

Cu₂ZnSnS₄ 薄膜発光スペクトルの組成比依存

進士智一¹, 田中久仁彦¹, 中村竜太¹, 打木久雄¹, 神保和夫², 鷲尾司^{2,3}, 片桐裕則^{2,3}

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

1. はじめに

Cu₂ZnSnS₄(CZTS)は10⁴ cm⁻¹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、無毒性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¹⁾。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²⁾。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)Se₂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³⁾、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⁴⁾、これは異相成分の析出などと共に、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

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⁵⁾。

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。光源にはスペクトルに赤外領域を含む白熱電球を用いた。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 Nd³⁺:YVO₄ レーザの第二高調波(532 nm)を用い、パワー密度を7~1000 mW/cm²程度の範囲で変化させた。サンプル温度は同様に300~14 Kまで変化させ、各サンプルからの発光の励起光強度依存性及び温度依存性を確認した。

3. 結果

作製したサンプルの組成を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。また、Cu/Snはそれほど大差がなく、S/Metalは全てほぼ同じ値であった。

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 α 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_{gopt} を見積もった。その結果、いずれのサンプルも 14-300 K の範囲では変化量は 7 meV 程度と小さかった。

Fig. 1 に励起光強度を 1000 mW/cm^2 に固定した各温度における sample B の PL スペクトルを、Fig. 2 に $1000/T$ に対する PL 強度及びピークエネルギー特性を示す。

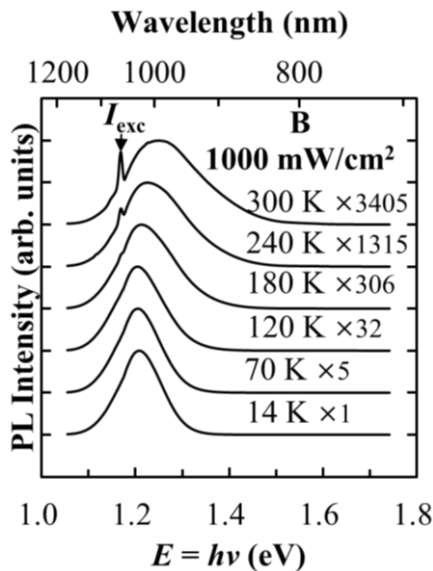


Fig. 3. PL spectra dependence sample temperature excited at 1000 mW/cm^2 for the sample A.

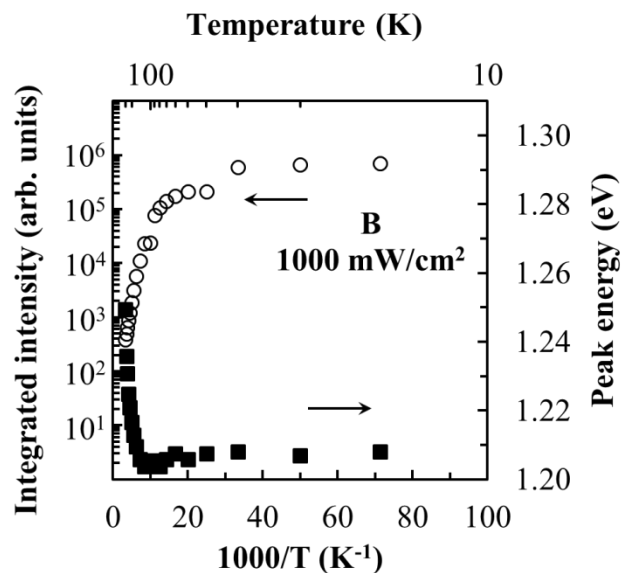


Fig. 4. PL intensity and peak energy vs. $1000/T$ excited at 1000 mW/cm^2 for the sample A.

sample A, C もほぼ同様の傾向であり、観測した全ての温度でブロードな発光が得られた。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_{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以外の影響であるといえる。一般に温度上昇に伴うピークのブルーシフトは考え難く、観測したスペクトルは複数のピークが内在しており、それらの大小関係の変化によってこのような傾向となったと仮定した。既に報告されている第一原理計算の結果から⁶⁾、 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ を起源とする二つの DAP 再結合発光を考え、フィッティングを行った。その結果、それぞれの活性化エネルギーを 38.7 ± 2.5 , $23.3 \pm 0.1 \text{ meV}$ 程度と算出した。しかし、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ある。

参考文献

- 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).