

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05008

研究課題名（和文）閃亜鉛鋅型構造のナローギャップ酸化半導体の素子応用にむけた基礎的研究

研究課題名（英文）Basic study for application of narrow gap oxide semiconductors with zinc blende structure

研究代表者

喜多 正雄 (Kita, Masao)

富山高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：00413758

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：非真空プロセスで成膜できる省エネルギーで低コストなミストCVD法により、酸化物では希少な閃亜鉛鋅型（立方ダイヤモンド）関連構造を有するCu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4薄膜の成膜に成功した。ホール効果測定より、ノンドープのCu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4薄膜のp型伝導を確認できた。光吸収スペクトルから見積もられるCu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4薄膜のバンドギャップは1.2 eVで単接合太陽電池の光吸収層として適した大きさであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バンドギャップが太陽電池材料に適していない材料が多い酸化半導体は、これまで太陽電池の光吸収層としてあまり利用されてこなかった。本研究課題では、Cu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4の電気的・光学的性質を明らかにし、Cu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4が太陽電池材料として有望な材料であることを明らかにした。本研究の成果によって化学的安定性の高い酸化半導体がワイドギャップな領域だけでなく可視・赤外領域でも有用であることを検証できたことは、学術的にも社会的にも大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：Using an energy-saving and low-cost mist CVD method, which is a non-vacuum process, we succeeded in depositing Cu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4 thin films with a zinc blende (cubic diamond)-related structure, which is rare in oxides. Hall effect measurements confirmed p-type conduction in the non-doped Cu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4 thin film. The band gap of the Cu<sub>3</sub>V<sub>0</sub>4 thin film estimated from the optical absorption spectrum is 1.2 eV, which is suitable as a light-absorbing layer for single-junction solar cells.

研究分野：無機材料

キーワード：酸化半導体 閃亜鉛鋅型関連構造 ナローバンドギャップ ミストCVD

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物はバンドギャップが大きいことを利用して透明電極、透明トランジスタ、パワーデバイスなどに応用されている。一方、可視・赤外領域では、ナローギャップな酸化物が少ないため利用例が少なく、立方晶系や六方晶系のダイヤモンド関連構造を有するカルコゲナイドなどの化合物半導体が広く利用されてきた。しかしながら、それらの材料には有毒元素(Cd, As)や希少元素(In, Ga)が含まれているものが多い。酸化物の大気中での安定性や酸素の資源量を考慮すると酸化物半導体の可視赤外領域での活躍が強く期待される。 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ は酸化物としては希少な物性である、立方晶ダイヤモンド(閃亜鉛鉱)型関連構造(図1)<sup>1)</sup>と近赤外領域のバンドギャップ(1.14 eV)<sup>2)</sup>を有している。 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ のバンドギャップは、単接合太陽電池の理論限界変換効率曲線のピーク値1.4 eVに近い値であり、太陽電池の光吸収層への応用が期待できる。そのためには、 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ の基礎的な物性の知見が必要である。また、半導体薄膜の成膜には、スパッタ法や有機金属気相成長法などに代表される真空プロセスが利用されており、真空の利用によるエネルギー消費が問題になっている。

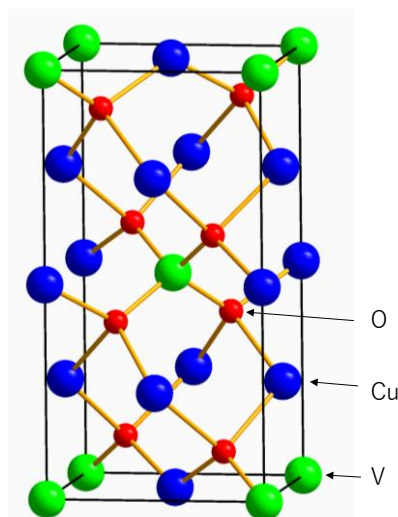


図1  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ の結晶構造

### 2. 研究の目的

本課題では、成膜プロセスには非真空プロセスのミストCVD法を用いた。このプロセスは非真空での成膜が可能であるため、装置が比較的安価な部品で構成することができ、成膜に要するエネルギーの低減や設備コストの低下が見込まれる。環境調和型の成膜法であるミストCVD法による $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ 薄膜の成膜方法を確立し、 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ の電気的・光学的な基礎物性を明らかにすることによって、ナローギャップ酸化物半導体のデバイス化の基礎知見を構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

ミストCVD法は、原料溶液を超音波により霧化し、キャリアガスと希釈ガスによって基板へ送り、加熱した基板上でミストを蒸発させ目的の物質を成膜する方法である。図2に本研究課題で用いたホットウォール型ミストCVD装置の概略図を示す。ミスト発生部で発生したミストは、ミスト供給管を通り、加熱反応部へ運搬する。加熱反応部は、目的温度まで電気炉を加熱するホットウォール方式を使用し、基板はミスト供給管に対し垂直に設置した。また、キャリアガス流量で運搬するミスト量を調節し、希釈ガス流量でミスト濃度を調整した。

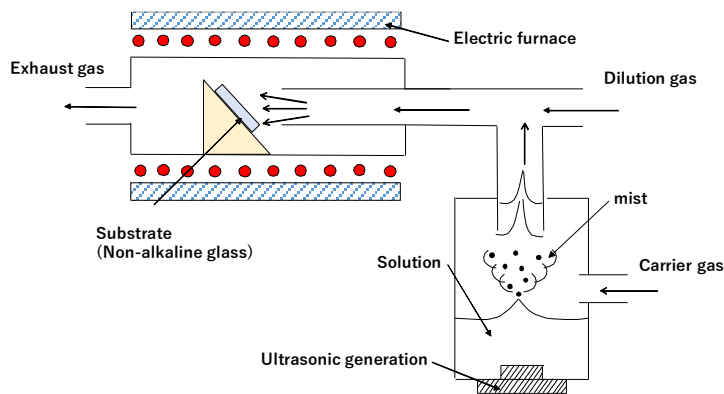


図2 ホットウォール型ミストCVD装置の概略図

溶媒にはメタノール、またはメタノールと水の混合溶液を用いた。溶質には酢酸銅(II)一水和物とバナジリアセチルアセトナートを用いた。溶質を完全に溶かすために少量の塩酸または硝酸を加えた。基板には20 mm×20 mmの無アルカリガラスを使用し、キャリアガスには窒素、希釈ガスには窒素、または窒素と酸素の混合ガスを用いた。反応温度、キャリアガス・希釈ガスの流量、添加物の種類、濃度等をパラメータとして、 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ 薄膜の成膜条件の最適化を行った。作製した試料はX線回折(XRD)、SEM-EDX、光吸収スペクトル、ホール係数測定によって評価を行った。

#### 4. 研究成果

ミスト CVD 法による  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  薄膜の成膜条件の検討結果を以下に示す。溶質を完全に溶かす添加物としては塩酸と硝酸を用いた。反応温度が  $450^\circ\text{C}$  でキャリアガスと希釈ガスに窒素を用いて成膜すると、塩酸と硝酸の両者で主に金属 Cu が成膜されたが、硝酸では、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の成膜も確認された。塩酸より酸化力が強い硝酸を用いると、成膜中の還元が抑制され、銅が 1 価の  $\text{Cu}_2\text{O}$  がわずかに成膜されることがわかった。さらに還元を抑制するために、希釈ガスに窒素と酸素の混合ガスを用いると、添加物が硝酸では、 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu の回折線が観測された。銅の価数が 1 価の生成物がより多く生成された硝酸を添加物とした。次に、反応温度が成膜に与える影響について検討した。反応温度が  $400^\circ\text{C}$  以下では、反応が起こらないか、結晶性が低い生成物が成膜されたため、XRD パターンには回折ピークが観測されなかった。反応温度が  $400^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  までは  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  が成膜されたが、温度が高くなるにつれて金属 Cu が成膜されやすかった。高温側では還元雰囲気が強まるためと推察される。

さらに成膜条件の最適化を行った結果、溶媒にメタノール、添加物に硝酸 0.2vol%, キャリアガスに窒素、希釈ガスに窒素 (98%) と酸素 (2%) の混合ガス、反応温度を  $420^\circ\text{C}$ 、反応時間を 30 分の条件で、基板の一部分に  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  単相薄膜の成膜に成功した。上記の条件で成膜した基板の外観を図 3 に示す。基板全体では A, B, C の 3 つの領域があり、図 4 に示した XRD パターンより、A, B 部分には  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  の他に  $\text{Cu}_2\text{O}$  が含まれていて、C 部分は  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  の単相であることがわかった。SEM 像では、ち密な膜が観察され、膜厚は 300 nm だった。C 部分の形状は短径 4 mm、長径 10 mm の楕円形である。基板点 C の中央に設置した内径 10 mm のミスト供給管から、ミストは基板の点 C に向かって流れ、基板に衝突した後、全体へ拡散する。したがって、基板上のミスト濃度は点 C が高く、点 C から離れるほど低くなる。そのため、基板の温度はミスト濃度が高い点 C が低く、そこから離れるほど基板温度が高くなると推察できる。その結果、温度勾配により 3 つの異なる膜が成膜されたと考えられる。

C 部分をカットして測定した  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  単相薄膜の透過率を図 5 に示す。基礎吸収端から見積もられる  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  薄膜のバンドギャップは 1.24 eV で、単接合太陽電池の理論限界変換効率曲線のピーク値 1.4 eV に近いバンドギャップを有していた。ホール係数測定より、ノンドープの  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  薄膜のキャリアタイプは p 型で、ホール濃度は  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は  $0.7 \text{ cm}^2/\text{VS}$  であり、p 型伝導を確認できた。本研究課題で明らかにした光学的、電気的性質より、 $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  薄膜が単接合太陽電池の光吸収層として適した材料であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) N Barrier, M Hervieu, N Nguyen, B Raveau Solid State Sciences 10 (2008) 137-140
- 2) PP Sahoo, B Zoellner, PA Maggard, J. Mater. Chem. A, 3, (2015) 4501-4509

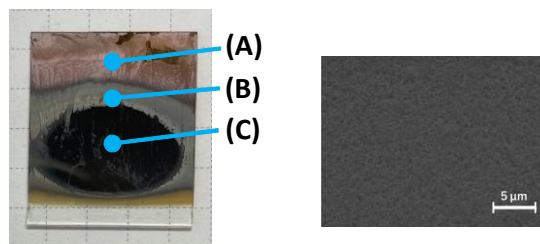


図 3 成膜された膜の外観と C 部分の SEM 像

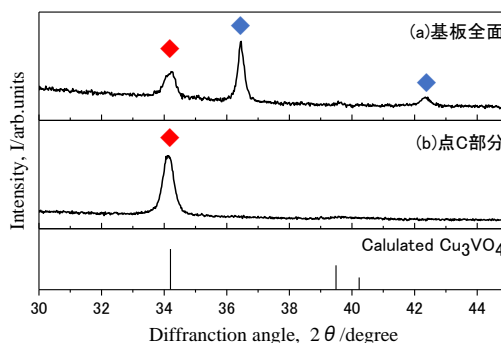


図 4 基板全体と点 (C) 部分の X 線回折パターン ◆:  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  ◆:  $\text{Cu}_2\text{O}$

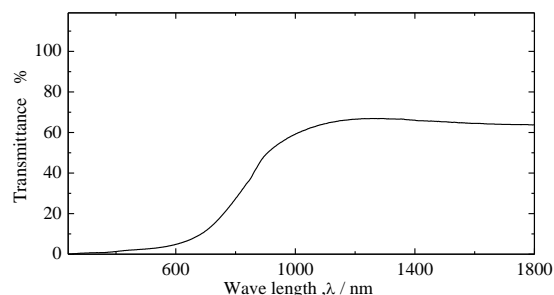


図 5  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  薄膜の透過率

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kita Masao, Suzuki Issei, Wada Noriyuki, Omata Takahisa	4. 巻 61
2. 論文標題 Phase Transformation of Metastable Cu <sub>2</sub> ZnGeO <sub>4</sub> with a Wurtz-Kesterite Structure at Elevated Temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13700 ~ 13707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Issei, Suzuki Shunichi, Watanabe Tatsuya, Kita Masao, Omata Takahisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Growth of -NaGaO <sub>2</sub> thin films using ultrasonic spray pyrolysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 520 ~ 529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2022.2082049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yosuke IUCHI, Makoto INOUE, Tomoyuki HONMA, Masao KITA
2. 発表標題 Effect of additives on the formation of Cu <sub>3</sub> V <sub>4</sub> O <sub>4</sub> thin film by mist CVD method
3. 学会等名 6th STI-Gigaku2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井内陽介, 喜多正雄
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 薄膜の形成における添加物の効果
3. 学会等名 第23回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 喜多正雄, 大門貴寛
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>0</sub> 4薄膜の合成条件の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020 年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taichi Nogami, Makoto Inoue, Tomoyuki Homma, and Masao Kita
2. 発表標題 Investigation of the synthesis conditions of Cu <sub>3</sub> V <sub>0</sub> 4 thin film by mist CVD method
3. 学会等名 5th STI-Gigaku2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 喜多正雄, 大門貴寛, 野上大一
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>0</sub> 4薄膜の形成
3. 学会等名 第23回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Daimon, Makoto Inoue, Tomoyuki Homma, and Masao Kita
2. 発表標題 Fabrication of Cu <sub>3</sub> V <sub>0</sub> 4 thin films by Mist CVD method
3. 学会等名 4th STI-Gigaku2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 喜多 正雄・大門 貴寛
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>04</sub> 薄膜の形成における溶媒の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 喜多 正雄, 田中 尚旺
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>04</sub> 薄膜形成における添加物の影響と表面形態観察
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 喜多正雄, 井内 陽介
2. 発表標題 ミストCVD法によるCu <sub>3</sub> V <sub>04</sub> 薄膜の形成および表面形態観察
3. 学会等名 第25回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------