

# Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 薄膜発光スペクトルの組成比依存 Composition dependence of photoluminescence from Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films

1.長岡技術科学大学電気系 2. 長岡工業高等専門学校  
3. 独立行政法人科学技術振興機構 CREST

進士智一<sup>1</sup>, 田中久仁彦<sup>1</sup>, 中村竜太<sup>1</sup>, 打木久雄<sup>1</sup>, 神保和夫<sup>2</sup>, 鷲尾司<sup>2,3</sup>, 片桐裕則<sup>2,3</sup>

Tomokazu Shinji<sup>1</sup>, Kunihiko Tanaka<sup>1</sup>, Ryota Nakamura<sup>1</sup>, Hisao Uchiki<sup>1</sup>, Kazuo Jimbo<sup>2</sup>,  
Tsukasa Washio<sup>2,3</sup>, Hironori Katagiri<sup>2,3</sup>

1. Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

2. Nagaoka National College of Technology

3. JST-CREST

**Abstract** Defects in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films that have different composition in the range of Cu-poor and Zn-rich are discussed in terms of optical properties using photoluminescence (PL). The origin of the observed PL spectrum was assumed overlapping of two DAP recombination luminescence regarding [Cu<sub>Zn</sub><sup>-</sup> + Zn<sub>Cu</sub><sup>+</sup>] and [V<sub>Cu</sub><sup>-</sup> + Zn<sub>Cu</sub><sup>+</sup>].

## 1. はじめに

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)は 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 台の光吸収係数と 1.5 eV のバンドギャップを有する p 型半導体であり、無毒の汎用材料で構成されることから、次世代太陽電池材料として期待されている<sup>1)</sup>。CZTS を光吸収層とした太陽電池において、現在までに 8.4% の変換効率が報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、材料本来のポテンシャルを考えると変換効率はまだ低く、様々な影響によって効率が制限されている可能性が高い。その一因として、CZTS 内での欠陥準位の存在が挙げられる。しかし、準位の起源やエネルギーの詳細は分かっていない。類似の結晶構造をとる Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> において、欠陥準位は特性に重要な影響を及ぼすことがわかっており<sup>3)</sup>、CZTS においても、高効率化のため早急に明らかにする必要がある。CZTS 太陽電池はその特性が金属組成比に大きく影響されることがわかっており<sup>4)</sup>、これはアンチサイトや空孔による欠陥準位の存在を示唆している。これらの特性を明らかにするためには、組成の異なるいくつかのサンプルについて、欠陥に敏感な発光の観測を行うことが有効である。

本報告では、スパッタ-硫化法を用いて作製した組成の異なる 3 種類の CZTS 薄膜のフォトルミネッセンス(PL)の観測結果を報告する。

## 2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS ターゲットを用いたスパッタ-硫化法により、SLG 基板上に作製した。組成は 3 種類とし、XRF により評価した。本手法は、 $\eta = 6\%$  程度が期待できる作製方法である<sup>5)</sup>。PL 観測の前に、バンドギャップの温度変化を確認するため、透過率の温度依存性を観測した。光源には白熱電球を用いた。サンプルをクライオスタットに取り付けサンプル温度を 300~14 K まで変化させ観測した。PL 観測において、励起光源には CW Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> レーザの第二高調波 (532 nm, 1000 mW/cm<sup>2</sup>) を用

い、サンプル温度を同様に 300~14 K まで変化させ、発光の温度依存性を確認した。

### 3. 結果及び考察

作製したサンプルの組成比を Table I に示す。いずれのサンプルも Cu-poor, Zn-rich であるが、その割合が異なっている。Cu/Sn は大差がなく、S/Metal は同じ値であった。

Table I. Chemical composition ratios of the samples measured by XRF

Sample name	Chemical composition ratios			
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	S/Metal
A	0.90	1.02	1.81	1.14
B	0.84	1.12	1.78	1.14
C	0.81	1.20	1.78	1.14

透過率測定の結果から得られた光吸収係数  $\alpha$  を用いて  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  プロットを行い、直線外挿により光学バンドギャップ  $E_{\text{gopt}}$  を見積もった。その結果、いずれのサンプルも 14-300 K の範囲ではバンドギャップの変化量は 7 meV 程度と小さかった。

Fig. 1 に各温度における各サンプルの PL 測定の結果を示し、Fig. 2 に温度の逆数に対する PL 強度及びピークエネルギーを示す。全てのサンプル、測定した全ての温度でブロードな発光が得られた。発光は比較的高温でも観測されていること、スペクトル幅が広いことや、ここでは示していないが、励起光強度の増大に伴ってスペクトルが高エネルギーシフトしたことから、DAP 再結合発光であることがわかった。

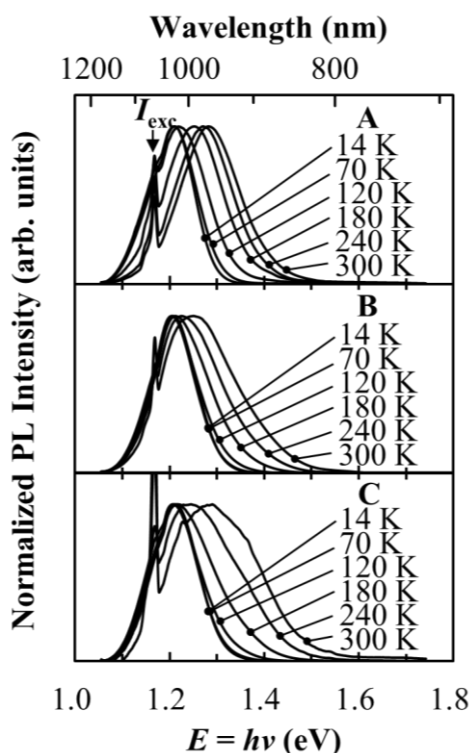


Fig. 1. PL spectra dependence sample temperature.

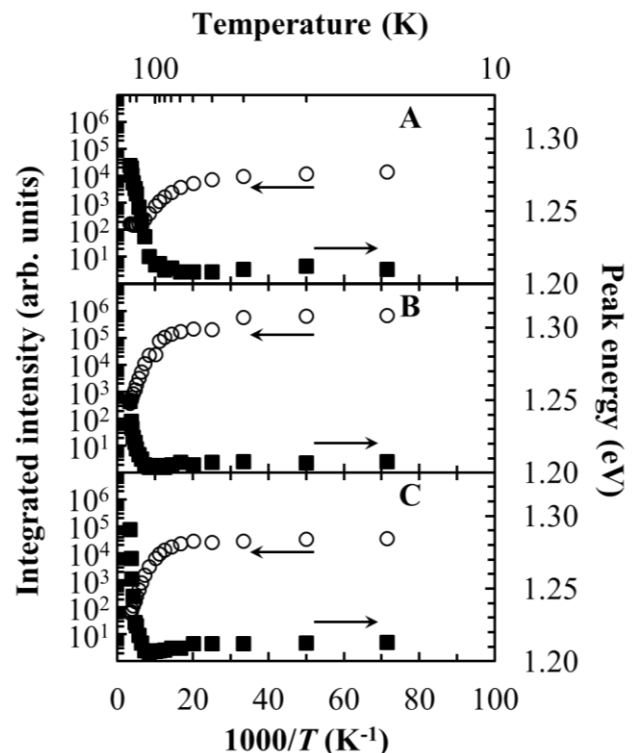


Fig. 2. PL intensity and peak energy vs.  $1000/T$ .

全てのサンプルで温度上昇に伴って発光強度が減少し、スペクトルが高エネルギー側に 50 meV 以上大きくシフトした。これは同様の温度範囲における  $E_{\text{gopt}}$  の変化量を大きく上回っていることから、バンドギャップの変化によるものでないことがわかる。sample A では全体的にスペクトルがシフトしているのに対し、sample B, C では高エネルギー側に裾を引く形状となっていくことから、温度特性に組成依存性があることがわかる。

温度上昇に伴うスペクトルの高エネルギー側へのシフトは、非対称なスペクトル形状からも二つもしくは複数ピークが内在しており、温度変化によってそれらの大小関係が変化していた可能性が高い。Chen 等によれば、CZTS は化学量論組成から外れると容易に次に挙げるようないくつかの欠陥準位を形成する ( $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ ,  $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ ,  $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ )<sup>6)</sup>。得られたスペクトルと報告されている第一原理計算の結果を考慮し、スペクトルは以下の 2 つのガウシアンを重ね合わせたと仮定した。

$$S(E) = S_1(E) + S_2(E) \\ = I_1 \exp\left(-\frac{(E - E_{p1})}{\Gamma_1^2}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{(E - E_{p2})}{\Gamma_2^2}\right) \quad (1)$$

ここで  $I_i$  はスペクトル強度、 $\Gamma_i$  は発光スペクトルの幅、 $E_{pi}$  は発光エネルギーであり、 $E_{p1}=1.21$  eV,  $E_{p2}=1.30$  eV 固定とした。これらはそれぞれ  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ ,  $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$  間のエネルギー差に近い値である。(1)式を用いて各温度における PL スペクトルのフィッティングを行った。フィッティングの例を Fig. 3 に示す。sample B, C に関しては全ての範囲で精度の高いフィッティングが行えたが、sample A に関しては今回使用したモデルでは整合性が悪く、他の発光起源を有している可能性が高い。従って、発光に起因する欠陥準位の存在が組成に依存しているといえる。

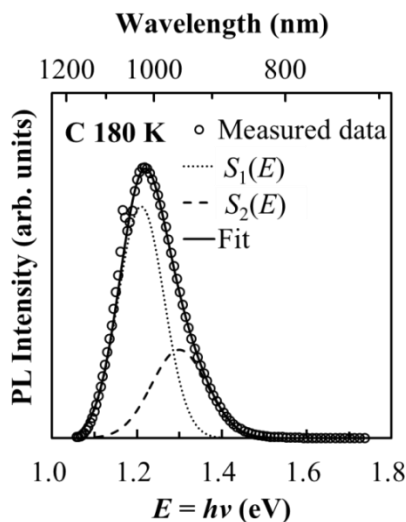


Fig. 3. A representative example of the fit of PL spectrum for the sample C at 180 K. Dashed lines are fit results of  $S_1(E)$  and  $S_2(E)$ , and solid line is sum of the  $S_1(E)$  and  $S_2(E)$ .

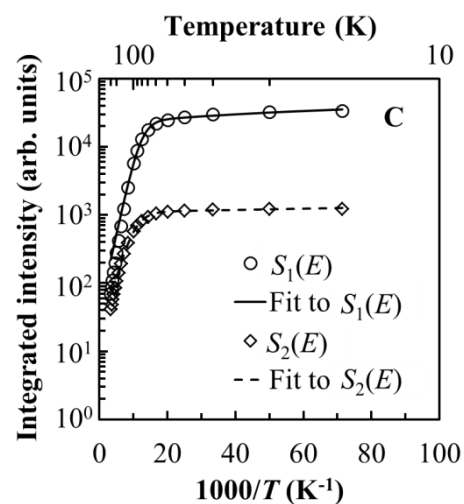


Fig. 4. Integrated intensity of the  $S_1(E)$ ,  $S_2(E)$  and fit using Eq.(2) vs.  $1000/T$  (Arrhenius plot) for the sample C.

また、温度に対する DAP 再結合発光強度  $I(T)$  は以下のように表すことができる<sup>7)</sup>。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha T^{3/2} + \beta T^{3/2} \exp(-E_{D/A} / kT)} \quad (2)$$

ここで  $\alpha$  と  $\beta$  は DAP 再結合率のパラメータであり、それぞれ電子/正孔 DAP 放射再結合、キャリアの熱イオン化率を表している。 $T$  は温度で、 $E_{D/A}$  は活性化エネルギーである。Fig. 4 のように sample B, C において分離したスペクトルのアレニウスプロットを行い、(2)式を用いてフィッティングを行った結果、 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ ,  $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$  の活性化エネルギーをそれぞれ  $38.7 \pm 2.5$ ,  $23.3 \pm 0.1$  meV 程度と算出した。

#### 4. 結論

CZTS 内の欠陥準位の組成依存性を明らかにするため、組成の異なる CZTS 薄膜を作製し、光学測定を行った。光学バンドギャップ  $E_{\text{gopt}}$  の変化量は 14-300 K の範囲でいずれのサンプルも 7 meV 程度であった。PL スペクトルの温度依存性は組成によって異なった振る舞いを見せ、温度上昇に伴い高エネルギーシフトをするという異質なものであった。スペクトルは 1.21 eV 付近にピークを有する  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$  起源の DAP 再結合発光と、1.30 eV 付近にピークを持つ  $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$  起源の DAP 再結合発光の二つの重なり合いからなっていると仮定し、フィッティングを行った結果、それぞれの活性化エネルギーを  $38.7 \pm 2.5$ ,  $23.3 \pm 0.1$  meV 程度と算出した。しかし、今回考察したモデルでは整合性のよくないサンプルもあり、組成によっては発光起源の異なる他のモデルを考える必要があるだろう。

作製したサンプルはいずれも Cu-poor, Zn-rich の組成で、いずれも深い欠陥準位を有していた。今後はその他の組成領域のサンプルを測定し、欠陥準位や起因、またその生成防止などの更なる詳細な調査が必要である。

#### References

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2094 (1988).
- 2) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey and S. Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl., DOI: 10.1002/pip.1174 (2011).
- 3) J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, D.X. Liao and A.A. Rockett, Appl. Phys. Lett. **80**, 4540 (2002).
- 4) H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki and K. Oishi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, M04-01 (2009).
- 5) H. Katagiri, The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference 4B-3I-03 (2011).
- 6) S. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh and S.H. Wei, Phys. Rev. B **81**, 245204 (2010).
- 7) J. Krustok, H. Collan, and K. Hjelt, J. Appl. Phys. **81**, 1442 (1997).