

氏名(本籍地)	Mickael Lozac'h (フランス)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6706号
学位授与年月日	平成25年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Evaluation of Electronic Structure and Defects in Thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition for Application to Photovoltaic Devices (太陽光発電材料としての有機金属化学堆積法による $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜の電子状態および欠陥評価に関する研究)

主査	筑波大学教授	工学博士	迫田 和彰
副査	筑波大学教授	理学博士	関口 隆史
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	深田 直樹
副査	筑波大学講師	博士(理学)	櫻井 岳暁

論 文 の 要 旨

本学位論文は、III-V族窒化物半導体材料である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜について、材料開発、欠陥準位と価電子帯構造の評価、および、ホモ接合による太陽電池動作の実証に関する報告である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、In 組成を変えることで紫外から赤外まで広い範囲の太陽光スペクトルを吸収できる特徴があり、In 組成の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ をタンデムに積み重ねることで太陽光発電効率の向上が期待されている。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は青色発光デバイス(LED)の活性層として応用されている材料で、LED 内部では GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸層として利用されている。そのために $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 膜厚は数 nm である。太陽光発電デバイスに利用するためには、光を十分に吸収させるのにサブミクロン以上の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ が必要となる。しかしながら、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の厚膜化を検討した研究は少なく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上成長させると途中から柱状に成長したり、In 組成の均一性が失われたりするなどの課題がある。また、太陽光発電デバイスのような受光素子において、発電領域として重要な pn、pin 界面の空乏層幅の知見や、キャリアのトラップサイトとして働く欠陥準位に関する知見が、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ではほとんど無いのが現状である。

本論文では、太陽光発電材料としてこれまでにない $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 以上)を開発して、太陽電池特性を実現することを目的に研究を行った。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を有機金属化学堆積法(MOCVD)で成長させて、バンドギャップ内に存在する欠陥準位について評価した。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料の価電子帯構造を硬 X 線光電子分光(HX-PES)で評価し、ショットキー接合、および、pn、pin 接合におけるバンドオフセットを定め、太陽光発電デバイスを作製して特性を評価した。

MOCVD で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長させるのにサファイア基板を用いた。その上に GaN 薄膜を $2\mu\text{m}$ 程度成長した上で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を $0.2\mu\text{m}$ 程度成長させた。In 組成は Ga との供給比(Tri-methyl In(TMI)と Tri-methyl Ga (TMG))と基板温度によって制御した。TMI/(TMI+TMG)が 0.74 の場合、基板温度を

850 から 750°C にすることで In 組成を 6 %から 15 %まで変化させることができた。X 線回折の逆格子マッピングから In 組成 10%までは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ と下地の GaN の面内格子定数が一致する歪成長をし、それ以上になるとその歪が緩和することがわかった。原子間力顕微鏡で表面を観察すると、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 表面には転位を反映した穴が多数観察される。これを抑制するために下地の GaN と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ との間に InGaN/GaN の積層構造を導入することでその穴を低減できた。 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ に対するホール測定から、キャリア濃度 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $180 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた。In 組成 14%を考慮すると良好な特性である。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 上の穴(貫通転位)を低減した試料についてギャップ内の欠陥準位を評価した。用いた手法は thermal admittance spectroscopy (TAS)、deep level transient spectroscopy (DLTS)と deep level optical spectroscopy (DLOS) である。それぞれ伝導帯底(E_c)から価電子帯に向かってエネルギー的に 0.2eV、1.0eV、価電子帯上端までの範囲に存在する欠陥準位を評価できる方法である。TAS からは In 組成の不均一性を示唆する準位($E_c-7\text{meV}$)、DLTS からは酸素や炭素(C_N)の不純物($E_c-22\text{meV}$)と窒素空孔(V_N)($E_c-0.6\text{eV}$)が検出された。特に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の DLOS 測定において興味深いのは、III 族空孔(V_{III})が $E_c-2.1\text{eV}$ 付近に多く導入されると同時に、 C_N や V_N との複合欠陥も $E_c-3.1\text{eV}$ 付近に導入される点である。In と Ga の原子半径の大きさの違いが $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ に多くの欠陥($10^{16}-10^{17} \text{cm}^{-3}$)を導入すると考えられる。

一連の In 組成を変化させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の価電子帯構造を HX-PES で評価し、価電子帯上端(VBM)を定めた。In 組成の増加とともに VBM が低エネルギー側にシフトし(フェルミレベルに近づき)、従来理論的に計算されているシフトよりもはるかに大きいことがわかった。特に InN と GaN の VBM のバンドオフセットは 0.6eV 程度と計算されていたが、それが実際は 1.4eV であることを示す実験結果が得られた。これに関連して、これまで伝導帯内部にあると考えられていた InN のフェルミレベルがバンドギャップ内の伝導帯直下に存在し、従来の測定では InN 材料の表面での下方へのバンドベンディングが考慮されていなかったものと結論づけた。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の VBM 位置を踏まえてショットキー接合とホモ成長による pn、pin 接合を形成した。前者においては仕事関数の大きな透明高分子導電膜(PEDOT:PSS)と GaN のショットキー接合を形成した。障壁高さ 1.11 eV、理想係数 1.36、-2V におけるリーク電流 10^{-8} A/cm^2 以下という金属電極では実現できない良好なショットキー接合を GaN に対して形成することができた。安定した太陽電池特性も示し、9 か月後でも解放端電圧(V_{oc})0.72V、フィルファクター(FF)0.72であった。

従来の III-V 族窒化物薄膜太陽電池では、p 層および発電に寄与する活性層にそれぞれ p-GaN、GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の超格子を 50 層ほど重ねたものを用いたヘテロ接合型の太陽電池がよく報告されている。HX-PES 測定から GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ にはバンドオフセットが検出されているので、光誘起キャリア輸送の観点から、そのようなオフセットがない方が太陽電池特性として有利に働くと考えられる。特に有効質量が大きく拡散長が短い正孔にとって、バンドオフセットは輸送を妨げる要因となる。したがって、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ による pn、pin のホモ接合が理想的であると考え、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を活性層として pn、pin 接合を形成したところ、 V_{oc} 1.1V、短絡電流(J_{sc}) 0.6 mA/cm^2 、FF 62%、変換効率 0.41%を示し、世界で初めての $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ホモ接合による太陽電池特性を実現することができた。In 組成 10%では理想的には 4%の変換効率が期待されるので研究開発の余地はまだ大きく、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 内部の欠陥準位のいっそうの低減が

必要であるが、本研究の成果はそのための重要な知見を与える。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本学位論文の研究は、有機金属化学堆積法による $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜成長において太陽電池応用を目指した厚膜化 ($0.2\sim 0.3\mu\text{m}$) の検討、ギャップ内に存在する欠陥準位の詳細な解析評価、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 内に導入される転位の低減、および、In 組成による価電子帯構造変化の系統的な評価に新しさがある。また、従来のヘテロ接合型 InGaN 太陽電池に不可避免的に存在するバンドオフセットを排した、ホモ接合による pn 型と pin 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を作製して太陽電池動作を確認した点が評価される。さらに、有機/無機材料の接合により、金属電極では得られないショットキー接合特性を実現した点が高く評価される。

試料作製では、MOCVD 装置に導入する In/Ga 比と基板温度を変えながら多くの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 試料を成長して、低キャリア濃度化と高移動度化を達成したことも高く評価される。得られた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ホモ接合太陽電池のデバイス特性自体は理想的な変換効率には及ばないが、この研究によってホモ接合でも FF が 0.6 を超える太陽電池動作を確認できたことから、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料の高品質化の重要性が明確になった。

〔最終試験結果〕

平成25年7月31日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。