

# 四元系化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 単結晶中の 固有点欠陥と電気的特性の相関

永岡 章<sup>a)</sup>・吉野 賢二<sup>b)</sup>

## Correlation between Intrinsic Point Defects and Electrical Properties in the Quaternary Compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Single Crystal

Akira NAGAOKA, Kenji YOSHINO

### Abstract

The quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) single crystals were successfully grown by Traveling Heater Method (THM). We determined that suitable THM growth conditions for CZTS single crystals are a Sn solution with  $X = 70$  mol% and growth temperature of  $900^\circ\text{C}$ , on the basis of the CZTS-Sn pseudobinary phase diagram. Temperature dependent Hall effect measurements from 20 to 300 K have been performed on CZTS single crystals. The conductivity mechanisms can be described by a two-path system using Mott variable range hopping and typical thermal activation conduction. The center level of the acceptor band is 132 meV above the valence band maximum and is of width 40 meV. A correlation between the activation energy and acceptor concentration in CZTS is observed.

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Kesterite compound, conduction mechanism,  
Mott- variable range hopping

### 1. はじめに

近年、四元系材料である  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe)、混晶である  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe)は構成元素が地殻中に豊富にあり、S/Se 比をコントロールする事でバンドギャップも 0.9~1.5 eV と制御できるため、現在高い変換効率 20.3 %<sup>1)</sup>を達成している  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS)の低毒素、低コスト新規代替材料として注目を集めている。

CZTSSe 系太陽電池は、わずか 5 年程度という短い研究期間に、高い変換効率を達成している。例を挙げると、ヒドラジン溶液を用いた非真空プロセスで CZTSSe 薄膜太陽電池において 11.1 %の変換効率が報告されている<sup>2)</sup>。Shin 等は、真空プロセスを用いた蒸着法によって CZTS 太陽電池において変換効率 8.4%を達成している<sup>3)</sup>。Repins 等も同様に蒸着法を用いることで CZTSe 太陽電池において 9.2 %の変換効率を達成している<sup>4)</sup>。

CZTSSe 薄膜太陽電池デバイス応用研究は活発に行われているが、その一方で基礎研究であるバルク単結晶成長や単結晶を用いた電気的特性、光学特性等の報告はほとんどないのが現状である。理論研究である第一原理計算を用いた固有点欠陥の形成エネルギー<sup>5)</sup>、バンド構造<sup>6)</sup>の報告は行われている。特に、現在 8 %以上を達成している CZTSSe 系太陽電池は全て化学量論組成からずれた

$\text{Cu}$ -poor、 $\text{Zn}$ -rich 組成である<sup>2-4)</sup>。この結果は、高効率を達成している CZTSSe 系太陽電池においても、化学量論組成からずれた組成のため高い固有点欠陥密度を持つことを示しており、欠陥制御が重要であることを示唆している。固有点欠陥において  $\text{Zn}$  サイト  $\text{Cu}$  ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ )と  $\text{Cu}$  空孔 ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ )が支配的なアクセプタ性欠陥であり、 $p$  型伝導を示す理由と考えられている<sup>5)</sup>。更なる変換効率改善のためには、良質な CZTS 単結晶を用いて基礎物性を明らかにする必要がある。

融液からの冷却中に  $\text{ZnS}$  (固相)+液相の包晶反応によって CZTS 相が成長するため一般的な融液からの単結晶成長は CZTS には不適である。本研究では、溶媒を用いた溶液成長の一つである移動ヒーター法(THM)を採用した。CZTS-溶媒 Sn の擬二元系状態図を作製し最適な結晶成長条件を求めた。電気的特性に関する知見は、半導体材料やデバイスを評価するにあたって非常に重要であるが、CZTS においては構造特性や光学特性と比較して報告が非常に少ない。特にホール効果温度変化解析は、CZTS 中の電気伝導メカニズム、不純物濃度、移動度といった変換効率改善にダイレクトに影響を与える知見を提供できる。本研究では、ホール効果温度変化測定から明らかにし、CZTS 中の固有点欠陥が与える電気的特性への影響を調査した。

a) 農学工学総合研究科大学院生

b) 電子物理工学科准教授

## 2. 実験方法

CZTS-Sn 擬二元系状態図は、目視法を用いて液相線の確認を行った。相の同定は、各 mol 濃度における液相点から急冷後、粉末 X 線回折(XRD)、電子線プローブマイクロ分析 (EPMA) により解析を行った。全ての CZTS 単結晶は、THM 法を用いて作製した。Feed となる CZTS 多結晶は、Cu (5N)、Zn (6N)、Sn (6N)、S (5N)のショット原料を用いてカーボンコートした石英アンプルに 10<sup>-6</sup> Torr の条件下で真空封入後、1100°C で融液成長した。XRD と Raman 分光法から相評価、背面ラウエ回折と X 線ロックンギングカーブ(XRC)測定から単結晶の結晶性評価を行った。各 X 線回折関連測定は、Cu-Kα 線、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、ステップ幅 0.01°の測定条件下で行った。Raman 測定は、514 nm Ar イオンレーザー、出力 100 mW、レーザースポット 1μm の条件下で行った。EPMA を用いて組成を測定し、現在高効率を達成している Cu-poor、Zn-rich 組成を示した<sup>2,4)</sup>。サーモプローブ測定から p 型伝導を示した。ホール効果温度変化測定は、測定温度 20~300 K、磁場 0.55T の条件下で Van der Pauw 法を用いて行われた。サンプルサイズは、5 mm×5mm×0.5 mm とし、表面は粗さ 0.01 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末で研磨した。直径 1 mm、厚さ 200 nm の Au 電極をサンプルの四角に真空蒸着法を用いて作製した。Au 電極はオーミック特性を示し、各電極間の抵抗値は磁場と電流を反転させ均一であることを確認している。

## 3. 実験結果

### 3.1 CZTS 単結晶成長

CZTS-Sn 擬二元系状態図を Fig. 1 に示す。mol 濃度 X は式(1)を用いて算出している。

$$X[\text{mol}\%] = \frac{\text{CZTS}[\text{mol}]}{\text{CZTS}[\text{mol}] + \text{Sn}[\text{mol}]} \times 100 \quad (1)$$

CZTS が 30 mol%以下の Sn 溶液においては CZTS 相と二液相に相分離し、30~60 mol%の溶液においては SnS<sub>x</sub> 相と CZTS 相に相分離した。60 mol%以上においては単純に CZTS が Sn に溶解相分離は見られなかった。結果として、60 mol%以上の Sn 溶液、成長温度 780~980°C において CZTS 単結晶成長が可能であることが得られた。70 mol% 溶液、成長温度 900°C において CZTS 単結晶が得られ最適な結晶成長条件とした。CZTS 単結晶インゴットを Fig. 2 に示す。背面ラウエ回折の結果を Fig. 3 に示す。正方晶の(112)面における 3 軸対称を確認できる。

CZTS 単結晶の粉末 XRD パターンを Fig. 4 に示す。(112) 面 = 28.53°、(220)面 = 47.33°、(312)面 = 56.18°で主要なピークを観察でき、ICDD パターン(00-026-0575)と一致した。各ピークから算出した格子定数は、a 軸 = 5.455 Å、c 軸 = 10.880 Å であり、これは報告されている a 軸 = 5.430 Å、c 軸 = 10.850 Å と良い一致を示した<sup>8)</sup>。

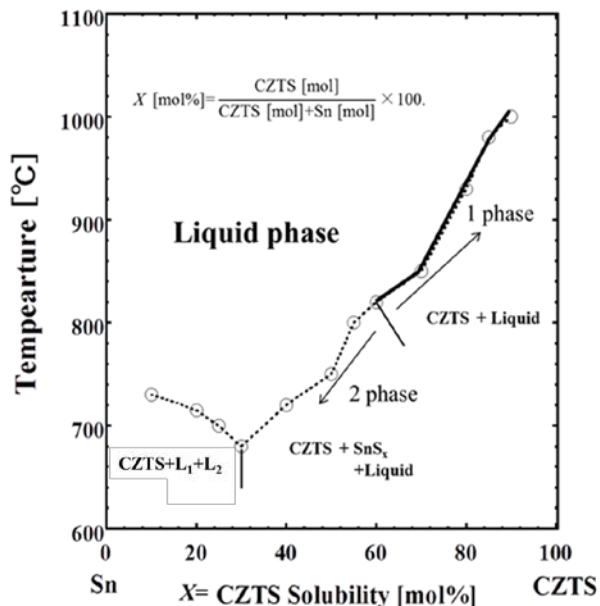


Fig. 1 CZTS-Sn 擬二元系状態図.



Fig. 2 CZTS 単結晶インゴット.

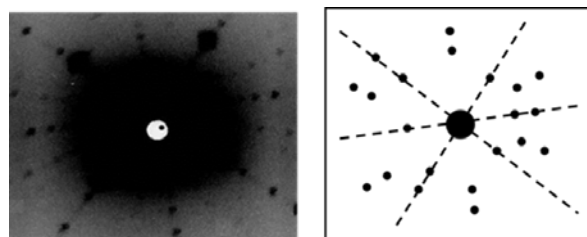


Fig. 3 (112)面背面ラウエ回折.

Figure 5 に CZTS 単結晶の Raman スペクトルを示す。異相のピークと CZTS ピークはほとんど位置が同じため、XRD 測定のみでは CZTS 単相評価は困難であるため Raman 測定を行った。287、338、371 cm<sup>-1</sup> にピークを観察し、これは文献値と一致している<sup>9)</sup>。二元系異相のピークは観察されなかった<sup>10,11)</sup>。したがって、XRD と Raman 分光測定から CZTS 単相単結晶が得られていると判断した。

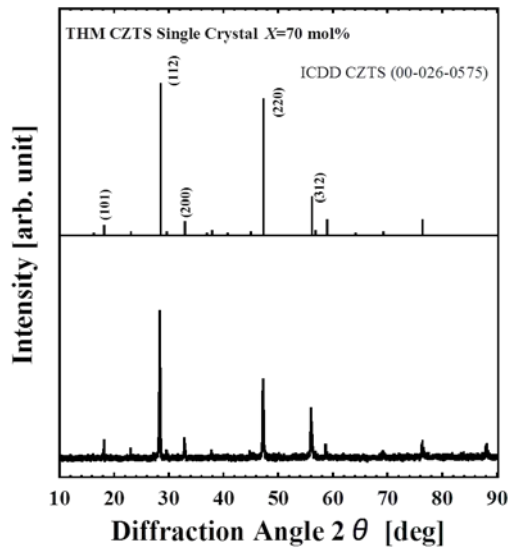


Fig. 4 CZTS 単結晶粉末 XRD パターン.

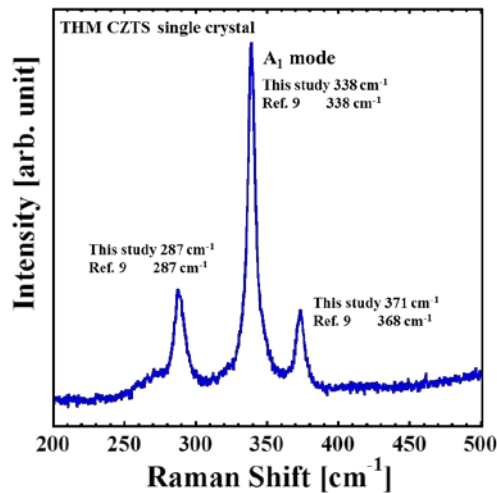


Fig. 5 CZTS 単結晶 Raman スペクトル.

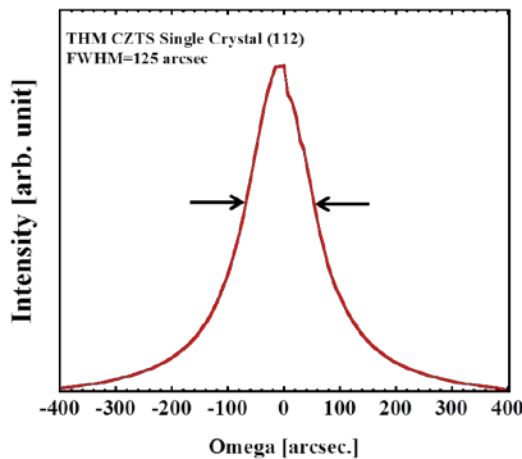


Fig. 6 CZTS 単結晶 XRC 測定.

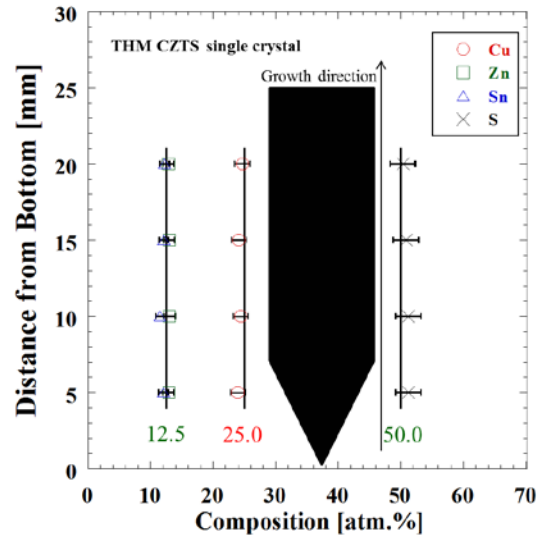


Fig. 7 CZTS 単結晶組成の場所依存性.

Figure 6 に(112)面 XRC 測定結果を示す。全半値幅 FWHM は、125 arcsec でありこれは、CIGS 単結晶の値 100~200 arcsec と同等の値であり結晶性の良さを示している。

CZTS 単結晶の EPMA 組成分析は、結晶成長方向に沿って行われた。先端から 5 mm 間隔でウエハー状にカットし、測定を行った。Figure 7 に EPMA 組成分析結果を示す。インゴット全体にわたり組成は均一であったがわずかに Cu-poor、Zn-rich 組成である。

### 3.2 伝導率温度変化

CZTS 単結晶の伝導率  $\sigma$  温度変化を Fig. 8 に示す。異なる温度領域において二つの傾きを確認したことから、CZTS 中の伝導メカニズムは二つのファクターを持つことが分かる。伝導率データは、定量的に以下の式(2)で表現できる<sup>12)</sup>。

$$\sigma(T) = \sigma_H \exp\left(\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) + \sigma_B \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) + \frac{\sigma_{GB}}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_{GB}}{k_b T}\right) \quad (2)$$

$\sigma_H$ 、 $\sigma_B$ 、 $\sigma_{GB}$  はプレファクター、 $T_0$  は、Mott characteristic 温度、 $E_A$  と  $E_{GB}$  はそれぞれ熱活性化伝導プロセスに関連する活性化エネルギーと粒界におけるバリア、 $k_b$  はボルツマン定数である。式(1)の第一項は、欠陥中の Mott バリヤブルレンジホッピング(M-VRH)伝導、第二項は典型的な熱活性によるバンド伝導、第三項は粒界における熱電放出を表す。ここで、本研究において CZTS 単結晶を扱うので、第三項は無視することが出来、式(3)として書き直すと、

$$\sigma(T) = \sigma_H \exp\left(\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) + \sigma_B \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) \quad (3)$$

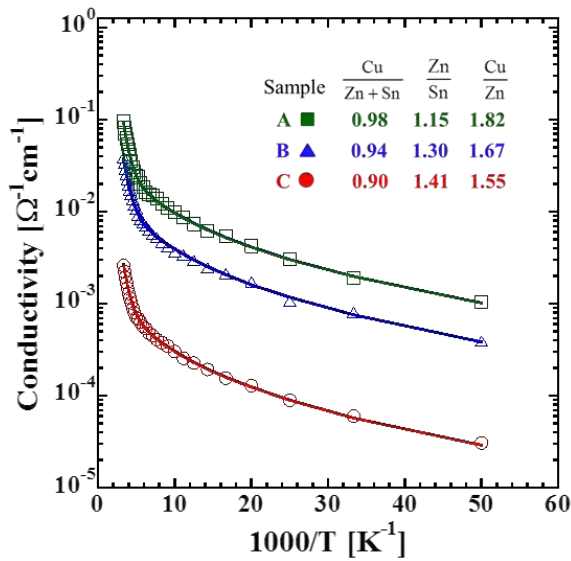


Fig. 8 CZTS 単結晶の伝導率温度変化.

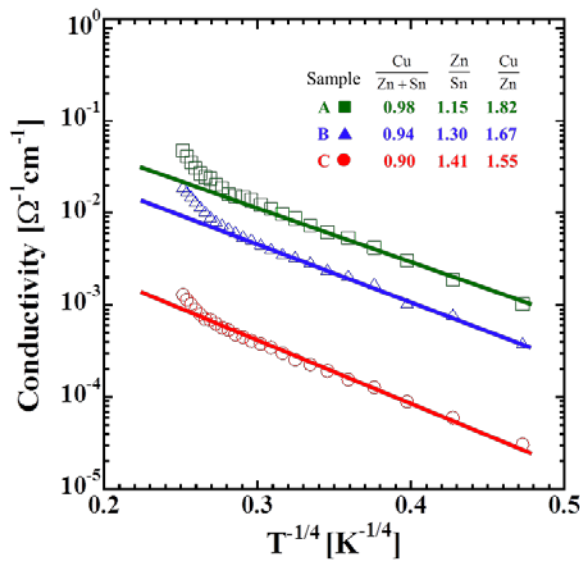
Fig. 9 伝導率の  $T^{1/4}$  プロット.

Table 1 伝導率温度変化フィッティングパラメータ.

Sample	M-VRH (Defect transport)			Band transport	
	$\sigma_H$	$T_0$ [K] $\times 10^4$	$W$ [meV]	$\sigma_B$	$E_A$ [meV]
A	0.92	4.29	39.2	13.46	137.9
B	0.42	4.82	40.4	3.54	127.7
C	0.03	5.08	40.9	0.32	135.3

低温におけるデータは、単純なアレニウスプロットよりも M-VRH プロットの方が良い一致を示し、Fig. 9 に伝導率  $\sigma$  の  $T^{1/4}$  プロットを示す。式(3)の第一項を用いて最小二乗法から直線を引いた。伝導率温度変化に用いたフィッティングパラメータは Table 1 に示す。全てのサンプルにおいて  $T_M=100$  K 以下において線形領域が現れた。  $T > 100$  K の範囲においては、典型的なバンド伝導が支配的であり、アレニウスプロットから全てのサンプルにおいて活性化エネルギー  $E_A = 132 \pm 5$  meV となった。本研究で実験的に得られた熱活性化エネルギー  $E_A$  は第一原理計算より求められた  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  欠陥の欠陥準位 120 meV と非常に良い一致を示している<sup>6)</sup>。

### 3.3 ホール濃度温度変化

M-VRH 伝導に関する重要なパラメータである不純物濃度(アクセプタ  $N_A$  とドナー  $N_D$ )と補償度  $K=N_D/N_A$  を求めるためにホール濃度温度変化測定の実験を行った。バンド伝導と欠陥伝導と二つの伝導メカニズムを持つ場合、キャリア濃度は、式(4)で表現される<sup>13)</sup>。

$$p = -A + \sqrt{A^2 + g N_V (N_A - N_D) \exp(-E_a/k_b T)} \quad (4)$$

$$A = \frac{1}{2} [N_D + g N_V \exp(-E_a/k_b T)]$$

$p$  はホール濃度、 $N_V$  は価電子帯の有効状態密度、 $N_A$  はアクセプタ濃度、 $N_D$  はドナー濃度、 $E_a$  はアクセプタ活性化エネルギー、 $g$  は縮退因子=1/2 である。典型的なホール係数  $R_H = r_H/ep$  で表現され、 $r_H$  はホール散乱因子、 $e$  は電気素量である。2つの伝導メカニズムの場合、 $r_H=1$  としている。様々な組成の CZTS 単結晶のホール濃度温度変化測定結果を Fig. 10、式(4)を用いて得られたパラメータを Table 2 に示す。得られた補償度  $K$  は約 0.5 を示し、高品質な単結晶であっても多数の点欠陥が存在することが分かった。得られたアクセプタ活性化エネルギー  $E_a$  は、直線的に式(5)のようにアクセプタ濃度に依存する。(Fig. 11 に示す。)

$$E_a = E_{a0} - \alpha N_A^{1/3} \quad (5)$$

この効果は、実験的な報告から観察されており、補償半導体において生じる。欠陥準位の重なりによるスクリーニング効果やポテンシャル揺動のようないくつかのモデルが考えられているが、本研究で結論づけることは難しい<sup>14, 15)</sup>。式(4)から活性化エネルギーの infinite dilution limit  $E_{a0}$  は  $110 \pm 2$  meV、傾き  $\alpha$  は  $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-8}$  eV cm がそれぞれ得られた。本研究で用いたサンプルは全て 110 meV 程度の活性化エネルギーを持ち、これは伝導率温度変化から求めた  $E_A=132$  meV と良い一致を示した。

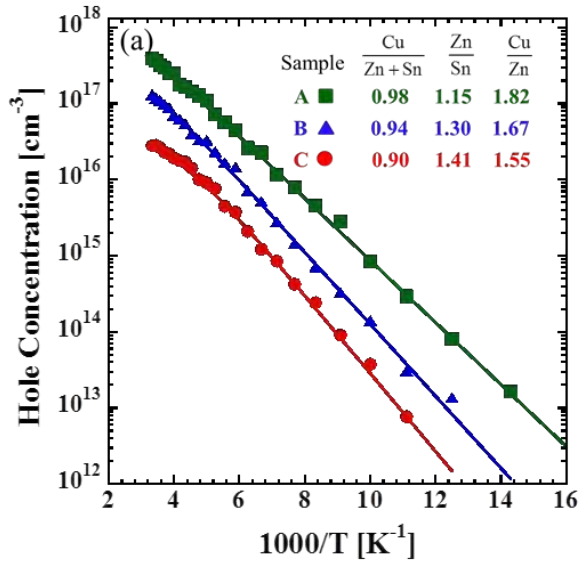


Fig. 10 ホール濃度温度変化.

Table 2 ホール濃度温度変化フィッティングパラメータ

Sample	$N_V$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	$K$ ( $N_D/N_A$ )	$E_a$ [meV]
A	$1.70 \times 10^{19}$	$1.05 \times 10^{19}$	$4.70 \times 10^{18}$	0.448	80.1
B	$1.60 \times 10^{19}$	$1.51 \times 10^{18}$	$8.10 \times 10^{17}$	0.536	94.0
C	$1.00 \times 10^{19}$	$1.29 \times 10^{17}$	$7.34 \times 10^{16}$	0.569	101.7

### 3.4 CZTS 単結晶中の伝導メカニズム

ホッピング伝導を説明するうえで式(6)の関係が求められる。

$$a_B N_{A,crit}^{1/3} \approx 0.25 \quad (6)$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_S\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2}$$

$a_B^*$  は有効ボーア半径,  $\epsilon_S$  は比誘電率,  $\epsilon_0$  は誘電率,  $\hbar = h/2\pi$  はプランク定数,  $m^*$  は有効質量,  $N_{A,crit}$  は臨界アクセプタ濃度である。理論計算と実験報告から  $\epsilon_S = 6.7^{16}$  とし、有効質量は理論計算の結果を用いて  $m^* \approx (m_{\perp}^* m_{\parallel}^*)^{1/3}$  から  $m^* = 0.47m$  とした<sup>7)</sup>。上記のパラメータを用いて  $a_B^*$  と  $N_{A,crit}$  はそれぞれ  $7.5 \text{ \AA}$  と  $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。アクセプタバンド幅  $W$  は  $W = k_b (T_M^3 T_0)^{1/4}$  で与えられ、 $W = 40 \pm 1 \text{ meV}$  とした。

ホール濃度の変化は、組成の違いによって生じており、我々は特に Cu/Zn 比に注目した。Cu と Zn の関係は CZTS において重要であり、特に光電特性を示す組成のサンプルにおいて実験的に  $\text{Cu}_{Zn}$  の存在が確認されている。第一原理計算より  $V_{Cu}$  も欠陥形成エネルギーが小さいが本研究においては、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.90\text{--}0.98$  であり、ほぼ一定であるため、活性化エネルギーの結果を考慮して  $\text{Cu}_{Zn}$  が支配的なアクセプタであるとした。報告されている室温におけるホール効果測定から求めたホール濃度は、Fig. 12 に示すように Cu/Zn 比が大きくなるにつれ増加してい

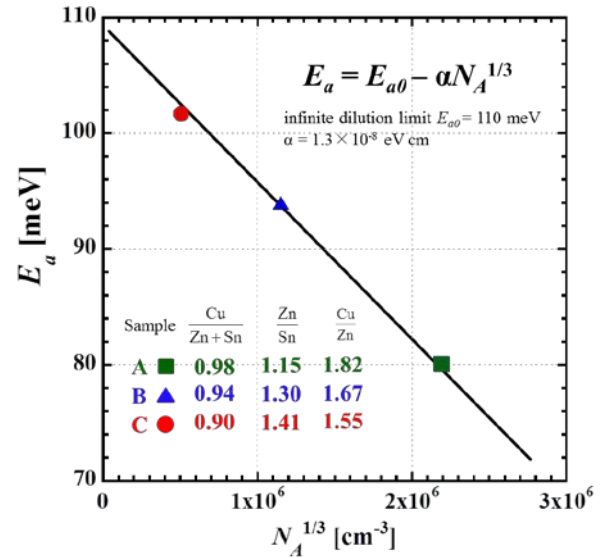
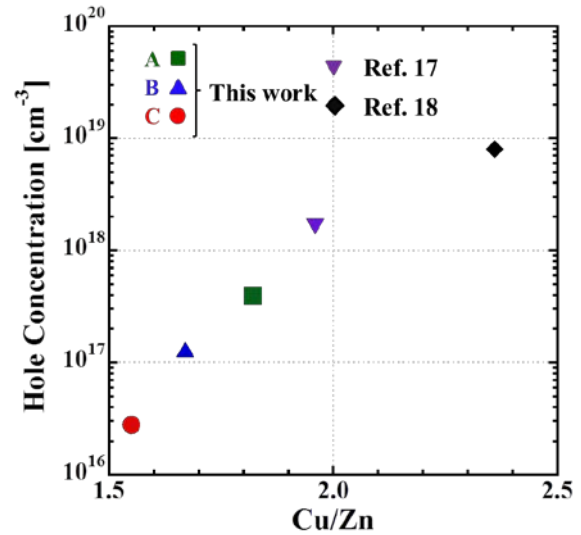

 Fig. 11 活性化エネルギー  $E_a$  のアクセプタ濃度依存.


Fig. 12 本研究結果と文献値の室温ホール濃度の Cu/Zn 比依存.

る<sup>17,18)</sup>。これは  $\text{Cu}_{Zn}$  アンチサイト欠陥が増加したからだと考える。

ここで現在報告されている伝導率温度変化から求めた CZTS 薄膜多結晶の活性化エネルギーと本研究結果を比較する。CZTS 薄膜多結晶の活性化エネルギーは、20-40 meV の範囲にあり、臨界アクセプタ濃度以上の  $N_A = 2.04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と高い補償度  $K = 0.98$  を持つ<sup>12,19)</sup>。臨界アクセプタ濃度  $N_{A,crit} = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と以上になると、アクセプタバンドは価電子帯の頂上と重なり合い、移動度端  $E_V$  が生じ、結果としてフェルミ準位  $E_F$  と  $E_V$  の差が活性化エネルギーとなりより小さくなると考える。この状態では、アクセプタ状態密度は局在化しており、より金属的な性質となる。上記で得られた CZTS の伝導パラメータを用いて、CZTS 単結晶のアクセプタバンドと臨界アク

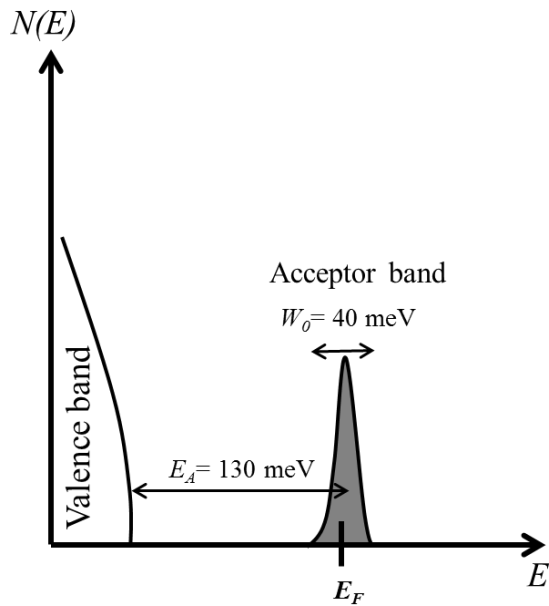
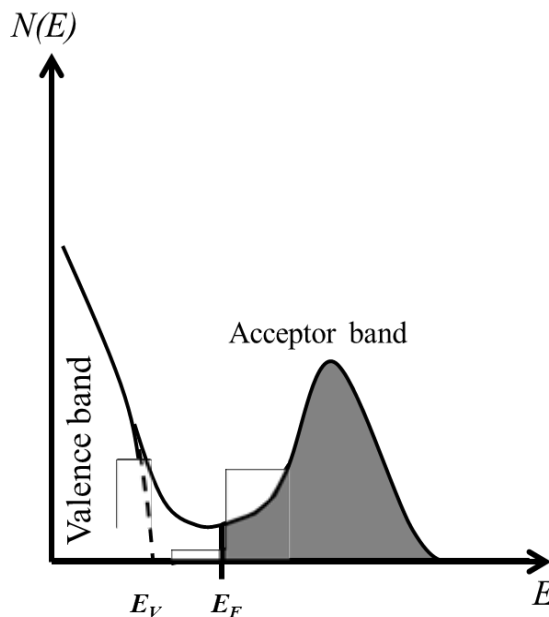
This work ( $K \sim 0.5$ )High acceptor concentration ( $> N_{A, crit}$ )

Fig. 13 CZTS 中のアクセプタ状態密度.

セプタ濃度以上になった場合のバンドイメージを Fig. 13 に示す。アクセプタバンドの準位は、価電子帯の頂上から 132 meV の位置で、バンド幅は 40 meV とした。

#### 4. 結論

本研究は、良質な CZTS 単結晶成長技術を確立し、得られた単結晶を用いて、まだまだ未知の部分が多い CZTS の基礎物性を明らかにすることを目的としている。

CZTS-Sn 擬二元系状態図を作製し、70 mol% の Sn 溶液、成長温度 900°C において THM 法を用いて良質な CZTS 単結晶成長に成功した。CZTS 単結晶中の伝導メカニズムは、二つのファクターを持ち、100 K 以下の低温において欠陥パスによる M-VRH 伝導が支配的であり、100 K 以上においては典型的なバンド伝導が支配的であることを示した。アクセプタバンドの準位は、価電子帯の頂上から 132 meV の位置で、バンド幅は 40 meV とした。本研究で用いた全ての CZTS 単結晶は、 $E_{a0} = 110$  meV 付近に同じアクセプタ準位を持つことが得られ、良質な CZTS 単結晶においても補償度  $K \sim 0.5$  を示し、固有点欠陥を多く持つことを突き止めた。本研究で得られた  $E_A = 132$  meV、 $E_{a0} = 110$  meV、 $K \sim 0.5$  の結果は CZTS 薄膜多結晶を理解するうえで重要なリファレンスになると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、日本学術振興会特別研究員 DC2 の支援により行われた。東京工業大 谷山智康先生、名古屋大 谷口博基先生には Raman 分光測定のご指導と議論をいただきました。三重大 三宅秀人先生、九州大 柿本浩一先生、京都大 野瀬先生には結晶成長に関して議論をいただきました。

#### 参考文献

- 1) P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla: Prog. Photovoltaics, 19, 894, 2011.
- 2) T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi: Adv. Energy Mater. 3, 34, 2013.
- 3) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, Prog. Photovoltaics, 21, 72, 2013.
- 4) I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells 101, 154, 2012.
- 5) S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei: Phys. Rev. B, 81, 245204, 2010.
- 6) S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Phys. Rev. B, 79, 165211, 2009.
- 7) C. Persson: J. Appl. Phys. 107, 053710, 2010.
- 8) I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach: J. Alloys Compd. 368, 135, 2004.
- 9) K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mtzi, and S. Guha: Appl. Phys. Lett., 97, 143508, 2010.
- 10) Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, and P. K. Chu: J. Appl. Phys., 106, 123505, 2009.
- 11) P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha: Thin Solid Films, 517, 2519, 2009.
- 12) V. Kosyak, M. A. Karmarkar, and M. A. Scarpulla: Appl. Phys. Lett., 100, 263903, 2012.
- 13) S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, and M. C. L. Steiner, Phys. Rev. B, 69, 045210, 2004.

- 14) G. L. Pearson, and J. Bardeen: *Phys. Rev.*, 75, 865, 1949.
- 15) T. F. Lee, and T. C. McGill: *J. Appl. Phys.*, 46, 373, 1975.
- 16) O. Gunawan, T. Gokmen, C. W. Warren, J. D. Cohen, T. K. Todorov, D. A. R. Barkhouse, S. Bag, J. Tang, B. Shin, and D. B. Mitzi: *Appl. Phys. Lett.*, 100, 253905, 2012.
- 17) S. W. Shin, S. M. Pawar, C. Y. Park, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, and J. Y. Lee: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 3202, 2011.
- 18) T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, and H. Ogawa: *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 1978, 2005.
- 19) J. P. Leitão, N. M. Santos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, J. C. González, G. M. Ribeiro, and F. M. Matinaga: *Phys. Rev. B*, 84, 024120, 2011.