



犬飼 潤治

東北大学大学院 工学研究科

プロフィール：平成4年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了、理学博士、同年慶応大学理工学部助手、平成6年東北大学工学部助手。平成12年東北大学大学院工学研究科講師
専門：電気化学、表面科学 趣味：水泳、スキューバダイビング、美術鑑賞

個々の原子・分子追跡と2次元組織化膜成長ダイナミクス

要旨

表面において原子・分子レベルで2次元組織化膜を形成する技術は、一般に「ナノテクノロジー」と呼ばれる分野の中核を成す技術として広く認識されている。犬飼は真空中および溶液中において金属表面上で原子・分子が2次元組織化し、超薄膜を形成していく過程を追跡した。この観察を元に、数多くの2次元周期構造を形成した。真空中においては、走査型トンネル顕微鏡 (STM) および低速電子線回折 (LEED) を駆使し、気体の暴露量を変化させて、2次元組織化膜形成過程を追跡した。溶液中においては、電気化学STM装置を用い、溶液濃度及び電極電位を変化させることにより、2次元膜を自己組織化させた。更に、今回新たに開発した超高真空と電気化学的環境を複合させる新規装置を利用して、溶液中と真空中といった異なった環境を融合することによる新規な薄膜の形成手法を提案した。

装置の開発

・超高真空-電気化学複合装置の開発

超高真空環境と溶液環境を、表面被毒を全く受けずに試料が行き来できる装置を開発した。超高真空側にはLEED、オージェ電子分光法 (AES)、STM、質量分析器 (MS)、及び蒸着装置が組み込まれており、表面構造および組成の測定と蒸着による表面形成が可能である。溶液側においては電気化学的な2次元構造の形成が可能である。これにより、異なった環境を融合することが可能となった。

表面原子配列の変化

・Pt(100)再配列構造の気相中及び溶液中における表面化学的特性の解明。

Pt(100)表面のhexagonal構造がどのような電気化学的特性を示すのかは、長年に渡る大きな問題であった。上記の装置を用いて、この問題に解答を見出すことに成功した。Pt(100)再配列構造は電解質溶液中において、電位がカソードになり水素が表面を覆うにつれて、再配列構造から(1×1)構造へと変化していくことが明らかになった (図1)。さらにこの時の特異な電気化学的応答を見出した。

表面上へのイオンや原子の吸着過程と薄膜形成過程

- ・アルカリ溶液中におけるIr(111)上のシアン化物イオンの2次元膜形成。
- ・硫酸溶液中におけるPd(111)電極上のCu超薄膜形成過程。
- ・過塩素酸溶液中Ag(100)上ハロゲンイオンの2次元膜形成とAgBr超薄膜形成。
- ・アルカリ溶液中Cu(111)上イオウ原子の2次元膜形成とCu₂S超薄膜形成。

イオンや原子の吸着は、電極反応に大きな影響を与えるのみならず、表面化合物形成の契機となる重要なステップである。例として、Cu(111)電極表面へのSの吸着とそれに続くCu₂Sの生成過程について示す。電位をアノードに掃引するにつれて、Cu電極上のSの構造は、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ から(19×19)構造へと変化した (図2)。さらに電位をアノードに掃引することによって、100層程度、化合物半導体であるCu₂Sがエピタキシャル成長することが見出された (図3)。このようにして、溶液中における化合物半導体成長の特異な過程を明らかにすることに成功した。Cu₂Sのエピタキシャル成長は固気界面では成功例が報告されておらず、固液界面ならではの超薄膜生成法と言える。

表面上への有機分子の吸着過程

- ・過塩素酸溶液中におけるAg(110), (100)及び(111)上のアントラセンの2次元膜形成。
- ・溶液中及び真空中におけるRh(111)上のp-キシレンの2次元膜形成。
- ・溶液中及び真空中におけるRh(111)及びPt(111)上のヒドロキノンの2次元膜形成。
- ・フッ酸溶液中におけるRh(111)上ベンゼンのメチル基置換体の2次元膜形成。
- ・過塩素酸溶液中におけるCu(111)上フェナントロリンの2次元膜形成。
- ・過塩素酸溶液中におけるCu(110), (100)及び(111)上のベンゾトリアゾールの2次元膜形成。

表面における有機分子の吸着は、触媒反応の基礎であると共に電気化学反応を律するファクターでもある。さらには近年、ナノ構造形成の重要なステップとして注目されている。例として、図4に溶液中及び真空中

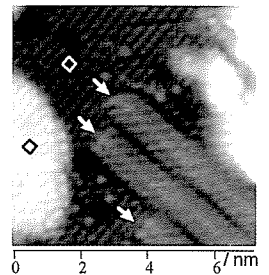


図1 UHV-EC 装置による得られた再配列表面のリフティング過程。

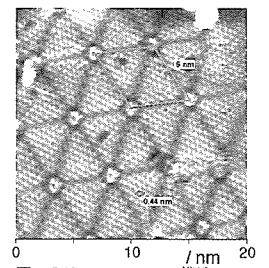


図2 S/Cu(111)。(19×19)構造。

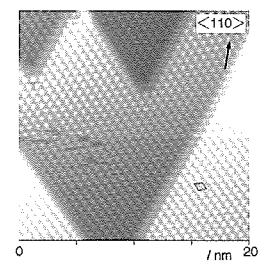


図3 Cu₂S/Cu(111)。

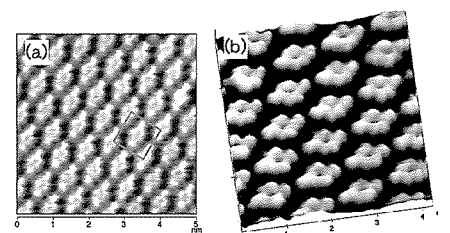


図4 溶液中(a)および真空中(b)におけるRh(111)上のp-キシレン。

におけるp-キシレンの単分子層の構造を示す。どちらの環境においても構造は同じ $c(2\sqrt{3}\times 4)$ 構造を取ることが明らかになった。さらに2次元膜形成過程が真空中において観察された。始めに2次元ガスとして振る舞っていたp-キシレンは、暴露量が増えるにつれ、小さなドメインを形成した。これらの小さなドメインは表面上を動き、近接するドメインと一緒に20nm程度の大きなドメインを形成していった。

一方、Rh(111)及びPt(111)上におけるヒドロキノンの2次元膜形成過程においては、表面におけるヒドロキノン分子の相互作用が大きく、2次元膜成長過程においてRh(111)上では直線的な、Pt(111)上では曲がった分子鎖を形成していくことが明らかとなった。

結言

本研究においては新たに装置を開発し、いくつかの例について原子・分子の2次元組織化過程を明らかにする事に成功した。今後はこの手法を光学的応用に結びつけていきたいと考えている。

研究成果

論文

- 1) "Highly Ordered p-Xylene Adlayer Formed on Rh(111) in HF Solution: In Situ STM and Ex Situ LEED", K. Suto, M. Wakisaka, M. Yamagishi, L.-J. Wan, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 16, 9368 (2000).
- 2) "Underpotential and bulk deposition of copper on Pd(111) in sulfuric acid solution studied by in situ scanning tunneling microscopy", J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, Phys. Chem. Chem. Phys., x 3, 3297 (2001).
- 3) "Highly Ordered Anthracene Adlayers on Ag Single-Crystal Surfaces in Perchloric Acid Solution: In Situ STM Study", T. Shimooka, S. Yoshimoto, M. Wakisaka, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 17, 6380 (2001).
- 4) "In Situ STM Study of Cyanide Adlayer on Ir(111) in Alkaline Solution", M. Hara, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itaya, Electrochemistry, 69, 934 (2001).
- 5) "Adlayer Structures of Cl and Br and Growth of Bulk AgBr Layers on Ag(100) Electrodes", T. Shimooka, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., 149, E19 (2002).
- 6) "Structure of p-Xylene Adlayer Formed on Rh(111) Surface in Vacuum Studied by STM and LEED", M. Wakisaka, K. Suto, J. Inukai, K. Itaya, Langmuir, 18, 729 (2002).
- 7) "Adlayer Structures of Benzotriazole on Cu(110), (100), and (111) in HClO₄ Solution: In situ Scanning Tunneling Microscopy", M. Sugimasa, L.-J. Wan, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., 149, E367 (2002).
- 8) "Adlayer Structure of Sulfur on Cu(111) Electrode in Alkaline Solution", M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., in print.
- 9) "Structural Change and Electrochemical behavior of Pt(100)-hex-R0.7 Electrode Surface in gases in Solution", M. Wakisaka, M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., accepted.
- 10) "In situ STM Study of Adlayer Structures of 1,10-Phenanthroline on Cu(111) Surface in HClO₄ Solution: ", M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc., in print.
- 11) "Adlayers of methyl-substituted benzene derivatives formed on Rh(111) in HF solution", Koji Suto, Junji Inukai, and Kingo Itaya, J. Electroanal. Chem., accepted.

解説

- 1) 「真空中及び溶液中におけるハロゲン化銀の生成」、犬飼潤治、表面科学、23巻10号48ページ。
- 2) 「Cu電極表面の電気化学STMによる研究」、犬飼潤治、板谷謹悟、表面技術、52巻10号掲載予定。