

## ヘテロエピタキシーによるコロイド結晶成長

野澤 純 (東北大学金属材料研究所 jun.nozawa.e3@tohoku.ac.jp)

天然に産出するオパールが発する虹色(イリデッセンス)は、粒径の揃ったシリカ粒子の規則配列構造に由来している。可視光と同程度の周期性を持った粒子の規則配列は、可視光のBragg回折を引き起こす。合成ゴムの原料となるモノマーを重合して得られるラテックス粒子の単分散粒子合成法が確立されると、このオパールの構造を人工的に作製することが可能になった。単分散ラテックス分散液は不規則構造から規則構造へと相転移を示し、これは計算機実験でみつけられた **Alder 転移** に相当していることがわかり、コロイド系が相転移現象を解明するための統計力学的モデルとして有用であることが認識された。

コロイド粒子が規則配列した構造体は **コロイド結晶** と呼ばれ、上述のように相転移のモデルとして重用されている他、多様な機能性を有し光学応用をはじめ多方面でのデバイス応用が期待されている。原子・分子系の結晶と同様に、大型、高品質な結晶育成、さらには用途に応じた構造制御などがコロイド結晶のデバイス応用に必要とされている。コロイド結晶の創製には原子系結晶で確立された育成手法が適用されており、薄膜半導体結晶育成に用いられる **エピタキシャル** 成長はその一つである。パターン基板と同じ周期性と対称性を持ったコロイド結晶の成長(ホモエピタキシャル成長)に用いられてきた。

近年、粒径の異なる2つの粒子からなる2元系コロイド結晶が大きな注目を集めている。2元系コロイド結晶は多様な構造を持ち、高い特性を有する材料へ応用できるからである。しかしながら、単一粒子系結晶に比較して複雑な結晶構造を持つ2元系結晶は、結晶育成やその制御が困難であった。我々は2元系結晶の成長プロセスを詳細に観察し、そこから着想を得た異種コロイド結晶表面を利用したヘテロエピタキ

シャル成長法を見出した。これまでコロイド結晶育成に広く用いられてきたホモエピタキシャル成長に対し、基板と成長させる結晶との間に格子不整合が生じるヘテロエピタキシャル成長の成長メカニズムを明らかにする研究はこれまでほとんどなく、未解明であった。このような背景のなか本研究では、成長させる結晶とは異なるコロイド結晶表面上に、多様な構造の2元系コロイド結晶を簡便に育成することに成功した。この手法では、基板とエピタキシャル相の間に発生する格子不整合により発生する歪みエネルギーを最小とする構造の2元系コロイド結晶が生成する。界面自由エネルギーを指針として多様な構造の2元系コロイド結晶の作製が可能である。ヘテロエピタキシャル成長のメカニズムを解明することを目的として実施した単一粒子系の成長においては、原子系のヘテロエピタキシャル成長で観察されるのと同じ成長モードが観察され、それらが界面自由エネルギーに伴い変化することが確認された。

本研究により、構造制御や成長制御が可能な新しいコロイド結晶育成法としてヘテロエピタキシャル成長が有効であることが実証された。歪の緩和を利用した薄膜の構造制御は原子および分子系において広く利用されているが、2元系コロイド結晶育成においてもその有用性が示された。本手法は、原理的に既存のどのコロイド育成法にも適用可能な汎用性を有しており、近年報告されているような非球形粒子や粒子間相互作用に位置選択性を有する粒子を用いることができる。これらの粒子を用いることでコロイド結晶の構造の多様性をさらに拡張することができる。新規構造のコロイド結晶の育成と、そこから導かれるコロイド結晶の様々な機能性材料への応用が期待できる。

## 用語解説

**Alder 転移:**

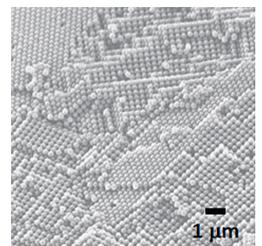
1957年にAlderとWainwrightによるコンピュータシミュレーションによって発見された、剛体球の集まりが高密度になると、無秩序な流体相から秩序ある固体相に相転移する現象。

**コロイド結晶:**

コロイド結晶は、サブミクロンサイズのコロイド粒子が、結晶中の分子や原子のように規則配列した構造体のことである。天然にはオパールとして存在し、シリカ粒子が密に詰まった周期構造をとっている。フォトニクス材料への応用や相転移研究に用いられている。

**エピタキシー:**

エピタキシーとは、基板結晶(下地)の上に基板結晶とある一定の結晶方位関係を持って結晶相を成長させる成長様式。成長したい結晶と下地基板が同じ場合はホモエピタキシー、異なる場合をヘテロエピタキシーと呼ばれる。ヘテロエピタキシーにおいて、基板とエピタキシャル膜の格子定数の差 $\Delta a$ と基板の格子定数 $a$ の比 $\Delta a/a$ を格子不整合度(lattice mismatch)といい、その値に従って結晶の成長モードが変化する。



ポリスチレン粒子(粒径200 nm)のできたコロイド結晶の走査型電子顕微鏡像。