

多接合 III-V/Ge 太陽電池の薄膜合成と粒径制御

西田 竹志

2023 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院
数理物質科学研究群博士論文

博士(工学)

多接合 III-V/Ge 太陽電池の薄膜合成と粒径制御

西田 竹志

応用理工学学位プログラム
電子・物理工学サブプログラム

目次

第 1 章 序論	5
第 2 章 研究背景・目的	7
2.1 III-V 族化合物系多接合太陽電池.....	7
2.2 多結晶 III-V 族化合物薄膜の従来合成法.....	8
2.2.1 スパッタリング法.....	8
2.2.2 分子線堆積法.....	9
2.2.3 パルスレーザー堆積法.....	9
2.2.4 有機金属化学気相成長法.....	10
2.2.5 固相成長法.....	10
2.3 多結晶 Ge 薄膜の従来合成法.....	11
2.3.1 固相成長法.....	11
2.3.2 レーザーアニール法.....	11
2.3.3 化学気相成長法.....	12
2.3.4 転写法.....	13
2.4 大粒径 Ge 薄膜の合成法.....	14
2.4.1 高密度前駆体を用いた固相成長.....	14
2.4.2 金属誘起層交換成長.....	19
2.5 研究目的.....	26
2.6 参考文献.....	27
第 3 章 層交換 Ge 薄膜をシードとしたモノライク Ge 光吸収層の形成	29

3.1 緒言	29
3.2 実験手法	30
3.3 Ge 光吸収層の分子線エピタキシー成長	31
3.3.1 結晶性評価	31
3.3.2 Al 密度・少数キャリア寿命の評価	32
3.4 Ge 薄膜の固相エピタキシー法	34
3.4.1 結晶性評価	34
3.4.2 少数キャリア寿命の膜厚依存性	35
3.5 結言	37
3.6 参考文献	38
第 4 章 Ge シード技術を活用した III-V 族化合物薄膜の形成	41
4.1 緒言	41
4.2 実験手法	42
4.3 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層の結晶成長	43
4.3.1 結晶性の評価	44
4.3.2 断面観察	45
4.3.3 光学特性評価および従来法との比較	47
4.3.4 配向性の評価	49
4.3.5 結晶性の成長温度依存性	50
4.3.6 光学特性の成長温度依存性	51
4.4 多結晶 GaAs 薄膜の粒径制御と分光感度特性	53
4.4.1 結晶性評価	56
4.4.2 表面観察	57

4.4.3 粒径評価	58
4.4.4 分光感度特性の粒径依存性	59
4.5 III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開	60
4.5.1 層交換 Ge をシードとした InGaAs 薄膜の組成制御	61
4.5.2 XRD 測定による結晶性評価	62
4.5.3 分光感度特性評価	63
4.5.4 プラスチック基板上展開	64
4.6 結言	66
4.7 参考文献	68
第 5 章 結論	71
謝辞	73
研究業績	75

第 1 章

序論

近年、環境問題への関心の高まりや、原子力発電の安全性に対する疑問、エネルギー自給率の低さに起因する安定供給への不安などの問題から、日本における従来の発電方法が見直されている。特に、総発電量の半分以上を占めている火力発電については、環境への負荷に加え、燃料のほとんどを輸入に頼っている。変化する国際情勢の中でエネルギーの安定供給を確保することは日本にとって重要な課題となっている。このような状況で、環境負荷の小ささや安全性の観点から太陽光発電に注目が集まっている。しかし、現状ではエネルギー変換効率の低さや設置などにかかるコストの高さから、一般に広く普及しているとは言い難い。

太陽電池の高効率化を実現するため、異なるバンドギャップを持つ材料を積層した構造を持つ多接合太陽電池の開発が行われている。多接合太陽電池では、光の入射側からバンドギャップの大きい順に光吸収層を積層することにより、太陽光の広い波長領域のエネルギーを効率よく電力に変換することができる。しかし、光吸収を担う III-V 族化合物半導体やボトムセル材料である単結晶 Ge 基板が非常に高価であり、多接合太陽電池の低コスト化を妨げる一因となっている。そのため、多接合太陽電池の応用は宇宙用に限られている。一方、軽くて柔らかいプラスチックを基板としたフレキシブル太陽電池は、効率で劣るものの汎用性は高い。もし、ガラスやプラスチックなどの安価な絶縁基板上にボトムセル材料を薄膜形成できれば、多接合太陽電池のアプリケーションは飛躍的に拡大する。

そこで、単結晶 Ge 基板を安価な絶縁基板上に合成した Ge 薄膜に代替する研究が行われてきた。Ge の使用量を減らすことで、省資源化や低コスト化が可能になると期待されている。絶縁基板上への多接合薄膜太陽電池の実現には、大粒径 Ge 薄膜を絶縁基板の軟化温度以下の低温で

形成する技術が必要である。

我々の研究室ではこれまでに、絶縁基板上 Ge 薄膜の粒径制御技術を開発してきた。特に、Al との層交換を通して半導体薄膜を低温結晶化する「Al 誘起層交換法」では、ガラスやプラスチック上に大粒径 ($> 100 \mu\text{m}$) の Ge 薄膜 (厚さ: 50 nm) を得ることができる。本研究では、多接合太陽電池構造を絶縁基板上に高品質形成する新たな技術として、「層交換 Ge シード層」の優れたポテンシャルを実証することを提案する。

ここで、本論文における章構成を記す。本章につづき、第 2 章では、研究の背景・目的として、多結晶 III-V 族化合物半導体および Ge 薄膜の従来合成法を紹介し、我々の「絶縁基板上 Ge 薄膜の粒径制御技術」の発展について説明する。第 3 章では、Al 誘起層交換 Ge をエピタキシャルシードとして絶縁基板上 Ge 光吸収層の高品質形成を実証するとともに、層交換 Ge シード技術の多接合太陽電池応用への有用性についてまとめる。第 4 章では、絶縁基板上 Ge シード技術を III-V 族化合物半導体に活用し、フレキシブル III-V 族化合物薄膜太陽電池への応用を展望する。最後に、第 5 章で本研究を総括する。

第 2 章

研究背景・目的

2.1 III-V 族化合物系多接合太陽電池

再生可能エネルギーを利用した持続可能社会の実現には、高い変換効率をもちながらどこにでも設置できる新しい太陽電池が求められる。これまで高効率(>30%)な太陽電池は、III-V 族化合物半導体とそれらの多接合化によって達成されてきた^[1-3](図 2.1)。しかし、多接合太陽電池のボトムセル(赤外光吸収層)として用いられる単結晶基板(Ge、InGaAs)はコストが高く、応用は宇宙用に限られてきた。一方、軽くて柔らかいプラスチックを基板としたフレキシブル太陽電池は、効率で劣るものの汎用性は高い。もし、ガラスやプラスチックなどの安価な絶縁基板上にボトムセル材料を薄膜形成できれば、多接合太陽電池のアプリケーションは飛躍的に拡大する^[4,5]。

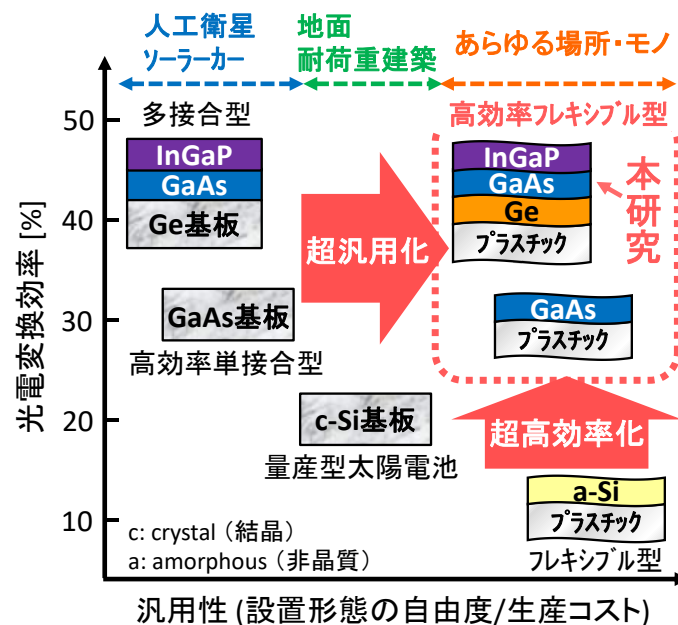


図 2.1 本研究の位置づけ.

2.2 多結晶 III-V 族化合物薄膜の従来合成法

一般に、ガラス等の非晶質基板上に直接合成された薄膜は多結晶であり、粒界が光励起キャリアの寿命を著しく劣化させる^[6,7](図 2.2)。膜厚より十分に大きな結晶粒を有する薄膜は、単結晶並の変換効率をもつ「モノライク結晶(擬似単結晶)」として働くため、大粒径化が高効率化の指針の一つとなる。しかし、これまでガラス上に直接合成された赤外光吸収層は、実用に耐えない微結晶膜(粒径 < 100 nm)であった。これまで行われてきた既存の合成法について以下に記す。

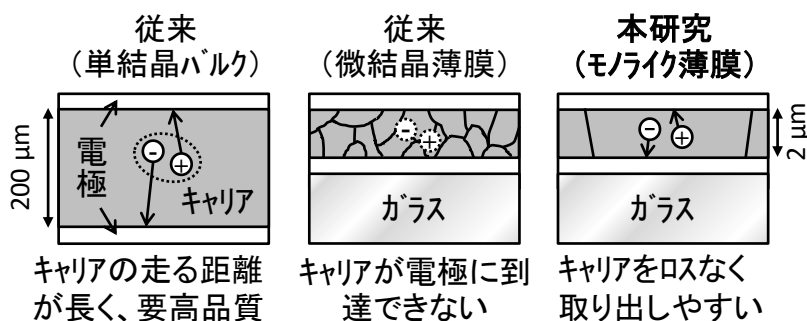


図 2.2 太陽電池の現状と本研究.

2.2.1 スパッタリング法

スパッタリング法とは、真空中で不活性ガス(主に Ar)を導入、ターゲット(プレート状の成膜材料)にマイナスの電圧を印加してグロー放電を発生させ、不活性ガス原子をイオン化し、高速でターゲットの表面にガスイオンを衝突させて激しく叩き、ターゲットを構成する成膜材料の粒子(原子・分子)を激しく弾き出し、勢いよく基材・基板の表面に付着・堆積させ薄膜を形成する技術である。スパッタリング法では、高融点金属や合金など、真空蒸着法では困難な材料でも、成膜が可能で、広範囲な成膜材料に対応できる。また、分子線堆積法と比べて、高真空である必要がなく、高速かつ大面積の堆積が可能であるため、産業応用に向いている。しかし、低真空で堆積するため試料の純度はそれほど高めることができない。

これまで本手法による多結晶 GaAs 薄膜の作製は行われているものの、未だ結晶性の悪い薄膜しか得られておらず、電気的特性の評価には至っていない^[8]。

2.2.2 分子線堆積法

分子線堆積(MBD: Molecular Beam Deposition)法は、K-cell 内のるつぼに入れた原料を加熱蒸発させ、高温に加熱した基板上に多結晶膜を堆積する真空蒸着法である。加熱蒸発の方法には抵抗加熱方式や電子ビーム照射などがある。MBD 法では、超高真空状態で蒸着を行うため、蒸発ガス分子の平均自由行程が長く、ガス分子はビーム状の分子線となって他の分子に衝突することなく基板表面に到達する。結晶成長速度は遅いが、それゆえ膜厚の精密な制御が可能である。また残留ガスの影響を極めて少なく抑えることができ、チャンバー内や基板表面を清浄に保つことができることから、高純度の成膜が可能である。

これまで本手法による多結晶 GaAs 薄膜の作製は行われているものの、未だ結晶性の悪い薄膜しか得られておらず、電気的特性の評価には至っていない^[9,10]。

2.2.3 パルスレーザー堆積法

パルスレーザー堆積法(PLD: Pulsed Laser Deposition)は、真空チャンバー内に設置した焼結体などの原料ターゲットにチャンバー外部からレーザー光を照射することでプラズマ化させ、ターゲットに対向する基板に薄膜を形成する成膜方法である。蒸着法などでは薄膜材料中の各成分の蒸発温度の違いなどにより薄膜材料と同じ組成比の薄膜を作成するのは難しいが、PLD 法ではパルスレーザーにより一瞬でターゲットをプラズマ化させることが可能なためターゲットと同じ組成比の薄膜を容易に作成することが出来る。また、プラズマ化した薄膜材料はレーザーからのエネルギーを持つため超高真空でなくても薄膜を作成することが出来る。一方、ターゲットから発生

したプラズマの正面とそれ以外の部分での薄膜の堆積速度に大きな差があるため薄膜を大量に作成することは出来ない。したがって大量生産には適しておらず、産業応用向きではない。

これまで本手法による多結晶 GaAs 薄膜の作製は行われているものの、未だ結晶性の悪い薄膜しか得られておらず、電気的特性の評価には至っていない^[11]。

2.2.4 有機金属化学気相成長法

有機金属化学気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法は薄膜材料の構成元素からなる有機金属化合物のガスを基板上に供給し、気相または基板表面の熱化学反応により薄膜を形成する方法である。

これまで本手法による多結晶 GaAs 薄膜の作製と電気的特性の評価が行われている^[12]。しかし、結晶性が悪く移動度が $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に満たない上に、成長時の基板温度が $725 \text{ }^\circ\text{C}$ とガラスの軟化温度 ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) よりも高温であることから、安価な絶縁基板上へのデバイス形成には不向きである。

2.2.5 固相成長法

原料を気化して結晶薄膜を形成する気相成長法に対し、原料を固相状態で結晶化させる手法を固相成長法 (SPC : Solid Phase Crystallization) という。分子線堆積法やスパッタリング法などの各種堆積法を用いて堆積した非晶質膜を適切な温度で加熱することによって、結晶化が誘起され多結晶薄膜が得られる。本手法は、非晶質堆積と熱処理という 2 ステップからなる簡便な手法でありながら、平坦かつ均一な薄膜を比較的低温で得られるという利点がある。

これまで本手法による多結晶 GaAs 薄膜の作製は行われているものの、結晶粒径は最大でも数 10 nm と非常に小さい値であった^[13-15]。

2.3 多結晶 Ge 薄膜の従来合成法

2.3.1 固相成長法

半導体の固相成長 (SPC: Solid-phase crystallization) では、非晶質膜の多結晶化、微小粒径多結晶膜の粒径拡大などが観測されている。非晶質膜の固相成長は、結晶核の発生と結晶粒の成長という二つの素過程からなる。化合物半導体のような原子配列が複雑な系では欠陥が生じやすい一方で、単元素半導体である Si では、成長条件を最適化することにより、数 μm 径の良好な結晶粒を得ることができる。

非晶質絶縁基板の上に堆積した非晶質 Ge 膜は、融点より低い温度で熱処理することによって固相のまま結晶化することができる。しかし、成長層の結晶粒径は極めて小さい (20 nm 程度) ので、キャリアが粒界にトラップされてしまい、良好な光学的特性は望めない。

2.3.2 レーザーアニール法

非熱平衡プロセスの代表例として、レーザーアニール (LA: Laser Annealing) 法がある。絶縁膜上に堆積した非晶質 Ge 薄膜にパルスレーザー光を照射して表面層を瞬間的に溶解し、その固相化過程を利用して液相成長を行う。

当初、レーザーアニール法は絶縁膜上に単結晶 Si 薄膜、すなわち SOI (Silicon on Insulator) 構造を形成し、3次元集積回路を実現することを目指して研究が行われた。しかしながら、結晶欠陥および表面平坦性などに難があり、ULSI としての実用化には至らなかった。1980年代後半にはこの手法を TFT 形成に向けて応用し、エキシマレーザーが実用化された。エキシマレーザーが使用する波長は紫外線域にあり、レーザー光の大半が薄膜半導体 (~100 nm 厚) に吸収され、絶縁基板の加熱は全く生じない。また、Ar レーザーと比較してビーム形成が容易であり、比較的大

面積照射が可能である。このエキシマレーザーを用いたアニールは ELA (Excimer Laser Annealing) 法と呼ばれる。

ELA 法では、照射レーザー光のエネルギー密度により非晶質 Ge 薄膜の熔融深さが変化し、結晶核の発生位置と発生密度が変化する。従って、再結晶化後の多結晶 Ge 薄膜の結晶粒径も照射エネルギー密度に依存するが、最大でも高々1 μm 程度である。また、ELA 法は熔融・再固化による結晶化法であるため、結晶固化時に結晶粒が互いに衝突して、結晶粒界領域表面には平均高さ数 nm の凸部が発生する。これは熔融 Ge の輸送によるものであり、結晶粒が大きい場合には表面凹凸が 50 nm を超える場合もあるが、このような表面凹凸が存在すると、電気特性の信頼性を低下させる要因になる。また、大面積一括形成が要求される太陽電池用半導体薄膜への応用は困難である。

2.3.3 化学気相成長法

化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法は薄膜材料の構成元素からなる化合物のガスを基板上に供給し、気相または基板表面の熱化学反応により薄膜を形成する方法である。

LSI の分野では、高速 Ge トランジスタや Ge フォトダイオードの LSI 混載を目的とし、CVD 法を用いて Si 基板上に Ge 層をエピタキシャル成長する研究が活発化している。CVD 法を用いた場合、Ge / Si 界面においては格子不整合 (4%) に起因した欠陥が発生するものの、Ge 層上部においては低欠陥の高品質膜を形成可能である。更に、ガラスの軟化温度 (550 $^{\circ}\text{C}$) 以下の低温で成長可能である。しかしながら、ガラス基板上に本法を応用した場合、ガラスに Ge 原子が付着せず、連続膜の形成が困難であるため、デバイス応用は未だ実現されていない。

2.3.4 転写法

転写法は、異種材料間の表面を活性化させて接合させることにより、異種基板上に所望の薄膜を形成する方法である。以下では、 SiO_2 とGeのウェハを接合するプロセスについて記す。高真空容器内において、熱酸化処理を施した SiO_2 ウェハとGeウェハの接合面にプラズマを照射することで、接合表面をエッチングすると共にダングリングボンドを形成する。この際に導入された格子欠陥が常温での原子拡散を誘発するため、活性化した表面同士を加重機構によって接触させた後、圧力を加えると接合させることができる。この段階では SiO_2 上のGeウェハは厚みを持っているため、所望の膜厚のGe薄膜を残してカットされる。なお、切り取られたGeウェハは再び貼り合わせに利用することができる。この方法では、Ge単結晶基板とほぼ同等の高品質な結晶Ge薄膜が得られ、面方位も完全に制御することができる。しかしながら、このプロセスでは大面積化が困難であることに加え、行程が複雑であるため非常に高コストである。

2.4 大粒径 Ge 薄膜の合成法

このような背景のもと、我々の研究室では絶縁基板上 Ge 薄膜の粒径制御技術について開発を行ってきた。本節では、これまで得られた成果について、その詳細を記す。

2.4.1 高密度前駆体を用いた固相成長

A. 非晶質 Ge 前駆体の密度制御効果^[16]

本研究は、固相成長の前駆体となる非晶質 Ge 層の堆積時熱処理が、成長層に与える影響を調査したものである。非晶質 Ge (100 nm 厚) を石英ガラス (SiO_2) 上に加熱堆積した。堆積後の Ge 原子密度を堆積温度 (T_d) の関数として図 2.3 (a) に示している。 T_d の増大に伴い、非晶質密度が結晶の値に漸近していることが判る。堆積時に加熱堆積を行うことで、基板に付着した原子のマイグレーションが容易となり、エネルギー的により安定な状態、すなわち結晶状態に近づいたと考えられる。また、ラマン分光法により堆積後の Ge の結晶性を評価したところ、 $T_d = 200^\circ\text{C}$ では Ge 層が結晶化していることが判る (図 2.3 (b))。以上のように、堆積した前駆体は、その加熱堆積温度によって「①低密度な非晶質、②高密度な非晶質、③堆積時に結晶化」の 3 つの領域に分類される。

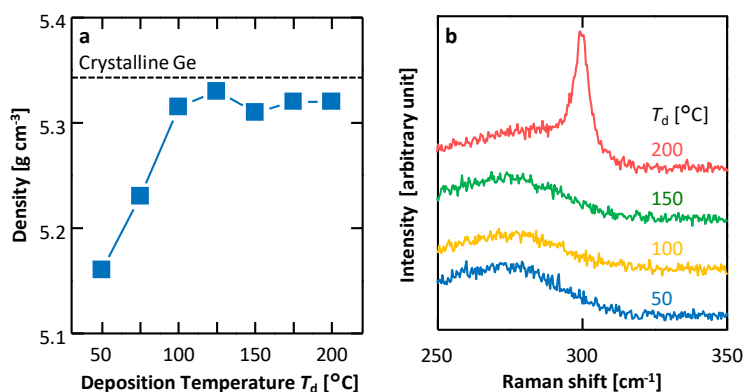


図 2.3 非晶質 Ge 前駆体密度の堆積温度依存性。

SEMにより試料表面の観察を行った結果、 $T_d = 125\text{ }^\circ\text{C}$ において、コントラストが確認された(図 2.4(a-c))。 $T_d = 125\text{ }^\circ\text{C}$ の試料表面は平坦であることから、SEMでのコントラストは、結晶方位の違いに起因した電子線チャネリング効果であることが示唆された。電子後方散乱回折(EBSD)法により、固相成長後の Ge 層の結晶方位を確認すると、全ての試料で結晶方位がランダムであることが判る(図 2.4(d-f))。EBSD 像の解析を行い結晶粒径を算出したところ、適切な加熱堆積($T_d = 125\text{ }^\circ\text{C}$)により固相成長 Ge が大粒径化していることが判る(図 2.4(g))。結晶粒径を T_d に対し整理した。 $T_d = 125\text{ }^\circ\text{C}$ において粒径は最大値を取り、その後 T_d の増加とともに減少に転じた。このとき、結晶粒径が最大となる点は非晶質前駆体の密度が結晶に漸近する堆積温度に対応する。また、熱処理温度(T_g)を低減することで結晶粒径は拡大し、 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$ において最大 $5\text{ }\mu\text{m}$ を取得した。一方で、 $T_d > 150\text{ }^\circ\text{C}$ の固相成長 Ge では、結晶粒径の大粒径化は確認されなかった。このように、非晶質 Ge 前駆体の加熱堆積は固相成長後の Ge 粒径に大きく影響を与えることが判る。

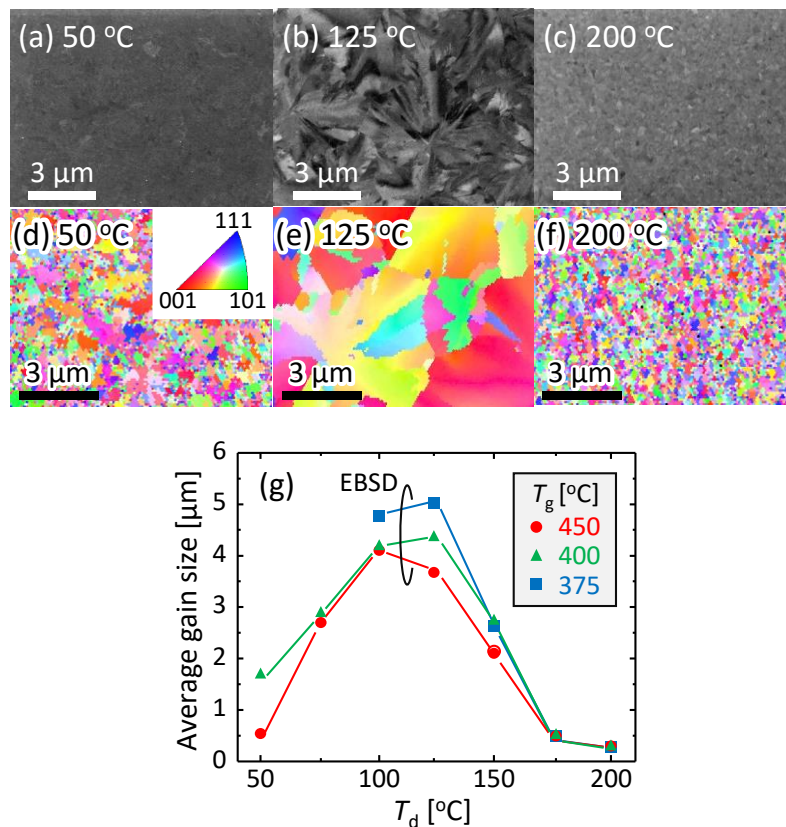


図 2.4 固相成長後の Ge 結晶方位と結晶粒径の堆積温度依存性.

第2章 研究背景・目的

以上の結果を考慮した固相成長における成長モデルを図 2.5 に示す。固相成長では、熱処理時に結晶核が発生し、それらが近くの Ge 原子を取り込みながら横方向成長することで結晶粒径が決定する。一般に、核生成に要するエネルギーよりも核成長に要するエネルギーの方が小さい。堆積時加熱を行わない従来の固相成長では、前駆体密度が小さいために Ge 原子間の距離が長い。この場合、Ge 原子は遠方で発生した核の成長に使われるよりも、別の核を生成しやすいため、膜内の多くの箇所で核発生が起こり小粒径化する。一方で、適切な堆積時加熱を行った場合、前駆体密度が高くなり Ge 原子間の距離は近い。この場合、発生した単一の核の成長に多くの Ge 原子が使われるため、大粒径な結晶が形成される。過剰な基板加熱は高密度化と同時に堆積時の結晶核発生を誘発してしまうため、小粒径化する。

以上のように、固相で胃腸における非晶質 Ge 前駆体の密度制御を行うことで、結晶粒径を従来よりも1桁凌駕する絶縁基板上 Ge 薄膜の大粒径化($\sim 5 \mu\text{m}$)に成功した。

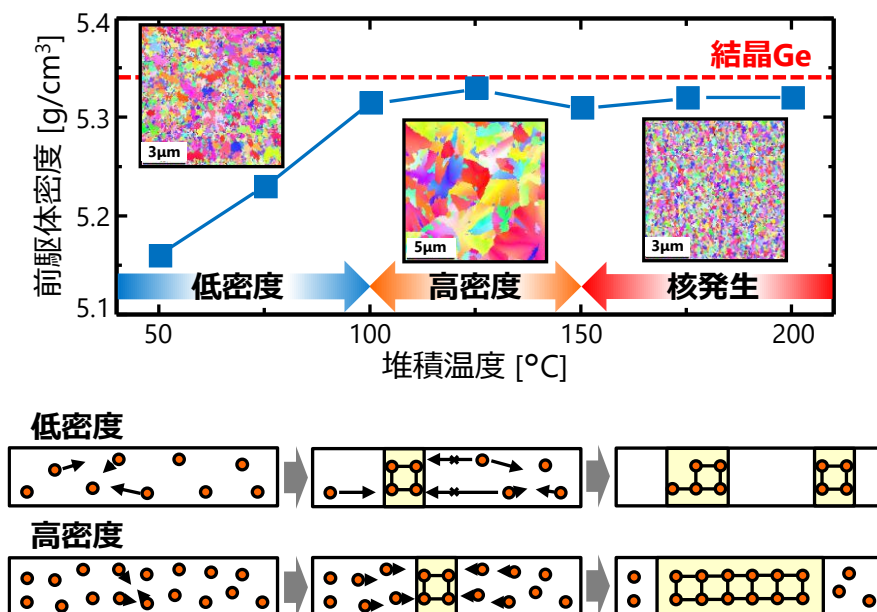


図 2.5 各前駆体密度領域における結晶成長の模式図。

B. 固相成長 Ge への不純物添加効果^[17]

本研究は、固相成長の前駆体となる非晶質 Ge 層堆積時の不純物添加が、成長層に与える影響を調査したものである。非晶質 Ge (100 nm 厚) を石英ガラス (SiO₂) 上に加熱堆積した。このとき、n 型不純物である Sb の添加量を変調しながら同時蒸着した。EBSD 法を用いて、固相成長後の Ge 層の結晶方位像を図 2.6 に示す。結晶粒径が堆積温度 (T_d) および Sb 添加量 (C_{Sb}) の両方に強く依存していることが判る。 $T_d = 125$ °C では、Sb 添加した Ge (図 2.6 (e,h,k)) は、Sb 添加していない Ge (図 2.6 (b)) の結晶粒径を大きく凌駕した。また、 $C_{Sb} = 1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ および $C_{Sb} = 5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ では、 $T_d = 50, 175$ °C でも大粒径が得られていることが判る。

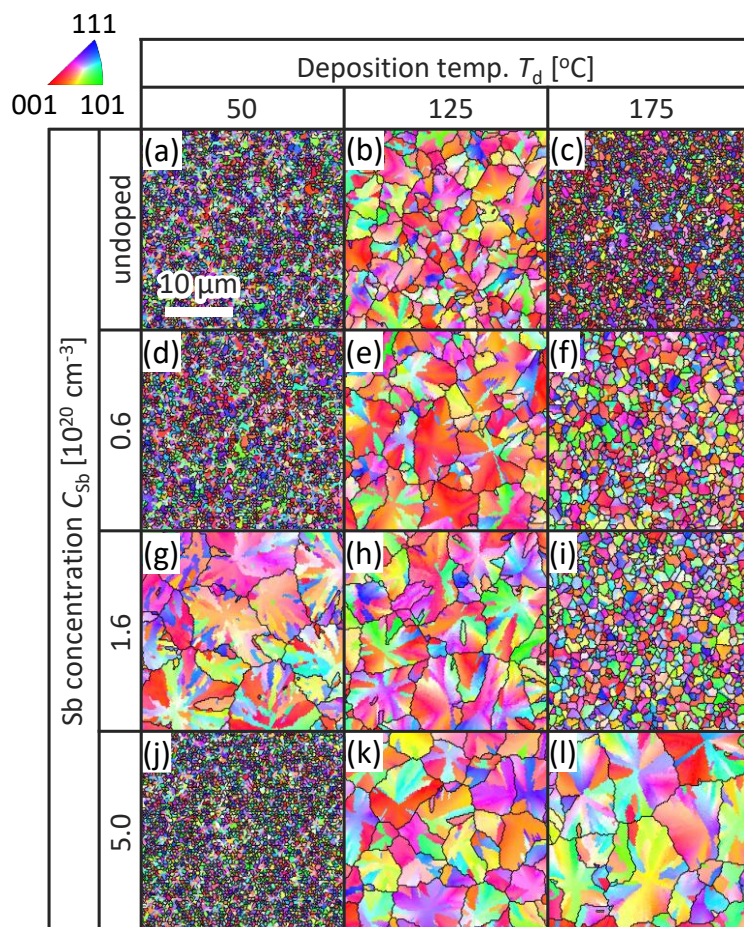


図 2.6 固相成長 Ge における結晶粒径の不純物添加効果.

第2章 研究背景・目的

Sb 添加が Ge の固相成長に与える影響を明らかにするために、Sb 添加量の異なる試料の熱処理中に光学顕微鏡でその場観察することで横方向成長速度を評価した。図 2.7(a)より、の熱処理中に核発生が起こり、熱処理が進むにつれてドメインが横方向に成長することが判る。また、ドメイン同士が衝突することでドメイン径が飽和していることが判る。このように、結晶成長過程は Sb 添加量によって大きく異なる。これらのドメイン径を、熱処理時間の関数として図 2.7(b)に整理した。これより、Sb 添加量によって、グラフの傾きで表される横方向成長速度が変化することが判る。適切量の Sb 添加で横方向成長速度が増加するのは、Ge 原子のマイグレーションが促進されたためである。一方で、Sb 添加量が過剰になると、核発生頻度および横方向成長速度ともに不純物添加していない Ge よりも低減している。Sb 添加過剰領域での、結晶粒径の拡大は核生成の抑制に起因するものと考えられる。このように、Ge 中への不純物添加は、核発生頻度および横方向成長速度の両方に作用し、固相成長 Ge の大粒径化を促進する効果がある。これらの現象は、Sb の代わりに Sn や As を添加した場合でも報告されており、不純物を添加した固相成長 Ge では普遍性の高い現象であると考えられる^[46,47]。

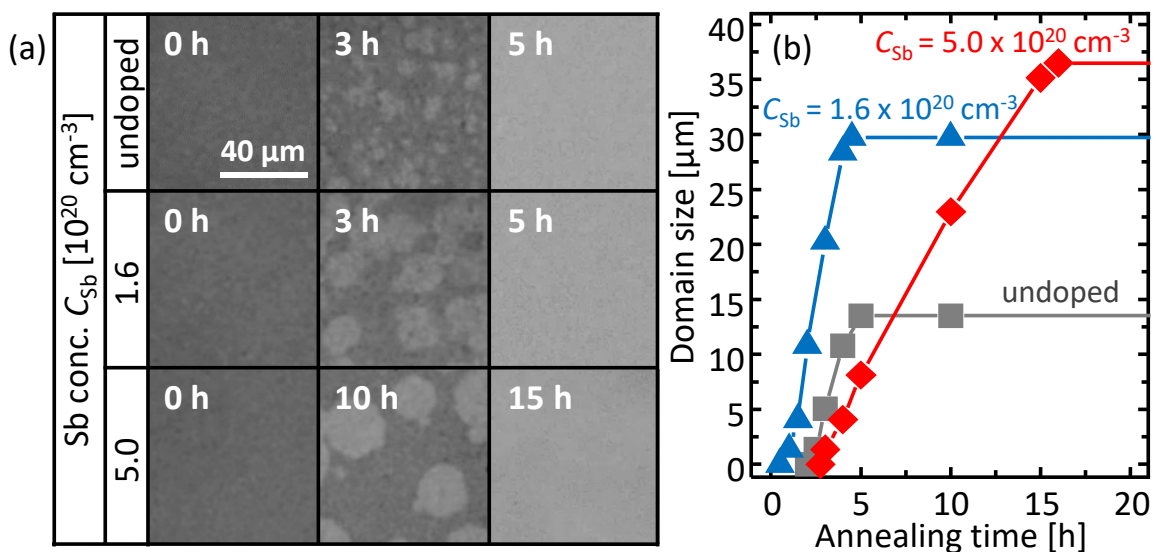


図 2.7 固相成長 Ge のその場観察と不純物添加効果.

2.4.2 金属誘起層交換成長

A. 層交換のメカニズム

層交換現象は1998年、O. Nastらによって初めて報告された^[4]。ガラス基板上にAlを400 nm、非晶質Siを550 nm堆積し、AlとSiの共晶点(577 °C)以上(600 °C)と以下(500 °C)での熱処理を行った。熱処理後の試料の断面SEM像を図2.8に示す。熱処理を施すことでAlとa-Siの層の位置が交換し、多結晶Si薄膜がガラス基板上に形成されていることが判る。このように金属触媒としてAlを用いた層交換をAl誘起層交換法(ALILE:Al-induced layer exchange)と呼ぶ。

層交換のメカニズムを以下に説明する^[23-31]。図2.9は熱処理中の試料の断面図である。熱処理の初期段階では、非晶質半導体層中の半導体原子が金属層中に拡散する(図2.9(a))。金属層中の半導体濃度が過飽和に達すると、結晶核が金属層中に形成する(図2.9(b))。金属層中の半導体原子が結晶核に取り込まれ、結晶核が横方向成長する(図2.9(c))。横方向成長による圧力によって金属が上部層へと押し出される(図2.9(c))。横方向成長と押し出しが連続的に起こることで層交換が完了する(図2.9(d))。

はじめはSiで発見された層交換現象であるが、我々の研究室ではSi以外のIV族半導体材料(Ge, SiGe)のAl誘起層交換についても研究を行ってきた^[34-37]。特に、Geを用いた層交換により、ガラスやプラスチック上に大粒径(>100 μm)で高配向かつ高導電率のGe薄膜を得ることができる。層交換成長では、各層の膜厚、熱処理温度、界面種が重要なパラメータとなっている。GeのAl誘起層交換成長について行われた先行研究を次項で紹介する。

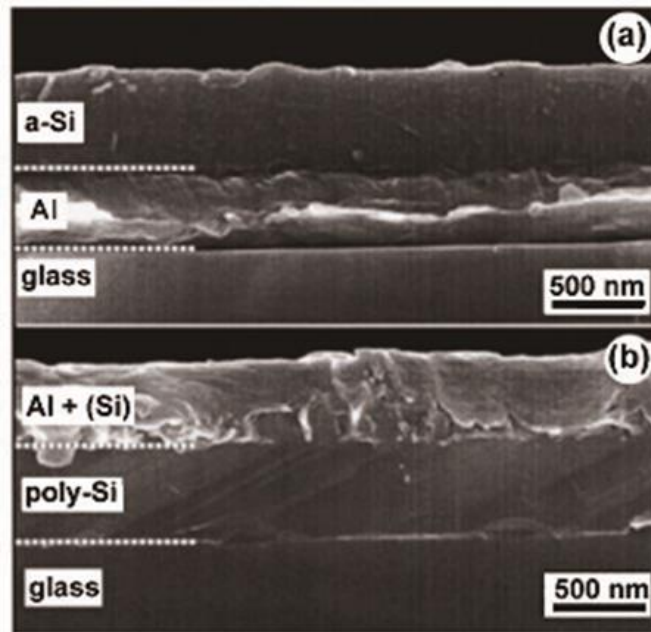


図 2.8 非晶質 Si/Al/ガラス構造の断面 SEM 像.

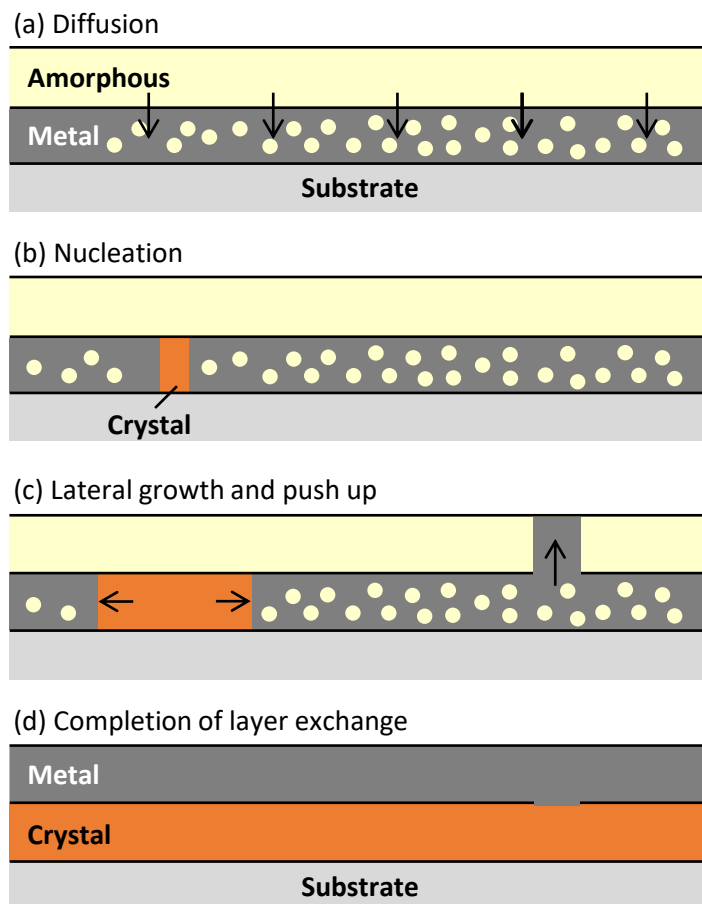


図 2.9 層交換のメカニズム.

B. 温度と大気暴露時間の影響^[18]

Ge 堆積前に Al を大気暴露することで、Ge/Al 界面に自然酸化 Al (AlO_x) 層が形成する。 AlO_x 層は、層交換時の Ge 拡散を抑制する働きがある。本研究は、Al 層の大気暴露時間と熱処理温度が層交換に与える影響について調査したものである。層交換後の Ge の EBSD 像およびそれらの (111) 配向率を成長温度の関数としたグラフを図 2.10 に示す。大気暴露時間 (t_a) が長い場合には (111) 配向率が高く、短い場合にはランダム方位となる。また、熱処理温度 (T_a) が低い場合には (111) 配向率が高くなり、成長温度が高い場合にはランダム方位となる。Al 層を長時間大気暴露した試料を低温で熱処理することにより、99%もの高い (111) 配向率を実現した。

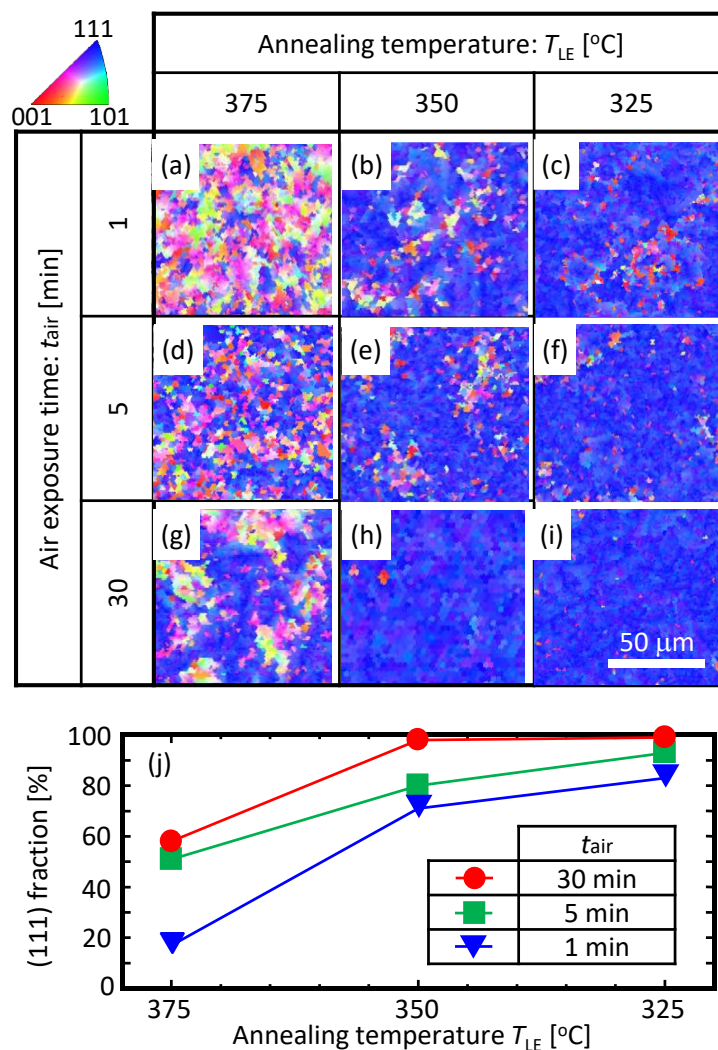


図 2.10 層交換 Ge の大気暴露時間および熱処理温度依存性.

C. Ge/Al 膜厚の影響^[19]

本研究は、Ge/Al 膜厚が層交換成長へ与える影響について報告したものである。Ge/Al 膜厚比を変調した場合の層交換 Ge 層の EBSD 像を図 2.11 (a) に示す。Al に比べて Ge の割合が高い場合は、ランダム方位を有するアイランド状の Ge の領域が増加する。Ge アイランド領域は、微小な結晶粒で構成されている。一方で、Al の割合が高い場合は、アイランド状の領域が減少するのに対し、Ge による基板の被覆率が低下することが判明した。以上のように、高(111)配向かつ良好な被覆率を実現するためには、Ge/Al 比は 1:1 が好ましいことが判る。また、Ge、Al ともに厚膜化した場合では、ランダム方位が増加するのに対し、膜厚が薄い場合では、(111) 方位に優先配向することが示された(図 2.11 (b))。したがって、高配向かつ Ge アイランドを含まない層交換 Ge を得るためには、Ge (50 nm 厚)/Al (50 nm 厚) が好適であることが判る。

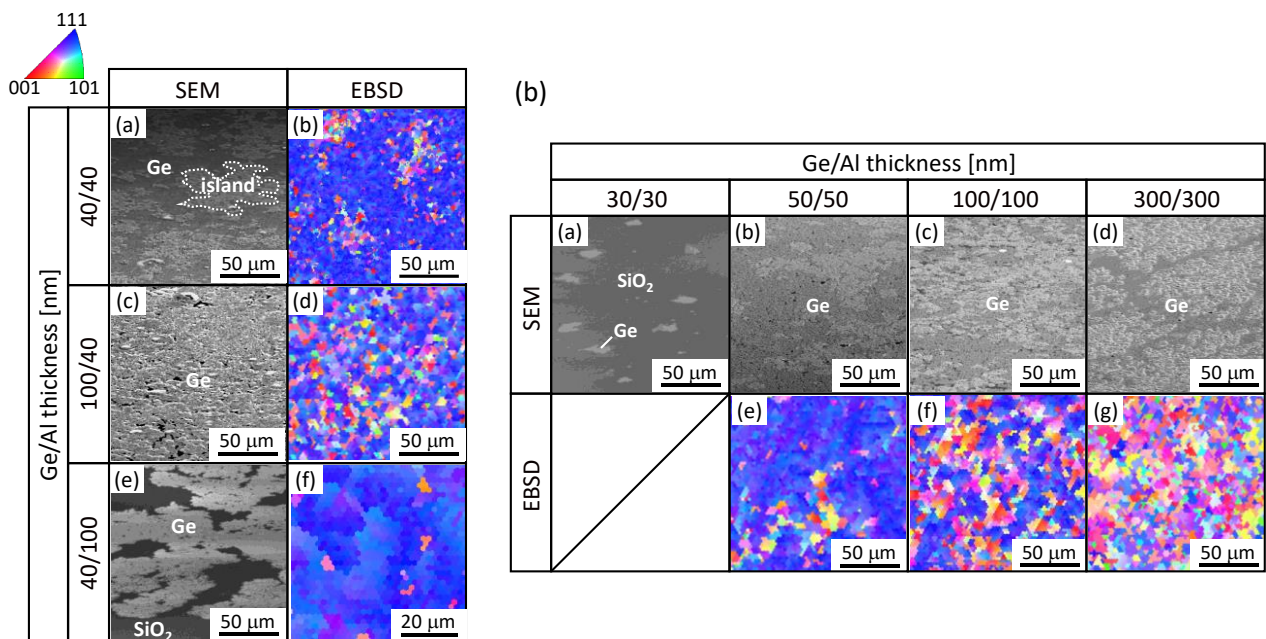


図 2.11 層交換成長における膜厚変調の影響。

D. 下地層の影響^[20]

本研究は、Ge の層交換成長における下地層の影響(AZO、ITO、TiN)について報告したものである。その結果、下地層により層交換 Ge の結晶方位が劇的に変化することが観察された(図 2.12)。ITO 上ではランダム方位であるのに対し、AZO 上では(100)方位、TiN 上では(111)方位に高い配向性を示した。特に TiN 上では、SiO₂ 基板上での層交換 Ge とほぼ同等な結晶粒径および(111)配向を有する Ge を形成することに成功している。これは、層交換過程において下地の結晶性や界面エネルギーの影響を受けるものであると結論付けている。

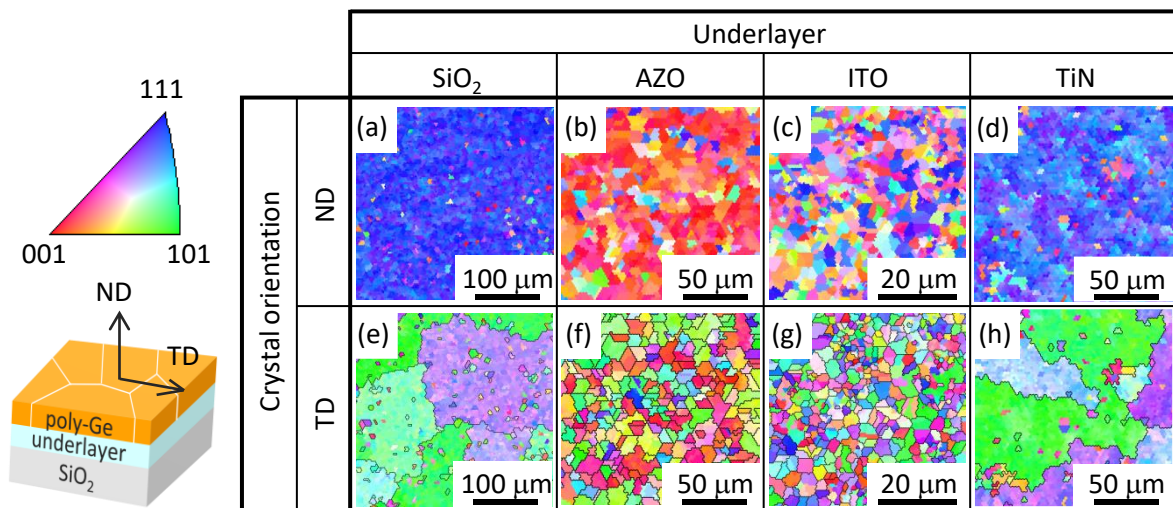


図 2.12 層交換 Ge における下地層の影響.

E. Ge における逆層交換成長^[21]

層交換現象は Ge/Al/基板構造だけでなく、Ge と Al の初期位置を逆転させた Al/Ge/基板構造においても確認されている。Ge/Al/基板構造における層交換 (Layer exchange) との区別をつけるため、逆層交換 (Inverted layer exchange) と呼ばれる。本研究では、ガラス基板上に Al と Ge を逆順に堆積し、熱処理を施した。その結果、Ge とガラス基板との間に Al を挟んだ構造を作製することに成功した (図 2.13)。逆層交換によって得られたガラス上 Ge 薄膜では、Al 層を下部電極として応用することも期待される。また、通常層交換法と同様に、大気暴露時間を大きくすることによる結晶粒径の拡大も確認された。

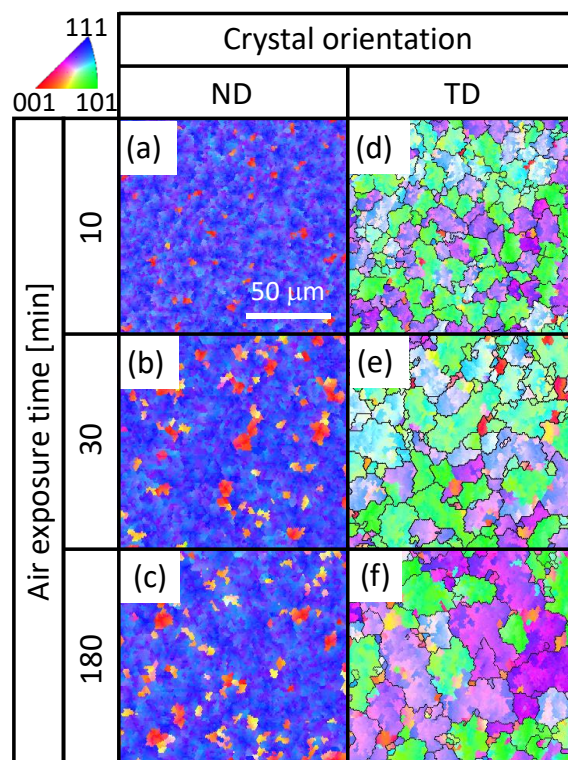


図 2.13 逆層交換法による Ge 結晶の EBSD 像.

F. Ge アイランドの選択的除去^[22]

Ge の層交換成長において、Ge/Al 膜厚比が 1 より大きい場合、層交換 Ge 層の上部に小粒径かつランダム方位の Ge アイランドが発生する。一方で、Ge/Al 比が 1 より小さい場合、層交換 Ge の被覆率が低下する。本論文では、Ge アイランドの抑制と高い被覆率の両立を目指し、Ge アイランドの選択的エッチングを試みた。

Ge アイランドのエッチングプロセスの模式図を図 2.14 (a) に示す。まず、希釈 HF 溶液 (1.5%、5 sec) への浸漬により表面酸化膜の除去を行う。その後、希釈 H₂O₂ 溶液 (50%、30 min) に浸漬し、Ge アイランドを除去した。ここで、AlO_x が層交換 Ge 層の保護膜として機能するため、Ge のみを選択的に除去できる (図 2.14 (b))。最後に、Al と AlO_x 層を希釈 HF 溶液 (1.5%、5 min) により除去した。上記手法により、基板のほぼ全面を被覆しながら、高 (111) 配向率と大粒径を有する層交換 Ge 層の形成を実現した (図 2.14 (c))。

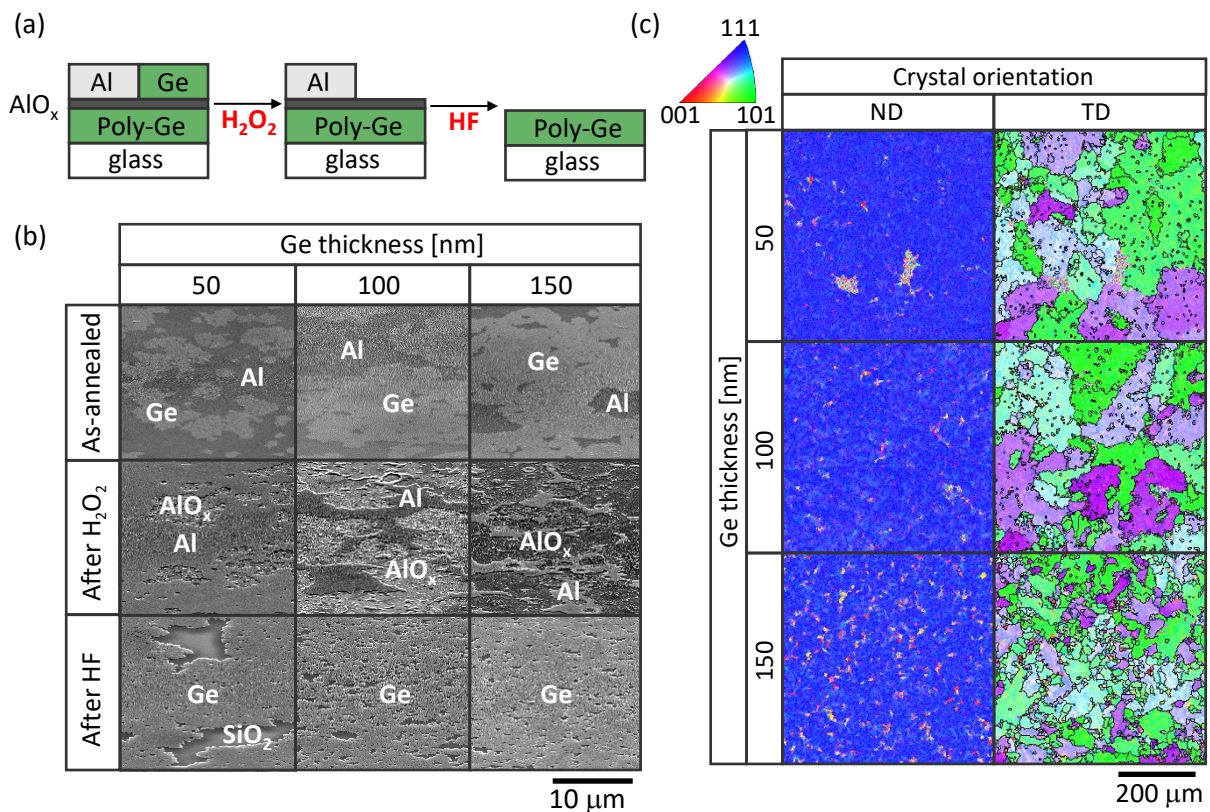


図 2.14 Ge アイランドの選択的エッチング.

2.5 研究目的

以上に述べたように、固相成長法および Al 誘起層交換法を用いることで、大粒径 Ge 薄膜を絶縁基板上に形成することが可能である。これらの Ge 薄膜を多接合太陽電池のエピタキシャルシード層として活用することで、安価かつ高効率な多接合太陽電池の実現が期待される。

本研究では、絶縁基板上に形成した大粒径 Ge 上に光吸収層を結晶成長し、その光学特性を評価することで、「層交換 Ge シード層」の優れたポテンシャルを実証することを目的とした。

本論文では、具体的に、第3章では IV 族材料である Ge 光吸収層、第4章では III-V 族材料である GaAs および InGaAs 光吸収層の結晶成長を検討した。

2.6 参考文献

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, D. Hinken, M. Rauer, and X. Hao, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **30**, 687 (2022).
- [2] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. Ekins-Daukes, *Sol. Energy* **79**, 78 (2005).
- [3] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183516 (2007).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, B. O'Quinn, B. Keyes, and R. Ahrenkiel, *AIP Conf. Proc.* **404**, 411 (1997).
- [5] J. Yoon, S. Jo, I.S. Chun, I. Jung, H.-S. Kim, M. Meitl, E. Menard, X. Li, J.J. Coleman, U. Paik, and J.A. Rogers, *Nature* **465**, 329 (2010).
- [6] M. Yamaguchi and Y. Itoh, *J. Appl. Phys.* **60**, 413 (1986).
- [7] S.R. Kurtz and R. McConnell, *AIP Conf. Proc.* **404**, 191 (1997).
- [8] S. Tsuji, E. Iri, and H. Takakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 880 (1992).
- [9] K. Mochizuki, T. Nakamura, T. Mishima, H. Masuda, and T. Tanoue, *J. Electron. Mater.* **23**, 577 (1994).
- [10] Y. Kajikawa, T. Okuzako, S. Takami, and M. Takushima, *Thin Solid Films* **519**, 136 (2010).
- [11] A. Erlacher, B. Ullrich, E.Y. Komarova, H. Jaeger, H.J. Haugan, and G.J. Brown, *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 193 (2006).
- [12] J.J.J. Yang, P.D. Dapkus, R.D. Dupuis, and R.D. Yingling, *J. Appl. Phys.* **51**, 3794 (1980).
- [13] T. Kanata, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 706 (1989).
- [14] R.R. Campomanes, J.H. Dias da Silva, J. Vilcarromero, and L.P. Cardoso, *J. Non. Cryst. Solids* **299–302**, 788 (2002).
- [15] J.H. Epple, K.L. Chang, C.F. Xu, G.W. Pickrell, K.Y. Cheng, and K.C. Hsieh, *J. Appl. Phys.*

93, 5331 (2003).

[16] K. Toko, R. Yoshimine, K. Moto, and T. Suemasu, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).

[17] D. Takahara, K. Moto, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko, *Appl. Phys. Lett.* **114**, (2019).

[18] K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 072106 (2012).

[19] K. Nakazawa, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, Q195 (2013).

[20] K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *CrystEngComm* **16**, 2578 (2014).

[21] K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Electron. Mater.* **44**, 1377 (2015).

[22] K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, *JJAP Conf. Proc.* **3**, 011402 (2015).

第 3 章

層交換 Ge 薄膜をシードとしたモノライク Ge 光吸収層の形成

3.1 緒言

多接合太陽電池は、太陽電池で最高変換効率を更新している。Ge は、狭バンドギャップ (0.66 eV)、大きい光吸収係数 (0.8 eV で約 10^4 cm^{-1})、および III-V 族化合物半導体と格子整合 (GaAs との格子整合 0.1%)^[1,2]するなどの特性から、多接合太陽電池のボトムセル材料に用いられてきた。また、(111) 配向した Ge はシリサイド太陽電池材料^[3]やナノワイヤー^[4]を形成する上で好適であり、太陽電池の性能向上が期待される。安価な基板に単結晶 Ge 層を転写法は有望であるが^[5-7]、プロセスコストの低減や大面積化に課題が残されている。

そこで、固相成長法 (SPC)^[8-10]、スパッタリング法^[11]、および化学気相成長法 (CVD)^[12,13]などを用いて、ガラス上の多結晶 Ge の低温合成が研究されてきた。特に、Al 誘導層交換法 (ALILE: Al induced layer exchange) は、(111) 配向した大粒径 (> 50 μm) かつ高濃度 p 型ドーパの Ge 薄膜 (厚さ: 50 nm) を形成することが可能であり^[14,15]、太陽電池動作に十分な (> 500 nm) 光吸収層のシード層として有用である。Si の層交換研究^[16-23]は、Ge の研究よりも歴史が長いため、「層交換 Si のエピタキシャルシード応用」は古くから研究されており^[24-26]、優れた薄膜太陽電池を生み出している^[27-34]。本研究では、層交換法により形成した大粒径 Ge 層をエピタキシャルシード層として活用することで、ガラス上高品質 Ge 光吸収層の合成を目指した。

3.2 実験手法

まず、層交換法を用いてガラス基板上に Ge シード層 (50 nm 厚) を作製した (図 3.1 (a))。層交換プロセスでは、石英ガラス (SiO_2) 基板上に、Ar プラズマを用いた RF マグネトロンスパッタリング装置 (ベース真空度: 3.0×10^{-4} Pa) により、Al 層 (50 nm 厚) および非晶質 (a-) Ge 層 (75 nm 厚) を室温堆積した。Al 層と a-Ge 層の間には、拡散抑制層として AlO_x 層を大気暴露 (5 min) により形成した。この試料を N_2 雰囲気中で熱処理 (350 °C、100 h) することで、層交換を誘起した。熱処理後、 H_2O_2 (50%) 溶液で Ge アイランドを除去し、次に HF 溶液 (1.5%) で Al および AlO_x 層を除去した^[14]。図 3.1 (b,c) は面直方向 (ND) および面内方向 (TD) の結晶方位像を示す。作製した層交換 Ge シード層は高い (111) 配向性と大粒径 (> 100 μm) を持つことが判る。これらは、 AlO_x 拡散抑制層と低温熱処理によって得られる傾向であり、層交換 Ge の典型的な特徴である^[35]。

次に、分子線エピタキシー法 (MBE: Molecular beam epitaxy)、または固相エピタキシー法 (SPE: Solid-phase epitaxy) によって層交換 Ge シード層上に Ge 層を成長した。いずれの手法においても、MBE 装置内のクヌードセンサーから Ge 原子を供給し (ベース真空度: 5.0×10^{-7} Pa)、Ge 蒸着レート 1.0 nm min^{-1} で成長した。MBE 法では、成長温度 $T_{\text{MBE}} = 200\text{--}650$ °C の範囲で Ge 層 (500 nm 厚) を作製した。SPE 法では、a-Ge 層 (100–500 nm 厚) を室温堆積した後、 N_2 雰囲気

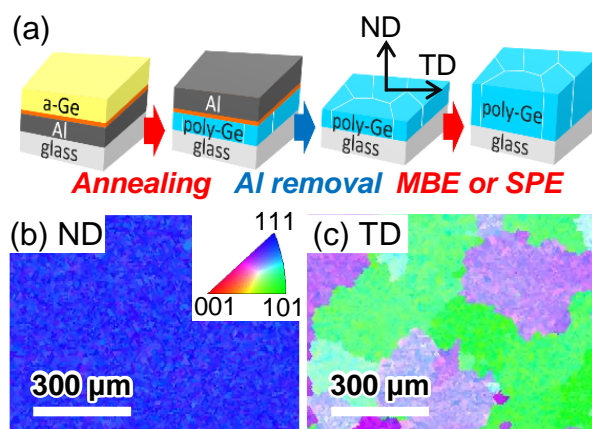


図 3.1 試料作製手順.

(a) 概略図, (b) EBSD 像 (面直方向), (c) EBSD 像 (面内方向).

中で熱処理 ($T_{\text{SPE}} = 300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 h) することで、エピタキシャル成長を誘起した。試料の結晶性は走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子後方散乱回折法 (EBSD)、ラマン分光法 (波長 532 nm)、二次イオン質量分析法 (SIMS) で評価した。試料の少数キャリア寿命は、マイクロ波光導電減衰法 ($\mu\text{-PCD}$ 、励起波長 349 nm、マイクロ波周波数 26 GHz) を用いて評価した。

3.3 Ge 光吸収層の分子線エピタキシー成長

本節では、Ge 薄膜の分子線エピタキシー成長を検討した。本実験では、層交換 Ge 上に Ge 層 500 nm を MBE 成長し、作製した MBE 層の結晶性について評価を行った。ここで、成長温度 T_{MBE} を 200–650 °C で変調することで、成長条件の最適化を試みた。

3.3.1 結晶性評価

MBE 成長後の試料のラマンスペクトルを図 3.2 (a) に示す。 $T_{\text{MBE}} = 200\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した全ての試料において、 300 cm^{-1} 付近に Ge 由来の結晶ピークが確認された^[10]。一方で、層交換 Ge 層から得られたラマンスペクトルの結晶ピークは、比較的ブロードで低波数側にシフトしていることが判る。これは、Ge 膜中に Al が高濃度 ($4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) に含まれていることに起因する^[36]。以上の結果から、作製した MBE 層は、層交換 Ge に比べて低い Al 密度を持つことが示唆される。

各試料表面の EBSD 像を図 3.2 (b–i) に示す。ここで、図 3.2 (b–e) は面直方位像、図 3.2 (f–i) は面内方位像を表している。 $T_{\text{MBE}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料では、(111) 配向した領域が小さく、非常に小粒径であることが判る (図 3.2 (b,f))。これは、成長温度が不足したために、エピタキシャル成長が不完全であると考えられる。一方で、 $T_{\text{MBE}} \geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料では、試料全域において (111) 方向に高配向しており、エピタキシャル成長が確認された (図 3.2 (c–e))。特に、面内方位像からは下地の粒径を反映して非常に大粒径であることが判る (図 3.2 (g–i))。

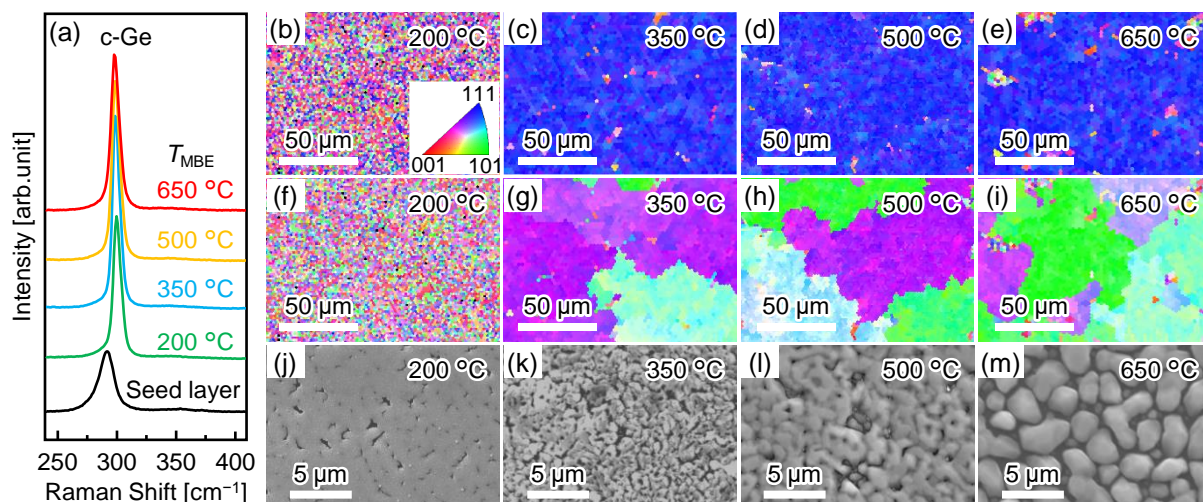


図 3.2 MBE 層における結晶性の成長温度依存性。
 (a)ラマンスペクトル, (b-i)EBSD 像, (j-m)SEM 像。

各試料表面の SEM 像を図 3.2(j-m)に示す。 $T_{\text{MBE}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料では、層交換 Ge に由来した凹凸がありながらも^[14]、概ね平坦であることが判る(図 3.2(j))。一方で、 $T_{\text{MBE}} \geq 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料では、成長温度の増加に伴い、MBE 層は不連続に三次元成長していることが確認された(図 3.2(k-m))。Ge の三次元成長は(111)面上の MBE 成長において典型的な現象であり^[37]、改善は困難であると考えられる。

3.3.2 Al 密度・少数キャリア寿命の評価

MBE 層中の含まれる Al 密度について評価を行った。 $T_{\text{MBE}} = 350, 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料の SIMS プロファイルを図 3.3(a)に示す。MBE 層中の Al 密度は、層交換 Ge 界面に近いほど増大し、 $T_{\text{MBE}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ではより顕著であることが判る。これは、高温ほど不純物の拡散係数が増大することに起因する^[38]。各 SIMS プロファイルから算出した Al 密度を成長温度の関数としてプロットしたグラフを図 3.3(b)に示す。Al 密度は試料表面から深さ 100 nm の値から算出した。Al 密度は成長温度の低減に伴い減少し、 $T_{\text{MBE}} \leq 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では 10^{17} cm^{-3} 台に飽和することが判る。層交換 Ge 中の Al 密度は 10^{20} cm^{-3} 程度であることから、MBE 層中への Al 拡散の抑制が確認された。以上

のように、 $T_{\text{MBE}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料において、Al 拡散を抑制した大粒径 Ge 光吸収層の作製に成功した。

次に、エピタキシャル成長が確認された $T_{\text{MBE}} \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料について少数キャリア寿命の評価を行った。各試料に対し、 μ -PCD 測定を行った結果を図 3.3(c) に示す。MBE 層のマイクロ波強度の減衰は急峻であり、層交換 Ge より小さい少数キャリア寿命をもつことが示唆される。MBE 層で算出された少数キャリア寿命は成長温度に依らず、概ね 8 ns であることが確認された。MBE 層では、Ge 中に含まれる Al 密度が低減されたにもかかわらず、層交換 Ge の少数キャリア寿命 (67 ns) を大きく下回った。これは、少数キャリア寿命が、不純物散乱ではなく表面凹凸や結晶内部の欠陥によって律速されていることが示唆される。以上のように、少数キャリア寿命の改善には、表面平坦性の向上および結晶欠陥の低減が求められる。

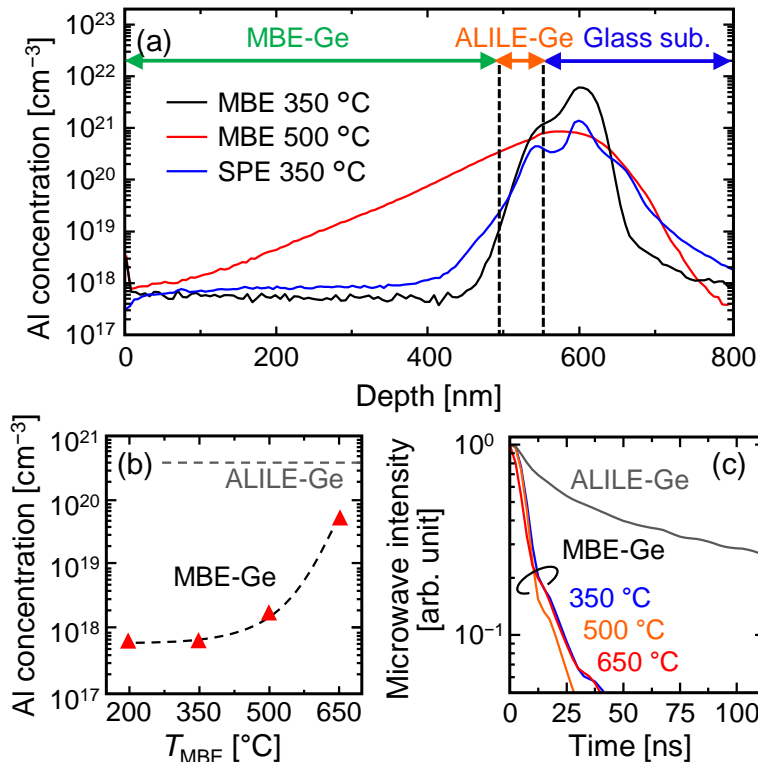


図 3.3 Al 密度および少数キャリア寿命の成長温度依存性。
(a) SIMS プロファイル, (b) Al 密度, (c) μ -PCD 測定。

3.4 Ge 薄膜の固相エピタキシー法

前節において課題となった表面平坦性を改善するため、本節では固相エピタキシー法 (SPE: Solid-phase epitaxy) について検討を行った。本実験では、層交換 Ge 上に a-Ge 層 200 nm を室温堆積し、熱処理 ($T_{\text{SPE}} = 300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) を行うことで SPE 成長を誘起した。

3.4.1 結晶性評価

熱処理前 (as depo. 時) および熱処理後の試料のラマンスペクトルを図 3.4 (a) に示す。熱処理前の試料では、堆積した Ge 層は非晶質状態であることが確認された。熱処理後において、 $T_{\text{SPE}} \geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した試料では、 300 cm^{-1} 付近に Ge 由来の結晶ピークが確認された。Ge の核発生には $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の熱処理が必要であることを考慮すると^[10]、 $T_{\text{SPE}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料ではシード層からの結晶成長が示唆される。

各試料表面の EBSD 像を図 3.4 (b–i) に示す。ここで、図 3.4 (b–e) は面直方位像、図 3.4 (f–i) は面内方位像を表している。SPE 層の結晶方位は T_{SPE} に強く依存していることが判る。ラマン分光

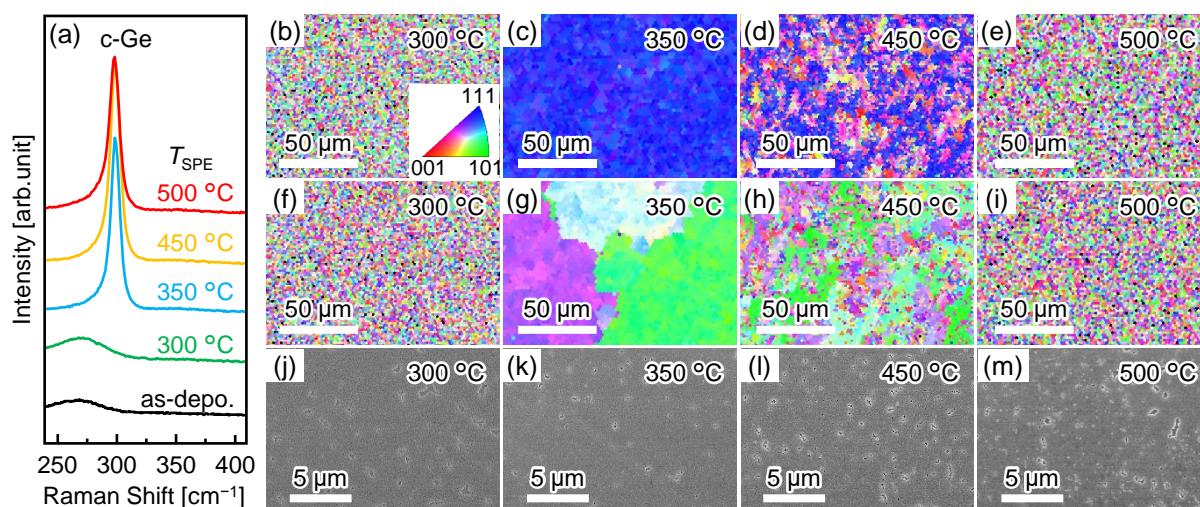


図 3.4 SPE 層における結晶性の成長温度依存性。
(a) ラマンスペクトル, (b–i) EBSD 像, (j–m) SEM 像。

測定の結果を考慮すると、 $T_{\text{SPE}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では非晶質状態であることが確認された(図 3.4(b,f))。 $T_{\text{SPE}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では、バルク中での核発生のため、微結晶化していることが確認された(図 3.4(e,i))。一方、 $T_{\text{SPE}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では、(111)方向に高配向しており、非常に大粒径であることが判る(図 3.4(c,g))。 $T_{\text{SPE}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ の試料では、部分的にエピタキシャル成長が確認されたが、バルク中での核発生による微結晶領域が多く含まれている(図 3.4(d,h))。したがって、 $T_{\text{SPE}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料のみ完璧なエピタキシャル成長が確認された。

各試料表面の SEM 像を図 3.4(j-m)に示す。全ての試料において、層交換 Ge 由来の凹凸があるものの^[14]、MBE 層に比べて平坦であることが判る。特に、SPE 層が T_{SPE} に依らず連続膜であることは特筆すべき点である。以上のように、SPE 法を用いることで表面平坦性の改善に成功した。

3.4.2 少数キャリア寿命の膜厚依存性

エピタキシャル成長が確認された $T_{\text{SPE}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料について少数キャリア寿命の評価を行った。本節では、SPE 層膜厚 w を 100–500 nm に変調することで、少数キャリア寿命の膜厚依存性を調査した。

各 SPE 層膜厚に対し、 μ -PCD 測定を行った結果を図 3.5(a)に示す。各 SPE 層膜厚でのマイクロ波強度の減衰は緩やかであり、少数キャリア寿命がいずれも層交換 Ge より大きいことが判る。算出された少数キャリア寿命を膜厚に対してプロットしたグラフを図 3.5(b)に示す。少数キャリア寿命は SPE 層膜厚の増大に伴い向上し、 $w = 500 \text{ nm}$ では少数キャリア寿命 $\tau_{\text{eff}} = 1.1 \text{ } \mu\text{s}$ を達成した。この値は、MBE 層の結果を 2 桁以上凌駕する値である。

次に、バルク少数キャリア寿命の導出を行った。一般に、少数キャリア寿命 τ_{eff} は、表面および界面での再結合の影響を含む。膜厚に対し少数キャリア拡散長が十分大きいとき、少数キャリア寿命 τ_{eff} とバルク中での少数キャリア寿命 τ_{bulk} には以下の関係が成り立つ。ここで、 S_0 、 S_w は表面

および界面での再結合速度を表す。

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{S_0 + S_w}{w}$$

SPE 層の少数キャリア寿命 τ_{eff} および膜厚 w の逆数に対してプロットしたグラフを図 3.5(c) に示す。 $1/\tau_{\text{eff}}$ は $1/w$ に対して線形に変化することが判る。これは、少数キャリア寿命 τ_{eff} が表面および界面での再結合に律速されることを示す。グラフの傾きより、算出された表面および界面再結合速度の和 $S_0 + S_w$ は 38 cm s^{-1} である。また、グラフの y 軸切片から、算出されたバルク少数キャリア寿命は $5.6 \mu\text{s}$ であることが確認された。この値は、 10^{17} cm^{-3} 後半のホール密度をもつ単結晶 Ge に匹敵する値である^[39]。SIMS の結果から、SPE 層中の Al 密度は $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、 $T_{\text{MBE}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ で成長した MBE 層と同程度であることが判る(図 3.3(a))。SPE 層中の Al がほぼ活性化していると仮定すると、SPE 層のバルク少数キャリア寿命は不純物散乱に律速されていると考えられる。そのため、Al 密度の低減により、更なるバルク少数キャリア寿命の向上が期待される。

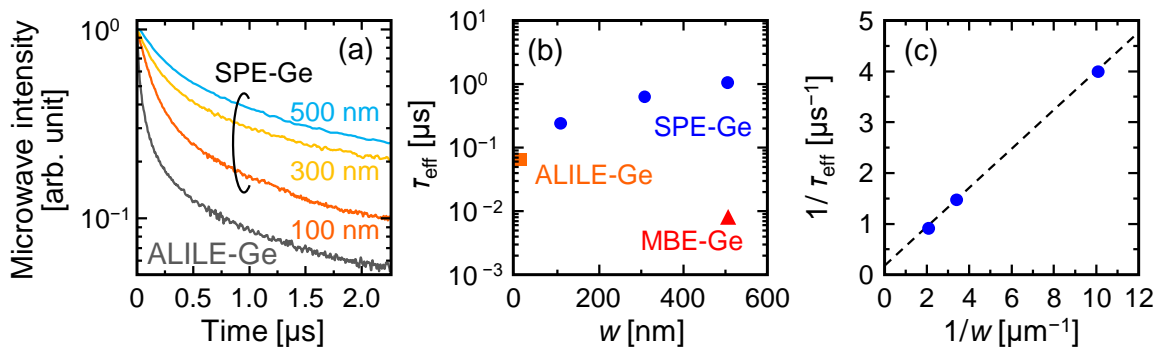


図 3.5 少数キャリア寿命の膜厚依存性.

(a) μ -PCD 測定, (b) 少数キャリア寿命の比較, (c) バルク少数キャリア寿命の導出.

3.5 結言

本章では、層交換 Ge 層をシードとすることで、大粒径を引き継いだガラス上 Ge 光吸収層の結晶成長を検討した。その結果、分子線エピタキシー法および固相エピタキシー法において、層交換 Ge からの Al 拡散を抑制した Ge 光吸収層の作製に成功した。しかし、分子線エピタキシー法では、Ge(111)面に起因した MBE 層の三次元成長により、少数キャリア寿命は著しく劣化した。

一方、固相エピタキシー法では、高い表面平坦性を反映して、少数キャリア寿命は劇的に向上した。算出されたバルク少数キャリア寿命はガラス上 Ge として最高、かつ薄膜太陽電池の動作に十分な $5.6 \mu\text{s}$ を達成した。

3.6 参考文献

- [1] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183516 (2007).
- [2] D. Shahrjerdi, S.W. Bedell, C. Ebert, C. Bayram, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, M. Gaynes, T. Gokmen, J.A. Ott, and D.K. Sadana, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 053901 (2012).
- [3] R. Takabe, S. Yachi, D. Tsukahara, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, (2017).
- [4] K. Toko, M. Nakata, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 18120 (2015).
- [5] G. Taraschi, A.J. Pitera, and E.A. Fitzgerald, *Solid. State. Electron.* **48**, 1297 (2004).
- [6] T. Maeda, H. Ishii, T. Itatani, E. Mieda, W. Jevasuwan, Y. Kurashima, H. Takagi, T. Yasuda, T. Takada, T. Yamamoto, T. Aoki, T. Osada, O. Ichikawa, and M. Hata, *Microelectron. Eng.* **109**, 133 (2013).
- [7] E.U. Onyegam, D. Sarkar, M. Hilali, S. Saha, R.A. Rao, L. Mathew, D. Jawarani, J. Mantey, M. Ainom, R. Garcia, W. James, and S.K. Banerjee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111**, 206 (2013).
- [8] K. Toko, I. Nakao, T. Sadoh, T. Noguchi, and M. Miyao, *Solid. State. Electron.* **53**, 1159 (2009).
- [9] C.Y. Tsao, J.W. Weber, P. Campbell, P.I. Widenborg, D. Song, and M.A. Green, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7028 (2009).
- [10] K. Toko, R. Yoshimine, K. Moto, and T. Suemasu, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
- [11] C.Y. Tsao, J.W. Weber, P. Campbell, G. Conibeer, D. Song, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1501 (2010).
- [12] M. Tada, J.-H. Park, J.R. Jain, and K.C. Saraswat, *J. Electrochem. Soc.* **156**, D23 (2009).

- [13] T. Matsui, C.W. Chang, T. Takada, M. Isomura, H. Fujiwara, and M. Kondo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1100 (2009).
- [14] K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Cryst. Growth Des.* **15**, 1535 (2015).
- [15] K. Toko, K. Kusano, M. Nakata, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **122**, 155305 (2017).
- [16] O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier, A.B. Sproul, and S.R. Wenham, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3214 (1998).
- [17] M. Kurosawa, N. Kawabata, T. Sadoh, and M. Miyao, *Appl. Phys. Lett.* **95**, (2009).
- [18] A. Sarikov, J. Schneider, J. Berghold, M. Muske, I. Sieber, S. Gall, and W. Fuhs, *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
- [19] B.I. Birajdar, T. Antesberger, B. Butz, M. Stutzmann, and E. Spiecker, *Scr. Mater.* **66**, 550 (2012).
- [20] Z.M. Wang, J.Y. Wang, L.P.H. Jeurgens, and E.J. Mittemeijer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1 (2008).
- [21] R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *Cryst. Growth Des.* **13**, 1767 (2013).
- [22] K. Toko, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **115**, 1 (2014).
- [23] S. Tutashkonko and N. Usami, *Thin Solid Films* **616**, 213 (2016).
- [24] W. Fuhs, S. Gall, B. Rau, M. Schmidt, and J. Schneider, *Sol. Energy* **77**, 961 (2004).
- [25] Y. Ishikawa, A. Nakamura, Y. Uraoka, and T. Fuyuki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **43**, 877 (2004).
- [26] B.R. Wu, S.Y. Lo, D.S. Wu, S.L. Ou, H.Y. Mao, J.H. Wang, and R.H. Horng, *Thin Solid Films* **520**, 5860 (2012).
- [27] A.G. Aberle, A. Straub, P.I. Widenborg, A.B. Sproul, Y. Huang, and P. Campbell, *Prog.*

- Photovoltaics Res. Appl. **13**, 37 (2005).
- [28] I. Gordon, L. Carnel, D. Van Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **15**, 575 (2007).
- [29] S. Gall, C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K.Y. Lee, B. Rau, F. Ruske, and B. Rech, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 1004 (2009).
- [30] Ö. Tüzün, Y. Qiu, A. Slaoui, I. Gordon, C. Maurice, S. Venkatachalam, S. Chatterjee, G. Beaucarne, and J. Poortmans, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **94**, 1869 (2010).
- [31] S. He, J. Janssens, J. Wong, and A.B. Sproul, Thin Solid Films **519**, 475 (2010).
- [32] C. Jaeger, T. Matsui, M. Takeuchi, M. Karasawa, M. Kondo, and M. Stutzmann, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, (2010).
- [33] D. Van Gestel, I. Gordon, and J. Poortmans, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **119**, 261 (2013).
- [34] W. Li, S. Varlamov, M. Jung, and J. Huang, Int. J. Photoenergy **2014**, (2014).
- [35] S. Hu and P.C. McIntyre, J. Appl. Phys. **111**, 044908 (2012).
- [36] K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu, Appl. Phys. Lett. **104**, 022106 (2014).
- [37] L. Csepregi, R.P. Küllen, J.W. Mayer, and T.W. Sigmon, Solid State Commun. **21**, 1019 (1977).
- [38] J. Räisänen, Solid. State. Electron. **25**, 49 (1982).
- [39] E. Gaubas and J. Vanhellefont, Appl. Phys. Lett. **89**, 14 (2006).

第4章

Ge シード技術を活用した III-V 族化合物薄膜の形成

4.1 緒言

低コストの基板上への多結晶 III-V 族薄膜の直接合成が研究されている。多結晶 GaAs を用いた太陽電池では粒界がキャリアをトラップするため、変換効率は結晶粒径に強く依存する^[1,2]。多結晶太陽電池では、粒径が光吸収層の厚さより十分に大きい場合、変換効率は単結晶太陽電池に近い値を示す。このような多結晶薄膜は、擬似単結晶と呼ぶことができる。これまで、真空蒸着法^[3-9]、非晶質薄膜の結晶化^[10-12]、化学合成法^[13,14]など様々な手法が検討されてきたが、安価な非晶質基板上に 1 μm 以上の大粒径な GaAs 薄膜を大面積に合成することは未だ困難である。Dutta らは、金属箔上に形成した二軸配向酸化膜をシードとし、Ge および GaAs を成長することで安価な GaAs 薄膜太陽電池としては最高効率 (11.5%) を記録している^[15]。本構造の GaAs 薄膜では、粒径が数 μm と小さいため、大粒径化することでさらなる変換効率の向上が期待される。

本章では、Ge シード技術を活用し、大粒径 III-V 族化合物薄膜の絶縁基板上合成を検討した。4.2 節では実験手法を説明する。4.3 節では、層交換 Ge をエピタキシャルシードとして、擬似単結晶 GaAs 薄膜のガラス上合成を実証する。4.4 節では、GaAs 結晶粒径を広い範囲で制御し結晶粒径と光学特性の相関を明らかにする。4.5 節では、GaAs および InGaAs 薄膜を含めた III-V 族化合物薄膜のプラスチック上合成を検討し、フレキシブル太陽電池への応用を展望する。4.6 節では、本章で得られた結果をまとめる。

4.2 実験手法

試料作製手法は次頁以降のテーマごとに記し、各実験に共通する評価手法をここに記す。試料の結晶性はラマン分光法(波長 532 nm、スポットサイズ:20 μm)および X 線回折法(XRD)により評価した。微細構造は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子線後方散乱回折法(EBSD)、およびエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により評価した。断面 TEM 観察用の試料作製には FIB 集束イオンビーム(FIB)を用いた。電気的特性はホール効果測定を用いて van der Pauw 法により評価した。光学特性は分光感度測定により評価した。

4.3 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層の結晶成長

本節では、層交換 Ge 薄膜をエピタキシャルシードとして大粒径 GaAs 光吸収層のガラス上合成と光学特性評価を検討した。試料作製手順を図 4.1 に示す。層交換プロセスでは、Ar プラズマを用いた RF マグネトロンスパッタリング(ベース真空度: 3.0×10^{-4} Pa)により、石英ガラス基板の上に Al (50 nm 厚) および非晶質 (a-) Ge (70 nm 厚) 薄膜を室温堆積した。Al 層と a-Ge 層の間には、拡散抑制層として AlO_x 層を大気曝露 (5 min) により形成した。その後、電気炉を用いて N_2 雰囲気中で熱処理 (350 °C、50 h) を行うことで、層交換を誘起した。得られた層交換 Ge シード層は、図 4.1 (b,c) の電子後方散乱回折像に示されるように、高い (111) 配向性と大粒径 ($> 100 \mu\text{m}$) を持つことが判る。熱処理後、 H_2O_2 (50%) 溶液で Ge アイランドを除去し、次に HF 溶液 (1.5%) で Al および AlO_x 層を除去した^[16]。次に、分子線エピタキシー法 (MBE: Molecular beam epitaxy、ベース真空度: 1.0×10^{-7} Pa) により、GaAs 蒸着レート 200 nm h^{-1} で、クヌードセンサーから Ga および As 原子を供給しながら、GaAs 層 (500 nm 厚) を形成した。ここで、GaAs 層は、成長温度 $T_g = 200\text{--}570 \text{ }^\circ\text{C}$ で変調して堆積を行った。また、比較のため、単結晶 p-Ge (111) 基板 (sc-Ge、抵抗率 $< 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) および石英ガラス基板上に GaAs 層を同様の条件で形成した。分光感度測定のため、RF マグネトロンスパッタリング法により、GaAs 表面に円形 ITO 電極 (直径 1 mm) を室温堆積した。

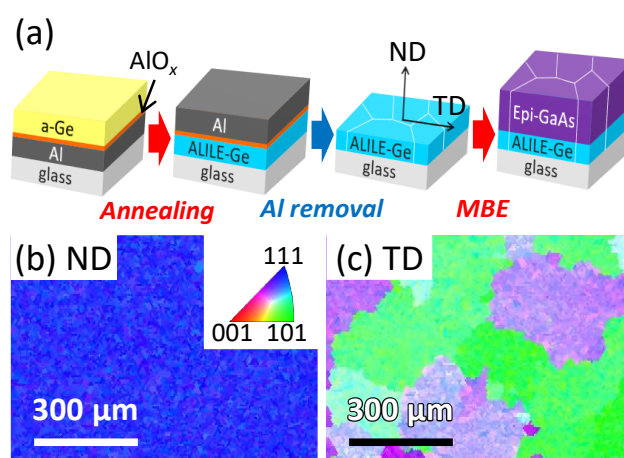


図 4.1 試料作製手順.

(a) 概略図, (b) EBSD 像 (面直方位), (c) EBSD 像 (面内方位).

4.3.1 結晶性の評価

成長後の試料のラマンスペクトルを図 4.2(a)に示す。 $T_g \geq 370^\circ\text{C}$ で作製した試料では、GaAs 由来の 2 つの結晶ピークが確認された。各ピークはそれぞれ横型光学 (TO) モード ($\sim 270\text{ cm}^{-1}$) と縦型光学 (LO) モード ($\sim 290\text{ cm}^{-1}$) に対応している^[7,10]。一方で、 $T_g = 200^\circ\text{C}$ で作製した試料では、ピークがブロードであり、結晶化が不十分であることが判る。Ge (111) 基板上およびガラス基板上に作製した試料でも同様に、 $T_g = 520^\circ\text{C}$ において GaAs 薄膜の結晶化が確認された。層交換 Ge 上に作製した試料は、Ge (111) 基板上に作製した試料に匹敵する鋭いラマンピークを示し、高い結晶性をもつことが示唆される。層交換 Ge 上およびガラス基板上に作製した試料では、Ge (111) 基板上に作製した試料に比べてラマンピークが低波数側にシフトしている。これは、GaAs とガラスの熱膨張係数差に起因した応力により、GaAs 結晶内に歪みが生じたためであると考えられる。

各試料表面の EBSD 像を図 4.2(b-i)に示す。ここで、図 4.2(b-e)は面直方位像、図 4.2(f-i)は面内方位像を表す。 $T_g = 420^\circ\text{C}$ で作製した試料では、(111)配向した領域が小さく、非常に小粒径であることが判る(図 4.2(b,f))。これは成長温度が不足したために、エピタキシャル成長が不完全であることが示唆される。一方で、 $T_g = 520^\circ\text{C}$ で作製した試料では、試料全域において(111)方向に高配向しており、エピタキシャル成長が確認された(図 4.2(c))。特に面内方位像からは、

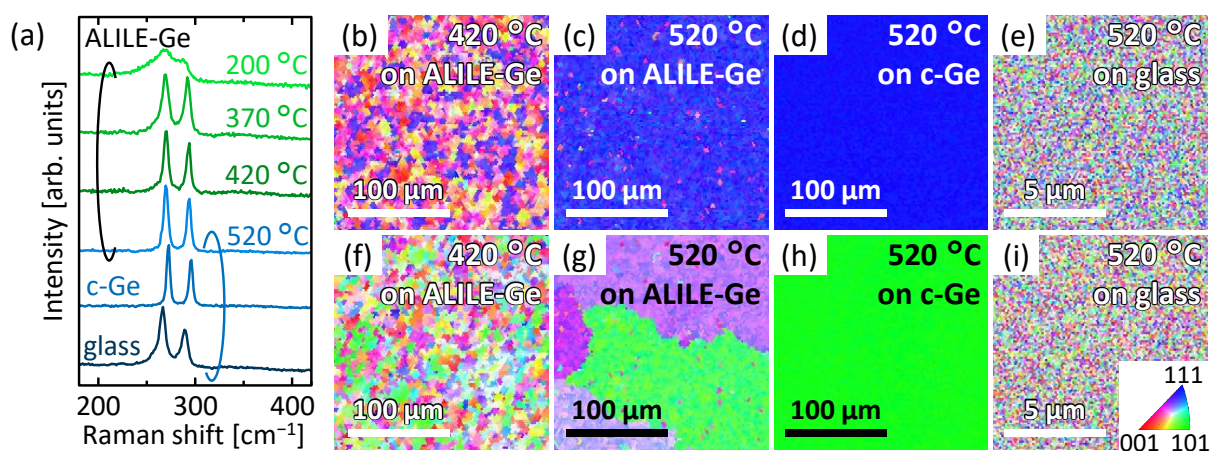


図 4.2 結晶性の成長温度依存性.
(a)ラマンスペクトル, (b-i)EBSD 像.

層交換 Ge の粒径を反映して非常に大粒径であることが判る(図 4.2(g))。GaAs の結晶粒径は層交換 Ge の結晶粒径と概ね一致している(図 4.1(c))。同様に、Ge(111) 基板上でもエピタキシャル成長が確認された(図 4.2(d,h))。一方、ガラス基板上に作製した試料では、粒径が小さく、EBSD 装置の検出感度以下であることが判る(図 4.2(e,i))。以上より、層交換 Ge をシードとすることで、ガラス上に大粒径な GaAs 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。

4.3.2 断面観察

ITO 電極を作製した後、エネルギー分散型 X 線分光器(EDX)を搭載した 200 kV 動作の透過型電子顕微鏡(TEM:FEI Tecnai Osiris)で $T_g = 520\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した層交換 Ge 上の試料の詳細な断面構造を評価した。図 4.3(a,b)から、意図した ITO/GaAs/Ge/ガラスの積層構造を得られていることが判る。GaAs 膜の表面は ALILE-Ge 層よりも平坦であり、これは MBE 時に(111)ファセットが形成されたためと考えられる。図 4.3(c)に示す電子線回折(SAED)パターンから、観察領域内(直径 800 nm)において GaAs 膜は(111)配向し、エピタキシャル成長した単結晶であることが判る。図 4.3(d,e)から、層交換 Ge シード層には欠陥が存在しない一方で^[17]、GaAs 膜には転位や積層欠陥が存在していることが判る。これらの欠陥は、層交換 Ge 上に $500\text{ }^\circ\text{C}$ でホモエピタキシー成長した Ge 膜においても確認されている^[16]。格子像から、Ge/ガラス界面から GaAs 層まで(111)面が整然と並んでいることが判る(図 4.3(f-h))。特に、GaAs/Ge 界面では、格子像から識別が困難なほど連続的であることが確認された(図 4.3(g))。GaAs 中の欠陥の原因は、層交換 Ge 層の表面ラフネス、GaAs 層の低い成長温度、および GaAs/ガラス基板との熱膨張係数差にあると推察される。GaAs 層の厚膜化には、熱膨張係数を考慮した特殊ガラス基板を選択することが必要であると考えられる。

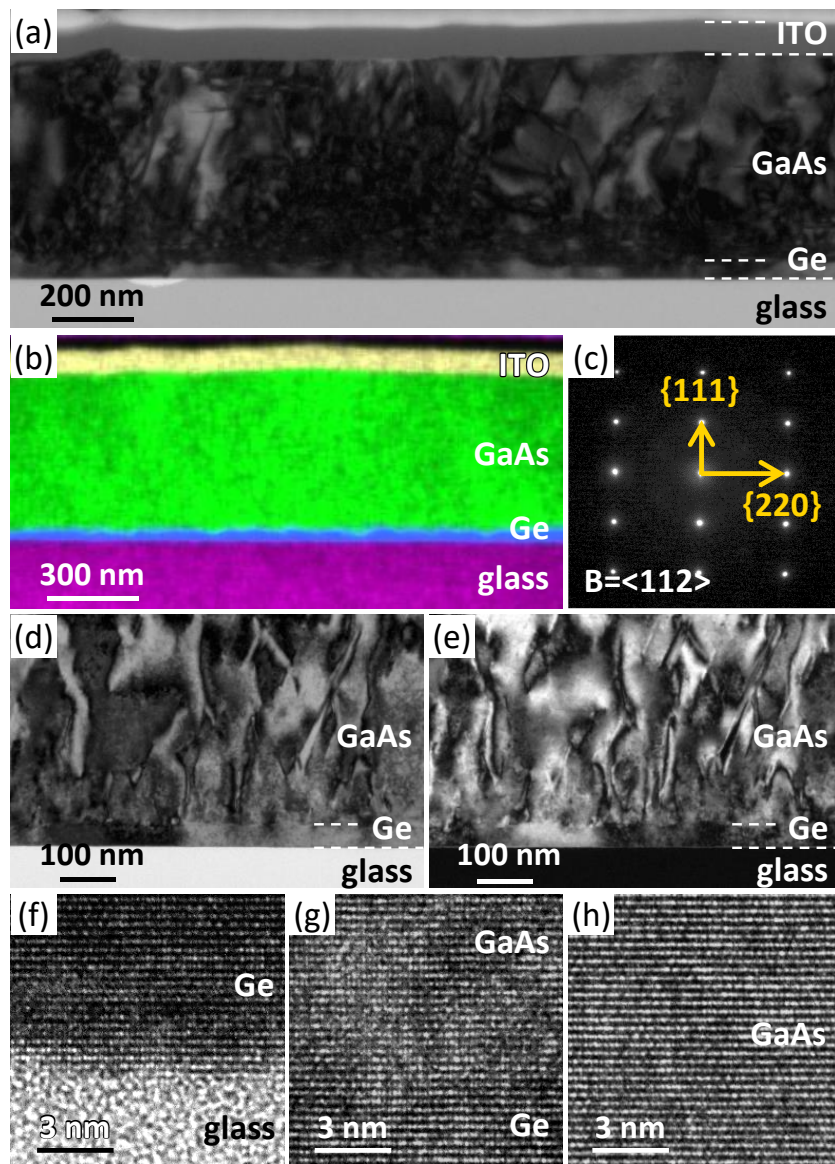


図 4.3 断面 TEM 観察.

(a) 明視野像, (b) EDX マッピング, (c) SAED パターン,
 (d) 明視野像 (拡大), (e) 暗視野像 (拡大), (f-h) 格子像.

4.3.3 光学特性評価および従来法との比較

$T_g = 520^\circ\text{C}$ で作製した層交換 Ge 上の試料について、図 4.4(a) の構造を用いて分光感度特性を測定した。層交換 Ge の抵抗率は、Al を高濃度にドーピングしているため、下部電極として使用できるほど低い ($< 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)^[18]。図 4.4(b) に示す ITO 電極に対して層交換 Ge 層に電圧 (0.25–1.00 V) を印加し、GaAs 層で光生成した正孔を表面 ITO 電極に誘引した。各印加電圧において GaAs のバンドギャップに相当する波長 900 nm 付近での分光感度スペクトルの立ち上がりが確認された (図 4.4(c))。内部量子効率 (IQE) は印加電圧の増加に伴い向上し、1.0 V 印加時において $\text{IQE} = 70\%$ を達成した (図 4.4(b))。

次に、Ge(111) 基板上およびガラス基板上に作製した試料との比較を行った。各試料に対して分光感度測定を行った結果を図 4.4(c,d) に示す。ガラス基板上に作製した試料の分光感度は検出感度以下である一方、層交換 Ge 上に作製した試料の分光感度は Ge(111) 基板上の結果に匹敵することが判る (図 4.4(c))。これは、層交換 Ge 上に作成した GaAs 膜が擬似単結晶であることを示唆している。一方で、層交換 Ge 上に作製した試料では、分光感度の立ち上がりが sc-Ge(111) 基板上に比べて長波長側にシフトしている (図 4.4(d))。これは、バンドギャップが疑似的に狭くなっていることを示しており、浅い欠陥準位の存在が示唆される。また、層交換 Ge 上に作製した試料では、短波長領域 ($< 850 \text{ nm}$) で分光感度が減少している。これは、GaAs 表面近傍に欠陥が存在することが示唆される。これまでガラス基板上に作製した GaAs 薄膜において分光感度特性が得られた例はなく、本研究において初の実証に成功した。

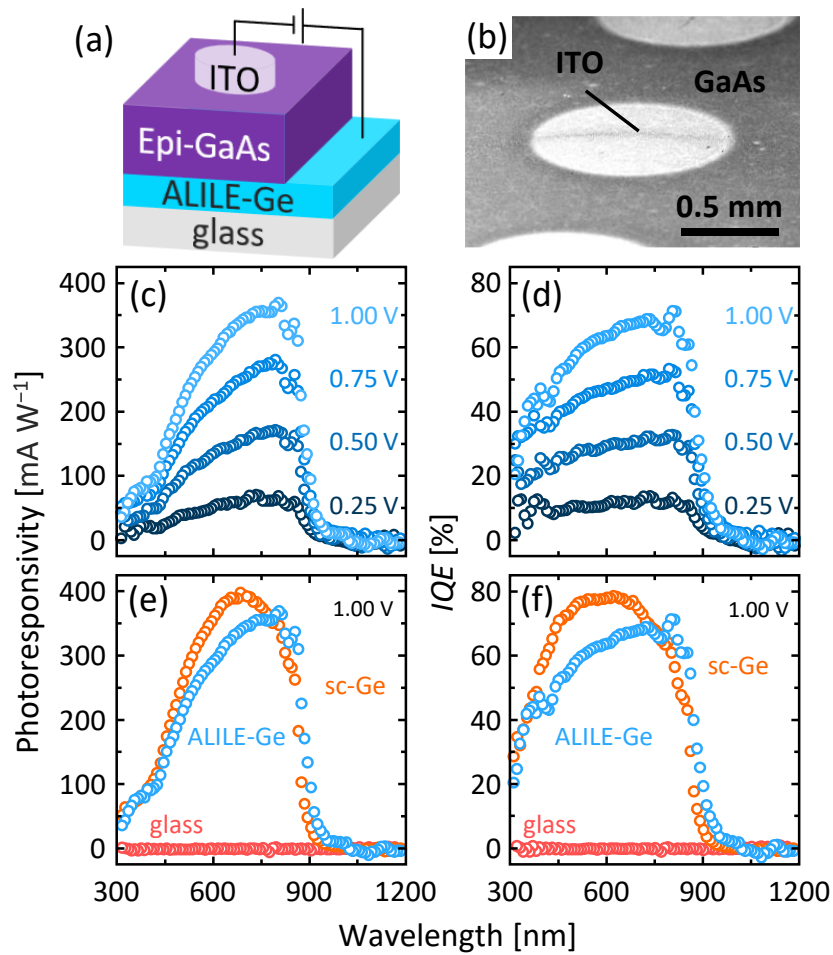


図 4.4 光学特性の評価.

(a) 概略図, (b) SEM 像, (c) 分光感度, (d) IQE, (e,f) 従来法との比較.

4.3.4 配向性の評価

前節において、ガラス基板上に合成した GaAs 薄膜の分光感度を初実証した。本節では、成長温度 $T_g = 500\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した層交換 Ge 上の試料について、より詳細な評価を行った。

まず、作製した GaAs 薄膜について配向性の評価を行った。各試料に対して $2\theta/\theta$ 測定を行った結果を図 4.5(a)に示す。 $T_g = 500\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した全ての試料において、 27° 付近に強い GaAs(111)ピークが検出された。層交換 Ge においても同様に、 27° 付近に Ge(111)ピークが検出された。GaAs 堆積後の(111)ピーク強度の増加は、層交換 Ge(膜厚 50 nm)上での GaAs(膜厚 500 nm)のエピタキシャル成長を示唆する。GaAs(111)ピークの強度は T_g の増加に伴い増加する一方、 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料では、 54° 付近に GaAs(311)ピークが確認された。そこで、より詳細な結晶方位について EBSD 法により評価を行った。

各試料表面の EBSD 像を図 4.5(b–e)に示す。ここで、像内の白の実線は結晶粒界を表す。シードの層交換 Ge は(111)方向に高配向しており、非常に大粒径($> 100\text{ }\mu\text{m}$)であることが判る(図 4.5(b))。 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料では、層交換 Ge よりも低い(111)配向率かつ小粒径であることが確認された。これは、エピタキシャル成長が不完全であることを示す。一方で、 $T_g \geq 510\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料では、(111)方向に高配向しており、エピタキシャル成長が確認された(図 4.5(d,e))。

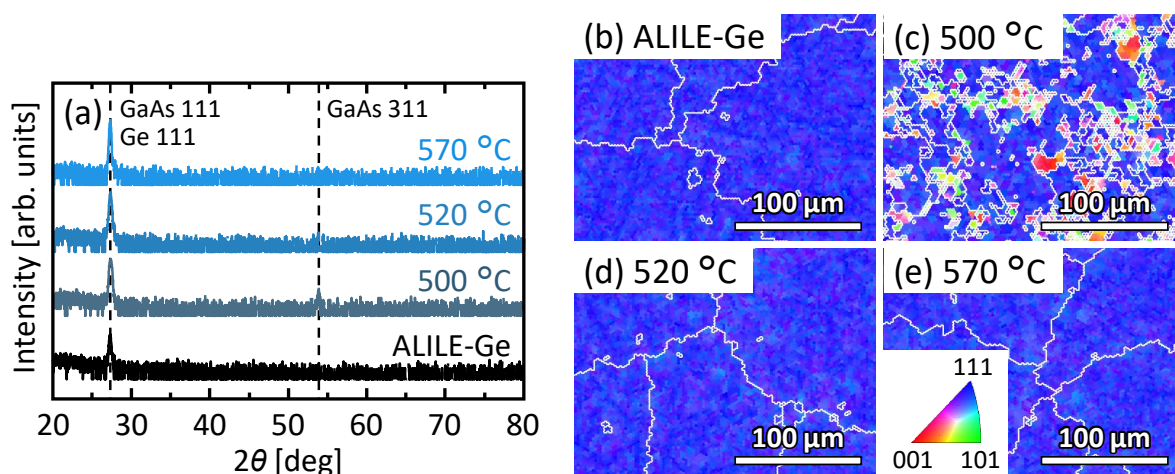


図 4.5 配向性の成長温度依存性.
(a) $2\theta/\theta$ -XRD パターン, (b–e) EBSD 像.

4.3.5 結晶性の成長温度依存性

EDX およびラマン分光測定を用いて、詳細な結晶性評価を行った。 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した試料の EDX スペクトルを図 4.6(a) に示す。EDX スペクトルから、明瞭な Ga および As ピークが検出された。Si ピークは、ガラス基板に起因する。層交換 Ge 層は薄く、GaAs 下の深くに位置するため、Ge ピークは検出感度以下である。同様の EDX スペクトルは全ての試料において観測された。

各試料のラマンスペクトルを図 4.6(b) に示す。 $T_g = 500\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した全ての試料において、GaAs 由来の 2 つの結晶ピークが確認された。各ピークはそれぞれ横型光学 (TO) モード ($\sim 270\text{ cm}^{-1}$) と縦型光学 (LO) モード ($\sim 290\text{ cm}^{-1}$) に対応している^[7,10]。

EDX スペクトルから算出された Ga/As 組成比およびラマンピークの FWHM について成長温度依存性を調査した (図 4.6(c))。GaAs 層の As 原子組成比は、 $T_g = 500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ では 50% で一定

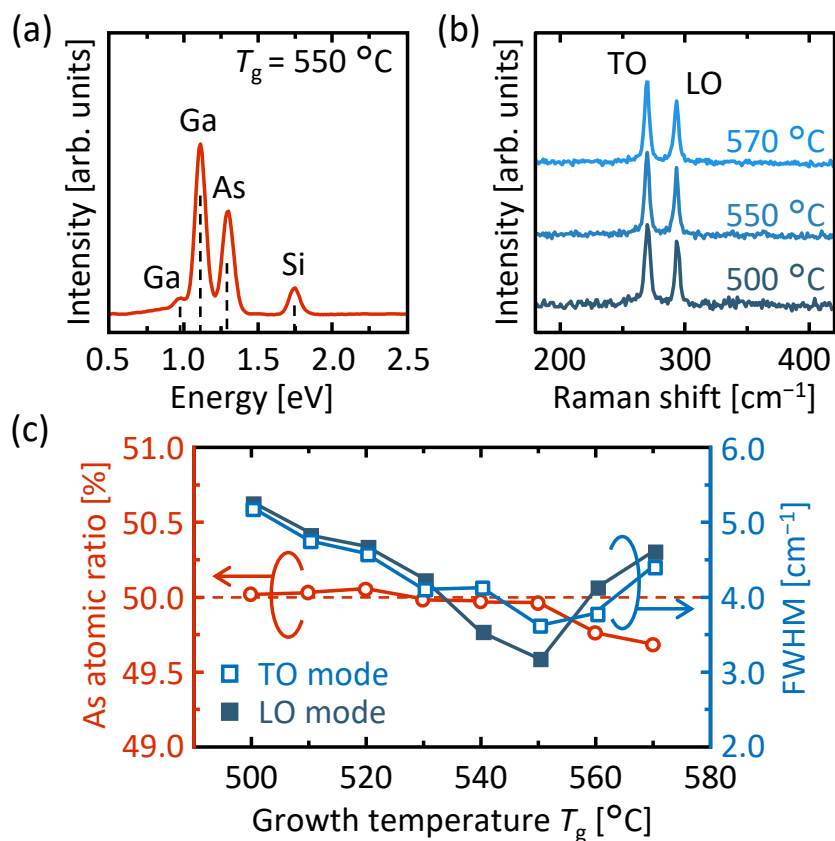


図 4.6 結晶性の成長温度依存性.

(a) EDX スペクトル, (b) ラマンスペクトル, (c) Ga/As 組成比および FWHM.

であり、 $T_g > 550$ °C では減少している。これは、高温での MBE 成長により、試料表面に付着した As 原子が再蒸発したことが示唆される。ラマンピークの FWHM は、 T_g の増加に伴い減少している。これは、より高温での結晶成長により GaAs 膜の結晶性が改善されることを示す。一方、 $T_g > 550$ °C では FWHM は再び増加している。これは、GaAs の化学量論比が崩れたために、結晶性が劣化したことが示唆される。

以上より、結晶性の観点から $T_g = 550$ °C が最適な成長温度であるといえる。

4.3.6 光学特性の成長温度依存性

試料表面に ITO 電極を形成した後、光学特性の評価を行った。層交換 Ge は高い p 型伝導 ($3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を示すため^[18]、下部電極として用いた。本測定では、図 4.4 (a) と同様の構造を用いて、印加電圧を 0.3 V に固定して測定を行った。

各試料に対して分光感度測定を行った結果を図 4.7 (a,b) に示す。 $T_g = 500\text{--}570$ °C で作製した全ての試料において、GaAs のバンドギャップに相当する波長 900 nm 付近での分光感度スペクトルの立ち上がりが確認された(図 4.7 (a))。内部量子効率 (IQE) は、波長 700–800 nm 付近で最大となる(図 4.7 (b))。内部量子効率 (IQE) は T_g に強く依存することが判る。分光感度の増大に伴い、短波長領域 (500–700 nm) の分光感度が、長波長領域 (700–800 nm) に比べて減少している。短波長領域の光は表面近傍で吸収されるため、GaAs 表面の欠陥の存在が示唆される。一般に、GaAs 表面には多数のダングリングボンドが存在し、再結合中心として作用する。GaAs 表面を AlGaAs 等でパッシベーションすることで^[15,19]、更なる分光感度特性の向上が期待される。

分光感度および IQE を T_g の関数としてプロットしたグラフを図 4.7 (c) に示す。IQE は T_g の増大に伴い向上する一方、 $T_g > 550$ °C では減少に転じている。これは、図 4.6 (c) の FWHM の結果と整合している。特に、層交換 Ge 上の試料の分光感度特性および IQE は sc-Ge 上の試料に匹敵していることは特筆すべき点である。これは、層交換 Ge 上の試料の GaAs は結晶粒径が十分に

大きく、擬似単結晶として機能しているためである。

以上より、 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$ において最大分光感度 (470 mA W^{-1}) および IQE (90%) を達成した。

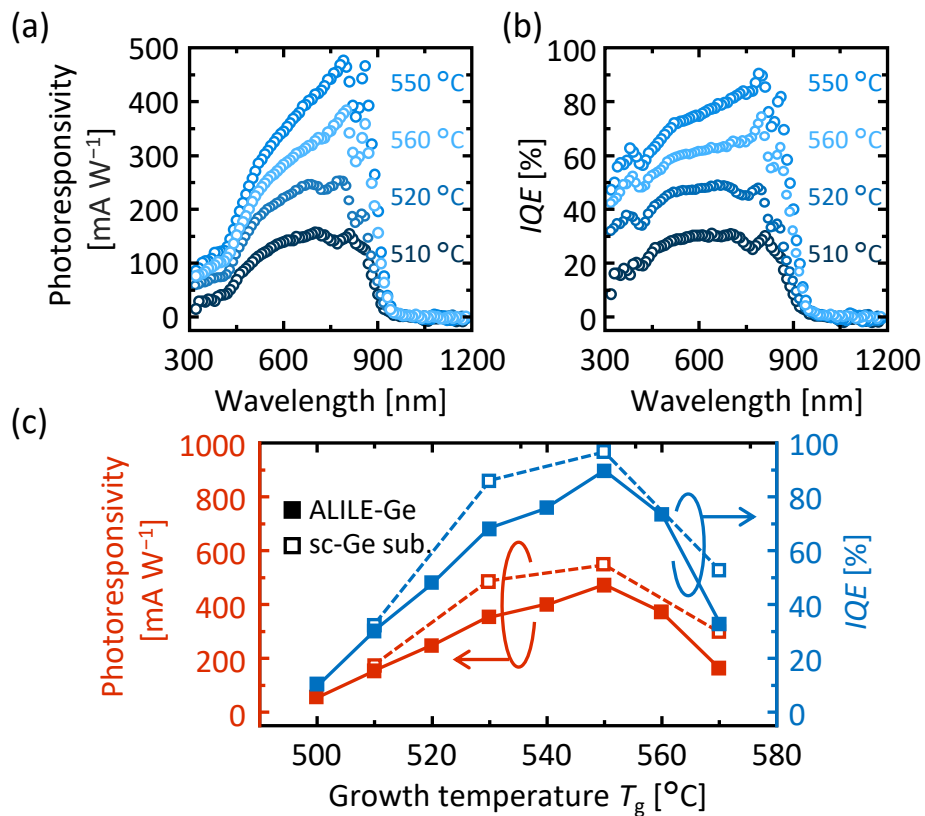


図 4.7 光学特性の評価.
(a) 分光感度, (b) IQE , (c) 成長温度依存性.

4.4 多結晶 GaAs 薄膜の粒径制御と分光感度特性

前節において、ガラス基板上に合成した GaAs 薄膜において分光感度を初実証した。多結晶 GaAs の粒界は再結合中心として機能するため、粒径が大きいほど太陽電池の変換効率は高くなる^[1,2]。理論的には、多結晶 GaAs 薄膜太陽電池の変換効率は、粒径 100 μm で 22%と見積もられている^[2]。しかし、多結晶 GaAs の粒径を制御することが困難であるため、多結晶 GaAs 層の結晶粒径と太陽電池特性の相関は実験的に明らかにされていない。

我々は絶縁基板上的多結晶 Ge 薄膜の合成技術を開発してきた。非晶質 Ge の固相成長 (SPC) において、成膜温度とアニール温度の調整^[20]、下地層の挿入^[21]、特定の不純物 (Sn, Sb, As) の添加^[22-24]により、多結晶 Ge の結晶粒径を広い範囲 (10 nm–20 μm) で制御することに成功した。さらに、層交換技術^[25,26]により、大粒径 (< 100 μm) の Ge シード層^[16,27]を形成し、高い分光感度特性を有する大粒径 GaAs 層が得られた^[28,29]。本節では、多結晶 Ge の粒径制御技術を活用することで、多結晶 GaAs 層の結晶粒径を広い範囲 (1–330 μm) で制御し、多結晶 GaAs の結晶粒径と分光感度特性の相関を実験的に明らかにすることを目的とした。

第 4 章 Ge シード技術を活用した III-V 族化合物薄膜の形成

試料作製手順を図 4.8 に示す。まず、Ge シード層の作製を行った。SPC プロセス(図 4.8 (a))では、200 nm 厚の非晶質 Ge (a-Ge) 前駆体を堆積した。ここで、基板温度 125 °C で加熱堆積することで非晶質 (a-) Ge の高密度化を促した。Ge 原子は分子線蒸着装置のクヌードセンサー(ベース真空度: 5.0×10^{-7} Pa) から Ge 蒸着レート 1.0 nm min^{-1} で供給した。その後、堆積した試料を電気炉に搬入し、 N_2 (99.9%) 雰囲気中で熱処理 ($T_{\text{anneal}} = 375\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$) することで固相成長を誘起した。

ALILE プロセス(図 4.8 (b))では、Ar プラズマを用いた DC マグネトロンスパッタリング(ベース真空度: 5.0×10^{-5} Pa) により、Al 層 (50 nm 厚) および a-Ge 層 (70 nm 厚) を室温で堆積した。ここで、拡散抑制層として、a-Ge 層堆積前に Al 膜を大気暴露 ($t_{\text{AE}} = 1\text{--}10 \text{ min}$) することで、 AlO_x 層を形成した。この試料を、 N_2 雰囲気中で熱処理 (350 °C、50 h) することで、Al 層と Ge 層の層交換を誘起した。熱処理後、 H_2O_2 (50%) 溶液で Ge アイランドを除去し、次に HF 溶液 (1.5%) で Al および AlO_x 層を除去した^[16]。得られた Ge 層の p 型で正孔密度 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と高く、これは Ge 中の Al 原子がアクセプターとして働いているためである。その後、分子線エピタキシー法(ベース真空度: 1.0×10^{-7} Pa) を用いて、550 °C で各 Ge シード層上に 500 nm 厚の GaAs 層を成長した。Ga および As 原子をクヌードセンサーから供給し、GaAs 蒸着レート 200 nm h^{-1} 、As/Ga ビームフラックス比 300 で成長した。なお、As の蒸気圧力は 1.0×10^{-2} Pa であり、前節までの報告^[28,29]よりも一桁程度高く、分光感度特性の向上に有効であることが判っている。

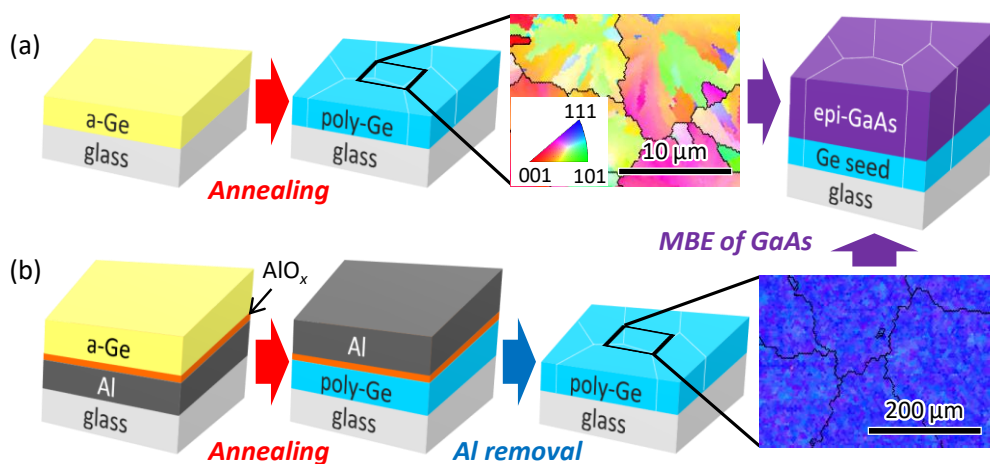


図 4.8 試料作製手順.
(a) SPC プロセスの概略図, (b) ALILE プロセスの概略図.

作製した Ge シード層を 4 つの Group に分け、各 Group の詳細な特性を表 4.1 にまとめた。SPC-Ge (Group A–C) では、Ge の結晶粒径 (GS) を制御するために、Sb (Sb 濃度: $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) および As (As 濃度: $C_{\text{As}} = 1.0 \times 10^{19} - 5.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を a-Ge 中に添加した。Sb と As は Ge の成長速度に影響を与え、ドーパントとしてだけでなく界面活性剤としても作用する。不純物のドーピングが Ge 原子の移動を促進するため、成長速度と結晶粒径はドーパント濃度に大きく依存する^[23,24]。Group A はアンドープ SPC-Ge^[20]、Group B は Sb ドープ SPC-Ge^[23]、Group C は As ドープ SPC-Ge^[24]、Group D は ALILE-Ge^[16]に対応する。結晶粒径を広い範囲で制御するため、それぞれの Group で T_{anneal} (375–450 °C)、 C_{As} ($1.0 \times 10^{19} - 5.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)、および t_{AE} (1–10 min) などのパラメータを変調することで結晶粒径を制御した。各 Ge シード層の結晶粒径は電子線後方散乱回折 (Electron back scattering diffraction: EBSD) 法により評価した。これらのプロセスにより、Ge 層の結晶粒径を広い範囲 (1–330 μm) で制御した。キャリア濃度やキャリア移動度の違いにより、van der Pauw 法で測定した Ge シード層のシート抵抗は試料ごとに变化したが、GaAs 層の方が十分に高抵抗であるため、分光感度測定におけるシート抵抗の差は無視できる程度であった。また、比較のため、石英ガラス基板および単結晶 p-Ge (111) 基板 (sc-Ge、抵抗率 $< 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) 上にも同様の条件で GaAs 層を成長した。

表 4.1 Ge シード層の詳細。

Group	Seed layer	Film thickness [nm]	Parameters to control GS	Grain size [μm]
A	undoped	200	T_{anneal}	1.2-5.7
B	SPC-Ge Sb-doped	200	T_{anneal}	6.3-12.9
C	As-doped	200	C_{As}	3.5-28.3
D	ALILE-Ge	50	t_{AE}	145.3-330.4

4.4.1 結晶性評価

Ge シード層の結晶粒径が GaAs の結晶性に及ぼす影響を評価するため、各 Group から代表的な試料を抽出し、GaAs 層の結晶性をラマン分光法により調査した。図 4.9(a) に示すように、すべての試料において、GaAs の横型光学 (TO) モード ($\sim 270 \text{ cm}^{-1}$) および縦型光学 (LO) モード ($\sim 290 \text{ cm}^{-1}$) に相当する鋭い結晶ピークが現れている^[7,10]。全ての試料において TO および LO ピークの強度比はほぼ同程度であった。GaAs 結晶ピークの半値全幅 (FWHM) を解析するため、各スペクトルのフィッティングを行った (図 4.9(a))。フィッティングは十分に一致しており、FWHM の正確な計算が可能であった。図 4.9(b) から、TO および LO ピークともに、Ge シード層の結晶粒径の増大に伴い FWHM が減少し、sc-Ge (111) 基板上に形成した GaAs 層の値に近づいていることが判る。また、全ての試料において、各 FWHM はガラス上に直接形成した GaAs 層の FWHM よりも小さい値であることが確認された。これらの結果は、Ge シード層の結晶粒径が増大するほど、GaAs 層の結晶性が高くなることを示している。

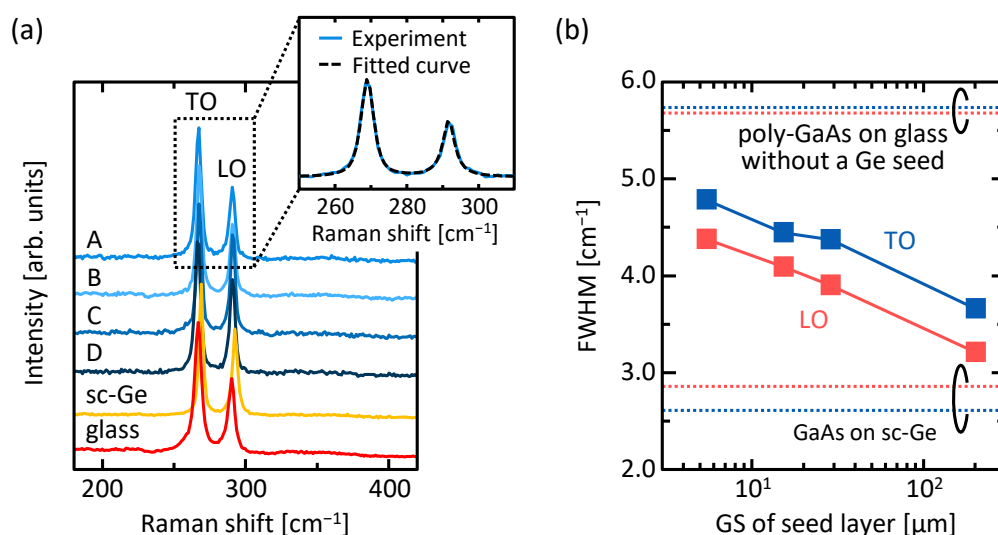


図 4.9 結晶性の評価.

(a) ラマンスペクトル, (b) FWHM の粒径依存性.

4.4.2 表面観察

GaAs の結晶粒界を明らかにするため、 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:3) 溶液で試料表面のエッチング (10 min) を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面様態を観察した。図 4.10 (a) は、ガラス上に直接形成した GaAs が数 μm 程度の結晶粒で構成されていることを示している。Group A–C の試料は、GaAs 層に複数の結晶粒界を含み、その密度が試料によって異なることが判る (図 4.10 (b–d))。SEM 像のコントラストは、結晶方位によって電子線の侵入長が変化するチャネリング効果^[30]に起因するものと考えられる。一方で、Group D の試料は観察領域内に結晶粒界がなく (図 4.10 (e))、sc-Ge (111) 基板上に成長した GaAs 層に類似した表面を持つことが判る (図 4.10 (f))。この挙動から、(111) 配向した大粒径 Ge シード層から GaAs がエピタキシャル成長したことが示唆される。

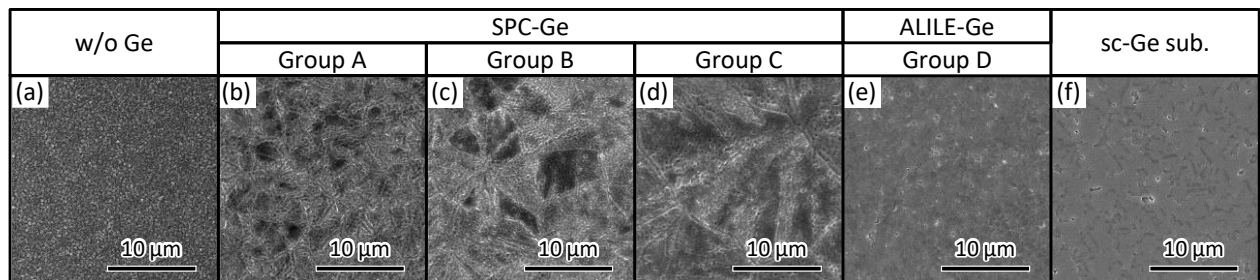


図 4.10 試料表面の観察.
(a-f) SEM 像.

4.4.3 粒径評価

図 4.11 (a–f) は GaAs 層の結晶方位像である。ガラス上に直接形成した GaAs の結晶粒径は EBSD 装置の検出限界以下である(図 4.11 (a))。SPC-Ge シード層を持つ Group A–C の試料はランダム配向である一方(図 4.11 (b–d))、ALILE-Ge シード層を持つ Group D の試料は高(111)配向している(図 4.11 (e))。これらの傾向は、各 Ge シード層と同様である(図 4.8)^[16,20,23,24]。sc-Ge (111) 基板の上に成長した GaAs も(111)配向した単結晶である(図 4.11 (f))。これらの結果は、Ge から GaAs のエピタキシャル成長を示唆している。GaAs の結晶粒径を決定するため、結晶方位像を粒界マップに変換し、ランダム粒界(RGB: Random grain boundary)で囲まれた領域を単一粒と定義した(図 4.11 (g–l))。試料の結晶粒径は、Group A で 5.4 μm (図 4.11 (h))、Group B で 15.2 μm (図 4.11 (i))、Group C で 27.8 μm (図 4.11 (j))、Group D で 244 μm (図 4.11 (k))と決定された。さらに、粒マップから、多結晶 GaAs 層(図 4.11 (h–k))および単結晶 GaAs 層(図 4.11 (l))に双晶粒界(TB: Twin boundary)が存在することが確認された。これは、Ge 中に存在する双晶粒界^[31]を GaAs の成長過程で継承したためと考えられる。図 4.11 (m) は、GaAs のランダム粒界および双晶粒界の密度がシード層に大きく依存することを示す。結晶粒径の増大に伴い、ランダム粒界および双晶粒界の密度が低くなることが確認された。以上のように、Ge シード技術を活用することで、ガラス上で GaAs 薄膜の結晶粒径を幅広い範囲で制御することに成功した。

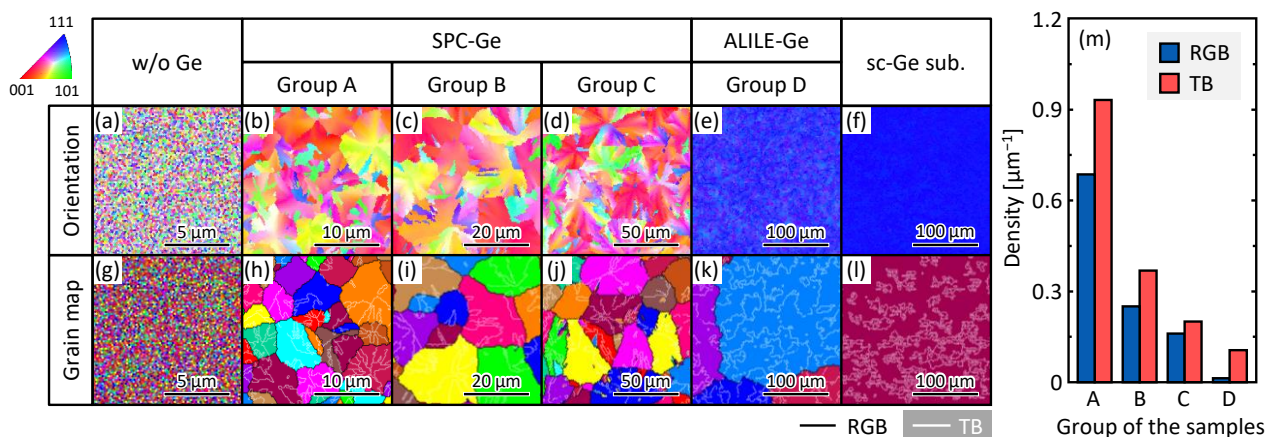


図 4.11 GaAs 薄膜の EBSD 評価。
(a–f) 結晶方位像, (g–l) 粒マップ, (m) 粒界密度。

4.4.4 分光感度特性の粒径依存性

円形 ITO 電極(直径 1 mm)を用意し、図 4.12 中に示す構造(1 cm² 角)を用いて分光感度特性を評価した。測定には、遮光マスクを用いて、ITO 電極上に AM1.5、100 mW cm⁻² の疑似太陽光を照射した。ITO 電極には、Ge シード層に対して 0.3 V の印加電圧を加えた。これらの試料では、GaAs 層に PN 接合を形成していないため、GaAs で光生成した電子は、ドリフト拡散によって表面 ITO 電極に誘引した。図 4.12 (a)から、各試料の GaAs のバンドギャップに相当する波長 900 nm 付近で立ち上がる明瞭な分光感度スペクトルが確認された。全ての試料において、分光感度スペクトルは波長 700–800 nm 付近で最大値を示し、シード層の種類に大きく依存することが判る。

各スペクトルにおける分光感度の最大値を GaAs の結晶粒径の関数として図 4.12 (b)にまとめた。分光感度は結晶粒径の増大に伴い増大し、sc-GaAs 層の分光感度の値に漸近している。これらの挙動は、結晶粒径の増大に伴い、粒界におけるキャリアの再結合割合が低下することに起因し、GaAs 薄膜太陽電池の変換効率の理論計算と一致している^[1,2]。以上のように、結晶粒径 330 μm の試料において、最大分光感度 3000 mA W⁻¹ が得られた。

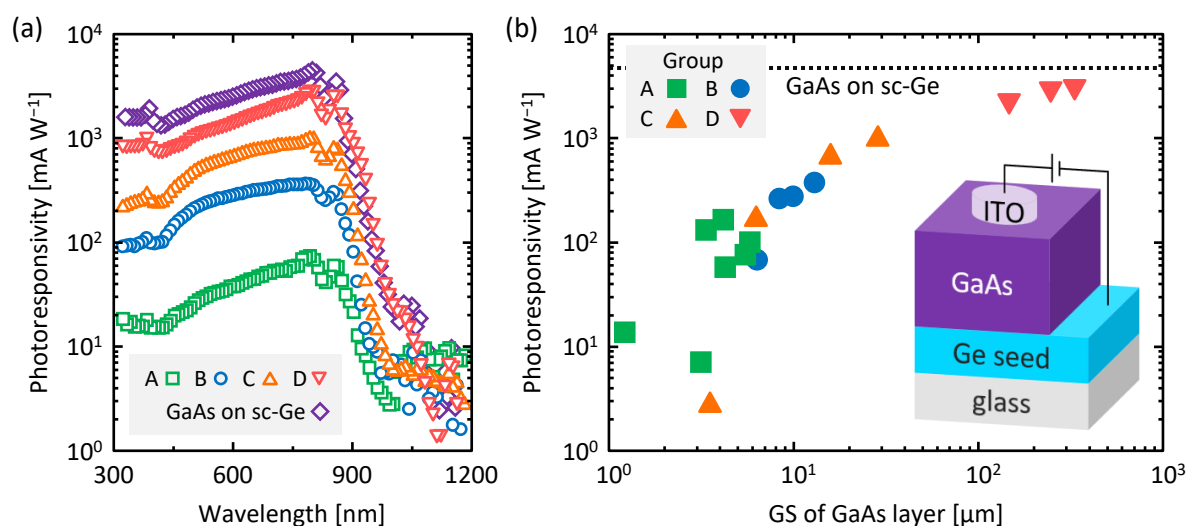


図 4.12 光学特性の評価。

(a) 分光感度スペクトル, (b) 分光感度特性の粒径依存性。

4.5 III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開

前節において、ガラス基板上に合成した GaAs 薄膜において分光感度を初実証するとともに、結晶粒径と分光感度の相関を実験的に明らかにした。本節では、本技術を三元系化合物半導体である InGaAs に応用し、近赤外光吸収材料の絶縁基板上合成を検討した。試料作製手順を図 4.13 に示す。まず、Al 誘起層交換 (ALILE: Al-induced layer exchange) 法によりガラス基板上に Ge シード層を作製した (図 4.13 (a))。RF マグネトロンスパッタリング装置 (ベース真空度 3×10^{-4} Pa) により、石英ガラス基板上に Al (50 nm 厚) および非晶質 Ge (a-Ge, 60 nm 厚) 薄膜を堆積した。また、拡散抑制層として、Al 層と a-Ge 層の間に AlO_x 層を大気曝露 (5 min) により作製した。この試料を電気炉に搬入し、 N_2 中で熱処理 (350 °C、50 h) を行うことで、層交換を誘起した。上部 Al 層を除去した後、分子線エピタキシー (MBE: Molecular beam epitaxy、ベース真空度: 1.0×10^{-7} Pa) 法により、成長温度 550 °C で GaAs バッファ層 (500 nm 厚) および $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 光吸収層 (1 μm 厚、 $x = 0-0.33$) を成長した。

また、本節では、プラスチックフィルム上展開を検討した (図 4.13 (b))。RF マグネトロンスパッタリング装置により、高耐熱性ポリイミドフィルム上に SiN 層 (100 nm 厚) を加熱堆積 (300 °C) した。その後、室温で RF マグネトロンスパッタリング法により、Al (50 nm 厚)、非晶質 Ge (a-Ge, 60 nm

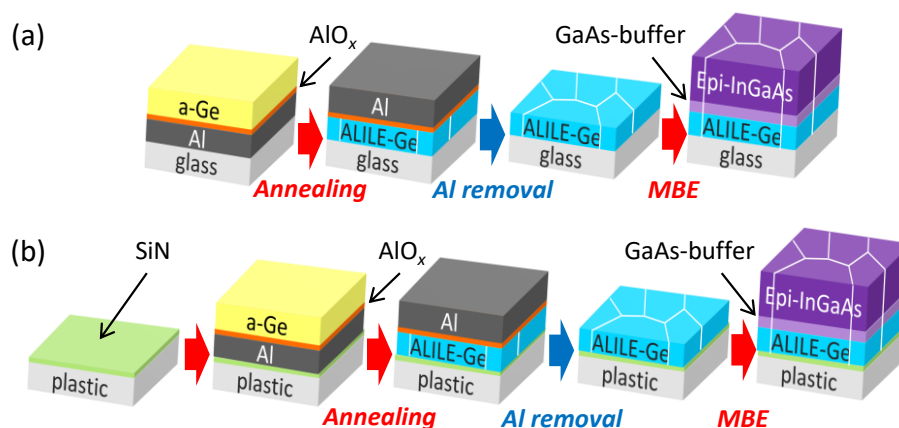


図 4.13 試料作製手順.

(a) ガラス上 InGaAs 薄膜, (b) プラスチック上 InGaAs 薄膜.

厚) 薄膜および AlO_x 拡散抑制層 (大気暴露 5 min) を室温形成した。この試料を電気炉に搬入し、 N_2 中で熱処理 (325 °C、50 h) を行うことで、層交換を誘起した。次に、分子線エピタキシー法により、成長温度 500 °C で GaAs バッファ層 (500 nm 厚) および $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 光吸収層 (1 μm 厚、 $x = 0-0.33$) を成長した。分光感度測定には、GaAs 表面に ITO 電極 (直径 1 mm) を作製した。

4.5.1 層交換 Ge をシードとした InGaAs 薄膜の組成制御

ガラス基板上に作成した試料に対し、EDX 測定による元素分析評価を行った結果を図 4.14 (a) に示す。EDX スペクトルから、明瞭な In、Ga、および As ピークが検出された。本測定では、層交換 Ge 層は薄く、GaAs 下の深くに位置するため、Ge ピークは検出感度以下である。同様の EDX スペクトルは全ての試料において観測された。

In 組成比 x を算出し、各試料表面の EBSD 像を図 4.14 (b-k) に示す。ここで、図 4.14 (b-f) は面直方位像、図 4.14 (g-k) は面内方位像を表す。全ての組成域において層交換 Ge の面方位を反映し、(111) 方向に高配向しており、非常に大粒径 (> 300 μm) であることが判る (図 4.14 (b))。

以上のように、全ての組成域において、従来粒径を凌駕する InGaAs 薄膜のガラス上合成に成功した。

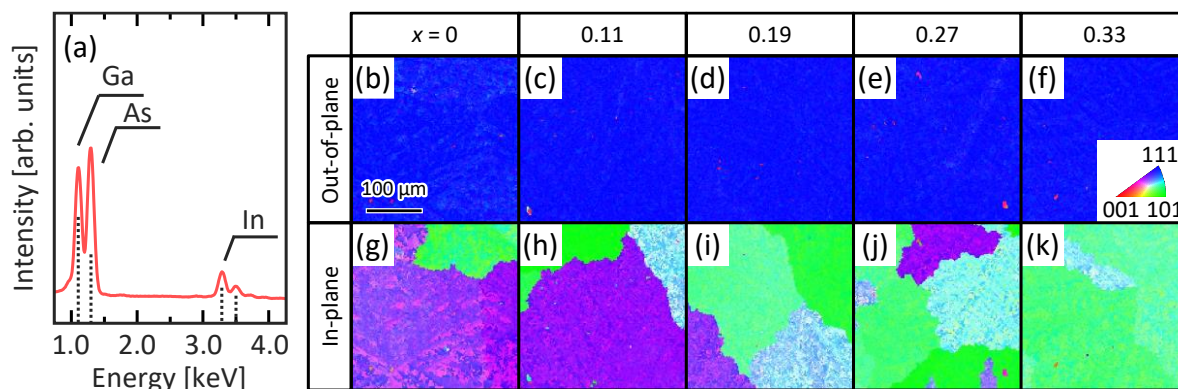


図 4.14 ガラス上 InGaAs 薄膜の組成制御.

(a) EDX スペクトル, (b-f) EBSD 像 (面直方位), (g-k) EBSD 像 (面内方位).

4.5.2 XRD 測定による結晶性評価

作製した InGaAs 薄膜について配向性の評価を行った。各試料に対して $2\theta/\theta$ 測定を行った結果を図 4.15(a) に示す。作製した全ての試料において、 27° 付近に強い GaAs(111) 回折パターンおよびその低角側に InGaAs(111) 回折パターンが検出された。そこで、InGaAs(111) 回折パターンより、InGaAs 膜の格子定数と FWHM を算出し、In 組成比の関数としてまとめたグラフを図 4.15(b) に示す。格子定数は In 組成の増大に伴い増加し、点線で示す理論値に概ね一致していることが判る。これらのことから、GaAs 層上に形成した InGaAs 薄膜は格子緩和していることが判る。一方で、FWHM は In 組成の増大に伴い増加し、結晶性が低下していることが確認された。これは、In 比増大に伴い格子不整合が増大したためと考えられる。

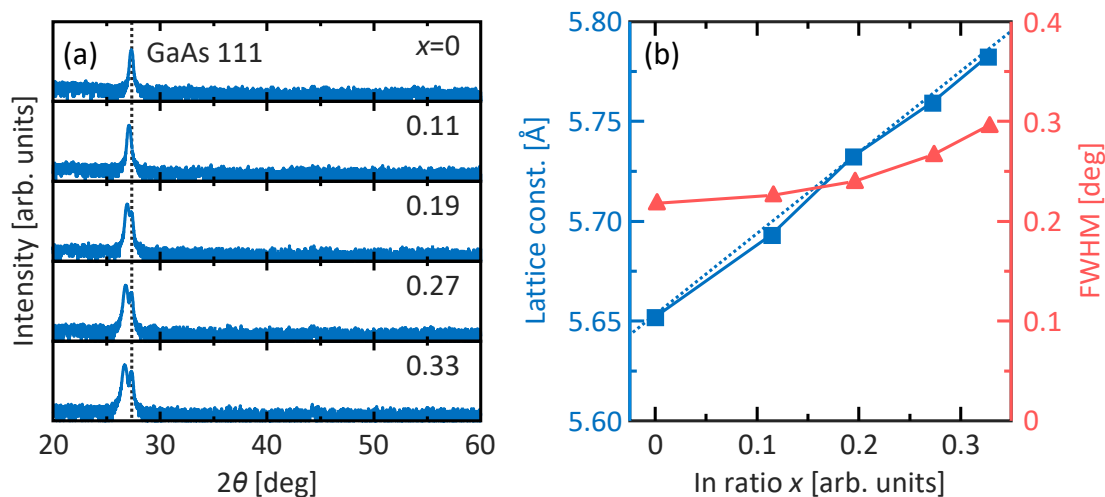


図 4.15 ガラス上 InGaAs 薄膜の結晶性評価.
(a) $2\theta/\theta$ -XRD パターン, (b) InGaAs(111)ピークの組成依存性.

4.5.3 分光感度特性評価

これらの試料に対し、分光感度測定を行った結果を図 4.16(a)に示す。全ての試料で InGaAs に起因する分光感度スペクトルの立ち上がりが確認された。スペクトルの立ち上がり注目すると、分光感度は、In 組成比を反映し吸収端が長波長側へ遷移していることが判る。特に、近赤外領域である 1600 nm 付近で分光感度特性を取得できたことは特筆すべき点である。これまでガラス上合成膜で近赤外領域の分光感度特性が得られた例はなく、本研究において初の実証に成功した。

次に、各分光感度スペクトルの最大値を In 組成の関数としてまとめたグラフを図 4.16(b)に示す。分光感度は In 組成の増大とともに低減し、XRD から得られた結晶性の結果と整合していることが判る。しかし一方で、GaAs バッファ層を挿入していない試料の結果と比較すると、バッファ層の挿入により、分光感度が劇的に改善していることが判る。これらのことから、試料構造の最適化により、高 In 組成側でもさらなる特性の向上が今後も期待される。

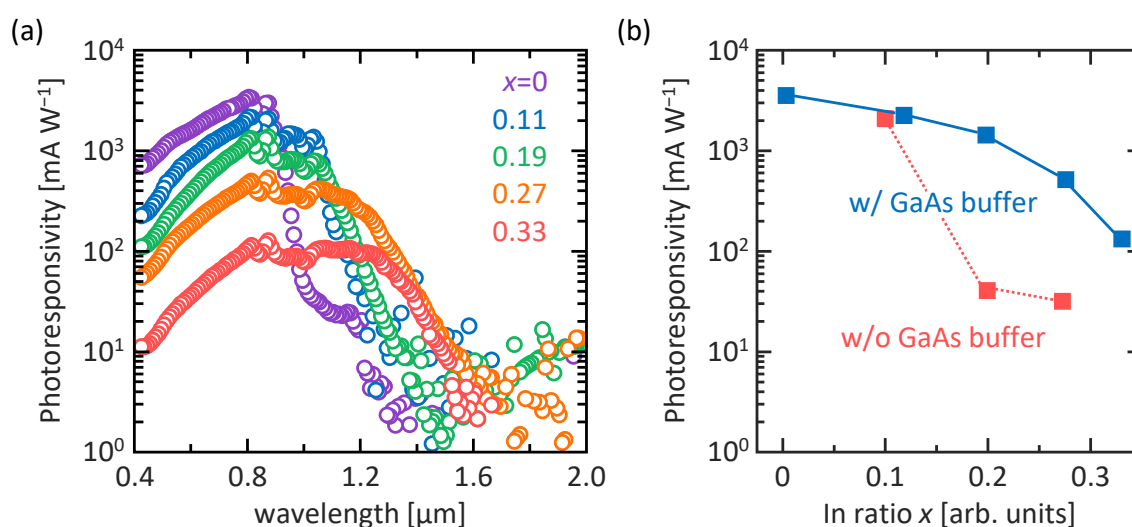


図 4.16 ガラス上 InGaAs 薄膜の光学特性。
(a) 分光感度スペクトル, (b) 分光感度特性の組成依存性。

4.5.4 プラスチック基板上展開

EDX 組成分析から、In 組成比 x を算出し、各試料表面の EBSD 像を図 4.17(a-h) に示す。ここで、図 4.17(a-d) は面直方位像、図 4.17(e-h) は面内方位像を表す。ガラス上と同様に、プラスチック上でも全ての組成域において大粒径 InGaAs 薄膜の合成が確認された。

次に、これらの試料に対し、分光感度測定を行った結果を図 4.18(a) に示す。全ての試料で InGaAs に起因する分光感度スペクトルの立ち上がりが確認された。また、In 組成を反映しバンド吸収端が遷移しており、近赤外領域においても分光感度の立ち上がりが確認された。

これらの結果を、In 組成比の関数としてまとめ、ガラス基板上の試料と比較した結果を図 4.18(b) に示す。ガラス上の特性にやや劣るものの、プラスチック上合成膜として高い柔軟性を持ちながらも近赤外領域での分光感度を初めて実証したことは特筆すべき点であると言えます。

以上のように、層交換 Ge シード技術を応用することで、軽量・柔軟性に優れるプラスチック上においても従来粒径を凌駕する InGaAs 薄膜を形成するとともに、優れた光学特性を示した。

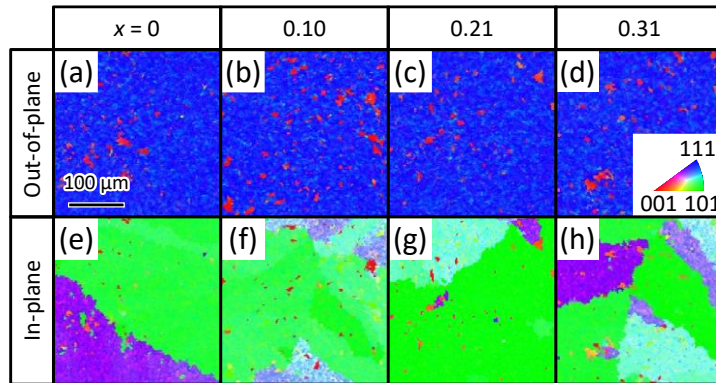


図 4.17 プラスチック上 InGaAs 薄膜の結晶粒径.
(a-d) EBSD 像 (面直方位), (e-h) EBSD 像 (面内方位).

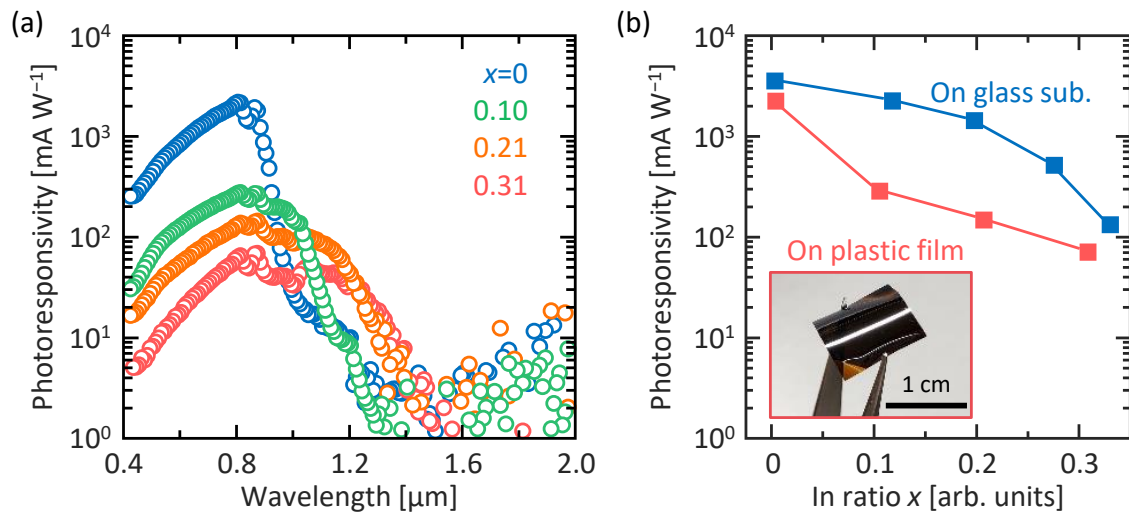


図 4.18 プラスチック上 InGaAs 薄膜の光学特性.
(a) 分光感度スペクトル, (b) 分光感度特性の組成依存性.

4.6 結言

本研究では、絶縁基板上 Ge シード技術を III-V 族化合物半導体に応用することで、(i) 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層と特性評価、(ii) 多結晶 GaAs 膜における結晶粒径一分光感度の相関解明、(iii) III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開の 3 つを検討した。

(i) 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層と特性評価

層交換 Ge 層をシードとすることで、ガラス上 GaAs 光吸収層の結晶成長を検討した。その結果、分子線エピタキシャル成長法を用いることで、大粒径な GaAs 光吸収層の作製に成功した。光学特性を評価した結果、ガラス上に合成した GaAs 薄膜として最大の分光感度が得られたばかりでなく、その値は単結晶 Ge 基板上に同時形成した GaAs 膜に匹敵した。

さらに、成長温度を最適化することで、結晶性・光学特性は劇的に向上し、内部量子効率 η_{int} は 0.3 V 印加時において 90%を達成した。本研究により、層交換 Ge シード技術が III-V 族系 GaAs 薄膜太陽電池のシード層として高い機能性を持つことが実証された。

(ii) 多結晶 GaAs 膜における結晶粒径一分光感度の相関解明

ラマン分光法、SEM、EBSD、TEM による結晶評価から、絶縁基板上 Ge シード技術を活用することで、ガラス基板上に合成した GaAs 膜の結晶性と結晶粒径は、幅広い範囲で制御できることが明らかになった。結晶粒径と分光感度特性の間には強い相関があり、結晶粒径が 1–330 μm まで増大すると、分光感度特性は 10–3000 mA W^{-1} に増大した。本研究で得られた分光感度の最大値は、単結晶 Ge 基板上に同時形成した GaAs 膜に匹敵する値であり、大粒径 GaAs 膜の優れたポテンシャルを示した。多結晶 GaAs の PN 接合形成などの課題はあるが、本研究で得られた知見は、安価な基板を用いた多結晶 III-V 族化合物半導体を用いた次世代薄膜太陽電池の設計に資するものである。

(iii) III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開

絶縁基板上 Ge シード技術を三元系 III-V 族化合物半導体である InGaAs に応用した。その結果、In 組成比の増加に伴い、分光感度吸収端の遷移が確認された。絶縁基板上の合成膜で近赤外領域の分光感度特性を初実証した。さらに、プラスチックフィルム上 (In) GaAs 薄膜の合成を検討したところ、プラスチックフィルム上に合成した (In) GaAs 膜として初めてとなる分光感度の取得に成功し、フレキシブル太陽電池応用のポテンシャルを開拓した。

4.7 参考文献

- [1] M. Yamaguchi and Y. Itoh, *J. Appl. Phys.* **60**, 413 (1986).
- [2] S.R. Kurtz and R. McConnell, *AIP Conf. Proc.* **404**, 191 (1997).
- [3] S. Tsuji, E. Iri, and H. Takakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 880 (1992).
- [4] K. Mochizuki, T. Nakamura, T. Mishima, H. Masuda, and T. Tanoue, *J. Electron. Mater.* **23**, 577 (1994).
- [5] Y. Kajikawa, T. Okuzako, S. Takami, and M. Takushima, *Thin Solid Films* **519**, 136 (2010).
- [6] A. Erlacher, B. Ullrich, E.Y. Komarova, H. Jaeger, H.J. Haugan, and G.J. Brown, *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 193 (2006).
- [7] J.J.J. Yang, P.D. Dapkus, R.D. Dupuis, and R.D. Yingling, *J. Appl. Phys.* **51**, 3794 (1980).
- [8] M. Imaizumi, M. Adachi, Y. Fujii, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *J. Cryst. Growth* **221**, 688 (2000).
- [9] V. Şenay, S. Özen, S. Pat, and Ş. Korkmaz, *J. Alloys Compd.* **663**, 829 (2016).
- [10] R.R. Campomanes, J.H. Dias da Silva, J. Vilcarrromero, and L.P. Cardoso, *J. Non. Cryst. Solids* **299–302**, 788 (2002).
- [11] J.H. Epple, K.L. Chang, C.F. Xu, G.W. Pickrell, K.Y. Cheng, and K.C. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **93**, 5331 (2003).
- [12] D. Pirzada and G.J. Cheng, *J. Appl. Phys.* **105**, 093114 (2009).
- [13] J. Nayak and S.N. Sahu, *Appl. Surf. Sci.* **182**, 407 (2001).
- [14] S. Sathasivam, R.R. Arnepalli, B. Kumar, K.K. Singh, R.J. Visser, C.S. Blackman, and C.J. Carmalt, *Chem. Mater.* **26**, 4419 (2014).
- [15] P. Dutta, M. Rathi, D. Khatiwada, S. Sun, Y. Yao, B. Yu, S. Reed, M. Kacharia, J. Martinez, A.P. Litvinchuk, Z. Pasala, S. Pouladi, B. Eslami, J.H. Ryou, H. Ghasemi, P. Ahrenkiel, S.

- Hubbard, and V. Selvamanickam, *Energy Environ. Sci.* **12**, 756 (2019).
- [16] K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Cryst. Growth Des.* **15**, 1535 (2015).
- [17] K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 072106 (2012).
- [18] K. Kusano, A. Yamamoto, M. Nakata, T. Suemasu, and K. Toko, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 5280 (2018).
- [19] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. Ekins-Daukes, *Sol. Energy* **79**, 78 (2005).
- [20] K. Toko, R. Yoshimine, K. Moto, and T. Suemasu, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
- [21] T. Imajo, K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, and K. Toko, *Appl. Phys. Express* **12**, 015508 (2019).
- [22] D. Takahara, K. Moto, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 082105 (2019).
- [23] K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, and K. Toko, *Sci. Rep.* **8**, 14832 (2018).
- [24] M. Saito, K. Moto, T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko, *Sci. Rep.* **9**, 16558 (2019).
- [25] K. Toko and T. Suemasu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 373002 (2020).
- [26] Z.M. Wang, J.Y. Wang, L.P.H. Jeurgens, F. Phillipp, and E.J. Mittemeijer, *Acta Mater.* **56**, 5047 (2008).
- [27] K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 022106 (2014).
- [28] T. Nishida, K. Moto, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 142103 (2019).
- [29] T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko, *AIP Adv.* **10**, 015153 (2020).
- [30] D.C. Joy, D.E. Newbury, and D.L. Davidson, *J. Appl. Phys.* **53**, (1982).

[31] T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko, J. Appl. Phys. **128**, 075301 (2020).

第 5 章

結論

本研究では、多接合太陽電池を絶縁基板上に薄膜合成する新たな技術として、「Al 誘起層交換 Ge シード層」の優れたポテンシャルを実証することを目的とした。以下、本研究で得られた成果をまとめる。

第 3 章では、層交換 Ge 層をエピタキシャルシードとすることで、大粒径を引き継いだ高品質 Ge 光吸収層のガラス上合成に取り組んだ。Al 誘起層交換で形成した Ge 薄膜では、触媒 Al がアクセプタとなるため強い p 型伝導(正孔密度: $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)を示す。光吸収層の多数キャリア密度は、少数キャリア寿命の観点から 10^{16} – 10^{17} cm^{-3} 程度が望ましいため、層交換 Ge 層を光吸収層とすることはできない。そこで、分子線エピタキシー法および固相エピタキシー法を試行した結果、後者において、シードからの Al 拡散を抑えながら平坦な Ge 光吸収層を形成した。少数キャリア寿命の劇的な改善に成功し、ガラス上の直接合成 Ge 膜として最高、かつ薄膜太陽電池の動作に十分な値 ($5.6 \mu\text{s}$) に及んだ。

第 4 章では、絶縁基板上 Ge シード技術を III-V 族化合物半導体に応用することで、(i) 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層と特性評価、(ii) 多結晶 GaAs 膜における結晶粒径一分光感度の相関解明、(iii) III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開の 3 課題に取り組んだ。

(i) 層交換 Ge 薄膜をシードとした GaAs 光吸収層と特性評価

Ge は GaAs と格子整合するため、ガラス上の多結晶 Ge 薄膜をシードとして GaAs 膜をエピタキシャル成長する研究は古くから行われてきた。しかし、その小さい結晶粒は光励起キャリア寿命を

劣化させ、キャリアの取り出しに成功した例はなかった。本研究では、層交換 Ge をシード層として、GaAs 膜を低温 (520 °C) で分子線エピタキシャル成長することで、従来の粒径を 3 桁凌駕する GaAs 膜をガラス上に合成した。さらに、多結晶 GaAs 膜として初めて分光感度が得られたばかりでなく、その値は単結晶 GaAs 膜に匹敵した。

(ii) 多結晶 GaAs 膜における結晶粒径—分光感度の相関解明

III-V 族化合物半導体をベースとした多結晶薄膜太陽電池は、結晶粒径と光学特性の相関に関する理論計算により、そのポテンシャルの高さが示されてきた。しかし、その粒径制御技術は確立されておらず、実験的に検証された例はなかった。そこで、「Ge 層の粒径制御技術」を活用することで、粒径が広い範囲 (1–330 μm) で制御された多結晶 GaAs 膜を Ge 層上にエピタキシャル成長するとともに、分光感度との相関を初めて実験的に明らかにした。

(iii) III-V 族化合物薄膜のプラスチック基板展開

太陽光発電ロードマップでは、「汎用基板上における赤外光吸収層の開発」が重要課題として挙げられている。InGaAs は、その組成変調により、赤外光の吸収が可能な材料である。そこで、Ge シード技術をガラス上 InGaAs 膜に応用し、近赤外領域における分光感度の発現を目指した。その結果、In 組成比の増加に伴い、分光感度吸収端の遷移が確認された。絶縁基板上の合成膜で近赤外領域の分光感度を実証した初めての成果である。さらに、フレキシブル薄膜太陽電池に向けたプラスチックフィルム上 (In) GaAs 薄膜の合成を検討したところ、プラスチックフィルム上に合成した (In) GaAs 膜として初めてとなる分光感度の取得に成功した。

以上、本研究では、層交換 Ge 薄膜が光吸収層のシード層として高い機能性を持ち、ガラス上多接合太陽電池を実現する有望なアプローチであることが示された。さらに、ガラス基板にとどまらずプラスチックフィルム上においても、III-V 族化合物半導体として世界最高水準の多結晶薄膜を合成し、優れた光学特性を実証した。脱炭素社会の実現に向けた次世代フレキシブル多接合薄膜太陽電池の開発に資する成果である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、数多くの方々からご指導、ご協力を賜りました。この場をお借りして厚く御礼を申し上げます。

本論文は、筑波大学大学院電子・物理工学域 都甲薫准教授の御指導を賜ることにより、まとめることができたものであります。研究室に配属されて以来 6 年の長きにわたり、懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました。筆者を研究の道へ導いて頂き、また、研究力を基礎から鍛え上げて頂きました。先生のアイデアやアウトプット力に日々圧倒されながらも、少しでも自分のものにできるよう学んだ毎日は非常に充実しておりました。重ねて心より感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり、筑波大学大学院電子・物理工学域 末益崇教授ならびに大野裕三教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所 石塚尚吾先生には、有益な御指導と御助言を賜りました。末益先生の何事にも本気で取り組む姿勢は、私の目標です。「研究を大いに楽しみましよう」という先生の言葉を忘れず、これからも日々精進いたします。

国立研究開発法人産業技術総合研究所 西永慈郎博士、庄司靖博士、広島大学 富永依里子准教授、および立命館大学 出浦桃子准教授には、III-V 族薄膜成長に関する討議において御指導と御協力を賜りました。名古屋大学 宇佐美德隆教授には、マイクロ波光導電減衰測定に関して御協力を賜りました。国立研究開発法人産業技術総合研究所 吉澤徳子博士、および齋藤徳之氏には、透過型電子顕微鏡観察に関して御協力を賜りました。筑波大学大学院電子・物理工学域 関口隆史教授、および国立研究開発法人物質・材料研究機構 深田直樹教授には、電子線後方散乱回折測定に関して御協力を賜りました。筑波大学大学院電子・物理工学域 櫻井岳暁教授には、ホール効果測定に関して御協力を賜りました。筑波大学微細加工プラットフォーム 谷川俊太郎氏ならびに俵妙氏には、スパッタリング装置、ウェハダイシング装置、顕微ラマン装置、走査電子顕微鏡の使用、および集束イオンビーム加工・観察に関して御協力を賜りました。

謝辞

末益・都甲研究室の卒業生である茂藤健太博士、村田博雅博士、吉峯遼太氏、今城利文博士、草野欽太氏、高原大地氏、山下雄大博士、中島義基氏、斎藤聖也氏、辻美紀江氏、小澤知輝氏、溝口拓士氏には、本研究を進めるにあたり御指導と御協力を賜りました。筑波大学数理物質科学研究群 小森太郎氏、青貫翔氏、石山隆光氏、鈴木大成氏、野沢公暉氏、前田真太郎氏、居倉功汰氏、伊藤玲音氏をはじめとする末益・都甲研究室の皆様方には、研究遂行および研究室生活を送る上で多大な御協力を賜りました。

最後に、精神的・経済的に支えて頂いた両親に深く感謝し、謝辞の結びといたします。

研究業績

1. 学術雑誌論文(査読有):9件(筆頭6件)

- [1] **T. Nishida**, K. Moto, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
High photoresponsivity in a GaAs film synthesized on glass using a pseudo-single-crystal Ge seed layer
Applied Physics Letters, Vol. 114, pp. 142103 (2019).
- [2] **T. Nishida**, M. Nakata, T. Suemasu, and K. Toko
Minority carrier lifetime of Ge film epitaxial grown on a large-grain seed layer on glass
Thin Solid Films, Vol. 681, pp. 98 (2019).
- [3] M. Saito, K. Moto, **T. Nishida**, T. Suemasu, and K. Toko
High-electron-mobility ($370 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) polycrystalline Ge on an insulator formed by As-doped solid-phase crystallization
Scientific Reports, Vol. 9, pp. 16558 (2019).
- [4] **T. Nishida**, T. Suemasu, and K. Toko
Improving photoresponsivity in GaAs film grown on Al-induced-crystallized Ge on an insulator
AIP Advances, Vol. 10, pp. 015153 (2020).
- [5] M. Saito*, **T. Nishida*** (***Equally contributed**), N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
Solid-phase crystallization of gallium arsenide thin films on insulators
Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 124, pp. 105623 (2021).
- [6] **T. Nishida (Corresponding author)**, K. Igura, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko
Grain size dependent photoresponsivity in GaAs films formed on glass with Ge seed layers
Scientific Reports, Vol. 11, pp. 10159 (2021).
- [7] **T. Nishida (Corresponding author)**, T. Suemasu, and K. Toko
Polycrystalline GaAs Formed on a Plastic Film Using Grain-size-controlled Ge Seed Layers
Journal of Japan Solar Energy Society, Vol. 48, pp. 75 (2022)
- [8] S. Maeda, T. Ishiyama, **T. Nishida**, T. Ozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko
High Thermoelectric Performance in Polycrystalline GeSiSn Ternary Alloy Thin Films
ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 14, pp. 54848 (2022).
- [9] K. Nozawa, **T. Nishida**, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko
n-Type Polycrystalline Germanium Layers Formed by ImpurityDoped Solid-Phase Growth
ACS Applied Electronic Materials, In press (<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01381>).