

化学的手法による **p** 型ワイドバンドギャップ
半導体薄膜の作製

Fabrication of p-type wide-band-gap semiconductor thin films by
chemical techniques

2017 年

TONG BAYINGAERDI

論文概要

本論文では、電気化学堆積(ECD)、光化学堆積(PCD)法を用いて、透明な p 型ワイドバンドギャップ半導体 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、NiO 薄膜を作製し、熱処理による光・電気化学特性変化の調査を行った。

本論文は六つの章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第一章では、透明な光電子デバイスへの応用を意図し、太陽電池および用いる半導体材料の背景、作製技術について紹介した。おもに、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ および NiO の基本性質、研究報告例および製膜技術(ECD、PCD 法)について説明を行った。

第二章では、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の ECD、PCD 法による堆積について述べた。いずれの堆積法でも CuSO_4 、 ZnSO_4 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を原料とし、スズ添加酸化インジウム(ITO)基板上に堆積された。熱処理前の膜について組成、透過率などの評価結果を示し、また光電気化学(PEC)測定による伝導型と光応答性の評価について説明した。

第三章では、ECD 法によって ITO 基板上に $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ を堆積し、硫黄雰囲気において 400°C までの熱処理を行った。熱処理前の膜は約 $0.2\mu\text{m}$ の厚さ、組成比 Cu/Zn は約 0.1 であった。熱処理による組成比 Cu/Zn の有意な変化は見られなかった。PEC 測定より熱処理前の膜が p 型の伝導性を示したが、 400°C の熱処理後、真性半導体に近づくことがわかった。また、X 線回折(XRD)、ラマン測定より、 300°C の熱処理後 ZnS 結晶相が確認できた。

第四章では、PCD 法によって $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を ITO 基板上に堆積させ、得られた薄膜を硫黄雰囲気中で、 400°C まで温度で熱処理し、膜の構造、光・電気特性の変化を調べた。熱処理前の試料はアモルファスで、膜組成 Cu/Zn は約 0.1 で、可視光域において 80%以上の透過率を示し、p 型の伝導性が確認された。バンドギャップは熱処理により大きな変化がなく、ほぼ 3.5eV 付近であった。 400°C の熱処理後には、XRD 測定より ZnS 相の形成が観察され、PEC 測定より p 型の伝導性を維持していたことがわかった。

第五章では、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液を堆積溶液とし、Ni、Oを含む膜をECD法にて堆積した。堆積膜は可視光域で～95%の透過率を示し、熱処理後も同程度の透過性を示した。X線光電子分光法測定により、熱処理前の膜は主として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であることがわかった。300°C以上の熱処理後は、XRDによりNiO相が観察され、PEC測定によりp型の応答を確認した。また、光透過率測定より求めたバンドギャップは3.5eV付近であった。

最後に第六章では、第一章から第五章までで得られた主要な知見をまとめて、今後の展開も含めて総括とした。

目次

第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 太陽電池	1
1.1.2 透明導電膜と透明太陽電池	2
1.1.3 製膜技術	4
1.1.3.1 電気化学堆積(ECD)法	4
1.1.3.2 光化学堆積(PCD)法	7
1.2 本研究の目的	9
1.3 論文の構成	9
参考文献	11
第二章 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の堆積	15
2.1 序	15
2.2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜堆積の過去の研究	15
2.2.1 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の電気化学堆積	15
2.2.2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の光化学堆積	16
2.3 本研究での $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 堆積	18
2.4 まとめ	23
参考文献	24
第三章 電気化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理	25
3.1 研究背景と目的	25
3.2 実験方法	25
3.3 実験結果と考察	26
3.4 まとめ	31

参考論文	32
第四章 光化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理	33
4.1 研究背景と目的	33
4.2 実験方法	33
4.3 実験結果と考察	33
4.4 まとめ	38
参考論文	39
第五章 電気化学堆積 Ni-O 薄膜の熱処理.....	40
5.1 研究背景と目的	40
5.2 実験方法	40
5.3 実験結果と考察	40
5.4 まとめ	47
参考論文	48
第六章 総括	49
業績一覧	51
謝辞	52

第一章 緒論

1.1 研究背景

1.1.1 太陽電池

安定的、信頼できるエネルギーの供給が現代のライフスタイルを支える中核となっている。現在、世界のエネルギー供給のほとんどは、化石燃料や原子力エネルギーである。しかし、経済の発展や将来の人口増加のため、200年以内に地球の化石燃料は枯渇してしまうと予想されている[1-4]。化石燃料の使用によって、二酸化炭素、おそらくは窒素酸化物、硫黄酸化物、灰などの汚染物質を生成し、原子力エネルギーは放射性核分裂生成物を生成するため、環境に大きな影響を与える。そこで、世界的なエネルギー需要に対応し、化石燃料に依存せず、環境負荷が許容できる代替エネルギー源が開発されなければならない。この意味で、太陽エネルギーは、クリーン、無尽蔵で世界中のどこでも利用できるという特長を持つ最も理想的なエネルギー源と言える。

太陽電池は、光起電力効果を利用し、光エネルギーを電力に変換する電力機器である。太陽電池研究の始まりは、1876年のセレンにおける光起電力効果の発見[5]にさかのぼると考えられる。1954年、米国のピアソン等によってなされた単結晶シリコンを用いた太陽電池であり、当時の光電変換効率は6%だった[6]。その後、実用化のための研究開発が盛んに進められた。現在もっとも多く販売されている太陽電池はシリコン系太陽電池である[7]。単結晶シリコン太陽電池の理論効率は27%程度とされており[8]、現在24.7%という理論限界に近い太陽電池も既に報告されている[9]。しかし、Siは光を吸収するためある程度の厚さが必要であり、製造コストが高く太陽電池普及の妨げになっているため、太陽電池の薄膜化が重要な課題となっている。

α -Si、CdTe および Cu(InGa)Se₂(CIGS)は、最も広く市販されている3つの薄膜太陽電池である。3つの材料の共通点は、直接遷移の半導体であり、これは非常に薄い材料の使用を可能にする[10]。歴史のなかで、 α -Siは1980年代後半に時計、腕時計、電卓の信頼できる電源として使用されて以来、商業分野で最長の時間を誇っている[11,12]。しかし、 α -SiはStaebler-Wronski効果により光劣化による変換効率の低下が生じる。現在、薄膜太陽電池はPV市場の約10%を占めている。CdTe太陽電池は約半分を表し、残りは薄膜シリコンとCIGSとに分けられ、後者は急速に増加している。CIGSベースの太陽電池の主な利点は高効率

であり、現在は 20%を超えている[13-15]。また、CIGS や CdTe は比較的新しい技術であり、 α -Si よりもエネルギー変換効率の点で有望である。しかし、地殻において高価で希少(例えば、In、Ga、Te)あるいは毒性(例えば Cd)の元素が用いられることから、将来的にコスト削減と生産量の増加に不利であるため、資源量の豊富かつ無毒な材料の研究が増えつつある。例えば、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ 、 CuSbS_2 、 SnS 、 FeS_2 、 Cu_2S 、 Cu_2O の化合物半導体材料が挙げられる。

1.1.2 透明導電膜と透明太陽電池

今まで太陽電池における吸収層として扱っていた材料はほとんど 3eV 以下のバンドギャップであり、可視光を吸収するため、不透明であった。これに対して、可視光を透過し、紫外線を吸収しながら発電する新たな分野として透明な太陽電池の研究が始まっている[16-18]。透明な太陽電池の実現ができれば、発電窓ガラスなどに利用でき、可視光以外の波長領域を使用して省エネルギーに寄与すると期待できる。半導体による太陽電池の作製は p 型半導体と n 型半導体の pn 接合によって作られ、光起電力効果により電気を発生するものである。そこで、透明な太陽電池に用いる半導体は 3eV 以上のワイドバンドギャップを持つことが必要となる。

透明導電膜とは、電気導電性が高く(比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下)、可視光領域(380~780 nm)で透過率 80%以上の二つの性質を併せ持つ薄膜のことをいう。一般に酸化物系透明導電膜(TCO)の多くは、比抵抗が $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い n 型の縮退半導体である。ある程度充分な伝導性を有する代表的な酸化物系透明導電膜としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 、 In_2O_3 - ZnO 系などが報告されている。現在、液晶表示素子用の透明電極としては、スズ添加酸化インジウム(ITO: Indium Tin Oxide)薄膜が広く用いられている。ITO 薄膜は数百 nm の薄膜で 90% 以上の可視光透過率と $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を持ち、さらにウェットエッチングにより電極として加工する際の加工性が良いという利点も併せ持っている。しかし、ITO は還元雰囲気中での使用に対する耐性がやや劣るという欠点がある。また、In は地殻埋蔵量の少ない希少金属であるため資源枯渇の問題を抱えており、現状でもかなり高価である。そこで、環境を汚染することなく安価に製造できる ITO 以外の透明導電膜の新規材料の発見とその成膜技術の確立が望まれている。

一方、これまでの TCO はほぼ n 型に限定されており、p 型物質の開発が遅れていたため、多様な半導体機能のオリジンである pn 接合が実現していなかった。p 型 TCO としては 1993 年に Sato らによって p-NiO が発見された。マグネトロ

ンスパッタリング法によって、可視光域において 40%透過率を持つ p 型 NiO を作製し、p-NiO/i-NiO/i-ZnO/n-ZnO ダイオード接合で整流性が確認された[19]。1997 年には、Kawazoe らは CuAlO₂ の p 型 TCO を報告した[20]。そして、過去の数年間で、同じグループによっていくつかの銅添加 p-TCO が報告されている[21-24]。

また、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂ などの p-TCO を用いた pn 接合の作製が試みられた[25-32]。これらの pn 接合には、キャリア移動度、比較的低温での成膜能力、導電性から n-ZnO が用いられている。また、n-ZnO と GaN、ZnRh₂O₄ とのヘテロ接合の作製も報告された[33]。ZnO によるホモ接合デバイスの開発は p-ZnO が作製されにくいため妨げられていた。しかし、2004 年に東北大学の Kawasaki らによる p 型 ZnO を用いた青色発光ダイオード作製の報告があった[34,35]。また MOCVD 成長法による ZnO 薄膜ダイオードの作製報告がある[36,37]。しかし、ZnO の pn 接合デバイスは、いまだ実用化されるにいたっていない。

1.1.3 Cu_xZn_yS と NiO

本研究では、より簡便に成膜可能で、資源量が豊富かつ無毒である元素から構成され、紫外線デバイス応用可能な材料に注目した。

Cu_xZn_yS は n 型 Cu_xS(x=1~2)と p 型 ZnS を組み合わせた新たな混晶半導体であり、x、y の組成によりバンドギャップが制御できると期待され、伝導型は p 型になる可能性も、n 型になる可能性もある。幅広い波長領域の光を利用できるため、将来、光デバイスや太陽電池への応用が期待され、非常に重要な材料である。Cu_xZn_yS は新たな化合物としての報告例がまだ数少ない。2009 年に連続的イオン層吸着による反応(successive ionic layer adsorption and reaction)法で作製した報告例があり x=0.5、y=0.5、バンドギャップが 2.2~2.4 eV である[38]。しかし伝導型は報告されていない。2011 年に電気化学堆積(Electrochemical deposition : ECD)法で堆積された Cu_xZn_yS は 3.2 eV のバンドギャップを持つ透明な p 型半導体であることが確認されたが、溶液の組成比が変化することによって、バンドギャップはほぼ変わらなかった[39]。2012 年には、光化学堆積(Photochemical deposition: PCD)法による初の Cu_xZn_yS 薄膜の堆積が行われた。ECD 法と同様に透明な p 型半導体であることが確認された。また ECD 法による報告と同様に溶液濃度を変化させた実験を行っているが、この報告ではより大きな範囲でバンドギャップの変化が得られ、2.5~3.7 eV のバンドギャップ値を取ることが確認されている[40]。そして 2013 年には、スプレー熱分解法による作製報告がなされており、こちらも同様に p 型 Cu_xZn_yS 薄膜の作製に成功している。PCD 法によ

る報告よりもさらに大きな範囲のバンドギャップ値を取り、1.8~3.5 eV という値をとった。また n 型半導体として TiO₂、バッファ層として In₂S₃ を用いた太陽電池を試作しており最大変換効率 1.7% という報告がなされている[41]。

NiO は、岩塩型の結晶構造であり、約 3.4~3.7eV の光学バンドギャップを有するよく知られている p 型半導体である[42]。化学量論的 NiO は高度に絶縁性であり、p 型伝導性は、酸素が豊富な状態で形成された Ni 空孔に起因すると考えられている。また、NiO は p-TCO の一つとして、TFT および pn ダイオードなどの電子デバイスに使用されている[43-46]。他の n 型材料とのヘテロ構造作製が容易である単純な岩塩構造が、NiO の利点の 1 つである。Ohta らは、PLD により YSZ(111)基板上にエピタキシャル成長した p-NiO と n-ZnO からなる単結晶透明 pn ヘテロ接合ダイオードを作製した。このダイオードは明確な整流性を示した。Gupta らはパルスレーザ堆積(PLD)法を用いて整流性のある p-NiO/n-ZnO pn ヘテロ接合を作製し、(111)優先配向を有する NiO 相を確認した。また、NiO 膜が可視光域で 64%の透過率を示した[47]。さらに、NiO は、エレクトロクロミックな特性を生かしたスマートウィンドウ[48,49]、抵抗スイッチングメモリ[50,51]、および色素増感太陽電池用ホール輸送層[52,53]などの応用用途にも有望である。

1.1.4 製膜技術

1.1.4.1 電気化学堆積(ECD)法

ECD 法により多くの金属元素はそのイオンを含む水溶液から電析可能である。また硫黄、リン、ホウ素などは、他の元素の析出により誘起共析するので、組み合わせにより多数の化合物半導体の作製が可能であると考えられる。

ECD 法による半導体薄膜の作製の利点としては、装置が比較的簡単で安価であり、装置の大型化により大面積試料が得られ、水溶液中の金属イオンの種類・組成を操作して混晶への応用が可能な事が挙げられる。また、堆積時間の調整により所望の膜厚を得る事ができるため、太陽電池用材料作製に適した方法であるといえる。

・ 電気化学堆積法原理[54,55]

図 1-1 に ECD 法の堆積装置概略図を示す。電解質溶液中に作用電極(working electrode : W.E.)、対抗電極(counter electrode : C.E.)、参照電極(reference electrode : R.E.)を浸し、外部に接続された電位制御装置(ポテンショスタット/ガルバノスタット+ファンクションジェネレータ)を用いて参照電極－作用電極間の電位を制御し、作用電極近傍のイオンを還元させ、作用電極上に金属もしくは半導体を

析出させる方法である。この時、理想的にはファラデーの法則が成り立つ。すなわち、「電極反応にあずかる物質の質量 m は通過電気量 Q 及びその物質当量 M/Z に比例する」というものである。これを式に表すと、

$$m = \frac{1}{F} Q \frac{M}{z} \quad (1.1)$$

となる。ここで、 M は物質の分子量、 Z はイオン価、 F はファラデー定数と呼ばれ、 $9.65 \times 10^4 [\text{C/mol}]$ である。

しかし、実際には目的の金属の析出以外に作用電極における水素ガスの発生などの反応も並列して起こる為に、一般に式(1.2)に示すファラデーの法則による理論値が必要になる。したがって、膜の成長速度は、

$$\frac{d}{t} = \alpha j \frac{M}{zF \rho} \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで、 d は時間 t の間に堆積した膜厚、 j は陰極における電流密度、 ρ は膜の密度である。また、 α は同一電流密度で単位時間に析出する金属量の実験値と、式(1.2)による理論値との比で電流効率と呼ばれ、条件によって異なるが、通常 1~0.5 である。

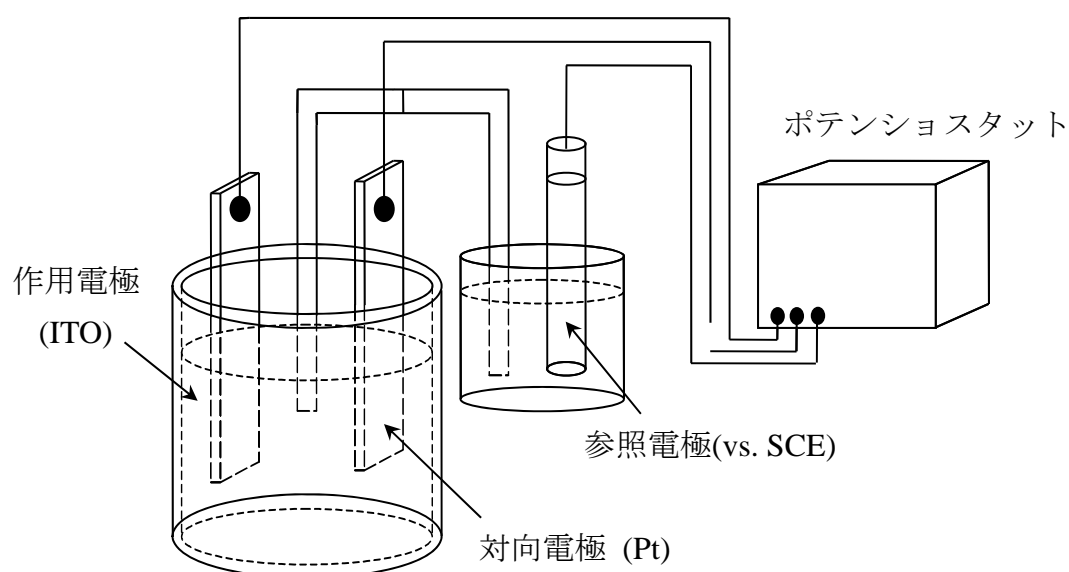


Fig.1-1 電気化学堆積(ECD)法の堆積装置概略図

- サイクリックボルタンメトリー(cyclic voltammetry : CV)

サイクリックボルタンメトリーは、多くの電気化学測定法の中でも電極表面あるいは電極表面近傍でどのような反応が起っているかを最も直感的に把握できる方法の一つである。この反応によって得られた電圧-電流曲線をサイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)と呼ぶ。

静止溶液において、静止電極を用いた可逆な、しかも次のような単純な電極反応に CV を適用した場合について述べる。



ここで溶液中には O のみが存在するとする。 O は酸化体、 R は還元体を意味する。

図 1-2 は、参照電極に対して作用電極に印加される電位波形である。

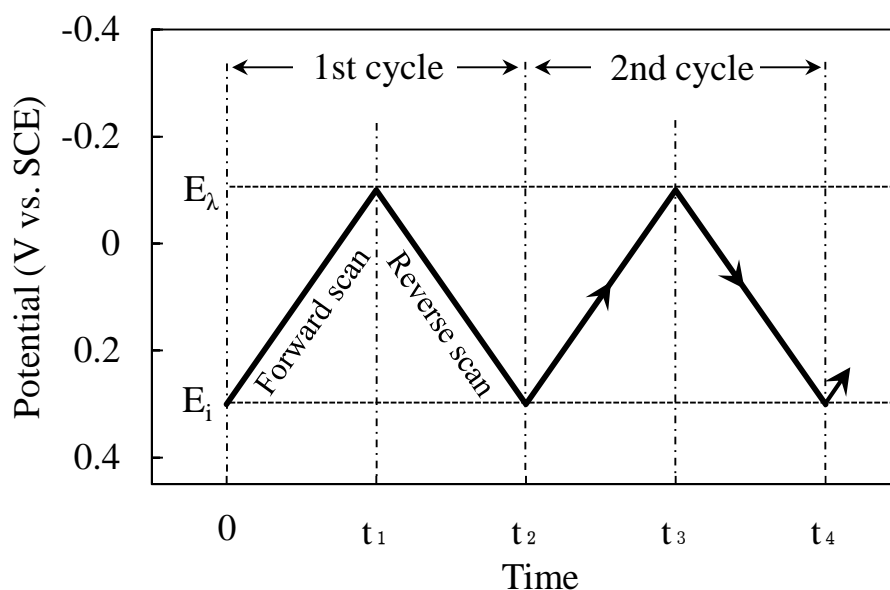


Fig.1-2 電気掃引モード

初期電位を通常ファラデー電流が流れない電位に設定し、時間に比例した電位の掃引を行い、ある電位で電位掃引方向を反転し、順方向と同じ電位掃引速度で掃引し E_i に戻る。これが単掃引法である。引き続いて同様の電位掃引を繰り返す方法が多重掃引法である。

図 1-3 に示すサイクリックボルタモグラムは、電解質中における電極表面近傍での O と R の濃度変化を調べることにより理解される。

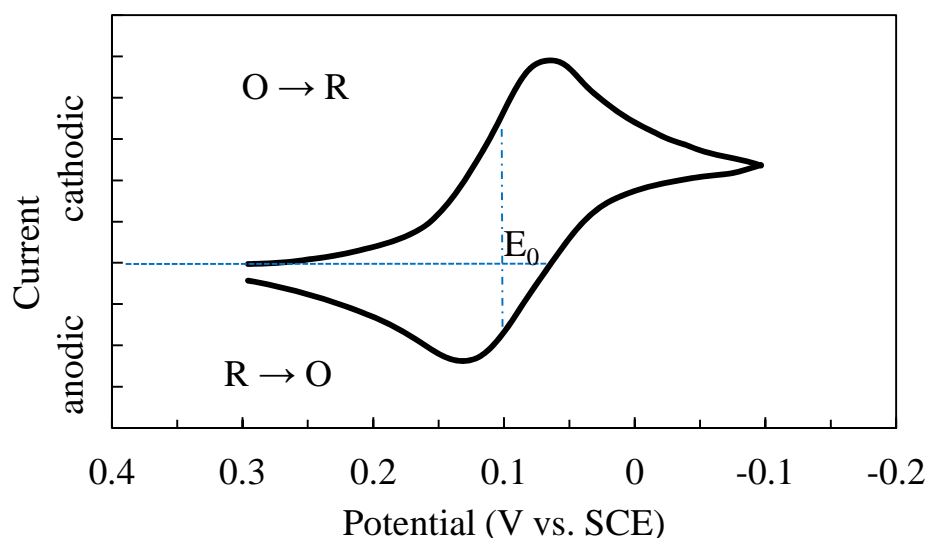


Fig.1-3 サイクリックボルタモグラム

式(1.3)の反応が可逆であるなら、電極表面での **O** と **R** の濃度比はネルンスト式によって表される。

$$E = E_0 + \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (1.4)$$

初期電位 E_1 は E_0 に比べて十分に正であり、**O** が支配的に存在し事実上電流は流れない。この点での **O** と **R** の電極表面での濃度は、溶液のバルク中のそれと同じである。電位をカソード側に掃引すると、還元反応が起り電極表面での **O** が減少する。さらに同方向に掃引するにつれて還元電流は急激に増加し、還元ピークに達する。ピークに達した後は、電極表面への **O** の拡散によって支配される(拡散律速過程)。次にアノード側へ電位を掃引した場合は、酸化反応という状態で同様の理論が成り立つ。すなわち式(1.3)の左方向への反応が起ることとなる。

以上のようにサイクリックボルタンメトリーは酸化還元反応をよく表すので、各電位における反応状態を知るのに適している。

1.1.4.2 光化学堆積(PCD)法

PCD 法は、水溶液中に基板を浸し、基板上の光照射部に薄膜を堆積させる方法である。図 1-4 に PCD 法の堆積装置を示す。堆積基板は試料作製溶液中に支持台を用いて溶液表面から約 3mm の深さの箇所固定する。その基板上に超高圧水銀ランプの光をレンズにより集光し、上方より垂直に照射する。

この堆積法は、化合物生成反応が溶液中のイオンの光励起のみによって引き起こされるのが最大の特徴である。硫化物の PCD では、金属イオンとチオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を含んだ溶液を用いる。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は光吸収種であり、以下の反応により硫黄と電子を供給する[56,57]。



また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は酸性溶液中で S を遊離するので硫黄の供給源となる。



これらの反応により硫黄と電子が供給され、金属イオンとの反応により硫化物が生成する。

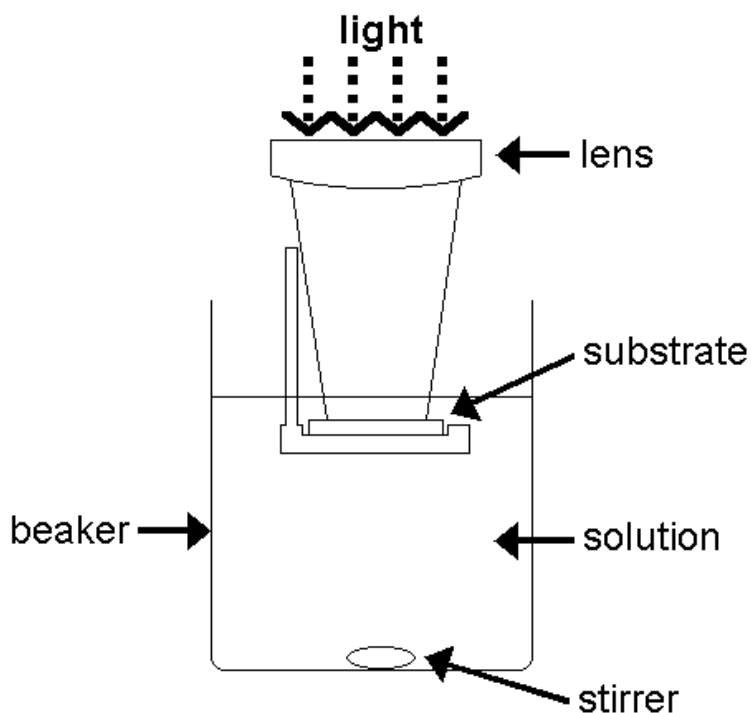


Fig.1-4 実験概略図

1.2 本研究の目的

これまでに述べたように、3 eV 以上のバンドギャップを持ち透明な p 型半導体薄膜は、透明太陽電池をはじめとした紫外線光デバイスに必須であるが、n 型に比べ開発が遅れており、そのことが紫外域の薄膜光デバイス実用化の妨げとなっている。一方、薄膜の熱処理は、薄膜の表面形状や光電気物性状態に敏感な変化を与え、pn 接合デバイスの特性に大きな影響をもたらすものと考えられる。そこで、本研究では、資源量の豊富である元素 Cu、Zn、S、Ni、O を用い、ECD、PCD 法によって、短時間、低温で p 型透明半導体($\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、NiO)の薄膜を堆積する。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ には ECD および PCD 法、NiO には ECD 法を用いる。さらに、堆積膜を熱処理して結晶構造や光電気特性の評価を行う。

1.3 論文の構成

本博士論文は六つの章から構成されている。第一章では、透明な光・電子デバイスの観点を踏まえて、太陽電池および半導体材料の背景、作製技術について紹介した。おもに、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ および NiO の基本性質、研究報告例および製膜技術(ECD、PCD 法)について説明を行った。

第二章では、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の ECD、PCD 法による堆積について述べ、熱処理前の膜について組成、透過率などの評価結果を示し、また光電気化学測定による伝導型と光応答性の評価について説明した。

第三章では、ECD 法によって $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を ITO 基板上に堆積させ、得られた薄膜を硫黄雰囲気中で、400°C まで温度で熱処理し、特性の変化を調べた。堆積された直後の薄膜はアモルファスだが、400°C の熱処理後には ZnS 結晶相の存在が観察できた。熱処理前は p 型の伝導性を示したが、400°C 熱処理後は明確には p 型伝導性を示さなくなった。

第四章では、PCD 法により $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を作製し、熱処理による特性の変化を調べた。熱処理前の試料はアモルファスで、p 型の伝導性が確認された。硫黄雰囲気、400°C の熱処理後には、ZnS 相の形成が観察され、p 型の伝導性を維持していた。

第五章では、ECD 法により Ni、O を含む薄膜を堆積し、熱処理による特性変化を調べた。熱処理前の試料は O-H を含み、300°C 以上の熱処理により NiO 相が観察された。また、p 型の伝導型を確認し、バンドギャップは 3.5eV 付近であった。

最後に第六章では、第一章から第五章までで得られた主要な知見をまとめて、今後の展開も含めて総括とした。

参考文献

- [1] United Nations. Economic and Social Commission for Asia and the Pacific, “Guidebook on Promotion of Sustainable Energy Consumption: Consumer Organizations and Efficient Energy Use in the Residential Sector,” United Nations, (2002).
- [2] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M. A. Alghoul, O. Saadatian, and S. H. Zaidi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5834-5847.
- [3] T. P. Dhakal, C. Y. Peng, R. R. Tobias, R. Dasharathy, and C. R. Westgate, 100 (2014) *Solar Energy*, 23-30.
- [4] E. J. Thimsen, “Metal oxide semiconductors for solar energy harvesting,” ProQuest, (2009).
- [5] W. G. Adams, and R. E. Day, *Proceedings of the Royal Society of London*, 25 (1876) 113-117.
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *Appl. Phys.*, 25 (1954) 676-677.
- [7] M. Z. Rahman, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30 (2014) 734-742.
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 510-519.
- [9] J. Zhao, A. Qang, M. A. Green, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65 (2001) 429-435.
- [10] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsch, and H. Keppner, *Science*, 285 (1999) 692-698.
- [11] K. Takahashi, and M. Konagai, “Amorphous silicon solar cells,” Wiley-Interscience, New York, (1986).
- [12] J. I. B. Wilson, and J. McGill, “Amorphous-silicon mis solar cells,” *IEE Journal on Solid-State and Electron Devices*, 2 (1978) S7-S10.
- [13] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, and R. Verma, *Nature materials*, 10 (2011) 857-861.
- [14] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, and A. W. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 28 (2016) 3-13.
- [15] M. Powalla, D. Hariskos, P. Jackson, F. Kessler, S. Paetel, W. Wischmann, and R. Würz, In *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (2011) 2416-2420.
- [16] K. Tonooka, H. Bando, and Y. Aiura, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 327-331.
- [17] Y. Zhao, G. A. Meek, B. G. Levine, and R. R. Lunt, *Advanced Optical Materials*, 2 (2014) 606-611.

- [18] Y. H. Chen, C. W. Chen, Z. Y. Huang, W. C. Lin, L. Y. Lin, F. Lin, and H. W. Lin, *Advanced Materials*, 26 (2014) 1144-1144.
- [19] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, *Thin solid films*, 236 (1993) 27-31.
- [20] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature*, 389 (1997) 939-942.
- [21] H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Nature communications*, 2 (2011) 470.
- [22] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, and H. Hosono, *J. Electroceram.*, 4 (2000) 407-414.
- [23] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 220-222.
- [24] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1583-1585.
- [25] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 475-477.
- [26] H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita, and M. Hirano, *J. Cryst. Growth*, 237 (2002) 496-502.
- [27] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, *Solid State Commun.*, 121 (2002) 15-17.
- [28] C. W. Teplin, T. Kaydanova, D. L. Young, J. D. Perkins, and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 3789-3791.
- [29] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 2851-2853.
- [30] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, N. Sarukura, M. Hirano, and H. Hosono, *Electron. Lett.*, 36 (2000) 984-985.
- [31] Y. Nakamura, Y. Yoshida, Y. Honaga, and S. Fujitsu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 2167-2170.
- [32] T. Kazuhiko, B. Hiroshi, and A. Yoshihiro, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 327-331.
- [33] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 823-825.
- [34] 大友 明、塚崎 敦、川崎雅司：「ZnO 発光ダイオードの解説記事」 *パリティ* 21 (2006) 24。
- [35] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki,

- Nature Materials, 4 (2005) 42-46.
- [36] K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, Applied Physics Letters, 97 (2010) 013501.
 - [37] F. Chen, Z. Ye, W. Xu, B. Zhao, L. Zhu, and J. Lv, Journal of crystal growth, 281 (2005) 458-462.
 - [38] M. A. Yildirim, A. Aytunc, and A. Aykut: Physica E, 41 (2009) 1365-1372.
 - [39] K. Yang and M. Ichimura Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 040202.
 - [40] M. Dula, K. Yang, and M. Ichimura, Semiconductor Science and Technology, 27 (2012) 125007.
 - [41] N. Kitagawa, S. Ito, DC. Nguyen, H. Nishino, Natural Resources, 4 (2013) 142-145.
 - [42] G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Physical Review Letters, 53 (1984) 2339.
 - [43] R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41 (2009) 617-620.
 - [44] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, and H. Hosono, Applied physics letters, 83 (2003) 1029-1031.
 - [45] W. Y. Lee, D. Mauri, and C. Hwang, Applied physics letters, 72 (1998) 1584-1586.
 - [46] H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Thin Solid Films, 445 (2003) 317-321.
 - [47] R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41 (2009) 617-620.
 - [48] G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, Journal of Materials Chemistry, 17 (2007) 127-156.
 - [49] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, and H. Huang, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92 (2008) 628-633.
 - [50] J. Y. Son, and Y. H. Shin, Applied Physics Letters, 92 (2008) 222106.
 - [51] M. J. Lee, S. Han, S. H. Jeon, B. H. Park, B. S. Kang, S. E. Ahn, and D. H. Seo, Nano letters, 9 (2009) 1476-1481.
 - [52] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 8940-8943.
 - [53] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. Chang, and T. J. Marks, Proceedings of the National Academy of Sciences, 105 (2008) 2783-2787.

- [54] 権藤靖夫：「薄膜」 共立出版 (1992)。
- [55] 宇佐美晶：「100 例に見る半導体評価技術」 工業調査会 (1988)。
- [56] F. Goto, M. Ichimura, and E. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) L1146-L1149.
- [57] 井上敏、小谷正雄、玉虫文一、富山正太郎：「岩波 理化学辞典 増訂版」 岩波書店 (1958)。

第二章 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の堆積

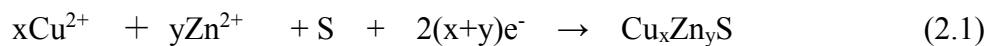
2.1 序

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は Cu_xS および ZnS の混晶であり、 x, y の制御により n 型または p 型の伝導性を持つことが可能となっている。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜作製の報告例がまだ少ないため、本章では、電気化学堆積(ECD)と光化学堆積(PCD)による堆積について紹介する。まず、過去の報告例を簡単に説明し、つぎに、本研究において採用した堆積条件で堆積した $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜について評価結果をまとめる。

2.2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜堆積の過去の研究

2.2.1 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の電気化学堆積[1,2]

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は ECD 法により CuSO_4 、 ZnSO_4 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を原料としてスズ添加酸化インジウム(ITO)基板上に堆積された。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 2Na^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が堆積溶液中の主要化学種であり、陰極にて以下の反応で $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が堆積する。



選択した堆積条件では堆積時間 20 分で膜厚 $0.1\mu\text{m}$ の白い薄膜が得られた。走査電子顕微鏡(SEM)像から均一な粒子が見られ、Cu、Zn、S の信号がオージェ電子分光(AES)測定によって確認した。ラマン分光法及び X 線回折(XRD)での評価では、はっきりとした結果を確認することができなかった。透過率は約 60~80% で、 $3.0\sim 3.2\text{eV}$ のバンドギャップを算出した。光電気化学(PEC)測定の結果から p 型半導体であると判断した。よって透明な p 型半導体が得られた。

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は ZnO とのヘテロ接合型太陽電池を作製した。I-V 測定の結果は整流性が見られ、 $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の間に pn 接合が形成されていることを判断した[2]。

図 2-1 は $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の各元素の量と堆積溶液濃度比 Zn/Cu を示す。図 2-1 からわかるように、Zn を除いて Cu と S が堆積溶液濃度比の変化によって大きく変化していることがわかる。つまり、 Zn/Cu の増加につれて、Cu の量が減少し、逆に S の量が最初に増加し、 Zn/Cu が大きな範囲では増加が緩やかになり、ほぼ 50%付近であることがわかる[1]。

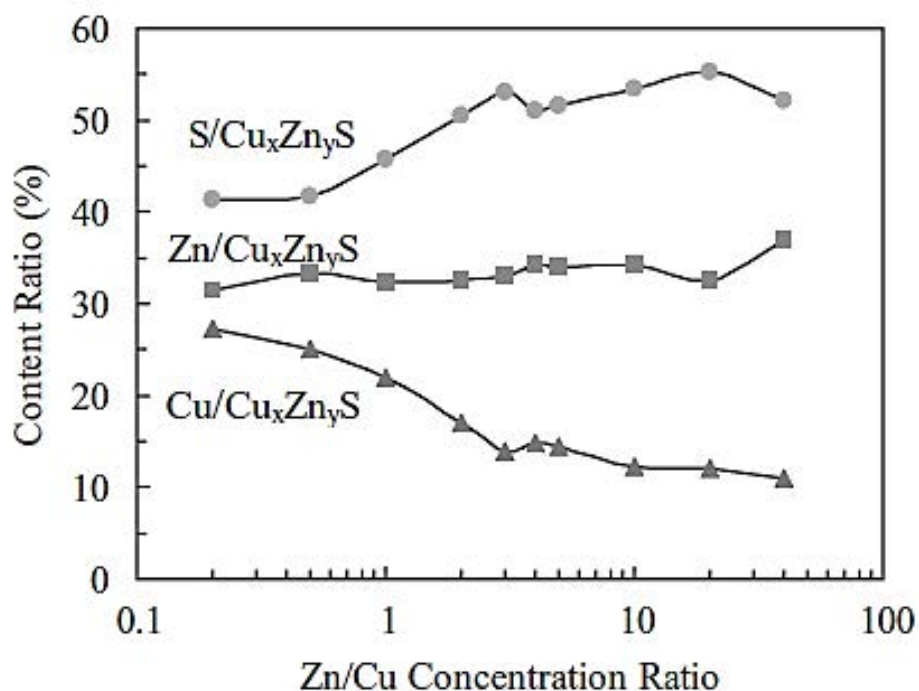
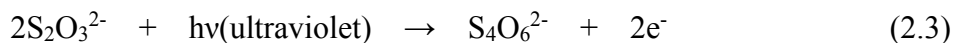


Fig.2-1 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の各元素の量と堆積溶液の濃度比 Zn/Cu をプロットした図
[1]

2.2.2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の光化学堆積[3]

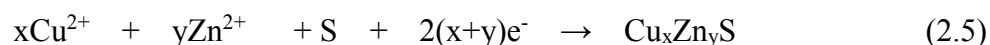
$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 試料作製溶液には、電気化学堆積の場合と同様に ZnSO_4 、 CuSO_4 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が溶かしてあり、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 2Na^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が主要化学種として含まれている。また、溶液中を酸性にするので H^+ も含まれている。これらのイオンのうち、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は光吸収種であり、以下の反応により硫黄と電子を供給する[4]。



また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は酸性溶液中で S を遊離するので硫黄の供給源となる。



ここで、式(2.2)~(2.4)の反応により硫黄と電子が供給され、以下のような反応が起き、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が作製できると考えられる[5]。



光化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 、バンドギャップが $2.5\sim 3.7\text{eV}$ であった。XRD 測定よりアモルファスであることがわかった。また、堆積溶液のパラメータを変えながら堆積薄膜の影響を調べた。堆積膜のバンドギャップが 3eV 以上で可視光領域において $70\sim 80\%$ の高い透過率を示した。PEC 測定より p 型伝導性と光応答性が確認できた[3]。

図 2-2 は PCD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の CuSO_4 濃度と組成比、バンドギャップとの関係図を示す。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の組成比とバンドギャップは $\text{CuSO}_4=2\sim 15\text{mM}$ において大きな変化はない。25mM の CuSO_4 で Zn の量がほぼゼロになり、バンドギャップが 2.4eV であり、 Cu_xS の値とほぼ等しくなっている[3]。

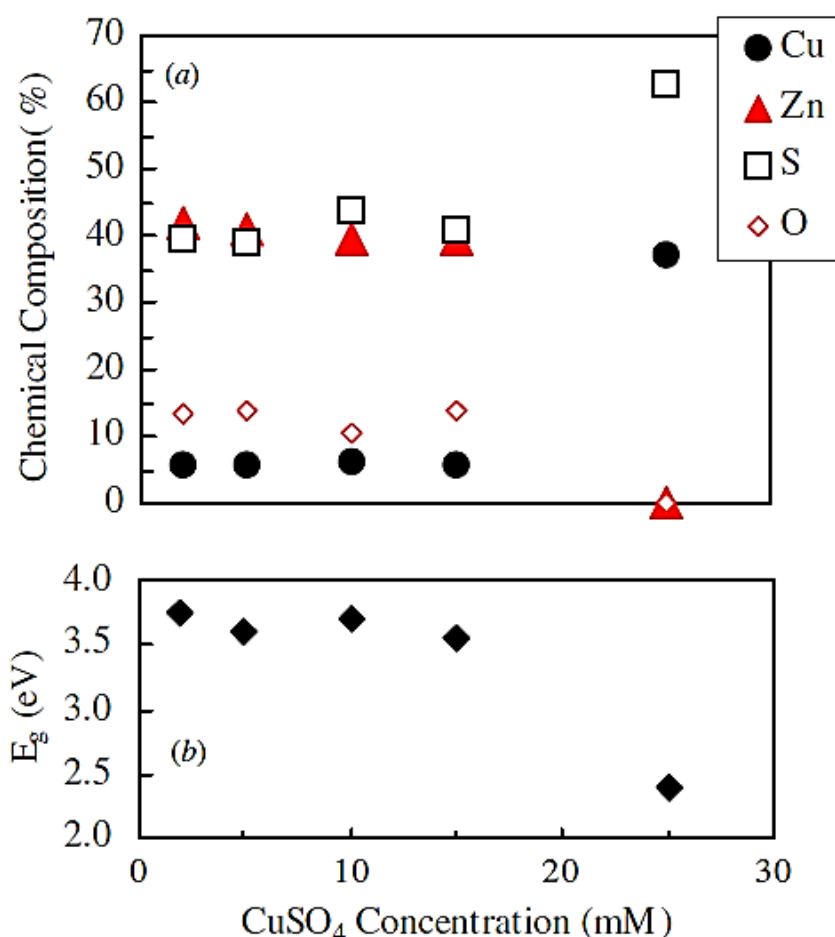


Fig.2-2 CuSO_4 濃度と組成比(a)、バンドギャップ(b)との関係図[3]

2.3 本研究での $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 堆積

ECD 法による堆積では、作用電極に 5 分間脱脂した ITO 基板、対向電極にプラチナ基板($2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$)を用いる。参照電極としては飽和かんこう電極(SCE)を用い、飽和 KCl 寒天が入った塩橋を用いて堆積溶液に接触させた。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜堆積溶液としては、Cu、Zn、硫黄の源として CuSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を原料とし、それぞれモル比 5mM、25mM、100mM で秤量し、50mL の純水に溶かした。pH は乳酸を用いて 2.3 付近に調製し、堆積温度 40°C で 20 分堆積を行った[2]。

図 2-3 は堆積溶液濃度比 $\text{Zn}/\text{Cu}=5$ で測定したサイクリックボルタントリーの結果を示す。一般に、還元ピークあたりの電位に固定し堆積を行うことが多い。従って、図 2-3 に示すように、還元ピークが -0.8V 付近の値を観測しているため、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を堆積する際に、還元電位を -0.8V に設定した。また、後述するように、堆積時は ITO に保護膜として硫黄膜をコーティングする。図 2-3 には硫黄膜がついた ITO 基板で測定した結果も示す。これより、硫黄膜の影響は小さいことがわかる。

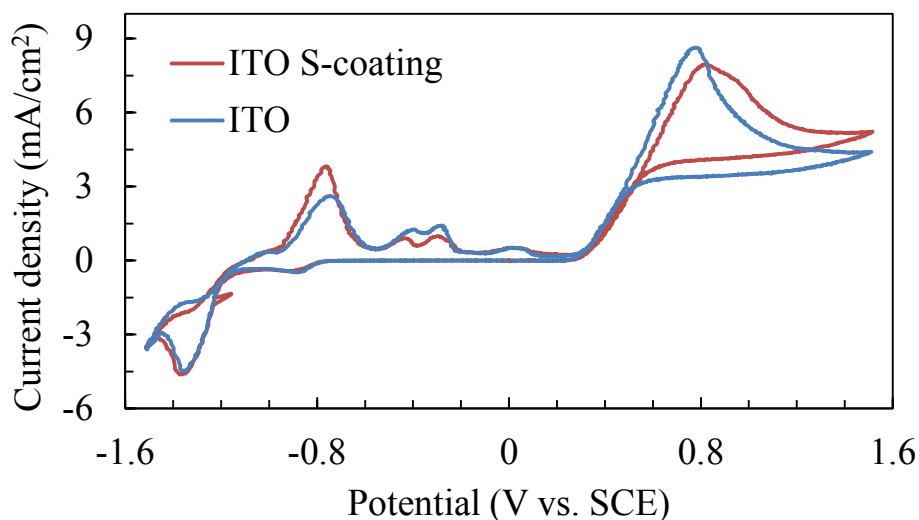


Fig.2-3 ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 堆積溶液の CV 測定結果

図 2-4 は堆積溶液 $\text{Zn}/\text{Cu}=5, 11$ 、堆積電位 -0.8V で 20 分堆積した薄膜の AES 測定結果を示す。また、薄膜表面の汚染をある程度除去するために、 Ar^+ で 15 秒エッチングを行った。図 2-4 からわかるように、二つの条件下で堆積した薄膜中にいずれも In が観測されている。これは、ITO 基板に由来する In で、ECD 法 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の堆積中に、ITO 基板が堆積溶液に不安定が原因であると考えられる。

従って、ITO 基板上に硫黄膜をコーティングすることによって、ITO 基板の堆

積溶液中の不安定を制御して堆積を行った。具体的に、坩堝に適量の硫黄粉末を入れ、高温用テープを用い、坩堝蓋に ITO 基板を固定する。そして、約 160°C に設定したヒータによって坩堝を加熱することにより、硫黄が ITO にコーティングされる。加熱時間を 20 分とし、約 20nm の硫黄コーティングをした ITO 基板を堆積に用いた。

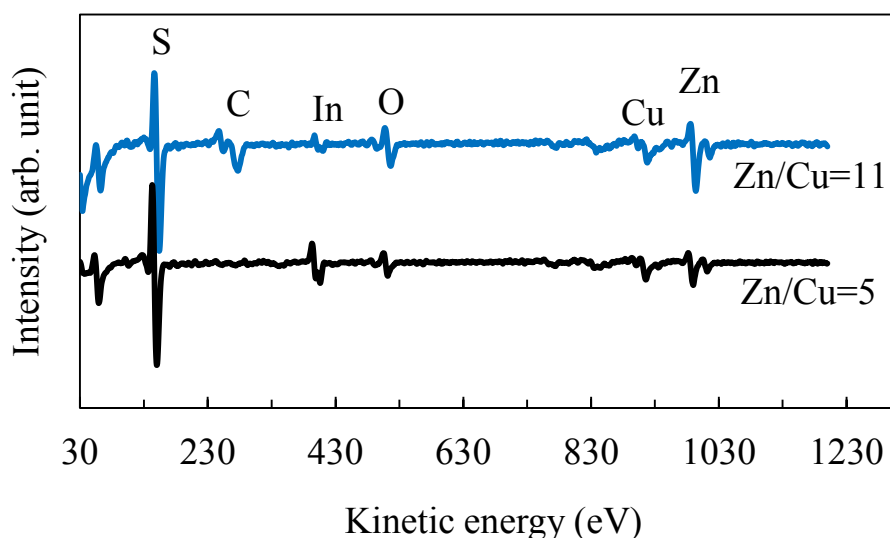


Fig.2-4 堆積溶液濃度 Zn/Cu=5, 11 で堆積した ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の AES スペクトルプロット図

PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の堆積では、堆積溶液として、50mL 二次純水に、5mM CuSO_4 、25mM ZnSO_4 および 400mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を溶かした。堆積基板として、アセトンを用いて脱脂処理をした ITO 基板を、堆積溶液表面から約 2~3mm の深さに固定した。薄膜堆積する際に、超高圧水銀ランプ(USH-500SC2)を用いて、堆積溶液中に固定された堆積基板に、上からのレンズを通した光を照射した。pH \approx 3.4 (希釈 H_2SO_4 調整)、光強度 1200mW/cm²、堆積時間 1 時間とし、緩やかに攪拌した[3]。

以下では ECD 法において堆積溶液濃度比 Zn/Cu=5、ITO 基板の硫黄コーティング処理を行った $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜と、PCD 法において堆積溶液濃度比 Zn/Cu=5、ITO 基板の直接堆積を行った $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の評価結果を示す。

図 2-5 は ECD、PCD 法によって堆積した as-deposited $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の粗さ計結果を示す。図 2-5(a)と(b)は ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の粗さ計結果で、それぞれ、縦倍率 2000、10000 を示す。両端(前半と後半)は中央部に比べて厚く、中央部は 0.2 μm 程度の厚さで、表面は粗い。図 2-5(c)と(d)は同条件で堆積した二つの試料、as-deposited

PCD-Cu_xZn_yS の粗さ計結果を示す。図 2-5(c)に示すように、粒子に対応するピークがみられるが、それ以外の薄膜表面は比較的平坦であり、膜厚が $\sim 0.1\mu\text{m}$ である。図 2-5(d)には、両端が $0.1\mu\text{m}$ 以下であるが、中央部において $0.1\mu\text{m}$ 付近の厚さを示す。従って、PCD-Cu_xZn_yS 膜表面が ECD-Cu_xZn_yS のより平坦で、膜厚は薄い場所で $0.05\mu\text{m}$ 以下であり、厚い場所は $0.1\sim 0.15\mu\text{m}$ 付近の値を示すことがわかった。本研究においては中央部で測定を行う。中央部では、ECD-Cu_xZn_yS は表面が粗く膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 程度であり、PCD-Cu_xZn_yS は表面が比較的滑らかで、厚さ $0.1\mu\text{m}$ 程度である。

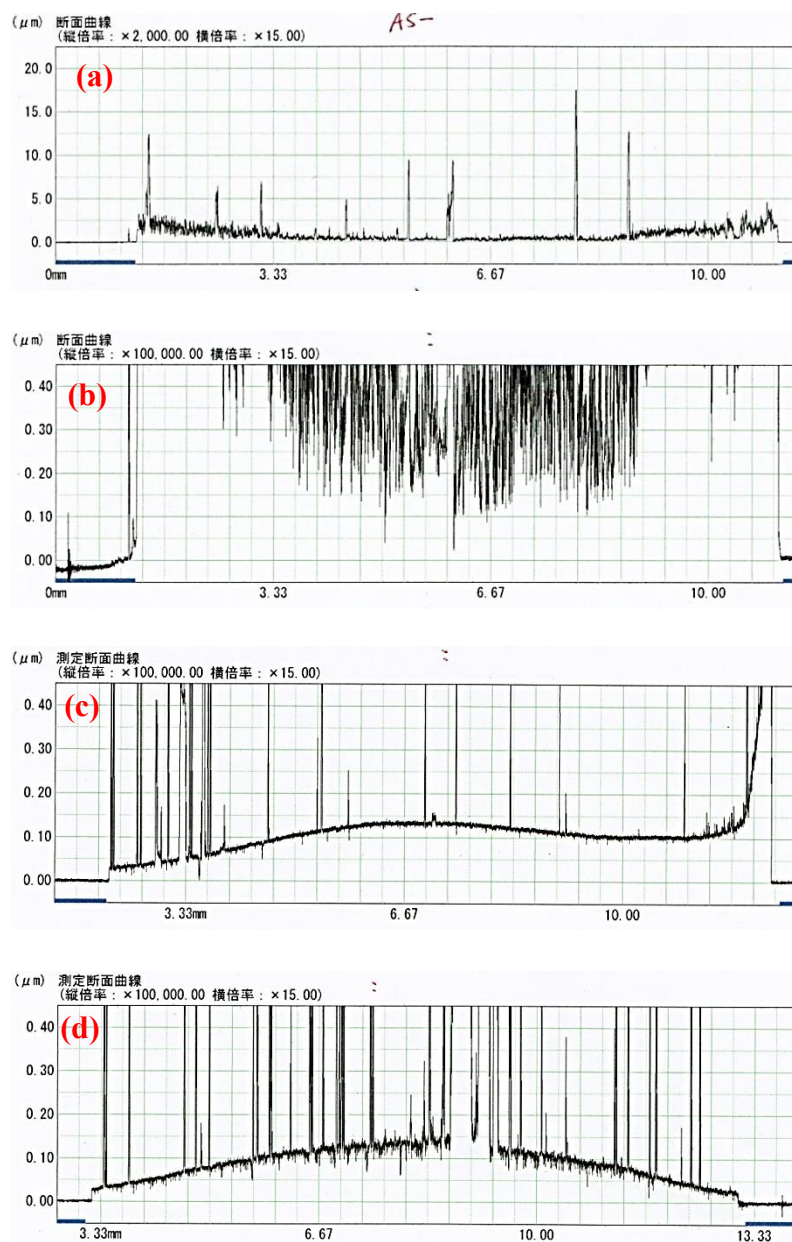


Fig.2-5 ECD、PCD 堆積 Cu_xZn_yS 薄膜の粗さ計結果

図 2-6 は ECD 法、PCD 法によって堆積された $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜表面の AES スペクトル結果を示す。薄膜表面の汚染をほぼ完全に除去するまでエッチングした後 AES 測定を行った。図 2-6 によると、ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 両方とも S、O、Cu、Zn の信号が観測されていることがわかる。

薄膜の組成比は AES スペクトルから計算を行った。標準データとして ZnS 、 Cu_2S 、 ZnO 、 Cu_2O を用いた[1,3]。図 2-7 は図 2-6 のスペクトルから計算を行った結果を示す。図 2-7 に示すように、ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の Zn の量に大きな変化なく、約 30%付近である。しかし、Cu の量が少なく、ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が 3%、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が 2%程度である。また、ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の S の量が PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ より多いが、これの一部はコーティング硫黄から信号であると考ええる。

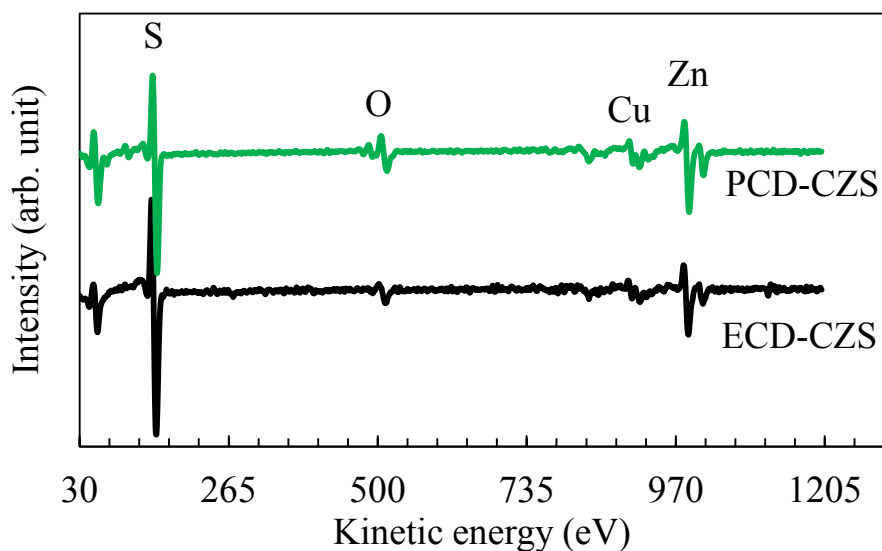


Fig.2-6 ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜表面の AES 測定結果

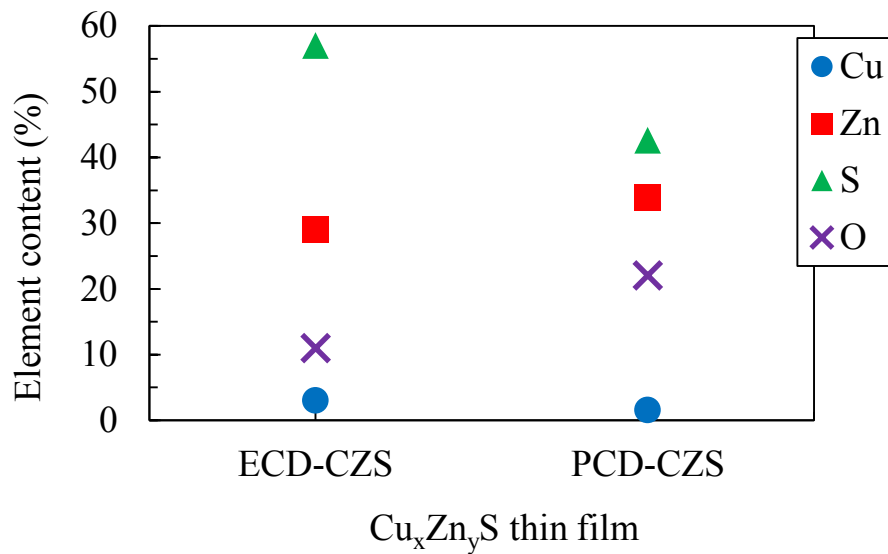


Fig.2-7 ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の組成比計算結果

図 2-8 は ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の透過率測定結果を示す。この結果からみると、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が可視光領域において透明で、500nm 波長付近で約 70%の透過率を持つ。ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ がこれに比較して透明性が低いが、これは、コーティング硫黄膜の影響と考えられる。

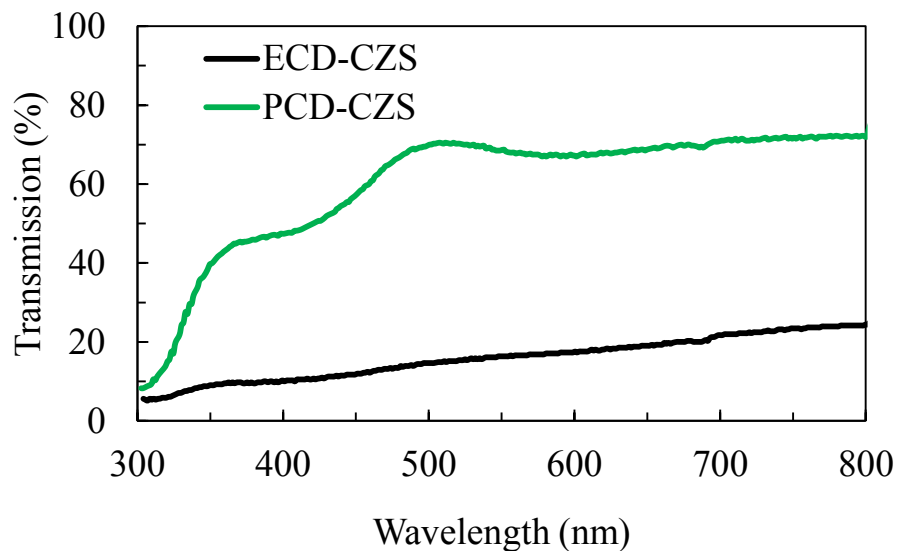


Fig.2-8 ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の透過率測定結果

図 2-9 は ECD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜のラマン測定結果を示す。この結果からわかるように、PCD- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ にはラマンピークが観測されてなかった。

これは、薄膜のラマン測定には緑色のレーザー(523nm 波長)を用いたため、緑レーザーが薄膜を透過し、散乱が起きにくかったと考える。ECD-Cu_xZn_yS 薄膜に対して、240、490cm⁻¹ 付近で単体硫黄による S-S の二つ鋭いピークが観測されている。単体硫黄の由来として主にコーティング硫黄に起因すると考える。また、355cm⁻¹ 付近に ZnS の LO 振動モードに属するピークが観測されているが、非常にブロードである。

薄膜の伝導性および光応答性を確認するため、PEC 測定を行った。電解溶液として 100mM Na₂S₂O₃ 溶液を用いた。光照射は、100mW/cm² Xe ランプを 5 秒ずつ on/off して行った。キャリア濃度の変化が、暗所における濃度に比べて同じ位か、あるいは大きなき、光照射における影響が大きく現れる。よって少数キャリアによって半導体電極反応が進行しているときには、光照射の効果が著しい。つまり、n 型半導体電極にたいしては正極分極時に光照射により少数キャリアである正孔が関与する酸化反応が促進され、電流値の変化が大きく現れる。逆に p 型半導体電極ではカソード分極時に、電子の関与する還元反応が光照射で促進される。図 2-10 は ECD-Cu_xZn_yS、PCD-Cu_xZn_yS 薄膜の PEC 測定結果を示す。図 2-10 に示すように、いずれの試料でも負の電位掃引において顕著な光応答が観測され、p 型半導体であることがわかる。

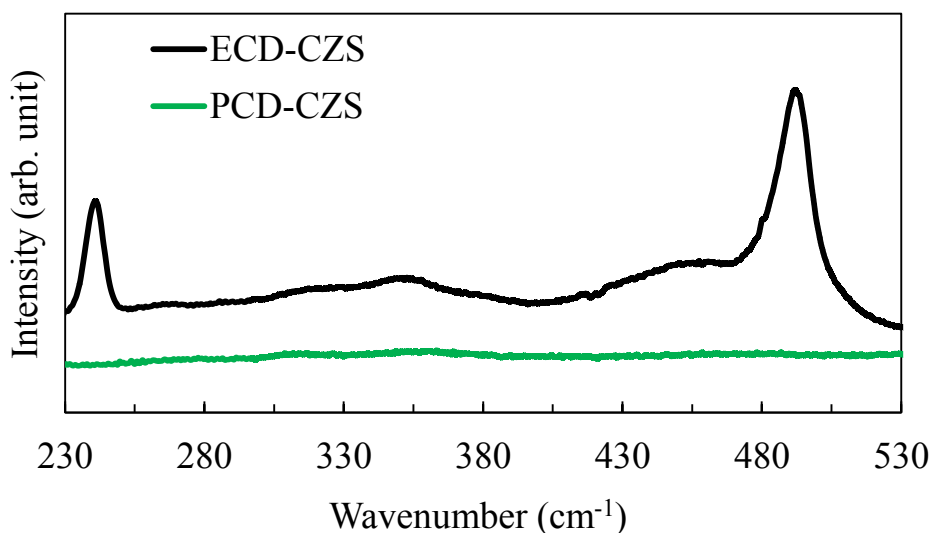


Fig.2-9 ECD、PCD 法による Cu_xZn_yS 薄膜のラマン測定結果

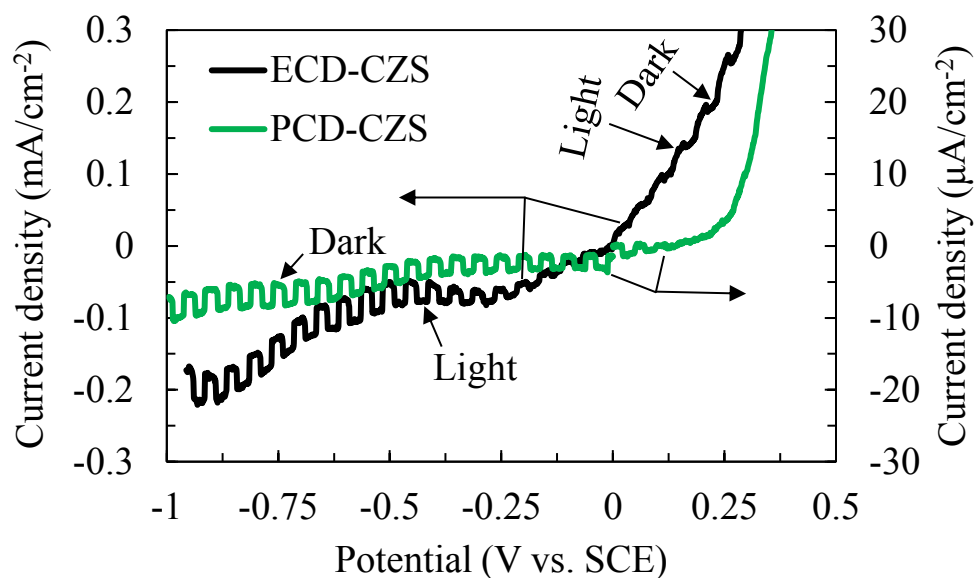


Fig.2-10 ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の PEC 測定結果

2.4 まとめ

本節では ECD、PCD 法による $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 堆積結果をまとめた。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の性質は以下となる。

- a) ECD、PCD 法によって低温において容易に短時間で作製できる；
- b) ECD、PCD 法堆積によって酸素を含む薄膜になりやすい；
- c) 膜厚が $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ を示す；
- d) バンドギャップが $3.2\sim3.7\text{eV}$ を示す；
- e) PCD 堆積の膜は可視光域において $50\sim80\%$ の透過率を持つ；
- f) 近紫外領域において、顕著な吸収端がある；
- g) アモルファスである；
- h) p 型伝導性で、顕著な光応答性を示す。

参考論文

- [1] K. Yang, Kai, N. Yuki, M. Ichimura., J. Electrochem. Soc., 159 (2012) H250-254.
- [2] K. Yang, and I. Masaya, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 040202.
- [3] M. Dula, K. Yang, M. Ichimura., Semicond. Sci. Technol., 27 (2012) 125007.
- [4] 井上敏、小谷正雄、玉虫文一、富山正太郎：「岩波 理化学辞典 増訂版」 岩波書店 (1958)。
- [5] L. Dogliotti, E. Hayon, J. Physical Chemistry, 72 (1968) 1800-1807.

第三章 電気化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理

3.1 研究背景と目的

電気化学堆積(ECD) 法による半導体薄膜の作製は、装置が比較的簡便、安価に大面積の堆積が可能であり、金属イオンの種類・組成を操作して混晶への応用が可能であると考えられる。また、堆積時間の調整により所望の膜厚を得ることができる。

本研究では、ECD 法を用いて資源量の豊富である新たな半導体薄膜 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の作製をし、硫化熱処理することによる特性の変化を調べる。ECD および光化学堆積(PCD)では、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は低温で堆積され、X 線回折の結果より堆積膜はアモルファスであった[1-3]。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が高温でも安定な相であるのか、低温でのみ存在する準安定な相であるのかは確認されていない。相の安定性は材料の基礎的な性質であり、デバイスに応用する際にも重要な情報である。そこで本研究では、ECD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ を硫黄雰囲気中で熱処理して構造的な変化を調べ、電気的光学的物性の変化もふまえて、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の安定性を議論した。

3.2 実験方法

本研究では、2 章で述べた ECD 法によって、硫黄コーティングされたスズ添加酸化インジウム(ITO)基板上に $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の堆積を行った。堆積溶液として 5mM CuSO_4 、25mM ZnSO_4 、100mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を 50mL の純水に溶かした。溶液 pH を約 2.3、堆積溶液の温度を 40°C で 20 分堆積を行った。

以上の堆積条件に基づいて薄膜の堆積をし、200°C、300°C、400°C で熱処理した。硫黄雰囲気とするため、試料表面に約 10mg の硫黄粉末を置き、ガラス板で挟んだものをアルミ箔で覆って真空炉内で加熱した[4]。

薄膜の元素組成はオージェ電子分光(AES)法にて測定した(JAMP-9500F, JEOL)。同じ装置を用いて走査電子顕微鏡(SEM)観察も行った。測定前に 15 秒の Ar エッチングによって薄膜表面での汚染を取り除いた。そして CuS 、 ZnS 、 Cu_2O 、 ZnO を標準試料として用い各元素の信号から組成比を計算した。X 線回折(XRD)測定には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた(SmartLab, Rigaku)。透過率測定には分光光度計(U-570, JASCO)を用いた。また、光電気化学(PEC)測定により薄膜の伝導型と光応答性を調べた。電解溶液として 100mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用いた。光照射は、100mW/cm² Xe ランプを 5 秒ずつ on/off して行った。

3.3 実験結果と考察

ECD 法を用いて膜厚が $0.2\mu\text{m}$ を持つ薄膜が作製された。図 3-1 に各温度で熱処理した薄膜および as-deposited の AES 測定結果を示す。図 3-1 に示すように、as-deposited の薄膜に対して S、O、Cu、Zn の信号が検出された。O は薄膜の表面だけでなく、薄膜全体に存在している。その由来に関しては、堆積溶液の pH を 2.3 付近に調製していることから OH ではなく溶存酸素に由来すると考える。

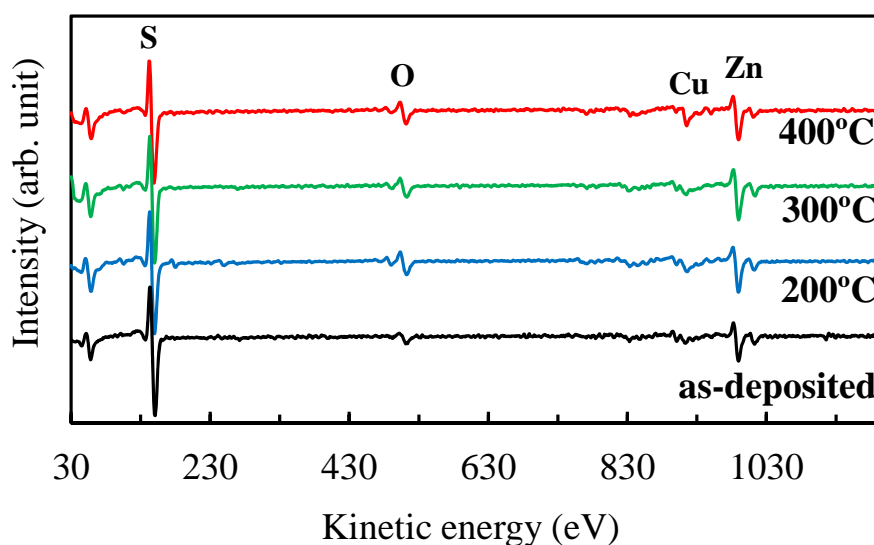


Fig.3-1 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の AES スペクトル

図 3-2 は、as-deposited および各温度の硫化熱処理の組成比をプロットした図である。ECD 法によって作製された薄膜の組成比は $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{S} : \text{O} = 0.03 : 0.29 : 0.57 : 0.11$ であった。図 3-2 に示すように、薄膜を硫化熱処理すると、S が低減し、O が増加し、Cu と Zn が大きな変化はなく、200°C、300°C、400°C での各元素の組成比も大きな変化はなかった。酸素の増加の理由は不明であるが、炉内あるいは試料を包むアルミ箔内に残った酸素によって酸化された可能性が考えられる。

薄膜の結晶性を確認するために XRD 測定を行った。その結果を図 3-3 に示す。XRD 測定結果によると、as-deposited、200°C と 300°C で現れたピークはすべて ITO のピークである。400°C では、ITO ピーク以外に 28.7° 付近に ZnS のピーク現れた。 28.7° 付近にウルツ鉱型の(002)と閃亜鉛鉱型(111)の ZnS ピーク重複するため、はっきりと分明できないが、通常 1020°C 以下では閃亜鉛鉱型が安定とされているため[9]、このピークは閃亜鉛鉱型(111)に対応すると判断した。一方、

ピークがブロードでありながら、結晶粒が小さい、あるいは結晶歪に起因するのではないかと考える。つまり、得られた膜は低温でアモルファス状態になるが、400°C までの熱処理によって ZnS 結晶相が現れた。

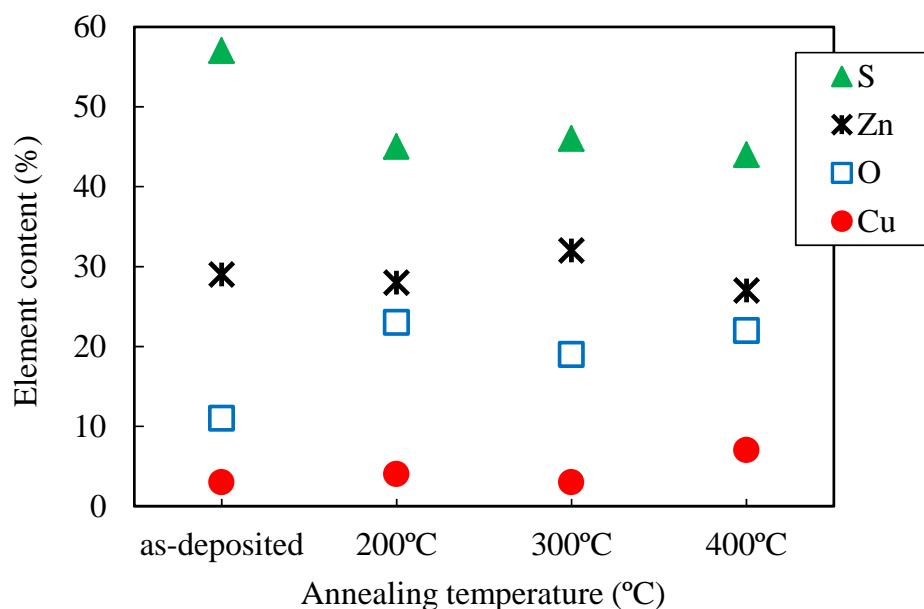


Fig.3-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の組成比と熱処理温度の関係

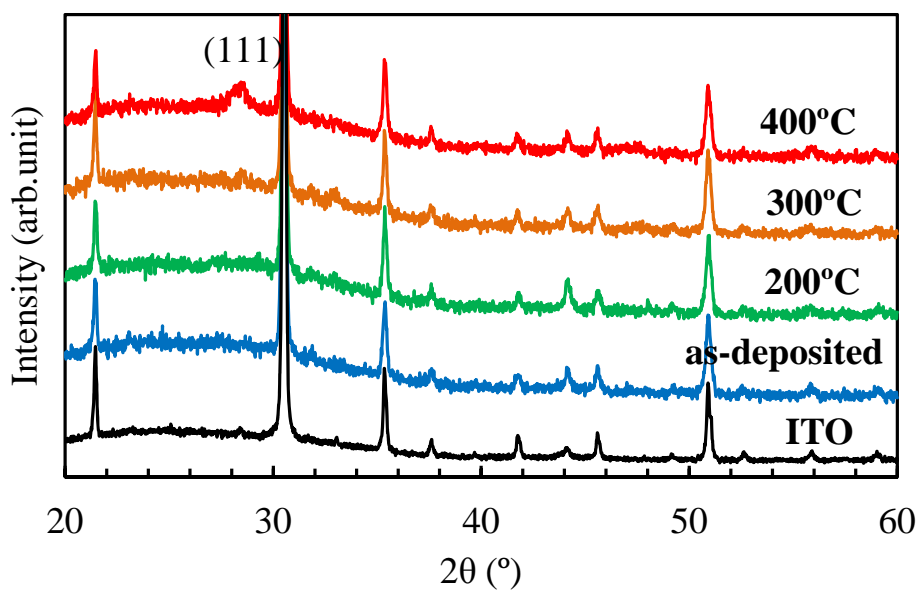


Fig.3-3 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の XRD 測定結果

また、結晶の確認および膜の表面分布を観察するため、SEM 画像を撮った。図 3-4 に示すように、薄膜表面は平坦な部分の上に粒が分布しており、熱処理による大きな変化はなかった。

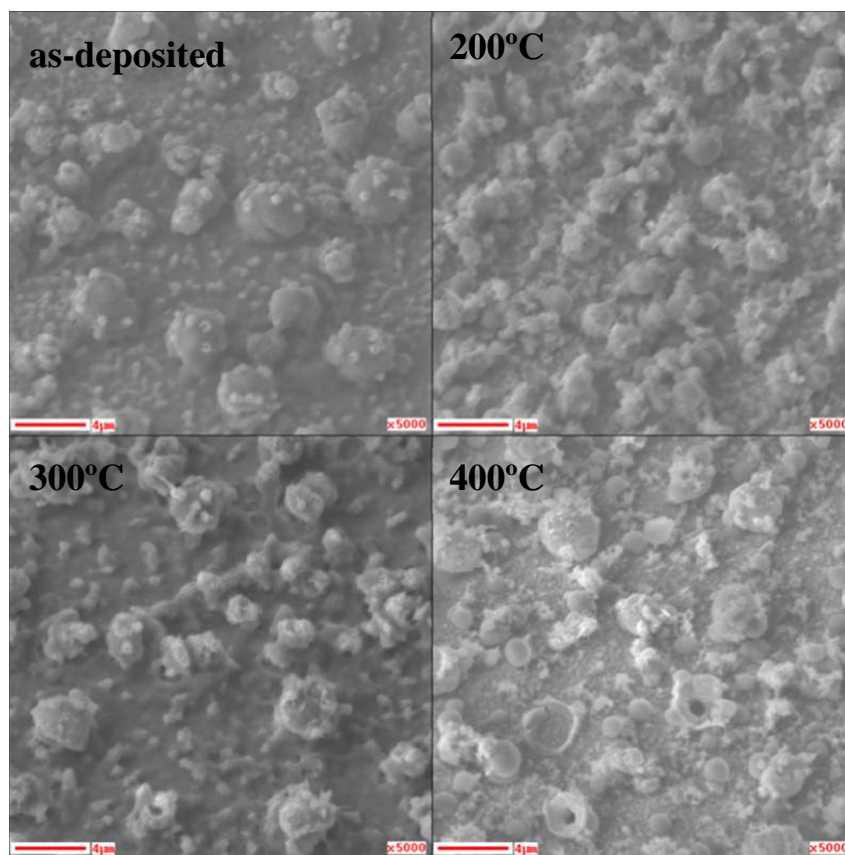


Fig.3-4 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の SEM 観察

523nm のレーザ強度、213K で測定したラマン結果を図 3-5 に示す。As-deposited 試料では、 172 、 225 、 240 、 275 、 443 、 491cm^{-1} に S の信号が現れたが、これは ITO 保護のために行った硫黄コーティングからの信号と考えられる。それ以外に、 $300\sim 400\text{cm}^{-1}$ に幅の広い信号が現れた。熱処理後は、 $300\sim 400\text{cm}^{-1}$ の信号強度が相対的に増し、また 355cm^{-1} に ZnS の LO モードの信号が現れた[10]。また矢印で指している 325 、 505 、 675cm^{-1} に現れたピークの起源は不明である。

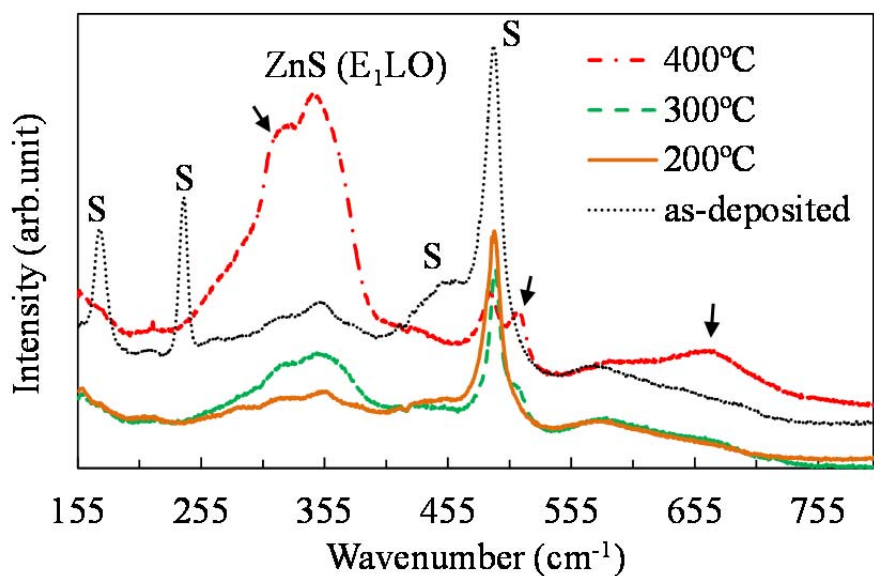


Fig.3-5 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ のラマン測定結果

透過率測定の結果を図 3-6 に示す。可視域の透過率は 25%程度であるが、これは表面粗さによる散乱、および ITO 保護のためにつけた硫黄膜の散乱吸収によると考えられる。いずれの試料においても明確な吸収端は観測されなかったが、熱処理による透過率の変化は大きくなく、バンドギャップは熱処理によってあまり変化しないと考えられる。

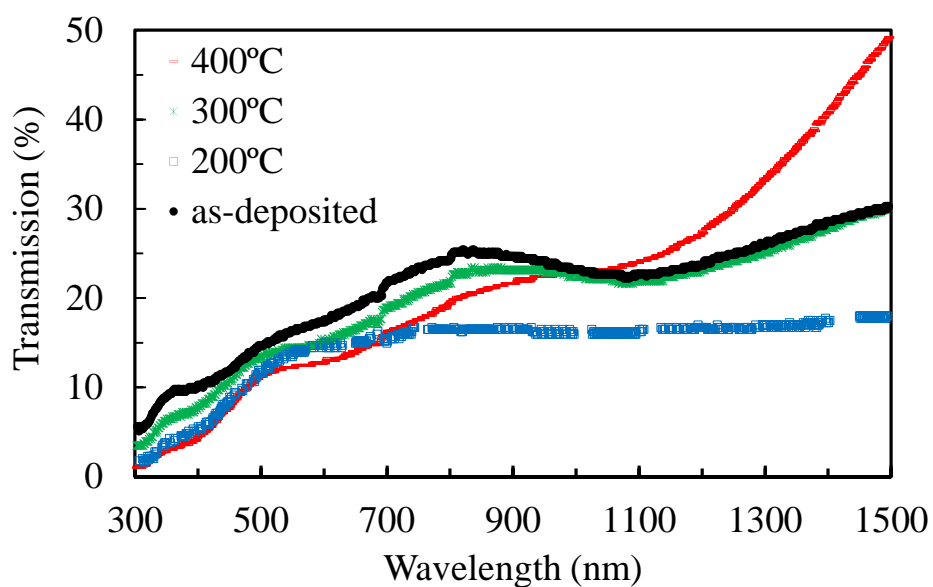


Fig.3-6 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の透過率測定結果

薄膜の半導体型を確認するため、薄膜に PEC 測定を行った。結果を図 3-7 に示す。As-deposited および 200°C 試料では、負電圧印加時において、負方向に光応答性が顕著である。これより、薄膜が p 型の半導体の性質を持つと考える。しかし、300°C および 400°C の熱処理に関して、負方向での光応答性が明確に観察されない。また正方向の光応答も弱い。300°C 以上の熱処理により伝導型は真性に近づき、同時に光伝導性が弱まったと考えられる。

以上で示したように、XRD、ラマン測定結果により 400°C の熱処理において ZnS 結晶相の生成が観察された。また、as-deposited の $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が持っていた p 型伝導性が高温熱処理後には明確に観測されなくなった。ZnS は n 型であることから、ZnS 相が形成されたために p 型伝導性が失われたと考えることができる。したがって、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ はアモルファス状態で存在する準安定な相であり、熱処理によって結晶化させると相分離すると考えられる。ただし、n 型の光応答も弱いため、ZnS 相は真性半導体に近いと考えられる。これは、微量な Cu が固溶しアクセプタとして働いている結果と考えられる。一方で、200°C 熱処理では p 型伝導性が明確に観測されるため、200°C 程度までは安定して存在すると言ってよい。よって、アモルファス $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は素子応用に際して十分安定であると考えられる。相分離によって ZnS と同時に Cu 化合物の相が生成するはずだが、今回の測定では Cu 化合物相は観測されなかった。Cu 組成比は Zn に比べ小さいので、XRD、ラマン測定においてピークとして現れなかったと考えられる。

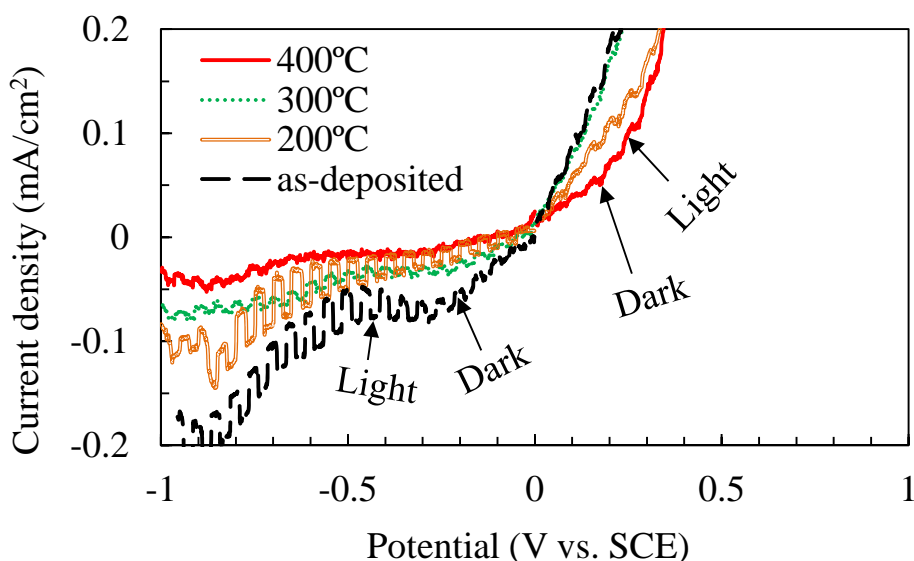


Fig.3-7 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の正方向及び負方向に電流を流した PEC 測定結果

3.4 まとめ

本研究では、ECD 法によって $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ を作製し、熱処理による構造的な変化を調べ、電氣的・光學的物性変化もふまえて、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の安定性を議論した。ECD では約 $0.2\mu\text{m}$ の厚さ、組成比 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{S} : \text{O} = 0.03 : 0.29 : 0.57 : 0.11$ を持つ p 型半導体薄膜が得られた。XRD、ラマンから熱処理による ZnS 結晶相の生成が確認できた。PEC より、熱処理後には p 型の伝導性は明確には観測されない。よって、熱処理により $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は ZnS と Cu を含む相に分離すると予想される。

参考文献

- [1] K. Yang, M. Ichimura, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 040202.
- [2] K. Yang, Y. Nakashima, M. Ichimura, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) H250-H254.
- [3] Mandula, K. Yang, M. Ichimura, Sci. Technol. 27 (2012) 125007.
- [4] D. A. Mazón-Montijo, M. T. S. Nair, P. K. Nair, ECS J. Solid St. Sci. Technol. 2 (2013) 465-470.

第四章 光化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理

4.1 研究背景と目的

3 章では電気化学堆積(ECD)の $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を熱処理した結果を述べたが、本章では、光化学堆積(PCD)法によって作製された $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を熱処理した結果を述べる。PCD は室温で行われ、堆積薄膜はアモルファスである。デバイス素子応用に関して、熱処理における薄膜の安定性は重要であり、また結晶化にともなう物性の変化は興味深い研究課題である。そこで、本研究では、PCD $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を硫黄雰囲気中で熱処理し、物性を評価した。

4.2 実験方法

PCD の詳細は 2 章で述べた。堆積溶液として、50mL 二次純水に、5mM CuSO_4 、25mM ZnSO_4 および 400mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を溶かした[1]。堆積基板として、脱脂した ITO 基板上に堆積を行った。pH \approx 3.4 (稀 H_2SO_4 調整)、光強度 1200mW/cm²、堆積時間 1 時間とした。

堆積された薄膜を 200°C、300°C、400°C で 10mg 硫黄粉末雰囲気において熱処理を行った。熱処理の詳細は 3 章で述べた。

また、堆積薄膜に対して、3 章で述べた ECD $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の評価と同様の評価を行った。

3.3 実験結果と考察

図 4-1 に as-deposited と 300°C 硫黄雰囲気中で熱処理した後の $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜のオージェスペクトルを示す。915eV 付近で、Cu LMM と Zn LMM の信号が重複している。このため、Cu を含まない ZnS の Zn LMM 信号を正規化してスペクトルから減算し、Cu LMM 信号強度を評価した。As-deposited と熱処理後の組成を図 4-2 に表す。As-deposited の薄膜組成は Cu : Zn : S : O = 0.02 : 0.34 : 0.43 : 0.21 となる。図 4-2 からわかるように、熱処理温度の増加と共に、硫黄は増加、酸素は減少し、また Zn 組成は大きな変化はないことがわかる。Cu の量は熱処理温度の上昇とともに減少し、400°C の熱処理後はノイズレベル以下となって評価できなかった。

図 4-3 に ITO 基板、as-deposited、熱処理後の $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ および 400°C 熱処理後 ZnS の XRD スペクトルを示す。熱処理温度 300°C 以下では、観測されたピーク

はすべて ITO のピークであることにより、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜はアモルファスである。400°C での熱処理後は $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ と ZnS いずれも 28.5°、47.6°、56.5° 付近にピークが観測され、それぞれ閃亜鉛鉱型構造 ZnS の (111)、(220)、(311) 回折と同定される。これより、400°C 熱処理後には ZnS 結晶相が形成されることがわかる。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 試料中では、Cu 組成は小さいため、不純物として固溶していると予測される。

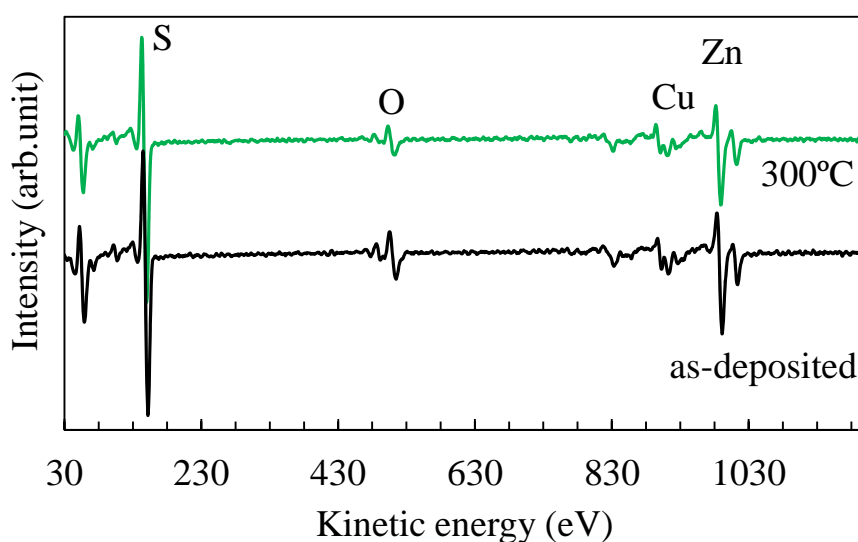


Fig.4-1 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜のオージェスペクトル

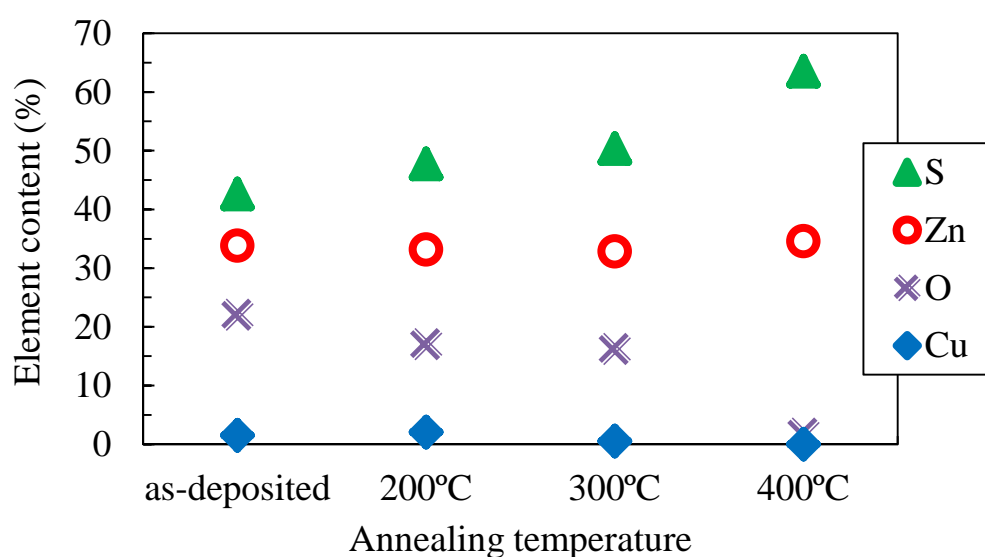


Fig.4-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理温度と各元素組成比との関係図

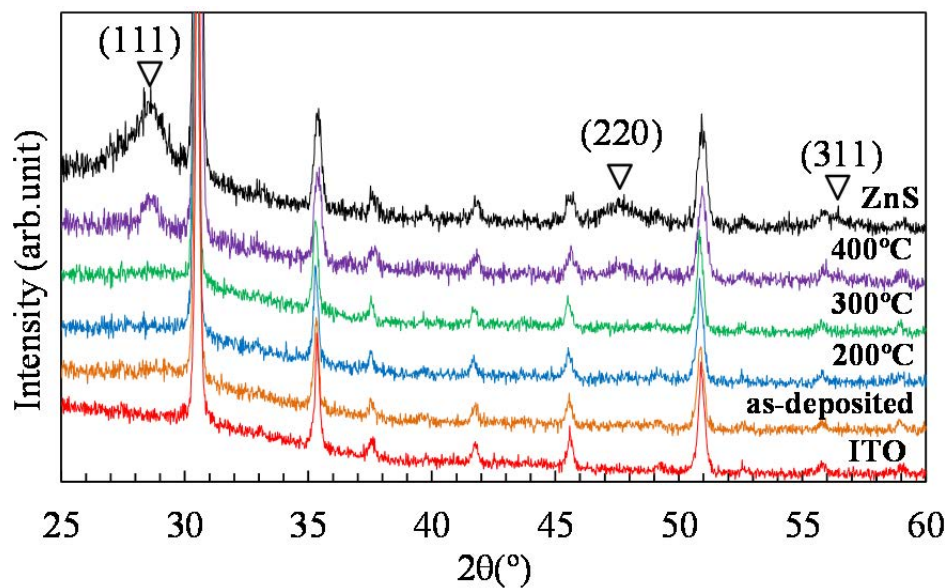


Fig.4-3 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の X 線回折スペクトル

As-deposited および熱処理後の $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の SEM 像を図 4-4 に示す。この図に示すように、as-deposited から 400°C 熱処理まで薄膜表面に大きな変化はない。As-deposited の表面で粒子の数が多少多く見えるが、これは、堆積溶液中に形成された硫黄コロイドが膜表面に付着したものと考えられる。

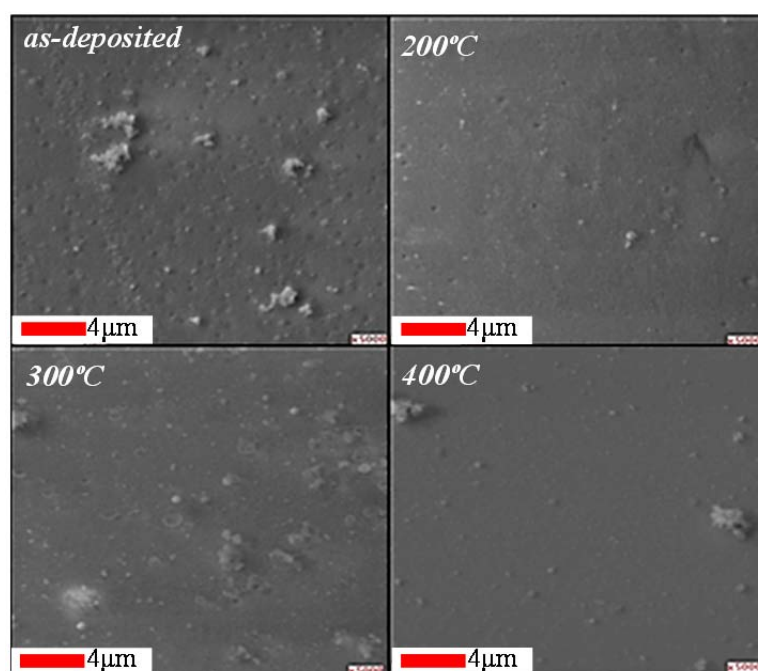


Fig.4-4 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理前・後の SEM イメージ

図 4-5 に透過率測定結果を示す。この図によると、熱処理前後の透過率に大きな変化はなく、500nm 波長付近で 70~87% の値をとる。つまり、可視光域で高い透過率をもつことがわかる。透過率からのバンドギャップ見積もりの図を図 4-6 に示す。この図に示すように、バンドギャップはいずれの試料においてもおよそ 3.5 eV であった。

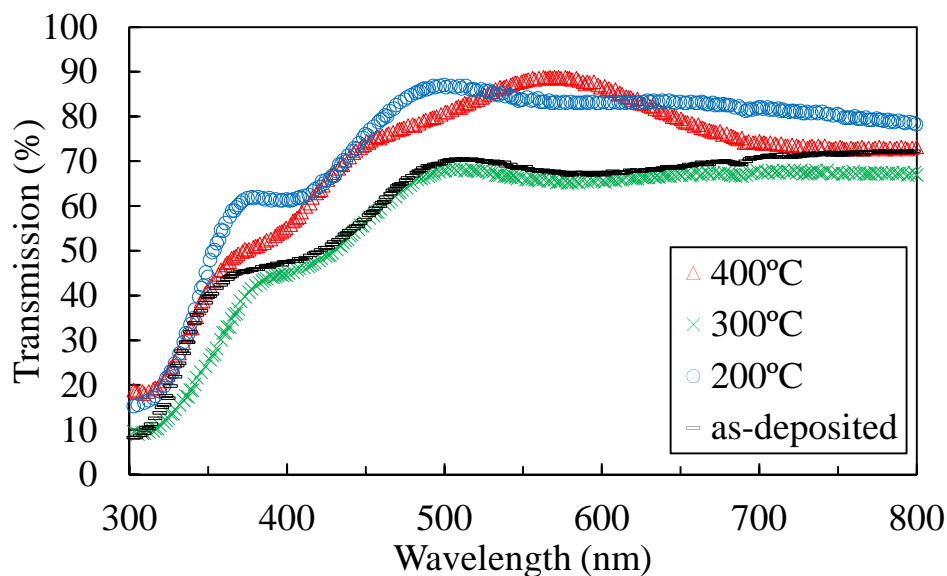


Fig.4-5 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の透過率測定結果

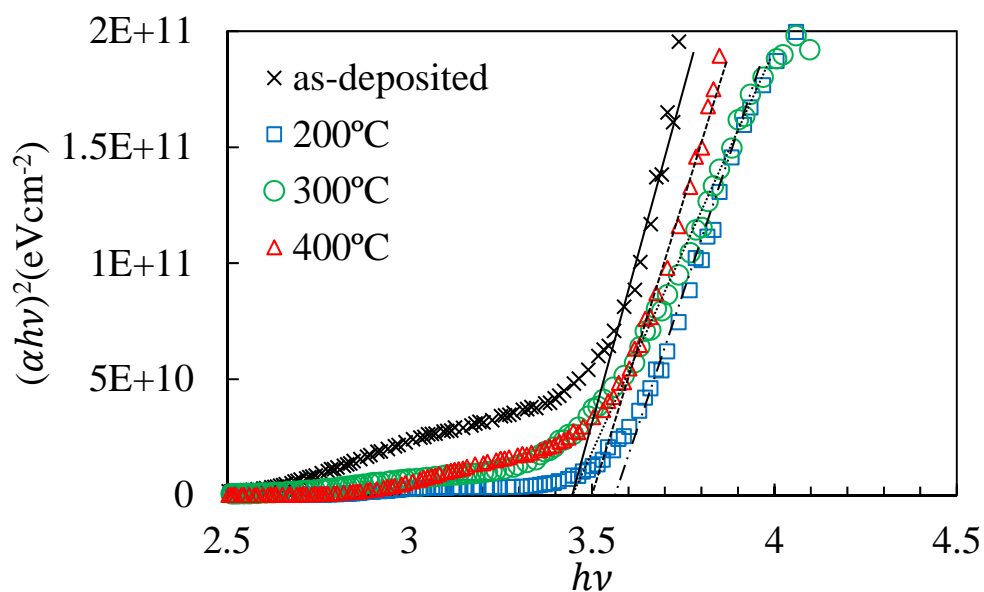


Fig.4-6 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜のバンドギャップのプロット図

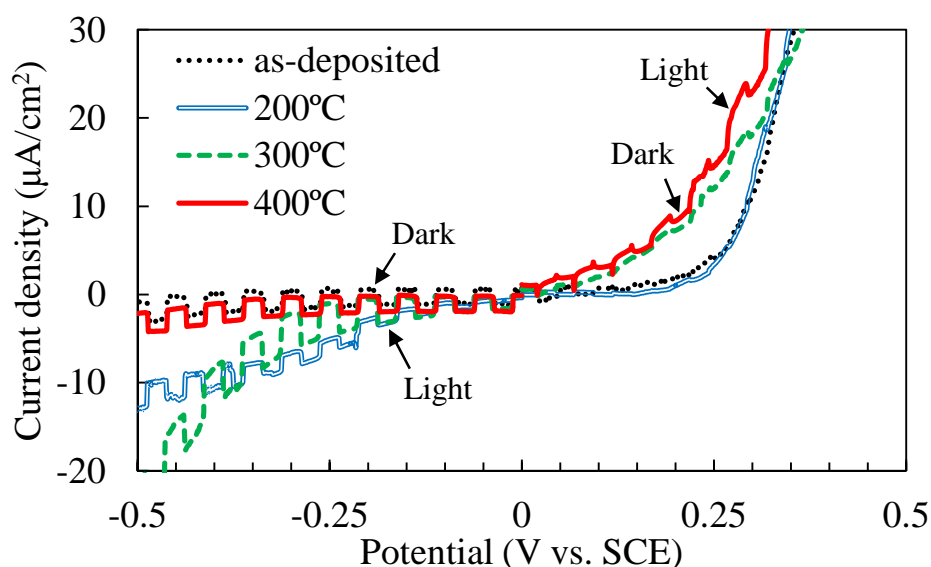


Fig.4-7 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の PEC 測定結果

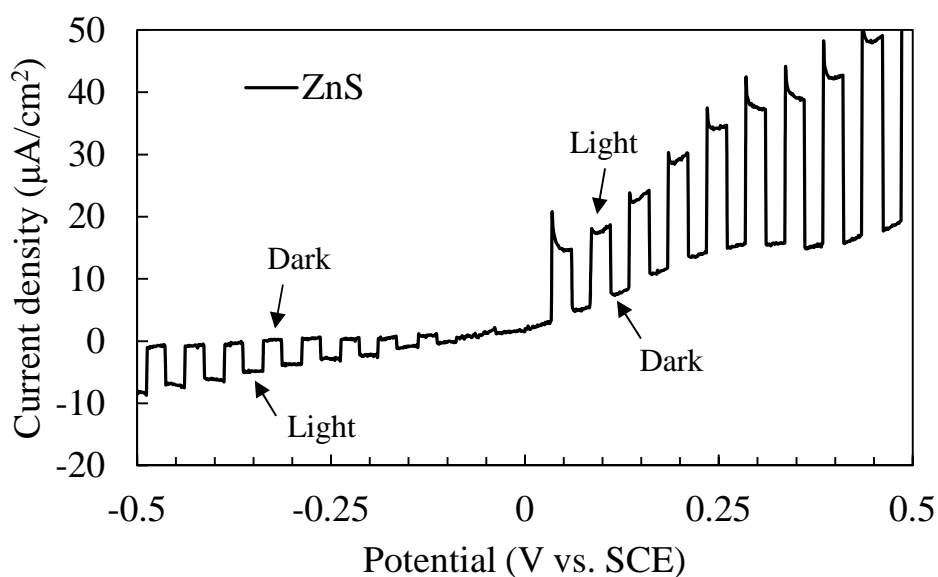


Fig.4-8 ZnS 薄膜の 400°C、1h 熱処理後の PEC 測定結果

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理前後の PEC 測定結果を図 4-7 に示す。半導体では、励起光を半導体に当てることで半導体中の少数キャリア密度が大きく変化し、少数キャリアによる電流も大きく変化する。そのため、p 型半導体においては、負電圧を印加する時に負方向の光電流が流れ、n 型では正電圧印加時に正の光電流が流れる。図 4-7 に示すように、as-deposited および 200~300°C 熱処理の試料では、負の光電流が正の光電流よりはるかに大きく、p 型の応答が観察されている。しかし、400°C 熱処理の試料においては、300°C 熱処理に比べ負の光電流が小さく

なる一方、正の光電流が顕著に観測されるようになり、正負の光電流が同程度になっている。これは、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜が 400°C 熱処理で真性に近づいたことを示している。比較のため、 400°C 熱処理をした ZnS の PEC 測定結果を図 4-8 に示す。 ZnS では正の光電流が大きく観測され、明確に n 型の伝導型が現れている。一方、 400°C 熱処理 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は正、負の光電流が同程度観測されており、 ZnS とは異なる。XRD の結果より、3 章で述べた ECD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ と同様に、 400°C 熱処理で ZnS 相が形成されていると考えられるが、その ZnS 相は、固溶した Cu がアクセプタとして働いて伝導型が真性に近くなっていることを示唆している。

4.4 まとめ

本研究では、PCD 法により Zn-rich な $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜を ITO 基板に堆積し、 200°C 、 300°C 、 400°C で硫黄熱処理を行った。熱処理前の試料はアモルファスで、AES スペクトルに基づいた計算により組成は $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{S} : \text{O} = 0.02 : 0.34 : 0.43 : 0.21$ 、またバンドギャップは約 3.5eV であった。 400°C 、1 時間熱処理後の薄膜では、XRD により ZnS 相の形成が観察され、バンドギャップには大きな変化はなかった。また、PEC 測定での正、負光応答性が同程度であり、 400°C の熱処理によって伝導型は真性に近づいた。 Cu を含まない ZnS との比較より、 400°C 熱処理後は、 Cu は ZnS 結晶相の中でアクセプタとして働いていると考えられる。

参考文献

- [1] M. Dula, K. Yang, M. Ichimura, Sci. Technol., 27 (2012) 125007.

第五章 電気化学堆積 Ni-O 薄膜の熱処理

5.1 研究背景と目的

酸化ニッケル(NiO)は、約 3.6~3.8eV のワイドバンドギャップを持つ透明な p 型半導体である。優れた電気化学的安定性と低い材料コストを有する反強磁性遷移金属酸化物半導体であることから、様々な光・電気デバイス応用に期待されている。主に、Electrochromic 材料[1,2]、電池電極材料[3]としての研究が盛んに行われている。さらに、紫外線光電変換素子(透明太陽電池)として、ZnO などとの pn ヘテロ接合作製も試みられている[4,5]。

電気化学堆積(ECD)は安価かつ大面積堆積可能であるため、太陽電池などの素子作製に有利と考えられる。しかし、ECD 堆積 NiO 薄膜が太陽電池を含む光電変換素子に応用された例はない。本研究は、最終的には透明太陽電池などの紫外線光電変換素子作製を目標としている。ここでは、その第一段階として、ECD 堆積によって Ni(OH)₂ 薄膜を堆積し、熱処理によって形成される NiO の構造的、光学的、電気的物性評価を行った。

5.2 実験方法

本研究では、カソード堆積の ECD 法によって ITO 基板上に NiO の堆積を行った[6]。薄膜堆積溶液としては、Ni の源として Ni(NO₃)₂ の 6 水和物を用い、50mL の純水で溶液濃度を 0.1M、0.03M と調整した。pH は無調整で約 4.3 であった。定電圧-1V、堆積温度 25°C で 0.5 から 4 分まで堆積時間を変えて堆積を行った。堆積された試料を 200、300、400°C にて、1 時間大気雰囲気中で熱処理した。

薄膜の結合状態は光電子分光(XPS)法にて測定した(PHI5000、ULVAC)。帯電等の影響を補正するため、炭素 1s ピークが 285.0eV となるようスペクトルをシフトさせた。他の測定は 3、4 章で述べた ECD-Cu_xZn_yS、PEC-Cu_xZn_yS の評価と同じ装置によって行った。

5.3 実験結果と考察

図 5-1 は 0.1M と 0.03M の各堆積時間で堆積した直後の薄膜厚さを示す。図に示すように、堆積時間の増加とともに膜厚が厚くなる。同時に、薄膜の外観が透明から白濁になる傾向が観察されている。0.1M では、堆積時間 0.5 分では透明な、膜厚が 0.12μm 程度の均一膜が得られるが、より長時間の堆積では、膜が

白濁して不透明になり、膜厚も不均一になる。0.03M では、堆積時間 2 分未満では膜厚が極薄く、不均一である。2 分、2.5 分は透明で均一な膜が得られるが、さらに堆積時間を増やすと白濁し、膜厚が不均一になる。本研究では、紫外線光電変換デバイス応用を目指しているので、透明で均一な膜が望ましい。したがって、堆積条件として 0.1M、0.5 分、0.03M、2 分、0.03M、2.5 分を選択し、膜の特性評価を行う。

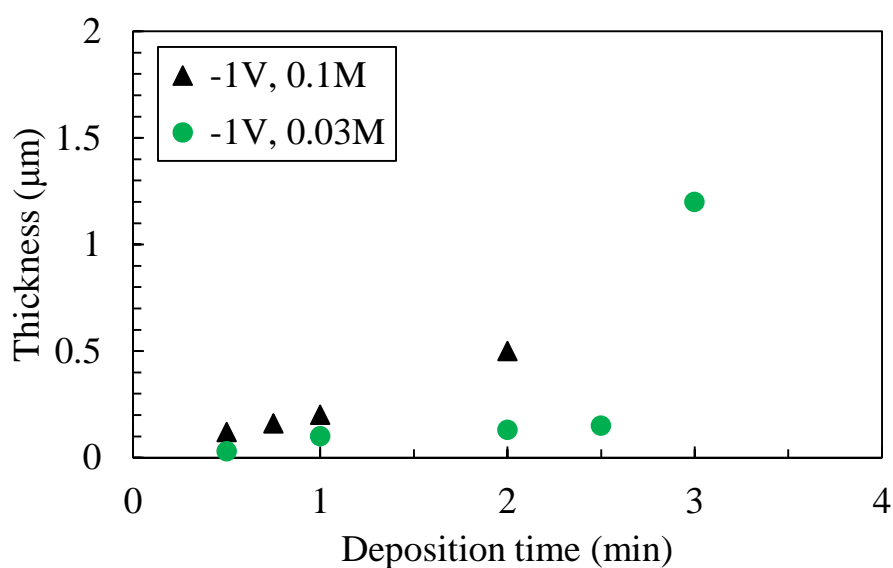


Fig.5-1 堆積時間と堆積直後の薄膜膜厚のプロット図

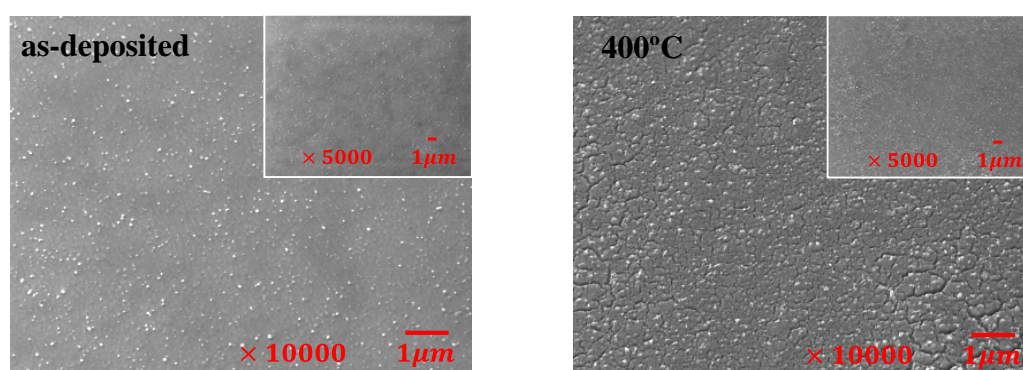


Fig.5-2 0.03M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 堆積溶液中、2 分堆積した直後と 400°C 熱処理した後の薄膜表面 SEM 画像。

図 5-2 は 0.03M、2 分で堆積された膜の、熱処理前と 400°C 大気熱処理した後

の表面 SEM 画像であり、いずれも薄膜表面をエッチングせずに、試料ステージを 30° 傾けて撮ったものである。熱処理前の試料では、連続的な膜の表面に直径が 100nm 以下の粒子が均一に分散している。400°C 熱処理後は、ところどころに 1 μ m 程度の間隔でひび割れのような構造がみられる。図 5-3 は、熱処理後の試料の断面を、断面観察方向から 30° 傾けて撮った SEM 画像であり、ひび割れ状の構造が膜表面に存在することが確認できる。

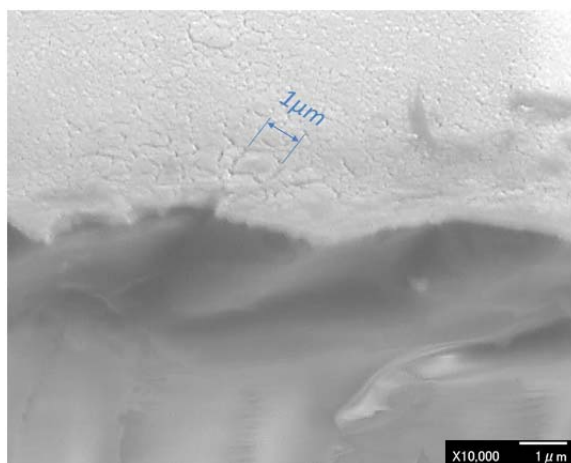


Fig.5-3 0.03M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 堆積薄膜を 400°C 熱処理した後、薄膜の断面を取った SEM 画像(ステージを 30° 傾けた)。

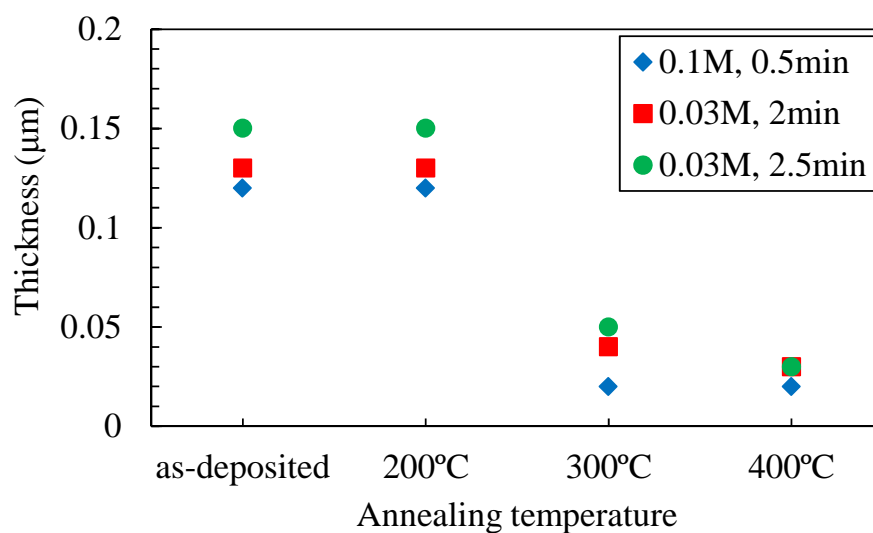


Fig.5-4 異なる堆積条件において、熱処理前と 200、300、400°C で熱処理した後の膜厚。

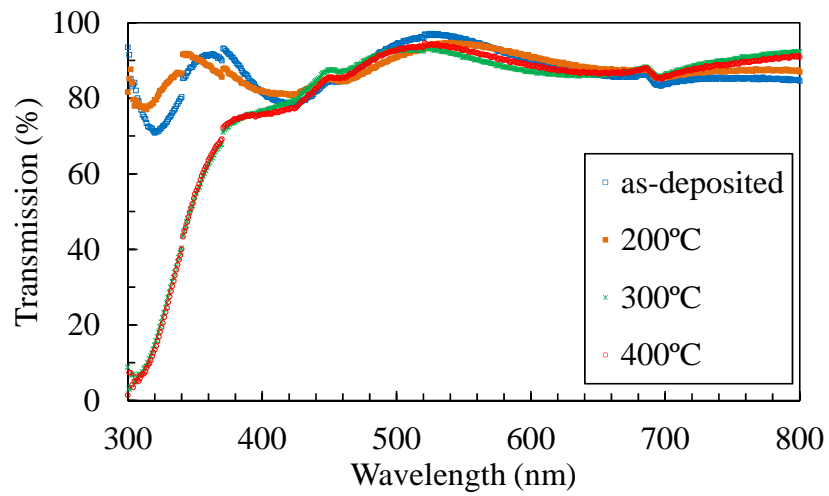


Fig.5-5 as-deposited 各温度熱処理後の薄膜の透過率結果。

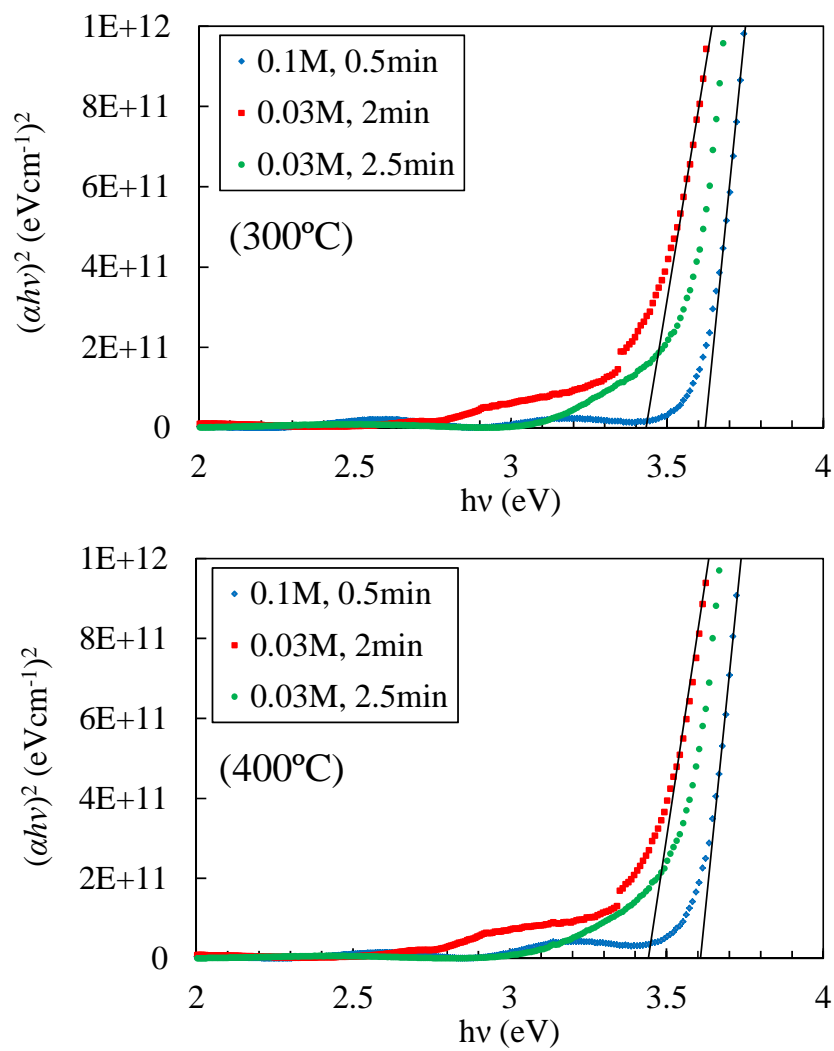


Fig.5-6 異なる堆積条件での 300 と 400°C 熱処理後のバンドギャップ見積もり。

図 5-4 に熱処理前と各温度で熱処理した後の厚さを示す。この結果からわかるように、熱処理前と 200℃ の膜厚はほぼ違いはなく、約 0.13~0.15 μm を示した。300℃ と 400℃ 熱処理後は 0.05~0.02 μm の厚さであり、膜厚が高温での熱処理により 70~80%減少していることがわかる。

図 5-5 は 0.03M、2 分での熱処理前と各温度で熱処理した後の薄膜の透過率測定結果を表す。熱処理前後とも、400nm より長波長の範囲では 80%以上の透過率を示す。また、熱処理前と 200℃ 熱処理後は吸収端が見られず、300℃、400℃ の熱処理により、370nm 付近に顕著な吸収端が現れるようになる。なお、図 5-5 の波長範囲において、ITO 基板の透過率は熱処理前後で有意に変化していないことを確認した。

透過率スペクトルより 300℃、400℃ 熱処理後のバンドギャップを見積もるため、 $(\alpha h\nu)^2$ と $h\nu$ の関係を図 5-6 にプロットした。ここで、 $h\nu$ は光エネルギー、 α は透過率より求めた吸収係数である。図より、いずれの堆積条件に対しても、300℃ 以上の温度での熱処理後は、薄膜が 3.5eV 付近のバンドギャップを持つことがわかる。

図 5-7 に 0.03M、2 分堆積膜の XRD スペクトル結果を示す。この図からわかるように、熱処理前と 200℃ 熱処理後に観測されたピークは、すべて ITO 基板からのピークである。したがって、熱処理前の膜はアモルファスと考えられる。それに対し、300℃ と 400℃ の熱処理後は、いずれも 37.3°、43.2° 付近に幅広いピークが観測された。これは立方晶 NiO の(111)、(200)回折のピークである。したがって、300℃ 以上の温度の熱処理により、薄膜は結晶化している。

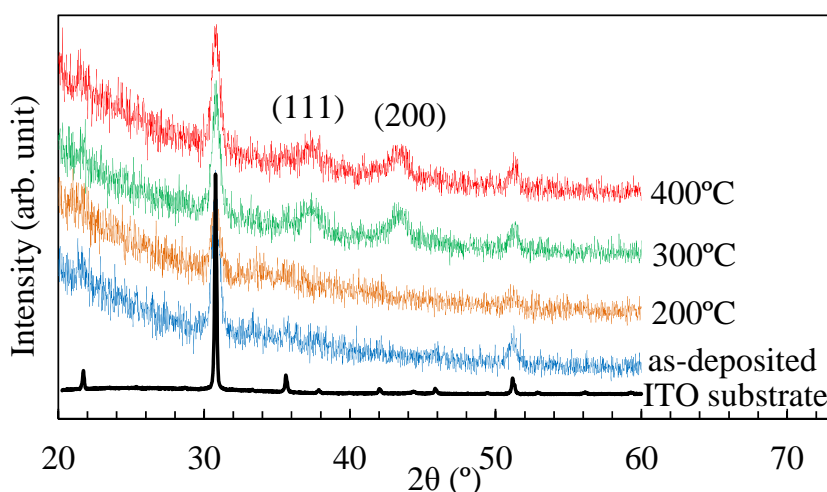


Fig.5-7 2min、0.03M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の熱処理前後と ITO 基板の XRD パターン。

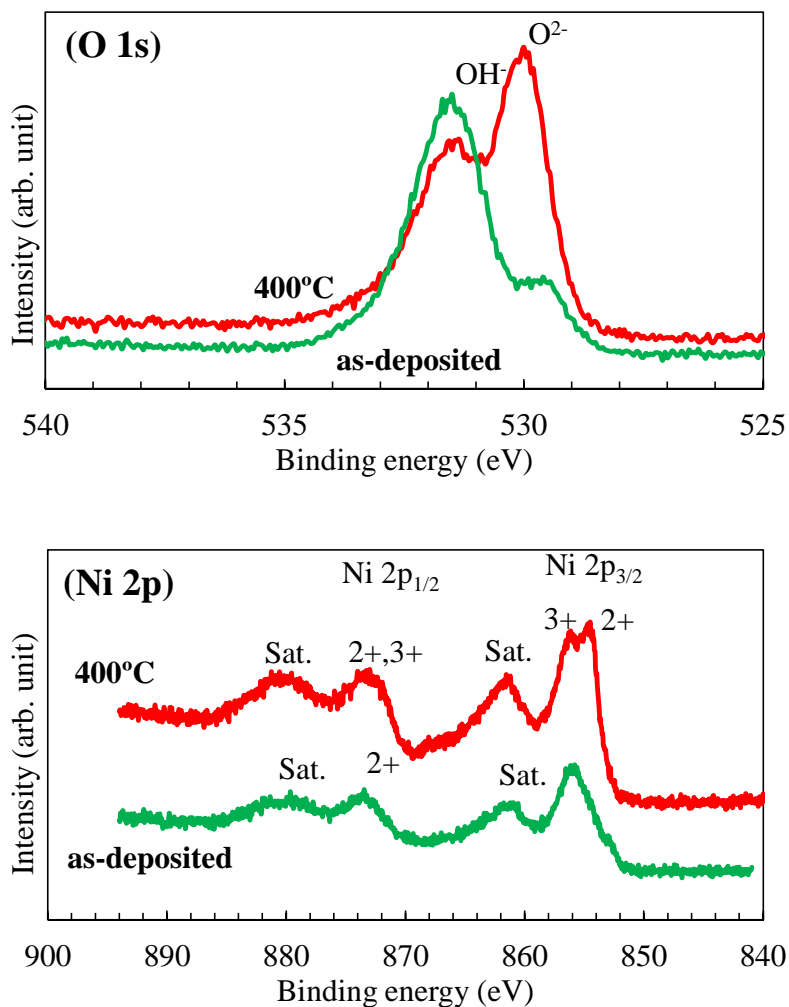


Fig.5-8 2min、0.03M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 堆積膜の熱処理前後の O1s と Ni2p XPS スペクトル結果。

図 5-8 に、400°C 熱処理前後の試料について、O1s、Ni2p の XPS 信号を示す。堆積条件は 0.03M、2 分堆積である。XPS 測定では、通常は Ar イオンスパッタを行い、表面汚染を取り除いてから測定を行う。しかし、これら試料では、Ar スパッタによって Ni2p の信号が大きく変化し、元素状 Ni のピークが現れた。つまり、Ar スパッタによって膜が分解し、Ni 金属が残ることが示唆された。この現象は過去にも報告されており、NiO や $\text{Ni}(\text{OH})_2$ で一般的に見られる[7]。したがって、ここでは Ar スパッタを行わずに測定した信号を示す。O1s 信号は、熱処理前試料では OH⁻に起因するピークが支配的であり、400°C 熱処理後は O²⁻のピークが支配的である。また Ni2p の信号は、熱処理後は Ni²⁺と Ni³⁺に起因する二つのピークが現れ、熱処理前はその中間的な位置にやや幅の広いピークが

現れる。この Ni2p 信号の形状は、それぞれ過去に NiO、Ni(OH)₂ の Ni2p 信号として報告されているものとほぼ一致している[8,9]。Ar スパッタを行っていないため、強度比から組成を正確に見積もることは困難だが、O/Ni 信号強度比は、熱処理前の方が熱処理後より約 1.7 倍大きい。以上の XPS 結果と、熱処理後に NiO の回折が観測された XRD 結果を考え合わせると、熱処理前試料では Ni(OH)₂ が主成分であり、熱処理により NiO になると考えることができる。Ni(OH)₂ が NiO になると体積は減少する。それぞれの結晶の密度を用いて計算すると、モル数に変化がないとすれば体積は約 1/2 になると予測される。したがって、図 5-4 に示された膜厚の減少は、部分的には Ni(OH)₂ から NiO への変化によって説明できる。ただ、図 5-4 での膜厚の減少割合は 1/2 よりも大きい。熱処理前の膜はアモルファスと考えられるため、結晶の状態より密度が小さかった可能性がある。

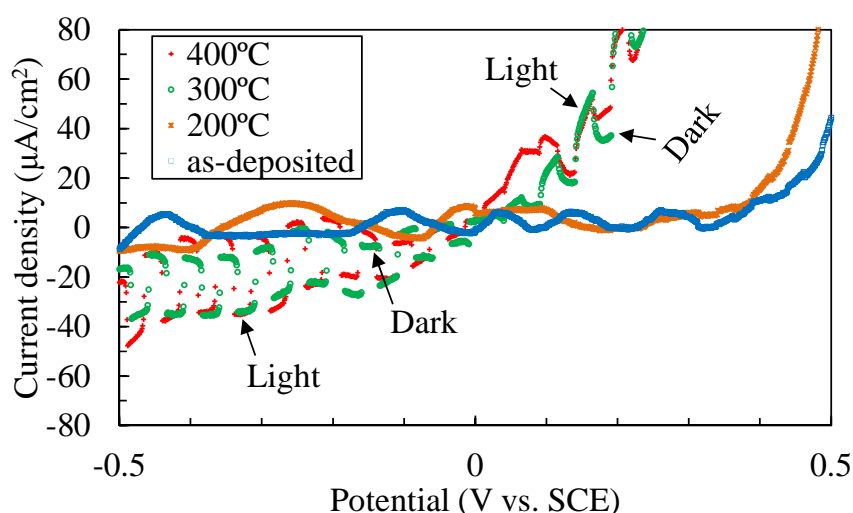


Fig.5-9 2min、0.03M Ni(NO₃)₂ 堆積膜の熱処理前後の PEC 結果。

図 5-9 は 0.03M、2 分堆積膜の、熱処理前、200、300、400°C 熱処理後の PEC 結果を示す。図 5-9 の結果では、熱処理前、200°C は正負ともにほぼ光応答が見られない。300°C、400°C 熱処理後は正負に光応答が現れているが、正に比べて負電圧方向で顕著な応答が観察されている。従って、300°C 以上の熱処理で、p 型の半導体の性質を持つことがわかる。他の二つの堆積条件で作製した膜においても、300°C 以上の熱処理後に同程度の p 型光応答が観測された。よって、XRD および光吸収も含め、3 つの堆積条件のあいだに顕著な違いは現れなかった。カソード堆積の ECD 堆積 NiO で、p 型光応答が観測されたのは初めてである。この結果は、ECD 堆積 NiO 薄膜が紫外線光電変換素子材料として有望であ

ることを示している。

今後は、NiO 薄膜の上に ZnO など n 型半導体の薄膜を堆積し、pn ヘテロ接合光電変換素子の作製を試みる予定である。

5.4 まとめ

本研究では、ECD 堆積法によって Ni-O 薄膜をカソード的に堆積し、熱処理による特性変化を調べた。可視光域において 80%以上の透過率を示す透明な膜が得られ、膜厚は 0.13~0.15 μm であった。300°C 以上の熱処理において: (a) 膜厚が 1/5~1/4 に減少した。(b) 透過率測定より、370nm 付近ではっきりとした吸収端が見られ、バンドギャップは約 3.5eV であった。(c) XRD 測定より、立方晶 NiO の(111)、(200)回折のピークが観察された。(e) PEC 測定より p 型の光応答が観測された。これらの結果および XPS 測定結果より、膜の主たる成分は、熱処理前は Ni(OH)₂、300°C 以上の温度での熱処理後は NiO であると考えられる。

以上の結果により、ECD 堆積 p 型 NiO 薄膜は紫外線光電変換素子の応用に期待できると考えられる。

参考文献

- [1] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, J. Alloys Compd., 489 (2010) 667-673.
- [2] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, A. Gorenstein, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 971-976.
- [3] H. Wang, Q. Pan, X. Wang, G. Yin and J. Zhao, J. Appl. Electrochem., 39 (2010) 1597-1602.
- [4] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 1029-1031.
- [5] D. Kawade, K. Moriyama, F. Nakamura, S.F. Chichibu, M. Sugiyama, Phys. Status Solidi C, 12 (2015) 785–788.
- [6] K.W. Nam, K.B. Kim, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) 346-354.
- [7] K.S. Kim and N. Winograd, Surface Science, 43 (1974) 625-643.
- [8] C. hu, K. Chu, Y. Zhao, W.Y. Teoh, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 18558–18568.
- [9] D.Y. Kim, J. Ryu, J. Manders, J. Lee, F. So, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 1370–1374.

第六章 総括

本研究では、電気化学堆積(ECD)、光化学堆積(PCD)法を用いて、透明な p 型ワイドバンドギャップ半導体 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、NiO 薄膜を作製し、熱処理による光・電気化学特性変化の調査を行った。

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は、ECD、PCD 法によって、スズ添加酸化インジウム(ITO)基板上に室温にて堆積された。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の相安定性を調べるために、堆積膜に対し、硫黄雰囲気において 200、300、400°C で 1 時間の熱処理を行い、試料の表面状態、膜厚、光吸収、結晶性、組成比、光応答性を評価した。ECD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ はアモルファスで、組成比 Cu/Zn は約 0.1 程度で、熱処理後有意な変化はなかった。また、光電気化学(PEC)測定により p 型の光応答性が確認され、300°C 以上の硫黄雰囲気熱処理で p、n 型の光応答性が同程度になることから、真性半導体に近づくことがわかった。XRD 測定結果により、300°C から ZnS (111) 回折ピークが観察され始め、温度上昇と共に結晶性がよくなる傾向が確認された。PCD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ もアモルファスで、組成比 Cu/Zn は約 0.1 程度だった。可視光域において～90%の透過率を示し、バンドギャップは熱処理により大きな変化がなく、ほぼ 3.5eV 付近であった。また、PEC 測定結果において、400°C 熱処理後も $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は p 型であった。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 中の Cu がアクセプタとして働いていると考えられる。

NiO では、ECD 法により Ni、O を含む薄膜をカソード的に堆積し、熱処理による特性変化を調べた。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液を堆積溶液とした。堆積膜は可視光域で 80%以上の透過率で、熱処理後も同程度の透過性を示した。X 線光電子分光法測定により主として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であることが分かった。300°C 以上の温度の熱処理後は、X 線回折測定により NiO 相が観察され、PEC 測定により p 型の応答を確認した。また、光透過率測定より求めたバンドギャップは 3.5eV 付近であった。

本研究において無毒で安価かつ資源量が豊富な銅、亜鉛、ニッケル、硫黄、酸素からなる透明な p 型ワイドバンドギャップ半導体 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、NiO が簡便な方法で作製された。準安定なアモルファス $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、高温安定性な NiO 薄膜は PEC 測定により明確な p 型応答性が確認された。従って、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、NiO は、pn 接合

の p 層として光・電気デバイスに応用できると考えられる。

今後は、人体に有害な紫外光を吸収して発電に利用し、可視光は透過させ照明に利用できる透明太陽電池の作製が期待される。透明 n 型半導体の中で、ZnO は比較的容易に ECD にて堆積することができる。したがって、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}/\text{ZnO}$ 、 NiO/ZnO の pn ヘテロ接合は、水溶液を用いた簡便な手法で作製できるので、太陽電池応用には特に有望であろう。

業績一覧

学術論文

- [1] Bayingaerdi TONG and Masaya ICHIMURA, Effects of annealing on properties of electrochemically deposited $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ thin films, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 41(3), 255-258 (2016); DOI: 10.14723/tmrj
- [2] Bayingaerdi TONG and Masaya ICHIMURA, Annealing of p-type wide-gap $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ thin films deposited by the photochemical deposition method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55(9), 098004 (2016); DOI: 10.7567/JJAP.55.098004
- [3] トンバインガルディ、市村正也、透明 p 型半導体 NiO の電気化学堆積 (Electrochemical deposition of transparent p-type semiconductor NiO), 電気学会論文誌 A (*IEEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*), 137(9). (掲載決定)

学会発表

- [1] トンバインガルディ・市村正也、電気化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の熱処理、電子情報通信学会技術研究報告、2015.5.29
- [2] トンバインガルディ・市村正也、電気化学堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜の安定性評価、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.09.14
- [3] Bayingaerdi TONG and Masaya ICHIMURA, Stability of electrochemically deposited Cu-Zn-S-O thin films, The 25th Annual Meeting of MRS-J, 2015.12.09
- [4] トンバインガルディ・市村正也、光化学堆積法による透明な p 型半導体薄膜 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の熱処理、電子情報通信学会技術研究報告、2016.05.20
- [5] トンバインガルディ・市村正也、透明 p 型半導体 NiO の電気化学堆積、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.09.15

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始熱心な御指導、御討論を頂いた市村正也教授に深く感謝の意を表します。

研究に関して、貴重な御意見を頂いた加藤正史准教授に深く感謝の意を表します。

また、本論文を作成するにあたり貴重なご意見をいただいた、ニラウラマダン准教授に深く感謝いたします。

X 線光電分光測定、オージェ測定等に関して、貴重な御協力を頂き、多くの情報を提供して頂いた技官の森口幸久、鈴木哲雄氏、藤本靖孝氏、塚田究氏には大変お世話になりました。感謝の意を表します。

本研究において、研究方法について一から教えて頂いた楊凱氏、田中良和氏に感謝の意を表します。

赤外ラマン分光測定に協力して頂いたオペレータの伊達怜実氏に感謝の意を表します。

本研究において、分析装置を使用させて頂いた大型基盤センター職員の方々に感謝の意を表します。

同じ太陽電池作製班として、共に膜作製に関わって下さった、佐藤駿太氏、古山実季氏に感謝の意を表します。

研究を進めるうえで数々のご意見や議論をしていただいた堆積班の先輩方、同期、後輩に深く感謝します。

最後に、4年を通じて快適な研究室生活を共に過ごすことできた市村研究室の皆様に深く感謝致します。