

## Mg/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 太陽電池における新規 Mg-P-Zn 系化合物

A novel Mg-P-Zn compound in Mg/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> solar cells

京大院工, <sup>○(DC)</sup>勝部 涼司, 鹿住健司, 野瀬 嘉太郎

Kyoto Univ., <sup>○(DC)</sup>Ryoji Katsube, Kenji Kazumi, Yoshitaro Nose

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



**はじめに** 汎用元素で構成される Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> は、単接合薄膜太陽電池の光吸収層に適したバンドギャップ (1.3 eV indirect, 1.5 eV direct[1]) と光吸収係数 (> 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> @ 可視光域) を有する化合物半導体である。前講演会では、Al や In 等の Schottky と考えられてきた多くの金属と p-Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> との接合の界面は熱力学的に安定でなく、リン化合物半導体が形成されることを報告した[2]。本講演では、同様に Schottky と考えられていた Mg/p-Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 接合の界面に着目した。Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 太陽電池の最高変換効率 (約 6%, AM 1 [3]) はこの接合を用いたセルで報告されている。この接合界面では、Mg の拡散による Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の n 型化[4]や Mg-Zn-P 合金層の形成[5]が示唆されていたが、界面構造の観察は行われていなかった。我々はこの界面の TEM 観察を通して、六方晶系の新規化合物 MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> の形成を初めて確認した。この化合物が太陽電池特性に寄与している可能性が高いと考えられる。

**実験方法** p-Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> バルク結晶は、Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> を feed とした物理気相輸送法により育成した。これを 2 × 2 × 1 mm<sup>3</sup> の板状に加工し、真空蒸着法により φ ~ 1 mm の Mg, Ag 電極を表裏に形成した。電極形成後の試料には 1 × 10<sup>-2</sup> Pa 以下の真空下で 300 °C, 1 h の熱処理を施した。熱処理前後の試料に対し、I-V 測定と断面の STEM-EDX, TEM-SAED 測定による評価を行った。

**実験結果および考察** Figure 1 に 300 °C, 1 h 熱処理後の Mg/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 界面近傍の断面 STEM-EDX 測定結果を示す。熱処理後の界面には厚さ 1-2 μm 程度の Mg-P-Zn 系化合物が存在することが分かる定量分析の結果、これは MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> と表せる化合物であった。さらに、電子線の入射方位を Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の [100] 方向に固定して撮影した SAED 図形を Fig. 2 に示す。Figure 2(a), (b) から、MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> は Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> とは結晶構造の異なると分かる。また、Fig. 2(c) に Mg-P-Zn 系の既報の化合物 Mg<sub>1.75</sub>Zn<sub>1.25</sub>P<sub>2</sub>[6] の [2 $\bar{1}$ 10] 入射の SAED 図形を示す。Figure 2(b), (c) の比較から、本研究で見出した MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> は Mg<sub>1.75</sub>Zn<sub>1.25</sub>P<sub>2</sub> と同様の六方晶系の構造を有していることが分かる。Figure 2(b) の回折図形から格子定数を算出すると、*a* = 3.93 Å, *c* = 6.49 Å となり Mg<sub>1.75</sub>Zn<sub>1.25</sub>P<sub>2</sub> よりも 0.5% 程度小さい。これは Mg, Zn の 4 配位のリン化合物 (Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>) における金属原子-リン原子間距離の平均 (Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>: 2.58 Å, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>: 2.48 Å) が Zn の方が小さいことと矛盾しない。さらに、MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> は Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> と (0001)<sub>MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub></sub> // (101)<sub>Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub></sub> の方位関係でエピタキシャル成長していることが Fig. 2(d) から推定される。講演では、結晶構造の対応関係や電気特性に関して、より詳細に報告する。

[1] G. M. Kimball et al., Appl. Phys. Lett. (2009). [2] 勝部, 野瀬, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-A34-5 (2016). [3] A. Catalano et al., Proc. 2nd E. C. PVSEC. (1979). [4] M. Bhushan, J. Appl. Phys. (1982). [5] G. M. Kimball et al., Proc. 37th IEEE PVSC (2011). [6] A. Mewis et al., Z. Naturforsch. (1975).

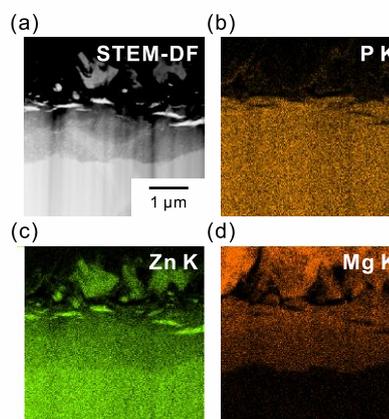


Figure 1. Cross-sectional (a) STEM-DF image and EDX mappings of (b) P K (c) Zn K and (d) Mg K of the Mg/p-Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> annealed at 300 °C.

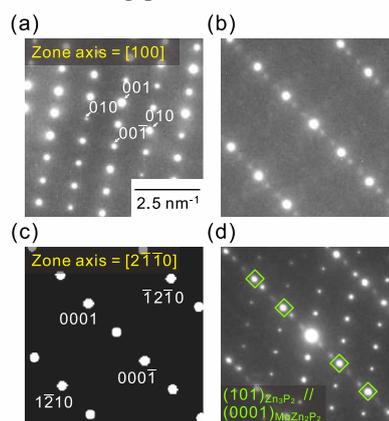


Figure 2. SAED patterns of (a) Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and (b) MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> with [100] zone axis of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, (c) Mg<sub>1.75</sub>Zn<sub>1.25</sub>P<sub>2</sub> with [2 $\bar{1}$ 10] zone axis (simulated), and (d) MgZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> interface.