

# Mist CVD 法による SrTiO<sub>3</sub> 基板上 Cu<sub>3</sub>N 成長の成長温度依存性

Growth Temperature Dependence of Cu<sub>3</sub>N Grown by Mist CVD on SrTiO<sub>3</sub> Substrate

月岡知里<sup>1)</sup>

指導教員 山口智広<sup>1)</sup>

研究協力者 吉田将吾<sup>2)</sup>, 永井裕己<sup>3)</sup>, 尾沼猛儀<sup>3)</sup>, 本田徹<sup>3)</sup>

- 1) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科 結晶成長研究室
- 2) 工学院大学大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻 フォトニクス研究室
- 3) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科

キーワード：窒化銅, Mist CVD 法, 結晶成長, SrTiO<sub>3</sub> 基板, Sapphire 基板

## 1. 背景

窒化銅(Cu<sub>3</sub>N)は、地球上に豊富に存在する窒素と銅で構成される半導体である。約 1.0 eV のバンドギャップを持ち、間接遷移型半導体でありながら高い光吸収係数を有するため、希少な元素を含まない新しい薄膜太陽電池材料として注目されている<sup>[1]</sup>。本研究室では、ミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD)法を用いることで Cu<sub>3</sub>N の成膜に成功している<sup>[2]</sup>。Mist CVD 法は、超音波振動によって霧状にした原料溶液をキャリアガスを用いて基板に運び、熱分解によって成膜する方法である<sup>[3]</sup>。大気圧下での成長が可能であるため、簡易的な装置構成かつ低コスト成膜が実現できる結晶成長手法である。

Mist CVD 法を用いた Sapphire( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板上への Cu<sub>3</sub>N 成長時、成長温度による結晶構造の変化が確認されている。さらに、結晶が基板面内で回転して成長することで単結晶 Cu<sub>3</sub>N 薄膜が得られないことが課題として挙げられる<sup>[2]</sup>。これらの要因として、Cu<sub>3</sub>N と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は結晶系が異なることが考えられる。回転を抑制し、単結晶 Cu<sub>3</sub>N 薄膜を得るために、新たな基板として Cu<sub>3</sub>N と同じ結晶系で格子定数の値に近い SrTiO<sub>3</sub> に注目した。

本研究では、Mist CVD 法を用いた Cu<sub>3</sub>N 成長において、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板と SrTiO<sub>3</sub> 基板を用いた際の成

長温度特性の比較を行った。

## 2. 実験方法

Mist CVD 法の縦型方式により、(0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板と(100) SrTiO<sub>3</sub> 基板へ Cu<sub>3</sub>N 成長を行った。原料溶液は 100 mL とし、銅アセチルアセトナート(Cu(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)を 0.020 mol/L になるように濃度 28% のアンモニア水(NH<sub>3</sub>(aq.))を用いて調製した。調製した原料溶液は、周波数 2.4 MHz の超音波振動により霧状にし、ガスを用いて基板に輸送した。成長温度は 200~500°C で変化させ、成長時間は 60 min. とした。また、キャリアガスと希釈ガスには共に N<sub>2</sub> ガスを用い、ガス流量はそれぞれ 3.0 L/min., 0.3 L/min. とした。

試料の評価は、X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)法による結晶構造解析、電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM)による表面と断面の観察を行った。

## 3. 実験結果および考察

XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果を Fig. 1 に示す。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上において、300°C では 100 配向の単相 Cu<sub>3</sub>N を得た。400°C では 111 Cu<sub>3</sub>N の混入を確認し、500°C では Cu の回折ピークのみ観測した。一方、

SrTiO<sub>3</sub>基板上において、250℃以上の全温度条件でCu<sub>3</sub>Nの回折ピークを観測したが、250℃~400℃では100配向の単相Cu<sub>3</sub>Nを得たものの、450℃以上では111 Cu<sub>3</sub>Nの混入を確認した。基板と膜が同じ結晶系で格子定数の値が近いため、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上よりも成長温度の変化に対して結晶相の安定性が高いと考えられる。

各基板上において、300℃成長した試料の111 Cu<sub>3</sub>Nに対するXRD  $\phi$  scan測定結果をFig. 2に示す。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上ではCu<sub>3</sub>Nの12本の回折ピークを観測した。111 Cu<sub>3</sub>Nは4回対称であるため、測定結果より結晶が30°ずつ回転して成長している。一方、SrTiO<sub>3</sub>基板上ではSrTiO<sub>3</sub>と同角度にCu<sub>3</sub>Nの4本の回折ピークを得たことから、結晶が基板面内で回転することなく成長している。

XRD  $\theta$ -2 $\theta$ 測定及び $\phi$  scan測定結果より、300℃の条件において $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上、SrTiO<sub>3</sub>基板上で共に100配向の単相Cu<sub>3</sub>Nを得たが、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上でのみ結晶が基板面内で回転して成長している。要因として、六方晶系の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に立方晶系のCu<sub>3</sub>Nを成長しているため、基板と膜の結晶構造の違いにより回転した結晶構造が混入したと考えられる。

#### 4. 結論

Mist CVD法による単結晶Cu<sub>3</sub>N成長を目的として、基板に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSrTiO<sub>3</sub>を用いた際の成長温度特性の比較を行った。その結果、SrTiO<sub>3</sub>基板を用いることで、結晶の基板面内での回転を抑制し、単結晶Cu<sub>3</sub>N薄膜を得ることに成功した。

#### 参考文献

- [1] K. Matsuzaki *et al.*, Adv. Mater. 30, 1801968 (2018).
- [2] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express 13, 075505 (2020).
- [3] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FF08 (2014).

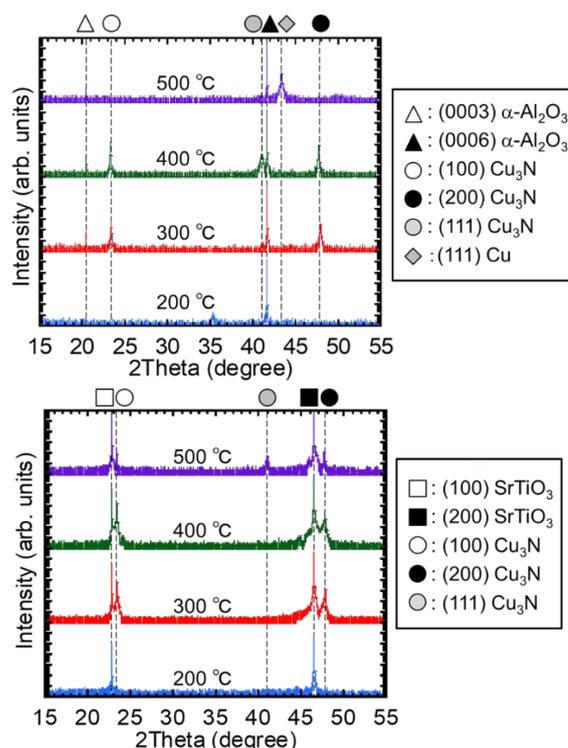


Fig. 1. 各基板上で成長温度を変化させた試料のXRD  $\theta$ -2 $\theta$ 測定結果。  
(上： $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 下：SrTiO<sub>3</sub>)

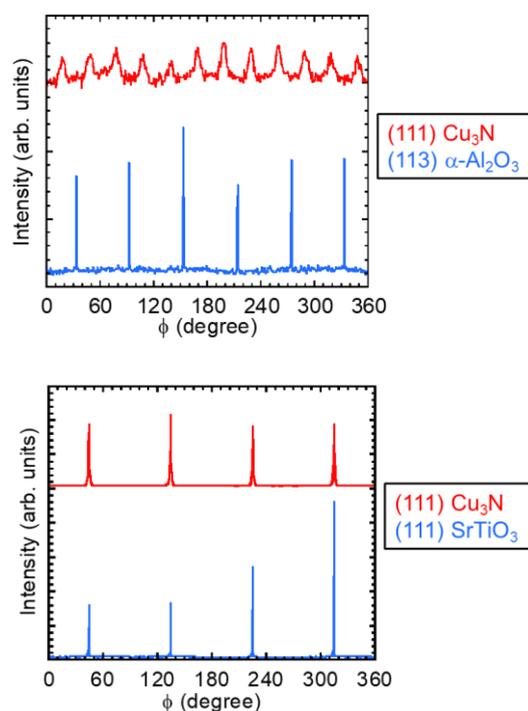


Fig. 2. 各基板上で300℃成長した試料の111 Cu<sub>3</sub>Nに対するXRD  $\phi$  scan測定結果。  
(上： $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 下：SrTiO<sub>3</sub>)