

## 溶液塗布法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製

### Preparation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ thin film by sol-gel sulfurization method

山本 恭平, 田中 久仁彦

Nagaoka University of Technology

E-mail: tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

#### 1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)薄膜太陽電池は安価かつ豊富に存在する元素で構成されており近年関心が高まっている。また、CTSのSnの一部をGeで置換した半導体である  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS)はその添加量  $x$  によってバンドギャップを 0.86 から 1.53 eV まで増加できることが報告されている。<sup>1)</sup> CTGSは、光吸収係数が  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  と大きく太陽電池に適しているものの、大量生産に適した溶液塗布によるCTGSの作製はいまだ報告されていない。そこで、本研究では溶液塗布法の一つであるゾルゲル硫化法によるCTGS薄膜作製法の検討を行った。

#### 2. 実験方法

Cu, Sn, Ge 溶液は、2-メトキシエタノールを溶媒とした酢酸銅(一水和物)および第二塩化錫(五水和物)の溶液と、純水を溶媒とした酸化ゲルマニウムの溶液を混合して作製した。スピコート法による原料溶液の塗布並びに乾燥を繰り返しプリカーサを作製した後、硫化水素を含む雰囲気下で加熱処理することで硫化を行った。硫化は硫黄の吸収、CTGS成長のために二段階で行った。最初の硫化は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 60 min,  $200^\circ\text{C}$ 、二度目の硫化は  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ , 5 min,  $400\sim 600^\circ\text{C}$  とした。作製したサンプルはXRD, EDX, EPMAにより評価した。

#### 3. 結果および考察

Figure 1 に作製したサンプルのXRDパターンを示す。全てのサンプルでCTS(200)からCGS(200)に向けてピークがシフトしていた。 $400^\circ\text{C}$  ではCuSのピークが観測され、 $500^\circ\text{C}$  ではCGS(200)ならびにCTS(200)からCGS(200)側に少しシフトした二つの分離したピークが観測された。 $600^\circ\text{C}$  で硫化したサンプルではCuSのピークは観測されず、ピークの分離もなかった。また、 $0.4^\circ$ ピークがシフトしていた。 $600^\circ\text{C}$  ではCTSとCGSピークの間で観測されたことからCTGSができたと推測している。また、このシフト量から、文献2との比較の結果  $x=0.5$  であると考えている。<sup>2)</sup>

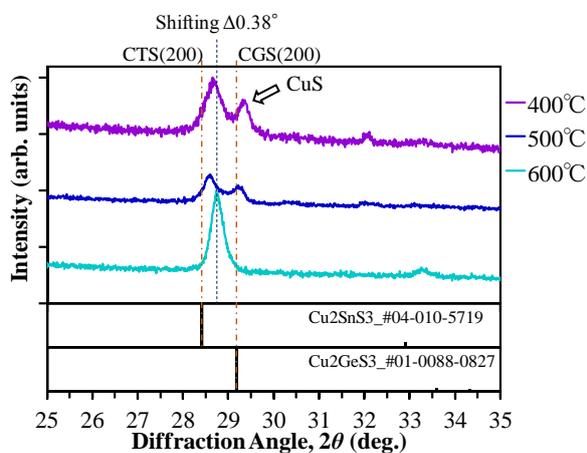


Fig. 1 XRD pattern.

#### 参考文献

- 1) H. Araki, M. Yamano, G. Nishida, A. Takeuchi, N. Aihara, K. Tanaka, Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ , Phys. Status Solidi C **14** (2017) 1600199.
- 2) R. Fujita, N. Saito, K. Kosugi, K. Tanaka, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  bulk single crystals by chemical vapor transport with iodine, Journal of Crystal Growth **498** (2018) 258–262.