

真空蒸着法を用いた AgInS<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価栗原正次<sup>1</sup>・赤木洋二・白濱正尋・剣田貫治・瀬戸悟<sup>2</sup>・吉野賢二<sup>3</sup>Structural and Electrical Characterization of AgInS<sub>2</sub> Thin Films Grown by Single-Source Thermal Evaporation MethodShoji KURIHARA<sup>1</sup>, Yoji AKAKI, Masahiro SHIRAHAMA, Kanji TSURUGIDA, Satoru SETO<sup>2</sup>  
and Kenji YOSHINO<sup>3</sup>

(Received September 29, 2006)

**Abstract** Structural and electrical properties of AgInS<sub>2</sub> (AIS) thin films grown by single-source thermal evaporation method were studied. The films were annealed from 100 to 500 °C in air after the evaporation. The x-ray diffraction patterns indicated that the polycrystalline AIS films were successfully obtained by annealing above 300 °C. The samples annealed above 300 °C have band gap energy of 1.90 eV. A grain size increased with increasing annealing temperature. The maximum grain size of the samples was 2.7 μm. And all samples were *n*-type conduction by thermo-probe analysis. The photoluminescence spectra of the samples obtained the broad spectra with the peak at 1.8 eV. The dominant defect of the samples obtained by annealing above 300 °C was sulfur vacancy. The carrier concentration of samples obtained by annealing above 400 °C was about  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The carrier mobility of samples obtained by annealing above 300 °C increased the increasing with annealing temperature.

## 1 序論

人類が電気を利用しはじめて以来、文明は飛躍的に発達し、もはや電気は人類にとってなくてはならない物となっている。現在、発電の大部分は石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料でまかなわれているが、これら化石燃料には大きな二つの問題がある。一つは資源の枯渇、もう一つは燃焼によって発生する二酸化炭素などが原因で起こる地球環境問題である。そのため、近年化石燃料を使った発電からの脱却が急務となっている。化石燃料を使用しない発電方法には原子力発電、水力発電、地熱発電、風力発電、太陽光発電などがあり、これらは発電の際に CO<sub>2</sub>

を排出しないということが知られているが、原子力発電は原料のウランに限りがあり発電に伴うリスクも大きく、水力発電や風力発電、地熱発電は発電場所が限定されるなどの欠点がある。そのため、無尽蔵な太陽光がエネルギー源であり、設置場所が広く、無人化が可能で安全に発電できる太陽光発電に対する期待度は大きい。

現在の太陽光発電の現状としては、単結晶シリコンなどを用いたバルク系太陽電池が主に生産されているが、バルク系太陽電池は作製する際に使用する材料の量が多いという問題点がある。よって近年では、薄膜系太陽電池に期待が集まっており、その材料にはアモルファスシリコンや CdTe、I-III-VI<sub>2</sub> 族化

1. 大日本スクリーン製造株式会社

Dainippon Screen MFG. CO. LTD

2. 石川工業高等専門学校電気工学科

Department of Electrical Engineering, Ishikawa National College of Technology

3. 宮崎大学電気電子工学科

Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki University

化合物半導体などがある。以下にそれぞれの特徴を述べる。

・アモルファスシリコン

単結晶シリコンと違い、禁制帯幅が広くかつ吸収係数も大きく薄膜化が可能。しかし薄膜が光により劣化しやすい。

・CdTe

太陽光スペクトルに対して適切な禁制帯を有しているため、高い変換効率が得られる可能性がある。しかし有害な Cd を使用しているなどの問題点が挙げられる。

・I-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体

薄膜系で最高の光電変換効率(19.5%)を有し<sup>1)</sup>、幅広いバンドギャップ(0.8~3.5eV)を持ち、光による薄膜の劣化もほとんどない。

これらの中でも光学的特性に非常に優れた I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物半導体は、近年、特に注目されている。この I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物半導体の中でも主に太陽電池材料として使用されているのは Cu(InGa)Se<sub>2</sub>(CIGS : Eg=1.04~1.68 eV)材料であり、現在この CIGS を使った太陽電池は薄膜系の中で最高の発電変換効率を実現している。

この CIGS 化合物の結晶構造はカルコパイライト型構造である。その基本となるのは閃亜鉛鋼型構造である。この構造はアニオンが最密充填である面心立方格子を形成し、その正四面体配位の隙間は単位格子あたり 8 ヶ所あるが、その 4 ヶ所にカチオンが入り込んだ物と考えることが出来る。しかし I-III-VI<sub>2</sub>

族化合物半導体ではカチオンが 2 種類あるから 8 ヶ所の同等性を考えると、カチオンが規則的に配置した場合には Fig.1 のように閃亜鉛鋼型構造の単位胞が 2 個重なった物が単位胞となる。このカルコパイライト構造を有した化合物半導体は、光学的特性に優れているため太陽電池はもちろん、非線形光学デバイスなどにも応用できる<sup>2)</sup>。

これまでの太陽電池の高効率化に向けた研究は、それぞれの薄膜の最適化や高品質化を狙った研究と、吸収層を 2 層以上の膜に担わせ、太陽光エネルギーを効果的に吸収させる、いわゆるタンデム構造を持つ太陽電池の研究といった、大きくわけて二つの方向からのアプローチがなされている。これまで、カルコパイライト型化合物半導体を用いた太陽電池では、主に前者の研究が精力的に行われており、タンデム化に向けた研究はほとんど行われてこなかった。カルコパイライト型化合物半導体の中でも AgInS<sub>2</sub>(AIS)半導体は、1.90eV のバンドギャップを有することから<sup>3)</sup>、カルコパイライト型太陽電池の主な材料である CIGS 材料とタンデム構造とした時に、AIS 薄膜に高エネルギーを持つ光を吸収させることで、更なる高効率の太陽電池を作製できる可能性がある。しかし AIS 薄膜に関する研究については、これまでわずかなグループの研究者しか研究を行っておらず<sup>4)</sup>、その物性にも不明な点が多い。そのため、AIS 半導体を太陽電池に応用するためには、まず薄膜を作製し、その物性を知ることが必要である。そこで、今回は装置の構成が比較的単純であり、低コストで簡単に薄膜を作製することが出来る、真空蒸着法に着目し、これにより作製した AIS 薄膜の構造的及び電氣的、光学的特性を評価することを目的とする。

## 2 実験方法

今回の研究では、薄膜を堆積させる基板に青板ガラスを用いた。まずこの青板ガラスをカットし、超音波洗浄を行った。超音波洗浄は中性洗剤で 1 時間、超純水で 30 分を 2 回、アセトンで 30 分を 2 回、エタノールで 1 時間の順番で行った。また蒸着原料となる AIS 粉末は、粉末状の Ag<sub>2</sub>S(99.99%)と In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(99.99%)を化学量論的組成比になるように混合し、ホットプレス(HP)法により 700°C、22.5MPa で 1 時間かけて育成した<sup>5)</sup>。育成した AIS のバルクを粉末状とした物を原料とし、真空蒸着法を用いて、約 2×10<sup>-3</sup>Pa の真空度の中で、洗浄したガラス基板上に 100mg 堆積させた。その後作製した薄膜に対し、大気中において 100°C から 500°C まで温度を変化させ、

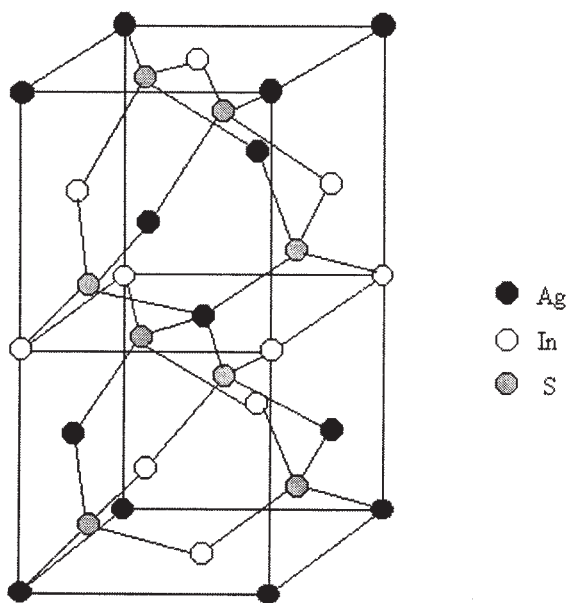


Fig. 1. Chalcopyrite structure.

それぞれ 10 分間ずつ熱処理を行った。熱処理を行った薄膜に対し X 線回折(リガク RINT 2200)、段差計(セイコーインスツルメンツ Nanopics1000)、透過率測定(島津製作所 UV-1600)、反射率測定、電子プローブマイクロ分析(HORIBA EMAX-5770)、サーモプローブ分析、フォトルミネッセンス測定、ホール測定を行い、その測定結果から薄膜の評価を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 X 線回折

作製した薄膜に対し、 $100^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  の間で  $100^\circ\text{C}$  ずつ上昇させて熱処理を行ったサンプルと、用いた AIS 粉末の X 線回折を測定し、その回折パターンを JCPDS カード<sup>6)</sup>と共に Fig.2 に示す。用いた粉末試料と JCPDS カードを比較したところ、全てのピークが一致した。よって、HP 法で作製した粉末は AIS 結晶である事が確認できる。次に作製した薄膜を熱処理温度  $100^\circ\text{C}$  で熱処理したサンプルの X 線回折パターンを見ると回折角  $38.1^\circ$  及び  $44.2^\circ$  付近において Ag 結晶に由来する回折ピークが確認できる。AIS 粉末を蒸着したにもかかわらず Ag 結晶に由来するピークが出たのは、AIS 結晶が蒸着の際に一度分解し、かつ In 原子と S 原子に比べ Ag 原子の蒸気圧が低いために、Ag 原子が最後に薄膜表面に堆積したためだと考えられる。これは、 $\text{CuInS}_2$  結晶粉末を原料とした時と同様の結果であった<sup>7)</sup>。次に熱処理温度を

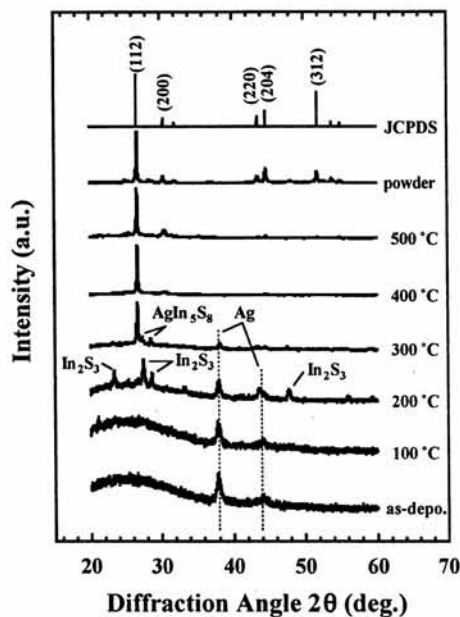


Fig. 2. The XRD patterns for the evaporated  $\text{AgInS}_2$  films annealed at different temperatures for 10 min. in air.

$200^\circ\text{C}$  にすると、Ag 結晶に由来するピークの他に  $23.3^\circ$  及び  $27.4^\circ$ 、 $28.6^\circ$ 、 $47.6^\circ$  付近において  $\text{In}_2\text{S}_3$  結晶に由来する回折ピークが見られた。これは熱処理によって熱エネルギーが与えられ、薄膜内の In 原子と S 原子が固相反応を起こしたためだと考えられる。熱処理温度  $300^\circ\text{C}$  以上になると与えられた熱エネルギーにより更に固相反応が進行し、わずかな  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  結晶及び Ag 結晶に由来する回折ピークと共に、カルコパイライト構造に特徴的な AIS 結晶に由来した (112)面の回折ピークが  $26.6^\circ$  付近で観測され始め、 $400^\circ\text{C}$  で AIS 薄膜の単一層となった。しかし熱処理温度が  $500^\circ\text{C}$  になると、AIS 結晶以外に  $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶に由来した回折ピークがわずかに現れた。これは薄膜中の In 原子と大気中の酸素が反応したためだと考えられる。

#### 3.2 段差計

作製した薄膜に対し、 $400^\circ\text{C}$  及び  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した薄膜表面写真を Fig.3 の(a)、(b)に示す。図を見ると、熱処理温度  $400^\circ\text{C}$  の基板表面写真より、熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  の基板表面写真の方が大きな結晶が多くある事が見受けられる。これは、熱処理温度の増加と共に結晶粒が大きくなっているためと考えられる。そこで、AIS 結晶が成長していると考えられる熱処理温度  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  のサンプルの薄膜

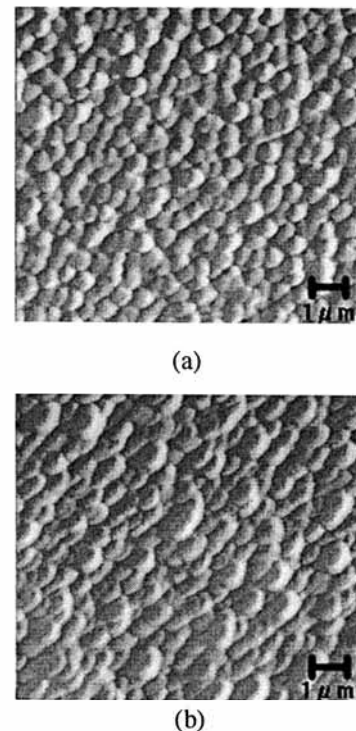


Fig. 3. The surface morphology of the evaporated  $\text{AgInS}_2$  films. The (a) and (b) indicated the samples annealed at  $400^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$ , respectively.



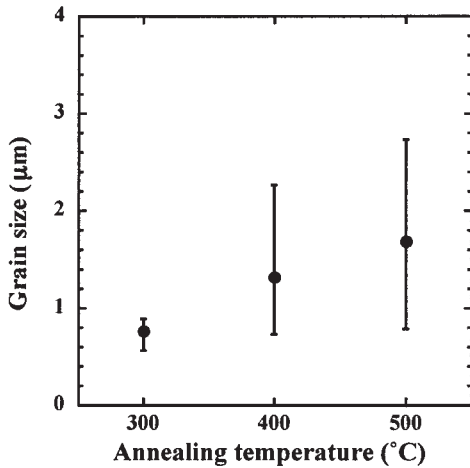


Fig. 4. Grain size of the evaporated AgInS<sub>2</sub> thin films annealed from 300 °C to 500 °C.

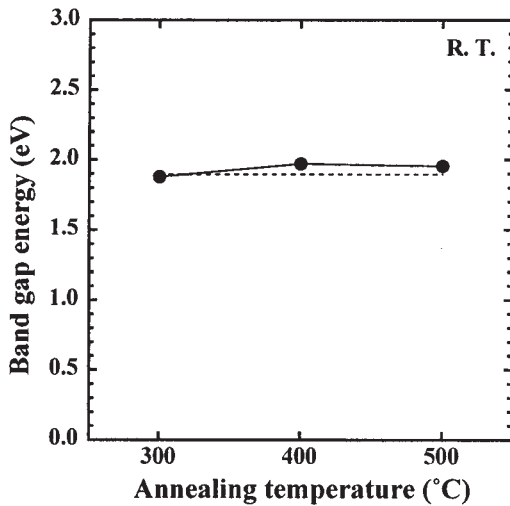


Fig. 5. Relationship between band gap energies and annealing temperatures of the evaporated AgInS<sub>2</sub> films after annealing for 10 min. in air.

表面写真から粒径を測定し、熱処理温度と比較したところ、Fig.4 のようになった。この図を見てわかるように、熱処理温度が増加すると結晶粒は増大していく事が確認された。また測定した粒径は最大で約 2.7μm であった。

### 3.3 バンドギャップ

作製した薄膜に対し、100°Cから500°Cの間で100°Cずつ温度を上昇させて熱処理を行ったサンプルに対して、透過率、反射率の測定を行った結果、300~500°Cのサンプルでは波長約 600nm 付近において急激にスペクトルの変化が生じた。これより、バンドギャッ

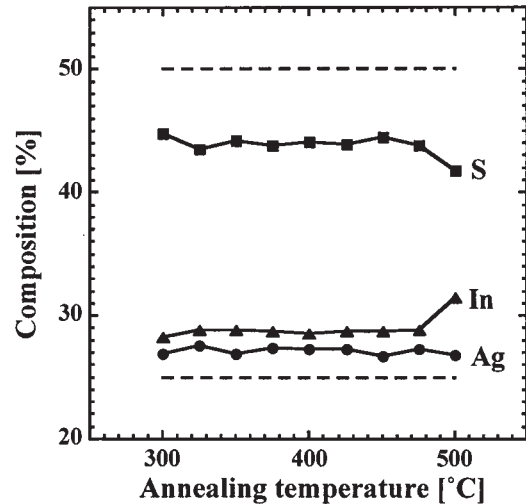


Fig. 6. EPMA of the evaporated AgInS<sub>2</sub> films annealed at different temperatures for 10 min. in air. The circles, triangles and squares indicate Ag, In and S, respectively. The dot lines indicate stoichiometric values of each atoms.

プが 600nm 付近に存在していると予想出来る。そこで、測定した透過率  $T$ 、反射率  $R$ 、膜厚  $d$  を用い

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (1)$$

より吸収係数  $\alpha$  を算出して作成した  $(\alpha hv)^2$  と  $hv$  との関係図から求めたバンドギャップを Fig.5 に示す。AIS のバンドギャップは文献によると 1.90eV であるが<sup>3)</sup>、図を見ると各熱処理温度のバンドギャップの測定値は文献の値とほぼ一致しているのがわかる。これより、薄膜中の結晶が AIS であることが言える。

### 3.4 電子プローブマイクロ分析(EPMA)

作製した薄膜に対し、温度を 300°C から 500°C の間で 25°C ずつ上昇させて熱処理を行ったサンプルの EPMA 結果を Fig.6 に示す。AIS の化学量論組成比は Ag:In:S=1:1:2 であるが、この図を見ると全体的に Ag-rich、In-rich、S-poor となっているのがわかる。これは、薄膜作成の時に蒸気圧のいちばん高い S 原子が先に飛び出したが基板にうまく付着することができなかったために、Ag 原子と In 原子に対して S 原子の割合が少なくなったためだと考えられ、これは、CuInS<sub>2</sub> 結晶粉末を原料とした時と同様の結果であった<sup>8)</sup>。また熱処理温度 500°C で In の組成比が増加し Ag 原子と S 原子の組成比が減少したのは、熱処理により Ag<sub>2</sub>S 結晶ができ、それが高い熱エネルギーにより分解し、大気中に飛んでいった可能性が考えられる。薄膜の組成比が化学量論比と一致しな

いということは、薄膜内に何らかの欠陥が存在することを意味している。

ここで、AIS 結晶の場合に考えられる 12 種類の点欠陥より、この場合に膜中に存在しているであろう点欠陥について考えてみる。これらの中で、Ag 原子及び In 原子が過剰であるときに生じる欠陥(格子間原子)はそれぞれ Ag 格子間原子(Ag<sub>i</sub>)と In 格子間原子(In<sub>i</sub>)、S 原子が少ないときに生じる欠陥(空孔)は S 空孔(V<sub>S</sub>)となる。また、多くある原子が少ない原子の格子点にはいる欠陥(置換原子)には S 格子点に Ag 原子が置換した場合(Ag<sub>S</sub>)と S 格子点に In 原子が置換した場合(In<sub>S</sub>)が考えられる。この時点で、薄膜中に存在する可能性のある欠陥が 5 種類挙げられる。

### 3.5 サーマプローブ分析

作製した薄膜に対し、温度を 100°C から 500°C の間で 100°C ずつ上昇させて熱処理を行ったサンプルのサーモプローブ分析を行った。サーモプローブ分析の結果は作製した薄膜が全て n 形であることを示した。よって伝導形に対する熱処理温度の影響はないと考えられる。サーモプローブ分析で n 形を示したということは、作製した薄膜中には、先ほどの EPMA で挙げた 5 つの点欠陥の中で、ドナー性の欠陥が支配的である、ということになる。つまり支配的な点欠陥として可能性のあるものは V<sub>S</sub>、Ag<sub>i</sub>、In<sub>i</sub> の 3 つとなる。

### 3.6 フォトルミネッセンス測定

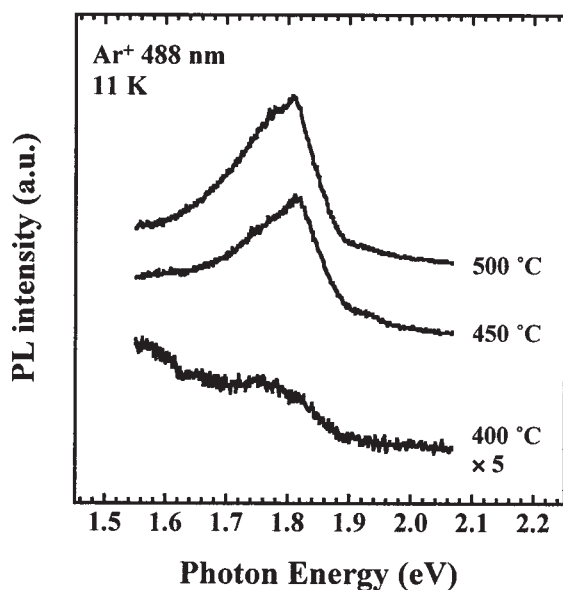


Fig. 7. Photoluminescence spectra at 11K obtained from the evaporated AgInS<sub>2</sub> films.

Fig.7 には、熱処理温度を 400°C、450°C、500°C としたサンプルに対し、11K で測定したフォトルミネッセンス(PL)のスペクトルを示す。図を見ると、450°C と 500°C のサンプルは 1.8eV 付近においてピークが確認できる。Masse らによって、AIS バルク結晶の PL 測定が行われているが、この時の結果も 1.80eV にピークを持った同じような形状のスペクトルであり、その起源は V<sub>S</sub> であると結論付けられている<sup>9)</sup>。今回、作製した薄膜も Fig.6 より S-poor で、かつ熱処理温度が 400°C から 500°C になるにつれて薄膜内の S 原子の量が減っていることから、PL 測定により出現したピークは V<sub>S</sub> に由来したピークではないかと考えられる。また熱処理温度 400°C のサンプルの PL スペクトルでは、目立ったピークは観測されなかった。この PL 測定及び EPMA、サーモプローブ分析の結果より、薄膜内の支配的な欠陥は V<sub>S</sub> である可能性が高いと予想される。

### 3.7 ホール測定

Fig.8 には、熱処理温度を 300°C から 500°C まで 25°C ずつ上昇させたサンプルの抵抗率とキャリア濃度を示す。これより抵抗率を見ると、375°C までは熱処理温度の増加と共に抵抗率は急激に増加して 400°C で約 0.1Ωcm となり、その後は熱処理温度の増加と共に減少している。抵抗率の増加については、Fig.2 に示したように熱処理温度が増加していくにつれて固相反応が進み、薄膜内の金属である Ag 結晶が無くなっていき半導体である AIS 単一層が成長したことが原因と考えられる。抵抗率が 400°C から減少し

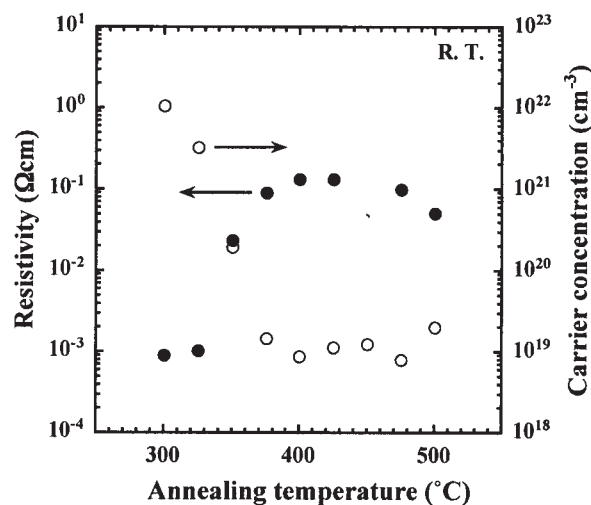


Fig. 8. Resistivities and carrier concentration of the evaporated AgInS<sub>2</sub> films annealed at different temperatures for 10 min. in air.

たことについては、Fig.4 に示したように熱処理温度が増加すると共に結晶粒の大きさが増大することで、キャリアが移動する際に障害となる粒界が減少したことが原因と考えられる。また Fig.2 に示したように熱処理温度が 500°C になるにつれて薄膜内に AIS 結晶 ( $1\sim 30\Omega\text{cm}$ ) より抵抗率の低い  $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶 ( $7\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ ) が成長していき、それが薄膜の抵抗率の減少に影響を与えたということも理由の一つと考えられる。次にキャリア濃度を見ると、375°C までは熱処理温度の増加と共にキャリア濃度は減少し、400°C からは約  $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  でほぼ一定となっている。これは、薄膜内の Ag 結晶が無くなっていき AIS 単一層が出来たことが原因と考えられる。

また、熱処理温度を 300°C から 500°C まで 25°C ずつ上昇させたサンプルのキャリア移動度を測定したところ、熱処理温度が増加すると共にキャリア移動度も増加していく傾向が見られた。これは Ag 結晶が無くなっていったことや結晶粒の大きさが増大していったことなどが影響していると考えられる。

#### 4 まとめ

HP 法により育成した AIS 粉末を原料とし、真空蒸着法を用いて薄膜の作製を行った。作製された薄膜は結晶化を行うために大気中にて 100°C~500°C で熱処理を行った。

蒸着後 300°C 以上で熱処理を行うことで、薄膜中に AIS 結晶が成長し、400°C 以上で熱処理すると単相の AIS 結晶が成長した。表面写真より、熱処理温度の上昇とともに結晶粒が成長していき、最大で 2.7 $\mu\text{m}$  となった。さらに、透過スペクトルおよび反射スペクトルの結果より薄膜のバンドギャップを求めると、約 1.90eV となり、AIS 結晶のバンドギャップとほぼ一致した。

EPMA の結果より、300°C 以上のすべてのサンプルで Ag-rich、In-rich、S-poor を示し、サーモプロープ分析の結果より、すべてのサンプルは n 形を示した。また PL 測定から、1.80eV にピークを持つスペクトルが観測され、これらの結果より薄膜中に存在する支配的な欠陥は、S 空孔であることが推測された。

ホール測定により、薄膜の電氣的測定を行ったところ、抵抗率とキャリア濃度は、熱処理温度 300°C~400°C でドラスティックに変化し、熱処理温度 400°C 以上で、抵抗率 0.1 $\Omega\text{cm}$  程度、キャリア濃度  $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  程度であった。

#### 参考文献

- 1) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, "Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells" Prog. Photovolt. Res. Appl., **13**, pp. 209-216 (2005).
- 2) 山本信行、「新しい機能性半導体材料をめざして」、アイピーシー出版部、1988 年
- 3) J. L. Shay, B. Tell, L. M. Shrivane, H. M. Kasper, F. Thiel, "Energy bands of AgInS<sub>2</sub> in the chalcopyrite and orthorhombic structures" Phys. Rev., **B9**, pp. 1719-1723 (1974).
- 4) S.H.You, K.J.Hong, B.J.Lee, T.S.Jeong, C.J.Youn, J.S.Park, and S.N.Baek, "Temperature dependence of band gap and photocurrent properties for the AgInS<sub>2</sub> epilayers grown by hot wall epitaxy" J.Cryst. Growth, **245**, pp. 261-266 (2002).
- 5) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, "Growth and characterization of p-type AgInS<sub>2</sub> crystals" J. Phys. Chem. Solids, **64**, pp. 1839-1842 (2003).
- 6) JCPDS file No. 25-1330.
- 7) Y. Akaki, H. Komaki, K. Yoshino and T. Ikari, "Surface morphology of evaporated CuInS<sub>2</sub> thin films grown by single source thermal evaporation technique" J. Vac. Sci. Tech., **A 20**, pp. 1486-1487 (2002).
- 8) Y. Akaki, H. Komaki, H. Yokoyama, K. Yoshino, K. Maeda and T. Ikari, "Structural and Optical Characterization of Sb-doped CuInS<sub>2</sub> Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method" J. Phys. Chem. Solid, **64**, pp. 1863-1867 (2003).
- 9) G.Masse and E.Redjai, "S-vacancy energy levels in AgInS<sub>2</sub>" J.Appl. Phys., **59**, pp. 1544-1547 (1986).