

## 結晶作りと物性研究



若 者

村 川 寛\*

Crystal Growth and Material Research

Key Words : crystal growth, solid state physics



絶対零度付近の超低温や100万気圧の超高压力下といった極限状態での量子現象の研究や、ナノレベルで構造を操る精密なもの、光を用いた電子状態の制御など、物性物理学の対象は非常に広範囲にわたっている。その中で私が興味を持って取り組んでいるのは、無機化合物や分子性物質などの、ピンセットで扱えるサイズの単結晶を合成しては電気伝導性、誘電性、磁性といった物質の基本特性を測定し、それらが圧力や磁場、電場などの身近な外力の作用に対してどのような応答を示すのかを調べることである。これまでには、科学技術振興機構ERATOプロジェクトの研究員として、電場による磁気構造の制御や磁場による強誘電性の制御を可能とするような強い電気磁気結合を内蔵した磁性強誘電体(マルチフェロイクス)の研究に専念した。その後、理化学研究所強相関量子科学研究グループ在籍時には、電流の方向に対して電子スピンの方向が偏極している特殊な半導体の研究を行ってきた。前者の究極の目

標は磁性“絶縁体”に電場を加えるだけで磁気モーメントの反転を可能とすることであり、動作時にジュール熱を伴わない超省エネ磁気メモリへの応用が期待されるものである。後者は物質中の電子スピン自由度の活用に向けた研究の中で注目されている系の一つである。このような物性制御の新たな基礎原理に基づいた機能を最大限に発揮して日常生活で有効に活用することができれば、昨今のエネルギー問題や環境問題の改善にも貢献できるはずである。将来、磁性強誘電体を実用化するためには、動作温度を液体窒素温度(～-196℃)以上に上げることや、応答を引き出すために必要な外場を一般家庭で利用できる程度にまで下げることが求められており、これらの課題を克服するために近年世界中で盛んに研究が進められている。

2012年10月より理学研究科物理学専攻の助教に着任してからも物質合成を通して材料としての応用可能性を持つ新機能を開拓することを目標にして研究を行っている。最近ではフタロシアニンという色素材料を構成要素とする分子性単結晶が持つ潜在性に注目している。フタロシアニン分子は、炭素、窒素や水素といった自然界に豊富な資源を構成要素とする堅牢な骨格を有しており、実用化材料としての素質も申し分ない。この分子骨格の中心には様々な磁性イオンを組み込むことができ、そのまわりに多様な軸配位が可能であるため、分子でありながらも磁性や伝導性などで興味深い振る舞いを示すことが知られている。磁性イオンまわりの配位基を非対称にすることで磁性強誘電体となる可能性もあり、さらに適切な磁性イオンを導入することで分子磁石が実現しないか、などと夢を膨らませている。難しいことを考える前に、とりあえず思い付くまま結晶を作って測定してみるという方針で研究を進めている。分子を扱うのは初めてであったが、これまでに無機



\* Hiroshi MURAKAWA

1979年8月生

京都大学大学院理学研究科物理学 宇宙物理学専攻(2007年)

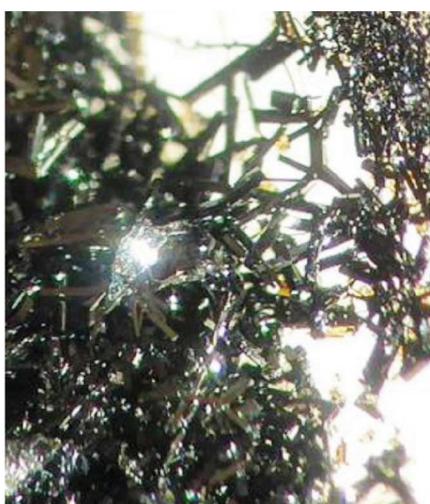
現在、大阪大学 大学院理学研究科物理学専攻 助教 博士(理学) 物性物理学

TEL: 06-6850-5752

FAX: 06-6850-5759

E-mail: murakawa@phys.sci.osaka-u.ac.jp

化合物を合成してきた際に身に付けた技術を応用することで比較的簡単に美しい柱状の分子単結晶を得ることに成功した。無機化合物と比べて圧倒的に低い温度で結晶成長できるところが分子性物質の強みである。当初は分子で磁性強誘電体を実現することを目指して研究を始めたのだが、測定をしていくうちに電気伝導性に予想外の興味深い現象を発見した。初期の狙いとは違う方向におもしろいことが潜んでいることもよくあるので、とりあえずやってみるものである。



加熱合成で得られた分子性単結晶。

私の研究の原点は良質単結晶を合成することであるが、研究本来の目的とは別にそもそも私は「作品」としての結晶作りが好きである。自然が作り出す幾何学的に絶妙な形状や、見事に成長した結晶面が放つ神秘的な輝きを見たときには思わず息を呑んでしまう。折角の機会なので私の結晶作りの体験談などを少し紹介させてもらいたい。

単結晶合成法の中で代表的なものの一つがフローティングゾーン法である。フローティングゾーン法とは、棒状に固めた粉末状多結晶原料が炉の中心の高温部を通るように移動させて溶かし、そこを通過した後冷却される際に結晶軸が揃った単結晶を得る方法である。立体楕円ミラーでハロゲンランプからの放射エネルギーを中心部に集光させることで、局所的に 2000°C 程度の高温環境を実現できる。ルビーなどの宝石類をはじめ、直径 6 mm、長さ 10 cm 程度の大型単結晶を比較的容易に得られる扱いやすさもあって、物質合成をする研究室に普及している



フローティングゾーン法による単結晶合成の様子。上部が粉末多結晶原料、中央部が溶融滞、下部が単結晶。試料棒は上から下へと移動する。

装置の一つである。モニターを通して溶融滞の粘性や大きさ、結晶の質感などを観察しながら適切なエネルギー出力や原料棒の供給速度、結晶の育成速度などを判断し操作する。溶融滞から少しずつ結晶棒が成長していく過程は見ていておもしろく、途中で監視する必要がない程安定している場合でも、「作品」ができあがっていく様子をついつい見入ってしまう。1時間に 5 cm 程度の早い育成速度でも鏡面光沢のある延べ棒状の美しい単結晶が得られる物質もあれば、1時間に 2 mm まで遅くして育てても単結晶が得られず、焼き芋のように濁った丸太にしかならなかった物質もある。うまいかかったときにその試料棒を良く観察してみると、原因について物語ってくれることがある。「焼き芋」のケースでは、色むらがあるところを顕微鏡で拡大して見ると、表面に透き通った微結晶が無数に析出していたことに気が付いた。これは結晶の成長に必要な時間に比べて育成速度がまだまだ速すぎたために、微小なドメインの競合が十分に解消できていなかったことを意味している。これで迷うことなく1時間に 0.5 mm まで低速にすることにより、1週間かけて数 cm サイズの単結晶を得ることに成功した。微結晶のドメイン壁が無くなったことで、同じ物質が「焼き芋」から透明な「宝石」へと激変したのには驚いた。

通常は結晶軸が揃えば単結晶として十分なのだが、結晶単位胞の中に上向きと下向きとが異なる構造を含む空間反転対称性が破れた系ではさらに一工夫す



「焼き芋」(2mm/h、右側)から透明な「宝石」(0.5mm/h、左側)への劇的な変化。焼き芋の表皮は未反応の原料などによる茶色、内部は濁った薄淡黄色。



0.8 mmのネッキングを施した単結晶。

る必要がある。単一結晶ドメインを得るためには、育成初期段階に溶融滞の直径を絞る「ネッキング」と呼ばれる作業がよく行われる。溶融滞を小さくすることで効率よく結晶ドメインの統合を促進できるが、細くなった溶融滞が途切れてしまうとそれまでの結晶ドメイン成長に費やした労力が水の泡となるので注意が必要となる。私もこの作業は良く行うが、単一結晶ドメインの選択のためという本来の目的のみならず、結晶棒にくびれを与えることで形状豊かな「作品」とできることも大きな動機となっている。以前に好奇心からどこまで細くネッキングできるかを試したところ、直径0.8 mmまで絞ることに成功した。単なる自己満足ではあるが、首の皮一枚の結晶合成中のスリルと、無事作品が完成したときの満足感を味わえるところも結晶作りの醍醐味である。おかげでこの結晶棒は申し分なく単一ドメインとなっていて、反転中心のない系に特有の応答を明確に検出することに成功した。

フローティングゾーン法の他にも、石英管に原料

を封入して温度勾配を与えることで、高温部で昇華した原料を低温部で再結晶させる気相法も代表的な方法である。自然成長であるため比較的長い時間を必要とするが、育成条件が適切であると極めて高品質な結晶が得られる。以前にスピネル化合物を合成した際には、眩い鏡面で構成された立体ピラミッド型の美しい塊を得ることができた。

このように、私は研究をしていく中で結晶作りの過程をとっても大切にしている。物質が示す現象の研究や隠された機能の開拓は良い結晶を作るところから始まるが、良い結晶ができたとしても狙い通りの結果はなかなか得られないのが現実である。研究成果につながらないことも多いが、結晶の魅力は堪能できる研究環境には喜びを感じており、その点では充実している。新しい発見をするためにはとにかくいろいろな物質を対象にして数を打つ必要があるのも事実なので、一喜はしても一憂せず楽しみを見出しながら日々の研究を地道に継続していくことが大切であると思っている。

この度執筆の機会を与えてくださった、大阪大学豊田岐聡教授、ならびに「生産と技術」の関係者の方々に感謝申し上げます。

