

供たちの理科離れ⁷が言われて久しい。しかしそれとは無縁の生徒たちを目にし、ボランティア協力者のだれもが体験して学ぶことの大切さを改めて確認できたように思える。

いま、話題の中心になっている「学校でのいじめ、自殺」とも無縁な生徒たち。再度言おう。何と幸せな根白石中学校の生徒たちと、それを見ることができた大人たち。

詳細は次の文献に記載されている。

- 1) 仙台市立根白石中学校たたら製鉄実験実行委員会：酸化と還元の旅—たたら製鉄実験学習報告書—(2000円，残部あり，〒981 仙台市泉区根白石字東鹿野54)
- 2) 田口勇，尾崎保博 編：みちのくの鉄—仙台藩焔屋製鉄の歴史と科学—，[アグネ技術センター]

(平成7年1月4日受付)

原子間力顕微鏡による単結晶Cu表面へのNi, Znの電析初期過程のin-situ観察

(平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書)

池宮 範人 (大阪大学工学部)

溶液中における電析は金属多層膜や化合物半導体薄膜を作製する可能性を有しており，新しい機能性を持つナノ材料を創製するプロセスとして注目されている。原子層制御された金属薄膜を作製するためには成長過程を原子レベルで理解する必要がある。しかしながら，溶液中において金属表面を直接観察する手法がなかったためにサイクリックボルタンメトリーを始めとした電気化学的な間接的情報をもとに解析がなされてきた。走査トンネル顕微鏡 (STM) と原子間力顕微鏡 (AFM) の発明以来，溶液中における原子レベルでの金属表面の直接観察が可能となり，Pt¹⁾やAu²⁾などの電気化学的酸化還元過程に伴う表面構造の変化が研究されている。しかし，このような貴金属表面の観察に比べて実用的に重要にもかかわらず，Cu表面の観察例は少なく，Gewirthら^{3,4)}によって報告されているのみである。AFMはSTMと異なり，探針に絶縁体を用いているためにファラデー電流の影響を受けることなく電位制御下の金属表面を安定して観察できるという利点を持つ，そこで本研究では，単結晶Cu表面へのNi, Zn電析過程を解析するための第一歩としてNaOH水溶液中において酸化初期過程をその場観察した。

実験

本研究では，光てこ方式を採用したAFM, Nanoscope II (Digital Instruments Inc.)を使用した。カンチレバー(ばね定数は0.58Nm⁻¹)と探針はSi₃N₄製である。溶液中での観察にはガラス製の電気化学セルとポテンシostatを組み合わせた電気化学AFMによって行った。作用電極にはCu (111) (99.999%，フルウチ化学製)とCu (100) (フジクラ(株)，99.99999%)単結晶を使用した。試料の面方位は±1°以内にあることをラウエ背面反射法により確認した。放電加工機によって切り出した後にAl₂O₃粉で鏡面に仕上げ，HNO₃とメタノールよりなる溶液で電解研磨を施した。その後直ちにAFMのセル内に移行した。対極には白金黒付き

Pt電極を用いた。参照電極にはHg/Hg₂SO₄電極 (0.68V vs NHE (標準水素電極))を使用した。本研究での電位はすべてNHEに対して報告する。

結果と考察

Fig. 1に0.1M NaOH水溶液中におけるCu (111)面のサイクリックボルタモグラム(CV, 掃引速度; 20mVs⁻¹)と原子レベルでの観察結果を示す。アノード方向に電位を

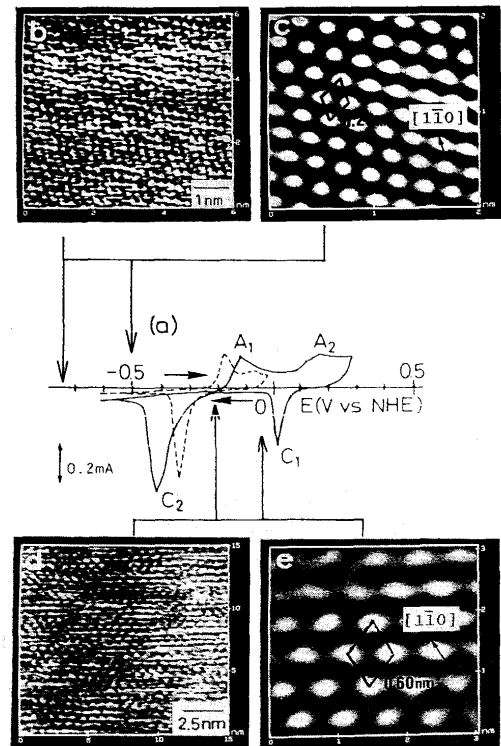


Fig. 1. Cyclic voltammogram(a) : scan rate ; 20mVs⁻¹ and high resolution AFM images of oxidation of a Cu(111)surface in a 0.01M NaOH obtained at -0.7V((b):row data,(c) : filtered and magnified data), -0.2V((d) : row data, (e) : filtered data). The [110] direction of the bare Cu(111)surface is indicated by arrows.

掃引した際に見られるピーク A_1 , A_2 はそれぞれ Cu_2O と CuO の生成に対応しておりカソード方向に掃引した際に見られるピーク C_1 と C_2 はこれら酸化物の還元に対応している⁵⁾。本研究では破線で示したCVにしたがってAFM観察をおこなっている。電荷量測定によって -0.02V ではおよそ3原子層の Cu_2O 層が形成されることがわかった。

Fig. 1 (b), (c) に -0.5V よりカソード側で得られたAFM像を示す。明るく見えるところが表面の突き出た箇所、また暗く見えるところが表面のへこんだ箇所に対応している。明るいスポット間の距離は 0.26nm であり、3回対称性を持つ周期構造が見て取れる。これは、再構成していない $\text{Cu}(111)-(1\times 1)$ 構造に対応している。このように NaOH 水溶液中において清浄な $\text{Cu}(111)$ 面が露出されていることがわかった。次に、電位をアノード側に -0.02V まで掃引を行った。電位がピーク A_1 に達した時にFig. 1 (c)とは全くことなるAFM像が得られた。これをFig. 1 (d), (e) に示す。 0.60nm 間隔の3回対称性の周期構造が観察された。これは、Fig. 2 (a)に示した $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 面の結晶構造⁶⁾から最上層の酸素原子に対応していることがわかった。したがって、AFM観察の結果、 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 面が $\text{Cu}(111)$ 面上にエピタキシャル成長することがわかった。

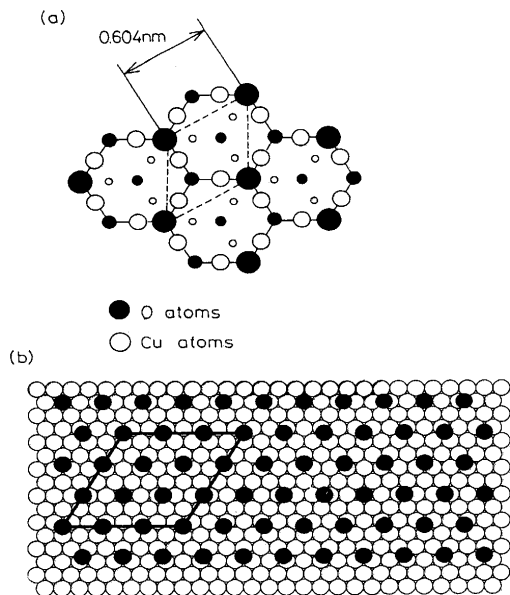


Fig. 2. (a) Crystal structure of the five top most layers of $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ plane. The dashed line shows the unit cell ($a=0.604\text{nm}$) of the top most layer oxygen atoms. The second layer copper atoms form a honeycomb structure with the same lattice parameter. Black and white circles are O and Cu atoms, respectively. (b) Cu atoms (\circ) in the substrate and O atoms (\bullet) in the Cu_2O film at the (111) interface for the strained lattice. Three times the periodicity of the Cu_2O film is equal to seven times that of the Cu substrate.

Cu_2O と Cu との間には15.3%のミスフィットが存在するが、Fig. 2 (b)に示すように1.22%の歪を導入することによってマッチングさせることが可能となる。この界面において発生する歪によって $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 層内にはミスフィット転位が導入されると考えられるが本研究では歪緩和機構について十分に明らかにすることができなかった。

$\text{Cu}(100)$ 面についても同様に観察を行ったところ、 -0.5V よりもカソード側の電位において、再構成していない $\text{Cu}(100)-(1\times 1)$ 構造が原子レベルで観察された。また、酸化膜の形成される電位(-0.12V)において、 $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ 面の酸素原子に対応する周期構造が観察された。したがって、 $\text{Cu}(100)$ 面上においても $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ 面がエピタキシャル成長することがわかった。

次に、これら水溶液中の観察結果と真空下で得られた結果を比較する。HoとVook⁷⁾は、反射高速電子線回折(RHED)と透過型電子顕微鏡(TEM)によって 623K で Cu を酸化して Cu_2O の成長形態を調べた。その結果 $\text{Cu}(111)$ 面上に $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 面がエピタキシャル成長していることが明らかとなった。一方、Heinemannら⁸⁾はTEMによって $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ 面が $\text{Cu}(100)$ 面上にエピタキシャル成長することを報告している。このことから、溶液中においても真空下と類似のエピタキシャル関係をとることがわかった。

まとめ

NaOH 水溶液中で $\text{Cu}(111)$ 面と、 $\text{Cu}(100)$ 面の表面構造をAFMによってその場観察した。 -0.5V よりもカソード側では清浄な $\text{Cu}(111)$, $\text{Cu}(100)-(1\times 1)$ 構造が露出されており、今後この基板を利用してNi, Znのメッキ過程が原子レベルで理解されるものと期待される、また、酸化初期過程において形成された Cu_2O 膜と Cu 基板の間には次のエピタキシャル関係が成り立つことがわかった。

$\text{Cu}_2\text{O}(111) [1\bar{1}0] // \text{Cu}(111) [1\bar{1}0]$, $\text{Cu}_2\text{O}(100) [001] // \text{Cu}(100) [0\bar{1}1]$ 。

文 献

- 1) K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya: J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (1991), p.457
- 2) H. Honbo and K. Itaya: Anal. Chem., **62** (1990), p.2424
- 3) B. J. Cruickshank, D. D. Sneddon and A. A. Gewirth: Surf. Sci., **281** (1993), p.L308
- 4) B. J. Cruickshank, A. A. Gewirth, R. M. Rynders and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **139** (1992), p.2829
- 5) L. M. Abrantes, L. M. Castillo, C. Norman and L. M. Peter: J. Electroanal. Chem., **163** (1984), p.209
- 6) R. W. G. Wyckoff: Crystal structures, 2nd ed., Vol. 1, Wiley, New York, (1963)
- 7) J. H. Ho and R. W. Vook: J. Crystal Growth, **44** (1978), p.561
- 8) K. Heinemann, D. B. Rao and D. L. Douglass: Oxidation of Metals, **9** (1975), p.379

(平成7年1月9日受付)