# SnS バルク結晶への Sb ドーピング

## **Doping of Sb into SnS bulk crystals**

## 京大院工<sup>1</sup>, 宮大工<sup>2</sup><sup>O</sup>(B)大澤 育巳<sup>1</sup>, (M2)石谷 康平<sup>1</sup>, 野瀬 嘉太郎<sup>1</sup>, 永岡 章<sup>2</sup>, 西岡 賢祐<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>Univ. Miyazaki, Ikumi Osawa<sup>1</sup>, Kohei Ishigai<sup>1</sup>, Yoshitaro Nose<sup>1</sup>, Akira Nagaoka<sup>2</sup>,

### Kensuke Nishioka<sup>2</sup>

### E-mail: osawa.ikumi.63x@st.kyoto-u.ac.jp

**はじめに** 太陽電池への応用が期待される SnS は Sn の空孔がアクセプタとしてはたらき, p 型伝 導を示すことが知られている.これまで,CdS などとのヘテロ接合を用いたセルが報告されてい るが,近年,ホモ pn 接合の形成を目指して n 型ドーピングの試みが報告されている.例えば,ド ーパントに Clを用いて n 型 SnS バルク結晶を作製し, p 型薄膜と組み合わせることでホモ接合が 実現され,1.4%の変換効率が報告されている<sup>1)</sup>.一方で,Sn 空孔による電荷補償を考えた場合, カチオンドーピングは有効な方法であると考えられるものの,高いキャリア濃度は実現されてい ない.そこで本研究では Sbをドーパントとして選択し,独自の方法でバルク結晶を作製すること で n 型伝導化,さらにはキャリア濃度の制御を試みた.

我々のグループではこれまで,液相との共存体(二相平衡試料)からの蒸留単離を利用した IV 族カルコゲナイドのバルク・薄膜作製を報告してきた<sup>2-4)</sup>. そこで,共存する液相に Sb-Sn 合金を 利用すれば, Sn の化学ポテンシャルを高く保つことで Sn 空孔の形成を抑制しつつ, Sb の化学ポ テンシャルを高く保つことで効率的なドーピングが可能であると考えた.

**実験方法** まず,蒸発源である二相平衡試料の作製を行った.出発材料として純錫,純アンチモン,純硫黄を用い,これらを石英アンプル中に真空封入 (~10<sup>2</sup> Pa) した.このとき,種々の Sb/Sn 組成比の試料を準備した.次に,アンプルを 800 ℃で等温保持したのち急冷することで SnS, Sn, Sb, (SnSb) が共存する試料を得た.次にこれを蒸発源として,再度石英アンプルに真空封入し,蒸留とブリッジマン法を組み合わせた気相成長を行うことでバルク結晶作製を試みた.作製した試料 に対しては,組織観察や電気的特性の評価を行った.

**実験結果・考察** 結晶成長の結果, Sb の仕込み組成が 0-15 mol% の範囲で単相の SnS 結晶が得られた. 19mol%の際は Sb の析出 が確認された. Figure 1(a)に得られた結晶の抵抗率を Sb の仕込 み組成に対して示す. 7-15 mol%の範囲では n 型伝導が確認され, Sb 組成が高いほど抵抗率が低いことがわかる. これは, Sb が 両性元素であるために高い組成では硫黄を置換することで電荷 補償するためであると考えている. 一方, 0-4 mol%の場合は p 型伝導であった. したがって,適切なキャリア濃度を有する n 型 SnS を得るためには Sb 組成を精密に制御する必要があることがわかった. さらに,抵抗率は結晶成長開始温度に敏感であ ることもわかった. Figure 1(b) には仕込み組成 11 mol%の場合 の抵抗率を成長温度に対して示しているが,温度が数 10 °C 変 わるだけで 10<sup>1</sup>-10<sup>4</sup> Ωcm 変化する. 当日は,キャリア濃度やゼ -ベック係数などの詳細についても報告する.

謝辞 本研究は科研費 20H02495, 20H00302 により助成を受けた.

1) Kawanishi et al., Sol. RRL 5, 2000708 (2021). 2) 野瀬他, 特願 2020-530205, PCT/JP2019/027172. 3) 石谷他, 第 81 回応用物理学会秋季 講演会 10a-Z29-5 (2020). 4) 石谷他, 第 82 回応用物理学会秋季講演会 11a-N302-1 (2021).



Figure 1. Resistivity of SnS crystals as a function of (a) Sb composition and (b) growth temperature.