

第一原理計算および実験的アプローチによる希薄窒化物 半導体混晶の特異構造の解明～太陽電池新材料の開拓～

豊橋技術科学大学 山根啓輔

Investigation on Specific Structure of Diluted Nitride Alloys by the First Principle
Calculation and Experimental Approaches for Solar Cell Application

Keisuke Yamane, Toyohashi University of Technology

希薄窒化物混晶は、格子定数やバンドギャップ制御の観点から、シリコンフォトニクスや太陽電池等、Si基板を活用した光・電子デバイスの新規材料として期待されている。しかしながら、電気的・光学的特性は、窒素組成の増加とともに特異な窒素取り込み形態に起因して、急激に劣化するという課題を抱えている。本研究では、結晶成長中にアンチモンを少量添加することによるサーファクタント効果に着目し、特異構造を制御して結晶性を改善することを目的とする。結果として、最適アンチモン供給量にて発光特性・平坦性の改善並びに窒素取り込み効率の向上という新たな発見が得られた。

GaP-based diluted nitride alloys, which can be lattice matched to Si substrate with a wide tunable bandgap range, are attractive candidate materials for the monolithic III-V/Si multijunction solar cells. However, optical, electrical and morphological properties of III-V-N alloys deteriorate significantly with increasing the nitrogen composition. We focused on the surfactant effects by supplying a small amount of antimony (Sb) during the growth. As a result, it is clarified that improved photoluminescence intensity, surface flatness and nitrogen-incorporation efficiency is obtained by supplying optimum amount of Sb.

1. はじめに

III-V-N 混晶は窒素(N)組成を制御することで格子定数とバンドギャップを調整することが可能であり、その中で GaAsPN は Si と格子整合する条件で太陽光スペクトルとマッチするため、III-V/Si 多接合太陽電池への応用が期待できる^[1,2]。しかし、III-V-N 混晶は N 組成の増加に伴い、光学および電気的特性が著しく劣化することが問題となっている。今回、先行研究において報告された、GaInNaAs 成長時にアンチモン(Sb)を供給した場合にみられる結晶性改善効果(サーファクタント効果)^[3]に着目した。本研究では GaAsPN 太陽電池応用に向けて、その母材となる GaPN 混晶の結晶成長時の Sb 供給による結晶性改善効果を検証した。

2. 実験方法

試料作製には RF 分子線エピタキシー法を用い、半絶縁性 GaP 基板上に GaP 緩衝層および GaPN 薄膜層を成長した。この時、異なるフラックス量で Sb を供給して試料を作製した。基準となる窒素組成 2% の GaPN 層の成長条件は、成長温度 550°C、P/Ga 比 5.0、RF 電力 400W、N₂ 流量 0.1sccm とした。N 源には RF プラズマセルにより生成された窒素ラジカルを用いた。評価として、フォトルミネッセンス (PL) 測定、X 線回折 (XRD) 測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。

3. 結果および考察

図 1 に N 組成 2% の GaPN 混晶の低温 PL スペクトルについて、Sb の供給の有無による違いを示す。1.87eV 付近のピークがバンド端近傍の発行であり、1.35eV はバンド内の深い準位からの発光である。Sb 供給ありでは Sb 供給なしに比べて 4 倍高いバンド端近傍発光を得られた。また、PL の半値全幅は、Sb 供給有無にかかわらず 167meV であった。

図 2 には Sb 供給の有無による N 組成の変化と XRC 半値全幅の違いを示す。Sb 供給量以外の条件は統一しているにも関わらず、Sb 供給量の増加とともに窒素組成が顕著に増加している。これは、Sb 添加による窒素取り込み効率の向上が生じていることを示している。さらに、XRD ロッキングカーブの半値全幅 (XRC-FWHM) は Sb 供給量に関わらず一定であり、結晶の配向性に Sb が影響を与えていないことがわかる。

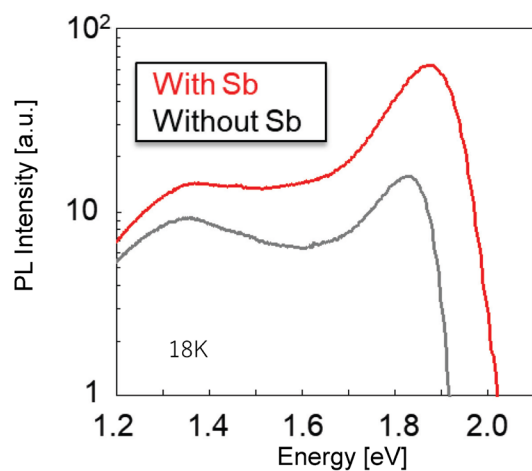


図 1 Sb 添加による PL スペクトルの変化

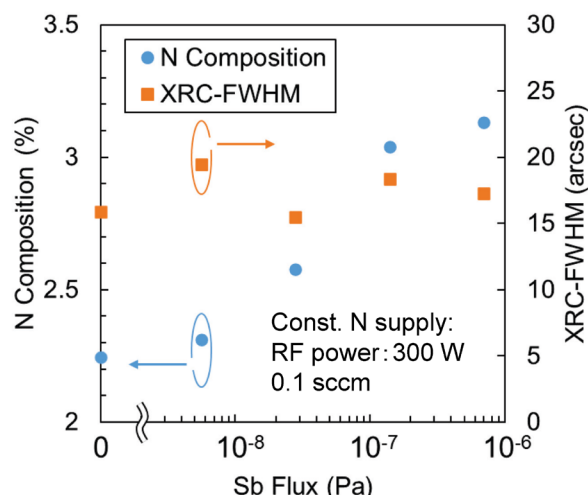


図 2 Sb 添加による N 組成と XRCFWHM の変化

図 3 に最適 Sb 量 (1.5×10^{-7} Pa) 添加による GaPN_{0.02} 層の表面平坦性の変化を示す。図 3 (a-1) と (a-2) を比較すると Sb 添加により、一つ一つのグレインサイズが大きかつ低くなり、表面の凹凸が軽減されていることが分かる。また、図 3 (b) に事情平均面粗さの窒素組成依存性を示す。平坦化の傾向は、N 組成を増加させるとより顕著になることが明らかになった。また、ここでは示していないが、二次イオン質量分析の結果から、Sb は想定通り表面偏析^[4]し、結晶中には不純物レベルの Sb のみを取り込まれたことが確認された。

以上の結果から、GaPN 成長中には表面の大部分を Sb 原子が覆っており、P 原子のみの表面と比べて表面近傍が圧縮歪を伴っていることが推察される。組成引き込み効果^[5]

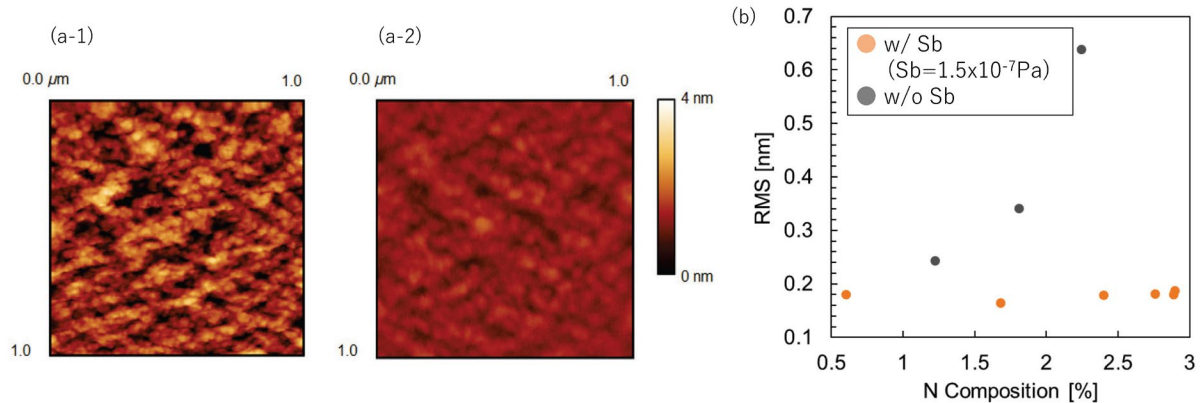


図3 表面平坦性の変化. (a-1) 無添加 GaPN_{0.02} の AFM 像, (a-2) Sb 添加 GaPN_{0.02} の AFM 像. (b) 窒素組成を変化させたときの表面平坦性の違い.

の類推から、Sb と N が入れ替わることによって、両者の共有結合半径の違いによりひずみを緩和することが N 取り込み効率の向上の原因と考えられる。また、サブ表面の V 族サイトに取り込まれた N の上には Sb が残留する可能性が後述する第一原理計算から示された。本結果は GaPN 混晶中の点欠陥となる V 族サイト置換の N-N 対, N-P 対の形成を抑制するように作用する可能性がある。以上の過程で希薄窒化物にみられる特異な N の取り込み形態を制御することで、点欠陥や窒素クラスター等の形成を抑制できたことが、平坦性改善につながったと考えられる。

4. 第一原理計算によるSb取り込み過程に関する検討

Sb 添加 GaPN 混晶では無添加の場合に比べ、PL 強度の改善、二次元成長の促進、窒素取り込み効率の向上が生じることを実験的に明らかになった。そこで、第一原理計算により Sb 被覆 GaP 表面への窒素の取り込み形態を再現し、結晶性向上メカニズムを検討した。

プログラムコードには Dmol3 を使用し、交換相関汎関数は GGA-PBE を、k 点メッシュは Monkhorst-Pack 法より $2 \times 2 \times 1$ とした。計算モデルはセルサイズを $2 \times 2 \times 1$ (40 原子) の GaP を用意し、Ga 表面に Sb を 1 原子層被覆した構造とした。表面を再現するための真空層として Sb 上に 30 \AA 設け、用意したモデルに対し構造最適化を行った。窒素原子が結晶表面に取り込まれる様子をシミュレーションするため、窒素原子を真空側から表面に

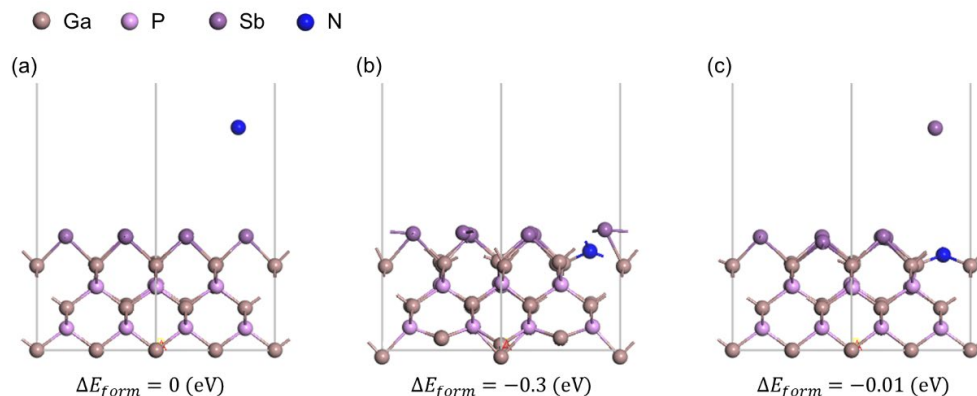


図4 N 原子が Sb 被覆 GaP 表面に接近した場合のエネルギー状態 (a) N 接近前, (b) N-Sb 置換, (c) Sb 脱離. ΔE_{form} は始状態を基準にした時の形成エネルギーの変化、負符号は始状態より安定な状態を示す

近づけてリン原子と入れ替わる過程について LST/QST 法による遷移状態解析を行った。

図 4 に真空側から N 原子が Sb 被覆 GaP 表面に接近して取り込まれる際の構造および形成エネルギーの変化を示す。表面に到達した N 原子は Sb と入れ替わることにより、形成エネルギーが 0.3eV 低下する(図 1(b))。その後、Sb が脱離する過程で形成エネルギーが高くなることが分かった。ここでは示していないが、真空側から P 原子が同様に接近した際も、Sb-P の置換が起こり同様のエネルギー変化を示すことが分かった。したがって、窒素や P 原子と入れ替わった Sb は表面に残留した方がエネルギー的に優位であると考えられる。このことは、実験的に Sb が表面偏析する事実と矛盾しない。また、表面に Sb が残留することにより N-N 対の形成を抑制できている可能性が示唆される。以上の結果から、Sb サーファクタント媒介成長における表面反応過程に関する知見を得ることができた。

5. 結論

本研究では、結晶成長中に Sb を少量添加することによるサーファクタント効果に着目し、GaPN 混晶の結晶性を改善することを目的とした。結果として、最適アンチモン供給量にて発光特性・平坦性が改善し、窒素取り込み効率が向上することがわかった。特に平坦性と窒素取り込み効率の大幅な向上は先行研究では見られなかった新たな点である。そのメカニズムとして、表面偏析した Sb 原子と供給された N ラジカルが置換することを考察した。また得られた実験結果に基づき第一原理計算により、N と Sb が置換する過程をシミュレーションし、Sb サーファクタント媒介成長における表面反応過程に関する知見を得ることができた。

6. 謝辞

本研究は、公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会のご支援の下行われましたので深く御礼申し上げます。

7. 参考文献

- [1] K. Yamane et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) 020907.
- [2] K. Yamane et al., Journal of Crystal Growth 486 (2018) 24.
- [3] N. Miyashita et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 111 (2013) 127.
- [4] J. Li, C. Huang, and J. C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 101, 142112 (2012).
- [5] Hiramatsu et al., MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 2, E6.