

コンテナレス法により作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構造解析 Structure analysis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses synthesized by an aero-acoustic levitation technique

野上 正行^a, 渡辺 和博^a, 小原 真司^b
Masayuki Nogami^a, Kazuhiro Watanabe^a, Shinji Kohara^b

^a名古屋工業大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aNagoya Institute of Technology, ^bJASRI

希土類イオンをドープした $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスは、高効率発光あるいは永続的ホールバーニングを示すガラスとして興味を持たれているが、その構造についてはよくわかっていない。2007A1882 課題において、ドープした $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスの構造解析を行ったが、微量イオンを含んでいるために、良好なシミュレーション結果を得ることが困難であった。そこで今回は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスをコンテナレス法によって作製し、その構造解析を行った。その結果、遷移金属を含むガラスについて行った結果とほぼ同様の結果を得た。今回の結果と、別に行う中性子回折実験の結果とを併用して、シミュレーションを行うことで、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの 3 次元構造モデルの構築が可能となる。

キーワード： ガラス構造, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, コンテナレス法, 水素透過

【背景と研究目的】

ケイ酸塩ガラスは、その構成イオンの種類によってガラス構造、特性が大きく異なる。アルカリやアルカリ土類イオンなど多くのイオン種は、シリカの SiO_4 四面体からなる網目構造を切断するとされているのに対し、 Al^{3+} イオンは AlO_4 四面体として網目構造を形成する可能性がある。我々は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに Eu^{3+} や Sm^{3+} などの希土類イオンをドープすると、それら希土類イオンの発光効率が著しく高くなることを見出した。また、このようなガラスでは、永続的なホールバーニング現象の現れることも発見した。 Al^{3+} イオンを導入すると、希土類イオンのガラスへの分散状態が良くなることが知られているが、その時のガラス構造がどのようになっているのかについての解析がなされているわけではない。我々は、さらに最近、このようなガラスは高いガス透過特性を示すことも見出した。ガス透過特性はガラスの空間的な構造に関係したものであり、その構造を明らかにすることは、特性のより優れたガラスを開発するためにも必要である。

我々は、2007A1882 課題「新規な水素ガス選択透過ガラスの構造解析」において、遷移金属イオンを微量含んだ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構造解析を行った。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスでは Al および Si イオンの酸素多面体ネットワークが均一に無秩序構造ではなく分相構造を形成しており、遷移金属イオンが導入されることで、分相がより顕在化するということがわかった。このような結果は SPring-8 における実験で初めて明らかになったもので、水素ガス選択透過ガラスの開発への示唆を得ることができた。しかしながら、2007A1882 における実験では、微量とはいえ、遷移金属イオンを含んでいるために実験結果の解析が複雑になり、精度の高いシミュレーションができなかった。ガラスの応用に向けた開発研究を発展させるためには、本系のガラス構造をより正確に解析する必要が生じた。

添加物を含まずに、均質なガラスを作製する方法として試料をレーザーにより浮遊させた状態でガラスを作製する方法であるコンテナレス法に着目した。コンテナレス法では無容器でガラスを作製するため、不純物の混入はほとんど無視することができ、高精度なシミュレーション結果を得ることが可能となる。

【実験】

ガラス組成は、 $x\text{Al}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ （モル%で、 $x=0\sim 40$ ）とし、ガスジェット音波浮遊法と呼ばれるコンテナレス法を用いて作製した。X線回折実験は、SPring-8の非晶質物質用二軸回折計BL04B2を用いて行った。実験に用いたX線のエネルギーは61.6keVである。得られた散乱強度について吸収等の補正と規格化をすることで構造因子 $S(Q)$ を求め、 $S(Q)$ をフーリエ変換することで全相関関数 $T(r)$ を求めた。

【結果および考察】

Al_2O_3 含有量の異なる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構造因子 $S(Q)$ を図1に示す。 Al_2O_3 含有量の異なるガラスにおいてもシリカガラスのそれと本質的な違いはないが、 Al_2O_3 量の増加とともに、第一ピークは Q 値がやや大きくなる方向に、また第二ピークは小さくなる方向にシフトしていった。また、 Al_2O_3 を含有する3つのガラスは $Q=1\text{\AA}^{-1}$ より小さい領域でも散乱が認められ、コンテナレス法で作製したガラスにおいても、分相構造を有していることも確認できた。 $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた全相関関数 $T(r)$ を図2に示す。0.18nm付近に見られるピークはSi(あるいはAl)-Oからのものであり、それに続く0.27nmと0.31nmのピークはそれぞれ、O-O、Si-Si(あるいはAl-Al)結合によるものと考えてよく、それらのピーク位置はガラス中 Al_2O_3 含有量の多いものほど、少しずつ遠距離側にシフトしていくことが分かった。このようなピーク位置の変化は、2007A1882における実験結果と良く似ている。これは、ガラス作製方法の違いによって、ガラス構造に大きな違いがないことを示しており、コンテナレス法によって作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構造解析によって得られる3次元構造モデルが、他の方法で作製したガラスにも適用できるということを示唆している。

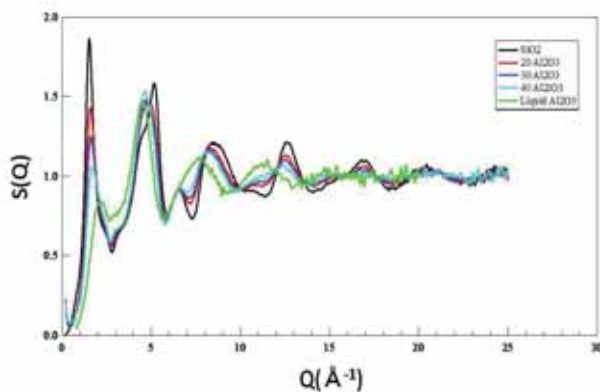


図1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構造因子 $S(Q)$

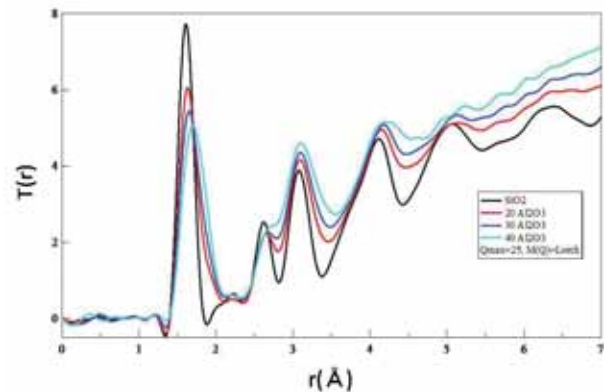


図2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの全相関関数 $T(r)$

【今後の課題】

今回のX線回折実験と、これとは別に計画している中性子回折実験、および逆モンテカルロシミュレーションとを併用することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの3次元モデルを構築することが可能となる。

【謝辞】

コンテナレス法を用いての球状ガラスの作製は、宇宙航空研究開発機構（JAXA）の荒井康智様にご協力頂きました。