

# I-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体のAgInS<sub>2</sub>の電氣的、光学的特性

徳田 剛大<sup>1)</sup>・吉野 賢二<sup>2)</sup>・碓 哲雄<sup>3)</sup>

## Electrical and Optical Properties of AgInS<sub>2</sub> with I-III-VI<sub>2</sub> Compound Semiconductor

Takahiro TOKUDA, Kenji YOSHINO, Tetuo IKARI

### Abstract

AgInS<sub>2</sub> crystals with changing Ag/In ratio were grown by a Hot-Press method at 700 °C under 25 MPa for 1 hour. The samples were evaluated X-ray diffraction (XRD), density measurement, electron probe micro analysis, Hall measurements, and photoluminescence. From the XRD spectra, chalcopyrite and orthorhombic type of all samples was confirmed AgInS<sub>2</sub> peak. From the Hall measurement, all samples indicated n-type conductivity. It was deduced that lattice defects of sulphur vacancy was much existed in both Ag- and In-rich samples. From the photoluminescence, a free exciton emission was observed in both chalcopyrite and orthorhombic AgInS<sub>2</sub> crystal

**Keywords:** AgInS<sub>2</sub>, Chalcopyrite structure, Hot-press method

### 1. はじめに

現在、化石エネルギーの大量消費に伴い、エネルギーの枯渇、環境への影響が懸念されている。このため、二酸化炭素や有毒ガスを使用しないクリーンで持続可能な再生可能エネルギーの重要性が高まってきている。このエネルギー源として、風力、水力、地熱等が挙げられ、太陽光も、その中で注目されているエネルギーの一つである<sup>1,2)</sup>。太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池としては、半導体の厚さによりバルク型と薄膜型に分類される。現在主流であるバルク型太陽電池はマテリアル、システムコストがかかるため、薄膜型太陽電池に注目が集まっている。この薄膜型太陽電池の中で最も高い変換効率を出しているのがI-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体である<sup>3)</sup>。

カルコパイライト型化合物半導体は直接遷移型のバンド構造を持ち、禁制帯幅付近で大きな吸収係数をもつ。禁制帯幅はCuAlS<sub>2</sub>の3.5 eVからCuInTe<sub>2</sub>の0.8 eVと広い波長域をカバーしている<sup>4)</sup>。また、カルコパイライト型化合物半導体は太陽電池としての期待が高く、中でも、Cu(InGa)Se<sub>2</sub>多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、19.9%の変換効率が得られている<sup>5)</sup>。Ag-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体の中でもAgInS<sub>2</sub>は禁制帯幅が1.9 eV<sup>6)</sup>

と太陽電池のタンデム構造のトップセルとして太陽光を吸収するのに適した大きさをカバーしており太陽電池の材料として期待できる。AgInS<sub>2</sub>は斜方晶構造とカルコパイライト型構造の2つの結晶構造を持っており、斜方晶構造は914K以上で安定しカルコパイライト型構造は914K以下で安定する<sup>6)</sup>。そのためカルコパイライト型構造をもつAgInS<sub>2</sub>の結晶成長は容易ではない。このことから、AgInS<sub>2</sub>の研究報告が少ないのが現状である。AgInS<sub>2</sub>の作製法としては、スプレー法<sup>7)</sup>、蒸着法<sup>8)</sup>、ブリッジマン法<sup>9)</sup>、ホットプレス法<sup>10)</sup>が報告されている。ホットプレス法では低温かつ短時間でバルク結晶の結晶成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでホットプレス法を用いて、AgInS<sub>2</sub><sup>10)</sup>、AgGaSe<sub>2</sub><sup>11)</sup>、AgInSe<sub>2</sub><sup>12)</sup>、CuInS<sub>2</sub><sup>13)</sup>のバルク結晶を作製・評価した。

そこで、本研究ではホットプレス法でAgInS<sub>2</sub>のAg/In比を変えたサンプルの作製と評価を行った。結晶の評価として、サンプルの格子定数をX線回折(XRD)で、組成比を電子マイクロアナライザー(EPMA)で、電氣的特性をサーモプローブ、ホール測定で評価した。また結晶中の不純物評価としてフォトルミネッセンス測定(PL)を行った。

1) 電気電子工学工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 電気電子工学科教授

## 2. 実験方法

粉末二元系材料  $\text{Ag}_2\text{S}$ (99.99%、高純度化学株式会社)、 $\text{In}_2\text{S}_3$ (99.99%、高純度化学株式会社)を用いて、以下の式になるように、Ag/In比が0.6~1.5になるように混ぜ合わせた。



測作製したサンプルは結晶の評価としてXRD、密度測定、EPMA、サーモプローブ、ホール測定、PLを行った。

XRD測定では、加速電圧40 kV、管電流40 mAで、Cuターゲットに衝突させて得られる $\text{K}\alpha$ 線( $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$ )を用いた。強度の強い $\text{K}\alpha_1$ 線を光源とし、 $\text{K}\alpha_2$ 線は後に解析処理にて除去を行った。カルコパイライト型半導体 $\text{AgInS}_2$ は正方晶系であるので、面間隔 $d$ 、面指数( $hkl$ )、格子定数 $a$ 、 $c$ は式(2)を満たす。

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

粉末回折線の解析から粉末資料を構成する結晶のサイズを測定することができる。結晶が理想的な格子を形成していると仮定して、粒界の大きさ $t$ をX線回折測定から以下のSherrerの実験式を用いて求めた。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3)$$

ここで、 $B$ はピークの半値幅(rad)、 $\lambda$ は入射X線の波長( $\text{\AA}$ )、 $\theta_B$ は回折角(deg)である<sup>14)</sup>。

EPMA分析により、作製した結晶の組成比を求めた。サンプルを $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上の高真空な試料室にセットし、電子銃から20 kVで加速された電子ビームを電子レンズで絞ってサンプルに照射し、サンプルからX線、反射電子、透過電子、2次電子を発生させる。発生する2次電子は、サンプルの凹凸に依存し、この2次電子により像を形成する走査型電子顕微鏡により35倍に拡大した約 $1 \text{ mm}^2$ 部分に焦点を合わせ、その部分に加速電子を当て、そのサンプルの部分から発生するX線を、AgとInはL殻、SはK殻で測定し、装置内部の標準試料で補正した<sup>15)</sup>。これよりAg、In、Sの組成比を得た。

伝導型を知るために、サーモプローブ分析を行った。作製したサンプルにテストを押し当て、そのテストの片方の電極を温め、そのときの電圧を測定する。

作製した $\text{AgInS}_2$ バルク結晶の電気的特性を調べるために室温でホール測定を行った。ホール測定には、Van der Pauw法を用いた。Van der Pauw法は4個のオーミック電極を設けて、抵抗率、キャリア濃度、移動度の測定ができる。本研究では真空蒸着法を用いて、Inをオーミック電極として作製した。

作製したサンプルにどのような欠陥が含まれているのかを評価するためにPL測定を行った。化学両論組成のサンプルを3 mm角程度にカットした後、試料台にシールテ

ープで接着した。励起光源としてTi:Sapphire laser(波長400 nm)を用いた。光源と試料の間には励起光以外の光をカットする光学フィルターを入れ、励起光強度を変化させるために減光フィルターを用いてレーザー光強度を調節した。フィルターを通った励起光は、ミラーによって集束されて試料に照射される。試料台は冷凍機に入れられ測定は11 Kの低温で行われた。試料から出たルミネッセンスは集光レンズによりシングルモノクロメーター( $f=50 \text{ cm}$ 、日本分光SS50)の入射スリットに結像され、光電子増倍管(Hamamatsu R928)によって検出し、検出した光はデジタルマルチメーターによって変換され出力した<sup>15)</sup>。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 結晶成長

Ag/In = 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5の組成の異なる7種類のサンプルを、これまでの研究で $\text{AgInS}_2$ の単相が得られた圧力25 MPa、成長温度700 °Cの作製条件下で作製した。今回HP法を用いてAg/In比率を変化させて作製した $\text{AgInS}_2$ バルク結晶のサンプル写真をFig. 1に示す。上がIn-richサンプル、中央がstoichiometryサンプル、下がAg-richサンプルである。Ag-richサンプルはIn-richサンプルに比べ光沢があり、表面が滑らかだった。 $\text{AgGaSe}_2$ 結晶のAg-richサンプルでもGa-richに比べ表面に光沢があり、滑らかになる傾向が報告されている<sup>27)</sup>。 $\text{AgGaSe}_2$ は $\text{Ag}_2\text{Se}$ の含有量が多いため光沢がましと考察している。 $\text{AgInS}_2$ サンプルも $\text{Ag}_2\text{S}$ 結晶は光沢があることから $\text{AgGaSe}_2$ と同様に $\text{Ag}_2\text{S}$ の含有量が多いと考えられる。また組成比が12/8のサンプルには灰色の点が多数確認された。灰色の点は $\text{Ag}_2\text{S}$ の色と似ていることから $\text{Ag}_2\text{S}$ の可能性が考えられる。作製した試料はサーモプローブ測定より、全てn型の伝導帯を示した。

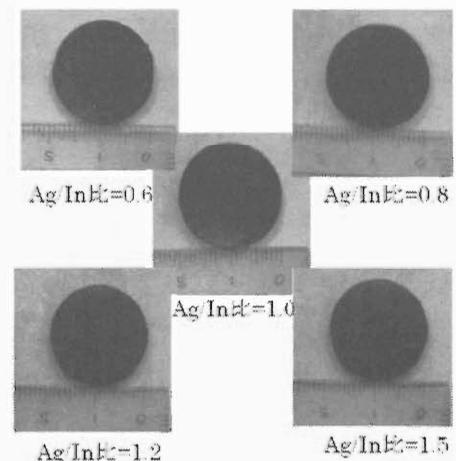


Fig. 1 サンプル写真

## 3.2 XRD 測定

Fig. 2 に XRD スペクトルを示す。ICDD カードの Ch-AgInS<sub>2</sub><sup>16)</sup>、O-AgInS<sub>2</sub><sup>17)</sup>、AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub><sup>18)</sup>、Ag<sub>2</sub>S<sup>19)</sup>も同時に示す。また Fig. 3 に相図を示す。評価したサンプルはすべて多結晶であった。Stoichiometry のサンプルからは Ch-AgInS<sub>2</sub> と O-AgInS<sub>2</sub>、AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> が確認された。Ag-rich のサンプルからは AgInS<sub>2</sub> のピークその他、Ag<sub>2</sub>S のピークもわずかに確認された。また、In-rich のサンプルからは AgInS<sub>2</sub> のピークその他、AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> のピークも確認された。組成のずれが大きくなるにしたがって、Ag<sub>2</sub>S と AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> のピーク強度も大きくなった。このことから AgInS<sub>2</sub> は組成のずれで異相が生成していると考えられ、このことは相図からも確認できる<sup>20)</sup>。また全てのサンプルにおいてカルコパイライト型と斜方晶型の AgInS<sub>2</sub> 結晶のピークが確認された。相図からは 644℃以上の温度領域では斜方晶の AgInS<sub>2</sub> のみが存在する。しかし、XRD の測定結果はカルコパイライト型と斜方晶型の AgInS<sub>2</sub> が共存している。文献の作製法が融液成長法で大気圧以下で作製しているのに対し、今回作製したホットプレス法は固相成長で 25MPa の圧力がかかっている。カルコパイライト型と斜方晶型の AgInS<sub>2</sub> はカルコパイライト型のほうが密度が高いため、高圧力下では密度が高いカルコパイライト型の AgInS<sub>2</sub> が作製されやすい可能性が考えられる。

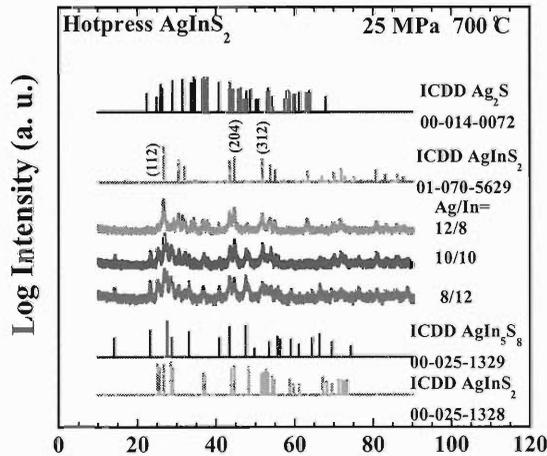


Fig. 2 XRD スペクトル

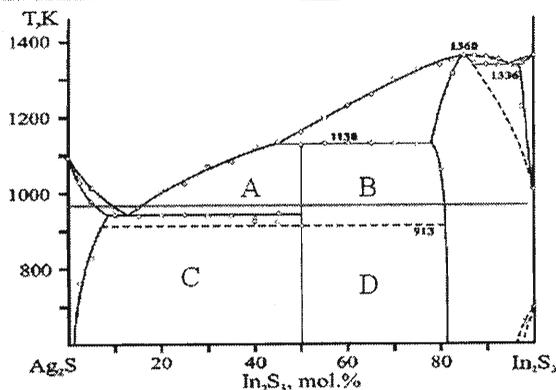
Fig. 3 Ag<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 相図

Fig. 4 に XRD スペクトルの回折位置より式(2)を用いて求めた格子定数を示す。ICDD カードより AgInS<sub>2</sub> の格子定数は  $a=5.876\text{Å}$ 、 $c=11.200\text{Å}$  である<sup>16)</sup>。stoichiometry のサンプルは  $a$  軸、 $c$  軸ともにこの値を下回った。stoichiometry から In-rich になるにしたがって  $a$  軸、 $c$  軸ともに大きくなる傾向を示した。また、Ag-rich においても同様な傾向がみられた。これは、Ag-rich、In-rich に組成を変化させることで格子間に原子が入り込み、AgInS<sub>2</sub> の格子定数が増加したことが原因として考えられる。また、Ag-rich、In-rich のどちらにも異相が存在することから異相が原因で、AgInS<sub>2</sub> の格子がゆがんだ結果、AgInS<sub>2</sub> の格子定数が大きくなったと考えられる。

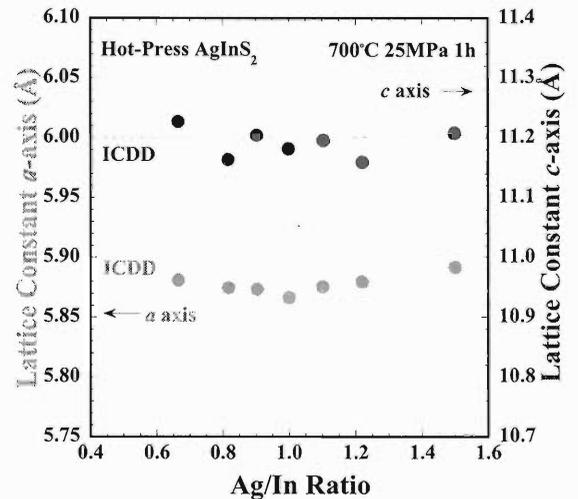


Fig. 4 格子定数

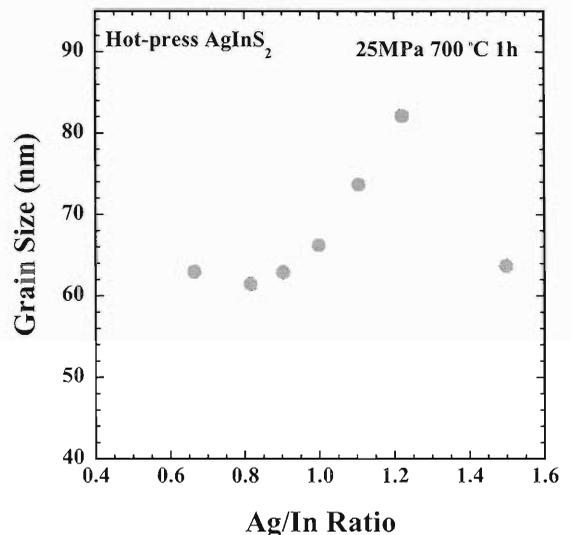


Fig. 5 粒径

Fig. 19 に XRD スペクトルの解析位置より、式(5)を用いて粒径を求めた。今回の計算では最も強度の強い(112)面を用いた。その結果、Ag/In 比が 11/9 のサンプルが最も大きくなり 82 nm となった。そこから In-rich になるにしたがって徐々に小さくなる傾向を示した。CIS 系の結晶にお

いて Cu-rich のサンプルが結晶粒が大きいとの報告があることから  $\text{AgInS}_2$  結晶においても同様の傾向が起こったと考えられる。また Ag/In 比が 12/8 のサンプルでは粒径が大幅に小さくなる傾向を示した。12/8 のサンプルは異相が増えたことにより粒径が小さくなったと考えられる。

### 3.3 EPMA 測定

Ag/In 比を変えて作製した  $\text{AgInS}_2$  のサンプルを EPMA により Ag, In, S の組成比を測定し、欠陥の評価を行った。Fig. 6 にその結果を示す。丸が Ag、四角が In、三角が S の組成を示す。Stoichiometry のサンプルはわずかに In-rich サンプルだった。そのために異相として  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  が観測されたと考えられる Ag/In<1 のサンプルでは Ag-poor、In-rich、S-rich となり、Ag/In>1 のサンプルでは Ag-rich、In-poor、S-poor となった。またサーモプローブ測定ではすべてのサンプルが n 型となり、ドナー性欠陥が多く存在すると考えられる。Ag/In>1 のサンプルのドナー性欠陥は格子間  $\text{Ag}(\text{Ag}_i)$  と S 空孔 ( $\text{V}_s$ ) が考えられる。しかし Ag-rich サンプルは  $\text{Ag}_2\text{S}$  の異相が存在している。このため  $\text{AgInS}_2$  に必要以上の Ag が入っていないと思われる。このことから欠陥としては S 空孔が考えられる<sup>21)</sup>。CuInS<sub>2</sub> 結晶の Cu-rich サンプルは p 型になったが  $\text{AgInS}_2$  結晶は n 型のまま変化しなかった。CuInS<sub>2</sub> 結晶においては In 空孔に Cu が置換 (CuIn) の欠陥が発生している可能性を上げている。 $\text{AgInS}_2$  結晶は余った Ag が  $\text{Ag}_2\text{S}$  の状態で残り、CuInS<sub>2</sub> 結晶のような欠陥が発生しなかった可能性が考えられる。一方、Ag/In<1 のサンプルでは  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  の異相が確認できる。この異相の存在で  $\text{AgInS}_2$  内が S-poor になっている可能性がある。なぜなら  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  は  $\text{AgInS}_2$  に比べ S と In のモル比が大きいからである。したがって Ag/In<1 のサンプルの欠陥で  $\text{V}_s$  ができている可能性がある。また CuInS<sub>2</sub> 結晶の In-rich サンプルについての報告がある<sup>14)</sup>。

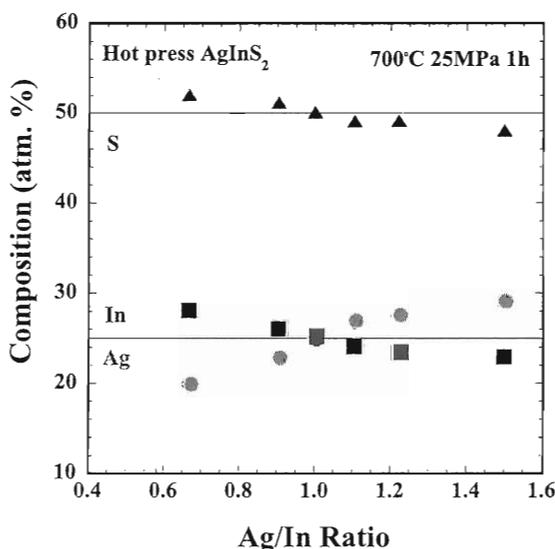


Fig. 6 EPMA測定

### 3.4 ホール測定

Fig. 7 にキャリア濃度の図を示す。Ag/In 比を変えたサンプルと  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  はホットプレス法で作製したサンプルのデータである。 $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  は論文のデータである。伝導型はすべて n 型を示し、stoichiometry のサンプルのキャリア濃度は  $1.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  となった。 $\text{AgInS}_2$  に関する他の論文も同様に N 型を示したとの報告<sup>21-24)</sup>があり、本研究で作製したサンプルも同様の結果が得られた。また移動ヒーター法で作製した  $\text{AgInS}_2$  単結晶は  $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ <sup>24)</sup>、真空蒸着法で作製した  $\text{AgInS}_2$  多結晶膜の値は  $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ <sup>23)</sup> との報告があり、この値より今回作製したサンプルは低い値を示した。In-rich のサンプルに比べ Ag-rich のサンプルは、キャリア濃度が低い傾向を示した。また stoichiometry のサンプルと Ag/In=11/9 のサンプルのキャリア濃度の値が小さい値を示した。stoichiometry のサンプルは、化学量論組成比に最も近いので欠陥が減少しキャリア濃度が小さい値を示したと考えられる。Ag/In=11/9 のサンプルは、粒径が最も大きいため結晶粒界の面積が減少していると考えられる。その結果、粒界部分の欠陥が減少し、欠陥が少なくなったと考えられる。In-rich のサンプルに比べ、Ag-rich のサンプルのキャリア濃度が低いのは原因の一つとして、Ag-rich サンプルの異相  $\text{Ag}_2\text{S}$  のキャリア濃度は  $4.446 \times 10^{13}$  で In-rich サンプルの異相  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  は  $2.1 \times 10^{16}$  と  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  のキャリア濃度の値が大きいためと考えられる。

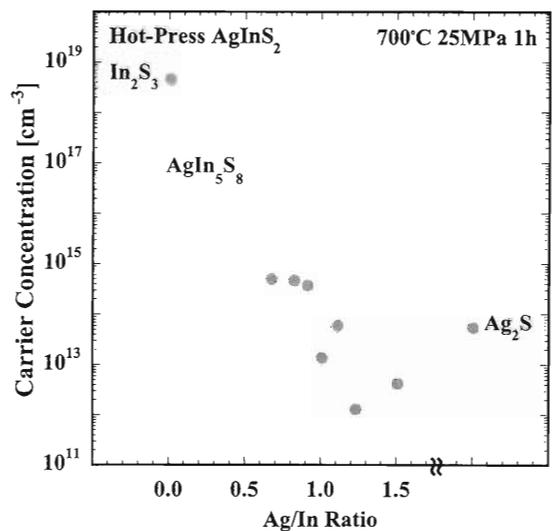


Fig. 7 キャリア濃度

Fig. 8 に移動度と抵抗率の図を示す。stoichiometry のサンプルの移動度は  $122 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となった。移動ヒーター法で作製した  $\text{AgInS}_2$  は  $64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>24)</sup>、真空蒸着法で作製した  $\text{AgInS}_2$  のサンプルの値は  $6.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>23)</sup> と報告がある。本研究で作製したサンプルはこれらの報告された値より大きい。In-rich サンプルは、stoichiometry に向かうにしたがって小さくなる傾向を示した。また Ag-rich サンプルは、stoichiometry に向かうにしたがって小さくなる傾向を示

した。stoichiometry のサンプルは全サンプル中最も大きい値を示した。これは stoichiometry のサンプルが化学量論的に最もよく欠陥が少ないことが原因と考えられる。stoichiometry のサンプルの抵抗率は  $4.51 \times 10^3 \Omega\text{cm}$  となった。移動ヒーター法で作製した AgInS<sub>2</sub> のサンプルは  $25.0 \Omega\text{cm}$ <sup>24)</sup>、真空蒸着法で作製した AgInS<sub>2</sub> のサンプルは  $0.1 \Omega\text{cm}$ <sup>23)</sup> と報告があり、本研究で作製したサンプルよりかなり小さい値を示した。In-rich サンプルは、stoichiometry になるにしたがって大きくなる傾向を示した。また Ag-rich サンプルは、stoichiometry になるにしたがって大きくなる傾向を示した。これは、異相が電気伝導のパスになったと考えられる。stoichiometry に近づくにしたがって、異相が少なくなるために抵抗率が増加したと考えられる。また In-rich サンプルと Ag-rich サンプルの抵抗率の値が大きく異なった。これは In-rich サンプルと Ag-rich サンプルの異相の種類が違ったために起こった可能性がある。

本研究で作製した AgInS<sub>2</sub> のサンプルのホール測定の結果は、移動ヒーター法で作製した AgInS<sub>2</sub> 単結晶の報告と真空蒸着法で作製した AgInS<sub>2</sub> 多結晶膜の報告と比べると、キャリア濃度が小さく、移動度と抵抗率が大きいといえる。ダイス内部での焼結・拡散過程と移動ヒーター法の熔融・拡散過程、真空蒸着法の薄膜の堆積過程が異なるために結晶内の格子欠陥の生成が異なると考えられる。

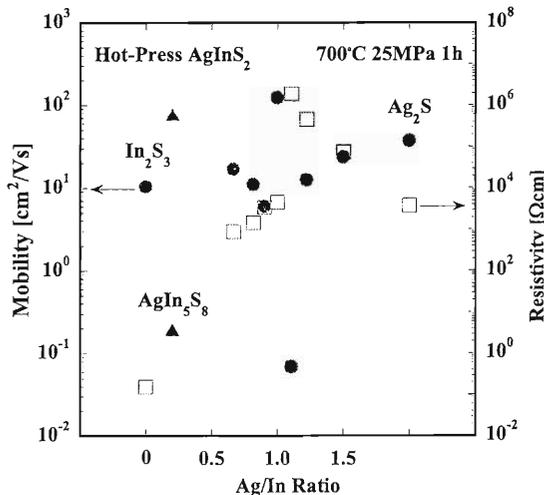


Fig. 8 抵抗率、移動度

### 3.5 フォトルミネッセンス測定

Fig. 9にstoichiometryのサンプルのPLスペクトルを示す。サンプルの測定ポイントによって図のように2種類のスペクトルが観察された。図の上のスペクトルは1.88 eVと1.86 eV、1.62 eVにピークが観測された。励起強度を減少させて測定したPL強度において1.62 eVブロードなピークが低エネルギー側にシフトしたことからDAペア発光と考えられる。カルコパイライト構造は77 Kにおいて1.88 eVに自由励起子発光、1.83 eVにおいてドナー - 価電子帯発光があるとの報告があり<sup>24, 25)</sup>、さらに75 Kにおいて1.67 eVに

DAペア発光があるとの報告がある<sup>26)</sup>。今回観測されたピークは報告されたピークとよく一致している。これらのことから上のPLスペクトルはカルコパイライト構造であると考えられる。さらに文献中の1.83 eVのピークはV<sub>S</sub>、1.67 eVのDAペア発光におけるドナーはV<sub>S</sub>であると考察している。

図の下のスペクトルは2.02 eVと1.88 eV、1.64-1.7 eV、1.43 eVにピークが確認された。1.88 eV、1.6-1.7 eVはカルコパイライト構造のピークと一致していることからカルコパイライト構造のピークと考えられる。また、斜方晶構造の10 Kにおいて2.01 eVに自由励起子発光があり、1.46 eVにDAペア発光があるとの報告がある<sup>25, 26)</sup>。これらのことから、2.02 eVと1.43 eVは斜方晶構造のPLスペクトルであると考えられる。

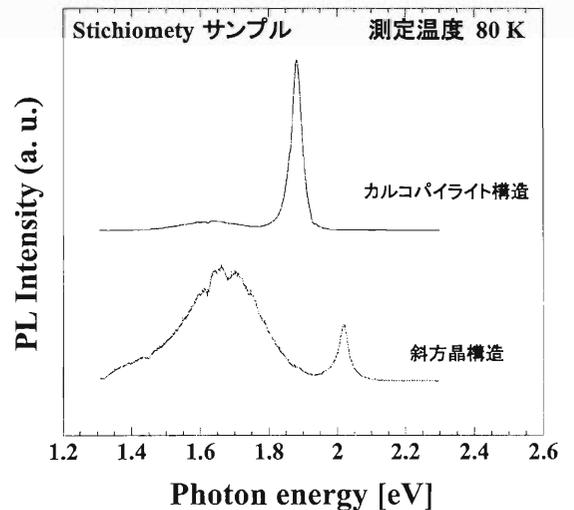


Fig. 9 フォトルミネッセンス

## 4. 結論

粉末二元系材料 Ag<sub>2</sub>S、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> を用いて、ホットプレス法により AgInS<sub>2</sub> を作製した。作製条件は圧力 25 MPa、成長温度 1 時間、成長温度は 700 度で作製した。AgInS<sub>2</sub> は Ag/In 比が、12/8, 11/9, 10.5/9.5, 10/10, 9.5/10.5, 9/11, 8/12 になるように組成比を変化させて作製した。結晶は、組成比に関係なく、表面に細かいヒビが入っていた。Ag-rich サンプルは In-rich サンプルに比べ光沢があり、表面が滑らかだった。また組成比が 12/8 のサンプルには灰色の点が多数確認された。作製した試料はサーモプローブ測定より、n 型の伝導帯を示した。

XRD 回折の結果よりサンプルはすべて多結晶であった。Stoichiometry のサンプルからはカルコパイライト型の AgInS<sub>2</sub> と斜方晶型の AgInS<sub>2</sub>、AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> が確認された。Ag-rich のサンプルからは AgInS<sub>2</sub> のピークその他、Ag<sub>2</sub>S のピークもわずかに確認された。また、In-rich のサンプルからは AgInS<sub>2</sub> のピークその他、AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> のピークも確認された。組

成のずれが大きくなるにしたがって、 $\text{Ag}_2\text{S}$  と  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  のピーク強度も大きくなった。このことから  $\text{AgInS}_2$  は組成のずれで異相が生成していると考えられる。また全てのサンプルにおいてカルコパイライト型と斜方晶型の  $\text{AgInS}_2$  結晶のピークが確認された。これは高圧力下では温度を  $644^\circ\text{C}$  以上にしてもカルコパイライト型の  $\text{AgInS}_2$  が作製できることを示唆している。XRD 回折より求めた粒径は  $\text{Ag}/\text{In}$  比が 11/9 のサンプルが最も大きくなり 82 nm となった。そこから In-rich になるにつれて徐々に小さくなった。CIS 系の結晶において Cu-rich のサンプルが結晶粒が大きいとの報告があることから  $\text{AgInS}_2$  結晶においても同様と考えられる。また  $\text{Ag}/\text{In}$  比が 12/8 のサンプルでは粒径が大幅に小さくなった。これは異相が増えたことによると考えられる。

密度測定の結果より In-rich から Ag-rich になるにしたがって密度が増加する傾向を示した。これは異相や二元系材料の密度の影響が考えられる。また stoichiometry のサンプルが ICDD カードの値に近く、 $4.965 \text{ g/cm}^3$  を示した。

電子マイクロアナライザーの分析結果より  $\text{Ag}/\text{In} > 1$  のサンプルは Ag-rich、In-poor、S-poor となり、 $\text{Ag}/\text{In} < 1$  のサンプルは Ag-poor、In-rich、S-rich であった。 $\text{Ag}/\text{In} > 1$  のサンプルのドナー性欠陥は  $V_S$  が考えられる。 $\text{Ag}/\text{In} < 1$  のサンプルの欠陥で  $V_S$  ができている可能性がある。

ホール測定の結果より、In-rich のサンプルは stoichiometry に近づくにしたがって移動度は低下し抵抗率は増加する傾向を示し、Ag-rich のサンプルは stoichiometry に近づくにしたがって、移動度は低下し抵抗率は増加する傾向を示した。これは stoichiometry に近づくにしたがって異相が減少するためと考えられる。また、抵抗率の値が Ag-rich サンプルと In-rich サンプルで大きく異なった。これは Ag-rich のサンプルと In-rich のサンプルで異なる異相が電気伝導のパスになっていると考えられる。

フォトルミネッセンス測定の結果より stoichiometry のサンプルにはカルコパイライト型と斜方晶型の  $\text{AgInS}_2$  結晶の自由励起子発光が確認された。また発光ピークに S 空孔に関係するピークが確認された。

## 参考文献

- (社)日本セラミック / 環境調和型新材料シリーズ太陽電池材料 / 協会日刊工業新聞.
- 産業技術総合研究所太陽光発電研究センター / トコトンやさしい太陽電池の本 / 日刊工業新聞.
- 小長井誠 / 薄膜地用電池の基礎と応用 / 株式会社 オーム社
- 山本 信行 : 新しい機能性半導体を目指して (アイピーシー出版部, 1989)
- I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. **16** (2008) 235.
- J. L. Shay, B. Tell and L. M. Schiavone, Phys. Rev., **B9** (1974) 1719..
- M. O. Lopez and A. M. Acevedo and O. S. Feria, Thin Solid Films, **385** (2001) 120.
- Y. Akaki, S. Kurihara, M. Shirahata, K. Tsurugida, T. Kakeno and K. Yoshino, J. Mater. Sci., **16** (2005) 393.
- 濱川圭弘 / フォトニクスシリーズ 3 太陽電池 / コロナ社.
- 山本信行 / 新しい機能性半導体を目指して / アイピーシー出版.
- A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, Phys. Stat. Sol., (c) **3** (2006) 2093.
- K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. Chem. Solid, **64** (2003) 1839.
- H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Cryst. Growth, **236** (2002) 253.
- カリティ / X 線回折要論 / 株式会社アグネ社
- 日本電子顕微鏡学会関東支部 / 走査電子顕微鏡の基礎と応用 / 共立出版
- ICDD No.01-070-5629.
- ICDD No. 00-025-1329
- ICDD No.00-025-1329.
- ICDD No.00-014-0072.
- V. P. Sachanyuk, G. P. Gorgut, V. V. Atuchin, I. D. Olekseyuk and O. V. Parasyuk, J. Alloy, Comp., **452** (2008) 348.
- K. Yoshino, A. Kinoshita, K. Nomoto, T. Kakeno, S. Seto, Y. Akaki and T. Ikari, Phys. Stat. Sol., (c) **3** (2006) 2648.
- Y. Akaki, S. Kurihara, M. Shirahama, K. Tsurugida, S. Seto, T. Kakeno and K. Yoshino, J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 1858.
- K. Okamoto and K. Kinoshita, Sol. State Electro., **19** (1976) 31.
- K. Hattori, K. Akamatsu and J. N. Kamegashira, J. Appl. Phys. **71** (1992) 3414.
- G. Masse and E. Redjai, J. Appl. Phys. **59** (1986) 1544.
- M. L. A. Aguilera, J. R. A. Hernandez, M. A. G. Trujillo, M. O. Lopez and G. C. Puente, Thin Solid Films, **515** (2007) 6272.
- 木下綾 / カルコパイライト型半導体  $\text{AgGaSe}_2$  のフォトルミネッセンス特性 / 平成 19 年度宮崎大学工学研究科修士論文