

4P052

周波数変調方式原子間力顕微鏡による炭酸カルシウムの液中観察

(神戸大院理) ○今田 博丈, 木村 建次郎, 大西 洋

【序】 炭酸カルシウム(カルサイト)微粒子は、工業的には、セメント、ペンキ、化粧品、紙等の補強効果や増粘効果、光沢を高めることを目的として、粒子径が均一になるように化学的に制御して合成されている。また、自然界では、カルサイトは地球上に豊富に存在する鉱物の一つであるが、例えば貝類におけるバイオミネラリゼーションにより生成されるなど、特に鉱物科学分野において、その成長過程の詳細への関心は高い。我々は、これまで、カルサイト微粒子の成長機構や溶液中での構造理解を目的として、溶液中にて原子・分子分解能観察が可能な周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)[1]を用いた表面構造解析を進めてきた[2]。図1に本研究で用いたカルサイト微粒子の電子顕微鏡像、図2にカルサイト単結晶表面のモデル図を示す。近年、S. Rodeらは、FM-AFMを用いて、溶液中でのカルサイト単結晶表面の構造を明らかにしたが[3]、サブミクロンスケールの微粒子に関しては、観察基板への微粒子固定に関する問題から、溶液中での高分解能観察の前例はない。本研究では、溶液中において、カルサイト微粒子の観察基板への固定に成功し、溶液中において微粒子表面の原子分解能観察を行なった結果について報告する。

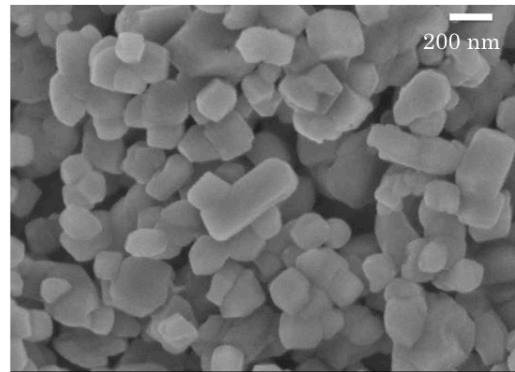


図1:カルサイト微粒子のSEM画像

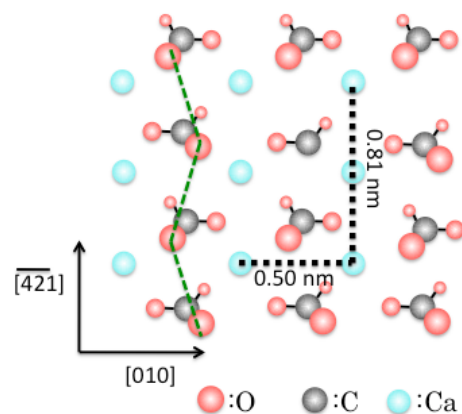


図2:カルサイト単結晶表面モデル図

【実験】 微粒子をエタノールに分散させ基板上に滴下、乾燥させたものを純水でリンスし再び乾燥させ純水中でFM-AFM観察を行なった。カンチレバーは、NCH-AuD(Nanoworld社製、バネ定数典型値40 N/m、水溶液中での共振周波数140 kHz)を用いた。共振Q値は10、装置由来ノイズは $20 \text{ fm}\sqrt{\text{Hz}}$ 程度であった。測定は、室温で行なった。

【結果・考察】 図3(a)はHOPG基板に固定したカルサイト微粒子の表面形状像である。図4には図3(a)の微粒子の高さプロファイルを示しており、高さ約10 nm程度の微粒子が基板に固定されていることが分かる。図3(b)は、図3(a)の微粒子表面において高分解能観察を行

なった結果を示す。その格子間隔から微粒子表面において[101]方向の原子配列が映像化されていることが分かる。

本研究では、カルサイト微粒子の表面が純水に一部溶解することで、微粒子表面に吸着したコンタミネーションや、非晶質層を除去することができ、原子レベルで平坦な表面を溶液中にて露出させ、原子分解能観察することができた。しかし、現状では、微粒子の HOPG 基板への固定が不十分な場合が多く、探針の走査により、微粒子が基板から剥離することも少なくない。講演では、ポリマー薄膜を用いた微粒子の固定など、溶液中での微粒子観察基板の作製法に関する研究結果も報告する。

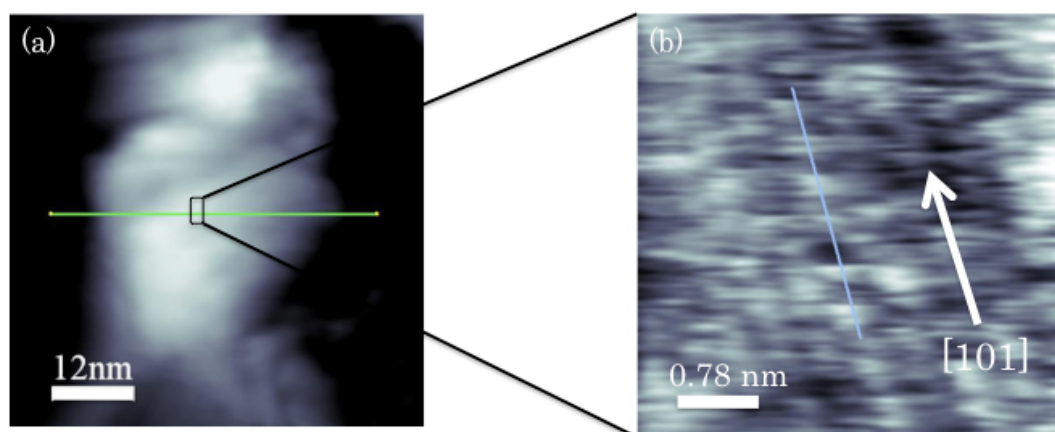


図 3 : (a) HOPG 基板上カルサイト微粒子の純水中での表面形状像 ($\Delta f = 124$ Hz, $A = 3.50$ nm)
 (b) (a) の微粒子表面における高分解能観察像 ($\Delta f = 140$ Hz, $A = 0.80$ nm)

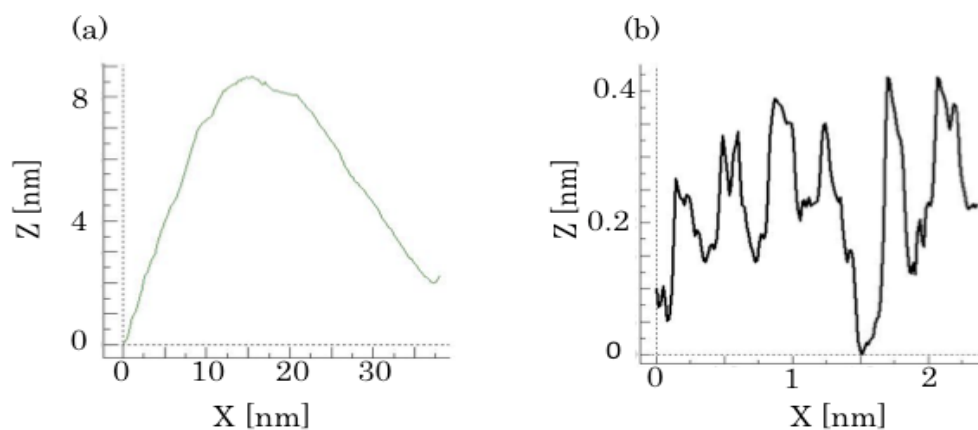


図 4: (a) 図 3(a) の高さプロファイル
 (b) 図 3(b) の高さプロファイル

【参考文献】

- [1] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005).
- [2] H.Imada et al., 第 66 回日本顕微鏡学会, May 2010, Nagoya, Japan, 講演番号 24aD08-O.
- [3] S. Rode et al., Langmuir 25, 2850 (2009).