

マンソール ケイヘイ

氏名	MANSOUREH KEIKHAEI
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1174号
学位授与の日付	2020年3月31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	Electrochemical Deposition of Copper-based Oxide Thin Films for Optoelectronics Applications (銅を含む酸化物薄膜の電気化学堆積と光エレクトロニクスへの応用)
論文審査委員	主査 教授 市村 正也 教授 NiraulaMadan 准教授 岸 直希

## 論文内容の要旨

Recently, transparent oxide semiconductors have attracted much attention for optoelectronics applications including solar cells, because of their fascinating optical, structural, and electrical properties. In this doctoral thesis, transparent n-type and p-type semiconductors; namely, Cu-O, Cu-doped Mg(OH)<sub>2</sub>, and (CuZn)O thin films have been fabricated and investigated by using electrochemical deposition (ECD) method. Deposition of heterostructures based on (CuZn)O, along with the known n-type material ZnO, has also been performed to elucidate their potentials in solar cell fabrication.

This thesis has seven chapters. In the first chapter, there is brief introduction of background on solar cell, transparent conductive oxide as long as different deposition techniques, including the electrochemical deposition (ECD) in more details. The basic semiconductor properties (Cu-O, Cu-doped Mg(OH)<sub>2</sub>, and (CuZn)O) are also indicated in this chapter.

In the second chapter, copper oxide thin films are deposited on indium-tin-oxide (ITO) in low pH (<6) and low and high temperatures (10°C and 60°C), using galvanostatic ECD from a solution containing Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, L(+)-lactic acid, and NaOH. The effects of

the deposition current densities are studied in a range including values high enough to electrolyze water, promoting hydrogen bubbles generation. The results indicate the fabrication of crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  at  $60^\circ\text{C}$ , whereas samples deposited at low temperatures are almost amorphous.

In the third chapter,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  thin films are deposited at different potentials and ion concentrations onto ITO substrates. The deposition from  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solutions with and without loading of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  are investigated. Without  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , deposition current is so low that no film is deposited. In contrast, by adding  $1\text{mM}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , the current rate increases significantly, which leads to deposition of highly transparent and flat films of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . All films are amorphous and show an n-type conduction.

In the fourth chapter, Cu-doped  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  films are annealed in air at  $400^\circ\text{C}$  for an hour, and the influences of deposition variables on film composition and structural, morphological, and optical properties are investigated. Cu is in the  $\text{Cu}^{1+}$  charge state for as-deposited films whereas after annealing, its state is mixture of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{1+}$ . Those films are found to be amorphous. n-type conductivity is identified for the as-deposited films, and resistivity is of the order of  $10^3$  or  $10^4 \Omega\text{cm}$ . However the annealed films are p-type or intrinsic with high resistivity of the order of  $10^5 \Omega\text{cm}$ . According to the first-principles calculation, origin of n-type conduction could be Cu atoms at the interlayer sites whereas p-type conduction could be due to substitutional Cu.

In the fifth chapter, copper zinc oxide ( $\text{CuZnO}$ ) thin films are fabricated on ITO-coated glass substrates using the potentiostatic ECD. The deposition solution contains  $1\text{mM}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and various concentrations of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Wurtzite structure is confirmed for films deposited at  $60^\circ\text{C}$ , whereas samples deposited at room temperature are amorphous. In the visible region, the samples exhibit high optical transmission. Conductivity is found to be p-type for the samples fabricated at room temperature. In contrast, the films fabricated at  $60^\circ\text{C}$  are n-type or close to intrinsic

In the sixth chapter, ( $\text{CuZnO}$ ) thin films are deposited at room temperature, and then n-type  $\text{ZnO}$  is deposited on ( $\text{CuZnO}$ ) from a solution containing  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  at  $60^\circ\text{C}$  for fabrication of ( $\text{CuZnO}$ )/ $\text{ZnO}$  heterostructures. The ( $\text{CuZnO}$ )/ $\text{ZnO}$  heterostructures show high transparency with clear rectifying properties. Photovoltaic properties are also confirmed.

Finally in the seventh chapter, the conclusion and recommendation for the future research are included.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、銅を含む酸化銅薄膜の電気化学堆積について報告している。電気化学堆積(メッキ法)は、水溶液中のイオンを電流で還元することにより薄膜を堆積させる手法で、装置が簡便安価であるという大きな利点を持つ。また大面積堆積も容易であり、太陽電池などの素子作製に有利である。対象とした材料は、酸化銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、銅添加水酸化マグネシウム $\text{Cu-Mg(OH)}_2$ 、酸化亜鉛と酸化銅の混晶 $(\text{CuZn})\text{O}$ の三種類であり、それぞれに対し興味深い結果を得ている。

(1)  $\text{Cu}_2\text{O}$  従来はアルカリ性の水溶液を堆積に用いるのが一般的であったが、水の電気分解が生じる電流値では、弱酸性溶液から $\text{Cu}_2\text{O}$ を堆積することができる。また、堆積温度を下げるとアモルファスの膜が得られ、それが良好なp型伝導性を持つ。(2章)

(2)  $\text{Cu-Mg(OH)}_2$  Mgイオンを含む水溶液にCuイオンを添加すると、堆積電流が顕著に増加し、しかも堆積膜には銅が微量しか含まれない。つまり銅が触媒の働きをする。堆積膜は高い透明度を持ち、n型の伝導性を示す。(3章) この膜を $400^\circ\text{C}$ で熱処理すると伝導型はp型に反転する。また、膜中の銅は、熱処理前は1+のイオン価数だが、熱処理後は2+となる。第一原理計算より、銅のサイトが層間位置から置換位置に変化したため、伝導型の変化が起こったと示唆される。(4章)

(3)  $(\text{CuZn})\text{O}$  堆積溶液の温度によって特性が大きく異なる。 $\text{ZnO}$ の堆積は $60^\circ\text{C}$ 以上で行われるのが一般的だが、その温度では明確な伝導型を示さない(p型、n型両方の反応を示す)膜が堆積する。一方、室温においては、明確なp型伝導性を示す膜が得られる。室温堆積の膜はアモルファスで、高い透明性を持つ。(5章) 室温堆積のp型 $(\text{CuZn})\text{O}$ 層とn型である $\text{ZnO}$ 層を積層してpn接合を作製した。素子は整流性を示し、光起電力特性も示す。(6章)

水酸化マグネシウムは従来絶縁体と考えられており、電子材料として用いられることはほぼなかった。水酸化マグネシウムが半導体的性質を持ち、p型にもn型にもなることを示したのは新規かつ重要な結果であり、新たな技術分野の開拓につながる可能性を持っている。また、透明な半導体はn型となることが多いため、透明でp型のアモルファス $(\text{CuZn})\text{O}$ はユニークで貴重な材料とみなすことができる。 $\text{ZnO}/(\text{CuZn})\text{O}$ 透明太陽電池の作製に初めて成功したことで、 $(\text{CuZn})\text{O}$ の光エレクトロニクスにおける有用性を実証したと言えるだろう。

研究成果は4編の学術論文としてまとめられた(3編は出版済み、1編は掲載決定済み)。国際会議での発表もあわせ、十分な研究業績をあげている。

以上より、MANSOUREH KEIKHAEI氏への学位授与は可とすることが適当である。