

ラマン分光法を用いた ZnSnP_2 における規則-不規則変態挙動の調査

Investigation of the order-disorder transition in ZnSnP_2 using Raman spectroscopy

○中塚 滋¹、岩田 晃樹¹、野瀬 嘉太郎¹、原田 隆史²、池田 茂²、白井 泰治¹ (1. 京大院工、2. 阪大太陽エネ研)

○Shigeru Nakatsuka¹, Koki Iwata¹, Yoshitaro Nose¹, Takashi Harada², Shigeru Ikeda², Yasuharu Shirai¹

(1. Kyoto Univ., 2. Osaka Univ.) E-mail: nakatsuka.shigeru.25c@st.kyoto-u.ac.jp

背景 安価で安全な元素で構成される II-IV-V₂ 族カルコパイライト型化合物 ZnSnP_2 は 1.6 eV 程度の直接遷移型バンドギャップを有し^[1]、光吸収係数が可視光領域において 10^5 cm^{-1} 程度^[2]であることから新たな薄膜太陽電池材料として期待される。図 1 に示すように、カルコパイライト型 ZnSnP_2 は P 原子が形成する fcc 副格子の四面体孔位置を Zn および Sn が規則的に占有する構造を取る。一方、 ZnSnP_2 は Zn および Sn が不規則に配列した閃亜鉛鉱型構造を取り得ることが報告されており、そのバンドギャップは 1.25 eV である。^[3] この場合、Zn と Sn が構成する副格子に着目すると、上記の相変態は Cu-Au 系合金に代表される規則-不規則変態と見なすことができる。我々の研究グループでは、フラックス法による ZnSnP_2 結晶作製時の冷却速度を変化させることで Zn および Sn のサイト占有率を連続的に操作し、バンドギャップを 1.38-1.61 eV の範囲で制御できることを明らかにしている^[4]。これまでの研究では、粉末試料の XRD プロファイルにおける超格子反射と基本格子反射のピーク面積比を理論値と比較することでサイト占有率の指標である長範囲規則度の評価を行ってきた。本研究では、ラマン分光法による規則度評価の検討した。この評価手法が確立できれば、薄膜試料にも適用可能であるという利点がある。

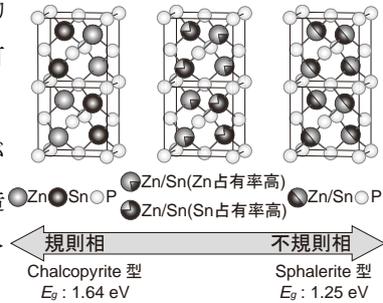


図 1. ZnSnP_2 の規則-不規則変態に伴う結晶構造変化。

実験方法 亜鉛、すずおよび赤リンをモル比で 2.7:92:5.3 となるよう秤量し、石英管内に真空封入した。結晶成長にはフラックス法を用い、約 700 °C で液相にした後、種々の冷却速度で ZnSnP_2 結晶を作製した。得られた結晶は乳棒、乳鉢を用いて粉末化し、励起波長 532 nm の単色レーザーを用いてラマン分光測定を実施した。

実験結果・考察 図 2 に種々の冷却速度で作製した ZnSnP_2 結晶のラマンスペクトルを示す。350 cm^{-1} 付近のピーク強度は冷却速度に依らずほぼ一定であるのに対し、300 cm^{-1} 付近のピークは冷却速度の増加に伴いピーク強度が減少することが確認された。次に、300 と 350 cm^{-1} 付近のピーク強度比を Q と定義し、XRD プロファイルより評価した長範囲規則度 S ^[4] との相関を調査した。長範囲規則度 S は c_j^i を i 原子が j 原子位置を占める割合として式 (1) で定義される。 $S=1$ および 0 の場合はそれぞれカルコパイライト型構造、閃亜鉛鉱型構造に対応する。

$$S = c_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - c_{\text{Sn}}^{\text{Zn}} = c_{\text{Sn}}^{\text{Sn}} - c_{\text{Zn}}^{\text{Sn}}. \quad (1)$$

図 3 にラマンピーク強度比 Q と長範囲規則度 S の関係を示すように、 S と Q の間に正の相関があることが分かる。このことからラマンピーク強度比 Q を新たな指標とすることで長範囲規則度の評価が可能であることが示唆された。講演では、振動モードについて解析を行った結果についても併せて報告する。

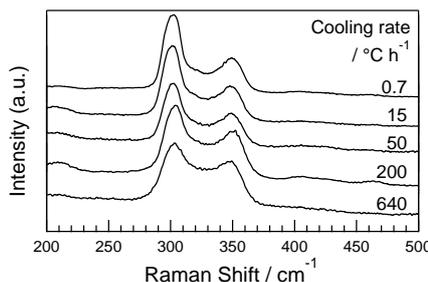


図 2. 種々の冷却速度により作製した ZnSnP_2 結晶のラマンスペクトル。

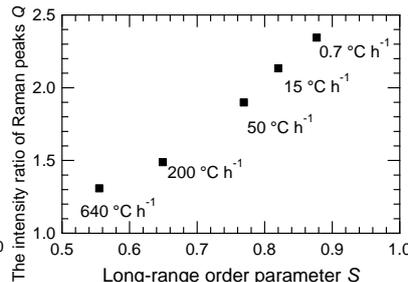


図 3. 種々の冷却速度により作製した ZnSnP_2 結晶におけるラマンピーク強度比 Q と長範囲規則度 S の関係。

参考文献 [1] J. L. Shay et al., *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, (1975). [2] H. Y. Shin et al. *Mater. Lett.*, **8**, 464 (1987). [3] M. A. Ryan et al., *J. Mater. Res.*, **2**, 528 (1987). [4] 中塚 滋 他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-2M-7 (2015).