

低融点金属溶媒を利用した (Ge,Sn)S の作製

Synthesis of (Ge,Sn)S crystals using low melting point metal flux

京大院工, °(M2)市川 智士, 勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎

Kyoto Univ., °Satoshi Ichikawa, Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose

E-mail: ichikawa.satoshi.86r@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに p 型半導体 SnS は約 1.3 eV のバンドギャップを有し, 可視光領域における光吸収係数が約 10^5 cm^{-1} であることから高効率の薄膜太陽電池材料として期待される. しかし, Schockley-Queisser 限界を考えると, 約 1.8 eV のバンドギャップを有する GeS との混晶 (Ge,Sn)S を作製し, ワイドギャップ化することが望ましい. GeS-SnS 擬二元系状態図によると, 500 °C 以下の温度では全率で混晶を形成するが, これ以上の温度では相分離する. 加えて, (Ge,Sn)S は Sn と熱力学的に平衡しない. このため, SnS の作製で報告されているような Sn 液相をフラックスとする結晶成長では組成が均一な (Ge,Sn)S パルク結晶を作製することは困難であり, 現状ナノ粒子しか得られていない.^[1] これに対して本研究では, 第四の元素を“反応場”として用いることで 500 °C 以下の温度での結晶成長を試み, (Ge,Sn)S 混晶を得ることを目的とした.

実験方法・結果 種々の低融点金属を含む相平衡関係を実験的に検討したところ, 添加する第四元素として融点が 271 °C の Bi が有望であることが分かった. そこで, 純ゲルマニウム, 純錫, 純硫黄および純ビスマス所定の組成となるように秤量し, 真空封管中で 500 °C の熱処理を行い, Ge-Sn-S-Bi 平衡試料を作製した. この試料に対し, SEM-EDS による表面観察, 組成分析と XRD 測定による相同定を行ったところ, Figure 1 に示すように (Ge,Sn)S 混晶, Bi および Ge を確認した. 全体の組成から考えると, Ge は冷却時に析出したものであり, 500 °C においては, この試料は混晶と液相の二相平衡状態であると考えられる. 我々の研究室では液相から SnS を蒸留単離するプロセスを^[2]を開発しており, 上述の試料はこれを応用できる前駆体であると考えられる. そこで, この試料を再度石英アンブルに真空封入し, (Ge,Sn)S と Bi, Ge との蒸気圧差を利用した蒸留単離実験を行った. その結果 Figure 2(a) に示すように異相の存在しない (Ge,Sn)S が得られた. さらに, 蒸留後の残留物には, 硫黄はほとんど含まれておらず, 液相と (Ge,Sn)S が蒸留によって完全に分離されたことが分かった. Table 1 に示すように単離した混晶には Bi は含まれておらず, 本研究のプロセスによって (Ge,Sn)S が得られることを実証した.

謝辞 本研究は科研費 20H02495 により助成を受けた.

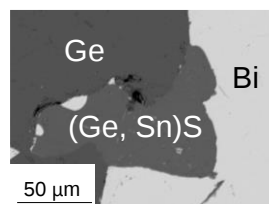


Figure 1. SEM image of Ge-Sn-S-Bi sample at 500 °C.

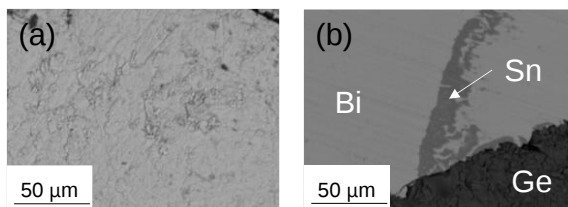


Figure 2. SEM images of (a) isolated crystal and (b) residues.

Table 1. Composition of crystal shown in Fig. 2(a).

Composition / mol%			
Ge	Sn	S	Bi
22.4±3.5	27.4±0.7	50.2±3.5	N.D.

[1] H. Y. Im et al., *RSC Adv.*, **4**, 15695 (2014). [2] 野瀬, 武村, 勝部, 特願 2018-130688.