

四元系化合物  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  単結晶の電気的特性評価 IIElectrical properties of quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal II宮崎大工<sup>1</sup>, 三重大工<sup>2</sup>, 九大応力研<sup>3</sup>, 学振特別研究員<sup>4</sup>○永岡 章<sup>1,4</sup>, 吉野 賢二<sup>1</sup>, 三宅 秀人<sup>2</sup>, 柿本 浩一<sup>3</sup>Miyazaki Univ.<sup>1</sup>, Mie Univ.<sup>2</sup>, Kyushu Univ.<sup>3</sup>, JSPS Research Fellow<sup>4</sup>○Akira Nagaoka<sup>1,4</sup>, Kenji Yoshino<sup>1</sup>, Hideto Miyake<sup>2</sup>, Koichi Kakimoto<sup>3</sup>

E-mail: nc11003@student.miyazaki-u.ac.jp

## 【はじめに】

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (=CZTS, CZTSe)は、In や Ga 等のレアメタルを含まず、且つ構成元素が地球上に豊富にあるため安価、低毒素の材料である。高い光吸収係数と太陽光に整合した禁制帯幅を持つ  $p$  型半導体であることから低コスト太陽電池材料として期待されている。CZTS 系太陽電池は変換効率 11.1%の報告がされている<sup>1)</sup>。一方で、基礎研究である単結晶成長及び単結晶を用いた基礎物性評価はほとんど報告されていない。

我々はこれまでに、基礎物性評価のための良質な CZTS 単結晶成長、基礎評価(XRD、Raman、EDX、Hall 効果測定)について報告した<sup>2-4)</sup>。本講演においては、Hall 効果温度変化測定から得られたホール移動度と伝導率の温度変化測定からキャリアの伝導機構について報告を行う。

## 【実験方法】

単相 CZTS 単結晶は、溶液成長である移動ヒーター法(THM)を用いてサンプルを作製した<sup>5)</sup>。溶媒には構成元素の一つである Sn を用い、CZTS 濃度 90 mol%の Sn 溶液から成長温度 900°C、成長速度 4~5 mm/day の条件で成長させた。直径 10 mm の CZTS 単結晶ウェハーを、厚さ 0.5 mm になるまで鏡面研磨した。測定条件は、Au 電極、磁場 0.55 T、測定温度 20~300 K において測定を行った。Hall effect 測定は、Van der Pauw 法を用いた。

## 【結果・考察】

Figure 1 に CZTS 単結晶の導電率温度変化を示す。伝導率  $\sigma(T)$ は式(1)を用いて解析を行い<sup>6)</sup>、低温 100 K(= $T_M$ )以下において欠陥パスによるホッピング伝導、室温付近においてはバンド伝導が支配的であることを突き止めた。

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

Mott-characteristic 温度  $T_0$  と境界温度  $T_M$  からアクセプタバンド幅  $W=40$  meV 程度と見積もり、バンド伝導から活性化エネルギー  $E_A=130$  meV とした。

## 【引用文献】

- 1) T. K. Todorov *et al.*, Adv. Energy Mater. **3** (2013) 34.
- 2) 永岡章等 第 59 回応用物理学会春季学術講演会 17p-C1-16.
- 3) 永岡章等 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 27p-G5-5.
- 4) A. Nagaoka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 128001.
- 5) A. Nagaoka *et al.*, J. Crystal Growth **341** (2012) 38.
- 6) N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1971)

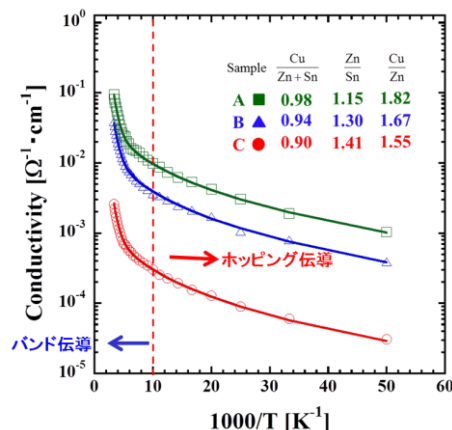


Fig. 1 CZTS 単結晶の導電率温度変化