

酸化物ガラス中の一次元鎖状重合体の形態と フォノンの平均自由行程の相関解明

東北大学 多元物質科学研究所 助永壮平

Relationship between Chain Structure and Phonon Mean Free Path in Oxide Glasses

Sohei Sukenaga

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

本研究では、 $M_{2/n}O-SiO_2$ (M^{n+} : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , または Pb^{2+}) および $MgO-P_2O_5$ ガラスにおけるフォノンの平均自由行程を調査した。シリカガラスのフォノンの平均自由行程は金属酸化物($M_{2/n}O$)の添加により減少したが、今回対象とした組成範囲では、アルカリまたはアルカリ土類金属陽イオンの種類がフォノンの平均自由行程に及ぼす影響は小さいことが明らかになった。これとは対照的に、鉛ケイ酸塩ガラスのフォノンの平均自由行程は、金属陽イオンの含有量が同程度の場合、アルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスよりも高かった。 $MgO-P_2O_5$ ガラスについては、 MgO の含有量によるフォノンの平均自由行程の変化は小さいことが見出された。

The present study investigated the phonon mean free path (MFP) in $M_{2/n}O-SiO_2$ (M^{n+} : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , or Pb^{2+}) and $MgO-P_2O_5$ glasses with varying $M_{2/n}O$ or MgO content. The MFP of the silica glass decreased with the addition of $M_{2/n}O$, whereas the effect of the type of metallic cation on the MFP was minimal for the selected alkali and alkaline-earth silicate glasses. In contrast, the MFP of lead silicate glasses was higher than that of alkali or alkaline-earth silicate glasses when the metallic cation contents were comparable. For the $MgO-P_2O_5$ glasses, the change in the phonon mean free path is small with the content of MgO .

1. はじめに

透明材料である酸化物ガラスは窓材や封止材、光学材料などさまざまな用途で利用されており、その熱伝導率は建物やデバイス等の熱設計に不可欠な物性値である。しかしながら、これまで報告された酸化物ガラスの熱伝導率は、その大半が $0.5-1.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲に収まっている。均一なガラス単相で熱伝導率 $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下となる超断熱ガラスや $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上の高熱伝導ガラスが実現できればガラス材料の用途拡大につながる可能性がある。酸化物ガラス中の熱伝導キャリアが格子振動(フォノン)の伝搬であると仮定すると^{1,2)}、熱伝導率 λ [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]は、定積比熱 C_V [$\text{J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$]、音速 v [m s^{-1}]およびフォノンの平均自由行程 l [m]により、(1)式で表すことができる³⁾。

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v l \quad (1)$$

これらの3つのパラメータのうち定積比熱 C_V および音速 v については多数の報告がある^{4,5)}。一方で、フォノンの平均自由行程 l については、構造に依存することが予想されているが⁶⁾、どのような構造パラメータと相関するかは明らかにされていない。そのため、ガラスの熱伝導度設計の指針が得られていない。本研究では、さまざまな金属酸化物を含む2成分系ケイ酸塩およびリン酸塩ガラスを溶融法により作製し、フォノンの平均自由行程 l を系統的に評価した。ケイ酸塩やリン酸塩の重合度と l の相関について調査することを目的とした。

2. フォノンの平均自由行程の導出原理⁷⁾

ガラス試料の熱伝導度 λ と熱拡散率 α [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]は、(2)式により関連付けることができる：

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (2)$$

ここで、 ρ [kg m^{-3}]は密度、 C_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]は比熱である。比熱と密度の積が容積比熱 ($C_v = \rho C_p$)であるため、(1)式と(2)式からフォノンの平均自由行程 l は、(3)式で表すことができる⁸⁾：

$$l = \frac{3\alpha}{v} \quad (3)$$

本研究ではガラス試料の熱拡散率 α と音速 v を実測し、(3)式より l を決定した。

3. 実験方法

$x \text{ mol\% } \text{M}_{2n}\text{O}-(100-x) \text{ mol\% } \text{SiO}_2$ (M: Li, Na, Ca, Sr または Pb, $x = 0-60 \text{ mol\%}$)系および $y \text{ mol\% } \text{MgO}-(100-y) \text{ mol\% } \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスを試料として選定した。ここで、 n は金属陽イオン M の価数である。ガラス試料はいずれも熔融急冷法 (30 cc Pt-5 mass% Au 坩堝、大気雰囲気)により作製した。作製した試料の化学組成は湿式分析法により評価した。また、 SiO_2 ガラスについては、実験室で熔融することが困難であった。そのため、シリカ組成のガラスの熱拡散率測定には市販の標準石英ガラス(5809-a、産業技術総合研究所)⁹⁾を用いた。

試料の熱拡散率 α の測定では、直径 10 mm、厚さ 1 mm の円柱状のガラス試料を対象とした。キセノンフラッシュランプを用いたフラッシュ法 (キセノンフラッシュアナライザー LFA 467 HyperFlash (NETZSCH, Japan))により、298–673 K の温度範囲における α を測定した。各試料につき、各温度で 3 回測定を行った。3 回の繰り返し測定におけるばらつきは、約 1%であった。

ガラス試料の音速 v [m s^{-1}]は、下式(4)で定義される¹⁰⁾：

$$v = \sqrt{\frac{E}{2\rho}} \quad (4)$$

ここで、 E はガラス試料のヤング率であり、 ρ [kg m^{-3}]は試料の密度を表している。また、 E は(5)式で表すことができる：

$$E = \rho v_T^2 \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 - v_T^2} \quad (5)$$

ここで、 v_L および v_T は、それぞれ縦波および横波の伝播速度である。本研究では、直径 10 mm、高さ 10 mm の円柱状 (上下面鏡面研磨)を音速測定用試料として準備し、厚さ計 38DL PLUS (OLYMPUS corporation, Japan)を用いて、超音波パルスエコー法により試料の v_L および v_T を測定した。測定は、室温 (約 298 K) において 5 MHz の周波数で行い、各試料に対して 3 回の測定を実施した。3 回の測定値のばらつきは 0.5%未満であり、得られた v_L および v_T の平均値を音速の算出に使用した。(4)式および(5)式より明らかに、音速 v を決定する際に試料の密度 ρ は不要であるが、 v の組成依存性の起源を理解するためには、 ρ が不可欠である。本研究では室温(~298 K)において、エタノール (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)を浸漬液としたアルキメデス法により試料の ρ を計測した。試料の密度は 5 回計測し、得られた値の平均値を試料の密度として記録

した。繰り返し測定におけるばらつきは 1.2%以内であった。

4. 結果および考察

Fig. 1 に結果の一例として、298 K におけるケイ酸塩系ガラス試料の熱拡散率の組成依存性を示す。本研究の手法で測定したシリカガラスの熱拡散率 ($0.829 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) は、同推奨値 ($0.837 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)⁹⁾ に近く、本研究の熱拡散率評価方法は適切であったと考えられる。また、シリカガラスの熱拡散率は Na_2O の添加により減少した。この傾向は、レーザーフラッシュ法を用いて $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱拡散率を測定した先行研究の結果^{1,2,11)}と一致している。同様に、今回選定したすべての種類の金属酸化物の添加により、シリカガラスの熱拡散率は減少することがわかった。なお、 $y \text{ mol}\% \text{ MgO}-(100-y) \text{ mol}\% \text{ P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの熱拡散率は MgO 濃度を 45–55 mol% の範囲で変化させても大きく変わらなかった。

Fig. 2 にシリカガラスの音速に及ぼす金属酸化物添加の影響を示す。Manghnani と Singh¹²⁾は、シリカガラスとナトリウムケイ酸塩ガラスの音速を測定している。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系における彼らの報告値と本研究の測定値を Fig. 2 で比較した。両者のデータの相違は 3–5% の範囲と小さく、彼らの報告値と本研究のデータは比較可能であると考えた。本研

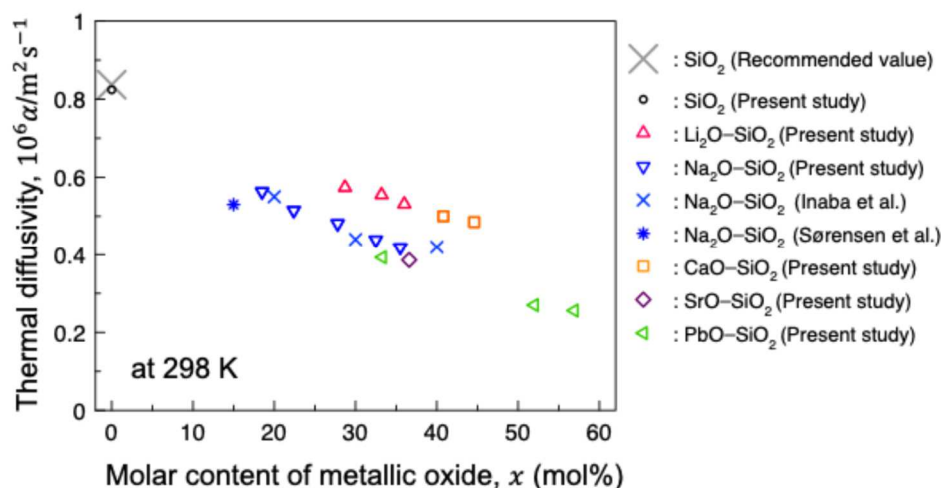


Fig. 1⁷⁾ The change in thermal diffusivity of the silicate glasses by adding metallic oxides. The horizontal axis shows the analyzed content of metallic oxides.

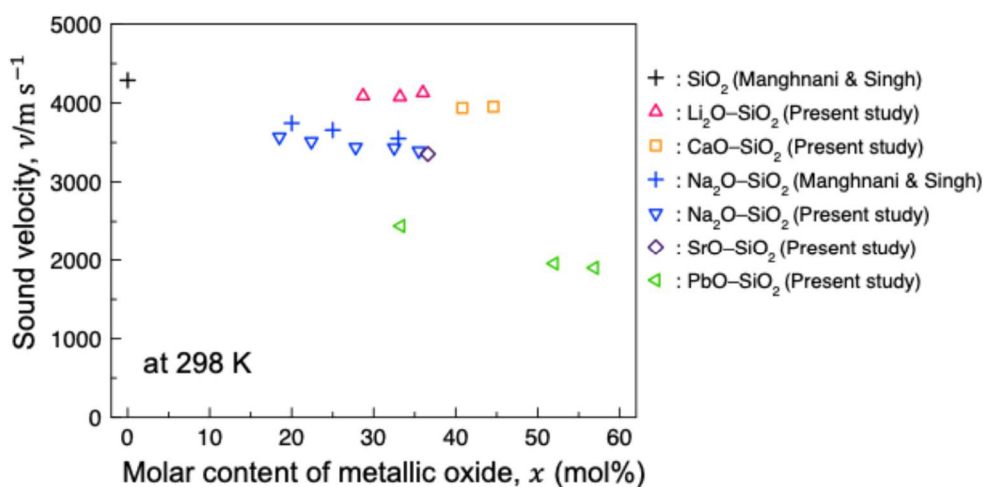


Fig. 2⁷⁾ Relationship between the sound velocity and the analyzed content of metallic oxides in the silicate glasses.

究において音速測定用のシリカガラス試料の作製は困難であったため、シリカガラスの音速は Manghnani と Singh の報告値を図中にプロットした。シリカガラスの音速は、 Li_2O または CaO を添加しても大きく変化しないが、 Na_2O または PbO の添加により音速は低下した。(4)式に示したように、音速 ($=\sqrt{E/2\rho}$) は試料のヤング率と密度の比と関連付けることができる。したがって、低密度で高ヤング率なガラス(例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)の音速は高い傾向がある。一方で、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスは密度が高いため、音速が低いと考えられる。なお、 $y \text{ mol\% MgO}-(100-y) \text{ mol\% P}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおいては、 MgO 濃度を 45–55 mol% の範囲で変化させても音速の変化は小さかった。

気体の運動論では、平均自由行程は粒子が他の粒子と衝突するまでに移動する平均距離として定義され、一般に単位体積あたりの粒子の数密度の逆数 ($1/n_p$) と相関を持つ。この運動論をフォノンの伝播に適用すると、フォノンの平均自由行程は散乱を伴わないフォノンの伝播距離として考えることができる。フォノンが金属陽イオンの近傍で散乱されると仮定すると、フォノンの平均自由行程はケイ素と金属陽イオンに結合した酸素原子の数密度 ($n_{\text{Si-O-M}}$) の関数として変化するはずである。ここで、 $n_{\text{Si-O-M}}$ [nm^{-3}]は、下式 (6)より導出できる:

$$n_{\text{Si-O-M}} = n_{\text{total}} \cdot X_{\text{O}} \cdot f_{\text{Si-O-M}} \quad (6)$$

ここで、 n_{total} 、 X_{O} および $f_{\text{Si-O-M}}$ はそれぞれガラスの原子数密度、酸素の原子分率、ケイ素および金属陽イオンと結合した酸素原子の割合を表している。本研究では、密度測定値 (ρ) とアボガドロ数 ($=6.02 \times 10^{23}$) から n_{total} ($=N_{\text{A}}\rho/Y$)を算出した。 Y は試料の平均分子量である。 $f_{\text{Si-O-M}}$ は式(7)¹³⁾を用いて、試料の化学組成 (分析値) から見積もった:

$$f_{\text{Si-O-M}} = \frac{2X_{\text{O}} - 4X_{\text{Si}}}{X_{\text{O}}} \quad (7)$$

ここで、 X_{Si} はケイ素の原子分率である。フォノンの平均自由行程 l と $n_{\text{Si-O-M}}$ の相関関係を Fig. 3 に示す。純粋なシリカガラスにおける l の値はおおよそ 0.6 nm であり、この距離はケイ素原子とその第二近接ケイ素原子までの距離 (Si-O-Si-O-Si) に近い¹⁴⁾。ま

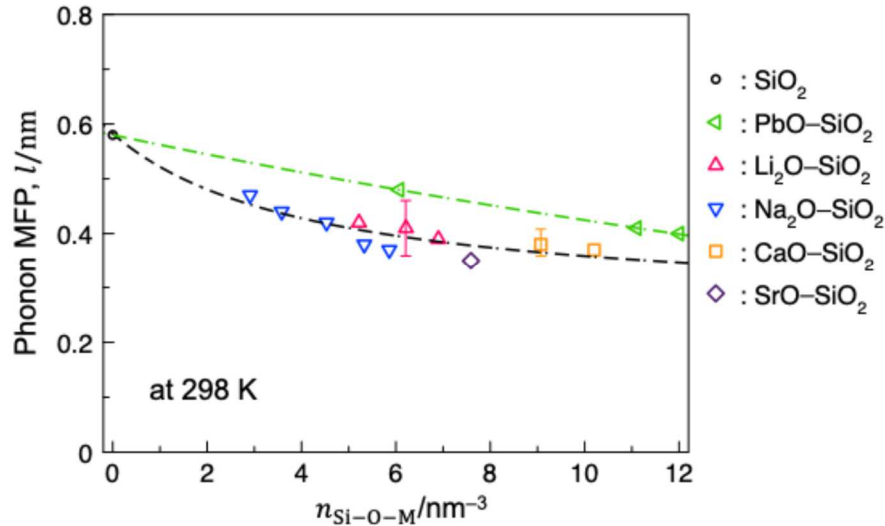


Fig. 3⁷⁾ Evolution of the phonon MFP with $n_{\text{Si-O-M}}$ for the glass samples. The possible error range of the phonon MFP was evaluated based on the scatter in the measured values of the thermal diffusivity and shown as the error bars. For the plots without an error bar, the error range was smaller than the size of the plots. The green and black dashed lines represent the fitting curves by eq. (8) for lead silicate and alkali or alkaline-earth silicate systems, respectively.

た、 l は金属酸化物の添加（すなわち $n_{\text{Si-O-M}}$ の上昇）により減少することが明らかになった。この結果はフォノンが金属陽イオン近傍で散乱されることを示している。 $n_{\text{Si-O-M}}$ が同程度のとき、フォノンの平均自由行程 l はアルカリ土類金属またはアルカリ金属イオンの種類によらずおおそ一定であった(Fig. 3 参照)。そこで、アルカリケイ酸塩およびアルカリ土類ケイ酸塩系における l の $n_{\text{Si-O-M}}$ に対する変化を(8)式で表される単一の非線形曲線で近似した:

$$l = a + \frac{1}{b(n_{\text{Si-O-M}} + c)} \quad (8)$$

(8)式中のパラメータ b ($= 0.73$) は、 $n_{\text{Si-O-M}}$ の上昇に伴う l の変化の大きさを示しており、金属陽イオン近傍でのフォノンの散乱確率と相関があると考えられる。また、鉛ケイ酸塩ガラスのフォノン平均自由行程は、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が同程度のアルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスの値よりも高いことが見出された。鉛ケイ酸塩系ガラスにおける l の $n_{\text{Si-O-M}}$ に対する変化も(8)式により再現することができ、 b の値は 0.02 と決定された。この結果は、フォノンの散乱確率がアルカリケイ酸塩またはアルカリ土類ケイ酸塩系よりも鉛ケイ酸塩系の方が低いことを示している。ケイ酸塩ガラス中の鉛イオンの一部は、網目構造を形成する **Network Former** として挙動することが知られている¹⁵⁾。Fig. 4 に示した結果は、アルカリ金属イオンなど **Network Modifier** の方が **Network Former** よりもケイ酸塩ガラスのフォノンの平均自由行程を低下させる作用が大きいことを示している。フォノンの平均自由行程を評価することで、ケイ酸塩ガラス中の金属イオンの構造的役割を識別できる可能性がある。なお、 y mol% MgO -($100-y$) mol% P_2O_5 系ガラスにおいては、 MgO 濃度を $45\text{--}55$ mol% の範囲で変化させてもフォノンの平均自由行程は $0.33\text{--}0.35$ nm の範囲内であった。今回の組成範囲においては、リン酸塩が構成する鎖状構造の長さがフォノンの平均自由行程に及ぼす影響は小さいと考えられる。

5. 結論

本研究では、 298 K における 2 成分系酸化物ガラスを対象とし、フォノンの平均自由行程に及ぼす M_{2n}O (M^{n+} : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , or Pb^{2+}) 添加の影響を調査した。ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は、ケイ素と金属陽イオンと結合した酸素原子の数密度($n_{\text{Si-O-M}}$)が上昇するにつれて、減少した。また、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が一定のとき、アルカリまたはアルカリ土類酸化物を含むケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は同程度の値を示した。この結果は、同平均自由行程がアルカリやアルカリ土類イオンの種類に強く依存しないことを示している。しかしながら、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が一定のとき、鉛ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は、アルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスの値よりも大きいことが見出された。本研究で得られたフォノンの平均自由行程に関するデータは、鉛イオンの一部がフォノンの伝播の観点からは **Network Former** として挙動していることを示している。また、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおいて、鎖状構造の長さがフォノンの平均自由行程に及ぼす影響は小さいことがわかった。

6. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて実施したものである。

7. 参考文献

- 1) S. S. Sørensen, E. J. Pedersen, F. K. Paulsen, I. H. Adamsen, J. L. Laursen, S. Christensen, H. Johra, L. R. Jensen, and M. M. Smedskjaer: *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 031901 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0013400>
- 2) S. Sukenaga, T. Endo, T. Nishi, H. Yamada, K. Ohara, T. Wakiyara, K. Inoue, S.

- Kawanishi, H. Ohta and H. Shibata: *Frontiers in Materials*, **8**, 753746 (2021).
<https://doi.org/10.3389/fmats.2021.753746>
- 3) R. Peierls: *Ann. Phys.*, **395**, 1055 (1929).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/andp.19293950803>
 - 4) P. Richet: *Chem. Geol.*, **62**, 111 (1987). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90062-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90062-3)
 - 5) T. Sugawara, Y. Hamano, S. Yoshida and J. Matsuoka: *J. Ceram. Soc. Jpn*, **121**, 972 (2013),
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.972>
 - 6) C. Kittel: *Phys. Rev.*, **75**, 972 (1949). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.972>
 - 7) S. Sukenaga, B. Ozato, Y. Onodera, S. Kohara, M. Shimizu, T. Nishi, R. Endo, T. Tomai, A. Yoko, S. Kawanishi, H. Fukaya, H. Ohta and H. Shibata: *ISIJ Int.*, **64**, 2245 (2024).
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-141> (和文転載: 鉄と鋼, **111**, 551 (2025).)
 - 8) A. M. Hofmeister: *Measurements, Mechanisms, and Models of Heat Transport*, ed. by A. M. Hofmeister, Elsevier, , 75 (2019).
 - 9) M. Li, M. Akoshima and N. Yamada: *Int. J. Therm. Sci.*, **165**, 106955 (2021).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.106955>
 - 10) T. Rouxel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3019 (2007).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x>
 - 11) S. Inaba, S. Oda and K. Morinaga: *J. Jpn Inst. Metal.*, **65**, 680 (2001).
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.8_680
 - 12) O. V. Mazurin, M. V. Streletsina and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *Physical Sciences Data*, Vol. 15, Elsevier, , 186 (1983).
 - 13) B. Mysen and P. Richet: *Silicate Glasses and Melts (Second Edition)*, ed. by B. Mysen and P. Richet, Elsevier, 109 (2019).
 - 14) Y. Waseda and J. M. Toguri: *Metal. Trans. B*, **9**, 595 (1978).
<https://doi.org/10.1007/BF03257207>
 - 15) S. Kohara, H. Ohno, M. Takata, T. Usuki, H. Morita, K. Suzuya, J. Akola and L. Pusztai: *Phys. Rev. B*, **82**, 134209 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134209>