

酸化亜鉛単結晶を用いた
光導電型紫外線センサの研究

2015年3月

岩手大学大学院工学研究科
電気電子・情報システム工学専攻

高橋修三

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究の目的.....	2
第2章 紫外線センサと酸化亜鉛について	6
2.1 紫外線センサの種類.....	6
2.2 半導体紫外線センサの動作原理.....	8
2.3 光導電型センサの光検出原理	11
2.4 光導電現象の単純なモデル	12
2.5 酸化亜鉛	15
2.6 酸化亜鉛単結晶の製造	18
2.7 酸化亜鉛を用いた光導電型紫外線センサ研究の概要.....	21
第3章 実験方法.....	25
3.1 使用する酸化亜鉛単結晶基板の評価実験	25
3.1.1 X線回折測定	25
3.1.2 AFMによる表面形態の観察	27
3.1.3 フォトルミネッセンス (PL) の測定.....	28
3.2 サンプルの作製	30
3.2.1 基板の準備.....	30
3.2.2 電極の形成とサンプルの作製.....	31
3.3 光導電特性の測定.....	32
3.3.1 分光光導電特性測定系の構成と測定方法	32
(1) 大気中での測定.....	32
(2) 各種雰囲気中での測定.....	33
3.3.3 時間応答特性測定系の構成と測定方法	35
第4章 使用した酸化亜鉛単結晶基板の諸特性及び考察	37
4.1 結晶性の評価	37
4.2 結晶表面の評価	38
4.3 PLスペクトルの同定と欠陥レベルの評価	39
4.4 窒素 (N) 不純物の濃度	41
4.5 電氣的諸特性の評価	42
4.6 考察とまとめ.....	43
第5章 酸化亜鉛単結晶基板の光導電特性及び考察.....	45
5.1 分光光導電特性	45
5.1.1 大気中における分光光導電特性	46
5.1.2 窒素ガス中における分光光導電特性	47
5.1.3 酸素ガス中における分光光導電特性.....	48

5.1.4	真空中における分光光導電特性	49
5.1.5	分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響についての考察	50
5.2	時間応答特性	59
5.2.1	雰囲気の違いによる時間応答特性	59
5.2.2	雰囲気と時間応答特性に関する考察	68
5.3	考察とまとめ	71
第6章	酸化亜鉛単結晶基板を用いた紫外線センサの試作	73
6.1	紫外線センサの構成と作製	73
第7章	結論	78
	謝辞	79
	原著論文（コピー）及び発表論文リスト	

第1章 序論

1.1 研究背景

紫外線は、自然現象である太陽光によるものと人工的に作り出された光源によるものの2種類に分けられる。地上に届く太陽光は幅広いスペクトル分布を持ち、大まかに見ると、目に見える光としては可視光放射 (visible radiation) があり、目に見えない光としては赤外光放射 (infrared (IR) radiation), 紫外光放射 (ultraviolet (UV) radiation) がある。これらの占めるエネルギー割合は長波長側から赤外光 (波長 3000~780 nm) 42.0%, 可視光 (波長 780~400 nm) 52.0%, 紫外光 (波長 400~315 nm) 5.8%, 同じく (波長 315~280 nm) 0.25% である。太陽光は、地上に届くまで大気圏を通過する間にさまざまな分子による吸収や散乱をうける。そのため、現在の太陽光の地上に届く短波長限界は 290 nm である。地上に届く太陽光のエネルギーは、目に見える可視光によるものと目に見えない光 (赤外光と紫外光の和) によるものだが、およそ 1 対 1 の割合になる。

一方、人工的に作り出された人工紫外線源としては、各種水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LED、エキシマレーザ、シンクロトロン放射などがあるが、各種殺菌、陰イオン生成、脱臭、表面洗浄、有機物分解、光分解、光架橋、光重合などの作用を利用して、医療、水道水の殺菌、家電製品、食品加工、害虫駆除、病害虫の抑制、印刷、塗装、接着、フォトリソグラフィ、産業廃棄物処理、理化学研究などに幅広く使用されている。このように、紫外線は、医療、工業、農業などいろいろな分野でますます利用されている。ほかにも溶接や切断に使用されているアーク放電あるいは高温火災は大量の紫外線を放出する。このため今後環境中の紫外線量はますます増大し、我々は昼夜あるいは屋内外を問わず紫外線環境の中にいるという状態になることが考えられる。

紫外線はその波長によって通常以下の3つに区分されることが多い。

UV-A : 400~315 nm

UV-B : 315~280 nm

UV-C : 280~200 nm

ただし、上記区分の波長範囲が若干異なるものもある[1-1]。

上述したように、紫外線の利用は、医療、工業、農業など広範囲に及ぶようになって使用量も増えてその恩恵を受ける反面、紫外線の害もまた増加することが予想される。

紫外線の光子はエネルギーが大きいため、人体にも様々な作用を及ぼす[1-2]。その中でも重大な作用が DNA の損傷反応である。生命体の遺伝子 DNA (デオキシリボ核酸) は四種類の塩基 (アデニン、グアニン、シトシン、チミン) と糖、リン酸が連なった二重らせん構造をしている。遺伝子が紫外線作用で損傷される反応は、DNA 二本鎖が傷を負う反応である。チミンとシトシンはピリミジン塩基、アデニンとグアニンはプリン塩基と呼ばれている。通常、塩基には二重らせんを形成するための相手塩基が決まっている。DNA

の紫外線損傷の多くは、ピリミジン塩基が隣同士になったところで紫外線が照射されるとチミン同士が結合した二量体（チミンダイマー）が出来る反応である。細菌やウイルスはチミンダイマーができると死んでしまう。これが殺菌作用である。太陽紫外線による殺菌作用は、土壌や戸外環境の殺菌に大いに役立っている。しかし、日焼け（サンバーン：皮膚紅斑反応）は、人の皮膚を構成する DNA にチミンダイマーができる反応である。遺伝子 DNA の増殖過程で傷ができ、間違った遺伝情報が伝達されていくとガンの発症に繋がる可能性がある。人体にとって DNA 損傷反応は紫外線の有害作用の一つである。この反応は UV-B、UV-C で顕著であるため、オゾン層の破壊が心配されている。

オゾン層（成層圏オゾン）は、太陽から放射される紫外線と酸素の光化学反応でつくられる。オゾン分子の紫外吸収スペクトルは、生き物の遺伝子 DNA 損傷スペクトルとほぼ一致する。つまり、オゾン層が健在であれば、太陽からくる生命体の遺伝子 DNA に傷をつける紫外線 UV-B のほとんどと UV-C の全てを吸収してくれるため、地球上の生き物は生存可能となる。このオゾン層が太陽からの紫外線を遮断して地球の生態系を守っていると言える。

しかし、この成層圏オゾン層がクロロフルオロカーボン類（CFC：通称フロン）によって破壊されはじめている。対流圏で安定な CFC は、220 nm より波長の短い紫外線に出会うと光分解を起こし、塩素原子（Cl）を大量に遊離する。この塩素原子は ClO_x サイクルを形成してオゾン分解する。南極大陸では、1980 年代後半から毎年 10 月頃のオゾン全量が極端に少ない状態、つまりオゾンホールが観測されている。日本においても高緯度帯の北海道でオゾン層破壊が顕著にみられる。また、オゾン層破壊は冬季に顕著にみられることから、冬季に UV-B が日本中で観測されるようになる可能性があるということが示唆される。日本においても世界においてもオゾン層破壊は阻止しなくてはならない地球環境問題である。

さらに、紫外線は眼にも害を及ぼし、角膜炎、翼状片、白内障などを発病して視力障害を引き起こす。

以上述べたように、紫外線は有用な反面、人体に危険な側面も持っている。

1.2 研究の目的

前節で述べたように、紫外線の利用は、医療、工業、農業などいろいろな分野で増加している。このため今後環境中の紫外線量はますます増大し、我々は太陽光のみならず人工の紫外線環境の中にもいるという状況が発生しつつある。紫外線から人体を守るためには、先ず置かれている環境の紫外線情報を知ることが重要で、その情報によって防護策を立てることが必要である。あるいは、紫外線発生装置の安全運転のためには、紫外線センサ（UV センサ）によるモニターが必須である。このようなことから、安価、安全、そして取り扱いの簡単な UV センサの需要が高まってきている。本研究は様々な環境下で手軽に紫外線

情報を測定できるような、安価で簡便な UV センサの開発を目的に研究を行ったものである。

現在、UV センサには、Si、GaAs、GaP などの半導体を用いたショットキー型あるいは pn 接合型ダイオードが用いられている。しかしこれらの材料はバンドギャップが広くないので、UV センサに利用する場合、可視光にも感度を持つという短所を持っている。そのため、これらのセンサでは紫外線のみを検出するために、可視光カット（吸収）フィルタを必要としている。

ワイドバンドギャップ半導体は、可視光を吸収せずに透過するので原理的に可視光領域に光応答がない。したがって、明るい環境の中でも可視光カットフィルターなしで使用できる UV センサの材料として適している。そのため、窒化ガリウム (GaN) [1-3~1-6]、酸化亜鉛 (ZnO) [1-7~1-10]、酸化ガリウム (Ga₂O₃) [1-11, 1-12]などのワイドバンドギャップ半導体の紫外線特性が研究されている。Ga₂O₃はバンドギャップが 4.8 eV であるので、深紫外線領域のセンサ材料として研究されている。

ZnO のバンドギャップは室温で 3.37 eV で、GaN とほぼ同じ値である。この値は波長がおよそ 370 nm のフォトンのエネルギーに等しいので、近紫外線領域を含む幅広い紫外線領域 (UV-A、B、C) に感度を持つと考えられる。Ga₂O₃はバンドギャップがおよそ 5 eV なので、およそ 250 nm より波長の短い紫外線にだけ感度を持つことになり、紫外線領域全体をカバーするのは困難である。また、ZnO は Ga のようなレアメタルを使用しないため (レアメタルフリー) 安価であるほか、古くから化粧品や医薬品の材料として使用されていることから人体に安全な材料である。さらに、GaN より 10 倍も放射線耐性があるといわれているので [1-9]、通常的环境下のみならず放射線環境下などで使用する UV センサ材料として期待が持てる。近年、高品質で大きいサイズの ZnO 単結晶が水熱合成法によって合成されるようになり [1-13]、そのウエハを入手できるようになった。ZnO 単結晶は結晶粒界がないため、粉体、焼結体、薄膜に比べてキャリア移動度が高く、特性の良いセンサが得られると考えられる。以上のことから、本研究では ZnO 単結晶を材料として取り上げることにした。

一方、半導体 UV センサの光検出原理は第 2 章で説明するように、pn 接合型、ショットキー型、そして光導電型の 3 つに分けられる。現在実用化・市販されているセンサは前 2 者の方式をとっているものが多く、光導電型はほとんどない。pn 接合型、ショットキー型とも時間応答速度は極めて速いが、受光感度 (A/W) が小さく、1 (A/W) を超えるものはほとんどない。光導電型は時間応答速度は遅いが受光感度は大きくできると考えられるので、弱い光を検出するには有利である。通常測定には 1 秒以下の応答速度で十分な場合が多い。ZnO は n 形は容易に作製できるが p 形のものを作るのは極めて難しく、pn 接合型の作製は困難である。さらに、ショットキー型の作製には ZnO 単結晶表面の制御が大切で [1-10]、ショットキー接触作製の再現性が極めて困難と判断した。光導電型の場合には、半導体基板に 2 つのオーム接触電極を形成するだけなので極めて単純である。このようなこ

とから、本研究で対象としたセンサ構造は、光導電型とした。

ZnO の研究は古くからなされ、UV センサとしての研究も行われてきた。しかしそれらの研究の多くは微結晶、多結晶薄膜に関するものである。近年、水熱合成法による良質な大型単結晶及びウエハが得られるようになったが、このような単結晶基板の詳細な光導電特性はまだ調べられていない。

本研究では、これまであまり調べられてこなかった ZnO 単結晶の紫外線に関連する諸特性を明らかにし、UV センサを作製して評価し、ZnO-UV センサの実用化を検討した。使用した単結晶は特に不純物をドーピングしないで作製したものと、抵抗を高くするために窒素 (N) をドーピングして作製したものの両方を用いた。

本論文の構成は次のようになっている。第 1 章は序論である。第 2 章では UV センサの現状と ZnO 単結晶の一般的性質、単結晶の育成について述べる。第 3 章では本研究の実験について、第 4 章では、使用した ZnO 単結晶基板の各種測定結果と考察を、第 5 章では得られた ZnO 単結晶基板の詳細な光導電特性と考察について述べる。第 6 章では試作した ZnO-UV センサ装置の諸特性について述べる。第 7 章は結論である。

参考文献

- [1-1] 照明学会編、「UV と生物産業」、第 1 章、養賢堂 (1998).
- [1-2] 佐々木政子、「絵とデータで読む太陽紫外線」、(独法) 国立環境研究所 (2006).
- [1-3] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, J. M. Van Hove, and M. Blasingame, “High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers,” *Appl. Phys. Lett.* 60, 2917 (1992).
- [1-4] Q. Chen, J. W. Yang, A. Osinsky, S. Gangopadhyay, B. Lim, M. Anwar, and M. Asif Khan, “Schottky barrier detectors on GaN for visible-blind ultraviolet detection,” *Appl. Phys. Lett.* 70, 2277 (1997).
- [1-5] E. Monroy, F. Calle, C. Angulo, P. Vila, A. Sanz, J. A. Garrido, E. Calleja. E. Muoz, S. Haffouz, B. Beaumont. F. Omnes, and P. Gibart, “GaN-Based Solar-Ultraviolet Detection Instrument,” *Appl. Opt.* 37, 5058 (1998).
- [1-6] P. C. Chang, C. L. Yu, S. J. Chang, Y. C. Lin, C. H. Liu and S. L. Wu, “Low-Noise and High-Detectivity GaN-Based UV Photodiode With a Semi-Insulating Mg-Doped GaN Cap Layer,” *Sensor Journal* 7, 1270 (2007).
- [1-7] R. J. Collins and D. G. Thomas, “Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals,” *Phys. Rev.* 112, 288 (1958).
- [1-8] F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura and Y. Kashiwaba, “Applicability of ZnO single crystals for ultraviolet sensors,” *phys. status solidi c* 3, 1238 (2006).
- [1-9] J. Zhong and Y. Lu, “ZnO-Based Ultraviolet Detectors,” in *Zinc Oxide Materials*, chap. 11, Ed.s C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, John Wiley and Sons Ltd., U.K.. (2011).
- [1-10] H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, S. Sugimura, K. Hane, Y. Kashiwaba, “Schottky ultraviolet photodiode using a ZnO hydrothermally grown single crystal substrate,” *Appl. Phys. Lett.* 90, 121906 (2007).
- [1-11] T. Oshima, T. Okubo, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira and S. Fujita, “Vertical Solar-Blind Deep-Ultraviolet Schottky Photodiodes Based on β -Ga₂O₃ substrates,” *Appl. Phys. Express* 1, 011202 (2008).
- [1-12] R. Suzuki, S. Nakagomi, and Y. Kokubun, “Solar-blind photodiodes composed of a Au Schottky contact and a β -Ga₂O₃ single crystal with a high resistivity cap layer,” *Appl. Phys. Lett.* 98, 131114 (2011).
- [1-13] K. Maeda, M. sato, I. Niikura, and T. Fukuda, “Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method,” *Semicond. Sci. Technol.* 20, S49 (2005).

第2章 紫外線センサと酸化亜鉛について

2.1 紫外線センサの種類

紫外線センサ (UV センサ) は、光電管型のものと半導体を使用したものとに大別される。光電管型のものは、陰極面にその仕事関数より大きなフォトンエネルギーを持つ光が当たると光電子が放出される現象、いわゆる光電子放出効果 (photoemissive effect) を利用したもので、光電子増倍管 (フォトマル) のような非常に感度の高い優れたものがある [2-1]。しかし、ガラス製で壊れ易く、高価、動作に数 100~2000 V の高い電圧を必要とするなどの問題があり、特殊な用途に使用されているに過ぎない。

一方、半導体を用いた UV センサは、小型、堅牢、安価、取り扱いが簡単なので、現在広く使用されている。半導体のエネルギーバンドギャップ (E_g) よりも大きなフォトンエネルギーを持つ光が半導体に当たったときに生ずる光起電効果 (photovoltaic effect) を利用するものと、光が当たったときに半導体の抵抗値が低下する現象、すなわち光導電効果 (photoconductive effect) を利用するものとに分けられる。具体的には、第1章で述べた pn 接合型、ショットキー型、そして光導電型のうち、前2者は光起電効果、3番目が光導電効果を利用している。

それぞれの簡単な構造断面図を図 2-1 に示した。pn 接合型 (図 2-1 (a)) は、pn 接合の空乏層領域で発生する光起電力により流れる電流を検出するか、あるいは pn 接合を逆方向にバイアスし、空乏層領域に入射した光により発生したキャリアによって増加した電流を検出するものである。大部分のものは後者の検出方法を使用している。ショットキー型 (図 2-1 (b)) も半導体と金属のショットキー接触を利用して、pn 接合型同様、空乏層領域で生じた起電力により流れる電流を検出するか、あるいは逆方向バイアス下で発生したキャリアによる逆方向電流の増加を検出するものである。光導電型 (図 2-1 (c)) は、半導体に入射した光によって発生したキャリアによって導電率が増加する、いわゆる光導電効果を利用するものである。

現在 UV センサは半導体を用いたものが広く使用されており、そのほとんどが pn 接合型とショットキー型である。これらの型の素子は μs あるいはそれ以下の極めて速い時間応答を示すが、受光感度は 1 (A/W) 以下の低い値である。一方、光導電型はこれに比べると桁違いに大きな感度を持つが、応答時間が長くて秒単位にもなるためこれまで関心を集めることが少なかった。わずかに、硫化カドミウム (CdS) を用いた光導電セル (フォトセル) が、テレビ画面の自動輝度調整装置や街灯の自動点滅装置などに使用されたほか、硫化鉛 (PbS) や硫化セレン (SeS) 光導電セル [2-2] が赤外線検出に使用されているのみである。

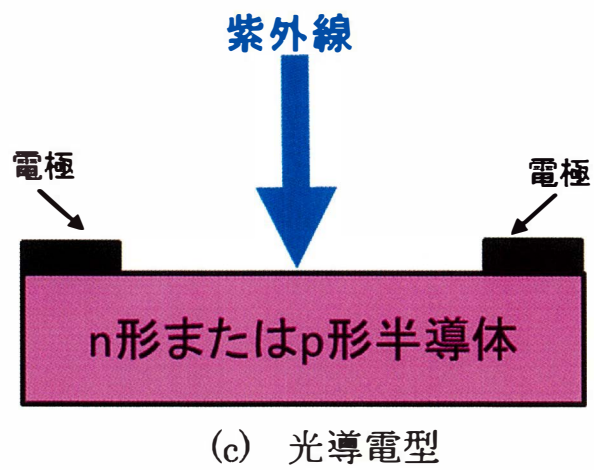
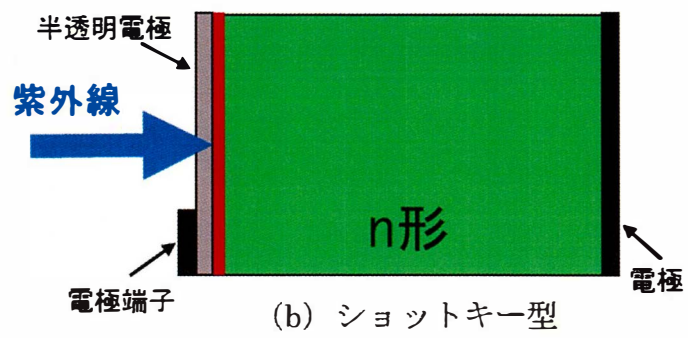
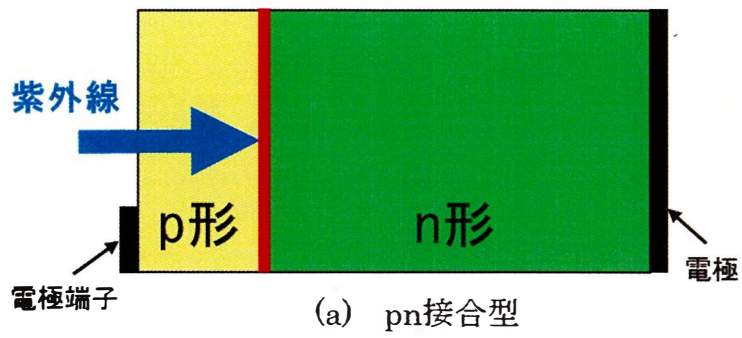


図 2-1 UV センサの構造断面図

2.2 半導体紫外線センサの動作原理

不純物や欠陥のない理想的なバンドギャップ (E_g) の半導体に光子エネルギー ($h\nu$)、波長 (λ) の光が照射された場合に、光が半導体で吸収されるためには次の関係が必要である。

$$h\nu = h(c/\lambda) \geq E_g \quad (2-1)$$

ここで h はプランクの定数、 c は光速、 ν は光の振動数である。

したがって、この半導体で吸収される光の波長は次のようになる。

$$\lambda (\mu\text{m}) \leq 1.24/E_g (eV) \quad (2-2)$$

上式で等号の場合の波長を特に吸収端波長と呼んでいる。半導体に入射した光子のエネルギーは、価電子帯から電子を電導帯に励起するエネルギーとして消費され、光子は消滅する（吸収される）が、電導帯に自由電子、価電子帯に自由正孔、すなわち電子-正孔対を発生させる。

図 2-2 は、前節で述べた UV センサの 3 つの型のエネルギーバンドモデルを示したものである。図 2-2 (a) は pn 接合型、(b) はショットキー型のエネルギーバンド図で、どちらの型もバンドが曲がっている部分、いわゆる空乏層領域が存在し、この部分に存在する内部電界が主としてこの部分で吸収された光によって発生した電子-正孔対（自由電子と自由正孔、キャリア）を逆方向に動かして電流とし、この電流を測定することで光を検出する。あるいは、空乏層の電界を強める方向に外部電圧を加え（逆方向バイアス）、光吸収により発生したキャリアをより有効に集めて電流にすることが一般にとられている。

図 2-2 (c) は光導電型のエネルギーバンドモデルで、(a)、(b) と違って、空乏層が存在しない。そのため、熱平衡状態では特定方向の電荷の流れは存在せず、光が吸収されただけでは電極間に電流は流れない。しかし、外部から電圧を加えるとバンドが一様に傾き、光で発生した自由電子と自由正孔は互いに逆方向に移動して電流は流れることになる。この場合、図 2-1 から分かるように、光導電型では光の入射方向と電流の流れる方向は直角であるが、他の 2 つの型では光の入射方向と電流の流れる方向は同一になっている。

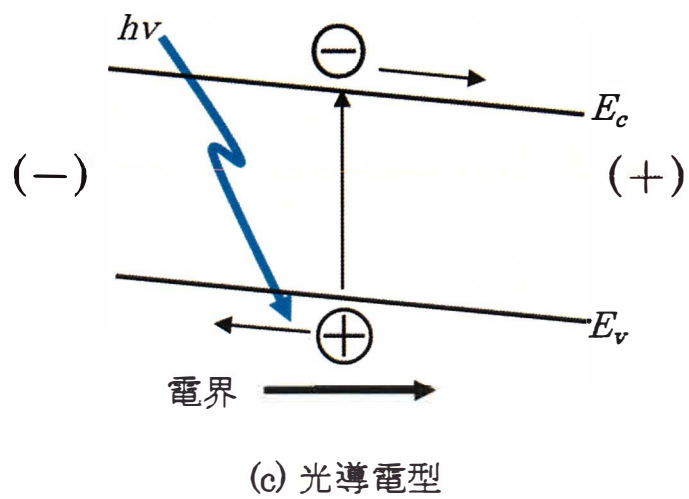
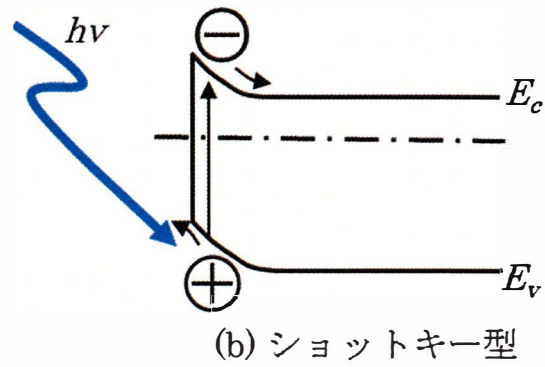
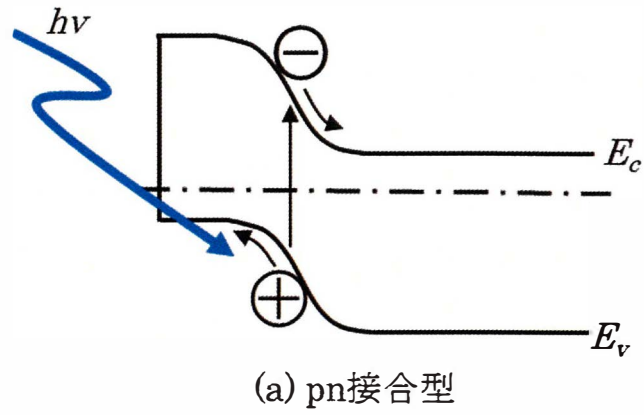


図 2-2 UV センサのエネルギーバンド図

紫外線は光子のエネルギーが大きいのでほとんどの半導体材料で吸収されて価電子帯に正孔、電導帯に電子を発生する。この発生したキャリアの数は光子の数に比例し、結晶内部を自由に動くことができるので、これを内部電界、外部電界によって電流に変えて計測し、紫外線を検出することが可能である。しかし、バンドギャップの大きくない半導体では可視光も吸収するので、野外あるいは室内の可視光の下で紫外線を検出する場合には紫外線と同時に可視光も検出し、区別がつかなくなる。現在市販品の多くの素子のバンドギャップの大きさは赤外～可視光領域に対応するもので、Si (E_g : 1.1 eV)、GaAs (E_g : 1.42 eV)、GaP (E_g : 2.27 eV) 及び GaAsP 系のものが使用されている。そのため、紫外線のみを測定するために、センサの光入射面に可視光を吸収するフィルタを必要としている。図 2-3 は Si の pn 接合型、GaP 及び GaAsP 系ショットキー型センサの分光感度特性を示したものである[2-3]。いずれのセンサも可視光部に高い感度を持っていて、紫外線領域では感度が小さい。

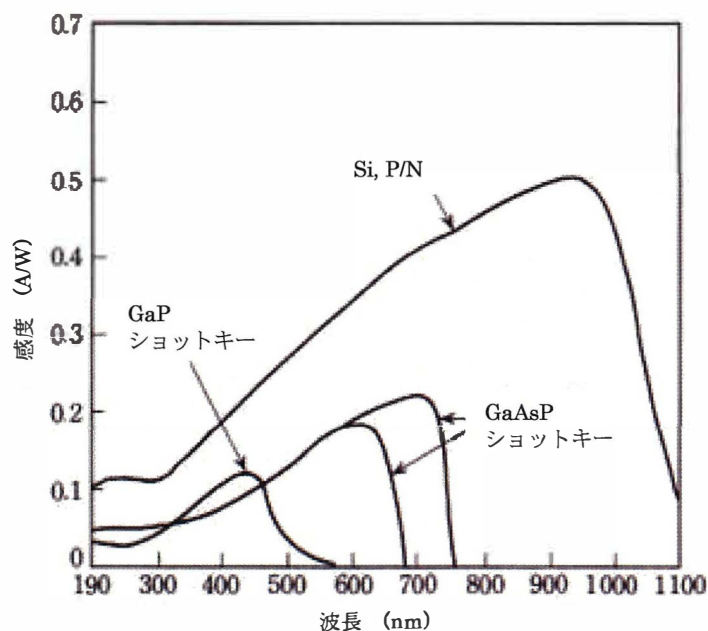


図 2.3 市販されている半導体光センサの分光感度特性 [2-3]

2.3 光導電型センサの光検出原理

光が照射されていない半導体に電圧を加えると、熱平衡状態で存在するキャリアによって暗電流 (I_d) が流れる。光を照射するとこれに光電流 (I_{ph}) が加わった電流 I が流れる。すなわち、

$$I = I_d + I_{ph} \quad (2-3)$$

である。光導電型センサの光検出原理は、光照射時に半導体に流れる電流から光電流を求め、これによって照射光を検出することである。

図 2-2 (c)のように、電圧が印加された光導電素子に光が照射されて電子-正孔対が発生している場合を考える。電極はオーム性接触とする。毎秒の入射フォトン数 (N) と同数の電子-正孔対が毎秒発生するものとする。この電子-正孔対はある時間後、再結合して消滅する。すなわち、電導帯の電子がエネルギーを失って価電子帯に拘束された元の状態になり、動けなくなる。キャリアの発生から消滅までの時間を寿命時間 (τ) と呼んでいる。そうすると、発生した電子-正孔対が存在する数 (n) は、

$$n = N\tau \quad (2-4)$$

と表せる。

キャリアは外部電界 (E) によって互いに反対方向に移動し、光電流 (I_{ph}) が流れる。このとき、電子濃度を n 、正孔濃度を p で表すと、

$$n = N\tau_n, \quad p = N\tau_p \quad (2-5)$$

である。ここで、 τ_n と τ_p はそれぞれ電子と正孔の寿命である。発生した電子と正孔を電荷で表すと、それぞれ次式のようなになる。

$$Q_n = eN\tau_n, \quad Q_p = eN\tau_p \quad (2-6)$$

ここで、 e は電気素量である。

外部電圧 V による素子内部の電界 E は、電極間隔を L とすると、

$$E = V/L \quad (2-7)$$

である。

電子、正孔の移動度をそれぞれ μ_n と μ_p で表すと、電荷 Q_n 及び Q_p の移動する速さはそれぞれ、

$$v_n = \mu_n E, \quad v_p = \mu_p E \quad (2-8)$$

となる。したがって、電極間隔 (L) を通過するのに要する時間はそれぞれ、

$$t_n = L/v_n, \quad t_p = L/v_p \quad (2-9)$$

となる。キャリアの寿命時間がこれより長いとキャリアは到達した反対電極から再び供給され、電界によって半導体内の移動を繰り返して電流になる。電流は 1 秒あたりの通過総電荷量であるから、繰り返し通過の合算になる。ゆえに、このときの光電流 (I_{ph}) は、

$$I_{ph} = eN\tau_n \times (1/t_n) + eN\tau_p \times (1/t_p) = eN\{(\tau_n/t_n) + (\tau_p/t_p)\} \quad (2-10)$$

電子と正孔の寿命時間を同じとして τ で表し、式 (2-9) と (2-8) を用いると、

$$I_{ph} = eN\tau\{(1/t_n) + (1/t_p)\} = eN\tau\{(\mu_n E/L) + (\mu_p E/L)\} \\ = (eN)(\tau V/L^2)(\mu_n + \mu_p) \quad (2-11)$$

となる。この式で、最初の括弧の項は照射光に関するもので、それ以外の 2 つの括弧の項は材料や素子構造に関するものである。上式を $I_{ph} = eNG$ と置くと、

$$G = (\tau(\mu_n + \mu_p)V)/L^2 \quad (2-12)$$

が得られる。 G を光導電の利得 (gain) と呼び、光によって発生したキャリアがその寿命時間の間に何度電極間を通過して光電流に寄与したかを表すものである。一般にこの値は 1 よりはるかに大きく、光導電型光センサの受光感度は上式に則って設計することにより、非常に大きな値を得ることが出来ると考えられる。

実際には、センサには式 (2-3) のように暗電流も流れる。暗電流が無視できるくらい小さければセンサ電流は光電流のみと見做すことが出来るし、また、センサの感度として光電流/暗電流比で表すこともあり、このような場合には暗電流が小さい高抵抗材料が有利である。

2.4 光導電現象の単純なモデル

図 2.4 は、光励起キャリアによる光導電現象を単純な 5 つの場合について説明するモデル図である[2-4、2-5]。光導電体には図のような極性の電圧を印加している。(a) では 2 つの電極がオーム性接触をしていて、フォトンの吸収によって発生した電子、正孔の両方のキャリアが電界によって逆向きに移動して光電流になる様子を示している。電子あるいは正孔が電極に到達したときに、それぞれ対向する電極から電子、正孔が光導電体に供給され(図の点線矢印)、電子と正孔が直接再結合するまで光電流が流れる。この場合、利得 G は前項で導いた式 (2-12) すなわち次式で与えられる。

$$G = ((\mu_n + \mu_p)\tau V)/L^2 \quad (2-13)$$

微結晶、多結晶よりも移動度が大きい単結晶のほうが利得が大きく有利である。

(b) では(-)電極はオーム性接触で、(+)電極は正孔に対して障壁を持つ接触の場合である。(a) の場合と同様、発生した電子、正孔の両方のキャリアが電界によって逆向きに移動する様子を示している。電子が(+)電極に到達するとそのときに正孔がまだ光導電体中にあるならば電気的中性を維持するため対向する(-)電極から電子が光導電体に供給されて流れ続ける様子を示している。正孔が(-)電極に到達しても(+)電極から正孔が供給されないため、その瞬間再結合して消滅する。正孔の移動度が電子のそれよりも小さいとすれば、キャリアの寿命は正孔が電極間を走行する時間になるので、

$$\tau = L^2/\mu_p V \quad (2-14)$$

と表され、

$$G = (\mu_n + \mu_p)/\mu_p \quad (2-15)$$

となる。このような現象は光導電体の電子と正孔の移動度の違いによって生じるもので、利得 G は1より大きいものの(a)の場合のように大きくはない。多くの材料では電子の移動度が正孔のそれよりも大きい。

(c)は2つの電極ともオーム性接触でなく、キャリアに対して障壁を形成する場合である。(b)の場合と同様、発生した電子、正孔の両方のキャリアが電界によって逆向きに移動して光電流になるが、電極に到達しても対向電極からキャリアの供給がない場合である。この場合、一個のフォトンによって発生した一对のキャリアが電極に到達するだけであるから、利得 G は最大で1である。

(d)は、(-)電極は電子に対してオーム性接触で、(+)電極が正孔に対して障壁を形成する場合である。そして更に、フォトンによって発生した一对のキャリアのうち電子だけが移動できて、正孔がすぐに結晶欠陥にトラップされた様子を示している。トラップされた正孔は実質的に動き回ることが出来ない。そのため、光電流は電子によって運ばれる。電子はトラップされた正孔との再結合で消滅するが、この確率は欠陥の電子に対する捕獲断面積に依存するので、これが十分小さければ電子の寿命 τ_n は長くなり、したがって利得 G は次式のように表され、

$$G = \tau_n \mu_n V / L^2 \quad (2 \cdot 16)$$

大きくなる。このような例は多くの材料で見られる。移動度が大きい単結晶で利得が大きく有利である。

(e)は(d)において、(-)電極も電子に対して障壁となっている場合である。光導電体の中で電子だけが移動できる。このような場合には正の空間電荷が印加電圧と釣り合うように蓄積し、光電流は0に減少していく。

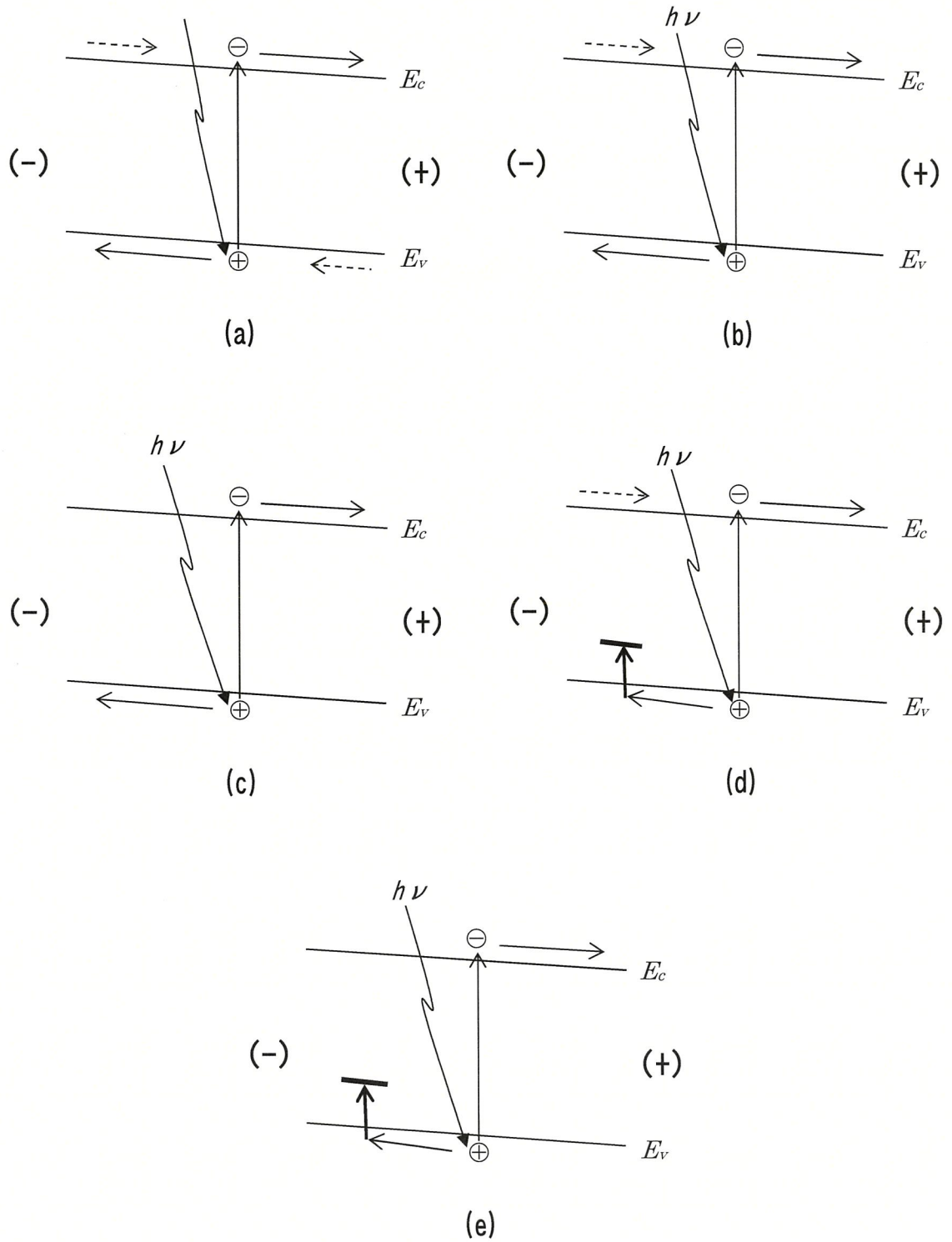


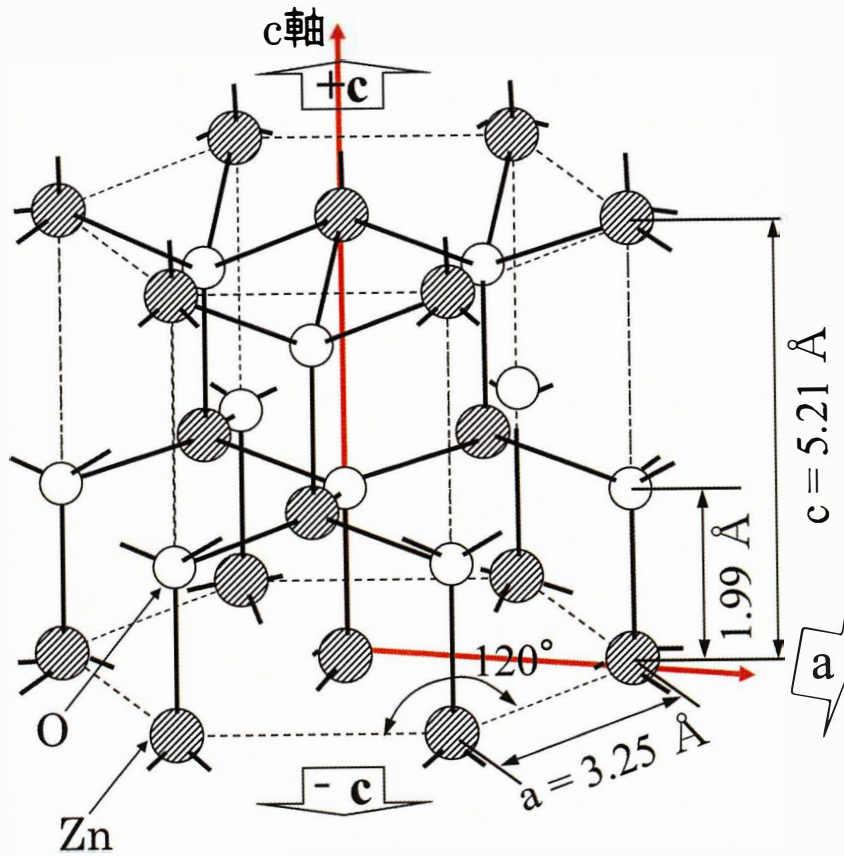
図 2.4 光導電現象の簡単な 5 つのモデル

2.5 酸化亜鉛

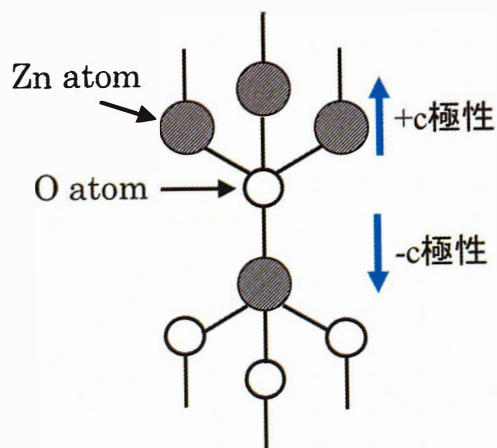
亜鉛 (Zinc : Zn) は、鋼材メッキ、黄銅や洋銀の合金、ゴム製品などの材料として、世界中で年間 1,000 万トン以上も使用されている豊富で安価な金属である [2-6]。

酸化亜鉛 (Zinc Oxide : ZnO) は、通常白色粉末顔料として塗料や絵の具の原料に用いられているほか、化粧品、医薬品の原料としても古くから使用されてきた人体に安全で環境負荷の小さな材料である。更に、電子材料としても電子写真、バリスタ、超音波デバイス、圧力センサなどに使用されてきたほか、透明導電膜としても実用化されている。ZnO はまた、II-VI族化合物半導体の 1 つであるが、金属亜鉛の酸化物であることから酸化物半導体あるいはバンドギャップが広いのでワイドバンドギャップ半導体と呼ばれている。

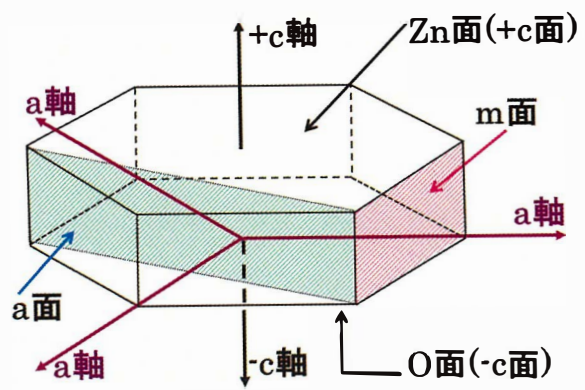
結晶は図 2.5 (a) のような構造の六方晶系 (Hexagonal system) で、ウルツ鉱 (Wurtzite) 型構造をとる。通常結晶軸は 4 本で示され、六角形断面を持つ鉛筆の芯に対応する軸を c 軸と呼び、他の 3 本の軸は c 軸に直角な平面上で 120 度の角をなし、 a 軸とよばれる。図 2.5 (b) はウルツ鉱型構造の配位構造図を示したもので、亜鉛も酸素もお互いに 4 個の相手原子に囲まれた 4 配位構造を形成している。このような構造から ZnO 結晶は異方性を持つので面に名前がつけられ、区別されている。図 2.5 (c) に面の名称を示した。この中で、 c 軸に垂直な上下の面は c 面と呼ばれ、さらに例えば上の面 ($+c$ 軸方向) が Zn で終端されているとしてこの面は Zn 面 ($+c$ 面) と呼ばれる。したがって下側の面 ($-c$ 軸方向) は O で終端されていることになるので O 面 ($-c$ 面) と呼ばれる。 c 面は、Zn 面か O 面なので極性面と呼ばれる。 c 軸に平行な面のうち、六角形の鉛筆の側面に相当する面は m 面、六角の 1 つの頂点を飛ばして頂点を結んだ線を含む c 軸に平行な面は a 面と呼ばれる。図からわかるように m 面も a 面も複数あるが、それぞれの面では Zn 原子と O 原子とは同数存在して偏ることがないため極性を示さない。このため m 面、 a 面は非極性面と呼ばれる。ZnO では、面によって異なる現象が観察される [2-7]。



(a) 六方晶系ウルツ鉱型構造



(b) ZnO 結晶の配位構造



(c) ZnO の結晶軸と面の名称

図 2.5 ZnO の結晶構造

ワイドバンドギャップ半導体と呼ばれ注目されているものには、窒化ガリウム (GaN)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、シリコンカーバイド (SiC) などがある。この中で、GaN は ZnO と結晶構造や格子定数、バンドギャップなど似ている点が多い。GaN はすでに青色 LED、白色 LED の材料として世の中で広く利用されつつあるが、ZnO は励起子が室温でも解離しないくらい十分大きい結合エネルギーを持っているため、発光効率の高い励起子発光過程を利用できる。このため、GaN よりも発光効率の高い LED 材料として期待されている。さらに、今後世界的規模で LED が普及することを考えると、レアメタルである Ga の確保が懸念され、レアメタルフリーである ZnO LED への期待も大きい。SiC も長い間研究されてきたが [2-8]、パワーデバイス材料として研究開発が進み、実用化されている [2-9]。 Ga_2O_3 は最近研究が進み、パワーデバイスへの応用に期待が集まっている [2-10]。

2.6 酸化亜鉛単結晶の製造

以前、研究の対象とされた ZnO 材料の形態は、粉末状、焼結体、薄膜、微結晶、多結晶であった。

単結晶 ZnO は、最初、Scharowsky によって報告された方法で作製された [2-11]。ボートから蒸発する Zn 蒸気を窒素と水素の混合キャリアガスで反応室に輸送し、そこにある空気中の O₂ ガスとの反応を用いた化学気相輸送法 (Chemical Vapor Transport: CVT) で作られた。出来た結晶は無着色ではあったが、長さ数 cm、直径 10 分の数 mm という六方晶の細長い針状やリボン状であった。このような ZnO 単結晶を使用して、ZnO に関する多くの基礎実験がなされた [2-12~2-14]。気相からの成長はその後改良が重ねられて、直径 2 インチ程度の高純度結晶が得られているが [2- 5]、結晶性及び量産性が十分でないと考えられる。

ZnO の融液から単結晶を作製する方法 (高圧溶融法、Melt Growth) も試みられている。大気圧下では高温にすると分解するので 100 気圧を超える高い圧力の下で融かして融液にし、これから結晶にされる。この方法では成長速度が非常に速く、4 インチ以上の大きなものも得られているが、結晶性が劣っている [2-16]。

本研究で使用した ZnO 基板は、水熱合成法 (Hydrothermal Method) によって作られたものである。水熱合成法は、100 年以上も前から人口水晶の製造に試みられてきた方法で、第 2 次世界大戦後に発展し、工業化された方法である [2-17]。この方法を用いた ZnO 単結晶作製の試みは、1950 年代に米国 Bell Telephone Laboratories などで行われ、Laudise、Ballman は結晶の大きさは数グラム、琥珀色、さらに高濃度の鉄を含んで低抵抗であったことを報告している [2-18]。わが国では、東北大学の太田、長谷川、坂上の報告が最初と見られるが [2-19]、その後、坂上、和田が炉材の鉄が結晶を汚染するのを防ぐため、銀の内筒のある合成炉を用いて ZnO を育成し、結晶成長の速度論と結晶形態について報告している [2-20]。

しかし、水熱合成法による ZnO の育成には月単位の時間を要するため、その後あまり活発な研究は行われなかった。しばらくして、東京電波株式会社では、自社の高純度水晶育成技術を使用し、2 インチを超える高純度、高品質の大型単結晶の製造に成功した [2-21, 2-22]。炉体からの汚染を防ぐため、炉の内部に白金製の内筒(ライナー)を設置し、この中で育成することによって高純度を実現した。

図 2.6 は水熱合成炉の断面構造を示したものである。白金 (Pt) 製の内筒内部の底に、原料の ZnO 焼結体を入れ、鉱剤 (ミネライザー) である水酸化カリウム (KOH)、水酸化リチウム (LiOH)、純水を加える。内筒の上部には ZnO の種結晶を Pt ワイヤで吊り下げる。ZnO 焼結体の溶解領域と上部の結晶育成領域の間には、穴の開いた Pt 製バフ板が置かれている。炉本体と内筒との間には純水が入れられて、高温高圧でも内筒に無理な圧力がかからないようになっている。育成条件は 300~400℃、80~100 MPa である。

溶解領域よりも結晶育成領域の温度をやや低くすることによって対流を生じさせ、種結晶上に結晶が成長していく。本研究では、上記触媒以外に特別にほかの材料を加えることなく作製した単結晶をノンドープ結晶、亜硝酸カリウム (KNO_2) をさらに加えることによって窒素 (N) をドーピングした結晶を N ドープ結晶と呼んでいる。

図 2.7 は得られた ZnO 単結晶とそれから得られた 2 インチウエハ基板の写真である。種結晶の O 面に成長した部分 (-c 領域) では、成長初期段階で原料中の Fe、Al などの不純物が優先的に集まって成長するため、やや緑色に見える。種結晶から離れるにしたがってこの着色は薄くなっていくが、抵抗値は低い。一方、種結晶の Zn 面に成長した部分 (+c 領域) では不純物が集中して集まることは少なく不純物濃度が低い透明な結晶となり、-c 領域に比べて抵抗値は高い。成長した結晶を切断して CMP (Chemical-Mechanical Polishing) 研磨を行い、提供される。これら基板の XRD (X-ray Diffraction) ロッキングカーブの半値全幅 (Full-Width at Half Maximum : FWHM) は、18 arcsec. という小さい値であったと報告されており、結晶性が非常に高いことを示している [2-22]。本研究では、ZnO の光導電特性を観察するため、抵抗率の高い+c 領域から切り出した基板を使用した。抵抗率が高い基板では暗電流も小さいので容易に光電流を観察することができる。

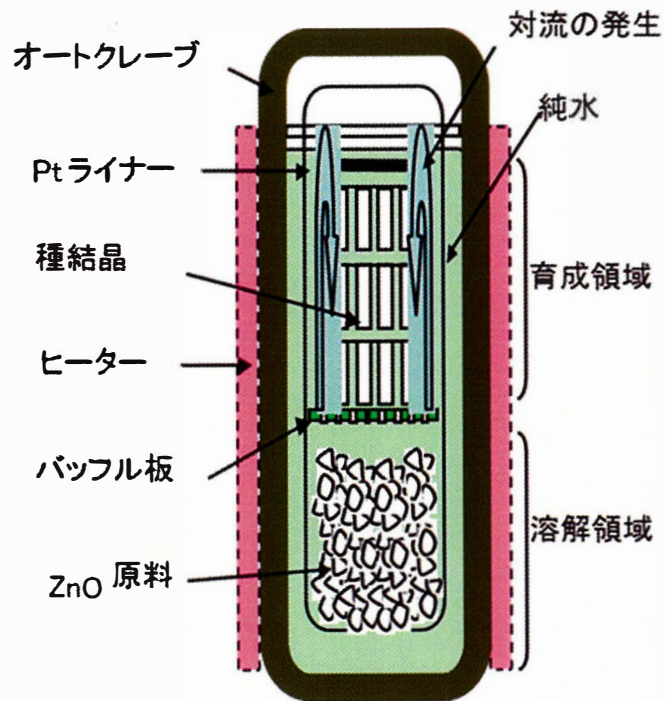


図 2.6 合成炉断面図

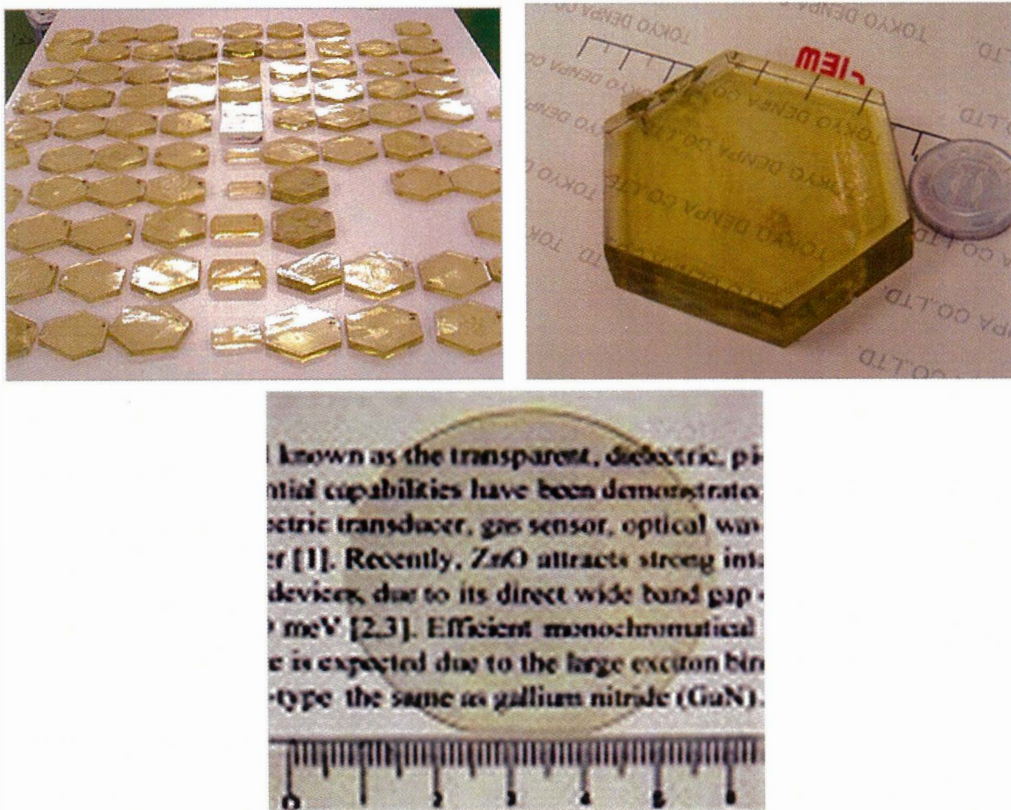


図 2.7 育成された ZnO 単結晶及び研磨されたウエハの写真 (東京電波(株)ご提供)

2.7 酸化亜鉛を用いた光導電型紫外線センサ研究の概要

ZnO の光導電特性も古くから研究の対象になっていた。しかし当初の研究は粉末、焼結体、微結晶あるいは多結晶の試料を対象に行われたため、結晶粒界の影響なのか結晶本来の特性なのかははっきりしない面があった [2-23, 2-24]。その後、前節で述べた化学気相輸送法によって ZnO の単結晶が得られるようになり、それ以前の研究の粉末に関する多くのデータは、結晶粒界の影響が大きいことが明らかにされた [2-25~2-27]。

当時実験に用いられた単結晶は、例えば Thomas らは長さ数 mm、直径 0.2 mm の六方晶針状結晶を用いて光導電特性 [2-28] や励起子の詳細な研究を行っている。しかし、これらの研究では結晶が小さいため、O 面や Zn 面を区別した研究は行われていない。その後しばらく高品質単結晶が得られなかったため、様々な方法で作製した ZnO 薄膜を用いて光導電に関する研究が行われ、ZnO の光導電特性に酸素の表面吸着 (adsorption) と脱離 (desorption) が大きな影響を及ぼしていることが明らかにされた [2-29~2-32]。

水熱合成法によって大型で高品質な ZnO 単結晶が作製されて市販されると、この光導電現象の実験も試みられた。Masuoka らは、c 軸に垂直に切り出した c 面単結晶基板の O 面と Zn 面それぞれの分光光導電特性を調べ、2 つの面の特性が大きく異なることを明らかにした [2-33]。しかしこれらの単結晶の抵抗率は高くても $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、UV センサ材料として必ずしも適当でなかった。ZnO 単結晶の抵抗率を高める目的で、水熱合成法で育成中に窒素 (N) をドーピングした単結晶が育成された。水熱合成法によって N をドーピングした ZnO に関する報告はほとんどなく、結晶性、抵抗率及びフォトルミネッセンス特性について報告されているのみである [2-34]。最近、水熱合成法によって育成された N ドープ ZnO 単結晶の光導電特性が調べられるようになった [2-35~2-37]。

参考文献

- [2-1] 「光電子増倍管」編集委員会、「光電子増倍管・その基礎と応用」－第3a版、浜松ホトニクス(株)、平成19年.
- [2-2] 和田正信著、「光電装置2版」、第10章、近代科学社、昭和45年.
- [2-3] 計測自動制御学会オンライン・ハンドブック、「紫外線センサ」.
- [2-4] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Chap. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960).
- [2-5] R. H. Bube, *Electronic Properties of Crystalline Solids*, Chap. 12, Academic Press, Inc., Orland (1974).
- [2-6] 北野由佳、「2014年春季国際鉛亜鉛研究会(ILZSG)参加報告」、2014、石油天然ガス・金属鉱物資源機構.
- [2-7] H. Sasaki, H. Kato, F. Izumida, H. Endo, K. Maeda, M. Ikeda, Y. Kashiwaba, I. Niikura, and Y. Kashiwaba, “Photoluminescence properties of ZnO single-crystals with polar and non-polar faces”, *phys.stat. sol. (c)* 3, 1034 (2006).
- [2-8] 松波弘之、木本恒暢、「SiC半導体の結晶成長と素子技術の現状と展望」、電子情報通信学会論文誌C、J85-C、pp. 409–416 (2002).
- [2-9] 四戸孝、「SiCパワーデバイス」、東芝レビュー 59、49 (2004).
電波新聞、ロームの最新パワーデバイス、2014年8月28日号.
- [2-10] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, “Gallium oxide Ga_2O_3 metal-semiconductor field-effect transistors on singlecrystal β - Ga_2O_3 (010) substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, 100, 013504 (2012).
- [2-11] E. Z. Scharowsky, “OPTISCHE UND ELECTRISCH EIGENSCHAFTEN VON ZNO-EINKRISTALLEN MIT ZN-UBERSCHUSS,” *Z. Physik*, 135, 318 (1953).
- [2-12] E. Mollwo, “Die wirkung Von Wasser stoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszeng Von zinkoxydkristallen,” *Z. Phyik*, 138, 478 (1954).
- [2-13] D. G. Thomas and J. J. Lander, “Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide,” *J. Chem. Phys.*, 25, 1136 (1956).
- [2-14] D. G. Thomas, “The Exciton Spectrum of Zinc Oxide,” *J. Phys. Chem. of Solids*, 15, 86-96 (1960).
- [2-15] G. Cantwell, J. Zhang and J. J. Song, “Vapor Transport Growth of ZnO Substrates and Homoepitaxy of ZnO Device Layers,” in *Zinc Oxide Materials*, Chap.3, Ed.s C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, John Wiley and Sons Ltd., U.K.. (2011).
- [2-16] J. Nause and B. Nemeth, “Pressurized melt growth of ZnO boules,” *Semiconductor Science and Technology*, 20, S45-48 (2004).
- [2-17] 滝 貞男 監修、「人口水晶とその電氣的応用」、第1章、日刊工業新聞社 (1974).
- [2-18] R.A. Laudise and A.A. Ballman, “Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc

- Sulfide,” *J. Phys. Chem.*,64, 688-691 (1960).
- [2-19] 大原儀作、長谷川修三、坂上登、東北大学電通談話会記録、35 [2], 229-236 (1966).
- [2-20] 坂上登、和田正信、「水熱 ZnO 単結晶の成長の速度論と形態」、*窯業協会誌*、82 [8], 405-413 (1974).
- [2-21] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, “Growth of 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method,” *J. Cryst. Growth* 260, 166 (2004).
- [2-22] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, “Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method,” *Semicond. Sci. Technol.* 20, S49-54 (2005).
- [2-23] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Chap.6, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960).
- [2-24] J. T. Law, “Semiconductor Surfaces,” in *Semiconductors*, ed. by N. B. Hannay, Maruzen Co., LTD. Tokyo, Japan (1965).
- [2-25] G. Heiland, “Leitfähigkeitsänderungen dünner Zinkoxyd-Schichten durch Elektronenbestrahlung,” *Z. Physik*, 142, 354 (1952).
- [2-26] E. Mollwo, Photoconductivity Conference, p. 509, 1956, New York.
- [2-27] D. G. Thomas and J. J. Lander, “Surface conductivity produced on zinc oxide by zinc and hydrogen,” *J. Phys. Chem. Solid*, 2, 318 (1957).
- [2-28] R. J. Collins and D. G. Thomas, “Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals,” *Phys. Rev.* 112, 388-395 (1958).
- [2-29] J. Zhong and Y. Lu, “ZnO-Based Ultraviolet Detectors,” in *Zinc Oxide Materials*, Chap. 11, Ed.s by C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, John Wiley and Sons Ltd., U.K.. (2011).
- [2-30] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura and Y. Ohya, “Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 6611 (1994).
- [2-31] S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, “Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films,” *J. Appl. Phys.* 87, 2413 (2000).
- [2-32] P. Sharma and K. Sreenivas, “Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.* 93, 3963 (2003).
- [2-33] F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura and Y. Kashiwaba, “Applicability of ZnO single crystals for ultraviolet sensors,” *phys. status solidi c* 3, 1238 (2006).
- [2-34] Buguo Wang, M. J. Callahan, L. O. Bouthillette, Chunchuan Xu, M. J. Suscavage,

“Hydrothermal growth and characterization of nitrogen-doped ZnO crystals,” *J. Crystal Growth* 287, 381 (2006).

- [2-35] 高橋修三、及川弘文、星覚、阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、菊池信也、柏葉安宏、遠藤治之、目黒和幸、千葉茂樹、新倉郁生、柏葉安兵衛、大島修三、長田洋、“ZnO 単結晶基板の光導電特性”、2011 年応用物理学会東北支部第 66 回学術講演予稿集、2aA01 (2011).
- [2-36] 高橋修三、菊池信也、阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、柏葉安宏、遠藤治之、目黒和幸、千葉茂樹、新倉郁生、柏葉安兵衛、大島修三、長田洋、“ZnO 単結晶の UV センサへの応用の可能性”、2012 年応用物理学会東北支部第 67 回学術講演予稿集、7aB08 (2012).
- [2-37] Shuzo Takahashi, Takami Abe, Akira Nakagawa, Shuhei Kamata, Tetsuya Chiba, Michiko Nakagawa, Yasuhiro Kashiwaba, Shigeki Chiba, Haruyuki Endo, Kazuyuki Meguro, Masahiro Daibo, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba, Shuzo Oshima, and Hiroshi Osada, “Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors,” *phys. status solidi C* 11, 1304-1307 (2014).

第3章 実験方法

3.1 使用する酸化亜鉛単結晶基板の評価実験

3.1.1 X線回折測定

X線回折 (X-ray diffraction : XRD) 法は X 線を結晶性物質に照射した際に、原子から散乱された X 線の回折角や強度が物質の構造に特有であることから、その回折 X 線を測定することによって、その物質の結晶構造に関する情報を得る方法である。

結晶に X 線が入射した場合、X 線は結晶の各層から散乱される。結晶から散乱された X 線波は、一般に任意の方向では位相が異なるため波が互いに打ち消しあい結晶全体からの寄与はゼロとなる。しかし、ある特定の方向 (角度 θ) では散乱波がすべて強めあい、強い回折 X 線波が発生する。図 3.1.1 はこの様子を示したモデル図である。

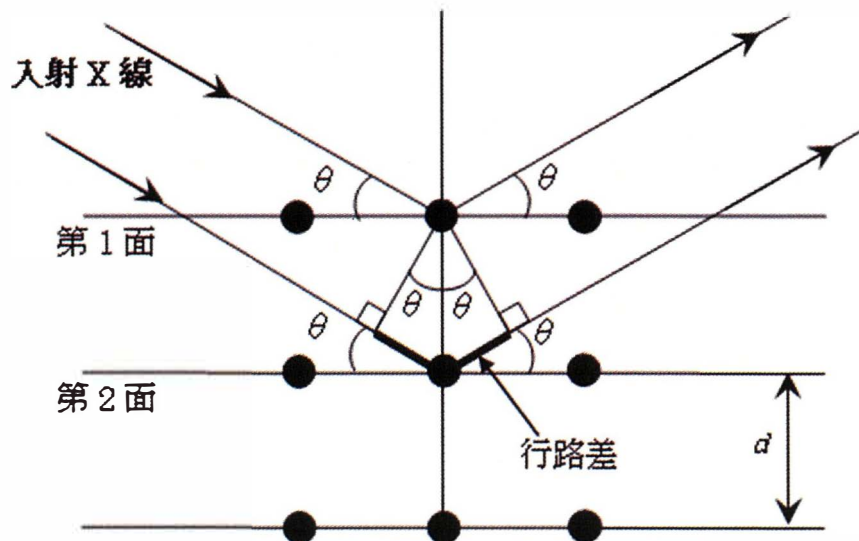


図 3.1.1 結晶面による X 線の回折

図のように結晶面間隔 (d) の結晶面に波長 (λ) の X 線が入射すると、ブラッグ (Bragg) の式と呼ばれる次式を満たした場合に回折が生じる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (= \text{行路差})$$

ここで、 θ は X 線の入射角度でブラッグ角と呼ばれる。 n は反射 (回折) の次数と呼ばれ、 $n=1, 2, 3, \dots$ の値をとる。X 線の波長 (λ) が分かり、 θ の値が測定されれば面間隔 (d) を知ることができ、物質の同定や、物質が分かっている場合には測定している面指数を決定できる。さらに、ロッキングカーブ (ω -rocking curve) を測定することにより結晶軸のブレの程度

を知ることが出来、結晶性の評価が出来る。

実際に使用されている XRD 測定装置の構成の概略を図 3.1.2 に示した。X 線ビームと反射回折ビームとは測定試料に対して同じ角度 (θ) で変化するようになっている。ZnO の c 面におけるロッキングカーブ測定は、最初にサンプルステージに ZnO 基板試料を固定して (0002)面の回折強度が最大になるように θ を調節してこの角度を 0 とし、次にこれを中心にして $-\Delta\theta \sim +\Delta\theta$ の間で ω 軸をわずかに回転させてそれに伴う回折強度を測定して求めるものである。本研究では Philips X'pert Material Research Diffractometer を使用した。X 線源は CuK α 線で管電圧 45 kV、管電流 40 mA で測定をおこなった。入射側の光学系はハイブリットモノクロメータ 2 回回折を、受光部の前には回折 X 線の水平方向の発散を抑えるために 0.09° の平行平板コリメーターをそれぞれ使用した。

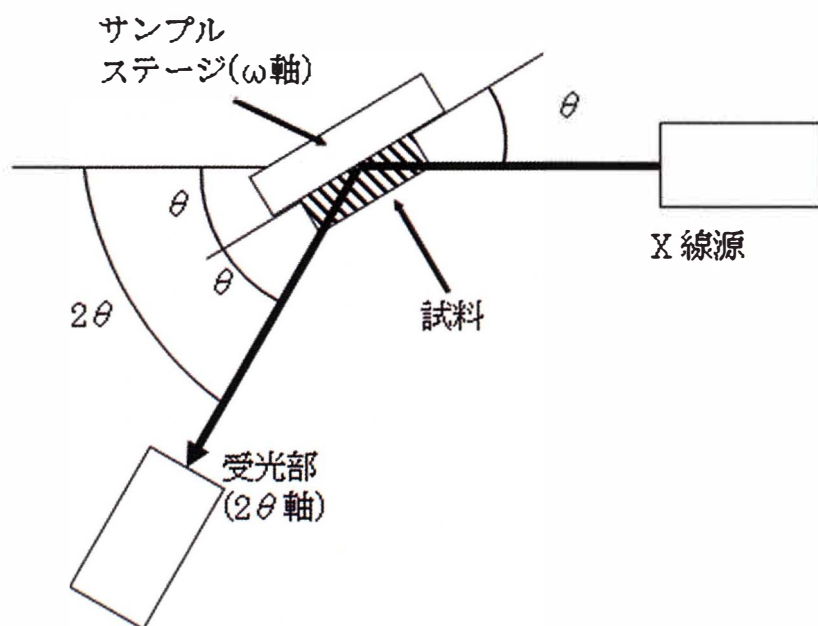


図 3.1.2 実際の X 線回折装置の概略図

3.1.2 AFMによる表面形態の観察

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）は、プローブと試料間に作用するさまざまな物理量を検出し、微小領域の表面形状観察や物性分析を行う走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope : SPM）の一種である。

STM（Scanning Tunneling Microscope）は金属探針を導電性表面に 1 nm 以内まで接近させトンネル電流で表面の凹凸を測定するもので、AFM はマイクロカンチレバーの変形として表面の凹凸を検出する方法である。AFM のマイクロカンチレバーの垂直変位を検出する方法には、カンチレバーの背面と金属探針の間に流れるトンネル電流で検出する STM 方式と、カンチレバーの背面と光ファイバ端面との間のレーザー光の干渉を用いる方式及び背面での光の反射角の変位を 4 分割したフォトダイオードで検出する光てこ方式がある。現在はほとんど光てこ方式が採用されており、本研究で用いた装置においても光てこ方式が用いられている。

また、本研究では AFM の Dynamic Force Mode (DFM) で観察を行った。DFM とはカンチレバーを共振させ、試料表面との引力や斥力を検出し、表面形状を測定するモードである。測定には周期的に試料に接触させながら測定する DFM サイクリックコンタクトモードと試料に接触させないで測定する DFM ノンコンタクトモードがあるが、ZnO は比較的やわらかい試料であることや、観察を高分解能で行うため、本研究では DFM サイクリックコンタクトモードで観察を行った。図 3.1.3 に AFM の測定原理図を示した。本研究ではエスアイアイ・ナノテクノロジー(株)SPA-500 を使用した。

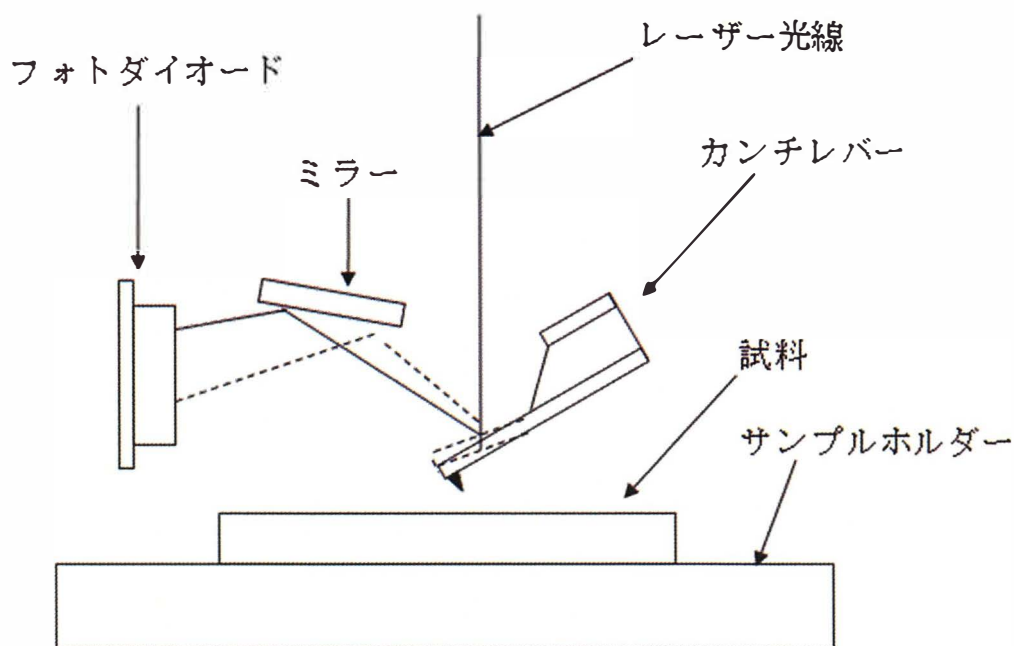
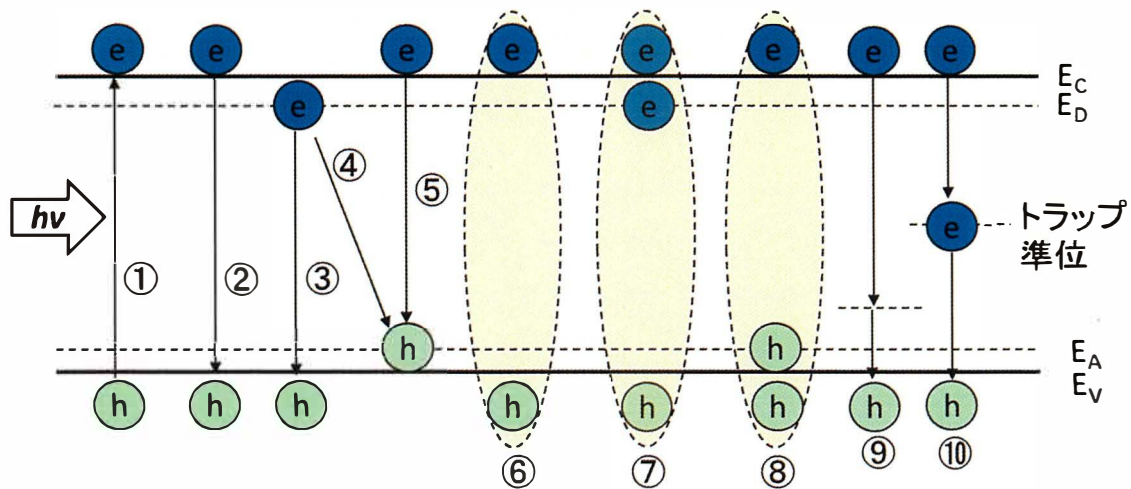


図 3.1.3 AFM 測定装置の構成

3.1.3 フォトルミネッセンス (PL) の測定

半導体中でキャリアが励起されると、励起状態にあるキャリアはバンド端に緩和し、一定の平均寿命の後に様々な過程を経てもとの状態に遷移し、再結合する。このキャリアの再結合には、基底状態との間のエネルギーに相当するエネルギーを光として放出する放射再結合と、周りの格子にフォノンを放出し、熱エネルギーとして放出する非放射再結合がある。放射再結合による発光をルミネッセンスといい、特に光励起により生じる発光をフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) という。

図 3.1.4 に PL 発光過程を示した。①は、励起光によって伝導帯と価電子帯に自由電子と自由正孔が発生する過程、②はそれらがバンド間で直接再結合して生じる直接再結合発光、③ドナー束縛電子と自由正孔との再結合過程、④はドナー束縛電子がアクセプタ準位に遷移する過程で DA pair 発光と呼ばれているものである。⑤は自由電子と束縛正孔との再結合過程を表している。⑥～⑧の過程は励起子を介した発光過程で、⑥は自由励起子 (FE) 発光過程、⑦は中性ドナー束縛励起子 (D^0X) 発光過程、⑧は中性アクセプタ束縛励起子 (A^0X) 発光過程を表している。ZnO では励起子の束縛エネルギーが大きい励起子発光が顕著であり、FE 発光は室温でも観察され、結晶性の良い結晶ほど発光が強いといわれている [3-1]。⑨は欠陥など深い準位への遷移による発光過程を表し、多くは可視光として観察される。⑩は非放射再結合過程を表しており、エネルギーは熱となる。



- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| ①光励起 | ⑥自由励起子(FE)発光 |
| ②帯間発光 | ⑦中性ドナー束縛励起子(D^0X)発光 |
| ③BF (Bound to Free)発光 | ⑧中性アクセプタ束縛励起子(A^0X)発光 |
| ④DAP (Donor to Acceptor Pair)発光 | ⑨深い準位への遷移による発光 |
| ⑤FB (Free to Bound)発光 | ⑩非放射再結合 |

図 3.1.4 励起と様々な PL 発光過程

つまり、PL 法とは、このように半導体結晶にそのバンドギャップエネルギー以上のフォトンエネルギーをもつ光を照射することで生じた過剰の電子・正孔対の再結合過程で放出される光である PL を分光し、発光スペクトルを得ることで、半導体中の不純物や欠陥の有無やエネルギー準位を高度に評価する方法である。本研究では堀場製作所製 Photoluminor-U を使用した。図 3.1.5 に PL 測定装置の構成ブロック図を示した。励起光源として DPSS レーザ (diode pumped solid state laser, Horiba Ltd., Photoluminor-U)、波長 266 nm を使用した。

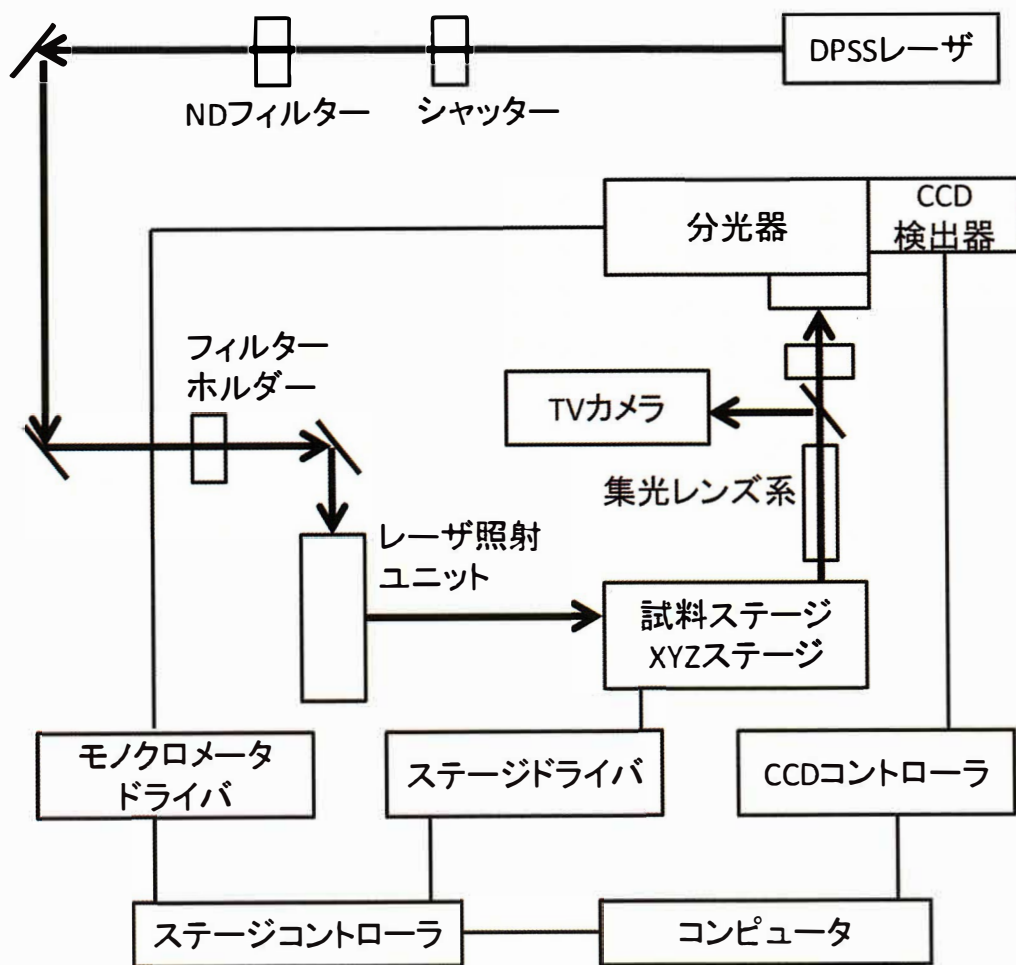


図 3.1.5 PL 測定装置の構成ブロック図

3.2 サンプルの作製

3.2.1 基板の準備

本研究で用いた ZnO 単結晶は、水熱合成法によって東京電波株式会社で育成されたものである。水熱合成法で育成されたノンドープ ZnO 単結晶の特徴として、電気抵抗率は種結晶 (seed 結晶) を境として育成領域により大きく異なることが挙げられる。図 3.2.1 は育成された結晶を c 軸に垂直に薄くスライスした様子を示したものであるが、c 面種結晶の Zn 面側に成長した部分 (図では No.3~No.1) を+c 領域、反対の O 面側に成長した部分 (図では No.5) を-c 領域と呼んでいる。+c 領域で $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、-c 領域で $10^{-1} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。-c 領域は+c 領域に比べて着色があり、成長初期に Al や Fe のような不純物が多く入っていることが指摘され [3-2]、これらが主として抵抗率を下げていると考えられる。したがって、本研究では不純物濃度が少なく抵抗率が高い +c 領域の ZnO 単結晶と、ミネライザーに亜硝酸カリウム (KNO_2) を加えて窒素 (N) をドーピングした高抵抗の酸化亜鉛単結晶基板も用いた。酸素原子を窒素原子に置換することによって窒素がアクセプタとして働き、抵抗率が高くなると考えた。本実験には c 面単結晶基板の両面を CMP 法で鏡面研磨したものを使用した。

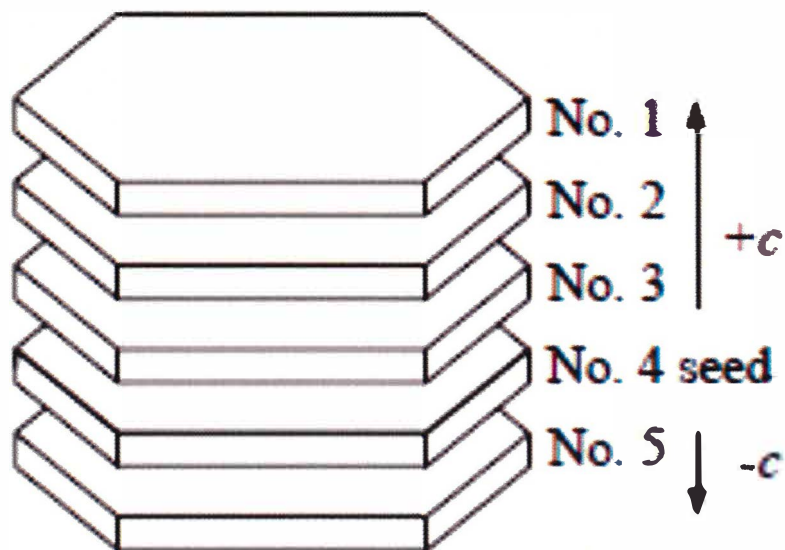


図 3.2.1 水熱合成法によって c 軸方向に育成された ZnO 単結晶を c 軸に垂直にスライスした様子。c 面種 (seed) 結晶の Zn 面と O 面の両側に成長するが、Zn 面側に成長した領域を+c 領域、O 面側に成長した領域を-c 領域と呼んでいる。

3.2.2 電極の形成とサンプルの作製

使用した ZnO 基板は図 3.2.1 に示したような c 面基板なので、一方の面が Zn 面とすると、もう片方の面は O 面になる。サンプルの大きさは、厚さ約 0.5 mm、縦横約 5 mm である。10 mm 角の単結晶基板をワックスで固定・切断後、ワックスを有機溶剤で洗い流し、エタノールで洗浄・乾燥した後、図 3.2.2 に示したように、真空蒸着によって厚さ 0.2 μm 、縦横 1 mm のアルミニウム (Al) を間隔 0.3 mm で蒸着して電極とし、銀ペーストでリード線を固定した。電極は、Zn 面と O 面にそれぞれ 1 対蒸着した。この際、Zn 面と O 面の電極が重ならないように付着した。Al の仕事関数 4.28 eV [3-3] に対し、ZnO の電子親和力がおよそ 4.35 eV [3-4] と大きいため、オーム接触が得やすいと考えた。

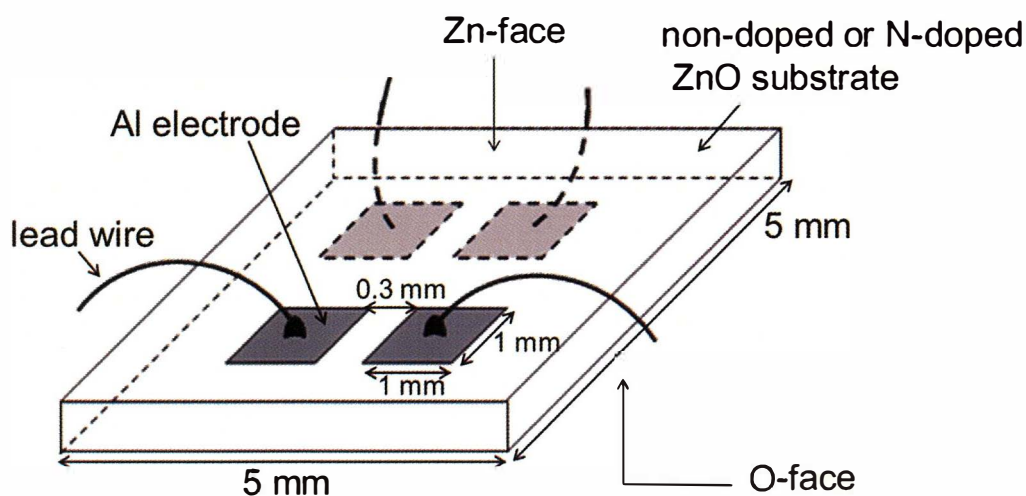


図 3.2.2 作製した光導電特性測定のための試料形状

3.3 光導電特性の測定

3.3.1 分光光導電特性測定系の構成と測定方法

(1) 大気中での測定

図 3.3.1 に大気中で行う分光光導電特性の測定系を示した。光源としてキセノンランプ(光研工業(株) LHX-150)を、分光器として回折格子型(Instruments SA, Inc. H-20 1200V)を使用した。測定条件は、キセノンランプの光を分光器(入射側スリット幅 1.0 mm、出射側スリット幅 1.0 mm)で分光し、波長 500 nm~200 nm の範囲でサンプルに照射し、光電流を測定した。試料への印加電圧は 1.5 V とした。波長 400 nm 以上の測定では、2 次回折光をカットするため UV-35 フィルタ(東芝硝子株式会社)を使用した。電源・電流計にはデジタル・エレクトロメータ(ADCMT 8252)を使用した。

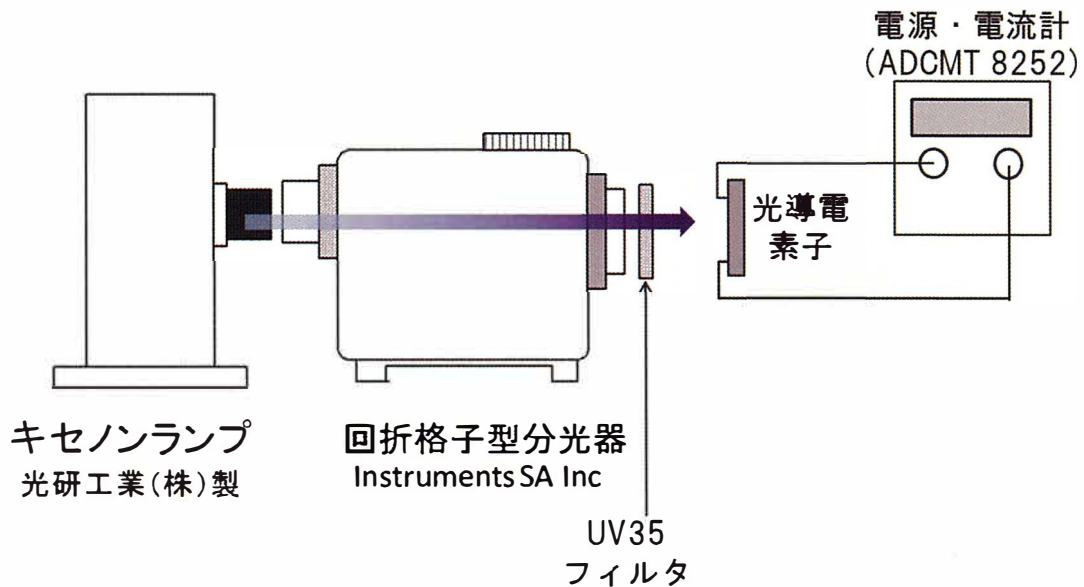


図 3.3.1 分光光導電特性測定系の構成

(2) 各種雰囲気中での測定

サンプルの諸特性の雰囲気依存性を調べるための測定系を図 3.3.2 に示した。図 3.3.1 に示した分光光導電特性測定系に、雰囲気ガスを換えるためのサンプル収納チャンバーを追加したものである。サンプル収納チャンバーとして、図 3.3.3 に示したような断面構造をした内径 159 mm のステンレス製円筒形構造のものを作製した。両側に石英ガラス製の光導入口を用意した。また、真空ポンプの引き口や、ガス導入口を設け、内部の雰囲気ガスを換えることが出来るようにした。測定は、ZnO および ZnO:N 単結晶基板の O 面と Zn 面それぞれについて、雰囲気を大気、窒素ガス、酸素ガス、真空に換えて行った。窒素ガスは純度 99.9995%、酸素ガスは純度 99.99995%を用いた。また、真空時の圧力はおよそ 10 Pa である。

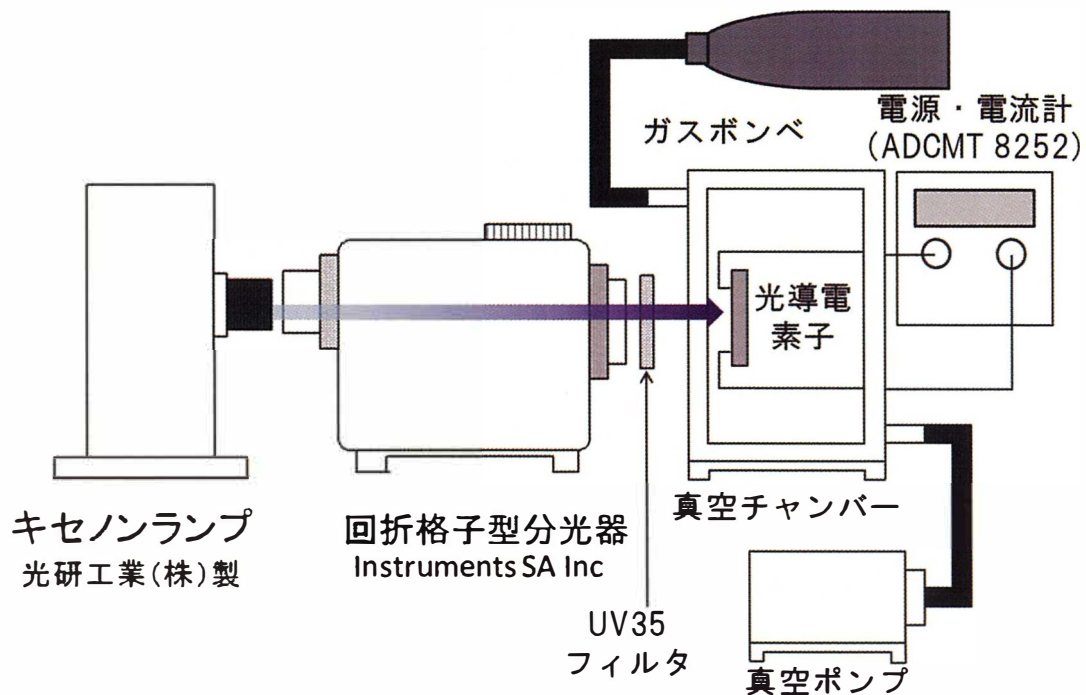


図 3.3.2 雰囲気の影響を調べるための測定系の構成

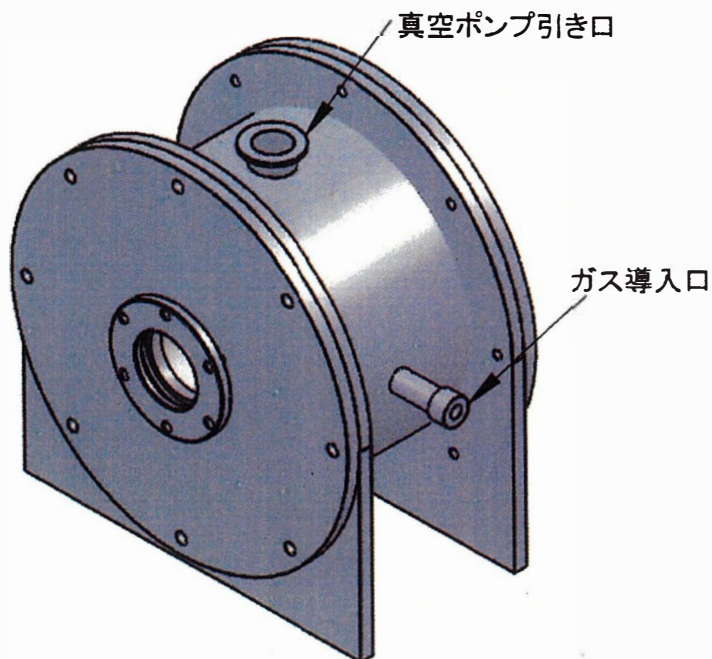
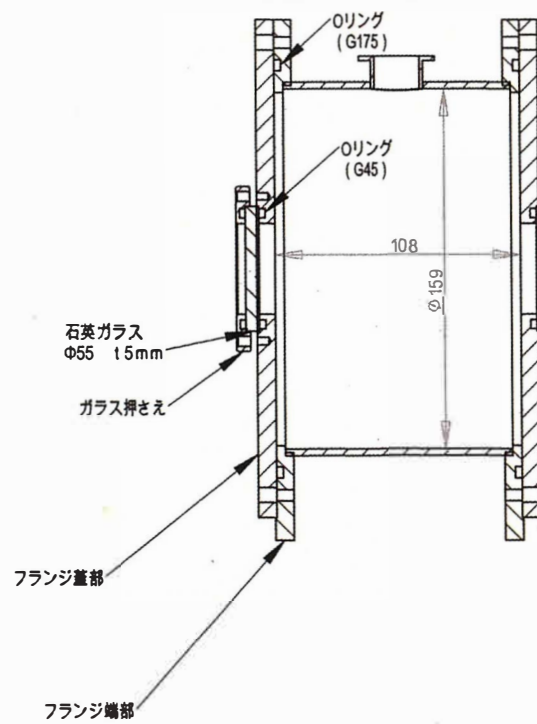


図 3.3.3 雰囲気交換のためのサンプル収納チャンバーの構造

3.3.3 時間応答特性測定系の構成と測定方法

UV センサの開発には、光電流の時間応答特性を知ることは重要なことである。光導電特性の時間応答特性を調べるため、光を照射及び遮断したときの光電流の時間応答特性を測定した。図 3.3.4 に光電流の時間応答特性測定システムを示した。キセノンランプとサンプルの間にカメラのシャッターを置き、これによって光の照射と遮断を制御した。キセノンランプ光源から 85 cm 離れた位置にサンプルを置いて照射し、電流値は 4200・SCS型半導体評価システム（KEITHLEY 社）で測定した。

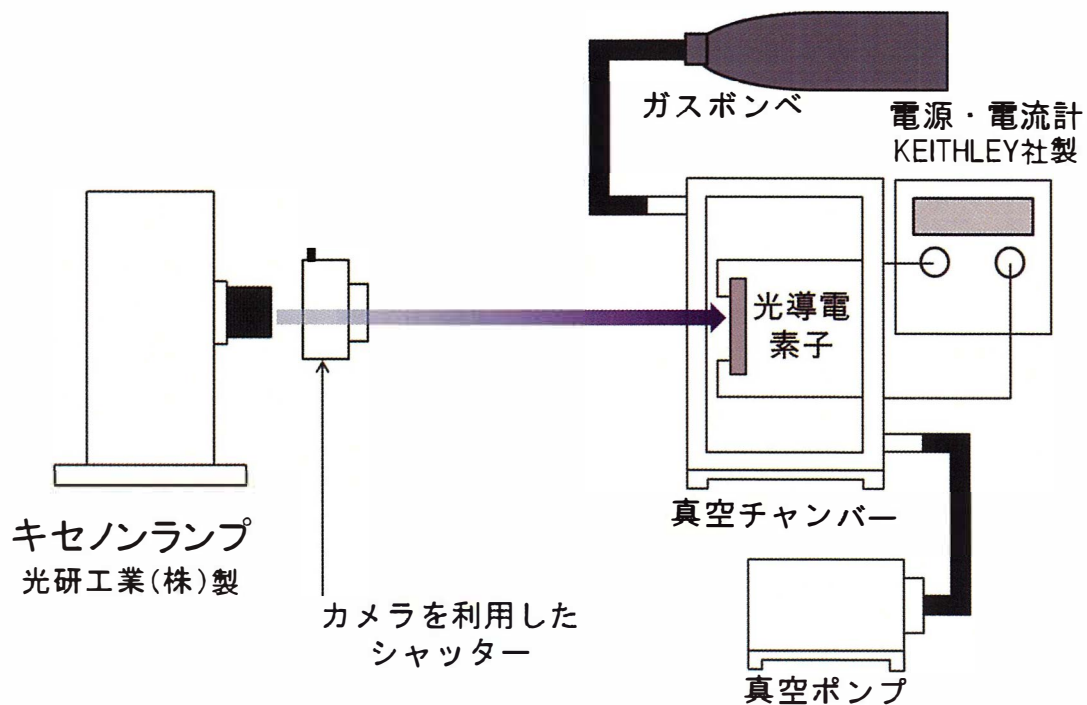


図 3.3.4 時間応答特性の測定の構成

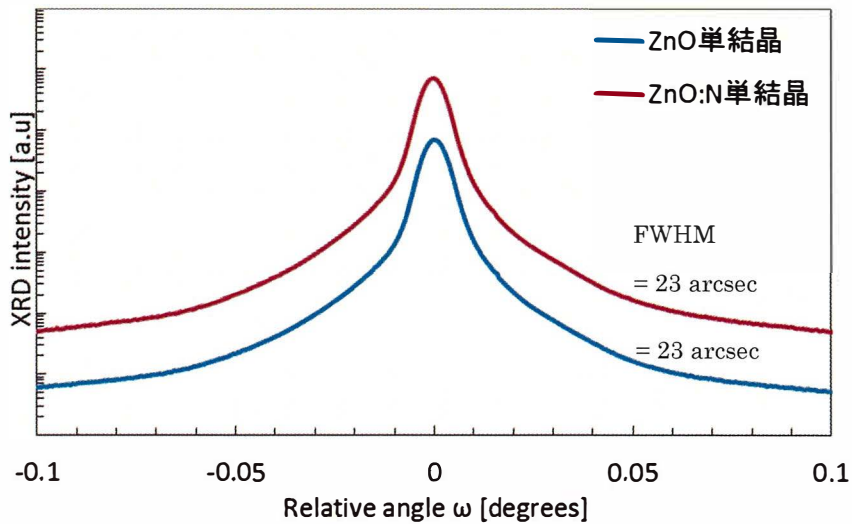
参考文献

- [3-1] Ü. Özgür and H. Morkoç, "Optical Properties of ZnO and Related Alloys," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Chap. 5, ed.s by C. Jagadish and S. Pearton, Elsevier, Oxford, U. K., (2006).
- [3-2] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, "Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method," *Semicond. Sci. Technol.* 20, S49-54 (2005).
- [3-3] E. H. Rhoderic and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor contacts*, 2nd Ed, Chap. 1, Clarendon Pres, oxford, (1988).
- [3-4] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis", *J. Appl. Phys.* 51, 4260 (1980).

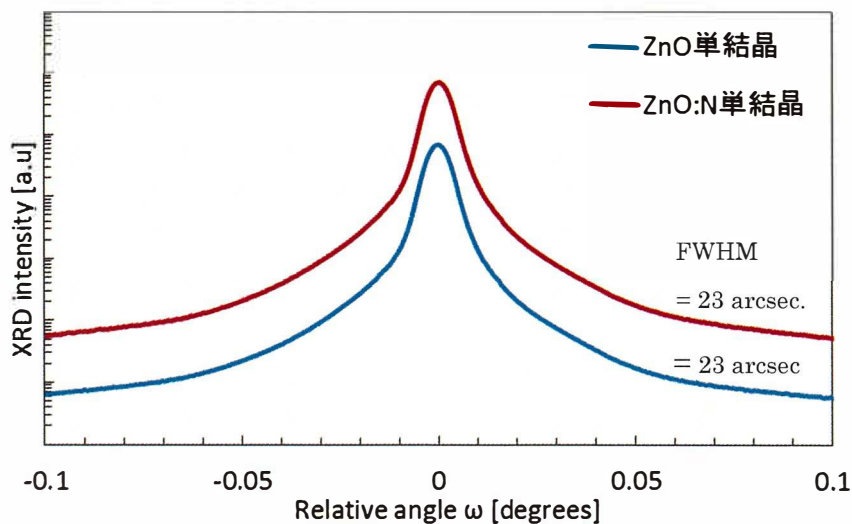
第4章 使用した酸化亜鉛単結晶基板の諸特性及び考察

4.1 結晶性の評価

本研究で使用した ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の XRD ロッキングカーブを図 4.1.1 に示した。(a)は O 面について、(b)は Zn 面について測定した結果である。(0002)面の回折強度のピーク値を基準に、 ± 0.1 度にわたって ω 軸を回転して測定したものである。図の縦軸は対数表示になっている。両基板の O 面、Zn 面ともに FWHM の値が 23 arcsec で、他の方法で作った単結晶の値に比べて小さく、結晶性は良好であると考えられる。



(a) O 面



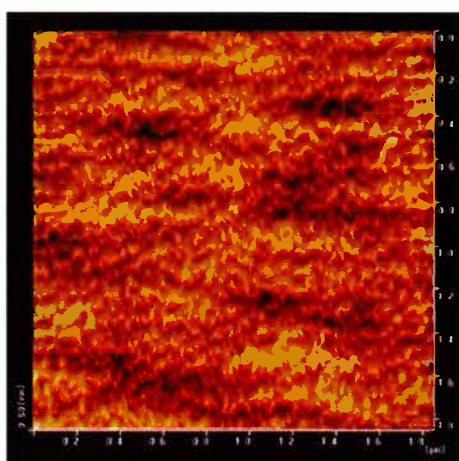
(b) Zn 面

図 4.1.1 ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の XRD ロッキングカーブ

4.2 結晶表面の評価

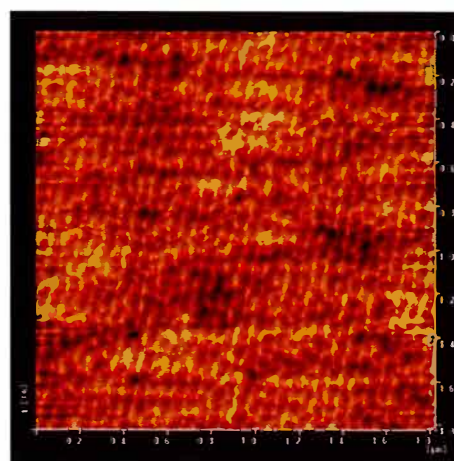
図 4.2.1 は ZnO 単結晶基板の O 面と Zn 面の表面 AFM 像、また、図 4.2.2 は ZnO:N 単結晶基板の O 面と Zn 面の AFM 像である。測定領域は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ とした。それぞれの結晶のどちらの面にもほとんどピットや突起は観察されなかった。また、表面平坦性を示す二乗平均 (root mean square : RMS) 面粗さは $0.2\ \text{nm}$ 以下で、平坦性が非常に良いことがわかった。

(a) ZnO 単結晶基板 O 面



RMS = 0.08 nm

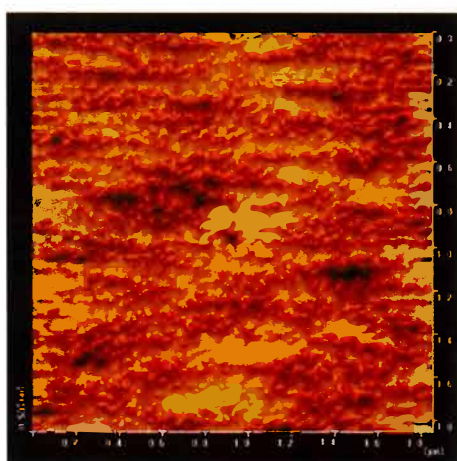
(b) ZnO 単結晶基板 Zn 面



RMS = 0.11 nm

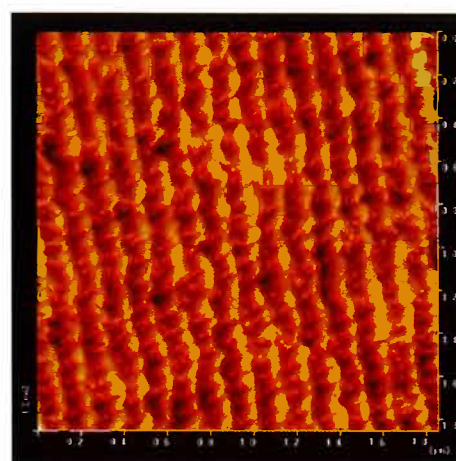
図 4.2.1 ZnO 単結晶基板の O 面と Zn 面の表面 AFM 像

(a) ZnO:N 単結晶基板 O 面



RMS = 0.08 nm

(b) ZnO:N 単結晶基板 Zn 面

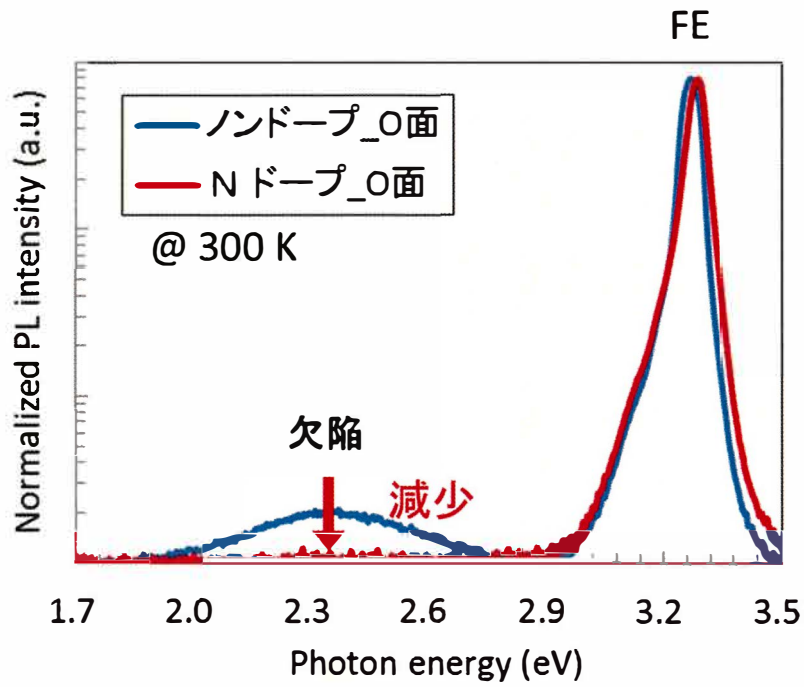


RMS = 0.18 nm

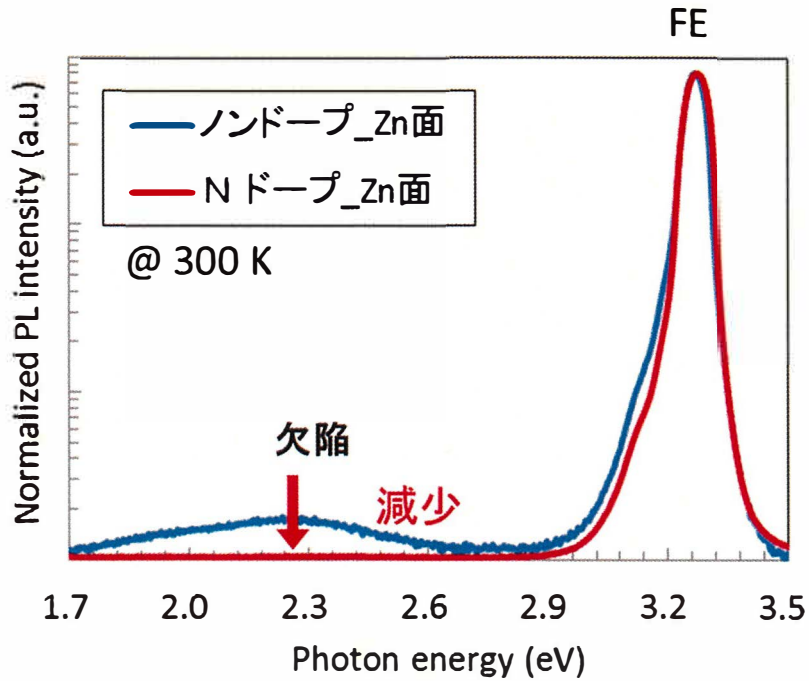
図 4.2.2 ZnO:N 単結晶基板の O 面と Zn 面の表面 AFM 像

4.3 PLスペクトルの同定と欠陥レベルの評価

図 4.3.1 は 300 K で測定した ZnO 単結晶基板及び ZnO:N 単結晶基板の PL スペクトルである。ZnO 単結晶基板と ZnO:N 単結晶基板の PL 特性を比較するため、O 面と Zn 面を別々に規格化して示した。(a)は O 面、(b)は Zn 面の PL スペクトルである。およそ 3.3 eV にピークを持つ強い発光は自由励起子 (FE) 発光と呼ばれるもので、励起子の結合エネルギーが大きい ZnO では室温でも観測されるが、結晶性の高いもので良く観測される。この FE 発光のスペクトルは、O 面、Zn 面とも基板による違いはほとんど見られない。しかし、2.2 ~ 2.4 eV 付近に見られるブロードな発光スペクトルは、ノンドープである ZnO 単結晶基板では観察されるが、N をドーピングした ZnO:N 単結晶基板では観察されない。この発光は Green Luminescence と呼ばれるもので、酸素欠陥 (V_O)、Zn 欠陥 (V_{Zn})、格子間 Zn (Zn_i) やこれらの複合欠陥によるとされているが [4-1]、ZnO:N 単結晶基板では減少してほとんど観察されない。4.5 節で示すように、ノンドープ ZnO 単結晶基板に比べ、ZnO:N 単結晶基板の抵抗率が桁違いに大きくなったことを考慮すると、ドーピングされた N は V_O に入り酸素欠陥密度を減らしたと考えられる。そうすると、Green Luminescence は酸素欠陥によるものと考えられることができるかもしれない。



(a) O 面



(b) Zn 面

図 4.3.1 ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の 300 K における PL スペクトル

4.4 窒素 (N) 不純物の濃度

ZnO:N 単結晶基板について、二次イオン質量分析法 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy) で N 濃度を分析した。その結果を図 4.4.1 に示した。SIMS 分析の場合、ごく表面の値は信頼性に乏しいが、N の濃度はおよそ $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と見積もることが出来た。

水熱合成法によって KNO_2 を加えないで育成された ZnO 単結晶基板では、N の濃度は検出限界の $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下であり、ZnO:N 単結晶基板には確かに N がドーピングされていることが明らかである。

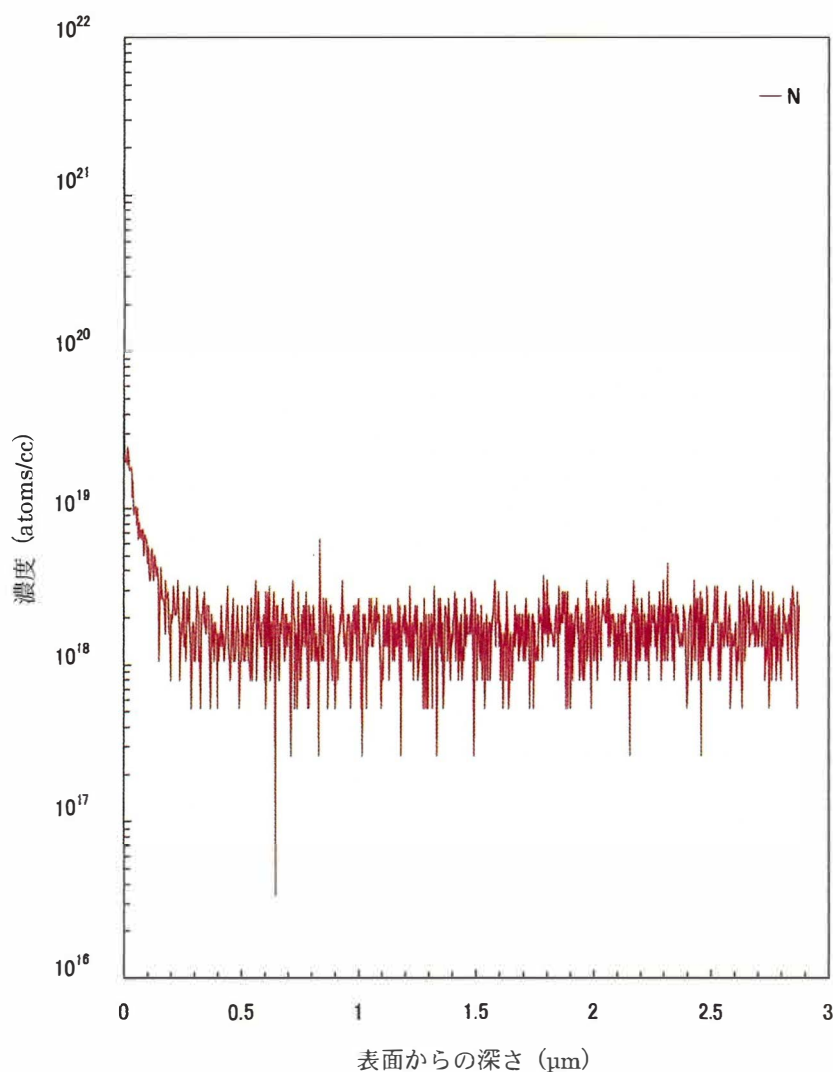


図 4.4.1 ZnO:N 単結晶基板の窒素濃度分析結果

4.5 電氣的諸特性の評価

図 3.2.2 に示した試料について、大気中で暗時の I-V 特性を測定した結果を図 4.5.1 に示した。ZnO 単結晶基板の暗電流は μA レベルで、ZnO:N 単結晶基板の暗電流は nA レベルで表示した。ZnO:N 単結晶基板の抵抗は非常に高く、完全な暗状態での測定は困難であったので弱い室内光の下で測定を行った。ZnO 単結晶基板、ZnO:N 単結晶基板それぞれの O 面、Zn 面と Al 電極の I-V 特性はともに線形であり、オーミック接触であると判断される。2.4 節で述べたように、良好な光導電特性を得るためには、ZnO 基板と電極のオーミック接触の形成は重要である。

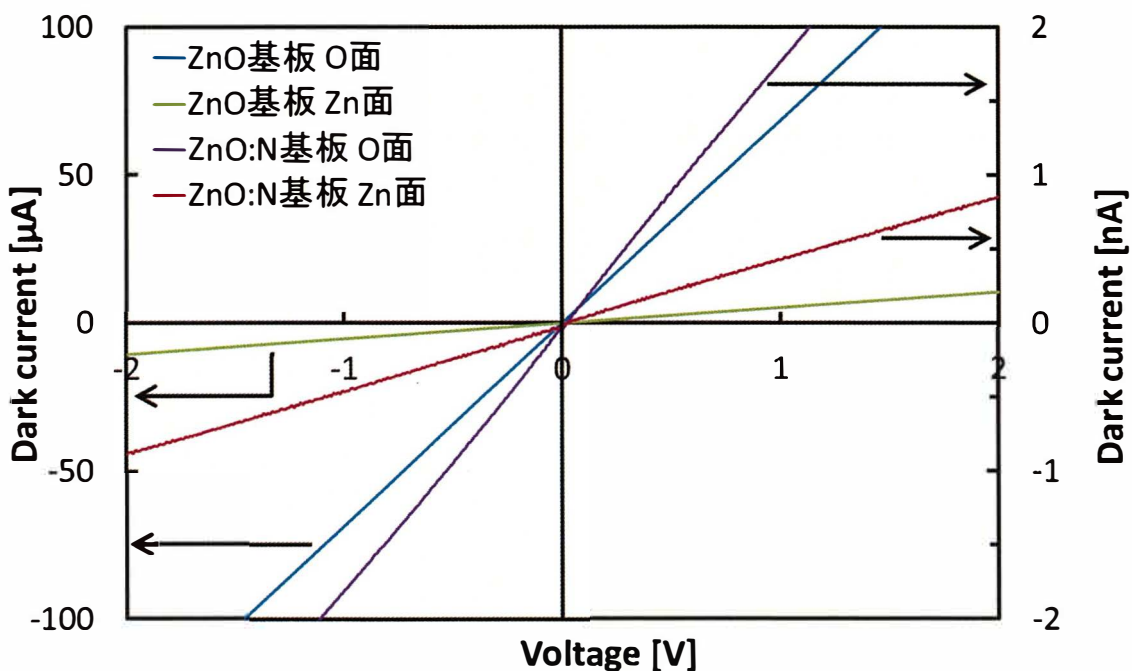


図 4.5.1 暗時の各素子各面の I-V 特性。ZnO:N 単結晶基板の場合のみ弱い室内光で測定した。

4.6 考察とまとめ

実験に使用した水熱合成法によって育成された ZnO 単結晶基板は、X 線回折による結晶性の評価の結果、ノンドープと N ドープのどちらの基板でも ω -ロックンングカーブの FWHM の値はおよそ 23 arcsec で、これは高圧溶融 (Melt Growth) 法による結晶の 49 arcsec [4-2]、また、高品質結晶が得られると考えられてきた CVT (Chemical Vapor Transport) 法による結晶のおよそ 30 arcsec [4-3] に比べても小さな値であり、非常に結晶性の高い基板であることが判明した。23 arcsec という値は、使用した X 線回折測定システムの光学系の分解能に近い値と考えている。

使用した基板の表面はピットが少なく、表面平坦性 (RMS) も 0.2 nm 以下の非常に優れたものであった。

PL スペクトルでは、ノンドープと N ドープのどちらの基板でも室温で強い FE 発光を観測し、結晶性が高いことを示した。しかし、ZnO 単結晶基板では 2.4 eV 付近の可視光領域にブロードな発光スペクトルを観察した。この発光は、Zn 欠陥、O 欠陥のような様々な欠陥が原因と考えられているが、N のドーピングによって減少した。一方、ZnO:N 単結晶基板の抵抗率が ZnO 単結晶基板に比べて桁違いに大きくなった。これらのことから、ドーピングされた N は O の位置に入り、欠陥を減らすと同時にドナーも減らしていると考えられる。

参考文献

- [4-1] Ü. Özgür and H. Morkoç, "Optical Properties of ZnO and Related Alloys," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Chap. 5, ed.s by C. Jagadish and S. Pearton, Elsevier, Oxford, U. K., (2006).
- [4-2] J. Nause and B. Nemeth, "Pressurized melt growth of ZnO boules," *Semiconductor Science and Technology*, 20, S45-48 (2004).
- [4-3] G. Cantwell, J. Zhang and J. J. Song, "Vapor Transport Growth of ZnO Substrates and Homoepitaxy of ZnO Device Layers," in *Zinc Oxide Materials*, Chap.3, Ed.s C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, John Wiley and Sons Ltd., U.K.. (2011).

第 5 章 酸化亜鉛単結晶基板の光導電特性及び考察

5.1 分光光導電特性

ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の O 面と Zn 面それぞれについて、雰囲気は大気から窒素ガス、酸素ガス、真空に換えて光導電特性を測定した。測定結果を図 5.1.1～図 5.1.8 に示した。測定は、照射光の波長を順次変えて行ったが、大気及び酸素雰囲気中での測定の場合には波長を変えた後およそ 5 分経過後、窒素中及び真空中ではおよそ 10 分経過後の光電流を記録した。

5.1.1 大気中における分光光導電特性

図 5.1.1 と図 5.1.2 はそれぞれ ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の大気中における分光光導電特性である。

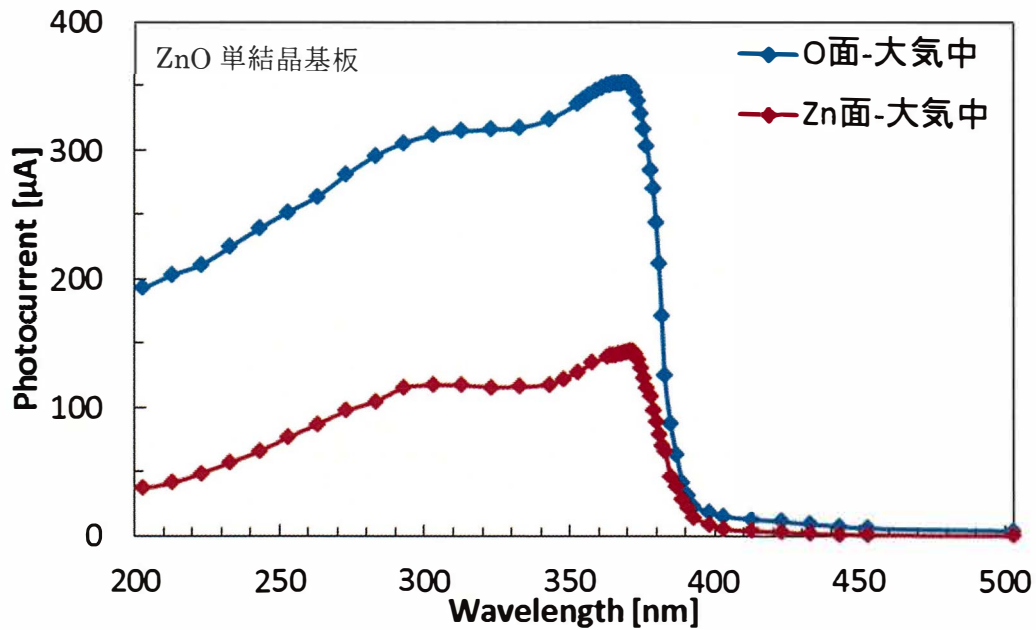


図 5.1.1 ZnO 単結晶基板の大気中における分光光導電特性

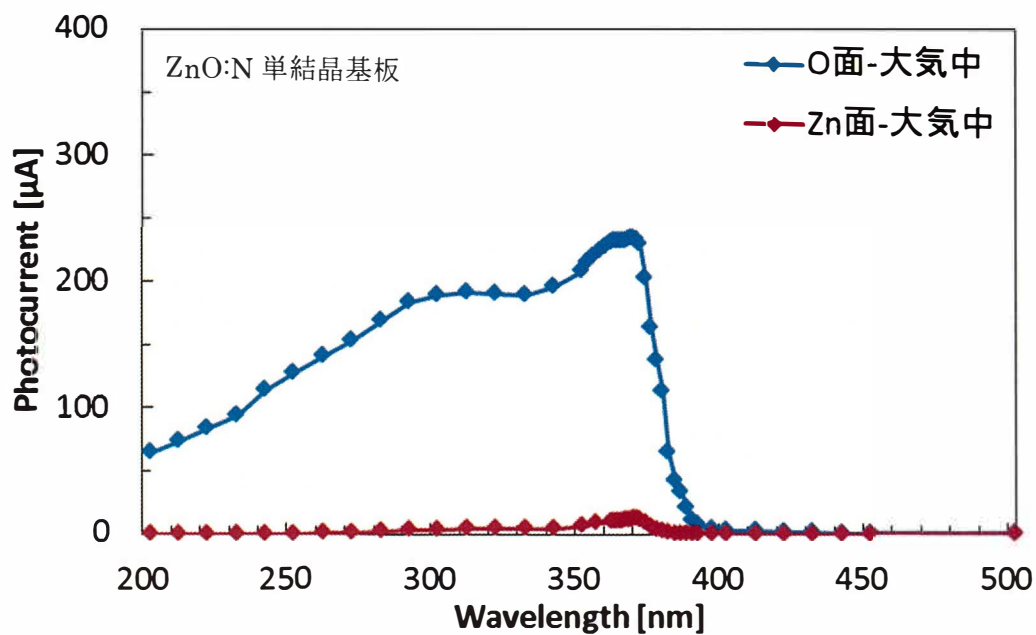


図 5.1.2 ZnO:N 単結晶基板の大気中における分光光導電特性

5.1.2 窒素ガス中における分光光導電特性

図 5.1.3 と図 5.1.4 はそれぞれ ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の窒素ガス中における分光光導電特性である。

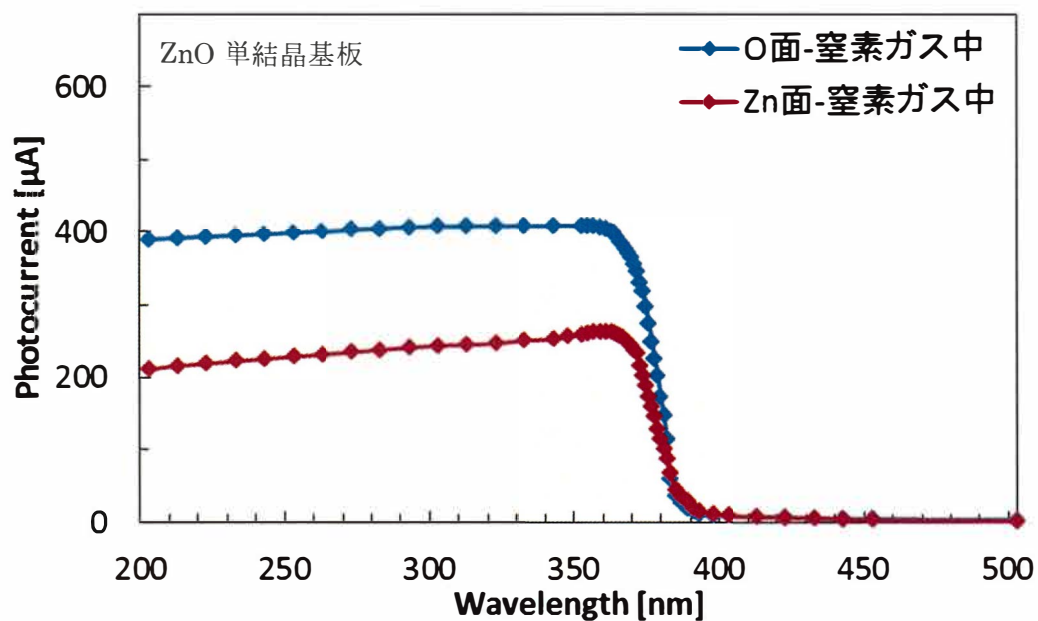


図 5.1.3 ZnO 単結晶基板の窒素ガス中における分光光導電特性

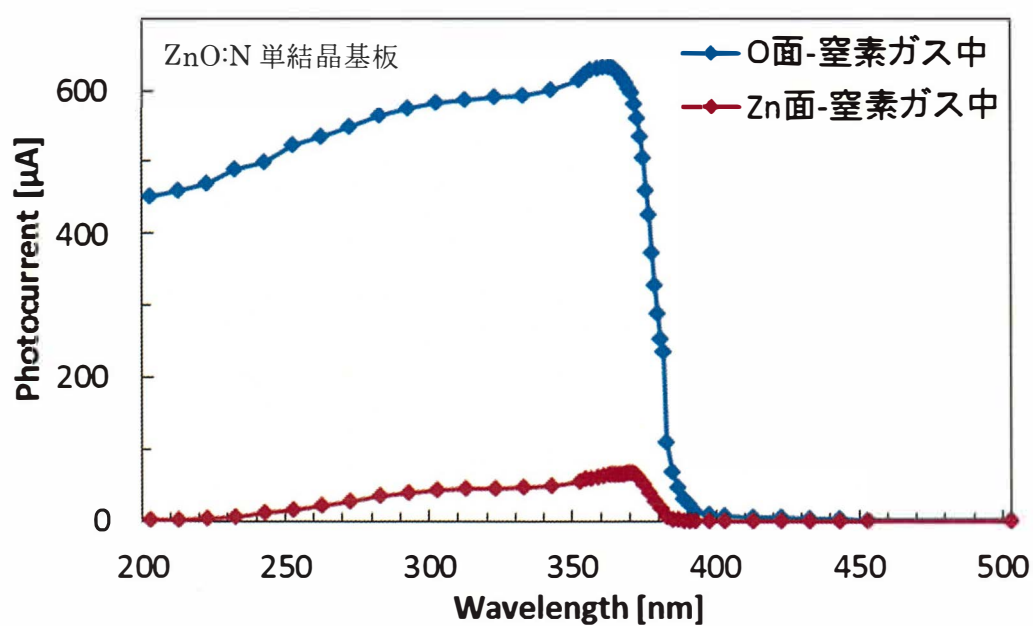


図 5.1.4 ZnO:N 単結晶基板の窒素ガス中における分光光導電特性

5.1.3 酸素ガス中における分光光導電特性

図 5.1.5 と図 5.1.6 はそれぞれ ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の酸素ガス中における分光光導電特性である

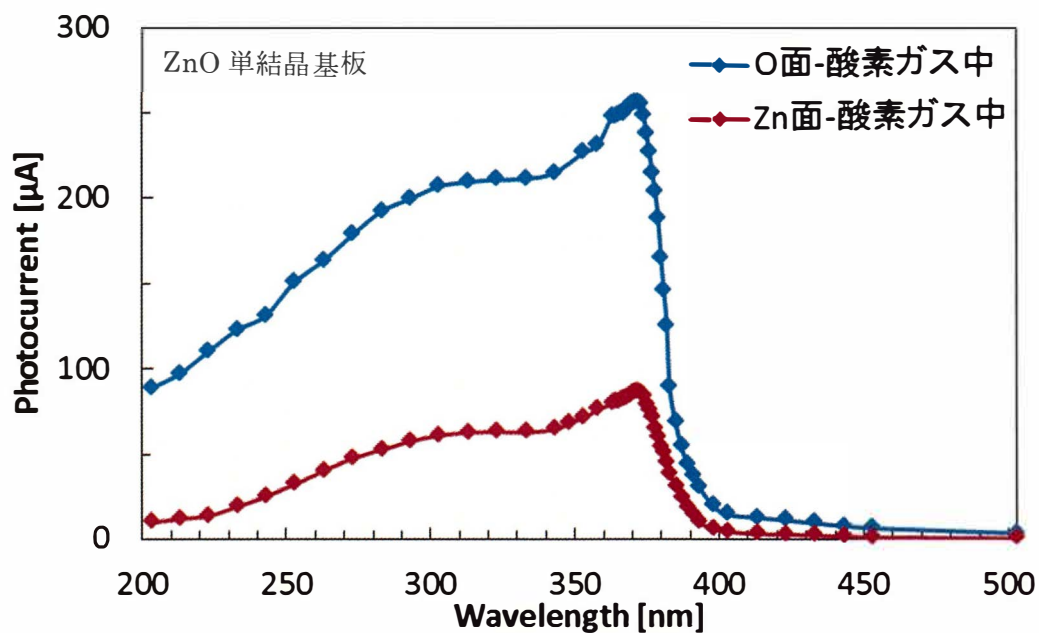


図 5.1.5 ZnO 単結晶基板の酸素ガス中における分光光導電特性

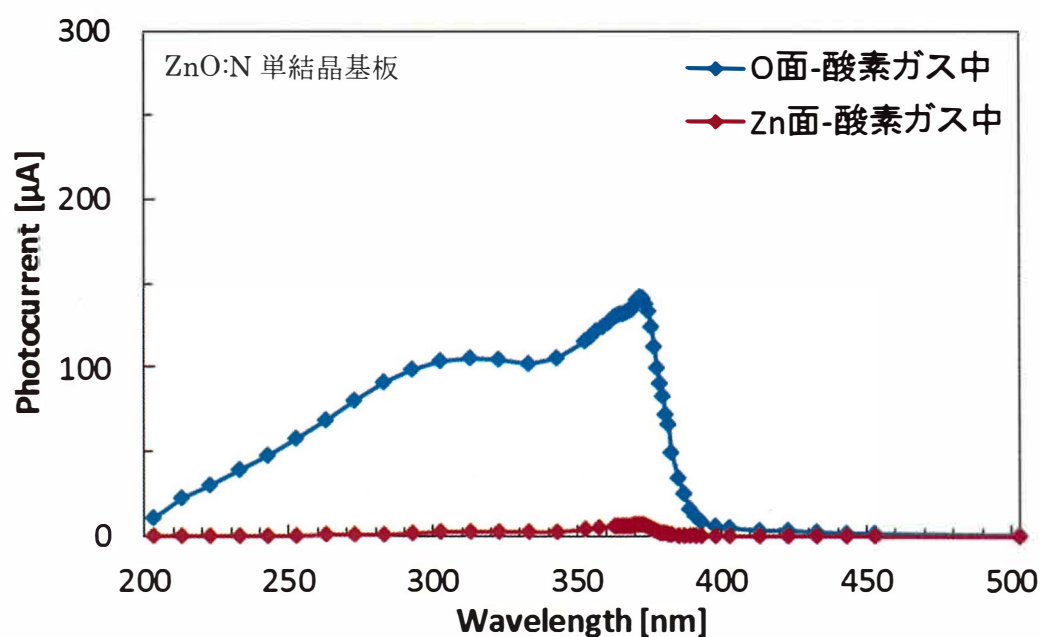


図 5.1.6 ZnO:N 単結晶基板の酸素ガス中における分光光導電特性

5.1.4 真空中における分光光導電特性

図 5.1.7 と図 5.1.8 はそれぞれ ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の真空中における分光光導電特性である

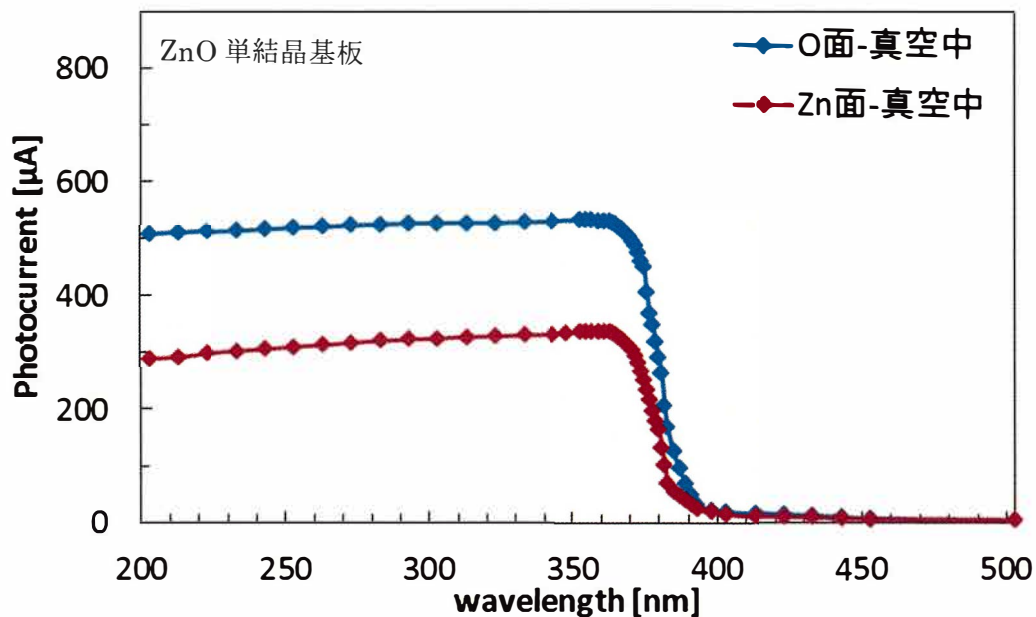


図 5.1.7 ZnO 単結晶基板の真空中における分光光電導特性

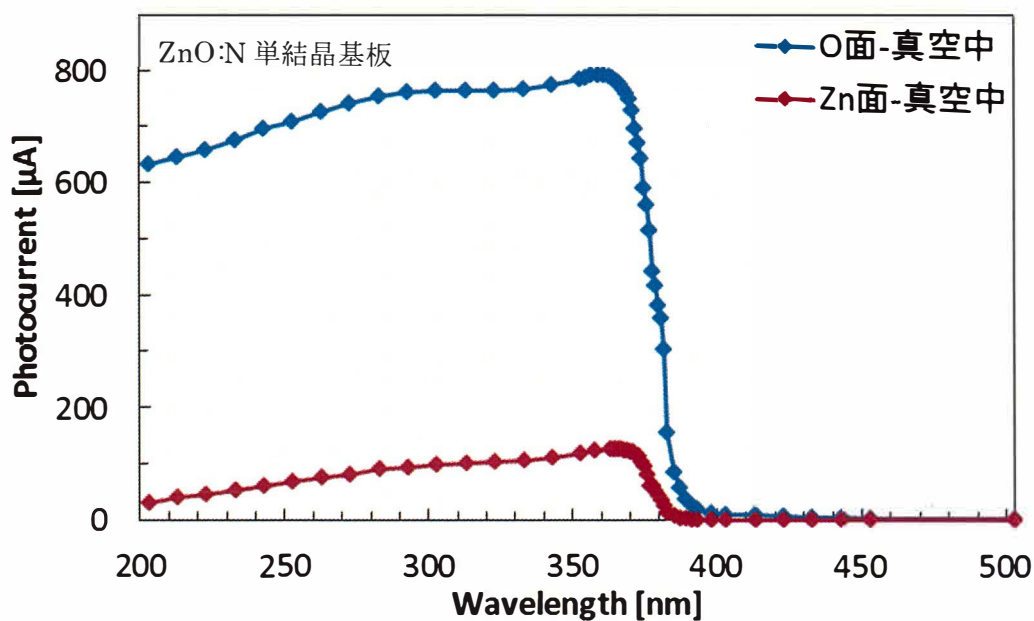


図 5.1.8 ZnO:N 単結晶基板の真空中における分光光電導特性

5.1.5 分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響についての考察

これまでに ZnO 単結晶基板及び ZnO:N 単結晶基板について、雰囲気を変えて光導電特性を調べた。その結果、光電流のスペクトル特性は ZnO のバンドギャップに相当する波長およそ 370 nm にピークを持ち、400 nm 以上の可視光に対してほとんど感度を持たないことが示された。さらに、図 5.1.2 から図 5.1.8 に示されたように、単結晶基板の光電流の大きさ及びそのスペクトル特性は雰囲気の影響を受けること、そして、基板の種類や面の違いによってもその影響が異なることが明らかにされた。これらの点について、以下に考察する。

図 5.1.9 から図 5.1.16 は、図 5.1.2 から図 5.1.8 に示されたそれぞれの基板の光導電特性に及ぼす雰囲気の影響を、O 面及び Zn 面毎にまとめ直したものである。測定したままのデータによるグラフ(図 5.1.9、図 5.1.11、図 5.1.13、図 5.1.15)と規格化したグラフ(図 5.1.10、図 5.1.12、図 5.1.14、図 5.1.16)で示した。

図 5.1.9 と図 5.1.10 は ZnO 単結晶基板の O 面に関するもので、図 5.1.9 によると O 面では真空中や窒素ガス中では光電流が大きく、大気中や酸素ガス中で小さいことが示されている。これを規格化した図 5.1.10 では、ピーク波長よりも短波長領域で光電流が減少する割合は、酸素ガス中や大気中で大きいことが分かる。

図 5.1.11 と図 5.1.12 は ZnO 基板の Zn 面に関するものであるが、O 面の場合と同様、光電流は真空中や窒素ガス中で大きく、大気中や酸素ガス中で小さい。規格化されたグラフも O 面のそれと同様の傾向である。しかし、O 面に比べるとピーク波長より短波長領域での光電流の減少の割合が大きく、特に大気中と酸素ガス中で大きくなっている。

図 5.1.13 と図 5.1.14 は ZnO:N 単結晶基板の O 面の特性である。ZnO 単結晶基板と同様真空中や窒素ガス中では光電流が大きく、大気中や酸素ガス中で小さい。そして、これを規格化した図 5.1.14 では、ピーク波長よりも短波長領域で光電流が減少する割合は ZnO 単結晶基板の O 面よりも大きく、ZnO 基板の Zn 面の特性に近い。

図 5.1.15 と図 5.1.16 は ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の特性である。この面でも真空中や窒素ガス中では光電流が大きく大気中や酸素ガス中で小さいが、ピーク波長よりも短波長領域での光電流の減少割合は、これまでのどの面よりも大きい。

以上の現象は、以下のようにまとめることができる。

- (1) 光電流は O 面で大きく、Zn 面で小さい。
- (2) ピーク波長よりも短波長領域では光電流は減少するが、この減少割合は O 面よりも Zn 面で大きい。
- (3) 光電流の大きさは窒素ドーピングのある無し、O 面、Zn 面にかかわらず雰囲気の影響を受け、真空>窒素ガス>空気>酸素ガスの順となり、酸素ガス中で最も小さくなる。
- (4) ZnO:N 単結晶基板の光電流は、大気中及び酸素ガス中では ZnO 単結晶基板のそれよりも小さいが、窒素ガス中及び真空中では ZnO 単結晶基板のそれより大きい。短波長領域での光電流の減少割合は ZnO 単結晶基板よりも ZnO:N 単結晶基板で大きい。

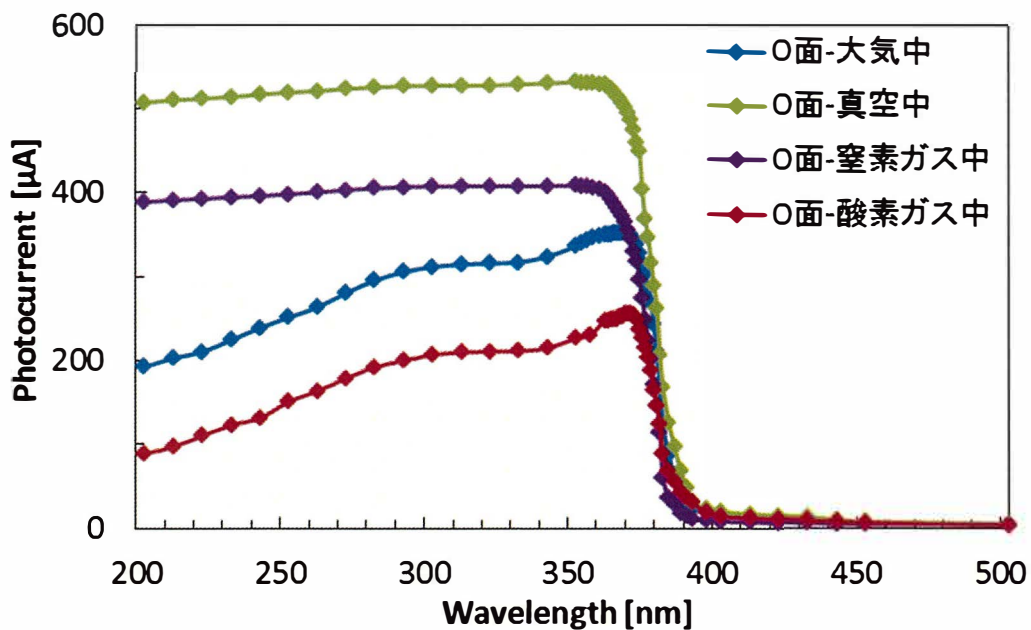


図 5.1.9 ZnO 単結晶基板の O 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の比較

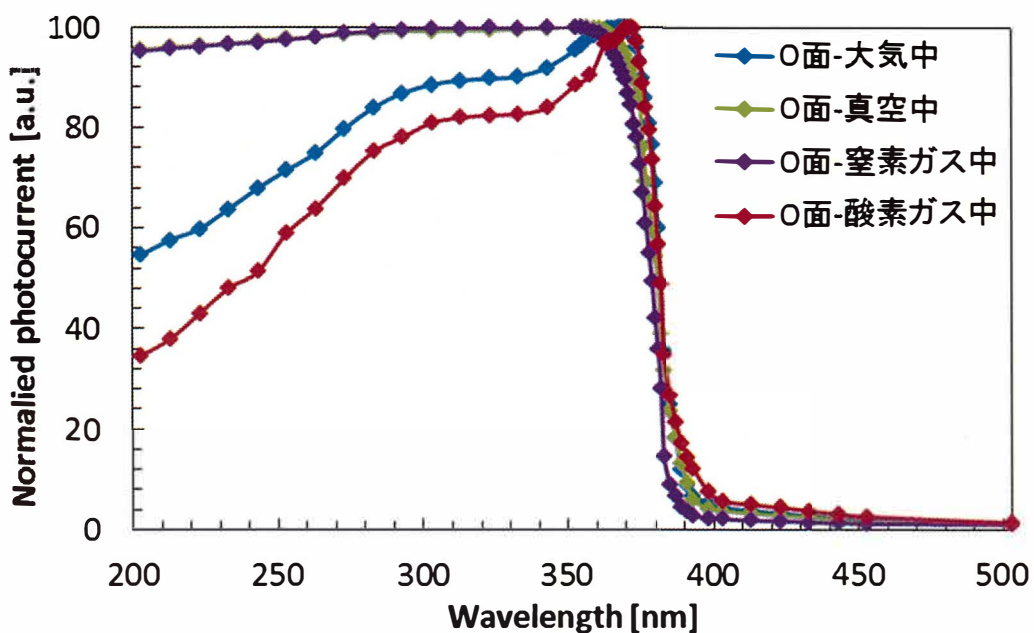


図 5.1.10 ZnO 単結晶基板の O 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の規格化表示

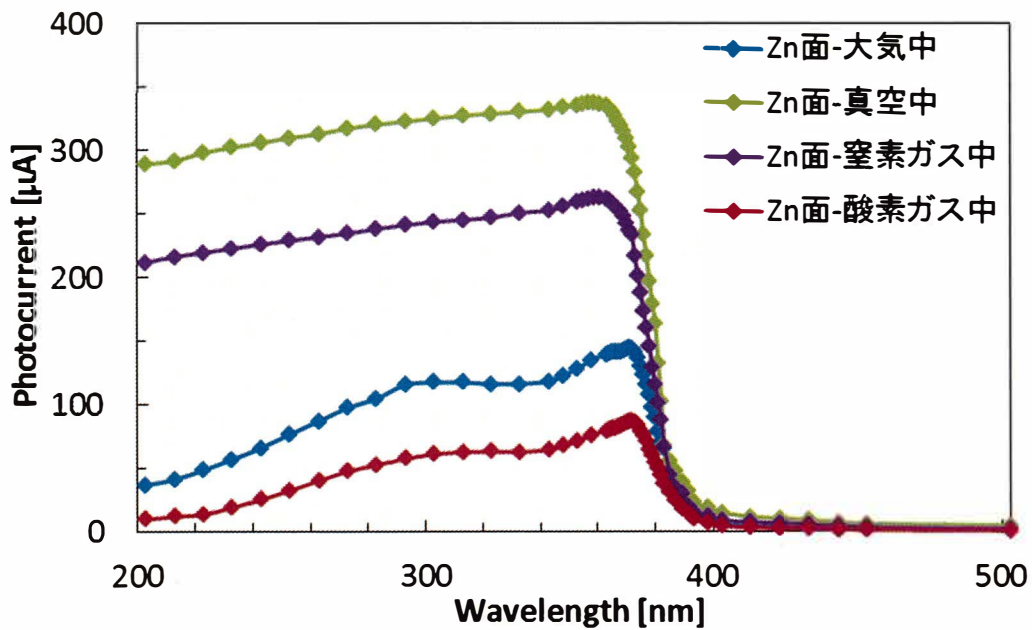


図 5.1.11 ZnO 単結晶基板の Zn 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の比較

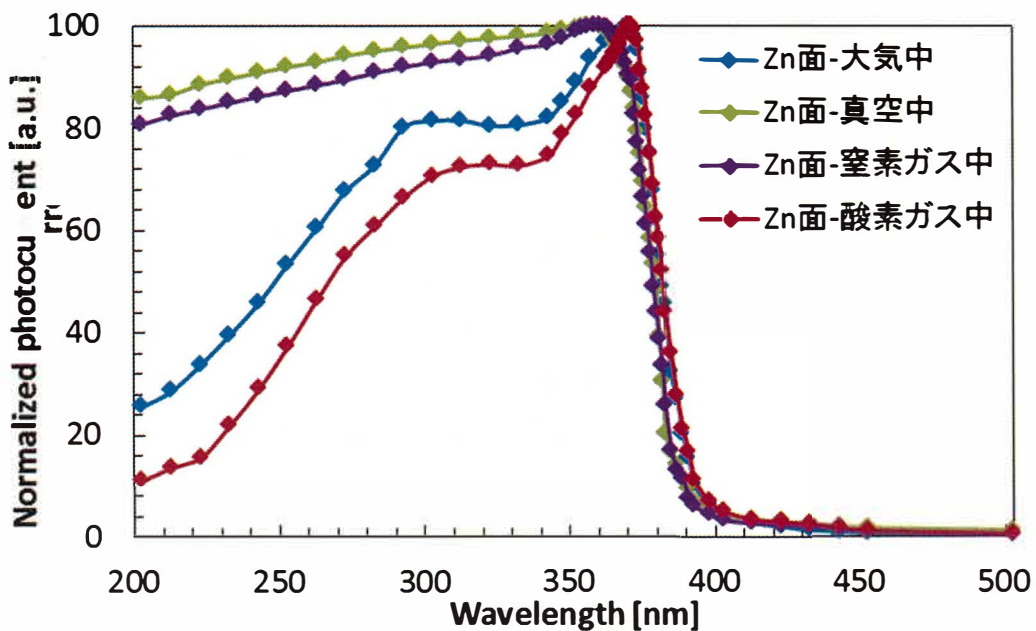


図 5.1.12 ZnO 単結晶基板の Zn 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の規格化表示

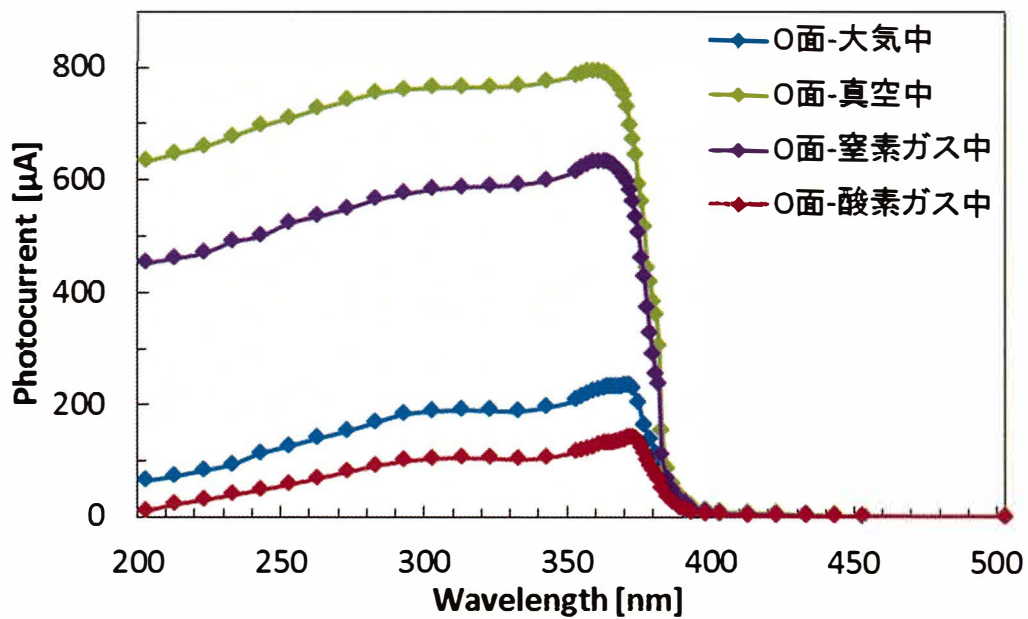


図 5.1.13 ZnO:N 単結晶基板の O 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の比較

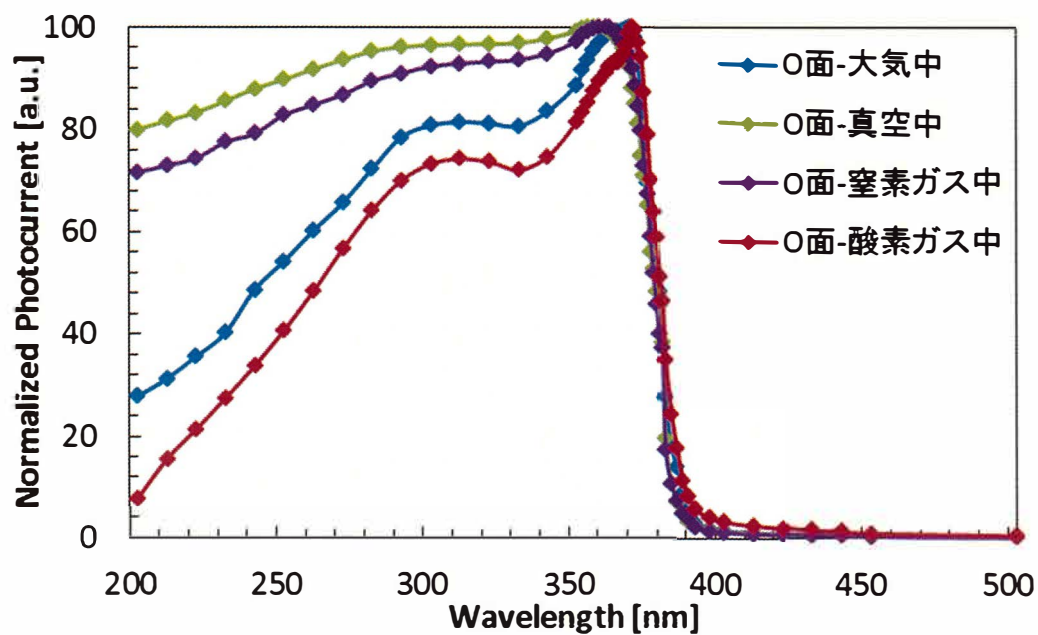


図 5.1.14 ZnO:N 単結晶基板の O 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の規格化表示

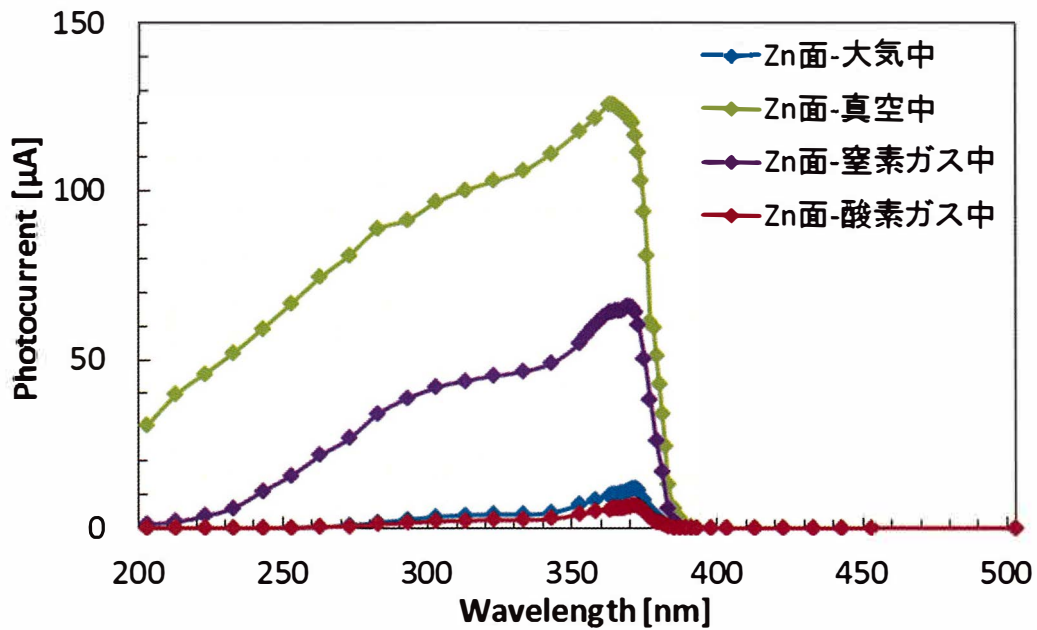


図 5.1.15 ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の比較

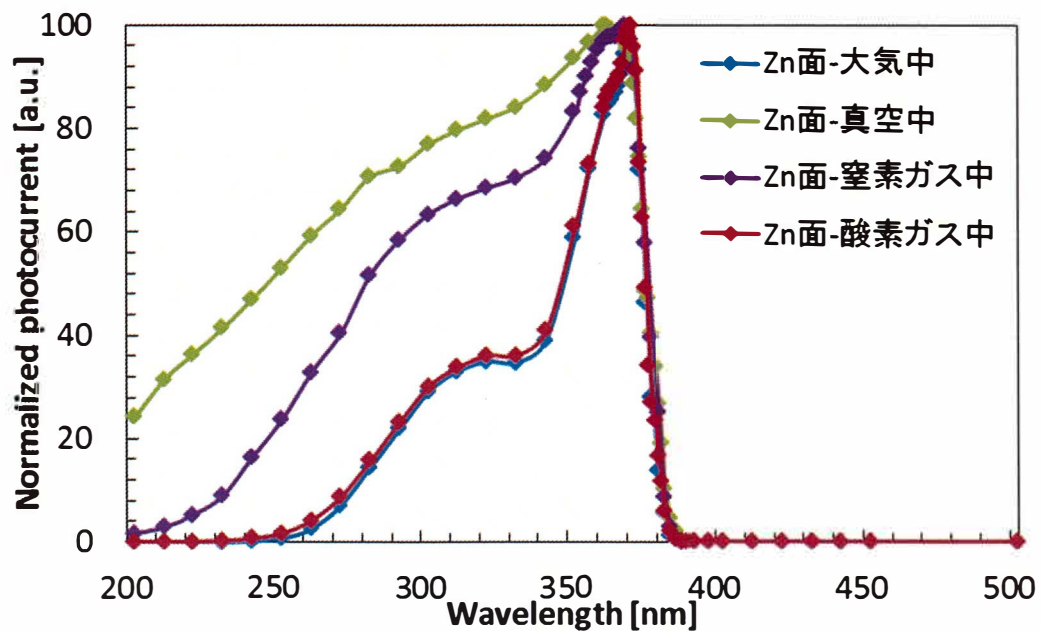


図 5.1.16 ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の分光光導電特性に及ぼす雰囲気の影響の規格化表示

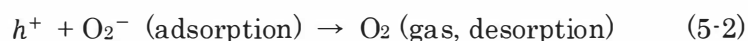
このような特性を説明するために、以下のようなモデルを考えた。図 5.1.17 は、ZnO 単結晶の O 面付近と Zn 面付近のエネルギーバンド図である。このモデルは、Masuoka らのモデルを基礎にしている [5-1]。O 面は酸素欠損など欠陥が多くて表面準位密度が高いと考えられる。そうすると多くの電導帯の電子が表面準位に落ち込み、そのため+にイオン化したドナーと表面に捕らえられた-電子との間に内部電界が生じ、これによって図のようなバンドの曲がりができる。このような表面に光が入射し電子-正孔対が発生すると電子は内部に、正孔は表面側にドリフトされて分離される。キャリアはこの図では紙面に垂直に移動して光電流となるので、再結合の機会が減り、寿命が延びると考えられる。そのため、2.3 節で述べたように、光電流は大きくなる。一方、Zn 面では表面準位密度が少ないとするとバンドの曲がり小さく、したがってキャリアの分離もあまり生じない。吸収係数が 1.9×10^5 /cm の ZnO では [5-2]、光の吸収は表面付近の薄い層で行われるのでキャリアもほとんど表面層で発生する。図 5.1.17 (a) の O 面の場合にはバンドが曲がっているのでキャリアは分離されるが、図 5.1.17 (b) の Zn 面の場合にはほとんど分離されることなく表面にも拡散するため表面再結合が進み、光電流は小さいと考えることができる。このように考えると、(1)の現象は説明される。

次に、光電流スペクトルがピークを持ち、この波長よりも波長が短くなると光電流が減少することは広く知られていることであるが、この現象は表面再結合の影響によるものであることは DeVore によって解明されている [5-3]。波長が短くなるほど吸収係数が大きくなるため吸収層が表面に偏り、そのため表面再結合の割合が増加して光電流が減少するというものである。(2)に述べたように、本章で示したデータでもこのような現象は現れている。図 5.1.17 (a)、(b)を比較すると、表面再結合の影響は Zn 面で大きいと考えることができる。このように考えると、(2)の現象も図 5.1.17 のモデルで説明される。

さらに、(3)に記した雰囲気の影響は、酸素が存在する雰囲気中では光電流が小さくなることを指摘している。酸素が ZnO の表面で吸着 (adsorption)、脱離 (desorption) を行うことは古くから ZnO の粉体や焼結体、薄膜あるいは結晶などで明らかにされている [5-4, 5-5]。すなわち、ZnO の表面に衝突する酸素の一部は、



の反応式で表されるようなプロセスで、電導帯の自由電子(e^-)を捕らえて ZnO の表面に吸着する。光が照射されて正孔が発生して表面に移動すると今度は吸着していた酸素が正孔を捕らえて電氣的に中性になり、やがて ZnO の表面から脱離する。



すなわち、電子(e^-)と正孔(h^+)は再結合したことになる。雰囲気中に酸素があるとこの反応は急速に進んで光電流を小さくすると考えられる。そしてピーク波長よりも短い波長領域で光電流は急速に減少する。図 5.1.10、図 5.1.12、図 5.1.14、図 5.1.16 の規格化したグラフによると、大気中及び酸素ガス中で測定された光導電スペクトルのピーク波長は、窒素ガス中及び真空中で測定されたグラフのピーク波長よりもわずかに長波長側にある。この

ことは、大気中及び酸素ガス中では吸収端波長に近づくと酸素の影響による再結合過程が強まり、光電流が急速に減少するためと解釈される。図 5.1.18 に酸素の表面吸着及び脱離を考慮した ZnO 単結晶の表面付近のエネルギーバンド図を示した。図の①は式(5・1)に示した酸素の吸着過程を示したものであり、②は式(5・2)に示した脱離過程を示している。この酸素の吸着、脱離による表面再結合を赤い矢印で示した。酸素の存在下では、この再結合過程が新たに加わることになる。バンドの曲がり小さい Zn 面では酸素を介した表面再結合の影響はより大きいと考えられ、実験データを説明できる。

(4)に、大気中及び酸素ガス中では窒素をドーピングした ZnO:N 単結晶基板の光電流が小さく、また、短波長での光電流の減少割合が大きいことを述べたが、これは、窒素が酸素欠陥を埋めて表面準位の原因を減らしてバンドの曲がり小さくし、そのため表面再結合が増加すること及び電子、正孔トラップの密度を減らしてキャリア寿命を短くしていることが原因と考えられる。図 5.1.1 から図 5.1.8 までの特性を見ると、ノンドープの結晶では 400 nm 付近にも少し感度を持つのに対し、N をドーピングした結晶では全く感度を示していない。このことは、何らかの欠陥によって価電子帯の近くに生じていたレベルが N のドーピングによってなくなった 1 つの証拠と考えられる。さらに、N ドーピングによる欠陥密度の減少はキャリア移動度の増加をもたらす、そのために窒素ガス中及び真空中での ZnO:N 単結晶基板の光電流が ZnO 単結晶基板のそれより大きくなったと考えられる。

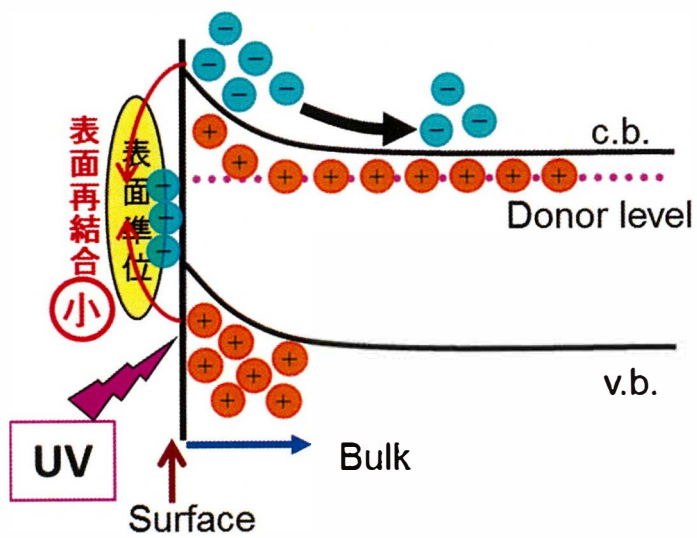
次に、第 2 章において、光導電型光センサは受光感度が高く、pn 接合型やショットキー型に比べて有利であることを述べた。式(2-11)によると、光電流 (I_{ph}) と利得 (G) との関係は、

$$I_{ph} = eNG$$

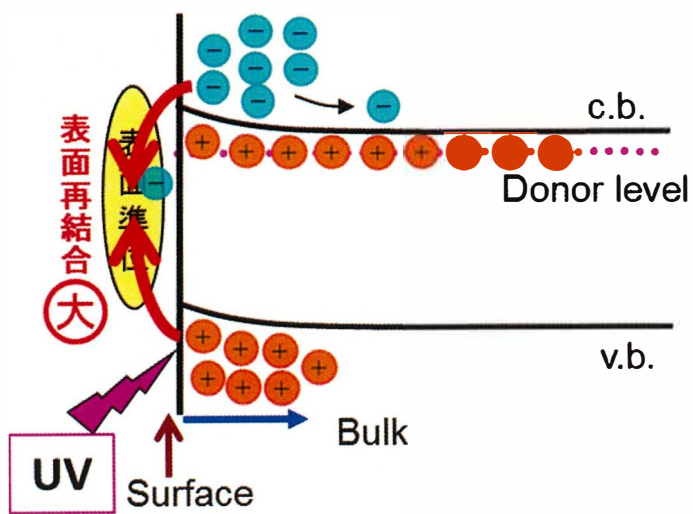
と表される。ここで、 e は電気素量、 N は照射光によって毎秒発生する電子-正孔対の数である。分光光導電特性測定の実験で、サンプルに入射する光のエネルギーは、波長 365 nm 前後でおよそ $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。これは、電極間に入射する光子数にするとおよそ 8.3×10^{10} 個/s になる。効率 100%でキャリアを励起したとすると、毎秒発生するキャリア対生成数も同数になる。したがって上式の eN の値は、

$$eN = 1.3 \times 10^{-8} \text{ (C)}$$

となるから、大気中での ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の場合には、光電流値 (I_{ph}) はおよそ $11 \mu\text{A}$ であるから、 $G = 8.8 \times 10^2$ と大きな値が得られた。O 面の場合にはさらに 1 桁大きな値が得られる。



(a) O 面



(b) Zn 面

図 5.1.17 ZnO 単結晶基板の O 面、Zn 面付近のエネルギーバンド図

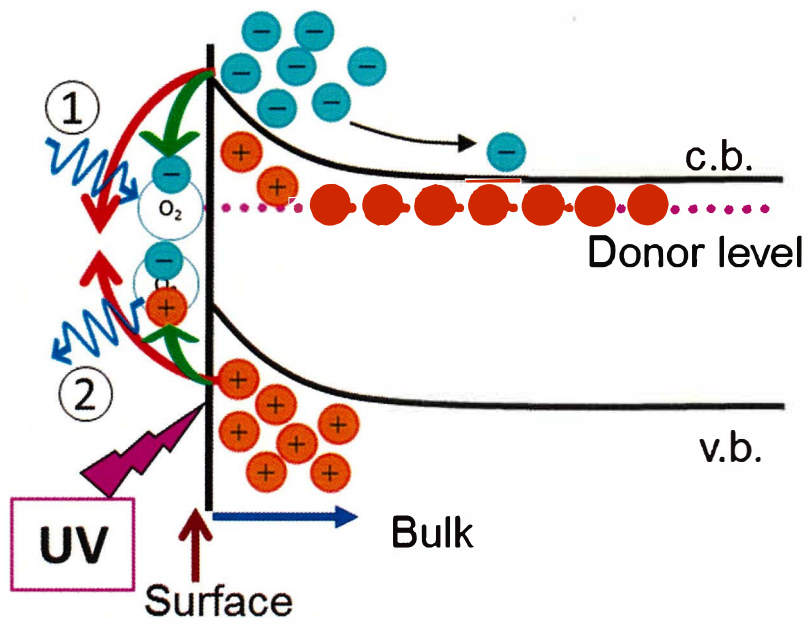


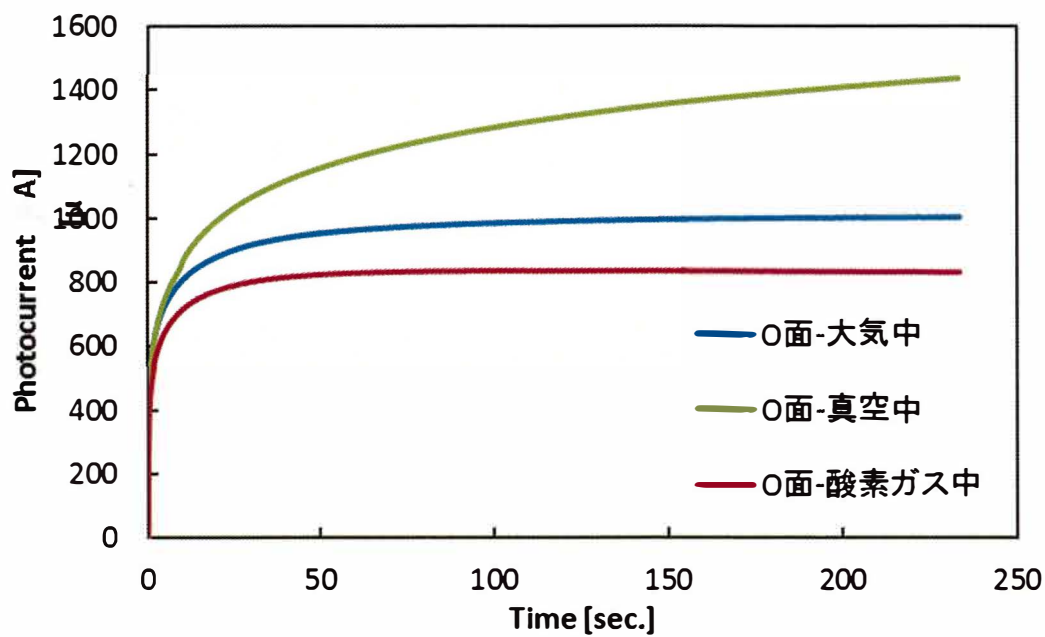
図 5.1.18 酸素の表面吸着及び脱離を考慮した ZnO 単結晶基板の表面付近のエネルギーバンド図。酸素吸着①、脱離②による再結合過程を赤の矢印で示した。

5.2 時間応答特性

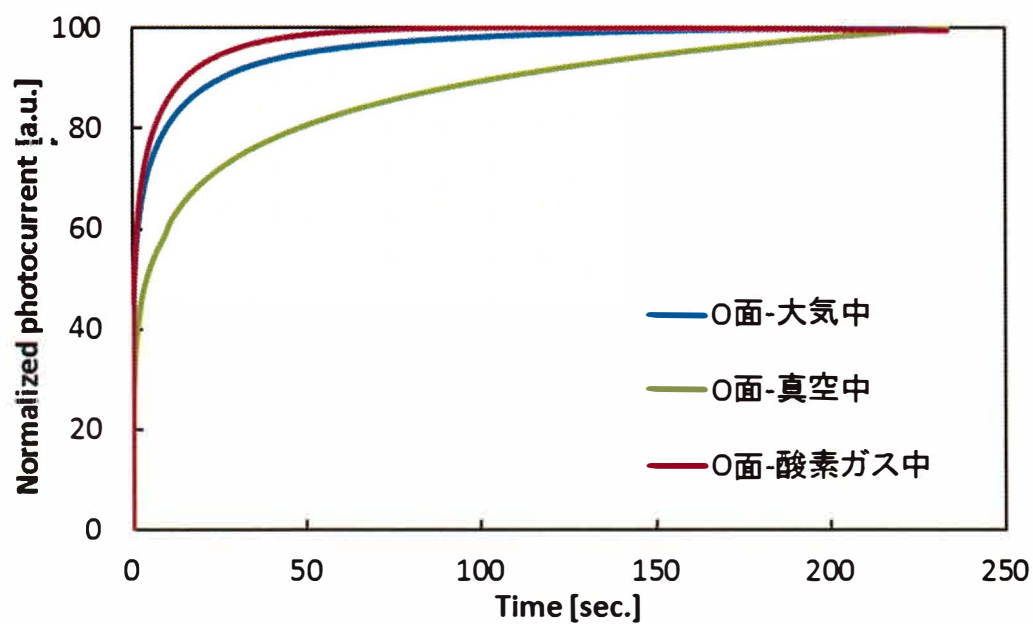
5.2.1 雰囲気の違いによる時間応答特性

前節で ZnO 単結晶基板、ZnO:N 単結晶基板の両者とも、分光光導電特性が雰囲気、特に酸素の影響を受けることを明らかにした。本研究では、容易に紫外線を測定できる UV センサの開発を目標に、近年入手可能になった水熱合成によって育成された ZnO 単結晶が UV センサ材料として適当かどうかを判断することが大きな目的であった。時間応答特性も UV センサの開発にとって重要なパラメータの1つであるので、この測定を行った。光導電型センサは 2.3 節で述べたように、大きい感度を得ることが出来る反面、応答速度が遅いという問題がある。

本節では、図 3.3.4 に示した測定系を用いて Xe ランプの光を照射し、光電流の時間応答特性の雰囲気依存性を調べた。特に酸素の影響を調べるため、真空中、酸素ガス中、大気中での実験を行った。図 5.2.1 から図 5.2.4 にノンドープ単結晶基板の特性を、図 5.2.5 から図 5.2.8 には N ドープ単結晶基板の特性を示した。それぞれの図には、測定値のグラフ(a)とそれらを規格化したグラフ(b)の両方が示されている。時間応答特性の測定では、光電流の読み取り時間間隔を 78 ms として測定したため、応答速度の速い領域の詳細な情報は得られていない。

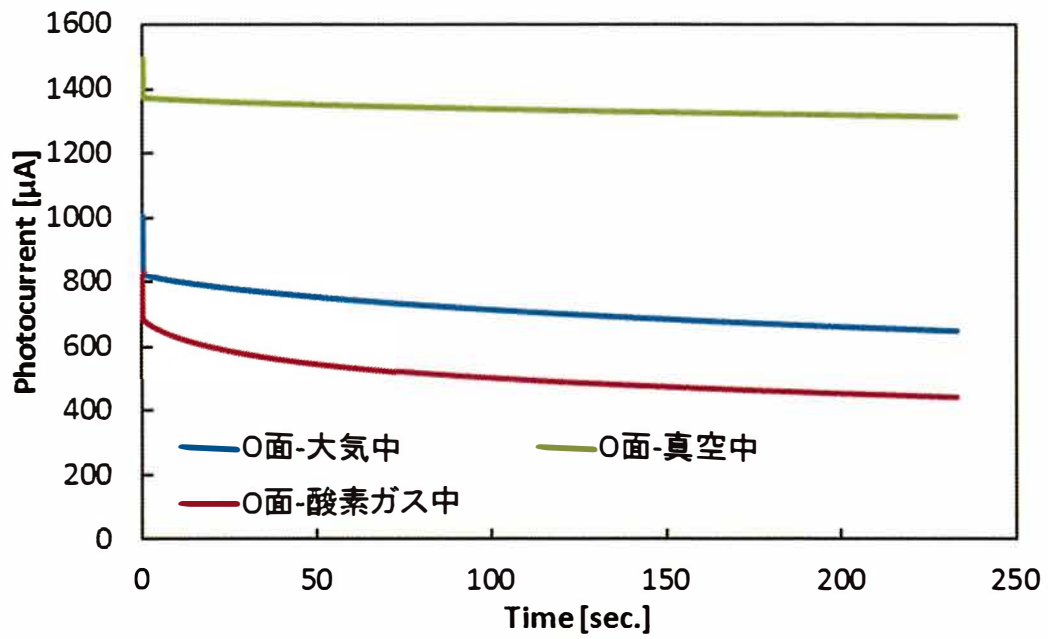


(a) 実測

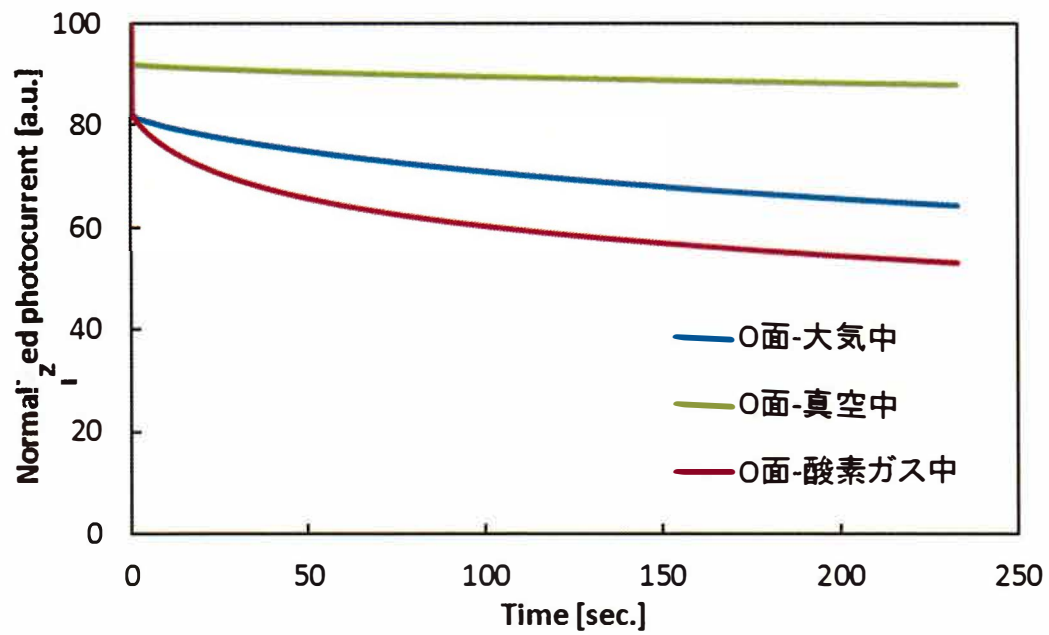


(b) 規格化

図 5.2.1 ZnO 単結晶基板 O 面の光電流の立ち上り時間応答特性

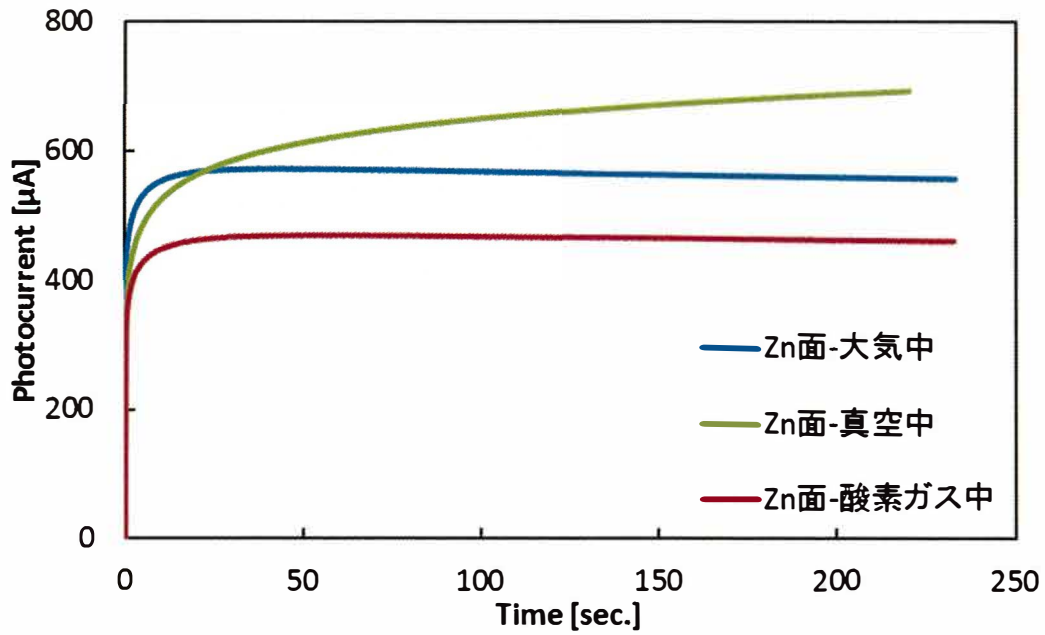


(a) 実測

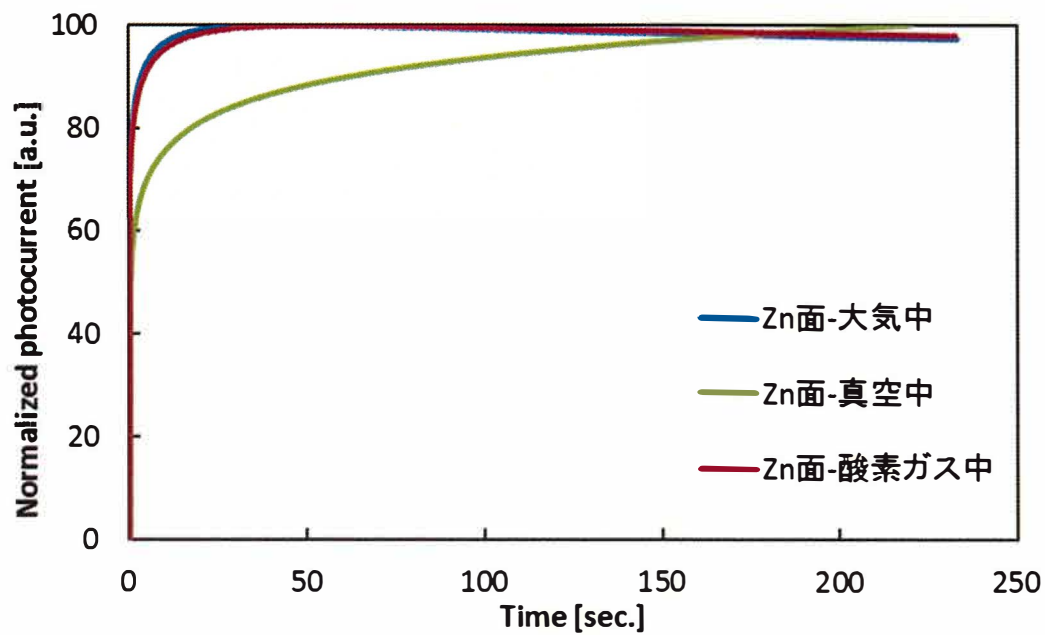


(b) 規格化

図 5.2.2 ZnO 単結晶基板 O 面の光電流の立ち下り時間応答特性

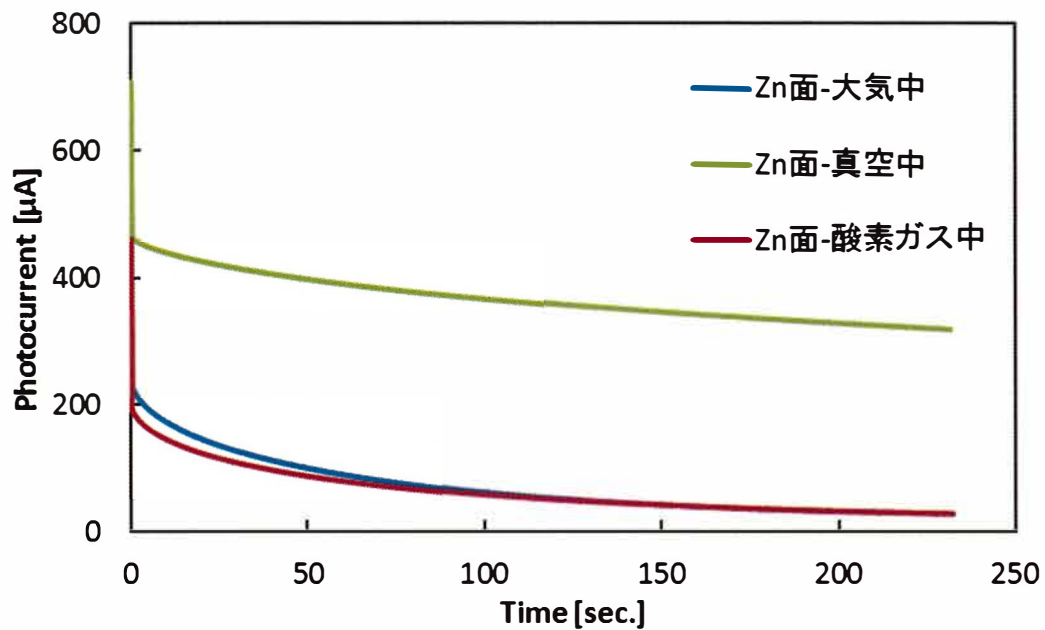


(a) 実測

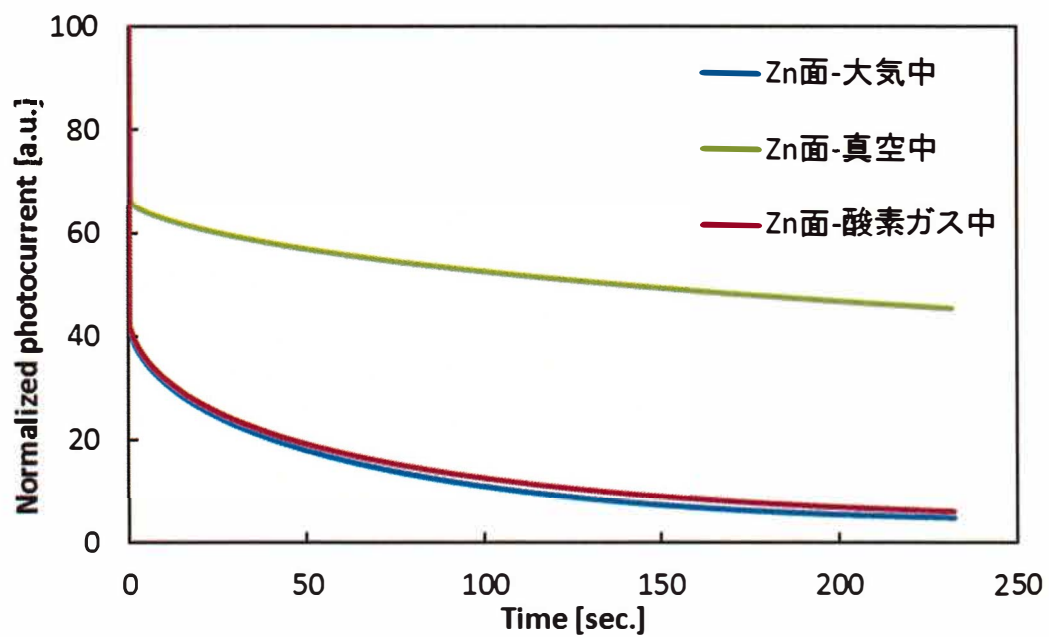


(b) 規格化

図 5.2.3 ZnO 単結晶基板 Zn 面の光電流の立ち上り時間応答特性

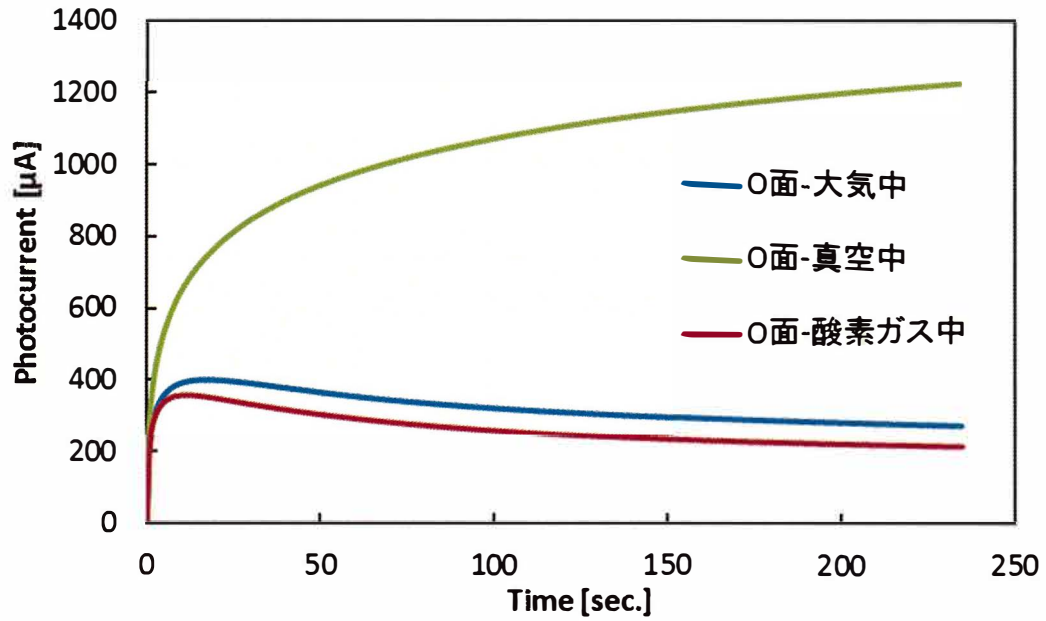


(a) 実測

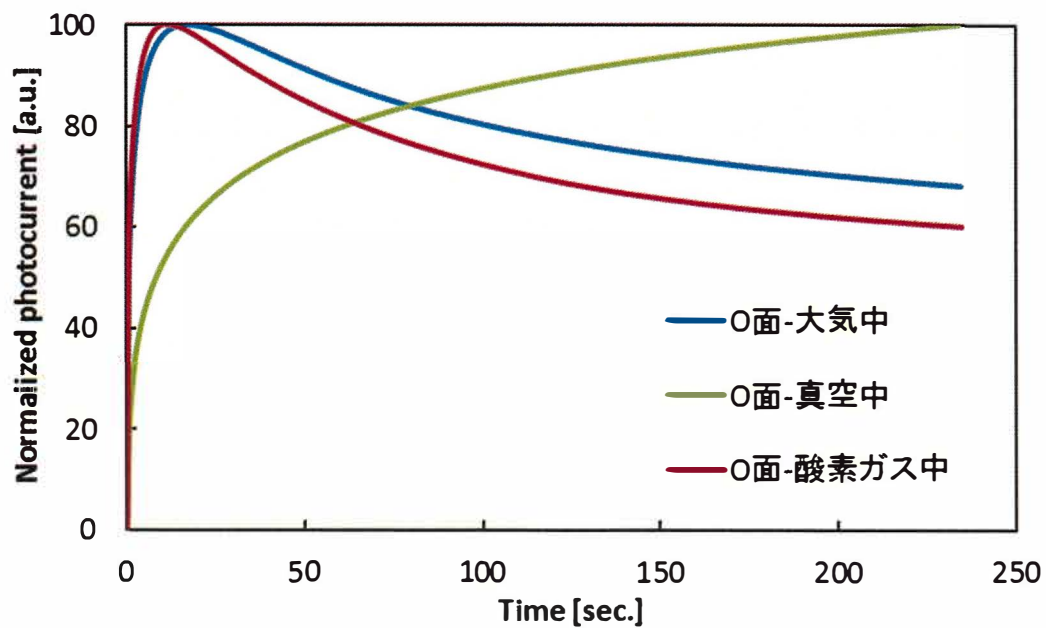


(b) 規格化

図 5.2.4 ZnO 単結晶基板 Zn 面の光電流の立ち下り時間応答特性

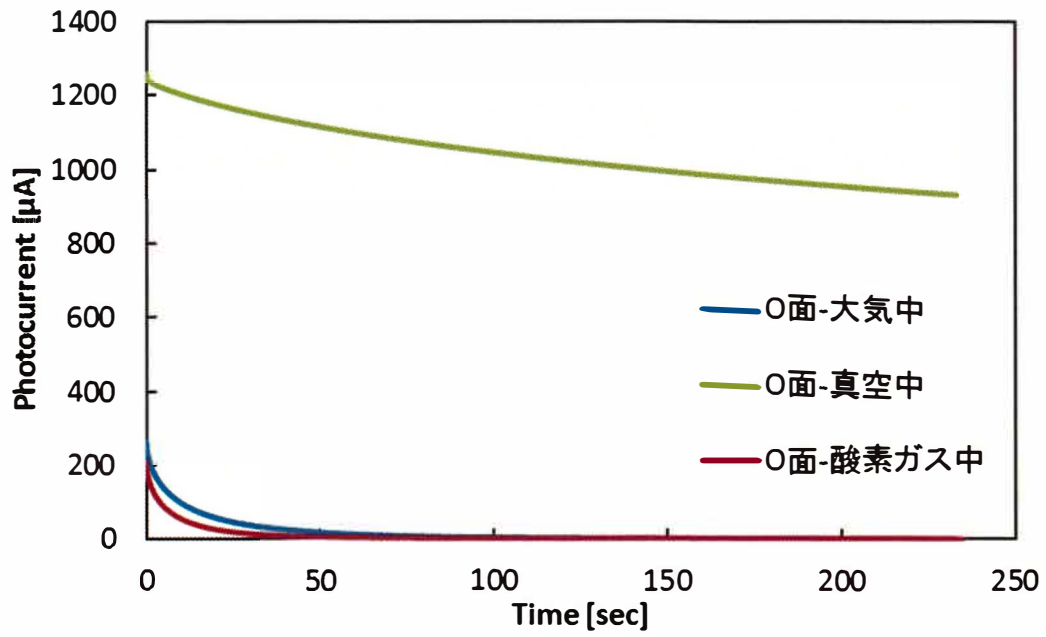


(a) 実測

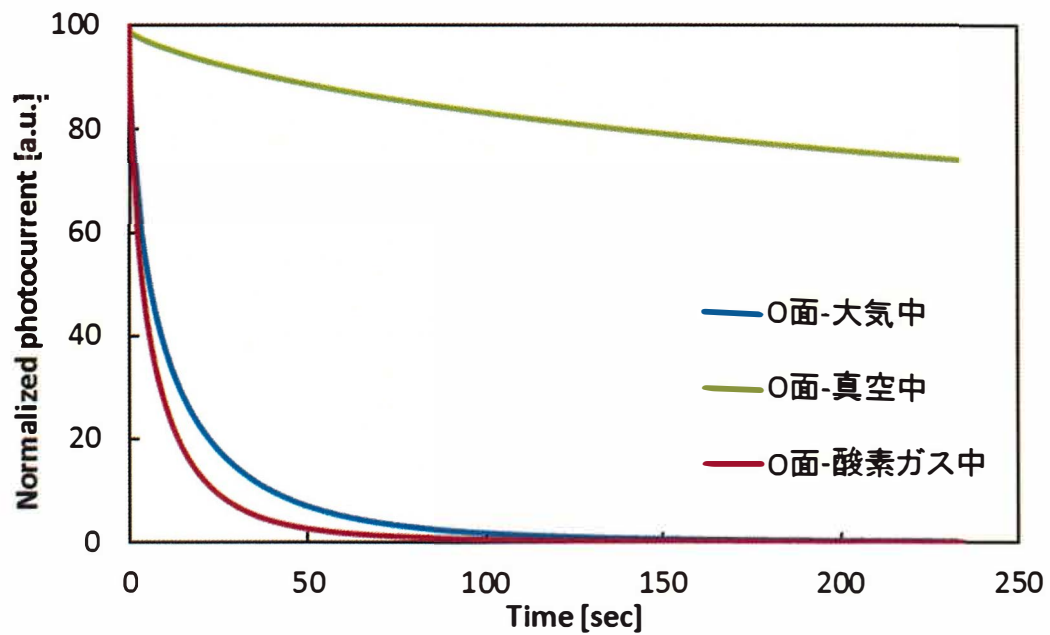


(b) 規格化

図 5.2.5 ZnO:N 単結晶基板 O 面の光電流の立ち上り時間応答特性

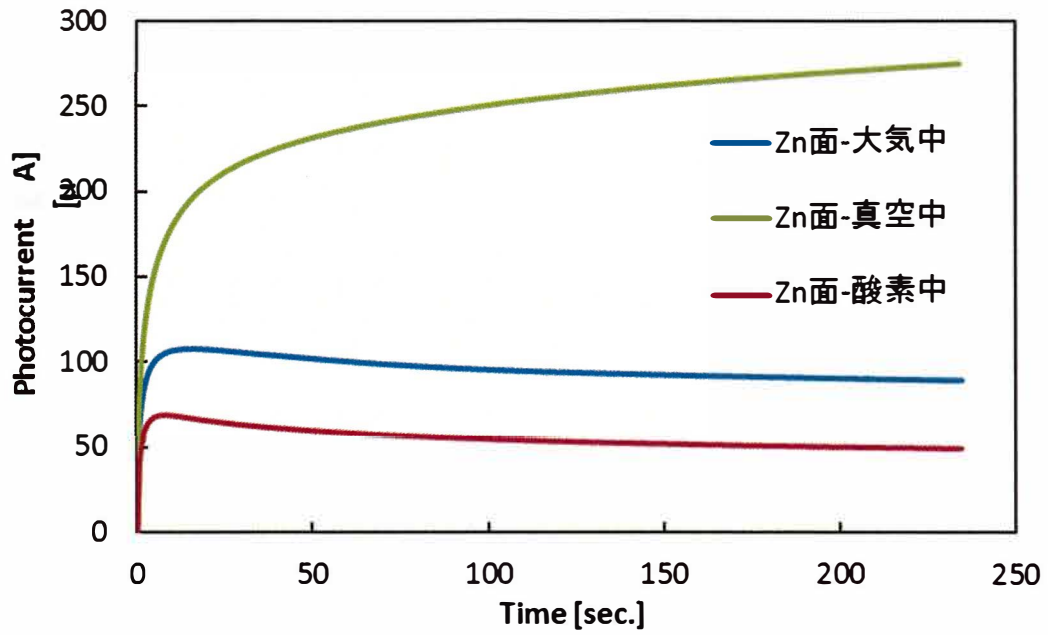


(a) 実測

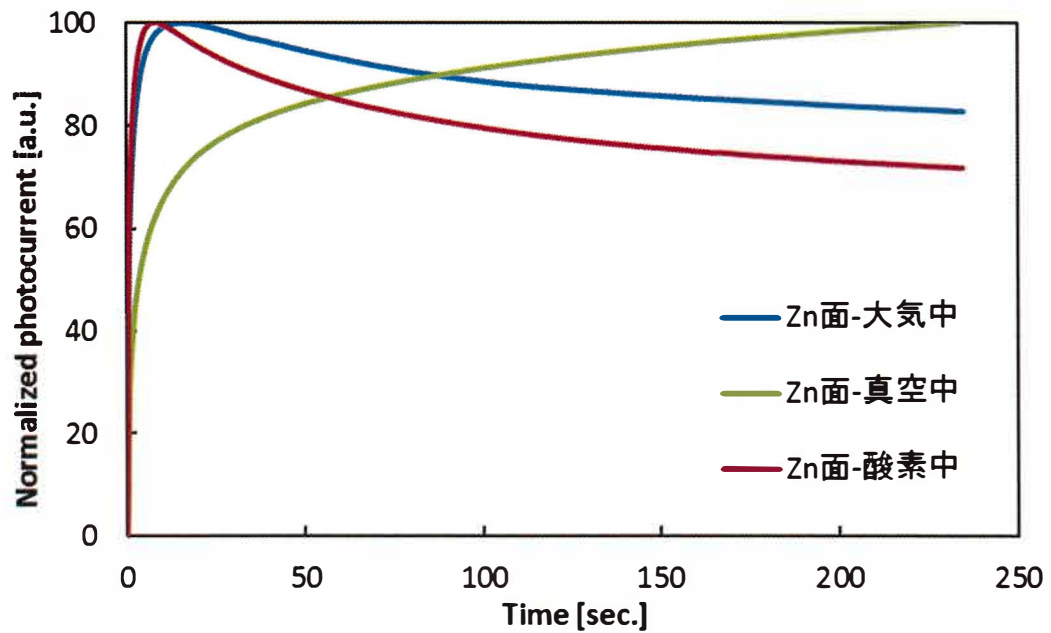


(b) 規格化

図 5.2.6 ZnO:N 単結晶基板 O 面の光電流の立ち下り時間応答特性

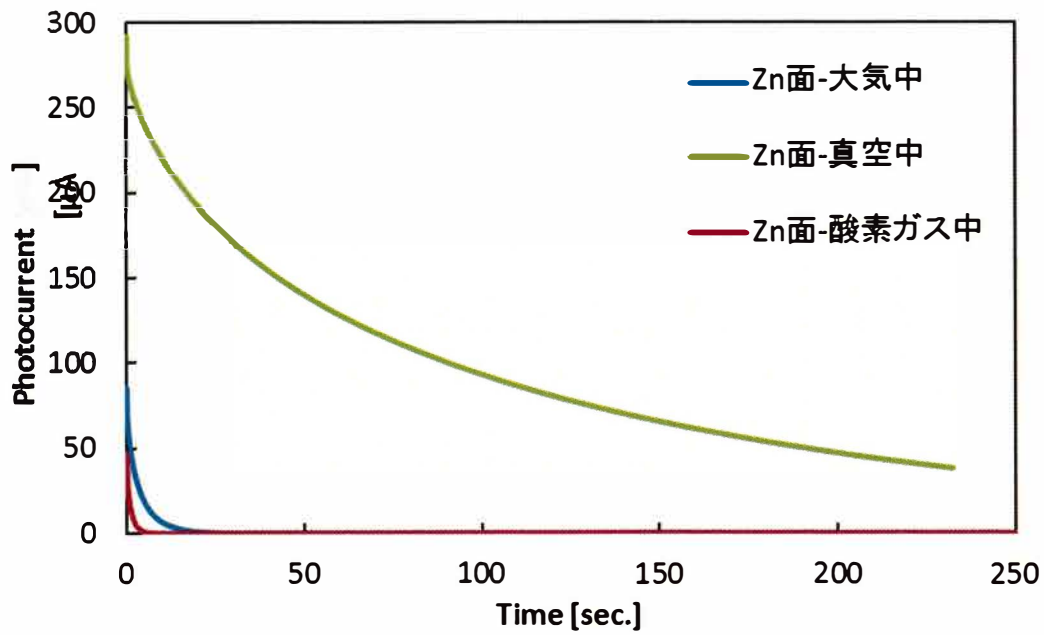


(a) 実測

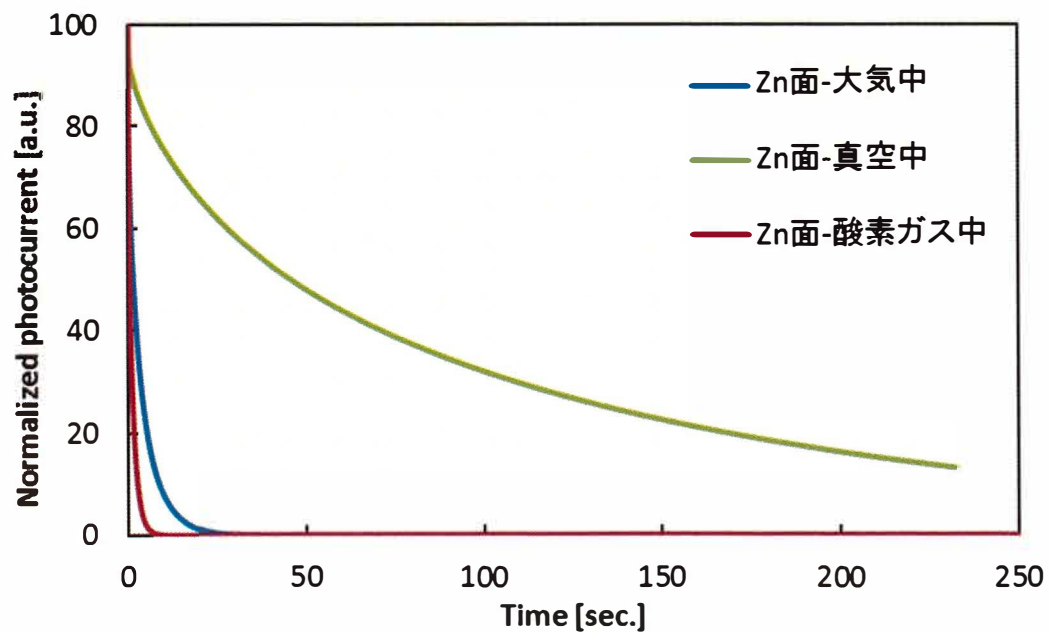


(b) 規格化

図 5.2.7 ZnO:N 単結晶基板 Zn 面の光電流の立ち上り時間応答特性



(a) 実測



(b) 規格化

図 5.2.8 ZnO:N 単結晶基板 Zn 面の光電流の立ち下り時間応答特性

5.2.2 雰囲気と時間応答特性に関する考察

大気中、酸素ガス中及び真空中での酸化亜鉛単結晶基板の光電流の時間応答特性を測定した。その結果、ノンドープ ZnO 単結晶基板と N ドープ ZnO:N 単結晶基板に関して、以下のようなことが分かった。

- (1) 酸素ガス中では応答速度が速く、真空中では遅い。すなわち、応答時間の長さは、真空 > 空気 > 酸素ガスの順であり、酸素ガスの影響が強い。
- (2) ZnO 単結晶基板と ZnO:N 単結晶基板を比較すると、O 面、Zn 面とも ZnO:N 単結晶基板の応答が速い。
- (3) O 面の応答速度よりも Zn 面の応答速度が速い。特に、立ち下り応答は ZnO:N 単結晶基板の Zn 面で最も速かった。

ZnO 単結晶の光電流とその時間応答特性は、結晶の中の様々な欠陥、不純物の影響を受ける。図 5.2.9 は ZnO 結晶のエネルギーバンドモデルである。欠陥や不純物にもとづくいくつかのエネルギー準位も示した。ZnO は 5.1.5 項で述べたように、吸収係数が非常に大きいので励起されたキャリア濃度は表面側で多く、したがって表面再結合の割合は非常に大きいと考えられる。一方、内部に拡散したキャリアは直接再結合するものもあるが、再結合中心を介した再結合で消滅する。その場合、キャリアはトラップを渡り歩くと考えられるので、トラップ密度が高い場合には再結合に至る時間は長くなると予想される。ZnO は n 形半導体なので電子の移動度が正孔のそれよりも高く、正孔がトラップされれば電子の寿命が長くなるので 2.4 節の図 2.4 (d) に説明したメカニズムで大きな光電流が流れるようになる。

5.1.5 項で考察したように、ZnO の表面に吸着した酸素は表面再結合を進め、キャリアの寿命時間を短くする。このため、真空中に比べ酸素ガス中及び大気中では光電流の大きさが小さいほか、立ち上がり、立ち下り応答時間が短いと考えられ、上記(1)の結果を説明できる。

光照射を止めた後の光電流の立ち下がり特性は、図 5.2.9 のそれぞれの再結合過程の和によって表されるが、キャリア寿命 τ は次のような式で表される。

$$1/\tau = 1/\tau_i + 1/\tau_r + 1/\tau_s \quad (5-3)$$

ここで、 τ_i は直接再結合過程に関与するキャリアの寿命、 τ_r は再結合中心を介して再結合するキャリアの寿命、 τ_s は表面再結合するキャリアの寿命である。 τ_i 及び τ_r は、ZnO が直接遷移型半導体であるので、本来は非常に短いはずである。しかし、これらはキャリアのトラップ時間が長ければ長くなり、式(5-3)よりキャリアの寿命を支配することが分かる。立ち下り時間が長いサンプルではキャリアトラップの原因となる欠陥や不純物準位ができていて、その密度は高いと考えられる。

上記 (2) で述べた、ZnO:N 単結晶基板で立ち下り時間が短いことは、ドーピングされた N がこれらトラップの原因となる欠陥を埋め、トラップ密度を減らしたためと考えられる。このとき、正孔トラップ密度も減らすならば、電子の寿命も短くなるので光電流は減少す

ることになる。また、前節で示した分光光導電特性を見ると、ZnO 単結晶基板では 400 nm 付近にも少し感度を持つのにに対し、ZnO:N 単結晶基板では全く感度を示していない。このことも、何らかの欠陥によって価電子帯の近くに生じていたレベルが N のドーピングによってなくなったためと考えられる。図 5.2.10 は、このような N ドーピングの効果を示したもので、(a) は ZnO 単結晶基板、(b) は ZnO:N 単結晶基板の表面付近のエネルギーバンドモデルを表したものである。

(3) に述べた、O 面よりも Zn 面で応答速度が速いのは、5.1.5 項で考察したように、Zn 面は O 面に比べてバンドの曲がり小さいと考えられ、このためキャリアの表面再結合が速くなるので τ_s が小さくなって、立ち下り時間が短いと考えることができる。

ZnO に関する光導電特性で、応答時間が非常に長い現象は、“Persistent Photoconductivity”として以前から知られており、このメカニズムを説明するためにさまざまな考え方が提唱されている [5・6]。しかし、詳細はまだ明らかでない。

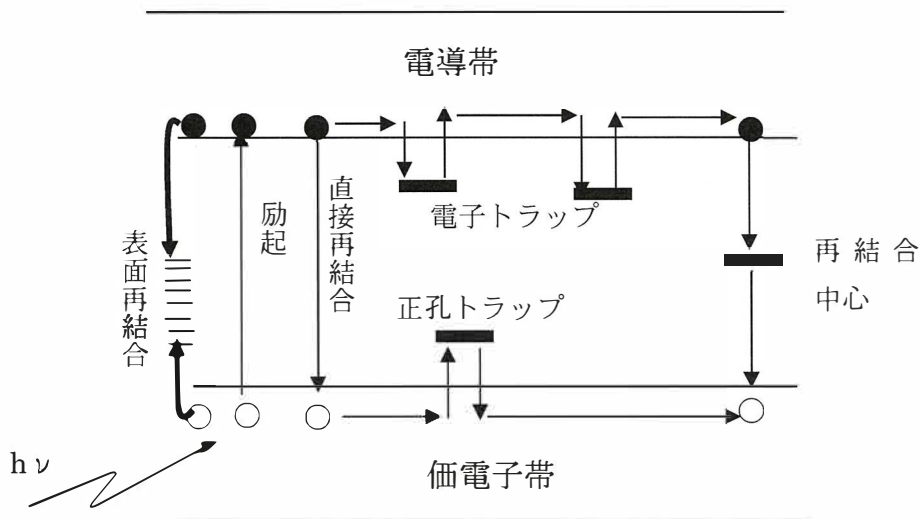
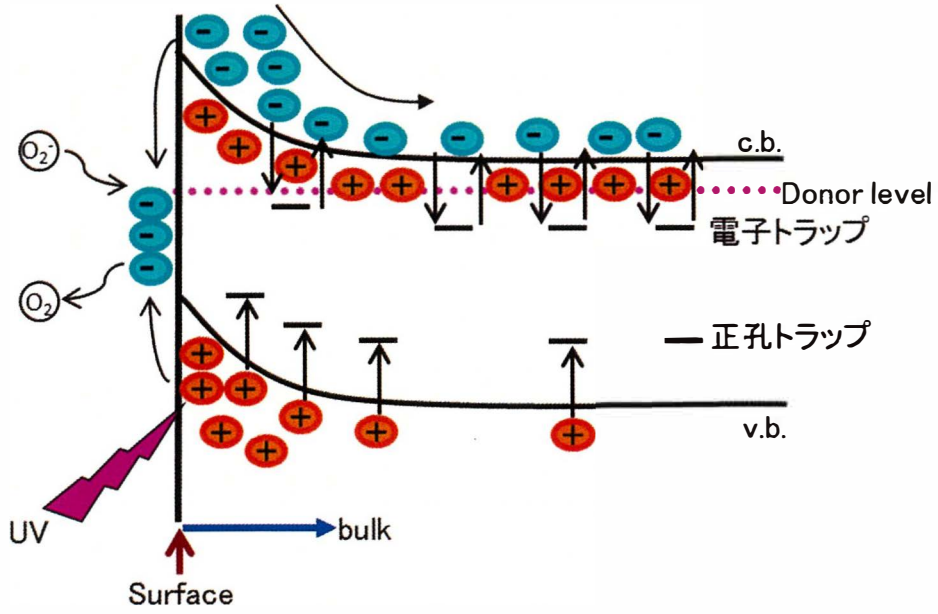
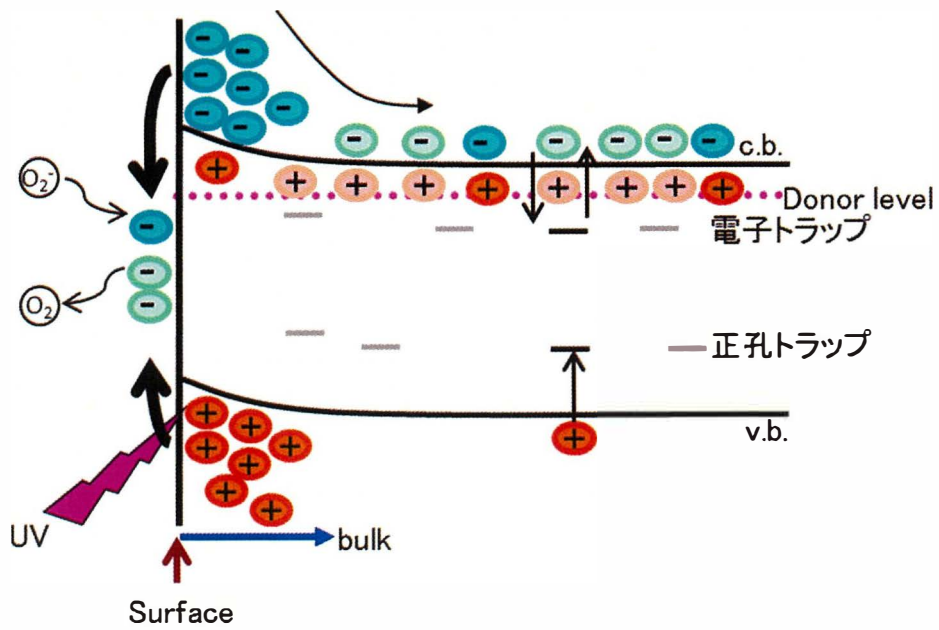


図 5.2.9 ZnO 単結晶の再結合過程



(a)



(b)

図 5.2.10 ZnO 単結晶の N ドーピング効果を表すエネルギーバンドモデル

5.3 考察とまとめ

本章で示した実験結果を大まかにまとめると、次のようである。

- (1) ZnO 単結晶基板も ZnO:N 単結晶基板も、可視光領域にほとんど光感度を持たず、紫外線領域のみに感度を示した。
- (2) ZnO 単結晶基板も ZnO:N 単結晶基板も、雰囲気にかかわらず O 面の光電流が Zn 面の光電流より大きい。
- (3) それぞれの面の光電流は酸素の影響を強く受ける。それぞれの基板について光電流の大きさは、真空>空気>酸素ガスの順となり、酸素ガス中で最も小さくなる。
- (4) 光電流の時間応答特性は、雰囲気にかかわらず O 面に比べて Zn 面の応答速度が早い。
- (5) ZnO 単結晶基板であるか ZnO:N 単結晶基板かにかかわらず、酸素ガス雰囲気中では応答速度が速く、真空中では遅い。応答時間の長さは、真空>空気>酸素ガスの順であった。
- (6) 酸素の存在下における ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の応答速度が最も速かった。
- (7) ZnO を用いた光導電型 UV センサの利得が高く、受光感度が大きいことが確認できた。
- (8) ZnO:N 単結晶基板の Zn 面は、受光感度がおよそ 4×10^2 A/W、光電流/暗電流比が 4.0×10^4 ($15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度で)、可視光除去比 10^4 以上で、これらの値は ZnO 薄膜などで報告されているものよりも大きく、時間応答特性も速いので一般的な実用レベルの UV センサに適していると判断した。

ZnO の光導電特性に関する研究は古くからなされているが、そのほとんどは粉末、焼結体、多結晶体、薄膜などを対象になされたものであった。単結晶といっても針状のもので、あまり O 面、Zn 面の区別がないまま実験が行われていた。水熱合成法による高純度大型 ZnO が入手可能になった初期に、Masuoka らは空気中で ZnO 単結晶基板の O 面と Zn 面の分光光導電特性を測定し、O 面では光電流が大きく、Zn 面ではこれよりも小さいことを最初に見つけ、この現象を説明するために簡単なモデルを提案した。しかし Masuoka らは、光導電特性に及ぼす雰囲気の影響、さらに ZnO:N 単結晶基板の特性については研究を行っていなかった。

本章では、ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の O 面及び Zn 面に関する詳細な光導電特性、特に、光導電特性に及ぼす雰囲気の影響を明らかにした。

参考文献

- [5-1] F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura and Y. Kashiwaba, "Applicability of ZnO single crystals for ultraviolet sensors," *phys. status solidi c* 3, 1238 (2006).
- [5-2] T. Abe, Akira Nakagawa, Michiko Nakagawa, Tetsuya Chiba, Shuzo Takahashi, Yasuhiro Kashiwaba, Shigeki Chiba, Tsutomu Ojima, Katsumi Aota, Masahiro Daibo, Hiroshi Osada, Tamiya Fujiwara, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba, Kouichi Tsutsumi, Michio Suzuki, "Optical characterization by variable angle spectroscopic ellipsometry of nitrogen-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films prepared by the plasma-assisted reactive evaporation method," *Thin Solid Films* 571, 615 (2014).
- [5-3] H. B. DEVORE, "Spectral Distribution of Photoconductivity." *Phys. Rev.* 102, 86 (1956).
- [5-4] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Chap.6, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960).
- [5-5] R. J. Collins and D. G. Thomas, "Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals," *Phys. Rev.* 112, 388-395 (1958).
- [5-6] J. Zhong and Y. Lu, "ZnO-Based Ultraviolet Detectors," in *Zinc Oxide Materials*, Chap.11, Ed.s C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, John Wiley and Sons Ltd., U.K.. (2011).

第6章 酸化亜鉛単結晶基板を用いた紫外線センサの試作

前章において、ZnO 単結晶基板及び ZnO:N 単結晶基板の c 面の光導電特性を評価し、ZnO:N 単結晶基板の Zn 面が実用的な UV センサに最も適していると判断された。本章では、この ZnO:N 単結晶基板の Zn 面を使用した UV センサチップを作製し、電子回路と組み合わせて液晶ディスプレイに測定値を表示する UV センサを試作し、動作を確認した。

6.1 紫外線センサの構成と作製

大きさ $3\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の ZnO:N 単結晶基板の Zn 面に大きさ $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 、厚さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の 1 対の Al 電極を、間隔 0.3 mm で真空蒸着により付着した。電極にワイヤーボンディングをして TO-18 缶パッケージしたセンサヘッドの写真が図 6-1 である。



図 6-1 試作した ZnO-UV センサ素子と缶パッケージの様子

このようなセンサ素子を、マイコン、ディスプレイなどと共に、大きさ約 $160\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ のユニバーサル基板に組み込み、UV センサを試作した。図 6-2 は試作した ZnO-UV センサの回路素子の配置の様子を示す写真である。電源は外部から供給する方式をとった。図 6-3 はこの基板をケースに組み入れた外観を示している。

持ち運びが便利のように、更に改良してパッケージをコンパクトにした試作品の写真を図 6-4、図 6-5 に示した。基板の大きさは $70\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ で名刺よりやや小さい。3 V のボタン電池 1 個を搭載している。図 6-6 に、この ZnO-UV センサの制御回路図を示した。測定した紫外線強度 (W/cm^2) を正しく液晶ディスプレイに表示するように、あらかじめ校正して使用した。本 UV センサで、蛍光灯から漏れ出ている弱い紫外線 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以下) から屋外の紫外線量 ($\sim\text{mW}/\text{cm}^2$) まで測定することが出来た。

今後実用化に向けて、表面の不活性化や保護膜の検討、特性の経時変化、紫外線耐性などを調べる必要がある。

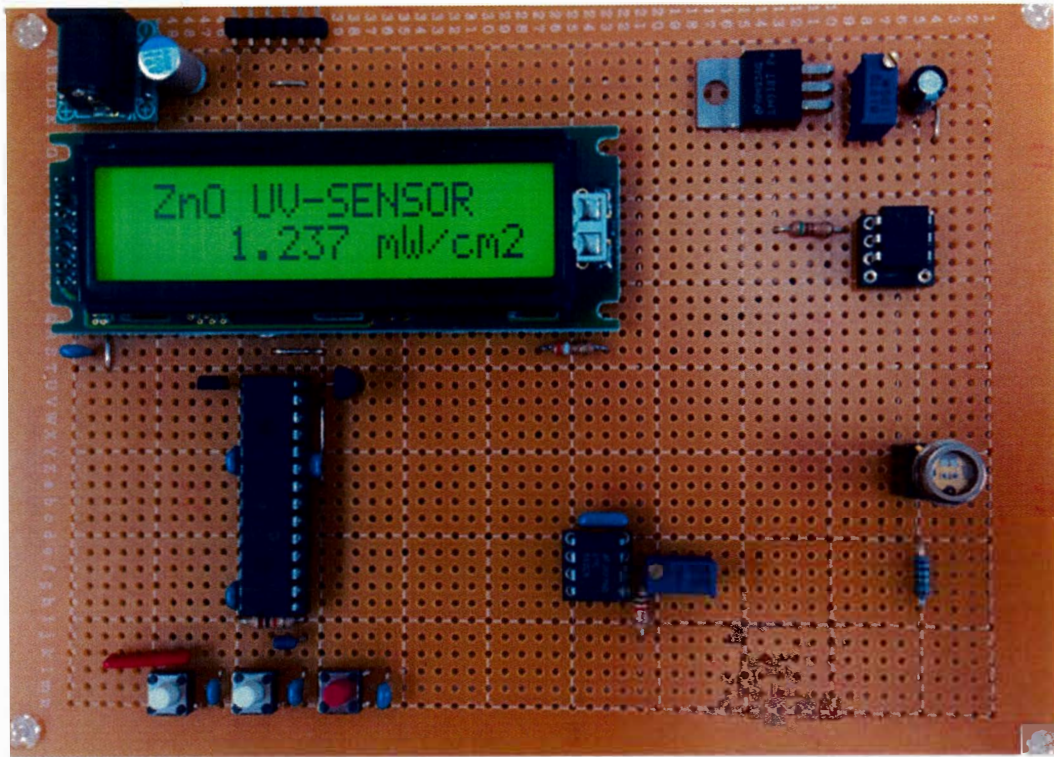


図 6-2 試作した ZnO-UV センサ装置の内部写真



図 6-3 試作した ZnO-UV センサ装置の外観

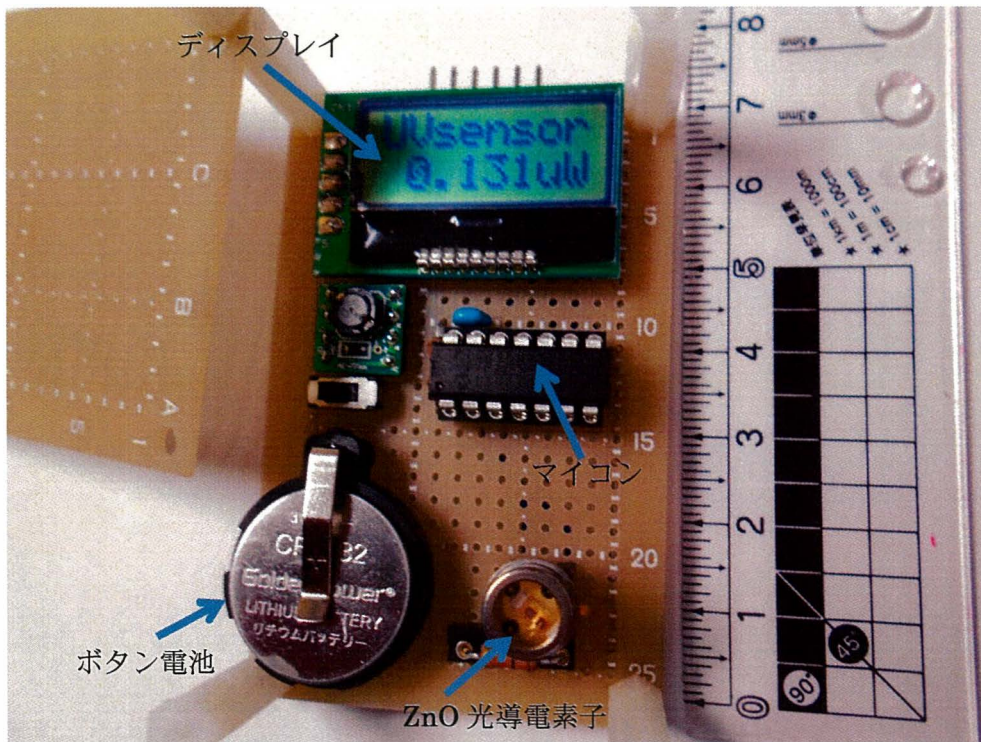


図 6-4 改良した ZnO・UV センサ内部写真

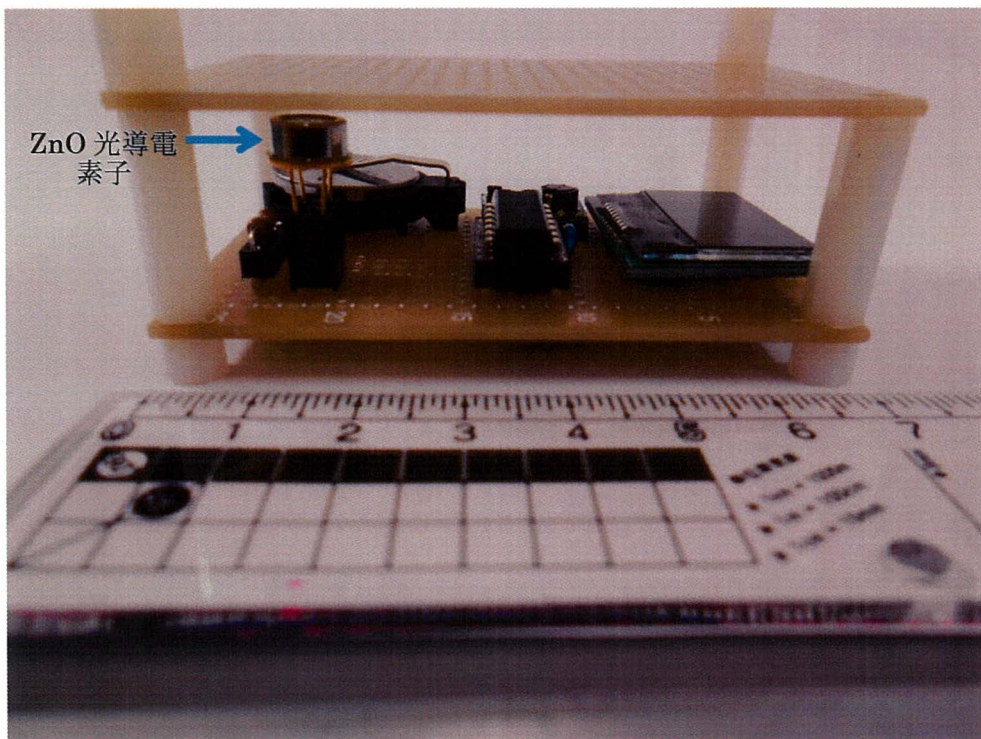


図 6-5 改良した ZnO・UV センサ横方向写真

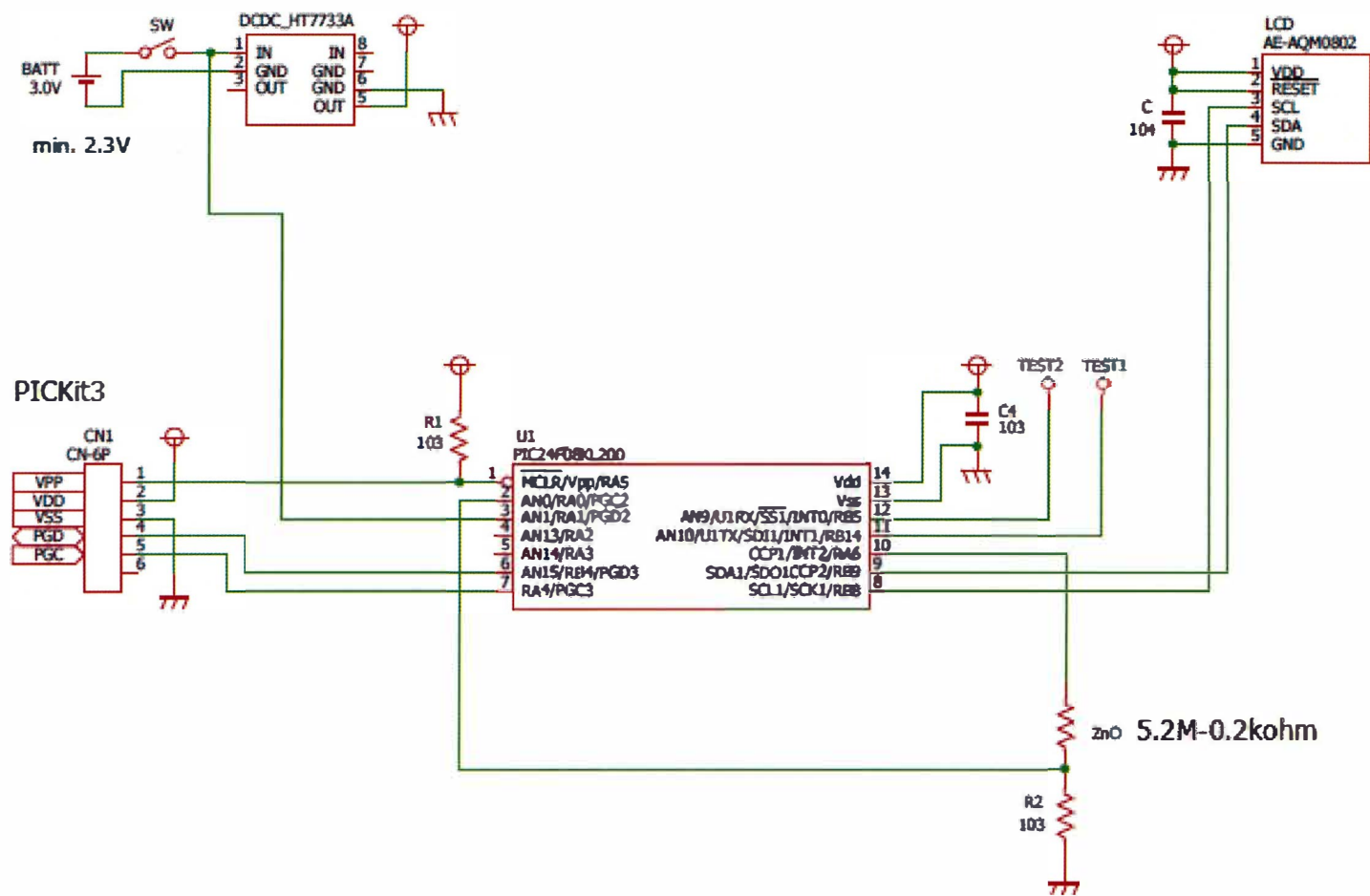


図 6-6 改良した ZnO-UV センサ

第7章 結論

これまであまり調べられていなかった酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶の光導電特性について、最も品質が良いといわれている水熱合成法によって育成された ZnO 単結晶の光導電特性の詳細を初めて明らかにした。特に、ZnO 単結晶の極性面である O 面と Zn 面の光導電特性の違いを詳細に調べて考察した。

これらの結果をもとにして ZnO・UV センサを試作し、実用的なレベルの性能を得ることができた。以下に本研究で明らかにされた諸特性と成果を列挙した。

1. ZnO:N 単結晶基板の抵抗率は、ノンドープ ZnO 単結晶基板のそれよりも数桁高い。ドーピングされた N が酸素欠陥を埋めてドナー濃度を減らしていると考えられる。
2. ZnO 及び ZnO:N 単結晶基板の光導電特性について以下の現象を明らかにした。
 - (1) どちらの基板でも Zn 面の光電流は O 面より小さい (ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の酸素ガス中の光電流が最も小さい)。
 - (2) 光電流は酸素雰囲気の影響を受け、どの基板でも酸素が存在する雰囲気中では光電流は小さくなり、窒素ガス中や真空中では大きかった。
 - (3) 光電流のピーク波長は ZnO のバンドギャップにほぼ一致した。ピーク波長よりも短波長になると光電流は減少する傾向があるが、この傾向は Zn 面で大きく、特に ZnO:N 単結晶基板で顕著であった (雰囲気によらず)。
 - (4) 時間応答特性は、どちらの基板でも O 面に比べ Zn 面が速い (雰囲気によらず)。
 - (5) ZnO:N 単結晶基板の Zn 面の応答が最も速い。そのなかでも酸素ガス中で速く、真空中では遅い。
4. 上記の諸特性を、ZnO 単結晶基板表面への酸素の吸着及び脱離モデルを仮定して、また N のドーピング効果を用いて説明することができた。
5. UV センサとしての受光感度 (A/W) はどちらの基板でも O 面で大きな値を示したが、応答速度は遅かった。ZnO:N 単結晶基板の Zn 面は、受光感度がおおよそ 4×10^2 A/W、光電流/暗電流比が 4.0×10^4 ($15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度で)、可視光除去比 10^4 以上で、これらの値は ZnO 薄膜などで報告されているものより大きく、時間応答性も速いので一般的な実用レベルの UV センサに適していると判断した。
6. ZnO:N 単結晶基板の Zn 面を使用して UV センサを試作し、室内の蛍光灯から漏れる紫外線量から屋外の紫外線量まで検出してディスプレイ上に表示できた。
7. 今後の課題として、実用化のためには表面の安定化、不活性化と保護膜パッケージの検討、特性の経時変化、紫外線耐性の測定など、さらに実験が必要である。

謝辞

本研究を行うにあたり、格別の御指導、ご鞭撻を賜りました岩手大学工学部教授長田洋先生に謹んで感謝の意を表します。

論文の作成にあたり貴重なご指導やアドバイスをして頂きました岩手大学工学部教授高木浩一先生及び准教授向川政治先生に御礼申し上げます。

研究当初から本論文を仕上げるまで休日を返上して啐啄同時の御指導並びに酸化亜鉛単結晶や電磁気学、科学の素晴らしさを教えて頂きました岩手大学工学部名誉教授柏葉安兵衛先生に心より厚く御礼申し上げます。

半導体や水熱合成法についても深く教えて頂きました岩手大学特任教授新倉郁生先生に厚く御礼申し上げます。

有意義な助言や討論を通じて深く教えて頂きました仙台高等専門学校准教授柏葉安宏先生に厚く御礼申し上げます。

実験や測定をはじめ、研究全般の様々なことを御指導並びにアドバイスを頂きました中川玲研究員、阿部貴美研究員、中川美智子研究員に厚く御礼申し上げます。

センサ素子や試作品の作製をはじめ、いろいろご指導をして頂きました千葉鉄也研究員に厚く御礼申し上げます。

一緒に研究させて頂き、お互いに切磋琢磨した大学院生の鎌田修平君に心より感謝申し上げます。

千葉茂樹技官をはじめ共に有意義に勉強させて頂きました岩手大学工学部電気・電子情報システム工学科長田研究室の皆様心より感謝申し上げます。

論文の作成や研究に対する御指導をして頂きました岩手大学工学部准教授大坊真洋先生に感謝申し上げます。

いろいろご指導をして頂きました岩手県工業技術センター主任研究員遠藤治之様並びに主任研究員目黒和幸様に感謝申し上げます。

研究開発の仕事を通じていろいろ貴重なご指導並びにアドバイスをして頂きました永野泰章様に心より厚く感謝申し上げます。

私を研究の道に導いて下さいました岩手大学客員教授大島修三先生に心より厚く御礼申し上げます。

私が研究するにあたり応援して下さいました岩手大学工学部名誉教授佐藤瀏先生、名誉教授成田榮一先生、教授清水健司先生並びに阿部四朗先輩をはじめとするみよし会の皆様方に感謝申し上げます。

私にこのような挑戦する機会を与えてくれて、いつも故郷大船渡から応援してくれた両親に感謝申し上げます。

よき理解者である息子達と常日頃から溢れる愛情と叱咤激励をしてくれた我が妻、菜穂子に心より感謝申し上げます。

最後になりますが、あの東日本大震災から 4 年の歳月が過ぎました。あの日以来、私の心の中にいつもあり、天国から力の限り激励の声援を送ってくれた震災で殉職した兄（元高田幹部交番所長高橋俊一警視長）をはじめ親しかった友人や知人の方々に心より深く感謝申し上げます。

Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors

Shuzo Takahashi¹, Takami Abe¹, Akira Nakagawa¹, Syuhei Kamata¹, Tetsuya Chiba¹, Michiko Nakagawa¹, Yasuhiro Kashiwaba², Shigeki Chiba¹, Haruyuki Endo³, Kazuyuki Meguro³, Masahiro Daibo¹, Ikuro Niikura¹, Yasube Kashiwaba¹, Shuzo Oshima¹ and Hiroshi Osada¹

¹Iwate University, Morioka 020-8551, Japan

²Sendai National College of Technology, Sendai 989-3128, Japan

³Iwate Industrial Research Institute, Morioka 020-0857, Japan

Received ZZZ, revised ZZZ, accepted ZZZ

Published online ZZZ (Dates will be provided by the publisher.)

Keywords UV sensors, ZnO single crystal, N-doping, photoconductivity

* Corresponding author: e-mail shuzot@iwate-u.ac.jp, Phone: +81 19 621 6388, Fax: +81 19 621 6906

Non-doped and N-doped ZnO single crystal wafers were prepared by the hydrothermal method. A 1-mm-square Al pair electrode with a gap space of 0.3 mm was deposited on both surfaces of the c-planes of non-doped and N-doped ZnO substrates by vacuum evaporation. Resistivity of the N-doped ($1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) ZnO single crystal was $10^7 \Omega\text{-cm}$, which was about 10^4 -times higher than that of the non-doped ZnO single crystal. Photocurrent of the O-face was larger than that of the Zn-face. Maximum photoresponsivity was about 10^4 A/W for the O-face of the non-doped ZnO single crystal, and that of the N-doped ZnO single crystal was about 4×10^3 A/W. Photosensitivity (light/dark current ratio) of the Zn-face of the N-

doped ZnO single crystal was 4×10^4 under illumination of $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, but that of the O-face of the N-doped ZnO single crystal was about 2×10^2 . The ultraviolet/visible (UV/vis) rejection ratio was about 10^4 for the Zn-face of the N-doped ZnO single crystal. Time response of the photocurrent of the N-doped ZnO single crystal was remarkably improved compared to that of the non-doped ZnO single crystal. The improvement was remarkable on the Zn-face. Photoluminescence of the visible region decreased remarkably on the N-doped ZnO single crystal. It is thought that defect density of ZnO was decreased by nitrogen. Therefore, an N-doped ZnO single crystal is useful as a material for photoconductive type UV sensors.

Copyright line will be provided by the publisher

1 Introduction The use of ultraviolet light has recently been increasing in various fields including medical treatment, industry, and agriculture. Low-cost, nontoxic and highly sensitive ultraviolet light sensors (UV sensors) are therefore needed for detection of UV light in the environment. UV sensors using wide band gap semiconductors have the advantage of insensitivity to visible light. Therefore, UV sensors using various wide band gap semiconductors such as gallium nitride (GaN) [1, 2] and gallium oxide (Ga_2O_3) [3, 4], have been studied.

Zinc oxide (ZnO) is an attractive material for a UV sensor because of its direct wide band gap of 3.37 eV and because it is nontoxic very cheap, and rare metal-free and has large radiation resistance. Since energy of 3.37 eV is equivalent to a wavelength of about 370 nm, it is expected

that sensors using ZnO can respond to ultraviolet light of a broad region including the near ultraviolet region.

UV photoconductivity of ZnO has been studied for many years for single crystals [5-7], polycrystalline films [8-11] and epitaxial films [12-14]. Recently, high-quality large-sized ZnO single crystals have been grown by the hydrothermal method [15], and wafers have been easily obtained. We have investigated photoconductive characteristics of non-doped ZnO single crystals grown by the hydrothermal method and we observed a large photocurrent of the ZnO crystal by UV light illumination [16]. However, resistivity of the non-doped ZnO crystal was not high, and dark current was therefore large. Doping ZnO with nitrogen may be effective for decreasing the dark current. Wang et al. reported that resistivity of a nitrogen-

Copyright line will be provided by the publisher

doped ZnO crystal grown by the hydrothermal method was $2.4 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ [17].

There have been many reports on a Schottky-type sensor using ZnO [13, 18, 19]. Time response of a Schottky-type sensor is fast, but photoresponsivity is small ($<1\text{A/W}$). On the other hand, a photoconductive type sensor has large photoresponsivity [16], but there have been few reports on a photoconductive type sensor using a ZnO single crystal.

The purpose of this study was to evaluate the applicability of nitrogen-doped high-resistive ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors.

2 Experimental Figure 1 shows the sample structure of c-plane ZnO single crystal substrates. Nitrogen-doped (N-doped) and non-doped ZnO single crystal substrates of $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ were cut from ZnO single crystals grown by the hydrothermal method (Tokyo Denpa Co., Ltd). After mirror polishing, a 1-mm-square Al pair electrode with a gap space of 0.3 mm was deposited on both surfaces of the c-planes of non-doped and N-doped ZnO substrates by vacuum evaporation.

N-doped ZnO single crystals were grown by the hydrothermal method in an autoclave with a Pt liner. Potassium nitrite (KNO_2), potassium hydroxide (KOH) and lithium hydroxide (LiOH) were used as mineralizers. According to SIMS analysis, the nitrogen concentration was a $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Photocurrents of N-doped and non-doped ZnO single crystals were measured with illumination of about $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ using a grating monochromator (Instruments SA, Inc.), Xe-arc lamp and long-pass filter (Edmund Optics, Ltd.). Photocurrent spectra were measured in the wavelength region of 200–450 nm. Full-width at half maximum of the illuminated light by the sample was about 2.5 nm. Time response characteristics of the photocurrent were measured using an Xe-arc lamp, neutral density filter (Edmund Optics, Ltd) and mechanical shutter (Nikon Corp.). Applied voltage was 1.5 V. X-ray diffraction (XRD) was measured to characterize the crystallinity of N-doped and non-doped ZnO substrates. Photoluminescence (PL) and current-voltage (I - V) characteristics were also measured on the O-faces and Zn-faces of N-doped and the non-doped ZnO single crystal substrates.

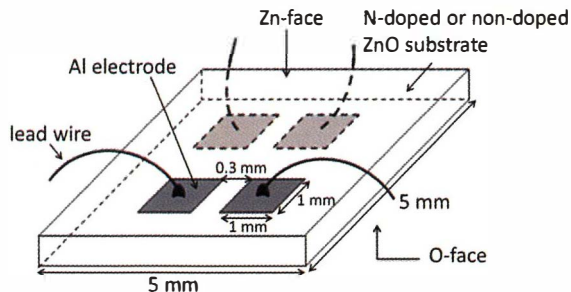


Figure 1 Sample structure for measurement of the photocurrent of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

3 Results and discussion Figure 2 shows X-ray ω -rocking curves (XRC) for O-faces and Zn-faces of the N-doped and non-doped ZnO single crystal substrates. The values of full-width at half maximum (FWHM) of XRCs of both faces of the N-doped ZnO single crystal and non-doped ZnO single crystal substrates were about 23 arcsec. That is, there was no difference between the N-doped ZnO substrate and non-doped ZnO substrate. These values of FWHM showed that the N-doped ZnO single crystal were also had good crystallinity despite nitrogen doping.

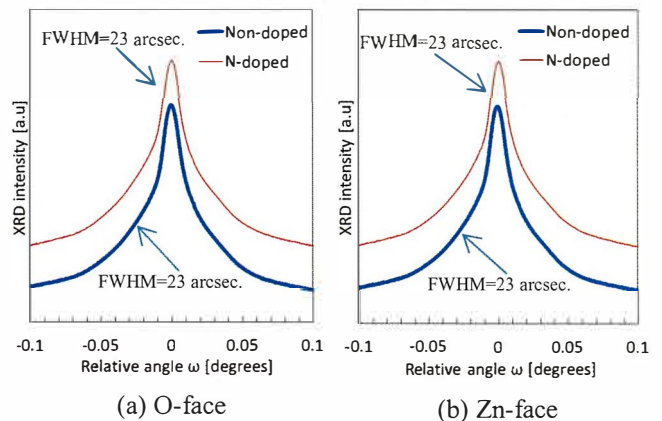


Figure 2 X-ray ω rocking curves of the O-face (a) and Zn-face (b) of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 3 shows PL spectra of the O-face (a) and Zn-face (b) of the N-doped and non-doped ZnO single crystals measured at 300 K. The figures clearly show PL of the visible region (around 2.3 eV). PL intensities of the visible region of non-doped ZnO were large for both the O-face and Zn-face. However, PL intensities of the visible region decreased greatly on the N-doped ZnO substrate. This indicates that defect density of the ZnO single crystal was decreased by nitrogen doping, since it is thought that PL of the visible region originates in defects of ZnO.

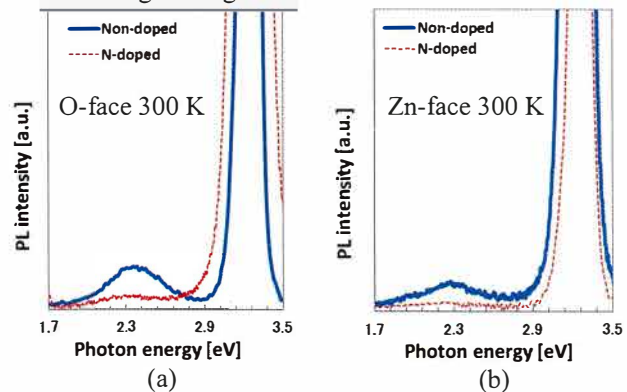


Figure 3 PL spectra of the O-face (a) and Zn-face of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 4 shows I - V characteristics of the O-faces and Zn-faces of non-doped ZnO and N-doped ZnO single crystal substrates with Al electrodes as shown in Fig. 1. The I - V characteristics show linear relationships. Therefore, Al electrodes formed ohmic contacts on each face of non-doped and N-doped ZnO single crystals. However, electrical resistances of non-doped and N-doped ZnO single crystal substrates differed greatly. Electrical resistance of the N-doped ZnO single crystal substrate was about 10^4 -times higher than that of the non-doped ZnO single crystal substrate, and resistivity was calculated to be about $10^7 \Omega\text{-cm}$. It is thought that the doped nitrogen acted as an acceptor and compensated donors originating from defects, and the resistivity of the N-doped ZnO single crystal therefore became very high.

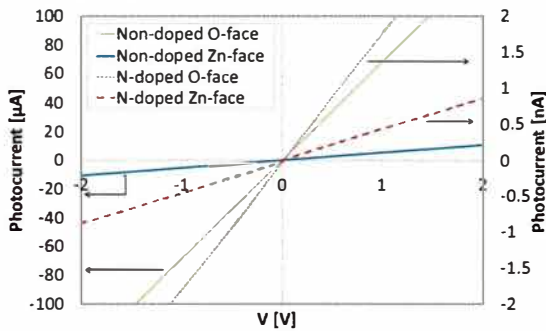


Figure 4 Current-voltage (I - V) characteristics of the O-face and Zn-face of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 5 shows photocurrent spectra of the O-faces and Zn-faces of N-doped and non-doped ZnO single crystals. Photoresponses of non-doped and N-doped ZnO single crystals were observed in the UV region. Wavelengths of the peaks of photocurrent of the O-faces and Zn-faces of N-doped and non-doped ZnO single crystals were 367-370 nm, and these values almost agree with the band gap of a ZnO single crystal. Photocurrent of the O-face was larger than that of the Zn-face. Maximum photocurrent of the non-doped ZnO single crystal was about $500 \mu\text{A}$. Therefore, photoresponsivity was calculated to be about 10^4 A/W for the O-face of the non-doped ZnO single crystal, and that of the Zn-face of the non-doped ZnO single crystal was about calculated to be about 10^3 A/W . Maximum photocurrent of the N-doped ZnO single crystal was about $200 \mu\text{A}$, and photoresponsivity was calculated to be about $4 \times 10^3 \text{ A/W}$ for the O-face and $4 \times 10^2 \text{ A/W}$ for the Zn-face of the N-doped ZnO single crystal. Photosensitivity (light/dark current ratio) of the Zn-face of the N-doped ZnO single crystal was 4×10^4 under illumination of $15 \mu\text{W/cm}^2$, but that of the non-doped ZnO single crystal was about 10, and photosensitivity of the O-face of the N-doped ZnO single crystal was about 2×10^2 , whereas that of the non-doped single crystal was about 10. Visible rejection ratio (UV / visible photocurrent ratio) was about

10^4 for the Zn-face of the N-doped ZnO single crystal substrate.

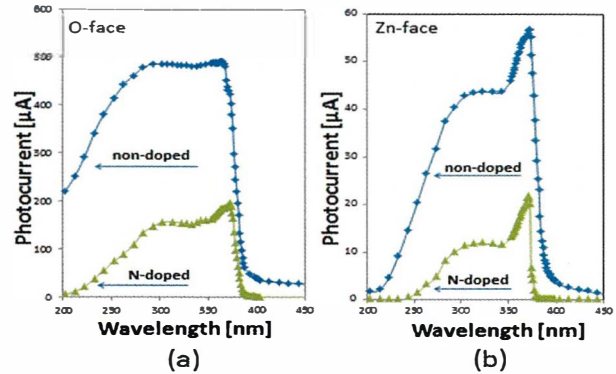


Figure 5 Photocurrent spectra of the O-faces (a) and Zn-faces (b) of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 6 shows normalized photocurrent spectra of N-doped and non-doped ZnO single crystals. Photoresponse curves of the O-face were flat in a broad region of the UV spectrum compared to those of the Zn-face in N-doped and non-doped ZnO single crystals. Photoresponses of the Zn-face decreased rapidly at a wavelength shorter than the peak wavelength. DEVORE [20] analyzed the photoconductivity of materials in detail and showed a decrease of photocurrent at a shorter wavelength than the absorption band edge due to surface recombination. Masuoka et al. [16] showed that surface-terminated oxygen atom on the O-face act as acceptor-like surface states and that the depletion layer is extended from the surface into the bulk. The extended built-in electric field effectively separates electrons from holes, leading to increased photoexcited carrier lifetime for a higher photoresponsivity. On the Zn-face, the built-in electric field only exists near the surface; therefore, surface recombination is fast.

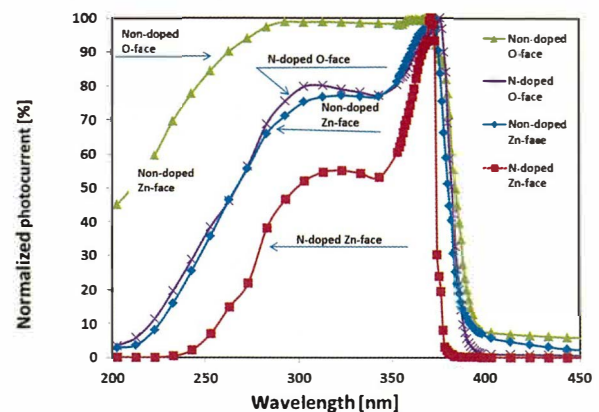


Figure 6 Normalized spectra responses of photocurrents of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 7 shows normalized rise time responses of the photocurrent of N-doped and non-doped ZnO single crystals. Time responses of the N-doped ZnO single crystal became faster than those of the non-doped ZnO single crystal.

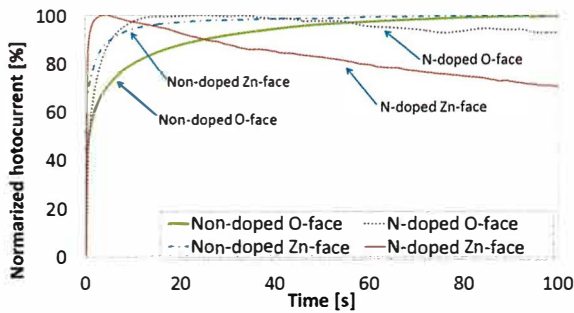


Figure 7 Normalized rise time response curves of photocurrents of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

Figure 8 shows normalized decay time responses of the photocurrent of ZnO single crystals. The inset shows the photocurrent in logarithmic scale. Decay time characteristics were also improved by nitrogen doping. The characteristics were remarkably improved for the Zn-face of the N-doped ZnO single crystal, and decay time constant was about 300 msec. There are two processes, slow and fast photoresponse processes, in Fig.8. It is thought that on the Zn-face of the N-doped single crystal, the slow process due to deep traps originating from defects of the ZnO crystal was suppressed by doping of nitrogen doping.

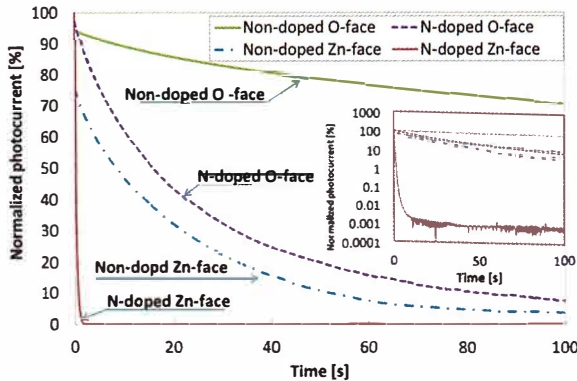


Figure 8 Normalized decay time response curves of photocurrent of N-doped and non-doped ZnO single crystals.

4 Conclusion Photoresponses of non-doped and N-doped ZnO single crystals were observed in the UV region. Resistivity of the N-doped ($10^{18}/\text{cm}^3$) ZnO single crystal was $10^7 \Omega\text{-cm}$, which was 10^4 -times higher than that of the non-doped ZnO single crystal. Time response of the photocurrent of the N-doped ZnO single crystal was greatly improved compared to that of the non-doped ZnO single crystal. The improvement was remarkable on the Zn-face. Photocurrent of the O-face was larger than that of the Zn-face. Maximum photoresponsivity was about 10^4A/W for the O-face of the non-doped ZnO single crystal, and that of the N-doped ZnO single crystal was about 10^3A/W . Photosensitivity (light/dark current ratio) of the Zn-face of the N-

doped single crystal was 4×10^4 under illumination of $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, but that of the non-doped ZnO single crystal was about 10. Photoluminescence of the visible region was very weak on the N-doped ZnO single crystal. It is thought that nitrogen doping of ZnO grown by the hydrothermal method is effective for decreasing defect densities in the ZnO crystal. Therefore, an N-doped ZnO single crystal is useful as a material for photoconductive type UV sensors.

Acknowledgements This work was supported in part by the Japan Science and Technology Agency and Regional Innovation Strategy Support Program 2013.

References

- [1] Q. Chen, J. W. Yang, A. Osinsky, S. Gangopadhyay, B. Lim, M. Z. Anwar, M. Asif Khan, D. Kuksenkov and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2277 (1997).
- [2] E. Monroy, F. Calle, C. Angulo, P. Vila, A. Sanz, J. A. Garrido, E. Calleja, E. Muoz, S. Haffouz, B. Beaumont, F. Omnes, and P. Gibart, *Appl. Optics* 37, 5058 (1998).
- [3] Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, Naoki Arai, Norihito Suzuki, Shigeo Ohira and Shizuo Fujita, *Appl. Phys. Express* 1, 011202 (2008).
- [4] Rikiya Suzuki, Shinji Nakagomi, and Yoshihiro Kokubun, *Appl. Phys. Lett.* 98, 131114 (2011).
- [5] E. Mollwo, *Z. Physik. Chem.*, 198, 258 (1951).
- [6] G. Heiland, *Z. Physik*, 132, 354 (1952).
- [7] R. J. Collins and D. G. Thomas, *Phys. Rev.* 112, 288 (1958).
- [8] I. Niikura, H. Watanabe and M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8, 755 (1969).
- [9] H. Fabricius, T. Skettrup and P. Bisgaard, *Appl. Opt.* 25, 2764 (1986).
- [10] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura and Y. Ohya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 6611 (1994).
- [11] D. Basak, G. Amin, B. Mallik, G. K. Paul, S. K. Sen, *J. Cryst. Growth* 256, 73 (2003).
- [12] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *J. Electronic Materials* 29, 69 (2000).
- [13] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225, 110 (2001).
- [14] D. C. Oh, T. Suzuki, T. Hanada, T. Yao, H. Makino and H. J. Ko, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 24, 1595 (2006).
- [15] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S49 (2005).
- [16] F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura and Y. Kashiwaba, *phys. stat. sol. (c)* 3, 1238 (2006).
- [17] B. Wang, M. J. Callahan, L. O. Bouthillette, Chunchuan Xu, M. J. Suscavage, *J. Cryst. Growth* 287, 381 (2006).
- [18] H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, S. Sugimura, K. Hane and Y. Kashiwaba, *Appl. Phys. Lett.* 90, 121906 (2007).
- [19] M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 93, 123309 (2008).
- [20] DEVOER, *Phys. Rev.* 120, 1 (1956).

Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors

S. Takahashi¹, T. Abe¹, A. Nakagawa¹, T. Chiba¹, Y. Kashiwaba³, S. Chiba¹, H. Endo², K. Meguro², M. Daibo¹, I. Niikura¹, Y. Kashiwaba¹, S. Oshima¹ and H. Osada¹

¹Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan

²Iwate Industrial Research Institute, 2-4-25 Kitaiioka, Morioka 020-0857, Japan

³Sendai National College of Technology, 4-16-1 Ayashi, Sendai 989-3128, Japan

Email:t5612002@iwate-u.ac.jp

UV sensors using wide band gap semiconductors have advantages because of their insensitivity to visible light. ZnO is an attractive material for a UV sensor because of its direct wide band gap of 3.37 eV. There have been many reports on a Schottky type sensor using ZnO [1-3]. Those reports showed small values of less than 1 A/W for photoresponsivity. On the other hand, a photoconductive type sensor has a very simple structure and high photoresponsivity. We have been reported photoconductive characteristics of a non-doped ZnO single crystal grown by the hydrothermal method and we observed a large photocurrent of the ZnO crystal by UV light illumination [4]. However, resistivity of the non-doped ZnO crystal was not high, and the dark current was therefore large. In this study, we prepared a nitrogen (N)-doped ZnO single crystal with high resistivity to decrease the dark current, and we investigated its photoconductive characteristics.

N-doped ZnO single crystals were grown by the hydrothermal method including potassium nitrite (KNO_2) as a mineralizer. After mirror polishing, a 1-mm-square Al pair electrode with a gap space of 0.3 mm was deposited on both surfaces of each ZnO substrate by vacuum evaporation. Photocurrent was measured under illumination of light through a spectroscope with grating. Applied voltage was 1.5 V.

Dark conductivity of the N-doped ZnO crystal decreased by about 3 orders compared with that of the non-doped ZnO crystal. It is thought that doped nitrogen acted as an acceptor and compensated donors originating from oxygen vacancies. Figure 1 shows photocurrent spectra of the O-faces of N-doped and non-doped ZnO crystals. Photocurrent of the N-doped ZnO crystal was smaller than that of the non-doped ZnO crystal. Photocurrent spectra on the Zn-faces of both crystals were also measured. Photocurrent of the Zn-face was smaller than that of the O-face for both ZnO crystals. Photoresponsivity of the ZnO:N crystal was over 10^3 A/W at the O-face. This value is smaller than that of the non-doped crystal, but it is much larger than that of a Schottky type sensor. Moreover, photosensitivity (photo-to-dark current ratio) of the N-doped ZnO crystal was much larger than that of the non-doped crystal, and response time of photocurrent in the N-doped ZnO crystal was shorter than that in the non-doped ZnO crystal.

In conclusion, an N-doped ZnO crystal is useful for a photoconductive UV sensor.

[1] S. Liang et al., J. Cryst. Growth 225, 110 (2001).

[2] H. Endo et al., Appl. Phys. Lett. 90, 121906 (2007).

[3] M. Nakano et al., Appl. Phys. Lett. 93, 123309 (2008).

[4] F. Masuoka et al., phys. stat. sol. (c) 3, 1238 (2006).

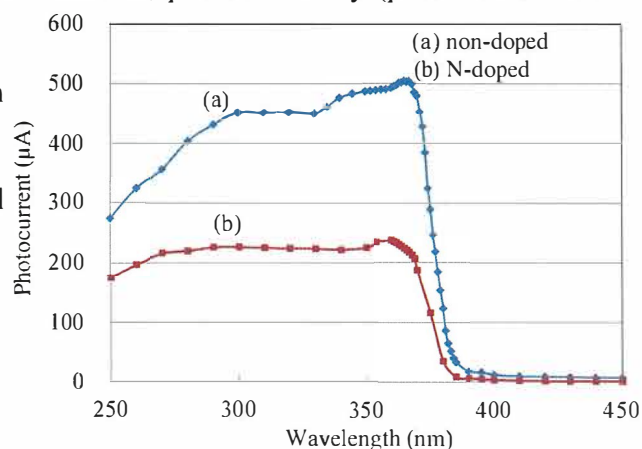


Figure 1. Spectral responses of photocurrents of non-doped and N-doped ZnO single crystals.

本研究に関する発表論文リスト

1. 発表論文

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, “Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors,” *phys. status solidi c* 11, No.7-8, 1304 (2014).

T. Abe, A. Nakagawa, M. Tanaka, M. Nakagawa, H. Endo, K. Meguro, Y. Kashiwaba, S. Chiba, T. Ojima, K. Aota, S. Takahashi, M. Daibo, H. Osada, T. Fujiwara, K. Yamaguchi, I. Niikura, and Y. Kashiwaba. “Epitaxial growth of high-quality $Mg_xZn_{1-x}O$ films by a plasma-assisted reactive evaporation method using ZnMg alloys as a source material,” *phys. status solidi c* 9, No. 8-9, 1813 (2012).

Takami Abe, Akira Nakagawa, Michiko Nakagawa, Tetsuya Chiba, Shuzo Takahashi, Yasuhiro Kashiwaba, Shigeki Chiba, Tsutomu Ojima, Katsumi Aota, Masahiro Daibo, Hiroshi Osada, Tamiya Fujiwara, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba, Kouichi Tsutsumi, and Michio Suzuki, “Optical characterization by variable angle spectroscopic ellipsometry of nitrogen-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films prepared by the plasma-assisted reactive evaporation method,” *Thin Solid Films* 571, 615 (2014).

Takami Abe, Akira Nakagawa, Tetsuya Chiba, Michiko Nakagawa, Shuzo Takahashi, Shigeki Chiba, Yasuhiro Kashiwaba, Tsutomu Ojima, Katsumi Aota, Masahiro Daibo, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba and Hiroshi Osada. “Estimation of band gap energy of $Mg_xZn_{1-x}O$ films by photocurrent,” *phys. status solidi c* 11, No. 7-8, 1345 (2014).

2. 国際会議発表

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, “Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for

photoconductive type UV sensors.” The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, Nagahama, Japan (2013).

T. Abe, A. Nakagawa, M. Tanaka, M. Nakagawa, H. Endo, K. Meguro, Y. Kashiwaba, S. Chiba, T. Ojima, K. Aota, S. Takahashi, M. Daibo, H. Osada, T. Fujiwara, I. Niikura, and Y. Kashiwaba, “Epitaxial growth of high-quality $Mg_xZn_{1-x}O$ films by a plasma-assisted reactive evaporation method using ZnMg alloys as a source material,” The 15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera, Mexico (2011).

Takami Abe, Akira Nakagawa, Michiko Nakagawa, Tetsuya Chiba, Shuzo Takahashi, Yasuhiro kashiwaba, Shigeki Chiba, Tsutomu Ojima, Katsumi Aota, Masahiro Daibo, Hiroshi Osada, Tamiya Fujiwara, Ikuo Niikura, Yasube Kashiwaba, Kouichi Tsutsumi, and Michio Suzuki, “Optical characterization by variable angle spectroscopic ellipsometry of nitrogen-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films prepared by the plasma-assisted reactive evaporation method,” The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Kyoto, Japan (2013).

T. Abe, A. Nakagawa, T. Chiba, M. Nakagawa, S. Takahashi, S. Chiba, Y. Kashiwaba, T. Ojima, K. Aota, M. Daibo, I. Niikura, Y. Kashiwaba and H. Osada, “Estimation of band gap energy of $Mg_xZn_{1-x}O$ films and $Mg_xZn_{1-x}O:N$ films,” The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, Nagahama, Japan (2013).

3. 国内学会発表

高橋修三、及川弘文、星覚、阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、菊池信也、柏葉安宏、遠藤治之、目黒和幸、千葉茂樹、新倉郁生、柏葉安兵衛、大島修三、長田洋、“ZnO 単結晶基板の光導電特性の測定”、2011 年応用物理学会東北支部第 66 回学術講演会、2aA01 (2011 年 12 月)。

高橋修三、菊池信也、阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、柏葉安宏、遠藤治之、目黒和幸、千葉茂、新倉郁生、柏葉安兵衛、大島修三、長田 洋、“ZnO 単結晶の UV センサへの応用の可能性”、2012 年応用物理学会東北支部第 67 回学術講演会、7aB08 (2012 年 12 月)

阿部貴美、中川玲、遠藤治之、千葉鉄也、中川美智子、千葉茂樹、高橋修三、柏葉安宏、青田克己、大坊真洋、新倉郁生、柏葉安兵衛、藤原民也、長田洋、“PARE 法により作

製した $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ヘテロ接合の諸特性”、2011 年第 72 回応用物理学会学術講演会、1a-N-14 (2011 年 9 月)。

安彦嘉浩、柏葉安宏、阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、遠藤治之、中川美智子、千葉茂樹、高橋修三、新倉郁生、柏葉安兵衛、藤原民也、長田洋、“過酸化水素で表面処理を施した単結晶 ZnO 基板を用いた Pd/ZnO ダイオードの水素による電流変化”、2011 年応用物理学会東北支部第 66 回学術講演会、2aA05 (2011 年 12 月)。

阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、遠藤治之、目黒和幸、柏葉安宏、大坊真洋、新倉郁生、柏葉安兵衛、藤原民也、長田洋、“ ZnO 基板および MgZnO 薄膜のバンドギャップ評価”、2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、13p-H7-13 (2012 年 9 月)。

中川玲、阿部貴美、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、柏葉安宏、小島勉、青田克己、新倉郁生、柏葉安兵衛、藤原民也、長田洋、“PARE 法により作成した $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ヘテロ接合の諸特性”、2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、13p-H7-14 (2012 年 9 月)。

柏葉安宏、阿部貴美、中川玲、高橋修三、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“ ZnO 単結晶基板を用いた水素ガスセンサ”、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、27p-B6-4 (2013 年 3 月)。

阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、柏葉安宏、大坊真洋、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{N}$ 薄膜の光学的特性評価”、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、28a-G19-11 (2013 年 3 月)。

中川玲、阿部貴美、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、柏葉安宏、小島勉、青田克己、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“PARE 法により ZnO 基板上に作製した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{N}$ 膜の諸特性”、2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会、17a-B4-11 (2013 年 9 月)。

阿部貴美、中川玲、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、柏葉安宏、大坊真洋、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“光電流による ZnO 基板と ZnO 系薄膜のバンドギャップの評価”、2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会、17a-B4-12 (2013 年 9 月)。

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、遠藤治之、

目黒和幸、千葉茂樹、新倉郁生、柏葉安兵衛、大島修三、長田洋、“ZnO 単結晶の光導電特性に及ぼす雰囲気ガスの影響”、2013 年応用物理学会東北支部第 68 回学術講演会、5aA09 (2013 年 12 月)。

鈴木祐太郎、阿部貴美、鎌田修平、高橋修三、塩脇順平、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、“YAP/ZnO 系光導電型放射線検出器の検討”、平成 26 年度電気関係学会東北支部連合大会、1G02 (2014 年 8 月)。

中川玲、阿部貴美、千葉鉄也、中川美智子、高橋修三、千葉茂樹、柏葉安宏、小島勉、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“PARE 法により作製した $Mg_xZn_{1-x}O:N/ZnO$ ヘテロ接合の EL 特性 “、2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会、20a-A12-10 (2014 年 9 月)。

阿部貴美、鎌田修平、高橋修三、中川玲、千葉鉄也、中川美智子、千葉茂樹、柏葉安宏、大坊真洋、新倉郁生、柏葉安兵衛、長田洋、“雰囲気の違いによる ZnO 単結晶基板の光導電特性”、2014 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会、14a-D1-4 (2015 年 3 月)。