

金属溶媒を利用した第二族元素含有三元リン化物半導体の開拓

Investigation of group 2 element containing ternary phosphide semiconductors using metallic fluxes



京大院工¹, 東工大フロンティア研²,
 ○(PC)勝部 涼司¹, 原田 航², 大場 史康², 野瀬 嘉太郎¹

Kyoto Univ.¹, IIR-MSL Tokyo Tech.²,
 ○(PC)Ryoji Katsube¹, Kou Harada², Fumiyasu Oba², Yoshitaro Nose¹

E-mail: katsube.ryouji.7a@kyoto-u.ac.jp

はじめに

安全・安価な元素で構成される薄膜太陽電池の実現に向け、光吸収層として $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) や SnS 等の様々な半導体が既に提案されている。しかしその素子化には、既に実用化されている CdTe や Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) 太陽電池を参考に、バッファ層としての CdS や透明導電膜としての $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO) 等、毒性・希少性の高い元素を含む材料との接合が利用されている。さらにヘテロ界面における再結合損失が大きく、最も効率の高い CZTS 太陽電池でも、12.6% と実用化水準に無い [1]。

一方、我々は光吸収層材料として Zn_3P_2 や ZnSnP_2 等のリン化物に注目してきたが、その研究過程でバッファ層として有望な新規材料 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ を見出した [2]。この結果を踏まえ、 Zn_3P_2 や ZnSnP_2 とヘテロ接合を形成する材料系として、第二族元素 M_{IIA} ($M_{\text{IIA}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) を含む三元リン化物の利用可能性を検討しようと考えた。ここで、蒸気圧や反応性が高い第二族元素やリンの扱いを容易にするため、いわば“反応場”として Sn や Bi 等の金属溶媒を平衡実験と結晶成長に利用した。本講演では、これまでに評価したいくつかの材料系を紹介する。

バッファ層材料 $M_{\text{IIA}}\text{Zn}_2\text{P}_2$

$M_{\text{IIA}}\text{Zn}_2\text{P}_2$ は Figure 1(a) に示す結晶構造をとる化合物である。まず、Figure 1(b)–(d) に SEM 像を示すように、 Sn を“反応場”とした平衡実験を行った。その結果、 Zn_3P_2 と平衡できる、つまり安定な界面を形成できることが分かった。さらに単相の作製と評価を行った結果、 Zn_3P_2 や ZnSnP_2 と格子不整合度が 1% 以下のヘテロ接合を形成でき、かつこれらよりも広い間接バンドギャップを有することが明らかになった。従って、 $M_{\text{IIA}}\text{Zn}_2\text{P}_2$ は Zn_3P_2 ・ ZnSnP_2 太陽電池のバッファ層として有望である。

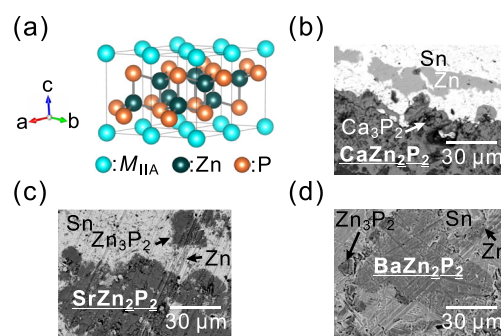


Figure 1. (a) Crystal structure of $M_{\text{IIA}}\text{Zn}_2\text{P}_2$ and (b) – (d) SEM images of $M_{\text{IIA}}\text{-P-Zn-Sn}$ samples.

正孔輸送層材料 $M_{\text{IIA}}\text{CuP}$

$M_{\text{IIA}}\text{CuP}$ は Figure 2(a) に示す結晶構造をとる半導体で、 $M_{\text{IIA}}\text{Zn}_2\text{P}_2$ と同様に Zn_3P_2 や ZnSnP_2 と格子不整合度が 1% 以下のヘテロ接合を形成できる。第一原理計算によると正孔有効質量の小さい半導体と考えられているが、明瞭な光学吸収端や半導体的な伝導特性は観測されていない [3]。我々は、Figure 2(b) に示す通り、 $M_{\text{IIA}}\text{CuP}$ は Bi 溶媒により単相合成可能であることを見出した。物性等の詳細は当日報告する。

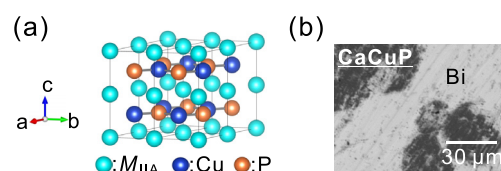


Figure 2. (a) Crystal structure of $M_{\text{IIA}}\text{CuP}$ and (b) SEM image of a $M_{\text{IIA}}\text{-P-Cu-Bi}$ sample.

- [1] W. Wang et al., Adv. Energy Mater. (2013). [2] R. Katsube et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2018).
 [3] B. A. Williamson et al., Chem. Mater. (2016).