

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760599

研究課題名(和文) ZnSnP₂ カルコパイライト相の規則不規則変態と半導体特性との
相関の解明研究課題名(英文) Relationship between order-disorder transition and semiconductor
properties in chalcopyrite phase ZnSnP₂

研究代表者

野瀬 嘉太郎 (Nose Yoshitaro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00375106

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい太陽電池材料として ZnSnP₂ を提案した。まず、Zn-Sn-P 三元系状態図を実験的に決定し、これを基にバルク結晶を作製した。また、X線回折測定により規則度の評価を試み、定性的には温度上昇に伴い規則度が低下するという、熱力学から推定される結果を得た。最後に、結晶成長後の試料を用いて光学的・電気的な特性評価を行い、キャリアに関する知見を得た。以上、規則不規則変態と半導体特性との相関を得るための基礎を確立できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, ZnSnP₂ was proposed as a new material for solar cells. First, the phase diagram of the Zn-Sn-P ternary system was experimentally established and bulk crystals of ZnSnP₂ were fabricated based on the diagram. The evaluation of the degree of order was carried out using X-ray diffraction and it was clarified that the degree of order decreases with increasing temperature, that was expected from thermodynamics. Finally, the information on carriers were obtained by investigating optical and electrical properties using samples after crystal growth. The fundamental studies were established to obtain a relationship between the order-disorder transition and semiconductor properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学・

キーワード：結晶育成, 化合物半導体, 状態図, 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

近年、石油の枯渇や温暖化問題でクリーンエネルギーへの要求が切実であり、太陽電池の一層の普及が予想される。太陽電池材料としては Si が主流であるが、一方で安定供給の面から材料の多様化も求められており、化合物半導体を用いた太陽電池も盛んに研究されている。なかでも、カルコパイライト構

造を持つ Cu(In, Ga)Se₂ を用いた太陽電池は Si に匹敵する変換効率を持ち、その高い光吸収係数のため薄膜化が可能であり、実用化されている。しかし、近年は In および Ga の供給不足が懸念されており、これらを用いない材料が望まれている。そこで、本研究では新規太陽電池材料として、同じカルコパイライト構造である ZnSnP₂ に着目した。ZnSnP₂

のバンドギャップは 1.66eV であるが、 $ZnSnP_2$ は 720°C で規則-不規則変態をするため、1.25eV まで変わることが報告されている [Ryan et al. J. Metar. Res. 2 (1987), 528.] これは、Zn と Sn がその原子位置を入れ替わることにより、あるいは Zn と Sn の組成比を変えることにより、変化すると考えられる。その中間の状態では中間のバンドギャップをとると考えられるため、太陽電池の理想的な値である 1.4eV 付近に制御できる可能性がある。従って、 $ZnSnP_2$ は安価で高効率な太陽電池材料として期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、 $ZnSnP_2$ を太陽電池として用いるための基礎研究として、上で述べた規則不規則変態と光学的、電気的特性との相関を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、目的達成のために、研究計画に記載の通り、下記の 4 段階の研究を行った。

(1) Zn-Sn-P 三元系状態図における $ZnSnP_2$ カルコパイライト相の存在領域の調査

まず、Zn-Sn-P 三元系において平衡実験を行うことにより、カルコパイライト相とその他の相の相境界を決定する。温度は実際の薄膜成長実験を考慮して、400°C からカルコパイライト相の規則-不規則変態温度直上である 800°C までの調査を行う。それぞれの温度で平衡実験を行い、相の同定は、SEM-EDX (現有装置) および X 線回折を用いて行う。試料全体の濃度は ICP-AES により測定し、これらの結果から状態図を作成する。また、示差熱分析を行い、変態温度の推定を行う。

(2) フラックスを用いた $ZnSnP_2$ 結晶の作製および安定性の調査

(1) で作成した状態図に基づき、Sn をフラックスとして $ZnSnP_2$ 結晶を作製する。作製した結晶に対しては、大気や水などに対する安定性を調べる。

(3) 規則度の評価方法の確立および規則度の組成・温度依存性の測定

(2) で成長させた結晶に対して X 線回折測定により規則度の測定を行う。X 線回折測定の際、観測されるピークのうち、基本的な構造 (ここではダイヤモンド構造) に由来する X 線回折ピークが基本格子反射、原子 (ここでは Zn と Sn) の配置による周期性の変化に由来する X 線回折ピークが規則格子反射である。理論上、規則格子反射のピーク強度は $ZnSnP_2$ の規則性によって変化するが、基本格子反射のピーク強度は規則性によって変化しない。これを利用し、基本格子反射と

規則格子反射のピーク強度比から規則度を算出、評価することができる。過去の報告によれば、X 線回折実験による (101) 規則格子反射と (004) 基本格子反射の強度比、およびある規則度を仮定したときの強度比の計算を組み合わせることで規則度の評価を行っている。本研究においてこの評価方法の妥当性を確認するとともに、他の反射を使った方法についても検討を行う。試料はある温度に保持したのちに急冷し、室温で X 線回折を測定する。さらに、X 線回折装置付属の高温チャンバーを用いて、温度を上げながらその場 X 線回折測定することにより、温度による規則度の変化を調べる。

(4) 光学および電気的特性評価

(2) で作製した結晶をウェハー状に切り出し、分光光度計によりバンドギャップ、光吸収係数を、四探針法により抵抗率を、ホール効果測定によりキャリア濃度、キャリア易動度を測定し、規則度とこれらの物性の相関を明らかにする。

4. 研究成果

(1) Zn-Sn-P 三元系状態図の作成

本研究では、500, 600, 700 °C における Zn-Sn-P 三元系等温断面図を作成した。図 1 に 600 °C における三元系状態図を、その $ZnSnP_2$ 近傍の拡大図を図 2 に示す。各相と平衡する $ZnSnP_2$ の組成から、 $ZnSnP_2$ は化学量論比から Zn 過剰側に最大で約 3 mol% の不定比性を持つことがわかる。リンの組成はほぼ 50 mol% であることから、これは過剰な Zn が Sn サイトを占める形の不定比性であると推察される。この場合、II 族の Zn が IV 族の Sn サイトを占めることになり、 $ZnSnP_2$ は p 型半導体となると考えられる。実際、これまで作製が報告されている $ZnSnP_2$ は p 型であるので、上記の欠陥がその起因となっている可能性が高い。

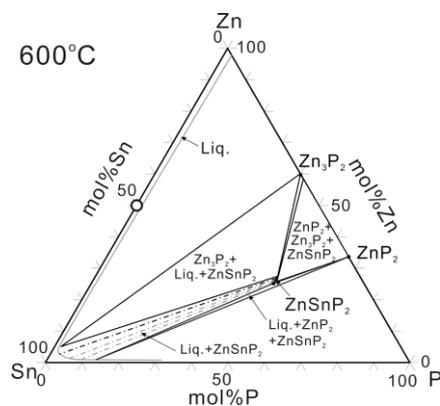


図 1 Zn-Sn-P 系状態図の等温断面図.

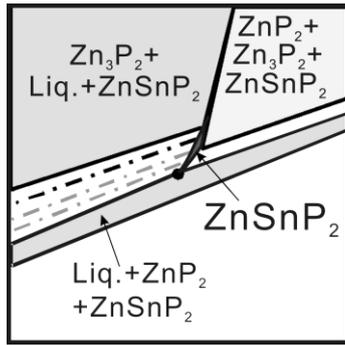


図2 ZnSnP₂ 相近傍の拡大図.

次に、フラックス法によりバルク結晶を作製するためには、液相と ZnSnP₂ との二相領域を利用する必要がある。そこで、平衡実験の結果および過去の報告をもとに推定した Sn-ZnP₂ 擬二元系状態図を図3に示す。図からわかるように、広い温度範囲で二相領域を確認することができる。高温部分は平衡実験によって調査することは困難であるが、過去の文献から ZnSnP₂ は包晶反応によって生成することが報告されている。そこで、50 mol%Sn の試料を示差熱分析により測定したところ、包晶反応温度はおよそ 720 °C であった。実際に、A および B の組成の試料を 1000 °C から徐冷したところ、A については ZnP₂, ZnSnP₂ および液相 (Sn) を含む包晶組織が確認されたが、B については液相から ZnSnP₂ のみが析出した。一方で、規則不規則変態に起因する熱流変化は確認できず、今後さらに詳細に調べる必要がある。

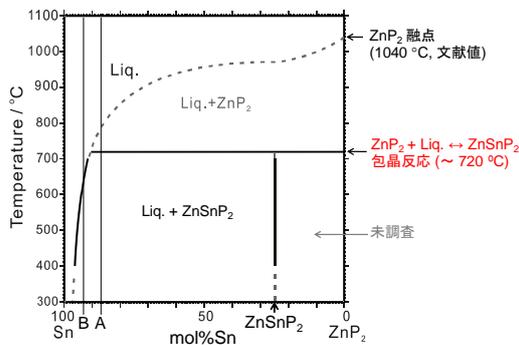


図3 Sn-ZnP₂ 擬二元系状態図.

いずれにしても、図の液相線と包晶反応温度との交点の組成よりも Sn 過剰の組成を持つ試料を用いることで、ZnSnP₂ バルク結晶の作製が可能であると考えられる。

(2) フラックス法による ZnSnP₂ 結晶の作製

本研究では、図4に示すような結晶成長炉によって、結晶作製を試みた。炉は3つのヒーターで構成されており、炉内の温度分布を自在に制御できるように設計されている。また、一方向凝固が行えるよう、ヒーター部分

が上下に駆動する機構を備えている。図3から 90 mol%Sn の組成を持つ試料を石英管に真空封入し、730 °C 程度で完全に融解させたのち、ヒーター部分を 0.2~3.5 mm/h の速度で上昇させ、下から一方向凝固を行った。

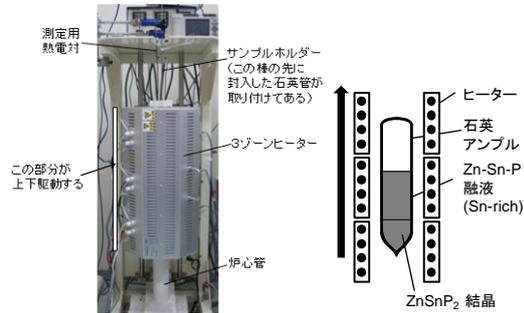


図4 結晶成長炉の外観写真と模式図.

図5に結晶成長後の写真を示す。写真の黒い部分が ZnSnP₂ である。炉の上昇速度が速い場合は、凝固速度に対して溶質の拡散速度が追い付かず、大きなバルク結晶は得られない。一方で、0.2 mm/h と遅くした場合は、試料の下部に ZnSnP₂ の結晶が得られている。X線回折測定の結果、この結晶はカルコパイライト型、つまり規則相の ZnSnP₂ であることがわかった。また、この結晶は大気中で取り扱いしても問題なく、水とも瞬時に反応しないため、湿式研磨等も可能である。

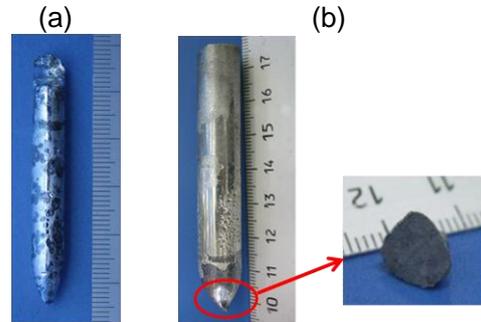


図5 結晶成長後の試料写真. (a) 3.5 mm/h, (b) 0.2 mm/h.

(3) 規則度の評価

本来は、試料を加熱しながらその場 X 線回折測定を行うことが望ましいが、高温チャンバーを用いて測定を行ったところ、試料の酸化が認められた。そこでまず、試料として 400 °C から 700 °C の各温度で熱処理後、急冷した試料のうち、ZnSnP₂ と液相の二相のみが含まれる試料を用いた。上で述べたように、基本格子反射としては (004) 面反射、規則格子反射としては (101) 面反射を採用した。ここで、化学量論比の ZnSnP₂ において、Zn が占める副格子を α 副格子、Sn が占める副格子を β 副格子とすると、規則度 S は以下のように与えられる。

$$S = c_a^{\text{Zn}} - c_b^{\text{Zn}} = c_b^{\text{Sn}} - c_a^{\text{Sn}}$$

c_j^i は i 原子が j 副格子を占める割合を表す。このように定義した場合、完全規則状態は規則度が 1、完全にランダムな状態は規則度が 0 として表すことができる。この規則度を元に、さまざまな規則度を仮定し、CaRIne Crystallography 3.1 (CaRIne Crystallography 社製) を用いて、それぞれの場合のピーク強度比を算出した。その結果を図 6 に示す。この値と試料の X 線回折測定によるピーク強度比とを比較することにより、各試料中の ZnSnP_2 の規則度を求めた。

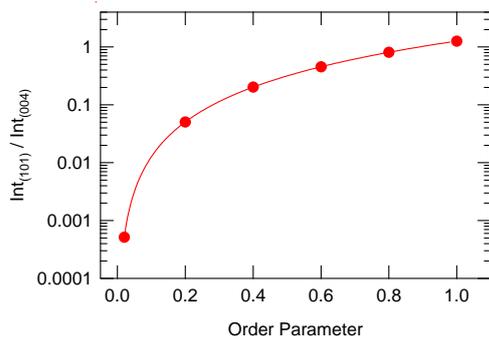


図 6 (101), (004) 反射の強度比と規則度の関係。

図 7 に横軸に温度、縦軸に規則度をとってプロットした結果を示す。この結果から、熱処理温度が高くなるに従ってピーク強度比は減少する、すなわち規則度は減少する傾向にあることがわかる。これは、温度が上がるにつれて、原子配列が乱れていることを示唆しており、熱力学的にも妥当であるといえる。また、その値は 400°C においても、0.63 と比較的低い値であり、 ZnSnP_2 においては、Zn と Sn が入れ換わりやすいことを示唆している。ただ、定量性については今後、検討する余地がある。

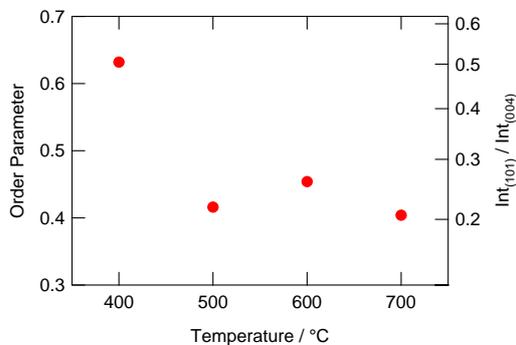


図 7 規則度の温度依存性。

(4) 光学的・電気的特性評価

作製した ZnSnP_2 結晶を用いて半導体特性評価を行った。

まず、分光光度計を用いて拡散反射率を測定し、バンドギャップを評価した。この時、図 5(a) の試料については、塩酸を用いて Sn のみを溶出し、粉末状にしたものを測定に用いた。一方、図 5(b) の試料はウェハー状に切り出したものを用いた。その結果、粉末状の試料の場合はバンドギャップが 1.65 eV 程度と文献値と同等の値であったのに対し、ウェハー状の試料の場合は 1.5 eV 程度と小さい値であった。この両者の違いについては現在検討中である。

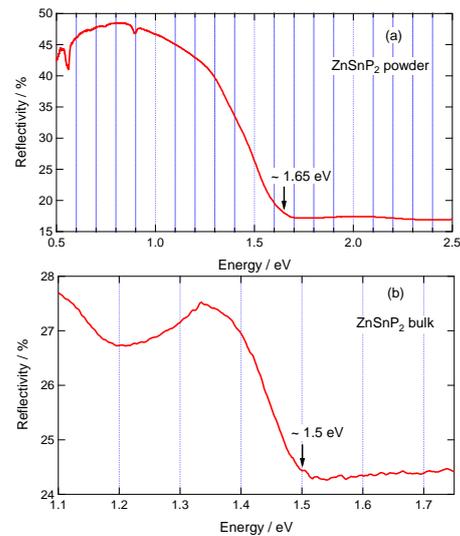


図 8 拡散反射率測定結果。
(a) 粉末状、(b) バルク状試料。

次に、ウェハー状の試料を用いてホール効果測定を行った。この時、オーミック性ができるような電極を用いる必要があるが、本研究の結果、銅および銀ペーストは用いることができることがわかった。一方で、アルミペーストはオーミック性を示さなかった。そこで、銅を電極として用いてホール効果測定を行ったところ、キャリアタイプは p 型、キャリア濃度は $10^{16} \sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は $\sim 10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。

この値は、結晶成長後の試料のものであり、規則度は 1 に相当すると考えている。今後は、単相の ZnSnP_2 バルク結晶を用い、熱処理→急冷を行った試料に対して、規則度の測定および物性の評価を行うことで、両者の相関が明らかになると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 13 件)

① 野瀬嘉太郎, 「カルコパイライト型リン化物を用いた太陽電池一状態図と結晶成長」, 日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 28

日（震災の影響により発表自体は中止だが、発表扱い）

② 野瀬嘉太郎，「亜鉛－リン系化合物半導体を用いた薄膜太陽電池」，表面技術協会材料機能ドライプロセス部会第 86 回例会，平成 23 年 1 月 26 日，大田区東京都研修室

③ Yoshitaro NOSE，"New group of chalcopyrite-type semiconductor for solar cells"，Fisrt Symposium Japanese-French Frontiers of Engineering, Oct. 12, 2010, Minatec, Grenoble, France.

④ 野瀬嘉太郎，東野孝浩，宇田哲也，「カルコパイライト型半導体 ZnSnP₂ の結晶成長」，資源・素材 2010，平成 22 年 9 月 13 日，九州大学

⑤ 野瀬嘉太郎，田中範之，東野孝浩，宇田哲也，「状態図を基にしたカルコパイライト型半導体 ZnSnP₂ の結晶成長」，日本学術振興会第 175 委員会シンポジウム，平成 22 年 7 月 8 日，北九州国際会議場

⑥ 野瀬嘉太郎，田中範之，村田有，宇田哲也，「Zn-Sn-P-Sb 系状態図とカルコパイライト相の存在領域」，資源・素材学会平成 22 年度春季大会，平成 22 年 3 月 30 日，東京大学

⑦ 村田有，田中範之，野瀬嘉太郎，宇田哲也，「Zn-Sn-Sb 三元系状態図の作成」，日本金属学会 2010 年春期大会，平成 22 年 3 月 28 日，筑波大学

⑧ Y. Nose，N. Tanaka，T. Uda，"Ternary Phase Diagram of the Zn-Sn-P System for Fabrication of ZnSnP₂ Compound Semiconductor"，TMS2010, Feb. 17, Washington State Convention & Trade Center, Seattle, USA

⑨ 藤川皓太，野瀬嘉太郎，宇田哲也，「リン化法による亜鉛リン化合物半導体の作製」，資源素材学会関西支部第 6 回「若手研究者・学生のための研究発表会」，平成 21 年 12 月 18 日，京大会館

⑩ N. Tanaka，Y. Nose，T. Uda，"Establishment of the Zn-Sn-P phase diagram for fabrication of ZnSnP₂ solar cell"，AEARU Workshop on Advanced Materials Research, Nov. 13, 2009, Pohang University of Science and Technology, Korea

⑪ 田中範之，野瀬嘉太郎，宇田哲也，「Zn-Sn-P 三元系状態図の作成」，日本金属学会 2009 年秋期大会，平成 21 年 9 月 16 日，京都大学

⑫ 藤川皓太，野瀬嘉太郎，宇田哲也，「リン化法による亜鉛リン化合物半導体の作製」，日本金属学会 2009 年秋期大会，平成 21 年 9 月 15 日，京都大学

⑬ 野瀬嘉太郎，藤川皓太，宇田哲也，「固相/気相反応による亜鉛リン化合物半導体の作製」，資源・素材 2009，平成 21 年 9 月 8 日，北海道大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：リン系化合物半導体の製造方法
発明者：野瀬嘉太郎，藤川皓太，宇田哲也
権利者：京都大学

種類：特許権

番号：特願 2011-067091

出願年月日：平成 23 年 3 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aqua.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野瀬 嘉太郎 (Nose Yoshitaro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00375106

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

宇田 哲也 (Uda Tetusya)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80312651

田中 範之 (Tanaka Noriyuki)

京都大学・大学院工学研究科・修士学生

藤川 皓太 (Fujikawa Kohta)

京都大学・大学院工学研究科・修士学生

東野 孝浩 (Higashino Takahiro)

京都大学・大学院工学研究科・修士学生

村田 有 (Murata Tamotsu)

京都大学・大学院工学研究科・学部学生