

高速 FM-AFM によるカルサイトの成長過程及び溶解過程の その場観察とステップ形状の比較

High-speed FM-AFM imaging of growing and dissolving calcite step edge structures

金大理工¹, 金大 NanoLSI² °宮下 尚之¹, 川越 祐太¹, 宮田 一輝^{1,2}, 福岡 剛士^{1,2}

Faculty of. Sci. & Eng., Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.² °Naoyuki Miyashita¹,

Yuta Kawagoe¹, Kazuki Miyata^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,2}

E-mail: nmiyashita@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 AFM により、固液界面で生じる動的な挙動を 10~100 ms/frame で計測することが可能となったが、その分解能は nm 程度にとどまっている。一方で、周波数変調 AFM(FM-AFM)の技術革新により、液中における原子分解能観察や固液界面の 3 次元計測も可能となったが、その計測速度は 50~100 s/frame 程度に制限されており、原子スケールで生じるダイナミックな変化を捉えることが困難であった。この問題を解決するため、我々はこれまでに FM-AFM の高速化に取り組み、分解能を維持したまま速度を 50 倍程度改善することに成功した。また、本技術により、純水中におけるカルサイト結晶溶解過程を 1 s/frame の速度で原子分解能観察することに成功し、そのステップ端に溶解過程の中間状態である遷移領域構造が存在することを発見した。しかし、カルサイトの表面で生じる動的挙動を包括的に理解するためには溶解過程だけでなく成長過程についても詳細に解析する必要がある。

本研究では、高速 FM-AFM を用いてカルサイトの純水中における溶解過程と過飽和溶液中における成長過程をその場観察し、それらのステップの形状を比較した。溶解過程では、 $[\bar{4}41]$ もしくは $[48\bar{1}]$ の結晶方位に対して直線的なステップを形成しており、その進行速度も場所によらずおよそ一定であった(Fig. 1(a))。一方で、成長過程ではステップの形状が一様ではなく、小さなキンク構造を有するステップが多数確認された(Fig. 1(b))。また、これらのステップにおいて、直線的な箇所とキンクを埋めるような形状変化の方が速く成長する様子が見られた。さらに、過飽和溶液中であるにも関わらず、成長するステップと溶解するステップが同時に存在するケースや、溶解も成長もせずその場に留まっているようなステップを捉えることができた。このような溶解時と成長時のステップの挙動に対して遷移領域が及ぼす影響を原子スケールで詳細に解析することで、結晶の溶解および成長プロセスの根本的な理解に寄与できると考えられる。

(a) Dissolving steps

(b) Growing steps

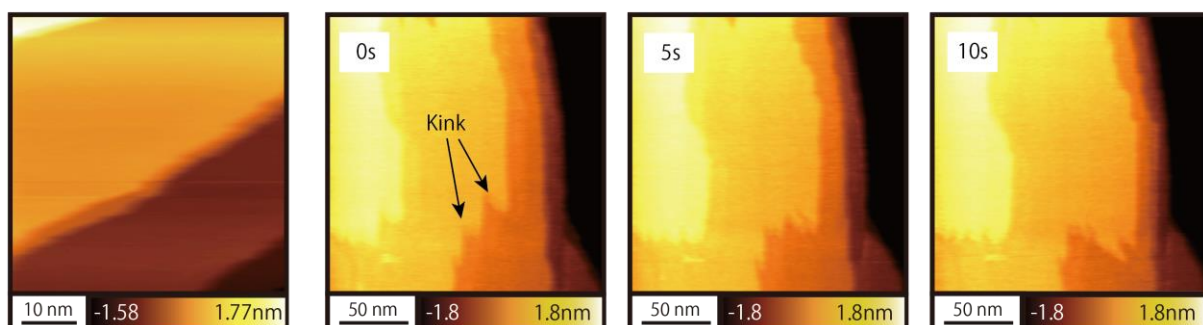


Figure 1 (a) High-speed FM-AFM images of a calcite surface obtained in pure water (50×50 nm², 512×512 pix², 20 s/frame) (b) High-speed FM-AFM images of a calcite surface obtained in supersaturated solution (200×200 nm², 512×512 pix², 5 s/frame).