

総論：結晶化ガラスにおける新たな展開

長岡技術科学大学化学系

小松 高行

New Development in Crystallized Glasses

Takayuki Komatsu

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

1957年のStookey(コーニング)による $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)系における透明かつ零熱膨張を示す結晶化ガラスの発明以来、様々な結晶化ガラスが開発され同時にガラスの結晶化の科学も大きく進歩した。ガラス関連の次世代光波制御材料への期待、ナノテクノロジーの高まり、レーザーを用いたガラスの加工と誘起構造など最近の材料創製の動きはガラスの結晶化においても新たな展開を見せている。ガラスの結晶化を失透と捉えるのではなく、ガラスと結晶の融合あるいはハイブリッド材料としてかつガラスの一形態として捉えることが必要である。そうすることによってガラスの新たな一面が見え、またガラスの面白さと奥行きが再認識できる。本稿では、結晶化ガラス創製の基本的考え方を整理した後、ナノ結晶化ガラスとレーザー照射による位置選択的結晶化について最近の進展を紹介する。なお、本特集号では、光非線形性、生体、零膨張、発光、誘電体、建材関連の結晶化ガラスについて解説がなされる

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1
 長岡技術科学大学化学系
 TEL 0258-47-9313
 FAX 0258-47-9300
 E-mail: komatsu@chem.nagaokaut.ac.jp

ので、これらの個々の話題についてはここでは触れないことにする。

2. 結晶化ガラス創製の基本的考え方

一般に、ガラスは乱れた原子配列構造を有する過冷却液体を冷却して作製される。ガラスは結晶と比較して熱力学的に非平衡な状態であり、図1に示すように原子やイオンが動くことができる温度(ガラス転移温度： T_g)以上に加熱、保持すると、時間の差はあるが、必ず熱力学的に平衡な状態である結晶相に変わる。 T_g 以上の加熱によって得られた過冷却液体で

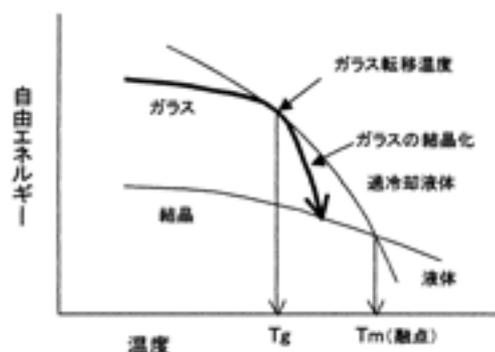


図1 いろいろな状態の温度に対する自由エネルギー曲線

は、粘度が温度と共に減少し、 Na^+ や Ca^{2+} などのガラス修飾イオンやガラス網目を形成する SiO_4 などの構造単位の拡散や移動が顕著になり、結果として原子間の再配列が起こり、核形成及び結晶成長という二段階のプロセスを経て結晶相に変わる。結晶化に先立って構造緩和が起こり、ガラス組成によっては分相も誘起される。すなわち、ガラスの結晶化は過冷却液体をいかに料理するにかかっている。

通常、ガラスの結晶化は目的とする結晶相が明確にされ、その結晶を生成するガラス系やガラス組成が選択される。結晶と同組成のガラスの作製が可能であれば、その組成が基本のガラス組成となる場合が多い。 SiO_2 や B_2O_3 などのガラス形成成分を主成分とする結晶を目的とする場合にはこのことが満足される可能性が高くなる。例えば、結晶成長機構が詳しく調べられている $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が生成)¹⁾ や非常に強い二次の光非線形性を示す $40\text{BaO}\cdot 20\text{TiO}_2\cdot 40\text{SiO}_2$ ガラス ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ナノ結晶が生成)²⁾ などがある。ガラスの弱点は割れやすいことであるが、結晶化によって通常は機械的強度が改善される。従って、実用的には、結晶化による目的結晶相の生成と機械的特性の確保という観点から最適なガラス組成が決定される場合が多い。一方、目的結晶が SiO_2 や B_2O_3 を含まない場合は、ガラス形成成分を加えることによってガラス化が達成される。例えば、強誘電体は一般的には SiO_2 などを含まないので、強誘電性/光非線形性を示す結晶化ガラスの開発にはこの手法が用いられる。1970年代に精力的に行われた小久保らやコーニングによる PbTiO_3 , LiTaO_3 , NaNbO_3 などの強誘電体ナノ結晶を多量に含む透明な結晶化ガラスの開発は先駆的な研究であり、最近でも、 B_2O_3 を含むガラスからの光非線形結晶 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ や β' - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ の生成など多くの研究が報告されている^{3),4)}。この手法では、結晶化の主たる目的がガラスでは発現し得ない機能を生成した結晶に求めることであり、特に、ガラス

形成成分の量をできるだけ少ないガラスを開発することが重要なポイントになる。 β' - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ の場合は、 $21.25\text{Sm}_2\text{O}_3\cdot 63.75\text{MoO}_3\cdot 15\text{B}_2\text{O}_3$ という新たなガラスが目的のために開発されている⁴⁾。

通常多くのガラスは多成分であり、しかも準安定（熱力学的に非平衡）な過冷却液体の構造を凍結して作製される。このことが、ガラスの初期段階における結晶化挙動を複雑化させる原因となる。例えば、目的結晶以外の様々な結晶相の出現や平衡状態図にはない準安定結晶の生成が起こる。このような結晶化挙動は目的とする結晶化ガラスの設計には好ましくないが、一方、予期しない（セレンディピティ的）新規な機能性結晶が生成する場合がある。例えば、 $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Nb}_2\text{O}_5\cdot \text{TeO}_2$ 系ガラスの結晶化においては固相法（粉末の焼結）では生成しない第二高調波発生（Second harmonic generation; SHG）を示す準安定結晶が生成し、しかもナノ結晶（ ~ 20 nm）であるため透明性が確保される^{5),6)}。

ガラスの結晶化における核形成速度と結晶成長速度の理解は結晶化ガラス創製にとって極めて重要であることは言うまでもない。理論的考察は Zanutto らのグループを中心に SiO_2 系ガラスに関して精力的に研究が行われている^{7),8)}。彼らは、核形成速度においては界面での弾性ひずみエネルギーを、また結晶成長速度においては還元ガラス転移温度 T_{gr} ($= T_g/T_{m/L}$; $T_{m/L}$ は融点または液相温度) の重要性を指摘している。彼らは、 T_{gr} の小さいガラスほど最大結晶成長速度が大きくなることを提案している。彼らの指摘は、例えばレーザー照射によるガラスの結晶化におけるガラス設計の指針（極めて短時間での結晶化）と成り得るかも知れない。

3. ナノ結晶化ガラスの進展

従来の比較的大きなスケールを必要とする材料から、ナノ粒子そのものを利用するナノデバ

イスに対しては微小領域でのナノ結晶の生成や配列などが重要な技術になる。ガラスからのナノ結晶の生成はまさにボトムアップ型のナノプロセッシングの典型例であり、光機能に限らず様々な機能発現に対してナノ結晶化ガラスへの期待は大きい。以下に、ナノ結晶化プロセスの基本的な考え方といくつかの研究例を紹介する。なお、半導体や金属のナノ結晶を含有した結晶化ガラスについては、ここでは取り上げないことにする。通常、最大の核形成が起こる温度は最大の結晶成長速度を示す温度よりも低いので、まず結晶成長が起こりにくい温度で一度ガラスを熱処理して結晶核をできるだけ多く形成し、その後さらに高温で熱処理して結晶成長させるというプロセス（二段熱処理）を経由して、ナノ結晶化ガラスが創製される。ただし、二段熱処理を行ってもナノ結晶化ガラスが創製させるとは限らない。むしろ、ナノ結晶化ガラスの創製は極めて難しく、通常は個々の結晶粒の大きさはミクロンオーダーであり、不透明になる場合がほとんどである。すなわち、ナノ結晶化ガラスの創製には、ガラス転移温度と結晶化温度の間の温度域を利用して二段熱処理を行うことは基本原理ではあるが、それと同時に核形成が極めて起こりやすいガラスを見出す必要がある。場合によっては、 ZrO_2 、 TiO_2 、 P_2O_5 等の核形成剤を添加して核形成を促進させるという手法を用いることになる。

二段熱処理法の採用や適切な核形成剤の探索は確かにナノ結晶化ガラスの創製に有効ではあるが、それらはいくまで熱力学的な観点からの指針であり、ナノ結晶化ガラスの創製にとって最も基本的かつ重要なことは、均一核形成が起こりやすいガラスを見出すことである。一般的に、生成する結晶相と同じ組成のガラスでは均一核形成が起こりやすいことが知られている。ガラスと結晶の構造はもちろん異なっているが、組成が同じであるために結晶核とガラスとの界面エネルギーが小さくなっているためと推測される。Mullerらは、 $CaO \cdot SiO_2$ 、 $Na_2O \cdot SiO_2$ 、

$Li_2O \cdot SiO_2$ 、 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 、 $BaO \cdot 2SiO_2$ 、および $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ガラスが均一核形成を示す理由として、ガラスおよび対応する結晶において陽イオンや酸素イオンの配列が極めて類似していることを挙げている⁹⁾。ただし、ガラスと結晶相の組成の類似性もあくまで1つの目安であり、組成が同じであってもナノ結晶化が起こるとは限らない。これらの理由により、現在までに報告されているバルク状のナノ結晶化ガラス、すなわち結晶化ガラスのかなりの部分がナノ結晶から構成されている結晶化ガラスの種類は限られているのが現状であり、ナノ結晶化ガラスの探索には多大な労力を必要とする。

ナノ結晶化ガラスの代表例は Stookey の発明した LAS 系の結晶化ガラスであり、実用化されている最も重要な結晶化ガラスとなっている。熱膨張係数がほぼ零であるためにアサーマル性の機能材料への展開が試みられている。Pinckney らは¹⁰⁾、無アルカリのケイ酸塩系ナノ結晶化ガラス ($SiO_2-Al_2O_3-MgO-ZnO-TiO_2$) を開発し、特に $MgSiO_3$ ナノ結晶から成る結晶化ガラスは弾性的、機械的性質が改善されるだけではなく、非常に滑らかな研磨面（表面粗さ：0.5~1 nm）を与えることを報告している。フレズノイト型結晶 ($Ba_2TiSi_2O_8$) は非常に強い SHG を示す非線形光学結晶であるが、結晶に対応するガラスでは核形成速度が極めて大きく容易にナノ結晶化ガラスが得られる共に、明瞭な SHG も確認されている^{2),11)}。

三次の非線形光学ガラスや光増幅用のホストガラスとして注目されているテルライト系ガラスにおいても透明なナノ結晶化ガラスが報告されている^{5),6),12)}。 $K_2O-Nb_2O_5-TeO_2$ 系ナノ結晶化ガラスでは熱ポーリング処理により第二高調波強度が増大することが見出されている¹³⁾。ナノ結晶においてもポーリングにより異方的な分極が誘起されるものと考えている。図2に、 $10BaO \cdot 10Er_2O_3 \cdot 80TeO_2$ 組成のバルク状のナノ結晶化ガラスのナノインデンテーション結果を示す。結晶相は $Er_2Te_5O_{13}$ であり、粒径は

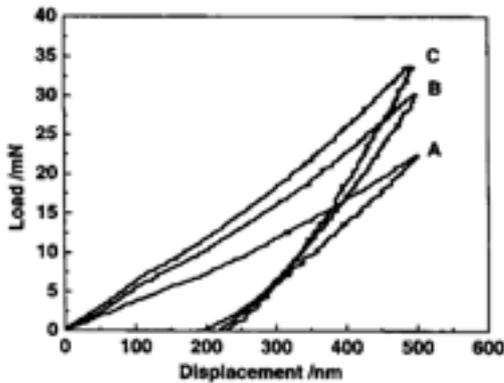


図2 ビッカースナノインデンテーション法で得られた 10BaO.10Er₂O₃.80TeO₂ 試料の室温での荷重/変位曲線。A：ガラス，B：透明ナノ結晶化ガラス，C：不透明結晶化ガラス

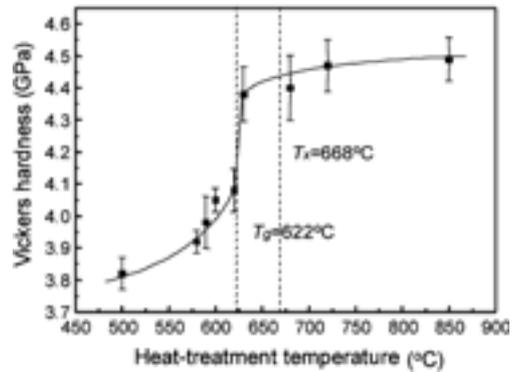


図3 25K₂O.25Nb₂O₅.50GeO₂ ガラスにおける種々の温度での熱処理によって得られたナノ結晶化ガラスのビッカース硬度

～100 nm である。ナノ結晶化することによって圧子荷重下での弾性変形および塑性変形に要するエネルギーが大幅に増加していることがわかる¹²⁾。テルライト系ガラスはケイ酸塩ガラスと比べて原子間結合力が弱く、変形しやすい、いわゆる“フラジャイル”なガラス系に属する。ナノ結晶化によるフラジャイル性の改善は実用的観点からは重要であろう。

バルク状の GeO₂ 系ナノ結晶化ガラスが最近筆者らにより開発されている^{14),15)}。組成は 25K₂O.25Nb₂O₅.50GeO₂ であり、ナノ結晶化(均一核形成)を容易に起こす。ガラス転移温度での熱処理によって得られた結晶化ガラスでは、結晶 (K_{3.8}Nb₅Ge₃O_{20.4}) 粒径は約 10 nm であり、密度から見積もられた結晶相の割合は約 35% である。一方、結晶化温度以上で熱処理しても結晶粒径は約 20 nm であり、ナノ結晶の割合が 80% 程度になっても高い透明性が保たれている。図 3 に、種々の温度で熱処理(熱処理時間：1 h)して得られた GeO₂ 系結晶化ガラスのビッカース硬度(荷重：490 mN)を示す¹⁵⁾。図 3 に見られるように、結晶化ガラスの硬度は生成した結晶量が 35% 程度で急激に増加し、それ以後はほぼ一定になっている。このことは、ガラス全体が結晶化しなくても一

表 1 25K₂O.25Nb₂O₅.50GeO₂ のガラスおよびナノ結晶化ガラスの特性

性質	ガラス	ナノ結晶化ガラス (630°C, 1 h)	ナノ結晶化ガラス (720°C, 1 h)
密度(g/cm ³)	3.811	3.845	3.906
屈折率 (632.8 nm)	1.814	1.842	1.868
モル体積(cm ³ /mol)	37.34	37.00	36.43
モル分極率(A ³)	6.41	6.51	6.55
光学的塩基度	0.952	0.964	0.969
ボアソン比	0.215	0.215	0.215
剛性率 (GPa)	26.3	33.5	35.0
体積弾性率 (GPa)	38.2	48.7	50.9
ヤング率 (GPa)	64.1	81.8	85.5
デバイ温度 (K)	500	564	575

部分のナノ結晶化によって機械的強度が大幅に改善されることを示している。表 1 に、ガラスおよびナノ結晶化ガラスにおける種々の物性の比較を示す¹⁴⁾。表からわかるように、ガラスの弾性的性質はナノ結晶化によって大きく変化している。例えば、ヤング率は 64.1 GPa から 85.5 GPa へ、デバイ温度は 500 K から 575 K に大きく増加している。これら弾性的性質の大きな変化はナノ結晶化によってガラス特有の自由体積(あるいはモル体積)が大きく減少したこと、ナノ結晶になることによって原子間結合力が大きくなったためと考えられる。

フォノンエネルギーの小さいフッ化物ガラスあるいは結晶中の希土類イオンは高い発光効率

を示すことが知られている。しかしながら、材料学的あるいは化学的信頼性においてフッ化物は酸化物に比べて劣っており、実用化への大きな障害になっている。この問題に1つの解答を出したのが Wang と Ohwaki (1993年) によるオキシフルオライド系ナノ結晶化ガラスの創製である¹⁶⁾。彼らは、 $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{1.5}\text{-}24\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2\text{-}10\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ ガラスを熱処理して約 20 nm の Er^{3+} が固溶した $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ナノ結晶をガラス中に析出させると共に、 Er^{3+} イオンのグリーンあるいは赤色の非常に強いアップコンバージョン蛍光の観察に成功した。その強度はフッ化物ガラスの2~10倍という強さであった。この研究が大きな刺激になり、その後多くのオキシフルオライド系ナノ結晶化ガラスに関して、種々の希土類イオンの蛍光特性、ナノ結晶の詳細、伝送損失等が報告されている。

4. レーザー照射による結晶化誘起

ガラスにレーザー光を照射し、屈折率変化などの構造変化、さらにはボイド形成やアブレーションなどの構造破壊を起こさせ、ガラスにはないアクティブな機能の発現やガラスの微細加工を行う研究が非常に盛んである。しかしながら、レーザー照射による酸化物ガラスにおける結晶化の研究は屈折率変化に関する研究に比べて極めて少ない。この大きな原因は、通常の SiO_2 系酸化物ガラスの結晶成長速度は数十 $\mu\text{m/s}$ 以下あり、通常のナノ秒パルスのレーザー照射では結晶化までなかなか誘起されないためと考えられる。カルコゲナイド系ガラスのようにナノ秒での結晶化が可能な酸化物ガラスの開発は極めて重要であり、 TeO_2 系や Bi_2O_3 系などのフラジャイルなガラス系においてその可能性は十分にある。我々はすでに、 TeO_2 系ガラスにおいてエキシマーレーザーの照射によりナノ結晶の規則的な配列を実現している¹⁷⁾。また、連続発振型の Nd : YAG レーザー (波長 : 1064 nm) を用いた希土類原子加熱法という手

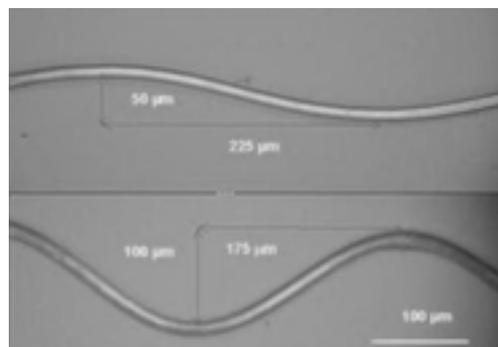


図4 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの表面に YAG レーザー照射 (走査速度 : $3 \mu\text{m/s}$) で書き込まれた曲線状の結晶ラインの偏光顕微鏡写真

法により、ガラス表面への様々な光非線形性結晶ラインの書き込みが可能になっている¹⁸⁾。図4は、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスに YAG レーザーを照射して書き込んだ SHG を示す曲線状の結晶 ($\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{BO}_3$) ラインである。この系では極めて単結晶に近い結晶ラインの書き込みが可能であり、しかも様々な角度で曲げることができる^{19),20)}。曲がった結晶とはどのような結晶であろうか。定量的な伝送特性や曲がった部分の結晶構造など解明に向けた研究を進めている。

レーザー照射によるガラスの結晶化の最大の魅力は位置選択的に結晶化を起こさせることであり、フォトニック結晶や光導波路等の光波制御デバイスへの展開が現実味を帯びてきたことである。もちろん、光以外の機能においてもより高度な材料やデバイス創製に新たな道を拓いていると言える。従来のガラス全体を結晶化させるという場合と異なり、一部分の結晶化であるために、選択するガラス系やガラス組成に大きな自由度が生まれたことも非常に重要である。例えば、光機能という観点から見れば、これまでは結晶化ガラス全体の透明性は常に満足する必要があったが、レーザー誘起結晶化では、誘起された結晶化部分だけの透明性 (場合によっては不透明性 (光の遮断)) を考慮すれ

ば良いという状況が生まれる。光非線形性を示す β -BaB₂O₄ を多量に含む透明なバルク状の結晶化ガラスを作製することは非常に困難であるが、レーザー誘起結晶化により容易に Sm₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスに SHG を示す β -BaB₂O₄ の単結晶ラインを書き込むことができる²¹⁾。

おわりに

結晶化ガラスはガラスの一形態であることを再度強調したい。ナノ結晶化ガラスやレーザー誘起結晶化における進展や可能性は地道なガラス研究無しにはあり得ない。新規なガラスの開発、ガラス構造や結晶化機構（特に速度論）などのより深い理解も必須であろう。ガラス研究者の腕の見せ所でもある。

参考文献

- 1) L. L. Burgner and M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses*, **42** (2001) 184.
- 2) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 09110.
- 3) G. Senthil et al., *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 4019.
- 4) M. Abe et al., *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 123516.
- 5) K. Shioya et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **189** (1995) 16.
- 6) R. Sakai et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2118.
- 7) V. M. Fokin et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 1491.
- 8) V. M. Fokin et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 789.
- 9) E. Muller et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **155** (1993) 56.
- 10) L. R. Pinckney and G. H. Beall, *J. Non-Cryst. Solids*, **219** (1997) 219.
- 11) A. A. Cabral, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **330** (2003) 174.
- 12) K. Narita et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **316** (2003) 407.
- 13) N. Tamagawa et al., *Opt. Communi.* **217** (2003) 387.
- 14) F. Torres et al., *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 5265.
- 15) K. Narita et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 113.
- 16) Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3268.
- 17) T. Fujiwara et al., *Phys. Chem. Glasses*, **43C** (2002) 213.
- 18) 小松高行, *NEW GLASS*, **19** (2004) 5.
- 19) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 892.
- 20) T. Komatsu et al., *Proc. SPIE*, **5723** (2005) 97.
- 21) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2796.