

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：56401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560027

研究課題名（和文） 高濃度不純物添加酸化亜鉛膜の光伝導の機構解明

研究課題名（英文） Study of photoconductivity of Ga-doped ZnO thin films

研究代表者

岸本 誠一（KISHIMOTO SEIICHI）

高知工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：90177816

研究成果の概要（和文）：無添加 ZnO 膜とガリウム添加 ZnO 膜に対して XRD 測定、Hall 測定によるキャリア濃度と移動度、光伝導度スペクトル、および光吸収スペクトルを測定し、光伝導度やその応答性に関与する要因と考えている結晶子の粒界の影響、膜表面の界面準位の影響を検討した。光伝導度は、結晶粒が大きく影響し、応答性においてこの結晶性の影響を受け、結晶性を改善することで向上することを示した。

研究成果の概要（英文）：Ga doped ZnO thin films and undoped ZnO thin films were evaluated from the out-of-plane XRD measurement, Hall-effect measurement, photo-absorption measurement, and photoconductivity measurement. Improvement of crystallinity improves the response of the optical conductivity, and increase the photoconductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化亜鉛 ・ 薄膜 ・ 光伝導度 ・ 紫外線

1. 研究開始当初の背景

近年、発光ダイオードやレーザーダイオードの短波長化から、また健康志向による太陽光中の紫外線成分の検知の要請から、紫外線領域の波長を検知する素子の実現が望まれている。このため、いわゆるワイドバンドギャップ半導体が注目され、盛んに研究されている。

我々は、イオンプレーティング法により3 wt%のガリウムを添加する(GZO膜)ことで、 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視域透過率85%以上の低抵

抗膜（膜厚 200 nm）を得たことを報告した。このとき、キャリア濃度の温度依存性から、ガリウムは不純物バンドを形成するほど高濃度で添加されていること、そしてSIMS分析によるガリウム濃度は 10^{21} cm^{-3} 程度で、Hall 測定から求めたキャリア濃度が妥当な値であることを確認した。これらのGZO膜の光吸収スペクトルでは、キャリア濃度の増加と共に光吸収端エネルギーが高エネルギー側へシフトし、バースタインーモス効果を示した。そして、この実験結果は、バースタ

インーモス効果を考慮したエネルギー・バンド計算と一致し、さらに光音響スペクトルの測定結果からの定量的な考察とも一致した。また、紫外線 (350nm) の ZnO 膜への光侵入深さは数 nm 程度であり、これは極薄膜 GZO 試料の透過スペクトルの測定結果とよく合った。

さらに、その光伝導度スペクトルは、あるキャリア濃度以上で急激に大きくなることを新たな知見として報告したものの、その強度ピーク波長は約 370 nm で、キャリア濃度に対してもほとんど変化しなかった。また、紫外線を照射した場合、酸化亜鉛の光電流の立ち上がりは、無添加膜では小さいが高濃度不純物添加膜では時定数がかなり大きいこと (製膜条件によるが、数分以上) は国内外の学会で報告されているがその原因は検討されていない。この光応答の時定数が大きい原因としては、(1) 膜表面のガス分子の影響、(2) 結晶子の粒界におけるキャリアトラップ、(3) 電子-正孔の再結合、(4) 膜中のキャリアトラップ、(5) 膜表面層の影響、などが考えられる。

これまでに、無添加 ZnO 膜とガリウム添加 ZnO 膜について、電子ビームを使ったイオンプレATING法により無アルカリガラス基板上に 200 °C で製膜した。また、これまでの研究から、これらの多結晶酸化亜鉛薄膜は、製膜初期にはアイランド状の結晶粒からそれらが緻密になり、三次元成長につながって成膜することを、結晶粒の面方向と厚さ方向の残留ストレスから明らかにしている。結晶粒は膜厚と共に大きくなり、製膜条件に依るが膜厚 100 nm あたりまで成長し、それ以上の膜厚では結晶粒の大きさはほとんど変わらないことを確認している。

2. 研究の目的

ガリウム不純物を高濃度 (3%wt) 添加した酸化亜鉛膜 (膜厚 200 nm) は、紫外線照射による光電効果で 1.8mA の大きな光電流を生じた。そして、無添加酸化亜鉛では紫外線照射時の光電流の立ち上がり時定数は小さいが、高濃度不純物添加膜では光電流の応答が非常に遅い (数~数十分)。これらは、不純物を高濃度に添加したことに起因していると考えており、本提案ではこの機構を明らかにし、より高感度で安定な紫外線センサを検討することを目的としている。本研究の目的は、次の2つである。

(1) 高濃度不純物添加ワイドバンドギャップ半導体のバンド構造を検討し、特に光伝導度スペクトルに注目し、その機構を明らかにする。

(2) 紫外線照射時の光応答性の向上をめざす。

光応答性の時定数が大きい原因について、先に挙げたどの原因に起因するかを検討し、これを改善する製膜条件や仕様を製膜条件も含め検討する。先に述べたように紫外線センサへの市場ニーズが高まっている。ワイドギャップ半導体で高感度な紫外線検知特性を目指す場合、光電流型では不純物の高濃度添加は紫外線感度向上のための有効な方法の一つである。本研究により、光伝導性の機構を明らかにすること光反応を速くすることにつながり、高感度で光反応の早い紫外線センサ実現につながる。

3. 研究の方法

無添加とガリウム添加の ZnO 膜は、電子ビーム蒸着による rf イオンプレATING法で製膜した。基板には4インチ径の無アルカリガラス板 (Nippon Electric Glass 0A-10) を使い、200°C で製膜した。原料には、無添加 ZnO 膜では無添加 ZnO ペレット (99.9%、Sumitomo Metal Mining I-01236) を使い、ガリウム添加 ZnO 膜ではガリウムを 3 %wt. 添加した焼結体タブレットを使った。rf 出力は 20 W で、製膜時のアシスト酸素ガス流量は 0~50 sccm の範囲で変化させた。アルゴンガスは用いなかった。製膜時間は5~30分の範囲で、この製膜時間を変えることで試料の膜厚を制御した。

室温 Hall 効果は、van der Pauw 法 (Accent HL5500PC) によって測定した。試料の膜厚は、触診式段差計 (Alfa-Step IQ) で測定した。結晶構造は、高分解能 X 線回折装置 (RIGAKU ATX-G system) による out of plane 測定で評価した。光伝導度スペクトルは、キセノンランプ光源からの光をモノクロメータで分光、試料に照射し、試料に流れる電流を、ソースメーター (Keythley 2026) 測定した。試料には間隔 1 mm の対向 Au 電極を形成し、直流 1 V を印加した。

4. 研究成果

無添加 ZnO 膜とガリウム添加 ZnO 膜の out-of-plane 回折パターンは、共に (002)、(004) 回折ピークが主であり、c 軸に配向していた。図 3 に、ガリウム添加 ZnO 膜の XRD 回折の (002) ピーク強度の膜厚依存性を示す。この図から、膜厚共に c 軸の配向が強くなっていることがわかる。先に、無添加 ZnO 膜においても膜厚とともに (002) 回折ピークが強くなっていて、膜厚 100 nm 程度までは膜厚共に結晶粒が大きくなっていることを報告しており、ガリウム添加 ZnO 膜でも同じ傾向をもつと考えられる。

無添加 ZnO 膜とガリウム添加 ZnO 膜の比較では、ガ回折ピークの半値幅から、リウム添加 ZnO 膜の方が結晶性がよいと判断した。

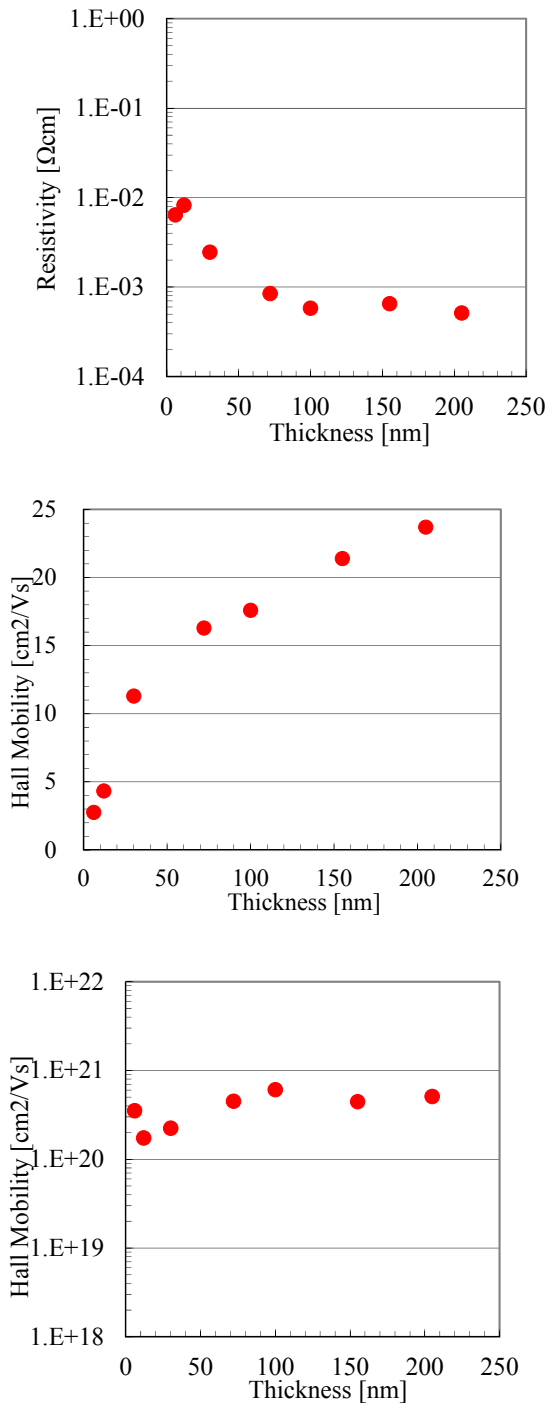


図1 ガリウム添加 ZnO 膜の室温における電気的特性

無添加膜の電気的特性の膜厚依存性については、先に報告した。無添加 ZnO 膜においては、抵抗率は膜厚 100 nm まで減少し、それ以上の膜厚では一定であった。また、キャリア濃度は膜厚依存性を示さず、移動度は膜厚とともに増加し、膜厚 100 nm 以上で一定となった。

図1に、ガリウム添加 ZnO 膜の室温における Hall 効果測定結果を示す。抵抗率とキャ

リア濃度の膜厚依存性は無添加 ZnO 膜と同様の傾向を示したが、移動度は、膜厚共に増加しつづけた。抵抗率は、ガリウム添加 ZnO 膜の方が二桁程度低い値を示した。データを示してはいるが、キャリア濃度が温度依存性を示さなかったことから、ガリウム添加 ZnO 膜では縮退していると考えている。

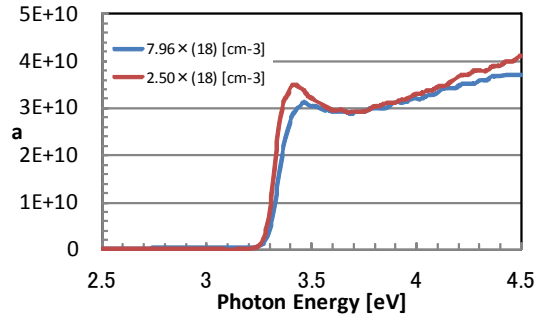


図2 無添加 ZnO 膜の光吸収スペクトル

図2と図3に、それぞれ無添加 ZnO 膜とガリウム添加 ZnO 膜の光吸収スペクトルを示す。無添加 ZnO 膜では、約 3.4 [eV] に吸収端のピークが見られ、キャリア濃度が大きい方がその強度が小さくなっている。また、ガリウム添加膜では光吸収端のピークは見られず、膜厚とともに光吸収係数の増加の傾きが大きくなっている。

図4に、ガリウム添加 ZnO 膜の膜厚ごとの紫外線照射時の光応答特性を示す。膜厚の増加に従い、光電流が大きくなるのがわかる。また、紫外線照射を切った後も光電流はすぐになくなっていない。

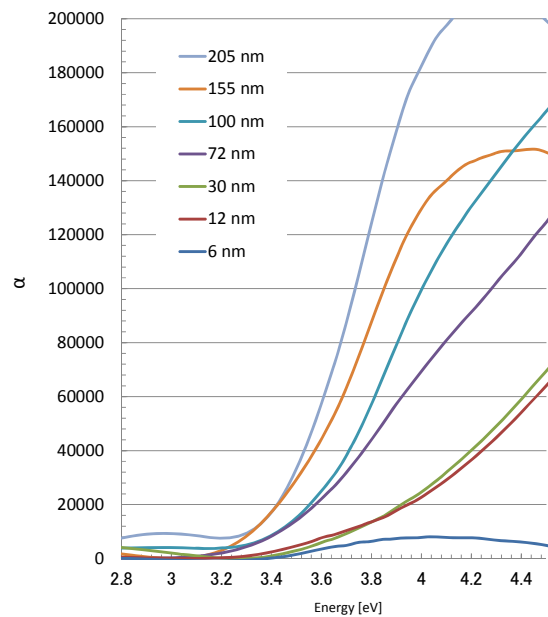


図3 ガリウム添加 ZnO 膜の各膜厚における光吸収スペクトル

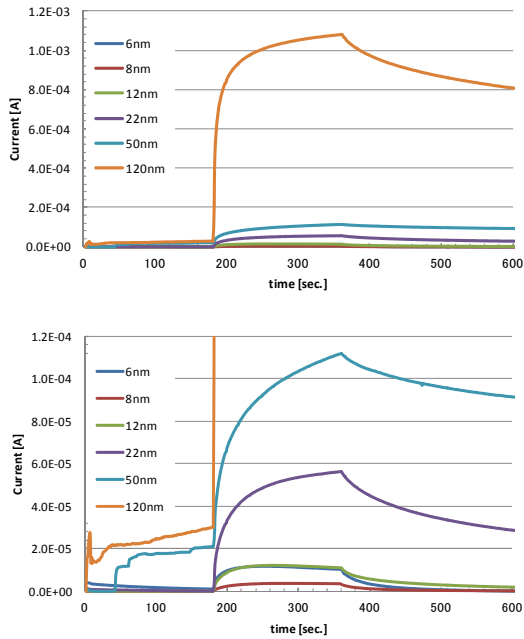


図4 ガリウム添加 ZnO 膜の膜厚ごとの紫外線照射時の光応答特性 (b)は(a)の 0.12 [mA]以下を拡大したもの。試料へはバイアス電圧 1.0 [V]を印加)

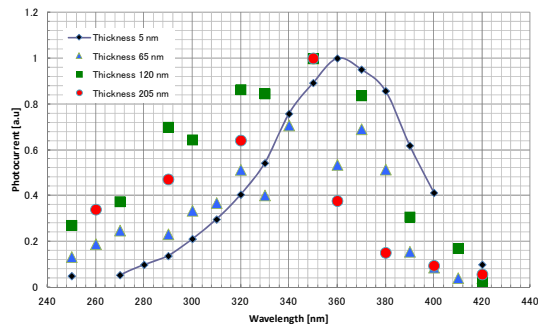


図5 ガリウム添加 ZnO 膜の膜厚ごとの光伝導度スペクトル

図5に、ガリウム添加 ZnO 膜の膜厚ごとの光伝導度スペクトルを示す。各データは、最大値で規格化している。ピーク波長は 350 [nm]から 360 [nm]で、光吸収スペクトルの吸収端の波長に一致する。スペクトルの形は膜厚によって変わっていて、膜厚が厚いほど短波長域に相対感度がある。紫外線照射で生成されるキャリアは、膜厚に対して比例していることから、結晶粒で生成されていると考えられる。紫外線の膜厚への進入深さは数十 nm 以上と見積もっており、試料膜厚はカバーしていると考えている。

次に、図4において、紫外線照射後、定常状態の電流値に戻っていないことについて検討した。この原因として、紫外線照射によって生じたキャリアが酸化亜鉛薄膜中の酸素空孔やフレンケル欠陥、および粒界に捕ま

り(トラップされ)、電極へ到達する時間に遅れが生じている可能性が考えられる。そこで、空气中で試料の熱処理を行い、結果を比較した。酸化亜鉛薄膜の製膜温度が 200°Cであることから、熱処理温度は 250°Cと 300°Cとした。図6に、それぞれの温度で 10 分間の熱処理を行った膜厚 50 nm のガリウム添加 ZnO 膜へ紫外線照射を ON/OFF した場合の光電流の変化を示す。

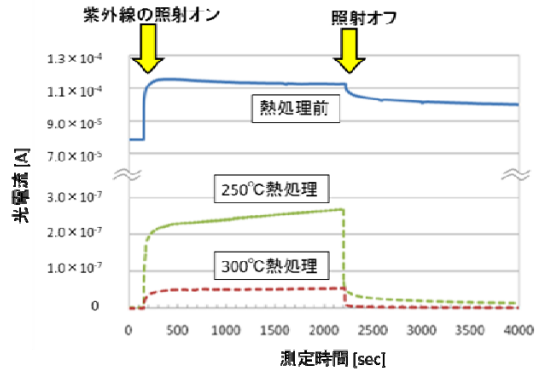


図6 熱処理前後の光電流の変化

熱処理を施した場合は、光電流が元のバイアス電流の値まで戻っていることがわかる。熱処理により電気抵抗が非常に大きくなっていったことと合わせて、自然欠陥の減少が起こり、結晶性が向上したと考えられる。

光応答性の立ち上がり部分においても同様の検討を行ったが、熱処理による大きな改善は見られなかった。

ここまでの実験結果から、酸化亜鉛薄膜へ照射紫外線を ON/OFF した際の光電流の変化が変わった原因には、結晶中の酸素空孔およびフレンケル欠陥の減少が大きく関わっていると考えられた。そこで、X線回折装置を用いて、結晶性の評価および格子定数を求め、結晶性を検討した。図7に、ガリウム添加酸化亜鉛薄膜の熱処理前の試料と 300°Cで熱処理した試料の X線回折結果を示す。

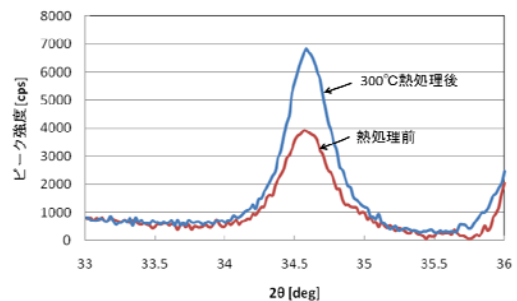


図7 Ga (3%wt) 添加酸化亜鉛薄膜の 300°C 熱処理前後の X線回折結果

表1 熱処理前後の格子定数および格子面間隔

GZO		
	熱処理前	熱処理後
2θ [deg]	34.579	34.583
θ [deg]	17.2895	17.2915
半値幅 [deg]	0.3805	0.3475
格子面間隔 [Å]	2.593877	2.593586
格子定数 [Å]	5.187754	5.187172
半値幅 [rad]	0.006641	0.006065
ZnO		
	熱処理前	熱処理後
2θ	34.575	34.576
θ	17.2875	17.288
半値幅 [deg]	0.249	0.226
格子面間隔	2.594168	2.594095
格子定数	5.188336	5.18819
半値幅 [rad]	0.004346	0.003944

表1に、図7から求めた(002)回折ピークの半値幅と格子定数を示す。熱処理によって格子定数は小さくなっている。格子定数が小さくなるということは、結晶構造が緻密になったと考えられることから、この結果の要因は、フレンケル欠陥となっていた格子間原子が空格子に戻った、酸素空孔が減少した、イオン径の大きいガリウムの影響が小さくなったことを示していると考えられる。さらに、X線回折のピーク強度が熱処理によって2倍程度大きくなっていることから、結晶性が良くなっていると考えられ、このことも欠陥の減少を示している(図7)。

無添加 ZnO 膜、ガリウム添加 ZnO 膜の膜厚の異なる試料に対して Hall 測定によりキャリア濃度、光伝導度スペクトル、および光吸収スペクトルを測定し、光伝導の応答性に関する要因と考えている結晶子の粒界の影響、膜表面の界面準位の影響を総合的に検討した。膜厚とともに光電流が増加することから、結晶粒の大きさが光電流に寄与していることを明らかにした。また、光応答は結晶の質向上とともに早く応答することを示した。

ガリウム添加 ZnO 膜はキャリア濃度の温度依存性がないことから縮退している可能性が高いが、光吸収スペクトルの吸収端と光伝導度スペクトルのピーク波長がほぼ一致することがわかった。

さらに、研究計画立案当初に考えていたショットキー電極の形成も試みたが、有効なショットキー電極を作ることではできなかった。電極材料としては Au、Au+Zn、Au+Pd 等を、前処理として熱処理を施した。これは、膜表

面の界面準位が多いことが原因と考えられる。

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)

[学会発表] (計1件)

- ① Seiichi Kishimoto, Chieko Kumamoto, and Tetsuya Yamamoto, "Ga doped ZnO Film CO Gas Sensor Grown by Plasma-Assisted Electron-Beam Deposition", International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, (27. Jun. 2011) Singapore.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 誠一 (KISHIMOTO SEIICHI)
高知工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号：90177816