

移動ヒーター法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$  単結晶成長Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$  single crystal by traveling heater method京大院工<sup>1</sup>, 宮崎大工<sup>2</sup>, 三重大工<sup>3</sup>, 学振特別研究員 PD<sup>4</sup>○永岡 章<sup>1,4</sup>, 吉野 賢二<sup>2</sup>, 三宅 秀人<sup>3</sup>, 野瀬 嘉太郎<sup>1</sup>Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Miyazaki Univ.<sup>2</sup>, Mie Univ.<sup>3</sup>, JSPS Research Fellow<sup>4</sup>○Akira Nagaoka<sup>1,4</sup>, Kenji Yoshino<sup>2</sup>, Hideto Miyake<sup>3</sup>, Yoshitaro Nose<sup>1</sup>

E-mail: nagaoka.akira.34x@st.kyoto-u.ac.jp

## 【はじめに】

レアメタルを使用しない  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe)は、現在高い変換効率を達成している  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS)の代替材料として期待されている。CZTS系太陽電池は現在 12.6%の変換効率を達成しているが CIGS 太陽電池の 20%以上の変換効率と比較するとその効率は低く、更なる研究が必要である<sup>1)</sup>。現在、薄膜多結晶を用いた CZTS 系太陽電池デバイスへの応用研究は活発に報告されている一方で、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、これまでに基礎研究である CZTS、CZTSe 単結晶技術を確立し、単結晶を用いて電気伝導メカニズムおよび光生成キャリアの緩和、局在ダイナミクスを中心とした報告を行ってきた<sup>2-9)</sup>。CZTS 系太陽電池において現在高い変換効率を達成している組成は混晶である CZTSSe であり、CZTS と CZTSe 単結晶から得られた知見と比較しながら物性評価を行うために CZTSSe 単結晶成長は必要不可欠である。本発表では、最適な成長条件を得るために CZTSSe-Sn の擬二元系状態図を作製し、溶液成長である移動ヒーター法 (THM)を用いて CZTSSe 単結晶成長を行った。

## 【実験方法】

CZTSSe-Sn 擬二元系状態図は、示差熱分析(DTA)と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)、電子プローブマイクロ分析 (EPMA) により解析を行った。

## 【結果・考察】

CZTS、CZTSe、CZTSSe(S/Se=5/5)-Sn 擬二元系状態図を Fig. 1 に示す。CZTSSe 溶質が 60 mol%以下の Sn 溶液においては CZTSSe 相と二液相もしくは  $\text{SnS}_x$  相に相分離するため単結晶成長が不可であることが得られた。60 mol%以上においては単純に CZTSSe が Sn 溶液に溶解 (CZTSSe+液相)のためこの領域において単結晶成長可能であることを突き止めた。得られた CZTSSe 単結晶の評価については当日発表する。

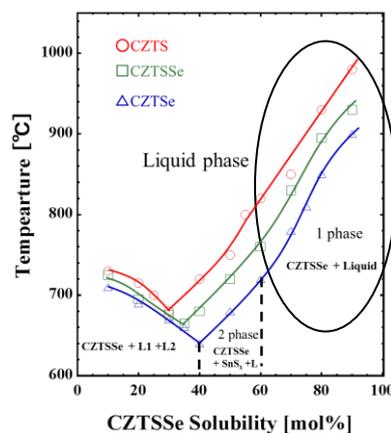


Fig. 1 CZTSSe-Sn 擬二元系状態図

## 【引用文献】

- 1) W. Wang *et al.*, *Adv. Energy Mater.* DOI:10.1002/aenm.201301465 (2013).
- 2) 永岡章, 吉野賢二, 三宅秀人 第 59 回応用物理学会春季学術講演会 17p-C1-16.
- 3) 永岡章, 吉野賢二, 三宅秀人 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-H8-23.
- 4) 永岡章, 吉野賢二, 三宅秀人 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 27p-G5-5.
- 5) 永岡章, 吉野賢二, 三宅秀人, 柿本浩一 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 17p-D6-4.
- 6) A. Nagaoka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 112107.
- 7) A. Nagaoka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 152101.
- 8) L. Q. Phuong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 191902.
- 9) L. Q. Phuong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 081907.