

高密度 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスと低密度 β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の 逆転した密度関係の構造的起源の解明

The structural origin of high density of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass and low density of
 β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal

産総研¹, 長岡技科大² °篠崎健二¹, 土屋博樹², 本間剛², 小松高行²

AIST¹, NAIST², °Kenji Shinozaki¹, Hiroki Tsuchiya², Tsuyoshi Honma², Takayuki Komatsu²

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

[緒言] 結晶中でイオンは規則的に充填されるが、一方でガラス中ではランダムに充填される。そのため、ガラスは結晶に比べ密度が小さいことが一般的である。一方で、 β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶と類似した組成比からなる $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}62.75\text{MoO}_3\text{-}16\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス（以下 GMB ガラス）ではその密度関係が逆転しており、ガラスのほうが結晶よりも密度が大きい(ガラス: $d=4.762\text{ g/cm}^3$, β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 $d=4.555\text{ g/cm}^3$)[1,2]。このガラスを熱処理結晶化させるとより低密度の β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶が析出し、それに伴い自己微粉化などのユニークな結晶化挙動を示す[1]。本研究ではこの逆転密度関係の起源を解明するため、高エネルギーX線回折などを用いてガラス構造と結晶構造の比較を行った。

[実験] $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}62.75\text{MoO}_3\text{-}16\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス (mol%) を熔融急冷法により作製した。得られたガラスをキャピラリーに充填し、SPring-8 のビームライン BL04B2 にて電気炉にて加熱しながら X 線全散乱を測定した。得られた結果をフーリエ変換等行うことで、原子対相関関数 $G(r)$ を得た。また、SPring-8 の BL01B1 にて電気炉にて加熱しながら Gd-K edge および Mo K-edge の XAFS 測定を行い、結晶化前後の局所構造変化を評価した。

[結果と考察] 図 1 に X 線全散乱より求めたガラスの室温及び結晶析出した温度である 530 度での $G(r)$ を示す。それぞれのピーク位置に対応する原子対は、結晶構造を参考に同定した。GMB ガラス中の最近接 Gd-Mo ペア間の距離(r)は $3.93\text{\AA}$ であった。

この距離から結合角を推定した結果、Gd-O-Mo 結合の角度(θ)は 139° と推定され、この r は $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶に比べて短く θ は小さい。また、GMB ガラスの最近接 Gd-Gd ペア間の距離 $r(\text{Gd-Gd})= 6.19\text{\AA}$ は、 $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ の $r(\text{Gd-Gd})= 6.71\text{\AA}$ と比較して極端に短い。GMB ガラスにおける析出結晶よりも大きな密度及び自己粉末化現象の起源は、析出結晶に比べて長い Gd-Gd 対および小さな結合角を持つ Gd-O-Mo 結合を有する開放構造の形成による構造の大きな膨張に起因することが明らかになった。

Ref) [1] Y. Tsukada et al. J. Solid State Chem. 182 (2009) 2269. [2] Y. Wang et al. J. Ceram. Soc. Japan. 122 (2014) 777.

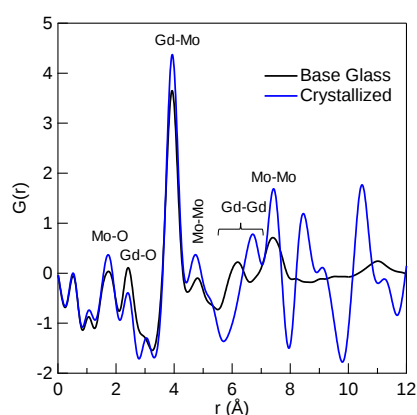


図 1. GMB ガラス及び $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の析出した結晶化ガラスの $G(r)$.