

MnO-ZnO-P₂O₅ ガラスにおける構造と組成の相関

Relationship between structure and chemical composition of MnO-ZnO-P₂O₅ glasses

産総研¹, 京都大², NIMS³, JASRI/SPRING-8⁴

○正井博和¹, 小野寺陽平², 小原真司³, 伊奈稔哲⁴

AIST¹, Kyoto Univ.², NIMS³, JASRI/SPRING-8⁴

○Hirokazu Masai¹, Yohei Onodera², Shinji Kohara³, and Toshiaki Ina⁴

E-mail: hirokazu.masai@aist.go.jp

【諸言】

酸化物ガラスは、一般に、ネットワークを構成するネットワーク形成酸化物(NWF)とネットワークを構成しないネットワーク修飾酸化物(NWM)、および、その中間的な働きをする中間酸化物に分類される[1]。一方、一般的なケイ酸塩ガラスと異なり、リン酸塩ガラスでは、NWFに分類されるP₂O₅が主たるネットワークを形成せず、中間酸化物やNWMに分類される酸化物がネットワークを構成するインヴァートガラスが存在する。インヴァートガラスに代表されるように、リン酸塩ガラスは一般的な酸化物ガラスとは異なる構造に由来した特異的な物性を発現するという観点で、学術的に非常に興味深い。

遷移金属酸化物の中でMnOは中間酸化物に分類されるが、大気雰囲気における溶融において価数の変化が生じやすいことから、あまりガラス系として報告がなされていない。本研究では、MnO-ZnO-P₂O₅ガラスにおける構造の組成依存性を複数の解析手法を用いて調査した。

【実験】

雰囲気制御炉を用いて Ar 雰囲気中、Pt 坩堝を用いて 1100°C での溶融急冷法により MnO-ZnO-P₂O₅ ガラスを作製した。出発原料は、MnO、ZnO、NH₄H₂PO₄ を選択した。得られたガラスに対して、ガラス転移温度 T_g 、密度、弾性率等を求めた。一方で、SPRING-8 BL01B1 にて Mn K 端および Zn K 端 XAFS 測定を、BL04B2 にて高エネルギーXRD 測定をおこなった。

【結果】

MnO-ZnO-P₂O₅ガラスの密度は、原子番号が小さいMnOの増加に伴い増加した。この原因は、カチオンの配位数を含めた構造の変化に由来すると考えられる。図1に 50ZnO-50P₂O₅、25ZnO-25MnO-50P₂O₅、および、50MnO-50P₂O₅ガラスにおけるX線全構造因子を示す。組成に依存した系統的な $S(Q)$ の変化が確認された。図2は、50MnO-50P₂O₅ガラス、および、参照物質であるMnOに対して室温、および、10 Kで測定したMn K端 EXAFS スペクトルである。結晶と異なり、ガラスでは温度変化に対する振幅強度の変化が小さい。同様の結果がZn K端 EXAFS スペクトルでも得られた。詳細は当日報告する。

【参考文献】

[1] K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30**, 277 (1947).

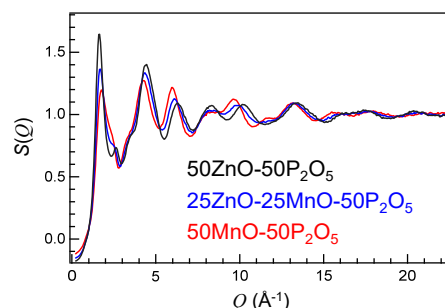


Fig. 1 X-ray total structure factors $S(Q)$ of ZnO-MnO-P₂O₅ glasses at room temperature (RT).

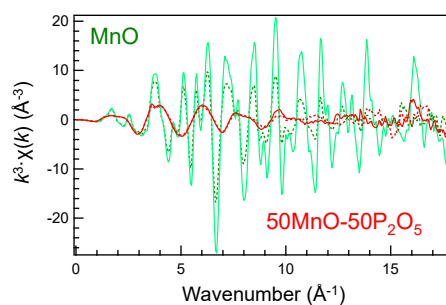


Fig. 2 Mn K-edge EXAFS spectra $k^3 \cdot \chi(k)$ of 50MnO-50P₂O₅ glass and MnO measured at RT (dotted lines) and 10 K (solid lines).