

フッホウ酸ガラスの中距離構造が誘起する高速核形成

Rapid Nucleation Induced by Medium Range Structure of Fluoroborate Glasses

産総研¹, 阪大基礎工², JASRI³ ○篠崎 健二¹, 石井 良樹², 尾原 幸治³

AIST¹, Osaka Univ.², JASRI³ ○Kenji Shinozaki¹, Yoshiki Ishii², Koji Ohara³

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

フッ化物ナノ結晶の析出した透明結晶化ガラスは、ガラスの高い透明性と自在な成形性を保持したまま、フッ化物結晶の優れた発光特性が得られることから注目を集めてきた。近年、ShinozakiらはBa-Z-B-O-F系のガラスにおいて、熱処理によって粒度分布の狭い粒径5 nmのナノ結晶が析出することを報告した[1]。このナノ結晶化メカニズムを結晶構造に類似したガラス構造が予め存在するため核形成が極めて速いことを提案したが、構造解析などはなされておらず、詳細は不明である。そこで本研究では、結晶化メカニズムの解明のため高エネルギーX線散乱およびMDを用いたシミュレーションからガラス構造の影響について調査した。

$(33.3-x/3)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスおよび 1ErF_3 を添加したガラスを文献[1]に示した方法で合成した。得られたガラス試料の示差熱分析を行い、これを基に熱処理を行った。ガラスおよび熱処理試料のXRD、TEM観察、蛍光、アップコンバージョン測定を行った。ガラス構造解析のため、SPring-8のビームラインBL-04B2にて61.4 keVのX線を用いガラス試料の全散乱を測定し、動径分布関数を求めた。また、 $20\text{BaF}_2-40\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$ および $33.3\text{BaF}_2-66.7\text{B}_2\text{O}_3$ の組成となるガラスについて、文献[2]に示す方法で作成したBMH型分極ポテンシャルを用いてガラス構造の分子動力学(MD)シミュレーションを行った。

$x=0-50$ の範囲でガラス化した。アップコンバージョンは高いフォノンエネルギーを持つホウ酸塩では通常観察されない現象である。しかし、 $x=40-50$ では明確なアップコンバージョン発光を示した。これは、フッ化物リッチな低フォノン構造がガラス中に存在することを示唆している。X線散乱から求めた動径分布関数をFig. 1に示す。(O,F)-B, (O,F)-Zn, (O,F)-Baの最近接の相関に由来するピークと、第二近接であるBa-Baに由来するピークが現れた。ZnOの量によって再近接距離は変わらないが、第二近接であるBa-Ba距離が短縮し、析出結晶相であるBaF₂に類似した結合距離を取ることが明らかになった。この変化を可視化するため、MDシミュレーションを行った。得られた $20\text{BaF}_2-40\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの構造モデルをFig. 2に示す。フッ化物と酸化物がそれぞれ凝集した構造が得られた。この組成の偏りがBa-Ba距離が短くなった理由であり、先天的に存在する結晶に類似した中距離構造が核形成サイトとして働くため高速の核形成が実現したと結論した。

Ref: [1] K. Shinozaki et al. J. Euro. Ceram. Soc. (in press). [2] Y. Ishii et al. Molecular Physics, 2015.

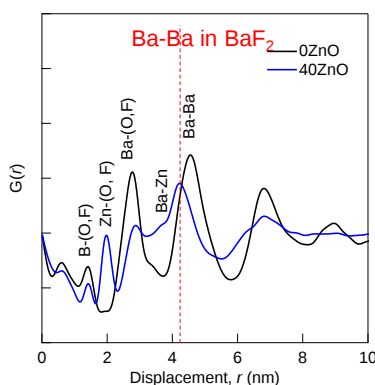


Fig. 1. Radial distribution function of the glasses with the compositions of $(33.3-x/3)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$, where $x=0$ and 40 .

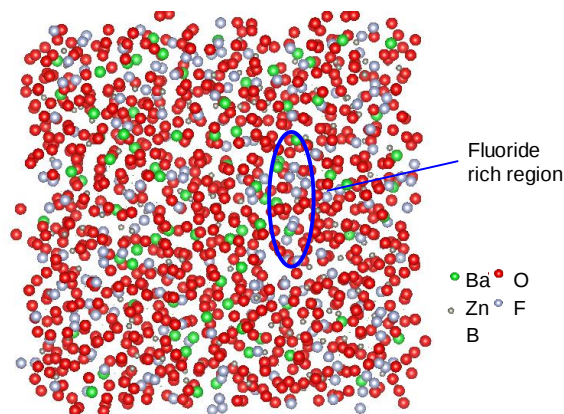


Fig. 2. Simulated glass structure of $20\text{BaF}_2-40\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$ by MD.