

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 12 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560748

研究課題名（和文）電析法による化合物半導体多層ナノワイヤーアレイ型太陽電池素子の作製

研究課題名（英文）Fabrication of Photovoltaic Compound Semiconductor Nanowires Array Using Electrodeposition Technique

研究代表者

大貝 猛（OHGAI TAKESHI）

長崎大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60253481

研究成果の概要（和文）：

酸性水溶液からの電析法により ZnTe 系化合物半導体が合成された。陰極電位 -0.8V で電析された ZnTe の組成は化学量論組成に近く、Zn の平衡電位より貴な、陰極電位 -0.8V を最適電析条件とした。ZnTe 単相試料の紫外可視吸光スペクトル測定により、約 550nm より短波長領域での光吸収が確認され、バンドギャップエネルギー値が 2.13 eV となることが推定された。非晶質 ZnTe の電気抵抗は約 $10^6 \Omega\text{m}$ であったが、683 K で焼鈍した電析 ZnTe の電気抵抗は約 $10^4 \Omega\text{m}$ であり、単結晶 ZnTe の値に近くなった。

研究成果の概要（英文）：

ZnTe compound semiconductors were electrodeposited from acidic aqueous solution. Chemical composition of ZnTe electrodeposited at -0.8 V was close to the stoichiometry composition and optimum cathode potential for electrodeposition of ZnTe was determined to be ca. -0.8 V which was under potential range to the equilibrium potential of Zn. UV-VIS absorption spectra obtained from the deposit with a single phase of ZnTe revealed that the optical absorption was observed in the wave length range less than around 550nm. Band gap energy of the deposit with ZnTe single phase showed 2.13 eV. Resistivity of as-deposited amorphous ZnTe was ca. $10^6 \Omega\text{m}$ while that of ZnTe with annealing at 683 K was around $10^4 \Omega\text{m}$ which was close to the value of ZnTe single crystal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：めっきプロセス

1. 研究開始当初の背景

半導体をナノサイズに加工することによって電氣的、磁氣的及び光学的諸特性において、量子閉じ込め効果、単一磁区の形成及び強大磁気抵抗などの新規な物理的現象の発現が期待され、幅広い産業分野と融合するこ

とで、優れた新素材や新技術が誕生することが期待されている。直径 100 nm 以下で、長さ数ミクロン以上の線状構造体であるナノワイヤーは、アスペクト比が 100 以上になり、形状異方性や表面積が極めて大きくなる。このような特殊な形状効果により、ナノサイズ

の線状構造体、すなわち、ナノワイヤーは、電気的・磁氣的・光学的性質がバルク時の状態と異なり、特異な物理現象を示す。また、その表面積増大効果を利用して、高効率太陽電池素子、高効率熱起電力素子、高輝度発光素子、高解像度表示素子、高感度磁気センサー素子等への応用も期待される。

2. 研究の目的

ナノワイヤーの製造法としては、スパッタ法、フォトリソグラフィ法、CVD法、PVD法などのドライプロセスによる作製法や、電析法、無電解めっき法などのウェットプロセスによる作製法がある。ドライプロセスによる作製法では高真空雰囲気を維持するために、大規模な装置が必要であり、生産性が低くなる。イオンビーム照射法等により化合物半導体を削り出して極細線化すると、外部応力により容易に脆性破壊してしまい真っ直ぐなワイヤー形状を保持することは、極めて困難である。また、真空雰囲気中で化合物半導体結晶を気相成長させる場合、その成長速度は著しく低く、薄膜形状のものに限定される。

一方、水溶液からの電析法では、電解浴の組成・電析電位・電析時間により、任意の組成・膜厚に制御が可能であること、成長速度が速いこと、大規模な装置を必要とせず連続作業が可能であるため大幅なコスト削減が望めること、大面積試料の作製が容易であることなどの優れた特徴を持つ。半導体めっきでは、水溶液、あるいは非水溶液からめっき可能なCdX(X=S,Se,Te)またはZnXなどのII-VI族化合物半導体の合金めっきの研究が進んでいる。亜鉛を含むII-VI族化合物半導体は広いバンドギャップを持つため光電子材料として期待されている。これらの半導体の太陽電池への応用に対する問題としては、析出速度が小さい、結晶粒径が小さい、抵抗値が大きい、微量不純物を含むなどがあげられる。

ZnTeは通常p型であり、2.26 eVのバンドギャップを有しており、水溶液から電析可能であり、環境汚染物質(Cd, Se, Pb, Hgなど)を含まない。テルル化合物の電析についての研究は、CdTe、Cd_xHg_{1-x}Te、Znカルコゲニド、ZnSeおよびZnHgSeなどで行われたが、これらの電析の知識だけではZnTe電析に利用可能ではない。そこで本研究では、Cd等の環境汚染物質を含まない半導体であるZnTeを水溶液からの電析法により合成する為に、ZnTe薄膜およびZnTeナノワイヤーの作製条件を調査した。

3. 研究の方法

電解浴中のZnイオン源としてZnSO₄・7H₂Oを100 mM、支持電解質としてNa₂SO₄を500 mM、Teイオン源としてTeO₂を1~2 mM純水

に溶解させた。Teは強酸性溶液および強塩基性溶液では溶解するものの中性付近のpHではごく微量しか溶解しない。そこで錯体形成により溶解度を向上させるために、錯化剤としてH₃Citを50 mM、Na₃Cit・2H₂Oを50 mM添加した。電解浴は40℃で保持し、pH 4.0とした。

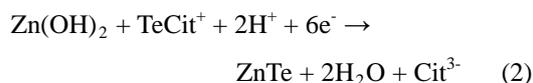
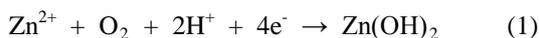
陽極には金線、参照電極には飽和Ag/AgCl電極、陰極には片面に金スパッタ膜を有するポリカーボネート製メンブレンフィルター(孔径:100 nm、厚さ:6 μm)または陽極酸化アルミナ製メンブレンフィルター(孔径:60 nm、厚さ:60 μm)を用いた。また、UV-VIS測定用試料にはITOガラスを陰極として用いた。まず電解浴の分極曲線を測定し、ZnとTeの最適析出電位領域を決定した。その後、電析物の構成相を調査するために、X線回折測定を行った。また、ZnとTeのナノワイヤーの成長速度を評価するため、陰極電流の経時変化測定を行った。電析後、メンブレンフィルターを溶解させ、得られたナノワイヤー試料のSEM観察を行った。

得られた電析物の合金組成は蛍光X線分析法により調査した。Zn:Te=1:1の化学量論組成が得られる陰極電位で2時間電析した試料をArガス雰囲気下で熱処理した。熱処理条件は温度をZnの融点(419℃)以下である380~410℃、時間を5時間とした。熱処理後の試料の構成相をXRD法により同定した。

4. 研究成果

4-1. 水溶液からのZnTe電析過程

図1にZnTe電析の際のカソード分極曲線を示す。図から明らかなように、-0.1Vおよび-1.1V付近で電流の立ち上がりが見られる。Teの標準単極電位は+0.348 Vvs.Ag/AgCl、Znの標準単極電位は-0.98 Vvs.Ag/AgClであることから、-0.1V付近の電流の立ち上がりは、クエン酸錯イオンからのTeの析出によるものと推定される。Teの還元過程でTeとCit³⁻の脱離反応が必要なため、大きな過電圧が生じたものと推定される。また、-1.1V付近の電流の立ち上がりは、水和イオンからのZnの析出によるものと推定される。一方、Znのアンダーポテンシャル領域である-0.8~-1.0 Vの電位領域においては、次式のZn(OH)₂を経由した、ZnTe化合物が析出する可能性がある。ZnのUPDが進行していると考えられる。



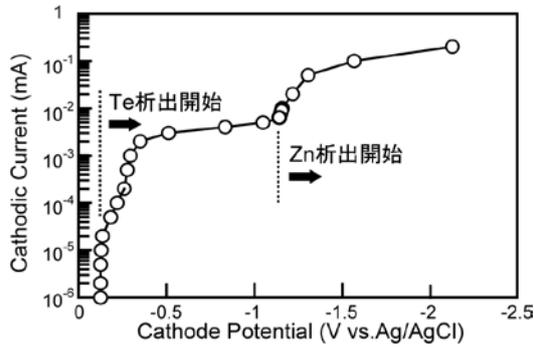


図1 ZnTe電析におけるカソード分極曲線

図1のカソード分極曲線からZnTeが電析可能な電位領域を決定し、定電位電解法によりZnTe系化合物電析膜を作製した。-0.8~-1.1Vの陰極電位領域で作製した試料の合金組成に及ぼす陰極電位の影響を図2に示す。図2より陰極電位が卑な領域で得られた試料はZn含有率が増加する傾向にあることが判明した。-0.8Vの陰極電位で作製した試料はZn含有率が51.9%で、Zn:Te=1:1に近い値であった。よって、陰極電位-0.8Vを最適電析電位とした。

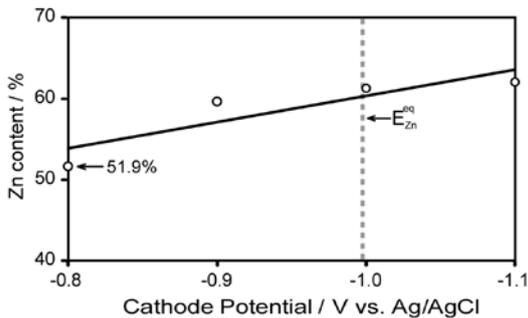


図2 電析物中のZn含有率と陰極電位の関係

4-2. 電析ZnTeの結晶化

図3-1に-0.8Vで電析させた試料の熱処理前および図3-2, 図3-3, 図3-4, 図3-5に熱処理後(380°C, 390°C, 400°C, 410°C)のXRDパターンを示す。熱処理前ではZnTe相の明確な回折ピークは見られなかったが、熱処理(410°C)後は $2\theta=25.3, 41.8, 49.5$ に明確なZnTe相に起因する回折ピークが観測された。また、熱処理前の電析膜は黒色を示していたが、熱処理後は単体のZnTe特有の赤褐色に変化したのを確認できた。以上のことより、非晶質または微結晶状態の電析ZnTe膜を熱処理することで結晶質ZnTe薄膜を合成できることが判明した。

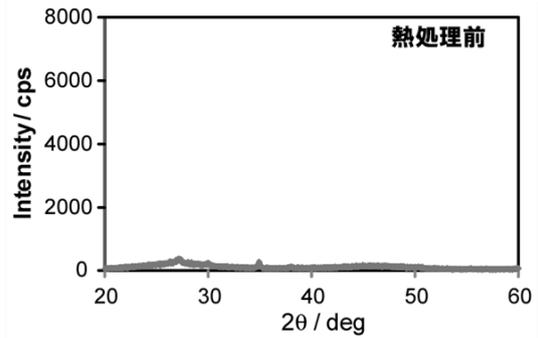


図3-1 電析ZnTe薄膜から得られたX線回折パターン(熱処理前)

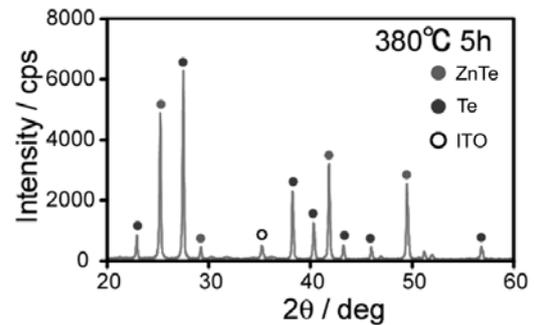


図3-2 電析ZnTe薄膜を熱処理して得られたX線回折パターン(熱処理温度380°C)

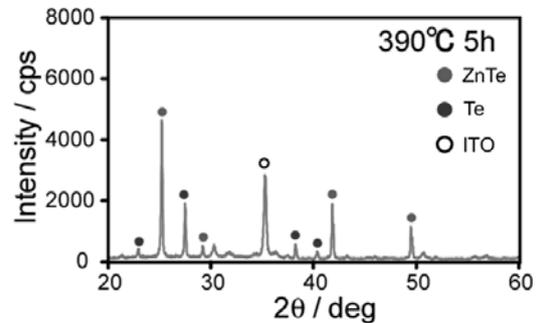


図3-3 電析ZnTe薄膜を熱処理して得られたX線回折パターン(熱処理温度390°C)

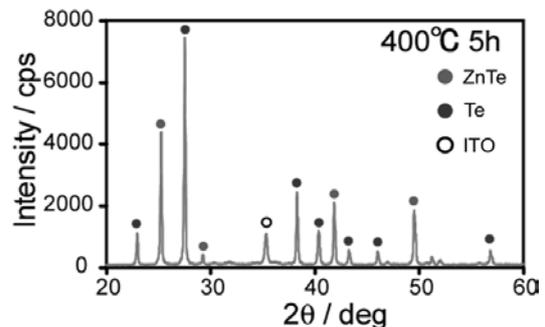


図3-4 電析ZnTe薄膜を熱処理して得られたX線回折パターン(熱処理温度400°C)

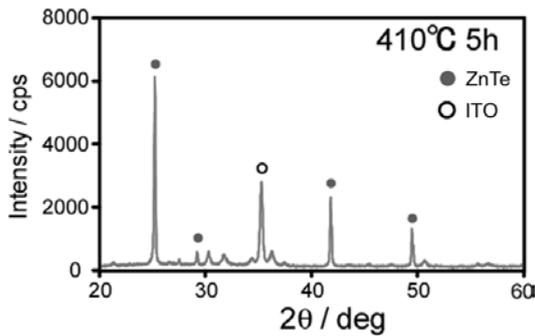


図 3-5 電析 ZnTe 薄膜を熱処理して得られた X 線回折パターン (熱処理温度 410°C)

4-3. 電析 ZnTe の物性評価

電析 ZnTe 薄膜のバンドギャップ値を紫外可視分光光度計により測定した。測定波長範囲を 400~1100nm とし、吸光度 α のスペクトルを解析した。得られた吸光度 α より $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ のグラフを作成し、漸近線の切片よりバンドギャップ値を推定した。

図 4 に電析 ZnTe 薄膜のバンドギャップ値における熱処理温度依存性を示す。熱処理前の試料では得られたバンドギャップ値は ZnTe の文献値である 2.26 eV よりも低い約 1 eV 程度の値となった。これは、電析薄膜中に含まれる格子欠陥によるものと推定される。そこで、熱処理により格子欠陥を除去し回復・再結晶処理を行った。熱処理後試料のバンドギャップ値の測定結果を図 4 に示す。この図から明らかなように、熱処理温度を 410°C 付近まで上昇させると、バンドギャップ値は、単結晶 ZnTe の文献値 2.26 eV に近づく傾向が見られた。この結果は、熱処理による格子欠陥の消滅、回復・再結晶過程の進行によるものと推定される。

図 5 に電析 ZnTe 薄膜の電気抵抗値における熱処理温度依存性を示す。熱処理前の試料では得られた電気抵抗値は、単結晶 ZnTe の文献値である $10^4 \Omega\text{m}$ よりも一桁高い $2 \times 10^5 \Omega\text{m}$ 程度となった。これは、電析薄膜中の非晶質相に含まれる多量の格子欠陥によるものと推定される。そこで、熱処理により格子欠陥を除去し回復・再結晶処理を行った。熱処理後試料の電気抵抗値の測定結果を図 5 に示す。この図から明らかなように、熱処理温度を 380~410°C 付近まで上昇させると、電気抵抗値は、単結晶 ZnTe の文献値 $10^4 \Omega\text{m}$ よりも低下する傾向が見られた。この要因として、体積抵抗率が $3 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ と小さい半金属の Te が試料中に含まれることによって体積抵抗率が下がったものと推定される。また、電析膜の合金組成が完全な Zn : Te = 1 : 1 でないために、過剰な Zn もしくは Te が半導体である ZnTe に対してドーパントとなり、不純物半導体の特性を示した可能性も考えられる。

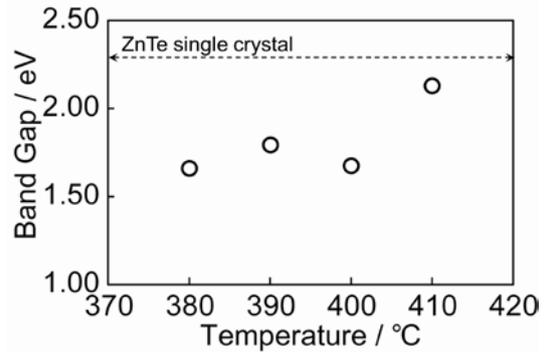


図 4 電析 ZnTe 薄膜のバンドギャップ値における熱処理温度依存性

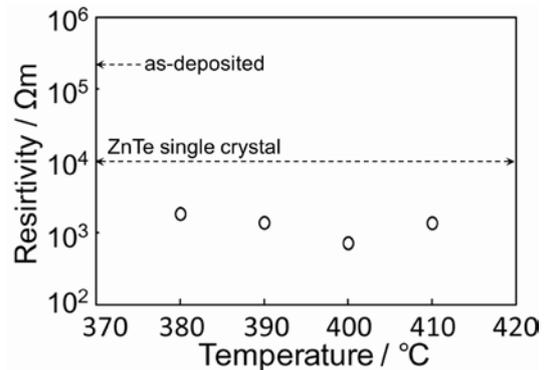


図 5 電析 ZnTe 薄膜の電気抵抗値における熱処理温度依存性

4-4. 電析 ZnTe ナノワイヤーの作製

ナノワイヤー作製のテンプレートとして、ポリカーボネート製メンブレンフィルター(直径 13 mm、厚さ 6 μm 、ポア径 100nm、ポア密度 4×10^8 pores/cm²)を用いた。メンブレンフィルターの片面に金スパッタ膜を形成した。金スパッタコートしたメンブレンフィルターを銀ペーストを用いて銅箔上に接着させ、ポリイミドテープで被覆し陰極として用いた。作製の陰極の概略図を図 6 に示す。

ZnTe ナノワイヤーの成長速度を測定するために陰極電流の経時変化測定を行った。 -1.2V , -1.3V , -1.5V の定電位および -0.6V , -0.7V , -0.8V の定電位電解において、横軸を電析時間、縦軸を陰極電流の値としてプロットしたグラフを図 7-1 および図 7-2 に示す。測定の初期段階の急激な電流の上昇は前処理によって十分にポア内に浸透した金属イオンが析出するために流れる還元電流である。ポア中のイオンが還元されると金属イオンがポア中に浸入する過程が必要になるため、析出過程は電荷移動律速から物質移動律速に移行し、電流値は降下し一定の値をとる。そしてポア中でナノワイヤーが成長し、ポアが電析 ZnTe で埋め尽くされ、メンブレン表面ま

で達するとメンブレン表面上で自由成長するため急激に電流値が増加すると考えられる。図 7-1 より、-1.2V においては、約 150 秒後に陰極電流が増大していることが確認できる。また、図 7-2 より、-0.7V においては、約 3000 秒後に陰極電流が増大していることが確認できる。この結果、Zn ナノワイヤーの成長速度は、約 40 nm/s 程度であり、ZnTe ナノワイヤーの成長速度は、約 2 nm/s 程度であると推定される。

-0.7~-0.9 V の電位領域において 120 min 定電位電析を行い、ナノポア中に ZnTe ナノワイヤーを析出させた。作製したナノワイヤー試料は純水で洗浄した後、乾燥させた。その後、クロロホルムに浸し、ポリカーボネート製メンブレンフィルター部のみを溶解させ、残存したナノワイヤー試料を SEM 観察した。得られた SEM 像を図 8 に示す。図から明らかのように、ナノワイヤーの形状はテンプレートのポア形状を反映しており、高アスペクト比 (約 60) のシリンダー形状ナノワイヤーがテンプレート上の広い範囲で配列していることが確認された。

4-5. まとめ

-0.8 V の陰極電位で作製した試料は Zn 含有率が 51.9% で、Zn:Te = 1:1 に近い値であった。熱処理前の電析膜は、非晶質または微結晶相から構成されているが、これを 410°C で熱処理することで結晶質 ZnTe 薄膜を合成できた。テンプレート法により ZnTe ナノワイヤー配列素子を作製できた。

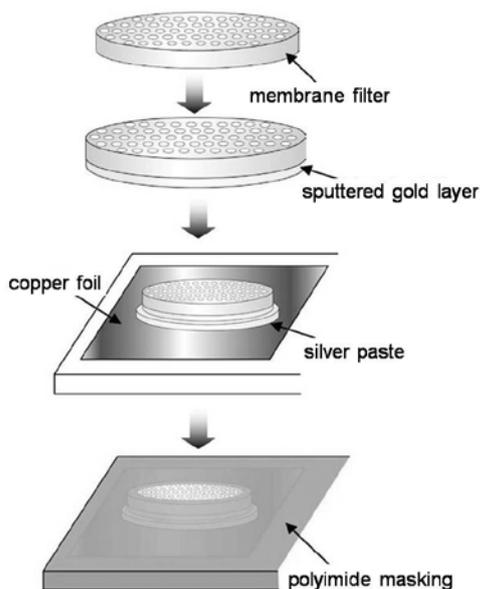


図 6 電析 ZnTe ナノワイヤー作製用ナノポラステンプレートの概略図

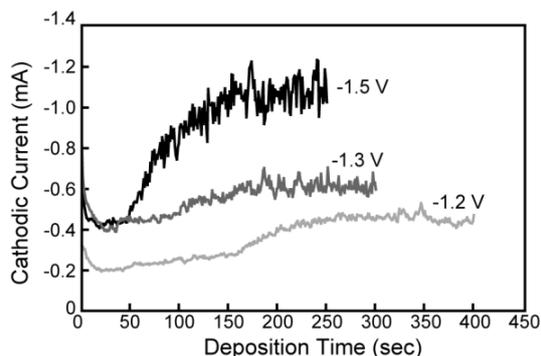


図 7-1 電析 Zn ナノワイヤー電析の際の陰極電流の経時変化 (陰極電位-1.2V, -1.3V, -1.5V)

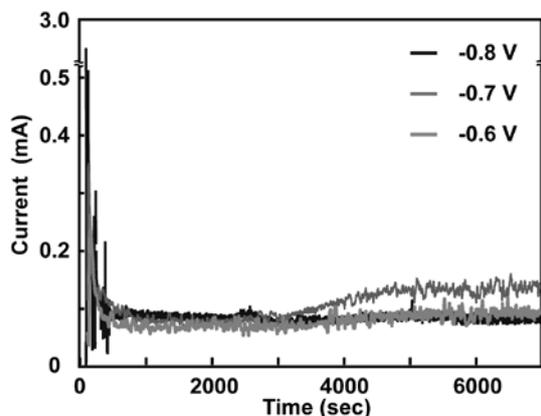


図 7-2 電析 ZnTe ナノワイヤー電析の際の陰極電流の経時変化 (陰極電位-0.6V, -0.7V, -0.8V)

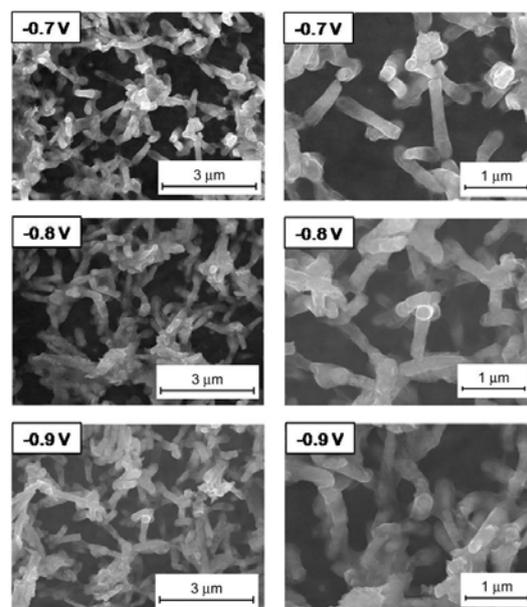


図 8 電析 ZnTe ナノワイヤーの SEM 像 (陰極電位-0.7V, -0.8V, -0.9V)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Ohgai, T. Ikeda, Y. Kawanaka, K. Takao and A. Kagawa; Electrodeposition of ZnTe Compound Semiconductors from Aqueous Solution, *Materials Science Forum*, Vol.654-656 (2010) pp.1732-1735, 【査読有】
- ② 大貝猛; 電析法を利用した化合物半導体ナノワイヤーアレイの作製, *ケミカルエンジニアリング*, 55 巻 7 号 (2010) pp.532-537, 【解説論文】
- ③ 相楽隆正, 大貝猛, 小椎尾謙; ナノ構造およびナノダイナミクスの研究が期待する計算科学アプローチの可能性—金属ナノ構造、電極界面、高分子表面・界面の研究者から—, *日本化学会情報化学部会誌*, 27 巻, 5 号 (2009) pp.110-118, 【解説論文】

[学会発表] (計 7 件)

- ① T. Ohgai; Functional Nanowires Array Electrodeposited into Nanoporous Membrane Thin Films. *ICTF-15* (15th International Conference on Thin Films), Kyoto, Japan (Nov. 8-11, 2011) p.301
- ② T. Ikeda, J. Ohta, T. Ohgai, K. Takao and A. Kagawa; ZnTe Semiconductor Thin Films Electrodeposited from Acidic Aqueous Solution, *ICTF-15* (15th International Conference on Thin Films), Kyoto, Japan (Nov. 8-11, 2011) p.30
- ③ T. Ikeda, T. Ohgai, K. Takao and A. Kagawa; Electrodeposition of ZnTe Compound Semiconductors Using Pulsed Current Deposition Technique, *NSND-2011* (Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2011), Nagasaki, Japan (Jan.27-29, 2011) pp.79-80
- ④ T. Ohgai, T. Fujimaru, K. Takao and A. Kagawa; Fabrication of Numerical Ferromagnetic Metal Nanowires Using Electrodeposition Technique, *PRICM-7* (The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing), Cairns, Australia (Aug. 2-6, 2010) p.126
- ⑤ T. Ikeda, T. Ohgai, Y. Kawanaka, K. Takao and A. Kagawa; Electrodeposition of ZnTe Compound Semiconductors from Aqueous Solution, *PRICM-7* (The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing), Cairns, Australia (Aug. 2-6, 2010) p.175

- ⑥ T. Ikeda, T. Ohgai, Y. Kawanaka, K. Takao and A. Kagawa; Zinc Telluride Compound Semiconductors Synthesized Using Electrodeposition Technique, *JSST 2010* (The 11th Joint Symposium of Nagasaki University and Cheju National University on Science and Technology), Nagasaki, Japan (Jun. 21-23, 2010) pp.108-111
- ⑦ T. Ohgai, M. Mizumoto, A. Kagawa, K. Takao, Y. Tanaka and S. Sumita; Electrodeposition of Ferromagnetic Metal Nanowires **【Invited】** *THERMEC'2009* (International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials), Berlin, Germany (Aug. 25-29, 2009) p.335

[図書] (計 1 件)

- ① T. Ohgai; Fabrication of Functional Metallic Nanowires Using Electrodeposition Technique. (*Book Chapter 3*), *Electrodeposited Nanowires and Their Applications*, Edited by N. Lupu, IN-TECH, Croatia (February, 2010), pp.61-84

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 化合物半導体極細線の製造方法、及び化合物半導体極細線集合体

発明者: 大貝猛, 高尾慶蔵, 香川明男

権利者: 長崎大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-26986, 特開 2011-162844

出願年月日: 平成 22 年 2 月 9 日 (公開日:

平成 23 年 8 月 25 日)

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

www.mase.nagasaki-u.ac.jp/lab/soshiki/ohg.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大貝 猛 (OHGAI TAKESHI)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 60253481

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者

香川明男 (KAGAWA AKIO)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号: 00093401

高尾慶蔵 (TAKAO KEIZO)

長崎大学・工学研究科・技術職員

研究者番号: 90380823