

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 12 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289279

研究課題名(和文)新規カルコパイライト型リン化物の探索と太陽電池への応用

研究課題名(英文)Development of new chalcopyrite phosphides and its application to solar cells

研究代表者

野瀬 嘉太郎(Nose, Yoshitaro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00375106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ZnSnP₂の薄膜表面形態の改善に向けて、新規化合物の探索を行った。MgやCaを含む化合物の場合は大気中の水分との反応が避けられないため、CdSnP₂が有望であることがわかった。また、ZnSnP₂とCdSnP₂は全率で固溶し、組成に応じてバンドギャップが変化することを明らかにした。薄膜作製については、Cd-Sn膜を前駆体としてリン化することによりCdSnP₂が得られることがわかったが、目的の固溶体膜を得るまでには至らなかった。一方で、ZnSnP₂とCdSnP₂のキャリアタイプの違いを利用してpn接合を形成できることがわかり、新たなデバイスへの展開が期待できる結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated new chalcopyrite compounds in order to improve surface morphology of ZnSnP₂ thin films. It was clarified that CdSnP₂ is a potential material, while compounds including Mg or Ca are reactive with atmospheric water vapor. The bandgap can be controlled with composition using solid-solution of ZnSnP₂-CdSnP₂. For fabrication of thin films, we successfully obtained CdSnP₂ films by phosphidation of Cd-Sn precursors, however formation of films with solid-solution were not achieved, which was one of the purposes in this study. In another topic, it was demonstrated that pn junction could be formed utilizing the interface between ZnSnP₂ and CdSnP₂, which were p-type and n-type conductivity, respectively. Such a junction can lead to new devices.

研究分野：結晶成長

キーワード：太陽電池 固溶体 表面形態制御 界面構造制御 pn反転

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーである太陽電池の中でも、近年、化合物半導体を用いた薄膜太陽電池はシリコン太陽電池に取って代わる低コスト・高効率な太陽電池として期待されている。カルコパイライト型化合物半導体である Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) を用いた太陽電池は、シリコン太陽電池に匹敵する変換効率を達成している一方で、In, Ga などのいわゆるレアメタルが用いられており、今後、太陽電池の生産量が増大した場合に、その価格や安定供給に問題が生じる可能性がある。そこで申請者らは、レアメタルフリーな化合物半導体として ZnSnP_2 を提案し、研究を行っている。これまでに、我々が自ら実験的に作成した三元系状態図を元に、 ZnSnP_2 のバルク多結晶をフラックス法により作製し、その光学的、電気的特性を評価した。その結果、 ZnSnP_2 が太陽電池の光吸収層として有望な材料であることを明らかにしている。また、薄膜作製に関しても、スパッタリングで成膜した Zn-Sn 膜を申請者独自のリン蒸気供給・制御法を用いてリン化することにより、 ZnSnP_2 単相膜の作製に成功している。しかし、この薄膜を用いて太陽電池を作製したところ、光起電力は発生するものの、その変換効率は 0.01% 程度であり、 ZnSnP_2 の物性値から予想される値よりもかなり低かった。その要因の一つは、リン化により成膜した ZnSnP_2 膜表面の凹凸が大きいことである。特に、表面に数 μm の大きさの突起物が形成されており、これらが太陽電池作製の際の障害となることが予想される。そこで、我々はリン化合物の形成メカニズムを考察することにより、突起物形成モデルを提案した。[Nakatsuka, Nose et al., *Thin Solid Films* (2015).] このモデルに依れば、突起物の形成はリン化前の Zn-Sn 膜が相分離していること、また、Sn の粒径が大きいことに起因していると考えられる。従って、突起物形成を防ぐためには、リン化前の金属膜を合金化し、組成的に均一な凹凸の少ない金属膜を作製できればよいと考えられるが、Zn-Sn 系は共晶系であり、相分離を避けることは難しい。そこで、Sn と金属間化合物を形成するような他の元素を添加することにより、Sn の結晶粒を微細化させることを着想した。

2. 研究の目的

添加する元素の条件としては、①Sn と金属間化合物を作る、②Zn と同様にカルコパイライト型のリン化合物 XSnP_2 を形成する可能性がある、ということが挙げられる。①に関しては、予備実験の結果、スパッタリングにより成膜した Zn-Sn 膜、および Mg-Sn 膜の SEM 像を示すように、Mg-Sn 膜の方が結晶粒が小さく、表面の凹凸が小さいことがわかった。XRD 測定から、この膜は化合物である Mg_2Sn と Sn の二相から成ることが分かっており、スムーズな表面形態はこの化合物が形成することに起因している。一方、②に関しては、

太陽電池への応用を考えた場合、 ZnSnP_2 をベースとした材料を用いることが望ましいので、固溶体である $(\text{Zn,X})\text{SnP}_2$ の作製が本研究の最終目標となる。以上を考えた場合、本研究で対象とする元素としては、Cd, Mg, Ca, Ba が考えられる。これらは、いずれも Sn と金属間化合物を形成する。さらに、Cd は Zn と同族元素、Mg, Ca, Ba はアルカリ土類金属であることから、カルコパイライト型リン化合物が安定に存在する可能性がある。そこで、本研究では添加元素として Cd, Mg, Ca に着目し、 $(\text{Zn,X})\text{SnP}_2$ のバルク結晶、および薄膜材料の作製、物性評価を目的とした。

3. 研究の方法

(1) X-Sn-P 三元系相平衡関係の調査

X-Sn-P (X = Cd, Mg, Ca) 系において、カルコパイライト型リン化合物が存在するか否かを平衡実験により調査した。試料を内径 6mm の石英のアンフルに真空封入し、一度試料全体を溶解したのち急冷し、目的の温度である 500 °C で熱処理を行った。出発材料としては、各金属と赤リンを用いた。Ca の場合は、出発材料として Ca_3P_2 を用いた。作製した試料に対しては、XRD による相同定、SEM-EDX による組成分析を行った。また、Cd に関しては、 CdSnP_2 がすでに安定相として存在することがわかっているため、Zn-Cd-Sn-P 4 元系に関して平衡実験による調査を行った。亜鉛、カドミウム、錫、赤リンを出発材料として種々の組成となるように石英アンフルに真空封入した。これを 800 °C で一度液相として均質化したのち、所定の温度で熱処理を行い、水中に急冷した。

(2) バルク結晶の作製、物性評価

当初の研究予定に組み込んでいなかったが、相平衡関係が明らかになれば、バルク結晶の作製が可能である。 ZnSnP_2 に関しては、Sn をフラックスとする溶液成長法を確立済みであり、同様の方法によるバルク結晶の作製が期待できる。そこで、(1) で得られた相平衡関係を基に、バルク結晶の作製を行った。所定の組成となるように出発材料を石英管に真空封入し、3つのヒーターを備えた結晶育成炉を用いて下方から一方向凝固を行った。得られた結晶に対しては、光学的、電気的特性評価を行った。

(3) 3 元系、4 元系薄膜材料の作製

まず、3 元系である XSnP_2 の薄膜作製を行う。ガラス基板に同時スパッタリングにより X-Sn 膜を成膜し、これをリン化することにより XSnP_2 の作製を試みた。リン化は、図 1 に示すような独自に作製した装置を用いた。また、リン蒸発源には Sn/Sn₄P₃ 二相試料を用いた。我々のこれまでの研究成果から、この二相試料を用いることにより、リン蒸気圧を温度によって精密に制御できることが分かっている。図 2 に熱力学データから得ら

れる平衡蒸気圧と、我々が実験的に測定した蒸気圧との関係を示す。室温で安定に取り扱うことのできる赤リンを蒸発源に用いた場合は、測定した蒸気圧は蒸気圧の 1/100~1/1000 になっているのに対し、Sn/Sn₄P₃を用いた場合は平衡蒸気圧に近い蒸気圧が得られていることが分かる。これを蒸発源、X-Sn膜を前駆体として、それぞれの温度等の条件を最適化することにより、XSnP₂の作製を行った。作製条件については、X-Sn-P系化学ポテンシャル図を用いて検討した。

次に、(Zn,X)SnP₂の薄膜作製を試みた。3元系と同様に、Zn-X-Sn膜を前駆体とし、リン化法による作製を試みた。

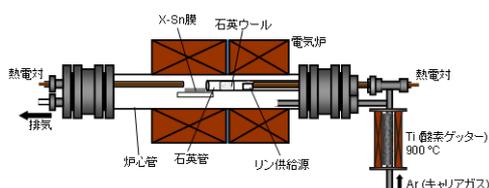


図1 リン化装置の概略図。

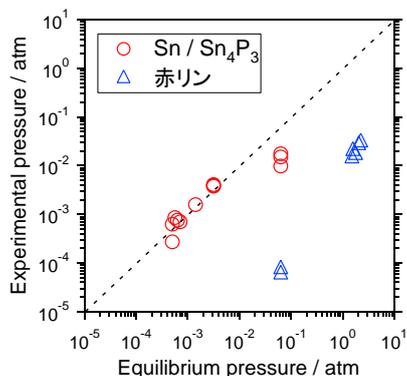


図2 実験から見積もったリン蒸気圧と平衡蒸気圧の関係。

4. 研究成果

(1) X-Sn-P 三元系相平衡関係の調査

まず、Mg-Sn-P系について取り組んだ。500 °Cにおける平衡実験試料のXRD測定からは、MgSnP₂の形成は確認されず、Sn, Mg(OH)₂のみが同定された。他の実験結果や実験状況から、平衡実験後には、MgSnP₂、もしくはMg₃P₂が形成されたものの、分析する過程で大気中の水分と反応して水酸化物が形成されたと結論付けた。次に、Ca-Sn-P系について取り組んだ。Mg-Sn-P系と同様に平衡実験を行ったが、カルコパイライト相は確認できず、Caの水酸化物と考えられる化合物が、XRDで同定された。以上から、アルカリ土類金属を用いた場合は大気中の水分との反応が避けられないことがわかった。グローブボックス等を用いることも検討したが、今後の研究を考えた場合は有効ではないと判断し、安定に存在することの分かっているCd系に注力することとした。

Zn-Cd-Sn-P系に関しても、同様に平衡実験により500 °Cにおける相平衡関係を調査し

た。図3に種々の組成をもつ4つの試料に関するXRD測定結果を示す。いずれの試料もカルコパイライト相に由来するピークが2種類確認され、2つのカルコパイライト相の存在が示唆される。SEM-EDXの分析結果から、これらはZn, Cdを含むカルコパイライト固溶体相とZnをほとんど含まないCdSnP₂であることがわかった。従って、これらの試料には2つカルコパイライト相とSnの3相が存在することが考えられる。しかし、これらの試料が3相平衡であるとした場合、別々の試料から得られた3相三角形は一致しなければならないが、本研究の結果は矛盾が生じている。ここで、すでに報告されているSn-CdSnP₂系において、500 °Cにおける液相線組成は約15 mol% Snである。今回の試料組成はそれに近く、500 °CではCdSnP₂が存在しないことが考えられる。つまり、これらの試料で確認されたCdSnP₂は水冷時に析出したもので、500 °Cでは液相であった可能性がある。そこで、CdSnP₂を液相と仮定し、SEM写真から見積もった面積分率を体積分率とし、EDXで決定した各相の組成を用いて真の液相組成を求めた。求めた液相組成とカルコパイライト相の組成を状態図上にプロットすると、両相の組成と試料全体の組成は一直線上にあり、液相とカルコパイライト固溶体相の2相平衡とすると、相平衡関係に矛盾は生じない。このことから500 °Cにおいては、本研究のいずれの試料においてもカルコパイライト固溶体相と液相の2相平衡にあると考えられ、カルコパイライト相は、図4に等温断面図を示すように広い組成範囲で固溶体を形成することがわかった。

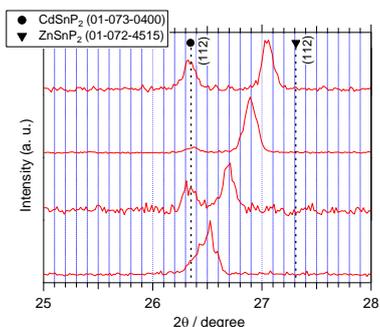


図3 Zn-Cd-Sn-P系におけるXRD測定結果。

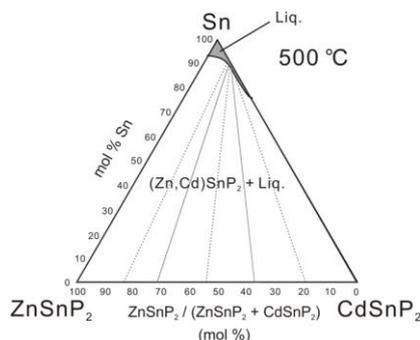


図4 500 °Cにおける相平衡関係。

(2) バルク結晶の作製, 物性評価

まず, CdSnP_2 のバルク結晶作製を試みた。一方向凝固後の試料写真を図5に示す。先端部分に粗大な結晶が得られていることが分かる。このときの, 試料先端部の冷却速度は約 0.5 h であった。この試料の一部を粉末状にし, XRD 測定を行った。図6にその結果を示す。 CdSnP_2 の結晶構造として規則構造であるカルコパイライト型と不規則構造である閃亜鉛鉱型が考えられる。図6においては, 規則格子反射である 101 回折線が確認されないが, 一方で, 200 および 400 回折線が確認される。 CdSnP_2 のカルコパイライト構造の正方晶であり, その格子定数は $c/a = 1.95$ である。一方, 閃亜鉛鉱型構造は立方晶であるから, 上記の結果は得られた CdSnP_2 がカルコパイライト構造をもつことを示している。101 回折線が観測されなかった理由としては, Cd と Sn の原子番号が近く, 原子散乱因子の差が小さいために, 規則格子反射の理論的な強度が小さく, 実験的には観測されなかったと推測している。得られた粉末および板状に加工した試料を用いて, 光学的, 電気的特性の評価を行った。その結果, バンドギャップは約 1.12 eV , キャリアタイプは n 型で, キャリア濃度, 移動度はそれぞれ $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの値は先行研究と同等である。 ZnSnP_2 が p 型半導体であることを考えると, Zn と Cd を入れ替えるだけでキャリアタイプが反転することは大変興味深い。

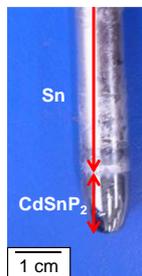


図5 CdSnP_2 バルク結晶.

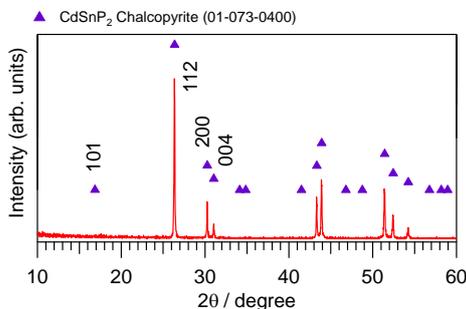


図6 CdSnP_2 粉末の XRD プロファイル.

次に, 固溶体の作製を試みた。図4の等温断面図に加えて, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ の相平衡関係から作製条件を決定した。作製した試料の一部には固溶体の形成が確認された。しかし, SEM-EDX の組成分析では, 組成が均一では

ない結果が得られた。この試料を粉末化し, 拡散反射率測定からバンドギャップを推定した。図7にその結果を示すように, この試料のバンドギャップは約 1.34 eV と見積もられ, ZnSnP_2 (1.6 eV), CdSnP_2 (1.2 eV) の間の値をとることから, 固溶体形成によりバンドギャップ制御の可能性が示唆された。

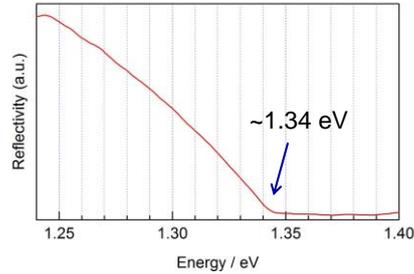


図7 $(\text{Zn,Cd})\text{SnP}_2$ 固溶体の拡散反射率.

(3) CdSnP_2 , $(\text{Zn,Cd})\text{SnP}_2$ 薄膜の作製

まず, CdSnP_2 の薄膜作製を行った。リン蒸発源である $\text{Sn/Sn}_4\text{P}_3$ 二相試料の温度を $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Cd-Sn 前駆体薄膜の温度を $350 \text{ }^\circ\text{C}$ としたときに, ほぼ単相の CdSnP_2 薄膜が得られた。さらに, 前駆体薄膜の Cd と Sn には特定の面に配向はしていなかったが, リン化後の CdSnP_2 薄膜は最稠密面である (112) 面に配向していた。ICP-AES による組成分析から, 得られた薄膜の組成はほぼ化学量論であった。また, 図8に示す SEM 写真から, ZnSnP_2 に比べて表面の凹凸が小さいことがわかる。特に, CdSnP_2 においては数 μm の突起物はほとんど観察されなかった。

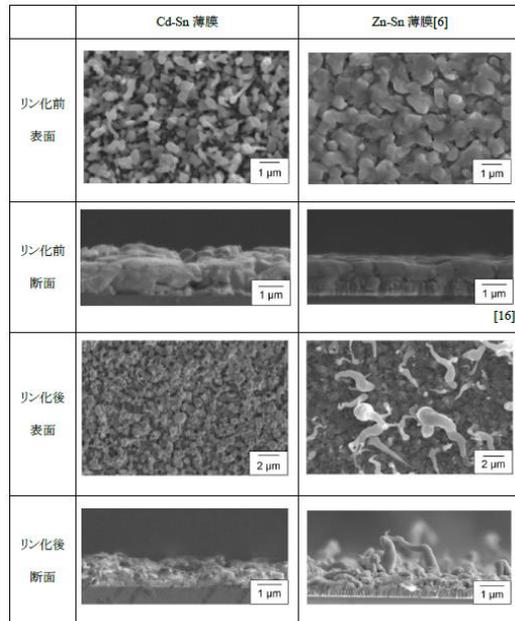


図7 Cd-Sn 膜, Zn-Sn 膜のリン化前, リン化後の SEM 写真.

以上の表面形態の違いの理由として, Cd-Sn 二元系には金属間化合物が存在することが挙げられる。このことに起因して, リン化前

の Cd-Sn 膜の組織は、Zn-Sn 膜に比べて微細になっていると考えられ、これがリン化後の組織にも影響を及ぼすことが予想される。加えて、図 8 に Cd-Sn-P 系の化学ポテンシャル図を示すように、関連する化合物の中では CdSnP₂ の平衡リン分圧が最も低いことがわかる。これは、リン化の際に CdSnP₂ が最も生成しやすいことを示唆している。Zn-Sn-P 系の場合、平衡リン分圧が最も低い化合物は Zn₃P₂ であり、実験的にも Zn₃P₂ が優先的に生成することが確認されている。従って、図 7 に見られる表面形態は、両系の相平衡関係の違いが影響している可能性も考えられる。

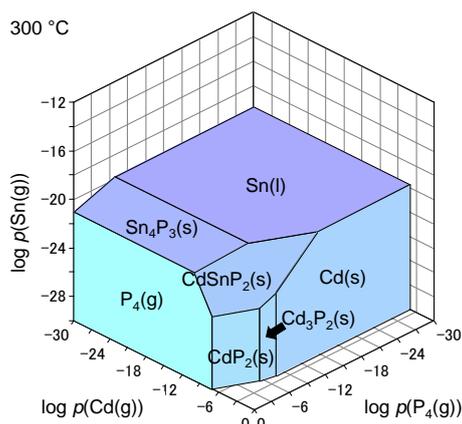


図 8 Cd-Sn-P 系化学ポテンシャル図。

以上をふまえて、(Zn,Cd)SnP₂ の成膜に取り組んだ。スパッタリングにより Zn-Cd-Sn 前駆体を作製し、これをリン化することで成膜を試みた。しかし、これまで用いてきたリン化装置の不具合、特に、酸素分圧を低減する装置部分の再整備に時間がかかると判断し、本研究項目は今後の検討課題とした。

(4) CdSnP₂/ZnSnP₂ を用いた pn 接合の形成

上で述べたように、CdSnP₂ は n 型、ZnSnP₂ は p 型半導体である。そこで、両者の拡散接合により pn 接合を形成させることを試みた。本研究で得られたように両者は全率で固溶することがわかっており、一見ヘテロ接合に見えるこの接合はホモ接合と捉えることができる。まず、両者のバルク結晶の表面を鏡面研磨した後、化学エッチングした。その面を向かい合わせにし、ジグに挟み込むことによってこれを固定し、石英アンブルに Sn/Sn₄P₃ 二相試料とともに真空封入した。二相試料は、熱処理中に CdSnP₂ が分解することを防ぐ目的で使用した。熱処理後の試料を SEM, TEM を用いて観察した結果、一部ではあるが CdSnP₂/ZnSnP₂ の接合が見られた。この試料に対して電流-電圧特性を評価したところ、図 9 に示すように整流作用が確認され、pn 接合の形成が示唆された。再結合電流成分が大きいなどの問題点はあるが、界面構造を最適化することによって、デバイスへの応用が期待できる。本研究項目は当初予定していなかった実験であるが、今後デバイス構

造を考える上で、重要な知見が得られた。

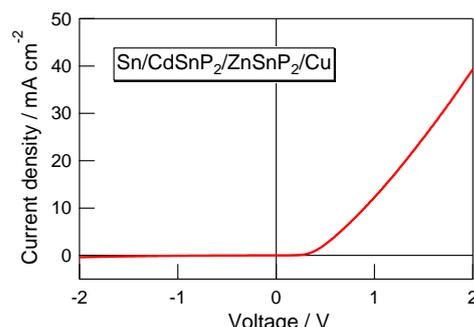


図 9 CdSnP₂/ZnSnP₂ における電流電圧特性。

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. R. Katsube, H. Hayashi, A. Nagaoka, K. Yoshino, Y. Nose, Y. Shirai, “Growth and characterization of indium-doped Zn₃P₂ bulk crystals”, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, (2016), 041201. 査読有.
2. S. Nakatsuka, Y. Nose, Y. Shirai, “Band offset at the heterojunction interfaces of CdS/ZnSnP₂, ZnS/ZnSnP₂ and In₂S₃/ZnSnP₂”, J. Appl. Phys. **119**, (2016), 193107. 査読有.
3. S. Nakatsuka, N. Yuzawa, J. Chantana, T. Minemoto, Y. Nose, “Solar cells using bulk crystals of rare metal-free compound semiconductor ZnSnP₂”, Physica Status Solidi (a) **214**(2), (2017), 1600650. 査読有.
4. R. Katsube, Y. Nose, “Orientation of Zn₃P₂ films via phosphidation of Zn precursors”, J. Cryst. Growth **459**, (2017), 95. 査読有.
5. S. Nakatsuka, Y. Nose, “Order-disorder phenomena and their effects on bandgap in ZnSnP₂”, J. Phys. Chem. C **121**, (2017), 1040. 査読有.
6. R. Katsube, Y. Nose, “Thermodynamic considerations on interfacial reactivity concerning carrier transport characteristics in metal/p-Zn₃P₂ junctions”, J. Mater. Chem. C **5**, (2017), 5538. 査読有.

[学会発表] (計 13 件)

1. Y. Nose, “Development of photovoltaics using chalcopyrite phosphide semiconductor” (invited), 11th China SoG Silicon and PV Power Conference (CSPV-11), Nov. 28, 2015, Hangzhou, China.
2. 野瀬嘉太郎, 「カルコパイライト型リン化物のバルク・薄膜結晶成長と太陽電池への展開」(招待講演), 学振 175 委員会化合物薄膜太陽電池分科会第 6 回研究会, 2016 年 1 月 15 日, 箕面.
3. 井上亮輔, 中塚滋, 野瀬嘉太郎, 「カルコパイライト型リン化物におけるホモ pn 接合

形成」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日, 朱鷺メッセ, 新潟.

他 10 件.

〔図書〕(計 1 件)

野瀬嘉太郎 (分担執筆), 「太陽光と光電変換機能」(監修: 早瀬修二)

第 1 章 6. カルコパイライト型リン化物のバルク・薄膜結晶成長と太陽電池への展開
シーエムシー出版

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.positron.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野瀬 嘉太郎 (NOSE Yoshitaro)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00375106

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

中塚 滋 (NAKATSUKA Shigeru)

京都大学・工学研究科・博士後期課程

JSPS 特別研究員

井上 亮輔 (INOUE Ryosuke)

京都大学・工学研究科・修士課程