

種々の温度で合成した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ナノ粒子の光学特性

Optical Property of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanoparticles Synthesized at Various Temperatures

○鈴木 俊正¹、鈴木 吏²、堀 茂雄²、野々村 修一² (1. JFCC、2. 岐阜大院工)

○Toshimasa Suzuki¹, Tsukasa Suzuki², Shigeo Hori², Shuichi Nonomura² (1.JFCC, 2.Gifu Univ.)

E-mail:t_suzuki0.@jfcc.or.jp

【緒言】 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ や $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ などの化合物半導体は、太陽電池や発光材料、光触媒などへの応用が期待されている。これら化合物半導体は、複数の元素から構成されているため、構成元素の組成が変わることで、電子構造が大きく変化する。その中でも $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) は、構成元素の比率を変えることで、光学バンドギャップも変化する事が報告されている。ところで、CZTSe ナノ粒子の合成に関する報告は数多く報告されている。しかし、反応温度によって、得られる CZTSe ナノ粒子とその特性については調べられていない。そこで本研究では、種々の温度で合成した CZTSe ナノ粒子の光学特性への影響を調べた。

【実験方法】CZTSe ナノ粒子の合成は、液相化学合成法を用いて合成した。銅アセチルアセトネート($\text{Cu}(\text{acac})_2$)、亜鉛アセチルアセトネート($\text{Zn}(\text{acac})_2$)、酢酸スズ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$)、セレン粉末(Se)、オレイルアミン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)、ジベンジルエーテルを窒素(N_2)置換した三口フラスコ内で 100-300°C の各温度で加熱しながら 30 分間攪拌した。得られた生成物を低極性溶液で沈殿させ、無極性溶液で分散して合成を行った。得られた粒子を XRD、紫外可視分光法、ラマン分光法、透過型電子顕微鏡、EDX などを用いて評価した。

【結果・考察】各温度で合成した CZTSe ナノ粒子のクロロホルム分散液の吸収スペクトルから 100°C で合成した粒子のみ 600-1400 nm にかけて Cu_2Se に由来する吸収がみられたが、150-300°C の温度で合成した粒子には、観察されなかった。また、XRD 測定から得られたパターンは CZTSe と一致した。しかし、CZTSe は ZnSe や Cu_2SnS_3 などの構造と類似するため、ラマン分光によって測定を行った。その結果、150-300°C で合成した粒子は CZTSe であった。150-300°C で得られた粒子の粒径はそれぞれ 25.6, 23.2, 25.6, 23.2 nm であり、得られた粒子のサイズに変化は観られなかった。合成したナノ粒子膜の光学バンドギャップは、それぞれ 1.91, 1.36, 1.20, 1.46 eV であり、反応温度によってバンドギャップが異なる (Fig. 1)。CZTS や CZTSe は粒径や組成が変わることで、バンドギャップが変化することが報告されている。しかし、TEM から求めた粒径から変化はみえられなかった。そのため、このバンドギャップの変化は組成の可能性が考えられる。EDX から求めた組成は、反応温度の増加と共に Cu 組成は減少し、Zn 組成が増加傾向を示した。CZTSe のバンド準位は Zn にほとんど影響を受けないことが報告されている[1]。しかし、合成温度が上がるにつれて、Cu サイトに Zn 原子が入り、欠陥準位が禁制帯中に形成されたためにバンドギャップが変化したのだと考えられる。

【参考文献】1) S. Nakamura *et al.*, Phys. Status Solidi (c) 6, 1261 (2009).

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 15K21690 の助成を受けたものです。

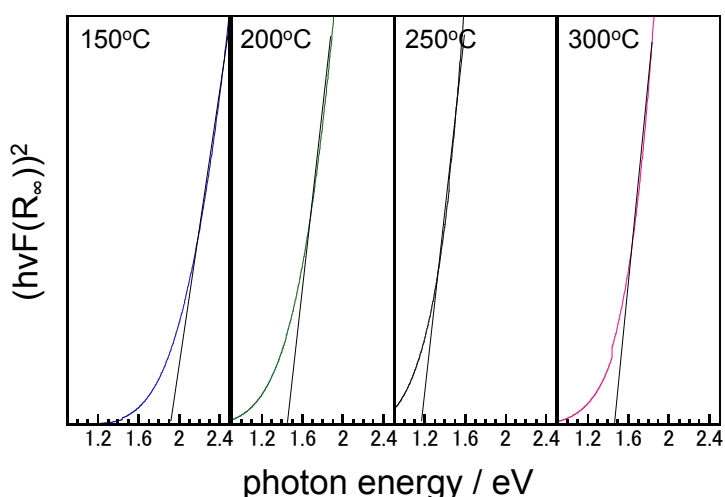


Fig. 1 Plot of the square of photon energy $\times$ KM function versus the photon energy.