

## ZnO 単結晶の光導電特性に関する研究

### Research on photoconductive characteristic of ZnO Single Crystal

○ 鎌田 修平, 高橋 修三, 阿部 貴美, 中川 玲,  
千葉 鉄也, 中川 美智子, 柏葉 安宏,  
千葉 茂樹, 新倉 郁生, 柏葉 安兵衛, 大島 修三, 長田 洋

○ Shuhei Kamada, Shuzo Takahashi, Takami Abe, Akira Nakagawa,  
Tetsuya chiba, Michiko Nakagawa, Yasuhiro Kashiwaba,  
Shigeki Chiba, Ikuo Nikura, Yasube KashiwabaShuzo, oshima, Hiroshi Osada

\*岩手大学\*\*仙台高等専門学校

\*\*\*地域連携推進センター

\*Iwate University, \*\* Sendai National College of Technology.

\*\*\* Center for Regional Collaboration in Research and Education.

キーワード : UV センサ(UV sensor),ZnO 単結晶(ZnO Single Crystal),  
光導電特性(photoconductive characteristic),  
雰囲気ガス(ambient gas),熱処理(annealing)

〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5 岩手大学工学部電気電子・情報システム工学科 長田 洋

TEL/FAX 019-621-6381

#### 1. 序論

酸化亜鉛 (ZnO) は、以前から化粧品などに紫外線吸収剤として使われているが、II-VI族化合物半導体であり、電気電子工学分野では高電圧サージ吸収デバイスや圧電特性を利用した表面弾性波デバイス、圧電素子などに使われてきた。光電デバイス分野では、広いバンドギャップ (3.37 eV) と高い励起子結合エネルギー(60 meV)を持つことから、紫外線から青色発光素子用の材料として期待されている。また、発光素子以外にも、ZnO

の光導電特性を利用したデバイスとして紫外線センサ、電子写真の感光ドラムなどが上げられる。ZnO は人体に害を与えない優れた電気電子材料であり、また埋蔵量も多いことから低コスト材料のひとつでもある。

近年、地球の温暖化やオゾンホールによる紫外線 (Ultraviolet ray, UV) の人体に及ぼす影響が取り上げられるようになった。紫外線は波長によって3つに分けられる。波長 320 nm~400 nm の波長域を UV-A といい、我々が浴びている太陽光紫外線の約9割を占

める。波長 290 nm～320 nm の波長域を UV-B といい、UV-A の約 10 分の 1、太陽光全量の中で 0.6 %程度を占める。波長 190 nm～290 nm の波長域を UV-C といい、太陽からは地球成層圏のオゾン層が壊れない限り地表には届かない。UV-B は、UV-A に比べ人体に「1000 倍以上の有害作用を持つ」といわれ、紫外線の害のほとんどが UV-B によるものである。

紫外線に対する関心が高まってきている今日、従来の UV センサは高価なガリウムヒ素 (GaAs) が主だったが、安価で紫外線に感度をもつ光導電素子として ZnO を用いることができると考えられている[1]。固体に光を照射することで電子—正孔対が生成され、キャリアの密度が増加することで抵抗値が下がる現象を光導電効果と呼び、この現象を利用して光の検出を行うものを光導電型光センサと呼ぶ。ZnO はバンドギャップが 3.37 eV であるので、紫外線領域のみに感度を持ち、可視光領域に感度を持たないと考えられる。よって可視光カットフィルタが不要である利点もある。

現在、ZnO 単結晶を用いたショットキー型の紫外線センサが報告されているが[2]、ショットキー型は電極と ZnO との安定な接触形成が難しいほか感度が低い。一方、光導電型紫外線センサは、時間応答速度の遅さが課題であるが、デバイス構造が簡単で感度が高いという特徴がある。

本研究では、ZnO 単結晶の光導電特性に及ぼす雰囲気の影響を調べ、光導電型 UV センサへの応用の可能性を検討した。また、先行研究により ZnO 単結晶は熱処理によって特性が変わることがわかっているため、いくつかの条件で ZnO 単結晶の熱処理を行い、分光光導電特性の測定によって評価し、UV センサにより適した熱処理条件の検討も行った。

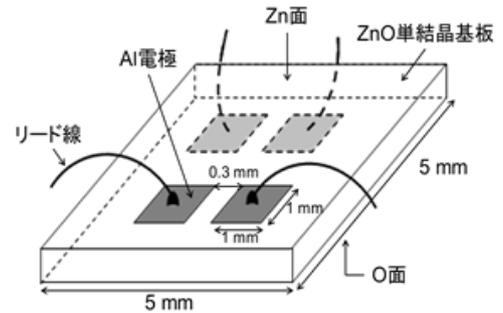


図 1 試料の構造

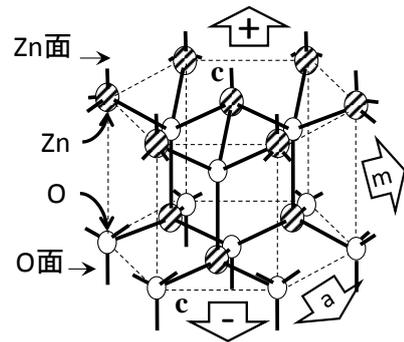


図 2 ZnO の結晶構造

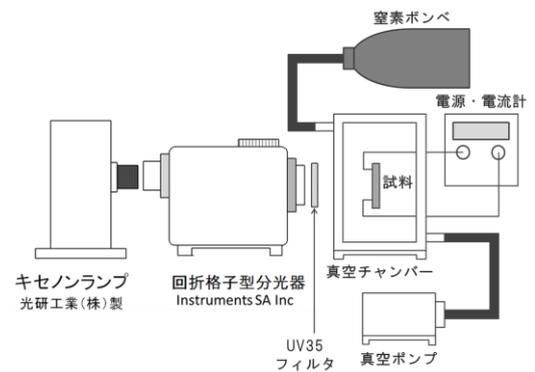


図 3 分光光導電特性の測定系

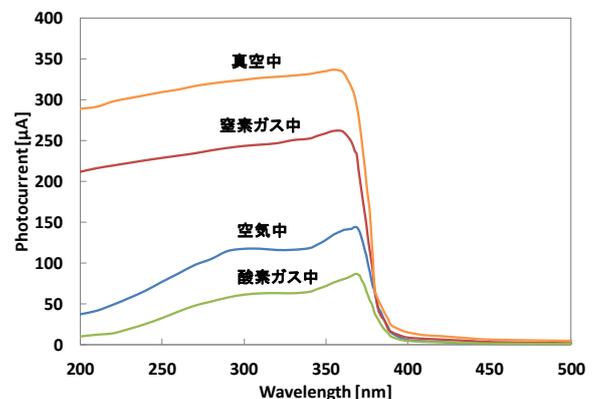


図 4 Zn 面の分光光導電特性

## 2. 実験

### 2.1 試料の作製

図1に試料の構造を示す。ZnO単結晶は水熱合成法で作られたものを使用した。図2はZnOの結晶構造を示したものである。試料は作製された単結晶の+c領域から切り出された5 mm×5 mm、厚さ0.5 mmのc面基板で、両面ともCMP研磨により鏡面に仕上げられたものである。熱処理の検討にはこのような基板を5 mm×5 mmの4つに切り分け、それぞれ以下の条件で熱処理したものをを用いた。

- ①：熱処理なし (as-grown)
- ②：840°C、酸素ガス中で3秒間
- ③：600°C、酸素ガス中で3秒間
- ④：720°C、窒素ガス中で3秒間

さらに、ZnO単結晶のc面上に1 mm×1 mm、厚さ0.1 μmのAl電極を0.3 mmの間隔でZn面、O面上にそれぞれ一対ずつ真空蒸着により作製した。その電極にAgペーストでリード線を固定して試料とした。

### 2.2 分光光導電特性の測定

分光光導電特性の測定には、キセノンランプと回折格子分光器を用い、波長200 nm～500 nmまでの範囲で測定した。試料にかける電圧は1.5 V一定とし、UV35色ガラスフィルタを分光器から出る短波長の光をカットするため380～500 nmの波長範囲の測定において用いた。図3は測定系を示したものである。雰囲気ガスの影響を調べるため、試料をステンレス製の真空チャンバー内にセットし、内部を真空または空気あるいは窒素ガス、酸素ガスで満たして測定を行った。窒素ガスあるいは酸素ガス雰囲気の場合には、真空ポンプを利用して数回チャンバー内をそれぞれのガスで洗い流した後、それぞれの雰囲気にした。

## 3. 測定結果及び考察

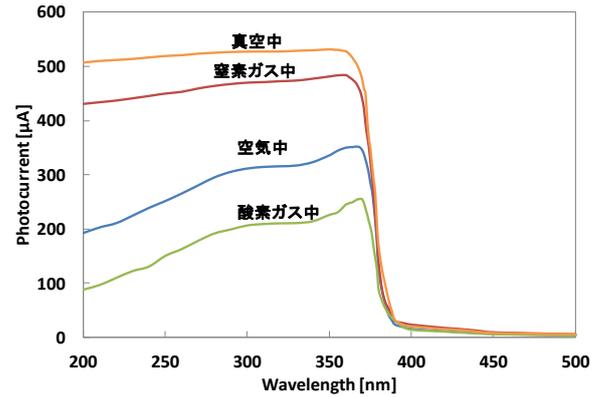


図5 O面の分光光導電特性

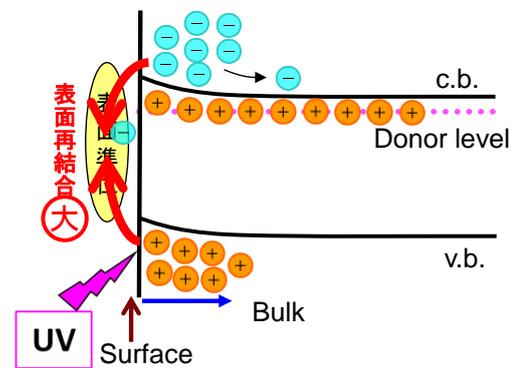


図6 Zn面のエネルギーバンドの状態

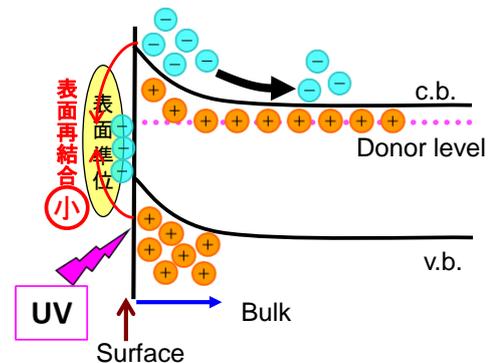


図7 O面のエネルギーバンドの状態

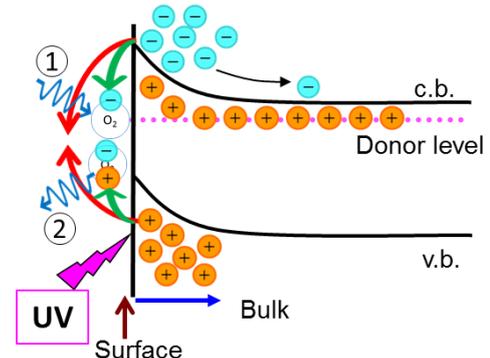


図8 雰囲気中に酸素がある場合の表面の様子

### 3.1 分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響

図4、図5はそれぞれZn面とO面の分光光導電特性である。空气中、窒素ガス中、酸素ガス中、真空中、いずれの場合にも紫外線領域だけに感度を持ち、それぞれZnOのエネルギーバンドギャップに対応する波長368nm付近に光電流のピークを持つことが分かった。雰囲気ガスにかかわらず、O面の光電流はZn面に比べて大きかった。これは、ZnO表面に存在する未結合手が影響していると考えられる。表面の未結合手に電導帯の電子が取られることで空乏層が生じ、それにより生じた電界でバンドが曲がる。このとき、電導帯の電子が基板の内部へ移動し、価電子帯にある正孔は基板表面方向にそれぞれ移動する。これにより、電子と正孔が分離して再結合確率が減るため、キャリア寿命が延びる。未結合手の数はZn面よりもO面の方が多いと言われており、図6と図7に示したバンド図のようにO面の方がZn面に比べて、バンドの曲りが大きくなるのでキャリア寿命は長くなる。光電流の大きさはキャリア寿命に比例するため、O面の光電流はZn面に比べて大きくなると考えられる。

また、ピーク波長より短波長側でZn面ではO面と異なり、光電流の減少が大きくなった。これは、短波長ほど吸収係数が大きくなるので波長が短くなるにしたがってフォトンの吸収が表面に偏るようになるため、O面よりもバンドの曲がりの小さいZn面では表面再結合の影響を強く受けているためと考えられる [3]。

Zn面もO面も、空气中に比べ、窒素ガス中及び真空中では光電流が増加し、酸素ガス中では光電流が減少している。また、窒素ガス中及び真空中では、空气中と酸素ガス中に比べてピーク波長よりも短波長側で光電流の減少が少なかった。光電流が酸素濃度順になっていることから、ZnO単結晶の光導電特

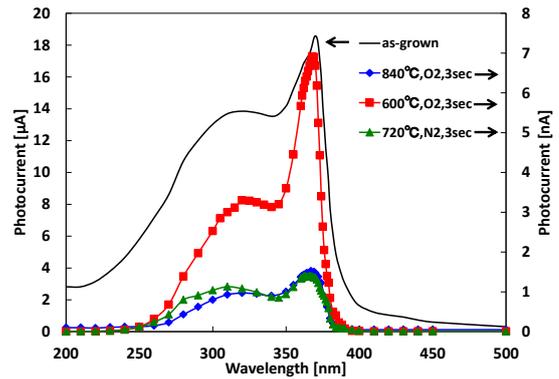


図9 Zn面の分光光導電特性

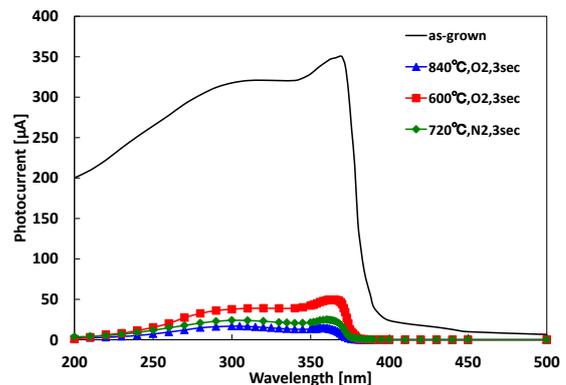


図10 O面の分光光導電特性

	Zn面	O面
as-grown	34.27 μA	36.73 μA
840°C, O <sub>2</sub> , 3sec	0.1 nA	0.12 nA
600°C, O <sub>2</sub> , 3sec	0.01 nA	1.3 nA
720°C, N <sub>2</sub> , 3sec	0.005 nA	0.35 nA

表1 各サンプルの暗電流

	Zn面	O面
as-grown	1.54	10.5
840°C, O <sub>2</sub> , 3sec	15.2	140000
600°C, O <sub>2</sub> , 3sec	692	38100
720°C, N <sub>2</sub> , 3sec	280	70500

表2 各サンプルの光電流/暗電流比(光感度)

性は雰囲気中の酸素に影響を受けていると判断できる。図 8 は酸素による影響をバンド図で表したものである。① 雰囲気中の酸素が ZnO の表面にぶつかったとき電導帯の電子を受け取るとその酸素は表面に吸着する。② その後、酸素は価電子帯の正孔を受け取り中性になることで脱離する。この反応が次々と起こることで表面再結合を進めると考えられる。もともとの ZnO の再結合に加えて、酸素を介した再結合が増えるためにキャリア寿命がさらに減るので光電流が減少する。以上から ZnO 単結晶は雰囲気中の酸素の影響を受けることがわかったので、UV センサへ応用するには、雰囲気の影響を受けないような対策を施す必要があると考えられる。

### 3.2 分光光導電特性に及ぼす熱処理の影響

図 9、図 10 は①～④の各サンプルの Zn 面と O 面それぞれの分光光導電特性である。図 9、図 10 より熱処理したサンプルの光電流は Zn 面、O 面ともに熱処理なしのものとは比べ、著しく減少したことがわかる。さらに、熱処理したサンプルでは 400 nm 以上の波長領域の感度がほとんどなくなった。

熱処理によって光電流が減少した理由は、熱処理によりバンド中に再結合中心になり得る準位が形成されたことが考えられる。光電流はキャリア濃度と移動度に比例し、キャリア濃度はキャリア寿命に比例するため、熱処理により再結合中心濃度が増加してキャリア寿命が減少したことで光電流が減少したと考えられる。また、バンド中の正孔をトラップする浅いトラップ準位が熱処理によって減ったことも光電流の減少した原因だと考えられる。この準位に正孔が捕らえられると再結合確率が減るので電子寿命が伸び、光電流が大きくなるため、熱処理によってこの準位濃度が減ったと考えられる。

表 1 は各サンプルの暗電流を示したもので

ある。どのサンプルも熱処理により暗電流が非常に小さくなっていることがわかる。暗電流が小さくなった理由は、浅いレベルに存在していたドナー濃度が熱処理により減ったことが考えられる。

表 2 は光電流/暗電流比(光感度)を示している。熱処理したサンプルは熱処理なしのサンプルに比べ光電流は減少したが、それ以上に暗電流が減少したため比が大きくなり、光感度が向上したといえる。Zn 面では O<sub>2</sub> 中で 600°C、3 sec、O 面では O<sub>2</sub> 中で 840°C、3 sec で熱処理したサンプルがそれぞれ最も光感度が高かった。そのため、Zn 面と O 面のどちらの面を UV センサに用いるかで熱処理の条件を変える必要があると考えられるため、今後さらに ZnO 単結晶の特性を明らかにするとともに UV センサに適した熱処理の検討が必要である。

### 4. 結論

本研究では ZnO 単結晶の光導電特性に及ぼす雰囲気と熱処理の影響を調べた。ZnO 単結晶の光導電特性は雰囲気中の酸素に影響を受けてしまうため、ZnO 単結晶を用いた UV センサを実用化するには、その影響を受けないようにする必要がある。また、ZnO 単結晶の Zn 面と O 面で熱処理による特性の変化が異なることが分かったため、今後さらに熱処理による影響を調べるとともに、ZnO 単結晶を UV センサに応用する際に適した熱処理条件の検討が必要である。

#### 参考文献

- [1] F. Masuoka et al., *phys. stat. sol. C* 3, 1238 (2006).
- [2] H. Endo et al., *Appl. Phys. Lett.* 90, 121906 (2007).
- [3] H. B. DEVORE, *Physical Review* 102, 1 (1956).