アンモニア-アルカリ性水溶液からの CdTe の電析

平藤 哲司*, 中谷 純也**, 栗倉 泰弘*

Electrodeposition of CdTe from Ammonia-alkaline Solutions

Tetsuji HIRATO*, Junya NAKATANI** and Yasuhiro AWAKURA*

Electrodeposition of CdTe was studied in an ammonia-alkaline ammonium sulfate solution in which Cd(II) and Te(IV) ions respectively existed as Cd(II)-ammine complex and TeO_3^{2-} . It was possible to prepare ammonia-ammonium sulfate solutions containing $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ Te(IV) and $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ Cd(II) at ambient temperature. Cathodic polarization curves were measured at various concentrations of Cd(II) and Te(IV) at room temperature. Electrodeposition of Te was found to be inhibited by the presence of Cd(II) ions, suggesting that there is strong interaction between Cd(II) and Te(IV) ions. Polycrystalline CdTe was obtained by electrodeposition at constant cathode potentials ranging from -0.6 to -1.0V vs SHE at 348K. The deposition currents of CdTe was about $50\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ at -0.8V vs SHE, which is one order of magnitude greater than that of conventional acidic solutions. Polycrystalline CdTe could also be obtained by heat treatment of amorphous deposits obtained by electrodeposition at room temperature.

Key Words : Cadmium Telluride, Electrodeposition, Ammonia, Alkaline Solution, Compound Semiconductor

1. 緒 言

CdTe は理論的な太陽光／エネルギー変換効率が高く、太陽電池材料として注目されている。CdTe 薄膜の作製法としては CVD による気相からの析出の他、面積の大きい太陽電池を安価に製造するのに適している水溶液からの電析に関する研究も数多く行われている。

電析法による CdTe 薄膜製造に関する研究は、硫酸酸性溶液を対象とするものがほとんどである。大野ら^{1), 2)}によると、多くの場合、化合物半導体の電析は卑な成分単独の場合の析出電位より貴な電位で、かつ貴な成分の拡散限界条件下で起こる。そのため卑な成分イオンの濃度を十分高くし、貴な成分イオン濃度を低くして、貴な成分の電析速度が拡散限界になりやすいようにする必要がある。実際、卑な成分である Cd(II) 濃度を高くし、貴な成分である Te(IV) 濃度を低くすることで CdTe を電析により作製している³⁾⁻¹⁰⁾。しかし、Te(IV) 濃度があまりにも低いため電析速度が小さく、また電解条件のひとつである電解液組成を大きく変化させることができない。このためカソード電位を変化させて電析物の組成を制御しようとしているが、Cd と Te の組成比が 1 : 1 になる電析物が得られる電位付近では、電位に

Fig. 1 Potential-pH diagram for the system of Te-H₂O at 298K.

よって得られる電析物の組成比の変化が大きいため、現状では制御が困難である¹⁰⁾。

そこで、本研究においてはアルカリ性溶液では TeO_2 の溶解度が大きく、また Cd(II) がアンモニア錯体を形成し水溶液中に安定に存在することに着目し、電解液としてアンモニア-アルカリ性水溶液を用いることにより、より高濃度の Te(IV) を含む電解液を作製し、それからの CdTe の電析を試みた。

2. CdTe 電解液に関する熱力学的考察

CdTe の電析に用いるアンモニア-アルカリ性水溶液の組成を検討するため、熱力学的検討を行った。図 1 に Te-H₂O 系の電位-pH 図¹¹⁽⁹⁾⁾を示す。溶存化学種の活量

* 京都大学 大学院 工学研究科 (〒606-01 京都府京都市左京区吉田本町)

Dept. of Materials Sci. and Eng., Kyoto Univ. (Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-01)

** 京都大学 大学院 [現：川崎重工(株) (〒650-91 兵庫県神戸市中央区東川崎町3-1-1)]

Graduate Student, Kyoto Univ. [Present : Kawasaki Heavy Industries (3-1-1, Higashi-kawasaki-cho, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-91)]

Fig. 2 Potential-pH diagram for the system of Cd-NH₃-H₂O at 298K.

は0.01とし、また次の反応の平衡関係を破線で示した。

図1より明らかなように、従来の酸性浴で使用されているpH1～2の領域では安定に存在する化学種はTeO₂であるが、pH9以上のアルカリ水溶液では、TeO₂はTeO₃²⁻として活量0.01以上で溶存する。このことはTeを水溶液から電析する場合、アルカリ水溶液を用いることにより、熱力学的にはより高濃度のTe(IV)溶液からの電析が行えることを示している。

一方、Cd²⁺イオンは酸性水溶液中では安定であるが、pHが8以上のアルカリ水溶液中ではCd(OH)₂として沈殿する。しかし、アルカリ水溶液中でCd²⁺を錯体として安定に存在させることはできる。図2に全アンモニア濃度([NH₃]_T = [NH₃] + [NH₄⁺])を5kmol·m⁻³として描いたCd-NH₃-H₂O系の電位-pH図^{(11)(9), (12)}を示す。この図においても図1と同様、各溶存化学種の活量は0.01とし、また(1)式および(2)式の反応の平衡関係を破線で示した。このように、比較的高濃度のNH₃が水溶液中に存在すればアルカリ性領域でもCd²⁺はアンミン錯体として安定に存在する。すなわち、NH₃アルカリ水溶液を用いることによってCd(II)とTe(IV)を同一水溶液中に比較的高濃度で共存させることができると考えられる。

3. 実験方法

3.1 電解液の調整

市販の試薬一級のTeO₂および試薬特級のCdSO₄·nH₂Oをそれぞれ、4kmol·m⁻³ NH₃-0.5kmol·m⁻³ (NH₄)₂SO₄水溶液に溶解し、母液として、0.1kmol·m⁻³ TeO₂あるいは0.1kmol·m⁻³ CdSO₄を含むア

Fig. 3 Cathodic polarization curves obtained at 293K using various CdSO₄-TeO₂-NH₃ solutions.

ンモニアアルカリ性水溶液を作製した。これら2種類の母液を混合することにより、所定濃度の電解液を調整した。このようにして調整した電解液のpHは何れも10.7であった。

3.2 電析実験

電解槽には容量250cm³のガラス製容器を用い、その周囲に温度コントローラーに通じたシリコンラバーヒーターを巻き付け、電解液の温度を一定に保った。カソードにはTi板を用い、Tiの露出面が10mm×10mmとなるようにテフロンテープで被覆した。電解の直前にTi表面の酸化物を除去するため、露出面をフッ酸-リン酸系の腐食液で洗浄した。アノードには白金板を用いた。参照電極には3.3kmol·m⁻³ KClを内部液とするAgCl-Ag電極を用い、電解液と参照電極の間の液絡には飽和KCl寒天塩橋を用いた。なお、本研究では電極電位はすべて標準水素電極電位基準(SHE)に換算して表示した。電解実験は室温の他、最高348Kまでの種々の温度で行い、電解中マグネティックスタラーで電解液のかく拌を行った。ポテンショスタットおよび関数発生器を用いてカソード電位を走引し電流-電位曲線の測定を行う他、カソード電位を一定とする定電位電解を行った。電位の走引速度は1mV·s⁻¹とし、定電位電解における通電量はすべて10Cとした。得られた電析物はX線回折により生成物の同定を行うほか、4kmol·m⁻³ HCl-10% H₂O₂水溶液で溶解し、溶液中のCd(II)およびTe(IV)の濃度を原子吸光光度法で分析することにより組成を決定した。

4. 実験結果および考察

種々の組成の電解液を用いて、温度293Kの下で得られたカソード電流-電位曲線を図3に示す。図より明らかなように、50mol·m⁻³濃度のTe(IV)を含み、Cd(II)を含まない電解液では、電位-0.3V付近から、

TeO_3^{2-} の Te への還元電流と思われる電流の立ち上がりがみられ、その後電位の低下とともに電流は増大する。また、濃度 $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Cd(II) を含み Te(IV) を含まない電解液では、電位 -0.8V 付近より、 Cd(II) の還元によると思われる電流値の急激な立ち上がりが認められる。一方、電解液の Te(IV) 濃度を $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とし、 Cd(II) 濃度を変化させると電解液中の Cd(II) 濃度の増大とともに TeO_3^{2-} の還元による電流は急激に減少する。特に Cd(II) 濃度が $5\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ での電流-電位曲線は特徴的で、 -0.8V から -1.0V まではほぼ一定の電流値を示し、その後電流が増大する。この一定電流値は Cd(II) の還元の拡散限界電流、その後の電流の増大は水素発生によるものと思われるが、なぜ Te の析出が抑制されるのか現時点では不明である。 Cd(II) 濃度 $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ では、 -0.8V より貴な電位では電流はほとんど認められなくなり、 Cd(II) の還元によると思われる電流の立ち上がりのみが認められるようになる。このような Cd(II) 添加による TeO_3^{2-} 還元電流の急激な減少は、 Cd(II) の存在により溶液中での電析に關する Te(IV) の活量が大きく減少していることを示唆しており興味深い。

これに関して、次のような現象が認められた。母液として作製した、 $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TeO_2 あるいは $0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ CdSO_4 をそれぞれ単独で含むアンモニア-アルカリ性水溶液を密閉容器に1ヶ月以上保存しても沈殿物の生成は認められなかった。しかし、これら2種類の母液を混合すると、それぞれ単独では十分に溶解しうる濃度領域であっても白色沈殿が生じた。この白色沈殿をろ過回収し、 $4\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NH_3 - $0.5\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて溶解し、原子吸光光度法により分析したところ、この白色沈殿はカドミウムおよびテルルを含み、そのモル比はほぼ1:1であった。また、白色沈殿を常温で真空乾燥した後、X線回折により物質の同定を試みた。得られたX線回折パターンの回折ピークを従来報告されている¹⁰⁾ TeO_2 、 TeO_3 、 Te_2O_5 、 Te_4O_{11} 、 CdO 、 CdO_2 、 Te(OH)_6 、 Cd(OH)_2 、 α - CdTeO_3 、 β - CdTeO_3 、 CdTeO_3 、 CdTe_2O_5 、 CdTe_2O_7 、 CdTe_3O_8 の回折ピークと比較したところ、いずれの化合物の回折ピークとも一致しなかった。現状ではこの沈殿物がいかなる物質であるかは不明であるが、このようなカドミウムおよびテルルを含む沈殿物の生成は、先に述べた電流-電位曲線の溶液組成依存性と同様、溶液中で Cd(II) と Te(IV) が強く相互作用することを示唆しており、溶液化学の観点から電析を考察する上で興味深い。本研究の目的を越えるのでここではこれ以上の言及は控える。

従来の硫酸酸性溶液からの CdTe の電析においては、電解温度の上昇とともに得られる CdTe の結晶性

Fig. 4 Cathodic polarization curves obtained at various temperatures.

が増すことが報告されている³⁾。そこで、 Cd(II) および Te(IV) の濃度をともに $20\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とし 293K から 348K までの種々の温度で分極曲線の測定を行った。最高温度を 348K としたのは、この温度以上では溶液中のアンモニアの蒸気圧が 1atm に達し電解液が沸騰するためである。また、電解液の Cd(II) および Te(IV) の濃度をともに $20\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ としたのは、先に述べた沈殿の生成が高温ほど著しく、 Cd(II) および Te(IV) が安定に存在するにはこの程度の濃度が適当であると判断したためである。種々の温度で得られた電流-電位曲線を図4に示す。温度 313K 以上で得られた電流-電位曲線では、 293K の場合に比べ、電流値は Te が析出すると思われる -0.8V より貴な電位領域では大きく、 -0.8V より卑な電位領域では小さくなっている。また、電流値に極大および極小が存在し、電流の極大値と極小値の差は温度が高いほど大きい。

このように電流に極大値が認められるのは、半導体的な化合物の析出による抵抗過電圧によるものと推察できる。そこで、電流が極小値を示す電位 -0.8V のもとで定電位電解を種々の温度で行い、得られた電析物をX線回折により調べた。なおこのとき、電解液の Cd(II) および Te(IV) 濃度は、いずれも $20\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。得られた回折パターンを図5に示す。温度 333K 以下で得られた電析物の回折パターンにはいずれも、明確な CdTe のピークは認められない。電極の Ti のピークの他、回折角 $27 \sim 40^\circ$ 付近および $48 \sim 55^\circ$ 付近に低い盛り上がりがあり、緩やかな周期性を示しており、電析物はアモルファスと思われる。これに対し、温度 348K で得られた電析物の回折パターンにはブロードではあるが明らかに CdTe の (111) を示すピークが認められ、電析により直接 CdTe が得られたことがわかる。また、得られた電析物を溶解し組成を分析したところ、温度 293K で得られたアモルファス状の電析物の組成は $32\text{at} \%$

Fig. 5 X-ray diffraction profiles of the deposits obtained at various temperatures. (Intensity : arbitrary unit)

Cd-68at%Te であり CdTe に比べ Te 過剰であった。温度 348K で得られた結晶性の CdTe 電析物の組成の分析値は 51at% Cd-49at% Te と CdTe の化学量論組成に近いものであった。なお、この CdTe が得られた定電位電解時の電流密度の平均値は約 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、従来の硫酸酸性溶液から CdTe が電析する際の電流密度が $1.5 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であるのに対し 1 桁大きな値であり、Te(IV) 濃度の高いアルカリ性溶液を用いた効果であると思われる。

次に結晶性の CdTe 電析物が得られた浴温度 348K のもとで、カソード電位を変化させ電析を行った。電解液としては、 $20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CdSO}_4 - 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ TeO}_2 - 2.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NH}_3 - 0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。このように先の電解液に比べ総アンモニア濃度を減少させたのは、温度 348K ではアンモニアの蒸気圧が高く、総アンモニア濃度を減少させた方が取扱いが容易であるためである。なお、この組成の電解液の pH も 10.7 であり、電解中 Cd(II) および Te(IV) は電解液中に安定に存在し白色沈殿の生成は認められなかった。

得られた電析物の X 線回折結果を図 6 に示す。ブロードではあるがすべての電位において CdTe (111) の回折ピークが認められ、幅広い電位範囲で CdTe 結晶が析出している。特に電位 -0.7V で得られた電析物の回折ピークは鋭い。また、カソード電位 -0.8V より貴な電位では単体 Te の共析が認められ、より卑な電位では金属 Cd の析出が認められる。また、カソード電位 -1.0 V においては単体 Te、金属 Cd とともに析出している。

各カソード電位での定電位電解時の平均電解電流密度と電流効率を表 1 に示す。電流効率は電析物中の Te お

Fig. 6 X-ray diffraction profiles of the deposits obtained at various cathodic potentials. (Intensity : arbitrary unit)

Table 1 Average electrolytic current densities and current efficiencies of electrodepositions at various cathodic potentials.

Cathodic potential / V vs SHE	Average electrolytic current density / $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	Current efficiency / %
-0.6	0.5	36.6
-0.7	1.0	72.5
-0.8	13	61.8
-0.9	280	73.3
-1.0	330	34.9

よび Cd がそれぞれ Te(IV) および Cd(II) から還元されたとして求めた。カソード電位 -0.6V および -0.7V においては平均電解電流密度は非常に小さく、また電析の進行とともに電流密度が徐々に減少する現象が認められた。このような電流密度の減少は半導体である電析物が密に生成したため抵抗過電圧が生じたためと考えられる。図 6 から明らかなように、カソード電位 -0.7V で得られた電析物の CdTe の回折ピークが最も鋭い。これは、電析速度を小さくすることによって、CdTe の結晶化が促進されたものと思われる。カソード電位 -0.6V においては、CdTe の析出電流があまりに小さ

く、この電位域での副反応として考えられる溶存酸素の放電反応に妨害され、電流効率も低く、また析出した CdTe の結晶性もあまり良好でなかったものと思われる。Cd 単体の析出電位と思われる -0.8V 付近を境に、平均電解電流密度が大きく増大している。これは従来の酸性浴での結果¹⁰⁾と類似しているが、酸性浴ではこのような大きな電流密度では結晶性の CdTe の析出は認められない¹⁰⁾。カソード電位 -0.9V の平均電流密度から判断すれば、電位 $-0.6 \sim -0.8\text{V}$ の範囲では、CdTe は Te (IV) イオンの拡散限界電流密度よりもはるかに小さい電流密度で電析していると考えられる。この結果は従来の酸性浴では TeO_2 の溶解度が小さく、CdTe は Te(IV) イオンの拡散限界電流密度条件下でのみ電析する^{1), 2)}のとは異なる。このような幅広い電流密度範囲で結晶性の CdTe が得られることは、Cd(II) と Te(IV) が同程度の濃度で溶存するアンモニアアルカリ性浴からの電析の特徴であると思われる。カソード電位 -0.8V での電流効率が低下するのは、この付近より水の分解による水素発生が生じ始めるためと考えられる。カソード電位 -1.0V の電流効率が低いのは、水素発生のほか電析物の密着性が悪く、一部はく離したことも原因である。また先にも述べたように、この電位において、金属 Cd とともに単体 Te の析出が認められる。この原因として、図 1 より明らかなように熱力学的には、この電位では Te がさらに還元され Te_2^{2-} が生じる可能性があり、電析終了後に電極表面で $\text{Te}^{4+} + 2\text{Te}_2^{2-} = 3\text{Te}$ なる反応により Te が生じたことが考えられる。しかしながら、現在のところこの点について詳細な検討は行っており、今後の課題である。

次に図 5 に示した温度 293K において得られたアモルファス状の電析物の熱処理による結晶化を試みた。電析物の酸化を避けるためアルゴン雰囲気とし、温度 473K で 5 時間保持した。徐冷した後、X 線回折を行い得られた結果を図 7 に示す。熱処理後の回折結果には、CdTe の (111) および (220), (311) に相当する鋭いピークが得られ CdTe の生成が確認できる。このようにアルカリ性水溶液から得られた電析物でも熱処理することにより結晶性の良い CdTe が得られることが明らかになった。ただし図 7 には、単体 Te のピークも認められ、熱処理により Te 過剰のアモルファス相が CdTe と単体 Te 相に分離したものと思われる。

5. 結 言

アンモニアアルカリ性水溶液からの CdTe の電析を試み以下の結論を得た。

アンモニア硫酸アンモニウム水溶液を用いることにより、 CdSO_4 濃度および TeO_2 濃度がそれぞれ $50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ という従来の硫酸酸性浴よりも高 Te(IV) 濃度の

Fig. 7 X-ray diffraction profiles of the deposits (a) before and (b) after a heat treatment.
(Intensity : arbitrary unit)

電解浴が室温で調整できた。電解液の Cd(II) および Te(IV) 濃度を変化させ温度 293K でカソード電流-電位曲線の測定を行ったところ、溶液中に Cd(II) が存在することにより Te の析出が抑制される現象が認められた。温度 348K の下で定電位電解を行ったところ、カソード電位 $-0.6 \sim -1.0\text{V}$ vs SHE という広い範囲で CdTe 結晶が電析した。また、温度 293K において得られたアモルファス状の電析物を温度 473K 、アルゴン雰囲気下で 5 時間熱処理したところ、結晶性の CdTe と単体 Te 相に分離した。

(Received August 16, 1996 ; Accepted November 8, 1996)

文 献

- 1) 大野 淳, 春山志郎 ; 日本金属学会会報, **30**, 735 (1991)
- 2) 大野 淳 ; 応用物理, **64**, 798 (1995)
- 3) M. P. R. Panicker, M. Knaster and F. A. Kroger ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 566 (1978)
- 4) 木村雅貴, 榎本幸男 ; 金属表面技術, **39**, 217 (1988)
- 5) M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2304 (1984)
- 6) 市原 淳, 小見 崇, 山本 久 ; 金属表面技術協会第 61 回学術講演大会要旨集, p. 22 (1980)
- 7) K. Uosaki, M. Takahashi and H. Kita ; *Electrochim. Acta*, **29**, 279 (1984)
- 8) J. Llabres ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 464 (1984)
- 9) J. Llabres and V. Delmas ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2580 (1986)
- 10) 渡邊 極, 沼田博雄, 大野 淳 ; 日本金属学会春季大会講演概要, p. 482 (1992)
- 11) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria*, (a) pp. 560-571, (b) pp. 414-420 (Pergamon Press, 1966)
- 12) R. M. Smith and A. E. Martell ; *Critical Stability Constants vol. 4*, p. 41 (Plenum Press, 1976)
- 13) Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Sets 1-45 (International Centre for Diffraction Data, 1995)