

# Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 薄膜の発光スペクトルの観測

Observation of photoluminescence spectra from Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films

後藤祐輔<sup>(1)</sup>, 田中久仁彦<sup>(1)</sup>, 打木久雄<sup>(1)</sup>, 栗飯原直也<sup>(2)</sup>, 荒木秀明<sup>(2,3)</sup>

(1)長岡技術科学大学, (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さきがけ

Yusuke Goto<sup>(1)</sup>, Kunihiko Tanaka<sup>(1)</sup>, Hisao Uchiki<sup>(1)</sup>, Naoya Aihara<sup>(2)</sup>, Hideaki Araki<sup>(2)(3)</sup>

(1) Nagaoka University of Technology (2)Nagaoka National College of Technology (3)

PRESTO, Japan Science and Technology Agency

**Abstract** Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) is expected to be a material for the p-type absorber layer of thin film solar cell. It has been reported that the electric and photovoltaic properties of CTS thin films depend on the Cu / Sn ratio. In order to elucidate the cause of this dependence, photoluminescence (PL) dependence of CTS thin films on Cu/Sn ratio was investigated. Cu poor or stoichiometric sample showed PL at 0.95 eV but Cu rich sample and the PL tended to become stronger with increase in temperature.

## 1. はじめに

Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) は p 型半導体で、その構成要素が地殻中に豊富に存在するため安価であり、いずれも毒性を持たないという特徴を持っている。また光吸収係数が  $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  台と太陽電池の光吸収層に適した特徴も持っている。これまで CTS を光吸収層とした太陽電池において 2.92% の変換効率が報告されている<sup>1)</sup>。その報告では発電効率が Cu/Sn 組成比依存があり Cu/Sn < 2.0, つまり Cu poor にすると発電効率が改善されると報告されている。これは Cu 空孔 ( $V_{\text{Cu}}$ ) による欠陥準位が効率改善に寄与している可能性を示している。しかし  $V_{\text{Cu}}$  などの CTS の欠陥や不純物に関する報告は少なく詳細は分かっていない。CTS の太陽電池の発電効率改善のためには、特性を早急に明らかにする必要がある。そのためには欠陥準位や不純物準位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、電子ビーム蒸着法により作製した組成の異なる 3 種類の CTS 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

サンプルは Cu poor, 化学量論比組成, Cu rich の 3 種類とした。サンプルの組成を Table 1 に示す。具体的な作製条件は次の通りである。電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス基板上に Cu/Sn 合金薄膜を堆積し、プリカーサを作製した。ターゲットには Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金を用いた。蒸着条件は成膜圧力  $6.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下、基板加熱温度  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。得られたプリカーサを硫黄 (99.9999%) 100 mg と共にガラスコンテナへ入れ、電気炉中の石英管に置き、加熱することで硫化し、CTS 薄膜を作製した。硫化の際は真空引きをせずに窒素ページ後、室温から昇温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保持温度  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保持時間 2 時間, 窒素ガス流量 20 sccm とした。加熱後は 2 時間自然冷却した。

Table 1 Chemical composition ratio of samples

Sample name	Cu/Sn	S/Metal
Cu poor	1.77	1.03
Stoichiometry	2.00	1.01
Cu rich	2.21	0.99

サンプルの励起には  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  レーザーの第二高調波 (CW, 波長 532 nm, 励起強度  $1000 \text{ mW/cm}^2$ ) を用いた. サンプル温度はクライオスタットに取り付け 14-300 K に, また, ホットプレートに取り付け 300-443 K の範囲で変化させた. 試料からの発光は焦点距離 30 mm のポリクロメータで分光し, InGaAs リニアダイオードアレイで検出した.

### 3. 結果および考察

作製した CTS 薄膜の PL の温度特性を Fig.1 に示す. 観測温度範囲は 13-473 K である. Fig. 1 より Cu poor と Stoichiometry のサンプルではピークエネルギーは確認できないものの低エネルギー側にブロードな発光および, 約 0.95 eV にピークを持つ高エネルギー側の発光の 2 つの発光を確認することができた. 一方 Cu rich のサンプルでは, はっきりとした発光はないことが分かる. なお, いずれのサンプルでも 443K で観測されている低エネルギー側で強度が強くなる発光は黒体放射によるもので CTS 薄膜に起因するものではない. Cu poor と Stoichiometry のサンプルのみに発光が見られることから, これらの発光は Cu 空孔に起因すると推測できる. 温度依存性を見ると, 2 つのピークのうち低エネルギー側のピークは温度上昇と共に発光強度が弱くなっている. また, 発光の裾が広がっているため複数のピークがある可能性がある. 高エネルギー側のピークは約 0.95eV であり CTS のバンドギャップは報告<sup>1)</sup>より 0.97eV 程度のため, この発光の起源としては伝導帯-アクセプタ準位間発光, ドナー-アクセプタ再結合発光, ドナー-価電子帯間発光の 3 種類が推測できる. 発光起源がこれらどのれに対応するのかを知るためには励起強度依存性や時間分解分光を行う必要がある. この 0.95 eV の発光は温度上昇と共に発光

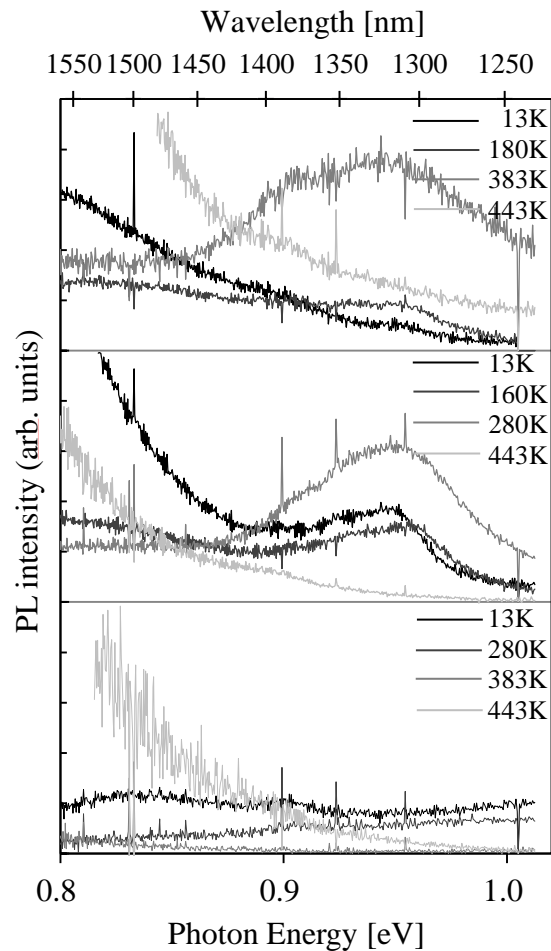


Fig.1 PL emission intensity

強度が強くなりその後弱くなるという傾向を示している。通常、半導体の PL は温度上昇と共に弱くなる。しかし、0.95 eV のピークの傾向はこれと一致していない。この原因としては近接する欠陥準位から熱励起によりキャリアが励起され発光に寄与するキャリアの再結合が増えたからと推測した。そこで論文<sup>2)</sup>より Fig. 2 に示すような F から G への熱励起プロセスがある発光を考え、式(1)のようにモデル化しフィッティングを試みた。

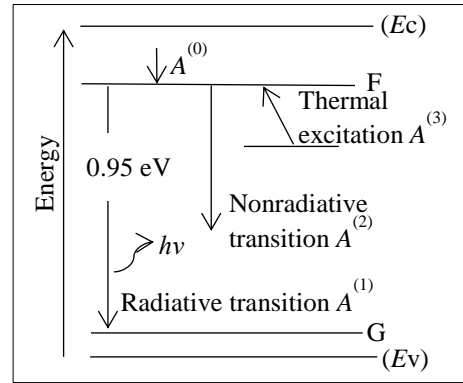


Fig.2 Fitting model

$$\frac{\partial}{\partial t} A_{(t,T)} = A^{(0)} + A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)} \quad (1)$$

ここで A<sup>(0)</sup> は F より高エネルギーの準位から F への遷移, A<sup>(1)</sup> は F からの放射再結合, A<sup>(2)</sup> は F からの非放射再結合, A<sup>(3)</sup> は F への熱励起を表している。これより発光強度 I(T) は式(2)のように求められる。

$$I(T) = I(0) \frac{\left\{1 + D_1 \exp\left(\frac{-E'_1}{k_b T}\right)\right\}}{\left\{1 + C_1 \exp\left(\frac{-E_1}{k_b T}\right)\right\}} \quad (2)$$

ここで E'<sub>1</sub> は熱励起の活性化エネルギー E<sub>1</sub> は非放射再結合の活性化エネルギーである。Cu poor, Stoichiometry の発光に対して(2)式のフィッティングを行った。なお、発光スペクトルの発光強度の導出は以下のように行った。①ピークの両端の 10 点を直線近似②近似した直線を全体から引く③残ったピークを積分する。プロットした観測データとフィッティング結果を Fig.3 に示す。フィッティングに使ったパラメータを Table 2 に示す。

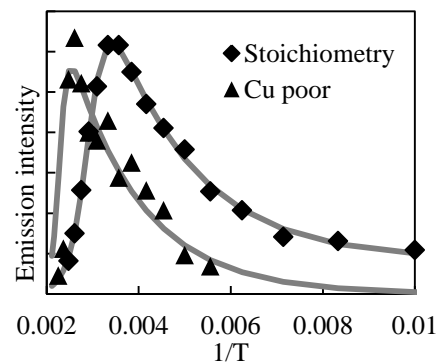


Fig.3 Temperature dependence of the PL emission intensity

Table 2 Fitting parameters

	I(0)	D <sub>1</sub>	E' <sub>1</sub> (meV)	C <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> (meV)
Cu poor	8.3	1.9 × 10 <sup>6</sup>	55.8	1.6 × 10 <sup>11</sup>	971.8
Stoichiometry	4.2 × 10 <sup>5</sup>	47.8	48.1	2.2 × 10 <sup>6</sup>	424.9

E'<sub>1</sub> はどちらのサンプルも数十 meV 程度であった。どちらのサンプルも発光が最大になる温度は室温 (300 K = 26 meV) 程度であり、発光強度と活性化エネルギーの関係としては妥当な値が得られた。しかし、E'<sub>1</sub> はどちらのサンプルも数百 meV と算出された。非放射再結合の活性化エネルギーはフォノン放出による再結合 (Fig.4) と、発光が伝導帯からアクセプタレベルへの遷移、あるいはドナーレベルからアクセプタレベルへの遷移であれば価電子帯からアクセプタレベルの熱励起による発光の減少

(Fig.5) が考えられる. フォノン放出による非放射再結合は Fig.4 に示すように基底状態と励起状態の電子のエネルギーが配位座標上で交差している場合に起こり, 図中の  $a \rightarrow b \rightarrow c$  の順で遷移する. この場合活性化エネルギーは Fig.4 に示す  $E_1$  になるが, バンドギャップ  $0.95 \text{ eV}$  に対し活性化エネルギーが数百  $\text{meV}$  になることは考えられない. また, 熱励起による発光の減少は Fig.5 に示すように, 価電子帯にある電子が熱励起によりアクセプタ準位に励起されることにより, 上準位からアクセプタレベルへ緩和する際の放射再結合が減ることにより起こる. この場合の活性化エネルギーは価電子帯からアクセプタレベルへの熱励起エネルギーである. CTS のバンドギャップが  $0.97 \text{ eV}$  であり  $0.95 \text{ eV}$  発光が観測されているのでこの値が数百  $\text{meV}$  であるとは考えられない.

以上のように, フィットングにより得られた活性化エネルギーで発光強度の温度依存性を説明することができなかった. これは発光強度を算出する方法に問題があったためと推測している. 今後は発光強度の算出方法の検討ならびに, 今回観測した以外の組成比での発光スペクトルの検討を行っていく予定である.

#### 4. 結論

CTS の欠陥準位を考察するために PL の観測を行った. その結果  $0.79 \text{ eV}$  より低いエネルギーにピークを持つ発光と  $0.95 \text{ eV}$  付近にピークを持つ発光を観測した.  $0.95 \text{ eV}$  にピークを持つ発光は温度上昇と共に発光が強くなるため, 熱励起のプロセスを含む発光であると仮定しフィットングを行った. しかし妥当な非放射再結合の活性化エネルギーを求めることはできなかった.

**謝辞** 本研究の一部は JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである.

#### 参考文献

- 1) N.Aihara *et al.*, 18th ICTMC, P08-P02(2012).
- 2) Hajime Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 550-553.

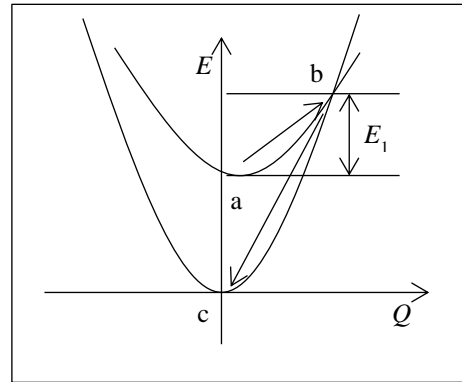


Fig.4 Configuration coordinates model

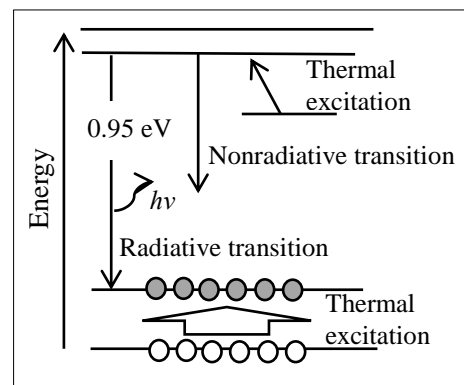


Fig.5 Thermal excitation model