

包晶状態からの結晶成長の利用と、 宇宙・地球科学への応用

特集 プロジェクト研究

武居 文彦*

Utilization of Peritectic Condition to Crystal Growth and its Application to Earth and Space Science

Key Words : Crystal growth, peritectic condition, solid-melt mixture,
earth and space science

1. はじめに

人類は自然を観察し、その仕組みを考えたり調べたりすることによって非常に多くの知識を獲得してきた。そのような態度が自然科学の発達に重要な役割を果たしてきたのであるが、われわれの属する材料科学の分野でも事情は全く変わらない。中でも結晶材料に関しては、天然結晶を採取して調べることから始まって、結晶の組成や構造、結晶成長の機構、固体の物性などについて学んできた。得られた知識を活用する形で、自然にまねて結晶を合成するという、自然模倣(mimetics of nature)による結晶合成技術が芽生え、有用なあるいは価値の高い結晶を人工的に製造することが行われるようになった。水晶の水熱合成やダイヤモンドの高温高压合成などはその典型であろう。

いっぽう最近では、自然にはあまり見られないような結晶、たとえばシリコン(Si)や砒化ガリウム(GaAs)、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)などの人工の結晶が開発され、大量に製造・利用されるようになった。これらの結晶は融液を冷却固化するという、原理的には比較的簡単な技術によって作られている。

融解・固化技術が適用されるためには、原料を加熱したときにそのまま融解して分解しない、いわゆ

る一致融解型の物質であることが必要条件である。これに対して融解しようとして加熱したときに液体と他の固体に分解してしまう物質があり、これを分解溶融型物質という。天然の結晶性物質にはこのような分解溶融型に属するものが非常に多いので、単純な融解固化技術をこれらに適用することはできない。

2. 包晶反応

上で述べた分解溶融型物質について、説明のために組成-温度(T)の平衡状態を簡略化した2元相図の形で描いてみよう。図1に示すように、化合物S₁は加熱により分解温度T_pで別の化合物S₂と液体Lに分解したとする。この反応を化学式で表すと、

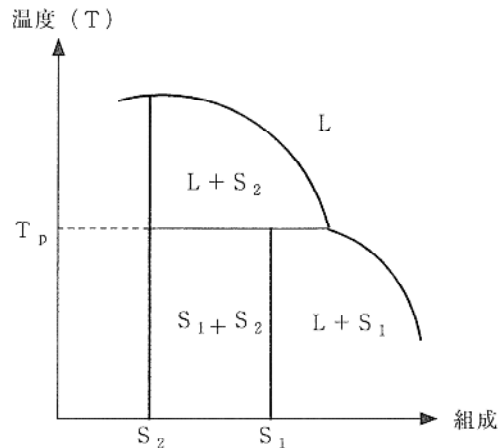
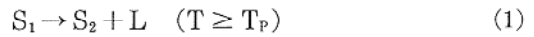
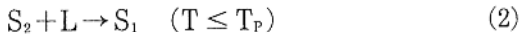


図1 分解溶融型化合物の二元相図
S₁: 分解溶融化合物
S₂: 分解生成化合物
L: 液体



*Humihiko TAKEI
1936年5月26日生
東京都立大学大学院理学研究科修士
課程修了
現在、大阪大学大学院理学研究科・
理学部・宇宙地球科学、教授、理博、
結晶化学・結晶成長
TEL 06-6850-5795
FAX 06-6850-5817
E-Mail takei@ess.sci.osaka-u.ac.jp

となる。いっぽう T_p より高い温度から半熔融状態の $S_2 + L$ を冷却すると、 $T = T_p$ で平衡条件が成立することから、 T_p 以下の温度においては逆反応、



が進行することになる。(2)の反応により固体 S_2 の表面では、液体 L と反応して S_2 を包んだ状態の S_1 層が形成される。このような状態を包晶状態、反応(2)を包晶反応という(図1)。また温度 T_p を包晶温度(=分解温度)とも呼ぶ。包晶状態は T_p 近くに分解溶解型化合物を保持した場合において、ごく一般的に見られるものである。

包晶状態がいったん形成されると、(2)の反応は包晶層 S_1 を拡散してきた液体分子 L と S_1/S_2 界面で接触しなければ進行しないことになる。このような固体内の拡散は普通は非常に遅いので、ある程度の厚さの包晶層が形成されると反応(2)は事実上停止し、包晶状態は安定化することになる。

3. オストワルド成長

雲の中に細かい水滴や霧が表面自由エネルギーを減少するために大きな水滴に発達成長するように、微細な結晶がいったん溶けて再結晶し、大きな結晶に成長することをオストワルド成長と言っている。

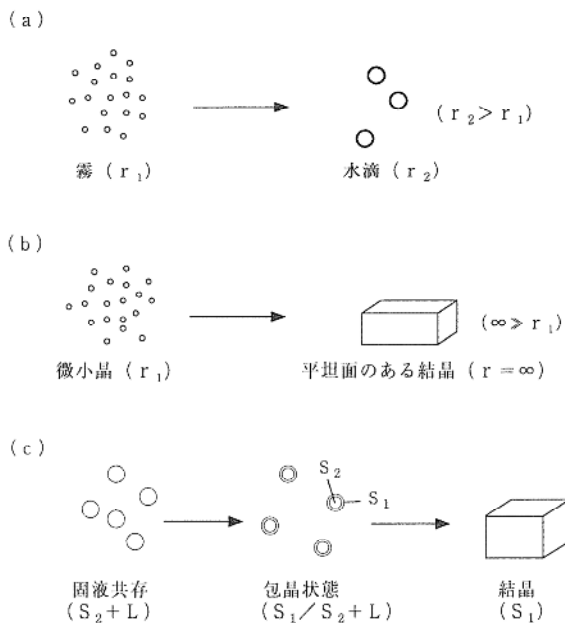
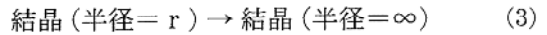


図2 オストワルド成長
(a) 水滴
(b) 結晶成長
(c) 包晶状態からの結晶成長

(図2)この現象は、溶液から結晶が析出する際にしばしば現れるものである。

一般に溶液内に半径 r の球状結晶があれば、その表面自由エネルギーは半径の逆数 $1/r$ に比例した量で見積もることができる。したがって r が無限大の表面の結晶、すなわち晶癖のような完全な平坦面を持った結晶の表面自由エネルギーが最も低くなる。有限の半径 r の結晶と平坦面 $r = \infty$ の結晶が同じ系内に共存する場合、半径 r の結晶は相対的に不安定となり、いずれは溶解・消滅することになる。いっぽう $r = \infty$ の平坦面の結晶は、微小結晶の溶解により生じた溶液の濃度上昇によって成長が進行する。これを式に表すと、



である。具体的には、半径 r の結晶は溶液に溶けて溶液内を拡散し、半径 $r = \infty$ の平坦結晶表面に運ばれることになる。すなわち、微小結晶は融解・再結晶して大形結晶となる。これをオストワルド成長という。

不思議なことにいままでほとんど論議されて来なかったが、同様の現象が包晶状態でも成立すると考えることは充分可能である。すなわち図2に示すように、系内に平坦面の結晶が存在すると、オストワルド成長によって球状の包晶状態は不安定となり、形成された S_1 の包晶層は溶液内に溶け去る傾向を持つことになる。その結果もとの S_2 粒が溶液 L に対してむき出しの状態となり、上述の包晶反応(2)が再び進行し始める。以上の変化が連続的に起こった場合には最初に存在した S_2 粒子とその包晶状態は消滅し、最終的には平坦な晶癖を持った S_1 結晶のみが得られることになる。

このような方法を結晶成長に適用する場合の利点としては次のようなものが考えられる。

- 1) 温度を一定に保持する、あるいはわずかに徐冷するだけなので、結晶成長についての特殊な知識や技術は不要である。
- 2) 成長温度を下げられるので、ろつばや耐火物、電気炉等からの物理的・化学的制約が少なくなる。
- 3) 同様の理由で、熱歪みや不純物の混入をへ減らすことができる。
- 4) 融液量を少なくできるので、液と結晶の分離が容易である。

- 5) 複雑な組成の分解熔融型物質, あるいは高温で雰囲気敏感な物質の結晶育成を比較的簡単に行うことができる。

4. 酸化物超伝導体の結晶成長

最近注目された酸化物高温超伝導体の場合は, 上の3. で述べたような包晶状態からの結晶成長が実際に観察され, それを利用して良質結晶を得る試みがなされている^{1,2)}。酸化物超伝導体は銅酸化物を主成分とした化合物で, 全て分解熔融型である。たとえば90K付近に超伝導転位温度を持つ $YBa_2Cu_3O_x$ (以下 Y-123 と省略) は 900 °C 付近で分解して Y_2BaCuO_5 (以下 Y-211 と省略) と液体 L になる。すなわち(1)式にあてはめれば $S_1 = Y-123$, $S_2 = Y-211$ となる。分解温度(包晶温度) $T_p \approx 1000$ °C 以下では(2)の逆反応,



が進行すると同時に, 図2で示したようなオストワルド成長による再結晶が起こることになる。

この再結晶過程はどのように進行するのであろうか。われわれはX線解析装置と高温顕微鏡を組み合わせた「その場観察測定装置」を作り, 実際に起こっている現象を直接に調べた。その結果, 反応(4)による再結晶では Y-123 分子が溶液内を移動する部分が全課程の律速段階になっていることが明らかとなった³⁾。以上の原理を適用して酸化物超伝導体の単結晶育成を試みたところ, 質の良い単結晶を得ること

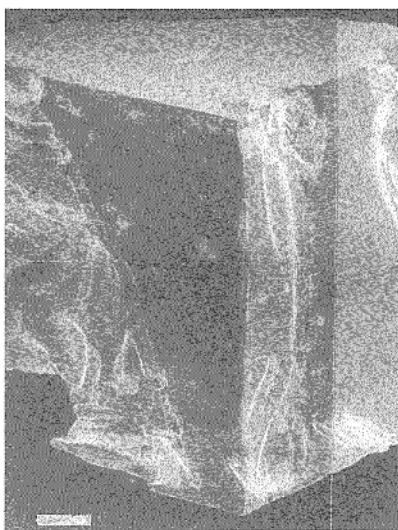


図3 包晶条件で結晶化させた酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶。図中の白線は0.5mm

ができた。得られた Y-123 の結晶の一例を図3に示す²⁾。また同様の方法で, タリウム系超伝導体単結晶の育成にも成功している⁴⁾。

5. トップ・シード溶液成長法への適用

ここで話を再び分解熔融型物質の結晶成長に戻す。前にも触れたように, これらの物質の単結晶を得るためには, 分解温度以下で結晶育成作業をする必要がある。もっとも一般的な方法は, 分解温度より低い融点を持つ溶媒に物質を溶解して過飽和状態を作り, 析出・再結晶させるものである。高融点の溶媒のことをフラックスと呼ぶので, このような方法をフラックス法と名付けている。

物質の種類によりさまざまなフラックスが開発されている。また過飽和状態からの析出を行うために, 溶液温度を硬化させる徐冷法, 一定温度で溶媒を蒸発させる蒸発法などが用いられている。これらの方法では, 全く自然の核発生(spontaneous nucleation)による場合と, あらかじめ核となる種子結晶(seed)を用いてそこから結晶を析出させる場合とがある。後者においては, しばしば溶液の上部より種子結晶を溶液に接触させ, 結晶析出をうながすことも行われる。このような方法をトップ・シード溶液成長法(Top-Seeded Solution Growth Method, 略して TSSG 法)という。TSSG 法の特徴は, 成長方位を制御できること, 育成の状況を観察できること, 育成後に結晶と溶液を容易に分離できること, などである。

トップ・シード溶液成長法を, 包晶状態からの結晶育成に適用することが可能である。たとえば Y-123 の場合, まず溶液組成を(4)式の L に対応させる。図4のように, 下部に固体の Y-211 原料を置き, 溶液の上部より Y-123 種子結晶を接触させる。溶液の上部の温度 T を包晶温度 T_p より低く ($T < T_p$),

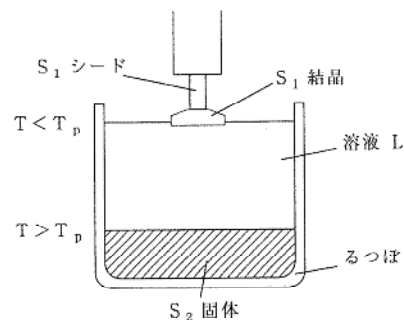


図4 包晶状態を利用したトップ・シード法

下部の Y-211 部分のそれを高く ($T \geq T_p$) する。このような条件では溶液下部で Y-211 の溶解が進行し、Y-123 の種子結晶のある上部では包晶反応(2)が進む。最終的には Y-211 は溶け、式(4)に従って L と反応して過飽和状態となり、Y-123 結晶が成長することになる。実際このような原理で、良質で大形の Y-123 酸化物超伝導体結晶の合成が行われている⁹⁾。

6. 宇宙・地球科学への応用

この様な方法を宇宙・地球化学的に重要な結晶の育成に適用することができる。宇宙・地球を構成する最も重要な珪酸塩鉱物として、オリビン ($[\text{Mg}, \text{Fe}]_2\text{SiO}_4$) およびパイロキシン ($[\text{Mg}, \text{Fe}]\text{SiO}_3$) がある。これらは Mg イオンと Fe イオンの固溶体として自然界に存在する。オリビンの端成分であるフォルステライト (Mg_2SiO_4) およびファヤライト (Fe_2SiO_4) はそれぞれ約 1900 °C と約 1200 °C に融点を持つ一致溶融化合物であるが、パイロキシンは全固溶体領域で分解溶融型であり、1000 °C 以上の高温で分解して固体 $[\text{Mg}, \text{Fe}]\text{O}$ と融液に分離する。

これらの単結晶は地球や惑星内部の物性を明らかにする上で必須と考えられるが、天然で得られる結晶には不純物や結晶欠陥が多く含まれており、精密測定のための試料として用いることには多くの問題がある。

オリビン系化合物の単結晶の育成は融液を直接固化する方法で行う^{6,7)}。いっぽうパイロキシンには、

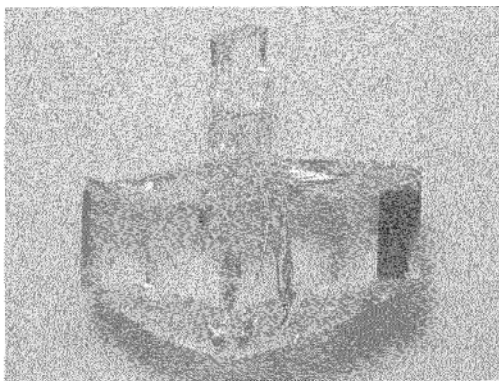


図 5 TSSG 法で育成したマグネシウムパイロキシン MgSiO_3 単結晶

フラックスを用いた単結晶育成法を適用することになる。現在までのところフラックスとしては $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 系が最適であると報告されている⁸⁾。われわれは上記の系のフラックスを用いて、TSSG 法による Mg パイロキシンの良質結晶の育成を試みた。その結果、図 5 に示すような良質結晶の育成に成功した⁹⁾。また育成炉の雰囲気制御を行うことにより、 $[\text{Mg}, \text{Fe}]$ パイロキシン固溶体結晶も育成されている¹⁰⁾。

7. おわりに

包晶状態という、従来では結晶成長には不適當と考えられる状態を利用した新しい単結晶育成法を開発し、酸化物超伝導体や宇宙・地球の抗生物質の結晶成長に適用した。今後はこの方法によって、結晶育成の難しいとされる多くの分解溶融型物質の単結晶化が容易になることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) H. Takei, H. Asaoka, Y. Iye and H. Takeya : Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L1102.
- 2) H. Asaoka, H. Takei, Y. Iye, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Takeya : *ibid*, 32 (1993) 1094.
- 3) Y. Oyama, M. Hasegawa and H. Takei : J. Crystal Growth, 143 (1994) 200.
- 4) H. Takei, F. Sakai, M. Hasegawa, S. Nakajima and M. Kikuchi : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L1403.
- 5) Y. Yamada and Y. Shiohara : Physica C, 217 (1993) 182.
- 6) H. Takei and T. Kobayashi : J. Crystal Growth, 23 (1977) 121.
- 7) S. Hosoya and H. Takei : *ibid*, 57 (1982) 341.
- 8) J. Ito : Geophys. Res. Lett., 57 (1975) 533.
- 9) T. Tanaka and H. Takei : J. Crystal Growth, 180 (1997) 206.
- 10) T. Tanaka, H. Takei and C. Ueda : *ibid*, in press.