

平成 21年 6月 3 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18560017

研究課題名 (和文) ステップ構造制御基板を用いたパルス光照射結晶成長に関する研究

研究課題名 (英文) Studies on epitaxial growth of GaAsN by controlling the surface steps

研究代表者

大下 祥雄 (OHSHITA YOSHIO)

豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10329849

研究成果の概要：

将来の高効率太陽電池実現のために必要な材料である InGaNA_s 系材料の高品質化を目的として研究を行った。結晶成長中における表面反応の制御、具体的には、ステップ密度やステップ端原子などを制御する、あるいは、ガス供給の仕方の (断続供給など) や光照射による表面での成膜種の拡散を促進することが、結晶中の不純物濃度低減ならびに窒素起因の欠陥濃度の減少に有効であることが明らかになり、結晶の高品質化が可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	600,000	4,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：電子デバイス、電子・電気材料、半導体物性、結晶成長、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

世界経済の発展に伴い、全世界でのエネルギー消費量が増大している。しかし、化石燃料を燃やすことにより発生する二酸化炭素は、地球規模での温暖化の原因となっており、二酸化炭素排出量の削減は地球環境を維持するうえでの緊急性の高い課題の一つである。一方、石油・石炭という化石燃料に加え、原子力発電に用いられるウランなどの資源の埋蔵量は有限であり、これらが将来にわたる安定なエネルギー源とは成り得ない。それゆえ、太陽からの光を用いた太陽光発電技術が、次世代のクリーン、かつ無尽蔵なエネルギー

源として期待されている。

このような状況のもと、GaInNA_sを4接合セルの第3セル材料として用いた禁制帯幅が2.0eV/1.42eV/1.05eV/0.67eVの4接合型太陽電池は、40%を超える超高効率が実現できるとして期待されている。しかし、GaInNA_s結晶中では少数キャリア寿命が短く、期待するほどの変換効率が得られていない。少数キャリア寿命が短い理由は、結晶内における窒素濃度の不均一や、未解明の欠陥に由来するとされ、本問題の解決が期待されている。一方、さらに高い変換効率50%を超える超高効率化に対

しては、上記材料などで形成した量子ドットなど微細な3次元構造を有したデバイスの実現が期待されている。

2. 研究の目的

上記のような状況のもと、本研究では、太陽電池の広範な普及および導入を目的として、光電変換効率40%、さらには50%の実現に向けた超高効率光起電力変換を実現するGaInNAs系結晶成長技術に関する研究を行なった。

前述のように4接合太陽電池を実現するには、2.0eVならびに1.05eVの禁制帯幅を有する材料の開発が必要不可欠である。4接合セルの第3セル(1.05eV)用の材料としては、GaInNAsが現在最も注目されている。GaInNAsの特徴は、InとNの組成を一定の比率で変化させることにより、下部セルのGaAsに格子整合させながら禁制帯幅を広範囲に変えることができることにある。しかし、GaInNAsを4接合セルの第3セルに用いた太陽電池の変換効率は期待された値と比較し低い値に留まっており実用化されていない。この理由は、GaInNAs層における少数キャリアの寿命が著しく短いことにある。少数キャリア寿命が短い理由は、成長方法に起因した残留不純物、あるいは結晶内における窒素濃度の不均一により、再結合中心として働く深いトラップ準位が多数形成されるためとされる。低残留不純物量を実現するには、結晶成長時に比較的高い結晶成長温度が必要である。しかし、高い基板温度はIn-N結合と比較し安定なGa-N結合を優先的に形成する。その結果、相分離などを引き起こし、窒素濃度やその結合状態の不均一を招き、単純な基板温度制御では上記問題を解決することができない。加えて、量子ドットなどの微細構造を形成するには自己整合的にそれら構造ができる結晶成長技術が必要である。

本研究では、結晶成長機構を理解した上で、上記のような課題を解決し、良好な膜質や微細な構造を有した薄膜を堆積させる技術を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究においては、1) 基板として用いる下地結晶のステップ構造の制御、2) 表面に

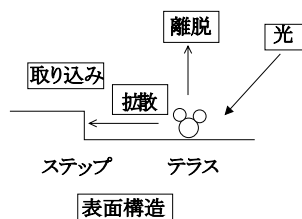


図1 表面反応制御

における化学反応のみを利用するケミカルビームエピタキシャル成長法の使用、3) 各原料ガス供給あるいはドーピングガス供給に同期して、時間的・空間的に制御されたパルス光を堆積中の膜表面に照射する、ことを行った。以上により、ステップ間のテラスにおける吸着種の拡散過程ならびに離脱過程、ステップおよびキンクにおける取り込み過程を吸着種ごとに制御し、不純物を含む分子の離脱、窒素原子の取り込み、を独立に制御可能とすることを期待した(図1)

窒素を均一に結晶中に存在させるには、低温成長が有効である。低温成長の観点からは、分子線エピタキシャル成長がある。従来の分子線エピタキシャル成長においては、窒素プラズマにより生成した窒素ラジカルを原料として使用している。しかし、ラジカルの反応性の高さゆえに窒素起因の欠陥を形成する問題がある。一方、広く使用されている有機金属化学気相成長法においては、低温成長のためには分解が容易な原料ガスを使用する必要がある。この場合、熱的に不安定な原料ガスが気相中で分解する、あるいは他の分子と反応するなどの結果、低温成長条件下では多くの残留不純物が残留する。

上記問題を解決するため、我々はこれまで、ケミカルビームエピタキシャル成長法による低温・高品質結晶成長技術に関する研究を進めてきた(図2)。ケミカルビームエピタキシャル成長においては、窒素原料であるメチルヒドラジンなど原料の総てを分子の形で基板表面に供給し、表面での化学反応のみを用いて成長を行う。本方法により、380°Cの低温で、窒素が均一に存在する良好な結晶がえられている(H. S. Lee, K. Nishimura, Y. Yagi, M. Tachibana, N. J. Ekins-Daukes, Y. Ohshita, N. Kojima, M. Yamaguchi, J. Crystal Growth, 275 1127-1130 (2005))。しかし、380°Cの低温成長においても、結晶性には影響を与えないが、電気的な特性には影響を与える程度の量の不純物が残留する、あるいは窒素起因の欠陥が存在するなどの問題がある。すなわち、マクロ的には良い結晶が得られる低温領域での成長において、如何に残留不純物量や窒素起因の欠陥を低減させるかが今後の課題となっていた。

ケミカルビームエピタキシャル成長にお

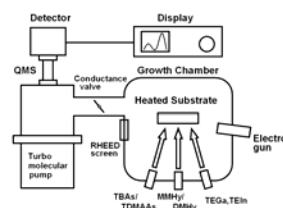


図2 ケミカルビームエピタキシャル成長装置の概略

いては、成長中の表面における原子の結晶への取り込み過程が、結晶性、残留不純物量、ひいては電気的特性に大きく影響を与える。これまでの研究により、1) 窒素原料として使用しているモノメチルヒドラジンは表面で解離吸着する、2) NH_2 や NHCH_3 として表面に存在する、3) NH_2 と比較して NHCH_3 が低温で離脱する、4) 低温成長条件下では NHCH_3 が残留不純物(炭素)の主な原因である可能性が高い、ことなどが明らかになりつつある。すなわち、如何に低温領域で不純物を含む分子を離脱させるかが重要である。

結晶中への原子の取り込み過程に対しては、表面のステップ間隔も強く影響を与える。例えば、同じ基板温度で成長しても、堆積した膜の窒素濃度、残留炭素濃度、さらには残留キャリア濃度やキャリアの移動度がステップ間隔に応じて変化する。すなわち、1) テラスの結晶構造、2) テラス上での吸着種の拡散、3) ステップでの吸着種の取り込み過程、等がケミカルビームエピタキシャル法で成長させた結晶中の不純物の種類やその量に大きな影響を与えている。このことは、表面での窒素取り込みサイトを制御することにより、窒素起因の欠陥を低減できる可能性があることを意味する。また、ガスの供給を断続的に行うことにより、ステップの影響をより効果的にできる。

そこで、本補助による研究期間中には、表面構造として、ステップ端に存在する原子種を変化させ、その影響を調べた。具体的には、傾斜方向を $[110]$ (Ga-step)、 $[1\bar{1}0]$ 方向(As-step)、 $[010]$ 方向(Ga&As-step)とした。

4. 研究成果

以下では、今回の研究で得られた2つの大きな成果について説明する。ひとつが、残留不純物の低減であり、もうひとつが、窒素起因欠陥量の低減である。

(1) 不純物濃度低減

GaAsN 薄膜を GaAs(001)微傾斜基板上へ Chemical Beam Epitaxy (CBE) 法により成長させた。原料として $\text{TEGa}[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 0.1sccm、 $\text{TDMAAs}[\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3]$ 1.0sccm、 $\text{MMHy}[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_3]$ 9.0sccm を使用した。基板温度は 420°C とした。成長圧力は $2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ である。表面上のステップ密度を変える為に GaAs 基板の傾斜角を $0, 2, 6, 10^\circ$ とした。ステップ端に存在する原子種を変化させる為に、傾斜方向を $[110]$ (Ga-step)、 $[1\bar{1}0]$ 方向(As-step)、 $[010]$ 方向(Ga&As-step) とした。以下では各傾斜方向の基板を用いて作成したサンプルをそれぞれ A ステップ試料、B ステップ試料、AB ステップ試料と呼称する。Ga&As-step は Ga-step と As-step の双方が交互に出ているステップである。結晶中の N

組成は X 線回折ピークから格子定数を算出しベガード則を仮定して求めた。H、C 濃度は二次イオン質量分析により求めた。室温におけるキャリア移動度を Hall 効果測定により求めた。N 組成と H、C 濃度の評価には膜厚 $0.15 \sim 0.35 \mu\text{m}$ の試料を、キャリア移動度の評価には膜厚 $0.9 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の試料を用いた。H、C 濃度と移動度の評価は各傾斜方向の傾斜角 10° の試料について行い、 $[010]$ 方向に 2° 傾斜したサンプルと比較した。GaAsN 結晶の N 濃度の基板傾斜角依存性を図 3 に示す。

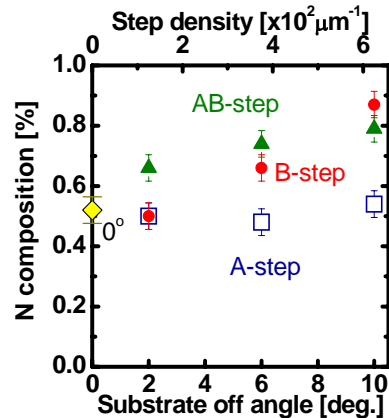


図 3. 異なる傾斜方向の基板上に成長した GaAsN 薄膜の N 濃度の基板傾斜角依存性 (図中のプロット点は A ステップ: 白抜き四角、B ステップ: 黒塗りの丸、AB ステップ: 黒塗りの上三角である。)

A ステップ試料では全体的に成長速度が増大したが、N 濃度・成長速度共に基板傾斜角に依存しない。N がテラスだけで取り込まれているならば、傾斜角の増加によってテラス密度が減少し結晶中の N 濃度は減少する。すなわち、Ga-step は N の取り込みサイトとして働くが、その取り込み効率はテラスと同程度であることが示された。AB ステップ試料は傾斜角の増加と共に N 濃度が増加した。成長速度は傾斜角に依存せず一定であることから、N 濃度の増加は Ga&As-step の密度の増加に起因している。よって Ga&As-step は N の取り込みサイトとして働き、テラスより高い取り込み効率を有すると考えられる。

各傾斜方向の試料の H、C 濃度を図 4 に示す。一般に、H、C は主に N 原料から取り込まれるため H、C 濃度は N 濃度と共に増加する。傾斜角 2° の試料と比較すると傾斜角 10° の試料は H、C 濃度が 5 割減少している。しかし傾斜角 10° の B ステップ試料と AB ステップ試料の H、C 濃度に差はない。一方、B ステップ試料は半値幅の著しい増加がみられた。これは結晶性の低下を反映している。

以上、ステップ端原子種の制御とステップ密度上昇により、同じ結晶成長条件であるにも関わらず、残留不純物濃度が減少できることが示された。

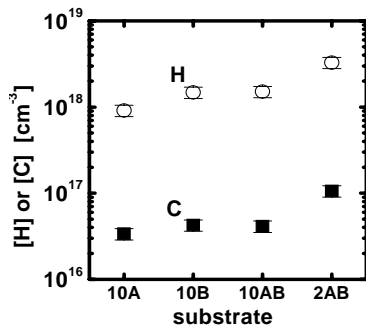


図4：GaAsN 膜の水素、炭素濃度の傾斜方向依存性

(2)窒素起因欠陥濃度低減

半導体中に存在するいくつかの散乱過程が独立に起こるとすると、それらの全体で決まる移動度 μ の逆数は、個々の過程により決まる移動度の逆数の和としてあらわされる。これを Matthiessen 則という。すなわち、移動度の逆数を取ることで、各散乱機構の寄与の足し合わせで μ を表現することが可能となる。ここで、移動度の逆数 $1/\mu$ を「散乱強度」と定義する。散乱強度 $1/\mu$ は散乱体密度に比例する。本研究では GaAsN のキャリア移動度を支配する散乱機構として音響フォノン散乱、有極性・非有極性光学フォノン散乱、イオン化不純物散乱、合金散乱、N 起因の散乱を考慮した。N 組成は 1%程度と小さい為、有効質量や誘電率等の物性値は GaAs と同じと近似した。N 起因のキャリア散乱により決まる移動度 μ_N を比例係数 K_N と温度依存性を表す係数 α を用いて $\mu_N = K_N T^\alpha$ とおいた。N 起因散乱以外の移動度は理論的に計算できる。測定値から既知の散乱機構の影響を取り除くことで μ_N を定量的に評価した。そして N 起因散乱の散乱強度 $1/\mu_N$ と温度依存性 α の N 組成依存性を調べた。

GaAsN 試料は半絶縁性 GaAs 基板上に化学ビームエピタキシー法 (CBE) を用いて作製した。キャリア濃度及びホール移動度をホール効果測定により、測定温度 80~400K で測定した。GaAsN 膜中の N 組成は X 線回折法を用い算出した。

窒素濃度と移動度の関係を図5に示す。GaAsN 薄膜中の N 組成が増加するとキャリア移動度成長方法が異なっても、ほぼ同じ限界値をとる。まず、窒素起因の欠陥構造を明らかにするため、N 起因散乱の散乱強度 $1/\mu_N$ を見積もるため、キャリア移動度の測定温度依存性を測定した。その結果をもとに、N 組成 0.3-0.8% の GaAsN 薄膜について $1/\mu_N$ と α を N 組成に対して評価したものを図6に示す。 α は N 組成に依存せず、 $\alpha = -0.6 \pm 0.2$ であった。薄膜中の N 組成が異なる試料でも同一

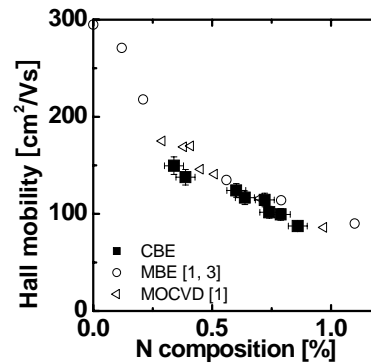


図5：GaAsN 薄膜のホール移動度と薄膜中の N 組成の関係

の起源を持つ N 起因キャリア散乱が存在することが示唆された。また、 $1/\mu_N$ は N 組成に対して線形に増加した。この結果から、N 起因散乱の散乱体密度が N 組成の増加と共に線形に増加する事が示唆された。

これまでに微小な散乱体を考慮したモデルが提案されており、その散乱により決まる移動度は $T^{-0.5}$ の温度依存性を持つ。GaAsN の格子点一つ分程度の大きさの散乱体であればこのモデルが適用できる。これらの結果より、N 起因キャリア散乱の原因が点欠陥であり、1 個の N 原子が欠陥に関与している事が示唆された。

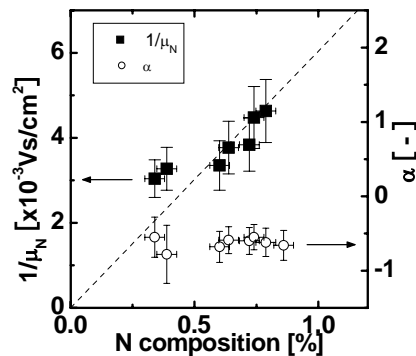


図6：GaAsN 薄膜のホール移動度と薄膜中の N 組成の関係

これに対し、表面でのステップ間隔の制御、すなわち、ステップ間隔を短くし、テラスでの窒素の取り込み量を減少させると、同じ窒素濃度であるにも関わらず、先の窒素起因の欠陥量が減少した (図7)。

以上、CBE 法において、表面での反応制御を行うことにより、窒素起因欠陥の濃度を減少できることが明らかになった。

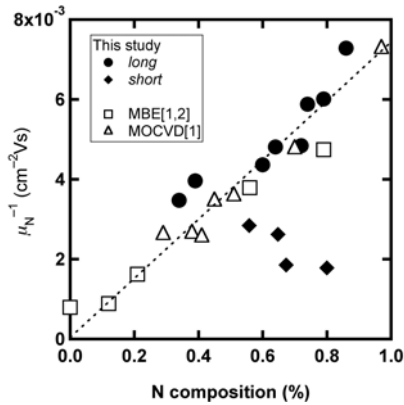


図7 ステップ長制御による窒素起因欠陥低減

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 3 件)

・ H. Suzuki, K. Nishimura, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, and M. Yamaguchi, “Effects of residual carbon and hydrogen atoms on electrical property of GaAsN grown by chemical beam epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys. 47 巻, p.6910-6913 (2008). 査読有

・ K. Nishimura, H. Suzuki, K. Saito, Y. Ohshita, N. Kojima, and M. Yamaguchi, “Carbon reduction of in GaAsN thin films by flow-rate modulated chemical beam epitaxy”, 47 巻, p. 2072-2075 (2008). 査読有

・ H. Suzuki, K. Nishimura, H. S. Lee, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi, “Carbon incorporation process in GaAsN films grown by chemical beam epitaxy using MMH or DMH as N precursor”, Thin Solid Films, 515 巻, p5008-5011 (2007). 査読有

[学会発表] (計 3 件)

・ T. Hashiguchi, “Effect of surface steps on N incorporation processes of GaAsN films grown in chemical beam epitaxy”, Renewable energy 2008, 2008 年 10 月 14 日, Korea.

・ H. Suzuki, K. Nishimura, T. Hashiguchi, Y. Ohshita, N. Kojima, and M. Yamaguchi, “Effects of residual carbon and hydrogen atom on electrical property of GaAsN grown by chemical beam epitaxy”, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2007 年 12 月 4 日,

・ K. Nishimura, “THE EFFECT OF RESIDUAL

IMPURITIES ON ACCEPTOR CONCENTRATION IN GAASN FILMS GROWN BY CHEMICAL BEAM EPITAXY”, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2007 年 12 月 4 日,

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大下 祥雄 (OHSHITA YOSHIO)

豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：1 0 3 2 9 8 4 9

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし