

## 二成分系ゲルマニウム酸塩ガラスの作製とラマン散乱

間宮 精一

筑波大学数理物質科学等技術室 (物性・分子工学専攻)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

### 概要

本研究を行うために均一で泡のないガラスを溶液反応法で作製した。そして、その組成分析も行った。

カリウムゲルマニウム酸塩ガラス、 $x\text{K}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ のラマンスペクトルを $0\leq x\leq 39.0$ の範囲で $\text{K}_2\text{O}$ モル%の関数として研究した。中振動数帯域 ( $350\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ )のスペクトルを $\text{K}_2\text{O}$ 濃度の増加に伴う構造変化を理解するために解析した。 $x=0.00$ でのモード $420\text{ cm}^{-1}$ は $\text{K}_2\text{O}$ 濃度と伴に劇的に減少し $x=22.4$ で消失した。 $x=0.00$ でのモード $520\text{ cm}^{-1}$ は $\text{K}_2\text{O}$ 濃度と伴に著しく増加し $x=10.9$ で最大に達した。また、 $x=22.4$ で $\text{K}_2\text{O}$ 添加前の初期値より減少した。更なる $\text{K}_2\text{O}$ 濃度の増加に対して $x=22.4$ と $29.7$ の間で殆ど一定になった。更に $\text{K}_2\text{O}$ 濃度を増加させると減少し始めた。モード $420\text{ cm}^{-1}$ の強度の減少とモード $520\text{ cm}^{-1}$ の増加は $\text{GeO}_4$ 四面体の6員環が6つの頂点で酸素を介して結合した四面体 $\text{GeO}_4$ の3員環( $\text{Ge}_3\text{O}_6$ )をもつ $\text{GeO}_6$ 八面体に変換することを意味した。それはゲルマニウム酸塩異常が $\text{GeO}_6$ 八面体ではなく $\text{GeO}_6$ 八面体に付随する6つの $\text{GeO}_4$ 四面体の3員環により直接引き起こされることを示唆した。

**キーワード:** 溶液反応法、ラマン散乱、カリウムゲルマニウム酸塩ガラス、ゲルマニウム酸塩異常。

### 1. はじめに

ガラスは紀元前7000年来、人類と馴染みの深い物質である。それは日常においてあらゆる場所で利用されている。例えば、構造材としての窓ガラス、機能材としてのレンズ、光ファイバー等が挙げられる。近年、核廃棄物のガラス固化のためにも利用されている。その中で特にアルカリゲルマニウム酸塩ガラスは独特な物理特性をもつため大きな関心を集めている。所謂“ゲルマニウム酸塩異常”と呼ばれるものである。この異常の微視的起源を明らかにしようと様々な研究が行われている。しかし、未だ明快な説明のなされないままである。そこでカリウムゲルマニウム酸塩ガラスの構造変化を明らかにするためにラマン散乱を調べた。

### 2. ゲルマニウム酸塩異常

“ゲルマニウム酸塩異常”<sup>[1]</sup>は“ホウ酸塩異常”<sup>[2]</sup>と伴にガラス科学の目下の問題の一つである。ゲルマニウム酸塩異常とは、 $\text{GeO}_2$ ガラスにアルカリを加えたときガラスの密度がアルカリの増加と伴に増加し極大をもつ振舞のことである。一方、ケイ酸塩ガラスはそのような振舞は示さない。ゲルマニウム酸塩異常は広範囲に渡り研究されて来た<sup>[1, 3-9]</sup>。特に

Kamitsosら<sup>[3-5]</sup>とHendersonら<sup>[1, 6-8]</sup>による多くの研究がある。Kamitsosら<sup>[3, 5]</sup>はモード $520\text{ cm}^{-1}$ が低濃度( $10.9\leq x\leq 22.4$ )において6つの $\text{GeO}_4$ 四面体の3員環をもつ $\text{GeO}_6$ 八面体中の $\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(4)$ 架橋と $\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(6)$ 架橋の対称伸縮振動に起因することを明らかにした。Hendersonら<sup>[6, 7]</sup>は酸化アルカリの添加と共に $\text{GeO}_4$ 四面体の3員環の生成を提案した。しかし、その微視的起源は未だ明らかではない。彼らは $\text{K}_2\text{O}$ の9 mol%でゲルマニウム酸塩異常が起こる理由を説明していない。故にカリウムゲルマニウム酸塩ガラスの構造を明らかにするためにラマン散乱を調べる。この研究において中振動数帯域 ( $350\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ )のスペクトルをカーブフィットした<sup>[8]</sup>。独立なガウス曲線は $\text{K}_2\text{O}$ 濃度と伴に解析された。この解析はガラスにおける構造変化を理解するのに役立つと考えられる。

### 3. 実験

#### 3.1 サンプルの作製

10種類の異なるアルカリ濃度のガラスを $0\leq x\leq 39.0$ について $x\text{K}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ により準備した。すべてのガラスを“溶液反応法”<sup>[10]</sup>により作製した。この方法の特徴は、初原料が均一に混合するために水溶液中でまず反応することにある。分析等級試薬 $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $\text{GeO}_2$ を最も純粋な初期原料として使用した。最初の原料はテフロンビーカー中で蒸留水と反応された。ビーカー中の水が完全に蒸発した後、化学合成された粉末を得た。この粉末は組成により約 $950\text{--}1300^\circ\text{C}$ で1.5時間白金坩堝により溶かした。均一で泡のない融液はバルクガラスを作るためにグラファイト型に鋳込み、または板間急冷した。バルクガラスを直径15 mm厚さ1 mmの円盤状に切断し分光測定のために研磨した。そして、すべてのガラスを組成分析し正確なアルカリ濃度を決定した。

#### 3.2 ラマン分光測定

ラマン散乱は532 nmの波長と約100 mWの出力のダイオード・ポンプ固体レーザーを使い励起した。狭帯域バンドパスフィルター、半波長板と偏光板を通った光線はレンズによりサンプル上に焦点が結ばれる。サンプルからの散乱光は後方散乱配置によるレンズ系により集められ加分散のトリプル格子分光器により分光される(Jobin Yvon 64000)。スペクトル分解能は約 $2\text{ cm}^{-1}$ であった。ラマンスペクトルを室温で $10\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した<sup>[11]</sup>。

## 4. 結果と考察

### 4.1 組成分析

$K_2O$  mol%濃度を知るために図1のフローチャートに従って中和滴定を行った<sup>[12]</sup>。

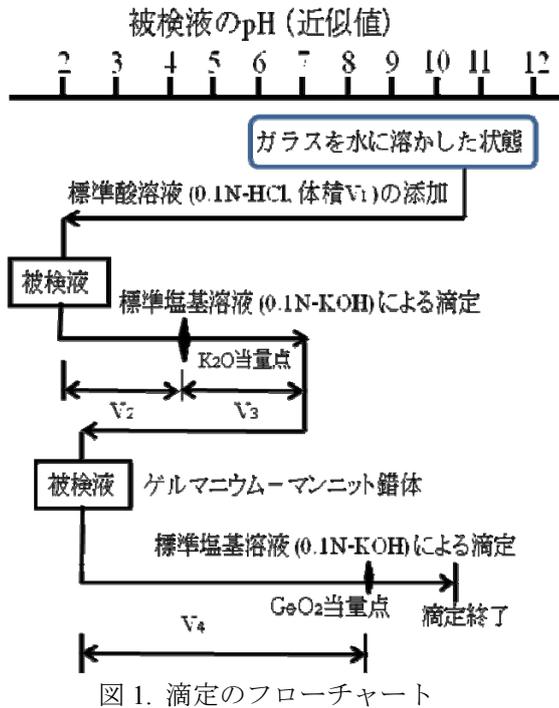


図1. 滴定のフローチャート

組成分析により下のような結果 (表1, 図2) が得られた。仕込値と分析値の差が小さく良好な試料であることが確認された。

表1. 組成分析 / mol%

仕込値	分析値	差
8	7.6	0.4
12	10.9	1.1
16	15.3	0.7
20	19.0	1.0
24	22.4	1.6
28	26.8	1.2
32	29.7	2.3
36	34.4	1.6
40	39.0	1.0

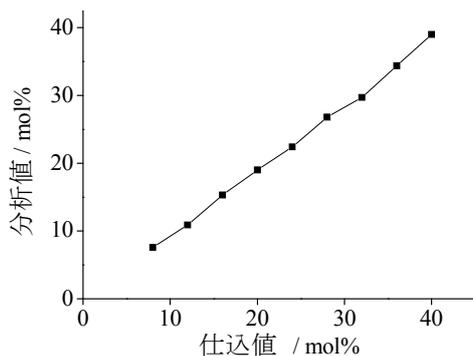


図2. ガラス組成の分析値-仕込値

### 4.2 ラマンスペクトル分析

カリウムゲルマニウム酸塩ガラスの偏光(VV)スペクトルは図3に示される。説明と考察のためにスペクトルを高振動数帯域 700 から 1000  $cm^{-1}$ , 中振動数帯域 200 から 700  $cm^{-1}$ , 低振動数帯域 200  $cm^{-1}$  以下の3つの領域に分割する。

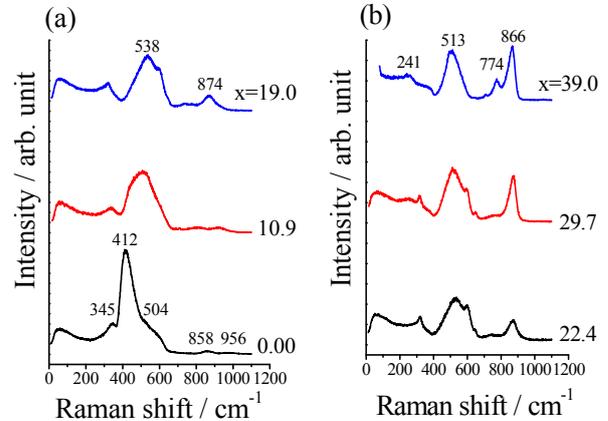


図3.  $xK_2O \cdot (100-x)GeO_2$  ガラスの組成依存性 (a)  $x=0.00 \sim 19.0$ , (b)  $x=22.4 \sim 39.0$ .

#### 4.2.1 高振動数帯域

高周波帯域 (700-1000  $cm^{-1}$ ) のスペクトルは興味深い。低  $K_2O$  濃度 ( $x \leq 19.0$ ) で 858 と 956  $cm^{-1}$  ( $x=0$ ) の2つの帯域の強度は  $K_2O$  濃度と伴に少し増加するが、それらはまだ弱い。2つの帯域の振動数は少し減少し、高い方の振動数帯の強度は  $K_2O$  濃度と伴に低振動数帯の強度と比べて増加する。870  $cm^{-1}$  での高振動数帯の強度 ( $x=19.0$ ) は ( $x > 19.0$ ) で劇的に増加し  $x=29.7$  で特徴的帯域となる。その帯域は四面体  $Q^3$  種 ( $Q^n$  種は (4-n) 非架橋酸素をもつ) と考えられる。2つの帯域 ( $x > 29.7$ ) は 770  $cm^{-1}$  と 710  $cm^{-1}$  で現れる。それらは四面体  $Q^2$  と  $Q^1$  と考えられる<sup>[3]</sup>。

#### 4.2.2 中振動数帯域

中周波帯域 (200-700  $cm^{-1}$ ) のスペクトルは最も興味深い。それらは 400 と 650  $cm^{-1}$  の間の強い帯域と 240 と 330  $cm^{-1}$  の弱い帯域から構成されている。強い帯域 ( $x < 19.0$ ) は支配的特徴がある。412  $cm^{-1}$  での  $K_2O$  ガラススペクトルの強い帯域は  $K_2O$  濃度に従って高振動帯に移動し強度を減少させる。412  $cm^{-1}$  での帯域の 504  $cm^{-1}$  の肩は  $K_2O$  濃度と伴により高振動帯に移動し強度を減少させる。599  $cm^{-1}$  の肩 ( $x=19.0$ ) は現れ、 $x=34.4$  で消滅する。641  $cm^{-1}$  でのもう一つの肩 ( $x=22.4$ ) は出現し、 $x=39.0$  で消滅する。

$GeO_2$  ガラスの 412  $cm^{-1}$  の支配的帯域は6員環すなわち6つの  $GeO_4$  四面体からできた環における  $Ge(4)-O-Ge(4)$  の対称伸縮振動と考えられる。535  $cm^{-1}$  での支配的帯域は  $GeO_4$  四面体の6つの3員環 ( $Ge_3O_6$ ) に頂点で酸素により結合された  $GeO_6$  八面体中の  $Ge(4)-O-Ge(4)$  架橋の対称伸縮振動と  $Ge(4)-O-Ge(6)$  架橋との畳み込みに起因される。325, 598, 640 での3つの帯域は稜共有の4つの  $GeO_6$  八面体中の  $Ge(6)-O-Ge(6)$  モードのためと考えられる<sup>[3]</sup>。

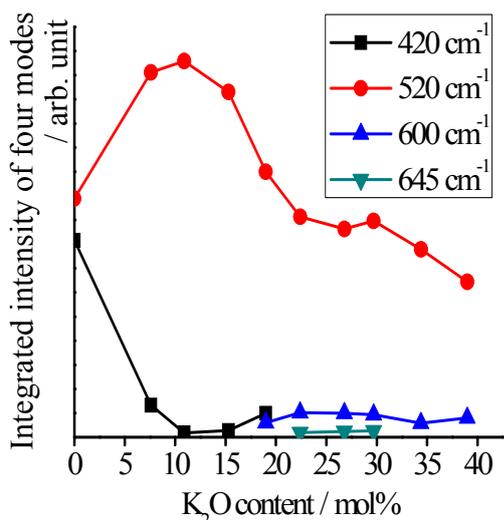


図4. K<sub>2</sub>O 濃度 (mol%) の関数としての各振動モードの積分強度

主振動数帯域 (350-700 cm<sup>-1</sup>) は適当な数のガウス曲線の和によりカーブフィットされた (図4)。

4つのピークは約 420, 520, 600, 645 cm<sup>-1</sup> を選んだ。各ガウス曲線を積分した。図4は K<sub>2</sub>O 濃度の増加とともに4つのモードの積分強度を示す。モード 420 cm<sup>-1</sup> は K<sub>2</sub>O 濃度とともに急激に減少し x=22.4 で消失する。それは6員環中の Ge(4)-O-Ge(4) 架橋の対称伸縮振動が x=22.4 で消滅することを示す。モード 520 cm<sup>-1</sup> は K<sub>2</sub>O 濃度とともに劇的に増加し x=22.4 と x=29.7 の間で殆ど一定となる。そして、再び減少する。x=10.9 におけるモード 520 cm<sup>-1</sup> の最大値は 9 mol% K<sub>2</sub>O でのゲルマニウム酸塩異常の最大値、すなわち密度最大値に対応する<sup>[1]</sup>。低 K<sub>2</sub>O 濃度ガラス構造は x=29.7 で完全に消滅する<sup>[13]</sup>。

構造的見地から見ると、504 cm<sup>-1</sup> の肩 (モード 520 cm<sup>-1</sup> に含まれる) は3員環の Ge(4)-O-Ge(4) 架橋の対称伸縮振動と考えられる。K<sub>2</sub>O の追加でその肩は GeO<sub>4</sub> 四面体の6つの3員環 (Ge<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) と頂点で酸素と結合した GeO<sub>6</sub> 八面体の Ge(4)-O-Ge(4) と Ge(4)-O-Ge(6) 架橋の対称伸縮振動と見なせる支配的振動帯域となる。これは GeO<sub>6</sub> 八面体が K<sub>2</sub>O 濃度とともに増加しモード 520 cm<sup>-1</sup> (x=10.9) の最大値が x=9.0 でのゲルマニウム酸塩異常の最大値と対応する。これは GeO<sub>4</sub> 四面体の3員環のためである、なぜなら、環の構造が GeO<sub>4</sub> 四面体の6員環のそれより小さな空孔を作るからである<sup>[6]</sup>。それはゲルマニウム酸塩異常が GeO<sub>6</sub> 八面体によるのではなく GeO<sub>6</sub> 八面体に付随した GeO<sub>4</sub> 四面体の6つの3員環により直接引き起こされることを示す。モード 520 cm<sup>-1</sup> が x=22.4 で K<sub>2</sub>O 注入前の最初の値より減少するとき低 K<sub>2</sub>O 濃度ガラスの構造は消失し始める。それは GeO<sub>6</sub> 八面体が消失し低濃度ガラス構造も消滅することを示す。そして Q<sup>3</sup> と Q<sup>2</sup> は K<sub>2</sub>O 濃度の増加とともに劇的に増加する。

#### 4.2.3 低振動数帯域

低振動数帯域 (0-200 cm<sup>-1</sup>) のスペクトルは広い台形状をしている。それは K<sub>2</sub>O 濃度で殆ど変わらない。

### 5. 結び

カリウムゲルマニウム酸塩ガラスをラマン散乱により研究した。

高振動数帯域における低 K<sub>2</sub>O 濃度 (x≤19.0) の2つの帯域の強度は K<sub>2</sub>O とともに少し増加する。870 cm<sup>-1</sup> での高い方の帯域の強度 (x=19.0) は (x>19.0) で劇的に増加し x=0.32 で四面体 Q<sup>2</sup> と Q<sup>1</sup> に起因する2つの小さな帯域が x>29.7 で現れる。

中振動数帯域において強い帯域 (400-650 cm<sup>-1</sup>) と弱い帯域 (240 と 330 cm<sup>-1</sup>) から構成される。強い帯域は x<19.0 では支配的である。

カーブフィットによる解析により x=10.9 付近でのモード 520 cm<sup>-1</sup> における最大値が密度のゲルマニウム酸塩異常 x=9.0 mol% と対応することと x=29.7 で低濃度 K<sub>2</sub>O のガラス構造が完全に消滅することを示した。このことによりカーブフィットによる解析が構造解析に有効であることを明確に示した。

### 謝辞

本報告を行うにあたり、数々のご指導を頂きました筑波大学数理工学物質科学研究科、小島誠治教授、狩野旬助教、松田裕学振研究員他小島研究室ガラス班の皆様深く感謝します。

### 参考文献

- [1] G. S. Henderson, J. Non-Cryst. Solids, 353, (2007) 1695-1704.
- [2] M. Kodama, A. Ono, S. Kojima, S. A. Feller, M. Affatigato. J. Glass Sci. Technol., B 47, (2006) 465-470.
- [3] E. L. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssilos, H. Jain J. Phys. Chem., 100, (1996) 11755-11765.
- [4] Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos J. Non-Cryst. Solids, 293, (2001) 244-249
- [5] Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos Chem. Phys. Lett., 359, (2002) 246-252.
- [6] G. S. Henderson, M. E. Fleet J. Non-Cryst. Solids, 134, (1991) 259-269.
- [7] M. H. Wang, G. S. Henderson, Chem. Geol., 213, (2004) 17-30.
- [8] L. G. Soltay, G. S. Henderson Phys. Chem. Glasses, 46, (2005) 381-384.
- [9] A. C. Hannon, D. D. Martino, L. F. Santos, R. M. Almeida J. Non-Cryst. Solids, 353, (2007) 1688-1694.
- [10] Y. Matsuda, Y. Ike, M. Kodama, S. Kojima J. Phys. Soc. Jpn., 77, (2008) 084602.
- [11] A. Hushur, Y. Akishige, S. Kojima Mat. Sci. Engin., B 120, (2005) 45-49.
- [12] M. Kodama, K. Iizuka, M. Miyashita, N. Nagai, W. Clarida, S. A. Feller, M. Affatigato Glass Technol., 44, (2003) 50-58.
- [13] T. Furukawa, W. B. White J. Mat. Sci., 15, (1980) 1648-1662.

# Preparation and Raman scattering measurement of binary potassium germanate glasses

Seichi Mamiya

Institute of Materials Science, Technical Service Office for Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

For this research, homogenized bubble-free glasses were prepared using solution method. Their compositions were analyzed through titration.

Raman scattering spectra of potassium germanate glasses,  $x\text{K}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ , have been investigated as a function of the  $\text{K}_2\text{O}$  content in the range of  $0 \leq x \leq 39.0$  mol%. The spectra of the middle frequency region ( $350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ) were analyzed to understand the structural change with increasing the  $\text{K}_2\text{O}$  content. The mode at  $420\text{ cm}^{-1}$  and at  $x=0.00$  drastically decreases with the  $\text{K}_2\text{O}$  content and disappears around  $x=22.4$ . The mode at  $520\text{ cm}^{-1}$  and at  $x=0.00$  markedly increases with the  $\text{K}_2\text{O}$  content and reaches the maximum at  $x=10.9$ , and then decreases down to the initial value before doping the  $\text{K}_2\text{O}$  at  $x=22.4$ . For the further increase of the  $\text{K}_2\text{O}$  content, it becomes nearly constant between  $x=22.4$  and  $29.7$  and decreases again with the  $\text{K}_2\text{O}$  content. The reduction of the mode at  $420\text{ cm}^{-1}$  and the increase of the  $520\text{ cm}^{-1}$  mode indicate that six-membered rings of  $\text{GeO}_4$  tetrahedra convert into  $\text{GeO}_6$  octahedra linked by corner oxygens to six three-membered rings ( $\text{Ge}_3\text{O}_6$ ) of  $\text{GeO}_4$  tetrahedra. It suggests that the germanate anomaly is directly caused not by  $\text{GeO}_6$  octahedra but by six three-membered rings ( $\text{Ge}_3\text{O}_6$ ) of  $\text{GeO}_4$  tetrahedra that attach to  $\text{GeO}_6$  octahedra.

**Key words:** solution method; Raman scattering; potassium germanate glasses; germanate anomaly