

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13903  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2013～2016  
課題番号：25420286  
研究課題名(和文) 新しいp型ワイドギャップ半導体CuxZnyS  
  
研究課題名(英文) Novel p-type wide-gap semiconductor CuxZnyS  
  
研究代表者  
市村 正也 (Ichimura, Masaya)  
  
名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授  
  
研究者番号：30203110  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：p型ワイドギャップ半導体CuxZnySのデバイス応用を試み、同時にそのための基礎物性評価を行った。組成と伝導型の関係を調べたところ、Cu組成比が0.5～0.7%を境界としそれ以上ではp型、以下ではn型の伝導型をしめすことが分かった。また、硫黄雰囲気中で熱処理をしたところ、200℃程度まではp型を示すが、それ以上の温度では真性に近くなることがわかった。また、デバイス応用のため、n型ワイドギャップ半導体薄膜とのヘテロ接合作製を試みた。n型層としてはZnO、ZnSを用いた。いずれのヘテロ接合でも整流性と光応答が確認された。これより、CuxZnySは透明p型半導体として光電子素子応用に有望である。

研究成果の概要(英文)：CuxZnyS is a mixture of p-type CuxS and n-type ZnS, and therefore, it is expected to be either p-type or n-type, depending on composition. ZnS has a band gap of 3.5 eV while the band gap of CuxS is in a range of 2 - 2.5 eV. Thus Zn-rich CuxZnyS has a large band gap (>3 eV). The CuxZnyS films were deposited by two chemical techniques, i.e., electrochemical deposition (ECD) and photochemical deposition (PCD). The conduction is p-type for Cu content larger than 0.7%. The as-deposited CuxZnyS was amorphous, and p-type conduction was retained at temperatures up to 200°C in the annealing experiment. Thus p-type CuxZnyS is stable enough for device applications. Heterostructures were fabricated with ZnS and ZnO as the n-type partner. Rectification properties were observed for both the heterostructures, which demonstrates that CuxZnyS can be useful for optoelectronic devices such as transparent solar cells and UV sensors.

研究分野：半導体工学

キーワード：CuZnS ワイドギャップ p型半導体 電気化学堆積 光化学堆積

### 1. 研究開始当初の背景

バンドギャップが紫外域の波長に相当するワイドギャップ半導体は、酸化物、硫化物を中心に多数知られているが、その多くは意図的な不純物ドーピング無しで n 型の伝導性を示す。それに対し、不純物ドーピング無しで p 型の伝導性を示すワイドギャップ半導体は極めてまれであり、また n 型の伝導性を不純物添加によって p 型に反転させることも不可能あるいは困難である。たとえば青色-紫外の発光ダイオード(LED)の実用化が赤-緑のそれに比べ遅れたのも、p 型ワイドギャップ半導体ができなかったためであり、p 型 GaN の結晶成長技術が確立して初めて青-紫外 LED が誕生した。ただし、p 型ワイドギャップ半導体は、発光ダイオード以外にも以下のように多様な用途で必要とされている。

- ・ガラスなど透明基板上的ディスプレイ駆動用透明薄膜トランジスタおよびその電極

- ・紫外線センサー(フォトダイオード)、透明太陽電池(紫外光だけを光電変換する、窓ガラスとして利用可能な太陽電池)

GaN はエピタキシャル成長された単結晶の状態ではじめてその良好な特性を発揮するため、ガラス基板上などに p 型薄膜を堆積させることはできない。またコスト低下にも限界がある。したがって、不純物添加なしで p 型となるワイドギャップ材料の探索は、依然として半導体材料分野での熱い研究トピックの一つであり続けている。

### 2. 研究の目的

本研究では、新しい p 型ワイドギャップ半導体  $Cu_xZn_yS$  の薄膜を作製する。 $Cu_xZn_yS$  は  $Cu_xS$  と  $ZnS$  の混晶と考えられ、広い組成範囲で透明かつ p 型伝導性を示す。コスト低下と、多様な基板上への堆積を可能にするため、本研究では水溶液プロセスにて、室温 ~ 70 程度の低温において、透明導電膜つきガラス板の上に、アモルファス状の膜を堆積させる。また n 型ワイドギャップ半導体薄膜との透明 pn ヘテロ接合を作製し、紫外線センサーなどの光デバイス作製を試みる。

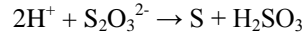
### 3. 研究の方法

本研究では電気化学堆積法(ECD)法と光化学堆積法(PCD)法を用いて  $Cu_xZn_yS$  薄膜を作製した。ECD は、電解析出とも呼ばれ、溶液中のイオンを電流で還元することで薄膜を堆積させる手法である。金属メッキとして広く使われており、もっとも安価で大面積の堆積が可能な薄膜作製法と言ってよい。PCD は、紫外線照射により光化学反応を誘起し、化合物薄膜を作製する手法である。図 1 に堆積装置の概略図を示す。本手法は申請者らによって開発された独自の薄膜作製法である。

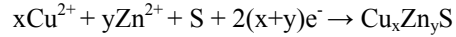
この二つの手法は、電源(ポテンショスタット)または光源(超高圧水銀灯)とピーカーで堆積が可能な簡便安価な薄膜作製法であり、工業的に有利である。また水溶液中であるた

め、堆積温度が室温 ~ 70 程度に制限される低温プロセスである。

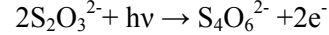
ECD、PCD いずれの手法も、チオ硫酸ナトリウムを硫黄源として使い、銅、亜鉛の硫酸塩を金属元素の原料として用いる。チオ硫酸イオンは、酸性溶液中で、以下の反応により元素状硫黄を遊離する。



ECD では、陰極において下記反応で  $Cu_xZn_yS$  が生成する。



一方、PCD においては、紫外線励起されたチオ硫酸イオンが還元剤として働く。



この電子による還元反応により  $Cu_xZn_yS$  が生成する。

基板には主としてスズ添加  $In_2O_3$ (ITO)透明導電膜付ガラスシートを用いた。

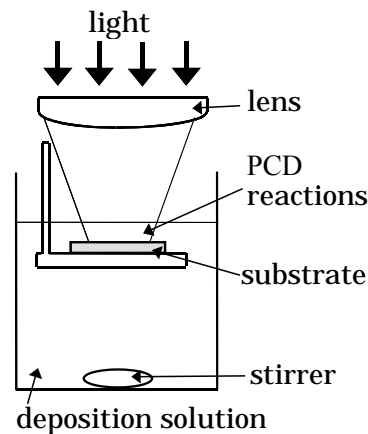


図 1 PCD 堆積装置の概略図

作製した膜に対し、基礎的な評価として、オージェ電子分光(AES)による組成分析、光透過率測定(バンドギャップ評価)、表面粗さ(膜厚)測定を行う。また、伝導型と光伝導性の有無を光電気化学測定にて評価した。さらに、透明 n 型半導体である ZnO および ZnS 薄膜との pn ヘテロ接合構造を作製し、電流電圧特性を調べた。

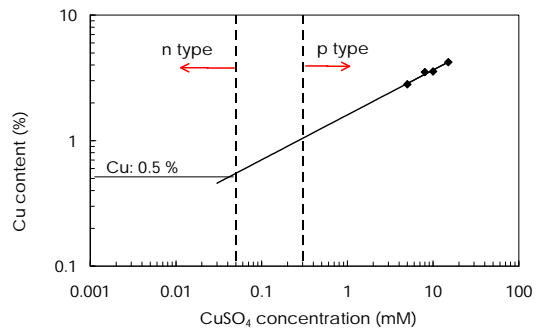


図 2 PCD 堆積  $Cu_xZn_yS$  の溶液組成と膜組成および伝導型の関係

### 4. 研究成果

#### (1) 基礎物性評価に関して

まず、組成とバンドギャップおよび伝導型

との相関を調べた。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  は広い組成範囲で p 型の伝導性を示すが、 $\text{ZnS}$  は n 型であるから、ある Cu 組成以下においては伝導型が n 型に変化するはずである。そこで、Cu 組成の小さな  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  を作製し、伝導型を調べた。ただし、Cu 組成の小さい領域は組成を評価するのが困難であるため、まず Cu 組成が比較的大きい範囲において、溶液中の Cu 濃度と膜組成の関係を調べ、それを低濃度に外挿して膜組成を見積もった。その結果、図 2 に示すように、Cu 組成比が 0.5 ~ 0.7% を境界とし、それ以下は n 型、それ以上は p 型になることがわかった。銅の混入によって金属元素空孔が支配的な欠陥となり、p 型伝導を示すと考えられる。なお、この範囲の組成のバンドギャップはおよそ 3.5 eV であり、 $\text{ZnS}$  のそれとほぼ等しかった。この成果は、論文にて公表した。

次いで、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  薄膜を硫黄雰囲気中で 400 までの温度にて熱処理をし、相の安定性を調べた。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  薄膜は熱処理前にはアモルファスであり、また明確な p 型の伝導性を示した。熱処理温度が上がるにつれ、伝導型は真性に近づき、図 3 に示すように、X 線回折では  $\text{ZnS}$  のピークが観測された。これより、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  は安定な相ではなく、熱処理によって  $\text{ZnS}$  と  $\text{Cu}_x\text{S}$  に分離することがわかった。一方で、200 程度の温度までは  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  相は安定に存在するので、準安定  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  相は実用上十分に安定であることも示された。これらの成果は、ECD 堆積の膜については論文にて、PCD 堆積の膜については論文にて公表した。

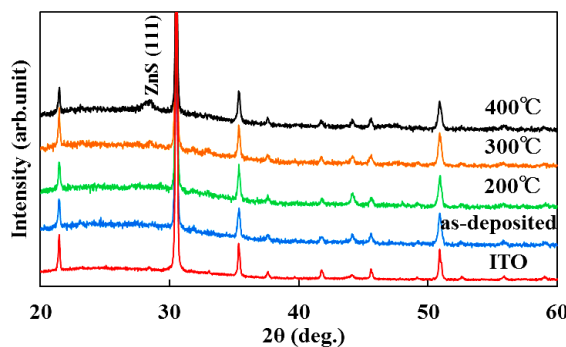


図 3 ECD 堆積  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  薄膜の熱処理前後の X 線回折結果

## (2) pn ヘテロ接合に関して

透明 pn 接合の作製を目指し、PCD 堆積の  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  薄膜と、n 型ワイドギャップ半導体薄膜とのヘテロ接合作製を試みた。n 型層としては、 $\text{ZnO}$  と  $\text{ZnS}$  を用いた。

$\text{ZnO}$  は硝酸亜鉛の水溶液を用い、ECD にて作製した。 $\text{ZnO}$  は溶解しやすいため、まず ITO 基板上に  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  薄膜を堆積し、その上に  $\text{ZnO}$  を堆積した。ヘテロ接合は整流性を示し、図 4 に示すように弱い光起電力特性も観測されたが、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  上に堆積した  $\text{ZnO}$  はやや白濁し、透明な pn 接合を得ることはできな

かった。 $\text{ZnO}$  の白濁は表面形状の粗さによるものと考えられる。

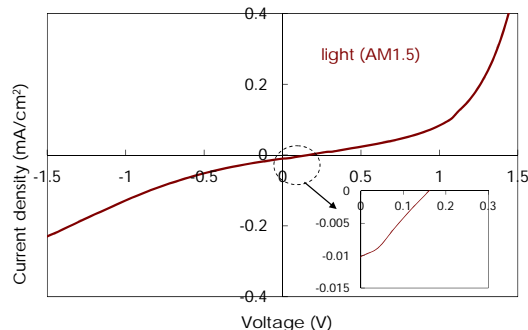


図 4  $\text{ZnO}/\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  ヘテロ接合の光照射 (AM1.5) 下での電流電圧特性

$\text{ZnS}$  は PCD にて堆積した。熱処理なしの  $\text{ZnS}$  上に  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  を堆積した構造では整流性が観測されなかったが、硫黄雰囲気中で 400 で熱処理した  $\text{ZnS}$  上のヘテロ構造では、図 5 に示すように整流性が観測された。また可視光に対してほぼ透明であった。以上より、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}/\text{ZnS}$  構造が透明な pn 接合となることを見出した。ただ、漏れ電流が大きく、光伝導現象は観測されたが光起電力は観測されなかったため、今後はヘテロ界面の改善が必要と考えられる。

$\text{ZnO}$  とのヘテロ構造については論文、 $\text{ZnS}$  とのヘテロ構造については論文にて成果を公表した。

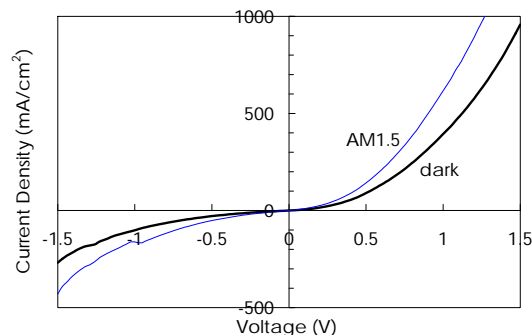


図 5  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}/\text{ZnS}$  ヘテロ構造の暗時および光照射下 (AM1.5) での電流電圧特性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

M. Ichimura and Y. Maeda, Heterojunctions Based on Photochemically Deposited  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$  and Electrochemically Deposited  $\text{ZnO}$ , Solid St. Electron., Vol.107, pp.8-10, (2015).  
<http://doi.org/10.1016/j.sse.2015.02.016>

M. Ichimura and Y. Maeda, Fabrication of transparent  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}/\text{ZnS}$  heterojunction diodes by photochemical deposition, Physica Status Solidi (c), Vol.12, pp.504-507 (2015).  
<http://doi.org/10.1002/pssc.201400229>

M. Ichimura and Y. Maeda, Conduction type of nonstoichiometric alloy semiconductor  $Cu_xZn_yS$  deposited by the photochemical deposition method, Thin Solid Films, Vol.594, pp.277–281 (2015).  
<http://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.071>

Bayingaerdi Tong and M. Ichimura, Effects of annealing on properties of electrochemically deposited  $Cu_xZn_yS$  thin films, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol.41, pp.255-258 (2016),  
<http://doi.org/10.14723/tmrsj.41.255>

Bayingaerdi Tong and M. Ichimura, Annealing of p-type wide-gap  $Cu_xZn_yS$  thin films deposited by the photochemical deposition method, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.55, No.098004 (2016)  
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.098004>

M. Ichimura, Deposition of p-type wide-gap semiconductor  $Cu_xZn_yS$ , AIP Conf. Proc., Vol. 1788, No.020005 (2017)  
<http://doi.org/10.1063/1.4968253>

〔学会発表〕(計 8 件)

M. Ichimura, Mandula, and Y. Kai, Photochemical Deposition of Transparent p-type Alloy  $Cu_xZn_yS$  and Its Application for Heterostructure Photovoltaic Cells, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013.9.20

前田、市村, 光化学堆積法による透明 p 型  $Cu_xZn_yS$  薄膜の作製及びヘテロ接合への応用, 2013 年応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.16

M. Ichimura, and Y. Maeda, Heterojunctions Based on Photochemically Deposited  $Cu_xZn_yS$  and Electrochemically Deposited ZnO, IUMRS Int. Conf. in Asia 2014, 2014.8.26

Y. Maeda and M. Ichimura, Fabrication of transparent  $Cu_xZn_yS$ /ZnS heterojunction diodes, Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, 2014.9.2

M. Ichimura, and Y. Maeda, Conduction type of nonstoichiometric alloy semiconductor  $Cu_xZn_yS$  deposited by the photochemical deposition method, Int. Symp. Transparent Conductive Materials, 2014.10.13

バインガルディ、市村, 電気化学堆積  $Cu_xZn_yS$  薄膜の安定性評価, 2015 年応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.14

Bayingaerdi Tong and M. Ichimura, Stability of electrochemically deposited Cu-Zn-S-O thin films, 25th Annual Meeting of MRS-J, 2015.12.9

M. Ichimura, Deposition of p-type wide-gap semiconductor  $Cu_xZn_yS$ , Int. Conf. Eng. Sci. Nanotechnol. (Indonesia), 2016.8.4 (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
市村 正也 (ICHIMURA, Masaya)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30203110

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし

(4) 研究協力者  
なし