異種ナノ粒子の混合溶液を用いた Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ 混晶薄膜の作製 Fabrication of Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ films from colloidal dispersions of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnGeS₄ Nanoparticles 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 2.2 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[$Cu_2Zn(Sn_1-xGe_x)S_4(CZTGS)$]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、我々は液相法による CZGS ナノ粒子の合成について報告した[2]。今回は CZGS ナノ粒子と CZTS ナノ粒子を用いて CZTGS 薄膜の作製を試みた。それぞれのナノ粒子をヘキサンに分散させた後に適当な比 で混合した。混合溶液をガラス基板にスピンコートし、N₂ガスを流しながら 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]。EDX で測定したところ、混合比が CZTS : CZGS = 3:1, 1:1, 1:3 の CZTGS 薄膜の組成はそれぞれ x = Ge/(Sn+Ge) = 0.23, 0.47, 0.71 であり、混合比に近い値であった。

CZTGS 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。CZTS(x=0)と CZGS(x=1)のデー タも示す。どの試料についても XRD パターンには代表的な 3 つの回折線が見られる。28~29°付近の最も 強い回折ピークは CZGS の混合量が増えると高角度側にシフトし、CZGS の回折角に近づく。ピークには 分裂が見られない。ラマンスペクトルには A1 モード(330~360cm⁻¹)の振動数に変化が観測された。CZTGS の A1 モードのピークは CZTS と CZGS のピークの間に現れ、CZGS の混合量が増加すると振動数は CZGS のピークに近づいた。これらの結果より混晶が得られたと考えられる。今後は CZTGS 薄膜の光学特性につ いての評価を進める予定である。



Fig.1 (a)XRD patterns and (b)Raman spectra of Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ thin films.

[1] D. B. Khadka et al., J. Phys. Chem. C119, 1706 (2015).

[2] 松本 他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 6p-PA5-8.

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