

攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件の検討

Investigation of synthesis conditions of porous CuInS_2 crystals grown by a stirrer

都城工業高等専門学校 電気情報工学科

高岡康平、永崎瑞樹、赤木洋二

Kohei Takaoka, Mizuki Nagasaki, Yoji Akaki

Department of Electrical and computer Engineering, Miyakonojo Coll.Tech.

Abstract

We report a method for the synthesis of porous crystalline CuInS_2 quick and simple using a stirrer. We synthesized porous crystals by changing the amount of thiourea. As a result, we were able to improve the composition ratio of the porous crystalline CuInS_2 by increasing the amount of thiourea.

1. はじめに

現在、環境性や高い安全性などから太陽光発電が期待され研究が進められており、その際用いられる太陽電池の材料として I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体が注目されている。これまで I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInS_2 材料は、その性質から薄膜太陽電池の吸収層以外の応用は困難だったが、Shenらによって攪拌機を用いた多価アルコールを媒介とする CuInS_2 多孔質結晶の合成方法が報告[1]され、新しい応用の可能性が示唆された。本研究室は攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件を検討し、その結果、合成前の溶解温度を 50°C とすると X 線回折ピークの半値幅が小さく、組成比が Cu-rich、In-poor、S-poor な結晶が得られる事を確認した。In の含有量が低い原因の一つとして CuInS_2 多孔質結晶は In-S 錯体を介して合成されるが、このときの S の量が少なく、錯体が形成されなかったと考えた[2]。そこで今回は出発原料であるチオ尿素(S 源)の量を増加させ CuInS_2 多孔質結晶の組成比を改善することを目的とした。

2. 実験方法

CuInS_2 多孔質結晶の原料である塩化銅・二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化インジウム・四水和物($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、チオ尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を、銅、インジウム、硫黄の比が 1:1:X(X=2~20)になるように秤量した。それらの試薬をエチレングリコールとともにフラスコに入れ、攪拌機の回転速度を 600rpm とし、溶解温度を 50°C で、16 時間攪拌し、十分溶解させた後、 185°C で加熱、攪拌し合成を行った。その後、洗浄、真空乾燥を行い、粉末を取り出した。合成した粉末は、X 線回折(XRD)装置、蛍光 X 線(XRF)分析装置、走査型電子顕微鏡(SEM)、比表面積測定装置によって評価した。

3. 実験結果

Fig.1.に合成した試料の XRD パターンを示す。ストイキオメトリーで合成した試料の場合 27.6° 、 46.2° 、 55.1° に鋭い回折ピークを確認した。JCPDS カードとの比較からこれらは CuInS_2 結晶に特徴的な(112)、(220)/(204)、(116)/(312)回折ピークであると言える。しかし、チオ尿素の量が増えるにつれて半値幅が大きくなり結晶の質が悪くなることが分かった。

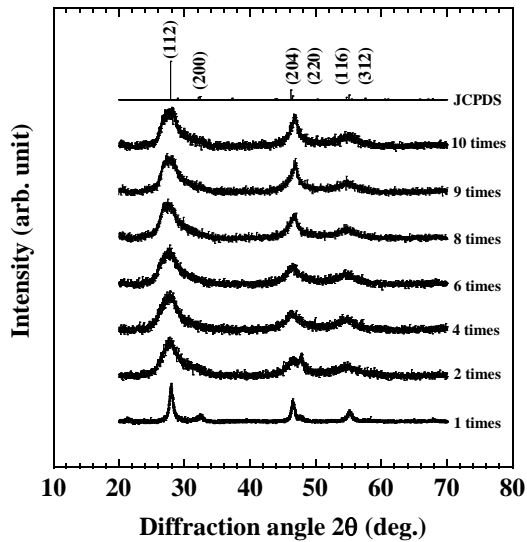


Fig. 1. XRD patterns of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

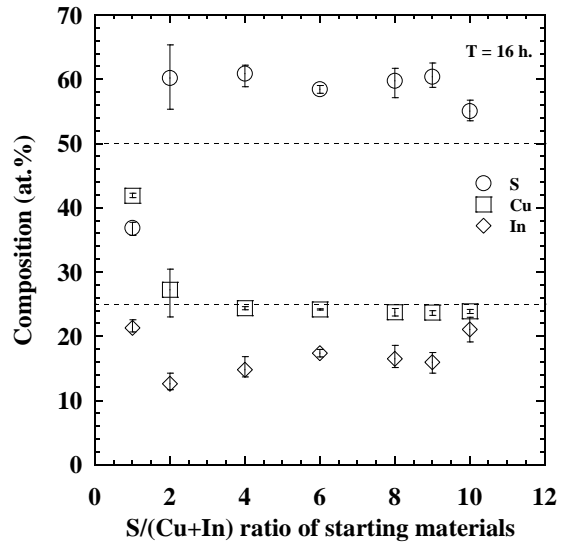
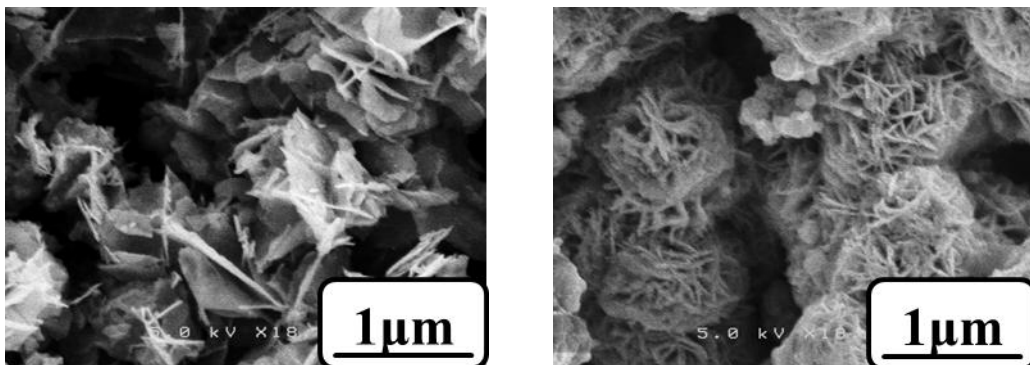


Fig. 2. Composition ratio of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.2.に合成した試料の組成比を示す。チオ尿素の量が増加するにつれて組成比はストイキオメトリーに近づいた。これは、多くの In-S 錯体が形成されたために CuInS_2 多孔質結晶の In の含有量が増えたと考えられる。しかし、チオ尿素の量を少し増やしただけでは組成比は悪くなったので多量に加えれば改善されないことが分かった。



(a) ストイキオメトリー

(b) 10 倍

Fig. 3. SEM images of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.3.に合成した試料の形態を示す。ストイキオメトリー、10 倍ともに薄片状の形

態が観察できた。これらの条件の試料は同じ形態していることが確認できた。チオ尿素の量が増加すると薄片の厚さが大きくなっていることが確認できた。

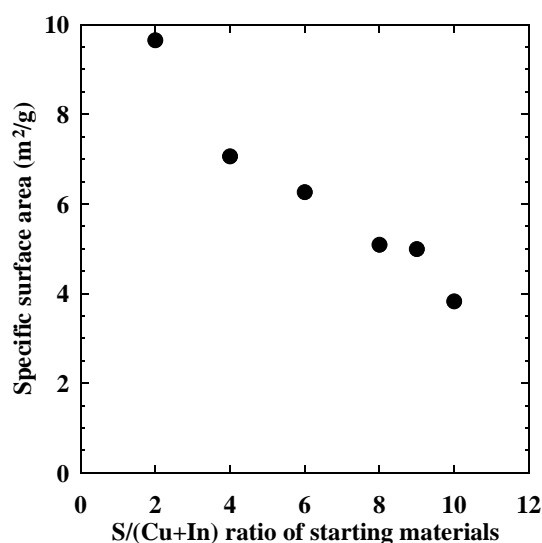


Fig. 4. Specific surface area of porous CuInS₂ for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.4.にチオ尿素の量と比表面積の関係を示す。チオ尿素の量が増加すると比表面積が小さくなっていくことが分かる。これは Fig.3.より薄片の厚さが大きくなっているためと考えられる。このことからチオ尿素の量を増加させると多孔質の特徴である比表面積が大きいというメリットが失われると言える。

4. 結論

組成比の良い CuInS₂ 多孔質結晶は、出発原料の一つであるチオ尿素を多量にすることで得られた。組成比の良い CuInS₂ 多孔質結晶の表面形態を観察すると薄片状の形態になっていて、比表面積を測定すると 6m²/g 以下と小さな値であった。

以上のことから合成した多孔質結晶の組成比をストイキオメトリーに近づけるためにはチオ尿素を十分に多く含む必要があるが、その場合、得られた多孔質結晶は結晶性が悪く、比表面積も小さくなり、質のよい CuInS₂ 多孔質結晶は得られなかった。

参考文献

- [1] G. Shen *et al.*, J. Cryst., Growth, **254** (2003) 75.
- [2] G. M. S. El-Bahy *et al.*, Vibrational Spectroscopy, **31** (2003) 101.