

単結晶のはなし

日本科学未来館 科学技術スペシャリスト 宮島章子

1. はじめに

宝石はとても美しく魅力的なものです。大多数の宝石は鉱物であると同時に「結晶」であり、ダイヤモンドやサファイア、ルビーなど多くの宝石は、「単結晶」です。

単結晶とは、結晶のどの場所をとっても同じ結晶方位をもっており、それを構成している原子・分子が空間的に規則正しい配列になっているものをいいます。単結晶は、宝石としてだけではなく、私たちの日常生活の中で様々なところに用いられています。ダイヤモンドは、そのきわめて高い硬度をもつという性質から、最高の切削工具であり、繊細な医療手術に用いられるダイヤモンドメスなどに利用されています。また、半導体工業における微細加工の中でもダイヤモンド工具としての重要性が増しています。ルビーは、時計の軸受けやコンピュータ周辺機器の部品およびレーザーなどに利用されています。半導体産業においても、シリコン単結晶がウェハとして用いられています。このように単結晶はあらゆる場面に利用されており、人工的に合成されたものも用いられているのです。

2. ルビー単結晶の合成方法

よく知られる赤色結晶の代表石であるルビー単結晶はどのように人工合成をしているのでしょうか。

最初に、ルビー単結晶の構造・特性について考えてみましょう。ルビー単結晶を含むコランダム鉱物は一般に Al_2O_3 （酸化アルミニウム）で表されます。

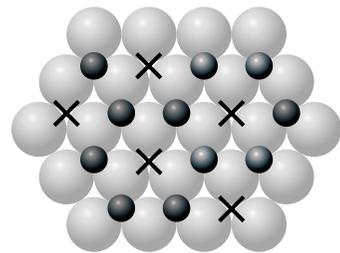


図1 コランダム構造における陽イオンの配列

ルビーは、コランダム Al_2O_3 に微量のクロムCrが混入した単結晶です。ここで、鉄Fe, チタンTiが混入すればサファイア単結晶になります。コランダム構造は、六方最密充填した格子の六配位(八面体)位置に、陽イオンがその位置の数の2/3を占めており、その占有の仕方は規則的です(図1)。ルビー単結晶は、モース硬度が9であり、ダイヤモンドの次に硬く、融点は2050℃です。この性質から、宝石以外の様々な工業材料として応用されています。

さて、このルビー単結晶を人工的に作るという試みは、150年以上も前からヨーロッパで行われてきました。様々な方法による試みが報告されていますが、ここでは、ルビーでは1958年に初めて成功した米国のチャザムによるフラックス法について詳しく説明しましょう。水に溶けない物質の単結晶は、食塩の結晶のように水溶液から作ることはできません。その場合に、このフラックス法を用いるわけです。原理は食塩の結晶を合成する水溶液法と同じで、水溶液法の水に相当するものがフラックス(溶媒)となります。まず、高温のフラックスに溶質を溶かします。続いて冷却しながら、あるいはフラックスを蒸発させることによって、過飽和液から結晶を析出・成長させるのです。みなさんがスポーツをした後、ユニホームなどに塩の結晶が析出していたことはありませんか。これは、汗がユニホームなどの布に吸収されて、水分だけが蒸発し塩分が析出したものです。これとまったく同じ原理でルビー単結晶が合成できるのです。ルビー単結晶育成のために必要なものは、溶質 Al_2O_3 と Cr_2O_3 、そして溶媒となるフラックスです。これらを混合したものを、容量30cm³の白金るつぼに充填し、蓋をします。これを電気炉に入れ、1100℃まで加熱して数時間保持します。その後、るつぼを電気炉から取り出し、室温まで急冷します。るつぼ内で固化したフラックスを温水中で溶解除去し、生成した結晶を取り出してできあがりです(図2)。必要な実験装置は、電気炉と白金るつぼだけです。保持時間を変えることで、2mmサイズのルビー単結晶を簡便な装置とやさし

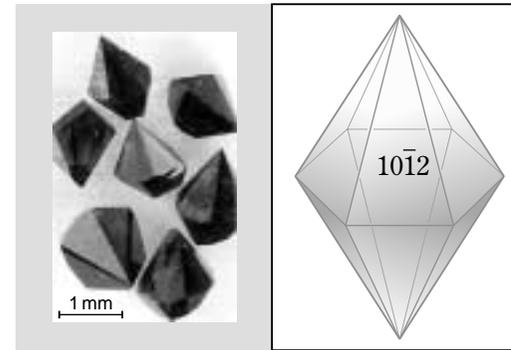


図2 ルビー単結晶

い操作で育成することができます。重要な点は、良いフラックスを選択し、適切な調合組成を決めることなのです。この方法を用いて、サファイアやエメラルドを合成することも可能です。

3. その他の単結晶合成方法

1992年、毛利衛宇宙飛行士を乗せたスペースシャトル「エンデバー号」のSpacelab-Jミッションで行われた微小重力下での赤外線加熱浮遊帯域溶融法実験をご存知でしょうか。この実験は、物質・材料研究機構の中谷功博士らの研究・発案によるものです¹⁾。浮遊帯域溶融法(フローティング・ゾーン法)は、棒状試料の中間部を帯状に融解させ、その溶融部を試料の長さ方向に移動することで材料の精製を行ったり、あるいは試料支持シャフトの一端に種結晶を付けて、単結晶の育成を行う方法です。このミッションでは、大型で高品質のインジウムアンチモン単結晶の育成に成功しました。ここで、宇宙(微小重力環境)で単結晶を育成するメリットを考えてみましょう。微小重力環境では、熱による対流が起らないため材料を均一に混ぜ合わせることができます。また、どんな密度の液体でも、容器なしに宙で浮かせたまま保持することができるので、材料が汚染されません。これらの点から、地上(重力条件下)では育成が困難であるインジウムアンチモン単結晶を育成することに成功したのです。この結晶は、いままで宇宙空間で作られた最も大きい単結晶であり、またフローティング・ゾーン法で作られた最初の化合物半導体結晶となります。この宇宙実験で実際に使用した単結晶育成装置「イメージ炉」など、この研究に関する展示が日本科学未来館の「地球生命

と宇宙、40億年の挑戦」というコーナーの中にありますので、是非ご覧になってください。

さて、宝石の王様、材料の王様である「ダイヤモンド」の単結晶はどのように合成するのでしょうか。ダイヤモンドの成分は炭素Cのみです。単体炭素は、温度と圧力に応じてさまざまな形態をとります。炭素原子の結晶構造が三次元的に規則正しく結合したものはダイヤモンドに、不規則に結合すると炭になるなど、性質や価値がまったく異なる固体になります。炭素が規則正しく結合したダイヤモンド単結晶の育成方法は、大きく分けてふたつあります。最初に考案された方法は、天然のダイヤモンドが地底深く、高温高压下で生成されたことを学んだ「高温高压法」です。そして、もうひとつは高压でなくても育成することができるCVD法などの「気相法」があります。現在実用化されている主な気相法は、日本で開発されたものが基本となっています。これらの方法の中でも最も簡単な方法である東海大学の広瀬洋一教授によって開発された手法を紹介します。まず炭素を含んだ原料として、メタノール CH_3OH を用います。このメタノールをフィラメントで2000℃に加熱するとメタノールは分解されて、炭素原子Cや CH_3 のようなものが生成し、Cはダイヤモンド単結晶として成長するのです。この方法は空き瓶三つを使った世界でいちばん簡単なダイヤモンド合成装置として知られています。日本科学未来館実験工房では今年の12月末から登場する化学系実験コースの中で、実際にこの装置を組み立ててダイヤモンドを合成する実験を行う予定です。

ダイヤモンドやルビーなどの単結晶合成は私たちに夢を与えてくれる実験だと思います。美しいルビー単結晶を初めて育成したときの感動を、私は今でも忘れません。みなさんも、日本科学未来館実験工房で、是非この感動を体験してください。

参考文献

(1) 中谷 功, 高橋 聡, 西田勲夫: 日本結晶成長学会誌, 21 (1994) 430

日本科学未来館の各種情報は次のサイトでご覧いただけます。
<http://www.miraikan.jst.go.jp/>