

溶液成長法による p -CuO/ n -ZnO ヘテロ接合の作製Fabrication of p -CuO/ n -ZnO Heterojunctions by Chemical Bath Deposition愛媛大学理工学研究科¹, 愛媛大学工学部²寺迫 智昭^{1,*}, 村上 聡宏¹, 兵頭 篤², 北峯 誠之¹, 宮田 晃², 白方 祥¹Grad. School of Sci. & Eng. Ehime Univ.¹, Fac. Eng. Ehime Univ.²

[○]Tomoaki Terasako^{1,*}, Toshihiro Murakami¹, Atsushi Hyoudou², Masayuki Kitamine¹,
Akira Miyata², Sho Shirakata¹

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

[序論] 酸化亜鉛(ZnO)は室温で 3.37eV のバンドギャップエネルギーを有し, さらに Al, Ga, In など III 族元素や F のような VII 族元素を添加することで低抵抗 n 型化が可能であり, ITO を代替する透明電極材料の最有力候補である. 一方, 酸化銅(CuO)は Cu 空孔がアクセプタとして働き, p 型伝導性を示すことが知られている[1]. CuO のバンドギャップエネルギー 1.35eV は Shockley-Queisser 理論限界効率においてエネルギー変換効率が最大となるバンドギャップエネルギーに非常に近い. したがって n 型 ZnO と p 型 CuO の pn ヘテロ接合による高効率太陽電池の実現が期待される. 前回, 我々は溶液成長(CBD: Chemical Bath Deposition)法をベースとする方法によって p 型 CuO と n 型 ZnO のヘテロ接合を作製し, ダイオード因子は 3.6~5.1 と大きい整流特性を観察した [2]. 本研究では, 整流特性の改善を目指し, ZnO 層堆積前の CuO 層表面処理工程の導入や CuO 層堆積後のアニール温度及びアニール時間の違いが pn ヘテロ接合の電気特性に及ぼす影響を検討することとした.

[実験方法] p -CuO/ n -ZnO ヘテロ接合は, 以下のプロセスで作製した: 硝酸銅(II)三水合物 [Cu(NO₃)₂ · 3H₂O] を用いた CBD 法による Au/Ti/Si(100)基板上への CuO 層堆積, 大気中, 150~350 °C, 10~60 min でのアニール, 酢酸亜鉛二水和物 [Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O] (以下, ZnAc と略する)を溶かした水溶液中への 3 sec, 5 回のディップコート (CuO 層表面処理工程), 大気中, 250 °C, 10 min のアニール, ZnAc を用いた CBD 法による ZnO 層の堆積, 真空蒸着法による Au 電極の堆積. 作製した試料は, 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察, 電圧-電流密度-電圧(V-J)特性及び電圧-容量(V-C)特性測定によって評価した.

[実験結果と議論]

CuO 層表面処理工程の導入の効果 CBD 法によって堆積した CuO 層を熱処理後, 上述のプロセス 及び を経て, CBD 法によって ZnO 層を堆積することで, ダイオード因子は 3.0~3.8 とわずかではあるが改善された.

CuO 層アニール温度依存性 CuO 層アニール温度が 175 °C 以下の試料では CuO 層の伝導型がホットプローブ法では判定できなかった. これは CuO の有力なアクセプタ候補である Cu 空孔の濃度が低いとためと考えられる. 一方, CuO 層アニール温度 300 °C 以上の試料では, 逆方向の漏れ電流が増加し, 拡散電位も低下した. CuO 層アニール温度 200~250 °C の試料では, Zainelabdin らによる報告[3]に比較的近い拡散電位も V-J 特性から得られている. Fig.1 には, 一例として CuO

層堆積後に大気中, 250 °C, 60min のアニールを施して作製した試料の V-J 及び V-1/C² 特性, 挿入図には試料の断面 SEM 像を示している. 断面 SEM 像からは, 根元付近の直径が約 300 nm, 長さ約 900 nm の円錐状の ZnO ナノロッド群の堆積が見られ, その多くが CuO 層表面に対して垂直に成長していることが確認できる. 順方向電流と逆方向電流にはおおよそ 3 桁の違いがあり, 比較的良好な整流性を示している. V-J 特性の立ち上がりから求めた拡散電位と V-1/C² 特性から求めた拡散電位とがほぼ等しく, 0.8V である.

<<参考文献>> [1] B. K. Meyer *et al.*, Phys. Status Solidi B 249 (2012) 1487-1509. [2] 村上聡宏他, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-P8-10. [3] A. Zainelabdin *et al.*, Appl. Phys. A: Materials Science & Processing 108 (2012) 921-928.

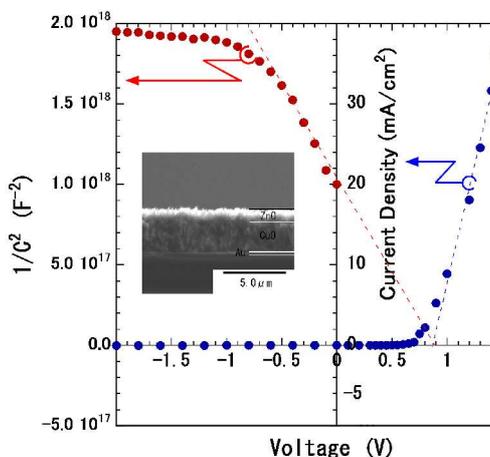


Fig. 1. V-J and V-1/C² curves for one of the pn heterojunction samples. The inset shows the cross-section SEM image of the corresponding sample.