

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870047

研究課題名(和文) 蛍光粒子を用いたコロイド結晶成長中の不純物分配過程の解明

研究課題名(英文) Impurity partitioning during colloidal crystallization revealed by fluorescent particles

研究代表者

野澤 純 (NOZAWA, Jun)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60569317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：サブミクロンサイズの微粒子が規則配列したコロイド結晶は、フォトニック結晶や波長可変レーザーなどの光エレクトロニクスにおける革新的な材料へ応用することが可能である。しかしながら、不純物粒子の結晶への取り込みが結晶性や機能性を低下させる主要原因となっている。不純物に蛍光粒子を用いた本研究によって、コロイド結晶成長中の詳細な不純物分配過程が明らかとなった。特に、目的として定めた結晶方位と粒界が不純物分配に与える影響を定量的に示すことに成功した。これらはコロイド結晶成長中の不純物分配制御を大きく前進させる新しい知見である。

研究成果の概要(英文)：A colloidal crystal, periodic array of colloidal particles, is a promising material that can be applied to various novel functional devices such as photonic crystals. However, there are some issues to be overcome for practical application, an impurity incorporation is one of critical problems. The detailed mechanism of impurity partitioning during colloidal crystallization has been revealed by using fluorescent particles in the present study. Orientation-dependent impurity partitioning and effect of grain boundary on partitioning was investigated quantitatively. These new findings significantly contribute to the control of impurity during colloidal crystallization.

研究分野：結晶成長

キーワード：コロイド結晶 不純物分配 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

サブミクロンサイズの微粒子が規則配列したコロイド結晶は、フォトニック結晶や波長可変レーザなどの光エレクトロニクスにおける革新的な材料へ応用することが可能である。しかしながら、不純物粒子の結晶への取り込みが結晶性や機能性を低下させる主要原因となっている。不純物が結晶に取り込まれた後に取り除く方法は困難であるため、結晶育成中に不純物挙動を制御する技術の確立が必要である。

2. 研究の目的

これまで研究代表者らによって、コロイド結晶成長において初めて定量的に不純物挙動を調べ、平衡分配係数  $k_0$  (結晶の不純物濃度) / (融液の不純物濃度) といった基礎的な物性値が示され、通常の結晶成長の不純物分配挙動 (成長速度依存性など) との類似性を示すことに成功した。

コロイド系では光学顕微鏡によって1粒子レベルでのその場観察が可能である。詳細な不純物挙動を明らかにするために、本申請では不純物に蛍光粒子を用いて固液界面での不純物粒子の取り込みを明らかにする。特に、結晶方位と粒界が不純物分配に与える影響を定量的に示す事を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では移流集積法を基にしてコロイド結晶を育成した。この手法はコロイド結晶の育成法として最もよく用いられている手法の1つで、蒸発に伴う溶液の流れにより粒子が集積し結晶化が引き起こされる。成長中にその場観察を行うために、溶液の厚さを薄くした ( $\sim \mu\text{m}$ ) セルを用いる。数層程度のコロイド結晶が形成し、その成長を鮮明にその場観察する事ができる。コロイド粒子は粒径の均質性に優れたポリスチレン粒子 (500nm) を用いた。不純物粒子には結晶とは大きさの異なる粒子 (300~700 nm) で、蛍光修飾されたものを用いた。

4. 研究成果

(1) 結晶方位による不純物分配挙動の変化

始めに、結晶方位に依存した不純物分配挙動の変化について述べる。

観察面に対して FCC の [111] と [100] がそれぞれ配向した粒子が多結晶体の中に観察される。様々な育成速度で同様の観察を行い、それぞれの方位に対する実効分配係数  $k_{\text{eff}}$  の [111] 配向粒に対する [100] 配向粒の比を求めた。その結果、どの育成速度においても [111] 配向粒の方が [100] 配向粒よりも高い不純物濃度を持つ事が明らかとなった (図1)。

[111] 配向粒と [100] 配向粒の不純物分配挙動の違いを T&S のモデル (J. Phys. Chem. 57 (1953) 831) を用いて明らかにした。ここで、平衡分配係数は、母相の結晶化温度(融

点)における不純物の固液相の自由エネルギー差と、不純物の母相への取り込みに伴う過剰エンタルピーによって決定される。

まず、[111] 配向粒と [100] 配向粒は同じ FCC 構造であるため、その結晶における粒子の体積分率は等しい。しかし、本実験の様な数層の結晶の場合には差が生じる。これは、1層の [111] 配向粒と [100] 配向粒の体積分率の違いに起因している。1粒子の厚さの直方体に粒子をそれぞれの構造で充填した場合、[100] 配向粒の体積分率は  $\pi/6$  であるのに対し、[111] 配向粒は  $\pi/3\sqrt{3}$  である。バルク結晶の場合はその差は無いが、本実験のような3層程度までは10%程度 [111] 配向粒の方が大きな体積分率を持つ。

この体積分率の差に起因して平衡分配係数  $k_0$  に違いが生じることが T&S モデルから示唆され、実験結果をうまく説明できる。

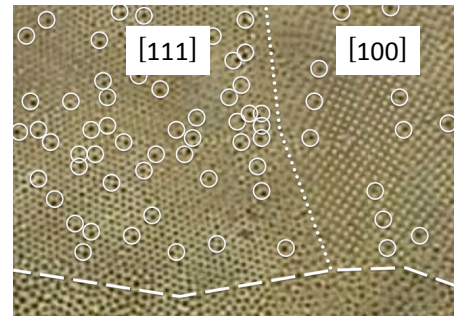


図1 [100]配向粒に比較して高い不純物濃度を示す[111]配向粒

(2) コロイド結晶成長中の不純物の粒界偏析

同様の手法でコロイド結晶を育成すると、不純物が結晶成長中に粒界に取り込まれる様子を観察する事が出来る。その際、結晶粒よりも多くの不純物が粒界 (GB) に取り込まれている (粒界偏析) (図2)。

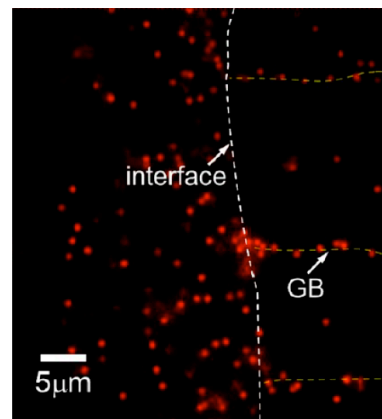


図2 粒界(GB)に偏析する不純物粒子

ここで、粒界中の不純物濃度 ( $C_{\text{GB}}$ ) を粒界中の不純物数を粒界を構成する粒子数で割った値とする。不純物の粒界への濃集によって  $C_{\text{GB}}$  は結晶粒の不純物濃度よりも高い値を持つ。

粒界偏析を定量的に評価するために、粒界を構成する隣り合う結晶粒のなす角度 (misorientation angle:  $\theta$ ) を導入し、 $\theta$  と成長速度に対する  $C_{GB}$  の関係を明らかにした。その結果、粒界に取り込まれる不純物量は、成長速度の上昇とともに増加し、 $\theta$  の上昇に対しても増加する。

不純物の取り込まれ方をその場観察によって詳細に調べたところ、幾つかの異なる経路で不純物が粒界にまで取り込まれる事が明らかとなった。ひとつは結晶粒に取り込まれなかった不純物が固液界面を拡散し、粒界に達した後に取り込まれる経路である。結晶粒の不純物分配挙動は単結晶と同様に BPS モデル (J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987) に従い、 $20 \mu\text{m/hr}$  の成長速度では、 $700 \text{ nm}$  の不純物の場合では融液濃度の半分程度しか結晶に取り込まれない。取り込まれなかった不純物は拡散層として固液界面に不純物の高濃度領域を形成する。他にも、粒界に融液から直接取り込まれる場合、固液界面付近で粒界が移動して不純物が取り込まれる場合などが観察されたが、最初の経路で最も多くの不純物が取り込まれている事が観察結果から示唆された。

観察結果から示唆されたモデルに基づいて解析を行った結果、それぞれの実験値がモデルによる計算とよく一致している事が示された (図 3)。

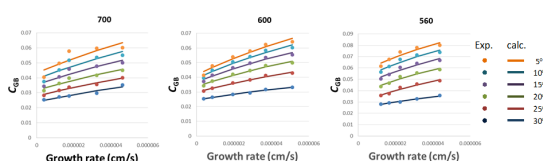


図 3 成長速度に対する粒界中の不純物濃度 (計算: 曲線, 実験: 点)

コロイド結晶成長中に粒界偏析が起きることがその場観察によって明らかになった。その不純物分配挙動は、結晶に取り込まれなかった不純物が固液界面を拡散した後、粒界に取り込まれる。

### (3) 不純物分配への固液界面形態の影響

前項で、コロイド多結晶成長中の粒界偏析について述べた。ここでは、さらにコロイド多結晶に特有の固液界面形態が不純物分配に与える影響について明らかにする。

観察結果から、粒界が融液に露出する場所に凹み (グループ) が形成している事が明らかになった (図 4)。ここでは、固液界面に形成されるグループが、粒界偏析に与える影響について述べる。

以上の結果より、固液界面に形成されたグループは融液中の不純物分布を変化させ、粒界近傍の濃度を上昇させる。その効果はグループの二次元的な面積が大きい程大きくなる。

コロイド多結晶成長中には、粒界が固液界

面に露出する場所にグループが形成する。その面積が大きくなるほど不純物を濃縮させる効果は大きくなる。

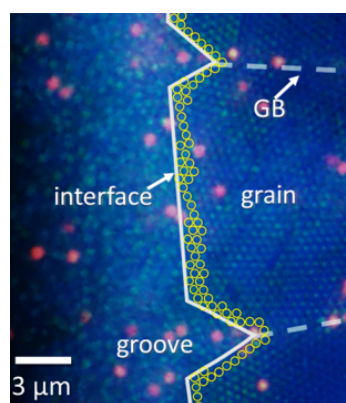


図 4 固液界面に形成されたグループ

コロイド結晶成長における不純物分配挙動について、成長速度、不純物粒子径、粒界を形成する隣り合う粒子のなす角度、固液界面に形成されたグループの面積といった要素がどのような影響を与えるのか定量的に明らかにした。特に、従来の結晶成長で用いられてきたモデル (BPS モデルや T&S モデル) を適用することで、平衡分配係数などのこれまでのコロイド結晶研究では得られなかった物性値を得る事に成功した。これらの知見は、不純物を制御して高品質なコロイド結晶を育成する際の重要な指針となる。さらに、1 粒子レベルで視覚化されたその場観察の結果は、通常の結晶成長における不純物分配の理解を大きく進歩させることに貢献しており、今後さらなる研究が必要である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件) 全て査読あり

① S. Hu, J. Nozawa, S. Guo, H. Koizumi, K. Fujiwara, S. Uda, Effect of Solid-liquid Interface Morphology on Grain Boundary Segregation during Colloidal Polycrystallization, *Crystal Growth & Design* 16 (2016) 2765-2770.

Doi: 10.1021/acs.cgd.6b00066

② J. Nozawa, S. Uda, S. Hu, K. Fujiwara, H. Koizumi, Orientation-dependent impurity partitioning of colloidal crystals, *Journal of Crystal Growth* 439 (2016) 13-18.

Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.12.047

③ S. Hu, J. Nozawa, H. Koizumi, K. Fujiwara, S. Uda, Grain Boundary Segregation of Impurities During Polycrystalline Colloidal Crystallization, *Crystal Growth & Design* 15 (2015) 5685-5692.

Doi: 10.1021/acs.cgd.5b00646

④ H. Koizumi, S. Uda, K. Fujiwara, M. Tachibana, K. Kojima and J. Nozawa, Crystallization of high-quality protein crystals using an external electric field, *Journal of*

Applied Crystallography 48 (2015) 1507-1513.  
Doi: 10.1107/S1600576715015885

⑤H. Zhao, S. Uda, K. Maeda, J. Nozawa, H. Koizumi, K. Fujiwara, The solid-solution region for the langasite-type  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  crystal as determined by a lever rule, Journal of Crystal Growth 415 (2015) 111-117.  
Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.12.042

⑥C. Koyama, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, and S. Uda, Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations, Journal of Applied Physics 117 (2015) 014102-014108.  
Doi: 10.1063/1.4905286

⑦ H. Koizumi, S. Uda, K. Fujiwara, M. Tachibana, K. Kojima, and J. Nozawa, Control of Subgrain Formation in Protein Crystals by the Application of an External Electric Field, Crystal Growth & Design 14 (2014) 5662-5667.  
Doi: 10.1021/cg500946b

⑧ H. Koizumi, S. Uda, K. Fujiwara, M. Tachibana, K. Kojima and J. Nozawa, Enhancement of crystal homogeneity of protein crystals under application of an external alternating current electric field, AIP Conference Proceedings 1618 (2014) 265-268.

⑨ S. Uda, H. Koizumi, J. Nozawa and K. Fujiwara, Crystal growth under external electric fields, AIP Conference Proceedings 1618 (2014) 261-264.

⑩J. Nozawa, S. Iida, C. Koyama, K. Maeda, K. Fujiwara, H. Koizumi, S. Uda, Partitioning of ionic species during growth of impurity-doped lithium niobate by electric current injection, Journal of Crystal Growth 406 (2014) 78-84.  
Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.08.001

⑪K. Fujiwara, M. Tokairin, W. Pan, H. Koizumi, J. Nozawa and S. Uda, Instability of crystal/melt interface including twin boundaries of silicon, Applied Physics Letters 104 (2014) 182110-182114.  
Doi: 10.1063/1.4876177

⑫X. Yang, K. Fujiwara, K. Maeda, J. Nozawa, H. Koizumi and S. Uda, Crystal growth and equilibrium crystal shapes of silicon in the melt, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 22 (2014) 574-580.  
Doi: 10.1002/pp.2290

[学会発表] (計 8 件)

①野澤純、胡素夢、郭素霞、小泉晴比古、藤原航三、宇田聡、コロイド結晶表面における 2 次元核形成メカニズム, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(東京都), 2016 年 03 月 19 日~ 2016 年 03 月 22 日

②野澤純、胡素夢、郭素霞、小泉晴比古、藤原航三、宇田聡、高分子添加した系のコロイド結晶成長メカニズム, 第 45 回結晶成長国内会議, 北海道大学(札幌市), 2015 年 10 月 19 日~ 2015 年 10 月 21 日

③野澤純、胡素夢、郭素霞、小泉晴比古、藤原航三、宇田聡、高分子添加したコロイド結晶の成長メカニズム, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(名古屋市), 2015 年 09 月 13 日~ 2015 年 09 月 16 日

④J. Nozawa, S. Hu, H. Koizumi, S. Uda, Impurity partitioning during colloidal polycrystallization, 20th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-20)(国際学会), Big sky, Montana, USA, 2015 年 08 月 02 日~ 2015 年 08 月 07 日

⑤野澤純, コロイド結晶成長中の不純物の分配挙動, コロイドフォトニック結晶シンポジウム(招待講演), 国立研究開発法人物質・材料研究機構(つくば市), 2015 年 03 月 18 日

⑥野澤純, 胡素夢, 小泉晴比古, 藤原航三, 宇田聡, 荷電コロイド系結晶成長における不純物の分配挙動, 応用物理学会, 東海大学(平塚市), 2015 年 03 月 11 日~2015 年 03 月 14 日

⑦野澤純, 胡素夢, 小泉晴比古, 藤原航三, 宇田聡, 荷電コロイド系の結晶成長における不純物の分配挙動, 日本結晶成長学会国際会議, 学習院大学(東京都), 2014 年 11 月 06 日~2014 年 11 月 08 日

⑧野澤純, 胡素夢, 小泉晴比古, 藤原航三, 宇田聡, コロイド結晶成長における不純物の分配挙動, 日本地球惑星科学連合 連合大会, Pacific Yokohama(横浜市), 2014 年 04 月 28 日~2014 年 05 月 02 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: コロイド共晶, コロイド共晶固化体, およびそれらの製造方法

発明者: 豊玉彰子, 山中 淳平, 奥園透, 宇田聡, 野澤純

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-252527

出願年月日: 2014 年 12 月 12 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野澤 純 (NOZAWA Jun)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60569317