

遊星ボールミルを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の作製

Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals using planetary ball mill

群馬大学大学院 理工学府 [○]佐藤 亜季子, 尾崎 俊二

Graduate School of Science and Engineering, Gunma University, [○]A. Satoh and S. Ozaki

E-mail: t231d034@gunma-u.ac.jp

はじめに

CuInSe_2 の III 族元素であるインジウム(In)を II 族の亜鉛(Zn)と IV 族のスズ(Sn)で置換した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)半導体は近年太陽電池材料として着目され、盛んに研究が行われている。しかし、多元素であるために結晶内に組成ずれが発生するなど結晶育成に問題が生じやすい。本研究ではボールミルを使用し、固相反応による CZTSe 結晶の作製を行なったので報告する。

実験

高純度 (99.9999%) の Cu, Zn, Sn, Se をモル比 Cu : Zn : Sn : Se = 2 : 1 : 1 : 4 となるよう秤量した。秤量した試料は、ジルコニア製のボールと共に同素材のポットに入れ、さらにポットを雰囲気制御容器に挿入し、内部をアルゴンガスで充満させた。遊星ボールミル装置に容器をセットした後、回転速度と運転時間を変えながら試料を粉砕及び混合し、固相反応による CZTSe 結晶の合成を行った。得られた試料の光学測定評価においては、高圧プレス機を用いて粉末状の試料を固形試料に加工したものを使用した。

結果

800 rpm の回転数で遊星ボールミル装置を始動させた後、30 分経過するごとに粉末試料を取り出し、X 線回折測定(XRD)を行った。その結果を Fig.1 に示す。CZTSe の PDF カード(#010844845)との比較により、30 分の時点で CZTSe 結晶が合成されていることがわかった。また、 Cu_2Se などの異相によるピークは確認できなかった。更に時間が経過すると回折ピークの位置は変わらず、回折強度が少しずつ大きくなっていくことが確認でき、結晶性の向上が見られた。しかし 120 分以上ではピーク強度の増加は見られなかった。次に 800 rpm、180 分で作製した粉末試料を燃焼ボートに移し、アルゴン雰囲気中 500°C で 30 分間アニールを行った(Fig. 2)。アニールを行うことで、さらに回折ピーク強度は大きくかつ半値幅は小さくなり、結晶性が向上していることがわかった。

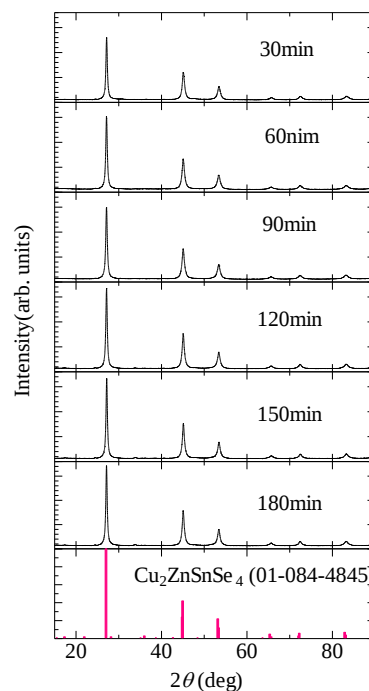


Fig. 1 CZTSe の反応時間による XRD 測定の結果と PDF データ

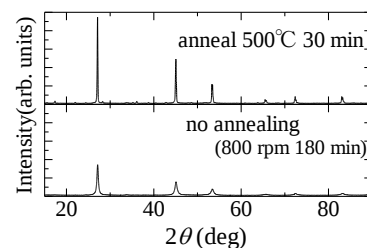


Fig. 2 CZTSe アニール前後の XRD 測定結果