

## 化学溶液析出法による ZnO ナノロッドの成長及び PEDOT:PSS との無機-有機ハイブリッドヘテロ接合(II)

Growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition  
and their inorganic-organic hybrid heterojunctions with PEDOT:PSS (II)

愛媛大院理工<sup>1</sup>, 愛媛大工<sup>2</sup>, 香川高専<sup>3</sup>, 高知工科大総研<sup>4</sup>

小原 翔平<sup>1</sup>, 難波 優<sup>2</sup>, 橋国 直人<sup>2</sup>, ○寺迫 智昭<sup>1,\*</sup>, 宮田 晃<sup>2</sup>, 矢木 正和<sup>3</sup>,  
野本 淳一<sup>4,\*\*</sup>, 山本 哲也<sup>4</sup>

Grad School Sci. & Eng., Ehime Univ.<sup>1</sup>, Fac. Eng., Ehime Univ.<sup>2</sup>,

Natl. Inst. Technol., Kagawa Coll.<sup>3</sup>, Research Institute, Kochi Univ. Technol.<sup>4</sup>

Shohei Obara<sup>1</sup>, Suguru Namba<sup>2</sup>, Naoto Hashikuni<sup>2</sup>, ○Tomoaki Terasako<sup>1,\*</sup>, Akira Miyata<sup>2</sup>,

Masakazu Yagi<sup>3</sup>, Junichi Nomoto<sup>4,\*\*</sup>, Tetsuya Yamamoto<sup>4</sup>

\*E-mail: terasako.tomoaki.mz@ehime-u.ac.jp

**【序論】**酸化亜鉛(ZnO)は、3.37 eV のワイドバンドギャップを有し、近紫外線領域で動作する発光及び受光素子への応用が期待されている。特に受光素子への応用においては、ナノ構造化に伴う比表面積の増大がデバイス性能の向上に寄与することが報告されている。我々は、ZnO ナノ構造成長法の中でも化学溶液析出(CBD)法に注目している。CBD法は、プロセス温度が通常 100°C以下であり、耐熱性の乏しい有機材料とのヘテロ接合素子作製への応用展開も期待される。

我々は、これまでにイオンプレーティング(IP)法 ZnO:Ga(GZO)シード層上への CBD 法による ZnO ナノロッド(NRs)の成長と形態制御性および応力特性について報告してきた[1]。現在、正孔輸送性有機材料 PEDOT:PSS と ZnO NRs とのハイブリッドヘテロ接合の紫外線受光素子への応用について検討している。

**【実験方法】**シード層には、IP法によってガラス基板の上に堆積した 200 nm 厚 GZO 薄膜を用いた。ZnO NRs 層は、硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンを同一濃度で混合した水溶液を用い、バス温度 90°C、成長時間 20~240 min で成長した。PEDOT:PSS 層は、ZnO NRs 層上にスピニング法(3000~4000 rpm, 30 sec)によって堆積後、大気中で熱処理(80°C, 20 min)を施すことで形成した。作製したヘテロ構造に対しては、暗状態及び光照射下での電流(I)-電圧(V)特性、光電流の照射光波長依存性及び時間応答測定を行った。

**【結果と考察】**PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO ヘテロ構造の暗状態における I-V 特性では、ZnO NRs 層と PEDOT:PSS 層界面でのショットキー接合の形成を示す整流特性が観察され、逆方向電流は ZnO NRs 層の成長時間とともに増加した[2]。Fig. 1 には、熱電子放出理論に基づき逆方向電流から見積もったショットキー障壁高さ  $\Phi_B$  と順方向の I-V 曲線の傾きから見積もった理想ダイオード因子  $n$  との関係を示しているが、両者に負の相関関係があることが分かる。

光照射下では逆方向電流の増加(光電流)が観察されたが、可視光照射時よりも ZnO のバンドギャップエネルギーを越える紫外光を照射した際に著しく増加した。これは、光電流の生成や輸送過程に電子と正孔がともに寄与することを示唆している。Fig. 2 には、360 nm の紫外光照射時の光電流の時間応答特性を示す。成長時間 20, 60 および 120 min で作製した ZnO NRs 層を

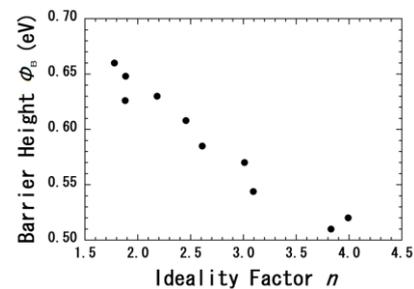


Fig. 1. Ideality factor  $n$  vs. Schottky barrier height  $\Phi_B$ .

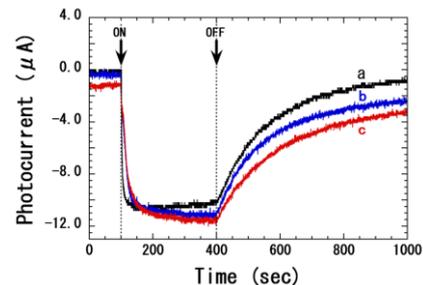


Fig. 2. Time response curves of photocurrent for the PEDOT:PSS/ZnO NRs/GZO heterostructures with the different ZnO NRs layers grown at the different growth times (a: 20 min, b: 60 min and c: 120 min).

有するヘテロ接合の立ち上がり時の時定数はそれぞれ 3, 6 および 19 sec, 立ち下がり時の時定数はそれぞれ 171, 228 および 295 sec と見積もられる。ZnO NRs 層の成長時間の増加とともに立ち上がり時の時定数と立ち下がり時の時定数がともに増加している。成長時間の増加に伴う NRs 平均直径の増加が明らかになっていることから[1,2], ショットキー障壁の形成と光生成キャリアの輸送機構への NRs 表面における酸素分子の吸脱着のような表面反応の関与が考えられる[3]。

**【謝辞】**本研究は、科学研究費補助金(17K04989)及び八洲環境技術振興財団の助成のもと行われた。

**【参考文献】**[1] Terasako *et al.*, *Thin Solid Films* **669** (2019) 141. [2] 小原他, 第 79 回応物秋季学術講演会, 19p-224A-6. [3] Soei *et al.*, *Nano Lett.* **7** (2007) 1003.

\*\*現在, 産業技術総合研究所所属