

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15663

研究課題名（和文）ガラスのミクロ偏析誘起による超高速核形成と結晶化

研究課題名（英文）Rapid nucleation and crystallization induced by microsegregation of glasses

研究代表者

篠崎 健二（Shinozaki, Kenji）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10723489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ミクロ偏析を誘起する材料設計指針及び、ミクロ偏析を核形成サイトとして利用することで超高速の核形成が可能にすることを目的に研究を行った。ミクロ偏析の構造解析のため、動径分布関数の解析や分子動力学による構造シミュレーションを行った。ガラスのミクロ偏析はHBSA則で示唆されるようにBaF<sub>2</sub>などのフッ化物とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物間では混和性が低い、それに中間程度の極性の第三成分を加えることで混合状態の制御ができることを提案した。これにより核形成に好適な構造を設計する指針を提示した。さらに、ガラスの融液冷却過程での結晶化に取り組み、冷却過程でのナノ結晶化が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス（または過冷却融液）から析出する結晶の粒径は、核形成と結晶成長のそれぞれの速度の競合によって決まり、核形成が速く成長が遅ければ結晶粒径は小さくなる。結晶成長の制御は粘性の調整等の指針がある一方、核形成については十分理解が進んでおらず、これまでは試行錯誤により制御するしかなかった。本研究ではガラスと結晶の構造類似性の設計方法を提案し、ガラス構造設計により核形成を加速する指針を明らかにした。また、従来困難だった急冷過程でのナノ結晶化にも成功した。この成果はより高効率の材料開発及び、高生産性での材料作製やデバイス形成の実現につながる。

研究成果の概要（英文）：We proposed a new material design guideline for inducing microsegregation and enabled ultrafast nucleation via microsegregation as a nucleation site in this study. In order to investigate the structure of microsegregation, we analyzed the radial distribution function and performed molecular dynamics simulations. It was proposed that the mixing state of glass can be controlled by adding a third component of intermediate polarity to the fluorides such as BaF<sub>2</sub> and oxides such as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which have low miscibility as suggested by the HBSA rule. This provides a guideline for designing a structure suitable for nucleation. Furthermore, we worked on the crystallization of glass during the cooling process of the melt, and demonstrated that nanocrystallization is possible during the cooling process.

研究分野：無機材料科学

キーワード：核形成 不均質 ナノ結晶 中距離構造 X線全散乱 分子動力学法 第一原理計算 アップコンバージョン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電における未利用波長光である赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン材料が注目されている。複数の低エネルギー光子を高エネルギーの1光子に変換する多光子過程であり、高効率に発生させるには高エネルギー密度が必要である。ファイバー化することは狭領域への集光と変換のための光路長を得るために効果的であり、アップコンバージョン特性に優れたフッ化物ナノ結晶をガラスマトリックスに分散析出させた透明ナノ結晶化ガラスファイバーは最も期待される部材の一つである。

ガラス（または過冷却融液）から析出する結晶の粒径は、核形成と結晶成長のそれぞれの速度の競合によって決まり、核形成が速く成長が遅ければ結晶粒径は小さくなる（図1）。従来報告のある酸フッ化物ナノ結晶化ガラスは全て、高粘性の成分  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  を多量に含有することで粘性 ( $\eta$ ) を高め、拡散係数 ( $D$ ) を小さくすることで結晶成長を抑制している（結晶成長速度  $U \propto D \propto 1/\eta$ ）[レビュー論文: P.P. Fedorov et al. *Journal of Fluorine Chemistry* 172, 22 (2015)]。一方で、核形成速度も小さいため、結晶化には軟化温度以上で数時間から数十時間の熱処理を要する [例えば、ドイツ C. Russel 教授のグループによる論文、C. Bocker et al. *Journal of Solid State Chemistry* 184, 405 (2011) では 20 時間以上熱処理]。ガラスをファイバーにして熱処理すると長時間熱処理で軟化し歪む、ガラスを結晶化させた後にファイバー化するとその線引過程で結晶成長が進行し失透するなど問題があり、実用的な透明結晶化ガラスファイバー素子は実現していない。

## 2. 研究の目的

Two Step モデル [P.G. Vekilov, *Crystal Growth & Design*, 4, 671 (2010)] によれば、核形成は以下の過程で進行する。

- ① 熱振動によりガラス中に組成と密度が析出結晶に類似した”ゆらぎ”が発生
- ② その”ゆらぎ”の構造が熱振動により結晶と同じ原子配列に再配列
- ③ その構造が臨界径を超えたとき安定な結晶核になり、結晶成長が開始

ここで、②はゆらぎ領域の粘性で決まるが、無機ガラスにおいて、ガラス転移温度以上であれば十分再配列可能な活性化エネルギーが与えられると考えられる。①の過程は、結晶の組成・密度とガラスの平均的な密度・組成との差が大きいほど結晶と同じ組成・密度のゆらぎを発生させるために大きな活性化エネルギーが必要になり、発生頻度は小

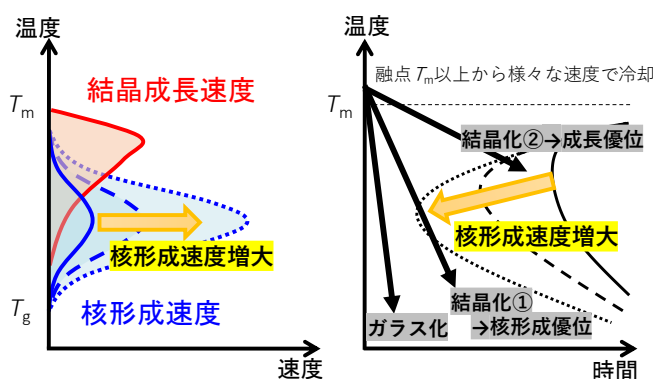


図1. (左) 核形成速度と結晶成長速度により決まる (右) T-T-T 曲線 (温度-時間-相)。(右) 曲線のノーズに接触しなければガラス化し、ノーズに接すると結晶化する。ノーズに接する温度が低いほど相対的に核形成速度が速いため核形成優位になり、結晶サイズが小さくなる。

さくなる。これが核形成に高温長時間を要する原因と考えられる。申請研究では、結晶の核となる“ゆらぎ”の発生しやすい構造をガラス中に設計するデザインルールの確立と、その実証のため急加熱・急冷過程の結晶化の学理構築を目標とした。本課題では、上記課題の解決のため、核形成過程の深い理解と設計に取り組んだ。そのために、核形成サイトとなるガラスのマイクロ偏析構造の設計指針の検証を高速昇温と制御された冷却過程での結晶化を調査した。また、超高速の核形成を利用して、ガラスファイバー線引過程での透明ナノ結晶化など革新的プロセスを実現した。

### 3. 研究の方法

マイクロ偏析が核形成サイトとして働くことで超高速の核形成が可能になることを実証するために、ガラスの熱処理速度を変えてマイクロ偏析構造の発達と結晶化速度の相関を調べる。マイクロ偏析の構造解析のため、動径分布関数の解析や分子動力学による構造シミュレーションを行った。また、ガラスの融液冷却過程での結晶化に取り組み、冷却過程でのナノ結晶化が可能であることを実証することに取り組んだ。

### 4. 研究成果

$(33.3-x/3)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスのSEM像を図1に示す。ZnO添加しない組成では明確な分相が観察されるのに対し、ZnOを添加することで分相は消失した。これはフッ化物とホウ酸の混和性が低いが、ZnOにより混和性が向上することを示唆している。このガラスのアップコンバージョンスペクトルを図3に示すが、ZnOを添加しない組成ではアップコンバージョンを示さないのに対し、ZnOを添加すると明確なアップコンバージョンを示した。アップコンバージョンはフォノンエネルギーの小さいサイトでは顕著に起きるが、ホウ酸塩ガラスのような高フォノンエネルギーのサイトではアップコンバージョンを示さない。すなわち、分相状態ではフォノンエネルギーが大きい、ZnO添加によりフォノンエネルギーの小さい微構造が形成していることを

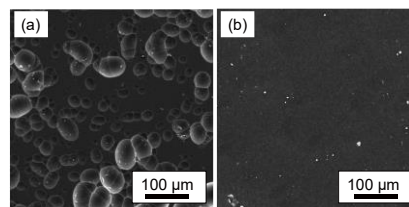


図2. SEM image of  $(33.3-x/3)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses.

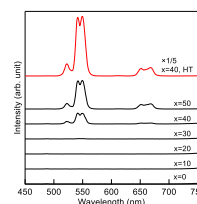


図3. Upconversion spectra of  $(33.3-x/3)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses.

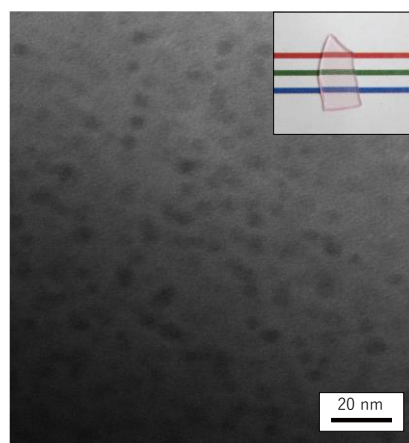


図4. TEM image of heat treated glass with the composition of  $20\text{BaF}_2-40\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$ .

示唆している。図4にTEM像を示すが、このZnO添加ガラスは熱処理により5nmのBaF<sub>2</sub>ナノ結晶を析出した。これについて詳しく構造を解析するため、<sup>11</sup>B-/<sup>19</sup>F-MAS NMR、X線全散乱、分子動力学シミュレーションを行った。図5に分子動力学シミュレーションの結果を示す。(a)に示すように、ZnOを含まないガラスでは明確にBa<sup>2+</sup>とFの凝集傾向が示唆されるが、ZnO添加により(c)のように層状の偏析に変化した。これは図2のSEMの結果を支持する。この起源として、(b, d)に示すようにBはOと、BaはFと結合する明確な選択制が示唆された。一方でZnはFとO両方と同程度に結合する。この傾向はHBSA則で説明される共有結合性とイオン結合性の最大化傾向で説明できる。Znが系の混和性を助けるが、結合性の選択性の結果、層状にフッ化物の偏析を形成すると示唆される。また、図6にSPring-8BL04B2の一次元検出器を用いて得たガラスサンプルのX線全散乱の結果及びフーリエ変換から得られたPDF解析結果を示す。FSDPおよび第二近接に注目すると、ZnO添加したガラスは析出結晶と類似した構造をとっていることが示唆される。また、SPring-8のBL-08Wの2次元検出器を用いて加熱のin-situ測定を行った結果を図7に示すが、結晶とガラスは類似した散乱ピーク位置を持っており、大きな構造変化なしに結晶化が起きていることが示唆される。結晶化は加熱中の3分以内に80%以上の結晶化度まで到達しており、極めて速い核形成が示唆される。

以上の結果を総合し、図8の構造モデルを提案した。ガラスは酸化物とフッ化物の二相混合状態になっており、フッ化物相は析出層であるBaF<sub>2</sub>結晶に類似した短距離及び中距離構造を有しており、これがアップコンバージョンの起源及び核

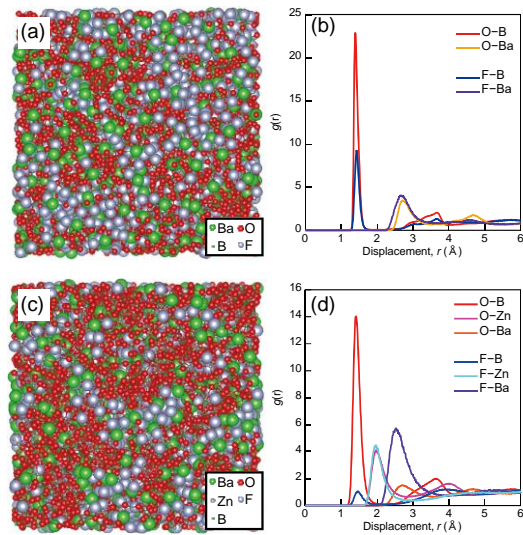


図5. Simulated structures and corresponding distribution functions,  $g(r)$  for (a,c) BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ( $x=0$ ) and (b,d) ZnO-doped BaF<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ( $x=40$ ).

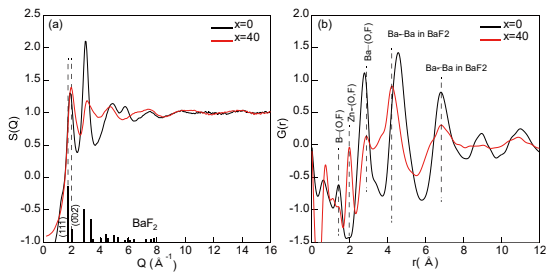
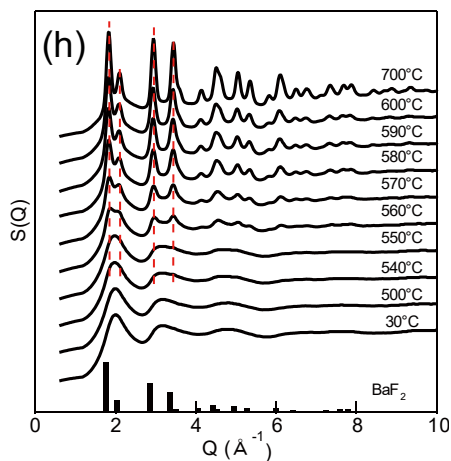


図6. Radial distribution function  $G(r)$  and (f) The structural factors  $S(Q)$  of BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ( $x=0$ ) and BaF<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ( $x=40$ ) samples obtained from *ex situ* HEXRD.





形成の起源であることを提案した。この類似の現象が BaFC1 系や NaYF<sub>4</sub> 系でも示唆された。

このガラス構造をベースに組成改良を行った結果、熔融急冷過程で透明ナノ結晶化する組成の開発に成功した。ファイバーの引き上げ過程で結晶化させたガラスファイバーの写真及び TEM 像を図 9 に示す。高い透明性とナノ結晶の析出、アップコンバージョン発光が観察された。この結果は、ガラス構造を好適に設計することで、従来なしえなかった急冷過程での透明ナノ結晶化が実現することをデモンストレーションしている。以上より、本研究では当初目標としていた組成設計によるマイクロ偏析を設計し、それによる核形成を加速すること、そして急冷過程での透明ナノ結晶化を達成した。

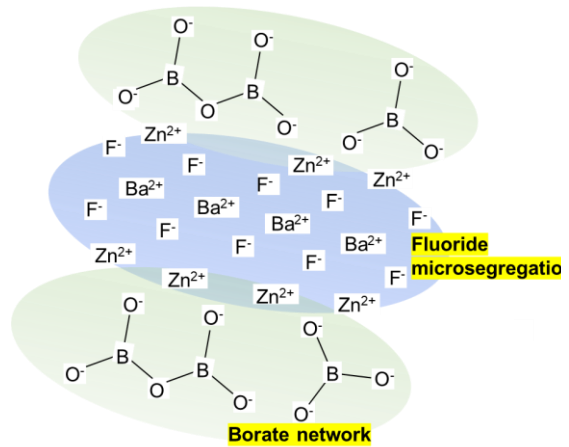


図 8. Illustration of the structural model of BaF<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass.

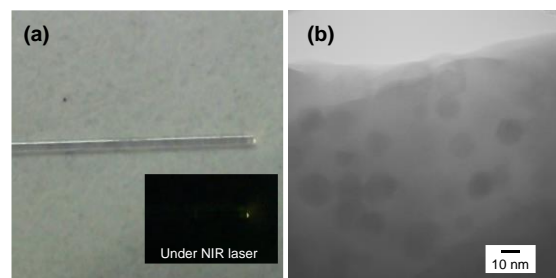


図 9. (a) Microscopic observation under white light and under near-infrared laser irradiation (inset), and (b) TEM images of the optical fiber drawn from the melt.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shinozaki Kenji, Tsuchiya Hiroki, Honma Tsuyoshi, Ohara Koji, Masai Hirokazu, Ina Toshiaki, Komatsu Takayuki	4. 巻 32
2. 論文標題 Structural origin of high-density Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass and low-density -Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> crystal: a study conducted using high-energy x-ray diffraction and EXAFS at high temperatures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 055705 ~ 055705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab4e64	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Hitomi, Shinozaki Kenji, Okumura Toyoki, Nomura Katsuhiko, Akai Tomoko	4. 巻 10
2. 論文標題 Massive red shift of Ce <sup>3+</sup> in Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> incorporating super-high content of Ce	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 12535 ~ 12546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA01381A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinozaki Kenji, Kawano Naoki	4. 巻 10
2. 論文標題 Rapid Synthesis of Quantum-Sized Organic-Inorganic Perovskite Nanocrystals in Glass	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-58266-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 篠崎健二	4. 巻 54
2. 論文標題 酸フッ化物ガラスの構造と結晶化, 光機能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス誌	6. 最初と最後の頁 611 ~ 614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yuan, Wang Baina, Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 238
2. 論文標題 Near-infrared engineering for broad-band wavelength-tunable in biological window of NIR- and - : A solid solution phosphor of Sr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> :Ni <sup>2+</sup>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118235 ~ 118235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2021.118235	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 SHINOZAKI Kenji, SUKENAGA Sohei, OHARA Koji	4. 巻 128
2. 論文標題 Photoluminescence and structural similarity of crystals with oxide-fluoride stacking structure and oxyfluoride glass	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1030 ~ 1037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20168	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinozaki Kenji, Okada Go, Sato Kiminori, Yu Ruize, Affatigato Mario	4. 巻 849
2. 論文標題 Impact of crystallization method on the strain, defect formation, and thermoluminescence of YAG:Ce crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 156600 ~ 156600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156600	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Gao Yuan, Murai Shunsuke, Shinozaki Kenji, Ishii Satoshi, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 9
2. 論文標題 Aluminum for Near Infrared Plasmonics: Amplified Up Conversion Photoluminescence from Core-Shell Nanoparticles on Periodic Lattices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2001040 ~ 2001040
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202001040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yuan, Murai Shunsuke, Shinozaki Kenji, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 4
2. 論文標題 Up-conversion Luminescence Enhanced by the Plasmonic Lattice Resonating at the Transparent Window of Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2999 ~ 3007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01826	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Yoshiki Ishii, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Koji Ohara
2. 発表標題 Glass structure and nanocrystallization mechanism of BaF <sub>2</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glasses
3. 学会等名 International Congress on Glass 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki
2. 発表標題 Impact of Additives on Nanocrystallization of BaF <sub>2</sub> in Fluoroborate System
3. 学会等名 International Congress on Glass 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Koji Ohara, Go Okada, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida
2. 発表標題 Photoluminescence and Scintillation in New Oxyfluoride Glasses with Designed Fluoride Segregation
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Lyubomir I. Aleksandrov, Reni Iordanova, Margarita Milanova, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Synthesis, structure and physical properties of 1La2O3:2WO3:1B2O3 glass containing Nb2O5
3. 学会等名 International Congress on Glass 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Naoki Kawano
2. 発表標題 Synthesis and Luminescence of Layered Organic-Inorganic Perovskite Nanocrystals in Glass
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Koji Ohara
2. 発表標題 Nucleation mechanism from fluoride segregation in new transparent oxyfluoride crystallized glass
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、土屋博樹、伊那稔哲、本間剛、小松高行
2. 発表標題 希土類モリブデン酸塩系ガラスが有する析出結晶よりも高い充填密度の構造的起源解明 : 高温XAFSおよび高温高エネルギーX線全散乱解析
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、尾原幸治
2. 発表標題 ガラス融液冷却過程でのBaF2ナノ結晶析出と中距離構造の効果
3. 学会等名 The 30th Meeting on Glasses for Photonics
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、中内大介、岡田豪、河口範明、柳田健之
2. 発表標題 Ce <sup>3+</sup> ドーブMgF <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ガラスの蛍光及びX線励起発光特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、岡田豪、Mario Affatigato
2. 発表標題 過冷却融液固化により合成したYAG:Ceの蛍光及び熱ルミネッセンス特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、赤井智子、岸哲生、矢野哲司
2. 発表標題 融液急冷過程でフッ化物ナノ結晶析出させた透明結晶化ガラスファイバー及び微小球作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠崎健二、尾原幸治、赤井智子
2. 発表標題 ハロゲン含有ガラスの融液冷却過程での透明ナノ結晶化
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Hiroki Tsuchiya, Tsuyoshi Honma, Koji Ohara, Hirokazu Masai, Toshiaki Ina, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 The Structural Origin of High Density of Gd <sub>203</sub> -MoO <sub>3</sub> -B <sub>203</sub> Glass and Low Density of b"-Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Crystal Investigated by High-Energy X-ray Diffraction at High Temperature
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 結晶化ガラスおよびその製造方法	発明者 篠崎健二、赤井智子	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-113179	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関