酸化亜鉛直立ナノワイヤの電気化学成長に及ぼす溶液組成の影響

若月 幸子^a, 尾原 光^a, Khoo Pei Loon^a, 中西 梓^b, 小林 正和^a,
篠崎 順一^b, 伊崎 昌伸^{a,*}

^a 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

^b (株)三ツ矢 技術センター (〒141-0031 東京都品川区西五反田 3-8-11)

Effects of the Solution Formulation on the Electrochemical Growth of the ZnO Vertical Nanowires

Sachiko WAKAZUKI^a, Hikaru OHARA^a, Khoo Pei Loon^a, Azusa NAKANISHI^b,
Masakazu KOBAYASHI^a, Junichi SHINOZAKI^b and Masanobu IZAKI^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology (1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

^b MITSUYA Co. Ltd. (3-8-1 Nishi-Gotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031)

The ZnO vertical nanowires and layers were prepared by electrodeposition in aqueous solutions containing zinc nitrate hydrate and zinc chloride hydrate with total Zn concentration set at 0.8, 8, and 80 mmol/L with the zinc chloride hydrate molar ratio of 0 - 10 mol%. Their electrochemical, structural, and electrical characteristics were investigated with electrochemical measurements including a Mott-Schottky plot, X-ray diffraction, SEM observation, and optical transmission spectra measurements. The <0001>-oriented ZnO nanowires with 3.3 eV band-gap energy and <0001>-oriented ZnO layers with 3.4 eV bandgap energy were prepared in 0.8, 8, and 80 mmol/L solutions. The growth rate for the ZnO nanowires was 44 nm h⁻¹ at the total Zn concentration of 0.8 mmol/L and zinc chloride molar ratio of 0.1 mol% (0.8 mmol/L - 0.1 mol%) increased to 290 nm h⁻¹ at 8 mmol/L - 0.1 mol%. The ZnO nanowires width increased from 40 nm at 0.8 mmol/L - 0 mol% to 285 nm at 8 mmol/L - 10 mol% with increases in both the total Zn concentration and zinc chloride molar ratio. The carrier concentration of ZnO nanowires and layers increased to maximum values at around 0.1~1 mol% with the increase in the zinc chloride molar ratio, and decreased at 10 mol%. The change affected the growth rate. Also, the change in the width of the ZnO nanowires and layer was related to the zinc chloride molar ratio because of change in the ZnO crystal growth direction.

Keywords : Electrodeposition, Zinc Oxide, Nanowires, Layer, Growth, Chlorine

1. 緒 言

酸化亜鉛(ZnO)は、禁整帯幅 3.3 eV, エキシトン結合エネルギー 59 meV の n 型半導体¹⁾であり、太陽電池や液晶表示板の透明電極²⁾, 携帯電話の高周波フィルター用の表面弾性波素子³⁾, 圧電素子, ガスセンサーとして電気・電子部品に幅広く活用されている。また, ZnO 直立ナノワイヤは、陽電子放出断層撮影装置(PET)や X 線コンピュータトモグラフィ(X 線 CT)装置において陽電子や X 線などの高エネルギー線を可視光や紫外光に変換する次世代シンチレータ材料としても注目されている⁴⁾。

ZnO 層の形成技術には、スパッタリング法⁵⁾などの真空製膜法や電気化学製膜法⁶⁾などの湿式法が用いられており、透明電極などの半導体材料製造には真空製膜法が用いられている。一方、硝酸イオン⁶⁾や溶存酸素⁷⁾を酸素源とする電気化学製膜法では、テンプレートを使用せずに、溶液組成によって ZnO 層から ZnO ナノワイヤ構造まで形態制御⁸⁾できると

ともに、製膜したままで室温においてエキシトン再結合により紫外発光⁹⁾し、基板上に直立した ZnO ナノワイヤは X 線に対してシンチレータとして機能する⁴⁾。しかし、現在用いられている Lu-Al-Ga-O(LuAG)や Ga-Gd-Ge-O(GaGG)などの単結晶シンチレータ¹⁰⁾に比べると、ZnO 直立ナノワイヤの発光強度が小さいため、ナノワイヤ構造に基づく光ガイド体¹¹⁾としての応用が期待されている。ZnO 直立ナノワイヤを光ガイド体として応用するためには、ガイドする光の波長に応じて幅と長さなどの形状を制御する必要があり、広範囲で形状が制御できる電気化学的成長技術が必要となる。電気化学的に形成した ZnO 直立ナノワイヤはエキシトン発光する程度の高い半導体品質を有し、欠陥が少なく、抵抗率が高いために、伸長化が難しく、ワイヤ径も 60 nm 程度と小さい¹¹⁾。しかし、ZnO 層やランダム配向ワイヤに、ホウ素(B)¹²⁾やインジウム(In)¹³⁾などの 3 価のカチオン、ならびに塩素(Cl)¹⁴⁾などの 1 価のアニオンを添加することによって、これらの元素がドナーとして作用し、抵抗率が低下することが明らかとなっている。また、塩素(Cl)の添加により、ZnO 層表面に吸着した Cl が、<0001> 方位の成長を抑制し、ZnO ランダム配

* E-mail : m-izaki@me.tut.ac.jp

向ワイヤの粒子径を粗大化することが報告されている¹⁵⁾。すなわち、塩素(Cl)の添加によって、ZnO 直立ナノワイヤの抵抗率が低下するとともに、成長方位が制御され、ZnO 直立ナノワイヤの幅と長さを制御できる可能性がある。

そこで、本研究では、ドナーとして塩素(Cl)を選択し、硝酸亜鉛ならびに塩化亜鉛を含有する水溶液からの ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の電気化学成長と形態に及ぼす溶液組成ならびに塩素添加の影響について、クロノアンペロメトリー、二次イオン質量分析、X 線回折、電子顕微鏡観察、光学吸収曲線測定ならびに Mott-Schottky プロットを用いて検討した。

2. 実験方法

ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層は、硝酸亜鉛水和物と塩化亜鉛水和物を含有する水溶液から、定電位電解法により Ag/AgCl 基準で -0.8 V、液温 335 K、製膜時間約 20 h の条件で電解することによって、Ga:ZnO 層を形成したソーダライムガラス(GZO/SLG、ジオマテック株式会社)基板上に形成した。そのため、ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の製膜の際の総電気量は製膜条件によって異なる。硝酸亜鉛水和物(ナカライテスク製)と塩化亜鉛水和物(ナカライテスク製)の総 Zn 濃度を 0.8, 8, 80 mmol/L とし、塩化亜鉛水和物濃度と総 Zn 濃度の比を 0.1, 1, 10 mol% とした。総 Zn 濃度 8 mmol/L、塩化亜鉛濃度比 1 mol% 水溶液を 8 mmol/L-1% 水溶液などと表記する。Millipore Ellix-UV-Advantage により作成した純水(15 M Ω -cm)と特級試薬を用いて上記水溶液を作製した。

定電位電解ならびにクロノアンペロメトリー測定や Mott-Schottky プロットなどの電気化学測定には、Princeton Applied Research 社製 VersaSTAT 4-400 を用いた。二次イオン質量分析は、飛行時間型二次イオン質量分析装置 PHI TRFT V、一次イオンには Bi^+ (10 kV)を用いて行い、陰イオンを測定した。X 線回折実験には、RIGAKU RINT-2500 を用いて $\text{CuK}\alpha$ 線 (20 kV, 10 mA)により測定し、ピーク分離には付属の PDXL ソフトウェアを用いた。表面ならびに断面の観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー, SU8000)を用いた。吸収曲線測定には、紫外一可視近赤外分光光度計(日立ハイテクノロジー, U4100)を用い、GZO/SLG 基板を

参照して測定した。

3. 結果および考察

3. 1 ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の電気化学成長と形態に及ぼす総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛濃度比の影響

8 mmol/L-1% 水溶液における ZnO 直立ナノワイヤの電解中の電流密度ならびに電気量と析出時間の関係を図 1 (A)に、最大電流密度に及ぼす総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛濃度比の影響を図 1 (B)に、総電気量に及ぼす総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛濃度比の影響を図 1 (C)にそれぞれ示す。電流密度は、電位負荷直後の約 $-60 \mu\text{Acm}^{-2}$ から析出時間と共に増加し最大値である約 $-240 \mu\text{Acm}^{-2}$ に達したのち、徐々に減少しほぼ一定となっている。電気量は電流密度と時間の積であることから、析出時間と共に増加している。

ZnO 電解中の最大電流密度に及ぼす総 Zn 濃度と塩化亜鉛濃度比の影響を図 1 (B)に示した。0.8 mmol/L 水溶液では、電位負荷直後の電流密度は、塩化亜鉛濃度比によらず約 $-40 \mu\text{Acm}^{-2}$ であり、析出時間と共にやや増加し、ほぼ一定となった。最大電流密度は、塩化亜鉛の添加によりわずかに増加しているが、 $-60 \mu\text{Acm}^{-2} \sim -75 \mu\text{Acm}^{-2}$ であった。8 mmol/L ならびに 80 mmol/L 水溶液では、図 1 (A)のように、電位負荷直後の電流密度は、塩化亜鉛濃度比によらず約 $-60 \mu\text{Acm}^{-2}$ であり、析出時間と共に著しく増加し、最大電流密度に達したのち、やや減少し一定値となった。8 mmol/L ならびに 80 mmol/L 水溶液では、塩化亜鉛の添加により最大電流密度は増加し、0.1 mol% においてそれぞれ約 $-260 \mu\text{Acm}^{-2}$ ならびに約 $-290 \mu\text{Acm}^{-2}$ に増加した。

図 1 (C)に、約 20 h の ZnO 電解による総電気量に及ぼす総 Zn 濃度と塩化亜鉛濃度比の影響を示す。総電気量は、総 Zn 濃度 0.8 mmol/L、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1 mmol% ならびに 10 mol% において、それぞれ 4.4, 4.3, 5.5 mmol% ならびに 5.1 C cm^{-2} 、総 Zn 濃度 8 mmol/L、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1 mmol% ならびに 10 mol% において、それぞれ 10.7, 13.9, 13.3 mmol% ならびに 10.9 C cm^{-2} 、総 Zn 濃度 80 mmol/L、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1 mmol% ならびに 10 mol% において、それぞれ 15.0, 21.0, 18.0 mmol% ならびに 10.2 C cm^{-2} であった。電気量は電流密度と析出時間の積であり、本実験では析出時間をほぼ一定としていること

Fig. 1 Change in current density and electric charge during the ZnO nanowire electrodeposition in the 8 mmol/L total Zn concentration - ZnCl_2 1 mol% solution (A), and effects of the total Zn concentration and ZnCl_2 molar ratio on the maximum current density (B) and total electric charge (C). Total zinc concentration: (a) 0.8 mmol/L, (b) 8 mmol/L, (c) 80 mmol/L.

から、平均電流密度と総電気量は比例する。総電気量と最大電流密度は、図1(B)ならびに図1(C)に示すように、総Zn濃度ならびに塩化亜鉛濃度比に対して類似した傾向を示している。

図2に、8 mmol/L-1%水溶液から作製したZnO直立ナノワイヤの質量スペクトルを示す。走査電子顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDX)により特性X線スペクトル測定を行なったが、ZnならびにOのみが検出され、Clは検出できなかった。そこで、Si中のCl⁻検出限界が 2×10^{14} atoms cm⁻³と非常に低い質量分析法¹⁶⁾を用いて、ZnO中のCl検出を行った。質量スペクトルでは、ZnOと関係する¹⁶O、³²O₂、⁶⁴Zn、⁶⁶Zn、⁸⁹ZnO、⁹⁶ZnO₂が検出され、¹H、¹⁷OHも検出されている。また、³⁵Cl、³⁷Clが検出されており、ZnO中にClが存在することを示している。しかし、定量計算が難しいことから、水溶液の総Zn濃度ならびに塩化亜鉛濃度比とZnO中Cl含有率の関係を明らかにすることはできない。後述するMott-Schottkyプロットから求めるキャリア密度は、ドナーとして作用する酸素欠損やClの量と関係することから、これらを含めたドナー量に関する情報はMott-Schottkyプロット¹⁷⁾から得ることができる。

図3に、8 mmol/L-1%水溶液から作製したCl:ZnO直立ナノワイヤのX線回折図形を示す。2θ角度20°から60°の範囲で34.5°付近のみに回折ピークが認められることから、その拡大像を示した。34.4°にピーク、34.3°と34.6°付近にショルダーが認められる。Cl:ZnO直立ナノワイヤの(0002)面のCuKα₁による回折ピークが34.4°ならびにCuKα₂による回折ピークが34.6°が認められる。34.4°の(0002)ピークの半値幅は0.098°であり、非常に小さい。X線回折ピークの半値幅は、粒子径や不均一歪みによって広がる¹⁸⁾。ZnO直立ナノワイヤの半値幅の広がり小さいことは、〈0001〉方向の粒子径が大きく、不均一歪が小さいことを示唆している。34.3°のショルダーは基板のGa:ZnOによる(0002)ピークであり、Gaの含有により半値幅は0.192°と大きくなっている。面間隔と面指数およびBraggの法則を用いて求めたCl:ZnO直立ナノワイヤの格子定数cは、0.5209 nmであり、Clを含

有していないZnO直立ナノワイヤの格子定数cの標準値0.5206 nm¹⁹⁾とほぼ一致している。Ga:ZnOの格子定数cは0.5221 nmであり、ZnO直立ナノワイヤに比べGa不純物の導入により格子が膨張している。Clを含有していないZnO直立ナノワイヤは、極点図測定から(0001) out-of-plane 方位とランダム in-plane 方位を有することが明らかとなっており²⁰⁾、Cl:ZnO直立ナノワイヤも同様な配向を有していると考えられる。

図4ならびに図5に、総Zn濃度0.8, 8, 80 mmol/L、塩化亜鉛濃度比0, 0.1, 1, 10 mol%水溶液から作製したZnO直立ナノワイヤとZnO層の断面ならびに表面SEM像を示す。総Zn濃度0.8, 8 mmol/L水溶液から、塩化亜鉛濃度比によらず、基板表面から垂直に成長しているZnO直立ナノワイヤが観察される。総Zn濃度0.8 mmol/L、塩化亜鉛濃度比0, 0.1, 1, 10 mol%水溶液から作製したZnO直立ナノワイヤの長さは、それぞれ1.6 μm, 0.88 μm, 1.15 μm, 0.81 μmであった。塩化亜鉛を含有しない0.8 mmol/L硝酸亜鉛水溶液から同じ電位において作製したZnO直立ナノワイヤの長さは、0.3 C cm⁻², 0.7 C cm⁻², 1.5 C cm⁻²においてそれぞれ0.27 μm, 0.63 μm, 0.75 μmであることが報告されており¹¹⁾、図4(A,a)より4.4 C cm⁻²では1.6 μmである。総電気量0.3 C cm⁻², 0.7 C cm⁻², 1.5 C cm⁻², 4.4 C cm⁻²における平均成長速度は、0.9 μm C⁻¹, 0.9 μm C⁻¹, 0.5 μm C⁻¹, 0.37 μm C⁻¹であり、成長に伴い成長速度は小さくなっている。また、ZnO直立ナノワイヤの成長速度に及ぼす塩化亜鉛濃度比の影響については、0, 0.1, 1, 10 mol%においてそれぞれ0.37 μm C⁻¹, 0.20 μm C⁻¹, 0.20 μm C⁻¹, 0.16 μm C⁻¹と、塩化亜鉛の添加により成長速度は小さくなっている。表面SEM像においては、ZnO直立ナノワイヤ表面に微細な粒子が観察され、その径は断面SEM像におけるナノワイヤ幅とほぼ一致している。

図6に、ZnO直立ナノワイヤならびにZnO層の平均幅と単位時間あたりの成長速度におよぼす総Zn濃度と塩化亜鉛濃度比の影響を示した。ZnO直立ナノワイヤの平均幅は、総Zn濃度0.8 mmol/L、塩化亜鉛濃度比0, 0.1, 1, 10 mol%において、35 nm, 44 nm, 58 nm, 72 nmと塩化亜鉛濃度比と

Fig. 2 Mass spectrum for the ZnO nanowire prepared in the 8 mmol/L total Zn concentration - ZnCl₂ 1 mol% solution.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern for the ZnO nanowire prepared in the 8 mmol/L total Zn concentration - ZnCl₂ 1 mol% solution.

Fig. 4 Cross-section images for ZnO nanowires and layer prepared in 0.8 (A), 8 (B), and 80 mmol/L solutions (C) with 0 (a), 0.1 (b), 1 (c), and 10 mol% ZnCl_2 (d).

Fig. 5 Surface images for ZnO nanowires and layer prepared in 0.8 (A), 8 (B), and 80 mmol/L solutions (C) with 0 (a), 0.1 (b), 1 (c), and 10 mol% (d) ZnCl_2 .

Fig. 6 Effects of the total Zn concentration and ZnCl_2 molar ratio on the width (A) and average growth rate (B) of ZnO nanowires and layers. Total zinc concentration: (a) 0.8 mmol/L, (b) 8 mmol/L, (c) 80 mmol/L.

ともに粗大化した。また、単位時間あたりの ZnO 直立ナノワイヤの平均成長速度は、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% において 77 nm h^{-1} , 40 nm h^{-1} , 46 nm h^{-1} , 41 nm h^{-1} と、塩化亜鉛の添加により減少し、塩化亜鉛濃度比の影響は小さかった。

総 Zn 濃度 8 mmol/L, 塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% 水溶液から作製した ZnO 直立ナノワイヤの長さは、それぞれ $3.1 \mu\text{m}$, $5.7 \mu\text{m}$, $4.1 \mu\text{m}$, $3.2 \mu\text{m}$ と、塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% において最も長い ZnO 直立ナノワイヤが得られた。塩化亜鉛を含有しない 8 mmol/L 硝酸亜鉛水溶液から同じ電位において作製した ZnO 直立ナノワイヤの長さは、 0.3 C cm^{-2} において $0.24 \mu\text{m}$ であった。図 4 (B.a) より 10.7 C cm^{-2} での長さは $3.1 \mu\text{m}$ であり、 0.3 C cm^{-2} ならびに 10.7 C cm^{-2} での平均成長速度は、 $0.81 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.29 \mu\text{m C}^{-1}$ となり、総 Zn 濃度 0.8 mmol/L と同様に成長に伴い成長速度は小さくなっている。また、ZnO 直立ナノワイヤの平均成長速度に及ぼす塩化亜鉛濃度比の影響については、0, 0.1, 1, 10 mol% においてそれぞれ $0.29 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.41 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.30 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.29 \mu\text{m C}^{-1}$ と、0.1 mol% ならびに 1 mol% において、0 mol% の場合よりも大きくなっている。ZnO 直立ナノワイヤの平均幅は、総 Zn 濃度 8 mmol/L, 塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% において、60 nm, 96 nm, 132 nm, 268 nm と塩化亜鉛濃度比とともに粗大化した。また、単位時間あたりの ZnO 直立ナノワイヤの成長速度は、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% において 159 nm h^{-1} , 292 nm h^{-1} , 216 nm h^{-1} , 133 nm h^{-1} と、0.1 mol% において大きな成長速度を示した。

総 Zn 濃度 80 mmol/L, 塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% 水溶液からは ZnO 層が得られ、断面組織は総 Zn 濃度 0.8 mmol/L ならびに 8 mmol/L で作製した ZnO 直立ナノワイヤとは異なっている。ZnO 層の膜厚は、それぞれ $6.1 \mu\text{m}$, $10.0 \mu\text{m}$, $6.8 \mu\text{m}$, $5.6 \mu\text{m}$ と、塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% において最も厚い ZnO 層が得られた。塩化亜鉛を含有しない 80 mmol/L 硝酸亜鉛水溶液から同じ電位において作製した ZnO 層の厚さは、 0.3 C cm^{-2} において $0.21 \mu\text{m}^{10)}$ 、図 4 (C,a) より 15.0 C cm^{-2} では $6.1 \mu\text{m}$ であり、それぞれの平均成長速度は、 $0.69 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.41 \mu\text{m C}^{-1}$ であり、成長に伴い成長速度は小さくなっている。また、ZnO 層の平均成長速度は、塩化亜鉛濃度比 0.1, 1, 10 mol% において、それぞれ $0.47 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.38 \mu\text{m C}^{-1}$, $0.55 \mu\text{m C}^{-1}$ であった。ZnO 層の表面形態は、ZnO 直立ナノワイヤとは大きく異なり、0, 0.1, 1 mol% では (0001) ファセットである六角形端部の三角形が認められるが、1 mol% では六角形面が傾斜したような形状部分が認められる。ZnO 層の単位時間あたりの成長速度は、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1, 10 mol% において 311 nm h^{-1} , 493 nm h^{-1} , 343 nm h^{-1} , 267 nm h^{-1} と、0.1 mol% において大きな成長速度を示した。

ZnO ナノワイヤ幅ならびに ZnO 層の粒子径は、総 Zn 濃度一定においては、塩化亜鉛濃度比の増加に伴い粗大化している。Shinagawa らは、ZnO の電気化学的成長において、Cl の添加により <0001> 方向の柱状成長が抑制され、<1011> 方向のピラミッド状成長が促進され、粒子径が粗大化することを報告している¹⁵⁾ことから、本研究の ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の成長においても同様な成長様式の変化が生

じ、ワイヤ直径や粒子径が増加したと考えられる。

硝酸亜鉛水溶液中での ZnO の析出反応は、下記のように報告されている²¹⁾。 NO_3^- から NO_2^- への還元反応の標準反応ギブス自由エネルギー ($\Delta_r G^0$)、標準電極電位 (E^0) は、 $-0.819 \text{ KJ mol}^{-1}$, 約 0 V (SHE) である²²⁾。

これらの反応において電子により還元されているのは、 NO_3^- イオンであり、亜鉛は水溶液中でも ZnO においても Zn^{2+} であり、変化していない。これらの反応による ZnO 形成の電気化学当量は 0.42 mg C^{-1} であり、ZnO の密度を 5.61 g cm^{-3} とすると、電流効率 100% における析出速度は $0.74 \mu\text{m C}^{-1}$ となる。このことから、電流効率が一定の場合、総電流量が大きいくほど長い ZnO 直立ナノワイヤや厚い ZnO 層が得られる。また、平均電流密度が大きいくほど、単位時間あたりの電流量が増大することから、大きな析出速度が得られることになる。

水溶液に塩化物を添加することによって、ZnO 層中に Cl が共析することはすでに報告されており²³⁾、本研究でも二次イオン質量分析により Cl を検出している。ZnCl₂ 形成の反応は、以下のように酸化還元反応を伴わず、標準反応ギブス自由エネルギーも正であることから、ZnO 中の Cl 含有率は低く、電流密度や総電流量の影響は小さいと予想される。

3. 2 ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の光学的ならびに電気的性質と電気化学成長への影響

図 7 に、8 mmol/L-1% 水溶液から作製した Cl:ZnO 直立ナノワイヤの透過曲線および吸収係数 (α) と光エネルギー ($h\nu$) の関係、ならびに禁制帯幅に及ぼす総 Zn 濃度と塩化亜鉛濃度比の影響を示す。ZnO 直立ナノワイヤは、波長 1000 nm から吸収端付近の 400 nm 付近まで 85% 以上の高い透過率を示し、400 nm 付近では、103% 程度の透過率を示した。ZnO のエキシトン結合エネルギーは室温の熱エネルギーよりも大きい 59 meV であり、禁制帯幅に近い 380 nm 付近の波長を有する紫外線を発光する⁹⁾ことから、100% を超える透過率は ZnO 直立ナノワイヤのエキシトン発光により光量が増加したためと考えられる。ZnO は直接遷移型半導体であるため、吸収係数 (α) と光エネルギー ($h\nu$) の間には、

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$$

の関係があることから、図 7 (A) の直線部分を $(\alpha h\nu)^2 = 0$ に外挿することによって禁制帯幅 (E_g) を求めた。0.8 mmol/L, 8 mmol/L 水溶液から作製した ZnO 直立ナノワイヤの禁制帯幅は、塩化亜鉛濃度比によらず、ほぼ 3.3 eV で一定である。80 mmol/L 水溶液から得られる ZnO 層では、塩化亜鉛濃度比 0, 0.1, 1 mol% では、約 3.37 eV 程度であったが、10 mol% では 3.43 eV に増加した。

Cl を含有しない ZnO においては、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度では、バースタインーモス効果によりバンドシフト

Fig. 7 Optical transmission spectrum for the ZnO nanowire prepared in the 8 mmol/L-ZnCl₂ 1% solution (A), relation of the absorption coefficient to the photon energy (B), and effects of the total Zn concentration and ZnCl₂ molar ratio on the bandgap energy (C). Total zinc concentration: (a) 0.8 mmol/L, (b) 8 mmol/L, (c) 80 mmol/L.

Fig. 8 Mott-Schottky plot for the ZnO nanowire prepared in the 8 mmol/L-ZnCl₂ 1% solution (A), and effects of the total Zn concentration and ZnCl₂ molar ratio on the carrier concentration (B). Total zinc concentration: (a) 0.8 mmol/L, (b) 8 mmol/L, (c) 80 mmol/L.

が生じる²⁴⁾ことが報告されているが、本研究でのキャリア密度は後述するように、この値以下である。一方、Cl:ZnO膜の禁制帯幅は、キャリア密度 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では 3.3 eV であり、キャリア密度の増加に伴って増加し、 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ では 3.5 eV となることが報告されている²³⁾。このことは、禁制帯幅が増加した総 Zn 濃度 80 mmol/L 水溶液から作製した ZnO 層は、0.8 mmol/L 水溶液から作製した ZnO 直立ナノワイヤよりも Cl 含有率が高いことを示唆している。

図 8 に、8 mmol/L-1% 水溶液から作製した Cl:ZnO 直立ナノワイヤの Mott-Schottky プロットならびにキャリア密度に及ぼす総 Zn 濃度と塩化亜鉛濃度比の影響を示す。ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層は、総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛濃度比によらず Mott-Schottky プロットの直線部分が正の勾配を示していることから n 型半導体である。また、Mott-Schottky プロットの勾配から、次式を用いてキャリア密度を求めた。

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon_r N_D A^2} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{KT}{e} \right)$$

ここで、 C , V , e , ϵ_0 , ϵ_r , N_D , A , V_{FB} は、電位 V での空間電荷領域の容量、電位、電荷素量、真空の誘電率、ZnO の比誘電率、キャリア密度、電解液に接触している基板面積、フラットバンド電位である¹⁷⁾。Cl を含有しない ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層では、過剰亜鉛原子や酸素欠損などの欠陥がドナーとして作用し、添加された Cl 不純物もドナーとして作用する。そのため、Mott-Schottky プロットから求められるキャリア密度は、Cl を含有しない ZnO では酸素欠損などに基づくドナー量を示し、Cl:ZnO では Cl ドナーを含むドナー総量を示すが、両者を分離することはできない。キャリア密度は、総 Zn 濃度と塩化亜鉛濃度比によって、 $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で変化した。Russet ら²⁴⁾が水溶液電気化学反応により作製した Cl:ZnO 層について Mott-Schottky プロットにより求めたキャリア密度の範囲にあり、本研究における測定値は妥当である。総 Zn 濃度によらず Cl の添加によりキャリア密度は増加し、総 Zn 濃度 0.8 mmol/L ならびに 8 mmol/L から得られる ZnO 直立ナノワイヤでは塩化亜鉛濃度比 0.1 mol%, 80 mmol/L から得られる ZnO 層では 1 mol% で最大値を示したのち、10 mol% では共

に低下した。キャリア密度(n)と抵抗率(ρ)の間には、キャリア移動度(μ)を用いて以下の関係がある。

$$\frac{1}{\rho} = e\mu n$$

移動度は、一般にホール効果測定によって求められるが、ZnO 直立ナノワイヤではナノワイヤ間に隙間が存在するため、測定することはできない。Shinagawa らは、硝酸亜鉛 75 mmol/L 水溶液から電気化学的に形成した ZnO 層の抵抗率、キャリア密度、移動度などの電気的性質を、ホール効果測定により測定し、本研究でのキャリア密度範囲での移動度が $0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ でほぼ一定であることを報告している²⁵⁾。そのため、図 8 に示したキャリア密度の変化は、ZnO 直立ナノワイヤや ZnO 層の抵抗率と相関していると考えられる。すでに述べたように、8 mmol/L ならびに 80 mmol/L では、キャリア密度が最大となる塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% で、最大電流密度ならびに平均電流密度は最大となっていることから、総 Zn 濃度一定においては、最大電流密度ならびに平均電流密度は、ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層の抵抗率と関係している。平均電流密度の増加は単位時間あたりの電気量の増加であることから、単位時間あたりの成長速度と関係する。すなわち、塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% での ZnO 直立ナノワイヤと ZnO 層の単位時間あたりの成長速度の増加は、その抵抗率の低下によると考えられる。しかし、0.8 mmol/L では、キャリア密度と平均電流密度ならびに平均成長速度の間に明瞭な関係は認められなかった。

4. 結 言

硝酸亜鉛ならびに塩化亜鉛を含有する水溶液から電気化学的に ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層を形成し、ZnO の電気化学成長ならびに構造と電気的性質に及ぼす、硝酸亜鉛と塩化亜鉛の和である総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛と総 Zn 濃度のモル比(塩化亜鉛濃度比)の影響を検討した。塩化亜鉛濃度比によらず、総 Zn 濃度 0.8 mmol/L ならびに 8 mmol/L 水溶液からは禁制帯幅約 3.3 eV、<0001> 配向の ZnO 直立ナノワイヤ、80 mmol/L 水溶液からは禁制帯幅約 3.4 eV、<0001> 配向の ZnO 層が形成した。約 20 h 電解により、最長 5.7 μm の ZnO 直立ナノワイヤが、総 Zn 濃度 8 mmol/L-0.1% 水溶液から得られた。ZnO の単位時間あたりの平均成長速度は、総 Zn 濃度 0.8 mmol/L-0.1 mol% 水溶液では 40 nm h^{-1} であったが、総 Zn 濃度の増加に伴い増加し、総 Zn 濃度 8 mmol/L ならびに 80 mmol/L、塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% において ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層において最大値 290 nm h^{-1} ならびに 500 nm h^{-1} を得た。また、ZnO 直立ナノワイヤの平均直径は、総 Zn 濃度ならびに塩化亜鉛濃度比が高いほど大きくなり、0.8 mmol/L、0 mol% での約 40 nm から 8 mmol/L、10 mol% の 285 nm まで増加した。ZnO 直立ナノワイヤならびに ZnO 層のキャリア密度は、塩化亜鉛濃度比 0.1 mol% から 1 mol% の範囲で大きな値を示した後、10 mol% では低下した。キャリア密度の変化と電流密度および平均成長速度の変化は類似した傾向を示しており、平均成長速度の増加はキャリア密度の増加と関

係すると考えられた。また、塩化亜鉛濃度比の増加に伴う ZnO ナノワイヤ幅の増加は、Cl 添加による成長様式の変化によると推察された。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省・戦略的基盤技術高度化支援事業により行われたことを記し、謝意を表します。また、二次イオン質量分析にご支援いただいた、あいち産業科学技術総合センター 中尾俊章氏に謝意を表します。

(Received August 6, 2020 ; Accepted October 1, 2020)

文 献

- 1) P. D. C. King, T. D. Veal, A. Schleife, J. Zuniga-Perez, B. Martel, P. H. Jefferson, F. Fuchs, V. Munoz-Sanjose, F. Bechstedt, C. F. McConville ; *Phys. Rev. B*, **79**, 205205 (2009).
- 2) T. Shinagawa S. Ohtomo, J. Katayama, M. Izaki ; *Electrochim. Acta*, **53**, 1170 (2007).
- 3) T. Mitsuya, S. Ono, K. Wasa ; *J. Appl. Phys.*, **51**, 2464 (1980).
- 4) M. Kobayashi, J. Komori, K. Shimizu, M. Izaki, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki ; *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 081909 (2015).
- 5) N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito ; *J. Cryst. Growth*, **130**, 269 (1995).
- 6) M. Izaki, T. Omi ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996).
- 7) S. Peulon, D. Lincot ; *Adv. Mater.*, **8**, 170 (1996).
- 8) M. Izaki, T. Shinagawa, H. Takahashi ; *J. Phys. D*, **39**, 1481 (2006).
- 9) M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi ; *Adv. Mater.*, **15**, 2000 (2003).
- 10) M. Izaki, M. Kobayashi, T. Shinagawa, T. Koyama, K. Uesugi, A. Takeuchi ; *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1700285 (2017).
- 11) M. Niki, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezhleb, C. R. Stanek, J. A. Mares, K. Blazek ; *Prog. Cryst Growth Charact. Mater.*, **59**, 47 (2013).
- 12) H. Ishizaki, M. Izaki, T. Ito ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C540 (2001).
- 13) M. Izaki, Y. Saijo ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C73 (2005).
- 14) M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. Takahashi, F. B. Mohamad, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, T. Pauporte ; *ACS Appl. Mater. Interface*, **6**, 13461 (2014).
- 15) T. Shinagawa, K. Shibata, O. Shimomura, M. Chigane, R. Nomura, M. Izaki ; *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2908 (2014).
- 16) R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee ; *Secondary Ion Mass Spectrometry*, App. F.2 (Wiley-Interscience, 1989).
- 17) M. Izaki, T. Koyama, P. L. Khoo, T. Shinagawa ; *ACS OMEGA*, **5**, 683 (2020).
- 18) R. Jenkins, R. L. Snyder ; *Introduction to X-ray powder diffractometry*, p. 89 (JOHN WILEY & SONS, 1996).
- 19) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Powder Diffraction File*; International Data for Diffraction Data: Swarthmore, PA, **1992**, 36-1451.
- 20) M. Izaki, K. Komori, K. Shimizu, T. Koyama, T. Shinagawa ; *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1600473 (2017).
- 21) M. Izaki, T. Omi ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L53 (1996).
- 22) M. Izaki ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **84**, 177 (2020).
- 23) J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot ; *Chem. Mater.*, **21**, 534 (2009).
- 24) A. S. Roth, J. B. Webb, D. F. Williams ; *Solid State Commun.*, **39**, 1269 (1981).
- 25) T. Shinagawa, M. Chigane, K. Murase, M. Izaki ; *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15925 (2012).