

SiO₂-Al₂O₃-Li₂O系ガラスの結晶化と
その誘電特性に及ぼす影響について

The Crystallization of the Glass of the System SiO₂-Al₂O₃-Li₂O
and its Effects on the Dielectric Properties

小 田 原 弘 造*
Kôzô Odawara

内 容 梗 概

構造敏感な SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 系ガラスの結晶化現象を主として低周波誘電分散の測定を通して考察した。すなわち誘電分散の温度、周波数特性についての実測値と誘電分散の Debye 形からのずれを緩和時間の Gauss 分布を仮定して計算した結果とから、活性化エネルギーを求めた。たとえば分散の活性化エントロピー変化が結晶化前の段階までは大きくなり結晶化が進むと小さくなることがわかった。いいかえれば結晶析出時にはガラスは構造的にきわめて乱れた状態になり、その中から結晶が析出し始めることがわかった。そのほか結晶化機構について若干の考察を試みた。

1. 結 言

過冷却液体であるガラスはなんらかの外部的刺激を受けるとより安定な結晶化状態に移行しやすい。失透現象はその一例である。ガラスの結晶化は一般に不均一で材質的な脆化(ぜいか)を伴うために望ましからぬものとされていたが、ち密な微細結晶が均一に生長する場合にはガラス状態におけるよりもすぐれた材質の結晶質を得ることができるために種々の応用も考えられている。

本稿では外部から紫外線やX線の照射を受けて結晶核を生じ、熱処理によってその核のまわりに結晶が析出する機構についての二、三の実験結果を報告する。

従来結晶化に際して種々の条件下でいかなる結晶が析出するかについては多くの報告がなされているので、ここでは結晶生長前までのガラス状態における現象に触れて結晶化が敏感なことを述べる。

たとえばガラスの溶融条件や加工条件によっては紫外線照射をせずに熱処理すると結晶化するが、照射後熱処理すると結晶化しない一種のソラリゼーションといえる結晶化反転が起こる。これらの結晶化現象は誘電緩和現象に相当大きく影響するはずであって周波数ならびに温度特性をしらべて検討する必要がある。

しかしながら誘電緩和現象はその周波数範囲や温度範囲の実験的な制限から主としてアルカリイオンのガラス網目構造内での動きを表わすものであってガラスの感光ならびに結晶化に関しての直接的なデータは提供しない。たとえばガラス中の稀土類元素(Ce, La etc.)の紫外線吸収によって放出される電子が核イオン(たとえば Au⁺)にトッパされる現象は誘電緩和現象以前の現象であって、これらについては主として光学的な吸収スペクトルの測定によって議論が行なわれてきた。しかしながら、この方法もイオンによる光吸収がガラス中で行なわれるという特異性とは独立に測定されるものであった。そこでわれわれは結晶化の効果をj受ける電子スピン共鳴(ESR)を測定することによってその検出を試みたが、稀土類イオン(Ce, La etc.)の格子スピン緩和時間が短く、液体 He 温度での測定を必要とするため、室温~78°K内では測定できなかった。

2. 研 究 方 法

使用したガラス材質は SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 系ガラスで、紫外線、X線などの吸収剤としては微量の Ce な

どの稀土類元素を、結晶核剤としては極微量の Au を含ませた。ガラスの溶融は高アルミナ質(日本化学陶業 SSA)のルツボ中に原料を投入し、シリコニット電気炉中で行なった。溶融温度は結晶化に影響するところが大きく、高温(1,450°C以上)で溶融するとふん囲気が過度の還元性を帯びるために外部照射以前にすでに結晶核の生成が多くなり、後述のように結晶化に際して光照射を受けるとソラリゼーション(または結晶化反転……紫外線照射後熱処理すると結晶化せず、未照射で熱処理すると逆に結晶化する現象を結晶化反転、その逆を正常状態と仮称する)を起こす。溶融ガラスをあらかじめ適当な温度に加熱された鉄板上に流して、板状の試料にしたが、この板温度が低いと(200°C以下)やはり結晶化反転する。さて誘電特性を測定するためには上記の板を約1mmの厚さまで研摩仕上げし、紫外線照射後熱処理現象を行なった。正常状態では紫外線照射量のわずかな変動があっても結晶化はさほど敏感に変化しないが、反転性を帯びた試料の結晶状態は照射量によって敏感に変化した。

熱処理現象は一定の昇温スケジュールで行なわれるが、あらかじめ連続的に高温X線回折スペクトルを観察することにより結晶化の進み方をチェックした。この場合全体のガラス相(非晶質)の中に結晶が析出するのであるからX線散乱は非晶質からの散乱と結晶相からの散乱とが重なり合ったものでいわゆる結晶化度(R)を考えることができる。

第1表には正常状態の試料について熱処理による結晶化度の変化を示した。表に示したとおりガラスからの析出結晶は Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅, β Quartz からなっているが、熱処理温度が高くなると

第1表 ガラス試料の熱処理による結晶化度の変化

処理温度 (℃)	加熱時間 (min)	全散乱強度* $\int I(\theta_a)d\theta_a$ $+\sum_c \int I(\theta_c)d\theta_c$	析 出 結 晶						R 結晶化度 %***
			Li ₂ SiO ₃		Li ₂ Si ₂ O ₅		β Quartz		
			$\int I(\theta_c)d\theta_c$	%**	$\int I(\theta_c)d\theta_c$	%**	$\int I(\theta_c)d\theta_c$	%**	
25	0	39.2	0	0	0	0	0	0	0
200	10	36.8	0	0	0	0	0	0	0
400	50	35.6	0	0	0	0	0	0	0
450	67	34.4	0.88	3	0	0	0	0	3
450	77	31.7	2.5	8	0.2	0.6	0	0	8.6
450	88	33.6	2.9	9	0.3	0.9	0	0	9.9
510	96	33.8	4.2	12.5	0.3	0.9	0.1	0.3	13.7
510	109	32.7	5.2	15.9	0.5	1.5	0.4	1.2	18.6
600	117	32.5	3.9	12.0	0.8	2.5	1.8	5.5	20.0
600	123	32.6	3.7	11.3	1.8	5.5	3.6	11.0	27.8
600	132	32.7	2.7	8.3	2.2	6.7	4.8	14.7	29.8

* 回折角 2θ=22~28° についての回折強度の相対値I(θ)を非干渉性乱を2θ=10°のI(θ)で補正した。

** $100 \times \int I(\theta_c)d\theta_c / [\sum_c \int I(\theta_c)d\theta_c + \int I(\theta_a)d\theta_a]$, I(θ_c)は結晶による, I(θ_a)はガラス相による回折強度。

*** $R = 100 \times \sum_c \int I(\theta_c)d\theta_c / [\sum_c \int I(\theta_c)d\theta_c + \int I(\theta_a)d\theta_a]$

* 日立製作所茂原工場

Li₂SiO₃は減り Li₂Si₂O₅, β Quartz が増加している。非晶質ガラス中に結晶が析出する機構についてはまだはっきりしていないが、ある程度以上の凝核 (embryo) (われわれの場合は光の照射によって始めてできる) ができると、その核は消滅することなく生長を始めることはよく知られており、ガラス中に添加された不純物金属核が中心となって結晶が析出するものと考えられている。しかしガラス中になんらかの構造欠陥があっても核となり得るわけで構造敏感な性質であることはすでに述べたとおりである。

このようにして析出する結晶の生長速度は、表面張力その他を考慮すると一般に結晶粒の大きさを D とすると $dD/dt = K/D$ で与えられ、 $D \propto \sqrt{t}$ 、したがって析出量は $t^{3/2}$ に比例することが予想される。

しかし結晶化度が高くなると第1表に示したように (たとえば Li₂SiO) 飽和の傾向を示して上記の関係からのずれが大きかった。結晶生長は時間に依存すると同時に温度に依存することは第1表から明らかである。

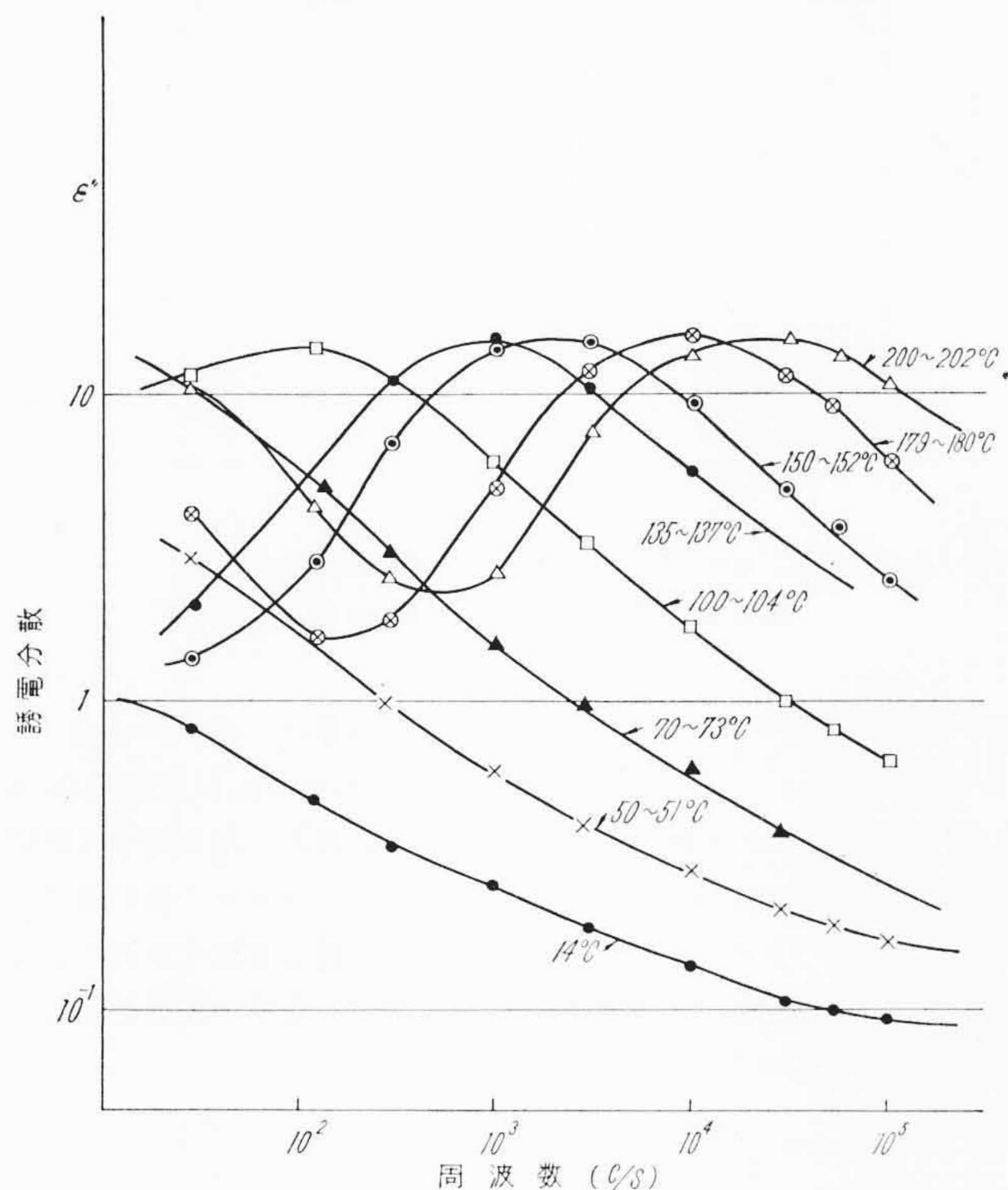
このようにして作成した稀土類元素として Ce を含む試料は恒温槽内で室温～200℃ の範囲で低周波誘電体特性 (変成器ブリッジ) が測定された。

3. 実験結果

3.1 ガラスの結晶化と誘電分散

(2) のようにして準備したガラスを種々の条件で熱処理して、その誘電特性の周波数変化を温度を変えながら測定すると X 線回折ではわからないガラス内での構造変化を捕えることができるはずである。測定周波数範囲や温度範囲から考えて測定の対象は紫外線照射による感光現象ではなく、アルカリイオンの移動に基づく誘電緩和現象でしかない。前者のためにはもっと低温かつ低周波での測定を行なうべきであろうが技術的な問題があって遂行できなかった。

まず第1図は正常ガラス状態における誘電分散 (ϵ'') の周波数特性を種々の温度で測定した結果を示す。図から明らかなように、ほぼ Debye 形分散に近く、温度とともに最大分散を与える周波数が高く

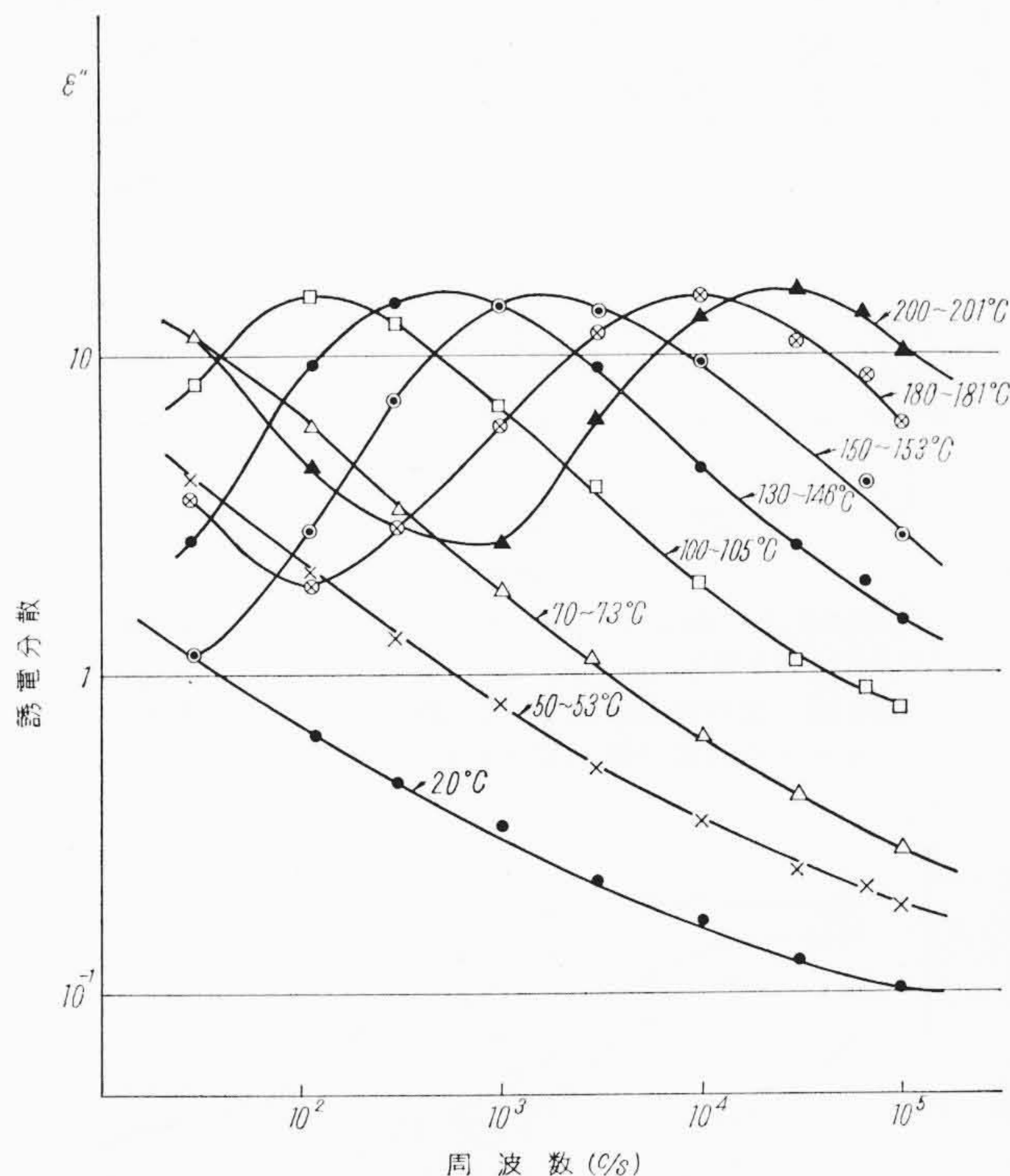


(測定温度 (14～202℃) をパラメータとする)

第1図 ガラス状態における誘電分散の周波数特性

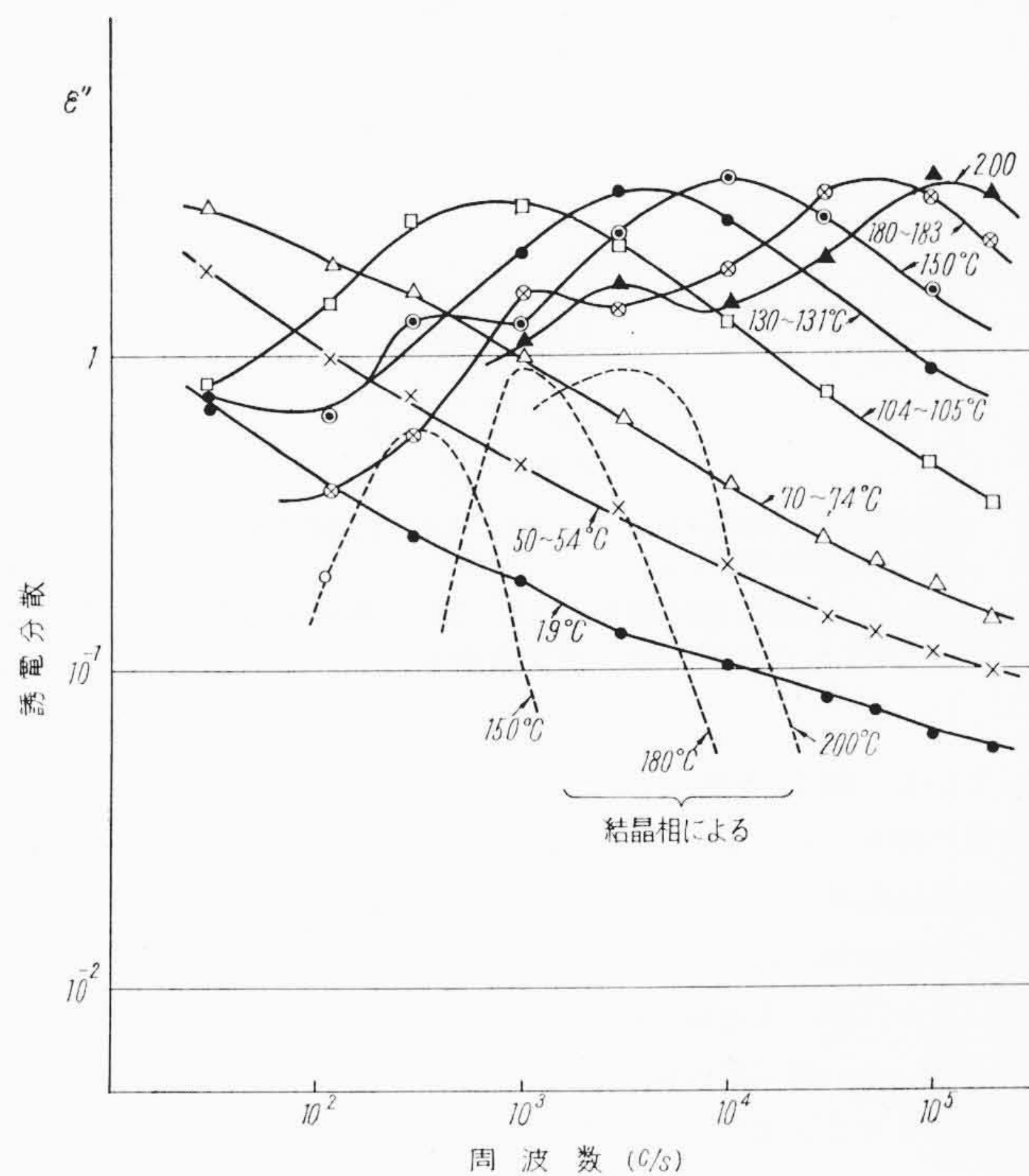
なっている。低周波側の損失は導電損失が重畳したものである。

300℃ で熱処理現像した試料の分散特性を示した第2図ではまだ大した変化は見られないが、580℃ になると第3図のようにガラス相の中に徐々に結晶相が析出し始めていることがわかる。630℃ になると第4図のようにその傾向は著しくなり、700～750℃ で熱処理現像するとガラス相による分散よりも結晶相によるものが支配的に



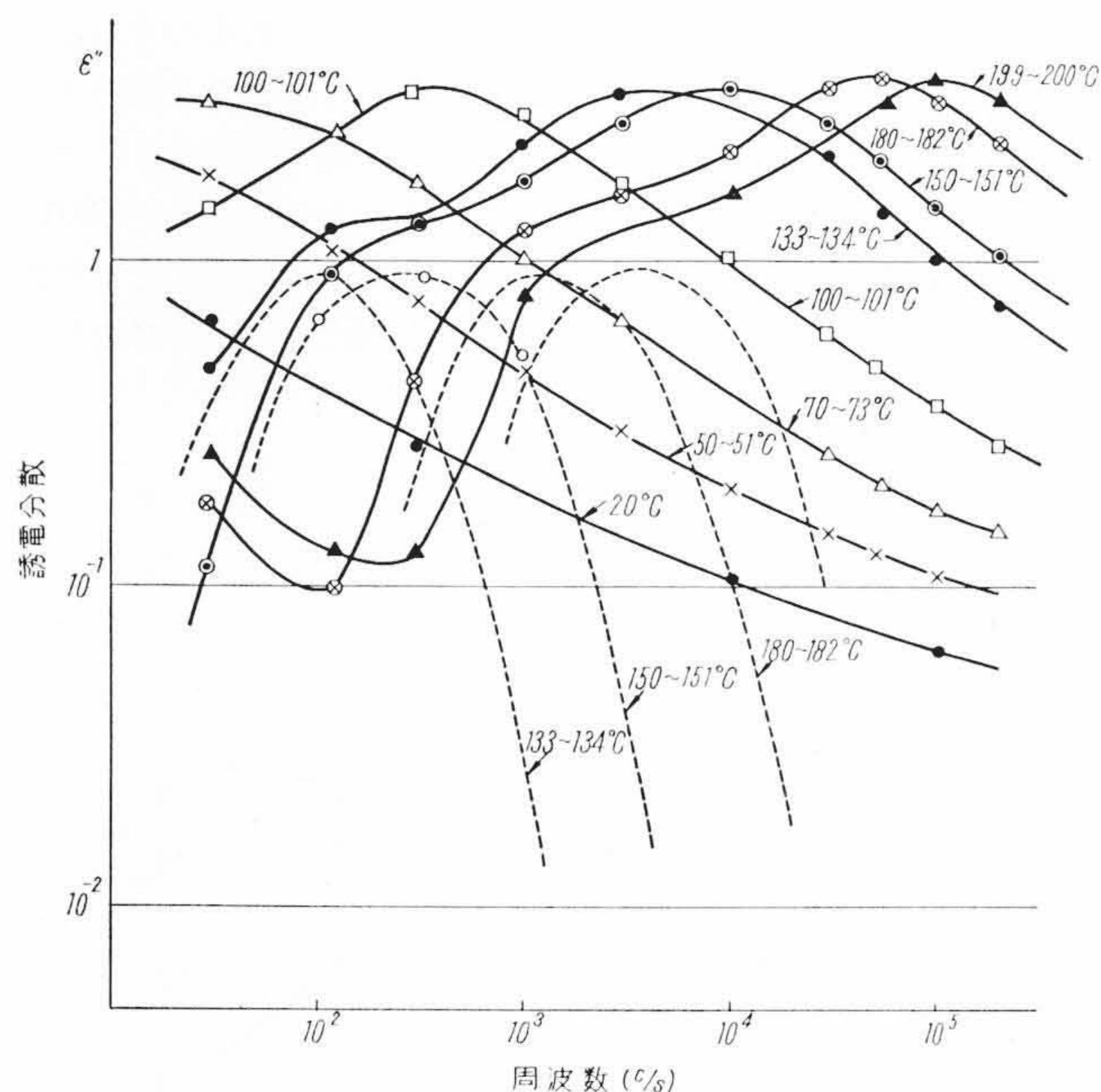
(測定温度 (20～201℃) をパラメータとする)

第2図 紫外線照射後 300℃ 30 分熱処理現像した試料の誘電分散の周波数特性



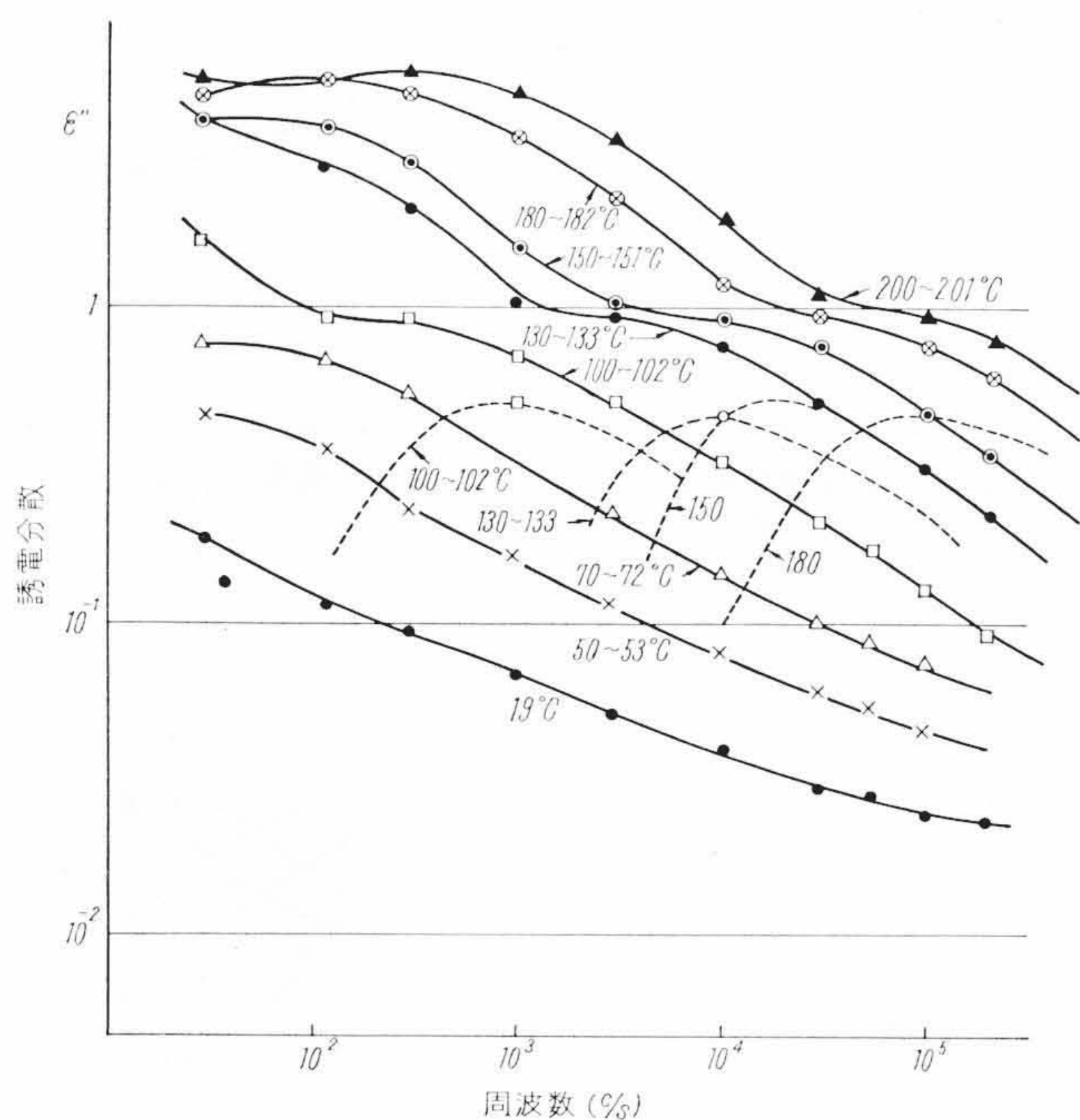
(測定温度 (19～200℃) をパラメータとしたもので特に点線は結晶相によるものを分離した)

第3図 紫外線照射後 580℃ 30 分熱処理現像したガラスの誘電分散の周波数特性



(測定温度 (20~200°C) をパラメータとしたもので特に点線は結晶相によるものを分離した)

第 4 図 紫外線照射後 630°C 30 分熱処理現像したガラスの誘電分散の周波数特性



(測定温度 (19~201°C) をパラメータとしたもので、特に点線はガラス相によるものを分離した)

第 5 図 紫外線照射後 700°C 30 分熱処理現像したガラスの誘電分散の周波数特性

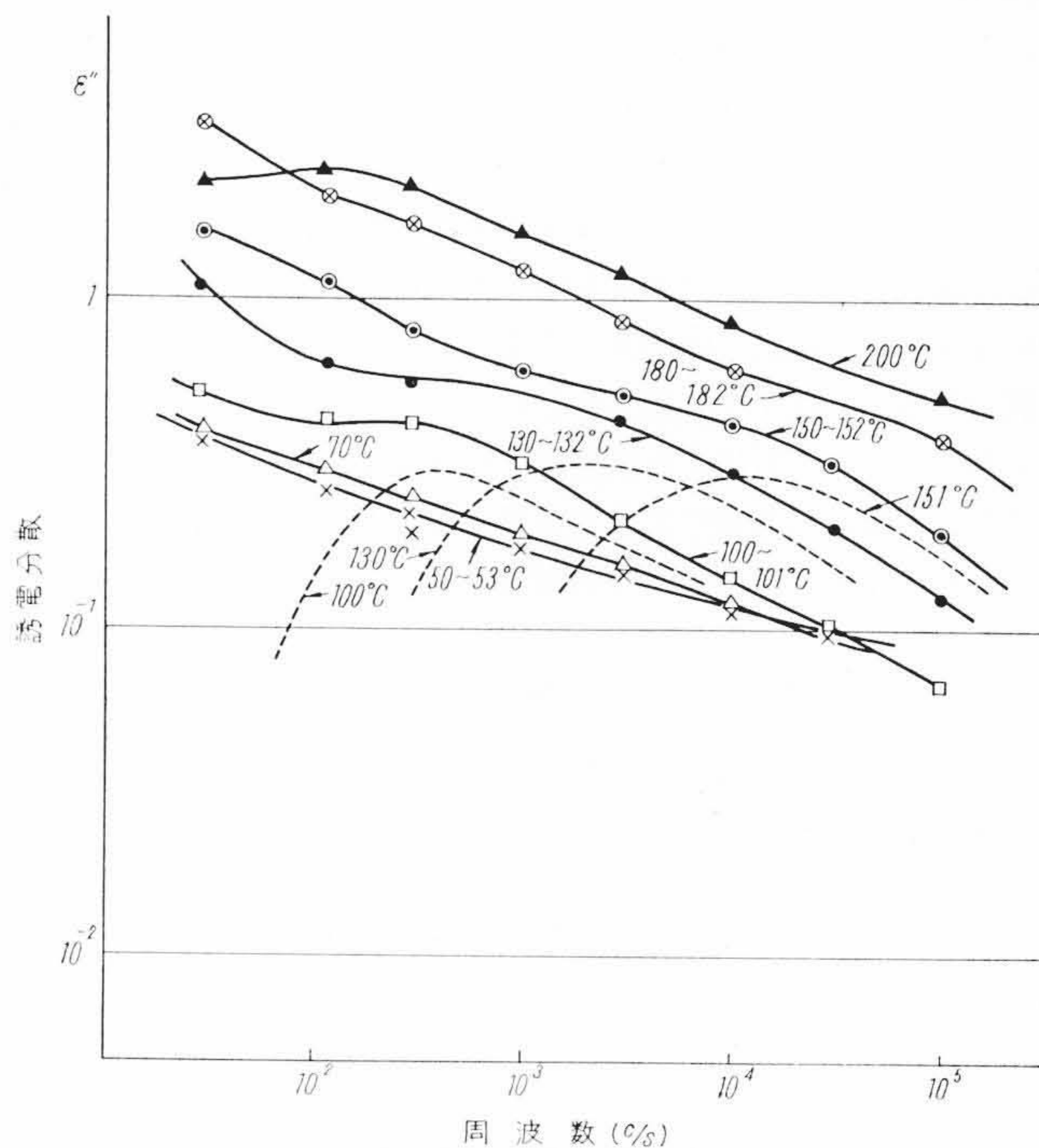
なっている (第 5, 6 図)。

分散の幅をしらべるために Debye 形との比較を第 7 図に示したが、熱処理温度が高くなるとずれが著しくなり、結晶析出を始めると逆に Debye 形に近づき始める。図中の各点は測定温度の違いを示しているが、第一次近似ではこれらは ($f/f_{\max} \gg 1$ では) 同一直線上にのっている。第二次近似を行なうと直線のこう配が測定温度によって変化することはあとに示すとおりである。

4. 実験結果の検討

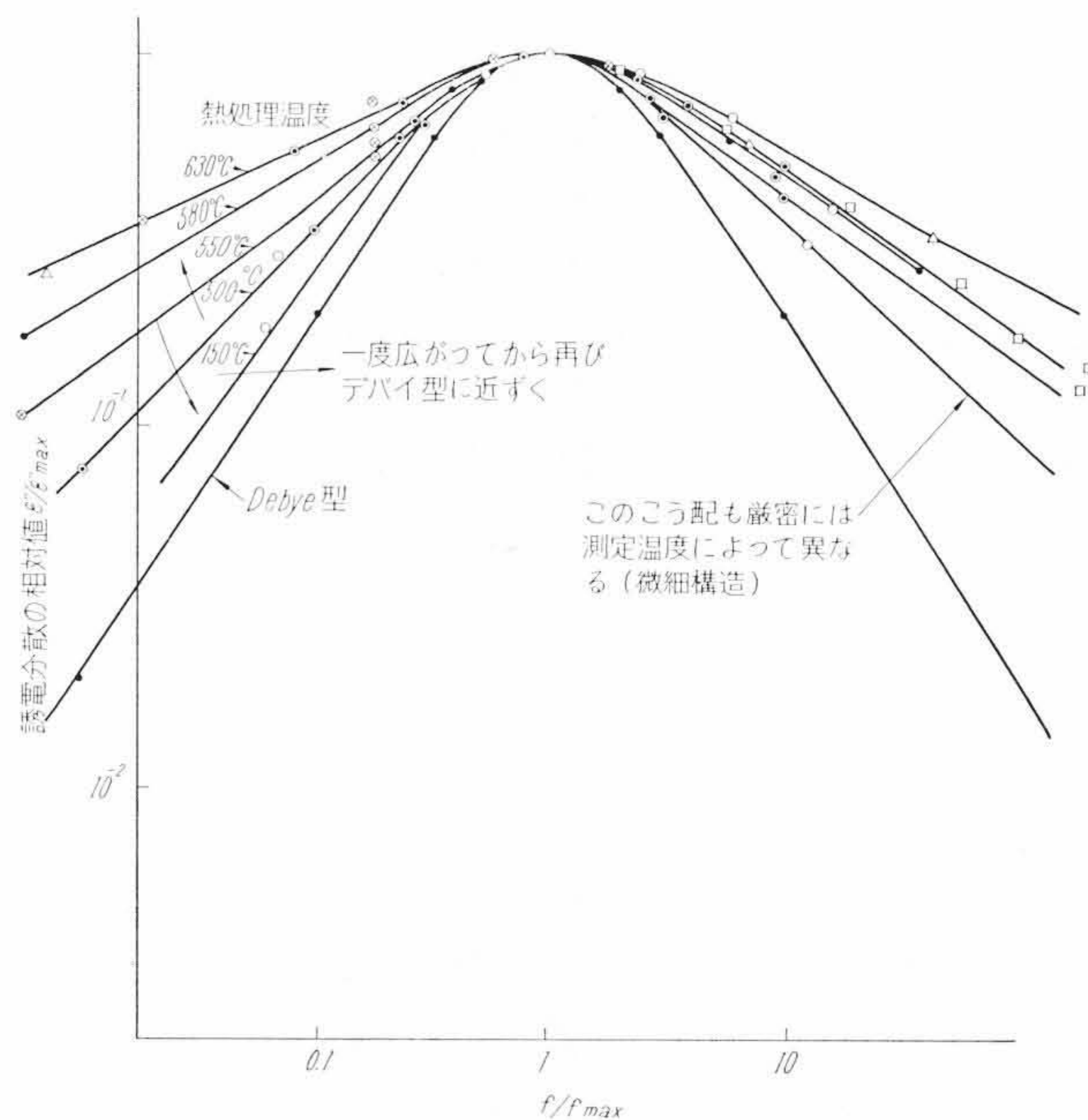
4.1 ガラスの誘電分散

誘電損失は緩和損失と低周波域での導電損失とからなっているこ



(測定温度 (55~200°C) をパラメータとしたもので、特に点線はガラス相によるものを分離した)

第 6 図 紫外線照射後 750°C 30 分熱処理現像したガラスの誘電分散の周波数特性



第 7 図 $\varepsilon''/\varepsilon'_{\max}$ を $f/f_{\max}$ の関係
(ガラスにおける分散の Debye 形からのずれ)

とは第 1~6 図で示したとおりであり、後者は $\varepsilon'' = (\omega \rho \varepsilon_0)^{-1} = \left(\varepsilon_0 \omega \rho_0 \exp \frac{\varphi}{KT} \right)^{-1}$ (ただし $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$, ρ_0 は比抵抗 Ωcm を表わす) に従うから $\ln \varepsilon'' = \text{const} - \ln \omega - \varphi/KT$ となり図中の低周波特性での直線のこう配は温度や活性化ポテンシャルに依存せず一定なのが特長である。一方の緩和損失では単純な有極性物質でよく成り立つ Debye 形分散曲線がわれわれの場合にも第一次近似として比較的よく当てはまる。その分散式は

$$\varepsilon''(\omega) \propto \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \tau = \tau_0 \exp[\varphi/KT]$$

であるから最大分散を与える周波数は $\omega_{\max} = \tau_0^{-1} \exp[1 - \varphi/KT]$ となる。ガラスを熱処理して結晶が析出する場合も上記の関係が定性

的には成り立つが、実際には Debye 形分散からのずれが問題である(第7図)。図の一番内側は理想的な Debye 形分散(1)を表わしている。

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1)式の対数表示をとって、 $\omega \tau \gg 1$ (いいかえれば $f/f_{\max} \gg 1$) では $\ln \varepsilon'' = \text{const} - \ln \omega \tau$ となり対数表示した分散の周波数特性は直線関係にあるが、実際の試料については Debye 形の場合よりもさらに広がっており、活性化ポテンシャル φ (いいかえれば緩和時間 τ) が特定な値だけでなく、ある分布をもって存在していることを示している。物理的な意味をわかりやすくするために φ が(2)のような Gauss 分布をしているとする。

$$f(\varphi) \cong \exp \left[-\frac{(\varphi - \varphi_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{Normalize してない}) \dots\dots (2)$$

すなわちガラス内部の網目によるポテンシャルの山が φ_0 を中心として σ の広がり分布している。 φ がこの分布に従うなら ε'' は

$$\varepsilon'' = A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \exp \left[-\frac{(\varphi - \varphi_0)^2}{2\sigma^2} \right] d\varphi \quad \dots\dots (3)$$

以下(3)式を $f(\varphi)$ の最大値近傍 (ω が $\omega_{\max} = \tau_0^{-1} \exp[-\varphi_0/KT]$ の近傍)にあるとき $\omega \gg \omega_{\max}$ の場合に分けて考える。

(1) ω が $\tau_0^{-1} \exp(-\varphi_0/KT)$ の近傍にあるときの分散

$$\left. \begin{aligned} g(\varphi) &= \frac{\omega \tau_0 \exp(\varphi/KT)}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2\varphi/KT)} \\ g'(\varphi) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

を満足する $\varphi = g$ の近傍で(3)式を展開して近似計算を行なうと(途中省略)

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon'' &= \frac{\sigma A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{\sqrt{\pi}}{4(KT)^2} g^2 + \frac{1}{2(KT)^2} (\sqrt{\pi} \varphi_0 + \sqrt{2} \sigma) g \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{\sqrt{\pi} \varphi_0^2}{4(KT)^2} - \frac{\sigma^2 \sqrt{\pi}}{4(KT)^2} \right\} \\ g &= -KT \ln \omega \tau_0 \end{aligned} \right.$$

を得る。すなわち

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{-\sigma A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sqrt{\pi}}{4 \sqrt{2}} \left\{ \left[\ln \omega \tau_0 + \frac{1}{KT} \left(\varphi_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma \right) \right]^2 + \frac{2 \sqrt{2} \sigma}{(KT)^2} \varphi_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) - 2 + \left(\frac{\sigma}{KT} \right)^2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

が分散の極大値近傍での周波数特性である。

(2) $\omega \gg \omega_0 = \tau_0^{-1} \exp[-\varphi_0/KT]$ での分散

(3)式で $\omega/\omega_0 \gg 1$ では $\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ の変化に比べて分布関数の変化が十分になだらかなことを利用して、後者にその極大値を与える φ の値 g を代入することにより積分からはずしてしまいうことができる。すなわち

$$\varepsilon''(\omega) = A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \exp \left[-\frac{(g - \varphi_0)^2}{2\sigma^2} \right] \int_0^\infty \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\varphi$$

となり、 $d\tau = (\tau/KT) d\varphi$ の関係ならびに $\omega \tau = \tan \gamma$ のおきかえを行なうと、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\varphi &= KT \int_{\tan^{-1} \omega \tau_0}^{\pi/2} d\gamma = KT \left[\frac{\pi}{2} - \text{Arc tan } \omega \tau_0 \right] \\ &\doteq \frac{\pi}{2} KT \end{aligned}$$

となる。しかも $\omega \gg \omega_0$ では $g \ll \varphi_0$ であるからさらに近似式は簡単になって

$$\varepsilon'' = A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\pi KT}{2} \exp \left[-\frac{\varphi_0^2}{2\sigma^2} \right] \exp \left[-\frac{\varphi_0}{\sigma^2} KT \ln(\omega \tau_0) \right] \quad \dots\dots\dots (5)$$

対数表示をすると、

$$\ln \varepsilon''(\omega) = \ln \left[A(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\pi KT}{2} \right] - \frac{\varphi_0^2}{2\sigma^2} - \frac{\varphi_0}{\sigma^2} KT \ln(\omega \tau_0) \quad \dots\dots\dots (6)$$

が $\omega \gg \omega_0$ での ε'' の周波数特性である。

さて以上の議論では τ_0 の温度依存性についての取り扱いがいまいであり、かつ結晶化反応速度を考える上では活性化エネルギーよりも活性化自由エネルギーを考えねばならないのでその補正を行なう必要がある。ガラス内でのある平衡状態に電場が加わって双極子が活性化状態を経て新しい平衡状態に移る場合には、その活性化自由エネルギー変化を $\Delta\varphi$ 、エンタルピー変化を ΔH とすると、エントロピー変化との間に $\Delta\varphi = \Delta H - T \Delta S$ の関係がある。

一方、緩和時間 τ は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{KT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta\varphi}{KT} \right) = \frac{KT}{h} \exp \frac{\Delta S}{h} \exp \left[-\frac{\Delta H}{KT} \right]$$

で与えられる。前回同様 φ が Gauss 分布にしたがって分布しているとして計算をくり返して整理すると次の4項目になる(途中省略)。

(1) 分散の最大値を与える周波数 ω_0 から

$$\varphi_0 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma = -KT \ln \left(\frac{h \omega_0}{KT} \right)$$

(2) 分散最大値を与える ω_0 よりずっと大きい周波数での特性から

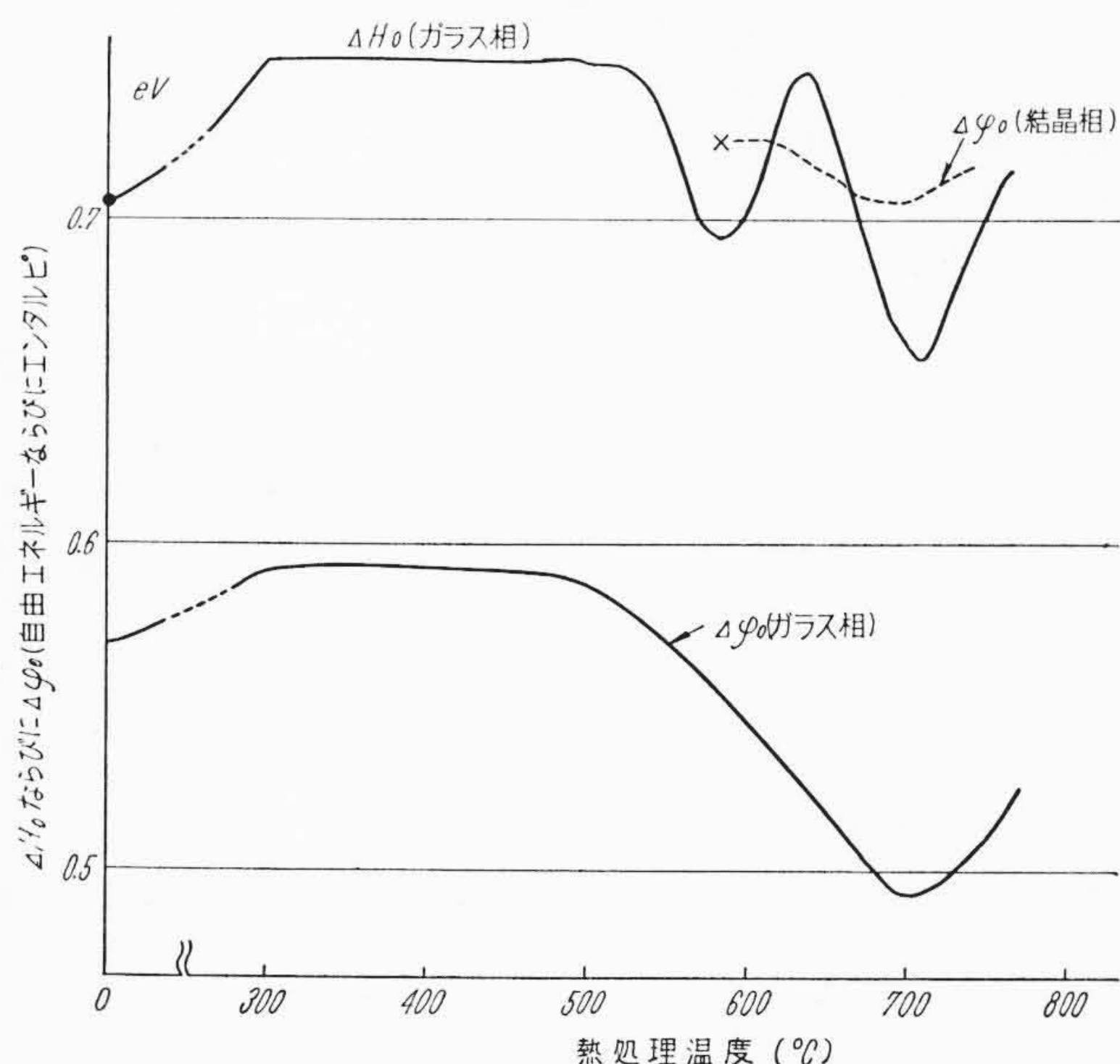
$$\ln \varepsilon''(\omega) \propto -\frac{\varphi_0}{\sigma^2} KT \ln \omega$$

(3) $\ln \omega$ の温度こう配から

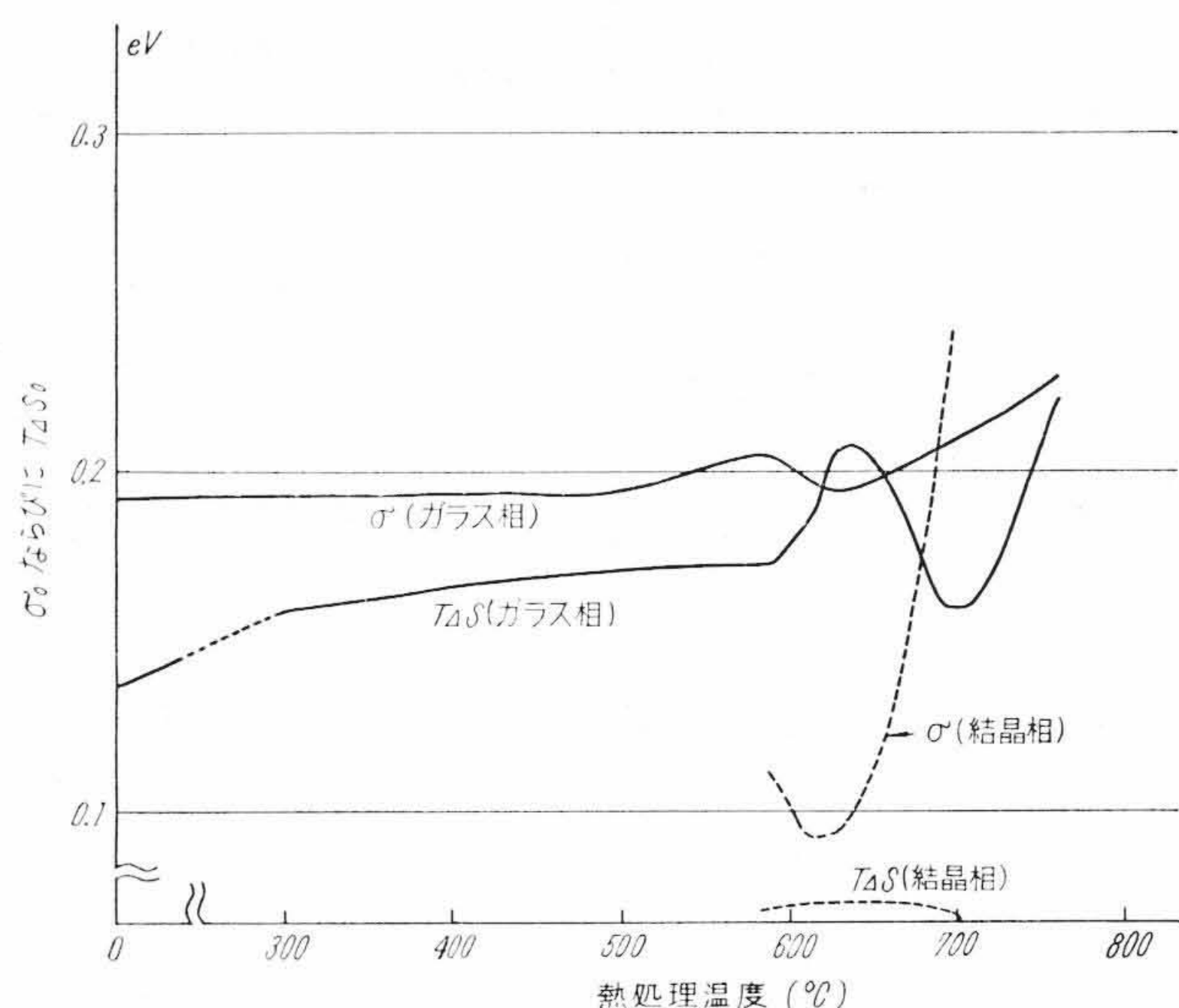
$$H_0 = -K \frac{\partial \ln \omega}{\partial (1/T)} = KT - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma$$

(4) $S_0 = (H_0 - \varphi_0) / T$

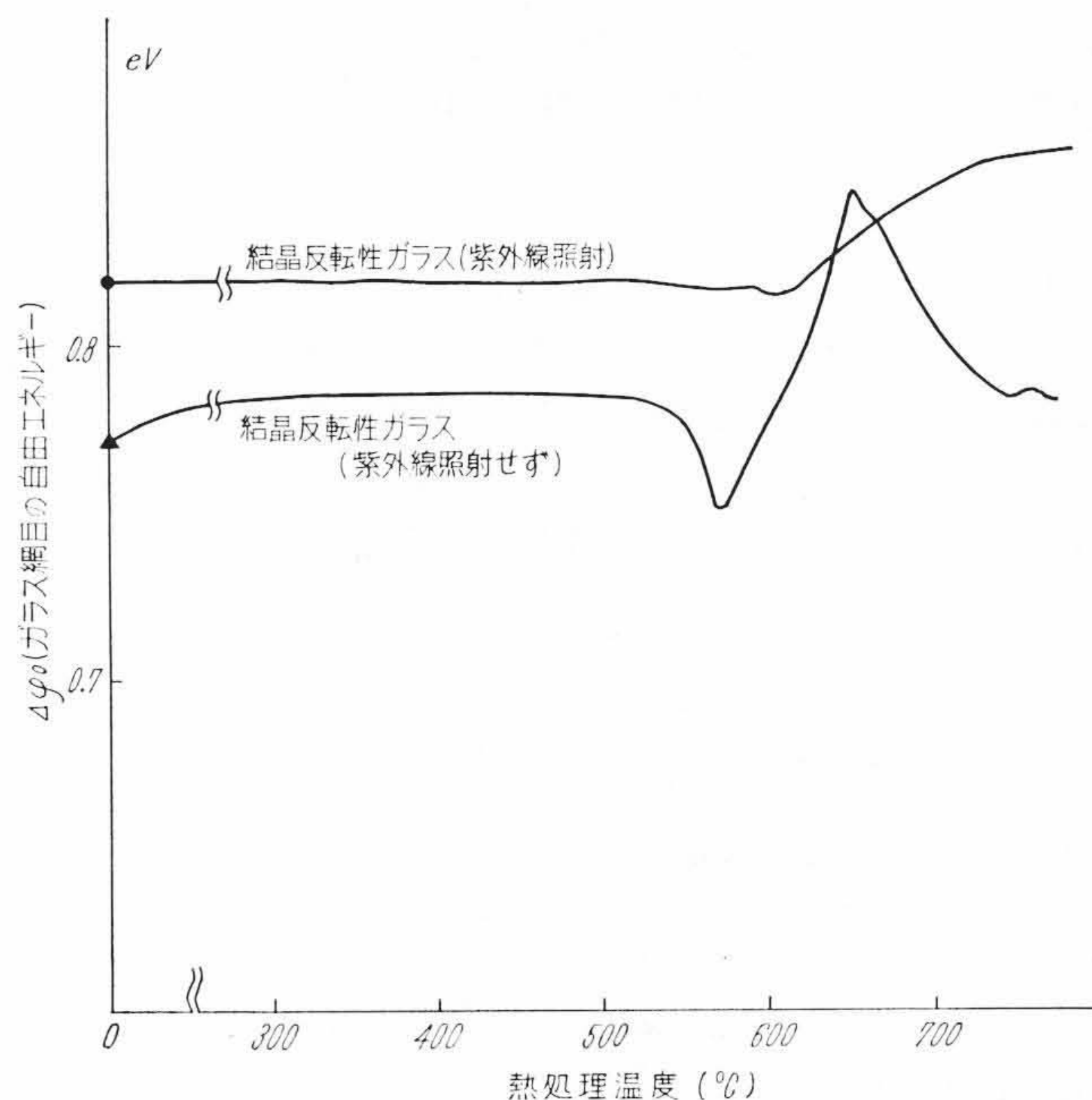
以上の関係式によって実験データを整理した結果を第8、9図に示した。まずガラス相のエネルギー変化に注目すると自由エネルギーは熱処理温度 600°C 前後から急激に減少する。ガラス網目がこわれ始まるためであろう。エンタルピーやエントロピーがいったん減少後再び増加してまた減少しているが、600°C 内外で破壊されたガラス相の中から結晶相が析出するために双極子の回転が影響を受けてエントロピー変化の増大をきしているものと思われる。700°C 近くになってエントロピー変化量が減るのは、第一次結晶の破壊と第二次結晶



第8図 紫外線照射後熱処理された試料の自由エネルギーならびにエンタルピー変化



第 9 図 紫外線照射後熱処理された試料のエネルギー分布ならびにエントロピー変化



第 10 図 結晶反転性ガラスにおける熱処理温度と自由エネルギー変化の関係

の析出(第 1 表)に伴う破壊現象のためではないと思われる。

さてこの自由エネルギー変化は構造敏感な量であって、さきに述べた高温熔融後クエンチした結晶反転性試料では第 10 図に示したとおり紫外線照射を受けぬ試料が正常状態での照射試料と同様な変化を示し、反対の挙動をとることがわかった。

5. 結 言

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系ガラスに稀土類元素 (Ce, Gd etc), 結晶核になる元素 (Au) を極微量加えて紫外線照射後の熱処理によって結晶化させながら誘電分散 (低周波) 特性を測定した結果

- (1) 分散はほぼ Debye 形を示すが結晶化熱処理とともに, Debye 形からのずれが大きくなり, さらに結晶化が進むと Debye 形に再び近づく。すなわち分散の半値幅が変化する。
- (2) 結晶化熱処理とともに自由エネルギー, エンタルピー, エントロピーが変化する。すなわち, 自由エネルギーは結晶析出前までは減少し, 析出が進むと増加する。エントロピーは析出前までは増加し析出が進むと減少し, さらに温度が高くなって析出結晶が変化し始めると再び増加する。析出前はガラス網目が乱れており, そ

の中から結晶相が生長し始めることを示している。

(3) 結晶反転性ガラスではエントロピーや自由エネルギーの変化が正常な場合と逆になっている。すなわち紫外線照射前の状態で核が生成しており, 照射によって核密度が高くなり過ぎる結果, かって結晶が生長し得なくなっているものと考えられる。

終わりに臨み, 本研究に対し終始ご助言をいただいた東京工業大学境野教授ならびに日立製作所茂原工場内各位に深くお礼申しあげ

参 考 文 献

- (1) Kingery: Ceramic Fabrication Processes, p. 195
- (2) S. D. Stookey: Photosensitive Glass, Ind. Eng. Chem., 41, 856
- (3) Fröhlich: Theory of dielectrics
- (4) Fréchet: Non Crystalline Solids
- (5) 窯業協会誌所載の京都大学田代教授, 東工大森谷, 境野教授の諸論文
- (6) 小田原: 応用物理学会講演 (36 年秋期)

本誌の新年号は, 毎年「日立技術の成果」として広く愛読者諸兄より多大のご好評をいただいております。昭和 38 年度の新年特集増大号 (Vol. 45 No. 1) も恒例により“昭和 37 年度における日立技術の成果”号として発行することになりました。

なにとぞ引きつづきご愛読くださいますよう, お願い申し上げます。