

ハロゲン化物ガラスの研究

大阪工業技術試験所 角野 広平

Research on halide glasses

Kohei Kadono

Government Industrial Research Institute, Osaka

1. はじめに

最初に申し上げるまでもなくハロゲン化物とは、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物の総称であり、ハロゲン化物ガラスとは金属ハロゲン化物のみからなるガラスのことであるが、材料としてハロゲン化物ガラスを見た場合（またガラス構造や物性の点からも）、フッ化物ガラスとフッ化物以外のハロゲン化物からなるガラスとは区別して論ぜられることが多い¹⁾。フッ化物ガラスは近紫外から約7 μm までの波長の光に対して透明であり、ZrF₄系ガラスを中心に、次世代の通信用光ファイバ材料として精力的に研究が進められてきた。これに対し、フッ化物以外のハロゲン化物ガラス（以後、単にハロゲン化物ガラスと呼ぶ）は、透過限界波長が更に長波長（15~30 μm ）であり、高出力レーザーとして実用化されているCO₂レーザー（発振波長10.6 μm ）のエネルギー伝送用ファイバ材料として期待されている。ハロゲン化物ガラスの中にはZnCl₂ガラスのように古くから知られ、構造解析など基礎的研究がなされてきたものもあるが、1980年代になって上述のような応用的観点を背景に、またフッ化物ガラスの研究にも刺激され、いくつかの新しいガラス系が報告されるに至っている。ここではガラスの作製法、代表的なガラス形成系、二、三の特性等について簡単にふれ、ガラス構造、ハロゲン化物のガラス形

成について最近の研究から紹介する。なお、フッ化物も含めたハロゲン化物ガラスの全般的な総説としては文献1、2を参照願う。

2. ハロゲン化物ガラスの作製

ハロゲン化物ガラスは、ガラスの一般的な作製法である融液の急冷によってつくられる。しかし、多くのガラス形成系が潮解性の激しいハロゲン化物を主成分としているので、ガラスの作製は、原料の秤量から熔融、急冷に至るまで、窒素またはアルゴン雰囲気グローブボックス内でおこなわれなければならない。

3. ガラス形成系

Table 1 に代表的なガラス形成系とそれらのガラス転移温度 (Tg)、結晶化温度 (Tc) をまとめた。この中で単成分でガラス化するのはZnCl₂とZnBr₂^{8,9)}のみで、他は2~4成分系でガラス化する。Fig. 1 にはいくつかの系のガラス化領域を示す。

ハロゲン化物ガラスのTgは一部のものを除いて室温から100°C前後と低く、これがこれらのガラスの実用化への一つの障害となっている。高融点のガラス修飾剤を加えることによって液相温度が上昇するので、Tgもそれに伴って引き上げられると期待される（ハロゲン化物ガラスにおい

Table 1 Glass forming systems of halides and characteristic temperatures of the glasses

Glass forming system	T _g (°C)	T _c (°C)	Reference
ZnCl ₂ (-MCl-M'Cl ₂)	< 100		
CdCl ₂ -KCl-BaCl ₂	150-180	190-240	3)
BiCl ₂ -KCl	45		4)
ZnBr ₂ (-MBr-M'Br ₂)	40-120	70-160	5)
PbBr ₂ -CsBr-AgBr(-CdBr ₂)	50	90	6)
ZnI ₂ -CsI-BaI ₂	70-110	120-190	7)
CdI ₂ -CsI(-BaI ₂)	25- 60	70-140	3)
AgI-CsI-PbI ₂	40- 60	70-120	

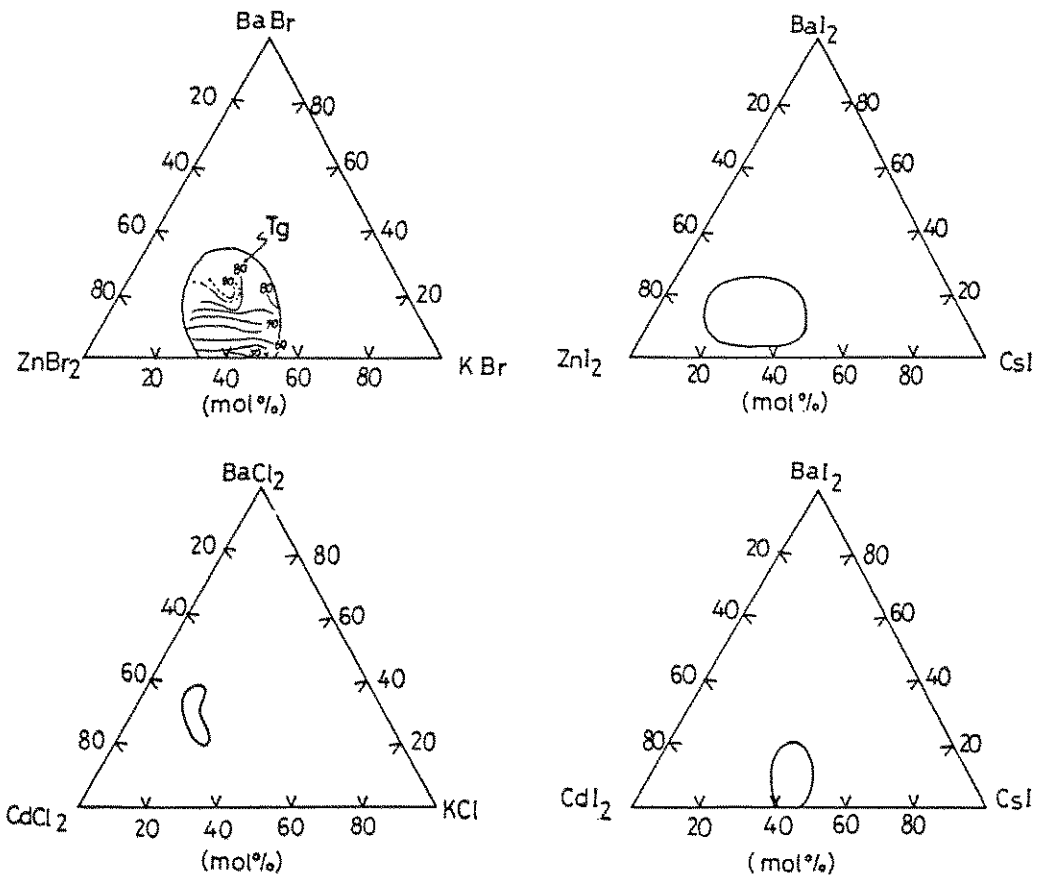


Fig. 1 Glass forming regions in the halides systems

てもいわゆる 2/3 則は成立している⁹⁾。Fig. 1 に示した $ZnBr_2$ - KBr - $BaBr_2$ 系では、 $BaBr_2$ (m. p. $847^\circ C$) の含有量が増すに従って、 T_g が上昇することを示している。また、 $CdCl_2$ 系では高融点の $BaCl_2$ (m. p. $963^\circ C$) を 20~35 mol% と多く含んだ組成でガラス化し、ハロゲン化物ガラスとしては高い T_g ($150\sim 180^\circ C$) をもつ点は注目すべきことである。 T_g の高低という絶対的な熱的安定性の他に、結晶化に対する安定性についても考慮する必要がある。結晶化に対する安定性の最も簡便な目安として T_g と T_c との差 $\Delta T = T_c - T_g$ が用いられる。 ΔT が大きいほど結晶化に対して安定であり、またそのような系はガラス化し易い (臨界冷却速度が小さい) といえる。Fig. 2 に $ZnBr_2$ - KBr 系における 2 価の第三成分 MBr_2 の ΔT に対する添加効果を示した。 Ba^{2+} や Pb^{2+} イオンのような大きなイオン半径をもつ 2 価陽イオンが、ガラスの結晶化に対する安定化には有効であることがわかる⁹⁾。 Ba^{2+} イオンはフッ化物ガラス系においても重要なガラス修飾カチオンであり、フッ化物も含めたハロゲン化物のガラス化に対する Ba^{2+} イオンの役割については興味深い¹⁰⁾。

ハロゲン化物ガラスのもう一つの克服すべき問題点として耐水性の悪さがある。上述のように、ハロゲン化物ガラス系の主成分の多くは潮解性が

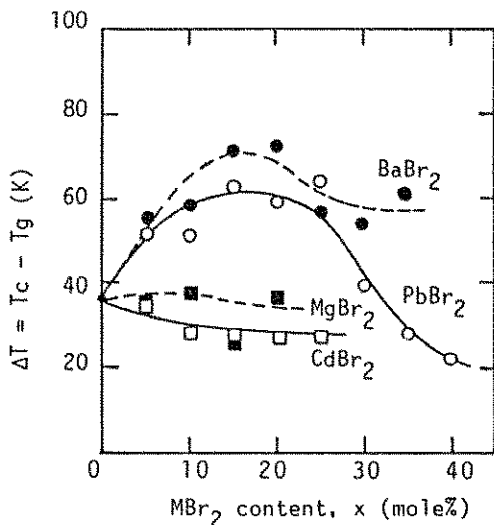


Fig. 2 Composition dependence of $\Delta T = T_c - T_g$ of $50ZnBr_2$ ($50-x$) KBr_2 glasses

激しく空気中の水分と反応し失透してしまう。 ZrF_4 系ガラスが活発に研究されているのも、実際に耐える程度の耐水性を十分にもっていると考えられる。将来、コーティング技術などによりある程度は補えるにしても、耐水性の良いガラス系の探索は重要な課題である。ガラス修飾成分により耐水性を上げる試みも行なわれているが¹¹⁾、 AgI などの難溶性塩でもガラス化が報告され耐水性のあることが見出されている¹²⁾。

4. 赤外透過特性

Fig. 3 にフッ化物及びハロゲン化物ガラスの赤外透過特性を模式的に示した。赤外透過限界波長は、概ねハロゲン化物イオンによって決まり、塩化物、臭化物、ヨウ化物でそれぞれ $12\sim 15 \mu m$, $19\sim 21 \mu m$, $30 \mu m$ である。

先にも述べたようにフッ化物系ガラスは通信用光ファイバとして期待されている。それは、光ファイバの伝送損失が短波長側のレーリー散乱と、長波長側の多フォノン吸収で決まり、 SiO_2 ガラスより長波長の光に対して透明なフッ化物系ガラスでは、理論伝送損失が最小では $10^{-2} dB/km$ にもなり SiO_2 ガラスの $1/10$ 程度と予想されているからである。一方、ハロゲン化物ガラスの実用化への大きな期待はエネルギー伝送用光ファイバとしてであるが、フッ化物ガラスよりも更に長波長の光を通すこのガラスでは、理論伝送損失は更に小さくなることも見逃せない。実際、ハロゲン化亜鉛系で最小 $10^{-4} dB/km$ オーダー ($\sim 6 \mu m$) と見積られている¹³⁾。

5. ガラスの構造

ハロゲン化物ガラスの構造については、 $ZnCl_2$ ガラスが古くから研究されてきた。それによると、 $ZnCl_2$ ガラスは SiO_2 ガラスと同じように $ZnCl_4$ 四面体が頂点を共有し、ランダムネットワークをつくっている。一方、 $ZnCl_2$ ガラス以外のハロゲン化物ガラスの構造解析は最近になってようやく始まったばかりである。ここではその中からラマンスペクトルを用いた研究について紹介する⁷⁾。

Fig. 4 に ZnI_2 系ガラスのラマンスペクトルを

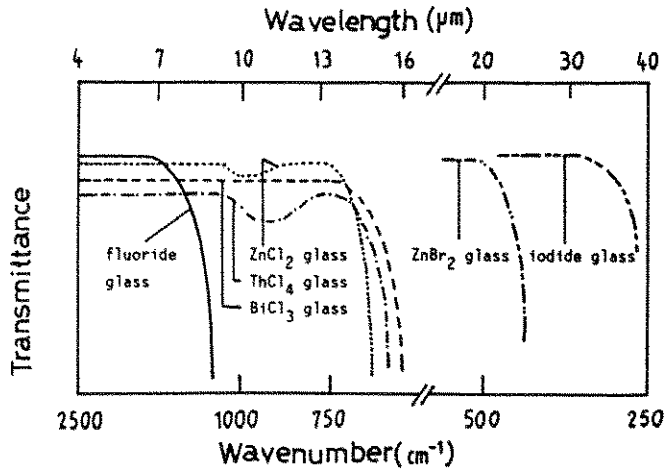


Fig. 3 Infrared transmission spectra of fluoride and halide glasses¹⁾

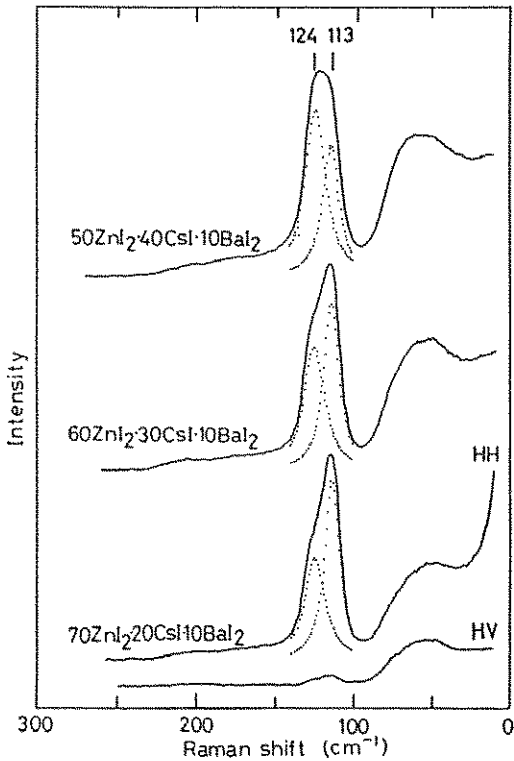


Fig. 4 Raman spectra of ZnI_2 -CsI- BaI_2 glasses

示す。60 cm^{-1} 、115 cm^{-1} 付近に強い散乱が観察されるが、115 cm^{-1} 付近のバンドは強く偏光されており、これが全対称伸縮振動に帰属されることを示している。更にこのバンドは113 cm^{-1} と124

cm^{-1} にピークをもつ2つのバンドの足し合せでよく再現できる。後者の124 cm^{-1} の散乱強度は、 ZnI_2 をCsIで置換えていくと増加する。酸化物の場合と同じ様に、ハロゲン化物ガラスのラマンスペクトルも構造のわかった結晶のそれと比較するとわかりやすい。 ZnI_2 結晶 (Zn^{2+} に対してI⁻は4配位で、I⁻は2つの Zn^{2+} によって共有される。即ち、頂点を共有した ZnI_4 面体を構造単位としてもつ)、 Cs_2ZnI_4 結晶 (Cs^+ イオンによって囲まれた ZnI_4^{2-} 四面体からなる)のラマンスペクトルとの比較から、113 cm^{-1} 、124 cm^{-1} のバンドはそれぞれZn-架橋I、Zn-非架橋Iの伸縮振動が主に寄与する ZnI_4 面体の全対称伸縮モードに帰属されることがわかった。ガラス形成剤である ZnI_2 を、修飾剤であるCsIで置換えることによって、124 cm^{-1} の散乱強度が増加する点もこの解釈に矛盾しない。即ち、 ZnI_2 系ガラスでは、頂点を共有した ZnI_4 四面体がネットワーク構造を形成している。 $ZnBr_2$ 系ガラスも同様の構造をもつことが、同じようにラマンスペクトルから明らかにされた。このようなガラスのネットワーク構造は、7~8配位の多面体が菱や頂点を共有してネットワークを構成している ZrF_4 系ガラスとは全く異なっており、ハロゲン化物ガラス (少なくとも ZnX_2 系ガラス)はむしろ SiO_2 の様な酸化物ガラスとよく似た構造をとっていることがわかる。

この他にもいくつか構造解析の試みはある

が^{7,13-17)}、ここでは、ハロゲン化物ガラスの構造の興味深い点の一つとして、ガラス形成カチオンが同じで、ハロゲン化物イオンが異なる時、構造がどのように変わるかという問題を指摘するに留める。アニオンの違いによる構造の変化、あるいは異なるアニオンの混合による変化を系統的に調べることのできるハロゲン化物ガラス系は酸化物ガラス系にはない話題を提供してくれると思う^{3,16)}。

今後、配位数や結合距離が直接求まる回折法やEXAFS¹⁷⁾ (特に後者は多成分でしかガラス化しないハロゲン化物系にとって有力な手段だと思われる。)等による構造解析が待たれるところである。

6. ハロゲン化物のガラス形成と新しいガラス

どのようなハロゲン化物がガラス化するか、という点について、今迄に得られているガラス形成系から経験則のようなものがみつければ、今後新しいガラス系を探索していく上で心強い。この問題について、金属イオンとハロゲン化物イオンとの結合エネルギーから規則性を見出そうという試みがなされた。フッ化物ガラスでは、だいたい規則性があることがわかったが¹⁸⁾、ハロゲン化物ガラスについては結合エネルギー(単結合強度)とガラス形成能との間に相関は認められない。

我々は、主成分のハロゲン化物にアルカリ及びアルカリ土類ハロゲン化物を加えた2~4成分でガラス化する系を探索してきた。その過程で、主成分のハロゲン化物の結晶構造には一定の特徴があることを見出した¹⁹⁾。Table 2は1価及び2価のガラス形成ハロゲン化物(○印で示す)の結晶におけるカチオンに対するアニオンの配位数をまとめたものである。表中のガラス形成ハロゲン化物のうち、Cu⁺X, AgI, ZnX₂(X=Cl, Br, I)はいずれも結晶中で4配位構造をもつ。表にあげたハロゲン化物以外で4配位構造をもつが、ガラス形成が確認されていないものもいくつかあるにはある。しかし、それらはほとんどが、例えばAlBr₃のように分子性の強い結晶である。従って、いわゆるイオン結合性結晶として分類される金属ハロゲン化物で4配位構造をもつほとんどが、ガラス

Table 2 Coordination structures in crystals and glass forming ability of halides

	Cl	Br	I
Cu(I)	④	④	④
Ag	6	6	④
Zn	④	④	④
Cd	⑥	6	⑥

4 : tetrahedral structure

6 : octahedral structure

○ : glass former

形成にあずかることになる。もちろん、CdCl₂やCdI₂のように結晶において6配位構造をもつものでもガラス化するし、実際のガラス中において、Table 2にあげた金属イオンがどのような配位構造をとっているかは、これからの課題である。しかし、ハロゲン化物ガラスにとっても、酸化物ガラスと同じように、「4配位構造または小さな配位数」は一つのキーポイントになるように思われる。このような考えに基づき、我々は、小さな配位数をとりえるカチオンのハロゲン化物としてLiX(X=Cl, Br, I)を主成分とした系でガラス化することを発見した²⁰⁾。このガラスは、LiX-(KX, CsX)-(CaX₂, BaX₂)のアルカリ及びアルカリ土類ハロゲン化物のみからなり、酸化物ガラス系の経験からガラス形成剤になり得ると予想されるカチオンは含まれていない。その意味で新奇なガラス系といえよう。

このように、小さな配位数(4配位)をとるカチオンは、ハロゲン化物系においてガラス形成カチオンになり得るといえることは言えそうである。しかし、逆(ガラス形成カチオンであれば小さな配位数をとる)は、必ずしも真ではない。また、くどいようだが、実際のガラス中でどのような配位数をとっているかは、一つ一つのガラスについて調べていかなければならない。

7. おわりに

ハロゲン化物ガラスの最近の話題についてまとめた。残念ながら、今のところこのガラスの欠点

である耐熱性と耐水性の悪さを同時に克服するガラス系は得られていない。しかし、フッ化物やカルコゲン化合物ガラスでは通らない $10\ \mu\text{m}$ 以上の波長域でのこのガラスへの期待は大きいし、将来、ファイバ以外の光学素子としての可能性も考えていかなければならないと思われる。そのためにはこの波長域での屈折率など基礎的データの蓄積も必要である。また、光学材料以外の機能にも目を向けていかなければならない。

他方、ハロゲン化合物のガラス形成等については、全く混沌としていた状況から、何かしら筋が見えてきたようにも思う。今後、構造解析等を進め、酸化物ガラスに対比される、フッ化物ガラスをも含めたハロゲン化合物ガラスの構造モデルの構築が行なわれるべきであろう。

参考文献

- 1) J. Lucas and J.-L. Adam, *Glastech. Ber.*, **62**, 422 (1989).
- 2) 河本洋二, *New Glass*, No.6, 30 (1987).
- 3) K. Kadono, T. Shimomura and H. Tanaka, *Phys. Chem. Glasses*, to be published.
- 4) C. A. Angell and D. C. Ziegler, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 279 (1981).
- 5) K. Kadono, A. Yasuyoshi, T. Tarumi, H. Tanaka, H. Nakamichi and M. Nogami, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 785 (1987).
- 6) M. Yamane, S. Inoue and A. Nakamura, *J. Physique*, **C9**, 279 (1981).
- 7) K. Kadono, T. Shimomura, K. Kinugawa and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **116**, 33 (1990).
- 8) H. Hu, F. Ma and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **55**, 169 (1983).
- 9) J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 143 (1983).
- 10) J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 83 (1986).
- 11) K. Kadono, H. Nakamichi and M. Nogami, *Mat. Sci. Forum*, **19&20**, 63 (1987).
- 12) J. Nishi, Y. Kaite and T. Yamagishi, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 411 (1985).
- 13) R. M. Almeida and L. F. Santos, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2065 (1989).
- 14) K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 577 (1987).
- 15) K. Kadono, H. Nakamichi and H. Tanaka, *日本セラミックス協会誌*, **97**, 262 (1989).
- 16) K. Kinugawa, K. Kadono and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **110**, 265 (1989).
- 17) K. Kadono, H. Kageyama, N. Kamijo and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 18) C. M. Baldwin and J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 537 (1979).
- 19) K. Kadono, K. Mitani, K. Kinugawa and H. Tanaka, *J. Mat. Sci. Lett.*, to be published.
- 20) K. Kanono, K. Mitani, K. Kinugawa and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, to be published.

〔筆者紹介〕



角野 広平 (かどの こうへい)
 昭和 55 年 名古屋大学理学部化学科卒
 昭和 61 年 京都大学大学院工業化学専攻
 博士課程中退
 大阪工業技術試験所
 入所
 工学博士

Abstract

Halide glasses based on metal chlorides, bromides and iodides, but not fluorides, have received much attention in the last decade because of the excellent property of middle- and far-infrared transmission. The most important application of the glasses is the use as fiber transmitting CO₂ laser energy, the wavelength of which is 10.6 μm. Until now, several glass forming systems and some properties have been reported. Here, researches on the halide glasses are briefly summarized, particularly on the preparation, representative glass forming systems, thermal and infrared transmission properties and chemical durability. An example of the structural analysis of the halide glasses and discussion about the glass formation of metal halides are also introduced from recent studies.