色の◇はアニール前、青色の◇はアルシン雰囲気下でのアニール後、赤色の□はアルシンアニール後さらに窒素雰囲気下でのアニール後の結果。）

(3) 先行研究において、N-H 結合に由来する赤外吸収スペクトルが報告されている。本研究において水素付加した GaInNAs 薄膜試料を用い、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FT-IR) により吸収スペクトル分析を行った。図3にアルシン雰囲気中でのアニール後の GaInNAs 試料および比較用の GaAs 基板の FT-IR 吸収スペクトルを示す。N-H 結合の伸縮振動に起因する赤外吸収エネルギーが 3100 cm^{-1} 付近に現れることが知られているが、図3の結果のように本研究ではこのエネルギー位置において有意な変化は観測されなかった。この要因として、先行研究と比較して本研究における水素付加手法においては、試料中の N-H 結合密度が検出能に対して低いため検出できなかった可能性が考えられる。SIMS 分析によって N 原子が存在する GaInNAs 層中に H 原子が選択的に取り込まれることは確認されたものの、現時点では N-H 結合を形成しているという直接的な証左を得るまでには至っていない。本実験で用いた試料は GaInNAs 層厚 $3 \mu\text{m}$ と比較的厚く太陽電池の光吸収層用としても十分な膜厚を有するが、N-H 結合が形成されているという仮定の下でより有意なデータ比較を行うため、今後、層厚の増大や N-H 結合密度を増やすための H 原子付加条件の再検討によって、N-H

結合に起因した赤外吸収強度を増大できる可能性が考えられる。

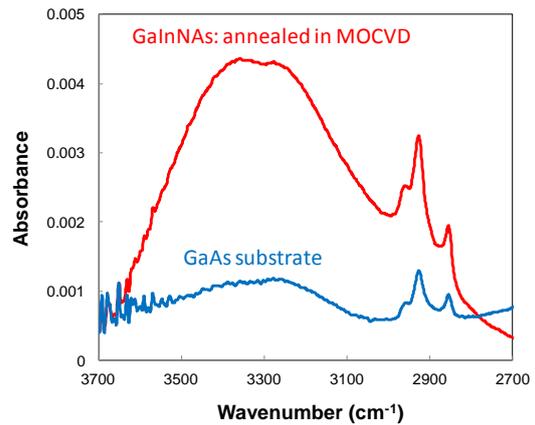


図3 アルシン雰囲気下でアニール処理後の GaInNAs 薄膜および比較用 GaAs 基板における FT-IR 吸収スペクトル。

(4) GaInNAs への水素付加効果と太陽電池特性との相関を調べるため、アルシン雰囲気下でアニールした nip ダブルヘテロ GaInNAs 太陽電池試料のセル特性評価を実施した。図4にアニール前、および 700、750°C でアニールした GaInNAs 太陽電池の光電流電圧特性を示す。代表者らのこれまでの研究において、アニール前では GaInNAs 層における光キャリア収集効率が悪く、窒素雰囲気下で 750°C 以上の温度でアニールを施すことによってほぼ全ての光キャリアを収集できるようになることが分かっている。一方、図4の結果のようにアルシン雰囲気下ではアニール温度の上昇に伴いキャリア収集特性（電流値）が低下する傾向となった。これはアニールによる水素付加効果と、それに伴うキャリア密度増加によってアンドープ GaInNAs 層中の内蔵電界が低下したことが一因であると考えられる。

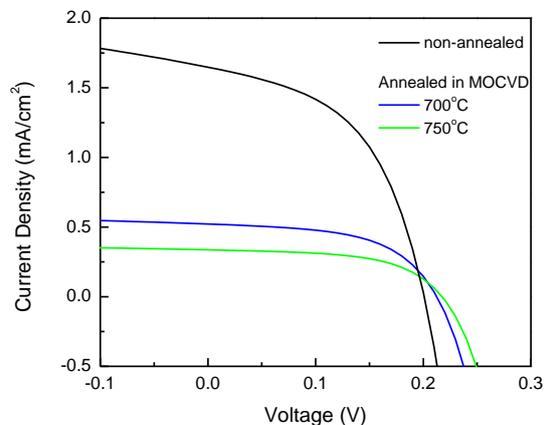


図4 アルシン雰囲気下でのアニール前後の GaInNAs 太陽電池の光電流電圧特性。

(5) 太陽電池特性の劣化要因について更なる検証を行うため、水素付加した GaInNAs 太陽電池試料のアドミッタンススペクトロスコピー分析を実施し、欠陥準位解析を行った。図 5(a)に見られるようにアニール前 (as-grown) では欠陥 E1 が、アルシン雰囲気下 (MOCVD) でのアニール後では主に E1*, E2 の 2 つの準位が観測された。欠陥タイプの解析により、E1 はドナー型の欠陥であり、Ga(In)NAs 系材料でしばしば報告されている (N-As)_{As} 格子間欠陥であることが示唆された。一方、E1*はバルク型欠陥であり E1 とは異なる種類のものであること、また E2 はヘテロ界面における欠陥であることを明らかにした。アルシン雰囲気中でのアニールによって欠陥 E1 は低減されたが、新たに生成された E1*, E2 が再結合中心として影響し、キャリア収集特性の劣化につながったと考えられる。

一方、窒素雰囲気下でアニールを行うことにより E1 は大幅に低減され、且つ E1*, E2 の生成が抑制された。太陽電池の光収集特性の改善の観点からは、残留キャリア密度制御に加えて、これらの欠陥制御が重要であることが明らかになった。また新たにドナー型の欠陥 E3 が生じてはいるが、これはアニールによる As 原子欠乏起因と考えられ、エネルギー位置は伝導帯端から 60 meV と浅く、再結合中心としては殆ど影響していないと考えられる。

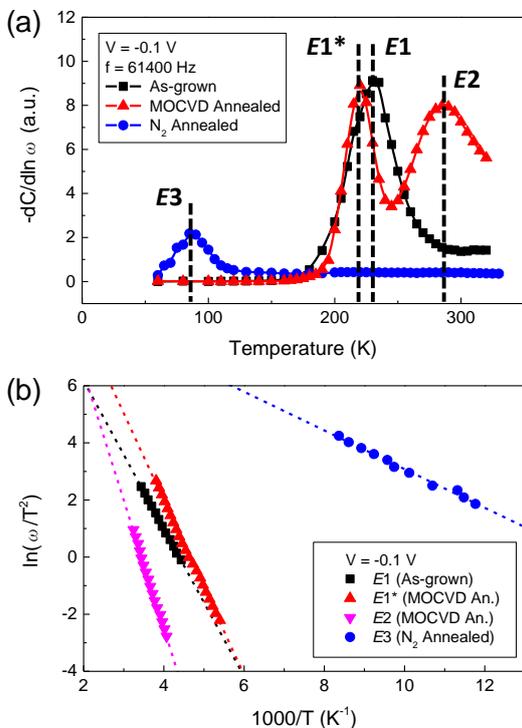


図 5 (a) アルシン雰囲気下でのアニール前後の GaInNAs 試料におけるアドミッタンススペクトル、および(b) 検出された各欠陥準位のアレニウスプロット。

(6) 水素付加した GaInNAs に対して、窒素雰囲気下でアニールすることによる物性への影響を検討した。図 6 にはアルシン雰囲気下 750°C でアニールした GaInNAs 太陽電池試料を分割し、窒素雰囲気下でアニール温度を 700, 750, 850°C と変化させた場合の太陽電池特性を示す。700°C ではあまり大きな変化は見られないが、750°C 以上でアニールすることによりキャリア収集特性の改善が見られ、電流値、外部量子効率 (EQE) とともに大幅に上昇した。改善後の特性は単に窒素雰囲気下でアニールした場合と同水準であった。2 回目の窒素アニールによって、GaInNAs に付加されていた H 原子密度が検出限界以下まで低減され、同時に残留キャリア密度も大幅に減少した (図 2)。深準位欠陥についても低減したことが示唆され、これらの効果によってセル特性が改善されたと考えられる。

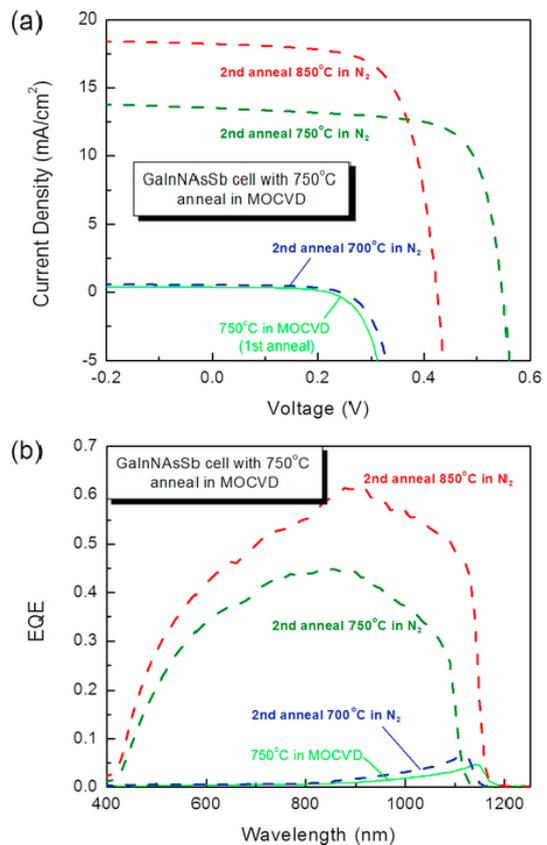


図 6 アルシン雰囲気下 750°C でアニールを施した後、窒素雰囲気中で温度を変化させてアニールを行った GaInNAs 太陽電池の(a)光電流電圧特性、および(b)分光感度特性。

本研究では不純物混入の著しく少ない GaInNAs 半導体に対して水素修飾を行い、それによって生じる種々の影響を多角的に調べることによって、従来研究では困難であった N-H 結合に起因した半導体物性変調効果を外因不純物の影響と切り分けて明らかにすることができた。H 原子が GaInNAs に付加されることによってキャリア密度の上昇および新たな深準位欠陥の形成が生じ、太陽電

池特性が劣化すること、さらに窒素アニールによってH原子が脱離した結果、キャリア密度と欠陥が減少し太陽電池特性の回復が得られることを明らかにした。一方、現段階ではN-H結合の形成に関する直接的な実験データはまだ得られていないが、H原子がGaInNAs層に選択的に取り込まれたことからNおよびH原子の間での相互作用によってH原子が残留し、種々の物性パラメータを変調させていると考えられる。本研究で得られた結果は、将来的にMOCVDを用いてGaInNAs結晶や半導体デバイスを製膜する際に高品質化に向けた重要な知見といえる。一方、N-H等の原子同士の結合の変化を実験的に観測できれば物性変調効果とのより詳細な相関を得ることが可能であり変調メカニズムの解明につながると考えられ、今後水素修飾条件の再検討に加え、X線光電子分光やラマン分光等とも併せて評価を進めることが重要となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- (1) N. Miyashita, Y. He, N. Ahsan, T. Agui, H. Juso, T. Takamoto, and Y. Okada, Incorporation of hydrogen into MBE-grown dilute nitride GaInNAsSb layers in a MOCVD growth ambient, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, 査読有, 2018, 印刷中.
- (2) N. Miyashita, B. Behaghel, J.-F. Guillemoles, and Y. Okada, Enhancement of photocurrent in epitaxial lift-off thin film GaInNAsSb solar cells due to the light confinement structure, Appl. Phys. Express, 査読有, 2018, 印刷中.
- (3) Y. He, N. Miyashita, and Y. Okada, N-H-related deep-level defects in dilute nitride semiconductor GaInNAs for four-junction solar cells, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 2018, 印刷中.
- (4) N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, Improvement of 1.0 eV GaInNAsSb solar cell performance upon optimal annealing, Phys. Stat. Solidi A, 査読有, 214, 1600586, 2017.
(他2件)

[学会発表] (計21件)

- (1) N. Miyashita, T. Agui, H. Juso, T. Takamoto, and Y. Okada, Characterization of inverted grown lattice-matching multijunction solar cells with 1.0eV dilute nitride subcell, 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27),

2017.

- (2) Y. He, N. Miyashita, and Y. Okada, Control of background carrier concentration in H-MBE grown GaInNAs thin films for 4-junction solar cells, 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27), 2017.
- (3) N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, Development of dilute nitrides and multijunction solar cells, 2nd International Conference on Advances in Materials Science and Technology, 2017.
- (4) N. Miyashita, Y. He, and Y. Okada, Effect of hydrogen annealing for dilute nitride GaInNAsSb solar cells, Compound Semiconductor Week (CSW) 2017, 2017.
- (5) 宮下直也, 何軼倫, 高本達也, 十楚博行, 安居院高明, 岡田至崇, 希釈窒化物サブセルを用いた格子整合4接合太陽電池の作製, 第14回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2017.
- (6) N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, Improvement of dilute nitride GaInNAsSb thin films and photovoltaic characteristics, International Conference on Materials Processing and Applications, 2016
- (7) N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, Improvement of 1.0 eV GaInNAsSb solar cell performance upon annealing, Compound Semiconductor Week (CSW) 2016, 2016.
- (8) N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, Enhancement of Carrier Collection in GaInNAs:Sb Solar Cells, EMN Prague Meeting, 2016.
(他13件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮下直也 (MIYASHITA NAOYA)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任助教

研究者番号: 20770788