

VI族系酸化物ガラス

2000

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第110号

目 次

1. 研究の概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 概要及び構成	1
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 執筆分担	2
2. 機能性ガラス合成に関する研究	3
2. 1 テルライトガラスの毛細管封入	3
2. 2 光伝導性ガラス	8
3. ゼルーゲル法の応用に関する研究	12
3. 1 非晶質酸化物ナノ構造体	12
3. 2 紫外線照射ゼルーゲル法による常温型非晶質酸化物コーティング	14
4. ガラス状態及び状態変化に関する研究	19
4. 1 テルライトガラスの構造単位と電子状態	19
4. 2 結晶化及び加熱構造変化	24
5. ガラスの機能化に関する研究	33
5. 1 レーザ局所加熱によるテルライトガラス表面における屈折率パターン形成法	33
5. 2 液-液分相を利用したガラス微小球の作製	39
6. 残された問題と将来展望	43
7. 研究成果	45

Abstract

The present report concerns with a fundamental study of the VI group oxide glasses ($\text{MO}_x\text{-RO}_y$, M : Te, Mo and W) and related materials, aiming to synthesize new functional glasses with the peculiar properties based on the microscopic state (atomic arrangement, local structure around additive component, electronic state, chemical bond and so on). In order to realize such the functional glasses, the following individual research were performed keeping the relation among synthesis, analysis of structure and property, and materialization.

1. Study of Glass Synthesis

Feasibility of the technology of introducing low-melting glass into glass capillary tube is examined. Fabrication apparatus of glass composite where tellurite glass is introduced into a Pyrex glass capillary tube is developed and the composites are evaluated. Cracks are observed inside the capillary tube due to the gap in thermal expansion coefficient between the capillary and the glass inside. This technique can be applied, however, to fabrication of glass sample library used for high-speed and parallel evaluation of thermal stability of glass materials.

Tellurite glasses with photoconductive and thermochromic properties are studied. Almost all glasses synthesized were in the insulator range ($10^{-7}\sim 10^{-11}\sigma/\text{S/cm}$) at ambient condition and under halogen-light irradiation. In them the electric conductivity of $\text{TeO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ system glass under halogen-light irradiation showed about 20 times than that of conventional condition.

2. Application of Sol-Gel Method

By a new sol-gel coating method to amorphous inorganic porous materials, the arrangement of micropores in the materials was tried to control at nano-scale. As the result, SiO_2 nanotube with uni-

form diameter of about 30nm and nanofiber with size of about $6\mu\text{m}$ were synthesized. While related to another application of sol-gel process to coating on a film, the coated film prepared by a new sol-gel process incorporating ultraviolet irradiation at ambient temperature indicated that alkaline corrosion resistance is superior in the range of 2.4 times to 2.6 times that of the conventional composite film heated at 573K.

3. Study of Structure and Structural Change

X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) measurements of the lithiumtellurite glasses and *ab-initio* self-consistent-charge discrete variational X molecular orbital calculations on the TeO_4 cluster modeling tellurite glasses are studied. The valance and core-level electronic structures of Li-Te-O glasses are revealed by XPS. By taking into account of the net charge upon the cluster calculation, the change of the structural unit in various tellurite glasses is consistently interpreted. The difference charge of the cluster shows the charge accumulation on a Te atom which corresponds to a lone pair of electrons predicted by stereochemical analysis.

Structural changes of many kinds of tellurite glasses were studied dynamically by *in situ* high-temperature X-ray method taking into account of thermal reactions observed by Differential Thermal Analysis. In this report, that of a $30\text{Li}_2\text{O} \cdot 70\text{TeO}_2$ glass was picked up as a representative of tellurite. This study established newly the substantial phase relations of the lithiumtellurite glasses at the high temperature including a reversible change between α - and β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ phases which newly found in the present study.

4. Study of Function

A dot pattern of refractive index was formed by the spot heating with a Q switch pulse YAG

laser beam (532nm) irradiation on sodiumtellurite ($\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$) glasses added with small amount of CoO. The map of the refractive index of the glass was composed by a scanning ellipsometric technique at a resolution of $100\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. The spots possessing refractive index was lower by about 0.05 than the surroundings of the irradiated part. These

results indicated that refractive index patterning on the glass surfaces would be possible by a simple process or laser spot heating.

Synthesis of small portion in glass by using liquid-liquid phase separation was performed and the combinatorial technique applied to glass synthesis.

要旨

本研究はVI族系酸化物 ($\text{MO}_x\text{-RO}_y$, M: Te, Mo, W) をベースにしたガラスを対象とし、新規な機能性ガラス、主に光学的特性を持つガラスに関する基礎的な研究を行ったものである。機能性ガラスに要求される性質は組成やマイクロな状態、すなわち原子配列、添加成分の局部構造、化学結合や電子構造等の特有な性質に依存する。ガラスはミクロに見ると修飾成分や添加イオンは周囲の構造環境に多様性を示す。その様なガラス構造のフレームワーク自身や修飾成分の周囲の環境を変えることにより、新たな特性を発現させることが考えられる。VI族系酸化物をベースにしたガラスはフレームワークを形づくる構造単位 (配位多面体) 自身が組成や外的条件に応じ変わる特有の構造状態を示す。そのような特有のマイクロ状態を考慮したもので、合成、構造及び構造変化解析、特性評価並びに機能化の関係を有機的に保ちつつ以下の個々の研究を行ったものである。

1. 機能性ガラス合成

低融点性と光学的性質との組み合わせから、新規な光導波管の合成手法に関する研究を行なった。低融点ガラスを毛細管に封入する技術の開発を目指し、テルライトガラスを耐熱ガラス製毛細管に導入した複合ガラス成形体を製造する装置の開発と成形体の特性評価を行った。結果的に毛細管と封入するガラスの熱膨張係数の違いにより割れが生じるため、目下のところ光ファイバプリフォームとしての活用は難しいが、コンビナトリアル技術の適用により熱安定性の高速評価用の試料ライブラリの作製技術として転用できる。

光学的・電子的性質は主要成分により構成される網目構造に依存するばかりでなく、添加修飾成分の種類並びに局部構造に大きい影響を受ける。光伝導性とサーモクロミック特性を持つ連携機能性ガラスを考慮し、 TeO_2 をベースにし、添加成分として d-d 遷移による可視光吸収を持たない非遷移金属元素、p-ブロック系酸化物を種々の割合で加えたテルライトガラスを合成し、両者の特性を持つガラス素材の創製を試みた。その結果、得られたガラスのほとんどの電気伝導率は絶縁体領域 ($10^{-7}\sim 10^{-11}\Omega/\text{cm}$) であるが、その中で $\text{TeO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ 系のガラスは光照射により、やく20倍の導電率の向上を示した。この系のガラスは同時にサ

ーモクロミック特性を示した。

2. ゴルーゲル法の応用

低温ガラス合成に用いられるゴルーゲル法の発展を図ったものである。陽極酸化法とゴルーゲル法を組み合わせたテンプレート法により、細孔径が極めて小さく (6 nm) かつ数 $\mu\sim 6\mu\text{m}$ の長さに制御した非晶質シリカナノ構造体の作製手法を開発した。またゴルーゲルコーティングに関しては、紫外線を照射しながらのゴルーゲルプロセッシングにより得られた非晶質複合膜の耐化学特性が通常の方法より2.4~2.6倍の向上を示した。

3. 構造及び構造変化の解明

ガラス形成や物性発現の要因を理解する上で、ガラス構造を知ることは欠かせない。原子配列に基づくガラス構造からさらに踏み込んで電子構造や化学結合の視点からガラス構造の本質に迫った。テルライトガラスにおける添加修飾成分の量と構造単位 (ガラス構造の最小単位と考えられる) の変化との関係を解明するため、X線分光法 (XPS) を用い電子状態に関するデータを得、その XPS スペクトルの詳細な解釈を DV-X α 法 (第1原理分子軌道法) 計算を行い、ガラスの構造単位 (TeO_n 配位多面体) の起源や Te 原子に関連する孤立電子の存在を明らかにした。

加熱によるガラスの結晶化或いは加熱構造変化に基づく相関係の解明は新規の結晶化ガラス合成やガラス素材の高温挙動に的確な情報を与える。そのような外部環境とガラスとの相互作用で生じる種々の状態変化の解明に“その場観察”が重要な役割を果たす。本研究において時間分解型 X線その場解析手法を用い、 $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系ガラスを代表として、その他多くのテルライトガラスの結晶化を含む加熱構造変化を動的に観察し、 $\alpha\cdot\beta\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 転移の発見などを含むテルライト系ガラスの高温相関係を確立した。

4. ガラスの機能化

YAG 等のレーザを照射し、ガラスの変形を伴わずガラスの履歴のみを変化させる効果的なガラス系及び照射条件を研究した。屈折率パターン形成法は平面光導波路やマイクロレンズアレイ等の光学素子開発において必要な技術であり、この手法を用い 2 mol % の CoO を添加したナトリウムテルライトガラスの表面に Q 系

ウィッチパルス YAG レーザ光を照射し屈折率パターンの形成を試みた。照射部分近傍の屈折率分布を走査型エリプソメータにより測定した結果、照射部分の屈折率が周辺より、約0.05ほど低い値を得た。この結果はガラス表面におけるレーザスポット照射による屈折率

パターン形成の可能性を示している。

アルカリ土類ポレート系やシリケート系に見られる安定不混和領域での分相を利用したガラス微小球の作製に関する研究を行った。

第1章 研究の概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は第9研究グループが平成6年4月から平成12年3月まで行ったVI族系酸化物ガラスに関する研究の概要である。

1.2 研究の概要

ガラスの基本的性質は主要成分によってもたらされる。伝統的なガラスは材料の大量生産性や安定性等が重要な要素であり、主にシリケート系の組成が用いられてきた。本研究はVI族系酸化物(MO_x-RO_y , $M:Te, Mo, W$)をベースにしたガラスを対象とし、新規な機能性ガラス、主に光学的特性を持つガラスの基礎的な研究を行ったものである。機能性ガラスに要求される性質はマイクロな状態、すなわち原子配列、添加イオンの局部構造、化学結合や電子構造等の特有な性質に依存する。それら特有のマイクロ状態を考慮したものである。ガラスはマイクロに見ると添加修飾成分が周囲の環境が少しずつ異なるサイトに存在することにより不均質構造を持つとされる。そのようなガラス構造のフレームワーク自身や修飾成分の周囲の環境を変えることにより、新たに特性を発現させることが考えられる。これまでのグループ研究において、テルル酸塩ガラスの構造中に多種・多様な配位多面体が存在し、条件によりそれらが特定の構造様式で存在することが示された。同様にタングステン、モリブデン酸塩ガラスは配位多面体の形状が異なるにしても同様な構造特異性を持つと推測される。VI族系酸化物ガラスの中で、テルル酸塩系ガラス(テルライトガラス)は光関連の特性、高屈折率、高赤外線透過限界波長や熱黒化特性を示す。一方タングステン、モリブデン酸塩系ガラスは電気的特性に特徴があり、酸化物ガラスでありながら半導体的性質も顕著である。そのように第一次の性質の特徴が違っているが、マイクロな面からそれぞれ共通の研究要素、例えば添加成分の周りの局所構造環境や同じ傾向の電子配置に基づく特性として扱える。しかし本研究では以下の理由でテルライトガラスを中心に研究した。a) Mo_3O や WO_3 ベースのガラスはガラス化範囲が狭いが、 TeO_2 ベースのガラスはその範囲が広く、組成面から目的のガラスを設計できる可能性が高いこと。b) 光学特性を中心に研究を組み立てる上で TeO_2 ベースの

ガラスはより発展させる可能性を備えていること、c) 新しい機能性ガラスを作り出す上でまだ利用されていない多くの性質、例えば低融点性や光伝導性などがあること。d) 光特性を意図した結晶化ガラスの期待があること、d) 短距離秩序構造における多種の構造単位(配位多面体)の存在や電子構造の特異性が予測され、それらのマイクロな状態が新しい機能性ガラスを生み出す要素となり得ることなどがあげられる。それらの研究要素を考慮し、機能性ガラス合成、非晶質ナノ構造体、マイクロ状態及び状態変化の解明並びに物性評価と機能化に関する研究を行ったものである。

第2章では新しい機能性ガラスを作り出す上でまだ利用されていない低融点性と光学的性質の利用との組み合わせから、新しい光学機能性ガラスの合成及びその合成手法に関する研究について記載している。高温の液相状態を経る熔融法容器からの不純物の混入が時には欠点となる場合があるが、逆に液相状態のうちに成形を行える利点がある。本研究はガラス融液の成形をガラス鑄型を用いて行う複合ガラス成形体を提案している。2.1節では低融点のテルライトガラスを毛细管に封入し、複合ガラス成形体を製造する技術の開発を通し、その作製条件と応用範囲を明らかにし、またコンビナトリアル・ケミストリー技術により複合ガラス成形体の定量的な光学自動測定の手法の開発を試みている。一方、光学的・電子的性質は主要成分により構成される網目構造(フレームワーク)に依存するばかりでなく、添加修飾成分の種類並びに局部構造に大きい影響を受ける。そこで2.2節では TeO_2 をベースにし、添加成分として CdO 、 ZnO や Sb_2O_3 などのp-ブロック系酸化物を種々の割合で加えたガラスを合成し、光伝導特性とサーモクロミック特性を併せ持つ連携機能性ガラス素材の創製を試みたものである。

第3章に示された研究は低温ガラス合成に用いられるゾルーゲル法の発展を図ったものである。本研究においてゾルーゲルプロセスにより、ガラス化範囲の拡大、新規組成のみならず特殊形態の非晶質物質合成を試みている。一つに陽極酸化法とゾルーゲル法を組み合わせたテンプレート法により、非晶質酸化ケイ素ナノ構造体の作製を目指したものであり、可能な限り細孔径が小さくかつ細孔径及び長さの制御ができ

る手法を検討している。コーティング非晶質素材に関しては、ゾルーゲルコーティングの低温加熱化が要請されていることから、本研究においては紫外線照射法の導入による加熱温度の低温化及び熱処理工程の省略化を目指し、複合膜の密着性、Zr 酸化物及び複合膜の耐化学特性等について検討し、ゾルーゲルコーティングプロセスの改善を試みたものである。

ガラスは結晶のように周期性がなく、全体として乱れており、構造単位（配位多面体）の繋がりによって数 A~20A 程度の短距離秩序で形成されている。全体的に乱れた構造を正確に表すことが難しく、これまでもガラス構造と性質、或いは現象との対応に未だ十分な解明がなされてない。それ故、ガラス形成や物性発現の要因を理解する上でも、ガラス構造を知ることは欠かせない。第4章の研究は原子配列に基づくガラス構造からさらに踏み込んで電子構造や化学結合の視点からガラスの本質に迫ったものである(4.1節)。テルライトガラスにおける修飾成分の量と構造単位の変化との関係をミクロな電子構造の観点から明らかにするため、電子状態に関わる情報を得る手段として X 線分光法(XPS)を用い、得られた XPS スペクトルの詳細な解釈を DV-X α 法(第1原理分光法)計算で検討したものである。4.2節の研究は外部環境とガラスとの相互作用で生じる状態変化機構を解明することを意図したものである。加熱によるガラスの結晶化或いは加熱構造変化に基づく相関係の解明は新規の結晶化ガラス合成やガラス素材の高温挙動に的確な情報を与える。外部環境とガラスとの相互作用で生じる種々の状態変化の解明に“その場観察”が重要な役割を果たす。本研究において時間分解型 X 線その場解析手法を用い、TeO₂-Li₂O 系ガラスを代表として、その他多くのテル酸塩ガラスの結晶化を含む加熱構造変化を動的に観察し、高温における相関係を追求したものである。

第5章は YAG 等のレーザーを照射し、ガラスの変形を伴わずガラスの履歴のみを変化させる効果的なガラス系及び照射条件の研究であり、テルライトガラス表面における屈折率パターン形成法について記載している。屈折率パターン形成法は平面光導波路やマイクロレンズアレイ等の光学素子開発において必要な技術であり、本研究ではナトリウムテルライトガラスに種々のレーザー光を照射し、照射部分近傍の屈折率分布を走査型エリプソメータにより測定し、レーザー光照射による屈折率パターン形成法の技術を開発した。また液液分相

を利用したガラス微小球の作製に関する研究を述べている。ガラス科学において分相現象はよく知られている。その分相現象を利用した多孔質ガラスや分相粒を扁平に変形させ光学異方性を発現させたガラスが知られている。本研究において、アルカリ土類ポレート系やシリケート系に見られる安定不混和領域での分相を利用し、新規のガラスを創製することを試みている。

本研究の遂行に際し、客員研究官の牧島亮男(東京大学)、横尾俊信(京都大学)並びに小松高行(長岡技術大)諸氏には有意義な御意見を頂きました。また外来研究員として研究に参加された佐藤敬治氏をはじめ多くの方々に深く感謝致します。

1.3 研究グループ構成員

VI族系酸化物ガラス研究グループの構成員並びに客員研究官の氏名、任期は次の通りである。

第9研究グループ 平成7年度4月発足

総合研究官

貫井昭彦(平成7年4月~平成12年3月)

主任研究官

和田健二(平成7年4月~平成12年3月)

井上 悟(平成7年4月~平成12年3月)

若桑陸夫(平成7年4月~平成12年3月)

轟 真市(平成10年4月~平成12年3月)

研究員

小谷和夫(平成7年4月~平成12年3月)

末原 茂(平成7年4月~平成12年3月)

客員研究官

牧島亮男(平成7年4月~平成12年3月)

横尾俊信(平成7年4月~平成12年3月)

小松高行(平成11年4月~平成12年3月)

特別研究員

谷口健英(平成7年10月~平成10年9月)

1.4 執筆分担

本報告書はグループ員の分担執筆により作成した。担当区分は次の通りである。

第1章 貫井

第2章 轟 (2.1), 貫井 (2.2)

第3章 和田 (3.1), 和田 (3.2)

第4章 末原 (4.1), 貫井 (4.2)

第5章 井上

第6章 貫井

第2章 機能性ガラス合成に関する研究

2.1 テルライトガラスの毛細管封入

概要

低融点ガラスを毛細管に封入する技術の実現可能性とその応用範囲を明らかにするため、テルライトガラスを耐熱ガラス製毛細管内に導入した複合ガラス成形体を製造する装置の開発とその成形体の評価を行なった。毛細管と封入するガラスの熱膨張係数の違いに起因する割れが生じるため、光ファイバプリフォームとしての活用は不可能だが、ガラス試料の高速評価に用いる試料ライブラリの作製技術としては有望である。

2.1.1 諸言

現代の高度情報化社会の一翼を担っているガラス材料として即座に頭に浮かぶものといえば、光ファイバ、液晶ディスプレイ用薄板ガラス、ハードディスク基板であろう。これらに共通する点は、精密な寸法制御と完全に欠陥の無い品質が求められていることであり、それらに比べ得たのは、材料としての素性の良さを備えていたことと、大量生産可能な製造プロセスが開発されたことによる。ここで「材料としての素性の良さ」とは、「材料として要求される様々なスペックを満たすのに必要なコストが低い」と言い替えることができ、「大量生産可能な製造プロセス」もまた、その根底にある考え方は経済性である。

光ファイバを例に取れば、現在光通信の伝送線路として用いられているのは、シリカガラスによる光ファイバであり、VAD法に代表される気相合成法の進歩により、その光損失値は80年代に理論的予測値に近い値(0.17dB/km)に達した。以降、より低い損失値を求めてフッ化物ガラス等の研究が進められたが、シリカファイバに取って換わるだけの材料は現れていない[1]。これは、理想的な条件下ではシリカファイバの損失特性を凌ぐと期待される材料であっても、その理想的な条件に経済的に到達する手段が見出せていないためである。フッ化物ガラスファイバの例で言えば、不純物の濃度を極限まで小さくし、線引き加工後に微結晶の析出が皆無の状態ですら少なくとも100kmの長さを安定に製造できなければならない。これは、現状のガラス融液状態を経由する製造法を用いる限り、事実上不可能なスペックである。長距離伝送線路としては見込みの

無いフッ化物ガラスファイバは、 Er^{3+} ドープ時の光増幅特性の平坦性を買われて、現在、数m~数十m長の部品として光増幅器に組み込まれている[2]。

この例を見て分かる通り、材料の用途を決定するのは材料物性だけでなく、その製造プロセスの経済性も大きな要素である。シリカガラス以外のガラスで、かつ薄膜(サブミクロン厚)より大きなサイズが必要なガラス材料は、事実上液相を経由した製造法(熔融法、ゾルゲル法等)しか存在しない。故に、この液相プロセスに如何に付加価値を付け経済性を高めるかが課題となる。高温の液相状態を経るいわゆる熔融法は、容器からの不純物混入が欠点となる場合があるが、逆に液相状態のうちに成形を行なうことが利点として働き得る。瓶ガラスやブラウン管等のガラス製品がこれにあたる。

本研究ではそこから一步踏み込んで、ガラス融液の成形をガラス鑄型を用いて行なう複合ガラス成形体を提案し、その実現可能性と応用範囲を検討する。異種のガラスを張り合わせる場合、両者の熱膨張率が等しくなるような材質を選ぶことは、ガラス工芸の分野では常識である。しかし、軽薄短小化の進んだデバイスの世界では、必ずしも当てはまらない例が散見される。シリコンウエハー($\alpha=26.3 \times 10^{-7}$)の上にシリカガラス($\alpha \approx 6 \times 10^{-7}$)を堆積した平面光波回路はその代表例である。また、ガラス複合体とすることで、ガラスの等方性、透明性を活かした応用分野を開く可能性がある。対象となるガラスとして比較的低い液相温度を有するテルライトガラスを用いた。この系のガラスは、音響光学素子や超広帯域光増幅器として実用化されている他に、非線形光学素子として有望視されている。第2節では、複合ガラス成形体の製造装置の作製と、その成形体の状態について報告する。第3節ではこの複合体を利用して、ガラス試料の合成から評価にいたる研究プロセスを高速化する手法(いわゆるコンビナトリアル材料科学技術)を検討する。

2.1.2 複合ガラス成形体の作成

(1) 背景

二種類の異なるガラスを合わせる既存の技術の代表例として、ステップインデックス(SI)型光ファイバ作製技術が挙げられる。クラッドガラスの中央に僅かに

屈折率の高いコアガラスを配置させるために、二重つば法やプリフォーム法が用いられる。図2.1(a), (b)に、これらの作製法の概略を示す。

プリフォーム法は、二種類のガラスを合わせるために、ガラス熔融、除歪熱処理、切削研磨、プリフォーム再加熱という工程を経るので、結晶析出温度域を何度か通過してしまい、最終的に微結晶が析出する確率が高い。これを改善するために、コア融液をクラッドガラス管に吸引してプリフォームを作製する方法が提案されている。線引き時には、コアガラスは融液状態から一気にファイバ化されるので、結晶が析出する機会を無くすことを目的としている。

Furnissらは、コアとなる鉛ほう酸塩融液を、それよりも軟化温度の高いクラッドガラス管(Pyrex, 外径6 mm ϕ , 内径1 mm ϕ)に吸引させて8 cmのプリフォームを作製し、線引きする方法を提案した[3]。(彼らは、白金極細線の製造法になぞらえて、Wollaston wire法と呼んでいる。)この場合、コア-クラッド間の物性(屈折率, 熱膨張係数)の差が大きい場合、導波モードはマルチモードになり、切断時の破面は残留応力により乱れてしまう。Bragliaは、カルコゲナイドガラスをコアに、鉛ケイ酸塩ガラスをクラッドに選ぶことで両物性の乖離を無くし、シングルモード化を達成している[4]。

本研究では、種々の光機能性を有することが知られているテルライトガラスについて、このFurnissらの方法が適用可能かどうかを検討した。クラッドガラス管として、安価に均質な製品が入手可能な理化学用耐

熱ガラス(IWFKI TE-32, パイレックスガラスに相当)を用いた。表2.1にその代表的な物性値をまとめた。800°C近傍では、テルライトガラスは熔融状態であり、耐熱ガラスは十数分程度は軟化変形に耐え得る。

(2) 実験

a) 装置作製

図2.2に、複合ガラス成形体の製造装置の概略を示す。環状炉を2段に重ねた加熱部の下側の炉で、コアガラスをルツボに入れて熔融する。上側の炉は、耐熱ガラス製毛細管をあらかじめ予熱するために設けてある。Furnissらが作製したプリフォームは8 cmと短いものであったので、より長いものを得て応用範囲を広げることを意図している。外径8 mm ϕ の毛細管を加熱部から出し入れする自動ステージを設け、加熱部内に毛細管が約50 cm挿入出来るようにした。毛細管の上端は開閉器を通して真空ポンプに接続した。

b) 複合体作製

99.9%のTeO₂とZnOを表に示した組成比で秤量し、白金ルツボに入れ、820°Cに保った下側の炉で熔融した。同時に毛細管を炉内に固定して予熱した。10分後、毛細管の下端をルツボ内の熔液に浸すと同時に、上端につながれた吸引ポンプの弁を開き、融液を管内に導入した。融液は上昇するにつれて冷やされ、流動できなくなる場所で上昇が止まる。これは一秒以下で完了する。その後直ちに毛細管を30 mm/sの速度で炉から引き抜いた。

吸引高さの、毛細管内径依存性および吸引圧依存性を調べた。内径は1, 1.5, 2 mmの3種類とし、吸引圧はポンプへつながるチューブ内に、長さの異なる2種類の内径約0.1 mmの毛細管をそれぞれ挿入して、計3種類の吸引圧で試した。

(3) 結果

毛細管の軸方向に対する、管内部の温度分布を求めるため、熱電対を挿入した毛細管を炉内に保持して温度を測定した。挿入した熱電対が平衡温度に達する時

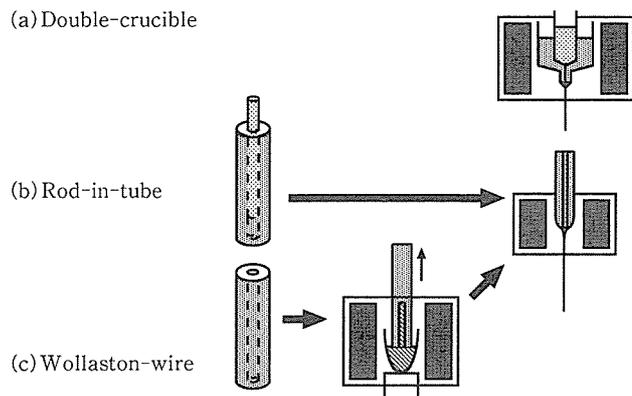


図2.1 代表的な光ファイバ作製プロセス。(a)二重つば法：漏斗を2段重ねたようなルツボにコアとクラッドのガラスを溶かし、下部の出口から引っ張る。(b)ロッドインチューブ法：コアガラス棒をクラッドガラス管内に挿入したプリフォームを作製して線引きする。(c)ウォラストン線法：コアガラスが融液となり、かつクラッドガラス管が軟化しない温度に設定した炉内で、管内にコアガラスを吸引してプリフォームを作る。

表2.1 コアおよびクラッドガラスの特性値。 T_g ：ガラス転移温度、 T_x ：結晶化温度、 T_m ：液相温度、 α ：線熱膨張係数、 n ：屈折率。

Glass	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1})$	n
80TeO ₂ -20ZnO(mol%)	356 ^a	535 ^a	612 ^a	170×10^{-7} ^b	2.089 (632.8 nm) ^c
IWAKI TE-32	560 ^d			32.5×10^{-7} ^d	1.470 (656.3 nm) ^d

^a determined by TG-DTA on heating 10°C/mun. ^{b,c} Ref. [7] ^d IWAKI Glass Catalog

間は約10分であり、これは毛細管の厚みに対応した熱伝導の遅れである。毛細管下端を下側の電気炉の中央に固定したときの、毛細管内部の平衡温度の炉内位置依存性を図2.3の点曲線に示す。

この温度分布を持った毛細管に対し、コアガラス融液の吸引を行い、40cm前後の高さまで上昇することが分かった。吸引されたガラス融液の高さを、図2.3中に上向き矢印としてプロットした。横軸の位置は、ガラス融液の先端の高さにおける、耐熱ガラス管の平衡温度を示す。

毛細管を加熱部から取り出すと、冷えるにつれひび割れが生じる場合がある。これは、コアとクラッドの熱膨張係数の違いによる。コアガラスは、3～10cm間隔で破断が生じた。毛細管にひび割れが生じて、全体が折れるケースは見られなかった。ただし、コアガラス中に細かい気泡(<0.5mm)が多数生成する場合には、毛細管のひび割れは起こらなかった。この気泡は、ガラス転移温度以上に再加熱すると消滅した。毛細管とコアガラスとの間には、化学反応らしき形跡は見られず、両者は容易に剝離し、その表面は目視する限り清浄である。

コアガラス融液を吸引させた直後に、毛細管の軟化温度付近(1050°)まで昇温し、ファイバ線引きを試みた。繊維状のガラスが得られたが、コアガラスは液切れを

起こしており、光ファイバとしては使えないことが分かった。

(4) 考察

毛細管に吸引される融液の粘度は冷却されるにしたがって大きくなる。よって、吸引高さは、吸引力が、融液に係る重力と、毛細管内が流体に及ぼす摩擦がつり合う点となる。よって、毛細管の内径が小さい程、また吸引力が弱い程、 h は小さくなることが予測され、図3に示した結果はこれを支持している。

コア融液が冷やされると、流動しうる粘性を持っているうちは収縮する。粘性が高くなるにつれ、流動は起きにくくなり内部応力が増大する。融液内に気泡が発生すれば、収縮を促進し、内部応力を緩和する方向に働く。気泡が析出せず内部応力が過剰に大きくなると破断に至る。

表1に示した通り、コアガラスの熱膨張係数は毛細管のそれよりも大きいので、コアガラスには引っ張り応力が、毛細管には圧縮応力が働く。表1に示した数値が0～400°Cで有効と仮定すると、 T_g 付近から室温まで冷やされた場合の収縮差は0.5%、すなわち、10cmあたり0.5mmである。一般に、ガラスは引っ張り応力に対して弱いことを考え合わせると、コアの破断は避けられないことがわかる。

気泡は、コアガラス融液からの揮発成分からなると考えられる。ファイバ線引き時に液切れを起こしたのも、同様な現象と思われる。吸引条件が同じでも気泡の析出量や状態に差がある場合があり、原因はまだ明らかではない。

2. 1. 3 コンビナトリアル材料科学技術への展開

(1) 背景

第2節では、約40cm長の複合ガラス成形体を作製したが、ヒビ割れ、気泡、破断の存在により光ファイバプリフォームとしての活用は不可能であることが分かった。しかし、テルライトガラスと毛細管の間には化学的反応は見られず、またこのガラス複合体は長さ方向に異なる温度の熱処理が施されているとみなすことが出来るので、サイズの揃った異なる条件のガラス試料を短時間に作製する技術としては利用価値が有る。

異なる条件の実験を並列的に実施し、手間と時間を節約して効率的に物質探索を行なう方法論は、コンビナトリアル・ケミストリーと称して製薬分野では一般的に行なわれている。近年、これを無機材料の物質探索に適用する試みが現れて来ている [5]。しかしガラ

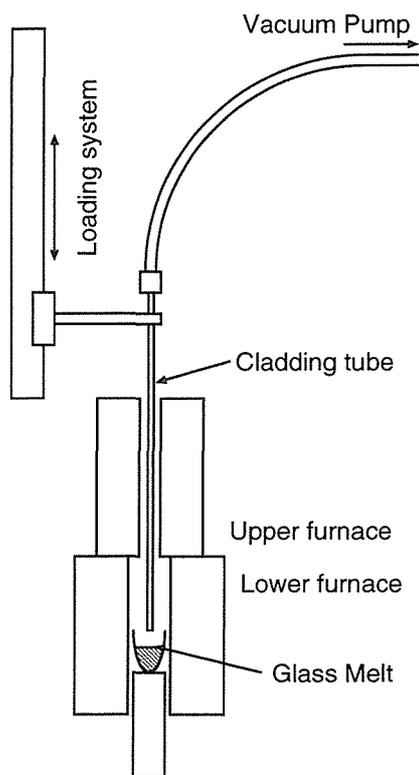


図2.2 温度勾配炉の構造

ス分野では、同様の手法が昔から行なわれていた記録が有る。温度勾配を持つ熱処理装置を用いてガラスの熱的安定性を迅速に評価する「光透過試験法」である [6] (図2.4参照)。あらかじめ作製しておいたガラスを粒状に切り出し、複数の穴の空いた白金板の穴の位置にガラス粒を並べ、温度勾配を持つ電気炉に入れて一度に熱処理する。個々のガラスの粒が異なる温度に曝されるので、異なる熱処理を一括して行なうことができる。取り出した白金板の穴を通してガラス内を通過する光の加減から、析出した結晶量を肉眼で判断することができる。

この方法は簡便であるが、異なる熱処理を施されたガラス粒は、塑性変形の程度が異なり、その形状が一定にならない。よって、透過する光の量を定量的に判断することが出来ない。複数の試料間の定量的な比較を行なうには、個々のガラス試料の大きさと表面の研磨状態をそろえる必要があり、多大な時間を要する。ところが、第2節で作製した複合ガラス成形体を用いると、ガラスの合成と熱処理を連続的に行なうことが出来、試料サイズが一定であることから、定量的な光学測定が容易となる。

本研究では、この複合ガラス成形体に対する光学測定装置を作成し、そこから得られるデータの利用価値について考察する。

(2) 実験

(a) 試料作製

第2節で述べた方法に従って、内径1.5mmφの耐熱ガラス製毛細管にテルライトガラスを吸引した複合ガラス成形体を作製した。結晶析出させた試料を得るため、ガラス融液吸引後、250秒保持した後、炉から引き抜いたものも用意した。

(b) 測定

図2.5に示す透過光測定装置を組み立てた。光源として5WのHe-Neレーザを用い、複合ガラス成形体の一部を透過して光スペクトルアナライザに届くよう、マルチモード光ファイバで光学的に結合した。複合ガラス成形体の一端を、水平面内の軸方向とそれに直交する方向に関して移動する自動ステージに固定した。光スペクトルアナライザと自動ステージはコンピュータ制御により同期動作し、複合ガラス成形体の軸方向に沿って連続的に透過強度を測定するように設定した。

複合ガラス成形体の中の一点の測定は、その軸に垂直な方向に成形体を移動させながら行なった。このと

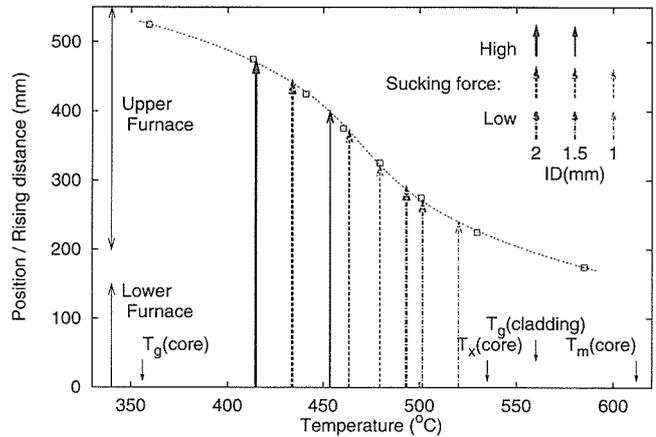


図2.3 温度勾配炉内に配置した毛細管の温度分布(点曲線)と、コア融液の吸引高さ(矢印)。電気炉の位置を左端の矢印で示す。下横軸の上側に、コアおよびクラッドガラスの熱特性温度(表1参照)を矢印で示した。

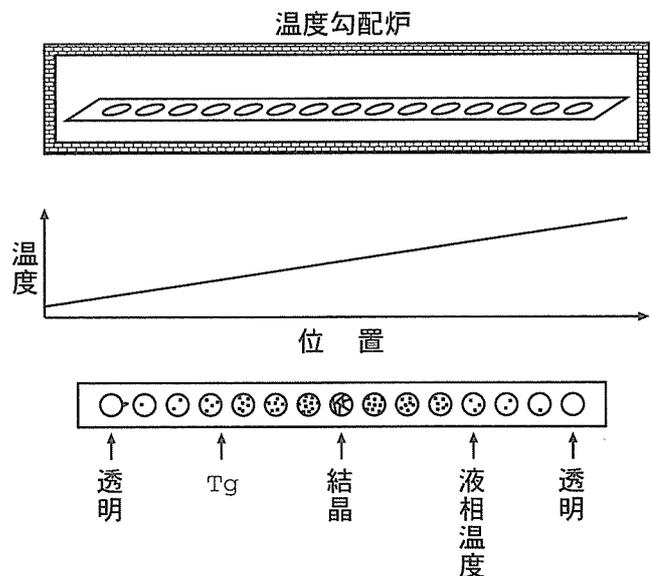


図2.4 光透過試験法

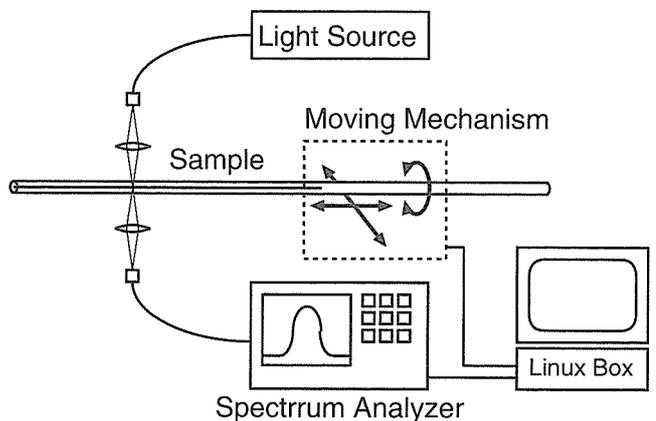


図2.5 透過光測定装置

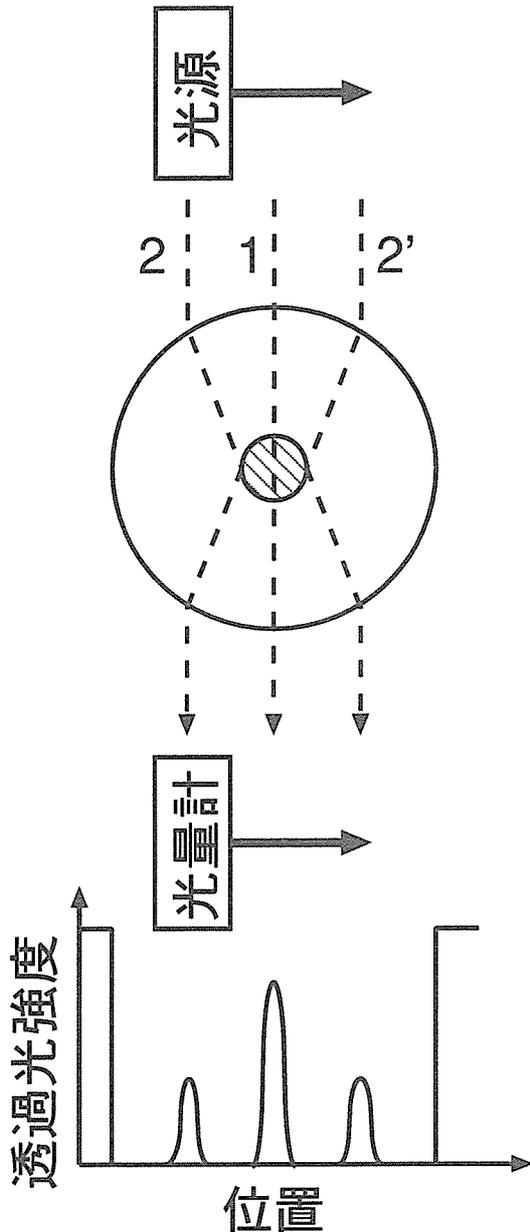


図2.6 透過光測定装置における試料配置(上)と、透過光強度の位置依存性(下)

きの配置を図2.6に示す。成形体に対して光源からの光が右に移動していくと、図中点線で示した光路を通る時のみ、光が検出器に到達する。このとき光スペクトルアナライザを時間軸表示にしておくと、図の下に示した波形が観察される。中央のピークが、毛細管とコアガラスを通過した透過光であり、両端のピークが毛細管内を1回反射して通過した透過光である。どちらも毛細管と空気の界面を2度通るので、両者の比を取ることによって表面の効果が相殺された規格化透過光強度を得ることが出来る。

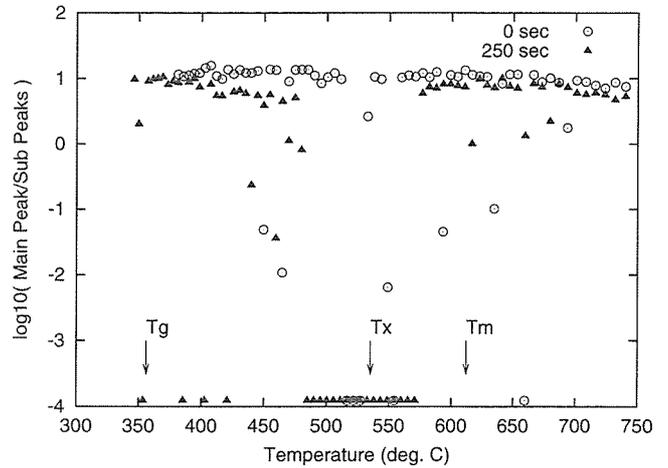


図2.7 規格化透過光強度の熱処理温度依存性。縦軸が対数に取っているため、透過光強度が零の場合は便宜上、-4とした。下横軸の上側に、コアガラスの熱特性温度(表2.1参照)を矢印で示した。

(3) 結果

上記の測定を、成形体をその軸方向に5 mm ずつ動かしながら連続的に行ない、規格化透過光強度を位置の関数として得た。また、第2節で述べた方法により、加熱部内に保持した毛細管内部の平衡温度の位置依存性をあらかじめ求めておき、これを用いて規格化透過光強度の熱処理温度依存性を得た(図2.7)。透過光が観察されなかった点は-4を強度としてプロットした。透過光強度が単独に小さい値を示している部分は、気泡やヒビの存在により、透過光の一部が遮られた結果である。保持時間0秒の場合、全温度域に渡って透過光強度は一定であるが、250秒の場合、全く光を通さない領域が530°C付近にあり、結晶化温度と一致している。この部分のコアガラスは結晶化して白色になっていた。

(4) 考察

ガラスの熱的安定性を評価するのに、図に示すようなT-T-T(Time-Temperature-Transfer)ダイアグラムが用いられている。ある温度である時間熱処理した時の結晶析出状態を系統的に調べ、ガラス状態と結晶析出状態との境界を決定することで、臨界冷却速度の決定に用いられる。従来この図を作製するためには、境界線を決定するのに足る数の実験条件(熱処理温度と時間)を設定し、光学顕微鏡観察で所定の大きさの結晶の有無を判定する作業を繰り返し行なっていた。本研究における複合ガラス成形体を用いれば、異なる熱処理温度を施した試料を一度に作製できるので、作業の時間短縮を図ることができる。たとえば、図2.8にお

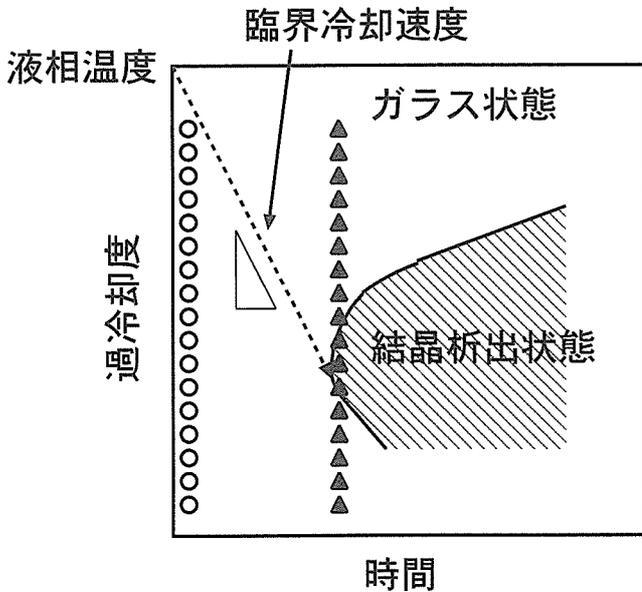


図2.8 T-T-T 図の模式図

けるデータ点は、図2.6における○及び▲印となり、▲印のうち透過光強度が観察されなかった点は、結晶析出領域に入る。

従来の方法と異なる点は、光学顕微鏡観察が透過光強度に置き換わった点である。これは、結晶析出状態とガラス状態の境界線を引く基準の違いに帰することができる。本研究の例では、ほぼ100%の結晶が析出して透過光が観察されないことが判断基準となっており、結晶析出の判定としては甘い基準と言える。ただし、顕微鏡観察における判断に含まれる観察者の主観的要素は排除される。

この方法のもう一つの特徴は作業の全自動化が可能なことである。この特徴を活かせば、例えばガラス溶解槽内の日常的な品質管理に応用できる。また、図2.5のような透過光測定の外、蛍光測定や光吸収測定の光学系を組むことは容易であり、光学材料の研究開発の加速化に役立つ。

この方法に特有の制限事項は、毛細管の材質がコアガラス融液の選択の幅を狭めることである。本研究で用いた耐熱ガラス管の場合、熔融温度が800°C以下のものに限られる。シリカガラス管を用いればその制限は緩むが、熱膨張係数がさらに小さくなるので、破断等の起こる確率は増す。また、コアガラス融液は、毛細管との短時間の接触で化学反応が起きにくいものである必要が有る。また光学測定に関しては、毛細管が光吸収を起こさない波長域での測定に限られる。

上記の利点と欠点をうまく活用すれば、研究開発推進の新たな手法として有用であると考えられる。

2.1.4 結論

テルライトガラスをガラス毛細管中に封入した複合ガラス成形体の製造技術を開発し、その利用分野を検討した。2種のガラスの熱膨張率が異なることが原因で封入したガラスの破断がおり、光ファイバプリフォームとしては利用できないことが分かった。一方、予熱炉の導入により、40cm長の複合ガラス成形体が可能となったので、長さ方向に異なる熱処理を施す並列試料合成およびその試料の連続光学特性評価の適用を検討した。結晶の析出の有無を複合ガラス成形体を透過する光強度で判定することにより、ガラスの熱的安定性の評価に用いる T-T-T 図の高速作成に利用出来ることが分かった。また、全ての手順が自動化可能なので、生産現場での日常的な品質管理等への応用も可能である。

謝辞

実験の補助をしてくださった松本壮央特別研究員に謝意を表します。

参考文献

- [1] 轟 真市, “最近の光ファイバに関する研究動向—低損失性の追求”, *New Glass*, vol. 10, no. 3, pp. 3-7, 1995.
- [2] 須藤昭一, “光ファイバ増幅器開発の現状”, *New Glass*, vol. 11, no. 2, pp. 50-58, 1996.
- [3] D. Furniss, J. D. Shephard, and A. B. Seddon, “A novel approach for drawing optical fibers from disparate core/clad. glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 141-146, 1997.
- [4] M. Braglia, “Active single mode optical fibers and method for their fabrication”. US Pat., Nov. 23 1999. 5991486.
- [5] 松本祐司, 鯉沼秀臣, “コンビナトリアルケミストリーによる無機材料のハイスループット開発”, *セラミックス*, vol. 34, no. 5, pp. 373-376, 1999.
- [6] 泉谷徹郎, *光学ガラスとレーザガラス*. 日刊工業新聞社, 1998.
- [7] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of glass data part B single-component and binary non-silicate oxide glasses*. Amsterdam: Elsevier, 1985.

2.2 光伝導性ガラス

2.2.1 はじめに

光照射により導電率が変化するガラス素材は受光素子やセンサ材料として期待されている。従来、CdS などのカルコゲナイドガラスで光伝導性が研究されてきたが、耐化学性や耐久性等に問題があり、その後の発展が見られない。一方前グループ研究で見いだしたテルライト系ガラスのサーモクロミック特性は温度と透過率に対し、非線形性を示す。ガラスのサーモクロミズム現象は窓ガラスの調光性だけでなく、非線形光学特性を利用した光演算などの光双安定スイッチ素子への展開が期待されている。本研究では光伝導特性とサーモクロミック特性を併せ持つ連携機能性ガラスの創製を目的としている。そこで d-d 遷移による可視光吸収を持たない非遷移金属系元素として CdO, Sb₂O₃, ZnO 等の p-ブロック金属元素酸化物を多量に含む以下の3つの系のガラスの光伝導特性とサーモクロミズム特性の検討を行った。

2. 2. 2 ガラス合成

試料として以下の3つの系列のガラスを合成した。

- 1) MO_y-TeO₂ (M : p-ブロック金属元素)系ガラス
- 2) MO_y-TeO₂-B₂O₃系ガラス
- 3) xMO_y-(100-x)TeO₂系ガラス

試料調整は例えば TeO₂に種々の割合の CdO, Sb₂O₃, ZnO 等の p-ブロック金属元素酸化物、および H₃BO₃を加え、800~1000°Cで熔融し、冷却後所定のガラスを得た。合成した試料の一例を表2.2示す。

表2.2 組成およびガラス化結果

系	組成	溶解温度(°C)	ガラス化	色
CdO-TeO ₂ 系	65CdO-15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	900	○	淡褐色
	65CdO-15SiO ₂ -20B ₂ O ₃	1000	○	淡褐色
	70CdO-30TeO ₂	1200	×	—
	60CdO-37TeO ₂ -3Bi ₂ O ₃	1200	×	—
	60CdO-30TeO ₂ -10Bi ₂ O ₃	1200	×	—
	43CdO-52AlO _{1.5} -5BiO _{1.5}	1200	×	—
SbO _{1.5} -TeO ₂ 系	65SbO _{1.5} -15TeO ₂ -25B ₂ O ₃	800	○	黒
	50SbO _{1.5} -25TeO ₂ -25B ₂ O ₃	800	○	濃褐色
	65SbO _{2.5} -15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	1200	×	—
ZnO-TeO ₂ 系	65ZnO-15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	1100	△	乳白色
	50ZnO-25TeO ₂ -25B ₂ O ₃	1000	○	無色
	65ZnO-30TeO ₂ -5AlO _{1.5}	1200	△	乳白色
InO _{1.5} -TeO ₂ 系	65InO _{1.5} -15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	1200	×	—
SnO ₂ -TeO ₂ 系	65SnO ₂ -15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	1200	×	—
	65SnO ₂ -30TeO ₂ -5AlO _{1.5}	1200	×	—
Bi ₂ O ₃ -SiO ₂ 系	80Bi ₂ O ₃ -20SiO ₂	1200	△	黒

2. 2. 3 測定方法

図2.9に光伝導特性の測定系の概要を示す。得られたそれぞれのガラスは、この測定系における pA メータにより暗電流（光の照射無し）と明電流（光の照射）値が計測され、光伝導特性が求められた。また電気伝導度の温度依存性は加熱炉とデジボルの測定系で調べた。一方、サーモクロミック特性は各温度における透過スペクトルを測定した。透過スペクトル測定は室温からガラス転移点よりも低い300°C程度まで行った。装置は150Wのキセノンランプを光源とし、試料透過後の光を分光器(日本分光製 CT-25C型)で分光し、光電子倍增管(ハマツツフォトニクス製 R955型)で強度を測定した。

2. 2. 4 光伝導特性

測定した MO_y-TeO₂(M:Zn, In, Sb)系ガラス及び MO_y-TeO₂-B₂O₃(M: Cd, Sb, Zn, In, Sn, Bi, Mo, W)系ガラスの結果を表2.3及び表2.4に示す。MO_y-TeO₂-B₂O₃系ガラスの結果に関し、CdO 添加系では光照射により約30倍の電気伝導度の変化が生じたが他の系ではほとんど暗電流と明電流の比に大きな変化はなかった。MO_y-TeO₂系ガラスに関しては CdO, In₂O₃及び ZnO 添加系のいずれも光照射により顕著な電気伝導度の変化が無かった。反対に In₂O₃及び Sb₂O₃添加系で

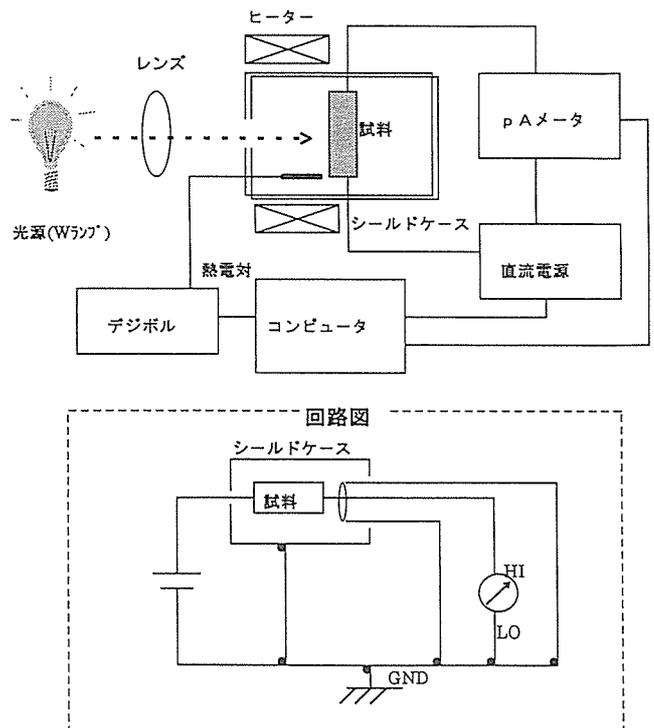


図2.9 フォトコンダクション特性測定装置概要

表2.3 各ガラスのフォトコンダクション特性

組成	暗電流: I_D ($\times 10^{-11}A$)	明電流: I_L ($\times 10^{-11}A$)	I_L/I_D
65CdO-15TeO ₂ -20B ₂ O ₃	0.653	78.5	12.0
65CdO-15SiO ₂ -20B ₂ O ₃	0.475	14.2	29.5
65SbO _{1.5} -15TeO ₂ -25B ₂ O ₃	0.261	0.381	1.5
50SbO _{1.5} -25TeO ₂ -25B ₂ O ₃	0.301	0.658	2.2
50ZnO-25TeO ₂ -25B ₂ O ₃	0.305	0.428	1.4

表2.4 各ガラスのフォトコンダクション特性

組成	暗電流: I_D ($\times 10^{-11}A$)	明電流: I_L ($\times 10^{-11}A$)	I_L/I_D
50SbO _{1.5} -50TeO ₂	0.130	0.015	0.12
40SbO _{1.5} -60TeO ₂	0.565	0.525	0.93
30SbO _{1.5} -70TeO ₂	0.195	0.215	1.10
20SbO _{1.5} -80TeO ₂	0.230	0.268	1.17
10SbO _{1.5} -90TeO ₂	0.205	0.245	1.20
5SbO _{1.5} -95TeO ₂	-	-	-
30InO _{1.5} -70TeO ₂	0.420	0.452	1.08
20InO _{1.5} -80TeO ₂	0.275	0.305	2.0
10InO _{1.5} -90TeO ₂	0.090	0.102	1.13
5InO _{1.5} -95TeO ₂	0.532	0.785	1.48

はそれぞれの添加量の増加とともに電気伝導度が減少していた。この事実はそれらの金属元素がガラス中で伝導パスになっていないと考えられる。

図2.10に65CdO-15TeO₂-20B₂O₃ガラスの電気伝導度の温度依存性に関するアーレニウスプロットを示す。電気伝導度と温度との関係はほぼ直線的であり、通常の機構での電気伝導であると思われる。MO_y-TeO₂-B₂O₃系における他のガラスの電気伝導度の温度依存性に関してもいずれも直線的であった。またこれらのガラスの電気伝導度領域は残念ながら絶縁性である。MO_y-TeO₂(M:Zn, In, Sb)系ガラスの電気伝導度の温度依存性に関しても、いずれも直線的であり、また絶縁性である。

2.2.5 サーモクロミック特性

図2.11に65CdO-15TeO₂-20B₂O₃ガラスの室温からガラス転移温度付近までの種々の温度で測定した透過スペクトルを示す。紫外光領域の吸収端が加熱とともに長波長側にシフトし、サーモクロミズム特性を示して

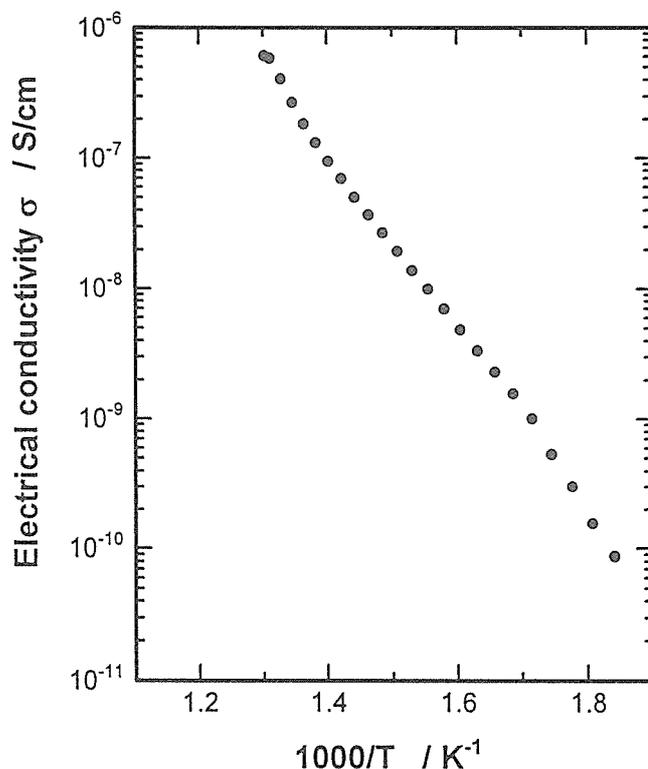


図2.10 Arrhenius plots of electrical conductivities of 65CdO-15TeO₂-20B₂O₃ glass

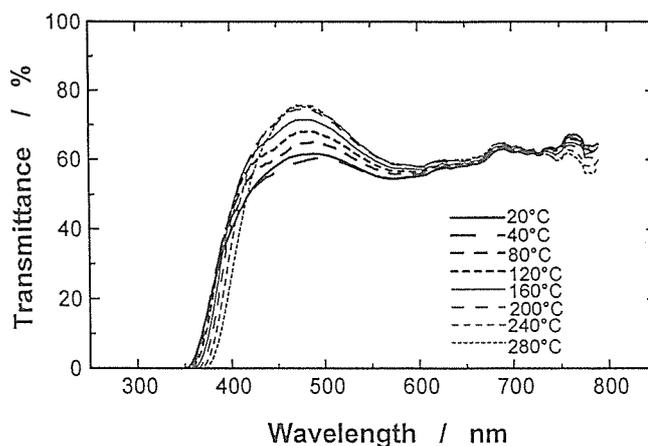


図2.11 Transmission spectra for 65CdO-15TeO₂-20B₂O₃ glass

いることがわかる。透過端シフト量は23nm程度であった。温度上昇とともに480nm付近の透過率が逆転し、しかも約20%程度透過率が増加するという特異な現象を示した。一方、添加元素をCdOと同族のZnOとした50ZnO-25TeO₂-25B₂O₃ガラスでは、吸収端のシフト量は約18nmと上記の試料より若干小さく、また480nm付近の透過率の逆転を示すが大幅な透過率の増加は観察されなかった。50Sb₂O₃-25TeO₂-25B₂O₃系ガラスでは480nm付近の特異な透過率増加は示さなかったが、透

過端のシフト量は、今回の p-ブロック元素系の中で最も大きく、約34nmであった。65CdO-15TeO₂-20B₂O₃ガラスの480nm付近の特異な特性変化は、詳細は不明であるが、少なくとも単独の TeO₂, CdO 成分に起因するものではなく、両成分元素の例えば、電子的な相互作用の結果生じたものと考えられる。

その他のテルライトガラスにおけるサーモクロミック特性を考慮すると、それらのガラスの加熱時における光学的挙動は、

- 1) 紫外光領域吸収端シフト領域、
- 2) 400~600nm 付近の透過率変化、
- 3) 600~700nm
- 4) 700nm 以上の透過率変化の4つの領域で、それぞれ異なった機構で発生していると考えられるが、詳細は明らかでない。

以上より、P-ブロック金属元素(Cd, Zn, Sb)を多量に含む TeO₂系ガラスのサーモクロミズム特性は、吸収端シフト量では添加元素種に大きく依存し、また可視域の光学的挙動は4つの異なったメカニズムで生じていることが示唆された。

2.2.6 まとめ

(1) MO_y-TeO₂ (M:Zn, In, Sb)系ガラス

a) 光伝導特性

CdO, In₂O₃及び ZnO 添加系のいずれも光照射により顕著な電気伝導度の変化がない。反対に In₂O₃及び Sb₂O₃添加系ではそれぞれの添加量の増加とともに電気伝導度が減少していた。この事実はそれらの金属元素がガラス中で伝導パスになっていないと考えられる。MO_y-TeO₂ (M:Zn, In, Sb)系ガラスの電気伝導度の温度依存性に関しても、いずれも直線的であり、また絶縁性

である。

b) サーモクロミック特性

いずれも室温から280の間で20~30nm程度の吸収端シフトを起こす。シフトの割合は添加元素の種類で変わる。In 添加系では In 添加量の増加とともに吸収端シフト量は減少する。Sb 添加系は Sb³⁺イオンの存在による可視光吸収により可視光領域では透過率が低くなる。Zn 添加系は Zn の添加量10~20mol %を境に透過スペクトルが変化する。原因は局所構造変化が考えられる。

(2) MO_y-TeO₂-B₂O₃ (M: Cd, Sb, Zn, In, Sn, Bi, Mo, W)系ガラス

a) 光伝導特性

CdO 添加系では光照射により1桁以上の電気伝導度の変化が生じたが他のガラス系ではほとんど暗電流と明電流の比に大きな変化はない。電気伝導度の温度依存性に関してはいずれも直線的であり、絶縁性である

b) サーモクロミック特性

MO_y-TeO₂系ガラスと同様にいずれも室温から280の間で20~30nm程度の吸収端シフトを起こす。シフトの割合は添加元素の種類で変わる。Sb₂O₃添加系の場合が最大になる(34nm)。CdO 添加の場合480nm付近で温度に対する透過率の増加と逆転が起こる。他の系のガラスも CdO 添加ほど顕著でないが同様の特異な透過率変化を示す。温度に対する透過率の変化は4つの波長領域で異なると思われる。

本研究は外来研究員の佐藤敬二の寄与によるものである。

第3章 ゼルーゲル法の応用に関する研究

3.1 非晶質酸化物ナノ構造体

3.1.1 序論

カーボンナノチューブの発見¹⁾以来、今日ではこうした一次元ナノ構造体を種々の方法で作製・制御しようとする研究が脚光を浴びている。また最近では、これらを再現性よく多量に作る方法等の研究も報告されるようになり、広く先端技術への応用が検討されている。

ナノ構造体の作製法としてはCVD法や溶液法等がよく知られている。最近では、湿式法のめっきや陽極酸化法を利用したテンプレート技術により興味深い結果が報告されている。^{2)~7)}また、多孔質のアルミニウム陽極酸化皮膜とゼルーゲル法を利用して、ナノチューブやナノファイバーを作製した報告も見られる。⁸⁾

本研究はこうした背景を踏まえ、陽極酸化法とゼルーゲル法を組み合わせたテンプレート法により、可能な限り細孔径が小さいこと、かつ孔径及び長さの制御ができることを目的として、非晶質酸化ケイ素ナノ構造体の構築につき検討した。

3.1.2 実験方法

(1) 多孔体の作製

母体となる多孔質アルミナ膜の作製は、Al基板を20°C、3%シュウ酸液中で直流40V定電圧電解により陽極酸化した。これにより基板表面には直径20~30nmの細孔が生成し、多孔質層の厚さは電解時間20分で6μmであった。

(2) SiO₂ゾルの調整とコーティング

ゼルーゲル液の組成は、TEOS：エタノール：水：塩酸のモル比が1：20：4：0.03になるように注意深く調整し、必要な粘性が得られるまで5°C、室温及び50°Cで熟成させた。こうして2日~30日間熟成させたSiO₂ゾル中に、多孔質アルミナ基板を1分間浸漬後引き上げ、1日以上乾燥処理した。そして最後に、コーティングされた試料基板を200°Cの電気炉中で1日熱処理し、非晶質酸化物複合体を作製した。

(3) ナノ構造体の分離

複合体からの非晶質SiO₂ナノ構造体の分離は、最初に多孔体アルミナ表面にコーティングされたSiO₂膜を

サンドペーパーを用いて機械的に研磨し除去した。次にこの試料を80°Cに加温したリン酸とクロム酸の混合溶液中に5分程度浸漬し、非晶質アルミナ多孔体のみを溶解除去して分離した。

3.1.3 結果及び考察

室温で2日間熟成したゾル（粘性2.1）を用いると、僅か1分間の浸漬でもゾルが細孔中に侵入してSiO₂ナノファイバーを形成することが分かった。図3.1(a)の高倍率SEM像は、非晶質アルミナ多孔体が完全に溶解除去されたナノファイバーであり、孔径22nm~30nm、



図3.1 High magnification SEM (a) and low magnification SEM (b) images of Silicon oxide nanofibers obtained by immersing the ordered anodic alumina for 1min in the sol which is aged at room temperature for 2days.

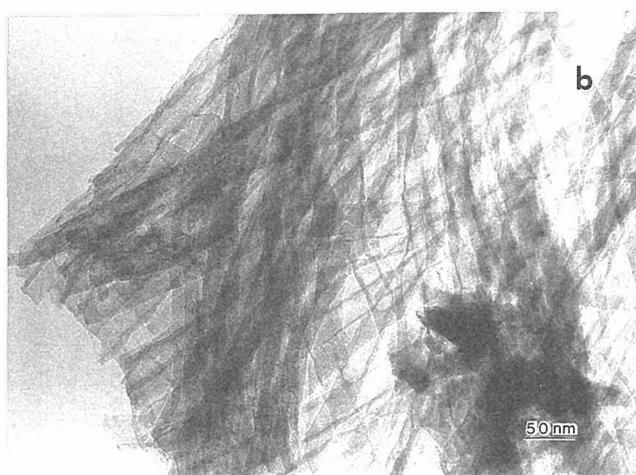
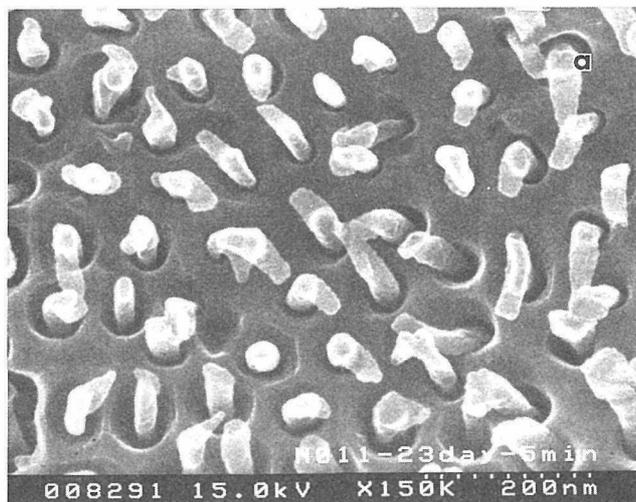


図3.2 Surface SEM(a) and TEM(b) images of the silicon oxide nanotubes. The diameters of the nanotubes are approximately 30nm, having wall sizes of about 3~7nm.

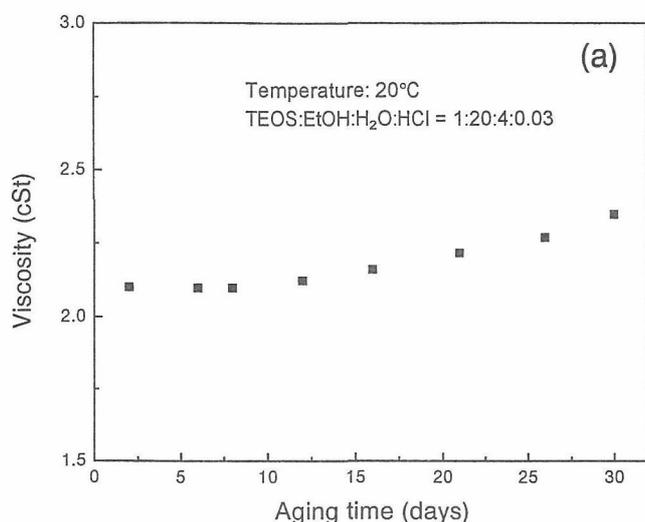


図3.3 Relationship between aging time and viscosity of sol.

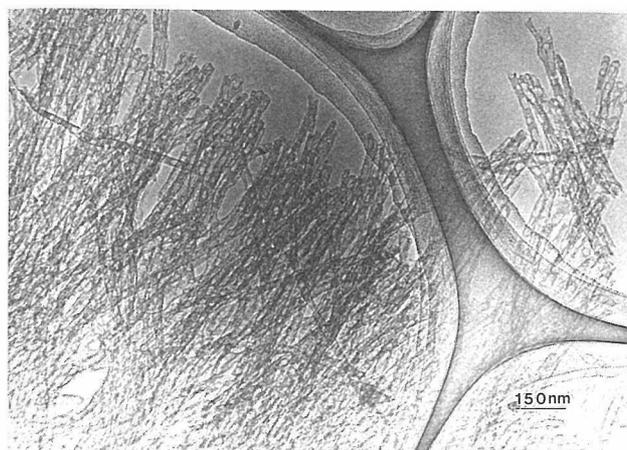


図3.4 TEM morphology of bamboo-like nanofibers. The sol was aged at 50°C for 15 days.

見掛け上 SiO₂ 粒子は認められない。従って、ナノオーダーのこうした細孔中には、粒度分布を持つ SiO₂ 粒子の中でも特に粒径が小さいものだけが侵入できるようなのである。図3.1(b)の低倍率 SEM 像からは、このナノファイバーの長さがおおよそ 6 μm であることが分かる。なお、このゾルを用いる限り細孔中へのゾルの侵入が容易でありすぎるため、逆にナノチューブの作製を制御することはできなかった。

このためナノチューブを作製するために、熟成時間を長くして粘性を高めたゾルを用いてコーティングを行った。この結果、図3.2の SEM 像及び図3.2の TEM 像から明らかなように、SiO₂ ナノチューブが得られた。図3.2(a)は表面 SEM 像であり、室温にて23日熟成したゾルを用いて作製した壁が厚く孔径の小さいナノチューブである。母体としての非晶質アルミナ多孔体が、完全に溶解せずに残っている状態が観察される。このことは、非晶質 SiO₂ よりも非晶質アルミナの方が溶解し易い結果を示している。つまりアルミナ多孔体がまず表面から溶け始め、続いて細孔と SiO₂ との界面(隙間)の溶解が進み、最終的に SiO₂ ナノチューブが分離される。図3.2(b)の TEM 像は、壁の厚さが 3~7 nm で細孔径がおおよそ 30nm の SiO₂ ナノチューブである。この時用いたゾルは室温で30日間熟成したもので、粘性は2.6まで上昇していた。このようにナノチューブの孔径(換言すれば壁の厚さ)は、ゾル組成と熟成温度を一定とすればゾルの熟成時間(換言すればゾルの粘性)で制御できる。図3.3は SiO₂ ゾルの熟成時間と粘性との関係を調べた結果である。本研究では、ナノチューブが得られる熟成時間は23日以上であった。

SiO₂ 粒子に関しては、その存在及び大きさの変化を示す結果は認められなかった。従って、このゾルリーグ

ル法での組成及びコーティング条件で生成する SiO₂ 粒子は、通常の焼結体の原料等に利用されるサブミクロン及びミクロン単位の大きさの粒子とは単に大きさだけでなく、Si-O 結合及び特性も異なると推察される。この領域の問題は、今後に残された大変興味深い課題である。

以上のように、ナノ構造物の形成がゾルの熟成時間により制御できることは分かったが、ナノチューブを得るために1ヶ月もの熟成が必要で、実用上熟成時間の短縮化が課題として残った。これはゾルの熟成の促進問題であり、実際にはナノオーダーのような細孔へのゾルの侵入機構は、粘性や粒子の大きさだけの説明では不十分である。念のため、ゾルの熟成温度を5°C（粘性を上げる）及び50~60°C（粘性を下げる）とし、さらに浸漬時間を変えて細孔中へのゾルの侵入について調べた。この結果、ゾル中での浸漬時間の経過と共にナノチューブの壁の厚さが直線的に増加することが分かった。熟成温度の影響としては、低温では壁に平行で薄いコーティングになり、高温になるほど壁が厚く凹凸の大きなコーティングになる傾向が観察された。図3.4の TEM 像は、50°Cで15日間熟成したゾルに5秒間浸漬して得られた、特異なナノファイバーである。ファイバー中には沢山の丸い中空が見られる。こうしたものの存在は、用途によっては欠陥にもなるが、今後はむしろこうした穴の有効利用が期待できる。

参考文献

- 1) S. Iijima, Nature, 354, 56(1991)
- 2) H. Masuda, H. Tanaka, and N. Baba, Chem. Let., 621 (1990)
- 3) H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, Jpn. J. Appl. Phys., 31, L1775(1992)
- 4) H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, Thin Solid Films, 223, 1(1993)
- 5) H. Masuda, H. Tanaka, and N. Baba, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 305(1993)
- 6) T. Kyotani, L. Tsai, and A. Tomita, Chem. Mater., 8, 2109(1996)
- 7) T. Kyotani, L. Tsai, and A. Tomita, Chem. Commun., 701(1997)
- 8) B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, Chem. Mater., 9, 857(1997)

3. 2 紫外線照射ゾルーゲル法による常温型非晶質酸化物コーティング

3. 2. 1 序論

ゾルーゲル法のコーティングによって非晶質の Zr 酸化物を被覆した多孔質アルミナ複合膜が、300°C以上の加熱処理により化学的にインテリジェント性を発現し、超耐化学性を持つことが明らかにされている。¹⁾しかし、コーティングに関する研究では、省エネルギー及び製造プロセス等の観点から、加熱温度は低い程有利となり、最終的には室温環境での操作が望まれている。

こうした背景を踏まえ、本研究では Zr 酸化物コーティング法への新たな試みとして、紫外線照射法²⁾の導入による加熱温度の低温化及び熱処理工程の省略化を目指し、複合膜の密着性・Zr 酸化物の緻密化 (Zr-O 結合) 及び複合膜の耐化学性等について検討し、コーティングプロセスの改善につき知見を得た。

3. 2. 2 実験方法

アルミナ多孔体膜の作製は、純度99.99% Al 板を用いて、21°Cの15vol %リン酸溶液中 DC70V 電解により行った。生成した多孔体膜の孔径はおおよそ100~150nm、膜厚は1 μm のものを基板試料とした。

コーティング用のゾル液の組成は、モル比でジルコニウムテトラ-n-ブトキシド：ジエチレングリコール：水：脱水エタノール=1：2：2：50の割合に調整したものをを用いた。基板をゾル溶液に浸漬して1 mm/s または3 mm/s の一定速度で引き上げ、室温での乾燥・紫外線照射を繰り返すディップコーティング法により Zr 酸化物を被覆した。試料への紫外線（以下 UV と略記）照射は、図3.5に示した装置を用いて酸素または Ar 雰囲気

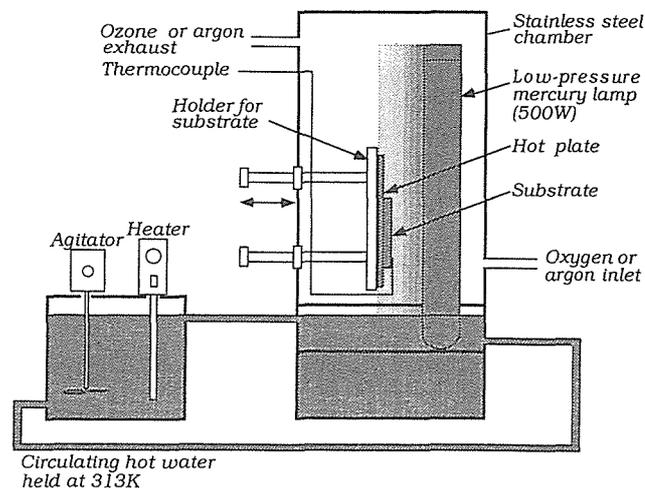


図3.5 Schematic diagram of experimental apparatus used for UV irradiation.

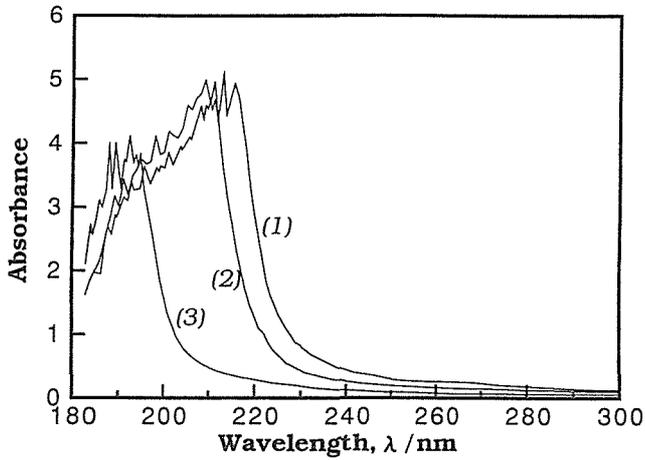


図3.6 Optical absorption spectra of sol solution (1), Zirconium tetra-*n*-butoxide diluted with anhydrous ethanol (2), and anhydrous ethanol (3).

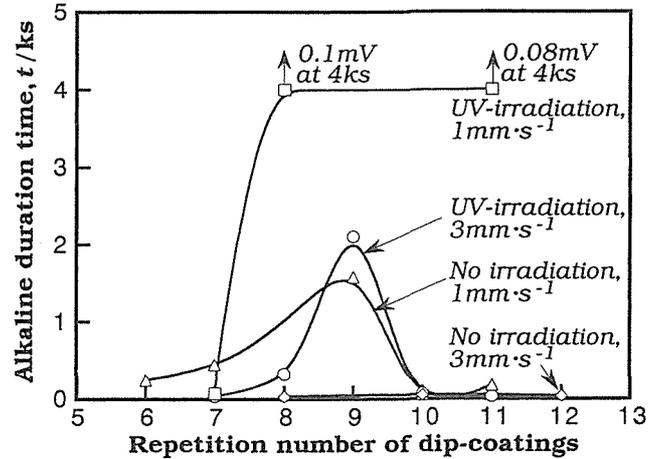


図3.8 Relationship between number of dip-coatings and alkaline duration time for composite film prepared by UV irradiation during heat treatment at 473 K in O_2 atmosphere.

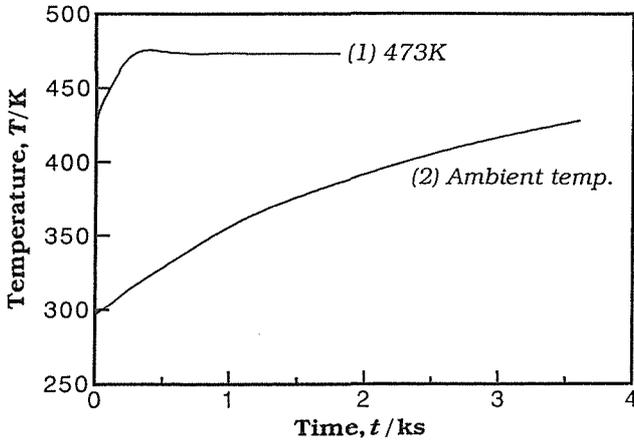


図3.7 Correlation between irradiation time and surface temperature for UV irradiations during heat treatment at 473 K (1) and at ambient temperature (2).

気中にて500Wの低圧水銀灯により、波長184.9nmと253.7nmからなるUVを20分間照射した。なお比較のため、200°C加熱処理の複合膜の特性評価も行った。

複合膜の耐アルカリ性は、10wt% NaOH液を用いて起電力測定試験⁹⁾により評価した。

3. 2. 3 結果及び考察

(1) ゾル溶液の光吸収スペクトル

コーティングに用いたゾルの光吸収スペクトルは、図3.6の(1)に示した曲線となり、幅広い吸収ピークが184.9から253.7nm波長範囲まで観察できる。曲線(2)、(3)は比較のため示したもので、(2)は無水エタノールで希釈したジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド溶液の吸収ピークであり、(3)は無水エタノールのみ

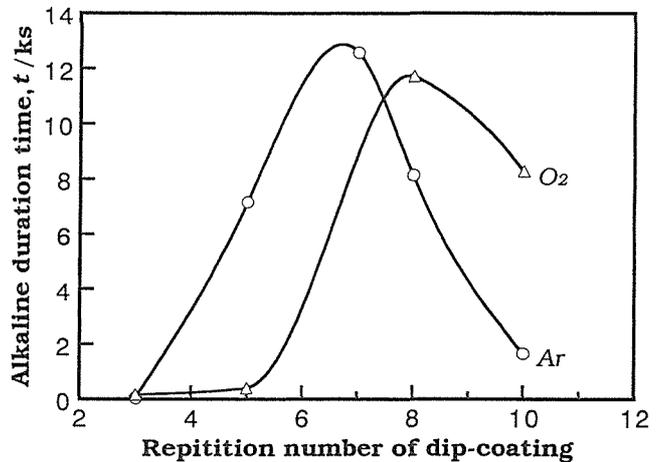


図3.9 Relationship between number of dip-coatings and alkaline duration time for composite film prepared by UV irradiation at ambient temperature in O_2 or Ar atmosphere.

クである。吸収ピークは曲線(1)~(3)の順に短波長側にシフトしている。またUV照射前のゲル膜の吸収スペクトルは、ゾル(1)と同様の波長範囲であった。この結果は、低圧水銀ランプから生ずる184.9nmの波長を持つUVランプの使用が、本研究のゲル膜への適用が可能であることを示している。

(2) UV照射時の試料基板表面の温度変化

図3.7はUV照射時の照射時間と試料基板表面の温度変化との関係を調べた結果である。曲線(1)はゲルを200°Cで加熱しながらUV照射したものであり、曲線(2)

は加熱しない常温下での試料への UV 照射結果である。前者では、照射前の表面温度が約150°Cを示しており、照射後は急激に温度が上昇し約250秒経過後に最高温度約200°Cになり、その後はほとんど変化していない。これに対し後者では、照射時間の経過とともに表面温度が徐々に上がる傾向を示し、1時間経過後の表面温度は150°C程度まで上昇する。しかし本研究の20分照射では、試料表面温度はおよそ80°Cであることが分かった。

(3) 200°C加熱複合膜の耐アルカリ性

200°Cで熱処理した複合膜の耐アルカリ性は、図3.8に示したように引き上げ速度・ディップコーティングの繰り返し回数、そして UV 照射の有無（換言すれば膜厚と複合膜の緻密さの相違）により大きく異なることが明らかとなった。引き上げ速度の影響は、3 mm/s よりも 1 mm/s でゆっくり引き上げた薄いコーティング膜の方が、耐アルカリ性は優れている。この結果は、薄い膜ほど緻密になること、また1回のコーティングで厚い Zr 酸化物膜を形成させるほど、乾燥時または加熱時に膜の表面に微細クラックが発生することを示唆している。3 mm/s の引き上げ速度で被覆された膜の重量減は、1 mm/s の膜の1.7倍であった。UV 照射については、図から明らかなように照射効果が明確であり、複合膜の耐アルカリ性はいずれも改善されている。特に、1 mm/s で引き上げ UV 照射した膜は、8回コーティングで耐アルカリ時間が4000秒経過しているにもかかわらず、起電力は0.1mV（終点：1V）にしか上がらず超耐アルカリ性を発現している。これに対して3 mm/s で引き上げ、UV 照射しない膜の耐アルカリ性は全く改善されない。コーティング回数が8～9回で耐アルカリ性が急激に改善される理由は、直径約100nm、厚さ1 μmの細孔が Zr 酸化物のゲルで満たされ、かつ表面が薄く完全に被覆されたことに起因する。コーティングをこれ以上繰り返すと、耐アルカリ性は再び低下する。この原因は、Zr 酸化物の被覆層が厚くなり、表面に微細クラックが発生するためである。被覆層の厚さは、ゾルの粘度と表面張力に影響され、粘度及び表面張力が上がれば膜厚も増加する。³⁾

一方、UV 照射による膜中の残留有機化合物の除去は、厚膜ほどまた高密度ほど不完全となり、また膜の内部ほど欠陥が多い。

(4) 常温 UV 照射複合膜の耐アルカリ性

ディップコーティング後、熱処理に代わり常温下で UV 照射のみを行った複合膜の耐アルカリ性は、図3.9

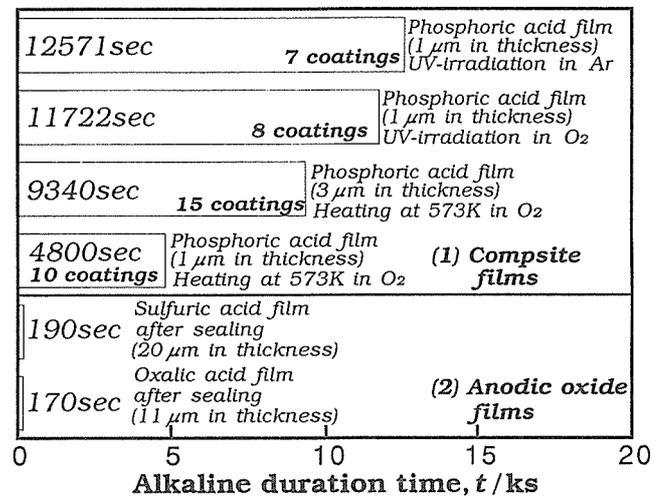


図3.10 Comparison of alkaline duration times of composite films irradiated at ambient temperature with those of composite films prepared at a heat-treatment temperature of 573 K.

に示したとおりである。なお照射効果を高めるため、UV 照射室内の雰囲気は酸素及び Ar を用いて比較検討した。図の2本の曲線から明らかなように、Ar 雰囲気処理の複合膜では7回コーティングで、酸素雰囲気処理の複合膜では8回コーティングでピークとなり、超耐アルカリ性を発現している。これ以上のコーティング回数では、いずれも耐アルカリ性は低下する。この原因は、ゾルが高密度に固まる時、コーティング膜中の応力は簡単には緩和されない。それゆえ、表面張力が基板表面に発生し、膜厚が限界値を越すと、その応力によって膜表面に微細クラックが発生する。^{3)~5)}

膜中の残留有機化合物の除去機構については、酸素雰囲気下での UV 照射時に次のような解離が起こると報告されている。⁶⁾つまり酸素原子とオゾンの発生は、酸素分子が UV 光の184.9nmの波長に基ずく光吸収によって分解される時、同時に発生するようである。そしてこの際、さらに残留有機化合物が励起されて分解される。一方、253.7nmの波長を持つ UV 光は、オゾンによって吸収され、非常に活性な酸素ラジカルと酸素ガスに分解される。残留有機化合物の分解反応は、この酸素ラジカルによって進行し、炭酸ガスと水のような揮発性分子を形成するため直ちに酸化される。また184.9nmの波長を持つ UV 光によるオゾンの生成は、不活性ガスの存在によっても加速される。⁷⁾ゾルーゲル皮膜中の有機化合物の除去は、オゾンによる酸化というよりもむしろ光励起による残留有機分子の解離によって起こるものと考えられる。つまり、184.9nmの波長を持つ UV 光は、ゲル膜によって吸収され、 π - π 遷

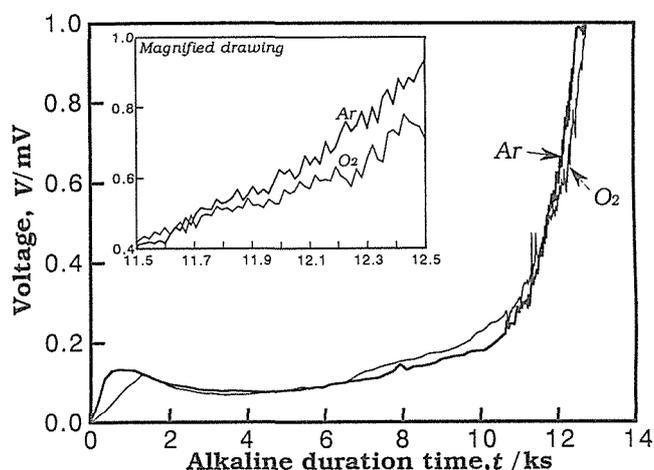


図3.11 Relationship between alkaline duration time of composite film and voltage measured by the electromotive force measurement test. The composite film was prepared by repeating eight dip-coatings with UV irradiation in O_2 atmosphere.

移による光励起が低温下で強化されたアルキル基-酸素結合の解離を起こさせる。²⁾⁸⁾

常温、UV 照射によって得られた複合膜の耐アルカリ時間は、 $300^{\circ}C$ 加熱で形成された複合膜及び陽極酸化皮膜のみの耐アルカリ時間と比較すると、図3.10から明らかかなように極めて優れている。超耐アルカリ性を発現した複合膜の起電力測定試験時の経過時間と電圧との関係は、図3.11に示したとおりである。電圧は時間の経過とともに徐々に増加し、2本の曲線にはいずれもNaOH 溶液によるAlの溶解と水酸化アルミニウムの析出等に関係した電圧の振動現象が認められる。複合膜の超耐アルカリ性の原因は、こうした振動現象、つまり化学反応に起因する。

以上の結果から明らかかなように、常温でUV 照射されたZr 酸化物複合膜は、 $300^{\circ}C$ 加熱処理膜とほぼ同等の耐アルカリ性能を有し、省エネルギー化プロセス技術としての有効性が確認された。

(5) コーティング膜のFT-IR スペクトル

図3.12は、UV 照射によって形成されたZr 酸化物コーティング膜と、常法の $200^{\circ}C$ 及び $300^{\circ}C$ 加熱コーティング膜の赤外線吸収スペクトルを比較したものである。 $200^{\circ}C$ で熱処理されたコーティング層では、Zr-O-C結合^{9)~10)}とO-R結合の吸収特性が、 $1453\sim 1578\text{cm}^{-1}$ 付近と $1150\sim 1080\text{cm}^{-1}$ 付近にそれぞれ観察される。さらに、アルコキシル基とは無関係のC-H振動¹¹⁾¹²⁾による吸収が、 2800cm^{-1} と 1400cm^{-1} 付近に見られる。これに対して、 $300^{\circ}C$ 加熱膜では、O-R結合とC-H結合は認めら

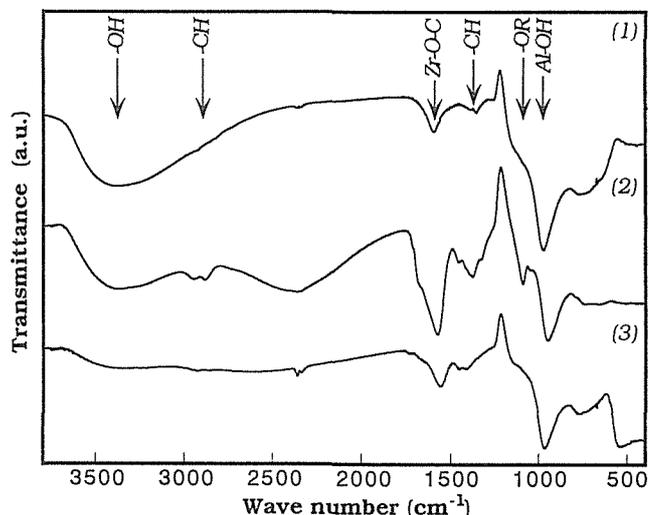


図3.12 Infrared spectra for coating layers prepared by UV irradiation (1) and by heat treatment at $473^{\circ}C$ (2) and $573^{\circ}C$ (3), respectively.

れない。ここでUV 照射膜のスペクトルは、 $300^{\circ}C$ 熱処理膜のスペクトルによく類似している。このことは、コーティング層中に含まれる残留有機化合物が、UV 照射で十分に除去できることを示している。

3. 2. 4 結論

ゾル中に基板を浸漬し、引き上げ後加熱処理することは、コーティング層の密度を高めゲル膜から有機成分を除去するために重要な工程である。

本研究では、Zr 酸化物ゾルと多孔質酸化アルミニウム基板を用いて、通常の熱処理温度以下で、取り分け常温雰囲気下での新たなUV 照射コーティングプロセスによる緻密で耐化学性に優れた無機酸化物複合膜の形成につき検討した。この結果、超耐アルカリ性を有する複合膜が、常法の $400\sim 500^{\circ}C$ よりはるかに低温でUV 照射することによって形成されることが明らかとなった。特に、常温でのUV 照射を伴う複合膜の耐アルカリ性は、 $300^{\circ}C$ 熱処理で形成された複合膜の2.4倍から2.6倍以上であった。そしてこの耐アルカリ性が、UV 照射下での酸素とArによる雰囲気の影響を受けない知見を得た。このことは、膜中の残留有機物を除去する原因が、オゾンによる酸化に起因するのではなく、光励起によって起こることを結論付けている。

一方、常温でのUV 照射によって形成される膜厚は、予想以上に熱処理による膜厚より薄くなることが分かった。こうした傾向は、残留有機物の除去がUV 照射によって促進され、コーティング層の緻密化が図れたことを示している。また、UV 照射コーティング層のFT-IR スペクトルは、 $300^{\circ}C$ 熱処理層のスペクトルと良く

一致し、上記複合膜の緻密化を裏付けている。

参考文献

- 1) S. Hirai, K. Shimakage, S. Aizawa, and K. Wada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3087(1998)
- 2) N. Tohge, K. Shinmou, and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2, 581(1994)
- 3) C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148, 424(1992)
- 4) A. G. Evans, M. D. Drory, and M. S. Hu, *J. Mater. Res.*, 3, 1043(1988)
- 5) M. D. Thouless, *Acta Metall.*, 36, 3131(1988)
- 6) J. A. Poulis, J. C. Cool, and E. H. P. Logtenberg, *Inst. J. Adhes.*, 13, 89(1993)
- 7) J. R. Vig, pp. 1-26 in *Treatise on Clean Surface Technology*. Edited by K. L. Mittl. Plenum Press, New York, 1987.
- 8) D. W. Barnum, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 21, 221(1961)
- 9) K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1465(1989)
- 10) M. Atik and M. A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148, 813(1992)
- 11) H. Yoshino, K. Kamiya, and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 68(1990)
- 12) T. Ohishi, S. Maekawa, and A. Katoh, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148, 493(1992)

第4章 ガラス状態及び状態変化に関する研究

4.1 テルライトガラス(Li-Te-O系)の構造単位と電子状態

4.1.1 テルライトガラスのこれまでの研究

一般に、凝縮系の物性研究は対象とする系の構造の決定から始まる。その系の物性をより深く知るためには、それを構成する原子や分子の位置を正確に調べる必要があるからである。この点において、ガラスはその本質が「不規則な構造」にあるために、系全体の正確な原子座標を得ることができず、結晶に比べ非常に扱いにくい系となる。しかしながら、このガラスの構造は全く無秩序であるというわけではない。現在、ガラスの構造は、短距離秩序をもつ原子の集合(構造単位)が不規則なネットワーク(ランダムネットワーク)をつくることで形成されていると考えられている。したがって、ガラスの構造研究は構造単位を決定することから始まると言ってよい。例えば、シリカ(SiO_2)を主体としたシリケートガラスの構造単位は、Si原子を中心とした SiO_4 四面体である。このシリケートガラスは、現在、工業材料としてもまた学術研究対象としても確たる地位を築いているガラスである。

一方、非 SiO_2 系ガラスについては、それらの存在の多くは古くから知られてはいたものの、 SiO_2 系ガラスほど応用範囲が広くないこと、ガラス化する組成範囲が狭いことなどの理由から SiO_2 系ガラスに比べてその研究に光が当たらないできた。本研究の対象となるテルライトガラス(TeO_2 系ガラス)も、そのようなガラスの1つである。しかし近年、このテルライトガラスは、高速光スイッチ、光記憶、アップコンバージョン蛍光発光等の素子へ応用できる可能性を秘めていることが明らかになり、多くの関心を集めるようになった。

テルライトガラスの研究が進む中で、少しずつそのガラスのもつ構造の複雑さが明らかにされてきた。テルライトガラスの構造単位は SiO_2 系ガラスのように単一ではない。すなわち、 SiO_2 系ガラスは、それへの第3元素の添加に対してランダムネットワークを形成する構造単位は変化せず、 SiO_4 四面体は安定に保たれる。熔融法で SiO_2 系ガラスを製造する場合には、結晶化を抑制するために修飾成分と呼ばれる第3元素(Li, Na, Mg, K, Ca等)が加えられる。この理由は添加された修飾成分により SiO_4 構造単位が周期的につながりにく

くなるためである。このように、 SiO_2 系の場合、修飾成分はランダムネットワークの形成要素であるのに対し、 TeO_2 系では、それに加えて修飾成分の量と種類により構造単位自身まで変化する(TeO_x ; $x=3\sim6$)ことが起こる。つまりテルライトガラスと SiO_2 系ガラスとでは、修飾成分の効果・役割が異なっている。

これまで、テルライトガラスの構造単位の変化の原因は、X線動径分布解析やラマン分光を用いた振動モード解析の結果から推察がなされてきた。しかし、本来、この変化の原因を解き明かすためには、修飾成分の量と種類の変化が構造単位のそれに及ぼす影響を、Te原子とO原子の化学結合状態の変化としてとらえる視点をもたねばならない。テルライトガラスの構造単位が上記のように変化することについては調べられてきているが、その電子状態の変化については、本研究以前にはほとんど報告がなかった。また一般には、ガラス状態については不明な事柄も結晶状態では明らかにされている場合が多いが、テルライトの場合、その結晶($\alpha\text{-TeO}_2$)についても電子構造が明らかにされていなかったことから、そのガラス状態の電子状態に関する手掛りがほとんど無いといった状況であったといえる。

そこで、本研究グループでは、旧研究グループ(~1994:テルル酸塩ガラスに関する研究グループ)において進められた研究成果を踏まえて、テルライトガラスにおける修飾成分の量と構造単位の変化との関係をさらに詳細に明らかにすることをねらいとし、このガラスの構造単位を化学結合論的に評価することを行った。電子状態に関わる情報を得る手段として、X線光電子分光法(XPS)を用い、得られたXPSスペクトルの詳細な解釈をDV- $X\alpha$ 法(第1原理分子軌道法の1つ)による計算結果をもとに行った。これらの手法により得られたテルライトガラスの電子状態に関しての知見は、基礎データが少なく将来性が見えはじめて間もないテルライト化合物の応用研究の展開に際して重要な情報を提供することになる。

4.1.2 実験によるアプローチ〜リチウムテルライトガラスのXPS〜

TeO_4 , TeO_{3+1} の構造単位をもつテルライトガラスの

代表格としてリチウムテルライトガラス (Li-Te-O 系ガラス) を挙げる事ができる。そこでこれらの構造単位がどのような電子状態にあるかを調べるために XPS による測定を行った。表4.1に本測定に用いたリチウムテルライト試料の組成を示す [1]。

XPS によるリチウムテルライトガラスの測定結果を、図4.1 (価電子帯スペクトル)、図4.2 (内殻準位スペクトル) に示す。エネルギー位置は価電子帯上端を 0 eV とした。また、図4.1には α -TeO₂ 結晶の価電子帯スペ

表4.1 リチウムテルライトガラスの組成と密度 [1]

Samples	Composition (mol %)		Density (g/cm ³)
	TeO ₂	Li ₂ O	
Li 15	85	15	5.157
Li 20	80	20	5.068
Li 25	75	25	4.898
Li 30	70	30	4.686

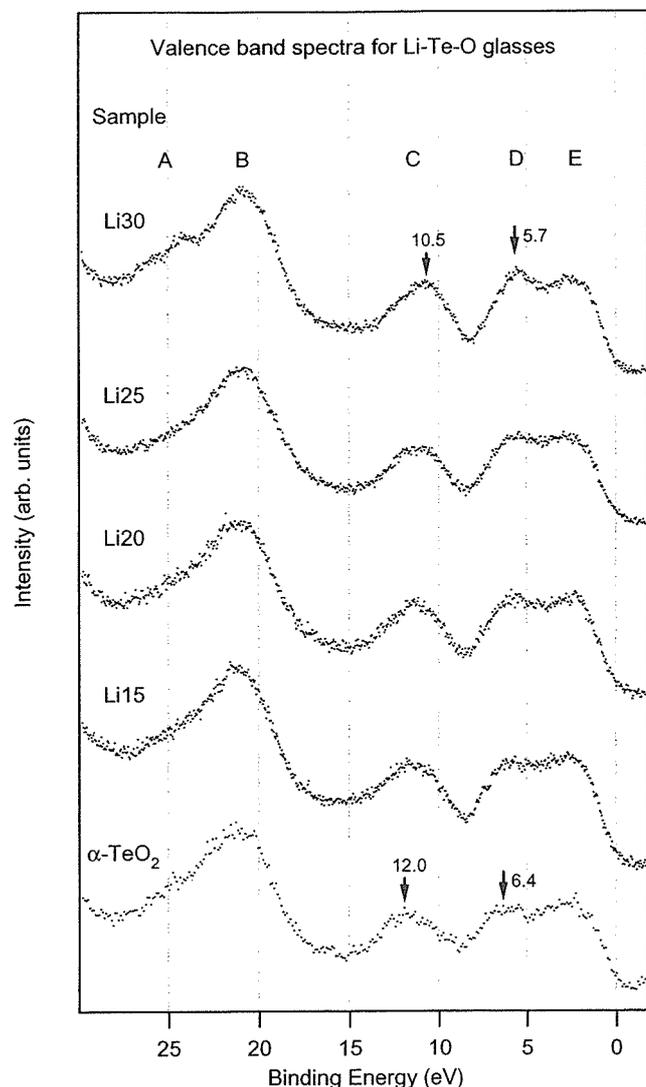


図4.1 リチウムテルライトガラスの価電子帯スペクトル

クトルも同時に表した。XPS の励起光には MgK α 線 ($h\nu=1253.6\text{eV}$, 自然幅 0.86eV) を用い、試料分析領域は約 $1\text{mm}\phi$, エネルギー分析器の Pass energy は 20eV の条件で測定を行った。この条件下で XPS 装置全体のスペクトル分解能は 1.0eV 以下である。

価電子帯スペクトル (図4.1) を眺めると、Li の量に対して $17\sim 28\text{eV}$ 付近のバンド A, B と $0\sim 4\text{eV}$ 付近のバンド E には大きな変化がみられないが、 $10\sim 14\text{eV}$ 付近のバンド C と $4\sim 9\text{eV}$ 付近のバンド D には変化が認められる。バンド C は Li の量が増えるにつれ、そのピークエネルギー位置が 12.0eV から 10.5eV まで変化している。また、バンド D も同様に価電子帯上端に向かって移動しており、さらに移動とともに少しずつ強度が増していることがわかる。ところが、内殻準位スペクトル (図4.2) の場合は、Li の含有量が増加してもピーク位置、半値幅には大きな変化はみられない。

Li フリーの α -TeO₂ においては、図4.1中の C, D が、それぞれ $O2s\text{-Te}5s$ の反結合性軌道、 $O2p\text{-Te}5p$ の結合性軌道からできたバンドであることがわかっていること (旧研究グループの研究成果)、また、Li-Te-O 系

表4.2 テルルと酸素、および Li の自由原子状態での光イオン化断面積 ($h\nu=1254\text{eV}$) [2]

Tellurium		Oxygen		Lithium	
Level	Cross section	Level	Cross section	Level	Cross section
$3s_{1/2}$	2.67	$1s_{1/2}$	2.85	$1s_{1/2}$	0.0593
$3p_{1/2}$	3.79	$2s_{1/2}$	0.1345	$2s_{1/2}$	0.0008
$3p_{3/2}$	8.14	$2p_{1/2}$	0.0073		
$3d_{3/2}$	12.21	$2p_{3/2}$	0.0145		
$3d_{5/2}$	17.7				
$4s_{1/2}$	0.741				
$4p_{1/2}$	0.856				
$4p_{3/2}$	1.73				
$4d_{3/2}$	1.4				
$4d_{5/2}$	2.01				
$5s_{1/2}$	0.1036				
$5p_{1/2}$	0.0542				
$5p_{3/2}$	0.104				
Total	51.51	Total	3.01	Total	0.0602

*全ての値は $O1s_{1/2}$ レベルの光イオン化断面積を 1.000 とした場合の相対値

表4.3 X 線動径分布解析によるリチウムテルライトガラスの配位数と Te-O 原子間距離 [1]

Samples	N(Te)	R ₁ (nm)
Li15	3.7	0.194
Li20	3.8	0.194
Li25	3.6	0.193
Li30	3.4	0.192

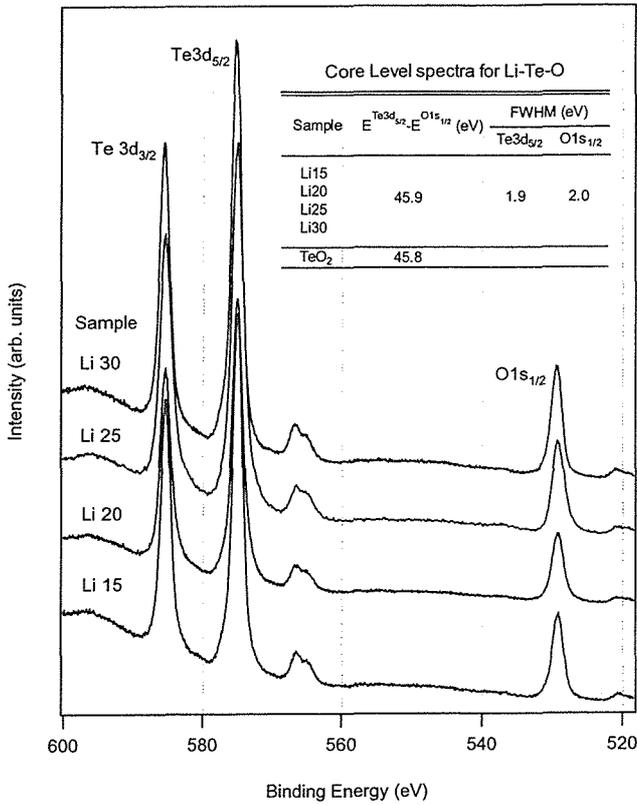


図4.2 リチウムテルライトガラスの内殻準位のスペクトル

ガラス中では、Li 原子は 2s 軌道の電子を O2p 軌道に渡し、正イオンの状態になっていること（ポーリングの電気陰性度は Li で1.0、O で3.5）さらに、表4.2から分かる通り、Li2s 軌道の MgK α 線による光イオン化断面積は O2p 軌道、Te5p 軌道に比べ 1 桁以上小さいことから、Li の 2s 軌道成分は価電子帯スペクトルには直接あらわれてこないとみなせる（Li 原子のもう 1 つの占有軌道である内殻の Li1s 軌道は 54~57eV 程度であり価電子帯スペクトルにはあらわれてこない） [2]。

図4.1中のバンド C は Li の有無に関わらず、O2s と Te5s が作る反結合性軌道をもとにつくられている。ただし、Li が増えていくと、以下で述べる RDF の結果から明らかのように、この反結合性軌道には変化があらわれる。表4.3に X 線動径分布解析から求められた Te-O 原子間距離を示す。この表から Li の含有量が増えるにしたがって Te-O 原子間距離が短くなることわかる。一般に、軌道同士の相互作用はそれらのエネルギー値が近いほど、また軌道の重なりが大きいほど大きく、その大きさは結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差となってあらわれる。 α -TeO₂ 結晶では Te5s と O2s の軌道の重なりによって、約 24eV 付近の O2s-Te5s 結合性軌道（バンド A）と O2s-Te5s*反結合性軌道（バンド C）に分かれる（4. 1. 2節参照）。Li-Te

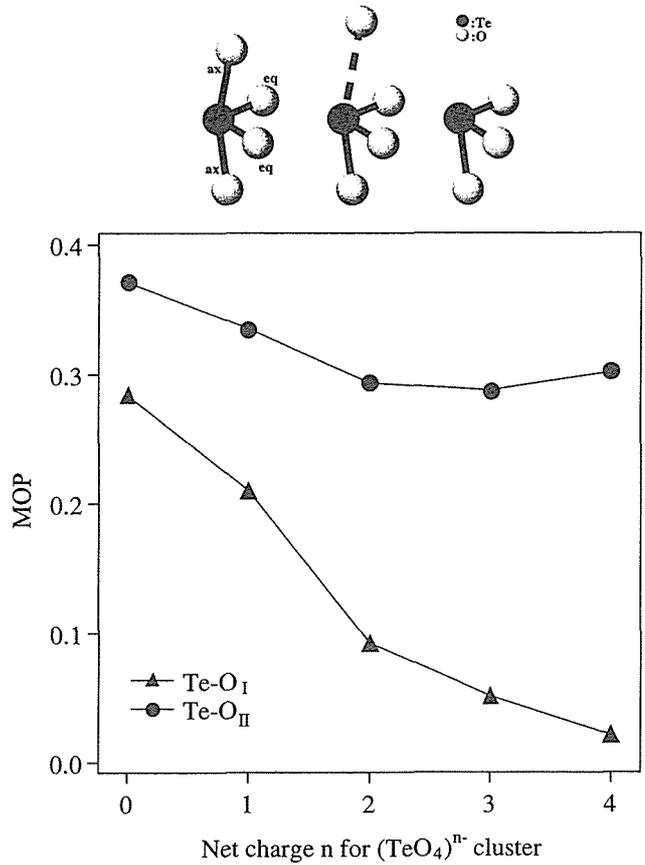


図4.3 マリケンの重なり電子密度の変化

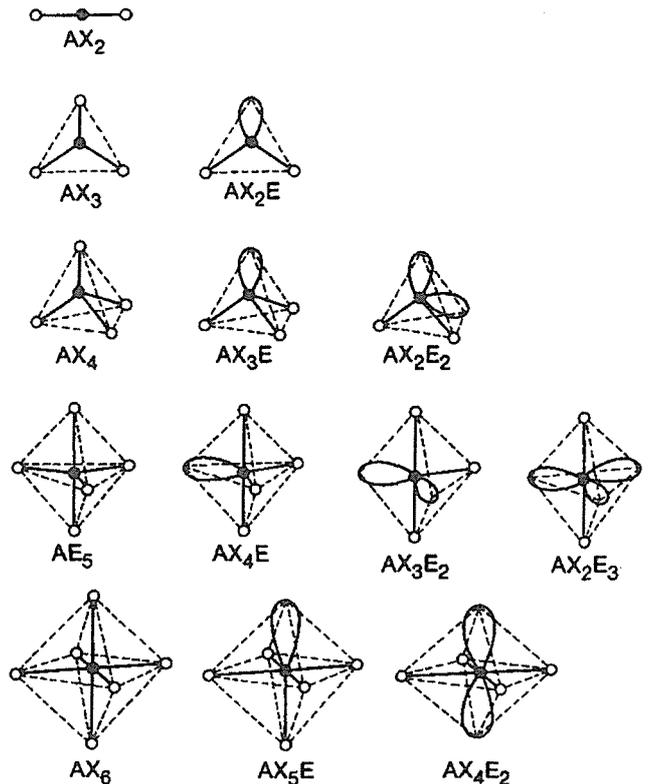


図4.4 原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルによる分子の形

-O系ガラスではLiの含有量が増えるにつれてTe-O原子間距離が短くなり、O2s-Te5sの重なりが大きくなるため、その結合性軌道(バンドA)と反結合性軌道(バンドC)のエネルギー差は大きくなると考えられる。つまり、バンドCのシフトは、Liの添加によりTe-Oの原子間距離が短くなるために起こるといえる。このメカニズムについては、後述する。これによりバンドCに修飾成分の軌道が関与してこないことがわかっている他のテルライトガラスについて、このシフト量を測定すれば、Te-Oの原子間距離についての情報(構造単位の情報など)を知ることができることになる。

図4.1中のバンドDはO2p-Te5p結合性軌道で形成されている。この結合性軌道のエネルギーは、Te-O原子間距離が短くなると束縛エネルギーが増加する方向にシフトすることが期待される。しかし、この図をみると、Liの含有量が増しTe-O原子間距離が短くなるにつれて、バンドDのピーク位置が逆方向(低束縛エネルギー側)にシフトし、その強度が徐々に増していくことがわかる。この理由は次のように考えることができる。すなわち、Li-Te-O系ガラスのバンドDには、 α -TeO₂のバンドDの成分(O2p-Te5p結合性軌道)と同じ成分(6.4eV付近)、およびLiの影響を受けて少しだけ低束縛エネルギー側にシフトしたDの成分(5.7eV付近)の2つが存在し、それらの比率がLiの量に応じて変化するため、バンドDのエネルギー位置が全体として低束縛エネルギー側へシフトしていくと解釈できる。具体的にはLiの添加とともに、Te-O原子間距離が短くなることにより、バンドD中の成分であるO2p-Te5p結合軌道成分は高束縛エネルギー側へシフトしていくことになるが、その成分自体は減少していく。一方、バンドDを構成しているもう1つの成分(Te5p-O2s(-Li2s)結合軌道)は、Liの量とともに増大し、低束縛エネルギー側にピークを移していく。その結果として、バンドDをあらわすスペクトルは全体としてやや低束縛エネルギー側へのシフトを生ずることになる。

内殻準位スペクトルのピーク位置は、その原子のもつ電子数の情報を与えるため、その位置のシフト量がわかれば、電子の授受の様子を知ることができる。例えば、電子を放出し正イオンになった原子(電子を受け入れて負イオンになった原子)の内殻準位スペクトルのピークは、高(低)束縛エネルギー側にシフトする(化学シフトと呼ばれる)。図4.2に示したLi-Te-O系ガラスのTe3dピーク、O1sピークは、その半値幅、エネルギー位置ともに、Liの量に関わりなく、試料間

でほぼ同じ値を示している。これはLi量の増加とともにTe-O原子間距離が変化し、それによって構造単位の変化が誘起されたとしても、Te原子とO原子がもつ電子数が一定に保たれることを示している。別のいい方をすれば、Liが増加した場合、Te原子とO原子はそれら自身が一定数の電子を保有し続けることができるようにそれらの位置を変え、結果として構造単位の変化がもたらされるといえる。シリケートガラス(例えば、Na-Si-O系)やリン酸塩ガラス(例えばSr, Ag-P-O系)の場合、ランダムネットワークの骨組みを形成するSi-O-Si結合やP-O-P結合におけるO原子(架橋酸素; Bridging oxygen (BO))と、それ以外の結合(例えばSi-O-M結合, P-O-M結合; Mは修飾原子)を形成するO原子(非架橋酸素; non-bridging oxygen (NBO))のもつ電子数が異なるため、O1sピークの化学シフトに差があらわれる。NBOは電気陰性度の大きい修飾原子に直接結合しているため、BOよりも多くの電子をもつ。そのため、NBOのO1sピークはBOに比べ、より低束縛エネルギー側へシフトする。BOとNBOのO1sのエネルギー差は、リン酸塩ガラスでは2.0eV程度シリケートガラスでは2.5eV程度であることがわかっている[3, 4]。一方、Li-Te-O系ガラスでは、O1sピークはこれらのガラスとは異なり、そのピークは分離していない(図4.2)。電気陰性度を比べた場合、BOとNBOの差は、リン酸塩ガラスでは-O(3.5)-P(2.1)結合(カッコ内はポーリングの電気陰性度をあらわす)と-O(3.5)-Sr(1.0), -Ag(1.8)結合との差、シリケートガラスでは-O(3.5)-Si(1.4)結合と-O(3.5)-Na(0.8)結合との差であり、これらのBOとNBOの差はLi-Te-O系ガラスのBO(-O(3.5)-Te(2.1)結合)とNBO(-O(3.5)-Li(1.0)結合)の差と大きく違わない。それにも関わらず、Li-Te-O系ガラスでBOとNBOの化学シフトに差がないのは、Li原子が複数のO原子によって共有されているからである。すなわち、Li原子はその電荷を1つのNBOに全て与えるのではなく、Li原子周辺の複数のNBOとBOに少しずつ与えるため、NBOとBOの電荷の差がなくなり、O1sピークが分裂しないと解釈できる。これは、Li⁺イオンが1つのO原子に強く束縛されていない状態でネットワークの隙間に存在していることをあらわしている。また、この結果はリチウムテルライト結晶(Li₂Te₂O₅)がLi⁺イオン伝導体であることともよく符号する[5]。

さて、前述した通り、以下ではLiの添加によりTe-Oの原子間距離が短くなるメカニズムについて述べる。

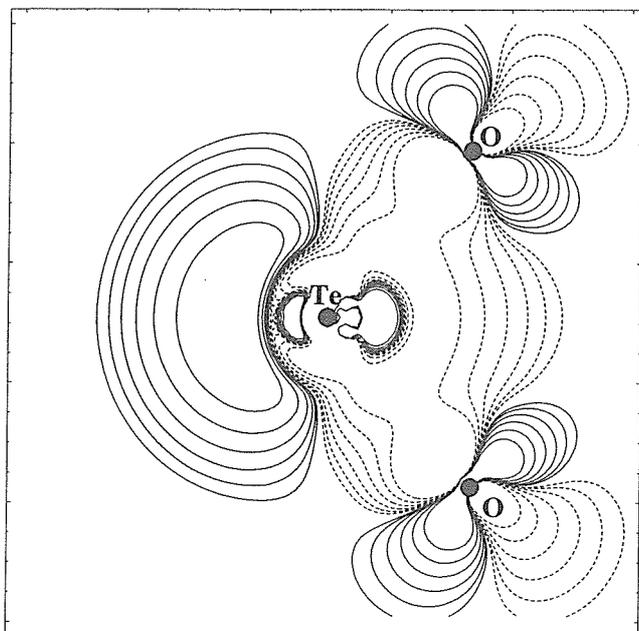


図4.5 $(\text{TeO}_4)^{4-}$ クラスターの差電荷密度 (O_{11} を含む面) $\Delta\rho = \rho((\text{TeO}_4)^{4-}) - \sum\rho(\text{atoms})$

既に述べてきたように、テルライトガラスにおいては、その構造単位自身が修飾原子の影響を受けて変化する。具体的には、Li-Te-O系ガラスにおいては、Liの添加量が増加すると、その量に応じて一部のTe-O結合が切れTe原子の配位数が減少する。配位数が減少するとTe原子は一部のO原子との結合を失うが、この時、Te原子の見かけのイオン価数は、その周辺の結合しているO原子に対して、より正の値をもつ(注目するTe原子の周りから一部のO原子がなくなることで、残されたO原子はTe原子の正のチャージが増えたように感じる)。このため、O原子は注目するTe原子に接近、つまり、Te-O原子間距離が短くなる。しかし、先の内殻準位スペクトルについて述べたところで明らかにされたように、Te原子とO原子は、それら自身がLiの添加量に関係なく一定の電子数をもつことができるように位置を移動するので、O原子のTe原子への接近はTe原子の見かけの過剰なチャージを打ち消すところまでで止まると考えられる。以上がLiの添加によりTe-O原子間距離が短くなるメカニズムであると考え。

4. 1. 3 理論計算によるアプローチ～構造単位の多様性の再現

旧研究グループ(～1994:テルル酸塩ガラスに関する研究グループ)において進められた研究で明らかになったことの1つは、多様な TeO_x ($x=3-6$)構造単位が現れるのは、 TeO_6 構造単位のTe-O反結合性軌

道を修飾原子からの電子が占めることに起因するというものであった。[6-8] この結論は定性的に事実をよく説明するものであるが、それは TeO_6 クラスターモデル計算結果にのみ基づいたものであり、 $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$ の構造単位の変化について TeO_6 モデルが適切な結果を与えているかどうかには議論の余地がある。つまり、 $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$ の構造単位の変化について調べるには、本来、 TeO_6 クラスターではなく TeO_4 クラスターモデルを用いるべきであるからである。そこで、本研究では、 TeO_6 クラスターからO原子を2個排除した TeO_4 クラスターに対してDV- $X\alpha$ 計算を行った。計算は点群 C_2 の対称性の下で行われ、数値基底関数には $\text{Te}1s-5p$, $\text{O}1s-2p$ を用いた[9]。

図4.3に $n(=0\sim 4)$ に対する $(\text{TeO}_4)_n$ -クラスター中の各Te-O結合のMOPを示した。MOP(マリケン)の重なり電子密度)は結合次数を表す尺度である。電荷移動によって、Te-O_i結合のMOP値は0に向かって減少する。一方、Te-O₁₁結合のMOPは約0.3までの減少で止まったままになっている。Te-O_i結合が弱くなり、Te-O₁₁結合は強い状態のままであるという傾向は、 TeO_6 クラスターモデルに基づく計算結果の場合と同様である[7, 8]。しかし、異なった点も存在する。それは、Te-O_i結合が非常に小さい値にはなるものの、負にはなっていないことである。つまり、 TeO_4 クラスターモデルでは電荷移動後もTe-O_i結合が弱い状態で存在している。ここで、実際の構造単位ではTeの配位数は3以上であること、すなわち、2つあるTe-O_i結合のうち、少なくとも1つのTe-O_i結合は切れずに残っているということ、および、計算が C_2 の対称性の下で行われたものである(2つのO_i原子は等価に扱われている)ということとを考慮すると、この小さな正の値をもったTe-O_i結合のMOPは、現実には存在しない2配位が導き出される TeO_6 クラスターモデルの計算結果よりも、現実をよくあらわしていると解釈することができる。これは TeO_6 ではなく TeO_4 クラスターを計算モデルとして採用したため精度が上がった結果であるといえる。

さて、ここで原子価殻電子対反発法(Valence-shell electron pair repulsion; VSEPR)によって TeO_4 構造単位の化学結合を解釈してみる[10]。ガラスの分野では構造解析によって導かれたモデルに対し、その化学結合状態を定性的に解釈する方法としてこのVSEPRをよく用いる。本研究で取り上げているテルライトガラスの化学結合の解釈も今までこの方法でなされてきているので、それと本計算結果との比較は避けて通ることができない。以下で TeO_4 構造単位に関しその比較

を行った結果について述べる。

VSEPR は、中心原子のまわりの電子対の配列から、分子の形や結合様式を調べる定性的な立体化学的手法である。この方法は、(1)中心原子の電子対(結合電子対、孤立電子対)同士は反発して互いに離れあい、(2)孤立電子対は結合電子対よりも中心原子の表面により多くの空間をとるといふ、2つの規則に基づいている。VSEPR は分子に対する理論であるため、ガラス中に存在する TeO_4 クラスタに適用するには、クラスタ外に結合をもっている O 原子の価電子数を半分に数える必要がある。つまり、Te 原子と O 原子の価電子数は、それぞれ、4 と 1 になり、 TeO_4 構造単位における Te 原子のまわりの電子数は $4(\text{Te}) + 1(\text{O}) \times 4$ で 8 個、電子対は、その半分の 4 ペアとなる。ここで、電子対数が 4 ペアだとすると、(1)の規則から、 TeO_4 クラスタは、Te 原子を中心、O 原子を頂点とした正四面体構造になり、実際の TeO_4 構造単位の形と矛盾する。そこで、電子対数が足りないために現実を再現できないと考え、孤立電子対を 1 ペア加えると、(2)の規則から、 TeO_4 クラスタの形は、正四面体から歪み、図4.4中に示した AX_4E (A: 中心原子, X: 配位原子, E: 孤立電子対) 型になり、 TeO_4 構造単位の形を再現する。この E (孤立電子対) には Te の 5s 軌道にある 2 個の電子が用いられる。すなわち、 TeO_4 構造単位の VSEPR モデルからは、Te 5p 軌道のみならず、Te 5s 軌道も Te 原子の価電子殻に寄与(s-p 混成軌道を形成)しており、また Te 原子は孤立電子対をもつという結果が得られる。

図4.5に DV- $X\alpha$ 計算から求められた $(\text{TeO}_4)^{4-}$ クラスタの差電荷密度図 ($\Delta\rho = \rho\{(\text{TeO}_4)^{4-}\} - \sum\rho(\text{atoms})$) を示す。図中の Te 原子の左側に VSEPR の E (孤立電子対) に相当する電荷の蓄積が見られる。この結果の一致は、 TeO_4 構造単位において Te 原子に孤立電子対が存在することを示している。VSEPR は、本来分子を対象とした非常に定性的な手法ではあるが、価電子数に注意して利用することにより、テルライトガラスのような固体にも応用できることを、上述の結果は示している [11]。

参考文献

1. Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Suehara, S. Inoue, A. Nukui, *J. Mater. Res.* **10**, 405 (1995).
2. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
3. 佐藤隆士, 酒井 学, 小松高行, 松下和正, 日本セラミッ

クス協会年1998年年会予稿集 p.396 (1998).

4. Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba, A. Osaka, *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 64 (1997).
5. D. Cachau-Herreillat, A. Norbert, M. Maurin, E. Philippot, *J. Solid State Chem* **37**, 352 (1981).
6. S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, A. Nukui, *Phys. Rev.* **B50**, 7981 (1994).
7. S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, A. Nukui, *Phys. Rev.* **B51**, 14919 (1995).
8. S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, A. Nukui, *MRS Symp. Proc.* **407**, 197 (1996).
9. S. Suehara, S. Hishita, S. Inoue, A. Nukui, *Phys. Rev.* **B58**, 14124 (1998).
10. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., John Wiley & Sons, N. Y. (1980).
11. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Harper Collins, N. Y. (1980).

4.2 結晶化及び加熱構造変化

4.2.1 結晶化及び加熱構造変化 X 線その場観察

(1) はじめに

テルライトガラスは光学的特性が期待されている (Nasu et al, 1990, Tanabe et al, 1990)。一方、テルライトガラスをベースにした透明結晶化ガラスも新規な光学的特性が期待される有望な素材である。これらのガラス素材の構造状態の解明とともに外的条件下での構造変化を解明することもミクロな状態からのアプローチにとって重要である。

これまでのテルライトガラスの結晶化に関する研究は示差熱分析(DTA)や所定の温度で急冷した試料でのラマン分光法や粉末 X 線回折法でおこなわれてきた。それらの相互の結果を比較すると、結晶化過程や高温相関係、例えば高温相の同定、高温安定・不安定相の関係、高温相温度領域や共融点の温度など互いに矛盾・相違していた。これらの相違や矛盾は主に急冷された試料による解析結果に原因があり、正確かつ本質的な高温相関係を確立する上で高温における“その場解析”が必要とされた。

本研究では種々のアルカリ金属酸化物を添加したテルライトガラスを中心にそれらの結晶化に伴う加熱構造変化を DTA, DSC (示差走査カロリメータ) や時間分解型高温 X 線その場解析法を用い高温相関係を以下の点に着目して調べたものである。

- (1) 昇温・降温過程における構造変化
- (2) 昇温・降温過程における構造変化の可逆・不可逆

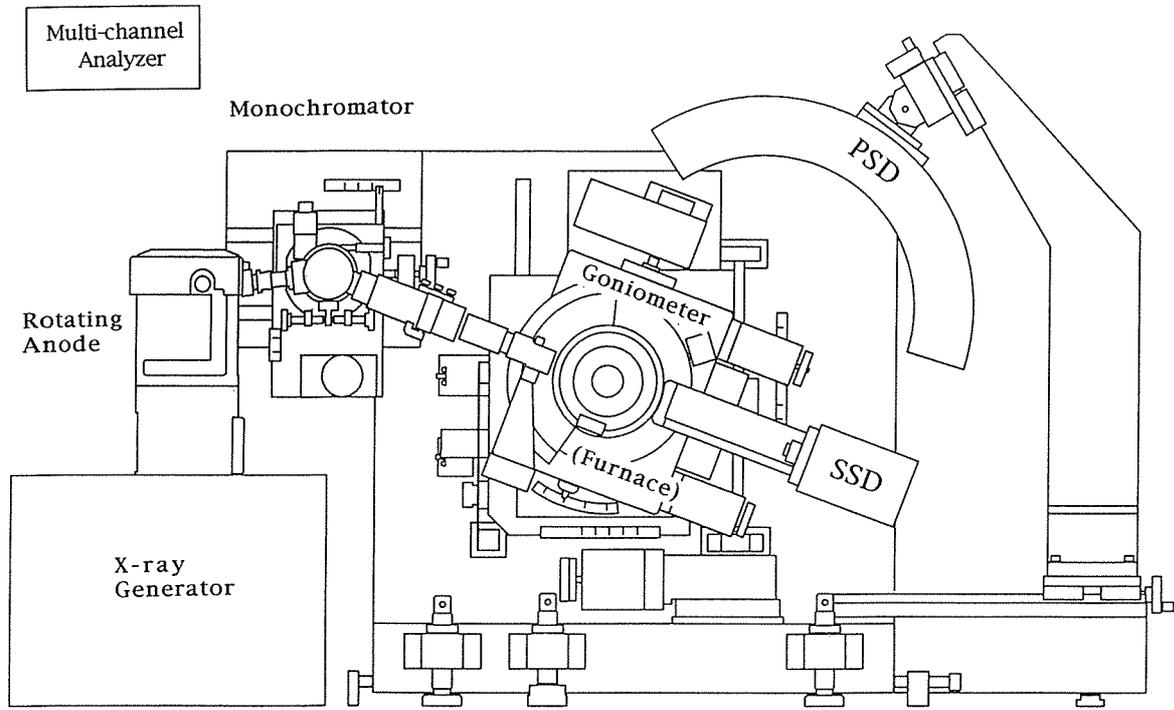


図4.6 Schematic illustration of the in situ high temperature X-ray apparatus.

性

(3) 所定温度での相の安定・不安定性

(1) 時間分解型高温 X 線その場解析装置

装置の模式図を図4.6に示す。この装置は Bragg-Brentano 光学系と Seemann-Bohlin 光学系を結合させた方式となっている。構造変化の前後の正確な測定には Bragg-Brentano 光学系を、また構造変化の間の迅速な測定には Seemann-Bohlin 光学系が使われる。この迅速測定系は検出器として位置敏感検出器 (PSD) を用いており、 $2\theta = 20^\circ \sim 120^\circ$ に渡る X 線回折スペクトルを同時に測定できる。最短測定時間は 1 ミリ秒である。しかし X 線強度の問題もあり、図4.7に示すように 500 ミリ秒以上の測定時間が望まれる。温度は最高 1400°C まで昇温可能である。

(2) 試料

用いた試料は表4.4に示す。表4.4で示された試料の他、p-ブロック酸化物を加えたテルライトガラスも検討している。以後の論議は 30Li₂O-70TeO₂ ガラスの結果を代表して記載している。

(3) 熱反応

表4.4に示したそれぞれの試料に関し、室温から 600°C までの温度範囲で DTA 及び DSC 測定をおこなった。

表4.4 用いた史料

アルカリテルル酸塩ガラス	組成
Li ₂ O-TeO ₂ 系ガラス	10Li ₂ O-90TeO ₂
	15Li ₂ O-85TeO ₂
	17Li ₂ O-87TeO ₂
	20Li ₂ O-80TeO ₂
	22Li ₂ O-78TeO ₂
	30Li ₂ O-70TeO ₂
Na ₂ O-TeO ₂ 系ガラス	10Na ₂ O-90TeO ₂
	15Na ₂ O-85TeO ₂
	25Na ₂ O-85TeO ₂
K ₂ O-TeO ₂ 系ガラス	10K ₂ O-90TeO ₂
	15K ₂ O-85TeO ₂

それらの結果のうち 30Li₂O-70TeO₂ ガラスの結果を図 4.8 に示す。

小さな吸熱ピークが 220°C 付近に観測されるが、これはガラス転移点を示す。この温度以上では基本的に三つの発熱ピークと二つの吸熱ピークが観測される。三つの発熱ピークはそれぞれ 290°C、320°C と 345°C の温度に、一方発熱ピークは 440°C と 480°C に観測される。特

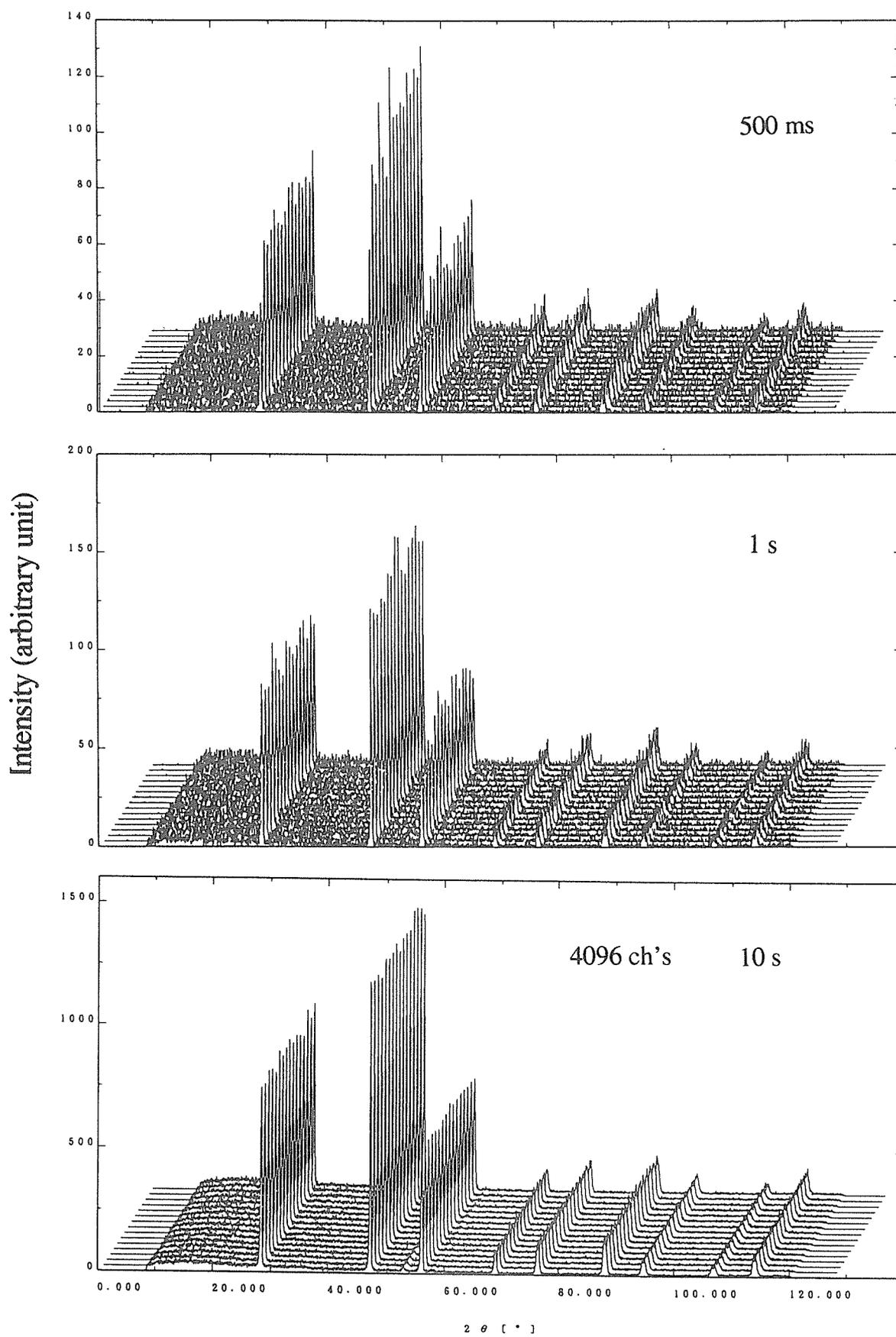


図4.7 Time resolution of the X-ray spectora taken by PSD in Seemann-Bohlin optical system.

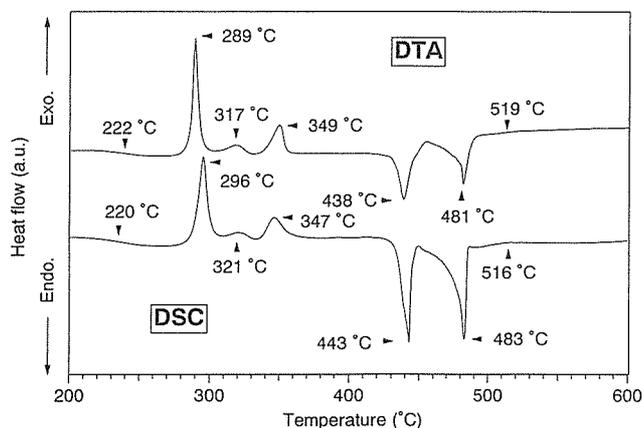


図4.8 DTA and DSC curves of 30Li₂O-70TeO₂ powder sample in the temperature range from 200 C to 600 C.

に480°Cで観測されるピークは幅広い発熱ピークを伴っている。この発熱ピークはおよそ520°Cで終わる。

(4) 相変化

30Li₂O-70TeO₂ガラスの高温において測定したX線の回折パターンを図4.9a, b, cに示す。290°Cで最初の結晶相が現れる。この結晶相はJCPDSファイルにおいて対応するデータはなく、ここでは未知相としてLT-Xと名付けている。この相は330°Cまで存在する。330°C以上になるとこの相は別の第2の結晶相(α -Li₂Te₂O₅)に転換し、併行してさらに別の第3の結晶相(α -TeO₂)が340°Cから現れる。両者は340°Cから450°Cまで共存する。その間第2の結晶相(α -Li₂Te₂O₅)は410°Cまで成長した後、今度は減少し450°Cで第4の結晶相(β -Li₂Te₂O₅)に変わる。第2の結晶相(α -TeO₂)は微量ながらも460°Cまで残っている。最後の結晶相(Li₂TeO₃)は490°Cで現れ、520°Cあたりから溶融していく。

(5) 結晶相の同定

図4.10に特定の温度で見いだされた各相のX線回折パターンを示す。尚このX線回折パターンはBragg-Brentano光学系で検出器としてシンチレーションカウンターを用いて測定したものである。測定された各相を同定するためJCPDSファイルを参考にしたが、 α -Li₂Te₂O₅相の結晶学データが存在しないためCrystal-Maker (Plamer, 1996)を用いて α -Li₂Te₂O₅の結晶構造(Cachau-Herreillat et al, 1981)から α -Li₂Te₂O₅相の粉末X線回折パターンを計算した(図4.11)。290°Cで観測された結晶相はJCPDSファイルに記載されているいかなるリシウムテルライト化合物のX線データとも一致しなかった。また計算した α -Li₂Te₂O₅相のX

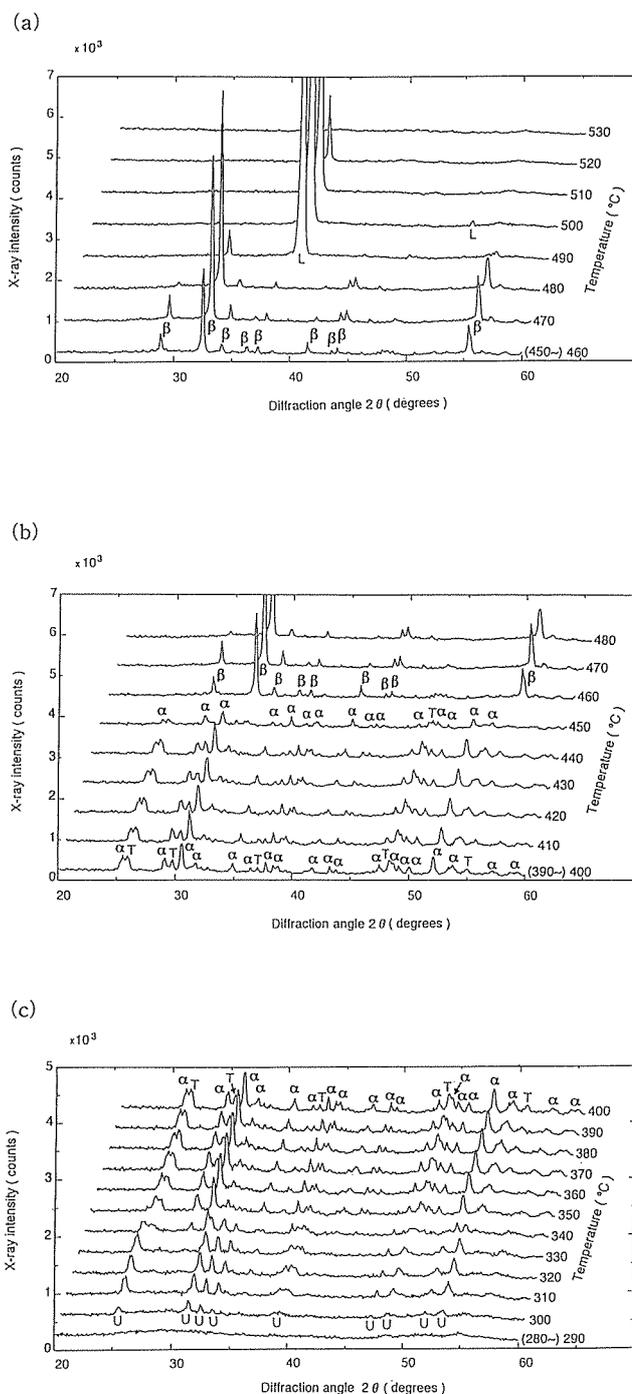


図4.9 X-ray diffraction patterns of 30Li₂O-70TeO₂ sample observed at elevated temperature in the range (a) from 280 C to 400 C, (b) from 390 C to 480 C, and (c) from 450 C to 530 C, respectively. Individual X-ray diffraction patterns are taken at every 10 C in the interval of 60 seconds. Here, T= α -TeO₂, U=LT-X phase, α = α -Li₂Te₂O₅, β = β -Li₂Te₂O₅ and L=Li₂TeO₃.

線回折データとも一致しない。そこでここでは未知相としてLT-X相と名付けた。310°Cから出現する相は計

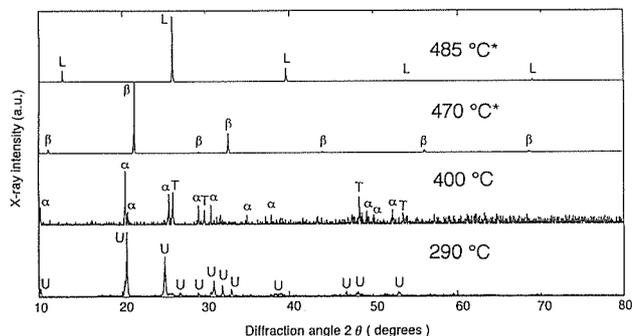


図4.10 X-ray diffraction patterns of each crystalline phase observed at 290 C, 400 C, 470 C, and 485 C, by applying the Bragg-Brentano X-ray optical system with a scintillation counter for precise measurement. Those described 470 C and 485 C in this figure were measured after cooling down to room temperature from appropriate temperatures because these phases at each temperature accompanied with melt.

算した α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の X 線データとほとんど一致した。また図4.10で α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に属する X 線回折ピークを除いたものは α - TeO_2 相に対応し460°Cで観測される結晶相は β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に基本的に一致した。最後に490°Cより高い温度で観測される結晶相は Li_2TeO_3 と同定された。

高温測定において特異な X 線回折パターンが見られた。図4.12で示すように X 線回折パターンは基本的に β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に属するが、それぞれの回折ピークが揺らいでいる。この現象は付随する TeO_2 溶融体により、 β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 結晶が僅かに漂い、その方位を変化させることによる。通常の高温 X 線測定では比較的長い測定時間が必要であり、測定の中に X 線回折パターンが変化をしてしまい JCPDS ファイルに記載されている β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の X 線回折データと相違が生じることがある。因みに Li_2TeO_3 相の X 線回折パターンも共存する溶融体のため同様な現象を示す。

(6) 高温における相関係

ここに本質的な問題が生じる。それぞれ所定の温度で観測された相は安定なのか不安定なのか？また相変化は可逆的なのか不可逆的なのか？前者の問題を解決するため所定の温度で保持し、時間変化に応じた X 線回折パターンを測定した。後者に関しては相変化の境界での温度の上げ下げに応じ、X 線回折パターンを観測した。

290, 310及び330°Cの各温度で保持し、60秒の間隔での経時変化に応じ一連の X 線回折パターンを測定した。それらの結果を図4.13a, b, c に示す。LT-X 相は290°C

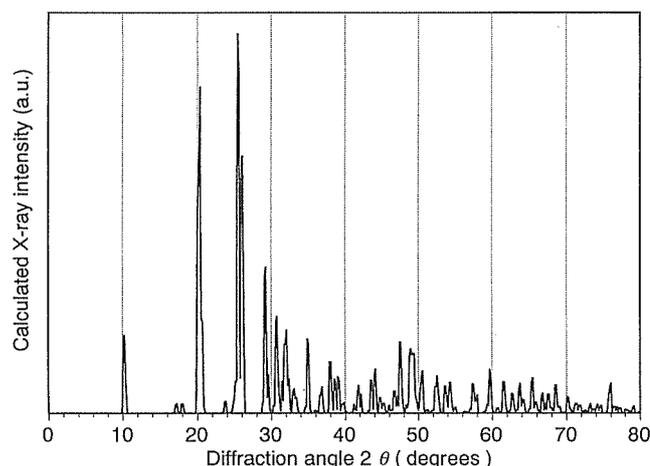


図4.11 Calculated X-ray profile of α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ based on single crystal structure (Cachau-Herreillat *et al.*, 1981).

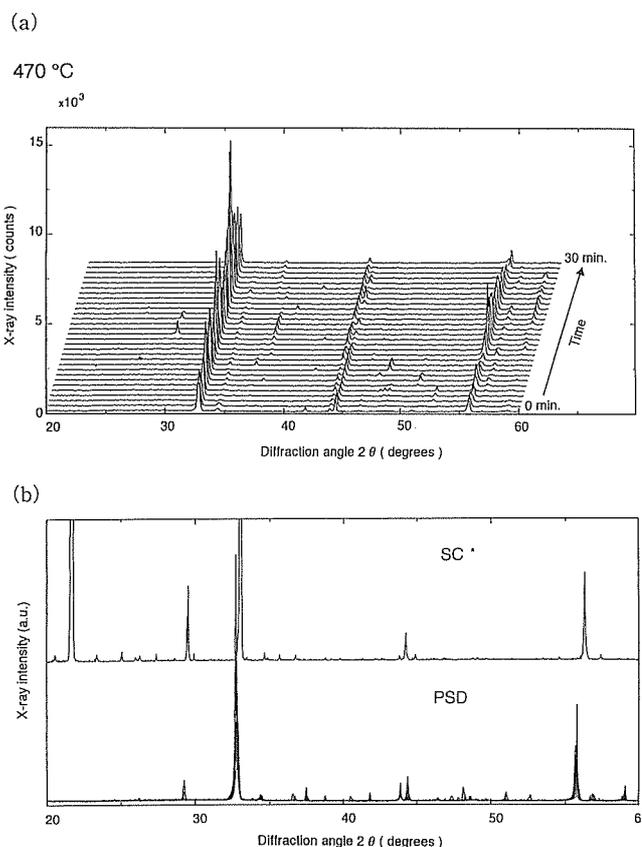


図4.12 (a) X-ray diffraction patterns measured at every one minute for 30 minutes at constant temperature of 470 C by PSD counter. (b) X-ray diffraction patterns obtained by SC and PSD counters. The pattern obtained by the SC was measured after cooling down to room temperature. That by the PSD is overlapping of the individual measured patterns during 30 minutes as shown in Fig. 4.12 (a).

で30分間保持しても他の相に変化しなかった (図4.13 a)。310°Cで LT-X 相は素早く α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に変化す

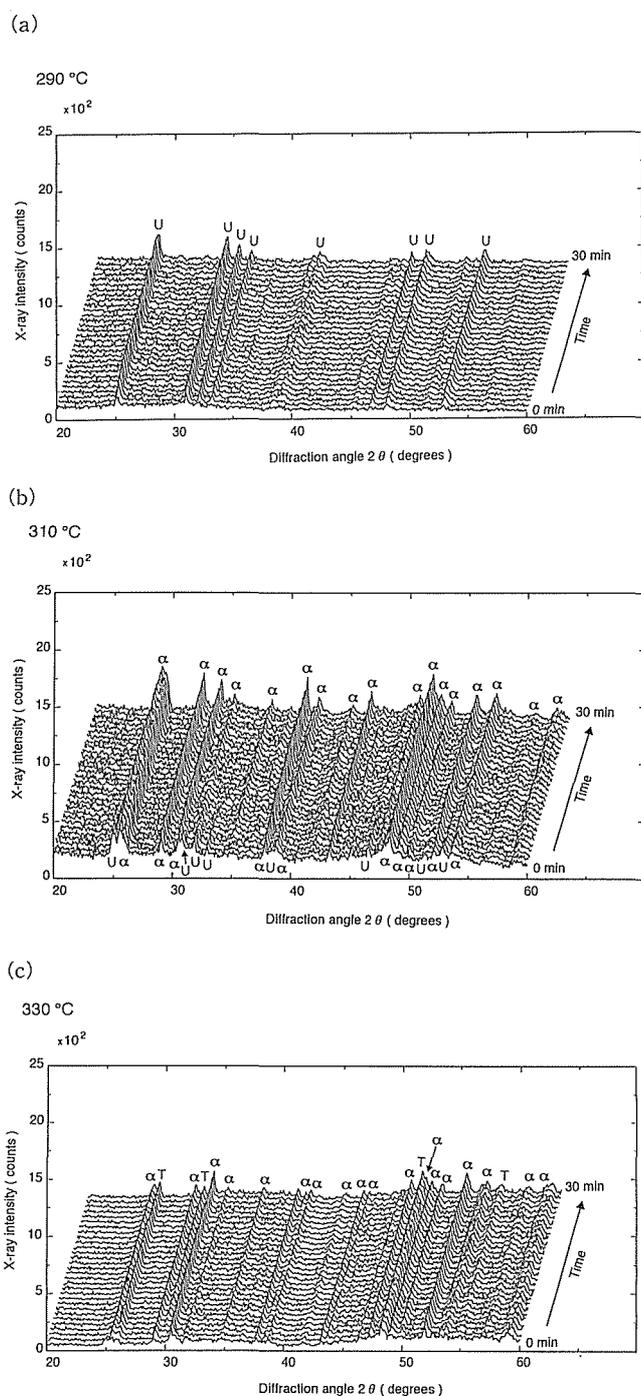


図4.13 X-ray diffraction patterns measured at every one minute for 30 minutes at constant temperatures of 290 (a), 310 (b) and 330 C (c).

る。しかしながら α - TeO_2 相はこの温度では現れない(図4.13b)。図4.13cに示したように330°Cで保持し、X線回折パターンの経時変化を見ると α - TeO_2 相が初めて出現し、 α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相とともに併行して成長していることがわかる。

同様に400°Cでの経時変化に応じた一連のX線回折パターンを測定した。それらの結果を図4.14aに示す。併行して存在する α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相と α - TeO_2 相は400°C

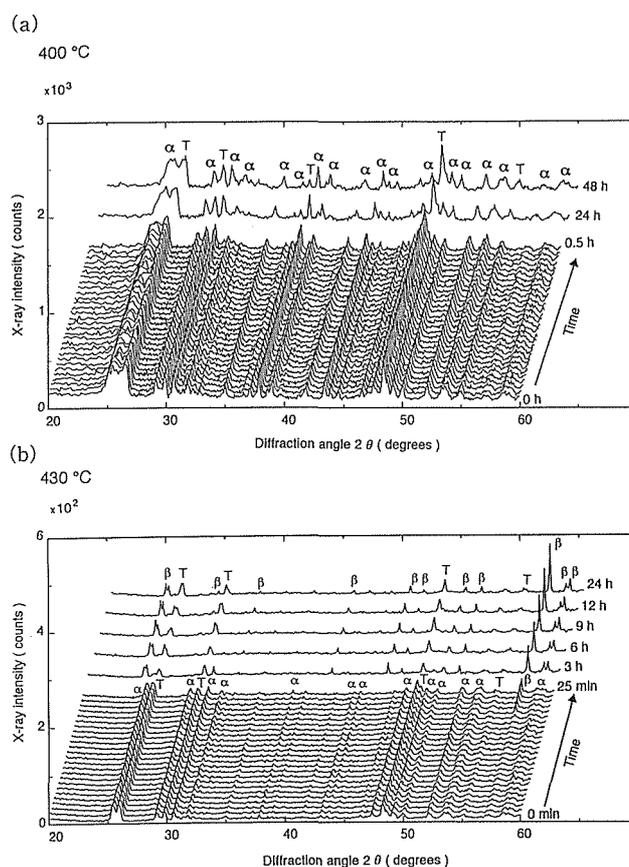


図4.14 X-ray diffraction patterns measured by hold temperatures of 400 (a) and 430 C (b) for 24 hours.

で24時間保持しても変化はなかった。一方図4.14bに示すように430°Cでは α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相は3時間で β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に変化する。これらの結果は相変化の境界は昇温速度と保持時間に依存していることを示しており、それぞれの相の安定・不安定性の決定にはさらに実験が必要である。

(7) 発熱反応に基づく構造変化

DTA 曲線において、三つの発熱反応が400°Cまでに観測されている。発熱ピークの数 Balaya and Sunandann(1993)の粉末試料に基づく結果と一致している。しかしながらピークプロファイル、反応温度やそれらの三つの発熱ピークとX線結果との対応において基本的に違っている。

DSC 測定においておよそ280°Cで始まり、296°Cにピークを持つ最初の大きい発熱ピークは未知のリシウムテルライト化合物である LT-X 相の形成に対応している。高温 X 線の結果と比較すると、この反応は初期相の30 Li_2O -70 TeO_2 ガラスからガラス転移点を通り、300°Cより観測される未知のリシウムテルライト化合物相に対応している。一方 Balaya and Sunandann(1993)はこの発熱ピークは293°Cより始まり、307.5°C

にピークを持つが、X線結果(310°Cの温度から冷却した試料)との比較において少量の未知リシウムテルライト化合物(本高温X線結果と類似)と少量の斜方晶 $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相すなわち $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相と報告している。しかし310°Cと410°Cから急冷した試料のX線回折パターンの解釈が確かでない。彼らのX線回折パターンの同定において、観測されたX線回折ピークはJCPDSに記載された $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ のデータと結晶から計算した $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ データとも合っていない。

比較的小さな第2発熱ピークがDSC測定では321°Cに観察された。この発熱ピークは高温X線の結果を考慮するとLT-Xから $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相への転化に対応している。一般的に準安定相から安定相(より安定な相)への転化は発熱反応を示す。高温X線の測定結果は $\alpha\text{-TeO}_2$ の形成を示しているが、 $\alpha\text{-TeO}_2$ 相の形成はLT-X相の結晶化の後、残っているガラス状態の TeO_2 成分が結晶化したものである。このように第三番目の比較的幅広い発熱ピークはガラス状態の TeO_2 から結晶質の $\alpha\text{-TeO}_2$ 相の結晶化に対応する。

Balaya and Sunandann(1993)は共融点の組成は $30\text{Li}_2\text{O}\text{-}70\text{TeO}_2$ であると主張している。この場合、 $30\text{Li}_2\text{O}\text{-}70\text{TeO}_2$ の組成のガラスは共融点より高い温度ではいかなる結晶相も存在しないはずである。しかしながら、この研究においては $\alpha\text{-TeO}_2$ 、 $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 、 $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ や Li_2TeO_3 相が共融点(450°C)より高い温度で観察されている。従って現在の結果はYakhind & Martishchenkoにより提案された $\text{Li}_2\text{O}\text{-TeO}_2$ 系の状態図に記載された共融点組成、 $25\text{Li}_2\text{O}\text{-}75\text{TeO}_2$ に近いものと思われる。

(8) 吸熱反応に基づく構造変化

400°Cと500°Cの間にある二つの比較的大きな吸熱ピークと496°Cから516°Cの間にある幅広いピークがDSC測定で観測されている。X線解析の結果は $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相が410°Cまで成長し、450°Cで減衰している。一方、 $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相が460°Cで現れる。 $\alpha\text{-TeO}_2$ 相は440°Cまで成長し、460°Cでもまだ残っている。DSCとX線解析の結果を考慮すると、最初の438°Cの吸熱ピークは $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ から $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相への転移に対応する。

483°Cで観測される二番目の吸熱ピークは小さく幅広いショルダーを伴っている。X線解析の結果は $\alpha\text{-TeO}_2$ 相が450°Cで融けることを示している。従って $\alpha\text{-TeO}_2$ の溶融はおおよそ450°Cで始まる小さな幅広い吸熱ピークに対応する。一方480°C以上での Li_2TeO_3 相の出現は $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の分解溶融を示している。このようにプロ

ードなショルダーを伴う二番目の吸熱ピークは $\alpha\text{-TeO}_2$ 相の溶融と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ から Li_2TeO_3 相と TeO_2 溶融体への分解溶融が重なっているのに違いない。おおよそ500°Cから520°Cまでに観測される最後の小さくブロードな吸熱ピークは Li_2TeO_3 相の溶融に対応する。溶融体の組成が $30\text{Li}_2\text{O}\text{-}70\text{TeO}_2$ になるまで Li_2TeO_3 相の溶融が続くことになる。

(9) $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の相関係

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 結晶相の二つの同質多像である $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の相関係については幾つかの報告がある(Norbertら, 1976, Tatsumisagoら, 1995, Yakhindら, 1970)。しかし図4.16に示したように高温での $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の存在と同定に問題がある。Norbertは高温での2つの $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の間の相関係に触れており、 $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相は400°Cから450°Cの間で安定であり、 $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相へ転移しないで550°Cで溶融すると指摘している。また別の相、 $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相は550°Cより高温での溶融状態からの冷却で430°Cで出現し、しかも準安定であり、420°Cで不可逆的に $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相へ転化するとしている。Tatsumisagoらは350°Cで観測したラマンスペクトルで現れる二つの鋭いピークは $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に起因すると報告している。しかし、 $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の両相とも TeO_3 多面体を持つことからラマン分光法では正確に区別できないと思われる。Yakhind & Martishchenkoの提案した $\text{Li}_2\text{O}\text{-TeO}_2$ 系状態図においても $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の区別が成されていない。このように $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の相関係に関してはこれまでの報告においては明確でない。

$\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相の関係に関し、 $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相が存在する温度、470°Cから室温に急冷した試料と350°Cから急冷した試料のX線回折パターンを図4.15に示す。470°Cから急冷した試料でのX線回折パターンは $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に対応するピーク($2\theta=10.5^\circ$)が見いだされており、 $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相が可逆的に $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 相に変化した可能性を示している。構造的観点からすると、 $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ と $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の転移は $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ で見いだされる Te_6O_6 から $\beta\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 構造における $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$ で成り立つシート構造への変化を示し、しかも再編型のプロセスのように見える。

4. 2. 2 その他のテルライトガラスの結晶化及び加熱構造変化

(1) $\text{Li}_2\text{O}\text{-TeO}_2$ 系ガラスの高温相関係

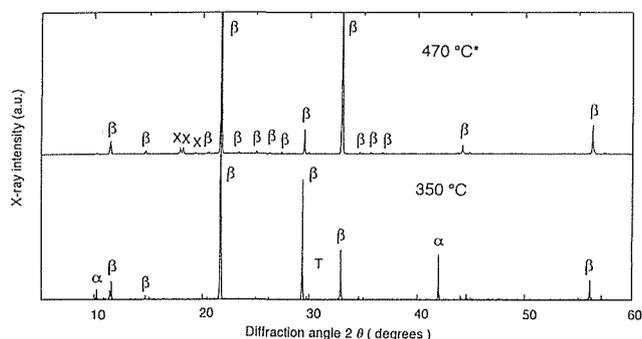


図4.15 X-ray spectra of the samples cooled down from 470 C to room temperature and to 350 C, which indicates possibility of reverse change between α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ and β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ by the Bragg-Brentano X-ray optical system. Here, $\alpha = -\alpha$ - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, $\beta = -\beta$ - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ and X=unidentified phase.

図4.17に10 Li_2O -90 TeO_2 , 22 Li_2O -78 TeO_2 と30 Li_2O -70 TeO_2 ガラスのDTAの結果を示す。これらの試料についてもX線その場解析を行っている。それらのX線解析の結果とDTAの結果を考慮すると図4.17に示したようにDTAで観測される全ての発熱・急熱反応に相変

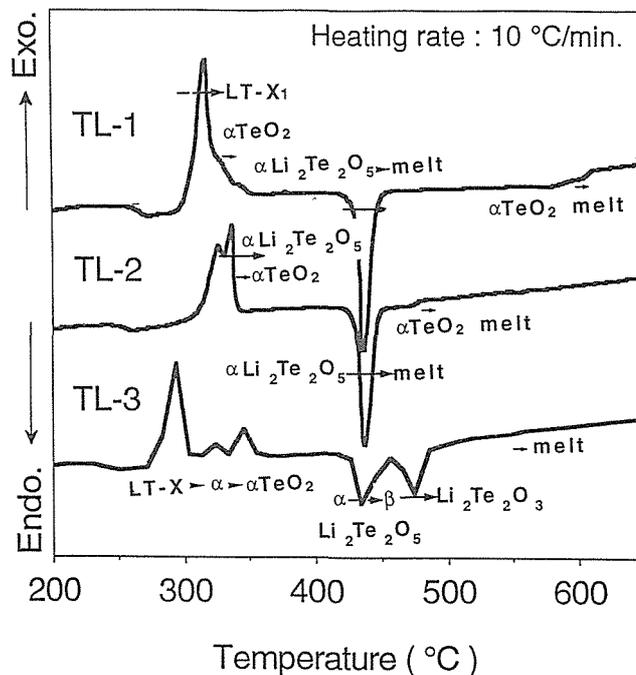


図4.17 DTA curves and the corresponded structural changes of 10 Li_2O -90 TeO_2 , 20 Li_2O -80 TeO_2 and 30 Li_2O -70 TeO_2 powder sample in the temperature range from 200 C to 600 C

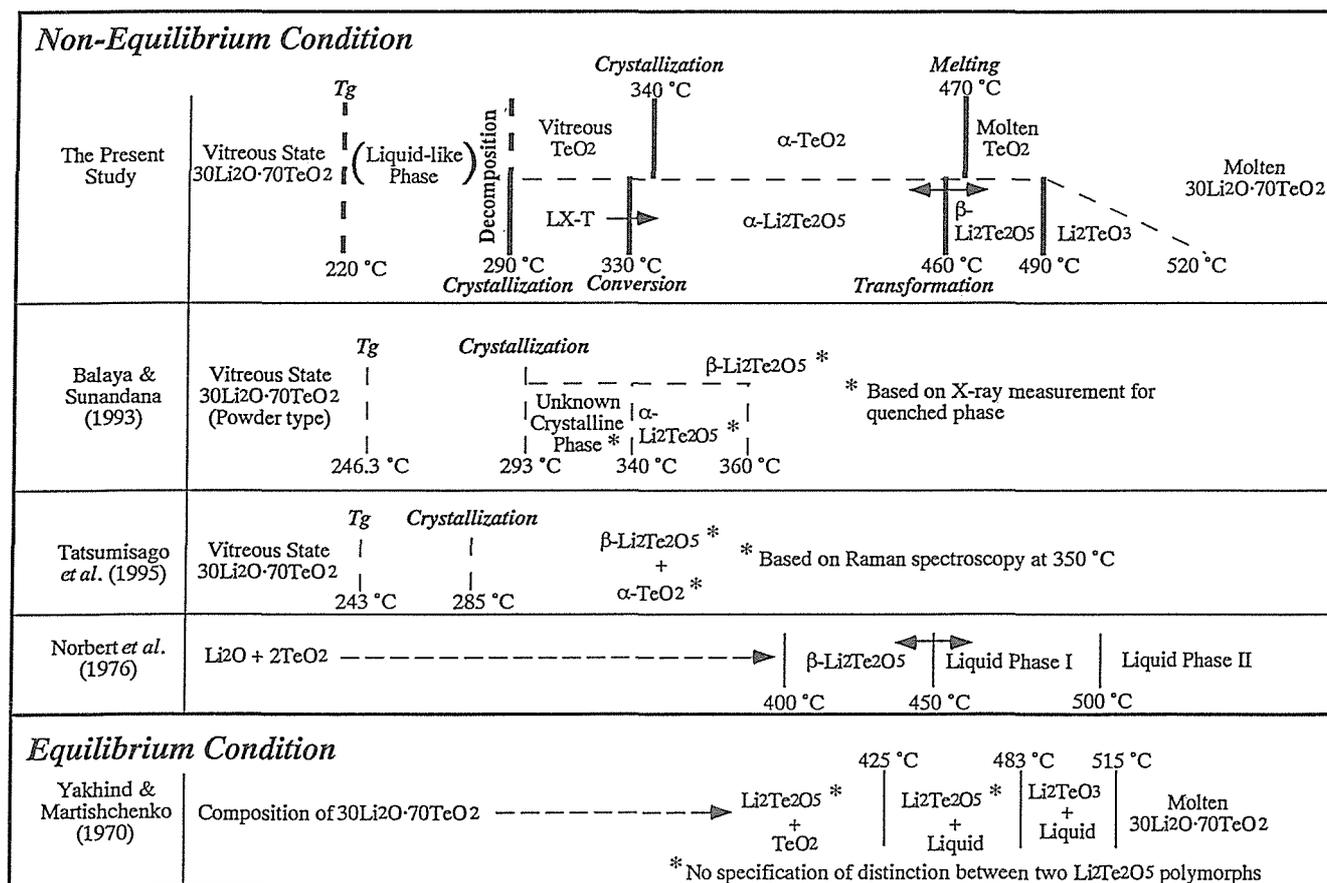


図4.16 Schematic diagram of the phase relation obtained in the present study, together with the previous studies of the other authors.

化を対応させることができた。

(2) $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 及び $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスの高温相関係
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスと同様に $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 及び $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスの高温相関係も明らかにした。

4. 2. 3 まとめ

通常の熔融冷却によるガラス合成、光学記録素材としての光照射による部分結晶化あるいは結晶化ガラスなどに関し、構造変化は阻害要因にしろ、積極的な利用にしろ本質的に関わってくる。それ故、構造変化の解明はガラス研究を進める上で、重要な役割を果たす。これまで結晶化や加熱構造変化の研究は主に急冷された試料での測定か、高温 X 線研究においても長い測定時間が必要とされ、時には本質的な現象が隠れてしまう場合や解釈に曖昧さを残す場合が多々存在した。本研究では並行して行った熱測定、DTA や DSC 測定に見られる反応速度と同じ速度でその加熱構造変化を測定でき、両者の結果の比較により、正確で本質的な現象を解明することができた。

特に将来。新規な光学特性が期待される透明結晶化ガラスに関しても、求める析出結晶の存在温度領域やどのような特性を持った結晶相を析出させるかなど、本研究の結果は材料設計に有効な知見をもたらすもの

である。

特別研究員であった谷口健英がこの節の研究に貢献していることを付記しておく。

文 献

- Balaya P. & Sunandana C. S. (1993). *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 253-262.
- Cachau-Herreillat D., Norbert A., Maurin M. & Philipot E. (1981). *J. Solid State Chem.*, **37**, 352-361.
- Nasu H., Matsushita O., Kamiya K., Kobayashi H. & Kubodera K. (1990) *J. Non-Cryst. Solids*, **124**, 275-277.
- Norbert A., Cachau-Herreillat D. & Moret J. (1976). *C. R. Acad. Sc. Paris*, **282C**, 511-514.
- Nukui A., Taniguchi T., Suehara S., Inoue S., Kobayashi Y. & Shimizugawa Y. (1996). *PacRim* 2, 1-6.
- Palmer P. C. (1996). *CrystalMaker*. Version 2.1. Cambridge University Technical Services Ltd, England.
- Tanabe S., Hirao K. & Soga N. (1990). *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 79-82.
- Tatsumisago M., Kato S., Minami T. & Kowada Y. (1995). *J. Non-Cryst. Solids*, **162 & 163** 478-481.
- Yakhind A. K. & Martishchenko G. S. (1970). *Izv. Acad. Nauk USSR Neorg. Mater.* **6**, 1459-1464.

第5章 ガラスの機能化に関する研究

5.1 レーザ局所加熱によるテルライトガラス表面における屈折率パターン形成法

5.1.1 はじめに

屈折率パターン形成法は平面光導波路、マイクロレンズアレイ、回折パターンなど様々な光学素子開発において必要不可欠の技術である。一般的にはCVD法やPVD法に代表される気相合成法¹⁾、イオン交換法²⁾、光分解法³⁾、イオン注入法⁴⁾などが用いられる。CVD法やPVD法においては、気体原料(CVD法)あるいは原料からの揮発蒸気(PVD法)間の反応生成物がガラス基板上に凝縮し、非晶質の薄膜を形成する。イオン交換法では、ガラス表面よりイオンを抜き取り新たなイオンで置き換えることで表面に組成の異なる新しいガラス層を形成する。一般には、NaとKなど1価の陽イオン間で行われる。光分解法においては、多孔質ガラスの細孔中に有機金属化合物を含浸させ光の照射により分解して所望の場所の細孔壁に金属化合物を反応固定させる。焼結無孔化後母ガラスの組成が部分的に変わる。イオン注入法においては、高エネルギーに加速したイオンをガラス中に打ち込む。これらの方法はガラス表面近傍の組成を変えることにより屈折率パターンを形成する。

一般に、ガラスは図5.1に模式的に示したようなガラス特有の体積の加熱変化を示す。ここで、 V_a 、 T_g はそれぞれ良く徐冷されたガラスのモル体積およびガラス転移温度を示す。ガラス転移温度は冷却速度に大きく依存し、冷却が速いほど高く観測される⁵⁾。モル体積が異なると同一組成であってもそのガラスの密度や屈折率が異なる。言い換えれば、屈折率の異なるガラスが同一均一組成のガラスから冷却速度を変えることで生成し得ることになる。Tool⁶⁾の理論によればこれらのガラスは同一組成であるが異なる仮想温度の状態にあることになる。ここで仮想温度とはガラス科学の分野における専門用語で、引用文献6)に記載されているが、ガラスがある実温度に急冷あるいは急速加熱された場合の非平衡状態にあるガラス構造が、熱力学的には平衡に達している場合に相当する仮想的な温度を意味する。

レーザー光に対するガラスの吸収やレーザー光の強度を適切な条件に調整すれば、レーザー光を照射することで

表面照射部分の温度を T_g 以上に上げ、照射を中止することにより照射部分を急冷することができる。この操作により照射部分の屈折率を変えることができ、結果的にガラスに屈折率パターンを形成することが出来る。

テルライトガラスは安定酸化物ガラス系の中で高屈折率、高熱膨張率、低ガラス転移温度を特徴とするガラス系である⁷⁾。高熱膨張性は加熱時のガラス表面での応力発生や変形といった問題発生の原因となるが、高屈折率および低ガラス転移温度はレーザー光照射加熱により大きな屈折率変化を誘起するのに好都合である。したがって、安定酸化物ガラス形成系の中ではテルライトガラス系はレーザー光照射による屈折率パターン形成に適したガラス系の一つであると考えられる。

本研究では、ナトリウムテルライトガラスにおいてレーザー光照射部分近傍の屈折率分布を走査型エリプソメータにより測定し、レーザー光照射による屈折率パターン形成法の可能性について研究した。

5.1.2 実験手順

1) ガラス試料作製

実験に使用したガラスの組成はガラス形成領域の中央に位置する $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{TeO}_2$ (mol%) とした。ガラス

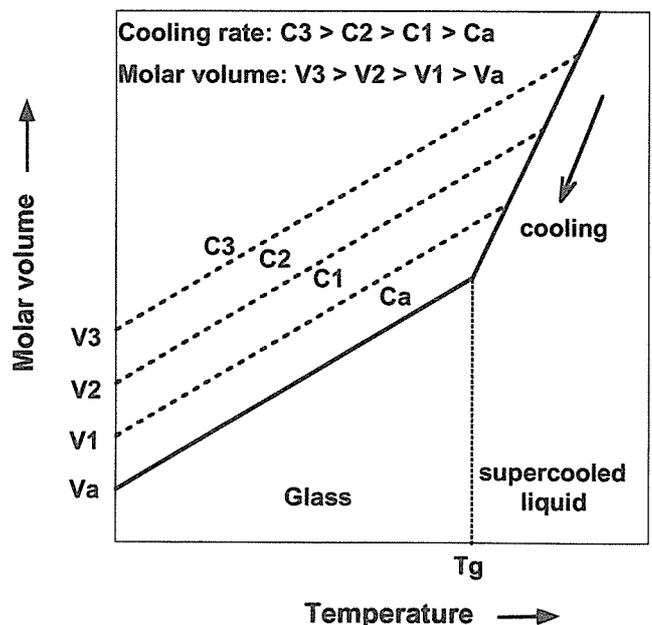


図5.1 ガラスの比容の温度変化の模式図

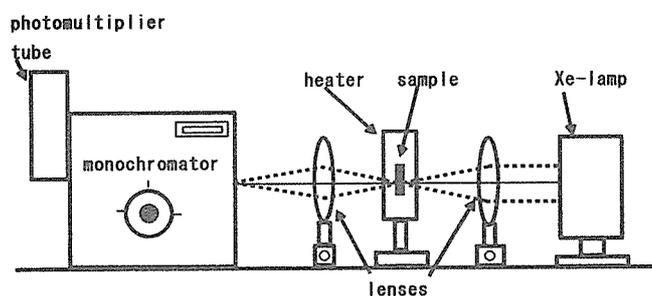


図5.2 吸収スペクトル測定装置模式図

のレーザ光(波長532nm)に対する吸収係数はCoをCoO換算で0.3, 1.0, 2.0mol%添加することにより調整した。40gのガラスを得られるように試薬特級のTeO₂(>99.9%), Na₂CO₃およびCo₃O₄(>99.5%)よりガラスバッチを調整した。調整したバッチを白金ルツボ中900°Cで30分間熔融した。融液はカーボン板上に流し出した。融液が冷えて赤味を失った直後電気炉に移し280°Cに30分保持した後毎分1°Cの割合で室温まで徐冷した。徐冷ガラス板より光学測定用の試料として、10mm四方で厚み1.5mm, または、10mm x 30mmで厚み1.5mmの大きさのガラスを切りだし平衡平板に光学研磨した。

2) 熱物性および光物性の測定

ガラス試料のガラス転移点および熱膨張係数は熱機械分析装置(理学電気 TMA-CN8098C1型)により測定した熱膨張曲線より決定した。測定は昇温速度は毎分5°Cで室温から300°Cの範囲で行った。

ガラス試料の光吸収スペクトルは、200nm~2500nmの波長範囲で室温にて分光光度計(JASCO V570型)により測定した。また、加熱時の吸収スペクトルは図5.2に示されている装置により350nm-750nmの波長範囲で測定した。加熱されているガラス試料にキセノンランプの光を照射しその透過光を焦点距離25cmのシングル分光器により単色化して測定して光強度を測定しスペクトルに変換した。

屈折率の温度依存性を測定する前に、ガラス試料を285°Cで30分加熱後室温まで毎分1°Cの割合で冷却しすべての試料が同じ熱履歴を持つようにした。この徐冷操作により、出発の時点ですべての試料が同一の仮想温度を持つことになる。ガラス試料の屈折率はコンピュータ制御の光弾性変調(PEM)方式エリプソメータ(JASCO M-150型)により測定した。このエリプソメータにより、光学定数(屈折率と消衰係数)が入射角45°の条件で一秒以内に直接決定された。測定光源はヘリ

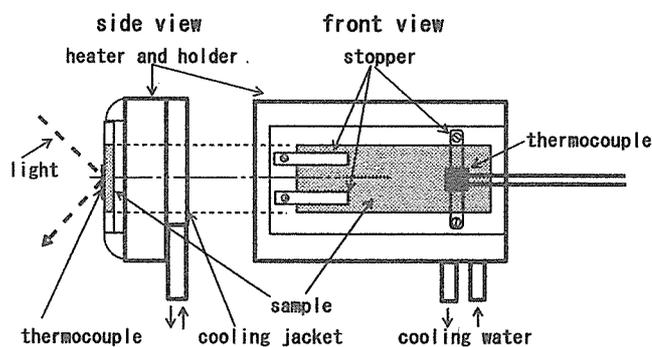


図5.3 エリプソメータの加熱ステージ

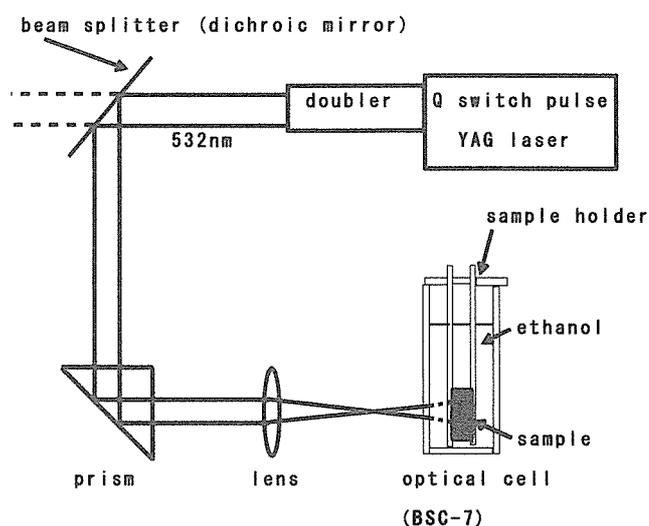


図5.4 レーザービーム照射光学系

ウムネオンレーザー光で、試料上に約15μm直径のビームに絞り込んで照射した。照射ビーム径は凸レンズ集光時の gaussian ビームウェスト部の大きさの計算式、即ち、 $(4/3) \times (1.22f\lambda / D) \times 1000$, [ここでλは光の波長(632.8nm), fは絞り込みレンズの焦点距離(22mm), Dはレンズの有効開口径(3.0mm)], より計算した。屈折率の加熱変化の測定は図5.3に示したエリプソメータの加熱ステージを用いて行った。加熱ステージ上のガラス試料の温度は試料観察表面に押しつけて固定した薄片状K型熱電対により測定した。

3) レーザ光照射

図5.4にレーザービーム照射実験装置の模式図を示した。532nmの波長のレーザー光をQスイッチパルスYAGレーザー(スペクトラフィジックス GCR-16S型)の10Hz発振光の第2高調波として発生した。ビームの強度分布はガウス型である。第2高調波ビームはフィルターを兼ねたダイクロイックミラーでYAG一次ビームを取

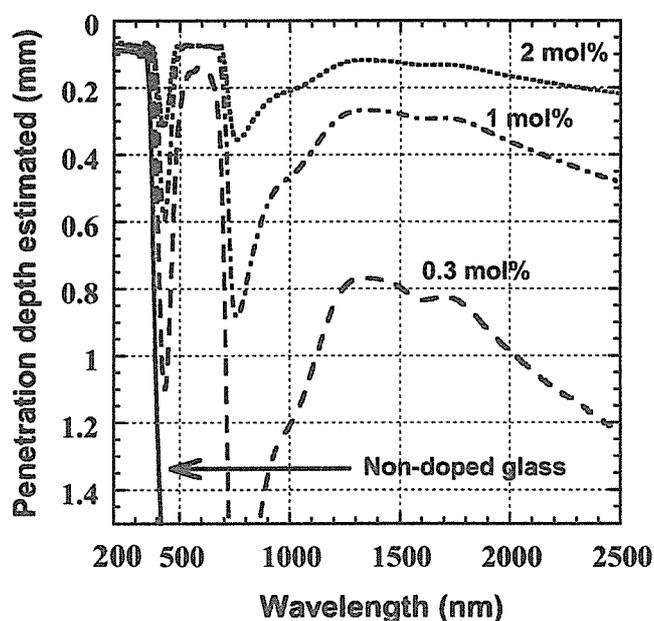


図5.5 照射光の進入深さ(計算値)の波長依存性 [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

り除いた後、集光レンズに入射した。第2高調波を光学セル中に置いた試料に照射した。実験を始める前に紙を試料位置に置きアブレーションによるビーム痕を生成させた。複写機で拡大したビーム痕の大きさより照射ビーム径をおよそ800 μ mと見積もった。光学セルは、試料表面での反射によるアブレーション損傷を軽減するためエタノールで満たした。パターン形成の最適照射条件を探するため、ビーム照射時間と強度はそれぞれ0.5~30分、0.01W~0.1W(平均強度)の範囲で変化させた。照射実験の前に、ガラス試料を屈折率の温度依存性を測定した場合と同様に熱処理し、ガラス試料の仮想温度を揃えた。照射実験後ガラス試料を偏光顕微鏡および実体顕微鏡により反射モードで観察した。ガラス試料の照射部付近表面の屈折率分布は、エリプソメータを用い、コンピュータにより100 μ m(X方向) x 50 μ m(Y方向)の間隔でステップ動作するよう制御されたX-Yステージを用いてマッピングした。

5.1.3 結果および考察

1) 熱物性及び吸収スペクトル

ガラス試料のガラス転移温度および熱膨張係数は、無添加の15Na₂O・85TeO₂ガラスおよびこれにCoOを0.3, 1.0, 2.0mol%添加したガラスそれぞれについて、(264 $^{\circ}$ C, 235x10⁻⁷/ $^{\circ}$ C), (265 $^{\circ}$ C, 235x10⁻⁷/ $^{\circ}$ C), (265 $^{\circ}$ C, 226x10⁻⁷/ $^{\circ}$ C), (268 $^{\circ}$ C, 225x10⁻⁷/ $^{\circ}$ C)であった。ガラス転移温度は4種のガラスで高々3 $^{\circ}$ Cの差であり、また、

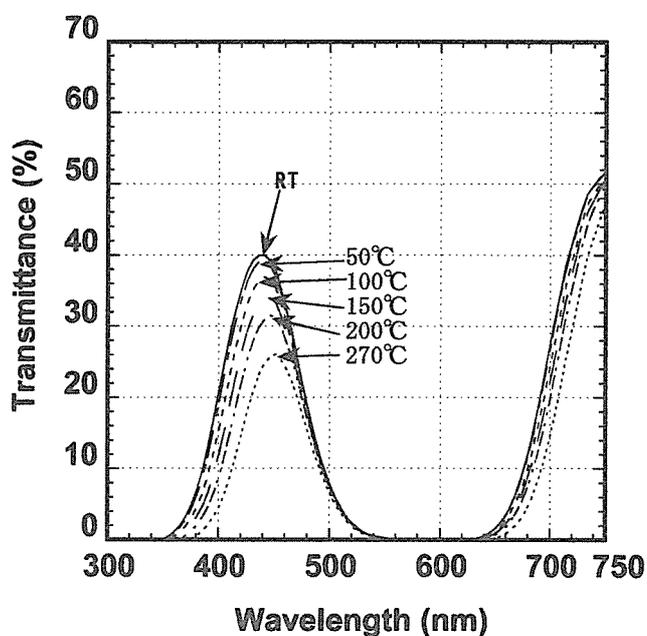


図5.6 加熱時の透過率の変化 [15Na₂O・85TeO₂ glass+0.3CoO (mol%)]

熱膨張係数は最高と最低の差が高々4%であった。これらの差は非常に小さく、4種の試料ガラスの熱特性は本質的にほぼ同じであると考えられる。

試料への照射光の進入深さを実測の吸収スペクトルより見積もった。進入深さは入射した光の強度が半分に減衰する厚さとして決定した。見積もった進入深さを波長の関数として図5.5にプロットした。無添加のガラスは可視域から近赤外域まで透明であった。CoOのガラスへの添加は532nmにおける光吸収を増加させ、2mol%の添加では500nm~700nmの波長範囲で極僅かの進入(~100 μ m)に止まっている。効率の良い加熱の見地から、加熱するガラスの体積は屈折率変化を保持するに十分な大きさで、出来るだけ小さい方が良い。したがって、光の進入深さは出来るだけ浅い方が良い。CoOの1mol%の添加でも532nmの波長において進入深さは約100 μ mであり、進入した光のエネルギーをガラス表面近傍で全て熱エネルギーに変えるのに十分である。

遷移金属酸化物を含有するテルライトガラスは可視域においてサーモクロミズムを示すことが知られている⁸⁾。図5.6は0.3mol%のCoOを添加したガラスについて種々の温度で測定した透過スペクトルである。透過率曲線が加熱に伴い長波長側にシフトしながら減少しサーモクロミズム現象を示している。510nm~620nmの波長範囲の吸収は加熱に際してもほとんど変化していない。したがって、CoOを添加したテルライトガラス

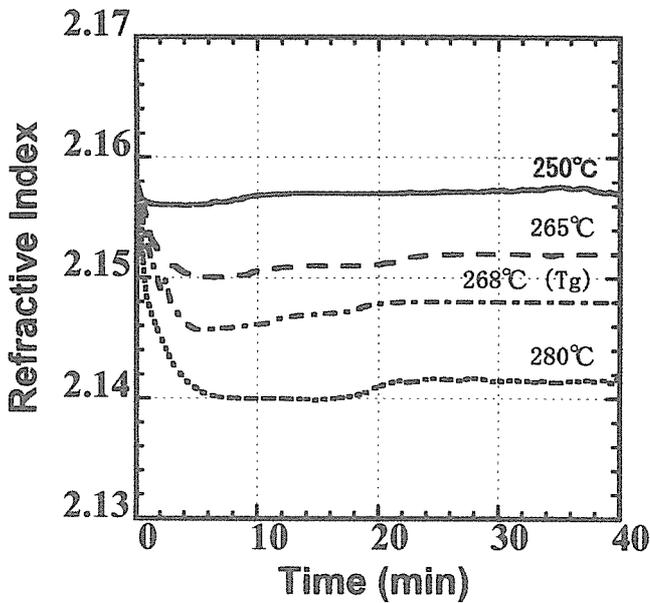


図5.7 急冷時の屈折率変化(数字は最高到達温度) [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

をレーザービームで加熱するのに510nm～620nmの波長範囲が適していると考えられる。

2) 屈折率の加熱変化

CoOを3mol%添加したガラスの屈折率の加熱・急冷時の変化を経過時間(放冷時間)の関数として図5.7に示した。ガラス試料は最初、250°C, 265°C, 268°C(T_g), 280°Cの温度にそれぞれ毎分5°Cの速さで加熱した。ガラス試料の温度が所定の温度に達した直後冷却水を流したままヒーター電流を切って冷却した。ガラス試料の屈折率はエリプソメーターで1秒毎に計測し40分間に渡って記録した。試料表面の冷却速度はおよそ35°C/minであり、試料温度はガラス転移温度領域を1分以内に通過している。280°C, 268°C, 265°C, 250°Cの温度に加熱直後の試料の屈折率は、それぞれ2.142, 2.148, 2.152, 2.157であった。仮想温度が高ければ高いほど急冷後に到達する屈折率はより低くなる。実験結果は、図5.1に示したごとく過冷却液体の屈折率が急冷により室温に凍結されている様子を示している。

3) レーザービーム照射試験

2.0mol%のCoOを添加したガラスについて532nmのYAGレーザー高調波パルスを様々なパルス幅および強度で照射した実験結果を図5.8にまとめて示した。平均強度0.05W～0.07Wにおいてアブレーションを起こすことなく良好な屈折率変化が観測されている。平均強度0.07Wでは8～11分の僅か3分間の間でしか好結果が

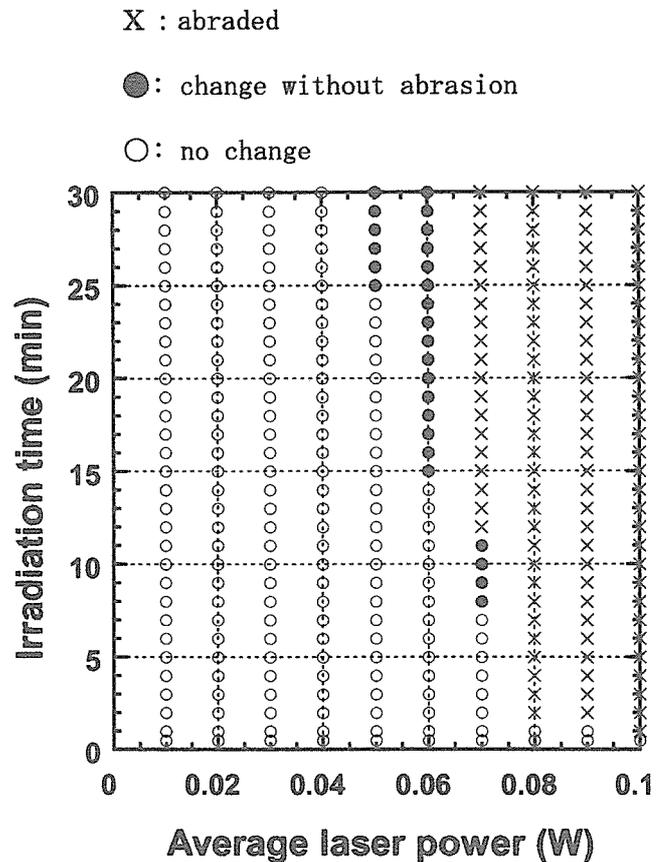


図5.8 レーザービーム照射実験結果 [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

得られていないが、0.06Wでは照射が15～30分の広い範囲で良好な結果が得られている。強度が弱いと何も起こらず、また照射強度の増加はアブレーションを引き起こすだけであり、最適な照射結果は0.06W近傍で得られることがわかった。

0.06W, 20分の条件でレーザー光を照射した試料について実体顕微鏡および偏光顕微鏡観察を、そして走査型エリプソメータ測定を実施した。図5.9に実体顕微鏡で撮影した試料表面の写真を示した。白い円は照射部分の位置を示している。図から明らかなように、円内の表面は異なる状態を示している。更に、円外に見られる研磨傷は乱れることなく円内を通過している様子が観測され、変化が見られる円内のビーム照射部分がガラス転移温度以上に加熱されたことで変形等が起こらなかったことを示している。図5.10に照射部分を反射モードにてクロスニコルおよびオープンニコルで撮影した偏光顕微鏡写真を示した。白い円は照射部分の位置を示している。クロスニコル観察は照射部中央に弱い複屈折を示す部分があることを示している。ガラスにおける複屈折は通常結晶の存在あるいは応力の発生により生ずる。複屈折を示している部分の大きさは

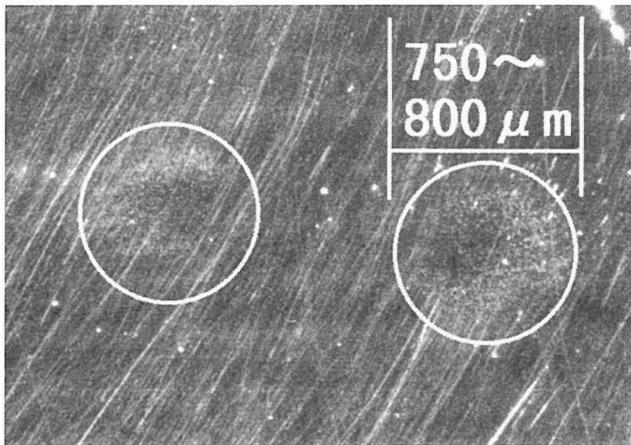


図5.9 照射部分の実体顕微鏡写真 [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

実体顕微鏡で観察された暗く見える（反射が弱い）部分よりもかなり小さく、また、形も輪郭も不鮮明であることを考慮すると、この複屈折は応力の発生により生じたと考えられる。したがって、照射部分の暗い変化部分はガラスの結晶化により生じたものではないと考えられる。

図5.11は照射部分周辺の屈折率分布図である。徐冷したガラスの初期の屈折率は2.165である。黒い円は照射部分の位置を示している。図から明らかなように円内すなわち照射部分は外部より屈折率が低いことを示している。円内の一番低い屈折率は2.115であり、初期屈折率より0.05低い値である。円内の部分はレーザービームで加熱後急冷されており、図5.7に見られる現象と同様に屈折率が低下している。したがって、屈折率の低下はレーザービーム加熱及びその後の急冷によりガラスの仮想温度が変化したことにより生じたと考えられる。円外に周囲より屈折率が高い領域の形成が観察される。ガラスにおいては高密度化が屈折率上昇部分形成の原因と考えられる。ナトリウムイオン濃度の減少が高密度化の一つの可能性ある原因である。偏光顕微鏡のクロスニコル観察では照射部分以外に複屈折を示す領域は観察されなかったため照射部分周囲には応力が発生したことによる圧縮高密度化部分は存在しないと考えられる。このような屈折率分布が生じた機構の細部についてはいまだ不明であるが、実験結果そのものは、ガラスへのレーザービーム照射により結晶化や変形を誘起することなく屈折率スポットパターンが形成できることを示している。図5.7に示されているように、加熱されたガラスの屈折率変化は加熱時に到達した温度に応じて最終的な到達値が異なる。このことは、レーザービームの照射条件すなわち最終加熱到達温度を変えることで照射部分と周囲との屈折率のコント

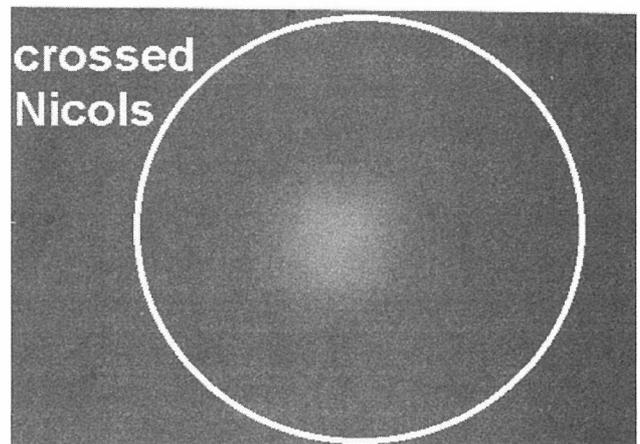
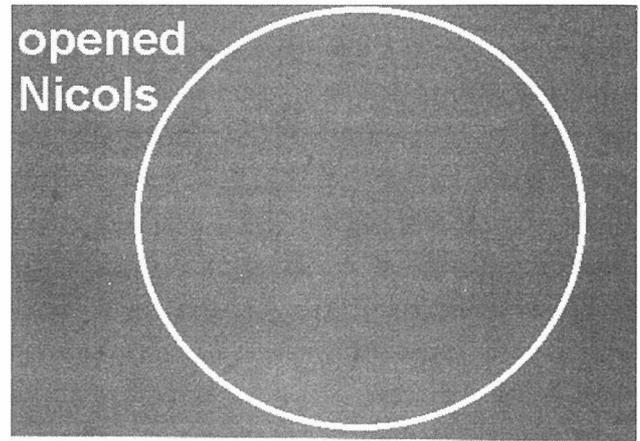


図5.10 照射部分の反射モード偏光顕微鏡写真 [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

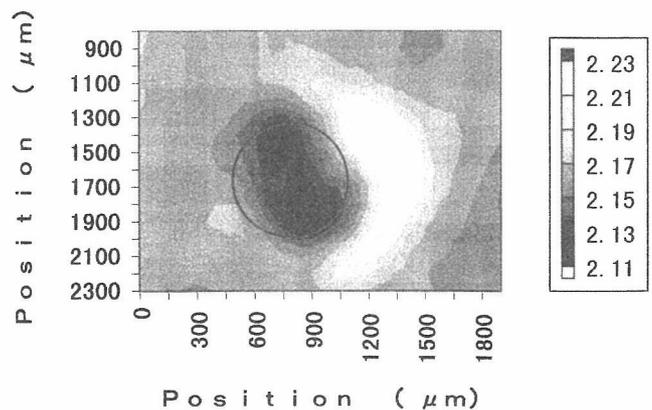


図5.11 照射部分の屈折率分布 [15Na₂O・85TeO₂ glass+2CoO (mol%)]

ラストを変えうることを意味する。したがって、この屈折率パターン形成法は階段状の屈折率変化の形成に応用し得る。もし照射を適切な条件に設定すれば、多重光記録への応用も可能であると考えられる。

5. 1. 4 結論

レーザービームスポット急加熱によりナトリウムテルライトガラス表面に屈折率ドットパターンを形成することができた。 $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{TeO}_2$ (mol%) ガラスに CoO を 2 mol% 添加したガラスは YAG レーザのビーム径約 $800\mu\text{m}$ の第 2 高調波 (波長: 532nm) 対して適度な吸収を示した。走査型エリプソメータにより分解能 $100\mu\text{m}$ で作成した屈折率分布図はレーザー光照射部分に周囲より屈折率が約 0.05 低い領域が形成されていることを示していた。偏光顕微鏡および実体顕微鏡による反射モード観察より照射部分に結晶化が発生していないことを示していた。これらの結果はレーザービームによる微小部分パルス加熱によりガラス表面に周囲より低い屈折率のパターンを形成できることを示しており、レーザーや照射条件を最適化することにより追記型の光多重記録にも応用可能と期待される。

引用文献

- 1) (例えば); (CVD) S. Sriram, W. D. Partlow and C. S. Liu, *Appl. Opt.*, 22, 3664 (1983), (CVD) W. Stutius and W. Streifer, *Appl. Opt.*, 16, 3218 (1977), (PVD) M. Kobayasi and H. Terui, *Appl. Opt.*, 22, 3121 (1983).
- 2) (例えば); M. Oikawa and K. Iga, *Appl. Opt.*, 21, 1052 (1982).
- 3) (例えば); N. F. Borrelli and D. L. Morse, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 992 (1983).
- 4) (例えば); R. D. Standley, W. M. Gibson and J. W. Rodgers, *Appl. Opt.*, 11, 1313 (1972).
- 5) (例えば); W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics (second edition)* (John Wiley & Sons, 1975) p.92.
- 6) A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29, 240 (1946).
- 7) H. M. Heaton and H. Moore, *J. Soc. Glass Technol.*, 41, 3 (1957).
- 8) S. Inoue, Y. Shimizugawa, A. Nukui and T. Maeseto, *J. Non-Crystalline Solids*, 18 9, 36 (1995).

5.2 液-液分相を利用したガラス微小球の作製

5.2.1 はじめに

ガラスの研究者にとって分相は良く知られた現象である。中でもソーダボロシリケート系の分相現象を利用した多孔質ガラスや97%シリカガラスの製造そして分相ガラスを引っ張ることで分相粒を扁平に変形させ光学異方性を発現させたガラス¹⁾は分相現象を機能発現にうまく利用した代表例である。著者等は平成4年以來分相現象を応用して新規のガラス材料を創製する研究に取り組んでいる。研究の対象としている分相は、上記のソーダボロシリケート系に代表される液相線温度以下で発生する準安定不混和現象ではなく、アルカリ土類ボレート系やアルカリ土類シリケート系に代表される液相線温度以上で発生する安定不混和現象である。安定不混和現象は準安定不混和現象に比べて分相の進行が速く、重力下では2層状に融液が分離してしまうなどの欠点があるものの、球状分相粒の析出に適していることや拡散が速いので大きな分相粒を得易いこと、そして分相を示す組成系が豊富に存在するため幅広い応用が考えられるなどの利点もある。

図5.12に安定不混和現象いわゆる液-液分相を利用した新ガラス素材創製のプロセスを示した。最初不混和温度以上に保持しておいた単相均一融液を分相温度領域に冷却・保持することにより球状の分相粒が析出・成長する。第3成分として希土類イオンを添加しておく、分相粒内に希土類イオンが濃縮され、希土類含有の分相粒となる。そのまま室温まで冷却すれば微小球分散ガラスに（手順1, 3）、また、冷却過程で融液を引っ張ったり、圧縮したりすると分相粒が扁平につぶれて配向分散したガラスが得られる（手順2, 4）。更に、マトリックスを溶解して分相粒を取り出すことによりガラス微小球を得ることもできる。生成した分相粒がガラスマトリックス中に分散して残留するため、容器中で反応させるゾルーゲル法²⁾や融液からの揮発・凝縮を利用する方法³⁾と比べると微小球の凝集が発生し難い特長がある。

5.2.2 実験および結果

図5.13に分相過程観察に使用した装置の模式図を示した。⁴⁾電気炉中の白金皿に融液を保持し、融液中に外部より照明光を入射して顕微ビデオカメラで観察記録するものである。図6.3に一例としてBaO-B₂O₃系の観察ビデオよりのスナップショットを示した。およそ10 μm の分相粒の析出が観察されている。一部に近接している粒子もあるが概ね等間隔に配列している。バック

の様子は白金皿の皺による反射率の違いに起因する濃淡である。⁵⁾分相粒は冷却条件や融液組成の調整により数十 μm の大きさまで成長する。SrO-B₂O₃系では更に大きな分相粒が数少なく析出するのが確認されているが⁶⁾、PbO-B₂O₃系では使用したビデオカメラでは分相粒の輪郭が確認出来ないほど小さい分相粒が多数析出している。⁴⁾組成系により析出分相粒の大きさが大きく違う理由には、分相粒の析出や成長に大きく影響する

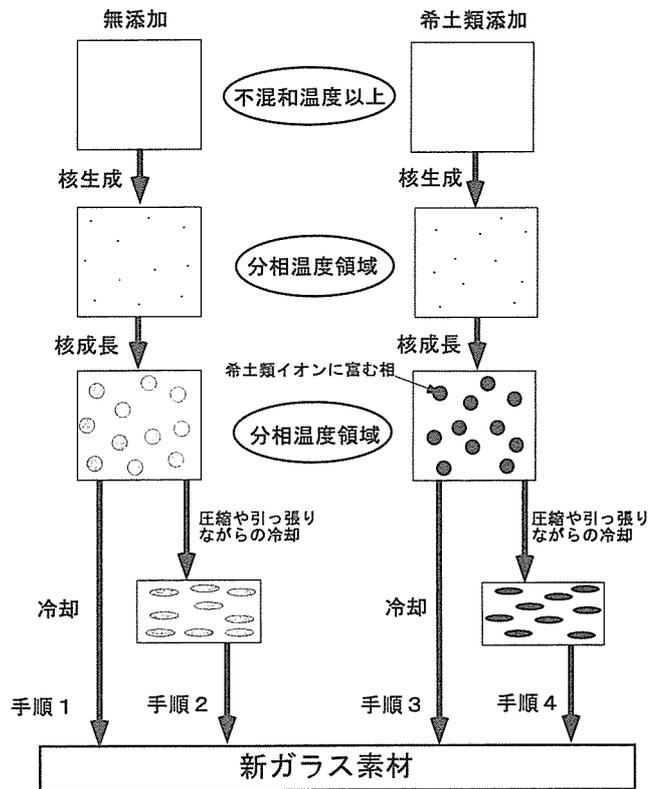


図5.12 液-液分相を利用した新ガラス素材創製の模式図

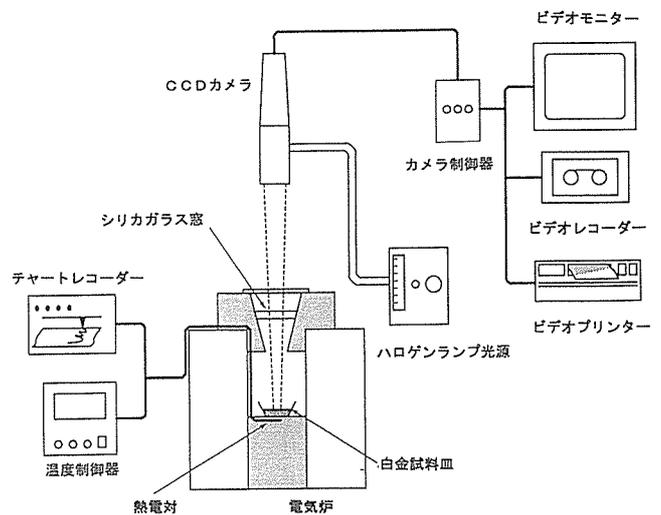


図5.13 重力下実験に使用している分相過程その場観察装置

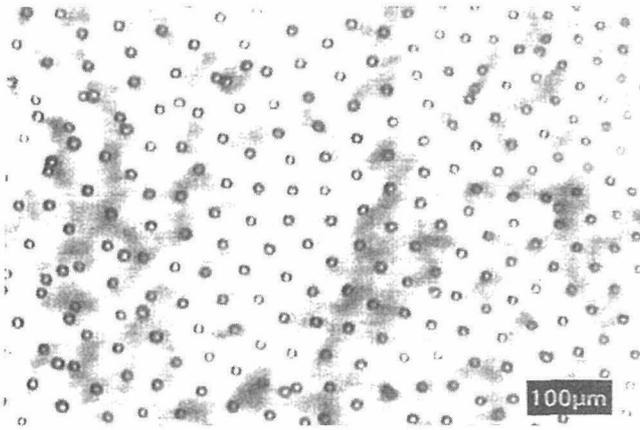


図5.14 4BaO · 96B₂O₃ (mol%) 融液の分相過程スナップショット

分相粒を作るために必要なエネルギー（近似的には分相粒を構成する液相の表面張力と母融液の表面張力の差に相当する）が大きく関係していると考えている。即ち、分相粒表面の生成エネルギーが大きいと核生成が抑制され、結果的に生成核が大きく成長するものと考えられる。図5.15に BaO-B₂O₃系と PbO-B₂O₃系について文献⁷⁾より作成した融液の表面張力と各々の不混和温度曲線を示した。PbO-B₂O₃系の場合不混和ドーム全体で融液の表面張力がほぼ一定であるのに対して BaO-B₂O₃系では BaO の含有量の増加と共に急激に増加している。ドームの左側において粒状に第2相が析出するので、分相粒の組成はドーム右側の組成になる。したがって、PbO-B₂O₃系では母融液と分相粒相の表面張力の差が極端に小さく（核生成が容易）、BaO-B₂O₃系では逆に大きくなり、BaO-B₂O₃系において分相粒の表面生成エネルギーが大き（核が生成し難い）と考えられる。ポレート系についての重力下での分相その場観察実験より、BaO または SrO を含有する系では数 10 μm に達する大きな分相粒が得られることが明らかとなった。また、第3成分として Eu₂O₃ を添加した分相ガラスの分相粒中の Eu³⁺イオンの濃度とマトリックス中の濃度の測定から、分相粒中の濃度は2.5倍も高く、希土類イオンは分相粒中に濃縮されることがわかった。⁸⁾ この現象はガラス微小球組成の制御に活用でき、より広範な応用を可能とするものである。分相粒 SEM 観察写真の例を図5.16に示した。PbO-B₂O₃系と SrO-B₂O₃系の例である。両系とも分相温度領域に長時間保持した分相ガラスであり、ほぼ成長しきった状態の分相粒である。分相粒の大きさは、PbO-B₂O₃系で約 3 μm、SrO-B₂O₃系（8分の1ほどが露出）で約25 μm であり、大きさの違いがはっきりと伺える。また、視野内の粒子の数を比較すると、SrO-B₂O₃系では分相粒が非常に少ないことがわかる。したがって、BaO-B₂O₃系や SrO

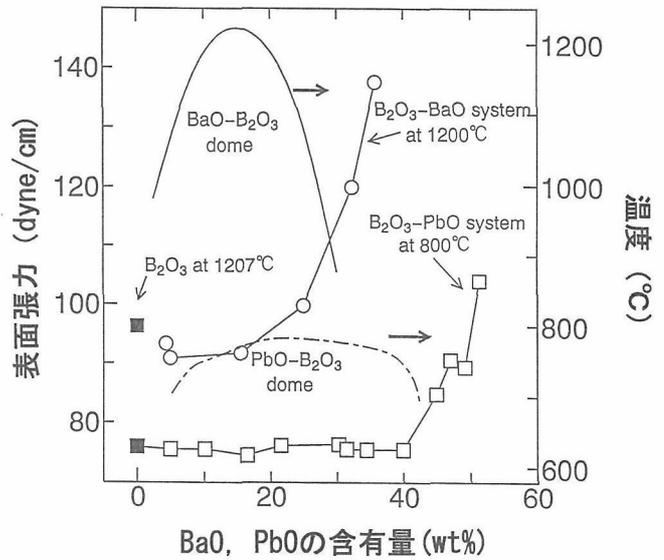
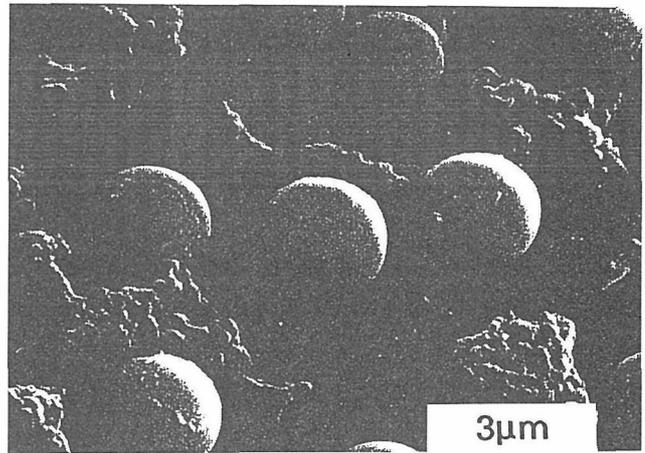
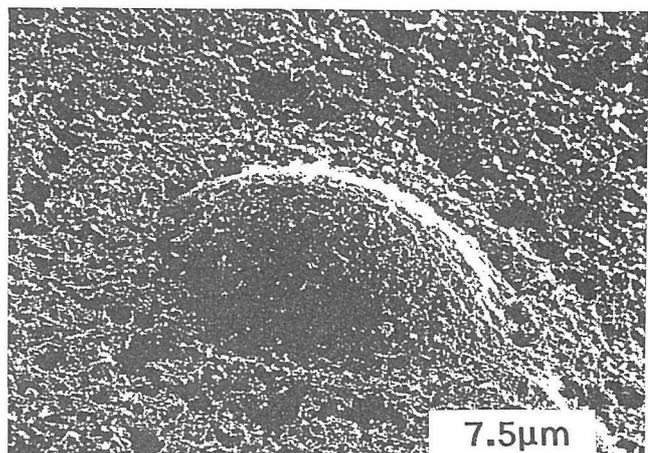


図5.15 BaO-B₂O₃系と PbO-B₂O₃系の表面張力と不混和温度曲線



3PbO · 97B₂O₃ (mol%)



1SrO · 99B₂O₃ (mol%)

図5.16 PbO-B₂O₃系と SrO-B₂O₃系の分相ガラス SEM 写真

-B₂O₃系では数十 μm までの微小球が作製可能であると考えられる。

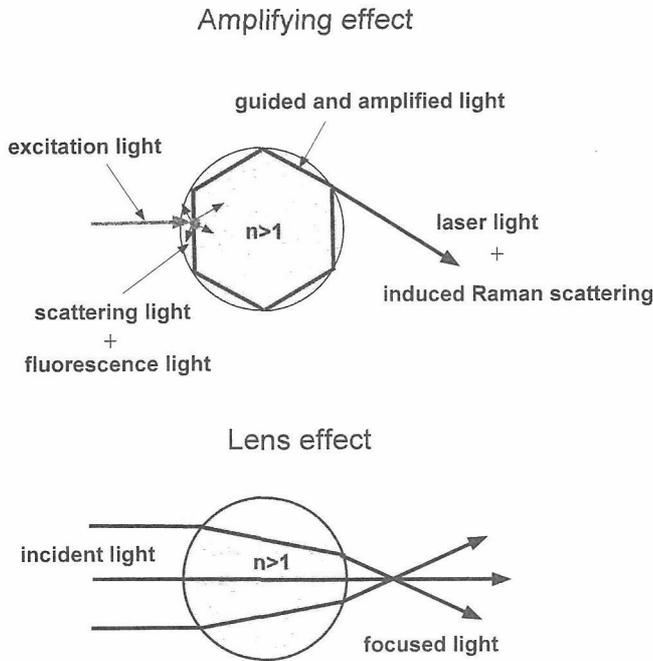


図5.17 ガラス微小球の光学的機能

5.2.3 分相粒の応用

ガラス微小球は球状共振器や球状レンズとして応用が考えられる。図5.17にその動作原理を模式的に示した。球状共振器は球面の効率の良い光閉じこめ効果を利用するもので、レーザー発振に応用できる。また、微小球を多数並べることでレンズ効果を活用したレンズアレイなどへの応用も可能である。また、分相粒の応用としては分相ガラス中にそのまま保持して利用する場合とマトリックスを溶解して取り出して使用する場合が考えられる。

マトリックス中に残して、即ち、分相ガラスそのものとして利用するものには、微粒子分散ガラスあるいは扁平微粒子分散ガラスなどの3次や2次の非線形光学ガラスへの応用やガラス球を球面レンズとして機能させたレンズアレイなどへの応用⁹⁾が考えられる。図5.18はBaO-B₂O₃系ガラス融液を分相領域で熱処理し融液表面に分相粒が配列した状態で室温まで冷却して作製した試料の反射顕微鏡写真である。個々の10 μ m程度の分相粒がレンズの働きをして顕微鏡の光彩の形を個々が投影して一種のレンズアレイとして機能している様子である⁹⁾。また、希土類イオンを添加した分相ガラスでより小さな分相粒の場合を利用すれば、分散光を利用したレーザー発振¹⁰⁾の可能性も考えられる。

一方、希土類イオンを添加した分相ガラスからの回収微小球にはレーザー発振媒体(ちび丸レーザー)な

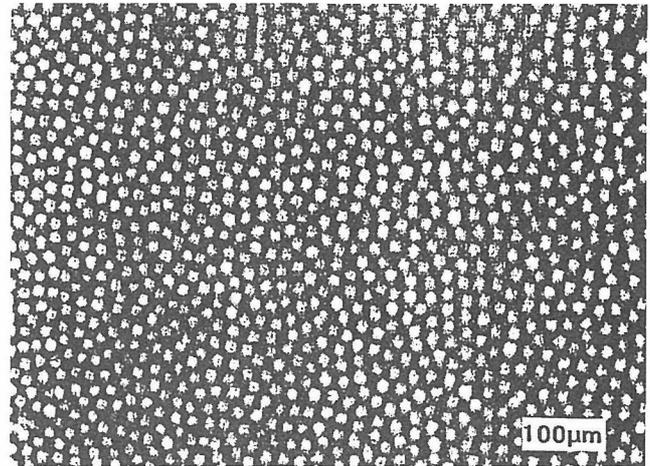
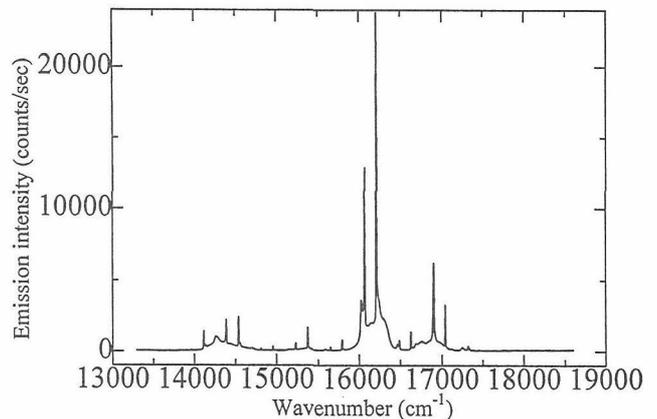


図5.18 分相粒によるレンズアレイ効果

図5.19 Eu₂O₃添加BaO-B₂O₃系分相ガラスより回収した微小球の蛍光発光スペクトル

どへの応用が考えられる。球状発振キャビティの場合効率の良いレーザー発振が可能である¹¹⁾。図5.19はEu³⁺を含有する回収分相粒の蛍光発光スペクトルである⁹⁾。通常の蛍光発光スペクトルの上にスパイク状の鋭い発光が観察され、微小球が発振キャビティとして機能する可能性を示している。ガラス微小球の発光特性や応用に関する研究は現在継続中である。

5.2.4 まとめ

液-液分相現象を利用したガラス微小球作製の研究は無機材料研究所第9研究グループが東京大学大学院工学系研究科材料学専攻の牧島亮男教授(第9研究グループ客員研究官)と共同で研究を進めている。本方法では、液体中に球状融液が分相して析出するため、表面張力により容易に球形になり得るだけでなく分相粒が融液のマトリックスに支えられて安定に保持される。すなわち保護された形で合成できるため、他の方法に比べてかなり大きな球まで安定に作製できる、あるい

は、回収効率が良いなどの利点がある。したがって、ミクロンオーダーのガラス微小球の一作製方法として有効と考えられ、今後更に種々の組成でのガラス微小球作製に応用すべく研究を継続したい。

参考文献

- 1) T. Takamori and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [9/10] (1976) 377.
- 2) S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano, A. Yasumori and M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2 [1-3] (1994) 755.
- 3) 牧原正記, 早川淳二, C. S. Ray, D. E. Day, *日本マイクログラビティ応用学会誌*, 9 (1992) 186.
- 4) S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue, M. Uo and Y. Fujimori, *J. Mater. Res.*, 10 [6] (1995) 1561.
- 5) S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue and K. Soga, *Phys. Chem. Glasses*, 38 [4] (1997) 197.
- 6) 浅野知義, 小西智也, 井上博之, 井上 悟, 牧島亮男, *日本セラミックス協会1999年会講演予稿集* (1999) p.52.
- 7) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shaviko-Shavikovskaya, *Handbook of Glass Data. Part B*, Elsevier, Amsterdam, (1985) p.204.
- 8) T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii, K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, *J. Non-Crystalline Solids* (印刷中) (2000)
- 9) S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi and T. Asano, *J. Non-Crystalline Solids*, 247 (1999) 1.
- 10) S. John and G. Pang, *Phys. rev.*, A54 [4] (1996) 3642.
- 11) Y. Z. Wang, B. L. Lu, Y. Q. Li and Y. S. Liu, *Opt. Lett.*, 20 [7] (1995) 770.

第6章 残された問題と将来展望

近年ガラス素材も窓ガラスや瓶などの伝統的なガラスばかりでなく、機能性を重視した素材として考えられるようになった。しかし現在でもガラスに関する研究はニーズに基づくテクノロジーが主流を占めている。従って主に組成を変化させることで特性を獲得するアプローチが中心である。新規な機能性ガラスを作り出す上で要求されるアプローチは組成を考慮するばかりでなくミクロな状態、すなわち原子配列、添加成分の局部構造、化学結合や電子構造等の特有な性質を理解し、利用することが必要となる。本研究はこのアプローチを立脚点とし、研究を進めたもので、今後発展が予測される機能性ガラス分野におけるシーズ研究に一つの方向性を示したと思われる。問題は広い研究範囲の中で、選択した個々の研究はそれなりの意義を持つものであるが、いかに有機的に結びつけ、集約した形の研究を成すことができるかであり、その点に関しては課題が残る。以下、個々の研究について触れる。

テルライトガラスを耐熱ガラス製毛細管に導入した複合ガラス成形体を製造する技術を開発し、その利用分野を検討した。結果的に毛細管と封入するガラスの熱膨張係数の違いにより割れが生じるため、目下のところ光ファイバプリフォームとしての活用は難しいが、コンビナトリアル技術との併合で熱安定性の高速評価用の試料ライブラリの作製技術として転用できることを見いだした。コンビナトリアル技術は生産手順を自動化するものであり、生産現場での日常的な品質管理などへの応用も可能であるが、今後も基本的な技術要素の積み上げが必要であろう。

光伝導特性とサーモクロミック特性を併せ持つ連携機能性ガラス素材を研究してきた。光伝導特性に関しては、 $\text{TeO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ 系のガラスが光照射により、約30倍の導電率の向上を示したがほとんどのガラスの電気伝導度は絶縁体領域 ($10^{-7}\sim 10^{-11}\Omega/\text{cm}$) であった。反対に本系におけるほとんどのガラスはサーモクロミック特性を示した。光学的な連携機能性を目指すには光伝導特性の向上を図らなければならない、そのためガラス中の光伝導の機構を解明するとともに最適な網目形成酸化物や添加修飾成分の種類の探索・合成が必要となる。

低温ガラス合成に用いられるゾルーゲル法の発展を

図ったものである。陽極酸化法とゾルーゲル法を組み合わせたテンプレート法により、細孔径と長さを制御した非晶質シリカナノ構造体の作製手法を開発した。ナノ構造体の形成がゾルの熟成時間により制御できることは分かったが、1ヶ月もの熟成が必要で実用上、熟成期間の短縮化が課題として残る。これまでの研究で得られたナノファイバに沢山の丸い中空が観察されたが、こうしたものの存在は用途によっては欠陥にもなるが、今後はこうした穴の有効利用が期待できる。またゾルーゲルコーティングに関しては、紫外線を照射しながらのゾルーゲルプロセッシングにより得られる非晶質複合膜の耐化学特性が通常の方法より向上を示した。また常温での紫外線照射によって形成される膜厚は予想以上に熱処理による膜厚より薄くなることが分かった。こうした傾向は残留有機物の除去が紫外線照射によって促進され、コーティング層の緻密化が図れたことを示しており、低温化とともに、今後期待されるゾルーゲル手法となるだろう。

ガラス形成や物性発現の要因を理解する上で、ガラス構造を知ることは欠かせない。原子配列に基づくガラス構造からさらに踏み込んで電子構造や化学結合の視点からガラス構造の本質に迫ったものである。実験的にはXPS測定により、またそのXPSスペクトルをDV- X_α 法を用い詳細に解析を行うことで、テルライトガラスにおける構造単位 (TeO_n 配位多面体) の起源に関し、添加修飾成分の量と構造単位の変化との関係を明らかにしてものである。その結果はこれまでガラス状態の電子状態に関する手がかりがほとんどない状況に風穴を開けたものであり、テルライトガラスの合成や特性研究に貴重な情報を提供した。今後もこのミクロな視点からの研究を発展させることにより、ガラス研究をテクノロジーからサイエンスにする一歩として期待が寄せられる。

通常の熔融冷却によるガラス合成、相変化型の光学記録素材や結晶化ガラスなど、結晶化を含む加熱構造変化は阻害要因にしる、積極的な利用にしるガラス素材を扱う場合本質的に関わってくる。これまで結晶化や加熱構造変化の研究は主に急冷された試料での測定か、高温X線その場観察とされる研究においても長い測定時間が必要とされ、時には本質的な現象が隠れて

しまう場合や解釈に曖昧さを残す場合が多々存在した。従って、高温においては高温のままガラスの構造変化が観察できる“その場解析”が大切となる。本研究では時間分解型 X 線その場解析と並行して行った熱測定、DTA や DSC 測定に見られる反応と同じ速度で構造変化を測定でき、両者の測定結果の比較により、テルライトガラスの構造変化に関し、正確で本質的な現象を解明することができた。一方テルライトガラスは光学的特性が期待されており、テルライトガラスをベースにした透明結晶化ガラスも新規な光学的特性が期待される有望な素材である。この透明結晶化ガラス研究に関しても、求める析出結晶の析出温度領域やどのような特性を持った結晶相を析出させるかなど、加熱下での構造変化を解明することによりその材料設計に有効な知見をもたらす。このように加熱構造変化のその場解析はガラス素材の高温挙動に的確な情報を与えるばかりでなくミクロな視点からのアプローチにとっても重要な役割を果たす。

YAG 等のレーザーを照射し、ガラスの変形を伴わずガラスの履歴のみを変化させる効果的なガラス系及び照射条件を研究した。本研究においてレーザースポット加熱によりナトリウムテルライトガラスの表面に屈折率ドットパターンを形成することができた。2 mol%の CoO

を添加した $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{TeO}_2$ ガラスは YAG レーザのビーム系約 $800\mu\text{m}$ の第2高調波に対し適度な吸収を示した。照射部分近傍の屈折率分布を走査型エリプソメータにより測定した結果、照射部分の屈折率が周辺より、約0.05ほど低い値を得た。この結果はガラス表面におけるレーザースポット照射による屈折率パターン形成の可能性を示している。屈折率パターン形成法は平面光導波路やマイクロレンズアレイ等の光学素子開発において必要な技術であるばかりでなく、今後、レーザーや照射条件を最適化することにより追記型の光多重記録にも応用可能と期待される。

アルカリ土類ボレート系やシリケート系に見られる安定不混和領域での分相を利用したガラス微小球の作製に関する研究を行った。本方法では、液体中に球状融液が分相して析出するため、表面張力により容易に球形になり得るだけでなく分相粒が融液のマトリックスに支えられて安定に保持される。すなわち保護された形で合成できるため、他の方法に比べてかなり大きな球まで安定に作製できる、あるいは、回収効率が良いなどの利点がある。したがって、ミクロンオーダーのガラス微小球の一作製方法として有効と考えられ、今後更に種々の組成でのガラス微小球作製への応用が考えられる。

第7章 研究成果

発表論文

- S. Todoroki and A. Nukui, "Fracture-free condition during making glass preform for optical waveguide by introducing core melt into cladding glass tube" Proceedings of The 4th Int. Conf. on ECOMATERIALS (Gifu, Japan, Nov. 9-12, 1999) B-4 (pp.71-74)
- S. Sakaguchi, N. Sugimoto and S. Todoroki, "Evaluation of optical characteristics of Faraday glass multilayer films" J. Ceram. Soc. Jpn., **107** [9] (1999) 872-874. (in Japanese)
- S. Sakaguchi and S. Todoroki, "Viscosity of silica core optical fiber" J. Non-Cryst. Solids., **244** (1999) 232-237.
- S. Todoroki and S. Sakaguchi, "Properties of Glasses and Rare-earth doped glasses for optical fibers (EMIS Datareview Series)", Ed. D. Hewak, INSPEC (IEE), London, UK, 1988.
A.1.2 Absorption of Silica,
A.1.3 Intrinsic Scattering Losses of Silica,
B.1.2 Intrinsic Scattering Losses of Oxide Glass,
B.4.3 Drawing of Oxide Glass Optical Fibers,
B.4.4 Loss of Oxide Glass Optical Fibers,
- S. Sakaguchi and S. Todoroki, "Rayleigh scattering of silica core optical fiber after heat treatment" Appl. Opt., **37** [33] (1998) 7708-7711.
- S. Sakaguchi and S. Todoroki, "Optical properties of Na₂O-MgO-SiO₂ optical fiber" Opt. Fiber Technol., **4** (1998) 328-337.
- 平井伸治, 相澤昭悟, 嶋影和宜, 和田健二, "ゾルーゲル法により Zr 酸化物を被覆したアルミニウム陽極酸化皮膜の耐アルカリ性", 日本金属学会誌, **59**, 547-553 (1995)
- 平井伸治, 嶋影和宜, 和田健二, "ゾルーゲル法により Zr 酸化物を被覆したアルミニウム陽極酸化複合層皮膜の新しいインテリジェント材料としての可能性", まてりあ, **34**, 1185-1187 (1995)
- 和田健二, "陽極酸化/加工原理", 超精密生産技術大系・基本技術, (株) フジ・テクノシステム, 1028-1033 (1995)
- 和田健二, "ゾル・ゲル法", 湿式プロセスハンドブック, (財) 新世代研究所編, 日刊工業, 179-194 (1996)
- M. Saito, Y. Shiga, M. Miyagi, K. Wada and S. Ono, "Optical Transmittance of Anodically Oxidized Aluminum Alloy", Jpn. Appl. Phys., **34**, 3134-3138 (1995)
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, "Roughness study of ion-irradiated silica glass surface", Appl. Sur. Sci., **100/101**, 374-377 (1996)
- S. Hirai, K. Shimakage, S. Aizawa, and K. Wada, "Alkaline corrosion resistance of anodized aluminum coated with zirconium oxide by a sol-gel process", J. Am. Ceram. Soc., **81**, 3087-3092 (1998)
- S. Kawai, M. Yamamura, and K. Wada, "Study of dual films on Al anodized in a sulfuric acid bath with DC and AC containing electrodeposited Sn in pores" J. Sur. Finish. Soc. Jpn., **49**, 1016-1020 (1998)
- K. Wada, "Preparation of inorganic coating by sol-gel method" Handbook of Surface Technology, ed. A. Masiko Nikkankogyo Newspaper (Tokyo), 748-751 (1998)
- S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi, K. Wada, and A. Nukui, "Zirconium Oxide Coating on Anodized Aluminum by the Sol-Gel Process Combined with Ultraviolet Irradiation at Ambient Temperature" J. Am. Ceram. Soc., **82**, 2011-2016 (1999)
- M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, K. Kurashima, "Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide" J. Mat. Sci. Let., **18**, 1911-1913 (1999)
- S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, "Bonding nature in tellurite glasses", Phys. Rev. **B51**, 14919 (1995).

- S. Suehara K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, A. Nukui, "Chemical Bonding in Tellurite Glass" *Advanced Materials '95*, 249 (1995).
- S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, "Variation of the structural unit in tellurite glasses", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **407**, 197 (1996).
- S. Suehara, T. Hatano, and A. Nukui, "Water vapor effects on the TeO₂/Te thin film conductance", *Applied Surf. Sci.* **100/101**, 252 (1996).
- S. Suehara, T. Hatano, A. Nukui, "TeO₂/Te thin-film gas sensor", 5th Symposium on Intelligent Materials and the UK-Japan seminar on intelligent materials EXTENDED ABSTRACTS 50 (1996).
- S. Suehara, S. Hishita, S. Inoue, and A. Nukui, "Cluster calculational approach to tellurite glasses", *Phys. Rev.* **B58**, 14124 (1998).
- 田中耕二, 末原茂, "B-C-N 薄膜の光電子スペクトル解析", 電子情報通信学会誌, (C-II), J78-C-II, 6, pp. 4) 384-386 (1995).
- T. Ando, K. Yamamoto, S. Suehara, M. Kamo, Y. Sato, S. Shimosaki, and M. Nishitani-Gamo, "Interaction of Chlorine with Hydrogenated Diamond Surface", *J. Chinese Chemical Society* **42**, 285-292 (1995).
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, H. Haneda, "Ion beam induced morphological changes in silica glass", *Proceedings of the International Symposium on MC'96*, 775-780 (1996)
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Ion beam induced crystallization of copper films", *Proceedings of the International Symposium on MC'96*, 781-786 (1996)
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, "Roughness study of ion-irradiated silica glass surface", *Applied Surf. Sci.* **100/101**, 374-377 (1996).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, and T. Aizawa, "Effects of ion beam irradiation on the crystallization of copper films", *MRS Sympo. Proc. Vol.* **396**, 195-199 (1996)
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Effects of ion beam irradiation on the crystallization of copper films", *Nucl. Instr. and Meth.* **B121**, 157-161 (1997).
- K. Oyoshi, S. Hishita, S. Suehara, T. Aizawa, H. Haneda, "Ion beam induced epitaxial crystallization of SrTiO₃", *Nucl. Instr. and Meth.* **B121**, 184-186 (1997).
- K. Oyoshi, S. Hishita, S. Suehara, M. Komatsu, T. Suzuki, H. Haneda, "Ion Mass and Energy Dependence of Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization of SrTiO₃", 12th International conference on Ion Implantation Technology-IIT'98 P1-155 (1998).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Effects of ion beam irradiation on the crystallization of Si-C films", *Nucl. Instr. and Meth.* **B148**, 594-598 (1999).
- S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, T. Aizawa, "Formation of SiC Thin Films by Ion Beam Irradiation", *Key Engineering Materials* **169-190**, 179-182 (1999).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Suehara, S. Inoue and T. Maeseto, "Design Concept of Intelligent Glass" *Proc. 3rd. Asia-Pacific workshop Intelligent Mat.*, 43-45 (1995).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Suehara, T. Taniguchi and S. Inoue, "Study on change of state : observation of structural change of glass by high temperature X-ray method with rapid measurement system, *Proc. 5th Symp. Intel. Mat. & UK-Japan Sem. Intel. Mat.*, 52-55 (1996).
- A. Nukui, T. Taniguchi, S. Inoue, S. Suehara, K. Kobayashi & Y. Shimizugawa, "A new X-ray diffractometer for dynamic study of structural change at high temperature", *Collected paper (PacRim2) in CD ROM* (1996).
- Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Inoue and A. Nukui, "Structure of TeO₂-ZnO glasses by RDF and Te and Zn K EXAFS", *Phys. Chem. Glasses*, **38**, 201-205 (1997).
- K. Kato, A. Nukui, O. Jarchow and J. Lons, "Strukturverfeinerung des monoklinen Tief-Tridymits MC mit Beugungsintensitäten eines verzwilligten Kristalls", *Z. Kristallographie*,

- 213, 392-398 (1998).
- T. Taniguchi, S. Inoue, T. Mitsuhashi and A. Nukui, "Study of thermal behavior of 30Li₂O-70TeO₂ glass by X-ray dynamical observation", *J. Applied Cryst.*, **33**, 64-70 (2000).
- T. Ishii, X. Ren, K. Otsuka and A. Nukui, "B2 → γ_2' + ξ_2' Martensitic Transformation in Au-48.5at%Cd Alloy", *Proc. PTM'99*, 875-78 (1999).
- J. Lee, S. Shibata, A. Nukui and M. Yamane, "EXAFS study on the local environment of Cu⁺ ions in the glasses of Cu₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system prepared by Cu⁺/Na⁺ ion-exchange", *J. Non-Cryst. Solids* (Accepted).
- 貫井昭彦, "機能性ガラス", *Science & Technonews Tsukuba*, **36**, 26-27 (1995).
- 貫井昭彦, "結晶化", *耐火物*, **48**, 668-675 (1996)
- 貫井昭彦, "X線法による非晶質物質の構造解明", *セラミックス誌*, **32**, 640-645 (1997).
- 貫井昭彦, "インテリジェントガラスを目指して", *インテリジェント材料*, **8**, 5-15 (1998).
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, "Site-dependent study of the optical properties of Eu³⁺ in pure and chlorine-doped fluorozirconate glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, No. 1, 129-132 (1995)
- S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, M. Uo and Y. Fujimori, "Estimation of phase separation rates of PbO-B₂O₃ melts", *J. Mater. Res.*, **10**, No. 6, 1561-1564 (1995)
- J. Malek, Y. Messaddeq, S. Inoue and T. Mitsuhashi, "The crystallization kinetics of InF₃-based glass" *J. Mater. Sci.*, **30**, 3082-3086 (1995)
- S. Inoue, Y. Shimizugawa, A. Nukui and T. Maeseto, "Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides" *J. Non-Crystalline Solids* **189** (1995), p. 36-42
- T. Yano, M. Yamane and S. Inoue, "Nonequilibrium molecular dynamics simulation study of the viscosity of glass forming fluoride melts" *Phys. Chem. Glasses*, **36** [5], 228-236 (1995)
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, "Energy level calculation of the Eu³⁺ ion in fluorozirconate glass", *Phys. Chem. Glasses*, **36** [6], 253-258 (1995)
- Y. Messaddeq, S. Inoue, C. T. M. Ribeiro, L. A. O. Nunes, "Spectroscopy of InF₃ based glasses containing a large amount of GdF₃", *J. Non-Crystalline Solids*, **213&214**, 179-183 (1997)
- T. Yano, J. Mizuno, S. Shibata, M. Yamane, S. Inoue and Y. Onoda, "NMR study on glass structure of chlorine-doped AlF₃-based glasses with various glass-forming abilities", *J. Non-Crystalline Solids*, **213&214** 345-352 (1997)
- T. Yano, K. Yamazaki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue, "Redox equilibrium of rare-earth ions in chlorine- and bromine-doped fluorooaluminate glasses", *J. Ceram. Soc. Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)*, **105** [8] 653-637 (1997)
- S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue and K. Soga, "Estimation of phase separation rates of BaO-B₂O₃ melts under cooling", *Phys. Chem. Glasses*, **38** [4] 197-200 (1997)
- S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii and M. Koyama, "In situ observation of phase separation of a barium borate melt in a stable immiscibility region under microgravity", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [9] 2413-2417 (1997)
- S. Inoue, A. Nukui, K. Yamamoto, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane and T. Maeseto, "Refractive-index patterning of tellurite glass surfaces by laser spot heating" *Applied Optics*, **37** [1] 48-53 (1998)
- T. Maeseto, T. Hara, J. Tanaka, S. Inoue, S. Fujii and M. Kobune, "Preparation of high relative dielectric constant glass for glass-lined discharge electrode", *J. Ceram. Soc. Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)*, **106** [6], 627-630 (1998)
- K. Soga, M. Tsuda, S. Sakuragi, H. Inoue, S. Inoue and A. Makishima, "Effects of chloride introduction on the optical properties and the up-conversion emission with 980-nm excitation of Er³⁺ in ZBLAN fluoride glasses", *J. Non-Crystalline Solids*, **222** 272-281 (1997)
- S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T.

- Konishi, T. Asano, "An approach to new glasses through phase separation", *J. Non-Crystalline Solids*, **247**, 1-8 (1999)
- M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue and A. Makishima, "Upconversion mechanism in Er^{3+} doped fluorozirconate glasses under 800nm excitation", *J. Appl. Phys.*, **85** [1], 29-37 (1999)
- A. Yasumori, J. Hama, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, S. Inoue N. Nakazawa, Y. Kame-shima and K. Okada, "In situ temperature measurement of oxide melt in an arc imaging furnace by a monochromatic radiation pyrometer", *J. Ceram. Soc. Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)*, **107** [10], 986-989 (1999)
- M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue and A. Makishima, "Effect of Yb^{3+} doping on up-conversion emission intensity and mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorozirconate glasses under 800nm excitation", *J. Appl. Phys.*, **86** [11], 6143-6149 (1999)
- T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii, K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, "Effects of Eu_2O_3 introduction on liquid-liquid phase separation of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ glasses", *J. Non-Crystalline Solids*, **1265** [1-2], 19-28 (2000)
- T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii, K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, S. Inoue, H. Nishimura, S. Tkasu and T. Sabato, "Thermal-blanket effect observed on molten glass in drop shaft experiments", *J. Japan Soc. Microgravity Appl.*, **17** [2], 91-97 (2000)
- 井上 悟, 光学材料の最新動向—赤外透過材料—, 分光研究 Vol. 45 No. 5, 197 (1996)
- 井上 悟, 牧島亮男, 小西智也, 浅野知義, "液-液分相を利用した微小重力環境下でのガラス微小球の作製", *NEW GLASS* Vol. 14 [4], 14 (1999)
- 井上 悟, "ガラス研究手法のコンビナトリアル化—ガラス形成領域探索法について—", *化学工業* Vol. 51 [2], 40 (2000)
- 井上 悟, ガラス化範囲(分担), *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店 50-55 (1999)
- 井上 悟, 均質化(分担), *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店 267-270 (1999)
- 特許出願
和田健二, 堤 正幸, 外村 毅, "酸化アルミニウム積層構造皮膜体とその製造法" 特許第2569422号 (1996)

発行日 平成12年5月22日

無機材質研究所研究報告書第110号

VI族系酸化物ガラス

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
