

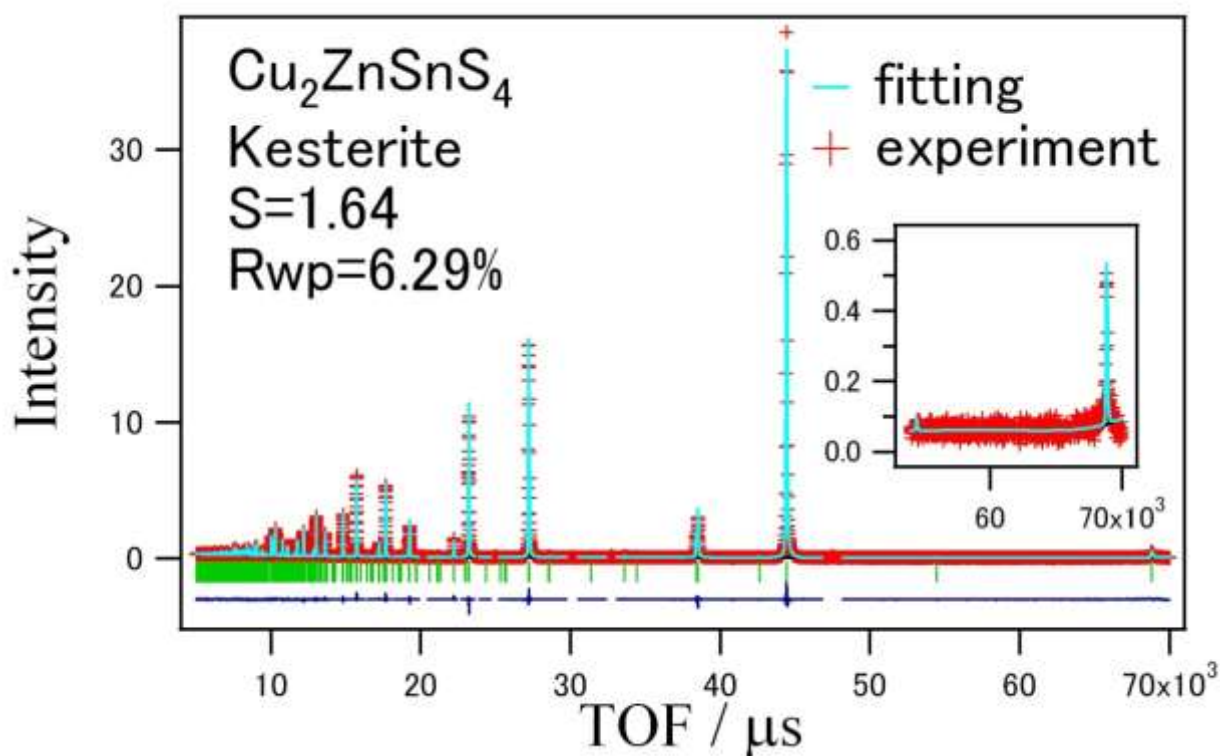
 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012BM0005 実験課題名 Title of experiment: 粉末中性子線回折による Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> 焼結体のサイト占有率の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 田島 伸 所属 Affiliation 株式会社豊田中央研究所	装置責任者 Name of responsible person 石垣教授 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2012/11/22

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p>Cu, Zn, Sn, S 粉末を原料として固相法で Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS と省略)粉末を作製した。その粉末を成形し、熱処理により焼結体を得た。その焼結体を粉砕して得た粉末試料を測定に用いた。</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>実験方法: 上記の粉末試料を約2g程度バナジウム管に充填し、BL20 で中性子線回折測定を行った。その回折結果から、リートベルト解析を行った。リートベルト解析は、Z-Rietveld により行った。</p> <p>結果: リートベルト解析によるフィッティング結果を図1と2に示す。CZTS は、Kesterite 構造と Stannite 構造が予想される。この2つの結晶構造でリートベルト解析を行った結果、Kesterite 構造のほうが S 値、Rwp とも小さくなり、かつピークも合っていた(図1)。一方、Stannite 構造では、例えば、実験データには TOF:69000 μs 付近のピーク (Kesterite 構造(101)面に相当)があるが、解析データにはなく、また、解析データでは TOF:55000 μs 付近 (Stannite 構造の(101)面に相当)にはっきりしたピークが存在するが実験データには存在していない(図2)。以上のように、Stannite 構造では実験データをフィッティングできていないため、S 値、Rwp が大きくなっていった。したがって、今回作製した CZTS 焼結体は、Kesterite 構造であると判断できた。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)



ラベル	空間群	格子定数 a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	質量比
a	I-4, 82_1	5.435139 ± 0.000014	5.435139 ± 0.000014	10.839690 ± 0.000031	90.000000 ± 0.000000	90.000000 ± 0.000000	90.000000 ± 0.000000	1.000000 ± 0.000000

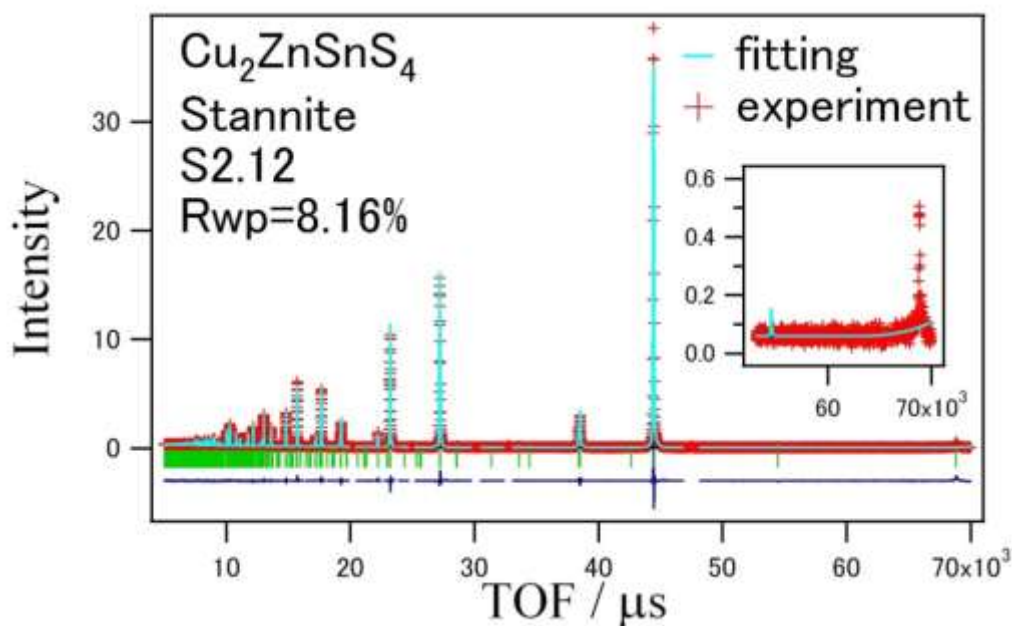
  

ラベル	化学種	占有率	原子座標 x	y	z	温度因子 B
1	Cu	0.905360 ± 0.002163	0.000000 ± 0.000000	0.000000 ± 0.000000	0.000000 ± 0.000000	1.022451 ± 0.000000
2	Sn	0.975549 ± 0.002640	0.000000 ± 0.000000	0.000000 ± 0.000000	0.500000 ± 0.000000	0.746337 ± 0.000000
3	Cu	0.855264 ± 0.002420	0.000000 ± 0.000000	0.500000 ± 0.000000	0.250000 ± 0.000000	1.115544 ± 0.000000
4	Zn	1.000000 ± 0.003224	0.000000 ± 0.000000	0.500000 ± 0.000000	0.750000 ± 0.000000	0.722977 ± 0.000000
5	S	1.000000 ± 0.001098	0.246128 ± 0.000000	0.239498 ± 0.000000	0.127906 ± 0.000000	0.677079 ± 0.000000

Kesterite

図1 Kesterite 構造を想定してリートベルト解析を行った結果

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)



ラベル	空間群	格子定数 a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	質量比
a	I-42m, 121_1	5.434982 ± 0.000013 D	5.434982 ± 0.000013 D	10.839186 ± 0.000029 V	90.000000 ± 0.000000 F	90.000000 ± 0.000000 F	90.000000 ± 0.000000 F	1.000000 ± 0.000000 F

ラベル	化学種	占有率	原子座標 x	y	z	温度因子 B
1	Cu	0.872682 ± 0.000952 V	0.000000 ± 0.000000 F	0.500000 ± 0.000000 F	0.250000 ± 0.000000 F	<input checked="" type="radio"/> 等方性 <input type="radio"/> 非等方性 1.323876 ± 0.000000 F
2	Sn	1.000000 ± 0.002404 V	0.000000 ± 0.000000 F	0.000000 ± 0.000000 F	0.500000 ± 0.000000 F	<input checked="" type="radio"/> 等方性 <input type="radio"/> 非等方性 0.780591 ± 0.000000 F
3	Zn	1.000000 ± 0.002562 V	0.000000 ± 0.000000 F	0.000000 ± 0.000000 F	0.000000 ± 0.000000 F	<input checked="" type="radio"/> 等方性 <input type="radio"/> 非等方性 0.368803 ± 0.000000 F
4	S	0.998621 ± 0.001020 V	0.241129 ± 0.000000 F	0.241129 ± 0.000000 F	0.125436 ± 0.000000 F	<input checked="" type="radio"/> 等方性 <input type="radio"/> 非等方性 0.709406 ± 0.000000 F

図2 Stannite 構造を想定してリートベルト解析を行った結果