

Fe 支援 CBD 法による Cu₂O 薄膜の成長

Growth of Cu₂O Films by Fe Assisted Chemical Bath Deposition

○寺迫智昭¹、大森裕也²、佐伯拓哉²、門田直己²、宮田 晃² (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大工)

○Tomoaki Terasako¹, Yuya Ohmori², Takuya Saeki², Naoki Monden², Akira Miyata²

(1. Grad. School Sci. & Eng., Ehime Univ., 2. Fac. Eng., Ehime Univ.)

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

1. 序論 二元銅酸化物 CuO および Cu₂O は、それぞれ 1.35eV および 2.1eV のバンドギャップエネルギーを有し、ガスセンサ用増感剤や太陽電池用光吸収層材料等の応用が期待されている [1]。我々は、低温成膜技術である溶液成長(CBD: chemical bath deposition)法に注目しており、これまでに ZnO 薄膜 [2]、CuO 薄膜および ZnO/CuO ヘテロ接合の CBD 成長について報告してきた [3]。さらに Eya らによって報告された硝酸銅(II)三水和物[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、ヒドラジン-水和物、トリエタノールアミンを原料に用いた CBD 法によってガラス基板上に Cu₂O を成長し [4]、これらの薄膜の結晶学および光学特性について報告した [5]。本講演では、CBD 法をベースとする新奇かつ簡便な Cu₂O 薄膜の作製方法を提案する。

2. 実験方法 CBD 溶液には、Cu(NO₃)₂·3H₂O とヘキサメチレンテトラミン[(CH₂)₆N₄]を溶かした水溶液を用いた。Cu(NO₃)₂·3H₂O と (CH₂)₆N₄ の濃度ともに 0.012-0.075 M とし、両者の濃度比は 1:1 とした。表面に Au 薄膜(100 nm)を堆積した SiO₂/Si(100)ウェハを基板とし、基板の裏面には鉄板(Fe プレート)を配置した。成長時のバス温度は 88 °C とし、水溶液はスターラによって攪拌した。成長時間 (t_g) は 5-180 min とした。以下、この新奇成膜方法を Fe 支援 CBD 法と呼ぶこととする。

3. 実験結果 0.05 M の Cu(NO₃)₂·3H₂O 水溶液(アン

モニア水によって pH=10.4 に調整)を用いて通常の CBD 法(t_g=60 min)で作製した試料及び Cu(NO₃)₂·3H₂O と (CH₂)₆N₄ の混合水溶液(ともに濃度 0.05 M)を用いて Fe 支援 CBD 法 (t_g=120 min)で作製した試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。Cu 源に共通の Cu(NO₃)₂·3H₂O を用いても通常の CBD 法では CuO 薄膜、Fe 支援 CBD 法では Cu₂O 薄膜が成長している。

Fig. 2 には、Fe 支援 CBD 法で t_g をかえて成長した Cu₂O 薄膜の SEM 像を示す。薄膜表面にはピラミッド状の突起が見られ、t_g の増加に伴いサイズが増加している。t_g の 10 min から 180 min への増加に対して、膜厚は 0.7 μm から 6 μm に増加した。低濃度の水溶液を用いて作製した試料では、ナノワイヤーの成長も確認されている。現在、Fe プレートのサイズと薄膜の構造特性との関係や CBD 法 ZnO 薄膜とのヘテロ接合の可能性を検討している。

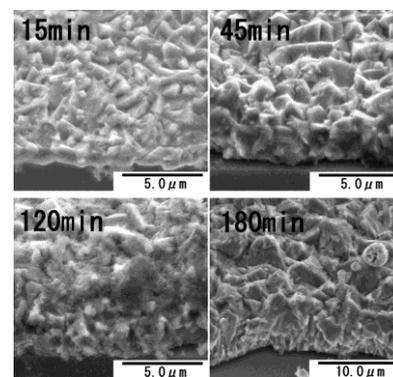


Fig. 2. SEM images of the films grown by Fe assisted CBD for t_g=15, 45, 120 and 180 min.

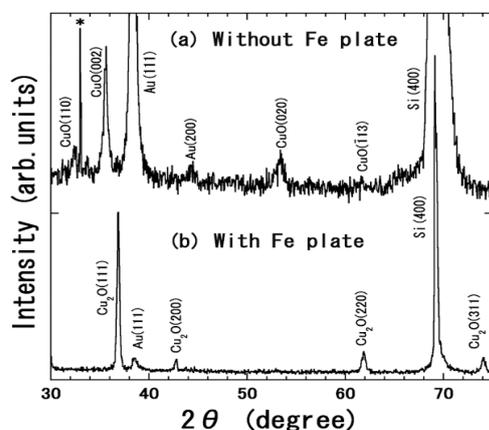


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the films grown by (a) usual CBD and (b) Fe assisted CBD methods (*: multiple diffraction peak).

4. 謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金(26390029)の助成のもと行われた。

<<参考文献>> [1] B. K. Mayer *et al.*, Phys. Status Solid B **249** (2012) 1487. [2] T. Terasako *et al.*, Thin Solid Films **549** (2013) 292. [3] T. Terasako *et al.*, Sol. Energy Mat. Sol. Cells **132** (2015) 74. [4] D. D. O. Eya *et al.*, Pacific J. Sci. Technol. **6** (2005) 98. [5] 寺迫他, 第 75 回応物秋季学術講演会, 17p-PA5-1 (2014).