

層状ケイ酸塩(フィロシリケート)の劈開面の AFM および LEED による研究(2): 緑泥石, ブルーサイト

吉田 巖・杉田利男*・北村陽一郎*[†]・堀 秀道**

東京理科大学基礎工学部電子応用工学科 ☎ 278 千葉県野田市山崎 2641

*東京理科大学工学部電気工学科 ☎ 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

**株式会社 鉱物科学研究所 ☎ 176 東京都練馬区豊玉中 4-13-18

(1997 年 1 月 27 日受付; 1997 年 2 月 17 日掲載決定)

A Study of the Cleaved Surfaces of Phyllosilicates (Brucite and Chlorite) Using AFM and LEED

Iwao YOSHIDA, Toshio SUGITA*, Yoichirou KITAMURA*, [†] and Hidemichi HORI**

Department of Applied Electronics, Faculty of Industrial Science & Technology, Science University of Tokyo,
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278

*Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162

**Hori Mineralogy Ltd., P. O. Box 50, Nerima, Tokyo 176

(Received January 27, 1997; Accepted February 17, 1997)

Following talc, phlogopite and muscovite, which were reported in a previous report (J. Surface Sci. Soc. Jpn. 17, pp. 90-97, 1996), the cleavage surfaces of brucite and chlorite (clinochlore) are studied using AFM and LEED. The (0001) surface of natural brucite crystal cleaved in a pure argon atmosphere was placed in an AFM sample chamber with an argon gas stream. A hexagonal network image of OH⁻ ions with a distance of 3.1 Å was clearly observed. This structure was supported by the observed LEED pattern and crystallographical data. For the cleavage surface of chlorite in a pure argon atmosphere, two types (i.e. talc-like AFM image (O²⁻-O²⁻ distance of 2.5 Å) and brucite-like AFM image (OH⁻-OH⁻ distance of 2.7 Å)) were observed. However, the lattice distances from these AFM images were shorter than those from the AFM images of talc and brucite, respectively. A large-scale (1000 nm × 1000 nm) AFM image of the chlorite cleavage surface indicates that there are island-shaped brucite-like layers existing on basal talc-like layer. The interpretation of this AFM image is supported by the observed chlorite LEED pattern, which consists of diffraction spots of talc-like and brucite-like structures.

1. ま え が き

われわれは、前報¹⁾において、原子間力顕微鏡 (AFM) と低速電子線回折 (LEED) を用い、十分に留意した実験条件 (良質な試料結晶、高純度アルゴン雰囲気中での結晶劈開と観察) 下で、タルク、金雲母、白雲母の劈開面の原子配列を研究した結果を述べた。その内容を要約すると、次のごとくである。

(1) タルク; 劈開面に、ケイ酸四面体 (Si⁴⁺ イオンを中心に四面体の各頂点に O²⁻ イオンが存在する) の 1 面である “O²⁻ イオン三角形” が 6 個、六員環に並んでい AFM 像が、初めて、原子レベルの分解能にて観察された。

(2) 金雲母、白雲母; 劈開面の AFM 像として 2 種類が観察された。第 1 は上述のタルクと同じ AFM 像である。第 2 のものは、層間に存在する K⁺ イオンが六方晶系に配列していると考えられる AFM 像である。この両者が、区別して観察されたのは、初めてであった。

[†] 現住所 大同特殊鋼 K. K. ☎ 457 愛知県名古屋市中南区大同町 2-30

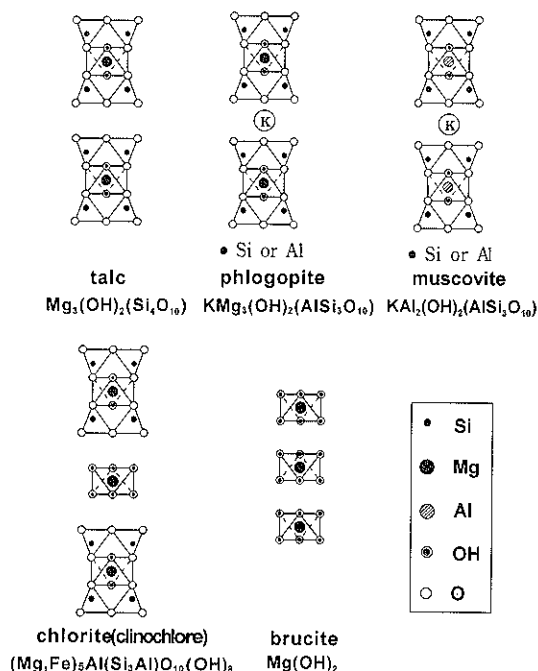


Fig. 1 Samples of phyllosilicate minerals and their structures.

われわれは、これらの研究に用いた手法を、引続いて使用し、Fig. 1に示す構造を持つブルーサイトと緑泥石を研究した。緑泥石は、前報に記したタルク構造の層間に、ブルーサイトの単層の1枚が挿入された構造である。金雲母、白雲母の場合に観察された K^+ イオンの存在を示すAFM像は、緑泥石の場合には、ブルーサイトのAFM像として観察されるはずである。これらの結果から「層状ケイ酸塩の劈開はどのように行われるか」が明確になると考えられる。

2. 実験

2.1 実験方法

使用したAFMは、セイコー電子工業(株)製SPI-3700で、カンチレバーは Si_3N_4 製である。AFM測定部は、グローブバックにて包んだ上、フェルトと鉛板を内張りにした木製防音箱に収納した。除振台は3段階としてある。試料の劈開の仕方は前報¹⁾に記したと同じである。観察されたAFM像(生データ)をFFT(Fast Fourier Transformation)処理し、明確に出現した輝点から逆変換像(これを以下ではAFM像とよぶ)をえた。

また、使用したLEEDは米国Varian社製の4枚グリッドのディスプレイ形である。劈開した試料のLEED槽内へのセットの手順、等は前報¹⁾に記したと同じであ

る。

2.2 試料

(1) ブルーサイト (brucite, 水滑石)

ブルーサイトは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の化学組成をもち、結晶学的には菱面体である。格子定数は $c=1.5208\text{\AA}$ で、(0001)面に完全劈開をする²⁾。本研究に使用したのはFig. 2に示したもので、ロシア共和国ウラル産出の天然結晶(60 mm×40 mm×10 mm)である。これは、ブルーサイトとしては大形で、かつ良質の結晶である。

(2) 緑泥石 (chlorite)

本実験に使用した緑泥石は、クリノクロア(clinochlore)で $(\text{Mg, Fe})_3\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の化学組成をもち、単斜晶系である。格子定数は $a=5.3\text{\AA}$, $b=9.3\text{\AA}$, $c=14.3\text{\AA}$ で、(001)面に完全劈開をする³⁾。本研究に用いたのは、本邦の長崎県寿山より産出した天然結晶で、Fig. 3に示すものである。

3. 実験結果と考察

3.1 ブルーサイト

3.1.1 AFM像

試料の劈開を高純度Ar雰囲気中で行い、かつ、Ar雰囲気内で観察したAFM像をFig. 4(a)(b)に示す。(a)は濃淡図、(b)は鳥瞰図である。観察は約 10^{-9}N の斥力一定モードにて行った。(a)で見られるように、輝点は格子間隔を $3.1\text{\AA}$ とした六方晶系パターンマスクとよく合致している。

3.1.2 LEEDパターン

高純度Ar雰囲気中で劈開した試料を、空気に触れさせずに、Arを充たしたLEED測定槽内に持ち込み、その後 10^{-5}Pa に排気してLEEDパターンを観察した。そのLEEDパターンをFig. 5に示す。このLEEDパターンは六方晶系であり、これからブルーサイト劈開面の格子定数は $3.1\text{\AA}$ と算出される。この値は、AFM像の結果と合致している。

3.1.3 考察

ブルーサイトにおける結晶学による層構造と劈開面の原子配列をFig. 6(a)(b)に示す⁴⁾。単位層は、球状の $(\text{OH})^-$ イオン(これは、 O^{2-} イオンに引き寄せられた H^+ イオンが、その電荷雲中にもぐり込んだもので、有効半径 $1.53\text{\AA}$ として存在)が六方最密充填している層間に、Mgが存在している構造である⁵⁾。このような単位層が積層されている。それゆえ、ブルーサイトを劈開すると、そこには格子間隔 $3.1\text{\AA}$ にて、六方晶系に配列した $(\text{OH})^-$ イオンが観察されるはずである。

本研究で観察されたAFM像(Fig. 4)では、輝点が $3.1\text{\AA}$ の間隔にて六方晶系に配列しており、したがって、こ

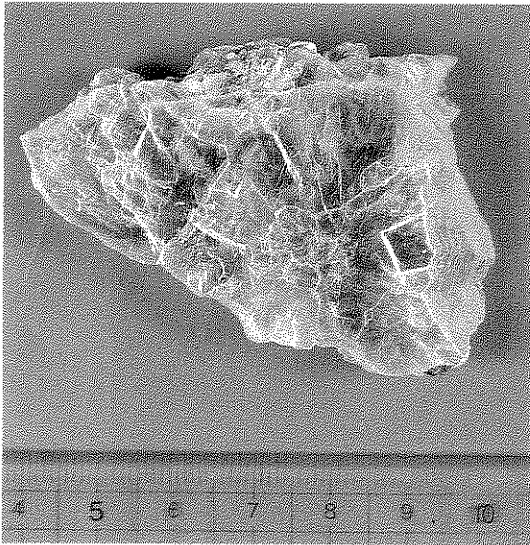


Fig. 2 Brucite crystal from Ural, Russia

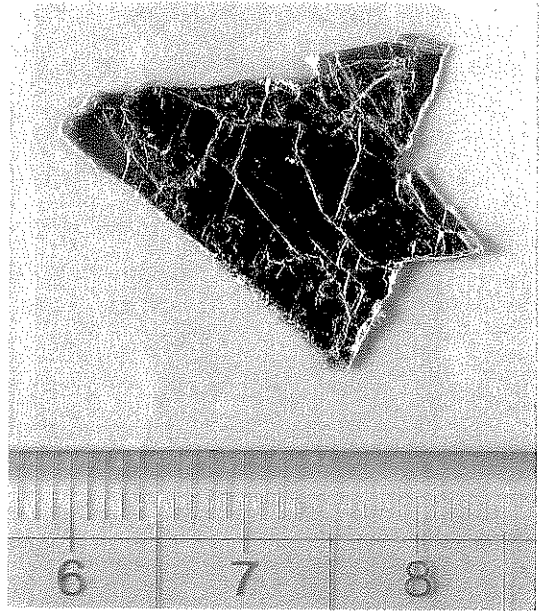


Fig. 3 Chlorite (clinocllore) crystal from Kotobukiyama, Nagasaki Pref., Japan.

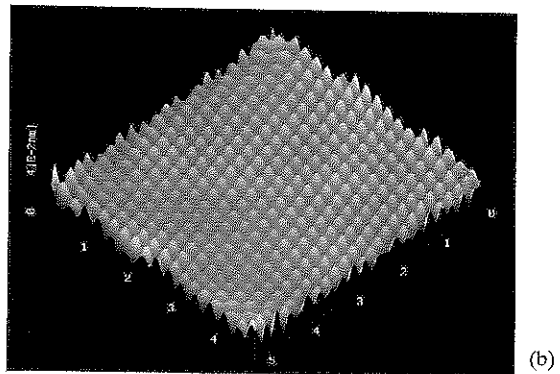
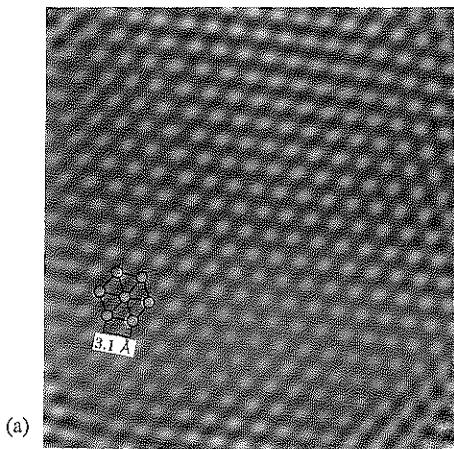


Fig. 4 AFM images of the cleaved (0001) surface of brucite crystal (in an argon atmosphere). (a) Top view image, (b) Bird's-eye view.

の結晶学的配列とよく合致している。さらに、LEED パターン (Fig. 5) から算出されたブルーサイト劈開面の格子定数 $3.1 \text{ \AA}$ も、これとよく合致している。

3.2 緑泥石

3.2.1 AFM 像

Ar 雰囲気中で劈開し、かつ Ar 雰囲気中で観察した AFM 像には 2 種類のものがみられた。Fig. 7 (a) (b) はさき

に報告したタルクの劈開面の AFM 像⁹⁾に類似している。他方、Fig. 8 (a) (b) はブルーサイトの劈開面にて得られたものと、ほとんど同じである。したがって、Fig. 7 は、劈開時にブルーサイト層が取り去られた面、Fig. 8 は残留している面と考えられる。

3.2.2 LEED パターン

Ar 雰囲気中で劈開し、大気に触れることなく LEED

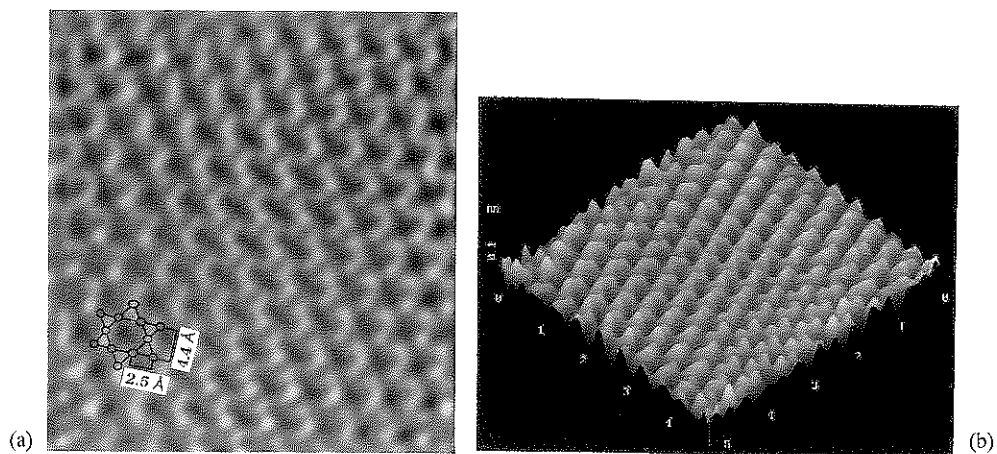


Fig. 7 Talc-like AFM images of the cleaved (001) surface of chlorite (clinochlore) crystal (in an argon atmosphere). (a) Top view image, (b) Bird's-eye view.

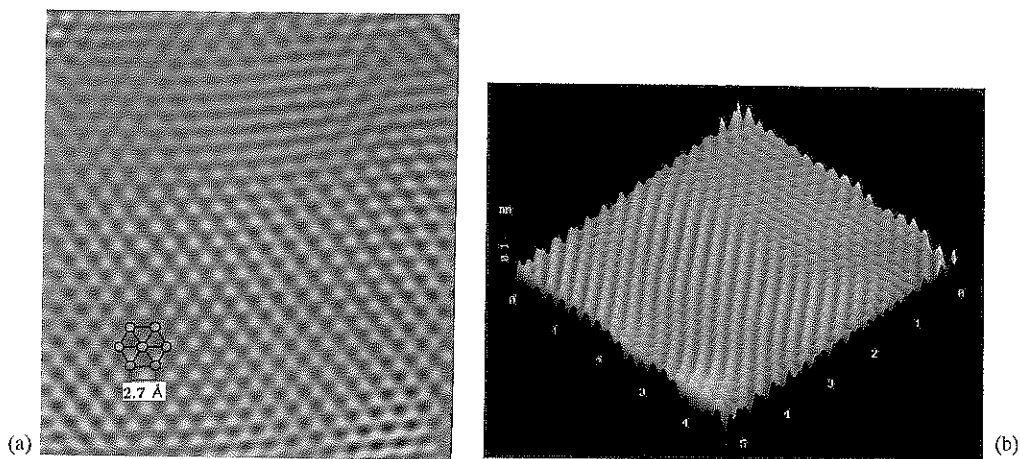


Fig. 8 Brucite-like AFM images of the cleaved (001) surface of chlorite (clinochlore) crystal (in an argon atmosphere). (a) Top view image, (b) Bird's-eye view.

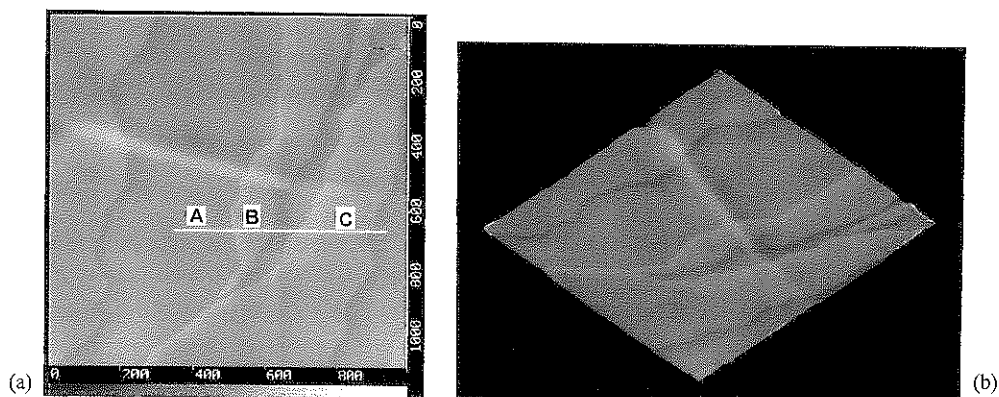


Fig. 11 Large-area AFM images (1000 nm $\times$ 1000 nm) from the cleaved (001) surface of chlorite (clinochlore) crystal (in an argon atmosphere). (a) Top view image, (b) Bird's-eye view.

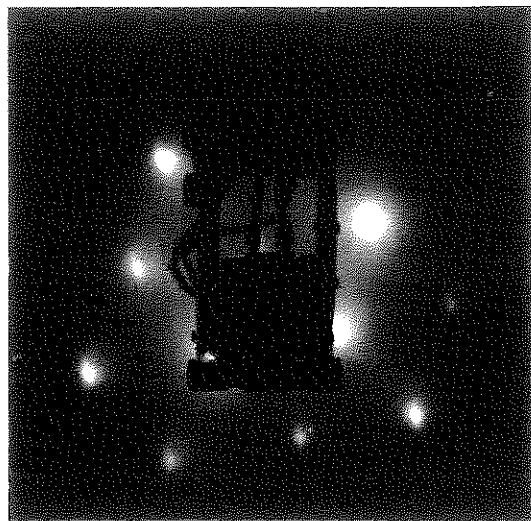


Fig. 5 LEED pattern from a brucite (0001) surface cleaved in an argon atmosphere (125 V).

観察槽にセットして 10^{-5} Pa の真空中にて観察した緑泥石劈開面の LEED パターンを Fig. 9 に示す。

3.2.3 考察

緑泥石における層構造と劈開面の原子配列を Fig. 10 (a) (b) に示す⁶⁾。タルクに類似した単位層の間に、ブルーサイトの単位層が 1 枚挿入されている構造とみなせる。したがって、緑泥石の結晶を劈開すると、挿入されているブルーサイトの単位層が存在する場合と、取り去られている場合の、2つの場合が考えられる。劈開時にブルーサイト層が取り去られた劈開面は Fig. 10 (b) ①のごとく、「ケイ酸四面体の O^{2-} イオンの三角形が作る六員環構造 (タルク構造)」になる。観察された Fig. 7 の AFM 像はこれに対応すると考えられる。しかし、この AFM 像に、 O^{2-} イオン間隔を 2.5 Å とした六員環パターンモデルを乗せてみると、Fig. 7 におけるように、その合致はよくない。これに対してタルクの場合は、この合致は非常によかったのである¹⁾。この理由として、緑泥石の場合に、劈開面上の「ケイ酸四面体の O^{2-} イオンの三角形」が、互いに多少の回転を生じ、したがって同一平面上に存在しないためかと考えられる。この変形によって六員環はやや歪んだ形となり、パターンモデルとの一致が悪くなるものと思われる。他方、緑泥石劈開面で観察された第 2 の AFM 像 (Fig. 8) は、明らかにブルーサイトの劈開面で得られた AFM 像 (Fig. 4) と類似している。したがって、これは積層間に存在するブルーサイト層が残留した場合 (Fig. 10 (a) (b)) といえる。しかし、この場合も詳細に検討してみると、 O^{2-} イオン間隔を 3.1

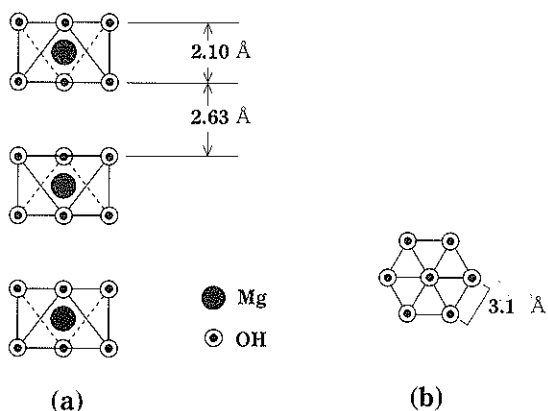


Fig. 6 (a) Schematic development of the structure and composition of brucite. (b) Structure of $(OH)^-$ ions on the cleaved (0001) surface.

Å とした六方晶系モデルパターンは、Fig. 4 ではよく適合するのに、Fig. 8 の AFM 像ではよく適合せず、格子定数を 2.7 Å と縮小したものが合致するのである。

このように緑泥石の 2 種類の劈開面で見られる「格子の縮小」の理由は、層構造において、異なったイオン配列面が対向していることにありそうである。タルクやブルーサイトの場合は、同一のイオン配列面の対向である。さらに、さきに報告した金雲母、白雲母の場合も「 O^{2-} イオンの六員環構造面」と「 K^+ イオンの六方晶系配列面」が対向した「ヘテロ対向」となっている。そこで、これらの場合をこの視点から詳細に検討したところ、緑泥石でみられたと同じような、「格子の縮小」が見いだされた。これらについての考察は、別稿として次報にまとめることとした¹⁷⁾。

3.3 緑泥石における劈開面のマクロ的構造

このように、緑泥石を劈開した場合、劈開面にブルーサイト層が存在する場合と取り除かれる場合がある。そこで、このブルーサイト層の剥離は、広い範囲で「板状」にて行われるのか、それとも原子的スケールで部分的に、行われるのかを調べた。

3.3.1 AFM 像

高純度 Ar 雰囲気中で劈開した緑泥石の表面を、1000 nm × 1000 nm という大きな視野にて AFM 観察したのが Fig. 11 である。劈開面上で、層が引き裂かれたような状況が見える。そこで、この視野の A, B, C の 3 か所にて、5 nm × 5 nm の視野にて原子像の観察を行った。その結果、A 部では、Fig. 7 に示したと同じ AFM 像がえられ、したがってこの場所はタルク構造であることがわかった。他方、B 部と C 部では Fig. 8 に示したブルーサイトの AFM 像がえられた。

それゆえ、Fig. 11 の緑泥石劈開面は、タルク構造層の面上にてブルーサイト層が劈開の際に「部分的に引きちぎられ」、島状に取り残された状態にあると考えられる。このように、緑泥石における劈開は、原子尺度ではなく、かなり大きなスケールにて行われているといえる。

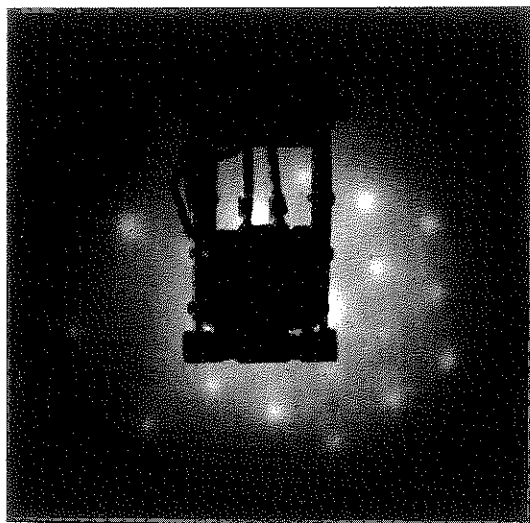


Fig. 9 LEED pattern from a chlorite (clinochlore) (001) surface cleaved in an argon atmosphere (125 V).

3.3.2 LEED パタン

AFM 像の場合のこの結論は、Fig. 9 の緑泥石の LEED パタンの考察からも支持される。本研究に使用した LEED のビーム直径は約 1 mm である。したがって、その LEED 像の情報は、劈開面上の直径 1 mm という広範囲における情報が含まれているわけである。それゆえ、緑泥石の劈開面が Fig. 11 のように、タルク層とブルーサイト層が観察される状態にあるならば、その劈開面の LEED パタンである Fig. 9 には、タルク構造とブルーサイト構造の両パタンが含まれるはずである。

そこで、加速電圧 125 V の緑泥石の LEED パタン (Fig. 9) をスケッチした図 (Fig. 13) 中に、同じ加速電圧のブルーサイトの LEED パタン (Fig. 5) の輝点を白丸 (○) にて、またタルクの LEED パタン (Fig. 12) の輝点位置をクロス (×) にて記入してみた。こうすると Fig. 13 でみられるように緑泥石の輝点である黒点 (●) は、タルクからの輝点ならびにブルーサイトからの輝点と一致するのである。このことは、上記の LEED のビーム径の視野内で、ブルーサイト構造を示す場所と、タルク構造を示す場所とが共存していることを示唆し、Fig. 11 の AFM 像と合致するといえる。

4. ま と め

前報に報告をしたタルク、金雲母および白雲母に引続いて、層状ケイ酸塩に属するブルーサイトと緑泥石の清

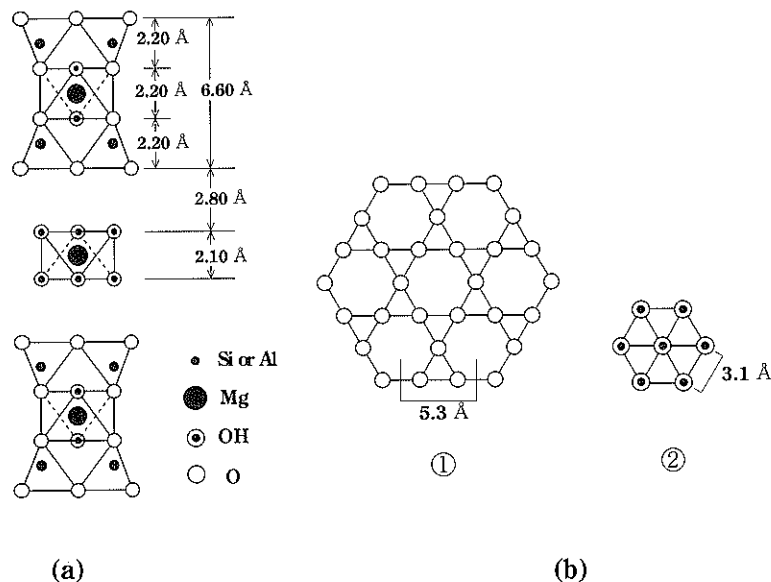


Fig. 10 (a) Schematic development of the structure and composition of chlorite, (b) Structure of ions on a cleaved (001) surface. ① Talc-like surface, ② Brucite-like surface.

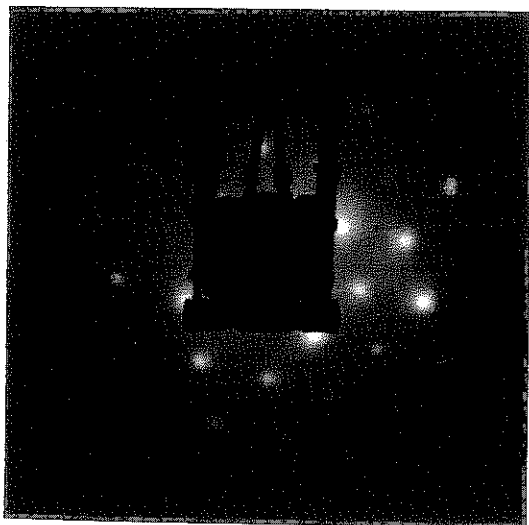


Fig. 12 LEED pattern from a talc (001) surface cleaved in an argon atmosphere (125 V).

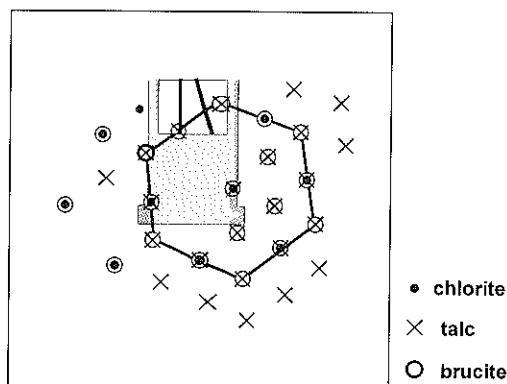


Fig. 13 A sketch of LEED patterns of brucite (Fig. 5), chlorite (Fig. 9) and talc (Fig. 12). The chlorite diffraction pattern consists of diffraction spots of brucite- and talc-structures.

浄劈開面をAFMとLEEDを用いて研究した。ここで使用した試料結晶は最上質と考えられるもので、また、結晶劈開やAFM観察は高純度アルゴン雰囲気中で行うなど実験環境には十分な留意をした。

得られた結果をまとめると、次のごとくである。

- (1) 天然産ブルーサイト結晶を高純度アルゴン雰囲気中で劈開して作った表面には、 OH^- イオンが、六方最密充填構造に配列しておりその格子定数は3.1 Åであることが、AFM像とLEEDパターンから明らかにされた。これは、ブルーサイトの結晶学的データと合致している。
- (2) 天然産緑泥石（クリノクロア）を高純度アルゴン

雰囲気中で劈開した表面をAFMで観察したところ、2種類の像が見い出された。第1のものはタルク類似表面、第2のものはブルーサイト類似表面である。前者は、劈開に際して、AFMを観察した劈開面上に、ブルーサイト層が残らなかった場合で、残留した場合が後者と考えられる。これは、白雲母、金雲母にて、層間に存在する K^+ が、劈開面に残留する場合と持ち去られる場合の存在を前報で記したが、それと共通している。

(3) 緑泥石の劈開面を原子尺度（5 nm×5 nm）で観察した結果、タルク類似面では、 O^{2-} - O^{2-} イオン間距離が2.5 Å、ブルーサイト類似面では、 OH^- - OH^- イオン間距離は2.7 Åであった。これらの値は、いずれも、タルクおよびブルーサイトでのそれらの値よりも短い。この理由は、層構造において、タルク、ブルーサイトではいずれも同種類の面が対向しているのに、緑泥石では、格子定数の異なる異種の面が対向しているためと考えられる。

AFMで観察されたこれらの劈開面の微細構造については、次報⁷⁾にまとめる予定である。

(4) 緑泥石の劈開面を、大尺度（1000 nm×1000 nm）視野にて観察したところ、島状のブルーサイト類似層がタルク類似層の上に存在していることが明らかになった。これから、劈開の際に、ブルーサイト類似層は一枚板で剥離されるのではなく、引きちぎられる状況にあると考えられる。他方、緑泥石劈開面のLEEDパターンは複雑で、タルク層構造とブルーサイト層構造から2種の輝点が共存することがわかった。これはLEEDのビーム直径（1 mmφ）内に、2種類の部分が存在すると考えれば説明でき、かつ、AFM像の結果と合致するのである。

(5) 本報告では、前報¹⁾とともにタルク、金雲母、白雲母、ブルーサイトおよび緑泥石と、代表的な一連の層状ケイ酸塩（フィロシリケート）の劈開面を同一手法で研究し、統一的理解をえることができた。層状ケイ酸塩はセラミックス材料、窯業材料、電子材料等として有用であるが、AFMの標準試料としても重要視されている。本研究がそれらの分野に役立てば幸いである。またAFMはSTMと同様に⁸⁾研究条件（試料と観察条件）をよく吟味すれば原子レベルにて表面観察の行える超高倍率顕微鏡であることが確かめられた。

謝 辞

筆者らは本研究を進めるにあたり、熱心に助力された本学大学院工学研究科の院生である野口峰男君に感謝致します。

文 献

- 1) 吉田 巖, 杉田利男, 佐々木剛, 堀 秀道: 表面科学 **17**, 90 (1996).
- 2) B. Mason and L.G. Berry: "Elements of Mineralogy" (W.H. Freeman & Company, 1968) p. 309.
- 3) B. Mason and L.G. Berry: "Elements of Mineralogy" (W.H. Freeman & Company, 1968) p. 454.
- 4) L. Pouling: "The Nature of the Chemical Bond (3rd ed.)"; 小泉政夫訳 "化学結合論 (改訂版)" (共立出版, 1988) p. 505.
- 5) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂: "鉱物学" (岩波書店, 1975) p. 152.
- 6) L. Pouling: "The Nature of the Chemical Bond (3rd ed.)"; 小泉政夫訳 "化学結合論 (改訂版)" (共立出版, 1988) p. 506.
- 7) 杉田利男, 吉田 巖, 堀 秀道: 表面科学 (投稿準備中).
- 8) 杉田利男, 吉田 巖: 表面科学 **16**, 664 (1995).