

銅イオン供給律速条件下での Cu_2O 薄膜の電気化学成長Electrochemical growth of Cu_2O films under Cu supply-limiting conditions

阪府大 工 〇塩本 周平, 芦田 淳, 吉村 武, 藤村 紀文

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

〇S. Shiimoto, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura

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

【はじめに】 Cu_2O は Cu 欠損(V_{Cu})をキャリアの起源とする p 型半導体であり、太陽電池等への応用が期待されている[1]。我々はこれまでに、電気化学成長法による Cu_2O 薄膜作製において、酸素源である OH^- の濃度($[\text{OH}^-]$)を過剰にした電解液を用いることで生成反応を Cu 供給律速とし、その結果 V_{Cu} と考えられるイオン化アクセプター濃度が増大することを報告した[2]。しかし Cu_2O が安定な電位幅は狭く、また pH に大きく依存する。そのため $[\text{OH}^-]$ すなわち電解液の pH の変化に伴い成膜電位も変化させねばならず、最適な電位での成膜が困難となる。そこで今回は、pH と電位は一定とし、Cu 供給律速を実現するために Cu の原料である電解液中の Cu^{2+} 濃度($[\text{Cu}^{2+}]$)を変化させて Cu_2O 薄膜を作製した。

【実験方法】 作用極はガラス上の Au 蒸着膜、対抗極は Pt、参照極として Ag/AgCl を用いた。電解液は CuSO_4 と乳酸の混合水溶液で、NaOH 水溶液により pH 12 ± 0.2 に調整した。調整後の CuSO_4 と乳酸の濃度はそれぞれ 0.06 - 0.10 mol/L と 1.1 mol/L である。液温は 45°C 、総通電量は $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ 、電解電位は pH 12 において最適と考えられる -0.3V とした。

【実験結果】 $[\text{Cu}^{2+}]$ の減少に伴い成膜中の電解電流密度の絶対値が減少する(Fig.1)。電解電流密度は反応速度に対応するため、 Cu_2O の生成反応が Cu^{2+} の供給に律速された結果と考えられる。また全ての試料において単結晶の値よりも格子定数が減少していることから V_{Cu} が生成していることが示唆される[3]。しかし Fig.2 に示す様に、 $[\text{Cu}^{2+}]$ の減少に伴って格子定数が増加している。これは、 Cu^{2+} の供給律速による V_{Cu} 生成量の増加とは逆の傾向であり、例えば成長速度の違いなどが影響している可能性がある。

- [1] T. Minami, *et al.*, Appl. Phys. Express **9** (2016) 052301.
- [2] 佐藤 他, 2014 年春季応用物理学会講演予稿集, 20a-E8-5.
- [3] W. Wang, *et al.*, J. Appl. Phys. **107** (2010) 123717.

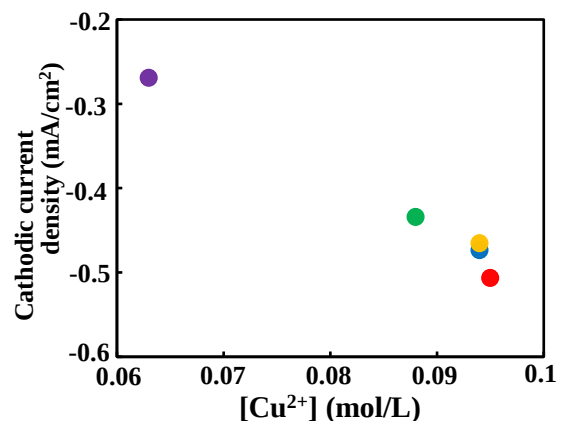


Fig. 1 Change in the average cathodic current density as a function of $[\text{Cu}^{2+}]$.

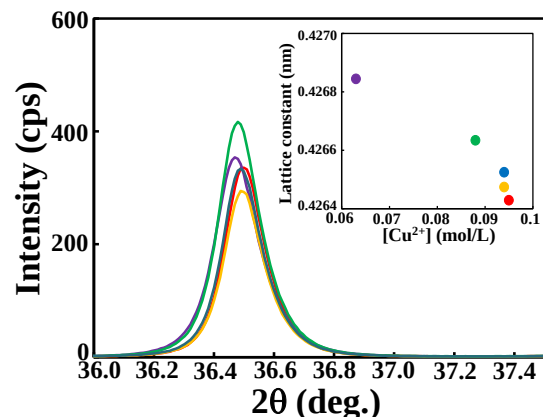


Fig. 2 XRD patterns of Cu_2O films at around 111 diffraction. Inset shows $[\text{Cu}^{2+}]$ dependence of the lattice constant.