寄 書

原子間力顕微鏡による Au(111) 表面の
電気化学的酸化還元過程の *in-situ* 観察池 宮 範 人 山 田 浩 司[†] 原 茂 太

大阪大学工学部材料開発工学科

In-situ Observation of Electrochemical Oxidation and Reduction Processes of Au(111) Surface
by Atomic Force Microscopy

Norihito Ikemiya, Koji Yamada and Shigeta Hara

Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

Keywords: *in-situ* atomic force microscopy, surface structure, Au(111) surface, electrochemical oxidation and reduction

I. 結 言

近年、走査トンネル顕微鏡 (STM)⁽¹⁾ や原子間力顕微鏡 (AFM)⁽²⁾ を強力な武器として用いて、原子・分子レベルで構造を制御した材料を創製するナノテクノロジーが展開されつつある。このような観点から、著者らは AFM によって、多くの層状化合物の表面および界面構造を原子レベルで明らかにしてきた⁽³⁾。一般に金属表面は起伏が小さいため、半導体表面の構造解析にめざましい寄与をした STM によっても原子レベルで観察を行った報告は限られている。最近になって、電解質溶液中における Au, Pt などの貴金属の表面構造が原子レベルで明らかにされつつある⁽⁴⁾。STM による電気化学的酸化還元過程に伴う Au 表面の構造変化については、板谷ら⁽⁵⁾、Trevor ら⁽⁶⁾、Vazquez ら⁽⁷⁾ によって報告されている。しかしながら、観察の結果が必ずしも一致しておらず、また酸化物が形成された場合の詳細なモルフォロジーおよび原子レベルでの構造については明らかにされていない。また、AFM によっては Manne ら⁽⁸⁾ の報告があるのみであり、観察に用いた試料の凹凸が大きく十分に検討されているとは言い難い。探針に絶縁体を用いることの可能な AFM では、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することができるという大きな利点を持つ。そこで、本研究では、AFM を用いて HClO₄ 溶液中での電気化学的酸化還元過程に伴う Au 表面の構造変化についてナノスケールおよび原子レベルで観察を行った。

II. 実 験

AFM 観察には真空蒸着法で作製した Au(111) 配向薄膜を用いた。基板は大気中でへき開したマイカであり、Au 蒸着時の基板温度は 600 K とした。まず、ベルジャー内を 5×10^{-6} Torr. まで排気し、その後抵抗加熱したタングステンボートから Au(99.99%) を 0.1 nm/s の速度で蒸着した。薄膜の厚さは水晶振動子を用いた膜厚計で読み取りながら 150 nm だけ堆積させた。作製した薄膜の (111) 方位配向はエレクトロンチャネルリングパターン (ECP) 解析により確認した。AFM 観察直

前にこの薄膜を水素炎で数分間焼鈍して超高純度窒素ガス (99.9995%) により十分脱気した純水中で急冷を行った。

AFM は、Nanoscope II (Digital Instruments Inc.) であり、ポテンショスタットを組合せた ECAFM を使用した。探針は Si₃N₄ 製である。水溶液中での観察には透明なガラス製の電気化学セルを使用した。観察の詳細は以前⁽²⁾⁻⁽⁵⁾に報告した場合と同様なので省略する。電解質溶液は 0.1 M HClO₄ であり、純水 (伝導度 0.1 μ S/cm 以下) と HClO₄ (特級試薬) から調整し、AFM 観察の直前まで超高純度窒素ガスで十分に脱気した。電気化学セル内への Cl イオンの汚染を避けるために対極と参照極には Au ワイヤ (99.99%) を使用しており、本研究での作用電極の電位はこの Au 参照極に対して報告する。

III. 結果および考察

真空蒸着によって得られた Au(111) 薄膜を大気中で AFM 観察した結果を Fig. 1 に示す。(a) に示すように面心立方結晶の (111) 面の 3 回対称性を反映して三角錐台状に成長していることがわかる。

いくつかのマクロステップが観察されるが、一つ一つの三角錐台は原子レベルで平坦であり、(b) に示すような原子分解能を持つ AFM 像が得られる。フーリエ変換像からも 3 回対称性が鮮明である。明るいスポット間の間隔は約 0.29 nm であり、Au の (111) 面の原子間距離である 0.288 nm とよく一致する。したがって、この表面構造は、再構成のない Au(111)-(1 $\times$ 1) 構造と解釈できる。0.1 M HClO₄ 中での Au(111) 薄膜で得られた代表的なサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。これまでに報告されているもの⁽⁹⁾ と細部は若干異なるがこれは、用いた Au 薄膜が完全な単結晶でなく ECP 解析によって 180 度面内回転した双晶が認められたことに起因すると考えられる。アノード側に見られるメインピーク 1 とピーク 2 は、それぞれ AuOH と AuO の生成に対応し、ピーク 3 でそれらは再び還元される。AFM によるその場観察は、0 V とピーク 1 およびピーク 2 においては電位を数 10 秒間保持して行った結果を、ピーク 3 では 25 mV/s で電位走査をしながら行った結果を示す。まず、少し大きなエリアでの AFM 観察結果を Fig. 3 に示す。0 V は化学反応のない電気二重層領域に対応しており、Fig. 3(a) に示すように原子レベルで平滑なテラスと数原子層の高さを持つステップから構成される清浄表面が

[†] 大阪大学大学院生

Fig. 1 Large area perspective AFM image (a) and high resolution top-view AFM image (b) of 150 nm-thick Au(111) film on mica deposited at 600 K. Inset: the corresponding two-dimensional Fourier analysis exhibits the threefold symmetry with spacings of 0.29 nm.

Fig. 2 Typical cyclic voltammogram of Au(111) film on mica in 0.1 M HClO_4 within AFM cell. The scan rate of the electrode potential was 25 mV/s.

Fig. 3 Large area *in-situ* AFM images of electrochemical oxidation and reduction of Au(111) film obtained at 0 V (a), the anodic peak 1 in fig. 2 (b), the anodic peak 2 in fig. 2 (c).

観察される。アノード側に分極を行い、ピーク 1 に到達したところでテラスだけでなく Fig. 3(b) の矢印のように、ステップの付近に優先的に大きな起伏が生じて、スパイク状の構造が観察される。この構造はさらにアノード側のピーク 2 で Fig. 3(c) に示すように少し平坦化する。続いて電位を反転させると、ピーク 3 の付近で酸化物質層が還元され再び Fig. 3(a) と同様の清浄な表面が露出された。次に、Fig. 4 に原子レベルでの AFM 観察結果を示す。0 V において、Fig. 4(a) に示すように 3 回対称性の鮮明な 0.29 nm 間隔の Au(111)-(1×1) 表面構造が観察される。0.1 M HClO_4 中では大気中よりもより鮮明に観察された。この構造は、酸化の始まるピーク 1 までそのまま観察されるが、ピーク 1 において凹凸がかなり大きくなり、規則的な構造は見られなくなる。次のピーク 2 では Fig. 4(c) のように少し平坦化はするが、やはり規則的な周期構造は認められない。このような構造が、Fig. 4(d) に示すようにピーク 3 の付近で再び 0.29 nm 間隔の清浄表面へと変化するのが観察される。

このような電位を変化させた場合の HClO_4 溶液中における一連の Au(111) の表面構造の変化は以前の板谷ら⁽⁵⁾の結果と

Fig. 4 Atomic-scale *in-situ* AFM images of electrochemical oxidation and reduction of Au(111) film obtained at 0 V (a), the anodic peak 1 in fig. 2 (b), the anodic peak 2 in fig. 2 (c), the oxide-stripping peak 3 in fig. 2 (d).

一致している。Angerstein-Kozłowska ら⁽⁹⁾は HClO_4 水溶液中での Au の酸化の初期において Au と吸着した OH のサイトが逆転して再構成が生ずることを報告しているが、ピーク 1 の電位で得られた大きなエリヤと原子レベルの AFM 像のスパイク状の構造はこれに対応しているものと解釈される。本研究では、新たにピーク 1 の AuOH の生成においてステップの付近で優先的に起伏が激しくなることと電気化学的酸化に伴う Au(111) 表面のモルフォロジーの変化の詳細が明らかとなった。また、電気二重層領域では Au の清浄表面が原子レベル観察されることから、AFM も電解質溶液中における金属表面の観察として有力であり、今後貴金属以外の金属表面への適用が期待される。

最後になりましたが、本研究で用いた Au(111) 薄膜は、大阪大学理学部工作センターで作成したことを付記し、御尽力を賜った西脇 醇助教授ならびに西山雅祥氏に謝意を表します。また ECP 解析にあたり御尽力賜った大阪大学工学部柴柳敏哉博士に謝意を表します。

文 献

- (1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 120.
- (2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 930.
- (3) 例えば N. Ikemiyu, S. Hara, K. Ogino and T. Nakajima: Surf. Sci., **274**(1992), L524.
- (4) T. Hachiya, H. Honbo and K. Itaya: J. Electroanal. Chem., **315**(1991), 275.
- (5) H. Honbo, S. Sugawara and K. Itaya: Anal. Chem., **62**(1990), 2424.
- (6) D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey and D. N. Loiacono: Phys. Rev. Lett., **62**(1989), 929.
- (7) L. Vazquez, A. Bartolome, A. M. Baro, C. Alonso, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia: Surf. Sci., **215**(1989), 171.
- (8) S. Manne, J. Massie, V. B. Elings, P. K. Hansma and A. A. Gewirth: J. Vac. Sci. Technol., **B9**(1991), 950.
- (9) H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu: Electrochimica Acta., **31**(1986), 1051.

(1993年 6 月 14 日受付)