

Zn₃P₂の合成と気相ブリッジマン法 による結晶成長

春日正伸*
遠藤乾一*
加納徹*

(昭和59年8月31日受理)

Synthesis and Crystal Growth of Zn₃P₂ by Vapor Phase Bridgman Method

by Masanobu KASUGA*, Ken-ichi ENDO* and Toru KANO*

Abstract

Single crystal boules of zinc phosphide (Zn₃P₂), a promising semiconductor material for photovoltaic cells, were prepared by vapor phase synthesis and vapor phase Bridgman method. Employing different temperature profile and furnace moving speed for nucleation stage and growth stage is essential to obtain large crystal grains of good quality. The boules grown were 10 mm in diameter and 30 mm long which were found to consist of grains of at least 3 mm in diameter by X-ray Laue method and diffractometry. The resistivity of the as grown crystals were of the order of 10⁸ Ω-cm and could be reduced to less than 10 Ω-cm by silver doping.

1. はしがき

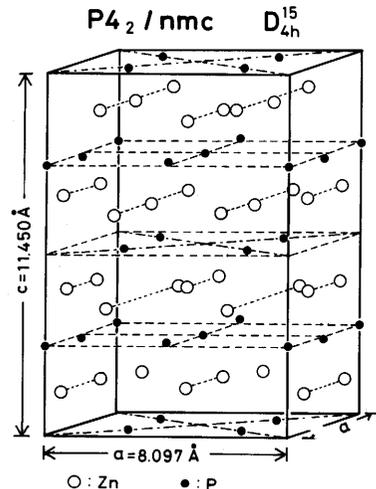
Zn₃P₂は光起電力素子用材料として最近注目されている、p型のII-V族化合物半導体である。リン化亜鉛には他に1:2化合物、1:4化合物などが存在するが、ここで注目するのは3:2化合物で、比重4.678の乾燥状態で安定な物質である。Zn₃P₂は、Fig. 1に示すような結晶構造をもち、空間群P4₂/nmc (D_{4h}¹⁵)に属している¹⁾。格子定数a=8.097 Å、c=11.450 Åの正方晶系の基本単位格子中に24個のZn原子と16個のP原子を含んでいる。Znの副格子は単位格子中で8個ずつ欠如して不完全格子になっている。またa軸の中点を通りc軸に平行な2c/4並進、2π/4回転のらせん軸がある。この外に体対角線方向に対角映進面、a軸に垂直でc軸に平行な鏡面と、(a₀, a₀, 0) {a₀=1/4, 3/4}を通りc軸に平行な映進面をもつことが確認されている。

この物質では特に

- ① バンドギャップが1.5 eVの直接遷移型である。
- ② 少数キャリア拡散長が数μm以上である。
- ③ 成分元素が豊富であり、しかも安価である。

などの特徴があり、高効率の光起電力素子用基板として有望であるため、閉管²⁾あるいは穴あき管³⁾を用いる気相成長や、LEC法⁴⁾、Bridgman法⁵⁾などによる結晶成長が報告されてきた。

本論文では、気相化学反応でZn₃P₂を合成し、精製



○: Zn ●: P

図-1 Zn₃P₂の単位格子

Fig. 1 The unit cell of Zn₃P₂

* 電子工学科, Department of Electronics

したうえで、閉管水平の気相輸送法を用いて結晶成長を行い、結晶の評価と低抵抗化を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 Zn₃P₂の合成

99.999%のshot(小球)状亜鉛と99.999%のchunk(塊)状赤リンを原料とし、真空閉管中において蒸発・気相化学反応でZn₃P₂を合成する。

(a) 石英管の洗浄とカーボンコート

合成・成長の一連の過程に用いる透明石英管は、一端を封じ、クロム酸で処理した後、HF:H₂O₂=1:1の混合液に15分間浸してエッチングする。さらにZnとの反応により石英管が浸されるのを防ぐために内壁をカーボンコートする。カーボンコートの方法は、N₂ガスとアセトンの蒸気を細管で奥まで送りこみながら850°Cで加熱する。

(b) 赤リン→黄リンの変換

赤リンは反応性に乏しいので、より反応性に富む黄リンに変換させてから合成に用いる。内径10mm、長さ45cmの透明石英管の一端に赤リンを10⁻⁶Torr以下で封入する。赤リン部を500°Cに加熱して他端(室温)に黄リンを析出させる。1回の操作では全部の赤リンを黄リンに変換できないので、低温部と高温部とを反転して同様の操作を2~3回繰り返す。2回目以降は、200°Cで黄リンを蒸発させてから温度を500°Cに上げて残った赤リンを蒸発させる。

(c) 合成

内径20mm、長さ50cmの石英管にshot状Znと黄リンをモル比3:2の割合(1%弱Zn過剰)で両端に入れ10⁻⁶Torr以下で封じ切る。Znを900°C、黄リンを300°Cに保持すると中央付近(600~750°C)にZn₃P₂が析出する(Fig. 2)。20gのZn₃P₂を合成するのに約30時間が必要である。

(d) 精製

合成したZn₃P₂に含まれる不揮発性不純物を取り除くために精製を行う。Fig. 3に示す系と温度分布でZn₃P₂を高温部から低温部に蒸発・析出させて純化する。

2.2 結晶成長

大きな結晶の育成には先を円錐状に細くした石英管(気相ブリッジマン反応管)を用いる。内径10mm、長さ15cmで肉厚のもの(1.5mm以上)を使用し、尖端には冷却のために直径4mm、長さ8cmの石英棒を取り付ける。このとき尖端部のみは核生成を観察するためカーボンコートを除いておく。肉厚管を用いるのは、低温部がないため結晶成長中の高い蒸気圧で石英

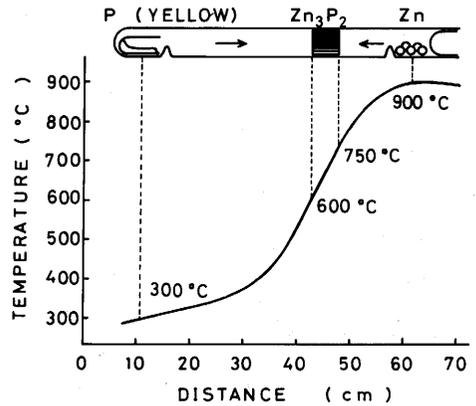


図-2 Zn₃P₂の気相合成の温度分布

Fig. 2 Thermal conditions for the vapor phase synthesis of Zn₃P₂.

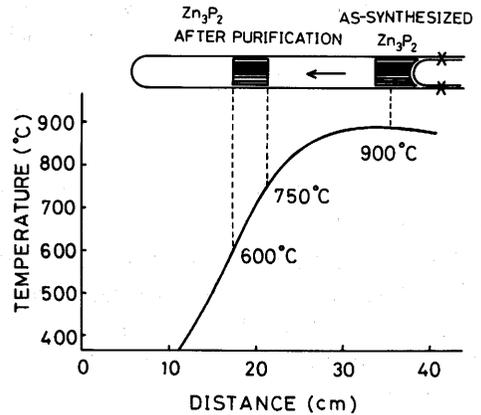


図-3 昇華法によるZn₃P₂の精製の温度分布

Fig. 3 Thermal conditions for the purification of Zn₃P₂ by sublimation.

管が破裂することを防ぐためである。気相ブリッジマン反応管は1000°Cで4時間空焼きを行い、精製したZn₃P₂を10⁻⁶Torr以下で封入する。そして、核生成と結晶成長の2段階で大きな結晶を成長させる。このときに使用する系と温度分布をFig. 4に示す。反応炉は観察窓を通して反応管尖端部を観察できるようになっており、低速(slow: 0.42 mm/h)または高速(fast: 0.83 mm/h)で炉を原料側に向かって動かすようになっている。

(a) 核生成段階

まず、気相ブリッジマン反応管の尖端を800°Cで4時間加熱して余分な付着物を取り除く。つぎに、ソース温度(T_s)を830°Cに保ちFig. 4に示すような温度分布を実現・安定させるために数時間放置する。反応

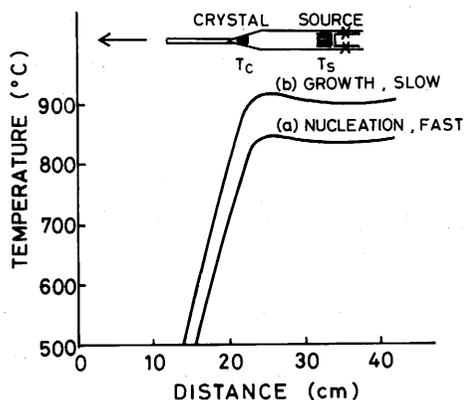


図-4 Zn_3P_2 結晶の閉管水平成長系。曲線(a)は核生成段階用の温度分布。曲線(b)は成長段階用の温度分布

Fig. 4 Conditions for closed-tube horizontal growth of Zn_3P_2 crystals. Curve (a) is the temperature profile used for initial nucleation control. Curve (b) is the temperature profile used for crystal growth.

の開始は炉を高速で移動させ始め反応管の先端を低温側に導くときである。このとき観察窓を通して炉の内部を観察し、先端部に唯一の核を生成したら炉の移動を止めて結晶成長段階に移る。先端部以外に複数の核を生成した場合は先端を再加熱・逆輸送して核をとばし再び同一手順で核生成を行い単一核を生成するまで繰り返す。

(b) 成長段階

単一核を生成したら炉の移動を止めてソース温度を 830°C から 900°C にゆっくり上げる。温度分布 (Fig. 4 (b)) が安定した後、炉を低速で移動させる。ソースがなくなったら移動を止めて温度を室温までゆっくり下げる。成長が進むにつれて成長界面の位置が変わることおよびアフターヒートがあるので、長さ 3 cm 程度の結晶を育成するのに 5~6 日間を要する。

3. 結 果

合成した化合物はやや暗い金属光沢をもった針状結晶の集合体であった。これを粉末にして X 線回折を行うと Fig. 5 のようになった。ASTM の標準データと比較すると、回折角と相対強度比は良く一致しており、合成物は Zn と P が 3: 2 に化学量論的化合をしていることがわかった。 Zn_3P_2 の原料に対する回収効率は Zn ソースと P ソースの温度によって 15% から 70% と大幅に変動した。残存物質は不完全な反応をした Zn

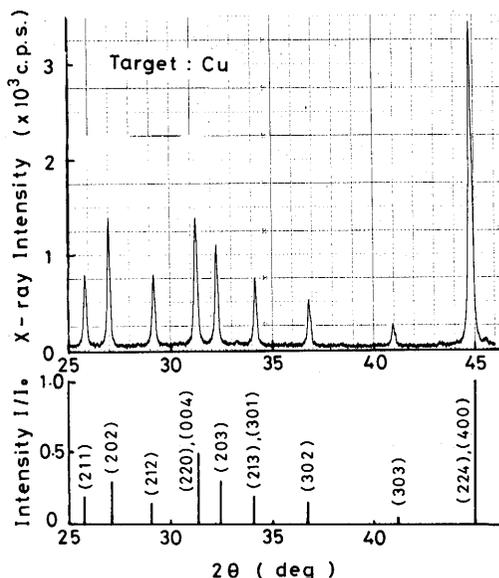


図-5 合成したリン化亜鉛の X 線回折測定結果と、 Zn_3P_2 の ASTM 標準データ

Fig. 5 X-ray diffractometry of synthesized zinc phosphide and ASTM standard data of Zn_3P_2 .

と赤リンであった。Zn 部 900°C, P 部 300°C の時の収率がこれまでで最も高く、約 70% であった。

つぎにこれを精製し、結晶成長用ソースとした。結晶成長では特に条件として、

- 炉の温度分布 (ソース温度、輸送路および先端部の温度勾配)
- 温度操作の時間的ダイヤグラム
- 炉の移動速度
- アンプルの形状

が問題になる。

これまでに行った代表的な成長条件と結果を Table

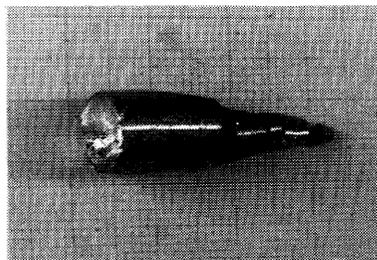


図-6 気相ブリッジマン法で成長した Zn_3P_2 結晶の標準的な boule

Fig. 6 A typical boule of Zn_3P_2 crystal grown by the vapor phase Bridgman method.

表-1 Zn₃P₂結晶成長の成長条件と結果
Table 1 Growth conditions and results of Zn₃P₂ crystal growth.

Run	Temp. Grad. (°C/cm)		Nucleation stage	Growth stage	Temp. Change (+°C/min.)	Results		Fig. No.
	Transport	Crystal				Quality	Resistivity (Ω·cm)	
#1	0~5	8	fast* $T_s=830^{\circ}\text{C}$	slow* $T_s=900^{\circ}\text{C}$	15~18	Many nuclei	—	7(a)
#2	-3~0	10				Small grains	$>10^8$	
#3					2~3	Single like Large grain	2.8×10^7	7(b)
#4	Single like Small curv.	$>10^8$						
#5	-10~-2	30	$T_s=900^{\circ}\text{C}$		—	Poly Dep. on wall	—	
#6			$T_s=830^{\circ}\text{C}$		—	Small grains	—	
#7	0~40	40	rest $T_s=900^{\circ}\text{C}$		—	Pellet $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$	—	9

* fast : 0.83 mm/hr, slow : 0.42 mm/hr

1に示す。最大の結晶が得られたのは、#3と#4の場合で、成長した boule は直径 10 mm, 長さ 30~40 mm 程度の弾丸状で Si のような光沢であった (Fig. 6)。boule の劈開面の金属顕微鏡写真においては、劈開面全面が一様な形状になっていた (Fig. 7)。結晶性の良さは、劈開面の X 線背面ラウエ写真 (Fig. 8) にもあ

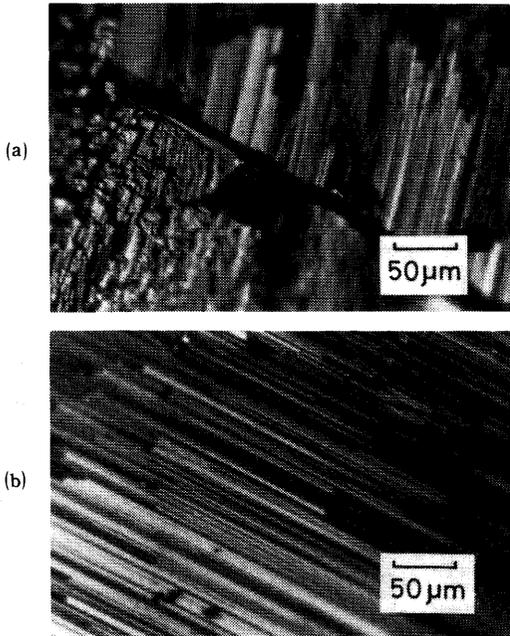


図-7 Zn₃P₂結晶の劈開面の金属顕微鏡写真
(a) 試料 # 2
(b) 試料 # 4

Fig. 7 Microphotographs of surfaces of Zn₃P₂ crystals.
(a) sample # 2
(b) sample # 4



図-8 Zn₃P₂結晶の劈開面の背面ラウエ写真
Fig. 8 X-ray back Laue photographs of cleaved surfaces of Zn₃P₂ crystals.

らわれている。おのおのの斑点は小傾角粒界の存在を示しているが、試料にあたる X 線ビーム径が約 2 mm であることから少なくとも 3 mm 径以上の単結晶質であると判断した。また面方位の指数づけはできていないが、成長面方位は boule ごとに違い特定の方位優先性はなかった。こうしてできた boule の抵抗率は非常に大きく $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。この値は光起電力素子用材料としては大きすぎるので、Ag をドーブして抵抗率の低下を試みた⁶⁾。Ag を Zn₃P₂ ウエハに蒸着し、真空中で 400~600°C で 24 時間加熱すると、抵抗率は $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ (p 型) へと低下した。

以上のように、一応目的とする p 型単結晶が得られたので、これを基板として ZnO/Zn₃P₂ などのヘテロ

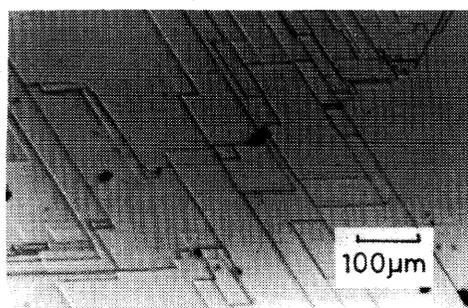


図-9 精製時に得られる小片の成長面の金属顕微鏡写真
Fig. 9 A microphotograph of growth surface of a pellet obtained during the purification.

接合を形成し光起電力素子を作製する基礎ができた。

なお精製時に大きめの結晶片 ($\approx 1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$) が析出することがある (Table 1, #7)。このような結晶には規則正しい形状が現われ、高い結晶性を示した (Fig. 9)。これを種結晶として閉管中で昇華法を用いてエピタキシャル成長することにより単結晶を作製することも検討している。

4. 検 討

これまで第2, 3章で述べた結晶成長の方法と結果は、現時点での最良のものであって、これに至る試行錯誤の段階についてはふれずにきたが、それらの比較検討は今後の改善のポイントを示唆していると思われるので概略を報告する。

第一に原料部と輸送部での温度勾配を平坦ないし下り勾配 (すなわち原料部からみて単調下降) とした場合 (Table 1, #1), アンプルの形状によらず、単一の核生成は行われず、多数の針状小片が析出した。これは、ソース部から析出点までの温度勾配がゆるやかな下りとなっているため、尖端での唯一の核にしぼりきれないのであろう。そこで、原料から成長表面まで (8~10 cm 位) の間で析出しないように、尖端方向に温度が上昇する逆勾配を採用した。これに伴って、析出点での温度勾配は $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ と急になり、尖端部への析出が顕著となって結晶粒を形成した (#2)。この結晶は Fig. 7 (a) に示すように約 1 mm の単結晶粒の集合である。

つぎに反応温度分布への上昇速度に着目し、#3 は特に温度の切り換えをゆるやかにした。その結果 #2 に比べ grain size は大きくなり、単結晶質になった。

さらに、管壁への二次的な核の析出を防ぐため、もっと極端な急勾配の温度分布をつけた。この場合、輸送部の逆勾配のため温度の鋭いピークができ、成長面

(温度 T_c) では $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配となった。この結果、途中での二次的な核が析出しにくくなり、#4 boule は大きな grain で成長表面は曲率の小さい凹曲面となった。これは、尖端での過飽和度が大きくなった結果である。

以上より、結晶性を向上させるには、

- 析出部の温度勾配を急にし、
- 温度の切り換えをゆるやかに行う

の二点が重要であることがわかった。

つぎに、核生成と成長段階で異なる温度分布をつける必要性を考える。もし単一の温度分布で核生成・成長の両方を行うことができれば、温度分布の切り換えに伴う不安定な析出を防ぎ、操作の簡略化になる。しかし、核生成段階における温度分布を変えずに移動速度のみを変化させたところ、ソース温度を高温 (900°C) にした場合 (#5) も低温 (830°C) とした場合 (#6) も、単一の boule を生成しなかった。この理由は次のように考えられる。高温成長では、核生成段階で Zn_3P_2 の供給量が大きく尖端付近での選択的な核生成ができにくい。一方低温成長では、核生成段階で唯一の核を生成するが、結晶成長に入ると供給量が不足して移動速度においつかず析出点はより低温部へ移動するため、平衡温度よりはるかに低温の成長様式となり、grain の小さな多結晶になる。以上の結果から温度分布は核生成時で低温、成長時で高温にするほうがよい。

閉管系の PVD (物理的気相成長) 過程では結晶の (自然の) 成長速度が、低温側 (つまり成長側、温度: T_c) における Hertz-Knudsen の式、

$$J = \frac{p(T_c)}{\sqrt{2\pi mkT_c}}$$

によって決まる場合が多いということが最近指摘されており⁷⁾、本研究の結晶成長段階もそのような界面律速過程であると考えられる。そうであるとすれば、 T_c に応じて許される最大の炉移動速度も変わるわけで、その範囲内で実際の T_c と移動速度の組み合わせを選ぶことにより、より速く、良い結晶を得る問題が残されている。

5. 結 論

光起電力素子用の新半導体材料、リン化亜鉛 (Zn_3P_2) 結晶を気相反応・輸送により単体から合成・成長する場合、次の諸点が収率・結晶性の向上のために重要である。

- ① 赤リンを完全に黄リン化すること。
- ② 成長反応系の温度分布にピークをもたせ、成長部の温度勾配を急峻にすること。

③ 成長を、核生成と結晶成長の2段階に分け、前者は低温・高速移動、後者は高温・低速移動とすること。

④ 核生成から成長開始までの温度上昇をゆるやかにし、温度の安定化に十分留意すること。

この結果、直径10 mm、長さ40 mmの大きなbouleで、粒径3 mm以上の結晶性の良いものが得られた。

成長したbouleの抵抗率はp型 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度だが、Agのドーブにより、約 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ に低下した。

成長条件と成長方法のより精密な最適化によってさらに結晶性を向上することが期待できる。この結晶を基板として、n-ZnOなどのヘテロ接合を形成することにより、高効率太陽電池を製作できる可能性がある。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始有益な助言を賜った本学清水東教授、信州大学伊東謙太郎教授、ガラス細工にご協力いただいた本学湯泉正喜技官に感謝の意を表します。

なお本研究の一部は昭和58, 59年度文部省科学研究

費補助金の援助によるものである。

参考文献

- 1) M.v. Stackelberg und R. Pauls: "Untersuchungen an der Phosphiden und Arseniden des Zinks und Cadmiums. das Zn₃P₂-Gitter" Z. physikal. chem. Abt. B, **28** (1935) 427.
- 2) F.C. Wang, R.H. Bube and R.S. Feigelson: "Single Crystal Growth of Zn₃P₂" J. Crystal Growth **55** (1981) 268.
- 3) A. Catalano: "The Growth of Large Zn₃P₂ Crystals by Vapor Transport" J. Crystal Growth, **49** (1980) 681.
- 4) A. Möller, U. Elrod, P. Murz, J. Hönigschmid, C. Clemen and E. Bucher: "Growth, Electronic and Device Properties of Zn₃P₂ Single Crystals" Inst. Phys. Conf. Ser. **43** (1979) 825.
- 5) V.Ya. Shevchenko and S.F. Marenkin: Neorg. Mater. **15** (1979) 1106.
- 6) T. Suda, M. Kobayashi, A. Kuroyanagi and S. Kurita: "Zn₃P₂/ITO Heterojunction Solar cells" Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 63.
- 7) 金子, 湯本: "PVD過程の成長速度律速機構", 日本結晶成長学会誌, **11** (1984) 23.