

氏 名	ムハマド ムヒブラ MUHAMMAD MUHIBBULLAH
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博第814号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学 位 論 文 題 目	Deposition of Copper Oxide Thin Films by Chemical Techniques (化学的手法による酸化銅薄膜の堆積)

論文審査委員	主 査	教 授	市 村 正 也
		教 授	前 田 雅 輝
		教 授	市 川 洋

論文内容の要旨

Copper oxide (p-type) thin films were chemically deposited and characterized by compositional, structural, morphological, electrical, optical, photoelectrochemical and current-voltage (I-V) analyses and measurements. Both copper oxide (Cu_2O and CuO) materials are advantageous for the photovoltaic application because their band gap, absorption coefficient and photosensitive properties are suitable for solar cells. Furthermore, they have low toxicity and good environmental acceptability, and the constituent elements are cheap and plentiful.

The CuO thin films were deposited on glass substrate by the chemical spray pyrolysis technique and their structural, electrical and optical properties were studied by XRD, Hall effect, and optical transmission measurements, respectively. X-ray diffraction data indicated that the deposited CuO was crystalline and had monoclinic crystal structure. Hall effect measurements showed that CuO was p-type with carrier concentration of about $10^{15}\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The resistivity was low ($30\sim 90 \Omega\text{-cm}$) and its value increased slightly with thickness but decreased with annealing. Thermoelectric power measurements showed a pinning of the Fermi levels at high temperature. The film were direct band gap semiconductors with an average band gap of 1.4eV.

Copper oxide (Cu_xO) thin films were deposited by the chemical bath deposition (CBD) technique. CuSO_4 and Na_2SO_3 were used as the solution precursors with deionized water and the mixture was heated to $\sim 80^\circ\text{C}$. The film was deposited onto an indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate. The substrate was immersed and placed horizontally at the bottom of the heated solution. The deposited films were crystalline with a cubic structure and had Cu/O ratios of 1.7-1.8. The oxygen contents were increased by bubbling oxygen gas into the solution during deposition. SEM images showed that the deposited samples were composed of octahedral particles. The particle size was little reduced and the shape was changed to more round one by the oxygen bubbling. Photo electrochemical measurement confirmed p-type and the photoconductivity of the films. In addition, the samples deposited with a few amount of ethylenediamine (EDA) added in the solution exhibited reduced-size octahedral particles, while the Cu/O ratio was increased to 2.

Cu_xO thin films were deposited by the drop chemical deposition technique using the same concentrations of CuSO_4 and Na_2SO_3 as in the case of conventional CBD method. A small amount of the mixed solution was dropped onto the heated substrate. The deposited films were crystalline with a cubic structure of Cu_2O phase and had Cu/O ratio of ~ 1.3 with very small amount of sulfur impurities. Surface morphology of the samples was relatively smooth without any cracks. In the optical transmission measurement, a clear absorption edge was observed near 800 nm wavelength. Photoelectrochemical measurements showed p-type and photoconductive films.

To fabricate the Cu_xO -ZnO heterojunction, Cu_xO layers were deposited by the CBD technique and the ZnO layer was deposited by electrochemical deposition. ITO coated glass sheet was used as the substrate. Both ZnO/ Cu_2O /ITO and Cu_2O /ZnO/ITO heterostructures were fabricated and evaluated. Rectification properties and weak photovoltaic effects were observed. A solar conversion efficiency of 0.002% was obtained for the (write the type of structure here) heterojunction solar cells fabricated using the solution with EDA. The Cu_xO /ZnO heterojunction using Cu_xO layers deposited by the drop chemical deposition technique was also fabricated. Rectification properties and weak photovoltaic effects were observed with an efficiency of 0.0012 %.

CBD, drop-CBD, and chemical spray pyrolysis techniques are considerably low-cost methods available for the deposition of Cu_xO and CuO thin films because they require inexpensive and simple apparatus. Hence, these chemical techniques are potentially suitable for the commercial production of low-cost solar cells.

論文審査結果の要旨

酸化銅(CuO)はバンドギャップ約 1.4eV、亜酸化銅(Cu₂O)はバンドギャップ約 2.1eV をもつ半導体であり、通常 p 型の導電性を示す。人類が最も早い時期に発見した半導体材料の一つで、19 世紀にすでにダイオードが作られていた。近年では太陽電池用材料として関心が高まっており、それ以外にもセンサーや熱電材料としての応用も考えられている。このうち、太陽電池への応用に際しては、製造コスト削減のためできるだけ簡便、安価なプロセスでの薄膜作製が求められている。本研究では、スプレー熱分解、化学溶液堆積、ドロップ化学溶液堆積の 3 つの化学的手法で Cu_xO(x=1~2) 薄膜を堆積し、ダイオードを作製して太陽電池などへの応用を試みている。

2 章ではスプレー熱分解法による CuO 薄膜の作製について述べている。塩化銅の水溶液を、200℃程度に過熱した基板の上にスプレーすることにより、酸化銅薄膜が得られる。熱起電力効果を測定し、ペルチエ係数を求め、それが膜厚によって顕著に変わることを示した。また光透過率からバンドギャップを求め、CuO の文献値と等しい約 1.5eV を得た。

3 章では、化学溶液堆積法による Cu_xO 薄膜堆積について述べている。硫酸銅と亜硫酸ナトリウムのみを含む溶液から Cu_xO の化学溶液堆積が可能であることを初めて見出した。Cu/O 比 x は 1.8 程度と、Cu₂O に近い組成の膜が得られた。膜は Cu₂O の結晶構造を反映して、正八面体の粒子から構成されている。堆積溶液内に酸素ガスを注入することにより、酸素の割合が増え組成比が 1.4 程度になることを見出し、ガス注入による組成制御が可能であることを実証した。また、エチレンジアミン EDA の添加によって粒径が減少し、より緻密な膜が得られることを示した。光電気化学測定から、堆積膜がいずれも p 型であり、光導電性を持つことを示した。

4 章ではドロップ化学溶液堆積による Cu_xO 薄膜の堆積について述べている。化学溶液堆積に用いる溶液を、加熱した基板の上にたらすという新たな手法で薄膜を得た。八面体粒子の集合体である化学溶液堆積の試料と異なり、この方法では空隙のない緻密な膜が堆積する。Cu/O 比は 1.5 以下と CuO に近い組成となり、バンドギャップもそれを反映して 1.5eV である。また、光電気化学測定では、p 型の伝導性と光導電性が確認された。

5 章では、作製した Cu_xO 膜をもとにしたヘテロ接合の作製と評価について述べている。n 型半導体として ZnO を電気化学堆積にて堆積した。EDA を添加して化学溶液堆積した膜、およびドロップ化学溶液堆積による膜では、整流性と微弱な光起電力効果が観測された。

以上より、本研究では酸化銅薄膜を極めて簡便安価な手法により堆積することに成功した。堆積に用いる機器が安価であるだけでなく、使用する薬品(硫酸銅など)も安価、無毒であり、きわめて使いやすい技術といえる。最終的に作製された太陽電池は残念ながらよい特性のものではないが、本研究の試みは意義のあるものであった。またこれらの研究成果は 3 編の審査あり学術論文として公表されている。よって、本研究の業績は博士の学位を授与するに十分であると評価できる。