

p-SrCu₂O₂/n-ZnO ヘテロ接合 LED の作製と近紫外発光[†]

太田裕道・折田政寛・平野正浩・細野秀雄*

科学技術振興事業団 ERATO 細野透明電子活性プロジェクト ☎ 213 0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3 2 1 KSP C-1232
*東京工業大学応用セラミックス研究所 ☎ 226 8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

(2001 年 2 月 15 日受付 ; 2001 年 2 月 23 日掲載決定)

Fabrication and Near-UV Emission of p-SrCu₂O₂/n-ZnO Heterojunction LED

Hiromichi OHTA, Masahiro ORITA, Masahiro HIRANO and Hideo HOSONO*

Hosono Transparent Electro Active Materials, ERATO, JST, KSP C-1232,
3 2 1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213 0012

*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 8503

(Received February 15, 2001 ; Accepted February 23, 2001)

Near-UV emitting diodes composed of wide band gap oxide semiconductors, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO heterojunctions, were fabricated and their emission properties were investigated. Single crystal ITO thin films with very flat surfaces were grown using PLD on YSZ substrates, and ZnO films were heteroepitaxially grown on the ITO surfaces. p-SrCu₂O₂ (112) was preferentially grown on ZnO(0001) at 350 °C, while the preferential plane was changed into the (100) when the temperature was increased to 600 °C. This device exhibited rectifying I-V characteristics inherent to p-n junction whose turn-on voltage was about 3 V. A relatively sharp electro-luminescence band centered at 382 nm was generated by applying the forward bias voltage larger than the turn-on voltage of 3 V. The red shift in the EL peak was noticed from that of photo-luminescence (377 nm), which was most likely due to the difference in the excited state density between the emission processes. The EL band is attributed to transition in ZnO, probably to that associated with electron-hole plasma. UV-LED performance characteristics such as threshold current and conversion efficiency was improved with higher SrCu₂O₂ deposition temperatures.

1. はじめに

既に液晶ディスプレイなどの透明電極として幅広く応用されている透明酸化物半導体 (TOSs) はすべて n 型半導体であるため、多様な半導体機能のオリジンである p-n 接合の形成が不可能であり、発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) などのオプトエレクトロニクスデバイスに応用することができなかった。例えば、TOS として古くから知られる材料の一つである酸化亜鉛 (ZnO) は、1950 年代頃から電子線励起や紫外線励起により可視光のルミネッセンスを示すことが知られて

おり、緑色の蛍光体や CRT の蛍光体として応用されているものの、オプトエレクトロニクスデバイスとしての応用はなされていない。ZnO はバンドギャップ約 3.3 eV の直接遷移型半導体であり、励起子の結合エネルギーが大きい (約 60 meV)¹⁾、室温でも安定に励起子が存在することから、近紫外発光デバイスとしての応用が期待できる。既に電子線²⁾や紫外レーザー³⁻⁵⁾を用いてバルク単結晶や薄膜単結晶 ZnO を強励起することにより、近紫外レーザー発振することが知られている。LED については、金属絶縁体半導体 (MIS) 接合^{6,7)}の報告があるものの、高電界を必要とするため p-n 接合型のデバイス開発が必要とされてきた。最近では盛んに ZnO の p 型化に向けた研究がなされており、エキシマレーザードーピング法⁸⁾や co-doping 法⁹⁾が提案されているが、

[†] 第 20 回表面科学講演大会 (2000 年 11 月 29 日 ~ 12 月 1 日) にて発表

E-mail: h-ohta@ksp.or.jp

ZnO の p 型化は再現性が乏しく、co-doping の場合には現在のところキャリア濃度が高く縮退状態になってしまうため、ZnO ホモ p-n 接合の電流注入型近紫外発光デバイスは今のところ実現していない。

我々は独自の化学設計指針に基づいてワイドバンドギャップ p 型酸化物半導体を探索し、これまでにテラフォサイト型の結晶構造を有する CuAlO_2 、 CuGaO_2 、及び SrCu_2O_2 がバンドギャップ 3.1 eV 以上の p 型半導体であることを報告してきた¹⁰⁻¹²。このような背景から、紫外 LED を実現するために、我々は p 型 ZnO を用いたホモ p-n 接合ではなく、p 型 SrCu_2O_2 を用いたヘテロ p-n 接合を利用した。 SrCu_2O_2 を用いた理由は 3 つある。

(1) バンドギャップが約 3.3 eV であること。

(2) 成長温度が約 350 と低いこと。成長温度が低く抑えられることから p-n 接合界面における化学反応を抑制できる可能性がある。

(3) SrCu_2O_2 の (112) 面及び (100) 面には Cu, O の六回対称があり、ドメイン整合エピタキシーが起こりうる可能性が高いこと。例えば格子不整合が 18% もあるサファイア基板にも ZnO がヘテロエピタキシャル成長することから、格子不整合が大きくても六回対称があればドメイン整合エピタキシーが起こると考えられる。これら 3 つの理由から、 SrCu_2O_2 を p 型酸化物半導体として選択した。

我々は既に n-ZnO/p- SrCu_2O_2 /ITO/SiO₂ glass の p-n ヘテロ接合を作製し、I-V の整流特性を確認した¹³。しかし、 SrCu_2O_2 との化学反応を防ぐために室温で成長させた ZnO の結晶性が低く、発光を観測することができなかった。本研究では、ZnO の結晶性を高め、光学活性な発光層とするため、すべての層がエピタキシャル成長させられるように素子構造を設計した。具体的には、透明 n 電極である ITO ヘテロエピタキシャル薄膜を成長させ、その上に ZnO をヘテロエピタキシャル成長させた。本稿では、単結晶 ITO 透明 n 電極基板及び p- SrCu_2O_2 /n-ZnO ヘテロ接合 LED の作製と発光特性の詳細について報告する¹⁴。

2. 実験方法

2.1 単結晶 ITO 透明 n 電極基板の作製

すべての薄膜はパルスレーザー堆積 (PLD) 法により作製した¹⁰⁻¹⁶。大気中、1350 のアニールによりステップテラス表面とした原子レベルで平坦なイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 単結晶の (111) 面を積層膜成長基板として用いた。ターゲットとして 5 wt% SnO₂ を含む In₂O₃ 焼結体を用いた。基板温度は 900 とした。その他の成膜条件については既報に詳しく記述してあ

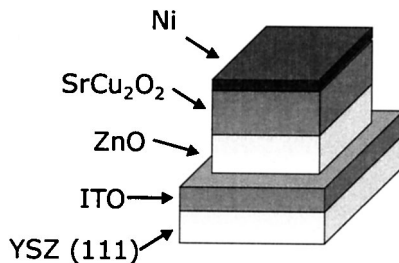


Fig. 1 Schematic illustration of the LED structure. ITO and Ni are used as n- and p-electrodes, respectively.

る。

2.2 Ni/p- SrCu_2O_2 /n-ZnO/ITO/YSZ 積層膜の作製

作製した単結晶 ITO 透明電極基板上に ZnO を基板温度 800 で成長させた。 SrCu_2O_2 については、成長温度が結晶性に影響を及ぼすと考え、基板温度 350 (試料 A) 及び 600 (試料 B) でそれぞれ成長させた。ZnO のキャリア電子密度は成長中に導入する酸素ガスの圧力により制御した。一方、 SrCu_2O_2 のキャリアホール密度は Sr^{2+} サイトに K^+ イオンをアクセプターとしてドーピングすることにより制御した。キャリア密度は ZnO, SrCu_2O_2 とともに $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ になるよう調節した。このキャリア密度から見積もられる p-n 接合の空乏層の厚みはそれぞれ 100 nm であることから、各層の厚みは ZnO が 500 nm, SrCu_2O_2 が 200 nm といずれも空乏層より厚くした。最後に p 型側の電極として金属 Ni を成膜した。こうして作製した積層膜を反応性イオンエッチング (RIE) により 500 μm 角のメサ型構造にした。Fig. 1 に作製したデバイスの模式図を示す。

2.3 結晶評価

積層膜の結晶性及び配向は高分解能 X 線回折 (HR-XRD, リガク, ATX-G, $\text{CuK}\alpha_1$) を用いて評価した。基板に対して平行な結晶面の d 値とチルト成分は Out-of-plane ($2\theta-\omega$) スキャンにより評価した。基板に対して垂直な結晶面の d 値とツイスト回転成分については In-plane ($2\theta\chi-\phi$) スキャンにより評価した。p-n ヘテロ接合の界面部分は高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM, JEOL, JEM-2000 EX) を用いて観察した。

2.4 発光スペクトル測定

I-V 特性は室温で直流バイアスを印加して測定した。電流注入による発光スペクトル (EL) 及び He-Cd レーザー (波長: 325 nm) 励起のフォトルミネッセンススペクトル (PL) は ITO 透明電極側からの発光をバンドルファイバーに導き、分光器を介して多チャンネル検出器を用いて検出した。光起電力の作用スペクトル測定では、分光した Xe ランプ光をチョッパーにより断続光と

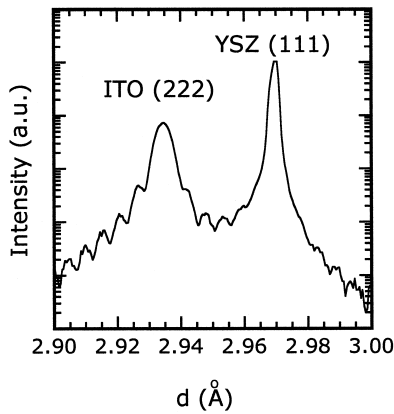
して、ITO 透明電極側から p-n ヘテロ接合部分に照射し、ロックインアンプを用いて光起電力を検出した。

3. 結果及び考察

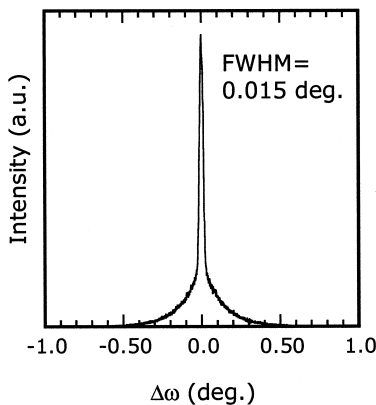
3.1 結晶品質 配向性

3.1.1 ITO 透明 n 電極基板の表面と結晶性

Fig. 2 に YSZ (111) 基板上に 900 °C で成長させた ITO 薄膜の HR-XRD パターンを示す。Fig. 2 (a) から YSZ (111) 基板上に ITO (111) が強く配向していることがわかる。ITO (222) 回折ピークの周辺に見られるフリンジは、Pendellösung フリンジと呼ばれ、膜の結晶性が高いことを示唆する。ロッキングカーブ (Fig. 2 (b)) の半値幅は 0.015 deg. であり、チルト成分の小さい ITO 結晶薄膜であることがわかった (これまでの報告値の最小値は 0.08 deg.¹⁷⁾)。In-plane 測定の結果、面内の配向は



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Out-of-plane XRD pattern and (b) rocking curve of ITO thin film grown at 900 °C on YSZ(111) surface.

ITO(110)//YSZ(110)であり、単結晶薄膜であることがわかった。

Fig. 3 に ITO 単結晶薄膜の AFM 像を示す。ITO(222) の面間隔に相当するステップ テラス構造が見られたことから、ITO 薄膜は 2 次元的な成長をしていると推察される。この ITO 薄膜の電気特性を測定したところ、導電率: 5800 S/cm, Hall 移動度: 51 cm²/Vs, キャリア濃度: 7×10^{20} cm⁻³ であった。エピタキシャル成長用の基板として応用可能な単結晶 ITO 透明 n 電極が作製できたと言える。

3.1.2 Ni/SrCu₂O₂/ZnO/ITO/YSZ 積層膜の結晶性

Fig. 4 に Ni/SrCu₂O₂/ZnO/ITO/YSZ 積層膜の Out-of-plane XRD 逆格子マップを示す。SrCu₂O₂ を基板温度 350 °C で成長させた試料 A の場合、基板である YSZ (111) に対して、ITO(111), ZnO(0001), SrCu₂O₂(112) がそれぞれ配向していることがわかる。一方、試料 B の場合には、ZnO(0001) 上に SrCu₂O₂(100) が配向した。各試料の SrCu₂O₂ ロッキングカーブの半値幅はそれぞれ 1 deg. と 0.3 deg. であった。600 °C で成長させた SrCu₂O₂ は比較的チルト成分が少なく、結晶性が高いといえる。Fig. 5 に In-plane XRD 逆格子マップを示す。試料 A では SrCu₂O₂(110) とともに SrCu₂O₂(011) が ZnO(1120)//ITO(110)//YSZ(110) に対して配向していることがわかる。すなわち SrCu₂O₂ は複数の結晶方位でエピタキシャル成

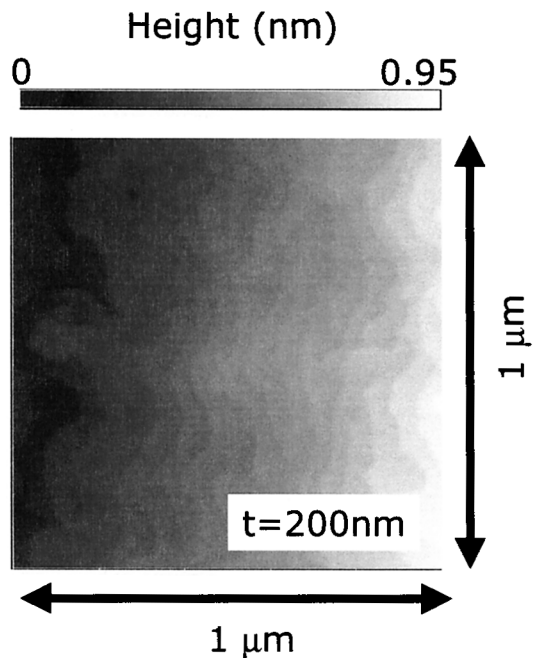


Fig. 3 AFM image of ITO thin film grown at 900 °C on YSZ (111) surface.

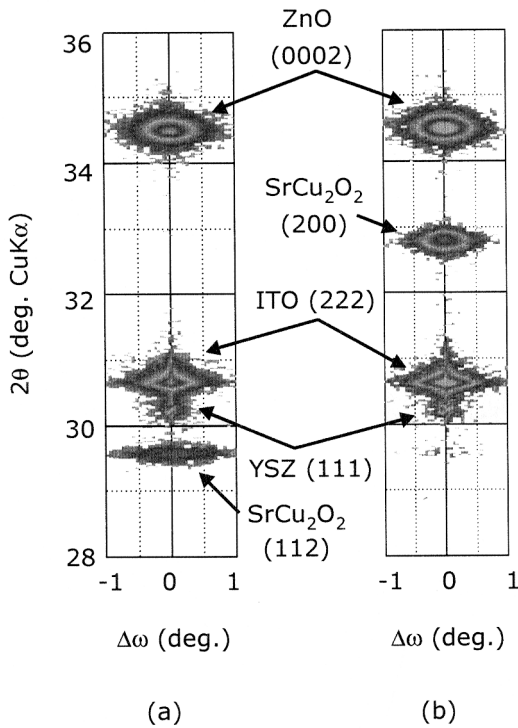


Fig. 4 Out-of-plane XRD reciprocal-space mappings of multi-layered films of Ni/SrCu₂O₂/ZnO/ITO deposited on YSZ(111) substrate. Growth temperatures of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350 and (b) 600, respectively.

長していることがわかった。これに対し試料Bでは SrCu₂O₂(011) が ZnO(1120)/ITO(110)/YSZ(110) に対して配向しており、単一結晶方位でヘテロエピタキシャル成長した。

Fig. 6にHR-TEM像を示す。試料A, Bともに、p-SrCu₂O₂/n-ZnO 接合界面は急峻であり、反応層は認められなかった。試料Aの場合にはFig. 6(a)に示すように、明瞭な粒界のようなドメイン界面が認められたが、試料Bの場合(Fig. 6(b))にはドメイン界面は認められなかった。試料BではSrCu₂O₂(100)がZnO(0001)上にヘテロエピタキシャル成長していることが明らかになった。これらの結果はHR-XRDの結果と良く一致した。

3.2 発光スペクトル

Fig. 7に素子のI-Vカーブを示す。いずれの試料においても整流特性が得られ、p-n接合の形成が確認できた。試料A及び試料Bの電流の立ち上がり電圧は1Vと3Vであった。この3Vという値はZnOやSrCu₂O₂のバンドギャップ(~3.3eV)から考えると妥当な値といえる。

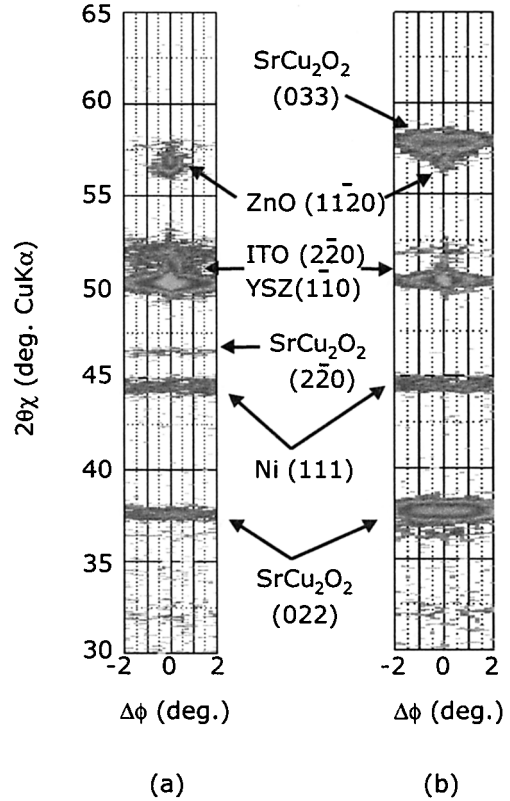


Fig. 5 In-plane XRD reciprocal-space mappings of multi-layered films of Ni/SrCu₂O₂/ZnO/ITO deposited on YSZ(111) substrate. Growth temperatures of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350 and (b) 600, respectively.

室温において、デバイスへの順バイアス3V以上での直流電流注入により中心波長382nmの近紫外発光が得られた(Fig. 8)。一方、He-Cdレーザー励起PLスペクトルの中心波長は377nmであり、ZnOの自由励起子再結合による発光が見られた。ELの発光波長はPLの発光波長に比べ5nmほど長波長側であった。ELは励起密度が高い(PL: 10¹⁴ cm⁻³, EL: 10¹⁷ cm⁻³)ため、PLでは自由励起子発光がほとんどだが、ELでは励起子励起子散乱(Pバンド)や電子ホールプラズマの再結合(Nバンド)による発光が支配的になり発光は長波長側にシフトするためであろう^{5, 18)}。光起電力(PV)の作用スペクトルとPLスペクトルの比較から、光キャリアはバンド間励起と光励起された励起子間相互作用の結果として生成したことがわかった。発光スペクトルの注入電流依存性から(Fig. 9)、発光のしきい電流は試料Aの場合は10mA、試料Bの場合は2mAであった。注入電流の増加に対し、発光強度は急峻に増加した。発光スペクト

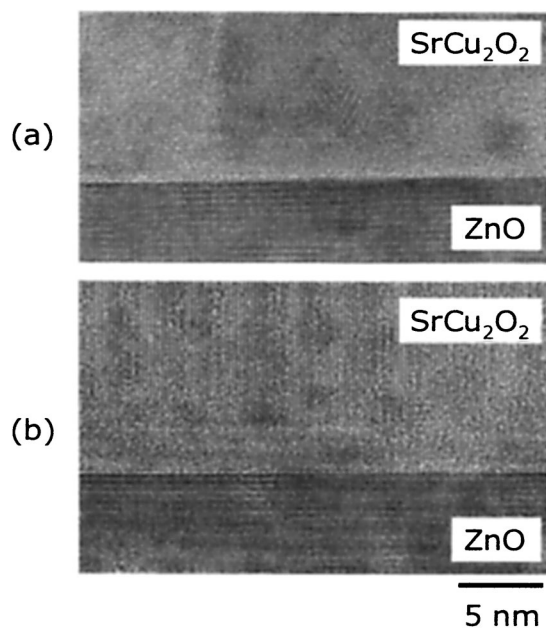


Fig. 6 Cross-sectional HR-TEM images of near the p-n heterojunction, SrCu₂O₂ (top)/ZnO (bottom). Growth temperatures of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350 and (b) 600, respectively.

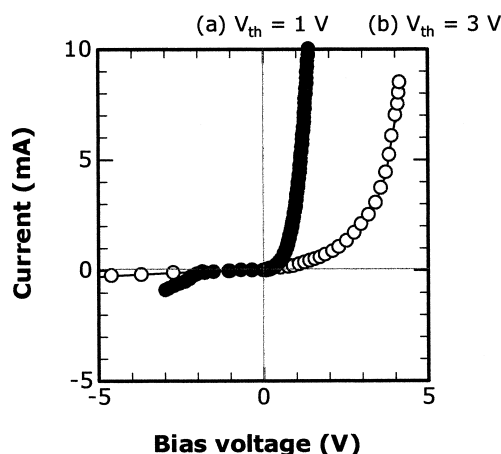


Fig. 7 Typical I-V characteristics of fabricated diode composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO heterojunction. Growth temperatures of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350 and (b) 600, respectively. The both diodes exhibited rectifying I-V characteristics inherent to p-n heterojunction.

ルの形及び中心波長は注入電流に依存せず、ほとんど変化が見られなかった。

Fig. 10 に EL 発光強度のバイアス電圧依存性を示す。

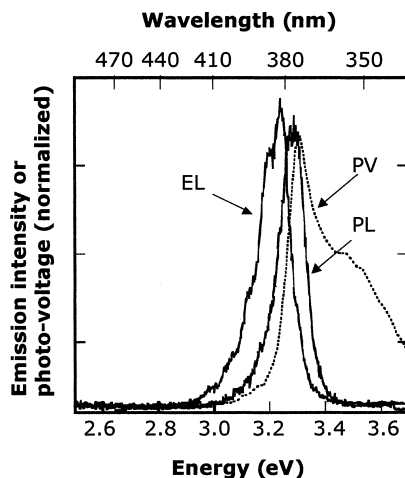


Fig. 8 Near-UV emission spectrum of p-SrCu₂O₂/n-ZnO p-n heterojunction LED. EL: emission due to current injection, PL: photoluminescence excited with 325 nm He-Cd laser light, PV: action spectrum for photo-voltage (Photo-voltage of 0.26 mV was obtained when excited with monochromatized 0.2 mW Xe lamp at $\lambda = 374$ nm).

発光の立ち上がり電圧は約 3 V であり、ZnO 及び SrCu₂O₂ のバンドギャップエネルギーと良好一致を示した。p-n ヘテロ接合への電流注入による発光であるという直接証拠となる結果である。試料 A の場合、電流の立ち上がり電圧は 1 V であり、発光の立ち上がり電圧 3 V と一致しない。これは HR-XRD 及び HR-TEM の結果が示すように、p-n 接合界面における格子の不完全性に起因する電流リーク源の存在を示唆する。これらの結果から、p-n 接合界面における格子完全性の高い試料 B ではリーク電流が少なく、理想的な p-n ヘテロ接合界面となっていると考えられる。

4. ま と め

単結晶 ITO 透明 n 電極基板の作製と p-SrCu₂O₂/n-ZnO ヘテロ接合のヘテロエピタキシャル成長により 382 nm の近紫外線を発する透明酸化物 LED を初めて実現した。

(1) 室温、直流順バイアス 3 V 以上で電流注入を行うことにより、中心波長 382 nm の近紫外発光が得られた。電子ホールプラズマの再結合に起因する発光と考えられる。

(2) p-n ヘテロ接合の拡散電位は 3 V であった。

(3) 発光のしきい電流値は SrCu₂O₂ の成長温度に依存していた。成長温度 350 及び 600 のしきい電流値はそれぞれ 10 mA 及び 2 mA であった。

(4) 接合界面の不完全性もまた SrCu₂O₂ の成長温度に

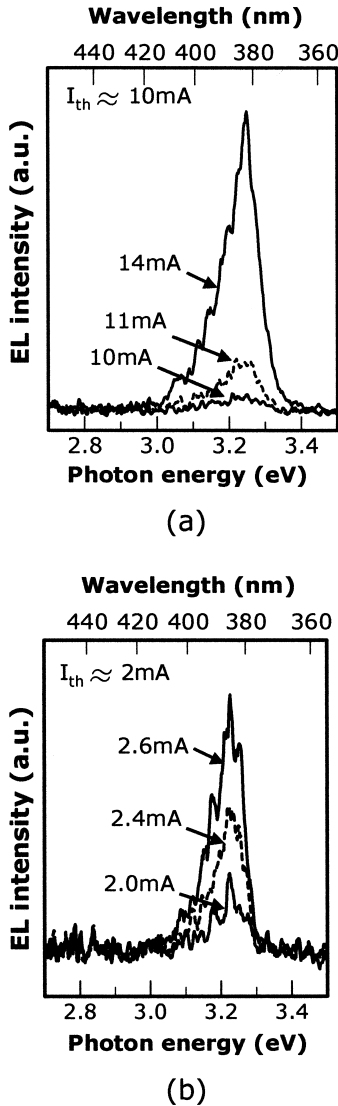


Fig. 9 Near-UV emission spectra of the p-SrCu₂O₂/n-ZnO heterojunction LED for several currents. Growth temperatures of SrCu₂O₂ of sample A and B were (a) 350 and (b) 600 °C, respectively.

依存していた。成長温度が 350 °C の場合には複数のドメイン構造であり、600 °C の場合には単一ドメイン構造であった。

(5) p-n ヘテロ界面の均一性、特に SrCu₂O₂ の結晶性が向上することによりリーク電流は減少した。

現状の発光効率は 10⁻²% 程度であるが、素子構造の最適化(ダブルヘテロ構造など)を行うことにより、より発光効率の高い近紫外 LED となることを期待している。

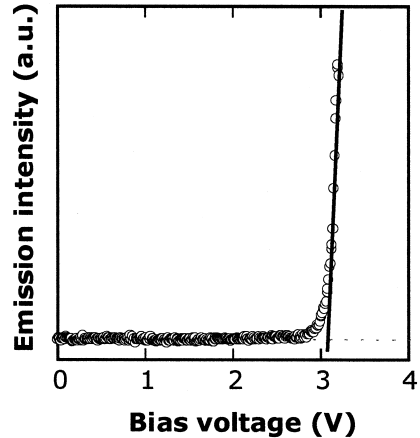


Fig. 10 LED emission intensity as a function of injection current. The turn-on voltage is about 3 V.

文 献

- 1) D.G. Thomas: J. Phys. Chem. Solids **15**, 86 (1960).
- 2) F.H. Nicoll: Appl. Phys. Lett. **9**, 13 (1966).
- 3) D.C. Reynolds, D.C. Look and B. Jogai: Solid State Commun. **99**, 873 (1996).
- 4) D.M. Bagnall, Y.F. Chen, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen and T. Goto: Appl. Phys. Lett. **70**, 2230 (1997).
- 5) M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Okubo, H. Koinuma, Z.K. Tang, P. Yu, G.K.L. Wong, B.P. Zhang and Y. Segawa: Mat. Sci. Eng. B **56**, 239 (1998).
- 6) B.W. Thomas and D. Walsh: Electronics Lett. **9**, 362 (1973).
- 7) T. Minami, M. Tanigawa, M. Yamanishi and T. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1475 (1974).
- 8) T. Aoki, Y. Hatanaka and D.C. Look: Appl. Phys. Lett. **76**, 3257 (2000).
- 9) M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L1205 (1999).
- 10) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: Nature (London) **389**, 939 (1997).
- 11) H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa and H. Hosono: J. Electroceram. **4**, 407 (2000).
- 12) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe: Appl. Phys. Lett. **73**, 220 (1998).
- 13) A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe and Y. Yano: Appl. Phys. Lett. **75**, 2851 (1999).
- 14) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: Electronics Letters **36**, 984 (2000); Appl. Phys. Lett. **77**, 475 (2000).
- 15) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe and H. Hosono: Appl. Phys. Lett. **76**, 2740 (2000).
- 16) H. Ohta, H. Tanji, M. Orita, H. Hosono and H. Kawazoe: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **570**, 309 (1999).
- 17) N. Taga, M. Maekawa, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kamei and T.E. Haynes: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 6524 (1998).
- 18) J.M. Hvam: Phys. Status. Solidi B **63**, 511 (1974).