

11

助成番号 0011

食塩結晶表面の物理・化学特性—摩擦に対する表面吸着水の効果および熱による原始レベルの表面形状変化—

助成研究者：新藤 齋 (中央大学 理工学研究所)
 共同研究者：菅井 崇 (中央大学大学院理工学研究科)
 生田 裕一 (中央大学大学院理工学研究科)
 楊 元 (中央大学大学院理工学研究科)
 檜山 高史 (中央大学大学院理工学研究科)

1. 摩擦に対する水の影響

NaCl表面で見られた水の潤滑効果と、文献に報告されている粗面での凝着効果を比較するため、水に対する親和性の異なる二つの $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ へき開面の摩擦を摩擦力顕微鏡で測定した。相対湿度 (RH) > 30%では湿潤面で摩擦が小さくなり、潤滑効果が明らかになった。RH < 30%ではRH増大とともに摩擦が大きくなった。部分的に濡れた面では凝着が間歇的に起こり、摩擦が大きくなるのだと考えられる。原子平坦面でも物質、湿度により両方の作用が見られることが分った。

2. 熱によるNaCl結晶面の形状変化

熱処理によるステップの動きを調べたところ、450°Cではステップのエネルギー、異方性が強く、山頂部の凸型島状テラスの消滅、低地の凹型ステップの直線ステップへの分裂が見られた。500°Cでは山頂部の平坦化が進む一方、異方性が弱くなり、ステップは滑らかな形に戻り始める。600°Cでは多段ステップが崩れて単原子ステップに分裂した。これはファセットの消滅を意味する。650°Cではステップの2次元形状は複雑化するが、3次元的には結晶面が平坦化する。700°Cでは完全に粗面化し、ステップは原型を留めない。

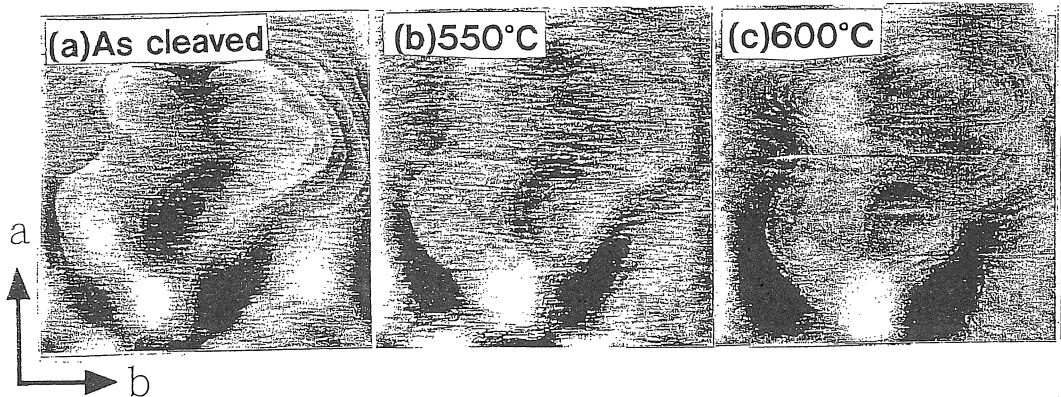


図. NaCl(001)面の加熱前後の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (21.9 μ m \times 21.9 μ m).

(a)へき開直後、山頂の島状テラスは高温で消滅する。(b)の上部に見られた多段ステップが(c)では単原子ステップにほぐれてゆき、ファセットが消滅する。さらに高温ではステップ形状の複雑化を伴いつつ平坦化し、700°Cでは完全に粗面化する。

1 1

助成番号 0011

食塩結晶表面の物理・化学特性—摩擦に対する表面吸着水の効果および熱による原始レベルの表面形状変化—

助成研究者：新藤 齋 (中央大学 理工学研究所)
 共同研究者：菅井 崇 (中央大学大学院理工学研究科)
 生田 裕一 (中央大学大学院理工学研究科)
 楊 元 (中央大学大学院理工学研究科)
 檜山 高史 (中央大学大学院理工学研究科)

1. 研究目的

食塩結晶表面の構造や性質については未知の事柄が多かったが、近年の進歩した表面分析技術を用いれば、食塩結晶表面について原子レベルの情報を得ることができる。本研究では、そのような分析技術を駆使して、表面の摩擦特性、結晶破壊の機構、分子の吸着状態など、食塩表面のさまざまな物理・化学特性を調べることを目的としている。前年度は主として岩塩型結晶の摩擦特性について摩擦力顕微鏡 (FFM) を用いて調べ、同種イオンの並んだ[110]方向に探針を掃引したとき、正負のイオンが交互に並んだ[100]方向に比べて摩擦が小さくなるという異方性を見出し、その理由を電荷—双極子相互作用エネルギーの計算により半定量的に説明することができた^{1, 2)}。このとき、水に対する親和性の高い結晶では湿度の上昇につれて摩擦力および異方性が小さくなることを発見した。表面に吸着した水が潤滑作用をしているものと考えられるが、トライボロジーの分野ではしばしば水による摩擦の増加が報告されている。そこで、摩擦に対する水の役割を明らかにするため、結晶水を持ち、水の吸着サイトを持つ結晶表面について調べた。

表面の吸着水についてはNaCl, NaFなどの表面におけるステップの移動に関連して、以前の研究で詳しく調べた³⁻¹²⁾。吸着水の状態に2次元的な構造と3次元的な構造があると考えられるので、それらを区別する目的で、表面層に対して敏感な全反射赤外法 (ATR) を用いて水の吸収スペクトル測定を試みた。

もう一つの本年度の新たな試みとして、熱によるNaCl表面上のステップの移動および表面形状の変化を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。室温から融点に向かって温度を上げていけばどこかでラフニング (粗面化) 転移が起こると予測されるが、その前後でどのような現象が見られるかは学術的に重要な問題である。

2. 研究方法

摩擦顕微鏡 (FFM) については前年度の報告書¹⁾ および他の総合論文^{13, 14)} で記述したので、ここでは説明を省略する。結晶水を持つ原子平坦面として、層状ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$) の二種類のへき開面を用いた^{6, 8, 15, 16)}。表面-Iは起伏があり、バルクでは水分子の鎖を両側からはさんでいた面である。表面-IIは平坦で、水分子は吸着しにくいはずの面である。二つの面での摩擦をFFMで比較し、湿度依存性についても調べる。

吸着水の全反射赤外 (ATR) 測定には、屈折率の高いGe結晶を二枚のNaCl結晶の間に少量の水とともにはさんでおく。赤外分光光度計の試料室に乾燥空気を送りながらスペクトル測定を行い、水分が失われていく過程でのスペクトル形状の変化を観察する。

NaCl表面の熱による形状変化は原子間力顕微鏡 (AFM)^{1, 3, 7, 13, 14)} で調べるが、AFM装置自身は高温に耐えないので、試料の加熱は別の光学顕微鏡用試料加熱装置 (Linkam TH-1500) で行い、熱処理後に室温にもどし、AFMで試料の同一個所を観察する。これまで、極微小な領域 (高々0.2mm四方) を観察するAFMでは、試料を一度ホルダーからはずしてしまうと試料の同一個所を再び観察するのは不可能だと考えられてきた。しかし、われわれは①試料表面にマーキングをほどこす、②試料の光学顕微鏡像を広い範囲で記録しておく、③形状に特徴のある場所をAFMで見つけておく、などの工夫により、同一個所での繰り返し測定を可能にした。

3. 研究結果と考察

3.1 表面摩擦に対する水分の作用¹⁷⁾

層状ニオブ酸カリウム結晶をうまくへき開すると、表面-Iと表面-IIを同時に得ることができる。Fig. 1(a)はそのときのAFM像であり、両者の間には奇数段 (1段はニオブ酸1層分の厚みで約1nm) の段差がある。倍率をあげて原子像を観察すれば、両者を区別することができる^{8, 16)}。

Fig. 1(b)は同時に記録したFFM像である。ここでは明るい部分が摩擦の高い部分 (H)、暗い部分が摩擦の低い部分 (L)を示している。Fig. 1(a)と比較すれば、水を吸着しやすいと考えられる表面-Iでは明らかに摩擦が小さくなっている。食塩の場合と同様に、水が潤滑効果を示している。このとき湿度は49%であった。

では、湿度を変えたらどうなるであろう。Fig. 2に相対湿度を変えて測った表面-I, IIの摩擦係数を示す。30%より高い湿度では明らかに水が潤滑効果を示しており、表面-Iで摩擦が小さい。表面-IIについても湿度の上昇に伴い摩擦が減少するので、この表面でも水による潤滑作用がある。ただし、表面-Iより水が吸着しにくい分、効果が小さいのである。しかし、Fig. 2で30%より低湿度になると、水の存在がかえって摩擦を大きくしていることが分る。文献にしばしば報告されているように、水が凝着効果を示しているのである。

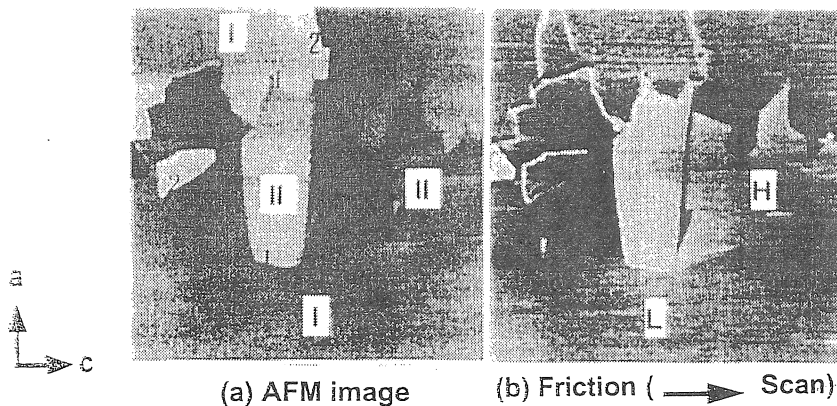


Fig.1 AFM/FFM images ($3.18\mu\text{m}\times 3.18\mu\text{m}$) of cleaved $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ surface¹⁷⁾. The Roman numerals I and II indicate surface I and surface II, respectively. The arabic numerals indicate heights of the steps indicated by the number of the niobate sheets. There is a 1nm height difference between the two surfaces. The letters H and L in (b) indicate the areas with higher and lower friction, respectively.

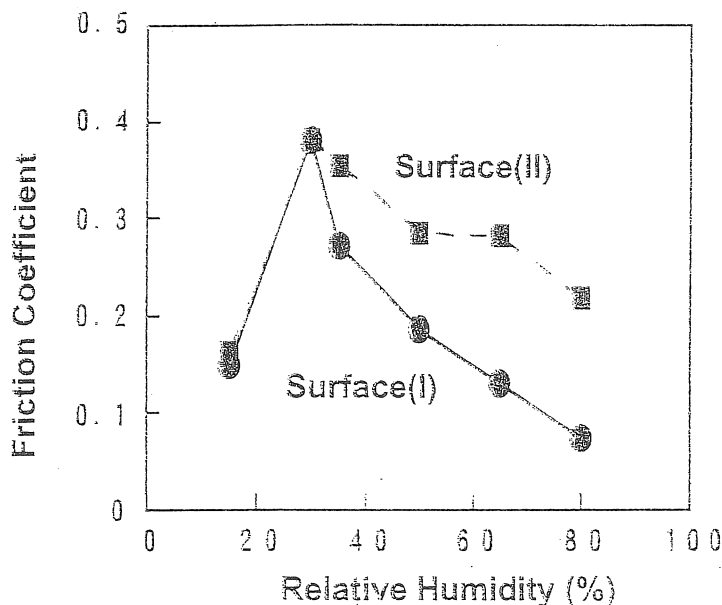


Fig.2 Dependence of the frictional coefficients at surface I and II of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ upon humidity¹⁷⁾.

In more humid conditions (>30%), frictional coefficients decrease toward higher humidity. Stronger lubrication effect is observed at surface I. Adhesion effect is observed at humidity below 30%.

これまで潤滑作用が確認されたのは、われわれの報告した親水性岩塩型結晶やマイカのような原子平坦面についてであり、Siの酸化された面などの粗面では主に凝着効果が報告されてきた。今回の結果から、原子平坦面でも湿度により両方の作用が働くことが分った。吸着水の摩擦に対する影響はFig. 3のように考えることができる。湿度が低く水の吸着量が少ない(a)の場合、表面は部分的に濡れているだけだから、探針を表面に沿って掃引するとき、凝着力の働く濡れた部分と乾いた部分を交互に通過するため、相互作用ポテンシャルが大きくゆらぐ。ポテンシャルの坂を登るためのエネルギーが不可逆的に失われた分が摩擦となるのだから、この場合摩擦は大きくなる。粗面の場合もこれと同じ状況である。

湿度が高く表面が一様に濡れている(b)の場合、凝着は常に起こっているから相互作用ポテンシャルの揺らぎが小さく、したがって凝着力による摩擦が小さいのである。食塩の場合は潤滑作用のみが確認されていたので、表面が一様に濡れていたと考えられる。凝着作用と潤滑作用のどちらが優勢になるかは物質および湿度による。

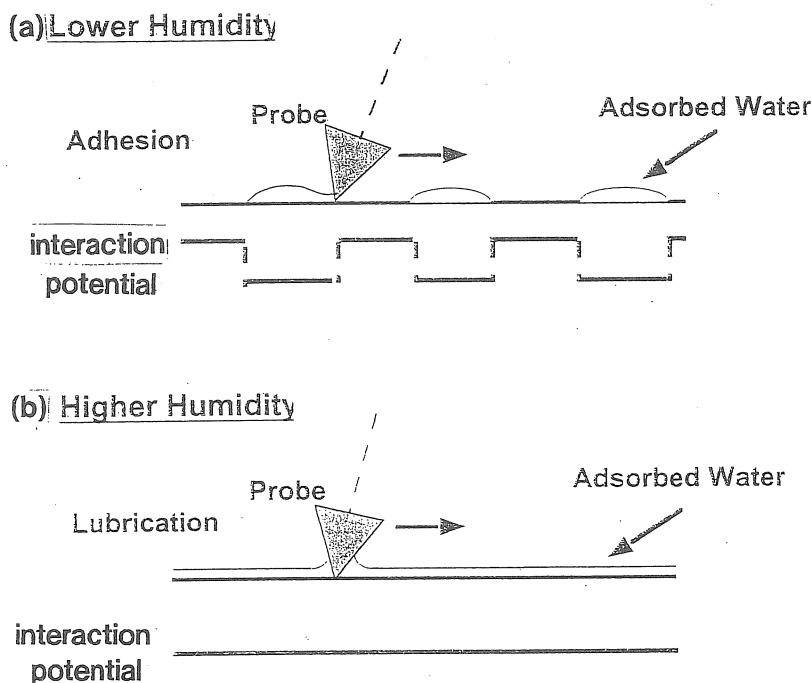


Fig. 3 Schemes of probe-surface interaction at lower and higher humidity.

(a) At lower humidity, the surface is partly wet and partly dry. Upon scanning the probe, probe-surface interaction potential oscillates due to presence and absence of adhesion by water. Higher friction is observed toward higher humidity.

(b) At higher humidity, the surface is uniformly wet and the interaction potential does not oscillate. Friction due to adhesion is weak and the lubrication effect predominates.

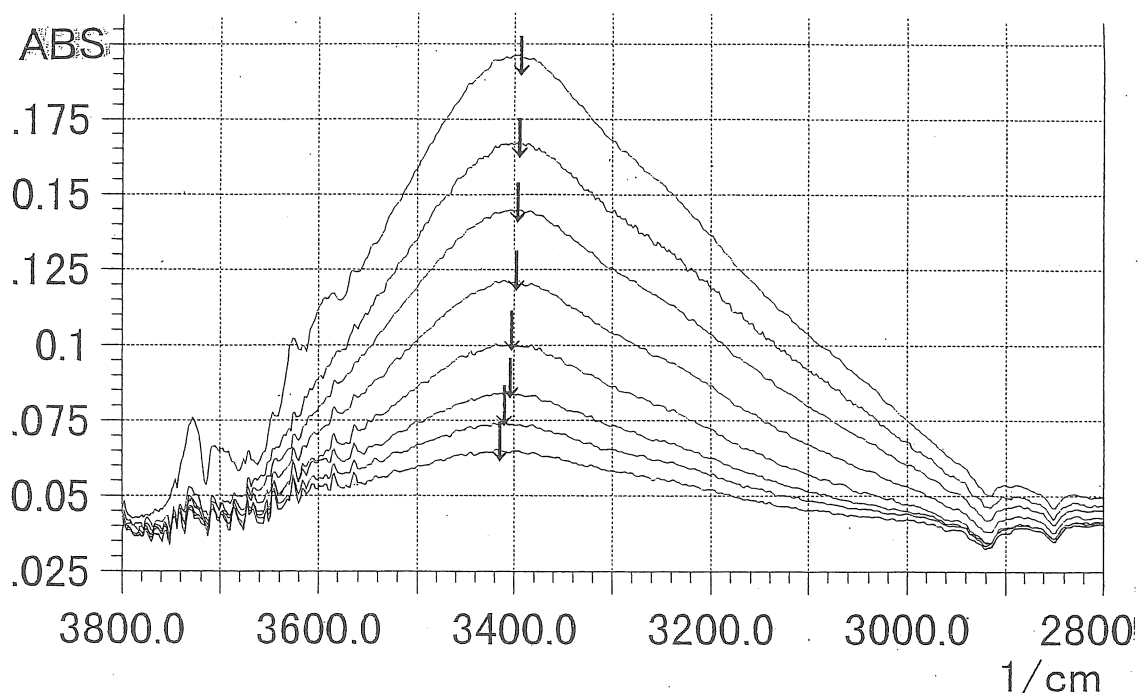


Fig.4 Change in infrared spectra(ATR) during evaporation of water sandwiched between a Ge prism and NaCl single crystals.

3.2 食塩表面吸着水の赤外吸収スペクトル

食塩表面の吸着水について、2次元(2D)的なものと3次元(3D)的なものとが考えられるので、それらを区別する目的で赤外吸収スペクトルの測定を全反射法(ATR)でおこなった。Fig.4に示すように、GeプリズムとNaCl結晶の間にはさまれた水が蒸発するにつれて水分子のO-H伸縮振動の吸光度(ABS)が減少し、それに伴って吸収極大が高波数にシフトしていく。しかし、プリズムをGeからKRS5に換えた場合、シフトの方向は逆になってしまった。したがって、これらの変化は水の次元性の変化を観察していることにはならない。

水の次元性の変化を観察した実例として、極高真空装置内で試料を低温にし、吸着量をわずかずつ増加させつつHe原子ビームの反射率を測定したケースがある。室温では水分子の動きが激しく、また大気中では水分子の表面への吸着、また脱離も頻繁に起こるので、水の次元性を区別するのは難しそうである。今回の実験の場合、水の吸着層の次元性が表面で一様に変るという保証がなかった。NaClで全反射用のプリズムを作成できれば、その問題は解決できると思われる。ただし、検出感度が十分かどうかは分からない。

3.3 熱による食塩結晶表面の形状変化

結晶の表面エネルギーは結晶面の方位により大きく異なる。結晶の全表面エネルギーは、それを囲む各面の単位面積あたりの表面エネルギーに表面積を掛けて足し合わせたものに

なる。全表面エネルギーを最小にする形が結晶の平衡形であり、 $T=0$ Kでは多面体となる。食塩などの溶液成長の実験は通常室温程度で行われるから、温度の効果はあまり大きくなく平衡形が多面体からずれることはそれほど考えなくてもすむ。筆者らは湿潤大気中や飽和食塩水中でのステップの動きを調べてきたがその場合がそれにあたる。

しかし、熱エネルギーによりステップが動く場合は別である。温度が融点 (NaClの場合 801°C) に近づいてゆき、結晶を構成する原子の運動が自由になれば、表面エネルギーのエントロピーの項が効いてくる。結晶を形作る面はだんだん曲面を多く含むようになり、融解すると球になるはずである。そこに至るまでの過程で原子がどのように動き、ステップの形がどのような動きをするのかを調べた。

以下のような実験を行った。まず、NaCl単結晶をへき開し、表面に格子状のキズをつけた後、光学顕微鏡及びAFMで観察する。あとですぐ分るような特徴のある位置を探し出し、データをとる。次に試料をはずして加熱装置に移し、 $30\text{K}/\text{min.}$ の速度で昇温し、目的温度に10min. 保った後 $40\text{K}/\text{min.}$ の速度で冷却して室温にもどす。それをまたAFM装置に戻し、同じ位置を探して観察する。低温から始めて、さまざまな温度まで加熱していったときの一連の結果をFig. 5に示した。

Fig. 5(a)は熱処理前の試料表面のAFM像ある。矢印で示した位置に島があるが、熱処理後の(b)では一方は消滅し、他方はかなり小さくなっている。この温度ではまだステップの線張力が大きく、曲率の大きい凸型のステップは不安定なのである。(c)では高い部分では平坦化がさらに進むが、全体的にさほど大きな変化は起きていない。

しかし、(d)で 600°C になると、矢印で示したように多くの単原子ステップが発生した。もともとは3-4段の多段ステップで切り立った崖になっていた部分が一段ずつに分れたのである。言い換えればファセットが消滅しつつあるのである。(e)では2次的に見てステップはかなり込み入った形になっている。ステップの長さは増大しているから、線張力がかなり小さくなったことが分る。しかし、3次的に見ると表面全体がなだらかな形になりつつある。(f)では完全に粗面化が起こってしまい、ステップは原型を留めていない。

Fig. 5の観察領域の中心の低い部分を拡大したときのAFM像をFig. 6に示した。(b)の 450°C で既にステップに動きがあることが分る。熱エネルギーにより、原子が表面を動けるようになったのである。この温度でFig. 5でみたような島の縮小も起こっている。

ところで、(a)では滑らかだったステップが(b)では折れ線になり、長さが増している。これはステップの異方性がかなり大きく、たとえ長さが増えても極性の小さい結晶軸方向を向いた方が有利であることを示す。類似の現象は飽和食塩水中のNaClのステップについても観察された^{9, 18, 19)}。ただし、温度が低ければイオンが動くことができないので自発的に折れ線になることはできない。

Fig. 6(d)で 500°C になると再びステップは滑らかになっていく。ステップの異方性が小さくなり、ステップの長さを減らした方が有利になったのである。 600°C 以上ではステップ長

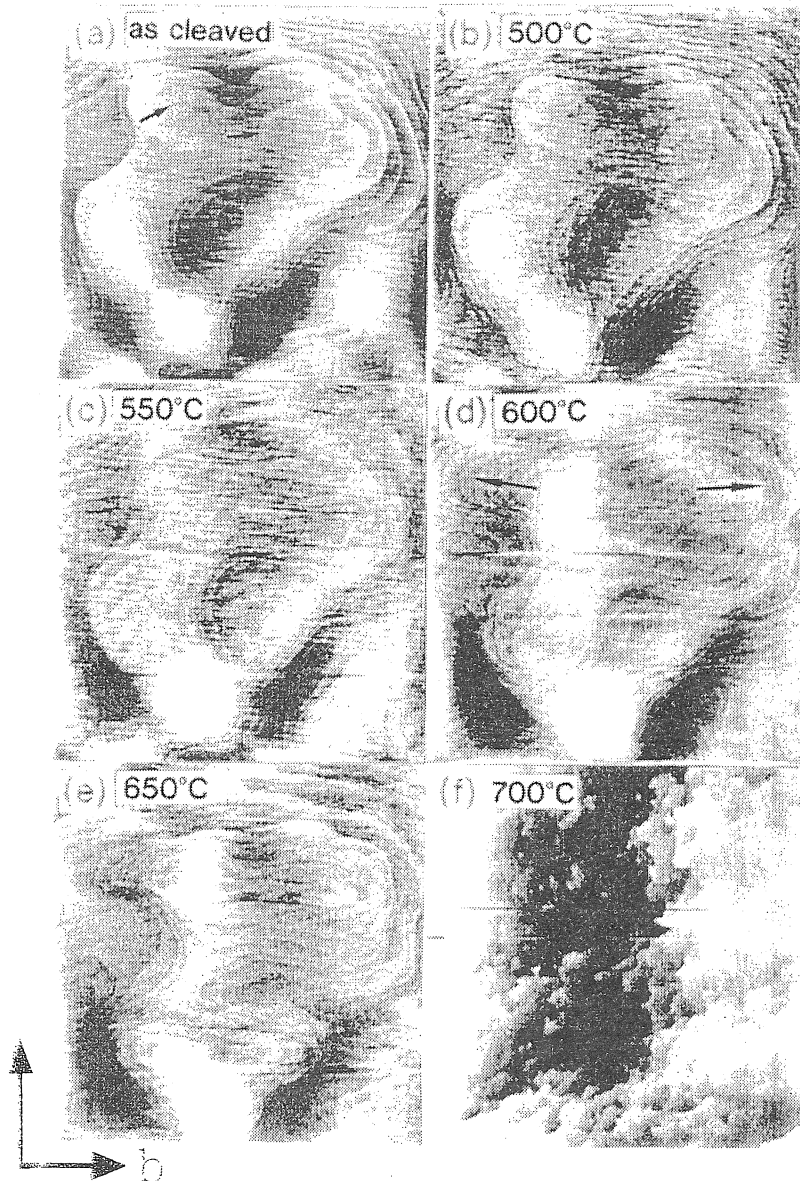


Fig. 5 AFM images ($21.9\mu\text{m} \times 21.9\mu\text{m}$) of NaCl(001) treated at higher temperatures. (a) As cleaved. The islands indicated by the arrows decrease in size, and disappear at elevated temperatures. (b, c) Top-most parts are flattened. (d) As indicated by arrows, multi-atomic steps decompose into monatomic terraces. Facets are lost. (e) Due to decrease in step energy, the surface becomes complex in 2D but smoother in 3D. (f) At 700°C the surface is completely roughened.

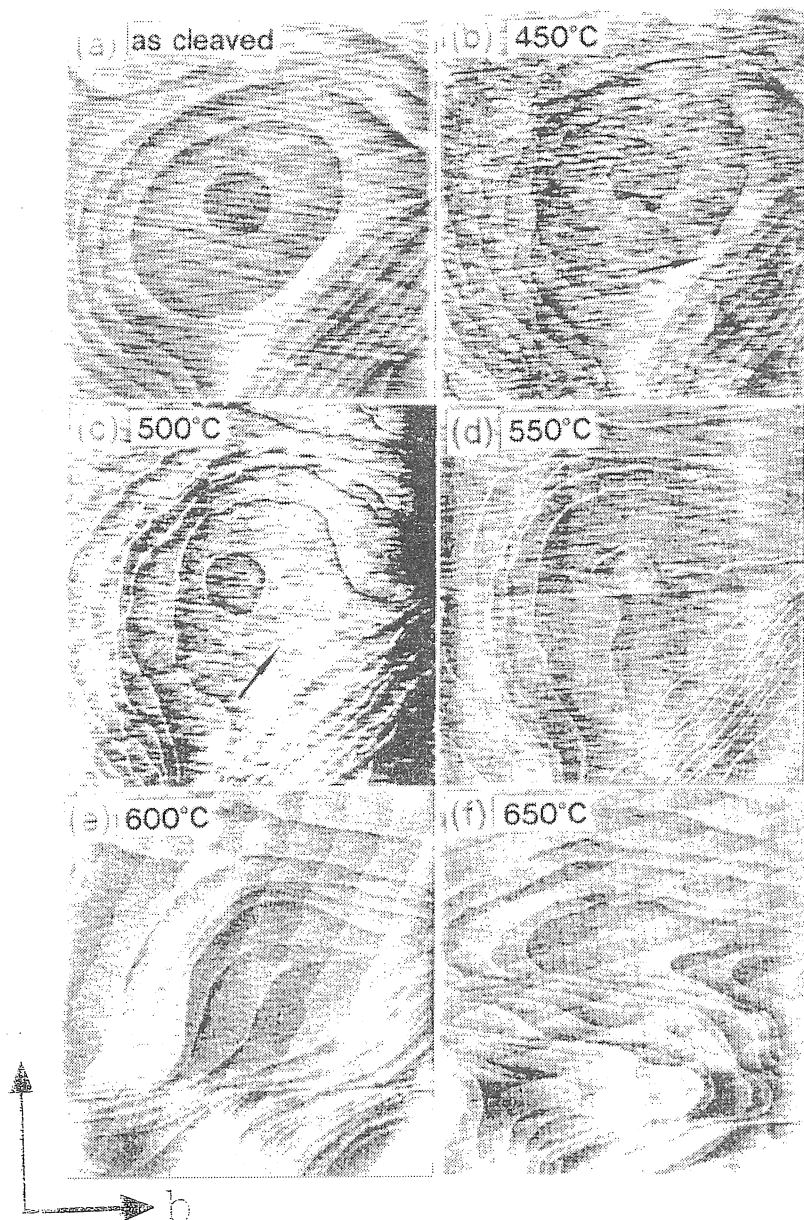


Fig. 6 AFM images ($8.58\mu\text{m} \times 8.58\mu\text{m}$) observed at the central part of Fig. 5. (a) As cleaved, steps are smooth. (b) At 450°C , the steps are segmented into straight lines, indicating strong anisotropy in step energy. The strip of terrace indicated by the arrow is lost in the next frame. (c) The steps again become smoother, indicating weakened anisotropy. Another terrace is lost in the next frame. (e, f) At higher temperatures, surface becomes smoother in 3D.

が長くてもさほどの不利はなく、たとえステップをたくさん作っても3次元的に滑らかな構造に向かうと考えられる。(b), (c)で矢印で示した帯状のテラスが消滅しているが、これも周囲の3次元的勾配にしたがって結晶面が滑らかになっていく過程なのだと考えられる。

4. 今後の課題

今年度は摩擦についてはほぼ研究目的を達することができた。表面吸着水の次元性を赤外分光で明らかにするのは、少なくとも既存のATRプリズムを用いては困難であることが分かった。走査型プローブ顕微鏡の中に吸着水を画像化できる方法があるので、それを適用するのが有力だと思われる。

熱によるステップの移動については今年度初めて行ったが、意義深い成果が得られつつある。今回の実験は試料を高温に保つ時間を10分に固定してあり、同一温度での時間経過を見る実験にはなっていない。可能ならステップの動きがあまり速くない温度での時間変化を追うような実験を行ってみたい。また、NaCl以外の物質系の場合と比較するのも意義がある。

今回報告した以外に、結晶破壊の機構などの研究も行っており、予備的な結果は得ている。理論が未成熟で解析法は手探りの状態であるが、2001年度の研究でまとめたいと思っている。

5. 文献

- 1) ソルト・サイエンス研究財団「平成11年度助成研究報告集」Vol. I, 63-73(2001).
- 2) Y. Namai and H. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **39b**, 4497-4500 (2000).
- 3) ソルト・サイエンス研究財団「平成5年度助成研究報告集」Vol. I, 129-141(1995). 4
- 4) ソルト・サイエンス研究財団「平成6年度助成研究報告集」Vol. I, 133-143(1996).
- 5) ソルト・サイエンス研究財団「平成7年度助成研究報告集」Vol. I, 119-129(1997).
- 6) 新藤、「表面のアトムプロセス」日本化学会編「季刊化学総説26」第10章(学会出版センター 1995).
- 7) 新藤、日本海水学会誌、51, 12-19 (1997).
- 8) 新藤、触媒、39, 637-644 (1997).
- 9) 新藤、表面、36, 335-342 (1998).
- 10) H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba and A. Seo, *Surf. Sci.*, **357/358**, 111-4 (1996).
- 11) H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi and A. Seo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1169-74 (1997).
- 12) H. Shindo, A. Seo, M. Ohashi and K. Iwata in: R. M. Geertman ed., *8th World*

Salt Symposium, Vol. 2 (Elsevier 2000) pp. 719-724.

- 13) 新藤、中央評論、52, 62-67 (2000).
- 14) 新藤、*J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.* (無機マテリアル), 8, 印刷中 (2001).
- 15) H. Shindo et al., *Langmuir*, 8, 353-356 (1992).
- 16) H. Shindo and H. Nozoye, *表面科学* 15, 452-5 (1994).
- 17) T. Sugai and H. Shindo in: Y. Iwasawa, N. Oyama and H. Kunieda eds. "*Studies in Surface Science and Catalysis*", 132, 897-900 (Elsevier 2001).
- 18) H. Shindo and M. Ohashi, *Appl. Phys. A*, 66, S487-S490 (1998).
- 19) ソルト・サイエンス研究財団「平成9年度助成研究報告集」Vol. I, 123-135 (1999).

Physico-Chemical Properties of Alkali Halide Surfaces

—Frictional force microscopic study of effects of adsorbed water upon friction and atomic force microscopic study of thermal step dynamics on NaCl(001)—

H. Shindo^a, T. Sugai^b, Y. Ikuta^b, G. You^b and T. Hiyama^b

The Institute of Science & Engineering^a

Graduate School of Science & Engineering^b

Chuo University, Tokyo, Japan

Summary

1. Effects of adsorbed water upon friction

Our previous observation of frictional anisotropy([100] vs. [110] directions) at alkali halide (001) surfaces also showed lubrication effect by water with more water-soluble crystals. However, higher friction due to adhesion by water has often been reported with other materials with rough surfaces. We have studied the two opposite effects using atom-flat cleavage surfaces, with different levels of affinity with water, of layered $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$.

With relative humidity(RH) higher than 30%, wet surface-I clearly showed less friction compared to dry surface-II. Friction decreased toward higher RH, indicating lubrication. With $RH < 30\%$, however, friction increased with RH with both surfaces, indicating adhesion effect. Even with atom-flat surfaces, both effects are observed depending upon material and RH. All wet surfaces show lubrication effect. Partly wet surfaces show stronger friction due to repeated adhesion, causing oscillation in probe-surface interaction potentials.

2. Thermal step dynamics at NaCl(001)

Atomic force microscopic images of NaCl(001) were recorded before and after heat treatment at various temperatures. The same part was observed repeatedly. At $450^\circ C$, island terraces at highest parts started shrinking, while at lower parts, smoothly curved steps got segmented into straight lines, indicating strong anisotropy in step energy. At $500^\circ C$, steps became smoother showing decrease in the anisotropy. At $600^\circ C$, multi-atomic steps decomposed into monatomic steps, indicating disappearance of facets. At $650^\circ C$, the steps took more complex shapes, indicating much lower step energy. The surface became smoother in three dimension. At $700^\circ C$, the surface is thoroughly roughened.