

電気化学界面への自己組織化単原子層の形成と 超格子構造の創出

Dynamics and Structure for Atomic Layer Epitaxy on Electrochemical Interface

中林 誠一郎

Seiichiro NAKABAYASHI

埼玉大学 理学部

Saitama University Faculty of Science

A Cu/Cu₂O multiple quantum well (MQW) was self-assembled on a polycrystalline copper and a platinum (111) surface. In the room temperature, this MQW showed a negative differential resistance (NDR). The thickness of the quantum confined layer was estimated to be 1.2nm by the bias Voltage at the current maximum. By using this MQW as a photo-electrode, the photocurrent and the Mott-Schottky relation were observed in an aprotic electrolyte.

1. 研究目的

半導体や金属の積層超格子は、もともと人工的かつ高機能な物質群であると言える。例えば、GaAs/GaAlAs 超格子や InAsSb 超格子などがそれである。これらの積層超格子は、量子効果を利用したエレクトロニクス素子や光に対する非線形な応答性を利用して光双安定素子としての応用が進められている。数ナノメートルの狭い空間の中に、電子や正孔を封じ込めると、量子力学的な理由によって電子正孔の取ることができるエネルギー状態が離散的になる。積層超格子に外部からリード線を取り付けて、電流と電圧の関係を調べると、通常のオーム則からずれた負性抵抗が観測される。これは、超格子構造の中で、電流担体のエネルギー準位が離散的になっていることを反映した量子現象にもとづく。この様な、電子素子や光素子の応用とは別に、半導体積層超格子を利用したエネルギー変換素子の提案もある。とりわけ、半導体と液体との接合を利用した、光電気化学的なエネルギー変換系においては、電極として通常の半導体単結晶を用いるよりも、積層超格子構造を有する物質を電極に用いる方が、効率の高いエネルギー変換系となりうると提案されている。これは、超格子構造の中に電子正孔対が封じ込められると、光生成した電子励起状態の寿命が半導体単結晶のそれよりも超寿命化するためである。超格子構造の優位性は、光のエネルギーを得た高いエネルギーの電子や正孔を界面での電子移動反応に積極的に利用できると考えられることにその提案根拠がある。通常積層超格子構造は、真空技術を駆使して、基板上に半導体や金属を一層ずつ積み上げて作成される。このために、半導体超格子の製膜速度は必ず

しも速いとは言えず、結果的に半導体超格子は極めて高価な材料となっている。この状況を考え合わせると、光・電子素子のような高価な素子へ積層超格子を応用する事はその妥当性を有するものの、エネルギー変換素子のように大面積が必要で、かつ安価に作成することが肝要な素子への応用には、原理的なメリットとは別に、事実上の不具合があると警告を得ない。

光電気化学系による太陽光エネルギー変換を念頭において、積層超格子に対する要求を見直してみると、大きな面積が必要であるが、電子構造に関しては光・電子応用に関するほど精密な制御が必要でないことが判る。この事から、真空法は必ずしもエネルギー変換グレードの超格子作成法として最良の手法とは言えない。そこで、本研究では、大面積化が容易なエネルギー変換グレードの超格子作成法を開発することを研究目的とした。

2. 非線形電気化学過程を利用した積層超格子の自己規則化と光電気化学応答

電極界面は、エネルギーと物質が交代する開かれた反応場である。このため、空間的な散逸構造がしばしば観測される。散逸構造とは、エネルギーを消費しながらできる規則構造である。たとえば、我々生物が、一定の機能と構造を保ち続けるためには、食物を摂取しエネルギーの消費を伴うことが必須である。このことを考えると、散逸構造を実感できる。電極上では、電気エネルギーや化学エネルギーが消費されつつ、空間規則が発生する。この事に着目して、電極反応の非線形性を利用して、ピーカ

の中で電極表面に積層超格子構造を自然発生させる研究を進めた。電極反応によるリズムやパターンの発生は、近年非線形ダイナミクスの観点から、特に注目を集める分野であるが、その現象的な研究には長い歴史がある。例えば、金属や半導体電極の陽極酸化時に、電極表面を絶縁性の酸化皮膜が覆い、これが生成と崩壊を交互に繰り返すことによって、電流や電位の自励発振が観測される。同時に、電極表面に空間パターンが発生することが知られている。ところが、この様に陽極過程で観測される現象は、原理的に電極の自己溶解を伴うので、「ものづくり」に利用することはできない。つまり、電極反応の非線形性を利用した自己組織化現象を「ものづくり」として利用するためには、陰極反応に伴う非線形現象を探索することが必須である。

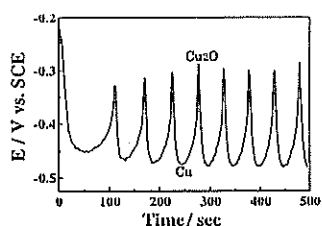


Figure 1. Self-sustained non-linear electrochemical potential oscillation for producing a self-assembled layered nano-structure

本研究では、以下に示す極めて簡単な反応系で、Cu/Cu₂Oの積層超格子を銅や白金などの金属電極の上に自然に生成させることができた。0.6Mの硫酸銅と、3Mの乳酸を溶かした水溶液を準備し、そこにNaOHを添加して、溶液のpHをだいたい9に調整する。この溶液の中に銅のディスクを作用極として漬け、そのほか、参照極と対極に飽和カロメル電極と銅線を用いて3電極による電気化学系を構成した。ここで、作用極と対極の間に作用極が負極になるように電圧を加え、流れる電流密度を常に一定(-50 μA/cm²)に保ち、電気分解をおこなった。参照極と作用極の間の電位差の変化を記録すると、図1に示したような規則正しく振動する波形を得た。この時、作用極表面では、電気分解によって物質が析出している。電気化学水晶振動子法により析出に伴う電極の重量増加を測定しながら、自励発振を観測すると、電極電位が正にパルスした際に析出する物質と、電極電位が負に位置している際に析出する物質とは、その密度に大きな違いがあることが知られている。Spitzer等の研究によると、電極上に生成した膜をスパッタ SIMSで分析すると、銅と酸素の含有量が交互に逆位相で表面から内部に向かって波打っている結果が得られたという。この事は、この励振系で、電極電位が正にパルスした際に

は、Cu₂Oが電極表面に析出し、電極電位が負に保たれている際にはCuが析出して、Cu/Cu₂Oの積層構造が自然にできあがることを示唆する。

ファラデー則から計算すると、1パルス当たり析出する析出層の厚さは1-2nmであると推定される。約200層を積層した試料表面に銀ペーストで電極を取り付け、積層薄膜に加える電圧と流れた電流の関係を測定して、図2の結果を得た。電流は、電圧の増加とともに大きくなっていくものの±0.42Vにおいて鋭い減少が観測される。これは、1-2nmというせまい領域に正孔が捕獲され、エネルギー準位の分裂に起因する共鳴トンネル現象と推定される。つまり、作成した積層超格子は共鳴トンネルダイオードとして室温動作していることを意味する。電流の降伏電位と、膜圧の関係は、

$$L = h / (8m^* e E_{peak})^{1/2}$$

と表すことができる。ここで、Lは層の厚み、hとm*はプランク定数と封じ込められている正孔の有効質量を表す。eとE_{peak}はそれぞれ、素電荷と降伏電圧を表す。Cu₂O相中の正孔の有効質量は真空中の電子の質量の0.61倍と知られているので、E_{peak}に0.42Vを代入すると、膜圧を1.2nmと見積もることができる。これは、ファラデー則から計算した見積もりとほぼ一致する値で、両者の辻褃は良く合う。つまり、図2で観測される電流降伏は、1-2nm領域に正孔が閉じこめられ、そのエネルギー準位が量子化された事に基づく量子効果と考えられる。

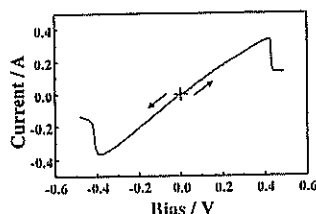


Figure 2. Current and bias potential relationship, transporting perpendicular to the synthesized layers.

積層構造が、この様に簡単な電気化学的な操作で本当に自然にできあがることをより明確に実証するために、層間の大きさを光の波長程度に大きくして光の干渉が起こることを調べた。層間を大きくするためには、電解電流密度を上げ、この条件で電位の自励発振が持続するように溶液のpHを調整した。電流密度、2.0-3.0mA/cm²、pH=9.8-10で自励発振をおこない作成した膜の色を観測すると、パルス間隔が長くなるとともに青から赤へと膜の色が変化した。さらに、観測する角度を変えると色も変化した。これらの事実は、層間隔が光の波長と同程度になり、光の干渉が起こっていることを意味する。これは、定性的ではあるけれども、積層構造が自己組織化されていることを明解に示す結果である。

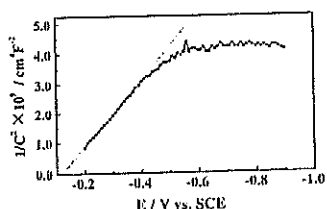


Figure 3. Mott-Schottky relationship on the synthesized MQW electrode.

白金単結晶(111)面上に、1-2nmの層間隔でCu/Cu₂O積層超格子を作成し、この光電気化学特性を調べた。アセトニトリル/テトラブチルアンモニウム過硫酸塩 0.1Mの電解液中に、Pt(111)/[Cu/Cu₂O]₂₀₀電極を漬け作用極とし、参照極に飽和カロメル電極、対極に白金電極を用いて、作用極の静電容量の電位変化を測定した。通常の半導体単結晶電極では、空間電荷層の厚みが電位の関数として変化する。結晶のドーパ密度が空間的に均一であるならば、(1/C²)を電極電位に関してプロットすると直線関係が得られ、この傾きと切片から、それぞれ、ドーパ密度、フラットバンド電位を求めることができる。積層超格子を電極にして、このMott-Schottkyの関係を測定し、図3にプロットした。-0.2から-0.4Vの領域で、直線関係が得られるが、-0.45Vからプロットは直線から外れ、より負電位域では飽和する傾向が得られた。この直線が負電位側に増加する直線であることから、積層超格子はp型半導体としてアクセプターが空間電荷障壁を作っていることが判る。また、この直線の傾きから、アクセプター密度を10²¹cm⁻³程度の大きさであると見積もった。但し、この見積もりには、空間電荷域の誘電率をCu₂Oの誘電率(7.60)に等しいと近似した。空間電荷層の厚みは、電位が負になればなるほどその厚さが増加する。プロットが直線から外れる電位で、空間電荷層厚みが積層超格子の膜厚と一致し、それ以降は空間電荷層が厚くならないと考えると、図3の結果を定性的に説明することができる。しかしながら、傾きから求めたアクセプター密度を用いて、積層超格子厚さを見積もると5nmとなり、これはファラデー則からみもった厚み200nmと大きく異なる結果となった。この見積もりの不一致は、超格子の誘電率が空間的に均一でしかもそれがCu₂Oの物性値と一致すると考えた点に原因があると推定される。また、図3の電位切片から、積層超格子のフラットバンド電位を-0.12Vと見積もることができる。

アセトニトリル電解液に超格子電極を漬け、アルゴンレーザーからの532nmの緑色のレーザー光をチョップして照射した。この時えられる光電

流の応答を電位の関数として求め、その結果を図4に示した。光照射によって、カソード光電流が流れることが明らかである。光電流の大きさは、電極電位が負になるに従って大きくなるが、その値が飽和することはなかった。また、-0.2Vよりも正の領域では、大きなアノード暗電流が観測された。この時、電解液中には電子受容体を入れていないので、観測される光電流は、光照射によって生成した電子が超格子を還元的に壊す反応によって生じていると推定される。

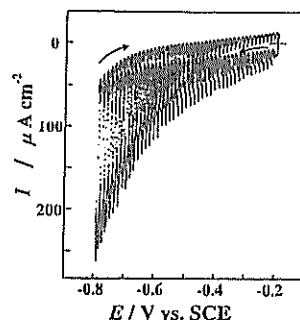


Figure 4. Photo-current and electrode potential curve under chopped irradiation of Ar ion laser (514.5nm) on the synthesized MQW electrode.

3. 金属共析系における表面螺旋波の発生

ジャボチンスキー反応で代表されるような均一系の非線形化学反応は、溶液の色が赤青と交互に振動する時間的なリズムの形成とともに、溶液を攪拌せずに反応を進めると、螺旋波が空間的に伝播する空間秩序形成が観測される。時間空間域における秩序の発生は、非線形なフィードバックループを持つ反応方程式と、反応種が空間的に広がる拡散方程式を組み合わせた反応拡散機構によって説明されてきた。拡散反応方程式は、反応に関与する化学種の濃度ベクトルをAとし、化学反応のレート方程式をF(A)、各分子の拡散定数をD_αで表すと以下のように与えられる。

$$\partial A / \partial t = F(A) + D_{\alpha} \nabla^2 A$$

この式は、時間に関する1次の偏微分方程式である。ところが、通常、波動解を現す微分方程式は時間に関する2次の式である。このことを考え合わせると、時間空間両方に渡って変数を均一化するはずの拡散関係が、化学反応を記述するF(A)項によって、リズムやパターンなどの自己組織的な振動解を持つように変化することを意味し極めて興味深い。拡散反応機構は、螺旋波を生み出す機能を内在するが、螺旋波の伝播を示す化学過程が総て拡散反応機構によって説明されるかどうかは必ずしも明確ではない。本節では、一見、拡散反応機構とは随分異なった反応様式を持つ電気化学系で、電極表面に析出金属の螺旋波が生成する事、さらに、この螺旋波の衝突・

干渉などの時間発展を長時間で観測した結果について述べる。

	solution(A) (mol/l)	solution(B) (mol/l)
AgNO ₃	0.15	0.075
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	0.17	0.043
K ₂ CO ₃	0.22	0.045
KSCN	1.5	1.5
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.21	0.21
KSbOC ₄ H ₄ O ₆ ·0.5H ₂ O	0.04	0.015

Table 1. Compositions of aqueous electrolyte solutions for pattern formation of silver antimony co-deposition

銀イオンとアンチモンイオンをともに含む水溶液中に、銅板を作用極として漬け、対極と参照極にそれぞれ銀、飽和カロメル電極を用いて電気分解をおこなう。この時の溶液の詳細を表1に示した。電極表面には、銀とアンチモンが共析する。この時、これら2種の金属は、合金化あるいはランダムに電極表面に析出するのではなく、図5のように螺旋状に析出する。図5は、電気分解が進んでいる電極表面の約10 μm四方を顕微光学系で拡大して、その光学像をビデオ観測して記録した結果である。各画像は、ビデオ映像を5秒間隔でサンプリングして得た画像を示した。金属析出した電極表面を、光電子分光顕微鏡で空間分解して観測すると、黒く見えるところは銀、白く見えるところはアンチモンであることが判った。

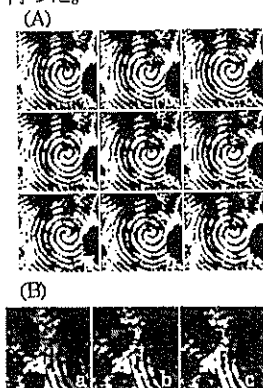


Figure 5. Time course of the spiral wave propagation on the electrode. (A). The collision of the spiral waves. (B).

図5(B)で見ると、2つの螺旋波が衝突すると、波は消失した。この結果は、重ね合わせが成立しない非線形波動の特徴を良く現している。この様に、図5に示した螺旋波はジャボチンスキー反応で観測される拡散反応波と酷似しているが、その生成機構については未開な点が多いと言わざるを得ない。しかしながら、本系で螺旋波を出現させるためには、電極を鉛直方向に置く事が必須であること。この時、反応の進行に伴って電極表面近傍の電

解液密度が減少するために、電極表面を下から上に向かう溶液の流れが出来ている。さらに、アンチモン析出の活性化エネルギーは200meVにも達する事が判ってきた。これらの事実を考え合わせると、本系の空間規則性はアンチモン核の成長が溶液中のアンチモン濃度の変調によって規則化された結果生じる空間規則であると推定できる。詳細な数理モデルはいまだ確立されていないが、本機構が、教学的に拡散反応モデルと等価であるかどうかは極めて興味深い。

発表論文リスト

- (1) "Pattern Transition of Two Dimensional Zinc Electrodeposition at Liquid/Liquid Interface", S.Nakabayashi and U.Iguchi, ACH Models in Chemistry 135, p323-327 (1998).
- (2) "Spatiotemporal Propagation of a Non-Linear Electrochemical Reaction Over an Iron Electrode", S.Nakabayashi, R.Baba and Y.Shiomi, Chem.Phys.Lett., 287, 632-638 (1998).
- (3) "In Situ Optical Second Harmonic Rotational Anisotropy Measurements of an Au(111) Electrode during Electrochemical Deposition of Tellurium", I.Yagi, S.Nakabayashi and K.Uosaki, J.Phys.Chem. B., 102, 2677-2683 (1998).
- (4) "Electrochemical Instability of Ag/Sb Co-deposition Coupled with a Magnetohydrodynamic Flow", S.Nakabayashi, I.KrasteV, R.Aogaki and K.Inokuma, Chem.Phys.Lett. 294, 204-208 (1998).
- (5) "Spatiotemporal Reaction Propagation of Electrochemically Controlled Non-Linear Iron Current Oscillator", R.Baba, Y.Shiomi and S.Nakabayashi, Chem.Eng.Sci., (1999 in press).
- (6) "Direct Imaging of Concentration Profile over Interdigitated Dot Electrodes", R.S.RashkoV, R.Aogaki and S.Nakabayashi, Chem. Lett., 97-98(1999).
- (7) "Two Dimensional Metal Deposition at Liquid/Liquid Interface; Potential and Magnetohydrodynamic Pattern Transition", S.Nakabayashi, R.Aogaki, A.Karantonis, U.Iguchi, K.Ushida and M.Nawa, J.Electroanal.Chem., 473, 54-58 (1999).