

学 位 論 文 題 名

Study on Morphological and Electronic Structures of Semiconductor Electrodes in Electrolyte Solutions

(半導体電極／電解質溶液界面での構造および電子状態に関する研究)

学位論文内容の要旨

溶液中での半導体の電気化学的挙動は整流作用を示すことで金属電極のそれとは大きく異なっており、非常に興味深い。また、光エネルギー変換や半導体/溶液界面における半導体表面の微細加工および処理に関連して非常に重要である。半導体の電気化学特性を詳細に理解するためには、半導体/溶液界面の構造および電子状態を反応進行条件下で“その場(in-situ)”観察、追跡することが必要不可欠である。本研究は、III-V族の化合物半導体であるGaAs電極について電解質溶液との界面における電位分布を決定するとともに、GaAs電極およびInSe電極の表面構造を原子レベルで観察・制御し、電極表面構造と反応性との関係を明らかにする目的で行った。

本論文は八章から構成されている。

第一章では、半導体/溶液界面で起こる特徴的な挙動を総括した。また、走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)および表面X線回折法(SXRD)を電解質溶液中における半導体電極反応を観察するために利用した背景およびそれらの手法の原理について記述した。

第二章では、本研究で用いた試料の調整法と実験方法の詳細を示した。

第三章では、電気化学測定用STMシステムを用いて、電極電位を走査しながら探針に流れる電流を測定するTip Current Voltammetry(TCV)により、n-GaAs/溶液界面の表面修飾による電子状態の変化を評価した。エッチング処理のみを施した試料では、表面準位を介して試料と探針間の電子移動が起こるため、半導体内部に障壁である空間電荷層が形成されるフラットバンド電位よりも正においても探針に電流が流れた。ルテニウム処理では、電子移動の起こる電位範囲が広がった。これは、表面準位密度が増加したことを示している。一方、電極を硫黄で処理すると、表面準位が取り除かれ、半導体内部に空間電荷層が形成されると探針電流が流れなくなり、理想的な半導体電極の挙動を示すことを明らかにした。

第四章ではAFMを用いて、InSeの表面構造を原子レベルで、大気中および電解質溶液中で検討した。へき開面(van der Waals面)では、最上層のSe原子と第二層のIn原子が観察

できた。いずれも六回対称に配列していた。 Na_2SO_4 溶液中でp-InSe電極表面を電極電位を変化させながら、表面の原子像を観察したところ、電位がかなり負の状態では表面反応が起こらないために安定に表面原子像が得られた。しかし、電位が-0.5 Vよりも正になると酸化反応によって、構造的に不均一なSeアモルファス層が表面に形成されるため、周期的な原子配列が得られなくなった。電位を負に戻すと、原子配列が再び観察できた。これは、表面に存在していたSeアモルファス層が電気化学的に還元除去され、電位を掃引する以前に存在していた表面の一層下の面があらわれたためであると考えられる。

第五章では、種々の電解質溶液中で原子レベルで配向したGaAs(100)面を得ることに成功した。 HCl 、 H_2SO_4 および Na_2S 溶液中でn型、p型いずれの電極もGaAs(100)表面は(1x1)構造を示した。これらの結果は、GaAs(100)面上のダングリングボンドの存在により、真空中では表面再配列を起こすこととは対照的である。 HCl 溶液中では、アノード電位側で最も安定に原子像が得られたのに対して、 H_2SO_4 溶液中では、水素発生が起こっている電位領域でのみ明確な原子像が得られた。電解質溶液中で表面再配列を起こさないのは、溶液内のイオン種が表面のダングリングボンドを安定化するためであるというモデルを提案し、 HCl 中では Cl^- 、 H_2SO_4 中では H^+ がダングリングボンドを終端するために原子像が明確に得られる電位範囲が異なるものと考えられる。一方、 Na_2S 中では、S原子が表面に吸着した結果、非常に広い電位領域で明確な原子像が得られたものと考えられる。n型とp型で表面溶解反応に伴う構造変化の様式が異なることについても議論した。さらにAFM探針の走査によってGaAs表面の溶解反応が局所的に起こることを見出し、この表面加工は単にAFM探針によって機械的に起こるのではなく、AFM探針走査が溶解反応を促進したために起こることを表面加工の電極電位依存性から示した。

第六章では、p-GaAs(100)面上へのCuの析出過程を電気化学AFMを用いて検討した。Cuの析出プロセスは基板表面の構造や印加する電位に強く影響を受けることを示した。Cuの析出はGaAs基板表面が平坦な場合には核発生—成長過程で進行したのに対して、析出前から表面に凹凸が存在すると、Cuの析出は凹凸部分（欠陥サイト）で選択的に進行した。 H_2SO_4 溶液中においてGaAs(100)面上にCuは基板のGaAs電極の原子列方向とは無関係に析出した。また、析出物の最上層ではCu(111)原子配列が得られたので、Cuは最密構造を形成しながらGaAs(100)上に析出するものと結論した。AFM探針によって加工を行ったGaAs表面上へのCu析出過程についても検討を行い、加工サイズが $1\mu\text{m}$ 四方より大きい場合は加工部分へのCuの選択的析出が起こることを示した。

第七章は、p-GaAs(100)面の HCl 溶液中におけるアノード溶解過程をシンクロトン放射光を用いる表面X線回折法によって検討した結果について示した。アノード電位を印加すると時間とともに(11)方向に対応する回折光の強度減少が見られ、AFMで表面溶解過程をその場観察した結果と一致した。

第八章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	魚 崎 浩 平
副 査	教 授	中 村 義 男
副 査	教 授	市 川 勝
副 査	教 授	喜多村 昇
副 査	教 授	稲 辺 保

学 位 論 文 題 名

Study on Morphological and Electronic Structures of Semiconductor Electrodes in Electrolyte Solutions

(半導体電極／電解質溶液界面での構造および電子状態に関する研究)

半導体/溶液液界面の反応機構の詳細な理解には、反応の場となる電極表面の構造や電子状態をin-situで検討する必要がある。しかし、溶液中においては超高真空中で利用される電子を用いた分光法の適用は不可能であり、これまでに溶液内での半導体表面における原子・分子レベルでの構造や電子状態に関する検討はほとんど成されていなかった。本研究は電解質溶液中電位制御下、半導体表面の微細な構造や電子状態と電極表面で起こる反応の反応性の関係を明らかにする目的で行われた。

具体的には、まず、電気化学測定用STMシステムを用いて、電極電位を走査しながら探針に流れる電流を測定するTip Current Voltammetry (TCV)により、n-GaAs/溶液界面の表面修飾による電子状態の変化を評価した。表面準位の存在が電子のトンネリングに対して非常に強く影響を与えることを示した。

つぎに、AFMを用いて、InSeの表面構造を原子レベルで、大気中および電解質溶液中で検討した。酸化還元反応に伴う表面原子像の変化から表面反応機能の検討を行った。さらに、GaAs電極の表面構造に関する検討を行い、種々の電解質溶液中で原子レベルで配向したGaAs(100)面を得ることに成功した。HCl、H₂SO₄およびNa₂S溶液中でn型、p型いずれの電極もGaAs(100)表面は真空中とは異なり、(1x1)構造を示すことを明らかにし、GaAs(100)面上のダングリングボンドが溶液中の化学種によって終端、安定化されるというモデルを提案した。また、AFM探針の走査によってGaAs表面の溶解反応が局所的に起こることを見出し、局所的加工がAFM探針走査が溶解反応を促進したために起こることを表面加工の電極電位依存性から示した。さらにp-GaAs(100)面上へのCuの析出過程を電気化学AFMを用いて検討し、Cuの析出プロセスは基板表面の構造や印加する電位に強く影響を受けることを示した。

本研究は、溶液内での半導体表面の形態的および電子的構造をナノメートルスケールで検討したものであり、半導体表面の反応性が表面の構造に影響を受けることや溶液中で比較的簡単に原子スケールで清浄な表面が得られることを明らかにした点において大きな価値を有するものである。参考論文は8編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	魚 崎 浩 平
副 査	教 授	中 村 義 男
副 査	教 授	市 川 勝
副 査	教 授	喜多村 昇
副 査	教 授	稲 辺 保

学 位 論 文 題 名

Study on Morphological and Electronic Structures of Semiconductor Electrodes in Electrolyte Solutions

(半導体電極／電解質溶液界面での構造および電子状態に関する研究)

半導体/溶液液界面の反応機構の詳細な理解には、反応の場となる電極表面の構造や電子状態をin-situで検討する必要がある。しかし、溶液中においては超高真空中で利用される電子を用いた分光法の適用は不可能であり、これまでに溶液内での半導体表面における原子・分子レベルでの構造や電子状態に関する検討はほとんど成されていなかった。本研究は電解質溶液中電位制御下、半導体表面の微細な構造や電子状態と電極表面で起こる反応の反応性の関係を明らかにする目的で行われた。

具体的には、まず、電気化学測定用STMシステムを用いて、電極電位を走査しながら探針に流れる電流を測定するTip Current Voltammetry (TCV)により、n-GaAs/溶液界面の表面修飾による電子状態の変化を評価した。表面準位の存在が電子のトンネリングに対して非常に強く影響を与えることを示した。

つぎに、AFMを用いて、InSeの表面構造を原子レベルで、大気中および電解質溶液中で検討した。酸化還元反応に伴う表面原子像の変化から表面反応機能の検討を行った。さらに、GaAs電極の表面構造に関する検討を行い、種々の電解質溶液中で原子レベルで配向したGaAs(100)面を得ることに成功した。HCl、H₂SO₄およびNa₂S溶液中でn型、p型いずれの電極もGaAs(100)表面は真空中とは異なり、(1×1)構造を示すことを明らかにし、GaAs(100)面上のダングリングボンドが溶液中の化学種によって終端、安定化されるというモデルを提案した。また、AFM探針の走査によってGaAs表面の溶解反応が局所的に起こることを見出し、局所的加工がAFM探針走査が溶解反応を促進したために起こることを表面加工の電極電位依存性から示した。さらにp-GaAs(100)面上へのCuの析出過程を電気化学AFMを用いて検討し、Cuの析出プロセスは基板表面の構造や印加する電位に強く影響を受けることを示した。

本研究は、溶液内での半導体表面の形態的および電子的構造をナノメートルスケールで検討したものであり、半導体表面の反応性が表面の構造に影響を受けることや溶液中で比較的簡単に原子スケールで清浄な表面が得られることを明らかにした点において大きな価値を有するものである。参考論文は8編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または

掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。