静電噴霧堆積法により堆積した NiO 薄膜の電気特性の制御

Electrostatic spray deposition of NiO thin films for hole-transporting-layers

東京理科大学 理工 [1]/総研 [2],
°大久保 慶人 [1], 友野 恵介 [1], 庄司 拓真 [1], 杉山 睦 [1,2]
1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science
°K. Okubo[1], K. Tomono[1], T. Shoji[1], and M. Sugiyama[1,2] E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】酸化ニッケル(NiO)は *p* 型の導電性を示し、4.0 eV の禁制帯幅を有する透明酸化物半導体である[1]。伝導帯最小値が真空準位に近いことから、溶液法で作製可能な有機薄膜太陽電池(OPV)における正孔輸送層(HTL)に用いられる材料として注目されている[2]。溶液法の一つである静電噴霧堆積法(electrostatic spray deposition : ESD)はノズル-基板間に数 kV の高電圧を印加しながら噴霧を行う堆積法である。帯電した溶液は静電気力により微細化され、分裂した液滴が電界に誘導されて堆積されるため、印加電圧等の制御により薄膜の形態を変化させることが可能である[3]。しかし、ESD を用いた NiO の堆積の報告例は皆無である。NiO は Ni 空孔などの内因性欠陥の制御や Li ドーピングによってキャリア密度を 10^{15} ~ 10^{20} cm^{-3} の範囲で制御可能である[4]。ESD を用いた NiO の堆積、そして Li 添加による電気特性制御が可能となれば、工業的に優位に OPV の HTL が作製できると考えられる。本研究では、ESD を用いて NiO 薄膜へ Li 添加を行うことで抵抗値を制御することを検討した。

【実験方法】AFG 基板上に、RF マグネトロンスパッタ法を用いて In_2O_3:Ti (ITiO)を成膜した後、ITiO 上に ESD を用いて NiO を堆積した。前駆体に塩化ニッケル($NiCl_2$)、Li の添加に塩化リチウム(LiCl)、溶媒にエタノールを用いて、金属イオンの総量が 0.1 M となるように前駆体溶液を調製した。ESD 条件として、基板-ノズル間距離を 2 cm、溶液流速を 2 mL/h、噴霧中の基板温度を 350 °C、噴霧時間を 2 min とし、印加電圧を 7.0, 7.5, 8.0 kV と変えて堆積させた後、大気中 500 °C で 10 min のアニール処理を行った。得られた試料に対して四探針法を用いて抵抗値を評価した。

【結果及び考察】図1に、前駆体溶液の Li 濃度を変えて NiO を堆積した NiO/ITiO/AFG 構造、及び ITiO/AFG 構造の抵抗値を示す。ITiO/AFG 構造の抵抗値は NiO を堆積した全てのサンプルの抵抗値を下回っていたため、Li 濃度による抵抗値の変化は NiO の抵抗値に由来すると推測した。Li 濃度を 0 ~ 3 at.%に増加させると抵抗値は減少した。これは Li が NiO 薄膜内でアクセプタとして機能するためと考えられる[5]。一方で Li 濃度を 5 ~ 20 at.%に増加させると抵抗値は増加した。また、印加電圧に関わらず抵抗値の減少および増加の傾向が確認された。

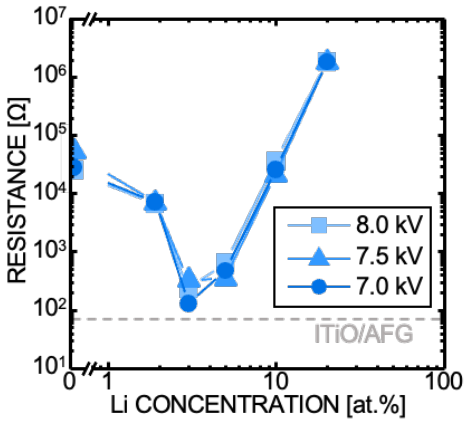

図 1. 前駆体溶液の Li 濃度と ESD 堆積した NiO 抵抗値との相関

【謝辞】ESD についてご指導頂いた、東京理科大学片山昇准教授に感謝致します。また本研究の一部は、科研費(基盤 C)21K04696、JST 共創の場形成支援プログラム（COI-NEXT）、東京理科大学総合研究院再生可能エネルギー技術研究部門、およびスペースシステム創造研究センターの支援を受けた。

【参考文献】[1] Our group, APL **110** (2017) 181102. [2] M.D.Irwin, *et al.*, PNAS **105** (2008) 2783. [3] C. H. Chen, *et al.*, J. Mater. Chem. **6** (1996) 765. [4] Our group, JJAP **55** (2016) 088003. [5] T. Ikenoue, *et al.*, JCG **507** (2019) 379.

© 2023年 応用物理学会