

## 無容器法から合成されたバルク酸化物ガラス

<sup>1</sup>(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門, <sup>2</sup>理化学研究所播磨研究所,  
<sup>3</sup>東京大学大学院 新領域創成科学研究科, <sup>4</sup>(独)日本原子力研究開発機構 J-PARC センター,  
<sup>5</sup>宇宙航空研究開発機構 ISS 科学プロジェクト室, <sup>6</sup>東京大学生産技術研究所

小原 真司<sup>1</sup>, 高田 昌樹<sup>2, 1, 3</sup>, 鈴谷 賢太郎<sup>4</sup>,  
 余野 建定<sup>5</sup>, 荒井 康智<sup>5</sup>, 増野 敦信<sup>6</sup>

### Bulk oxide glasses synthesized by a containerless processing

S. Kohara<sup>1</sup>, M. Takata<sup>1,2,3</sup>, K. Suzuya<sup>4</sup>, J. Yu<sup>5</sup>, Y. Arai<sup>5</sup>, and A. Masuno<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>2</sup>RIKEN Harima Institute, <sup>3</sup>Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, <sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>5</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, <sup>6</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

#### 1. はじめに

ガラスの合成法には、液体急冷法をはじめ、様々な方法が存在するが、試料を不活性ガスで浮遊させレーザー加熱により融解された「浮遊

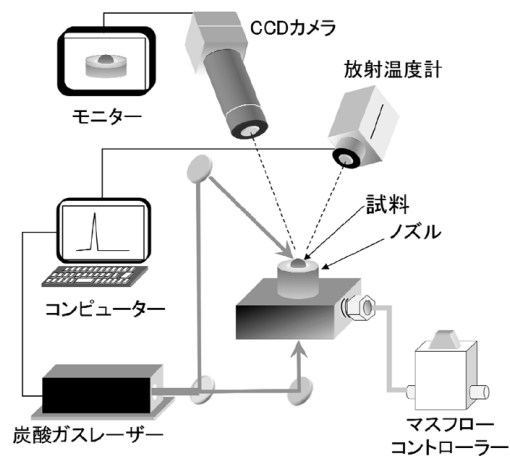


図 1 無容器法を用いたガラス合成装置

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1  
 TEL 0791-58-2750  
 FAX 0791-58-0830  
 E-mail: kohara@spring8.or.jp

液体」からレーザー光の遮断により $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 程度の冷却速度でバルクガラスを得る無容器法と呼ばれる方法がある。無容器法によるガラス合成の特徴は、不純物混入と結晶化の要因となる容器なしで高温融体を保持できるため過冷却液体状態を実現しやすく、そのため超急冷なしで高純度のバルクガラスが広い組成範囲で得られることである。本稿では無容器で得られた高純度バルク酸化物ガラスの合成およびその構造物性について我々がこれまで行ってきた研究成果を紹介する。

#### 2. 無容器法の原理

図 1 にガラス合成装置の概略を示す。装置の構成は非常にシンプルで、不活性ガス流量をコントロールするためのマスフローコントローラー、円錐形ノズル、試料を加熱するための炭酸ガスレーザーから成る。これに、試料の状態を観察する CCD カメラ、温度をモニターする放射温度計が加わる。炭酸ガスレーザーを用いて無容器で加熱するため、 $2000^\circ\text{C}$  以上の高融

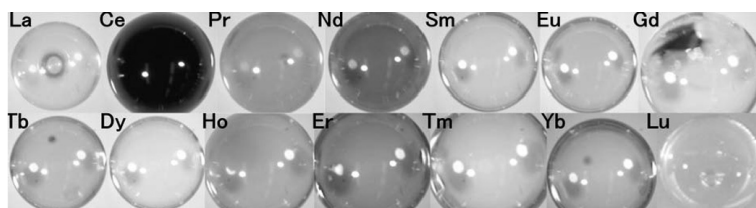


図2 無容器法を用いて合成された  $Ba_{0.7}Ln_{0.3}Ti_2O_{5.15}$  ガラス (Ln=希土類)

点試料の融解も容易である。

### 3. 無容器法で合成された $BaTi_2O_5$ ガラス<sup>1)</sup>

$BaO-TiO_2$ 系はガラス形成物質を含まないため、ガラス形成範囲が狭く、通常の液体急冷法ではバルクガラスを得ることは難しいが、無容器法を用いると直径2mm程度の  $BaTi_2O_5$  組成の球状ガラスを容易に得ることができ、図2に示すように種々の希土類をドーピングすることも可能である。またこのガラスは、2.14と言う高い屈折率を示し、Laをドーピングすることでさらにその屈折率は向上する。

### 4. 無容器法で合成されたガラスの構造解析

無容器法を用いるとガラス形成能の低い化学組成でもガラス化させることが可能となる。ではこのガラスになりにくいガラスの構造とはどのようなものであろうか？無容器法から合成されたガラスの構造を原子レベルで詳細に捉えるた

めに、我々は、放射光X線回折、中性子回折実験とそのデータに基づいた構造モデリングを逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) シミュレーション法<sup>2)</sup>を用いて行ってきた。RMCシミュレーションは、「密度を満たしたシミュレーションボックス内の粒子を回折実験データを再現するように原子間ポテンシャルを用いずに乱数で動かす」方法である。一例として、回折実験から得られた  $BaTi_2O_5$  ガラスの構造因子  $S(Q)$  と RMC によるフィッティング結果を図3に示す。

X線は重元素の散乱能が強く、中性子は酸素の散乱能が強い。さらにTiが中性子に対して負の散乱長を持つことから、X線回折と中性子回折のデータ  $S(Q)$  には大きなコントラストがある。この特徴は実空間  $T(r)$  でも明瞭に観測され、この両者を組み合わせることにより、複雑なガラス構造を明らかにできる。破線は4000個の粒子を用いて行ったRMCの構造モデルから計算された  $S(Q)$  であり、実験データをよく

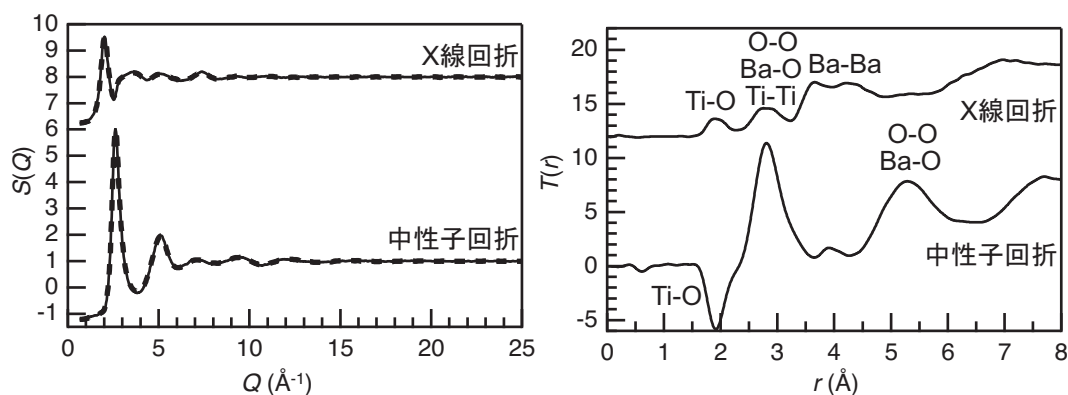


図3  $BaTi_2O_5$  ガラスの構造因子  $S(Q)$  と全相関関数  $T(r)$  (実線：実験データ、破線：RMC)

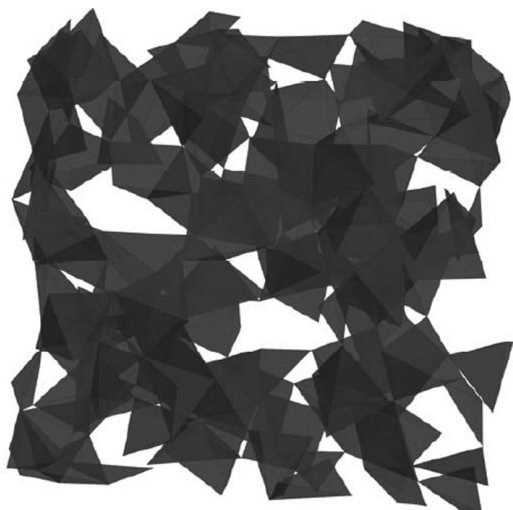


図4 BaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ガラスの Ti-O ネットワーク

再現していることが分かる。この RMC による構造モデルを解析し、ネットワーク構造がどうなっているかを調べたところ、図4に示すように TiO<sub>6</sub> というユニットが中心となり、これが O を頂点だけでなく稜も共有した密度の高いネットワークが形成されていた。Ba は隙間に一見ランダムに分布し密度の高い構造を作っている。Ba の周りの O の平均配位数は 7.5 と非常に大きく、この BaO<sub>x</sub> 多面体は多様であり、ユニットを形成していない。この非常に高密度な構造が高屈折率の原因であると考えられる。

同様の RMC シミュレーションにより解析さ

れた無容器法により合成された Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスの構造<sup>3)</sup>について紹介する。本ガラスは、宇宙・地球科学的に重要なかんらん石組成のガラスであり、オルソシリケート (2MO・SiO<sub>2</sub>, M: 金属) のガラス構造を知ることができるという意味でも興味深いガラスである。

図5 (a) に Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスの SiO<sub>4</sub> 四面体の分布を、比較のために図5 (b) に SiO<sub>2</sub> ガラスの構造を示す。図から明らかなように、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラス中には、SiO<sub>2</sub> ガラスでみられる SiO<sub>4</sub> 四面体が O を頂点共有して形成するネットワーク構造が存在していないことが分かる。Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラス中の SiO<sub>4</sub> 四面体の繋がりを調べてみると、孤立した SiO<sub>4</sub> 四面体と Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 二量体が存在していた。図5 (c) に MgO<sub>x</sub> 多面体の繋がりを示す。MgO<sub>x</sub> 多面体のネットワーク構造は MgO<sub>4</sub>, MgO<sub>5</sub>, MgO<sub>6</sub> が頂点および稜を共有して形成されており密度が高い構造になっていることが分かる。こうした基本ユニットとその繋がりの多様性が、Mg-O 結合から成る MgO<sub>6</sub> から構成されている Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (結晶) とガラス構造との最大の違いである。

## 5. 終わりに

無容器法を用いれば、ガラス形成能の低い物質でも、高純度のバルクガラスが得られ、新規ガラス創製の大きな可能性を秘めている。ま

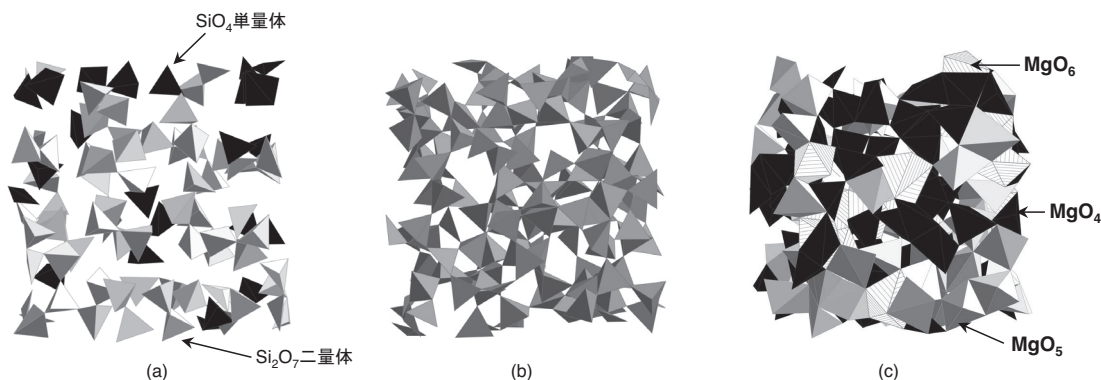


図5 (a) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスにおける SiO<sub>4</sub> 四面体の分布, (b) SiO<sub>2</sub> ガラスにおける SiO<sub>4</sub> 四面体の分布, (c) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスにおける MgO<sub>x</sub> 多面体の分布

た、一般に通常の液体急冷法によってガラス形成能の低いとされるガラスでもバルクガラスを得ることにより薄膜では測定が困難な構造物性や誘電物性について高精度の測定ができるという意味で、本手法の価値は大きい。さらにこういったガラスになりにくいガラスのガラス形成範囲およびそのガラス構造を調べることはガラス形成能の意味とその構造との関係を調べる上で非常に有用である。さらに、ガラス構造の解析に放射光 X 線回折や中性子回折を併用し、回折データに基づいた RMC シミュレーション

を適用したり、回折データを理論計算結果と比較しつつ、ガラスの 3 次元構造を理解することは、ガラスの構造物性研究の基礎として非常に重要である。よって、今後無容器法が新規材料創製・基礎物性の両面で広く利用されることが期待される。

#### 参考文献

- 1) J. Yu *et al.*, *Chem. Mat.* 21, 259 (2009).
- 2) R. L. McGreevy, *J. Phys. : Condens. Matter* 13, R 877 (2001).
- 3) S. Kohara *et al.*, *Science* 303, 1649 (2004).