

イオン化クラスタービーム (ICB) 蒸着法による Zn_3P_2 薄膜成長

青森職業能力開発短期大学校 遠藤 裕之

職業能力開発大学校 近藤 悟・柿下 和彦・須田 敏和

 Zn_3P_2 thin film growth by ionized-cluster beam deposition

Hiroyuki ENDO, Satoru KONDO, Kazuhiko KAKISHITA, Toshikazu SUDA

要約

Zn_3P_2 は、禁止帯幅が 1.5 eV で吸収係数が高いという特徴を有していることから、太陽電池材料として適している。したがって、高効率太陽電池を作成するための基礎研究として、高品質 Zn_3P_2 薄膜成長の最適実験条件を得ることは重要である。本研究では、イオン化クラスタービーム (ICB) 蒸着法を用いて、 Zn_3P_2 薄膜を GaAs および 7059 ガラス基板上に成長させ、その特性を測定した。その結果、太陽電池材料に適した薄膜は、加速電圧が 2 kV、成長温度が 150°C 以下の条件で得られる可能性が示唆された。

1 はじめに

リン化亜鉛 (Zn_3P_2) は、オプトエレクトロニクス材料として魅力ある特性を有している⁽¹⁻⁴⁾。 Zn_3P_2 は、II-V 族半導体であり、その構造は疑はたる石 (CaF_2) 構造である。ただし、 Zn_3P_2 の構造は CaF_2 構造と異なり、 CaF_2 構造が 8 : 4 の配位なのに対して、Zn の空位を 2 個持っているため 6 : 4 の配位となっている。 Zn_3P_2 の大きな特徴として、①化学的・熱的に安定である。②禁止帯幅が 1.5 eV で直接遷移である^(5,6)。③少数キャリア拡散長⁽⁷⁾が長い。④構成元素が豊富であるため、他の半導体と比べ安価であるなどが挙げられる。また、 Zn_3P_2 は、吸収係数⁽⁸⁾が大きいため地上用太陽電池材料として適している。高品質な Zn_3P_2 薄膜を作成することは、高効率 Zn_3P_2 太陽電池の作成のために重要である。しかし、現在までに、 Zn_3P_2 薄膜に関する報告はわずかである。本研究では、イオン化クラスタービーム (ICB) 蒸着法を用いて、GaAs および 7059 ガラス基板上に Zn_3P_2 薄膜を成長させた。そして、成長させた薄膜の成長速度、抵抗率、X 線回折スペクトルを測定することにより、高品質 Zn_3P_2 薄膜が得られる最適実験条件を模索した。

次に、ICB 法の原理を説明する (図 1 参照)。(1)加熱した坩堝のノズルより 500~2,000 個の原子が、ファン

デアワールス力によって緩く結合した塊状原子集団 (クラスター) となって噴出される。(2)噴出されたクラスターは、イオンビームによってイオン化される。(3)イオン化したクラスターは、加速電極および基板台に印加された加速電圧 (V_a) により基板方向へ加速される。(4)イオン化されなかったクラスターは射出速度により、イオン化したクラスターとともに基板に到達し膜を形成する。

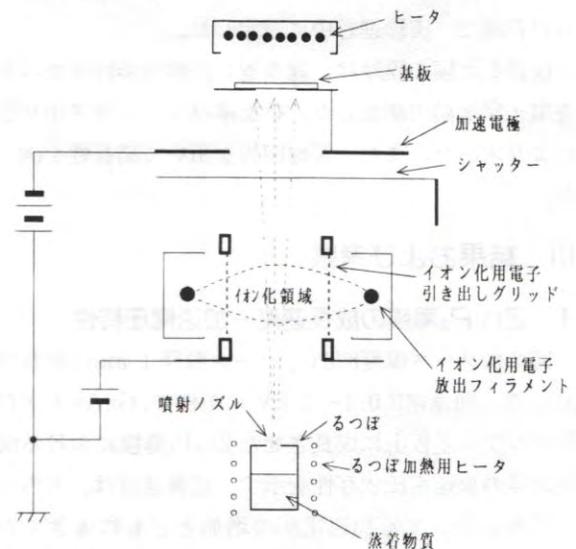


図 1 ICB 装置の概略図

本研究で ICB 法を用いた理由は、ICB 法が、①蒸着速度が毎分数十 nm～数 μm と他の製作法と比べて速く、②比較的低い成長温度で成膜が可能であり、③加速電圧で膜質を制御できる、などの特徴を有しているからである。

II 実験

本研究では、参考文献 8 で使用した ICB 装置を用いた。原材料である Zn_3P_2 は、通常純度 5N の材料しか得ることができないので、それぞれ純度 7N の亜鉛と燐から直接反応により合成し、その後、気相輸送法により純化することにより使用した。基板としては、 Zn_3P_2 との格子不整合が 1.3% である GaAs (100) 半絶縁ウエハーおよび 7059 ガラスを用いた。基板は、1) 超音波洗剤、2) 蒸留水、3) トリクロロエタン、4) アセトン、5) メタノール、6) 蒸留水の順番でそれぞれ 5 分間づつ脱脂洗浄を行い、その後、GaAs 基板は硫酸で 30 秒間、7059 ガラスは塩酸で 10 分間エッチングを行った。最後に基板は蒸留水で超音波洗浄を行った後、 N_2 ガスで乾燥させた。 Zn_3P_2 原材料(ソース)は、酸化物を取り除くために、プロミンメタノール (3%) でエッチングを行い、メタノールで洗浄後、 N_2 ガスで乾燥させた。ソースとなる Zn_3P_2 結晶は細かく砕いた後、ステンレス製の網を通して粒子直径 (D_p) 約 1 mm にし、坩堝に装填した。坩堝温度(ソース温度)は 820°C、イオン化電流は 160 mA に固定した。加速電圧および基板温度 (成長温度: T_g) は、それぞれ 0.4～2 kV、120～200°C の範囲で変化させた。成長時間は、15～40 分の範囲で、実験進行中に設定した。

成長した膜の膜厚は、繰り返し反射干渉計または走査電子顕微鏡で測定した。抵抗率はファンデアポウ法により求めた。また、X線回折を用いて結晶性を調べた。

III 結果および考察

1 Zn_3P_2 薄膜の成長速度—加速電圧特性

図 2 にソース温度 820°C、ソース粒径 1 mm、成長温度 140°C、加速電圧 0.4～2 kV の条件で、GaAs および 7059 ガラス基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜における成長速度の加速電圧依存性を示す。成長速度は、どちらの基板においても加速電圧の増加とともに大きくなり、加速電圧 2 kV で約 32 nm/min (GaAs) と約 23 nm/min (7059) であった。このことは、加速電圧が増加することにより、クラスタの運動エネルギーが増加し、基板上でのマイグレーションが促進するため、膜

形成のための核成長速度が増加する結果として、成長速度が増加したと思われる。基板の差異による成長速度を比較すると、GaAs 基板の方が成長速度が速くなった。このことは、GaAs 基板の方が 7059 ガラス基板より、核成長が有効に起こるためと考えられるが、詳細は検討中である。図 3 に、成長温度 140°C で GaAs および 7059 ガラス基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜における抵抗率の加速電圧依存性を示す。GaAs 基板上に成長させた Zn_3P_2 膜の抵抗率は、加速電圧増加とともに高くなり、加速電圧 0.8 kV 付近で約 $4 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ の最大値を示し、それ以上の加速電圧では加速電圧増加とともに小さくなっていった。加速電圧 0.8 kV 以上で抵抗率が低くなっている原因としては、加速電圧が大きいほど、クラスタのマイグレーションが促進されるため、

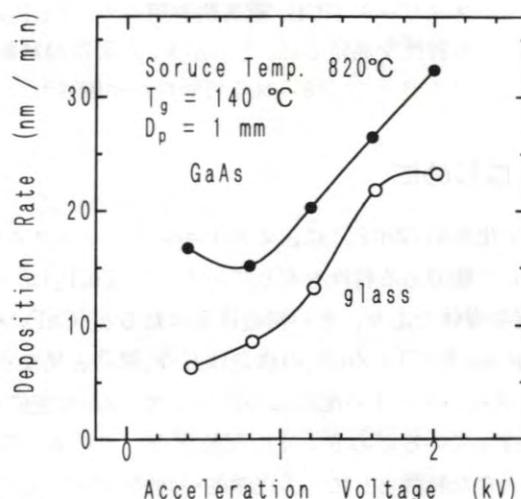


図 2 Zn_3P_2 薄膜における成長速度の加速電圧依存性

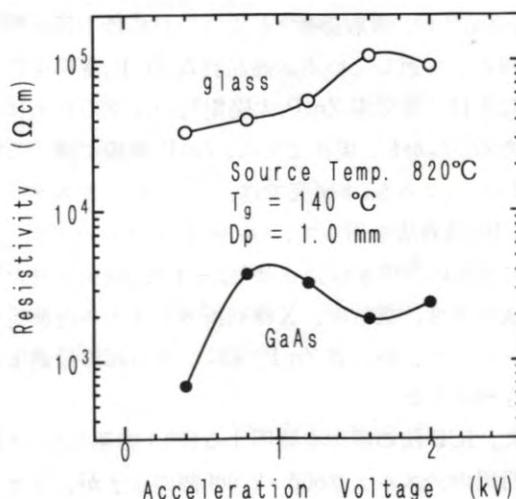


図 3 Zn_3P_2 薄膜における抵抗率の加速電圧依存性

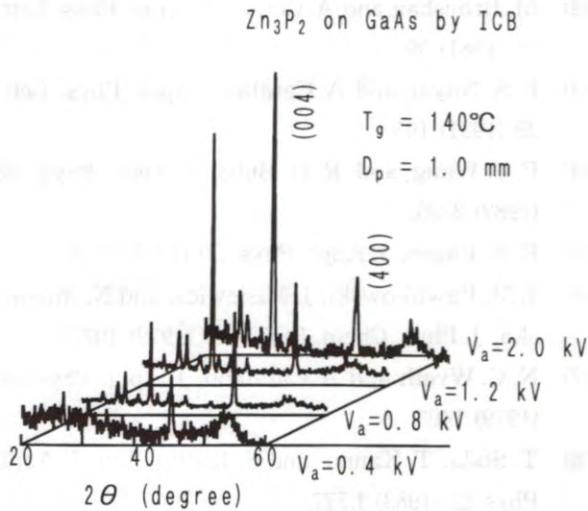


図4 Zn_3P_2 薄膜の加速電圧変化に対するX線回折スペクトル

膜を構成している結晶粒塊が大きくなったためか、そのことによる結晶性の改善、またはその両方が考えられる。基板の差異による抵抗率を比較すると、GaAs基板上に成長させた Zn_3P_2 膜の方が抵抗率は低くなった。このことは、GaAs基板の方が、7059ガラス基板よりマイグレーションが効果的に起こり、膜質が良くなったためと考えられる。図4に、成長温度 $140^\circ C$ において、加速電圧を $0.4\sim 2.0$ kVまで変化させた時、GaAs基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜のX線回折スペクトルを示す。成長させた Zn_3P_2 膜はすべて多結晶であった。成長した膜は、加速電圧が大きいくほど、(004)面からの回折強度が強くなる傾向があった。これらの結果から、高品質 Zn_3P_2 薄膜を得るためには、結晶性が良くなると思われる加速電圧2 kVの条件が最適と考えられる。また、加速電圧2 kVの条件は、成長速度が最大であり、太陽光吸収に必要な膜厚を最短時間で得ることができ、そのことから最適条件であると考えられる。

2 Zn_3P_2 薄膜の成長速度—成長温度特性

図5に、坩堝温度 $820^\circ C$ 、加速電圧0.8 kV、ソース粒径1 mm、成長温度 $120\sim 200^\circ C$ の条件で、GaAs基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜の成長速度に対する成長温度依存性を示す。成長速度は、成長温度の増加とともに減少している。このことは、成長温度を上げることにより、 Zn_3P_2 の再蒸発が起きているためと思われる。ICB法においては、普通の成膜法とは異なり、加速電圧、クラスターのイオン化率によって吸着の活性化エネルギーと表面拡散エネルギーを変化させることができ

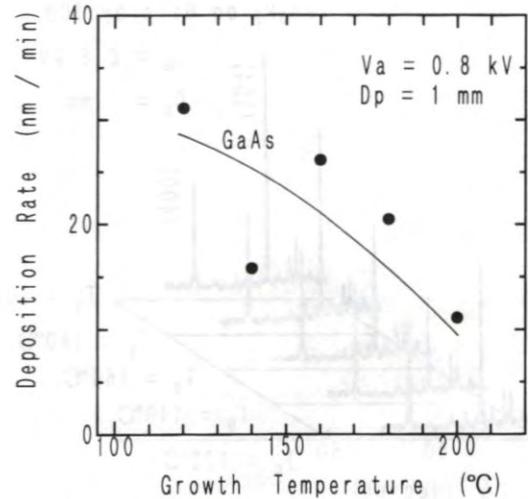


図5 Zn_3P_2 薄膜における成長速度の成長温度依存性

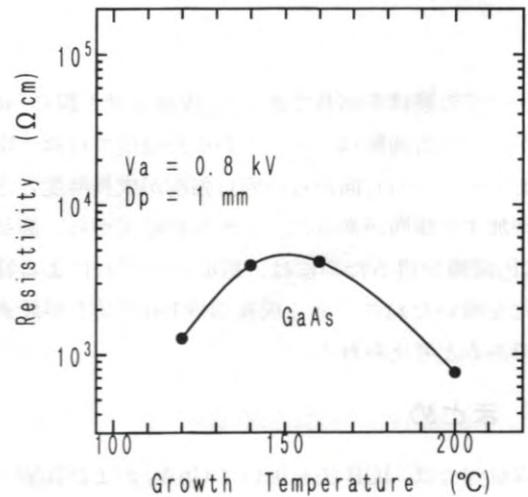


図6 Zn_3P_2 薄膜における抵抗率の成長温度依存性

るため、蒸着物質の基板からの再蒸発は、比較的低い成長温度でも起こる。図6に、加速電圧0.8 kVでGaAs基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜の抵抗率の成長温度依存性を示す。抵抗率は成長温度 $150^\circ C$ 付近まで増加(約 $4 \times 10^3 \Omega cm$)し、 $150^\circ C$ を越えると減少している。以前の研究(参考文献9)より、ガラス基板上で成長させた Zn_3P_2 膜において、基板温度上昇にともない膜中に燐が化学量論比より多く取り込まれ、その燐が格子間に入り込むことより抵抗率を下げる要因となっていた。したがって、GaAs基板上に成長させた膜においても、成長温度 $150^\circ C$ 以上で燐が化学量論比より多く取り込まれているため、抵抗率が低くなったと考えられる。図7に、加速電圧0.8 kVにおいて成長温度を $120\sim 200^\circ C$ に変化させた時、GaAs基板上に成長させた Zn_3P_2 薄膜のX線回折スペクトルを示す。成長させ

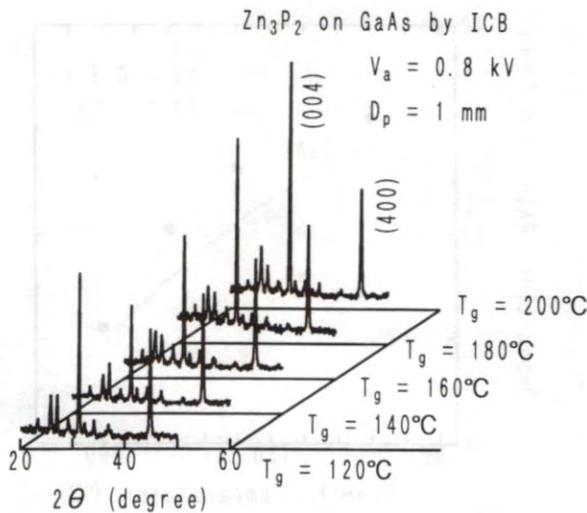


図7 Zn₃P₂薄膜の成長温度変化に対するX線回折スペクトル

たすべての膜は多結晶であった。成長させた膜の(400)面からの回折強度は、すべての成長温度でほぼ一定値であるが、(004)面からの回折強度が成長温度とともに増加する傾向があった。これらの結果から、高品質Zn₃P₂薄膜を得るためには、組成比のずれによる特性変化を除いた範囲である成長温度150°C以下が最適条件であると考えられる。

IV まとめ

本研究では、ICB法を用いてGaAsおよび7059ガラス基板にZn₃P₂薄膜を成長させ、高品質Zn₃P₂薄膜を得るための実験条件を模索した。GaAs基板上に、成長温度140°C、加速電圧を0.4~2 kVと変化させて成長させた膜の成長速度は、加速電圧の増加とともに増大した。また、加速電圧増加とともに(004)面からの回折強度が強くなる傾向がみられた。加速電圧0.8 kVで、成長温度を120~200°Cと変化させて成長させた膜の抵抗率は、成長温度150°C付近で約 $4 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ の最大値をとり、150°C以上で組成比がずれることにより減少した。以上の結果より、高品質Zn₃P₂薄膜は、加速電圧が2 kV、成長温度150°C以下の条件で得られると考えられる。

[参考文献]

(1) T. Suda, M. Kobayasi, A. Kuroyanagi, and S. Kurita, Proc. 3rd. photovolt. Sci. Eng. Conf. Kyoto, 1982, Jpn. J. Appl. Phys. 21, Suppl. 21-2 (1982) 63.

(2) M. Brhushan and A. Catalano, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 39.
 (3) P. S. Nayar and A. Catalano, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 105.
 (4) F. C. Wang and R. H. Bube, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3335.
 (5) E. A. Fagen, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6505.
 (6) J. M. Pawlikowski, J. Misiewicz, and N. Mirowska, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 1027.
 (7) N. C. Wyeth and A. Catalano, J. Appl. Phys. 50 (1979) 1403.
 (8) T. Suda, T. Kanno, and S. Kurita, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L777.
 (9) K. Kakishita, H. Endo, and T. Suda, Proc. 13th Symp. on ISIT '90, Tokyo (1990) p. 255.