

R0-Ga2O3 系 (R=Ca, Sr, Ba) ガラスの形成およびその構造

升田, 裕久
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17372>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 17 (2), pp.197-203, 1995-09-01. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



RO-Ga₂O₃ 系 (R=Ca, Sr, Ba) ガラスの形成およびその構造

升 田 裕 久

(平成7年5月30日 受理)

Glass Formation and the Structure in the Systems RO-Ga₂O₃ (R=Ca, Sr, Ba)

Hirohisa MASUDA

Glasses have been prepared in the systems RO-Ga₂O₃ (R=Ca, Sr, Ba) in the wide range of composition using rapid quenching technique. The glass forming regions obtained in this research were 30~70 mol% CaO, 20~45, 55~80 mol% SrO, 20~40, 65~75 mol% BaO and were wider than any other reports.

In order to clarify the structure of the glass and glass forming mechanism, measurement of infrared spectra, chemical shift of X-ray fluorescence spectra and viscosity of the melt have been done. From the results of these measurements, with addition of basic oxide, oxygen coordination number of gallium ion changes from 6 to 4 and polymerization degree of four oxygen coordinated gallium ion increases to cause the formation of network structure large enough to form the glass. Tendency of the change is determined by the intensity of the basicity of the added basic oxide and it can be estimated by the calculated basicity parameter. These results are common result of intermediate oxide M₂O₃ (M=Al, Ga, Fe).

1. 緒 言

現在, 新しいオプトエレクトロニクス材料用ガラスとして, SiO₂ などの従来からあるガラスの網目形成酸化物を含まないガラス形成系が注目されている. その中でも Ga₂O₃ 系ガラスは赤外透過性に優れていることから, 新しいガラス組成として有望視されている^{1,2)}. Ga₂O₃ は Al₂O₃, Fe₂O₃ と同様, 両性酸化物であり, 陽イオンの酸素配位数が組成によって変化しうることから, この系は一般的なガラスの網目形成酸化物である SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ とは異なるガラス形成メカニズムを有すると考えられる. しかしながら従来の研究においては, ガラスが得られた領域が狭いため, 系, 組成とその構造, 特にガリウムイオンに対する酸素の配位数変化およびその形態に関する系統的研究少なく, ガラス化のメカニズムなどに対する基本的な研究は十分なされていない³⁻⁶⁾.

そこで本研究では, 超急冷法を用いることによって広い組成範囲で RO-Ga₂O₃ 系 (R=Ca, Sr, Ba) ガラスを作製した. さらに, 融体粘度の測定, ガラス化試料の赤外線吸収スペクトルの測定および蛍光X線のケミカルシフトの測定を行った. これらの結果と, Ga₂O₃

系と同じ両性酸化物系である Al₂O₃ 系^{7,8)}, Fe₂O₃ 系^{9,10)}の結果を比較し, RO-Ga₂O₃ 系 (R=Ca, Sr, Ba) ガラスの構造およびガラス化のメカニズムを考察した.

2. 実験方法

2.1 ガラス化領域

試料作製用試薬として Ga₂O₃ (添川理化学製, 99.99%) と, アルカリ土類金属酸化物には炭酸塩 (片山化学工業製, 特級試薬) を用いた. これらの試薬を所定の組成となるように精秤し, 乳鉢で充分混合した後, その数 mg 試料を Pt/Pt-13% Rh 線を発熱体としたフィラメント上で融点より約 50K 高い温度で溶融し, 冷却速度約 10³K/sec (Hot-thermocouple 法¹¹⁾) または, 冷却速度約 10²K/sec (スプラットクエンチング法¹²⁾) で冷却した. これらの試料のガラス化の確認を, 粉末X線回折法によって行った.

2.2 融体粘度

Ga₂O₃ 系融体においては Fe₂O₃ 系¹⁰⁾との類似性より融体粘度すなわち構造単位の水合度が組成とともに変化し, 極大値を持つことが予想される. そこで, この系の融体の粘度を測定した. 粘度測定用組成には, 本研究で用いた装置の最高測定温度 (1823K) 以下で広い組成範囲で測定が可能な CaO-Ga₂O₃ 系を選んだ.

*材料開発工学専攻

測定は、るつば回転法¹³⁾によった。

2.3 赤外線吸収スペクトル

得られたガラス試料を粉碎し、その約 1.5mg を 200mg の KBr 粉末とよく混合した後、約 10t/cm² の圧力で錠剤に形成し、赤外線吸収スペクトル（以下 IR スペクトルと記す）測定用試料とした。測定装置には島津製作所製 IR-440 を用い、5000～300cm⁻¹ の波数領域で測定した。

2.4 蛍光 X 線分析

二結晶式高分解能型蛍光 X 線分析装置（理学電機製）を用いた蛍光 X 線のケミカルシフトの測定より、陽イオンの酸素配位数を明らかにすることができる⁸⁾。本研究においてもガリウムイオンが 4, 6 双方の酸素配位数を取りうることから、ガラス中のガリウムイオンの酸素配位数を明らかにする目的でこの手法を適用した。

しかしながら、現在のところ蛍光 X 線のケミカルシフトの測定からガリウムイオンの酸素配位数を明らかにした研究はない。そこでまず、ガリウムイオンの酸素配位数と蛍光 X 線のケミカルシフトの関係を明らかにした。ガリウムイオンの酸素配位数が明らかな化合物を合成し、その蛍光 X 線のケミカルシフトを測定した。ケミカルシフトの基準には GaAs 基板を用いた。分光結晶や測定する蛍光 X 線の種類などの条件を変えて測定した結果、Fig. 1 に示すように GaK $\beta_{1,3}$ 線のケミカルシフトが最も大きく配位数の違いを反映することが明らかになった。すなわち基準である GaAs を 0 として、酸素 6 配位の化合物は正のシフトを、酸素 4 配位の化合物は負のシフトを示した。このことから、蛍光 X 線のケミカルシフトの測定によりガリウムイオンの酸素配位数を明らかにすることができることがわかった。このときの測定条件は以下の通りである。100mesh 以下に粉碎した試料粉末を、シリコングリー

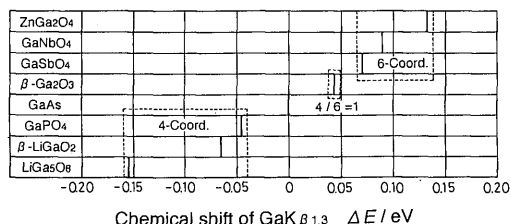


Fig. 1 Relation between oxygen coordination number of gallium ion in compounds and chemical shift of GaK $\beta_{1,3}$.

スを塗布したアルミニウム板に付着させて、測定に供した。測定には、Cr 管球 (50kV, 40mA), 分光結晶 LiF (200) × 2, PR ガスフロー・プロポーショナルカウンタ検出器を用いた。ステップ・スキャンによる測定を、0.0005° (5/10000°) ずつ行い、各ステップにつき40秒間 X 線強度を積算した。スペクトルのピーク位置は、スペクトルの形が左右非対称であるため、最大強度の90%の中点とした。

3. 結 果

3.1 ガラス化領域

Fig. 2 に、RO-Ga₂O₃ 系 (R=Ca, Sr, Ba) のガラス化領域を示す。白抜き部は約 10⁵K/sec の冷却速度で、

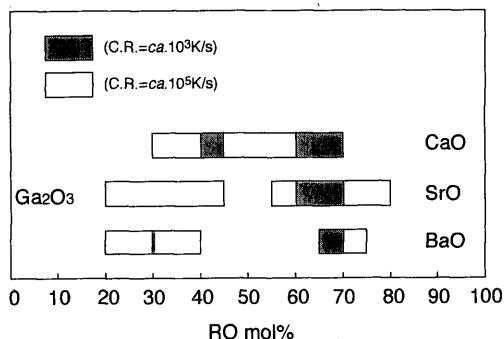


Fig. 2 Glass forming regions in the systems RO-Ga₂O₃ (R=Ca, Sr, Ba).

斜線部は約 10³K/sec の冷却速度でもガラス化した領域を示したものである。これより CaO-Ga₂O₃ 系では 30～70mol% CaO (40～45, 60～70mol% CaO : 以下括弧内は冷却速度約 10³K/sec でもガラス化した範囲を示す), SrO-Ga₂O₃ 系では 20～45, 55～80mol% SrO (60～70mol% SrO), BaO-Ga₂O₃ 系では 20～40, 65～75mol% BaO (30, 65～70mol% BaO) の領域にガラス化領域があることがわかる。なおこれらの系はいずれも高融点であり、組成によっては Hot-thermocouple 法における最高温度約 1900K で溶融できないものもあり、ここに示した領域に限られた。RO-Ga₂O₃ 系のガラス化領域は幾らか報告がある。約 10³K/sec の冷却速度でガラス化した領域は Sakka ら⁶⁾の結果とはほぼ一致している。また、G. Whichard ら¹¹⁾の CaO-Ga₂O₃ 系におけるガラス化領域は、本研究結果の約 10³K/sec と約 10⁵K/sec の冷却速度でガラス化し

た領域の間に位置している。本研究では、超急冷却法を用いることによって、従来の研究と比較してかなり広い領域にわたってガラスが得られた。

以上のガラス化領域の結果を見ると、 Ga_2O_3 系におけるガラスの網目形成酸化物は Ga_2O_3 であると考えられるが、いずれの系においても Ga_2O_3 の少ない領域、特に RO が 60～70mol% (Ga_2O_3 が 30～40mol%) の領域で比較的ガラス化が容易であるという特徴的な傾向が見られた。このことは、一般的なガラスの網目形成酸化物である SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 などとは異なったガラス形成メカニズムを有していることを示唆している。

3.2 融体粘度

Fig. 3 に、 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ 系融体の 1773K における等温粘度曲線を示す。図より、 CaO の添加量の増加とともに粘度は高くなり、40mol% CaO のところで極大を示した後、低くなる傾向にあるのがわかる。この変化は Fe_2O_3 系¹⁰⁾と同様の傾向であり、ここではアルカリ土類金属酸化物などの修飾酸化物の添加量の増加とともに Fe^{3+} 錯陰イオンの重合度が増加するため粘度が高くなり、さらに添加量が増加すると、修飾酸化物による希釈効果および Fe^{3+} 錯陰イオンの切断が起こり始め、粘度が低くなると解釈されている。 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ 系においても、 Fe_2O_3 系と同様、このような錯陰イオンの重合度の変化が起こるため、粘度が極大値を示したものと考えられる。この傾向は、 SiO_2 をは

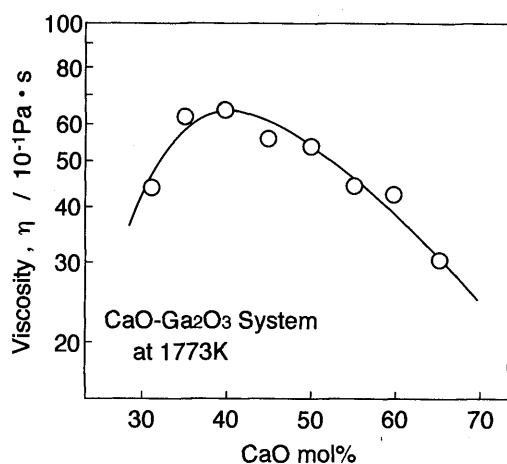


Fig. 3 Relation between isothermal viscosity of the melt and CaO content in the system $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ (at 1773K).

じめとするガラスに見られる重合度が修飾酸化物の添加とともに低くなり、粘度が低下していくという傾向とは異なるものであった。

3.3 IR スペクトル

Fig. 4 (a), (b), (c) に $\text{RO-Ga}_2\text{O}$ 系 ($\text{R}=(\text{a})\text{Ca}$, (b) Sr , (c) Ba) ガラスの IR スペクトルを示す。図には、900～300 cm^{-1} の領域のみを示したが、5000～900 cm^{-1} 波数範囲には、未分解の炭酸塩や吸着水分などによる吸収は見られなかった。さらに Fig. 4 (a) 中には、 Ga^{3+} イオンが酸素を 4 配位した 4 面体 (以下 $\text{Ga}^{3+}(4)$ と記す) と酸素を 6 配位した 8 面体 (以下 $\text{Ga}^{3+}(6)$ と

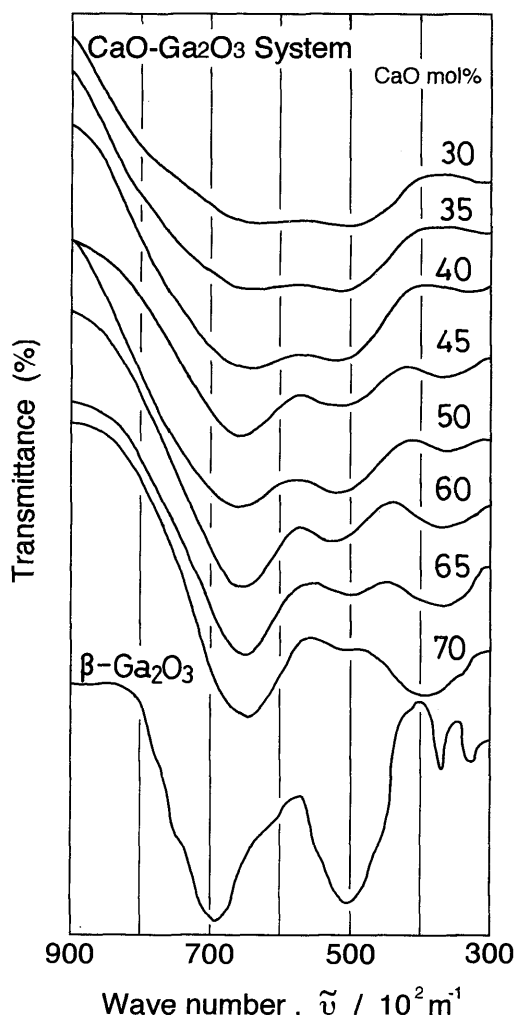
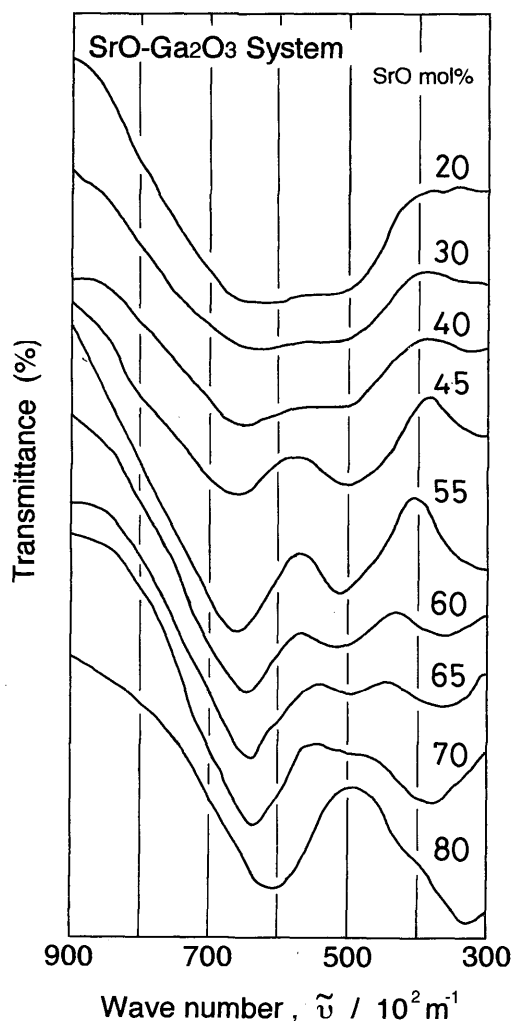
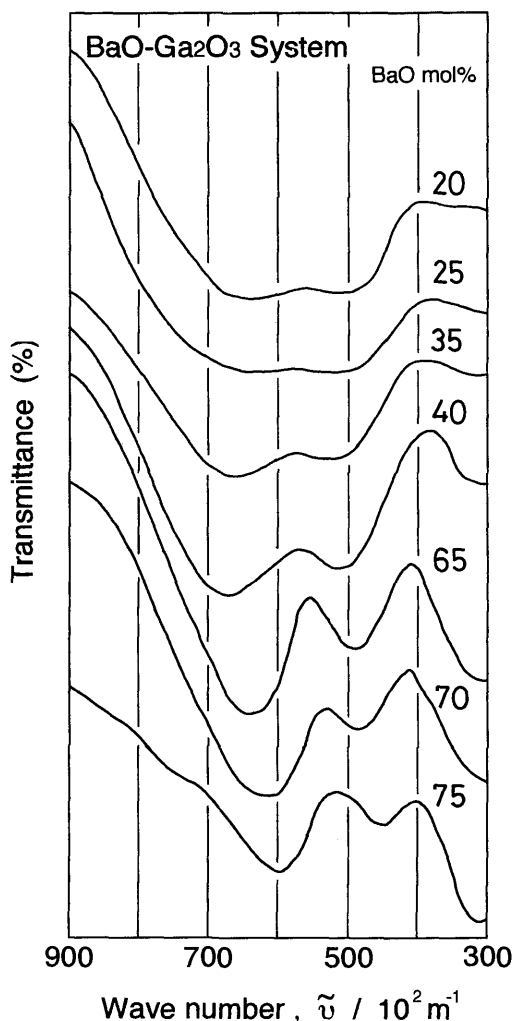


Fig. 4 (a) Infrared spectra of the $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ system and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal.

Fig. 4 (b) Infrared spectra of the SrO-Ga₂O₃ system.Fig. 4 (c) Infrared spectra of the BaO-Ga₂O₃ system.

記す) を 1 : 1 に持つ構造¹⁴⁾である β -Ga₂O₃ 結晶の IR スペクトルも併せて示している。これらの図には、650cm⁻¹、500cm⁻¹ および 400~300cm⁻¹ 付近に主な 3 つの吸収帯が見られる。このうち 650cm⁻¹ 付近のピークと 500cm⁻¹ 付近のピークは β -Ga₂O₃ 結晶の 2 つの大きな吸収ピークに対応しており、Tarte¹⁵⁾ の報告によると前者は Ga³⁺(4)-O²⁻、後者は Ga³⁺(6)-O²⁻ の伸縮振動に起因するものと帰属される。また、400~300cm⁻¹ のピークについては、RO の添加によりピーク強度が強くなり、CaO, SrO, BaO の順に低波数に位置していることから、これらのピークは、R-O

の伸縮振動によるものと考えられる。図からわかるように、いずれに系においても、RO の添加量の増加に伴って Ga³⁺(4)-O²⁻ の吸収ピークは大きくなり、Ga³⁺(6)-O²⁻ の吸収ピークは逆に小さくなっている。このことは、RO の添加に伴って、Ga³⁺(6)→Ga³⁺(4) への移行が見られることを示唆している。

さらに Fig. 4 からは、Ga³⁺(4)-O²⁻ の吸収ピーク位置が RO の添加量の増加に伴ってわずかに高波数側へシフトし、その後低波数側へシフトしているのがわかる。ガラスの網目形成酸化物の典型である SiO₂ 系ガラスの IR スペクトルにおける Si⁴⁺(4)-O²⁻ の伸縮

振動に起因する吸収ピーク位置のシフトには、ケイ酸錯陰イオンの重合度が反映されていると解釈されており、高波数側に位置するものほど重合度が大きいとされている¹⁶⁾。このことから $\text{Ga}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ の吸収ピーク位置の変化は、ガラス中の Ga^{3+} 錯陰イオンの重合度の変化に対応していると考えられる。そこで $\text{Ga}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ の吸収ピーク位置波数の RO 添加による変化を Fig. 5 にまとめる。図より、 $\text{Ga}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ の吸収ピーク位置は、RO の添加とともに高波数側へシフトし、およそ RO=50mol% で極大を示し、さらに RO を添加していくと低波数側へシフトしていることがわかる。また、CaO, SrO, BaO の順にその変化が大きい。このことから、RO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3 \leq 1$ の領域では、RO の添加により Ga^{3+} 錯陰イオンの重合が進行し、RO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3 > 1$ の領域では、RO の添加により、重合した Ga^{3+} 錯陰イオンの切断が起こっていると考えられる。また、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系⁷⁾、RO- Fe_2O_3 系⁹⁾ の IR スペクトルにおける $\text{M}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$) の伸縮振動に起因する吸収ピーク位置¹⁵⁾ の組成による変化も Ga_2O_3 系と同様の変化が見られ、このことが Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 系両性酸化物共通の傾向であることがわかった。

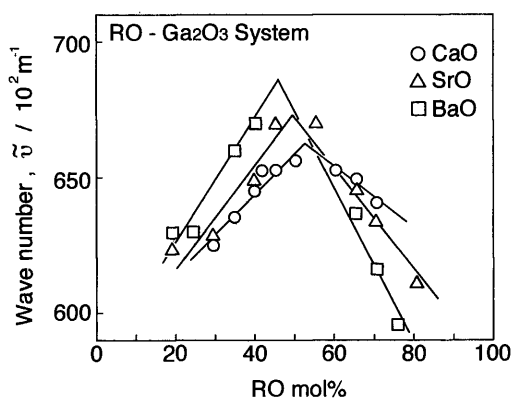


Fig. 5 Relation between peak wave number of $\text{Ga}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ absorption and composition.

以上の結果から、RO- Ga_2O_3 系においては、RO の添加とともにガリウムイオンの酸素配位数が6から4へと変化しその重合度が上がった後、その重合体の切断が起こるという変化が見られることがわかった。

3.4 蛍光 X 線のケミカルシフト

Fig. 6 に蛍光 X 線のケミカルシフトと組成の関係を示す。

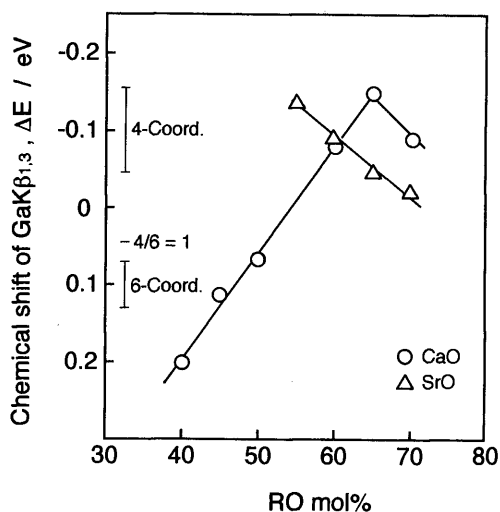


Fig. 6 Relation between chemical shift of $\text{GaK } \beta_{1,3}$ and composition.

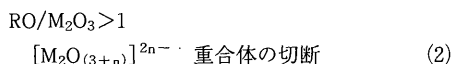
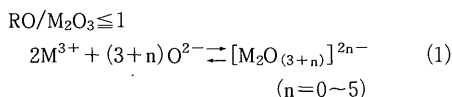
示す。なお測定は、蛍光 X 線のケミカルシフト測定用に十分な量 (約 0.2g) の試料が安定に得られた組成についてのみ行ったため、ここに示した組成に限られた。この図よりケミカルシフトは、RO の添加とともに高エネルギー側から低エネルギー側へ、すなわちガリウムイオンの酸素配位数が6配位から4配位に変化した後、再び高エネルギー側へと変化する傾向があることがわかる。またその極大となる位置は、SrO, CaO の順で添加量が多い方にシフトしている。ここで、低エネルギー側から高エネルギー側への変化は、その変化量が高エネルギー側から低エネルギー側への変化量に比べて小さいこと、および IR スペクトルにおいて、RO 添加量の増大に伴って $\text{Ga}^{3+}(4)\text{-O}^{2-}$ の吸収ピークは大きくなり、 $\text{Ga}^{3+}(6)\text{-O}^{2-}$ の吸収ピークは逆に小さくなっていることから、再び4配位から6配位に変化しているためではなく、4配位重合体の重合度の変化に対応しているものと推察される。以上のことから、RO の添加とともにガリウムイオンの酸素配位数が6配位から4配位に変化することが支持された。

4. 考 察

ガラス化領域およびガラス構造変化の結果より、この系のガラス形成においては、重合度がガラスの網目構造を構築するのに十分になるために、RO を十分添

加ししなければならないことがわかった。このため、この系では一般的な網目形成酸化物の場合とは異なり、RO の多い領域、すなわち Ga₂O₃ の少ない領域でガラス化が容易であったものと考えられる。このことは Ga₂O₃ と同じ両性酸化物である Al₂O₃ 系および Fe₂O₃ 系と同様である。

3 価の陽イオン両性酸化物である M₂O₃ (M=Al, Ga, Fe) を SiO₂ のような酸素が 4 配位する酸化物と比べれば、M³⁺ イオンが酸素 4 配位化するためには、陽電荷 1 つと酸素イオン 1 つが供給されなければならない。RO-M₂O₃ 系においては RO が酸素供給体となっており、化学式の上では RO/M₂O₃=1 で M₂O₃ に対して O²⁻ が 1 つ与えられることになる。しかし、O²⁻ の供給量は CaO, SrO, BaO の違い、すなわち修飾酸化物の塩基性の強さによって違いが見られるために、次のような重合度の変化を考える。



ここで (1) 式の M³⁺ は酸素イオンが 6 配位したもので、ガラス、融体中では陽イオンとして存在する。 $[\text{M}_2\text{O}_{(3+n)}]^{2n-}$ は、酸素イオンが配位した M³⁺ 錯陰イオンの一般式であり、n=5 の時に酸素イオンが 4 配位した錯陰イオン $[\text{MO}_4]^{5-}$ が形成される。

RO/M₂O₃ ≤ 1 の領域について見ると、RO の添加によって O²⁻ が供給され、平衡式が右に進むことによって 4 配位化が起こり、M³⁺ 錯陰イオンの重合が進行する。O²⁻ の供給量は RO の塩基性によって規定され、塩基性の強いものほど融体中で解離しやすく O²⁻ の供給量が多くなる。したがって CaO, SrO, BaO の順に重合の進行が速かったものと考えられる。次に RO/M₂O₃ > 1 の領域については、RO/M₂O₃ ≃ 1 で M³⁺ 錯陰イオンの重合度が最も大きくなっており、さらに RO を添加することによって、SiO₂ 系ガラスの場合のように錯陰イオン重合体の切断が起こる。その傾向は O²⁻ の供給量が多いものほど大きいので、塩基性の強いもの、すなわち CaO, SrO, BaO の順に顕著であった。

ここで、RO の塩基性の違いを系、組成によらず統一的に評価するために、Fig. 5 の組成を塩基度パラ

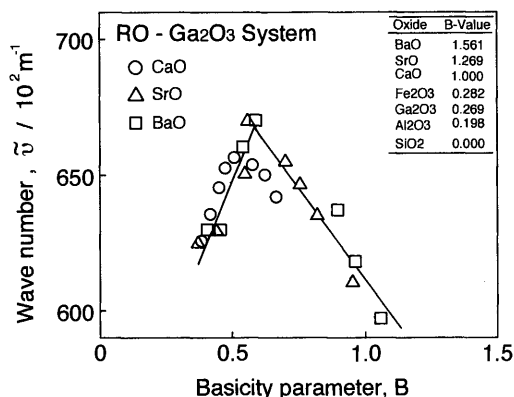


Fig. 7 Relation between peak wave number of Ga³⁺(4)-O²⁻ absorption and basicity parameter B.

メータ B 値¹⁷⁾を用いて表したものを Fig. 7 に示す。なお、図中には単成分の B 値も示している。多成分系の B 値は、各成分の B 値にその陽イオンモル分率を乗じたものの和を、SiO₂=0, CaO=1 に規格化した値である。これよりいずれの系においても、Ga³⁺(4)-O²⁻ の吸収ピーク位置すなわち Ga³⁺(4) の重合度は、系の塩基度によって決定されることが明らかになった。

以上のことから、この系のガラス化のメカニズムが、塩基性酸化物を加えることによってガリウムイオンの酸素配位数が 6 配位から 4 配位へと変化しその重合度が上がるためガラスの網目が形成されることによるものであること、またその傾向は添加する酸化物の塩基性の強さによって決まることが明らかになった。

5. 結 言

超急冷法を用いて RO-Ga₂O₃ 系 (R=Ca, Sr, Ba) のガラス試料を作成し、ガラス化領域を明らかにした。この領域は、従来の報告と比較して広いものであった。また、これらのガラスの赤外線吸収スペクトル測定、蛍光 X 線のケミカルシフトの測定および融体粘度の測定を行った。これらの結果から、この系のガラス化のメカニズムが、塩基性酸化物を加えることによってガリウムイオンの酸素配位数が 6 配位から 4 配位へと変化しその重合度が上がるため、ガラスの網目が形成されることによるものであることが明らかになった。さらに、その傾向は添加する酸化物の塩基性の強さによって決まり、計算によって求めた塩基度パラメータによって整理できた。またこのことは、3 価の陽イオン

両性酸化物である M_2O_3 系 ($M=Al, Ga, Fe$) に共通の結果であった。

参 考 文 献

- 1) G. Whichard and D. E. Day: J. Non-Cryst. Solids, **66**, 477 (1984).
- 2) W. H. Dumbaugh: Phys. Chem. Glasses, **27**, 119 (1986).
- 3) J. Zhong and P. J. Bray: J. Non-Cryst. Solids, **94**, 122 (1987).
- 4) K. Fukumi and S. Sakka: J. Non-Cryst. Solids, **94**, 251 (1987).
- 5) K. Fukumi and S. Sakka: J. Non-Cryst. Solids, **95 & 96**, 193 (1987).
- 6) K. Fukumi and S. Sakka: Phys. Chem. Glasses, **29**, 1 (1988).
- 7) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **33**, 443 (1969).
- 8) 池田弘幸, 村山康幸, 大岡泰人, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **47**, 1063 (1983).
- 9) 黒光祥郎, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 窯業協会誌, **92**, 173 (1984).
- 10) 俣野泰司, 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **47**, 25 (1983).
- 11) 森永健次, 太田能生, 中島邦彦: 熱測定, **13**, 90 (1986).
- 12) H. S. Chen and C. E. Miller: Rev. Sci. Instrum., **41**, 1237 (1970).
- 13) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **41**, 1047 (1977).
- 14) S. Geller: J. Chem. Phys., **33**, 676 (1960).
- 15) P. Tarte: Phys. Non-Cryst. Sol., 549. (1965).
- 16) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉, 伊藤尚: 熔融塩, **12**, 151 (1969).
- 17) K. Morinaga, H. Yoshida and H. Takebe: J. Am. Ceram. Soc., **77**, 3113 (1994).