

真空蒸着法により堆積させた CuInS₂ 薄膜に対する Sb 及び As 添加効果山角師之¹・赤木洋二・中村重之²・吉野賢二³Effects of Sb or As doped CuInS₂ thin films prepared by a vacuum evaporation methodNoriyuki YAMAZUMI¹, Yoji AKAKI, Shigeyuki NAKAMURA² and Kenji YOSHINO³

(Accepted September 6, 2012)

Abstract The effect of Sb- or As-doped CuInS₂ thin films prepared by a vacuum evaporation method was studied. The amount of Sb or As atoms in CuInS₂ crystals was determined to be in the range 0-3.0 mol.%. These materials were deposited on soda lime glass by thermal evaporation, subsequently annealed in H₂S atmosphere at 250-500 °C for 1 hour. These CuInS₂ films were grown successfully annealed above 350 °C. These V-elements doped CuInS₂ thin films were stoichiometry at lower annealing temperature compared with undoped CuInS₂ thin films, and grain size of the CuInS₂ thin films is bigger than undoped CuInS₂ thin films.

1 序論

現代社会における産業や人々の生活において電気エネルギーは必要不可欠なものになっている。現在、電気エネルギーは石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料から 80%以上を、残りの 10%強程度を原子力によって発電している(Fig. 1)。これらの資源を用いた発電は、資源の枯渇問題、化石燃料を燃やすことで発生する排気ガスは地球温暖化や大気汚染といった環境問題を抱えており、将来的な電気エネルギーの安定供給には新たな資源を用いた発電方法の開発が必要とされている。そこで、無尽蔵かつ資源量が豊富な太陽光を用いた太陽光発電に期待が集まっている。太陽光発電は、その豊富な資源量の他にも発電時に排気ガスを出さない点や、可動部がないため保守が容易であるなどの利点を併せ持っている。しかしながら、発電モジュールの発電効率が低く、発電量当たりのコストが高いとい

た問題を抱えており、さらなる研究が必要とされている²⁾。

次世代の太陽電池として期待されている材料のひとつに I-III-VI₂ 族化合物がある。この材料は、高い

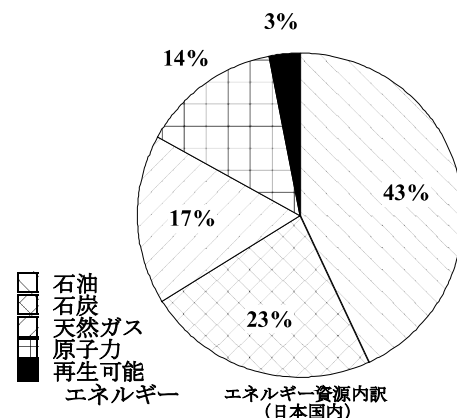


Fig. 1. Primary energy demand according to resources in Japan¹⁾

1.奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 Dept. of Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology
 2.津山工業高等専門学校 電気電子工学科 Dept. of Electrical Electronics Engineering, Tsuyama Coll. Tech.
 3.宮崎大学工学部 電気電子工学科 Dept. of Electrical Electronics Engineering, Univ. of Miyazaki

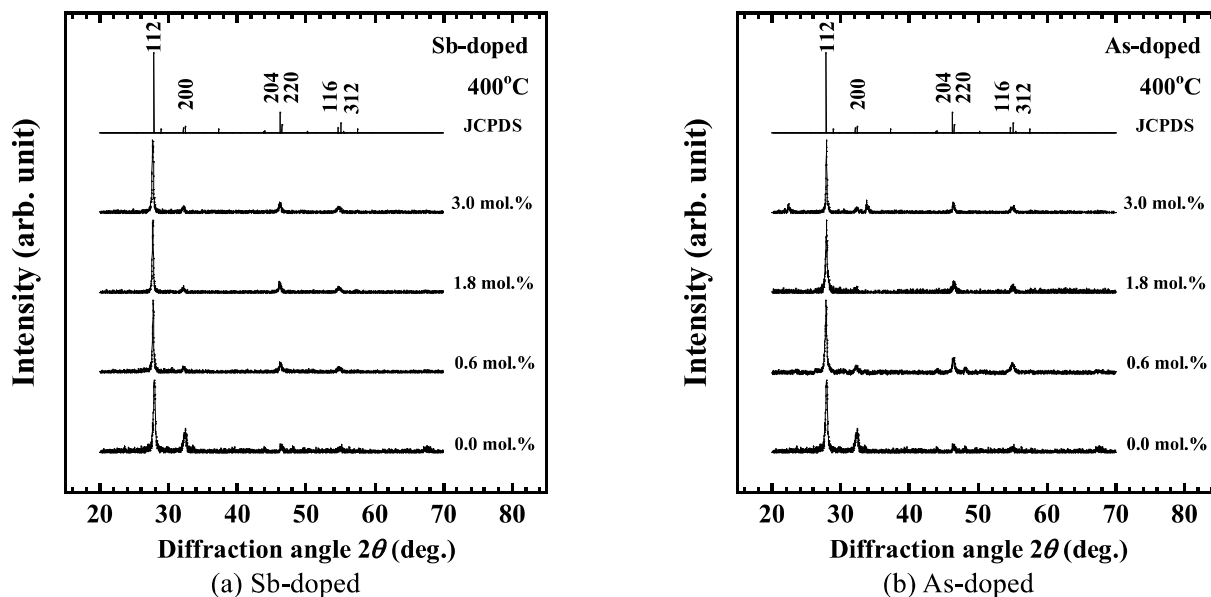


Fig. 2. XRD patterns of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed at 400 °C

光吸収係数を有するため数 μm 程度の薄膜でも光を十分に吸収することができる。この特徴から単純に材料コストを下げるができることや、材料の選択によりバンドギャップの制御ができるといった利点を持つ。中でも CuInS_2 (CIS)結晶は太陽電池に最適な 1.53eV^3 のバンドギャップを持ち、人体に害のある元素を使用しないことから太陽電池に最適な材料のひとつである。

太陽電池用 CIS 薄膜は一般に真空蒸着法^{4,5)}やスパッタリング法⁶⁾、スプレー法⁷⁾などによって作製することができる。特に、真空中で堆積させるために高品質な膜が得られやすく、装置構成が簡便であるという利点から真空蒸着法は最も一般的な方法として知られている。化合物を原料として蒸着させた CIS 薄膜は一般的に非晶質であり、熱処理により結晶化を促す必要がある。これまでの研究により、大気中で熱処理すると蒸気圧の高い硫黄(S)が抜けることでドナー性欠陥である S 空孔が作られるが、 H_2S 雰囲気中で熱処理することで、CIS 結晶の単相でストイキオメトリに近い組成が得られることが分かっている⁸⁾。

CIS 太陽電池の高効率化のためには CIS 薄膜の伝導型制御は必要不可欠な要素のひとつである。CIS 薄膜の場合、蒸気圧の高い S 欠乏により n 型化が避けられない。そこで、S 空孔に対して V 族元素を置換することで p 型化させる手法について検討することとした。本研究の目的は、V 族元素を添加した CIS 薄膜の特性を調査することである。なお、本研究では族添加物としてアンチモン(Sb)、及びヒ素(As)を用いて実験を行った。

2 実験方法

ホットプレス法により育成した Sb もしくは As 添加 CIS 粉末を蒸着原料とした。それぞれの不純物添加量は CIS 結晶に対して 0.0, 0.6, 1.8, 3.0mol.%の割合とした。これらの原料を用いて真空蒸着法により $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度の真空度にて、洗浄した青板ガラス基板上に堆積させた。堆積させた薄膜に対して、 H_2S 雰囲気中で $250\text{-}500^\circ\text{C}$ で 1 時間の熱処理を行った。得られた薄膜に対して X 線回折(XRD)、分光光度計、電子プローブ微小分析(EPMA)、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価を行った。

3 結果及び考察

3.1 X 線回折パターン

Fig. 2(a)及び(b)は、Sb 及び As 添加量を変化させた CIS 薄膜を 400°C で熱処理した場合の XRD パターンである。いずれも、 $2\theta = 27.9^\circ$ 付近に CIS 結晶に特徴的な 112 回折ピークが観察できた。また、CIS 結晶以外の化合物は確認されなかった。不純物添加と無添加の XRD パターンを比較しても際立った変化が観察されなかったことから、不純物添加を行っても CIS 結晶に大きな影響を与えないことが分かる。

3.2 光学的特性

Fig. 3(a)及び(b)は、Sb 及び As 添加量を変化させた CIS 薄膜を 400°C で熱処理した場合の透過率スペクトルである。いずれも長波長側で干渉縞が現れている。Sb 添加及び As 添加を行った場合、無添加の場合

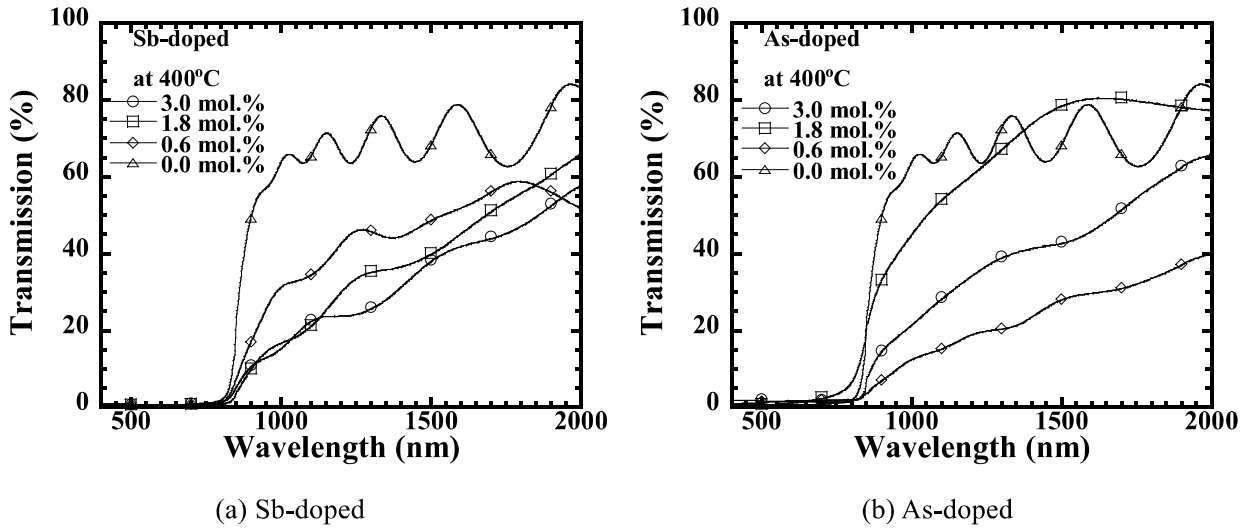


Fig. 3. Transmission spectra of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed at 400 °C

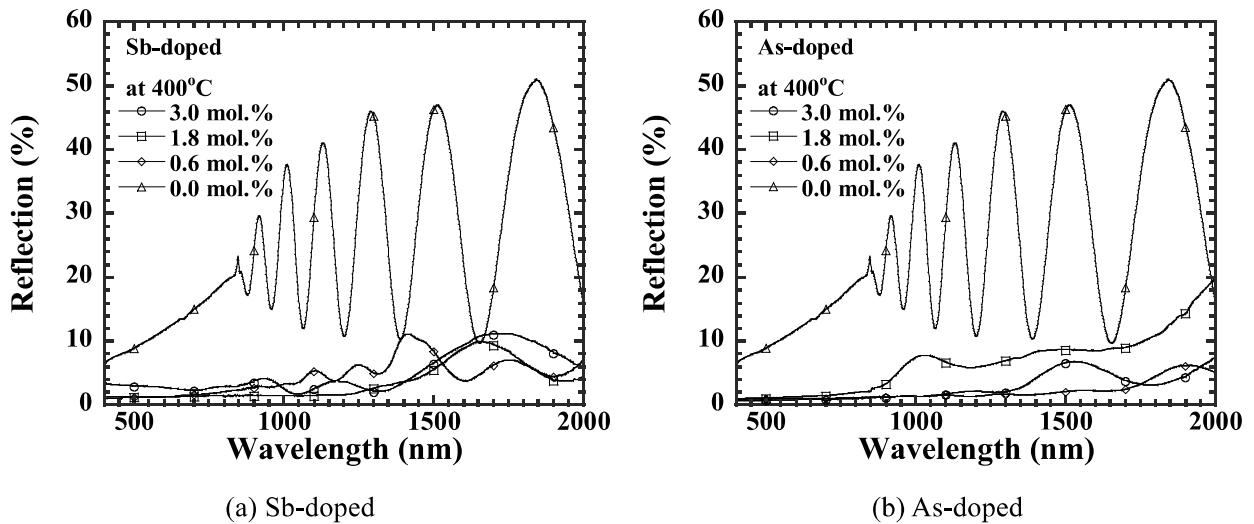


Fig. 4. Reflection spectra of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed at 400 °C

合と比べて平均して透過率が低いことが分かる。これは不純物を添加したことによって CIS 結晶のバンド間に不純物準位が生成されたことによりバンドギャップよりも低いエネルギーでも吸収していることに起因していると考えられる。また、Fig.4(a)及び(b)は、Sb 及び As 添加量を変化させた CIS 薄膜を 400°C で熱処理した場合の反射率スペクトルである。Fig.4 から不純物添加を行った時、無添加に比べて反射率が低いながら、いずれのサンプルでも 830nm 付近を境に長波長側では干渉縞が生じ、より短波長側ではほぼフラットなスペクトルとなった。これは、透過率スペクトルと同様に 830nm 付近にバンドギャップが存在していることを示唆する。

透過率及び反射率より光吸収係数を次式から算出した⁹⁻¹¹⁾。

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

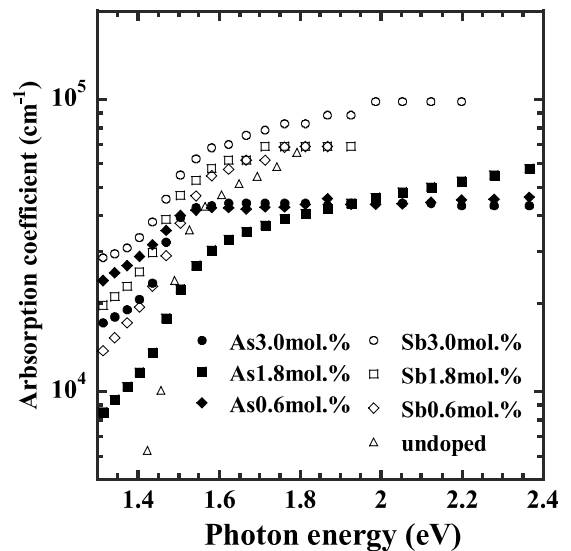


Fig. 5. Absorption coefficient of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed at 400 °C

この時の α は光吸収係数、 d は膜厚、 T は透過率、 R は反射率である。Fig. 5はSb及びAs添加したCIS薄膜を400°Cで熱処理した場合の光吸収係数を示す。すべての膜は可視光と赤外線付近のスペクトル領域で光吸収係数 $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ となり、高い光吸収係数を示した。

CIS結晶のような直接遷移型のバンドギャップを持つ場合、バンドギャップと光吸収係数の関係式は次式により表せる⁹⁻¹¹⁾。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

このときの $h\nu$ は光子エネルギー、 A は定数、 E_g はバンドギャップである。この関係から、 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 特性を描くことでバンドギャップを推定することができる。この方法を用いて算出したバンドギャップをFig. 6に示す。無添加膜で1.38-1.47eVであったの

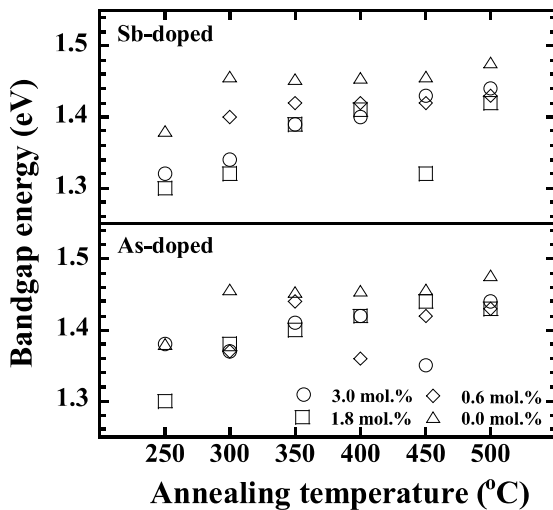
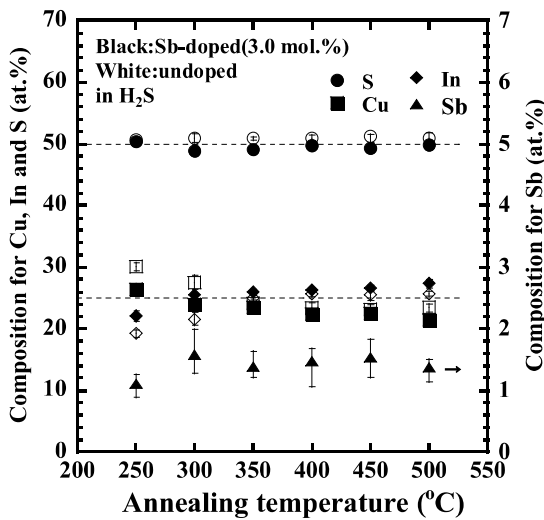
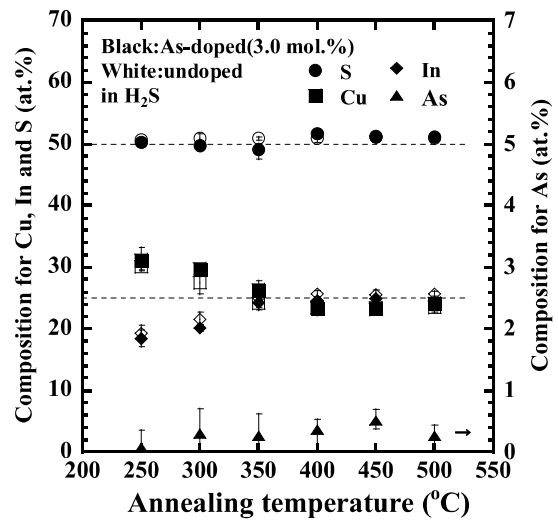


Fig. 6. Bandgap energy of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed in H₂S atmosphere



(a) Sb-doped



(b) As-doped

Fig. 7. Composition of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed in H₂S atmosphere

に対して、不純物添加膜は1.30-1.44eVとバンドギャップは低くなる傾向が得られた。これは、不純物の添加によりバンド間に不純物準位が生じた事で、見かけ上のバンドギャップが小さくなったためと考えられる。

3.3 組成比

Fig. 7(a)および(b)はSb及びAs添加CIS薄膜の組成比を無添加薄膜の組成比とともに示す。ここで、グラフ中の点線はストイキオメトリとなる値(CuとInは25at.%, Sは50at.%)を示す。すべての膜のS含有量はストイキオメトリである50at.%前後であった。一方でCuやIn含有量は熱処理温度による特性が現れ、Sb添加膜では300°C、As添加膜では350°C付近で最もストイキオメトリに近づいた。無添加膜が350-400°Cで熱処理を行った時もっともストイキオメトリに近づいたため、不純物添加によってアニール温度が低くてもストイキオメトリに近い膜が得られることが分かる。また、不純物の添加量が増えるほど熱処理温度が低くてもストイキオメトリに近づいた。これらの効果は、膜中に存在する不純物原子が熱処理中に起こる熱拡散に良い影響を及ぼしたためだと考えられる。

3.4 形態観察

Fig. 8はSb及びAs添加CIS薄膜を500°Cで熱処理した場合の表面形態である。無添加に比べて不純物添加膜の表面に存在する粒径は増大する傾向がみられた。特にSb添加膜は最大で1.4 μm 程度の粒径で特に大きな結晶粒が得られた。添加量ごとに比較するとSb及びAsの両方で添加量が最も少ない

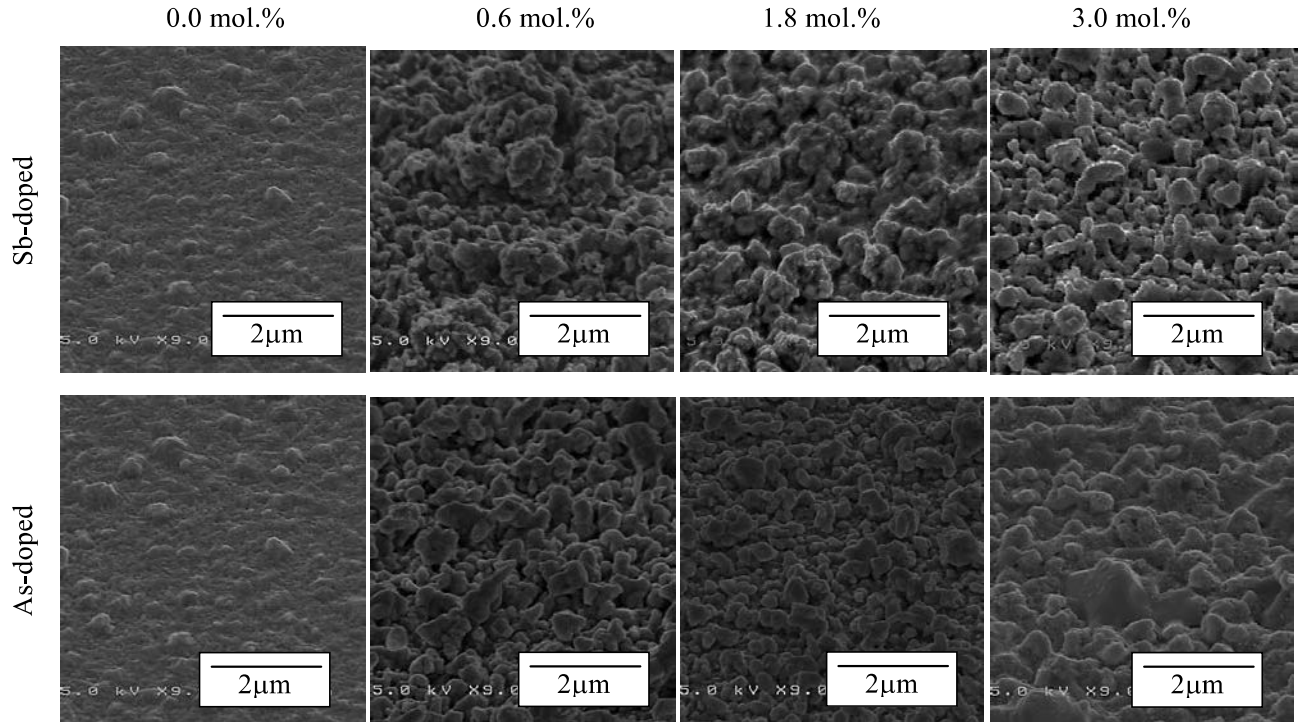


Fig. 8. SEM photographs of Cu-In-S thin films doped with Sb or As atoms annealed at 500 °C

0.6mol.%添加膜において大きな粒径が得られやすい傾向が得られた。また、断面形態の観察から本研究で作製したサンプルの膜厚は 1.0-1.4µm 程度であった。不純物添加による断面形態や膜厚への影響を観察することはできなかった。

4 結論

次世代の太陽電池の吸収層として期待される CIS 薄膜に対する不純物添加効果を明らかにすることを目的として、Sb 添加及び As 添加 CIS 薄膜を真空蒸着法により作製し、得られた薄膜の特性を調査した。作製した薄膜は熱処理を行うことで無添加膜と同等程度の XRD パターンを観測することができた。また、光学的特性から CIS 薄膜のバンドギャップに対応する 830nm 程度で光吸収が起きていることが確認された。計算により求めた光吸収係数 $a > 10^4 \text{cm}^{-1}$ 、バンドギャップは 1.30-1.44eV の範囲内であった。以上のことから Sb 添加及び As 添加を行った場合でも CIS 結晶ができていることが確認できた。バンド間に生じる不純物準位のために文献値 1.53eV より小さなバンドギャップが観測された。組成比は Sb 添加膜で 300°C、As 添加膜で 350°C 程度の熱処理で十分ストイキオメトリに近づき、無添加に比べて低い熱処理温度でもストイキオメトリに近づく効果を示した。表面観察から、不純物添加により表面に存在する粒径が増大する効果を示した。特に Sb 添加膜にお

いて最大 1.4µm 程度の粒径を得ることができた。

以上のことから不純物添加を行った CIS 薄膜は必要十分な結晶性が得られた上、組成比が低い熱処理温度でもストイキオメトリに近づくことや、粒径の増大といった CIS 薄膜にとってよい効果が得られた。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁: エネルギー白書 2011, p. 50, 2012
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 太陽光発電ロードマップ(PV2030+), pp.4-6, 2009
- 3) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone: *p-d* Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds, *Physical Review B*, 5, pp. 5003-5005, 1996
- 4) M. Zribi, M. Kanzari, and B. Rezig: Optical constants of Na-doped CuInS₂ thin films, *Materials Letters*, 60, pp. 98-103, 2006
- 5) M. Ben Rabeah, N. Chaglabou, M. Kanzari, and B. Rezig: Structural and optical studies on antimony and zinc doped CuInS₂ thin films, *Physics Procedia*, 2, pp. 745-750, 2009
- 6) Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, T. Tanaka, N. Tanahashi, and A. Yoshida: Characterization of CuInS₂ thin films prepared by sputtering from binary compounds, *Solar Energy Materials and Solar Cells*,

- 49, pp. 399-405, 1997
- 7) Mauricio Ortega-Lopez, and Arturo Morales-Acevedo: Characterization of CuInS_2 thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 330, pp. 96-101, 1998
 - 8) Y. Akaki, K. Nomoto, S. Nakamura, T. Yoshitake and K. Yoshino: Effect of H_2S annealing for CuInS_2 thin films prepared by a vacuum evaporation method, *Journal of Physics: Conference Series*, 100, 082022, 2008
 - 9) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu: Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica status solidi*, 15, pp. 627-637, 1966
 - 10) M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli and E. Mellikov: Structural and optical properties of sprayed CuInS_2 films, *Thin Solid Films*, 338 (1-2), pp. 125-130, 1999
 - 11) M. Ben Rabeh, M. Kanazari and B. Rezig: Effect of Zinc Incorporation in CuInS_2 Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method, *Acta Physica Polonica A*, 115 (3), pp. 699-703, 2009