

## 【論文】

## 石英の熱物性および構造に及ぼす 結晶中OH基の影響

古賀 延幸\*、村石治人\*\*

### Effect of OH group in quartz on the thermal properties and the crystal structure.

Nobuyuki KOGA\*, Haruto MURAIISHI\*\*

**Abstract:** Effect of OH groups included in quartz on the thermal behavior and the crystal structure of quartz were investigated. OH groups had no effect on  $\alpha$ - $\beta$  phase transition of quartz, contrary to lattice defect and impurities. Quartz containing OH groups was characterized by (1) the value of activation energy at the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition, (2) the change of unit cell volume with microwave irradiation.

**Keywords:** quartz, phase transition, OH group

#### 1. 緒言

石英は結晶転移として、一般に $573 \pm 1^\circ\text{C}$ で $\alpha$ 石英(三方晶系・三回対称軸)⇔ $\beta$ 石英(六方晶系・六回対称軸)による転移を起こす。しかし、一般に行われている熱分析は非平衡条件下における測定であるため、転移温度が $573 \pm 1^\circ\text{C}$ を示すとは限らない。また、測定条件によって大きく異なった値を示すので条件設定が重要になってくる。例えば昇温速度を一定にしておく必要がある。それ以外にも①構造欠陥の存在②不純物の存在③石英中に蓄えられた歪みなどによって転移温度は大きく変化することが報告されている。しかし、これらの石英の因子と転移温度との詳細な関連性はまだ明らかにされていない。以前、我々の研究室では、成因の明らかな天然産岩石から石英を採取し、DSC測定とX線回折を行った。その結果、天然産石英の成因の違いを熱解析・構造解析により区別することができることを証明した。しかしながら、何故区別できたのかは証明されていない。だが、石英の熱・構造的性質に影響を及ぼす因子は次のように考えられる。

①不純物

②格子欠陥

③OH基(水素イオン $\text{H}^+$ )

①、②については既に報告している<sup>1)</sup>。③は石英の結晶中でシラノール基( $\text{Si}-\text{OH}$ )や $\text{Al}^{3+}$ や $\text{Fe}^{3+}$ など3価のイオンが不純物として $\text{Si}^{4+}$ と同型置換したときの、電荷補償など様々な状態で存在している。一般にOH基は熱水合成された合成石英に含まれやすく、水晶デバイスの性質にも影響を及ぼしている。また石英結晶中のOH基に関する研究として、 $1000^\circ\text{C}$ の加熱処理を行いOH基の脱水縮合による影響を構造、光学的分析を行った報告<sup>2)</sup>や石英単結晶にIRその場分析を行いOH基の吸収ピークから高温でのOH基と $\text{Li}^+$ イオンの相互作用の報告<sup>3)</sup>がされている。よって本研究では、OH基(水素イオン $\text{H}^+$ )含有量が異なる水晶片(京セラ提供)を試料とし、DSC測定(DSC 8230 理学電機製)やX線回折を行い、石英中のOH基が $\alpha$ - $\beta$ 相転移温度など熱的性質やその結晶構造に及ぼす影響を調べることを目的とする。

\* 九州産業大学工学研究科工業化学専攻

\*\* 九州産業大学工学部物質生命化学科

## 2. 実験及び解析方法

### 2-1 試料調整及び処理

人工水晶はmという記号で表した柱面、Rおよびrという2種類の錐面、sとxなどの比較的小さな面から成り立っている(Fig1, 図は右水晶)<sup>4)</sup>。同じ水晶でも結晶の軸方向によりOH基(水素イオン)含有量および、全体でも微量であるが不純物含有量がそれぞれ異なるとされる。

同一の熱水合成水晶(京セラ製)をFig1(b)のように+X軸方向、-X軸方向、Z軸方向にカットした3つの水晶片を試料とした。試料名をそれぞれNo1、No2、No3とする。水晶片はそれぞれ150メッシュの粉末にして、測定を行った。3つの水晶片の既存データとして不純物含有量、またIR測定によるOH基振動ピーク( $3500\text{cm}^{-1}$ )の吸収係数 $\alpha$ はOH基含有量の指標となるため、それぞれをTable1,2に示す。

Table1 Impurity content for quartz samples (No1 ~No3) .(ppm)

Sample	Al	Fe	Na	Li
No1	1.8	1.9	0.3	0.6
No2	1.8	1.9	0.3	0.6
No3	0.3	0.6	0.2	0.2

Table2 Absorption coefficient  $\alpha$  ( $3500\text{cm}^{-1}$ ) for quartz samples (No1~No3).

Sample	Absorption coefficient $\alpha(3500\text{cm}^{-1})$
No1	0.024
No2	0.290
No3	0.024

(加熱・マイクロ波処理)

石英試料を $800^\circ\text{C}$ で加熱、またはマイクロ波を照射し、格子振動が及ぼす石英試料の熱物性と構造への影響を調べた。

### 2-2 測定及び解析法

#### (1) X線解析

X線回折装置 (RINT2400、理学電機製) を用い、XRD、結晶子サイズ ( $D_{h,k,l}$ ) および単位胞体積(V)を調べた。<sup>5)</sup>

#### (2) 熱解析

熱分析はDSC測定装置 (DSC8230、理学電機製) を用い、昇温および降温速度 $5\text{K}/\text{min}$ 、試料量 $10.0 \pm 0.5\text{mg}$ の条件下で測定した。測定したDSC曲線の解析はDSC装置に備わっている解析ツール(補外法)を用いて相転移温度と相転移熱量を決定した。

#### (2-1) $\alpha - \beta$ 相転移温度の解析

補外法で定めた昇温時(Heating時)と降温時

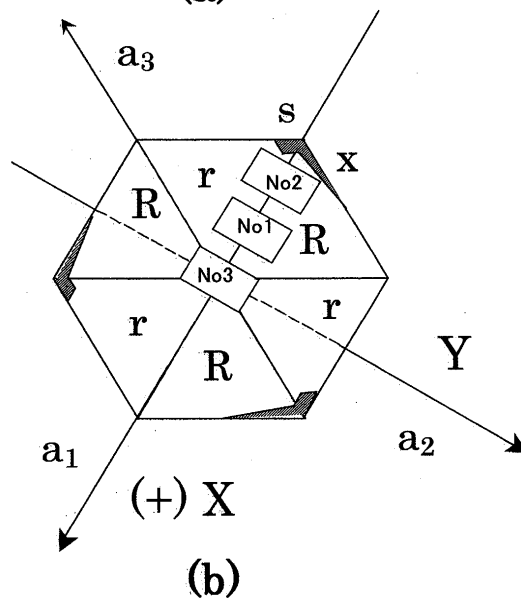
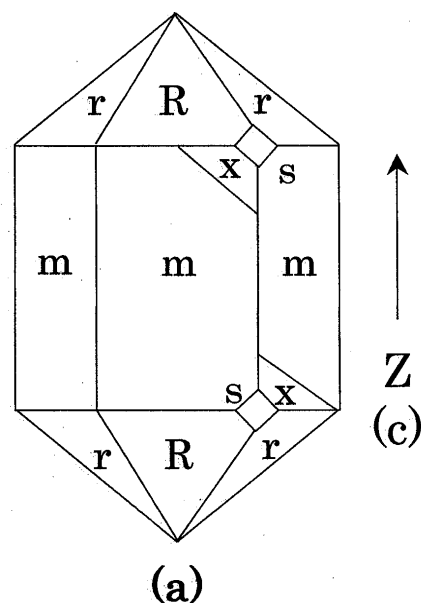


Fig1. The outside of artificial crystal (Right crystal)

(Cooling時)の相転移温度を

Heating時:

転移開始温度 (Heating beginning) : T(hb)

ピーク温度 (Heating peak) : T(hp)

転移終了温度 (Heating ending) : T(he)

Cooling時:

転移開始温度 (cooling beginning) : T(cb)

ピーク温度 (cooling peak) : T(cp)

転移終了温度 (cooling ending) : T(ce)

とした。

また昇温時(Heating時)と降温時(Cooling時)の相転移熱量をそれぞれ $\Delta H(h)$ ,  $\Delta H(c)$ とした。

以上のDSC曲線の解析法をFig2にまとめる。

(2-2)活性化エネルギーの求め方(小沢法<sup>6)</sup>)

- ①同一の石英試料を3種類の昇温(降温)速度2、5、10°C/minで、ピーク温度 $T(hp)$ ,  $T(cp)$ を測定する。
- ②X軸にピーク温度の逆数 $1/T(1000/K)$ 、Y軸に昇温(降温)速度( $\phi$ )の対数 $\log \phi$ で、Arrheniusプロットを行う。
- ③昇温(降温)時の傾きを求め、Arrheniusの式から活性化エネルギー $E$ を求めた。  
(昇温時の活性化エネルギーを $E(h)$ 、降温時の活性化エネルギーを $E(c)$ とする。)

$$\log k = - E / (2.303 \times R) \times (1 / T) + \log A$$

( Arrheniusの式 )

- k : 速度定数
- E : 活性化エネルギー ( $Jmol^{-1}$ )
- R : 気体定数 ( $J \cdot K^{-1}mol^{-1}$ )
- T : 温度 (K)
- A : 頻度因子

### 3. 結果及び考察

#### 3.1構造欠陥と不純物の $\alpha - \beta$ 相転移温度に及ぼす影響

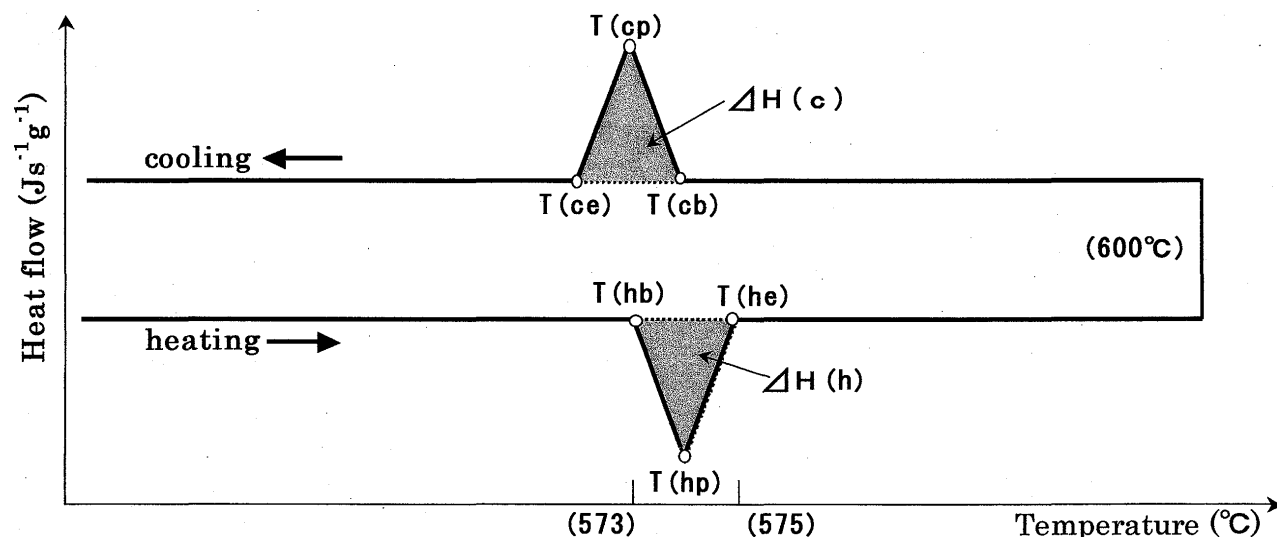
格子欠陥と不純物が各 $\alpha - \beta$ 相転移温度に及ぼす影響については既に報告<sup>1)</sup>したように、構造欠陥と不純物はほとんど同じ傾向を示す。その影響をここに再度まとめておく。(各相転移温度 $T(hb), T(he), T(cb), T(ce)$ はFig2参照)

①昇温時(Heating時)の転移開始温度 $T(hb)$ の低下

$\alpha$ 石英に点欠陥や不純物による格子欠陥が発生すると、ケイ素と酸素の $\equiv Si-O$ 結合の一部切断が結晶構造中で起こる。切断された結合部は非切断部分よりも結合の拘束力が弱いので、加熱による格子振動が起こりやすくなる。つまり切断された結合部は $\alpha \rightarrow \beta$ 転移の格子振動を起こしやすく、転移開始を速めるため、昇温時の転移開始温度 $T(hb)$ を低下させたと考察した。

②昇温時(Heating時)の転移終了温度 $T(he)$ の上昇

石英中の点欠陥や不純物による格子欠陥が石英の比熱容量を増加させたため、転移開始から終了までに必要なエネルギーが増加し、転移終了温度を上昇させたと考察した。



	Transition temperature (°C)			Transition quantity of heat ( $Jmol^{-1}$ )
Heating	$T(hb)$	$T(hp)$	$T(he)$	$\Delta H(h)$
Cooling	$T(cb)$	$T(cp)$	$T(ce)$	$\Delta H(c)$

Fig2. Conceptual figure of analysis of DSC curve

### ③ 降温時 (cooling時) の転移開始温度 $T(cb)$ の上昇

降温時の転移も①と同様に、既に転移している  $\beta$  石英中の格子欠陥が  $\beta \rightarrow \alpha$  転移を通常の石英よりも速める。しかし  $\beta$  は高温相であるので、降温時の転移開始温度  $T(cb)$  は通常よりも上昇する。

### ④ 降温時 (cooling時) の転移終了温度 $T(ce)$ の低下

②と同様に格子欠陥が  $\beta \rightarrow \alpha$  転移に必要なエネルギーの増加させ、通常の石英よりも転移終了が遅くなる。  $\beta$  は高温相であるので、転移終了温度  $T(ce)$  は低下する。

また①～④の相転移温度に与える影響はFig3のようにまとめられる。またこれらの温度変化には構造欠陥では数 $^{\circ}\text{C}$ 程で、不純物では十数 $^{\circ}\text{C}$ 程の違いがある。

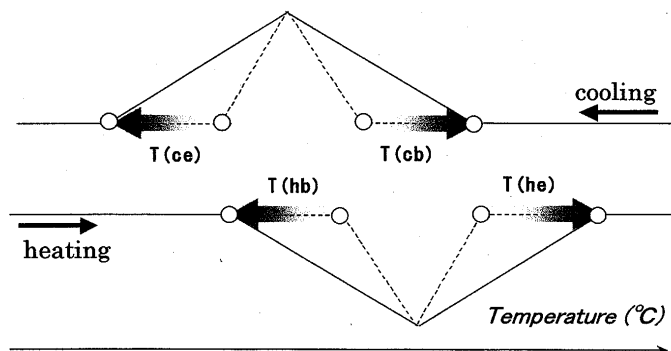


Fig3. Change of  $\alpha - \beta$  phase transition temperature by lattice defect and impurity for quartz

### 3.2 石英中のOH基が $\alpha - \beta$ 相転移温度に及ぼす影響

京セラ製石英No1~No3の相転移温度を測定した。昇温時(Heating時)と降温時(cooling時)の相転移温度をFig4,5に示す。まずTable1,2より、不純物量のみが異なるNo1,3の間には以前調べた不純物や構造欠陥のような数~十数 $^{\circ}\text{C}$ の転移温度の差は全く表れなかった。そのため試料中の不純物量はNo1~3全てで転移温度に影響を及ぼさない程のわずかであると判断できた。次にTable2に示したような、OH基の含有量が大きい試料No2の転移温度に他のNo1,3と違いが

表れることを期待したが、各転移温度で大きな違いが見られず、OH基が相転移温度に及ぼす影響を知ることができなかった。さらに加熱・マイクロ波処理をした試料の相転移温度も測定したが、各相転移温度の変化はほとんどなく0.1~0.2 $^{\circ}\text{C}$ 程であった。0.1~0.2 $^{\circ}\text{C}$ の差は測定誤差とみなせるため、石英中のOH基がその $\alpha - \beta$ 相転移温度に及ぼす影響は非常に小さいのではないかと考えられる。

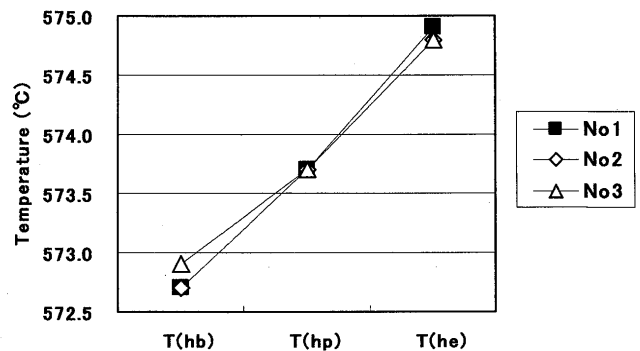


Fig4.  $\alpha - \beta$  phase transition temperature in heating for quartz samples (No1~No3)

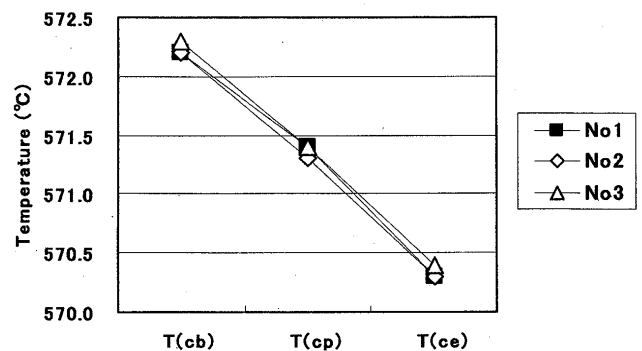


Fig5.  $\alpha - \beta$  phase transition temperature in heating for quartz samples (No1~No3)

### 3.3 石英中のOH基による $\alpha - \beta$ 相転移反応の活性化エネルギーの違い

OH基による相転移温度の違いが非常に小さいため、(2-2)の方法で $\alpha - \beta$ 相転移の昇温時(Heating時)と降温時(cooling時)の活性化エネルギー $E(h)$ と $E(c)$ を全試料について求め、比較する。またマイクロ波処理を行った試料についても同様に活性化エネルギーを求めた。結果をFig6,7に示す。

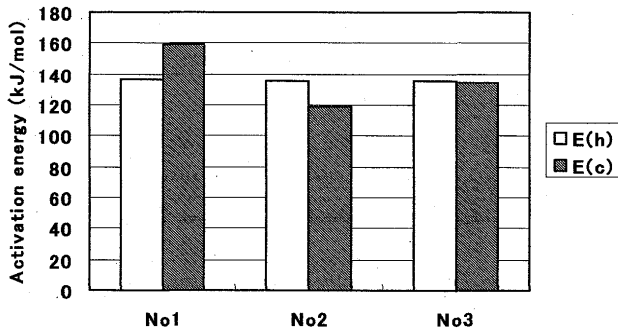


Fig6. Activation energy for quartz samples ( No1~No3 )

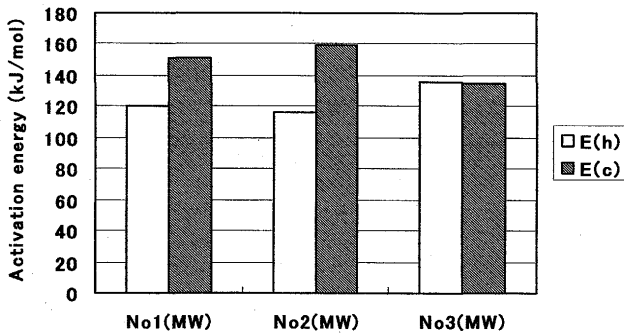


Fig7. Activation energy for quartz samples by microwave treatment ( No1(MW)~No3(MW) )

Fig6から昇温時(Heating時)の活性化エネルギーE(h)は全ての試料が135 kJ/mol程の値を示し、差が見られなかった。しかし、降温時(cooling時)の活性化エネルギーE(c)では違いが表れ、特にOH基の量が多い試料No2が最低値(119 kJ/mol)を示す結果になった。また各試料でE(h)とE(c)の値を比較すると試料No2ではE(c)の方がE(h)よりも低い値を示し、他のOH基の量が少ない試料No1, 3ではE(c)の方がE(h)よりも高い値を示す違いが表れた(No3ではE(h)とE(c)はほぼ同じ値)。さらにFig7からNo2にマイクロ波処理を行うとその活性化エネルギーはE(c)の方がE(h)よりも高い値となり、No1と同様な傾向を示すことが分かった。これらのことからOH基が石英に与える影響として、石英の相転移反応において昇温時よりも降温時の活性化エネルギーを低くする傾向があるように思われる。

### 3. 4石英中のOH基が構造に及ぼす影響

石英中のOH基が構造に与える影響を調べるために石英試料の結晶子サイズと単位胞体積を求めた。

また加熱処理とマイクロ波処理もそれぞれ行い、それらの結晶子サイズと単位胞体積も求めた。結果をFig8,9に示す。結晶子サイズにおいて、未処理の状態ではOH基と不純物の量が最も少ない試料No3が最大の結晶子サイズ(655 Å<sup>3</sup>)を示した。また加熱処理、マイクロ波処理を行うことで全ての試料が劇的に結晶子サイズが増した。これは加熱処理やマイクロ波処理で熱エネルギーを与え、格子振動を起こすことで結晶をエネルギー的により安定な(結晶中の乱れを減らす)状態に近づけようとするアニール効果のためである<sup>7)</sup>。またこの増大は純粋な試料No3よりOH基や不純物を含む試料No1, 2の方が顕著となった。

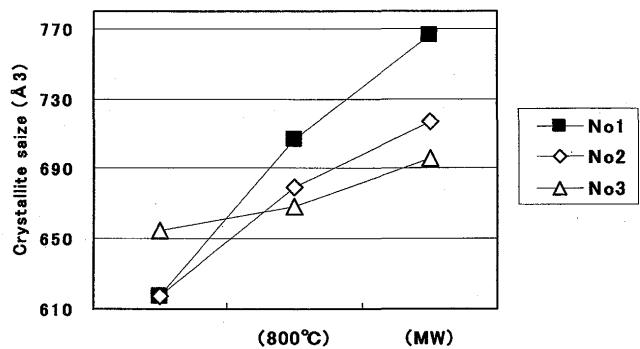


Fig8. Change of crystallite size for quartz samples ( No1~No3 ) by anneal(800°C) and microwave(MW) treatment

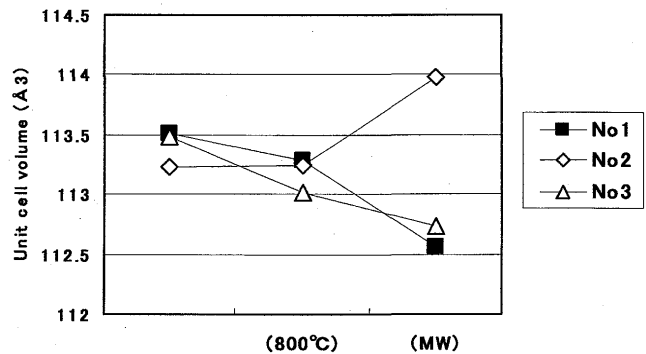


Fig9. Change of unite cell volume for quartz samples ( No1~No3 ) by anneal(800°C) and microwave(MW) treatment

一方単位胞体積では、未処理の状態ではOH基量の多い試料No2が他のNo1, 3よりもやや小さな値を示すが大きな差は出なかった。しかし加熱処理を行うことで

No2の単位胞体積はわずかに膨張し、他のNo1, 3は縮小する傾向が表れた。またマイクロ波処理を行うとこの傾向はさらに強くなり、No2は未処理から約 $0.9 \text{ \AA}^3$ も膨張し、他のNo1, 3では約 $1.0 \text{ \AA}^3$ も縮小した。加熱・マイクロ波処理によるアニール効果により、結晶構造の歪みが修正されるが、通常単位胞体積は変化しないと考えられる。No1,3は加熱・マイクロ波処理により、単位胞体積が縮小しているが、これは結晶が歪み、回折ピークがシフトしたため、計算上縮小したものと思われる。だがNo2は処理を行うことで単位胞体積が膨張する他の試料と明らかに異なる傾向を示した。このため石英中の多量のOH基が加熱処理、マイクロ波処理による歪みの修正以外に単位胞体積の膨張を起こしているように思われる。

### 3.5 加熱およびマイクロ波処理に伴うOH基の変化

Table1から石英試料には微量であるが、1,3個のイオンが存在している。石英中に3個のイオンが存在する時、水素イオン $\text{H}^+$ 又は1個のイオン $\text{M}^+$ が電荷補償で付近に存在するモデルがすでに述べられている<sup>8)</sup>。このモデルを基本に3.3と3.4の結果とからFig10のようなモデルを考えた。

石英中のOH基が多量に存在すると、Fig10(a)に示すように距離の近いOH基同士が水素結合すると考えられる。この水素結合が $\alpha \rightarrow \beta$ 転移の活性化エネルギーを高めていると考えられる。しかし $\alpha \rightarrow \beta$ 転移により構造がねじれ、一度 $\beta$ 石英になるとこの水素結合が切断される。そのため $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の活性化エネルギーは $\alpha \rightarrow \beta$ 転移よりも減少する。つまりOH基の量が多い石英には昇温時よりも降温時の活性化エネルギーが低くなる傾向がみられるのではないかと考えられる。

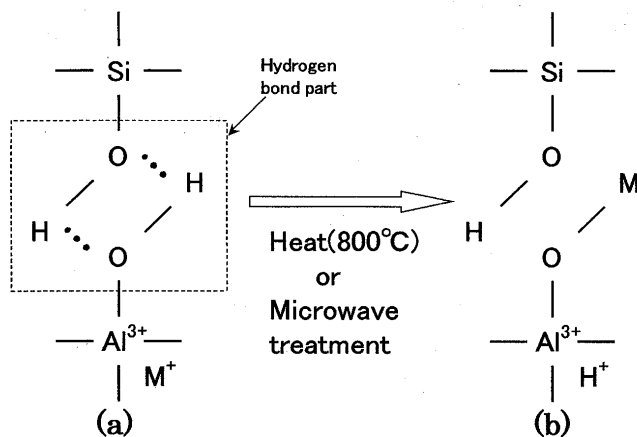


Fig10. Schematic illustration for change in OH group with heat and microwave treatment

また通常の石英では加熱処理やマイクロ波処理によるアニール効果から結晶構造の歪みの修正が起こる。しかしOH基の量が多い石英には水素結合部がある。この水素結合部の水素イオン $\text{H}^+$ が $\text{Al}^{3+}$ イオンの近くに電荷補償のため存在する一価のアルカリ金属イオン $\text{M}^+$ と加熱処理やマイクロ波処理による熱エネルギーにより置換するのではないかと考えられる。既に石英中で $\text{Al}^{3+}$ イオンの近くに存在する $\text{L}^+$ イオンが $800^\circ\text{C}$ 以上の加熱により結晶中の $\text{H}^+$ イオンに置換されることがIRのその場分析を用いた研究で報告されている<sup>3)</sup>。そのため $\text{M}^+$ と $\text{H}^+$ の置換が起こることで水素結合が切断され、イオン同士の距離が広がるために単位胞体積が膨張したのではないかと考えられる。

## 4. 総括

- (1) 石英中のOH基は $\alpha - \beta$ 転移温度にほとんど影響を及ぼさなかった。
- (2) 石英中のOH基は $\alpha - \beta$ 転移反応の活性化エネルギーに影響を及ぼした。特に $\beta \rightarrow \alpha$ 転移時に活性化エネルギーを低下させた。
- (3) 加熱およびマイクロ波処理に伴い、OH基を含む石英はOH基の水素イオンと電荷補償で存在する1個の金属イオンが置換することで、結晶中の水素結合が切断され、イオン間距離を拡がり、単位胞体積が膨張した。

## 謝辞

本研究に用いた人工水晶の提供および不純物の分析をしていただいた宇佐見洋子氏(京セラキンキ株式会社、開発本部新技術開発グループ)に感謝いたします。

## 5. 参考文献

- (1) 古賀延幸・村石治人, 九州産業大学工学部報告書 vol. 42, P163-170 (2007)
- (2) 山口 貴弘ら, 分析化学Vol. 52 p. 787 (2003)
- (3) Satoru Suzukiら, 高圧力の科学と技術vol. 7 P101-103 (1998)
- (4) 砂川一郎, 結晶\*成長\*形\*完全性 共立出版株式会社 P187、(2003)
- (5) 理学電気株式会社編, X線回折の手引き 改訂第四版 P75-79 (1995)
- (6) 長崎誠三監修, 熱分析実験技術入門第2集, 科学技術社, P15-16 (1982)
- (7) 高橋清ら, 工業材料大辞典, 工業調査会, P37
- (8) 佐々木恒孝ら, 表面の構造, 朝倉書店 P157 (1971)