

塩化物，臭化物，ヨウ化物からなる ハロゲン化物ガラス

産業技術総合研究所 生活環境系

角野 広平

Halide glasses based on chlorides, bromides, and iodides

Kohei Kadono

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

本稿では、フッ化物以外のハロゲン化物、即ち、塩化物、臭化物、ヨウ化物を主成分とするガラス（以降、断らない限り、ここではフッ化物以外のハロゲン化物についてのみ述べる。）について、なるべく最近の研究（と言っても1990年代以降を中心に）からいくつかの話題をまとめてみた。

ハロゲン化物ガラスとして最もよく知られているガラス系は、 ZnCl_2 ガラスであろう。実は、フッ化物も含め単独で容易に（融液を金属板などで挟み急冷する方法で）ガラス化するハロゲン化物は BeF_2 , ZnCl_2 および ZnBr_2 のみである。この内 BeF_2 と ZnCl_2 は古くから知られており、構造解析や物理化学的な研究が数多く行われてきた。これらのガラスでは、ともに BeF_4 , ZnCl_4 四面体が頂点（もしくは稜）を共有することによってガラスネットワークが形成されていると考えられている。シリカガラスと

よく似た構造であることから、シリカガラスとの対比において研究された。また、ガラス、過冷却液体、融液の物性を調べるためには、シリカガラスでは 1200°C 以上の高温を必要とするが、 ZnCl_2 や BeF_2 ではせいぜい $300\text{--}600^\circ\text{C}$ 程度ですむため、シリカガラスのモデル物質として興味を持たれた。しかし、吸湿性が激しいことから、実用材料としての研究はほとんどなされなかった。

ハロゲン化物ガラスについて、実用材料を念頭に研究がなされたのは、1980年代になってからである。既に ZrF_4 系ガラスが発見され、通信用光ファイバとしての研究が着手されていた。ハロゲン化物ガラスは、フッ化物ガラスに比べて、赤外域での透過特性がより優れた材料として注目された。そして、実用化のために障害となっていた、吸湿性や熱的な安定性（ガラス転移温度が低く、また結晶化しやすいこと）の悪さを改善する目的で、本格的なガラス系の探索が行われた^{1)~3)}。

2. ハロゲン化物ガラス形成系

既に述べたように、ハロゲン化物の中で単独

〒563-8577 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号
独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター
TEL 072-751-9642
FAX 072-751-9627
E-mail: kadono-k@aist.go.jp

でガラスを形成する化合物は、 $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ のみであるが、主成分としてガラス形成に与る化合物はいくつか知られており、それらを含んだ多成分系ガラスは、1920年代から報告されてきている³⁾。また、1980年代以降、表1に示すように種々の新規なガラス系が報告された^{3)~13)}。ハロゲン化物ガラスのガラス転移温度は室温付近から200°C以下で、酸化物ガラスやフッ化物ガラスに比べると非常に低い。また、CuX系やAgI系ガラスのように空気中である程度安定なガラスもあるが、多くは激しい潮解性を示す。

どのようなハロゲン化物が主成分としてガラス化するかについては、いくつか考察がなされている³⁾。例えば、Mackenzieらのグループは、それまで報告されているガラス系について、単結合強度(E)や、それを融点(Tm)で割った値(E/Tm)、更には陽イオンと陰イオンのイオン強度比(Fc/Fa)などを調べ、E/Tmが0.05以上、Fc/Faが5.0以上であることがガラス形成系の目安になり得ると報告している¹⁴⁾。また、我々は、後で述べるように、ハロゲン化物ガラスにおいてもガラス形成に与るハロゲン化物の陽イオンの周りの配位数が、多くの場合、4もしくはそれ以下の配位数になっていることから、酸化物ガラスにおけるZachariasenの1番目の規則がガラス形成の十

表1 ハロゲン化物ガラス系(ガラス形成に与る1種類のハロゲン化物と、ガラス修飾ハロゲン化物の混合物)

ガラス系	ガラス転移温度(°C)	文献
1価のハロゲン化物を主成分とする系		
LiX-KX-CsX-BaX ₂	50-70	4)
CuX-MX-M'X ₂	30-90	5)
AgX-MX-M'X ₂	rt.-50	6)
2価のハロゲン化物を主成分とする系		
ZnX ₂ -MX-M'X ₂	50-100	7,8)
CdX ₂ -MX-M'X ₂	rt.-170	7,9)
PbX' ₂ -KBr-CuBr(X'=Br, I)	50-70	10)
3価のハロゲン化物を主成分とする系		
BiX' ₃ -KCl(-NaCl-PbCl ₂)(X'=Cl, Br)	15-57	11)
GdX' ₃ -NaBr, AlCl ₃ (X'=Cl, Br)		12)
4価のハロゲン化物を主成分とする系		
ThCl ₄ -NaCl-KCl	130	13)

X=Cl, Br, I, M=alkali metals, M'=alkaline earth metals

分条件として適応できることを報告した¹⁵⁾。

3. ハロゲン化物ガラスの構造

$ZnCl_2$ ガラスの構造は、古くからRaman散乱、回折法などによって詳しく調べられている。また新規に見出されたガラスの構造についても興味があるところである。多くのハロゲン化物ガラスは、多成分系であることから、Ramanスペクトルや回折法の他に、特定の元素の周りの構造を解析することができるX線吸収スペクトル(XAFS)が有力な手段として用いられた。更に分子動力学(MD)計算も行われた¹⁶⁾。特にLiX系ガラスではイオン間の良好なポテンシャルも知られており、動的な構造も含めて詳細な検討がなされた¹⁷⁾。以下にいくつかの構造解析の例を述べる。

3.1 1価のハロゲン化物を主成分とするガラスの構造^{18),19)}

LiX系ガラスの構造解析が、X線回折、中性子線回折、MD計算によってなされた(表2)。また、CuX, AgX系については、XAFSとMD計算による構造解析が行われた(表3)。

表2 ハロゲン化リチウム系ガラスの構造^{18),19)}

ガラス系	中性子線回折		X線回折		MD計算	
	Li-X距離(Å)	配位数	Li-X距離(Å)	Li-X距離(Å)	Li-X距離(Å)	配位数
LiCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	2.37	4.4	2.36	2.44, 2.27	4.6, 2.9	
LiBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	2.49	3.8		2.58	4.2	
LiI-KI-CsI-BaI ₂	2.70	3.9	2.81	2.81	4.0	

LiX結晶はNaCl型構造で、Li⁺の周りのハロゲン化物イオンの配位数は6、結合距離は、 $r_{LiCl}=2.57$ Å, $r_{LiBr}=2.72$ Å, $r_{LiI}=2.96$ Å。

表3 ハロゲン化銅(I)、ハロゲン化銀系ガラスの構造^{18),19)}

ガラス系	XAFS		MD計算	
	M-X(M-Cu or Ag)距離(Å)	配位数	M-X(M-Cu or Ag)距離(Å)	配位数
CuCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	2.31	4.5	2.30	4.1
CuBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	2.46	4.0	2.49	4.0
CuI-RbI-CsI-BaI ₂	2.63	3.1	2.52	3.7
AgCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	2.66	6.1	2.71	5.2
AgBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	2.79	6.6	2.87	5.2
AgI-KI-CsI-BaI ₂	2.81	4.6	2.80	4.1

CuX, AgI結晶は、閃亜鉛鉱型結晶で、カチオンの周りのハロゲン化物イオンの配位数は4、AgCl, AgBr結晶は、NaCl型で6配位。結合距離は、 $r_{CuCl}=2.34$ Å, $r_{CuBr}=2.46$ Å, $r_{CuI}=2.62$ Å, $r_{AgCl}=2.77$ Å, $r_{AgBr}=2.89$ Å, $r_{AgI}=2.80$ Å。

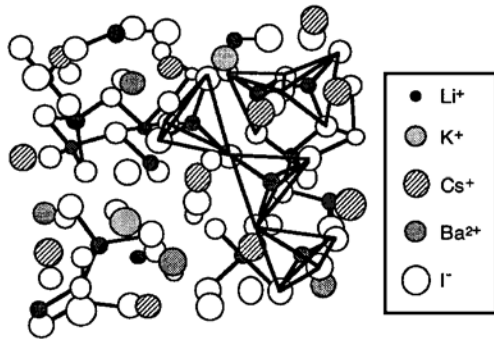


図1 MD計算によるLiI系ガラスの構造(文献19より許可を得て転載)

これらのガラスは、酸化物ガラスにおける4配位構造のようなはっきりとした構造単位を持たないが、LiX系、CuX系、AgI系ガラスでは、Li⁺、Cu⁺、Ag⁺イオンの周りの平均の配位数が4に近い値であり、MX₄四面体が主な構造単位であると考えられる(図1)。これに対して、AgCl系、AgBr系ガラスでは、平均配位数が5以上である。

3.2 2価のハロゲン化物を主成分とする多成分系ガラスの構造²⁰⁾

ZnX₂、CdX₂多成分系ガラスの構造が、Ramanスペクトル、XAFSにより系統的に調べられた(表4)。ZnX₂、CdI₂系ガラスでは、Zn²⁺やCd²⁺イオンの周りの配位数は4に近い値であり、ZnX₄、CdI₄四面体構造を単位としてガラスネットワークが形成されていると考えられる。これに対して、CdCl₂系ガラスでは、平均配位数は6であり、CdCl₆八面体が主な構造単位であると推察される。1価ハロゲン化物系ガラスの場合も含めて、配位数の違いは、ハロゲン化物イオンと陽イオンとのイオン半径比により説明できる。

3.3 ハロゲン化物ガラスの構造モデル

酸化物ガラスの構造は、通常、四面体構造単位が頂点を共有することによってガラスネットワークが形成されるContinuous random network (CRN) modelによって表現される。これ

表4 XAFSによるハロゲン化亜鉛、ハロゲン化カドミウム系ガラスの構造²⁰⁾

ガラス系	M-X 距離 (M = Zn or Cd) (Å)	配位数	MX ₂ (M = Zn, Cd) 結合距離 (Å)	結晶構造	配位数
ZnCl ₂ ガラス	2.31	3.9	2.30		4
ZnCl ₂ -CsCl-BaCl ₂	2.28-2.29	3.7-4.1			
ZnBr ₂ ガラス	2.43	3.9	2.43		4
ZnBr ₂ -CsBr-BaBr ₂	2.41	3.6-3.7			
ZnI ₂ -CsI-BaI ₂	2.57-2.59	3.4-3.7	2.62		4
CdCl ₂ -KCl-BaCl ₂	2.57	5.9	2.64		6
CdBr ₂ -KBr-CsBr-BaBr ₂	2.62	4.0	2.73		6
CdI ₂ -CsI-BaI ₂	2.77-2.78	4.0-4.8	2.95		6

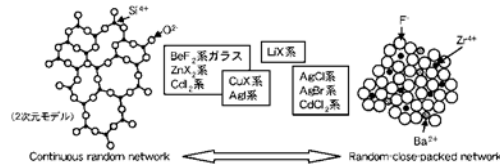


図2 ハロゲン化物ガラスの構造モデル

に対して、ZrF₄系ガラスに代表されるフッ化物ガラスはイオンがランダムにパッキングされたRandom-close-packed network (RCP) modelで表される²¹⁾。それでは、塩化物、臭化物、ヨウ化物ガラスはどのようなモデルで表すのが適当であろうか。配位数から考えると、ZnX₂系やCdI₂系ガラスは酸化物ガラスの様なCRN modelが、一方、CdCl₂系やAgCl、AgBr系は、ZrF₄系ガラスの様なRCP modelが適当であるように思われる。しかし、ハロゲン化物ガラスは酸化物ガラスほど共有結合的ではなくはっきりとした4面体構造単位を持たないし、一方、フッ化物ガラスほどイオン結合的ではないので図2に示したような両構造モデルの中間に位置すると考えるのか適当ではないだろうか¹⁵⁾。

4. ハロゲン化物ガラスの光学的性質

4.1 赤外透過特性

イオン間の結合の振動数(ν)は近似的に調和振動子モデルによると $\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{1/2}$ (ここで、 k は力の定数、 μ は換算質量)で表される。酸化物からハロゲン化物に置き換わること

によって、価数が2価から1価になり k が小さくなる。更にフッ化物から塩化物、臭化物、ヨウ化物になるに従って、 μ が大きくなり、結果として ν が小さくなる（吸収波長が長くなる）。このことは、多フォノン吸収による赤外域での吸収端が、ハロゲン化物では、酸化物やフッ化物に比べてより長波長であることを意味する。実際、赤外域での透過限界波長は、酸化物ガラスでは、 $\sim 5 \mu\text{m}$ 、フッ化物ガラスでは、 $\sim 7 \mu\text{m}$ であるのに対して、ハロゲン化物ガラスでは、塩化物が、 $\sim 15 \mu\text{m}$ 、臭化物が、 $\sim 20 \mu\text{m}$ 、ヨウ化物が、 $\sim 30 \mu\text{m}$ となっている。これにより、例えば、 CO_2 レーザ ($10.6 \mu\text{m}$) 伝送用や、赤外センサー、放射温度計用の導波路等としての応用が考えられた^{1)~3)}。

4.2 ハロゲン化物ガラス中での希土類イオンの光学的性質

ハロゲン化物ガラス中での希土類イオンの分光学的な性質として、小路谷らや小島らによって、Judd-Ofelt 解析、蛍光スペクトル、アップコンバージョン蛍光スペクトル、蛍光寿命の測定など系統的な研究がなされている^{19),22),23)} (文献 24 に詳しい)。一例として、表 5 に種々のガラス中での Er^{3+} イオンの Judd-Ofelt パラメータをまとめた²⁵⁾。 ZnCl_2 系ガラスでは、 Ω_2 がフッ化物ガラス系のそれに比べて大きく、Er-F 結合に比べて Er-Cl 結合がより共有結合的であることを示している²²⁾。

結合エネルギーが小さいこと、即ち低フォノ

表 5 種々のガラス中での Er^{3+} イオンの Judd-Ofelt パラメータ²⁵⁾

ガラス系	Ω_2	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	3.21-5.12	1.13-1.98	0.60-1.39
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	4.37-4.15	0.75-0.85	0.22-0.26
$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	5.72-8.15	0.54-1.35	0.35-1.04
ZrF ₄ -based	3.10	1.52	0.99
HfF ₄ -based	2.84	1.52	1.01
AlF ₃ -based	2.27	1.31	0.98
InF ₃ -based	2.10	1.59	1.10
PbF ₂ -based	1.54±0.25	1.13±0.40	1.19±0.20
$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$	5.48-11.8	1.99-2.28	0.81-1.01
ZnCl_2 -based	4.73	0.65	0.21

ンエネルギー性が、希土類イオンのホスト材料としての最大の特徴である。これによって、ハロゲン化物中では希土類イオンの多フォノン緩和が、著しく押さえられることが予想される。種々の希土類イオンの励起レベルにおける多フォノン緩和速度を、励起レベルと直ぐ下のレベルとのエネルギー差 (ΔE) に対してプロットした図を示す (図 3)。 ΔE が 3000 cm^{-1} 以下では ZrF_4 系ガラスと比較しても多フォノン緩和速度が小さく、ハロゲン化物ガラスが高効率発光のためのホスト材料となり得ることが分かる。このような準位として光通信帯の $1.3 \mu\text{m}$ のアンブに用いられる Pr^{3+} における $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ($\Delta E = 2900 \text{ cm}^{-1}$) の発光がある。実際、混合ハロゲン化物系である $\text{CdF}_2\text{-NaCl-BaCl}_2$ 系ガラスが Pr^{3+} のホスト材料として検討された²⁶⁾。

5. カルコハライド系ガラス

ハロゲン化物ガラスの低フォノンエネルギー特性を損なうことなく耐水性、熱的安定性を改

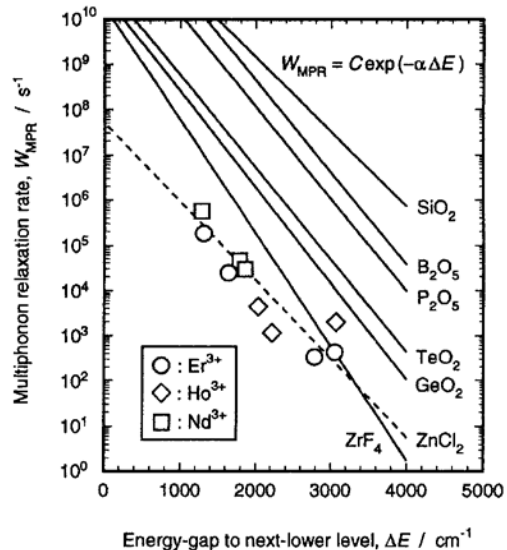


図 3 種々のガラス中での希土類イオンの多フォノン緩和 (文献 19 より許可を得て転載)

善する試みとしてカルコゲン化物との混合系がある。(カルコゲン化物ガラスの側から見れば、低フォノンエネルギー性を損なうことなく吸収端をより短波長側へシフトさせたり、結晶化しにくくさせるためにハロゲン化物を混合する^{27),28)}。邱らは、 $(60-x)\text{GaS}_{3/2} \cdot x\text{GaBr}_3 \cdot 10\text{GeS}_2 \cdot 30\text{LaS}_{3/2}$ ガラスについて x を 0 から 20 mol% に増やすことによってガラスの熱的安定性が増し、また短波長側吸収端も 513 nm から 464 nm にシフトすることを報告している。これによって、ガラス中にドーブした Er^{3+} イオンからの 800 nm 励起による $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の 550 nm 付近でのアップコンバージョン蛍光強度が増大すること、 $^4\text{S}_{3/2}$ 準位の無輻射緩和が減少することを見出した²⁷⁾。

6. おわりに

ハロゲン化物ガラスは、主に赤外透過材料、希土類イオンのホスト材料として実用化を念頭に研究が行われた。しかし、吸湿性、熱的安定性の面で十分に信頼性のあるガラス系が見出されなかったため、現在の所、多少研究は下火になっている感がある。一方、光学的性質の他に、本稿では紙数の都合で取り上げなかったが、イオン導電性や、ガラスの Fragility の問題²⁹⁾、あるいは ZnCl_2 ガラスにおける高圧下での結晶化³⁰⁾ など基礎的な研究も依然行われており、これらのガラス系に対する根強いファン(?) は多い (と筆者は信じている)。

今後、ガラス系は複雑にはなるが、カルコハライド系ガラスなどについて、広範囲により実用的なガラス系の探索と詳細な物性評価が進められることを期待する。また、ハロゲン化物ガラスが、引き続き特徴あるガラス系の一つとして、ガラス状態の理解につながる研究に寄与できることを切に望むところである。

参考文献

1) 例えば, J. A. Erwin Desa, *et al.*, *J. Non-Cryst.*

- Solids*, **51**, 57 (1982), A. C. Wright, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 139 (1989), および参考文献.
- 2) 例えば, J. Lucas, *et al.*, *Glastech. Ber.*, **62**, 422 (1989) と J. Lucas, *et al.*, in “*Optical Properties of Glasses*”, ed. by D. R. Uhlmann, *et al.*, Amer. Ceram. Soc., Inc. (1991).
- 3) 河本洋二, *New Glass*, No. 6, 30 (1987).
- 4) K. Kadono, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 214 (1990).
- 5) C. Liu, *et al.*, *Solids State Ionics*, **18 & 19**, 442 (1986), K. Kadono, *et al.*, *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**, 21 (1990).
- 6) M. Yamane, *et al.*, *J. Physique*, **C9**, 239 (1982), J. Nishii, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 411 (1985), T. Komatsu, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 309 (1985), C. Liu, *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 525 (1985), K. Kadono, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 233 (1992).
- 7) M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 1 (1983) および, 参考文献.
- 8) H. Hu, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **55**, 169 (1983), J. A. Duffy, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 143 (1983), M. Yamane, *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 905 (1985), M. Nogami, *et al.*, *J. Mat. Sci. Lett.*, **4**, 271 (1985), J. Zhonghong, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 543 (1986).
- 9) Cooper, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 75 (1983), M. Matecki, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 81 (1983), M. Poulain, *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 631 (1983), K. Kadono, *et al.*, *Phys. Chem. Glass*, **32**, 29 (1991).
- 10) K. Zhang, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 225 (1992).
- 11) C. A. Angell, *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 279 (1981).
- 12) K. A. Murase, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 88 (1994).
- 13) H. Hu, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 269 (1982).
- 14) M. F. Ding, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 538 (1986).
- 15) 角野広平, *NSL News Lett.*, 98-2 (中性子散乱の応用研究), 27 (1998). ただし, MD 計算によると, 四面体を構造単位とするガラスでも, 酸化物ガラスとは異なり, 頂点のみではなく稜も共有しネットワークを形成している場合も例外

- ではない (図 1 参照)。
- 16) K. Hirao, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96**, 577 (1987).
 - 17) K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8581 (1992), K. Kinugawa, *Phys. Rev.*, **B48**, 10097 (1993).
 - 18) K. Kinugawa, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5345 (1993), Y. Kawamoto, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 155 (1995), K. Kadono, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 5007 (1998).
 - 19) 小路谷将範 学位論文 神戸大学 (1998).
 - 20) K. Kadono, *et al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **38**, 232 (1997).
 - 21) J. H. Simmons, *et al.*, in “*Fluoride Glass Fiber Optics*”, ed. by I. D. Aggarwal, *et al.*, Academic Press, Inc. (1991).
 - 22) M. Shojiya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1874 (1994), M. Shojiya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2453 (1995), T. Tsuneoka, *et al.*, *Phys. Chem Glasses*, **37**, 97 (1996), T. Tsuneoka, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **202**, 297 (1996), T. Tsuneoka, *et al.*, *Phys. Chem Glasses*, **38**, 313 (1997), M. Shojiya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 882 (1998), K. Kojima, *et al.*, *J. Lumin.*, **87-89**, 697 (2000), M. Shojiya, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4944 (2001), N. Wada, *et al.*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85**, 590 (2002), N. Wada, *et al.*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85**, 1396 (2002).
 - 23) M. Shojiya, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **82**, 6259 (1997).
 - 24) 高橋雅英他, *New Glass*, **11**(2), 35 (1996).
 - 25) 文献 23) の TABLE II および, H. Higuchi, *et al.*, *J. Apply. Phys.*, **83**, 19 (1998).
 - 26) E. R. Taylor, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 61 (1995).
 - 27) J. Qiu, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **292**, 88 (2001).
 - 28) Y. B. Shin, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **298**, 153 (2002).
 - 29) 例えば, M. Hemmati, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 6663 (2001), G. D. Zissi, *et al.*, *Phys. Rev.*, **E64**, 051504 (2001).
 - 30) C. H. Polsky, *et al.*, *Phys. Rev.* **B61**, 5934 (2000).