異種ナノ粒子の混合溶液を用いた $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ 混晶薄膜の作製Ⅱ

Fabrication of $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ film using mixed dispersion of two nanoparticles Ⅱ

名工大院　(M1)松本 小次郎, 高瀬 友悠, 濱中 泰

Nagoya Inst. Tech., Kojiro Matsumoto, Tomohiro Takase, Yasushi Hamanaka

E-mail: 29412076@stn.nitech.ac.jp

Cu_2ZnSnS_4(CZTS)の Sn を Ge で置換した Cu_2ZnGeS_4(CZGS)のバンドギャップは約 2.0 eV であり、CZTS の 1.5 eV よりも広い。したがって、CZTS の Sn の一部を Ge で置換して CZGS と CZTS の混晶[$Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ (CZTGS)]を形成すると、混晶比 x によってバンドギャップを制御することが可能である[1]。

前回、我々は CZTS/CZGS ナノ粒子混合溶液をガラス基板にスピンコートして焼結し、CZTGS 薄膜の作製を試みた。しかし得られた薄膜中に CZTGS は確認できず金属酸化物が形成されていた[2]。今回は、N_2 ガスを吹き込んで脱気したヘキサンにナノ粒子を分散させ酸化物の抑制を試みた。ナノ粒子の混合溶液をガラス基板にスピンコートし、N_2 ガスを流量 0.6L/min で流しながら横型電気炉で 450℃で 1 時間焼結した。ナノ粒子のサイズは 3~5 nm 程度である[3]。

CZTS:CZGS=3:1 の混合溶液を使って作製した薄膜の XRD パターンとラマンスペクトルを Fig.1(a), (b)に示す。また同じ方法で作製した CZTS 薄膜と CZGS 薄膜のデータも示す。脱気しないヘキサンを使った場合には CZTGS の回折ピークは見られず、SnO_2 と ZnO の回折ピークが観測された。一方、脱気したヘキサンを使った場合 CZTS と CZGS の 3 本の強い回折線の中間の回折角に単一のピークが現れた。これは CZTGS 薄膜が形成されたことを示している。混晶薄膜のラマンスペクトルには A1 モード(348 cm^{-1}) と考えられるピークが CZTS と CZGS の A1 モードのラマンバンドの中間に現れた。酸化物の形成をさらに抑制するため、溶媒の脱気に加えて焼結中の窒素の流量を増やして薄膜作製を試みる。

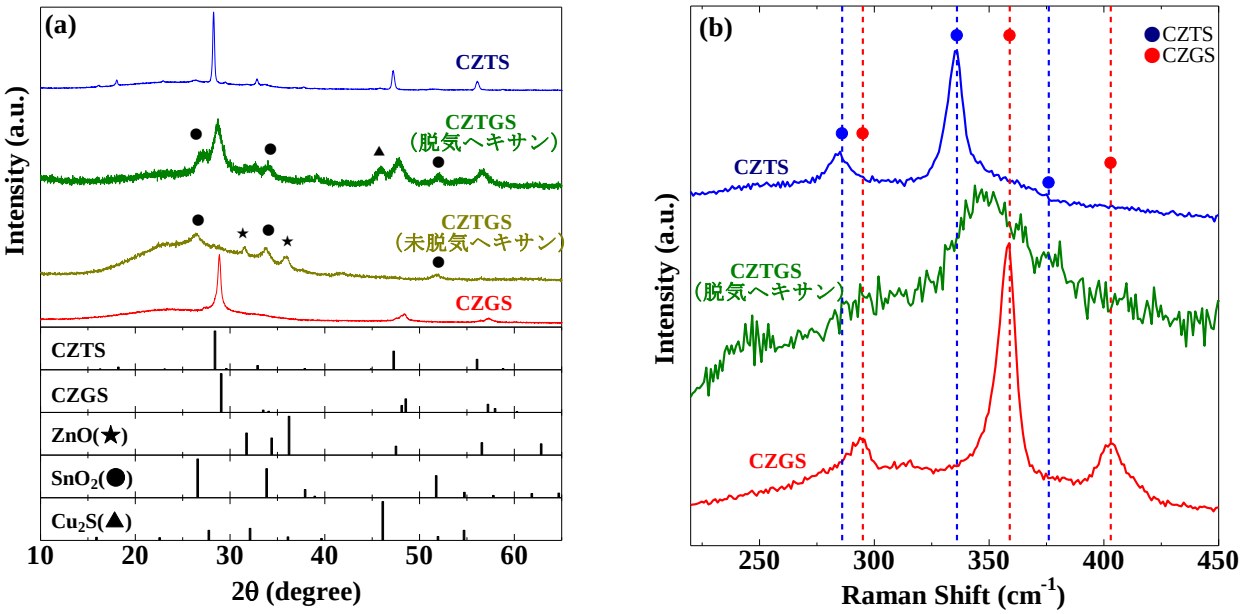

Fig.1 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ thin films.

[1] G. Chen *et al., J. Alloys Compd.* 718, 236 (2017).

[2] 松本 他, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 18p-P13-3.

[3] Y.Hamanaka *et al., J. Nanoparticle. Res*. 19, 9 (2017).