

真空蒸着法により作製した AgInS<sub>2</sub> 薄膜の Ag/In 比依存性山下恭平<sup>1</sup>・吉武剛<sup>1</sup>・赤木洋二・中村重之<sup>2</sup>・吉野賢二<sup>3</sup>Dependence on Ag/In Ratio of AgInS<sub>2</sub> Thin Films Prepared by a Single-Source Thermal Evaporation MethodKyohei YAMASHITA<sup>1</sup>, Tsuyoshi YOSHITAKE<sup>1</sup>, Yoji AKAKI, Sigeyuki NAKAMURA<sup>2</sup>  
and Kenji YOSHINO<sup>3</sup>

(Received September 30, 2010)

**Abstract** Ag-In-S thin films that were prepared from Ag/In ratio of 0.67-1.5 as starting materials by a single-source thermal evaporation method were annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere from 250 to 500 °C for 60 min. after the evaporation. The films that were prepared from Ag/In ratio of 1.0 as starting material were obtained chalcopyrite AgInS<sub>2</sub> crystal after the annealing at 400 °C. The grain size of the chalcopyrite AgInS<sub>2</sub> crystal in the films annealed at 400 °C are approximately 4 μm. The composition ratios of Ag, In and S atoms become close to the ratio of the starting materials with increasing the annealing temperature.

## 1 序論

現代社会において、電気は必要不可欠なものとなってきている。現在、発電の 90%以上は、石油、石炭、天然ガス、ウラン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、もう一つは石油、石炭、天然ガスを燃焼させることで発生する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、などの温室効果ガスの発生である。

そんな中、エネルギー源が無尽蔵で、発電時に排気ガスが出ないクリーンな太陽光発電が注目を集めている。その中でも、I-III-IV<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体である Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)を用いた太陽電池は、薄膜形太陽電池の中で最高の 19.9%を記録し<sup>1)</sup>、実用化もなされている。カルコパイライト型半導体は Fig.1 のような構造を有し、次のような長所があ

る。直接遷移型のバンドギャップを持つため、間接遷移型のシリコン (Si) の吸収が 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> であるのに比

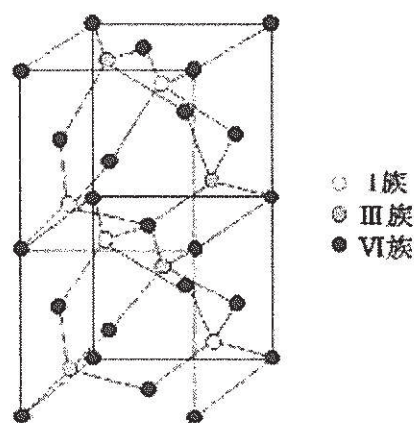


Fig. 1. Chalcopyrite Structure of the I-III-VI<sub>2</sub> compounds<sup>2)</sup>.

1. 九州大学大学院総合理工学府 量子プロセス理工学専攻

2. 津山工業高等専門学校 電気電子工学科

3. 宮崎大学工学部 電気電子工学科

Dept. of Applied Science for Electronics and Materials, Univ. of Kyushu

Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Tsuyama Coll. Tech

Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Univ. of Miyazaki

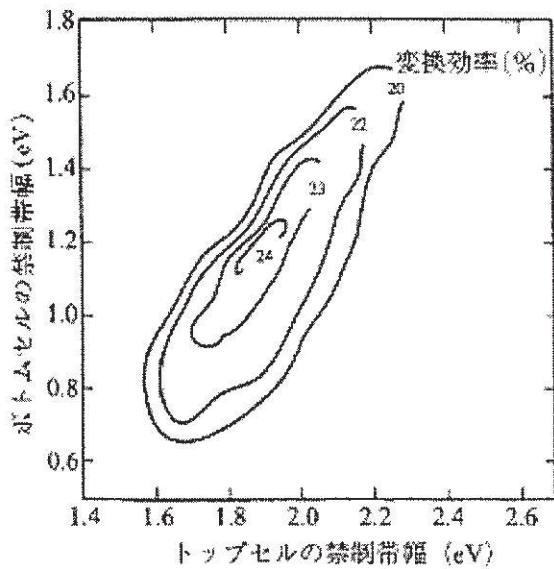


Fig. 2. Theoretical efficiency of two terminal tandem solar cell<sup>3)</sup>.

べて  $10^5 \text{cm}^{-1}$  と大きく、光電変換効率も高い。二つ目に同族元素の組成比を変えて混晶化することでバンドギャップを変えることができ、太陽光スペクトルによく整合させられる。三つ目に Si 系の太陽電池に比べて光による劣化が少ない。四つ目に、耐放射線性に優れているため、宇宙での使用も可能である。

しかしながら、更なる変換効率向上は必要不可欠であり、その手段の一つとして、異なるバンドギャップを持つ半導体吸収層を用いた素子を積層させるタンデム構造が挙げられる。

我々は、最高の変換効率を記録した CIGS のバンドギャップ ( $E_g \approx 1.2 \text{eV}$ ) とタンデム構造とするトップセル材料を次のように選定した。まず、Fig. 2 に示すように、二端子タンデム構造とする場合において、約  $1.9 \text{eV}$  のバンドギャップが理想であることが分かる。また、Fig. 3 より、 $1.9 \text{eV}$  程度のバンドギャップを有し、且つ CIGS に格子定数の近い I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型化合物半導体  $\text{AgInS}_2$  (c-AIS) 材料が挙げられ、我々は、この材料に注目した。しかし、これまで AIS に関する文献がいくつか報告されているが<sup>5)</sup>、その数は少なく、不明な物性も多いというのが現状である。

c-AIS 薄膜太陽電池を作製するための薄膜作製技術は、乾式法と湿式法に大きく分けられる。湿式は低コストであるが、溶媒などが不純物として入り込む可能性が高く、高品質化は困難である。一方で、湿式法よりもコストは高くなるが、真空中で行うことで高品質な膜を得られる乾式法には、真空蒸着法、スパッタリング法、分子線エピタキシー(MBE)法、

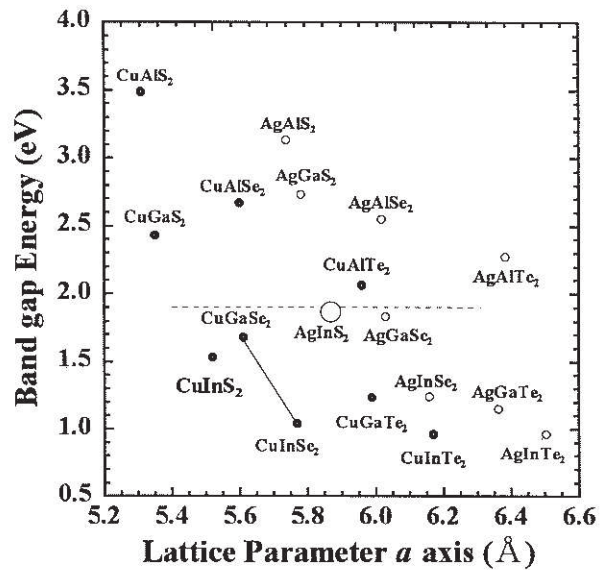


Fig. 3. Relationships between band gap energies and lattice parameters of  $a$  axis of chalcopyrite semiconductors<sup>4)</sup>.

化学気相成長(CVD)法などが挙げられる。これらの中から、低コストで、原理・装置構成が簡便であるという理由から、真空蒸着法を採用することにした。真空蒸着法により作製した薄膜は一般的に非晶質であり、アニールによって結晶化を促進する必要がある。ところが、AIS はアニールによって膜中から蒸気圧の高い硫黄(S)が抜けやすく、S 空孔を生じやすいことが分かっており、 $\text{H}_2\text{S}$  中でアニールすることにより S を補充しつつ、より品質の高い膜を得ようと考えた。

一方で、化合物半導体は、構成する原子の組成比によって電気的、光学的特性が敏感に反応するため、組成制御のしやすい Ag/In 比を変化させて Ag-In-S 薄膜を作製し、特性の変化を調査しようと考えた。

以上のことから、真空蒸着法により作製した Ag-In-S 薄膜を  $\text{H}_2\text{S}$  アニールし、その Ag/In 比依存性を調査することが本研究の目的である。

## 2 実験方法

Ag/In 比を Ag/In=12/8、11/9、10/10(ストイキオメトリー)、9/11、8/12 とした時の AIS 粉末を蒸着原料として、真空蒸着法により  $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$  程度の真空度において、洗浄した青板ガラス基板上に堆積させた。作製した薄膜に対し、 $\text{H}_2\text{S}$  中で  $250 \sim 500^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}$  刻みの 6 パターンでアニールした。アニールした薄膜に対し X 線回折(XRD)、分光光度計、電子プローブ微小分析(EPMA)、サーモプローブ分析、走査型電

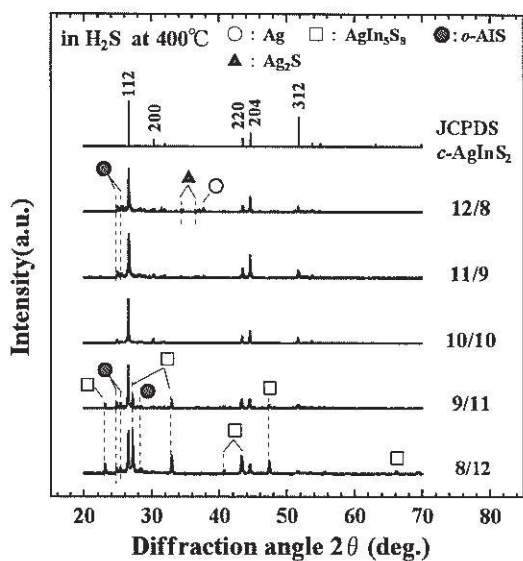


Fig. 4. XRD patterns of the as-deposited Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios.

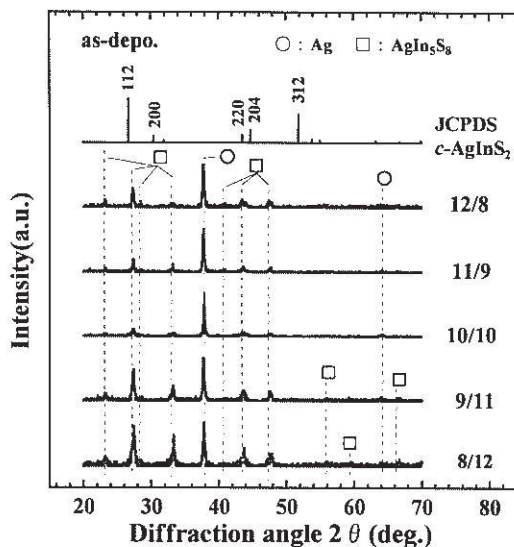


Fig. 5. XRD patterns of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

子顕微鏡(SEM)により測定を行い、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

Fig. 4は、Ag/In比を変化させた出発原料を用いて蒸着させたときの as-depo.膜の XRD パターンである。いずれも、38°付近に Ag 結晶、27°、33°、43°付近などに AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 結晶に起因した回折ピークが観測された。Ag 結晶のピークがいずれも強く現れるのは、原料が熱エネルギーにより一度分解し、蒸発・昇華して堆積したことが原因だと考えられる。今回の場合では、Ag、In、S の中で最も蒸気圧の低い Ag が最後に基板へ付着し、その Ag の一部は、先に堆積していた In、S と蒸着時の熱エネルギーにより固相反応して AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 結晶になったと考えられる。また、Ag-rich、ストイキオメリーの薄膜は Ag 結晶のピークが強く現れ、In-rich の膜は AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 結晶のピークも強く現れたのは、この Ag と In の量により固相反応を起こす量が変化したからであると考えられる。このことから、Ag/In 比変化によって膜中に存在する結晶性材料が変化することが分かった。

Fig. 5は、Ag/In比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの Ag-In-S 薄膜を H<sub>2</sub>S 中 400°C でアニールした場合の XRD パターンである。H<sub>2</sub>S アニールすると、いずれも 26.6°、43.5°、44.6°、51.8°付近に c-AIS 結晶に特徴的な 112、220、204、312 回折ピークが現れた。このことからアニールによって固相反応が促

進されたといえる。また、ストイキオメリーを出発原料として作製した場合以外の膜は、それと同時に 24.9°、25.4°付近などに斜方晶型 AgInS<sub>2</sub>(o-AIS)結晶に特徴的なピークも現れている。その他にも、Ag/In=12/8 を出発原料として作製した膜は Ag<sub>2</sub>S 結晶や Ag 結晶に起因した回折ピークが見られ、In-rich を出発原料として作製した膜は In の量が増加するほど AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 結晶の回折ピークが強く現れた。

#### 3.2 透過率及び反射率

Fig. 6は、Ag/In比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの Ag-In-S 薄膜を H<sub>2</sub>S 中 400°C でアニール

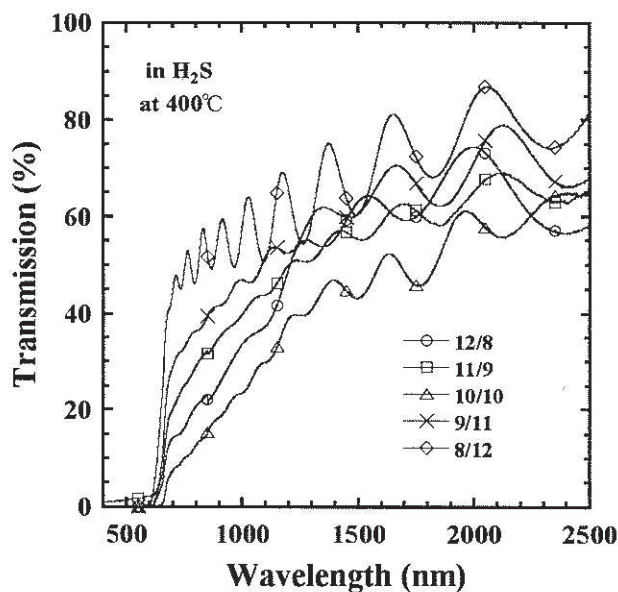


Fig. 6. Transmission spectra of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

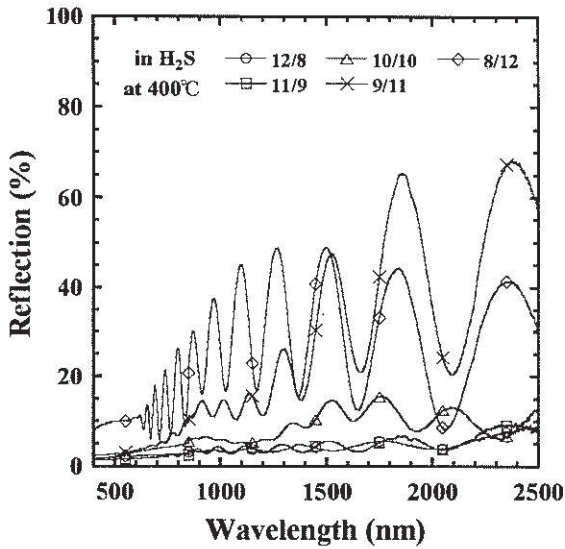


Fig. 7. Reflection spectra of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

ルした場合の透過スペクトルであり、いずれも長波長側で干渉縞が現れている。ストイキオメトリーの膜は波長約 650nm で急激に変化し、短波長側の光を通していないことが分かる。この波長は 1.9eV の光エネルギーに相当し、*c*-AIS 結晶が膜中に存在していることがいえる。これは、XRD パターンにて *c*-AIS 単相が得られていることから分かる。ところが、Ag-rich 及び In-rich を出発原料として作製した膜は、吸収端が波長 620~630nm 付近にシフトしていることが分かる。この理由として、*c*-AIS 結晶の量が不十分であった為に吸収しきれなかった光を、*c*-AIS 結晶よりも高エネルギーの基礎吸収端が報告されている  $AgIn_5S_8$  結晶<sup>6,7)</sup>や、約 2eV のバンドギャップが報告されている *α*-AIS 結晶<sup>5)</sup>が吸収した為、基礎吸収端がシフトしたと考えられる。

また、In-rich の薄膜が最も透過性が良く、次が Ag-rich の薄膜で、ストイキオメトリーが最も透過性が悪いということが分かった。この原因については、膜中に XRD で検出できなかった結晶相或いは、アモルファスの状態のものが存在しており、そのバンドギャップにより高波長側のエネルギーの光が吸収されたこと、あるいは膜の表面や内部においてそれらの結晶等により光の散乱や反射が起きたことなどが考えられる。

Fig. 7 は、Ag/In 比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの Ag-In-S 薄膜を H<sub>2</sub>S 中 400°C でアニー

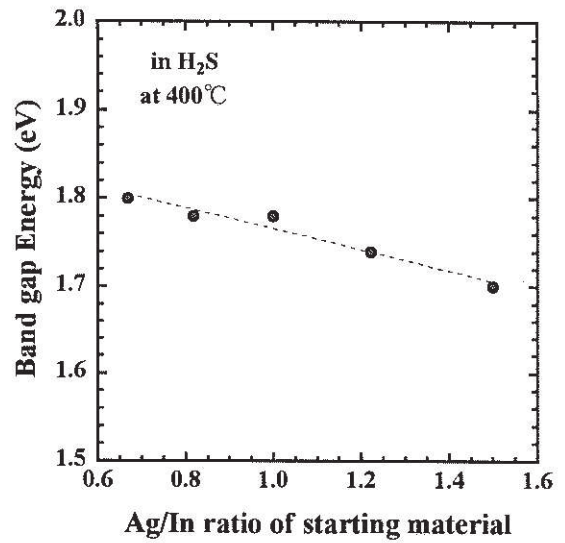


Fig. 8. The band gap energy of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

ルした場合の反射スペクトルである。透過スペクトルの時と同様に、いずれも長波長側で干渉縞が現れ、透過スペクトルで得られた吸収端付近よりも短波長側で干渉縞が消失し、一定の反射率となった。このことと透過スペクトルとの結果を併せて考えると、透過スペクトルにて観測された吸収端よりも短波長側で光の吸収が起きているということがいえる。

### 3.3 吸収係数とバンドギャップ

まず、吸収係数  $\alpha$  を、透過率  $T$ 、反射率  $R$ 、膜厚  $d$  を用いて、

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

により求めてグラフ化すると、 $5 \sim 9 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  となり、理論値よりも小さくなった。薄膜化を行うと吸収係数は、理論値である  $10^5 \text{cm}^{-1}$  よりも小さくなるということが知られており<sup>8)</sup>、比較的良い値が得られたと考えられる。

次に、直接遷移型バンドギャップの値を見積もるために、

$$(ahv)^2 = hv - E_g \quad (2)$$

の関係式により  $(ahv)^2$  と  $hv$  との関係のグラフを描き、その接線と  $hv$  軸を切る点をバンドギャップとして求

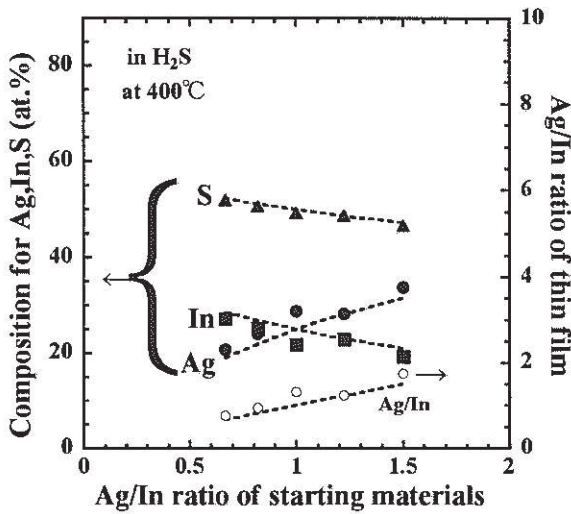
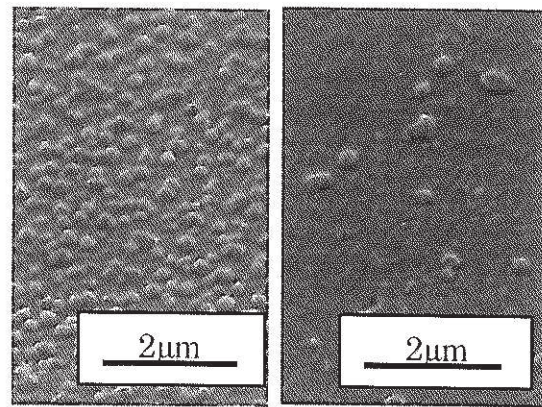


Fig. 9. Electron probe micro-analysis of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

めたところ、Fig. 8 のようになった。このグラフより、In-rich になるほどバンドギャップが大きくなっていることが分かる。この要因として、透過スペクトルの項で述べた  $\text{AgIn}_3\text{S}_8$  結晶や、*o*-AIS 結晶の影響が考えられるが、Ag-rich の膜がストイキオメトリーよりもバンドギャップが小さくなる理由については、現在検討中である。また、ストイキオメトリーを見てみると、約 1.78eV 程度で、現在報告されている *c*-AIS 結晶バルクのバンドギャップ 1.9eV よりも小さい値が得られた。これと同様にグラフを描いてバンドギャップを求め、1.83eV のバンドギャップを報告している文献もある<sup>9)</sup>。また、欠陥準位とバンド間の遷移が見えている可能性も考えられるが、これは欠陥の密度が非常に大きい場合に限られる。

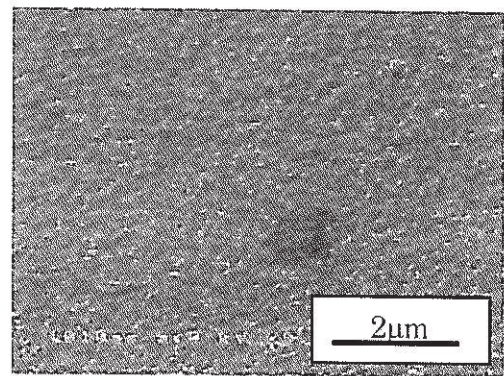
### 3. 4 電子プローブマイクロ分析 (EPMA)

Fig. 9 は、 $\text{Ag}/\text{In}$  比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの  $\text{Ag-In-S}$  薄膜を  $\text{H}_2\text{S}$  中 400°C でアニールした場合の膜の組成比である。全体的に、ほぼ出発原料の組成比になっており、大気アニールで報告しているように、大幅に S 原子が欠如するといった傾向は見られなかった<sup>10)</sup>。このことから、出発原料の組成比を変化させることで、作製した薄膜の組成比を制御できることが分かった。ストイキオメトリーの膜は、XRD パターンでは単相であったが、出発原料に対して Ag-rich、In-poor、S-poor となった。このことから、薄膜中に何らかの欠陥が存在していると考えられる

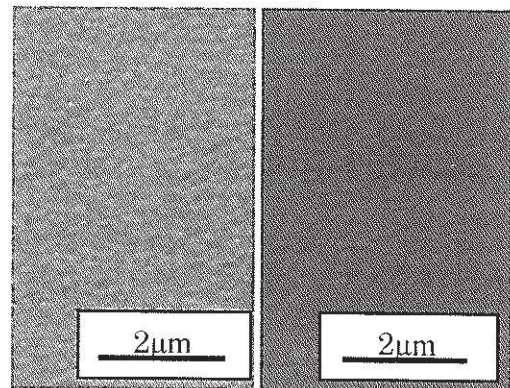


(a)  $\text{Ag}/\text{In}=12/8$

(b)  $\text{Ag}/\text{In}=11/9$



(c)  $\text{Ag}/\text{In}=10/10$

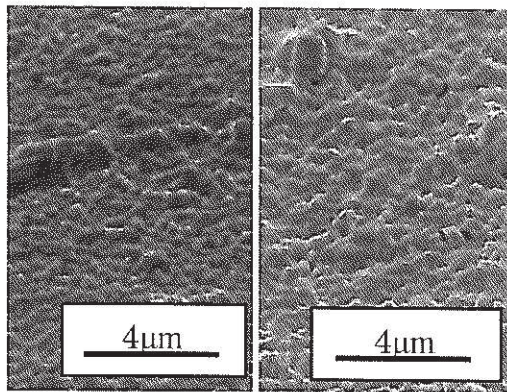


(d)  $\text{Ag}/\text{In}=9/11$

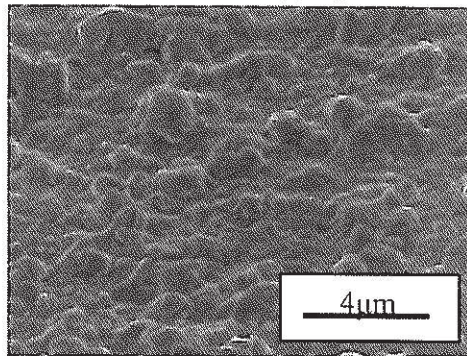
(e)  $\text{Ag}/\text{In}=8/12$

Fig. 10. SEM photographs of the as-deposited Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios.

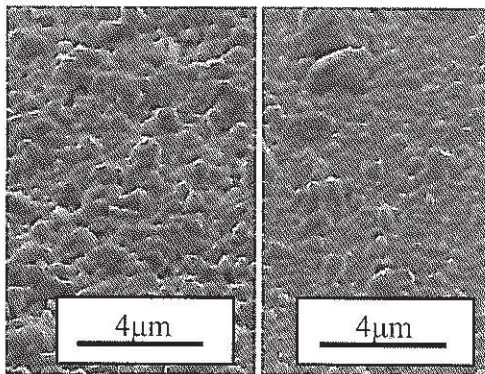
が、サーモプローブ分析を行っても伝導型を判定できず、検討できなかった。もし仮にドナー性欠陥が存在していたとすれば Ag の格子間原子 ( $\text{Ag}_i$ )、S 空孔 ( $\text{V}_s$ )、アクセプタ性欠陥が存在していたとすれば In サイトの空孔 ( $\text{V}_{\text{In}}$ )、In サイトの Ag 原子 ( $\text{Ag}_{\text{In}}$ )、S サイトの Ag 原子 ( $\text{Ag}_s$ ) が考えられる。Ag-rich、In-rich の膜は異相の存在があるため、欠陥の同定は困難である。



(a) Ag/In=12/8 (b) Ag/In=11/9



(c) Ag/In=10/10

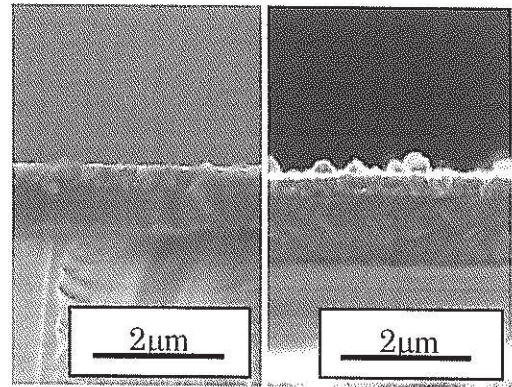


(d) Ag/In=9/11 (e) Ag/In=8/12

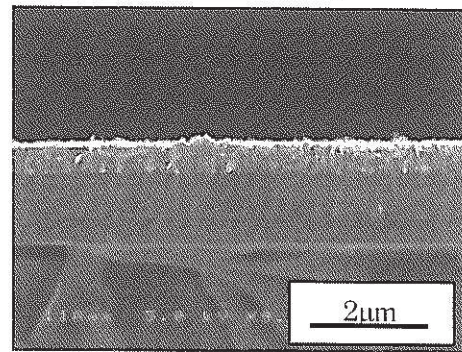
Fig. 11. SEM photographs of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

### 3.5 表面 SEM 像

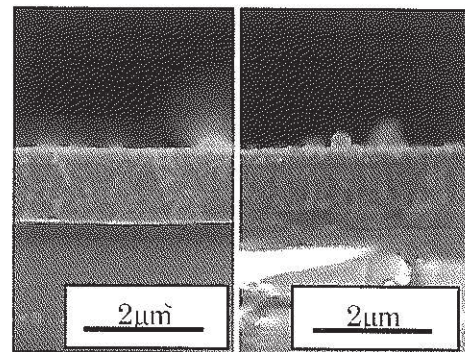
Fig. 10 は、Ag/In 比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの as-depo. Ag-In-S 薄膜の表面 SEM 像である。as-depo. 膜は、いずれの Ag/In 比においても 2μm のオーダーでも見えないほど小さな粒が観測され、その粒径は数十 nm 程度であった。また、Ag/In 比の増大に伴って、この小さな粒の寄り集まったような粒が多く観測された。



(a) Ag/In=12/8 (b) Ag/In=11/9



(c) Ag/In=10/10



(d) Ag/In=9/11 (e) Ag/In=8/12

Fig. 12. Cross-sectional SEM photographs of the as-deposited Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios.

Fig. 11 は、Ag/In 比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの Ag-In-S 薄膜を H<sub>2</sub>S 中 400°C でアニールした場合の表面 SEM 像である。いずれも、as-depo. 膜と異なり、H<sub>2</sub>S アニールすることで粒径が数百 nm ~ 数 μm 程度に成長するという傾向が見られた。また、ストイキオメトリの膜で最も粒径が大きくなり、最大で 4μm 程度のものが観察された。次いで、Ag/In=9/11、11/9、そして Ag/In=12/8、8/12 であった。

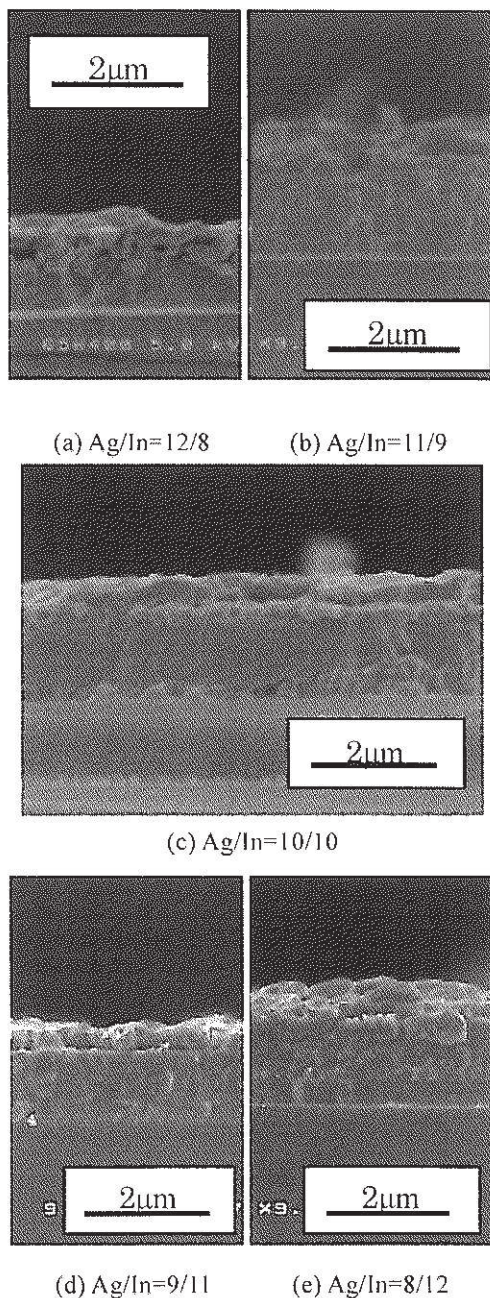


Fig. 13. Cross-sectional SEM photographs of the Ag-In-S films deposited at the different Ag/In ratios annealed at 400 °C.

このことから  $\text{Ag}/\text{In}$  比をストイキオメトリーに近づけるほど、膜の表面の粒径が増大することが分かった。

### 3.6 断面 SEM 像

Fig. 12 は、 $\text{Ag}/\text{In}$  比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの as-depo. Ag-In-S 薄膜の断面 SEM 像である。表面付近にある数十 nm 程度の粒が断面を占める割合は、 $\text{Ag}/\text{In}$  比の増大に伴って増加していることが分かった。このことから、この表面付近に見られる粒は Ag であると考えられる。また、 $\text{Ag}/\text{In}$

が小さくなるほど、膜中の粒は、非常に小さく、断面は滑らかになっていた。

Fig. 13 は、 $\text{Ag}/\text{In}$  比を変化させた出発原料を用いて蒸着したときの Ag-In-S 薄膜を  $\text{H}_2\text{S}$  中 400°C でアニールした場合の断面 SEM 像である。表面 SEM 像と同様に、 $\text{Ag}/\text{In}$  比がストイキオメトリーに近づくほど膜中の粒径が増大することが分かった。

以上の事柄により、アニールすることで粒界に起因する欠陥が減少し、品質の向上につながっていると考えられる。また、3.2 項において、ストイキオメトリーの膜の透過率が低いのは、この粒径の増大により表面に凹凸ができ、光の散乱が起きたことが要因の一つとして考えられる。

## 4 まとめ

$\text{Ag}/\text{In}$  比を 12/8、11/9、10/10、9/11、8/12 に変化させた AIS 粉末を蒸着原料として作製した Ag-In-S 薄膜を  $\text{H}_2\text{S}$  中でアニールして評価したところ、次のようなことが分かった。

XRD パターンより、 $\text{H}_2\text{S}$  アニールするとストイキオメトリーの原料から作製した膜は  $\text{H}_2\text{S}$  アニールにより *c*-AIS 単相となった。Ag-rich の膜は  $\text{Ag}_2\text{S}$  結晶や Ag 結晶に起因したピーク、In-rich の膜は  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  結晶に起因したピークが観測され、 $\text{Ag}/\text{In}$  比変化により膜中に成長する結晶が変化した。また、Ag-rich、In-rich の膜は、*c*-AIS 結晶の成長と同時に *o*-AIS 結晶のピークも現れた。

透過スペクトルより、波長 620~650nm 付近で急激に変化し、それよりも短波長側で光を通さない傾向が見られた。ストイキオメトリーの膜は 1.9eV に相当する 650nm 付近で変化した。Ag-rich 及び In-rich の膜はそれよりも短波長側の 620nm 付近にシフトした。これは、 $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  結晶や、*o*-AIS 結晶が影響していると考えられる。反射スペクトルは、透過スペクトルで観測された基礎吸収端付近より短波長側で干涉縞が消失して数%程度の一定な反射率となった。透過スペクトルと併せて考えると基礎吸収端付近にて光の吸収が起きたと考えられる。また、バンドギャップを求めると、1.7~1.8eV の間で変化し、In-rich になるほどバンドギャップが大きくなった。これは、 $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  結晶や、*o*-AIS 結晶が影響していると考えられる。

組成比を見ると、出発原料に近い組成比が得られた。このことから、出発原料の組成比を変化させることで、作製した薄膜の組成比を制御できることが分かった。

表面及び断面 SEM 像より、 $\text{Ag}/\text{In}$  比がストイキオ

メトリーに近付くにつれて膜の表面及び内部の粒径が増大することが分かり、最大で4 $\mu\text{m}$ 程度のものが観察された。これにより粒界に起因する欠陥が減少し、品質向上につながっていると考えられる。

### 参考文献

- 1) I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Schart, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Accelerated Publication 19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% Proc fill factor, Prog. Photovolt. Res. Appl, 16, pp. 235-239, 2008.
- 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.
- 3) 小長井誠: 薄膜太陽電池の基礎と応用, オーム社, 13, 2001.
- 4) 入江泰三, 遠藤三郎: 三元多元結晶の現状と将来, 結晶工学分科会年末講演会, pp. 5-11, 1986.
- 5) J. L. Shay, B. Tell, and L. M. Schiavone: Energy bands of AgInS<sub>2</sub> in the chalcopyrite and orthorhombic structures, Phys. Rev. B9, 4, pp. 1719-1723, 1974.
- 6) Kong-Wei Cheng, Chao-Ming Huang, Guan-Ting Pan, Pei-Chun Chen, Tai-Chou Lee, Thomas C.K. Yang: Physical properties of AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> polycrystalline films fabricated by solution growth technique, Mater. Chem. Phys., 108, pp. 16-23, 2008.
- 7) Kong-Wei Cheng, Sheng-Chih Wang: Influence of chelating agents on the growth and photoelectrochemical responses of chemical bath synthesized AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> film electrodes, Solar Energy mater. Solar cells, 93, pp. 307-314, 2009.
- 8) 野村重孝, 遠藤三郎, 入江泰三: 3元カルコパイライト型半導体の物性と応用, 応用物理, 55(8), pp. 795-799, 1986.
- 9) Z. Aissa, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, J. C. Bernede, S. Belgacem: Some physical investigations on AgInS<sub>2</sub> sprayed thin films, Solar Energy Mater. Solar Cells, 90, pp. 1136-1146, 2006.
- 10) 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.