

Cu₂SnS₃ 薄膜の発光スペクトルの観測

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

(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

1. はじめに

Cu₂SnS₃ (以下 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 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 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¹⁾. そこでは発電効率に Cu/Sn 組成比依存があり $\text{Cu/Sn} < 2.0$, つまり Cu poor の方が発電効率が良いことが報告されている. これは Cu 空孔 (V_{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_{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, これらの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. 実験条件

サンプルは Cu poor, 化学量論比組成, Cu rich となるように 3 種類用意した. 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. プリカーサは Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金ターゲットを用いて電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス基板上に堆積させることで作製した. 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. 硫化条件は真空引きをせずに窒素パージ後, 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. 加熱後は自然冷却 (2 時間) した.

Table 1 観測サンプル

サンプル名	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 $1000 \text{ mW}/\text{cm}^2$) を用いた. サンプル温度はクライオスタットに取り付け $14\text{-}300 \text{ K}$ に, また, ホットプレートに取り付け $300\text{-}443 \text{ K}$ 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. 実験結果

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いエネルギー側の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き, 高エネルギー側のピークは温度上昇と共に発光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, 高エネルギー側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, Fig. 2 に示すように, 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再結合が増えたからと推測している.

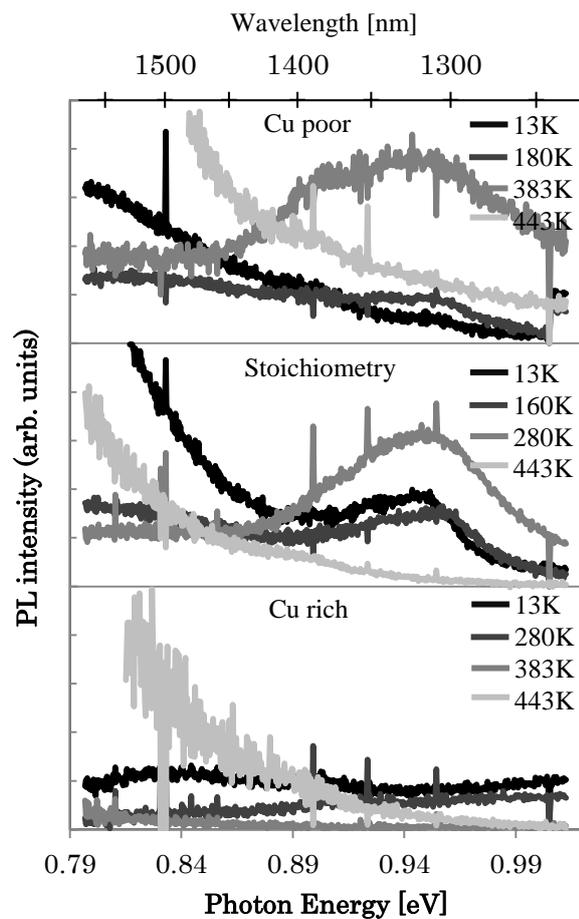


Fig.1 PL 測定結果

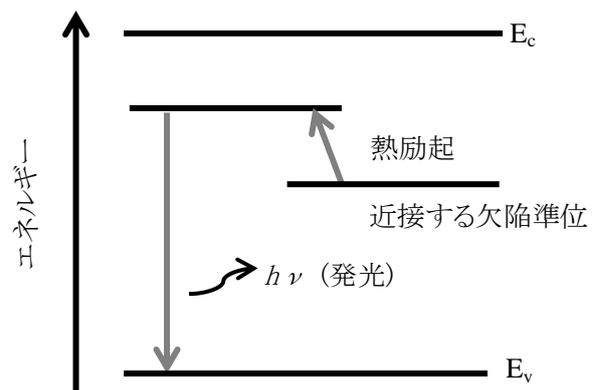


Fig.2 エネルギー遷移予想図

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 ICTNC, P08-P02(2012).