

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550016

研究課題名(和文)単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力

研究課題名(英文)Step free energy and line tension on single crystal surface

研究代表者

鈴木 孝臣 (SUZUKI, Takaomi)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：20196835

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：表面自由エネルギー密度は結晶のモルフォロジーを議論する上で重要な値である。結晶面の成長速度と表面自由エネルギー密度は比例関係にあり、これはウルフの関係としてよく知られている。本研究では液体の接触角を用いて単結晶の表面自由エネルギー密度の測定を行った。結晶表面では液体接触角の分布が非常に広く、これはステップ自由エネルギーが理想的な平面の表面自由エネルギー密度に加算されているためであると考えられる。本研究ではステップの少ない面を観測する目的で水晶の研磨面を用いた。z面においては正のステップ自由エネルギーが観測されたのに対し、m面では負のステップ自由エネルギーが観測された。

研究成果の概要(英文)：Specific surface free energy (SSFE) is significant value to discuss morphology of single crystal. The relationship between the growth rate of crystal face and the SSFE is relative and the relationship is well known as Wulff's relationship. Although experimental determination of the SSFE of crystal is performed and accepted in the field of colloid and interface research field, experimental determination of the SSFE of crystal surface is believed to be difficult or impossible. Contact angle of liquid is used to determine SSFE of single crystal. Distribution of the contact angle of liquid on crystal face is very wide, because free energy of steps on the crystal face varies the SSFE of ideally flat surface. The step free energy was studied and compared with line tension in this research. Polished quartz crystal was used in order to discuss the SSFE of crystal face with less steps. Step free energy on z face of quartz was positive, but that on m face was negative.

研究分野：物理化学

キーワード：結晶成長 固体表面

1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶成長について議論する上で表面自由エネルギー密度という概念は最も重要である。化学反応の平衡状態は系全体の自由エネルギーが最小になる状態であり、結晶の形状であれば表面自由エネルギーが最小となる形状となり、結晶面の成長率と表面自由エネルギー密度が比例関係にあることが良く知られている。これは 1901 年に Wulff が発表して以来、結晶成長分野で広く受け入れられている概念であり、結晶成長の教科書にも書かれている。また結晶成長に関する様々な理論的研究あるいは計算機シミュレーションなどでも広く使われている。

(2) しかし結晶の表面自由エネルギー密度の実測に関してはほとんど報告例がない。結晶成長の教科書にも「結晶の表面自由エネルギー密度の測定は困難である」との記述があり、結晶成長分野の研究者のほとんどが表面自由エネルギー密度の実測は不可能であると考えている。

(3) 一方、コロイド界面化学分野においてはポリマーなどの固体の表面自由エネルギー密度の測定は広く行われており、実際に表面自由エネルギー測定装置なども市販されている。表面自由エネルギー密度とは液体であれば表面張力のことであり、液体と固体の接触角から求められることは良く知られている。2001 年より当研究者は液体の接触角から結晶の表面自由エネルギー密度を求めようことを試み、結晶成長分野で発表をしてきた。しかしこの分野において「結晶の表面自由エネルギー密度の測定は困難である」との思い込みが強く当研究者の研究成果はなかなか受け入れられなかった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では百年にもわたって結晶成長分野で信じられてきた「結晶の表面自由エネルギー密度の測定は困難である」という概念を覆すことにある。結晶の表面自由エネルギー密度の測定を困難にしているものは、結晶表面の原子レベルでの不均一さである。一見非常に平坦に見える単結晶表面でも原子レベルではステップやキックが多数分布している。そのため表面自由エネルギー密度を測定する目的で液滴を滴下し接触角を測定しても非常に再現性が悪い。たとえば水晶の平坦な表面に水滴を滴下した場合、その接触角は 10 度から 80 度近くまでばらつく。この再現性の悪さが誤差であると認識されたため「結晶の表面自由エネルギー密度の測定は困難である」と考えられたのであろう。

(2) 当研究者は結晶表面における液滴の接触角を数百回に渡って測定した。その結果、液滴の接触角は広くばらつくが、ある値を中心にして正規分布となっていることを見出した。この接触角の平均値から結晶の表面自由エネルギー密度を算出し、結晶の形状との関係について議論してきた。

(3) 本研究では結晶表面での液滴の接触角測定において発生する広い分布の原因を究明し、結晶成長分野において当研究者の研究手法を広く知らしめることである。当研究者は接触角がばらつく原因として結晶表面に分布するステップやキックであるとうことを提案してきた。ステップにはステップ自由エネルギーがあり、それが理想的な平坦面のもつ表面自由エネルギー密度に加算されていると考えられる。ステップ自由エネルギーはステップ長に比例し、結晶面におけるステップ密度のばらつきが液滴の接触角にばらつきと与えられ考えられる。そこでステップ長をコントロールした結晶面を用い、ステップ密度と表面自由エネルギー密度との関係を求める。最終的には液滴の接触角から求められる結晶の表面自由エネルギー密度が信頼性のあるものであるとうことを証明する。

3. 研究の方法

(1) ルビーの人工結晶を用いる。結晶の成長面における凹凸を顕微鏡で観察する。原子レベルでの凹凸は AFM など観測したこともあるが、具体的にステップ長を定義しようとすると AFM では観測できる視野が狭すぎて結晶面全体の情報を得ることができなかった。そこで微分干渉顕微鏡を用い、広い視野でマクロな凹凸を評価し、液滴の接触角から求めた表面自由エネルギー密度との比較を行った。

(2) アパタイトの人工結晶および天然結晶を用い結晶面の凹凸と表面自由エネルギー密度の比較を行った。

(3) 研究協力者である日本電波工業から提供された人工水晶を用いる。as-grown のものおよび光学研磨された水晶板で同一の指数面での表面自由エネルギー密度の比較を行った。

4. 研究成果

(1) ルビーを用いた顕微鏡観察では結晶面に一連のマクロなステップが存在し、その方向から 2 種類に分類し、ステップ a、ステップ b と分類した。顕微鏡の画像からそれぞれのステップ長を求め、様々な結晶面でステップ長と表面自由エネルギー密度との関係を検討し、ステップ自由エネルギーの算出を行った。その結果、ステップ a は正の値を持つが、ステップ b が負の値を示すこと示唆する結果が得られた。結晶成長においてステップ自由エネルギーは高温で負の値を、低温では正の値を示すとの理論がある。しかし負のステップ自由エネルギーは存在しないとの考えもあり、この議論の決着はついていない。当研究成果からステップ自由エネルギーが負の値をとる可能性を提案することができた。ステップ自由エネルギーとは液体界面の線張力と同じである。

(2) 人工のアパタイトでは結晶の大きさと表

面自由エネルギー密度との間にほぼ比例関係があり、Wulff の関係を定性的ではあるが満たしているとの結果が得られた。また、天然のアパタイトでも同様に結晶の大きさと結晶の表面自由エネルギー密度との間に関連性のあることが見出され、結晶化の駆動力の算出を行った。同じ母岩から取り出された天然アパタイトにおいて表面自由エネルギー密度が成長速度に対して大きな結晶では結晶化の駆動力が大きいことが算出された。結晶化の駆動力が大きいことは結晶内部の化学ポテンシャルが低いことを示しており、結晶内の安定性に対応していると考えられる。これらの結晶化の駆動力の大きな結晶は結晶性がよく透明で結晶面も平坦である。一方、結晶化の駆動力の小さいものでは結晶内部の化学ポテンシャルが大きいことであり、結晶内の不安定さを示している。これらの結晶は外見も悪く、内部に多くの不純物や欠陥を含んでいることが観測された。

(3)人工水晶の m 面では光学研磨された平坦な結晶面と比べ、ステップが多々存在している as-grown 面においてより大きな表面自由エネルギー密度が観測され、m 面でのステップは正のステップ自由エネルギーを持つものと考えられる。一方 z 面においては光学研磨された平坦な結晶面と比べ、ステップの多い as-grown 面においてより小さな表面自由エネルギー密度が観測された。したがって水晶の z 面には負のステップ自由エネルギーが存在すると言うことができる。

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 4 件)

Takaomi Suzuki, Yuya Yamada, Dispersion and polar component of specific surface free energy of NaCl(100), KCl(100), and KBr(100) single crystal surfaces, Journal of Crystallization Process and Technology, 査読有 (印刷中)

Takaomi Suzuki, Keiko Takahashi, Masayuki Kawasaki, Toshihiko Kagami, Specific Surface Free Energy of As-Grown and Polished Faces of Synthetic Quartz, Journal of Crystallization Process and Technology, 4 巻, 177-184, 2014 査読有 DOI: 10.4236/jcpt.2014.44022

Takaomi Suzuki, Kou Shiotsuki, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa, Contact angle of sapphire melt and bubble generation on crucible material, Journal of Crystal Growth, 401 巻, 508-510, 2014, 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.090>

Takaomi Suzuki, Haruka Takkemae, Mika

Yoshida, Thermodynamic Interpretation of Natural and Synthesized Apatite Single Crystals, Journal of Crystallization Process and Technology, 3 巻, 119-122, 2013, 査読有

<http://dx.doi.org/10.4236/jcpt.2013.34019>

〔学会発表〕(計 30 件)

塚越彩乃, 鈴木孝臣, 蛍石およびアパタイトの表面自由エネルギー, 日本支給惑星科学連合 2015 年大会, 2015.5.27, 幕張メッセ, 千葉市

中畔希恵, 鈴木孝臣, 天青石の表面自由エネルギー密度, 日本支給惑星科学連合 2015 年大会, 2015.5.27, 幕張メッセ, 千葉市

平野亜実, 鈴木孝臣, NaCl 単結晶の表面自由エネルギー密度とモルフォロジー, 日本化学会第 95 春季年会, 2015.3.29, 日本大学 理工学部船橋キャンパス

神谷竜士, 鈴木孝臣, 硫酸塩鉱物結晶の表面自由エネルギー密度, 第 38 回結晶成長討論会, 2014.9.25, 八王子セミナーハウス

内藤晶, 鈴木孝臣, サファイア単結晶の表面自由エネルギー密度, 第 38 回結晶成長討論会, 2014.9.25, 八王子セミナーハウス

城月晃, 太子敏則, 干川圭吾, 鈴木孝臣, タングステン表面粗さと表面自由エネルギー密度の関係, 第 56 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014.9.3, 東京理科大学神楽坂キャンパス

山田祐也, 鈴木孝臣, 表面自由エネルギー密度からみたアルカリハライド単結晶表面の微細構造, 第 56 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014.9.3, 東京理科大学神楽坂キャンパス

塚越彩乃, 吉田美佳, 鈴木孝臣, 合成アパタイト単結晶の表面自由エネルギー密度, 第 56 回コロイドおよび界面化学討

論会, 2014.9.3, 東京理科大学神楽坂キャンパス

山根駿, 吉田美佳, 鈴木孝臣, 方解石の成長プロセスにおける表面自由エネルギー密度の変化, 第56回コロイドおよび界面化学討論会, 2014.9.3, 東京理科大学神楽坂キャンパス

神谷竜士, 鈴木孝臣, 硫酸塩鉱物結晶の表面自由エネルギー密度, 日本化学会第94春季年会, 2014.3.27, 名古屋大学 東山キャンパス

山根駿, 鈴木孝臣, 方解石の成長プロセスにおける表面自由エネルギー密度の変化, 日本化学会第94春季年会, 2014.3.27, 名古屋大学 東山キャンパス

内藤晶, 鈴木孝臣, アルミ板の表面自由エネルギー密度への熱処理の効果, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2013.12.14, 信州大学工学部, 長野市

吉田美佳, 鈴木孝臣, カルサイト結晶のへき開面および成長面の表面自由エネルギー密度, 第43回結晶成長国内会議, 2013.11.6, 長野市生涯学習センター

Junya Osada, Takaomi Suzuki, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa, Characteristic Void alignment in Sapphire Crystals Grown by the Vertical Bridgman Method, 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, 2013.8.13, University of Warsaw (Poland)

Takaomi Suzuki, Kou Shiotsuki, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa, Specific Surface Free Energy of Crucible Material for Sapphire Crystal Synthesis, 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, 2013.8.13, University of Warsaw (Poland)

Yuya Yamada, Takaomi Suzuki, Specific surface free energy of inorganic salt; 17th International Conference of Crystal Growth

and Epitaxy, 2013.8.13, University of Warsaw (Poland)

Mika Yoshida, Takaomi Suzuki, Thermodynamic interpretation of the morphology individuality of inorganic oxide single crystal; 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, 2013.8.13, University of Warsaw (Poland)

T. Suzuki, Determination of Specific Surface Free Energy of Inorganic Crystal Using Contact Angle of Liquid, Collaborative Conference on Crystal Growth, 2013.6.13, Cancun, Mexico.

K. Takahashi, T. Suzuki, The Specific Surface Free Energy of Synthesized Quartz; Collaborative Conference on Crystal Growth, 2013.6.12, Cancun Mexico

M. Yoshida, T. Suzuki, Specific Surface Free Energy and Morphology of Barium Chlorapatite Single Crystals, Collaborative Conference on Crystal Growth, 2013.6.12, Cancun Mexico.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木孝臣 (SUZUKI, Takaomi)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号: 20196835