

氏名	ビッキーゾ ジュニ ジョン マグダダロ VEQUIZO JUNIE JHON MAGDADARO
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第 928 号
学位授与の日付	平成 26 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	Electrodeposition and Characterization of Oxide Semiconductors (SnO ₂ , Ga-O, and Fe-O) Thin Films (酸化物半導体 (SnO ₂ , Ga-O, Fe-O) 薄膜の電気化学堆積と評価)
論文審査委員	主査 教授 市村正也 教授 市川洋 教授 前田雅輝

論文内容の要旨

Interests on transparent oxide semiconductors (TOS) have been increasing tremendously for wide range of technological and environmental applications. In particular, these TOS materials act as an integral part in the fabrication of *p-n* heterojunctions solar cells because of their fascinating optical, structural, and electrical properties. In this doctoral thesis, several *n-type* oxide semiconductors; namely, SnO₂, Ga-O, and Fe-O thin films have been explored and investigated by employing electrodeposition at room temperature. Fabrication of heterostructures based on these materials along with the known *p-type* materials such as tin sulfide (SnS) and copper oxide (Cu₂O) are also demonstrated to elucidate their potentials in solar cell fabrication.

Tin oxide (SnO₂) thin films are electrodeposited on indium tin oxide (ITO) substrate from strongly acidic (pH < 1) aqueous solution containing SnSO₄. Oxygen bubbling is employed either before or during deposition. Transparent films are electrochemically produced from oxygen-bubbled solutions. Nearly stoichiometric ratios are attained for both as-deposited and annealed films. The *n-type* conductivity and the photosensitivity are evaluated and confirmed from photoelectrochemical (PEC) measurement. The electrodeposited SnS/SnO₂ superstrate structure with 250°C-annealed SnO₂ exhibits an open circuit voltage (V_{OC}) of 40-90 mV and a short circuit current density (J_{SC}) of

1.5-9.7 mA/cm². The highest solar conversion efficiency for electrodeposited SnS/SnO₂ heterostructure is estimated to be 0.148%. The valence band offset is determined to be approximately 1.85 eV. Using this value and the band gaps of individual layers, the conduction band minimum of SnO₂ is predicted to be higher than that of SnS by 0.65 eV.

Ga-O based thin films are electrodeposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate at room temperature from aqueous gallium sulfate solution with hydrogen peroxide (H₂O₂) as oxygen precursor. Effects of different deposition parameters such as deposition voltage, amount of H₂O₂ and deposition time are investigated. Nearly smooth and crack-free morphologies are attained at -1.0 (V vs SCE) deposition potential. As-deposited films have shown O to Ga ratio of 2.0, which signifies GaOOH formation. Thermal annealing in ambient air at 500-600°C reduces the O/Ga ratio and retains the morphology. As-prepared films with ~ 0.2 μm thickness have 80% transparency in the visible wavelength range. The SnS/GaOOH and Cu₂O/GaOOH heterojunctions have been fabricated via electrodeposition. In SnS/GaOOH, the rectification property is confirmed but not the photovoltaic characteristics. On the contrary, for the first time, the Cu₂O/Ga-O heterojunctions (with as-deposited and annealed GaOOH) display rectifying and photovoltaic characteristics. The solar cell parameters (V_{OC} = 0.15 V, J_{SC} = 0.35 mA/cm²) and (V_{OC} = 0.22 V, J_{SC} = 0.45 mA/cm²) are attained for Cu₂O/Ga-O heterojunctions with as-deposited and 400°C-annealed GaOOH layers, respectively.

γ-FeOOH films are electrodeposited on the ITO substrate from oxygen-bubbled aqueous FeSO₄-KCl solution at room temperature. Potential values near -0.7 (V vs SCE) are chosen to electrodeposit the films. A mixture of α-Fe and γ-FeOOH is achieved at more negative potential than -0.90 V and intense aggregation is favored at longer deposition time. Raman shifts at 252, 384, 538, and 664 cm⁻¹ signify the characteristics of γ-FeOOH. The as-deposited γ-FeOOH film is nanocrystalline with crystallite size probably an order of nanometers. The *n-type* conductivity and photoresponse under illumination of γ-FeOOH film are confirmed from PEC measurement. The homogeneity of the anions in the solution is achieved by using sodium sulfate (Na₂SO₄) and the deposition current is enhanced by stirring. The γ-FeOOH films exhibit band gaps between 2.2 - 2.6 eV. A transformation of γ-FeOOH thin films to α-Fe₂O₃ is attained by thermal annealing at 400°C in air. In SnS/FeOOH fabricated by buffering the SnS solution, the rectifying behavior is demonstrated but not the photovoltaic properties. Interestingly, for the first time, the rectifying and photovoltaic properties of Cu₂O/FeOOH with as-deposited and 400°C-annealed FeOOH layers are successfully done by employing potentiostatic-galvanostatic electrodeposition techniques. The highest solar cell parameters (V_{OC} = 0.11 and J_{SC} = 0.95 mA/cm²) are obtained for the Cu₂O/FeOOH heterostructure with 50 nm-thick as-deposited FeOOH layer.

論文審査結果の要旨

バンドギャップが広く透明な酸化物半導体は、現在透明導電膜として広く使われているが、近年では、太陽電池、光触媒といったエネルギー変換素子材料として、また発光素子や透明トランジスタなど平面ディスプレイの構成要素として関心が高まっている。本研究は、その透明酸化物半導体(Sn-O, Ga-O, Fe-O)を対象とし、電気化学堆積法にて薄膜を作製、基礎的な物性評価を行い、さらに太陽電池への応用を試みている。電気化学堆積法は水溶液に通電し、イオンの還元反応により陰極に薄膜を堆積させる手法で、装置が簡便安価であり大面積堆積が容易であるという利点がある。酸化物半導体としてはZnOなどに対して応用した報告例があるが、本研究の研究対象であるSn-O、Ga-O、Fe-Oについてはほとんど報告例がなく、本研究は新しい試みと位置づけることができる。

主な結果は以下のとおりである。

Sn-O堆積：溶液を強い酸性とすることで Sn^{2+} イオンを安定化させ、また酸素ガスをバブリングすることで酸素を供給して SnO_2 薄膜の作製に成功した。バンドギャップは 4eV より大きく、n型の伝導性を示した。また組成はO/Sn比はほぼ2で、化学量論的組成であった。この SnO_2 薄膜上に、p型半導体であるSnSを電気化学堆積法により堆積させ、ヘテロ接合太陽電池を作製した。比較的大きな短絡電流が観測されたが、電圧は小さく、再現性も良好とはいえなかった。

Ga-O堆積：過酸化水素 H_2O_2 を酸素の供給源としてGa酸化物薄膜の堆積に成功した。O/Ga比はほぼ2であり、得られた物質は GaOOH と同定された。バンドギャップは 4eV 以上であり、n型の伝導性を示した。空气中、 500°C のアニールによって、O/Gaは1.5に近づき、 Ga_2O_3 が生成したと考えられる。SnO₂と同様に、SnSとのヘテロ接合を作製した。整流性が得られ、発電も確認されたが、出力はSnO₂の場合より小さかった。

Fe-O堆積：酸素ガスバブリングを行い、Fe-O薄膜の堆積に成功した。O/Feはほぼ2であり、またラマン散乱を測定したところ、堆積物は FeOOH であることが確認された。バンドギャップは $2.2\sim 2.6\text{eV}$ であり、n型の伝導性を示した。 FeOOH を空气中にて 400°C でアニールすると Fe_2O_3 が得られた。 FeOOH および Fe_2O_3 上に電気化学堆積法にて Cu_2O を堆積し、ヘテロpn接合を作製したところ、良好な整流性と光起電力特性が観測された。

以上のように、これまで報告例のほとんどなかったSn、Ga、Feの酸化物の電気化学堆積に成功しただけでなく、それを用いた太陽電池も作製しており、材料科学と電子工学の分野で興味深い結果が得られている。特に、 FeOOH のn型半導体的性質とデバイス応用はこれまで報告されておらず、注目すべき結果といえる。これらの成果は4編の学術雑誌論文として公表されており、博士(工学)を授与するに十分な成果と言える。よってJunie Jhon M. Vequizo氏への学位授与は可とすることが適当である。