

9306 食塩結晶表面の防湿に関する研究

助成研究者:新藤 斎(中央大学 理工学部)

共同研究者:瀬尾 亮弘(中央大学)

【序】食塩をはじめとする各種のイオン結晶表面の平坦性や2次元周期性を高度に利用することを旨として、原子レベルでの表面構造を原子間力顕微鏡(AFM)等により観察した。大気中でへき開したときの構造、湿度による変化、また、溶媒中での安定構造を調べることにより、イオン結晶のミクロな表面構造を支配する要因を明らかにした。

【食塩結晶表面】食塩結晶の(100)へき開面は完全に平坦ではなく、光学顕微鏡で見ても数多くのへき開ステップ(階段)やすべりステップが観測される。すべりステップに沿って螺旋転位列が露頭し、AFMにより単原子の渦巻ステップが観察される。テラス(平坦部)は原子レベルで平らで、原子が一個一個識別できる。大気中の湿度が40%程度では螺旋ステップは静止しているが、60%程度に達すると、ステップが自発的に成長または後退する。このことは、表面で吸着水が小さな島状の領域を作っており、イオン対をステップからステップへ運んでいることを意味する。ステップの前進、後退の様子を調べると、これらの動きはステップの曲率により支配されていることが分かった。これは界面化学の理論により説明できる。

AFM探針を一個所に固定しておき、その後取り去ると、元の場所に小さな食塩の丘ができる。これは一種の毛管凝縮により表面上で集められた水分が食塩水の液滴を作ったためにできたものと思われる。このことは、湿気を防ぐための望ましい結晶形態を考える上で参考になる。

【硫酸塩鉱物結晶】イオン結晶表面の原子の規則配列を利用する上では食塩の結晶構造はやや単純に過ぎ、得られる表面構造も限られているので、いくつかの硫酸塩鉱物の表面構造もAFMを用いて調べた。硫酸イオンのS-O結合の向きにより、特性の異なる表面が得られる。平坦面の得られる条件は、①へき開時の結合切断数が小さいこと、②電気的に中性であることであるが、この他に、③電気双極子の安定な配列の条件もあることを見出した。方向性のある原子平坦面をへき開で作る方法、塩類を含む水溶液中で安定な表面構造がどのように変化するかについても調べた。

【発表記録】

1. H. Shindo, K. Baba and A. Seo, "Direct Observation with AFM of Atomic Step Movements on NaCl(001)." Submitted.
2. A. Seo and H. Shindo, "Atomic Force Microscopic Study of Directional SrSO₄(001) Surface and Its Etching Property." Appl. Sur. Sci. 他口頭発表9件

9306 食塩結晶表面の防湿に関する研究

助成研究者:新藤 齋(中央大学 理工学部)

共同研究者:瀬尾 亮弘(中央大学)

1. 研究目的

食塩を始めとする、ハロゲンアルカリ類の単結晶は、その光学的特性を生かして、分光計測用のプリズムとして、あるいは、Li、OHなどをドーブすることにより、カラーセンター(色中心)レーザー素子として、赤外光の発生に用いられている。また、良好なへき開特性を生かして、有用な結晶薄膜をエピタキシャル成長させるための基板としても利用されている。これらハイテク技術への応用において大きな問題となるのは、環境中の水分に対する不安定性である。もっと身近なところでは、各家庭においても、食卓塩が湿気により固まるのを防ぐことは実用的に価値のある問題である。防湿について考えるには、まず、食塩の溶解がどのように起こるかを調べるのが早道である。

粗製の食塩が潮解性を持つのはマグネシウムなどの不純物が含まれるためであると言われている。だから、食塩を高純度にすれば、吸湿はしにくくなる。しかし、もうひとつ重要な点として、格子欠陥の問題がある。表面に凹みや段差があれば、それがたとえ原子レベルでも、分子の吸着を容易にする。結晶をハイテク用の素子として使う場合には、原子レベルでの平坦性も問題にすべきである。原子レベルの段差を調べるには、結晶表面に金属を蒸着し、レプリカを作って電子顕微鏡で観察する方法がある。しかし、この方法では金属を蒸着する操作が大変であり、時間変化を追うのは難しい。最近開発された原子間力顕微鏡(AFM)を用いると、1原子層の段差でも容易に、しかも極めて直接的に観察できる。これを用いれば、表面における原子配列の組み替えの過程も観察できる。

本研究ではハロゲン化アルカリを中心としたイオン結晶の表面構造を原子レベルで観察し、大気中、液中(有機溶媒も含む)及び真空中での原子配列の変化の過程を観察する。特に、水分の影響、熱処理の効果、さらに表面における異原子共存の効果についても調べる。本研究の直接的な目的はイオン結晶の耐湿性の改善であるが、それ以外に、学術的な意味合いも大きい。電気絶縁性物質の表面構造は原子レベルではほとんど調べられていなかったからである。表面構造の安定性に関する知識は結晶成長の制御にも深く関わっており、イオン結晶一般の作成、加工において重要な情報である。原子レベルでの構造制御の方法が確立されれば、イオン結晶表面の2次元周期を利用した高度な応用の道が開けるはずである。

2. 研究方法

食塩をはじめとする種々のイオン結晶のへき開面上の表面構造を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察する。AFM測定の模式図をFig. 1に示すが、表面を直接探針で触りながらカンチレバー (片持ちてこ) のたわみを光で検出し、原子レベルの凹凸を調べる方法である。測定は短時間で行える。これを用いて、結晶表面にどのような構造が見られるかを調べる。特に刃状転位、螺旋転位などの格子欠陥の存在、またステップ構造の特性などに注意する。また、より広範囲での表面の様子を偏りなく調べるため、光学顕微鏡による微分干渉測定なども併用する。

結晶の表面構造は大気中の水分の影響あるいは加熱処理等により当然変化すると考えられるので、その過程を観察する。また、表面を各種の液体と接触させたとき、イオンの移動、溶解などにより表面構造が大きく変化すると考えられる。その過程を調べることにより、構成イオンに対して働く電気的あるいは化学的な力の特徴を明らかにする。

3. 研究結果と考察

3. 1 食塩結晶の表面構造

天然の岩塩結晶の表面にナイフの刃を当て、ハンマーで叩いてへき開した表面の光学顕微鏡写真 (Nomarski 微分干渉測定) をFig. 2に示す。斜めに走るへき開ステップは割れ目の進行方向を示す。水平方向 (結晶軸方向) に走る溝は「すべり」によってできた構

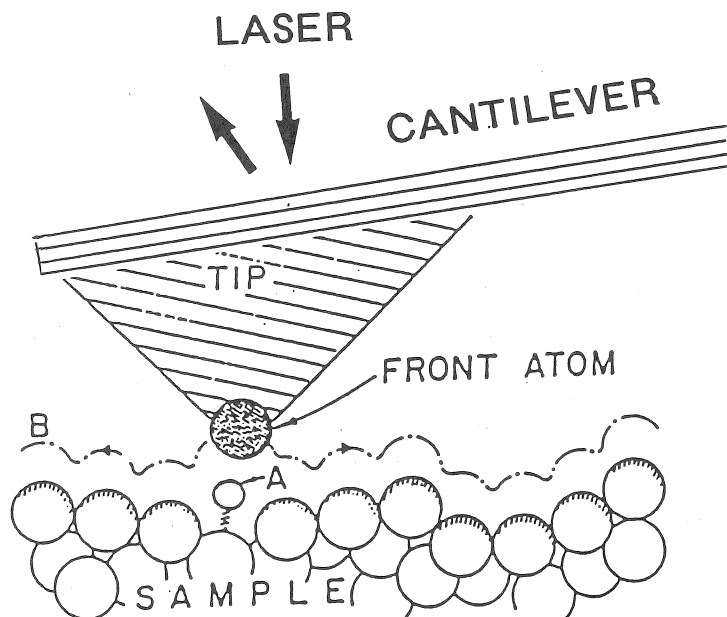


Fig.1 Operation of Atomic Force Microscope to get surface topograph.

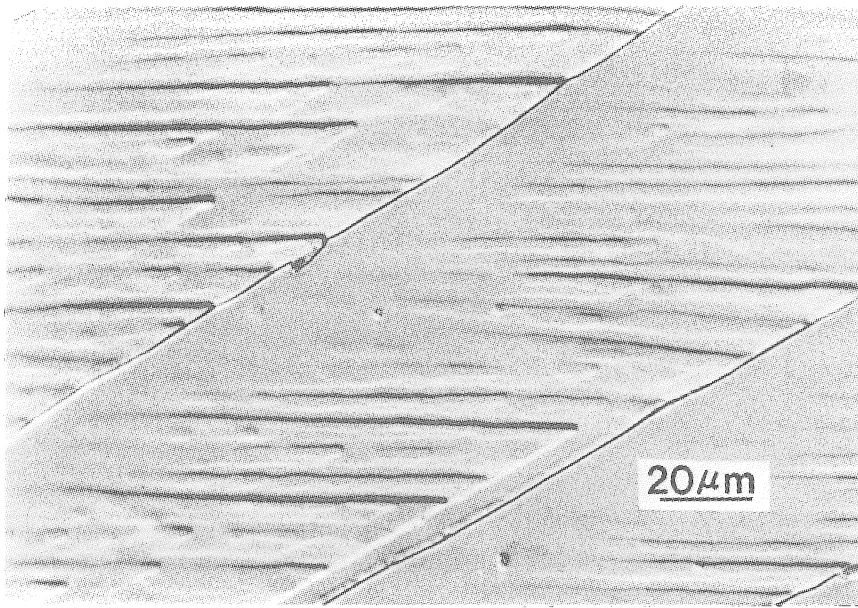


Fig. 2 Optical microscopic image of NaCl(100) with Nomarski differential interference contrast.

造だと考えられる。この部分をAFMにより拡大して観察すると、Fig. 3に示すように、渦巻状のステップ構造が観察される。これは螺旋転位によるものである。ここでは詳しく述べないが、転位列の動き方は材料の破壊特性を調べる上で重要である。

渦巻ステップの一つに着目し、その時間変化を調べた結果をFig. 4に示す。(a)から(b)まで約3分間のステップの動きを(c)にまとめて示した。Aの部分で渦巻が解けて行く一方、Bの部分ではステップが急速に前進しているのが分かる。このとき、温度は室温、湿度は約60%であった。湿度40%ではこのような動きは見られない。



Fig. 3 AFM image(6 μm x 6 μm) of NaCl cleaved in air. Screw dislocations are observed.

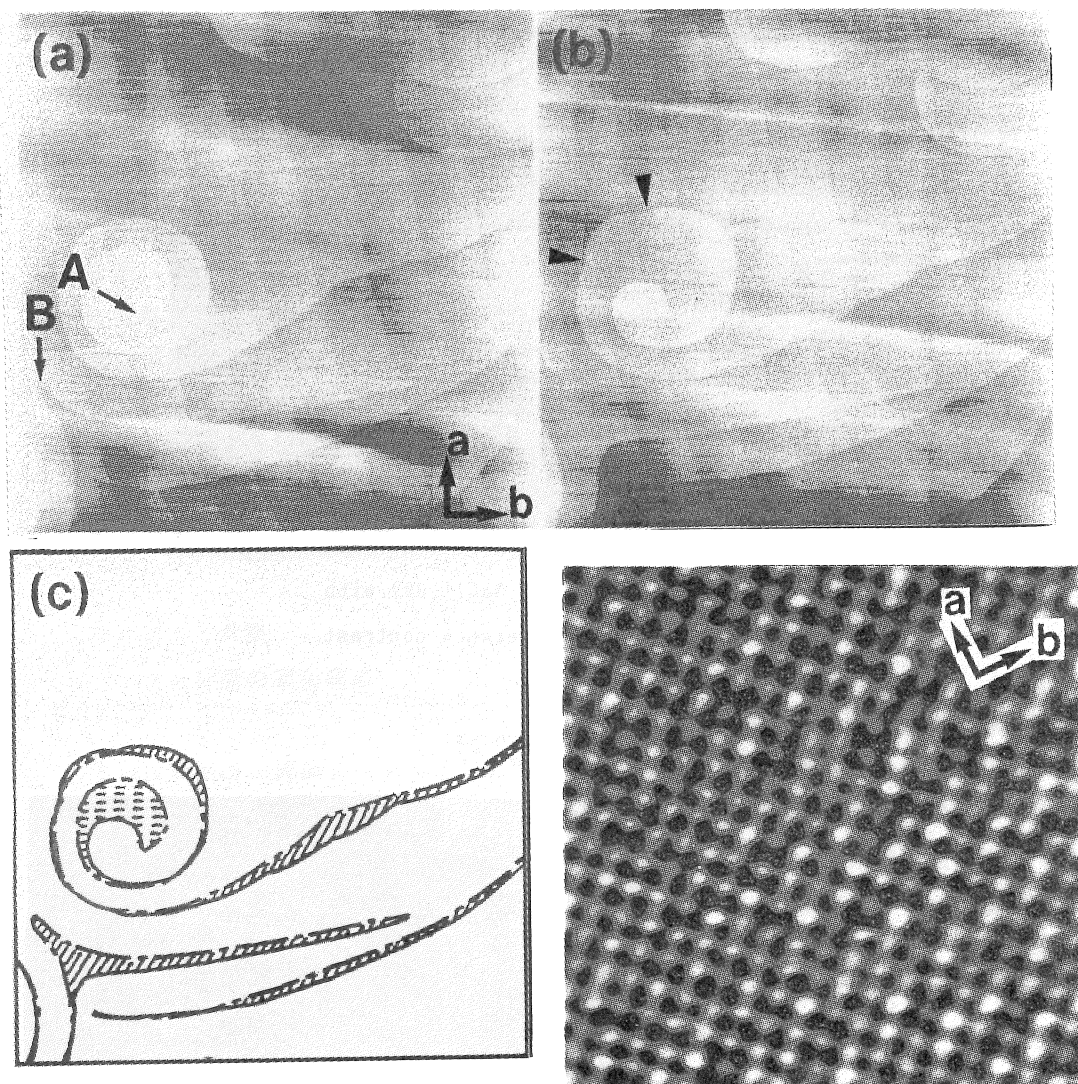


Fig. 4 AFM images($8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$) of NaCl. The step heights are all monoatomic.

- (a) The spiral step originate from a screw dislocation indicated by arrow A. The top layer is retreating while the second layer is growing. The concave step indicated by arrow B is growing very quickly.
- (b) Observed 162s after (a). The wedges indicate dents at the second layer of the spiral caused by anisotropic layer growth.
- (c) The movements of the steps in (a) (chain line) and (b) (solid line) showing growing (hatched) and retreating (- signs) area. The step with a large positive curvature retreats quickly, while the step with a large negative curvature grows quickly.

Fig. 5 (lower right) Atom-resolved AFM image($7\text{nm}\times 7\text{nm}$) of NaCl(100). The arrangement of large chloride ions is observed.

湿度に大きく依存するという事は、明らかに結晶表面に吸着した水が関与していることを意味する。湿度が70%程度を超えると、AFM探針がファンデルワールス引力により表面に張り付いてしまい、測定ができなくなる。このとき、表面はほぼ一様に水に覆われているものと推測される。一方、AFM測定が可能な50-70%の湿度領域では、表面は部分的に水に覆われていると考えられる。吸着水のつくる小さな「水たまり」が表面上を動き回り、この中に溶けたイオン対をステップからステップへ運ぶことにより、移動が起こると考えられる。

ステップを動かす駆動力は、ステップ形成に伴う1次元の表面エネルギーであると考えられる。小さな粒子や液滴では、表面の効果が大きく、Fig. 6に示したように、蒸気圧が平らな液面の場合より大きくなったり（凸面の場合）、あるいは結晶の溶解度が通常より大きくなったりすることが知られている。同じ理論を2次元領域における1次元界面に適用すれば、Fig. 4の変化は説明できる。

Fig. 4 (a) で、Aのところにあるいちばん高いステップは曲率が大きい（曲率半径が小さい）ので、イオンが溶け出し易く、相対的に小さな曲率を持つ下の段に移動する。上段のステップの曲率はさらに大きくなるので、渦巻は加速度的にほどこけてゆくことになる。一方、Bのところには大きな曲率で凹入したステップがあるが、ここでは曲率が負なので、むしろ他の部分から移動してくるイオンを受け入れて大きな速度で成長し、直線的なステップになろうとする。

この実験ではNaClを供給あるいは除去していないので、イオンはより凸な部分から凹な部分に移動し、表面全体としては平衡形を目指して自然に平坦化する傾向にある。適当な水分の存在はイオンの移動を助けるので、表面を原子レベルで整えるのに役だっていると考えられる。

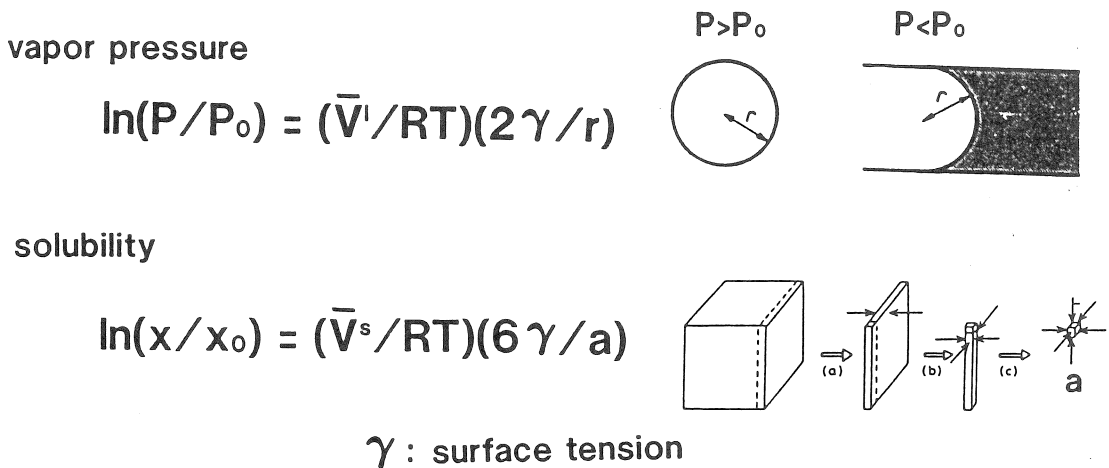


Fig. 6 Properties of small particles.

このステップの移動が起こっている表面でも、Fig. 5に示したように塩素原子（ナトリウムイオンは相対的に小さいので見えにくい）の規則的な2次元配列が観察できるので、表面全体としては固体状態を保っていることが分かる。また、Fig. 4 (b), (c)で示したように、渦巻ステップの下段の成長には異方性が見られる。結晶軸方向のステップでは正負のイオンが交互に並んでおり、電気的に中性なので安定であり、成長が遅い。一方、結晶軸と45度をなす方向では同符号のイオンが並ぶので極性があり、不安定であるからかえって速く成長する。このような異方性も固体の特徴である。

Fig. 1にAFMの測定原理図を示したが、探針と試料が接触する部分では、毛管凝縮によって水分を集めることが可能である。渦巻ステップの平坦部に探針を固定して15分おき、その後探針を取り去る。この操作の前後でのAFM像をFig. 7に示した。(b)では高さ4原子層の食塩の小丘ができています。これは、集められた水分に塩分が溶解し、探針を取り去った後に残る半球状の水滴から水が蒸発し、塩分が結晶化したものと思われる。

このように簡単な操作で比較的形の整った突起をつくることができるので、この技術は極微細加工の方法として使えそうである。この例では突起のサイズはミクロン程度であるが、より小さなものもつくれるはずである。AFMでは探針の位置決めも正確にできる。

Fig. 8では複数のステップがそれぞれ別の転位の回りで成長を続けたときの様子を示している。数字を付した■印が螺旋転位の位置を示す。一つのステップが他のステップに追いつくと、Fig. 9で示したように組み替えが起こる。bで逆向きの転位1と5をつなぐステッ

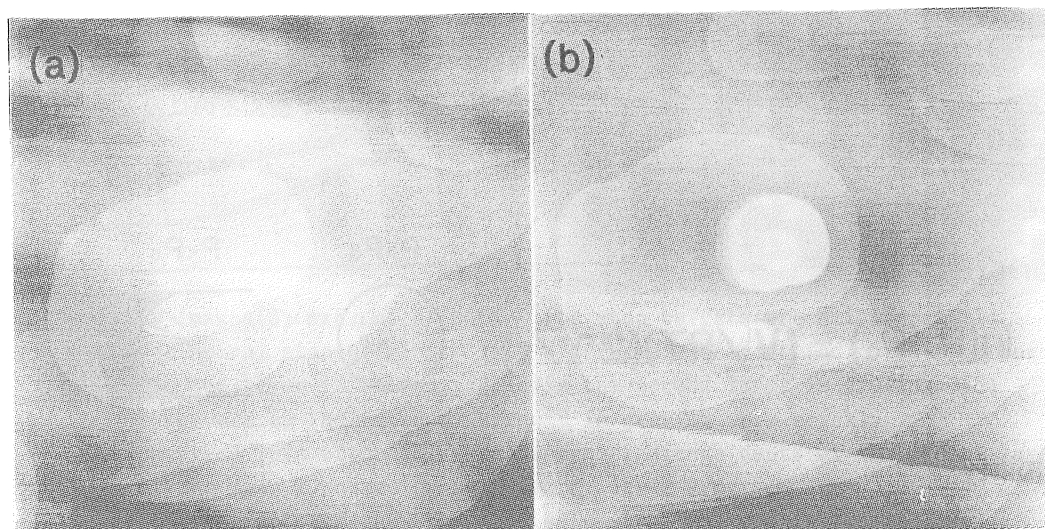


Fig. 7 AFM($8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$) image (a)before and (b)after formation of a hillock by keeping the AFM probe at the same position for 15 min. Water collected by capillary condensation formed a droplet when the probe was removed. Dissolved salt crystallized when water vaporized, leaving a 4-atomic height hillock. The technique can be used in micro-machining.

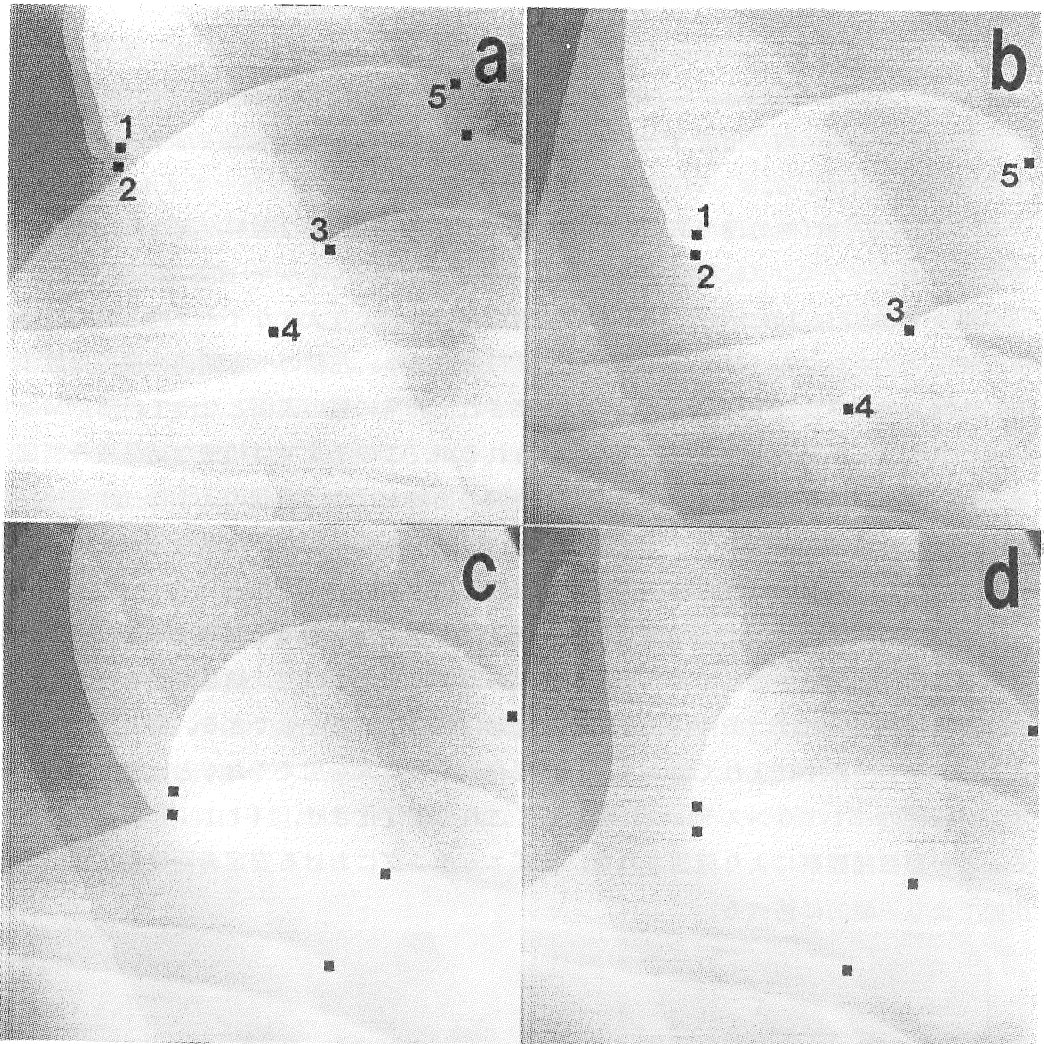


Fig.8 Rearrangement of monoatomic steps originating at several independent dislocations observed with AFM in $3.6\mu\text{m}$ square region. (a)0.0 min.; (b)8.75 min.; (c)21.0 min.; (d)22.1 min.

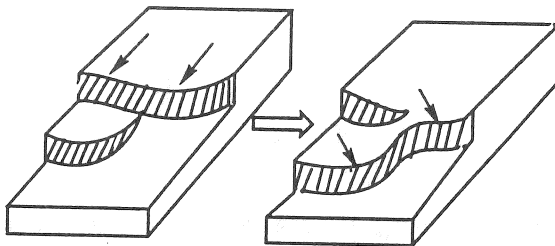


Fig.9 Process of the step rearrangement.

ブは両端が固定されており、曲率半径がある程度を超えると成長は遅くなる。

以上見てきたように、食塩結晶表面にステップ構造が存在すると、それを媒介にして表面構造が容易に組み替わる。したがって、湿度に対する耐性をつけたり、また特長のある表面構造を積極的に創り出そうとするとき、ステップ構造をコントロールすることがますます重要になってくる。

その方法の一つは熱処理である。高い温度では表面の部分的な融解が起こり、原子が動き易くなる。ラフニング転移温度以下では、平らな表面がエネルギー的に安定であり、凹凸が減少する。Fig. 10に示したのは食塩型構造を持ち、より大きなイオン性と高い融点を持つ酸化マグネシウム (MgO) 表面のAFM像である。左側のへき開前の像では数多くのへき開ステップ及びすべりステップが観察され、非常に粗い表面となっている。MgOはエピタキシャル成長用の基板として用いられるが、このままでは精密な結晶成長制御は難しい。しかし、高真空中1200℃で1時間の加熱を行うと右側のように、平坦化が起こる。ここで見えているステップは数原子層の段差があり、また、小さな穴が沢山残っているので完全な表面とはならないが、重要な表面処理法の一つである。

イオン結晶の場合、ステップ構造の組み替えにより大きな効果を発揮するのは湿式操作である。極性の溶媒中ではイオンがある程度の溶解度を持つので、結晶が形を変え易くなる。添加物を用いれば、条件により異なった形に誘導することもできる。例として、食塩結晶をメタノール中に入れて溶かすときに塩化カドミウムを加えておくと、カドミウムイオンが極性の $\langle 110 \rangle$ ステップに吸着してこれを安定化させ、 $\{111\}$ 面を発達させることが顕微鏡観察により確認された。湿式エッチングにおける安定表面構造については次節でより一般的に述べる。

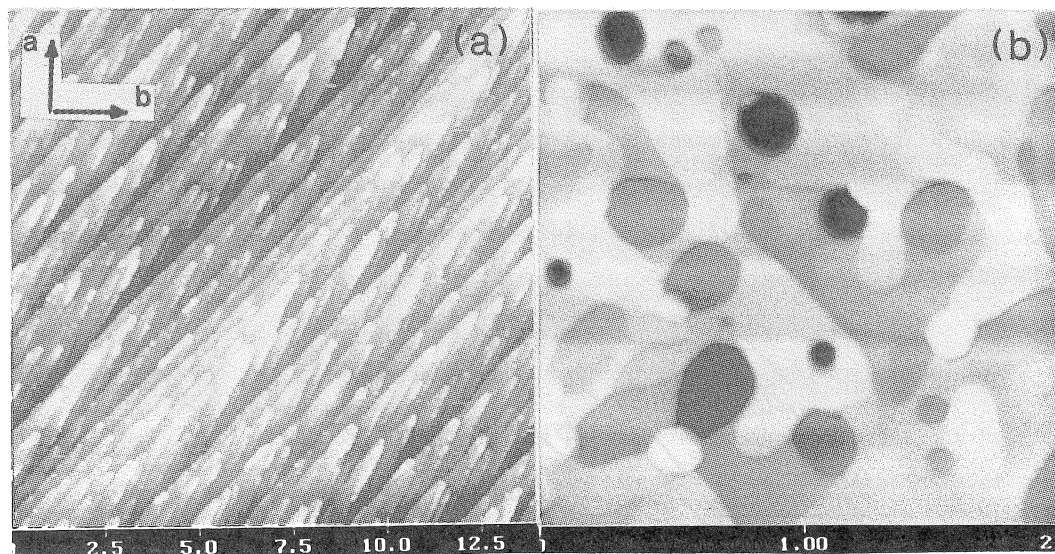


Fig.10 AFM images of cleaved MgO(100) surface, (a)before(13 μ m \times 13 μ m) and (b)after(2 μ m \times 2 μ m) annealing in vacuum at 1200 $^{\circ}$ C for 1 hr.

3. 2 硫酸塩鉱物結晶の表面構造

イオン結晶一般について表面構造の安定性を議論し、また、2次元周期性の高度利用を計るには、食塩では単純すぎる。そこで、多原子イオンを含む結晶の例として、いくつかの硫酸塩鉱物結晶の表面構造を調べた。いろいろな指数を持った結晶面が考えられる中で、特定の面がエネルギー的に安定になるためには、①へき開時に切断される単位面積あたりの結合切断数が小さいこと、また、②正負の電荷が共存して全体として電気的に中性であることが必要であるということが言われてきた。我々は、 CaSO_4 のへき開面の平坦性を検討することにより、これらの条件が正しいことを実証した。さらに、③面内方向での電気双極子の安定配列という新しい条件をも提唱した。

本研究においては、平坦面についてのこれらの条件を、表面のステップ構造の安定性の議論に対しても適用できることを明らかにした。例えば、Fig. 11は $\text{CaSO}_4(010)$ 面を硫酸水素ナトリウム水溶液によりエッチングしている過程をAFMで観察したものである。単原子層の深さの穴が結晶軸方向に延びているが、これは上記の条件①、②を用いることにより説明できる。しかし、ステップが専らa軸方向に延びているという事実は、条件③が支配的であることを意味する。安定なステップ構造を造るには、局所的な電気双極子配列に注意を払うべきである。

$\text{CaSO}_4(100)$ 面は極めて強い方向性を持つ面であり、これを利用すれば機能性分子を規則的に配列させることができると考えられた。しかし、へき開面は条件③を満たさないために原子的に平坦にはならなかった。そこで、方向性のやや弱い $\text{SrSO}_4(0$

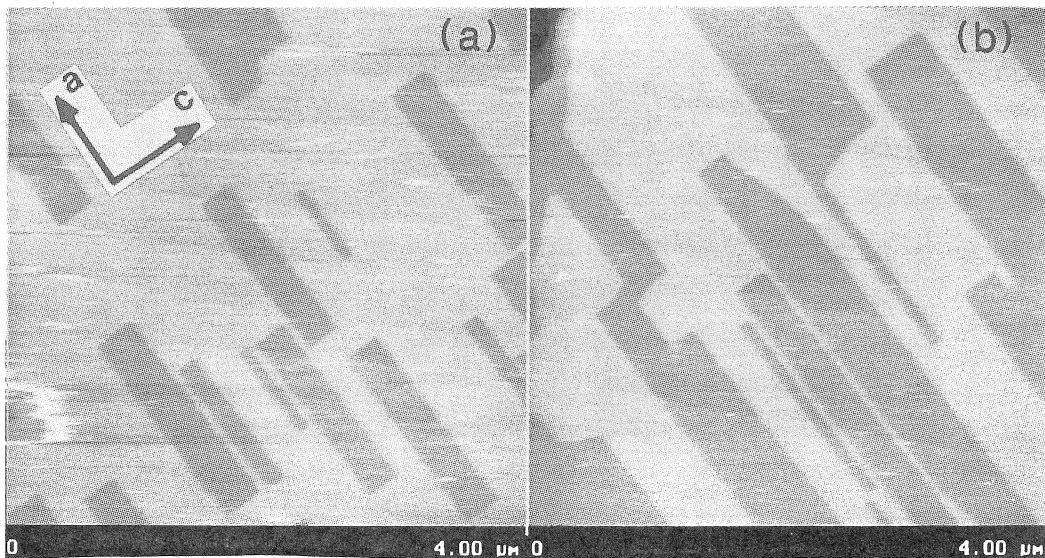


Fig. 11 AFM images($4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$) of $\text{CaSO}_4(010)$ during etching in 10mM NaHSO_4 .

Steps are all of monolayer height. (b) was observed 30 min. after (a). The shape of the pits indicates conditions of stable steps.

01) 面について検討したところ、方向の制御された応力存在下でへき開を行うことにより、方向性を保った原子平坦面を得ることができた。それをFig. 12に示した。この結晶では逆方向を向いた面が交互に積み重なっているが、2段ごとのへき開により、全面で同一方向を向いた面が得られている。この方向性が化学的に利用できることは、Fig. 13に示したエッチングの実験により明らかである。この図ではイオン層により、逆方向を向いた弓形の領域が観察されている。これは、b軸方向のステップが一方からの溶解に対しては安定で、逆方向からの溶解には不安定であることを示している。AFM原子像及びFig. 14の結晶モデルを用いて検討したところ、Fig. 14 (b) に示すように、硫酸イオンとストロンチウムイオンの相対配置により安定なステップと不安定なステップの2種類が識別できた。この面の方向性の実体は、硫酸イオンの表面に対するわずかな傾きだけであり、全体としては平坦面に近い。したがって、分子を配列させるには好適の基板が得られたと考えられる。

4. 今後の課題

本年度の研究で、食塩結晶表面が湿度によりどのように変化するかを原子レベルで明らかにすることができたが、表面にあると考えられる水の層についてはまだ十分な解明ができていない。今後、湿度の精密な制御により、条件を詳しく検討し、より正確な姿を描き

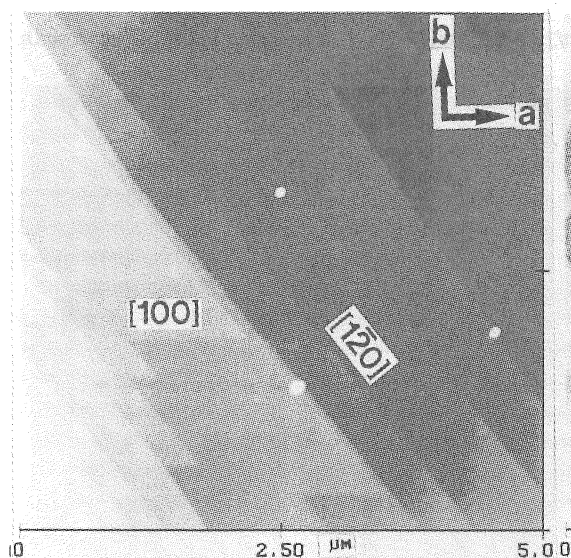


Fig. 12 AFM image of SrSO₄(001) cleaved under direction controlled stress. The observed steps are all of bilayer steps indicating the terraces have the same directionality.

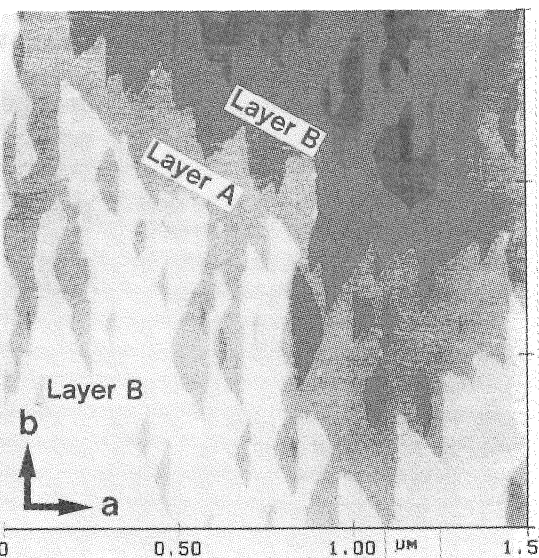


Fig. 13 AFM image of SrSO₄(001) after etching with 10 mM (NH₄)₂SO₄ for 1 hr. The bow-shaped etch pits indicate alternating directionality of ionic arrangement on terraces.

出す必要があろう。また、また、原子レベルでの変化が最終的に結晶形態の全体的な変化にどのように結びつくかは、AFMだけでなく、光学顕微鏡によるミクロンレベルでの観察を併用するのがよいと思われる。また、表面に異種原子（不純物）を蒸着し、それがステップの動きにどのような影響を与えるかを調べることも、防湿対策を考える上で実際的な意味があると思われる。

硫酸塩鉱物の研究では、安定な結晶面の満たすべき条件を明らかにしたのが大きな成果である。原子平坦面をつくるには、結晶のへき開メカニズムを理論的に検討し、その中で

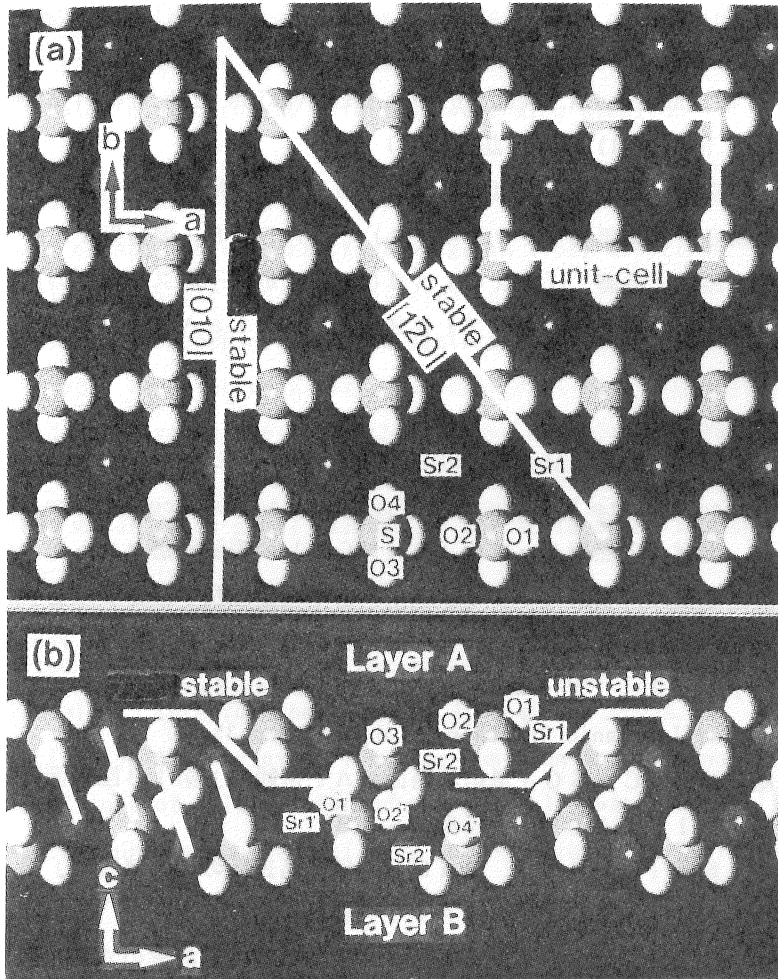


Fig. 14 Computer models of SrSO_4 crystal. (a) (001) face seen in the direction of c-axis. Electrically neutral $[1\bar{2}0]$ step is the most stable against etching in electrolyte solutions, while polar $[010]$ steps can be stable and unstable depending on the signs of the steps. (b) The top two (001) layers seen in the direction of b-axis. The stable $[010]$ step accommodates the Sr ions well, while the unstable step does not.

格子欠陥の役割等を明らかにする必要がある。また、本研究で得られた方向性のある表面を他の原子、分子の規則配列に利用することはさらに大きな意味がある。今年度も無電解めっきによる金属細線の形成、結晶の方向性を利用した有機結晶のキラル成長に着手した。まだまとまった成果とはなっていないが、イオン結晶の規則性の利用という意味で、今後楽しみな分野である。

5. 文献 (発表記録)

食塩結晶表面

1. H. Shindo, K. Baba and A. Seo, "Direct Observation with AFM of Atomic Step Movements on NaCl(001)" (学会誌投稿中)
2. 新藤、馬場、宮崎、瀬尾 「岩塩型結晶表面のステップ構造」
日本化学会第67春季年会(1994、4) 4A548 要旨集I、p. 94
3. 瀬尾、大橋、馬場、新藤 「NaCl(001)上単原子層ステップの運動のAFM観察」第25回結晶成長国内会議(1994、7) 21aA5 日本結晶成長学会誌

硫酸塩鉱物表面

4. A. Seo and H. Shindo, "Atomic Force Microscopic Study of Directional SrSO₄(001) Surface and Its Etching Property" Applied Surface Science (印刷中)
5. 新藤、渡部、瀬尾 「天然硬セッコウ(CaSO₄)の表面構造とエッチング特性」
第24回結晶成長国内会議(1993、7) 日本結晶成長学会誌20巻p. 156
6. Twelfth International Conference on Catalysis -The Taniguchi Foundation-
1993. 11. 2. "How Well-Defined Can Solid Surfaces Be?"
-AFM Study of Inorganic Crystals- Abstracts p.33-36.
7. 新藤、瀬尾、渡部 「CaSO₄単結晶表面のAFM観察」第13回表面科学講演大会
(1993. 11) 1A16 要旨集p. 33
8. 瀬尾、田中、新藤 「SrSO₄、BaSO₄単結晶表面のAFM観察」第13回表面
科学講演大会(1993. 11) 1A17 要旨集p. 34
9. 瀬尾、田中、新藤 「SrSO₄、BaSO₄表面の異方性溶解のAFM観察」
日本化学会第67春季年会(1994. 4) 4A546 要旨集I、p. 94
10. A. Seo and H. Shindo, "AFM Study of Uni-directional SrSO₄(001) Surface and
Its Etching" Third International Symposium on Atomic Layer Epitaxy and
Related Surface Processes (1994. 5) III-4, abstracts p.42-43.
11. 瀬尾、田中、新藤 「硫酸塩鉱物表面の異方性溶解のAFM観察」 第25回結晶成長
国内会議(1994. 7) 21aC3 日本結晶成長学会誌21巻

Effects of Humidity on Surface Atomic Structures of Rock Salt Crystal

Hitoshi Shindo and Akihiro Seo

Department of Applied Chemistry, Chuo University, Tokyo, Japan

1. Introduction

Surface structures of rock salt and other ionic crystals were studied in atomic levels with Atomic Force Microscope (AFM). The change in the structure in humid air was monitored in realtime. Stabilities of step structures of sulfate minerals in electrolyte solutions were also studied.

2. Surface structures of rock salt crystal

The NaCl crystal shows perfect cleavage in (001) direction. However, the surface as cleaved in air has a lot of cleavage and slip steps. Along the slip steps, spiral steps accompanying screw dislocations were observed.

The terraces were entirely flat and individual atoms were identified. The steps did not move in the air with relative humidity of 40%. However, at the humidity of 60%, the spiral steps began to move by itself. It indicates that adsorbed water forms small islands on the surface and transports ion pairs from step to step.

Some parts of the steps retreated, while other parts grew. The movements are controlled by the curvature of the steps. Young-Laplace's equation holds for one-dimensional interface between two dimensional areas.

By placing the AFM stylus at the same position for 15 minutes and removing it, a small hillock of salt was formed. Presumably, water was collected between the tip and the surface due to capillary condensation. It indicates that the shapes of the crystals are important to keep dryness.

3. Surface structures of sulfate minerals

Presence of directional S-O bonds gives certain complexity to the surface structures of sulfate crystals. The conditions for the stability of flat surfaces of ionic crystals are; ① small number of bonds broken upon cleavage per unit area, and ② electric neutrality. We propose additional condition; ③ stable arrangement of electric dipoles. The stabilities of surface structures in electrolyte solutions are also discussed.