



Title	ELECTROCHEMICAL ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDIES OF Te,Cd AND CdTe ELECTRODEPOSITION PROCESSES ON Au SINGLE CRYSTAL
Author(s)	Vidu, Ruxandra
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42129">https://hdl.handle.net/11094/42129</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	ヴィドゥ Vidu	ルクサンドラ Ruxandra
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	
学 位 記 番 号	第 1 5 4 3 7 号	
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻	
学 位 論 文 名	ELECTROCHEMICAL ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDIES OF Te, Cd AND CdTe ELECTRODEPOSITION PROCESSES ON Au SINGLE CRYSTAL (Au 単結晶上の Te、Cd 及び CdTe の電析プロセスの電気化学原子間力顕微鏡による研究)	
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 茂太	
	(副査) 教 授 柴田 俊夫    教 授 山本 雅彦	

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、硫酸水溶液より Au 単結晶表面への Cd、Te および CdTe 電析過程を研究したものであり、以下に示す 7 章より構成されている。

第 1 章は、緒論であり、本研究の背景および研究目的を述べている。

第 2 章では、溶液中での電気化学過程の原子間力顕微鏡 (AFM) を用いるその場観察法、および観察に適した Au 単結晶面の作成法について記述している。

第 3 章では、Au (100) 面への Te の電析過程の AFM によるその場観察結果から、二つのアンダーポテンシャル電析 (UPD) 構造、すなわち、被覆率  $1/4$  の  $(2 \times 2)$ -Te 構造と被覆率  $2/4$  の  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Te 構造を通過して、バルク電析が開始されることを明らかにしている。また、Te のバルク電析過程は Stranski-Krastanov (SK) 型で進むが、UPD 構造と同一の  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Te から出発し、約 5 原子層に達すると歪み緩和のために  $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})$  R45°-Te 中間層が出現し、さらに 10-15 原子層を越えると Te 結晶の安定面である Te (1010) // Au (100) 構造が出現し、その後はこの構造を保ちつつ成長し続ける事を明らかにしている。

第 4 章では、Au (100) 面への Cd の電析過程を AFM およびサイクリックボルタモグラム (CV) で調べ、2 つの UPD 構造、被覆率  $2/4$  の  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Cd および被覆率  $1$  の  $(1 \times 1)$ -Cd を経過して SK 型のバルク電析に至ることを明らかにしている。次いで、Cd 電析層のアノード溶解過程の観察から、基板の Au 原子と電析した Cd 原子は容易に位置を交換し、表面合金層を作ることを見出している。

第 5 章の第 1 節では、Cd バルクの電析電位は、水素発生電位より電気化学的には卑であるが、水素発生に先だって Cd の電析が起こる理由に検討を加え、Cd- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°/Au (100) (被覆率  $2/4$ )、Cd- $(2 \times 3)$ /Au (110) (被覆率  $4/6$ ) および Cd- $(4 \times \sqrt{3})$ /Au (111) (被覆率  $3/8$ ) などの UPD 層の存在が、水素発生を抑制していることを明らかにしている。第 2 節では、Cd と Au (100) 界面での表面合金層形成に関して電気化学測定と熱力学的立場から考察し、表面合金層の構造と厚さは電析電位で変化するが、その厚さは高々数原子層であること、また、この表面にある数原子層内での原子の位置交換速度はバルク相に比して 1000 倍以上早いとの結論を得ている。

第 6 章では、Cd と Te の Au (100) および (111) 面上への同時電析過程を調べ、電析で硫酸酸性溶液から直接 CdTe 化合物膜が作成出来ることを実証している。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた知見を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

近年、原子スケールで制御された機能性薄膜の製造プロセスとして分子線エピタクシー（MBE）法が、広く用いられている。MBE法に代わる新しいプロセスルートとして、本論文は、電解析出法に着目して行われたCd、Te及びCdTe化合物の電析に関する一連の基礎的研究結果をまとめたものである。この研究成果を要約すると次の通りである。

- (1) AFMによる原子スケールの観察から硫酸水溶液よりAu(100)基板上へのTeの電析初期過程を明らかにした。すなわち、電析の初期過程では、単原子厚さで被覆率25%と50%のUPD層が存在することを明らかにした。また、バルク成長は、被覆率50%のUPD構造を保持しつつ始まるが、膜厚が5原子層程度に達すると新たな歪み緩和層が出現し、10–15原子層まで成長するとTe結晶の安定な面であるTe(1010)面が出現し、その後はこの構造を維持しながら、Stranskii–Krastanov (SK)型で成長することを明らかにしている。
- (2) 他方、Au(100)基板上へのCdの電析初期過程では、被覆率50%と100%の二つのUPD層を経過してバルク電析が開始されるが、その後はAu(100)∥Cd(0001)の方位でSK型で成長することを明らかにしている。
- (3) 熱力学データからは、水素ガスの発生電位はCdのバルク電析より卑な電位にあり、酸性水溶液では水素の発生によりCdの電析は困難であるが、現実はそのようなことはない。この現象には、バルク電析に先立つCdのUPD層の存在が水素ガスの発生を抑制していることを明らかにした。
- (4) Au基板上へのCdの電析過程においては、基板を構成するAu原子とUPDしたCd原子間では、容易に位置の交換が起り、表面合金層が形成されることを見出した。室温において形成されるAuCd合金層の厚みは高々数原子層であるが、その表面から数原子層までは、イオン溶液／電極金属間の電場の影響を受けてバルク層内部における物質移動速度より約1000倍大きいとすれば、この表面合金化プロセスを矛盾なく説明できることを示した。
- (5) CdとTeイオンを同時に含む硫酸水溶液から、直接Au(100)面およびAu(111)面へのCdTeの電析を試み、その生成が可能であることをX線回折(XRD)法により確認している。

以上のように、AFMによる原子レベルの観察と電析電流および電位の制御により、原子スケールで制御された化合物相を電極金属上に直接電析できる事を明らかにした。この事実は、従来の高真空場を必要とする分子線エピタクシー（MBE）法とは異なり、取り扱いの容易な電解質溶液／電極界面を反応場として、さまざまな機能を有する薄膜を生成する可能性を強く示唆するものである。本研究の見解は、材料表界面でのプロセスの理解を深めるだけでなく、機能性材料製造プロセスの新たな展開を大いに期待させるものであり、材料工学分野の新たな発展に寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。