

## 光支援パルスレーザー堆積法による LaO(CuS)の成膜 ～支援光の発光波長と膜質の依存性～

### Synthesis of LaO(CuS) Film Photo Assist Pulsed Laser Deposition Method

○佐藤 健太<sup>1</sup>, 宮崎 達也<sup>1</sup>, 上原 朋之<sup>2</sup>, 胡桃 聡<sup>3</sup>, 鈴木 薫<sup>3</sup>

Kenta Satou<sup>1</sup>, Tatsuya Miyazaki<sup>1</sup>, Tomoyuki Uehara<sup>2</sup>, Satoshi Kurumi<sup>3</sup>, Kaoru Suzuki<sup>3</sup>

As part of our efforts to create a new type of phosphor, we attempted to synthesize thin films of (LaO)CuS by using an infrared light pulsed laser deposition method with in order to investigate the effect of the photon energy on the physical properties of the thin films. The crystal phases of the thin films were specified by X-ray diffraction measurements, and post annealing sample exhibits correspond to a LaO(CuS) simulation peak at  $2\theta = 30.6$ , a c-axis intensity distribution. Photoluminescence spectra showed a peak from xenon assisted sample bound excitons at about 380 nm and a broad green defect-related band occurring at about 550 nm.

#### 1. はじめに

現在、GaN 系の青色発光ダイオードが信号機やディスプレイ用の光源、照明機具など、多く普及されているワイドギャップ半導体（広いバンドギャップエネルギーを持つ半導体）は n 型半導体が多く p 型半導体が不足している。そこで、GaN 系に代わる新たな p 型半導体材料として LaO(CuS)に着目した。LaO(CuS)はイオン結合からなる LaO 層と共有結合からなる CuS 層が交互に積層した特徴的構造を有しており、室温におけるバンドギャップ  $E_g=3.2\text{eV}$  という広いバンドギャップエネルギーの透明 p 型酸化物半導体である。<sup>(1)</sup> また、電気伝導性に適した層構造を有しており、材料の置換により特性の制御が可能であるといったことから透明 p 型半導体デバイス、熱電素子、光触媒素子、透明電極などへの応用が期待されている。特に発光波長特性において 380nm に励起子に起因する紫外発光と約 500nm から 700nm の可視光領域において欠陥や不純物によるブロードな発光が確認されたことから発光素子への応用が期待されている。<sup>(2)</sup> そこで、光支援パルスレーザー堆積法によって LaO(CuS)の成膜を行い支援光の波長が薄膜の結晶性に与える影響を検討した。

#### 2. 実験方法

LaO(CuS)の成膜はパルスレーザー堆積法によって行った。Figure.1 に実験装置の概略図を示す。ターゲットバルクは  $\text{La}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{S}_3, \text{Cu}_2\text{S}$  の粉末を化学量論比に従い電子天秤で計量し、アルゴン雰囲気中で 60 分間混合し、それを型に入れプレス機で約 80[kN]で 20 分間圧力をかけ作製する。レーザー光源は Nd:YAG レーザ(Lotis 社:LS2147・レーザー波長 355[nm]・レーザーエネルギー 270[mJ]・パルス幅:20[nsec]・繰り返し周波数:10[pps])を使用し、レーザー光を集光レンズ焦点距離 20[mm]で集

光してターゲットバルクへ照射する。その際にターゲットバルクより放出されるアブレーションプラズマを対向させた MgO(001)基板に付着・堆積させることで成膜を行う。このとき、支援光として Xe ランプ(発光波長:0.2~1.2[ $\mu\text{m}$ ])と赤外線(IR)ランプ(発光波長:0.5~2.5[ $\mu\text{m}$ ])の光をアブレーションプラズマに照射した。基板温度は熱電対を用いて測定した。成膜した基板は石英管に真空封入し電気炉を用いて 900°C で 20 時間熱処理を施すことでポストアニーリングした。作製した薄膜について、表面観測には走査型電子顕微鏡(SEM、Hitachi、S-3000N)を、結晶性の評価として X 線回折分析 XRD(Rigaku: RINT2000)を、蛍光発光(PL)測定には He-Cd レーザ(Kinmon、IK535IRD:325[nm])と分光器を用いて評価を行った。

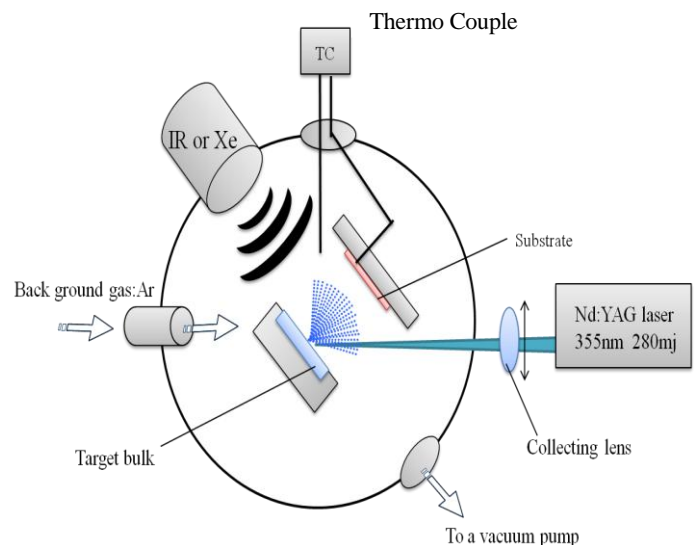
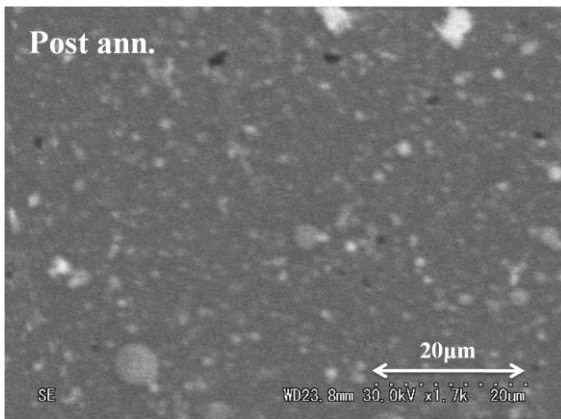


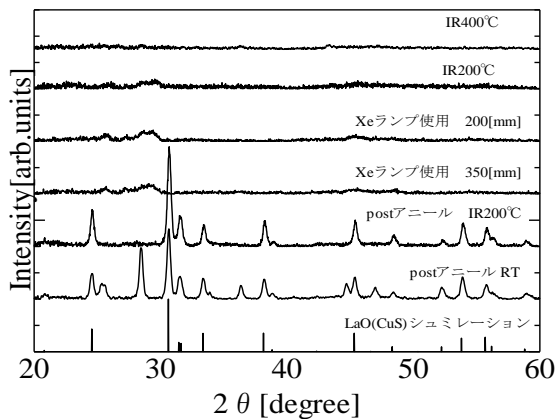
Figure. 1 Pulsed Laser Deposition

### 3. 実験結果



**Figure.2** Scanning electron microscope of LaO(CuS) thin films

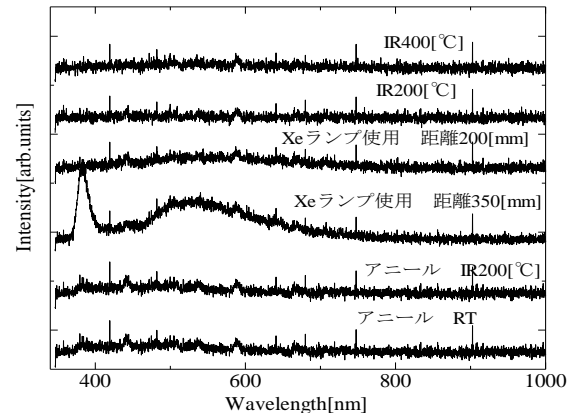
Figure.2 に走査型電子顕微鏡による LaO(CuS)薄膜の表面観察結果を示す。薄膜表面に物質が堆積している様子と粒子が詰まった粗い表面状態である。数  $\mu\text{m}$  サイズのドロップレットが所々確認できる。



**Figure. 3** X-ray diffraction patterns of LaO(CuS) samples

Figure.3 に X線回折分析(XRD)により結晶性を評価した結果を示す。IR400°C、IR200°C、Xe ランプ使用(距離 200[mm])、Xe ランプ使用(距離 350[mm])の条件で作製した薄膜は、ブロードなピークが見られるためアモルファス状態である。ポストアニールを施した IR ランプや Xe ランプを使用していない室温状態(RT)の薄膜は LaO(CuS)シミュレーション以外のピークが確認できる。これは Cu 欠陥による  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  の不純物ピークである。また、ポストアニールを施した IR200°Cの薄膜は LaO(CuS)シミュレーションと同等のピークが確認できた。IR ランプで赤外光支援した後にポストアニールをすることで Cu 欠陥による不純物  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  を抑制す

ることができた。RT をポストアニールした結果より IR をポストアニールしたほうが、より不純物の少ない LaO(CuS)を生成できることがわかった。



**Figure4.** Photoluminescence spectra of the LaO(CuS) samples

Figure.4 に蛍光発光(PL)測定の結果を示す。Xe ランプ使用(距離 350mm)の測定結果は波長 380nm 付近にエキシトン発光、波長 500~600[nm]付近にブロードのピークが確認できた。これは、アモルファス状態での発光である。また、ポストアニールを施した薄膜は熱で基板が黒ずんでしまって光を吸収してしまったため発光せず、その他の薄膜は成膜時に組成比通りに結晶化していないために発光しなかったと考えられる。

#### 4. まとめ

走査型電子顕微鏡による LaO(CuS)薄膜の表面観察結果は数  $\mu\text{m}$  サイズのドロップレットが確認できた。XRD 測定結果は、ポストアニールすることによって LaO(CuS)を生成することができるとわかり、更に IR ランプで赤外光支援した後にアニールをすることで Cu 欠陥による不純物ピークを抑制することができた。蛍光発光(PL)測定の結果は、Xe ランプ使用の距離 350mm の基板ではエキシトン発光と可視光領域でのブロードが確認できた。

#### 5. 参考文献

- (1)H.Kamioka , H.Hiramatsu , M.Hirano , K.Ueda , T.Kamiya and H.Hosono , “Excitonic properties related to valence band levels splits by spin-orbit interaction in layered oxychalcogenide  $\text{LaCuOCh}(\text{Ch}=\text{S,Se})$ ”, J.Lumi , 112 , 66-70(2005).
- (2)S. Kurumi . K. Takase. K. Suzuki : “Synthesis of non-stoichiometric (LaO)CuS thin films by pulse laser deposition”Appl.Phys.A.93(2008)741