

クリスタルの魅力とクリスタル科学教育

山梨大学 大学院総合研究部 附属クリスタル科学研究センター 田中 功

1. はじめに

「クリスタル (Crystal)」は、皆さんがご存じの通り「結晶」のことであり、ダイヤモンドやルビーなど宝石をはじめとして、水晶や氷を思い浮かべる方が多い。身近なところでも、水晶は時計、パソコン、携帯電話などに振動子として使われており、また、シリコンはLSI基板や太陽光発電に、そして、サファイアは時計のカバーガラスやLED用基板に利用されている。

山梨県は、嘗て水晶の産地として知られており、江戸時代後期から水晶工芸が興って水晶研磨や水晶細工の技術が発達した。これらの研磨加工技術が、現在では宝飾や水晶振動子製造など地場産業として発展している。また、山梨県甲府市に位置する山梨大学は、戦前から結晶育成研究を行っており、特に、人工水晶を日本で最初に合成して工業化に成功している。本学大学院附属のクリスタル科学研究センターは山梨県の地方国立大学を特徴づける「クリスタル」に関わる研究や教育を担っている。図1に本学における結晶育成研究の歴史を示す。本学では、1940年頃からベルヌイ法（火炎溶融法）により酸素—水素バーナーで原料を融解させてルビー（Cr 添加 Al_2O_3 ）、サファイア（無添加 Al_2O_3 ）、チタニア（ TiO_2 ）の結晶育成研究を行っていた。

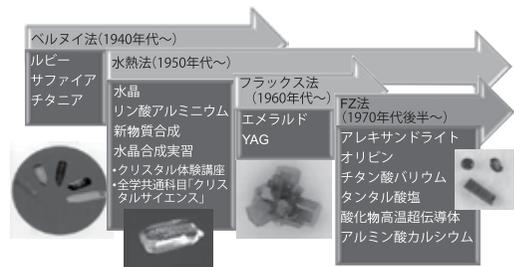


図1 山梨大学における結晶育成研究

同方法は、現在でも時計軸受け用ルビー、時計カバー用サファイア、光偏光子用チタニアの製造に利用されている。1953年から水熱法により高温高压容器（オートクレーブ）を用いて水晶原料をアルカリ溶液に溶解させて析出させることで人工水晶の合成に着手して、1958年には工業化に成功した。今日では水晶合成技術は完成されているため、大学で行う研究対象ではないが、水熱法は $500^{\circ}C$ 以下の比較的低温で行うので、構造相転移のある物質の低温相の合成や新物質の合成に関する研究を行っている。1960年代に入って、溶剤に原料を溶解させるフラックス法により $1000^{\circ}C$ 程度の低温で単結晶を育成する研究が進められ、エメラルドのような分解溶融酸化物やイットリウムアルミニウムガーネット（ $Y_3Al_5O_{12}$: YAG）などの高融点酸化物の単結晶育成に成功している。1970年代後半からは、赤外線集光加熱のフローティング・ゾー

ン (FZ) 法により原料を融解・凝固させることで酸化物単結晶の育成に取り組んでいる。著者らは、FZ 法により世界で初めて銅酸化物高温超伝導体の大型高品質単結晶 (図7) に成功し、その単結晶 Koshu を用いた超伝導機構の解明や、超高速電子デバイス応用の共同研究を国内外の研究機関と約 15 年間にわたって行ってきた。現在でも、主に FZ 法による機能性酸化物単結晶育成に関する研究を行っている。

本稿では、「クリスタル」の魅力の説明しつつ、クリスタル研究センターの結晶育成技術を活用して展開している「クリスタル」に関わる教育・研究を紹介する。

2. クリスタルの魅力

「クリスタル」には、「非晶質 (ガラス)」に対応する「結晶」の区別のほかに、「多結晶」に対して「(単) 結晶」と区別され、本稿でいう「クリスタル」は、「単結晶」を指す。図2に示すように、単結晶は、原子が三次元的に規則正しく並んで結合しているものを示す。一方、多結晶は、小さな単結晶粒の集合体であり、個々の結晶粒の向きがランダムであり、また、結晶粒間の境目 (粒界) や隙間 (空隙) が存在する。ここで、ルビーを例に挙げて単結晶を説明する。ルビーは、酸化アルミニウム中のアルミニウムイオン Al^{3+} の一部をクロムイオン Cr^{3+} で置換して鮮やかな赤色を呈しているものである。ルビーの多結晶は、粒界や空隙があるために光を照射すると散乱や反射により不透明になる。一方、単結晶では、光を散乱させるような粒界や空隙などがいないために、透明である。次に、単結晶の特長をルビーと赤色ガラスを比較して説明する。色を比較すると、赤色ガラスでは等方性のためどの方向から眺めても赤色であるが、ルビーは、図3に示す六方晶系の結晶構造をとり、光学的一軸性であるために異方性があり、a 軸方向では赤色、c 軸方向では橙色に見える。

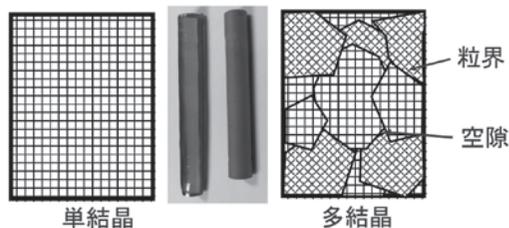


図2 単結晶と多結晶 (中央の写真はルビー)

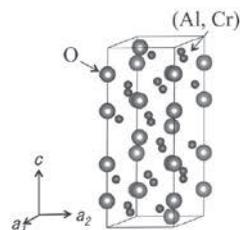


図3 ルビーの結晶構造

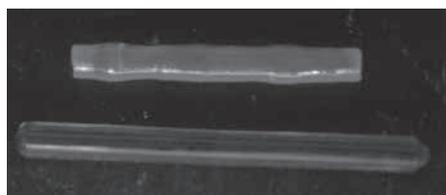


図4 紫外線を照射したルビー (上側) と赤色ガラス (下側)

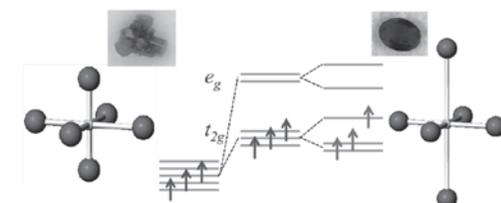


図5 Cr^{3+} (中心) と O^{2-} の結合距離とエネルギー状態の関係

また、ルビーと赤色ガラスは、ともに太陽光の下では赤色であるが、暗所で紫外線を照射すると、図4に示すようにルビーは赤色の強い蛍光を発する。

結晶の着色に注目すると、ルビーの赤色やエメラルドの緑色はいずれも Cr^{3+} によるものである。この色の違いは、図5に示すように、 Cr^{3+} に配位している6つの酸化物イオン O^{2-} との結合距離のわずかな違いによるものである。

エメラルドでは、6つの $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 結合の距離はほぼ同じであるために、 Cr^{3+} 水溶液と同じ緑色を呈している。しかし、ルビーでは、c軸方向の $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 結合距離がa, b軸方向に比べて長いためにエネルギー的に不安定になるので、 t_{2g} エネルギー準位が2つに分裂してa, b軸方向とc軸方向ではエネルギー準位が異なり赤色を呈する。このように、クリスタルでは、着色イオンの種類だけでなく、着色イオンと酸化物イオンのわずかな結合距離の違いによって色が変わる。「クリスタル」(単結晶)は、優れた透光性、圧電性など諸性質の異方性を利用して、携帯電話やLEDなど我々の身近なところで使われている。

3. クリスタル科学教育

本学クリスタル科学研究センターでは、クリスタルの魅力やクリスタルに対する正しい知識などクリスタル科学の啓蒙と普及を目指して、本学の全学部学生、本学工学部学生、および一般市民を対象にした講義や講座を開講している。

(1) 全学共通教育科目の開講

本学には地場産業と関わりがあり、本学を特長づける研究センターとして本研究センターの他にワイン科学研究センターがあり、両研究センターの教員が協力して全学共通教育科目「ワインと宝石」を開講しており、毎年約120名の学生が受講している。同授業では、オムニバス形式で両センター教員が分担して、宝石や結晶の構造、色、機能などを解説している。

さらに、本研究センター独自で全学共通教育科目「クリスタルサイエンス」を受講生24名限定で開講している。本授業では、座学だけでなく講義と実験を融合した授業形態で実施することで、クリスタルを題材にして理科の楽しさを実感してもらうことを目指している。「水晶を作る」、「人工結晶を作る」、「結晶の対称性に関する講義と実験」、「半導体微細加工技術と光



図6 水晶合成実習の様子



図7 人工結晶育成実習の様子

学測定」の4テーマでそれぞれ3週にわたって実験・実習を交えながら講義を行っている。図6は、人工水晶合成実験の様子である。水熱法により約 350°C 、1000気圧以上の超臨界状態で

1週間加熱することで1～2cm くらいの水晶が合成できるが、蓋の締め付けが十分でない場合には、水蒸気が漏れて失敗してしまうこともあるので、オートクレーブ（高温高压容器）の蓋を2m くらいの大きなレンチを使って学生と教員で締めている。また、図7は、大型の赤外線集光加熱炉を使って原料を1900℃以上の高温で融解させてNd 添加YVO₄ 結晶を育成している様子であり、結晶の成長していく過程を直接観察できる。この結晶は、太陽光下では紫色で蛍光灯下では青色に変わる性質があり、緑色レーザーの発振に应用されている。このように目に見える形できれいな結晶ができると、教育系や看護系の文系学生にとってもものづくりの楽しさが実感できる。

(2) 「クリスタル材料科学」キャリアハウスの実施

本学工学部では、「統合能力型高度技術者養成プロジェクト—自発リーダー（学大将）を生む環境作り—」が文部科学省からの委託事業「理数学生応援プロジェクト」(平成21～24年度)に採択され、平成25年度から自己資金で継続している。この教育プロジェクトでは、将来にわたってリーダーシップをとって活躍できる人材の育成を目指して、学生の希望により1年次後期の比較的早い時期から研究に取り組み、学生の学習意欲をさらに向上させることを狙っていることが特長である。そのうち、キャリアハウスは、図8に示すように学科横断型のプログラムであり、各教員の専門分野だけでなく趣味や興味に基づいて学科間の隔たりなく提案されており、「クリスタル材料科学」の他にロボット関連、衛星通信など13のキャリアハウスが実施されている。図9に示すように、キャリアハウスでは、1年次後期から2年次前期まで各キャリアハウス独自のメニューに従って基礎技術の習得などを行い、2年次の8月には、各学生は、自ら研究テーマを探して、科研費若手枠



図8 キャリアハウスの概要

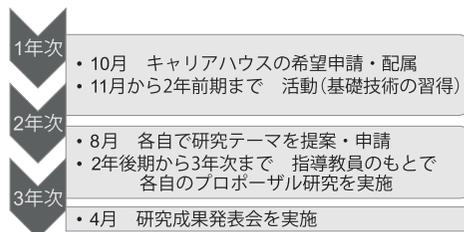


図9 キャリアハウスの年次計画

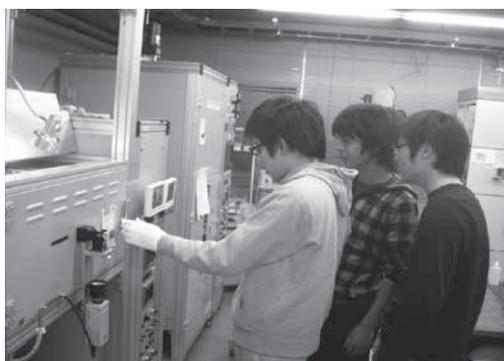


図10 キャリアハウス1年次後期の人工結晶育成実験の様子

の申請内容に近いプロポーザル研究申請書を作成して提出する。学生から提案されたプロポーザル研究申請書は、審査を経て5万円から10万円の研究経費が配分される。そして、2年次後期から3年次後期まで1年半をかけて、プロポーザル研究を実施し、4年次4月に研究発表会を開催して、優れた研究に対してスーパー学大将賞や奨励賞などを授与している。このような教育プログラムを通じて3年次までに研究の楽しさを味わうことで、卒業論文研究へのモチベーション向上や大学院進学に繋がっている。

「クリスタル材料科学」キャリアハウスは、本研究センターの全教員で担当し、毎年2,3名の学生を受け入れており、いろいろな新機能性結晶材料の開発に対応できる基礎学力と技能

表1 プロポーザル研究のテーマ例

テーマ名
・ 梨大ブランド水晶の作製
・ タングステン酸塩光学結晶の作製とその光学特性評価
・ バナジン酸ガドリニウム単結晶中へのユウロピウム添加によるスペクトル変化
・ 人工結晶の発色のルーツを探る
・ 多結晶半導体薄膜の形成と電気伝導特性の評価

をしっかり身につけた骨太な研究者・技術者の養成を目指している。学生は、毎週1日2～5時間、クリスタル材料に関わるものづくりや評価に関する実験・実習に携わっている。具体的には、1年次後期から2年次前期にわたって、溶融法によるレーザー材料単結晶の育成、水晶の水熱合成、アモルファスシリコン半導体薄膜の作製と評価などを実施している。2年次後期からは、学生の提案したプロポーザル研究をそれぞれの専門分野の教員の指導の下で4年次生や大学院生から助言を得ながら研究を進めていく。表1には、これまでのプロポーザル研究のテーマの一部を列挙している。本学ならではのユニークな研究テーマも見受けられる。図11に示したプロポーザル研究では、グラインダーで削って大学のエンブレムなど模様を描いた種水晶から水晶を成長させてアクセサリーを作製しようというものである。

(3) 一般市民対象の公開講座の開講

本研究センターでは、10年ほど前から一般市民を対象に「クリスタル体験講座」(土曜日午後2回開講)を開講している。結晶の生い立ち、ルビーやチル(TiO₂)などの人工結晶の育成、人工水晶の合成、分光器を作って結晶の色を学ぶなど実験・実習を交えながらクリスタル科学に関する講義を行っている。図12は、塩化アンモニウム結晶の析出・成長する実験の様子である。受講者は、主婦など一般市民のほか、山梨県内の宝飾業や研磨加工業の経営者や技術

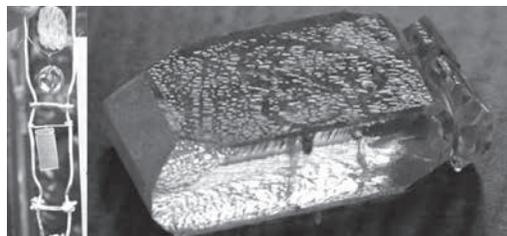


図11 プロポーザル研究
「梨大ブランド水晶の作製」



図12 「クリスタル体験講座」の様子

者、山梨県内外の鉱物マニアや高校教員などそれぞれの分野で結晶や鉱物に関わっている専門家もおり、それぞれの専門分野を生かした情報交換の場にもなっている。なお、平成26年度からは、同じカリキュラムで放送大学面接授業「クリスタル科学」として開講している。

4. おわりに

クリスタル研究に関わっている研究者は、それぞれ金属工学、鉱物学、電子工学、応用化学などを専門としており、幅広い知識が求められる。しかし、クリスタル科学の教育にあたっては、結晶構造、状態図、成形焼結技術、材料評価など基礎的な知識はセラミックス教育と共通している。クリスタルの魅力はなんといってもその輝きであり、クリスタルを講義教材に用いてクリスタルやセラミックスへの正しい理解や知識を教育することで、セラミックス教育が更に魅力あるものに繋げられることを願っている。