

1. 緒言

クリーンで無尽蔵な太陽エネルギーを電気エネルギーへと高効率に変換できる次世代の新型太陽電池材料の開発は、人類が取り組むべき最重要課題の一つであり、いかに量産できるかが鍵となる。現在、これら光電変換素子の候補材料として、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等の不純物半導体や CuInSe_2 , CdTe , GaAs 等の化合物半導体の適用が検討されている。シリコン半導体は単結晶の場合で変換効率は約 25% と高いが、超高純度素材を製造する必要がある、生産に必要なエネルギーやコストが高くなる。同様に、化合物半導体も CuInSe_2 の場合で変換効率は約 20% と高いが、素材に Se , Cd , As 等の有害物質を含むため、適用範囲が極めて制限される。

ところで、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¹⁾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、電氣的・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²⁾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^{3),4)}への応用も期待される。特に、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変換材料として期待されている。

ナノワイヤーの製造法として、陽極酸化アルミナ被膜等のナノポーラステンプレートを利用した水溶液からの電析法⁵⁾が知られており、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。そこで本研究では、安価な製造コストで量産可能な、アルミめっき表面処理鋼板上のアルミニウムを陽極酸化させることを想定して、アルミナ製ナノポーラステンプレートを作製すること、および、環境負荷物質を含まず、表面積増大効果と量子効果によりエネルギー変換効率の著しい増大が期待できる ZnTe 系⁶⁾⁻¹¹⁾化合物半導体ナノワイヤーを、水溶液からの電析法により作製することを目的とした。

2. 実験方法

電解浴中の Zn^{2+} イオン源として $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M)、 HTeO_2^+ イオン源として TeO_2 (0.001 M)、支持電解質として Na_2SO_4 (0.5 M) を純水に溶解させた。 TeO_2 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、テルルを溶解させるために錯化剤としてクエン酸 (0.05 M)、および、クエン酸ナトリウム 2 水和物 (0.05 M) を添加した。作製した電解浴は H_2SO_4 および NaOH を用いて pH を 4 に調整した。図 1 に示すように、電源としては、ポテンショ・ガルバナスタットを使用し、実験中の浴温はホットマグネティックスターラーを用いて 40°C に保った。参照電極として飽和 Ag/AgCl 電極、陽極には金線、陰極には ITO ガラスを用いた。陰極の ITO ガラス上にポリイミドテープを被覆し電析面積を 20mm×20mm とした。

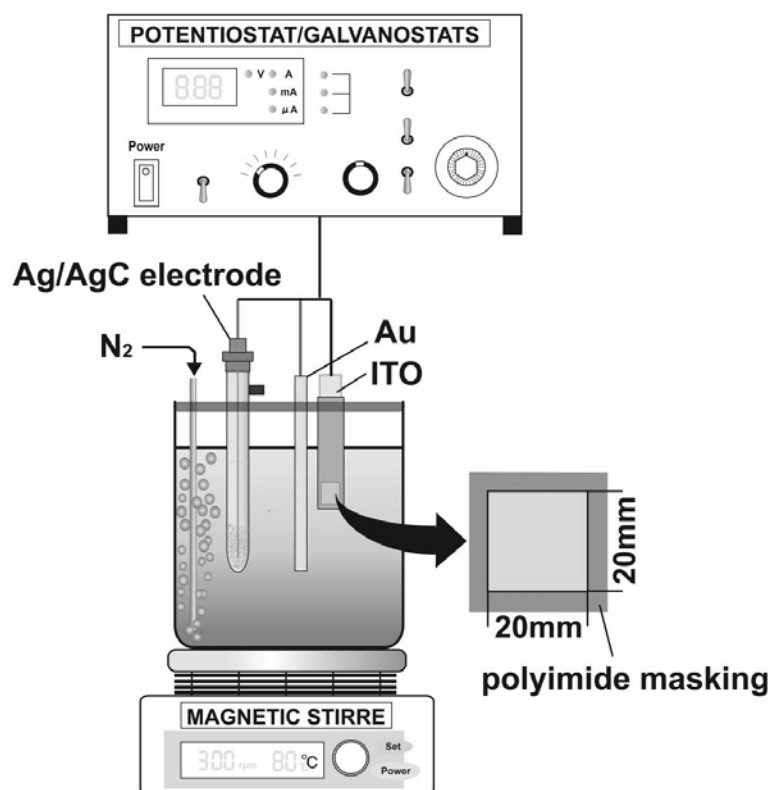


図1 電解装置の概略図

Zn と Te のように 2 つの金属の析出電位が大きく離れている場合、電気化学的に貴な Te が優先的に析出するため Zn-Te 合金を得ることは困難である。そこで、定電流電解法によりカソード分極曲線を測定後、Te の析出電位（Off-time 電位）と Zn の析出電位（On-time 電位）を決定し、パルス電解法により電析 ZnTe 結晶を作製した。得られた電析 ZnTe 結晶の構成相および合金組成を X 線回折法および蛍光 X 線分析法により調査した。また、電析 ZnTe 結晶を Ar ガス雰囲気中で熱処理（300℃×240 min）した試料についても構成相および合金組成を調査した。さらに、電析 ZnTe 結晶の半導体物性を評価するために、4 端子法により電気抵抗を測定した。また、紫外可視分光光度計により測定波長範囲 400～1100nm で電析 ZnTe 結晶の吸光度 α のスペクトルを解析し、エネルギーバンドギャップ値を推定した。

ZnTe ナノワイヤー作製のテンプレートとして、ナノポーラス構造を有するアルミニウムの陽極酸化被膜を以下の手順で作製した。まず、過塩素酸 17% を含有するエタノール溶液中でアルミニウム表面を電解研磨するため、陽極には、アルミめっき表面処理鋼板を基材として利用することを想定した円柱状アルミ電極、陰極には、リング状金線電極を使用し、電流密度 0.3 A/cm^2 で 120 秒間電解研磨した。その後、 0.3 mol/L シュウ酸水溶液中でアルミニウム表面を 50 V で 2 時間陽極酸化させた。また、陽極酸化被膜構造を調査するために、電流回復法により 50 V から 0 V まで 1.5 時間かけて電圧降下させ、その後、0 V から -20 V まで 20 分かけて電圧降下させることにより、陽極酸化被膜を逆電解剥離させ、アルミナ製メンブレンフィルター（孔径: 74 nm, 厚さ: $32.5 \mu\text{m}$, 孔密度: 10^8 個/cm^2 ）を得た。また、これと同様のナノポーラス構造を有する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 $6 \mu\text{m}$, ポア径 100nm, ポア密度 $4 \times 10^8 \text{ pores/cm}^2$ ）を比較材として利用した。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。作製した陰極の概略図を図 2 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。また、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、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。

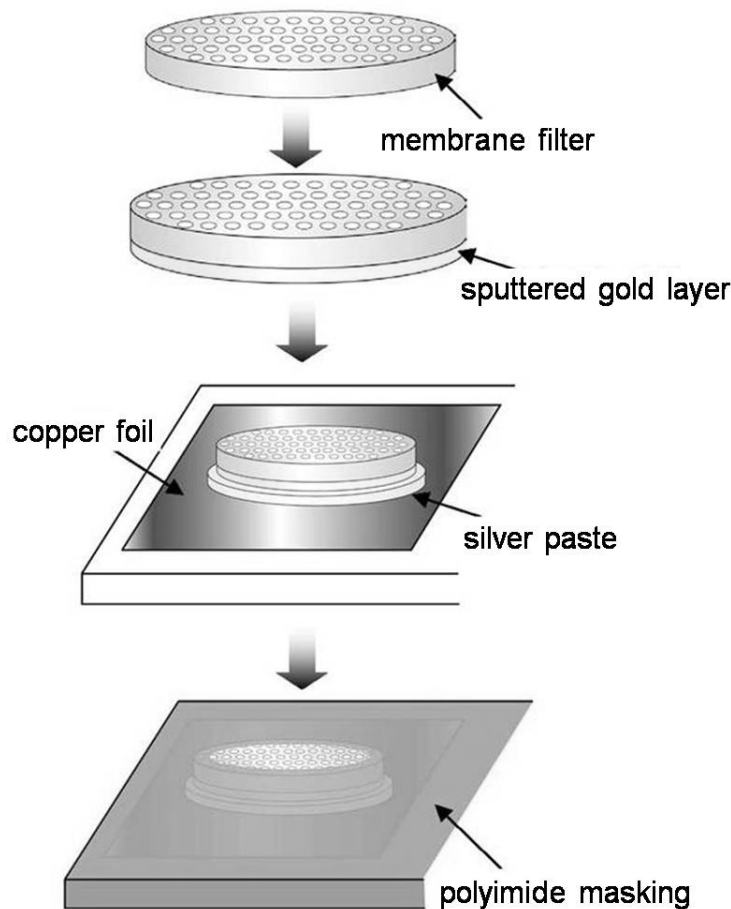


図2 電析 ZnTe ナノワイヤー作製用ナノポーラステンプレートの概略図

3. 結果および考察

3-1. 水溶液からの ZnTe 電析過程

図3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 、 -0.25V 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 $+0.348\text{ Vvs.Ag/AgCl}$ 、 H_2 の標準単極電位は $-0.199\text{ Vvs.Ag/AgCl}$ および 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 析出によるものと推定される。Te の還元過程で Te と Cit^- 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、 -0.25V 付近の電流の立ち上がりは、 H^+ イオンからの H_2 発生によるものと推定される。さらに、 -1.1V 付近の電流の立ち上がりは、 Zn^{2+} イオンからの Zn 析出によるものと推定される。図3に示したカソード分極曲線より、Te 析出の電位領域は $-0.1\sim 1.0\text{ V}$ 、Zn 析出の電位領域は $-1.1\sim -2.0\text{ V}$ であることが判明した。そこで、 $-0.3\sim -1.5\text{ V}$ の範囲で定電位電解し、電析物の表面性状を調査し、Te の電析電位を -0.6 V (Off-time 電位)、Zn の電析電位を -1.2 V (On-time 電位) に決定した。また、パルス電解における Duty Cycle (On-time の占める割合) を $0.01\sim 0.05$ に設定し Zn/Te 多層電析を行った。

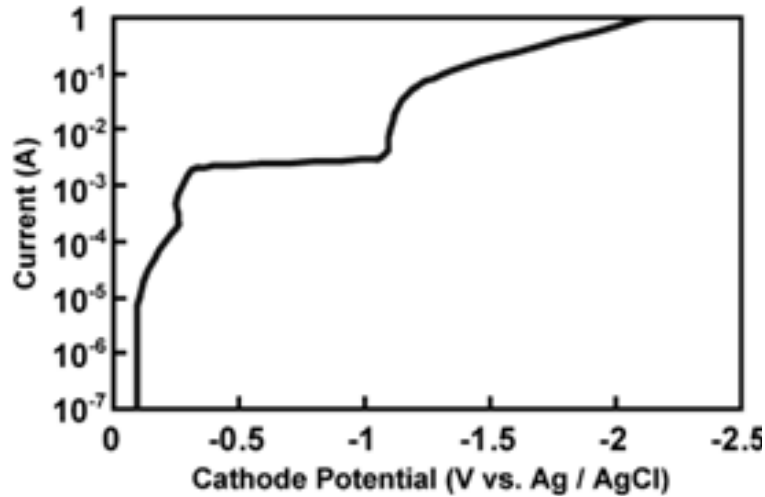


図3 ZnTe 電析におけるカソード分極曲線

3-2. 電析 ZnTe の結晶性と熱処理

XRD による相の同定において、Te 相、ZnTe 相および ITO 相に基づく回折ピークが確認された。Duty Cycle 0.01~0.05 の試料において、いずれも Zn 相に基づく回折ピークは確認されなかった。これにより、今回の Duty Cycle で作製した試料は Te リッチの状態であることが予想される。図 4 に熱処理後の試料の ZnTe(111)回折に及ぼす Duty Cycle の影響を示す。熱処理前には確認できなかった ZnTe 相に基づくピークが熱処理後には Duty Cycle 0.02 および 0.05 の試料では明確に確認された。これは、電析 ZnTe 微結晶が、熱処理により再結晶・粒成長したことによるものと推定される。Duty Cycle 0.01 の試料においては、ZnTe 相に基づく明確な回折ピークは得られなかった。しかし $2\theta = 24 \sim 27 \text{ deg}$ において、Te、Zn、ITO、また、それらの化合物および酸化物に基づく強い回折ピークは存在しない。よって 26 deg 付近の回折ピークは Te が過飽和に固溶した ZnTe の非平衡組織の回折ピークであると推定される。Duty Cycle を大きくすることで ZnTe 相に基づくより強い回折ピークが得られた。

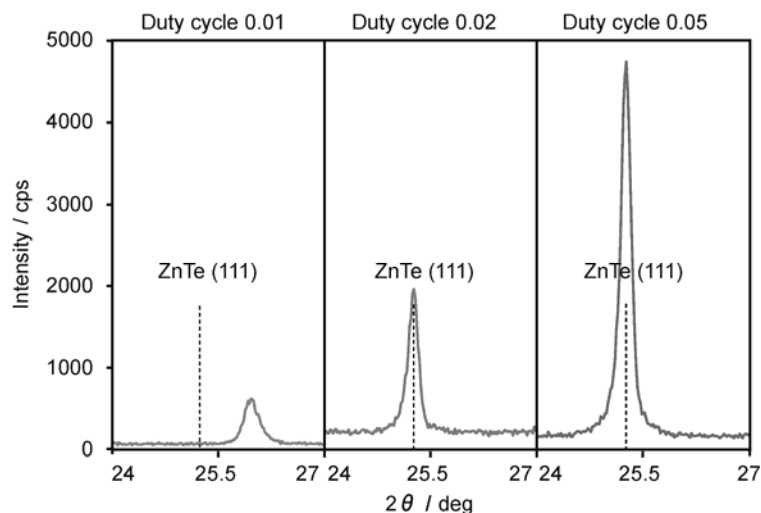


図4 電析 ZnTe(111)回折ピークに及ぼす Duty Cycle の影響

3-3. 電析 ZnTe 結晶の電気抵抗とバンドギャップ

図 5 に電析 ZnTe 結晶の電気抵抗値に及ぼす Duty Cycle の影響を示す。電析 ZnTe 結晶の電気抵抗値は $20 \sim 35 \Omega$ (電気抵抗率は $10^2 \sim 10^3 \Omega\text{m}$) であり、ZnTe 単結晶の電気抵抗率 ($10^6 \Omega\text{m}$)

と Te の電気抵抗率 ($10^3 \Omega\text{m}$) との中間値となった。また、熱処理前の試料については Duty Cycle への依存性は確認されなかったが、熱処理後の試料においては Duty Cycle が大きくなると電気抵抗値が低下していった。

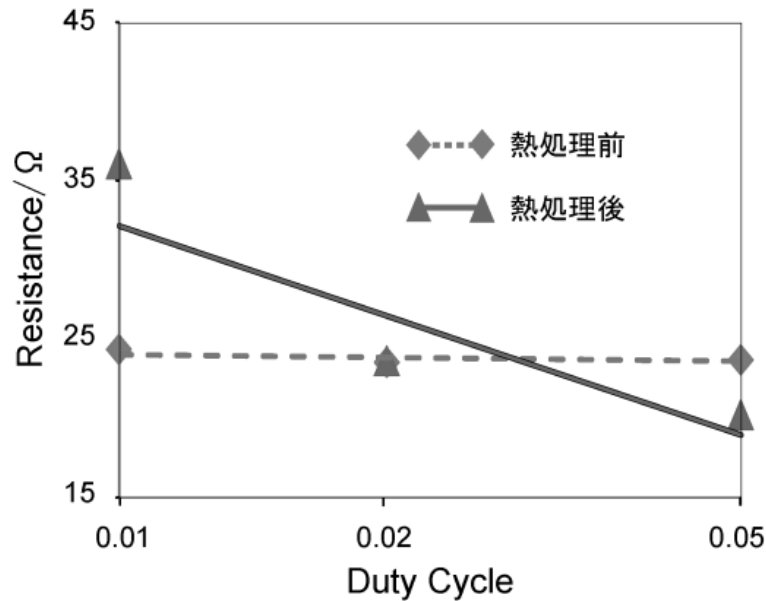


図5 電析 ZnTe 結晶の電気抵抗値に及ぼす Duty Cycle の影響

図6に電析 ZnTe 結晶のスペクトル解析結果を示す。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。焼鈍前試料では得られたバンドギャップ値は単結晶 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 ZnTe 結晶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。焼鈍後試料のバンドギャップ値は、図6に示すように、2.26 eV に近い値 (2.08 eV) が見られた。この結果は、熱処理による ZnTe 結晶中の格子欠陥の消滅、回復・再結晶過程の進行によるものと推定される。

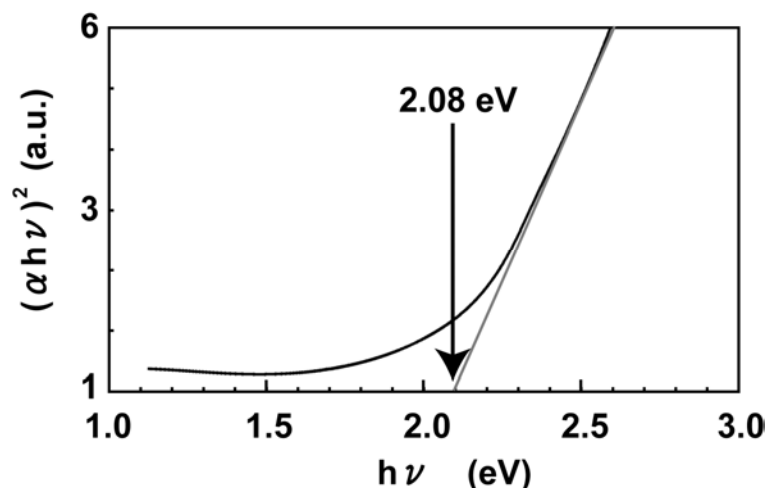


図6 電析 ZnTe 結晶の紫外可視分光スペクトル解析例

3-4. Zn-Te ナノワイヤーの電析過程と組織観察

ナノポーラステンプレート電極の陰極電位を -1.2 V に設定し、Zn-Te ナノワイヤーをナノポア中へ電析させた際の陰極電流の経時変化を図7に示す。測定初期段階の急激な電流の上昇は前

処理によって十分にナノポア内に浸透した金属イオンが電解還元されるために流れる電流である。ポア中のイオンが還元消費されると金属イオンが電解液本体からポア中に拡散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（図7中の①過程）。そしてポア中でナノワイヤーが成長し、ポアが電析 Zn-Te 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中の②過程）。図7より、約140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、陰極電位-1.2 V における Zn-Te ナノワイヤーの成長速度は、約 40 nm/s 程度であると推定される。

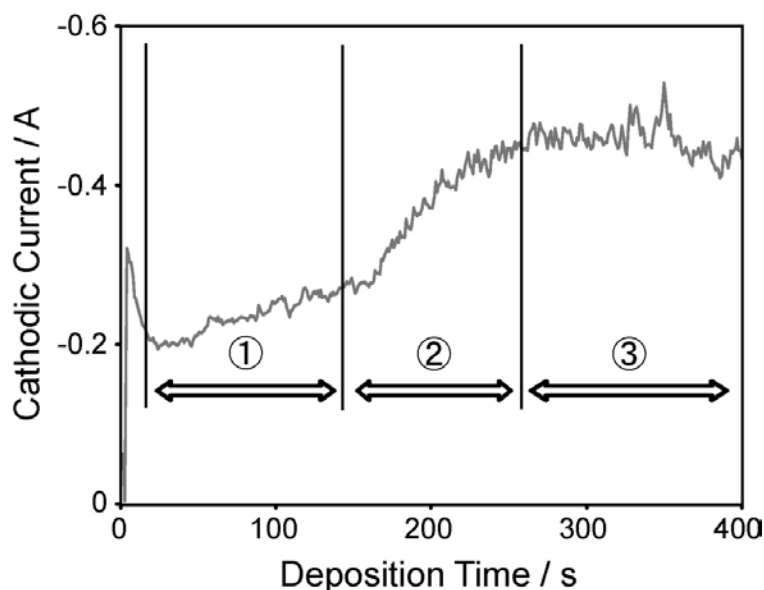


図7 Zn-Te ナノワイヤー電析の際の陰極電流の経時変化

陰極電位-0.8 V および-1.2 V において定電位電解を行い、ナノポア中に Zn-Te ナノワイヤーを析出させた。得られた SEM 像を図8に示す。図から明らかなように、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。

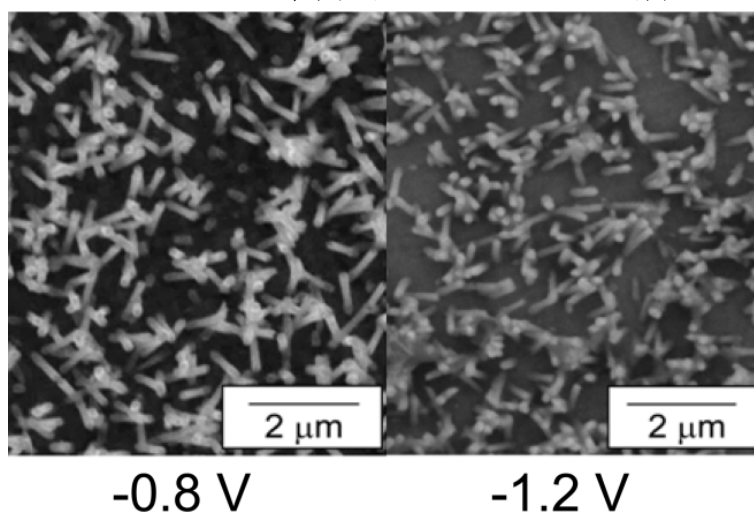


図8 電析 Zn-Te ナノワイヤーの SEM 像

4. まとめ

水溶液からのパルス電解法により ZnTe 化合物半導体結晶を作製することができた。また、熱処理を行うことにより電析 ZnTe の結晶粒成長を促進でき、エネルギーバンドギャップ値が単結晶 ZnTe の E_g (2.26 eV) に近づくことが判明した。さらに、メンブレンフィルター中のナノポア内に Zn-Te を電析させ、高アスペクト比の Zn-Te ナノワイヤー配列素子を作製することができた。今後、本研究成果を利用して、アルミめっき表面処理鋼板基材上に電析 ZnTe 系ダイオード型ナノワイヤー配列素子を作製し、その光電変換特性等の物性評価を実施する。

謝辞

本研究の実施に際して、財団法人 JFE21 世紀財団より技術研究助成を受けた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) C. Winnewisser, P.U. Jepsen, M. Schall, V. Schiyja, H. Helm, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3069 (1997)
- 2) T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier and J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Electrochem.* **34**, 1007 (2004)
- 3) T. Ohgai, I. Enculescu, C. Zet, L. Westerberg, K. Hjort, R. Spohr and R. Neumann, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 1157 (2006)
- 4) T. Ohgai, K. Hjort, R. Spohr and R. Neumann, *J. Appl. Electrochem.* **38**, 713 (2008)
- 5) T. Ohgai, L. Gravier, X. Hoffer and J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Electrochem.* **35**, 479 (2005)
- 6) M. Neuman-Spallart, Christian Königstein, *Thin Solid Films*, **265**, 33 (1995)
- 7) C. Königstein, M. Neumann-Spallart, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 337 (1998)
- 8) B. Bozzini, M.A. Baker, P.L. Cavallotti, E. Cerri, C. Lenardi, *Thin Solid Films*, **361-362**, 388 (2000)
- 9) M.-C. Lin, P.-Y. Chen, I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **148**, 653 (2001)
- 10) D.H. Han, S.J. Choi, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **150**, 342 (2003)
- 11) T. Ohgai, T. Ikeda, Y. Kawanaka, K. Takao and A. Kagawa, *Materials Science Forum*, **654-656**, 1732 (2010)