

電位-pH 図を使って半導体電析を解釈する ～CdTe 電析を例に～

邑 瀬 邦 明*, 栗 倉 泰 弘*

*京都大学大学院 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Interpretation of Semiconductor Electrodeposition Using Potential-pH Diagrams : The Case of CdTe Deposition

Kuniaki MURASE* and Yasuhiro AWAKURA*

*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

Key Words : Cadmium Telluride, Semiconductor Electrodeposition, Potential-pH Diagram, Thermodynamics

1. はじめに

次世代の太陽電池材料として直接遷移型のバンド構造をもつ CuInSe₂ や, Cu(In,Ga)Se₂, CdTe, GaAs などの化合物半導体が脚光を浴び成膜の基礎から応用に至る幅広い研究が行われている^{1),2)}。なかでも CdTe 半導体は, 大面積の薄膜を安価に製造するのに適した水溶液からの電析技術が広く研究され, プラント化された実績もある³⁾。

CdTe 電析は一般に, 2 価のカドミウム種(Cd(II)種)と 4 価のテルル種(Te(IV)種)を含む水溶液を使ったカソード電解により行われる。Kröger らによる先駆的研究⁴⁾以来, CdTe 電析浴には硫酸酸性浴が広く用いられてきた⁵⁾が, 酸性領域では Te(IV)種の溶解度が 1 mM 以下(M=mol dm⁻³)と低いため, 浴管理が難しい不便さがある。これに対し筆者らは, Te(IV)種が 10 mM のオーダーで可溶な塩基性浴を用いる CdTe 電析技術を開発している⁶⁾。本稿では, 電位-pH 図を使った化合物電析挙動の考察を, これら CdTe 電析を事例に解説する。

2. 化合物を含む電位-pH 図を描く

1970 年代後半, すでに Kröger が述べているように, 硫酸酸性浴からの化学量論組成の CdTe 電析は, 単体 Cd が電析する電位よりも貴な(高い)電位で起こる^{4),7)}。この電位領域内で, より単体 Cd の析出電位に近い場合に結晶性の高い CdTe 皮膜が得られるとの報告もある⁸⁾。図 1 a および図 1 b はそれぞれ Te-H₂O 系および Cd-H₂O 系の電位-pH 図である⁹⁾。ここからは単体 Te および単体 Cd がどの電位から析出するか, あるいはそれらの電位の差がどれくらいか(テルルのほうが貴な元素である)などは容易にわかるが, CdTe 化合物がどの電位範囲で析出し得るかはわからない。塩基性浴に関しても同様のことがいえる。塩基性浴では Cd(II)種を可溶化するためにアンモニアなどの配位子を含む浴を使用する。したがって Cd-H₂O 系のかわりに, Cd-NH₃-H₂O 系¹⁰⁾のような配位子を考慮した電位-pH 図(図 1 c)を用いねばならない(配位子を含む浴の電位-pH 図の描画法は文献^{10)~12)}を参照されたい)。しかし, この図からも単体 Cd の析出電位を知ることができるが CdTe の析出可能な電

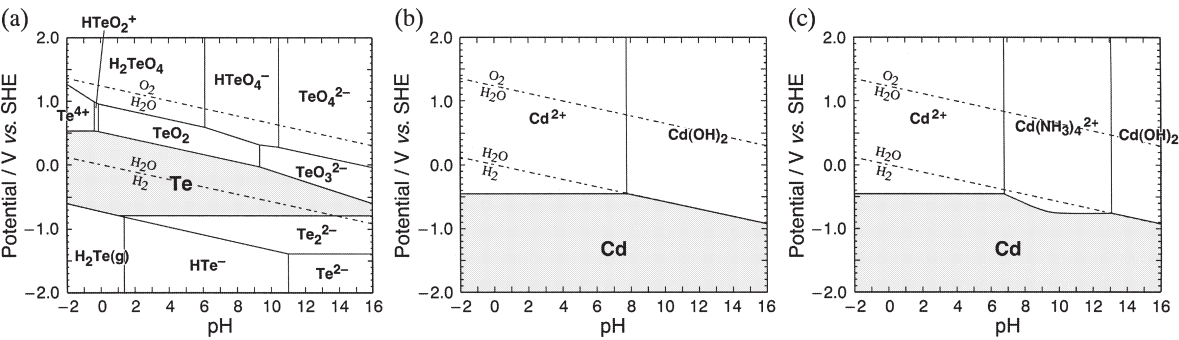
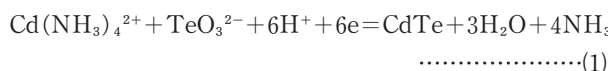


図 1 (a) Te-H₂O 系, (b) Cd-H₂O 系, および (c) Cd-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図 ($a_{\text{Cd}}=0.01$, $a_{\text{Te}}=0.01$, $p_{\text{H}_2\text{Te}}=1$ atm, $[\text{NH}_3]_{\text{total}}=5.0$ M, 298 K)

位に関する情報を得ることはできない。CdTe の電析電位を予測するには、CdTe の標準生成自由エネルギー(標準化学ポテンシャル)のデータ¹³⁾をもとに、CdTe 化合物の安定領域を図示した電位-pH 図を新たに描く必要がある¹⁰⁾。

このような電位-pH 図を描画するには、Te-H₂O 系と Cd-H₂O 系(あるいは Cd-NH₃-H₂O 系)の図を重ね合わせ、互いに重なりあった化学種から CdTe が生成する反応を考える。たとえば、Te-H₂O 系と Cd-NH₃-H₂O 系の図を重ね合わせると、TeO₃²⁻ と Cd(NH₃)₄²⁺ の領域は互いに重なる(図 2 の斜線部)。生成反応式を書くときは常套にしたがって酸化体を左辺、還元体を右辺に置き、まず両辺の酸素を H₂O でバランスさせる。ついで水素を H⁺、最後に電荷を電子でバランスさせる。このようにしてできあがった式



について Nernst 式から、溶存化学種のある設定活量での酸化還元電位を pH の関数として計算する(図 2 の太線)。図 2 ではこの太線が、斜線部(重複部分)を横切っている。反応(1)による CdTe 生成は還元反応であることから、斜線部のうち太線の下にある狭い部分が還元体 CdTe の安定領域となる。もし、太線が斜線部を横切らずその上方(高電位側)にあれば斜線部全体が CdTe の安定領域、下方(低電位側)にあれば斜線部内には CdTe の安定領域はないことになる。CdTe が酸化反応で生成する(この場合 CdTe は左辺にくる)

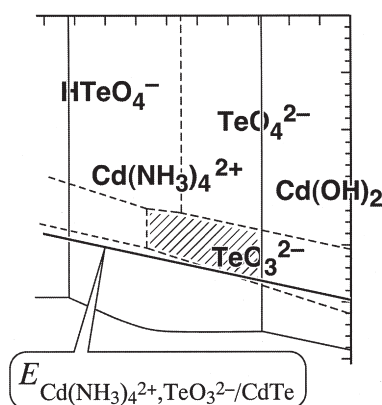


図 2 Te-H₂O 系と Cd-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図の重ね合わせ(部分)

場合、これらとは上下関係を逆にして考えればよい。こういった操作をすべての重なりあった化学種について行くと、CdTe 化合物の安定領域を含む Cd-Te-H₂O 系、あるいは配位子 NH₃ を考慮した Cd-Te-NH₃-H₂O 系¹⁰⁾ の電位-pH 図が得られる(図 3)。

アンモニアを含む塩基性浴(60 mM Cd(II), 10 mM Te(IV), 5.0 M NH₃(total), pH 10.7)を用い、さまざまな電位での定電位電解で得られた皮膜の X 線回折図形¹⁴⁾を Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図の部分拡大図と並べて図 4 に示す。図には Cd-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図から予測される単体 Cd の析出電位も示した。電位-pH 図からは、pH 10.7 のとき、電位領域-0.22~-0.73 V vs. SHE において、単体 Cd をともなわずに CdTe 化合物が電析し得ると予測される。実際、照射下では電位-0.24~-0.60 V, 暗下では電位-0.30~-0.74 V の広い電位範囲でほぼ単相の CdTe が得られている。

3. 電位-pH 図から析出挙動を考察する

Cd-Te-H₂O 系電位-pH 図の pH < 8 の範囲には CdTe 安定領域の高電位側に単体 Te の安定領域がある。Cd-Te-NH₃-H₂O 系では pH < 11.5 の範囲がこれにあたり、この pH 範囲での CdTe のカソード電析は Te 安定領域を横切って進行する。すなわち、この範囲では単体 Te の析出電位が CdTe の析出電位よりも高く、CdTe に単体 Te が共析した析出物となる可能性がある。したがって、このような単体 Te 安定領域は単相の CdTe を得る妨げになるのか、といえなさそうでもない。単体 Cd が析出しない電位領域では、カドミウム原子はテルル原子と相互作用し CdTe 化合物を形成することでしか還元析出できない。したがって、表面テルル原子が還元析出しやすい(すなわち単体 Te がある程度析出しやすい)条件が CdTe の電析にはかえって好ましい。

図 5 は、カソード電位を-0.70 V に保ち、アンモニアを含むさまざまな pH の塩基性浴(60 mM Cd(II), 10 mM Te(IV), 5.0 M NH₃(total))から定電位電解で得られた皮膜の X 線回折図形である¹⁵⁾。pH 10.7~10.8 では、ほぼ化学量論組成の CdTe が得られる。これに対し、Te 安定領域の幅がより大きい pH 10.5 では、電析物は CdTe と単体 Te の混合

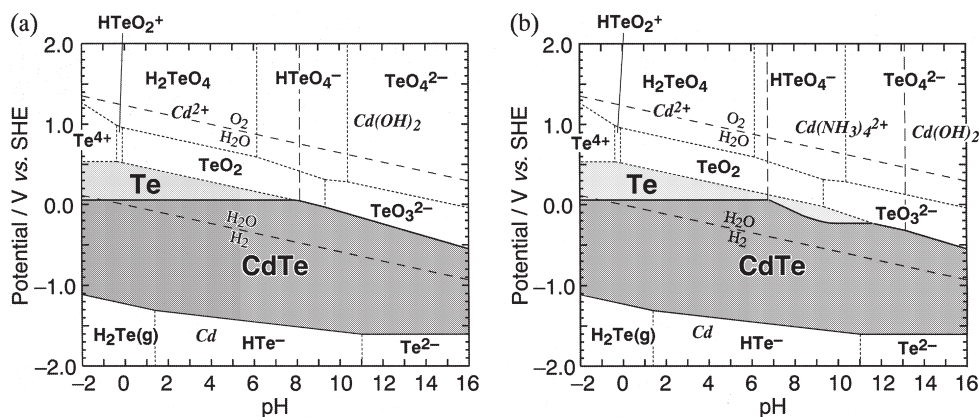
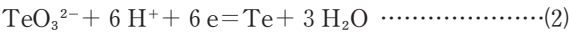


図 3 (a)Cd-Te-H₂O 系および(b)Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図($a_{\text{Cd}}=0.01$, $a_{\text{Te}}=0.01$, $p_{\text{H}_2\text{Te}}=1 \text{ atm}$, $[\text{NH}_3]_{\text{total}}=5.0 \text{ M}$, 298 K)

物と考えられる低結晶性のものとなる。一方、Te 安定領域が狭い pH 11 以上では、CdTe 皮膜の成長自体が起こりにくくなる。これは、表面テルル原子が生成しにくくなるためと理解できる。Te 安定領域の電位方向の幅は、得られる電析物を決める反応速度論的な指標にもなる。

pH 10～11 付近においてその幅は



の 2 反応の電位差によって決まる。これらの反応の Nernst 式から考えると、(a) Te(IV)濃度の低下、(b) pH の上昇、(c) NH₃濃度の低下、(d) Cd(II)濃度の上昇の各操作は、いずれも幅を狭くする方向に作用する。塩基性浴の総アンモニア濃度を 5 M から 3 M、さらに 2 M へ下げた場合、同時

に Cd(II)濃度も下げ(もしくは Te(IV)濃度を上げ)て Te 安定領域の幅が狭くなるのを抑制しなければ化学量論組成の CdTe は析出しなくなることが予測される(実際そうである¹⁶⁾)。図 6 はアンモニアのかわりにエチレンジアミン en¹⁷⁾ およびジエチレントリアミン dien¹⁸⁾ が配位子の場合の電位-pH 図であるが、Te 安定領域の幅がアンモニア系に比べて広いことがわかる。したがって en や dien を用いた浴の設計は、化学量論組成 CdTe を得る一つの方策として、アンモニア浴に比べ Cd(II)濃度を大きく (Te(IV)濃度を小さく)すべきであることが容易にわかる。

4. おわりに

テルルのような半金属元素を含め、種々の元素の酸化還元

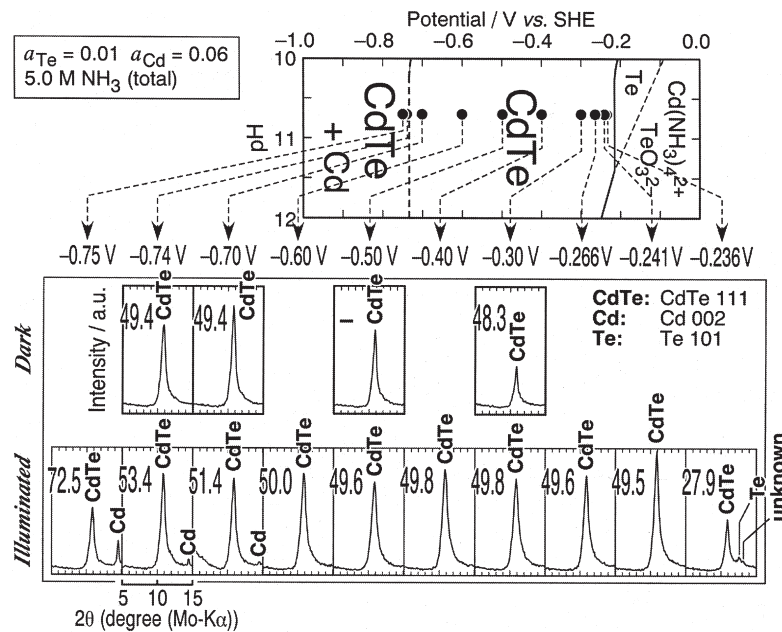


図 4 Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図 ($a_{\text{Cd}}=0.06$, $a_{\text{Te}}=0.01$, $[\text{NH}_3]_{\text{total}}=5.0\text{ M}$, 298 K), ならびに各電位で得られた電析物の X 線回折と組成 (at. % Cd) (単体 Cd の析出電位も示す)

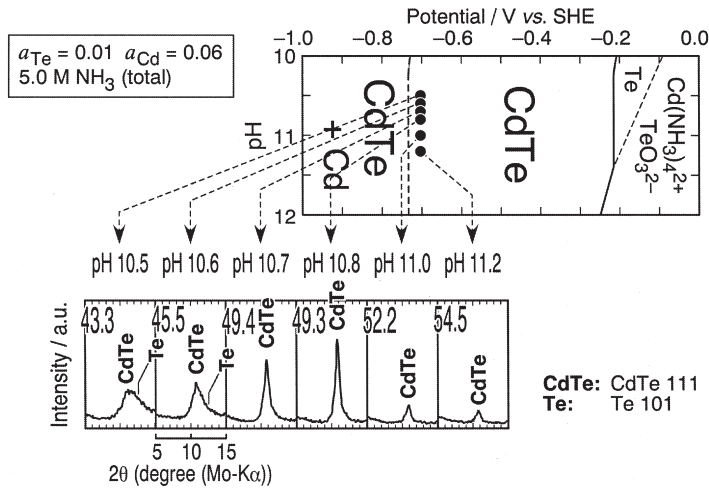


図 5 Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図 ($a_{\text{Cd}}=0.06$, $a_{\text{Te}}=0.01$, $[\text{NH}_3]_{\text{total}}=5.0\text{ M}$, 298 K), ならびに各 pH で得られた電析物の X 線回折と組成 (at. % Cd) (単体 Cd の析出電位も示す)

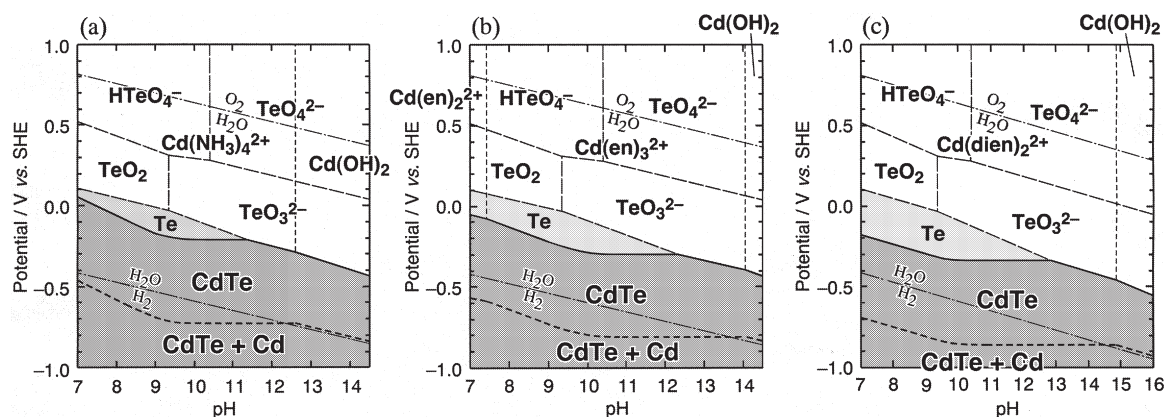


図6 (a)Cd-Te-NH₃-H₂O系, (b)Cd-Te-en-H₂O系, および(c)Cd-Te-dien-H₂O系電位-pH図の比較($a_{\text{Cd}}=0.1$, $a_{\text{Te}}=0.01$, $[\text{NH}_3]_{\text{total}}=5.0\text{ M}$, $[\text{en}]_{\text{total}}=2.5\text{ M}$, $[\text{dien}]_{\text{total}}=2.0\text{ M}$, 298 K) (単体Cdの析出電位も示す)

挙動を考察するには電位-pH図を使うと便利である。しかしながら、化合物(や合金)の電析は、それを構成する個々の元素が単体で電析する電位とは異なる電位領域で起こることがよくある。このような場合、当該化合物の熱力学データがあれば、その化合物の安定領域が図中に示された電位-pH図を新たに描いて考察することができる。このような電位-pH図はもちろん熱力学に立脚したものであるが、その一方で電析の速度論的現象の予測に使うこともできる。電析プロセスの研究ではさまざまなパラメータを試行錯誤的に最適化するのが常であるが、その際、電位-pH図は諸条件を鳥瞰し研究の方向づけを行うためのツールとして有用である。

(2004-7-6 受理)

文 献

- 1) 太陽光発電技術研究組合監修, 小長井誠編著; 薄膜太陽電池の基礎と応用 (オーム社, 2001)
- 2) 尾形幸生; 表面技術, 12, 962 (2003)
- 3) D. W. Cunningham, M. Rubcich, and D. Skinner; *Prog. Photovoltaics*, 10, 159 (2002)
- 4) M. P. R. Panicker, M. Knaster, and F. A. Kröger; *J. Electrochem. Soc.*, 125, 566 (1978)
- 5) J. L. Stickney; *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Vol. 21, ed. by A. J. Bard and I. Rubinstein, p. 75 (Marcel Dekker, New York, 1999)
- 6) 栗倉泰弘, 邑瀬邦明; 表面技術, 54, 984 (2003)
- 7) F. A. Kröger; *J. Electrochem. Soc.*, 125, 2028 (1978)
- 8) A. Kampmann, P. Cowache, J. Vedel, and D. Lincot; *J. Electroanal. Chem.*, 387, 53 (1995)
- 9) M. Pourbaix; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pregamon Press, Oxford, 1966)
- 10) K. Murase, H. Watanabe, T. Hirato, and Y. Awakura; *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1798 (1999)
- 11) 久松敬弘, 増子 昇; 金属, 29, 385 (1959)
- 12) 増子 昇; 電気化学, 27, 365 (1959)
- 13) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, and I. Jaffe; *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Circular 500 (National Bureau of Standards, Washington D. C., 1952)
- 14) K. Murase, M. Matsui, M. Miyake, T. Hirato, and Y. Awakura; *J. Electrochem. Soc.*, 150, C 44 (2003)
- 15) K. Murase, H. Watanabe, S. Mori, T. Hirato, and Y. Awakura; *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4477 (1999)
- 16) 邑瀬邦明, 中谷 巖, 平藤哲司, 栗倉泰弘; 表面技術, 50, 367 (1999)
- 17) K. Murase, T. Honda, M. Yamamoto, T. Hirato, and Y. Awakura; *J. Electrochem. Soc.*, 148, C 203 (2001)
- 18) 邑瀬邦明, 本田 崇, 平藤哲司, 栗倉泰弘; 表面技術, 53, 535 (2002)