

## 陽電子消滅寿命計測法によるガラスの空隙の研究

<sup>1</sup>旭硝子(株), <sup>2</sup>千葉大学, <sup>3</sup>東京工業大学小野 円佳<sup>1,3</sup>, 藤浪 真紀<sup>2</sup>, 伊藤 節郎<sup>3</sup>

## Voids in glass observed by Positron Annihilation lifetime spectroscopy

<sup>1,3</sup>Madoka Ono, <sup>2</sup>Masanori Fujinami, <sup>3</sup>Seturo Ito<sup>1</sup>Research Center, Asahi Glass Co. Ltd.<sup>2</sup>Chiba univ.<sup>3</sup>Tokyo Inst. Technology

## 1. はじめに

ガラスの特性を左右する要因に組成と構造がある。このうち組成依存性に関しては、ガラスの諸特性に加成性が成り立つ場合が多いため、これまでに蓄積された膨大なデータを用いて、試料を作製しなくとも特性を予測することさえ可能である。一方でガラスの構造についても、光学的手法を主とした研究が行われている。ところがこれらの方法は、原子が形作る構造そのものを見ることを目的としている。ここで、シリカガラスの密度が約  $2.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $\text{SiO}_2$  が  $1 \text{ mol}$  当たり約  $60 \text{ g}$  であることを考えると、 $\text{SiO}_2$  は  $1 \text{ cm}^3$  中に  $2.2 \times 10^{22}$  個程度存在する。更に Si と O のイオン半径として、Shannon 等の値 [1] を引用すると、 $0.34 \text{ \AA}$  と  $1.27 \text{ \AA}$  であることから、これらの体積を単純にかけ合わせると、 $1 \text{ cm}^3$  中の原子の占める体積は  $0.38 \text{ cm}^3$  と見積もられる。これは、シリカガラスにおいて、体積の 6 割以上が、原子のない、ただの空

間から構成されていることを示す。ガラスの特性を理解する際に、空間の大部分を占める空間部分の理解が有用な可能性があるが、原子構造に比べて観測方法が限られていることから、これまでほとんど研究が行われていない。特にガラスは並進対称性を持たない不規則構造から成るため、結晶の様に原子構造が確定出来ない。従って、空隙の構造も同程度に推定が困難である。最近、放射光 X 線回折と中性子回折の結果をともに満たすガラス構造を基に、空隙構造を解析する方法が試みられている [2] が、直接空隙を見ているわけではない。一方で、空間を直接検知する方法として、希ガスの溶解度からガラス中のガスの溶解サイトの密度を求めたものもある。例えばシリカガラス中ではヘリウムを含有出来るサイトが  $2.3 \times 10^{21}$  個/ $\text{cm}^3$  と推測されている [3]。しかし、この方法ではプローブ用のガスの大きさが離散的で限られているため、それぞれのサイズの空隙の密度変化は求められても、空隙サイズの変化に対する感度が限られている。これに対して、最近、陽電子消滅寿命計測法を用いて、様々な材料の空隙サイズを調べる試みが行われている。本稿では、本法の原理や適用例、および我々が行ったガラスで

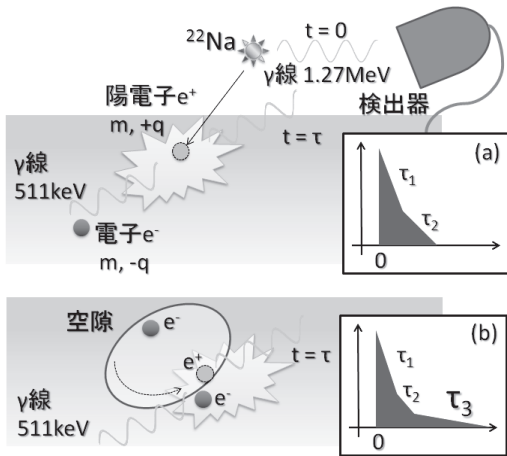


図1 陽電子消滅寿命計測の概念図  
 (a) 金属・半導体結晶において原子空孔がある場合：陽電子は格子間（バルク）での消滅成分  $\tau_1$  と格子欠陥での消滅成分  $\tau_2$  が生じる  
 (b) ガラスや高分子など非晶質材料の場合：陽電子の一部がPsを形成し、*o*-Psが空隙周囲の電子とピックオフ消滅し  $\tau_3$  が観察される

の結果を紹介する。

## 2. 陽電子消滅寿命計測法；Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy：PALS[4]

陽電子消滅寿命計測法（PALS）について説明する。陽電子（ポジトロン）は電子の反粒子である。ガラスや高分子などの非晶質材料に陽電子を入射すると、一部が電子と結合してポジトロニウム（Ps）と呼ばれる電子-陽電子対を形成する場合がある。陽電子と電子が互いに反平行なスピンをもつパラ-Ps (*p*-Ps) での消滅や陽電子として自由消滅すると、 $\tau_1 \sim 125$  ps程度の時間で消滅するが、陽電子が原子空孔（原子の抜けた孔）に捕獲されると、電子密度が低いいため寿命（ $\tau_2$ ）が125-500 ps程度となる。そしてサブ nm 程度の空隙で陽電子と電子が互いに平行なスピンをもつオルト-Ps (*o*-Ps) が生成すると、空隙の周囲の原子の電子とピックオフ消滅して寿命成分  $\tau_3$ （1~3 nsかそれ以上）があらわれる。このため  $\tau_3$  の値から空隙の径を求めることができる。

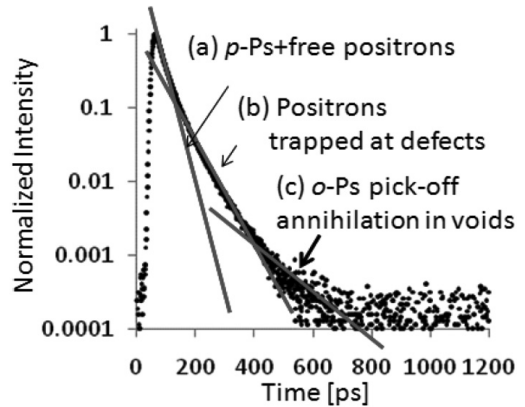


図2 ソーダライムガラスの寿命スペクトルと各寿命成分の消滅過程

## 3. 各種材料の構造への適用例

ゼオライトなどの結晶性多孔質体や、低誘電率薄膜などで、PALSによる測定が多く行われている。他にも、ガラス転移現象が比較的低温で起きるポリマーについて、温度を室温から350℃付近まで変えた時の*o*-Psの寿命を *in situ* で測定し、温度の上昇に伴う*o*-Psの長寿命化（即ち空隙の増大）を観測した例がある[5]。これらのポリマーでは、空隙の膨張傾向と、体積膨張率の温度依存性が良く一致することが示されている。

## 4. ガラスへの適用例

ガラスにおいても、例えば種々の市販されたガラスの空隙サイズが調べられており、 $\tau_3$  や  $I_3$  (Ps 形成割合) が  $\text{SiO}_2$  の分率に依存すると報告されている[6]。しかしガラスでは、温度と空隙の関係が詳しく調べられていなかった。そこで我々は、特性の安定したソーダライムガラス（旭硝子製AS）を用いて、仮想温度（ $T_f$ ）の異なるガラスを作製し、PALS測定を行った。ここでは、510℃（ASL）と590℃（ASH）で保持し、急冷した試料の結果を紹介する。測定では、15 mm 角の1 mm 厚のサイズの試料を光学研磨したものを2枚用意し、陽電子源となる $^{22}\text{Na}$ を挟んで、放出される $\gamma$ 線を観測し

表1 仮想温度の異なるソーダ石灰ガラス試料におけるPALS測定結果と密度。密度はアルキメデス法で求めた。

試料名	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	$\tau_3$ [ns]	空隙半径 [Å]
ASL	2.503	0.95	0.167
ASH	2.482	1.00	0.177

た。 $^{22}\text{Na}$ が $\beta^+$ 崩壊する時に陽電子と同時に放出される1.27 MeVの $\gamma$ 線と、陽電子やPsが消滅する際に発せられる511 keVの消滅 $\gamma$ 線を検出し、消滅時刻から寿命の測定を行った。得られた寿命スペクトルの例を図2に示す。PALSの寿命スペクトルを分解すると、 $\tau_1$  (図2の(a)),  $\tau_2$  (図2の(b))の成分も得られるが、これらは $T_f$ 依存性が小さかったので、ここでは議論しない。得られた $\tau_3$  (図2の(c))の値を表1に示す。 $T_f$ の高い試料(ASH)では、低い $T_f$ の試料(ASL)よりも $\tau_3$ が長く、この値をTao-Eldrup model[7]を使って空隙の半径を見積もると、空隙径が5%程度増加するという結果になった。空隙の体積が半径の3乗に比例すると考えると、15%の空隙体積膨張に相当し、ガラス中のイオンの充填率が約50%であると仮定すると、ガラス体積は約7%程度膨張するはずである。しかしながら、表1に示す様に、ASHはASLより密度は低いものの、1%程度の違いしかなかった。これはPALSで観測できる「空隙」が全体の空間のごく一部の空隙のみであることを示唆している。我々は、これらの空隙と全体積の膨張率の違いの他に、後述する二つの理由により、PALSで測定された空隙は、全体の空隙から考えるとごく僅かな部分であり、ネットワークを構成する6員環より大きいリング、もしくはリング間の比較的大きい空間に相当すると考えている。

① 図3は分子動力学計算によって得られた原子の構造(色付きの球)と、それらに対応する空隙(白塗りの部分)を示す。周囲の原子との距離が任意( $R>0$ )な場合、空間を占める体積は大きい(図3(a))が、周

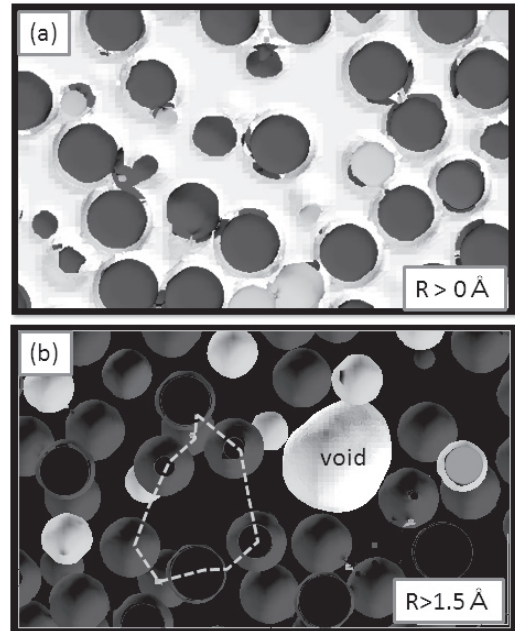


図3 分子動力学計算により求められたソーダ石灰ガラスの原子(球)と、空隙(白い部分)。(a) すべての空隙( $R>0\text{Å}$ ) (b) 各原子から1.5Å以上離れた空間を空隙とした場合。点線は6員環構造。「void」と書かれた部分のみが空隙である。

囲の原子から1.5Å以上離れている空間(即ち空隙径 $R$ が1.5Å以上の空隙)は(b)に示す様にほとんど存在せず、点線で示した6員環内部にもこのサイズの空隙はない。

② ソーダ石灰ガラスにおいて、 $T_f$ の上昇に伴い6員環の割合が減り、3, 4員環が増加することが予測されている[7]。もしPALSで6員環の内部の空隙がPALSで測定されるならば、ソーダ石灰中に6員環は多数存在し体積の割合も大きいので、 $\tau_3$ が短くなるはずであるが、実際には $\tau_3$ は長くなった。

PALSにより測定されたガラス中の1.7Å程度の空隙は、温度上昇によって膨張しやすいが、このような空隙の数が少ないため、もしくはこの効果を打ち消すような高密度化が同時に起きるために、全体積の膨張率は低くなったと考えている。この様な描像は、PALSという、微量

の空隙の僅かなサイズの変化を検出できる測定方法をもって初めて得られたものである。

#### 4. おわりに

ガラスの力や熱による変形、破壊、イオン拡散、緩和現象など、空隙がその特性を担うケースは多いと考えられる。ガラスの空隙の研究が今後発展することで、空隙を観測するだけでなく、その大きさや量などの操作が可能となり、ガラスの特性の操作が出来るようになることを

期待している。

[1] R. D. Shanonn et al Acta Cryst. , B 25. (1969) 925  
 [2] S. Kohara et al. PNAS 10814780 (2011)  
 [3] J. F. Shackelford, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 231  
 [4] 陽電子計測の科学日本アイソトープ協会 ISBN : 978-4-89073-069-8  
 [5] Hagiwara et al Rad. Phys. Chem. 58 (2000) 525  
 [6] Y. Sasaki et. al. Rad. Phys. Chem. 68 (2003) 569  
 [7] S. J. Tao, J. Chem Phys. 56 (1972) 5499 ; M. Eldrup et. al. Chem Phys. 63 (1982) 51  
 [8] S. Ito et al J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 173

