

硝酸銅(II)三水和物を原料とする溶液成長法による  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の低温成長Low Temperature Growth of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films by  
Chemical Bath Deposition Using Copper (II) Nitrate Trihydrate愛媛大院理工<sup>1</sup>, 愛媛大工<sup>2</sup>北峯 誠之<sup>1</sup>, 一ノ谷 光<sup>2</sup>, 平松 知晃<sup>2</sup>, 福井 一平<sup>2</sup>, 真鍋 豪<sup>2</sup>, 脇坂 俊也<sup>2</sup>, 宮田 晃<sup>2</sup>, 寺迫 智昭<sup>1</sup>Grad. School Sci. & Eng., Ehime Univ.<sup>1</sup>, Fac. Eng., Ehime Univ.<sup>2</sup>Masayuki Kitamine<sup>1</sup>, Hikaru Ichinotani<sup>2</sup>, Tomoaki Hiramatsu<sup>2</sup>, Ipppei Fukui<sup>2</sup>,Goh Manabe<sup>2</sup>, Toshiya Wakisaka<sup>2</sup>, Akira Miyata<sup>2</sup>, Tomoaki Terasako<sup>1</sup>

E-mail: terasako.tomoaki.mz@ehime-u.ac.jp

**1. 序論** ZnO は室温で 3.37eV のバンドギャップエネルギーを有し, III 族元素 B, In, Al, Ga や VII 族元素 F を添加することで *n* 型伝導度制御が可能である. 一方, 二元銅酸化物  $\text{Cu}_2\text{O}$  及び  $\text{CuO}$  はそれぞれ 2.1 eV 及び 1.35 eV のバンドギャップエネルギーを有し, 通常 *p* 型伝導性を示す[1]. Minami らは, 銅板の熱酸化によって作製した  $\text{Cu}_2\text{O}$  層上に PLD 法によって ZnO 層を堆積することで *pn* 接合を形成し, 光起電力を得ており[2], さらに  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  中間層を導入することで 3.83% のエネルギー変換効率を達成している[3]. 我々は, フレキシブルエレクトロニクスへの展開を視野に入れ, 低温での薄膜成長技術である溶液成長(CBD)法に注目し, CBD 法による塩化亜鉛あるいは酢酸亜鉛三水和物を原料とする ZnO ナノロッドの成長[4], 硝酸銅(II)三水和物  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  を原料とする  $\text{CuO}$  薄膜の成長及び ZnO/ $\text{CuO}$  ヘテロ接合の形成[5] を報告してきた. 本研究では, CBD 法による  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の成長とその特性の制御性を成長時間, 溶液濃度, 熱処理条件, シード層挿入などの観点から検討する.

**2. 実験方法** CBD 溶液には,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ヒドラジン三水和物 ( $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ ), トリエタノールアミン ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) を溶かした水溶液を用いた [6].  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  及び  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  の濃度はそれぞれ 0.1-0.5 M, 0.1-0.2 M 及び 1-2 M とした. ガラス及び Au シード層/ガラスを基板に用いた. 成長時の溶液温度は室温とし, 水溶液はスターラによって攪拌した. 成長後, 大気中, 200 °C, 10 min の熱処理を施した.

**3. 実験結果** 溶液濃度一定のもと成長時間 1~10 h で成長実験を行った. 成長時間 ( $t_g$ ) 1~3 h では XRD ピークが見られなかった.  $t_g=4$  h では  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  ピークが現れ,  $t_g>5$  h ではこれに加えて  $\text{Cu}_2\text{O}(200)$  ピークが現れる. しかしながら,  $t_g>5$  h で XRD ピーク強度に顕著な変化は見られなかった. Fig. 1 には  $t_g=5$  h で作製した試料の熱処理前後の透過率スペクトルを示しているが, 熱処理を施すことで薄膜がオレンジ色から黄土色へと変色するのに対応して透過率が全体的に低下している (600 nm で 60.3 % から 53.8 % に低下). Fig. 2 には, 溶液濃度及び  $t_g$  を共通とし, ガラス基板上及び Au シード層/ガラス基板上に成長した試料の XRD パターンを示す. Au シード層を導入することで  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  及び (200) ピークの強度が上昇し,  $\text{Cu}_2\text{O}$  の成長が促進される一方で, 異相  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が混在していることが分かる. 現在, 単相  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の最適成長条件を探索中である. <<参考文献>> [1] B. K. Meyer *et al.*: Phys. Status Solid B **249** (2012) 1487., [2] T. Minami *et al.*: Appl. Phys. Express **4** (2011) 062301., [3] T. Minami *et al.*: Appl. Phys. Express **6** (2013) 044101., [4] T. Terasako *et al.*: Thin Solid Films **549** (2013) 292., [5] 寺迫他: 第 61 回応用物理学会春季講演会, 17p-PG3-29 (2014)., [6] D. D. O. Eya *et al.*: Pacific Journal of Sci. and Tech. **6** (2005) 98.

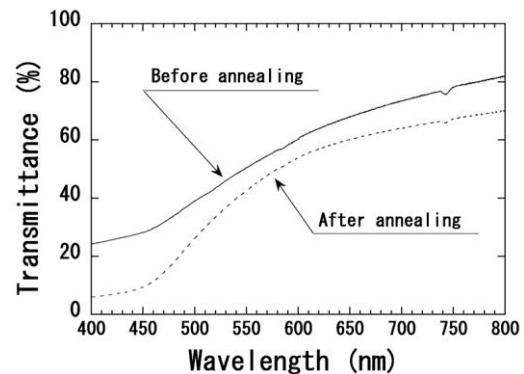


Fig. 1. Transmittance spectra of as-grown (Before annealing) and annealed (After annealing)  $\text{CuO}$  films.

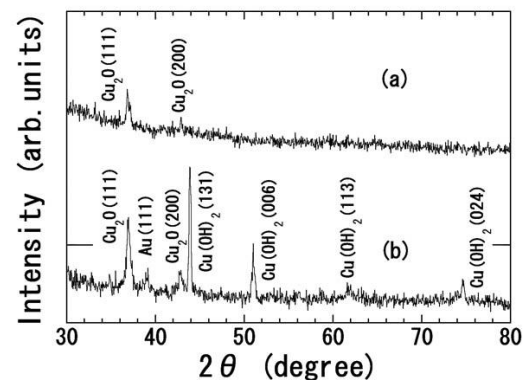


Fig. 2. XRD patterns of the films grown on the glass substrates (a) with and (b) without Au seed layer.