

Cu 組成を減少させた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ナノ粒子の合成と光学特性Synthesis of Cu-poor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles and their optical properties名工大¹, 室蘭工大² ○小柳津 航¹, 川瀬正成¹, 濱中 泰¹, 葛谷俊博²Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.² ○W. Oyaizu¹, M. Kawase¹, Y. Hamanka¹ and T. Kuzuya²

E-mail: cju15026@stn.nitech.ac.jp

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は CuInS_2 (CIS) などのカルコパイライト半導体と類似する結晶構造を持ち次世代太陽電池材料として注目されている物質である。CIS のナノ粒子は高い発光量子効率を示すことが知られており、その発光波長は Cu 組成を減少させるとブルーシフトするとの報告がある[1]。また発光量子効率も Cu 組成に依存して変化する。我々は CZTS ナノ粒子の発光材料としての可能性を検討するために、Cu 組成を系統的に変化させた CZTS ナノ粒子を合成し光学特性を調査した。

CZTS ナノ粒子は有機溶媒中に生成した金属錯体に硫黄を添加し、加熱して作製した[2]。このとき原料試薬中の Cu+Zn+Sn を一定に保ち、 $\text{Zn}=\text{Sn}$ として $R_{\text{Cu}}=\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})=1/2\sim 1/16$ の 7 種類の試料(S1~S7)を合成した。生成物の構造評価のために XRD、EDX、ラマンスペクトルを測定した。各試料の XRD パターンとラマンスペクトルには大きな差は見られなかった。一部の試料には副生成物として SnS が含まれていた。図 1 に EDX によって測定した各試料の金属元素に関する元素組成を示す。これより R_{Cu} の値を 0.52~0.18 の範囲で系統的に変化させた CZTS ナノ粒子が得られた。Cu の含有量が減少するとともに Zn の含有量が増加しているが、Sn の含有量には大きな変化はない。XRD の回折線幅より結晶子サイズは 7~10nm 程度と見積もられた。

図 2 に一部の試料の PL スペクトルを示す。図中の数値は R_{Cu} , R_{Zn} の値である。検出器の感度が低下する 1.1eV より低エネルギー側のスペクトルは測定できなかった。そのため、試料 S1 と S3 の発光ピークエネルギーは不明であるが、どの試料でも欠陥に起因すると考えられるブロードなスペクトルが観測された。Cu 組成が $R_{\text{Cu}}=0.35$ ($R_{\text{Zn}}=0.40$) まで減少するとともにスペクトルはブルーシフトしている。この傾向は CIS ナノ粒子で見られる特徴と一致している。1.1eV より低エネルギー側も含めた全試料の PL スペクトルを測定し、組成の変化に伴う発光特性の変化について議論する予定である。

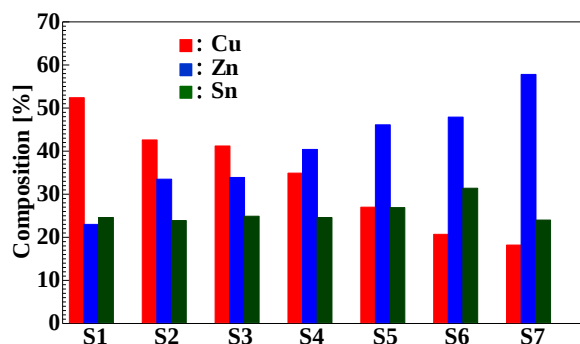


Fig.1 Chemical compositions of nanoparticles.

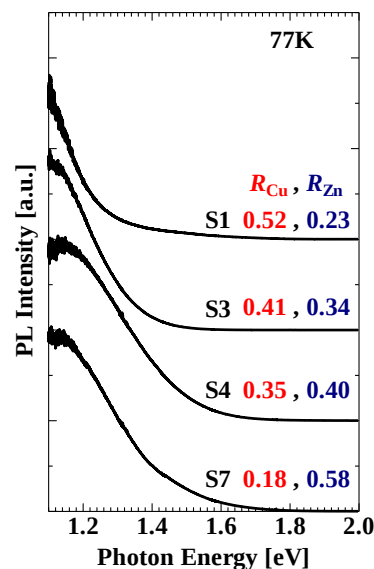


Fig.2 PL spectra.

[1] M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura and H. Maeda, *J. Chem. Phys.* 129, 134709 (2008).[2] T. Kameyama, T. Osaki, K. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata and T. Torimoto, *J. Mater. Chem.* 20, 5319 (2010).