

(様式)

論文内容の要旨

氏名 木岡 桂太郎

論文題目：ガラス組成設計と結晶化制御によるペロブスカイト系結晶化ガラスの創製

ガラスの結晶化法は、結晶化挙動の制御によってガラスと結晶の両方の長所を活かすことのできる材料開発の手法である。本手法は透明であるガラスを前駆体とするため、光学材料の結晶化に特に有効である。

アルカリニオブ酸化物の LiNbO_3 、 NaNbO_3 、 KNbO_3 などは有毒元素である鉛を含まずに優れた非線形光学特性を発現するため、ガラスの結晶化法においても合成が試みられてきた。しかしこれらは個々の報告にとどまっており、アルカリニオブ酸化物系全体の結晶化挙動は示されていない。特に KNbO_3 についてはガラスの結晶化特有の準安定相が析出するなど複雑な結晶化挙動を示すが、これについての調査も行われていない。そこで本研究は、ペロブスカイト型構造となる NaNbO_3 と KNbO_3 、そしてこれらの固溶体 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ の結晶化挙動をガラス組成の設計によって調査し、アルカリニオブ酸化物系全体の結晶化挙動を明らかにすることを目的とした。

第1章では本研究の背景、目的、位置づけについて述べた。

第2章ではペロブスカイト型アルカリニオブ酸化物の NaNbO_3 と KNbO_3 の結晶化挙動の制御を、ガラス組成への Al_2O_3 の添加により試みた。 Al_2O_3 で各網目形成酸化物を置換することでガラスは疎な構造となり、結晶化が起りやすくなることを見出した。 NaNbO_3 の結晶化では、 Al_2O_3 の量が増えると NaNbO_3 の粒子径が小さくなり、結晶化ガラスの透明性が大幅に向上した。 KNbO_3 の結晶化では、 Al_2O_3 を含まない場合は低温相として準安定相が、高温相として KNbO_3 と $\text{K}_3\text{B}_2\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ が混相で析出したが、 Al_2O_3 を含む場合は低温相として準安定相が、高温相として KNbO_3 のみが析出した。これらの結果より、 Al_2O_3 は網目形成酸化物である SiO_2 や B_2O_3 のガラス状態を安定化させ、 NaNbO_3 の結晶化の場合は結晶成長を抑制し、 KNbO_3 の場合は網目形成酸化物の結晶化を抑制することを見出した。また KNbO_3 と $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ の結晶化により、 K^+ の存在が結晶化を困難にしていることを見出した。これについてイオンの大きさとその拡散速度の観点から考察し、アルカリニオブ酸化物系全体の結晶化挙動を明らかにした。

第3章では準安定相と KNbO_3 の形成過程および準安定相の存在が KNbO_3 の結晶化に及ぼす影響を調査した。準安定相と KNbO_3 の形成過程は、ガラス試料の DTA と結晶化ガラスの XRD 測定および SEM 観察により調査した。その結果、ガラス表面から準安定相が結晶化し、次いでその表面から KNbO_3 が結晶化することを確認した。準安定相の存在が KNbO_3 の結晶化に及ぼす影響は、二段階熱処理により調査した。一段階目の熱処理で準安定相の析出量を変化させ、二段階目の熱処理で KNbO_3 を統一した条件で析出させた。その結果、準安定相の析出量が多いほど KNbO_3 の析出量も多くなり、準安定相は KNbO_3

と同様もしくは極めて近い組成であることが示唆された。

第4章では第2章で用いた組成に少量のNiOもしくはCuOを添加し、レーザー誘起結晶化法によりラインパターニングを行った。準安定相が析出しないNaNbO₃と(K,Na)NbO₃は、それぞれ均一な構造の単相の結晶ラインとなったのに対し、KNbO₃の場合は、Al₂O₃を含まない組成では準安定相のみが、Al₂O₃を含む組成では準安定相とKNbO₃が析出した結晶ラインとなった。この結果より、第2章で示されたAl₂O₃によるKNbO₃の結晶化に対する添加効果は、レーザー誘起結晶化法のような短時間の結晶化でより顕著な違いを示すことを見出した。また混相ではあるがKNbO₃が析出した結晶ラインをパターニングしたのは本研究が初めてであり、その形成過程をレーザー照射中の温度分布より考察した。

第5章ではペロブスカイト型マンガン酸化物La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃のレーザーパターニングを行い、その磁気特性を評価した。電気炉を用いた熱処理により結晶化挙動を調査し、低温相としてSrB₂O₄が、高温相としてLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃が析出することを確認した。La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃が析出した結晶化ガラスは、低温相であるSrB₂O₄との混相となった。一方、レーザー誘起結晶化法ではLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃が単相で得られた。この試料について磁気特性の評価を行い、結晶ラインは313-323 Kの間にキュリー温度をもつ強磁性体であることを確認した。

第6章では本論文を総括した。

本研究は、ガラス組成の設計によって結晶化挙動を制御し、ペロブスカイト系結晶化ガラスを創製した。この成果は結晶化ガラスを創製するための新たな指針となるものである。