

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560674

研究課題名（和文） 無機酸化物単結晶の表面自由エネルギー実測法の開発および結晶モルフォロジーの研究

研究課題名（英文） Measurement of specific surface free energy and the morphology of inorganic oxide single crystal

研究代表者

鈴木 孝臣（SUZUKI TAKAOMI）

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：20196835

研究成果の概要（和文）：結晶が成長する場合その表面自由エネルギーが重要な働きをするという理論は百年以上前から広く知られている。しかし実際に結晶の表面自由エネルギーを測定することは不可能であると考えられていた。そのため今までに結晶の表面自由エネルギーに関しての実測の報告はない。本研究では世界で初めて結晶の表面自由エネルギーの実測の試みを行い、結晶の形状との比較を行った。これまでの結晶成長に関する理論を実験的に証明するだけでなく結晶成長に関して新たな理論の展開をも行った。

研究成果の概要（英文）： It is well known before 100 years, that the specific surface free energy is very important factor for crystal growth. However, experimental measurement of specific surface free energy was bereaved to be difficult. Therefore, there is no report of the measurement of specific surface free energy of crystal. In this research, experimental measurement of the specific surface free energy of crystal was performed first time in the world and compared with the morphology of the crystal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

結晶成長分野において表面自由エネルギーを実測することは研究開始当初を含め、この百年以上だれも行っていない。また現時点においても当研究者の手法を模倣する者は現れていない。

2. 研究の目的

結晶成長分野の理論で最も重要な概念である、結晶表面自由エネルギーを実測し、理論研究と現実系との橋渡しをする。

3. 研究の方法

コロイド界面化学分野で広く用いられている液体接触角による手法で結晶の表面自由エネルギーを測定する。研究対象の結晶としてはその合成条件が明確な人工結晶を研究の開始点とした。その後しだいに解析が困難な天然結晶を研究対象とした。とくに業者などから購入した天然結晶では表面の状況が本来の結晶成長時と異なり、他人による加工が加えられている可能性がある。そこで人工結晶を合成したときの経験をもとに人工結晶表面の部分的融解とエピタキシャル再成長を行い、天然結晶が成長した当時の状況を再現する試みを行った。

4. 研究成果

・主な成果

(1) 塩素アパタイト、ルビーなど平衡状態に近いと思われる微細な人工結晶において表面自由エネルギー密度の測定を行い結晶モルフォロジーとの比較を行った。結晶面の表面自由エネルギー密度と結晶面の成長率との間に比例関係があることを見出した。これは今か百年以上前から理論的に言われてきたウルフの関係であり、これを実験的に初めて確認した。さらにこれまでの理論では説明できない現象を見出した。結晶成長の際に結晶相の化学ポテンシャルと液相の化学ポテンシャルの差が結晶化の駆動力となる。この駆動力は結晶の化学的組成で一意的に決まってしまうものと信じられている。しかし当研究者の実験結果では個々の結晶において成長の駆動力が異なると考えざるを得ない事実が見出された。これらの研究成果は一連の論文で報告をおこなった。しかし、まだ認知度は低く学会発表では多くの研究者から疑義の質問を受けている。

(2) 人工水晶を用いた研究では結晶の表面自由エネルギー密度と結晶成長率との間に一次の関係が見出された。これは人工結晶が平衡形でないことより、これまでの結晶成長の理論では説明できない現象である。この現象を説明するために結晶内に生じた欠陥の密度の違いを提案した。結晶内の欠陥が結晶表面のステップ密度の違いになって現れるものと考えた。当研究者が測定している結晶表面自由エネルギー密度は理想的な平滑面の表面自由エネルギー密度ではなく表面の凹凸、すなわちステップ自由エネルギーを含むものであると考えた。

(3) 天然結晶表面の部分的融解およびエピタキシャル再成長による表面処理を行った。天然ルビーのように硬い母岩中で採取される単結晶は母岩から取り出す際に結晶面に多くの傷がついてしまう。さらに結晶表面には除去しきれなかった母岩成分が多量に残っている。したがってそのままでは液体接触角の測定は無意味なものとなる。人工ルビーを合成する際に用いるフラックス成分は水溶性であり、結晶合成後に簡単に除去でき結晶表面は清浄である。そこで天然のルビー結晶を水溶性フラックスで部分的に融解した。その後フラックスを蒸発させ過飽和状態にして結晶面にルビーを再結晶させた。この手法で天然結晶内部の欠陥はエピタキシャルに表面上に再現することができた。

(4) 天然水晶の表面自由エネルギー密度は比較的容易に測定できた。天然水晶は地下で高温高压の塩基性熱水中で成長する。天然物で採取される水長の周辺にあったものは水のみで、結晶をうまく選べば特別に表面処理をしなくても結晶表面自由エネルギー密度は測定できる。しかしこの測定結果はこれまでの人工結晶での測定結果と大きく異なるものであった。人工結晶では結晶の成長率と表面自由エネルギー密度とが比例する関係であったが天然水晶ではこの比例関係が見られなかった。そこで表面自由エネルギー密度に比例する長さから幾何学的に結晶の自由エネルギー密度の中心点をもとめ、そこを結晶の成長中心と見做す考えを提案した。天然水晶のように基岩上に発生し、一方方向 k に成長するものでは、この成長中心そのものが常に成長とともに移動するものであるとの考えに達した。

・得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

当研究者の様な研究手法を用いている研究者は国内外ともに皆無である。したがって研

究成果に関しても国内外で唯一のものである。結晶成長の理論を飛躍的に進展させる研究結果であるはずである。しかし結晶表面自由エネルギー密度の実測は困難あるいは不可能であると多くの文献に明記されている。そのため当研究者の研究結果を信頼性のあるものと見做さない研究者が多い。当初は投稿論文がリジェクトされる場合が多かったが最近は少しずつではあるが理解されるようになってきた。

・今後の展望

当研究者の研究手法を国内外に宣伝し研究分野における市民権を得ることを目標とする。これまでに研究対象とならなかった多くの結晶も当研究者の手法により理論的な研究対象となるはずである。資源鉱物など天然結晶やさらにタンパク質の結晶のように生物学分野との関わりをもつ分野にも進出する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Takaomi Suzuki, Eiichi Iguchi, Hisashi Soga (Specific surface free energy of ruby single crystals from Mo- and Pb-based flux) *J. Cryst. Growth*, **312**, 1210-1212, 2010. 査読有
- ② Takaomi Suzuki, Naoki Sugihara, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Masayuki Kawasaki (Specific surface free energy and etch pit density of synthesized quartz crystal) *J. Cryst. Growth*, **311**, 719-721, 2009. 査読有
- ③ Takaomi Suzuki, Eiichi Iguchi, Tatsuya Teshima, Shuji Oishi, (Experimental study of the Wulff's relationship of ruby single crystals using contact angles of liquid droplets) *J. Cryst. Growth*, **310**, 1398-1400, 2008. 査読有
- ④ Takaomi Suzuki, Shintaro Sugane, Miki Hidaka, Katsuya Teshima, and Shuji Oishi (Specific Surface Free Energy of Ruby Thin Film Grown on

Sapphire Single Crystals Studied by Contact Angle of Liquid Droplet) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1054-FF05-24**, 2008. 査読有

- ⑤ Takaomi Suzuki, Naoki Sugihara, Eiichi Iguchi, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, and Masayuki Kawasaki, (Measurement of specific surface free energy of ruby and quartz single crystals using contact angle of liquids) *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 1217-1221, 2007. 査読有
- ⑥ Takaomi Suzuki, Eiichi Iguchi, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, (Wulff's relationship of ruby single crystals grown from molybdenum trioxide flux studied by contact angle of liquid droplets), *Chem. Phys. Lett.*, **438**, 127-131, 2007. 査読有
- ⑦ Takaomi Suzuki, Eiichi Iguchi, Katsuya Teshima, and Shuji Oishi, (Morphology and Specific Surface Free Energies of Ruby Single Crystal Grown from Molybdenum Flux Studied by Contact Angle of Liquid Droplets) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 346-348, 2007. 査読有

[国際学会発表] (計10件)

- ① Takaomi Suzuki, Masao Miyashita (Morphology of Natural and Synthesized Fluorapatite Single Crystals Studied by Determination of the Specific Surface Free Energy) 7th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 9-14, 2009, Lake Geneva, Wisconsin, US.
- ② Takaomi Suzuki, (Experimental Determination of the Specific Surface Free Energy of Ruby

Single Crystals Using Contact Angle of Liquid Droplet) 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 9-14, 2009, Lake Geneva, Wisconsin, US.

③ Eiichi Iguchi, Takaomi Suzuki, Katsuya Teshima, Shuji Oishi (The thermodynamics of the surface and morphology of synthesized single ruby crystal) International Symposium in The 61th Divisional Meeting on Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 1A14, 7-9 September, 2008, Fukuoka, Japan.

④ T. Suzuki, K. Teshima, S.Oishi (Experimental Determination of Specific Surface Free Energy of Apatite and Quartz Single Crystals Using Contact Angle of Liquids) The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, C-22AM-1-7A-3, 21-24 May 2008, Sendai, Japan.

⑤ Takaomi Suzuki, Katsuya Teshima, and Shuji Oishi (Experimental Measurement of Specific Surface Free Energy of Chlorapatite and Ruby Single Crystals Using Contact Angle of Liquid Droplet) MRS Fall Meeting, November 2007, FF5.24. Boston, US.

⑥ Takaomi Suzuki, Katsuya Teshima, Shuji Oishi (Application of Specific Surface Free Energy Measurement for Study of Crystal Growth) 2nd Japan-Australia Symposium, 1G20, 19-23 September, 2007, Shinshu University, Matsumoto.

⑦ Takaomi Suzuki, Shuji Oishi, Katsuya Teshima (Experimental Study for Wulff's Relationship of Chlorapatite Single Crystals Using Contact Angle of Liquid Droplets) 15th International Conference on Crystal Growth, fun03, August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah.

⑧ Eiichi Iguchi, Takaomi Suzuki, Katsuya Teshima, and Shuji Oishi (Experimental

Evaluation of Specific Surface Free Energies of Ruby Crystals) 15th International Conference on Crystal Growth, fun04, August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah.

⑨ Takaomi Suzuki, Eiichi Iguchi, Katsuya Teshima, Shuji Oishi (Experimental study for Wulff's relationship of ruby single crystals using contact angle of liquid droplets) Fifth International Conference on Solid State Crystal & Eighth Polish Conference on Crystal Growth, P267, May 2007, Zakopane-Koscielisko Poland.

⑩ Naoki Sugihara, Takaomi Suzuki, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Masayuki Kawasaki (Measurement of specific surface free energy of synthetic quartz crystal) Fifth International Conference on Solid State Crystal & Eighth Polish Conference on Crystal Growth, P265, May 2007, Zakopane-Koscielisko Poland.

[国内学会発表] (計 18 件)

①宮下正雄、鈴木孝臣 (フッ素アパタイト単結晶における表面自由エネルギー密度と結晶モルフォロジー) 第 39 回結晶成長国内会議 14aB02、2009 年 11 月 12 日-14 日、名古屋大学。

②村田修一、鈴木孝臣 (結晶育成環境の硫酸バリウム単結晶表面に及ぼす影響の熱力学的評価) 第 6 2 回コロイドおよび界面化学討論会、1D13、2009 年 9 月 17-19 日、岡山理科大学。

③宮下正雄、鈴木孝臣 (フッ素アパタイト単結晶の表面自由エネルギーと結晶モルフォロジー) 第 6 2 回コロイドおよび界面化学討論会、1D12、2009 年 9 月 17-19 日、岡山理科大学。

④小田真之、井口瑛一、鈴木孝臣 (ルビー単結晶の面成長駆動力と表面自由エネルギー) 第 6 2 回コロイドおよび界面化学討論会、

1D11、2009年9月17-19日、岡山理科大学。

⑤曾我仁、井口瑛一、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（ルビーの結晶成長様式と表面自由エネルギーの関係）第3回日本フラックス成長研究発表会、1O011、2008年12月、国士館大学。

⑥栗原宏和、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（アパタイト単結晶の表面自由エネルギーとモルフォロジーの評価）第3回日本フラックス成長研究発表会、1O010、2008年12月、国士館大学。

⑦鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（酸化物単結晶の表面自由エネルギー実測と面成長速度）第38回結晶成長国内会議 06pB02、2008年11月、仙台。

⑧井口瑛一、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（人工ルビー単結晶における再構成面のラフネスと表面自由エネルギー）第61回コロイドおよび界面化学討論会、1F18、2008年9月、九州。

⑨田中康太郎、杉原直樹、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（表面自由エネルギー実測による水晶単結晶の成長様式の評価）第61回コロイドおよび界面化学討論会、1F17、2008年9月、九州。

⑩鈴木孝臣（マクロとミクロの接点としての液体接触角から見た単結晶表面の評価）第61回コロイドおよび界面化学討論会、2A05、2008年9月、九州。

⑪栗原宏和、条生祐輔、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（アパタイト単結晶の表面自由エネルギーの実測）日本化学会第88春季年会、3K3-31、立教大学、2008年3月。

⑫曾我仁、井口瑛一、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（ルビー結晶成長様式と結晶成長環境の関係）日本化学会第88春季年会、1E4-46、立教大学、2008年3月。

⑬条生祐輔、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治

（液体接触角測定による塩素アパタイト単結晶のモルフォロジー評価）第37回結晶成長国内会議、06PS27、北海道大学、2007年11月。

⑭数金慎太郎、鈴木孝臣、日高美樹、手嶋勝弥、大石修治（サファイア基板上でのルビー単結晶薄膜の育成様式と表面自由エネルギー）第37回結晶成長国内会議、06PS26、北海道大学、2007年11月。

⑮井口瑛一、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（ルビー単結晶におけるステップ自由エネルギーの実験的評価とAFMによる表面粗さ解析）第37回結晶成長国内会議、06PS25、北海道大学、2007年11月。

⑯鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（ルビー・水晶・塩素アパタイトなど人工結晶内部欠陥と表面自由エネルギーに関する実験的アプローチ）第37回結晶成長国内会議、06aC04、北海道大学、2007年11月。

⑰数金慎太郎、鈴木孝臣、日高美樹、手嶋勝弥、大石修治（サファイア基板上でのルビー単結晶薄膜の成長速度と表面自由エネルギー）第60回コロイドおよび界面化学討論会、3E11、信州大学、2007年9月。

⑱条生祐輔、鈴木孝臣、手嶋勝弥、大石修治（液体接触角測定による塩素アパタイト単結晶のモルフォロジー評価）第23回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2C05、八ヶ岳高原、2007年8月。

[図書] (計1件)

①鈴木孝臣、三共出版、(これならわかる熱力学)、2009年84頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 孝臣 (SUZUKI TAKAOMI)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：20196835

(2) 研究分担者

大石 修治 (OISHI SHUJI)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：50021027
(H20年 連携分担者に変更)

手嶋 勝弥 (TESHIMA KATSUYA)
信州大学・工学部・助教
研究者番号：00402131
(H20年 連携分担者に変更)