

CuInS₂結晶の束縛励起子に関連した欠陥

大阪府大院 工¹、千葉工業大 工²、宮崎大 工³

岸杭 薫¹、沈 用球¹、脇田 和樹²、吉野 賢二³

Defects properties associated with bound excitons of CuInS₂ crystals

K. Kishikui¹, Y. Shim¹, K. Wakita², K. Yoshino³

Osaka Prefecture Univ.¹, Chiba Institute of Technology², Miyazaki Univ.³

The time-resolved photoluminescence of bound excitons in bulky single crystalline CuInS₂ grown by the hot press method have been investigated. It is found that radiative decay of the bound exciton at 1.510 eV is well-represented by a single exponent at low temperature. In this work, the emission exhibits very fast decay so that it is dominated by the non-radiative recombination or relaxation of excitons. From the results of excitation-intensity dependence of the emission intensity, a ionized charge is to be assigned to the defect center associated with the bound exciton at 1.510 eV. We have also examined the origin of defect centers associated with the observed bound excitons.

1. はじめに

CuInS₂は太陽電池に適した 1.5 eVのバンドギャップをもち、光の吸収効率が高く、無毒性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、CuInS₂太陽電池としての変換効率は 12.3%であり¹、更なる変換効率向上のための一つとしてCuInS₂の欠陥特性を十分理解する必要がある。

これまで、ヒーター移動法(THM)法およびブリッジマン(BG)法で作製したCuInS₂バルク結晶において観測した 4 つの束縛励起子の時間分解フォトルミネッセンス(PL)特性などを解析し、各束縛励起子の輻射寿命および欠陥の電荷状態について報告した^{2,3)}。

今回、ホットプレス(HP)法で作製したCuInS₂バルク結晶において、THMおよびBG法で作製した結晶では見られなかった 1.510 eVにピークをもつ発光を観測した。ここでは、新たに観測した発光について時間分解PL特性や発光強度の励起強度依存性などを調べて考察を行った。また、これまでに観測された束縛励起子の欠陥の起源について検討した。

2. 実験方法

PL測定を試料として、HP法で作製したCuInS₂バルク単結晶を用いた。試料は 10 Kまで冷却可能なHe循環型クライオスタットに取り付けた。励起光源としてTi:Sapphireレーザー(繰り返し周波数 82 MHz、パルス幅 100 fs)を用いた。励起光のエネルギーは 1.62 eV、励起強度は 0.05 から 4 W/cm²である。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. 結果・考察

3-1. E_{x6} の特性

図1にHP-CuInS₂のPLスペクトルを示す。発光スペクトルはガウス関数により、今回観測した1.510 eVにピークを持つ発光(E_{x6})と、以前の報告⁴⁾から2つの束縛励起子発光(E_{x4} : 1.516 eV、 E_{x5} : 1.514 eV)およびDV発光(1.523 eV)に波形分離した。今回は最も強度の高い E_{x6} に注目した。

図2は E_{x6} の発光減衰特性である。発光減衰曲線は指数関数的であり、この減衰から求めた発光寿命は125.5 psである。 E_{x6} および以前に求めた各束縛励起子の発光寿命の値^{2,3)}と結合エネルギーとの関係を図3に示す。ここで、結合エネルギーは自由励起子と束縛励起子のエネルギー差とした。

Rashbaの報告により束縛励起子の輻射寿命

は束縛エネルギーの1.5乗に比例することが示されている^{5,6)}、図から E_{x1} 、 E_{x2} 、 E_{x3} の発光寿命は理論直線によく一致しておりこれらの発光寿命を輻射寿命としたが、今回観測した E_{x6} の発光寿命(125.5 ps)は E_{x4} の発光寿命と同様に、この理論直線の値よりも非常に小さくなることがわかった。このことから E_{x6} の発光減衰は非輻射再結合および非輻射緩和によって支配されていると推測した。

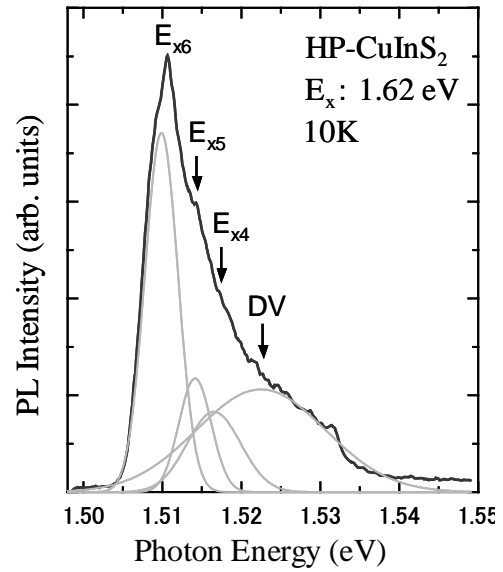


図1. PL スペクトルのガウス関数を用いた波形分離

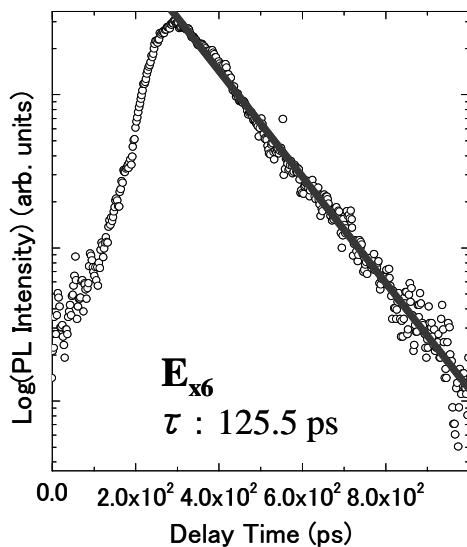


図2. 励起強度 1.9 W/cm²における E_{x6} の発光減衰曲線

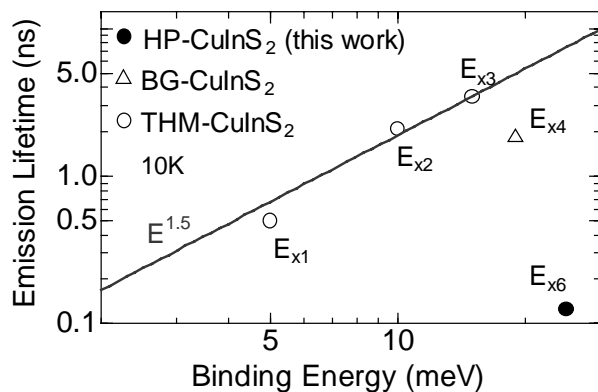


図3. 束縛励起子の発光寿命の束縛エネルギー依存性

図4に弱励起領域($0.05 - 1 \text{ mW/cm}^2$)における、 E_{x6} のPL強度の励起強度依存性を比較するために以前求めた E_{x1} , E_{x2} , E_{x4} のデータ³⁾とともに示した。 E_{x1} , E_{x2} , E_{x3} , E_{x4} ではそれぞれPL強度が励起強度の1.5乗に比例しているため、これらの束縛励起子は中性欠陥に束縛されていると推測した^{2,3)}。一方、今回観測した E_{x6} は、PL強度が励起強度の一乗に比例しているため励起子はイオン化した欠陥に束縛されていると考えられる。

3-2. 束縛励起子に関連した欠陥

これまでに観測した CuInS_2 の束縛励起子に関連した欠陥の起源について検討する。電子-フォノン結合を考慮してクーロン相互作用から求めた各欠陥と励起子との束縛エネルギー⁷⁾を表1に示す。

以前のアニール処理による研究⁸⁾から、 E_{x2} はアクセプタ準位 $170 - 180 \text{ meV}$ を形成する S_i ⁹⁾に束縛され、また E_{x3} は CuInSe_2 ではアクセプタ準位 170 meV を形成する V_{In} ¹⁰⁾ またはアクセプタ準位 290 meV を形成する Cu_{In} ¹⁰⁾に束縛されていると推論している。この推論ではそれぞれの準位は中性欠陥と仮定していたが、その後の励起強度依存性の実験から得られた結果と矛盾は無い。また、 CuInS_2 では電子に対する正孔の有効質量の比は 0.12 ⁷⁾であることからイオン化アクセプタに束縛された励起子の存在は完全に否定はできないが¹¹⁾、事実上その確率は非常に低いと考えられる。よって、 E_{x6} を束縛する欠陥は束縛エネルギーが 43 meV であるイオン化ドナー (表1)とした。この束縛エネルギーは、LewerenzとDietzが報告¹²⁾した V_S が形成するドナー準位の値 (表2)と近い。このことから、 E_{x6} は V_S のイオン化したドナーに束縛されていると考えた。また計算から求めた各欠陥と励起子との束縛エネルギー (表1)と欠陥の準位 (表2)との比較から、 E_{x1} は V_{Cu} の中性アクセプターに、

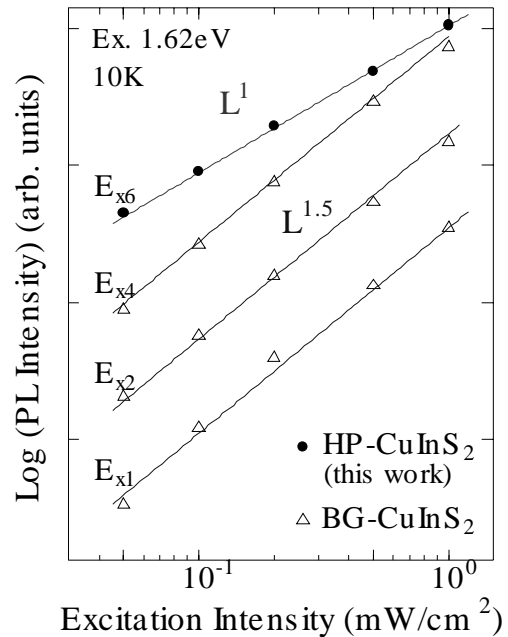


図4. 束縛励起子発光強度の励起強度依存性

表1. 束縛励起子に関連する欠陥と励起子との束縛エネルギー

束縛励起子	ドナー準位 (meV)	アクセプタ準位 (meV)
E_{x1}	19 (中性)	83 (中性)
E_{x2}	37 (中性)	167 (中性)
E_{x3}	56 (中性)	250 (中性)
E_{x4}	70 (中性)	317 (中性)
E_{x6}	43 (イオン化)	30 (イオン化)

表2. CuInS_2 の欠陥とその準位⁹⁾

ドナー		アクセプタ	
起源	準位	起源	準位
V_S	35 meV	V_{Cu}	80 meV
In_{Cu}	110 meV	S_i	170 meV
In_i	70 meV		

E_{x4} は In_i の中性ドナーに束縛されていると推論した。以上、各束縛励起子に関連する欠陥について推定した結果を表3に示す。しかし欠陥の同定を確かなものにするために、今後、アニール実験などにより、欠陥の起源のさらなる研究が必要である。

4. まとめ

本研究では、ホットプレス法で作製した $CuInS_2$ バルク結晶の時間分解PL測定を行った。今回、THM、及びBG法で作製された $CuInS_2$ バルク結晶では観測されなかった1.510 eVで新たなピーク(E_{x6})を観測したので、 E_{x6} について検討した。その結果、 E_{x6} の発光寿命は125.5 psと非常に速く、非輻射の再結合や緩和が発光減衰を支配していると考えた。また、PL強度の励起強度依存性から、 E_{x6} はイオン化した欠陥に束縛された束縛励起子である事が判明した。さらに、これまでのデータから、 $CuInS_2$ の束縛励起子に関連する欠陥について検討し、その起源を推論した。

表 3. 束縛励起子に関連する欠陥

束縛励起子	欠陥
E_{x1}	V_{Cu}
E_{x2}	S_i
E_{x3}	Cu_{In}
E_{x4}	In_i
E_{x6}	V_S

参考文献

- 1) R. Kaigawa *et al.*, Thin Solid Films **415** (2002) 266.
- 2) K. Wakita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3083.
- 3) N. Ogushi *et al.*, phys. Stat. sol. (c) **3** (2006) 2899.
- 4) K. Yoshino *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 742.
- 5) E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvil, Sov. Phys. Solid State **4**, (1962) 759.
- 6) E. I. Rashba, Sov. Phys. Semicond. **8** (1975) 807.
- 7) J. J. M. Binsma *et al.*, J. Lumin. **27** (1982) 55.
- 8) K. Wakita, M. Matsuo, G. Hu, M. Iwai, N. Yamamoto, Thin Solid Films **431** (2003) 184.
- 9) H. J. Lewerenz, N. Dietz, J. Appl. Phys. **73** 4975 (1993).
- 10) S. B. Zhang, et al., Pys. Rev. B **57** (1998) 9642.
- 11) H. B. Bebb and E. Williams, in Semiconductor and Semimetals, (Academic, 1964) No.8 Chap.4, p.303.