

メカノケミカル法より合成した原料を用いた CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製及びセル化杉本寛太<sup>1</sup>・赤木洋二・中村重之<sup>2</sup>・吉野賢二<sup>3</sup>・山口利幸<sup>4</sup>Preparation and Cell Encapsulation of CuInS<sub>2</sub> Thin Films from Materials Synthesized by Mechanochemical MethodKanta SUGIMOTO<sup>1</sup>, Yoji AKAKI, Shigeyuki NAKAMURA<sup>2</sup>, Kenji YOSHINO<sup>3</sup>  
and Toshiyuki YAMAGUCHI<sup>4</sup>

(Accepted September 30, 2015)

**Abstract** CuInS<sub>2</sub> thin films were prepared from CuInS<sub>2</sub> polycrystals which synthesized by mechanochemical method. Cu/In ratios of materials were 0.51, 0.75 and 0.84. The evaporated films were annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere from 250 to 500 °C for 1 hour. By dint of annealing at over 450 °C, the thin films have CuInS<sub>2</sub> single phase and stoichiometry. The band gap energy of CuInS<sub>2</sub> thin film improves due to adjusting composition of material to stoichiometry. This results indicate that high quality CuInS<sub>2</sub> thin film is obtained due to annealing at over 450 °C and adjusting composition to stoichiometry. The solar cell had an open circuit voltage of V<sub>OC</sub> = 360 mV, short circuit current density of J<sub>SC</sub> = 18.6 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor of FF = 35.5, and efficiency of η = 2.38 %.

**Keywords** [CuInS<sub>2</sub>, Mechanochemical method, Solar cell]

## 1 序論

世界の電力消費量は 1977 年で約 6PWh、その 33 年後である 2010 年にはその 3 倍の約 18PWh と大きく増加しており、現在も増加し続けている。この電力消費量を賄う電力発電量は 2010 年で 21.4PWh であり、その 67.5%が石炭、石油、ガスといった化石燃料を用いた火力発電である。火力発電に用いられるエネルギー資源の可採年数は 2012 年現在で石炭が 112 年、石油が 54.2 年、天然ガスが 64 年と推定されている<sup>1)</sup>。さらに火力発電に用いる燃料を燃焼すると温室効果ガスが発生し、これは現在大きな問題である地球温暖化の大きな原因とされている。温室効果ガスを排出しないとい

う観点から原子力発電の開発が進んでいたが、東日本大震災による福島原発事故の発生によって安全性や信頼性が損なわれた。以上のことから枯渇することがなく半永久的に電力を供給でき、かつ環境にやさしい安全なエネルギー源である地熱、風力、太陽光といった再生可能エネルギーを利用していくことが必要不可欠である。再生可能エネルギーを利用した発電の中でも太陽光発電にはエネルギー源が莫大であること、可動部分がなくメンテナンスが簡単であるため砂漠のような場所でも設置できることといった利点があり、大きな期待が寄せられている。

太陽光発電に用いる太陽電池の材料の中の一つに I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物がある。この材料は光吸収係数が大き

1. 東京工業大学大学院 理工学研究科

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

4. 和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科

Dept. of Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Dept. of Electrical Electronics Engineering, Tsuyama Coll. Tech

Dept. of Electrical Electronics Engineering, Univ. of Miyazaki

Dept. of Electrical and Computer Engineering, Wakayama Coll. Tech.

く薄膜化が可能であることから省資源であり、I族、III族、VI族の材料を選択することによってバンドギャップを調整できることから低コスト化、高効率化が期待できる。その中でも  $\text{CuInS}_2$  結晶は太陽電池としての最適値である  $1.4\text{eV}$  に近い  $1.53\text{eV}$  のバンドギャップを持ち、有害物質を含んでいないことから太陽電池に適した材料のひとつである<sup>2)</sup>。

$\text{CuInS}_2$  薄膜の作成法として、ドライプロセスではスパッタリング法<sup>3)</sup>や真空蒸着法<sup>4)</sup>、CVD法<sup>5)</sup>が報告されている。中でも真空蒸着法は原理が簡単であるため装置が比較的簡便で、真空中の成膜であるため高品質な膜が得られることから研究室レベルで多く普及している。本研究では  $\text{CuInS}_2$  太陽電池の低コスト化のため最も簡単なシングルソースの抵抗加熱法を用いた真空蒸着法を成膜法として選定した。

これまで、本研究室では自作した装置を用いて加熱、加圧を必要としない合成法であるメカノケミカル(MC)法による  $\text{CuInS}_2$  結晶の合成に成功している<sup>6)</sup>。MC法とは、原料に粉碎・摩擦・圧縮等の機械エネルギーを加えることによって化学反応を引き起こす方法であり、加えるエネルギーが機械エネルギーのみであるため装置が簡単になるという利点がある。また、MC法によって合成した  $\text{CuInS}_2$  結晶を蒸着原料として真空蒸着法によって成膜した薄膜は  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中で  $400^\circ\text{C}$  以上のアニール処理をすることで結晶構造は  $\text{CuInS}_2$  単相となり、ストイキオメトリな組成となることを確認した<sup>7)</sup>。

$\text{CuInS}_2$  太陽電池は  $\text{CuInS}_2$  薄膜の  $\text{Cu}/\text{In}$  比の変化によって開放電圧が変化することが知られている<sup>8)</sup>。したがって本研究では MC 法によって合成した  $\text{Cu}/\text{In}$  比が異なる原料を用いることで  $\text{CuInS}_2$  薄膜の組成制御を行い、 $\text{Cu}/\text{In}$  比が薄膜にどのような影響を与えているのか検討し、最も太陽電池に適したと考えられる条件にて成膜した薄膜を用いて  $\text{CuInS}_2$  太陽電池の作成を行うことを目的とした。

## 2 実験方法

銅、インジウム、硫黄の原料粉末と粉碎ボールを容器に入れ、本研究室で開発したクランク型ボールミルを用いて攪拌する。数分間攪拌することでメカノケミカル反応が発生し、 $\text{CuInS}_2$  結晶が合成される。ここで合成した  $\text{CuInS}_2$  結晶の  $\text{Cu}/\text{In}$  比は 0.51、0.75、0.84(それぞれ(I)、(II)、(III)とする)である。この  $\text{CuInS}_2$  粉末を蒸着原料として真空蒸着法によって青板ガラス上に堆積させた。成膜を始める直前の到達真空度は  $2 \times 10^{-3}$  Pa であり、基板温度は室温である。堆積した薄膜に対して  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中にて温度を  $250^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  として 60

分間のアニール処理を行った。作製した薄膜に対して X 線回折(XRD)、電子プローブ微小分析(EPMA)、蛍光 X 線分析(XRF)、分光光度計、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価を行った。

また、ガラス基板からスパッタリング法によって Mo、真空蒸着法によって  $\text{CuInS}_2$ 、科学浴析出(CBD)法によって CdS、スパッタリング法によって ZnO 及び ZnO:Al、真空蒸着法によって Al 電極を成膜することでセルを作製した。作製したセルに対してソーラーシミュレータを用いてセル特性を評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 結晶構造

異なる  $\text{Cu}/\text{In}$  比を持つ原料から作製した  $\text{CuInS}_2$  薄膜の XRD パターン及びカルコパイライト型  $\text{CuInS}_2$  結晶の JCPDS を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、原料の  $\text{Cu}/\text{In}$  比が 0.51 から 0.84 の間であれば  $450^\circ\text{C}$  でアニール処理をすることでカルコパイライト型  $\text{CuInS}_2$  結晶に起因する 112、200、204/220、116/312 回折ピーク以外のピークが確認されず  $\text{CuInS}_2$  単相となった。アニール温度が  $300^\circ\text{C}$  の場合では  $\text{CuInS}_2$  結晶とは異なるピークが確認され、それは  $\text{CuS}$  結晶及び  $\text{InS}$  結晶に起因するピークであった。また、アニール温度に関わらず蒸着原料の  $\text{Cu}/\text{In}$  比の変化による結晶構造の違いは確認されなかった。

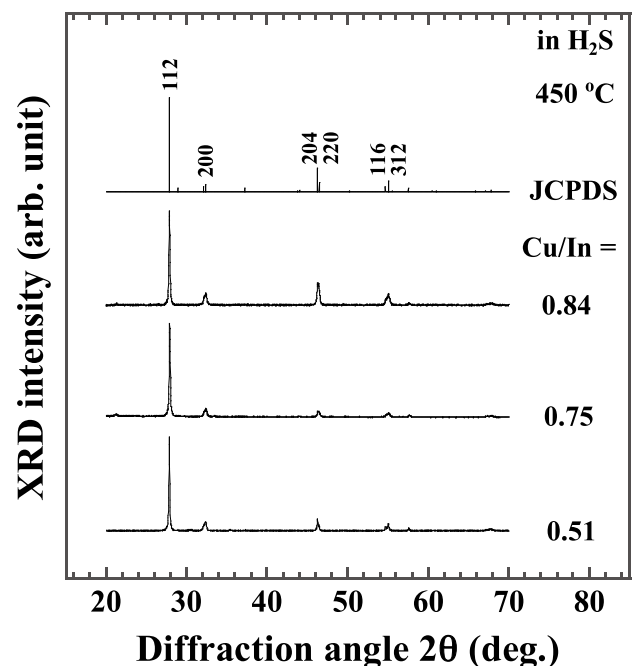


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{CuInS}_2$  thin films prepared from materials with different  $\text{Cu}/\text{In}$  ratio annealed at  $450^\circ\text{C}$ .

### 3.2 薄膜表面の組成比

EPMA によって測定した異なる Cu/In 比を持つ原料から作製した Cu-In-S 薄膜表面の組成比を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、アニール温度が 300°C の場合では Cu/In 比が増加することによって薄膜表面の Cu/In 比が増加したが、450°C の場合では蒸着原料の Cu/In 比に関わらずストイキオメトリであった。

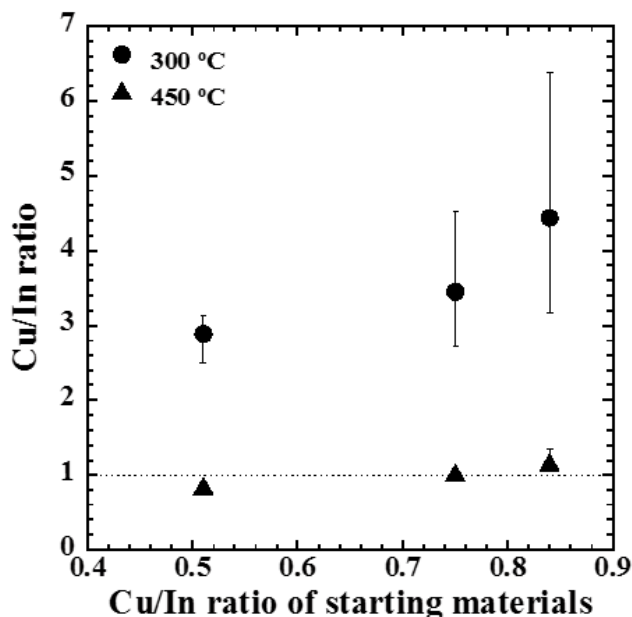


Fig. 2 Cu/In ratio of surface of Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio annealed at 300 and 450 °C.

### 3.3 薄膜全体の組成比

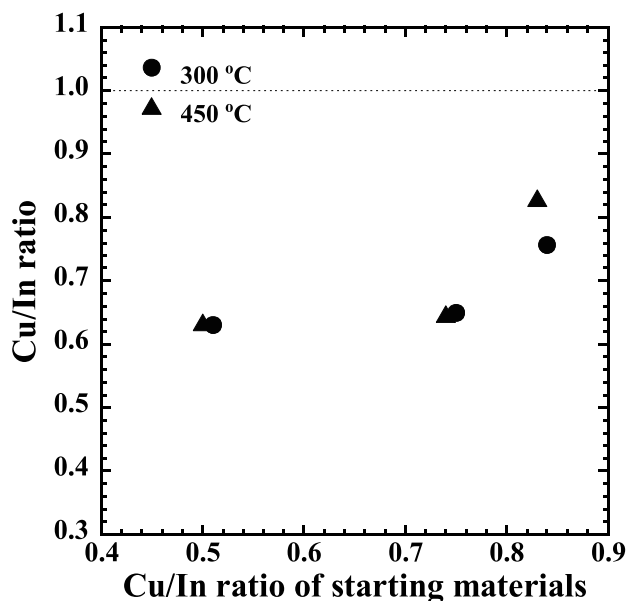


Fig. 3 Cu/In ratio of the whole of Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio annealed at 300 and 450 °C.

XRF によって測定した異なる Cu/In 比を持つ原料から作製した Cu-In-S 薄膜の組成比を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、アニール温度に関わらず蒸着原料の Cu/In 比を上昇させることで薄膜全体の Cu/In 比が増加する傾向を示した。Fig. 2 と Fig. 3 より、薄膜表面と全体を比較すると Cu/In 比が異なることから本実験にて作製した薄膜は深さ方向において均一ではないことが分かる。

### 3.4 光学的特性

分光光度計によって測定した異なる Cu/In 比をもつ原料から作製した Cu-In-S 薄膜の透過率を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、アニール温度が 450°C の場合波長が短くなるにつれて透過率が徐々に減少し、約 800nm より単波長側ではほぼ 0% となった。これは、CuInS<sub>2</sub> 結晶のバンドギャップが 1.53eV であり、Fig. 1 に示すようにアニール温度が 450°C では CuInS<sub>2</sub> 単相であるためと考える。

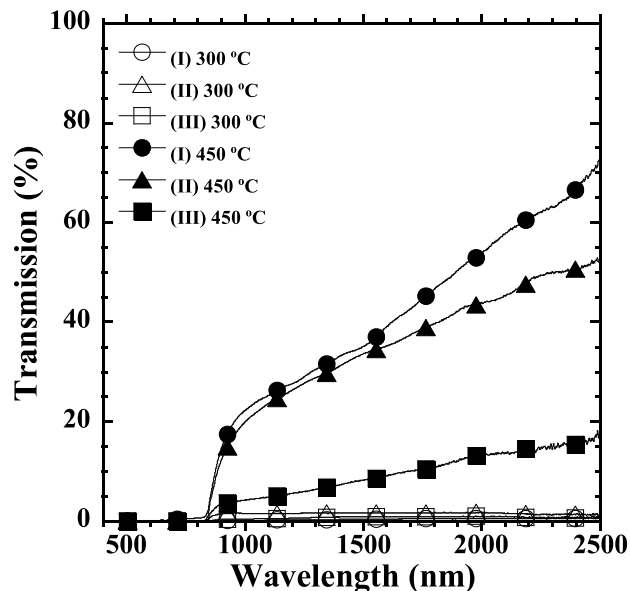


Fig. 4 Transmission of Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio annealed at 300 and 450 °C.

透過率及び反射率を測定し、式(1)に代入することで光吸収係数  $\alpha$  が計算できる。

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

ここで、 $d$  は薄膜の膜厚、 $R$  は薄膜の反射率、 $T$  は薄膜の透過率である。式(1)によって計算した光吸収係数は 1.5eV 以上のエネルギーを持つ光に対して  $10^4 \text{cm}^{-1}$  以上であった。直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体である場合、光吸収係数  $\alpha$  とプランク定数  $h$ 、振動数  $\nu$ 、バンドギャップ  $E_g$  には(2)の関係がある。

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

式(2)より、 $(\alpha hv)^2 = 0$  の場合、 $hv - E_g = 0$  となるためこのときの  $hv$  の値がバンドギャップ  $E_g$  であるといえる。式(2)を用いて  $hv - (\alpha hv)^2$  曲線を描くことで推定したバンドギャップを Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、蒸着原料の Cu/In 比に関わらず、アニール温度が 500°C のときに最も高いバンドギャップ値を示した。これは、アニール温度の上昇によって結晶化が進み欠陥が少なくなったためと考えられる。また、アニール温度に関わらず蒸着原料の Cu/In 比がストイキオメトリである 1 に近づくことによってバンドギャップ値が増加する傾向を示した。これは、蒸着原料の Cu/In 比を 1 に近づけることによって Fig. 3 に示すように薄膜全体の Cu/In 比が 1 に近づいたことで格子欠陥が減少し格子欠陥による禁制帯中の欠陥準位が少なくなったため見かけ上のバンドギャップ値が大きくなったためと考える。

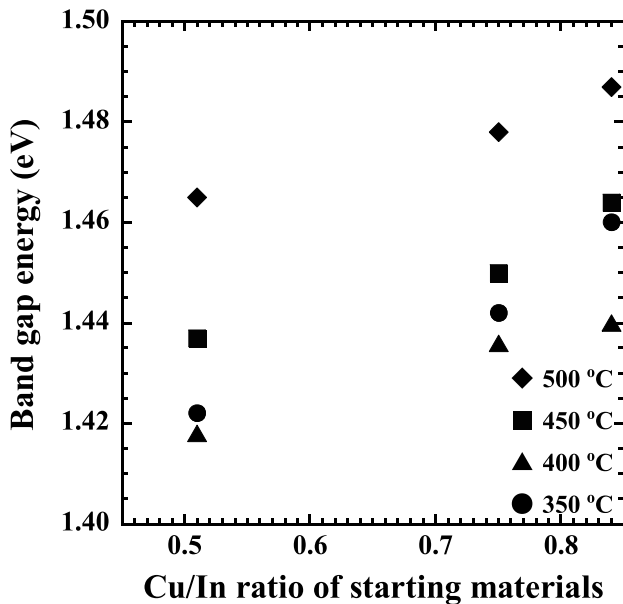
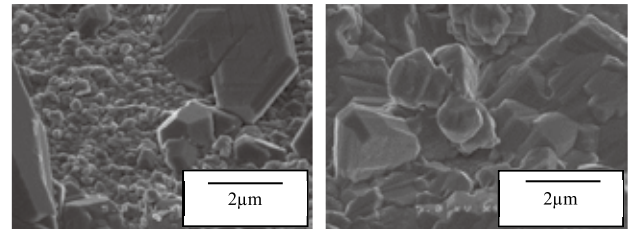


Fig. 5 Band gap energy of annealed Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio.

### 3.5 表面形態

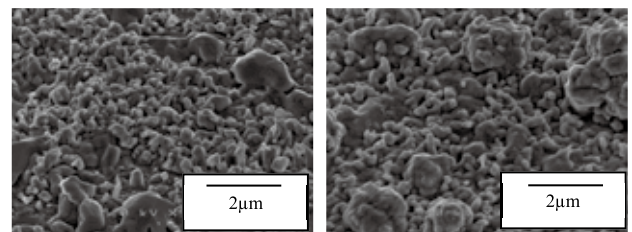
Fig. 6 にアニール温度が 300°C、Fig. 7 にアニール温度が 450°C であり、原料の Cu/In 比が 0.51 及び 0.84 である Cu-In-S 薄膜の表面 SEM 像を示す。アニール温度が 300°C では蒸着原料の Cu/In 比の増加によって薄膜表面に粒径の大きな結晶粒が多くなっていることが確認できる。一方、アニール温度が 450°C では蒸着原料の Cu/In 比に関わらず薄膜表面の形態は一定である。アニール温度が 300°C のサンプルの場合、CuInS<sub>2</sub> 結晶以外に CuS 結晶、InS 結晶に起因するピークが確認され、Fig. 2 より Cu/In 比が 1 より大きな値であった。このことから薄膜表面には CuS 結晶、及び CuInS<sub>2</sub> 結晶が混在していると考えられる。また、蒸着原料の Cu/In 比を

上昇させることで薄膜表面の Cu/In 比が上昇した。CuS 結晶は成長しやすく、粒径が大きくなることが知られている<sup>8)</sup>。以上のことから、アニール温度が 300°C の場合、薄膜表面には CuS 結晶が存在しており、蒸着原料の Cu/In 比を増加することによって薄膜表面の CuS 結晶の割合が増加し、それによって粒径の大きな結晶粒の増加の及び薄膜表面の Cu/In 比の増加が発生したと考える。アニール温度が 450°C の場合、Fig. 1 より CuInS<sub>2</sub> 結晶以外の回折ピークが観測されず、Fig. 2 より蒸着原料の Cu/In 比を増加させても薄膜表面の Cu/In 比は変化せずストイキオメトリのままであった。以上のことから、蒸着原料の Cu/In 比を増加させても薄膜表面の状態がほとんど変化しないため薄膜表面の形態の変化が観察されなかったと考える。



(a) Cu/In = 0.51 (b) Cu/In = 0.84

Fig. 6 SEM image of Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio annealed at 300 °C.



(a) Cu/In = 0.51 (b) Cu/In = 0.84

Fig. 7 SEM image of Cu-In-S thin films prepared from materials with different Cu/In ratio annealed at 450 °C.

### 3.6 セル特性

Fig. 3 及び Fig. 5 より蒸着原料の Cu/In 比を上昇させることで、薄膜全体の Cu/In 比がストイキオメトリに、バンドギャップ値が文献値である 1.53eV に近づいた。しかし、Cu/In 比は 0.83 であり、バンドギャップ値は 1.487eV である。このことから蒸着原料の Cu/In 比による改善の余地を残していると考えられるため、蒸着原料の Cu/In 比が 1.01 であるサンプルをセル化した。Fig. 8 に MC 法によって合成した原料より作製した CuInS<sub>2</sub> 薄膜を用いたセルの I-V カーブを示す。このセルの開放電圧  $V_{oc} = 360\text{mV}$ 、短絡電流密度  $J_{sc} = 18.6\text{mA/cm}^2$ 、フィルファクター  $FF = 35.5\%$ 、変換効率  $\eta = 2.38\%$  であった。本実験と同じ構造を持つ CuInS<sub>2</sub> 太陽電池に関する

る文献では、開放電圧  $V_{OC} = 729.4\text{mV}$ 、短絡電流密度  $J_{SC} = 21.83\text{mA/cm}^2$ 、フィルファクター  $FF = 71.7\%$ 、変換効率  $\eta = 11.4\%$  であり<sup>9)</sup>、これと比較すると開放電圧とフィルファクターが低いことが分かる。これは Fig. 7 より結晶粒径が  $200 \sim 500\text{nm}$  と小さいこと、セル作製に問題があることが原因であると考えられる。

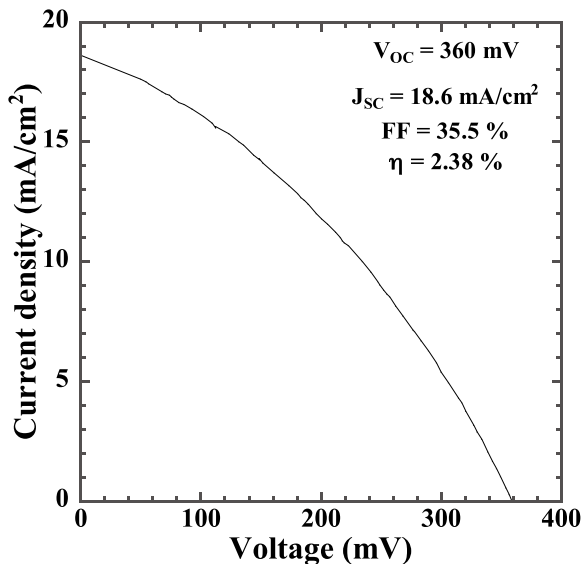


Fig. 8 I-V curve of CuInS<sub>2</sub> solar cell using thin film prepared from materials synthesized by mechano-chemical method.

#### 4 結論

太陽電池の光吸収層を低コストかつ簡便に作成することを目的とし、MC 法によって合成した原料をシングルソースの抵抗加熱法を用いた真空蒸着法によって製膜し、H<sub>2</sub>S 雰囲気中でアニール処理をすることで CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製、評価を行った。

XRD 測定より、蒸着原料の Cu/In 比に関わらずアニール温度を  $450^\circ\text{C}$  にすることによって CuInS<sub>2</sub> 結晶に起因するピーク以外が観測されず CuInS<sub>2</sub> 単相であった。EPMA による薄膜表面の組成分析より、蒸着原料のアニール温度が  $450^\circ\text{C}$  の場合蒸着原料の Cu/In 比に関わらず薄膜表面の Cu/In 比は 1 であった。XRF による薄膜全体の組成分析より、蒸着原料の Cu/In 比を 1 に近づけることによって薄膜全体の Cu/In 比も 1 に近づいた。分光光度計による測定より、蒸着原料の Cu/In 比を 0.51 から 0.84 と 1 に近づけることによって推定バンドギャップ値が文献値  $1.53\text{eV}$  に近づいた。SEM による表面観察より、CuInS<sub>2</sub> 単相となる条件では蒸着原料の Cu/In 比による表面形態の変化は確認されなかった。以上のことから、アニール温度を  $450^\circ\text{C}$  にすることによって結晶構造が CuInS<sub>2</sub> 単相かつストイキオメトリな組成と

なり、蒸着原料の Cu/In 比を 1 に近づけることによってバンドギャップが文献値  $1.53\text{eV}$  に近づき、より品質の高い CuInS<sub>2</sub> 薄膜を作成することができたといえる。

蒸着原料の Cu/In 比が 1.01 であるサンプルを用いてセル化したところ、開放電圧  $V_{OC} = 360\text{mV}$ 、短絡電流密度  $J_{SC} = 18.6\text{mA/cm}^2$ 、フィルファクター  $FF = 35.5\%$ 、変換効率  $\eta = 2.38\%$  であった。文献と比較すると開放電圧及びフィルファクターが小さく、薄膜の結晶粒径の増大およびセル作製の改善が必要である。

#### 参考文献

- 1) 経済産業庁: エネルギー白書 2013, pp. 145-171.
- 2) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone: *p-d* Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI<sub>2</sub> Compounds, *Physical Review B*, 5, pp. 5003-5005, 1996.
- 3) H. L. Hwang, C. L. Cheng, L. M. Liu, Growth and properties of sputter-deposited CuInS<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 67, 83 (1980).
- 4) L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, CuInS<sub>2</sub> thin films: Preparation and properties, *Journal of Applied Physics*, 46, 4865 (1975).
- 5) H. L. Hwang, C. Y. Sun, C. S. Fang, S. D. Chang, C. H. Cheng, M. H. Yang, H. H. Lin, H. Tuwan-Mu, Growth and process identification of CuInS<sub>2</sub> on GaP by chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 55, 116 (1981).
- 6) 徳留勇樹, 中村美和, 森茂龍一, 赤木洋二, 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 26, (2011).
- 7) K. Sugimoto, Y. Akaki, S. Nakamura, K. Yoshino : Preparation of CuInS<sub>2</sub> thin films prepared from materials grown by mechanochemical method, *Phys. Status Solidi C*, 10, 1019-1022, (2013).
- 8) R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle : Solar cells based on CuInS<sub>2</sub>-an over view, *Thin Solid Films*, 480-481, 509-514, (2005).
- 9) K. Siemer, Jo Klaer, Ilka Luck, Jürgen Bruns, Reiner Klenk, Dieter Bräunig, Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process(RTP), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67, 159-166, (2001).