

メカノケミカル法による CuIn(S,Se)₂ 結晶の合成

徳留勇樹・中村美和・森茂龍一・赤木洋二

Synthesis of CuIn(S,Se)₂ Crystal by Mechanochemical Method

Yuki Tokudome, Yoshikazu Nakamura, Ryuichi Morimo and Yoji Akaki

(Accepted August 30, 2012)

Abstract CuIn(S,Se)₂ crystals was synthesized by using mechanochemical method. The mechanochemical method is to cause physical and/or chemical reaction only by mechanical energy, such as pulverization and friction. Various process parameters such as rotational speed, material ratio, weight ratio were investigated. In the X-ray diffraction pattern of the CuIn(S,Se)₂ sample prepared by the mechanochemical method, characteristic peaks of the chalcopyrite-type structure such as (112), (200), (204)/(220) and (116)/(312) were observed. The obtained powders were examined by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analyzer.

Keywords [CuIn(S,Se)₂, Mechanochemical, XRD, XRF]

1 序論

近年、化石燃料等のエネルギー資源の枯渇、発電時に排出される各種ガスが引き起こす環境問題が深刻化し、クリーンなエネルギー生産への転換が求められている。そこで、エネルギー源が太陽光という無尽蔵かつ無償であり、発電による環境への影響がない太陽光発電が注目されている。その中で最近事業化を始めたCu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池は、一般的な結晶シリコンより光吸収係数が $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ と大きく、わずか1~2 μm の膜厚で発電が出来るため省資源、且つ、製造に要するエネルギーも少なくて済み、高性能で、結晶シリコン並みの20.3%が報告されている¹⁾。

CIGS はカルコパイライト型化合物とも呼ばれる。カルコパイライト型化合物とは天然に存在する黄銅鉱(CuFeS₂)の持つ正方晶系結晶構造と同じ構造の化合物の総称で、一般には I、III、VI 族原子からなる I-III-VI₂ 族化合物を指している。Fig. 1 に参考として 8 つの 3 元化合物、CuInS₂、CuInSe₂、CuGaS₂、CuGaSe₂、AgInS₂、AgInSe₂、AgGaS₂、AgGaSe₂ の格子定数とバ

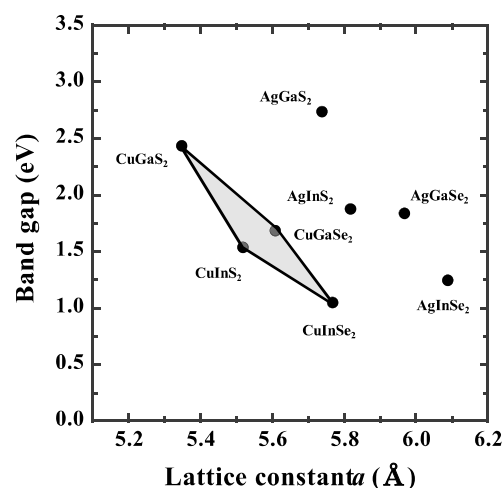


Fig. 1 Lattice constant *a* and band gap of I-III-VI₂ group compound

ンドギャップの関係を示す。これらは全て同じカルコパイライト型の結晶構造を有する。ここで、例えばCu(In,Ga)(S,Se)₂に注目すると、CuInSe₂にGaやSを添加し、混晶化することによりバンドギャップを1.04eVから2.43eVまで制御することが出来る。この

太陽電池系で最高効率を達成しているCIGSは、 CuInSe_2 と CuGaSe_2 との混晶であり、現在、バンドギャップが1.15eVで最も高い変換効率が実現されている。また、その他材料の選択によってバンドギャップは CuInTe_2 の0.96eVの近赤外光から、 CuAlS_2 の3.49eVの近紫外に至る幅広い波長域をカバー出来、また、放射線による劣化が少ないことから、宇宙でも用いることが出来る太陽電池材料として注目されている²⁾。

有望なI-III-VI₂族化合物であるが、その生産は難しく、一般に融点が高いことや、酸化しやすいために結晶成長方法は溶融法³⁾や、ヨウ素輸送法³⁾等の閉鎖系で行われることが多い。これらの従来の方法に加えて、近年ではホットプレス法⁴⁾、トラベリングヒーター法⁵⁾が報告されている。これらは加熱や真空プロセス等の技術によるコスト増や、結晶育成に数時間から数カ月の期間を要するため、生産面に課題がある。

そこで近年、新たな生産方法として注目されているのがメカノケミカル法を用いたI-III-VI₂族化合物の合成である⁶⁾。メカノケミカル法とは、物理的・化学的反応を機械エネルギー(粉碎、圧縮、摩擦)だけを用いて引き起こす方法である。この方法は機械的エネルギーのみで良いため、加熱、真空プロセスを必要とせず、装置が比較的簡素であり、数分から数時間の短時間で合成物が得られる利点がある。

また、近年では、製膜法の低コスト化の観点から話題になっているものに非真空プロセスがある。CIGS太陽電池の一般的な製膜法としては、3段階法、セレン化法によって製膜される。これらは真空機器を要するため、高コストとなってしまう。そこで、ナノ粒子を用い、インク状にして塗布焼成する方法が注目されている。塗布法としては、印刷法、スプレー法、スピコート法などがある。この方法の利点は、低コスト、大面積化が可能なことや、高い原料使用率などである。また、膜組成比は材料の組成で決まることもメリットと考えられている²⁾。現在の研究で、スクリーン印刷インクに適したCIGS微粒子はメカノケミカル法によって作製されており⁷⁾、非真空プロセスを組み合わせた低コストな太陽電池の作製が期待される。

メカノケミカル法を用いたI-III-VI₂族化合物の合成は、公転と自転を組み合わせた粉碎機である遊星型ボールミルを用いたものが多数報告されている⁶⁾、⁸⁾、⁹⁾。一方で、和田らはペットボトルを用いたメカノケミカル法による CuInSe_2 結晶の合成が1分以下で出来たと報告している¹⁰⁾。これはペットボトルに原料とボールを入れ、手で左右に振り反応を起こし

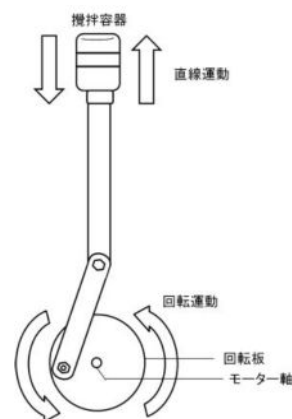


Fig. 2 Mechanochemical apparatus

ている。この報告から、容器を左右に振るというシンプルな装置で、容易に結晶の合成ができるのではないかと考えた。そこで、Fig. 2に示すようなモーターの回転運動をクランク機構によって直線運動に変換し、容器を振るような装置を開発した。

本研究では本研究室で開発した粉碎機を用いて、有毒元素を有せず、バンドギャップ1.51eVを有する CuInS_2 結晶のメカノケミカル法による最適な合成条件を検討し、その条件を元に太陽電池の理想的なバンドギャップとされる約1.4eVをカバーする CuInS_2 と CuInSe_2 の混晶である CuIn(S,Se)_2 (CISS)に着目し、メカノケミカル法によりCISS結晶の合成を行った。

2 実験方法

原料は CuInS_2 がモル比 $\text{Cu:In:S}=1:x:y$ ($1 \leq x \leq 1.5$ 、 $2 \leq y \leq 3$)、 CuIn(S,Se)_2 がセレン仕込み量 X が $0 \leq X \leq 1$ の範囲でモル比 $\text{Cu:In:S:Se}=1:1:2(1-X):2X$ として、且つ、総量が1gとなるよう秤量した。ボールは直径5mmと10mmを使用し、原料:ボールの重量比が $1:z$ ($4 \leq z \leq 12.5$)となるよう秤量し、それらを容器に入れた。回転速度250~425rpmでミリングを行い、反応が起きた時点で止めた。合成物はX線回折(XRD)で結晶構造を、蛍光X線(XRF)分析で組成を評価した。

3 結果と考察

3.1 CuInS_2 の合成

3.1.1 回転速度変化

Fig. 3に初期条件として原料比 $\text{Cu:In:S}=1:1:2$ 、ボール径5mm、重量比を原料:ボール=1:5とし、回転速度を変化させた時の反応時間を示す。回転速度250rpmで反応時間は86minだが、425rpmで8minまで減少した。回転速度の増加で容器内のボールの運

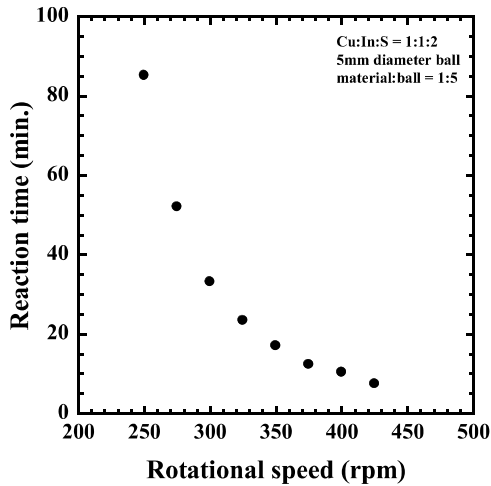


Fig. 3 Reaction time for rotational speed of mechanochemical apparatus

動が激しくなり、粉砕が活発になり、多くの原子・分子の不安定状態と摩擦熱が生じ、反応が短時間で起きたと考えた。

Fig. 4 に回転速度を変化させた時の XRD パターンと JCPDS の回折ピークを示す。いずれもカルコパイライト型 CuInS₂ 結晶に特徴的な(112)、(200)、(204)/(220)、(116)/(312)面の回折ピークが確認された。しかし、42°付近に Cu₂In 結晶と考えられる回折ピークも確認された。ミリング中の摩擦熱や反応時の熱によって金属と比べ沸点の低い硫黄が気化し、大気中へと逃げたことによる硫黄不足が原因と考えられる。また、回転速度の違いによる結晶構造の違いは見られなかった。

Fig. 5 に回転速度を変化させた時の組成比を示す。いずれのサンプルもストイキオメトリーからずれが生じ Cu-rich、In-poor、S-poor となった。インジウムは軟金属であるためミリング中に容器やボールへ付着、硫黄はミリング中の摩擦熱や反応時の熱による気化と容器へ付着したインジウムとの反応による化合物生成が損失の原因であった。また、回転速度の増加に伴い銅が減少し、インジウムが増加する傾向が見られた。これは回転速度が速い方が反応は早く起こるため、ミリング時間は短くなり、インジウムの付着量や、硫黄の気化する量が少なくなったためだと考えた。

以上の結果より、以降の実験は反応時間が早く、銅とインジウムの組成がほぼ同じであった 425rpm とした。

3.1.2 硫黄仕込み量変化

回転速度が増加すると銅とインジウムの組成はほぼ同じだが、S-poor となり、その原因は硫黄の気化

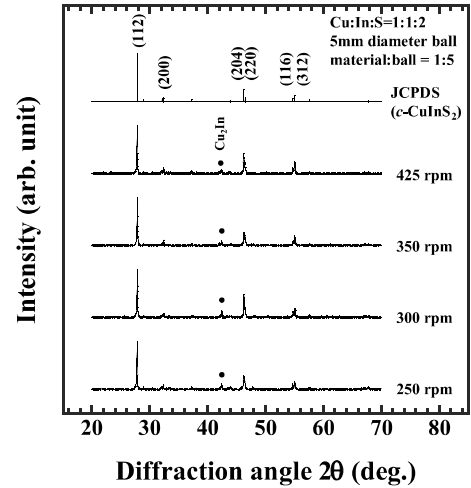


Fig. 4 XRD pattern of synthesized Cu-In-S powders for rotational speed of mechanochemical apparatus

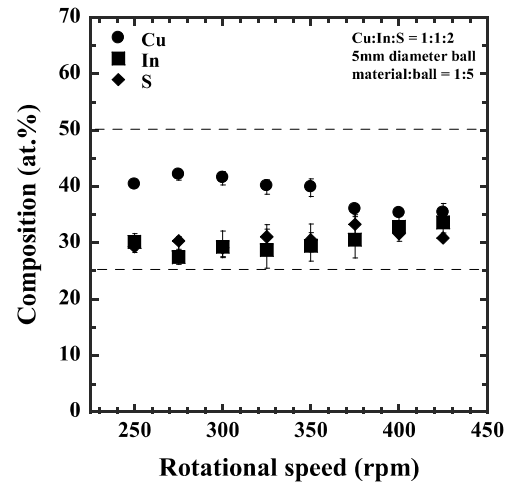


Fig. 5 Composition of Cu-In-S powders for rotational speed of mechanochemical apparatus

だと考えた。そこで、硫黄の仕込み量を増加させることで、組成の改善と Cu₂In 結晶の量を減らすことが出来るのではと考え、原料比を Cu:In:S=1:1:y (2 ≤ y ≤ 3)、重量比を原料:ボール=1:5 として硫黄仕込み量 y を増加させた。

反応は全て 10min 以下で起き、硫黄仕込み量の増加に伴い緩やかな増加傾向が見られた。原料の総量を 1g としたため、硫黄が増えたことで反応の起点と考えられる金属である銅、インジウムの仕込み量が減少し、それらとボールとの衝突が減り、粉砕に時間がかかったことが、反応時間が増加したと考えた。

Fig. 6 に硫黄仕込み量を変化させた時の XRD パターンを示す。全てに CuInS₂ 結晶に特徴的な回折ピークが現れた。42°付近の Cu₂In 結晶の回折ピークは硫黄仕込み量の増加に伴い減少することが確認された。仕込み量を増やした分、気化による損失を幾分補え

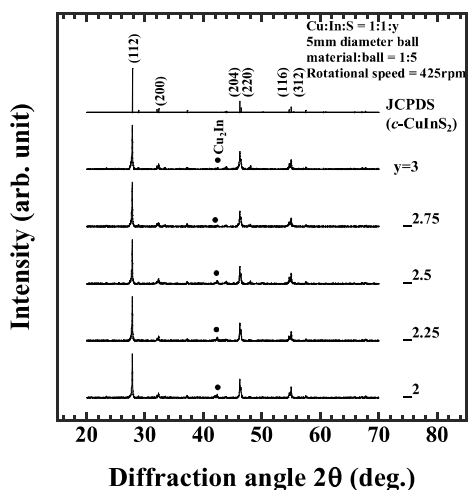


Fig. 6 XRD pattern of Cu-In-S powders for sulfur content, y

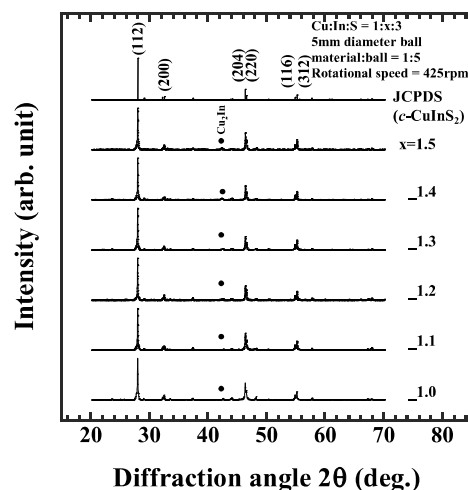


Fig. 8 XRD pattern of Cu-In-S powders for indium content, x

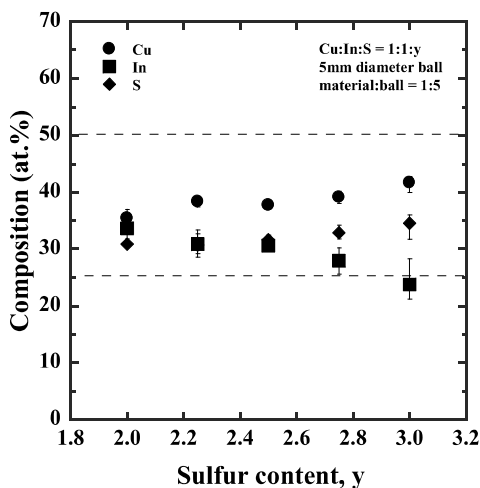


Fig. 7 Composition of Cu-In-S powders for sulfur content, y

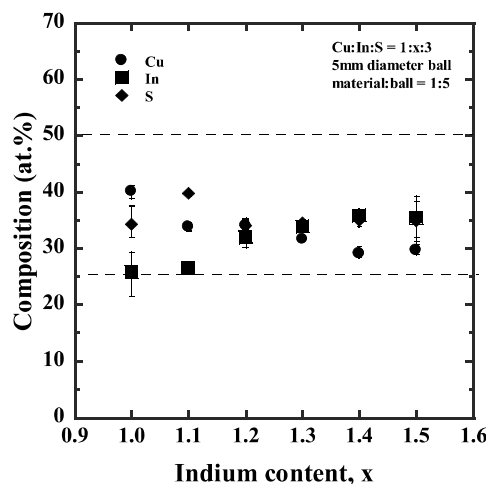


Fig. 9 Composition of Cu-In-S powders for indium content, x

たと考えられる。しかし、 $y=3$ にしても僅かに残った。

Fig. 7に硫黄仕込み量を変化させた時の組成比を示す。 $y=2$ で約30%であったが、 $y=3$ で約35%まで増加した。しかし、それに伴い銅の量は増加、インジウムの量は減少した。原料の総量を1gとしたことで、インジウム仕込み量が相対的に減少した上で、さらに容器等に付着にしたため、粉末中のインジウムの組成は減少したと考えた。硫黄の仕込み量を増やしても酸化する硫黄の量が多いため、組成比は僅かしか増加しなかったと考えられ、S-poorは十分に改善出来なかった。

3.1.3 インジウム仕込み量変化

硫黄を過剰にすることで、Cu-rich、In-poorの傾向が大きくなった。組成比改善のため、硫黄仕込み量 $y=3$ として、原料比を $\text{Cu:In:S}=1:x:3$ ($1 \leq x \leq 1.5$)、重

量比を原料:ボール=1:5のインジウム仕込み量 x を増加させた。

反応は10min以下で起き、インジウム仕込み量の増加に伴い緩やかに減少する傾向が見られた。前述したとおり、インジウムが増加したことで反応が起きやすくなったこと、ボールとの衝突が増加したことが、反応時間が減少した原因と考えた。

Fig. 8にインジウム仕込み量を変化させた時のインジウム仕込み量を変化させた時のXRDパターンを示す。XRDパターンはいずれのサンプルも CuInS_2 結晶に特徴的な回折ピークが確認された。42°付近の Cu_2In 結晶と考えられる回折ピークはどれも小さく、インジウムの増加による影響は見られなかった。

Fig. 9にインジウム仕込み量を変化させた時の組成比を示す。インジウム仕込み量を増加させると粉末中のインジウムの量は増加、銅の量は減少し、Cu

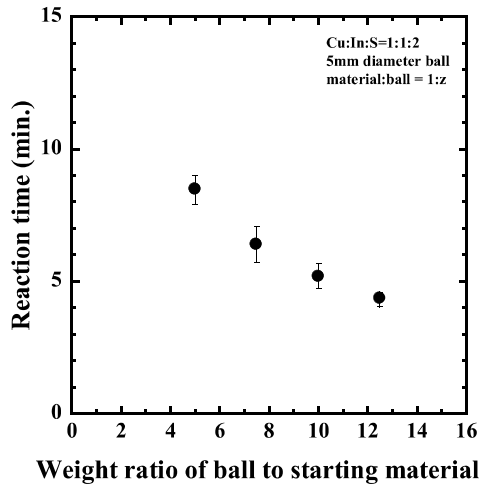


Fig. 10 Reaction time of Cu-In-S powders for weight ratio of ball to starting material, z

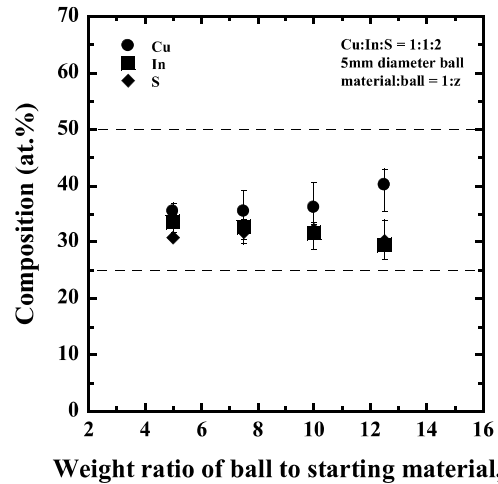


Fig. 11 Composition of Cu-In-S powders for weight ratio of ball to starting material, z

-rich、In-poor は十分に改善した。x=1.2~1.3 のとき、銅とインジウムの組成がほぼ同じになった。その後は逆に Cu-poor、In-rich となった。硫黄の量はほとんど変わらず、約 35% のままであった。インジウムを過剰に仕込むことで Cu-rich、In-poor を改善出来た。

3.1.4 重量比変化

次に、更なる反応時間の短縮を目指すため、回転速度変化の実験から、効率よく原料を粉砕することが重要と考え、重量比を変化させて実験を行うこととした。原料比を Cu:In:S=1:1:2、重量比を原料:ボール=1:z(5 ≤ z ≤ 12.5) とし、ボールの数を変化させた。

Fig. 10 に原料とボールの重量比を変化させた時の反応時間を示す。重量比の増加に伴い減少し、約 8.5 分(1:5)から約 5 分(1:12.5)となった。ボールの数を増やしたことによって、原料が効率良く粉砕され、多くの摩擦熱、物質の不安定状態を作り出すことで、反応時間が減少したと考えた。

XRD パターンは全てのサンプルで CuInS₂ 結晶に特徴的な回折ピークと 42° 付近に Cu₂In 結晶と考えられる回折ピークが現れた。また、重量比の違いによる結晶構造の違いは確認されなかった。

Fig. 11 に原料とボールの重量比を変化させた時の組成比を示す。ストイキオメトリーとはならず、Cu-rich、In-poor、S-poor であった。重量比が増加するにつれ、硫黄はほとんど変わらないが、Cu-rich、In-poor の傾向が大きくなった。ボールの個数が増加すると、原料と接する表面積が増加する。そのため、ボールへのインジウムの付着量が多くなり、Cu-rich、In-poor の傾向が大きくなったと考えた。

3.1.5 ボール径変化

重量比の増加で反応時間が減少することが分かっ

た。しかし、ボール径 5mm の場合は重量比が増加すると組成比が大きすぎてしまった。そこで次にボールの径に注目した。ボール径を大きくすることで、同じ重量比でも、ボールの個数が少なく済み、付着によるインジウムの減少を軽減出来るのではないかと考えたからである。

今回は、直径 10mm のボールを使用することにした。条件は、ボール径を 10mm、原料比を Cu:In:S=1:1:2、回転速度を 425rpm、重量比を原料:ボール=1:z(4 ≤ z ≤ 12) とし、重量比を変化させた。なお、ボール 1 個あたりの重さがボール径 5mm が約 0.22g/個と 10mm が約 2.00g/個と違うため、重量比の設定が異なっている。

Fig. 12 に原料とボールの重量比を変化させた時の Cu、In、S 粉末の反応時間を示す。反応時間は約 15 分(1:4)から約 5 分(1:12)にまで減少し、重量比が増加するに従って反応時間は減少した。これもボールの数を増やしたことによって、原料粉砕の効率が上がり、且つ、摩擦熱が増加したために反応時間が減少したと考えられる。また、ボール径 10mm の場合は 5mm の場合と比較して、重量比が小さい時のばらつきが大きい。これは同じ重量でもボールの個数がボール径 10mm は 5mm の場合と比べて少ないため、原料に衝突する確率が減少し、ばらつきが大きいと考えられる。

XRD パターンはいずれのサンプルも CuInS₂ 結晶に特徴的な回折ピークが見られた。しかし、これも 42° 付近に Cu₂In 結晶と考えられる回折ピークが現れ、これも硫黄が気化したためだと考えられる。また、重量比の違いと、ボール径 5mm の場合と比較してみても、結晶構造の違いは確認されなかった。

Fig. 13 に原料とボールの重量比を変化させた時の

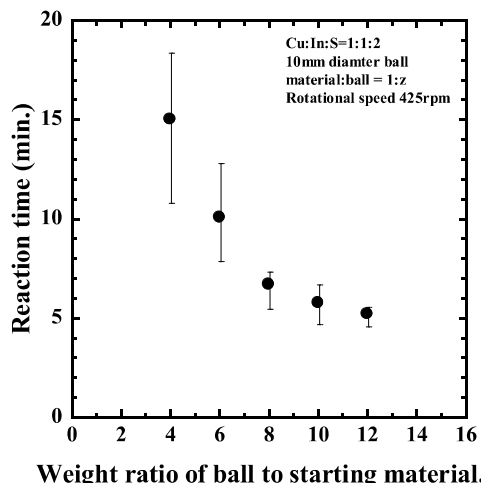


Fig. 12 Reaction time of Cu-In-S powders for weight ratio of ball to starting material, z (10mm)

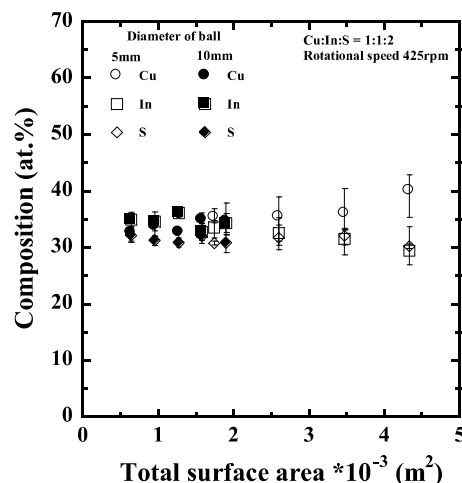


Fig. 14 Composition of Cu-In-S powders for surface area of ball

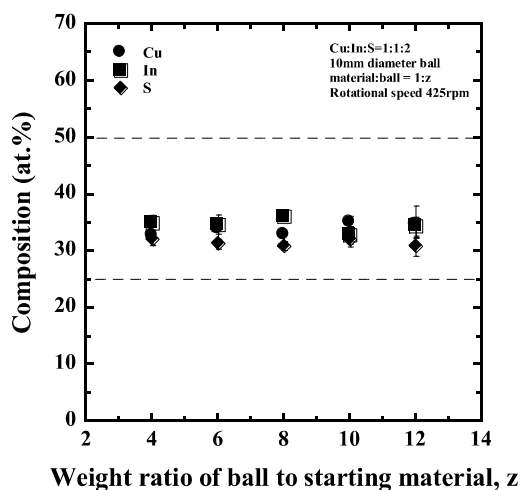


Fig. 13 Composition of Cu-In-S powders for weight ratio of ball to starting material, z (10mm)

Cu-In-S 粉末の組成比を示す。これもストイキオメとトリイとはならず、Cu-rich、In-poor、S-poorとなった。しかし、ボール径 5mm の場合とは異なる結果であった。原料:ボール=1:4 の時に銅とインジウムの組成がほぼ同じとなり、重量比が増加しても銅、インジウム、硫黄いずれの組成にも大きな変動がなかった。

各ボールの表面積に対する Cu-In-S 粉末の組成比を Fig. 14 に示す。2×10³m²まではほぼ一定で、それ以降から組成のずれが大きくなっている。10mm ボールの表面積は 2×10³m²以下である。重量比が増加しても銅とインジウムの組成比がほぼ同じで、組成に大きな変動がなかったのは表面積が小さいため、2×10³m² 以上から組成のずれが大きいと考えられる。

これまでの結果をまとめると、ボール径を 5mm、

原料の総量を 1g とした時、回転速度を 425rpm、重量比を原料:ボール=1:5 とし、原料比を Cu:In:S=1:1.2~1.3:3 とすることで S-poor ではあるものの、銅とインジウムの組成比はほぼ同じで、Cu₂In 結晶が少ない CuInS₂ 結晶を合成することが出来る。重量比を増加させることで反応時間を短縮させることが出来るが、組成比が大きくなり、インジウムの仕込み量が多くなるため、あまり好ましくない。

一方で、ボール径10mmは重量比を増加させても銅とインジウムの組成比がほぼ同じ、且つ、組成が一定でありながら、反応時間は5mmの場合より早い。ボール径10mmを用いた場合も、5mmの場合と同様に原料を調整することでCu₂In結晶の減少と組成比の改善を行うことが出来ると考えられるため、ボール径は10mmを用いた方が有効であるといえる。

以上より、CuIn(S,Se)₂ の合成条件は反応時間が早く、組成の良い回転速度を 425rpm、ボール径を 10mm、重量比を原料:ボール=1:10 で実験を行うこととした。

3.2 CuIn(S, Se)₂ の合成

Fig. 15にセレン仕込み量を変化させた時の反応時間を示す。反応時間はセレン仕込み量X=0の時、約5minで、Xを増加させると緩やかに減少していった。しかし、X=0.8の時、反応時間は急激に減少し、X=1の時、約3secとなった。セレンは反応性が高いことから、硫黄とセレン仕込み量が反応時間に影響すると思われる。

Fig. 16にセレン仕込み量を変化させた時の XRD パターンを示す。全てのサンプルでカルコパイライト型構造に特徴的な(112)、(200)、(204)/(220)、(116)/(312)面に起因した回折ピークが確認され、メカノケミカル法で CISS 結晶が出来た事が分かった。しか

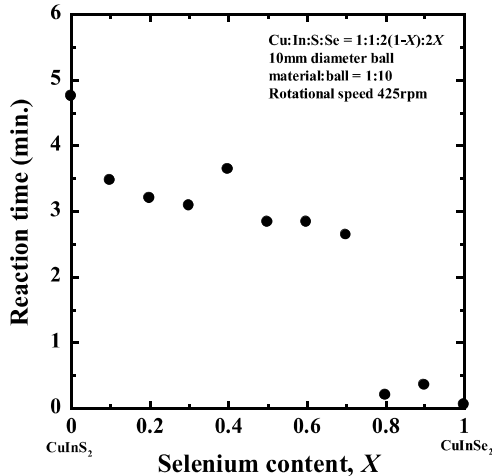
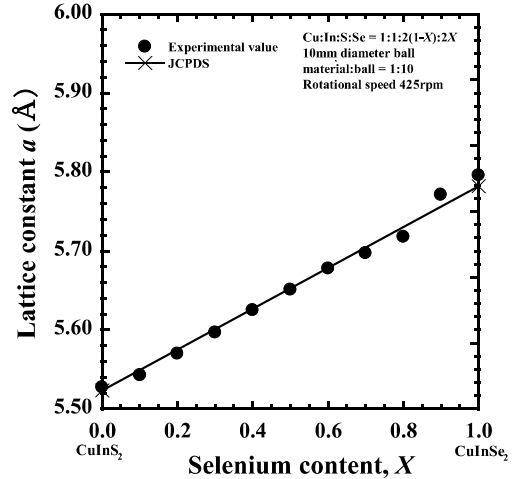


Fig. 15 Reaction time of Cu-In-S-Se powders for selenium content, X



(a) a axis

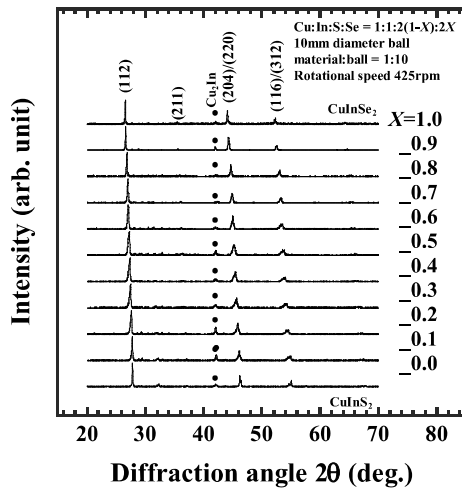
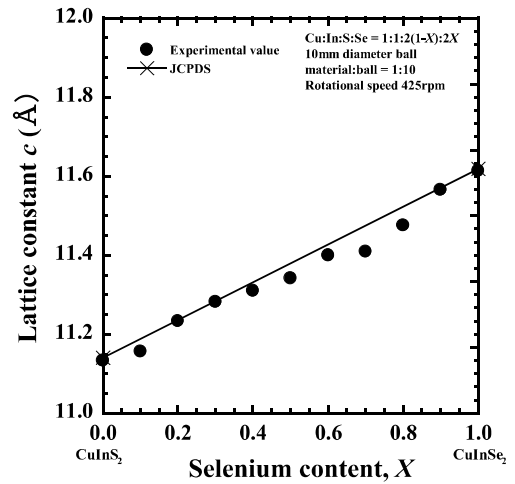


Fig. 16 XRD pattern of Cu-In-S-Se powders for selenium content, X



(b) c axis

Fig. 17 Lattice constant of Cu-In-S-Se powders for selenium content, X

し、 42° 付近に Cu_2In の回折ピークも確認された。その原因も硫黄、セレンの気化が考えられる。硫黄が多く入っているサンプルの反応後の容器は黄土色に変色するが、セレンが多く入ってサンプルは赤褐色に変色し、それぞれ違う臭いが確認される。Wuらは、メカノケミカル法による CuInSe_2 結晶の合成時に発生する同様の現象の調査を行い、赤褐色への変色や臭いのする原因をセレンの気化によるものであると報告している¹¹⁾。セレンの沸点は 625°C であり、硫黄と同様に摩擦熱、反応時の熱で容易に気化しやすい。今回の実験でも、それと同じようにセレンが気化し、 Cu_2In 結晶が発生したものと考えられる。また、セレン仕込み量を増加させるにつれ、回折ピークがより低い角度へシフトしていることが分かる。

XRDパターンの測定結果から格子定数を求めた。カルコパイライト型 $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ は正方晶なので、面

間隔 d 、面指数 (h,k,l) 、格子定数 a, c は次式を満たす。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

求めた格子定数 a 軸、 c 軸を Fig. 17 の (a)、(b) にそれぞれ示す。 CuInS_2 の計算した格子定数は $a=5.528 \text{ \AA}$ と $c=11.133 \text{ \AA}$ で、JCPDS データ $a=5.523 \text{ \AA}$ と $c=11.141 \text{ \AA}$ ¹²⁾ との良好一致にあった。また、 CuInSe_2 の計算した格子定数は $a=5.796 \text{ \AA}$ と $c=11.614 \text{ \AA}$ で、こちらも JCPDS データ $a=5.782 \text{ \AA}$ と $c=11.619 \text{ \AA}$ ¹³⁾ との良好一致にあった。

各軸はセレン仕込み量を増加に伴い、ほぼ直線的に増加した。半導体結晶の特徴として、混晶の組成比を変えることで格子定数、バンドギャップなどの物性定数を変えることが出来、混晶の組成比に応じて格子定数がほぼ直線的に変化することをベガード則といい¹⁴⁾、合成した $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ 結晶はベガード則に従うことが確認された。格子定数が増加したのは、

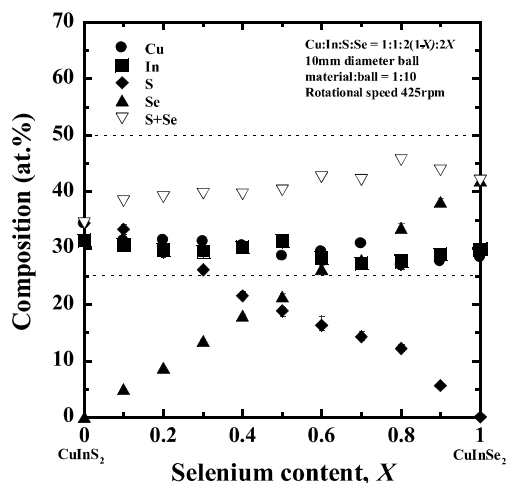


Fig. 18 Composition of Cu-In-S-Se powders for selenium content, X

結合半径が硫黄(1.02 Å)よりセレン(1.17 Å)が大きい
ためである⁹⁾。また、*a*軸はJCPDS値にほぼ近いが、*c*
軸は若干小さくなった。

Fig. 18にセレン仕込み量、*X*を変化させた時のCu
-In-S-Se 粉末の組成比を示す。銅とインジウムの組
成比はほぼ同じであるが、VI族原子が欠乏した組成
となった。しかし、セレン仕込み量を増加させると、
S+Seは緩やかに増加していった。これは沸点がセレ
ンは625°Cであるのに対し、硫黄は444°Cと低いため、
硫黄は多く気化し、セレンはあまり気化しなかつた
ためだと考えられる。この結果から結晶の合成に要
するVI原子の欠乏によって不純物の生成がされたと
考えられる。

4 まとめ

本研究室で開発した装置を用いてメカノケミカル
法によるCuInS₂結晶とCuIn(S,Se)₂結晶を合成したと
ころ、次のようなことが分かった。

4.1 CuInS₂結晶の合成

ボール径を5mm、原料の総量を1gとした時、回
転速度を増加させると反応時間は減少し、組成比は
Cu-rich、In-poor、S-poorであるものの、銅とイン
ジウムの組成はほぼ同じとなった。XRDパターンよ
り、CuInS₂結晶とCu₂In結晶が確認された。しか
し、原料比をCu:In:S=1:1.2~1.3:3とすることで、
S-poorはやや改善が出来、銅とインジウムの組成は
ほぼ同じで、Cu₂In結晶が少ないCuInS₂結晶を合
成することが出来る。また、重量比を増加させるこ
とで反応時間を短縮させることができるが、組成比
が大きくずれ、改善のためにインジウムの仕込み量

を多くする必要がある。

一方で、ボール径10mmは重量比を増加させても
銅とインジウムの組成はほぼ同じで、且つ、反応時
間は5mmの場合より早い。XRDパターンは他の場合
と同様にCuInS₂結晶とCu₂In結晶が確認された。し
かし、ボール径10mmの場合も、5mmの場合と同様
に原料比を調整することでCu₂In結晶の減少と組成
比の改善を行うことが出来ると考えられるため、ボ
ール径は10mmを用いた方が有効であるといえる。

4.2 CuIn(S,Se)₂結晶の合成

CuIn(S,Se)₂結晶も、短時間で合成することが出来
た。セレン仕込み量を増加させると、反応時間が減
少した。また、セレン仕込み量を増加させると、*X*
線の回折角はより高い角度へシフトし、ベガード則
に従い格子定数は増加した。組成比は銅とインジウ
ムの組成はほぼ同じだが、VI族原子が欠乏した。

参考文献

- 1) P.Jackson *et al.*: New world record efficiency for
Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, Prog.
Photovol. Res. Appl., 19, pp.894-897, 2011
- 2) 小長井誠: 薄膜太陽電池の基礎と応用, オーム社,
2001
- 3) 山本信行: 新しい機能性半導体材料をめざして,
アイシーピー出版部, 1989
- 4) 大野英男: 半導体結晶成長, コロナ社, 1999
- 5) H. Komaki *et al.*: Growth of CuInS₂ crystals by a
hot-press method, J. Cryst. Growth, 236, pp.253-256,
2002
- 6) T. Wada *et al.*: Preparation of chalcopyrite-type
CuInSe₂ by non-heating process, Thin Solid Films.,
431-432, pp.11-15, 2003
- 7) B. Vidhya *et al.*: Structural studies of mechano-
chemically synthesized CuIn_{1-x}GaxSe₂ nanoparticles,
Materials Science and Engineering B, 174,
pp.216-221, 2010
- 8) T. Ohtani *et al.*: SYNTHESIS OF COPPER, SILVER,
AND SAMARIUM CHALCOGENIDES BY
MECHANICAL ALLOYING, Mater. Res. Bull., 32,
pp.343-350, 1997
- 9) T. Wada, H. Kinoshita: Preparation of CuIn(S,Se)₂ by
mechanochemical process, Thin Solid Films,
480-481, pp.92-94, 2005
- 10) T. Wada *et al.*: Rapid exothermic synthesis of
chalcopyrite-type CuInSe₂, J. Phys. Chem. Solids, 66,
pp.1987-1989, 2005

- 11) S. Wu, Y. Xue, Z. Zhang: Microanalysis on CuInSe₂ compound synthesized by mechanochemical processing, J. Alloy. Comp., 491, pp.456-459, 2010
- 12) JCPDS file No.270159
- 13) JCPDS file No.401487
- 14) 永井治男, 安達定雄, 福井孝志: III-V 族半導体混晶, コロナ社, 1988