

平成 29 年度 長岡技術科学大学
大学院工学研究科 博士論文

化合物系薄膜太陽電池材料 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ の
励起子および光学特性に関する研究

専攻	情報・制御工学専攻
学籍番号	14500591
氏名	栗飯原 直也
指導教員	田中 久仁彦 准教授

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 本論文の構成.....	2
第 2 章 研究背景	5
2.1 太陽電池の特徴.....	5
2.2 太陽電池の動作原理.....	6
2.3 太陽電池の等価回路.....	7
2.4 太陽電池の評価方法.....	8
2.5 太陽電池の種類.....	9
2.5.1 結晶 Si 系太陽電池.....	9
2.5.2 化合物系薄膜太陽電池.....	10
2.6 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) 薄膜太陽電池.....	11
2.6.1 光学的特性.....	11
2.6.2 結晶学的特性.....	13
2.6.3 変換効率の推移.....	16
2.6.4 CTGS 太陽電池の動作原理.....	17
2.6.5 太陽電池の傾斜禁制帯構造.....	21
2.7 本論文の目的.....	22
第 3 章 評価方法	25
3.1 フォトルミネッセンス観測.....	25
3.1.1 原理・特徴.....	25
3.1.2 主な発光機構.....	25
3.1.3 発光強度の励起強度依存性.....	29
3.4 電子プローブマイクロアナライザー.....	30
3.5 ラマン分光法.....	30
第 4 章 CTS バルク単結晶および薄膜の発光スペクトル	32
4.1 実験方法.....	32
4.1.1 試料の作製方法.....	32

4.1.2	PLの観測方法.....	33
4.2	組成分析・結晶構造解析.....	33
4.3	CTSバルク単結晶の発光スペクトル.....	35
4.3.1	発光スペクトルと波形分離.....	35
4.3.2	発光機構の決定.....	37
4.3.3	自由励起子及び束縛励起子発光.....	39
4.3.4	DAP再結合発光の活性化エネルギー.....	42
4.5	CTS薄膜の発光スペクトル.....	43
4.5.1	発光スペクトルの温度依存性と波形分離.....	43
4.5.2	発光機構の決定.....	45
4.5.3	DAP再結合発光の活性化エネルギー.....	46
4.6	まとめ.....	48
第5章 CTS薄膜の励起子吸収およびバンド間吸収スペクトル.....		50
5.1	実験方法.....	50
5.1.1	CTS薄膜の作製方法.....	50
5.1.2	透過率・反射率測定.....	50
5.3	試料の組成, 形態, 結晶構造解析.....	52
5.4	光吸収スペクトル.....	54
5.5	Cu不足組成におけるOAスペクトルの解析.....	55
5.5.1	光学遷移エネルギーの推定.....	55
5.5.2	光学遷移エネルギーの温度依存性.....	57
5.6	Cu過剰組成におけるOAスペクトルの解析.....	59
5.6.1	励起子吸収スペクトルの温度依存性.....	59
5.6.2	励起子吸収を含んだOAスペクトルの波形分離.....	59
5.6.3	E_g 及び励起子吸収エネルギーの温度依存性.....	65
5.7	まとめ.....	66
第6章 CGSバルク単結晶の発光スペクトル.....		68
6.1	実験方法.....	68
6.1.1	試料の成長方法.....	68
6.1.2	PLの観測方法.....	68
6.2	試料の組成・ラマンスペクトル.....	69
6.3	発光スペクトルの温度依存性.....	70
6.3.1	発光スペクトルの温度依存性.....	70

6.3.2	発光機構	70
6.3.3	束縛励起子発光及び DAP 再結合発光の活性化エネルギー	72
6.3.4	フォノンレプリカ	74
6.4	まとめ	75
第7章 CTGS バルク単結晶の発光スペクトル		76
7.1	実験方法	76
7.1.1	試料の成長方法	76
7.1.2	PL の観測方法	76
7.2	組成分析とラマンスペクトル	77
7.3	低温における PL 観測	78
7.3.1	各混晶比における発光スペクトル	78
7.3.2	発光機構	82
7.3.3	CTGS 系の欠陥モデル	88
7.4	室温における PL 観測	92
7.4.1	各混晶比における発光スペクトル	92
7.4.2	BB 再結合発光のフィッティング	93
7.5	まとめ	97
第8章 総括		99
参考文献		106
謝辞		111
研究業績		112
付録		116

第 1 章 序論

1.1 はじめに

現在、我々が利用している電気エネルギーの多くは、石炭、石油、天然ガスといった化石燃料を燃焼し発生したエネルギーを用いて発電することで得ている。しかし近年、世界中で地球温暖化が問題視され、その原因と考えられる温室効果ガスの約 6 割は化石燃料由来の二酸化炭素に起因するといわれている[1]。そのため、太陽光発電をはじめとした再生可能エネルギーの導入は、エネルギー資源問題や温室効果ガス削減の観点から最重要課題の一つとなっている。太陽光発電の中でも最も普及し、世界の約 8 割のシェアを誇るのが結晶 Si 系太陽電池である。結晶 Si 系太陽電池は高い変換効率と長期安定性を有する。しかし複雑なセル構造を必要し、製造工程が多くなることから、製造コストが高くなる。今後の更なる太陽光発電の普及には、発電コストの低減、即ち低コスト且つ高い変換効率を有する太陽電池デバイスの開発が必要となる。そのため、化合物半導体材料 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) を使用した薄膜太陽電池モジュールの量産化が世界規模で行われている。CIGS は直接遷移型半導体であるため、間接遷移型半導体の Si に比べて光吸収係数が高い[2]。よって、薄膜化できるため、原材料費を大幅に削減できる。また、セル構造が結晶 Si 系太陽電池に比べて単純であるため、製造工程を減らすことができる。以上の理由から製造コストの低減や今後の普及が見込まれ、活発な研究開発が行われている。日本国内では 2007 年にソーラーフロンティア社により商業生産が開始され、2016 年には累計出荷量 4 GW が達成されている[3]。しかしながら、CIGS は希少元素 In, Ga を含むためモジュールの生産量やコストが、原料の供給、価格によって律速される可能性がある。そのため近年では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ をはじめとした、In, Ga を使用しない太陽電池材料開発も進んでいる。本論文の研究材料 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) も CIGS の代替材料の一つであり、近赤外から可

視域において高い光吸収係数を有する直接遷移型半導体である。CTGS は Cu_2SnS_3 (CTS) と Cu_2GeS_3 (CGS) の混晶半導体であり、Sn と Ge の組成制御により単接合型太陽電池に最適なバンドギャップ (E_g) [4]を実現できる。また、本材料のような混晶半導体においては、n 型バッファ層との伝導帯不連続量の調整や CIGS 太陽電池の二重傾斜禁制帯構造や代表されるバンドエンジニアリングによる高効率化が期待できる。しかし、現時点での最高変換効率は 6.7% [5] と理論効率の 1/5 程度である。CTGS 太陽電池の効率向上のためには、基礎光学特性の調査が極めて重要である。特に、光励起キャリアの再結合中心となる欠陥に関しては、起源の明確化と低減方法の確立が必要となる。そのため本論文では、CTGS の励起子および欠陥の特性を中心とした基礎光学特性を調査する。特に、励起子は半導体の基本的性質を検討する上で必要不可欠であり、CTGS 太陽電池における変換効率のブレイクスルーだけでなく、今後の CTGS の光物性研究における礎になるはずである。

1.2 本論文の構成

本論文は本章を含めた全 8 章で構成されている。

第 1 章 (本章) においては、序論と本論文の構成について述べた。

第 2 章においては、本論文の基礎事項として太陽電池の特徴、動作原理、評価方法、種類について述べる。また、CTGS の光学的、結晶学的性質を纏め、効率低下要因、改善方法を踏まえた上で、本論文の目的について述べる。

第 3 章においては、試料の各種評価方法について述べる。なお、試料の作製方法に関しては、第 4 章から第 7 章に各々記すこととする。

第 4 章においては、CTS バルク単結晶及び薄膜からの自由励起子発光、束縛励起子発光、ドナー-アクセプター対 (DAP) 再結合発光の観測について述べる。発光スペクトルの温度依存性から自由励起子発光及び束縛励起子発光の活性化エネルギーを見積もり、4.2 K におけるバンドギャップエネルギーを 0.94 eV と結論付けている。また、CTS 薄膜においても同

様の DAP 再結合発光は観測され、室温で熱励起できる程の浅いアクセプターと、変換効率の低下要因と成り得る比較的深いドナーを介した発光であることを明らかにし、バルク単結晶、薄膜にて共通の欠陥を起源とすると結論付けている。

第5章においては、CTS 薄膜のバンド間及び励起子吸収スペクトルの温度依存性について述べる。まず、化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無に影響することを明らかにしている。具体的には、Cu 不足組成では、以前から理論計算より示されていたブリルアンゾーン中心にて分裂した三つの価電子帯から単一の伝導帯へ許容されるバンド間吸収を実験的に観測している。一方、Cu 過剰組成では、三重のバンド間吸収に伴う三つの励起子吸収を観測している。光吸収スペクトルの解析から、バンドギャップ、励起子吸収、励起子結合エネルギーを決定している。また、低温領域ではバンドギャップエネルギーの異常ブルーシフトを観測し、発光スペクトルに影響を与えることを明らかにしている。

第6章においては、CGS バルク単結晶からの自由励起子発光、束縛励起子発光、DAP 再結合発光、フォノンが介在した発光（フォノンレプリカ）について述べる。束縛励起子のフォノンレプリカを仮定し、試料からのラマン散乱ピークとの比較を行い、一部のピークがラマン活性モードに対応することを実験的に明らかにしている。

第7章においては、CTGS バルク単結晶からの PL 観測及び発光モデルについて述べる。全ての試料から、低温領域では励起子発光と DAP 再結合発光が、室温ではバンド間再結合発光が支配的なスペクトルが観測している。いずれの混晶比においても DAP 再結合発光は、浅いアクセプター及び比較的深いドナーを介していた。既に報告されている理論計算の結果と、混晶比変化に対して活性化エネルギーがほぼ一定であることを考慮し、浅いアクセプターの起源を Cu 空孔と予想している。また、バンド間再結合発光のフィッティングから、各混晶比に対するバンドギャップエネルギーを決定している。その結果、非常に小さな光学ボーイングパラメーター $b \sim 0.01$ eV が得られ、Ge 組成 x の増大に伴い、バンドギャップ

エネルギーがほぼ単調にブルーシフトすることを明らかにしている.

第 8 章においては, 第 4 章から第 7 章を纏めた上で, 本論文の総括を述べる.

第 2 章 研究背景

本章では太陽電池の特徴、動作原理、評価方法、種類について説明する。また、結晶 Si 系, CdTe, Cu(In,Ga)Se₂, Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池に対する Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ 太陽電池の優位性, 基本的性質, 変換効率の推移, 効率制限要因などについて述べる。最後に, それらを踏まえた上で, 本論文の目的, 構成について述べる。

2.1 太陽電池の特徴

太陽光発電の最大の特徴は, 太陽光をエネルギー源とし, そのエネルギーが膨大, 非枯渇性であること, また, 気象条件, 地理条件等の理由から地域ごとに日射量が若干異なるものの, 化石燃料の様な極端な地域的偏在が無いエネルギー源であることが挙げられる。ただし, 設置条件によっては発電量が変動し, さらに蓄電機能はなく, 夜間は発電しないため, 電力系統へ接続する必要がある。そのほかの特徴としては, 発電時には, 排水, 排気ガス, 有害物質が出ないクリーンな発電システムであること, また, 需要家近くでの発電が可能であるため, 長距離送電による送電ロスの抑制が挙げられる。

太陽電池モジュールの世界平均価格は年々下落傾向にあり, 既存電力と競合する目安価格となる第一段階グリッドパリティ (1 \$/W_p) は, すでに一部の太陽電池モジュールでなく世界平均価格で達成されている。日本においても 2014 年には家庭用電力並の発電コストが達成された。また, 太陽電池モジュールの低コスト化に伴い, 世界の累積太陽電池設置容量も増加しており, 2016 年には 300 GW を上回っている[6]。

発電コストは年々低下しているのに加え, 日本においては, 2012 年より施行された再生可能エネルギーの固定価格買取制度 (FIT) により, 太陽電池の導入量も増加し, さらにメガソーラー事業へ参入する企業が急増するなど太陽光発電および関連市場は急速に拡大した。しかし, それに伴い市場への新規参入が相次ぎ導入量は増加しているものの, こ

数年の買い取り価格の引き下げにより市場は縮小しつつある。したがって、近年の日本における太陽光発電の普及は技術開発による導入コストの低下ではなく政治的補助に拠るところが大きいといえる。このような背景から、政治的補助を必要とせず太陽光発電を広く普及させるためには、早急に今以上に発電コストを低減させる必要がある。

2.2 太陽電池の動作原理

太陽電池は半導体における光起電力効果を利用した電子デバイスである。Fig. 2-1 に pn 接合のエネルギーバンド図を示す。pn 接合にバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が入射すると、価電子帯の電子は正孔を残し励起される。n 層で生成された正孔は pn 接合界面に向け拡散していく。空乏層まで拡散されると、内部電界によって p 層へ達する。一方、p 層で生成された電子のうち空乏層に達したのも内部電界によって n 層へ達する。よって電子は伝導帯の最下部に、また正孔は価電子帯の最上部に集まる。その結果、フェルミ準位は n 型で高く p 型で低くなり、その差が電位差 E となって現れる。このように pn 接合においては、電場を加えなくとも電荷分離が実現し、電位差が生じる。この電位差が開放電圧 (V_{oc}) となる。また、この状態で p 層と n 層に電極を形成し外部回路でつなぐと、電流を取り出せる。この際、光を照射し続けると蓄積電荷と光照射による電流がバランスし、起電力を保ったまま連続して電流が取り出せる。詳細な太陽電池デバイスの構造、動作原理については 2.6.4 項にて説明する。

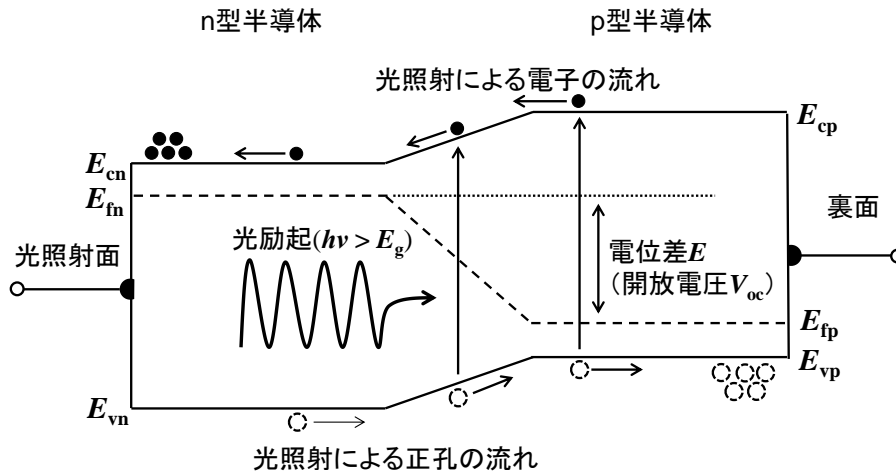


Fig. 2-1. p-n junction under light irradiation.

2.3 太陽電池の等価回路

Fig. 2-2 に太陽電池の等価回路を示す. この等価回路は I_{ph} の大きさをもつ定電流ダイオード, 直列抵抗 (R_s), 並列抵抗 (R_{sh}) から成る. R_s は, 半導体界面における抵抗, 配線抵抗などからなり, R_{sh} は半導体の結晶欠陥や不純物の析出などを介した漏れ電流や, pn 接合界面における漏れ電流によって生じる. 抵抗成分のない暗時における pn 接合ダイオードの電流-電圧特性は以下の式で表せる.

$$I_d = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV_d}{nkT} \right) - 1 \right\} \quad (2-1)$$

このとき等価回路で pn 接合に加わる順方向電圧は $V + R_s I$ で表せるため, 接合部電流は $I_0 [\exp \{ q(V + R_s I) / nkT \} - 1]$ となる. また, pn 接合の R_{sh} に流れる電流は $(V + R_s I) / R_{sh}$ となる. よって照射時に抵抗成分を考慮した太陽電池において観測される電流-電圧特性は R_s と R_{sh} を考慮して以下の式で表せる.

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{nkT} \right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2-2)$$

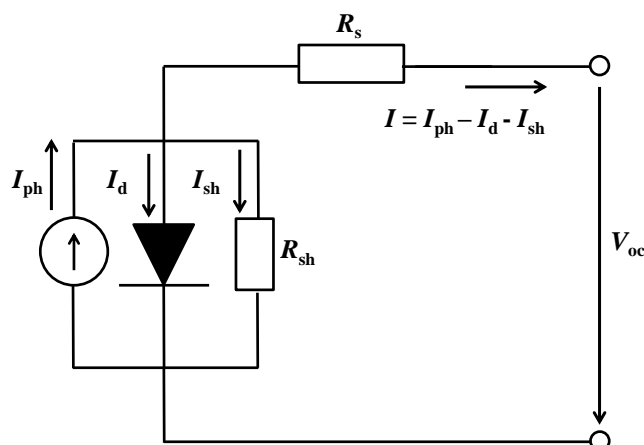


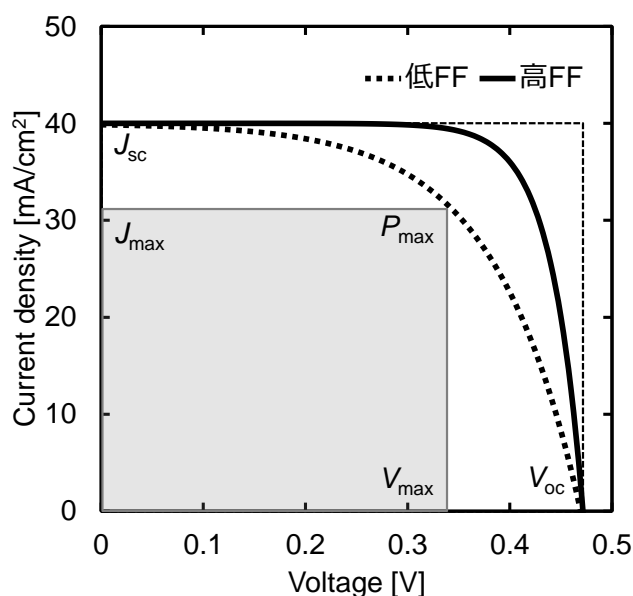
Fig. 2-2. Equivalent circuit of the solar cell.

2.4 太陽電池の評価方法

Fig. 2-3 に光照射下の電流密度-電圧 (J - V) 特性を示す。太陽電池では負荷として抵抗もしくは蓄電池を用いる。負荷抵抗をつけることで電力を取り出すことができ、最大出力時の抵抗を最適負荷抵抗という。また、そのときの出力を最大出力 P_{\max} という。エネルギー変換効率は以下の式で表せる。

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{int}} \quad (2-3)$$

ここで J_{sc} , FF , P_{int} はそれぞれ短絡電流密度, 曲線因子, 入射光強度を示す。 J_{sc} と V_{oc} は光吸収層の E_g に依存し, 理論効率はこれらのトレードオフの関係にある (SQ 限界)。 FF は図 2-10 の灰色部の面積 (出力) と, $V_{oc} \times$ 短絡電流密度 (J_{sc}) の面積の比率で定義され, J - V 特性は FF が高い場合は実線, 低い場合は破線で示されるような形状となる。 FF は前節で記した R_s , R_{sh} に大きく影響を受け, 具体的には R_s を低減し, R_{sh} を増大させることで FF が向上する。詳細な太陽電池特性の制限要因については, 2.6.4 項にて説明する。

Fig. 2-3. J - V characteristic of the solar cell.

2.5 太陽電池の種類

本節では住宅用太陽電池として商業生産されている結晶 Si 系，化合物系（CdTe，CIGS，CZTSSe）太陽電池の基本的特性，製造方法，現状の問題点について説明する。

2.5.1 結晶 Si 系太陽電池

現在，市販されている太陽電池の殆どが結晶 Si 系であり，ラボレベルでは変換効率 25.7%[7]が報告されている。結晶 Si 系では 6N 以上の純度が必要となり薄膜 Si 系に比べて高価となる。そのため多結晶 Si を使用した太陽電池も研究されている。多結晶 Si 太陽電池の特徴は，生産性が高くエネルギー消費が低いため大量生産に向く点である。しかし多結晶には粒界があり，単結晶に比べ不純物や欠陥が多い。このような粒界や欠陥は太陽電池の性能を低下させる要因となるため，変換効率 21.9%[8]と単結晶 Si に比べ劣る。また，Si は間接遷移型半導体であり，可視域における光吸収係数が低いことから，複雑なセル構造を必要とし製造コストが高くなる点が問題となる。

2.5.2 化合物系薄膜太陽電池

本項では化合物半導体材料 CdTe, CIGS, CZTSSe について説明する。まず, CdTe は直接遷移型半導体であり, 変換効率 22.1% [9] が報告されている。CdTe の量産化を行っているファーストソーラー社では, 電極から半導体までをスクリーン印刷・焼結法により素早く製造でき, ガラス基板投入後, 約二時間半でモジュールが完成する。この生産効率の高さが低コスト化に繋がっている。そのため, 発電コストが結晶 Si 系に比べて低く, 2009 年には 1 \$/W を達成した [10]。しかし日本国内においては, 安全性の観点から商業化を目指す国内企業は見当たらない。また, Te は推定地殻埋蔵量 0.005 ppm と非常に少ない希少元素であり [11], 資源の枯渇とそれに伴う原料価格の高騰が懸念されている。

CIGS 太陽電池は小面積セルにおいて, 変換効率 22.6% [12] が報告されている。また, 既知の半導体では最も高い光吸収係数を有する。さらに, In, Ga の比率を変化させることで E_g を制御できることから, SQ 限界から予測される単接合型太陽電池に最適な $E_g \sim 1.4$ eV を達成できる。しかし, 希少元素 In, Ga を含むため生産量やコストが原料の供給・価格によって律速される可能性がある。特に In の世界最大の地金生産国である中国は国内資源を守り内需を優先する政策を実施している。具体的には, 2005 年から輸出増値税還付率引き下げと撤廃, 輸出税の導入及び輸出許可枠の導入を行った。これらの中国の動向は世界の需給・価格動向に大きな影響を及ぼして, 近年の日本への輸出量も大きく減少しており, 政治的観点からも安定供給が難しい資源であるといえる [13]。そのため近年, CZTSSe を代表とした In, Ga を使用しない太陽電池材料開発も盛んに行われている。

CZTSSe の歴史は比較的浅く, 1988 年に信州大学の伊東らにより原子ビームスパッタ法により $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜を作製し, バンドギャップ 1.45 eV [14] が初めて報告された。1996 年には長岡高専の片桐らにより CZTS 太陽電池において変換効率 0.66% [15] が初めて報告された。その翌年には Stuttgart 大の Friedlmeier らにより変換効率 2.3% [16] が報告された。

2008年には長岡高専の片桐らにより変換効率 6.77% [17]が報告され注目を浴びた。また、2010年にはIBMのTodorovらにより CZTSSe 太陽電池において変換効率 9.6% [18]が報告され、これを皮切りに世界中で盛んに研究が行われた。現在の CZTSSe 太陽電池の変換効率は 12.6% [19]となっている。ただし、実用化という面では結晶 Si 系、CIGS 系などと比較して変換効率が低いため、更なる効率改善が必要である。しかし、高効率化には CIGS と同様に毒性元素 Se が必要なことに加え、Cu と Zn のアンチサイトによって誘起されるポテンシャル揺らぎが変換効率の低下を招くことが問題視されている[20]。この系では周期表にて隣り合う Cu と Zn の原子半径が同程度であるために生じるカチオンの無秩序化[21]が原因とされ、 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ 荷電欠陥対が高濃度に存在することでバンド構造が歪んだポテンシャルの揺らぎが誘起される。このような揺らぎが生じた系においては、揺動により疑似的な量子井戸が形成されることでキャリア再結合確率が高まり、変換効率が低下する。現在、低温アニール処理[21,22]や Ag 等のカチオン置換[23]による揺動量の低減についての報告が多く成されているが、未だフラットバンド化には至っていない。

2.6 Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ (CTGS) 薄膜太陽電池

CTGS は Cu₂SnS₃ (CTS) と Cu₂GeS₃ (CGS) の混晶半導体であり、I-III-VI₂ 族化合物の III 族の 1/3 を I 族に、2/3 を IV 族に置換することでオクテット則を満たす I₂-IV-VI₃ 族化合物である。CTGS は CdTe, CIGS, CZTSSe で問題となる Cd, Te, In, Ga, Se を使用しない汎用無毒性元素で構成される。また、Zn を使用しないため、CZTSSe におけるポテンシャル揺らぎを抑制できる可能性がある。本節では CTGS 系の基本的性質、効率制限要因、改善方法について述べる。

2.6.1 光学的特性

CTGS は近赤外から可視域にて 10^4 cm^{-1} 以上の光吸収係数を有し、混晶比制御により SQ

限界からから予測される単接合型太陽電池に最適な $E_g = 1.4 \text{ eV}$ を実現できる. Fig. 2-4 に CTGS 系における E_g の報告値[24-28]を示す. 混晶比上昇 (Ge の増加) により E_g がワイドギャップ化する傾向は認められるが, 値が大きく散逸していることがわかる.

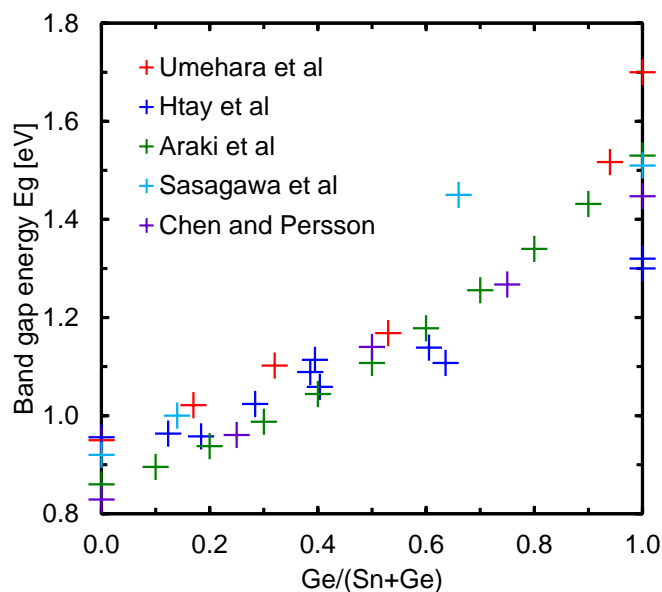


Fig. 2-4. Reported E_g in CTGS[24-28].

E_g が散逸する原因としては, 第一に, 試料形成時に SnS, GeS の再蒸発等により組成制御が困難なこと, またそれに付随した空隙の形成や, 剥離による試料品質の低下が挙げられる. そのため単結晶の様な高品質試料を用いた物性評価が必要となる. 第二に E_g の推定方法が違うことが挙げられる. 直接遷移型半導体の E_g は, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットを行い, 吸収端付近における立ち上がりの線形領域を直線外挿することで実験的に推定できる. ここで Fig. 2-5 に $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットによる CTS 薄膜の E_g 推定方法の典型例[29]を示す. 基礎吸収端近傍に立ち上がりが二つ観測され, 二つの E_g を推定している. しかし, 低エネルギー側の弱い吸収にはバンドテイル間の吸収が顕著に表れた可能性も考えられ, 起源が不明確である. 一方で, 第一原理計算により計算されたバンド構造を考慮すると, Γ 点近傍において分裂し

た三つの価電子帯から単一の伝導帯への光学遷移が予測されている。化合物半導体では価電子帯分裂がよく報告されており、代表例として閃亜鉛鉱結晶では Γ 点頂上にて縮退した二つのバンド（重い正孔，軽い正孔）と，スピン軌道相互作用エネルギーだけ分裂した単一のバンド（スピン軌道分裂バンド）に分けられる。さらに対称性の低いウルツ鉱構造の場合，結晶場分裂の効果が作用し，重い正孔と軽い正孔の縮退が解消されることで， Γ 点頂上にて価電子帯は独立した三つのバンドに分裂することになる。2.6.2 項にて後述するが，CTGS 系の晶系は，非常に対称性の低い単斜晶構造に属することから，ウルツ鉱構造と同様にスピン軌道相互作用と結晶場分裂の効果により，価電子帯が三つのバンドに分裂することが類推できる。実際に，理論計算と観測したスペクトルが一致するといった間接的な証明ではあるものの，CTS 薄膜の分光エリプソメトリー測定[30]，光吸収スペクトル測定[31]，変調反射分光測定[32]から価電子帯分裂の報告もされている。そのため，欠陥，不純物を含まない高品質試料を評価することで，基礎吸収端近傍の光学遷移に関して起源を実験的に明らかにする必要がある。

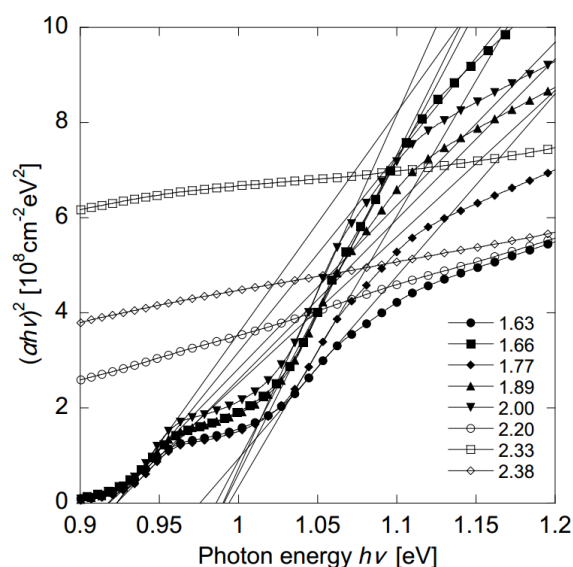


Fig. 2-5. $(ah\nu)^2 - h\nu$ plot for the CTS thin films[29].

2.6.2 結晶学的性質

CTS の晶系は単斜晶構造 ($a = 6.653 \text{ \AA}$, $b = 11.537 \text{ \AA}$, $c = 6.665 \text{ \AA}$, $\beta = 109.39^\circ$) [33]に属する. また, 成長温度帯によっては正方晶 ($I\bar{4}2m$), 立方晶 ($F\bar{4}3m$) [34]を示す. 具体的には, Fig. 2-6 に示すように低温相から正方晶, 単斜晶, 立方晶となることがわかっている. これらを含めた CTS, CGS の実験的に報告された結晶構造パラメータを Table 2-1 に示す. 正方晶構造はスタナイト構造の一部のカチオンサイトの占有率が異なった構造を有する [35]. 正方晶から単斜晶への構造相転移温度は不明である. しかし, 太陽電池作製プロセスにおいて 500°C 以上の温度で熱処理 (硫化) されることから, それ以上の温度で単斜晶構造が得られると予想できる. 立方晶構造は 775°C 以上 [36]において観察され, 閃亜鉛構造の Zn サイトに Cu と Sn がランダム配向した構造を取る [37].

CGS の晶系も CTS と同様に単斜晶構造 ($a = 6.449 \text{ \AA}$, $b = 11.319 \text{ \AA}$, $c = 6.428 \text{ \AA}$, $\beta = 108.37^\circ$ [38]) に属し, 互いに混晶を形成する. 670°C 以上では立方晶構造を取る. CTGS 混晶の粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析から格子定数が Vegard 則に従うことが報告されており [26], 全率固溶体であると判断できる. Table 2-1 に CTS 薄膜形成時の副産物として生成する傾向にある Sn 過剰相 $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ および Cu 過剰相 Cu_3SnS_4 の結晶構造パラメータも示した. 特に, $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{14}$ は Cu_2S - SnS_2 擬二元状態相図からも予測される化合物である.

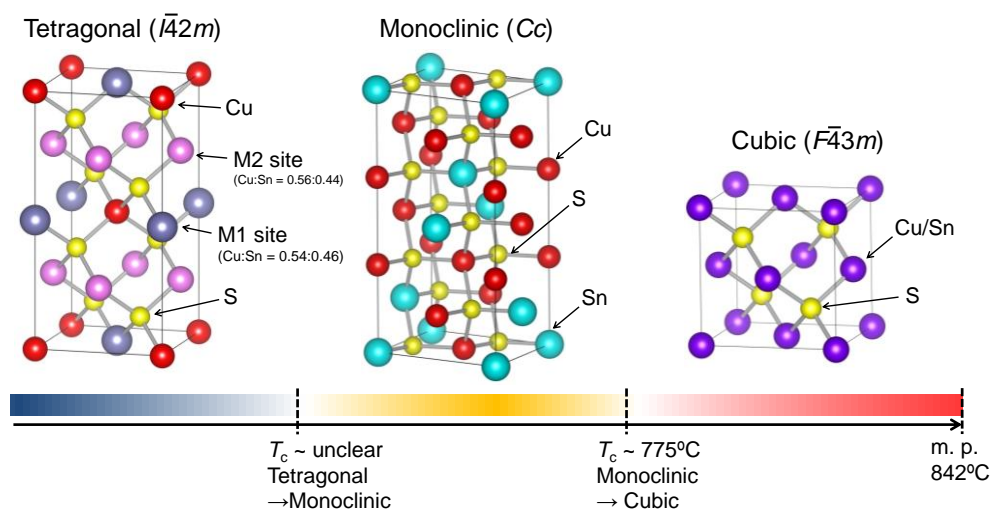


Fig. 2-6. Crystal structures of the Cu_2SnS_3 [34-37].

Table 2-1. Literature data on experimental crystal structure parameters and E_g of CTS, CGS, and typical secondary phases[33-35,38,39].

Material	Configuration	Crystal structure	Space group	Lattice constant	E_g [eV]	Ref.
Cu_2SnS_3	single crystal	monoclinic	Cc (No. 9)	$a = 6.653 \text{ \AA}$ $b = 11.537 \text{ \AA}$ $c = 6.665 \text{ \AA}$ $\beta = 109.39^\circ$	-	[33]
Cu_2SnS_3	single crystal	tetragonal	$I\bar{4}2m$ (No. 121)	$a = 5.413 \text{ \AA}$ $c = 10.824 \text{ \AA}$	-	[35]
Cu_2SnS_3	thin-film	tetragonal	$I\bar{4}2m$ (No. 121)	$a = 5.412 \text{ \AA}$ $c = 10.810 \text{ \AA}$	1.35	[34]
Cu_2SnS_3	thin-film	cubic	$F\bar{4}3m$ (No. 216)	$a = 5.434 \text{ \AA}$	0.96	[34]
Cu_2GeS_3	single crystal	monoclinic	Cc (No. 9)	$a = 6.449 \text{ \AA}$ $b = 11.319 \text{ \AA}$ $c = 6.428 \text{ \AA}$ $\beta = 108.37^\circ$	-	[38]
Cu_2GeS_3	-	cubic	-	$a = 5.317 \text{ \AA}$	-	[38]
Cu_2GeS_3	single crystal	slightly distorted zincblende	-	$a = 5.320 \text{ \AA}$ $c = 5.219 \text{ \AA}$	-	[39]
$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}$	single crystal	rhombohedral	$R\bar{3}m$ (No. 166)	$a = 7.372 \text{ \AA}$ $c = 36.010 \text{ \AA}$	-	[35]

Material	Configuration	Crystal structure	Space group	Lattice constant	E_g [eV]	Ref.
Cu_3SnS_4	thin-film	Orthorhombic	$Pmn21$ (No. 31)	$a = 6.532 \text{ \AA}$ $b = 7.506 \text{ \AA}$ $c = 37.762 \text{ \AA}$	1.60	[34]

2.6.3 変換効率の推移

Fig. 2-7 に CTGS 系太陽電池の変換効率の推移を示す。1987 年に Kuku らにより In と CTS のショットキー接合で 0.11% の起電力 [40] が報告された。それから 20 年以上の歳月を経て、2011 年に小池らにより電界めっきプリカーサ薄膜の硫化によって作製した CTS 薄膜を用いて変換効率 2.84% [41] が報告された。2013 年には梅原らにより Ge を僅かに添加した CTGS 太陽電池において変換効率 6.01% [42] が報告された。また 2014 年に荒木らにより金属積層プリカーサの硫化により作製した CGS 薄膜を用いて変換効率 1.70% [43] が報告された。現在の最高変換効率はグレーデッド構造を有した CTGS 太陽電池において 6.7% [5] となっている。CTS, CGS 太陽電池ではそれぞれ、4.8% [44] と 2.62% [45] が報告されている。

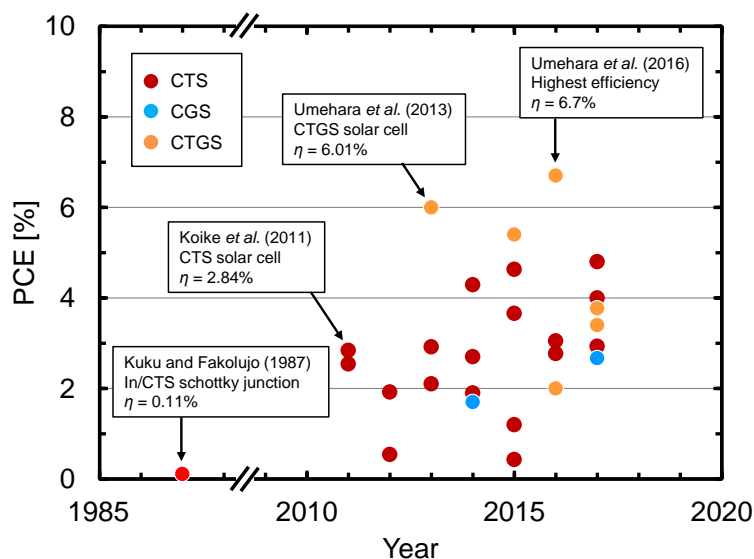


Fig. 2-7. Reported timeline of power conversion efficiency (PCE) of the CTGS solar cells[40-45].

2.6.4 CTGS系太陽電池の動作原理

CTGS系太陽電池の基本構造は、ソーダライムガラス（SLG）基板上に下部電極 Mo（0.5 - 1 μm ）、p型光吸収層 CTGS（0.5 - 3 μm ）、n型バッファ層 CdS（< 100 nm）、透明導電性酸化物（TCO，0.3 - 0.5 μm ）、上部電極 Al の順に積層された SLG/Mo/CTGS/CdS/TCO/Al 構造（Fig. 2-8）となっている。CTGS系太陽電池ではp型光吸収層 CTGS と n型バッファ層 CdS によって pn 接合が形成され、光起電力効果によって蓄積された正負の電荷は、それぞれ下部電極 Mo、上部電極 Al に収集される。基本的に、デバイス構造は CIGS 太陽電池を模倣したものである。そのためここでは、CIGS、CZTSSe をはじめとした化合物系薄膜太陽電池において、変換効率を左右する短絡電流 J_{sc} と開放電圧 V_{oc} の制限要因と改善方法について説明する。

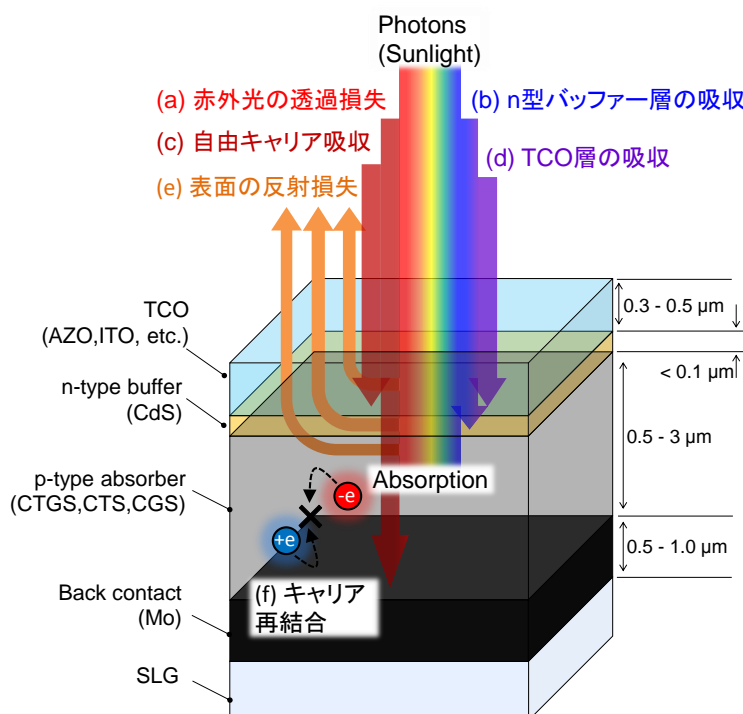


Fig. 2-8. CTGS solar cell structure and J_{sc} loss mechanisms. (a) Surface reflection. (b) Absorption in TCO layer. (c) Absorption in n-type buffer layer. (d) Transmission in p-type absorber layer.

(A) 短絡電流 J_{sc}

J_{sc} は主に太陽電池を構成する各種層材料における表面反射や、内部における透過、キャリア再結合により損なわれる。代表的な損失要因としては Fig. 2-8 (a-d) に示すように、(a) 赤外領域における長波長光の透過損失、(b) n 型バッファ層による短波長光の吸収、(c) TCO 層による短波長光の吸収、(d) TCO 層の自由キャリア吸収、(e) 各層表面における反射損失に大別できる。最も大きな損失要因は、(e) の表面反射損失であり、特定の波長によらず生じる。この損失を抑制するために、太陽電池セル上部に反射防止膜層 MgF_2 を形成する研究報告例[44]もある。(b, c, d) に関しては、それぞれの層に適切なワイドギャップ材料を採用することが挙げられる。CIGS 太陽電池においても $Zn(O,S)$ バッファ層のような CdS の代替材料が使用される例が多く報告されている。(a) に関しては、入射光を十分に吸収できる膜厚にすることが望まれる。

(B) 開放電圧 V_{oc}

V_{oc} は主に太陽電池内部における光励起キャリアの再結合に起因した漏れ電流によって損なわれる。したがって、キャリア再結合は J_{sc} , FF の損失要因にもなる。太陽電池内部の主な再結合プロセスは、(a) pn 接合界面における再結合、(b) 空乏層内再結合、(c) バルク内再結合、(d) 裏面電極界面における再結合に大別できる (Fig. 2-9)。

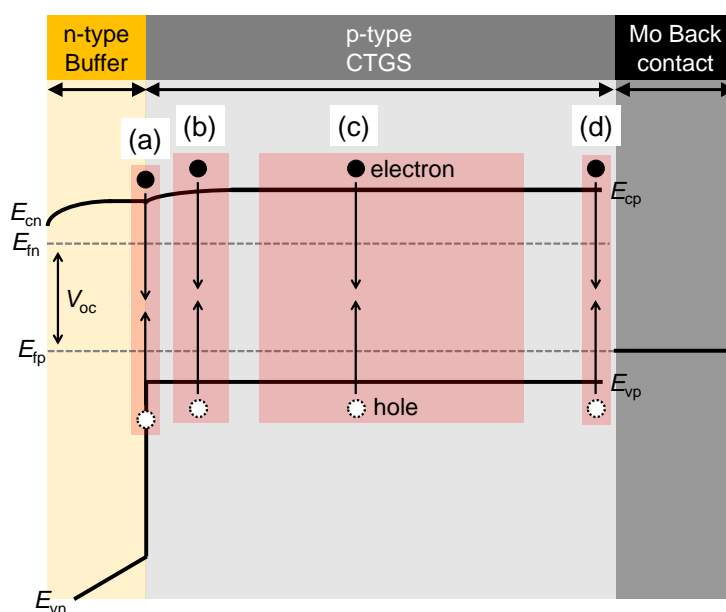


Fig. 2-9. Carrier recombination process in solar cells. (a) Interface recombination. (b) Space charge recombination. (c) Bulk recombination. (d) Back contact recombination.

(a) に関しては、第一に、CTGS/CdS ヘテロ接合界面では、格子不整合により生じる格子欠陥、転位欠陥により生成する準位を介して再結合すると考えられる。しかし一方で、CIGS 太陽電池では、CdS 製膜プロセスにおいて、CIGS 最表面の Cu 空孔 (V_{Cu}) に Cd^{2+} が熱拡散し、置換することで、n 型化する。したがって、 Cd_{Cu}^+ ドナーの形成により CIGS 最表面が n 型化し、ホモ接合を形成する。すでに報告されている CTS, CGS の第一原理計算 [46,47]によれば、いずれの化合物も CIGS と同様に V_{Cu} が非常に形成されやすく、p 型化に寄与していると報告されている。そのため、CTGS 系太陽電池においても CIGS 系太陽電池の CdS 製膜法を模倣することで良好な pn 接合が形成され、界面再結合はある程度抑制できる可能性がある。第二に、ヘテロ接合界面における伝導帯不連続量が不適当な場合のキャリア再結合である。Fig. 2-9 では $E_{cp} - E_{cn}$ で表される伝導帯不連続量 (ΔE_c) を 0 として表現しているが、伝導帯のエネルギーが $E_{cp} > E_{cn}$ ($\Delta E_c < 0$) となる場合は Cliff-like 接合、 $E_{cp} < E_{cn}$ ($\Delta E_c > 0$) となる場合は Spike-like 接合と分類できる。理想的には $\Delta E_c = 0$ において最大効

率が得られる[48]. Cliff-like 接合では, ΔE_c が低いほど接合界面において拡散電流に起因するキャリア再結合が起こりやすくなるため, V_{oc} が低下する (J_{sc} には影響せずほぼ一定). Spike-like 接合では, 接合界面においてエネルギー障壁が形成されることになるが, $0 < \Delta E_c < 0.4$ eV の範囲においては V_{oc} , J_{sc} 共に良好な特性が得られる. しかし 0.4 eV を閾値として, それ以上のエネルギー障壁が形成された場合, J_{sc} が急低下する (V_{oc} には影響せずほぼ一定). したがって, ヘテロ接合界面においては $\Delta E_c < 0.4$ eV の Spike-like 接合が望まれる. CIGS 太陽電池においては, 混晶比 (III 族組成比) の変化させることで, 伝導帯のエネルギーを制御でき, 太陽電池に最適な混晶比が調べられている. さらに, 前述した短波長側での光透過性や格子不整合, 伝導帯不連続量なども総合的に考慮して, n 型バッファー層材料として CdS または Zn(O,S) が適切とされている. 第一原理計算によると CTGS の伝導帯の形成には, Sn 5s (Ge 4s) と S 3p が寄与していることから, CIGS と同様に混晶比 (IV 族組成比) を変化させることで, 伝導帯のエネルギー制御が可能であると解釈できる. したがって, n 型バッファー層に対して Spike-like 接合となる混晶比を決定できれば pn 接合界面のキャリア再結合損失を抑制できるといえる.

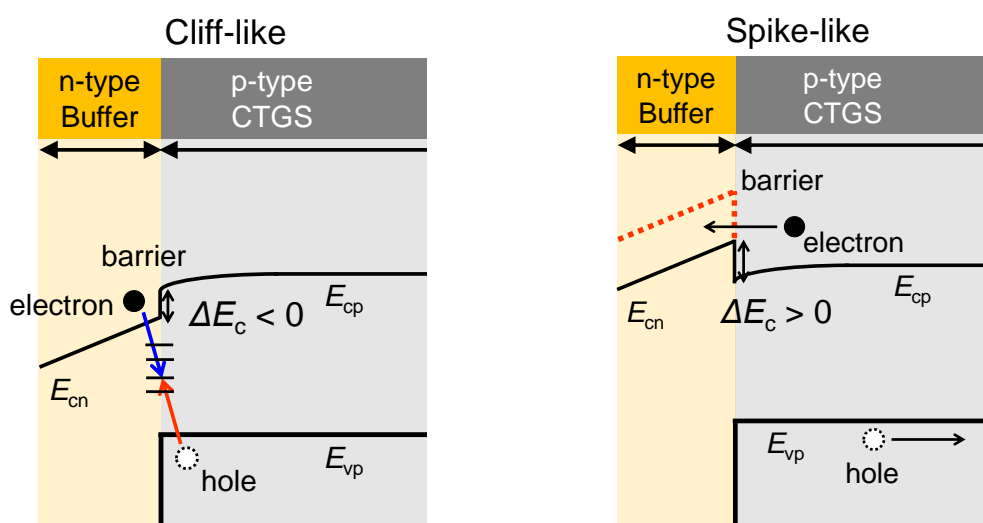


Fig. 2-10. Schematic band diagram at heterojunction interface. Cliff-like. (b) Spike-like.

(b), (c) に関しては, CTGS 層の粒内, 粒界における再結合を抑える必要がある. 特に (c) バルク内再結合は CTGS の固有欠陥が関係し, キャリア再結合中心となる悪性欠陥を低減することで, 少数キャリア拡散長を光吸収層の膜厚以上にするのが望まれる. そのためには, 再結合中心と成り得る深い欠陥準位の起源を明確にし, 光吸収層形成時における欠陥低減法を確立する必要がある. 特に, 化合物半導体においては, 欠陥種がバルク内の化学組成の影響を受けるため, 組成の最適化により悪性欠陥を低減できる可能性が高い.

(d) はキャリア拡散長外で生成したキャリアが裏面電極界面に拡散した場合は生じる再結合である. したがって, ここでもバルク内の欠陥を抑制することが重要となる. また, Si 系太陽電池の周辺技術である裏面障壁を形成することで, 裏面電極界面へのキャリアの拡散を抑制できる可能性がある.

2.6.5 太陽電池の傾斜禁制帯構造

傾斜禁制帯構造とは, 通常のフラットバンド (Fig. 2-9) ではなく, 光吸収層の混晶比変化により E_g を制御することで, 伝導帯のエネルギーをバッファ層界面から裏面電極界面にかけて傾斜をつけ (Fig. 2-11), 光励起キャリアの収集効率を向上させた構造である. これは, CIGS 太陽電池に採用されている二重傾斜禁制帯構造を模倣したものであり, CIGS の様な混晶半導体を使用した太陽電池デバイスならば適用できる. CTGS の伝導帯の形成には, IV 族元素が寄与していることから, CIGS と同様に混晶比を変化させることで, 伝導帯のエネルギー制御が可能である. 実際に傾斜禁制帯構造を有した CTGS 太陽電池において最高変換効率 6.7% が報告されている[5]. この結果から, 更なる傾斜禁制帯構造の最適化により CTGS 系太陽電池の高効率化が予想できる. このようなバンドエンジニアリングによる高効率化技術には, 半導体の混晶比変化に対する正確な E_g が必要不可欠となる. しかしながら, 2.6.1 項で説明した様に CTGS 系の E_g の報告値は散逸した状態である. したがっ

て、今後フラットバンド構造ではなく、傾斜禁制帯構造を利用した高効率化を目指すのであれば、CTGS系における E_g の混晶比依存性を調査すべきである。

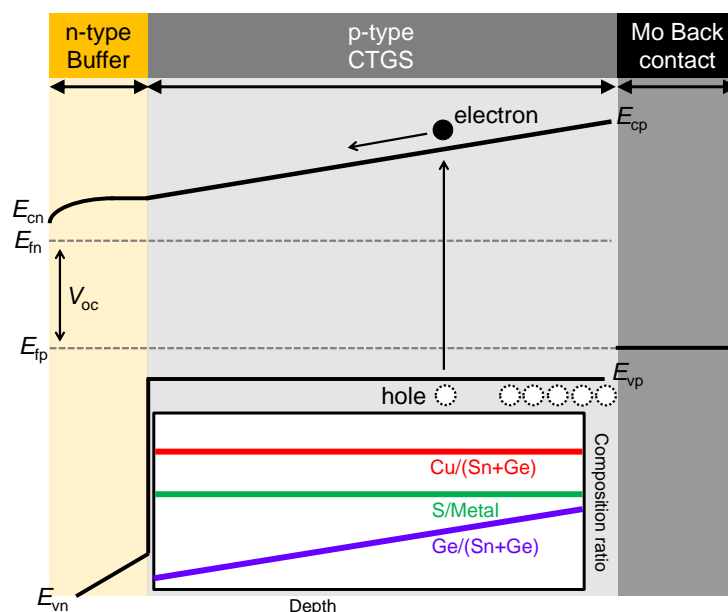


Fig. 2-11. Forward gradient bandgap structure of CdS/CTGS/Mo and composition profile in CTGS absorber layer [5].

2.7 本論文の目的

CTGS系太陽電池の効率向上のためには、基礎光学特性の調査が極めて重要である。特に、光励起キャリアの再結合中心となる欠陥に関しては、起源の明確化と低減方法の確立が必要となる。また、伝導帯不連続量の調節や傾斜禁制帯構造の実現をはじめとしたバンドエンジニアリングによる高効率化技術のためには、CTGS系における正確な E_g の混晶比依存性が必要である。そのため本論文では、半導体の光物性研究において代表的な評価手法であるフォトルミネッセンス (PL) 観測を中心とした分光学的手法により、CTGS系の欠陥特性および光学バンドギャップ等の基礎光学特性の調査する。また、CTSの光学データを解釈する妨げとなっている基礎吸収端近傍における不明確な光学遷移の起源を明らかにする。

さらに、このような基礎光学特性を含めた半導体の基本的性質を調べる上で必要不可欠となる励起子の特性、振る舞いについても論ずる。具体的な内容は以下の(1-3)に記す。これらの基礎光学特性を明らかにできれば、キャリア再結合の抑制と適切な伝導帯不連続量、傾斜禁制帯構造の形成に繋がり、変換効率向上へのブレイクスルーとなる可能性が高い。また、このような励起子、欠陥特性、 E_g を中心とした基礎光学データは、デバイス、材料設計における重要な指標なるだけでなく、CTGS系の光物性研究における礎となるはずである。

(1) CTS, CGSの低温PL観測(第4章, 第6章)

CTSバルク単結晶及び薄膜からの自由励起子発光, 束縛励起子発光, ドナー-アクセプター対(DAP)再結合発光の観測について述べる。発光スペクトルの温度依存性から自由励起子発光及び束縛励起子発光の活性化エネルギーを見積もり, 4.2 Kにおける E_g を決定する。DAP再結合発光に関しても活性化エネルギーを見積もり, 太陽電池特性への影響について考察する。また, CTS薄膜においては, DAP再結合発光は観測し, バルク単結晶からの発光特性との比較を行う。

CGSバルク単結晶からの自由励起子発光, 束縛励起子発光, DAP再結合発光, フォノンが介在した発光(フォノンレプリカ)について述べる。CTSと同様に, 励起子発光, DAP発光について解析する。加えて, 束縛励起子のフォノンレプリカについて, ラマンスペクトルとの比較を行うことで, ラマン活性モードを確認する。

(2) CTS薄膜の光吸収スペクトルの温度依存性の検討(第5章)

CTS薄膜のバンド間及び励起子吸収スペクトルの温度依存性について述べる。まず, 化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無などの光学特性への影響することを明らかにする。また, 理論計算より予想されている Γ 点近傍の分裂した三つ

の価電子帯から単一の伝導帯へ許容されるバンド間吸収と、それに伴う励起子吸収を実験的に観測する。得られたデータの解析から、 E_g 、励起子吸収、励起子束縛エネルギーを決定する。また、 E_g の温度依存性が発光スペクトルに与える影響についても明らかにする。

(3) CTGS バルク単結晶の低温および室温 PL 観測 (第7章)

CTGS バルク単結晶の低温 PL 観測では、励起子発光と DAP 再結合発光を観測し、混晶比の変化が欠陥準位にどのような影響を与えるか述べた上で、CTGS 系の欠陥モデルを示す。実際の太陽電池動作温度（室温）での PL 観測では、バンド間 (BB) 再結合発光を観測し、解析することで各混晶比に対する E_g を決定する。得られた結果から、CTGS 系における光学ボーイングパラメーターを決定する。

第3章 評価方法

本章では、試料の評価方法について述べる。その中でも、第4章以降で特に重要となるフォトルミネッセンス観測について詳しく述べる。

3.1 フォトルミネッセンス観測

3.1.1 原理・特徴

結晶中の局在準位を光学的に検出する手法として、各存在状態がバンドギャップ内に形成する局在準位の光学遷移に着目するフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 観測がある。半導体にレーザー等の光源を用いて E_g 以上のエネルギーを与えると、キャリアが基底状態から励起状態に遷移する。これらの光励起キャリアは、格子振動などにエネルギーを与えながらバンド端や欠陥準位へ緩和後、再び基底状態へ遷移する。そのとき余剰のエネルギーを光として放出する場合を放射再結合という。一方、格子振動などにエネルギーを与えて光を放出せずに再結合すれば非放射再結合という。放射再結合の分光測定は励起方法によっていくつか分類され、電子線励起する場合をカソードルミネッセンス、電界励起する場合をエレクトロルミネッセンス、そして光励起する場合を PL という。PL 観測は非破壊、非接触で可能な評価方法である。PL では、その発光再結合過程から物質の様々な性質が反映されており、発光強度をエネルギー、波長、振動数に対してプロットし解析することで、半導体中の励起子、欠陥、バンド構造等に代表される光学特性に関する情報が得られる。

3.1.2 主な発光機構

Fig. 3-1 に半導体から観測される放射再結合過程[49,50]を示す。光励起された電子と正孔の放射再結合過程は (a) 自由励起子発光, (b) 束縛励起子発光, (c) ドナーアクセプター

対発光 (DAP), (d) バンド-不純物 (不純物-バンド) 間再結合発光, (e) バンド間再結合発光に大別される. 本節では各々の発光機構について説明する.

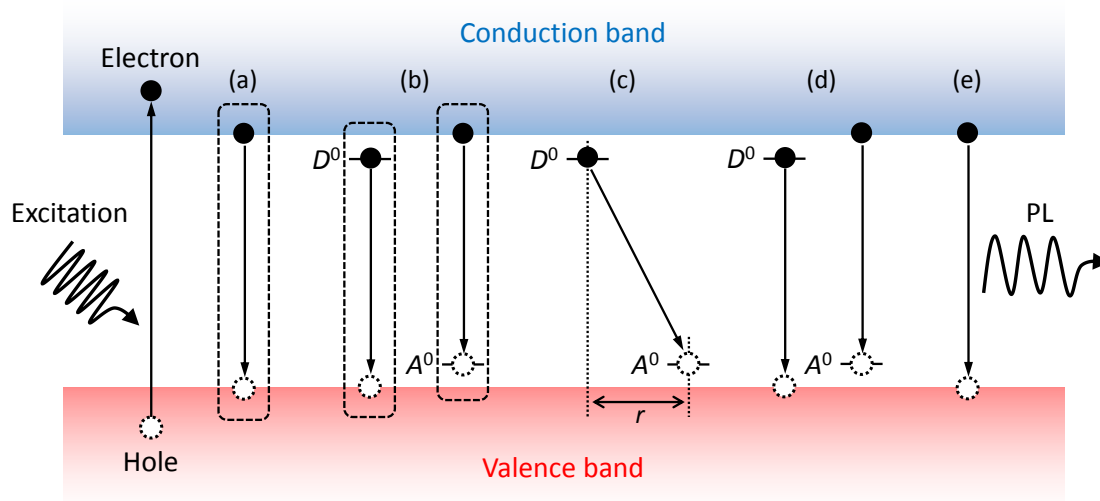


Fig. 3-1. Radiative transitions.

(a) 自由励起子発光

光励起された電子と正孔はクーロン力によって互いに弱く束縛され, 電気的に中性な粒子として振る舞うことがある. このような電子-正孔対は一種の励起状態であって励起子 (Exciton) と呼ばれる. 特に, 結晶中を自由に伝播できるものを自由励起子 (Free-exciton) と呼び, これらの放射再結合を自由励起子発光という. 電子と正孔の質量は同程度であることから, 水素原子と同様に扱うことはできないが, 二体運動の相対運動については水素原子模型の結果がそのまま適用できる. したがって, 自由励起子の伝播に伴う重心の運動量を $\hbar K$ とすると, 自由励起子のエネルギーは次式で与えられる.

$$E_{\text{ex}} = E_{\text{g}} - E_{\text{b}} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_{\text{e}} + m_{\text{h}})} \quad (3-1)$$

ここで, 第二項は電子と正孔の相対運動が量子化されたことにより生じた離散準位を, 第

三項は励起子の並進運動による運動エネルギーを表す。 E_b は励起子束縛エネルギー、 n は主量子数、 m_e と m_h はそれぞれ電子と正孔の質量を表す。 E_{ex} は図 3-2 に示すように、水素原子と類似の量子準位となり、 $n = 1$ のときに、最低エネルギー（基底状態）となり、 $n = \infty$ では伝導体（連続状態）を表すことになる。

運動量保存則を考慮すると、自由励起子発光は、直接遷移型半導体で観測することはできるが、間接遷移型では観測され難い。一般的に、自由励起子発光は低温においてのみ観測される。これは高温では熱エネルギーが励起子束縛エネルギーを超え、励起子が熱解離するためである。また、自由励起子発光は単結晶やエピタキシャル成長させたような純度が高く欠陥の少ない半導体でのみ観測される。

(b) 束縛励起子発光

自由励起子が結晶中の不純物等に捕獲された状態を束縛励起子（Bound-exciton）と呼び、これらの再結合により生じる発光を束縛励起子発光と呼ぶ。自由励起子発光は運動量分散があるため、高エネルギー側に裾を引いた発光スペクトルが観測されるのに対して、束縛励起子は局在状態なので運動量分散がないために、非常に線幅の狭い発光線が観測される。また、発光は自由励起子発光線よりも低エネルギー側に観測され、それらのエネルギー差が束縛励起子束縛エネルギーに相当する。ほとんどの励起子は極低温にて不純物に捕獲されているが、温度を上げると自由励起子または自由キャリアへ容易に解離するため、発光強度は減少する。

(c) ドナー - アクセプター対再結合発光

光励起キャリアがドナー準位とアクセプター準位へ緩和後、再結合することで生じる発光をドナー - アクセプター対（Donor-acceptor pair: DAP）再結合発光と呼ぶ。DAP 再結合発光のエネルギーでは、発光に関与する電子と正孔が束縛されているため、次式で表され

るドナー-アクセプター間距離 r に依存したエネルギーとなる。

$$h\nu(r) = E_g - E_D - E_A + e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r \quad (3-2)$$

ここで E_g はバンドギャップエネルギー、 E_D と E_A はドナーとアクセプターの束縛エネルギー、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は比誘電率を示す。第4項はドナーとアクセプター間のクーロン相互作用エネルギーに相当する。励起強度が弱い状態では、キャリアは一部のドナー、アクセプターにのみに束縛され散在するため、 r は離散的な値となる。しかし、励起強度が強い状態では、中性化したドナー、アクセプター数が増え、距離が近いペアで再結合が起こる。そのため励起強度を増大させた場合、DAP再結合発光のエネルギーは高エネルギー側へシフトする。この変化量 (β) は 1 - 3 meV/dec.程度と微小なものである。また、ドナーとアクセプターは格子位置しかとりえないため、スペクトルは不連続な発光線から構成されが、多くの場合これらのスペクトルが重なり合い、エネルギー幅の広いスペクトルとなる。

(d) バンド - 不純物 (不純物 - バンド) 間再結合発光

伝導体の電子とアクセプターに捕獲された正孔、またはドナーに捕獲された電子と価電子帯の正孔との再結合により生じる発光をバンド - 不純物間 (Free-to-bound: FB) または、不純物 - バンド間 (Bound-to-free: BF) 再結合発光と呼ぶ。発光エネルギーは E_g よりもドナーまたはアクセプターのエネルギー準位の深さだけ低いエネルギーとなる。発光には自由キャリアが関与するため、スペクトル形状はマクスウェル-ボルツマン分布に従い、高エネルギー側に裾を引く形状となる。また、励起強度を変えても発光のエネルギーは変化しない。励起子が解離する温度帯においても観測される。

(e) バンド間再結合発光

伝導体の電子と価電子帯の正孔が再結合することで生じる発光。光励起されたキャリア

は励起子を形成するが、温度上昇により励起子束縛エネルギーを超えた熱エネルギーを与えることで、自由キャリアへ解離する。この場合、励起子発光よりもバンド間再結合 (Band-to-band: BB) 発光が支配的なスペクトルが観測される。そのため、結晶性の高い半導体であれば、室温でも観測される。FB 発光と同様に、BB 発光には自由キャリアが関与するため、スペクトル形状はマクスウェル-ボルツマン分布に従い、高エネルギー側に裾を引く形状となる。また、発光の低エネルギー側は状態密度を反映したスペクトルとなる。

3.1.3 発光強度の励起強度依存性

半導体からの PL 観測においては、励起強度 P_{exc} と発光強度 I_{PL} に以下のようなべき乗則があることが知られている[51].

$$I_{\text{PL}} \propto P_{\text{exc}}^{\gamma} \quad (3-3)$$

ここで γ はパラメータである。 γ は発光の種類によってとる値が異なるため、励起光強度依存性を観測し γ を求めることで発光起源を同定できることが多い。具体的には、励起子発光や BB 再結合発光では、発光強度が自由電子および正孔の密度に依存するため、原則的には励起強度に対して超線形性 ($\gamma = 2$) を示し、実験的には $1 < \gamma < 2$ となる。また、励起波長を励起子発光のエネルギーに調整すれば、励起子発光強度は励起強度に対して線形的性 ($\gamma = 1$) を示す。一方、DAP 再結合発光や FB, BF 再結合発光の様に、発光に欠陥が関与する場合、 $\gamma < 1$ となることが知られている。したがって、発光強度とピークエネルギーの励起強度依存性からは、Table 3-1 に示すように発光再結合機構をある程度分類できる。

Table 3-1. Excitation power dependent PL intensity of each transition process.

		Peak shift with increasing excitation power β	
		0 meV/dec.	1 - 3 meV/dec.
$I_{\text{PL}} \propto P_{\text{exc}}^\gamma$	$\gamma \leq 1$	(d) FB, BF	(c) DAP
	$\gamma \geq 1$	(a) Free-exciton (b) Bound-exciton (e) BB	-

3.2 電子プローブマイクロアナライザー

試料の定性、定量分析に電子プローブマイクロアナライザー (Shimadzu, EPMA-1600) を使用した。EPMA は電子線を試料に照射したときに発生する特性 X 線を利用した表面組成分析法である。特性 X 線のエネルギーは各元素固有の値であり、これを検出することで試料表面の組成を知ることができる。光学顕微鏡を用いて試料の測定場所を確認しながら点分析、線分析、面分析が可能である。特性 X 線の検出には、波長分散型 X 線分光器 (WDS) を使用している。WDS はブラッグの回折条件を利用して試料から発生した特性 X 線の波長を知る方法であり、エネルギー分散型 X 線検出器に比べて分解能が高い。

3.3 ラマン分光法

試料の結晶構造解析にレーザーラマン分光装置 (JASCO, NRS-7200) を使用した。分子の結合は伸縮振動や変角振動などの熱運動をしている。これらの分子振動のエネルギー準位間の遷移などを利用した測定法のひとつがラマン分光法である。ラマン分光法では、分子から出る散乱光を元に、化合物の構造解析や定量分析ができる。ラマンスペクトルは赤外線吸収スペクトルとは観測される振動に相違があるため、赤外線とラマン線は相補的に用いられる。物質に光を当てると光は吸収、反射、散乱をされる。散乱光の中にはレイリ

一散乱とラマン散乱がある。ラマン散乱とは、同じ振動数 ν_0 の光を試料に照射したとき、同じ振動数 ν_0 の光が散乱されるレイリー散乱の他に観測される、振動準位間のエネルギー差 ν_i だけ振動数が変化した $\nu_0 \pm \nu_i$ の弱い散乱光である。つまり得られるラマン散乱の散乱光と入射光の振動数の差が、試料の分子振動の振動数に等しくなる。また $\nu_0 - \nu_i$ で表される長波長側のラマン散乱をストークス散乱、 $\nu_0 + \nu_i$ で表される短波長側のラマン散乱をアンチストークス散乱と呼び、普通は強度のより強い振動数のストークス散乱を測定する。得られたラマンスペクトルは横軸を波数、縦軸をラマン散乱強度として物質中の分子の様々な情報が得られる。横軸から分子の振動情報、縦軸からは活性の強さを読み取ることができ、化合物の同定以外にも、ピークのシフトから結晶格子の応力、ピークの半値幅からは結晶性、散乱強度から物質の相対的な濃度を知ることができる。

第4章 CTS バルク単結晶および薄膜の発光スペクトル

本章では、CTS バルク単結晶、CTS 薄膜の低温 PL 観測について述べる。CTS バルク単結晶においては、励起子発光を観測し、発光特性について述べる。CTS 薄膜においては、欠陥準位のエネルギーを算出し、太陽電池特性への影響について述べる。

4.1 実験方法

4.1.1 試料の作製方法

CTS バルク単結晶はヨウ素を輸送媒体として閉管式の化学気相輸送法により成長させた [52]。原料には CuI (高純度化学研究所, 4N), Cu₂S (フルウチ化学, 3N), SnS₂ (高純度化学研究所, 3N), S (高純度化学研究所, 4N) を使用し、化学量論組成となるよう調整した。本実験ではアンブル内のヨウ素濃度が異なる 2 種類の試料 Bulk A (2.0 mg/cm³), Bulk B (3.0 mg/cm³) を準備した。原料は乳鉢で混合し、石英アンブル (内径約 12 mm, 長さ約 15 cm) へ 10⁻³ Pa オーダーの真空度で封入した。結晶成長は管状型電気炉^{*2}で行い、原料部 750°C, 結晶成長部 650°C とし、14 日間維持した。成長後はアンブルを水中投下して急冷した。採集した試料は 1 × 0.2 mm² 程度の黒色だった。

CTS 薄膜は、ソーダライムガラス (SLG) 上に Mo が製膜された基板に対して、三源同時蒸着法により Cu-Sn-S プリカーサ薄膜を製膜した。蒸着源には、クヌーセンセル (Cu, Sn 用) とクラッキングセル (S 用) を使用した。製膜時の基板温度は 300°C とした。得られた試料に対して大気圧, N₂ 雰囲気下において硫黄 100 mg と共にアニール (昇温速度 2°C/s, 保持温度 570°C, 保持時間 5 分) することで CTS 薄膜を作製した。なお本試料と同一基板上に作製した CTS 太陽電池デバイスにおいて変換効率 3.6% [53] を得ている。

4.1.2 PLの観測方法

励起光源には波長 650 nm の半導体レーザー*2 を使用した。励起レーザー強度は ND フィルターを用いて 0.25 ~ 24 mW (0.021 ~ 2.0 kW/cm²) の範囲で調節した。励起光は石英レンズ ($f = 100$ mm) で試料上に集光した。ナイフエッジ法から求めたビーム径は約 40 μm となった。CTS バルク単結晶をアセトン洗浄した銅板上にインジウムを用いて溶着させ、温度制御のためのクライオスタット*3 へセットした。CTS 薄膜はカーボンテープを用いてクライオスタット*4 のコールドフィンガーへ直接セットした。CTS バルク単結晶からの発光は、石英レンズ ($f = 100$ mm) でモノクロメータ*5 ($f = 20$ cm, 回折格子の刻線数 600 mm⁻¹, 逆分散 8 nm/mm) のスリットへ集光し、InP/InGaAs 光電子増倍管*6 とフォトンカウンター*7 により検出した。スリット幅は 0.1 mm (Bulk A) と 1.0 mm (Bulk B) の 2 パターンとした。光チョッパーの周波数は 220 Hz とし同期させた。また、励起レーザーの散乱光を除去し、試料からの発光を検出するために、ロングパスフィルター*8 を試料と集光レンズの間にセットした。CTS 薄膜からの発光は、ポリクロメーター*9 ($f = 30$ mm) と InGaAs リニアダイオードアレイ*10 を用いて検出している。観測した PL スペクトルに対して、測定系の標準光源*11 による感度較正と Ne ランプ*12 による波長較正を行い真のスペクトルとすることで、解析した。

4.2 組成分析・結晶構造解析

CTS バルク単結晶の組成分析には EPMA を使用した。電子線の加速電圧は 15 kV, ビーム径は 1 μm とした。試料表面の任意の 5 点で組成分析を行い、平均値を分析結果とした。CTS 薄膜の組成分析には、蛍光 X 線分析 (XRF) 装置*13 を使用した。Table 4-1 に各試料の定量分析結果を示す。Bulk A は Cu 過剰, S 不足組成であるが CTS の化学量論組成 (Cu/Sn = 2, S/Metal = 1) に比較的近いのに対して、Bulk B はより Cu 過剰, S 不足な組成となった。CTS は Cu (I 価), Sn (IV 価) であることから、Cu 原子 2 個に対して S 原子 1 個, Sn 原子

1 個に対して S 原子 2 個の単位で構成されている。そのため、Cu 過剰になることにより S 不足な傾向を示していると考えられる。また、結晶成長時の輸送媒体としたヨウ素は検出されなかった（検出感度限界以下）。一方、Film C は Cu 不足、S 過剰組成となった。

Table 4-1. Chemical composition ratios of the all samples.

Sample	I ₂ [mg/cm ³]	Cu/Sn	S/Metal
Bulk A	2.0	2.13	0.90
Bulk B	3.0	2.37	0.83
Film C	-	1.81	1.20

Fig. 4-1 に試料のラマンスペクトルを示す。なお、CTS 薄膜のラマンスペクトルに関しては、長岡高専で測定されたデータとなっている。全ての試料において CTS 単斜晶構造[54] が支配的なスペクトルが観測された。さらに、バルク単結晶においては、観測時の試料角度を 90°回転させたときにピーク強度比が変化し、特に、313, 371 cm⁻¹ のピークがほぼ観測されないことから、特定の配向方向を有した単結晶性の試料であるといえる。しかし、CTS 薄膜においては、311 cm⁻¹ のピークがブロードである。CTS の相図[55]から予想される化合物として Cu₂Sn₃S₇ が挙げられ、ラマンピークもこの波数領域 (310 - 320 cm⁻¹) で観測されることから、いずれか若しくは両化合物のラマンピークが混在している可能性がある。また、補助データとして CTS 薄膜の XRD パターンを Fig. 4-2 に示す。ミラー指数は単斜晶系 Cu₂SnS₃ (PDF#01-070-6338) に対応し、* は帰属できなかった unknown ピークを示す。14°, 19.2°の回折ピークは、菱面体晶系 Mo₃S₄ (PDF#00-027-0319) に帰属された。また、試料は特定の配向方向を持たない。

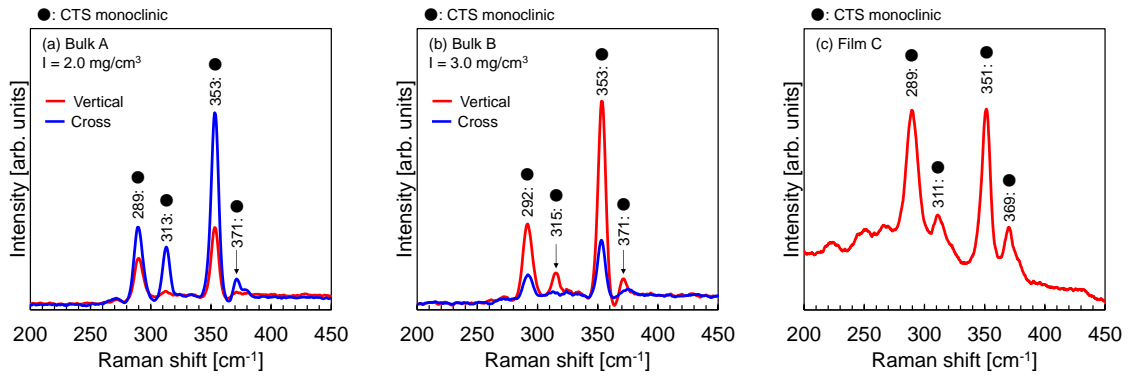


Fig. 4-1. Raman spectra from (a) Bulk A, (b) Bulk B, and (c) Film C.

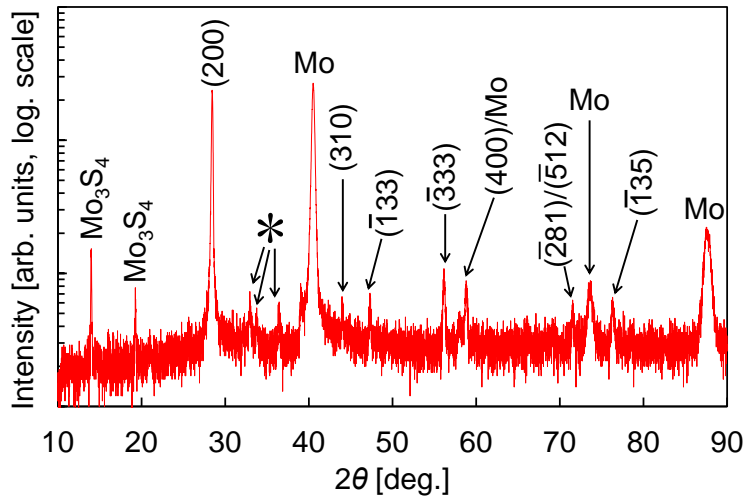


Fig. 4-2. XRD pattern of the Film C.

4.3 CTS バルク単結晶の発光スペクトル

4.3.1 発光スペクトルと波形分離

Fig. 4-3 に 4.2 K で観測した CTS バルク単結晶の発光スペクトルを示す。いずれのスペクトルも CTS の E_g 付近のナローバンドと、低エネルギー側のブロードバンドで構成されていた。ナローバンドの形状が異なるのは、観測系の分解能が違うためである。各バンドの発光機構を調べるため、Bulk B の波形分離を行った。Fig. 4-4 に波形分離例 (4.2 K) を示す。スペクトルは EX と記したナローバンドと、S1, S2, S3 と記したブロードバンドの重なり

合いで構成されているとし、すべてガウス関数と仮定して分離した。なお、Bulk A の発光スペクトルから、ナローバンドは複数の発光線で構成されていることは明らかだが、励起強度依存性の解析では一括に考え、後項にて波形分離する。また、極低温かつバンド端付近にて観測され、スペクトル幅が狭いことを考慮すると、ナローバンドは複数の束縛励起子発光を含んだ発光であると考えられることができる。したがって、本論文で成長させたバルク単結晶は非常に高品質な試料であるといえる。特に、Bulk A は化学量論組成に近い組成を有しており、低エネルギー側のブロードバンドがほぼ観測されず、バンド端付近の励起子発光が支配的であることから、Bulk B に比べて欠陥の少ない試料であるといえる。

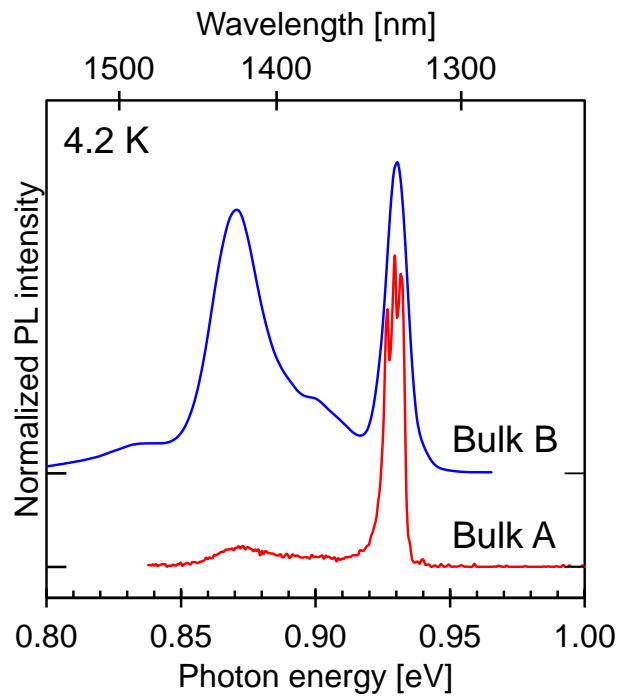


Fig. 4-3. PL spectra of the CTS bulk crystals for Bulk A and B measured at 4.2 K.

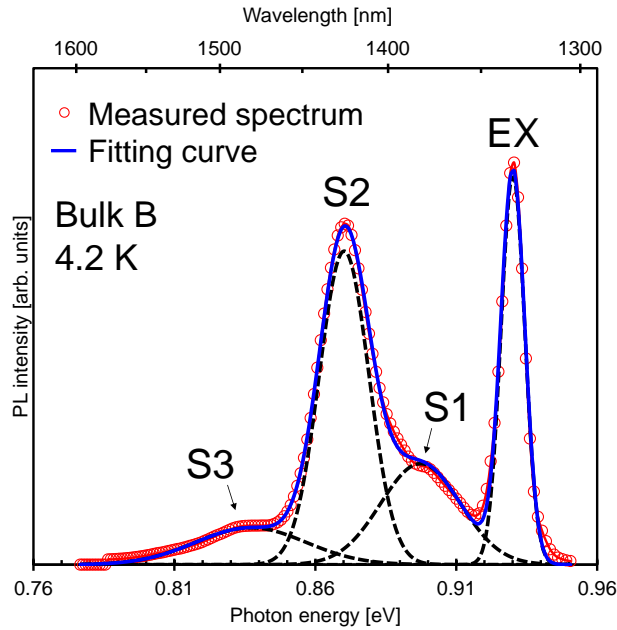


Fig. 4-4. A representative example of fitting results for the observed PL spectrum from bulk B at 4.2 K. The opened circles indicate observed PL signals. The black dotted and blue solid lines indicate Gaussian functions and fitting curve, respectively.

4.3.2 発光機構の決定

Fig. 4-5 にスペクトル分離時 (Fig. 4-4) に仮定した各ガウス関数 EX, S1, S2, S3 の積分発光強度 (I_{PL}) とピークエネルギーの励起強度 (P_{exc}) 依存性を示す. いずれの分離成分も励起強度に対する発光強度の変化量指数は $\gamma < 1$ となった. また, EX, S2, S3 は励起強度増大に伴い, ピークエネルギーが高エネルギー側へシフトした. ただし, S3 に関しては発光が弱く, 弱励起下において波形分離が正確でない可能性があるため, 強励起下におけるピークエネルギーのシフト量を評価した. S2, S3 のシフト量は, それぞれ 1.75, 5.45 meV/dec. と非常に小さな高エネルギーシフトであることから, DAP 再結合発光であると結論付けた. EX は $\gamma \sim 0.94$ と励起強度と発光強度がほぼ線形関係にあり, 極低温かつバンド端にて観測されることから, 励起子発光であることが確認できた. また, EX のブルーシフトは, 励起強度の増大による励起子の捕獲中心の飽和により, 束縛励起子発光よりも高エネルギー

側の自由励起子発光の相対強度が増大したことによる，大小関係の変化が原因であると考えた．そのため，後項では単一の自由励起子発光線と，2本の束縛励起子発光線により構成されると仮定し，励起子発光スペクトルの温度依存性について議論した．S1に関しては，発光が弱いことや，石英ガラスの水酸基の吸収（1380 nm 付近）の波長範囲に被ることによりスペクトル形状が歪んでいることから，正確に波形分離ができなかったと考えている．そのため，CTS の発光スペクトル解析のためには，測定系の感度較正方法の改良や波形分離方法の妥当性について深く考える必要がある．

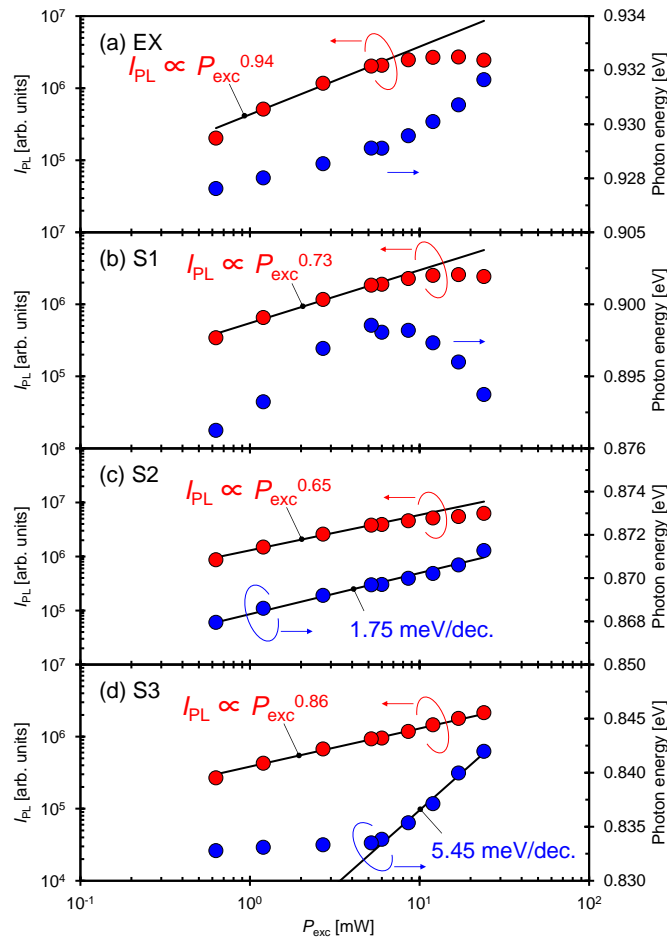


Fig. 4-5. Excitation power dependence of the integrated intensities (I_{PL}) and the peak energies of the resolved spectra for (a) EX, (b) S1, (c) S2, and (d) S3 at temperature of 4.2 K. The red and blue opened circles indicate I_{PL} and peak energy.

4.3.3 自由励起子及び束縛励起子発光

Fig. 4-6 に Bulk A の規格化された励起子発光スペクトル (ナローバンド) の温度依存性と波形分離の結果を示す. スペクトルは三つの発光線を示す. 温度上昇に伴い低エネルギー側に観測された二本の発光線が高エネルギー側の発光線に比べて減少し, 24 K ではかなり消光している. 一般に, 励起子は極低温にて不純物に捕獲されており, 束縛励起子発光として観測されるが, 温度を上げると自由励起子または自由キャリアへ容易に解離するため発光強度は減少する. したがって, 本論文では高エネルギー側の発光線を自由励起子発光, 低エネルギー側の二本の発光線を束縛励起子発光であると判断した. 自由励起子発光は温度上昇に伴い高エネルギー側へ僅かにシフトした. 通常, 温度上昇による励起子発光のブルーシフトは考え難いが, この現象に関しては次章で議論する. また, ここでは示さないが, 励起強度を増大させてもピークエネルギーは変化せず, 自由励起子発光の相対強度が高まった.

スペクトルの波形分離においては, 束縛励起子発光をガウス関数 BE1, BE2 (Fig. 4-5 破線) とし, 自由励起子発光は観測された信号強度から BE1, BE2 の合計値 (Fig. 4-5 青線) を差し引いたときの波形 (Fig. 4-6 実線) として定義し, FE と示した. 分離した各波形のピークエネルギーシフトは, 18 K まで観測されなかったが, 20 K 以上では僅かにブルーシフトした. 30 K 以上においては, 励起子発光は消光し, ピークエネルギーの挙動を追うことはできなかった. 分離された自由励起子発光の波形は, 束縛励起子発光が急激に消光する温度帯 (20 K 以上) において, 励起子の並進運動による運動エネルギーを反映して高エネルギー側に裾を引いた形状となった. 低エネルギー側の残差波形に関しては, Bulk A のブロードバンドが非常に弱いこと (Fig. 4-2), 温度上昇に伴って自由励起子発光に対する相対強度が減少していることから, 本観測系の分解能ではピーク分離できずスペクトルに内在した束縛励起子発光線よるものと考えている. 最低温度 4.2 K において, 各分離波形 FE,

BE1, BE2 のピークエネルギーは、それぞれ 0.9317, 0.9291, 0.9260 eV となった。束縛励起子の励起子束縛エネルギーは、自由励起子発光と束縛励起子発光のエネルギー差に相当するため、BE1, BE2 の束縛エネルギーを、それぞれ 2.6, 5.7 meV と結論付けた。

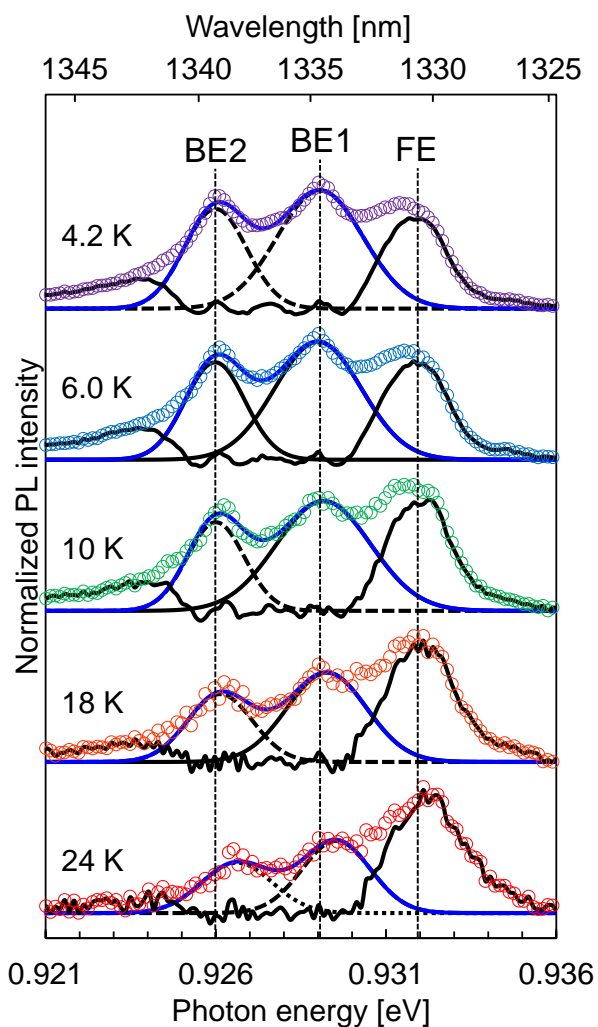


Fig. 4-6. Temperature-dependent PL spectra from the CTS bulk crystal (Bulk A) and fitting results.

The opened circles indicate the measured data, the dotted lines show the Gaussian function for BE1 and BE2, and the black and blue solid lines show FE and the fitting curves.

Fig. 4-7 に波形分離された自由励起子発光 FE, 束縛励起子発光 BE1, BE2 の積分強度の温

度依存性を示す。また、自由励起子発光の活性化エネルギーと束縛励起子発光の励起子束縛エネルギーを見積もるため、各積分強度の温度依存性に対して、以下の式を用いてフィッティングした。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/k_B T)} \quad (4-1)$$

ここで、 $I(T)$ は積分強度、 I_0 は0 Kにおける積分強度、 C は頻度因子、 k_B はボルツマン定数、 T は観測温度である。このフィッティングにより求めた自由励起子発光 FE の活性化エネルギーは 6.6 meV となり、これをほぼ励起子結合エネルギーとみなせば、CTS の E_g を 0.94 eV と結論付けることができる。励起子結合エネルギーの値は、半導体の E_g に対して指数関数的に増加する傾向[56]が知られており、 E_g が 1 eV 程度の半導体であれば励起子束縛エネルギーは 1 - 10 meV になると予想でき、CuInSe₂においても励起子束縛エネルギー7.7 meV[57]と、今回の計算結果と同程度の値が報告されている。また、既に報告されている薄膜試料の $(ah\nu)^2 - h\nu$ プロットからも、0.94 eV 程度の E_g が報告されている。以上の理由から、本論文において自由励起子発光の波形分離法と活性化エネルギーの算出法は、妥当であったと判断できる。また、ここで示した結果は、CTS 薄膜の光吸収スペクトルにおいて観測される低エネルギー側の吸収は、欠陥や不純物等に起因したバンドテイルではなくバンド間遷移によるものであり、基礎吸収端が存在していることを示唆している。

束縛励起子発光 BE1, BE2 の励起子束縛エネルギーはそれぞれ、4.8 meV と 5.2 meV と算出された。波形分離時のピークエネルギー差から得た値と若干違うものの、大小関係は一致していることから、妥当な値であるといえる。

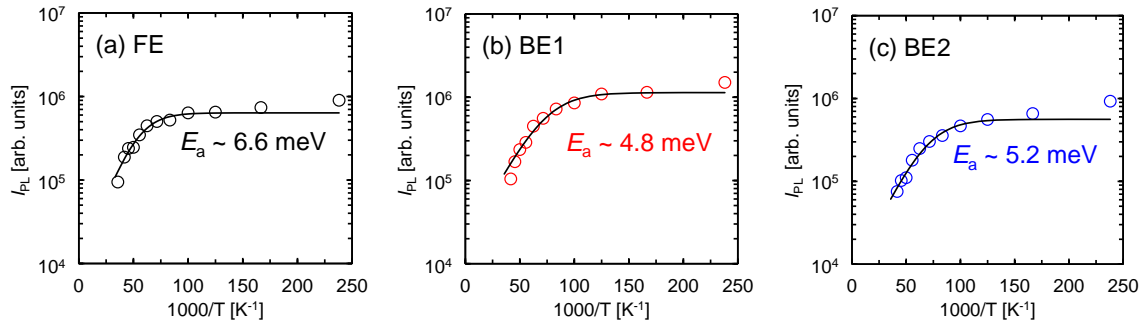


Fig. 4-7. Integrated intensities of the resolved spectra for FE, BE1, and BE2 as a function of reciprocal temperature (Arrhenius plot). The opened circles and black solid lines shows plotted data and the fitting curves.

4.4.4 DAP 再結合発光の活性化エネルギー

4.4.2 項にて DAP 再結合発光と結論付けた S2, S3 積分発光強度の温度依存性を Fig. 4-8 に示す. それぞれの発光強度の温度依存性に対して, 以下に示す式 [58]を用いてフィッティングを行うことで, DAP 再結合発光における活性化エネルギー $E_{D/A}$ を算出した.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha T^{3/2} + \beta T^{3/2} \exp(-E_{D/A}/k_B T)} \quad (4-2)$$

ここで, α と β は DAP 再結合率のパラメータであり, それぞれ電子/正孔 DAP 放射再結合, キャリアの熱イオン化率を表している. また, k_B はボルツマン定数, T は温度である. $S_2(E)$, $S_3(E)$ の活性化エネルギーは, それぞれ 20.2, 12.7 meV となった. 後述する高温領域と低温領域におけるフィッティング精度が悪いため, 別のフィッティングモデルを検討する必要がある.

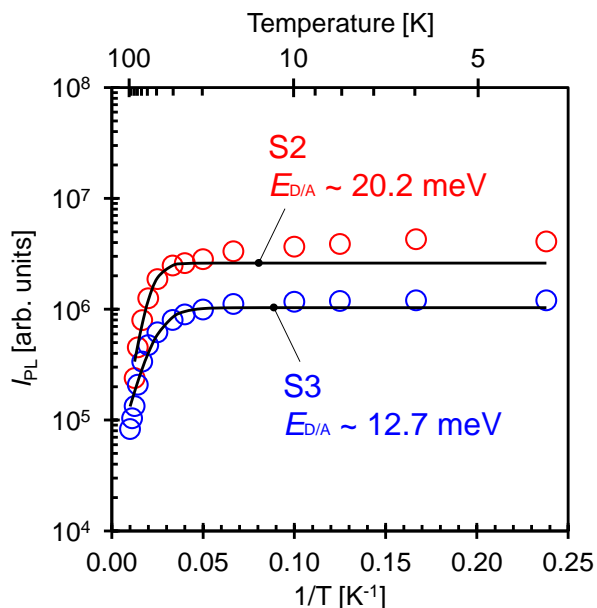


Fig. 4-8. Integrated intensities of the resolved spectra for S2 and S3 as a function of reciprocal temperature. The opened circles and black solid lines shows plotted data and the fitting curves.

4.4 CTS 薄膜の発光スペクトル

4.4.1 発光スペクトルの温度依存性と波形分離

Fig. 4-9 に CTS 薄膜の発光スペクトルの温度依存性と波形分離の結果を示す。最低温度 14 K においてもバンド端付近に発光は観測されなかった。主な特徴として、低温でのみ観測されたこと、スペクトル幅が広いこと、温度上昇に伴い発光強度は減少したことが挙げられる。なお、高温領域 (30 K 以上) において 0.76 eV 以下にピークを有する発光が支配的であるが、検出器のカットオフ波長にあたるため観測できなかった。この深い発光バンドはバルク単結晶からは観測されないことから、CTS 薄膜の Cu 不足、S 過剰に起因した欠陥を介していると予想している。バンド端から離れたエネルギーにおける発光は、光励起キャリアの再結合中心となる深い準位を介しているため、欠陥の評価において重要視すべきである。そのため、現行の発光観測系よりも更に長波長領域の観測系の構築も必要となる。観測されたスペクトルは明らかに複数の発光を含んでいることから、四つのガウス関数の

重なりを仮定し、最小二乗法による波形分離を行った。特に、発光ピークエネルギーがバルク単結晶から観測されたブロードバンドとほぼ一致していた S2, S3 の励起強度依存性と温度依存性について解析した。S1 に関しては信号が非常に弱いため、ここでは議論から除外した。ただし、S1 を除外した場合、弱励起下または高温領域において波形分離の精度の落ちてしまう。

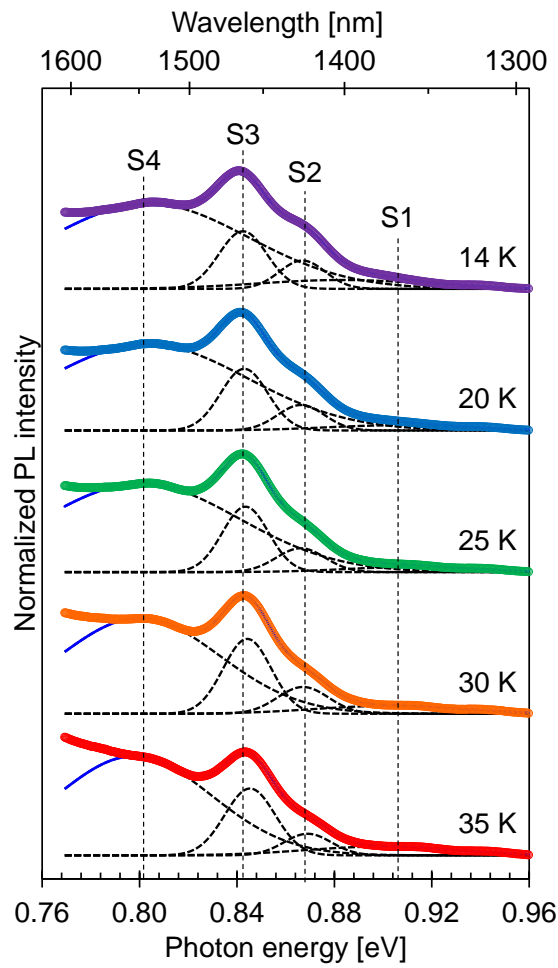


Fig. 4-9. Temperature-dependent PL spectra from the CTS thin film (Film C) and fitting results. The opened circles indicate observed PL signals. The black dotted and blue solid lines indicate Gaussian functions and fitting curve, respectively.

4.4.2 発光機構の決定

Fig. 4-10 に波形分離した各ピークの積分強度とピークエネルギーの励起強度依存性 (14 K) を示す. いずれの分離成分も励起強度に対する発光強度の変化量指数は $\gamma < 1$ となった. 加えて, バンド端からエネルギー的に離れたブロードバンドであることを考慮すると, いずれの発光も欠陥準位を介していると考えられる. 特に, S2, S3 は励起強度増大に伴いそれぞれ, 2.5, 2.3 meV/dec. のブルーシフトを示すことから, DAP 再結合発光であると結論付けた. S2 の積分強度とピークシフトは, 強励起下 ($P_{\text{exc}} > 10 \text{ mW/cm}^2$) においては飽和している. そのため S3 に比べ, 発光に関与している欠陥密度は少ないと予想できる. S4 は 0.76 eV 以下に観測された深い発光の影響を受けており, ピークシフトが不明瞭であったことから発光機構の決定までには至っていない.

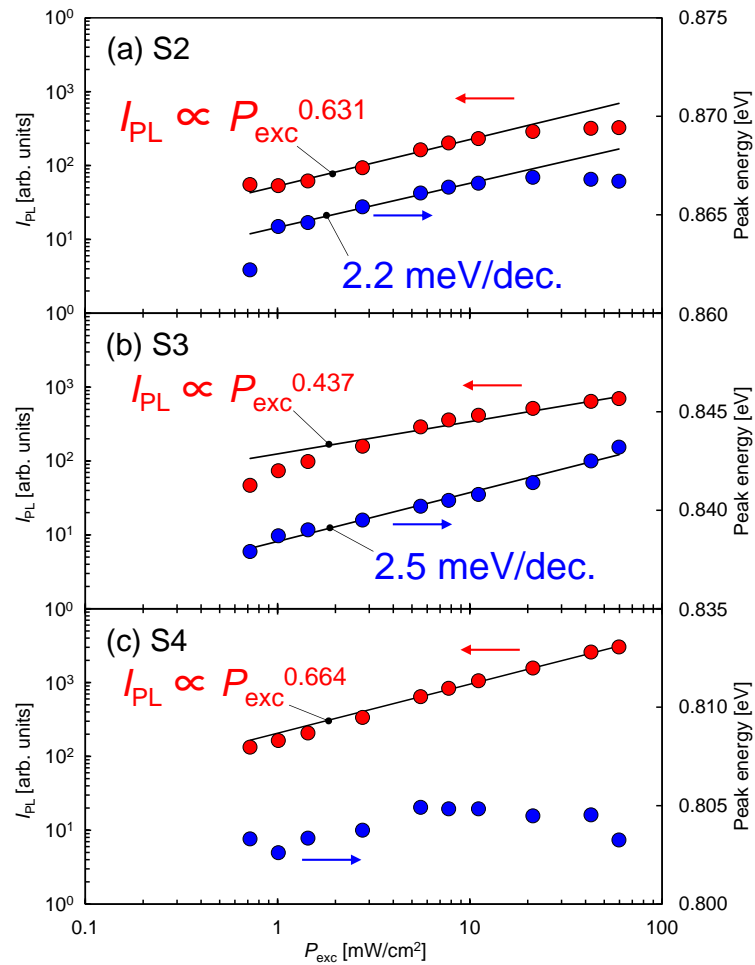


Fig. 4-10. Excitation power dependence of the I_{PL} and the peak energies of the resolved spectra for (a) S2, (b) S3, and (c) S4 at 14 K. The red and blue opened circles indicate I_{PL} and peak energy.

4.4.3 DAP 再結合発光の活性化エネルギー

Fig. 4-11 に DAP 再結合発光と結論付けた S2, S3 の積分強度の温度依存性を示す. 各積分強度に対して, 式 (4-2) によりフィッティングし, DAP 再結合発光の活性化エネルギー $E_{D/A}$ を算出した. S1, S2 の活性化エネルギーはそれぞれ, 24.8, 22.9 meV となった. 各活性化エネルギーは, 4.4.2 項において見積もった CTS バルク単結晶の DAP 発光の活性化エネルギー 20.2 (S2), 12.7 meV (S3) と同程度であった. 加えて, 同じエネルギー帯において観測されることから, これらの DAP 再結合発光は試料組成に左右されずに生成しやすい共通

の欠陥を介していると判断した。特に、Cu 空孔 (V_{Cu}) においては、既に報告されている第一原理計算の結果から、Cu 過剰、不足のいずれの組成においても非常に形成しやすく、CTS の p 型化に寄与していると報告されている。このような傾向は、CIGS を代表としたカルコパライイト系においても報告されている。したがって、観測された二つの DAP 再結合発光のどちらか(若しくは両方)は V_{Cu} に起源としたアクセプター準位を介している可能性が高い。このような浅い準位はキャリア再結合中心には成り難く、起源となる V_{Cu} 密度を制御できれば光吸収層のキャリア密度制御も可能となり、太陽電池性能の向上に繋がる。また、アクセプター準位のエネルギーと、本試料と同一基板上に作製された CTS 太陽電池セルの外部量子効率測定から見積もられた $E_g \sim 0.92$ eV [53] を考慮した場合、S2, S3 におけるドナー準位のエネルギーはそれぞれ、48.2, 74.1 meV と見積ることができる。ドナー準位に関しては、起源を明確にはできていないが、結晶成長後のクエンチ時において単斜晶構造から正方晶構造への相転移が生じた可能性がある。正方晶構造では一部のカチオンの原子位置が単斜晶構造とは異なっていることから、アンチサイトが形成される可能性がある。したがって、 Sn_{Cu} のようなドナーが形成されると予想できる。ドナー準位は、室温の熱エネルギー ($k_B \sim 26$ meV) よりもエネルギー的に深い位置にあるため、太陽電池性能を落とす光励起キャリアの再結合中心となる可能性がある。そのため、DAP 再結合発光におけるドナーの起源の特定および低減方法の検討、確立も重要となる。

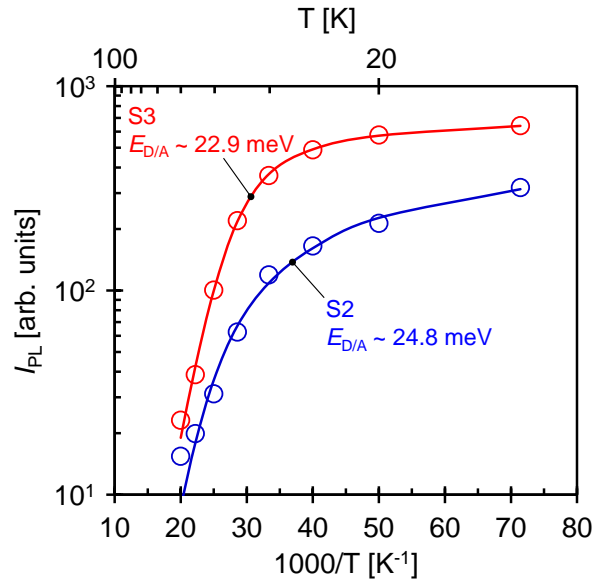


Fig. 4-11. Integrated intensities of the resolved spectra for S2 and S3 as a function of reciprocal temperature. The opened circles and solid lines shows plotted data and the fitting curves.

4.5 まとめ

CTS バルク単結晶と CTS 薄膜の発光スペクトルを観測し、バルク単結晶からは、CTGS 系において初めて励起子発光が観測された。より Cu 過剰, S 不足組成となった Bulk B では励起子発光とともに DAP 再結合発光も観測された。Bulk A の励起子発光は、主に自由励起子発光 FE と束縛励起子発光 BE1, BE2 により構成されており、BE1, BE2 にガウス関数をあてはめ、FE を観測値とフィッティングカーブとの差分と定義し、各発光強度の温度依存性を得た。その結果 BE1, BE2 の束縛エネルギーは、それぞれ 4.8, 5.2 meV となった。また、FE の励起子束縛エネルギーは、6.6 meV であったため CTS の E_g を 0.94 eV と結論付けた。この結果は、2.6.1 項にて述べた基礎吸収端とほぼ一致しており、低エネルギー側の吸収がバンドテイル間における遷移ではなく、CTS 特有の光学遷移であることを示唆したものであるといえる。Bulk B においては、0.84 (S2), 0.87 eV (S3) 付近で観測された DAP 再結合発光の活性化エネルギーが、それぞれ 20.2, 12.7 meV と見積もられた。この発光エ

エネルギーと活性化エネルギーは、CTS 薄膜において観測された DAP 再結合発光とも一致していることから、共通の欠陥を介したものと予想した。さらに、S2, S3 のドナー準位はそれぞれ 48.2, 74.1 meV となり、これらが開放電圧を低下させるキャリアの再結合中心となる可能性があるとして結論付けた。そのため、今後は DAP 再結合発光におけるドナーの起源の特定および低減方法の検討、確立が重要となる。

第5章 CTS 薄膜の励起子およびバンド間吸収スペクトル

本章では、CTS 薄膜の光吸収スペクトルの温度依存性について述べる。2.6.1 項で述べた、CTS の光学データを解釈する妨げとなっている基礎吸収端近傍における不明確な光学遷移の起源を明らかにする。また、カチオン組成の異なる三種類の試料における光吸収スペクトルの違いについて議論する。加えて、スペクトル解析から各組成における E_g の温度依存性を示し、発光スペクトルの影響について述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 CTS 薄膜の作製方法

本実験では、ガラスから CTS 薄膜へのアルカリ成分 (主に Na) の拡散を防止するために、基板に無アルカリガラスを使用した。この基板の上に三源同時蒸着法により Cu-Sn-S プリカーサ薄膜を製膜した。蒸着源には、クヌーセンセル (Cu, Sn 用) とクラッキングセル (S 用) を使用した。製膜時の基板温度は 300°C、製膜圧力は 10^{-4} から 10^{-5} Pa とした。Cu の蒸着セル温度を制御することで、試料の Cu/Sn 組成比を変化させた。得られた試料に対して大気圧、 $N_2 + H_2S$ (3 vol%) 雰囲気下においてアニール (昇温速度 5°C/min, 保持温度 570°C, 保持時間 5 分) することで CTS 薄膜を作製した。

5.2.2 透過率・反射率測定

Fig. 5-1, 5-2 に透過率及び反射率の測定方法を示す。光源にはスペクトルに赤外領域を含んだ Xe ランプを使用した。試料はクライオスタット^{*3}へセットし、6 - 300 K の範囲で温度を制御した。なお、測定に積分球は使用していない。高次の回折光を除去するため、光源と試料の間にロングパスフィルター^{*8,14}をセットした。入射光は試料表面にて非集光の状態とした。試料からの透過光及び反射光はポリクロメーター^{*15} (刻線数 150 mm^{-1} , ブレーズ

波長 1250 nm, スリット幅 0.1 mm) 分光し, InGaAs-CCD カメラ^{*16}により検出した. 観測系の波長分解能は約 3.8 nm となっている. 透過率測定では, 試料セット前にクライオスタットを空の状態で見出しを光源のスペクトルを観測し, 測定のベースラインとして透過率を算出した. 反射率測定では, ガラス基板上に熱蒸着した Al 薄膜の反射率を測定し, ベースラインとした. 得られた透過率, 反射率から光吸収係数 $\alpha(\lambda)$ を以下の式から求めた.

$$\alpha(\lambda) = \frac{2\ln(1 - R(\lambda)) - \ln T(\lambda)}{d} \quad (5-1)$$

ここで, d は試料膜厚, $T(\lambda)$, $R(\lambda)$ は試料の透過率, 反射率を示す. エネルギーに対して α をプロットすることで, 光吸収 (OA) スペクトルとした.

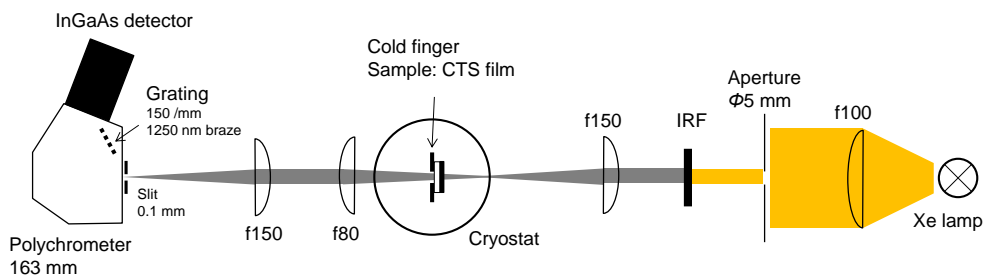


Fig. 5-1. Temperature-dependent transmittance measurement system.

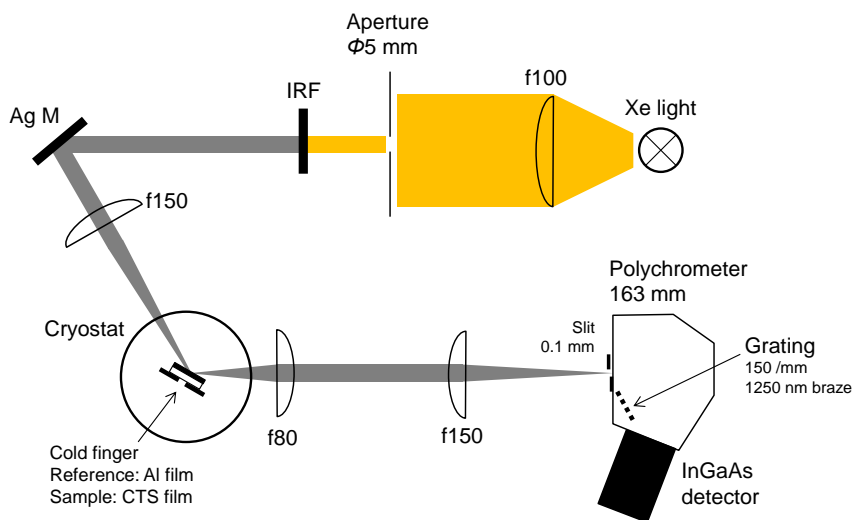


Fig. 5-2. Temperature-dependent reflectance measurement system.

5.3 試料の組成・結晶構造解析

Table. 5-1 に EPMA により評価した試料の組成比と、断面 SEM^{*17} 像から見積もった膜厚 (Fig. 5-2) を示す。CTS の化学量論組成に対して Cu 不足組成, ほぼ化学量論組成比, Cu 過剰組成の 3 パターンの試料を得た。また, いずれの試料においても S/Metal < 1 と, S 不足組成となった。図 5-2 に試料の表面形態および断面 SEM 像を示す。いずれの試料も結晶粒径は 1 μm 以下であり, 空隙や剥離等は見られなかった。膜厚は Cu 不足組成, 化学量論組成, Cu 過剰組成においてそれぞれ, 約 0.99, 0.82, 0.76 μm となった。

Table 5-1. The chemical composition ratio and film thickness for CTS thin films. The chemical composition and film thickness were determined from EPMA measurements and SEM observations (Figure 1), respectively.

Note	Cu/Sn	S/Metal	Thickness [nm]
Cu-poor	1.92	0.87	0.99
Stoich.	2.02	0.86	0.82
Cu-rich	2.23	0.86	0.76

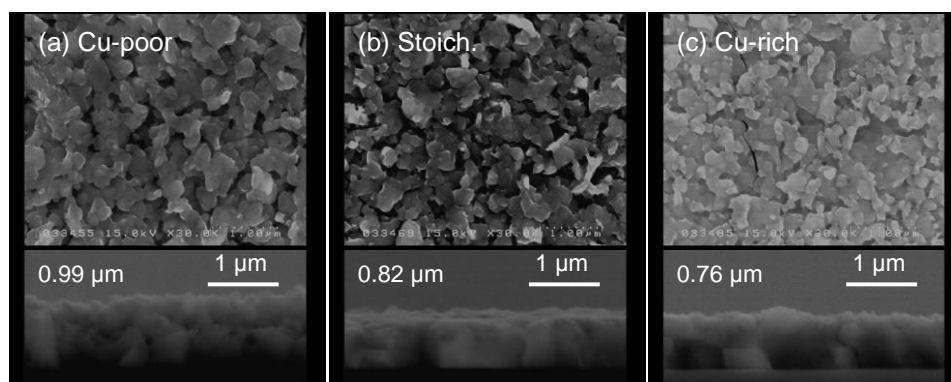


Fig. 5-3. Cross-sectional SEM images showing the surface morphology of (a) Cu-poor, (b) near stoichiometric, and (c) Cu-rich samples.

Fig. 5-4 に試料の XRD パターン^{*18} を示す. 図中のミラー指数は単斜晶系 Cu_2SnS_3 (PDF#01-070-6338) を示す. Cu 過剰組成において観測されたピークは, すべて単斜晶系 CTS に帰属された. 一方, Cu 不足, ほぼ化学量論組成においては, 一部のピークが $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (PDF#01-075-2638) に帰属された. また, Cu 不足, ほぼ化学量論組成においては 28° 付近のメインピークの相対強度が僅かに大きいのに対し, Cu 過剰組成においては, 三強線の相対強度が PDF と一致していることから特定の配向方向を持たない試料であると判断できる. Fig. 5-5 に試料のラマンスペクトルを示す. すべての試料から観測されたラマンピークは, 単斜晶系 CTS[52,54]に帰属された. しかし, Cu/Sn 組成の減少に伴い, 318 cm^{-1} 付近のピークが広がる傾向となった. 318 cm^{-1} には Sn 過剰相 $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ のラマンピーク[34]が報告されており $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ は XRD パターンからも確認されたことを考慮すると, 単斜晶系 CTS と $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ に起因したピークの重なり合いによりブロード化したといえる. したがって, Cu 不足, ほぼ化学量論組成の試料においては, 単斜晶系 CTS と Sn 過剰相 $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ が混在したものと判断できる.

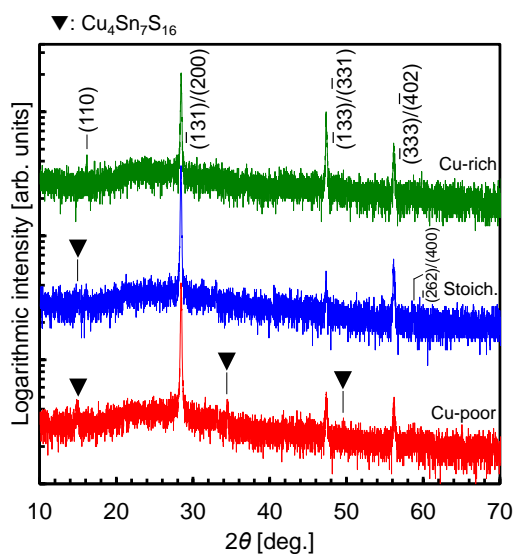


Fig. 5-4. XRD patterns of all samples. The ▼ symbol indicates $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$.

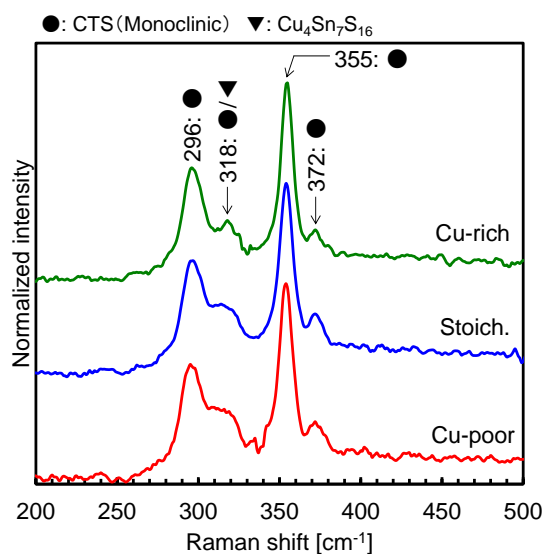


Fig. 5-5. Raman spectra of all samples. The ● and ▼ symbols indicate the CTS monoclinic structure with *Cc* symmetry and Cu₄Sn₇S₁₆, respectively.

5.4 光吸収スペクトル

Fig. 5-6 に 6 K において観測した透過率，反射率から算出した OA スペクトルを示す．本実験で観測したエネルギー領域において， α は他機関からの報告[30,31]と同程度であることから，測定系の精度は α を評価するのに十分であったといえる．Cu 過剰，ほぼ化学量論組成においては，0.94 eV 付近に $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークが観測された．加えて，Cu 過剰組成においては，1.05, 1.10 eV 付近に吸収ピークが観測された．ここで，これら三つの吸収ピークを励起子吸収によるものと考えれば，ブリルアンゾーン中心 (Γ 点) にて縮退の解けた三つの価電子帯から，単一の伝導帯へ許容されたものと解釈でき，第一原理計算による Γ 点近傍のバンド構造を反映したスペクトルであるといえる．また，本実験では特定の配向方向を持たない試料を使用していることから，選択則はなく，すべてのバンド間遷移が許容されると解釈した．一方，Cu 不足試料においては，スペクトルにピークは観測されなかった．また，Cu 不足，ほぼ化学量論組成においては，Cu 過剰組成に比べて低エネルギー側

に裾を引いたスペクトル形状となった. このようなカチオン組成の変化に伴う光学特性 (吸収, 発光など) の違いは I-III-VI 族において多く報告されており, PL 観測においては, III 過剰組成で欠陥が関連した再結合発光が支配的なスペクトルが観測されるのに対して, Cu 過剰組成では, 励起子発光が観測される[59,60].

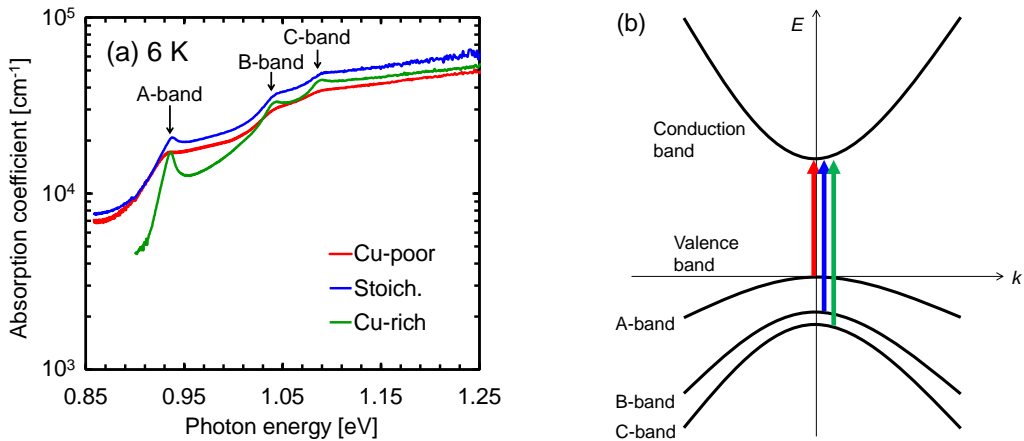


Fig. 5-6. (a) OA spectra for all samples at 6K. (b) Schematic diagram of optical transition model from valence-band to conduction band in electronic structure of monoclinic CTS.

5.5 Cu 不足組成における OA スペクトルの解析

5.5.1 光学遷移エネルギーの推定方法

直接遷移型半導体の Γ 点近傍における α は, 以下のように表される.

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g \quad (5-2)$$

式 (5-1) より $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 特性をプロットし, $(\alpha h\nu)^2$ の立ち上がりにおける線形領域をフィッティングし $h\nu$ 軸の切片から E_g が求まる. Fig. 5-7 に $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 及び $da/dh\nu$ プロットを示す. 低温領域においては, 分裂した価電子帯から単一の伝導帯へ許容される光学遷移に起因した三つの吸収バンド (A-, B-, C-band) が明瞭に観測され, 高温領域においても $da/dh\nu$ プロ

ットの極大ピークとして現れている。なお、0.9 eV と 1.0 eV 付近の構造は、温度に依存しておらず、測定光源の Xe ランプの透過、反射スペクトルがこの領域にて構造を有していたことに由来する。一方、300 K においては、B-band と C-band が重なり合いう様な形状となり、二重の吸収バンドとなった。A-band に関しては、 $(ah\nu)^2$ の立ち上がりの線形領域を直線外挿し、 $h\nu$ との交点を光学遷移エネルギーとした。B-band, C-band に関しては、 $h\nu$ を切片とした場合、遷移エネルギーが低エネルギー側の吸収（主に A-band）に依存してしまう。そこで、後項にて説明する励起子吸収を含んだ OA スペクトルの波形分離法との整合性も考慮し、A-band の飽和領域をベースラインとし、各吸収の立ち上がりの直線外挿との交点を遷移エネルギーとした。

6 K における各遷移エネルギーは、0.898 (A-band) , 1.015 (B-band) , 1.029 eV (C-band) と見積もられ、AB 間, BC 間の遷移エネルギー差 ΔE_{A-B} , ΔE_{B-C} はそれぞれ、117, 14 meV であった。より正確には、C-band の遷移エネルギーの決定時に、B-band の飽和領域をベースラインとすべきであるため、BC 間のエネルギー差は過小評価されている。一方、 $da/dh\nu$ プロットにおける極大値は 0.924 (A-band) , 1.034 (B-band) , 1.080 eV (C-band) にて観測され、AB 間, BC 間のピーク差はそれぞれ、110, 46 meV であった。いずれの結果から見ても、BC 間のエネルギー差が小さい。したがって、温度上昇に伴って C-band から B-band へのキャリアの熱励起が生じ C-band が不明瞭になることで、OA スペクトルが三重から、室温でよく観測される二重の吸収バンド[29]に変化したと解釈した。

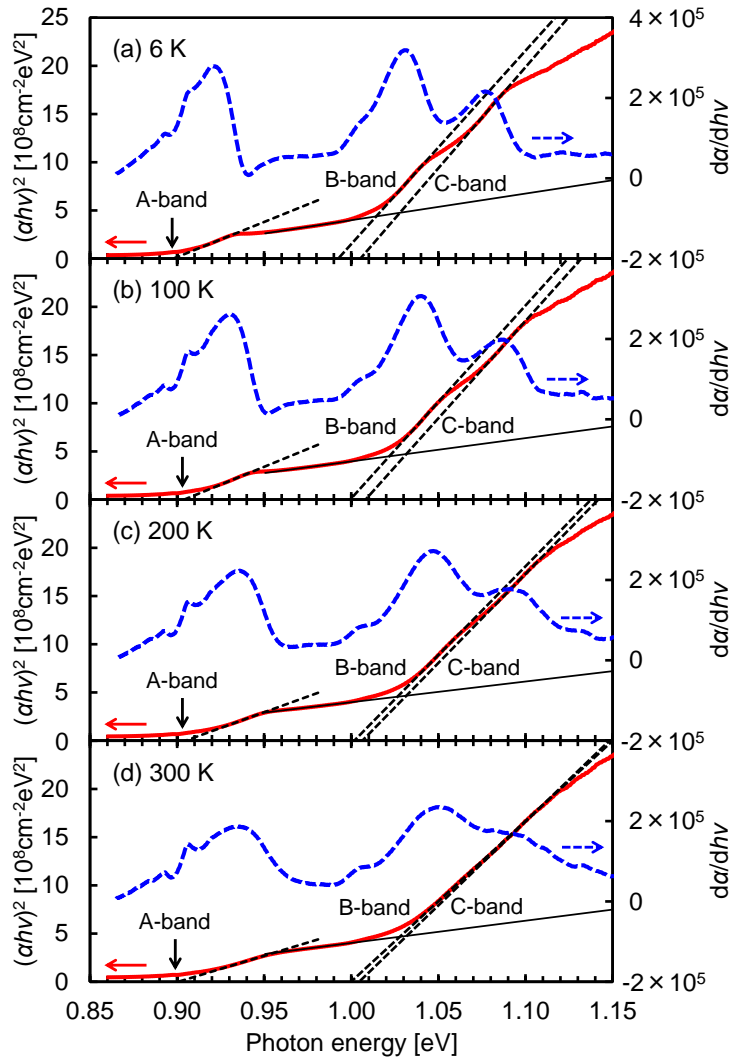


Fig. 5-7. Plots of $(ahv)^2$ (red solid line) and $d\alpha/dhv$ (blue dotted line) against hv for the Cu-poor sample at temperature of (a) 6K, (b) 100K, (c) 200K, and (d) 300K. The black dotted lines show extrapolations to estimate the E_g . The black solid lines indicate the baseline value defined by absorption of the A-band.

5.5.2 光学遷移エネルギーの温度依存性

Fig. 5-8 に $(ahv)^2 - hv$ プロットから決定した各バンドの光学遷移エネルギーの温度依存性を示す。いずれの band においても、低温領域 (140 K 以下) において遷移エネルギーのブルーシフト、高温領域 (160 K 以上) ではレッドシフトが観測された。すなわち、各遷移エ

ネルギーの温度係数は、低温領域では正を、高温領域では負の値を示す (Table 5-2) . この様な遷移エネルギーシフトは、 E_g の温度依存性に起因するといえる. 一般的に、 E_g の温度依存性は熱膨張や、電子-フォノン相互作用の影響による価電子帯と伝導帯の相対位置のシフトによりもたらされ、Varshni の関係式[61]として知られている. また、Raadik ら[32]は、PLD 法により堆積させた CTS 薄膜の変調反射分光測定により、低温領域 (130 K まで) において温度上昇に伴う E_g (A-band に対応) のブルーシフトを観測しており、正の温度係数 $dE_g/dT \sim 0.1 \text{ meV/K}$ と、本実験と同程度の値を報告している.

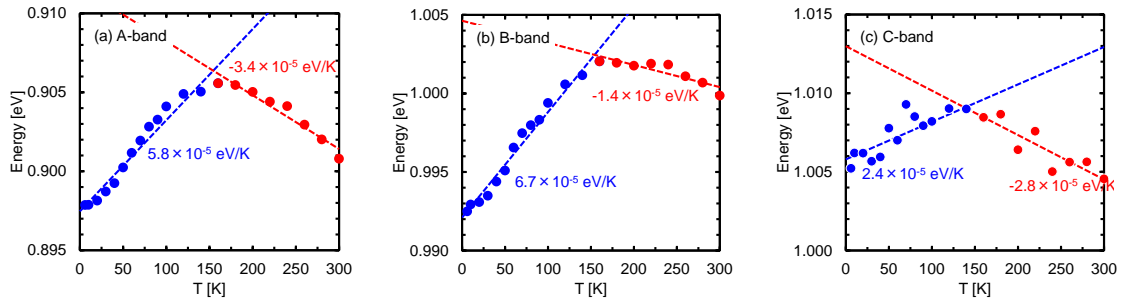


Fig. 5-8. Temperature-dependent E_g of the (a) A-, (b) B-, and (c) C-band for the Cu-poor sample determined by $(ah\nu)^2 - h\nu$ plots. The closed blue and red circles indicate positive and negative temperature coefficient dE/dT regions, respectively.

Table 5-2. Temperature coefficient dE/dT for all bands of the Cu-poor CTS thin film.

Band	Temperature coefficient dE/dT [eV/K]	
	Low-temp. ($T \leq 140$)	High-temp. ($T \geq 160$)
A-band	5.8×10^{-5}	-3.4×10^{-5}
B-band	6.7×10^{-5}	-1.4×10^{-5}
C-band	2.4×10^{-5}	-2.8×10^{-5}

5.6 Cu 過剰組成における OA スペクトルの解析

5.6.1 励起子吸収スペクトルの温度依存性

Fig. 5-9 に Cu 過剰組成の OA スペクトルの温度依存性を示す. ここで, A-, B-, C-exciton はそれぞれ, A-, B-, C-band の励起子吸収に対応する. 中でも A-exciton はピークが明瞭で, 220 K まで観測された. また, Cu 不足組成における光学遷移エネルギーとは異なり, いずれの励起子吸収ピークも観測された温度範囲においては, 温度上昇に伴うブルーシフトを示した. 励起子束縛エネルギーは温度に依存しないため, この振る舞いは 220 K まで E_g がブルーシフトすることを反映しているといえる.

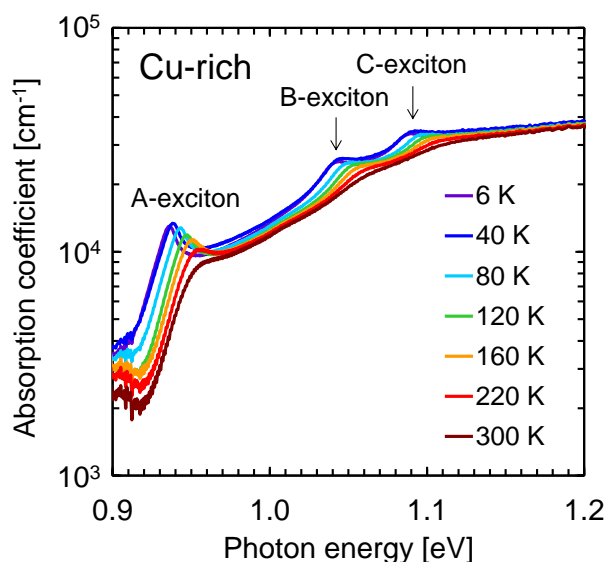


Fig. 5-9. Temperature-dependent optical absorption spectra of the Cu-rich sample.

5.6.2 励起子吸収を含んだ OA スペクトルの波形分離

5.5.1 項で説明したように, 半導体の E_g はしばしば, $(ahv)^2 - hv$ プロットから決定される. しかし, バンド端近傍において励起子吸収が観測される程の高品質な半導体においては, OA スペクトルから E_g を決定する際に, 励起子吸収の寄与を考慮しなければならない. 完全結晶, 0 K における α は, Fig. 5-10 に示すようなデルタ関数によって表される離散的な励

起子吸収線 ($n = 1, 2, 3, \dots$) と連続的なバンド間吸収 ($n = \infty$) の和によって与えられ、以下に示す Elliott の式[62]で表される。

$$\alpha(E) \sim R_x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\pi}{n^3} \delta\left(E - E_g + \frac{RX}{n^2}\right) + \theta(E - E_g) \frac{\pi e^Z}{\sinh Z} \quad (5-3)$$

ここで、 R_x は励起子結合エネルギー、 $\theta(E - E_g)$ はステップ関数を示す。また、 Z は次のように定義される。

$$Z = \pi \sqrt{R_x / (\hbar\omega - E_g)} \quad (5-4)$$

しかし、この理論的モデルでは実験的に観測される OA スペクトルに適合しないため、数式を変形する必要がある。そこで本論文では、OA スペクトルへの励起子吸収の寄与を評価するために、単純化された波形分離モデル[63]を使用した。このモデルでは、ガウス関数状の励起子吸収ピークと、結合状態密度関数で決定されるバンド間吸収を仮定しており、今回の解析においても試みたが、妥当なフィッティングパラメーターが得られなかった。そこで、ローレンツ関数状の励起子吸収ピーク[64]を仮定したモデル (Fig. 5-11) により解析を試みた。なお、励起子吸収ピークは、基底状態 ($n = 1$) の自由励起子のみを考慮し、フォノンレプリカの寄与は無視することとした。加えて、特定の配向方向を持たない試料における光学遷移では、A-, B-, C-band から伝導帯への三つのバンド間遷移が許容されると共に、励起子吸収が観測される。したがって、波形分離モデルは以下のようなになる。

$$\alpha(h\nu) = \sum_{i=A,B,C} \left[\frac{I_g(i)}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g(i)} + \frac{I_{ex}(i)\Gamma_{ex}(i)^2}{h\nu - E_{ex}(i) - \Gamma_{ex}(i)^2} \right] \quad (5-5)$$

ここで、 i は各遷移帯 (A-, B-, C-band) , $I_g(i)$ と $I_{ex}(i)$ はそれぞれ、バンド間吸収と励起子吸収の強度、 $\Gamma_{ex}(i)$ は励起子吸収ピークの広がり係数である。 $E_{ex}(i)$ は励起子吸収エネルギーを示しており、 $E_g(i) - E_{ex}(i)$ が励起子束縛エネルギー $E_b(i)$ に相当する。式 (5-8) における第1項はバンド間吸収を、第2項は励起子吸収を示す。

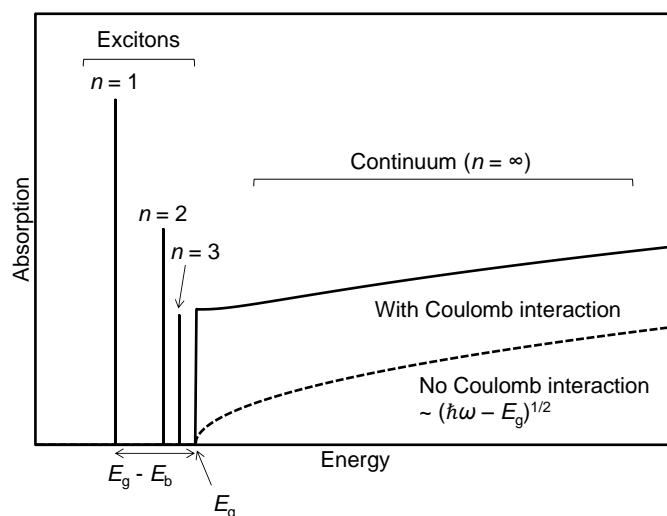


Fig. 5-10. Schematic diagram of the absorption spectrum with inclusion of the exciton absorption and Coulomb interaction (Elliott formula). The dashed line indicates the spectrum neglecting Coulomb interaction.

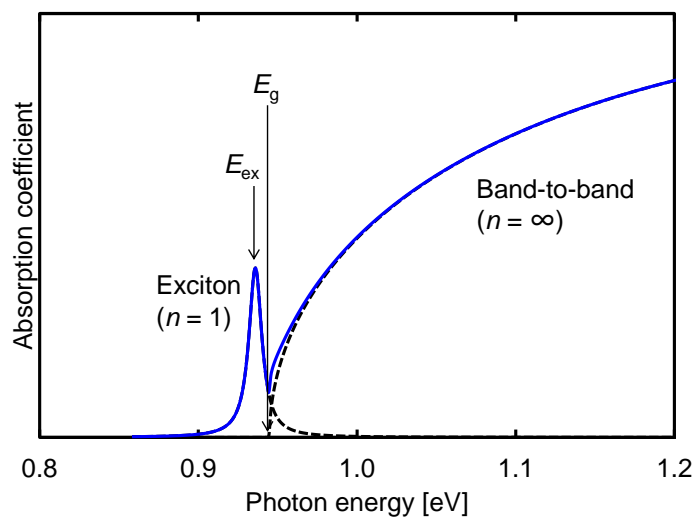


Fig. 5-11. Spectral fitting model for band-edge absorption spectrum.

Fig. 5-12 に式 (5-5) を用いた OA スペクトルの波形分離結果の代表例を示す。すべての

温度において、フィッティングカーブは観測された OA スペクトルとよく一致した。最低温度 6 K における励起子吸収エネルギー $E_{\text{ex}}(\text{A})$, $E_{\text{ex}}(\text{B})$, $E_{\text{ex}}(\text{C})$ はそれぞれ, 0.936, 1.041, 1.093 eV となった。特に, A-exciton においては, CTS バルク単結晶から観測された自由励起子発光のエネルギー 0.9317 eV と非常に近い。各 band における $E_{\text{g}}(\text{A})$, $E_{\text{g}}(\text{B})$, $E_{\text{g}}(\text{C})$ はそれぞれ, 0.945, 1.047, 1.101 eV となった。また, 励起子束縛エネルギーは, 励起子吸収エネルギーと E_{g} の差に相当する。A-exciton, B-exciton, C-exciton の励起子結合エネルギー $E_{\text{b}}(\text{A})$, $E_{\text{b}}(\text{B})$, and $E_{\text{b}}(\text{C})$ は, 8.9, 6.0, 7.8 meV となった。A-exciton の励起子束縛エネルギーは, CTS バルク単結晶からの自由励起子発光の活性化エネルギー 6.6 meV に近い値となった。したがって式 (5-5) の波形分離モデルの精度は, 観測された OA スペクトルを解釈するのに十分であると判断できる。さらに, ほぼ化学量論組成における OA スペクトルについても同様の波形分離を行い, Cu 過剰組成と同程度のフィッティングパラメーター E_{g} , E_{ex} , E_{b} を得ており, Table 5-3 にまとめた。

両組成においては, 各 band の E_{g} が Cu 不足組成における光学遷移エネルギーに比べ, 高エネルギー側で見積もられた。ここで, $(ah\nu)^2 - h\nu$ プロットから決定した光学遷移エネルギーを E_{g} とみなせば, 化学量論組成 (Cu/Sn = 2) を閾値とし, E_{g} は Cu 過剰領域では一定, Cu 不足領域ではレッドシフトすると捉えることができる。同様の振る舞いは, CuInSe_2 , CuGaSe_2 においても報告されており, 化学量論組成を閾値として III 過剰領域で E_{g} がレッドシフトする [63]。これは III 過剰組成において誘起されるカチオンの無秩序化に起因した高い (荷電) 欠陥密度に起因してバンドテイル状態を形成し, 吸収端の裾が顕著になるためとされている。さらに, III 族過剰領域では電子と正孔のクーロン相互作用がほぼ完全に遮蔽されるため, 自由励起子も形成されない。本実験で評価した Cu 不足, ほぼ化学量論組成の試料においては, XRD, ラマンスペクトルから異相の析出が確認されているため直接の比較は困難であるが, CTS の光学特性においても類似の傾向があるといえる。第一に, 化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無に影響していること。

第二に、Cu 不足、ほぼ化学量論組成の OA スペクトルには基礎吸収端付近のバンドテールに起因した低エネルギー側の裾が顕著に表れていることが挙げられる。また、 E_g は結晶の単位胞体積によっても影響を受けるが、各試料の XRD パターンから計算された格子定数に有意な差ならびに組成依存性は認められなかった。したがって、本論文では、Cu 不足組成においては、欠陥密度が増加することにより電子と正孔のクーロン相互作用が遮蔽されるのに対して、Cu 過剰組成においては、欠陥密度の低下により低温領域において明瞭な励起子吸収が観測されたと結論付ける。

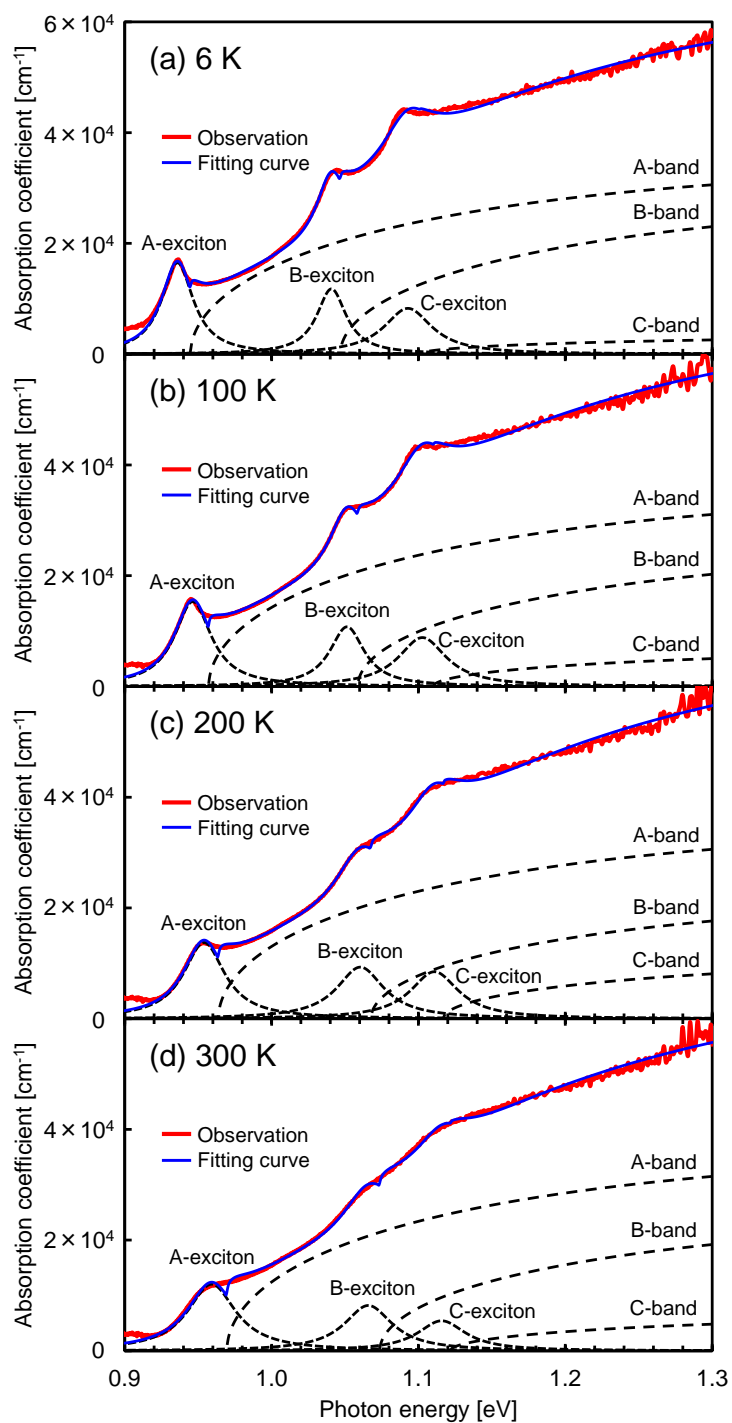


Fig. 5-12. Temperature-dependent optical absorption spectra of Cu-rich sample fitted using Eq. (5-2); (a) 6 K, (b) 100 K, (c) 200 K, and (d) 300 K. The red and blue solid lines show the observed spectra and fitting curves, respectively. The black-dotted lines represent the A, B, and C-bands for continuum absorption and A, B, and C-excitons for exciton absorption.

Table 5-3. Estimated band gap and exciton transition energy for the Cu-rich and near-stoichiometric samples at 6 K. The fitting parameters were determined using Eq. (5-5), as shown in Fig. 5-12.

Note	Band gap [eV]			Exciton transition energy [eV]		
	$E_g(A)$	$E_g(B)$	$E_g(C)$	$E_{ex}(A)$	$E_{ex}(B)$	$E_{ex}(C)$
Cu-rich	0.945	1.047	1.101	0.936	1.041	1.093
Stoich.	0.950	1.053	1.103	0.940	1.045	1.094

5.6.3 バンドギャップ・励起子吸収エネルギーの温度依存性

Fig. 5-13 に式 (5-5) から決定した各 band の E_g , E_{ex} の温度依存性を示す. いずれの band においても, 低温から室温にかけて, 温度上昇に伴う E_g のブルーシフトが観測された. 温度係数は dE_g/dT 約 0.1 meV/K と, Raadik らの報告値[32]と一致した. また, 4 章にて述べた CTS バルク単結晶からの DAP 発光の温度上昇に伴うブルーシフト (0.14 meV/K) とも近い値を示す. したがって, 温度上昇に伴う E_g のブルーシフトが発光スペクトルに大きく影響すると解釈した.

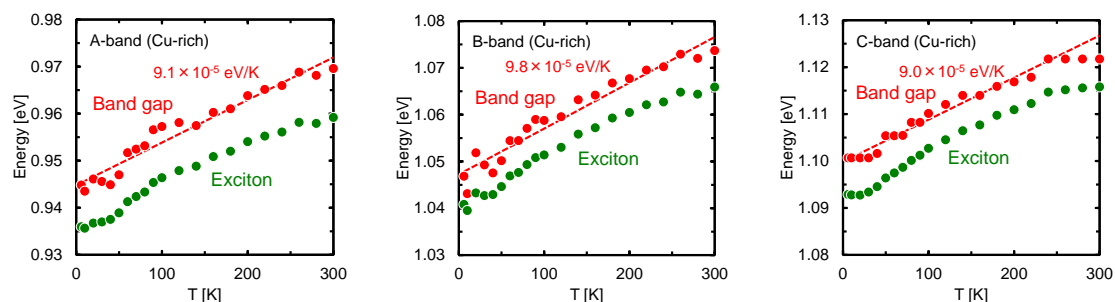


Fig. 5-13. Temperature-dependent E_g and E_{ex} of the (a) A-, (b) B-, and (c) C-band for the Cu-rich sample determined by simplified fitting method in Fig. 5-12. The closed red and green circles indicate E_g and exciton absorption energy, respectively.

5.7 まとめ

カチオン組成の異なる三つの CTS 薄膜における OA スペクトルの温度依存性を観測した。Cu 過剰, ほぼ化学量論組成においては, 0.94 eV 付近に励起子吸収ピークが観測された。加えて, Cu 過剰組成においては, 1.05, 1.10 eV 付近に励起子吸収ピークが観測された。よって, ブリルアンゾーンの中心 (Γ 点) にて縮退の解けた三つの価電子帯から, 単一の伝導帯へ光学遷移が許容されたものと解釈でき, 第一原理計算による Γ 点近傍のバンド構造を反映したスペクトルであると判断した。一方, Cu 不足組成においては, スペクトルにピークは観測されなかった。このことから, 化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無に影響すると結論付けた。また, Cu 不足組成では基礎吸収端付近のバンドテイルに起因した低エネルギー側の裾が顕著に表れていた。これは Cu 不足組成では, 欠陥密度が増加することにより電子と正孔のクーロン相互作用が遮蔽されるのに対して, Cu 過剰組成においては, 欠陥密度の低下により低温領域において明瞭な励起子吸収が観測されたと結論付けた。

Cu 不足組成においては, $(ah\nu)^2-h\nu$ プロットから三つの光学遷移エネルギーを見積もった。低温では, 明瞭に三つの光学遷移バンドが 0.898 (A-band), 1.015 (B-band), 1.029 eV (C-band) において観測されたが, 300 K においては, B-band と C-band が重なり合いう様な形状となり, 二重の吸収バンドとなった。6 K における各遷移エネルギー差 ΔE_{A-B} , ΔE_{B-C} はそれぞれ, 117, 14 meV であるため, 温度上昇に伴って C-band から B-band へのキャリアの熱励起が生じ C-band が不明瞭になることで, OA スペクトルが三重から, 室温でよく観測される二重の吸収バンドに変化したと解釈した。

Cu 過剰組成の OA スペクトルに関しては, 励起子吸収の寄与を考慮した単純な波形分離モデルをあてはめることで解析した。6 K における励起子吸収エネルギー $E_{ex}(A)$, $E_{ex}(B)$, $E_{ex}(C)$ はそれぞれ, 0.936, 1.041, 1.093 eV となり, $E_g(A)$, $E_g(B)$, $E_g(C)$ はそれぞれ, 0.945,

1.047, 1.101 eV となった。また、いずれの band においても、低温から室温にかけて、温度上昇に伴う E_g のブルーシフトが観測された。したがって、温度上昇に伴う E_g のブルーシフトが発光スペクトルに大きく影響すると解釈した。

第6章 CGS バルク単結晶の発光スペクトル

本章では、CGS バルク単結晶の低温 PL 観測について述べる。励起子発光、DAP 再結合発光、フォノンレプリカについて述べる。フォノンレプリカについては、ラマンスペクトルとの比較を行うことで、ラマン活性モードを確認する。

6.1 実験方法

6.1.1 試料の成長方法

CGS バルク単結晶はヨウ素を輸送媒体として閉管式の化学気相輸送法により成長させた [65]。原料には CuI (高純度化学研究所, 4N), Cu₂S (フルウチ化学, 3N), GeS₂ (高純度化学研究所, 4N), S (高純度化学研究所, 4N) を使用し、化学量論組成となるよう調整した。本実験ではアンブル内のヨウ素濃度が異なる二種類の試料 Bulk A (2.5 mg/cm³), Bulk B (3.0 mg/cm³) を準備した。原料は乳鉢で混合し、石英アンブル (内径約 12 mm, 長さ約 15 cm) へ 10⁻³ Pa オーダーの真空度で封入した。結晶成長は管状型電気炉^{*1}で行い、原料部 730°C, 結晶成長部 620°C とし、14 日間維持した。成長後はアンブルを水中投下して急冷した。

6.1.2 PL の観測方法

励起光源には Nd³⁺:YVO₄ レーザー^{*19} の第二高調波 532 nm を使用した。励起強度は ND フィルターを用いて、10.8 ~ 324 W/cm² に調節した。励起光は石英レンズ ($f=100$ mm) で試料上に集光した。CGS バルク単結晶をアセトン洗浄した銅板上にインジウムを用いて溶着させ、クライオスタット^{*3} へセットすることで温度を制御した。試料からの PL は、石英レンズ ($f=100$ mm) でポリクロメーター^{*15} ($f=16.3$ cm, 回折格子の刻線数 600 mm⁻¹) のスリットへ集光し、InGaAs-CCD^{*16} により検出した。スリット幅は 0.1 mm とし、観測系の波長分解能は約 1 nm である。また、励起レーザーの散乱光を除去し、試料からの発光を

検出するために、ロングパスフィルター^{*14}を試料と集光レンズの間にセットした。観測系は、標準光源^{*11}と Ne ランプ^{*12}により感度、波長較正を行った。

6.2 組成分析・ラマンスペクトル

Table 6-1 に EPMA により評価した試料の組成比を示す。電子線の加速電圧は 15 kV、ビーム径は 1 μm とした。試料表面の任意の 5 点で組成分析を行い、平均値を分析結果とした。サンプル A は Cu, Ge 過剰, S 不足組成となった。サンプル B は CGS の化学量論組成に対して Cu 過剰, Ge, S 不足組成となった。Fig. 6-1 にサンプル A のラマンスペクトルを示す。350-385 cm^{-1} のピークは帰属できなかったが、その他のピークは単斜晶系 Cu_2GeS_3 [65]に起因するピークであると判断した。

Table 6-1. Chemical composition ratio of the CGS bulk crystals determined by EPMA.

Sample	I [mg/cm^3]	Cu	Ge	S	Cu/Ge	S/Metal
A	2.5	2.31	1.04	2.65	2.22	0.79
B	3.0	2.45	0.96	2.60	2.59	0.77

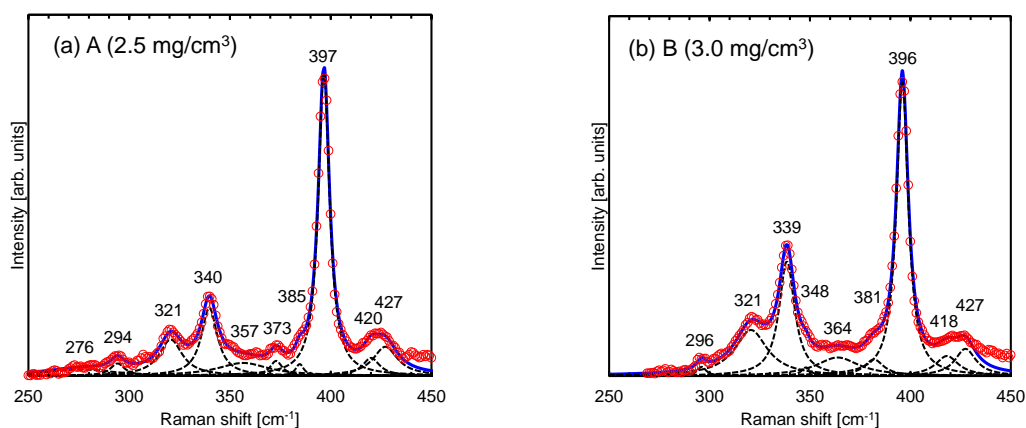


Fig. 6-1. Raman spectra and fitting results for (a) A and (b) B. The opened circles is the observed signals. The dashed black and solid blue lines are Lorentzian function and fitting curves.

6.3 発光スペクトル

6.3.1 発光スペクトルの温度依存性

Fig. 6-2 にサンプル A, B の発光スペクトルの温度依存性を示す. いずれのサンプルにおいても, 観測されたスペクトルは 1.59 eV 付近の非対称なナローバンドと, 1.50 - 1.57 eV のブロードバンドで構成されていた. ナローバンドは単斜晶系 CGS において報告されている $E_g[43]$ 付近において観測された. また, 非対称バンドの低エネルギー側は, 温度上昇に伴い相対強度が減少している. そこで, 自由励起子発光 (FE) と束縛励起子発光 (BE) の重なり合いにより非対称なスペクトル形状になったと考えた. 低エネルギー側で観測されたブロードバンドは, 五つの発光線を含んでおり, これらを P_x ($x=1-5$) と記述する.

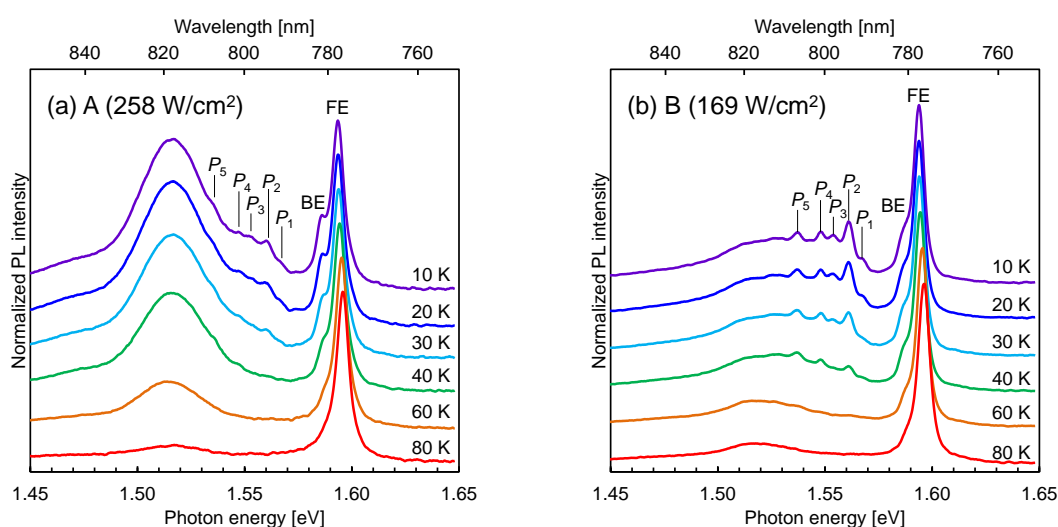


Fig. 6-2. Temperature-dependent PL spectra from the samples (a) A and (b) B.

6.3.2 発光機構

本節では各発光機構, 活性化エネルギーを決定するために, ナローバンドとブロードバンドが明瞭に観測されたサンプル A について波形分離した. Fig. 6-3 にサンプル A の 5 K に

おける発光スペクトルの波形分離の代表例を示す。ブロードバンドは二つのガウス関数 S1, S2 を仮定して分離した。また, FE と BE については, 二つローレンツ分布を仮定して分離した。ここで, 五つの発光線 P_x ($x=1-5$) の寄与は無視する。その結果, 5 K, 258 W/cm² における FE, BE のエネルギーはそれぞれ, 1.594, 1.586 eV となった。

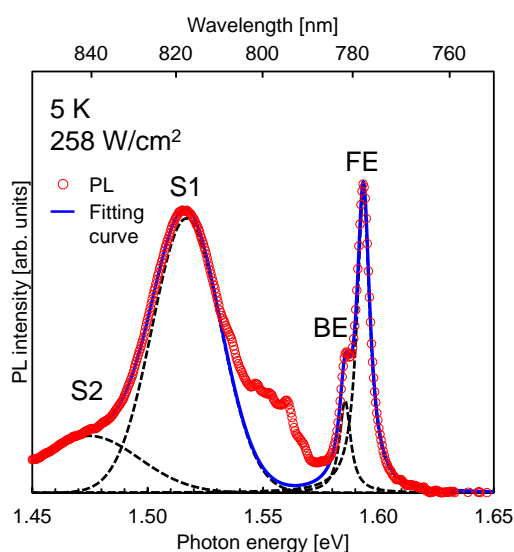


Fig. 6-3. A representative example of fitting results for the observed PL spectrum from the sample B at 5 K. The opened circles indicate observed PL signals. The dashed black lines indicate the resolved spectra for FE, BE, S1, and S2 with Lorentzian functions. The blue line indicates the fitting curve.

Fig. 6-4 に 5 K における FE, BE, S1, S2 のピークエネルギーの励起強度依存性を示す。FE, BE のピークエネルギーは, 強励起下において励起強度に依存せず一定の値を示す。弱励起下においては値にばらつきはあるが, 本 PL 観測系のエネルギー分解能 (約 2 meV) 以下である。同様に, 弱励起下において値のばらつきはあるが, S1, S2 のピークエネルギーは励起強度増大に伴いそれぞれ, 2.27 ± 0.39 meV/dec. と 5.94 ± 1.01 meV/dec. のブルーシフトを示した。励起強度増大に伴う数 meV 程度のブルーシフトは, ドナー - アクセプター対 (DAP) 再結合発光の特徴の一つである[66]。

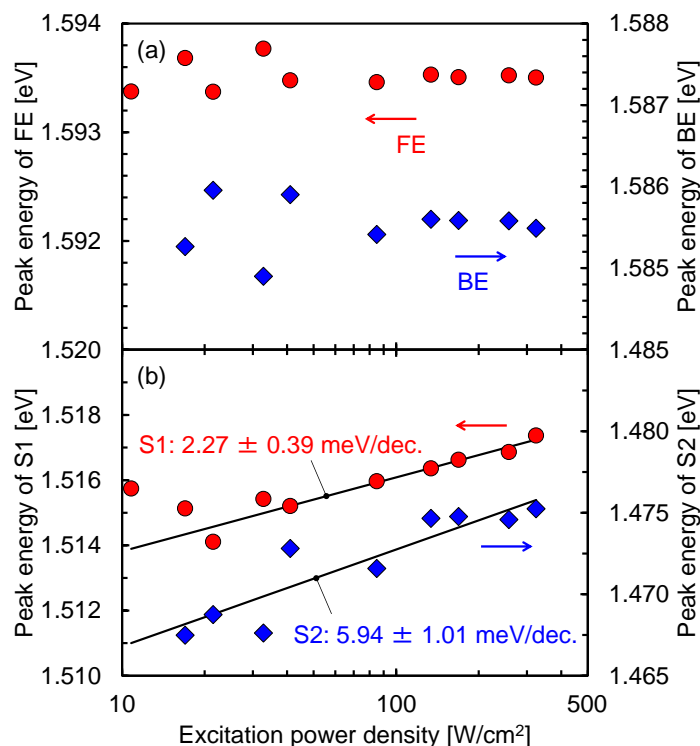


Fig. 6-4. Excitation power dependence of the peak energies for sample B. (a) FX and BX. (b) S1 and S2. Solid lines represent the fitting lines.

6.3.3 束縛励起子発光及びDAP再結合発光の活性化エネルギー

Fig. 6-5 に FE, BE, S1, S2 の積分強度の温度依存性を示す. また, BE の励起子束縛エネルギーを決定するため, 以下の式を用いてフィッティングした.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/kT)} \quad (6-2)$$

ここで, $I(T)$ は積分強度, C は頻度因子, T は温度, E_a は BE の励起子束縛エネルギーを示す. E_a は, Fig. 6-3 に示す FE - BE 間のピークエネルギー差 8 meV とほぼ一致することから, 妥当なフィッティング結果であると判断できる. FE に関しては, BE の消光温度付近において, 強度が僅かに増大していることから, 温度上昇に伴い束縛励起子から自由励起子への熱解離が生じていると解釈している. この影響により, 本研究では FE の活性化エネルギー

を正確に見積もることができなかった。

前節にて DAP 再結合発光と結論付けた S1, S2 の活性化エネルギーは、以下の式[58]により発光強度をフィッティングした。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha T^{3/2} + \beta T^{3/2} \exp(-E_{D/A}/kT)} \quad (6-3)$$

ここで、 $I(T)$ は発光強度、 α , β はプロセスパラメーター、 T は温度、 $E_{D/A}$ は DAP 再結合発光の活性化エネルギーを表す。S1, S2 の活性化エネルギーはそれぞれ、18 meV, 23 meV となった。既に報告されている第一原理計算の結果から、Cu 過剰組成において V_{Cu} が非常に形成しやすく、CGS の p 型化に寄与していると報告されている。そのため観測された二つの DAP 再結合発光のどちらか（若しくは両方）は V_{Cu} に起源としたアクセプター準位を介している可能性が高い。

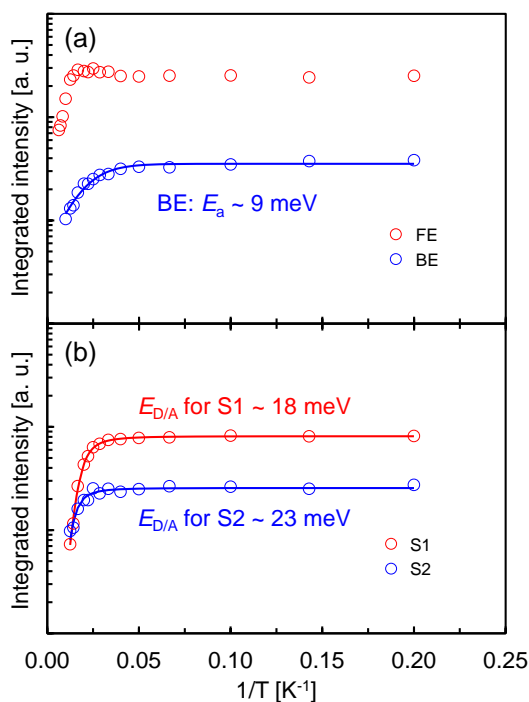


Fig. 6-5. Integrated PL intensities of resolved spectra as a function of reciprocal temperature. (a) FX and BE. (b) S1 and S2. The opened circles and solid lines are plotted data and fitting curves, respectively.

6.3.4 フォノンレプリカ

Fig. 6-6 にサンプル A において観測されたナローバンドの波形分離の代表例を示す。サンプル B と同様に、FE と BE を二つローレンツ分布を使用して波形分離した。その結果、5 K における FE と BE のエネルギーはそれぞれ 1.594, 1.587 eV となった。また、幅の狭い発光線は、温度上昇に伴って BE とともに発光強度が減少していることから (Fig. 6-2)、束縛励起子のフォノンレプリカに起因すると解釈した。加えて、ラマンスペクトル (Fig. 6-1) にて観測されたピークの波数から換算したフォノンのエネルギーが、BE - P_4 、BE - P_5 間のピークエネルギー差に相当することから、この二つの発光線がラマン活性モードであると結論付けた。一方、 P_1 、 P_2 、 P_3 に関しては、いずれのラマンピークとも一致しないことから、赤外活性モードであると判断した。

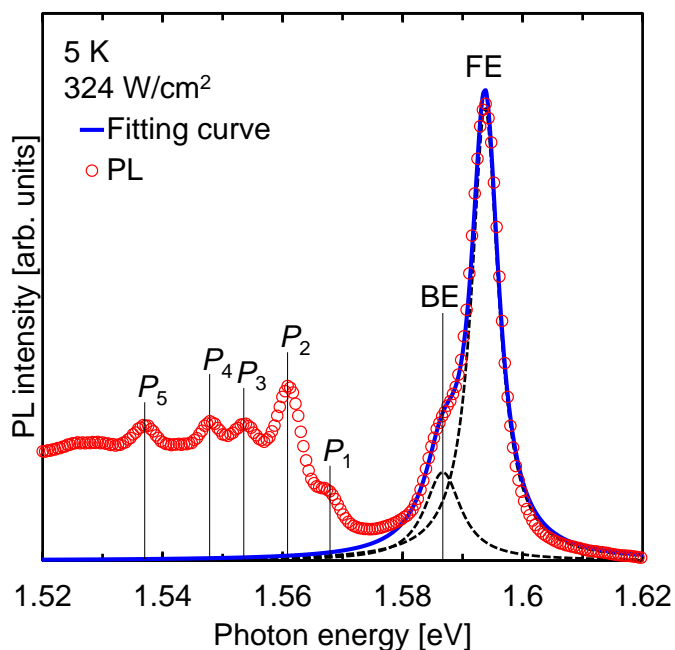


Fig. 6-3. A representative example of fitting results for the observed PL spectrum from the sample A at 5 K. The opened circles indicate observed PL signals. The dashed black and solid blue lines indicate Lorentzian functions and fitting curve, respectively.

6.4 まとめ

CGS バルク単結晶の発光スペクトルを観測し、自由励起子発光、束縛励起子発光、DAP再結合発光、フォノンレプリカによる複数の発光線が観測された。束縛励起子発光の活性化エネルギーは 8 meV であり、FE-BE 間のピークエネルギー差ともほぼ一致することを確認した。CGS の E_g に関しては、高温領域における束縛励起子発光の熱解離の影響を受け、励起子束縛エネルギーを見積もることができなかつたため正確な値は算出できないが、自由励起子発光のエネルギーから 1.6 eV 程度であると予想できる。また、DAP 再結合発光は、CTS と同様に浅いアクセプターと、比較的深いドナーを介していることを明らかにした。フォノンレプリカに関しては、温度上昇に伴い束縛励起子発光とともに消光していくことから、束縛励起子のフォノンレプリカに起因すると解釈した。また、ラマンスペクトルとの比較により、一部の発光線がラマン活性モードであると判断した。

第7章 CTGS バルク単結晶の発光スペクトル

本章では、CTGS バルク単結晶の低温および室温 PL 観測について述べる。低温 PL 観測においては、CTGS 系における欠陥モデルについて述べる。室温 PL 観測においては、バンドエンジニアリングによる高効率化において指標となる E_g の混晶比依存性について述べる。

7.1 実験方法

7.1.1 試料の成長方法

CTGS バルク単結晶はヨウ素を輸送媒体として閉管式の化学気相輸送法により成長させた^[X]。原料には CuI (高純度化学研究所, 4N), Cu_2S (フルウチ化学, 3N), SnS_2 (高純度化学研究所, 3N), GeS_2 (高純度化学研究所, 4N), S (高純度化学研究所, 4N) を使用し、化学量論組成となるよう調整した。本実験では CTS ($x=0$), CGS ($x=1$) を含めた 6 種類の混晶比を成長させた。原料は乳鉢で混合し、石英アンブル (内径約 12 mm, 長さ約 15 cm) へ 10^{-3} Pa オーダーの真空度で封入した。結晶成長は管状型電気炉^{*1}で行い、原料部 730°C, 結晶成長部 620°C とし、14 日間維持した。成長後はアンブルを水中投下して急冷した。

7.1.2 PL の観測方法

励起光源には波長 650 nm の半導体レーザー^{*2}を使用した。励起強度は ND フィルターを用いて調節した。励起光は石英レンズ ($f=100$ mm) で試料上に集光した。CTGS バルク単結晶をアセトン洗浄した銅板上にカーボンテープで接着し、クライオスタット^{*3}へセットすることで温度を調節した。本実験では、6 - 100 K (低温) と 298 K (室温) における PL を観測した。試料からの PL は、石英レンズ ($f=100$ mm) でポリクロメーター^{*15} ($f=163$ mm, スリット幅 0.1 mm) のスリットへ集光し、InGaAs-CCD^{*16}により検出した。なお本実験では、刻線数 150, 600 mm^{-1} の二種類の回折格子を使用しており、それぞれの観測系の波長分解能

は約 3.8, 1.0 nm である。また、励起レーザーの散乱光を除去し、試料からの発光を検出するために、ロングパスフィルター^{*19}を試料と集光レンズの間にセットした。観測系は、標準光源^{*11}と Ne ランプ^{*12}を用いて、感度、波長較正を行った。

7.2 組成分析・ラマンスペクトル

Table 7-1 に EPMA により評価した CTGS バルク単結晶の組成比を示す。電子線の加速電圧は 15 kV、ビーム径は 1 μm とした。試料表面の任意の 5 点で組成分析を行い、平均値を分析結果とした。本実験では六種類の混晶比 ($x = 0.00, 0.23, 0.37, 0.61, 0.84, 1.00$) を有する試料を得た。また、いずれの試料も CTGS の化学量論組成に対して、Cu 過剰組成、S 不足組成となった。Fig. 7-1 に CTGS バルク単結晶のラマンスペクトルを示す。CTS, CGS バルク単結晶において主に観測されたピークは、過去に報告されたピークと一致した [26,52,65]。混晶試料においては、ピークの幅がブロード化しているが、混晶比 x の増加に伴い、スペクトルが高波数側へシフトする傾向が得られた。

Table 7-1. Chemical composition ratio of the CTGS bulk crystals determined by EPMA.

Sample No.	Ge/(Sn + Ge)	Cu/(Sn + Ge)	S/Metal
01	0.00	2.17	0.92
02	0.23	2.36	0.79
03	0.37	2.18	0.91
04	0.61	2.05	0.97
05	0.84	2.43	0.83
06	1.00	2.16	0.88

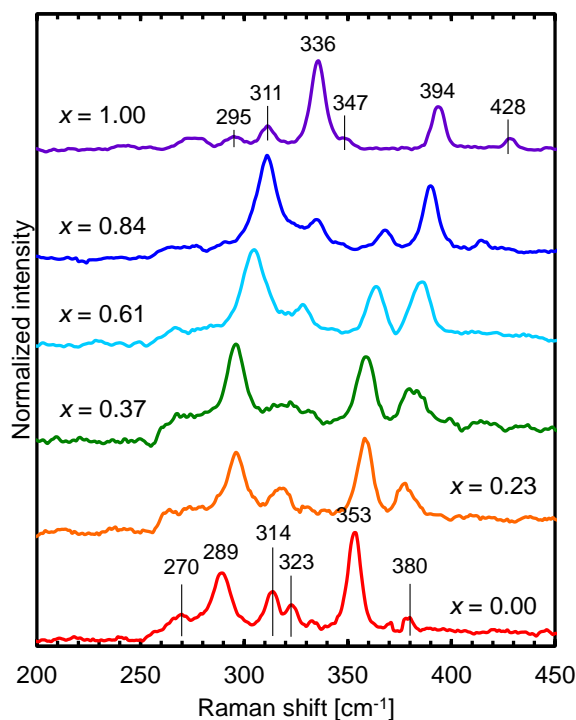


Fig. 7-1. Raman spectra from the CTGS bulk single crystals.

7.3 低温における PL 観測

7.3.1 各混晶比における発光スペクトル

Fig. 7-1 に 6 K にて観測した発光スペクトルを示す。いずれのスペクトルも高エネルギー側のナローバンドと低エネルギー側のブロードバンドで構成されていた。特に CTS ($x = 0.00$)、CGS ($x = 1.00$) においては、自由励起子発光 (FX) と束縛励起子発光 (BX) を分解、観測できた。しかし混晶試料 ($x = 0.23 - 0.84$) においては、ナローバンドを十分に分解できなかった。励起子発光のブロード化は、混晶系における E_g の揺らぎを反映しており、これは空間的な混晶組成の不均一性が、励起子のエネルギー状態に不均一な広がりをもたらすためと解釈できる。III-V 族半導体においては、束縛励起子発光の線幅が 0.1 meV 以下[66]であるのに対して、三元や四元の混晶半導体の場合、数 meV に広がる[67]ことが報告されている。しかしながら、混晶系の励起子発光の線幅について検討するには、PL 観測系の波

長分解能が不十分であるため、本論文では議論できなかった。CGS ($x = 1.0$) においては、ブロードバンドに伴って束縛励起子のフォノンレプリカが重なり合うことで、歪んだスペクトルとなった。なお、回折格子を交換した場合のスペクトルのピーク位置、形状等の違いは、混晶組成の不均一性や、ナローバンドに内在した FE と BE の強度比の違いに起因していると解釈している。

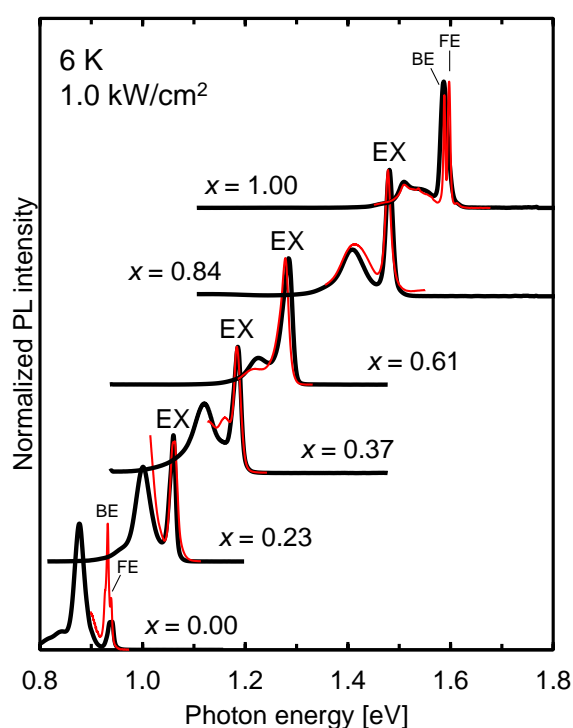


Fig. 7-2. Observed PL spectra from CTGS bulk single crystals at 6 K. The black and red lines indicate PL spectra measured with the PL observation system using 150 (low-resolution) and 600 (high-resolution) mm^{-1} gratings, respectively.

Fig. 7-3 に各混晶比における発光スペクトルの温度依存性を示す。低温にて観測された励起子発光とブロードバンドは、温度上昇に伴い発光強度が減少する。励起子発光は比較的低温でも急激に消光するため、高温側ではブロードバンドが支配的なスペクトルとなる。

また、高温では励起子発光よりもわずかに高エネルギー側に発光バンドが観測された。発光スペクトルの高エネルギーシフトは5.6.3項で述べた E_g のブルーシフト、ならびに束縛励起子発光から自由励起子発光への発光機構の変遷にも起因するが、温度上昇に伴い発光強度が増大することから、本研究ではバンド間(BB)再結合発光であると解釈した。励起子発光の消光温度に関しては、混晶比が増加することでワイドギャップ化すると、消光し難い傾向にある。特に、CGS ($x = 1.00$) においては、100 Kにて励起子発光とBB再結合発光が混在したスペクトルとなっている。ただし、 $x = 0.84$ においてのみBB再結合発光は励起子発光と同じエネルギーにて観測され、完全に重なり合っている。現時点でこの振る舞いの原因は不明だが、ブロードバンドも同様に低エネルギー側へシフトしていることから、 E_g が温度上昇に伴いレッドシフトしている可能性がある。本論文では示していないが、CGSにおいては100 K以上で発光がレッドシフトすることを確認している。したがってCGSおよびGe過剰な混晶系においては、 E_g が温度上昇に伴いレッドシフトする可能性がある。

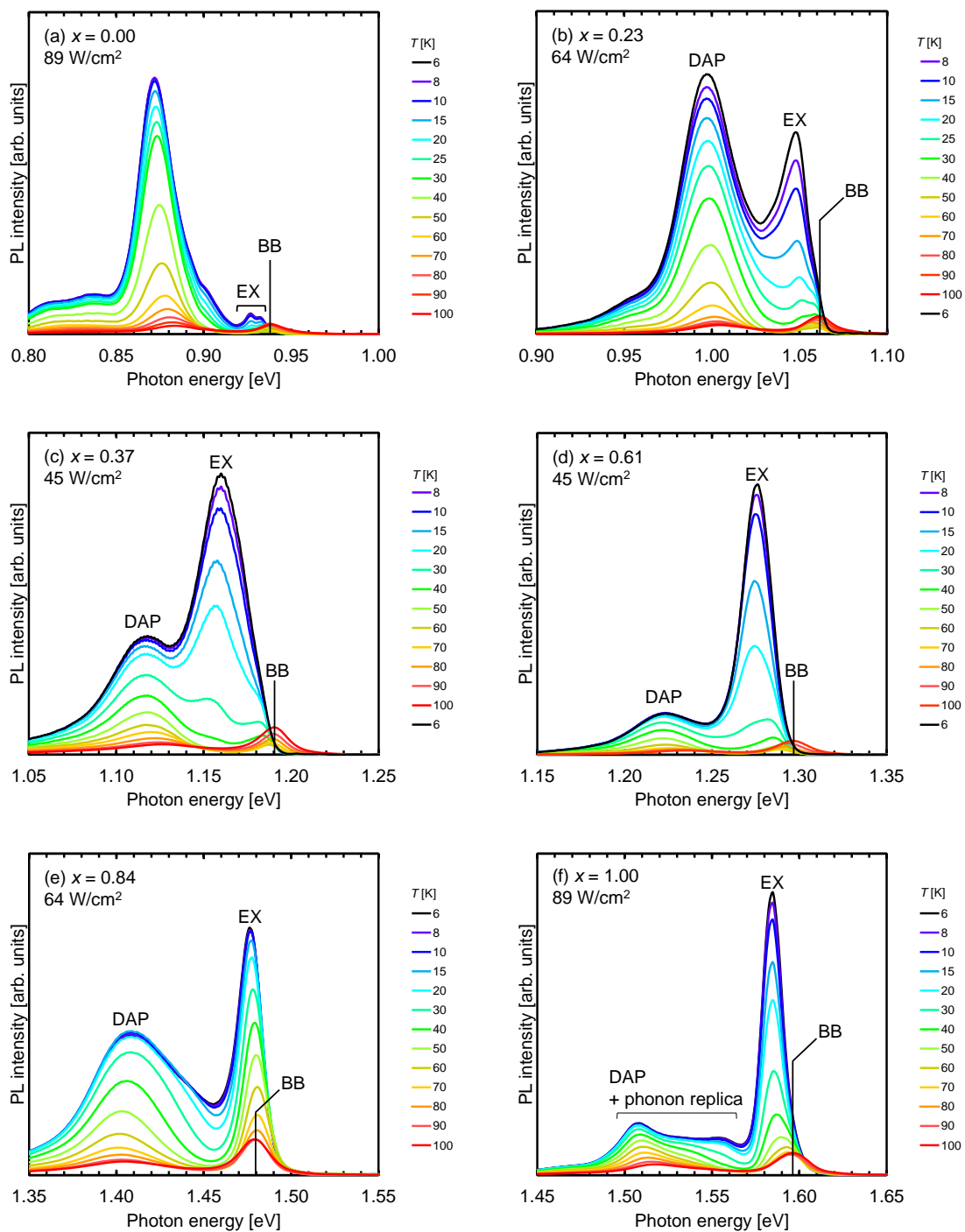


Fig. 7-3. Temperature-dependent PL spectra from CTGS bulk single crystals for (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.23$, (c) $x = 0.37$, (d) $x = 0.61$, (e) $x = 0.84$, and (f) $x = 1.00$.

7.3.2 発光機構

Fig. 7-3 に励起子発光とブロードバンドの積分発光強度 I_{EX} , I_{Broad} の励起強度 (P_{exc}) 依存性を示す. フィッティングにより算出した励起強度に対する励起子発光とブロードバンドの積分発光強度の無次元指数 γ_{EX} , γ_{Broad} を Table 7-2 にまとめた. 全ての混晶比において, $\gamma_{EX} > \gamma_{Broad}$ となり, 励起子発光に関しては $\gamma_{EX} > 1$ となった. このように低温かつバンド端にて観測される超線形的な振る舞いは励起子発光の特徴の一つである. ブロードバンドに関しては, CGS を除いて $\gamma_{Broad} < 1$ となった. CGS のブロードバンドは束縛励起子のフォノンレプリカと重なり合い, スペクトルに影響を受けることにより $\gamma_{Broad} \sim 1$ と, ほぼ線形的な振る舞いを示したと考えている. また, 全ての混晶比においてブロードバンドは, 低温かつ励起子発光のピークから約 60 meV 低エネルギー側にて観測されることから, 欠陥準位が関与した発光であると判断した.

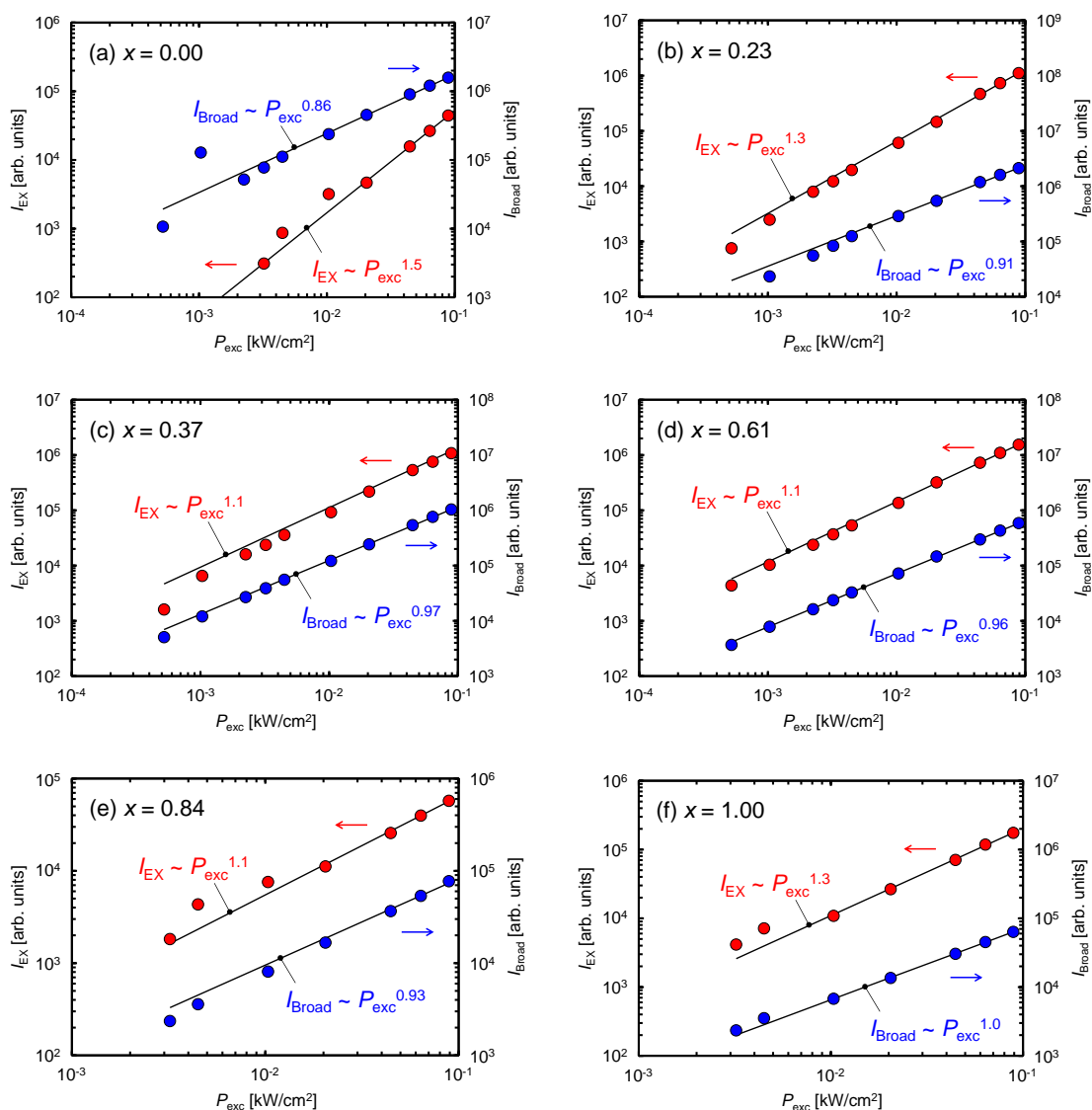


Fig. 7-3. Dependence of the integrated PL intensities of the EX and broad band on the excitation power for (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.23$, (c) $x = 0.37$, (d) $x = 0.61$, (e) $x = 0.84$, and (f) $x = 1.00$ at 6 K. The closed red and blue circles indicate the plotted data for the EX and broad band. The black solid lines are the fitting results.

Table 7-2. Results of the non-dimensional exponent γ of Gaussian functions of the S1 and S2 for all samples by increasing the excitation power at 6 K, as shown Figs. 7-3 (a-f).

x	γ_{EX}	γ_{Broad}
0.00	1.5	0.86
0.23	1.3	0.91
0.37	1.1	0.97
0.61	1.1	0.96
0.84	1.1	0.93
1.00	1.3	1.0

Fig. 7-3 に 6 K におけるブロードバンドの波形分離結果の代表例を示す。なお、ブロードバンドの波形分離において、励起子発光とフォノンレプリカの寄与については無視することとした。CTS ($x = 0.00$) においては、4.3.1 項において説明した様に、四つのガウス関数 S0, S1, S2, S3 の重なり合いを仮定して波形分離した。その他の混晶比については、6.3.2 項と同様に二つのガウス関数 S1, S2 により構成されていると仮定した。ただし、 $x = 0.23$, 0.84 において励起子発光と S1 の間にも発光バンドが視認でき、これらも欠陥関与した発光であると考えている。加えて、 $x = 1.00$ においては、束縛励起子のフォノンレプリカの影響によりブロードバンドの高エネルギー側にショルダーが観測されている。 $x = 0.37$, 0.61 においては、混晶組成の不均一性が顕著に表れ、励起子発光とショルダーが完全に重なり合うことで、励起子発光スペクトルが大きく広がったと解釈した。混晶試料における組成不均一性は、 $x = 0.23 - 0.84$ において S1 バンドの半値全幅 (FWHM) が CTS, CGS に比べて広がっていることから類推できる。

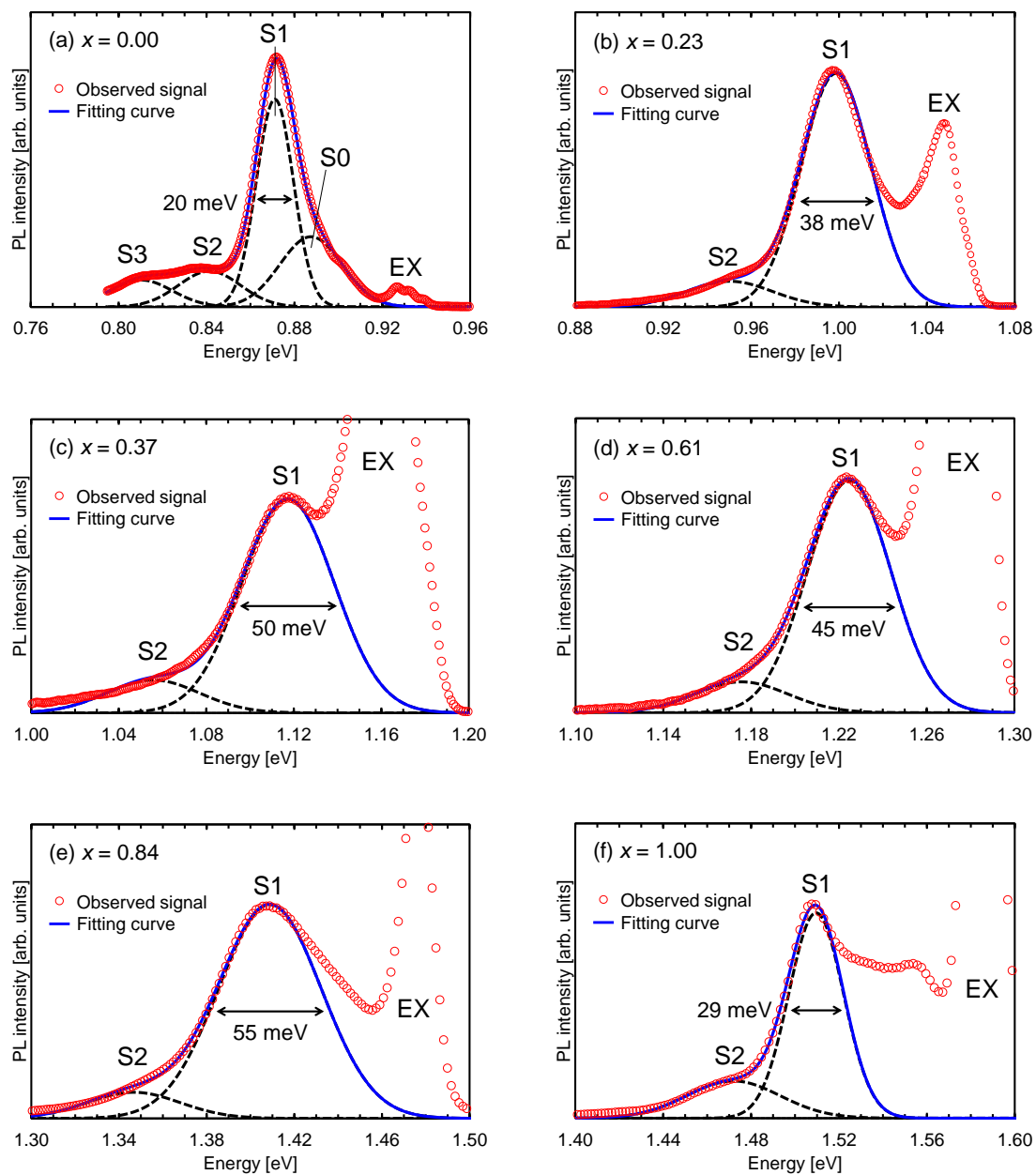


Fig. 7-4. Spectral fitting results of the broad band at 6 K for (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.23$, (c) $x = 0.37$, (d) $x = 0.61$, (e) $x = 0.84$, and (f) $x = 1.00$. Open red circles are the observation PL signals. Black and blue lines are the resolved bands and the fitting curves, respectively.

Fig. 7-5 に 6 K における S1 と S2 のピークエネルギーの励起強度依存性と、励起強度を一桁変化させた時のピークエネルギーの変動量 (β) を示す。また、Table 7-2 に各混晶比における S1 と S2 の β をまとめた。すべての試料の S1 バンドは励起強度増大に伴い 1.5 - 3.0 meV/dec. のブルーシフトを示す。S2 バンドに関しても、混晶試料においては、S1 に比べてばらつきが多いものの励起強度増大に伴うブルーシフトを示す。したがって、S1, S2 を DAP 再結合発光であると結論付けた。CTS, CGS における S2 のピークエネルギーは、励起強度に対して一定または不明瞭な振る舞いを示したため、 β を求めることができなかった。しかし、S1 に比べて信号が微弱であり波形分離の精度が乏しかったことを考慮し、4. 3. 1 項 (CTS)、6. 3. 2 項 (CGS) で共通のエネルギー範囲において観測された DAP 再結合発光であると考えている。

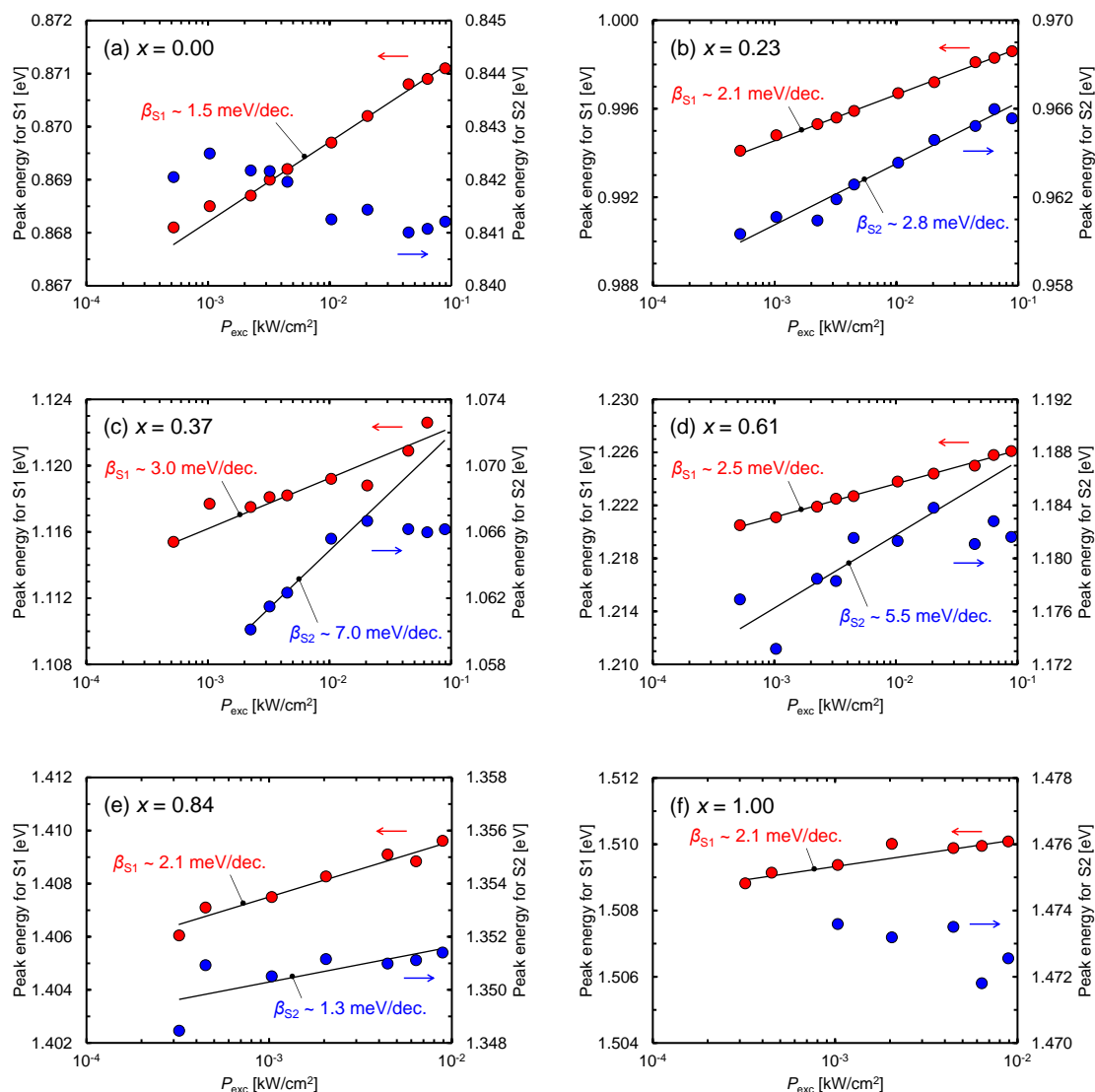


Fig. 7-5. The excitation power dependent peak energies of S1 and S2 for (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.23$, (c) $x = 0.37$, (d) $x = 0.61$, (e) $x = 0.84$, and (f) $x = 1.00$ at 6 K. The closed red and blue circles indicate the plotted data for the EX and broad band. The black solid lines are the fitting results.

Table 7-3. Results of the peak shifts β of Gaussian functions of the S1 and S2 for all samples by increasing the excitation power at 6 K, as shown Figs. 7-5 (a-f).

x	β [meV/dec.]	
	S1	S2
0.00	1.5	-
0.23	2.1	2.8
0.37	3.0	7.0
0.61	2.5	5.5
0.84	2.1	1.3
1.00	0.8	-

7.3.5 CTGS 系の欠陥モデル

Fig. 7-6 に DAP 再結合発光と結論付けた S1, S2 の積分発光強度の温度依存性と、そのフィッティング結果を示す。各温度における積分発光強度 $I(T)$ に対して、以下の式を用いてフィッティングを行うことで、DAP 再結合発光の活性化エネルギーを算出した。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha \exp(-E_{D/A}/kT)} \quad (7-3)$$

ここで、 I_0 は 0 K における積分発光強度、 $E_{D/A}$ は DAP 再結合発光の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度を示す。本実験では 6 - 100 K と比較的高温領域までフィッティングを行っており、低温領域における DAP 再結合発光強度の温度依存性モデルである式 (4-2)、(6-3) では適切なフィッティングパラメーターが得られなかったため、式 (7-3) を使用した。フィッティングカーブはすべての試料における実験データとよく一致した。全ての混晶比において、DAP 再結合発光 S1, S2 の $E_{D/A}$ は室温における熱エネルギー ($k_B T \sim 26$ meV) よりも浅い。ここで、後述する CTGS の光学ボーイングパラメーターが 0.1 eV と非常に小さいことから、混晶における自由励起子発光のエネルギー (E_{FE}) は、CTS - CGS 間

において線形的にブルーシフトすると考える。また、CTS と CGS の励起子束縛エネルギーは、数 meV オーダーと非常に小さいため、ここでは E_{FE} を E_g として扱う。さらに、単斜晶系 CTGS は p 型半導体であるため（単斜晶系 CTGS の n 型化は未だ報告されていない）、得られた $E_{D/A}$ を価電子帯 - アクセプター間のエネルギー (E_A) に相当すると仮定し、 E_g , E_A , DAP 再結合発光のピークエネルギー (E_p) から伝導帯 - ドナー間のエネルギー E_D を概算した。

Table 7-3 に線形近似した場合の全ての混晶比における E_{FE} (E_g) と、S1, S2 の E_p , E_A , E_D を示す。Fig. 7-7 に CTGS 系における欠陥モデルを示す。概算された E_D は、すべての混晶比において S1 が 50 - 103 meV, S2 が 83 - 149 meV と E_A に比べて深い準位を形成していることが明らかとなった。このような非常に浅い準位と比較的深い準位を介した DAP 再結合発光は、CTS, CGS バルク単結晶においても観測されていることから、妥当な結論であると考えている。特に、 E_A に関しては、S1, S2 とともに同程度の値を示すこと、混晶比変化に対してエネルギーがほぼ一定であることを考慮すると、IV 族元素 (Sn, Ge) が関与しない共通の欠陥を介していると考えられる。また、既に報告されている第一原理計算 [46,47]において、本実験で使用した試料のように Cu 過剰組成下においても V_{Cu} の生成エネルギーが非常に低く、CIS, CZTS 等のカルコゲナイド系化合物において V_{Cu} が浅い準位を形成すると報告されていることから、単斜晶系 CTGS においても V_{Cu} が DAP 再結合発光 S1, S2 のアクセプター準位の起源になっていると類推できる。ドナー準位に関しては、二つの準位の存在が示唆されているものの起源は不明である。しかし、深い準位を形成しているため光励起キャリアの再結合中心となる可能性が高いため、今後の更なる調査により起源を明らかにするとともに低減方法を検討、確立し、太陽電池開発にフィードバックする必要がある。

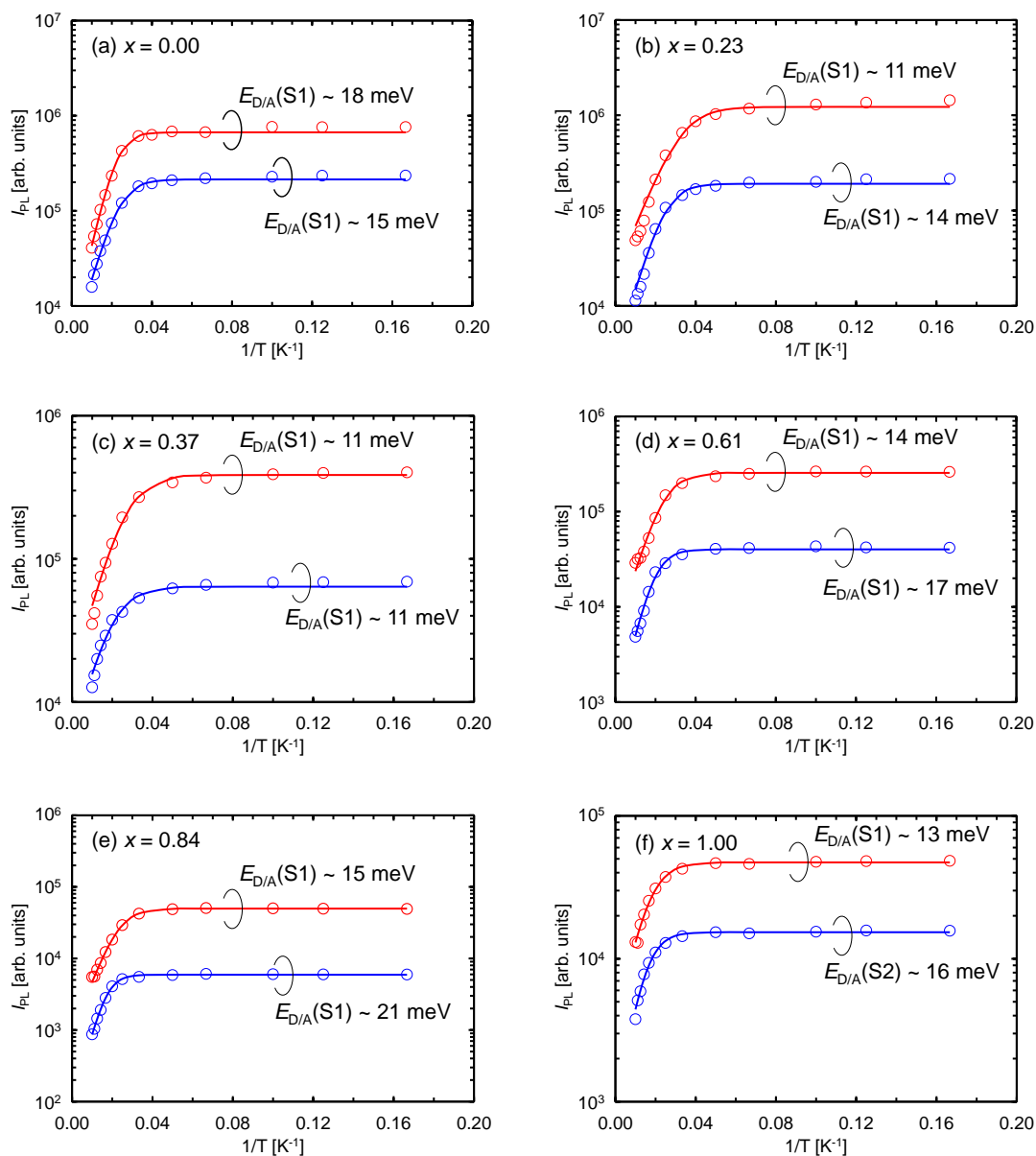


Fig. 7-6. Integrated intensities for the DAP band of S1 and S2, and the fitting curves using Eq. (7-3) as a function of reciprocal temperature (Arrhenius plot). Open circles show the experimental data.

Table 7-2. Results of DAP recombination luminescence from CTGS bulk single crystals together with E_A and E_D . The E_{FE} (E_g) of the alloy samples were estimated by linear approximation of the E_{FE} (E_g) of the CTS and CGS bulk single crystals in Fig. 7-2. The E_p of the DAP recombination luminescence are the maximum peak position of Gaussian functions of the S1 and S2 when measured at 6 K, as shown Figs. 7-4 (a-f).

x	E_{FE} (E_g) [eV]	S1			S2		
		E_p [eV]	E_A [meV]	E_D [meV]	E_p [eV]	E_A [meV]	E_D [meV]
0.00	0.939	0.871	18	50	0.841	15	83
0.23	1.091	0.999	11	81	0.950	14	127
0.37	1.185	1.117	11	57	1.056	11	118
0.61	1.342	1.225	14	103	1.176	17	149
0.84	1.492	1.409	15	68	1.347	21	124
1.00	1.597	1.510	13	74	1.472	16	109

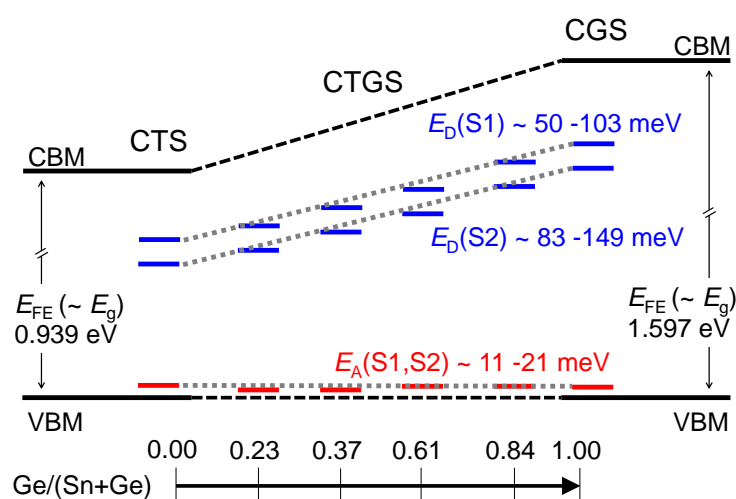


Fig. 7-7. Defect model in CTGS.

7.4 室温における PL 観測

7.4.1 各混晶比における発光スペクトル

Fig. 7-8 に 298 K において観測された発光スペクトルを示す。全ての試料からバンド端付近において、励起子発光に比べて非常にブロードなバンド間 (BB) 再結合発光を観測した。CTS においては、すでに、Berg ら[68]により室温にて非対称かつブロードな BB 再結合発光が報告されており、そのピークエネルギーは 0.95 eV と本実験で観測されたピークエネルギー ($E_p \sim 0.949$ eV) とほぼ一致している。BB 再結合発光は混晶比 x の増大に伴いブルーシフトしており、混晶化によるワイドギャップ化を示唆している。また、低温 (6 - 100 K) において顕著に表れた欠陥由来の発光 (低エネルギー側のブロードバンド) は観測されなかった。

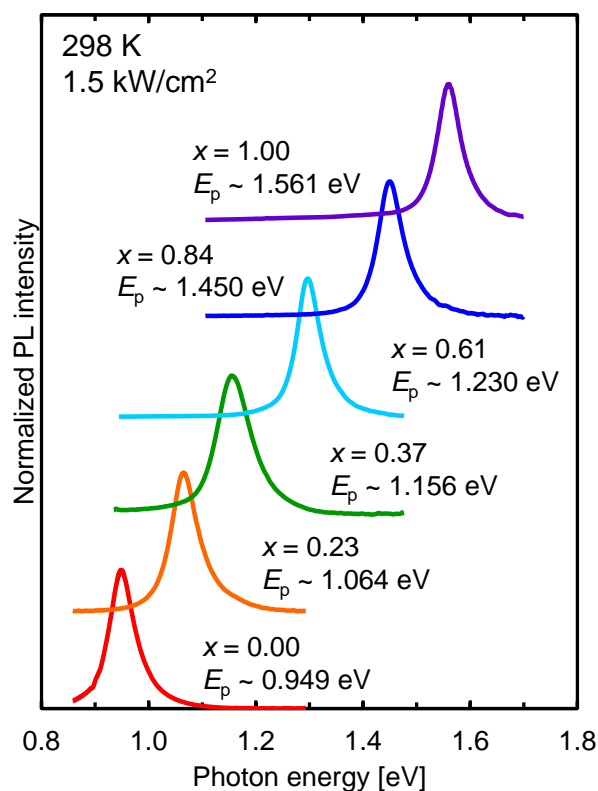


Fig. 7-8. PL spectra observed from bulk CTGS single crystals at 298 K.

7.4.2 BB 再結合発光のフィッティング

ここで、各混晶比に対する E_g を決定するために、BB 再結合発光スペクトルのフィッティングを行った。直接遷移半導体における BB 再結合発光の理想的なスペクトル形状は以下のように表せる[69].

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \times \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{for } \hbar\omega > E_g) \quad (7-4)$$

$$= 0 \quad (\text{otherwise})$$

ここで、第一項は結合状態密度関数を、第二項は自由キャリアの分布関数を示す。したがって、理想的には E_g にて立ち上がり、高エネルギー側に指数関数的な裾引きを有したスペクトル形状となる。この高エネルギー側の裾引きは熱エネルギー $k_B T$ により支配されるため、温度に依存する。つまり、 $T = 298 \text{ K}$ に固定し、フィッティングしたときの低エネルギー側のスペクトルの立ち上がり部分が E_g となる。そのため本解析においては、高エネルギー側をフィッティングし、特にバンド端に領域におけるフィッティング精度を重視した。Fig. 7-9 に各混晶比における BB 再結合発光のフィッティング結果を示す。ピークエネルギーよりも高エネルギー側においては発光強度が指数関数的に減少する傾向にあり、S/N 比が十分に高い領域においてはフィッティングカーブともよく一致した。低エネルギー側の裾に関しては、禁制帯内に形成されたテール間の再結合に起因するものと解釈しており、フィッティング時には考慮していない。

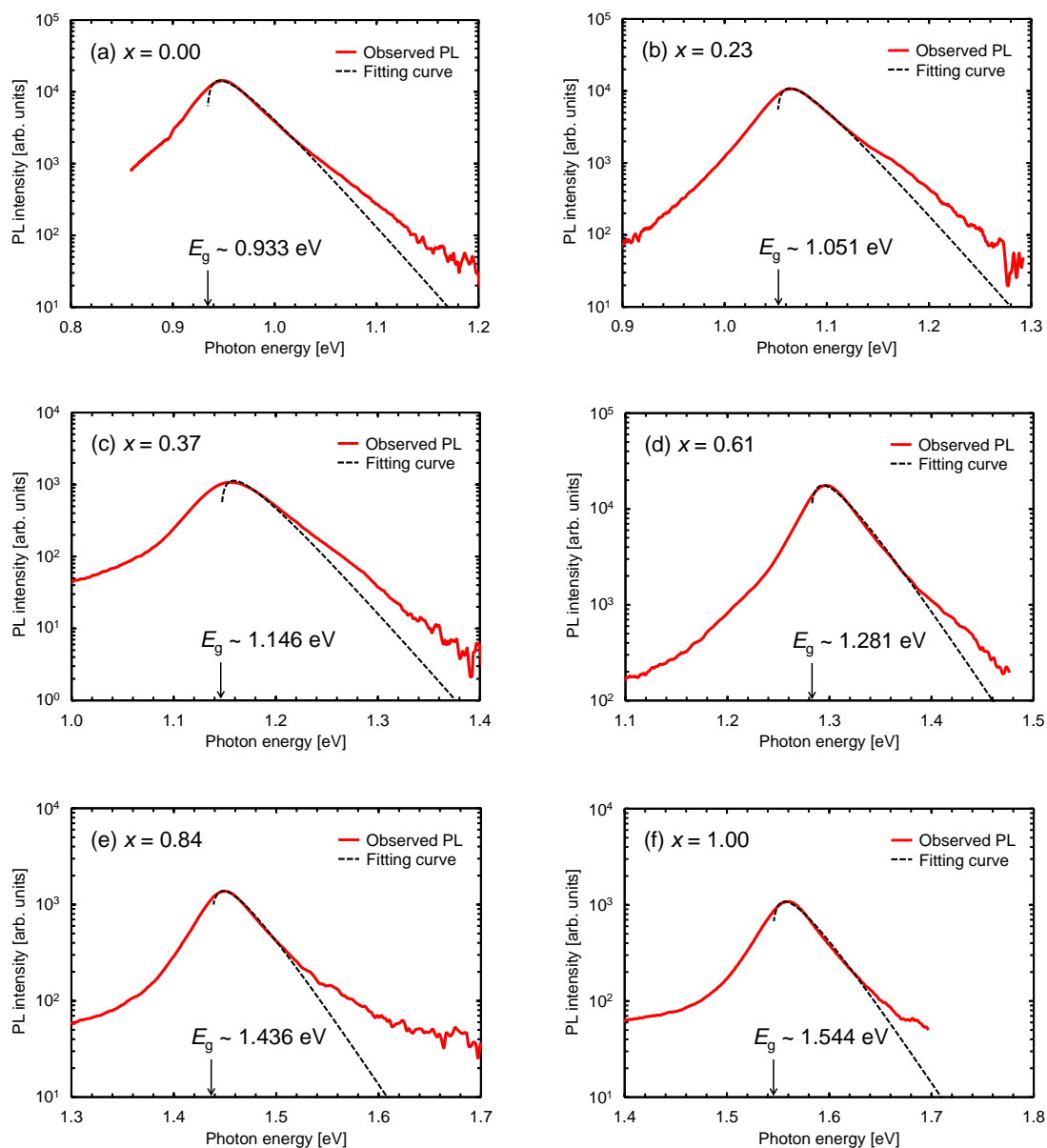


Fig. 7-9. Spectral fitting results for BB recombination luminescence using Eq. (7-4). The red solid and black dashed lines indicate the observed PL signals and the fitting curves, respectively.

Fig. 7-10 に 298 K における E_g の混晶比 (x) 依存性を示す。フィッティングから決定された E_g は混晶比の増大に伴いほぼ単調にブルーシフトした。また、混晶比変化により E_g が連続的に変化すると考えた場合、以下の式によりフィッティングできる。

$$E_g^{\text{CTGS}}(x) = xE_g^{\text{CGS}} + (1-x)E_g^{\text{CTS}} + bx(1-x) \quad (7-5)$$

ここで, $E_g^{\text{CGS}} = 1.544 \text{ eV}$, $E_g^{\text{CTS}} = 0.933 \text{ eV}$ とした. b は光学ボーイングパラメータを表す. Fig. 7-10 の赤破線は式 (7-5) によるフィッティング結果を示しており, $b \sim 0.1 \text{ eV}$ となった. これは固相成長された CTGS の拡散反射スペクトルから決定された値 ($b = 0.35 \text{ eV}$) [26] に比べて小さい. このようなほぼ線形的なワイドギャップ化は, 第一原理計算からも予測されている[28]. Fig. 7-10 から混晶比 $x \sim 0.72$ において単接合型太陽電池に最適な $E_g \sim 1.4 \text{ eV}$ を実現できる.

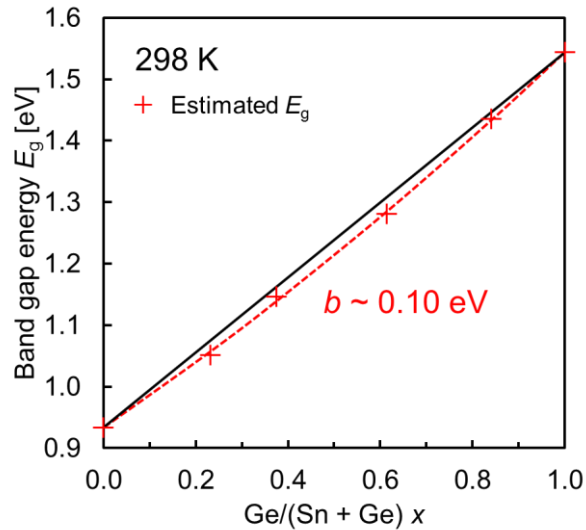


Fig. 7-10. The determined E_g (the red cross mark) from spectral fitting of the BB recombination luminescence, as shown in Fig. 7-8. The solid black line shows linear approximation of the E_g of the CTS and CGS bulk single crystals. The dashed red line shows the approximation of E_g with use of the optical bowing parameter ($b \sim 0.1 \text{ eV}$).

CTS, CGS における伝導帯の形成には, それぞれ Sn 5s + S 3p, Ge 4s + S 3p が寄与することから, 混晶化により伝導帯のエネルギー制御が可能となる. したがって, 混晶比を制御し, 伝導帯のエネルギーが連続的に変化するような傾斜構造を形成することで, 光励起キ

キャリアの収集効率を向上させることができる。CIGS 太陽電池においては、CIGS 層の両端から内部にかけて伝導帯のエネルギーが減少するような二重傾斜構造が採用されており、代表的な効率向上技術の一つとなっている。CTGS 太陽電池においても、混晶比制御により伝導帯エネルギーが pn 接合界面にかけて減少する単傾斜構造が模倣されており、最高変換効率 6.7%[5]が報告されている。さらに、ヘテロ接合界面における伝導帯不連続量（バンドオフセット）の調整による界面再結合抑制が可能となることや、現行の CdS バッファ層の代替材料探索等のデバイス設計の見直しにおける重要な指標となり得る。ただし、ここで留意すべきなのは、本実験で評価した単結晶の組成がいずれも Cu 過剰、S 不足組成であることである。特に CTS においては、第 5 章で述べたように試料組成が Cu 不足組成に転ずると、欠陥密度が増加することにより励起子の消失、ならびに禁制帯内でのバンドテイル形成に起因した光吸収スペクトルの裾引きが観測される。つまり、カチオン組成のわずかな変化が光学特性に大きく影響する。一方、CTS 太陽電池の変換効率もカチオン組成に左右され、具体的には Cu/Sn ~ 1.9 付近（Cu 不足組成）が最適な組成であることが報告されている[70]。一方、Cu/Sn > 2（Cu 過剰組成）においてはほぼ起電力を示さないことも報告されている[29]。これらの傾向は、Cu 不足組成における結晶粒系の増大によるキャリア拡散長の増加、結晶粒界減少による再結合抑制、表面粗さの減少による良好な pn 接合形成およびシャントパスの減少、Cu 過剰組成において予想される低抵抗相の偏析[55]、SLG 基板から拡散する Na の影響などの様々な要因が複合的に影響しているため、組成のみの観点から太陽電池特性について一概に論ずることはできない。本実験では Cu 過剰組成ではあるものの、低温で励起子発光を、高温では BB 再結合発光を観測できる程度には高品質な（バルク内の欠陥が少ない）試料を用いている。加えて、5.6.2 項で述べたように、化学量論組成を閾値として E_g が変化しないことを考慮すると、本実験では理想的なバルク体に近い E_g が得られたと推測できる。しかし、前述したように Cu 不足組成において優れた太陽電池特性が得られているものの、Cu 過剰組成に比べて光吸収スペクトルが大きく変化することから、

Cu 不足組成の CTGS バルク単結晶成長および発光特性についても検討すべきであると考えている。

7.5 まとめ

CTGS ($x = 0.00, 0.23, 0.37, 0.61, 0.84, 1.00$) の低温 (6 - 100 K) と室温 (300 K) における発光スペクトルを観測した。6 K では、ナローバンド (励起子発光) とブロードバンド (DAP 再結合発光) が観測された。CTS ($x = 0.00$), CGS ($x = 1.00$) においては、自由励起子発光と束縛励起子発光を分解、観測できた。一方で、混晶試料においては、空間的な混晶組成の不均一性が、励起子のエネルギー状態に不均一な広がりをもたらし、自由励起子発光と束縛励起子発光がブロード化し分解できなかった。このようなスペクトルのブロード化は、DAP 再結合発光の FWHM においてもみられる現象であった。温度が上昇すると、各発光の強度は減少し、100 K では BB 再結合発光が支配的なスペクトルを観測がされた。励起子発光の消光温度に関しては、混晶比が増加することでワイドギャップ化すると、消光し難くい傾向にあった。

いずれの混晶比においても、低エネルギー側の非対称なブロードバンドは、二つの DAP 再結合発光 (S1, S2) の重なり合いとなっていると考えた。DAP 再結合発光 S1, S2 のアクセプター準位は室温における熱エネルギー ($k_B T \sim 26 \text{ meV}$) よりも浅いことから、太陽電池特性には影響を与えないと結論付けた。また、混晶比変化に対してアクセプター準位がほぼ一定であることを考慮すると、IV 族元素 (Sn, Ge) が関与しない共通の欠陥を介している可能性が高い。また、既に報告されている第一原理計算において、本実験で使用した試料のように Cu 過剰組成下においても V_{Cu} の生成エネルギーが非常に低いことから、単斜晶系 CTGS においても V_{Cu} が DAP 再結合発光 S1, S2 のアクセプター準位の起源になっていると類推した。ドナー準位に関しては、二つの準位 (S1 : 50 - 103 meV, S2 : 83 - 149 meV) の存在が示唆されているものの起源は不明である。しかし、深い準位を形成しているため

光励起キャリアの再結合中心となる可能性が高いため、今後の更なる調査により起源を明らかにし、低減方法を検討、確立していく必要がある。

298 K では全ての混晶比において BB 再結合発光を観測した。また、BB 再結合発光は混晶比 x の増大に伴いブルーシフトしており、混晶化によるワイドギャップ化を示唆していた。BB 発光スペクトルのフィッティングから、各混晶比における E_g と光学ボーイングパラメーター ($b \sim 0.1$ eV) を決定した。CTGS 系における混晶比に対するほぼ線形的なワイドギャップ化は、第一原理計算からも予想されていることから、妥当な結論であるといえる。本研究で得られた CTGS 系における E_g の混晶比依存性は、太陽電池デバイスのヘテロ接合界面の伝導帯不連続量の調節や、光吸収層の傾斜禁制帯構造の設計をはじめとしたバンドエンジニアリングによる高効率化技術において基盤となる光学データである。

第8章 総括

本論文は、CTGS系太陽電池デバイスの効率向上を念頭に置きながら、PL観測を中心とした分光測定により、励起子と欠陥を中心とした基礎光学特性を明らかとしたものである。励起子に関しては、発光および吸収スペクトルの観測からその特性について論じ、光学データを解釈する上で妨げとなっている基礎吸収端近傍における光学遷移の起源を明らかにした。欠陥に関しては、DAP再結合発光の解析から、CTGS系において浅いアクセプターと深いドナーを有した欠陥モデルを示した。加えて、太陽電池デバイスのヘテロ接合界面の伝導帯不連続量の調節や、光吸収層の傾斜禁制帯構造の設計を代表としたバンドエンジニアリングによる高効率化技術において指標となるCTGS系の光学ボーイングパラメータを明らかにした。本章では、第4章から第7章にかけて得られた成果をまとめ、CTGS系太陽電池の将来展望について述べる。

第4章 CTSバルク単結晶・薄膜からの励起子・DAP再結合発光

- ・ Cu過剰組成を有するCTSバルク単結晶から、初めて励起子発光を観測した。観測された励起子発光スペクトルは、自由励起子発光と、二本の束縛励起子発光により構成されていることを明らかにした。
- ・ 自由励起子発光の活性化エネルギーは、6.6 meVであったことから、4.2 KにおけるCTSの E_g を0.94 eV程度と結論付けた。得られた E_g は、これまで数多く観測されていた光吸収スペクトルにおける低エネルギー側の基礎吸収端とほぼ一致しており、これが禁制帯内に形成されたバンドテイル間の遷移ではなく、バンド間遷移に起因することを示唆するものである。
- ・ Cu過剰組成を有するCTSバルク単結晶からはDAP再結合発光も、0.84 (S2)、0.87 eV (S3)付近で観測され、それらの活性化エネルギーは、それぞれ20.2, 12.7 meVと見

積もられた。この発光エネルギーと活性化エネルギーは、Cu 不足組成を有する CTS 薄膜において観測された DAP 再結合発光とも同程度であることから、組成によらず形成されやすい共通の欠陥を介したものと予想した。また、この様な準位は、キャリアの再結合中心に成り難く、太陽電池特性に悪影響を与えることはないと考えている。

- ・ S2, S3 のドナー準位は、それぞれ 48.2, 74.1 meV と比較的深いことから、これらが開放電圧を低下させるキャリアの再結合中心となる可能性があるとして結論付けた。そのため、今後は DAP 再結合発光におけるドナーの起源の特定および低減方法の検討、確立が重要となる。
- ・ $\eta = 3.6\%$ の CTS 太陽電池デバイスと同一基板上に成長された CTS 薄膜から DAP 再結合発光を観測したことから、同時に CZTSSe 系太陽電池において問題となっているポテンシャル揺らぎが生じないことも確認した。

第5章 CTS 薄膜のバンド間・励起子吸収スペクトル

- ・ カチオン組成の異なる三つの CTS 薄膜における OA スペクトルの温度依存性を観測した。Cu 過剰組成においては、0.93, 1.05, 1.10 eV 付近に励起子吸収ピークが観測され、 Γ 点にて縮退の解けた三つの価電子帯から、単一の伝導帯へ光学遷移が許容されたものと解釈でき、第一原理計算による Γ 点近傍のバンド構造を反映したスペクトルであると判断した。これは 2.6.1 項で述べた OA スペクトルの低エネルギー側の基礎吸収端がバンド間遷移に起因するものであることを実験的に示したものである。
- ・ Cu 不足組成においては、スペクトルにピークは観測されず、化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無に影響することを明らかにした。また、Cu 不足組成では基礎吸収端付近のバンドテイルに起因した低エネルギー側の裾が顕著に表れていた。このことから、Cu 不足組成では、欠陥密度が増加することにより電子と正孔のクーロン相互作用が遮蔽されるのに対して、Cu 過剰組成においては、欠陥密

度の低下により低温領域において明瞭な励起子吸収が観測されたと結論付けた.

- Cu 不足組成試料からは 3 つの光吸収を観測し, これらが第一原理計算によって予想される 3 つの分裂した価電子帯から単一の伝導帯への遷移と考え, $(ahv)^2 - hv$ プロットからバンドギャップ (低エネルギー側から A-, B-, C-band とした.) を推定した. その結果, 6 K では明確に観測された C-band は温度上昇に伴い不明瞭になり, 300 K では見かけ上 2 つのバンドとして現れ, 過去の多くの報告例と一致する結果となった.
- Cu 不足組成においては, $(ahv)^2 - hv$ プロットから三つの光学遷移エネルギーを見積もった. 低温では, 明瞭に三つの光学遷移バンド (A, B, C-band) が観測されたが, 300 K においては, 高エネルギー側の B, C-band が重なり合いつた形状となり, 二重の band となった. 6 K における遷移エネルギー差 ΔE_{B-C} は 14 meV であるため, 温度上昇に伴って C-band から B-band へのキャリアの熱励起が生じ C-band が不明瞭になることで, これまで数多く報告されてきた二重の band に変化したと結論付けた.
- Cu 過剰組成の OA スペクトルに関しては, 励起子吸収の寄与を考慮した単純な波形分離モデルをあてはめることで解析した. 6 K における励起子吸収エネルギー $E_{ex}(A)$, $E_{ex}(B)$, $E_{ex}(C)$ はそれぞれ, 0.936, 1.041, 1.093 eV となり, $E_g(A)$, $E_g(B)$, $E_g(C)$ はそれぞれ, 0.945, 1.047, 1.101 eV となった. また, A-band の励起子束縛エネルギー (8.8 meV) は, 第 4 章で得た CTS バルク単結晶の自由励起子発光の活性化エネルギー (6.6 meV) と同程度であり, 妥当な結果であるといえる.
- いずれの組成, band においても低温領域では温度上昇に伴い E_g が異常ブルーシフトを示すこと明らかにし, これが第 4 章で観測された温度上昇に伴う発光スペクトルのブルーシフトの原因であると結論付けた.

第 6 章 CGS バルク単結晶からの PL 観測

- CGS バルク単結晶から自由励起子発光, 束縛励起子発光, DAP 再結合発光, フォノン

レプリカを観測した.

- ・ 束縛励起子発光の活性化エネルギーは 8 meV であり, 自由励起子発光とのエネルギー差ともほぼ一致した. CGS の E_g は, 高温領域における束縛励起子発光の熱解離の影響を受け, 励起子束縛エネルギーを見積もることができなかつたため正確な値は算出できなかつたが, 自由励起子発光のエネルギーから 1.6 eV 程度であると結論付けた.
- ・ DAP 再結合発光は, CTS バルク単結晶及び薄膜と同様に, 非常に浅いアクセプターと比較的深いドナーを介して再結合することを明らかにした.
- ・ フォノンレプリカは, 温度上昇に伴って束縛励起子発光と同時に消光していくことから, 束縛励起子のフォノンレプリカであると結論付けた. 一部のフォノンレプリカはラマンスペクトルから算出したフォノンのエネルギーとも整合性が取れており, ラマン活性であることを明らかにした.

第7章 CTGS バルク単結晶からの PL 観測

- ・ CTGS ($x = 0.00, 0.23, 0.37, 0.61, 0.84, 1.00$) の発光スペクトルを観測した. 6 K では, ナローバンド (励起子発光) とブロードバンド (DAP 再結合発光) が観測された. 特に, CTS ($x = 0.00$), CGS ($x = 1.00$) においては, 自由励起子発光と束縛励起子発光を分解, 観測できた. 混晶試料においては, 空間的な混晶組成の不均一性が, 励起子のエネルギー状態に不均一な広がりをもたらし, 自由励起子発光と束縛励起子発光がブロード化し分解できなかつたと解釈した.
- ・ いずれの混晶比においても, 低エネルギー側の非対称なブロードバンドは, 二つの DAP 再結合発光 (S1, S2) の重なり合いとなっていると考えた. DAP 再結合発光 S1, S2 のアクセプター準位は室温における熱エネルギー ($k_B T \sim 26$ meV) よりも浅いことから, 太陽電池特性には影響を与えないと結論付けた. また, V_{Cu} が DAP 再結合発光 S1, S2 のアクセプター準位の起源になっていると推測した. ドナー準位に関しては, 二つの

準位 (S1 : 50 - 103 meV, S2 : 83 - 149 meV) の存在が示唆されているものの起源は不明である。しかし、深い準位を形成しているため光励起キャリアの再結合中心となる可能性が高いため、今後の更なる調査により起源を明らかにし、低減方法を検討、確立していく必要がある。

- ・ 298 K にてバンド間再結合発光を観測し、スペクトルをフィッティングすることで混晶比変化に対するバンドギャップエネルギーを決定した。その結果、 $\text{Cu}/(\text{Sn} + \text{Ge}) \sim 0.72$ にて単接合型太陽電池に最適なバンドギャップ 1.4 eV を実現できる。
- ・ 298 K では全ての混晶比において BB 再結合発光を観測した。また、BB 再結合発光は混晶比 x の増大に伴いブルーシフトしており、混晶化によるワイドギャップ化を示唆していた。BB 発光スペクトルのフィッティングから、各混晶比における E_g と光学ボーイングパラメーター ($b \sim 0.1$ eV) を決定した。本研究で得られた CTGS 系における E_g の混晶比依存性は、太陽電池デバイスのヘテロ接合界面の伝導帯不連続量の調節や、光吸収層の傾斜禁制帯構造の設計を代表としたバンドエンジニアリングによる高効率化技術において基盤となる光学データである。

将来展望

第4章, 6章, 7章では, CTS, CGS, CTGS バルク単結晶から励起子発光を, CTS 薄膜からも DAP 再結合発光を観測できたことから, CZTSSe 系において問題となっていたポテンシャル揺らぎ (大量の欠陥によって補償され, バンド構造が歪んだ状態) を起こしにくい系であることを明らかにできた。この結果から, CTGS 系が CZTSSe 系を超える薄膜太陽電池材料であると期待できる。また, これまで本材料系を扱った多くの論文では, 基礎吸収端近傍においてステップ状の光吸収スペクトルが観測され, 光学データの解釈において妨げとなっていた。本論文では CTS 薄膜の光吸収スペクトルにおいて三つのバンド間吸収を観測した。この結果は, これまで考察されていた不純物による吸収ではなく, 第一原理

計算から予想される Γ 点近傍において分裂した三つの価電子帯から単一の伝導帯への光学遷移であることを実験的に証明したものであり、今後の物性研究において基盤となる成果であるといえる。

第5章では、CTS 薄膜のカチオン組成が化学量論組成から僅かに外れることで、光吸収スペクトルが変化した。Cu 過剰組成においては、励起子吸収が観測されるのに対して、Cu 不足組成では欠陥密度の増大により、基礎吸収端近傍に大きな裾を有したバンド間吸収のみが観測される。本結果から、CTS の欠陥密度がカチオン組成に大きく左右されることがわかる。また、第7章では、CTGS バルク単結晶から、非常に浅いアクセプターと深いドナーを介した DAP 再結合発光を観測し、CTGS 系の欠陥モデルを得ることができた。特に、アクセプターは V_{Cu} を起源としており、Cu の組成により、光吸収層のキャリア密度の制御と開放電圧の向上が期待できる。一方、ドナーの起源は未だ不明である。したがって、今後はドナーの起源を明らかにし、再結合中心の低減化方法の検討し、太陽電池開発にフィードバックすべきである。

第5章、7章では、欠陥制御のためにはカチオン組成の制御が重要になることが明らかとなった。本来ならば、励起子発光、吸収が観測されるほど結晶性の高い試料を実現できる Cu 過剰組成にするのが妥当である。しかし、太陽電池デバイスとして高い変換効率が報告されているのは、僅かに Cu が不足した組成である。このような傾向は、Cu 不足組成における結晶粒系の増大によるキャリア拡散長の増加、結晶粒界における再結合抑制、表面粗さ減少による良好な pn 接合形成やシャントパス減少、SLG 基板から拡散する Na の影響などの様々な要因が複合的に影響している。さらに、CIGS、CZTSSe 系においても問題となっている Cu 過剰な低抵抗相の偏析によるシャントパスも大きく影響しており、Cu 過剰組成においてはほぼ起電力を示さない。したがって CTGS 系太陽電池の高効率化のためには、このような実情を踏まえた上で、カチオン組成を制御しキャリア密度制御やキャリア再結合中心の低減化を図るべきである。

第7章では、CTGS系において E_g と混晶比はほぼ線形関係にあり、混晶比 x を0.7程度に制御することで、単接合型薄膜太陽電池に最適な $E_g \sim 1.4$ eVを実現できることを明らかにできた。さらに、ヘテロ接合界面における伝導帯不連続量調整によるpn接合界面再結合の抑制や、傾斜禁制帯構造形成による光励起キャリアの収集効率向上に代表されるバンドエンジニアリングによる高効率化において重要となるCTGS系の禁制帯プロファイルを得ることができた。本成果を基に、CIGS系太陽電池における多くの高効率化技術も応用可能となることが期待できる。

以上の理由から、本論文において、CTGS系がCIGS系に匹敵する代替材料に成り得る薄膜太陽電池材料と結論付ける。本成果を基に、CTGS系太陽電池のデバイス設計の最適化により飛躍的な効率改善と、量産化の検討が進めば、発電コストの低減化により太陽光発電の大幅な普及が期待できる。

以上の成果は、化合物系薄膜太陽電池材料CTGSの物性研究の礎となることに加え、太陽電池デバイス、材料設計による高効率化において基盤となる研究成果である。

参考文献

1. 気象庁 訳 : IPCC 第三次評価報告書 第一作業部会報告書 (2001).
2. A. M. Barnett and A. Rothwarf, IEEE Trans. Elec. Dev. ED-27, No. 4, 615 (1980).
3. ソーラーフロンティア, “ソーラーフロンティア、累計出荷量 4GW を達成出荷地域は 11ヶ国増加し、計約 60ヶ国に” (<http://www.solar-frontier.com/jpn/news/2016/C059182.html>) 2017年11月27日閲覧.
4. W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
5. M. Umehara S. Tajima, Y. Aoki, Y. Takeda, and T. Motohiro, Appl. Phys. Express **9**, 072301 (2016).
6. RENEWABLES 2017 GLOBAL STATUS REPORT (2017).
7. A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Fell, M. Hermle, S. W. Glunz, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **173**, **96** (2017).
8. J. Benick, A. Richter, R. Müller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, and S. W. Glunz, IEEE Journal of Photovoltaics, **7**, No. 5, 1171 (2017).
9. First Solar “First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record” (<http://investor.firstsolar.com/news-releases/news-release-details/first-solar-achieves-yet-another-cell-conversion-efficiency>) 2017年11月27日閲覧.
10. C. Breyer and A. Gerlach, Prog. Photovolt: Res. Appl. **21**, 121 (2013).
11. Environmental Chemistry.com, ” Periodic Table of Elements” (<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/>) 2017年11月27日閲覧.
12. P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, Phys. Status Solidi RRL **10**, No. 8, 583 (2016).

13. 南博志：レアメタルシリーズ 2010 インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等，金属資源レポート (2010).
14. K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, No. 11, 2094 (1988).
15. H. Katagiri, N. sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 407 (1997).
16. Th. M. Friedlmeier, N. Wieser, Th. Walter, H. Dittrich, H. -W. Schock, *Proceedings of the 14th European PVSEC and Exhibition* (1997).
17. H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express* **1**, 041201 (2008).
18. T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* **22**, 1 (2010).
19. W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
20. T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 103506 (2013).
21. J. J. S. Scragg, Léo Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer-Björkman, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 041911 (2014).
22. J. J. S. Scragg, J. K. Larsen, M. Kumar, C. Persson, J. Sandler, S. Siebentritt, and C. Platzer-Björkman, *Phys. Status Solidi B* **253**, No. 2, 247 (2016).
23. T. Gershon, Y. S. Lee, P. Antunez, R. Mankad, S. Singh, D. Bishop, O. Gunawan, M. Hopstaken, and R. Haight, *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502468 (2016).
24. M. Umehara, Y. Takeda, K. Oh-ishi, Y. Aoki, T. Motohiro, T. Sakai, R. Maekawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **134**, 1 (2015).
25. M. T. Htay, T. Mandokoro, H. Seki, T. Sakaizawa, N. Momose, T. Taishi, Y. Hashimoto, K. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140**, **312** (2015).
26. H. Araki, M. Yamano, G. Nishida, A. Takeuchi, N. Aihara, and K. Tanaka, *Phys. Status Solidi C*

- 14**, No. 6, 1600199 (2017).
27. S. Sasagawa, A. Yago, A. Kanai, and H. Araki, *Phys. Status Solidi C* **14**, No. 6, 1600193 (2017).
28. R. Chen and C. Persson, *Phys. Status Solidi B* **254**, No. 6, 1700111 (2017).
29. N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, and H. Katagiri, *Phys. Status Solidi C* **10**, No. 7-8, 1086 (2013).
30. A. Crovetto, R. Chen, R. B. Ettliger, A. C. Cazzaniga, J. Schou, C. Persson, O. Hansen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **154**, 121 (2016).
31. J. de Wild, E. Kalesaki, L. Wirtz, and P. J. Dale, *Phys. Status Solidi RRL* **11**, No. 2, 1600410 (2017).
32. T. Raadik, M. Grossberg, J. Krustok, M. Kauk-Kuusik, A. Crovetto, R. B. Ettliger, O. Hansen, and J. Schou, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 261105 (2017).
33. M. Onoda, X.-a. Chen, A. Sato, H. Wada, *Mater. Res. Bull.* **35**, 1563 (2000).
34. P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 215403 (2010).
35. X.-a. Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, *J. Solid State Chem.* **139**, 144 (1998).
36. G. Moh, *Chemie der Erde* **34**, 1 (1975).
37. Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yand, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, J. Kang, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **84**, 075213 (2011).
38. L. M. de Chalraud, G. D. de Delgado, J. M. Delgado, A. E. Mora, V. Sagredo, *Mater. Res. Bull.* **32**, No. 10, 1371 (1997).
39. H. Neumann, V. Riede, N. Sharif, H. Sobotta, M. S. Omar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **8**, 1360 (1989).
40. T. A. Kuku and O. A. Fakolujo, *Sol. Energy Mater.* **16**, 199 (1987).
41. J. Koike, K. Chino, N. Aihara, H. Araki, R. Nakamura, K. Jimbo, H. Katagiri, *Jpn. J. Appl.*

- Phys. **51**, 10NC34 (2012).
42. M. Umehara, Y. Takeda, T. Motohiro, T. Sakai, H. Awano, and R. Maekawa, *Appl. Phys. Express* **6**, 045501 (2013).
 43. H. Araki, K. Chino, K. Kimura, N. Aihara, K. Jimbo, and H. Katagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FW10 (2014).
 44. J. Chantana, K. Suzuki, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **168**, 207 (2017).
 45. X. Jin, L. Zhang, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 319 (2017).
 46. H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, and T. Wada, *Jpn J. Appl. Phys.* **55**, 04ES08 (2016).
 47. H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, and T. Wada, *Jpn J. Appl. Phys.* **56**, 04CS08 (2017).
 48. T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**, 83 (2001).
 49. 中山正昭 著：半導体の光物性，コロナ社（2013）。
 50. 多田邦雄，松本俊 共著：光・電磁物性，コロナ社（2006）。
 51. T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45**, 8989 (1992).
 52. Y. Matsumoto, N. Aihara, A. Munemura, K. Tanaka, *Mater. Lett.* **170**, 213 (2016).
 53. A. Kanai, H. Araki, A. Takeuchi, and H. Katagiri, *Phys. Status Solidi B* **252**, No. 6, 1239 (2015).
 54. D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P. J. Dale, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 192103 (2012).
 55. S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tamm, *J Phys. Chem. Solids* **64**, 1859 (2003).
 56. N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to Semiconductor Optics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993)
 57. M. V. Yakushev, R. W. Martin, and A. V. Mudryi, *Phys. Status Solidi C* **6**, No. 5, 1082 (2009).

58. J. Krustok, H. Collan, and K. Hjelt, *J. Appl. Phys.* **81**, 1442 (1997).
59. S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, and H. -W. Schock, *J. Appl. Phys.* **82**, 356 (1997).
60. A. Bauknecht, S. Siebentritt, A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, S. Rushworth, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* **361-362**, 426 (2000).
61. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
62. R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
63. S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons, and A. Yamada, *J. Appl. Phys.* **83**, 3678 (1998).
64. P. Horodyský and P. Hlídaek, *Phys. Status Solidi B* **243**, No. 2, 494 (2006).
65. Y. Matsumoto, N. Aihara, N. Saito, K. Tanaka, *Mater. Lett.* **194**, 16 (2017).
66. J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductor* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1975).
67. R. C. Miller and W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 334 (1981).
68. D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, P. J. Dale, *Thin Solid Films* **520**, 6291 (2012).
69. P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 2005).
70. A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, and H. Araki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 08KC06 (2015).

謝辞

本論文は筆者が長岡技術科学大学大学院工学研究科博士後期課程情報・制御工学専攻において、田中研究室にて行った研究を纏めたものである。

本研究を迫行し、学位論文を纏めるにあたり、指導教員である田中久仁彦准教授には、終始にわたる懇切丁寧なご指導、ご教授を賜り、心より感謝申し上げます。本論文の審査を受けるにあたり、副査を快く引き受けてくださった、内富直隆教授、加藤有行准教授、鶴沼毅也准教授、長岡工業高等専門学校物質工学科 荒木秀明教授には有益なご意見、ご指導をいただき深く感謝致します。荒木秀明教授には本論文の審査の副査だけでなく、試料の提供や的確なご助言を数多く頂き深く感謝しております。本研究を遂行するにあたり、独立行政法人日本学術振興会より特別研究員 DC2 として採用頂き、科学研究費補助金 (特別研究員奨励費 No. JP17J10853)の助成を頂きました。心から感謝申し上げます。また、本研究において、試料の評価は分析センターの装置を使用させて頂きました。本学分析計測センターの皆様に感謝致します。

日々の研究室での学生生活を支えて頂いた、本研究室修士課程二年高松良春氏、原田大雅氏、宗村篤氏、一年阿部矩方氏、今村俊貴氏、大野彩氏、藤田利樹氏、Le Huu Nghia 氏、並びに学部生の皆様に大変お世話になりました。この場をお借りして感謝の意を表させていただきます。

おわりに、学生生活を支えて頂いたすべての方々に心からの感謝の意を表し謝辞とさせていただきます。有難うございました。

研究業績

主論文

- (1) “Donor-acceptor pair recombination luminescence from monoclinic Cu_2SnS_3 thin film”, **Naoya Aihara**, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki, Ayaka Kanai, and Hideaki Araki, Applied Physics Letters, **107** (2015) 032101 (3pages).
- (2) “Exciton luminescence from Cu_2SnS_3 bulk crystals”, **Naoya Aihara**, Yusuke Matsumoto, and Kunihiko Tanaka, Applied Physics Letters, **108** (2016) 092107 (4pages).
- (3) “Photoluminescence characterization of Cu_2GeS_3 bulk crystals”, **Naoya Aihara**, Yusuke Matsumoto, and Kunihiko Tanaka, Physica Status Solidi B, **254**, No. 6 (2017) 1700118.
- (4) “Excitonic and band-to-band transitions in temperature dependent optical absorption spectra of Cu_2SnS_3 thin films”, **Naoya Aihara**, Hideaki Araki, and Kunihiko Tanaka, Physica Status Solidi B, **255** (2018) 1700304.

参考論文

- (1) “Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 single crystal by chemical vapor transport with iodine”, Yusuke Matsumoto, **Naoya Aihara**, Atsushi Munemura, Kunihiko Tanaka, Materials Letters, **170** (2016) 213.
- (2) “Growth of Cu_2GeS_3 bulk single crystals by chemical vapor transport with iodine”, Yusuke Matsumoto, **Naoya Aihara**, Nobuo Saito, Kunihiko Tanaka, Materials Letters, **194** (2017) 16.
- (3) “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ”, Hideaki Araki, Masaki Yamano, Genki Nishida, Akiko Takeuchi, **Naoya Aihara**, and Kunihiko Tanaka, Physica Status Solidi C, **14**, No. 6 (2017) 1600199.

国際会議発表

- (1) “Photoluminescence characterization of monoclinic Cu_2SnS_3 thin film”, Naoya Aihara, Kunihiko Tanaka, Ayaka Kanai, and Hideaki Araki, 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), June. 19, 2015, Toki Messe, Niigata Convention Center, P1-41.
- (2) “Photoluminescence characterization of Cu_2GeS_3 bulk crystals”, Naoya Aihara, Yusuke Matsumoto, and Kunihiko Tanaka, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-20), Sep. 2016, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, Halle (Salle), Germany.
- (3) “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ”, Hideaki Araki, Masaki Yamano, Naoya Aihara, and Kunihiko Tanaka, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-20), Sep. 2016, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, Halle (Salle), Germany.
- (4) “Temperature-dependent absorption spectra of Cu_2SnS_3 thin films”, Naoya Aihara, Hideaki Araki, and Kunihiko Tanaka, 27st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), Nov. 12-Nov. 17, 2017, Lake Biwa Otsu Prince Hotel, Otsu, 2TuPo.86.

国内会議発表

- (1) Cu_2SnS_3 薄膜におけるドナーアクセプター対再結合発光, 栗飯原直也, 田中久仁彦, 打木久雄, 金井綾香, 荒木秀明, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A26-7 : (2015 年 3 月 12 日, 東海大学 湘南キャンパス)
- (2) 化学気相輸送法による Cu_2SnS_3 バルク単結晶の作製, 松本祐典, 栗飯原直也, 宗村篤, 田中久仁彦, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-PB1-16 : (2015 年 9 月 15 日,

名古屋国際会議場)

- (3) Cu_2SnS_3 バルク結晶の励起子発光, 栗飯原直也, 松本祐典, 田中久仁彦, 平成 27 年度応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, P-29 : (2015 年 12 月 11-12 日, シティホールプラザアオーレ長岡)
- (4) Cu_2SnS_3 バルク結晶の励起子発光スペクトル, 栗飯原直也, 松本祐典, 田中久仁彦, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 21a-S221-7 : (2016 年 3 月 21 日, 東京工業大学, 大岡山キャンパス)
- (5) ヨウ素輸送法による Cu_2SnS_3 バルク単結晶の作製, 松本祐典, 栗飯原直也, 宗村篤, 田中久仁彦, 第 13 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, C-21 : (2016 年 5 月 19-20 日, シティホールプラザアオーレ長岡)
- (6) 化学気相輸送法による Cu_2GeS_3 バルク単結晶の作製, 松本祐典, 栗飯原直也, 田中久仁彦, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P21-5 : (2016 年 9 月 14 日, 朱鷺メッセ)
- (7) Cu_2GeS_3 バルク結晶の発光スペクトルの観測, 栗飯原直也, 松本祐典, 田中久仁彦, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P21-6 : (2016 年 9 月 14 日, 朱鷺メッセ)
- (8) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系太陽電池材料のテラヘルツ吸収スペクトルの評価, 安田新, 森谷克彦, 田中久仁彦, 栗飯原直也, 佐々木 哲朗, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-P1-20 : (2016 年 9 月 16 日, 朱鷺メッセ)
- (9) ヨウ素輸送法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ バルク結晶の作製と評価, 松本祐典, 栗飯原直也, 田中久仁彦, 平成 28 年度応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, P-14 : (2016 年 12 月 9-10 日, 福島再生可能エネルギー研究所)
- (10) Cu_2SnS_3 薄膜における光吸収スペクトルの温度依存性, 栗飯原直也, 荒木秀明, 田中久仁彦, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-P16-5 : (2017 年 3 月 15 日, パシフィコ横浜)
- (11) ヨウ素輸送法を用いた $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ バルク単結晶の作製, 藤田利樹, 栗飯原直也, 齊

藤信雄, 小杉健一朗, 田中久仁彦, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6p-PA5-10 :
(2017 年 9 月 6 日, 福岡国際会議場)

(12) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ バルク単結晶の発光スペクトル, 栗飯原直也, 藤田利樹, 田中久仁彦, 第
78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-S21-5 : (2017 年 9 月 7 日, 福岡国際会議場)

(13) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ バルク単結晶からのバンド間再結合発光, 栗飯原直也, 田中久仁彦, 平
成 29 年度 応用物理学会多元化合物・太陽電池研究会年末講演会 (International
Workshop on High Efficiency CIGS Solar Cells), P-16 : (2017 年 11 月 18 日, 龍谷大学, 瀬
田学舎)

付録

主な使用機器・測定装置

- *1. 管状型電気炉 (いすゞ製作所, EPKR-121K)
- *2. CW 半導体レーザー (650 nm)
- *3. クライオスタット (Pascal, Pascal-OP-S101)
- *4. クライオスタット (Iwatani, Cryomini D105)
- *5. モノクロメーター (Ritu Oyo Kougaku, MC20-L)
- *6. InP/InGaAs 光電子増倍管 (Hamamatsu, R5509-73)
- *7. フォトンカウンター (Hamamatsu, C767)
- *8. ロングパスフィルター (ITF-50S-100RM)
- *9. ポリクロメーター (San Design, MG30-N, $f=30$ mm)
- *10. InGaAs リニアダイオードアレイ (Hamamatsu, G9214-512S)
- *11. 標準電球 (ウシオ電機, JPD100V500WCS)
- *12. Ne ランプ (Electro-Technic Products, SP-200)
- *13. 蛍光 X 線分析装置 (X-ray fluorescence: XRF; Rigaku, ZSXminiII)
- *14. ロングパスフィルター (R70)
- *15. ポリクロメーター (Andor Shamrock 163, $f=163$ mm)
- *16. InGaAs-CCD (Andor, iDus DU490A-1.7)
- *17. X 線回折装置 (島津製作所, XRD-7000)
- *18. FE-SEM (日立ハイテクノロジーズ, S-4000)
- *19. $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Suwtech, DPGL-2050, 532 nm)