

ZnO-P₂O₅ 系ガラスの構造変化と物理特性の相関Relationship between glass structure and physical property in ZnO-P₂O₅ system

東北大院工¹, 物質・材料研究機構² °石関 修多¹, 中村 健作¹, 寺門 信明¹,
高橋 儀宏¹, 長田 実², 藤原 巧¹

Tohoku Univ.¹, NIMS² °Shuta Ishizeki¹, Kensaku Nakamura¹, Nobuaki Terakado¹,
Yoshihiro Takahashi¹, Minoru Osada² and Takumi Fujiwara¹

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

【緒言】リン酸塩ガラスはリン原子が 5 価 4 配位をとり、PO₄ ユニットを単位とする Qⁿ 構造としてガラスネットワークを形成する。この単位構造中にはガラスネットワークに関与しない 2 重結合酸素を有し、また金属原子を添加することで Qⁿ 構造は変化し、いくつかの物性に関して特異的な挙動を示す^[1]。一方で、組成に対する構造変化が複雑であるため、構造変化に伴う物理特性変化の対応が詳細に調査されていない。本研究では各組成の ZnO-P₂O₅ 系ガラスに関し、そのガラス構造解と物理特性との対応を詳細に調査した。

【実験方法】原料である ZnO および(NH₄)H₂PO₄をモル比で xZnO-(100-x)P₂O₅, x = 50-70 となるよう秤量・混合し、脱アンモニア処理を行った後に白金のつぼで 1300°C で 40 分熔融し、急冷することでガラス試料を得た。試料の熱的特性は示差熱分析、密度はアルキメデス法により測定した。ガラス構造はラマン散乱分光法、³¹P MAS-NMR、XPS により評価した。

【実験結果】得られたガラス試料のガラス転移温度 T_g および密度の組成依存性を Fig. 1 に示す。ZnO-P₂O₅ 系ガラスの密度は組成に対して線形的に変化するのに対し、 T_g は $x = 60$ で極小を示した。Fig. 2 に ³¹P MAS-NMR 測定から得られた組成に対する PO₄ ユニットの Qⁿ 構造比の組成依存性を示す。ZnO-P₂O₅ 系ガラス内部における支配的な Qⁿ 構造は、ZnO の添加量が 60mol% を境に大きく変化した。また XPS 測定から、ZnO 添加に伴い O1s 軌道の電子密度が増加し、かつ Zn2p_{3/2} 軌道の電子状態は全てのガラス試料で 4 配位状態であることが確認された。このことは ZnO 高添加領域において、ZnO₄ 四面体がネットワーク構造に寄与し、より強固なガラス構造となったことを示唆している。

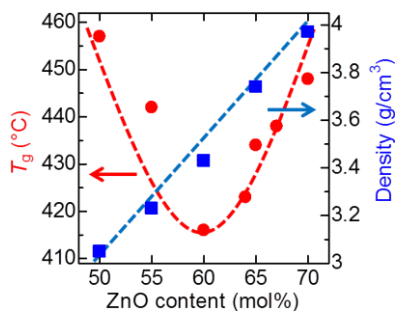


Fig. 1. Glass-transition temperature and density as a function of the ZnO content in ZnO-P₂O₅ system.

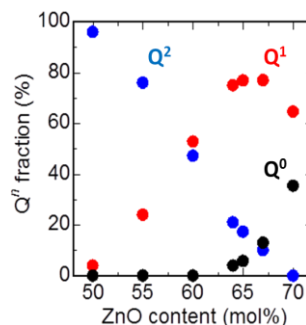


Fig. 2. Qⁿ-structure fraction as a function of the ZnO content in studied glass.

[1] R. K. Brow *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **191** (1995) 45-55.