

アバランシェ増倍を利用した超高感度 HARP 光電変換膜における  
正孔注入阻止機構の解析  
**Analysis of Hole-blocking Mechanism in Ultrahigh-sensitivity High-gain  
Avalanche Rushing Amorphous Photoconductor (HARP) Photoconductive  
Film by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

菊地 健司<sup>a</sup>, 大川 裕司<sup>a</sup>, 水野 薫<sup>b</sup>, 野網 健悟<sup>b</sup>, 高木 康夫<sup>b</sup>  
Kenji Kikuchi<sup>a</sup>, Yuji Ohkawa<sup>a</sup>, Kaoru Mizuno<sup>b</sup>, Kengo Noami<sup>b</sup>, Yasuo Takagi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>NHK 放送技術研究所, <sup>b</sup>(株)日鐵テクノリサーチ

<sup>a</sup> NHK Science & Technology Research Laboratories, <sup>b</sup> Nippon Steel Technoresearch Corporation Co., Ltd.

HARP 膜はアモルファスセレン内でのアバランシェ増倍現象を利用した超高感度な光電変換膜である。本研究では、HARP 膜の正孔注入阻止機構を明らかにするため、酸化セリウムからなる正孔注入阻止層について硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による解析を行った。その結果、酸化セリウム層内の酸素欠陥が正孔に対する実効的なエネルギー障壁の高さに関わっており、酸素欠陥数を減少させることで HARP 膜の暗電流を低減、すなわち感度の向上が達成できることが明らかになった。

キーワード： 正孔注入、暗電流、酸素欠陥、酸化セリウム、光電変換

#### 背景と研究目的：

HARP 膜はアモルファスセレン (a-Se) を主成分とし、高電界を印加した際に生じるアバランシェ増倍現象を利用した超高感度な光電変換膜であり、増倍に伴う付加ノイズが少ない、ダイナミックレンジが広いなど、他の超高感度撮像デバイスにはない特長を有する[1][2][3]。この HARP 膜を適用したハイビジョンカメラは、夜間緊急報道や夜行性動物・オーロラの撮影といった放送分野での利用に加え、学術や医療・バイオ研究など、公共性の高い分野への応用も進んでいる[4][5]。

HARP 膜では、膜に印加する電圧を高めることで、アバランシェ増倍による電荷増倍率 (感度) を飛躍的に高めることができる。しかし、印加電圧を高めると、次第に暗電流も増加して画質劣化を引き起こすため、実効的な最大感度は暗電流の値によって制限される。HARP 膜は外部からの電荷注入に起因する暗電流を抑制するため、光電変換層である Se 薄膜の光入射側に正孔注入阻止層である酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 層を、電子ビーム走査側に電子注入阻止層である三硫化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) 層を設けた多層構造となっており (Fig.1 参照)、これら阻止層の電荷注入阻止性能

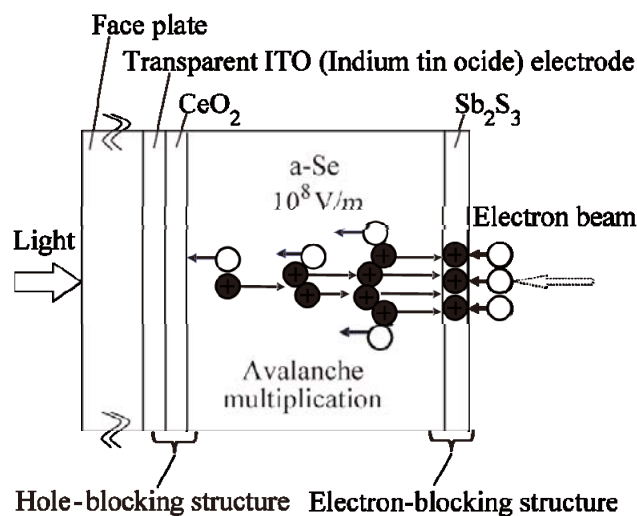


Fig.1 HARP 膜の基本構造

の向上が HARP 膜の高感度化に重要となる。近年、我々は、正孔注入阻止層である  $\text{CeO}_2$  層の成膜時に基板加熱処理等を導入することにより、HARP 膜（厚さ  $4\mu\text{m}$ ）の暗電流を従来の約 1/4 に低減し、実効的な最大感度を 2 倍以上に高めることに成功した[6]。

今回、HARP 膜における正孔注入阻止機構を解明し、暗電流低減による感度のさらなる向上を図るため、実デバイスと同様の積層構造を有する試料において、HAXPES により  $\text{CeO}_2$  層と a-Se 層界面の Ce 価数分布の分析を行い、HARP 膜の暗電流特性と正孔注入阻止層の Ce 価数分布との相関から上記の暗電流抑止効果の検証を行った。

#### 実験：

実験は、BL46XU に設置された硬 X 線光電子分光装置を用いて行った（励起エネルギー：7940 eV）。

Sample A：標準型  $\text{CeO}_2$  (normal) を使用した HARP 膜、Sample B：暗電流改善型  $\text{CeO}_2$  (improved) を使用した HARP 膜を対象に、HAXPES で  $\text{Ce}3d$  スペクトル等を解析した。各サンプルは、シリコン基板 ( $8.5 \times 7.0 \text{ mm}$ ) 上に、順に酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ 、10% $\text{SnO}_2$  含)、 $\text{CeO}_2$ 、a-Se を各 10 nm ずつ成膜した。

#### 結果および考察：

HAXPES により得られた各サンプルの  $\text{Ce}3d$  スペクトルを Fig.2 に示す。Sample A では  $\text{Ce}^{3+}$  ピークが強くみられる一方、Sample B においては  $\text{Ce}^{3+}$  ピークがほとんどみられなかった。この  $\text{Ce}^{3+}$  ピークは  $\text{CeO}_2$  内の酸素欠陥の存在を示していると考えられる[7][8]。

HARP 膜における正孔注入阻止構造のバンドモデルは、Fig.3 のように考えられている[9]。しかし、本研究の結果から、 $\text{CeO}_2$  内に酸素欠陥が多数存在すると、価電子帯の上端付近に多数の欠陥準位が形成され、正孔に対する実効的な障壁の高さが低くなると推定される。暗電流改善型  $\text{CeO}_2$  においては  $\text{CeO}_2$  内の酸素欠陥が成膜法の改善により減少し、正孔に対する実効的な障壁の高さが高くなった結果、暗電流低減が実現できたと考えられる。Fig.4 は  $[\text{Ce}^{3+}] / ([\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}])$  のピーク面積比を計算した結果である。標準型  $\text{CeO}_2$  が約 40 % であるのに対し、改善型  $\text{CeO}_2$  では約 20% と  $\text{Ce}^{3+}$  のピーク面積が半減している。

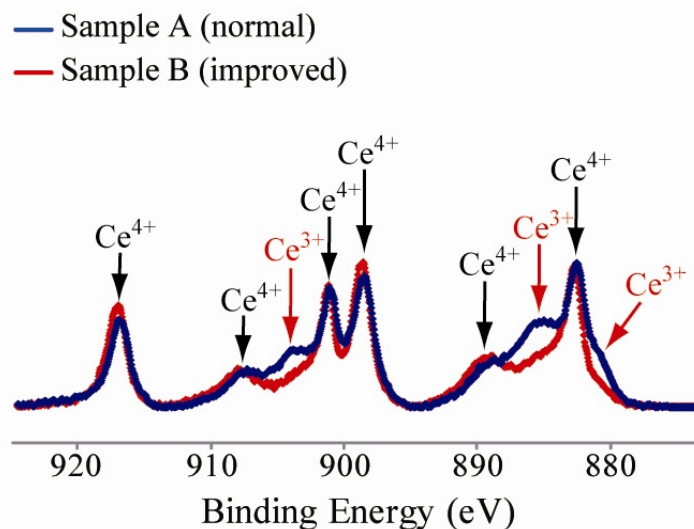


Fig.2 HAXPES による  $\text{Ce}3d$  スペクトル

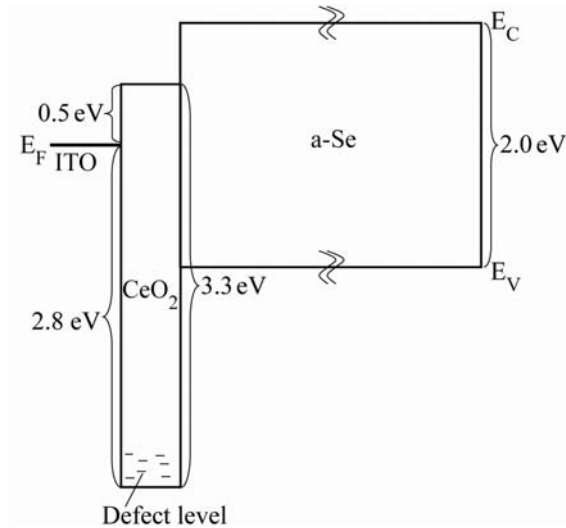


Fig.3 正孔注入阻止構造のバンドモデル

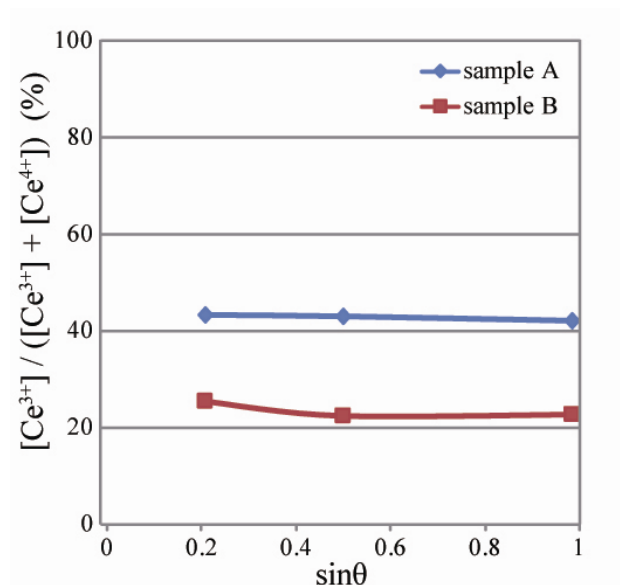


Fig.4  $[Ce^{3+}] / ([Ce^{3+}] + [Ce^{4+}])$  ピーク面積比 ( $\theta$  は検出角度)

#### 今後の課題：

暗電流改善型  $CeO_2$  内の酸素欠陥は標準型  $CeO_2$  と比較して半減しているものの、なお存在していることが明らかとなった。今後、酸素欠陥フリーの  $CeO_2$  の実現を目指し、そのために必要な成膜法等を確立したい。また、正孔に対する障壁が高く、かつ膜内に局在準位を形成しない新たな材料の適用にも取り組み、HARP 膜の暗電流を低減してさらなる感度向上を図っていく。

#### 参考文献：

- [1] K. Tanioka, J. Yamazaki, K. Shidara, K. Taketoshi, T. Kawamura, S. Ishioka, and Y. Takasaki, IEEE Electron Device Lett. Vol.8, p.392 (1987).
- [2] J. Yamazaki, M. Kubota, H. Maruyama, K. Tanioka, K. Shidara, T. Hirai, K. Tsuji, Y. Takasaki, and M. Yamamoto, Television Gakkai-shi Vol.46, p.1189 (1992).
- [3] Y. Ohkawa, K. Miyakawa, T. Matsubara, K. Kikuchi, S. Suzuki, M. Kubota, N. Egami, and A. Kobayashi, Phys. Status Solidi C Vol.6, No.S1, p.S224 (2009).

- [4] H. Mori, E. Tanaka, K. Hyodo, M.U. Mohammed, T. Sekka, K. Ito, Y. Shinozaki, A. Tanaka, H. Nakazawa, S. Abe, S. Handa, M. Kubota, K. Tanioka, K. Umetanim M. Ando, *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, Vol.276, p.H429 (1999).
- [5] K. Matsuura-Tokita, M. Takeuchi, A. Ichihara, K. Mikuriya, A. Nakano, *Nature, London*, Vol.441, p.1007, (2006).
- [6] K. Kikuchi, T. Matsubara, Y. Ohkawa, K. Miyakawa, S. Suzuki, M. Kubota, and N. Egami, *Proc. the 2008 ITE annual convention*, Fukuoka, Japan, 2008, p.12–7.
- [7] J. P. Holgado, R. Alvarez, and G. Munuera, *Applied Surface Science*, Vol.161, p.301 (2000).
- [8] A. Iwase, H. Ohno, N. Ishikawa, Y. Baba, N. Hirano, T. Sonoda, and M. Kinoshita, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol.B 267, p.969 (2009).
- [9] E. Maruyama, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.21–2, p.213 (1982).