定電位パルス電解法による CdTe 薄膜の電析

木村 雅貴*, 福本 幸男*

Electrodeposition of CdTe Films Using the Potentiostatic Pulse Method

Masataka KIMURA* and Yukio FUKUMOTO*

The grain size of the CdTe deposits obtained by potentiostatic pulse method increased with increases in pulse frequency, and high frequency pulse plating resulted in films having improved photoelectrochemical characteristics.

Key Words : Potentiostatic Pulse Method, CdTe Films, Photoelectrochemical Cell

1. 目 的

太陽電池用電極材料に用いる CdTe を電解法で作製する試みが近年多数行われている。しかし、電解法で得られる皮膜の粒子は微細で、電解中に取り込まれる不純物のため光学特性は劣ると言われる^{1),2)}。

パルス電解法では高い過電圧により析出物が微細になるが³⁾ 電解休止時間が長い場合は、再結晶化により粒子が成長するケースが多い⁴⁾。また、直流電解に比べ電極界面の溶液組成がバルクの浴組成に近いので皮膜に取り込まれるアニオン種の含有量が少なくなると予想される。このようにパルス法を用いると、直流で得られるより粒子が大きく、不純物含有量の小さい皮膜を作製できることが期待できる。

本研究では、定電位パルス電解法により CdTe 薄膜を作製し、得られた皮膜の特性づけを行い、電気化学光電池への適用の可能性を検討した。

2. 実 験 方 法

1 mol/L CdSO₄-0.5 mol/L TeO₂-0.1 mol/L H₂SO₄ からなる電解浴より CdTe を析出させた。液量は 0.25 L で、0.3 L のビーカーを電解そうとした。浴温は 70℃ とし、溶液をかくはんした。カソードには白金または、厚さ 1 μm の金めっきを施した銅板を用いた。アノードに白金網、照合電極には飽和甘こう電極を用い、パルス発生器 (北斗電工 (株) HB-211) とポテンシヨスタット (日亜計器 (株) NP-1 A) を使って厚さ約 1 μm の CdTe 皮膜を定電位パルス電解法により電析した。

白金に析出させた皮膜を約 6 N HCl+H₂O₂ に溶解させ、原子吸光法により Cd, Te の双方を分析し皮膜の組

成を決定した。X線回折および、光電気化学特性の測定用には金めっき銅板素地に析出した CdTe 皮膜を用いた。X線回折は銅の Kα 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 20 mA で測定した。光電気化学特性の測定には試料を 2.5 mol/L NaOH-0.6 mol/L Na₂S₂O₄ 中で 5 秒間エッチングしたのち、1 mol/L NaOH 中で対極に白金網、照合電極には酸化水銀電極を用い、自然電位から 25 mV づつ定電位法で分極し、光照射時の電流値から暗時の電流値を差引いて光電流-電位曲線を求めた。測定は室温、窒素雰囲気で行い、光源には 300 W タングステンランプを用いた。

3. 結果および考察

白金を電極とし CdTe 浴のカソード分極を求めると、電流は -0.18 V vs. SCE より立ち上がり -0.25 V より卑で一定の限界値になるが、-0.67 V から再び急激に増大した。Takahashi ら¹⁾によれば限界電流の現れる電位領域で、(1)、(2)式に従う CdTe の析出が起こる。原子吸光法および、X線回折で調べた結果、本研究でも CdTe の析出を認めた。

この予備実験に基づき、CdTe の析出が起こらない電位 V₁ に設定する時間を T₁、CdTe または、Cd の析出が起こる電位 V₂ に設定する時間を T₂ として定電位パルス電解を行った。

休止時間 T₁ を長くして析出粒子の再結晶化による粒子成長を試みたが、T₁ の増加に伴い X 線の回折線はブロードになった。カドミウムめっき⁴⁾について報告されているように、T₁ の間に硫酸イオンが活性点に吸着し

* 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804)

Fac. of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-umemachi 4-chome, Sakai-shi, Osaka 591)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the CdTe films deposited at pulse frequency of 1) 5 Hz, 2) 50 Hz, 3) 500 Hz, 4) 5000 Hz, and 5) deposited at constant potential of -0.4 V.

結晶成長が抑制されたものと思われる。この方法では粒子は成長しないのでここではデューティー比を10%とし周波数の影響について調べた。

着し結晶成長が抑制されたものと思われる。この方法では粒子は成長しないのでここではデューティー比を10%とし周波数の影響について調べた。

V_1 を -0.18 V, V_2 を -0.8 V とし, 周波数を変えて析出させた皮膜と -0.4 V で定電位電解して得られた皮膜のX線回折図および, Cd 含有量を図1に示した。 -0.8 V で定電位電解すると皮膜はほとんど純 Cd であるが, 上述の条件でパルス電解を行うと 0.5 Hz で作製した皮膜 (70.4 at % Cd) を除き, Cd 含有量 49–42 at % の CdTe が得られた。

図2に示したように, V_2 から V_1 への電位変化直後にアノード電流が流れた。 V_2 の電解により CdTe および, Te と結合していない Cd が析出するが, 電気化学的に卑な Cd が優先溶解するので, 約 50 at % の Cd を含む皮膜が残ったものと思われる。0.5 Hz では Cd の析出量が溶解量より多く Cd 含有量が 50 at % 以上になったが, 周波数が増すと溶解電流がほとんど流れなくなり, Cd の析出量が減少したことが推測される。(3) 式の反応速度は(1), (2) 式の反応に比べ遅く, 短い T_2 では純 Cd の析出が抑えられたのであろう。

周波数の増加に伴い CdTe の回折線は鋭くなり, より高い周波数でパルス電解して得られた皮膜の粒子の方が大きいと推測される。周波数が増すと拡散層が薄くなり結晶成長を妨げる吸着アニオン (SO_4^{2-}) が減少するので粒子が大きくなったものと思われる。

図3に図1の皮膜の光電流-電位曲線を示した。カソード光電流が流れることと皮膜の Te 含有量が 50 at % を越えることよりこれらの皮膜は p 型であると推測でき

Fig. 2 Transient current for the deposition and dissolution by potentiostatic pulse.

Fig. 3 Cathodic polarization curves for the photoelectrochemical generation of hydrogen.

る。このカソード光電流は水素発生反応によるものであるが, 光照射により生成した電子-空孔対は粒界で再結合するので, 粒界が少ない巨大結晶の方が活性は高いと言われている。周波数の増加に伴い粒子が大きくなったので光電流が大きくなったものと考えられる。

以上のように適切なパルス条件を選べば, 定電位電解で得られる皮膜より水素発生反応に対する活性の高い皮膜が得られることがわかった。

(1987-11-5 受理)

文 献

- 1) M. Takahashi, K. Uosaki, H. Kita; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2304 (1984)
- 2) J. Llabres, V. Delmas; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2580 (1986)
- 3) 福本幸男, 北西弘幸, 林 忠夫; 金属表面技術, **32**, 302 (1981)
- 4) J. Cl. Puipep, N. Ibl; *Plating and Surface Finishing*, **67**, (6), 68 (1980)