

酸フッ化物ガラスのナノ結晶化機構とガラス構造

産業技術総合研究所 高機能ガラスグループ

篠崎 健二

A Mechanism of Nanocrystallization of Glass and Glass Structure

Kenji Shinozaki

Advanced Glass Group, AIST

1. はじめに

ガラスは透明性や硬さ、形状賦与特性など優れた特性を持つ一方、ランダム構造のため結晶のような中・長距離構造に由来する多彩な機能性は基本的に発現しない。1957年のStokey (Corning)による結晶化ガラスの発明以来、ガラスの結晶化によるガラスの特性制御、機能性賦与が試みられている。ガラスと結晶のそれぞれの機能性を最大化するには、析出結晶相の制御だけでなく、析出結晶をナノサイズにすることで透明化する、任意の空間のみに結晶を誘起するなど形態制御が重要である [1,2]。これまでに、二次光非線形性、強誘電性、強磁性、発光特性など多彩な機能を持った透明ナノ結晶化ガラスが報告されている [3]。特に、発光材料

としては、1993年のWangとOhwakiによる PbF_2 の透明ナノ結晶化と希土類添加による優れたアップコンバージョン発光の報告以来、フッ化物ナノ結晶を析出させた透明ナノ結晶化ガラスの研究が盛んである [4]。低フォノンエネルギーのフッ化物に由来する優れた発光特性と、ガラスに由来する高い形状賦与特性を示し、高い透明性を持つことから、様々な発光部材への展開が期待されている。ゾルゲル法によってもこのような構造が報告されているが [5]、本稿では溶融急冷法により作製したガラスの熱処理結晶化により得られる結晶化ガラスのみを扱うこととする。

2. ガラスのナノ結晶化へのアプローチ

ガラス・過冷却融液は析出する結晶に比べ自由エネルギーが大きいいため、ひとたび結晶化が開始すると、自由エネルギーの坂を転げ落ちるように一方的に結晶化が進行する。結晶化の進行をナノサイズで止めるには (a) 結晶成長の抑制と (b) 核形成の促進の2つのアプローチが

〒 563-8577

大阪府池田市緑丘 1-8-31

TEL 072-751-7815

FAX 072-751-9627

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

考えられる。

a. 結晶成長の抑制

結晶化の駆動力は環境相（過冷却融液）と結晶の化学ポテンシャルの差であり、大きな過冷却度に由来して巨大な駆動力が働く。結晶成分が過冷却融液と結晶の界面に拡散してくると、この巨大な駆動力により結晶成長する。熱処理結晶化させる温度を低くし拡散を抑制しつつ核形成を誘起することで粒径を低減するアプローチもあるが、これだけでうまくナノ結晶化するケースは稀である。これまでに報告されている酸フッ化物透明ナノガラスはPbF₂系やCdF₂系を除けばほとんどがアルミノケイ酸塩系である [6] が、これは結晶化の進行過程で拡散係数を高め自発的に結晶成長を減速する機構が存在するためであろう。ここではMF₂-Al₂O₃-SiO₂ガラス（Mはアルカリ土類）の結晶化を考えてみる。アルミノケイ酸塩ガラスはアルカリ土類イオンおよびフッ素イオンの存在によりネットワークが切断され、これに伴い粘性は大幅に低下する。ここで、結晶成長速度 U は粘性 h 、拡散係数 D と以下の関係がある。

$$U(T) \propto \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \propto D \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \quad (1)$$

ここで ΔG_D は拡散の活性化エネルギー、 k_B はボルツマン係数、 T は温度である。結晶化の進行に伴い、析出結晶周囲からアルカリ土類イオンとフッ化物イオンが奪われることで、高粘性のSiO₂リッチなバリア領域が形成することがRüsselらにより報告されている [7]。これにより結晶成長にブレーキが掛かるので、微細で粒度分布の狭いナノ結晶を析出させることが可能である。共有結合性が高く粘性の高い酸化物であるアルミノケイ酸ネットワークと、その粘性を著しく低下させるイオン結合性の大きいフッ化物の混合に由来して現れるユニークな現象と言えるであろう。

b. 核形成の促進

核形成には均一核形成と不均一核形成があるが、ここでは均一核形成について取り上げる。析出結晶の粒径は核形成と成長の競合により決まるので、核形成が非常に速ければナノ結晶化ガラスを得られる。古典論（CNT）では核形成速度は以下の式で表される。

$$I(T) \propto \exp\left[-\frac{W^* - \Delta G_D}{k_B T}\right] \propto D \exp\left[-\frac{W^*}{k_B T}\right] \quad (2)$$

核形成に必要なエネルギー W および臨界径 r^* の核が発生するために必要なエネルギー W^* は下式により与えられ、図1のように表される。

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (4)$$

なお、古典論にはいくつか大胆な前提条件が導入されていることに注意が必要である。臨界径以下の幼核は発生と消失を繰り返し、臨界系を超えれば安定に存在できるので拡散に伴い成長を続ける。核形成速度を高めるには頻度高く幼核を発生させつつ障壁となる W^* を小さくすることが重要である。

液相（この場合は過冷却融液）が結晶に転移し核を形成するには、臨界径以上のサイズの領域で組成、密度、配列の全てが結晶と同一にな

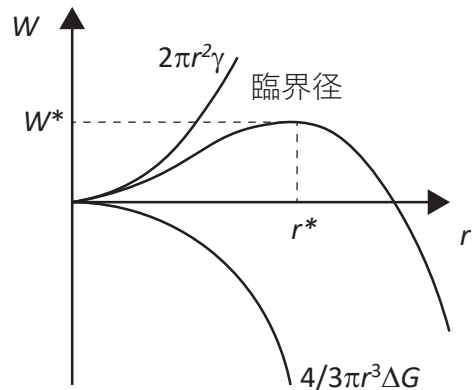


図1. 核形成に必要なエネルギーと核のサイズの関係

らねばならないが、古典論ではランダム状態からこれらが揃った原子集団が一度に形成することが仮定され、活性化エネルギーが過大に評価されている。そこで、あるサイズを持った原子集団が段階的に結晶に近付いていくとして扱う、GGA (Generalized Gibbs Approach) や Two-Step model が提案されている [8,9]。段階的に進行するこれらのモデルを用いることで活性化エネルギーを適切に見積もることができ、実験値と比較しても妥当な速度が得られるとされる。結晶と同一の組成、密度、構造のゆらぎを発生させやすい構造をガラス中に設計すると、それが核形成のパスとして働くことで活性化エネルギーが下がり、核形成速度が上昇することが期待される。よって、ガラス中に結晶に類似した組成、密度、構造を設計することが核形成速度を高めるアプローチとして有効であろう。実際に、核形成剤はこのような役割を果たすことが指摘されている。例えば核形成剤として $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ に ZrO_2 を添加すると、ガラス中にナノスケールの組成不均質が発生し、ここから結晶核が誘起されることが STEM 観察により明らかにされている [10]。また、ケイ酸塩ガラスにおいて、ガラス中の SiO_2 の Q 値や中距離構造 (鎖状、リングユニットなど) が析出結晶の構造に相関があることが指摘されている [11] が、これも結合解離エネルギーの高いケイ酸ユニットの構造再配列の障壁が低い構造を選択するためであると考えられる。このようにガラスの構造や分相と核形成は深い関係にある。筆者らは酸フッ化物ガラスの構造に注目し、核形成を促進することで結晶成長の抑制をすることなく透明ナノ結晶化ガラスに成功したので以下に紹介させていただく。

3. ガラス構造と結晶核形成

フッ素は全元素中で最も大きな電気陰性度を持ち、 BaF_2 はアニオンとカチオンの電気陰性度差が非常に大きいことから典型的なイオン結合性の結晶である。一方、典型的なガラス網目形

成酸化物の一つである B_2O_3 は B と O の電気陰性度差が比較的小さいため共有結合性を持つ。その結合性の違いに由来してか、 $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスは分相しやすい。この $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスに中間くらいの電気陰性度のカチオン (Mg, Al, Zn など) を添加すると、フッ素の環境は大きく変化する。本稿では詳述しないが、筆者らはこれに注目し、 $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスや $\text{MgF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ ガラスでは希土類イオンの添加によって 90 % を超える内部量子収率を示すなど、優れた蛍光ガラスも報告している。[12, 13]。蛍光特性だけでなく、結晶化に注目すると興味深い挙動を示す。ここでは、ZnO 添加の効果に注目したい。ZnO 含有量を変えながら Er^{3+} 添加 ($33.3\text{-}x/3$) $\text{BaF}_2\text{-}x\text{ZnO}\text{-}(66.7\text{-}x)$ B_2O_3 ガラスを熔融急冷法により作製した。熱処理すると、ZnO を添加していないガラスでは顕著に分相するが、ZnO を添加するとマクロな分相は観察されなくなった。このように、中間くらいの電気陰性度のカチオンを加えると、ガラス中のフッ素の環境や分相傾向が制御できることが明らかになった。さらに、 $x=0\text{-}30$ では熱処理しても結晶化しなかったが、 $x=40$ のガラスを熱処理するとナノ結晶が析出した。図 2 に $\text{ZnF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 熱処理結晶化ガラスの TEM 像を示すが、 ~ 5 nm のナノ結晶が析出し粒径、粒度分布いずれもアルミノケイ酸塩系における既報の値 [7] よりかなり小さい。粒径と粒度分布が非常に小さいため、図 3 に示すようにベースガラスと変わらない高い透明性を示す。結晶化に伴う粘性の急上昇は期待できないため、結晶化のメカニズムは従来のアルミノケイ酸系酸フッ化物ガラスのナノ結晶化とは異なることが示唆される。融液を急冷しガラスが先天的に結晶に類似した組成、密度を有する構造をとっているならば、このようなナノ結晶化が説明できると考え、以下のように検証を行った。

Er^{3+} 添加 ($33.3\text{-}x/3$) $\text{BaF}_2\text{-}x\text{ZnO}\text{-}(66.7\text{-}x)$ B_2O_3 ガラスを熔融急冷にて作製し、熱処理等一切行わず急冷試料のアップコンバージョン測定を

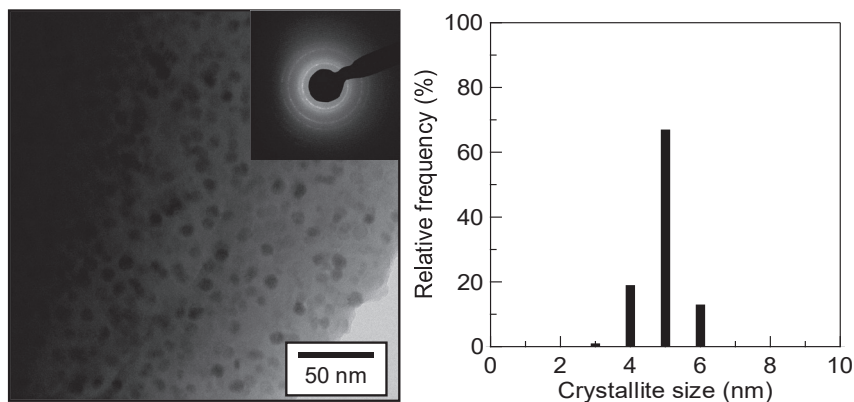


図2. (左) 熱処理結晶化ガラスの TEM 像および (右) 画像から求めた粒径と分布

行った (図 4)。興味深いことに, ZnO 含有量が増えるとアップコンバージョン発光を示すことがわかった。アップコンバージョン発光を示すには, 非輻射緩和速度が十分遅い系である必要がある。非輻射緩和速度はフォノンエネルギーに大きく依存する [14]。アップコンバージョン発光は通常, フォノンエネルギーの小さいフッ化物ガラス (ZrF_4 系で $\sim 500\text{ cm}^{-1}$) やテルライト系 ($\sim 700\text{ cm}^{-1}$) などで観測される現象である。一方, ホウ酸塩は最大フォノンエネルギーが $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ と非常に大きく, アップコンバージョン発光は観測できない。結晶が析出していないにもかかわらず, このホウ酸ベースのガラ

スがアップコンバージョン発光を示す理由は, フッ化物リッチな局所構造が希土類イオン周囲に存在するからではないかと考えている。ガラス構造をモデリングするため, 分子動力学シミュレーションを行った (図 5)。酸化物マトリックス中でフッ化物が凝集した微構造が現れた。この様なフッ素リッチな環境中に Er^{3+} が固溶した場合, ホウ酸塩ガラスであっても希土類周辺は局部的に低フォノンエネルギーとなり, アップコンバージョン発光を示すのではないかと考えている。ガラスはマイクロ偏析など原子レベルで見ると組成の偏りを先天的に持っていることが知られている [15]。特にアニオンを混合

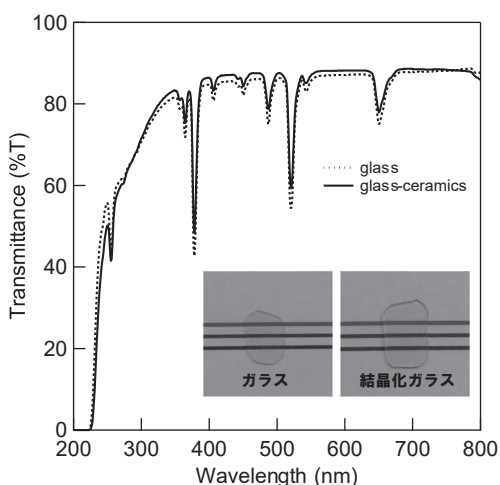


図3. ガラス及び熱処理結晶化ガラスの透過率およびサンプル外観

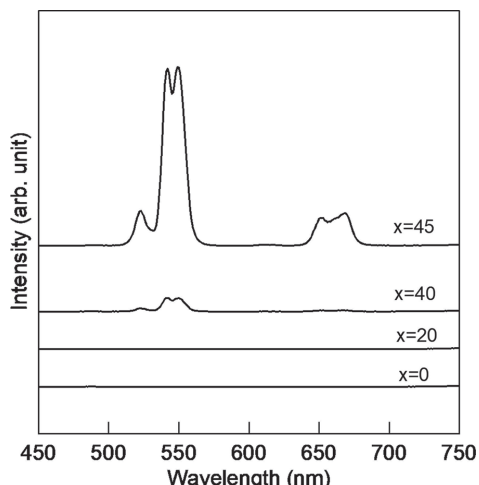


図4. ガラスのアップコンバージョンスペクトル (980 nm 励起)

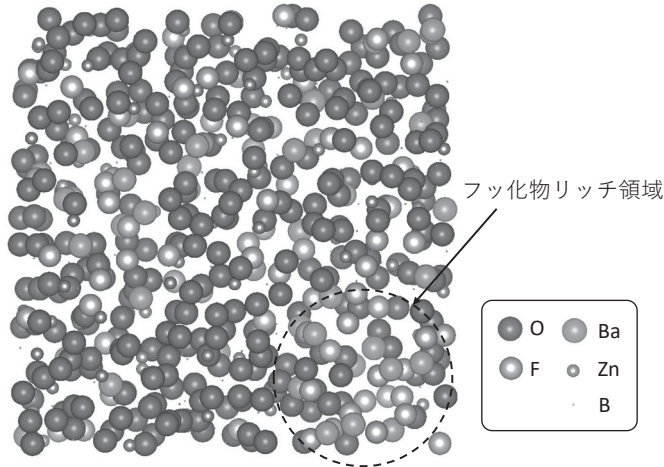


図5. MDから得られたガラス構造モデル

すると結合性に顕著な差ができ、フッ化物の偏析が現れやすいのではないかと考えている。フッ化物リッチな偏析や分相を形成するならば、結晶に類似した組成領域をガラス中に誘起しやすいということが示唆される。このような組成の偏りやすさは、核形成過程の最初のステップである、結晶に類似した組成ゆらぎを発生させやすいガラス系であると考えられる。

ガラス構造をさらに詳細に調査するため、X線全散乱測定を行い、2体相関関数(PDF)の解析を行った(図6)。ZnOを添加すると、短距離構造であるBa-(O,F)やB-(O,F)に帰属されるピーク位置はほぼ変化しないが、Ba-Ba距離に帰属されるピークが短距離側にシフトした。このとき、40ZnO添加のガラスではBa-Ba間隔がBaF₂結晶中のBa-Ba距離に一致する。すなわち、結晶と類似した距離(密度)の相関が現れやすい構造をとっていると考えられる。この距離が結晶に近いとBaF₂が析出し、結晶の距離より遠いZnO量が少ない組成では結晶化しないのは、結晶に類似した密度(結合距離)状態を作るために必要な活性化エネルギーが大きいためであると推測している。

ガラスのアップコンバージョンスペクトルを図7に示す。結晶化によりアップコンバージョン発光の強度は30倍程度に上昇するが、強度が

小さいだけでガラスの発光スペクトルの形状は結晶の発光スペクトルと非常に類似していた。発光スペクトルの形状は、希土類周囲の環境に強く影響される。ガラスと結晶が類似した発光スペクトル形状を持つことは、急冷されたガラスの中にすでに結晶のような配位構造が希土類周囲に形成していることを示唆している。すなわち、希土類が固溶しているサイトは結晶と構造的にも類似性があると考えられる。希土類イオンが核形成サイト形成に重要な役割を果たしているようであり、希土類イオン量は結晶粒径に大きく影響する(図8)。希土類イオンはBa²⁺

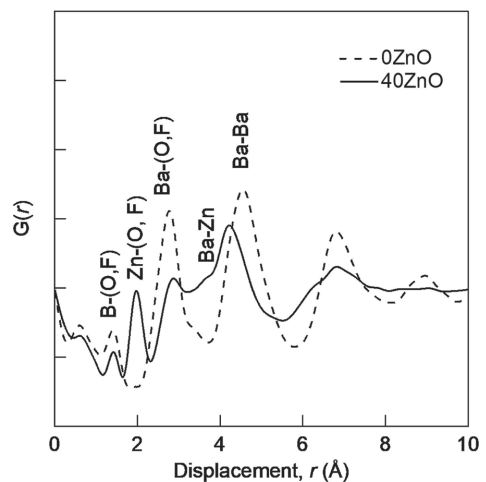


図6. 全散乱から得られたガラスの2体相関関数

に比べ大きなカチオン場強度 ($F=Z_c/r^2$) を持つことから、フッ素イオンを強く引きつけ、結晶のような構造のサイトを作る役割を担っているのではないかと考えている。以上のことから、本ガラスのナノ結晶化機構は、結晶と類似した組成、密度、配位(構造)を持つクラスタがガラス中に発生し、核形成サイトとして働くことで核形成速度を著しく促進し、わずかに結晶成長しただけで結晶化が完了するためであると考えている。ガラス構造と核形成の間に相関はあるが、速度論まで含めた理解にはさらなる研究が必要である。

4. おわりに

上記で紹介させていただいた研究はまだまだ途上であり、推論、仮説の部分が多いことご容赦いただきたい。しかし、ガラス構造と核形成には確たる相関があり、組成、密度、構造それぞれを上手く設計することが核形成のための鍵であることは示せたのではないと思う。機能性のためナノ結晶化を目指す立場からも、結晶化しては困るようなガラス製造の立場からも、核形成を速度論含めて深く理解することが肝要であろう。

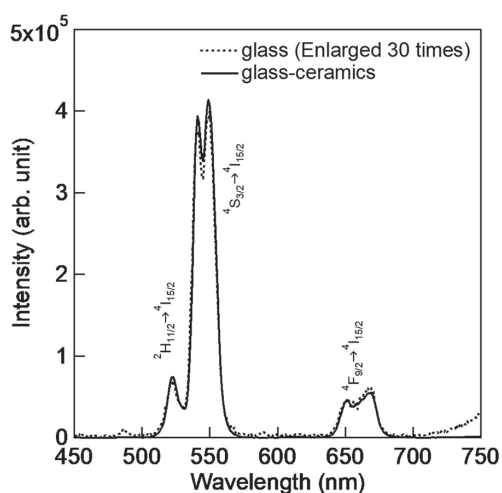


図7. ガラス及び結晶化ガラスのアップコンバージョンスペクトル (ガラスは30倍に拡大)

参考文献

- 1) 小松高行, セラミックス, 43 (2008) 1022.
- 2) 篠崎健二, 本間剛, 小松高行, NEW GLASS 30 (2015) 12.
- 3) T. Komatsu, J. Non-Cryst. Solids 428 (2015) 156.
- 4) Y. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3268.
- 5) 例えば 藤原忍, NEW GLASS 20 (2005) 29.
- 6) P. P. Fedorov, A.A. Luginina, and A.I. Popov, J. Fluorine Chem. 172 (2015) 22.
- 7) C. Bocker, S. Bhattacharyya, T. Höche, and C. Rüssel, Acta Mater. 57 (2009) 5956.
- 8) J. W. P. Schmelzer, A. R. Gokhman, and V. M. Fokin, J. Colloid Interface Sci. 272 (2004) 109.
- 9) P. G. Vekilov, Cryst. Growth Des. 4 (2004) 671.
- 10) O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, G. Patriarche, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1257.
- 11) J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1500.
- 12) K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, Opt. Mater. 36 (2014) 1384.
- 13) K. Shinozaki, S. Sukenaga, H. Shibata, T. Akai, J. Am. Ceram. Soc. (in press).
- 14) 例えば 角野広平, NEW GLASS 21 (2006) 50.
- 15) G.N. Greaves, W. Smith, E. Giulotto, E. Pantos, J. Non-Cryst. Solids 222 (1997) 13.
- 16) K. Shinozaki, R. Konaka, T. Akai, J. Eur. Ceram. Soc. (in press).

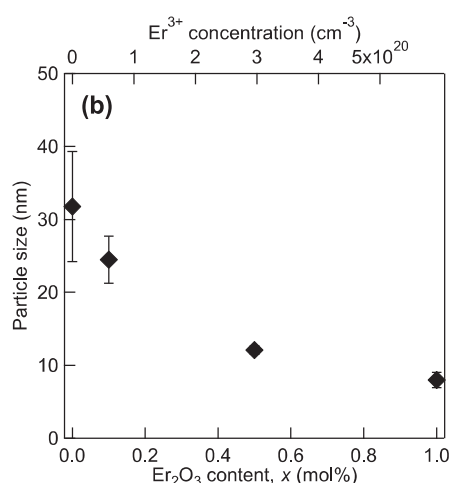


図8. ナノ結晶化ガラスの粒径の Er^{3+} 添加量依存性