30a-F2-8

電気化学成長 Cu_2O 薄膜の結晶性における電解液 pH 依存性

pH dependence of crystallinity of Cu_2O thin films prepared by electrochemical deposition

阪府大院工　　○佐藤 俊祐，芦田 淳，吉村 武，藤村 紀文

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture Univ.

○S. Sato, A. Ashida, T. Yoshimura, and N. Fujimura

E-mail: ashida@pe.osakafu-u.ac.jp

【はじめに】 p 型半導体である Cu_2O は，太陽電池や TFT への応用が期待されている[1]．しかしながら良質な単結晶は未だ作製されておらず，また薄膜においても作製手法によって結晶性や電気的特性が大きく異なることから物性面での理解は進んでいない．Cu_2O では過剰酸素もしくは銅欠損がキャリアの起源と考えられる[2]ため，導電性の制御には欠陥制御が必須である．我々は電気化学堆積法を用いて酸化物半導体薄膜を作製している[3]．本研究では同手法による Cu_2O 薄膜作製を試みた．電解液中に浸漬させた基板に電荷を供給すると電気化学反応が進行し Cu_2O が生成する．この際，銅は電解液中の Cu^{2+}がその供給源である．一方，酸素源としては電解液中の OH^- もしくは溶存酸素が考えられる．今回，$[Cu^{2+}]$を一定とし，酸素源の一つである$[OH^-]$すなわち pH に着目してその結晶性におよぼす影響を調べたので報告する．

【実験方法】基板には(111)Pt / (0001)Sapphire を用いた．電解液は 0.3M $CuSO_4$ とし，未調整の pH は約 4 である．また NaOH を用いて pH を 7 および 13 に調整した．さらに，pH7 および 13 では錯化剤として 3M 乳酸を用いた．成長温度は 45°C，総通電量は 1.0C/cm^2 である．電解電位は-1.0V ~ +0.1V (vs. Ag/AgCl)の間で変化させた．

【結果と考察】得られた薄膜の XRD 2θ–ω回折パターンを Fig.1 に示す. すべての Cu_2O 薄膜は(111)Pt 上に(111)単一配向している．またφスキャンの結果と併せて，すべての試料のエピタキシャル成長を確認した．Fig.2 に Cu_2O の格子定数の pH 依存性を示す．同一 pH 上にある複数の点はそれぞれ電解電位が異なる試料によるものである．pH4 および 7 では Cu_2O の格子定数は単結晶と同等もしくはやや大きいものの，pH13 とした場合のみ格子定数が小さくなる．これは pH が高い，$[OH^-]$が高いと相対的に成長中の Cu^{2+} の取り込み確率が小さくなることから結晶中に銅欠損が生じ，結果格子定数が変化したと考えられる[4]．また，pH が 9 以下の領域では飽和溶存酸素濃度が$[OH^-]$に比べて高いことから，溶存酸素が酸素源となった可能性が示唆される．講演当日は，結晶性に対する溶存酸素の影響についてと併せて議論する．

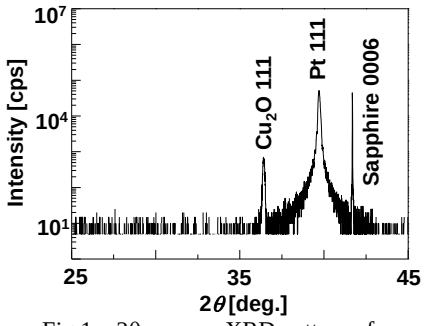

Fig.1　2θ–ω scan XRD pattern of a Cu_2O thin film.

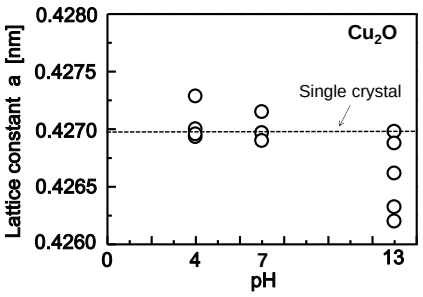

Fig.2　pH dependence of the lattice constant, *a* of Cu_2O thin films.

[1] B. K. Meyer *et al.*, Physica Status Solidi (B), **249** (2012) 1487.
[2] H. Raebiger *et al.*, Phys. Rev. B, **76** (2007) 1.
[3] A. Ashida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 05FB12.
[4] W. Wang *et al.*, J. Appl. Phys., **107** (2010) 123717.

© 2013 年　応用物理学会