

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：24405
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04643
研究課題名（和文）酸化物半導体中金属元素の価数制御による導電特性の最適化と光電変換デバイスへの応用

研究課題名（英文）Optimization of conductive properties by controlling the valence of metal elements in oxide semiconductors and application to photovoltaic devices

研究代表者
芦田 淳（Ashida, Atsushi）

大阪公立大学・国際基幹教育機構 ・教授

研究者番号：60231908
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：電気化学成長では、成長条件によって元素の最安定価数が一意に決まるため、成長条件を制御することでCuの価数を比較的容易に制御しうる。この特性を利用してCu₂O中のCuの価数を一時的に1価から2価にできれば、過ドーピングに依らないn型伝導を実現できる可能性がある。しかし実際に電解電位を2価が安定な領域にして成長を試みたところ、成長がほとんど進行しなかった。この原因として、強アルカリ領域での別の反応が関与している可能性がある。そこで当初の計画を変更し、まずはより低いpHでの電気化学成長を試みた。その結果、成長温度を最適化することによって、pH7.5においてもCu₂O薄膜の電気化学成長を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多くの薄膜素子は、真空中かつ高温で成長させる気相法によって作製されている。これらの方法は、製造設備が高価で、エネルギー消費が大きく、原料元素の利用効率も低い。太陽電池やパワー半導体などグリーン社会の実現に不可欠な素子は、使用する物質の面積や体積が大きく、特にこれらの課題が顕著になる。

一方液相から薄膜を作成する手法の多くはこれらの課題をクリアできるが、厳密な物性の制御方法が未開拓である。本研究で対象とする電気化学法は、原理上電解電位、電解液のpH、含有イオン濃度、温度が決まれば、安定に存在できるイオンの価数が一位に決定される性質を持つことから、得られた半導体の特性を制御できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In electrochemical growth, the valence of an element is uniquely determined by the growth conditions. If Cu⁺ in Cu₂O can be changed to Cu²⁺ by temporarily adjusting the potential during growth, n-type conduction may be achieved without doping by compensation for excess positive charge.

However, when the potential was changed to the divalent stable region, little growth progress was observed. This may be due to another reaction in the strong alkaline region. Therefore, we changed our original plan and tried electrochemical growth at a lower pH. As a result, by optimizing the growth temperature, electrochemical growth of Cu₂O thin films was achieved even at pH 7.5.

研究分野：半導体物性

キーワード：太陽電池 電気化学 亜酸化銅

1. 研究開始当初の背景

銅は、原料元素が豊富、安価、かつ硬貨にも用いられるような低毒性の金属元素である。その酸化物の一つである Cu_2O を光吸収層とする太陽電池は、最大効率 20% [1] と予想され、次世代の安価な太陽電池、特に別の物質から成る太陽電池と組み合わせたタンデム型太陽電池のトップセルとして期待が高まっている。中でも ZnO 系 n 型窓層と p 型 Cu_2O 光吸収層から成るヘテロ接合太陽電池に関する研究報告例が近年増加し、Minami らは変換効率 8.1% [2] を、また Shibasaki らは 8.4% [3] を達成している。このように、 Cu_2O 系素子はヘテロ接合の研究が先行しているが、両酸化物間の界面制御の困難さから、高効率の実用的な素子 [4] の報告例は極めて少ない。他方、ホモ接合の場合、本来は Cu 欠損由来の p 型 [5] である Cu_2O の n 型化に課題があり、成長条件制御や多様なドーピングによる n 型化の報告はあるものの、素子作製に関する先行研究 [6-8] ではヘテロ接合素子よりもさらに変換効率が低い。

Cu_2O 薄膜は、他の酸化物半導体薄膜と同様のスパッタリング法などの気相法、あるいは銅の熱酸化などで作成されることが多いが、電気化学的手法で作製可能な数少ない金属酸化物の一つでもある。電気化学成長では電解質の種と濃度が決まると、電解液の pH と成長基板への印加電位 (電界電位) によって金属元素の最安定価数が一意に決まる。よって、電解液の調整なたびに成長中の電位制御により Cu の価数を制御しようという、他の製膜手法にはない特徴があり、 Cu_2O 中の Cu の価数変動を制御できる可能性を有する。

2. 研究の目的

Cu_2O のネイティブな p 型キャリアの起源は Cu 欠損であると推定されている。すなわち、 Cu_2O 結晶中では銅は +1 価 (Cu^+) であり、それが欠損した場合に失われた正電荷を補償するために正孔が生成する。この銅欠損の生成による補償が、ドーピング等による Cu_2O の n 型化を困難にしていると考えられる。

電気化学成長では、上述のように成長条件によって金属元素の最安定価数が一意に決まるため、成長中の電位制御により Cu の価数を比較的容易に制御しよう。この特性を利用して Cu_2O 結晶中の Cu^+ の一部を Cu^{2+} に置き換えることができれば、その電荷変動を補償するために伝導電子が導入され、その密度が大きい場合には Cu 欠損により生成する正孔を補償して n 型伝導を実現できる可能性がある。

本研究では、電気化学成長法によって Cu_2O 薄膜を作成する過程において、成長条件を一時的に Cu^+ ではなく Cu^{2+} が安定な領域にシフトさせることによって、 Cu_2O の n 型可を目指す。

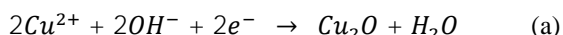
3. 研究の方法

図 1 に、電気化学成長装置の概略を示す。電解液内に、電位の基準となる参照局 (RE)、目的物を析出させるための作用極 (WE)、WE に電解電流を流すための対向極 (CE) を浸漬し、RE を基準とした電位を WE に印加する。この電位で生じる電流によって WE に供給される電子が電気化学反応を生じ、WE 上に目的物質を生成させる。

本研究では、RE には銀/塩化銀 (Ag/AgCl) 電極 (EC フロンティア社製)、CE にはプラチナメッシュを、また Cu_2O の成長基板となる WE にはガラス上の酸化インジウムスズ (ITO) (Geomatec 社製) を用いた。電解液は、硫酸銅に乳酸を添加して銅イオンを錯体化させた水溶液であり、電解液の作製に使用した水は、本補助金により導入した超純水製造装置 (Millipor 社製) による半導体グレードの超純水 (抵抗率 18.2 M Ω cm 以上) 原料となる硫酸銅・五水和物試薬の純度は 4 N (高純度化学研究所製) である。また pH の調整には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。pH の調整によって電解液中の Cu^{2+} 濃度が変動するため、数種類の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を予め用意し、同一 pH の場合は毎回同じレシピにより調整した。また異なる pH であっても、最終的に同一の Cu^{2+} 濃度になるよう、pH ごとにレシピを設定した。成長系全体は、水もしくは金属塊の熱溜めと外部ヒーターによって事前に一定温度に維持される。電界電位の印加ならびに電解電流等の測定には、電気化学用電源・評価装置 (BioLogic 社製、SP-150 もしくは SP-50) を使用した。

成長系全体は、外来ノイズによる影響を避けるためにファラデーゲージ (電磁波シールド) 内に設置し、さらに外光の影響を排除するためにゲージごと暗状態に置いた。

Cu_2O の電気化学的生成は、電極最表面での電子供給によって



なる反応が進むことによる。原料となる電子は電源から

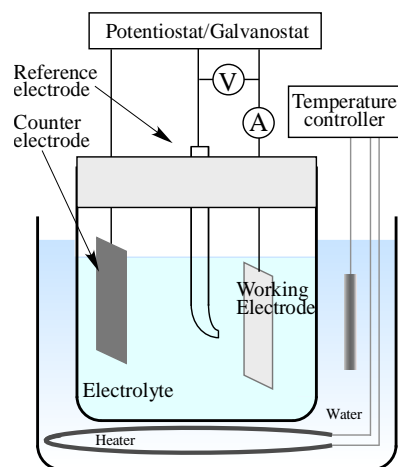


図 1. 電気化学堆積装置の概略

WE を通して供給され、また Cu^{2+} と OH^- は、電気化学反応によって消費されることで生じる空間濃度勾配（電極から見た沖合の電解液バルク中と電極近傍との濃度差）に起因する拡散によって供給される。

図 2 は、 $\text{Cu-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図（電位と pH に対して平衡状態での各物質相の安定領域を示す図。プルベール図[9]）から、簡略化のため液相-液相境界を省略して主な相境界のみを示したもので、図中の赤い太線は固相-固相境界を、また細い赤線は固相-液相境界を示す。なお、本図は CuO よりもわずかに不安定な $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を考慮しない場合である。電界電位は電極近傍の極めて狭い空間領域（電気二重層）にのみ印加されるので、電極から見た沖合の電解液中ではこの図は当てはまらず銅イオンが存在している。通常の電気化学成長は電界電位一定の条件で行われることが多く、目的とする反応や物質に応じて適切な pH と電位が選択される。本研究ではこれまでの Cu_2O 薄膜の電気化学成長において、pH 12.5、電界電位 -0.3 V vs. Ag/AgCl（実際に用いた銀塩化銀電極）図 2 中の青矢印下端付近、図 2 の右縦軸を標準条件とし、銅多結晶ならびに ITO 上に 111 配向 Cu_2O 多結晶薄膜を、また c 面サファイア単結晶基板上にスパッタリング法で製膜した 111Pt エピタキシャル膜を WE とし、111 エピタキシャル Cu_2O 薄膜を成長させることに成功している[10]。

本研究では、上記標準条件、すなわち Cu^+ (Cu_2O) が安定な電解条件に加えて、電位を貴な値（値が正に向かって大きくなる値）に変化させて、成長条件を CuO が安定な領域に一時的に進入させる、すなわち製膜中に図 2 中の青矢印で示す様に Cu_2O (1 価の銅) と CuO (2 価の銅) が安定な領域を行き来させる事で、 Cu_2O 結晶中に 2 価の銅を生成させることを目論み、その結果として n 型化を目指した。

4. 研究成果

(1) pH 12.5 における Cu_2O の電気化学成長

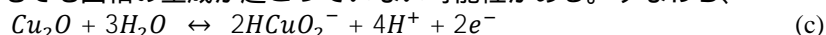
成長中に一時的に電位を貴にすることを想定し、まず上記標準条件（pH 12.5、電界電位 -0.30 V vs Ag/AgCl）から電位のみを定期的により貴に設定して製膜を試みた。その結果、-0.2V ならびにそれ以上貴な電位では、製膜時間を長くしても薄膜の成長が確認出来なかった。電気化学的条件が Cu_2O 安定領域から外れて CuO 安定領域にあるため、後者の成長を期待したが、全く予想に反する結果であった。また製膜中の電界電流はほぼゼロであり、電子を消費する電気化学反応の速度が遅いのではなく、反応が全く進んでいないことが分かる。

ここで、上記成長条件近傍の固液各相を詳細に見ると、図 2 に(b)と示した CuO と液相中の HCuO_2^- の境界反応



が直近の pH に存在する。

電界電位が Cu_2O 生成領域にある場合、その反応(1)の左辺の両イオンは成長最表面近傍で消費され、電解液のバルク部分との濃度差が起源の拡散により供給される。pH12.5 では $[\text{OH}^-]$ は $[\text{Cu}^{2+}]$ よりも小さく、この反応は OH^- 供給に律速されていると考えられる。従って Cu_2O が生成する条件下では、実際の反応場である固相最表面での局所 pH は設定した値よりも小さくなっており、反応(2)が生じる pH から離れる傾向にあるため、この反応の影響を受けていないと考えられる。一方、成長電位が Cu_2O 生成領域から離れると局所 pH の変化が起こらず、反応(b)近傍に留まることで、そもそも固相の生成が起こっていない可能性がある。すなわち、



を越えて安定な固相の存在しない領域にある事が考えられる。

そもそも図 2 の電位-pH 図はあくまでも平衡条件下での計算に基づくものであり、現実の系に当てはめる際にはかなりの幅を持たせて考える場合が多い。また本実験は乳酸によって銅イオンを錯化しているため、実際の反応系はより複雑になっている可能性が高い。いずれにしても、現実的に -0.2V より貴な範囲で結晶成長が進まないことから、当初の目論見の電位変化による Cu_2O 成長をめざすことは必ずしも有用ではないと考え、計画変更に至った。

(2) より小さい pH における Cu_2O の電気化学成長

反応(b)の影響を回避するためには、より小さい pH (図 2 の左側)での成長が望ましい。そこ

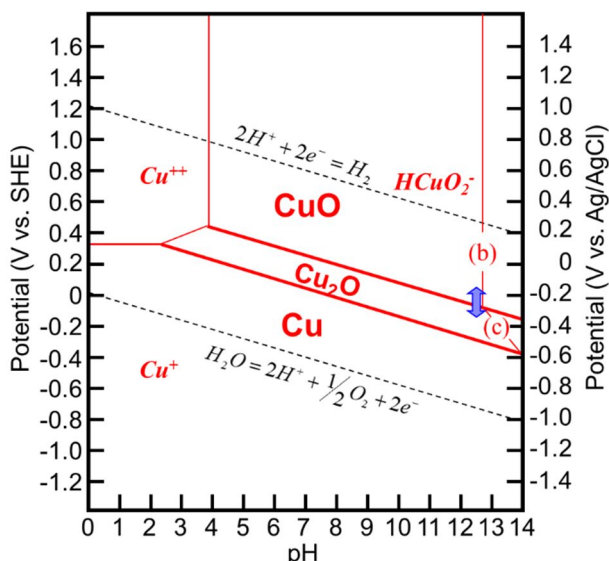


図 2. $\text{Cu-H}_2\text{O}$ 系の簡略化した電位-pH 図 [9]
平衡状態での pH と電位に対する各相の安定領域の計算結果を図示したもの。主要な固相（太字）と液相（細斜字）ならびに固相-固相境界（太実線）と固相-液相境界（細実線）を示す。図中の (2)、(3) は、本文中の反応 (2)、(3) に対応。

で、電解液の設定 pH を 12.5 から 11.0、9.0、7.5 の三種類に変更した。pH7.5 まで大きく下げた条件でも Cu_2O 薄膜の作製を試みた背景は、n 型化に対して可能性のある塩素ドーピングを想定し、中性もしくは弱アルカリ性での成長の可能性を探るためである。加えて、より OH⁻ が少ない、言い換えると Cu^{2+} が大過剰な環境とすることで、p 型の起源である V_{Cu} の生成を抑制できる可能性もある。

図 3 は各 pH で作製した Cu_2O 薄膜の θ - 2θ XRD スペクトルである。溶液の濃度、温度などの条件は pH 12.5 の場合と同一で、電界電位のみそれぞれの pH における電位-pH 図 (図 2) 上の Cu_2O 安定領域のほぼ中央の値としている。結果、pH 11.0 では 111 Cu_2O の回折が強い薄膜が得られたが、より低い pH では電解電流がやや小さく、成長速度が低いいため、全体に回折強度が小さい。そこで、電気化学反応に限らず化学反応に広く当てはまることとして、反応温度を検討した。元々の pH 12.5 での成長温度 (すなわち電解液の温度) は 45 ° であったが、pH 9.0 ではまずそれを 50 ° にした。その結果、電解電流は増加したが、得られた薄膜の XRD パターンは 45 ° の場合と比較して大きな違いが見られなかった。成長温度を 60 ° まで上げたところ、電流はさらに増大し、特に成長後半でもゼロに近づくことなく十分な成長を維持できたものと考えられる。その結果、XRD から Cu_2O の最稠密面である (111) が表面と平行になっていることを示す 111 回折が最強となり、pH 11.0、45 ° で作製した薄膜に近いものとなった。(以上、図 4、5) 一方、pH 7.5 においては、成長温度を 45 ° から 50 ° に変更しても、電解電流、XRD パターンのいずれにも大きな変化は見られなかった。成長温度をさらに上げると、それに応じて電解電流は増大し、また XRD 強度の増大も見られた。ただし pH 11.0 や 9.0 の場合とは異なり、成長温度を高くしても 111 の

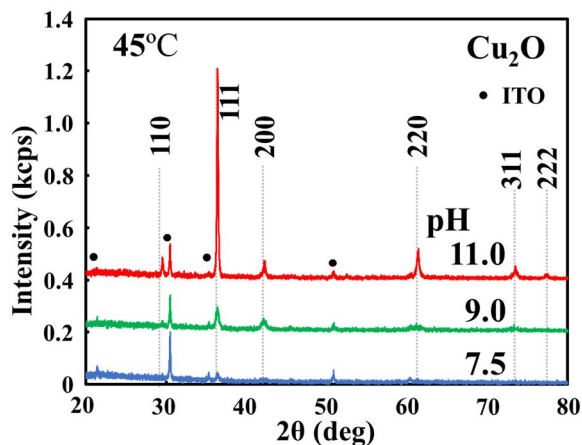


図 3. 異なる pH で作製した薄膜の θ - 2θ XRD スペクトル

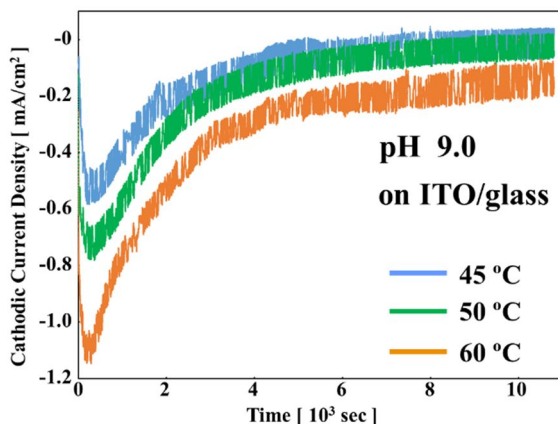


図 4. pH 9.0 の電解液を用いた Cu_2O 電気化学成長中の電解電流密度変化。

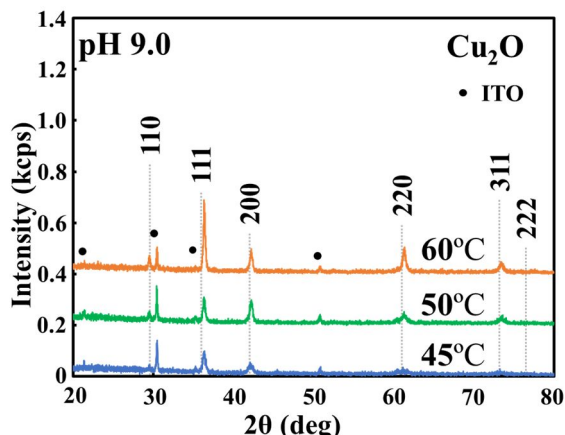


図 5. pH 9.0 の電解液を用い、成長温度を変えて成長させた Cu_2O 薄膜の XRD。

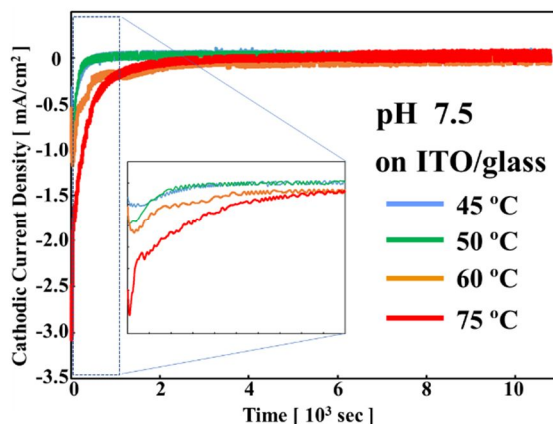


図 6. pH 7.5 の電解液を用いた Cu_2O 電気化学成長中の電解電流密度変化。

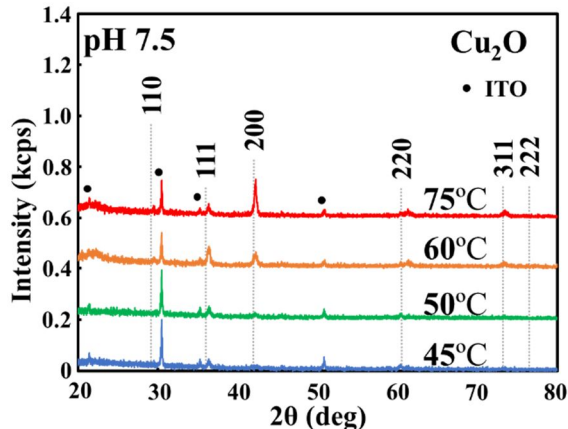


図 7. pH 7.5 の電解液を用い、成長温度を変えて成長させた Cu_2O 薄膜の XRD。

回折強度はほとんど変わらず、200の回折強度が大きくなった。(以上、図6、7)これはpH9.0の場合よりも電解電流が大きく成長が速かったために最安定の(111)が成長表面に成らなかったためと考えられるが、電解電流が大きくなった理由は明らかではない。過去に報告があり、また我々の研究でも得られているp型Cu₂Oの多くは、<111>に成長する自然配向の傾向にある。そのため、n型化によるホモ接合を目指す場合でも111配向が望ましい。pHによる配向傾向の違いとそのメカニズム並びには行こう制御に関しては、今後の課題である。

以上、当初の目的であった電位変調によるn型キャリアの導入には至らず、また薄膜を基板材料から剥離することにも困難があり、電気伝導特性の評価にも至らなかった。一方で、式(2)などの反応が1価の銅の導入の妨げになる可能性から、より低いpHでのCu₂O成長に目的を切り替え、当初難航した十分な成長速度の確保を成長温度の検討で回避した。今後は、pH11での電解電流変調によるn型キャリアの導入、ならびにより低いpHでの成長の検討と、中性近傍での塩素ドーピングによるn型化の可能性を探る予定である。

- [1] L. C. Olsen and R. C. Sohara, Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 47.
- [2] T. Minami, *et al.*, Appl. Phys. Express **9** (2016) 052301.
- [3] S. Shibasaki, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 119 (2021) 242102.
- [4] 中川直之、他、第19回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム 講演予稿集
- [5] W. Wang, *et al.*, J. Appl. Phys. **107** (2010) 123717.
- [6] C. McShane and K.-S. Choi, Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012) 6112.
- [7] R. P. Wijesundera, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells **157** (2016) 881.
- [8] C. Jayathilaka, *et al.*, Appl. Phys. Express **8** (2015) 065503.
- [9] M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, National Association of Corrosion Engineers Houston (1974),
- [10] A. Ashida, *et al.*, J. Crystal Growth, **468** (2017) 245-248.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------