

p 型ワイドギャップ半導体 CuI を用いた Self-powered UV フォトディテクタの開発

中部大学 工学部応用化学科 山田直臣

Self-powered Ultraviolet Photodetectors Using a P-Type Widegap Semiconductor CuI

Naomi Yamada

Department of Applied Chemistry, Chubu University

p 型のワイドギャップ半導体であるヨウ化銅(CuI)と n 型のアモルファス In-Ga-Zn-O (a-IGZO)とのヘテロ接合を形成し、自己駆動型紫外線フォトディテクタ(self-powered UVPD)としてのポテンシャルを調査した。CuI/a-IGZO 接合は、波長 420 nm 以下の UV 光に対してのみ光起電力を示した。ゼロバイアス下の光電流は照射高強度(P_{in})に直線的に依存し、線形ダイナミックレンジは $P_{in} > 0.7 \text{ mW cm}^{-2}$ で 70 dB を超え、self-powered UVPD として好ましい特性を有していることがわかった。さらに、パルス光照射による ON/OFF テストにより応答速度を調べたところ、酸化物や窒化物を用いた従来の self-powered UVPDs と比して応答速度が高いことも明らかにした。以上から、CuI/a-IGZO ヘテロ接合は self-powered UVPDs として非常に有望であると結論できる。

We have examined the performance of self-powered ultraviolet photodetectors (UVPDs) based on the heterojunction composed of p-type widegap cuprous iodide (CuI) and n-type amorphous In-Ga-Zn-O (a-IGZO). The CuI/a-IGZO heterojunctions exhibited a photovoltaic effect when short wavelength light ($< 420 \text{ nm}$) was irradiated. The zero-bias photocurrent linearly depended on the light intensity (P_{in}), and the linear dynamic range exceeded 70 dB at $P_{in} > 0.7 \text{ mW cm}^{-2}$. These characteristics of the CuI/a-IGZO is favorable for applying to the self-powered UVPDs. Time-dependent photovoltage response under alternate on/off cycles of UV irradiation indicated that the CuI/a-IGZO quickly responded to UV irradiation. The response time was shorter than those of conventional oxide- and nitride-based self-powered UVPDs. Therefore, we arrived at the conclusion that CuI/a-IGZO heterojunctions are promising as a self-powered UVPD.

1. はじめに

閃亜鉛鉱型ヨウ化銅(CuI)はバンドギャップ(E_g)が 3.1 eV のワイドギャップ半導体であり、組成が化学量論よりも僅かに銅欠損側にずれることによって p 型伝導を示すことが知られている¹⁾。CuI は結晶性によらず大きな正孔移動度を有する稀有なワイドギャップ p 型半導体である²⁻⁴⁾。低温形成した CuI 多結晶薄膜においてさえ、その正孔移動度は 1000°C 付近で成長させた p 型 GaN エピタキシャル層の正孔移動度に匹敵する⁵⁾。加えて、この材料は紫外線(UV)領域において室温で安定な励起子吸収を示すため、UV 光を強く吸収するという特徴も有している¹⁾。

我々は、CuI のユニークな特徴に着目し、デバイス応用に向けた研究を進めてきた。その取り組みの中で、CuI と n 型のアモルファス In-Ga-Zn-O (以下、a-IGZO) のヘテロ接合が優良な整流性を示す p-n ダイオードとして振舞うこと⁵⁾、さらには、CuI/a-IGZO ヘテロ接合が UV 光に対して光起電力効果を示すことを明らかにしてきた⁶⁾。CuI と同様に、a-IGZO はアモルファス状態であっても高い移動度を有することが知られている⁷⁾。したがって、CuI/a-IGZO ヘテロ接合は、光起電力を利用した自己駆動型 UV フォトディテクタ (self-powered UVPDs) としての応用が期待できる。

電源が不要な self-powered UVPDs は、省電力で小型・軽量の光通信や環境モニタリング等の分野で求められている⁸⁾。self-powered UVPDs とは、UV 光に対する光起電力効果を用いたもので、UV 光で励起された電子と正孔を p-n 接合界面に生じる内蔵電界で分離し、光電流を信号として取り出す方式の UV 検出器である。酸化物や窒化物を用いたものが報告されているが、p 型層の移動度が低いため応答が遅く実用化には程遠い。そこで本研究は、CuI/a-IGZO ヘテロ接合の self-powered UVPDs としてのポテンシャルを調査し、応答速度の-highい作製可能であることを見出したので報告する⁹⁾。

2. 実験方法

CuI/a-IGZO ヘテロ接合は、Fig. 1 に示した手順で作製した。市販の indium-tin-oxide (ITO) 透明電極付きガラス上へ、RF スパッタ法によって a-IGZO 薄膜 (膜厚 500 nm) を成膜した。同じ条件でガラス上に作製した a-IGZO の電子濃度は $n = (1-7) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $\mu_n = 5-13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この上へシャドウマスクを通して Cu_3N 薄膜を成膜し、これを固体ヨウ素と反応させて CuI へ変換した (CuI の膜厚は約 110 nm)。その後、CuI 上へ極薄の Au オーミックコンタクトを蒸着法により形成した。この方法で作製した CuI 薄膜の正孔濃度は $p = (1-6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $\mu_p = 4-7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

デバイス評価の UV 光源には、波長 365 nm の LED 光源を用いた。この LED 光源は、パルスジェネレータと接続してパルス光を照射できる。連続光を照射しながらの電流 - 電圧 ($I-V$) 測定、スペクトル感度測定、パルス光照射による ON/OFF テストを用いて、self-powered UVPD としての評価を行った。

デバイスの作製手順や評価方法の詳細は原著論文を参照されたい⁹⁾。

3. 結果と考察

Fig. 2 (a) に作製した CuI/a-IGZO 接合の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。CuI は粒径が 100-200 nm の結晶粒からなる多結晶構造をとっており、a-IGZO を均一にコーティングしていることがわかる。a-IGZO 層内に結晶粒は観察されず、完全なアモルファス構造であることもわかった。Fig. 2 (b) に示す通り、X 線光電子分光法 (XPS) によって組成の深さ方向分析を行ったところ、組成は界面において急峻に変化しており、CuI と a-IGZO

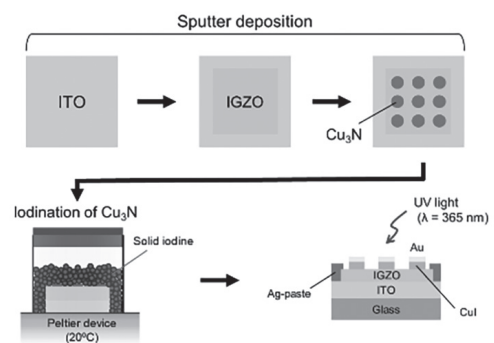


Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication process of CuI/a-IGZO heterojunctions on ITO-coated glass.

の間で元素の拡散等が起こっていないことが確認できた。以上から、きれいな界面をもつ CuI/a-IGZO ヘテロ接合が形成できることが確かめられた。

次に、この CuI/a-IGZO ヘテロ接合の I - V 特性を調べた。Fig. 3(a)と(b)は CuI/a-IGZO 接合のゼロバイアス近傍の I - V 曲線である。これらを見るとわかる通り、CuI/a-IGZO 接合は明瞭な整流性を示しダイオードとして振舞うことが確認できる。片対数プロットした Fig. 3(b) 見ると、UV 照射によって I - V 曲線が右上にシフトしていることがわかる。これは、逆バイアス側で光電流が発生し、光起電力効果が表れたことを示している。ゼロバイアスにおける光電流密度は約 $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ であり、開放電圧は約 50 mV であった。

ある波長 λ の光に対する感度を、 $R_\lambda = I_{\text{ph}} / (P_{\text{in}} \cdot S)$ と定義し (I_{ph} は光電流、 P_{in} は照射光強度、 S は光照射面積)、照射光波長を変化させながらゼロバイアス下の R_λ を測定した。Fig. 4 (a) にスペクトル感度特性を示す。波長が 420 nm よりも長い光を照射しても光電流は発生せず感度はほぼゼロであるが、波長が 420 nm よりも短くなると急峻に光電流が発生し感度が得られ、 $R_{365 \text{ nm}} / R_{450 \text{ nm}}$ は 200 を超えている。つまり、CuI/a-IGZO 接合は紫外線に対して選択的に感度を有しており、UVPD として好ましい特性を有していることがわかる。スペクトル感度と Fig. 4 (b) の CuI の吸収係数スペクトルの形状は酷似しており、ゼロバイアス光電流は、CuI 層内で発生した電子-正孔対の寄与が大きいこともわかった。

照射光の波長を 365 nm に固定し、照射強度 P_{in} を変化させてゼロバイアス I_{ph} を測定す

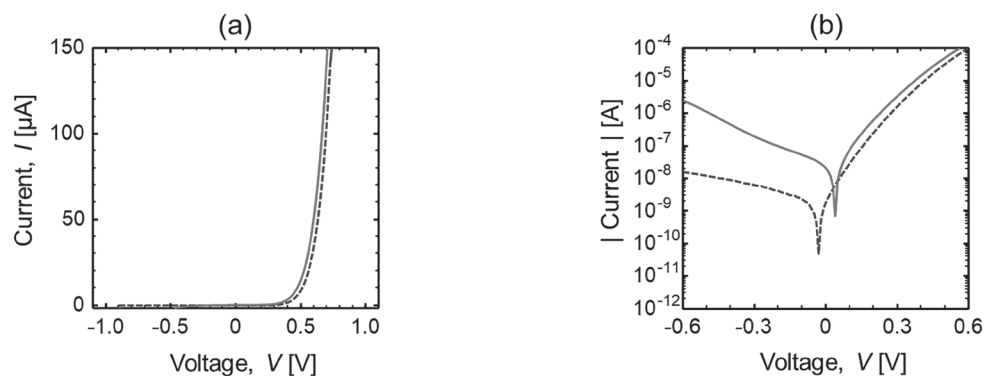


Fig. 3 Current-voltage (I - V) characteristics of CuI/a-IGZO heterojunction: (a) linear scale and (b) semi-log scale. The dashed and solid lines are the I - V curves measured under dark and UV illumination (at 365-nm wavelength and power density of 0.7 mW cm^{-2}), respectively.

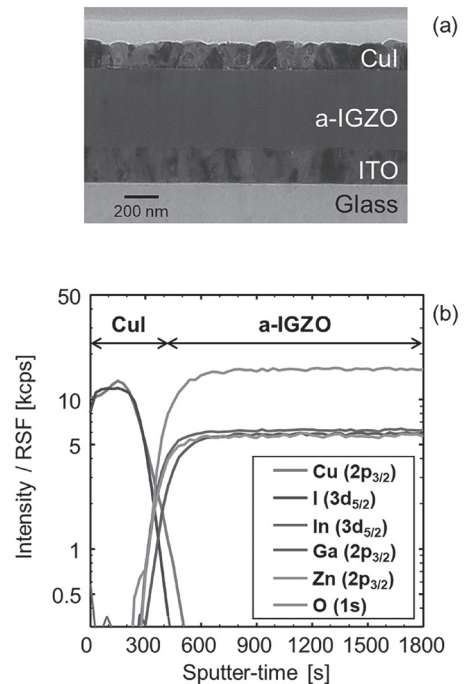


Fig. 2 (a) Cross-sectional transmission electron microscope image of CuI/a-IGZO/ITO. (b) XPS sputter depth profile of CuI/a-IGZO heterojunction. The peak intensities were corrected using the relative sensitivity factors for each element.

ると、光電流は P_{in} に対して直線的に増大した (Fig. 5)。Self-powered UVPDs では、しばしば、 I_{ph} が非線型に P_{in} に依存することが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。これらと比して、リニアリティーが良好であることも CuI/a-IGZO 接合の特徴である。線形ダイナミックレンジ (LDR) もフォトディテクタの重要な性能指数であり、 I_{ph} とダーク電流 I_{dark} の値から、 $LDR = \log_{10}(I_{ph}/I_{dark})$ で求められる。Fig. 5 には、LDR の P_{in} 依存性もプロットしてある。 $P_{in} > 0.7 \text{ mW cm}^{-2}$ で LDR は 70 dB を超える。これまで報告されている酸化物や窒化物ベースの self-powered UVPDs の LDR は、たかだか 20–50 dB の範囲あり^{10,15-17)}、CuI/a-IGZO 接合はダイナミックレンジが広いという長所も有する。

応答速度を計測するために、Fig. 6 (a) に模式的に示した計測系を構築し、パルス UV 光を照射しながらオシロスコープにて開放電圧をモニターした。Fig. 6 (b) に示したとおり、UV が照射が ON 状態になると直ちに開放電圧が発生し、OFF 状態になると速やかに電圧が消滅する。電圧の立ち上がりと立ち下りが、 $V(t) = V_0 + \sum_{i=1}^2 V_i \exp(-t/\tau_i)$ で表現できると仮定して (t は時間、 V_0 は定常状態の電圧、 V_i は定数で、 $i = 1$ は速いプロセス、 $i = 2$ は遅いプロセスを示す)、フィッティングによって応答速度 τ_i を求めた (Fig. 6 (c))。その結果、立ち上がりでは

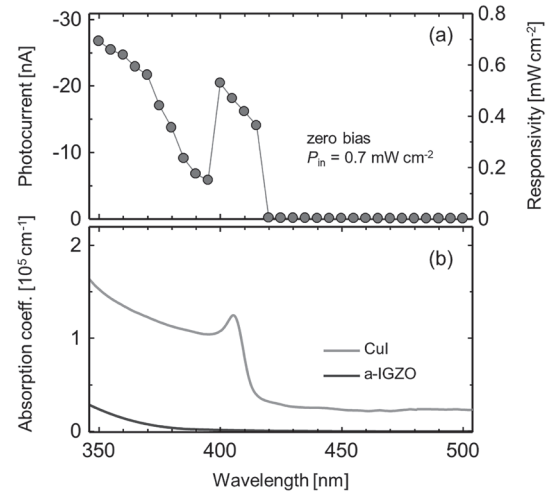


Fig. 4 (a) Wavelength dependent photocurrent and responsivity of the CuI/a-IGZO heterojunction. (b) Optical absorption coefficient spectra of CuI and a-IGZO layers.

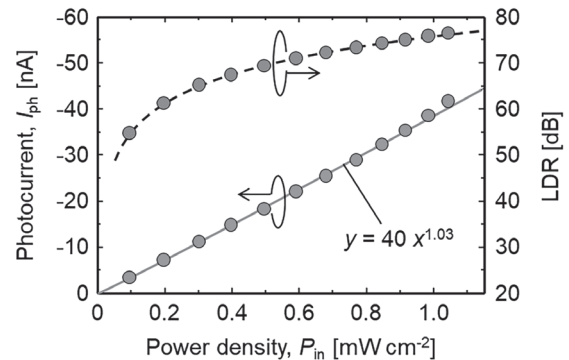


Fig. 5 Photocurrent and linear dynamic range (LDR), under UV illumination ($\lambda = 356 \text{ nm}$) at zero bias as a function of P_{in} .

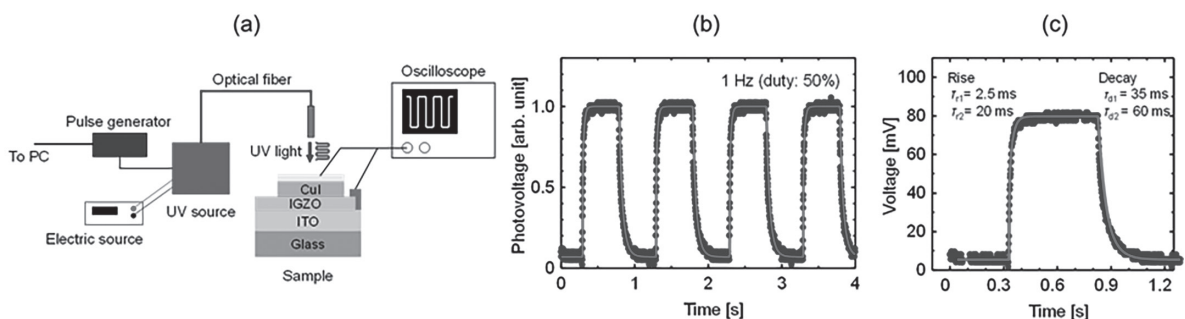


Fig. 6 (a) Schematic illustration of the experimental arrangement for measurement of the response time. (b) Photovoltage waveform under pulsed UV illumination (at 365-nm wavelength and power density of 0.7 mW cm^{-2}) with the frequency of 1 Hz (the duty cycle was fixed to be 50%). (c) Magnified view of the waveform shown in part (b) around the time interval of 0–1.2 s. The solid curves in parts (b) and (c) are the best-fit bi-exponential function described in the main text.

$\tau_1 = 2.5 \text{ ms}$ と $\tau_2 = 20 \text{ ms}$ 、立下りでは $\tau_1 = 25 \text{ ms}$ と $\tau_2 = 60 \text{ ms}$ であった。たとえば、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ ヘテロ接合で作製された self-powered UVPD では立ち上がり時間は 0.1 s 、立下り時間は 0.08 s であると報告されている¹⁴⁾。CuI/a-IGZO 接合の応答速度が非常に高いことがわかる。

4. 結論

CuI/a-IGZO ヘテロ接合の self-powered UVPD としてのポテンシャルを調査した。その結果、CuI/a-IGZO 接合は、self-powered UVPD として有望であることがわかった。その特徴は、高い紫外線選択性、広い線形ダイナミックレンジ、光電流の高いリニアリティー、高速な応答である。特に高速な応答は、CuI と a-IGZO 内のキャリアの移動度が大きいことが活かされていると考えられる。

CuI/a-IGZO ベース self-powered UVPD の課題は、感度が小さいことである。本研究で得られた最高の感度は $< 1 \text{ mW cm}^{-2}$ である。 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 系の self-powered UVPD では 54.45 mW cm^{-2} という高い感度が得られおり、CuI/a-IGZO のそれよりも圧倒的に高い。CuI/a-IGZO 系の感度が低い原因は、CuI の正孔濃度が $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と大きいことであると思われる。正孔濃度が大きいために、CuI 層内の空乏層が非常に薄くなる。その結果、UV 照射により発生した電子 - 正孔対の分離が促進されず、大きな光電流が得られないのであろう。したがって、CuI の正孔濃度の低減が感度を向上させるキーポイントであると推定できる。ごく最近、CuI を CuBr と混晶化することで、バンドギャップを変えずに、正孔濃度を約 3 桁低減できることを見出した¹⁹⁾。この技術を活用して CuI/a-IGZO 系 self-powered UVPD の高感度化に取り組む予定である。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

1. M. Grundmann, F. L. Schein, M. Lorentz, T. Bontgen, J. Lenzner, and H. von Wenckstern, *Phys. Status Solidi A* **210**, 1671 (2013).
2. D. Chen, Y. Wang, Z. Lin, J. Huang, X. Chen, D. Pan, and F. Huang, *Cryst. Growth Des.* **10**, 2057 (2010).
3. N. Yamada, R. Ino, and Y. Ninomiya, *Chem. Mater.* **28**, 4971 (2016).
4. T. Jun, J. Kim, M. Sasase, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **30**, 1706573 (2018).
5. N. Yamada, R. Ino, H. Tomura, Y. Kondo, and Y. Ninomiya, *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700298 (2017).
6. N. Yamada, Y. Kondo, and R. Ino, *Phys. Status Solidi A* **216**, 170078 (2019).
7. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* **432**, 488 (2004).
8. H. Chen, K. Liu, A. A. Al-Ghamdi, X. Fang, *Mater. Today* **18**, 493 (2015).
9. N. Yamada, Y. Kondo, X. Cao, and Y. Nakano, *Appl. Mater. Today* **15**, 153 (2019).
10. L. Zheng, F. Teng, Z. Zhang, B. Zhao, and X. Fang, *J. Mater. Chem. C* **4**, 10032 (2016).

11. R. Zhuo, Y. Wang, D. Wu, Z. Lou, Z. Shi, T. Xu, J. Xu, Y. Tian, and X. Li, *J. Mater. Chem. C* **6**, 299 (2018).
12. N. Prakash, M. Singh, G. Kumar, A. Barvat, K. Anand, P. Pal, S.P. Singh, and S. P. Khanna, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 242102 (2016).
13. L.-H. Zeng, S.-H. Lin, Z.-J. Li, Z.-X. Zhang, T.-F. Zhang, C. Xie, C.-H. Mak, Y. Chai, S.P. Lau, L.-B. Luo, and Y. H. Tsang, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1705970 (2018).
14. P. Li, H. Shi, K. Chen, D. Guo, W. Cui, Y. Zhi, S. Wang, Z. Wu, Z. Chen, and W. Tang, *J. Mater. Chem. C* **5** 10562 (2017).
15. Y. Gao, J. Xu, S. Shi, H. Dong, Y. Cheng, C. Wei, X. Zhang, S. Yin, and L. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 11269 (2018).
16. Z. Wu, L. Jiao, X. Wang, D. Guo, W. Li, L. Li, F. Huang, and W. Tang, *J. Mater. Chem. C* **5**, 8688 (2017).
17. D. Guo, H. Liu, P. Li, Z. Wu, S. Wang, C. Cui, C. Li, and W. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 1619 (2017).
18. L. Su, Q. Zhang, T. Wu, M. Chen, Y. Su, Y. Zhu, R. Xiang, X. Gui, and Z. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 072106 (2014).
19. N. Yamada, Y. Tanida, H. Murata, T. Kondo, and S. Yoshida, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003096 (2020).