鉱物の分析・解析のコツと勘どころ

AFM による鉱物表面微細凹凸像および格子像の 観察法とその問題点

桑原 義博*

Observation of Microtopography and Lattice Images on Mineral Surfaces by AFM and its Problems

Yoshihiro KUWAHARA*

abstract: Surface microtopographies of illite particles were observed by Contact mode atomic force microscopy (CMAFM) and Tapping mode™ AFM (TMAFM) in air. The microtopographic images obtained by the two methods were compared mainly on the image (data) quality. Atomic scale surface imaging of muscovite by fluid CMAFM is also discussed in this paper. Some problems that arise in the AFM experiments are pointed out.

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM))は、電気伝導性の有無に関わらず試料の表面構造を、大気中、真空中、液中で観察することができ、また、その凹凸情報を原子レベルで定量的に獲得することができる唯一の、そして新しい分析法である。AFMは、この幅広い融通性と高性能から、工学、生物学、医学および地球科学等の広い分野で非常に注目されている。

AFMにはいろいろな走査法があるが、どのような性質の表面構造を観察したいかによって、走査法によっては向き・不向きがある。例えば、AFMで結晶表面の格子像(原子・分子レベル像)を獲得したい場合、主として、探針が試料表面と接触した状態で走査するコンタクト・モード(以下、CMAFM: Contact mode AFM)が用いられている。この場合、大気中で直接観察すると、試料表面の吸着層によって探針が試料側へ強く引っ張られ、摩擦力が増大し、水平分解能の低下とともに試料や探針のダメージが生じるという欠点がある。この吸着層の影響を除去する有効な手段として、液中で観察する方法がある。液中CMAFMでは、試料にかかる力が大気中観察の場合

に比べ約1/50に減少することが知られており、高い水平分解能が得られ、試料や探針のダメージも軽減する²⁾。一方、粘土鉱物等の微細な粒子の形態やステップ等のユニットセルオーダーの表面微細凹凸構造の観察には、タッピング・モード(以下TMAFM: Tapping mode AFM)の有効性が報告されている³⁾。TMAFMは、カンチレバーを20-100nmの大きい振幅で加振し、探針で試料表面を実際に軽くtapしながら走査する方法であり、カンチレバーの加振振幅が大きいので探針が試料表面に吸着されることはなく、接触時間も極めて短いので摩擦力がほとんど生じないといわれている²⁾。

本稿では、筆者がこれまでに行ってきたAFMによる熱水性イライト粒子の形態および表面微細凹凸構造と白雲母劈開表面の格子像の観察例を紹介しながら、その時に用いた走査法の利点と実際に直面した問題点とを記していきたい。

2. 実験方法

2.1 CMAFMとTMAFMによる熱水性イライト粒子の表面微細凹凸像の比較

粘土鉱物粒子の形態及び表面微細構造の観察には、佐賀県有田町泉山陶石中の熱水性イライト(IZ2)⁴⁾を用いた。イライト粒子を純水中で軽く攪拌し、その上澄み液をAFM試料台として用いたSiウエハー上に滴下し、風乾したのち大気中でAFM観察を行った。

使用したAFMは、Digital Instruments社製のMultimode

1999年7月26日受理

*九州大学大学院比較社会文化研究科地球自然環境講座
Department of Evolution of Earth Environments, Graduate
School of Social and Cultural Studies, Kyushu University,
Ropponmatsu, Fukuoka 810-8560, Japan.

SPM ユニットを搭載した Nanoscope III である。スキャナーは、J-head ピエゾスキャナー (走査範囲: $x, y = 125 \mu\text{m}$, $z = 5 \mu\text{m}$) を使い、スキャナーの校正は、 x, y 方向は Au でコートされたスタンダードグリッド ($1 \mu\text{m}$) で、 z 方向は Pt でコートされたスタンダードグリッド (180nm) で行った。CMAFM と TMAFM による表面微細凹凸像の比較のために、最初に TMAFM で走査し、次に CMAFM で観察を続けた。その際、CMAFM では角度 70° のピラミッド型の探針を持つ Si_3N_4 製のカンチレバー (バネ定数: 0.12 N/m) を、TMAFM では角度 35° のより鋭角な探針を備えた Si 製カンチレバー (バネ定数: $21\text{--}78 \text{ N/m}$) を用いた。走査速度は、 $1.0 \text{ Hz} \sim 4.0 \text{ Hz}$ である。走査中の際、CMAFM では height 像と deflection 像を、TMAFM では height 像と amplitude 像をそれぞれ同時にモニター上で観察し、最良な像を獲得した。height 像は 3 次元の凹凸情報をデジタルデータとして記録したものであり、deflection 像および amplitude 像は本質的には力一定モード下で獲得される height 像での z (高さ) 方向の変位成分 (差分) を記録したものであり、実際には表面の凹凸を増幅させたようにみえる³⁾。

2.2 液中CMAFMによる白雲母の劈開表面構造の観察

試料は福島県石川町産の白雲母 ($a = 0.5202(2)\text{nm}$, $b = 0.9024(3)\text{nm}$, $c = 2.0078(8)\text{nm}$) を用いた⁵⁾。白雲母の結晶片を直径約 1.2 cm の鉄製の AFM 試料台に接着し AFM 試料とした。また、この白雲母結晶片の方位をブリッセッションカメラ法で決定した。

使用した AFM は上記と同じ機種である。液中セルを用いて試料表面を純水で満たし、CMAFM による純水中観察を行った (Fig. 1)。スキャナーおよびカンチレバーは、E-head ピエゾスキャナー (走査範囲: $x, y = 10 \mu\text{m}$, $z = 2.5 \mu\text{m}$)、 Si_3N_4 製のカンチレバーを用いた。走査速度、setpoint 電圧および gain は、走査中に最良な値を選択した。観察は、振動およびドリフトの影響を最小限にするため、真夜中、温度・湿度を調整した実験室で、三脚を用いて Multi-mode SPM ユニット自体を吊り下げた状態で行った。走査中の像の観察及び獲得は上記と同じように height 像と deflection 像を選択したが、像解析については前者を使用した。得られた生データは、一般に、ノイズが加わりそのままでは正確な像解析が困難なため、様々なフィルターを使用して像の鮮明化が図られている^{6)–8)}。本稿では、Wicks et al. (1994)⁶⁾ に従い、生データの height 像に flattening (走査線の各データポイントから各走査線の平均の高さを引く処理) および lowpass (像の各データポイントに対して、そのデータポイントを中心とした周囲のデータポイントの 3×3 セルの (加重) 平均値に変換する処理)

Fig. 1 Sketch of an AFM fluid cell showing entry and exit channels for fluid, the cantilever in contact with the sample surface, and the laser beam reflecting off the cantilever.

フィルターをかけ、その後、FFT (Fast Fourier Transforms) 処理を行い、明瞭に現れた輝点から逆変換した像 (以下、2DFFT フィルター像 (2-dimensional Fast Fourier Transforms filtering image)) を得て、格子定数計測などの像解析に使用した。

3. 結果

3.1 CMAFM と TMAFM による熱水性イライト粒子の表面微細凹凸像の比較

Fig. 2 に 1.0 Hz の走査速度で獲得した熱水性イライトの短冊状の同一粒子の CMAFM deflection 像と TMAFM amplitude 像を示す。この粒子の (001) 表面上には、綾織り模様が両方の像で認められる。ただし、amplitude 像の方がより鮮明である。この粒子の側面に注目すると、特に右側面の傾斜が deflection 像より amplitude 像で急である。

次に、走査速度 1.0 Hz および 4.0 Hz で獲得した同粒子の CMAFM と TMAFM の height 像を Fig. 3 に表す。この height 像には、表面凹凸像をより鮮明に表すためにオリジナルの height 像にイルミネーション (表面に照明をあて、微細な凹凸形状に陰影をつける) 効果を加えている。この粒子の長さ、幅、高さは、それぞれ $3.13 \mu\text{m}$, $0.39 \mu\text{m}$, 186 nm であり、CMAFM と TMAFM 両者で同じであった。CMAFM height 像 (Fig. 3(a), (b)) に注目すると、CMAFM deflection 像で描写されていた綾織り模様が不鮮明になっている。これに加えて、Si ウエハーおよびイライト (001) 表面上には、まるで探針が表面にかき傷を負わせたかのように走査方向に平行な縞模様が認められる。これは、探針-表面間に生じた高い摩擦力によって作られた artifact である^{1), 3), 9)}。Deflection 像あるいはオリジナルの height 像において、この artifact を確認するのは

Fig. 2 CMAFM deflection (a) and TMAFM amplitude (b) images of a lath-shaped illite particle at 1 Hz. $Z=1.5$ nm (from Kuwahara et al., 1998³⁾).

Fig. 3 Height images of a lath-shaped illite particle by both CMAFM at 1 Hz (a) and 4 Hz (b) and TMAFM at 1 Hz (c) and 4 Hz (d). $Z=200$ nm. Artifactual strips parallel to the scanning direction are observed in (a) and (b). Edge effect is obvious along the right hand edge of (b). The steps as can be seen in (c) and (d) have a height of 1.0 nm (modified from Kuwahara et al., 1998³⁾).

Fig. 4 An illustration of the effect of the AFM tip taper on the apparent topography of image.

難しく、見落とす怖れがあり注意を要する。走査速度 4.0 Hz の CMAFM height 像 (Fig. 3(c)) の右端部分の Si ウエハー表面上には、走査方向に平行な縞模様と直行するもう一つの縞模様が認められる。これは、“edge-effect”により生じた artifact である^{1), 3)}。“edge-effect”は、一定の力あるいは一定の高さを維持し続けようとするフィードバックループが不完全なときにおこり、特に、走査速度が速いときに生じ易い。

一方、TMAFM height 像 (Fig. 3(b), (d)) では、イライト粒子の (001) 表面上に TMAFM amplitude 像でも認められた綾織り模様が鮮明に描写されている。個々のステップの高さは 1.0 nm で雲母層 1 枚の厚さに相当する。ステップ間隔は 450-550 nm である。CMAFM height 像に認められた縞模様の artifact は、TMAFM height 像では走査速度 4.0 Hz のときでさえもほとんど認められなかった。

次に、イライト粒子の側面に注目すると、やはり、CMAFM deflection 像と TMAFM amplitude 像と同様に、側面の傾斜が CMAFM height 像より TMAFM height 像で急であるのが分かる。この像の違いは、実は探針の形状を投影した artifact に起因する³⁾。CMAFM で使用した Si_3N_4 製のカンチレバーは角度 70° のピラミッド型の探針を持ち、一方、TMAFM で用いた Si 製のカンチレバーは角度 35° のより鋭角な探針を備えている。探針がその角度よりも急な斜面を持つ表面の凹凸部を走査する場合、探針の先端は試料表面と接触することができず、探針の側面が試料表面の凹凸部の先端に乗り上げる形となる (Fig. 4)。それ故、このような場合には、探針の側面を投影したような像となる。

Fig. 5 は、CMAFM height 像と TMAFM height 像における雲母の単層に相当するステップの高さ計測の結果を示す。CMAFM height 像では、ステップ構造は縞模様の

Fig. 5 (a) and (b) Close up views of the lower end of the particle in Fig. 3(a) (by CMAFM) and Fig. 3(c) (by TMAFM), respectively. (c) and (d) Cross sectional views along the white lines in (a) and (b), respectively. (e) and (f) Height histograms of the data points within the box in (a) and (b), respectively (from Kuwahara et al., 1998³⁾).

artifact により不明瞭であり、ステップ高さを計測することができなかった (Fig. 5(a), (c), (e)). 一方、TMAFM height 像では、ステップ構造が明瞭に観察でき、ステップ高さは 1.0 nm で、ステップを境とする両側の雲母層表面はほぼ平坦であることが分かる (Fig. 5(b), (d), (f)).

Fig. 6 AFM images of the (001) surface of muscovite, showing the arrangement of the hexagonal rings of SiO_4 tetrahedra. (a) Raw image. (b) Image after application of flattening and lowpass filtering routines. (c) 2DFFT filtered image of (b) (FFT attenuation band cut-off value: 0, number of periodicities passed: 12) and the 2DFFT spectra. (d) Enlarged view of (c). The two dashed lines are longer than the four solid lines in a hexagonal ring. A groove on the bottom surface of the layer is formed along the dashed white line (modified from Kuwahara 1999⁸).

以上の結果から、微細粒子の形態観察とユニットセルオーダーの表面微細凹凸構造の観察・分析に関して、TMAFMの有効性が確認できた。

3.2 液中CMAFMによる白雲母の劈開表面構造の観察

CMAFMによる白雲母劈開面の純水中観察で描写された白雲母表面の格子像(原子・分子レベル像)の典型例をFig. 6に示す。Fig. 6(a)はオリジナルのheight像であり、Fig. 6(b)はオリジナルのheight像にflatteningおよびlow-passフィルター処理した像である。これらの像では、六

角形のメッシュネットを表すような黒いスポットの配列が認められる。Fig. 6(c)はFig. 6(b)の2DFFTフィルター像であり、Fig. 6(d)はその一部を拡大した像である。これらの像では、四面体シートを構成する SiO_4 四面体の六員環の配列が明瞭に描写されている(Figs. 6, 7)。但し、個々の底面酸素が分離して見えるまでには至っていない。筆者が確認している四面体シートの個々の底面酸素を描写したAFM像の報告は、今のところ一例のみである¹⁰⁾。AFM像中の六員環は、一方向に伸びた形(Fig. 6(d)で六

Fig. 7 A [001] projection of the basal plane of the tetrahedral sheet of muscovite. (a) Large gray spheres indicate basal oxygen and small black spheres indicate tetrahedral cations. A groove on the bottom surface of the layer is formed along the bold black line. (b) Siloxane sheet showing a slight rotation of tetrahedra.

Fig. 8 (a) Shape of a hexagonal ring for the bulk structure of muscovite. (b) Mean shape of hexagonal rings on the surface structure of muscovite. Parenthetical figures represent the estimated standard deviation. Black (a) and white (b) bold lines correspond to a groove formed by the tetrahedral tilt. The two dashed and four solid lines in a hexagonal ring are as described in Fig. 6 (modified from Kuwahara 1999⁸⁾).

角形の対3辺のうち点線で示した一対の辺が他の二対の辺よりも長くなった形)となっている。さらに、各 SiO_4 四面体に対応する輝点が交互に強度(高さ)を異にしており、ditrigrinalの対称性を強調した像になっている。これは、非対称あるいはdouble-atom探針に起因するartifactによるものであると解釈されており^{11), 12)}、類似したAFM像が雲母あるいは類縁鉱物の四面体シート表面について多く報告されている^{6)–8), 12)}。

しかしながら、ditrigrinalの対称性を強調しているこの像において、輝点の中心を四面体の中心と対応させると、X線構造解析で得られた白雲母の全体の結晶構造における六員環の形状と表面構造を示すAFM像中の六員環の形状は概略一致する(Fig. 8)。さらに、白雲母の四面体シートの基底面では四面体の傾き(tetrahedral tilt)による結晶構造の凹部(groove)が存在し構造全体として凹部が波状に繰り返されている(basal surface corrugation)⁸⁾(Fig. 7)、AFM像においても、隣接する輝点の結合部の高さを計測すると一方向(Fig. 6(d)中の白い点線に沿った方向、[110]方向)でより深くなる傾向にあり、凹部の繰り返しが描写されている。この凹部が連続する方向と六員環の伸長方向との結晶学的方位関係は、X線構造解析で得られた白雲母の全体の結晶構造とAFM像との間で一致している(Figs. 6(d), 7)。さらに、この結晶学的方位関係から決定したAFM像中の a 、 b 軸方向は、プリセッションカメラ法により決定した白雲母の結晶方位と一致した。また、AFM像から計測された格子定数は $a = 0.528(14)\text{nm}$ 、 $b = 0.928(14)\text{nm}$ であり、X線構造解析から得られた格子定数と矛盾しない。故に、このAFM像は、artifactを付加しつつも確かに白雲母の四面体シートの表面構造を描写しているといえる。

但し、AFM像から計測された格子定数や隣接する四面体シート間の長さ

Fig. 9 AFM height images of the (001) surface of muscovite, distorted by drift resulted from imperfect installation of O-ring to fix a fluid cell on AFM mounter (see Fig. 1). (a) Artfactually elongated lattice image obtained in while scanning up across the image area. (b) Artfactually contracted lattice image obtained in while scanning back down across the image area.

あるいは角度が大きく変動している。この理由として、白雲母の四面体シート表面で構造緩和が生じたこと、および、ドリフト等によるエラーが考えられるが、この詳細についてはKuwahara (1999)⁸⁾を参照してもらいたい。

ドリフトは、走査中探針下で試料が動いたように見える現象で、熱による試料の膨張・収縮やピエゾスキャナーのリニアリティーの不完全等起因し、AFM ではよく起こる現象の一つである⁹⁾。ドリフトが生じた場合、格子像は歪められ正確な像解析が不可能となる。Fig. 9 は、液中観察時によく生じる O-リングによるドリフトの例である。Fig. 1 に示すように、液中セルとピエゾスキャナー上に載せられた試料あるいは AFM 試料台とは O-リングで固定された状態にある。この O-リングが全方向に均等に力が加わった状態で試料あるいは試料台を固定していれば問題はないが、ある方向に偏った力が加わった状態であれば、ピエゾスキャナー自体はその方向と反対の方向に振れやすくなりドリフトが生じる。それ故、この偏った力を解放するような操作を機械的に行わなければならない。原子レベルでの AFM 観察を行う場合、ドリフトや振動等は生データの正確さに直接影響を及ぼすので、十分注意する必要がある。

4. おわりに

前節でも述べたが、AFM の各走査法には、観察したい表面構造の性質・種類によって利点・問題点が生じる。本稿では、粘土鉱物粒子の形態および表面微細凹

凸構造の観察に対する TMAFM の有効性を述べたが、生物細胞等の柔らかい試料については、探針-試料表面間に生じる摩擦力がさらに小さく試料を非破壊で走査できる液中 TMAFM を用いる場合がある。また、物質の原子・分子配列の観察には、最近になって TMAFM や UHV (ultra high vacuum) 下でのノンコンタクト・モード AFM 等の走査法を用いる実験者もでてきている。いずれにしても、AFM による物質表面の観察を行う際、付き纏う様々な artifact をいかに取り除くかあるいは最小限に抑えるか、言い換えればいかに良い生データを獲得できるかが、物質の真の表面構造の描写に近づくための第一歩であり最重要な課題であろう。それ故、実験者には、AFM の様々な走査法についてその性質や問題点を十分把握し、最も有効な走査法を選択し最良の走査条件で観察することが望まれる。

謝辞：本稿を発表する機会を与えて下さった赤井純治鉱物学雑誌編集委員長、本稿を査読していただき有益なコメントを頂いた匿名の査読者の方にお礼申し上げます。また、本稿をまとめるきっかけをつくって下さり、また、有益なご助言とご指摘を頂いた九州大学理学部地球惑星科学科の中牟田義博助手、本稿をまとめるに当たり有益なご指摘を頂き、また本稿の一部において共同研究者でもある同大学同学科の青木義和教授と上原誠一郎助手にお礼申し上げます。なお、本研究には伊藤科学振興会研究助成金(主任研究者：桑原義博)の一部を使用した。

文 献

- 1) Eggleston, C. M. (1994): High-resolution scanning probe microscopy: Tip-surface interaction, artifacts, and applications in mineralogy and geochemistry. In *Scanning Probe Microscopy of Clay Minerals*, cms workshop lectures, Vol.7, K.L. Nagy and A.E. Blum, eds., The Clay Minerals Society, 3–90.
- 2) 高見晴夫(1994): デジタル・インスツルメンツ社製 Nanoscope 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) システム. 走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡利用技術集成, ナノ表面研究会編集, 283–293.
- 3) Kuwahara, Y., Uehara, S. and Aoki, Y. (1998): Surface microtopography of lath-shaped hydrothermal illite by Tapping-mode^{TM} and Contact-mode AFM. *Clays Clay Miner.*, **46**, 574–582.
- 4) 上原誠一郎・平澤桂一 (1997): 佐賀県泉山陶石中鉱床中のイライトの微細組織・微細構造. 超高分解能電子顕微鏡および原子間力顕微鏡による鉱物結晶粒界・表面の解明, 上原誠一郎編, 科学研究費補助金 (基盤研究 (C)(2)) 研究成果報告書, 課題番号07640645, 14–33.
- 5) 桑原義博(1998): 液中コンタクト・モード AFM による白雲母の劈開表面構造. 比較社会文化, **4**, 137–146.
- 6) Wicks, F. J., Henderson, G. S. and Vrdoljak, G. A. (1994): Atomic and molecular scale imaging of layered and other mineral structures. In *Scanning Probe Microscopy of Clay Minerals*, cms workshop lectures, Vol.7, K. L. Nagy and A. E. Blum, eds., The Clay Minerals Society, 92–138.
- 7) Baba, M., Kakitani, S., Ishii, H. and Okuno, T. (1997): Fine atomic image of mica cleavage planes obtained with an atomic force microscope (AFM) and a novel procedure for image processing. *Chem. Physics*, **221**, 23–31.
- 8) Kuwahara, Y. (1999): Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM. *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 198–205.
- 9) Drake, B., Prater, C. B., Weisenhorn, A. L., Gould, S. A. C., Albrecht, T. R., Quate, C. F., Cannell, D. S., Hansma, H. G. and Hansma, P. K. (1989): Imaging crystals, polymers, and processes in water with the Atomic Force Microscope. *Science*, **243**, 1586–1589.
- 10) Lindgreen, H., Garnæs, J., Hansen, P. L., Besenbacher, F., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Gould, S. A. C. and Hansma, P. K. (1991): Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM. *Am. Mineral.*, **76**, 1218–1222.
- 11) Gould, S. A. C., Burke, K. and Hansma, P. K. (1989): Simple theory for the atomic-force microscope with a comparison of theoretical and experimental images of graphite. *Physical Review*, **40**, 5363–5366.
- 12) Vrdoljak, G. A., Henderson, G. S., Fawcett, J. J. and Wicks, F. J. (1994): Structural relaxation of the chlorite surface imaged by the atomic force microscope. *Am. Mineral.*, **79**, 107–112.