

# 可視光透過型太陽電池に向けた NiO:Cu 薄膜の成長

Growth of NiO thin films by RF sputtering method and fabrication of NiO-related solar cell

<sup>1)</sup> 東京理科大学 総合研究機構/理工学部

<sup>2)</sup> 東北大学 多元物質科学研究所

橋本龍一<sup>1)</sup>、中村文香<sup>1)</sup>、川出大佑<sup>1)</sup>、山下貴史<sup>1)</sup>、石田淳<sup>1)</sup>、秩父重英<sup>2)</sup>、杉山睦<sup>1)</sup>

R. Hashimoto<sup>1)</sup>, F. Nakamura<sup>1)</sup>, D. Kawade<sup>1)</sup>, T. Yamashita<sup>1)</sup>,

J. Ishida<sup>1)</sup>, S. F. Chichibu<sup>2)</sup> and M. Sugiyama<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

<sup>2)</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

**Abstract** Undoped and Cu-doped NiO films with a thickness of approximately 200–500 nm were deposited by RF magnetron sputtering on soda-lime glass (SLG) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) single-crystal substrates. A carrier concentration of  $9.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and a carrier mobility of  $9.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  were obtained for Cu-doped NiO films prepared very low O<sub>2</sub> fraction in the gas phase ( $[\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)] = 0.1 \%$ ). An optical transmittance of  $> 50\%$  in the wavelength range of 500–800 nm was obtained with substrate temperature at 340 °C. These results suggest that Cu-doped NiO films should be useful for visible-transparent solar cells.

## 1. はじめに

NiO は p 型の導電性を示す禁制帯幅 3.7eV<sup>1)</sup>の酸化物半導体であり、Li の添加により導電性を向上させ紫外線検出器<sup>2)</sup>に応用されるなど、機能性ワイドギャップ半導体材料として期待されている。我々は、その特徴を活かした可視光透過型太陽電池の実現に向けてスパッタ法による NiO 薄膜の堆積を試みてきた<sup>3)</sup>。しかし、NiO のキャリアである Ni 空孔は透過率低下の要因<sup>4,5)</sup>であるため、高透過率を示す undoped-NiO 薄膜は絶縁体に近い高抵抗体であり、デバイス設計において重要となる電気特性に関する報告は少ない。本研究では、Cu を添加し Ni との置換による Hole の形成を目的とした NiO:Cu 薄膜の堆積を行い、その電気及び光学特性について検討した。

## 2. 実験方法

RF スパッタ法にて、ソーダライムガラス(SLG)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に NiO:Cu 薄膜を 200~300nm 程度堆積した。スパッタターゲットには NiO:Cu(10mol%)を使用し、パラメータとして基板温度 T<sub>d</sub>=100(非加熱)~340°C、スパッタガスであるアルゴンと原料ガスである酸素のガス混合比 f(O<sub>2</sub>)=[O<sub>2</sub>/(Ar + O<sub>2</sub>)] = 0.1%とし、堆積中真空度は P<sub>d</sub>=1.0Pa 一定とした。得られた試料に対し XRD 測定、透過測定及び Hall 測定を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 酸素混合比依存性

Fig. 1 に波長 500nm における酸素混合比に対する NiO 薄膜の透過率を示す。0.1%付近の低酸素混合比において、80%以上の透過率が得られた。一般的に酸素混合比 10~100%程度の条件下におけるスパッタ法による非加熱堆積では、NiO 薄膜は可視光領域の透過率が 40%程度と低く、実用的な透過率を得るためには 300°C 程度の加熱処理が必要となる<sup>1)</sup>。今回は、NiO 薄膜を低酸素混合比で堆積したことにより非加熱成長においても高い透過率を得る事ができた。これは O-poor な条件下で堆積を行うこ

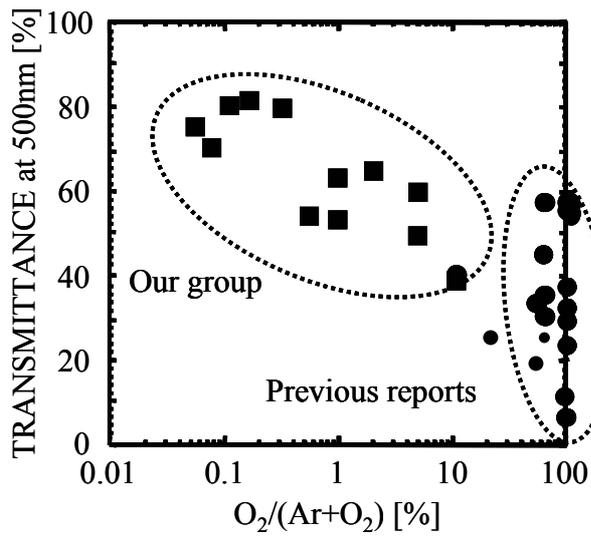


Fig.1 Optical transmittance at 500nm of NiO films as a function of  $O_2/(Ar+O_2)$ .

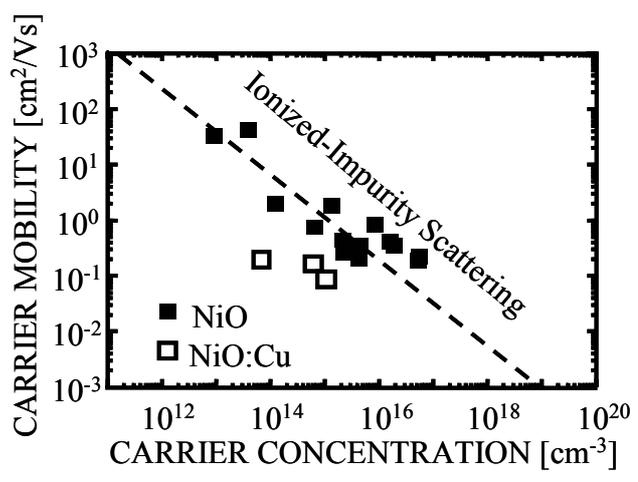


Fig.2 Carrier mobility versus carrier concentration of undoped and Cu-doped NiO films.

とにより、透過率低下の要因となる Ni 空孔の形成エネルギーが高くなり<sup>6)</sup>、結晶中の Ni 空孔が減少したためであると考えられる。

Fig.2 に NiO 系薄膜のキャリア密度と移動度の関係を示す。undoped な NiO 薄膜に比べ Cu を添加した NiO 薄膜のキャリア密度は低下している。これはターゲット中の Cu の含有率が 10mol% と過多であったため、薄膜中に添加されてはいるものの結晶品質が低下しキャリアとして働いていないと考えられる。

Fig.3 に基板温度を 100(非加熱)~340°C で成長した試料の XRD パターンを示す。温度の上昇に伴い NiO(111)回折ピークの半値幅が低下していることが確認できる。これは、マイグレーションの促進によって結晶品質が向上したためと考えられる。

Fig.4 に、基板温度を 100(非加熱)~340°C と変化させ成長した試料の透過スペクトルを示す。基板温度の上昇に伴い透過率が向上していることが分かる。また、100°C と 200°C の間に比べ 200°C と 340°C の間では透過率の上昇が著しいため、更なる基板加熱を行うことにより、高透過率な薄膜を得られる可能性を示唆している。

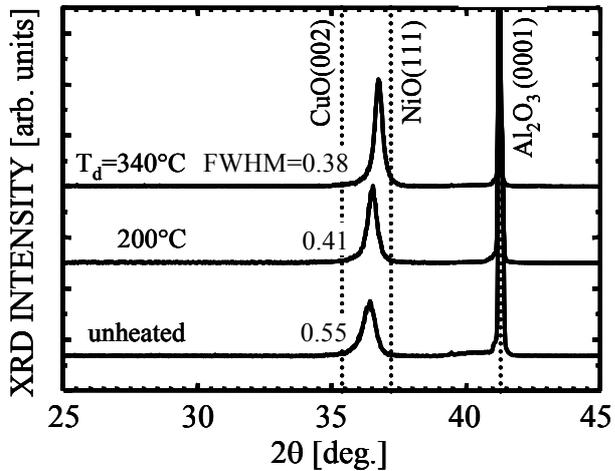


Fig.3 XRD patterns of Cu-doped NiO films as a function of deposition temperature.

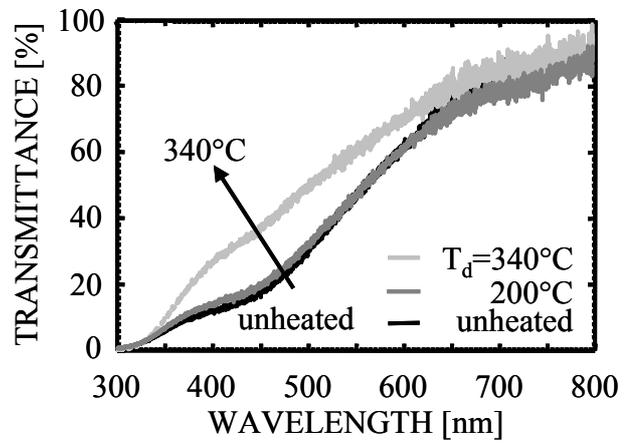


Fig.4 Optical transmittance spectra of Cu-doped NiO films as a function of deposition temperature.

#### 4. 結論

RFスパッタ法により、NiO:Cu 薄膜をSLG 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に基板温度を変化させ成長し、透過測定、XRD 測定による評価を行った。XRD 測定では、NiO(111)回折の半値幅において、基板温度 340°C で最も小さい半値幅を得た。透過測定についても、基板温度の上昇に伴い透過率が向上した。

今後は導電性の向上を目的とした Cu 含有率等の成長条件の検討が必要である。

**謝辞** Hall 測定に関してご協力頂きました(独)産業技総合研究所の菊地直人博士に感謝致します。また本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点、東京理科大学総合研究機構先端デバイス研究部門およびグリーン&セーフティ研究センターの援助を受けた。

#### 参考文献

- 1) H. Sato, T. Minami, S. Tanaka and T. Yamada, *Thin Solid Films*, **236**, 27 (1993).
- 2) H. Ohta, H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films*, **445**, 317 (2003).
- 3) Our group, JSAP-12Fall 14p-C13-1. etc.
- 4) H. Tippins, *Phys. Rev. B*, **1**, 126 (1970).
- 5) E. Antolini, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3335 (1992).
- 6) S. Lany, J. O. Guillén, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **75**, 241203 (2007).