$CuInS_2$のフォノン放出を伴うルミネセンス

村上剛、太田好彦、大串直輝、脇田和樹
大阪府立大学院　工学研究科　電子物理工学科

Luminescence with phonon emissions on $CuInS_2$ crystals

G. Murakami, N. Ogushi, Y. Ota, K. Wakita
Department of Physics and Electronic, Osaka Prefecture University

Abstract

The time-resolved emissions, like resonant Raman scattering, of $CuInS_2$ crystals grown by traveling heater method has been investigated. The decay-time constants of the emissions with excitation energies of 1.525 and 1.521 eV which are estimated to 2.0-2.2 ns and 3.7-3.9 ns, respectively, agree well with those of the bound excitons corresponding to the excitation energies. From the results, the emission is interpreted as the luminescence of excited bound excitons with phonon emissions.

１．はじめに

カルコパイライト構造をもつ三元化合物半導体$CuInS_2$はバンドギャップが太陽電池に最適な約 1.5 eVであり[1)]、吸収率が高く、無毒であることから高効率薄膜太陽電池材料として期待されている。しかし$CuInS_2$の基礎的な光学特性は、高品質な結晶作製の困難ゆえに、十分理解されていない。

ラマン散乱の測定は、結晶構造および$CuInS_2$薄膜の品質を調べる有効な手段の一つである[2)]。しかし$CuInS_2$のようなギャップの狭い材料では、検出すべきラマン信号が物質中に吸収され、その信号は概して小さい。

一方、我々は$CuInS_2$結晶において、共鳴ラマン散乱に類似した発光の信号を観測している[3)]。従って$CuInS_2$の共鳴ラマン散乱に類似した発光を調べることは、ラマン測定で観測しにくいフォノンモードを検出するのみならず、電子-フォノン相互作用を理解するために有用である。また、$CuInS_2$以外の幾つかのカルコパイライト半導体においても、同様の共鳴ラマン散乱に類似した発光が報告されており、その現象を十分理解することは重要である[4-9)]。

本研究では、$CuInS_2$単結晶の共鳴ラマン散乱に類似した発光の起源を明らかにするため、時間分解分光を行ったので報告する。

２．実験

測定試料にはIn溶媒を用いたヒーター移動法（Traveling heater

method: THM）により作製した$CuInS_2$バルク単結晶を用いた[7]。試料表面は、粒径 1.0μm、0.1μmのアルミナパウダーを順に用いて、二段階の研磨を行った。

試料は9Kまで冷却可能なHe循環式クライオスタットに取り付け、Ti:サファイアレーザー（繰返周波数 82MHz、パルス幅 2ps）により励起した。励起パルス光のスポットサイズは直径 1mmとし、平均励起密度は 0.4W/cm^{2}とした。時間分解共鳴ラマン類似発光はストリークカメラ（時間分解能：約 15ps）を用いて観測した。

３．結果と考察

図１に 10 Kにおける$CuInS_2$のPLスペクトルを示す。励起エネルギーは 1.62 eVである。バンド端付近に一つの弱い発光ピークと３つの鋭い発光ピークとを観測した。これらのピークはこれまでの報告[11,12]からそれぞれ自由励起子（E_A: 1.535 eV）および束縛励起子（E_{x1}: 1.530 eV、E_{x2}: 1.525 eV 、E_{x3}: 1.520 eV）と同定した。また自由励起子の観測から今回用いた試料が高品質であることがわかる。

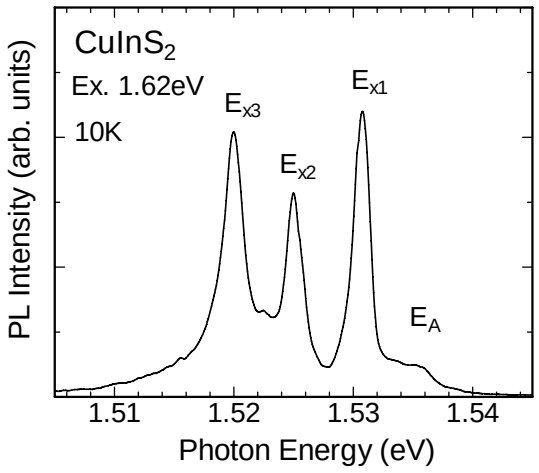

図１　PL スペクトル

図２は 10K、1.525eVの励起エネルギーにおける$CuInS_2$結晶の共鳴ラマン類似発光を示している。$CuInS_2$のΓポイントにおけるラマンアクティブなフォノンモードの総数は、$1A_1+3B_1+3B_2+6E$である[13]。

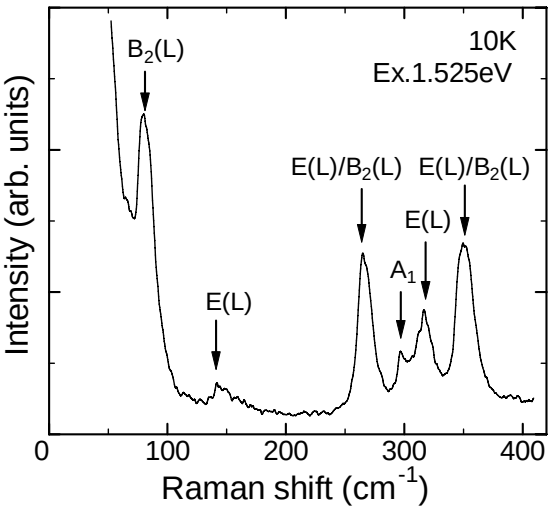

図２　共鳴ラマン類似発光

我々は 76, 140, 263, 295, 315 cm^{-1}に位置する六つのフォノンピークを、それぞれB_2(L), E(L), B_2(L)と E(L) の重ね合わせ、A_1(L),E(L),B_2(L)とE(L)の重ね合わせ、であるとした。ここでLは縦モードを表している[7,14]。263 cm^{-1}と345cm^{-1}のピークは我々の測定系の限界により、B_2(L)とE(L)モードに分離することはできなかった。

263 cm^{-1}と 345cm^{-1}に位置するE(L)／B_2(L)モードの発光強度の励

起エネルギー依存性を図３に示す。

二つのフォノンモードの共鳴増大は、ちょうど 1.521 eVおよび 1.525eVのフォトンエネルギーで生じ、これらはE_{X2}とE_{X3}の束縛励起子に対応する。

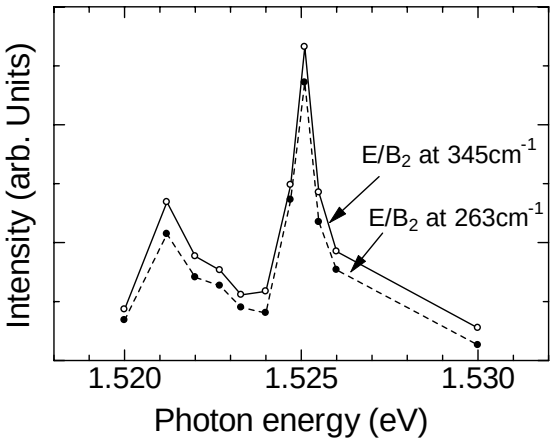

図３　ラマン類似発光の強度の励起エネルギー依存性

ラマン散乱の場合、入射共鳴による捕獲断面積σは近似的に次式で表される[13]

$$\sigma \propto \frac{1}{\left(E_a - \hbar\omega\right)^2 - \Gamma_a^2} \quad 。$$

ここでE_aとΓ_aは、中間状態のエネルギーと減衰定数を表し、$\hbar\omega$は入射フォトンのエネルギーを表している。したがってこの試料においてフォノンモードの増大は、束縛励起子E_{X2}およびE_{X3}に起因する入射光共鳴と類似の現象を示す[7]。

図 4 は代表的なモードの発光強度の減衰曲線を示す。1.525eVと1.521eVの励起エネルギーに対応するフォノンモードの発光強度の減衰は指数関数的減衰を示し、その時定数はそれぞれ 2.0-2.2nsおよび 3.7-3.9nsである。これらの値は、励起エネルギーに対応するE_{X2}およびE_{X3}の束縛励起子の輻射寿命である 2.1nsおよび 3.5ns[15]の値と良い一致を示す。

この振る舞いは観測したラマン類似発光が、フォノン放出を伴った実過程としての、束縛励起子の発光によるものであることを意味している[16-17]。

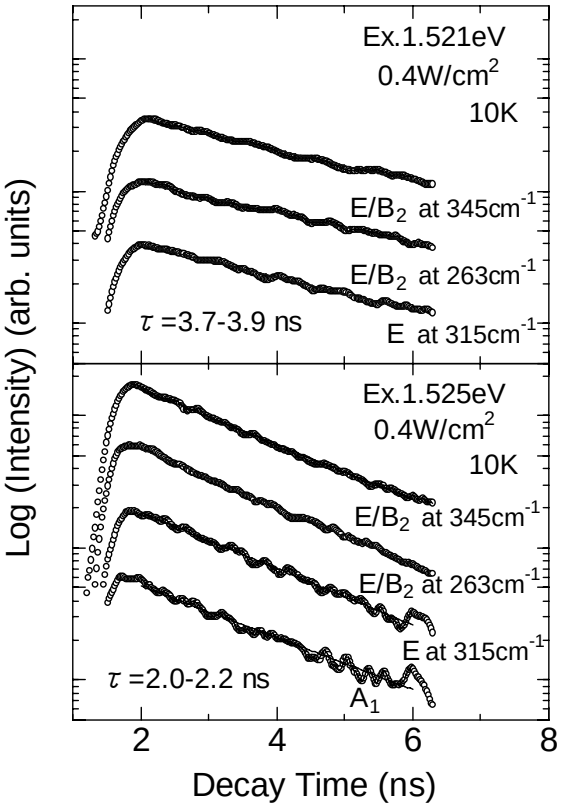

図４　共鳴ラマン類似発光強度の減衰曲線

４．結論

THM成長の$CuInS_2$結晶のラマン類似発光について時間分解測定に

より調べた。見積もられたラマン類似発光の減衰時間は、励起エネルギーに対応する束縛励起子の輻射寿命とよく一致する。

このことから、$CuInS_2$結晶で観測されたラマン類似発光は、励起された束縛励起子のフォノン放出を伴う発光であると考えられる。

参考文献

1) J. J. Loferski, Proc. IEEE 51 (1963) 667.

2) E. Rudigier, J. Alvarez-Garcia, I. Luck, J. Klaer, R. Scheer, J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 1977.

3) M. Cardona, Light Scattering in Solids II, eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer-Verlog, Berlin, Heidelerg, 1983) 2nd ed., Vol. 8, p.79.

4) S. Sugai, J. Phys. Soc. Jpn., 43 (1977) 592.

5) N. Tsuboi, H. Uchiki, M. Sawada, H. Kinto, M. Yagi, S. Iida, M. Morohashi, S. Okamoto, Physica B, 185 (1993) 348.

6) M. Susaki, K. Wakita, N. Yamamoto, E. Niwa, K. masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 847.

7) K. Wakita, H. Hirooka, S. Yasuda, F. Fujita, N. Yamamoto, J. Appl. Phys. 83 (1998) 443.

8) K. Wakita, T. Miyazaki, Y. Kikuno, S. Takata, N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 664.

9) M. Susaki, K. Wakita, N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2787.

10) K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, N. Nakayama, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 3316.

11) J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, J. Lumin. 27 (1982) 55.

12) K. Wakita, F. Fujita, N. Yamamoto, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1292.

13) I. P. Kaminow, E. Beuhler, J. H. Wernick, Phys. Rev. B, 2 (1979) 960.

14) W. H. Koschle, M. Bettini, Phys. Status Solidi B, 12 (1975) 729.

15) K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, T. Onishi, Appl. Phys. Lett., 85, (2004) 3083.

16) A. Nakamura, M. Shimura, M. Hirai, S. Nakashima, Solis State Commun., 52 (1983) 583.

17) A. Nakamura, M. Shimura, M. Hirai, M. Aihara, S. Nakashima, Phys. Rev. B 35 (1987) 1281.