

SPS 法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶の作製と評価ⅢCharacterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals grown by SPS method III

国立高専機構・長岡高専¹, 群馬大理工² ○(B)原 昌史¹, (B)古山 由佳梨¹, 大石 耕一郎¹,
青柳 成俊¹, 尾崎 俊二², 竹内 麻希子¹

NIT Nagaoka, Gunma Univ.² Masafumi Hara¹, Yukari Koyama¹, Koichiro Oishi¹,
Naritoshi Aoyagi¹, Shiyunji Ozaki², Akiko Takeuchi¹

E-mail: akiko-t@nagaoka-ct.ac.jp

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク多結晶を放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 法で作製し, 粉末 X 線回折法, エネルギー分散型 X 線分光法, ラマン分光法, フォトルミネセンス法による物性評価を行った。

焼結用の出発材料は Cu (4N), Zn (4N), Sn (5N) から作製した Cu-Zn-Sn 合金と S (5N) を熔融して作製した。出発材料粉末を背圧 10 Pa 以下の低真空中で通電焼結し, バルク多結晶を得た。SPS 条件は, 加圧力 60 MPa, 焼結温度 700°C, 保持時間 10 min とした。Cu-Zn-Sn 合金の仕込み値を変更して化学量論比と Cu-poor, Zn-rich の試料を作製した。Cu-poor, Zn-rich の仕込み値は文献 (H. Katagiri et al., 2008) より Cu:Zn:Sn = 1.8:1.2:1.0 とした。

EDS 組成分析の結果を Fig.1 に示す。金属元素は仕込み値に応じて増減し, 今回実験した範囲では, 概ね一様であった。

この試料の粉末 X 線回折パターンに対して Rietveld 法による結晶相の定量分析を行った。結晶構造モデルに正方晶の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($I\bar{4}2m$) または $I\bar{4}2m$, 六方晶の CuS, 立方晶の ZnS (sphalerite) 及び直方晶の SnS を用いた解析では, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の比率は 96 vol.% 以上で見積もられた。さらに, 正方晶の Cu_2SnS_3 ($I\bar{4}2m$), と六方晶の ZnS の構造モデルを考慮した解析も行っている。

ラマンスペクトルでは, いずれの試料においても $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 由来のピーク (257, 290, 339, 350, 372 cm^{-1}) が確認された。Rietveld 解析とラマンスペクトルの結果から, いずれの組成の試料も主に $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ からなる結晶であると考えられる。

PL スペクトルでは 1.18 eV 付近をピークとするブロードな発光を確認した。

本研究の一部は, 公益財団法人内田エネルギー科学振興財団の助成によって行いました。また, 各種評価は長岡工業高等専門学校オープンソリューションセンターで行いました。

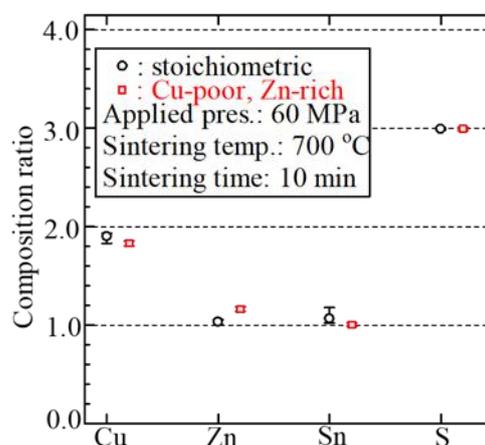


Fig.1 Composition ratios of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals. Bars indicate the range of a maximum to a minimum in measured points.