

9407 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 理工学部)

大橋 盛雄 (中央大学 理工学部)

【序】食塩結晶その他のイオン結晶表面で原子が組替わる機構を調べるため、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、大気中及び液中での表面原子ステップの動きを実時間観察した。

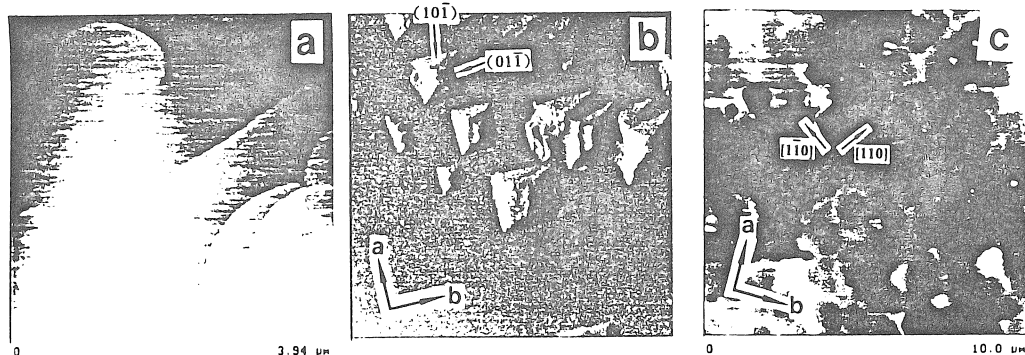
【大気中のNaCl表面】湿度を変えながら表面ステップの動く速さを測ったところ、水蒸気圧1780Pa (13.4mmHg) 以下ではステップは動かず、1850Paで初めてゆっくりした動きが観察された。2210Paではステップの移動速度は2.5nm/sにも達する。

表面に螺旋転位があってもステップの動きを止められないことは昨年報告したが、表面に大きな穴が存在すると、図aに示すように、ステップの動きが妨げられる。多くの穴を作ることによりステップは小円弧に分割され、動きにくくなる。

A F M探針を表面の一点に保持することにより、平坦部の食塩を集めて円丘を作ることができる。環境を制御することにより、微細加工に使えるものと思われる。

【エタノール中のNaCl表面】晶相変化の機構を調べるため液中の観察を行った。エタノールを用いて(001)面の溶解を行ったところ、図bのようなピラミッド構造を生じたが、これは{011}面上の安定吸着構造により説明できる。CdCl₂を添加すると極性{111}ステップが安定化され、図cに示すような、{118}ステップ面からなるピラミッド型の穴ができる。

【硫酸塩鉱物の結晶表面】CaSO₄, SrSO₄について電解質水溶液中での各面の溶解速度を測定し、原子ステップの構造と溶液中イオンとの相互作用について調べた。ステップの極性と立体因子が重要な役割を果たしていることが分かった。



穴の存在によりステップ
の前進が阻まれる

エタノール中の溶解で{011}面が安定化
され、(001)面上にピラミッド'形成

CdCl₂/EtOHでは{111}ステップ'
が安定化され、{118}面形成

9407 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 理工学部)

大橋 盛雄 (中央大学 理工学部)

1. 研究目的

ハロゲンアルカリ類の単結晶は、その光学的特性により、分光計測用部品や発光素子として、また、良好なへき開特性を生かして、結晶薄膜をエピタキシャル成長させるための基板等にも利用されている。これらの応用において問題となるのは、環境中の水分に対する結晶表面の不安定性である。食塩表面の防湿を考えるには、まず、食塩の溶解がどのように起こるかを知る必要がある。本研究では、第一に水分を含む大気中での食塩表面構造の振る舞いを原子レベルで明らかにする。第二に、食塩を初めとするさまざまなイオン結晶表面の液体中での構造変化の過程を調べる。このことは、イオン結晶の晶相、晶癖が如何にして制御されるのかを理解する上で重要となる。

このようにして、イオン結晶の表面で起こる現象を原子レベルで調べることにより、表面構造の安定化の方法、微細加工により人工的な構造を作るための方法が見出されると期待できる。さらに、結晶表面の高度な規則性を用いて分子を配列させ、高い機能を持った表面を創り出すことも可能となる。

2. 研究方法

本研究では結晶表面の構造を原子レベルで調べる必要がある。しかも、表面が生きて動いている状態を問題にしているため、それを観察するのに最適の方法として、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; A F M) を用いる。この方法は表面を直接探針で触りながら、原子一個一個の配列を調べる方法で、平坦面の原子配列の周期性はもちろん、表面の段差なども正確に測定することができる。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がリアルタイムで観察できる。しかも大気中や真空中だけでなく、液中での測定が可能であるから、結晶表面が溶解あるいは成長している状態も調べてやることができる。

3. 研究結果と考察

3. 1 食塩結晶の表面構造

3. 1. 1 表面原子層ステップの移動に対する湿度の影響

昨年度の研究¹⁾で、大気中でへき開したNaCl(001)表面の上に滑りステップや螺旋転位に発する渦巻状のステップなどが数多く見出され、それらが大気中の水分の影響のもとで、ステップの曲率で決まる一次元の表面エネルギーにしたがって移動することを示した。今回は大気中の湿度を測定しながらステップの動きを観察した。その結果の一部をFig. 1に示す。

へき開直後の表面に、螺旋転位から発する渦巻ステップが見られる (Fig. 1(a))。転位に近いところでは曲率半径が小さいので、ステップが後退し易い。また凹んだステップではステップが前進しやすい。ステップの動こうとする方向を(a)中の矢印で示した。しかし、

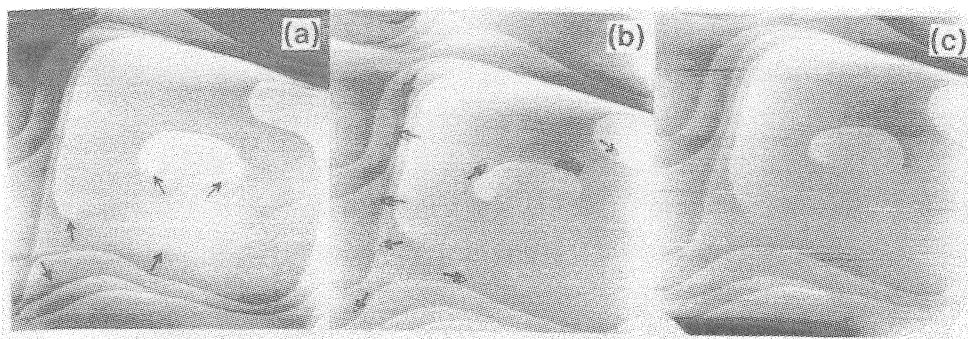


Fig. 1

AFM images($6\mu\text{m}\times 6\mu\text{m}$) of a cleaved NaCl(001) surface at 27°C under different relative humidities. (a) Observed at 46% relative humidity. Below 50% ($P(\text{H}_2\text{O})=1780\text{ Pa}$) no step movement was recognized. Most steps run parallel to crystal axes(a and b) indicating that they were formed by slip systems. At the center of the figure, a spiral step is connecting two screw dislocations of the opposite signs. Another spiral step is observed to the left. Arrows indicate expected directions of step movements based on line tensions. In order to minimize lengths of steps, the arcs close to screw dislocations having smaller radii of curvature tend to retreat quickly, while a step with a negative curvature at the lower part tends to advance. (b) Observed at 54% relative humidity. At about 52% ($P(\text{H}_2\text{O})=1850\text{ Pa}$) slow step movements started. Spiral steps unwound. Other steps also moved slightly. The arrows indicate direction of transportation of salt. (c) Observed at 57% humidity. Step advancements and retreat are recognized at many parts of the surface.

27°Cで50%以下の湿度(水蒸気圧1780Pa)では吸着水の量が少なく、ステップを移動させるには到らない。およそ52%からステップの動きが始まる。Fig.1(b)に示した矢印は食塩が運ばれる方向を示している。(c)は57%の湿度で測定されたもので、ステップの移動がはっきりと分かる。さらに湿度を上げて62%(水蒸気圧2210Pa)とすると、ステップの移動速度は極めて急速に増大し、2.5 nm/s に達する。したがって、食塩結晶を劣化させないためには、水蒸気圧をおおむね2000Pa(15mmHg)以下に保つべきである。

3. 1. 2 ステップ移動と欠陥構造

前回、前進するステップがつなぎ替わりながら螺旋転位の露頭点を次々に越えていく様子を報告¹⁾した。表面の小さな欠陥はステップの移動を妨げないが、Fig.2のように、より

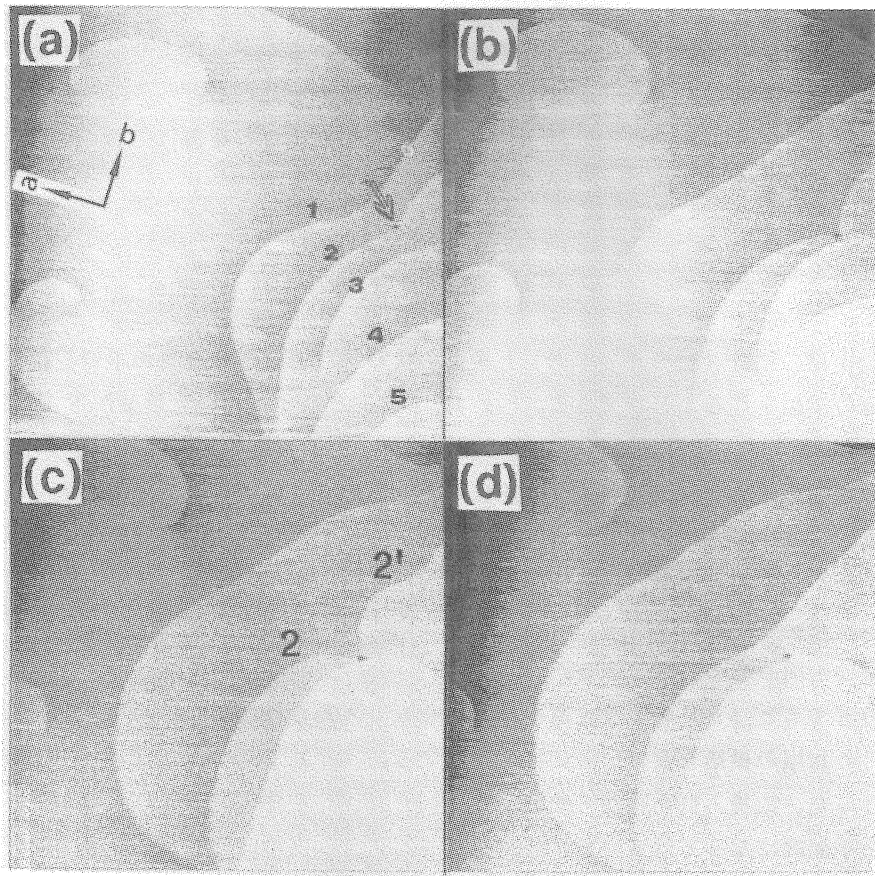


Fig.2 AFM images($4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$) of NaCl(001) at $P(\text{H}_2\text{O})=2210\text{Pa}$ (27°C, 62%).

(a)The arrow indicates a hollow, which was surpassed by step 1; (b)11.0 min after (a), step 2 is still pinned at the hollow; (c)19.0 min after (a), step 3 gets stuck, while both halves of step 2 keep on growing until they meet each other; (d)21.5 min after (a), step 2 gets free leaving behind the hollow.

大きな欠陥構造があると様子が異なる。この場合、(a)の矢印で示した位置に直径50nm程度の穴があり、ステップはこの穴を容易には通過できない。穴にピン止めされたステップ2は、穴を取り囲むように成長し、両側が出会ったときに初めて穴から開放される。このとき穴は埋められることはない。

このときの実験条件下では、表面のかなりの部分が水の層に覆われているものと思われる。穴の中は負の曲率を持つので、表面エネルギーから考えて、平坦部に比べて水の凝縮が起こり易い。したがって、穴は大気中の水を集めて表面に供給する役目を担っているものと考えられる。しかし、ステップの前進を妨害するという点で、表面構造の変化を防いでいるといえる。

Fig. 3は多くの穴（白い斑点）が存在する表面のAFM像である。この実験の水蒸気圧下ではステップは極めて速く移動できるはずだが、両端を穴に固定された多数の円弧に分割されてしまい、曲率半径が小さくなるので次元の表面エネルギーにより前進が妨げられる。図では一個所に何段ものステップが固定されているのが分かる。

環境中の湿度を低く抑えられない場合、表面に多くの微小な穴をあけておくことにより、表面構造の全体的な劣化を防ぐことができると思われる。

3. 1. 3 表面の加工

AFM測定用の探針（ピラミッド形）と表面の接触部における水蒸気の毛管凝縮により、表面に食塩の突起を作ることができる。Fig. 4にその例を示す。この実験条件下（水蒸気圧1730 Pa）ではステップの移動は遅いはずである。(a)の視野中央に探針を17分間固定した後表面を観察すると(b)のように円丘ができており、付近のステップがえぐられていた。これは以下のように解釈できる。探針を固定しておくとき大気中の水分がその下に凝縮し水滴を作る。水滴と接触した部分の食塩が溶けて食塩水ができる。探針を動かしてしまうと水滴は後に残され、水が蒸発するときに食塩が水滴と食塩の接触部で結晶化する。丘の丸い形は水滴の形の名残である。

円丘を放置すると(c)のように直径は大きくなり、高さは低くなる。平坦部のステップは丘からの食塩の供給を受けて元に戻ろうとする。(d)で二つ目、(e)で三つ目の円丘を作った。以後、低い丘から順に消えていく。円丘を作った直後は頂部が丸いが、放置すると平面的になって行く。前に述べたようなステップの前進も、より高い部分が平坦化する過程で下部に食塩が供給されるためだと考えられる。

この実験の場合、湿度がそれほど低くないので、作成した円丘が自然に消滅してしまう。しかし、より低い湿度を用いれば、AFM探針を用いて微細加工を行うことができる。通常のリソグラフィ技術では1ミクロン以下はなかなか難しいが、AFMの位置決め精度は極めて高い。

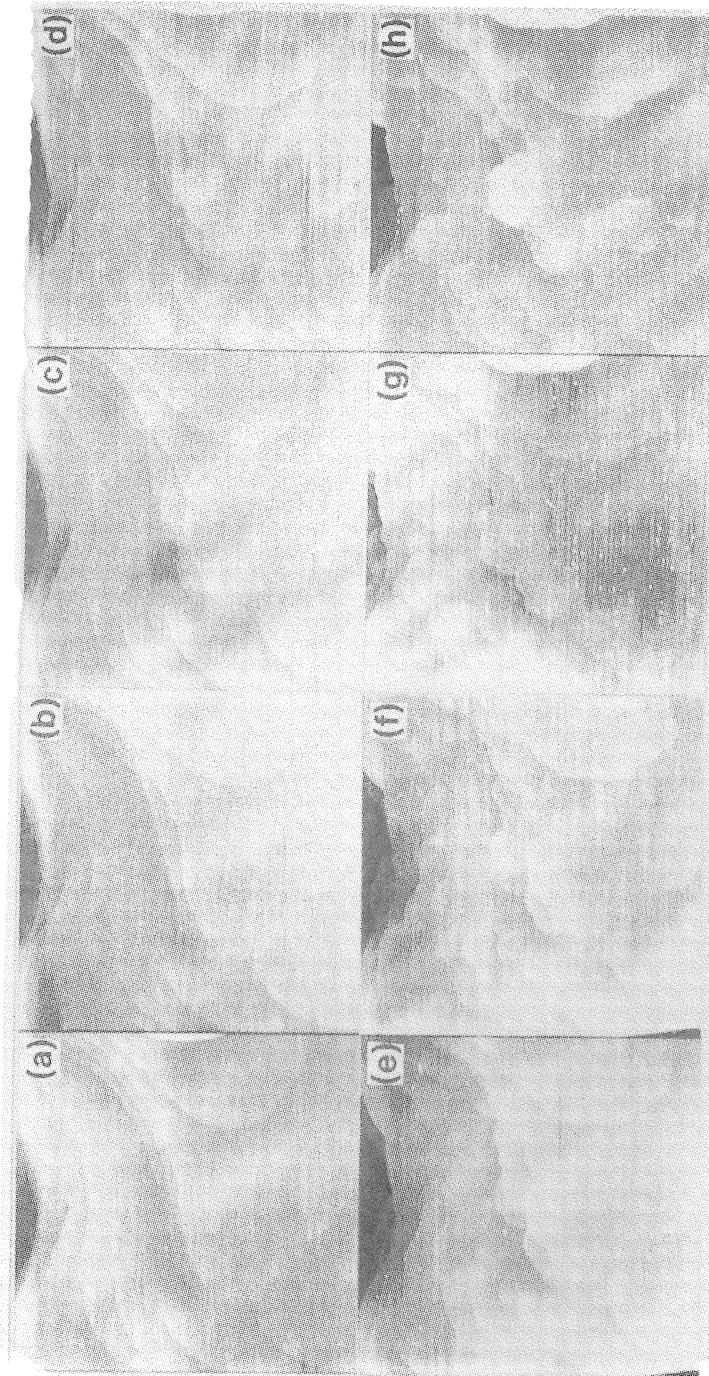


Fig. 3 AFM images ($7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$) of NaCl(001) at room temperature, $P(\text{H}_2\text{O}) \approx 2200\text{ Pa}$.
(a) 0 min; (b) 22 min; (c) 33 min; (d) 55 min; (e) 158 min; (f) 194 min; (g) 354 min;
(h) 375 min. Steps are pinned down at hollows observed as white dots. Steps are segmented into arcs of small radii of curvature, which cannot advance quickly due to line tension.

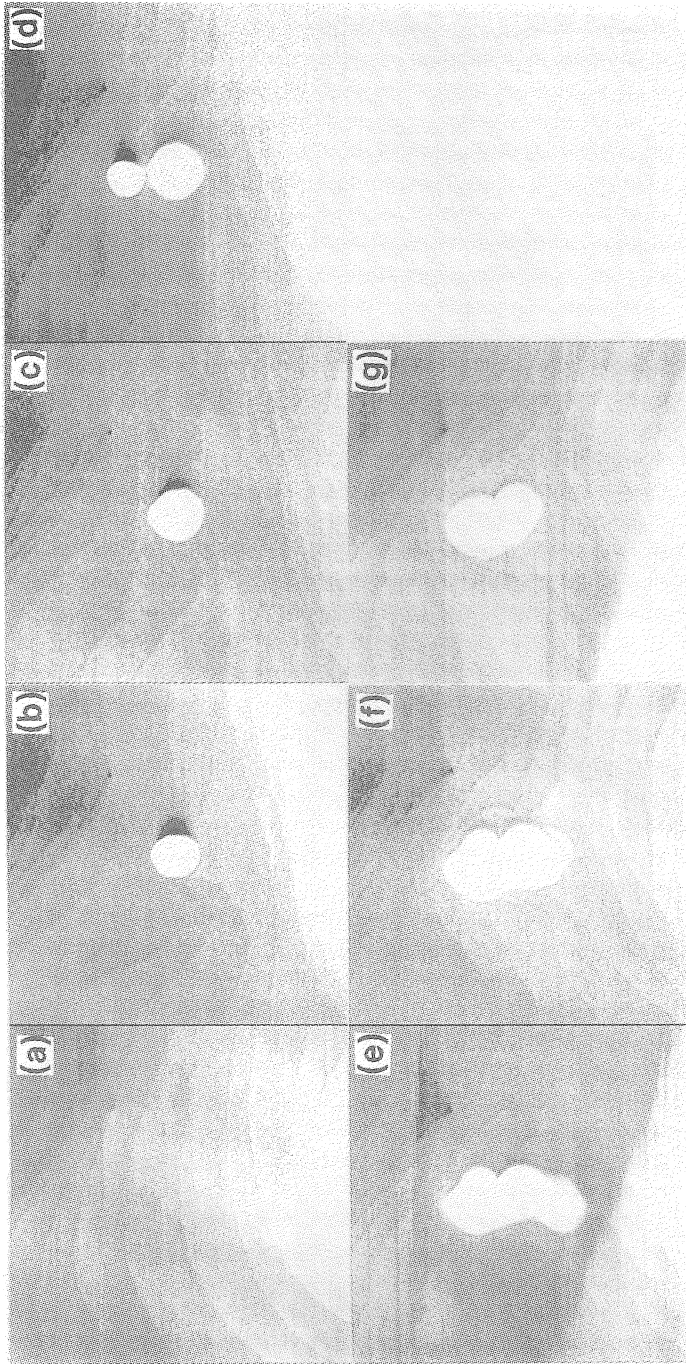


Fig. 4 AFM images ($4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$) during formation of hillocks using AFM tips. When the AFM tip was placed at the center of (a) for 17 min, a hillock of $600\text{nm}\phi$, and 77nm high was formed as shown in (b). The salt was collected from nearby terraces. (c) Four minutes later, the hillock got flatter (44nm high). (d, e) The second and third hillocks were made, which also collapsed in time (f, g).

3. 1. 4 溶液中の食塩表面

食塩結晶の作成は一般に溶液成長で行う。このとき、用いる溶媒、添加物などにより結晶面の相対的な安定性が変化し、さまざまな形の結晶が得られる。文献²⁾を参照して、実際にKCl結晶の成長実験を行ったところ、過飽和度、添加物濃度を変えることにより、立方体、正八面体、14面体などを分けて作る事ができた。このような晶相、晶癖の制御が行われる機構を明らかにするため、溶液存在下の食塩結晶表面をAFM観察した。水では溶解が速すぎるので、より極性の小さいエタノール中での観察を行った。

Fig. 5にエタノールと接触前後のNaCl(001)表面のAFM像を示した。マクロステップが後退した後、表面は一時的に平坦になるが、溶解を続けると、ピラミッド状の突起が成長してくる。これを拡大すると、Fig. 6のようになる。ピラミッドの側面の勾配を測定したところ、これらは{110}面からなることが分かった。この面が安定化されることは希なことであるが、その理由を考えるため、Fig. 7のようなモデルを考えてみる。エタ

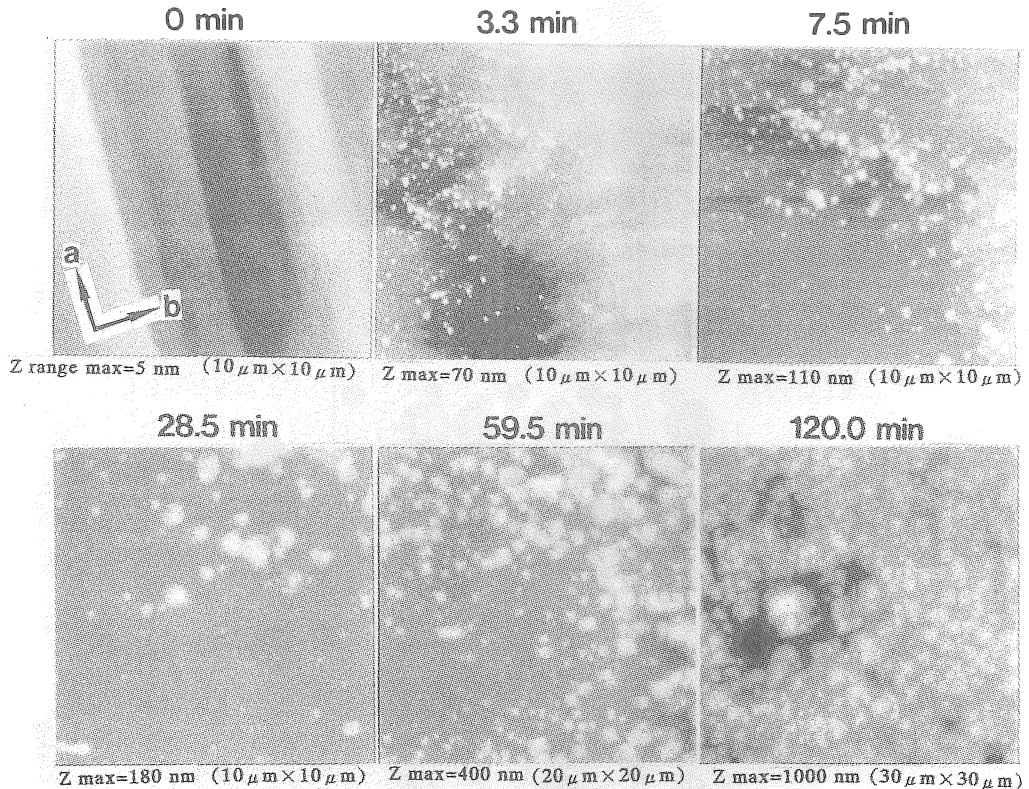


Fig. 5 AFM images of NaCl(001) in contact with ethanol.

The first image(0 min) was taken in air. The surface first becomes flat when macrosteps are dissolved away. At later stage, square pyramids grow while dissolution of the (001) surface continues.

ノールは親水基 ($-OH$) と疎水基 ($-C_2H_5$) を持つ界面活性分子であり、極性基が表面のイオンと相互作用すると考えられる。{011}面の周期にしたがって分子を配列すれば、疎水基も密に充填し、ファンデルワールス力により安定な吸着構造を形成する。

エタノールに $CdCl_2$ を溶解して同じ (001) 面のエッチングを行うと、Fig. 8のよ

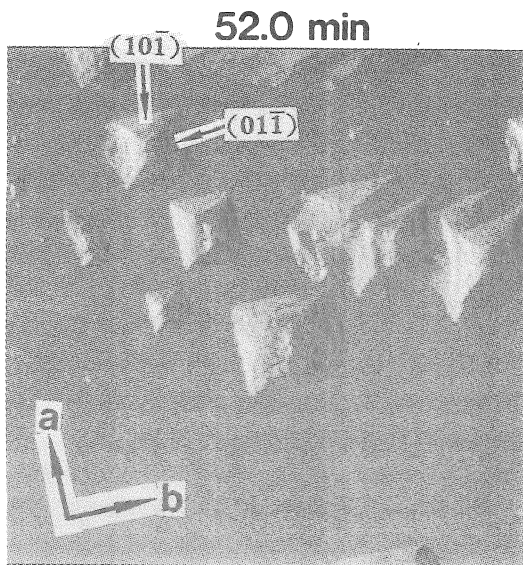


Fig. 6 AFM image ($3\mu m \times 3\mu m$) of NaCl(001) in contact with ethanol.

The sides of the pyramids are {011} faces.

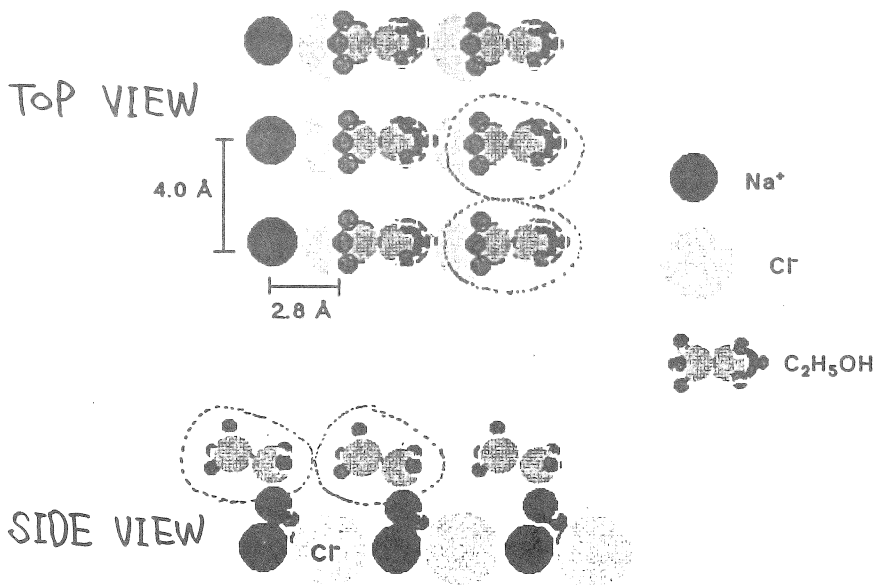


Fig. 7 Model of ethanol adsorption on NaCl{011}. The surface active molecules are packed closely forming a stable adsorption layer.

うになった。この場合、欠陥のある部分にやはりピラミッド型の深いピットが掘れて行くが、この場合側面の面指数は $\{118\}$ 程度である。この面はFig. 9に示したようなステップ面となっている。段差部分が極性的な $\{111\}$ レッジとなっており、 CdCl_2 が強く吸着して安定化していると思われる。塩化物がしばしば極性面を安定化し、アルカリハライド結晶の晶相を変化させるのは、このような吸着によるものと考えられる。

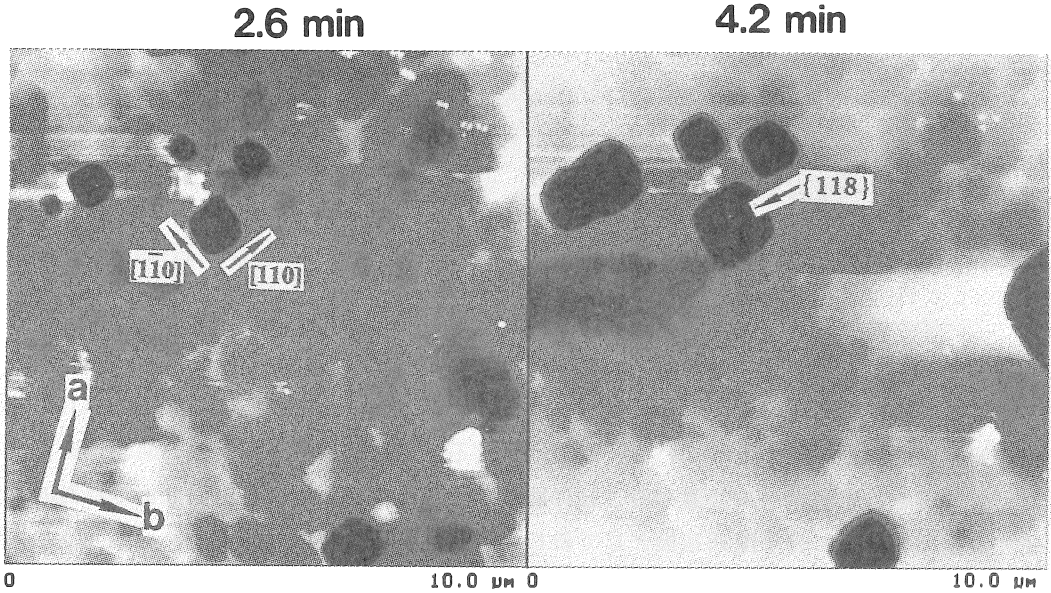


Fig. 8 AFM image($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) of $\text{NaCl}(001)$ during etching with $4 \times 10^{-5} \text{ M CdCl}_2 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The sides of etch pits are $\{118\}$ faces.

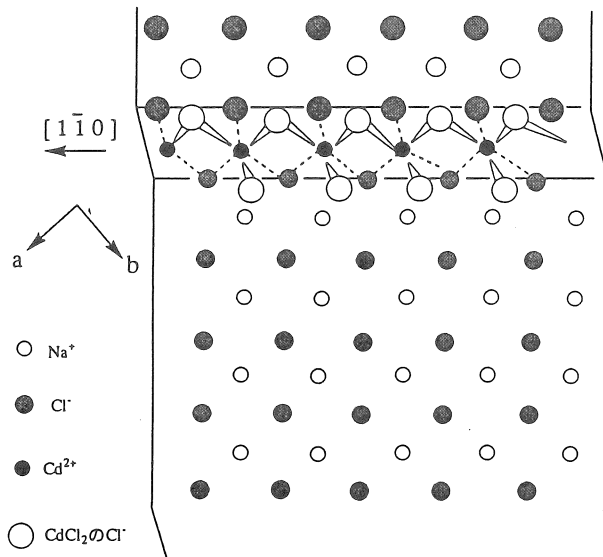


Fig. 9 Model of CdCl_2 adsorption at $\{111\}$ ledge of $\text{NaCl}\{118\}$ step surface.

3. 2 硫酸塩鉱物結晶の表面構造

昨年度は CaSO_4 、 SrSO_4 のへき開面の安定性が各面の原子配列によりどのように異なるかを比較し、また方向性のある面の作成について報告した。本年度は電解質水溶液中でのエッチングの過程をリアルタイムで追跡し、ピットの成長速度の測定を行った。その結果、イオンの攻撃に対するステップの相対的安定性がステップのイオン配列、電解質濃度により変化する様子を調べた。

溶液中においては、電解質イオンがどのように配置して結晶表面のイオンを引き抜くかが重要であり、立体的因子を考慮する必要がある。結晶表面のモデルを用いて、各表面ステップの安定性の原因を明らかにした。また、電解質に共通イオンを用いて、各ステップの溶解が異なった濃度で飽和し、溶解が停止することを見出した。

4. 今後の課題

今年度までの研究成果の一部は報告^{3,4)}にまとめてあるが、これらは結晶面の中でも比較的安定な面のみを取り扱っている。今後はより不安定な結晶面（高指数の面、ステップ面）の性質をも原子レベルで調べることに挑戦して行きたい。これらの面はより特徴的なイオン配列を持ち、分子配列基板として新しい可能性を持つからである。

文献

- 1) 新藤、瀬尾 「食塩結晶表面の防湿に関する研究」 平成5年度助成研究報告集
I 理工学・生物学編 p.129.
- 2) I. Sunagawa, J. Cryst. Growth, 99 (1990) 150.
- 3) A. Seo and H. Shindo, "Atomic Force Microscopic Study of Directional SrSO_4 (001) Surface and Its Etching Property" Applied Surface Science, 82/83, 475-480 (1994).
- 4) 新藤、「アトムレベルで見たイオン結晶表面」 日本化学会編 季刊化学総説
「表面のアトムプロセス」（1995 学会出版センター）印刷中

Stability of Surface Atomic Structures of Rock Salt and Other Ionic Crystals Studied with Atomic Force Microscopy

Hitoshi Shindo, Akihiro Seo, and Morio Ohashi

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). Atomic step movements in humid air, and in solutions were monitored in realtime. Relation between step mobility and structural aspects including ionic arrangements, defects, adsorption structures, etc. were studied.

2. Surface structures of rock salt crystal in air

Mobility of atomic steps were monitored changing humidity (vapor pressure of water P_w). No step movement was observed with $P_w < 1780$ Pa. Slow step movement was recognized at $P_w = 1850$ Pa. At $P_w = 2210$ Pa, the speed of step movements became as large as 2.5 nm/s. At that humidity, the surface must be mostly covered with water.

Step advancement is not interrupted by screw dislocations. However, larger hollows (typically 50 nm in diameter) can pin down steps at it even at $P_w = 2200$ Pa. By making such hollows all over the surface, step movement, a process of degradation of the surface, will be markedly slowed.

3. Surface structure of rock salt in ethanol

When NaCl(001) was dissolved in ethanol, square pyramids having {011} faces as the sides begin to grow and cover the surface. Stable adsorption of ethanol, a surface active molecule, stabilize the {011} faces. A close-packed molecular model was proposed.

When $CdCl_2$ was added to ethanol, square pyramidal etch pits were formed. This time, the side walls are {118} faces having (001) terraces and {111} ledges. Adsorption of $CdCl_2$ chains at the ledge must be stabilizing the structure.

4. Surface structures of sulfate minerals

Dissolution of $CaSO_4$ crystals in electrolyte solutions were studied. Stabilities of atomic steps on different surfaces and in different directions were compared. Steric factors are very important in this case.