Crystal growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ compound semiconductors $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ 系多元化合物半導体の結晶作製と評価

Tomohiko ICHIKAWA, Takashi MAEDA, Hiroaki MATSUSHITA and Akinori KATSUI
Department of Material Science and Technology, School of High-Technology for Human Welfare,
Tokai University,

317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410-0321, JAPAN

Tel: 81-559-68-1211(ext.4406), FAX: 81-559-68-1155

(Received 15, November 1999 Accepted 2, March 2000)

We have investigated the synthesis of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ quaternary compounds (II=Zn, Cd; IV=Ge, Sn). The single phases were obtained, and melting points and crystal structures of the phases were determined using the differential thermal analysis and X-ray diffraction. Among these compounds, bulk crystals of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ were grown by the horizontal gradient freezing method. Optical band gaps of both $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ were determined by optical absorption measurements to be 1.38 eV.

Keywords: compound semiconductor, melting point, single phase, crystal growth, band gap

I. INTRODUCTION

環境を考慮したクリーンエネルギーや化石エネルギーに代わる新エネルギーの研究・開発が求められている中、太陽電池の利用が大いに注目されている。材料としては結晶シリコンが主として用いられている。しかし、結晶シリコン太陽電池は、太陽電池用のシリコンウェーハ原料の不足が深刻化しており、低価格化、大面積・量産化に向く薄膜太陽電池の出現が望まれている。最近では、 CuInSe_2 など Cu 系多元化合物半導体が次世代薄膜型太陽電池用材料として注目され、盛んに研究が行われている。Cu 系多元化合物半導体は様々な組み合わせが考えられるが、¹ これまで我々は Cu-III-IV- Se_4 、 $\text{Cu}_2\text{-II-IV-Se}_4$ など主に VI 族がセレンの化合物についての研究を行ってきた。^{2,3} 本研究では $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ の VI 族を硫黄とするとともに、その中から現在太陽電池材料として研究されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ^{4,6} を始めとする $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ 系の 4 つの化合物を取り上げた。本研究では、熱分析により融点を調べ、横型 gradient freezing 法 (GF 法) によりバルク結晶を作製し、評価した。

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

まず、示差熱分析 (DTA) により $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ および $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ それぞれの融点を決定した。次に合成物について、粉末 X 線回折測定 (XRD) より相を同定し、結晶系の決定、面指数付け、格子定数の算出を行った。

以上の結果を基に、温度分布移動型炉を用いた横型 gradient freezing 法 (GF 法) によるバルク結晶成長を行った。なお、出発原料としてそれぞれ $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ は CuS (3N, Powder)、ZnS (5N, Chunk)、GeS (5N, Chunk)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は CuS、ZnS、SnS (3N, Grains)、 $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ は CuS、CdS (5N, Powder)、GeS、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ は CuS、CdS、SnS の 2 元化合物を用いた。これらの原料を 10^{-5} Torr 程度で石英アンブレに真空封入した。成長結晶

は EPMA による組成分析で結晶内の組成の均一性や仕込み組成からのずれを調べた。また得られた結晶において、電気的・光学的測定を行った。pn 判定をホットプローブ法により行い、電気抵抗率は直径 10mm 程度、厚さ 1mm 程度の円柱形の試片を用いて Van der Pauw 法により測定した。また、3mm 角程度、厚さ 30~50 μm の試片を用いて光吸収測定を行い、 $(\alpha h\nu)^2$ と光子エネルギーとの関係からバンドギャップ値を求めた。

III. RESULTS

$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ および $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ における DTA 曲線を FIG. 1 に示し、矢印で示したオンセット点から決定した融点を Table 1 に示す。また DTA 測定後、得られた合成物の XRD 測定より得られた構造学的特性も Table 1 にまとめて示す。Table 1 に示された格子定数は 4 化合物とも、括弧内に示した Nitsche らによりヨウ素輸送法で成長された $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ 結晶で得られた値⁷ と、ほぼ一致した。

GF 法での結晶成長の結果、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ は 5mm 角程度以上の物性評価が十分に可能な大きさの単結晶が得られた。これらの結晶内での組成のばらつきは、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ では観測されなかったが、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ において仕込み値より Zn が少なく、代わりに Cu が多い結果が得られた。

これらの結晶の電気的・光学的測定の結果を Table 2 にまとめて示す。Table 2 に示したように室温での電気抵抗率は $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は $6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ は $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、またホットプローブ法からいずれの結晶も p 形伝導を示した。Figure 2 は光吸収測定結果を示し、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ についての $(\alpha h\nu)^2$ を光子エネルギーに対してプロットしたものである。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ のバンドギャップ値は、Fig. 2 から明らかのように、両方とも 1.38eV であった。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の抵抗率、およびバンドギャップ値はそれぞれ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、1.45eV である

Table 1.Melting point,crystal structure lattice constants of Cu₂-II-IV-S₄.

Compounds	Melting point(°C)	Crystal structure	Lattice constants		
			a(Å)	b(Å)	c(Å)
Cu ₂ ZnGeS ₄	1120	Orthorhombic	7.57(7.47)	6.47(6.45)	6.13(6.12)
Cu ₂ ZnSnS ₄	990	Tetragonal	5.43(5.43)	-	10.8(10.83)
Cu ₂ CdGeS ₄	1020	Orthorhombic	7.70(7.72)	6.55(6.57)	6.28(6.29)
Cu ₂ CdSnS ₄	926	Tetragonal	5.59(5.58)	-	10.8 (10.82)

FIG. 1.DTA curves of Cu₂-II-IV-S₄ compounds in the heating processes. (A) Cu₂ZnGeS₄, (B) Cu₂ZnSnS₄, (C) Cu₂CdGeS₄ and (D) Cu₂CdSnS₄.

FIG. 2.Absorption coefficients α^2 as a function of photon energy.

ことが報告されている。^{5,6} これらの報告結果と比較すると抵抗率は高く、バンドギャップは低い値が求められた。しかし、Cu₂ZnSnS₄はCdより軽い元素Znを用いていることからバンドギャップはCu₂CdSnS₄より高くなるはずである。これは結晶内でのZnが少ないためであると考えられる。

IV. SUMMARY

- (1) Cu₂-II-IV-S₄ (II=Zn, Cd, IV=Ge, Sn)について測定するとともに、それらの結晶構造、格子定数を求めた。
- (2) Cu₂ZnSnS₄、Cu₂CdSnS₄についてGF法により単結晶を成長できた。
- (3) 光吸収係数スペクトル測定から Cu₂ZnSnS₄、Cu₂CdSnS₄が1.38eVのバンドギャップを持つことが分かった。

Table 2.Electrical and optical properties of Cu₂-II-IV-S₄.

Compounds	Conduction type	Electrical resistivity (Ω·cm)	Band gap (eV)
Cu ₂ ZnSnS ₄	p	6 × 10 ²	1.38
Cu ₂ CdSnS ₄	p	5 × 10 ¹	1.38

REFERENCES

¹ R.Pamplin: J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 675.
² T. Maeda, K. Shimizu, S. Ai, H. Matsushita and A. Katsui: J. Adv. Science, 10 (1998) 194.
³ H. Yasuda, E. Sekiya, T. Maeda, H. Matsushita and A. Katsui: J. Adv. Science, 11 (1999) 42.
⁴ K. Ito and N. Nakazawa: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1998) 2094.
⁵ N. Nakayama and K. Ito: Appl. Surf. Science, 92 (1996) 171.
⁶ H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi and T. Yokota: Solar Energy Materials and Solar Cells, 49 (1997) 407.
⁷ R. Nitsche, D. F. Sargent and P. Wild: J. Cryst. Growth, 1 (1967) 52.

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium