

## 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 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22750182

研究課題名（和文） 酸化物半導体ナノ結晶と金属ナノ結晶を共析出した結晶化ガラスの創製と物性評価

研究課題名（英文） Fabrication of glass-ceramics containing nanocrystallites of oxide semiconductor and metal nanoparticles

## 研究代表者

正井 博和（MASAI HIROKAZU）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10451543

## 研究成果の概要（和文）：

TiO<sub>2</sub>やZnO ナノ結晶が選択的に析出した透明な結晶化ガラスの作製条件を検討するとともに、誘電体ナノ結晶と金属ナノ粒子の共析出した結晶化ガラスの作製をおこなった。選択的なナノ結晶析出と母ガラス組成における構造ユニットとの関連を調査し、表面配向結晶化(ZnO)、析出結晶相の選択(TiO<sub>2</sub>)を達成した。一方で、ガラスの熔融条件と構造との関連を調査し、白金ナノ粒子が析出したガラス、および、結晶化ガラスの作製にも成功した。これらの結果より、モノリシックな結晶化ガラスにおいて、ナノサイズの異相構造が自己組織的に形成できることを明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

We have investigated the preparation condition of transparent glass-ceramics containing TiO<sub>2</sub> or ZnO nanocrystallites. The preparation of dielectric nano-crystallites and metal nano-particles has also examined. We have demonstrated a surface orientated crystallization (ZnO) or a phase selective crystallization (TiO<sub>2</sub>) by careful investigation of relationship between chemical composition of glass and the precipitated crystalline phase. On the other hand, we examined correlation between the melt-temperature and network structure of glass, and reported Pt nano-crystallites containing glass and the glass-ceramics. These results have shown that self-organized heterogeneous nanostructure can be made in a monolithic glass-ceramics.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス

## 1. 研究開始当初の背景

結晶化ガラスは、高い透明性や広い透過波長性、および優れた賦形性等のガラス本来の特性と、ガラスの結晶化により析出する、結晶固有の特性を兼ね備えた材料である。ガラスを結晶化させることにより、その熱的・機械的特性が向上するだけでなく、通常の結晶では得られない準安定な結晶相を発現させることが可能である。よって、ナノ結晶子を含有する透明結晶化ガラスは、透明性と能動的な光機能性を併せ持つ革新的光機能材料として、従来のガラス材料とは一線を画する応用展開が期待されている。

従来から注目されている機能性結晶として、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )や酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )などの酸化物半導体が挙げられる。 $\text{TiO}_2$ は、優れた化学的安定性や、高い屈折率などの優れた特徴を有する結晶であり、近年は、電子材料、触媒材料、光触媒材料等に用いられている。一方、 $\text{ZnO}$ は、蛍光材料、導電性材料、あるいは光触媒や、ランダムレーザーなどの多様な機能性を発揮する酸化物半導体である。これら酸化物半導体はバンドギャップが大きいため、主として基板上に塗布あるいは成膜することにより、薄膜型の透明材料として用いられている。しかし、この手法は、平板材料以外の多様な形状を有する材料には不向きであり、または、2種以上の複合的な材料として展開するには不均一性の観点から限界があるといえる。

ここに賦形性および透明性に優れたガラス材料をベースとする結晶化ガラスを用いる意義がある。しかし、ガラス中から選択的に $\text{TiO}_2$ 、あるいは $\text{ZnO}$ を析出させた透明結晶化ガラスは、これまでに、 $\text{ZnO}$ 結晶化ガラスにおいて1件なされているのみである。つまり、酸化物半導体析出結晶化ガラスは、日本発の結晶化ガラスにおける新規分野を拓く有力な材料である。更に、最近、申請者が見出した、化学的な手法を用いた $\text{TiO}_2$ ナノ結晶と金属ナノ結晶が共析出した結晶化ガラス創製も世界初の成果である。従来報告されているレーザーを用いた金属析出ではないため、今後、他の手法と組み合わせることで、金属ナノ粒子と酸化物半導体ナノ粒子の特徴を生かした新規ガラス材料となる可能性を秘めている。

## 2. 研究の目的

研究代表者は特定のガラス組成における $\text{TiO}_2$ あるいは $\text{ZnO}$ の選択的結晶化を速報として論文発表した。結晶化機構、および構造の詳細な検討は未だ達成できていない。さらに、金属ナノ結晶と酸化物半導体ナノ結晶が共析出した結晶化ガラスについても、その機構などは不明である。今後、詳

細を検討し、機能材料として世界に発信するために、本研究の研究期間内の目標を「酸化物半導体ナノ結晶と金属ナノ結晶を共析出した結晶化ガラスの創製と物性評価」とする。

この目的を達成するための本研究において明らかにすべき事項は次のとおりである。

- (1) 酸化物半導体結晶化ガラスの組成、析出結晶形態の調査および制御因子の解明
- (2) 金属ナノ結晶・酸化物ナノ結晶共析出結晶化ガラスの作製および物性評価
- (3) 結晶核生成及び結晶成長の制御による結晶化ガラスの機能化のための作製プロセスの検討

## 3. 研究の方法

本研究は、「酸化物半導体ナノ結晶と金属ナノ結晶を共析出した結晶化ガラスの創製と物性評価」をテーマに研究を行い、酸化物半導体ナノ結晶と金属ナノ結晶が析出した結晶化ガラスの創製を検討した。

- (1) 酸化物半導体結晶化ガラスの組成、析出結晶形態の調査および制御因子の解明
- (2) 金属ナノ結晶・酸化物ナノ結晶共析出結晶化ガラスの作製および物性評価
- (3) 結晶核生成及び結晶成長の制御による結晶化ガラスの機能化のための作製プロセスの検討

上記の検討課題について、熔融急冷法で作製した酸化物ガラスを用いて評価をおこなった。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{ZnO}$ ナノ結晶における表面配向結晶化の機構を明らかにした。

これまでに研究者が報告してきた $\text{ZnO}$ 結晶化ガラスは、表面結晶化挙動を示し、透明性と $\text{ZnO}$ に由来する機能性を持ち合わせた材料としての応用が期待されている。しかし、ガラス組成に依存して変化する $\text{ZnO}$ の析出形態について、どのような機構で表面結晶相の配向性が決定されるかは明らかではなかった。

研究者は選択的に酸化亜鉛を析出させるガラス組成をベースとし、これに異なる量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加したガラス組成において、結晶化挙動、表面SEM観察、XPS測定などをおこない結晶化挙動と構造との相関を検討した。図1は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の異なるガラスにおける表面に占める結晶子の割合 $R_s$ 、析出した結晶間距離 $D_a$ 、および、 $c$ 軸配向度 $I_{002}/I_{100}$ を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の増加に伴い、表面に占める $\text{ZnO}$ 結晶子の割合が増加し、その核間距離が減少

していることが判る。また  $c$  軸の配向性も減少している。表面結晶化ガラスの表面を研磨して得られた XRD パターンが  $c$  軸配向を示さなかったことから、表面近傍にて配向結晶化が進行していること、および優先結晶成長軸は  $c$  軸方向でないことがわかった。

これらの結果より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が多い試料(a)においては、表面に密に結晶核が生成し、内部方向へ優先的に結晶成長するため、 $a$  軸配向性が、一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が少ない試料(b)においては、表面の結晶核は少ないため、面内方向へ結晶成長することができ、 $a$  軸配向の垂直成分である  $c$  軸配向性が確認されると結論付けた。得られた  $\text{ZnO}$  の結晶化メカニズムは、単に  $\text{ZnO}$  の結晶化のみにとどまらず、他の多くの表面結晶化ガラスの結晶化機構にも影響を与える有用な知見であるといえる。

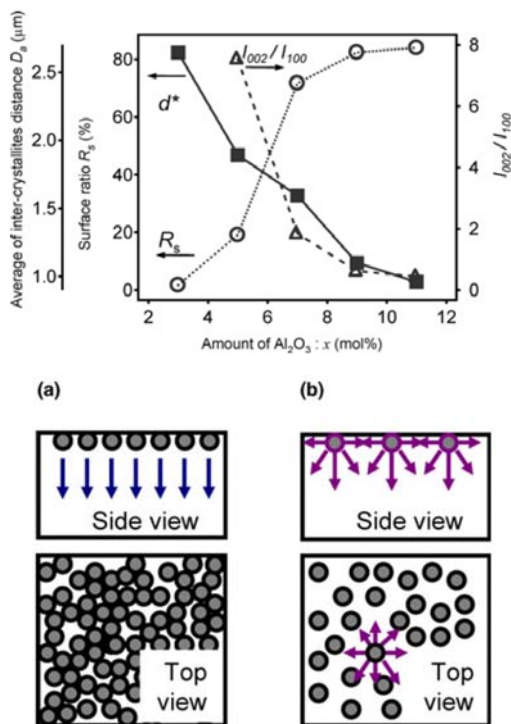


図1 (上) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加に伴う  $\text{ZnO}$  結晶化ガラスの表面分率  $R_s$ 、結晶間距離  $D_a$ 、および、 $c$  軸配向度  $I_{002}/I_{100}$   
(下) $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が多い試料(a)と少ない試料(b)における  $\text{ZnO}$  の結晶化メカニズム

### 論文発表

- ① 正井ら、Journal of Non-Crystalline Solids、Vol. 356、2010、2689。
- ② 正井ら、Journal of American Ceramics Society、Vol. 94、2011、2452。

(2)  $\text{TiO}_2$  ナノ結晶化においてルチル・アナターゼの選択的な結晶相制御に成功した。

研究者は、これまでにルチル、および、ア

ナターゼが析出した結晶化ガラスに関する報告をおこなったが、析出結晶相の相転移や構造と結晶相との相関に関する知見は、不十分であった。そこで、従来(5成分)よりもガラスの形成成分を減らした4成分系アルミノホウ酸塩ガラスにおける結晶化挙動を調査した。 $\text{TiO}_2$  の場合も  $\text{ZnO}$  と同様、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が結晶化挙動に影響を与えていることを見出した。図2は、異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を有する  $\text{TiO}_2$  結晶化ガラスの TEM(a)-(c) 像と、結晶化領域、およびアモルファス領域における EDX パターンを示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が低いガラスにおいては、析出相がアナターゼであり、数十 nm の結晶子が、一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高いガラスにおいては、析出相がルチルであり数 nm の結晶子が析出している様子が判る。アモルファス相における  $\text{Ti}$  濃度が低いことから、ガラス中の  $\text{TiO}_2$  はほぼ結晶として析出していることが示唆される。これらガラスの  $^{27}\text{Al}$  や  $^{11}\text{B}$  MAS NMR、XPS 等を測定した結果、ガラス網目形成酸化物の合計のカチオン比が少ないときは安定相であるルチルが選択的に析出することが明らかになった。この結果は、 $\text{TiO}_2$  以外の結晶における結晶化においても、ガラス組成を変化させることで、準安定相を優先的に析出させることが可能であることを示している。

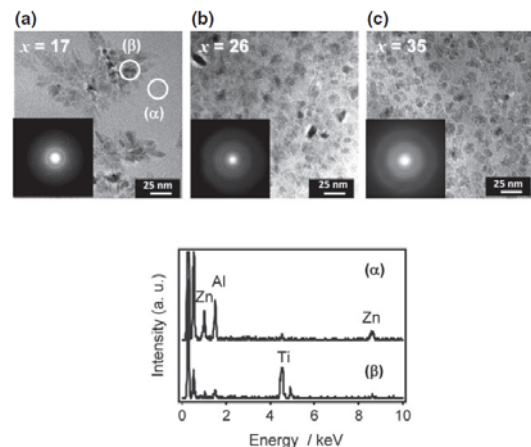


図2  $\text{TiO}_2$  析出結晶化ガラスの TEM 像。異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量(a)  $x=17$ 、(b)  $x=26$ 、(c)  $x=35$ 、下は(a)における  $\alpha$ 、 $\beta$  位置での EDX マッピング。

### 論文発表

- ① 正井ら、Journal of Non-Crystalline Solids、Vol. 356、2010、2674。
- ② 正井ら、Journal of American Ceramics Society、Vol. 95、2012、3138。

(3) 二次光学非線形性を有する  $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$  ガラス系において熔融温度と構造の関連を調査した。

$30\text{BaO-15TiO}_2\text{-55GeO}_2$  (BTG55) ガラスは、熱処理により非線形光学特性を有する

Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶が表面より *c* 軸に配向して析出し、この表面結晶層に由来する大きな二次光非線形性が発現することが見出されている。一方で、作製時の電気炉温度（溶融温度）に依存して、BTG55 ガラスの黄着色が強くなることが確認されている。ガラスの光学特性は、結晶化後の結晶化ガラスの光学特性に影響すると考えられるため、その溶融温度の与える影響を考察することは、高い非線形性を有するガラスベースのデバイス作製に重要であると考えられる。

異なる溶融温度で作製した試料における光学特性の可逆性、構造を調査し、図3で見られるような Ti<sup>3+</sup> や Ge<sup>2+</sup> の欠陥が高温溶融において生成し、これが光学特性および、結晶化後の光学非線形性に影響を与えていることを明らかにした。

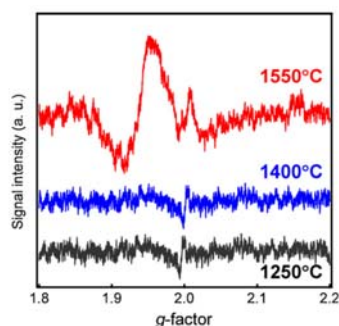


図3 異なる溶融温度で作製した30BaO-15TiO<sub>2</sub>-55GeO<sub>2</sub> ガラスの ESR スペクトル。1550°C で作製した試料に Ti<sup>3+</sup> の存在が確認できる

#### 論文発表

- ① 正井ら、Materials Research Bulletin、Vol. 47、No. 12、2012、4065。

#### (4) Bi 金属と TiO<sub>2</sub> が共析出した結晶化ガラスの作製に成功した。

これまでに結晶化ガラスは、基本的に、熱力学的な相転移現象を利用し、単一の誘電体あるいは結晶が析出したものであった。これに対して、誘電体と金属という誘電率の異なる異相をナノサイズで単一マトリックス中分散することができれば、結晶化ガラスとしての新規応用展開が期待される。

図4は Bi 析出ガラス(a)と種々の温度で熱処理して得られる結晶化ガラス(b), (c), (d)の XRD パターンである。低温での熱処理により Bi 金属ナノ結晶と TiO<sub>2</sub> が同一結晶化ガラスから、共析出したということが示唆され、これは、TEM 観察でも実際に確認されている(図5)。同一の母ガラスから金属ナノ結晶と酸化物半導体ナノ結晶が均一に析出したという成果は、ガラスの結晶化という手法でのみ達

成されると考えられる。同じマトリックス中に金属ナノ結晶と酸化物ナノ結晶という、異なる誘電率、透磁率を有する異相構造が存在するため、金属の表面プラズモンによる電場増強を生かした酸化物物性（発光・光触媒）の強化が期待できるだけでなく、将来的には、バルク形状のメタマテリアルへの展開も可能であると考えられる。

#### 論文発表

- ① 正井ら、Journal of Applied Physics、Vol. 108、2010、023503。

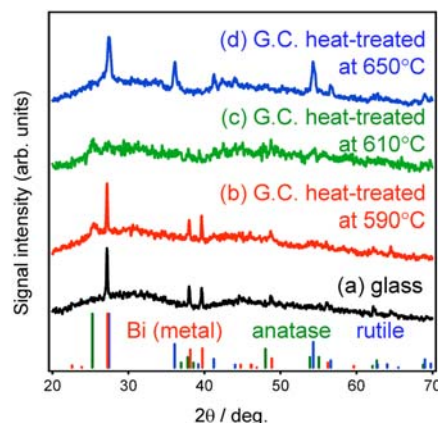


図4 Bi 析出ガラス(a)と種々の温度で熱処理して得られる結晶化ガラス(b), (c), (d)の XRD パターン。低温での熱処理により金属・誘電体の共析出が達成された。

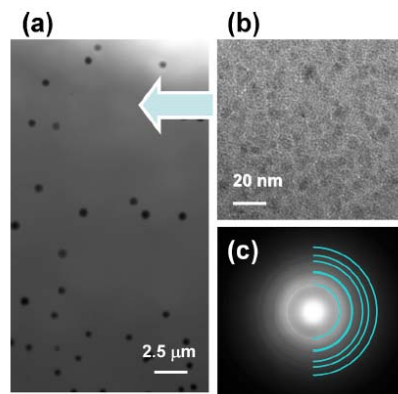


図5 図4の Bi 金属 TiO<sub>2</sub> 共析出結晶化ガラスにおける TEM 像。Bi 金属の間に(b)(c)で示すようにアナターゼの析出が確認される。

#### (5) Pt ナノ結晶が析出したガラス、および結晶化ガラスに関する報告をおこなった。

ガラスは、溶融時に坩堝からの融液への混入が生じ、ガラスの物性への影響が特に光学用途においては避けられない。一方で、均一なガラスを短時間で再溶融することにより、意図的に不均一要素を導入することが可能である。実際には、1550°C で作製した BTG55 ガラスを 1250°C で再溶融することにより、



BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> ガラスの熔融温度に依存した光学特性の可逆性について検討した。一方で、その過程で Pt ナノ結晶の析出を発見した。

図 6 は、1250°C で 5 分(a)、10 分(b)、および 100 分間(c)再熔融をおこなった BTG55 ガラスの光吸収スペクトルと写真である。1550°C で作製した BTG55 ガラスの吸収スペクトル(d)を比較のために示す。5 分再熔融した BTG55 ガラス(a)が  $T_g$  で 1 時間アニール後も特徴的な黒色を呈している。一方、再熔融 BTG55 ガラスの吸収係数は、再熔融時間の増加とともに減少し、1250°C で 100 分間再熔融した後、1250°C で作製された BTG55 ガラスと類似の吸収特性を示した。また、再熔融時間の短い BTG55 ガラスの結晶開始温度 ( $T_x$ ) は約 30°C も通常の BTG55 ガラス(6)と比べて低い値を示した。

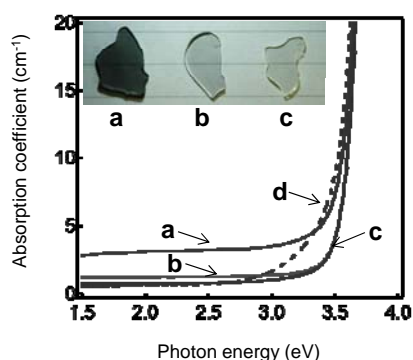


図 6 1250°C での再熔融時間の異なる BTG55 ガラスの光吸収スペクトル(a), (b), (c)。 (d)は、1550°C で熔融して得られる BTG55 ガラスの光吸収スペクトル

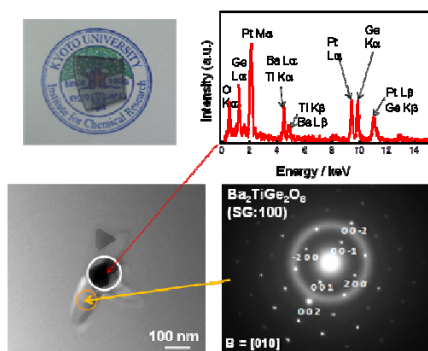


図 7 5 分間再熔融した BTG55 ガラスの写真と TEM 像

図 7 は、5 分間再熔融した BTG55 ガラスの写真と TEM 像である。TEM 像においては、Pt ナノ微結晶と Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶が共析出したことがわかる。1550°C で熔融した試料を再熔融した場合のみ、白金ナノ結晶の析出が確認されることから、図 3 で示したように

Ti<sup>3+</sup>の生成が Pt の還元働いていることが考えられる。また、ガラス中の不均一性より、通常より低温で結晶の析出が確認された。

### 論文発表

- ① 正井ら、 Journal of Applied Physics、Vol. 111、2012、123513.

### (7) まとめ

以上の研究成果により、申請者は、酸化物半導体ナノ結晶が析出した結晶化ガラスに関する物性・構造評価と、金属ナノ粒子が析出するガラス、および結晶化ガラスに関する調査をおこなった。ガラス中から、金属と誘電体結晶を自己組織的に析出させることに成功したので、今後は、レーザーなどを用いて位置選択的に結晶化を誘起させることにより、機能性を賦与することができると考えられる。一方で、本研究を通して明らかにしたガラスの構造解析や結晶析出のメカニズムは、今後他のガラス系においても重要な知見を与えると期待される。

### 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 10 件)

- ① 正井博和、浜口克己、岩崎謙一郎、井原梨恵、高橋儀宏、藤原巧、Effect of melt temperature on the structure of BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> glass、Materials Research Bulletin、査読有、Vol. 47、No. 12、2012、4065-4070、<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.058>
- ② 正井博和、平川圭佑、吉田和貴、宮崎孝道、高橋儀宏、井原梨恵、藤原巧、Formation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites in the TiO<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass-Ceramics、Journal of American Ceramic Society、査読有、Vol. 95、No. 10、2012、3138-3143、DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05397.x
- ③ 正井博和、浜口克己、鈴木善之、岩崎謙一郎、井原梨恵、高橋儀宏、藤原巧、Precipitation of Pt Nano-Crystallites from BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Re-Melted Glass、Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 111、No. 12、2012、123513/1-123513/5、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4729488>
- ④ 正井博和、上野貴寛、高橋儀宏、藤原巧、Precipitation of ZnO in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zincborate glass-ceramics Optical Materials、査読有、Vol. 33、No. 12、2011、

1980-1983、  
doi:10.1016/j.optmat.2011.03.051

- ⑤ 正井博和、上野貴寛、高橋儀宏、藤原巧、Correlation between Surface-Crystallized ZnO and the Amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Borate-Based Glass-Ceramics、Journal of American Ceramics Society、査読有、Vol. 94、No. 8、2011、2452-2457、DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04604.x
- ⑥ 正井博和、上野貴寛、戸田達也、高橋儀宏、藤原巧、Processing and photoluminescence properties of surface crystallized ZnO glass-ceramics、Journal of Non-Crystalline Solids、査読有、Vol. 356、No. 52-54、2010、3080-3084、<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncryso.2010.04.055>
- ⑦ 正井博和、金森英児、高橋儀宏、藤原巧、Surface crystallization of CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> glass using IR furnace、Journal of Non-Crystalline Solid、査読有、Vol. 356、No. 52-54、2010、2977-2979、<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncryso.2010.03.046>
- ⑧ 正井博和、上野貴寛、高橋儀宏、藤原巧、Fabrication of surface crystallized glasses with  $\alpha$ -Zn<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and their optical property、Journal of Non-Crystalline Solids、査読有、Vol. 356、No. 44-49、2010、2689-2692、<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncryso.2010.04.046>
- ⑨ 正井博和、戸田達也、高橋儀宏、藤原巧、Fabrication of Bi-free TiO<sub>2</sub> nano-crystallized glass、Journal of Non-Crystalline Solids、査読有、Vol. 356、No. 44-49、2010、2674-2676、<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncryso.2010.04.047>
- ⑩ 正井博和、高橋儀宏、藤原巧、徳田陽明、横尾俊信、Precipitation of heterogeneous nanostructures: Metal nanoparticles and dielectric nanocrystallites、Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 108、No.2、2010、023503/1-023503/4、DOI:10.1063/1.3457790

[学会発表] (計2件)

- ① 正井博和、浜口克己、岩崎謙一郎、井原梨恵、高橋儀宏、藤原巧、BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>再溶解ガラスにおけるPtナノ結晶析出、第73回応用物理学会学術講演会、2012/9/12、愛媛大学
- ② 正井博和、藤原巧、Glass-Ceramics containing Nano-Crystallites of Oxide Semiconductor、BIT's 1<sup>st</sup> annual world congress of nano-S&T 2011、2011/10/26 大連(中国)

[図書] (計1件)

- ① 正井博和、高橋儀宏、藤原巧、Glass-Ceramics Containing Nano-Crystallites of Oxide Semiconductor Ceramic Materials、2010、29-48

[その他]

ホームページ等

<http://noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

正井 博和 (MASAI HIROKAZU)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号：10451543

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし