

# ラマン散乱による高温ガラス融体の構造解析

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

矢野 哲司

## Structural Study on Glass Melts by Raman Spectroscopy

Tetsuji Yano

Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering

### 1. はじめに

板ガラス、びんガラス、光学ガラスなど現在製造されているガラスのほとんどは、原料を高温で溶解して融液とした後、急冷固化させる溶融急冷法によって作製されている。ガラス融液の状態は、成形加工工程に重要な粘性や表面張力、さらに品質に重要な影響を与えるレドックス平衡など、ガラス工学および科学の分野でその理解が重要視されている。これらの性質は、ガラスの固体状態においてそうであるように、構造との関連づけによって詳細に理解することができると考えられ、組成などの諸因子の影響を体系的に評価することが重要である。

従来までのガラス融液の構造に関する議論は、融液状態がガラス構造に凍結固化されるという近似の下、ガラス固体において得られた構造情報の上に行われてきた。ガラス融液の構造に関する情報が少ないのもっとも大きな理由は、融液構造の解析手法が容易に手に入れることができないという点につきるのではないかと思われる。しかし、最近、ガラス融液の構造解析の

進展により、ガラス固体構造とは異なる様々な現象が見出され、また、これまで固体の構造解析では十分な理解が行き届かなかった事象についても新たな事実が見出されている。

我々のグループは、高温ガラス融液の構造解析手法としてラマン散乱分光法を利用して研究を行っている。本稿では、いくつかの代表的な酸化物ガラスとその融液についてのラマンスペクトル測定例を紹介し、融液構造が温度とともにどのように変化し、ガラス状態に凍結されるのかを示す。

### 2. 高温ラマンスペクトル測定

高温状態にあるガラス融液から精度よくラマンスペクトルを得る上でもっとも重要なのは、融液あるいは電気炉からの輻射光の影響を如何に取り除くかであろう。筆者らのグループでは、励起光源として高い尖頭値を有するパルスレーザーを利用することで、ラマン散乱を強く発現させ、熔融温度である 1000°C 以上の高温状態でも短時間に高い S/N 比を有するスペクトルを測定可能な装置を組み上げて実験を進めている。図 1 に測定系の模式図を示す。白金などの容器により保持されたガラス融液に上方から励起レーザーを照射し、発生するラマン散

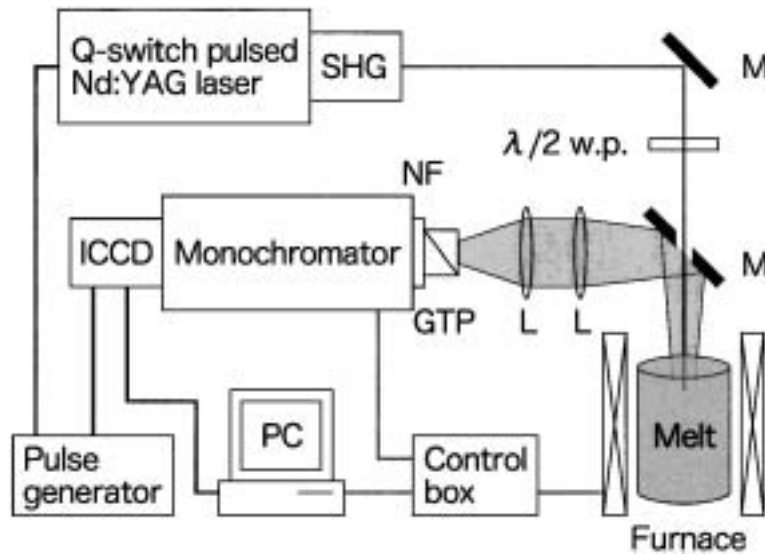


図1 高温ラマン測定装置の概略図。M：ミラー，w.p.：波長板，L：レンズ，GTP：グラントムソン偏光子，NF：ノッチフィルター

乱光を後方より集光し，分光器へ導く。最近の蒸着技術の進歩により，後方反射による励起光を遮る優れた狭帯域のフィルターが開発されており，この光学部品の利用も測定の上で欠かすことのできない因子となっている。CCDアレイ型検出器の利用により，現有の設備では約 $500\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を5～10分程度の時間でスペクトルを得ることができる。

### 3. アルカリケイ酸塩ガラス

アルカリケイ酸塩ガラスのラマンスペクトル例を図2示す。アルカリケイ酸塩ガラス融液のラマン散乱スペクトルは，ケイ酸塩ガラスの代表として何人かの研究者によって測定されている<sup>1)~4)</sup>。しかし，高温スペクトルのバンド強度などより定量的な解釈に踏み込んだ解析には，光学系や放射光の取扱いなど十分高いS/N比を達成することが必要である。ケイ酸塩ガラスは，一般に高温においても粘性が高く，大きな構造変化を起こさないガラスとして考えられてきた。しかし，ラマンスペクトルの詳細な解析

により，その様相はずいぶん異なっていることが分かってきている。我々は，アルカリ種の違いによるガラス融液中で生じるケイ酸塩ユニット $Q^n$ の変化を， $\text{Si-O}^-$ 非架橋酸素の振動ピークの強度比（波数 $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 域）から見積もった<sup>5)</sup>。 $Q^n$ 分布については，図3に示すように<sup>29</sup>Si-MAS NMR分光を利用したガラスの固体状態での値がMaekawaら<sup>6)</sup>によって報告されているが，塩基性の低いLiを含むガラスではその分布が広く，塩基性の高いアルカリを含むガラスほど，R/Si比（R：アルカリイオン）から組成的に求められる $Q^n$ 分布に近いものとなっていることが知られている。高温のラマンスペクトルから得られた結果は，図4に示すように塩基性の高いNa, Kイオンを含むガラス融液では， $Q^n$ 分布の温度変化は大きく，低塩基性のLiを含む系ではほとんど温度依存性を示さないというものであった。これらの結果は，高橋，吉尾<sup>7)</sup>による熱力学データとよい相関を示し，彼等の導いた結晶化の駆動力に対するエントロピー項の効果に対し，ミクロな構造解釈を与えるものであることが分かっ

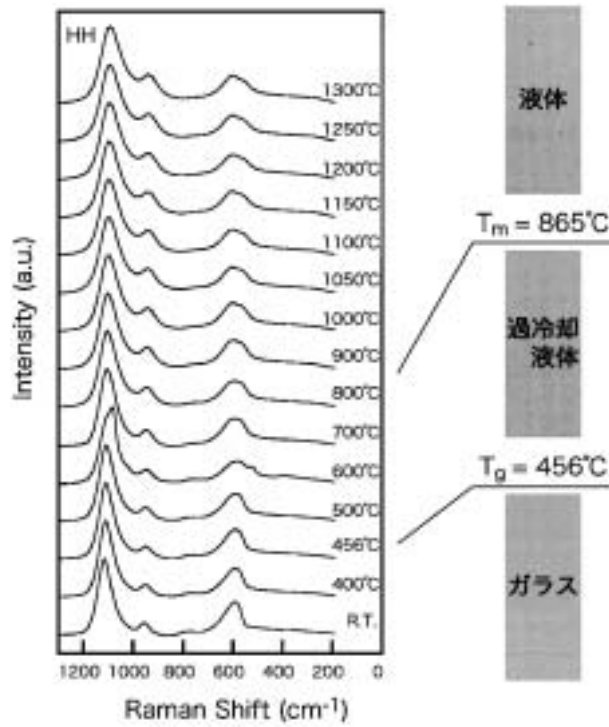


図2 33Na<sub>2</sub>O-67SiO<sub>2</sub> ガラス融液のラマンスペクトルの温度変化.

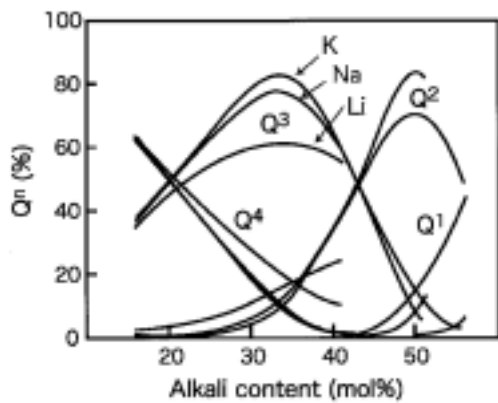


図3 <sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定によって求められたアルカリケイ酸塩ガラスの構造単位 Q<sup>n</sup> の割合. 文献6より引用.

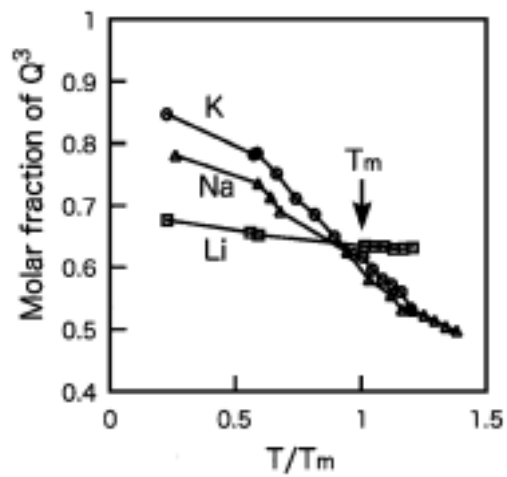


図4 ラマンスペクトル強度より見積もった 33R<sub>2</sub>O-67SiO<sub>2</sub> ガラス融液中の Q<sup>3</sup> 分率の温度変化. 温度軸は液相温度 (融点) で規格化.

た。また興味深いことに、組成比が同じ場合、液相温度ではアルカリイオン種を問わずほぼ同じ Q<sup>n</sup> 分布となっていることが示唆されており、現在さらに詳細な解析を行っているところ

である。

#### 4. アルカリホウ酸塩ガラス

アルカリホウ酸塩ガラスのラマンスペクトルの測定例を図5に示す。アルカリホウ酸塩ガラスのラマンスペクトルには、この系に特徴的なボロクソール環やペンタボレート環などのいわゆる中距離秩序を有する構造体に関する振動スペクトルも観測されるため、詳細な解析が可能である。我々は、これまでに種々の組成比を有するソーダボレートガラス融液や銀ボレートガラス融液のラマンスペクトルを測定し<sup>8)</sup>、修飾酸化物によるガラスネットワーク構造形成に関わる特徴を明らかにした。図6は、種々の組成を有する  $R_2O-B_2O_3$  ガラス融液の  $1000^\circ\text{C}$  におけるラマンスペクトルを示したものである。波数約  $800\text{ cm}^{-1}$  に存在するボロクソール環や4配位ホウ素を含んだペンタボレート環のピーク強度が Ag を含む系で大きく減少し

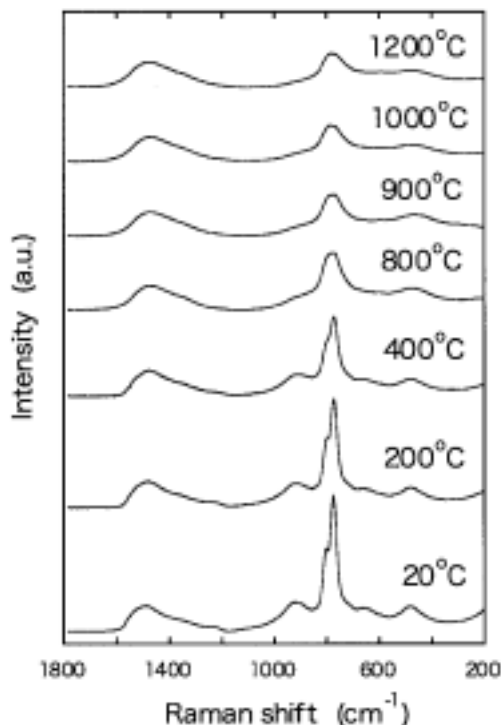


図5 18Na<sub>2</sub>O-82B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液のラマンスペクトル。

ていることが分かる。この強度変化の一例として、 $10R_2O-90B_2O_3$  (mol%) 融液に関する結果を図7に示す。ソーダボレートガラスでは、 $1000^\circ\text{C}$  で室温に比べ約50%まで強度が低下するが、銀ボレートガラスでは10%以下にまで大きく減少するという顕著な違いが見られる。この強度減少は、ホウ酸塩ガラスに特徴的な中距離構造体の形成に1価カチオンの性質が非常に大きく影響を及ぼしていることを示すものである。これを元に我々は、これまでに報告されている銀ボレートガラスのX線構造解析の結果<sup>9)</sup>や、電気伝導特性<sup>10,11)</sup>において観測・示唆されている「銀イオンの不均一分布(クラスター)の形成」に一つの説明を与えることができた。すなわち、ガラス融液が熔融段階から冷

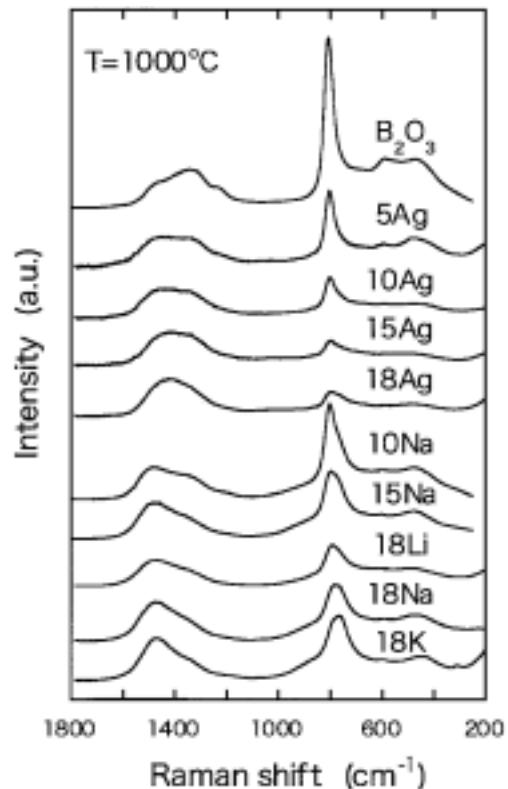


図6 種々の組成を有するホウ酸塩ガラス融液の  $1000^\circ\text{C}$  におけるラマンスペクトル。数字は  $R_2O$  モル%を示す。

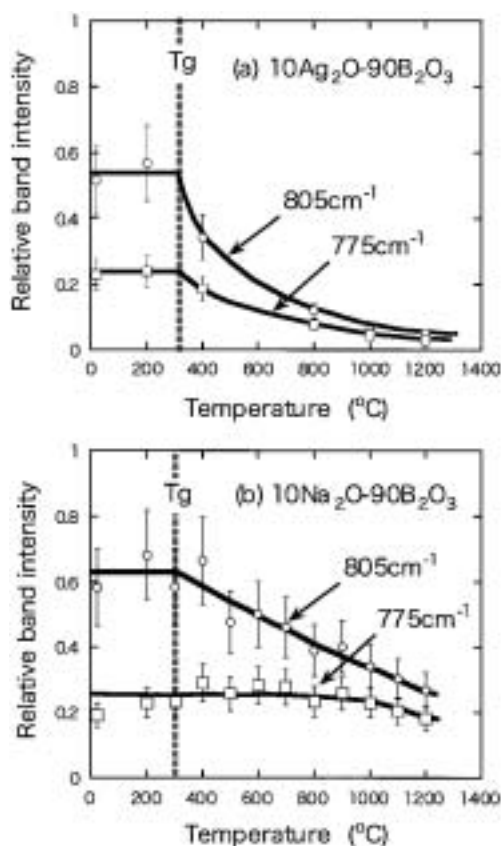


図7 805,775  $\text{cm}^{-1}$ バンドの相対強度比の温度変化. (a)  $10\text{Ag}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス融液, (b)  $10\text{Na}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス融液 (mol%).

却されてガラス固体となる過程で、ネットワーク構造特に中距離構造体の形成とそれらの連結にAgイオンが特有の影響を与え、結果、Agイオン同士の相関の強い分布がガラス固体に形成されるというものである。この他にも、アルカリホウ酸塩ガラスに観測される種々の異常性の発現メカニズムについても、融液構造の温度変化の観点から説明を与えることができることも分かっている<sup>12)</sup>。

## 5. アルカリゲルマン酸塩ガラス

最後にアルカリゲルマン酸塩ガラスのガラスおよび融液のラマンスペクトルの例を図8に

示す<sup>13)</sup>。アルカリゲルマン酸塩ガラスは、アルカリホウ酸塩ガラスと並んで種々のガラス物性について特異な組成依存性を示す「ゲルマン酸異常」を示すことで知られている。これは、アルカリ酸化物の添加による  $\text{GeO}_6$  八面体の形成によるものと解釈されており、アルカリ酸化物量約 15~20 mol% においてその形成が最大になると解析されている。図8に示すように、アルカリ酸化物の添加によるガラス固体のラマンスペクトルの変化は複雑である。6配位  $\text{GeO}_6$  の形成が最大となる  $\text{Na}_2\text{O} \sim 20 \text{ mol}\%$  の組成域を超えると、非架橋酸素を有する  $\text{GeO}_4$  四面体の非対称伸縮振動による  $860 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした強いバンドを特徴とするスペクトルに変化する。一方で  $1300^\circ\text{C}$  のスペクトルでは、室温で非架橋酸素を形成しない低  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度のガラスにおいても  $857 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした類似したバンドにより特徴づけられている。これらは、ガラス融液においては  $\text{GeO}_6$  八面体は安定ではなく、アルカリケイ酸塩ガラスと同様に非架橋酸素を中心とした網目の修飾がなされていることを強く示唆するものである。アルカリゲルマン酸塩ガラス融液の構造に関しては、Kamiya ら<sup>14)</sup>による高温 X線構造解析の報告があり、融液とガラスとで配位数変化はほとんど無いという結果が得られている。一方で、Sakowski と Herms<sup>15)</sup>による最近の高温 X線構造解析結果では、Geの配位数が高温で低下する結果が示唆されており、融液構造の解釈についてまだ確たる結論に至っていない。高温ラマン分光による解析は、これらに別の観点から一石を投じる結果となると思われる。

## 6. おわりに

以上に、これまでに我々のグループで行ってきたガラス融液のラマンスペクトルの解析事例を一部紹介させていただいた。事例で示したように、ガラス融液のラマンスペクトルの変化は必ずしもガラス固体において得られてきた構造

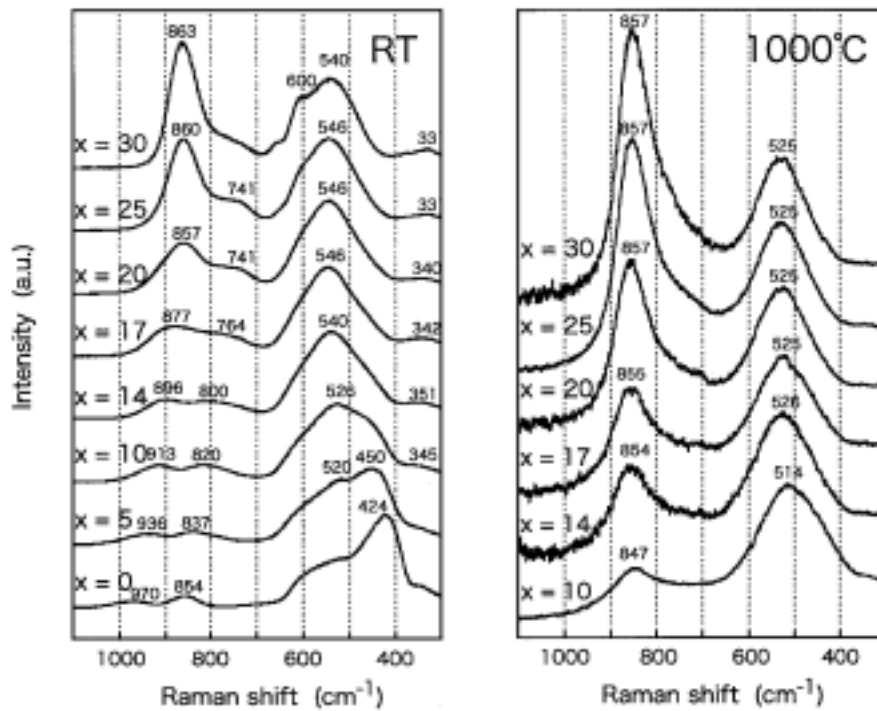


図8 ソーダゲルマン酸塩ガラスと融液（1000°C）のラマンスペクトル．xはNa<sub>2</sub>Oのmol%を，数値はピーク位置の波数を示す．

モデルに一致するものではなく，系や組成によって独特な温度変化を示す。これらの2成分系はもとより，2種の網目酸化物含む3成分系などガラス融液の構造に関して未知な点はまだまだ多い。高温のラマンスペクトルの解析には，帰属の問題など解決すべき問題はあるが，高温ガラス融液の理解をすすめる上で，本手法による解析が一つでも多くの寄与をできることを信じて研究を進めているところである。

#### 参考文献

- 1) S. A. Braver and W. B. White, *J. Chem. Phys.*, 63 (1975) 2421.
- 2) B. O. Mysen and J. D. Frantz, *Chem. Geology*, 96 (1992) 321.
- 3) P. F. McMillan, G. H. Wolf and B. T. Poe, *Chem. Geology*, 96 (1992) 351.
- 4) S. K. Sharma, T. F. Cooney and S. Y. Wang, *J.*

*Non-Cryst. Solids*, 179 (1994) 125.

- 5) 前原輝敬，矢野哲司，柴田修一，山根正之，第41回ガラスおよびフォトリソ材料討論会講演要旨集，(2001) p. 13.
- 6) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 53.
- 7) 高橋克明，吉尾哲夫，*窯業協会誌*，81 (1973) 18.
- 8) T. Yano, T. Kobayashi, S. Shibata and M. Yamane, *Phys. Chem. Glasses*, in print.
- 9) K. Kamiya, S. Sakka, K. Matusita and Y. Yoshinaga, *J. Non-Cryst. Solids* 38 & 39 (1980) 147.
- 10) K. Matusita, M. Ito, K. Kamiya and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84 (1976) 496.
- 11) T. Tsuchiya, T. Horiuchi and T. Moriya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87 (1979) 223.
- 12) T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids*, to be published.

- 13) T. Yano, T. Moriyama, S. Shibata and M. Yamane, submitted to Phys. Chem. Glasses.
- 14) K. Kamiya, T. Yoko, Y. Itoh and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 79 (1986) 285.
- 15) J. Sakowski and G. Herms, Proc. Int. Congress on Glass, vol. 2, 24.