金属 Zn 薄膜のリン化による高配向 Zn₃P₂ 薄膜の作製

Fabrication of Highly-Oriented Zn₃P₂ Films by Phosphidation of Metallic Zn Films

○勝部 涼司、野瀬 嘉太郎、白井 泰治 (京大院工)

°Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose, and Yasuharu Shirai (Kyoto Univ.)

E-mail: katsube.ryouji.72r@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに

化合物半導体 Zn₃P₂は、単接合太陽電池の吸収層に適した 1.5 eV 程度のバンドギャップ [1] と可視光域で比較的大きな光吸収係数 ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [2]) を持つことから、安価な薄膜太陽電池材料として期待できる。薄膜太陽電池において、吸収層の面内配向はキャリア輸送に影響を及ぼす因子のひとつである。代表的な薄膜太陽電池の吸収層である Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜は、成膜条件によって $\langle 112 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle / \langle 102 \rangle$ 配向し、後者の方がより良い太陽電池特性を示すことが知られている [3]。Zn₃P₂ 薄膜は、気相成長法で成膜するとガラス基板上に $\langle 110 \rangle / \langle 001 \rangle$ 配向すると報告されている [4-6]。太陽電池特性と配向方位との相関について議論するには、面内配向をこの他の方位に揃える成膜法が必要である。我々は、金属膜にリン蒸気 (P₄(g)) を反応させるリン化法に着目した。ガラス基板上に金属 Zn 薄膜を成膜すると、表面エネルギーが最小となる $\langle 0001 \rangle$ 配向すると予想される [7]。本研究では、 $\langle 0001 \rangle$ 配向した金属 Zn 薄膜を Zn の融点以下でリン化することで、従来とは異なる方位に配向した Zn₃P₂ 薄膜を作製することを目的とした。

実験方法

前駆体の金属 Zn 薄膜は、DC スパッタリングにより成膜した。基板にはソーダライムガラス (SLG) もしくは Mo をコートした SLG を用いた。次に、P₄(g) 分圧を制御した脱酸素 Ar フロー下において Zn 薄膜を 350 °C で熱処理し、Zn₃P₂ 薄膜を作製した。P₄(g) 分圧は、Sn/Sn₄P₃ 二相試料を加熱することで制御した。リン化前後の薄膜の配向は XRD により評価した。

実験結果および考察

図 1 に本研究で作製した薄膜の XRD 測定結果を示す。SLG 上に成膜した Zn 薄膜は $\langle 0001 \rangle$ 配向しており、これをリン化した Zn₃P₂ 薄膜は先行研究とは異なる $\langle 101 \rangle$ 配向していることが分かる。また、bcc 金属である Mo 上に成膜した Zn 薄膜は $\langle 0001 \rangle$ 配向を示さないが、これをリン化した Zn₃P₂ 薄膜も、図 1 (c) に示すように配向を示さなかった。このことは、Zn₃P₂ 薄膜は前駆体 Zn 薄膜の配向を引き継いでいる証左である。また、 $\langle 101 \rangle$ 配向 Zn₃P₂ 薄膜の抵抗率を van der Pauw 法により測定したところ、表 1 に示すように先行研究よりも抵抗率が低いことが分かった。

講演では、配向膜の形成メカニズムに関する実験と考察の結果についても報告する。

[1] E. A. Fagen, JAP (1979). [2] L. Bryja et al., TSF (1993). [3] M.A. Contreras et al., TSF (2006). [4] A. Hermann et al., SolMat (2004). [5] T. Suda et al., JCG (1988). [6] A. Cimaroli et al., JEM (2015). [7] K. Chopra, *Thin Film Phenomena* (1969).

図 1. 薄膜の XRD 測定結果, (a) SLG 上, リン化前 (b) SLG 上, リン化後 (c) Mo 上, リン化後.

表 1. Zn₃P₂ 配向膜の抵抗率

Technique	Resistivity / $\Omega \text{ cm}$	Orientation
MOCVD [3]	2.5×10^3	$\langle 110 \rangle /$
RF sputtering [4]	$1.0 \times 10^3 - 1.5 \times 10^5$	$\langle 001 \rangle$
CSS [5]	$4.0 \times 10^1 - 2.0 \times 10^3$	
Phosphidation (this study)	3.0×10^1	$\langle 101 \rangle$

MOCVD: MetalOrganic Chemical Vapor Deposition
CSS: Close Space Sublimation