# 高励起条件下におけるCuInS2の時間分解発光

安部公二、大串直輝、太田好彦、脇田和樹 大阪府立大学院 工学研究科 電子物理工学科

## Time-resolved emission in CuInS<sub>2</sub> under high exciton

K. Abe, N. Ogushi, Y. Ohta, K. Wakita Department of Physics and Electronic, Osaka Prefecture University

#### **Abstract**

Time-resolved photoluminescence of CuInS<sub>2</sub> crystals has been investigated under high exciton power density. A new observed emission at 1.533 eV at low temperature that is between a free exciton and a bound exciton emissions. This emission exhibits very fast decay and can be attributed to the radiative recombination of a biexciton as determined from the results of excitation power density dependence of the emission intensity. The binding energy of the biexciton is estimated to be 1.6 meV.

### 1. はじめに

カルコパイライト半導体 $CuInS_2$ はバンドギャップが 1.5 eVであり、可視光に対する吸収係数が大きいことから太陽電池に最適な材料として期待されている[1]。しかし、融液成長では異相を経由するため結晶性の高い成長が困難であることから、 $CuInS_2$ の基礎的な物性は十分理解されていない。我々はこれまで、溶液成長の一種であるヒーター移動法(Traveling Heater Method: THM)により作製した $CuInS_2$ 結晶を用いて、励起子発光の時間分解特性について報告してきた[2-5]。その中で、比較的高い励起強度において、非常に速い減衰(時定数:数十ピコ秒)をもつ新たな発光を観測した[2]。

一方、高密度励起子現象に関する光学的特性はワイドギャップ半導体のダイオードレーザーなどへの応用のために活発に研究されてきただけでなく、励起子分子[6-9]や非弾性励起子間相互作用[10]につ

いても解析されてきた。

今回我々は、高励起条件下における CuInS<sub>2</sub>の時間分解発光について調べ、新 たな発光について発光強度の励起強度依 存性からその起源を解析した。

## 2. 実験

測定試料にはインジウム溶媒を用いた THM法により作製したCuInS $_2$ バルク単結晶を使用した[11]。試料は室温から 10 K 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 82 MHz、パルス幅 2 ps)により励起した。試料に照射するレーザーのスポットサイズは直径 1 mmとし、励起光の平均強度を 0.1 から 20 W/cm $^2$ まで変化させ測定を行った。時間分解PLスペクトルはストリークカメラ(時間分解能:約 15 ps)を用いて観測した。

#### 3. 実験結果

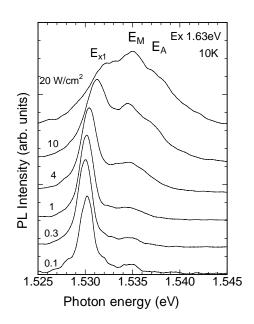


図 1. PL スペクトルの励起強度依存性

図 1 は励起強度を変化させ測定した  $CuInS_2$ のPLスペクトルである。測定温度は 10 Kである。弱励起条件下  $(0.1 \text{ W/cm}^2)$ では束縛励起子 $E_{x1}$  (1.530 eV) および自由励起子 $E_{x2}$  (1.535 eV) の 2 つのピークを観測した[12-14]。励起強度の増加と共に、 $E_A$ と $E_{x1}$ の間に新しい発光  $(E_M)$  が現れている。また、自由励起子と束縛励起子のピークは  $4 \text{ W/cm}^2$ 以上で高エネルギー側にシフトしているのがわかる。

14 W/cm<sup>2</sup>の励起強度に対して測定した時間分解PLスペクトルを図 2 に示す。2 つのピーク $E_{x1}$ および $E_{A}$ は 167 ps経過後も残存していることがわかる、新しく観測されたピーク $E_{M}$ は 100 psまでに減衰し、167 ps経過後ほとんど観測されない。

10 Kで測定した 1 W/cm<sup>2</sup>および 16 W/cm<sup>2</sup>の2つの励起強度における1.537 eV にピークをもつ発光の減衰曲線を図 3 に示す。励起強度が 16 W/cm<sup>2</sup>の発光減衰曲線 ( $\bullet$ ) には、50 ps経過するまでに

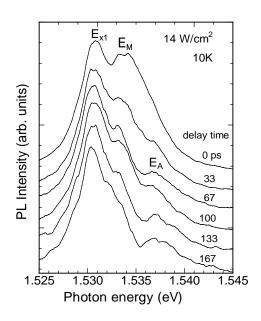


図 2. 強励起条件下での時間分解 PL スペクトル

非常に速い減衰成分が現れているが、50 ps 以降ではどちらの曲線も同じ減衰成分である。

次に、この新たに観測された発光 $E_{\rm M}$ の起源について検討する。最大強度 20  $W/{\rm cm}^2$ の一つのパルス励起によって生成された電子—正孔対密度は、吸収係数が  $10^5~{\rm cm}^{-1}$ であることから、 $\sim 10^{17}~{\rm cm}^{-3}$ 

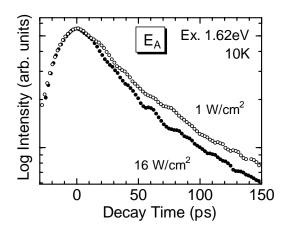


図 3. 励起強度 1 W/cm<sup>2</sup> (○) および 16 W/cm<sup>2</sup> (●) における 1.537 eVの発 光減衰曲線

と見積もることができる。一方、電子一 正孔プラズマ発生に関連する臨界密度 $n_p^c$ は近似的に次式で与えられる[15]

$$n_p^c \approx 1/a_B^3$$
,

ここで $a_B$ は自由励起子のボーア半径である。 $CuInS_2$ の場合、 $a_B$ が 3.9 nmであるの

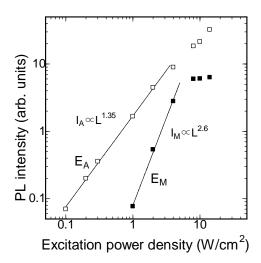


図 4.  $E_A$ および $E_M$ のPL強度の励起強度依存性

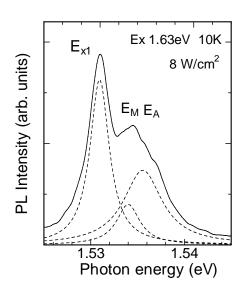


図 5. 励起強度 8 W/cm<sup>2</sup>におけるPL スペクトルのローレンツ関数を用 いた波形分離

で、 $n_p$ °は $\sim 10^{19}$  cm $^3$ となる。従って、我々の観測した $E_M$ は電子-正孔プラズマによるものではないことがわかる。

次に、励起密度とEAとEMの発光強度の 関係に注目した。図 4 に $E_A$ および $E_M$ につ いて、PL強度の励起強度依存性を示す。 なお、各励起強度におけるPL強度の値は 3 つのピーク $E_A$ 、 $E_M$ 、 $E_{x1}$ に対してローレ ンツ関数を用いたフィッティングにより 求めた。図 5 は励起強度 8 W/cm<sup>2</sup>における PLスペクトルをローレンツ関数を用いた 波形分離した結果である。励起強度をLと すると、約4 $W/cm^2$ までの範囲で $E_A$ の強度  $I_A$ は $L^{1.35}$ に比例し、一方 $E_M$ の強度 $I_M$ は、1 から 4 W/cm<sup>2</sup>の範囲で $L^{2.6}$ に比例している。 これは $E_{M}$ の強度 $I_{M}$ が近似的に自由励起子  $E_{A}$ の強度 $I_{A}$ の二乗で増加していることを 示している。このことから、EMの発光は 励起子分子の輻射再結合に起因するもの と考えられる[18]。自由励起子強度の superlinear特性は、バンドギャップエネル ギーに対して励起光のフォトンエネルギ 一の超過分によってもたらされる[19]。

また、図1に示した励起強度が $4 \text{ W/cm}^2$ 以上のスペクトルにおいて、発光のピークが高エネルギー側にシフトしているのは試料の温度上昇によるものであると考えられる[12]。従って、 $4 \text{ W/cm}^2$ 以上の励起強度では、結晶中の格子温度が上昇することによって、 $E_M$ の強度が飽和し、また $E_A$ の強度も図中に示した直線から逸脱しているのだと考えられる。

励起子分子の結合エネルギー $E_m^b$ は、 $E_A$  と  $E_M$ のピークエネルギーの差から 1.6 meVと見積もることができる。また、 $E_m^b$  は次式を用いて計算することができる[20, 21]。

$$E_m^b = E_{ax}^b (0.346 - 0.764 \sqrt{\sigma})(1 + \sigma),$$

ここで $E_{ex}$  は励起子1個の結合エネルギー

であり、 $\sigma$ は電子とホールの有効質量比 $m_e/m_h$ である。 $CuInS_2$ の場合、 $\sigma$ として0.123 [12, 22]を用いると、 $E_m^b$ の理論値は1.75 meVである。この値は実験により得られた値 1.6 meVと非常に近い。このことからも $E_M$ の発光の起源は励起子分子の輻射再結合であると考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、高励起条件下での $CuInS_2$  結晶の時間分解PLスペクトルを調べた。その結果、自由励起子 $E_A$ と束縛励起子 $E_{x1}$ の発光の間に新しい発光 $E_M$ を見出した。 $E_M$ の発光は非常に速い減衰であり、それは励起子分子の輻射再結合によるものであることがわかった。また、励起子分子の結合エネルギーを 1.6 meVと見積もることができた。

## 参考文献

- [1] J. J. Loferski, Proc. IEEE 51 (1963) 667.
- [2] K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, N. Nakayama, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 331.
- [3] K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, G. Hu, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1973.
- [4] K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, T. Onishi, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3083.
- [5] K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, T. Onishi, Thin Solid Films 480-481C (2005) 283.
- [6] Y. Yamada, T. Yamamoto, S. Kobayashi, T. Tani, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 88.
- [7] K. Okada, Y. Yamada, T. Taguchi, F. Sakai, S. Kobayashi, T. Tani, S. Nakamura, G. Shinomiya, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L787.
- [8] Y. Yamada, T.Sakashita, H. Watanabe, H. Kugimiya, S. Nakamura, T. Taguchi, Phys.

- Rev., B 61 (1996) 8363.
- [9] K. Tanaka, H. Uchiki, S. Iida, T. Terasako, S. Shirakata, Solid State Commun. 114 (2004) 197.
- [10] S. Kurai, A. Kawabe, T. Sugita, S. Kubo, Y. Yamada, T. Taguchi, S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L102.
- [11] K. Wakita, H. Hirooka, S. Yasuda, F. Fujita, N. Yamamoto, J. Appl. Phys. 83 (1998) 443.
- [12] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, J. Lumin. 27 (1982) 55.
- [13] K. Yoshino, T. Ikari, S. Shirakata, H. Miyake, K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 742.
- [14] K. Wakita, F. Fujita, N. Yamamoto, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1292.
- [15] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [16] J. C. Kim, D. R. Wake, J. P. Wolfe, Phys. Rev., B 50 (1994) 15099.
- [17] N. Q. Liem, V. X. Quan, D. X. Thanh, J. I. Lee, A. K. Viswanath, D. Kim, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3974.
- [18] J. I. Pankov, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [19] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, Phys. Rev., B 45 (1992) 8989.
- [20] R. K. Wehner, Solid State Commun. 7 (1969) 2.
- [21] H. Souma, T. Goto, T. Ohta, M. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 29 (1970) 697.
- [22] D. C. Look, J. C. Manthuruthil, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 173.