ホットプレス法による Cu_2ZnSnS_4 のバルク結晶成長

田代 龍一[a)]・永岡 章[b)]・太田原 麗[c)]・山本 由美[c)]・吉野 賢二[d)]・碇 哲雄[e)]

Growth and Characterization of Cu_2ZnSnS_4 Crystals Grown by Hot-press Method

Ryuichi TASHIRO, Akira NAGAOKA, Urei OOTABARA, Yumi YAMAMOTO,
Kenji YOSHINO, Tetsuo IKARI

Abstract

Undoped Cu_2ZnSnS_4 crystals were grown by hot-press (HP) method at 400 ~ 700 °C for 1 h under high pressure (10 ~ 40 MPa). One of the advantages of the HP method is that a crystal growth is easy at low temperature. The sizes of the samples were 30 mm in diameter. All samples indicate kesterite structures, nearly stoichiometry and p-type by means of X-ray diffraction, electron probe microanalysis and thermoprobe analysis, respectively. However, the sample grown at 400 °C has a starting material phase. According to increasing temperature, the sample does not have the secondary phase. A single phase Cu_2ZnSnS_4 crystal can be successfully obtained at 600 °C. This temperature is lower than the melting point.

Keywords: Cu_2ZnSnS_4, Hot-Press, kesterite

1. はじめに

現在､カルコパイライト型半導体は直接遷移型で吸収係数が（～10^5cm^{-1}）であるため注目を集めている。中でもCIGS 薄膜太陽電池は変換効率が高く、多結晶 Si に匹敵する変換効率 20%近い値が達成されている[1-2)]。しかし､CIGS 薄膜太陽電池は構成元素に有毒な Se、希少金毒の In を含んでいることから､資源上の制約や環境に対する問題がある。そこで、In を Zn と Sn に置き換えることで得られた Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)は、バンドギャップが 1.45～1.6 eV[3-4)]、吸収係数が 10^4 cm^{-1}[5)]と大きいことから吸収層としての期待がされており、構成元素が地殻に多く存在すること、有毒な物質を含んでいないことから、超低コスト、無毒性太陽電池としての可能性を示しているために注目を集めている[6)]。

CZTS の作製法は、薄膜では熱蒸着[7-8)]や電子線蒸着、硫化法[9)]、２元化合物による RF 同時スパッタリング[10)]、スプレー熱分解法[11-12)]による作製法が報告されている。また、バルク結晶ではヨウ素移送法[13)]やブリッジマン法[14)]による作製法が報告されているものの、薄膜、バルク結晶ともに報告例は少ない。

a) 電気電子工学専攻大学院生
b) 農学工学総合研究会大学院生
c) 電気電子工学科技術補佐員
d) 電気電子工学科准教授
e) 電気電子工学科教授

そこで、本研究ではホットプレス法により Cu_2ZnSnS_4 バルク結晶の結晶成長をおこなった。ホットプレス法は低温かつ短時間で結晶成長ができ､真空を必要としないなどの利点がある。これまでにホットプレス法を用いて、$AgGaSe_2$、$AgInS_2$、$CuInS_2$、$AgInSe_2$ バルク結晶を作製・評価してきた[15-18)]。

2. 実験方法

本研究では、粉末二元系材料原料に Cu_2S(99.5%), ZnS(95%), SnS_2(99.5%)を用いて CZTS を作製した。化学量論的組成比になるように混ぜ合わせた。 これを原料として HP 法を用いて Cu_2ZnSnS_4 バルク結晶を作成した。

$$Cu_2S+ZnS+SnS_2 \rightarrow Cu_2ZnSnS_4$$

また、結晶の評価として、構造特性と結晶化度を X 線回折(XRD)法、SEM、組成分析を電子プローブマイクロ分析、電気的特性をホール測定により行った。

XRD 測定では，測定温度を室温，加速電圧 40 kV，管電流 40 mA で，Cu ターゲットに衝突させて得られる Kα線（λ=1.54050 Å）を用いた。強度の強い $K\alpha_1$線を光源とし，$K\alpha_2$線は後に解析処理にて除去を行った。ケステライト半導体 Cu_2ZnSnS_4 は正方晶系であるので，面間隔 d, 面指数（$h\,k\,l$），格子定数 a, c は式（2）を満たす。

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2)$$

また粒径サイズ t は、測定によって求めたピークの半値幅 B [rad]、入射角の波長 λ)、反射角 θ [rad]との関係から下式で表される。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \qquad (3)$$

SEM、電子プローブマイクロ分析は試料を 1.3×10^{-3} Pa以上の高真空な試料室にセットし、電子銃から 20 kV で加速された電子ビームを電子レンズで絞って試料に照射し、試料から X 線、反射電子、透過電子、二次電子を発生させる。これらの内、二次電子により SEM（S-4100 型 日立走査型電子顕微鏡）にて CRT 上に写し出された試料像を拡大し、約 1 mm^2 部分に加速電子を当て、そこから発生する X 線を Cu、Zn、S は K 殻、Sn は L 殻で測定し、装置内部の標準資料で補正した。これにより Cu、Zn、Sn、S の組成分布の測定を行った。

ホール測定は Ecopia 社製 HMS-3000SP Hall Effect Measurement System を使用した。試料表面に目的のオーミック電極を作成するにあたり、スパッタ法を用いて、Au をオーミック電極として作製した。磁束密度を 0.5 T、測定温度を 300 K として測定を行った。

3.　実験結果

3.1 結晶成長

作製した試料を Fig. 1 に示す。カーボンダイスの形状より作製した試料は、直径 30 mm、厚さは約 2 mm の円柱状である。圧力を 7.71 MPa として成長温度を 400～700℃と変化させて作製した。成長時間は 1 時間である。成長温度400℃の試料は作製後の研磨において焼結体全体が崩壊していくほど結晶がもろく、焼結があまり進行していない様子であった。成長温度 500℃の試料においても、結晶がもろいような様子が得られた。表面の状態については、成長温度 400, 500℃の試料では表面は粗く、光沢が見られなかった。試料の表面、試料を割ったときの試料断面には、加圧焼結の際にできる小さな気孔が肉眼で確認できる程度の大きさで観察できた。成長温度 600℃の試料では表面の粗さは改善され、光沢も見られるようになった。試料内部の気孔は減少し、密になっていた。成長温度 650, 700℃の試料では、試料表面はさらに滑らかになり、光沢も強く出ていた。

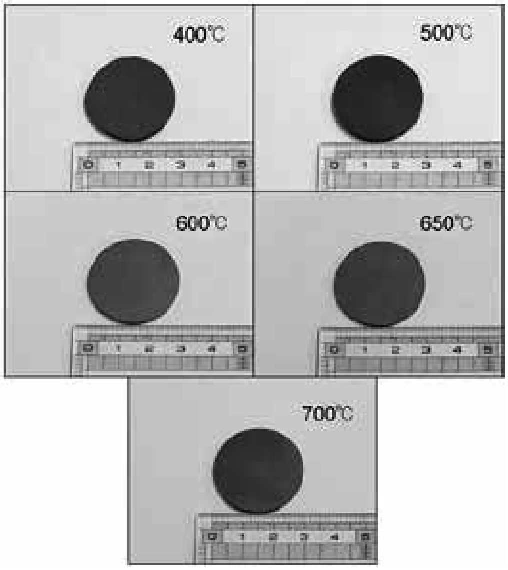

Fig. 1　Samples grown by Hot-Press method

3.2 X 線回折

Fig. 2 に成長温度 400℃～700℃で作製したサンプルの XRD 測定結果を示す。測定結果と一緒に ICDD カード Cu_2ZnSnS_4 [19]、SnS_2 [20]、ZnS [21] も示す。

Fig. 2 に示す 400～700℃のサンプルを ICDD データと照らし合わせたところ、400℃で作製したサンプルでは、出発原料の SnS_2 と一致するスペクトルが観察された。また Cu_2ZnSnS_4 と一致するスペクトルも若干ではあるが観察された。成長温度 500～700℃の試料では Cu_2ZnSnS_4 に一致するスペクトルが観察された。

しかし、Cu_2ZnSnS_4 は包晶反応型の化合物であり、その XRD スペクトルは Cu_2ZnSnS_4 を溶融させた際に析出される ZnS の XRD スペクトルとほとんど一致し、XRD では結晶の同定は難しいとされている [22]。

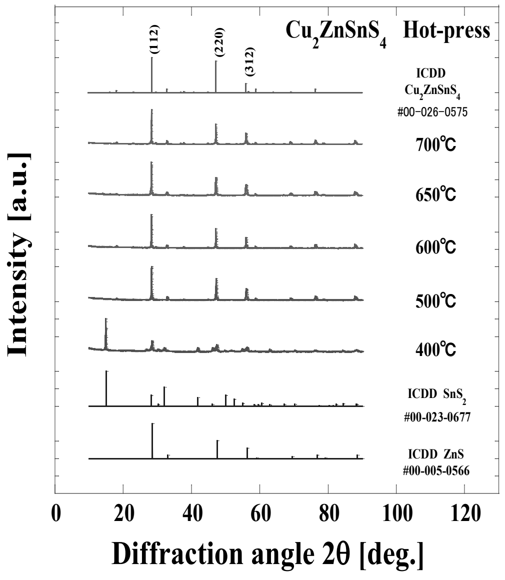

Fig. 2　X-ray diffraction patterns

Fig. 3 にCu_2ZnSnS_4の面方位を基に XRD の測定結果より算出した格子定数を ICDD カードの値と共に示す。

成長温度 400℃の試料では ICDD カードの値に比べ ***a*** 軸、***c*** 軸共に小さい値が得られた。成長温度 500～700℃で作製した試料では成長温度を増加するに従い、ICDD カードの値に近づく傾向が得られた。

また、XRD での回折位置がほぼ一致するとされている ZnS はジンクブレンド構造（立方晶）であり、その格子定数は 5.40Åである [23]。今回作製した試料すべてにおいて、***a*** 軸の値は 5.40Åより大きな値を示しており、Cu_2ZnSnS_4の格子定数に近い値を示している。このことより、HP 法で作製した試料において ZnS は生成されてないと考えられる。

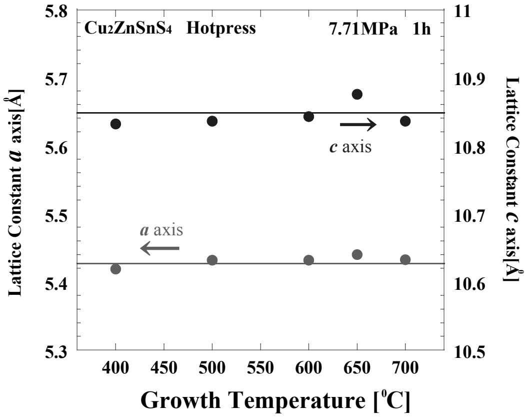

Fig. 3　Lattice Constant

Fig. 4 に XRD よりシェラーの式によって求めたグレインサイズを示す。今回、グレインサイズは(112)、(204)、(312)面より算出をおこなった。

グレインサイズは(112)、(204)、(312)面すべてにおいて成長温度が増加するにしたがい増加する傾向を示した。また、成長温度 400～500℃にかけてのグレインサイズは成長温度 500～700℃に比べ大幅に増加している。このことより、今回 400～500℃の間にCu_2ZnSnS_4の成長が促進され始めたと考えられる。

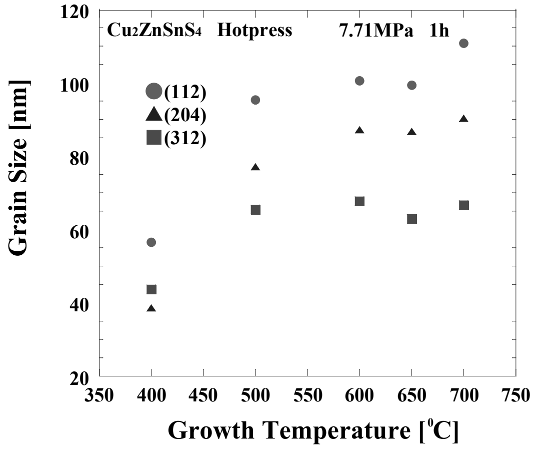

Fig. 4　Grain Size (112)、(204)、(312)

3.3 SEM

Fig. 5 に作製した試料の断面 SEM を示す。ここでの断面とは、試料を割った面を表している。成長温度 400℃の試料では細かな粒子しか確認できず焼結がほとんど進行していない様子が得られた。成長温度 500℃の試料では 400℃のものに比べ粒子は大きくなり、小粒子同士の焼結が起こっている様子が得られた。さらに成長温度 600、700℃の試料においてはより焼結が進行し、大きな粒子では 10μm ほどの粒径を持つことが確認できた。また、成長温度を増加させることで結晶中のボイドが減少している様子も確認でき、稠密性が高くなっていく様子が得られた。

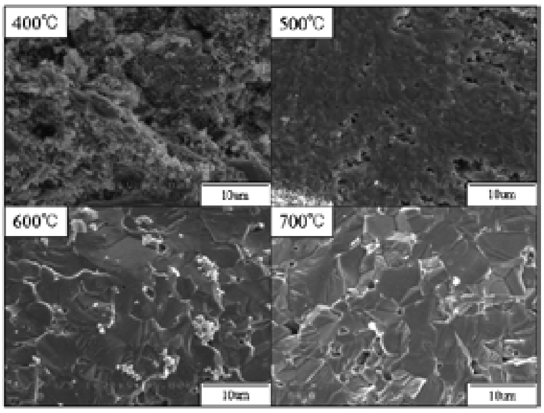

Fig. 5　SEM

3.4 電子プローブマイクロ分析

Fig. 6 に作製したサンプルの EPMA の測定結果を示す。今回、同一サンプルで 3 箇所測定し、その結果を示した。また、図中の線は化学量論的組成比を示している。

成長温度 400℃の試料ではすべての測定箇所において Cu が顕著に少なく、Zn 過剰組成となっている。成長温度 500℃以上において Cu は化学量論的組成比に近い値を示し、Zn は成長温度を増加するにしたがい化学量論的組成比に近づく傾向を示した。成長温度 600～700℃で作製した試料では、すべての測定箇所において化学量論的組成比に近い測定結果が得られた。

また、600℃以上の成長温度で作製した試料での測定結果は Cu-rich, Zn-poor, Sn-poor, S-rich の傾向が得られた。このことから点欠陥として Zn 空孔 (V_{Zn})、Sn 空孔 (V_{Sn})、格子間 Cu (Cu_i)、格子間 S (S_i)、Zn サイトに置換した Cu (Cu_{Zn})、Zn サイトに置換した S (S_{Zn})、Sn サイトに置換した Cu (Cu_{Sn})、Sn サイトに置換した S (S_{Sn})などが考えられるが、これらの試料はサーモプローブ測定の結果より P 型であったため、V_{Zn}、S_i、Cu_{Zn}、Cu_{Sn} がドナー性欠陥より多く含まれたと思われる。また、第一原理計算より Cu-rich のCu_2ZnSnS_4の点欠陥の構成エネルギーを計算すると、すべての点欠陥のうち Cu_{Zn} の欠陥を含んだ際が熱力学的に最も安定であり、V_{Cu} よりも浅いアクセプター準位を形成するという報告がある [24-25]。このことから、本研

究において 600℃以上の成長温度で作成したサンプルでは Cu_{Zn} が十分に生成されていると思われる。

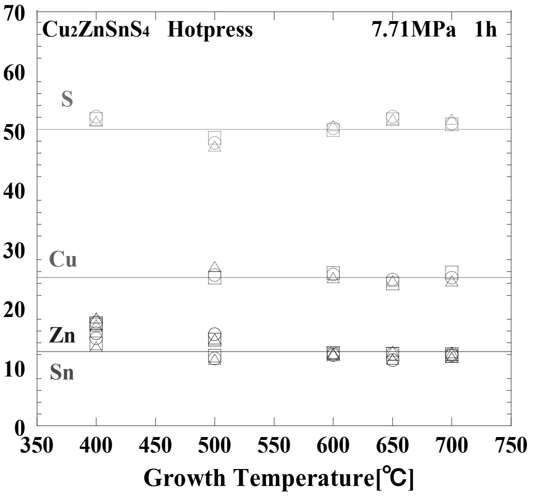

Fig. 6 EPMA Results

3.5 ホール測定

ホール測定によって求めたキャリア濃度、移動度、抵抗率を Figs. 7 – 9 に示す。

今回作製した試料はすべてサーモプローブ測定で P 型を示したため、ホール測定ではすべての試料において金の電極を用いた。すべてオーミック特性が得られた。

Fig. 7 より成長温度を増加するにしたがいキャリア濃度は減小する傾向が得られた。なかでも、成長温度 500℃から 600℃にかけては大幅に減少している。これは、Fig. 5 の SEM より成長温度 400、500℃においては結晶中の粒子の焼結がさほど進行しておらず粒界の割合が多い状態が得られていくことによると考えられる。そのため粒界散乱の影響が支配的となり、キャリア濃度が高く、移動度が低くなったと思われる。

また、Fig. 9 において成長温度 400℃の試料が最も低い抵抗率を示している。この原因としては、Fig. 2 の XRD の結果より成長温度 400℃においては出発原料の SnS_2 が未反応状態で残っていることが確認された。単結晶の SnS_2 は低抵抗率(3.7 Ωcm ; 300K)の物質であるとの報告がある[26]。このことより成長温度 400℃で作製した試料において抵抗率が低くなったと考えられる。

XRD、SEM の結果より、焼結反応が結晶全体で起こっていると思われる成長温度 600～700℃で作製した試料では、成長温度を増加させるにしたがい、キャリア濃度 10^{15} cm^{-3} オーダーで一定あり、移動度は増加傾向、抵抗率は減少傾向を示した。これは、XRD のグレインサイズの結果より、成長温度を増加させるにしたがいグレインサイズは上昇しているため、キャリアの散乱機構が減少し、抵抗率も減少したことによると考えられる。

ホール測定の結果より、最も大きな移動度が得られた 700℃で結晶成長させた試料はキャリア濃度 1.65×10^{15} cm^{-3}、移動度 1.38 $cm^2v^{-1}s^{-1}$、抵抗率 2.73×10^3 Ωcm であった。参考として Liu 等による論文[27]の反応性マグネトロン同時スパッタリング法により作製した Cu_2ZnSnS_4 薄膜多結晶のキャリア濃度、移動度、抵抗率を示すと、キャリア濃度 3.889×10^{16} cm^{-3} 、移動度 29.75 $cm^2v^{-1}s^{-1}$、抵抗率 5.4 Ωcm であった。参考文献に比べ、700℃で作製した試料のキャリア濃度は低く、移動度は低い。また、抵抗率は高い値をとっている。参考文献に比べ、キャリア濃度が低くなっているにもかかわらず移動度が大幅に低い原因としては、今回作製した試料ではドナー性の欠陥が多く生成され、ドナー性欠陥とアクセプター性欠陥の補償が多く起こり、結果としてキャリア濃度は低くなったと思われる。それにより、移動度が低くなり、抵抗率が高くなったと思われる。

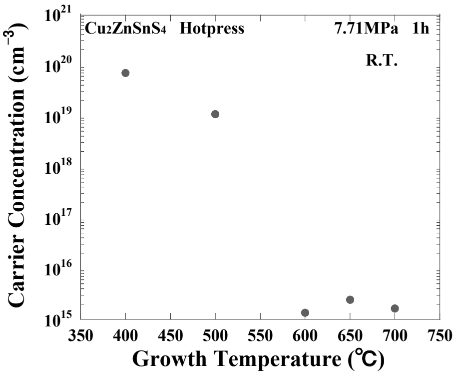

Fig. 7 Carrier Concentration

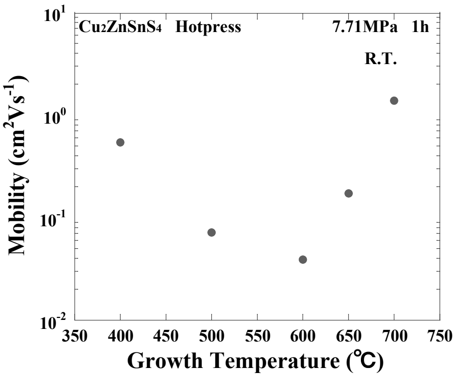

Fig. 8 Mobility

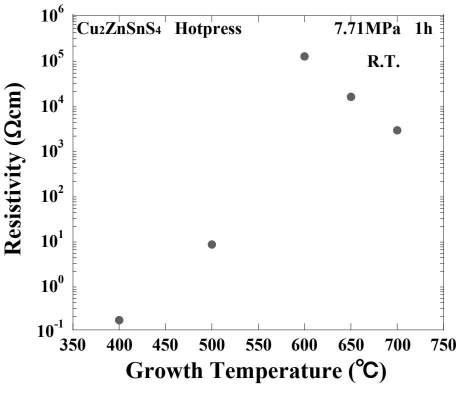

Fig. 9 Resistivity

4. 結論

粉末二元系材料Cu_2S, ZnS, SnS_2を用いて、ホットプレス法により、Cu_2ZnSnS_4バルク結晶の作製を試みた。圧力7.71MPa、成長温度1時間で成長温度400℃から700℃と変化させた。

作製した試料は、成長温度400, 500℃では結晶がもろいような様子が得られ、表面は粗く、光沢が見られなかった。また、試料内部に加圧焼結の際にできる小さな気孔が肉眼で確認できる程度の大きさで観察できた。成長温度600℃の試料では表面の粗さは改善され、光沢も見られるようになった。試料内部の気孔は減少し、密になっていた。成長温度650, 700℃の試料では、試料表面はさらに滑らかになり、光沢も強く出ていた。

X線回折の結果より、400℃で作製した試料では、出発原料のSnS_2と一致スペクトルが観察された。またCu_2ZnSnS_4と一致するスペクトルも若干ではあるが観察された。成長温度500～700℃の試料ではCu_2ZnSnS_4に一致するスペクトルが観察された。格子定数は、成長温度400℃の試料ではICDDカードの値に比べ***a***軸、***c***軸共に小さい値が得られた。成長温度500～700℃で作製した試料では成長温度を増加するにしたがい、ICDDカードの値に近づく傾向が得られた。グレインサイズは(112)、(204)、(312)面すべてにおいて成長温度が増加するにしたがい増加する傾向を示した。また、成長温度400～500℃にかけてのグレインサイズは成長温度500～700℃に比べ大幅に増加している。このことより、今回400～500℃の間にCu_2ZnSnS_4の成長が促進され始めたと考えられる。作製した試料のうち、最も大きなグレインサイズは成長温度700℃で111 nmが得られた。

SEMの結果より、成長温度400℃の試料では焼結がほとんど進行していない様子が得られ、成長温度500℃の試料では小粒子同士の焼結が起こっている様子が得られた。成長温度600、700℃の試料においてはより焼結が進行していく様子が得られた。

EPMAの結果より、成長温度増加にしたがって、Cu, Zn, Sn, Sの組成比は化学量論的組成比に近づき、成長温度600℃以上でより顕著に近づいた。このときCu-rich, Zn-poor, Sn-poor, S-richの傾向が得られた。サーモプローブ測定の結果よりP型の伝導型であったため、S_i、Cu_{Zn}、Cu_{Sn}がドナー性欠陥より多く含まれたと思われる。

ホール測定の結果より、すべての試料においてP型の伝導型が得られた。キャリア濃度は成長温度を増加するにしたがい減少する傾向が得られ、成長温度600℃以上ではキャリア濃度10^{15} cm^{-3}オーダーで一定あり、移動度は増加傾向、抵抗率は減少傾向を示した。これは、XRDのグレインサイズの結果より、成長温度を増加させるにしたがいグレインサイズが増加しているため、キャリアの散乱機構が減少し、抵抗率が減小したことによると考えられる。ホール測定の結果より、最も大きな移動度が得られた700℃で結晶成長させた試料はキャリア濃度1.65×10^{15} cm^{-3}、移動度1.38 $cm^2v^{-1}s^{-1}$、抵抗率2.73×10^3 Ωcmであった。

参考文献

1) I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. **16** (2008) 235.
2) P. Jackson, R. Wuerz, U. Rau, J. Mattheis, M.Kurth, T. Scholotzer, G. Bilger, J. H. Werner, Prog. Photovolt. Res. Appl. **15** (2007) 507.
3) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T.Kamimura,W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T.　Motohiro, Appl. Phys. Express **1** (2008) 041201.
4) J. J. Scragg, P.J. Dale and L.M. Peter, Thin Solid Films **517** (2009) 2481.
5) H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida and K. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 500.
6) H. Katagiri, Thin Solid Films **480** (2005) 426.
7) T. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. Schock, Proceedings of the 14th European PVSEC and Exhibition, (1997) P4B. 10.
8) T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 2844.
9) H. Katagiri, K. Saitoh, T. Wasio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Solar Energy Materials and Solar Cell, **65** (2001) 141.
10) K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, Thin Solid Films **515** (2007) 5997.
11) N. Nakayama, K. Ito, Appl. Surf . Sci. **92** (1996) 171.
12) N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, Thin Solid Films **515** (2007) 5949.
13) K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, H. Araki, Phys. Stat. Sol. (a) **203** (2006) 2891.
14) S. Levcenko, G. Gurieva, M. Gue, A. Nateprov, Inst. Appl. Phys. **8** (2009) 2.
15) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 2093.
16) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. Chem. Solid. **64** (2003) 1839.
17) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Cryst. Growth **236** (2002) 253.
18) K. Yoshino, A. Kinoshita, Y. Shirahata, M. Oshima, K. Nomoto, T. Yoshitake, S. Ozeki, T. Ikari, J. Phys. **100** (2008) 042042.
19) ICDD No.00-026-0575.
20) ICDD No. 00-023-0677.
21) ICDD No. 00-005-0566.

22) P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. da Cunha, Thin Solid Films **517** (2009) 2519.
23) Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, P. K. Chu, J. Appl. Phys., **106**(2009) 123505.
24) S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. Wei, Appl. Phys. Lett., **96** (2010) 021902.
25) A. Nagoya, R. Asahi, Phys. Rev. B, **81** (2010) 113202.
26) S. K. Arora, D. H. Patel, M. K. Agarwal, J. Mater. Sci., **29** (1994) 3979.
27) F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Lie, Y. Liu, Solar Energy ＆ Solar Cells **94** (2010) 2431.