

シリケート結晶化ガラスにおける 単結晶ドメイン中への非晶質粒子の寄生

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

高橋 儀宏・山崎 芳樹・井原 梨恵・藤原 巧

Parasitic amorphous particles on single-domain crystal in silicate glass-ceramics

Yoshihiro Takahashi, Yoshiki Yamazaki, Rie Ihara, Takumi Fujiwara

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University

1. はじめに

基本的にガラスの微視的構造は、構成カチオンの配位多面体グループおよびそれらの無秩序構造により特徴づけられ、加熱等により過冷却液体状態へ移行した場合に熱力学的により安定である結晶へ相変化（つまり結晶化）することがある。結晶化は核形成と結晶成長のプロセスを経て進行し、ガラス融液／過冷却液体中に発生するナノメトリックな不均一構造が核形成に寄与することが報告されている。¹⁻⁴⁾大規模溶融による近代的なガラス製造において accidental に発生する結晶化は失透とも呼ばれ忌み嫌われるが、一方で結晶化を intentional に発生させることで多結晶体を得る「結晶化ガラス法」は前駆体ガラスの組成や結晶化プロセスによって結晶相・析出形態が制御可能なことから、様々

な工業製品に応用されている。⁵⁾また結晶化ガラス研究としては誘電体⁶⁻⁸⁾、非線形光学^{9,10)}、光触媒^{11,12)}、固体電池材料^{13,14)}などへの応用を目指したものが多くある。

上記のような結晶化ガラスの前駆体の合成において、機能性を担う結晶相に網目形成酸化物を添加した組成が主に選択される。当然、添加された網目形成酸化物は機能性結晶にとっては異質／余剰成分となることから、結晶化後において網目形成酸化物は残存ガラス相（または副相）を形成し、その結果として結晶化試料の透明性や結晶の体積分率を低下させる恐れがある。しかしながら網目形成酸化物を過剰に添加したガラスにおいて緻密な結晶化組織もしくは単結晶ドメインの形成が多数報告されており、どのように結晶化ガラスが析出結晶と前駆体ガラスの組成的不整合を許容するかについては未だ明確な回答は得られていなかった。これまでに我々の研究グループでは非化学量論組成でありながら緻密かつ高配向な結晶ドメインが形成する結晶化ガラスの創製に成功していることか

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7965

FAX 022-795-7963

E-mail: takahashi@laser.aphh.tohoku.ac.jp

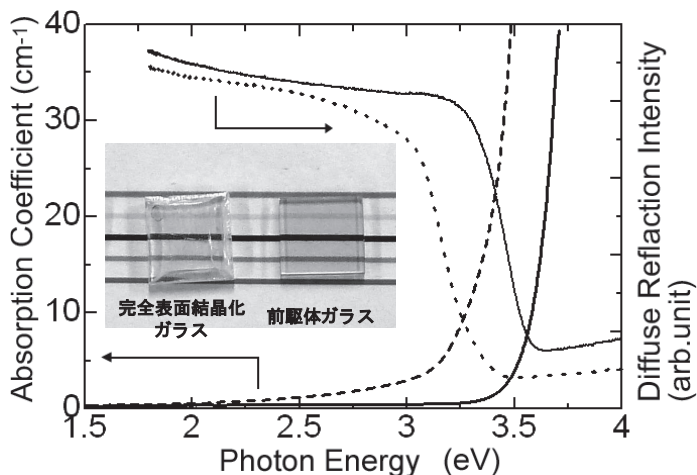


図1 前駆体ガラス（実線）および $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 完全表面結晶化ガラス（点線）の吸収および拡散反射スペクトル。この完全表面結晶化試料は $35\text{SrO}-20\text{TiO}_2-45\text{SiO}_2$ 前駆体ガラスを 880°C で9時間等温熱処理することによって得られた。

ら、その内部組織構造を調査することで結晶化後の残存ガラスの“行方”について検討した。

2. 完全表面結晶化ガラスの作製

フレズノイト (Fresnoite; $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) およびその派生結晶 ($\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$) はピラミッド型 TiO_5 ユニットが c 軸に配列した構造を有し、¹⁵⁾優れた圧電性および非線形光学特性を示す。フレズノイト型結晶は網目形成酸化物が構成成分として含まれることから、結晶化ガラス法による材料合成とその物性研究が精力的に行われてきた。¹⁶⁻²¹⁾ また本研究グループにおいてフレズノイト型結晶が単相で析出した完全表面結晶化ガラスの作製に成功している（ここで完全表面結晶化とはガラス両面より結晶化が進行し、結晶成長面が衝突することを意味する）。²²⁾ その中で $35\text{SrO}-20\text{TiO}_2-45\text{SiO}_2$ ガラスを前駆体とする完全表面結晶化試料は可視域において高い光透過性を示し（図1）、さらに分極方向に相当する c 軸に高度に配向した緻密なドメイン構造が確認されている（図2）。²²⁾

上記の前駆体ガラスはフレズノイト型 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成よりも SiO_2 リッチとなった非化学量論組成であることから、フレズノイト相の成

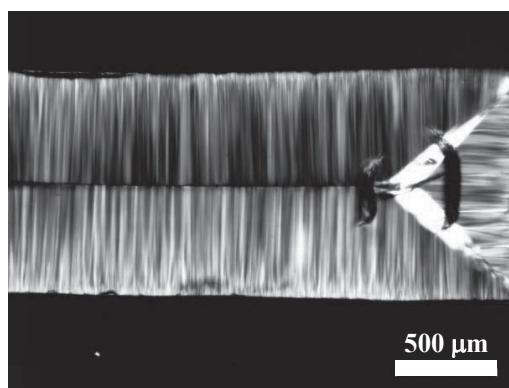


図2 完全表面結晶化ガラスの断面における偏光顕微鏡写真（クロスニコル条件下）。ガラスの両面からフレズノイト相が結晶成長しており、約 $5-10\ \mu\text{m}$ の幅を有する柱状のドメインが結晶化試料の中ほどで衝突する様子が見て取れる。

長開始直後において過剰な SiO_2 相の排出が起り、結晶と過冷却液体との間で組成的不整合が生じ結晶成長が阻害されると考えられる。この疑問を解決するために先ず走査型電子顕微鏡 (SEM) のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) によるドメイン成長方向への元素分析を試みたが、構成元素の分布は一様であり、ミクロスコピックな組成変動は確認されなかった(図3)。²³⁾ このことは結晶化したフレズノイト相中において、SEM-EDX 分析では観測できないより微

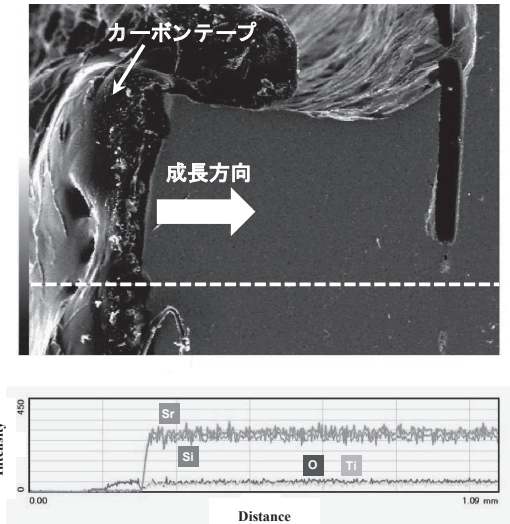


図3 完全表面結晶化ガラス断面のSEM観察およびEDXのライン分析結果。点線はスキャン位置に相当する。結晶成長方向へのスキャンにおいて構成カチオンは偏析・凝集しておらず、一様に分布している。

小さな領域（ナノスコピック）の構造変化が予期される。

3. 結晶ドメインのナノスコピック領域

過剰に存在する網目形成酸化物の行方をサー

ベイするため、次に透過型電子顕微鏡（TEM）観察および電子回折（ED）分析を実施した。その結果、完全表面結晶化ガラス内部において異なる晶帯軸を有する単結晶ドメインの形成を確認した（図4）。^{23）}これらは偏光顕微鏡で観察された柱状ドメイン組織に相当すると考えられる。またTEM画像において10-20 nm程度の大きさを有する“斑点”が多数見出された（図4および5A）。この領域のEDパターンはハローを示した事から、単結晶ドメイン中に存在するバイノーダル状粒子は非晶質であることが判明した（図5B）。さらにTEM像のコントラストから、非晶質粒子は周囲（ $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 単結晶）と比較して軽元素により構成されることが推察される。そこで非晶質粒子におけるTEM-EDX分析を行ったところSr元素の著しい減少が確認された（図5Cの矢印）。以上の結果を元に、次のようなドメイン形成メカニズムのシナリオを描く事ができる。

①熱処理により前駆体ガラスは過冷却液体へと移行し、ガラス構成イオン／配位多面体の移動・拡散が可能となる。

②結晶成長の前もしくは同時にバイノーダル

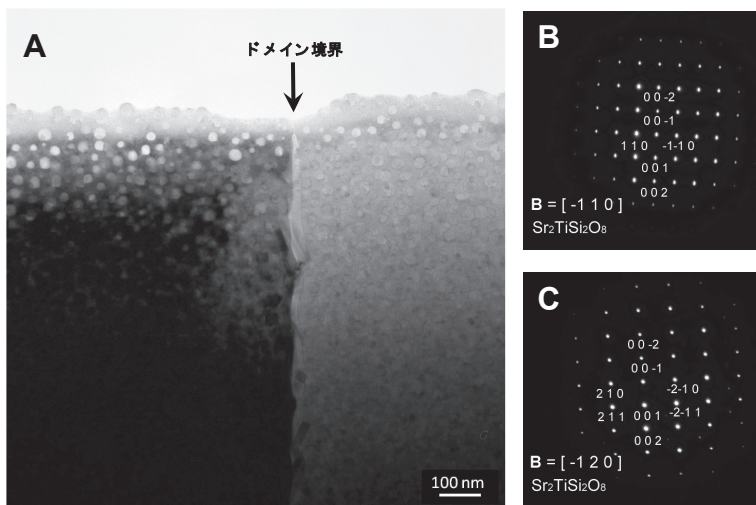


図4 完全表面結晶化ガラスのTEM観察結果（遠視野像）。A：試料断面のTEM像。B：左ドメイン（暗い領域）のEDパターン。C：右ドメイン（明るい領域）のEDパターン。BとCより左右の領域は異なる晶帯軸を有する単結晶ドメインであることが判明した。

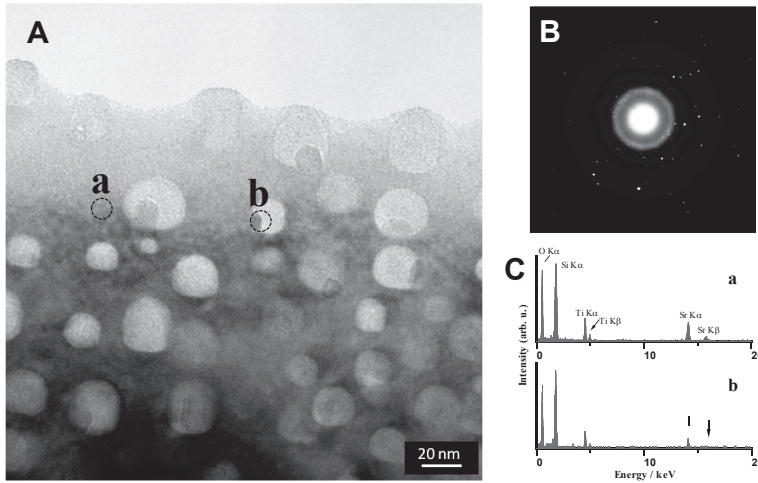


図5 完全表面結晶化ガラスのTEM観察結果（近視野像）。A：試料断面のTEM像。B：パイノーダル状粒子のEDパターン。C：TEM像中のaおよびbの位置におけるEDXスペクトル。

型の2液相分離により $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ の化学量論組成（マトリックス）と SiO_2 リッチ（非晶質ナノ粒子）領域が形成する。

③表面結晶化によりマトリックスは過冷却液体からプレスノイト相へと転移する。この時ガラス表面から内部へと結晶成長が進行し、非晶質粒子が取り込まれた単結晶ドメインが形成す

る。このように過剰な残存ガラス（ SiO_2 リッチ）相がドメイン内部に“寄生”することで、非化学量論組成ガラスにおける緻密な単結晶ドメインが形成される。

上記シナリオにおいて単結晶ドメインにおける寄生構造は相分離プロセスによる網目形成酸化物の排出が必要であり、このことは前駆体ガ

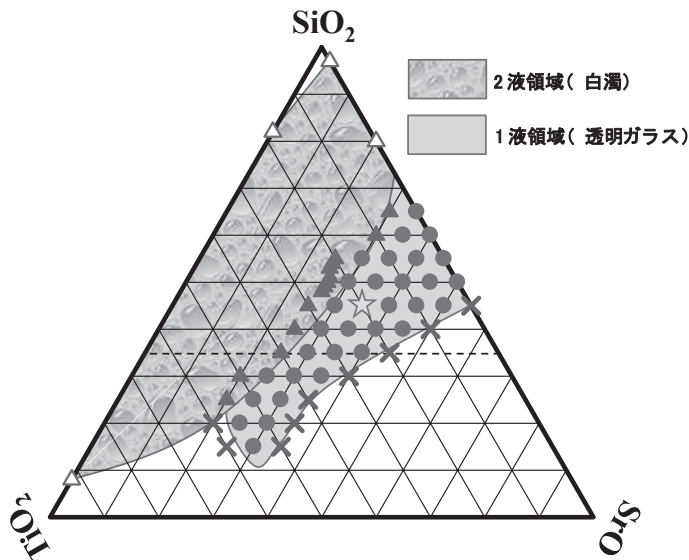


図6 本研究による $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系のガラス化範囲と分相組成境界。ガラス化試験は白金坩堝を用いた通常の溶融急冷法により実施した。▲は相分離、●は透明ガラス、×は結晶化を示す。

ラス組成付近では分相傾向を多分に有することを意味する。図6は本研究により決定されたSrO-TiO₂-SiO₂三元系におけるガラス化範囲および相分離領域である。²³⁾この図よりSrOがおおよそ25 mol%以下で広大な相分離領域(2液状態)の存在が見て取れる。完全表面結晶化を発現する35SrO-20TiO₂-45SiO₂ガラス組成(図中の星印)は相分離の境界線(SrO-25 mol%の等値線)の近傍に位置することから、この前駆体ガラスにおいてはバイノーダル相分離が完全表面結晶化に関与していることが理解できる。なお図中の点線はこれまで報告されているSrO-TiO₂-SiO₂系ガラス化範囲におけるSiO₂量の下限である。²⁴⁾本研究で得られたガラス化範囲は既往の研究よりSiO₂プアー側へ広がっており、SiO₂量がかなり少なくともガラス化する事を見出した。

4. おわりに

これまでの結晶化ガラスはガラス相のマトリックスにナノ~マイクロ結晶が析出/成長した組織構造を有すると考えられるが、本研究の完全表面結晶化ガラスはガラス相-結晶相の配置関係が全く入れ替わっており、これは“逆結晶化ガラス(inverse glass-ceramics)”と言えよう。またガラスは結晶化・分相により屈折率の異なる相を発生し、その界面の光散乱により不透明(乳白色)化するが、完全表面結晶化ガラスでは残存ガラス相をナノ粒子にすることで高い透過性の確保が可能となっている。結晶化ガラス法の一展開としてレーザー照射によるガラス中への単結晶ライン描画が報告されているが、²⁵⁾本研究はこのライン形成メカニズム解明にも重要な知見を与えると期待される。今後は寄生非晶質粒子の発生機構について詳細な検討

を行う予定である。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、東北大学工学部研究技術部合同計測分析室の宮崎孝道博士に協力を賜った。

参考文献

- 1) Y. Takahashi et al., Phys. Rev. B, 79, 214204(2009).
- 2) S. Bhattacharyya et al., Cryst. Growth Des. 10, 379 (2010).
- 3) O. Dargaud et al., Appl. Phys. Lett. 99, 021904(2011).
- 4) Y. Takahashi et al., Sci. Rep. 2, 714; DOI: 10.1038/srep00714 (2012).
- 5) A. Sakamoto and S. Yamamoto, Int. J. Appl. Glass Sci. 1, 237 (2010).
- 6) M. M. Layton and J. W. Smith, J. Am. Ceram. Soc. 58, 435 (1975).
- 7) A. Halliyal et al., J. Appl. Phys. 53, 2871 (1982).
- 8) E. P. Gorzkowski et al., J. Electroceram. 18, 269 (2007).
- 9) N. F. Borrelli et al., Appl. Phys. Lett. 7, 117(1965).
- 10) T. Komatsu et al., J. Ceram. Soc. Japan. 101, 48(1993).
- 11) T. Yazawa et al., Ceram. Int. 35, 1693 (2009).
- 12) K. Yoshida et al., J. Ceram. Soc. Japan119, 731(2011).
- 13) A. Hayashi et al., Nat. Comm. 3, 856; DOI: 10.1038/ncomms1843 (2012).
- 14) T. Honma et al., J. Ceram. Soc. Japan120, 344(2012).
- 15) P. B. Moore and J. Louisnathan, Science 156, 1361 (1967).
- 16) A. Halliyal et al., J. Am. Ceram. Soc. 67, 331 (1984).
- 17) Y. Ding et al., J. Am. Ceram. Soc. 77, 2905 (1994).
- 18) T. Höche et al., J. Mater. Sci. 34, 195 (1999).
- 19) Y. Takahashi et al., J. Appl. Phys. 95, 3503 (2004).
- 20) A. A. Cabral et al., J. Non-Cryst. Solids343, 85(2004).
- 21) H. Hijiya et al., J. Ceram. Soc. Japan116, 1225(2008).
- 22) Y. Yamazaki et al., J. Ceram. Soc. Japan 119, 757 (2011).
- 23) Y. Takahashi et al., Sci. Rep. 3, 1147; DOI: 10.1038/srep01147 (2013).
- 24) 今岡稔, 山崎敏子, 東京大学生産技術研究所報告, 第18巻第4号, p.267 (1968).
- 25) T. Honma et al., Appl. Phys. Lett. 83, 2796 (2003).