

氏 名	たかはし しゅうぞう 高橋 修三
本籍（国籍）	岩手県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第254号
学位授与年月日	平成27年 3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科電気電子・情報システム工学専攻
学位論文 題目	酸化亜鉛単結晶を用いた光導電型紫外線センサの研究
学位審査委員	主査 教授 長田 洋 副査 教授 高木 浩一 副査 准教授 向川 政治

論文内容の要旨

紫外線は広範な分野で今後ますます使用されるようになり、またオゾンホールの影響で環境中の紫外線量は増加すると考えられる。そのため紫外線情報を知ることが重要で、安価、安全、取り扱いが容易な紫外線センサ（UVセンサ）の必要性が高まっている。可視光に応答せずに紫外線のみ検出するためには、エネルギーバンドギャップが3 eV以上の半導体を使用するのが有利であるため、窒化ガリウム（GaN）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化ガリウム（Ga₂O₃）などのワイドバンドギャップ半導体が検討されている。それらの中で、ZnOはバンドギャップが3.37 eVであるので、近紫外線領域から深紫外線領域にわたって幅広く感度を持つと考えられる。しかも、レアメタルを含まず、高品質な大型単結晶が得られるので UVセンサの材料として優れていると考えられる。高品質 ZnO 単結晶を使用した UVセンサの研究ではショットキー型の例があるが、感度がまだ低い。

本研究では、まだあまり調べられていない ZnO 単結晶の紫外線に関する光導電の諸特性を明らかにし、高い感度が得られると考えられる光導電型紫外線センサ実現の可能性を検討した。

本論文は7章から構成されている。第1章は序論であり、環境紫外線の増加要因、人体への影響、UVセンサの必要性および研究の目的を述べている。第2章ではUVセンサの現状とZnO単結晶の一般的性質、ZnO単結晶の育成方法について述べている。第3章では本研究の実験方法およびサンプルの作製について詳細に説明している。第4章では本研究に使用した水熱合成法で作製したZnO単結晶基板（c面基板）の各種評価実験結果と考察について述べている。研究に用いたZnO単結晶は、不純物をドーピングしないで育成されたもの（ノンドープZnO単結晶）と窒素（N）をドーピングして作製したもの（NドープZnO単結晶）の2種類で

ある。両者の基板とも結晶性及び表面平坦性が優れ、高品質であることが示されている。また、N ドープ ZnO 単結晶基板の N 濃度はおよそ 10^{18} cm^{-3} 、抵抗率は $10^{8-9} \Omega\text{cm}$ でノンドープ基板に比べて 10^4 倍以上高いことが分かった。これはドーピングされた N がアクセプタの働きをし、欠陥由来のドナーを補償したために高くなったと考えている。

第 5 章では ZnO 単結晶基板の光導電特性を明らかにし、考察している。主な点は以下の通りである。①N ドープ及びノンドープ単結晶基板の Zn 面および O 面ともに紫外線領域にのみ感度があり、光電流のピーク波長は 368-373 nm で ZnO 単結晶のバンドギャップとほぼ一致した。光電流は Zn 面よりも O 面で大きかった。②光応答感度は、ノンドープ ZnO 単結晶の O 面で 10^4 A/W 、Zn 面では約 $1.2 \times 10^3 \text{ A/W}$ で、N ドープ ZnO 単結晶の O 面では約 $4 \times 10^3 \text{ A/W}$ 、Zn 面ではおよそ $4 \times 10^2 \text{ A/W}$ とそれぞれ大きな値を示した。③ $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外光照射下での光電流/暗電流比は、ノンドープ ZnO 単結晶では O 面では約 6、Zn 面では約 5 と小さい値であったが、N ドープ ZnO 単結晶では O 面で約 7×10^4 、Zn 面で 4×10^4 と大きな値を示した。④可視光除去率（光電流の紫外線/可視光 比）は N ドープ単結晶基板の Zn 面が大きく、 10^4 以上の大きな値を示した。⑤光電流の時間応答特性はノンドープ単結晶基板で非常に遅かったが N ドープ単結晶基板で速く、さらに O 面よりも Zn 面で速い変化が得られた。⑥大気中、酸素ガス中、窒素ガス中、真空中での測定から、どちらの基板でも光電流は酸素の影響を強く受けて減少した。一方、酸素ガス中では時間応答は速かった。以上のような現象を以下のように考察している。2 種類の基板とも Zn 面に比較すると O 面の光電流の値が大きい。これは O 面では電子を受け入れる表面準位密度が高く、これに電導帯の電子が取られてバンドが曲がり、光照射によって発生した電子と正孔が分離されて再結合の確率が減ってキャリアの寿命が長くなるためと考えられるが、Zn 面では表面準位密度が低くバンドの曲がりが少ないためキャリアは分離されず、体積再結合と速い表面再結合によって光電流は小さいと考察している。N ドープ ZnO 単結晶基板で時間応答が速いのは、ZnO の酸素欠陥による深いトラップの形成が N のドーピングにより抑えられたためと考察している。そして、これらの結果から、N ドープ ZnO 単結晶基板の特に Zn 面が UV センサに適していること、また適当な保護膜をセンサ表面に施し安定化することがセンサの特性を改善するであろうことを提案している。

第 6 章では第 5 章の提案を受けて N ドープ ZnO 単結晶センサを作製し、このセンサの諸特性について述べている。作製した UV センサは、室内蛍光灯から出る弱い紫外線から太陽光の紫外線まで検出できることを示している。

第 7 章は結論である。主要な結果をまとめ、実用化への提言を行った。

論文審査結果の要旨

本論文は、ZnO 単結晶の紫外線に関する光導電の諸特性を明らかにし、高い感度が得られると考えられる光導電型紫外線センサ (UV センサ) 実現の可能性を検討したものである。ZnO はバンドギャップが 3.37 eV であるので、紫外線領域から深紫外線領域にわたって幅広く感度を持つことが期待できる。

本論文は 7 章から構成されている。第 1 章は序論であり、本研究の背景となる環境紫外線の増加要因や人体への影響を述べ、UV センサの必要性および研究の目的を述べている。第 2 章では UV センサの現状と ZnO 単結晶の一般的性質、ZnO 単結晶の育成方法について述べている。

第 3 章では、本研究の実験方法およびサンプルの作製について詳細に説明し、第 4 章では本研究に使用した水熱合成法で作製した ZnO 単結晶基板 (c 面基板) の各種評価実験結果と考察について述べている。研究に用いた ZnO 単結晶は、不純物をドーピングしないで育成されたもの (ノンドープ ZnO 単結晶) と窒素 (N) をドーピングして作製したもの (N ドープ ZnO 単結晶) の 2 種類であるが、両者の基板とも結晶性及び表面平坦性が優れ、高品質であることが示されている。また、N ドープ ZnO 単結晶基板の N 濃度はおよそ 10^{18} cm^{-3} 、抵抗率は $10^{8-9} \Omega\text{cm}$ でノンドープ基板に比べて 10^4 倍以上高いことを確認している。これはドーピングされた N がアクセプタの働きをし、欠陥由来のドナーを補償したために高くなったためと考察している。

第 5 章では、ZnO 単結晶基板の光導電特性を明らかにしている。

- 1) N ドープ及びノンドープ単結晶基板の Zn 面および O 面ともに紫外線領域にのみ感度があり、光電流のピーク波長は 368-373 nm で、ZnO 単結晶のバンドギャップとほぼ一致した。光電流は Zn 面よりも O 面で大きかった。
- 2) 光応答感度は、ノンドープ ZnO 単結晶の O 面で 10^4 A/W 、Zn 面では約 $1.2 \times 10^3 \text{ A/W}$ であり、N ドープ ZnO 単結晶の O 面では約 $4 \times 10^3 \text{ A/W}$ 、Zn 面ではおよそ $4 \times 10^2 \text{ A/W}$ とそれぞれ大きな値を示した。
- 3) $15 \mu\text{W/cm}^2$ の紫外光照射下での光電流/暗電流比は、ノンドープ ZnO 単結晶では O 面では約 6、Zn 面では約 5 と小さい値であったが、N ドープ ZnO 単結晶では O 面で約 7×10^4 、Zn 面で 4×10^4 と大きな値を示した。
- 4) 可視光除去率 (光電流の紫外線/可視光比) は、N ドープ単結晶基板の Zn 面が大きく、 10^4 以上の大きな値を示した。
- 5) 光電流の時間応答特性は、ノンドープ単結晶基板で非常に遅かったが、N ドープ単結晶基板で速く、さらに O 面よりも Zn 面で速い変化が得られた。
- 6) 大気中、酸素ガス中、窒素ガス中、真空中での測定から、どちらの基板でも光電流は酸素の影響を強く受けて減少した。一方、酸素ガス中では時間応答は速かった。

これらの現象を整理して以下のように考察している。

- ・光電流の大きさ（Zn 面<O 面）：O 面では電子を受け入れる表面準位密度が高く，これに電導帯の電子が取られてバンドが曲がり，光照射によって発生した電子と正孔が分離されて再結合の確率が減ってキャリアの寿命が長くなるためと考えられ，Zn 面では表面準位密度が低くバンドの曲がりが少ないためキャリアは分離されず，体積再結合と速い表面再結合によって光電流が小さくなる．
- ・時間応答特性：N ドープ ZnO 単結晶基板が速いのは，ZnO の酸素欠陥による深いトラップの形成が N のドーピングにより抑えられたため．

これらの結果から，N ドープ ZnO 単結晶基板の特に Zn 面が UV センサに適していること，また適当な保護膜をセンサ表面に施し安定化することがセンサの特性を改善するであろうことを提案している．

第 6 章では，第 5 章の提案を受けて N ドープ ZnO 単結晶センサを作製し，このセンサの諸特性について述べている．作製した UV センサは，室内蛍光灯から出る弱い紫外線から太陽光の紫外線まで検出できることを示している．

第 7 章は結論であり，主要な結果をまとめ，今後の課題と実用化への提言を行っている．

上記の研究成果は，これまで不明な点が多かった ZnO 単結晶の紫外線に関する光導電の諸特性を明らかにしたこと，特に，窒素ドーピング ZnO 単結晶の光導電特性の改善に極めて有効であることを示したこと，さらにその ZnO 単結晶を用いて極めて高感度の紫外線センサの試作にも成功していることから，半導体デバイス分野およびセンサデバイス分野の発展に寄与するところが大きい．

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める．

原著論文名

Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors, Shuzo Takahashi, Takami Abe, Akira Nakagawa, Syuhei Kamata, Tetsuya Chiba, Michiko Nakagawa, Yasuhiro Kashiwaba, Shigeki Chiba, Haruyuki Endo, Kazuyuki Meguro, Masahiro Daibo, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba, Shuzo Oshima and Hiroshi Osada. *Phys. Status Solidi C* 11, No.7-8, pp. 1304-1307, 2014.