

PEDOT:PSS/ZnO ナノロッド/GZO ヘテロ接合  
UV 光検出器の電流-電圧特性

~ZnO ナノロッド層の成長時間依存性  
および Li 添加効果~

酸化物エレクトロニクス研究室

白髪 純也

# 目次

1. 研究背景
2. 研究目的
3. デバイス作製 (CBD, spin-coating, sputtering)
4. 実験方法 (I-V測定)
5. 評価方法
6. 実験結果 (成長時間依存性, Li添加による影響)
7. まとめ

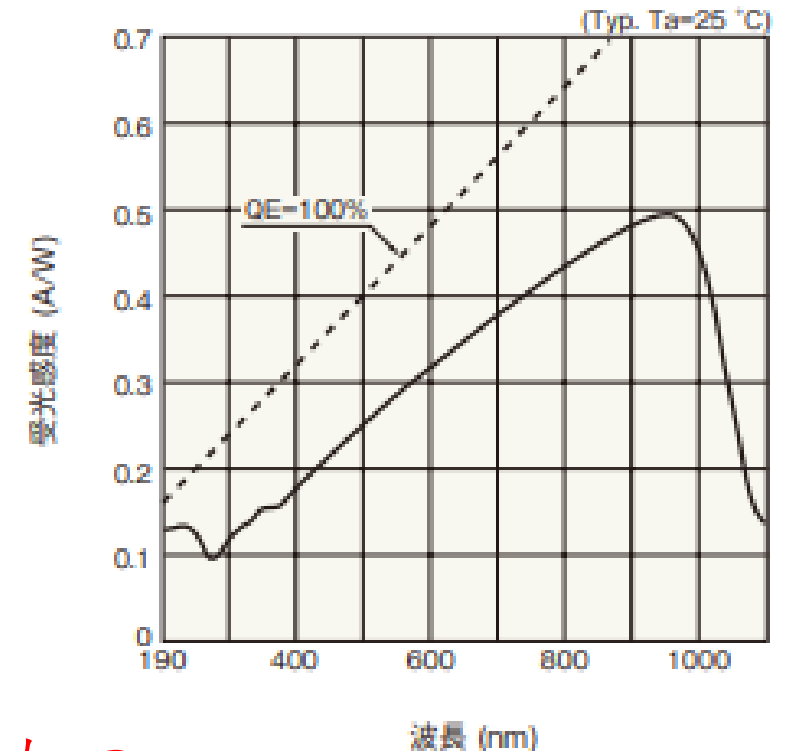
# 1. 研究背景

紫外光は殺菌, 表面改質, 化学物質の合成・分解などで利用  
光源の安定利用のために紫外光検出器の性能向上が必要

現在, 紫外光検出器には  
**Si フォトダイオード**が使用

## □ 問題点

- 高感度の領域が800~1000 nmで紫外域外  
(光学フィルタの使用による効率の低下)
- 長時間の紫外光照射による感度低下



紫外光耐性, 紫外光領域にバンドギャップをもつ

**ZnO**を用いた紫外光検出器が期待

図1. Siフォトダイオードの分光感度特性  
(出典:<https://www.hamamatsu.com>)

# 1. 研究背景(続)

## ZnO (酸化亜鉛)

- II-VI族半導体
- ワイドバンドギャップ 3.37 eV (300 K)
- 紫外光耐性
- ウルツ鉱構造
- ナノロッド(NR)の作製が比較的容易
- n型伝導性
- p型伝導性を得ることが困難

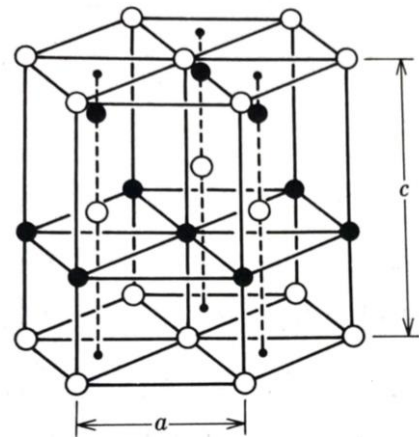


図2. ウルツ鉱構造  
(出典:オプトエレクトロニクスと  
その材料, 工学図書, p.114)

## PEDOT:PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸))

- 導電性高分子材料
- 近赤外, 可視光, 近紫外領域で高い透明性

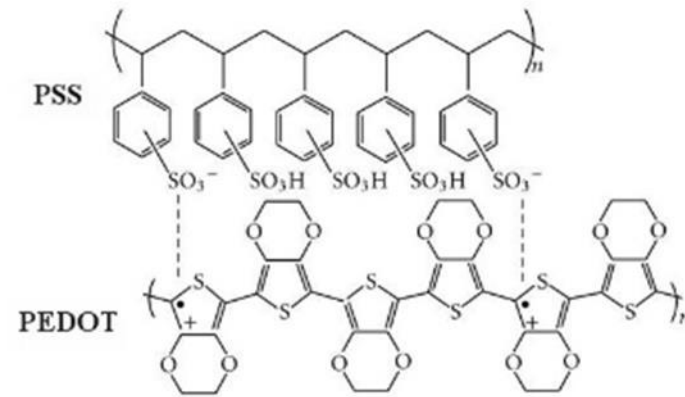


図3. PEDOT:PSS構造式  
(出典: <https://pedotinks.com/pedot-pss.html>)

本研究では, p型ZnOの代替材料としてPEDOT:PSS, 光吸収層としてZnO NRs層を採用し, **Schottky接合** 紫外光検出器を作製した.

## 2. 研究目的

次の(1), (2)がPEDOT:PSS/ZnO NRs/GZOへテロ接合 UV 光検出器の電流-電圧特性に与える影響を明らかにする

### (1)成長時間

ZnO NRs層の堆積法であるCBD法の成長時間を30 min~120 minで変化させている

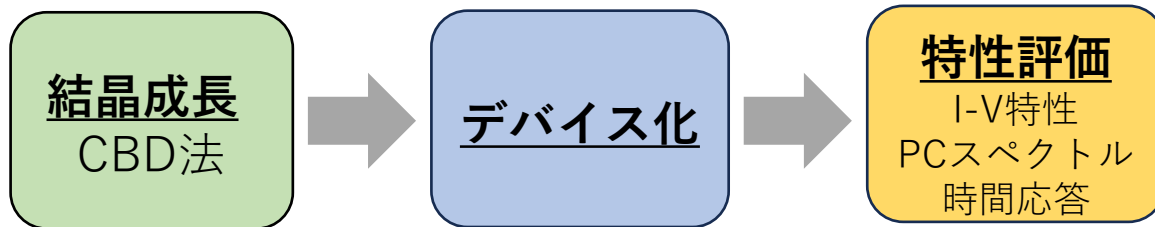
### (2) Li添加による影響

CBD溶液にLiNit添加し, 添加濃度 0.0005 M~0.025 Mで変化させている

- I族のLiをドーピングすることで, デバイスの高抵抗化を狙いとしている
- ZnがLiと置換されて強誘電体となる特性[1]が報告されている. その特性を利用した新しいデバイスの創製につながる知見を得る

[1] 小野寺彰, II-VI族半導体 ZnO における新たな強誘電相, 日本物理学会誌, Vol.53, No.4(1998), p.282-p.286

### 研究の流れ



# 3. デバイス作製

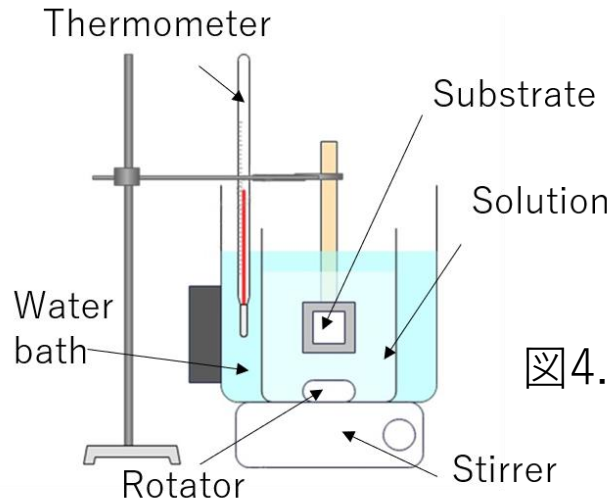


図4. CBD成長装置

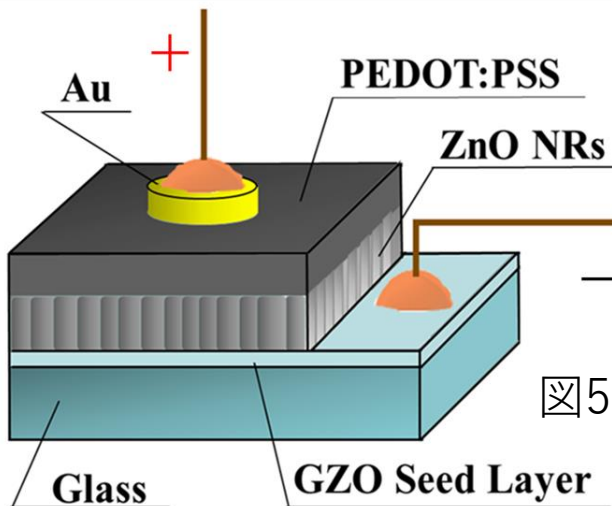


図5. デバイス構造

## 化学溶液析出法(CBD法)の利点

- 簡易
- 低コスト
- 低温(通常, 100°C以下)

ZnO NRs Layer	
堆積法	CBD
シード層	GZO (Gallium doped Zinc Oxide)
バス温度	86 °C
成長時間	※ (1) 30 min~120 min
CBD溶液 使用試薬	硝酸亜鉛六水和物 (ZnNit)
	ヘキサメチレンテトラミン (HMT)
溶液濃度	※ (2) 硝酸リチウム (LiNit)
	[HMT]=[ZnNit]=0.05 M ※(2) [HMT]=[ZnNit]+[LiNit]=0.05 M [LiNit] : 0.0005 M~0.025 M

# 3. デバイス作製(続)

Au electrode	
堆積法	DC Sputtering
堆積条件	$\phi$ 2 mm

PEDOT:PSS Layer	
PEDOT:PSS	3.0-4.0 % in H <sub>2</sub> O
堆積法	Spin-coating
堆積条件	3000 rpm, 30 sec
アニーリング	80 °C, 20 min, 大気中

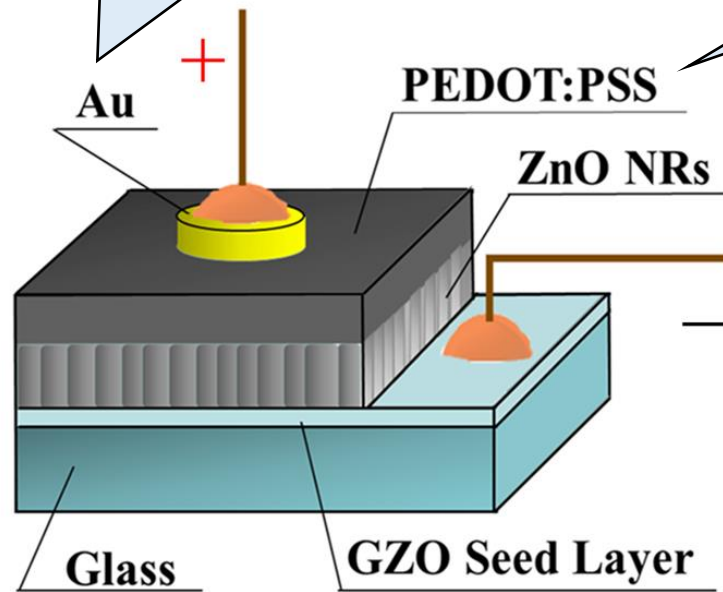


図5. デバイス構造

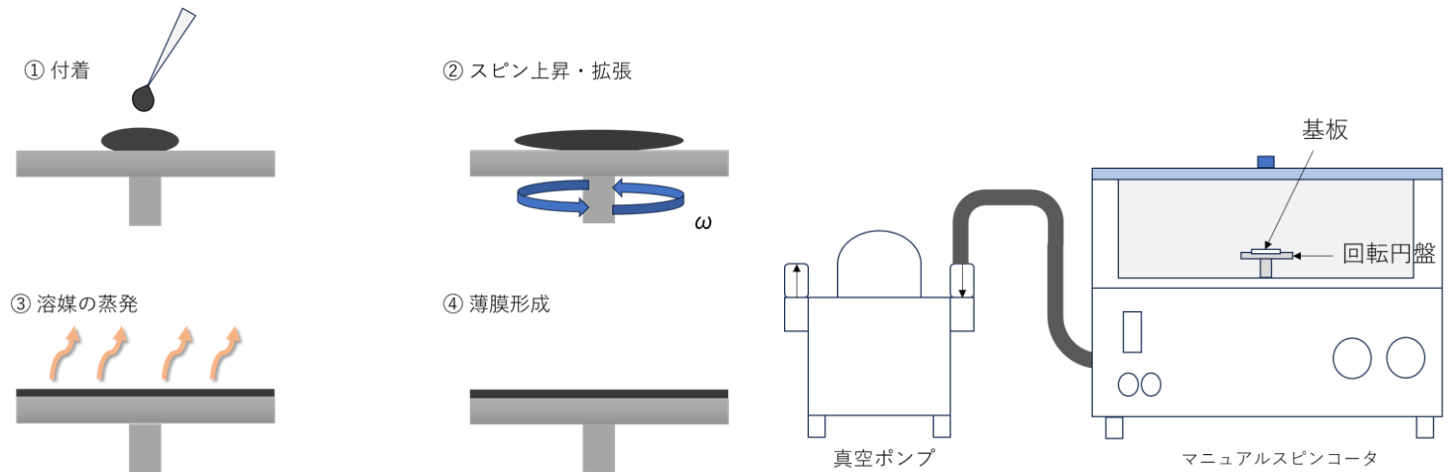
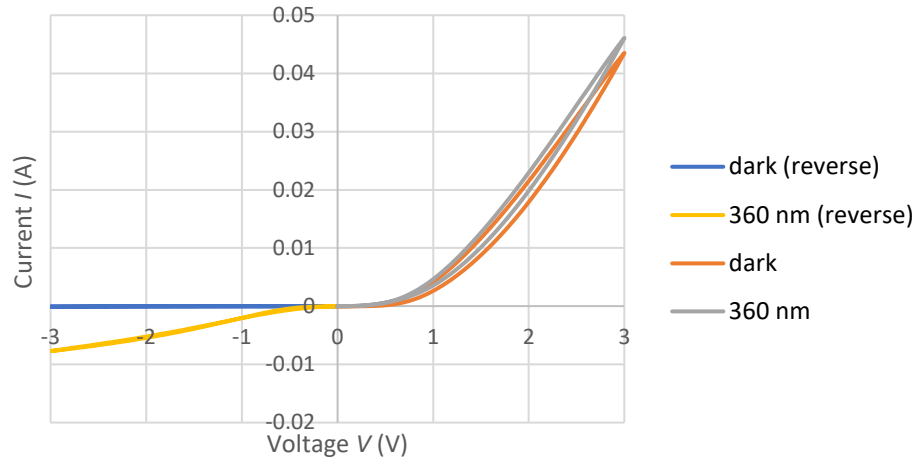


図6. PEDOT:PSS層の形成

# 4. 実験方法 (I-V測定)

#230612A dark vs. irradiation(360 nm)



#230612A dark vs. irradiation (360 nm)

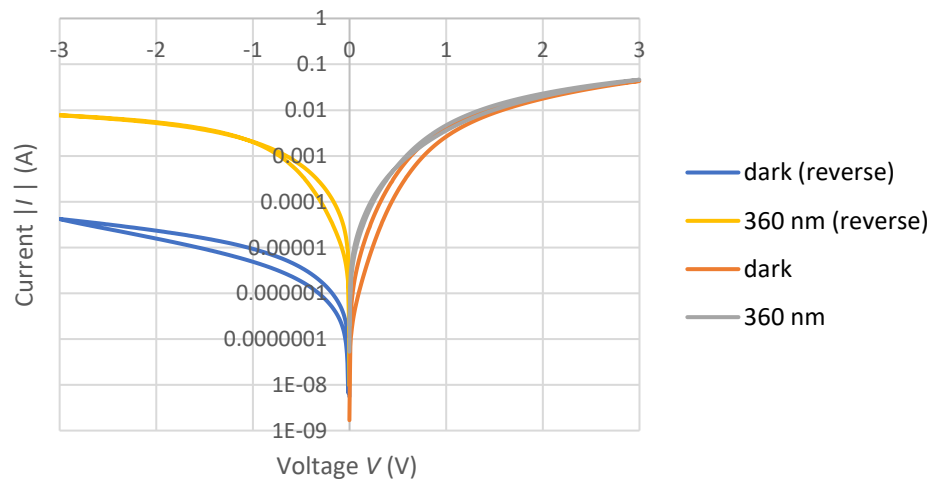


図7. I-V 特性

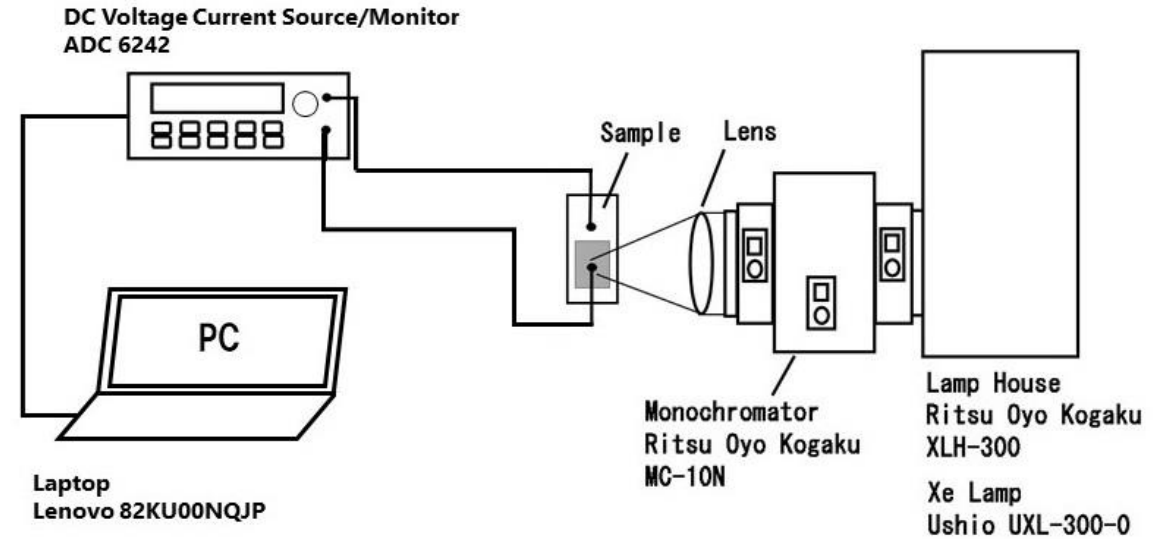


図8. I-V測定装置図

- 暗状態  
-3V ⇒ 3V ⇒ -3V ⇒ 3V
- 光照射下( 360 nm )  
-3V ⇒ 3V ⇒ -3V ⇒ 3V



# 5. 評価方法

I-V 特性から式(1)~(4)を用いて, 理想因子, ショットキーバリア高さ, 整流比, 光電流/暗電流を算出した

$$n = \frac{e(V_2 - V_1)}{kT \ln(I_2/I_1)} \quad \dots(1)$$

$$\phi_b = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{AAT^2}{I_S}\right) \quad \dots(2)$$

$$\text{整流比} = \frac{I_F}{I_S} = \frac{I @ 3V}{I @ -3V} \quad \dots(3)$$

$$\text{光電流/暗電流} = \frac{|I_{irrad}| - |I_{dark}|}{|I_{dark}|} \dots(4)$$

$e$  は電気素量,  $k$  はボルツマン定数,  $A$  は接合面積 (PEDOT:PSS塗布部分),  $\dot{A}$  はリチャードソン定数,  $T$  は絶対温度,  $I_S$  は逆飽和電流

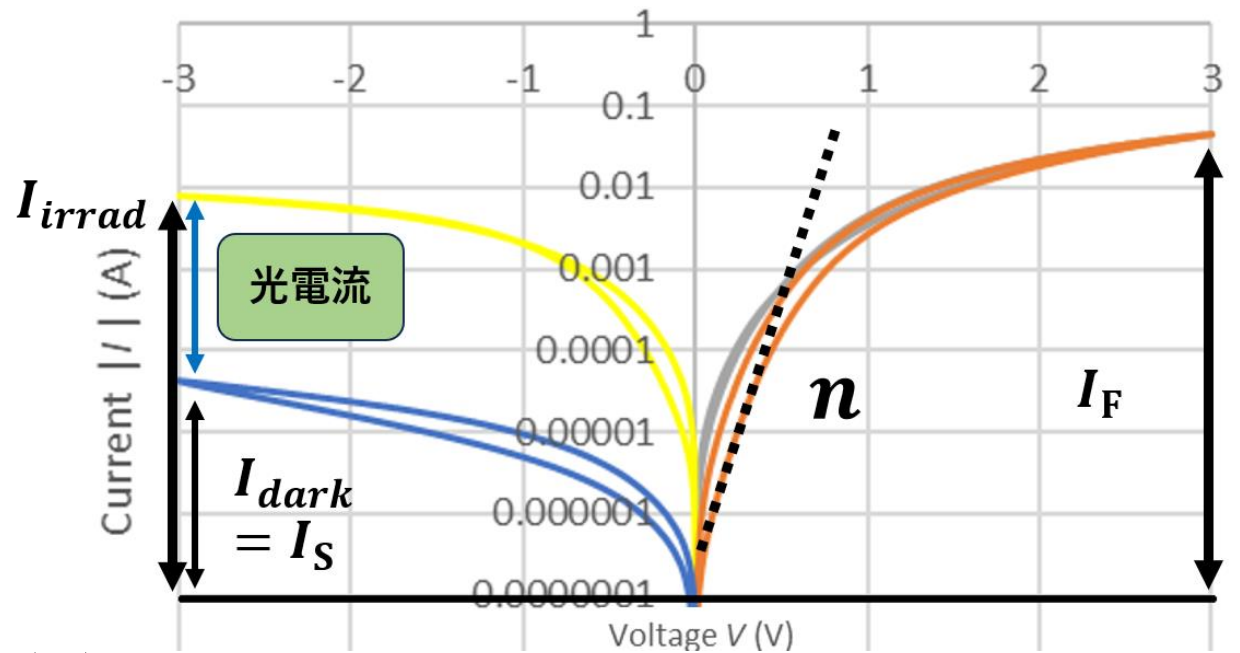


図9. log I-Vプロット

# 6. 実験結果(成長時間依存性)

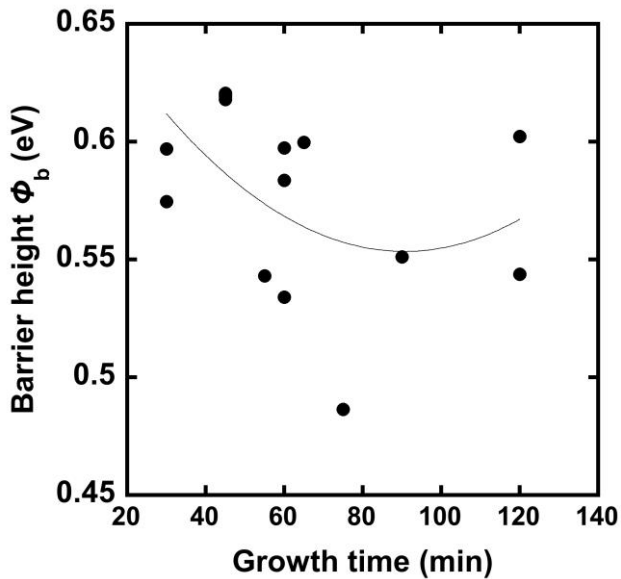
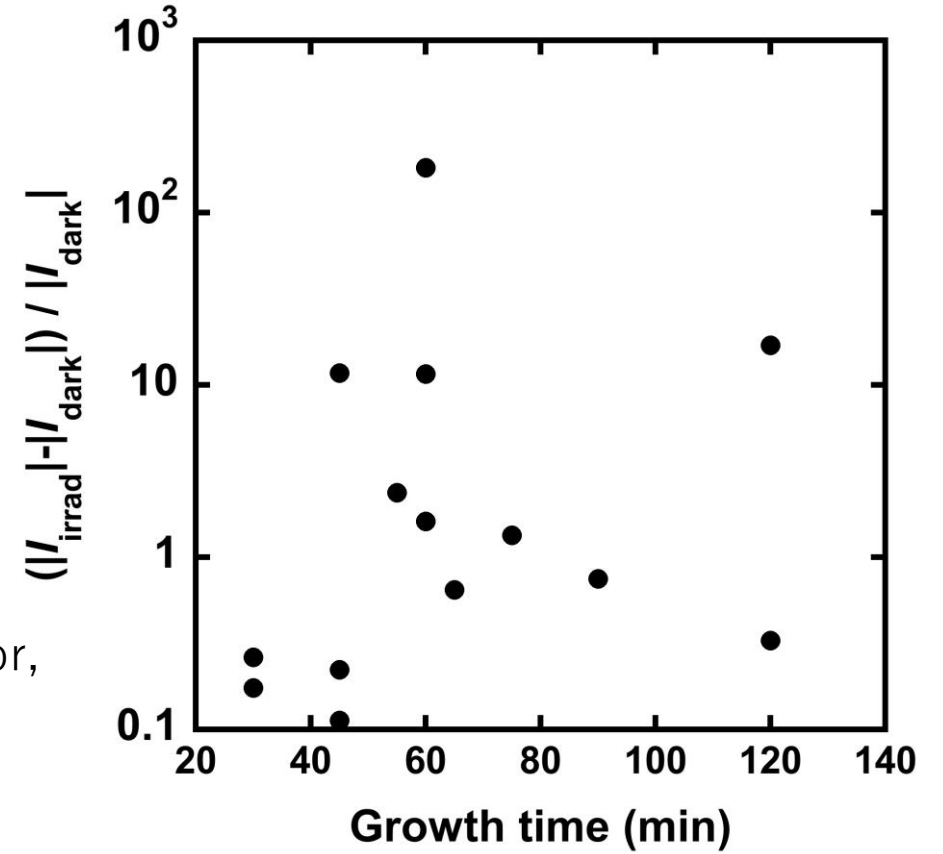
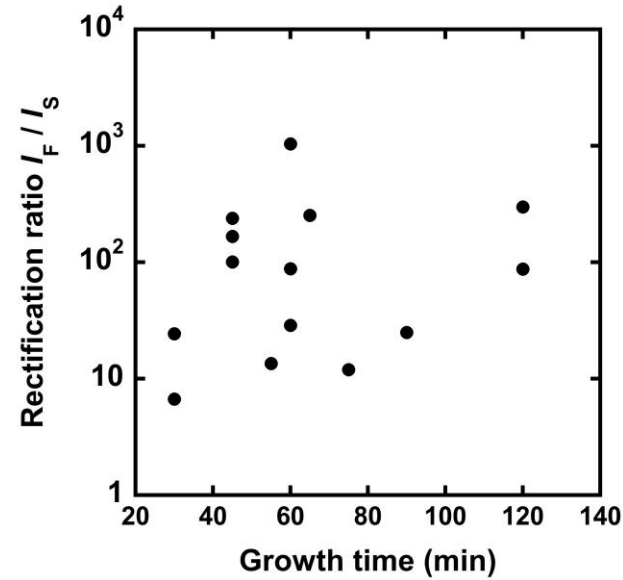
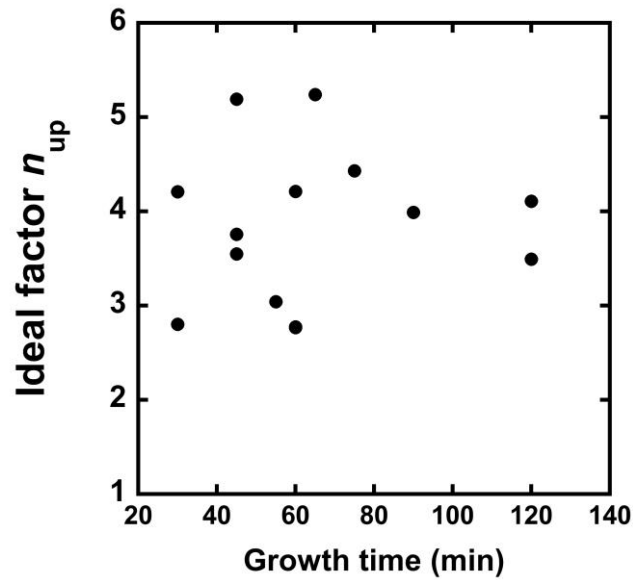


図10. Growth time vs. ideal factor, barrier height, rectification ratio and  $(|I_{irrad}| - |I_{dark}|) / |I_{dark}|$

- バリア高さは30 min~60 minで減少傾向, 90 min~120 minにかけて増加傾向
- 成長時間 60 minのとき光電流/暗電流が大きい



# 7. まとめ

## 結論

- 成長時間

バリア高さは30 min~60 minで減少, 90 min~120 minにかけて増加傾向が見られた.  
整流比, 光電流/暗電流が大きいデバイスは, 成長時間 60 minのものが多かった.

- Li添加

添加濃度の増加にともない, 整流比には増加傾向, バリア高さには減少傾向が見られた.  
添加濃度 0.0060 M のとき, 光電流/暗電流が最大であった.

## 今後の課題

- 各成長時間, 各Li添加濃度のサンプル数を増やし検証する
- ZnO ナノロッド内のLi濃度の定量化をおこなう
- 表面モフォロジーを観察する

## Li添加デバイス

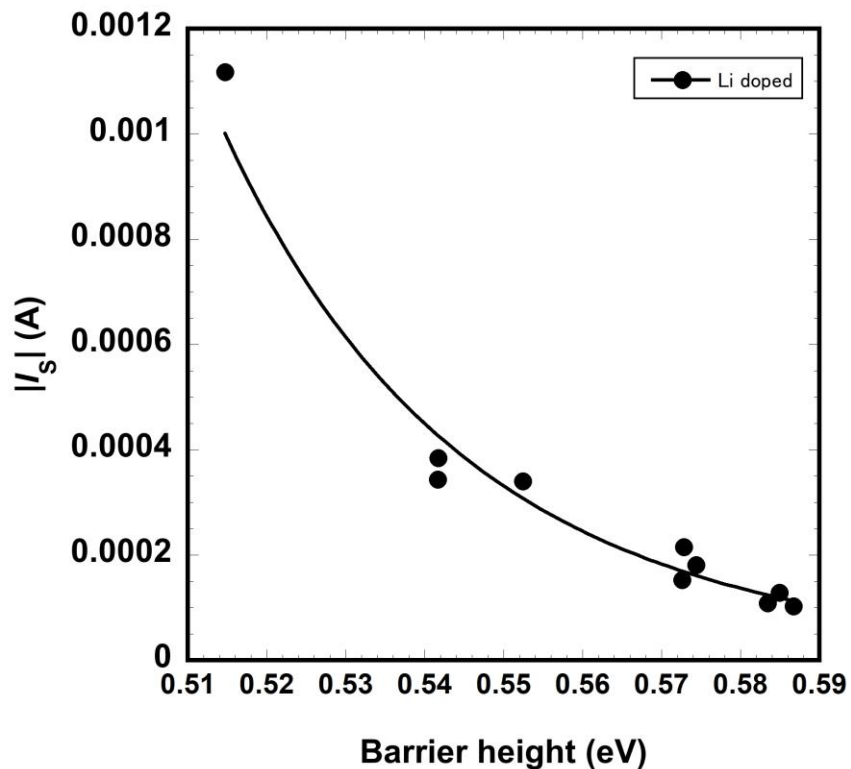


図12. barrier height  $\phi_b$  vs.  $|I_S|$

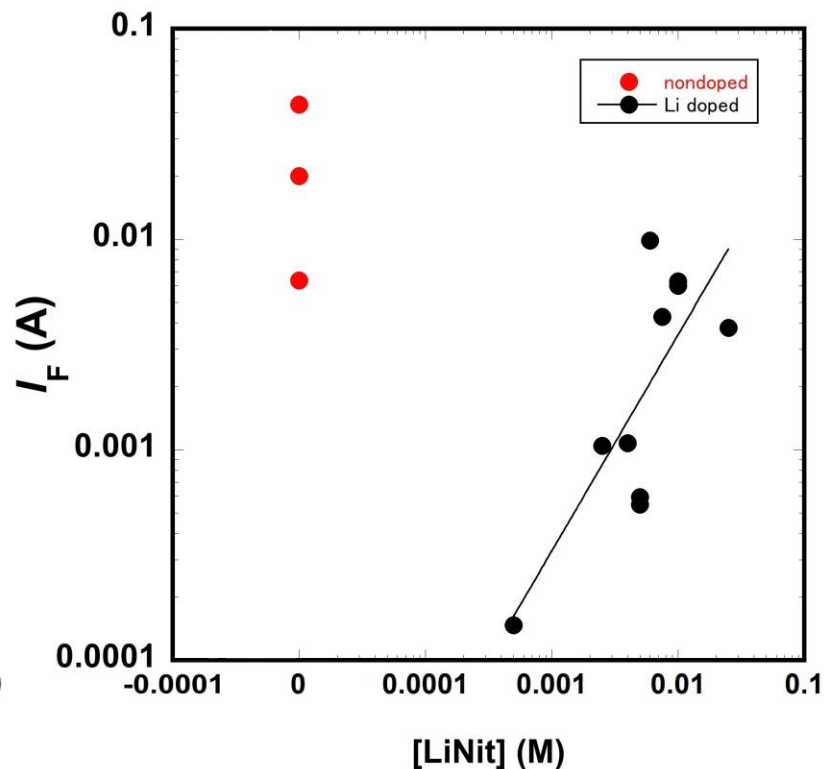


図13. [LiNit] vs.  $I_F$

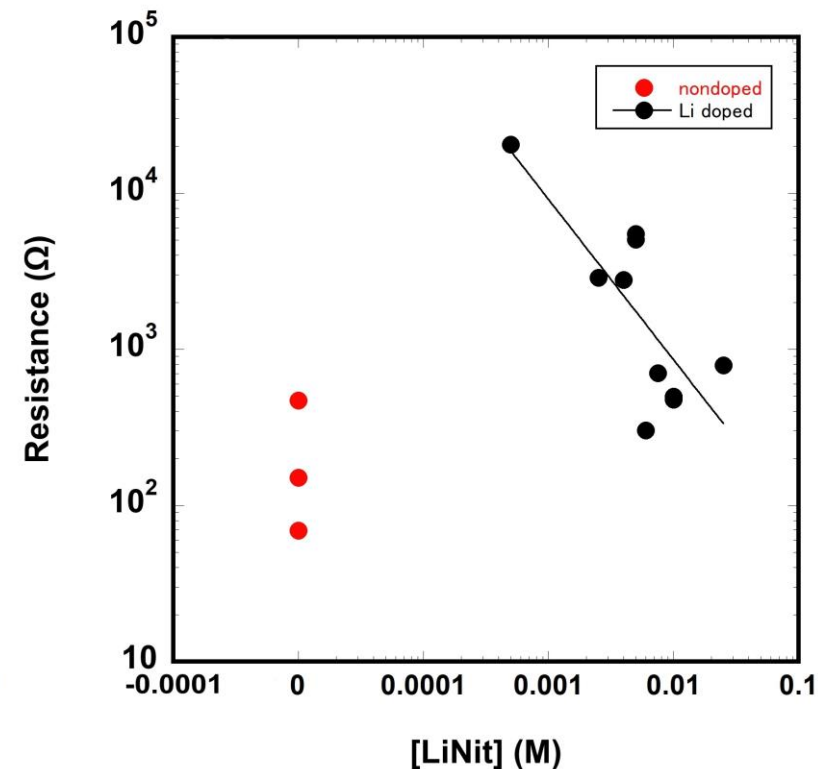


図14. [LiNit] vs. resistance

## ZnO NR内のLi定量化

- ・電子線マイクロアナライザ (EPMA)

特性X線を計測することにより元素分析を行う方法。特性X線とは、入射電子が試料を構成する原子の軌道電子を原子外に弾き出し、空になった軌道にその外殻から電子が落ち込んでくる際、その軌道間のエネルギー差で放出されるX線である。特性X線のエネルギーは元素毎に固有の値であるため、これを計測することで元素分析を行う。[2]

[2]日本分析機器工業会,  
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/epma/>

- ・二次イオン質量分析法

試料に高エネルギーのイオンビームを照射し、スパッタ効果により発生した二次イオンを質量分析計で分析することで、元素の定量を行う。

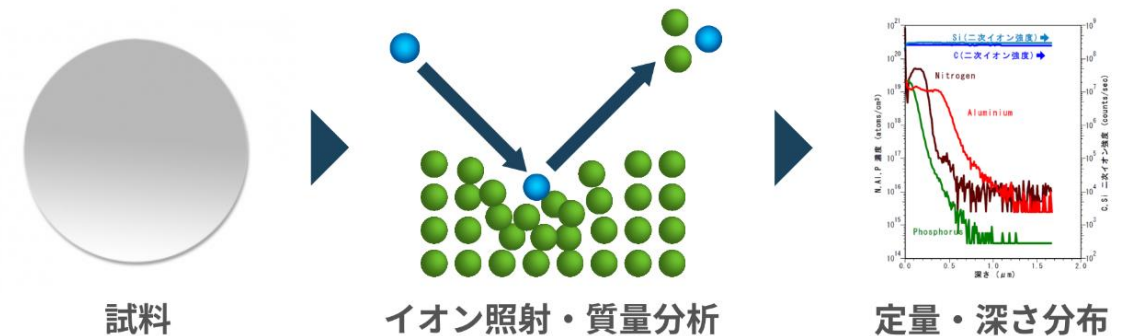


図15. 二次イオン質量分析法  
(出典 : <https://semi-journal.jp/basics/method/sims.html>)