

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410252

研究課題名(和文)狭いバンドギャップを持つZnOS量子ドット薄膜の新規合成と発光デバイスへの応用

研究課題名(英文)Growth of ZnOS quantum dot films and its application to light emitting devices

研究代表者

小林 健吉郎(Kobayashi, Kenkichi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20153603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はZn<sub>0.1-x</sub>S<sub>x</sub>(ZnOS)薄膜の電気的ならびに光学的な性質を明らかにした。硫黄を同時蒸着したパルスレーザー堆積法では、硫黄濃度が30%まで増加し、同時にp型ZnOS薄膜が得られた。2モル% Naを添加して低抵抗のp型ZnOS薄膜を得た。化学気相堆積法により、量子ドットZnOS薄膜を作製した。ZnOS薄膜の透過スペクトルには、基板温度の低下とともに吸収端が短波長側にシフトした。基板温度125℃の低温で作製された量子ドットZnOS薄膜は500nmに欠陥による蛍光を示した。これに対して、ZnO/ZnS界面で生成した秩序性のZnOS薄膜はバンド間発光を示した。

研究成果の概要(英文)：We have revealed the electrical and optical properties of ZnOS films grown by sputtering, pulsed laser deposition (PLD), and chemical vapor deposition (CVD). By PLD with S-evaporation, p-type ZnOS films with S-content of 30% were grown. The growth of p-type ZnOS films was also achieved by ZnOS target containing 2 mol% Na atoms. ZnOS films containing quantum dots were grown by CVD. As the growth temperature decreases, the optical band gap of ZnOS films is enhanced. The ZnOS films grown at 125 °C exhibit a defect-related emission at 500 nm. The ordered ZnOS films, which were prepared at interfaces between ZnO and ZnS films, show an inter-band emission in the range of 350 to 400 nm.

研究分野：化学

キーワード：ZnOS 量子ドット p型化 発光

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災による原発の停止を受けて節電が強く叫ばれるようになった。こうした要請から長寿命で高効率な白色発光デバイス(LED)が幅広く使用されるようになってきている。現行の白色LEDは $Ga_{1-x}In_xN$ と黄色の蛍光体を組み合わせたものであるが、GaやInはレアメタルであるため価格が高く大量供給が困難という課題を抱えている。この問題を解決するためには、豊富で環境に優しい材料を用いる必要がある。II-VI系半導体のうちZnOは最も有望な材料であるが、バンドギャップが3.4eVと大きくp型化が非常に困難である。最近、バンドギャップを2.5eVから3.6eVまで変化できる新しい材料 $ZnO_{1-x}S_x$ (ZnOS)が発見された。ZnOSでは価電子帯のエネルギー準位が高いためアクセプター準位が浅くなりp型化が容易になると期待されているが、p型ZnOS薄膜の作製には誰も成功していない。また、ZnOSを材料とするLEDを作製するためには、高効率の発光を示す量子ドット薄膜の作製が必要であるが、従来のZnOS薄膜はほとんどフォトルミネセンスを示さなかった。このように、ZnOSは魅力的な材料であるものの、LEDへの応用研究は全く行われていなかった。

### 2. 研究の目的

(1) ZnOSの欠陥および不純物効果の解明  
ZnOS薄膜をスパッタリング法とレーザー堆積法(PLD)により作製する。酸素欠陥や硫黄欠陥を抑制するため、薄膜堆積過程で硫黄の蒸着を同時に行う。過剰硫黄を導入した場合の薄膜の組成、電気伝導度への影響を明らかにする。また、AgやNaを添加したZnOS薄膜を作製し、p型化を実現する最適な条件を決定する。

#### (2) 量子ドットZnOS薄膜の作製

化学気相堆積法(CVD)を用いて、低温でZnOS量子ドットからなる薄膜を作製する。また、ZnO/ZnOS/ZnOやZnS/ZnOS/ZnS、ZnS/ZnOS/ZnOの超格子構造をもつ薄膜を作製し、発光特性の向上を検討する。

### 3. 研究の方法

(1) スパッタリング法では、ZnOとZnSターゲットを用い、2つのターゲットの間に薄膜を堆積させる基板を置いた。ZnOS薄膜の酸素と硫黄の濃度比は、ZnOとZnSターゲットに加えるRF出力を変えて制御した。酸素分圧は $2 \times 10^{-6}$ Torrとし、薄膜作製過程で硫黄の蒸着を行った。基板には石英を用い、基板温度は50から250で堆積を行った。

PLD法では、焼結したZnOターゲットを硫黄雰囲気中で処理してZnOSターゲットを作製した。薄膜堆積過程で硫黄蒸着を同時に行いながら過剰な硫黄の導入を検討した。ZnOS薄膜の硫黄濃度は、X線回折の格子定数の変化からベガード則を用いて決定した。過剰Sの

結合状態は、X線光電子分光法を用いて解析した。

(2) ZnOS量子ドット薄膜は、酢酸亜鉛、 $H_2O$ 、チオ酢酸を原料としてCVD法で作製した。ZnOS薄膜の組成は、X線回折より決定した。バンドギャップは紫外可視透過スペクトルより求め、発光特性は、300nmを励起光とする蛍光スペクトルより評価した。ZnO/ZnSの組成変調は、 $H_2O$ 、チオ酢酸の供給時間をコンピュータで制御して行った。

### 4. 研究成果

(1) 図1は基板をZnOとZnSターゲットの間に置いて作製した薄膜のXRDである。

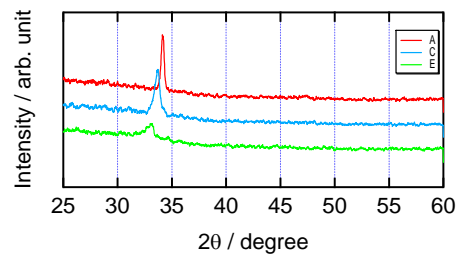


図1 異なる基板位置で作製した薄膜のXRD

ZnOとZnSの投入RF出力は120W、75Wである。基板AはZnOターゲットに最も近くに置き、Eは逆にZnSターゲットに近い位置に置いた。ZnOS(002)回折ピークはEの位置で最も低角に現れ、格子定数が大きくなっている。ベガード則からAの位置では硫黄の濃度は $x = 0.04$ であり、Cの位置では $x = 0.2$ と見積も

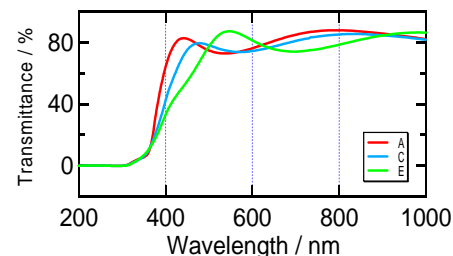


図2 スパッタ ZnOS 薄膜の透過スペクトル

れる。これらのZnOS薄膜の透過スペクトルを図2に示す。Eの位置で作製したZnOS薄膜は500nmから吸収が始まり、ZnOやZnSに比べて著しくバンドギャップが小さくなっている。作製したZnOS薄膜はすべてn型であり、ドナーとして働く酸素や硫黄の欠陥が大量に存在していると考えられる。

過剰ZnOS作製時に硫黄蒸気を発生させ、過剰のS添加により亜鉛欠陥などのアクセプターの導入を検討した。硫黄の加熱温度を90~110まで変化させて薄膜の作製を行ったところ、硫黄の昇華温度100では、薄膜中の硫黄の濃度は $x=0.35$ まで増加した。硫黄蒸着温度105と110で作製した薄膜のXRDにはピークが現れず、硫黄 $x=0.4$ 以上では非晶質化が起こった。また、硫黄の蒸着温度の上昇とともに、薄膜の電気抵抗は大きくなり、

110 では硫黄蒸着がない場合に比べて  $10^4$  倍程度大きくなったが、正孔伝導は得られなかった。スパッタリング法で p 型薄膜ができにくい原因として、ZnO ターゲットから放出される酸素陰イオンが薄膜中に欠陥を形成するためと考えられる。

PLD 法により ZnOS 薄膜を作製した。ターゲットとして ZnO を硫黄雰囲気中 200 および 500 で処理したものをを用いた。薄膜作製過程で酸素分圧を変化させて、その効果を検討した。200 で硫黄化されたターゲットを用いて、酸素分圧  $4 \times 10^{-3}$  Torr で作製した薄膜の XRD では  $2\theta = 34.0$  度にピークを示し、硫黄の濃度は  $x=0.05$  と見積もることができた。500 で硫黄化処理したターゲットを用いて作製した薄膜の XRD では、更に低い  $33.2$  度に回折ピークを示し、硫黄の濃度は  $x=0.17$  まで増加している。薄膜堆積真空中に  $3.4 \times 10^{-2}$  Torr の酸素を導入すると XRD の回折ピークは高角度側にシフトし、硫黄の濃度は  $0.03$  まで減少した。薄膜の透過スペクトルから、低い酸素分圧で作製された薄膜には、600nm よりも短波長側に顕著な吸収が見られるが、高い酸素分圧下で作製された薄膜には紫外部でのみ吸収が起こっている。吸収係数と光子エネルギー  $h\nu$  との関係から、酸素分圧  $4 \times 10^{-3}$  と  $3.4 \times 10^{-2}$  Torr で作製された薄膜のバンドギャップは  $2.85\text{eV}$  と  $3.15\text{eV}$  となった。酸素分圧  $4.0 \times 10^{-2}$  Torr で作製した薄膜の抵抗率は、硫黄の濃度と共にわずかに増大した。一方、酸素分圧の増大は抵抗率の極端な増加とキャリア濃度の減少を引き起こした。しかし、薄膜はすべて n 型であった。

過剰な硫黄を薄膜中に導入するため、硫黄の同時蒸着を行った。薄膜堆積は 300 で硫黄化処理したターゲットを用い、酸素分圧は  $4 \times 10^{-3}$  Torr とした。得られた薄膜の XRD を図 3 に示す。硫黄蒸着温度を 40 から 90 に上昇させると、ZnOS(002) の回折ピークは低角側にシフトした。回折ピークは著しく非対称であり、ブロードであった。この非対称の原因は、ab 面で非秩序化が起こっていることを意味しており、S の大量導入により局所的に格子の膨張が起こっていることを示唆している。また、ブロードなピークは S の濃

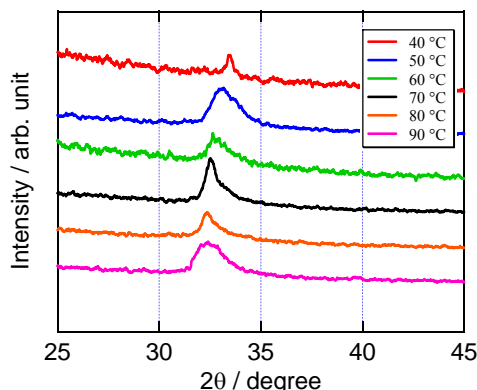


図3 S-同時蒸着 PLD 法で作製した ZnOS 薄膜の XRD

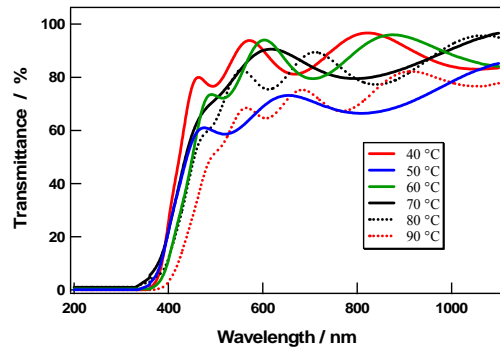


図4 S 同時蒸着 PLD 法で作製した ZnOS 薄膜の透過スペクトル

度が薄膜内部で不均一であることを意味しており、硫黄の蒸着セルの出口と基板との距離の増大に伴って、導入される硫黄の濃度が減少したためである。硫黄の蒸着温度の上昇とともに、 $x=0.14$  から  $0.33$  まで硫黄の濃度が増加した。得られた薄膜の透過スペクトルを図 4 に示す。600nm よりも短波長で吸収が認められる。しかし、可視領域での  $(\alpha h\nu)^2$  と  $h\nu$  のプロットは直線を与えないことから、可視領域での吸収には、バンドギャップの減少と局在準位の吸収の両方が関与していると思われる。表 1 に抵抗率とキャリアタイプを示した。特徴的なことは、硫黄蒸着温度が 90 以上で p 型の伝導が観察されることである。

表1 . ZnOS 薄膜のキャリア濃度、移動度、S 濃度、キャリアタイプ、バンドギャップ

Temperature of S-evaporation [°C]	Resistivity [ $\Omega \text{ cm}$ ]	Carrier concentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Mobility [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Carrier types	S-content x	Band gap [eV]
40	$3.0 \times 10^4$	$9.1 \times 10^{18}$	2.3	n	0.14	2.98
50	2.1	$1.5 \times 10^{18}$	2.0	n	0.20	2.84
60	$3.2 \times 10^2$	$1.0 \times 10^{16}$	1.9	n	0.21	2.83
70	$2.1 \times 10^4$	-	-	n <sup>(1)</sup>	0.28	2.82
80	$5.0 \times 10^3$	-	-	p <sup>(1)</sup>	0.31	2.80
90	$2.7 \times 10^4$	-	-	p <sup>(1)</sup>	0.33	2.74

p 型 ZnOS が実現できた薄膜の硫黄の濃度は  $x=0.3$  程度であり、バンドギャップは  $2.7\text{eV}$  と ZnO や ZnS に比べてかなり小さくなっている。しかし、抵抗率は  $10^4 \text{ cm}$  と非常に高い。正孔の生成が起こっているかを確認するため、pn 接合デバイスを作製した。作製した pn 接合の模式図を図 5 に示す。p 型 ZnOS と n 型 ZnO が重なっている箇所に金部電極を堆積させると電気的な短絡が生じた。これは、

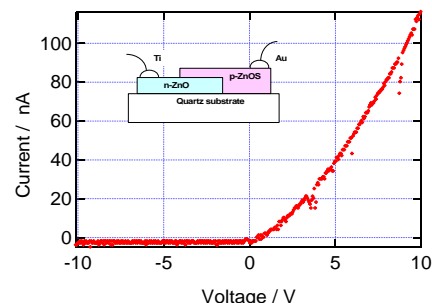


図5 p-ZnOS/n-ZnOS 積層デバイスの電流 電圧特性



p型 ZnOS が多量の穴が存在するため、この穴を介して上部金電極が入り込んだためと考えられる。そこで、上部金電極は下部 n型 ZnO と重なっていない場所に付けた。図5に示した電流電圧特性は良い整流性を示し、良好な p n 接合を形成できていることが分かった。図6は、p型 ZnOS 薄膜の XPS スペクトルである。162 eV と 163 eV のピークは

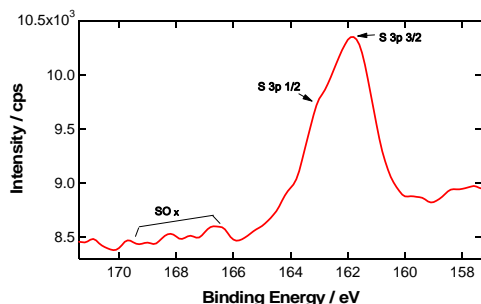


図6 p型 ZnOS 薄膜の XPS

硫黄の  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  によるものである。この XPS の強度から硫黄の濃度は 0.14 と見積もられ、XRD から得られた 0.18 よりわずかに少なくなっている。この XPS スペクトルで興味深い点は、166 から 170 eV の領域に  $SO_x$  に関する弱いピークが存在することである。n型 ZnOS 薄膜内部では、こうした  $SO_x$  のピークが無いことから、p型の発現に  $SO_x$  が関係している。しかし、この  $SO_x$  は S が Zn サイトに置換した  $ZnSO_3$  や  $ZnSO_4$  とは異なると考えられる。その理由は、 $ZnSO_3$  や  $ZnSO_4$  といった相の存在が XRD によって確認できないことや、S の酸化によって  $SO_3$  や  $SO_4$  は熱力学的に生成するものの、ZnO の硫黄化は起こりにくい点が挙げられる。p型の発現は、過剰の S が格子間に存在し、それによってアクセプターとして働いて鉛欠陥が生成したものと考えられる。

ZnS に  $Ag_2S$  を添加したターゲットを用いて高い酸素分圧下で Ag-ZnOS 薄膜を作製した。酸素分圧が低いと ZnS リッチな ZnOS 薄膜となり、高い酸素分圧下では ZnO リッチな ZnOS 薄膜が得られたが、すべての薄膜は絶縁化し p型は得られなかった。

Na 添加によって p型 ZnOS 薄膜の作製を検討した。Na の濃度を、2、5、7 モル% 添加した ZnOS ターゲットを用いて薄膜を作製した。Na 濃度が高い場合には、 $NaSO_4$  などの不純物相が現れた。2 モル% の Na を添加した系では、0.1 Torr の高い酸素分圧下で p型 ZnOS 薄膜が得られた。この Na ドープした p型 ZnOS 薄膜の抵抗率は過剰硫黄を添加して得られた p型 ZnOS のものよりも小さくなった。高い酸素分圧のため、硫黄濃度は  $x=0.02$  程度と低くなった。硫黄蒸着の温度を高めて膜中の硫黄濃度を高めると絶縁化が起こった。以上の結果から、硫黄濃度  $x=0.2$  程度の薄膜では、過剰硫黄の導入が p型 ZnOS の実現には適しており、数% の Na の添加は硫黄の濃度が

低い系での p型化に有効である。

## (2) CVD 法による ZnOS 量子ドット薄膜の作製

最初に酢酸亜鉛と  $H_2O$  を原料として、150 以下の基板温度で ZnO 薄膜の作製を行った。得られた ZnO 薄膜の蛍光スペクトルを図7に示す。基板温度 125、150 共に2つのピークが見られる。波長 370 nm 付近のピークは浅いアクセプターによるものであり、550 nm 付近のピークは亜鉛欠陥と考えられる。また、基板温度が低くなるとピークが短波長側へシフトしている。ZnO 薄膜の透過スペクトルにおいても、基板温度の低下とともに吸収端がブルーシフトしており、バンドギャップが大きくなっていることが確認された。こうしたブルーシフトの原因は、量子閉じ込め効果によるものと考えられる。そこで、透過電子顕微鏡により、基板温度 125 で作製された ZnO 薄膜を調べたところ、直径 5nm 程度の ZnO 量子ドットの集合体であることが分かった。

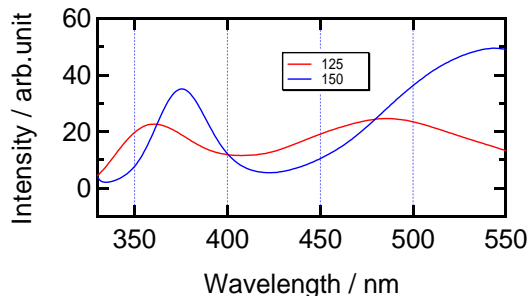


図7 CVD 法によって作製した ZnO 薄膜の蛍光スペクトル

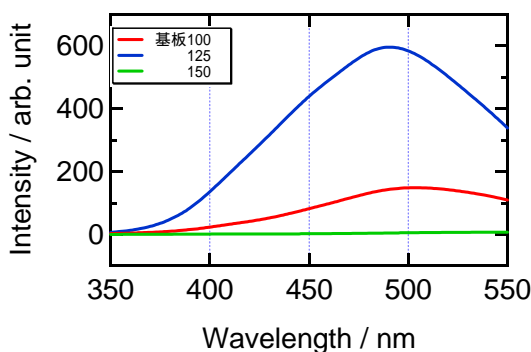


図8 CVD 法によって作製した ZnS 薄膜の蛍光スペクトル

酢酸亜鉛とチオ硫酸を原料として CVD 法により ZnS 薄膜を作製した。200 以上の基板温度では結晶性の ZnS が成長したが、全く蛍光を示さなかった。低い基板温度で作製した ZnS 薄膜の蛍光スペクトルを図8に示す。基板温度 150 では蛍光は非常に弱い。これに対して、基板温度 125 では 500 nm 付近に非常に強いピークが確認される。この発光は硫黄欠陥から亜鉛欠陥への遷移によるもので、ドナー・アクセプター対発光に対応して

いる。基板温度を 100 に下げると、蛍光強度は逆に減少している。これは、基板温度が低すぎて ZnS の生成が抑制されているためである。ZnS の透過スペクトルにおいて、基板温度の低下に伴って吸収端のブルーシフトが観察され、ZnS 量子ドットの生成を示唆している。基板温度 125 で作製された ZnS 薄膜は極めて強い蛍光を示し、この原因として量子閉じ込め効果が考えられる。

酢酸亜鉛、 $H_2O$ 、チオ酢酸を同時に供給して ZnOS 薄膜を作製した。基板温度が 250 以上で作製された ZnOS 薄膜は、図 2 及び図 4 と類似の透過スペクトルを示した。基板温度が 200 以下で作製した ZnOS 薄膜の透過スペクトルを図 9 に示す。200 の基板温度で作製した ZnOS 薄膜は 400nm 近傍に吸収端を示し、基板温度の低下とともに、吸収端はブルーシフトしている。このシフトは、量子閉じ込め効果に起因するものである。

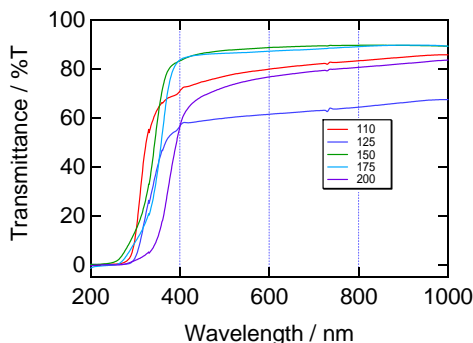


図 9 ZnOS 薄膜の透過スペクトル

ZnOS の蛍光スペクトルを図 10 に示す。基板温度 150 以上では発光強度が著しく低下していることが分かる。これは基板温度が高くなることで粒子径が大きくなり、電子と正孔との再結合が抑制されるためである。基板温度 110 と 125 では 500 nm 付近に亜鉛欠陥によるピークが確認できる。ZnOS の蛍光スペクトルは ZnS の発光ピークと同じであり、蛍光強度のみが弱くなっている。

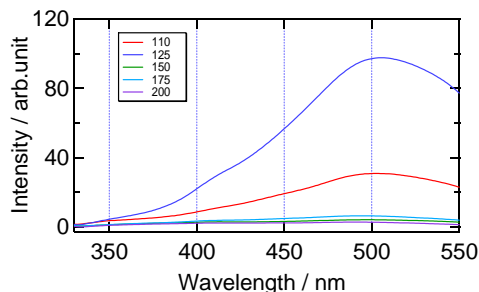


図 10 ZnOS 薄膜の蛍光スペクトル

ZnOS 薄膜の弱い蛍光強度は、酸素と硫黄のサイトの乱雑さにあると考え、ZnO と ZnS 界面で生成する秩序性 ZnOS を、ZnS/ZnO 交互堆積法により作製した。基板温度 125 で作製した ZnS/ZnO 積層膜の蛍光スペクトルを図

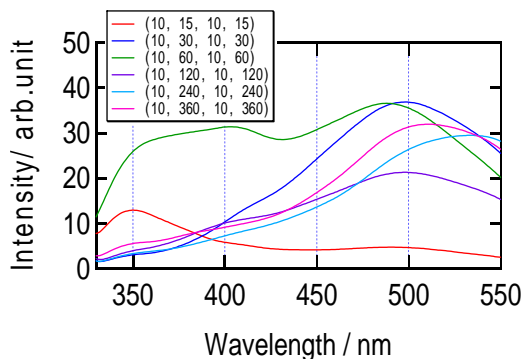


図 11 ZnO / ZnS 積層薄膜の蛍光スペクトル  
図中の数字は  $H_2O$ /排気/チオ酢酸/排気の秒間隔

11 に示す。 $H_2O$  とチオ酢酸を 10 秒で交互堆積させて作製した薄膜の蛍光スペクトルには、ZnO、ZnS とは異なる発光が 350nm から 400nm に現れている。これは ZnO/ZnS の界面での発光によるもので、ZnOS の酸素と硫黄を秩序配列した系では比較的強い発光が起こる。こうした秩序性量子ドット ZnOS 薄膜は、LED の発光層として利用できると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

K. Kobayashi, T. Ohtsuki, Y. Tomita, Y. Kohno, Y. Maeda, S. Matsushima, Growth of p-type ZnOS films by pulsed laser deposition, J. Crystal. Growth、査読有、Vol.457、2017、289-293、DOI: org/10.1016/j.jcrysgr.2016.06.029

Xinyu Zhang, Kenkichi Kobayashi, Yosiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Shigenori Matsushima, Fabrication of p-i-n devices consisting of ZnO quantum dots embedded in  $Ga_2ZnO_4$  film, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol. 53, No. 6S, 2014、06JG09-1 06JG09-5、DOI: 10.7567/JJAP.53.06JG09

〔学会発表〕(計 20 件)

Growth of p-Type ZnOS Films by Pulsed Laser Deposition, Kenkichi Kobayashi, Tohru Ohtsuki, Yasumasa Tomita, Yosiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, and Shigenori Matsushima, eccg5, Bologna, Italy, September 8-11, 2015.

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

小林 健吉郎 (KOBAYASHI, Kenkichi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20153603