

酸フッ化物ガラスの構造とナノ結晶化メカニズム

Structure and Nanocrystallization Mechanism of Oxyfluoride Glasses

産総研¹, JST さきがけ², 兵庫県立大³, 京都大⁴, JASRI⁵ ○篠崎健二^{1,2}, 石井良樹^{3,4}, 尾原幸治⁵

(AIST¹, JST Presto², Univ. Hyogo³, Kyoto Univ.⁴, JASRI⁵) ○Kenji Shinozaki^{1,2}, Yoshiki Ishii^{3,4},

Koji Ohara⁵

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

希土類イオン添加酸フッ化物ナノ結晶化ガラスは優れた発光特性と機械的特性、成形性を有することから、アップコンバージョンなどを利用した各種発光デバイスに期待されている。RF₂-Al₂O₃-SiO₂ (R: Ca, Sr, Ba) などのアルミノケイ酸塩系で盛んに研究されている。また近年、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として、ガラス構造が結晶構造に類似した秩序を有することによる速い核形成を提案している[2]。本研究では、核形成に及ぼす高温構造や核形成過程を明らかにするために、高温で結晶化する過程を高輝度光 X 線回折にて評価した。

ガラス組成は BaF₂-ZnO-B₂O₃ 系に ErF₃ を添加した組成を検討した。所望の組成になるよう 10 g の原料を混合し Pt 坩堝に入れ、950°C で 10 min 熔融し、プレス急冷することでガラスを得た。得られたガラスを粉砕し、SiO₂ キャピラリーに充填した。SPRING-8 のビームライン BL-08W にて、電気炉に入れたキャピラリーに対して 114 keV の X 線を照射し、散乱光を高速度 2 次元検出器にて検出した。解析には Orochi ソフトウェアを利用した。また、33.3BaF₂-66.7B₂O₃ の 20BaF₂-40ZnO-40B₂O₃ の組成について、ガラス構造を分子動力学 (MD) によりシミュレーションした。文献[3]に示す方法で作成した BMH 型分極ポテンシャルを用いて計算した。

シミュレーションから得られた構造因子 $S(Q)$ と Ba-F に関連する構造因子を Fig. 1 に示す。Ba-F に関連する構造因子と BaF₂ 結晶の格子定数がよく一致しており、ガラス中のフッ化物が結晶と類似した構造をとっていることが示唆される。高温での X 線回折から求めた構造因子を Fig. 2 に示す。560°C で結晶化によるピークを示したが、それより低温では室温に比べピークがブロードになり、より結晶に類似した構造をとっていることが示唆された。また、シェラー式から結晶サイズを求めた結果、4 nm で析出し始めることが示唆され、これが核形成の臨界径であると考えられる。

Refs) [1] K. Shinozaki et al. J. Euro-Ceram. Soc. 39 (2019) 1735. [2] K. Shinozaki et al. ACS Appl. Nano. (submitted). [3] Y. Ishii et al. Molecular Physics, 2015.

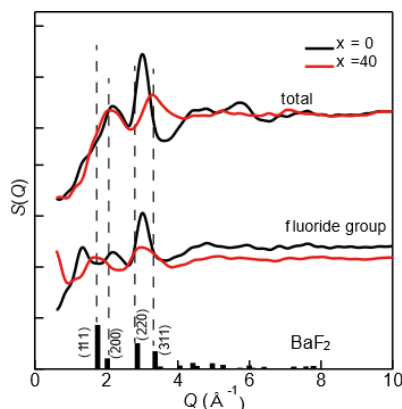


Fig. 1 $S(Q)$ obtained by MD simulation.

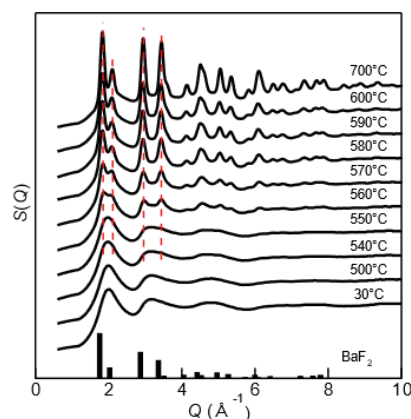


Fig. 2. $S(Q)$ obtained from in situ HEXRD.