STM の特殊環境下での応用*

森田清三** 御子柴宣夫**

Application of STM to the Study of Metal/Solution Interface /
Seizo MORITA and Nobuo MIKOSHIBA

Key words: scanning tunneling microscope (STM), electrochemical cell, electrochemistry, metal/solution interface, electrochemical reaction, scanning electrochemical microscope (SECM)

1. 序 論

1982 年に完成発表された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM) は, Si (111) 7×7 再構成の実空間像¹⁾の観測やダンダリングボンドを持つ原子位置の同定等²⁾の目覚ましい成果を挙げ、1986 年にはノーベル物理学賞を授与されるに至った。これらの成果は, STM を, 電子顕微鏡より分解能の良い, 凹凸やスペクトル像を測定する装置として真空中で使用するにより得られている。しかし, 1985 年ころから, トンネルバリアとして働く環境ならば STM は真空中でなくても使用できる, すなわち, 空気中やガス中, 液体中のような高分解能の電子顕微鏡が使えない環境でも STM 像が得られるということが注目されるようになってきている³⁾。実際, 1986 年には, 空気中⁴⁾や液体中⁵⁾ですらグラファイトの原子像を観測するのに成功した報告がなされていて, 現在では数多くのグループにより空気中や液体中のグラファイトの原子像が得られている。

空気中で使用できる STM は, 超 LSI を始めとして精密化と集積化が進む各種工業分野に重要な寄与をすると期待され, 実用的価値が高いと思われる。しかし, 環境が制御されていない空気中では, 物質表面の状態を原子レベルでは制御できないという点で基礎的学問の研究分野での使用には問題がある。

他方, 空気中の実験と異なりガスや液体は純度の良いものが使えるだけでなく, 試料についてもガス中の

実験では超高真空の技術を用いれば原子レベルの清浄表面が得られ, 液体の場合も電気化学の手法を用いれば原子レベルの清浄表面が得られる可能性がある。従って, ガス中や液体中における STM の実験は, 物質の表面を原子レベルで制御した状態で行うことが可能であり, 表面物理や電気化学の基礎的研究対象として興味深いものである。清浄な表面をガスや液体と接触させることにより固体表面で各種の反応が起こるが, これら反応は原子レベルで起こるにもかかわらず, 高分解能の電子顕微鏡はガス中や液体中では使えない。従って, 反応の実空間におけるその場観察を行う方法がなかったガス中や液体中で使える STM は, 表面物理や電気化学等の基礎的学問分野に重要な進歩をもたらすものと期待される。

我々は, 真空排気装置と組み合わせたガス中の STM システム, 電気化学の実験ができる液体 STM システム, 液体ヘリウム実験用の低温 STM 等を製作している。ここでは, 電気化学セルを用いた STM 実験の結果について述べる。

2. 液体中での STM 像

2.1 液体 STM 装置

液体 STM 装置は, 液体の交換が容易で, また比較的大きな電気化学セルも取り付けられるように試料スペースが大きく設計してある。また, 試料の移動が行いやすいように, X, Y, Z の 3 方向にマイクロメータ付きの可動台がついている。

液体 STM の要素技術として重要なのは, 探針である。探針の材料は電気化学的に安定であるだけでなく,

* 原稿受付 昭和 62 年 10 月 8 日

** 東北大学電気通信研究所 (仙台市片平 2-1-1)

図1 液体中でのSTM測定モデル図

図2 ボルタモグラムと三電極法の説明図

トンネル電流に対して、リーク電流として付加的に流れるイオンによる電流（イオン電流）が出来るだけ小さくなるように、トンネルに寄与する探針の先端部以外を絶縁する必要がある。我々は、図1のようなガラスで封入したPtIr針を実験に使用した。

液体中の金属表面には図1のように、陽イオンや陰イオンや分極した水が数多く吸着している。吸着状態は、金属表面にかかる電圧により決まり、例えば試料表面がプラス（陽極）方向に高くなると水が電気分解して酸素が発生しマイナス（陰極）方向に高くなると水素が発生する。このような電気化学反応を起こすには、試料となる作用電極と対向電極の二つの電極が必要である。しかし、作用電極も対向電極もその表面に電圧がかかりイオンや分極した水が吸着しているため、それぞれの電極にかかる電圧を別個に測定しないと表面での吸着状態が決定出来ない。そのため、電気化学セルには、電圧の基準となる参照電極をつけた三電極法が用いられる。参照電極は基準となる一定の電圧を発生するため特定の電極材料を特定の電解液に接

触させて作り、電圧を一定に保つため電解液の濃度を一定にして参照電極から作用電極や対向電極に電流が流れないようにして参照電極と作用電極との電位差を測定する必要がある。図2に示すように、この時の電位差と作用電極と対向電極の間に流れる電流の関係がボルタモグラムであり、試料表面のイオンや分極した水の吸着状態や電気化学反応についての情報が得られる。

STM用の電気化学セルでは、STM測定のために針が入る穴からの酸素やゴミの混入を防ぎ液体を清浄に保つため、高純度の不活性ガスでバブリングする必要がある。また、試料を電解液中で汚れが入らないようにして堅固に固定する必要がある。我々は、参照電極として、信頼性の高い飽和カロメル電極（SCE）を用いた。対向電極は化学的に安定な金線を用い、試料である作用電極には銀を用いてSTM測定を行った。

2.2 電気化学的処理前の水中でのSTM像

図3(a)に示すように電気化学的処理を行う前に銀のSTM像を水中で測定した。その結果、STM測定用に製作した電気化学セルに固定した銀の表面のSTM像が測定出来たことから、試料が堅固に固定されていることが確認出来た。

2.3 電気化学的処理後の0.1 M KCl溶液中でのSTM像

次に、水を0.1 M KCl溶液と交換して、図4のような電気化学的処理を行った。最初、電位をマイナス側からプラス側にしていくと、図5(a)に示すように銀の表面が電解液中の Cl^- イオンと反応して AgCl を形成する。この AgCl は安定であるので、電解液中には Ag^+ イオンは溶け出さない。この後、電位を逆のマイナス方向に動かすと図5(a)のように AgCl が還元される。このような電気化学的処理の後で図3(b)のようなSTM像が得られた。図3(a)の水中のSTM像と比較すると、図3(b)には鋭い非対称のピークが多数存在することがわかる。このピークの原因を調べるため図6のようにピークが存在する場所（図6(a)）と存在しない場所（図6(b)）での針から試料に流れる（トンネル）電流の時間変化を測定した。その結果、図3(b)の非対称のピークは凹凸ではなく、図6(a)のような鋭い非対称の電流スパイクが原因であることが明らかになった。このスパイク電流は、水中では存在しなかったことから、トンネル電流ではなくイオン電流

(a) 水中, (b) 0.1 M KCl 溶液中, (c) 水中 (電気化学処理後)

図3 銀の STM 像

図4 0.1 M KCl 溶液中での銀のボルタモグラム

であろうと予測して電位や電流のステップまたはパル

(a) KCl 溶液中での銀の酸化還元処理, (b) NaF 溶液中での銀の酸化還元処理, (c) NaF 溶液中での銀の二重層内処理

図5 電気化学反応の説明図

(a) STM 像に非対称のピークがある場所, (b) ピークのない場所

図6 トンネル電流波形

ス信号の刺激を外部から電極系に加えた場合の過渡現象の電流波形を調べた結果、拡散律速の電気化学反応と一致することが明らかになった。

2.4 電気化学的処理後の水中での STM 像

次に、この現象が電気化学反応であることを確認するため、0.1 M KCl 溶液を水と交換してから STM 像を測定した。その結果、図 3 (c) のように、STM 像に鋭い非対称のピークが出ていないことを確認出来た。

2.5 電気化学的処理後の NaF 溶液中での STM 像

KCl 溶液は銀との反応性が強いので、反応性の弱い

図7 0.1 M NaF 溶液中での銀のボルタモグラム

図8 電気二重層内でのボルタモグラム

NaF 溶液を用いて実験を行った。NaF 溶液中での銀のボルタモグラムは図7のようになり、図5(b)のようにプラス電位にすると AgF が出来るが、 AgF は不安定なため Ag^+ イオンが電解液中に溶け出す。NaF を用いた電気化学的処理は図8のように電気二重層内でのサイクリックボルタモグラムの測定のみにした。この処理では、清浄表面では変化が無いが、図5(c)のように有機物などの汚れが表面に残っているとその汚れを表面から取り去り、表面を清浄化する効果がある。このような電気化学的処理後に STM 像の測定を行った結果、図9(a)や(b)のように山や谷などでのみ拡散律速型の電気化学反応が起こっていることが明らかになった。この原因は反応性の弱い NaF 溶液を用いて、しかも、電気二重層領域のみの弱い電気化学的処理を行ったため、化学的に特に活性な場所のみで電気化学反応が観測されたものと考えている。

3. ま と め

ガス中や液体中の実験は、物質の表面を原子レベルで制御して行うことが可能であり、ガス中や液体中でも原子が見られる STM の測定対象として非常に興味ある系である。

本研究では、STM 測定のための電気化学セルを製作して、電気化学的処理による STM 像の変化につい

図9 0.1 M NaF 中での電気化学処理後の銀の STM 像

て調べた。その結果、STM で拡散律速型の電気化学反応を時間的・空間的に分解して測定出来ることが明らかになった。このことは、電気化学反応の原子レベルでのその場観察と分析・制御が可能な走査電気化学顕微鏡の開発の可能性を示している。このような顕微鏡が開発されれば、真空中での薄膜形成や薄膜加工と同じようなことが液体中でも可能となると予想され、液体中でのみ製造できる新しい材料の開発も可能になると期待出来る。

謝 辞

この実験は、東北歯科大学の大塚一郎氏と共同で行ったものであり、液体 STM のトンネルユニットを製作して頂いたオリンパス光学工業と、測定を支援していただいた石亀由理氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Surface Studies by STM, Phys. Rev. Lett., **49**, (1982) 57.
- 2) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Surface Electronic Structure of $\text{Si}(111) \times 7 \times 7$ Resolved in Real Space, Phys. Rev. Lett., **56**, (1986) 1972.
- 3) R. Miranda, N. Garcia, A. M. Baro, R. Garcia, J. L. Pena and H. Rohrer: Technological Application of STM at Atmospheric Pressure, Appl. Phys. Lett., **47**, (1985) 367.
- 4) Sang-Il Park and C. F. Quate: Tunneling Microscopy of Graphite in Air, Appl. Phys. Lett., **48**, (1986) 112.
- 5) R. Sonnenfeld and P. K. Hansma: Atomic-Resolution Microscopy in Water, Science, **232**, (1986) 211.