

KAKEN
15360399

電極材料を目的としたZnTe光半導体の湿式電解

(課題番号 15360399)

平成15年度～平成17年度科学研究費補助金

(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者 市野 良一

(名古屋大学大学院工学研究科助教授)

名古屋大学図書



20123146

はしがき

本研究報告書は、平成15年度～平成17年度の日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(B))により行った「電極材料を目的としたZnTe光半導体の湿式電解」に関する研究成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者：市野 良一 (名古屋大学大学院工学研究科助教授)

研究分担者：興戸 正純 (名古屋大学大学院工学研究科教授)

研究分担者：黒田 健介 (名古屋大学大学院工学研究科助手)

交付決定額(配分額)

平成15年度	4,800千円
平成16年度	1,900千円
平成17年度	1,900千円
計	8,600千円

研究発表

【1】学会誌等

- (1) 興戸正純, 市野良一, 「イオン性液体からのZn-Te, Bi-Te系化合物膜の合成」, 溶融塩および高温化学, Vol.47(2), 79-84(2004).
- (2) K. Kuroda, T. Kobayashi, T. Sakamoto, R. Ichino and M. Okido, "Formation of ZnTe Compounds by Using the Electrochemical Ion Exchange Reaction in Molten Chloride", Thin Solid Films, Vol.478, 223-227(2005).
- (3) P. W. Heo, K. Hagiwara, R. Ichino and M. Okido, "Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bi₂Te₃", Journal of The Electrochemical Society, Vol.153, C213-C217(2006).
- (4) P. W. Heo, R. Ichino and M. Okido, "ZnTe Electrodeposition from Organic Solvents", Electrochimica Acta, (2006) Accepted.

【2】口頭発表

- (1) P. W. Heo, K. Kuroda, R. Ichino and M. Okido, "Electrodeposition of Bi₂Te₃ Thin Films", Frontiers of Surface and Interface Sci. & Eng. 2004 (FSISE 2004), Guangzhou (China), May, 2004.
- (2) R. Ichino, M. Shimizu, K. Kuroda and M. Okido, "ZnTe Electrodeposition in Organic Solvent", Inter. Soc. Electrochem. (ISE), 55th Annual Meeting, Thessaloniki (Greece), Sept., 2004.
- (3) H. Kojima, R. Ichino, K. Kuroda and M. Okido, "ZnTe Electrodeposition in Propylene Carbonate Bath", Inter. Soc. Electrochem. (ISE), 56th Annual Meeting, Busan (Korea), Sept., 2005.
- (4) R. Ichino, H. Kojima, K. Kuroda and M. Okido, "Electrodeposition of ZnTe Compound Semiconductor in Propylene Carbonate Bath", Inter. Soc. Electrochem. (ISE), 57th Annual Meeting, Edinburgh (UK), Aug., 2006 (発表予定).

研究の概要

1. はじめに

1.1 緒言

現在の半導体技術の進歩は著しく、急速な発展と拡大、新たな需要というサイクルが続く中、システムや機器に対してのますますの高性能化、高速化の要求が強くなっている。今日の半導体材料の主流はシリコン半導体であるが、シリコンよりも高速、低消費電力で動作する化合物半導体デジタル集積回路も開発され、さらに高集積化の研究が続けられている。デバイスの高速機能は本質的に電子移動度に依存することになるが、化合物半導体はシリコンに比べ電子移動度が大きいいため、高速素子用の材料に適している。また、シリコンは間接遷移型のバンド構造を持ち、本質的に発光素子としての適性を欠く。したがって、シリコンに代わって将来の半導体産業を支えるものとして、用途に応じ多種多様な性質を持たせることのできる化合物半導体が注目されている¹⁾。

化合物半導体とは2種類以上の元素から構成される半導体であり、その特色は、禁制帯幅、格子定数などの物性が幅広く、目的に応じた材料が選びやすいことである。また、ほとんどの化合物半導体は直接遷移型であるのに対し、現在半導体デバイスの主流であるSiは間接遷移型である。直接遷移型の結晶は、伝導帯のエネルギー最小の谷と価電子帯のエネルギー最大の谷が、波数 k 軸で同じ点にあり、電子と正孔は他の影響なく再結合できる。間接遷移型の結晶は、波数が異なった点にあるため、電子と正孔は格子振動(フォノン)の助けが必要となる。このため、間接遷移型は光を放出する確率が低下するため、発光効率が低下する。したがって、直接遷移型の化合物半導体を発光ダイオード用として利用する際、間接遷移型に比べ効率よく発光することができる。また、太陽電池用として利用する際にも、間接遷移型に比べ光吸収係数が大きい。そのことは少しの厚みで太陽光が十分吸収されることを意味し、材料にかかるコストの安い薄膜型太陽電池の構成に有用である²⁾。

1.2 ZnTe (zinc telluride)

ZnTeは12族元素Znと16族元素Teから成る化合物半導体である。ZnTeの結晶は赤褐色の立方晶系閃亜鉛鉱型をしており、格子定数は0.6089nm、密度は5.636gcm⁻³である。また、エネルギーバンドギャップは2.26eV、可視光領域の緑色に光学吸収端を持つ直接遷移型のp型半導体であり、CdTeなどの12・16族化合物半導体とともに太陽電池材料として期待されるほか、高輝度純緑色発光ダイオード材料としても有望視されている。

太陽電池用材料としては、Si 系材料が現在の主流であるが、近年、太陽電池用の化合物半導体の研究も盛んに行われている^{3,4)}。ZnTe は CdTe や GaAs に比べ、若干エネルギー変換効率は低いですが、Cd や Se, As を含有するものは、環境調和の面から考えると適當ではない。したがって、ZnTe も太陽電池材料の一つとして期待されている。

1.3 UPD 現象

電析による合金生成において、2種金属の内、卑な金属が通常では析出し得ない電位、すなわち平衡電極電位より貴な電位において合金共析を生じる場合がある。詳細については未だ解明されていないが、この現象を UPD (under potential deposition) という。水溶液における UPD 現象を例にとると、Fig.1 に示すように、基板上に金属原子 A が析出した場合には、その上に通常では金属 B は析出しない貴な電位で析出することがある。この析出は A と B の間で競争的に生じるが、理想的な条件 (a) では、A が一原子層析出すると、次に B が一原子層析出し、また次に A 原子が析出する、というように交互の析出が生じると考えられている。これは、析出した A の上に B イオンが即座に吸着することにより、連続した A イオンの還元を抑制していることによる。いずれにせよ、A または A イオンの存在が B の析出を引き起こしているものと考えられている。

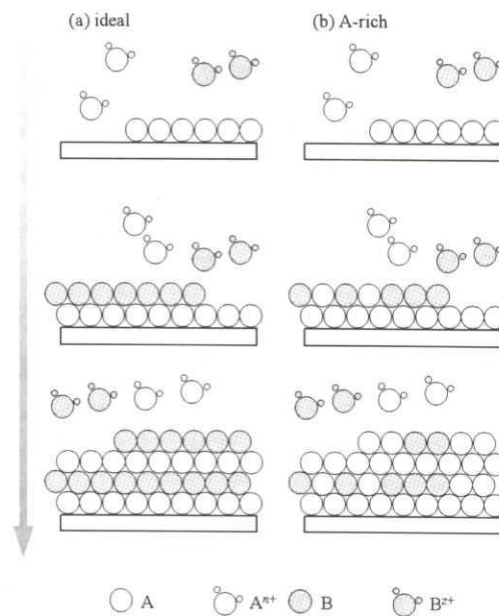


Fig.1 Schematic illustration of mechanism of UPD.

1.4 光電気化学的特性

半導体と金属は、エネルギー帯の状態に加え、電荷密度にも大差がある。そのため、金属電極の場合とは異なり、分極したときの電位差は大部分が半導体側に生じる。p型およびn型半導体電極を正または負に分極した場合の半導体のバンド構造変化を Fig.2 に示す。

(a)はカソード分極した場合で、空間電荷層内の電子エネルギーは表面に向かって低くなるため、光照射により電極内に生成されたキャリアのうち、空間電荷層の電位勾配により正孔は半導体内部に移動し、電子は表面へ移動し、そこで溶液中の反応種との間で電子授受を行う。これはカソード電流として観察される。n型半導体の場合、電子は多数キャリアで、暗状態においても多数存在して反応に関与するため、光照射による電子が加わっても、一般にその効果はほとんど観察されない。一方、p型半導体においては、光照射によりカソード電流の顕著な増加がみられる。

(c)はアノード分極した場合で、同様の機構により正孔が表面に移動する。n型半導体の場合、暗状態においては、少数キャリアである正孔はほとんど存在しないため、一般にアノード反応はほとんど起こらないのに対し、光を照射すると顕著なアノード電流が流れることになる。

このように半導体を電解液に浸漬し、暗時および光照射時に電流変化を測定することにより、簡単にその半導体がp型か、あるいはn型であるかがわかる。

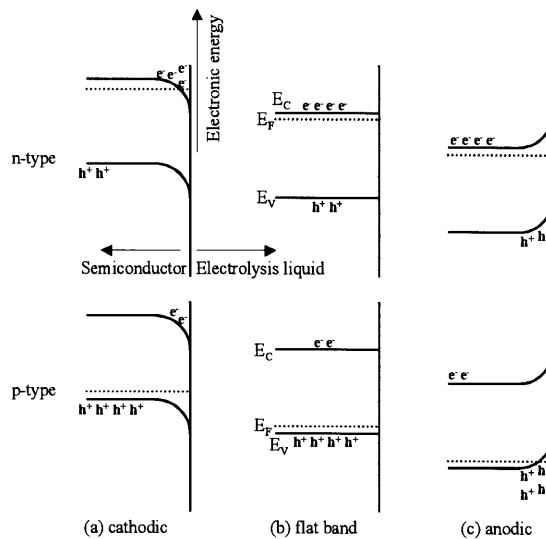


Fig.2 Transformation of the band energy by polarization.

1.5 研究目的

化合物半導体の作製方法としては、真空蒸着、化学蒸着法などが主流となっており、本研究で取り上げる電解析出による研究例は多くない。電解析出では、析出基板の形状をあらかじめ加工することにより、大面積、自由形状の製膜が可能となる。また、単体元素を使用する必要が無く、より資源の形に近い塩化物などを使用できるというメリットを有している。電解析出には大きく分けて、水溶液系^{5,7)}と非水溶液系^{8,9)}があり、電解析出の研究事例のほとんどは水溶液系のものである。しかし、水溶液中での電解析出では電位窓が狭いため、電流効率が悪いというデメリットを有している。

そこで、本研究では非水溶液である有機溶媒（メタノール：両性溶媒(bp.65°C)、アセトニトリル：非プロトン性溶媒(bp.82°C)、炭酸プロピレン：非プロトン性溶媒(bp.242°C))、あるいは低温の熔融塩(KCl·LiCl, (mp.450°C)を用いて、12-16族化合物半導体であるZnTeを電析法により作製することを試みた。有機溶媒のほとんどは水に比べ電位窓は広く、高効率化が期待でき、水よりも高沸点の有機溶媒を用いることで、高結晶化も期待できる。また、ZnTeの電析に関して着目すると、CdTe⁷⁾やCuInSe₂¹⁰⁾などのカルコゲナイド化合物ではUPDとともに化合物が生成することが報告されている。そこで、本研究で用いた非水溶液中においても、このUPD現象が生じるかを調べた。また、電析した化合物半導体の特性は、その組成、形態などに大きく影響される。そこで、電析プロセスを明らかにするとともに、化学量論比に近いものを電析するため、および良好な表面モルフォロジーの電析膜を得るために浴組成、電解電位などの電析膜への影響について検討を行った。

参考文献

- 1) 生駒俊明, 生駒英明; 化合物半導体の基礎物性入門, 培風館(1991).
- 2) 電池便覧編集委員会編; 電池便覧, 丸善株式会社(1995).
- 3) M.Yamaguchi; Renewable Energy, **8**, 354(1996).
- 4) S.K.Deb; Renewable Energy, **8**, 375(1996).
- 5) M.Takahashi, K.Uosaki, H.Kita; J.Electrochem.Soc., **131**, 2304(1984).
- 6) B.Bozzini, M.A.Baker, P.L.Cavallotti; Thin Solid Films, **361**, 388(2000).
- 7) 邑瀬邦明, 粟倉泰弘; 科学と工業, **75(8)**, 350(2001).
- 8) M.C.Lin, P.Y.Chen; J. Electrochem. Soc., **148**, C653(2001).
- 9) S.J.Lade, M.D.Uplane; Materials Chemistry and Physics, **68**, 36(2001).
- 10) 市野良一, 森淳二, 興戸正純, 表面技術, **47**,1065(1996)

2. 有機溶媒中での ZnTe の電解析出

2.1 溶液の調整

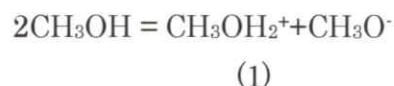
市販の特級試薬 TeCl_4 を溶媒に溶解し、母液として 10 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 溶液を作製した。この母液と市販の特級試薬 ZnCl_2 、支持電解質、溶媒を混合することにより所定濃度の Zn (II)、Te(IV) を含む電解液を作製した。なお、支持電解質にはメタノールの場合は LiCl 、アセトニトリルと炭酸プロピレンの場合は NaClO_4 を用い、常に 100 mM となるようにした。溶液調整後、Ar バブリングによる脱気を 15 分間行い、直ちに実験に供した。

電解液の温度(メタノール、アセトニトリルの場合 323K、炭酸プロピレンの場合 423K)は一定に保った。作用極には Au、あるいは Ni、ITO 基板電極、対極には Pt コイル ($\gg 1 \text{ cm}^2$)、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。参照電極の内部液は、メタノールには飽和 LiCl 、アセトニトリル、炭酸プロピレンには飽和 KCl 溶媒溶液を使用した。

本報告の電位表記については、Zn の UPD 現象をより理解しやすくするため、Zn の電極電位を基準に変換して表記した。

2.2 メタノール浴からの電析

メタノールは酸、塩基の強さが水と同程度である両性溶媒であり、



(1)式のように自己プロトシスが生じる。また、アルコール類の中でも比誘電率が高い。したがって、目的金属の塩化物の溶解度も高く、溶媒として適している。そこで、本研究では水溶液や熔融塩で生じる Zn の UPD 現象が有機溶媒であるメタノール浴で生じるか調べ、ZnTe 単相を作製可能か検討した。

2.2.1 電析電位の効果

(a) カソード分極測定

Fig.3 に、Zn 浴に 100 mM Zn(II)、Te 浴に 0.1 mM Te(IV)、Zn-Te 混合浴には 100 mM Zn(II)、0.1 mM Te(IV)を添加し、それぞれ 100mM LiCl を含む pH1、323K とした電解浴

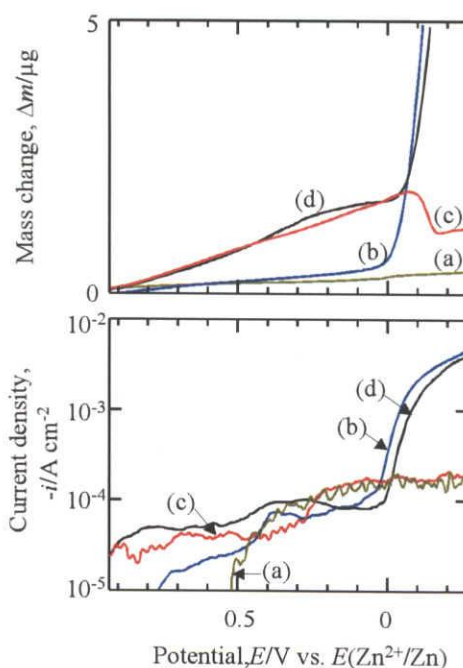


Fig.3 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in methanol baths with 100 mM LiCl containing (a) nothing, (b) 100 mM Zn(II), (c) 0.1 mM Te(IV) and (d) 100 mM Zn(II) and 0.1 mM Te(IV).

を用いて、Au 電極によりカソード分極測定とそれに伴う質量変化を測定した結果を示す。

Zn·Te 混合浴をみると、+0.9V 付近から電流値及び質量の増加が認められる。これは、Te 単独浴においても認められることから Te の析出反応が生じていることがわかる。また、0V 付近から電流値及び質量が急激に増加している。Te 単独浴においては 0V 付近から質量が減少しているが、Zn 単独浴においては急激に電流値及び質量が増加し、混合浴とほぼ同じ値を示すことから Zn の析出反応が生じていることがわかる。

以上のことから、Zn·Te 混合浴から Zn, Te の析出が認められたことから、メタノール浴を用いて ZnTe 作製は可能であると考えられる。しかし、UPD 現象については、Te 単独浴と Zn·Te 混合浴の質量増加を比較した場合、Zn の析出電位よりも貴な電位において、Zn の UPD による質量の増加は認められない。したがって、UPD 現象が生じているかは分極測定結果からは確認できなかった。

(b) 電解実験

100mM Zn(II), 0.1mM Te(IV)及び100mM LiClを含む pH1, 323K とした電解浴を用い、電解電位+0.3 ~ -0.05V で通電量を 1C cm^{-2} とする定電位電解を行った。得られた電析物の XRD 分析結果及び SEM 観察結果を Figs.4,5 に示す。

電解電位+0.3 ~ +0.05V では、 $2\theta = 27.6^\circ$ に起因する Te (101)をはじめとする Te の回折ピークが認められる。しかし、 $2\theta = 25.2^\circ$ に起因する ZnTe (111)の回折ピークは認められない。Zn の UPD 現象は、Zn の析出電位に近づくにつれ生じやすいことは水溶液系など

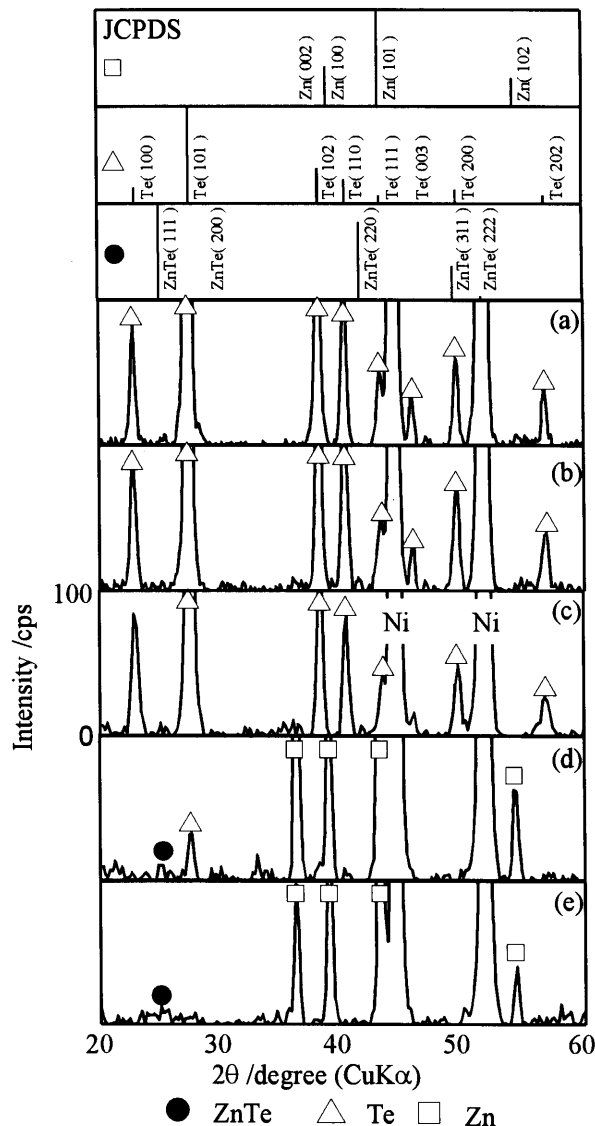


Fig.4 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in methanol bath containing 100mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV) and 100 mM LiCl. (a) +0.3 (b) +0.1 (c) +0.05V (d) 0V (e) -0.05V

からすでに報告されている。しかし、本実験結果から、電解電位+0.05V と Zn の析出電位に非常に近いにも関わらず ZnTe は生成していない。このことからメタノール浴においては Zn の UPD 現象は生じていない、あるいは生じにくいと考えられる。また、電解電位 0V より卑な電位では、単体 Te の回折ピークは減少し、ZnTe の回折ピークはほとんど認められず、 $2\theta = 43.2^\circ$ に起因する Zn(101)の回折ピークが認められる。Zn の析出電位より卑な電位において、ZnTe の生成がほとんど認められなかった原因としては、Te(IV)濃度に比べ Zn(II)濃度が高く Zn(II)の還元速度が速いため、単体 Te の生成量が減少し、それに伴い ZnTe はほとんど生成しなかったと考えられる。

電析後の電極表面を観察すると、単体 Te の回折ピークのみが認められた+0.3 ~ +0.05V の電析物は銀灰色、単体 Zn の回折ピークが認められた 0 ~ -0.05V の電析物は灰白色を呈していた。そこで、SEM 観察結果をみると、+0.3 ~ +0.05V で電析した(a) ~ (c)は樹枝状に成長した結晶からなり、基板もみられることから非常に粗な組織となっている。また、0 ~ -0.05V で電析した(d), (e)は針状に成長した結晶からなり、基板一面に生成していた。X 線回折と比較することにより、樹枝状の結晶が単体 Te、針状の結晶が単体 Zn であることがわかる。

2.2.2 単体 Zn の析出する電位域での ZnTe の作製

本来 Zn と Te の合金作製方法は、Zn 及び Te の析出電位よりも卑な電位域で電析するのが一般的である。そこで、単体 Zn の析出する電位域で電析を行い、ZnTe 単相膜が得られるかを検討した。

(a) 濃度の効果

0.05 ~ 0.2 mM Zn(II), 0.02 ~ 0.1mM Te(IV)及び 100mM LiCl を含む pH1, 323K とした電解浴を用い、電解電位-0.2V で通電量を 1C cm^{-2} とする定電位電解を行い、得られた電析物の XRD 分析結果及び SEM 観察結果を Figs.6,7 に示す。

XRD 分析結果から(c)の条件では、ZnTe の回折ピークが認められ、単体 Zn, 単体 Te の回

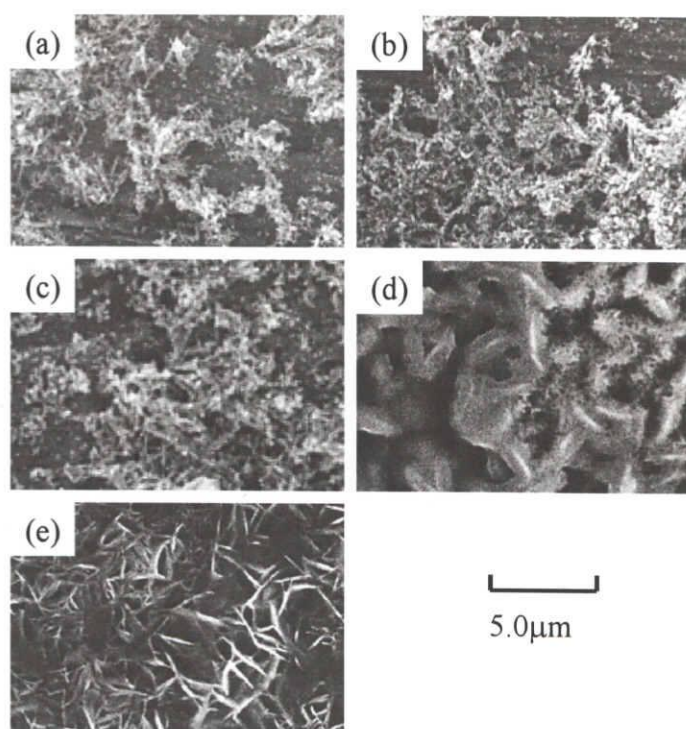


Fig.5 SEM photographs of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in methanol bath containing 100mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV) and 100 mM LiCl. (a) +0.3 (b) +0.1 (c) +0.05V (d) 0V (e) -0.05V

折ピークは認められない。したがって(c)の条件では、ZnTe 単相が得られたことがわかる。(c)の条件から Te(IV)濃度を変化させた(a), (e)をみると、Te(IV)濃度を減少させた

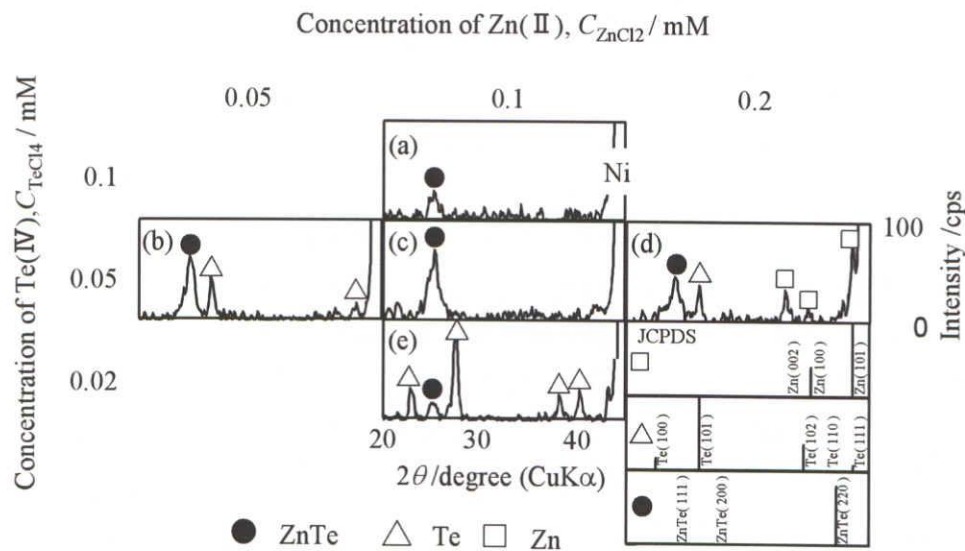


Fig.6 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at -0.2V on Ni electrode in methanol bath containing various concentration.

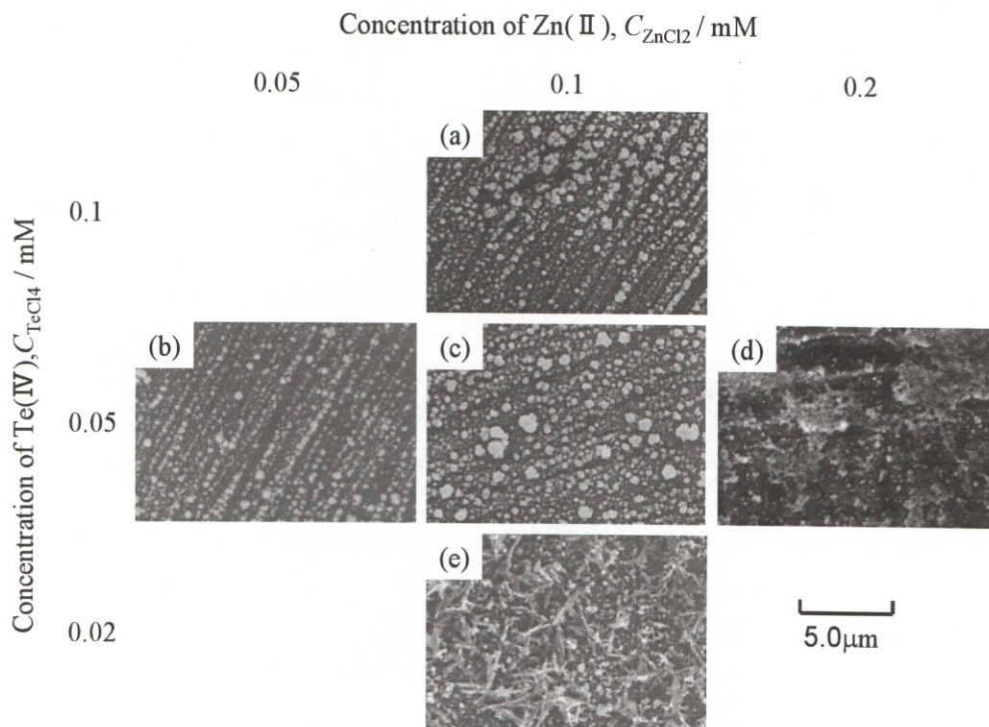


Fig.7 SEM photographs of the films electrodeposited at -0.2V on Ni electrode in methanol bath containing various concentration.

(a)の条件では、ZnTe 単相が得られたと考えられるが、(c)の条件と比較すると ZnTe の回折ピークは低く、Te(IV)濃度を増加させた(e)の条件では、ZnTe の回折ピークは減少し、加えて単体 Te の回折ピークも認められる。また、(c)の条件から Zn(II)濃度を変化させた(b)、(d)をみると、Zn(II)濃度を減少させた(b)の条件では、ZnTe、単体 Te の回折ピークが認められ、Zn(II)濃度を増加させた(d)の条件においては、ZnTe、単体 Te、Zn の回折ピークが認められることがわかる。そこで、SEM 観察の結果と比較すると、ZnTe の回折ピークのみ認められた(a)、(c)の条件では、直径約 1 μ m 程度の結晶粒からなり、単体 Te、Zn の結晶形態と異なる。したがって、この粒状の結晶が ZnTe 化合物であると考えられる。また、ZnTe と単体 Te の回折ピークが認められた(b)、(e)の条件では、樹枝上の Te にわずかな粒状の ZnTe の結晶が混在していることがわかる。さらに、ZnTe と単体 Te、Zn の回折ピークが認められた(d)の条件下では、ZnTe と推察される粒状の結晶形態は認められるが、単体 Te、Zn と推察される樹枝状、針状の結晶形態は確認できない。しかし、不均一な表面であったことから、単体 Zn、Te がそれぞれ多く存在する領域があると考えられる。

以上より、浴組成を制御することにより、ZnTe 単相が得られることがわかった。しかし、単相が得られる条件の領域は非常に狭く、また、その析出量も研磨傷が確認できることから、極微量であることがわかる。

(b) 電析電位の効果

電析電位の効果を調べるため、ZnTe 単相が得られた浴組成である 0.1 mM Zn(II)、0.05mM Te(IV)及び 100mM LiCl を含む pH1、323K とした電解浴を用い、電解電位 -0.1 ~ -0.3V で通電量を 1C cm⁻² とする定電位電解を行った。得られた電析物の XRD 分析結果及び SEM 観察結果を

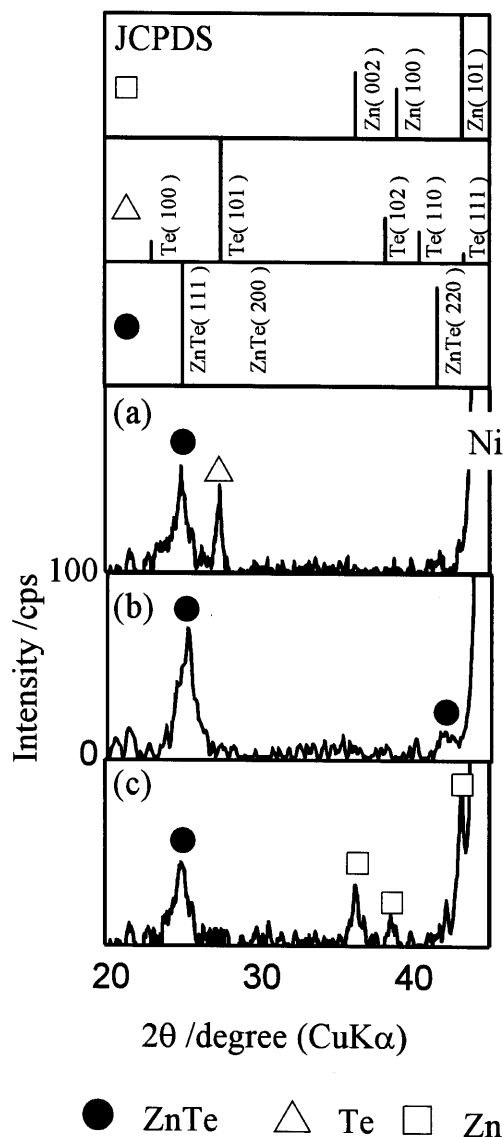


Fig.8 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in methanol bath containing 0.1mM Zn(II), 0.05 mM Te(IV) and 100 mM LiCl. (a) -0.1V (b) -0.2V (c) -0.3V

Figs.8,9 に示す.

Zn の析出電位に近い電解電位 $-0.1V$ の(a)の条件では, XRD 分析結果から, ZnTe, 単体 Te の回折ピークが認められ, SEM 観察の結果からも, 樹枝上の Te にわずかな粒状の ZnTe の結晶が混在していることがわかる. また, 電解電位 $-0.3V$ の(c)の条件では, XRD 分析結果から, ZnTe, 単体 Zn の回折ピークが認められ, SEM 観察の結果からは, わずかな粒状結晶は認められるが, Zn と推察される針状の結晶形態は確認できない. しかし, 基板が露出していることから, 析出量が極微量であることがわかる. これは, 電解電位を $-0.1 \sim -0.3V$ と卑に移行することにより, 析出した Te の Te^{2-} への再溶解反応や水素発生の影響が大きくなり, 析出量が減少したためであると考えられる.

以上より, 電解電位を変化させると, 析出した Te の Te^{2-} への再溶解反応の影響も変化し, 析出した単体 Zn と Te の比も変化すると考えられる. 理想の条件は, Zn(II)及びTeの析出電位よりも卑な電位域かつTeの再溶解しない電位域で電析することであるが, 分極測定の結果からメタノール浴においては, この理想の条件は存在しない. したがって, ZnTe 単相が得られる条件の領域は, 電解電位を変化させても非常に狭いことがわかる.

2.2.3 小括

これまで, メタノール浴を用いて, ZnTe 作製を行ったが, Zn の析出電位よりも貴な電位域では, UPD 現象が生じない, あるいは生じにくいいため ZnTe 化合物単相の作製は困難である. また, Zn の析出電位よりも卑な電位域では, ZnTe 単相の作製は可能であるが, 析出量は極微量であり, 作製できる領域も非常に狭いことがわかった. 以上より, ZnTe 化合物作製において, メタノール浴を用いて ZnTe を作製することは有用でないと考えられる.

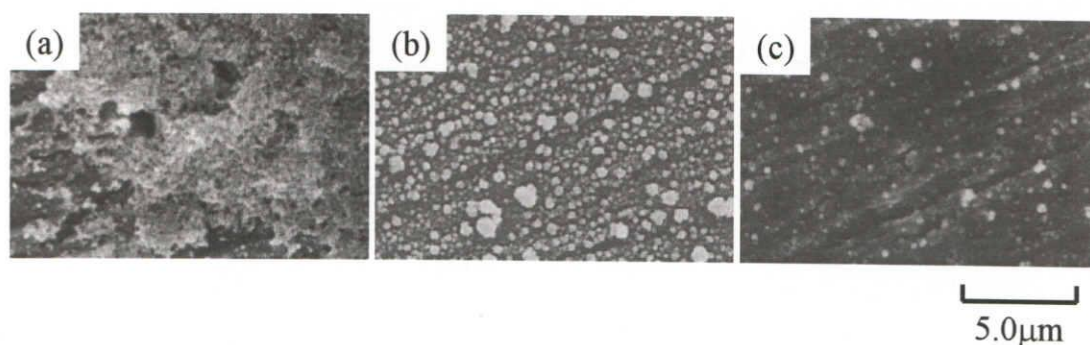


Fig.9 SEM photographs of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in methanol bath containing 0.1mM Zn(II), 0.05 mM Te(IV) and 100 mM LiCl.
(a) $-0.1V$ (b) $-0.2V$ (c) $-0.3V$

2.3 アセトニトリル浴からの電析

2.3.1 カソード分極測定

Fig.10 に、Zn 浴に 5 mM Zn(II), Te 浴に 0.1 mM Te(IV), Zn·Te 混合浴には 5 mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV)を添加し、それぞれ 100mM NaClO₄を含む 323K とした電解浴を用いて、Au 電極によりカソード分極測定とそれに伴う質量変化を測定した結果を示す。

Zn·Te 混合浴をみると、+1.0V 付近から電流値及び質量の増加が認められる。これは、Te 単独浴においても認められることから Te の析出反応が生じていることがわかる。また、0V 付近から電流値及び質量が急激に増加している。これは Zn 単独浴において 0V 付近から急激に電流値及び質量が増加し、混合浴とほぼ同じ値を示すことから Zn の析出反応が生じていることがわかる。

以上のことから、Zn·Te 混合浴から Zn, Te の析出が認められたことから、アセトニトリル浴を用いて ZnTe 作製は可能であると考えられる。しかし、UPD 現象については、Te 単独浴と Zn·Te 混合浴の質量増加を比較した場合、Zn の析出電位よりも貴な電位において、Zn の UPD による質量の増加は認められない。したがって、メタノール浴と同様に UPD 現象が生じているかは分極測定結果からは確認できなかった。

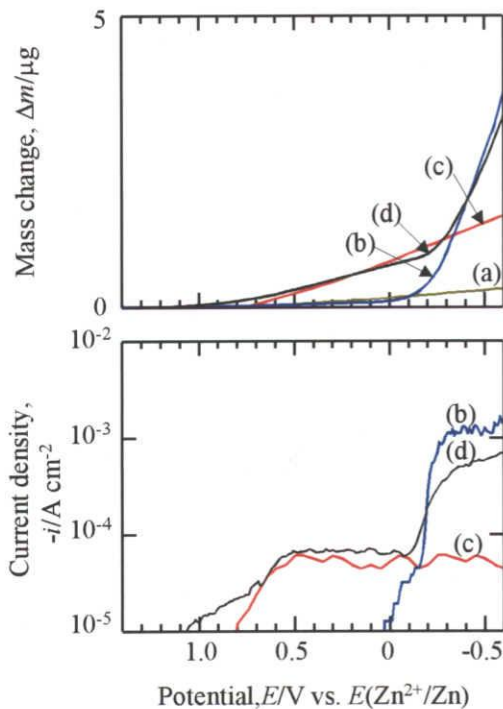


Fig.10 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in acetonitrile baths with 100 mM NaClO₄ containing (a) nothing, (b) 5 mM Zn(II), (c) 0.1 mM Te(IV) and (d) 5 mM Zn(II) and 0.1 mM Te(IV).

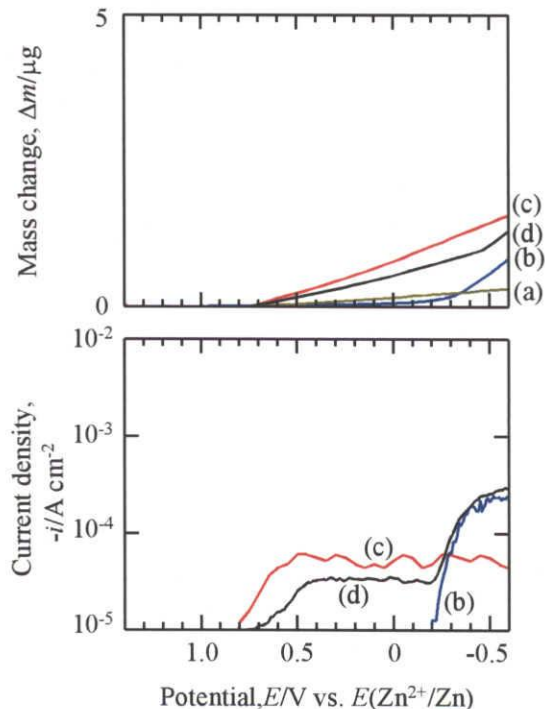


Fig.11 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in acetonitrile baths with 100 mM NaClO₄ containing (a) nothing, (b) 1 mM Zn(II), (c) 0.1 mM Te(IV) and (d) 1 mM Zn(II) and 0.1 mM Te(IV).

2.3.2 浴組成の効果

(a) カソード分極測定

浴組成を制御することにより, Zn の UPD 現象を用いて, ZnTe 化合物の単相が得られるかを検討した. そこで, Fig.11 に, Zn 浴に 1 mM Zn(II), Te 浴に 0.1 mM Te(IV), Zn·Te 混合浴には 1 mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV)を添加し, それぞれ 100mM NaClO₄ を含む 323K とした電解浴を用いて, Au 電極によりカソード分極測定とそれに伴う質量変化を測定した結果を示す.

Zn·Te 混合浴をみると, +0.8V 付近から電流値及び質量の増加が認められる. これは, Te 単独浴において+0.8V 付近から電流値及び質量の増加が認められることから Te の析出反応が生じていることがわかる. しかし, 電流値及び質量は Te 単独浴に比べ混合浴の方が若干低い値となっている. この理由としては, Te 上に Zn の UPD 現象が生じることにより, Te の析出が抑制されたためであると考えられる. また, -0.2V 付近から電流値及び質量がさらに増加している. これは Zn 単独浴における電流値及び質量の増加

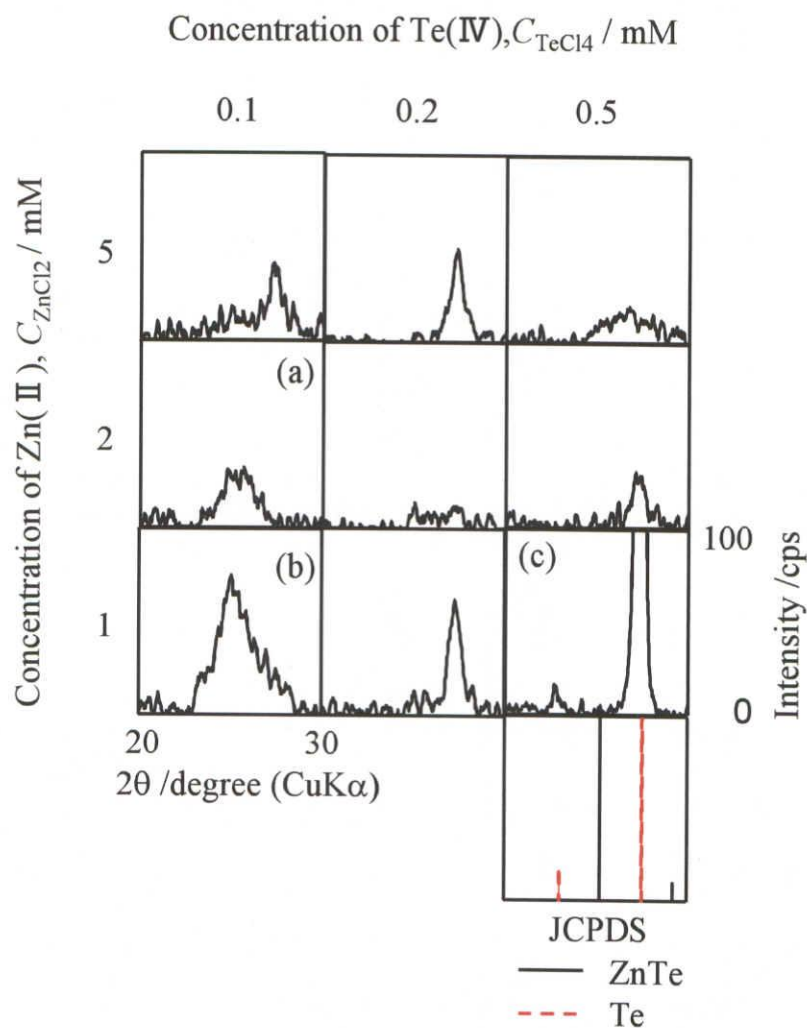


Fig.12 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in acetonitrile baths containing various concentration.

とほぼ同じ値を示すことから Zn の析出反応が生じていることがわかる．本来の、Zn 析出電位は 0V になるはずだが、誤差が生じた．この原因としては、5mM Zn(II)の析出電位とネルンストの式から Zn の標準電極電位を計算して求めたこと、また Zn(II)濃度が低いため、Zn の析出が少ないことなどが考えられる．

(b) 電解実験

1 ~ 5 mM Zn(II), 0.1 ~ 0.5mM Te(IV)及び 100mM NaClO₄を含む 323K とした電解浴を用い、電解電位+0.1V で通電量を 1C cm⁻²とする定電位電解を行った．得られた電析物の XRD 分析結果、SEM 観察結果を Figs.12,13 に示す．

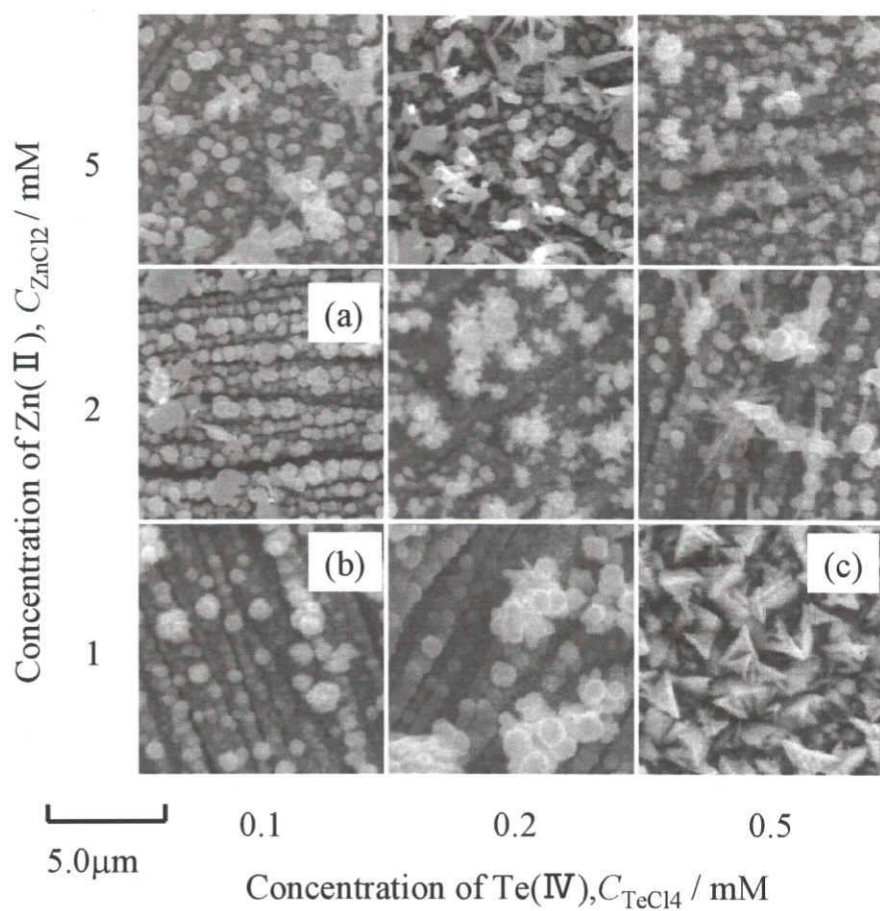


Fig.13 SEM photographs of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in acetonitrile baths containing various concentration.

XRD 分析結果から、Te(IV)濃度に対する Zn(II)濃度の比である Zn / Te が低い(c)の条件では、単体 Te の回折ピークが顕著に現れている。この(c)の条件から Te(IV)濃度を減少もしくは Zn(II)濃度を増加させ、Zn / Te の値を増加させることにより、単体 Te のピークは減少していることがわかる。これは、Te(IV)濃度に対する Zn(II)濃度が増加したことにより Zn の UPD が生じやすくなったため、単体 Te の生成を抑制したものと考えられる。特に、Te(IV)濃度 0.1mM の条件(a), (b)においては、ZnTe 化合物の回折ピークのみ認められる。このことから、アセトニトリル浴において Zn の UPD 現象を生じやすくさせるには、Zn(II)濃度を増加させるより、Te(IV)濃度を減少させることにより効果があることがわかる。

そこで、SEM 観察の結果をみると、単体 Te の回折ピークの強度が高い(c)の条件では、2 μ m 程度の三角錐の結晶が認められる。また、この(c)の条件から Zn / Te を増加させることにより、1 μ m 程度の粒状の結晶が混在し、特に(a), (b)の条件においては、1 μ m 程度の粒状結晶が均一に生成していることがわかる。

2.3.3 小括

以上より、浴組成や電位を制御することにより、ZnTe 単相は得られることがわかったが、ZnTe の回折ピークの強度は低く、結晶性は良好ではないと考えられる。この結晶性を向上させるためには作製温度を高くすることが効果的であると考えられる。しかし、アセトニトリル浴の沸点は 82 $^{\circ}$ C であり、高温での作製は不可能である。そこで、アセトニトリル浴を用いることで Zn の UPD 現象は生じたことから、同じ非プロトン性溶媒、かつ高沸点の溶媒を用いることで、Zn の UPD 現象を利用し、かつ高結晶性の ZnTe 単相を得られることが期待できる。

2.4 炭酸プロピレン浴からの電析

非プロトン性溶媒であるアセトニトリル浴において、Zn の UPD 現象が認められた。このことから同じ非プロトン性溶媒である炭酸プロピレン浴においても、Zn の UPD 現象が生じることが期待できる。また、炭酸プロピレン浴は、その他の浴(水、メタノール、アセトニトリル)に比べ高沸点(242°C)であるため、高結晶化が期待できる。また、電位窓が広い非プロトン性溶媒であるため、水素発生を伴わないことから高電流効率が期待できる。

2.4.1 電析電位の効果

(a) カソード分極測定

炭酸プロピレン浴において、Zn の UPD 現象が生じるかを調べるため、Fig.14 に、Zn 浴に 100 mM Zn(II)、Te 浴に 0.1 mM Te(IV)、Zn·Te 混合浴には 100 mM Zn(II)、0.1 mM Te(IV)を添加し、それぞれ 100mM NaClO₄を含む 423K とした電解浴を用いて、Au 電極によりカソード分極測定とそれに伴う質量変化を測定した結果を示す。

Zn·Te 混合浴をみると、+0.5V 付近から電流値及び質量の増加が認められる。これは Te 単独浴と比較すると、電流値の立ち上がり電位は一致しないが、質量増加は+0.5V と同じ電位で増加していることがわかる。このことから+0.5V 付近の電流値及び質量の増加から Te の析出反応が生じていることがわかる。また、+0.1V 付近から電流値及び質量が急激に増加している。Zn 単独浴では、0V 付近から電流値及び質量が増加していることから、混合浴の方が若干電流値及び質量増加の立ち上がり電位が貴であることがわかる。このことから炭酸プロピレン浴において、Te 上の Zn の UPD 現象が生じていることが考えられる。

以上のことから、Zn·Te 混合浴から Zn、Te の析出が認められたことから、炭酸プロピレン浴を用いて ZnTe 作製は可能であると考えられる。また、Zn の析出電位よりも貴な電位において、Zn の UPD と推察される質量の増加が認められた。そ

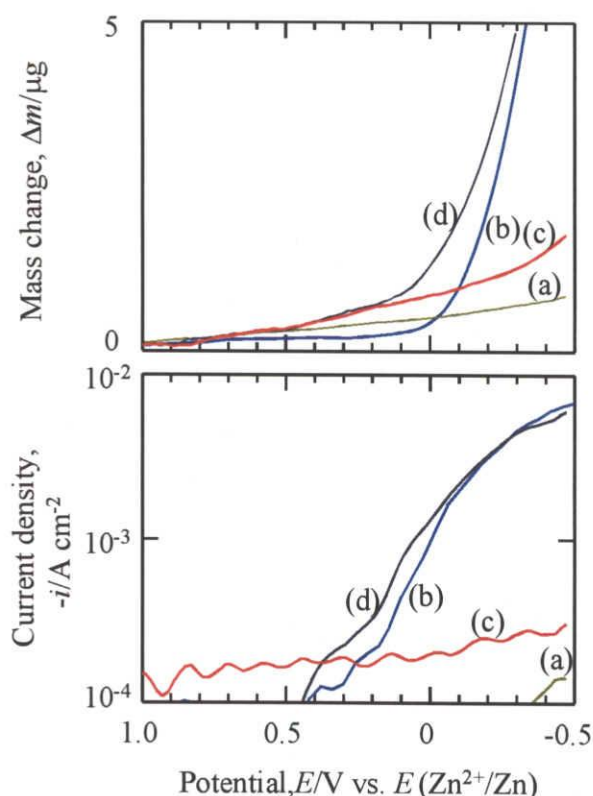


Fig.14 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in propylene carbonate baths with 100 mM NaClO₄ containing (a) nothing, (b) 100 mM Zn(II), (c) 0.1mM Te(IV) and (d) 100 mM Zn(II) and 0.1mM Te(IV).

ここで、実際に Zn の析出電位付近で電析を行うことにより、炭酸プロピレン浴中で UPD 現象が生じるか検討した。

(b) 電解実験

100mM Zn(II), 0.1mM Te(IV)及び 100mM NaClO₄を含む, 423K とした電解浴を用い, 電解電位+0.3 ~ -0.1V で通電量を 1C cm⁻²とする定電位電解を行った. 得られた電析物の XRD 分析結果及び SEM 観察結果を Figs.15,16 に示す.

XRD 分析結果から, 電解電位+0.3, +0.1V では, 単体 Te と ZnTe 化合物の回折ピークが認められ, 単体 Zn の回折ピークは認められない. また, 電解電位 -0.1V では, 単体 Zn の回折ピークが認められる. しかし, 析出した Te は再溶解していないことから, 極微量の ZnTe も混在していると考えられる. したがって, 炭酸プロピレン浴では, 単体 Zn の析出電位よりも貴な電位において, ZnTe 化合物の回折ピークが認められたことから, Zn の UPD 現象が生じていると考えられる.

SEM 観察の結果をみると, +0.3, +0.1V で電析した(a), (b)は, 樹枝状の結晶形態であり, -0.1V で電析した(c)は針

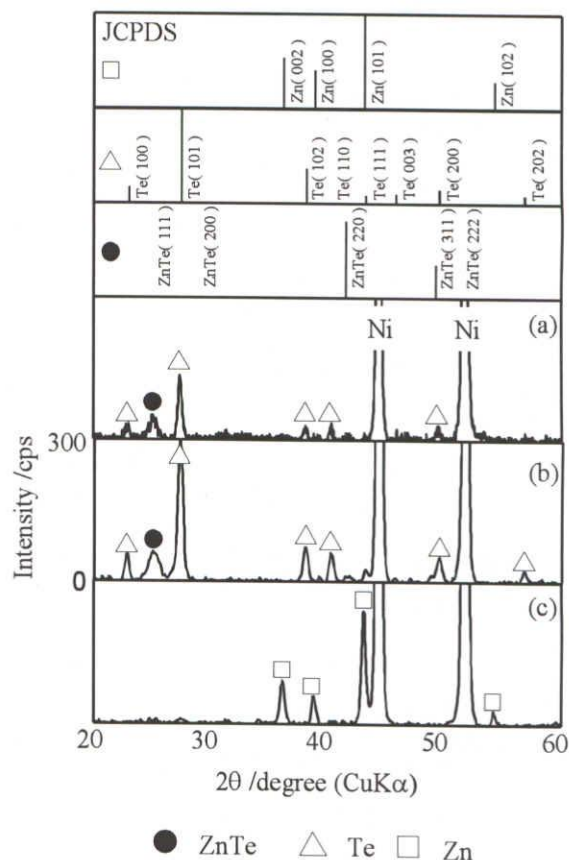


Fig.15 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in propylene carbonate bath containing 100mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)+0.3V (b)+0.1V (c)-0.1V

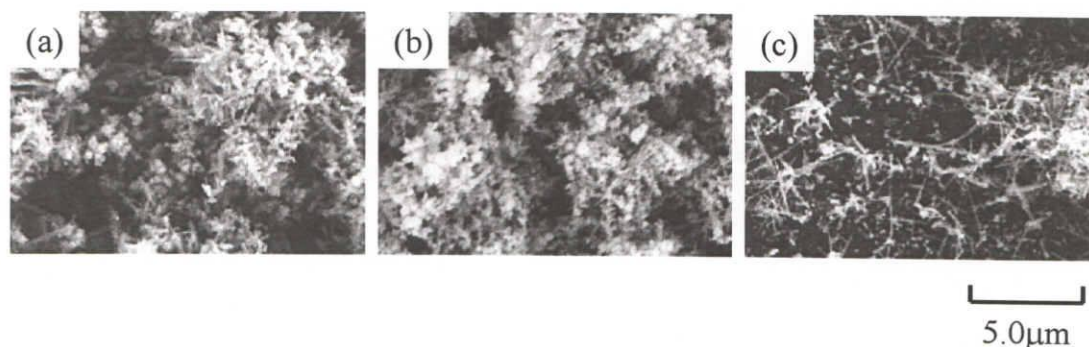


Fig.16 SEM photographs of the films electrodeposited at various cathodic potentials on Ni electrode in propylene carbonate bath containing 100mM Zn(II), 0.1 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)+0.3V (b)+0.1V (c)-0.1V

状の結晶形態であることがわかる。XRD 分析結果と比較することにより、+0.3, +0.1V で電析した(a), (b)は ZnTe の回折ピークは単体 Te に比べ、非常に低いことから樹枝状の結晶が単体 Te, -0.1V で電析した(c)は針状の結晶が単体 Zn であると考えられる。

2.4.2 浴組成の効果

0.5 ~ 20 mM Zn(II), 0.1 ~ 2mM Te(IV)及び 100mM NaClO₄ を含む 423K とした電解浴を用い、電解電位+0.1V で通電量を 1C cm⁻² とする定電位電解を行った。得られた電析物の XRD 分析結果, SEM 観察結果, 及び ICP 発光分光分析による電析物の組成と電流効率の結果を Figs.17~20 に示す。

XRD 分析結果から、2mM Te(IV)の条件において、Zn(II)濃度に関わらず、ZnTe と単体 Te の回折ピークが認められ、ZnTe 単相は得られないことがわかる。また、1mM Te(IV)以下の条件においては、Zn(II)と Te(IV)の濃度比である Zn / Te を 10 ~ 20 程度にすることにより、ZnTe 単相が得られ、Zn / Te を 10 より低く、また 20 より高い条件の場合は、ZnTe 単相ではなく、単体 Te の回折ピークも認められる。

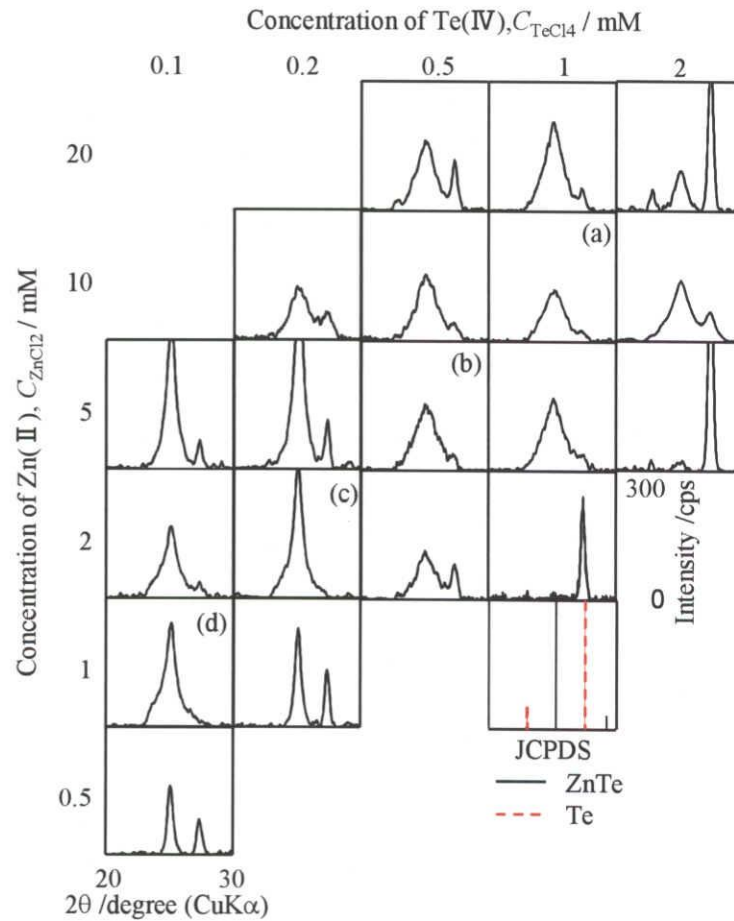


Fig.17 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing various concentration.

以上のことから、2mM Te(IV)の条件においては、Te 上の Zn(II)の還元速度が Te(II)のそれよりも遅いため、Zn の UPD による Zn の供給が不足し、単体 Te が生成したと考えられる。また、1mM Te(IV)以下の条件においては、Zn / Te を 10 より低い条件の場合、Te(IV)量に対して、Zn(II)量が不足したため、Zn の UPD による Zn の供給が不足し、単体 Te が生成したと考えられる。しかし、Zn / Te を 20 より高い条件の場合、Te(IV)に対して、Zn(II)が表面濃度として過剰に存在している。したがって、本実験結果からは、過剰な Zn(II)の存在は、Te 上の Zn の UPD 現象を抑制していると考えられる。このことについては後に検討を行う。

次に SEM 観察の結果をみると、ZnTe の回折ピークのみが認められた電析物(a)~(d)は、直径約 1 μ m の粒状の結晶形態をしており、Te(IV)濃度の減少に伴い、結晶は微細化し、膜は平滑化していることが認められる。特に(c)、(d)の条件で生成した電析物は ZnTe 特有の赤褐色を呈していた。したがって、この粒状の結晶が ZnTe 化合物であると考えられる。また、単体 Te の回折ピークが認められた電析物は、樹枝状の Te の結晶が混在し、粗な組織となっていることがわかる。

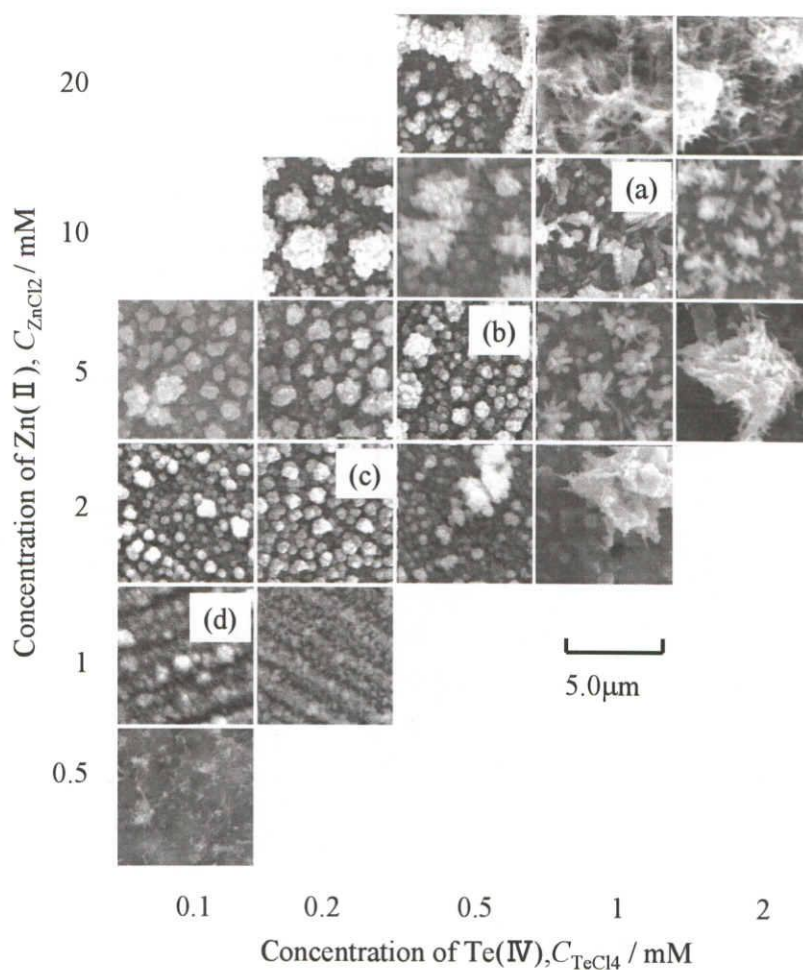


Fig. 18 SEM photographs of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing various concentration.

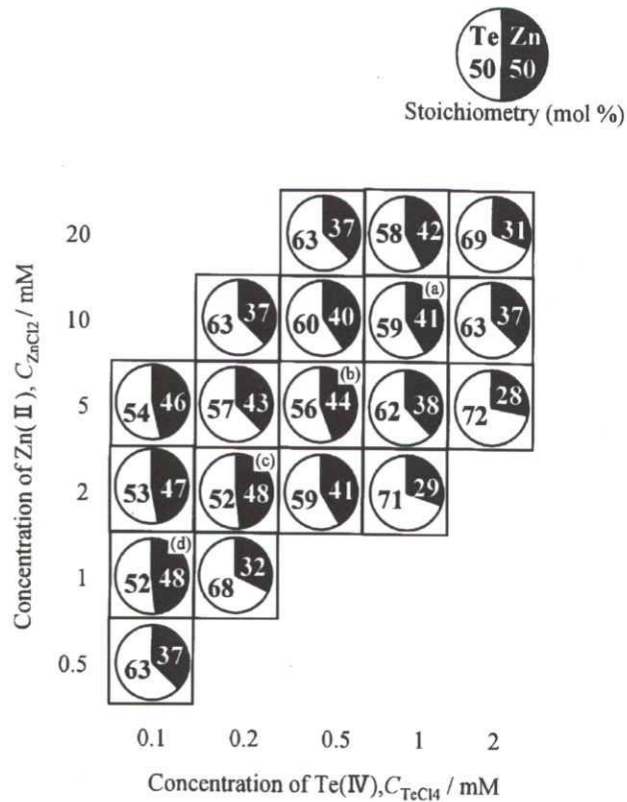


Fig.19 Composition ratio of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing various concentration.

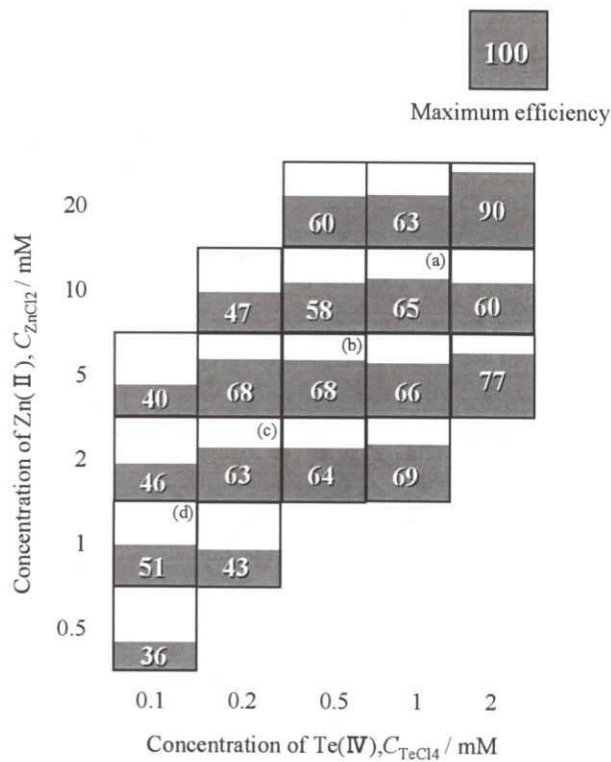


Fig.20 Current efficiency of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing various concentration.

電析物の組成をみると、Te(IV)濃度が減少するに伴い、Znが増加していることがわかる。これは、浴中のTe濃度を低下させることにより、単体Teの生成が抑制され、ZnのUPD現象が生じやすくなったと考えられる。また、ZnTe単相が得られた条件に注目すると、Te(IV)濃度が減少するに伴い、組成は1:1に近づき、(c)、(d)の条件においては48%Zn 52%TeとZnTeの化学量論比に近い値が得られた。したがって、ZnTe単相が得られた(a)～(d)の条件において、Te(IV)濃度の減少に伴い結晶は微細化し、かつ緻密な組織となるため、ZnTe化合物の結晶性は向上し、化学量論組成に近づいたと考えられる。

電流効率をみると、Te(IV)濃度が減少するに伴い、電流効率が低下していることがわかる。これは、Te上のZnのUPD現象を利用していることからわかるように、電析速度は、Te(IV)の濃度に起因している。したがって、Te(IV)濃度が減少するに伴い、電析電流密度は低下し、電析以外の電子授受を伴う反応に使われる割合が増加したことにより、電流効率が低下したと考えられる。この電流効率低下の原因となる反応については後に検討を行う。また、ZnTe単相が得られた(a)～(d)に注目すると、(d)を除く(a)～(c)の条件においては、それぞれTe(IV)濃度が等しい他の条件と比べ、わずかではあるが、電流効率が高くなっていることがわかる。この理由としては、Teに加えZnの析出反応により、電流密度が高くなっていることが予想されるが、電解実験を行った際、電流密度に大きな差異は認められなかった。そこで、他の原因を考えた場合、予想されるのは過電圧である。電解反応は、反応物の吸着に始まり、電子授受、中間体(原子・イオン種)の表面拡散、結合の切断、新しい結合の形成、生成物の脱離などが複雑にからみあって進み、段階それぞれに活性化エネルギーがある。したがって、中間段階のどれかが進みにくければ、余分なエネルギーが必要となる。そのエネルギーを補うのが過電圧である。電極材料が変わると、分子の吸着、脱離、結合開裂、表面拡散などの起こりやすさが変わるため、過電圧も変わる。これらのことから、電流効率低下の要因となる反応の過電圧は、析出したTe上よりもZn上の過電圧が大きいいため、ZnTe単相が得られた(a)～(c)の条件においては、それぞれTe(IV)濃度が等しい他の条件と比べ、電流効率が高くなったと考えられる。

以上より、炭酸プロピレン浴を用いて、ZnTe単相を作製する場合、電流効率は約60%であった。これは酸性水溶液では約10%程度であったことを考えると、電流効率においては改善されたといえる。

2.4.3 Zn(II)種の影響

(a) カソード分極測定

過剰なZn(II)の存在により、Te上のZnのUPD現象は生じにくい結果となった。そこで、Fig.21にAu電極により、0.2～200 mM Zn(II)、0.2 mM Te(IV)及び100mM NaClO₄を含む423Kとした電解浴を用いて、カソード分極測定とそれに伴う質量変化

を測定した結果を示す。

いずれの条件においても、+0.5V 付近から Te の析出反応が生じることによる電流値及び質量の増加が認められる。また、0V 付近においても、浴中の Zn(II)濃度の増加に伴い、電流値及び質量の増加が大きくなっていることが認められる。しかし、Zn の析出電位よりも貴な電位の電流値をみると、Te(IV)濃度一定にも関わらず、ZnTe 単相膜が得られた(b)では、他の条件よりも若干電流値が低いことがわかる。つまり、(b)の電流がすべて ZnTe に使われたとすると、他の条件の電流と(b)の電流の差が単体 Te の析出に使われたことになる。このことを確認するため、実際に電析を行い検討した。

(b) 電解実験

0.2 ~ 200mM Zn(II), 0.2mM Te(IV) 及び 100mM NaClO₄ を含む、423K とした電解浴を用い、電解電位+0.1V で通電量を 1C cm⁻² とする定電位電解を行った。得られた電析物の XRD 分析結果, SEM 観察結果及び電流密度の経時変化を Figs.22~24 に示す。

XRD 分析結果から、ZnTe 単相が得られた(b)の条件から、Zn(II)濃度低下及び増加に伴い、ZnTe の回折ピークは減少

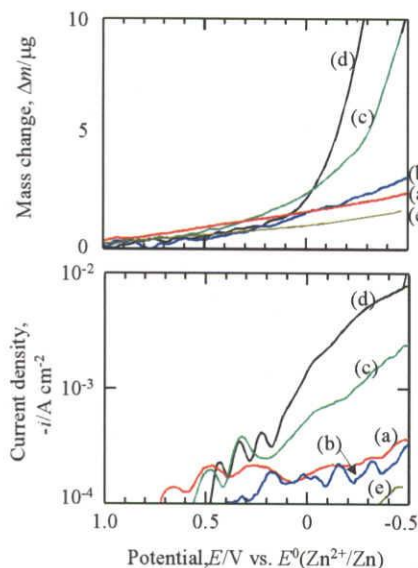


Fig.21 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in propylene carbonate baths containing 0.2 ~ 200 mM Zn(II), 0.2 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)0.2mM Zn(II), (b) 2mM Zn(II), (c) 20mM Zn(II), (d) 200mM Zn(II) and (e) Support electrolyte

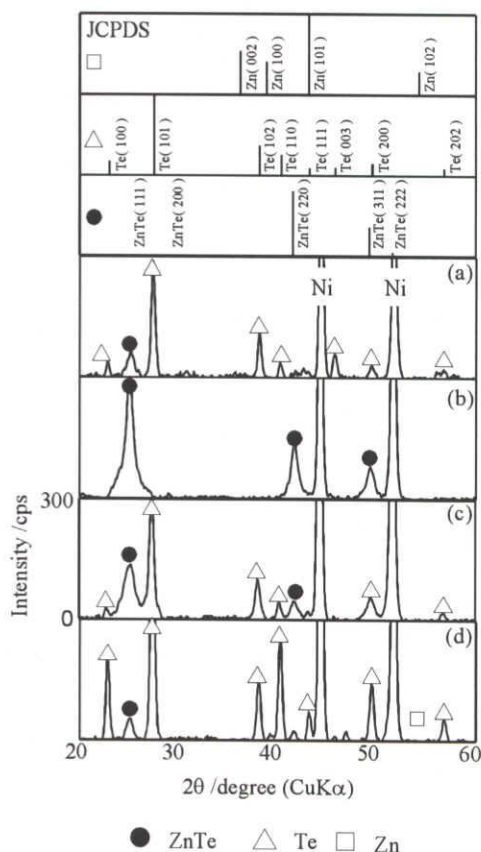


Fig.22 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing 0.2~200mM Zn(II), 0.2 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)0.2mM Zn(II), (b) 2mM Zn(II), (c) 20mM Zn(II) and (d) 200mM Zn(II)

し、単体 Te の回折ピークは増加しているのがわかる。したがって、UPD 現象により析出した Zn 量は、Zn(II)濃度の減少により減少するだけでなく Zn(II)濃度の増加によっても減少したといえる。

SEM 観察の結果をみると、ZnTe 単相が得られた(b)の条件は、直径約 $1\mu\text{m}$ の粒状の結晶が緻密に生成しており、 0.2 mM Zn(II) の(a)の条件では、直径約 $1\mu\text{m}$ の粒状結晶とその周りに樹枝状の結晶が混在しているのがわかる。また、 20mM Zn(II) の(c)の条件では、直径約 $3\mu\text{m}$ の粒状の結晶と樹枝上の結晶が混在しており、 200mM Zn(II) の(d)の条件では、樹枝状結晶しか認められない。これらのことから、Zn(II)濃度の低下及び増加に伴い、粒状結晶である ZnTe の生成は減少し、電析物の形態も緻密な組織から粗な組織となることがわかる。

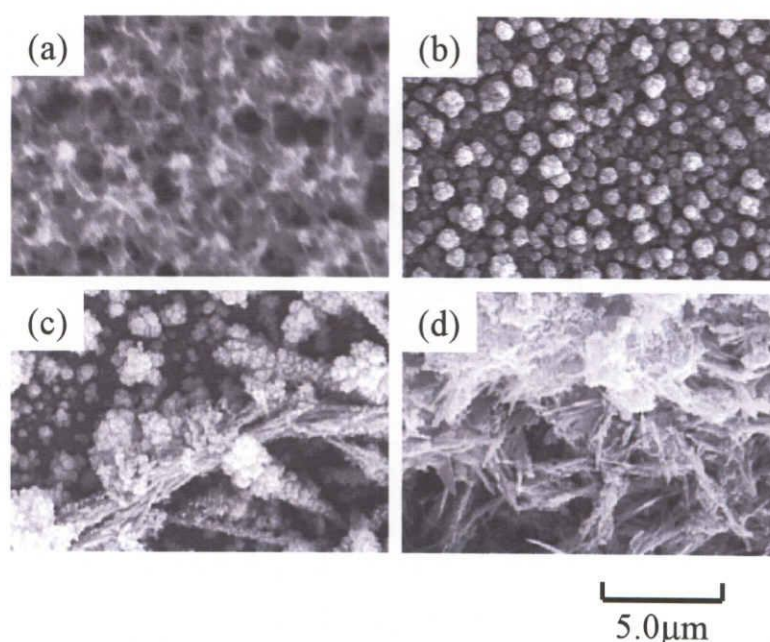


Fig.23 SEM photographs of the films electrodeposited at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing 0.2~200mM Zn(II),0.2 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)0.2mM Zn(II), (b) 2mM Zn(II), (c) 20mM Zn(II) and (d) 200mM Zn(II)

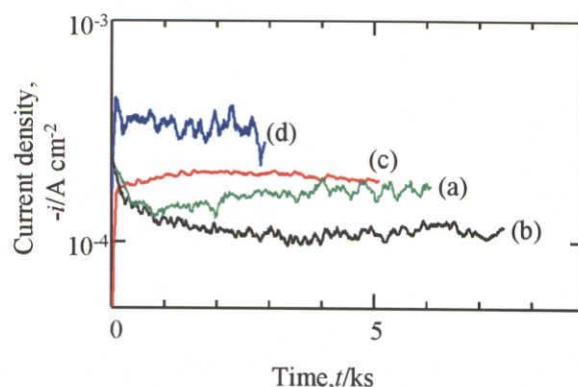


Fig.24 Current density changes during potentiostatic electrodeposition at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing 0.2~200mM Zn(II),0.2 mM Te(IV) and 100 mM NaClO₄. (a)0.2mM Zn(II), (b) 2mM Zn(II), (c) 20mM Zn(II) and (d) 200mM Zn(II)

次に、電流密度の変化をみると、ZnTe 単相が得られた(b)の条件から、Zn(II)濃度低下及び増加に伴い、電流密度は増加し、電析時間も短くなっていることがわかる。Znの析出電位よりも貴な電位で電析を行っているため、XRDの結果からもわかるように、単体 Zn の析出は認められない。したがって、Zn(II)濃度増加に伴う電流密度の増加は、単体 Te の析出に使われたことになる。これらのことから、過剰な Zn(II)の存在によって、Te 上の Zn の UPD 現象を生じにくくするだけでなく、逆に単体 Te の析出を生じやすくさせていると考えられる。

以上より Zn(II)種の影響について考察すると、Zn(II)濃度がある濃度よりも低い場合、Zn(II)の物質輸送が遅くなり Te 上に Te が析出する確率が高くなり、電析物は単体 Te、ZnTe となる。Zn / Te 濃度が表面濃度として 10~20 程度と Zn が過剰に存在する場合、Te 上に Zn が吸着、析出し、ZnTe 単相が得られる。しかし、Zn(II)濃度がある濃度よりも高くなると、液中の Zn(II)が会合体、錯体などを形成し、その結果液中の Zn(II)活量が低下することにより Te 上への Zn の析出過電圧が高くなり、UPD が生じにくくなるものと推察される。

2.4.4 光照射実験

半導体電析時に基板表面に光を照射すると、電解電流が増感することがある。一般的に、半導体電極の電流-電位特性は一方向に電流の流れる整流特性を示し、光を照射することにより、n型半導体の場合にアノード光電流が現れ、p型半導体の場合にはカソード光電流が現れる。このようにして、半導体電極表面を電解液に浸漬し、暗時および光照射時の電位・電流変化を測定することにより、簡単にその半導体がn型半導体か、あるいはp型半導体であるかがわかる。

そこで、ZnTe 単相が得られた条件である 0.1 ~ 1mM Te(IV)、Zn(II)濃度は Te(IV)

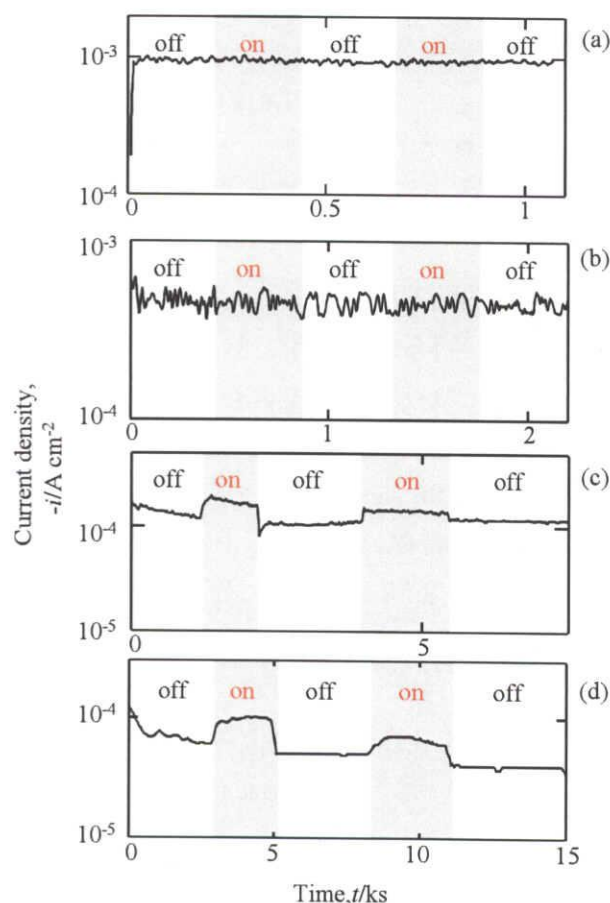


Fig.25 Current density changes during potentiostatic electrodeposition at +0.1V on Ni electrode in propylene carbonate baths containing various concentration under chopped ultraviolet radiation.

(a) 10mM Zn(II) and 1mM Te(IV), (b) 5mM Zn(II) and 0.5mM Te(IV), (c) 2mM Zn(II) and 0.2mM Te(IV), and (d) 1mM Zn(II) and 0.1mM Te(IV)

濃度の 10 倍とし、100mM NaClO₄を含む 423K とした電解浴を用い、電解電位+0.1V で通電量を 1C cm⁻²とする定電位電解を行い、0.2C cm⁻²間隔で光の照射、非照射を繰り返した。その時の電流密度の経時変化を Fig.25 に示す。

Zn(II),Te(IV)が共に高濃度である(a), (b)の条件では、光照射による電流増加は認められない。これは、Figs.17,18 の XRD 分析結果と SEM 観察結果において、高濃度で得られた ZnTe 化合物は低濃度と比較して、化学量論組成からのずれが大きいことや表面状態もより粗な組織となっていることがわかる。したがって、高濃度の条件となるにつれ、電析物の結晶性は悪くなり、欠陥もより多く存在するため、光照射により励起され生成した電子および正孔が電極外部に到達する前に、原子空孔や格子間原子などの欠陥により補償されるため、光照射による電流増加は認められなかったと考えられる。

一方、低濃度である (c), (d) の条件では、光照射による電流増加が認められた。また、(d)の条件においては電解とともに電流密度が低下している。これは表面を ZnTe 半導体膜が覆うため、皮膜抵抗分の IR ドロップが生じることに起因すると考えられる。

光照射時にカソード領域において電流の増加が認められたことから、生成した ZnTe 化合物は p 型半導体であることがわかる。しかし、光照射による電流増加は約 60μA cm⁻² とわずかである。これは、Te(IV)濃度が希薄であるため、Te(IV)種の電極表面への拡散律速に近い状態で電析が進行しており、光照射によるキャリアの増加が電析速度に影響しないためであると考えられる。

2.4.5 禁制帯幅測定

ZnTe 単相が得られた条件である 0.1 ~ 1mM Te(IV), Zn(II)濃度を Te(IV)濃度の 10 倍とし、100mM NaClO₄を含む 423K とした電解浴を用い、電解電位+0.1V で通電量を 1C cm⁻²とする定電位電解を行った。ITO 基板上に得られた電析物の透過率測定を行った結果を Fig.26 に示す。また、各電解条件を Table 1 に示す。

ZnTe の禁制帯幅は 2.26eV (λ=548nm)である。いずれの条件においても 490 ~ 580nm (2.14 ~ 2.53 eV)付近に光の吸収が認められ、理論値に近い値であった。また、Zn(II), Te(IV)ともに高濃度である(a), (b)の条件で作製した ZnTe の透過率は、低濃度の(c), (d)に比べ低いことがわかる。これは、表面モルフォロジーが低濃度に比べ粗な組織であるため、光の散乱による影響が大きいことが原因であると考えられる。また、

Table 1 The condition of electrodeposition.

	電解浴組成	XRD(膜組成)	電析電位
(a)	Te 1.0 mM Zn 10 mM	ZnTe (59 % Te, 41 % Zn)	+0.1V
(b)	Te 0.5 mM Zn 5 mM	ZnTe (56 % Te, 44 % Zn)	
(c)	Te 0.2 mM Zn 2 mM	ZnTe (52 % Te, 48 % Zn)	
(d)	Te 0.1 mM Zn 1 mM	ZnTe (52 % Te, 48 % Zn)	

化学量論組成とのずれが大きいため、不純物(Te)が多く存在する。これにより禁制帯内に新しいエネルギー順位が形成され、透過率が低下したものと考えられる。

以上のことから、本研究における ZnTe 作製の最良条件である(a), (b)では, (c), (d)に比べ、結晶性は良好であり、かつ化学量論組成比に近い値であった。しかし、透過率が ZnTe の光学吸収端波長である 548nm において急激に変化していないことから、欠陥や不純物が多く存在していると考えられる。このことから、さらなる結晶性の改善と、粒界の少ない平滑な表面モルフォロジーにすることが重要であると考えられる。

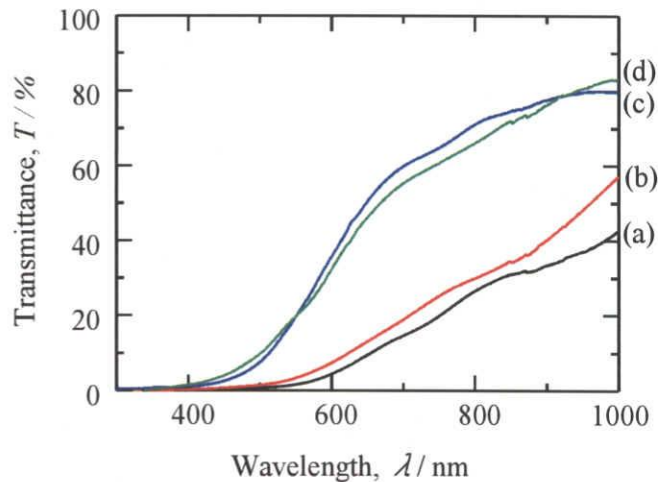


Fig.26 Absorption spectrum of the electrodeposited films obtained at various condition.

2.4.6 ドーピング材の効果

電析法は、ドーピング材を電解液に加えて電析することが可能である。一般には、半導体に不純物を添加することにより p 型, n 型をコントロールしたり、導電率や禁制帯幅を変えることにより特性を変化させることができるが、電析法においても、ドーピング材を電解液に添加して ZnTe を生成すると特性が変化するという報告がある^{11,12)}。本研究では、導電率を向上させるために、Cu(II)をドーピング材として電解液に添加して電析を行ったときの特性変化を調べた。

(a) Cu(II)添加効果

初めに EQCM 法を用いて、Cu(II)単独浴におけるカソード分極測定を行った。

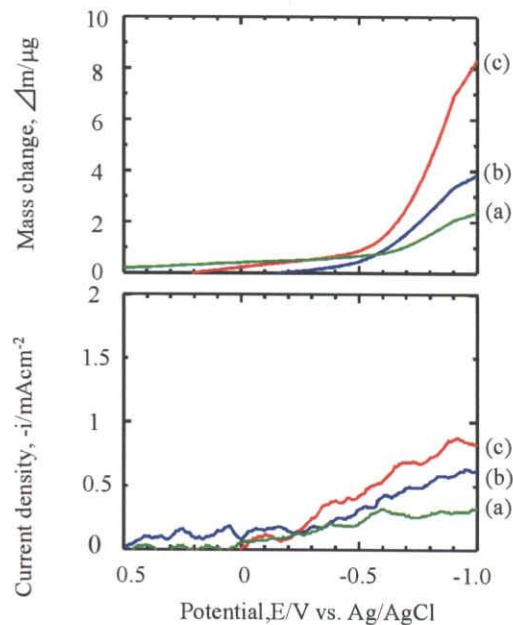


Fig.27 Cathodic polarization curves and mass changes by EQCM method on Au electrode in propylene carbonate baths containing 0.2 ~ 5.0 mM Cu(II) and 100 mM NaClO₄ at 423K.

(a) 0.2 mM, (b) 1 mM and (c) 5.0 mM

Fig.27 にその結果を示す. Cu の析出電位を確認後, Au 基板を用いて, 10mM Zn(II), 1mM Te(IV), 支持電解質として 100mM NaClO₄ を含む, 423K の Zn-Te 混合浴に 0.002 ~ 1 mM Cu(II) を添加し, -0.4V で通電量を 1 C cm⁻² とする定電位電解を行った.

Figs.28~31 に生成した電析物の XRD 分析結果, SEM 観察, 及び ICP 発光分光分析結果を示す. なお Zn の UPD は確認済みのためこの項での電位は Ag/AgCl 基準で表す.

Fig.27 のカソード分極測定結果より, 0.2~5mM Cu(II) 浴を用いたときの Cu の析出電位はおおよそ -0.4V であることが確認できる. したがって, 電解液中に Cu(II) を添加して電析したときに, 単体 Cu の共析を抑制するためには Cu(II) 濃度をさらに低濃度にする必要があると判断し, 1mM Te(IV) に対して, その 1/500 ~ 1 の Cu(II), つまり 0.002 ~ 1mM Cu(II) を電解液中に添加して電析を行った.

XRD 結果より, 1mM Cu(II) を添加して電析を行うと ZnTe の回折ピークは見られず, Te, Cu, Cu₂Te の回折ピークが認められた. このことより過剰の Cu(II) の添加は Zn の析出を抑制することがわかる. しかし, 添加する Cu(II) 濃度を低下させると, Cu の回折ピークは認められなくなり, Cu(II) 0.01mM, 0.005mM 添加して生成した電析物は単相 ZnTe の回折ピークが認められ, そのピークも Cu(II) を添加しない場合と比較して鋭くなっているのが確認できる.

SEM 観察結果より, Fig.28(c),(d) の ZnTe 回折ピークが高くなっている電析物は, 緻密な表面になっている. Te(IV) の 1/200 程度の Cu(II) を添加することにより, 単体 Cu の析出を抑制するとともに結晶粒が微細化しているのが確認できる. これは, 基板上に結晶が生成する際には, 核になるものが必要であり, 電解液中の Cu(II) が ZnTe 析出時の核となることにより, 結晶成長速度よりも早く ZnTe の新し

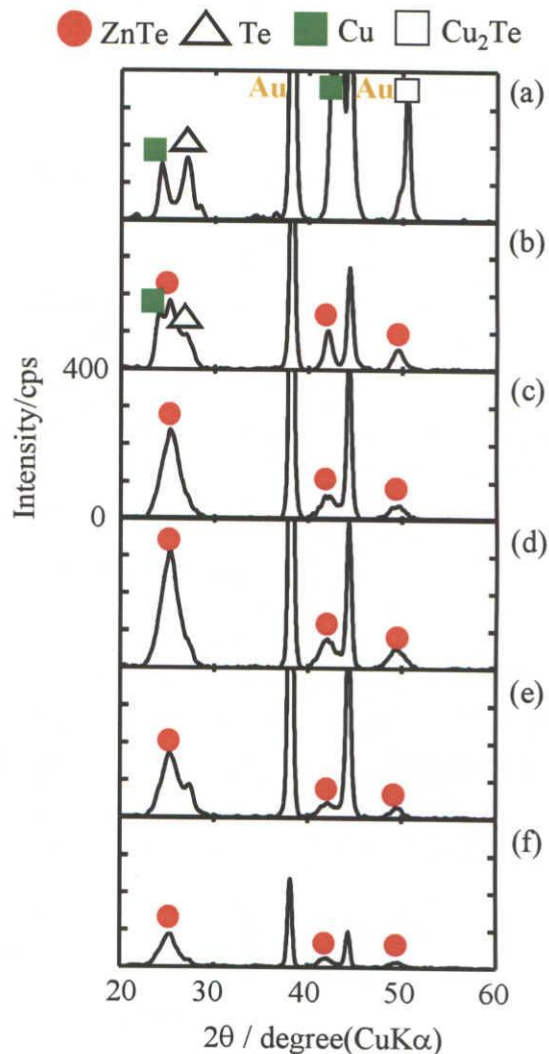


Fig.28 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 10mM Zn(II), 1mM Te(IV), 0~1mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 423K.

(a) 1 mM, (b) 0.05 mM, (c) 0.01 mM, (d) 0.005 mM, (e) 0.002 mM and (f) 0 mM

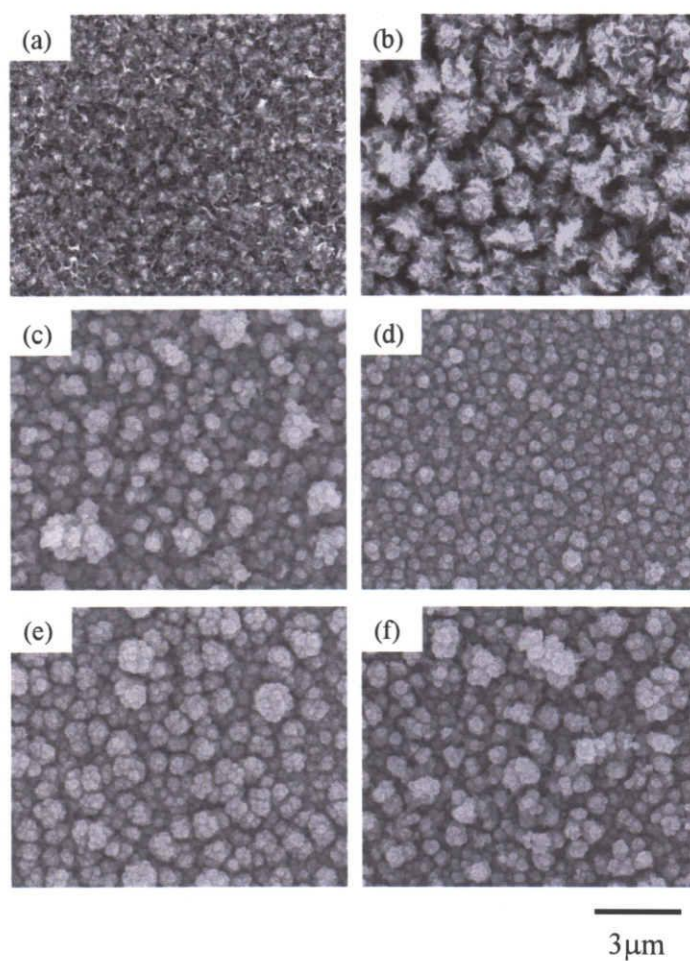


Fig.29 SEM photographs of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 10mM Zn(II), 1mM Te(IV), 0~1mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 423K.

(a) 1 mM, (b) 0.05 mM, (c) 0.01 mM, (d) 0.005 mM, (e) 0.002 mM and (f) 0 mM

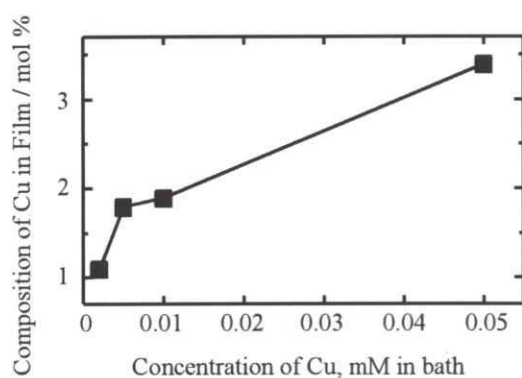


Fig.30 Composition of Cu in the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 10mM Zn(II), 1mM Te(IV), 0.002~0.05mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 423K.

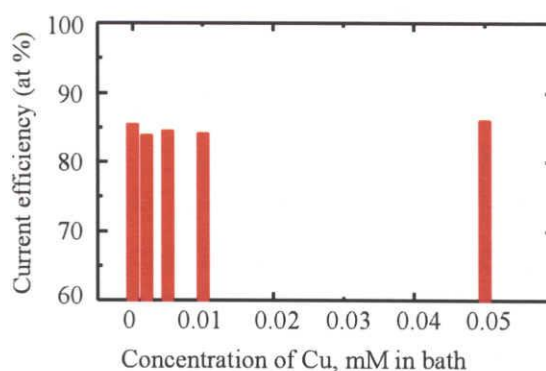


Fig.31 Current efficiency of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 10mM Zn(II), 1mM Te(IV), 0.002~0.05mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 423K.

い核が形成され結晶粒が微細化する, または生成物中に Cu が Zn の代わりに入り込み, ZnTe の成長を抑制するために結晶が微細化することが考えられる. Figs.30,31 に電析物の組成, 電流効率を示す. XRD 結果より, 1mM Cu(II)を添加して生成した電析物は, ZnTe 回折ピークが見られなかったが, 組成分析からも Zn : Te : Cu = 0 : 16.4 : 83.6 と Zn は含まれていないことが確認された. また, SEM 観察から微細な結晶粒が見られた電析膜は, Cu が 1~2%程度含まれていた. このことより, 生成物には ZnTe と ZnCuTe の結晶が存在すると考えられる. 電流効率は, 1mM Cu(II)添加時は 96%と非常に高い値であったが, それ以外は Cu(II)添加時と添加しない場合と比較しても大きな差異は見られず, いずれも 84~85%程度であった.

(b) Cu(II)添加 ZnTe 膜のホール効果測定結果

Fig.32 に Cu(II)を添加して作製した膜のホール効果測定結果を示す. 1mM Cu(II)を含む電解液からは ZnTe は生成されず, 84%の Cu が含有しており, 比抵抗値は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下した. また, Cu(II)添加量を低下させて電析を行い, ZnTe 膜中に 4%の Cu が含有していると, Cu(II)を添加しないものと比較して比抵抗の低下が著しい. このことから, Cu(II)を添加して電析し, Cu を膜中に含有させることにより, 比抵抗を低下させる効果があると考えられる. また, 膜中に 2%程度 Cu が含有する単相 ZnTe 域においても, 若干ではあるが比抵抗が下がる傾向がある. キャリア濃度も Cu 組成の増加に伴い, 大きくなっている. しかし, 移動度に関する傾向は認められなかった.

Cu(II)を添加しないで電析

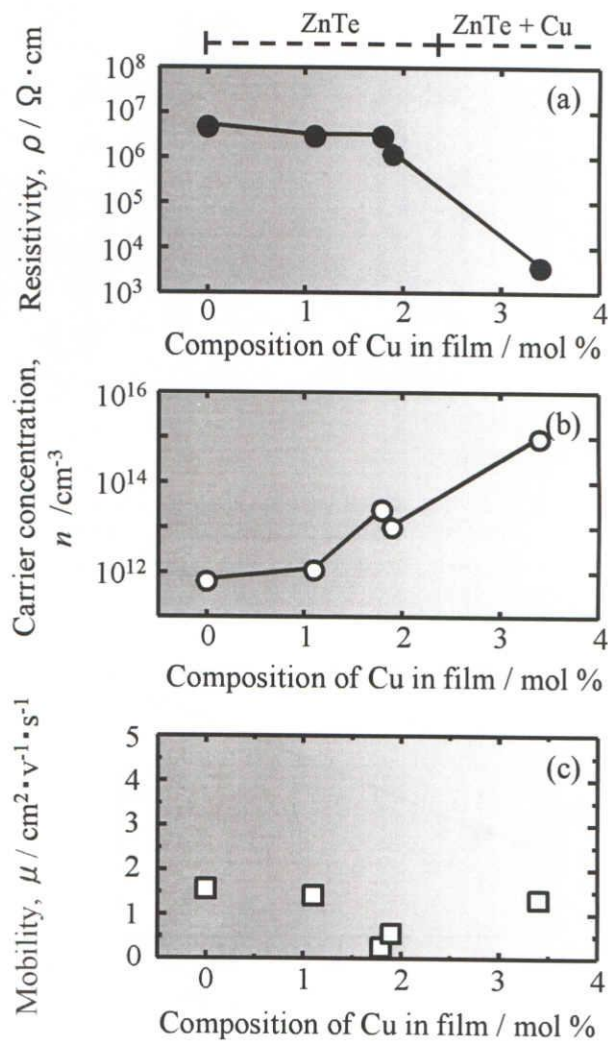


Fig.32 Measurement of Hall effect of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing Zn(II), Te(IV) = 1/10 Zn(II), and 100mM NaClO₄ at 423K.

(a) Resistivity, (b) Carrier concentration and (c) Mobility

したときに、結晶が微細で表面が平滑、かつ緻密になっていた条件、2mM Zn(II), 0.2mM Te(IV)の電解浴に 0.001, 0.002mM Cu(II)を添加して電析を行い、生成した電析物の XRD 分析結果, SEM 観察及びホール効果測定結果を Figs.33,34 及び Table 2 に示す。

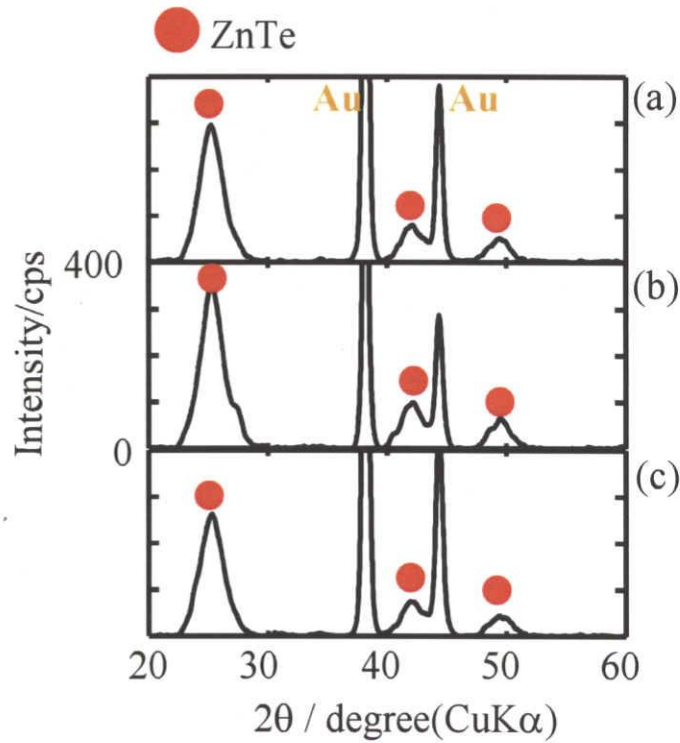


Fig.33 X-ray diffraction profiles of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 2mM Zn(II), 0.2mM Te(IV), 0~0.002 mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 723K.
(a) 0 mM, (b) 0.001 mM and (c) 0.002 mM

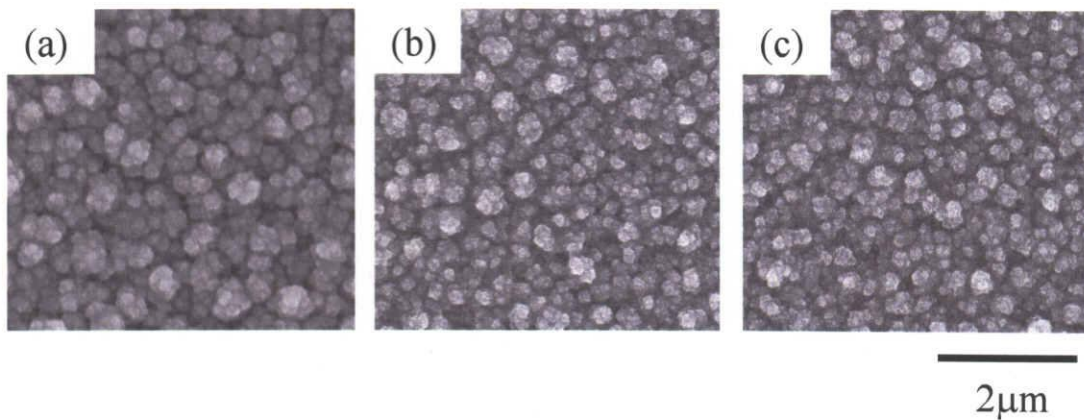


Fig. 34 SEM photographs of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 2mM Zn(II), 0.2mM Te(IV), 0~0.002 mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 723K.
(a) 0 mM, (b) 0.001 mM and (c) 0.002 mM

Cu(II)を添加した電析物は、添加していないものと比較して、若干ではあるが ZnTe 回折ピークの増加、表面形態も微細化しているのが確認できる。電析時間は若干短縮されたが、電流効率はあまり変化が認められなかった。生成物には、約 2%の Cu が含有されていた。Te(IV)濃度の 1/100~1/200 程度の Cu(II)を添加して電析を行うことにより、膜中には約 2%の Cu が含有される。添加する Cu(II)濃度を変化させることにより、膜中に含有させる Cu を用途に応じて制御できることも確認された。ホール効果測定結果からも、若干ではあるが半導体としての性能向上が認められ、この条件下で作製した ZnTe 膜が表面形態、半導体特性から判断して、本研究で作製した中では最も良い性能を示した。

Table 2 Measurement of Hall effect of the films electrodeposited at -0.4V on Au electrode in propylene carbonate bath containing 2mM Zn(II), 0.2mM Te(IV), 0~0.002 mM Cu(II) and 100mM NaClO₄ at 723K.

(a) 0 mM, (b) 0.001 mM and (c) 0.002 mM

	(a)	(b)	(c)
Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.8×10^4	1.5×10^4	1.5×10^4
Carrier concentration (n / cm^3)	1.2×10^{15}	1.5×10^{15}	1.5×10^{14}
Mobility ($\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.3	0.3	0.1

2.4.7 小括

Te(IV)との共存下において Zn(II)が単独での析出電位よりも貴な電位で析出する現象(Zn の UPD)はメタノール浴では生じず、アセトニトリル、炭酸プロピレン浴では生じた。

メタノール浴とアセトニトリル浴を用いて ZnTe 単相の電析物を作製することは可能だが、作製条件の領域が狭く、結晶性の良好な膜は得られなかった。一方、炭酸プロピレン浴を用いて電析条件を 423K, +0.1V, 電解浴を Te(IV) 1mM 以下とし、Zn(II)と Te(IV)の比 Zn / Te を 10 程度にすることにより、ZnTe 化合物単相を作製できた。特に、Te(IV) が 0.1, 0.2mM の条件では、化学量論組成比に近い ZnTe 単相膜を作製することができた。

炭酸プロピレン浴を用いて作製した ZnTe 電析膜は、光照射時にカソード電流の増加が見られることから p 型半導体の挙動を示した。また、本研究で得られたバンドギャップは 2.1~2.6eV であった。

適量の Cu(II)をドーピング材として添加して電析することにより、ZnTe の結晶性、表面形態、半導体特性の向上が認められた。また、2mM Zn(II), 0.2mM Te(IV)の電解浴に 0.001, 0.002mM Cu(II)を添加して電析を行ったものが、有機溶媒中で作製した

ZnTe の中で最も良好な特性を示した.

参考文献

- 11) N.B.Chaure, J.P.Nair ; Thin Solid Films, 324, 78(1998).
- 12) A.Pistone, A.S.Arigo, P.L.Antonucci ; Solar Materials and Solar Cells, 53, 255(1998).

3. 溶融塩からの ZnTe 膜の作製

3.1 実験方法

本実験では、用いた塩をあらかじめ 383K で約 86.4ks 保持し乾燥させた。LiCl-KCl 共晶組成(59.5・40.5mol%)に調節した塩を支持塩とした。Zn 源として ZnCl₂ を、Te 源として TeCl₄ を所定濃度になるように添加し、粉碎・混合した後、電気炉にセットし、真空中にて 383K、約 86.4ks の脱水処理を行った。その後、Ar 雰囲気にて、673K に昇温、融解させた。さらに電解実験を開始する前に、残留する溶融塩中の不純物および、水分を除去する目的で、予備の W 板をカソードに用いて、定電位電解にて 50C の予備電解を行った。この電位は電析する金属の析出電位よりも若干貴な電位 (Zn のみの場合は、+0.1V vs Zn/Zn²⁺, Te がある場合には、+1.6V vs Zn/Zn²⁺) に設定した。

電析基板には純度 99.95mass% の W 板を用いた。厚さ 0.1mm の基板を用い、電解部分が 10mm×10mm となるように成形した (表面積 200mm²)。電析前に基板を SiC 研磨紙 #1000, #1500, #2000 の順で湿式研磨を行った後、バフ研磨による鏡面処理を施した。その後、アセトンによる洗浄および脱脂を施し、溶融塩電解実験に供した。

対極にはグラファイト棒(φ13mm)、参照極には、ムライト管を隔膜とする AgCl 浴 (支持塩 + 10mol% AgCl) に Ag 線を浸漬させた Ag/AgCl 電極を用いた。本文中では特に断りのない限り、金属 Zn と Zn²⁺ イオンとの平衡電位を基準とした値に校正し、その値で電位を表記する。実験は全て Ar 雰囲気中で行った。

3.2 電解法を用いた ZnTe 膜の作製

3.2.1 浴組成の効果

溶融塩中の ZnCl₂ 濃度を (a) 0.5mol%, あるいは (b) 0.1mol% と固定し、TeCl₄ 濃度をその固定 ZnCl₂ 濃度の 0.6~0.1 倍に変化させた電解浴を用いて、電気量を 3C に固定して電解を行なった。Fig.35 に、それら生成物の電解に要した電解時間と電解電位の関係を示す。XRD 分析から同定した生成相は、図中に記号 (■, ▲, ▽) としてプロットした。

これらの結果から、0~+0.5V 間にて Zn の UPD 現象が確認できる。また、添加する ZnCl₂ 濃度、および TeCl₄ 両濃度とも低

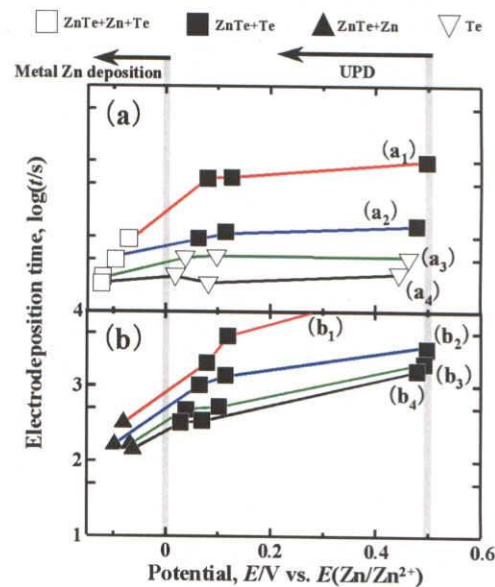


Fig.35 Relationship of the electrodeposits between ZnCl₂/TeCl₄ rate and electrodeposition time in LiCl-KCl containing
 (a) 0.50mol%ZnCl₂+ (a₁) 0.05mol%TeCl₄,
 + (a₂) 0.15mol%TeCl₄, + (a₃) 0.25mol%TeCl₄,
 + (a₄) 0.30mol%TeCl₄ and
 (b) 0.10mol%ZnCl₂+ (b₁) 0.01mol%TeCl₄,
 + (b₂) 0.03mol%TeCl₄, + (b₃) 0.05mol%TeCl₄,
 + (b₄) 0.06mol%TeCl₄.

くなるにつれ、電解に長時間を要することがわかる。添加濃度と電解時間変化の関係は、線形的ではないが、添加濃度を変化させると電解時間も変化することとなる。また、 $ZnCl_2$ 濃度は変化させたが、 $ZnCl_2$ と $TeCl_4$ との濃度比を同一にした場合、電解電位のみではなく、電解時間によっても生成物が異なることがわかる。

しかし、 Zn の UPD 現象が生じる電位範囲と、単体 Zn が析出する電位範囲との二種類の範囲に分けた時、それぞれの電位範囲内では、電解電位が異なっても電解時間が同じような場合には同一の生成相が得られることがわかった。すなわち、電解電位をこれらの電位範囲に限定すれば、生成物は電解電位よりも電解時間に極めて大きく依存しているものと考えられた。

3.2.2 Zn の UPD 現象を利用した $ZnTe$ 膜の作製

本研究で用いた $LiCl \cdot KCl \cdot ZnCl_2 \cdot TeCl_4$ 熔融塩では $0 \sim +0.5V$ 間にて Zn の UPD 現象が確認できたことから、この電位範囲内で、電気量を $3C$ に固定して $ZnTe$ 膜の作製を試みた。

Fig.376a)に、 $ZnCl_2$ 濃度、 $TeCl_4$ 濃度を変化させ電解した時の、各種生成物を示す。Fig.36(b)に、 $ZnCl_2$ 濃度、 $TeCl_4$ 濃度および電解電位を変化させ電解した時、要した電解時間の変化を示す。

各 $ZnCl_2$ および $TeCl_4$ 濃度において、電解電位が異なった場合でも、同一の生成相が得られたことから、Fig.36(a)の各 $ZnCl_2$ および $TeCl_4$ 濃度のプロットは、同一の記号として示すことができた。図中の斜線部(1)のような $0.30mol\%TeCl_4$ 以上の場合に見られるように、 $TeCl_4$ 濃度が高い場合では、 $ZnCl_2$ 濃度によらず、単体 Te (∇) のみが生成したことから、 Zn の UPD 現象が生じていないことがわかる。 Zn の UPD 現象は、本

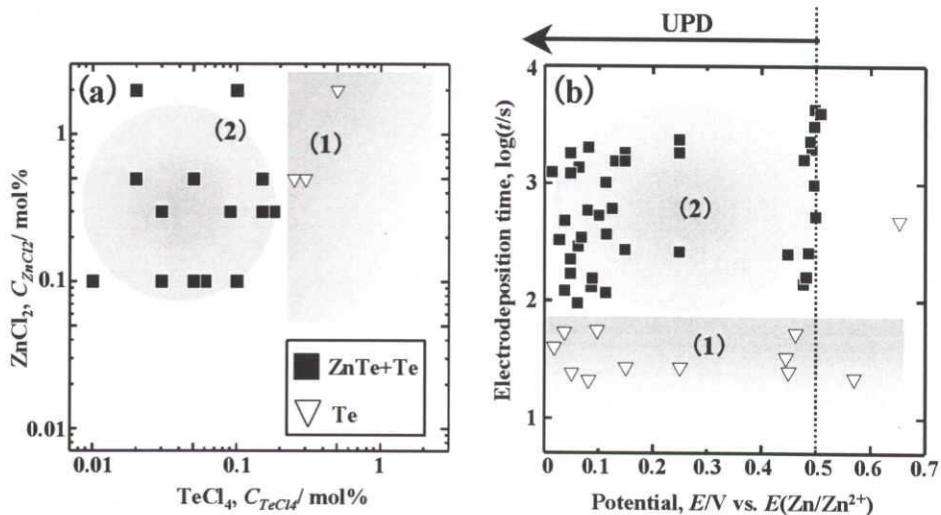
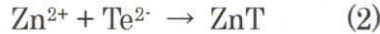


Fig.36 Relationship of the electrodeposits at $0 \sim +0.5V$ between (a) $ZnCl_2$ and $TeCl_4$ concentration, and (b) electrodeposition time and electrolysis potential.

系においては、下記式に示すような Te の再溶解が起因して生じるものと考えられる。



しかし、 TeCl_4 濃度が高い場合、すなわち電解速度が高速な場合には、上式の反応が生じないまま、規定した電気量(3C)に達するため、Zn の UPD 現象が生じなかったものと考えられる。

そこで、図中の斜線部(2)のような TeCl_4 濃度を低濃度にして電解を行なった結果、いずれの ZnCl_2 濃度の場合においても、電解電位によらず、ZnTe と Te という 2 相 (■) が生成した。 ZnCl_2 , TeCl_4 濃度比が異なることから、ZnTe と Te の生成比も異なるものと考えられるが、相の種類は、この 2 相が生成した。これらの結果から、ZnTe 単相を作製するには、まだ TeCl_4 濃度が高く、 ZnCl_2 濃度が低いものと考えられた。

そこで、 ZnCl_2 濃度を高く、 TeCl_4 濃度を低くし、電解することによって、Zn の UPD 現象を利用した ZnTe 単相膜が作製を試みた。

Fig.37 に、2.0mol% ZnCl_2 , 0.01mol% TeCl_4 添加し、電解を行なった生成物の XRD 分析結果、Fig.38 に、その表面観察および、SEM 観察結果を示す。いずれの電解結果も、ZnTe 特有の赤褐色を呈していた。ZnTe 回折ピーク (●) が確認できることから ZnTe が生成されていることがわかるが、わずかながら、単体 Te 回折ピーク (■) も確認できる。そのため、さらに ZnCl_2 濃度を高く、 TeCl_4 濃度を低くする必要のあるものと考えられる。しかし、 ZnCl_2 濃度は 3.0mol%

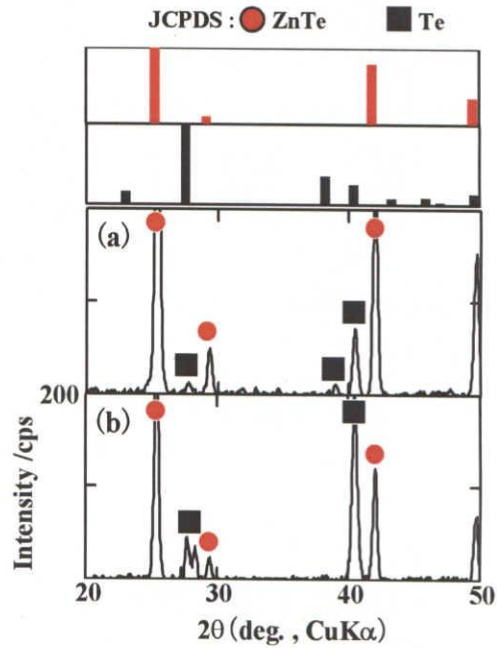


Fig.37 XRD patterns of the electrodeposits at (a)+0.05V, (b)+0.15V in LiCl-KCl containing 2.0mol% ZnCl_2 -0.01mol% TeCl_4 .

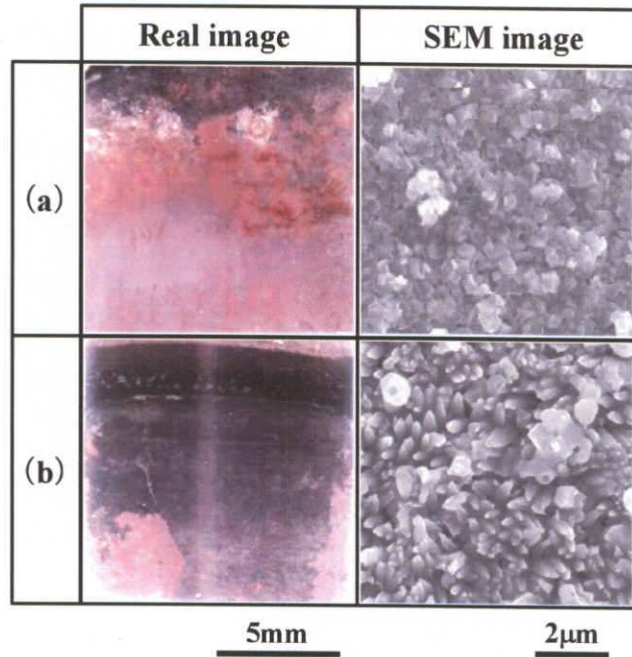


Fig.38 Real images and SEM observations of the electrodeposits at (a)+0.05V, (b)+0.15V in LiCl-KCl containing 2.0mol% ZnCl_2 -0.01mol% TeCl_4 .

添加時、溶解しきれなかったことから、これ以上 ZnCl_2 濃度を上昇させることは不可能であり、また、 TeCl_4 濃度は極めて濃度が低いと、浴組成の制御が困難となるため、これ以上 TeCl_4 濃度を減少させることも困難である。このことから、 Zn の UPD 現象を利用し、 ZnCl_2 および TeCl_4 濃度を変化させて ZnTe 単相膜を作製することは困難であるものと考えられた。

3.2.3 単体 Zn の析出電位域での ZnTe 膜の作製

Fig.39(a)に、 ZnCl_2 濃度、 TeCl_4 濃度を変化させ電解した時の、各種生成物を示す。Fig.39(b)に、 ZnCl_2 濃度、 TeCl_4 濃度および電解電位を変化させ電解した時、要した電解時間の変化を示す。

各 ZnCl_2 および TeCl_4 濃度において、電解電位が異なった場合でも、同一の生成相が得られたことから、Fig.39(a)の各 ZnCl_2 および TeCl_4 濃度のプロットは、同一の記号として示した。図中の(1)のように、 ZnCl_2 濃度、 TeCl_4 濃度が共に高濃度である場合には、どの濃度の場合においても、 ZnTe と Zn と Te (\square) との3相が生成した。本研究では電解温度が 673K であることを考えると、固相の3相共存は得られない。よって、この電位域では、 Zn の UPD 現象が生じる電位域とは異なり、単体 Zn と単体 Te とが個々別々にカソード基板上に生成することが可能であり、カソード基板上で生成した単体 Zn と単体 Te との間で相互拡散が生じ、 ZnTe が生成されたものと考えられた。しかし、 ZnCl_2 濃度、 TeCl_4 濃度が共に高濃度である、つまり、電解速度が高速であるため、カソード基板上で十分に相互拡散が生じる前に、規定電気量(3C)に達し電解実験を終了したため、3相が共存した膜が生成したものと考えられる。

また、図中の(2)のように、 ZnCl_2 濃度は高いものの、 TeCl_4 濃度が低くなると、電解

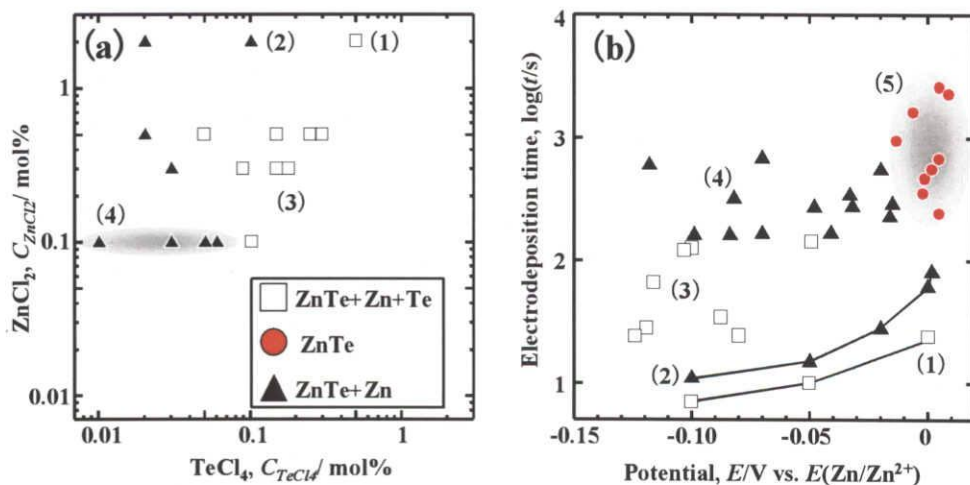


Fig.39 Relationship of the electrodeposits at $-0.1 \sim +0.05\text{V}$ between (a) ZnCl_2 and TeCl_4 concentration, (b) electrodeposition time and electrolysis potential.

速度も低速になると共に、Te の生成量が減ることから、ZnTe と Zn (▲) との 2 相が生成した。しかし、図中の(3)に示すような添加濃度の場合、ZnTe と Zn と Te (□) との 3 相が生成した。これは、ZnCl₂ 濃度を低くすると、Zn の生成量が減少すると共に、電解速度は(1)よりも低速になるが、相互拡散がすべて終了するのに比べると、なお電解速度が高速であることを意味している。以上のことから添加濃度すなわち、電解速度が高速な場合では、いかなる電解電位においても、単体 Zn と単体 Te が、すべて拡散反応することによって ZnTe 単相を作製するのは困難であるものと考えられた。そこで、生成した単体 Zn と単体 Te をすべて反応させるためには、電解速度をさらに低速にする必要があるものと考えられた。図中の(4)のように、ZnCl₂、および TeCl₄ 濃度を低くして電解速度をさらに低速にし、Zn の析出電位よりも卑な電位にて電解を行なったところ、ZnTe と Zn (▲) との 2 相が生成した。

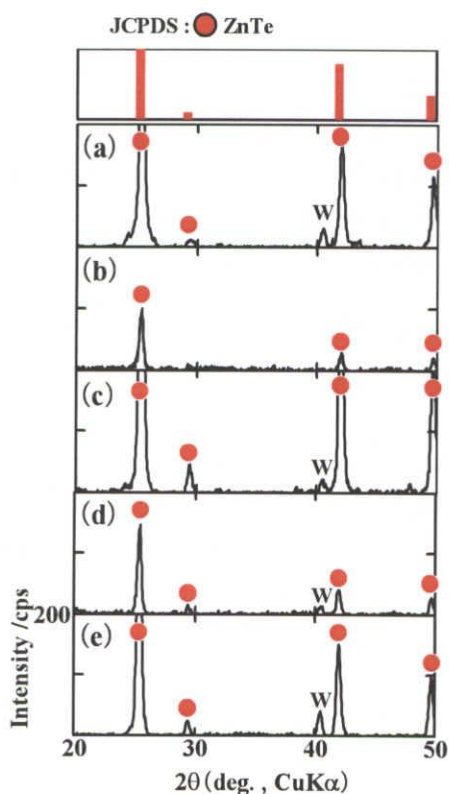


Fig.40 XRD patterns of the electrodeposit at 0V in LiCl-KCl containing
 (a) 0.10mol%ZnCl₂-0.06mol%TeCl₄,
 (b) 0.10mol%ZnCl₂-0.05mol%TeCl₄,
 (c) 0.10mol%ZnCl₂-0.03mol%TeCl₄,
 (d) 0.10mol%ZnCl₂-0.01mol%TeCl₄,
 (e) 0.02mol%ZnCl₂-0.01mol%TeCl₄.

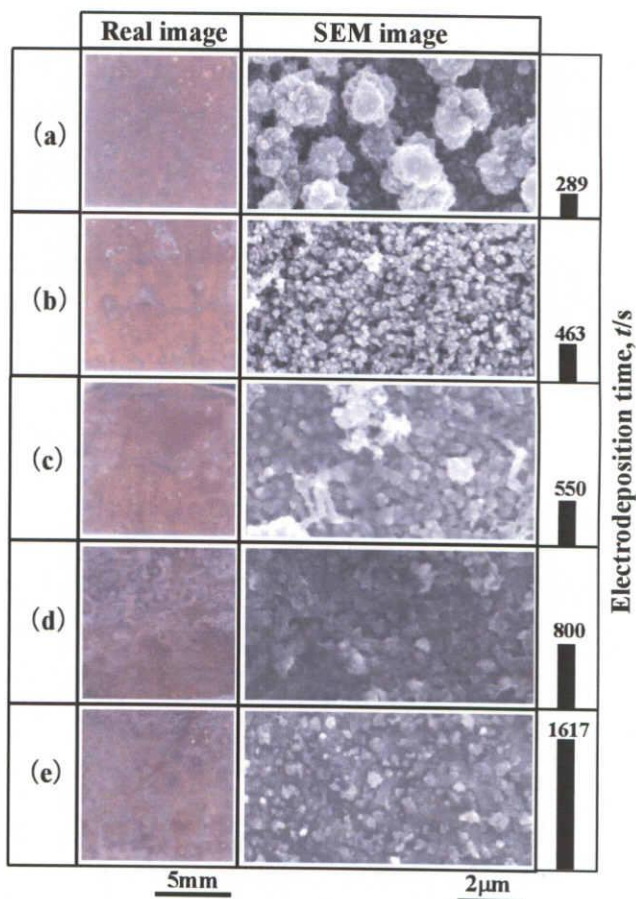


Fig.41 Real images, SEM observations and electrodeposition time of the electrodeposit at 0V in LiCl-KCl containing
 (a) 0.10mol%ZnCl₂-0.06mol%TeCl₄,
 (b) 0.10mol%ZnCl₂-0.05mol%TeCl₄,
 (c) 0.10mol%ZnCl₂-0.03mol%TeCl₄,
 (d) 0.10mol%ZnCl₂-0.01mol%TeCl₄,
 (e) 0.02mol%ZnCl₂-0.01mol%TeCl₄.

3.2.4 0V 付近での ZnTe 単相膜の作製

単体 Zn が析出する電位範囲、つまり、Zn の析出電位よりも卑な電位にて、ZnCl₂ および TeCl₄ 濃度を低くして、電解速度を低速にして電解を行なったところ、ZnTe と Zn との 2 相が生成した。また、Zn の UPD のみが生じる電位範囲で電解速度を低速にし ZnTe と Te との 2 相が生成した。よって、ZnCl₂ および TeCl₄ 濃度を低くして、電解速度を低速にし、電解電位を、この二種類の電位範囲の境界である 0V 近傍設定して、電解を行なうことによって ZnTe 単相膜の作製が可能であるものと考えた。

そこで、Fig.39(a)中の(4)の濃度にて、0V 付近にて電解を行なったところ、Fig.39(b)中の(5)に示した領域にて ZnTe 単相が生成した。

Fig.40 に、Fig.39(a)中の(4)の濃度と、さらに低濃度の 0.02mol% ZnCl₂, 0.01mol% TeCl₄ の濃度の混合浴を用いて 0V にて電解を行なった XRD 分析結果を示す。Fig.41 に、その表面観察、電解時間および SEM 観察結果を示す。

これらの結果から、ZnTe 単相が生成していることがわかる。いずれの表面も、ZnTe 特有の赤褐色を呈していた。さらに、ZnTe 単相が生成した条件内でも、電解時間が長時間になる、すなわち電解速度が低速になるにつれ、ZnTe が緻密に生成しており、ZnTe 単相膜の表面形態が平滑になっていくことがわかる。

以上のことから、添加する ZnCl₂ 濃度、TeCl₄ 濃度を低濃度、0V 付近にて電解することによって ZnTe 単相膜を作製することができた。その表面形態も平滑にすることができた。

3.2.5 電流効率の測定と考察

これまでに作製した試料の中で、XRD 分析により ZnTe 単相と判断された条件について、SEM 観察より平均断面膜厚を測定し、その電流効率を算出した。Table 3 にその結果を示す。部分的に ZnTe 膜が基板から剥離を起こしたため、正確な膜厚測定が行なえなかったが、電流効率は、55~70%程度であった。水洗中に、ZnTe 膜の基板からの剥離が生じた試料もあり、また、熔融塩に含まれている脱水しきれなかった水分なども電流効率の低下を招いた原因であるものと考えられた。しかし、いずれの ZnTe 単相膜においても Te の再溶解反応が生じていることから、この反応が電流効率の低下を招いた最大の原因であるものと考えられる。

3.2.6 小括

熔融塩電解法を用いて、LiCl-KCl-

Table 3 Current efficiency for electrolysis.

Temp. (K)	673			
Potential (V)	0			
ZnCl ₂ (mol%)	0.1	0.1	0.1	0.02
TeCl ₄ (mol%)	0.06	0.05	0.03	0.01
E _r (%)	65	60	70	55

ZnCl₂·TeCl₄ 熔融塩中から、W 基板上に ZnTe を生成させることができた。また、Zn の UPD 現象が生じることが確認された。その範囲は、析出した Te が、Te²⁺-イオンとして再溶解する電位より卑な電位において生じた。単体 Zn の析出する電位領域において、ZnCl₂、TeCl₄ 濃度を共に低くし、0V 付近にて低速に電解することによって、ZnTe 単相膜を作製することができた。また、0.02mol%ZnCl₂·0.01mol%TeCl₄、0V にて低速で作製した ZnTe 単相膜は平滑な表面形状であった。

3.3 置換法を用いた熔融塩からの ZnTe 膜の作製

3.3.1 電気化学的置換析出法による ZnTe 膜の作製

本研究においては、Te の酸化還元電位が Zn のそれに比べ貴であることがわかっている。そこで、Zn 基板を、TeCl₄ の添加した熔融塩に浸漬させると、



という電気化学的置換反応を生じる。さらに、用いた系は高温熔融塩であることから、還元された Te が Zn 基板上の金属 Zn と反応して、



という反応が生じ、Zn 基板上に ZnTe を作製することが可能であるものと考えられる。

Te 源として用いた TeCl₄ は非常に蒸気圧が高い。支持塩として用いた LiCl もしくは KCl と TeCl₄ との蒸気圧は、純物質で 10⁷Pa 以上の差がある。Raoult の法則が成立すると仮定すると、例えば添加量が 0.01mol%TeCl₄ である熔融塩を用いた場合には、蒸気圧は 10⁵Pa 以上の差があることとなる。よって、熔融塩から選択的に TeCl₄ のみを蒸発させることが可能であるものと考えた。この特性を用いて、熔融塩液面上に Zn 基板を保持し、Zn 基板上に TeCl₄ を供給し、TeCl₄ を付着させることによって、熔融塩電解法を用いなくとも、また、熔融塩内に Zn 基板を浸漬させなくとも、Zn 基板上に ZnTe 膜の作製が可能であるものと考えた。

3.3.2 実験方法

この Zn 基板を熔融塩液面から水平に 5mm 上部に固定し、Zn 基板と TeCl₄ 蒸気とを、種々の時間、置換反応させた。置換析出実験は、全て Ar 雰囲気中で行った。

置換析出実験終了後、ただちに気相保持した試料をセルから取りだし、He ガスを吹き付けて急冷した。表面の塩を除去するために水洗した後、メタノールに浸し乾燥させ、分析に供した。

3.3.3 ZnTe 膜生成におよぼす TeCl₄ 濃度と反応時間の影響

Figs.42~44 に、TeCl₄ 濃度を 0.05~0.30mol%TeCl₄、反応時間を 0.3~3.6ks と変化させた時の、試料の表面観察、XRD 分析および SEM 観察結果を示す。これらの結果から、試料表面が ZnTe 特有の赤褐色を呈していること、ZnTe の回折ピークが確認でき

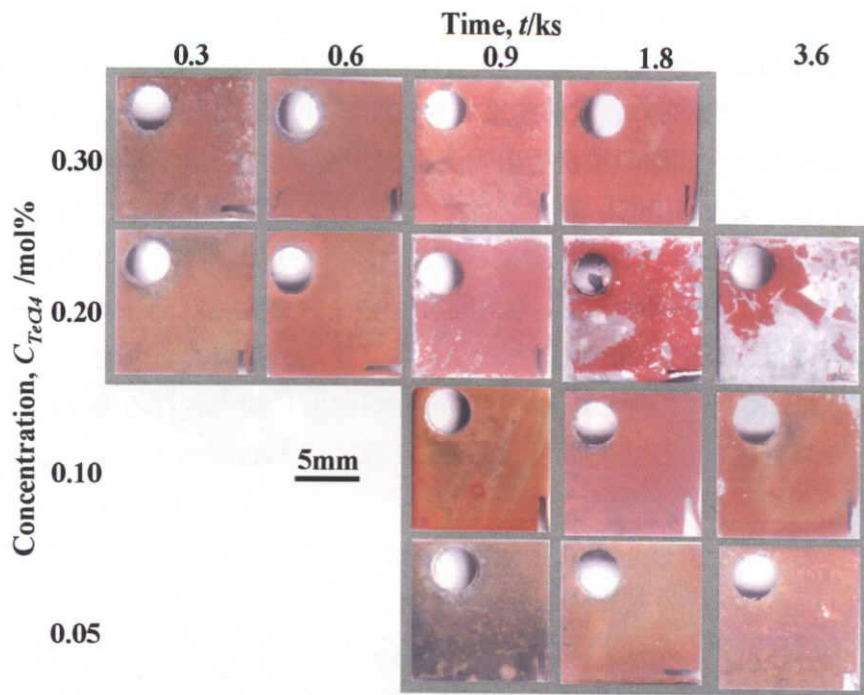


Fig.42 Real images of the ZnTe film on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.05 ~ 0.30mol% TeCl_4 .

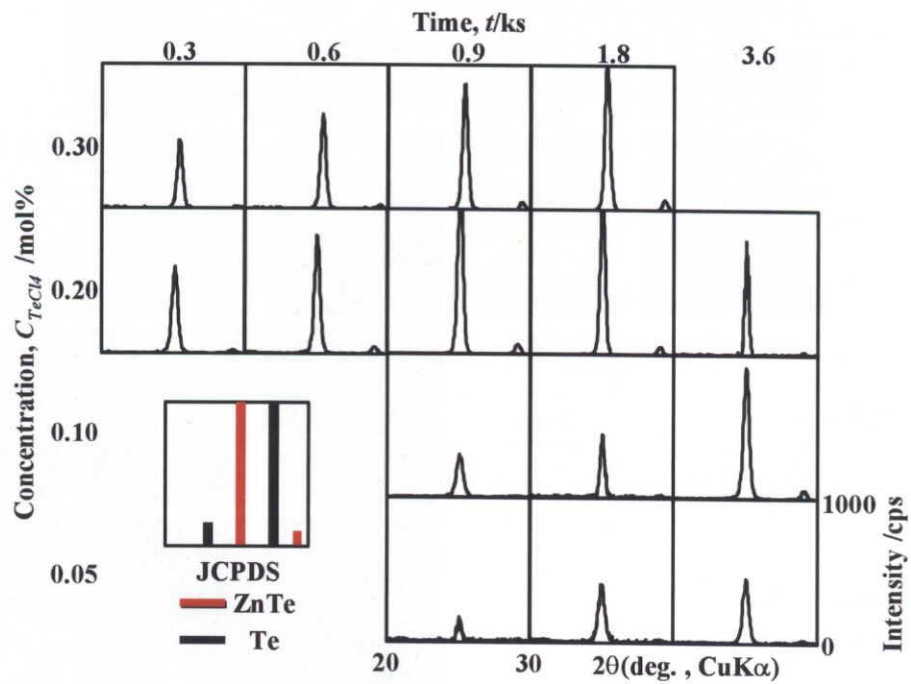


Fig.43 XRD patterns of the ZnTe film on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.05 ~ 0.30mol% TeCl_4 .

ることから、いずれの基板表面においても ZnTe が単体として生成した。また、単体 Te の回折ピークが確認できないことから、SEM 観察にて観察された粒状析出物が全て ZnTe であるものと考えられ、電解結果でも、ZnTe 単相が生成した場合において、生成形状から判断すると、同様の粒状析出物が確認されたことから、これが ZnTe であるものと考えられる。また、 TeCl_4 濃度が高濃度に、反応時間が長時間になるにつれ ZnTe が粗大化していくことがわかった。よって、置換法を用いても Zn 基板表面上に ZnTe が生成可能であることがわかった。0.20mol% TeCl_4 に観察されるように、高 TeCl_4 濃度添加した場合には、反応時間が短時間であっても、Zn 基板表面は均一でかつ、緻密な ZnTe にて全面被覆された。しかし、0.05mol% TeCl_4 に観察されるように、低 TeCl_4 濃度を添加した場合には、反応時間を長時間にしても、基板表面は ZnTe による全面被覆には至らず、不均一な生成形態となった。

一方、Figs.45~47 に TeCl_4 濃度を 0.40~0.90mol% TeCl_4 と、さらに高濃度になるよう TeCl_4 を添加し、反応時間を 0.3~3.6ks と変化させた時の、試料の表面観察、XRD 分析および SEM 観察結果を示す。いずれの試料においても、先の結果と同様に ZnTe が生成しており、反応時間が短時間でも、粒径の粗大な ZnTe が生成したが、ZnTe 間の空

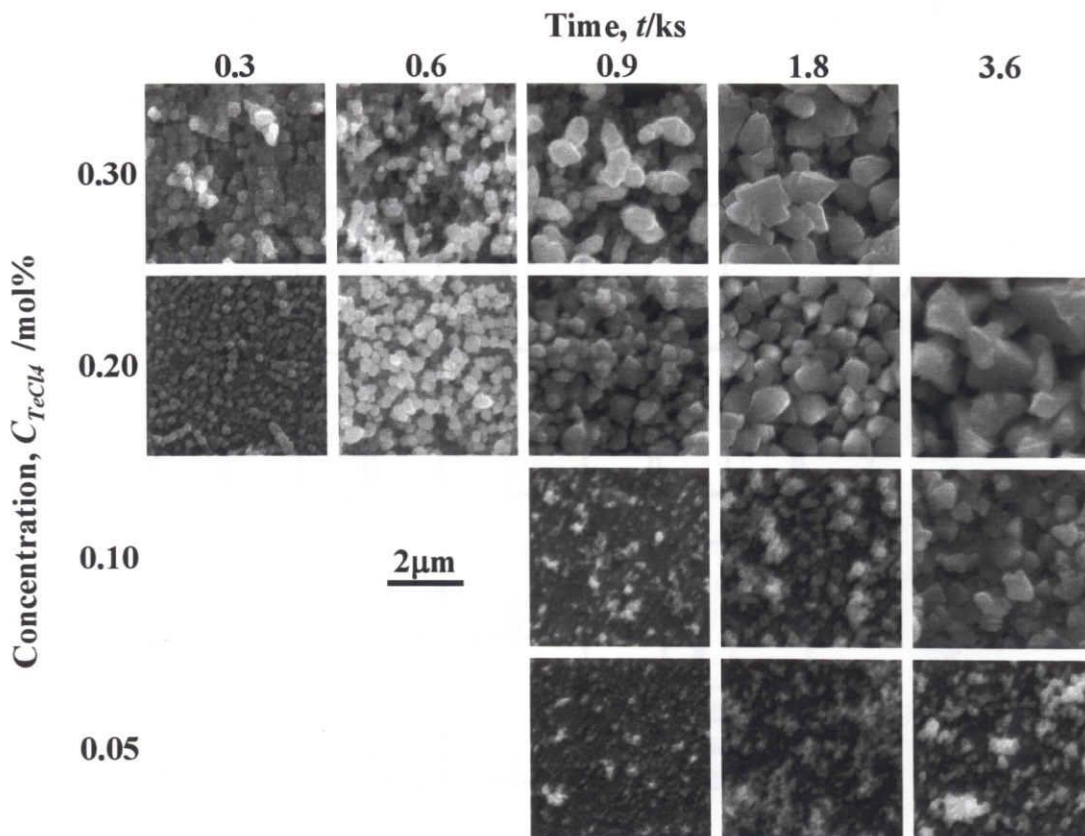


Fig.44 SEM observations of the ZnTe film on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.05 ~ 0.30mol% TeCl_4 .

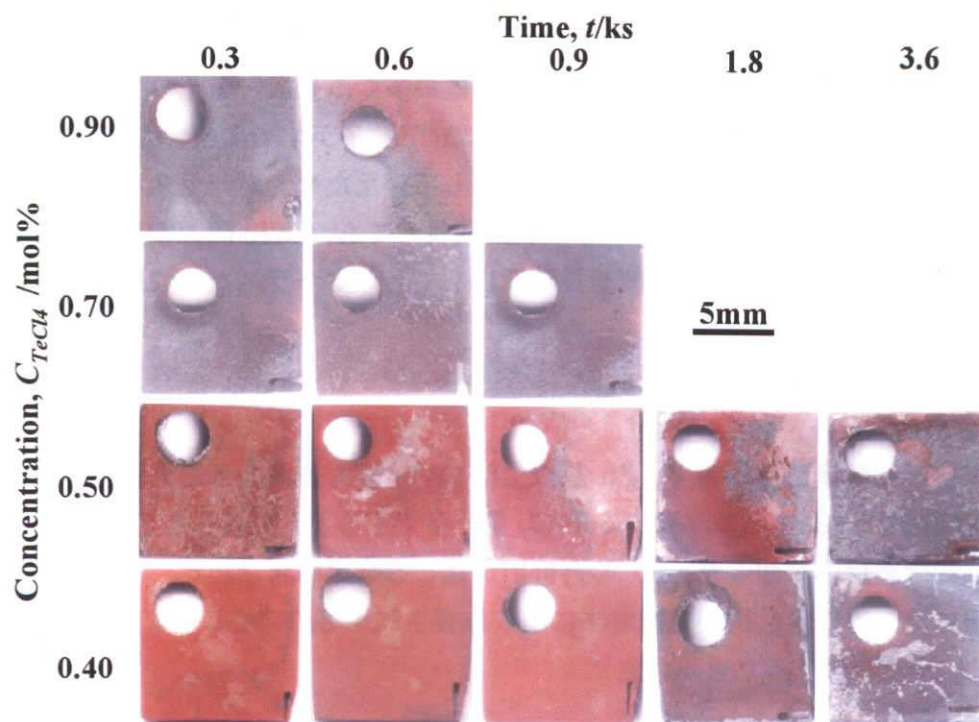


Fig.45 Real images of the depositions on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.40 ~ 0.90mol% TeCl_4 .

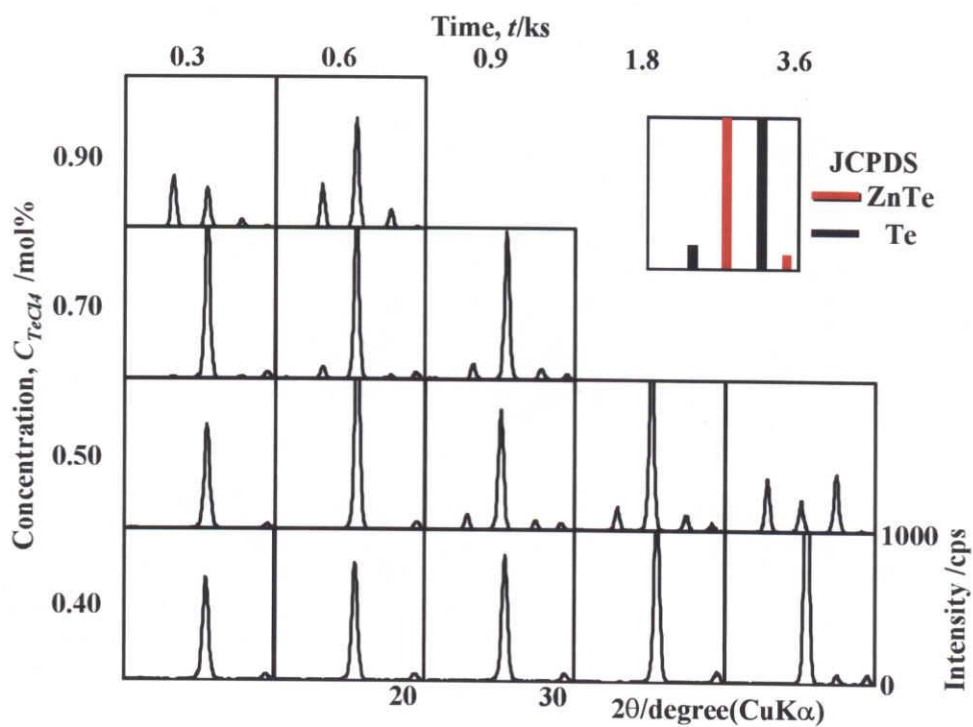


Fig.46 XRD patterns of the depositions on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.40 ~ 0.90mol% TeCl_4 .

隙が大きく、ポーラスな生成形態を示した。これは、0.40mol%~0.90mol% TeCl_4 といった高い TeCl_4 濃度の場合では、 TeCl_4 蒸発量が多く、基板表面での Te^{4+} イオン還元量の速度が高速であり、反応初期時に生成した ZnTe 粒子がすでに粗大であったことから、 ZnTe のまわりには未反応の金属 Zn が不足していたため、ポーラスな生成形態となったものと考えられる。そして、 ZnTe が粗大成長しても、 ZnTe 間の空隙が広すぎるため ZnTe 同士が接合せず、反応時間を長時間にしても、ポーラスな生成形態を維持したものと考えられる。

3.3.4 小括

電気化学的置換法を用いて、 Zn 基板上に ZnTe 膜を作製することができた。このとき、 TeCl_4 濃度を高くし、蒸発する TeCl_4 量を多くすると、生成した ZnTe 中の Zn と電気化学的置換反応が起こり、 Te の再析出が起こる事が確認された。また、電気化学的置換法では、他の系を用いて電解法により作製された ZnTe 膜よりも、短時間で、緻密な ZnTe 膜を作製することができた。

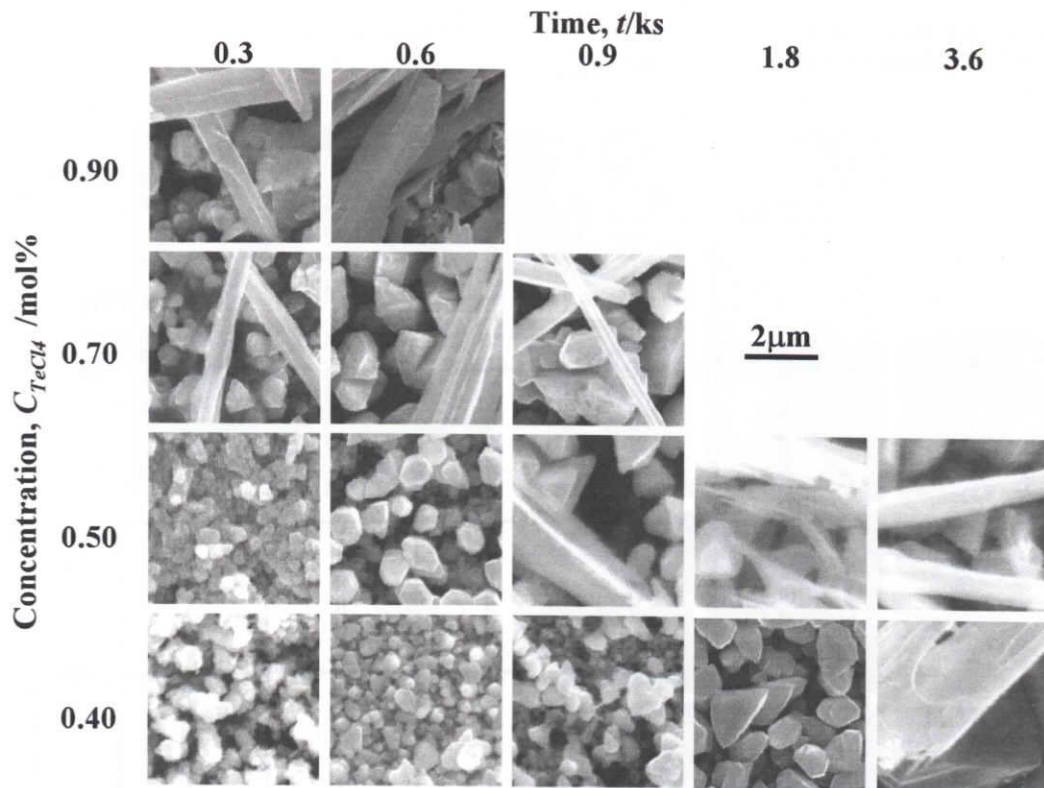


Fig.47 SEM observations of the depositions on Zn substrate after various electrochemical ion exchange time, using LiCl-KCl containing 0.40 ~ 0.90mol% TeCl_4 .

4. おわりに

本研究で炭酸プロピレン浴から作製した ZnTe 膜の半導体特性は、生成した ZnTe 膜中の Zn 組成比に依存することが確認されたが、化学量論比(1:1)の膜を作製し、結晶性、並びに半導体特性を向上させるためにはまだまだ改善点が多く残る。半導体デバイスとして実用化するためには、電析により作製した ZnTe 膜は比抵抗が大きく、キャリア移動度が小さいためにこれらの特性を向上させなければならない。そのためには、電析技術の向上だけでなく作製後の処理も検討する必要がある。電析により生成した ZnTe は多結晶膜であり比抵抗が大きい。これを解決するためには、より大きな結晶粒径で緻密な ZnTe を作製し、比抵抗を小さくするとともに、電析後の処理として熱処理を行うことも効果的だと考えられる。熱処理を行うことにより、粒界をなくし、結晶間に生じる抵抗を低下させることができる。本研究では Au 基板に生成した ZnTe を熱処理したが、Au と ZnTe が金属間化合物を形成すること、ZnTe に歪が生じることから熱処理は効果的ではないとした。しかし、使用基板の変更、ならびに熱処理技術の向上によりこれらを解決することができ、より良質な ZnTe 膜を作製できると考えられる。

一方、熔融塩電解法を用いた場合、結晶性の向上が見られ、さらに TeCl_2 熔融塩の蒸気を用いた Zn 基板上置換法による ZnTe の生成では、有機溶媒中及び熔融塩中の電解法と比べ析出速度が著しく速く結晶性に富んだものが得られた。しかし、平滑性は有機溶媒中のものには及ばなかった。

このように、電析法により作製した ZnTe 膜は、まだまだ半導体特性の向上が期待できることから、将来、半導体デバイスとして実用化できる可能性は大いにありと考えられる。