ポリエチレンシート上 Au(111)配向膜を基板とする CdTe 化合物半導体薄膜の電析

平井信充*・Ruxandra VIDU・田川智史・原 茂太

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(1998 年 10 月 26 日受付; 1999 年 1 月 21 日掲載決定)

Electrodeposition of CdTe Thin Films on Au(111)/Polyethylene

Nobumitsu HIRAI*, Ruxandra VIDU, Toshifumi TAGAWA and Shigeta HARA

Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received October 26, 1998; Accepted January 21, 1999)

Electrolyte/metal interface is interesting as the place of producing material because we can control the process dynamics by means of applied potential to metal. In this paper, we electrodeposited CdTe thin films on Au(111)/polyethylene in 50 mM H₂SO₄ + 1 mM CdSO₄ + 0.1 mM TeO₂ aqueous solution. The electrodeposited thin films were investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electro-Chemical Atomic Force Microscopy (EC-AFM) and electrochemical measurement. The film electrodeposited at -1000 mV (vs. Hg/Hg₂SO₄) consisted mainly of CdTe compound and was much less oxidizable than Cd film and Te film. Based on the result of *in-situ* EC-AFM measurement, we ascertained the CdTe deposition mechanism under this condition.

1. はじめに

電子デバイスの集積化に対する強い要求は、以前にも増して制御された条件のもとで原子スケールで平坦な基板上でエピタキシャル薄膜を作製することの重要性を増している。このような薄膜の作製には、通常分子線エビタキシー (Molecular Beam Epitaxy; MBE) 法が用いられる。MBE 法は超高真空での結晶成長であり、成長速度を十分に遅くすることができることから、原子層オーダーでの膜厚制御やその組成制御が可能であるという特徴を持っている。

それに対して、溶液中を反応の場とする結晶成長、即ち電析法を用いて原子スケールで制御された薄膜を作製するための研究は、MBE 等と比較して遅れている状態にある。従来の研究の主なるものは成長速度が極めて速い場合、即ち古くから工業化されてきたメッキプロセスの研究に限られていた。近年、走査型トンネル顕微鏡

(Scanning Tunneling Microscopy; STM)¹⁾や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM)²⁾を用いて溶液中の金属および半導体の原子スケールでの表面観察^{3, 4)}が盛んに行われ、超純水中においても超高真空に劣らない清浄な環境が得られることが明らかになってきた。また、著者らが見出した「イオン溶液と接する金属表面原子の電位制御下での加速表面拡散」現象を利用すると^{5, 6)}、原子スケールで平坦な基板が溶液中において極めて容易に得られることがわかってきた。そこで、単結晶基板もしくは配向性基板を用い、電析速度を十分遅くすれば、溶液中においても超高真空と同じくエピタキシャル成長した薄膜の作製が可能ではないかと考え、金属単結晶基板上への電析初期過程に関する研究を行っている^{7~11)}。電気化学 AFM (Electrochemical Atomic Force Microscopy; EC-AFM) を用いた電析初期過程その場観察によれば、単結晶 Au 上に電析した Ag は基板の凹凸を埋めながらエピタキシャル成長する⁹⁾。これに対して、単結晶 Au 上に電析した Te 等は数十原子層程度の歪み緩和層を経てエピタキシャル成長する¹¹⁾等、溶液中における結晶成

E-mail: nhirai@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 Structural model of (a) Te bulk deposition on Au(111) and (b) CdTe (111).

長プロセスに関して多くの興味ある知見が得られている。

一方、2 種元素の同時電析に関する研究は、化合物半導体薄膜、および合金薄膜の作製への展開が期待できることから興味深い。2 種元素を同時に電析する方法には、大別して以下の 2 種類の方法が考えられる。1 つは両方の元素を同時に電析させ、それぞれの電析速度を個別にコントロールして所望の組成からなる薄膜を作製するという方法¹²⁾である。この方法の場合、電析電位の異なるイオンを所望の濃度で同時析出させる難しさと個々の元素が個別に島状に析出するという問題がある。また、両方の元素の濃度を同時にコントロールする必要がある。もう 1 つの方法は、まず一方の元素のみが電析し、析出した元素との強い相互作用を利用して一方の元素をネルンスト電位より貴な電位で析出させる方法^{13, 14)}である。この方法では、元素同士の相互作用が十分強いことが必須であるが、電析反応が拡散律速になる条件を選択すれば、より卑な電位で析出する元素の濃度を变化させるのみで化合物の電析速度をコントロールできるという長所がある。Panicker らはこの方法を用いて、多結晶のカーボンもしくはテルルを基板として Cd を含む Te 飽和水溶液中で CdTe 化合物半導体の電析を試みている¹⁵⁾。

筆者らは Panicker らの方法を改良し、単結晶基板もしくは配向性基板上に、Te の濃度を低くし電極面への Te の供給律速状態を作り出して、1 分あたり数原子層程度の電析速度に制御することにより、原子スケールで膜厚を制御したエピタキシャル CdTe 化合物半導体膜の作製を目指している。エピタキシャル成長した化合物半導体薄膜は高効率の光電変換素子としての実用化という点だけでなく、原子レベルで平坦なテラスの上でその膜厚を数原子程度に十分薄くすることで量子効果の発現を期待している。電析で薄膜を作製する場合、膜を構成する Cd および Te 原子の結合状態、大気中に取り出した時の安定度（酸化し難さ）に関する知見は重要である。また、

エピタキシャル成長かつ薄膜化を成功させるためには、電析過程の原子スケールでのその場観察は必須であると思われる。

本稿においては、ポリエチレンシート上に作製した Au (111) 配向膜上で電析により作製した CdTe 薄膜について、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)、電気化学 AFM (Electrochemical Atomic Force Microscopy; EC-AFM) を用いて薄膜中の Cd および Te 原子の結合状態や電析過程について調べた結果を報告する。

基板にポリエチレンシート上 Au (111) 配向膜を用いる利点は 2 つ考えられる。1 つはエピタキシャル薄膜を想定した場合の CdTe 薄膜とのマッチングである。単結晶 Au (111) 基板上に Te を電析させた場合、約 6 原子層あたりまでは Te (3×3) 構造を取ることが知られている¹¹⁾。この構造は約 5% 程度のミスマッチを有するものの、六方晶構造を有する CdTe の (111) 面に相当するため、エピタキシャル成長が期待できる (Fig. 1)。他には今後の用途を考える上でポリエチレンシート上に電析により作製される化合物半導体薄膜は加工性や変形性に優れており、実際のデバイスの基板、例えば太陽電池材料としての応用を考えると、この特性は重要であると考えている。

2. 実験

基板にはポリエチレンシート上 Au (111) 配向膜 (田中貴金属製オーロシート (111) F, 以下 Au (111)/PE) を用いた。基板表面および電析過程観察に用いた AFM は potentiostat を備え付けた Nanoscope E (Digital Instrument 社製) である。電気化学セルの構成は以前の論文⁷⁾と同様である。参照電極は水銀/硫酸水銀であり、本稿での電位は全て水銀/硫酸水銀基準で示す。薄膜中の元素の結合状態を調べるための XPS 分析には全自動 X 線光電子分光装置 (理学電機) を用いた。X 線源は MgK α

を 10 kV, 25 mA で使用し, 測定時の圧力は $1 \sim 2 \times 10^{-7}$ Pa であった。サンプルによっては試料の帯電によるピークエネルギーのシフトが若干見られたが, Au $4f_{7/2}$ 軌道の結合エネルギーを 83.8 eV として補正している。

3. 結果および考察

3.1 ポリエチレンシート上 Au(111) 配向膜

Fig. 2 (a) に 50 mM H_2SO_4 中における Au(111)/PE のサイクリックボルタモグラム (Cyclic Voltammogram, 以下 CV) を示す。電位掃引幅は 0~1000 mV, 電位掃引速度は 50 mV/sec である。硫酸水溶液中で酸化還元サイクル (0~1000 mV, 50 mVs^{-1}) を 30 分程度行っ

ところ, 400 mV 付近の還元ピークが急峻になり, また Au(111) 面に特有な 850 mV 付近の酸化ピークも明確になった。この結果は単結晶 Au(111) 面の場合の結果⁹⁾と極めて似ている。Fig. 2 (b) に酸化還元サイクル後の硫酸水溶液中 Au(111)/PE 表面の EC-AFM モルフォロジー観察結果を示す。観察結果から Au(111)/PE は直径 100~200 nm ほどの大きさを有する結晶粒の集合からなっていることがわかる。この結晶粒上では原子間距離 0.29 nm, 3 回対称を有する凹凸像が得られた (Fig. 2 (c), (d))。凸部が Au 原子 1 つ 1 つに対応すると考えると, この結晶面は Au(111) 面であることがわかる。

Fig. 2 Cyclic voltammograms (a) and AFM images (b-d) of a Au(111)/polyethylene in 50 mM H_2SO_4 solution. The sweep rate of potential was 50 mVs^{-1} . (b) Large scale ($1.8 \mu\text{m} \times 1.8 \mu\text{m}$) and (c) unfiltered atomic resolution ($9.5 \text{ nm} \times 9.5 \text{ nm}$) images obtained at 0 mV after 50 potential cycles. (d) Filtered and enlarged image ($1.8 \text{ nm} \times 1.8 \text{ nm}$) of (c). Images (c) and (d) show unreconstructed Au(111) structures. The $[110]$ direction indicated by an arrow.

Fig. 3 Cyclic voltammograms of a Au(111)/polyethylene in (a) 50 mM H_2SO_4 + 1 mM CdSO_4 , (b) 50 mM H_2SO_4 + 0.1 mM TeO_2 and (c) 50 mM H_2SO_4 + 1 mM CdSO_4 + 0.1 mM TeO_2 solution with the sweep rate of 10 mVs^{-1} .

3.2 サイクリックボルタモグラム (CV)

Fig. 3 に Te および Cd イオンを単独または共に含む硫酸水溶液中での Au(111)/PE の CV を示す。それぞれは (a) 50 mM H_2SO_4 + 1 mM CdSO_4 , (b) 50 mM H_2SO_4 + 0.1 mM TeO_2 , (c) 50 mM H_2SO_4 + 1 mM CdSO_4 + 0.1 mM TeO_2 溶液中での結果である。掃引速度はすべて 10 mV/sec とした。観察される電流ピークはカソードピークをそれぞれ $C_1, C_2, \dots$, それに対応するアノードピークをそれぞれ $A_1, A_2, \dots$ として示している。Cd イオンのみを含む場合 (Fig. 3 (a)) では, Cd の UPD (under potential deposition) ピーク (C_1, A_1), バルク析出ピーク (C_2, A_2), 基板の Au と電析した Cd の合金化によるピーク (C_3, A_3) が観察された。Au 単結晶基板上での CV¹⁶⁾ と比較すると, 各ピークは幾分不明確ではあるものの, Au(111)/

PE についてもほぼ同様の電位に観察されることがわかった。また, Te イオンのみを含む場合 (Fig. 3 (b)) では, Te の UPD (under potential deposition) ピーク (C_4, A_4), バルク析出ピーク (C_5, A_5) が観察され, 同じく Au 単結晶基板上での CV と同様の傾向を示している¹¹⁾。また, 電位掃引幅を $-1200 \sim 600$ mV とすると, -1200 mV 付近にカソードピーク (C_6) が新たに観察された。このピークは Pourbaix ダイアグラム¹⁷⁾から考えると,

という反応に対応していると考えられる。このことは電位掃引幅が $-1000 \sim 600$ mV の場合に比べ, Te バルク析出アノードピーク (A_5) の高さが減少していることと矛盾しない。次に Cd イオンと Te イオン共に含む場合 (Fig. 3 (c)) では, Fig. 3 (a), (b) と同様の位置にカソード,

アノードピーク (C_4 , C_5 , A_4 , A_5 等) が観察される以外に, -900 mV 付近に新たなカソードピーク (C_7), -600 mV 付近にそれに対応するアノードピーク (A_7) が観察された。これらのピークは以下の反応

によるものと考えられる。熱力学データより (2) 式のバルク析出電位 (ネルンスト電位) を計算すると約 -700 mV となり¹⁷⁾, 今回の結果とほぼ一致する。また, Fig. 3 (b) のピーク A_5 と Fig. 3 (c) のピーク A_5 の高さを比較すると, 電位掃引幅が $-800 \sim 600$ mV, $-1000 \sim 600$ mV の時はほぼ同じであるが, $-1200 \sim 600$ mV では前者に比べて後者が極端に高くなっている。これは Cd イオン Te イオンを共に含む溶液中では, 式 (2) の反応のため式 (1) の反応が抑制されるためではないかと考えている。

3.3 XPS 分析

続いて Cd イオンと Te イオンを共に含む硫酸水溶液中で電析を行った膜 (Sample C) について, 大気中搬送後, 真空中で XPS 分析を行った。溶液は CV 測定に用いたものと同じであり, 電析時間は 30 分, 電析電位は $-$

1000 mV である。この電位において式 (2) の反応は起こるが式 (3) の反応は起こらない。

電荷量から推定される膜厚は約数十原子層である。また比較のため, Te のみを含む溶液中 -800 mV で電析を行った膜 (Sample A), Cd のみを含む溶液中 -1200 mV で電析を行った膜 (Sample B) についても同じく XPS 分析を行った。共に電析時間は 30 分, 溶液は CV 測定に用いたのと同じである。全てのサンプルについて, 前処理を全く行わない場合 (before sputtering と表記) と 5 秒間アルゴンでスパッタリングを行った場合 (after sputtering と表記) の 2 種類の条件下で XPS 分析を行った。

Table 1 に各サンプルのピークエネルギー位置と半値幅 (FWHM) を, また, Fig. 4 には代表的な XPS スペクトルを示す。まず Sample A ではスパッタリング前には 4 つのピーク, スパッタリング後には 2 つのピークが観測された (Fig. 4 (a), (b))。スパッタリングにより酸化物が除去されたと考え, 前者は Te の酸化 (TeO_2) による Te^{4+} ピーク (587.4 eV, 577.0 eV) と Te^0

Table 1 XPS analysis for electrodeposited samples.

a) Te

Sample	Element(orbit)	Peak Energy(eV)	FWHM(eV)	Chemical Shift(eV)
Sample A (before sputtering)	Te(3d) _{3/2}	587.4	1.65	3.6
		583.8	1.58	0
	Te(3d) _{5/2}	577.0	1.81	3.5
		573.5	1.67	0
Sample A (after sputtering)	Te(3d) _{3/2}	583.8	1.73	0
	Te(3d) _{5/2}	573.5	1.87	0
Sample C (before sputtering)	Te(3d) _{3/2}	583.4	1.49	-0.4
	Te(3d) _{5/2}	573.0	1.56	-0.5
Sample C (after sputtering)	Te(3d) _{3/2}	583.2	1.55	-0.6
	Te(3d) _{5/2}	572.9	1.54	-0.6

b) Cd

Sample	Element(orbit)	Peak Energy(eV)	FWHM(eV)	Chemical Shift(eV)
Sample B (before sputtering)	Cd(3d) _{3/2}	412.1	1.83	0.3
	Cd(3d) _{5/2}	405.3	1.91	0.2
Sample B (after sputtering)	Cd(3d) _{3/2}	411.8	1.21	0
	Cd(3d) _{5/2}	405.1	1.31	0
Sample C (before sputtering)	Cd(3d) _{3/2}	412.2	1.24	0.4
	Cd(3d) _{5/2}	405.4	1.30	0.3
Sample C (after sputtering)	Cd(3d) _{3/2}	412.1	1.23	0.3
	Cd(3d) _{5/2}	405.3	1.27	0.2

Sample A: electrodeposited at -1000 mV for 30 min. in 50 mM $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1$ mM TeO_2 . Sample B: electrodeposited at -1200 mV for 30 min. in 50 mM $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM CdSO_4 . Sample C: electrodeposited at -800 mV for 30 min. in 50 mM $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ mM $\text{CdSO}_4 + 0.1$ mM TeO_2 .

Fig. 4 XPS spectra of Te peak of (a) Sample A before sputtering, (b) Sample A after sputtering and (c) Sample C before sputtering.

ピーク (583.8 eV, 573.5 eV), 後者は Te^0 ピーク (583.8 eV, 573.5 eV) のみであると考えられる。以上よりスパッタ後の Sample A のピークは Te^0 ピークであると考えられる。また Sample B ではスパッタリング前後で半値幅が 70% 弱となり (1.83~1.91 eV → 1.21~1.31 eV), ピークも負にシフトしている (412.1 → 411.8 eV, 405.3 → 405.1 eV)。これは、スパッタリング前には酸化による Cd^{2+} ピーク (CdO) と Cd^0 ピークが重なっていたが、スパッタ後は Cd^0 ピークのみが観測されたと考えられる。以上よりスパッタ後の Sample B のピークは Cd^0 ピークであると考えられる。

上述の Te^0 ピークおよび Cd^0 ピークを基準として

Sample C のピークについての考察を行う。Sample C における Te および Cd の chemical shift はスパッタ前後でほとんど変わらず、それぞれ $-0.4 \sim -0.6$ eV, $+0.2 \sim 0.4$ eV である。この結果はこれらのピークが主に Te^{2-} と Cd^{2+} によるということを示している。バルクの CdTe の Te^{2-} の chemical shift は約 -0.7 eV¹⁸⁾ という報告例があるが、今回の結果はそれと大略一致している。また Fig. 4 (c) に示すようにスパッタリング前の Sample C において、 Te^{4+} ピークはほとんど検出されず、薄膜表面に存在する Te はほとんど酸化されていないことがわかる。これは薄膜表面に存在する Te は単体として存在しているのではなくほとんど CdTe 化合物として存在しており、

Fig. 5 Series of time-lapse AFM images (1 μm × 1 μm) together with cross-section profiles obtained in 50 mM H_2SO_4 + 0.1 mM TeO_2 + 1 mM CdSO_4 at -1000 mV vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ showing CdTe deposition process on Au/polyethylene. Image (a) showed the morphology of Au/polyethylene before CdTe deposition. The subsequent images were obtained (b) 1800 s and (c) 4080 s after CdTe deposition started.

その CdTe 薄膜が酸化されないためではないかと考えられる。スパッタリング前の Sample C の Cd ピークの半値幅は、スパッタリング前の Sample B の Cd ピークの半値幅の約 70% 弱でスパッタリング後の Sample B の Cd ピークの半値幅とほぼ等しいことから、表面には Cd も単体としてほとんど存在していないことがわかる。これらの結果から今回の条件で電析を行うと、CdTe 薄膜表面には Cd, Te は単体としては存在せず、CdTe 化合物のみが存在しており、またその薄膜は極めて酸化され難いということがわかった。

3.4 電析過程の *in-situ* AFM 観察

上記の電析過程について、EC-AFM を用いて *in-situ* 観察を行った。溶液、電位は Sample C 作製条件と全く同じである。Fig. 5 (a) に電析開始直後、Fig. 5 (b)-(c) に電析開始からそれぞれ 30 分後、68 分後のモルフォロジーおよびその断面を示す。断面図からわかるように、結晶粒の凹部および凸部の位置は電析時間に関係なくほとんど変わらなかった。結晶粒の大きさは電析時間に関係なく約 150 nm 程度であり、金基板の結晶粒の形状を反映して析出が起きていると考えられる。また結晶粒の高さは電析前の基板では平均 2 nm 程度であったが、電析が進むにつれ高くなり、68 分後には平均 5 nm 程度になった。すなわち、結晶粒の凸部に CdTe が優先的に島状に析出、即ち 3 次元成長することがわかった。我々の研究¹¹⁾によれば、単結晶 Au(111) 面上の Te の単独での電析過程は 50 mM H₂SO₄+0.1 mM TeO₂ 溶液中で過電圧に寄らず、3 次元成長することがわかっている。CV の結果からは本電析条件下ではまず Te が析出し、析出した Te と Cd イオンとの強い相互作用により Cd が CdTe として析出すると考えられる。そのため、先に析出する Te の析出形態が後の CdTe の析出形態を決定するため、Fig. 5 のように 3 次元的に析出したものと考えられる。

4. 結 論

今回、我々は XPS, EC-AFM および電気化学的手法を用いて硫酸水溶液中における CdTe 薄膜の新たな電析法について調査した。これらの結果から以下のことが明らかになった。

(1) Cd および Te を含む溶液を Te の電析電位より卑で、Cd の電析電位より貴な電位である -1000 mV に保持すると、基板上に CdTe 化合物薄膜が形成されることがわかった。

(2) 形成された薄膜は CdTe 化合物として存在しており、Cd 単体および Te 単体に比べて極めて酸化し難いことがわかった。

(3) 電析過程の *in-situ* AFM 観察より、結晶粒の凸部に CdTe が優先的に島状に析出、即ち 3 次元成長することがわかった。

以上の結果より、CdTe の電析メカニズムは以下のように考えられる。電析を行った電位領域では、Te のみを含む溶液中では Te はバルク電析するが、Cd のみを含む溶液中では Cd は UPD 電析、即ち基板と電析原子の相互作用により Cd が 1 層のみ析出し、それ以上は析出しない。にも関わらず、Cd と Te を両方含む溶液中で CdTe が析出するのは、Cd が 1 層析出した後も、基板最表面が常にバルク電析した Te に覆われるため、Te との相互作用により常に Cd が電析できるためと考えている。この場合、Te の析出形態が CdTe の析出形態を支配すると考えられるが EC-AFM による電析過程観察結果はその考えを支持している。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 3) R. Sonnenfeld and P.K. Hansma: Science **232**, 211 (1986).
- 4) N. Kimizuka and K. Itaya: Faraday. Discuss. **94**, 117 (1992).
- 5) N. Ikemiya, M. Nishide and S. Hara: Surf. Sci. **340**, L 965 (1995).
- 6) N. Hirai, H. Tanaka and S. Hara: Appl. Surf. Sci. **130-132**, 506 (1998).
- 7) N. Ikemiya, S. Miyaoka and S. Hara: Surf. Sci. **311**, L 641 (1994).
- 8) N. Ikemiya, S. Miyaoka and S. Hara: Surf. Sci. **327**, 261 (1995).
- 9) N. Ikemiya, K. Yamada, S. Hara: Surf. Sci. **348**, 253 (1996).
- 10) N. Ikemiya, K. Yamada, S. Hara: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1369 (1996).
- 11) N. Ikemiya, D. Iwai, K. Yamada, R. Vidu and S. Hara: Surf. Sci. **369**, 199 (1996).
- 12) H. Gobrecht, H.D. Liess and A. Tausend: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 930 (1973).
- 13) D.C. Gernes, G.A. Lorenz and G.H. Montillon: Trans. Electrochem. Soc. **77**, 177 (1940).
- 14) D.C. Gernes and G.H. Montillon: Trans. Electrochem. Soc. **81**, 231 (1942).
- 15) M.P.R. Panicker, M. Knaster and F.A. Kroger: J. Electrochem. Soc. **125**, 566 (1978).
- 16) R. Vidu and S. Hara: Inter. Symp. Designing, Processing and Properties of Adv. Eng. Mat. 541 (1997).
- 17) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 1st English ed. (Pergamon Press, Oxford, New York, 1966).
- 18) 二瓶好正: ぶんせき, 836 (1987).