

その場観測ラマン散乱を用いた強誘電体ガラスの結晶化過程の研究

東京工業大学応用セラミクス研究所 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)

谷口博基, 伊藤 満 余野 建定

In Situ Raman Scattering Study on the Crystallization Process of
Ferroelectric – Based Glass

Hiroki TANIGUCHI and Mitsuru ITOH

Jianding YU

Materials and Structure Laboratory, Tokyo Institute of Technology Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)

1. はじめに

産業的なガラス材料の有用性は広く知られる通りである。さらに、“光の世紀”と呼ばれる21世紀においてガラスの持つ光学的な機能性は益々重要性を高めている。最近、ガラス中にナノサイズの微結晶を分散させることで新たな機能性を生み出そうとする試みが盛んに行なわれている¹⁻⁴⁾。通常ガラスは等方的であり中心対称性を有する為にSHG(Second Harmonic Generation; 第2次高調波発生)等の機能的非線形光学特性を示さないが、例えば非中心対称性のナノ結晶をガラス中に散在させることが出来ればSHG特性を有するガラスを作ることが出来る。つまりガラス材料に非線形光学材料としての更なる機能性を付与することが出来る。

ナノ結晶分散ガラスの機能性は主にガラスマトリクス中に分散するナノ結晶の物性に支配される。この観点から、現在最も注目されている材料の一つが強誘電体ナノ結晶分散ガラスである⁵⁻⁸⁾。これは読んで字の如く強誘電性のナノ結晶をガラスマトリクス中に分散させることによ

って強誘電体の持つ機能物性をガラスに与えるものである。ここで強誘電体が持つ機能性とは強誘電性、圧電性等である。強誘電性は非中心対称性を伴うので、強誘電体ナノ結晶分散ガラスは当然非線形光学特性を示すことになる。さらに前者二つの特性を利用することによって電場もしくは応力による非線形光学特性の制御が期待される。つまりチューナブルな非線形光学ガラス材料が可能となる。

ここで重要なことは如何にして強誘電体ナノ結晶分散ガラスを作製するかである。応用上、強誘電体ナノ結晶分散ガラスは次の特性を併せ持たなければならない。

- ①ガラス特有の高い光透過性を有する。
- ②分散したナノ結晶が強誘電性を示す。
- ③結晶化過程の制御が容易である。

ナノ結晶分散ガラスの光透過性、および強誘電性はガラスマトリクス中に生成した微結晶のサイズと密接に関係している。ガラスマトリクス中に生成した微結晶のサイズがおおよそ光の波長の1/10程度になると、入射光の微結晶による散乱に起因して失透が起り光透過性を失う。一方で、微結晶のサイズが小さくなりすぎると、サイズ効果により強誘電性自体が抑制されてしまう。つまり、光機能性を有する強誘電体ナノ結晶分散ガラスを実現する為には、光透

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 番地
東京工業大学

TEL 045-924-5626

FAX 045-924-5626

Email: mmb@msl.titech.ac.jp

過性を有する程度に小さく、且つ強誘電性を示す程度に大きいという適切なサイズの微結晶をガラスマトリクス中に生成しなければならない。我々はこれまでの研究において、典型的な強誘電体 BaTiO_3 が 25 nm のサイズまで強誘電性を示すことを明らかにしており、この 25 nm というサイズは例えば一般的な波長 532 nm のグリーンレーザーに対しても波長の 1/10 以下の条件を満たしている。この結果は従って、ガラスマトリクス中にナノスケールの強誘電体結晶を首尾よく育成することが出来れば、光機能的強誘電体ナノ結晶分散ガラスを実現し得ることを示している。

強誘電体ナノ結晶分散ガラスを作製するには、まず最初に i) ガラスマトリクス中に如何なる結晶相が生成するかを明らかにし、次に ii) 結晶化温度近傍において結晶化を進行させ、その進捗を何らかの手法でモニタリングして適当な状況でクエンチするという手順で行なわれる。これら i), ii) のプロセスを同時に且つ簡便に行なえる手法として、我々のグループでは最近ラマン散乱によるその場観測に着目しており、これを用いたガラスの結晶化過程の解析、及び強誘電体ナノ結晶の制御への応用を進めている。本稿ではこの手法について簡単に説明する。

実は強誘電体ナノ結晶分散ガラスの作製にはもう一つ重要な要素がある。それはガラスマトリクス中に化学量論比の強誘電体を析出させる為に、狙いの強誘電体と同じ組成を持つ母材ガラスを作ることである。強誘電体の組成のバルクガラスを作製することは極めて難しいことが知られており、現在までツインローラを用いた急冷法による薄帯状のガラスのみの成功例しかない⁵⁻⁸⁾。しかしながらこのガラス薄帯は非常に脆く、母材ガラスとしての使用には品質の面で大きな問題があった。それに対して最近我々のグループでは無容器浮遊法という手法を用いて、非常に優れた強誘電性をもつ BaTi_2O_5 の組成の高品質バルクガラスの合成に成功してい

る⁹⁻¹⁰⁾。紙面の関係上これに関する解説は省くが、興味ある読者は参考文献(9)を参照されたい。本稿ではラマン散乱を用いた結晶化過程の研究についてこの BaTi_2O_5 ガラス (BTO ガラス) を例として概説する。

2. その場観察ラマン散乱

ラマン散乱に対しては既に多くの優れた成書があるのでここでの詳しい言及はしないが、本研究に関連した大まかな特徴を述べると、①非接触の測定が可能である。②相変化 (対称性の変化) に対して優れた感度を有する。③測定時間が比較的短い等の長所がある。これらの特性を用いると、ガラスの結晶化過程など時間の関数として構造変化する現象をその場観測で追うことが出来る。

図 1 に BTO ガラスの等温結晶化過程におけるラマンスペクトルの変化を示す。DSC (Differential Scanning Calorimetry) により得られた BTO ガラスのガラス転移点 T_g は 960 K, 第一結晶化温度 T_{N1} は 1001 K であり、さらに $T_{N2} = 1038$ K に第二結晶化を示す発熱ピークが存在する。ラマンスペクトルは T_{N1} 直前の 1000 K で 180 分間観測し、その後 T_{N2} 直前の 1020 K に昇温の後 240 分間観測している。またスペクトルはそれぞれ 20 分間隔で測定時間を 1 分として測定してある。ラマン散乱で観測された特徴的な三つのスペクトル形状をそれぞれ図 1 (a), (b), (c) に各 400 cm^{-1} のスペクトル強度で規格化して示す。

結晶化以前の BTO ガラスのスペクトルには 40 cm^{-1} 付近にアモルファス材料に普遍的に見られる低振動励起成分 (ボゾンピーク), また全体としてブロードな成分が観測されている (図 1 (a))。1000 K において結晶化が始まった直後のスペクトルの急激な変化は結晶化に伴う失透をスペクトル強度の変化として捉えたものである。続いてラマンスペクトルは図 1 (b) に示されるブロードなスペクトルで特徴付けられる結晶相 (α 相) に変化し、さらに 1020 K

に昇温した後にシャープなピークが成長すると共に α 相に起因したブロードな成分は減少する。最終的に図 1 (c) に示されるようなスペクトルを示す結晶相 (β 相) に変化する。このようなシャープなスペクトルは通常対称性の低い相において観測されるものである。一方, α 相のブロードなスペクトルは一般に対称性の高い相において観測されるものである。

各相のスペクトルの強度の変化は入射レーザーが照射されている有効散乱体積中におけるそれぞれの相の体積分率の変化に関係している。従って, 図 1 において示されるそれぞれのスペクトルの強度変化を解析することによって, α 相及び β 相の体積分率の時間変化を知ることが出来る。解析は観測されたスペクトルを

各相のスペクトル成分に分離することによって行なう。まず 1000 K の等温結晶化過程におけるスペクトル変化は次の式を用いて解析することが出来る。

$$I^{1000K}(t) = G(t) \cdot I_{\text{glass}}^{1000K}(0) + A(t) \cdot I_{\alpha}^{1000K}(180) \quad (1)$$

$I_{\text{glass}}^{1000K}(0)$: 1000 K における等温過程初状態の BTO ガラスのスペクトル [図 1 (a)]

$I_{\text{glass}}^{1000K}(180)$: 1000 K における等温過程終状態の α 相のスペクトル [図 1 (b)]

$G(t)$: ガラス相の体積分率

$A(t)$: α 相の体積分率

式(1)を用いたスペクトル解析例を図 2 に示

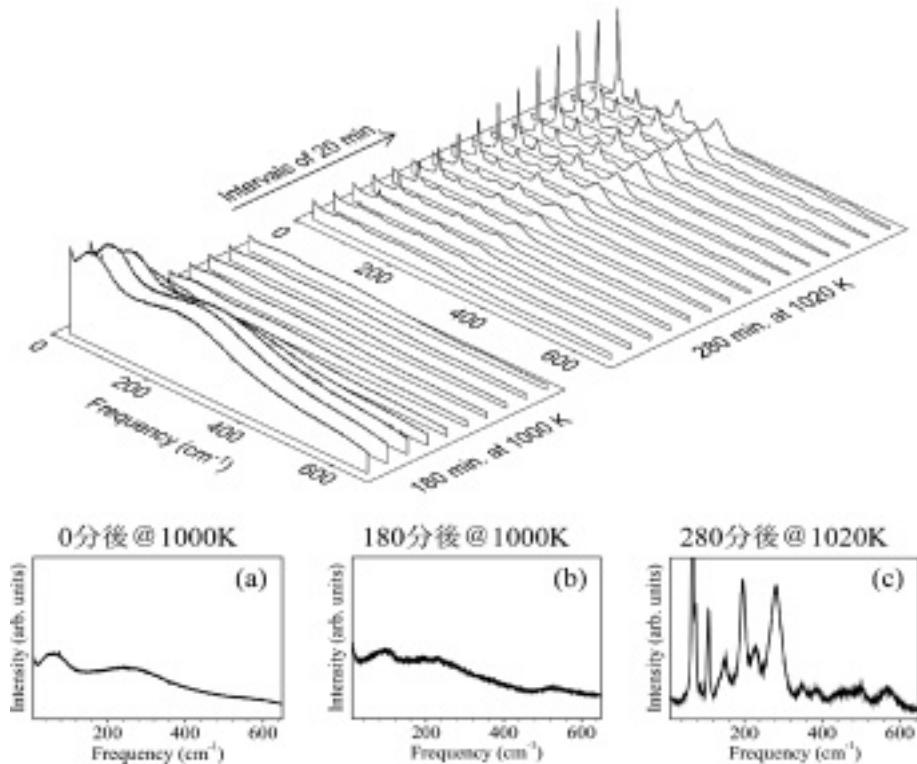


図-1 BTO ガラスの 1000 K 及び 1020 K における等温結晶化過程におけるラマン散乱スペクトル。各時点のスペクトル測定時間はそれぞれ 1 分間である。挿入図 (a), (b), (c) にそれぞれガラス相, α 相および β 相のスペクトル構造を 400 cm^{-1} の強度で規格化して示す。

す。図において白丸は1000 Kにおける等温結晶化過程の100分後のスペクトルである。図に見られるように、ガラス相と α 相のスペクトル成分の重ね合わせによって、観測したスペクトルが良く再現されていることが分かる。また、1020 Kにおけるスペクトル変化は

$$I^{1000K}(t) = A(t) \cdot I_a^{1000K}(180) + \sum_i B_i(t) \cdot I_i(\omega) \quad (2)$$

$$I_i(\omega) = \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma^2}$$

~Lorentz 型のピーク関数 (3)

$I_i(\omega)$: 1020 K の等温過程における icm^{-1} のシャープなピーク [図 1 (c)]

$B(t)$: β 相の体積分率

で解析することが出来る。

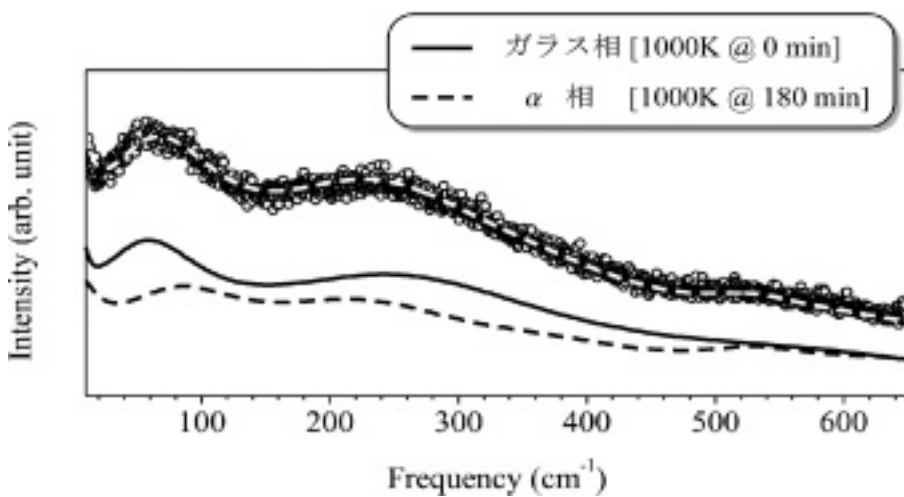


図-2 1000 K における等温結晶化過程100分後のラマンスペクトル(白丸)。計算値(白点線)はガラス相(実線)および α 相(点線)のスペクトルの和より求められる。

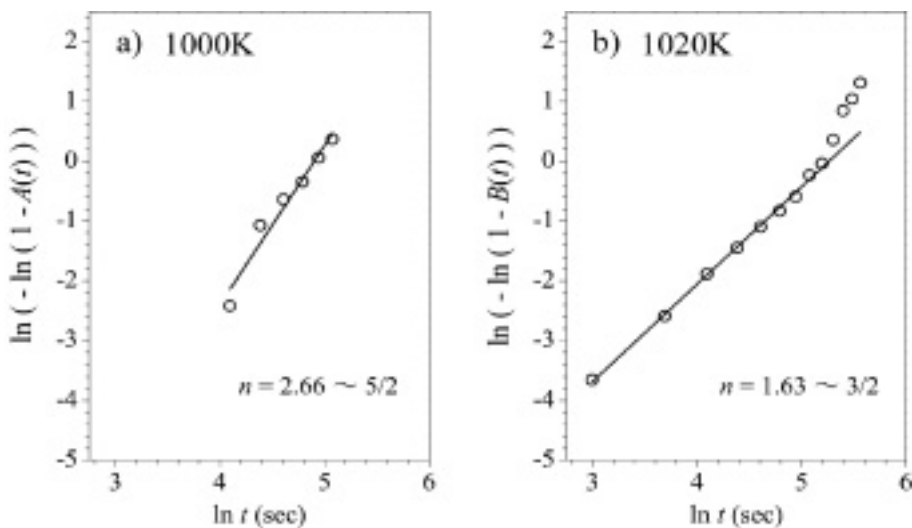


図-3 (a) α 相及び (b) β 相の等温結晶化過程における各相の体積分率の時間変化に関する Avrami Plot。

スペクトル解析の結果得られた各相の体積分率の時間変化 $A(t)$ 及び $B(t)$ を Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程式によって解析することにより、各相の結晶化過程を導き出すことが出来る¹¹⁻¹³⁾。JMA 方程式は次のように与えられる。

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4)$$

$x(t)$: 体積分率

n : Avrami 指数

式(4)における Avrami 指数 n の値と結晶相の成長過程の対応は既に詳しく求められており、従って実験結果から Avrami 指数 n を求める

ことによって、結晶相がどのような動力学で成長するかを知ることが出来る。Avrami 指数 n は $A(t)$ もしくは $B(t)$ について縦軸に $\ln(-\ln(1 - [A(t) \text{ or } B(t)]))$ 、横軸に $\ln t$ をとってプロットし (Avrami plot)、その傾きを求めることによって得ることが出来る。結果を図 3 に示す。 α 相の Avrami 指数は 2.66 となりほぼ $5/2$ と一致する。この結果を理論値と照らし合わせることにより、 α 相の結晶化過程が均一核生成・三次元的結晶成長であることが一意に結論できる。また β 相の Avrami 指数は 1.63 となりおおよそ $3/2$ である。この結果より結論される結晶化過程は二種類あり、一方が均一核生成・一次元的結晶成長、もう一方が不均一核生成・三次元的結晶成長である。このように

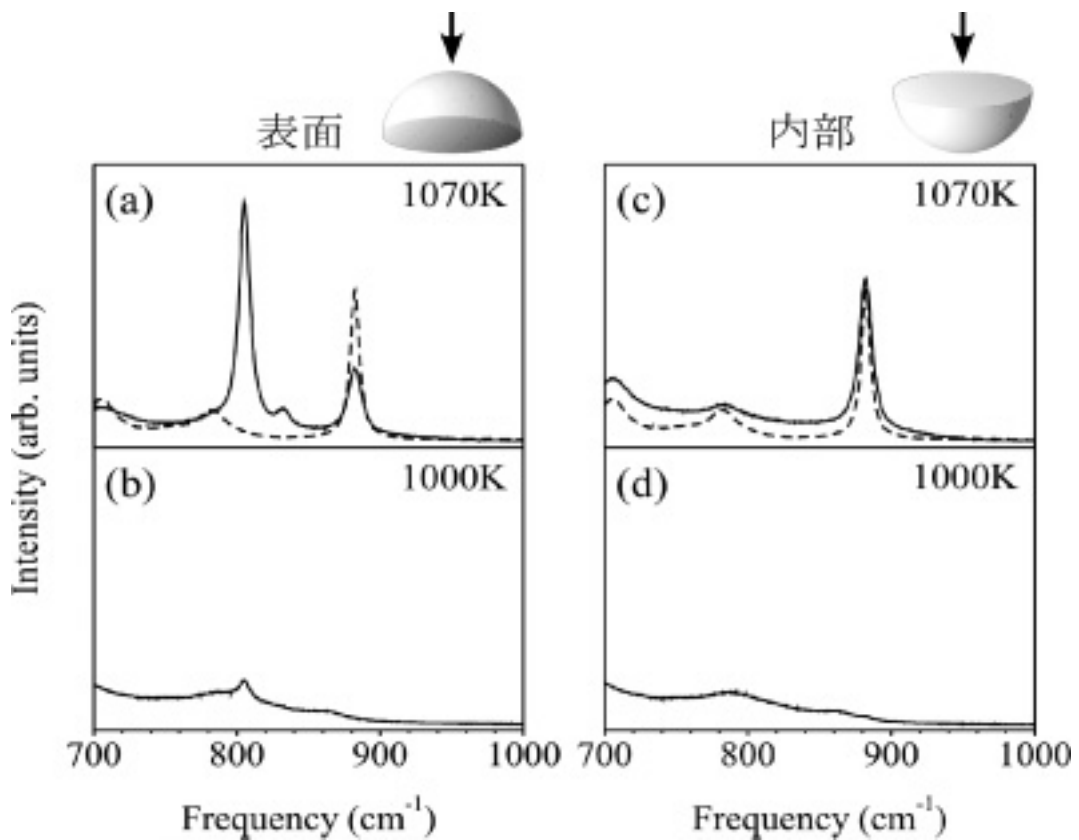


図-4 1000 K, 1070 K でそれぞれ結晶化させた BTO ガラスの表面及び内部のラマンスペクトル。スペクトルは一度アニールしたものを切断し、室温において共焦点顕微ラマンで観測している。図 (a), (b) において点線で示されるスペクトルは、粉末化した BaTi_3O_5 単結晶のラマンスペクトル。

複数の可能性が示唆された場合、空間分解ラマン散乱測定を行なうと、さらに詳しい結晶化過程の情報を得ることが出来る。

3. 空間分解ラマン散乱

ラマン散乱測定系に共焦点顕微鏡の光学系を組み入れることで、平面方向に加えて深さ方向の空間分解能を付加することが出来る。実際の分解能は光学系のセットアップに依存するが、例えば514.5 nmの入射レーザーとNA=0.5の対物レンズを用いた場合、平面方向に1 μm 以下、深さ方向に2 μm 以下程度の空間分解能を得ることが出来る。

共焦点顕微ラマン散乱を用いて結晶化BTOガラスの表面におけるスペクトルと内部におけるスペクトルを観測・比較したものを図4に示す。スペクトルは各温度でアニールして結晶化させたBTOガラスを切断し、室温にて観測した。図4(a)にみられるように1070 Kにてアニールした試料の表面では800 cm^{-1} 近傍にシャープなスペクトルが観測されている。またこのスペクトル形状は β 相のそれと完全に一致している。しかし一方で、試料内部には同様のスペクトル成分は観測されていない[図4(b)]。この結果は、BTOガラスが試料表面と内部で異なる相変化を示すことを明確に示している。従ってAvramiプロットによる解析結果と合わせると、1020 Kにおける β 相の成長過程は表面における不均一核生成・三次元的結晶成長である結論することが出来る。また、図4(c), (d)に示されるように1000 Kにてアニールした試料では、表面と内部で同様のスペクトル形状が観測される。この結果は、 α 相の結晶化過程が均一核生成・三次元的結晶成長であることを確認している。

図4(a), (b)に破線によって示されたスペクトルは、フラックス法によって育成した BaTi_2O_5 単結晶を粉末に砕いて観測したラマンスペクトルである。結晶化BTOガラスの表面及び内部におけるスペクトルの比較から分かる

ように、表面における β 相のスペクトルは BaTi_2O_5 単結晶の粉末スペクトルと完全に異なり、他方、内部におけるスペクトル形状はそれとほぼ一致する。これより最終的にBTOガラスの結晶化について以下のような逐次的な相変化が結論される。

表面：ガラス相 \Rightarrow α 相(準安定) \Rightarrow β 相

内部：ガラス相 \Rightarrow α 相(準安定) \Rightarrow BaTi_2O_5 結晶相

4. 結語

以上においてラマン散乱を用いたガラスの結晶化過程の解析例を示した。本稿では主にスペクトル強度の変化より結晶化の動力学を解析する手法を解説しているが、そのほかにも生成される結晶相の物性についての情報も抽出することが可能である。例えば結晶化過程においてはしばしば中間相として準安定相が生成されるが、その相の物理的な性質や生成過程については構造解析等の研究手法と合わせた総合的な研究が必要となる。しかしながらラマン散乱は結晶の対称性の変化に対して非常に高い感度を有しており、SHG活性のような光学的な性質や逐次的相変化のシーケンス等、応用上重要と思われる情報はラマン散乱測定によってある程度推定することが出来る。従って、緒言でも述べた強誘電体ナノ結晶分散ガラスの実用において重要な条件

- ①ガラス特有の高い光透過性を有する。
- ②分散したナノ結晶が強誘電性を示す。
- ③結晶化過程の制御が容易である。

を満たす材料を探索し、さらにその結晶化を制御するに当たってラマン散乱によるその場観測は効率のよい手法であると考えている。

無容器法によって作製した高品質強誘電体バルクガラスを用いた強誘電体ナノ結晶分散ガラス作製の研究は現在始まったばかりであるが、最終的に電場等の外場によってチューナブルな

非線系光学機能性を有する次世代ガラス材料として昇華することを期待している。

参考文献

- (1)Takahashi, Y. ; Kitamura, K. ; Benino, Y. ; Fujiwara, T. ; Komatsu, T. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 091110.
- (2)Takahashi, Y. ; Benino, Y. ; Fujiwara, T. ; Komatsu, T. Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 223.
- (3)Murugan, G. S. ; Varma, K. B. R. ; Takahashi, Y. ; Komatsu, T. ; Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 4019.
- (4)Murugan, G. S. ; Suzuki, T. ; Ohishi, Y. ; Takahashi, Y. ; Benino, Y. ; Fujiwara, T. ; Komatsu, T. Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 3405.
- (5)Jain, H. Ferroelectrics 2004, 306, 111.
- (6)Glass, A. M. ; Lines, M. E. ; Nassau, K. ; Shiever, J. W. Appl. Phys. Lett. 1977, 31, 249.
- (7)Nakamura, T. ; Takashige, M. ; Terauchi, H. ; Miura, Y. ; Lawless, W. N. Jpn. J. Appl. Phys. 1984, 23, 1265.
- (8)Takashige, M. ; Hamazaki, S. ; Kokubun, M. ; Haga, Y. ; Yamaguchi, T. ; Jang, M. S. Jpn. J. Appl. Phys. 2002, 41, 7211.
- (9)Yu, J. ; Arai, Y. ; Masaki, T. ; Ishikawa, T. ; Yoda, S. ; Kohara, S. ; Taniguchi, H. ; Itoh, M. ; Kuroiwa, Y. Chem. Mater. 2006, 18, 2169.
- (10)Akishige, Y. ; Fukano, K. ; Shigematsu, H. Jpn. J. Appl. Phys. 2003, 42, L 946.
- (11)Avrami, M. J. Chem. Phys. 1939, 7, 1103.
- (12)Avrami, M. J. Chem. Phys. 1940, 8, 212.
- (13)Avrami, M. J. Chem. Phys. 1941, 9, 177.