

ドロップ蒸発堆積 Co_3O_4 および電気化学堆積 ZnO を用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合

Drop-dry Deposition of Co_3O_4 and Fabrication of Heterojunctions with Electrochemically Deposited ZnO

名工大¹, °(D1) Li Tong, 市村 正也

Nagoya Inst. of Tech.¹, °Tong Li¹, Masaya Ichimura¹

E-mail: t.li.463@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

Co_3O_4 はバンドギャップが 1.5eV の p 型半導体であり、 TiO_2 を使用したヘテロ太陽電池や、 ZnO と組み合わせた光触媒として使用されている。本研究では、基板に溶液を少量滴下してから加熱することで容易に大面積の堆積が可能なドロップ蒸発法(Drop-dry Deposition, DDD)¹⁾によって $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜を堆積した。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ はアニール処理によって Co_3O_4 に変化する。また、電気化学堆積(ECD)法によって堆積した ZnO を使用して $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合を作製した。 Co_3O_4 薄膜に対してラマン分光測定等の評価を行い、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ に対して電流密度-電圧(J-V)測定を行った。

2. 実験方法

$\text{Co}(\text{OH})_2$ は、DDD によって酸化インジウムスズ(ITO)基板上に堆積された。20mM の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 10mM の NaOH を溶かした堆積溶液を、 $0.9 \times 0.9 \text{cm}^2$ のマスクを施した ITO 基板上に 0.05 mL 滴下し、ヒーターによって 60°C で完全蒸発させた。次に、試料を純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥した。蒸発過程で、水への溶解度が低い $\text{Co}(\text{OH})_2$ が先に沈殿し基板上に堆積する。その後、溶解度の高い他の溶質が膜上に沈殿し、そのあとの純水洗浄で洗い流される。溶液の滴下、蒸発と純水洗浄、窒素乾燥を 5 回繰り返して、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜を堆積させた。その後、薄膜に対して大気雰囲気下で 400°C アニール処理を行い、 Co_3O_4 薄膜に変化させた。

次に $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合を作製した。まず ITO 上に ECD によって $1 \times 1 \text{cm}^2$ の n 型 ZnO を堆積した。 ZnO の堆積溶液は 100 mM の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含み、溶液を 60°C に保って $-1.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ で 10 分間堆積を行った。その後、 ZnO の上に DDD によって $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜を堆積し、大気雰囲気下で 400°C アニール処理を行った。電極として 1mm^2 のインジウムを蒸着し、J-V 測定を行った。

3. 結果と考察

アニール前後の Co_3O_4 薄膜に対してラマン分光測定を行い、その結果を Fig1 に示した。アニール後の薄膜には Co_3O_4 のピークが観測された。光電気化学測定によって、アニール後の薄膜が p 型であることが分かった。Fig2 は暗状態および AM1.5 下での $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合の J-V 特性を示す。整流特性と光応答性が観察された。また、弱い光起電力が観測され、開放電圧が約 14mV、短絡電流が約 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ だった。以上より、DDD による p 型 Co_3O_4 薄膜と $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合太陽電池の作製に成功した。

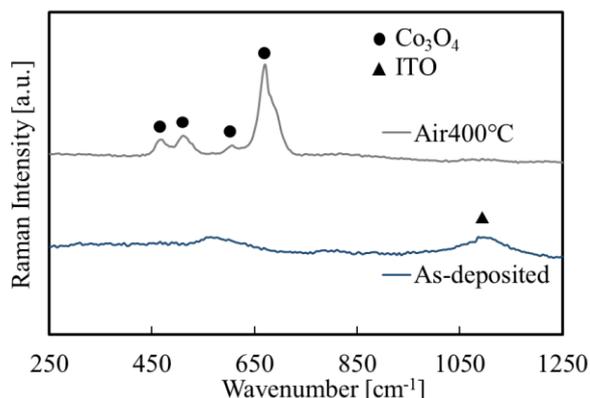


Fig1. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Co_3O_4 薄膜ラマン測定結果

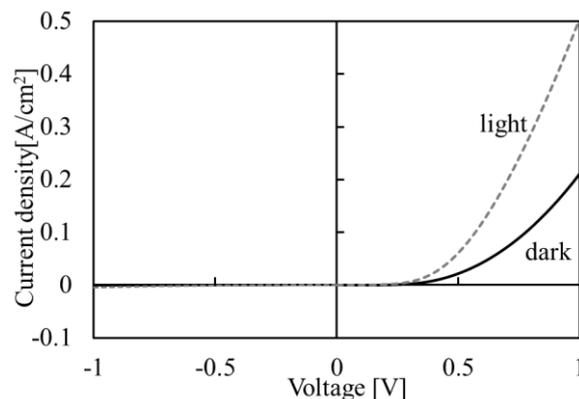


Fig2. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ヘテロ接合 J-V 測定結果

1) T. Li, M. Ichimura, Materials 14, 724 (2021).