

Mg-P-Zn 三元化合物の不定比性と結晶構造の解明

Investigations of nonstoichiometry and crystal structure of Mg-P-Zn ternary compounds

京大院工 ^{○(DC)}勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎

Kyoto Univ., ^{○(DC)}Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose

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



はじめに 汎用元素で構成される化合物半導体 Zn_3P_2 は、単接合太陽電池の光吸収層に適した光学的特性を有し、ノンドープで p 型伝導を示す。前講演会で我々は、最高変換効率 6.08% [1] が報告された $\text{Mg/p-Zn}_3\text{P}_2$ 接合界面において、新規 Mg-P-Zn 三元化合物が存在することを報告した [2]。この三元化合物の結晶構造は既報の $\text{Mg}_{1.75}\text{Zn}_{1.25}\text{P}_2$ ($\text{Mg/Zn} = 1.4$) [3] と同様だが、その組成は Mg/Zn 比に幅を有していた。従って、この太陽電池構造の最適化には、三元化合物の組成幅や相分離の有無を解明し、各組成における光学的・電気的特性の評価を行う必要がある。本講演では、平衡実験によって $\text{Mg/p-Zn}_3\text{P}_2$ 接合界面に形成される三元化合物を全て明らかにしたので報告する。

実験方法 Mg-P-Zn 三元系は各元素単体の高い蒸気圧や Mg の反応性のため、平衡試料を作製することが難しい。そこで本研究では、これらを良く溶解する低融点金属である Sn を反応場として系に加えることで、安全かつ迅速に平衡実験を遂行した。原料試薬には純 Mg 、赤リン、純 Sn 、純 Zn を用い、これらをカーボンコートした石英管中に真空封入した。まず、 900°C で 24 h 等温保持した後に急冷し、試料全体を均質化した。次に、 300°C で 72 h 等温保持した後に急冷し、 300°C での平衡相を凍結した。作製した試料の SEM-EDX 組成分析により相平衡関係と各平衡相の組成を決定し、XRD 測定から Mg-P-Zn 化合物相の結晶構造を評価した。

実験結果および考察 Figure 1 に平衡試料の SEM 像の例を示す。Figure 1(a) 試料から Zn-rich な化合物 MgZn_2P_2 が、Fig. 1(b) の試料から Mg-rich な化合物 Mg_2ZnP_2 が存在することが分かる。XRD 測定の結果、これらの Mg-P-Zn 化合物は Mg/Zn 比によらず空間群 $\bar{P}3m1$ の三方晶系の結晶構造を有していた。この構造におけるカチオンの占有サイトは 1a, 2d の 2 種類存在し、前者は Mg のみ、後者は Mg と Zn が占有する。従って、 Mg-P-Zn 化合物は $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ と表せる単一相であると考えられる。平衡試料全ての評価結果を総合して作図した Mg-P-Zn 系 300°C 等温断面図を Fig. 2 に示す。 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ の端成分は Fig. 1 に示した MgZn_2P_2 、 Mg_2ZnP_2 であり不定比性 x は 0 から 0.5 の間の値を取り得ることが明らかとなった。

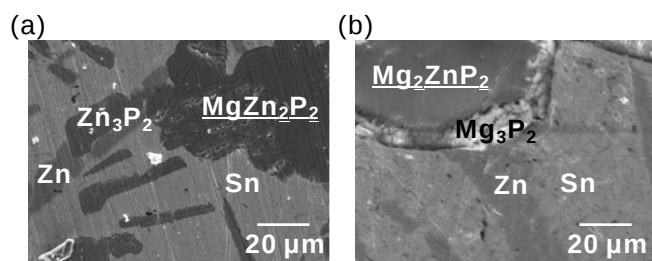


Figure 1. SEM images of the Mg-P-Sn-Zn samples after equilibration at 300°C including end members of the Mg-P-Zn ternary compound. (a) MgZn_2P_2 and (b) Mg_2ZnP_2 .

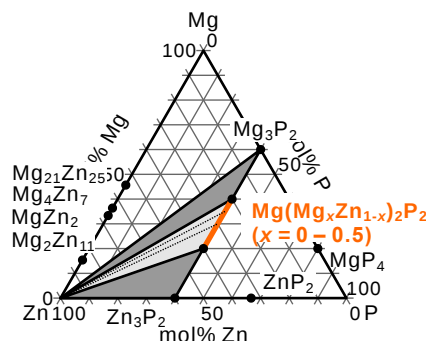


Figure 2. Isothermal section of the Mg-P-Zn phase diagram at 300°C .

[1] A. Catalano et al., Proc. 2nd E. C. PVSEC. (1979). [2] 勝部, 鹿住, 野瀬, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-A34-5 (2017). [3] A. Mewis et al., Z. Naturforsch. (1975).