Cu_2ZnSnS_4 バルク多結晶の作製と評価

Synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 bulk polycrystalline

○竹内麻希子，大石耕一郎，青柳成俊，西田元記，清水渉，中村謙太，片桐裕則，山﨑誠
（国立高専機構・長岡工業高等専門学校）

○Akiko Takeuchi, Koichiro Oishi, Naritoshi Aoyagi, Genki Nishida, Wataru Shimizu,
Kenta Nakamura, Hironori Katagiri and Makoto Yamazaki
National Institute of Technology, Nagaoka College
E-mail: akiko-t@nagaoka-ct.ac.jp

Cu_2ZnSnS_4 は太陽電池材料として最適な 1.5 eV 程度の禁制帯幅を持っており，正方晶系の類似化合物である。本報告では，溶融法および無加圧真空焼結，放電プラズマ焼結により Cu_2ZnSnS_4 バルク多結晶を作製し，SEM-EDS・粉末 X 線回折・リートベルト法・ラマン分光法などを用いて結晶の評価を行った。

無加圧真空焼結および放電プラズマ焼結の原料には，Cu-Zn-Sn 合金と S（6 N）を溶融して作製した Cu_2ZnSnS_4 の粉末を用いた。Cu-Zn-Sn 合金は，モル比 2：1：1 の Cu（5 N），Zn（5 N），Sn（5 N）を真空中（≤3.0×10^{-3} Pa）で溶融して作製した。

無加圧真空焼結では，原料を Al_2O_3 タンマン管に充填し，石英アンプル内に 3.0×10^{-3} Pa 以下で真空封入して，電気炉で加熱した。焼結温度 880 ℃・保持時間 10 時間とした。また，放電プラズマ焼結では，原料粉末の粒形を 45 μm 以下とし，真空中にて加圧力 30 MPa・保持温度 750 ℃・保持時間 2 分間の条件下で作製した。

ラマンスペクトルの測定には，ダブルラマン分光装置（U1000: HORIBA JOBIN YVON S.A.S.）を用いた。励起光源は Ar^+ レーザー（514.5 nm）で，測定は後方散乱で受光している。試料表面でのレーザースポットサイズは約 10 μm とし，励起光強度を 3.0～20.0 mW 程度の間で 4 段階に変化させ，ラマンスペクトルの測定および励起光強度依存性を確認した。

Cu_2ZnSnS_4 バルク多結晶のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。これまで報告されているピーク[1, 2]とほぼ一致し，$I\bar{4}$（A モード）もしくは $I\bar{4}2m$（A_1 モード）に起因する 339 cm^{-1} のピークも確認された。無加圧真空焼結で作製した結晶よりも放電プラズマ焼結で作製した方が，強度が弱くかつ幅の広いスペクトルが得られた。

試料表面上の励起光強度を徐々に上げると，ピークは低波数側に直線的にシフトし，半値幅も広がった。また，励起光強度依存による可逆性を確認したところ，可逆性が確認できた。Cu_2ZnSnS_4 結晶のラマンピークの励起光強度に対するシフトは，$I\bar{4}$ と $I\bar{4}2m$ の構造相転移によるものとする報告[2]もあるが，本試料では不可逆なピークは見られず，熱膨張の影響を示唆している。

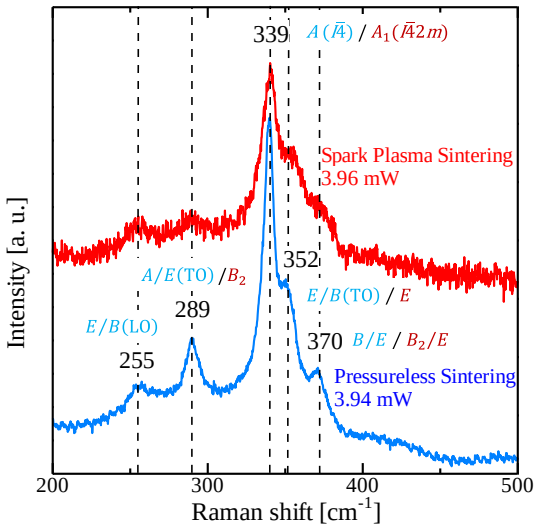

Fig. 1 Raman spectra of Cu_2ZnSnS_4 bulk polycrystalline made by each method.

謝辞

本研究の一部は，公益財団法人ユニオンツール育英奨学会の科学技術研究費助成を受けたものです。また試料作製および測定にご協力いただきました西脇夏耶氏，及川大地氏，源川竜也氏に感謝します。

参考文献

[1] Tanju Gürel *et al.*, Physical Review B **84** (2011) 205201.
[2] M. Y. Valakh *et al.*, Physica Status Solidi RRL **7**, No.4 (2013) 258-261.

© 2016年 応用物理学会