

PLD法によるワイドギャップ 発光半導体成膜と発光特性の制御

Synthesize of light emitting semiconductor with wide band gap
and controlling of luminescence spectra by pulsed laser deposition method

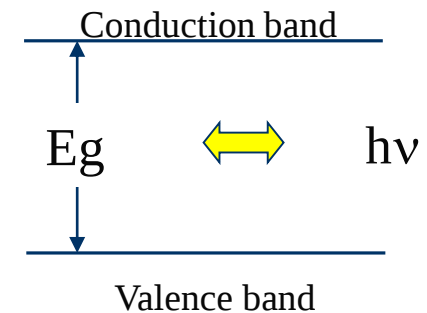
研究背景 ～ワイドギャップ半導体～

GaN系の青色発光ダイオードの開発
信号機・ディスプレイ用の光源・照明器具

ワイドギャップ半導体

広く大きなバンドギャップ E_g (2.2eV以上)
 $E_g \rightarrow$ 半導体の発光・受光に大きく関係
青色・紫色・紫外光

GaN系に変わる新たなワイドギャップ
半導体材料として(LaO)CuSとZnOに着目



$$E_g = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h : Planck's constant
 ν : Frequency of light
 c : Speed of light
 λ : Wavelength

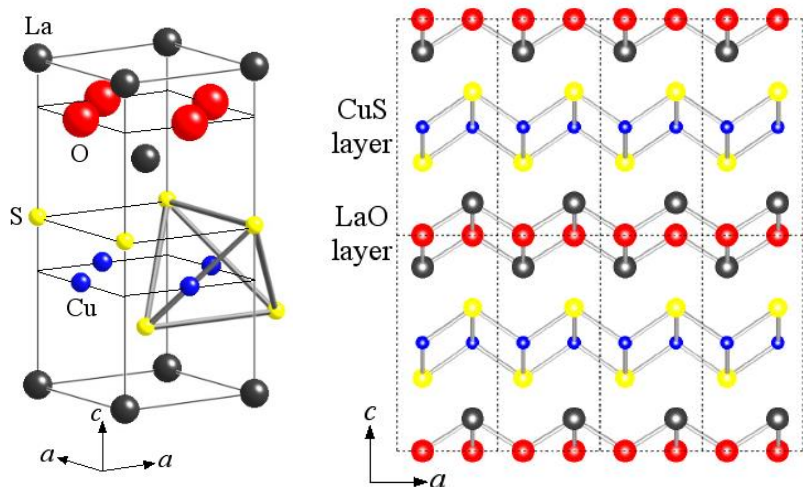
研究背景 ～(LaO)CuSの特性～

(LaO)CuS特徴

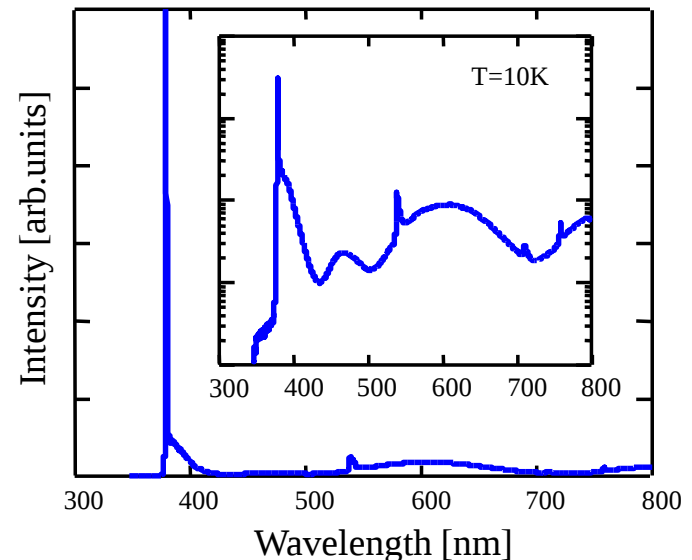
- ・LaO層とCuS層が交互に積層した層状構造
- ・ $E_g=3.1\text{eV}$ のp型半導体
- ・380nm－エキシトン発光

可視光領域－La, O, Cu, Sの組成比のずれより欠陥準位からの多数発光

(LaO)CuS結晶構造



(LaO)CuS Bulkの発光特性



研究背景 ～ZnOの特性～

ZnO特徴

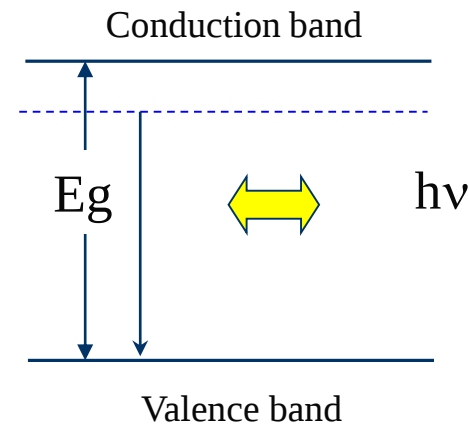
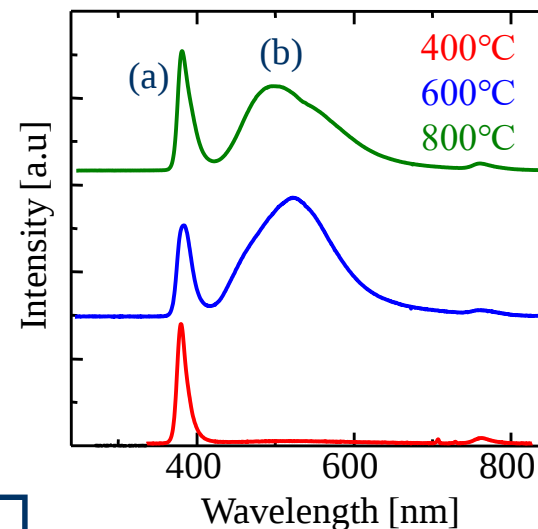
- ・ $E_g=3.37\text{eV}$ のn型酸化物半導体
- ・Ga系と比べて安価・透明性に優れる
- ・380nm－エキシトン発光
- ・550nm付近－O欠陥による発光

荷電子が多い

13族をドーピングすることで
ドナー準位に影響
→エキシトン発光に変化

族 周期	11	12	13
1			
2			B
3			Al
4	Cu	Zn	Ga
5	Ag	Cd	In
6	Au	Hg	Tl
7			

ZnO薄膜の発光特性



目的 報告内容

これらのワイドギャップ半導体の発光に着目

p型材料 : (LaO)CuS



La, O, Cu, Sの組成比の
ずれより欠陥発光に変化

Cu, S過剰な(LaO)CuS生成
可視光領域の発光を制御
(青色・緑色・赤色)

n型材料 : ZnO



13族をドーピングすることで
エキシトン発光に影響

Alをドーピングすることで
エキシトン発光を制御(青色)

**p-nを組み合わせて白色発光を目指し
発光波長の制御を実験的に検討**

実験 PLD法 (Pulsed Laser Deposition)

PLD法の特徴・・・ターゲットと組成比のずれが少ない
⇒(LaO)CuSの元素過剰やZnOのAlドーピングに適する

- ・Nd:YAG laser ($\lambda=1064\text{nm}$) を集光し、チャンバ内のターゲットに照射
- ・放出されるアブレーションプラズマを基板上に付着・堆積させて薄膜化

(LaO)CuS薄膜
石英管中に真空封入
900°C 20h 熱処理



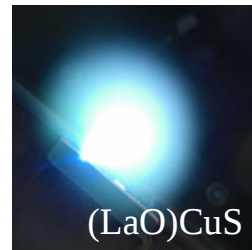
(LaO)CuS結晶化

ZnO薄膜
基板温度を400°C

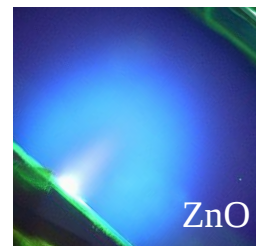


ZnO結晶化

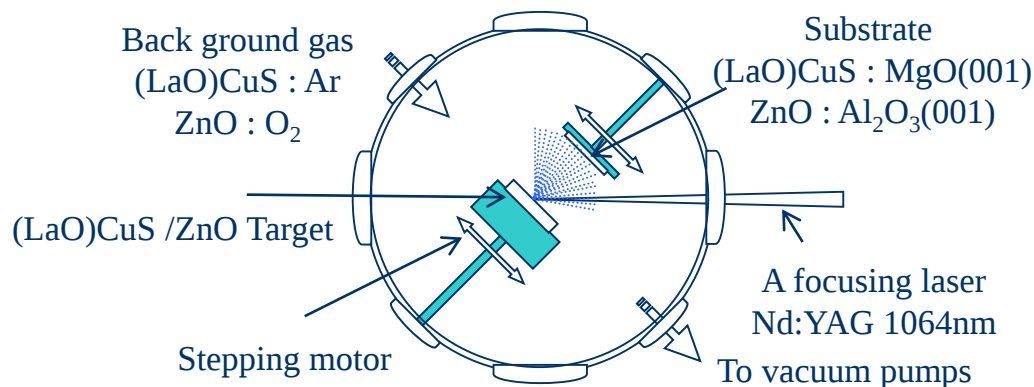
アブレーションプラズマ発光



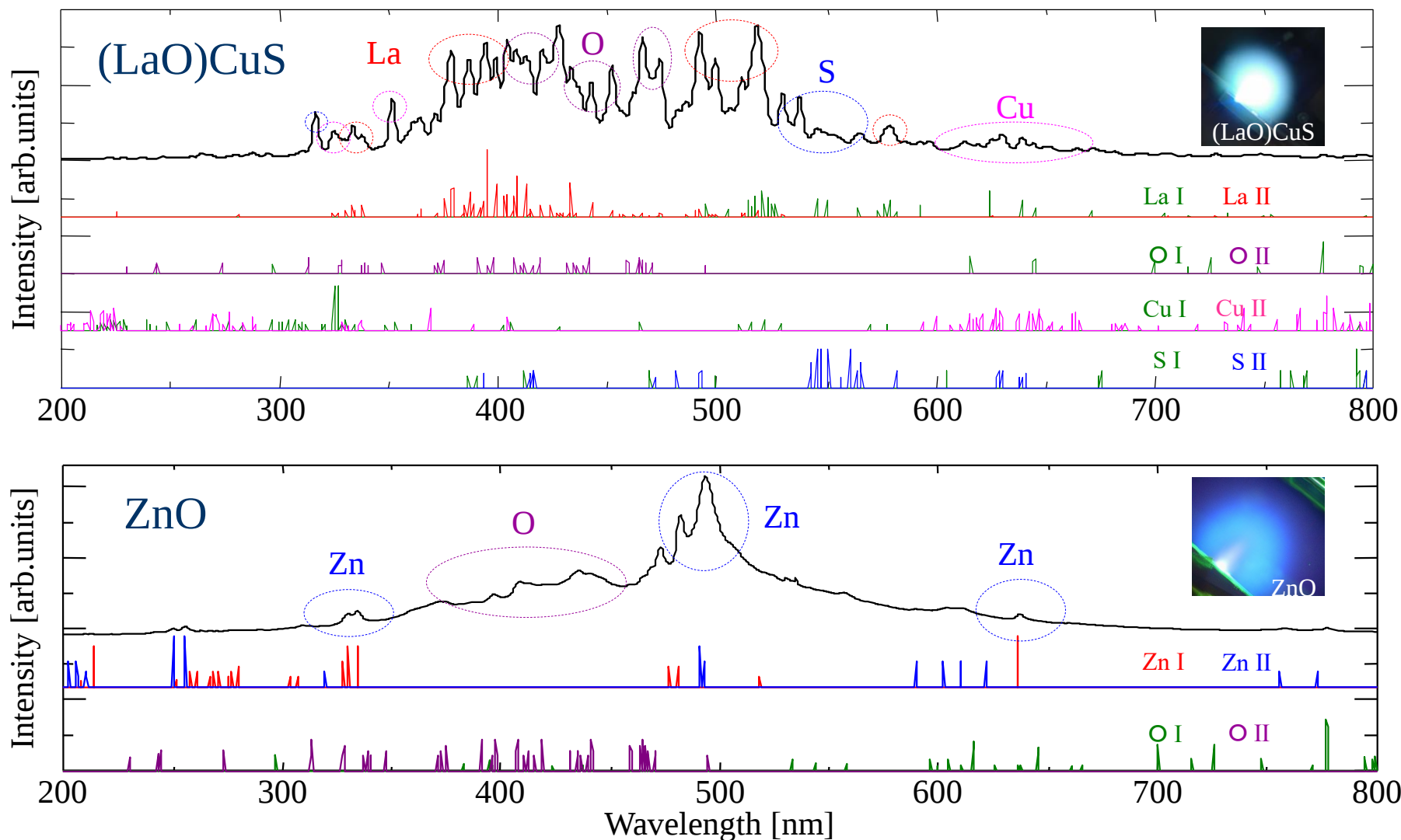
(LaO)CuS



ZnO



(LaO)CuS/ZnOアブレーションプラズマ分光

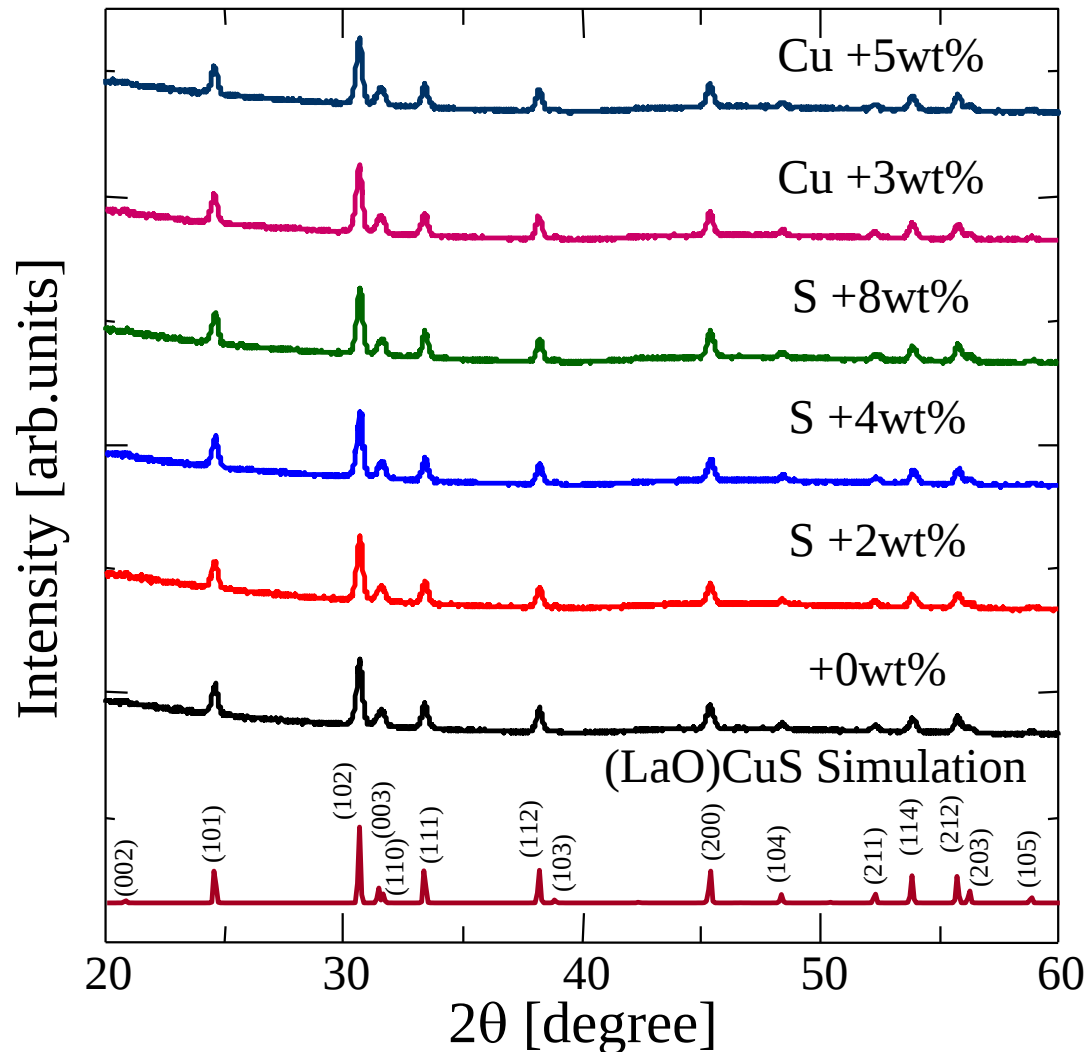


(LaO)CuS薄膜のEDX測定結果

	Atomic %				
	La	O	Cu	S	
+0wt%	25	29	23	23	La,O,Cu,Sそれぞれ25%の ターゲットで作製した+0wt% →O過剰 S,Cuは欠陥状態 ターゲット中にS:+4,8wt%と Sを過剰傾向にする →薄膜中のS割合も増加 過剰傾向
S:+2wt%	23	30	23	24	
S:+4wt%	22	26	24	28	
S:+8wt%	22	25	23	30	
Cu:+3wt%	23	25	26	26	Cu:+3,5wt%と ターゲット中に余分に含有 →薄膜中のCuも過剰
Cu:+5wt%	23	23	28	26	

※理想的な原子量の組成比:La,O,Cu,Sそれぞれ25%

(LaO)CuS薄膜のXRD測定結果



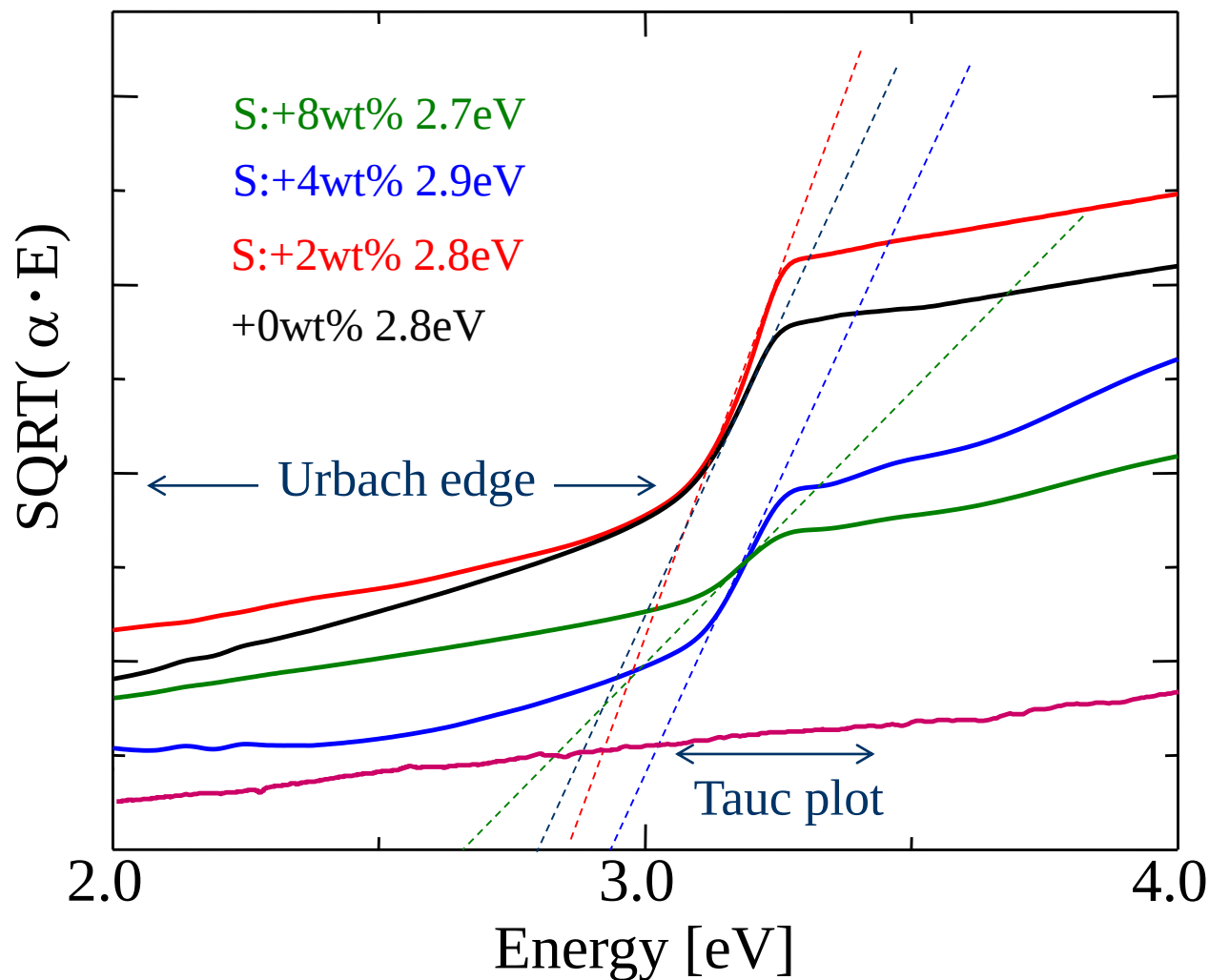
数wt%のドーピングに対しても
(LaO)CuSのピーク単層
際立った配向性がない



(LaO)CuS結晶化

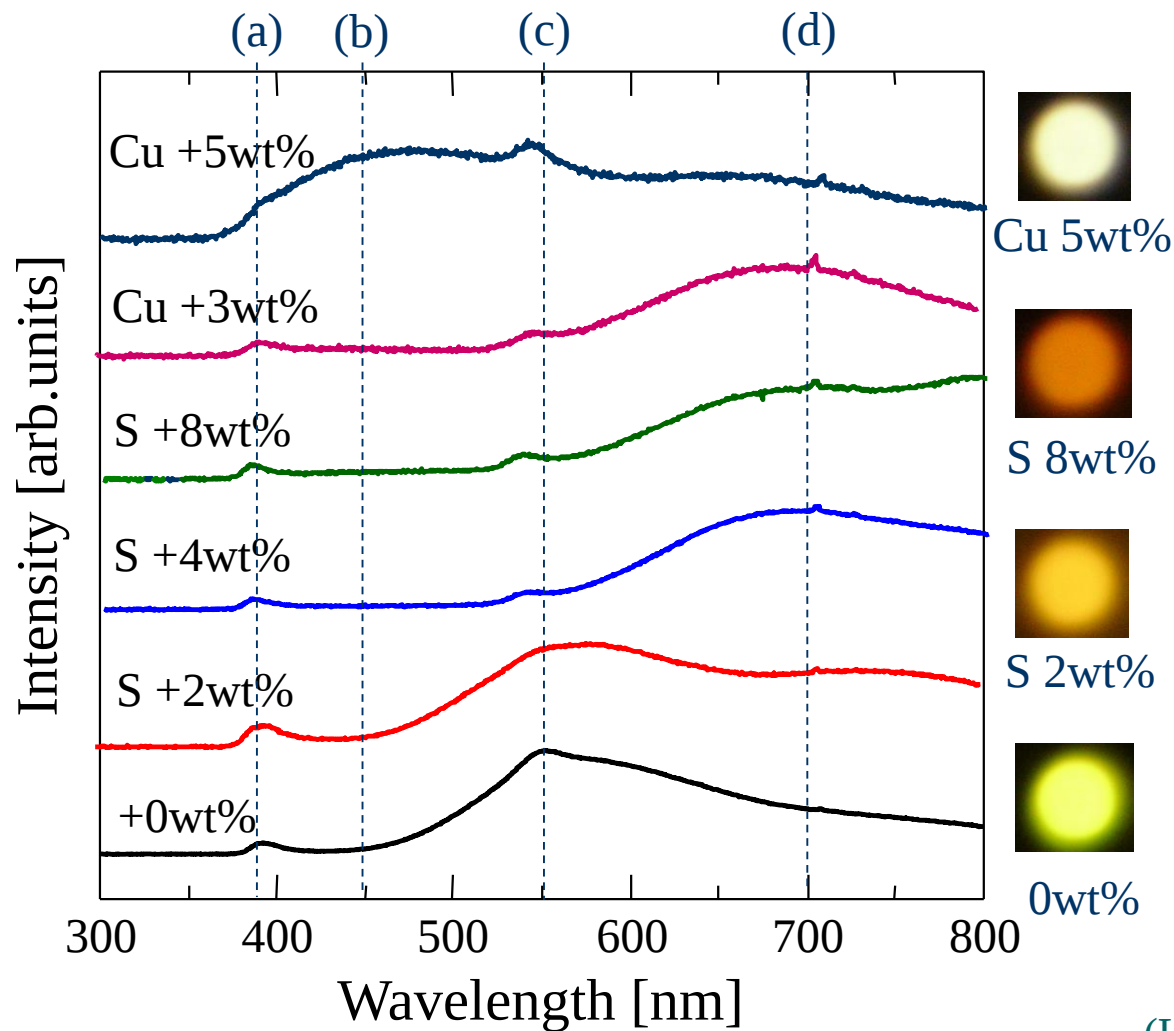
(LaO)CuSは層状構造であり
層間に元素が混入
(LaO)CuS特有の現象

(LaO)CuS薄膜のバンドギャップ



+0wt%~8wt%に対し
 $E_g=2.7\text{eV}\sim 2.9\text{eV}$ の
ワイドギャップ

(LaO)CuS薄膜のPL測定結果

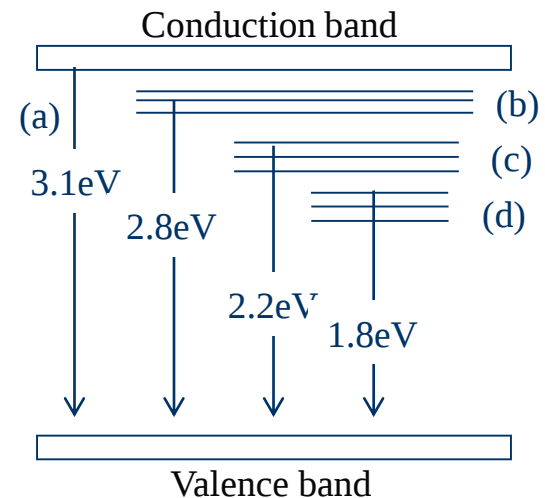


(a) エキシトン発光 380~400nm

(b) Cu過剰→450nm付近の青色に影響

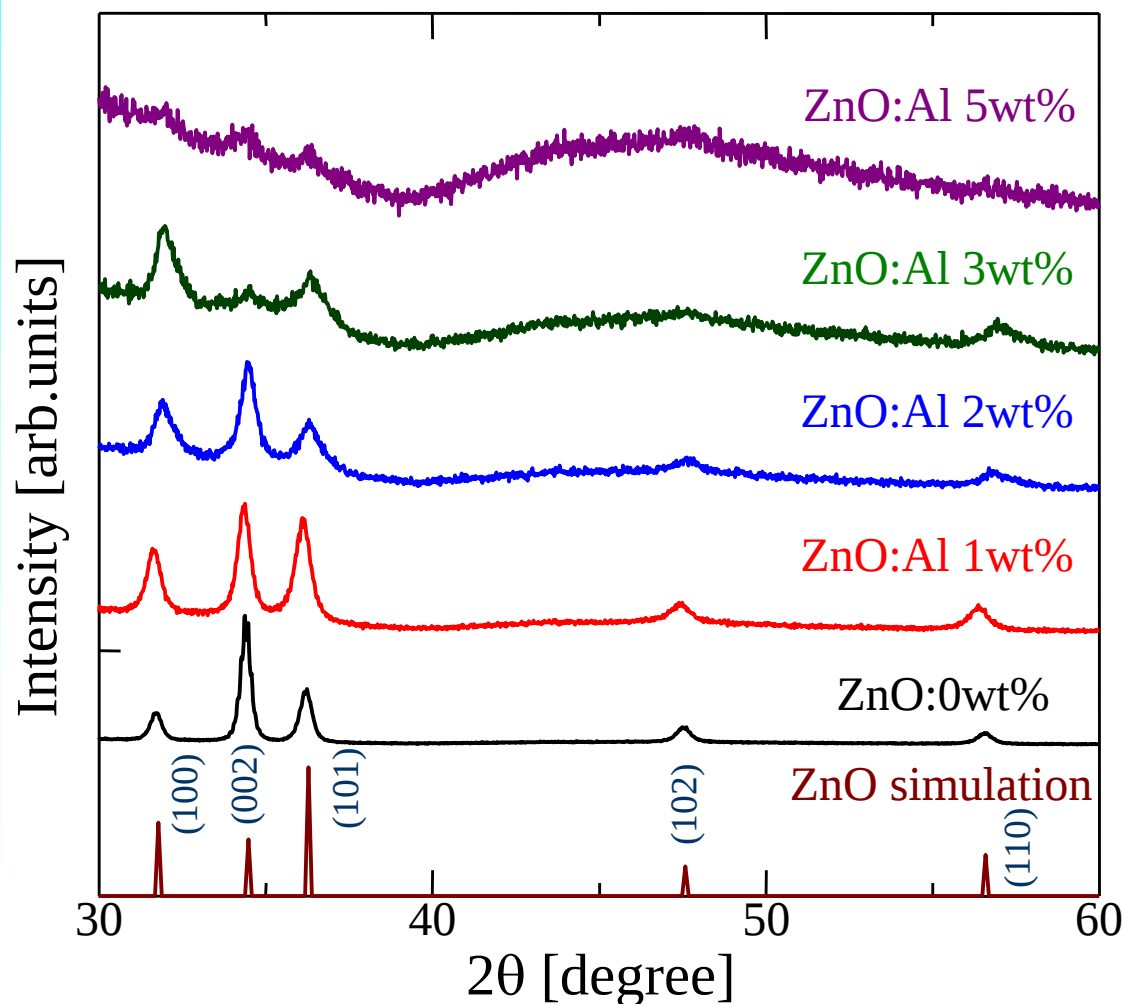
(c) +0wt%S+2wt%
→550nm付近の緑色

(d) S過剰→700nm付近の赤色に影響



(LaO)CuSのエネルギーダイアグラム

ZnO薄膜のXRD測定結果



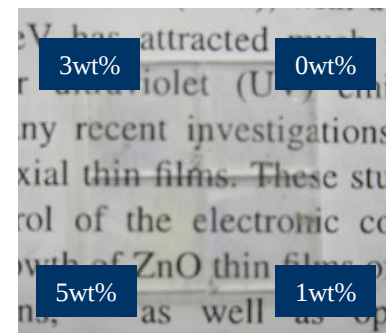
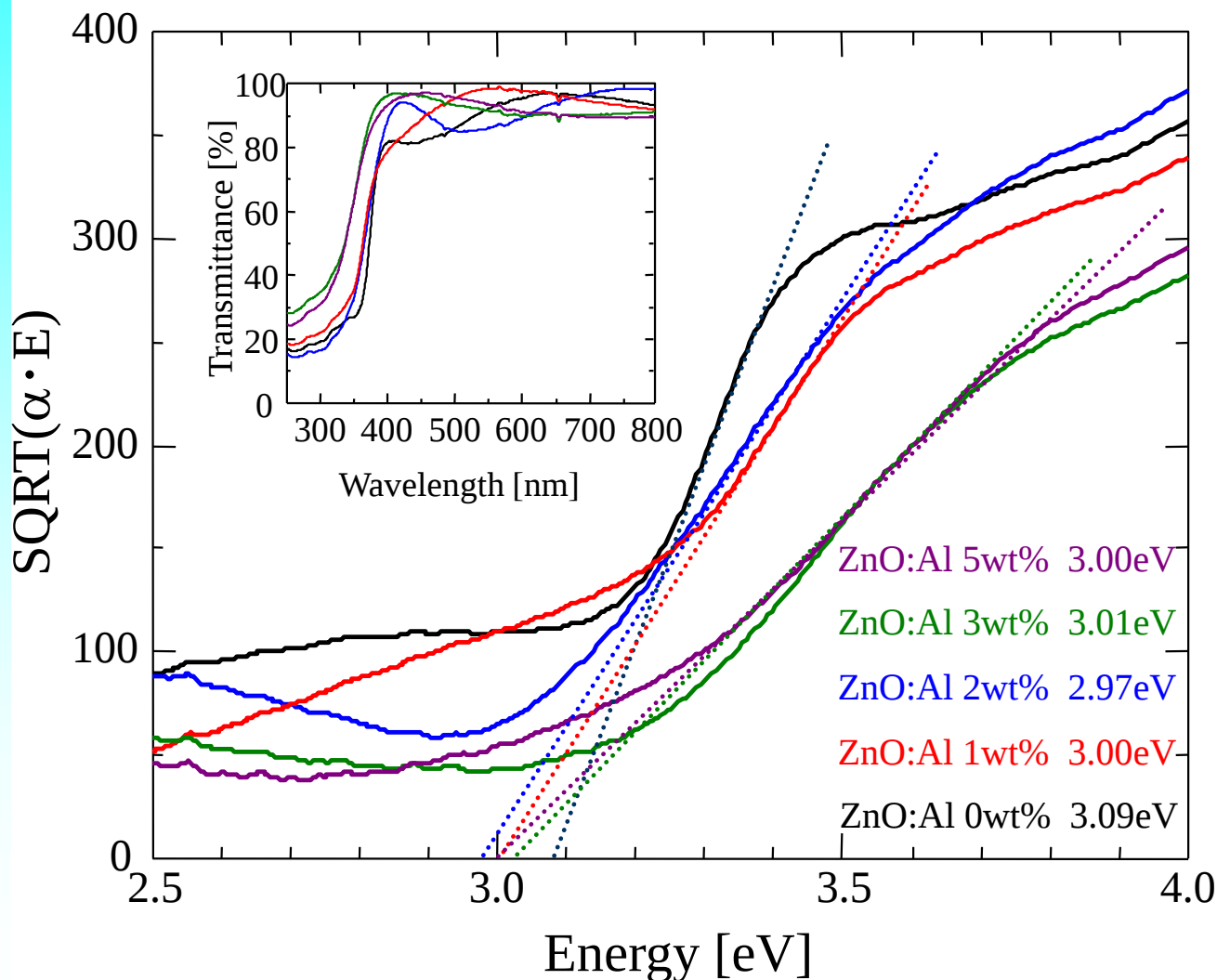
0wt%→(002)面に配向性
結晶性が良い

1,2wt%とAlドーピング→
半値幅が広がり結晶性低下

3,5wt%のドーピング→
ピークがブロードになり
アモルファス化

層状構造を有する
(LaO)CuSとは異なり
ドーピング量が増えることで
結晶性が悪くなる

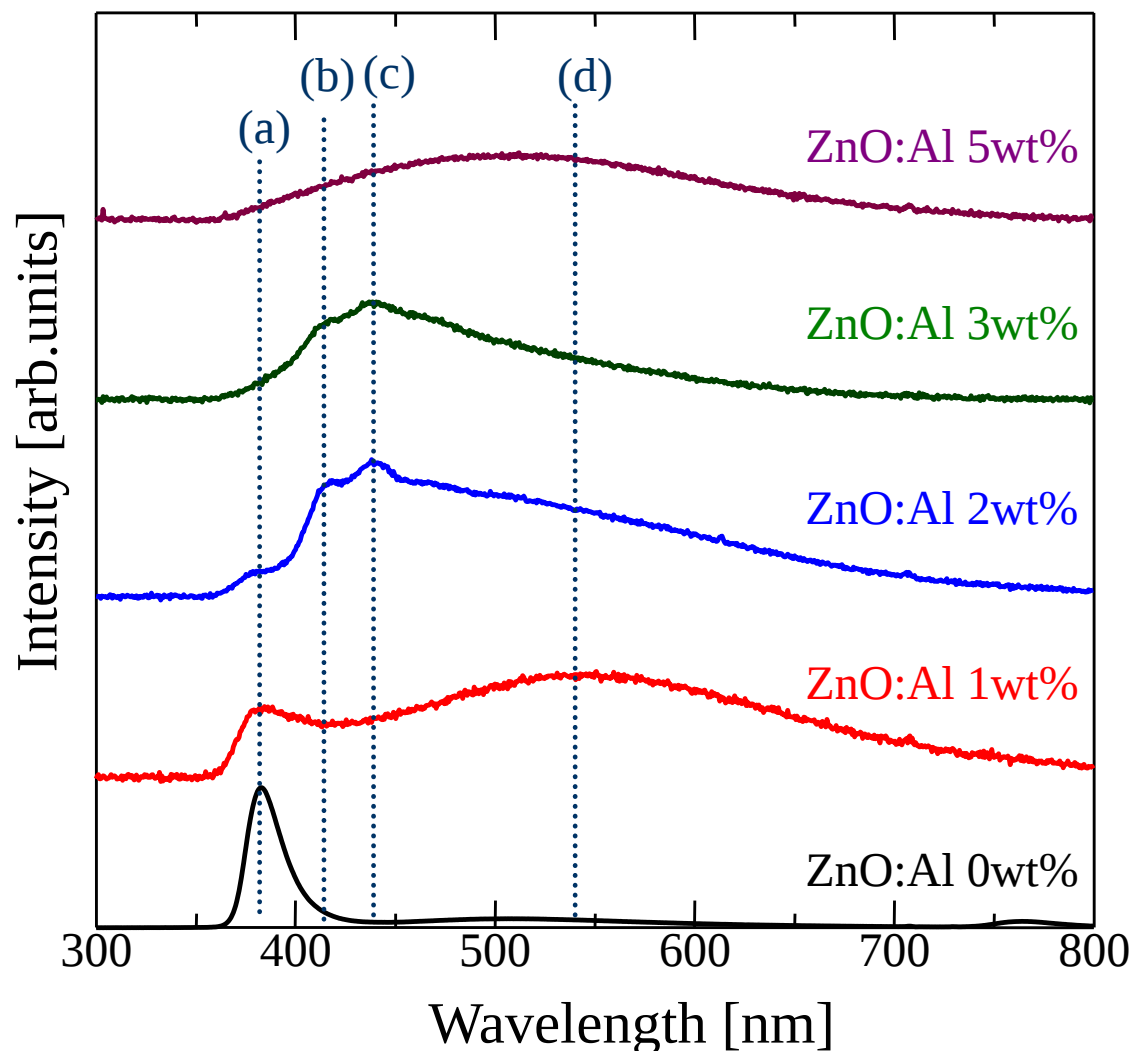
ZnO薄膜の透過率とバンドギャップ



透過率測定
可視光領域において
すべての薄膜に対し
80～100%の透明性

バンドギャップ算出
0wt%→3.09eVと大
1～5wt%→3.00eV程度
(バンドギャップ低下)

ZnO薄膜のPL測定結果



(a): ZnOのエキシトン発光

(b) (c): Alドーピングによる発光

(d): 酸素欠陥による発光

Alをドーピングすることで
エキシトン発光が紫外光から
青色発光へシフト

まとめ

(LaO)CuS薄膜

- ・数wt%のS,Cuのドーピングに対しても (LaO)CuS薄膜生成可能
- ・S過剰→赤色発光 Cu過剰→青色発光の強調 緑色

ZnO薄膜

- ・可視光領域の透過率が80~100%
- ・Alをドーピングすることで380nm付近の紫外発光がバンドギャップの低下より青色発光へとシフト

PLD法により(LaO)CuSの欠陥発光と
ZnOのエキシトン発光を制御できた