

## 高速液中 FM-AFM を用いたカルサイト結晶成長過程の解析

### Investigation of Calcite Crystal Growth Process by High-speed FM-AFM in Liquid

金大院<sup>1</sup>, 金大バイオ AFM セ<sup>2</sup>, ACT-C/JST<sup>3</sup> °宮田一輝<sup>1</sup>, 宮澤佳甫<sup>1</sup>, 浅川雅<sup>2</sup>, 福間剛士<sup>1-3</sup>

Grad. School, Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Bio-AFM FRC., Kanazawa Univ.<sup>2</sup>, ACT-C/JST<sup>3</sup>

°Kazuki Miyata<sup>1</sup>, Keisuke Miyazawa<sup>1</sup>, Hitoshi Asakawa<sup>2</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1-3</sup>

E-mail: miyata@stu.kanazawa-u.ac.jp

近年、コンタクトモードや振幅変調モードを用いた高速原子間力顕微鏡(HS-AFM)により、固液界面における動的挙動を 10~100 ms/frame の速度で観察することが可能となった。しかし、現在その分解能は数 nm 程度に留まっており、原子スケールでの動的挙動の観察が困難である。一方で、サブナノスケールの分解能を有する周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)により、液中における原子分解能観察や、固液界面に形成された水和構造の三次元観察が達成された。しかし、その走査速度は 1 min/frame 程度に制限され、固液界面における動的挙動を直接観察することは難しい。そのため、これらの長所を併せ持つ、高速・高分解能観察が可能な技術を開発することにより、結晶溶解・成長のような固液界面現象に対してより深い理解が得られると考えられる。特に結晶成長・溶解過程の観察は、現在までにコンタクトモード HS-AFM により行われているが、ステップエッジ付近での原子やイオンの挙動の可視化が難しいといった問題点があった。その為、高速・高分解能観察による原子スケールでの結晶溶解・成長メカニズムの解明が期待されている。

そこで我々は、FM-AFM の分解能を維持したまま高速化する技術の開発に取り組んできた。FM-AFM の速度は、最小力検出限界( $F_{\min}$ )と探針-試料間距離制御帯域( $B_{\text{FB}}$ )により決定される。近年、我々は液中で 3.5 MHz 程度の共

振周波数( $f_0$ )を有する小型カンチレバーを液中で安定に励振する方法を示し、 $F_{\min}$ を維持したまま  $B_{\text{FB}}$ を 5 kHz 程度まで向上できるという予測を示した。この  $B_{\text{FB}}$ を達成するために、我々は FM-AFM 構成要素の高速化に取り組んできた。特にカンチレバーの共振周波数シフトを検出する位相同期ループ(PLL)回路は、減算型位相比較器を用いることで低遅延化(<2  $\mu\text{s}$ )及び広帯域化(> 300 kHz)を達成した。

これらの改良により、我々は溶液中におけるカルサイト結晶成長過程を 2 sec/frame で原子分解能観察することに成功した(Fig. 1)。また、取得した高速 FM-AFM 像より、ステップエッジ近傍に幅 2 nm 程度の遷移領域の存在が初めて確認された。この領域における原子スケールのコントラストパターンは、テラス部分のそれとは異なっていることが分かる(Fig.1(b) 矢印)。また、この遷移領域の水和構造を評価するために、三次元走査型力顕微鏡(3D-SFM)を用いて周波数シフト像を観察した(Fig. 2)。この結果、遷移領域における水和構造は、テラス部分と異なる構造を有していることが分かり、この特殊な水和構造が高速 FM-AFM 像に反映されていると考えられる。我々は、この特殊な水和構造の存在が結晶成長に寄与すると考えており、本研究では、開発した高速 FM-AFM や 3D-SFM を用いて、さらなる遷移領域の解析を行い、結晶成長メカニズムとの関係について議論する。

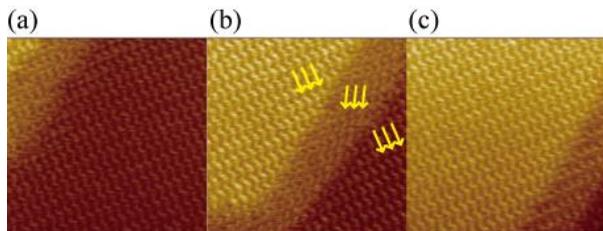


Fig. 1: High-speed FM-AFM images of a cleaved calcite surface obtained in water. The images are obtained at 2 sec/frame. (a) 0 sec. (b) 20 sec. (c) 40 sec. The arrows in (b) show different orientations of the atomic-scale contrast patterns.

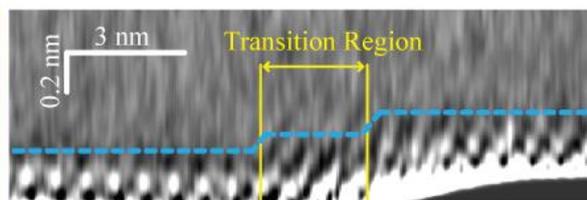


Fig. 2: XZ cross sections of the  $\Delta f$  image of a calcite surface along the atomic step. Dotted line shows an expected tip trajectory in the high-speed FM-AFM imaging.