

先端追跡

[R-9] AFM を用いた極微小領域表面電位計測

STM, AFM に代表される走査型プローブ顕微鏡は原子スケールの実空間分解能で表面形状観察を可能とすると同時に、大気中、液中において局所領域での物性測定をも可能とする。なかでも、AFM の非接触モードにおいては、ファンデルワールス力や電磁気力などのさまざまな極微弱な力をイメージングすることが可能である。

最近, Kelvin Probe Force Microscopy¹⁾, Atomic Force Microscopy Potentiometry²⁾ と称される極微小領域表面電位計測法が IBM のグループからあいついで発表された。その原理は、AFM の非接触モードにおいて、試料から生ずる電磁場によってチップにかかる力をカンチレバーの変位から検出し、その応力分布を映像化するものである。具体的には、チップ、試料間に AC 電圧を印加し、誘起される力を測定する。表面電位の計測手法としては、振動電極を用いたケルビン法が一般的であるが、電極の微小化が検出感度の著しい低下を招くため、極微小領域での高分解能表面電位計測はほかに測定手法がない。現在のところ、異種金属の接触電位差などの予備的測定結果が報告されているにすぎないが、今後、電気化学的相互作用が構造形成、機能発現に重要な働きをしている有機集合体や生体系への応用が期待される。

文 献

- 1) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett. **58**, 2921 (1991).
- 2) J. M. R. Weaver and D. W. Abraham: J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 1559 (1991).

(電総研 井上貴仁)

[R-10] X線分光による非破壊分析

X線(フォトン)は物質との相互作用が小さいため、X線分光法(XES)はバルクの物性を調べる手法としてよく用いられてきた。しかし、たとえば放射X線の励起源に物質との相互作用の強い電子のような粒子を用いると、表面や界面の分析に応用することができる。

電子は固体中への侵入深さ(より厳密には、X線生成深さ)をそのエネルギーや入射角を変えることにより変化させることができる。一方、価電子帯中の電子の内殻ホールへの遷移により放射される(軟)X線には、化学結合状態の違いによる顕著な差が現れる場合がある。シリコン(Si)を例に上げると、その Si-L_{2,3} 放射軟X線スペクトルに、Si単体、SiC、Ni-シリサイドで顕著な変化が現れる。これは、同じ物質の Si(LVV)オージェ電子の dN/dE スペクトルに顕著な差異のないことと対照的である。

これらの二つの特徴を組合せると、薄膜-基板接合系の非破壊分析が可能となる。XES とオージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光法(XPS)による固体表面層の非破壊分析との相違は、XES では電子のX線生成深さの、AES や IPS では電子の平均自由行程の電子エネルギーや試料表面とのなす角の依存性を利用しているところである。すなわち、非破壊分析できる検出深さが、後者ではたかだか 10 nm であるが、前者では数 100 nm にも及ぶ。

文 献

- 1) 岩見基弘ほか: 応用物理 **57**, 105 (1988).
- 2) S. Yamauchi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 395 (1992).

(岡山大理 岩見基弘)

[R-11] 二酸化炭素電解還元表面化学

地球温暖化をうながす温室効果ガスのひとつである二酸化炭素を化学的に変換する研究が盛んに行われている。古くからよく検討されてきた電解還元では、2電子還元生成物であるギ酸や一酸化炭素などの有用性の低いものしか得られなかった。しかし、電極に銅をつかうと高い電流効率でメタンやエチレンなどが生成することが堀ら¹⁾により報告され、それ以来、特に銅電極による検討が活発に行われるようになってきた。数多くの金属のうちで、なぜ銅だけが特異的に多電子還元生成物をあたえるのか、という疑問はまだ完全には解明されていない。橋本らは、反応中間体と考えられる二酸化炭素アニオンラジカルの電極表面の吸着様式に着目した表面反応機構を提案している²⁾。この機構では、屈曲した構造をもつアニオンラジカルが炭素位のみで吸着する S (Standing)-Form と、炭素と酸素の2点で吸着する L (Lying)-Form を考え、銅の場合には金属と酸素の相互作用と金属原子間の距離の両面において L-Form に好都合で、このため多電子還元生成物が高効率で生成するとしている。また、中戸もアニオンラジカルと金属の d 原子の相互作用の観点から、銅電極による生成物の特異性が説明できると報告している³⁾。さらに、これらの考察をふまえて、銅酸化物電極上での光電気化学還元²⁾や、銅系ペロブスカイト型酸化物電極を用いる電解によるエタノールなどの高付加価値化合物への転換⁴⁾も研究されており、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) J. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki: Chem. Lett. 1695 (1985).
- 2) 橋本和仁: 光化学 15, 26 (1991) およびその引用文献.
- 3) Y. Nakato: Proc. Int. Symp. Chemical Fixation of Carbon Dioxide, Nagoya (1991) p. 117.
- 4) R. L. Cook: ibid. p. 39 (1991).

(京大工 大谷文章)

[R-12] 極微細結晶炭素の新しい DIRS ピークの存在確認

DIRS (disorder induced Raman scattering, 結晶の乱れで誘起されるラマン散乱) は、結晶の微細化や乱れによりフォトンの非弾性散乱が誘起される現象である。この非弾性散乱には、完全結晶の場合とは振動モードや波数ベクトルが異なったフォノンが関係している^{1,2)}。

グラファイトの場合、1360 cm⁻¹ 付近の強い DIRS ピークがよく知られている。理論計算および中性子散乱実験では、これに加えてより低周波数領域においてもラマンスペクトルに DIRS ピークの存在が予測されている。ところが、微細結晶作成が難しいこと、および散乱が微弱であることにより、このようなピークの存在はこれまででは確認されていなかった。

最近、Li と Lannin³⁾ はラマン励起光に偏光レーザーと試料に nanocrystalline glassy carbon (面内相関距離 ~30 Å) を用いて測定を行い、430 cm⁻¹ と 800 cm⁻¹ の低周波数にフォノンの状態密度のピーク位置とよく対応する新たな DIRS ピークが観測されたと報告している。彼らはまた、amorphous carbon のアニーリングにより、これらのピークの強度が結晶サイズ (10~15 Å) によって変化することを確認している。この結果は nanocrystalline carbon や amorphous clusters のラマン散乱の理論的予測を確認するとともに、極微細結晶のサイズや結晶の乱れの定量的な評価方法として今後期待がもたれる。

文 献

- 1) M. Cardona: Light Scattering in Solid. 2, ed. M. Cardona and G. Guentherodt (Springer, Berlin, 1982) p. 80.
- 2) K. Nakamura and M. Kitajima: Chem. Phys. Lett. 172, 205 (1990).
- 3) F. Li and S. Lannin: Appl. Phys. Lett. 61, 2116 (1992).

(金材技研 北島正弘)