

CuAlO₂へのNa添加による抵抗率低減

今井 拓也* 西 敬生**

Reducing Resistivity by Na Doping in CuAlO₂

Takuya IMAI* Takao NISHI**

ABSTRACT

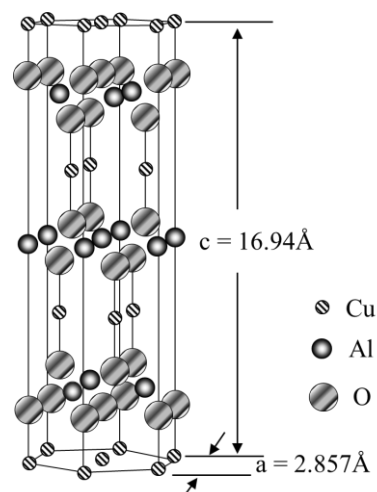
Na-doped CuAlO₂ thin film was prepared using the MOD method, and the relationship between the calcination temperature and crystallinity was evaluated. It was found that 525°C was the optimum temperature for calcination. It was clarified from the intensity and full width at half maximum of XRD peak that the crystallinity of the CuAlO₂ thin film improved as the Na concentration of Na-doped CuAlO₂ increased. In-Plane XRD measurements also suggested that Na was doped more inside the membrane than on the surface. By measuring the electrical resistivity of the Na-doped CuAlO₂ thin film, it was found that when Na was increased to 1%, the resistivity decreased, but when it was increased to 10%, the resistivity became higher than non-doped CuAlO₂ thin film.

Keywords : Na-doped CuAlO₂, metal organic decomposition, XRD characterization, electrical resistivity

1. はじめに

現在、実用化されている透明電極材料は n 形伝導性のものがほとんどである。自由電子よりも移動度が低い正孔による電気伝導を利用した p 形伝導性材料の電極は多数キャリアである正孔の移動度が低くなりやすいため、実用化に至っていない。pn接合を用いた太陽電池に p 形伝導性の透明電極を用いることができれば、p 形半導体側からの光の入射が実現できる。p 形側からの光入射により、空乏層の外側の p 形中性領域で生じた電子正孔対のうち、正孔よりも拡散長の長い電子が少数キャリアであるため、n 形側からの光入射よりも、発電に寄与するキャリアの割合が増加し、発電効率の向上が期待できる。

代表的な透明 p 形半導体として CuAlO₂ がよく知られている⁽¹⁾。この半導体は無添加で比較的抵抗率の p 形を示し、バンドギャップが 3.5 eV で、デラフォサイト構造 (Fig. 1) を有する酸化物である。Cu と O は、Cu を中心にしたダンベルのような形を取り、Al は 6 個の O で作る八面体に囲まれている。Cu と O の結合は Al と O のそれより弱いため、結晶成長過程で Cu 空孔 (V_{Cu}) の形成割合が多くなる。Cu から電子が供給されない O イオンは電子不足となり、V_{Cu}

Fig.1 CuAlO₂の結晶構造。

はアクセプタとなるため、不純物を添加しなくても p 形の伝導性を示す。透明電極材料として用いる場合、この V_{Cu}を増やして、正孔を増加させる必要があるが、Cu 空孔が増加しすぎると結晶性の低下につながり、抵抗率を上昇させる可能性もある。結晶性を保ちながら、V_{Cu}を効果的に増加させる方法として、太陽電池材料である Cu カルコゲナイド化合物の結晶成長時においてよく知られている Na 効果⁽²⁾を CuAlO₂に応用することを考えた。

Na 効果とは結晶成長時に Na を不純物として添加すると高温状態で結晶格子中の Cu サイトに、Cu の代わりに入り

* 2020 年本科卒業

** 電子工学科 教授

込み、結晶格子形成後には Na のイオン半径の小ささにより膜中でマイグレーションし、 Na_2O 等の酸化物として蒸発すると考えられており、結晶構造を安定化させながら V_{Cu} を増やすことができる方法として知られている。 CuAlO_2 においては固相反応で Cu サイトに 5% 程度添加した粉末試料による評価が行われたことがある⁽³⁾が、 CuAlO_2 薄膜としてはまだ Na 効果の有用性がほとんど確認されていない。

当研究室ではこれまで、 CuAlO_2 薄膜を有機金属塗布分解法 (MOD 法) で作製し、遷移金属などの不純物を添加してきた^{(4), (5)}。この MOD 法を用いて CuAlO_2 に Na を添加し、その効果が認められるかを確認するため、Na 濃度と電気抵抗率の依存性などについて評価を行った。

2. 実験方法

製膜に用いた MOD 法は金属有機化合物混合溶液を基板上に塗布し、溶媒を乾燥させ、溶質を仮焼成で分解し金属アモルファス膜にし、高温の本焼成で結晶化させる製膜方法である。以下の 2.1 で仮焼成温度の最適化を検討し、2.2 で 2.1 の結果を踏まえた仮焼成条件下で Na 添加薄膜を作製し、2.3 で得られた薄膜を評価した。

2.1 仮焼成温度の最適化 MOD 法では仮焼成の温度によって、本焼成時にできる薄膜の結晶性が変わる。そこで最適な仮焼成温度を探索するために、仮焼成温度を変化させて結晶性の評価を行った。(株)高純度化学研究所製 MOD 溶液 Cu-03 と Al-03-P を 1:1 の割合で混ぜた混合溶液を Cu と Al の原料とした。基板は 13 mm×18 mm の石英ガラスを用いた。原料溶液の塗布にはディップコート法を採用した。乾燥は 130°C、5 分間、仮焼成は窒素雰囲気中で 5 分間加熱した。仮焼成温度は 500, 525, 550, 575, 600°C の 5 通り行った。仮焼成を 5 回繰り返した後、窒素雰囲気にした電気マuffle炉の中で 900°C、3 時間、本焼成を行った。

2.2 Na 添加した CuAlO_2 薄膜の作製 (株)高純度化学研究所製の MOD 溶液 Cu-03 と Al-03-p が 1:1 の混合溶液にシメトリックス製の SYM-NA03 を 0.01%, 0.1%, 1%, 1.78%, 3.16%, 5.62%, 10% の 7 通りの濃度で混合した原料溶液を作製した。Na 添加 CuAlO_2 薄膜の作製条件は、乾燥が 130°C で 15 分、仮焼成が窒素雰囲気中の 525°C で 15 分、本焼成は窒素雰囲気中の 900°C で 4 時間、電気マuffle炉の中に入れて行った。塗布から仮焼成までの工程を 5 回行った後、本焼成を行った。本焼成工程までは 3 回行い、15 層の薄膜を作製した。

2.3 薄膜の評価 得られた薄膜の結晶性の評価と物質の同定を行うために X 線回折の測定を行った。薄膜の面に対して X 線源と X 線検出器の回転軸が水平な場合の測定を RIGAKU 製 MultiFlex で、回転軸が垂直になる In-Plane の測定を RIGAKU 製試料水平型 H-XRD で測定し、評価した。In-Plane での X 線の入射角は膜面から 0.5° の角度とした。また薄膜の電気抵抗率の測定には三菱ケミカルアナリティック製ロレスタ GX を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 仮焼成温度の最適化 仮焼成を 500, 525, 550, 575, 600°C で作製したときの XRD パターンを Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、仮焼成温度 600°C 以外の試料から CuAlO_2 の (003), (006), (009) 面など (001) 面に関連した回折ピークが支配的な XRD パターンが得られた。以前の研究⁽⁴⁾では、(株)高純度化学研究所で混合されたものを使っており、500°C が最適としたが、今回用いたものは原料となる有機材料も異なり、原料の混合も本校で行ったため、異なる結果になったことに矛盾はない。(001) 面に関連した回折ピークのみであることが示す c 軸配向膜であるのは以前の研究⁽⁴⁾と同じであるため MOD 法という液相からの成長では c 軸配向しやすいと考えられる。

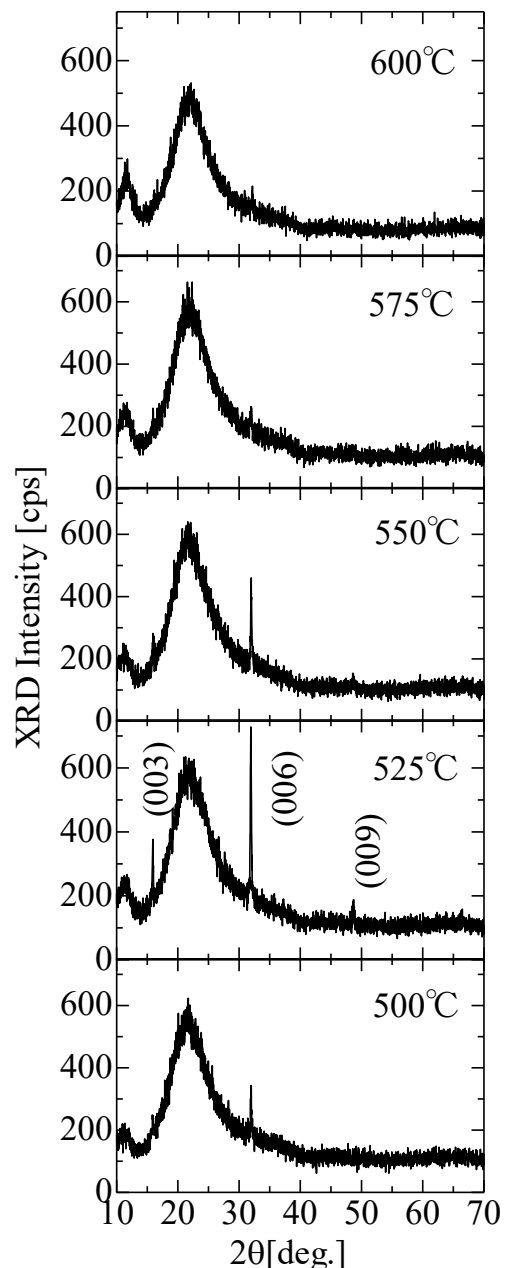


Fig. 2 MOD 法で作製した CuAlO_2 の薄膜の XRD パターンの仮焼温度依存性。

Fig. 2 で示した XRD パターンの回折ピーク強度と仮焼成温度をグラフにまとめたものを Fig. 3 に示す。525°Cのときに最大強度を示すことから、この温度付近が最適と考えられる。

3.2 Na 添加 CuAlO₂ 薄膜の作製と XRD による評価

Fig. 4 に Na 添加 CuAlO₂ 薄膜の XRD パターンを示す。Fig. 4 より全ての試料から、無添加と同様の CuAlO₂ の c 軸配向を示す(001)面に関連した回折線が得られた。

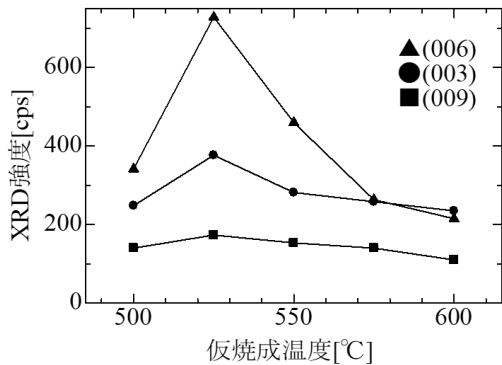


Fig. 3 XRD 強度-仮焼成温度特性.

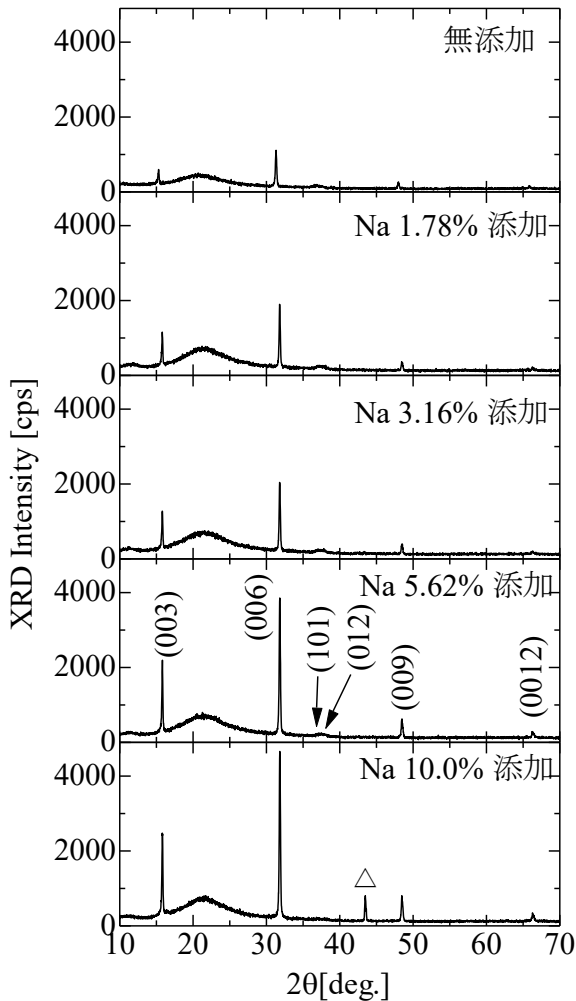


Fig. 4 Na 添加 CuAlO₂ の XRD パターンの Na 濃度依存性.

Na 濃度が 0.01% から 1% までの試料においては無添加とほぼ同じ回折強度の回折パターンであったため、省略した。1.78% 以上の Na 濃度を添加した場合、同じ膜厚であるにもかかわらず、Na 濃度が増加するにつれて CuAlO₂ の回折ピーク強度が増加した。(001)面に関連したほぼ全ての回折ピーク強度が増加していることから、Na 濃度の増加によって CuAlO₂ 結晶粒子の量が増加したと考えられる。このことにより Na に CuAlO₂ の結晶成長を支援する効果があると考えられる。Na 効果には Cu カルコゲナイドの結晶成長中の V_{Cu} を埋める働きがあると考えられているので、CuAlO₂ においても格子欠陥の発生を一時的に抑え、結晶成長を促進させたと思われる。Na 効果には他にも、例えば CuInSe₂ においては、空気中の酸素を Na が触媒となって原子状酸素を生成し、CuInSe₂ 中の Se 空孔(V_{Se})を酸素で埋める効果もあるといわれている⁽²⁾。CuAlO₂ は酸化物であり、Na による触媒の効果は、酸化反応の促進として現れることが予想される。今回の作製条件では結晶化工程である本焼成工程では窒素雰囲気中で行われており、酸化は原料中に含まれる酸素で行われている。したがって今回の Na の効果は表面での反応ではなく、膜中での反応ではないかと考えられる。

また Fig. 4 の 35° から 40° の回折角度の間に見られる CuAlO₂ の(101)と(012)面からの回折ピーク強度をみると、Na 濃度とは関係がないことがわかる。この(101)や(012)面は粉末試料であれば最も大きな回折強度を示すピークであり、膜厚を厚くしてから見られるため、膜を重ねるごとに表面モルフォロジーが低下し、無配向の結晶粒子が増加したために得られたものであるため、Na の増加とは関係が見られなかったと思われる。

Fig. 5 に最も大きな回折強度が得られた CuAlO₂ の(006)回折線の半値全幅(FWHM)の Na 濃度依存性を示す。バラツキはあるものの、濃度の増加に対して FWHM が減少傾向を示すことがわかった。XRD の回折線の FWHM は結晶粒子中の格子定数のずれの幅が反映されており、FWHM の値が小さいほど、結晶性が

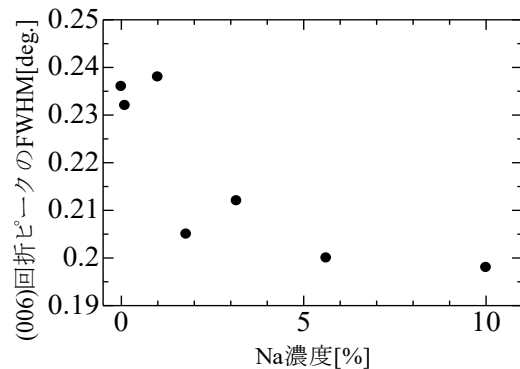


Fig. 5 CuAlO₂ の(006)回折線の FWHM の Na 濃度依存性.

高いとされる。CuAlO₂へのNaの添加によって、結晶性を向上させるNa効果が見られたと考えられる。

Fig. 4の10%添加した薄膜からのXRDパターンにおいて、CuAlO₂結晶からは回折されない異相のピーク(△)が得られた。これはNaの濃度が高くなったことにより、NaAlO₂が生成された可能性がある。ただこのピークのFWHMが他と変わらず、強度も比較的に強いので、Naが高濃度に添加されて生じた格子歪でX線の反射条件が変化したことによる新たなピークの可能性もある。

このNaの効果が表面近傍か、結晶内部で起きているか調べるため、薄膜の表面近傍の結晶だけの情報を得ることができるIn-PlaneでのXRD測定を行った。その結果をFig. 6に示す。表面近傍のみのため強度は非常に小さいが、得られた回折ピークはいずれもCuAlO₂の結晶面のもとの合致した。ほぼ全てのピークが得られたことは表面近傍ではc軸配向せず、多結晶粉末と同様に結晶粒があらゆる方向に向いているといえる。これはFig. 4の35°~40°の角度間の(101)と(012)面からの回折ピークが見られたことの考察を後押しする結果である。またこれらのXRD

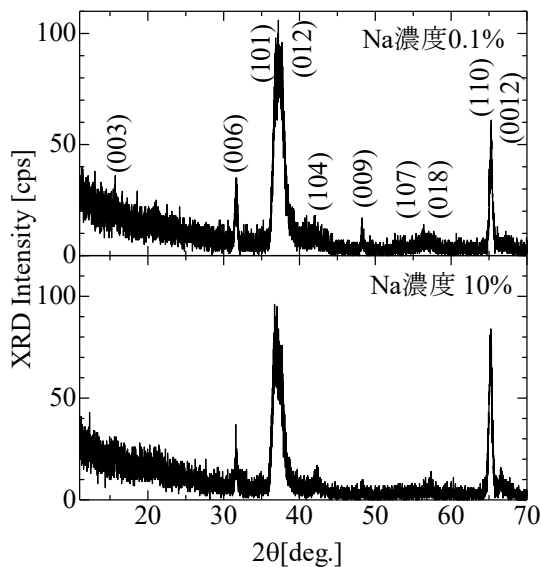


Fig. 6 In-PlaneでのXRD測定におけるNa添加CuAlO₂のXRDパターン。

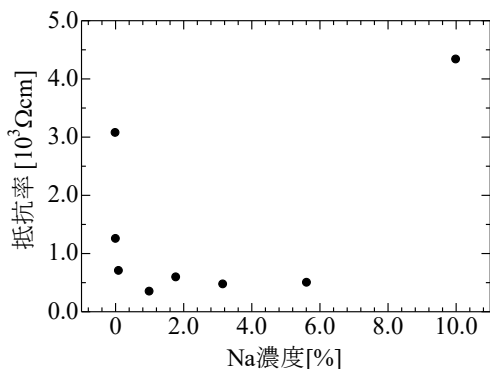


Fig. 7 Na添加CuAlO₂薄膜の抵抗率のNa濃度依存性。

パターンはNa濃度とのほとんど関連性がないこともわかった。Fig. 4のNa濃度が10%の試料で見られた43.5°の△のピークはFig. 6では見られなかった。このピークはNaが高濃度に添加された場合に出現すると予想されるため、表面近傍ではNa濃度は高くはないと考えられる。またNaの触媒反応も表面ではなく膜の内部で起こっているという上述の予想とも矛盾の無い結果である。

3.3 Na添加CuAlO₂薄膜の抵抗率測定 Fig. 7に作製した薄膜の抵抗率とNa濃度依存性を示す。今回作製した試料の中で、最も小さい抵抗率となったのはNa濃度が1.0%の薄膜の $3.46 \times 10^2 \Omega\text{m}$ で、無添加の $3.07 \times 10^3 \Omega\text{m}$ と比較すると約1/10となった。しかし、Na濃度を1.0%より多くすると抵抗率は0.1%の時より低いものの、1.0%の時より下回ることはなく、10%に至っては無添加よりも高い値を示した。10%ではXRDで異相の存在が示唆された。NaAlO₂は広いバンドギャップを持つ絶縁体であることが予想され、それが混在することにより抵抗率が増加したと考えられる。

4. まとめ

MOD法を用いてNa添加CuAlO₂薄膜の作製を行い、仮焼成温度と結晶性との関係性を評価し、仮焼成は525°C付近が最適であることがわかった。またNa添加CuAlO₂はNa濃度の増加に伴い、CuAlO₂薄膜の結晶性が向上したことがXRDのピーク強度や半値幅から明らかになった。またIn-PlaneでのXRD測定によりNaは表面よりも膜の内部により多く添加されることが示唆された。Na添加CuAlO₂薄膜の抵抗率測定によりNaを1%まで増加すると抵抗率は低下するがそれ以上ではほとんど変化せず、10%まで増やすと無添加より高抵抗率になることがわかった。

謝辞

In-PlaneでのXRD測定は長岡技術科学大学分析計測センターで行われた。ご支援いただいた長岡技術科学大学の石橋教授および西川准教授に感謝する。

参考文献

- (1) H. Kawazoe, et al.: NATURE, p. 389, 939, (1997).
- (2) M. Malitckaya, et al.: "Effect of Alkali Metal Atom Doping on the CuInSe₂-Based Solar Cell Absorber", J. Phys. Chem. C, 121, 15516 (2017).
- (3) N. Wongcharoen, et al.: "Influence of Na Doping on the Thermoelectric Properties of CuAlO₂ Delafossite", Adv. Mater. Res., 931-932, 127, (2014).
- (4) 裕香織, 西敬生, 林昭博: "MOD法による遷移金属添加CuAlO₂の作製と評価", 神戸高専研究紀要, 43, 79 (2004).
- (5) 金田岳斗, 西敬生: "P形伝導透明導電体CuAlO₂薄膜の不純物添加効果に関する研究", 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム, PSO-25 (2018).