

機関番号：15101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560009

研究課題名（和文） 紫外線光波帯・ワイドギャップ半導体APD素子の開発

研究課題名（英文） Development of Ultraviolet APD Device by Widegap Semiconductors

研究代表者

安東 孝止 (ANDO KOSHI)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：60263480

研究成果の概要(和文)：

シリコン(Si)に代わる新規なワイドギャップ化合物半導体による紫外光波帯の高感度光検出素子を高品質ZnSSe結晶薄膜のMBE成長をベースにして開発した。PIN構造の紫外検出素子において350nmの紫外線波長で60%を超える外部量子効率を得た。また、APD素子では新規に有機-無機ハイブリッド構造を提案し、紫外で初めてのAPD動作の検証に成功した。

研究成果の概要(英文)：

High efficiency UV-photodiodes (PIN and APD) have been developed using widegap compound semiconductors (ZnSSe/GaAs) by MBE. PIN structure device shows external quantum efficiencies of 60% in UV region (350nm). On the other hand, new hybrid-structure ZnSSe-PEDOT exhibits clear APD operation under extremely low voltage of 28-35 V with high signal gain ($G \sim 100$).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：紫外光波帯APD素子、ワイドギャップ化合物半導体APD素子、有機-無機複合型APD素子、化合物半導体MBE成長

1. 研究開始当初の背景

現在、青-紫外線光波帯に高い感度を有する光検出器は工学分野・医療分野、天文計測分野等に於ける新たな光センシングデバイスとしての要求が増大している。これらの波長帯の高感度光検出器として、現在実用的に使用されているものは光電子増倍管(PM)であるが、この光検出器はガラス製の真空管構

造であり、衝撃に弱く、小型化が難しい。また、光電子増倍管を作動させるためには100V以上の高電圧が必要となることや、低価格化及び集積化が困難などの問題があった。この状況において、青-紫外線光波帯に高い感度を有する小型堅牢で数10V未満の低電圧で動作する利得型の光検出器の実現は、新たな技術を創出する可能性を有するデバイスとし

て期待されている。

2. 研究の目的

紫外光波帯に高い感度を持つ半導体による信号利得を有する光検出素子（APDは、まだ実用開発されていない。我々は、青-紫外の波長帯にバンドギャップを持つ ZnSe 系 ($E_g=2.7\text{eV}$) ワイドギャップ半導体を用いた高性能な ZnSSe-APD の実現に向けた研究を進めてきたが、この研究をさらに推進することにより、青-紫外光波帯に高い感度を有するPIN構造、および有機-無機複合構造のAPD型半導体光検出器の開発を進める。

3. 研究の方法

高品質MBE成長技術（ZnSSe/GaAs 基板）および有機-無機複合 APD 素子作製プロセスを開拓するために、新しいサンプル構造として有機/無機ハイブリッド構造素子を提案する。これはMBE成長によりn層-i層（光電変換層）までを成長し、その上に窓層として有機導電膜を用いたショットキー接合型APD素子である。この構造では、Ptガードリングをi-ZnSSe上にエッチングプロセスなしで作製でき、また、有機導電膜は紫外透過率がこれまでZnSSe窓層よりも高いため、紫外高感度化も期待できる。

本研究では、基礎実験として、ガードリングを用いない有機/無機ハイブリッド構造APDのブレークダウンの検証、有機膜を用いることによる紫外高効率化の検証を行った。

4. 研究成果

本研究において紫外光波帯光検出素子（PIN型およびAPD型）を試作し、現在市販されているSi紫外フォトダイオード（浜松フォトニクス）の感度を凌駕する特性を検証した。

(1) PIN構造素子：

有機（PEDOT-PSS）窓層-無機（ZnSSe）-ハイブリッド型PIN素子/p-GaAs：外部量子効率：60%~70%（波長250nm-350nm）を実証した。素子動作条件（10V）での逆方向暗電流（ I_d ）は300pA/(10V)以下まで低減可能となった。

(2) 有機-無機ハイブリッド構造紫外APD素子：

素子構造とバンド図を以下の図1、2に示す。有機/無機界面のバンド構造は、金属-半導体接触でのショットキー接合と類似した構造である。素子構造はn-GaAs基板上にn、i-ZnSSe構造を成長（MBE）、さらに透明電極としてPEDOT/PSS薄膜をスピコートして

いる。この構造では、上部のPEDOTに直接ボンディングすることでオーミック性が得られる。そのため、これまでのpin構造ZnSSe-APDで必要不可欠であった界面超格子や超格子電極を不要とするデバイスが実現され、紫外高感度化と低電圧動作が期待できる。

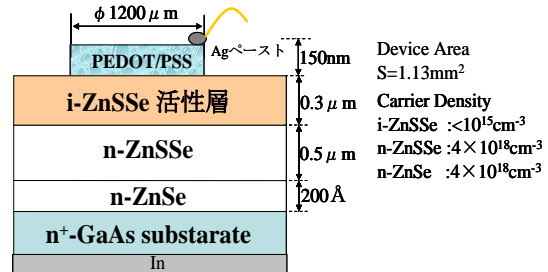


図1 有機-無機ハイブリッド素子構造

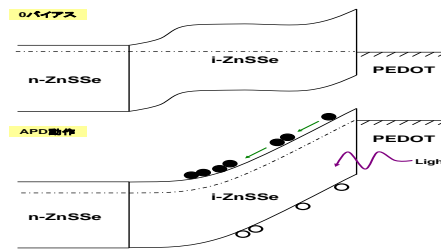


図2 エネルギーバンド図

(3) 暗状態での電流 - 電圧特性：

作製したAPDの電気特性評価として、光を照射しない状態での電流 - 逆方向バイアス特性について測定した。図3に作製した素子の結果と、比較データとしてこれまでの無機モノリシック型APDのデータを示す。

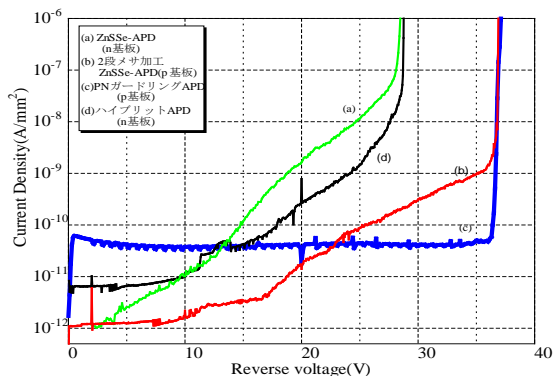


図3 ハイブリッドAPDのI-V特性比較

この結果を見ると、ブレークダウン電圧が約28Vで、p基板上のpin-ZnSSe APDの値より

10V ほど低減されたことが分かる。これは、今回のデバイスでは界面超格子やヘテロ接合による電位障壁がないため、活性層に効率良く電界がかかるようになった効果であると推測される。しかしAPD動作時の暗電流はpn接合ガードリングを持つAPDよりも2~3桁多い(悪い)値であった。これはガードリングをつけていないことによる「側面リーク電流成分の増加」と「高電界時のショットキー障壁のトンネリングの発生」の2点が考えられる。

(4) ブレークダウン電圧の温度依存測定：

逆バイアス条件での降伏（ブレークダウン）は以下の3つの場合がある。

①側面リークから生じる急激な（漏れ）電流ブレークダウン現象（このケースでは顕著な降伏電圧の温度依存性はない）。

②ツェナー・ブレークダウン：活性層界面の薄い障壁を共鳴的にトンネル電流生じるケース（このケースも降伏電圧の顕著な温度依存性はない）

③真性アバランシェ・ブレークダウン

加速された電子（イオン化によるキャリア）の増倍作用で起こる現象：APDで必要

→このケースでは温度低下と共にブレークダウン電圧の顕著な減少が生じる。

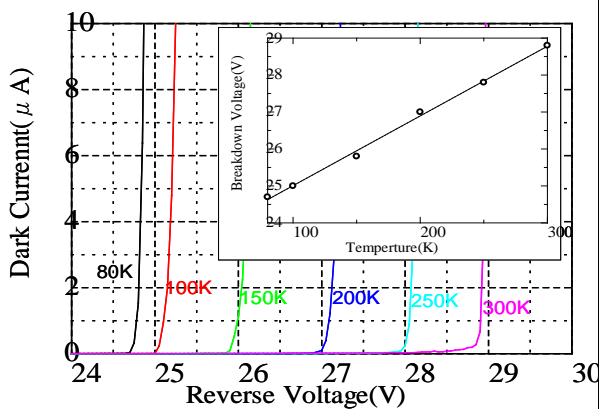


図4 ブレークダウン電圧の温度依存性

図4に作製したハイブリッドAPDの暗電流特性の温度依存性を示す。これらの実験結果より、温度低下に伴い、ブレークダウン電圧が顕著に減少していることから、真性アバランシェ・ブレークダウンが実証された。挿入図より、温度係数を $0.018V/^\circ C$ と算出した。

有機半導体にPEDOT-PPSS薄膜を使用し、28-35V（室温）で初めての雪崩増倍効果（APD）動作を検証した。

信号利得Gは~100（紫外波長：350nm）であるが、暗電流の改良で100以上に向上するも

のと思われる。

(5) 有機-無機ハイブリッド型光検出素子の寿命・安定性の評価と集積型APDの検討：

今回、作製したサンプルの繰り返しAPD動作を測定することで、素子の信頼性の評価を行った。

測定はPEDOTの劣化を防止するためにクライオスタットを用いてN₂ガス雰囲気中で行った。結果を図5に示す。

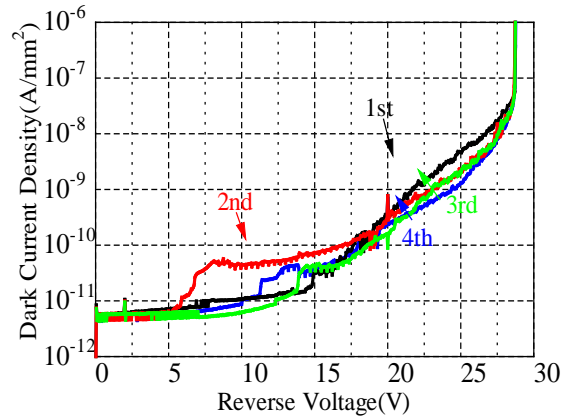


図5 有機・無機ハイブリッド構造APDの繰り返しI-V特性

試作したAPD素子は、繰り返し動作をさせると、毎回少しずつ暗電流の増大が観測され、不安定なAPD動作ではない。また、この現象（不安定性）は複数のサンプルで共通して観測された。このような現象はこれまでのZnSSe系pin構造APDでは見られなかったことから、新しく導入した有機導電膜PEDOTと無機ZnSSe層との付着状態に原因がある可能性が高いと推測される。具体的には、PEDOTは粘性を持つ液状の膜であるために、付着が部分的に点接触になってしまい、そこに電界が集中し、トンネル電流が起こりやすい状態になって、それが動作ごとにランダムに発生していると考えている。

また、全無機半導体による素子の安定性に比較して、有機-無機ハイブリッド素子は、素子の動作劣化（暗電流増加：数カ月単位）と強い紫外光照射による光劣化が判明した。

暗電流劣化は有機物であるEPDOTが大気中の水分を吸着することが要因と考えられることから、素子を完全にパッシベーションすることにより（アルゴンガスによる封じ込めなど）制御可能であり、紫外線照射劣化は極微弱紫外線入射条件に限定することで対処する必要がある。

(6) 外部量子効率（低電界PIN動作）：

今回作製した有機/無機ハイブリッド構造

APD は窓層として紫外領域で非常に透明性が高い有機導電膜 (PEDOT/PSS) を用いている。よって、これまでの pin-ZnSSe APD に比べ窓層の光吸収損失が低減できているため、紫外線波域における外部量子効率の向上が期待できる。今回、有機/無機ハイブリッド構造 APD の 0V 時の外部量子効率を測定し、有機導電膜による紫外感度向上効果の検証を行った。

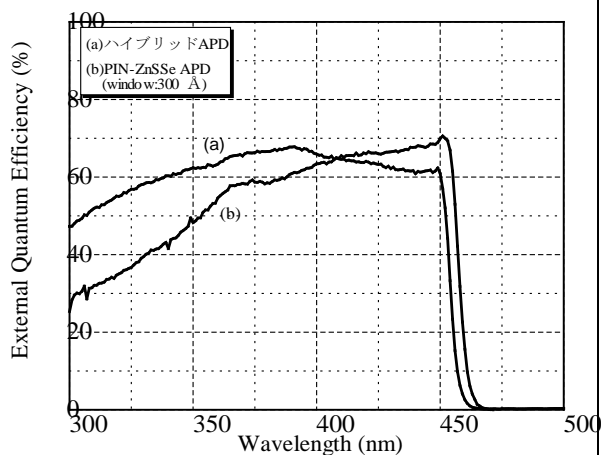


図 6 有機/無機ハイブリッド構造 APD の外部量子効率特性 (0V)

図 6 に今回作製した有機/無機ハイブリッド構造 APD の 0V 時の外部量子効率特性を示す。その結果、吸収端より短波長側の広い範囲で 60% 以上の高効率が実現され (紫外 325nm で 36% から 56% → 20% 向上)、紫外透明な有機導電膜は紫外高効率化に効果的であることが実証された。

しかし、PEDOT の透過率が 300~500nm の範囲で 85~90% であることを考えると理想的な数値より 30% ほど低い値である。この原因は ZnSe の反射損失が 300~450nm の波長帯で約 25% であることから、PEDOT と i-ZnSSe の界面での反射損失が原因であると推察される。以上の結果より、改善に向けた課題はあるが、有機半導体と II-VI 族系ワイドギャップ化合物半導体のハイブリッド構造により、今までにない高感度を有する紫外光波帯光検出素子 (PIN および APD) の基礎的な開発を達成することができた。この成果を基に、MBE による結晶成長技術や素子作製技術等を高度化し、高品質で安定した実用水準の紫外線光波帯光検出器の実現に大きく前進した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① T. Abe, K. Ando et al., High sensitive ultraviolet organic-inorganic hybrid photodetectors on ZnSSe grown on p-GaAs with transparent conducting polymer windowlayer, Phys.Status Solidi B247 2010 1706-1708

② K. Ando, T. Abe, et al. Structural instability of N-acceptors in homo- and heteroepitaxially grown ZnO by MBE Phys.Status Solidi B247 2010 1453-1456

③ K. Ando, T. Abe, T. Taya, Y. Ishihara, K. Enomoto, Y. Yamazaki, J. Yoshikawa, J. Fujino, H. Nakamura, T. Ohno, and H. Kasada Structural instability of N-acceptors in Homo and Heteroepitaxially grown ZnO by MBE. Phys.Status.Solidi B1-4 2010

④ T. Abe, D. Katada, K. Miki, K. Tanaka, M. Nomura, Y. Inagaki, T. Tani, M. Ohtsuki, H. Kasada and K. Ando High sensitive ultraviolet organic-inorganic hybrid photodetectors on ZnSSe grown on p-GaAs with transparent conduction polymer window-Layer. Phys.Status.Solidi C1-3 2010

⑤ T. Tanaka, D. Katada, K. Miki, M. Nomura, Y. Inagaki, T. Tani, T. Abe, H. Kasada and K. Ando High Sensitive Ultraviolet Schottky Photodetectors of ZnSSe Organic-Inorganic Hybrid Structure on p+-GaAs Substrate. 28th Electronic Material Symposium (EMS-28) Extended Abstract. EMS-28 2009 241-244

⑥ T. Abe, K. Ando, et al. High Sensitive Ultraviolet Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors grown on p-GaAs with Transparent Conducting Polymer Window-layer Proceeding in 14th II-VI compounds (Sept. 2009) 2009

⑦ K. Miki, Y. Oshita, K. Ando, et al., High Sensitive Ultraviolet PIN Photodiodes of ZnSSe n+-i-p Structure p+-GaAs with extremely thin n+-Window layer grown by MBE J. Korean Phys. Society 53 2009 2925-2928

[学会発表] (計 3 件)

① 稲垣雄介、安東孝止、他 有機-無機半導

体ハイブリッド型紫外光検出素子の暗電流制御 応用物理学会(2010年中国四国支部学術講演会) 2010年7月31日 高知大学

②田中健、堅田大輔、阿部友紀、安東孝止、他 ZnSSe系II-VI族ワイドギャップ半導体を用いた紫外高感度光検出素子の開発、他 2009 応用物理学・中四国支部学術講演会 2009年8月1-2日 広島大学

③2009年春季 第56回応用物理関係連合講演会 2009年4月1日 つくば大学

[図書] (計1件)

①山口真史、安東孝止、他、シーエムシー出版、「高効率太陽電池の開発と応用」、2009、159-178頁

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：無機半導体および有機-無機半導体ハイブリッド型光電変換デバイス

発明者：安東 孝止 他

権利者：鳥取大学

種類：特許 (出願)

番号：特願：2009-164734

出願年月日：2009年7月13日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安東 孝止 (ANDO KOSHI)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：60263480

(2) 研究分担者

阿部友紀 (ABE TOMOKI)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20294340