

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560698

研究課題名（和文） 定常的連続結晶成長に基づいた高度配向結晶集合体の創製と光学機能向上

研究課題名（英文） Fabrication and optical functions of highly oriented glass-ceramics by steady and continuous crystal growth mechanism

研究代表者

紅野 安彦（BENINO YASUHIKO）

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：90283035

研究成果の概要（和文）：機能性結晶が配向析出して形成された透明結晶化ガラスにおいて、析出結晶形態の観察および誘起された機能の評価を通して、結晶の光学機能を効率的に利用可能な新規な結晶化ガラスの形態を得るための材料およびプロセス条件の最適化を行った。電子顕微鏡観察から、フレスノイト系においては20～50nm程度の結晶子サイズを有し、200nm以上に同一結晶方位領域および非晶質部分から構成され、結晶配向と透明性の両立に関連する結晶析出形態を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The precipitation morphologies and induced optical functions were evaluated for transparent glass-ceramic materials with a functional crystalline phase, fresnoite, and the parameters for both material and process have been optimized in terms of the efficiency of the optical functions. According to TEM observations, the transparent glass-ceramics with highly oriented fresnoite were consist of crystallites with sizes of 20-50 nm, and they primarily form highly oriented domains with various sizes >200 nm, which would closely related to the novel crystallization mechanism for the crystal orientation together with the transparency in a bulk form.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶化ガラス、結晶配向、非線形光学機能、フレスノイト、表面結晶化

1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会の到来から全光通信ネットワークの実現が近づく一方で、波長変換、光スイッチ、光変調器といった能動的光学素子

の開発と更なる高機能化、低コスト化が求められ、電気光学特性や非線形光学特性を示す様々な結晶材料が研究の対象となっている。これまでの研究において、結晶化ガラス材料

には光機能材料の優位性と製造プロセスの高効率化が両立する材料・プロセス条件が備わっているとの立場から、非線形光学特性を示す結晶化ガラス材料の探索、結晶析出形態制御に関わる基礎技術の構築、複雑な結晶析出形態や組織を対象とした評価技術の開発を重点的に実施してきた。特に、BaO-TiO₂-SiO₂系ガラスを用いたフレズノイト (Ba₂TiSi₂O₈) 結晶化ガラスでは、化学量論組成と異なる母ガラス組成領域において表面結晶化の定常的連続結晶成長を実現する組成条件が見出され、高度に配向し機能性を有した透明結晶化ガラスが作製の可能性が示唆された。フレズノイト結晶化ガラス系では、組成および作製プロセスの最適化、結晶化形態の詳細な評価解析が進められるべきところである。また、他の多様な結晶化ガラス系へ同手法を展開することを視野に入れ、高配向透明結晶化ガラスに分類される新しい材料・作製プロセス・評価技術の開発が求められており、そのためには、機能性透明結晶化ガラスの性能を決定する因子として、表面結晶化の定常的連続成長条件、成長する結晶方位の選択／乱れの支配因子の解明が急務であった。

2. 研究の目的

本研究は、ガラス表面の不均一核生成-結晶成長に基づく表面結晶化現象を高度に利用し、高い配向性を有する結晶集合体を得るものである。結晶相が有する光学機能を効率的に利用するには、光の波長域に対して結晶集合体が高い透明性を示すことに加えて、機能発現方位に対して高度に配向していることが材料の性能を左右する重要な因子となる。本研究では、高配向透明結晶化ガラスという結晶化ガラスの新たな形態を開拓することを目指し、定常的な結晶成長および結晶方位の選択を阻害する要因の解明、多様な機能を有する他の

結晶化ガラス材料設計への展開を目的とするものである。

3. 研究の方法

板状成形後、表面を研磨した母ガラスの長時間熱処理によりフレズノイト系高配向透明結晶化ガラスを作製し、これを対象とした以下の評価および実験を実施した。

(1) 表面結晶化形態と配向分布の評価

高配向透明結晶化ガラスの結晶成長断面および側面について、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡による結晶化形態観察した。また、X線回折法 (XRD) による結晶相同定と配向性評価を行った。

(2) 超音波表面処理を利用した配向性向上

母ガラスに対する前処理として結晶粉末の懸濁液中で超音波表面処理 (UST) を行い、結晶成長挙動、特に配向特性に与える影響を調査した。フレズノイト系におけるUSTの最適条件を見出した上で、USTによる配向性向上メカニズムを解明することを目的としてUST効果の熱処理による消失挙動を調査した。

(3) 結晶集合体の溶解性調査と結晶相単離

フレズノイト析出結晶相と残留ガラス相の複合体である高度配向結晶集合体から結晶相のみ単離し、形態および組成分析から結晶成長メカニズムを明らかにすることを目的として両者の酸に対する溶解性を調査した。また、結晶化後の組成均質性についてSEM-EDX分析により調査した。

(4) 微視的結晶化形態観察と結晶成長メカニズムの解明

結晶化ガラス内部の結晶成長方向に垂直な面について、電子後方散乱パターン (EBSP) を取得し、結晶領域の結晶方位およびその分

布を評価した。また、微視構造の解明を目的として、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施した。TEM観察試料は、結晶成長方向に垂直および平行な面が観察できるように、FIB加工により調製した。

4. 研究成果

(1) 表面結晶化形態と配向分布の評価

図1にフレスノイト系高配向透明結晶化ガラス破断面のSEM像および偏光顕微鏡観察像を示した。いずれの観察においても母ガラス表面から内部に向かって成長した幅10~20 μm 程度の柱状結晶組織の集合体であることが確認され、破断面の性状からこの組織単体は光学的に均質であることが示唆された。また、偏光顕微鏡観察によると、母ガラス表面付近 (図1の右上) と内部 (同中央から左下) では、光学的異方性に差があり、柱状結晶組織の幅あるいは組織内の結晶配向度の差異に起因していることが予想された。

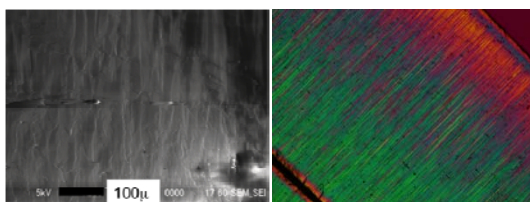


図1 フレスノイト系高配向透明結晶化ガラス破断面のSEM観察 (左) およびその薄片の偏光顕微鏡透過像 (右)。

高度配向結晶集合体の結晶成長方向に垂直な断面について、結晶配向の乱れをX線回折 (004) 面ロックンングカーブ測定により評価した。表面から内部に向かって結晶成長が進行するとともに、配向分布幅は狭くなること示されたが、深さ100 μm を超えて分布幅が一定値 (全幅で10deg程度) に漸近する傾向が見られた。この変化は、図1の偏光顕微鏡像による

深さ方向の変化と対応関係にある。以上のことから、結晶方位の幾何学的選択メカニズムを利用した配向性向上には限界があることが示唆された。

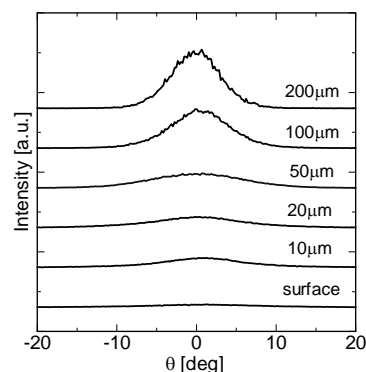


図2 フレスノイト (004) 面ロックンングカーブによる表面および深さ10~200 μm における配向分布。

(2) 超音波表面処理を利用した配向性向上

フレスノイト系において、(004) 面ロックンングカーブおよびロットゲーリングファクター (L.F.) を用いた配向度の評価から、USTによる結晶配向の向上が確認し、USTの諸条件について最適値を見出した。

UST後、ガラス転移温度領域での熱処理により、その効果の大半が消失した (図2)。これは、UST効果がガラスの物理的擦傷であり、表面における核生成頻度を増大させることにより表面結晶の配向性を向上させる原因になったと考えられる。

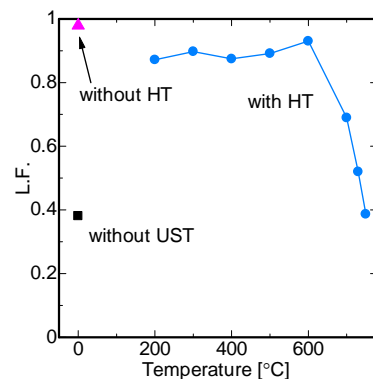


図2 UST後、600 $^{\circ}\text{C}$ を超える熱処理で消失するUST効果。L.F. 値による結晶配向度で評価。

(3) 結晶集合体の溶解性調査と結晶相単離

酸溶液を用いた各種条件について、フレズノイト結晶集合体の溶解性、溶液および不溶成分の調査を行った結果、結晶相あるいは残留ガラス相のいずれかが単独で溶解する条件を見出せず、この結果、目的とした結晶相の単離は達成されなかった。一方で、SEM-EDX組成分析によると、フレズノイト系高度配向結晶集合体では、結晶化後においても(1)において観察された柱状組織よりも小さいスケールでの均質性が維持されていることが確認された。フレズノイト結晶相と残留ガラスからなるより微細なスケールでの複合組織が形成されているものと結論付けた。

(4) 微視的結晶化形態観察と結晶成長メカニズムの解明

高分解能TEM観察によると、フレズノイト系高配向透明結晶化ガラスにおける結晶子のサイズは20~50nmであり、隣接する結晶子間の結晶方位のずれは極めて小さく、高度に配向した多結晶組織を形成していることが確認された。一方で、明視野像(図1)のコントラストから200~500nm程度の柱状組織の存在が確認され、結晶方位の異なる界面を形成していることから、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡による破断面形態観察で確認された柱状組織と同等のものであると判断した。この柱状組織は上記の結晶子が集合したものであるが、隣接する柱状組織間の結晶方位に着目すると、c軸については数度のずれがあり、a-b軸については方位の相関が見られなかった。この観察により明らかとなった結晶化形態は、表面XRDロッキングカーブやEBSP解析による結晶配向分布から予測された結晶化形態と矛盾しなかった。

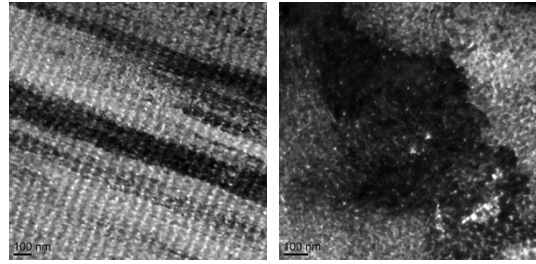


図3 TEM観察によるフレズノイト系高配向透明結晶化ガラス。結晶成長方向に対して、平行な面(左)、垂直な面(右)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① A. Endo, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Effect of Ultrasonic Surface Treatment on the Transparency and Orientation of Fresnoite Surface Crystallization, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 18 (2011) 112015-1-4 (査読あり) .

② Y. Benino, A. Endo, S. Sakida, T. Nanba, Functional and structural characterization of fresnoite glass-ceramics oriented with UST technique, Processing, Properties and Applications in Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions, Volume 231 (in press).

[学会発表] (計9件)

① 遠藤篤子 他、高度配向したフレズノイト結晶化ガラスの透明性向上と機能評価、日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、2009年9月17日、愛媛大学

② A. Endo et al., Effect of ultrasonic surface treatment on the transparency and orientation of fresnoite surface

crystallization, 3rd International
Congress on Ceramics, 2010年11月16日,
Grand Cube Osaka

③ 遠藤篤子 他、フレスノイト表面結晶化に
おける超音波表面処理の透明性と配向性への
影響、第51回ガラスおよびフォトニクス材料
討論会、2010年12月16日、東京大学駒場リサ
ーチキャンパス

④ 土井善文 他、高配向フレスノイト結晶化
ガラスの析出形態観察、第49回セラミックス
基礎科学討論会、2011年1月11日、岡山コンベン
ションセンター

⑤ 遠藤篤子 他、フレスノイト表面結晶化に
おける超音波表面処理の透明性と配向性への
影響、第49回セラミックス基礎科学討論会、
2011年1月11日、岡山コンベンションセンター

⑥ 紅野安彦 他、ビスマス亜鉛ホウ酸塩ガラ
スの結晶化と非線形光学機能発現、日本セラ
ミックス協会2011年年会、2011年3月16日、静
岡大学

⑦ Y. Benino et al., Functional and
structural characterization of fresnoite
glass-ceramics oriented with UST technique,
The 9th International Meeting on the Fusion
and Processing of Glass, AFIG9, 2011年7
月11日、Cairns Convention Centre
(Australia)

⑧ 坂元俊介、高温X線回折を用いたフレスノ
イト組成を有するガラスの結晶化過程の解析、
第52回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、
イーグレひめじ（兵庫県姫路市）

⑨ 土井善文、配向したフレスノイト結晶化ガ
ラスの微細構造、セラミックス基礎科学討論
会第50回記念大会、2012年1月12日、国際ファ
ッションセンター（東京都）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

紅野 安彦 (BENINO YASUHIKO)
岡山大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号：90283035

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし