

2020 年度 化学・バイオ工学実験 A

実験課題

テーマ C

1-11 固体のキャラクタリゼーション 1

視聴日 2020 年 5 月 19 日・20 日・21 日

提出日 2020 年 5 月 26 日

B8TB3040 齊藤依緒

1. 緒言

1.1 実験の目的

今回の実験の目的は、固体化学・無機材料化学の基礎的な部分について理解することである。固体化学とは、無機・有機・金属・高分子等、原料に関わらずあらゆる固体の物性や応用技術などを研究する学問である。その物性についても、物理的・化学的・電気的・構造化学的・熱力学的などあらゆる性質を総称したものであるが、それらは固体を構成する分子の組成と構造に起因する。固体化学は非常に広範な領域にまたがる学問であるが、あらゆる固体物質について「組成と構造」に着目している点では共通している。

無機材料化学とは、その名の通り材料を扱う学問である。材料の多くは特徴的な性質を持ち、それが工業的に価値を持つものである。材料の多くは固体であり、その機能はやはり「組成と構造」に起因する物性によるものである。

つまり、固体化学・無機材料化学共に固体の「組成と構造」による「物性」を扱う学問である。

今回の実験では、フラックス法による酸化マグネシウム単結晶の育成実験・育成した結晶の解析を通じて固体化学の基礎に触れることを目的としている。

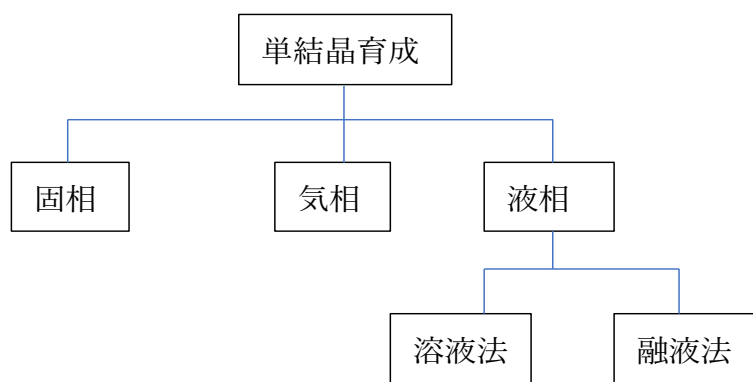
1.2 単結晶の育成方法

単結晶の育成方法は、今回用いるフラックス法のほかにも様々な方法があるが、大きく四つに分類できる。まず、育成を行う相が気相・固相・液相の三種類あり、液相での結晶育成は溶液法と熔融法に大別される。結晶成長は液相で行われることが多い。これは、原子の再配列などの観点からすれば明白である。気相では原子の運動が激しく、結晶表面に衝突する可能性が低い(結晶表面の原子が気相の原子をとらえきれない)こと、一般的に試料を気体にするのに多大なエネルギーが必要なことがある。しかし、半導体産業における薄膜生成などでは気相を用いる昇華法が良く用いられる。液相、固相を介する反応では結晶は原子配列に起因する自形を持つが、気相反応ではこれを制御し、必要な形状の結晶を得られるためである。

融液法とは、試料と同じ組成の融液を介する液相反応である。一般に、イオン結晶などの試料の融点は高いものが多い。融液法では、高温で試料を融解し、過冷却を駆動力として結晶を成長させる。代表的なものにベルヌーイ法がある。この方法は 100 年以上前に確率された方法だが、人工宝石の生産法として現在でも使われている。ベルヌーイ法では、粉末状にした試料を、ふるいなどを介して素と酸素を燃焼させた火炎中に少しずつ落として融解し、種結晶上に落とすという単純な方法である。この方法はるつぼを使用しないため、るつぼ内の不純物混入などが生じず、短時間で大きな結晶を得ることができるという点で優れ

ている。しかし、急激に冷却するためゆがみが生じやすいほか、結晶品質の管理が困難で半導体部品などの生産には向かないというデメリットがある。

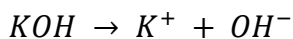
固相反応法は、多結晶試料に同じ試料の単結晶を焼結させ、加熱することで単結晶を成長させるという方法である。しかし、多結晶を構成する結晶粒自体にも成長する可能性がある。連続粒成長という、多結晶の構成結晶の一粒ずつが一様に成長する成長が見られる試料では、単結晶の成長は阻害される。一方で、不連続粒成長という、温度の閾値を超えると複数の結晶粒が急激に合体し、大きな結晶粒となる成長が見られる結晶においては有効な方法である。このような物質の一つに、フェライトがある。



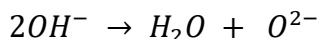
1.3 フラックス法

今回用いるフラックス法は溶液法の代表的な例である。溶液法は試料と異なる組成のフラックス(融剤)に試料を溶かしこみ、冷却することで単結晶を得る。フラックスを用いると融点よりも低い温度で試料を液相に相転移させることができるため、有効な方法である。この時、結晶育成の駆動力となるのは過飽和である。さらに、時間をかけて結晶を育成するため自形を持った結晶が生まれやすいという特徴がある。今回は試料に酸化マグネシウム(MgO)、フラックスに水酸化カリウム(KOH)を用いる。

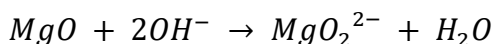
酸化マグネシウムの水酸化カリウムに対する溶融は、以下の四段階の反応で表せる。まず、水酸化カリウムが高温でイオン化する。水酸化カリウムの融点は約 360°Cである。



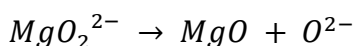
次に、水酸化物イオン二分子から酸化物イオンが生じる。



酸化マグネシウムと酸化物イオンが反応する。



これは水酸化カリウムに可溶である。最後に、結晶核が生成する。



フラックス法では、共晶点以下まで冷却が進むと、融剤と試料が共晶を形成し、分離が困難となるため注意が必要である。

1.4 測定原理

1.4-1 XRD 法

XRD 法とは、X 線の回折現象を用いて固体表面の結晶構造を解析する手法である。X 線は原子と衝突すると反射する性質を持つ。結晶は、原子が規則正しく並んだ構造をもつため、X 線を入射すると各層の原子によって反射される。反射光は互いに干渉しあい、次の式で表す強干渉条件を満たしたとき、回折現象により強いピークとなって検出される。光路差に含まれる d は結晶面固有の原子間隔、つまり格子定数であるため、ピークを検出した際の角度 θ と入射光の波長 λ から格子定数を求めることができる。

また、この強干渉条件をブラッグの条件という。

さらに、一つの物質を測定したとしても複数のピークが検出される。これは、結晶を構成する面のうちどの面での反射光を検出したかによる。この、結晶面の切り出し方を表すのがミラー指数である。ミラー指数については 4 節でも後述する。

強干渉条件

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda$$

1.4-2 ピクノメーター法

今回、試料の実測密度を測定するのにピクノメーター法を用いた。密度は、単位体積あたりの重量である。ピクノメーター法は、アルキメデスの原理より、密度が既知の物質を用いて試料の密度を測定する。

今回は密度既知の物質として水を用いる。密度測定の式を以下に示す。

ここで、空気の密度 d_a 、測定時の水の密度 d_t とする。

$$d_{\text{sample}} = \frac{W_2 - W_1}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \cdot (d_t - d_a) + d_a$$

W_1 は空のピクノメーターの質量、 w_2 は試料を入れたピクノメーターの質量であるため、 $w_2 - w_1$ は試料の質量である。

また、 w_4 は水のみを入れたピクノメーターの質量、 w_3 は試料と水を入れた際のピクノメーターの質量であるため、第一項の分母は試料と同体積の水の質量である。同体積において質量比は密度比と等しいため、水の密度を基準に試料密度を求めることができる。今回は、空気の密度も考慮して測定を行う。

2. 実験方法

2-1 試薬

- ・酸化マグネシウム(MgO)試薬
- ・水酸化カリウム(KOH)試薬
- ・純水(洗浄用)
- ・エタノール(消毒用)

酸化マグネシウム・水酸化カリウムの各条件における使用量は以下の表に示す。

条件	MgO [g]	KOH [g]
A	1.3	50
B	1.3	60
C	1.7	50
D	1.7	60

2-2 実験器具

- ・アルミナ製のつぼ(丸小)
- ・薬さじ
- ・ガラス棒
- ・薬包紙
- ・キムワイプ
- ・メノウ乳鉢
- ・光学顕微鏡
- ・粉末 X 線回折計
- ・測定板(シリコン・無反射板)
- ・電気炉
- ・パスツールピペット
- ・シャーレ
- ・廃液入れ
- ・ビニール手袋
- ・ピクノメーター
- ・走査型電子顕微鏡
- ・直示天秤

2-3 実験方法

2-3-1 結晶育成

- 1) 水酸化カリウムを三回に分けて合計約 50 g または 60g 秤量し、アルミナ製のつぼに移した。水酸化カリウムは粒状の試薬であるため、この値は誤差を含む。また、潮解性の物質のため、素早く秤量した。さらに、不純物を避けるために薬さじは使用する前にエタノールで洗浄した。

- 2) 酸化マグネシウムを 1.3 g または 1.7g 秤量し、同じくつぼに移した。薬さじも、(1) 同様に洗浄したものを用いた。
- 3) 試料を入れたるつぼを電気炉で加熱した。温度条件は以下の表に示す。

時間	条件
6 時間	640°Cまで昇温
8 時間	640°Cで保持
4 時間	570°Cまで徐冷
	常温まで電気炉内で放冷

- 4) るつぼ内の試料に蒸留水を加え、水酸化カリウムを溶解させて洗浄を行った。
- 5) 洗浄による廃液の pH を試験紙で計測し、廃液が中性になるまで洗浄を繰り返した。
- 6) 洗浄後、生成した単結晶をるつぼ内に残らないように蒸留水とともにシャーレに移した。
- 7) シャーレ内の蒸留水をピペットで取り除き、乾燥機で乾燥させた。

2-3-2 XRD 測定

- 1) 試料をメノウ乳鉢で粉砕した。
- 2) 測定板に試料を乗せ、ガラス板で表面を押さえ平らにした。
- 3) XRD 測定機にて測定を行った。

2-3-3 ピクノメーターによる比重測定

- 1) ピクノメーターのみの質量(w1)を測定した。以降、手についた汚れなどで質量の誤差が生じないように、キムワイプで包んで操作を行った。
- 2) ピクノメーターと試料を併せた質量(w2)を測定した。試料がピクノメーターの口につかないように薬包紙を漏斗のような形にして入れた。また、白色の細かい結晶のみを選別して入れた。
- 3) 試料の入ったピクノメーターを蒸留水で満たした。先に少量の蒸留水を加え、表面に馴染んでから表面張力のはたらきで表面が盛り上がるまで蒸留水を足した。この際、浮き上がってきた試料が沈むように注いだ。さらに 1, 2 滴蒸留水を加え、落とすようにキャップをかぶせてメニスカスができるようにキャップを押し込んだ。その後、ピクノメーターについた水滴をふき取った。
- 4) 3)の状態のピクノメーターの重量(w3)を測定した。測定は 7 回行い、結果は上下棄却して平均の値を用いる。また、測定を行う度にキャップを外し、再度メニスカスを作った。
- 5) ピクノメーターから試料を取り出し、蒸留水で洗浄した。3)と同様にピクノメーターに蒸留水を満たし、水滴をふき取って質量(w4)を測定した。測定は 5 回行い、上下棄却し

て平均の値を用いる。また、3)と同様に測定を行う度にキャップを外してメニスカスを作った。

3. 結果

3-1 観察所見

各条件で得られた MgO 単結晶を観察し、得られた知見についてここで述べる。

・条件 A

外観：粒径の大きな結晶は白色～淡褐色の半透明であり、比較的薄い剥片状のことが多い。

粒径の小さな結晶は白色の粉状である。

光学顕微鏡：粒径 0.25 mm ほどの正八面体型結晶、粒径 0.5 mm 程の不定形の結晶が見られた。

電子顕微鏡(50 倍)：0.2 mm ほどの正八面体型の結晶も見られたが、多くは複数の多面体が合体したような形であり、また表面にはひび割れや孔、多孔質のような構造が見られた。また、粒径はばらつきがあり、0.2 mm～0.7 mm ほどであった。また、粒径の小さいものほど八面体に近い形状をしていた。

電子顕微鏡(100 倍)：50 倍では正八面体状に見えていた結晶が、100 倍での観測で下図のような、八面体の頂部を直線状に切り落としたような形状であることがわかった。また、不定形の結晶の一部に四角錐のような構造が二つ並んで見て取れた。そのほかの結晶も、多面体が複数合体したような形状が一部に見て取れた。

電子顕微鏡(400 倍)：低倍率でも観察された表面構造のほかに、平面に見えていた面上で微細な粉をまぶしたような表面構造が見られた。

電子顕微鏡(1500 倍)：低倍率で観測された粉のような表面構造が結晶表面全体に存在していることが観察された。

・条件 B

外観：A と比べて、粒径の大きな結晶の占める割合が大きかった。また、剥片状の結晶も A と比べて大きいものが多かった。色は A と同様であった。

光学顕微鏡：粒径 0.25 mm ほどの正八面体型、不定形の結晶が見られた。

電子顕微鏡(50 倍)：A と同様、八面体型の結晶も見られたが、多くは表面に穴やひび割れ、凹凸があった。粒径は 0.1 mm～0.7 mm の範囲であったが、極端に大きいものが見られたためであり、そのほかの結晶に関しては A よりも粒径がそろっていた。また、八面体に近い結晶は粒径が比較的小さかった。

電子顕微鏡(100 倍)：正八面体の結晶は A と異なり、頂部が尖った形状をしていた。また表面にわずかに孔が見られた。不定形の結晶に関しても、一部に平面が見られた。八面体の

一部が欠けたような形状のものも多くあった。欠けた部分の断面は多孔質状であった。

電子顕微鏡(400 倍)：ほぼ正確な八面体状の結晶が見られた。表面には A と同様の粉をまぶしたような構造のほか、わずかな穴も見られた。

電子顕微鏡(1500 倍)：表面の粉状の構造がさらに細かく観察された。大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、粒状、針状のものが多かった

・条件 C

外観：剥片状の結晶の量は B と同等であったが、より多くの細かい結晶が見られた。

光学顕微鏡：粒径 0.25 mm ほどの八面体結晶がみられた。A・B と異なり、平面には光沢が見られた。

電子顕微鏡(50 倍)：八面体結晶も少数みられたが、A・B と比較して複数の八面体が合体した形状のもの、多孔質状の表面を持つものが多く見られた。また、段差のような表面構造を持つ結晶があり、これは他の条件においては見られなかった。粒径は $0.1\text{ mm}\sim 0.6\text{ mm}$ であり、A・B と比較して小さい結晶が多かった。粒径の小さいものほど八面体に近い傾向は A・B と共通である。

電子顕微鏡(100 倍)：正八面体結晶は、B と同様、頂部が尖った形状をしていた。他の結晶に関しては、三つの正八面体が合体したような形状のもの、比較的大きい八面体にその半分ほどの大きさの八面体と多量の小さな四角錐状の突起がついたものが見られた。

電子顕微鏡(400 倍)：倍率 100 倍で観測された八面体結晶は、コンクリートのような、わずかに孔が見られるが平らな平面をもつことが観察された。

電子顕微鏡(1500 倍)：A・B と異なり、表面の微細構造は細かい穴が多く開いていた。

・条件 D

外観：C と比べてさらに細かい結晶の割合が大きかった。剥片状の大型結晶については C よりも粒径の小さいものが多かった。

光学顕微鏡：粒径 0.5 mm ほどの不定形の結晶が多く見られたが、粒径 0.25 mm ほどの八面体に近い形状の結晶も見られた。

電子顕微鏡(50 倍)：他の三条件と比較して、平らな面を持つ結晶が少なく、比較的大きな凹凸を持つ結晶が大半であった。粒径は $0.1\text{ mm}\sim 0.4\text{ mm}$ で比較的ばらつきが大きかった。

電子顕微鏡(100 倍)：他の三条件とは異なり、ひび割れと角ばった突起を持つ結晶が大半であった。平面を持つものも見られたが、正八面体状のものは見られず、一部が欠けているものしか見られなかった

電子顕微鏡(400 倍)：100 倍で平面状に見えた部分に、A・B の条件で見られた粉をまぶしたような微細な構造が一部見られた。

電子顕微鏡(1500 倍)：粉のような表面構造は大きさが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ほどであり、その構造が見られない部分は平滑であった。また、細いひび割れが見られた。

3-2 XRD 測定結果

得られた XRD チャートについて、各ピークにおける相対強度・格子定数を下記のブラッグの式で計算した。計算結果を以下の表に示す。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \lambda = 1.5418\text{\AA}$$

この結果は、提示された PDF データのうち二つ目のものと高い一致を示した。そこに提示されていたミラー指数(h・k・l)も同時に表に示す。

	ピーク強度[cps]	相対強度	角度[°]	$\sin\theta$	格子定数[Å]	(hkl)
1	7602	3.956078	36.971	0.317065	2.431	111
2	192160	100	42.9226	0.365873	2.107	200
3	27062	14.08306	62.336	0.517549	1.49	220
4	2536	1.319734	74.725	0.606856	1.27	311
5	6110	3.179642	78.692	0.634002	1.216	222

二つ目のピーク(相対強度 100)を用いて格子定数を算出する。

ミラー指数(200)であり、MgO は立方晶であるため x,y,z の座標軸は等価となる。ミラー指数 200 ということは、xy(または yz,xz)面に対して平行に、単体格子の中心を通るように切断した場合の原子間距離である。(図参照)

よって、単体格子の一边の長さを d' [Å]とすると、 $d'=2d$ より、 $d'=4.214$ [Å]といえる。この結果から、理論密度 ρ [g/cm³]を求める。

$1[\text{\AA}] = 1.0 \times 10^{-10} [\text{m}]$ より、

$$d' = 4.214 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

Mg,O それぞれについて、原子量を $M_{\text{Mg}}, M_{\text{O}}$ とすると、

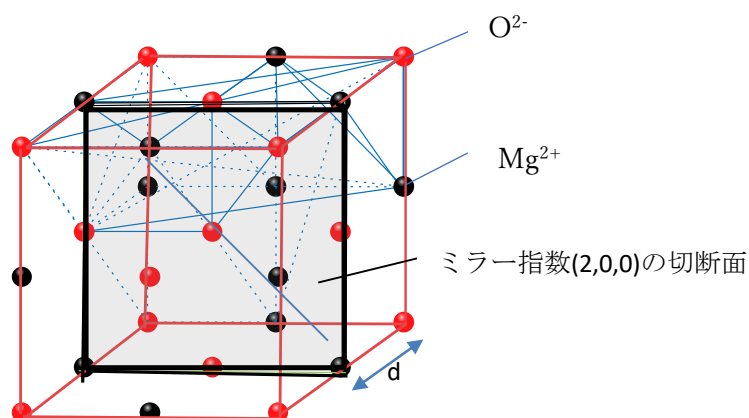
$$M_{\text{Mg}} = 24.305 [\text{g/mol}]$$

$M_{\text{O}} = 15.99 [\text{g/mol}]$ という値が与えられている。

アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ も同様に既知として扱う。

一つの結晶格子に、Mg 原子・O 原子は 4 つずつ含まれているため、結晶格子一つの質量を M_{lattice} とすると、

$$M_{\text{lattice}} = (M_{\text{Mg}} + M_{\text{O}}) \times \frac{4}{N_A} = (24.305 + 15.99) \times \frac{4}{6.02 \times 10^{23}} = 26.77 \times 10^{-23} [\text{g}]$$



結晶格子一つの体積を $V[\text{m}^3]$ は、XRD 測定で求めた d' を用いて

$$V = d'^3[\text{m}^3] = 4.214^3 \times 10^{-30} = 74.83 \times 10^{-30}[\text{m}^3]$$

よって、理論密度 $\rho_i[\text{g}/\text{cm}^3]$ は

$$\rho_i = \frac{M_{\text{lattice}}}{V} = \frac{26.77 \times 10^{-23}}{74.83 \times 10^{-30}} \times 10^{-6} = 3.484[\text{g}/\text{cm}^3]$$

3-3 実測密度測定

ピクノメーターによる実測密度の測定結果を表に示す。

	W1[g]	W2[g]	W3[g]	W4[g]	d-sample[g/cm ³](温度補正)	d-sample[g/cm ³]
条件 A	17.3981	17.6127	42.8988	42.7434	3.6082	3.6171
条件 B	16.7465	16.8475	41.4401	41.3680	3.4846	3.4932
条件 C	22.5113	22.7252	49.7718	49.6171	3.6033	3.6122
条件 D	17.7808	18.0253	42.8802	42.7047	3.5322	3.5409

W1：空のピクノメーターの質量, W2：ピクノメーター+試料の質量

W3：ピクノメーター+試料+精製水の質量 W4：ピクノメーター+精製水の質量

実測密度の式を再度示す。空気の密度 d_a , 測定時の水の密度 d_t も同時に示す。

$$d_{\text{sample}} = \frac{W_2 - W_1}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \cdot (d_t - d_a) + d_a$$

$$d_t = 0.99754[\text{g}/\text{cm}^3]$$

$$d_a = 0.001293[\text{g}/\text{cm}^3]$$

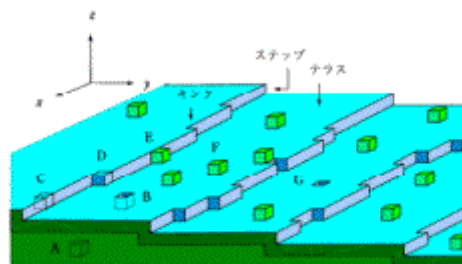
4 考察

4-1 Kossel 機構と結晶の表面構造

結晶表面の観察事項を考察するにあたり、結晶成長のモデルである Kossel 機構について調査したため、概要をここで記述する。

Kossel 機構とは、結晶成長が表面エネルギーを最小化する方向に進むという前提で結晶成長を記述する機構である。

結晶は、既に存在する結晶の表面に新しい分子が衝突し、付着することで成長する。その付着のしかたは表面エネルギーに支配されており、分子が結晶表面に落ち着くことで放出される表面エネルギーが最大となる場所に新しい分子が落ち着くこととなる。結晶表面には観察したとおり様々な表面構造が見られたが、分子レベルではさらに多様な表面を示す。模式図を以下に示す。新しい分子は、結晶表面の他相(気相・溶媒相・液相など)への露出を減らすようにキンクやステップの淵、角や辺などに捕捉される確率が高く、表面に直接新しい分子がつく様式は表面エネルギーの放出が最も小さいため起こりにくいと考えられる。以上から、結晶はステップが淵に向かって垂直方向に伸びていくような成長のしかたをされると考えられる。



立方体「分子」を積み上げた結晶モデルでの微視面
A結晶中の原子、B結晶表面の原子、Cステップ位置の原子、Eキンク位置の原子、Eステップに付着した原子、Fテラス上の原子、Gテラス上の穴

図 A

4-2 観察所見について

結晶表面の観察で得られた知見を、結晶成長の観点から考察する。

・A,B 条件において、低倍率で比較的平滑に見えた平面は、1500 倍では粉が付着したような表面構造を持つことが観察された。この粉のような構造はまさに結晶成長が起こっている部分であり、先述の Kossel 機構を考えると、結晶成長はこの粉一粒にたいしてまとわりつくように起こるのではなく、粉と粉の隙間を埋めるように起こると考えられる。そのため、成長段階で生じた小さな段差や欠陥が大きくなる方向ではなく埋められていく方向に成長が進むこととなり、結果、低倍率(μ スケール)で平滑な表面ができると考えられる。

・A,B,C 条件で成長した結晶については正八面体型の結晶が見られ、D についても一部にそのような形を持つ結晶が見られた。MgO は岩塩型結晶格子を持つ立方晶であるため、各面が同じスピードで成長すれば立方体の形をした結晶に成長すると考えられる。しかし、Kossel 機構によると、表面エネルギーを最小化する位置に新たな分子が付着するとある。立方体の形をした小さな結晶を核として結晶成長が起こると、新しい分子は面に付着するよりも辺や角に付着するほうが放出する表面エネルギー放出が大きくなる。そのため面や辺から先に成長し、新たな面ができる。新たな面がある程度成長したのち、辺や頂点に付着しやすくなるタイミングが訪れ、別の面での成長が始まる。このように面の成長のスピードにはばらつきがあると考えられる。さらに、溶液相に露出している各面において均等にこの成長が起こると考えると、一部の面だけが異常に成長した結晶ではなく、正八面体や立方体などの対称性の高い結晶となると考えられる。また、A において頂部が少し欠けた八面体結晶が見られたが、頂部の成長が進み切っていないときにこのような形状になると予測され

るため、この形の結晶は考察を裏付けるものだと考えられる。

・主に C,D 条件では表面に四角錐のような突起を持つ結晶や複数の八面体結晶が合体したような形状の結晶が見られた。これについて考えられる理由を以下に示す。

- 1 ある程度成長した結晶表面に新たな結晶核が付着し、元の結晶が成長するのと同様に新たな結晶核も成長したため。
- 2 何らかの理由で穴やステップなどのナノスケールの欠陥を埋める方向ではなく拡大させる方向で結晶が成長したため。
- 3 ある程度成長した結晶が、るつぼ壁や他の結晶と衝突して割れ、凹凸を持つ破片や面が露出し、その各面がそれぞれ成長したため。また破片が 1 の考察のように別の結晶表面に付着することも考えられる。

・すべての条件において、小さい結晶ほど自形をもつものの割合が大きいという傾向が見られた。これについて考えられる理由を二つ述べる。

- 1 小さい結晶ほど出来はじめのタイミングが遅く、るつぼ壁や他の結晶と衝突して結晶が破壊され、先述のように凹凸をもつ結晶に成長する可能性が低いこと。
- 2 複数の結合した結晶核のそれぞれが同時に成長するほうが一つの結晶核が成長するよりも結晶全体の成長スピードが速くなるため、結果的に結晶が大きくなるため。

・試料濃度について考える。今回、フラックスである水酸化カリウムに対し、試料である酸化マグネシウムの割合を大きい順に並べると C(3.4%)、D(2.83%)、A(2.6%)、B(2.17%)の順となる。一部を除き、試料濃度が低くなると自形を持つ結晶の成長割合は高くなる傾向があると言えよう。この傾向については、考えつく理由がないため、さらに極端な濃度条件での追加実験が求められる。

4-3 XRD 測定について

XRD 測定において、相対強度 100 となる最も大きなピークはミラー指数(2, 0, 0)の断面であった。これは、この方向が MgO の結晶格子のうち、最も割れやすい面であることを意味している。これについて考察する。

イオン結晶は、正電荷を持つ陽イオンと負電荷をもつ陰イオンがイオン結合によって引き合って安定な結晶を作っている。結晶内部(バルク)の原子は、八方を他のイオンに囲まれているため、安定な電子状態を持つ。しかし、結晶表面の原子は本来別の原子によって囲まれているはずの部分が一部露出しており、その分だけ電氣的なつりあいが取れなくなっている。つまり、結晶表面の原子はバルクの原子よりも不安定な状態にあると言える。

例えば、ミラー指数(1, 1, 1)の切断面を考える。これは、立方体の中心を通るように斜めに切った際の切断面である。この時、表面に露出する原子は陰イオンのみか陽イオンのみとなり、電氣的に不安定である。また、最も近い位置に存在するイオンは一層下の 3 個のみである。一方で、ミラー指数(2, 0, 0)の切断面では、表面には陰イオンと陽イオンの両方

が露出することで電氣的安定が保たれており、また、最近接のイオンは同じ層の 4 個と一層下の 1 個で計 5 個の電荷の異なるイオンに囲まれていることとなる。このようなことを考慮すると、ミラー指数(2, 0, 0)の断面が最も表面が安定となるため割れやすく、高いピークが記録されたと考えられる。

4-4 密度測定について

今回測定された MgO 結晶の理論密度は $3.484[g/cm^3]$ であった。実測密度との差異について考察する。

今回用いたピクノメーター法では、結晶内に空間や水が入らない場所が存在すると、その分密度が小さく計測されるという弱点がある。しかし、今回の計測ではすべての条件において理論密度より大きい実測密度が計測された。この誤差は、結晶またはピクノメーター中に不純物が混入していたためと考えられる。不純物として考えられるのは固溶体、結晶生成段階でつばに含まれていた不純物、ピクノメーターでの測定段階で混入した不純物などが考えられる。

また、温度補正前後でも密度に差異が生じているが、これは水も密度が変化するためである。ピクノメーター法では水の密度を基準に比を求めることで試料密度を測定しているため、基準となる水の密度が大きいと試料密度も大きくなると考えられる。

5 課題の回答

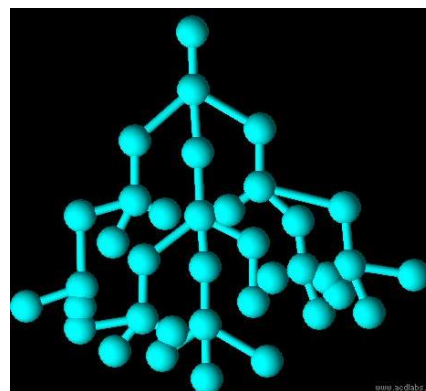
課題の回答を以下に示す。

5-1 1-2 節参照

5-2 ダイヤモンドは天然に産出するものでも特有の色を持つものがあり、これらは不純物に由来する。炭素の単結晶であるダイヤモンドに不純物が混ざり、不純物周囲の電子状態が変化する。電子は励起することがあり、このときにエネルギーを吸収する。エネルギーは電磁波すなわち光である。ダイヤモンド中の炭素は本来可視光領域の光を吸収しないが、不純物を持つ場合は異なる波長の光を吸収し、この光の波長が可視光の時に特有の色を生じる。空気中で合成する人工ダイヤモンドにおいて一番混入する確率が高い不純物は空気の主成分である窒素であり、窒素が混入した際は紫外～可視光領域の光を吸収するため、紫色の補色である黄色の結晶になると考えられる。

今回観察したダイヤモンドの結晶は、頂部が欠けた四面体と頂部が欠けた立方体である。

ダイヤモンドは立方晶系に属するが、結晶構造は図のようなピラミッド型である。



欠けた四面体の結晶は、炭素原子が四方向に手を伸ばしたピラミッド型の構造に起因し、欠けた立方体の結晶は立方晶型の構造に起因すると考えられる。また、4 節でも考察した通り、結晶成長のスピードは面によって差があり、これが角が欠けたような構造の要因となっていると考えられる。

5-3 4-3 節・4-4 節参照

6. 参考文献

昇温反応法における固体のキャラクタリゼーション Technical News TN461(株)SCAS
住化分析センター

気体容積法による粒子密度の測定 Technical News TN164(株)SCAS 住化分析センタ
ー

表面設計基礎講座(第Ⅱ講) 固体表面・局所のキャラクタリゼーション 岡本康昭

固体表面の物性解析 ～新規物質の合成とキャラクタリゼーション～ 立教大学

単結晶作成とその装置 平林良次 (1967.1.2)

結晶表面の物理と化学 前田正雄 日本結晶学会誌 11 (1969)

液体および固体の真比重の簡易測定法 大野良雄・松岡徳蔵 Gypsum&Lime No.54(1961)

粉体材料の基礎的性質の測定(Ⅱ)(粉体材料の密度) 三島茂雄 『材料』第 19 巻第 200 号

結晶成長の基礎知識 植田夏 『色材』43(1970)

結晶成長の物理Ⅱ -理想成長からのずれ：界面張力の効果- 齊藤幸夫 まてりあ第 49 巻
第 8 号(2010)

結晶成長の一般理論 中田一郎 日本結晶学会誌 9,172(1967)

図の引用元

図 A http://earthresources.sakura.ne.jp/er/Min_C.html 結晶学とは

・理論密度再計算結果

二番目の PDF データより、 $d=2.1056[\text{\AA}]$

体積 $V=d^3=(2.1506)^3 \times 10^{-30}=74.68228595 \times 10^{-30} \doteq 74.6823 \times 10^{-30}[\text{m}^3]$

単位格子の質量(分子量・アボガドロ数は提示されたものを用いた。)

$M=(24.305+15.99) \times 4/6.02 \times 10^{-23}=26.77408638 \times 10^{-23} \doteq 26.7741 \times 10^{-23}[\text{g}]$

密度 $\rho = V/M \times 10^{-3}[\text{g}/\text{cm}^3]=3.585065192[\text{g}/\text{cm}^3] \doteq 3.5851[\text{g}/\text{cm}^3]$

・実測密度再計算結果

	W1	W2	W3	W4	d-sample	d-sample(温度補正なし)
条件A	17.3981	17.6127	42.8979	42.7434	3.5586	3.5674
条件B	16.7465	16.8475	41.4401	41.3676	3.5401	3.5489
条件C	22.5113	22.7252	49.7715	49.6171	3.5808	3.5896
条件D	17.7808	18.0253	42.8802	42.7044	3.5486	3.5574

・結晶中の原子配列の欠陥のうち、狭い範囲のものを総称して点欠陥という。点欠陥には、原子そのものが抜けたものや不純物として異種原子が混ざったものなどがある。これらのうち、正孔や電子を含み、電荷をもつ欠陥は特定の波長の光を吸収するため、色が生じる。これらの欠陥は特に色中心と呼ばれる。5のダイヤモンドの結晶の色もこの色中心によるものである。

・ピクノメーター法は、試料と同体積の水の質量をはかることで試料の密度を測定する。中に空洞があった場合や、電子顕微鏡レベルの水が入り込めない欠陥があった場合、その分水の体積が大きくなり、試料の体積も空洞や欠陥を含んだものになる。そのため、理論密度よりも小さい値が観測される。