

# テルル酸塩ガラスに関する研究

1 9 9 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第83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 .....	3
2. ガラス合成に関する研究 .....	4
2.1 はじめに .....	4
2.2 赤外光透過性から期待される応用 .....	4
2.3 高熱膨張性を利用した応用 .....	6
3. ゼルゲルコーティングによる非晶質無機多孔体複合皮膜に関する研究 .....	13
3.1 ゼルゲル法のTiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> コーティングによる表面改質と複合膜化 .....	13
3.2 ZrO <sub>2</sub> コーティングによる超耐化学性化と機能化 .....	18
4. ガラスの相変化に関する研究 .....	25
4.1 低融点性から期待される応用 .....	25
4.2 ガラスの構造変化 .....	33
5. ガラス構造状態に関する研究 .....	38
5.1 はじめに .....	38
5.2 構造解析の概略 .....	39
5.3 テルル酸塩ガラスに見られる構造単位 .....	40
5.4 二成分系テルル酸塩ガラスの構造 .....	41
5.5 まとめ .....	54
6. テルライトガラスの電子構造と構造単位 .....	56
6.1 はじめに .....	56
6.2 テルライトガラスの構造単位と電荷移動 .....	56
6.3 構造単位の変化 .....	58
6.4 価電子帯の電子構造と計算結果の信頼性 .....	60
6.5 おわりに .....	61
7. 関連物質に関する研究 .....	64
7.1 アルコキシドからのゼルゲル法によるアルミナの合成 .....	64
7.2 希土類を含むアルミノケイ酸塩ガラスの比熱とグリユナイゼン定数 .....	71

7.3 原子間力顕微鏡によるセラミックス膜の観察 .....	75
7.4 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ( $m=1, 4, 5, 6$ ) の構造 .....	77
8. 残された問題と将来展望 .....	82
9. 研究成果 .....	85
9.1 発表論文 .....	85
9.2 特 許 .....	88

## 1. 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2年4月から平成7年3月まで行ったテルル酸塩ガラスに関する研究の概要である。

本研究は $\text{TeO}_x\text{-RO}_y$ 組成のガラスを取り扱ったもので、 $\text{TeO}_2\text{-RO}_y$ 系は亜テルル酸塩 (Tellurite) と呼ばれ、 $\text{TeO}_3\text{-RO}_y$ 系は (正) テルル酸塩 (Tellurate) と呼ばれている。ここでは化学組成式を上記のようにし、和名はテルル酸塩ガラスで代表しており、両者のガラス組成を含んだものとして取り扱っている。

### 1.2 概要及び構成

本研究はテルル酸塩ガラスを対象とし、従来の結晶質では得られない特性を持つ新非晶質物質・材料の創製を目指したものである。

これまでの伝統的なテルル酸塩ガラスの研究は主にガラス組成から屈折率、誘電率、赤外線透過波長等の性質の向上を考慮したものである。例えば、テルル酸塩ガラスは屈折率が1.95-2.15の高い値を持つことはStanworthらやVogelらによって報告されている。赤外線透過材質の研究は6-7ミクロンという他の材料に比較してかなり長波長での透過能を持つこともVogelらによって示されている。本研究においては、それに加え、以下の研究要素に着目して研究を行っている。テルル酸塩ガラスの主要な研究要素として a) ガラス化範囲が広く、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) 本来の優れた光学的性質を活かしながら新たに別の光学特性に発展させる土台を備えていること、 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、例えば高熱膨張性や低融点性、それに結晶化能の高い等の期待があること、 d) 短距離秩序構造における多種の配位多面体の存在や電子構造の特異性が予測され、それらのミ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、 e) 上記の要素を総括した上で、種々の環境条件に対するテルル酸塩ガラス材質の柔軟な応答性が期待できることなどが挙げられた。それらの研究要素を考慮し、機能性ガラス・膜合成、ミクロ状態の解明と利用、相変化の解明と利用や物性評価及び機能化という各々に関する研究を行うとともに相互

の関係の解明を試みたものである。

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性質や本来の優れた光学的性質の利用との組み合わせから、高熱膨張性や高赤外線透過能を選択し、それらの性質から期待される機能性を考慮して行ったガラス合成研究について記載している。テルル酸 ( $\text{TeO}_x$ ) に第二成分 ( $\text{RO}_y$ ) としてそれぞれ30種類以上の酸化物を種々の割合で加えたテルル酸塩ガラスを合成し、次のような特性を持つガラスを得ている。赤外線透過性 (吸収性) の性質の利用からは  $\text{TeO}_2\text{-CuO}$  (+ $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ などの希土類イオン) 系等、種々のガラス系で赤色光や近赤外光を可視や緑色光に変換するアップコンバージョン蛍光発光特性を持つガラスを得た。これまでの代表的なフッ化物系のガラスに対し、蛍光・発光効率はやや劣るにしても、化学的、熱力学的安定性に優れ、合成に関しては比較にならないほど作製しやすいことが判っている。また高熱膨張性からは  $\text{TeO}_2\text{-CuO-}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  系等、遷移金属酸化物を添加したガラスは可視光領域で、 $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ 系等では近紫外光領域でサーモクロミズム (熱黒化現象) を示すガラスを得た。これらのサーモクロミックガラスは有用な可視光領域での発現であるばかりでなく、ガラスの構成成分 (テルル酸自身) が成因であり、微結晶の析出を伴わないため、作製のしやすさが極めて優れている。

第3章では種々のアルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングによる非晶質アルミナ多孔体皮膜と酸化膜 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) との複合皮膜研究に関して記載している。その研究において、無機物の種類、浸漬・乾燥や加熱温度等のプロセスの検討を通し、多孔体膜と無機質膜との密着性に優れた複合化に成功している。特に  $\text{ZrO}_2$ 膜との複合皮膜は超耐化学性 (従来の耐アルカリ性皮膜より3ケタの改善) を示した。

第4章では相変化を利用し、ガラスの機能化を図るため、ガラス状態と結晶状態間の相変化 (結晶化) あるいは加熱構造変化の解明に関する研究を記載している。テルル酸塩ガラスは低融点性を持ち、しかも速い結晶化能が期待された。そこで、まず組成面、 $\text{TeO}_2$ に対する添加成分の効果を熱分析で評価し、対応するガラス系での“結晶化のし易さ”や“結晶化速度”に



関する研究を行った。その結果、 $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 系のガラスが優れた結晶化能を持っていることを示した。また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照射条件及びガラス系も検討している。それらが4.1にまとめられている。さらに結晶化ばかりでなく、加熱による構造変化や構造緩和現象の理解やまた相変化型ガラスに対し、どのような変化現象が利用できるかの探索と解析を高温X線法及びラマン分光法で検討したものである。それらが4.2にまとめられている。

第5章では一連のテルル酸塩ガラスの構造解明に関する研究が記載してある。テルル酸塩ガラスの構造に関し、近距離配置における構造単位（配位多面体等）の種類とその存在様式、また中距離配置として、それらの“つながり方”を含む局部構造の解明を試みた。構造単位に関してはラマン分光法を用いて、また原子間距離や配位数などの原子配列に係わる局所構造や構造単位のつながり方等に関してはX線動径分布法、EXAFS法などのX線解析法を用いて研究を行ったものである。対象となるテルル酸塩ガラスは添加成分系の特徴を考慮して、①修飾酸化物、②半修飾、網目連絡酸化物、③網目形成酸化物、④独自の配位多面体形成酸化物、すなわち $\text{TeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$ 、 $\text{RO}_2$ 、 $\text{RO}_3$ 系ガラスに分け、それぞれの系に属する酸化物を添加したときの構造状態、特に原子間距離、配位数などの原子配列に係わる空間配置を中心に調べた。最初に二成分系テルル酸塩ガラスの構造の概要を $90\text{TeO}_2\text{-10Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ ガラスに関し、次に一連の組成の $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ 系及び $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ 系ガラスの局所構造をより深く、正確に調べたものである。結果としてテルル酸塩ガラス構造中の種々の $\text{TeO}_x$ 配位多面体が一種の構造単位として存在し、それらのいくつかの種類が組成に応じ混在すること、そして、添加成分の増加により、 $\text{TeO}_{x \geq 4}$ 配位多面体から配位数が減じ、 $\text{TeO}_{x < 4}$ 配位多面体が増加することが分かってきた。また添加成分の種類により、 $\text{TeO}_{x < 4}$ 配位多面体の割合が違ってくことも判明している。それらの特異なミクロ構造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が期待された。

第6章ではテルル酸塩ガラス中の多種・多様な $\text{TeO}_x$ 配位多面体の起源を電子状態の観点から明らかにしている。テルライト結晶中における $\text{TeO}_6$ クラスターの化学結合状態を非経験的なシミュレーション計算手法（DV-X $\alpha$ 法）とX線光電子分光法で研究し、第二成分の添加効果に対応する電子の供給によって、

$\text{TeO}_6$ クラスターの化学結合がどのように変化するかを調べている。その結果、組成や外部環境に応じ構造単位が $\text{TeO}_6$ から $\text{TeO}_x$ （ $x < 6$ ）に変化することを明らかにしている。この結果は第5章で記載したテルル酸塩ガラスの構造解析結果を化学結合状態から極めて良く説明できるもので、合成や機能との関連に新鮮な知見を与えている。

第7章では関連研究をまとめた。1)と2)はアルミノケイ酸塩ガラスに関する前課題を発展させたものであるが、後者は熱膨張率を正確に見積もるため必要なグリユナイゼン定数を検討し、前者はゾルゲル法でアルミノケイ酸塩物質を合成するためのプロセス最適条件を検討したものである。3)はセラミックス表面を原子間顕微鏡（AFM）で観察し、その結果をSEM観察と比較し、無損傷のままセラミックス表面を観察できる効果を論じたものである。4)は $\text{RFeO}_3$ （ $\text{ZnO}$ ） $_m$ 化合物群の結晶化学的研究である。

本研究の遂行に際し、客員研究官の牧島亮男先生（東京大学）には有意義な御意見を頂きました。また研究生として研究に参加された前背戸智晴氏（神鋼パンテック）やその他の方々も含め深く感謝致します。

本研究グループの構成員であった磯部光正主任研究官が任期半ばで亡くなりました。本研究グループにおける多大な貢献に対し、感謝するとともに心から哀悼の意を表するものです。

### 1.3 研究グループ構成員

テルル酸塩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2年度4月発足

総合研究官

貫井昭彦（平成2年4月～平成7年3月）

主任研究官

和田健二（平成2年4月～平成7年3月）

磯部光正（平成2年4月～平成6年12月）

若桑陸夫（平成2年4月～平成7年3月）

井上 悟（平成2年4月～平成7年3月）

研究員

小谷和夫（平成2年4月～平成7年3月）

末原 茂（平成5年4月～平成7年3月）

客員研究官

牧島亮男（平成2年4月～平成7年3月）

特別研究員

清水川豊（平成4年10月～平成6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。

- 4. 井 上 (4.1) 貫 井 (4.2)
- 5. 貫 井
- 6. 末 原
- 7. 若 桑 (7.1) 小 谷 (7.2)
- 和 田 (7.3) 磯 部 (7.4)
- 8. 貫 井

- 1. 貫 井
- 2. 井 上
- 3. 和 田

## 2. ガラス合成に関する研究

### 2.1 はじめに

TeO<sub>2</sub>系ガラスは、高屈折率、赤外光透過性、低融点性高熱膨張などを特徴とするガラス系で、比較的古くから良く知られたガラス系である。TeO<sub>2</sub>のみでのガラス化は難しいが、2成分系以上で容易にガラス化しそのガラス化傾向はかなり高い。ガラス化範囲はTeO<sub>2</sub>リッチ側に片寄っているものの、比較的広い範囲でガラス化することが今岡ら<sup>1)</sup>により報告されている。

屈折率は約2以上、また、アッペ数は20程度であり、<sup>2)</sup>典型的な高屈折率高分散の特性である。赤外光透過限界波長は約5 μmで、ケイ酸塩ガラスとフッ化物ガラスの中間に位置する。軟化温度は、PbO-Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>系で270℃程度で、<sup>3)</sup>代表的なハンダガラス組成系であるPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系と同程度である。

屈折率が高いことを利用して、最近、ガラス材料の分野で、3次の非線形光学効果を応用した機能材料の開発研究が世界で精力的に進められている。目標とされる用途には、高速光スイッチ、光記憶、位相併役光発生、実時間ホログラフィーなどがある。現在の研究の中心はこれら応用に供し得る、できるだけ大きな3次非線形光学定数、 $\chi^{(3)}$ 、即ち、2次屈折率 $n_2$ を有するガラス材料を探索、合成することである。 $\chi^{(3)}$ の大きなガラス材料を作製する方法には、大別して2つの方向がある。一つは、研究例の一番多い、半導体の微粒子をガラス中に折出・分散させて作製する方法であり、他の一つは、屈折率が高いほど2次の屈折率も高いところから、できるだけ屈折率の高いガラスを作製して利用する方法である。半導体微粒子分散ガラスの場合は、ガラスの紫外外部吸収端付近の波長において利用されるところから共鳴型とも呼ばれるが、とにかく大きな $\chi^{(3)}$ の値が得られる。最近のゾルゲル法を利用した研究から、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系において $10^{-6}$ esuという、MQW半導体にも匹敵する大きな $\chi^{(3)}$ 値が得られている。<sup>7)</sup>一方、高屈折率ガラスを利用する場合は、非共鳴型とも呼ばれるように、光の透過する任意の波長で利用できる。 $\chi^{(3)}$ の値は前者ほど大きくないものの、前者で問題となっている緩和時間の長い発光などは長波長の光を用いることにより回避でき高速繰り返し応答が期待できる。しか

し、 $\chi^{(3)}$ の小さい分作用長を長くとらねばならない。どちらも一長一短があり、用途に応じて使い分けられるものと考えられる。TeO<sub>2</sub>系のガラスは後者の非共鳴型の非線形光学材料の1つの候補として研究されている。

本研究では、TeO<sub>2</sub>系ガラスの低融点性、赤外光透過性、高熱膨張性に着目して、新しい応用を探索すべく研究を実施した。

### 2.2 赤外光透過性から期待される応用

興味深いのはEr<sup>3+</sup>ドープTeO<sub>2</sub>系ガラスのアップコンバージョン蛍光発光である。図2.1に、アップコンバージョン蛍光発光と通常の蛍光発光との発光原理を示した。アップコンバージョン蛍光発光は、2段階以上の電子励起により発生する発光現象で、励起光より波長の短い光が蛍光発光として得られる。即ち、非線形光学効果の高調波発生と同様の波長変換効果を発生し得る。この現象は希土類イオンの示す蛍光発光として古くから知られているが、その効率が極めて低いため、実用化研究はほとんど成されていない。しかしながら、その効率は入射光強度の増大とともに増加するため、光ファイバーや光導波路などの効率の良い光閉じこめ機能により入射光を高密度化すれば、実用に供

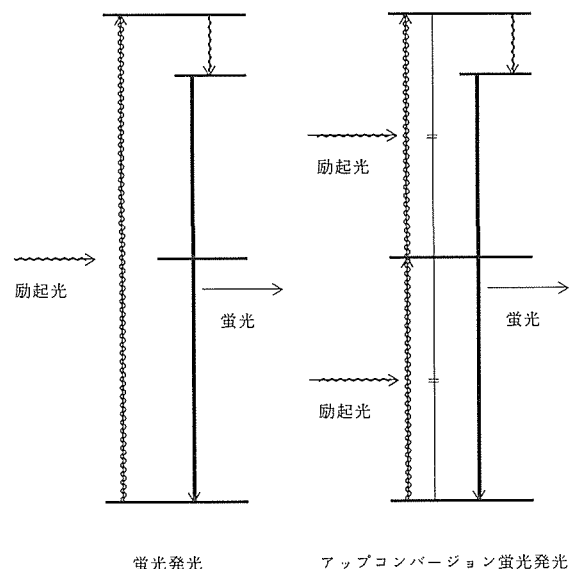


図2.1 アップコンバージョン蛍光発光過程模式図

し得る効率が達成されると考えられる。即ち、ガラスを希土類イオンの分散媒体として用いれば、ガラスの優れた加工性を利用してこうした閉じこめ構造が比較的容易に作製でき、実用レベルの素子が得られるものと考えられる。また、これからの情報通信では、光ファイバーを用いた光通信が主流となることも考慮すれば、ファイバー等を利用した素子は時代のニーズにも合致している。

アップコンバージョン蛍光発光を利用することにより、赤色光～近赤外光を可視光に変換する機能をガラスに付加できる。現在、赤色光～近赤外光の波長域に発振波長をもつ半導体レーザー光の青色や緑色光への波長変換材料、また、青色や緑色発光小型固体レーザーなどへの応用を目標に研究が進められている。変換効率は一般的に赤外光透過限界波長が長波長側にあるガラスほど高くなる。可視域から赤外域にかけて広い透過窓を有するフッ化物系ガラスは、アップコンバージョン蛍光発光材料を開発する上で有利であり、研究例も一番多い。酸化物系は一般に効率が低いが、ケイ酸塩系より透過限界波長が長波長側にある、 $\text{GeO}_2$ 系、 $\text{TeO}_2$ 系、 $\text{PbO}$ 系、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系で、30mwのレーザー入力時に目視でも確認できるアップコンバージョン蛍光発光の発生が平尾ら<sup>8)</sup>により確認されている。平尾らの研究によると1 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 含有重金属酸化物ガラスの半導体レーザー光(802nm)励起のアップコンバージョン蛍光発光スペクトルの発光強度は、 $\text{GeO}_2$ 系、 $\text{TeO}_2$ 系、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{PbO}$ 系の順に増加すると報告されており、 $\text{TeO}_2$ 系は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ や $\text{PbO}$ を含む系より効率が多少低いものの、 $\text{SiO}_2$ 系や $\text{GeO}_2$ 系より高く、成分数が少なくガラス化範囲が広い、大気中でも加熱処理できるなどの点でフッ化物ガラス系などのハロゲン化物ガラス系より有利である。

図2. 2は、希土類(Er)含有亜テルル酸塩ガラスを半導体レーザー(波長:800nm)により励起した時のアップコンバージョン蛍光発光の様子を示す写真である。目には見えない近赤外光が可視域の緑色に変換されている。図2. 3には、発光スペクトルの例を示した。540nmおよび660nm付近に発光ピークがあるが、540nm付近の発光が非常に強いので、図2. 2に見られるように、緑色発光として観察された。

図2. 4は、アップコンバージョン蛍光発光強度の $\text{Er}_2\text{O}_3$ 含有量依存性を示している。発光イオンである $\text{Er}^{3+}$ の濃度が高いほど発光強度が強くなるが、ある程度濃度が高くなると通常蛍光発光と同様に含有量の増加とともに強度が減少する濃度消光がおきる。緑

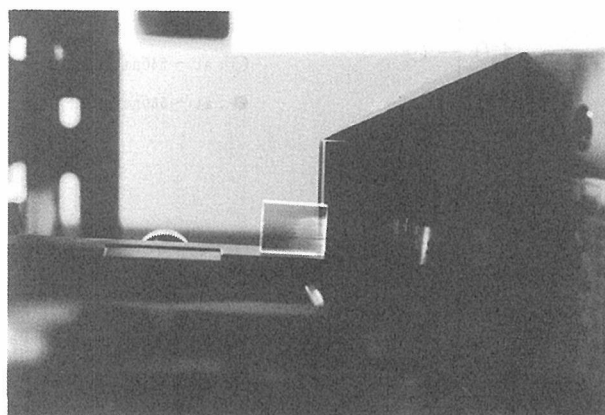


図2.2 半導体レーザー光励起によるEr含有亜テルル酸塩ガラスのアップコンバージョン蛍光発光  
( $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{ZnO} + 1\text{Er}_2\text{O}_3$  (mol%),  
レーザー波長:800nm)

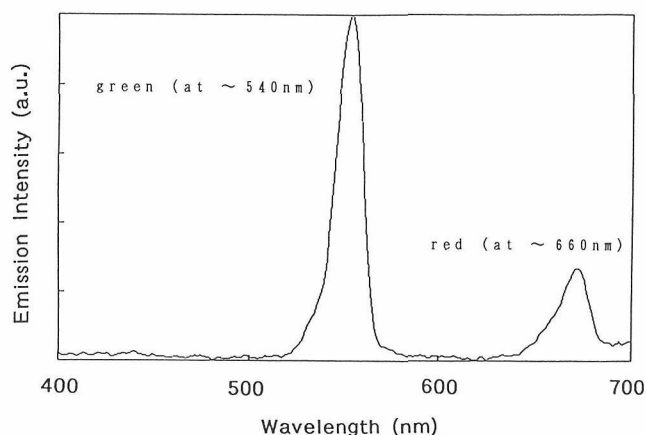


図2.3 Er含有亜テルル酸塩ガラスの半導体レーザー励起アップコンバージョン蛍光発光スペクトル  
( $80\text{TeO}_2 20\text{ZnO} + 3\text{Er}_2\text{O}_3$  (mol%),  
励起レーザー波長:800nm)

色光の強度は、1 mol%以上では濃度消光をおこしており、また、赤色光発光は、3 mol%程度までは増加するもののそれ以上では濃度消光を起こしている。したがって、亜テルル酸塩ガラスにおいて効率の良いアップコンバージョン蛍光発光を発生させるには、約1 mol%以下の $\text{Er}_2\text{O}_3$ 添加が有効であると考えられる。

図2. 5は、効率向上効果のある $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の添加量と発光強度の関係を示す。緑色発光の場合、4 mol%程度の添加まで単調に強度が増大し、添加前の強度の約3倍に増感された。赤色発光では、1 mol%の添加でほぼ2倍の強度になるが、それ以上の添加ではほとんど

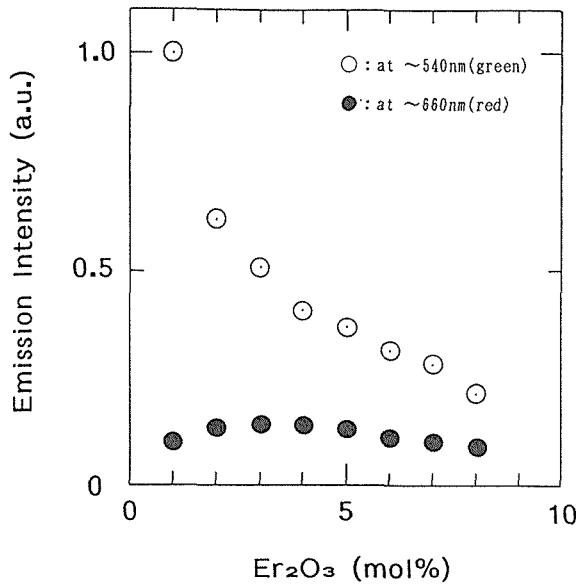


図2.4 アップコンバージョン蛍光発光強度の  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 含有量依存性 ( $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{ZnO} + x\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $x: 1 \sim 8 \text{ mol}\%$ )

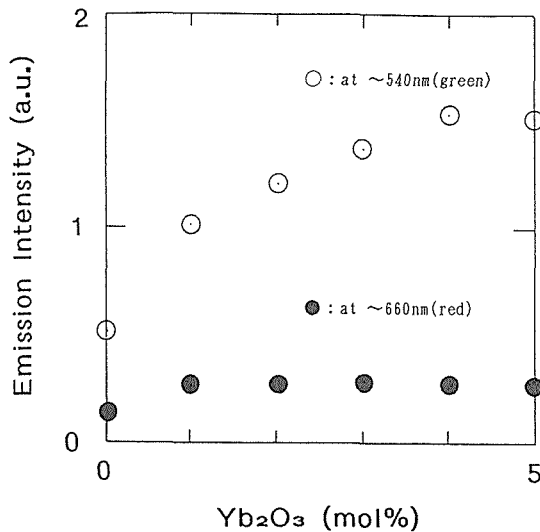


図2.5 アップコンバージョン蛍光発光強度の  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 含有量依存性 ( $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{ZnO} + 3\text{Er}_2\text{O}_3 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $x: 0 \sim 5 \text{ mol}\%$ )

効果がなかった。

希土類含有亜テルル酸塩ガラスのアップコンバージョン蛍光発光の効率は、希土類含有ハロゲン化物ガラスより一桁以上小さいが、ガラスの作製し易さ、また、 $\text{Tm}^{3+}$ 添加による青色発光媒体に適している点で<sup>9)</sup>、用途によっては、実用に供し得るものと考えられる。

### 2.3 高熱膨張性を利用した応用

亜テルル酸塩ガラスに対するレーザ照射実験 (4.1.3) において、可視光領域でサーモクロミズムが観測された。系統的に亜テルル酸塩ガラスのサーモクロミズム現象を調査するため、種々の2成分および3成分系ガラスを作製して研究した。サーモクロミズムを示すガラスは、主として遷移金属を含有するもので、Fe, Co, Ti, Cuなどを含有するものでは可視光領域で、また、PbあるいはNa, Kを含有するものなどにおいては近紫外光領域においてサーモクロミズム現象が確認された。

(試料作製)

作製したガラスのバッチ組成を表2.1に示す。 $\text{TeO}_2$ 単味または $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスを基礎組成として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ などの遷移金属酸化物のう

表2.1 実験に用いたガラスのバッチ組成

glass	composition (mol%)		
TN-1	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	
TN-2	85 $\text{TeO}_2$	15 $\text{Na}_2\text{O}$	
TN-3	80 $\text{TeO}_2$	20 $\text{Na}_2\text{O}$	
-----			
TTI-1	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 8 $\text{TiO}_2$
TTI-2	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 5 $\text{TiO}_2$
TTI-3	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 2 $\text{TiO}_2$
-----			
TFE-1	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
TFE-2	95 $\text{TeO}_2$	5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
TFE-3	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
TFE-4	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
-----			
TNCU-1	90 $\text{TeO}_2$	10 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 2 $\text{CuO}$
TNCU-2	85 $\text{TeO}_2$	15 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 2 $\text{CuO}$
TNCU-3	80 $\text{TeO}_2$	20 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 2 $\text{CuO}$
TNCU-4	85 $\text{TeO}_2$	15 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 0.5 $\text{CuO}$
-----			
TNCO-1	85 $\text{TeO}_2$	15 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 2 $\text{CoO}$
TNCO-2	85 $\text{TeO}_2$	15 $\text{Na}_2\text{O}$	+ 0.3 $\text{CoO}$
-----			
PBCU-1	65 $\text{PbO}$	35 $\text{B}_2\text{O}_3$	+ 2 $\text{CuO}$
PBCU-2	55 $\text{PbO}$	45 $\text{B}_2\text{O}_3$	+ 2 $\text{CuO}$
PB-1	55 $\text{PbO}$	45 $\text{B}_2\text{O}_3$	
PBF-1	65 $\text{PbO}$	35 $\text{B}_2\text{O}_3$	+ 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
PBF-2	65 $\text{PbO}$	35 $\text{B}_2\text{O}_3$	+ 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
-----			
PSCU-1	60 $\text{PbO}$	40 $\text{SiO}_2$	+ 2 $\text{CuO}$
PSCU-2	50 $\text{PbO}$	50 $\text{SiO}_2$	+ 2 $\text{CuO}$
PS-1	50 $\text{PbO}$	50 $\text{SiO}_2$	
PSF-1	50 $\text{PbO}$	50 $\text{SiO}_2$	+ 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
PSF-2	50 $\text{PbO}$	50 $\text{SiO}_2$	+ 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

ちの一つを添加した。また、亜テルル酸塩ガラスと同様の高屈折率ガラスとして知られる、高鉛含有ホウ酸塩系および高鉛含有ケイ酸塩系に遷移金属酸化物を添加したガラスを比較試料として作製した。ガラスバッチは、特級試薬の $\text{TeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ および遷移金属酸化物により調整した。20~30gのガラスバッチを白金坩堝に入れ、電気炉中900~1000℃の温度で20分溶融した。高鉛ケイ酸塩系ガラスの溶融にはアルミナ坩堝を使用した。また、ケイ酸塩系融液はカーボン型に鑄込み後、約5℃/分で室温まで徐冷して作製した。亜テルル酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラスは、カーボン板上に流し出した後、電気炉中ガラス転移温度より約10℃高めの温度に10分間保持した後、約5℃/分の割合で室温まで徐冷した。徐冷後のガラス試料より大きき10mm×15mm、厚み約1mmの板状に切り出し、平行平板状に光学研磨して測定に用いた。

(透過スペクトルの測定)

ガラス転移温度より低い、320, 280, 240, 200, 160, 120, 80, 40℃および室温において透過スペクトルを測定した。透過スペクトルの測定は、150wのキセノンランプを光源とし、試料透過後の光を25cm分光器(日本分光製 CT-25C型)で分光し、光電子倍增管(ハマツフォトニクスR955)で強度測定して測定した。試料の加熱には200wのヒーターを使用し、室温より始めて、約5℃/分の速度で加熱後、所定温度に約±1℃以内保持した。光の強度は、光源の光強度により規格化し、透過率に換算した。また、透過率は、相互の比較のため、厚み0.5mmに規格化した。サーモクロミズムの可逆性を確認するため、いくつかの試料について、室温および240, 280, 320℃のいずれか一つの温度で数回加熱冷却を繰り返し、それぞれの温度において透過率を測定した。

透過限界波長は、透過端の最大透過率の半分付近において透過率曲線に引いた接線が波長軸を横切る切片の値として決定した。熱膨張係数を全ての試料について、熱機械分析装置(理学電気製 TAS-100型)を用い、シリカガラスを標準試料として測定した。

(結果)

1) 透過スペクトル

①  $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラス

TN-1ガラスの室温から240℃の種々の温度で測定した透過スペクトルを図2.6に示した。紫外光領域の透

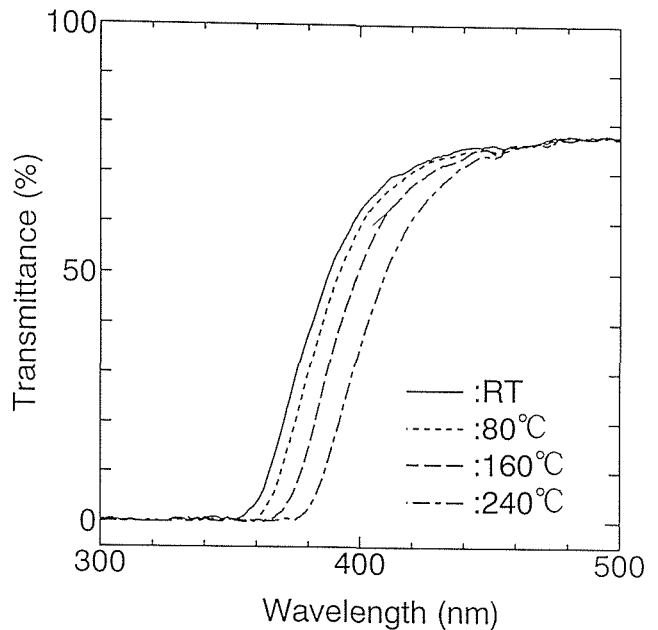


図2.6 種々の温度で測定したTN-1ガラスの透過スペクトル

過端が加熱とともに長波長側にシフトし、TNガラスがサーモクロミズムを示すことが解る。亜テルル酸塩系以外の、PB-1 ( $55\text{PbO} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3$ )ガラスやPS-1 ( $50\text{PbO} \cdot 50\text{SiO}_2$ )ガラスについても同様の透過スペクトルが得られた。

②  $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$ 系ガラス

$\text{TiO}_2$ を含有するTTI系ガラスの透過スペクトルも、TN系ガラスと同様であった。透過端は紫外域から可視域に広がっており、加熱とともに透過端が長波長側にシフトし、これに伴ってガラスの褐色の度合いが少しづつ濃くなるのが観測された。

③  $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラス

$\text{TeO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系または $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラス(TFE系ガラス)、 $\text{PbO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラス(PBF系ガラス)、また、 $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラス(PSF系ガラス)はいずれも、可視部中央に透過端を有する透過スペクトルを示した。加熱とともに、透過端は長波長側にシフトして行き、この結果ガラスの色調が黄色あるいは橙色から次第に赤色へと変化した。この変化の様子を図2.7の写真に示した。室温では黄色ではあったものが280℃ではかなり赤くなっているのがわかる。

④  $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$ 系ガラス

TNCU-1 ( $90\text{TeO}_2 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CuO}$ )ガラスの種々の温度での透過スペクトルを図2.8に示した。 $\text{CuO}$ を含有するTNCU系、PBCU系、PSCU系ガラスは、可視域の中央の550nm付近に透過窓を有し、青緑

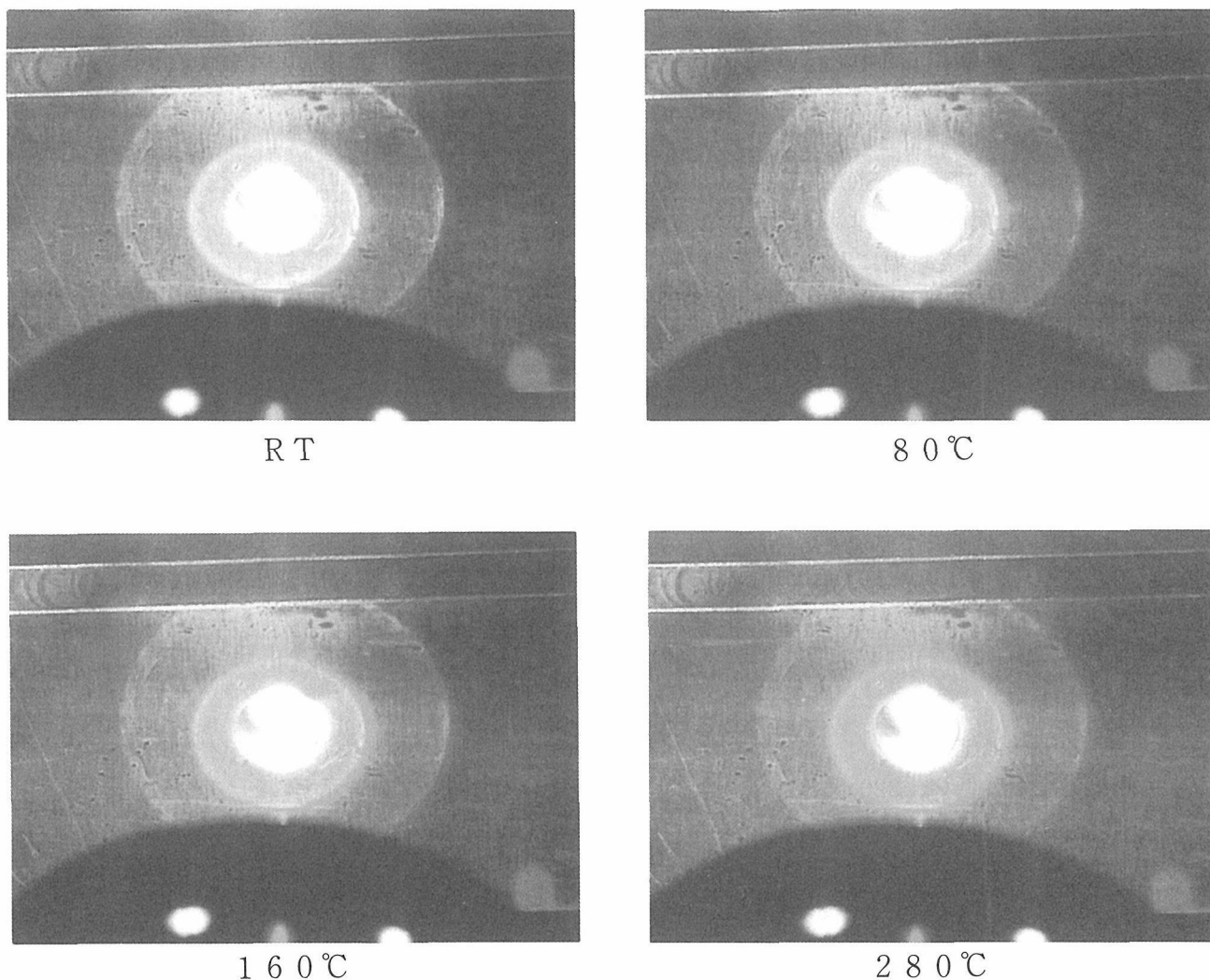


図2.7 TFE-3 ガラスのサーモクロミズム現象

色を呈していた。加熱とともに短波長側透過端が長波長側にシフトしている。しかし、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンによる700nm付近の吸収による透過端は変化しなかった。したがって、図2.8のように、透過窓が次第に狭まるような変化を示した。

⑤  $\text{TeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CoO}$ 系ガラス

図2.9に、TNCO-1ガラス ( $85\text{TeO}_2 \cdot 15\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CoO}$ ) の透過スペクトルを示した。TNCOガラスの色は典型的なコバルトブルーであった。加熱に伴い、可視域に存在する2つの透過端が長波長側に移動した。400nm付近の透過端のみでなく、700nm付近の透過端も移動したのは非常に興味深い。

2) 透過限界波長の温度依存性および可逆性

図2.10に、TFE-4ガラス ( $90\text{TeO}_2 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) について、室温および280°Cの温度で加熱・冷却を繰り返して測定した透過スペクトルをまとめて示した。図より明かであるが、6回の繰り返して、室温と

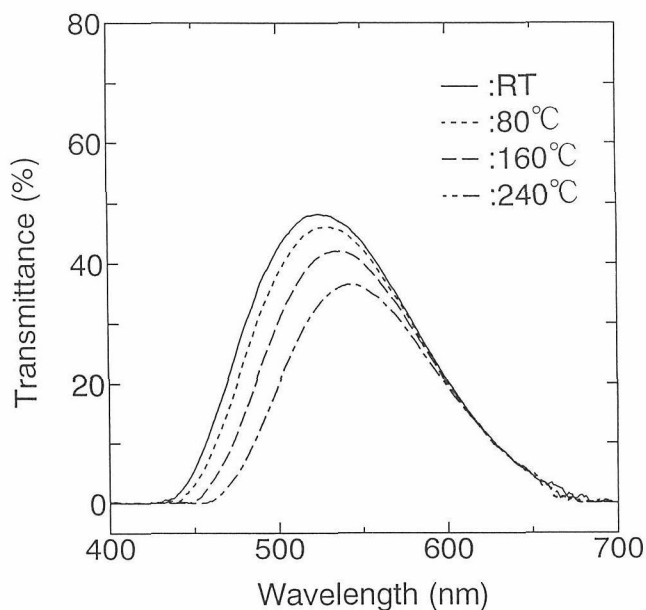


図2.8 TNCO-1 ガラスの種々の温度における透過スペクトル

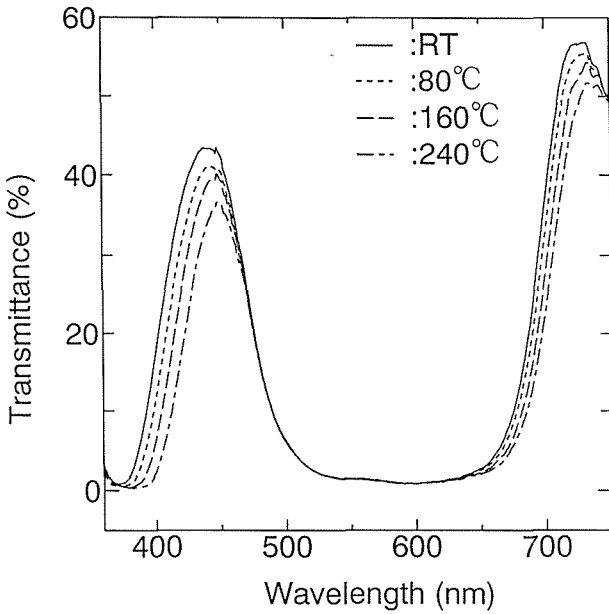


図2.9 TNCO-1 ガラスの種々の温度における透過スペクトル

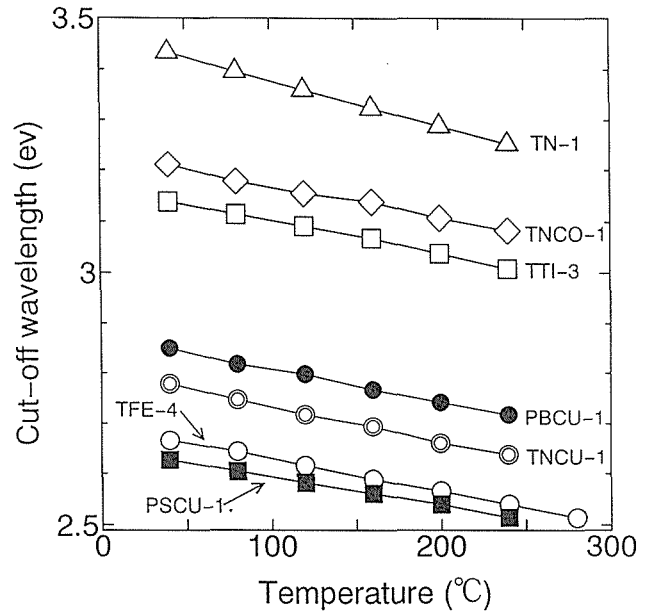


図2.11 各種ガラスの透過限界波長の測定温度依存性

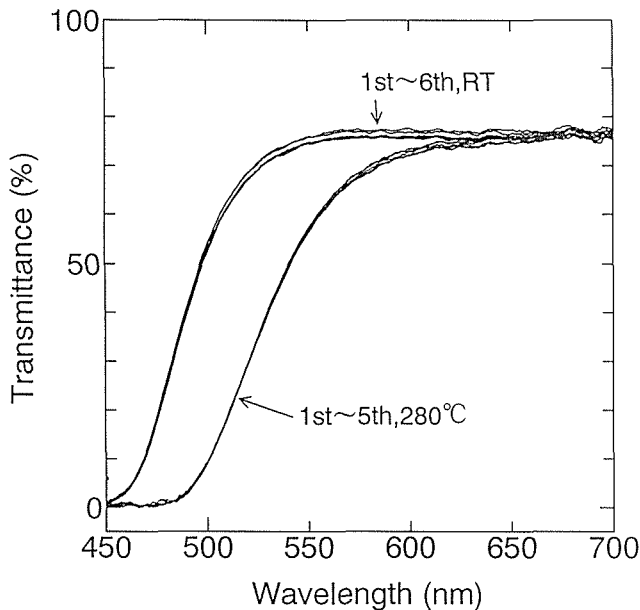


図2.10 TFE-4 ガラスの室温および280°Cにおける透過スペクトルの繰り返し加熱・冷却測定結果

280°Cにおける透過スペクトルに良い再現性が見られ、本サーモクロミズム現象が可逆的に起こることがわかった。

図2.11に、TN-1, TNCO-1, TTI-3, PBCU-1, TFE-4, PSCU-1ガラスについての透過率曲線より求めた透過限界波長 (evで表示) を測定温度に対してプロットした。本研究の測定温度範囲では、透過限界波長が温度に対して直線的に変化している。ev単位で表した透過限界波長の測定温度に対するプロットの直線

回帰より決定した透過端の温度シフト割合、および、40°Cにおける透過限界波長 (nm) の値を全研究ガラスについて表2.2にまとめて示した。透過端シフト割合は、 $-6 \times 10^{-4} \sim -9 \times 10^{-4} \text{ ev/deg}$  の範囲に含まれており、文献<sup>10)</sup>に報告されている半導体のバンドギャップエネルギーの温度変化割合と同程度であった。

透過限界波長の温度シフト割合の40°Cにおける透過限界波長に対するプロットを図2.12に示した。TNガラスの透過限界波長は遷移金属酸化物の添加でより長波長側に移動した。亜テルル酸塩ガラスのシフト割合は、同様の透過限界波長と比較して、高鉛含有ホウ酸塩系ガラスや高鉛含有ケイ酸塩系ガラスのシフト割合より大きい。また、ゾルーゲル法により作製されたCdS半導体微粒子ドープリカガラスの透過率曲線<sup>11)</sup>より同様に計算した透過限界波長温度シフト割合と40°Cの限界波長を図2.12中に“+”の記号でプロットした。本研究で得られたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したTFE系ガラスが、CdSドーピングガラスとほぼ同じ透過限界波長を示しており、また、シフト割合も、少し小さいものの、かなり近い値となっている。亜テルル酸塩ガラスは化学的耐久性においてシリカガラスよりは劣るが、ゾルーゲル法が非常に複雑かつ手間のかかる作製法であるのに対して、本研究のガラスは着色ガラスの一種であり、非常に単純な方法で作製できる利点がある。

(考 察)

一般的に、ガラスの紫外部あるいは可視部吸収端は、バンドギャップエネルギーに対応する光子エネル



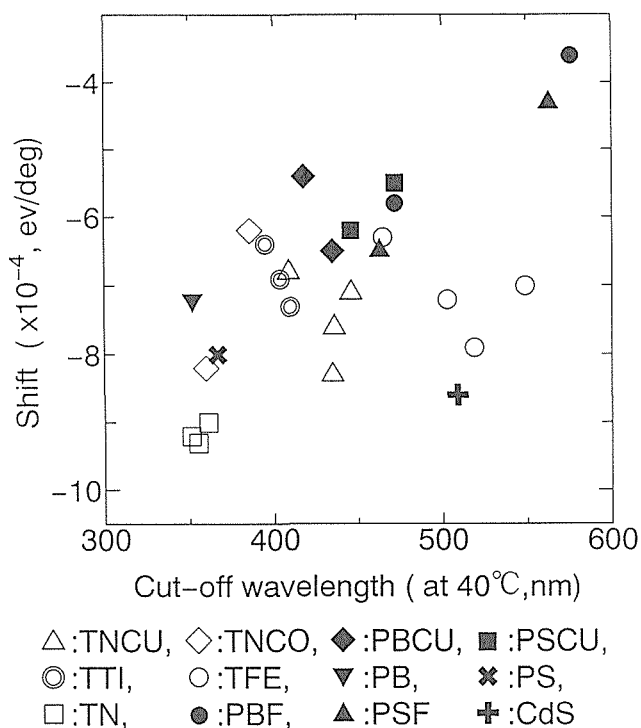


図2.12 透過限界波長温度シフト割合の40°Cにおける透過限界波長に対するプロット

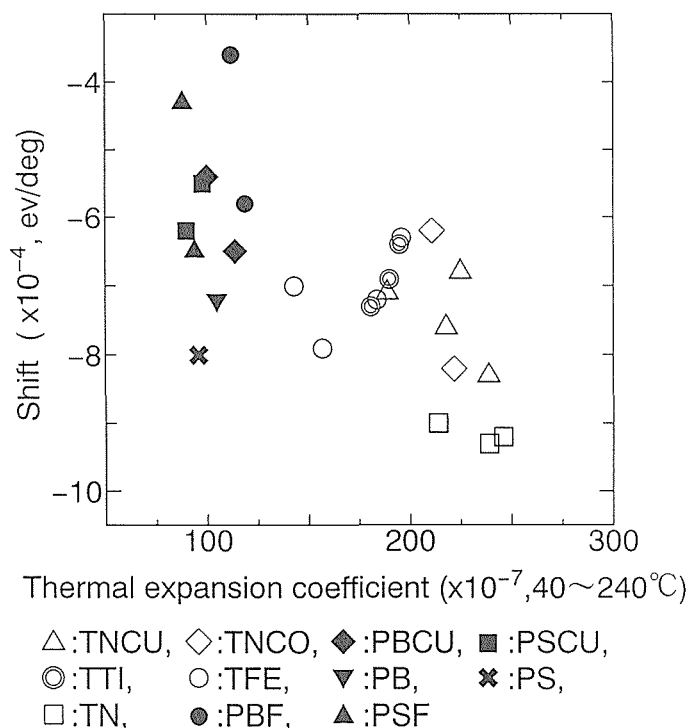


図2.13 透過限界の温度シフト割合とガラスの熱膨張係数の相関

ギーの非常に強い固有吸収ピークの裾野の部分に対応する。<sup>11)</sup> また、吸収端波長温度変化はバンドギャップエネルギーの温度変化に起因する。本研究のガラスにおいても加熱によりバンドギャップエネルギーが減少し、その結果固有吸収が長波長側に移動すると考えられる。事実、前節の結果に見られたように、透過限界波長の温度シフト割合は半導体のバンドギャップエネルギーの温度シフトと同程度の値であった。したがって、本研究で観測された透過限界波長の加熱に伴う長波長側への移動は、バンドギャップエネルギーの温度変化が駆動力となっていると考えられる。

Y. P. Varshni<sup>12)</sup> が論じているように、半導体のバンドギャップエネルギーの温度変化は、次の2つの機構で発生する。a) 格子の膨張（格子の熱膨張）による価電子帯と伝導帯の相対的な位置関係の変化、そして、b) 温度に依存する電子-格子相互作用による価電子帯と伝導帯の相対的な位置関係の変化の2つである。また、Varshni<sup>16)</sup> の理論によれば、バンドギャップエネルギーの温度変化は、デバイ温度以上では温度に比例して直線的に変化する。本研究で作製したガラスのデバイ温度は不明であるが、図2.11で見られた、透過限界波長の測定温度に対する直線の変化は、温度に比例してバンドギャップエネルギーが変化したことを示唆している。図2.13には、透過限界波長の温度シ

フト割合とガラスの熱膨張係数との相関を示した。図に見られるように、亜テルル酸塩ガラスの熱膨張係数は、高鉛含有ホウ酸塩ガラスあるいは高鉛含有ケイ酸塩ガラスより大きく、また、熱膨張係数が大きいほど透過限界波長の温度シフト割合が大きい傾向がある。したがって、亜テルル酸塩ガラスの大きな熱膨張係数は、大きな透過限界波長温度シフトと関係していると考えられる。

図2.12において、CdS半導体微粒子ドーブシリカガラスと着色亜テルル酸塩ガラスが同様のサーモクロミズムを示したことから、本研究で作製したような単純着色ガラスでも、熱膨張係数の大きな基礎組成を利用すれば半導体微粒子ドーブガラスと同様のサーモクロミックガラスが得られると考えられる。

Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>イオンによる可視域の吸収ピーク位置（透過率の谷）は、図2.8、2.9に見られるように、加熱に対して変化していない。Cu<sup>2+</sup>イオンの700nm付近の吸収は、<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>2</sup>T<sub>2g</sub><sup>13)</sup>に基づくd-d遷移吸収であり、またCo<sup>2+</sup>イオンの600nm付近の吸収は、<sup>4</sup>T<sub>1g</sub> (<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub> (<sup>4</sup>F)<sup>14)</sup>遷移に基づく吸収である。一般的に、d-d遷移吸収は配位子場の強度(10Dq)によりそのエネルギーが変化する。配位子場強度10Dqは、

$$10Dq = \text{constant} \cdot Q \cdot \langle r^4 \rangle / R^5$$

より計算される。ここで、Qは配位子配置の変化に相

当する量であり、 $r$  は  $d$  軌道の平均半径、そして、 $R$  は金属イオンと配位子との距離である。<sup>15)</sup> したがって、温度の上昇に対しては、 $r$  と  $R$  が同時に増加すると考えられ、 $D_p$  の値はあまり変化しないことになる。ただ、 $R^5$  項のほうが  $\langle r^4 \rangle$  項より高次項であるので、 $D_q$  に寄与する度合いが大きいと考えられ、結果的に  $D_q$  値は加熱に際して少し増加すると考えるのが妥当であろう。したがって、 $Co^{2+}$  あるいは  $Cu^{2+}$  イオンを含むガラスの場合、加熱により配位子場強度が少し増加することで、これらイオンの吸収ピーク位置が少し長波長側にシフトすると考えられる。図2.9の、 $Co^{2+}$  イオン含有ガラスの700nm付近の透過率曲線の長波長側への移動は、配位子場強度の小さな増加によるものと考えられる。また、配位子場の変化があった場合は、図2.8, 2.9の可視域中央の透過率ピークの長波長側（吸収ピークの短波長側）に変化が見られなければならないが、図のように、ほとんど大きな変化が見られなかった。これは、反対側の透過端の大きな加熱シフトにより、その変化が隠されてしまったためと考えられる。

本研究で見られた着色ガラスのサーモクロミズム現象の発生する機構については、現在更に研究中であるが、添加した第2, 第3成分酸化物のバンドギャップエネルギーが加熱にともなって減少することにより、ガラスの短波長側吸収端が長波長側にシフトすることが主な駆動力と考えられる。バンドギャップのエネルギーの温度変化、即ち、価電子帯と伝導帯の相対位置の変化は、主として、格子の熱膨張によるものと、格子と電子の相互作用によるものとが考えられる。後者は、伝導帯および価電子帯のなかでの電子や正孔の動き易さ（易動度、換算質量）に関係している。しかし、本実験結果を見る限り、前者の熱膨張による格子の物理的変化のほうが大きく影響しているものと考えられる。

従来、サーモクロミックガラスは、透明ガラス中に  $CdS$ ,  $Si$  等の半導体微粒子を析出させることにより作製されている。<sup>11)</sup> また、最近では、 $VO_2$  などの半導体をガラス表面に蒸着し、この半導体膜のガラス-結晶間の状態変化を利用するものなどがある。<sup>16)</sup> 後者は、ガラスそのもののサーモクロミズムを示すわけではないので本研究のガラスとの比較の対象にはならない。

半導体ドーピングガラスのサーモクロミズムは、析出半導体のバンドギャップの温度変化により発生すると考えられている。本研究で添加した  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ti$ ,  $Cu$  などの酸化物は化合物半導体として知られるものであ

り、本研究で確認された現象も同様の機構によるものと考えられる。ただ、本研究で得られたガラスは、あくまで第2, 第3成分をガラスの構成成分として添加したものであり、微結晶等の析出を伴うものではないため、従来のサーモクロミズムガラスより作製しやすさの点で優れている。また、重金属含有シリカガラスにおいても同様の現象が紫外域において確認されているが、<sup>17)</sup> 重テルル酸塩自体の吸収端が可視光領域に近いところにあるため、可視域におけるサーモクロミズム発生に適している。

### 3. まとめ

$TeO_2$  系ガラスは古くからその存在を知られていたにもかかわらず、構造や基本的物性等のデータが少なく、不明の点が多いガラス系である。非線形光学材料への応用研究が引金となって研究が進められ、その姿が次第に明らかになってくるとともに、更に新しい応用の道が開けてきた。

当研究グループにおける新しい応用に関する探索研究からも、光学記録材料への応用、波長変換ガラスへの応用、そして、サーモクロミックガラスへの応用など、新規の応用への足がかりができたと考えられる。もちろん、実用化を考慮した場合は、これらの物性のよりシャープな発現にむけての研究が必要となろう。

今後の展開が楽しみである。

### 参考文献

- 1) 作花, 境野, 高橋編, ガラスハンドブック, 朝倉書店, p882 (1975)
- 2) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina & T. P. Shaikoshavaikovskaya, handbook of glass data, part-B, Elsevier, p672-710, (1985)
- 3) 山根正之編, ニューガラス, 日本規格協会, p150 (1989)
- 4) 同上, p138-139
- 5) G. B. Rothenberg, Glass Technology, Noyes DataCo., p118-120 (1976)
- 6) ニューガラス, 日本規格協会, p135-137 (1989)
- 7) 高田, 山根, J. D. Mackenzie, Proc. 3rd Meeting on Glasses for Optoelectronics, p24-25 (1992)
- 8) S. Tanabe, K. Hirao & N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, 122 p79 (1990), 虎溪, New Glass, 5(2) p195 (1990)
- 9) 田部勢津久, 希土類 No.23 p67 (1993)
- 10) S. R. Elliott, in: physics of amorphous materials (longman, London and New York, 1983) p234
- 11) S. Ogawa & S. Sagara, in: Proc. 3rd Int. Symp. New Glass. Tokyo, Japan, October 1991, p112
- 12) Y. P. Varshini, Physica, 34 p149 (1967)
- 13) A. S. Marfunin, in: physics of minerals and inorganic materials (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 1979) p234

- 14) *ibid*, p228  
 15) *ibid*, p83  
 16) P. Jin & S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 p1478 (1994)  
 17) G. Li, M. Nogami & Y. Abe, *J. Mater. Res.*, 9 p2319 (1994)

表2.2 各種ガラスの透過限界波長の温度シフト割合  
 および40℃における透過限界波長

glass	shift (eV/deg)	cut-off (40℃,nm)
TN- 1	-9.0 x 10 <sup>-4</sup>	361
TN- 2	-9.3 x 10 <sup>-4</sup>	355
TN- 3	-9.2 x 10 <sup>-4</sup>	351
-----		
TTI- 1	-7.3 x 10 <sup>-4</sup>	410
TTI- 2	-6.9 x 10 <sup>-4</sup>	404
TTI- 3	-6.4 x 10 <sup>-4</sup>	395
-----		
TFE- 1	-7.0 x 10 <sup>-4</sup>	549
TFE- 2	-7.9 x 10 <sup>-4</sup>	519
TFE- 3	-7.2 x 10 <sup>-4</sup>	503
TFE- 4	-6.3 x 10 <sup>-4</sup>	465
-----		
TNCU- 1	-7.1 x 10 <sup>-4</sup>	446
TNCU- 2	-7.6 x 10 <sup>-4</sup>	436
TNCU- 3	-8.3 x 10 <sup>-4</sup>	435
TNCU- 4	-6.8 x 10 <sup>-4</sup>	409
-----		
TNCO- 1	-6.2 x 10 <sup>-4</sup>	386
TNCO- 2	-8.2 x 10 <sup>-4</sup>	360
-----		
PBCU- 1	-6.5 x 10 <sup>-4</sup>	435
PBCU- 2	-5.4 x 10 <sup>-4</sup>	418
PB- 1	-7.2 x 10 <sup>-4</sup>	352
PBF- 1	-3.6 x 10 <sup>-4</sup>	576
PBF- 2	-5.8 x 10 <sup>-4</sup>	472
-----		
PSCU- 1	-5.5 x 10 <sup>-4</sup>	472
PSCU- 2	-6.2 x 10 <sup>-4</sup>	446
PS- 1	-8.0 x 10 <sup>-4</sup>	367
PSF- 1	-4.3 x 10 <sup>-4</sup>	563
PSF- 2	-6.5 x 10 <sup>-4</sup>	463

The error was estimated to be  $\pm 1\%$  on the shift rate and  $\pm 1$  nm on the cut - off wavelength.

### 3. ゴルーゲルコーティングによる非晶質無機多孔体複合皮膜に関する研究

#### 3.1 ゴルーゲル法のTiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングによる表面改質と複合膜化

##### 3.1.1 緒言

アルミニウム上の陽極酸化処理による多孔質アルミナ皮膜（以下皮膜と略記）への金属アルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングに関しては、浸漬法（ディップ法）あるいは電気泳動法（電着法）によりSiO<sub>2</sub>が皮膜の細孔中及び皮膜上にコーティングできることが報告されている。

しかし細孔径がおよそ10~200nmに制御された孔中に種々の無機酸化物ゾルがどのように侵入するのか、またゲルが細孔をいかに充填し被覆化していくのか、詳しい過程はまだ明らかにされていない。今後ゾルーゲル法によりコーティングしたセラミックスの複合膜の利用発展を図るためには、ゾル組成の検討が必要であり、またゾルの孔中への侵入状態や孔壁の表面改質の状態などを調べることが重要である。一方、ゲルで充填または被覆された複合膜の密着性、硬さ及び耐化学性などの特性を向上させ、再現性を高めることが望まれている。

そこで本研究ではこうした背景を踏まえ、ゾルーゲル法のディップ法により皮膜へのTiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングによる複合化を検討し、主に複合膜の微細構造、密着性、表面改質状態及び耐アルカリ性について調べた。

##### 3.1.2 実験方法

###### 1) 皮膜基板の作製

皮膜は、純度99.99%Al板を用いてシュウ酸及びリン酸溶液中での陽極（アノード）酸化法により基板表面に生成させた。以下皮膜の種類は用いた溶液の名を付けて区分した。シュウ酸皮膜の生成はAlを20℃、3%濃度のシュウ酸溶液中で直流70Vを印加する定電圧電解法により30分処理をし、厚さ約3μm、孔径約30~50nmの膜を得た。同様にリン酸皮膜の生成は21℃、15%濃度のリン酸溶液中で100V、40分間の定電圧電解により約7μm、孔径約100~150nmの膜を得た。

##### 2) ディップコーティング

###### a) ゴルの組成

###### (1) TiO<sub>2</sub>ゾル

皮膜へのコーティング用TiO<sub>2</sub>ゾルは、チタンテトラ-iso-プロポキシド [Ti [OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] に、アセチルアセトン (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)、水及びエタノールを1:1:3:9の比に混ぜて調整した黄色透明ゾルを用いた。このゾルは湿気（水分）を遮断した環境で作り保存すると、ゲル化までの経時変化が小さく長期間使用できる。

###### (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル

コーティング用のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルはアルミニウムトリ-sec-ブトキシド [Al (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] に安定化剤としてのアセト酢酸エチル (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) を加え、さらに水及び2-プロパノールを1:1:5:21の比に混ぜて調整した無色透明のゾルを用いた。

###### b) コーティング条件

- (1) ゴル中への浸漬時間：10分
- (2) 引き上げ速度：60, 180, 360, 508mm/min
- (3) 引き上げ後の乾燥時間：10分, 24時間（室温）
- (4) 加熱処理：温風乾燥器, 200℃, 30分
- (5) ディッピング回数：1, 3, 5回

##### 3) 後処理

ディップコーティングにより得られた複合膜は、必要に応じて耐化学性を改善するための後処理として、98℃以上の熱水中で45分間水和処理した。

##### 4) 複合膜の評価

コーティング膜の色調、外観観察及び表面光沢の変化を調べると共に、複合膜化の状態を微細構造観察と耐アルカリ試験を行って比較検討した。

### 3.1.3 結果及び考察

#### 1) シュウ酸皮膜へのコーティング

リン酸皮膜に比べて細孔径が30~50nmと小さいシュウ酸皮膜へのTiO<sub>2</sub>コーティングについては、色調はゾルからの引き上げ速度の上昇に伴い、換言すれば膜厚の増加と共に僅かに黄味と不透明さを増す。この原因はTiO<sub>2</sub>ゾルが黄を呈し、微細粒子からなるゲル膜が厚くなるためと考えられる。TiO<sub>2</sub>粒子が黄を呈する原因は、紫外可視・赤外吸収スペクトルを測定して検討したが、特定できる吸収が認められず結論は得られなかった。

同様のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング膜では、無色透明の膜が淡い種々の干渉色を呈した。

シュウ酸皮膜へのコーティング時におけるTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルからの引き上げ速度と生成膜厚との関係を比較した結果が図3.1である。どちらのゾルを用いても、得られる膜厚は引き上げ速度に比例しており、このゾル組成ではTiO<sub>2</sub>膜の方がおよそ2倍の膜厚となる。しかし場合によっては、逆にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルを用いた方が被覆層を薄く制御できる利点がある。

これらのコーティング時における最適な引き上げ速

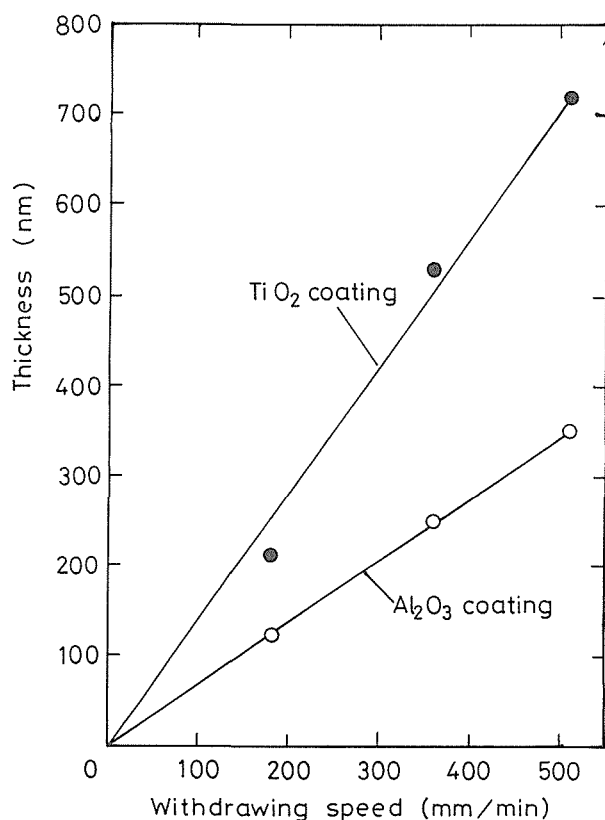


図3.1 引き上げ速度によるシュウ酸皮膜上のコーティング膜の厚さ制御

度を、コーティング膜の表面状態と複合膜の破断面観察とから調べたところ、180mm/minであった。引き上げ速度が60mm/minの時は、コーティング膜が薄いため下地の孔の影響を受けて図3.2に示したような60~120nmの大きな孔となり、完全な被覆層とならない。つまり引き上げ直後の皮膜上の湿潤ゲルは、孔壁を伝って細孔中に侵入して孔壁を改質し、孔によっては約15~25nmの大きさのゲル粒子が認められる。孔壁の改質状態は、孔径が小さいため明らかにできなかった。

引き上げ速度が180mm/min以上の時のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆膜の破断面には、図3.3に示したように僅かに微粒子化現象が認められる。従って、これらの複合膜はち密性が完全でないため、酸及びアルカリ等の溶液に対する耐化学性の向上は期待したほど上がらないと推察される。

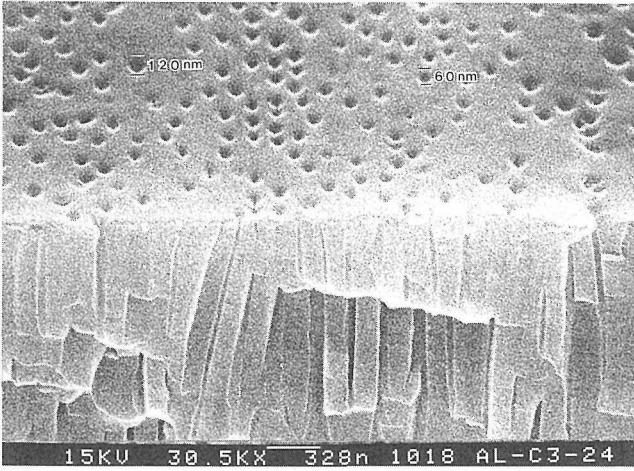
複合膜の密着性は、ゾルが孔中に侵入するので基本的には極めて優れている。念のため敢えて極端な180度折り曲げによる密着性を調べた結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング膜の場合は膜厚（換言すると引き上げ速度）に関係なく剥離は認められなかったが、TiO<sub>2</sub>膜の場合に引き上げ速度が360mm/min以上の時、コーティング膜が厚くなるため剥離現象が見られた。なおコーティング膜の厚さは、引き上げ速度の他に金属アルコキシドの濃度でも制御できる。

表面光沢に及ぼす引き上げ速度の影響は、図3.4に示したようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の方が光沢度が高い以外は、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜との曲線に類似の傾向が認められる。引き上げ速度が180mm/min以下では、光沢度は急激に上昇するが、図3.2に見られる大きな孔発生が起るため図からは省略した。180~508mm/minの範囲内では、どちらの曲線も180mm/minの時優れた結果が得られている。360mm/min以上では、目視観察でも膜厚が厚くなるほど、膜の不透明化が進む傾向が認められた。

以上のように、これらのゾル組成を用いた限りにおいては、シュウ酸皮膜へのコーティングでは若干ゾルが孔中に侵入するものの充填化はおこらず、皮膜上へのコーティングになることが分かった。また複合膜の密着性が優れており、孔壁のゲルによる改質もなされていると思われる。

#### 2) リン酸皮膜へのコーティング

孔径の小さなシュウ酸皮膜に対して、孔径が100~150nmと大きく膜厚が7μmのリン酸皮膜では、簡単には皮膜上コーティングとならず、細孔中へのコーティングとなる。すなわちTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルを用いると、



Withdrawing speed 60mm/min  
Number of dipping : 1

図3.2 引き上げ速度 $60\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ によるシュウ酸皮膜上のアルミナ膜の微細構造

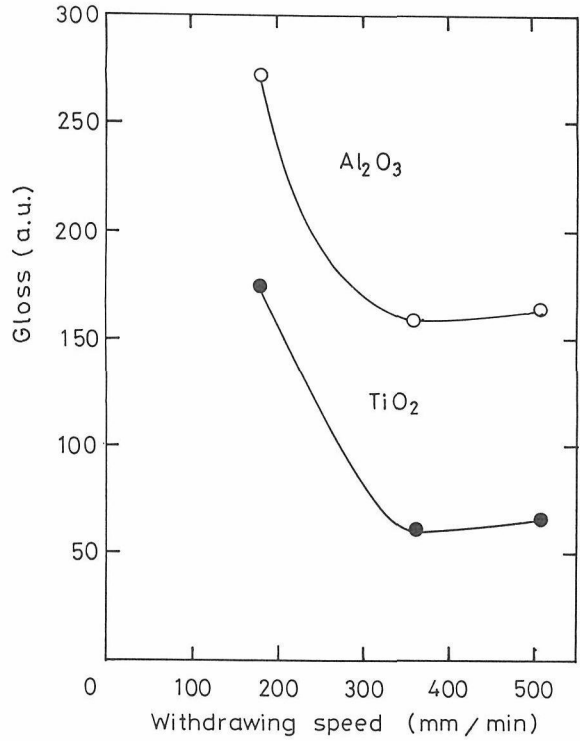
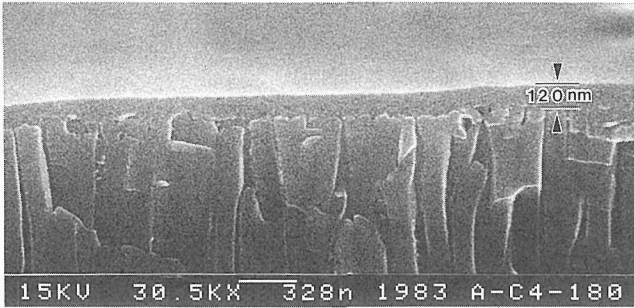
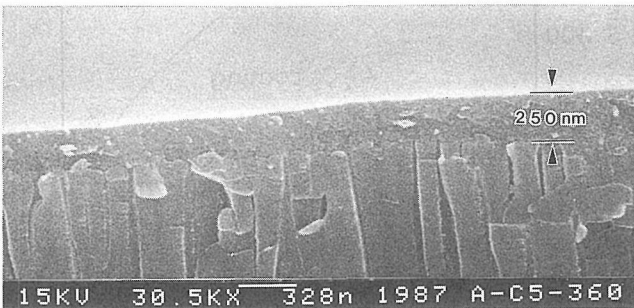


図3.4 シュウ酸皮膜上のコーティング膜の表面光沢に及ぼす引き上げ速度の影響



Withdrawing speed 180mm/min



Withdrawing speed 360mm/min



Withdrawing speed 508mm/min

図3.3 引き上げ速度の上昇に伴うシュウ酸皮膜上のアルミナコーティング膜の増厚化

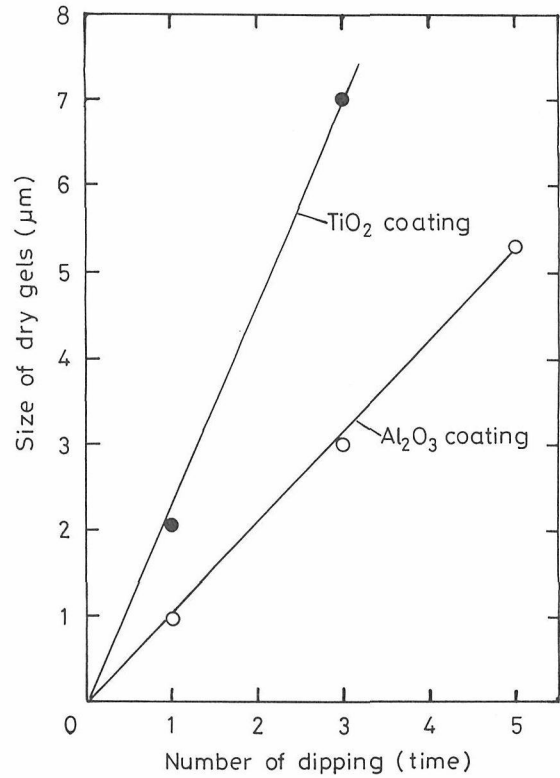


図3.5 リン酸皮膜へのゾルのコーティング回数と細孔中のゲルの大きさとの関係

リン酸皮膜では1回当りのコーティングで孔をミクロン単位の大きさで埋めることができる。図3.5はコーティング回数と孔中のゲルの大きさとの関係を比較した結果である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルでは1回コーティングで約1 $\mu$ m, TiO<sub>2</sub>ゾルでは約2.3 $\mu$ mの大きさのゲルで細孔を埋めることができる。従ってTiO<sub>2</sub>ゾルでは、5回コーティングで皮膜を被覆することができるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルの場合は5回コーティングでも孔を埋め尽くすことはできない。リン酸皮膜中で予想した以上に大きなゲルが沈積する原因は、孔壁が活性化ため孔中に一旦侵入したゾルが出られずに、細孔凝縮を起こすためと考えられる。それ故、孔中のゲルは電顕観察の範囲内では粒子化が見られず、かなりら密である。またコーティングの際には、明かに孔壁の表面改質がなされている。図3.6はコーティング回数と孔壁のゲル改質層の厚さとの関係を調べた結果である。曲線から明かなように、改質層の厚さはどちらのゾルの場合も最初の第1回目のコーティングの際に厚く付き、その後は直線的な改質ができることが分かる。つまり孔壁が濡れ性に優れていることを実証しており、かつ改質層を厚く言い換えれば細孔径をナノメートルのオーダーで制御できることを明らかにしている。例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルでは、最初のコーティングで孔壁は8.5nmの厚さで改質され、その後は1回当たり約1.75nmずつ改質できる。こうした結果は皮膜の新たな機能化への展開を示唆している。

一方、複合膜の耐化学性試験を行うにあたって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルによるコーティング回数とリン酸皮膜表面の孔数との関係を調べたところ、図3.7に示した結果が得られた。5回コーティングでは孔数は約半分に減少しているものの、皮膜が被覆されていないため耐化学性の向上はあまり期待されない。TiO<sub>2</sub>ゾルでは5回コーティングにより被覆されるが、被覆膜厚が厚すぎてクラックが発生するため、期待したほどの耐化学性は考えられない。そこで、こうした不完全な複合膜の耐化学性を高めるために、熱水中で水和処理し、膜中の空孔や隙間などの欠陥を埋める試みを検討した。この結果図3.8の耐アルカリ試験結果に見られるように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>膜ともコーティング回数の増加と水和処理により、耐アルカリ性が向上することが明かとなった。特に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合膜の方が熱水に対する反応効果が大きく、優れることが分かった。

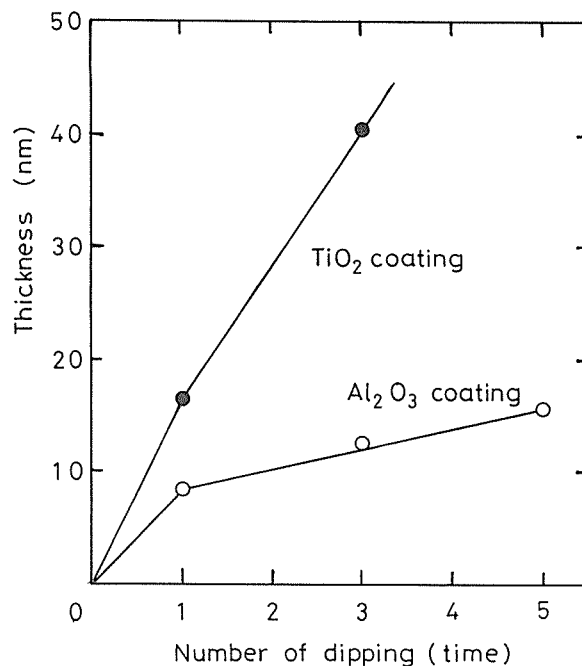


図3.6 コーティングによる細孔壁の表面改質と改質層の厚さの制御

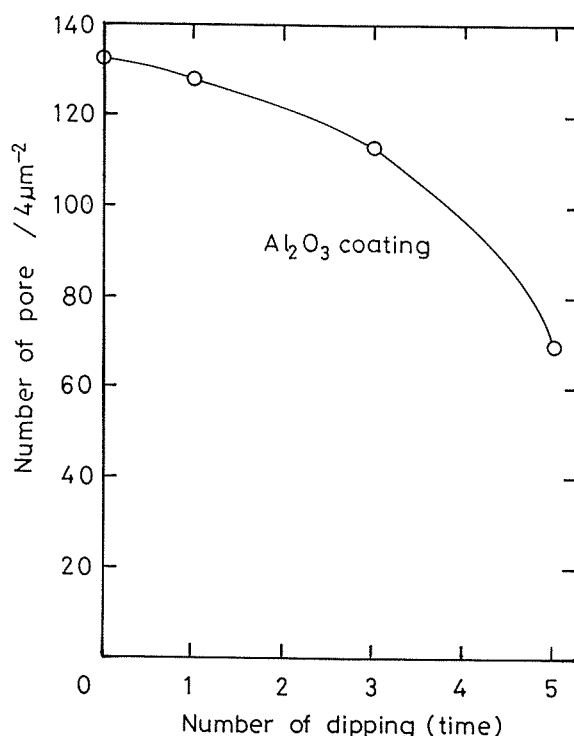


図3.7 リン酸皮膜の細孔数に及ぼすコーティング回数の影響

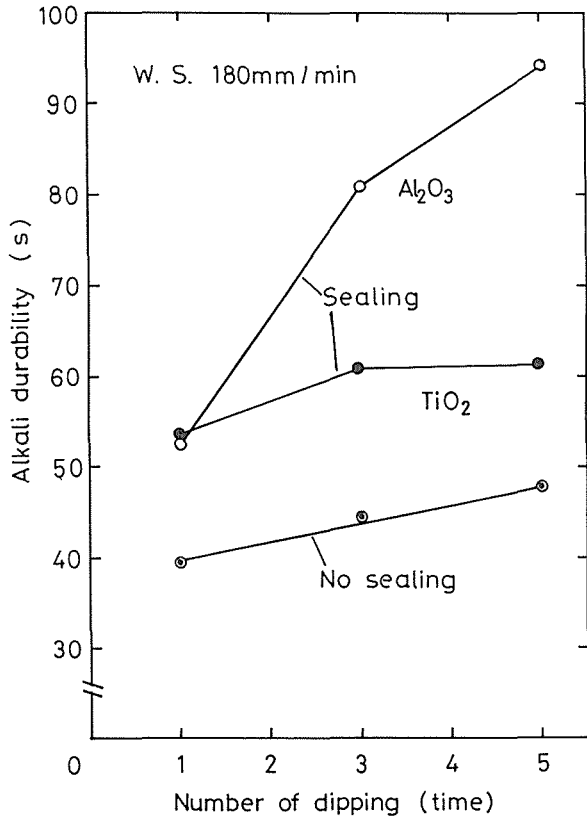


図3.8 リン酸皮膜-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合膜の耐アルカリ性に及ぼすコーティング回数と封孔処理の効果



## 3.2 ZrO<sub>2</sub>コーティングによる超耐化学性化と機能化

### 3.2.1 緒言

陽極酸化処理はアルミニウムに耐摩耗性、耐食性、電気絶縁性および装飾性を付与するための有効な表面改質法である。陽極酸化皮膜は無定型アルミナ<sup>(1)</sup> 疑似ペーサイト<sup>(2)</sup> から構成されるが、耐食性に欠けるため中性や微酸性のみに使用環境が限定されている。強アルカリ性や強酸性における耐食性を維持するには、他の表面改質処理による皮膜の複合化が必要となる。アルミニウム陽極酸化皮膜（以下、陽極酸化皮膜）は、直管型の細孔を持つ六角柱状セルが縦に平行に並んだ規則的な構造を有するため<sup>(3)</sup>、陽極酸化皮膜上に耐食性に優れた材料を被覆し、さらに細孔中への充填ができれば、皮膜の耐食性の向上が図られる。またこの際、充填層が被覆された層を楔止め(keying)する効果により、生成複合皮膜の密着性の向上も期待される。この被覆材料は耐食性に優れ、細孔中に充填可能な材料であれば金属、有機および無機のいずれの物質でも良い。金属アルコキシドの加水分解・重縮合を利用して作製したゾルのゲル化を応用したゾル/ゲル法はガラスやセラミックスの低温合成法<sup>(4)</sup> として確立された方法であるが、特にゾル溶液に基板の浸漬・引き上げと乾燥・加熱からなる操作を繰り返すディップコーティング法はガラス<sup>(5)</sup><sup>(6)</sup>、セラミックス<sup>(7)</sup>、金属基板<sup>(8)</sup><sup>(11)</sup> への金属酸化物被覆法としても多くの研究が行われている。

そこで、本研究では、ゾル/ゲル法を利用したディップコーティング法により、金属酸化物の陽極酸化皮膜細孔内への充填および多孔質層上への被覆を試み、アルミニウム陽極酸化皮膜の耐アルカリ性の向上を図ることを検討した。既応の研究としては、ゾル/ゲル法に電気泳動法を組み合わせたコーティング法により、陽極酸化皮膜に対するシリカの被覆に関する研究が行われ、陽極酸化皮膜を基板に用いた場合には、アルミニウム素地の基板よりも被覆されるシリカの量が増加することが報告されている<sup>(12)</sup>。また、陽極酸化皮膜を分離膜等への応用を図るために、細孔壁上へシリカを被覆し、従来困難であった細孔径の制御を著者らが可能にしている<sup>(13)</sup>。しかし、この複合皮膜の封孔処理後の耐アルカリ性は、未被覆の封孔処理後の皮膜に比べて、2倍程度改善されるに過ぎない<sup>(14)</sup>。

このため、本研究では、さらなる耐アルカリ性の向上を目指し、Zr酸化物をディップコーティング法により被覆し、その複合皮膜の耐アルカリ性を調べた。その結果、耐アルカリ性が未被覆の皮膜に比べて約500倍以上向上し、被覆条件中で特に重要な浸漬回数、皮膜の乾燥および加熱雰囲気各パラメータについて検討を行ったところ、複合皮膜がアルカリ腐食に対して自己修復作用を示し、超耐アルカリ性化に関する新たな知見が得られた。

### 3.2.2 実験方法

#### 1) 陽極酸化

陽極酸化処理には、陽極酸化皮膜の細孔数を減少させかつ細孔径を拡大させるために、電解浴に硫酸やシュウ酸よりも化学溶解力が大きく、かつ高い電解電圧を負荷できるリン酸溶液を用いた。厚さ0.5mmのアルミニウム板(99.99mass%)を、294Kの15vol%リン酸溶液中にて直流70Vを負荷する方法により0.6ks、2.4ksおよび5.1ks定電圧電解し、孔径約100~150nmで、厚さ約1 $\mu$ m、3 $\mu$ mおよび11 $\mu$ mの陽極酸化皮膜を作製した。試料にはこれらを50mm×20mm×0.5mmに切り出し、基板として使用した。

#### 2) ゾルの調整

ゾル溶液は、試薬のジルコニウムテトラ-n-ブトキシド(純度99.99mass%)、ジエチレングリコール(水分0.1mass%以下)、脱水エタノール(水分0.005mass%以下)および脱イオン水を用い、次のように調整した。最初にジルコニウムテトラ-n-ブトキシドに所定量の半分の脱水エタノールで希釈したジエチレングリコールを加え、1.8ks攪拌した。次いで、所定量の半分の脱水エタノールで希釈した脱イオン水を加えて5.4ks攪拌し、透明なゾル溶液を得た。なお、必要に応じてゾル溶液の室温における粘度をウペローデ型粘度計を用いて測定した。ジエチレングリコールの添加は加水分解による沈澱生成を抑制する効果があり、その添加量は安定なゾルの生成が報告されているモル比でジエチレングリコール:Zrアルコキシド=2:1<sup>(15)</sup>とした。また、エタノールはブタノールのような高級アルコールに比べて加水分解速度が遅いという特徴<sup>(16)</sup>を有し、その添加量はアルコキシドに対して、

モル比で約4倍の水を添加しても安定なゾルの生成が確認されているZrアルコキシド：エタノール＝1：50<sup>(15)</sup>とした。

### 3) ディップコーティング

ディップコーティングに用いた装置の概略図を図3.9に示す。基板をゾル溶液に浸漬して3mm/sの一定速度で引上げ、さらに室温における乾燥と加熱処理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。このコーティング操作は最高15回まで繰り返した。そして、コーティング前後の基板の質量を精密に秤量し、コーティング前の基板質量に対する単位面積あたりの各コーティング回数までの基板の質量増加を被覆量として表した。なお、コーティング雰囲気中湿度のZr酸化物皮膜の光透過率や表面粗さに及ぼす影響が報告されていることから<sup>(17)</sup>、本研究では大気湿度変化の影響を除くためゾル溶液の調整からゾル溶液中への浸漬・引上げまでの操作は相対湿度45～50%のN<sub>2</sub>雰囲気にて行った。また、乾燥処理はいずれも室温にて、引き続きN<sub>2</sub>雰囲気中に0.3ks保持する方法と、N<sub>2</sub>雰囲気中に0.3ks保持した後に0.13Paの低真空中に0.3ks保持する方法および大気中に0.3ks保持する方法の3種類について行った。次いで、加熱処理は大気、O<sub>2</sub>およびAr雰囲気中573Kにて行った。

### 4) 複合皮膜の評価

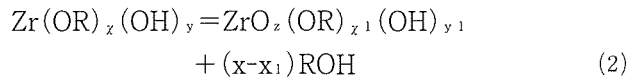
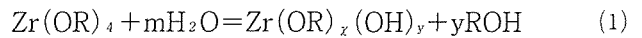
複合皮膜の評価は起電力測定試験<sup>(18)</sup>による耐アルカリ性の評価と破断面のSEM観察について行った。起電力測定試験器はJIS H8681に規定された方法にしたがって試作した。10mass%NaOH水溶液を皮膜に接

触させ、1mVの電位が検出されるまでの時間を測定し、これを皮膜が溶解し、アルミニウム素地が露出するまでの時間として表した。SEM観察は基板を約180°に折曲げることにより皮膜を破断し、その破断面を観察した。SEMには0.7nmの超高分解能を有する電解放射型SEMを用いた。また、複合皮膜の同定は、厚さが極めて薄いため、X線入射角度を2°とした薄膜X線回析法(CuK $\alpha$ , 40kV, 200mA)により行った。

### 3.2.3 結果および考察

#### 1) ゾルの粘度

ディップコーティング法による被覆される皮膜の厚さは、ゾル中の酸化物成分の濃度、ゾルの粘度、ゾル溶液からの引上げ速度、加熱条件に大きく依存する<sup>(4)</sup>。特に、ゾルの粘度は、次式<sup>(19)</sup>で表すことのできるZrアルコキシドの加水分解および重縮合反応速度に依存し、時間とともに漸次変化する。



ここで、OR：アルコキシル基、 $z = [4 - (x_1 + y_1)]/2$

陽極酸化皮膜の細孔中にゾルを充填させるためには、ゾルの粘度を低く保ち、さらに均一な複合皮膜を生成させるためには、最高15回に及ぶディップコーティング中の粘度変化を最小限にする必要があるため、最初にゾルの粘度の経時変化について調べた。ゾルの組成はモル比でZrアルコキシド：ジエチレングリコール：脱水エタノール：脱イオン水＝1：2：

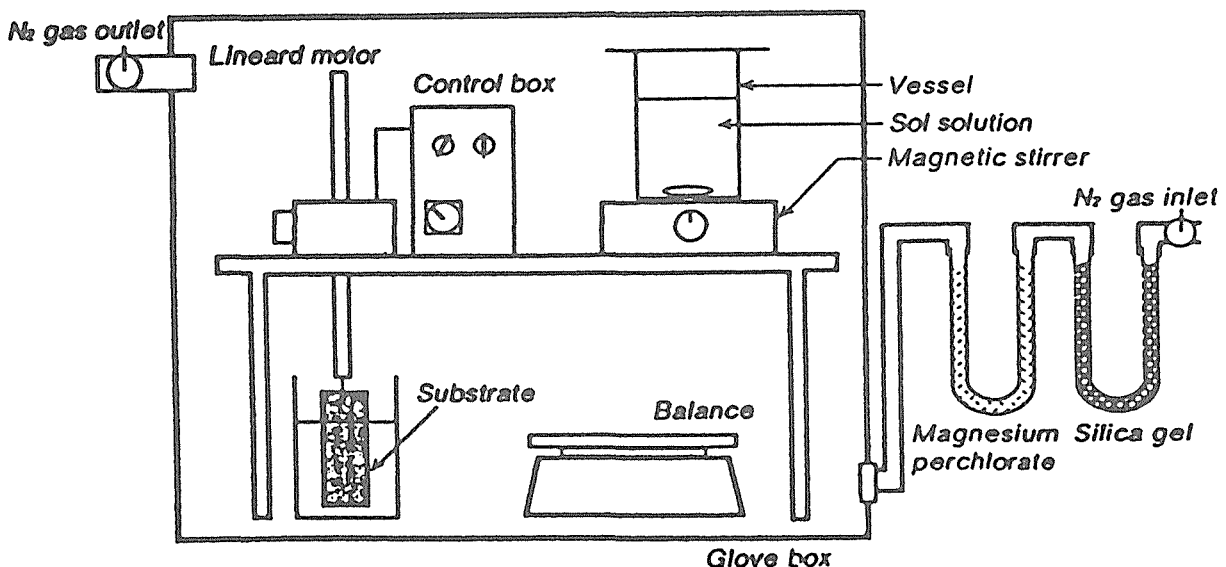


図3.9 ディップコーティングの実験装置

50 : Xとし、Xを0～4まで加え、水の割合が粘度変化に及ぼす影響についても併せて調べた。その結果を図3.10(a)に示す。Xが4の場合、水を加えた後、直ちにゲル化した。その他の条件では、水の割合が多いものほど、短時間で粘度は増大したが、反対に水の割合が少なく、例えばXが2では、長時間でも粘度はほとんど増加せず345.6ksでも2 mPa・sを越えなかった。次に、Zrアルコキシド：ジエチレングリコール：脱水エタノール：脱イオン水=1：2：X：2とし、Xを38～150まで加え、脱水エタノールの割合が粘度変化に及ぼす影響を調べた。その結果を図3.10(b)に示す。脱水エタノールの場合水と反対に、脱水エタノールの割合が多く、Zrアルコキシドを希釈したものほど長時間でも粘度はほとんど増加しなかった。しかし、脱水エタノールの割合を増加し、ゾル中の酸化物の濃度を過度に希釈すると十分な厚さの皮膜が得られなくなるおそれがあるため、345.6ksまでに比較的粘度の変化の程度が小さかったZrアルコキシド：ジエチレングリコール：脱イオン水：脱水エタノール=1：2：2：50の割合に調製したゾルを、ディップコーティング溶液に用いた。

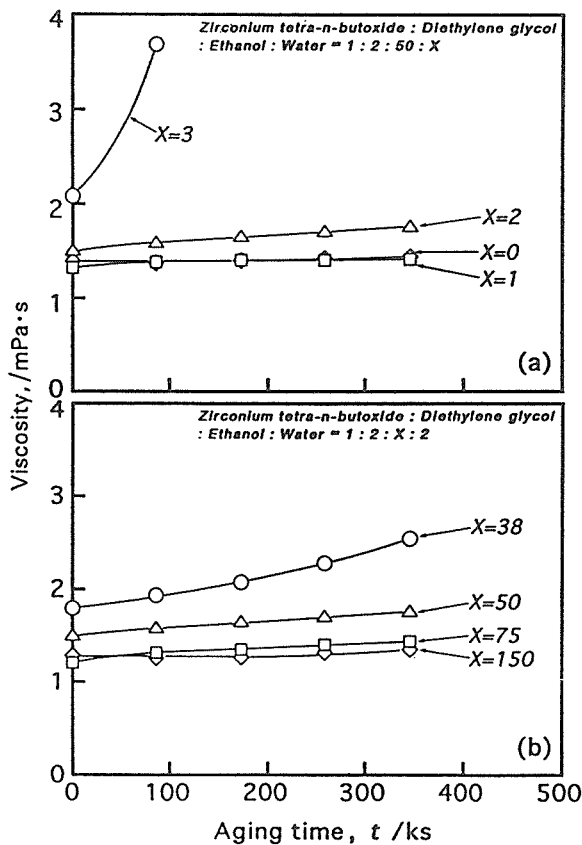


図3.10 ゾルの粘性変化に及ぼす水(a)とエタノール(b)の効果

## 2) コーティング回数

コーティング回数に伴う陽極酸化皮膜基板の被覆量の変化を図3.11に示す。基板には陽極酸化皮膜厚さが3  $\mu\text{m}$ のものを用いた。コーティング後の乾燥は室温で大気中にて0.3ks、加熱はO<sub>2</sub>雰囲気中573 Kにて1.8ks行った。被覆量は14回のコーティングまでコーティング回数とともに直線的に増加し、それ以後のコーティングでは被覆量の増加が停滞する傾向を示した。このような不連続な被覆量の変化は、被覆が細孔壁へのZr酸化物の被覆ならびに細孔中へのZr酸化物の充填から、多孔質層上へZr酸化物の被覆層の形成へ移行していることを反映していると推定される。

図3.12には陽極酸化皮膜厚さ3  $\mu\text{m}$ の基板を用いた場合のコーティング前と15回コーティング後および11  $\mu\text{m}$ の基板を用いた場合の10回コーティング後における皮膜破断面のSEM像を示す。厚さ11  $\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜の場合、コーティング回数が10回では、Zr酸化物が細孔内に充填されている過程であり、被覆層の形成はまだ認められない。Zr酸化物が充填された細孔には、加熱処理時に形成された未反応の蒸発成分によるものと推定される気泡が比較的多く認められる。さらに、陽極酸化皮膜のバリアー層に接する細孔底部について観察したところ、表面側と同様にZr酸化物の細孔壁への被覆と充填が観察された。一方、厚さ3  $\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を用い15回のコーティングを行った場合には、多孔質層の上に厚さ約0.3  $\mu\text{m}$ の被覆層の形成が確認された。しかし、厚さ11  $\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜に10回のコー

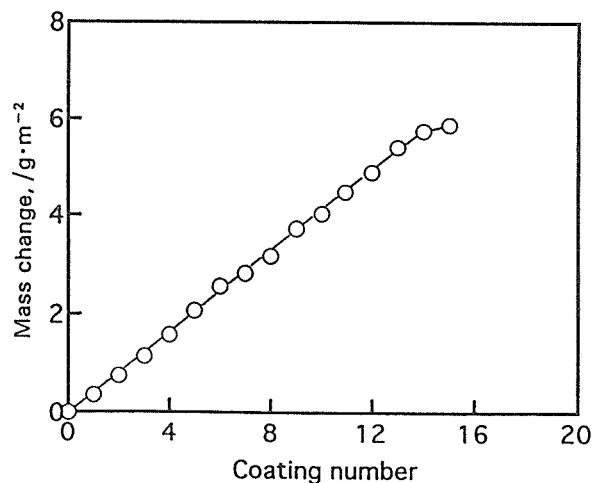


図3.11 厚さ3  $\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜上へのコーティング回数と被覆量との関係 (コーティング膜は室温で5分間乾燥後、300℃の酸素雰囲気中で30分加熱処理した。)

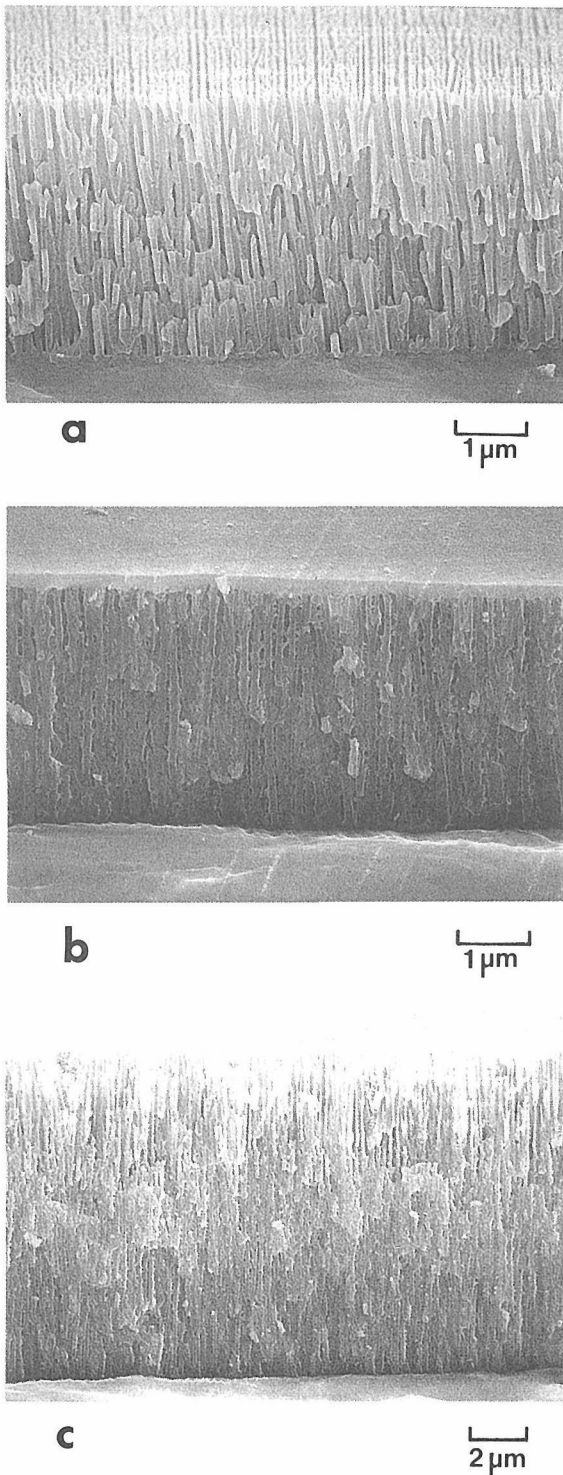


図3.12 コーティング前の陽極酸化皮膜(a), 15回コーティング複合膜(b)及び10回コーティング複合膜の破断面SEM像

ティングを行った場合と同様に、多孔質層の細孔内へのZr酸化物による完全な充填は観察されなかった。また、コーティング前の基板に比べて、細孔壁がZr酸化物で覆われ、孔径が若干縮小した。なお、Zr酸化物の被覆層は極微細なZr酸化物粒子から構成され、亀裂や気泡の介在は認められなかった。

この被覆層が形成された複合皮膜について薄膜X線回折を行った結果を図3.13に示す。なお、コーティング前の陽極酸化皮膜の薄膜X線回折パターンも併記した。ゾルゲル法では加熱により加水分解によって生じた水酸基やアルキル基が離脱し、それとともに重合が進み酸化物非晶質を形成することが知られている<sup>(20)</sup>。いずれの場合も、アルミニウム素地のシャープな回折ピークの他に形状が異なる非晶質のブロードな回折ピークが認められた。つまり、陽極酸化皮膜も無定型アルミナ<sup>(1)</sup>から構成される非晶質であるため、これに被覆層の非晶質酸化物のブロードな回折ピークが重なったものが複合皮膜の回折パターンであると考えられる。この種の非晶質酸化物は、加熱温度が723Kを超えると結晶化し、結晶構造が立方晶に近い正方晶ZrO<sub>2</sub>が生成することが既に確認されている<sup>(15)</sup>。

### 3) 耐アルカリ性

図3.11の基板の陽極酸化皮膜厚さ3 μmの複合皮膜について起電力測定試験を行った結果を図3.14に示す。コーティング回数とともに皮膜の溶解時間が増加し、15回で溶解時間が著しく増大した。この溶解時間の飛躍的な増大は、図3.11の被覆層の形成が確認されたコーティング回数と一致した。また、厚さ1 μmの陽極酸化皮膜の場合には、Zr酸化物皮膜の形成が確認されている10回のコーティングで溶解時間が1275.6sであることがすでに著者らの実験で確認されているため、皮膜の溶解時間はZr酸化物が充填されている多孔質層の厚さには影響されないことが判った。

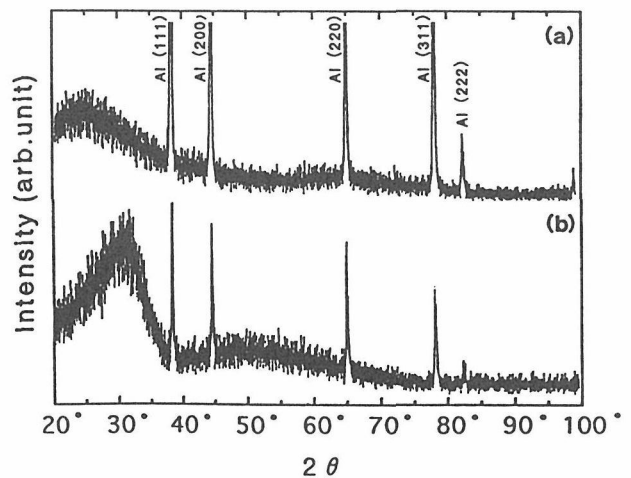


図3.13 陽極酸化皮膜(a)と5回コーティング複合膜(b)のX線回折パターン

図3.15(a)と(b)はコーティング回数がそれぞれ15回と5回の試験片について、複合皮膜が溶解するまでの時間と起電力の関係を表したものである。なお、図3.15(c)は図3.15(a)のコーティング回数が15回の場合について5~7ksを拡大した曲線である。陽極酸化皮膜は絶縁皮膜であるから測定開始直後の起電力はいずれの場合も0mVであるが、その後、コーティング回数が5回の皮膜の起電力は、皮膜の溶解時間まではほぼ直線的に増加した。一方、15回の皮膜では、起電力が0.007~0.033mVの振幅で増加、減少を繰り返す小さな振動を示す場合と振幅が約0.085mVである大きな振動を伴いながら緩やかに増加する特殊な挙動が確認された。このような二つの挙動は、被覆層が形成されたすべての複合皮膜に認められた。図3.16には、コーティング回数が15回で、起電力測定試験後の複合皮膜破断面のSEM像を示す。アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面でアルミニウムの溶解により生成した空洞が原因となり、破断時に陽極酸化皮膜はアルミニウム素地から容易に剥離した。厚さ約0.2 $\mu$ mのZr酸化物皮膜には亀裂や気泡は認められず、また多孔質層の上部が細孔壁のみを残してセルが溶解した様子が観察された。被覆前の陽極酸化皮膜に同様の試験を行ったところ、細孔壁もセルと同様に完全に溶解したことから、残った細孔壁は、被覆中あるいは試験中に耐アルカリ性に優れた反応生成物に改質されたものと推定される。この反応生成物は、アルミニウムがアルカリ域で溶解した $AlO_2^-$ イオン<sup>(21)</sup>が、Zr酸化物あるいは細孔の構成成分と反応して生成されたものと考えられる。

したがって、複合皮膜の溶解過程を次のように考察することができる。NaOH溶液はZr酸化物の粒子間の微細な空隙を通り多孔質層に達する。その後はNaOH溶液がバリア層までセルを溶解しながら進む経路と、細孔壁に沿って進む二通りの経路が考えられる。セルを溶解しながら進む場合はセル中心部での溶解が優先的に進行する。それゆえ、最終的には皮膜の多孔質構造がセルとセルの界面で分離するため、一次元トンネル構造のユニットセルとなる。この様子は図3.16にて観察されている。また細孔壁に沿った経路では、

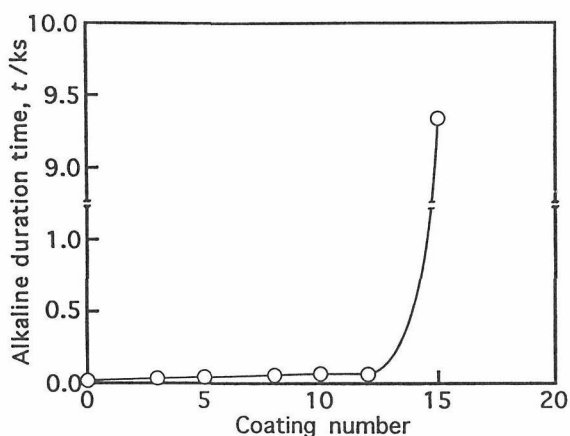


図3.14 複合膜の耐アルカリ性に及ぼすコーティング回数の効果

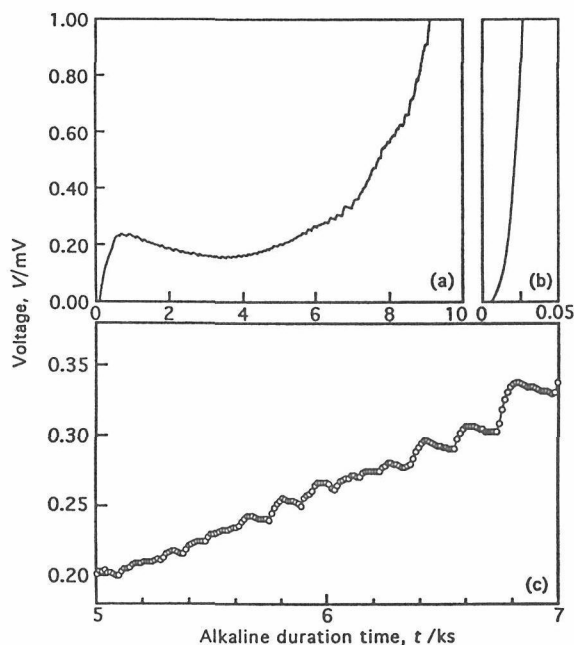


図3.15 15回コーティング複合膜(a), (c)と5回コーティング複合膜(b)の耐アルカリ試験時における起電力と試験時間(耐アルカリ性)との関係

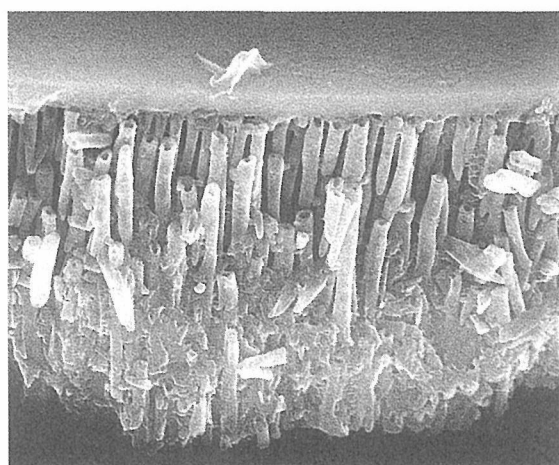


図3.16 15回コーティング複合膜の耐アルカリ試験後の破断面SEM像

細孔壁が耐アルカリ性に優れた反応生成物で表面改質されているため、セルはNaOH溶液にほとんど溶解されずに溶け残る。そして、バリアー層に到達したNaOH溶液は、次に、細孔底に位置する十分に表面改質されていないバリアー層を溶解し、アルミニウム素地に到達する。バリアー層は多孔質層と同様に絶縁体<sup>(22)</sup>であるから、NaOH溶液がアルミニウム素地に到達して、始めて起電力が測定されることになる。この間の時間は、図3.15から109s程度と見積もることができる。なお、起電力の振動の原因についてはまだ詳細は明らかではないが、NaOH溶液の複合皮膜の侵入経路が深く関わっており、複合皮膜の微細構造と組成および溶解によって生成した反応生成物などが重畳して、起電力に変化をもたらしたものと考えられる。つまり、図3.15の耐アルカリ性試験時の経過時間と起電力との関係に認められた二種類の振動は、複合皮膜がNaOH溶液に対して自己修復作用を有することを示唆している。

#### 4) 乾燥および加熱雰囲気

15回コーティングした複合皮膜の耐アルカリ性に及ぼす乾燥雰囲気の影響を図3.17(a)に示す。なお、加熱処理はO<sub>2</sub>雰囲気中573Kにて1.8ks行った。大気中にて乾燥したものが最も耐アルカリ性に優れ、その皮膜の溶解時間は9336sに達し、N<sub>2</sub>雰囲気中で乾燥したものより耐アルカリ性が一層向上した。この複合皮膜の耐アルカリ性は、コーティング前の陽極酸化皮膜の溶解時間が18.1sで、さらに沸騰水中に1.8ks浸漬した封孔後の皮膜においても11.1sであることから、皮膜のコーティングにより陽極酸化皮膜の耐アルカリ性が約500倍向上したことになり、複合皮膜が超耐アルカリ

を有していることが明らかとなった。また、N<sub>2</sub>雰囲気中で乾燥した場合でも、溶媒をゾルから十分除去するために長時間の乾燥あるいは短時間の乾燥に真空処理を併用することにより、皮膜の耐アルカリ性がかなり向上することが判った。

次に、同じく15回コーティングした複合皮膜の耐アルカリ性に及ぼす加熱雰囲気の影響を図3.17(b)に示す。乾燥処理はN<sub>2</sub>雰囲気中にて0.3ksと真空中にて0.3ks行った。O<sub>2</sub>雰囲気中にて加熱したものがAr雰囲気中や大気中に比べて耐アルカリ性が著しく増加した。また、耐アルカリ性に優れていたO<sub>2</sub>雰囲気中で加熱した被覆層の厚さは0.3 $\mu$ mであるのに対し、Ar雰囲気中で加熱したものは0.9 $\mu$ mで約3倍の厚さを有していたことから、被覆層の厚さは耐アルカリ性には影響しないことが判った。O<sub>2</sub>雰囲気中で加熱した場合は、被覆層中に液体となって存在している有機物が酸化されH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>とに分解し、皮膜から除去され、Zr酸化物粒子同士が凝縮するため、被覆層が薄くなるものと推定される。このようにかさ密度の大きい緻密な皮膜は、亀裂が発生し難いため、耐アルカリ性に優れる。一方、Ar雰囲気中で加熱した場合は、酸化剤が存在せず、有機物が皮膜中に欠陥となって残存するため、その欠陥量の増加とともに皮膜が厚くなる。したがって、このようなかさ密度が小さく緻密さに欠ける皮膜は、欠陥の存在が亀裂の発生を助長するため、耐アルカリ性が劣るものと推測される。また、図3.17(a)にてN<sub>2</sub>雰囲気にて0.3ks乾燥した皮膜の場合には、乾燥時間が短く乾燥が不十分であったため、被覆層中に多量の有機物が存在し、続くO<sub>2</sub>雰囲気中における加熱によっても除去し難いため、皮膜中に多数の有機物の欠陥が残存し、耐アルカリ性が低下したものと考えられる。

#### 3.2.4 結 言

本研究ではZrアルコキシドを用いたゾルーゲル法により、アルミニウム陽極酸化皮膜にZr酸化物を充填および被覆させ、その複合皮膜の耐アルカリ性について検討した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) コーティング回数とともに陽極酸化皮膜の細孔壁がZr酸化物で覆われ、孔径が縮小したが、大きな気泡もかなり認められた。また、被覆層の形成には陽極酸化皮膜が厚い基板ほど、多くのコーティング回数を要した。
- (2) 被覆層は非晶質の超微細なZr酸化物粒子から

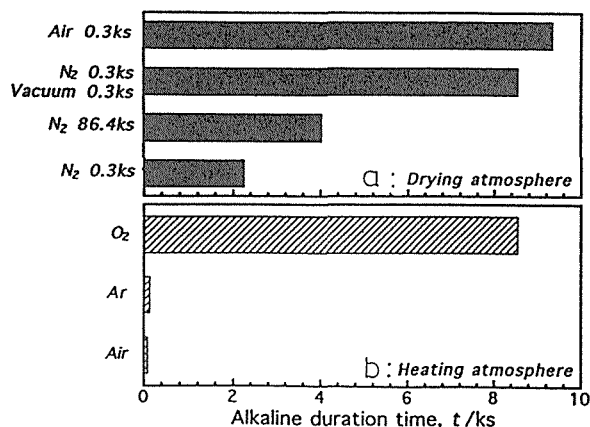


図3.17 15回コーティング複合膜の耐アルカリ性に及ぼす乾燥雰囲気(a)と加熱雰囲気(b)の影響 (皮膜の厚さは3 $\mu$ m)

構成され、亀裂や気泡の介在は認められなかった。

- (3) 起電力測定試験によって測定した皮膜の溶解時間はコーティング回数の増加とともに緩やかに増加した後、陽極酸化皮膜上に被覆層が形成されると飛躍的に増加し、複合皮膜が超耐アルカリ性を有することを明確にした。この場合の起電力は時間に対して振動現象を伴いながら増加したことから、複合皮膜はアルカリ腐食に対して自己修復作用があることが判った。
- (4) 複合皮膜の乾燥は $N_2$ 雰囲気中より大気中にて行ったものが耐アルカリ性に優れていた。しかし $N_2$ 雰囲気中でも、長時間の乾燥あるいは短時間の乾燥に真空を併用することにより、耐アルカリ性が向上した。
- (5) 複合皮膜の加熱は $O_2$ 雰囲気中にて加熱したものが $Ar$ 雰囲気中や大気中に比べて被覆層の厚さが薄いにもかかわらず耐アルカリ性が著しく増大した。この原因として、被覆層中の有機物が酸化によって除去されるため、 $Zr$ 酸化物粒子同士が凝縮し、緻密な皮膜が形成されたことによるものと推定した。

#### 参考文献

- 1) G. A. Dorsey: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 169.  
2) W. Vedder and D. A. Vermilyea: Trans. Faraday Soc., 65 (1969), 561.

- 3) 講座・現代の金属学材料編集委員会：金属表面物性工学，日本金属学会，9 (1990)，220.  
4) 作花済夫：ゾルーゲル法の科学，アグネ承風社，(1992)，1.  
5) H. Uchihashi, N. Tohge and T. Minami：日本セラミックス協会学術論文誌，97 (1989)，396.  
6) R. Nass and H. Schmidt: J. Non-Crystalline Solids, 121 (1990), 329.  
7) B. D. Fabes and W. C. Oliver: J. Non-Crystalline Solids, 121 (1990), 348.  
8) K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 1465.  
9) M. Shane and M. L. Mechartney: J. Mater. Sci., 25 (1990), 1537.  
10) 宮沢薫一，糸井一博，佐久間健人：日本金属学会誌，55 (1991)，1345.  
11) 王 穎，秋山英二，幅崎浩樹，川嶋朝日，浅見勝彦，橋本功二：材料と環境，42 (1993)，158.  
12) K. Kishida, M. Tatsumisago and T. Minami：日本セラミックス協会学術論文誌，102 (1994)，336.  
13) 和田健二，新行内和男，牧島亮男：表面技術，40 (1989)，1372.  
14) 和田健二：素形材，34 (1993)，34.  
15) 高橋康隆，丹羽勝弘，小林啓佑，松起理悌：窯業協会誌，95 (1987)，942.  
16) 李 碩根，池田将基，水谷惟恭：日本セラミックス協会学術論文誌，99 (1991)，300.  
17) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami: Chemistry Express, 2 (1987), 141.  
18) JIS H 8681 (1988).  
19) D. Kundu and D. Ganguli: J. Mat. Sci. Letters, 5 (1986), 293.  
20) 根岸 明：窯業協会誌，93 (1985)，566.  
21) 伊藤伍郎：軽金属，31 (1981)，683.  
22) 中村孔三郎，田中啓順：金属表面技術，24 (1973)，2.



## 4. ガラスの相変化に関する研究

### 4.1 低融点性から期待される応用

低融点性を利用した応用の一つとして考えられるものに、レーザ光スポット加熱による結晶-ガラス相変化を利用した光記録材料への応用がある。この分野ではカルコゲナイドガラス薄膜が有望で、Ge-Te-Sb系<sup>1)</sup>ですでに追記型光メモリーディスクとして実用化されている。また、西田ら<sup>2)</sup>により、95TeO<sub>2</sub>:5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%)ガラスのAr<sup>+</sup>レーザ照射後のFT-IR透過スペクトル測定から、レーザ照射とともに透過率の低下が発生することが確認されている。透過率の低下は、ガラス照射部分の結晶析出によるものであるが、1秒照射ですでに観測されている。

また、ガラスの場合、ガラス状態と結晶状態の相変化以外にも、ガラスの仮想温度変化、即ち、ガラス材料特有の構造変化を利用する方法も考えられる。図4.1は、この概念を模式図で表したものである。ガラスは一般に、ガラス転移温度領域を境にして、加熱に際しては、固体の状態から液体の状態（過冷却液体）へ、また、冷却に際してはこの逆の構造変化を起こす。この転移現象は、2次の相転移とも呼ばれ、ガラスの構造原子が移動できる液体状態と移動し難い固体状態との間の転移現象であるため、構造緩和現象の一つでもある。即ち、ガラス転移温度以上に加熱後、再び冷却

して固体（ガラス）に戻すときの冷却速度が速いか遅いかで、到達するガラス状態（凝固される液体状態）が異なる現象を示す。凝固したガラス状態が相当する過冷却液体の温度を仮想温度と呼ぶが、一般的に、ガラス転移温度がほぼこれに相当する。冷却後のガラスの状態が、冷却速度の大きさにより異なり、その結果ガラスの屈折率などの物性値が異なる。即ち、冷却速度を種々変えることで、一つのガラスからいろいろな物性の異なるガラスが作れる。レーザ光によるスポット加熱・冷却を利用すれば、一様なガラス板の上に物性の違う小さいガラスの島がくれ、最終的になんらかの情報記録に利用可能と考えられる。

本研究では、亜テルル酸塩系ガラスの低融点性を活用したガラス構造の部分的修飾技術に必要な、ガラスの結晶化に関する研究およびレーザスポット加熱・冷却によるガラス表面の変化に関して研究した。

#### 4.1.1 アルカリ金属亜テルル酸塩ガラスの結晶化（試料作製）

TeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R:Li, Na, K)の2成分系において、熔融法により種々の組成のガラスを作製した。ガラスのバッチ組成を表4.1に示した。作製したガラスの組成は、ガラス形成領域内の境界領域近傍および中央に位置する。ガラスバッチは、試薬特級のTeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>より作製した。また、バッチを、電気炉中650~750℃の温度で30~60分熔融し、融液を炭素板上に流しだし別の炭素板で押さえて急冷しガラスを作製した。作製したガラスの厚みは、0.5~1mmであった。また、比較試料として、Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> (LS2)、Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> (NS) およびジルコニウム系ZBLANフッ化物ガラス (53ZrF<sub>4</sub>·19BaF<sub>2</sub>·

冷却速度: S4 > S3 > S2 > S1

V4 > V3 > V2 > V1 → 屈折率や密度などが違う→反射率などが違ってくる

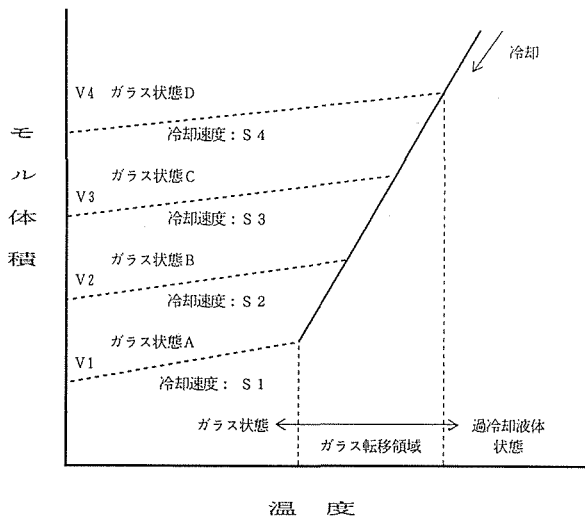


図4.1 ガラス転移領域の緩和現象模式図

表4.1 実験に用いたガラスのバッチ組成

system	composition (mol%)						
TeO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O	glasses	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	
	Li <sub>2</sub> O	13%	15%	17%	20%	22%	
TeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	glasses	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	
	Na <sub>2</sub> O	9%	11%	13%	15%	16.7%	
TeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O	glasses	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6 K-7
	K <sub>2</sub> O	5%	6.5%	8%	9.5%	11%	12.5% 14%



3LaF<sub>3</sub> · 5AlF<sub>3</sub> · 19.5NaF · 0.5InF<sub>3</sub> (mol%) も作製し、実験に用いた。これらのガラスの内、ケイ酸塩系ガラスは、亜テルル酸塩系ガラスと同様の方法で、特級試薬より溶融法により作製し、フッ化物ガラスは、純度99.9%以上のフッ化物を用いてグローブボックス中窒素雰囲気下で溶融法により作製した。

#### (DTA測定)

作製したガラスについて種々の加熱速度においてDTA測定を行い、その加熱相変化について研究した。使用した装置は、理学電気製TAS-100型で、加熱速度は、5, 10, 20°C/分の3段階とした。容器には白金皿を、また、作製したガラスを3mm以下のサイズとなるように粉碎し測定に使用した。DTA曲線から、ガラス転移温度、結晶化温度、溶融温度を決定した。また、結晶化の活性化エネルギー(E)は、加熱速度 $\alpha$ 、DTA曲線の結晶化ピークの温度 $T_c$ (結晶化温度)より、キッシンジャープロット( $\ln(\alpha/T_c^2)$  vs  $1/T_c^3$ )の直線の傾きより決定した。

体積結晶化の転換率、 $dx/dt$ は、

$$dx/dt = K \cdot \alpha^{-(n-1)} \cdot (1-x)^k \cdot \exp(-mE/RT) \quad \dots(1)$$

と表される<sup>4)</sup>。ここで、 $x$ は結晶の体積分率、 $t$ は時間、 $K$ は定数、 $T$ は温度、 $R$ は気体定数、そして、 $n$ ,  $m$ ,  $k$ は結晶化機構に依存する整数の定数である。

$T = T_c$ において転換率は最大値 $V_{max}$ に達するため、(1)式において $V_{max} = (dx/dt)_{T=T_c}$ であるので、 $V_{max}$ は

$$V_{max} = K \cdot \alpha^{-(n-1)} \cdot (1-x_0)^k \cdot \exp(-mE/RT_c) \quad \dots(2)$$

と表される。ここで、 $x_0$ は $T = T_c$ の時の $x$ の値である。

更に、 $T = T_c$ においては、結晶化のピークであるので、

$$d(dx/dt)/dt = 0 \text{ の関係が成り立つ。したがって、} \\ \alpha^n / T_c^2 = KkR/mE \cdot (1-x_0)^{(k-1)} \cdot \exp(-mE/RT_c) \quad \dots(3)$$

の関係が存在する。(2), (3)式より $V_{max}$ は次式のような簡略表現に変形できる。

$$V_{max} = mE/kR \cdot \alpha \cdot (1-x_0) \cdot 1/T_c^2 \quad \dots(4)$$

したがって、結晶化速度の最大値は、 $E(1-x_0)/T_c^2$ に比例し、言い換えれば、ある加熱速度 $\alpha$ において $E/T_c^2$ に大略比例すると考えられる。そこで、本研究では、 $E/T_c^2$ の値を結晶化速度の指標として使用した。

結晶化により析出した相は、温度 $T_c$ においてガラス試料を4時間熱処理した後、粉末x線回折測定によ

り同定した。また、高温光学偏光顕微鏡も相同定の補助手段として用いた。

#### (結果および考察)

図4.2に、ガラス形成領域の端に近い組成を有するL-1, N-1, K-1ガラスについての10°C/分の加熱速度下で記録したDTA曲線および加熱後の放冷時(冷却速度は10°C/分以下)に記録したDTA曲線を示した。ガラスK-1においては、加熱に伴い先ずガラス→液体の転移に特徴的な小さい吸熱ピークが観測され、その後鋭い一つの結晶化に伴う発熱ピークそして結晶相の溶融によると思われる鋭い吸熱ピーク、更に相全体の溶融に伴う小さい吸熱ピークが2つ観測された。ガラスL-1の場合も、結晶化による発熱ピークが大小2つ観測された以外は、K-1と同様であった。放冷時には、K-1, L-1とも結晶化は観測されず、加熱時と丁度逆の形で液体→ガラスの転移に伴う発熱ピークが観測された。このように冷却時にはっきりとDTA曲線上にガラス転移が観測されるのは、非常に珍しいケースであり、また、K<sub>2</sub>OあるいはLi<sub>2</sub>Oを含む2成分系が加熱・冷却で相転移を繰り返し起こさせるのに適したガラス系であることを示している。N-1ガラスの場合はこれと違い多少複雑な加熱変化を示し、結晶化に伴うと考えられる4つの発熱ピークおよび2番目の発熱ピーク直後に一つの鋭い吸熱ピークが観測された。また、放冷時にも他のガラスと異なり、結晶化が発生した。他のガラスについても、それぞれ図4.1に示したと同様のDTA曲線が得られた。

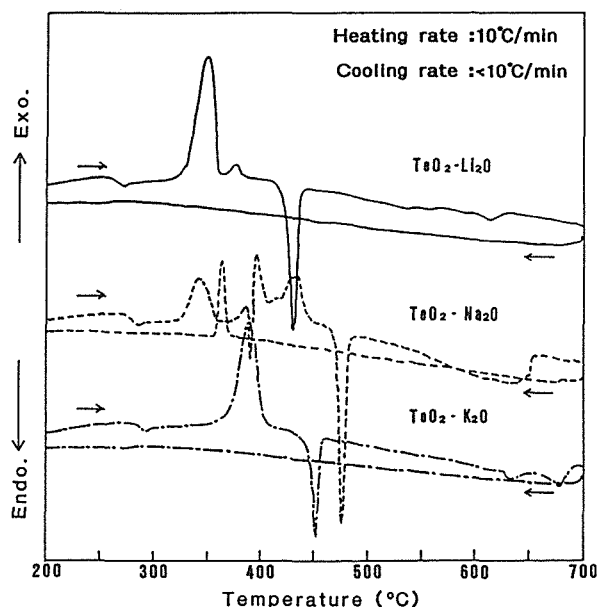


図4.2 L-1, N-1, K-1, ガラスのDTA曲線

表4. 2には、DTA曲線の最初の結晶化発熱ピーク温度でそれぞれ熱処理後に粉末 X線回析法により結晶相を同定した結果をまとめて示した。Na<sub>2</sub>Oを含有するガラスについては、2番目のピーク温度で熱処理した場合の同定結果も併せて示した。Li<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oを含有するガラスは、加熱時の最初の結晶化でそれぞれ、TeO<sub>2</sub>+Li<sub>2</sub>O·2TeO<sub>2</sub>相、TeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O·4TeO<sub>2</sub>相析出すると考えられる。K-1ガラスでは、K<sub>2</sub>O·4TeO<sub>2</sub>相が同定できなかったが、K<sub>2</sub>O成分が非常に少量であるために、TeO<sub>2</sub>相の回析に回析ピークが隠されてしまい観測できなかったためと考えられる。Na<sub>2</sub>Oを含む系では、最初の結晶化によりNa<sub>2</sub>O相が、また、2回目の結晶化では、TeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O·4TeO<sub>2</sub>相が析出していると考えられる。同様のガラスの高温光学偏向顕微鏡観察では、最初の結晶化ピーク温度付近で結晶の析出が観測され、更に加熱していくと、次の吸熱ピークあたりの温度で析出した結晶が溶解して行く様子が見られた。また、最初に析出した結晶は、90°の消光角を示し、析出結晶相が立方晶であることを示していた。したがって、最初の結晶化で、安定性の良くないNa<sub>2</sub>O相が析出し、直後の吸熱現象は、この相が溶解または分解することによるものと考えられる。

図4. 3には、ガラスL-1の繰り返しDTA測定結果を示した。4回加熱・冷却を繰り返して記録した結果である。多少結晶化の発熱ピーク温度にバラツキがあるが、加熱による結晶化そして溶融後放冷によるガラス化現象が繰り返し発生し得ることを示している。

図4. 4, 5, 6は、それぞれTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O, TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O系ガラスについて測定されたガラス転移温度 (T<sub>g</sub>), 最初の結晶化ピーク温度 (T<sub>c1</sub>), 結晶析出直後の吸熱ピーク温度 (T<sub>ed</sub>) そして全結晶相の溶融が終了する温度 (T<sub>L</sub>) をアルカリ含有量の関数として示した。TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系では二つ目の結晶化ピーク温度 (T<sub>c2</sub>) を、また、TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系では、T<sub>c2</sub>に加

えて、結晶化後の吸熱ピーク温度二つ (T<sub>ed1</sub>, T<sub>ed2</sub>) をプロットした。図中の□は最初の結晶化ピークについてのキッシンジャープロットよりそれぞれ得られた結晶化の活性化エネルギーのプロット点を示している。これらの図は、平衡状態ではないものの、それぞれが状態図に対応するものと考えられる。TeO<sub>2</sub>系の

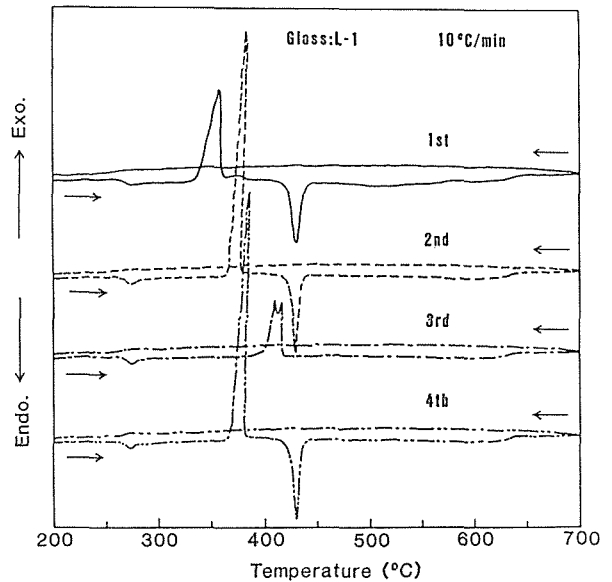


図4.3 L-1ガラスにおけるDTAの繰り返し測定結果

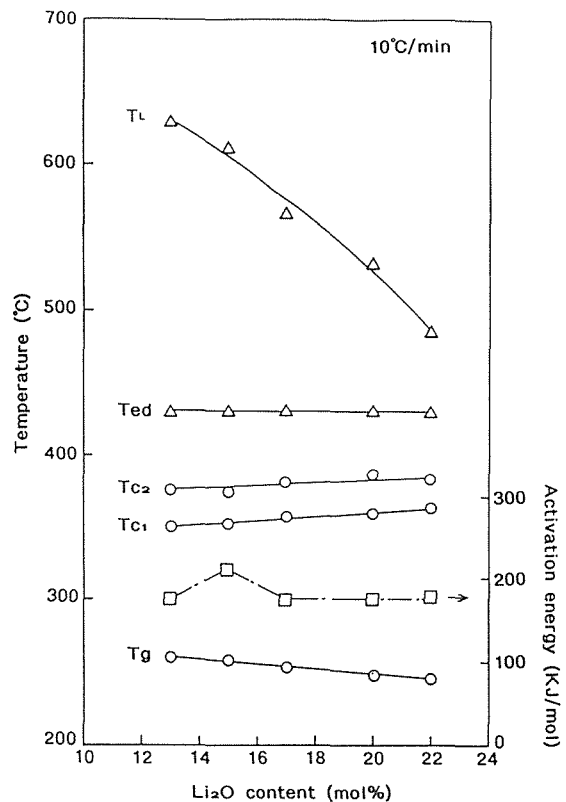


図4.4 TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系ガラスの各種特性温度のLi<sub>2</sub>O含有量依存性

表4.2 粉末X線回析法による析出結晶相の同定結果

glass	heat-treatment	crystalline phase
L-1	357°C, 4h	TeO <sub>2</sub> +Li <sub>2</sub> O·2TeO <sub>2</sub>
L-3	360°C, 4h	TeO <sub>2</sub> +Li <sub>2</sub> O·2TeO <sub>2</sub>
N-2	340°C, 4h	Na <sub>2</sub> O
N-2	415°C, 4h	TeO <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> O·4TeO <sub>2</sub>
N-3	340°C, 4h	Na <sub>2</sub> O
N-3	430°C, 4h	TeO <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> O·4TeO <sub>2</sub>
K-1	400°C, 4h	TeO <sub>2</sub>
K-4	430°C, 4h	TeO <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> O·4TeO <sub>2</sub>

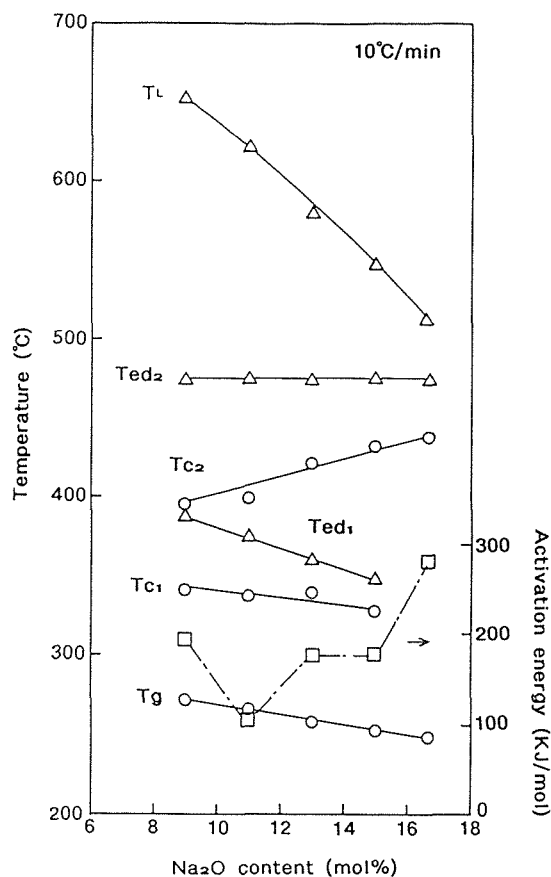


図4.5 TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラスの各種特性温度のNa<sub>2</sub>O含有量依存性

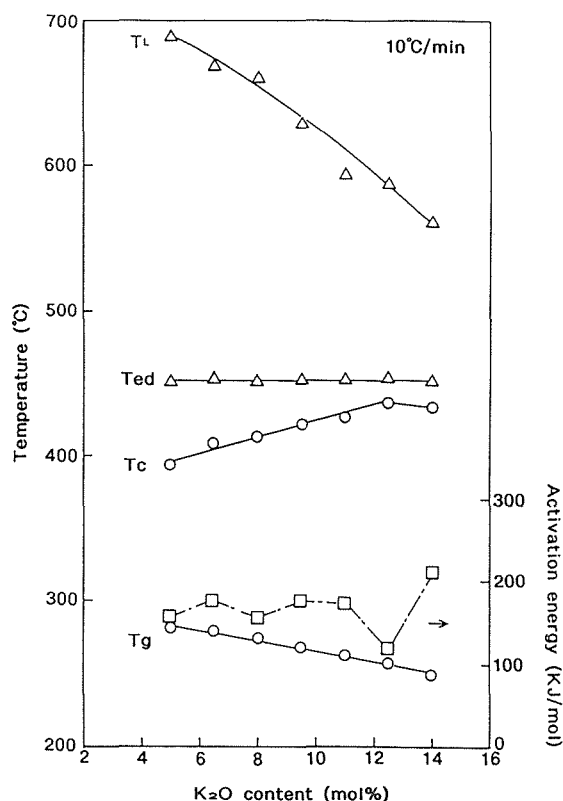


図4.6 TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O系ガラスの各種特性温度のK<sub>2</sub>O含有量依存性

状態図ははまだ整備が不十分であり、これらの図が役立つものと考えられる。

Ted (TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系では、Ted 2) は、組成によらずほぼ一定値であり、共融温度に対応していると考えられる。結晶化温度 (Tc, Tc 2) は、アルカリ含有量の増加とともに上昇している。結晶化の活性化エネルギーは、TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O系においてはアルカリ含有量増加とともに次第に増加しているが、TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系では、組成によらずほぼ一定であった。16.7mol%Na<sub>2</sub>Oの組成は共融組成であり、図4.5のNa<sub>2</sub>O含有量増加にともなう活性化エネルギーの増加は、過冷却度 (T<sub>L</sub>-T<sub>c</sub>) の減少により結晶析出が抑制されること、即ち、結晶化し難いことに対応していると考えられる。TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O系においても、共融組成は不明であるが、Na<sub>2</sub>O含有系と同様の原因から活性化エネルギーの増加が観測されたものと考えられる。また、Li<sub>2</sub>Oを含む系では、活性化エネルギーにこの傾向が見られないことから、この系は比較的結晶が析出し易いものと考えられる。

図4.7は、測定から得られた、規格化した過冷却度

(= (T<sub>L</sub>-T<sub>c</sub>) / T<sub>L</sub>) を結晶化の活性化エネルギー、E に対してプロットしたものである。過冷却度は結晶化の駆動力の目安、また、活性化エネルギーは結晶化の障壁を示している。したがって、図中の左上方にあるガラスほど結晶化し易いことを示す。ガラスN-5は、共融組成に近い組成のガラスであるが、非常に低い過冷却度そして大きい活性化エネルギーを有するため図の右下に位置し、結晶化し難いことがわかる。また、アルカリ含有亜テルル酸塩ガラスは、ZBLANフッ化物ガラスやLS2ガラスと同程度の過冷却度および結晶化の活性化エネルギーを有することがわかった。アルカリ含有ガラスの中では、L-1, N-2, K-1などのTeO<sub>2</sub>含有量の多い組成が結晶化し易いと考えられる。

図4.8は同様の測定結果から、結晶化温度、Tcを E/Tc<sup>2</sup>に対してプロットしたものである。E/Tc<sup>2</sup>は結晶化速度の目安となるパラメータであり、図中右下方にあるガラスほど低温でより素早く結晶化すると考えられる。Li<sub>2</sub>Oを含むガラスが右下方に集中しており、低い温度で素早く結晶化が発生することを示している。アルカリイオンの中では、Li<sup>+</sup>イオンが一番小さいイオンであるため拡散が素早く起こること、また、Li<sub>2</sub>O含有系は液相線温度が低いことが結晶化し易さ

の要因と考えられる。したがって、こうしたより低融点の系がレーザー照射による結晶化に適するものと考えられる。

#### 4. 1. 2 2成分亜テルル酸塩ガラスの結晶化に関する研究

代表的 $\text{TeO}_2$  2成分系 ( $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ) において、種々のガラスを作製し、そのDTA測定を実施し、結晶化挙動について研究した。

##### (試料作製)

ガラス試料の作製方法は、前節と同様である。特級試薬より調整したガラスバッチを電気炉中 $650\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で $30\sim 60$ 分溶融した。融液は、炭素板上に流しだし、別途用意した炭素板で押しつぶして急冷してガラス化した。作製したガラスのバッチ組成を表4.3に示す。結晶化し易さの相互の比較を行うため、前節の結果をもとに、結晶化が発生し易いと考えられる $\text{TeO}_2$  リッチ側のガラス形成領域の端に近い組成を実験に採用した。また、前節の実験と同様に、比較試料として、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (LS2),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (NS),  $\text{ZrF}_4$  系フッ化物ガラス $53\text{ZrF}_4 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 5\text{AlF}_3 \cdot 19.5\text{NaF} \cdot 0.5\text{InF}_3$  (mol%) (ZBLAN) のガラスも作製した。これら比較試料ガラスの作製方法は前節と同様である。

##### (DTA測定)

DTA測定は、前節と同様に $\text{TeO}_2$ 系ガラスの結晶化し易さと結晶化の速さを見積ることを目的として、加熱速度を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ,  $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の3段階に変えて行った。加熱速度の変化に伴う結晶化発熱ピークのシフト量よりキッシンジャープロットを作成し結晶化の活性化エネルギー ( $E$ ) を、また、前節において採用した結晶化速度の理論式より新たに導出した、活性化エネルギーと結晶化温度 ( $T_c$ ) より決定される結晶化速度パラメーター ( $E/T_c^2$ ) をそれぞれ計算して求めた。これら活性化エネルギーおよび速度パラメーターをもとに種々の $\text{TeO}_2$  2成分系ガラスの結晶化し

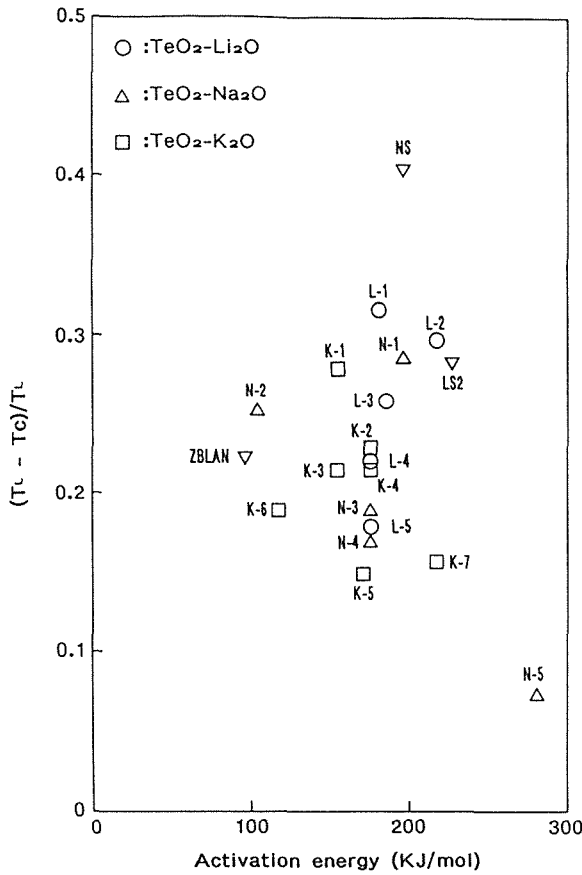


図4.7 規格化過冷却度と結晶化の活性化エネルギーの相関

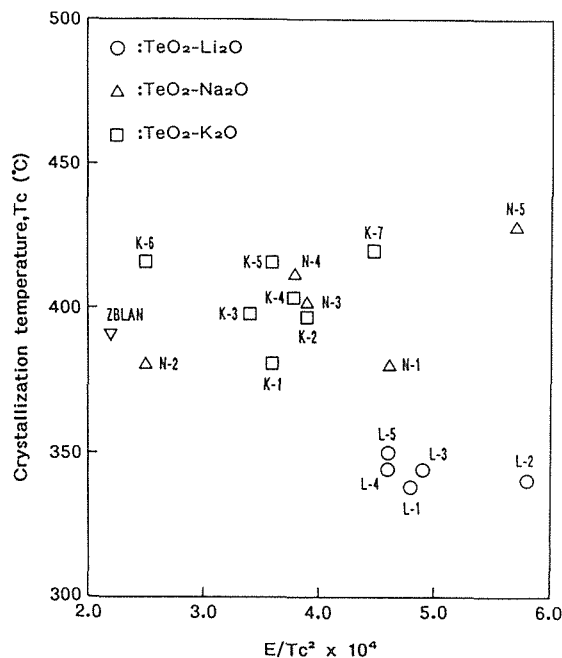


図4.8 結晶化温度と $E/T_c^2$ パラメーターの相関

表4.3 実験に使用した2成分亜テルル酸塩ガラスのバッチ組成

glass	mol%	glass	mol%	glass	mol%
TL	13% $\text{Li}_2\text{O}$	TA	5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	TTa	2% $\text{Ta}_2\text{O}_5$
TN	9% $\text{Na}_2\text{O}$	TP	11% $\text{PbO}$	TB	7% $\text{BaO}$
TK	5% $\text{K}_2\text{O}$	TW	10% $\text{WO}_3$	TSc	4% $\text{Sc}_2\text{O}_3$
TTi	10% $\text{TiO}_2$	TSr	10% $\text{SrO}$	TZ	15% $\text{ZnO}$
TNb	5% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	TLa	5% $\text{La}_2\text{O}_3$	TM	12% $\text{MgO}$

易さおよび結晶化の速さについての評価を行った。

(結果および考察)

表4. 4に、DTA曲線より決定した、それぞれのガラスの、ガラス転移温度 ( $T_g$ ), 加熱時に最初に現れる結晶化ピーク温度 (結晶化温度,  $T_c$ ), 析出した全ての結晶相が溶解し終わる温度 (液相線温度,  $T_L$ ), DTA曲線上に観測された発熱結晶化ピークの個数 ( $N$ ), キッシンジャープロットより求めた結晶化の活性化エネルギー ( $E$ ), そして、最初の結晶化ピーク温度で4時間熱処理したガラスについてX線回析により同定した結晶相をまとめて示した。なお,  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_L$ の値は、加熱速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で記録された曲線より読み取った。亜テルル酸塩に関するJCPDSファイルは、いまだ整備が充分でなく、同定不可能の相が多く見られた。また、ガラス組成が、 $\text{TeO}_2$ リッチ側に位置するところから、 $\text{TeO}_2$ 相の初晶域に含まれると考えられ、ほとんどの系で $\text{TeO}_2$ 相の析出が観測された。 $\text{TNb}$ ,  $\text{TP}$ ,  $\text{TSr}$ ,  $\text{TTa}$ のガラスについては、2番目の結晶化ピーク温度で2時間の熱処理を施したのち、X線回析により析出相を同定した。 $\text{TNb}$ ,  $\text{TSr}$ ,  $\text{TTa}$ にかんしては、 $\text{TeO}_2$ 相による回析パターンが見られたが、 $\text{TP}$ ガラスは、最初の結晶化ピーク温度で熱処理した場合と同じ回析パターンが得られ、 $\text{TeO}_2$ 相の析出は確認できなかった。

図4. 9に、それぞれのガラスについて計算した規格化後の過冷却度 ( $(T_L - T_c) / T_L$ ) を結晶化の活性化エネルギーに対してプロットした。過冷却度は、結晶化

の駆動力の目安であり、活性化エネルギーは結晶化の障壁の高さを示している。したがって、図4. 9はガラスの結晶化し易さを示している。即ち、結晶化し易いガラスは、過冷却度が大きくかつ活性化エネルギーの小さいものであるから、図中では、左上方に位置するガラスほど結晶化し易いガラスである。ガラス形成能が非常に低いNSガラスは図中左上方に位置し、また、 $\text{TA}$ ,  $\text{TM}$ は非常に高い活性化エネルギーを有し、図中右端に位置し結晶化し難いことがわかる。亜テルル酸塩ガラスは、 $\text{LS2}$ ガラスとほぼ同程度の結晶化傾向を有することがわかる。また、フッ化物ガラス $\text{ZBLAN}$ は、より活性化エネルギーが小さく、亜テルル酸塩ガラスより結晶化し易いと考えられる。亜テルル酸塩ガラスの中では $\text{TP}$ ,  $\text{TTa}$ ,  $\text{TL}$ ,  $\text{TSc}$ ,  $\text{TSr}$ ガラスが比較的大きな過冷却度そして小さな活性化エネルギーを示し、結晶化し易いと考えられる。

図4. 10には、過冷却度を結晶化速度のパラメータである $E/T_c^2$ の値に対してプロットして示した。 $E/T_c^2$ の値が大きいくほど結晶化が速く進行するため、 $E/T_c^2$ が大きいくかつ過冷却度が大きい、図中の右上に位置するガラスほど迅速な結晶への転移に好都合である。 $\text{TM}$ ,  $\text{TA}$ は活性化エネルギー ( $E$ ) が大きいために大きな $E/T_c^2$ の値を示している。したがって、これらのガラスは、結晶化が始まれば非常に速く結晶化するが、図4. 9から明らかなように、これらは本質的に結晶化し難いガラスであり、迅速な結晶転移には適当ではない。亜テルル酸塩ガラスの中では、 $\text{TP}$ ,  $\text{TSr}$ ,  $\text{TLa}$ ,  $\text{TL}$ ,  $\text{TTi}$ などのガラスが比較的大きな過冷却度

表4.4 ガラス転移温度、結晶化温度、液相線温度、結晶化ピークの個数、結晶化の活性化エネルギーそして析出結晶相の同定結果

glass	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_L$ ( $^\circ\text{C}$ )	$N$	$E$ (KJ/mol)	crystalline phases
TL	254	338	620	2	181	$\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_2$
TN	270	381	643	4	197	$\text{TeO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{TeO}_2$
TK	277	381	634	1	155	$\text{TeO}_2$
TTi	328	441	750	3	252	$\text{TeO}_2 + \text{unknown}$
TNb	315	448	696	4	218	unknown
TA	317	411	702	3	352	$\text{TeO}_2 + \text{unknown}$
TP	276	331	690	2	218	unknown
TW	313	420	687	3	181	$\text{TeO}_2 + \text{unknown}$
TSr	307	361	677	2	218	unknown
TLa	315	380	688	2	252	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{TeO}_2 + \text{unknown}$
TTa	303	413	717	2	155	unknown
TB	300	423	673	1	206	$\text{TeO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{TeO}_2$
TSc	312	394	695	1	197	unknown
TZ	291	393	648	3	214	$\text{TeO}_2 + \text{unknown}$
TM	310	422	723	2	361	$\text{TeO}_2 + \text{MgO} \cdot 2\text{TeO}_2$

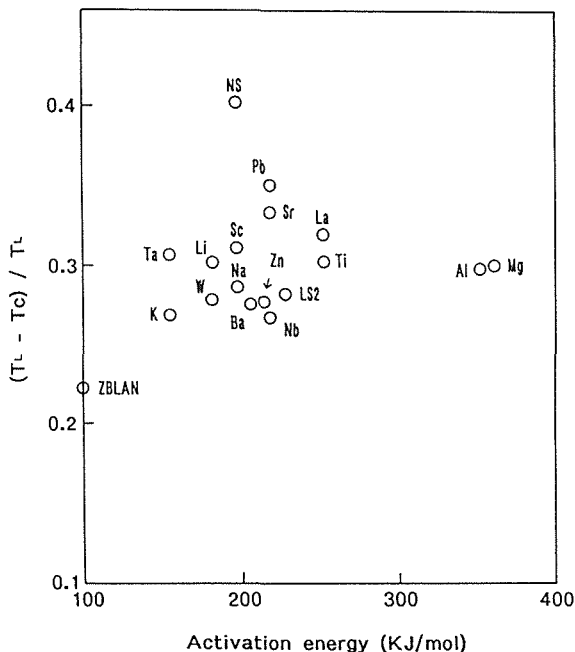


図4.9 規格化過冷却度と結晶化の活性化エネルギーの相関

と $E/Tc^2$ の値を示しており、素早い結晶への転移が期待できると考えられる。NS, LS2, ZBLZNガラスは、図中の左端中央部に位置し、結晶化し易いものの、あまり速い結晶化は期待できない。

図4.11に、各ガラスの結晶化温度を結晶化速度パラメータ $E/Tc^2$ に対してプロットした。図から明らかなように、TP, TLガラスは、低い結晶化温度で比較的速い結晶への転移を起こすと期待される。また、図のプロット点が右下がりに変化している傾向があり、結晶化温度が低いガラスほど結晶化も速いことが予想される。したがって、レーザスポット加熱によりガラス表面のごく一部を結晶化させるには亜テルル酸塩ガラス系の中では $PbO$ ,  $Li_2O$ を含有するものが適すると考えられる。

#### 4.1.3 レーザスポット加熱試験

前節までの研究結果に基づき、実際に亜テルル酸塩ガラスにレーザ光を照射し、ガラス表面の変化を金属顕微鏡で観察した。

(実験)

実験には、 $80TeO_2 \cdot 20Li_2O$ ,  $89TeO_2 \cdot 11PbO$ ,  $90TeO_2 \cdot 10Fe_2O_3$ 系のガラスを使用した。光吸収を起こさせるため、 $Li_2O$ ,  $PbO$ を含むガラスには着色剤として10mol%の $CuO$ を添加した。

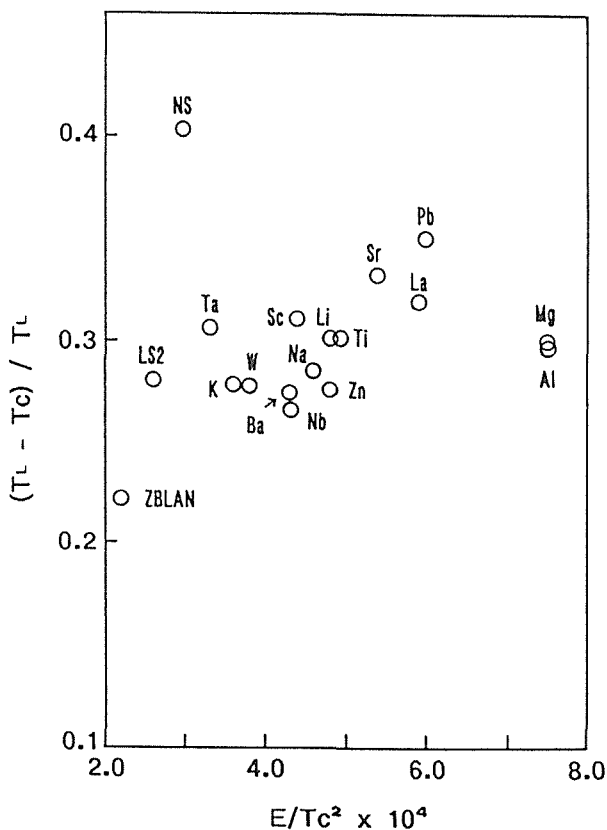


図4.10 規格化過冷却度と結晶化速度パラメータ $E/Tc^2$ の相関

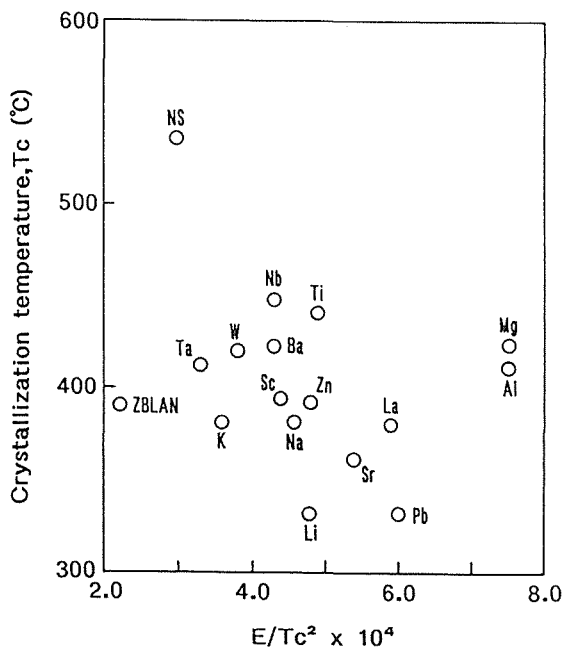


図4.11 結晶化温度と結晶化速度パラメータ $E/Tc^2$ の相関

光源には、Nd:YAGレーザーを使用し、およそ100nmにレンズで集光して試料に照射した。出力は集光前の値で数100mwであった。照射時間は、カメラのレンズシャッターを使用し、1 sec~1/500secの間で適宜変えて行った。

(結果および考察)

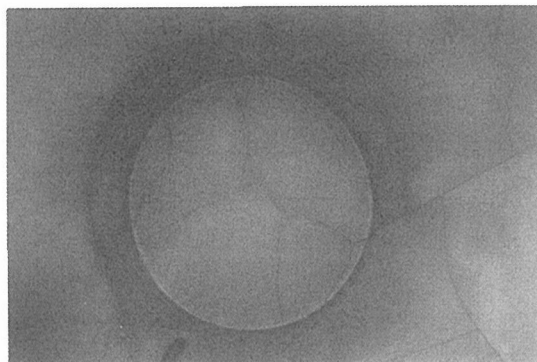
図4. 12に、 $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O} + 10\text{CuO}$  (mol%) ガラスにレーザー光を1/500sec照射した時の顕微鏡写真を示した。上が、通常の反射像である、下は同一視野をクロスニコル観察をした時の写真である。レーザー照射によりガラス表面に周囲と光学定数などが異なる部分が生じているのがわかる。下の写真では、中央の円形部分の周囲に少し他より明るい部分が見られる。クロスニコル観察では、複屈折を示す部分が明るく見えるため、この部分に応力が発生しているか、または、この部分が結晶化しているためと考えられる。どちらであるかは判別が難しい。

図4. 13には、 $\text{PbO}$ を含有するガラスに1/500sec間レ

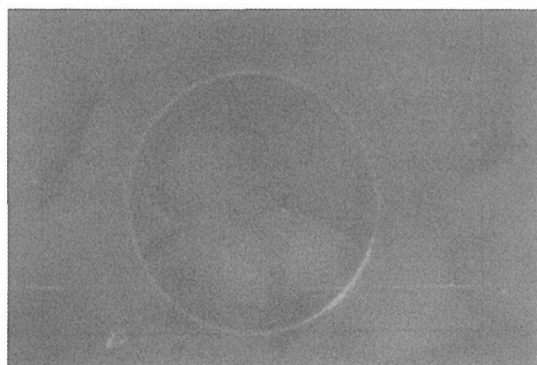
ーザ光を照射した後の観察写真を示した。このガラスについても、 $\text{Li}_2\text{O}$ を含むガラスと同様の変化が見られた。

図4.14には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を多量に含有する黒色ガラスについてのYAGレーザー照射実験後のガラス表面の観察写真を示した。照射時間は1/15secである。前2種類のガラスより光吸収が大きく、極表面付近でのみ光吸収発熱が起きていると考えられる。また、照射時間が長いので発熱量も大きいですが、吸収が大きいためスポットはむしろ小さく現れている。小さい部分に集中して発熱が起こったと考えられる。クロスニコル観察ではスポット中央部が複屈折により白色(明るく)に見える、この部分が結晶化している可能性が高い。

図4. 15に、 $90\text{TeO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ 黒色ガラスにアルゴンイオンレーザー光(波長514.5nm, 600mw)を約30分照射した後のガラス表面の顕微鏡写真を示した。スポット周辺に溶解して飛び散ったと思われる黒い斑点が見られ、クロスニコル像では明るい白色の斑点となっている。これらの斑点部分は、応力による複屈折とは

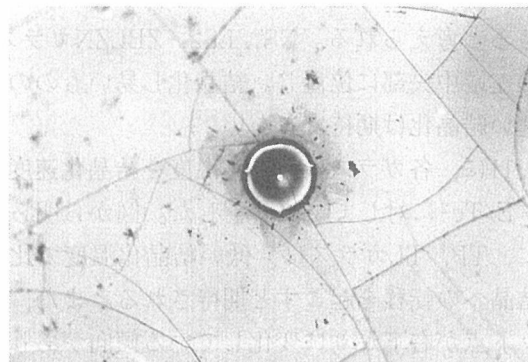


反射像

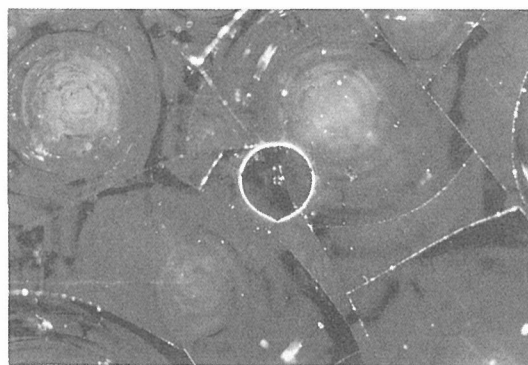


反射クロスニコル像

図4. 12  $80\text{TeO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O} + 10\text{CuO}$  (mol%) ガラスのYAGレーザー光照射後の反射光学顕微鏡写真(400倍)



反射像



反射クロスニコル像

図4. 13  $89\text{TeO}_2 \cdot 11\text{PbO} + 10\text{CuO}$  (mol%) ガラスのYAGレーザー光照射後の反射光学顕微鏡写真(100倍)

考えにくいところから、結晶化による複屈折と考えられる。

本実験からは、レーザー照射による綺麗な結晶化スポットあるいは仮想温度が周囲と異なるガラススポットの生成は得られなかったが、これは、レーザー照射の光強度と照射時間の組み合わせで、様々な変化が可能であり、非常に微妙な照射制御が必要であるためと考えられる。しかしながら、低融点であることを利用して、レーザー光をガラス表面に照射することで、微細な照射痕跡を残し得る可能性は充分示唆されたと考えられる。

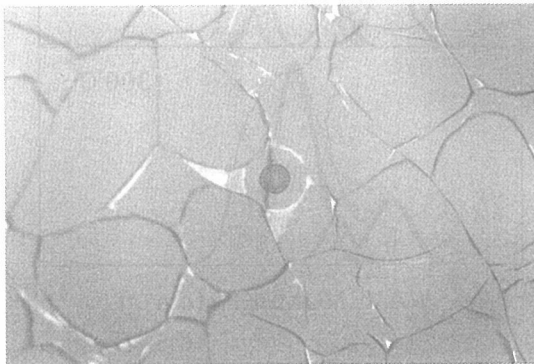
#### 4.2 ガラスの構造変化

ガラス・アモルファスなどの非晶質物質は融体を急冷することにより得られる。融体を急冷すると結晶化に必要な長距離秩序を持つ原子配列が出来なくなり、融体の乱れた原子配列に近い状態のままガラス転移点を過ぎ固化し、構造は短距離秩序で成り立つことになる。急冷過程での温度・速度等の違いにより、得ら

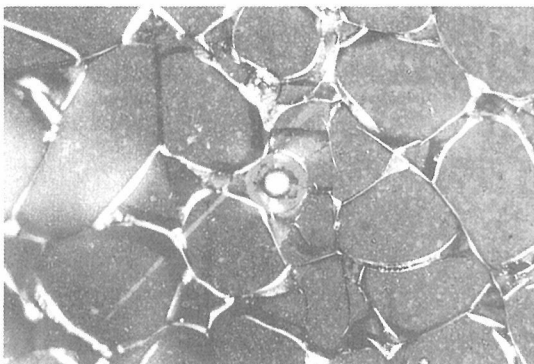
れた非晶質物質が必ずしも最も安定な状態にない。このことは各種の状態解析や物性測定で知られていた。従って、室温のガラス状態から加熱していくと、原子の再配列が起こり、より安定なガラス状態に構造変化する。その場合、結晶化のように、結合の切断とそれに平行して起こる原子の長距離的な再配列—長距離秩序を形成する—を伴うドラスティックな構造変化でなく、結晶の変位型の相転移に対応するような小さな原子変位で進む。テルル酸塩ガラスの高温ラマン分光測定の結果はテルル酸塩ガラスの加熱構造変化は結晶化のように長距離に渡る原子の再配列でなく、小さな原子変位であるが、 $\text{TeO}_x$ 配位多面体自身が変化を起こしている特異な現象を示す。

##### 4.2.1 テルル酸塩ガラスの加熱構造変化

4.1で記した結晶化のほか、加熱によりどのような構造変化がテルル酸塩ガラスに起こるのか?の探索と解析を高温ラマン分光法でアルカリテルル酸塩ガラス、 $\text{TeO}_2$ - $\text{RO}_y$ 系ガラスで行った。

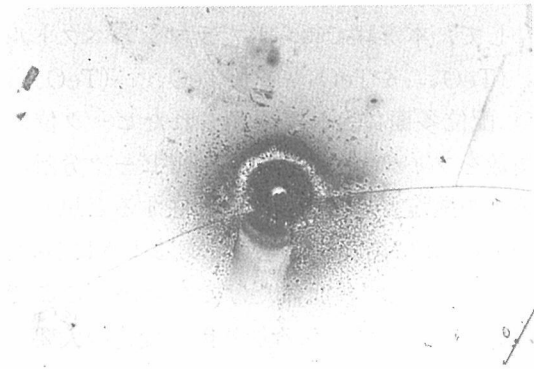


反射像

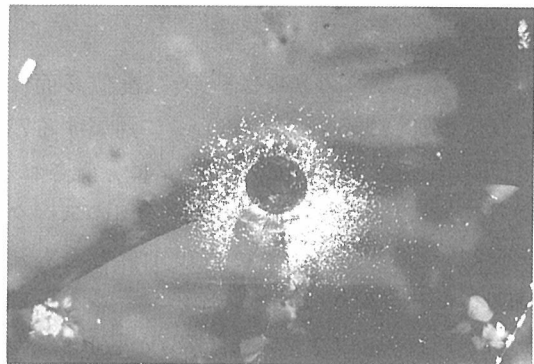


クロスニコル反射像

図4.14  $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスのレーザー照射後の反射顕微鏡写真 (100倍)



反射像



クロスニコル反射像

図4.15  $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスのアルゴンイオンレーザー照射後の反射顕微鏡写真 (100倍)



ラマンスペクトルはSPEX社製RAMALOG9 (Ar<sup>+</sup>: 514.5nm, 300mW) を使用し, 200-1200cm<sup>-1</sup>の範囲を測定した。図4. 16, 17, 18にアルカリ金属テルル酸塩ガラス, 85TeO<sub>2</sub>-15RO<sub>y</sub> (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) と85TeO<sub>2</sub>-15BaOガラスの高温ラマンスペクトルを示す。各々の組成でガラス転移点を越えたところまで測定してある。得られた各々のガラス系のラマンスペクトルを見ると, 480~500, 660~680cm<sup>-1</sup>の波長範囲付近で2つのピークが観測される。またおよそ750~800cm<sup>-1</sup>に渡るショルダーが顕著に現れている。これらの全体のスペクトルを見ると温度の上昇に伴い, 先の2つのピークの変化は少ないが, 780cm<sup>-1</sup>付近のショルダーが相対的に増加しているのが分かる。比較のため65PbO-35SiO<sub>2</sub>ガラスの高温ラマンスペクトルを図4. 19に示す。PbO-SiO<sub>2</sub>系ガラスのラマンスペクトルは加熱によっても本質的な変化はないことを示している。従って, テルル酸塩ガラスに見られる特有のスペクトル変化がガラス構造におけるどのような構造変化に対応するのか知るため, 観測スペクトルの分離を試みた。

室温での種々のラマンスペクトル解析は持田ら<sup>5)</sup> や Sekiyaら<sup>6)</sup> によって, 系統的に行われており, それらを参考にして, 本実験で得られたラマンスペクトルをTeO<sub>x≥4</sub> (TeO<sub>4+2</sub>やTeO<sub>4</sub>等) とTeO<sub>x<4</sub> (TeO<sub>3+1</sub>やTeO<sub>3</sub>等) 配位多面体として分類されたピーク位置でガウス関数をフィティング関数としてピーク分離を行った。テルル酸塩ガラス構造中に存在すると思われるTeO<sub>x</sub>配位多面体は第5章で記してあるようにTeO<sub>4</sub>とTeO<sub>3</sub>の2種類の配位多面体だけでないが, ここではテルル酸塩ガラスに見られる加熱構造変化の概要をまずつかむため, 解析系をシンプルなものとして2種のTeO<sub>x</sub> (TeO<sub>x≥4</sub>とTeO<sub>x<4</sub>) 配位多面体での取り扱いを行っている。

得られたラマンスペクトルはTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体に帰属する465, 590, 665cm<sup>-1</sup>とTeO<sub>x<4</sub>に帰属する730, 775cm<sup>-1</sup>付近に位置する5つの小ピークに分離される。図4. 16から, 先に記したように分離する前のスペクトルで780cm<sup>-1</sup>付近のショルダーが温度上昇とともに相対的に増加しているのが分かる。このショルダーは例えば, 85TeO<sub>2</sub>-15Na<sub>2</sub>Oガラスでは737と774cm<sup>-1</sup>の分離ピーク, すなわちTeO<sub>3</sub> (TeO<sub>3+1</sub>) とTeO<sub>3</sub>配位多面体の寄与に相当する。得られた5つのピーク面積を足したもので, 各々のピーク面積を割ったものを, ピーク強度とし, 加熱温度に対してプロットしたものを図4. 20に示す。この図から, 各々のアルカリ金属及びバリウムテルル酸塩ガラスに関して, 温度が上昇するに

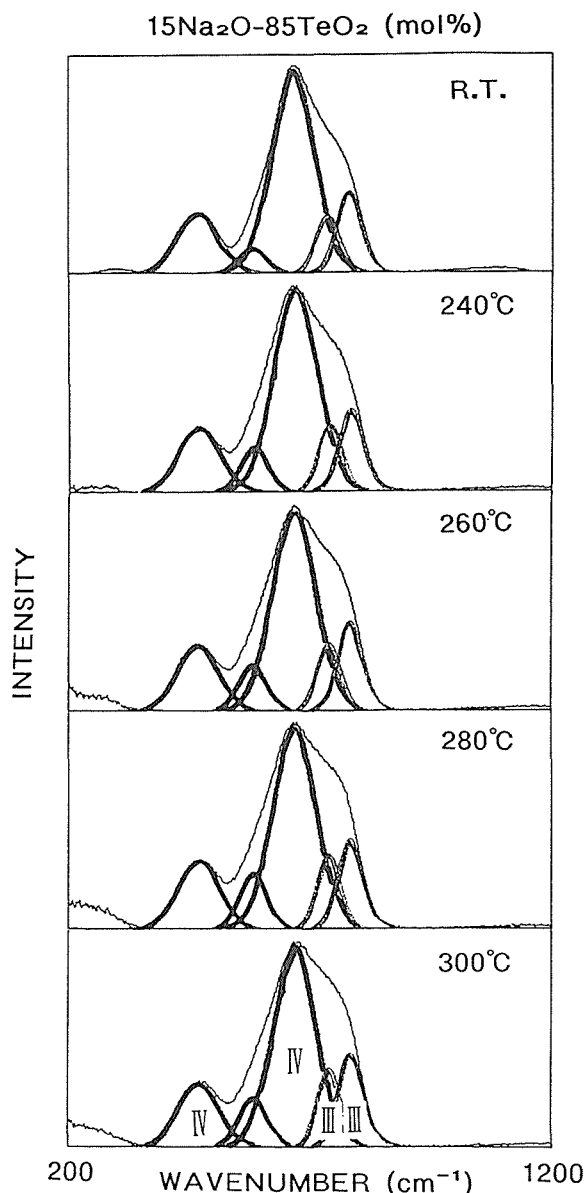


図4.16 85TeO<sub>2</sub>-15Na<sub>2</sub>Oガラスの高温ラマンスペクトル。ⅢはTeO<sub>x<4</sub>を, ⅣはTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体の帰属を示す

伴い, TeO<sub>x≥4</sub>配位多面体の寄与によるピークが減少し, TeO<sub>x<4</sub>配位多面体の寄与によるピークが増大していることが分かる。PbO-SiO<sub>2</sub>系ガラスの場合そのラマンスペクトルは先に述べたように, 本質的な変化は見あたらない。これはSiO<sub>4</sub>四面体は変化しないで, 熱による膨張はその四面体のつながりの変化でカバーしているものと思われる。一方テルル酸塩ガラスは熱膨張に対し, 配位多面体自身の変化で対応する特有の現象を示すことになる。

図4. 18からアルカリ酸化物添加 (Na<sub>2</sub>OやK<sub>2</sub>O) 方がBaO添加より増加の割合が僅かであるが大きい。これは両者のガラス形成に参与する働きの違い, すなわ

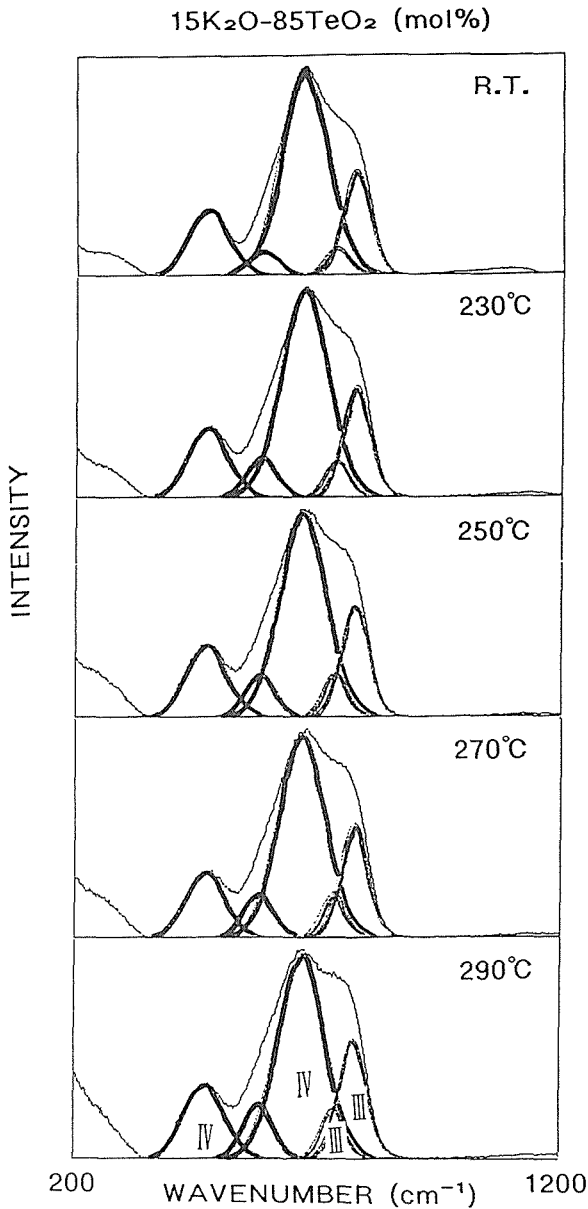


図4.17 85TeO<sub>2</sub>-15K<sub>2</sub>Oガラスの高温ラマンスペクトル。ⅢはTeO<sub>x<4</sub>を、ⅣはTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体の帰属を示す

ちアルカリイオンは修飾酸化物であり、BaOはそれ自身では網目構造を形づくらないが、TeO<sub>x</sub>配位多面体をつなぐことができる。従って、アルカリ酸化物は修飾酸化物としてTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体におけるTe-O結合を切断し、TeO<sub>4</sub>やTeO<sub>x<4</sub>配位多面体化を進める要因となっている。しかしBaOはTeO<sub>x≥4</sub>を主鎖とする網目構造の“つなぎ”を切断し、その網目構造の一部になり得ることから、TeO<sub>x≥4</sub>配位多面体自身を変える働きが小さくなるのではないかと推察される。もう一つの要因はイオン化ポテンシャルが関与しているのかもしれない。NaはBaより大きいイオン化ポテンシャルを持ち、熱に対し、その傾向が増大され、電子供与

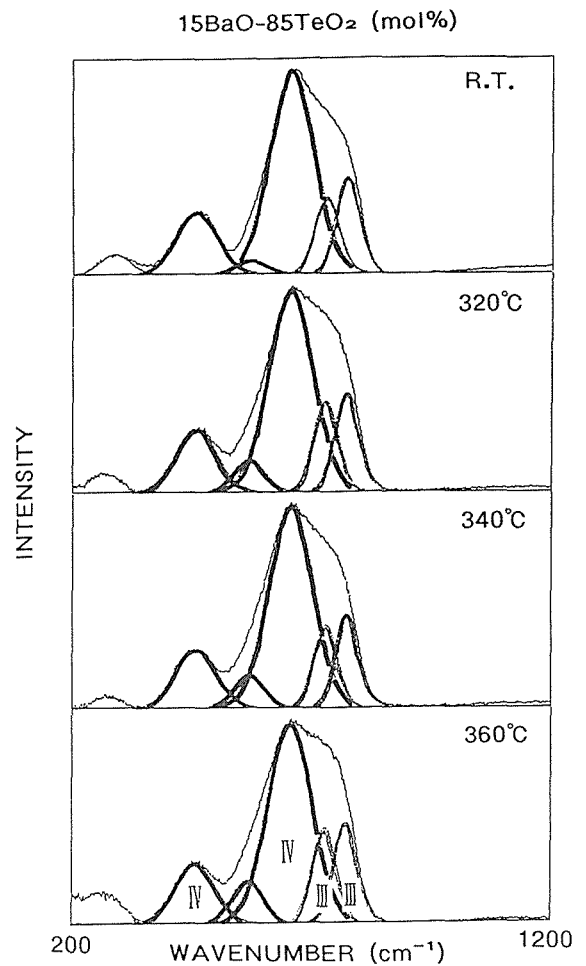


図4.18 85TeO<sub>2</sub>-15BaOガラスの高温ラマンスペクトル。ⅢはTeO<sub>x<4</sub>を、ⅣはTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体の帰属を示す

の機会が多くなる。その結果は第6章で詳しく記載されているようにTeO<sub>x≥4</sub>のTeO<sub>x<4</sub>配位多面体化を進めることになる。

ガラスがガラス転移点を越えてもそのラマンスペクトルはTeO<sub>x<4</sub>配位多面体の寄与するピークは増大する。このことはTeO<sub>x≥4</sub>のTeO<sub>x<4</sub>配位多面体化が尚も進んでいることを示している。またTatsumisagoら<sup>7)</sup>のリシウムテルル酸塩ガラス(80TeO<sub>2</sub>-20Li<sub>2</sub>Oガラス)の高温ラマンスペクトル(図4.21)も同様な傾向を示している。Tatsumisagoらはさらにガラス転移点(284°C)より越えて加熱し、結晶化温度(328°C)以上になるとα-TeO<sub>2</sub>に相当する鋭いピークが現れ、融点(510°C)以上では、すなわち融体の状態では再びブロードなピークが現れるが、TeO<sub>x<4</sub>配位多面体の寄与がかなり大きくなることを示している。融体でTeO<sub>x<4</sub>配位多面体が優勢となるのは、熱による体積膨脹に対し、配位多面体の“つながり”でなく、主に

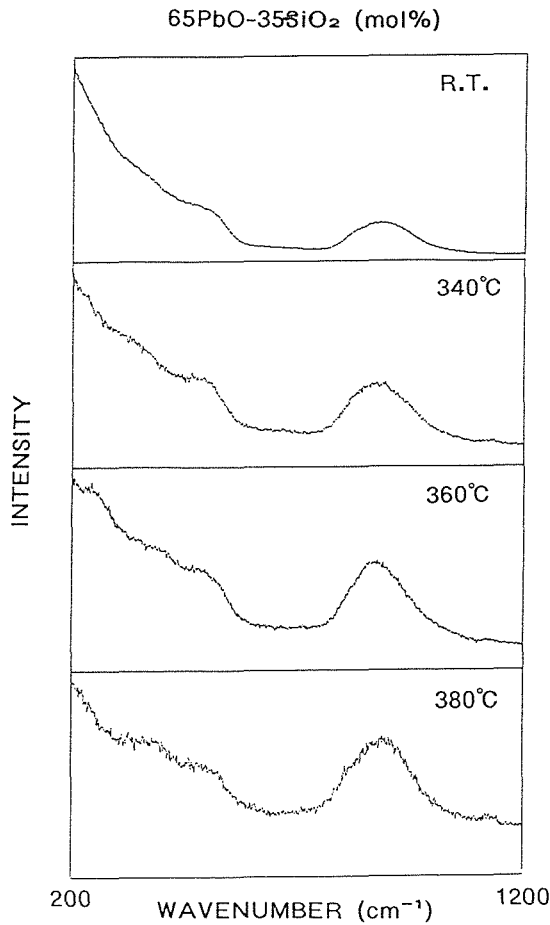


図4.19 65PbO - 35SiO<sub>2</sub>ガラスの高温ラマンスペクトル

配位多面体自身の変化，すなわちTeO<sub>x≥4</sub>のTeO<sub>x<4</sub>配位多面体化で対応しているのではないと思われる。

#### 4.2.2 構造緩和

急冷されたガラス・アモルファスなどの非晶質物質は必ずしも最も安定な状態にないことは既に記した。従って，原子が拡散を起こすのに必要な温度になると，より安定な状態に構造変化を起こす。この現象を構造緩和と呼んでいる。その現象は直接的に構造変化という形で認識されたのではなく，例えばガラス転移点より低い温度で熱履歴現象やキュウリ一点，体積や電気抵抗等の履歴変化として報告されている。構造緩和はこれまでアモルファス金属に見いだされていたものであるが，4.2.1で記録してあるように酸化ガラスであるテルル酸塩ガラス (TeO<sub>x</sub>-RO<sub>y</sub>) においても，構造緩和に対応する構造変化の可能性を高温ラマン測定で観測している。結晶においては例えば変位型の相転移としてわずかな原子の変位で構造が変わるが，この場合，対称の変化等観測されうる事象が明確であり，熱力学的にも各々安定相の関係が多い。一方非晶

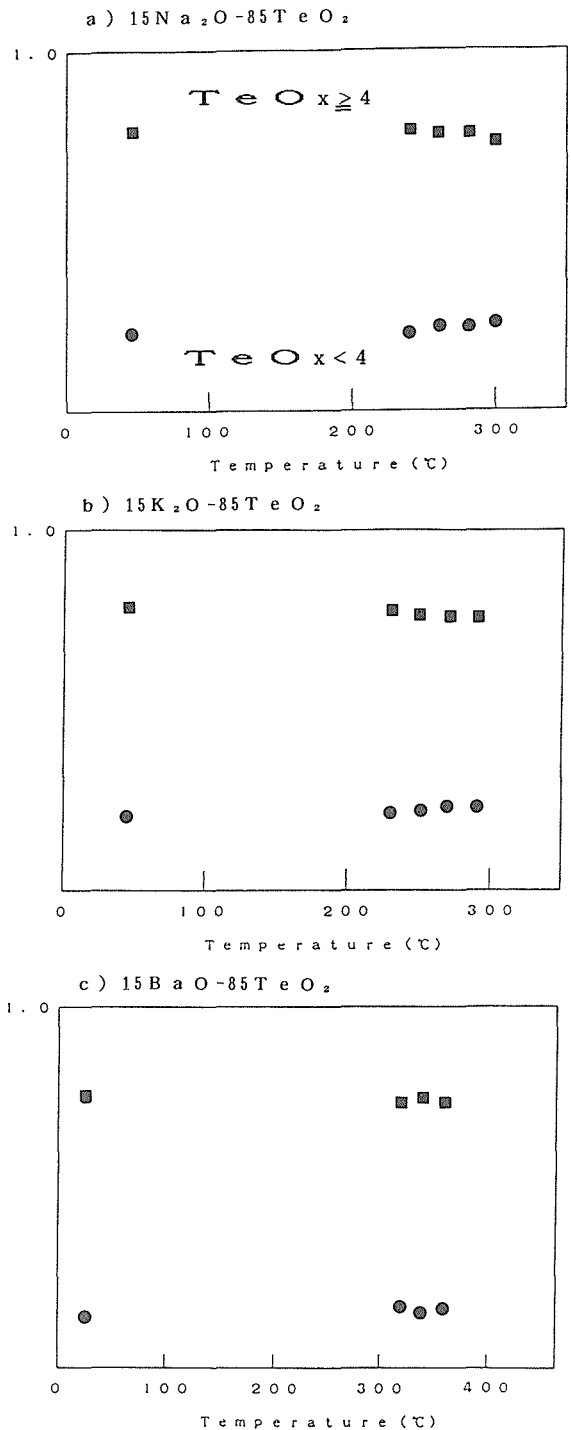


図4.20 85TeO<sub>2</sub>-15 : Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaOガラスにおけるTeO<sub>x</sub>配位多面体の温度依存性

質構造に特有の構造緩和は物性変化として上記のような履歴現象が観測されているが，出発相自身が乱れた構造状態であり，しかも構造変化は結晶のように顕著な徴候を示さず種々の状態解析においても直接観測され難く，研究例は少ない。そこで本研究においてテルル酸塩ガラスの加熱構造変化に関し，原子間距離や配位数などの空間配置を直接観測すべく，Egamiにより

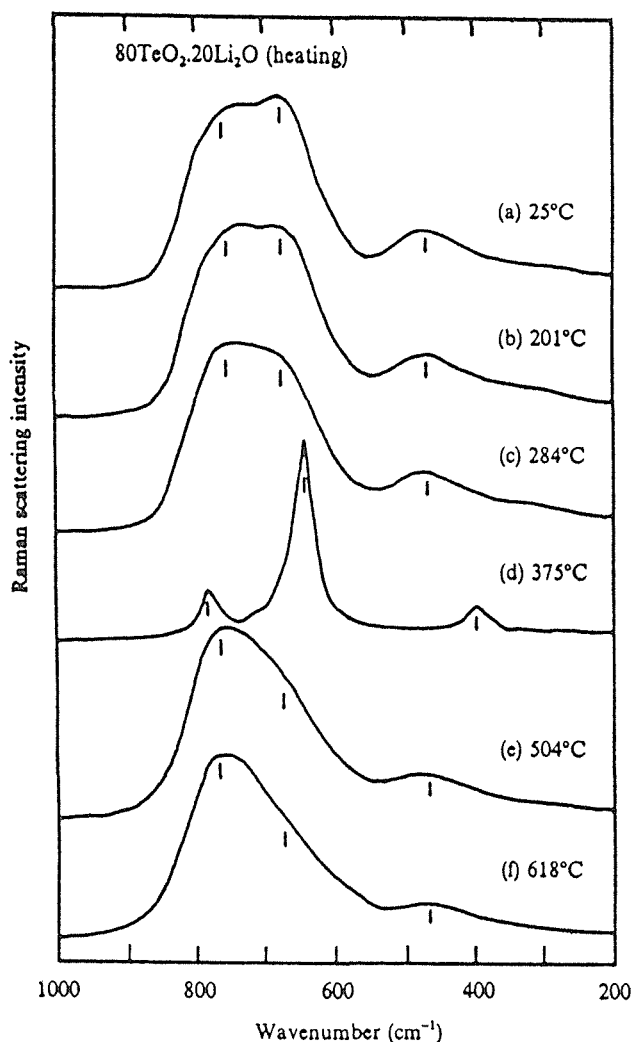


図4.21 80TeO<sub>2</sub>-20Li<sub>2</sub>Oガラスの高温ラマンスペクトル。  
(Tatsumisago et al.<sup>7)</sup>)

提案された解析方法<sup>8)</sup>を検討した。

Egamiによれば構造緩和の起源は空間配置の短範囲規則によるものと、異種原子配置の短範囲規則によるものとに分けられる。前者は構造緩和はいくつかの原子からなる集団的な運動の現象であり、それは主に中距離配置 (§ 5. 1. 1参照)における原子位置情報に関するもので、後者は近距離配置 (§ 5. 1. 1参照)にお

ける配位数の変化を反映している。両者は各々下記の動径分布関数で表される。

$$\begin{aligned} \rho_{NN}(r) &= C_A^2 \rho_{AA}(r) + C_B^2 \rho_{BB}(r) \\ &\quad + 2 C_A C_B \rho_{AB}(r) \\ \rho_{CC}(r) &= C_A C_B \{ 1 + C_A C_B [\rho_{AA}(r) \\ &\quad + \rho_{BB}(r) + 2 \rho_{AB}(r)] \} \end{aligned}$$

ここで  $\rho_{AA}(r)$ ,  $\rho_{BB}(r)$ ,  $\rho_{AB}(r)$  は A-A, B-B, A-B 原子対の部分動径分布関数であり,  $C_A$ ,  $C_B$  は A, B 原子の濃度である。しかしこの提案はまだ思考要素が強く, 具体的な結果は示されていない。この式は上述したように構成原子種の原子対の情報が必要である。そのような原子対 (部分) 動径分布関数は通常の X 線動径分布法では得られず, 異常分散を考慮した原子対動径分布解析によって初めて実質的に得られるものである。これまで GeSe 系ガラスにつき原子対動径分布関数解析を試みてきたが, 今回原子対動径分布法をテルル酸塩ガラスに適用し, テルル酸塩ガラスの構造緩和現象の解析を検討した。しかし軌道放射光施設においても Te 原子の吸収端波長での散乱実験を行う装置が準備されず, 残念ながら今回の報告には間に合わなかった。今後この種の解析装置の開発により, 構造緩和における原子配置に関する構造変化の観測が可能となり, 高温ラマン分光研究と合わせれば, より正確な解明がなされるに違いない。

#### 参考文献

- 1) 西内, 山田, 赤平, 光メモリーシンポジウム論文集, 光産業技術振興協会, P39 (1988)
- 2) T. Nishida, S. Inoue & Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 1927 (1992)
- 3) H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand., **57** p217 (1956)
- 4) K. Matsusita & S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **59**, 159 (1981)
- 5) 持田 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 973 (1988).
- 6) T. Sekiya, 博士論文 (東工大) 1994.
- 7) Tatsumisago et al., Phys. Chem. Glasses **35**, 50 (1994).
- 8) 堂山昌男 他編, アモルファス材料, 東大出版会 (1985).

## 5. ガラス構造状態に関する研究

### 5.1 はじめに

ガラスを始めとする非晶質物質は実用上の開発は盛んであるが、基本的な研究、すなわち微視的（ミクロ）の構造状態の正確な記載に関し、未開拓な要素が多い。テルル酸塩ガラスの研究においても同様である。しかし組成や物性、機能との関連において正確な構造を知る必要がある。

#### 5.1.1 ガラス構造

ガラス構造は結晶のように原子が秩序正しく配列した長距離秩序がなく、さりとて気体のように完全に無秩序でない。結晶は三次元的周期性があり、その並進一点群（空間群）要素が拠り所となり、ユニットセルを求めれば全体の構造を正確に構築できる。一方準結晶は三次元空間では周期性がないが、高次元での周期性が考えられ、しかもその高次元空間での並進一点群概念により全体の構造の記載ができる。反対に気体の構造はまったくランダムとして統計的に扱える。それに対しガラス・アモルファスなどの非晶体（非晶質物質）や液体は結晶のような長周期性（長距離秩序）がなく短距離秩序のみで成り立っている。それ故、短距離秩序構造の解明の拠り所の概念のみならず未だ全体の構造を一義的に解析する手法がなかなかない。この様に非晶質物質は甚だやっかいな構造状態であるが、それだけ正確な短距離秩序での構造の解明が要求される。そのような短距離秩序を解明して行く上での一つ

の考え方として、Elliott<sup>14)</sup>は短距離秩序範囲（20Å程度まで）を特徴的な構造要素に従っていくつかの異なった領域に分類し、それらの領域の構造的特徴を的確に表すことを提案した。表5.1にElliottの提案を幾分改善した分類を示す。テルル酸塩ガラスの構造の解明は、上記の考え方を背景に近距離配置における構造単位としての配位多面体、その存在様式等、また中距離配置として、それらの“つながり方”を含む局部構造の解明を試みたものである。そのような解明すべき局部構造に関し、配位多面体（構造単位）はラマン分光法を中心した種々の分光法で得られるが、それらのつながり方の情報はX線、中性子線回折手法やX線吸収法による動径分布関数から、あるいはシュミレーションに基づく構造モデルとの比較により、より詳細なつながり方が導かれる。本研究においてはテルル酸塩ガラスの構造を解明するため、構造単位に関してはラマン分光法を用いて、また原子間距離や配位数などの局所構造や構造単位のつながり方等の中距離構造に関してはX線動径分布法、X線吸収連続微細構造（EXAFS）注<sup>1</sup>などのX線解析法を用いて解明を試みたものである。

#### 5.1.2 テルル酸塩ガラス構造研究

テルル酸（ $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ）は自分自身ではガラス化し難いが、他の酸化物とのガラス化範囲は極めて広い。また少量なら周期律表のほとんどの元素を溶かし

表5.1 短距離秩序における特徴的な構造配置の分類

秩序範囲	短 距 離 秩 序				
	近距離配置	中 距 離 配 置			長距離配置
ディメンション	2～5 Å	～5 Å	5～8 Å	8～20 Å	≥20 Å
特 徴	配位多面体	多面体間のつながり	局所構造ブロック	配向配列	構造の不均一性
構造要素	三角錐 四面体 八面体	頂点共有 稜 共有 面 共有	多員環 クラスター	シート状 直鎖状 孤立クラスター	ポイド

入れることができる。従ってテルル酸塩ガラスにとって添加成分の効果はガラス合成のみならず、構造状態や物性に大きな影響を与える。ガラス合成や得られたガラスの特性に及ぼす添加成分の効果に関しては第2章や第4章に述べてあるが、ここではそれらの基礎となるガラス構造の解明を目指したものである。

テルル酸塩ガラスの構造に関する総説がDimitriev<sup>1)</sup>によって報告されている。その中で構造単位に関する有用なデータが記載されているが、原子間距離や配位数などに関連する原子配列や空間配置に関するデータはない。また持田ら<sup>2)</sup>を始めとしてSekiya<sup>3)</sup>はラマン分光法によりテルル酸塩ガラスの構造単位に関し、これまで精力的に研究を行っている。各々のテルル酸塩ガラスの構造に関する研究背景は各々の項に記載されている

ここでは対象となるガラス系は添加成分系の特徴を考慮して、①修飾酸化物、②半修飾、網目連絡酸化物、③網目形成酸化物、④独自の配位多面体形成酸化物：TeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O, RO, RO<sub>2</sub>, RO<sub>3</sub>系ガラスに分け、それぞれの系に属する酸化物を添加したときの構造状態、特に原子間距離、配位数などの原子配列に係わる空間配置を中心に調べた。最初に二成分系テルル酸塩

ガラスの構造の概要をつかむため90TeO<sub>2</sub>-10:Na<sub>2</sub>O, SrO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>ガラスに関し、それらの局所構造を放射光を用いたX線動径分布解析(RDF)により検討した。またラマン分光法により、その系特有の構造単位(配位多面体)の検討も併せて行っている。次に各々の系における局所構造をより深く、正確に調べるため、一連の組成のTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系, TeO<sub>2</sub>-ZnO系及びTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスに関し、X線動径分布法, EXAFS法とラマン分光法で系統的に検討した。それらの結果は各々の項に記載する。

注1 最近, XANES(吸収端近傍の微細構造)とEXAFSを併せXAFS(X線吸収微細構造)という。

## 5.2 構造解析の概略

### 5.2.1 X線動径分布解析

実験は高エネルギー物理学研究所軌道放射光施設BL-4 Bポートに設置されたX線回析装置(図5.1)で行われた。この装置は異常分散を効果的に使用できるよう波長選択を正確に、またスムーズに行われるような工夫が成されている<sup>13)</sup>。基本的に装置はBragg-Brentano光学系の粉末X線タイプの回析計であり、

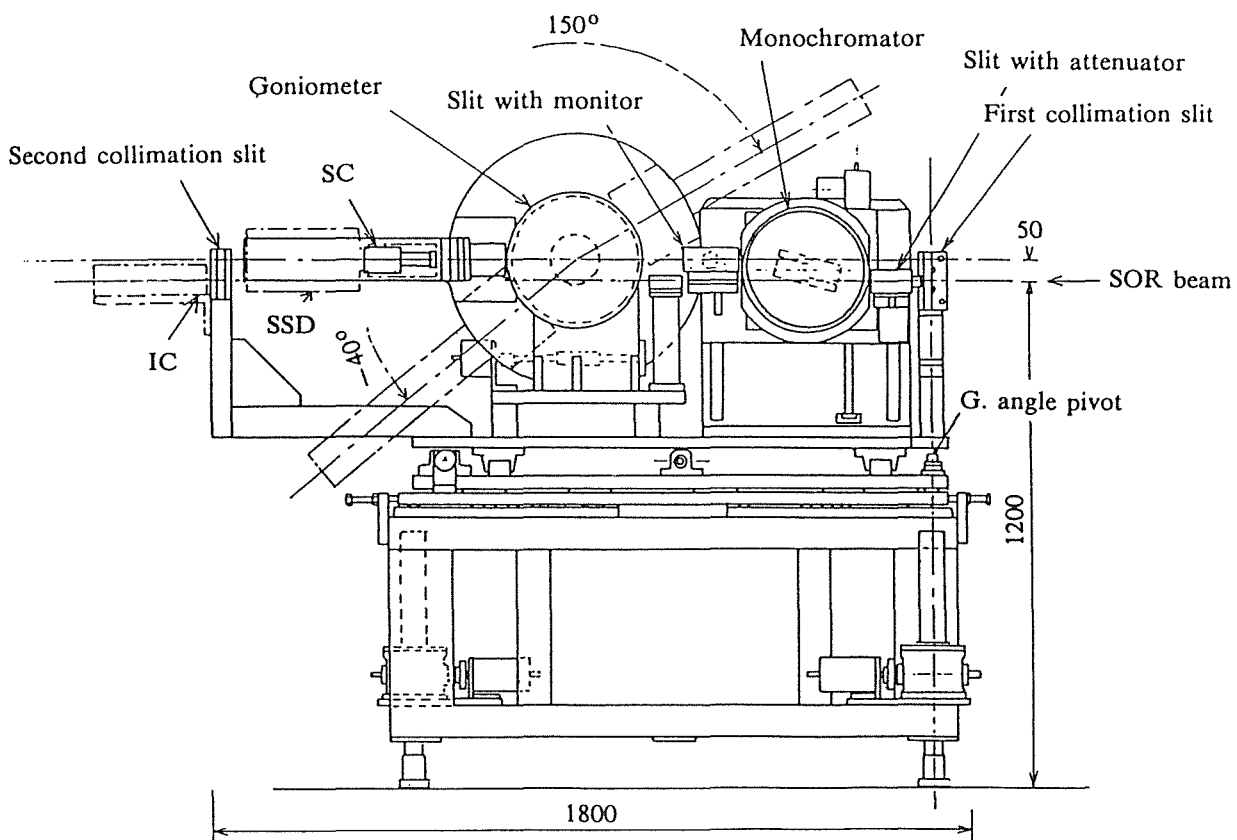


図5.1 放射光施設に設置されたX線回析装置

2枚のSi(111)分光結晶で目的の波長を選別し、単色化がなされる。試料室及びほとんどのパスは真空に引かれ、入射X線はアルミニウムの蛍光X線をモニターしている。単色化し、測定に用いられたX線波長は主に0.075nmであり、NBSの粉末Si標準試料の回折線(331, 620, 642, 553, 555, 862)を用いて決定した。X線強度測定は $2\theta$ で $4^\circ$ から $120^\circ$ まで $\theta - 2\theta$ 駆動で $0.4^\circ$ 毎のステップで測定した。測定時間はほとんどの場合、一点30秒で行った。得られたX線散乱強度は所定の補正を行った後、干渉関数、 $s_i(s)$ を求め、それをフーリエ変換し、動径分布関数、 $G(r)$ を得た。各試料のX線強度曲線及び動径分布曲線は以下に記載した各々のテルル酸塩ガラス構造に対応する所に示されている。

### 5.2.2 EXAFS解析

X線吸収連続微細構造(EXAFS)測定は高エネルギー物理学研究所の軌道放射光施設のBL-10AとBL-14Aポートに設置されたEXAFS測定装置を用いて測定した。後者のポートは特に垂直ウイグラーが設置されたビームラインであり、重元素のK吸収端が測定できる。使用時の放射光は2.5GeVのポジトロンビームであり、最高蓄積電流は350mAの条件であった。TeK吸収端(31.814KeV)に対するEXAFS測定は31.550~32.650KeVの範囲につき552点の測定を行った。測定は透過法で行われ、Ar及びKrを満たしたイオンチェンバーでそれぞれ吸収前後の強度、 $I_0$ と $I$ を測定した。得られたX線吸収スペクトルは所定の補正を行った後、干渉関数、 $\chi(k)$ を求め、それをフーリエ変換し、一種の動径分布関数、 $|F(r)|$ を得た。それらは以下に記載した各々のテルル酸塩ガラス構造に対応

する所に示されている。

### 5.2.3 ラマン分光解析

ラマンスペクトルはSPEX社製RAMALOG9(Ar<sup>+</sup>:514.5nm, 300mW)を使用し、200-1200cm<sup>-1</sup>の範囲を測定した。得られたラマンスペクトルは持田ら<sup>2)</sup>やSekiyaら<sup>3)</sup>のラマン分光研究で報告されているTeO<sub>x≥4</sub>とTeO<sub>x<4</sub>配位多面体の位置を参考にし、ガウス関数をフィッティング関数としてピーク分離を行った。得られたラマンスペクトルは以下に記載されるテルル酸塩ガラス構造におけるそれぞれ対応する所に示されている。

### 5.3 テルル酸塩ガラスに見られる構造単位

種々のテルル酸塩ガラスの構造はたいていTeO<sub>2</sub>結晶や似た組成の化合物に見られる構造単位(配位多面体)とそれらのつながり方を参考にして論じられる。TeO<sub>2</sub>結晶は二つの多形を持つ。一つは層状構造を基本としたテルライトであり、他はパラテルライト( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>)と呼ばれ、三次元ネットワークを有している。それらの結晶構造モデルを図5.2に結晶構造を図5.3に示す。両者の結晶学データは、

a) TeO<sub>2</sub>: 空間群; Pbc<sub>2</sub>a, 斜方晶,

$$a = 0.1204, \quad b = 0.5464, \quad c = 0.5607 \text{ nm}$$

b)  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>: 空間群; P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, 正方晶

$$a = 0.4812, \quad c = 0.7615 \text{ nm}$$

である。また両者の構造中に見られる構成原子対の原子間距離は§5.3.1の表5.2に示されている。

テルライトやパラテルライト構造中に見られる構造単位はTeO<sub>4+2</sub>配位多面体(図5.3参照)が基本となっている。第一配位殻を考えるとTe原子の周りにほと

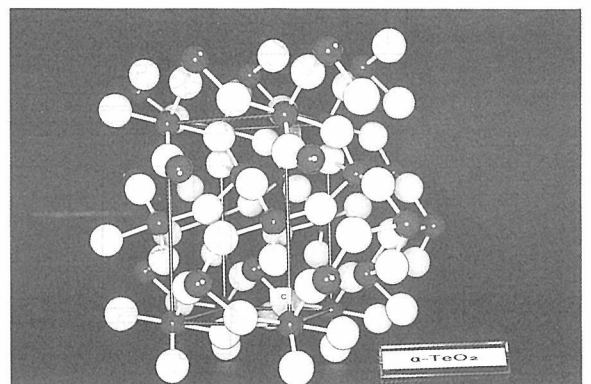
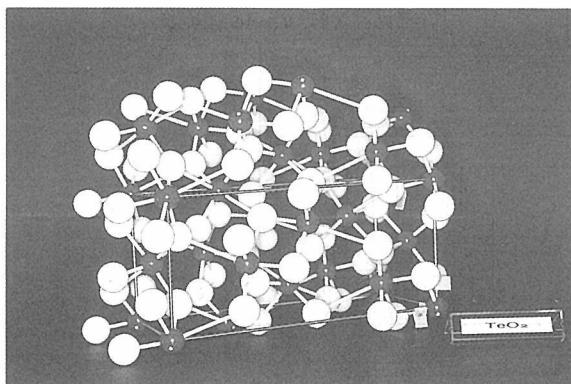


図5.2 TeO<sub>2</sub>の二つの多形の結晶構造モデル  
a) テルライト (TeO<sub>2</sub>)      b) パラテルライト ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>)

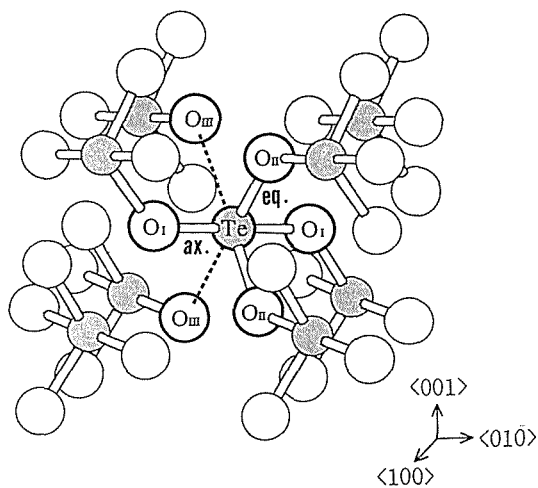
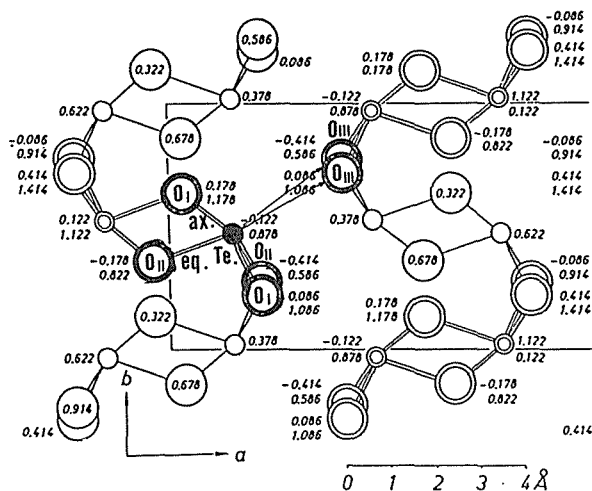


図5.3 TeO<sub>2</sub>の二つの多形の結晶構造と構造中に見られる構造単位  
 a) テルライト (TeO<sub>2</sub>)      b) パラテルライト ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>)

表5.2 動径分布解析により得た各組成のテルル酸塩ガラスの原子間距離と二つのTeO<sub>2</sub>多形と関連する化合物構造中に見られる原子間距離

	Crystalline			Glass			
	Tellurite	Para Tellurite	Li <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> )	TeO <sub>2</sub>			
				Na <sub>2</sub> O	SrO	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>
First Neighbored Te-O Distances	1.88	1.91	1.85				
	1.93		1.87	1.96	1.96	1.93	1.86
	2.07	2.08	1.93				
	2.09		(1.87-1.88)				
Shortest Distances of Non-bridging Te→O	2.64	2.89	3.19 (2.91)	2.6 2.9	2.4 2.8	2.5 2.9	2.4 2.8
Shortest Te-Te Distances	3.07	3.74	3.85	3.64	3.67	3.67	3.64

(A)

ほとんど同じ原子間距離 (両者のTe-O : 約0.2nm) を持つ4個の酸素が配置している。さらにそれより遠い位置, 第二配位殻の位置に2個の酸素 (テルライト : 0.264nm, パラテルライト : 0.289nm) がある。パラテルライトにおける第一配位殻のTeと酸素の配置を細かく見ると, Teを中心にして2個の酸素が軸上

(axial), すなわちO<sub>1</sub>-Te-O<sub>1</sub>がほとんど一直線の位置にあり, その場合Te-O原子間距離は0.208nmである。他の2個の酸素は赤道面 (equatorial) に配置 (0.191nm) している。また第二配位殻上 (+2の酸素) は赤道面上で遠い位置にある。テルライトの場合は表5.2に示されているように軸上と赤道面上のTe-O原子間距離は各々異なっている。

二つのTeO<sub>2</sub>やテルル酸塩化合物構造中に見られる可能な配位多面体については持田ら<sup>2)</sup>が論議している。Te原子の周りの配位状態は3, 3+1, 3+2, 4, 4+1, 4+2配位で存在する可能性がある。それらの可能な配位多面体の様子を図5.4に示す。

#### 5.4 二成分系テルル酸塩ガラスの構造

2成分系テルル酸塩ガラスの構造の概要をつかむため90TeO<sub>2</sub>-10 : Na<sub>2</sub>O, SrO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>ガラスのX線動径分布解析の結果を示す。図5.5は各々の組成のX線強度曲線であり, 図5.6はそれをフーリエ変換し, 得た動径分布曲線である。

得られた動径分布関数は構成原子種の散乱因子により, 寄与の割合が違ってくる。上記の系のテルル酸塩ガラスではTeの組成割合が大きく, しかもその原子散乱因子が他の構成原子種よりかなり大きい。従って得られた動径分布曲線の各々のピークはTe原子に係わる原子対を反映していると考えてよい。

図5.6の動径分布曲線から, 0.5nm以下では約0.2nmは第一ピークが, 0.36nmに大きな第三ピーク (本結果では第二ピークであるが, 他の研究者によるテルル酸塩ガラスの動径分布解析結果の中で, 約0.27~0.29nmの範囲で第二ピークとして報告されているものもあ



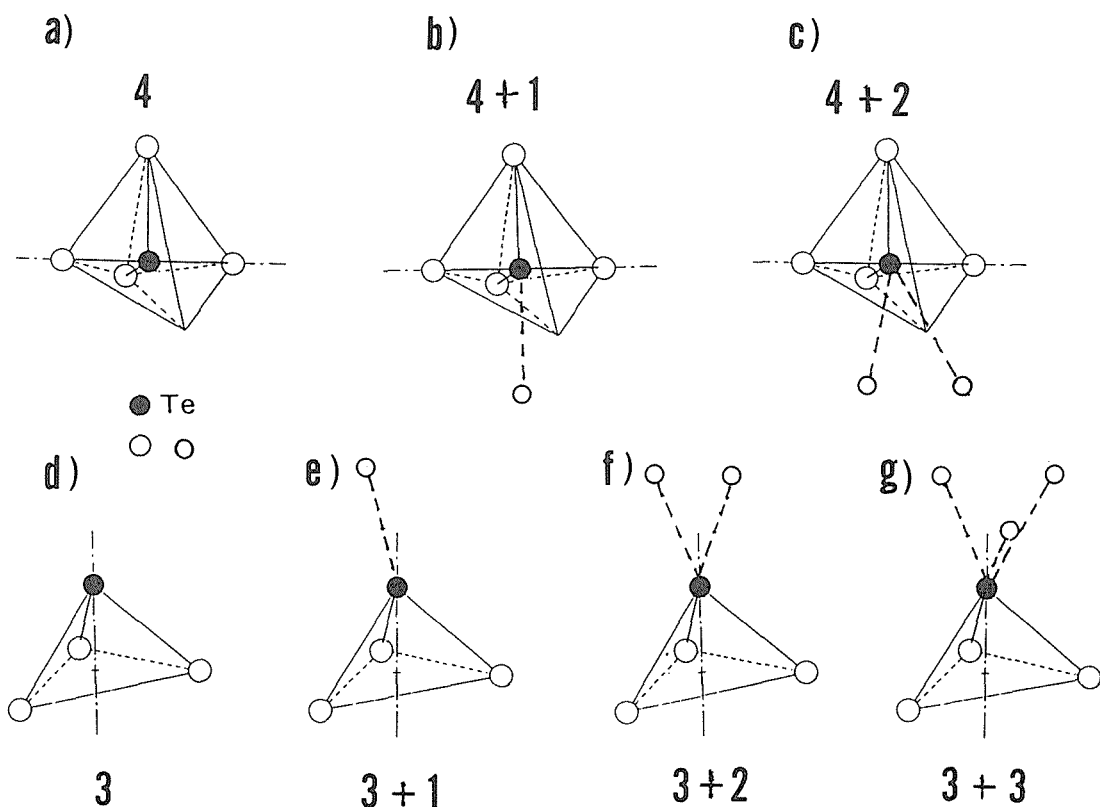


図5.4 テルル酸塩ガラス構造における可能な $\text{TeO}_x$ 配位多面体

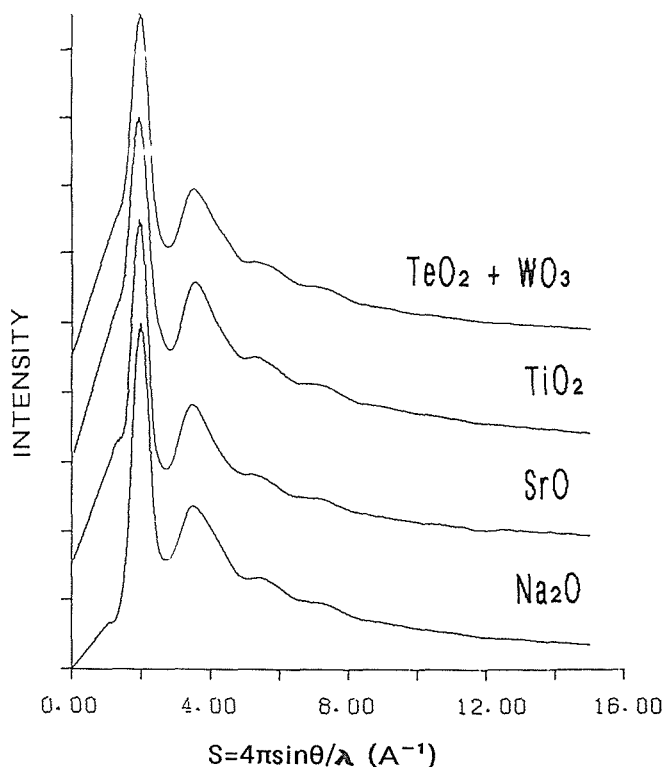


図5.5 各組成のガラスのX線散乱強度曲線

り、それらと比較する上で、とりあえず第三ピークと  
している)が見いだされる。また約0.24~0.29nmにシ

ョルダーがある。

第一ピークは最近接の原子同士の結合に依るTe-O  
原子間距離に対応する。本結果における0.24~0.29nm  
のショルダーは第二近接のTe-O原子間距離に対応す  
ると考えられるが、この距離の範囲に第二ピークとし  
て報告されている論文があり、解釈に異論がある。第  
三ピークはTe-Te原子間距離に対応する。得られた  
各々のガラスの原子間距離と類似の化合物に見られる  
原子間距離を表5.1に示す。動径分布曲線の第二ピー  
クに関して以下の論争がある。Brady<sup>4)</sup>によれば  
X線回析にり得た動径分布曲線における第二ピーク  
(0.275nm)はパラテルライトにおける第二配位殻に属  
する遠いTe-O原子間距離(0.289nm)に対応すると示  
唆している。しかしNeovら<sup>5)</sup>は彼らの得た中性子回  
析に基づく動径分布曲線で、0.290nmの第二ピークは  
観測したが、Bradyが報告した第二ピーク(0.275nm)  
は見いだせなかったとしている。本研究における $\text{TeO}_2$ -  
 $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ガラスでは両者に対応する  
第二ピークは見いだせず、0.24~0.29nmの範囲で小さ  
なショルダーを観測している。また本研究における  
 $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系や $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ 系のガラス (§5.4.1, 2)  
では上記の範囲でのショルダーもない。Dimitirevが  
まとめたテルル酸塩ガラスの構造に関する報告で、

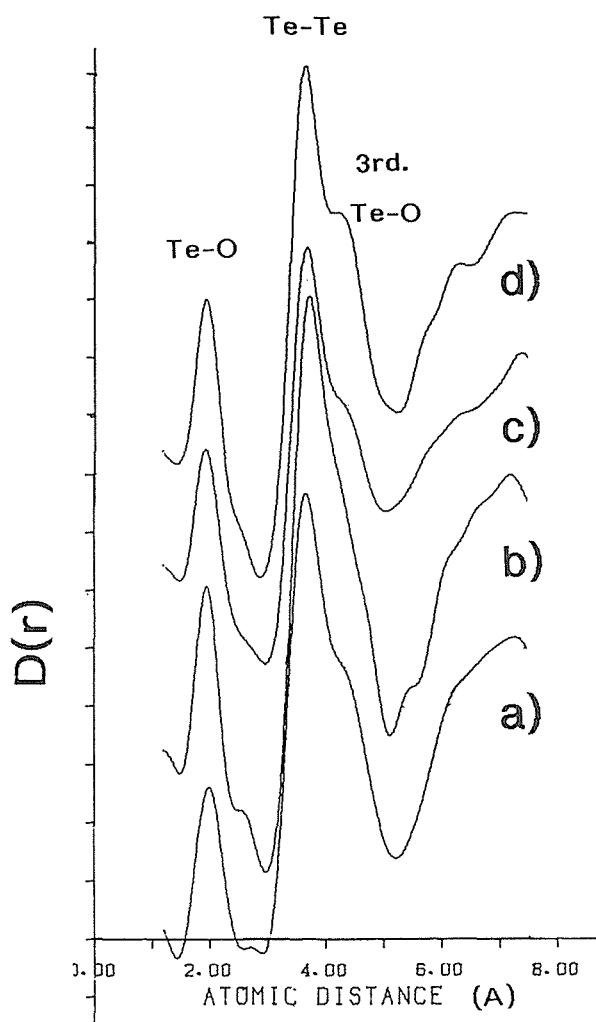


図5.6 各組成のガラスの動径分布曲線主にTe原子の周りの局部構造を示す

TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>やWO<sub>3</sub>系ガラスに関する動径分布曲線が記載されており、0.28nm付近に小さなピークあるいはショルダーが見いだされ、TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMO<sub>3</sub>系ガラスではピークもショルダーも観測されていない。

ここでNeovの中性子線による結果を考えてみる。中性子線回析では当然中性子線に対する各元素の散乱能が寄与している。テルル酸塩ガラスにおけるTeとOの中性子線に対する散乱能は同じ程度であり、X線の散乱能とはまったく違う。従ってNeovによって得られた中性子線動径分布曲線における0.290nmの第二ピークは構造中における両者の存在量からして遠いTe-O（第二配位殻）というよりO-Oの原子間距離に対応すると考えた方が妥当である。一方BradyのX線動径分布曲線における0.275nmの第二ピークはテルライト結晶中に見られるTeO<sub>4+2</sub>配位多面体の遠い方のTe-O原子間距離（第二配位殻）に対応すると考えるにはあまりにもピークが大きすぎる。本研究結果や

Demitrievらの結果を総合すると約0.24~0.29nm付近に存在する小さなピークあるいはショルダーがおそらく遠い位置のTe-O原子間距離に対応するものと考えられる。

得られた各々の原子間距離をTeO<sub>2</sub>や対応する化合物の構造と比較し、短距離秩序構造がどのような様子であるのかを検討した。それらの比較において特に大切なのはTeO<sub>x</sub>配位多面体の様子を反映する最近接のTe-O原子間距離とそれらの結合様式を反映するTe-Te原子間距離である。そこで各ガラス系で得られたTe-OとTe-Te原子間距離をテルライトやパラテルライトに見られる各々の対応する原子間距離と比較した。テルライト構造中のTe-Te (0.317nm)と各ガラス系で得られたTe-Te (0.364~0.367nm)原子間距離では大きさ差があり、パラテルライト構造中におけるTe-Te (0.374nm)にかなり近い値を示す。また類似の組成の化合物、例えばTeO<sub>3</sub>配位多面体のみで成り立つNa<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>構造中のTe-Te (0.385nm)原子間距離と比較すると、両者の間には大きな差がある。次に各々のガラス系における最近接のTe-O (0.193~0.196nm)原子間距離とテルライト（平均、0.202nm）、パラテルライト (0.1995nm)や類似の組成の化合物、例えばTeO<sub>3</sub>配位多面体のみで成り立つNa<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>構造中のTe-O（平均0.188nm）原子間距離と比較すると、三者の間には土の違いがあるが大きな差はない。各々のガラス系における第二配位殻のTe-O原子間距離はパラテルライトのそれに近い値を示す。従って、今回の二成分系テルル酸塩ガラス組成では、それらの構造は原子間距離の観点からすると、短距離秩序構造はパラテルライトの構造を大部分残しており、それ故、配位多面体はTeO<sub>x, x≥4</sub>配位多面体を中心であり、一部TeO<sub>x, x<4</sub>配位多面体が寄与しているものと思われる。それらのTeO<sub>x</sub>配位多面体の様子に関しては以下のラマン分光解析が有用な結果を与えている。

図5.7、図5.8と図5.9にTeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, SrOとWO<sub>3</sub>系ガラスの組成割合に応じたラマンスペクトルを示す。TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, SrO系ガラスのラマンスペクトルを見ると、480~500, 660~680cm<sup>-1</sup>の波長範囲付近で2つのピークが観測される。またおよそ750~800cm<sup>-1</sup>に渡るショルダーが顕著に現れている。これらの全体のスペクトルを見ると添加成分の増加に伴い、先の2つのピークの変化は少ないが、780cm<sup>-1</sup>付近のショルダーが相対的に増加しているのが分かる。特にTeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラスでは顕著である。TeO<sub>2</sub>-SrO系ガラスでは添加成分の増加割合が小さく変化見え難い。TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>

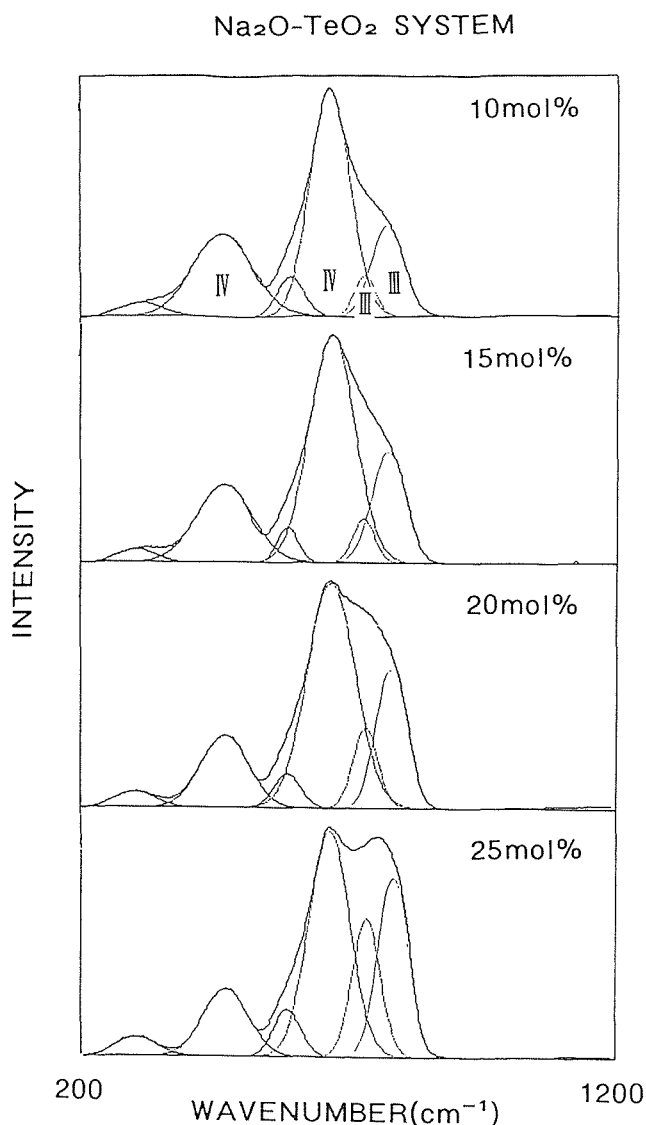


図5.7  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのラマンスペクトル  
Ⅲは $\text{TeO}_{x<4}$ の、Ⅳは $\text{TeO}_{x\geq 4}$   
配位多面体の帰属を示す

系ガラスではさきの二つのラマンスペクトルとまったく違う様相を示す。この系のラマンスペクトルの結果は §5.4.3 の  $\text{TeO}_2\text{-RO}_3$  系ガラス構造のところで詳しく検討する。

780 $\text{cm}^{-1}$  付近のショルダーの増加がガラス構造におけるどのような構造変化に対応するのか知るため、観測スペクトルの分離を試みた。種々のラマンスペクトル解析は持田ら<sup>2)</sup> や Sekiya ら<sup>3)</sup> によって、系統的に行われており、それらを参考にして、本実験で得られたラマンスペクトルを  $\text{TeO}_{x\geq 4}$  ( $\text{TeO}_{4+2}$ ,  $\text{TeO}_4$  等) と  $\text{TeO}_{x<4}$  ( $\text{TeO}_{3+1}$ ,  $\text{TeO}_3$  等) 配位多面体として分類されたピーク位置でガウス関数をフィッティング関数としてピーク分離を行った。テルル酸塩ガラス構造中に

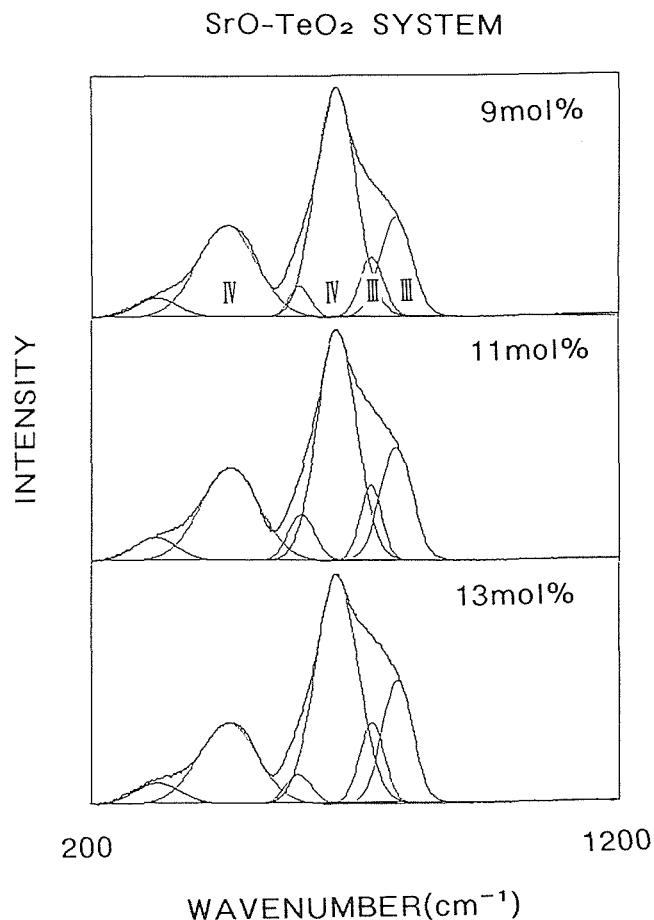


図5.8  $\text{TeO}_2\text{-SrO}$ 系ガラスのラマンスペクトル  
Ⅲは $\text{TeO}_{x<4}$ の、Ⅳは $\text{TeO}_{x\geq 4}$   
配位多面体の帰属を示す

存在すると思われる  $\text{TeO}_x$  配位多面体は  $\text{TeO}_4$  と  $\text{TeO}_3$  の2種類の配位多面体だけではないが、ここではテルル酸塩ガラスに見られる添加成分の効果の主要をつかむため、解析系を2種の  $\text{TeO}_x$  ( $\text{TeO}_{x\geq 4}$  と  $\text{TeO}_{x<4}$ ) 配位多面体での取り扱いを行っている。

得られたラマンスペクトルは  $\text{TeO}_{x\geq 4}$  配位多面体に帰属する 465, 590, 665 $\text{cm}^{-1}$  と  $\text{TeO}_{x<4}$  に帰属する 305, 730, 775 $\text{cm}^{-1}$  付近に位置する6つの小ピークに分離される。図5.7, 8から、先に記したように分離する前のスペクトルで780 $\text{cm}^{-1}$  付近のショルダーが添加成分の増加とともに相対的に増加しているのが分かる。このショルダーは例えば  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスでは737と774 $\text{cm}^{-1}$  の分離ピーク、すなわち  $\text{TeO}_3$  (+ $\text{TeO}_{3+1}$ ) と  $\text{TeO}_3$  配位多面体の寄与に相当する。このことは  $\text{Na}_2\text{O}$  の10mol% 添加で既に  $\text{TeO}_{x<4}$  ( $\text{TeO}_{3+1}$ ,  $\text{TeO}_3$  等) 配位多面体が存在していることを意味している。従って、X線法による解析結果と同じ傾向を示すものである。

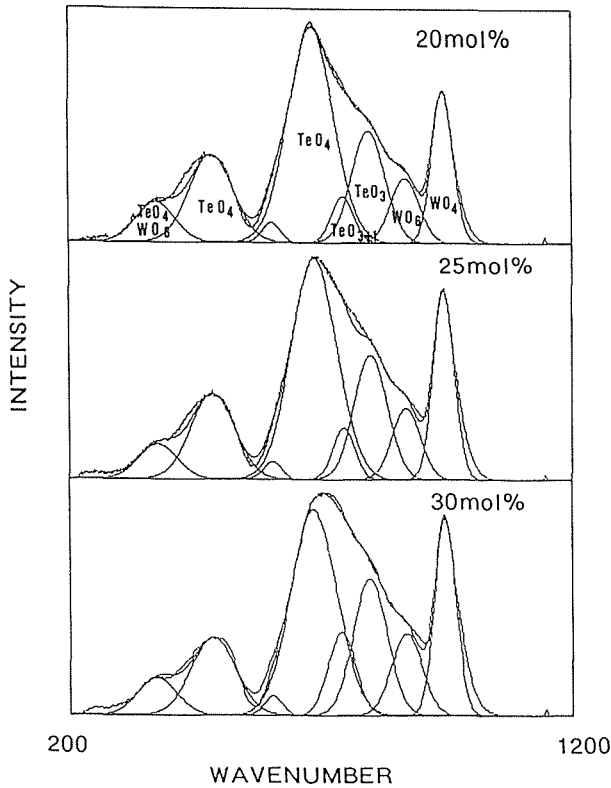


図5.9 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスのラマンスペクトル  
図中の記号は各々の配位多面体の帰属を示す

次にTeO<sub>x</sub>配位多面体に及ぼす添加効果をもう少し詳細に見るため、得られた6つのピーク面積を足したもので、各々のピーク面積を割ったものを、ピーク強度とし、TeO<sub>x<sub>≥4</sub></sub> (TeO<sub>4+2</sub>, TeO<sub>4</sub>等)とTeO<sub>x<4</sub> (TeO<sub>3+1</sub>, TeO<sub>3</sub>等)配位多面体の二つのグループ分け、添加成分の割合に対してプロットしたものを図5.10と図5.11に示す。図5.10はTeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O系としてTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oガラスについて、図5.11はTeO<sub>2</sub>-RO系として、TeO<sub>2</sub>-MgO, SrO及びBaO系ガラスについてプロットしてある。これらの図から、TeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O系及びTeO<sub>2</sub>-RO系ガラスとも、添加組成が増加するに伴い、TeO<sub>x<sub>≥4</sub></sub>配位多面体の寄与によるピークが減少し、TeO<sub>x<4</sub>配位多面体の寄与によるピークが増大していることが分かる。ケイ酸塩系のガラスでは構造単位としてのSiO<sub>4</sub>四面体は変わらずそれらのつながり方(中距離配置での種々の多員環の変化等)が変化するのに対し、テルル酸塩ガラスではTeO<sub>x</sub>配位多面体自身が変化する特有の現象を示すことになる。

図5.10と図5.11からアルカリ金属酸化物(R<sub>2</sub>O: Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O)の方がアルカリ土類酸化物(MgO, SrO, BaO)の添加よりTeO<sub>x<4</sub>配位多面体の増加の割合が大きい。これは両者のガラス形成に関与

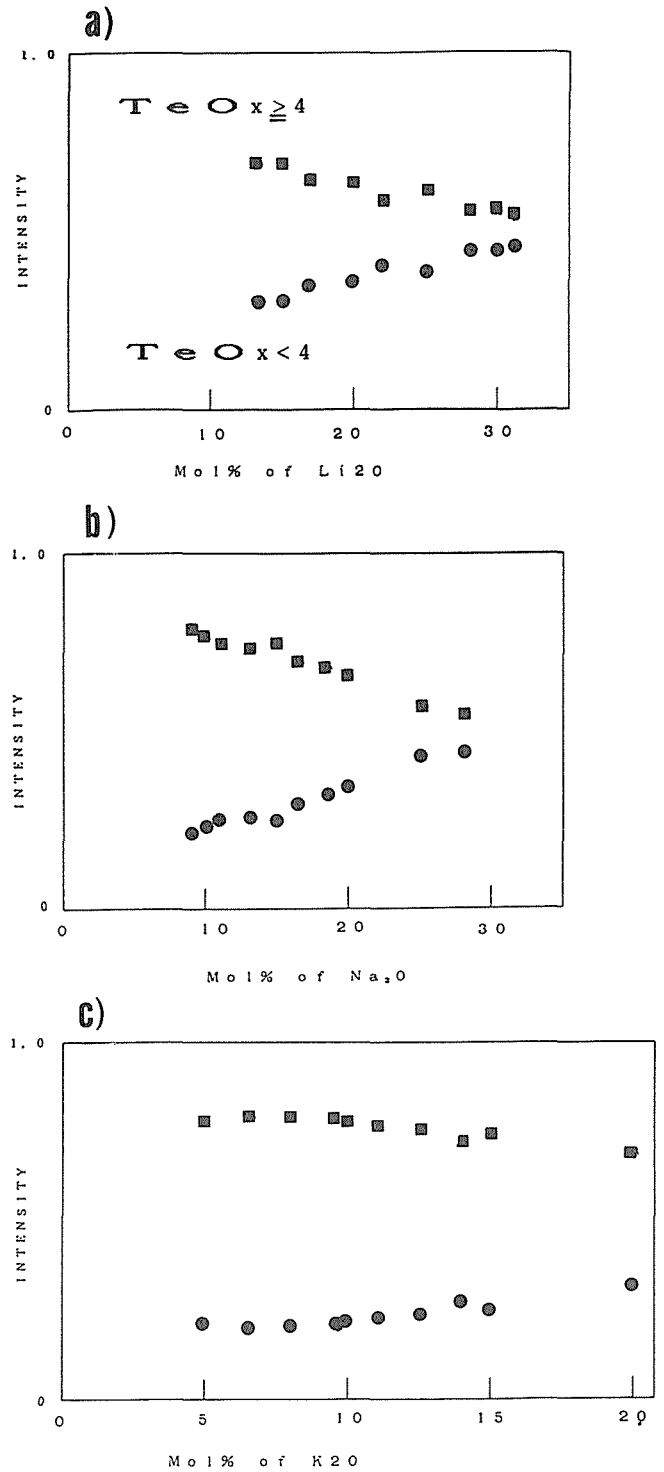


図5.10 TeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R: Li, Na, k)ガラスにおけるTeO<sub>x</sub>配位多面体と組成との関係

する働きの違いによるものと思われる。すなわちアルカリ金属酸化物は修飾イオンとなり、アルカリ土類酸化物はそれ自身では網目構造を形づくらないが、TeO<sub>x</sub>配位多面体主鎖の一部をつなぐことができる。またテルル酸塩ガラスにおける電子供与型の原子とTeO<sub>x</sub>配位多面体との関係が第6章に記載されている

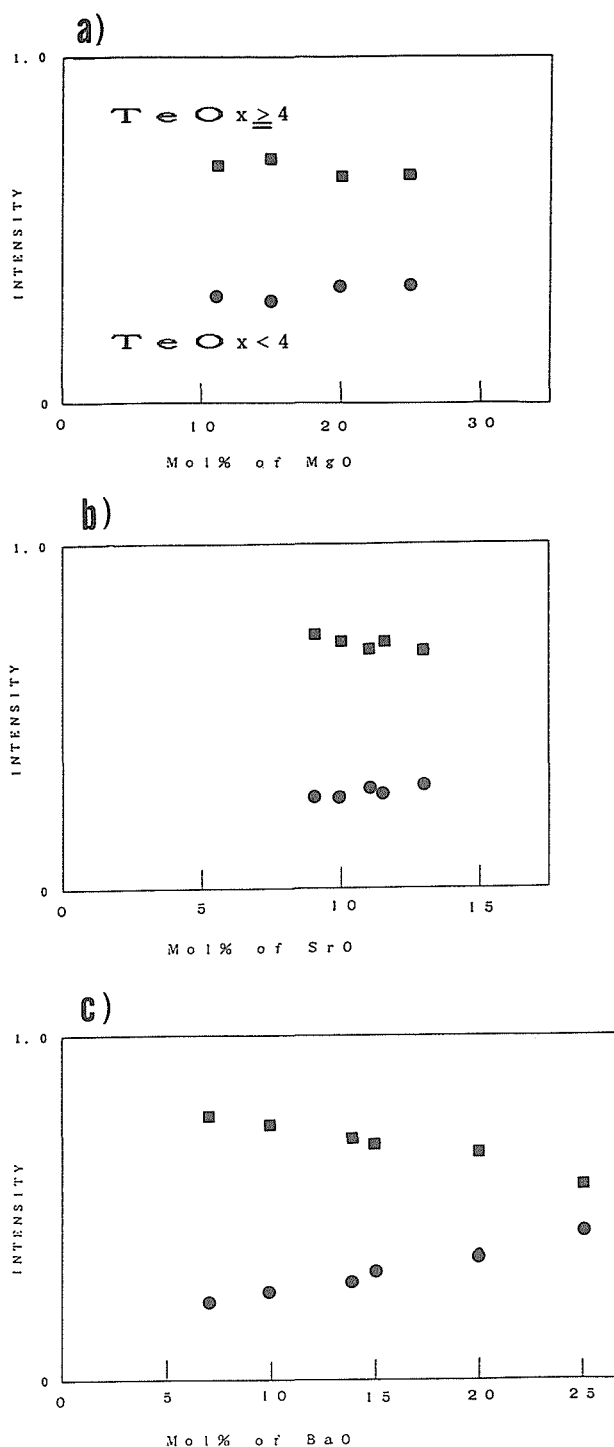


図5.11  $\text{TeO}_2$ -RO (R : Mg, Sr, Ba) ガラスにおける $\text{TeO}_x$ 配位多面体と組成との関係

が、その中でアルカリ金属酸化物 ( $\text{R}_2\text{O}$ ) やアルカリ土類酸化物 (RO) における電子供与型の修飾イオンが $\text{TeO}_6$ クラスターに電子を供給するとき化学結合状態がどのように変化するかを詳しく調べた結果、 $\text{Te-O}$ の反結合性軌道に電子が入ることによって $\text{Te-O}$ 結合が切れ、 $\text{Te}$ の配位数が減少、すなわち構造単位が

$\text{TeO}_6$ から $\text{TeO}_x$  ( $x < 6$ ) に変化することを示している。このことを念頭に置くと、アルカリ金属酸化物はガラス形成においては電子供与型の修飾イオンとして $\text{TeO}_{x \geq 4}$ 配位多面体における $\text{Te-O}$ 結合を切断し、 $\text{TeO}_{x < 4}$ 配位多面体化を進める要因となっている。一方、アルカリ土類酸化物も電子供与型であるが、 $\text{TeO}_{x \geq 4}$ を主鎖とする網目構造の“つなぎ”を切断し、 $\text{TeO}_{x \geq 4}$ を残したまま網目構造の一部になり得るとすれば、 $\text{TeO}_{x \geq 4}$ 配位多面体自身を変える働きが小さくなるのではないかと推察される。もう一つの要因はイオン化傾向が考えられる。ガラス形成において添加原子各々がどれだけ実質的に電子を供給できるかにも関与しているのかもしれない。アルカリ金属イオンはアルカリ土類イオンより大きいイオン化傾向を示す。従ってアルカリ金属酸化物の方がテルル酸塩ガラス形成において電子供与の機会が多くなり、より多く $\text{TeO}_{x \geq 4}$ の $\text{TeO}_{x < 4}$ 配位多面体化を進めることになるとと思われる。

#### 5.4.1 $\text{TeO}_2$ - $\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスの構造

ここでは $\text{TeO}_2$ - $\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスの代表として一連の組成の $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系ガラスの構造を詳しく調べている。

$\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系のガラスの構造に関する研究はこれまでMochidaら<sup>6)</sup>による赤外分光, Sekiya等<sup>7)</sup>によるラマン分光, Neovら<sup>5)</sup>による中性子線動径分布及びBrady<sup>4)</sup>によるX線動径分布研究などがある。特にSekiyaらのラマン分光研究は $\text{TeO}_2$ - $\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスとして $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 等一連のテルル酸塩ガラスに関し、系統的に解析している。それらの結果をまとめるとアルカリ金属酸化物を添加した場合、添加成分の増加に応じ $\text{TeO}_4$ 配位多面体から歪んだ配位多面体( $\text{TeO}_{3+1}$ )を形成した後、 $\text{TeO}_3$ 配位多面体に変わることを指摘している。Bradyは $98.15\text{TeO}_2-1.84\text{Li}_2\text{O}$ ガラスのX線動径分布研究から、ガラス構造中に $\text{TeO}_{4+2}$ の歪んだ八面体が存在すると主張している。Neovは中性子線動径分布研究から $\text{TeO}_4$ 配位多面体自身の变化、すなわちパラテライト結晶構造中に見られる、 $\text{Te}$ 原子を中心にして酸素がその周りで赤道上で軸上にそれぞれ2個ずつ配置している構造単位から、赤道上に3個、軸上に1個の酸素が位置するような構造単位の変化を示唆している。

本研究においては一連の組成割合のリシウムテルル酸塩ガラス( $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系ガラス)の局所構造を放射光を用いた動径分布法とEXAFS法で検討し、 $\text{Te}$ 原子と添加原子の周りの局所構造を求めた。測定した

TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系ガラスの組成と密度を表5.3に示す。

図5.12にEXAFS振動曲線、 $k^3 \chi(k)$ を、図5.13にそれらをフーリエ変換した一種の動径分布関数、 $|F(r)|$ を示す。得られた動径分布曲線における最初の大きいピークはおよそ0.14nmに位置しており、一見短い値に見えるが、これは位相シフトと内部ポテンシャルの補正を計算に入れてないためである。 $|F(r)|$ における第一ピークを逆フーリエ変換し、得られた $k^3 \chi_1(k)$ を理論値とフィティングすることより、原子間距離と配位数を求めた。その際、Single-fitting、すなわちTe原子が0.1992nmの距離に酸素が4個いると仮定したモデルからの出発では十分な結果が得られなかったため、Teとその周りの酸素の配置を二つに分けるTwo-shell fittingを試みた結果、良い結果が得られた。それらの得られた原子間距離や配位数を表5.4に示す。

それらのEXAFS研究からTe-O<sub>ax</sub>距離（表5.4における $r_2$ ）はLi<sub>2</sub>Oの成分の増加により短くなること

表5.3 用いたガラスの組成と密度

Samples	Composition (mol%)		Density(g/cm <sup>3</sup> )
	TeO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	
Li15	85	15	5.157
Li20	80	20	5.068
Li25	75	25	4.898
Li30	70	30	4.686

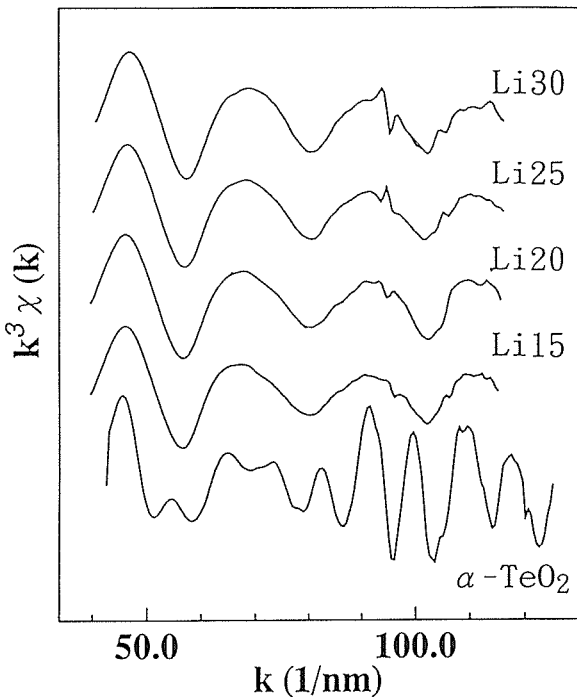


図5.12 TeK吸収端の振動曲線  
 図中の記号の組成は表3に示してある

判る。一方Te-O<sub>eq</sub>距離（表5.4における $r_1$ ）の変化は僅かである。一方トータルの配位数（表5.4におけるN）は4より幾分少ない。これらの傾向は一部のTe原子の配位数がLi<sub>2</sub>O成分の増加とともに4から3+1あるいは3に変化することを示している。さらに図5.13に示されているように、最近接のTe-O原子間距離に対応する最初のピークは $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>のそれに比べややブロードになっている。特に0.17nm付近の第一ピークの長い方の部分が $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に比べ、大きくなっている。このことは0.22nm以上の長いTe-O原子間距離を持つTeO<sub>3</sub>やTeO<sub>3+1</sub>配位多面体（図5.14）の存在を示している。これらの傾向はSekiyaらのTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系ガラスのラマン分光研究における吸収モードの解釈結果と一致している。

次にX線動径分布解析の結果を示す。図5.15にX線散乱強度を規格化した干渉関数 $S_i(S)$ を、図5.16にそれらの $S_i(S)$ をフーリエ変換した動径分布曲線、 $G(r)$ を各々示す。また表5.5に得られた原子間距離及び配位数を示す。動径分布曲線における第一ピークは0.192~0.194nmに位置しており、これらのピークは軸上と赤道面にある両者のTe-O配置の平均Te-O原子間距離を示している。そのピークにLi-O原子対も含まれるが、§5.2.1で示したように、その寄与は極めて少ない。それらの平均Te-O原子間距離もLi<sub>2</sub>O成

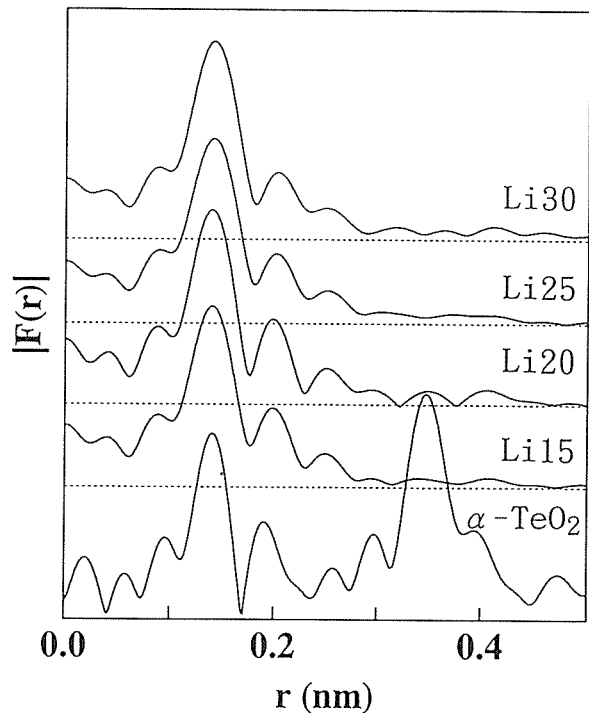


図5.13 振動曲線 $K_{3X}(k)$ をフーリエ変換して得た動径分布曲線。位相シフトと内部ポテンシャルは補正していない

表5.4 TeK EXAFS解析により得た各ガラスの原子間距離と配位数

Samples	Shell 1			Shell 2			Total	
	$N_1$	$r_1$ (nm)	$\sigma_1$	$N_2$	$r_2$ (nm)	$\sigma_2$	N	R (%)
$\alpha$ -TeO <sub>2</sub>	2	0.190	0.025	2	0.208	0.099	4	5.6
Li15	1.8	0.190	0.021	1.9	0.203	0.087	3.7	3.4
Li20	2.1	0.189	0.022	1.9	0.204	0.089	4.0	3.5
Li25	1.6	0.189	0.021	2.2	0.199	0.088	3.8	2.5
Li30	1.6	0.188	0.022	2.2	0.197	0.087	3.8	2.3

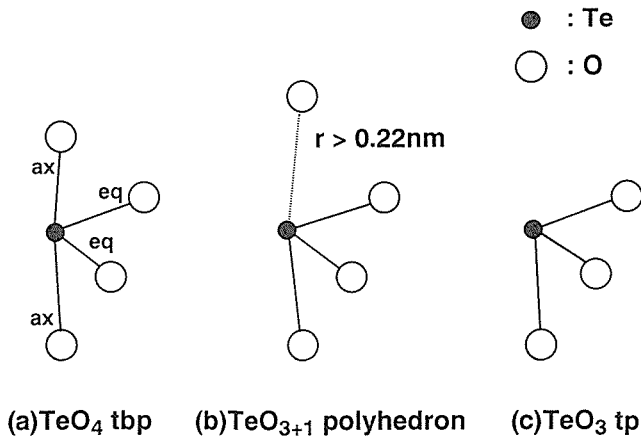


図5.14 Te原子の配位状態

- a)  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に見られるTeO<sub>4</sub> (+2)配位多面体
- b)  $\alpha$ -及び $\beta$ -Li<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に見られるTeO<sub>3+1</sub>配位多面体
- c) Li<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>に見られるTeO<sub>3</sub>配位多面体

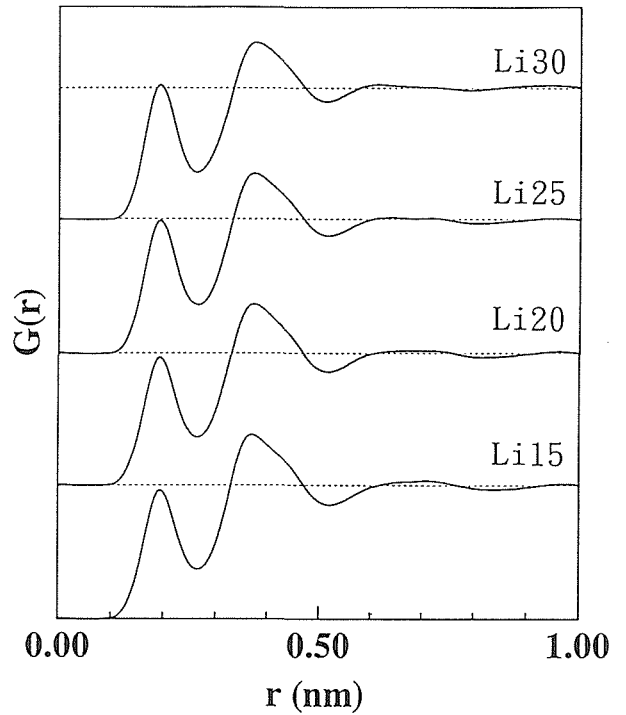


図5.16 干渉関数Si(S)をフーリエ変換して得た動径分布曲線

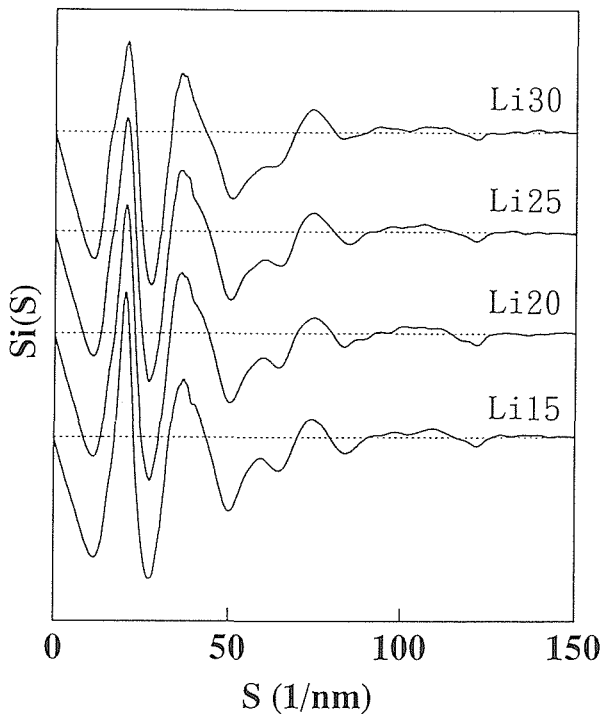


図5.15 測定したX線散乱強度を規格化して得た干渉関数Si(S)

分の増加とともに短くなっており、EXAFS解析の結果と同じ傾向を示す。また得られた配位数、 $N_{Te-O}$ もLi<sub>2</sub>O成分の増加とともに少なくなっており、この傾向をまたEXAFS解析におけるトータルに配位数の減少と一致している。

表5.6に $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>とリシウムテルライト化合物構造中に見られるTe-O原子間距離を参考のため示す。 $\alpha$ -及び $\beta$ -Li<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>構造中においてTe原子はTeO<sub>3+1</sub>配位多面体を形作る。そのTeO<sub>3+1</sub>配位多面体と $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>におけるTeO<sub>4+2</sub>配位多面体の第一配位殻のTe-O原子間距離と比べると一つのTe-O<sub>eq</sub>距離は0.01nm短く、他のTe-O<sub>ax</sub>距離は0.017~0.035nm伸びている。Li<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>構造中におけるTe原子はいわゆるTeO<sub>3</sub>配位多面体のみで成り立っており、3本のTe-O原子間距離もほぼ等しく、平均0.187nmである。これらの

表5.5 X線動径分布解析により得た各ガラスの原子間距離と配位数

Samples	$N_{Te-O}$	$R_1$ (nm)	$R_2$ (nm)
Li15	3.7	0.194	0.370
Li20	3.8	0.194	0.372
Li25	3.6	0.193	0.373
Li30	3.4	0.192	0.377

表5.6  $\alpha$ - $TeO_2$ と三つのリシウムテルル酸塩化合物構造中に見られるTe-O原子間距離

$\alpha$ - $TeO_2$	$\alpha$ - $Li_2Te_2O_5$	$\beta$ - $Li_2Te_2O_5$	$Li_2TeO_3$
$2 \cdot 0.1903(eq)$	Te(1)0.1840	Te(1)0.185	0.193
$2 \cdot 0.2082(ax)$	0.1869	0.185	0.185
$(2 \cdot 0.289)$	0.1993	0.196	0.187
	0.2250	0.242	
	Te(2)0.1849	Te(2)0.186	
	0.1882	0.191	
	0.1971	0.197	
	0.2327	0.229	
	(0.2969)		

構造中のTe-O原子間距離と得られたガラスのTe-O原子間距離を比べると、ガラスの主構造は短距離秩序内で $\alpha$ -あるいは $\beta$ - $Li_2Te_2O_5$ 構造中の配位多面体を残しているものと思われる。またこれらの配位多面体のつながりはTe-Te結合に影響する。それらを考察するため、図5.17と図5.18に $\alpha$ -及び $\beta$ - $Li_2Te_2O_5$ の結晶構造を示す。これらの図から2種類の $TeO_{3+1}$ 配位多面体の結合様式が存在する。一つの結合様式は $\alpha$ - $Li_2Te_2O_5$ に見られ、 $TeO_{3+1}$ 配位多面体は $Te-O_{ax}O_{eq}-Te$  (長い $Te-O_{ax}$ 結合と $Te-O_{eq}$ 結合よりなる) あるいは $Te-O_{ax}O_{ax}-Te$  (2個の短い $Te-O_{ax}$ 結合) 結合様式を持った3個のverticesで結合している。この場合Te-Te原子間距離は0.362~0.372nmである。もう一つの結合様式は $TeO_{3+1}$ 配位多面体がペアとなった $Te_2O_6$ が単位となっており、それが共通の稜で結合している。この種の結合が $\beta$ - $Li_2Te_2O_5$ に見いだされる。この場合、Te-Te原子間距離は0.329nmである。先に述べたようにX線動径分布曲線における第二ピークは0.370~0.377nmに位置している。従ってこのピークは $\alpha$ - $Li_2Te_2O_5$ に見られる結合様式であるといえる。

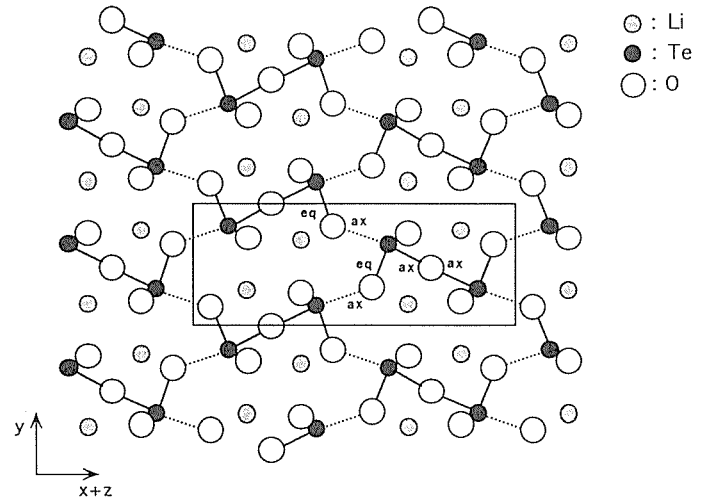


図5.17  $\alpha$ - $Li_2Te_2O_5$ の結晶構造及び $TeO_{3+1}$ 配位多面体の空間配置  
点線は長い $Te-O_{ax}$ 結合 ( $r > 0.22nm$ )を示す

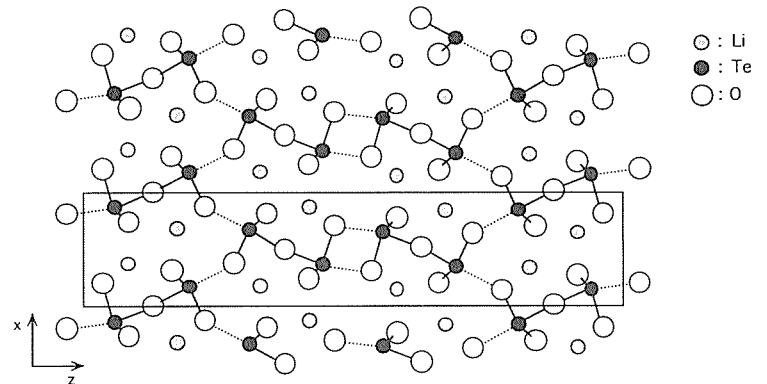


図5.18  $\beta$ - $Li_2Te_2O_5$ の結晶構造と $TeO_{3+1}$ 配位多面体のつながり方  
点線は長い $Te-O_{ax}$ 結合 ( $r > 0.22nm$ )を示す

#### 5.4.2 $TeO_2$ -RO系ガラスの構造

ここでは $TeO_2$ - $R_2O$ 系ガラスの代表として一連の組成の $TeO_2$ - $ZnO$ 系ガラスの構造を詳しく調べている。

$TeO_2$ - $ZnO$ 系ガラスの構造に関する研究は意外に少ない。Dimitrova-Pankovaら<sup>31)</sup>の赤外吸収とSekiyaら<sup>31)</sup>のラマン分光研究が目につく程度で、X線あるいは中性子線による研究は報告されていない。Dimitrova-Pankovaらの赤外吸収解析による結果、この系のガラスは $TeO_4$ と歪んだ $TeO_4$ 配位多面体及び $TeO_3$ 配位多面体を含んでいることを示唆している。

一連の組成割合の亜鉛系のテルル酸塩ガラス ( $TeO_2$ -



ZnO系ガラス)の構造を放射光を用いた動径分布法とEXAFS法で検討し, Te原子の周りの局所構造を求めた。またラマン分光法により, 配位多面体の様子を研究した。測定したTeO<sub>2</sub>-ZnO系ガラスの組成を表5.7に示す。

図5.19に測定した三つの異なった組成のTeO<sub>2</sub>-ZnO系ガラス, α-TeO<sub>2</sub>結晶及びZnTeO<sub>3</sub>のTeK吸収のEXAFS振動曲線, χ(k)を, 図5.20にそれらをフーリエ変換した動径分布関数, |F(r)|<sub>Te</sub>を示す。得られた動径分布曲線における最初の大きいピークはおよそ0.17nmに位置しており, 一見短い値に見えるが, これは位相シフトと内部ポテンシャルの補正を計算に入れてないためである。|F(r)|における第一ピークを逆フーリエ変換し, 得られたk<sup>3</sup>χ<sub>1</sub>(k)を理論値とフィティングすることより, 原子間距離と配位数を求めた。その際, TeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O系ガラスの場合と同様, Single-fitting, すなわちTe原子が0.196nmの距離に酸

素が4個いると仮定したモデルからの出発では十分な結果が得られなかったため, Teとその周り酸素の配置を二つに分けるTwo-shell fittingを試みた結果, 良い結果が得られた。得られた原子間距離や配位数を表5.8示す。またTeO<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びZnTeO<sub>3</sub>構造中に見られるTe-O及びZn-O原子間距離を表5.9に示す。

それらのEXAFS 結果は, 例えば, 第一配位殻のTe-O距離(表5.8におけるr<sub>1</sub>)はZnO成分の増加により幾分短くなることを示している。一方第二配位殻のTe-O距離(表5.8におけるr<sub>2</sub>)の変化はほとんどないが, 例外的に75TeO<sub>2</sub>-35ZnO組成のとき大きく変わっている。一方トータルの配位数(表5.8におけるN)は4より幾分少ない。これらの傾向は一部のTe原子がZnO成分の添加によりTeO<sub>4</sub>配位多面体と一部TeO<sub>3+1</sub>が存在していることを示しているものと思わ

表5.7 用いたガラスの組成

Sample	composition	
	TeO <sub>2</sub> (mol%)	ZnO (mol%)
TZ15	85	15
TZ25	75	25
TZ35	65	35

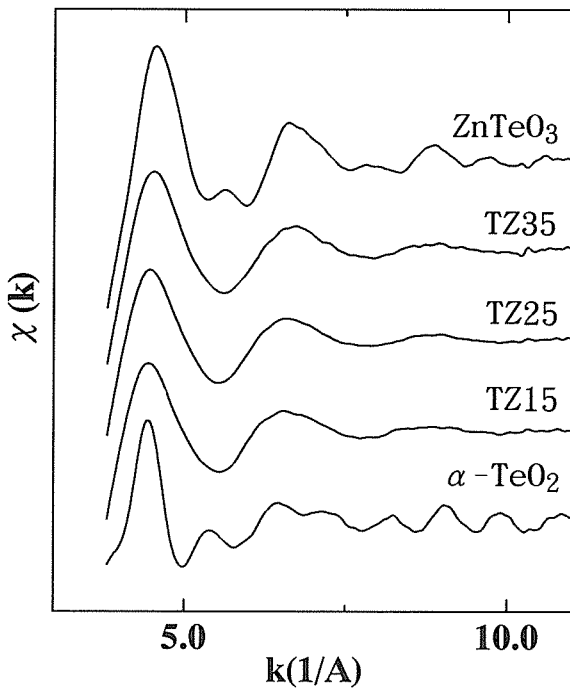


図5.19 測定した三つの異なった組成のTeO<sub>2</sub>-ZnOガラス, α-TeO<sub>2</sub>とZnTeO<sub>3</sub>のTeK吸収端の振動曲線を示す

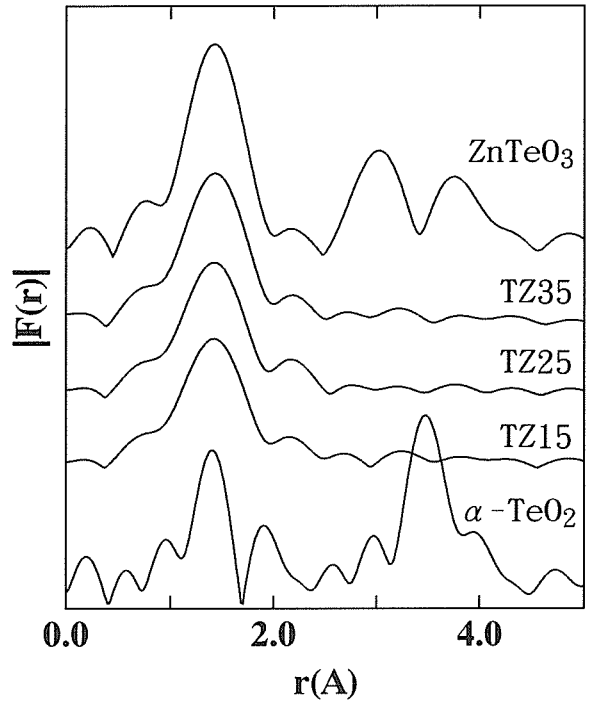


図5.20 振動曲線, K<sub>3</sub>X(k)をフーリエ変換して得た各々の試料の動径分布曲線

表5.8 TeK EXAFS解析により得た各ガラスの原子間距離と配位数

Samples	Shell 1		Shell 2		Total	
	N <sub>1</sub>	r <sub>1</sub> (nm)	N <sub>2</sub>	r <sub>2</sub> (nm)	N	R(%)
α-TeO <sub>2</sub>	2	0.190	2	0.208	4	5.6
Zn15	1.8	0.190	1.9	0.203	3.7	3.4
Zn25	2.1	0.189	1.9	0.204	4.0	3.5
Zn35	1.6	0.188	2.2	0.197	3.8	2.3

Te-O

表5.9  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>と二つの亜鉛テルル酸塩化合物構造中に見られる原子間距離

	Te-O (Å)	Zn-O (Å)
$\alpha$ -TeO <sub>2</sub>	2 * 1.903 2 * 2.082	
Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Te (1)	2.023
	2 * 1.828	2.052
	2 * 2.103	2.054
	Te (2)	
	1.884	2.194
	1.927	2.465
	1.977	
	2.406	
ZnTeO <sub>3</sub>	1.883	1.964
	1.862	1.998
	1.895	2.023
		2.109
		2.272

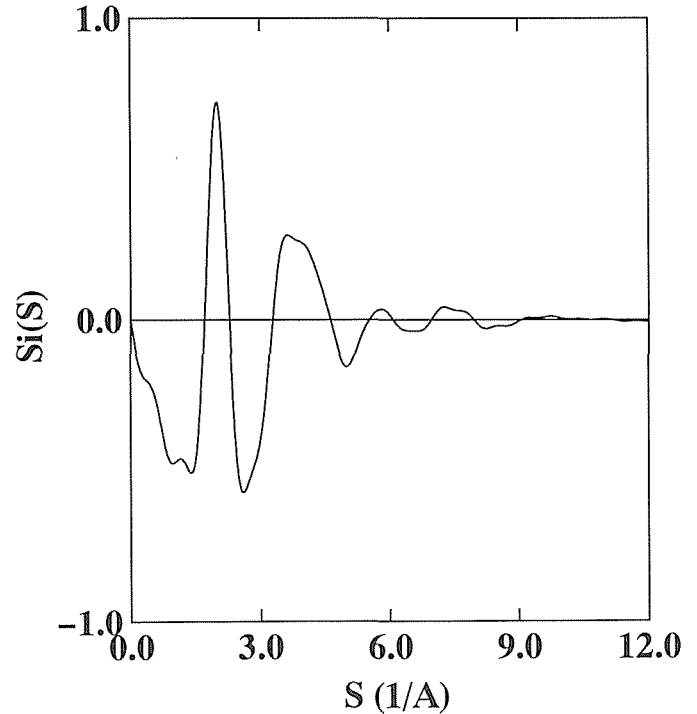


図5.21 85TeO<sub>2</sub>-15ZnOガラスのX線散乱強度を規格化して得た干渉関数, Si (S)

れる。さらに図5.20示されているように、最近接のTe-O原子間距離に対応する最初のピークは $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>のそれに比べややブロードになっている。特に0.17nm付近の第一ピークの長い方の部分が $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に比べ、大きくなっている。このことは0.21nm以上の長いTe-O原子間距離を持つTeO<sub>3+1</sub>配位多面体の存在を示唆している。

次にX線動径分布解析の結果を示す。図5.21に85TeO<sub>2</sub>-15ZnOガラスのX線散乱強度を規格化した干渉関数Si(S)を、図5.22にそれらのSi(S)をフーリエ変換した動径分布関数, G(r)を各々示す。また表5.10に $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びZnTeO<sub>3</sub>結晶と得られたガラスの原子間距離及び配位数を示す。

動径分布曲線, G(r)における第一ピークは0.199~0.198nmに位置しており、これらのピークは図5.4で示したTeO<sub>6</sub>配位多面体における軸上(axial)と赤道面(equatorial)は配置された2本ずつのTe-O原子対の平均のTe-O原子間距離を示している。それらの値はEXAFS解析により得られた平均Te-O原子間距離より長くなっているが、X線動径分布解析で得られた原子間距離にはZn-O原子間距離(表5.9に示してあるようにほとんどのZn-O原子間距離は0.2nmを越えている)も含まれており、Zn-Oの組成割合を考慮すると妥当な値となる。X線動径分布解析で得られた平均

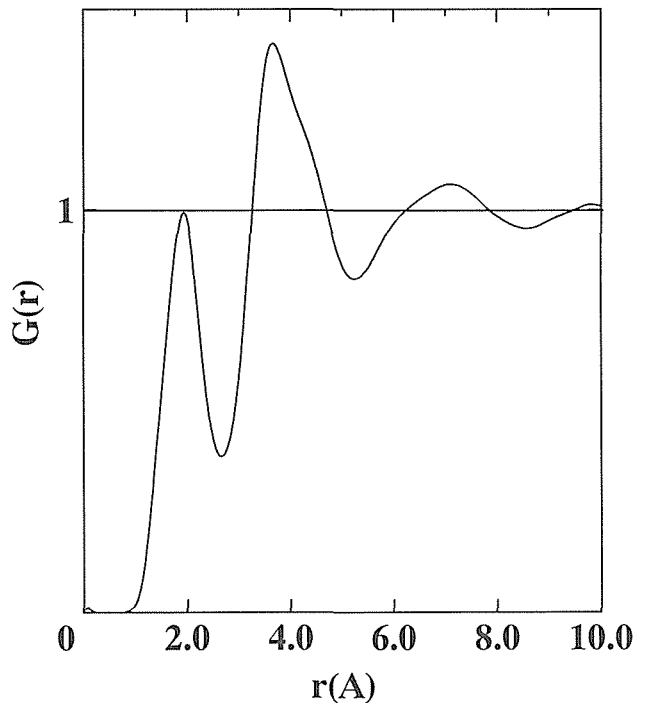


図5.22 干渉関数Si(S)をフーリエ変換して得た85TeO<sub>2</sub>-15ZnOの動径分布曲線

Te-O原子間距離はZnO成分の増加にもかかわらずほとんど変わらないことはEXAFS解析の結果と同じ傾向を示す。

$\alpha$ -TeO<sub>2</sub>では既に述べたように基本的な配位多面体は4(平均0.2nm) + 2(平均0.28nm)である。一方、

表5.10 X線動径分布解析により得た各ガラスの原子間距離と関連する化合物構造中に見られる原子間距離と配位数

Samples	Interatomic distances		Coordinations N
	Te - O ( $z_n=0$ )	Te - Te	
TeO <sub>2</sub>	0.200		4 + 2
Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.195(2.08)	0.365	4
ZnTeO <sub>3</sub>	0.188(0.207)	0.384	3
Zn15	0.199	0.367	----
Zn25	0.199	0.363	----
Zn35	0.198	0.358	----

Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>は通常のTeO<sub>4</sub>配位多面体（平均0.197nm）と乱れたTeO<sub>4</sub>配位多面体（3×0.193+1×0.2406nm）、すなわちTeO<sub>3+1</sub>配位多面体で構成されている。またZnTeO<sub>3</sub>はTeO<sub>3</sub>配位多面体（3×0.188nm）のみで成り立っている。得られた三つの異なった組成のガラスの原子間距離（1.96~1.94nm）とZn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びZnTeO<sub>3</sub>のそれらと比較すると前者の内、一本の長いTe-O原子間距離（0.2406nm）を除く、平均Te-O原子間距離（平均0.196nm）に良く合う。後者よりはかなり長い。今回の組成はTeO<sub>2</sub>とZn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>化合物の間である。この点からしても、今回のTeO<sub>2</sub>-ZnO系ガラスの短距離秩序構造は図5.23に示すZn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>構造に近い局所構造を示すものと思われる。

TeO<sub>2</sub>にZnOが加わると、ガラス形成の時のZnはイオン性を持ち合わせていることから、Teに近づかず酸素と結合する。その結果、TeO<sub>2</sub>における三次元網目構造におけるO-Te-O結合が切断され、部分的にTe-O-Znが形成されることになる。この場合、ZnがTe-O-Teで形成される網目構造のどのような特別な空間に分配されるかが問題である。一般的に遷移原子は八面体を形作る傾向にあることから、Znが少ない時はZnは多くの酸素に囲まれる可能性がある。TeO<sub>2</sub>に見られる4+2配位多面体の+2の部分、すなわち+2の酸素の近傍は他の構造単位の酸素が集まった配置になっており、その中心近くにZnが位置する。その結果、+2の部分がZnと結合することにより、全体の配位数は4に近づくものと思われる。

### 5.4.3 TeO<sub>2</sub>-RO<sub>3</sub>系ガラスの構造

ここではTeO<sub>2</sub>-RO<sub>3</sub>系ガラスとしてTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系のガラスを取り上げている。テルル酸塩ガラスの中で特にTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系のガラスは複雑な構造をしていると

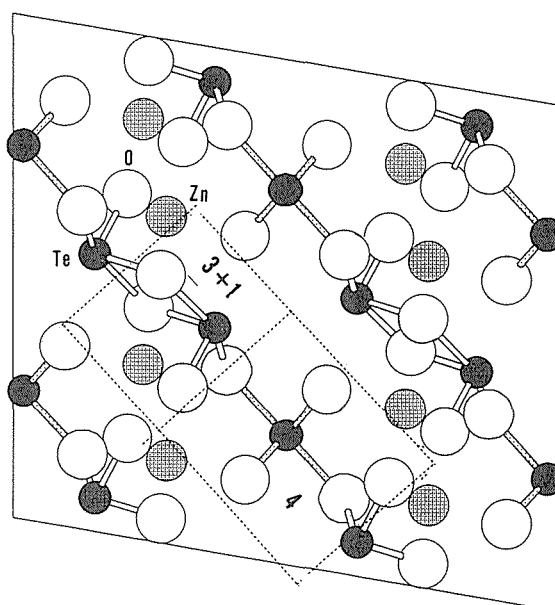


図5.23 Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の結晶構造と二種類のTeO<sub>x</sub>配位多面体：TeO<sub>4</sub>とTeO<sub>3+1</sub>を示す

推測される。というのは§5.1で述べてあるようにTeO<sub>2</sub>成分自身多種・多彩な配位多面体を有しているのに加え、WO<sub>3</sub>成分で形作る配位多面体も多種の配位多面体があるとされる。基本的にはWO<sub>4</sub>四面体、WO<sub>6</sub>八面体を基本とし、それらの歪んだ配位多面体も存在することが推測されている。従ってテルル酸塩ガラスの主鎖であるTeO<sub>2</sub>の多様さと配位多面体形成酸化物としてのWO<sub>3</sub>の構造単位の多様さから様々な局所構造が考えられる。

最近、いくつかTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系のガラスの構造に関する研究が成されている。Demitrievら<sup>9)</sup>は赤外分光法、Gubovら<sup>10)</sup>はラマン分光解析でKozhukharovら<sup>11)</sup>は中性子線回析法で研究を行っている。Dimitrievは一部のTeO<sub>2</sub>主鎖がWO<sub>4</sub>配位多面体で置き変わっていると主張している。KozhukharovらWO<sub>3</sub>が修飾酸化物として明らかにTeの周り、少なくとも第二配位殻までの局所構造に影響を与えていると指摘している。しかし先に述べたようにTeO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>の組み合わせによる構造配置はガラス構造の中で複雑な原子配列をとることになる。このことを含めても、まだこの系のガラスの構造解明は未開拓であるといえる。

表5.11に用いたTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスの組成と密度を示す。図5.24にX線散乱強度を規格化した干渉関数Si(S)を、図5.25にそれらのSi(S)をフーリエ変換した動径分布曲線を各々示す。また表5.12に得られた原子間距離及び配位数を示す。

動径分布曲線、G(r)における第一ピークは0.194~

0.193nmに位置しており、これらのピークは平均のTe-O原子間距離を示している。そのピークにW-O原子対も含まれる。それらの平均Te-O原子間距離は他のテルル酸塩ガラスのTe-O原子間距離と比べて少し短くなっているが、W-O原子間距離 (0.188nm) の影響が含まれていることに依ると思われる。平均Te-O原子間距離もWO<sub>3</sub>成分の増加とともに幾分短くなっており、このことは他のテルル酸塩ガラスと同様TeO<sub>4</sub>四方錐からTeO<sub>3+1</sub>配位多面体への変化を表している。ただ先に記したようにWO<sub>3</sub>成分はそれ自身多種・多様な配位多面体を形作ることにより、TeO<sub>4</sub>配位多面体にそれほど大きい影響を与えないかもしれない。

Kuzhukharovらによる中性子線回析研究では0.38~0.39nmにピークが強くディフューズしており、それはガラス構造中のその領域の配列に寄与する結合を乱しているからだと考えている。しかし本研究や他の研究者のX線動径分布解析における結果はその領域をTe-Te原子対の寄与によるものとし、X線動径分布における。対応するピークは大きく、シャープである。この大きい違いは既にTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系ガラスの項で述べたように、おそらく中性子線に対する原子の散乱能が強く影響しているものと思われる。TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系の

表5.11 用いたTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスの組成と密度

Composition	TeO <sub>2</sub> (mol%)	WO <sub>3</sub> (mol%)	Density(g/cm <sup>3</sup> )
TW1	90	10	5.68
TW2	80	20	5.93
TW3	75	25	6.06
TW4	70	30	6.18

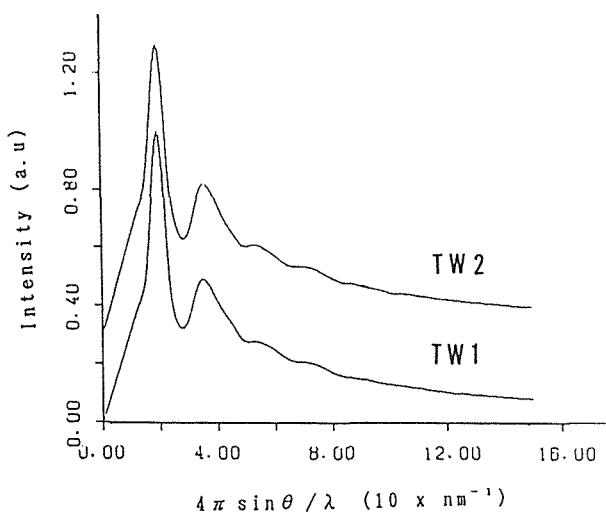


図5.24 TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスのX線散乱曲線  
図中の記号は表に示してある。

ガラスの局部構造は両者の成分による多種・多様な配位多面体形成能にもかかわらず、Te-O, Te-Te原子間距離の観点からするとα-TeO<sub>2</sub>の構造要素を短距離秩序内で残している。従って、Kuzhukharovらによる中性子線回析結果、すなわち0.38~0.39nm領域での原子配列の大きい乱れとしているのは、Te-Te, W-Wや第二近接のTe-O, W-OやO-O原子対の散乱因子による寄与の平均化に基づくものと推察される。

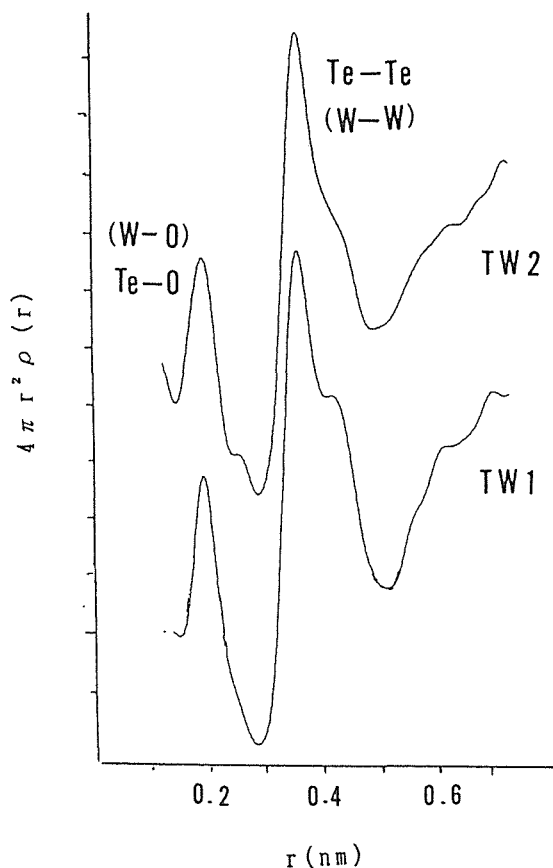


図5.25 X線散乱強度を規格化した干渉関数をフーリエ変換して得たTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスの動径分布曲線

表5.12 X線動径分布解析により得たTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>にガラスの原子間距離と関連する化合物構造中に見られる原子間距離

	Te - O (nm)	Te - Te (nm)
90TeO <sub>2</sub> -10WO <sub>3</sub>	0.194* <sup>1</sup>	0.364* <sup>2</sup>
80TeO <sub>2</sub> -20WO <sub>3</sub>	0.193* <sup>1</sup>	0.365* <sup>2</sup>
α-TeO <sub>2</sub>	0.191	0.374
	0.208	
Li <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0.185	0.385
	0.187	
	0.193	

\* 1 including W-O, \* 2 including W-W.

次にラマン分光解析による結果を示す。TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系のガラスのラマンスペクトルを図5.7に示されている。図から分かるように三つのバンド(500, 700と930cm<sup>-1</sup>)といくつかのショルダー(およそ350, 800と850cm<sup>-1</sup>)が見いだされる。約850cm<sup>-1</sup>以下のバンドはSekiyaらの種々のテルル酸塩ガラスのラマン分光研究からTeO<sub>2</sub>成分が主に寄与している。TeO<sub>2</sub>-RO<sub>y</sub>系ガラスにおける異なった添加酸化物のスペクトルと比較すると、900cm<sup>-1</sup>を越えたシャープなバンドと350cm<sup>-1</sup>辺りの比較的大きなショルダー及び850cm<sup>-1</sup>近辺の小さなショルダーが新たに見いだされる。これらはWO<sub>3</sub>成分の寄与に対応する。Gobovらは930cm<sup>-1</sup>のバンドはWO<sub>4</sub>配位多面体か寄与していることを提案している。すなわちWO<sub>4</sub>で構成されているB<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>化合物は930cm<sup>-1</sup>にバンドを示す。一方Danielら<sup>12)</sup>は互いに頂点共有するWO<sub>6</sub>八面体よりなる酸化タングステン(m-とh-WO<sup>3</sup>)のラマン分光研究から、それらは930cm<sup>-1</sup>のところにバンドを持たないことを報告している。これらのことを考慮すると、本スペクトルにおける930cm<sup>-1</sup>のバンドはWO<sub>4</sub>四面体に対応するものと思われる。この得られたラマンスペクトルをそれぞれ同定した配位多面体の位置でデコンボリューションし、ピークを分離した。結果として、780, 650と480cm<sup>-1</sup>はTeO<sub>2</sub>成分に帰属され、940, 870と380cm<sup>-1</sup>はWO<sub>3</sub>成分に帰属することが判った。さらに780cm<sup>-1</sup>はTeO<sub>3</sub>成分に270cm<sup>-1</sup>はTeO<sub>3+1</sub>配位多面体に650と480cm<sup>-1</sup>はTeO<sub>4</sub>配位多面体に帰属することが判った。一方940cm<sup>-1</sup>はWO<sub>4</sub>, そして870と380cm<sup>-1</sup>はWO<sub>6</sub>八面体に帰属することが判った。

WO<sub>3</sub>成分の添加による構造への影響であるが、TeO<sub>2</sub>成分の寄与がほとんどの300~800cm<sup>-1</sup>の領域でのラマンスペクトルを見ると、その変化は本質的にアルカリ金属、土類添加テルル酸塩ガラスでのスペクトル変化と変わらない。ということはWO<sub>3</sub>成分の添加によってもTeO<sub>x≥4</sub>のTeO<sub>x<4</sub>配位多面体化が起こる。TeO<sub>x<4</sub>配位多面体化の割合はスペクトルを見る限りにおいてはアルカリ土類酸化物添加と似て、それほど多くない。結局、ガラス形成時にTeO<sub>x≥4</sub>配位多面体を保存する形で自ら特有の配位多面体を形成し、しかも網目構造の一部となるように働くことによるものと思われる。Demitrievらは赤外分光研究から、一部のTeO<sub>4</sub>配位多面体グループがWO<sub>4</sub>に置換されTe-O-W-O-Te結合を作っていると推測している。またラ

マン分光解析からはWO<sub>3</sub>の増加とともにTeO<sub>3+1</sub>やTeO<sub>3</sub>ばかりでなくWO<sub>4</sub>配位多面体も増加していることを示している。このことは遠い位置にあるTe-O結合が切れ、WO<sub>4</sub>やWO<sub>6</sub>配位多面体と再結合する可能性を示している。この働きの裏づけとして、W-O原子間距離に現れてくることが予測されるが、今回は正確なW-Oの原子間距離は得られておらず、今後WK吸収端でのEXAFS実験が可能であれば、WO<sub>3</sub>成分の配位多面体の空間配置情報とともに明らかになることが期待される。

## 5.5 まとめ

テルル酸塩ガラスの構造に関し、近距離配置における構造単位としての配位多面体、その存在様式等、また中距離配置として、それらの“つながり方”を含む局部構造の解明を試みた。構造単位に関してはラマン分光法を用いて、また原子間距離や配位数などの局所構造や構造単位のつながり方等の中距離構造に関してはX線動径分布法、X線吸収連続微細構造(EXAFS)などのX線解析法を用いて研究を行ったものである。

対象となるテルル酸塩ガラスは添加成分系の特徴を考慮して、①修飾酸化物、②半修飾、網目連絡酸化物、③網目形成酸化物、④独自の配位多面体形成酸化物、すなわちTeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O, RO, RO<sub>2</sub>, RO<sub>3</sub>系ガラスに分け、それぞれの系に属する酸化物を添加したときの構造状態、特に原子間距離、配位数などの原子配列に係わる空間配置を中心に調べた。最初に二成分系テルル酸塩ガラスの構造の概要を90TeO<sub>2</sub>-10:Na<sub>2</sub>O, SrO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>ガラスに関し、検討した。次に一連の組成のTeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系, TeO<sub>2</sub>-ZnO系及びTeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>系ガラスの局所構造をより深く、正確に調べたものである。

解析の結果はテルル酸塩ガラスでは数多くの多種・多様な構造単位(TeO<sub>x</sub>やWO<sub>x</sub>配位多面体等)が存在し、また組成の違いや割合でそれらが変化する特異なガラスでもあることが分かった。このミクロな構造的特徴を活かし、種々の物性や機能を追求することにより、例えば、本研究における相変化型、非線形光学特性(アップコンバージョン蛍光・発光)やサーモクロミック特性などの他、さらに新しい物性や機能の発見や進展に関し、新しい視点やデータを提供するものと期待される。

参考文献

- 1) Y. Dimitiev, Rev. Sophia Uni. (Brugaria) 1991.
- 2) 持田 他 日本セラミックス協会学術論文誌, 97 973 (1988).
- 3) T. Sekiya, 博士論文 (東工大) 1994.
- 4) G. W. Brady, J. Chem. Phys., 24 477(1956). G. W. Brady. ibid. 27 300(1957).
- 5) S. Neov et al., J. Phys., C12 2475(1979).
- 6) 持田 他 窯業協会誌, 86 316 (1978).
- 7) T. Sekiya et al., J. Non-Cryst. Solids, 142 81(1992).
- 8) Dimitrov-Pankova et al., Phys. Chem. Glass, 30 260(1989).
- 9) S. Dimitriev et al., Monats. Chem., 115 907(1984).
- 10) I. B. Gubov et al., Phys. Chem. Glass(Russia) 15 749(1989)
- 11) V. Kozhunkharov et al., J. Mat. Sci. 21 1707(1986).
- 12) M. F. Daniel et al., J. Solid State Chem., 67 234(1987).
- 13) R. Uno et al., Australian J. Phys., 41 133(1988).

## 6. テルライトガラスの電子構造と構造単位

### 6.1 はじめに

ある物質のガラスを容易に得たい場合、修飾原子を加えて合成するという方法がある。この場合、修飾原子は、液相線温度を下げてエントロピーを増大させる、構造単位間のChainを破壊する、の二つの役割を果たす。例えば、いわゆるガラス（シリケートガラス）の場合、修飾原子としてNaやCaが加えられている（図6.1）。シリケートガラスの構造単位は $\text{SiO}_4$ 四面体である。この四面体同士の結合は加えられた修飾原子によって遮られ、結果として $\text{SiO}_4$ 四面体のランダムネットワークが形成される（ランダムネットワークモデル）。ここで重要なのは、修飾原子の種類・量に対して四面体内の構造がほとんど変化しないということである。ガラスの基礎的な研究では、構造的な‘あいまいさ’の中に見つかる秩序-Short-Range Order (SRO)-をモデル化して、そこから様々な情報を得ることが多い。したがってシリケートガラスの研究では構造単位である $\text{SiO}_4$ 四面体が最初の手がかりとなる。ところでSROが修飾原子に影響されて変化してしまう物質の場合はどうであろうか？実はここで紹介するテルライトガラスが、まさにその物質なのである。

二酸化テルルを主体とするテルライトガラスは、低融点、高誘電率、高赤外透過性などの特徴をもち、様々な方面への応用が期待される物質である。したがって、応用に向けての研究は精力的になされてはいるが、ガラスがもつ構造の‘あいまいさ’のため基礎的な研究はあまり多くみられない。シリケートガラスと違ってテルライトガラスでは構造単位自身が変化して

しまうことも、その原因の一つであろう。しかし、逆にいえば構造単位自身が変化してしまう現象は非常に興味深い。そこで、なぜ構造単位自身が修飾原子に影響されて変化してしまうのかを、第一原理分子軌道計算法、およびX線光電子分光（XPS）法を用いて調べることにした。

本章では、テルライトガラスにおける修飾原子の役割と構造単位の変化について得られた最近2年間の成果について述べる。<sup>1) 2)</sup>

### 6.2 テルライトガラスの構造単位と電荷移動

#### 6.2.1 構造単位の整理

テルライトガラスの構造単位は、 $\text{TeO}_x$  ( $x = 3 - 6$ ) であることがX線・中性子線回折やラマン分光等の実験によって明らかになりつつある。<sup>3) - 9)</sup>しかし、ガラスの構造は本来‘あいまい’であるため、構造単位内の原子位置に正確さは求められない。従って、これらの構造解析結果をもとに構造単位のモデルを考え、そこからテルライトガラスについて一般性をもつ結果を引き出すことは難しい。ところで、もともとガラスの構造単位は、そのガラスと組成の近い結晶の構造単位と似ているので、構造単位だけに注目するのであれば、結晶もガラスもあまり変わらないと考えても良い。そこで、テルライトガラスの構造単位を考察するにあたって、まず結晶の構造単位を調べることにする。

表6.1にいくつかのテルライト化合物とその構造単位を示す。<sup>3) - 9)</sup>表6.1の構造単位をながめてみると、 $\alpha$ - $\text{TeO}_2$ の構造単位である $\text{TeO}_6$ が、修飾原子M ( $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ba}, \text{Li}, \text{etc.}$ )の影響を受けて、 $\text{TeO}_4$ 、 $\text{TeO}_{3+1}$ 、 $\text{TeO}_3$ という構造単位に変形していることがわかる。したがって、テルライトガラス中の構造単位 $\text{TeO}_x$  ( $x = 3 - 6$ )もこれと同様に、 $\text{TeO}_6$ の変形であると考えてよい。

#### 6.2.2 電荷移動

一般に化合物中の結合は、共有結合性とイオン結合性の両方の性質を持つ。ここで、イオン結合度パラメータ $\delta$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ )を用いると、 $\alpha$ - $\text{TeO}_2$ 中では、Teは $\text{Te}^{4+\delta+}$ 、Oは $\text{O}^{2-\delta-}$ 、という状態であるから、 $\text{TeO}_6$

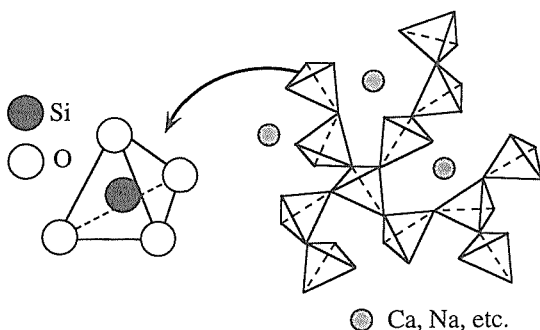
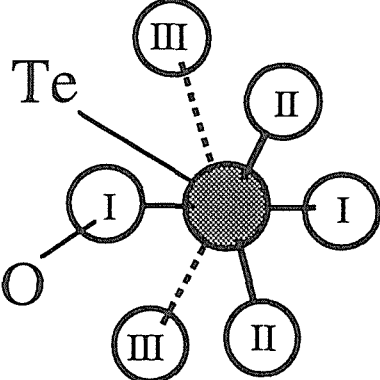
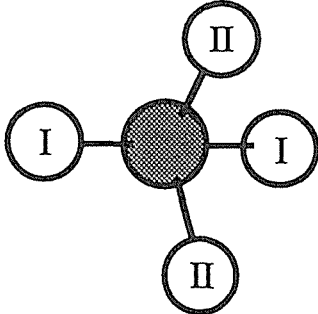
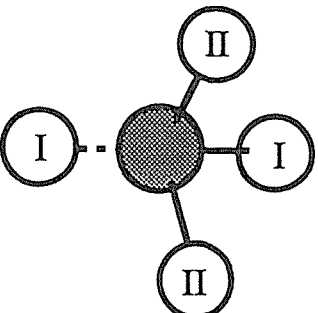
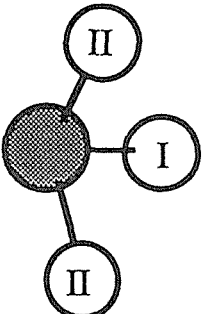


図6.1 シリケートガラスの構造単位

表6.1 テルライト化合物の構造単位

配位数	構造単位	化合物
4+2		$\alpha\text{-TeO}_2$
4		$\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ $\text{CuTeO}_3$
3+1		$\text{BaTeO}_3$
3		$\text{Li}_2\text{TeO}_3$





よる研究結果（アルカリテルライトガラスの構造単位は $\text{TeO}_4$ から、 $\text{Te-O}_I$ が切れて $\text{TeO}_{3+1}$ や $\text{TeO}_3$ に変化するという報告）と一致している。<sup>8)</sup>

実際のテルライトガラスでは構造単位は一つとは限らず、 $\text{TeO}_4$ や $\text{TeO}_{3+1}$ 、あるいは $\text{TeO}_3$ が混ざって出来ている。<sup>8, 9)</sup>これは修飾原子から放出された電子が、全ての構造単位に均一には行き渡らないことに起因していると考えられる。つまり、一つのテルライトガラス中には、電荷移動量の違う構造単位が種類またはそれ以上存在しているといえる。

### 6.3.2 結合はなぜ切れるのか

電荷移動で配位数が減少することはMOPの変化から明らかになった。しかし、なぜ電荷移動によって結合が切れるのだろうか？これを明らかにするために、移動した電子がどのような軌道に入るのかを調べることにする。図6.5(a), (b)に $\text{TeO}_6$ クラスターの価電子帯の電子構造と各結合についてのOrbital overlap population (OOP)を示す。見やすくするために半振幅0.5eVのガウス関数をコンボリューションしてある。OOPは、その値が正(負)の場合、その軌道が結合(反結合)性軌道であることを表す。例えば、図6.5(b)の $\Psi$ で示された軌道のOOPを見ると、この軌道が、 $\text{Te-O}_I$ 、 $\text{Te-O}_{II}$ 結合に対しては結合性を示し、 $\text{Te-O}_{III}$ 結合に対しては非結合性を示していることがわかる。

この軌道の反結合性軌道は $\Psi^*$ になっている。ここでも $\text{Te-O}_{III}$ の結合についてはOOPが小さい。実は、軌道 $\Psi$ 、 $\Psi^*$ で、 $\text{Te-O}_{III}$ 結合のOOPの値が小さい理由は、これらの軌道が $\text{Te}5s$ 軌道と $\text{O}2s$ 軌道から成る分子軌道であることにある。 $\text{O}_{III}$ 原子は $\text{Te}$ 原子から少し離れているので、 $\text{Te}5s$ 軌道と $\text{O}_{III}2s$ 軌道は、ほとんど重なることができず、OOPの値が小さくなってしまっている。これとは逆に、 $\text{Te}5s$ 軌道、 $\text{O}_I2s$ 軌道、 $\text{O}_{II}2s$ 軌道はよく重なり合うため、軌道 $\Psi$ 、 $\Psi^*$ での $\text{Te-O}_I$ 、 $\text{Te-O}_{II}$ 結合のOOPの値は大きい。 $\Psi$ 、 $\Psi^*$ 以外の軌道については6.4節に詳述した。OOPは各分子軌道における原子同士の結合性とその程度を示しているため、電子が入っている全ての軌道についてOOPの和をとれば、それは結合の強さになる。実は、これが6.3.1節で述べたMOPになっている。

電荷移動によって $\text{TeO}_6$ クラスターの電子構造がほとんど変化しないと考える(Rigid-Bandモデル)と、 $n$ が増えるに従って、電子は図6.5に示した1, 2, 3, 4の各軌道を順番に占めていく(各レベルに電子は2個ずつ入る)。軌道1, 2, 3のOOPは小さいので、これらの軌道を電子が占めた場合でも、各 $\text{Te-O}$ 結合はほとんど影響を受けない。また、これらの軌道の主成分は $\text{O}2p$ 軌道であり(6.4節参照)、ここに入った電子は単に $\text{O}2p$ 軌道のLone Pairをつくるだけであ

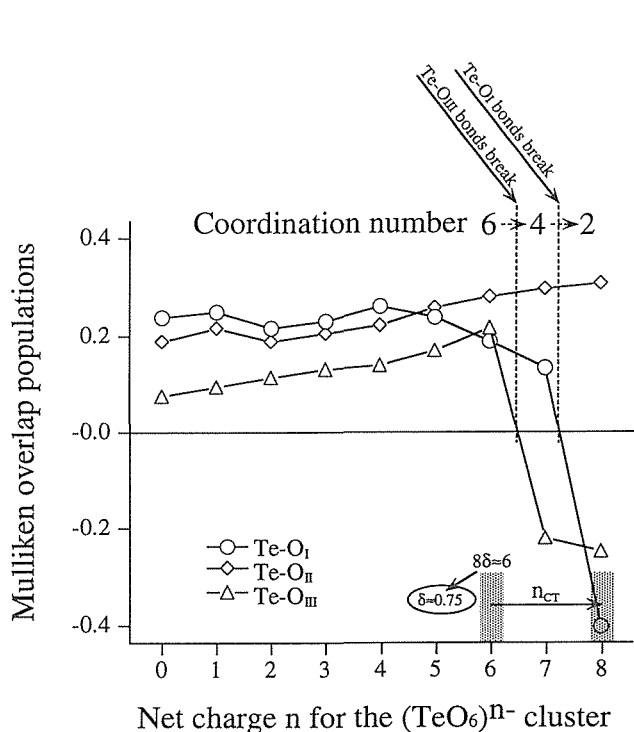


図6.4 nに対するMulliken overlap populationの変化

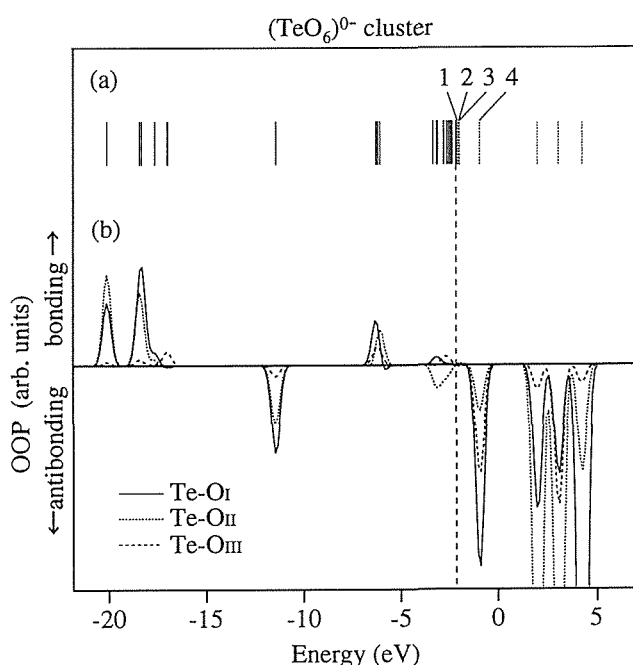


図6.5 (a)  $\text{TeO}_6$ クラスターの軌道準位  
(b) 各軌道準位ごとの重なり電子密度(OOP)

ると考えられる。nが6を越えると電子は軌道4を占める。この軌道は各結合に対し反結合性であるから、この軌道に電子が入った場合、OOPの値から考えるとTe-O<sub>I</sub>結合、Te-O<sub>II</sub>結合、Te-O<sub>III</sub>結合の順番で結合が弱められる。ここで、Te-O<sub>III</sub>結合が最初に切れて、次にTe-O<sub>I</sub>結合が切れていくという、前述の結果(6.3.1節、図6.4参照)は次のように説明される。すなわち、軌道4の反結合性はTe-O<sub>III</sub>結合よりもTe-O<sub>I</sub>結合に対して一番強くあらわれるが、Te-O<sub>III</sub>結合はもともと結合が弱い(軌道4以下でのOOPの合計が小さい)ので、少しの反結合性が加わっただけでもMOPが負になり、Te-O<sub>I</sub>結合よりも先に切れてしまうのである。Te-O<sub>II</sub>結合は、軌道4以下でのOOPの合計が大きく、軌道4においても反結合性が低いので、n=8になってもMOPが負にならず、結合が切れないのである。軌道4の等高線図を図6.6に示す。Te5s, 5p軌道の成分と、O2p軌道の成分が反結合的に重なっていることがわかる。また、この等高線図から、結合が切れた酸素が動いた後にTe原子のLone Pairが矢印の方向に形成されることも予想できる。これは、いくつかのテルライトガラスの構造解析の報告で示唆されていることと一致している。<sup>4, 15, 16)</sup>

### 6.3.3 イオン結合度パラメータ $\delta$ と電荷移動 $n_{CT}$

これまでの議論で、構造単位の変化は、軌道4に入る2個又はそれ以下の電子で引き起こされていること

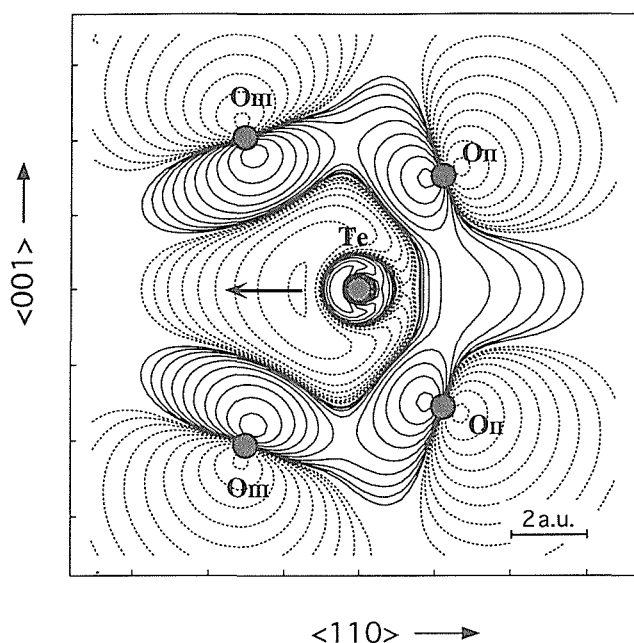


図6.6 分子軌道4の等高線図 (Te, O<sub>II</sub>, O<sub>III</sub>を含む面)

が明らかになった。ここで、表6.1に揚げた物質について考察してみる。仮に全ての修飾原子が完全にイオン化するとすると、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>では $n_{CT}=0$ 、Li<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>、BaTeO<sub>3</sub>、CuTeO<sub>3</sub>では、 $n_{CT}=2$ 、Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>では $n_{CT}=4/3$ となり、実際の化合物中でも2個以下の電子しか移動していないことがわかる。従って、 $n_{CT}$ の値は2以下であると考えられる。また、電子2個以下の電荷移動によって構造単位が変化するには、構造単位の基本である (TeO<sub>6</sub>)<sup>8+</sup>-クラスターの電荷 $8\delta$ が $\sim 6$  (i. e.  $\delta \approx 0.75$ ) でなければならない。 $\delta \approx 0.75$ ということは、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>中でTe原子とO原子が、それぞれ $\sim +3$ 、 $\sim -1.5$ という価数であることを表している。これらの値は、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>がかなり共有結合的な性質をもった酸化物であることを意味している。

### 6.4 価電子帯の電子構造と計算結果の信頼性

以上の議論は、DV-X $\alpha$ 法によるTeO<sub>6</sub>クラスターの電子状態計算の結果をもとに進められてきた。しかし、この計算結果には、どの程度の信頼性があるのだろうか?それを調べるために、XPSを用いて実験的に $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>の電子構造を調べ、計算結果と比較してみた。XPS測定に用いた装置はVacuum Generators ESCALAB 200-Xである。X線源はMgK $\alpha$ であり、装置全体のエネルギー分解能は約1.0eVである。測定した $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>の価電子帯スペクトルと、TeO<sub>6</sub>クラスター計算から求めた価電子帯スペクトルを図6.7(a), (b)に示す。計算スペクトルは、各軌道にMgK $\alpha$ 線に対する光イオン化確率を乗じてから、それらの和を取り、最後に半値幅2 eVのガウス関数をコンボリューションして得た。<sup>17)</sup> ガウス関数をコンボリューションしたのは、実験スペクトルと比較しやすくするためである。

図6.7を見ると、計算スペクトルと実験スペクトルの概観はよく一致しており、5つのバンドがあることがわかる。図6.8に計算から得られた部分状態密度 (Partial densities of states; PDOSと略す)を示す。この図は一つの分子軌道がどの原子軌道から成り立っているかを示したものである。バンドA, Bは主にO2s軌道からできており、それぞれTe5s軌道とTe5p軌道が少しずつ結合的に混ざっていることがわかる。バンドCはTe5s軌道とO2p軌道の反結合性軌道である。バンドDはTe5p軌道とO2p軌道の結合性軌道であるが、O2s軌道が少し反結合的に混ざっている。バンドEはTe原子の軌道の寄与がほとんどなく、O2p軌道のみでできている。

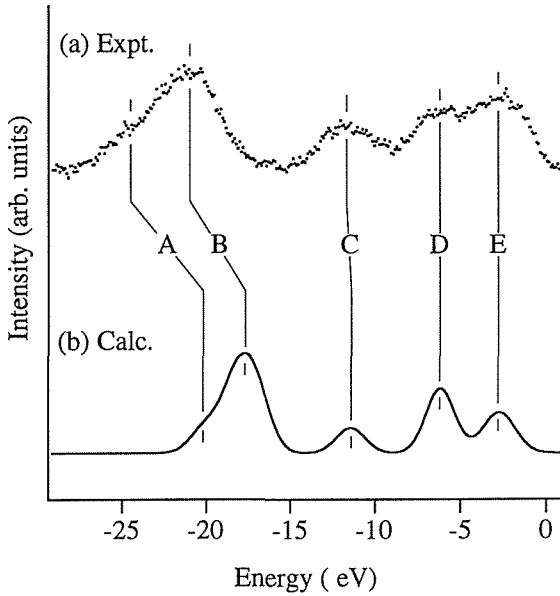


図6.7 価電子帯スペクトルの比較

(a) 実験結果 (XPS) (b) 計算結果 (DV-Xα)

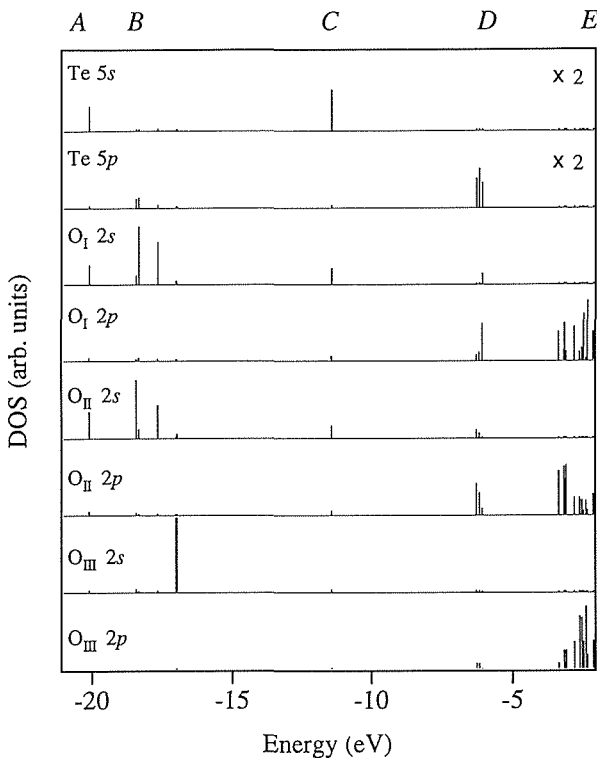


図6.8 TeO<sub>6</sub> クラスタの部分状態密度

さて、スペクトルの概観はよく一致しているが、細かな点では不一致も見られる。それは、(1)バンドA, Bのエネルギー位置が実験値と計算値で約3eVずれており、(2)バンドEの強度が実験値では大きく、計算値では小さくなっている点である。本来、計算で光電子スペクトルを再現するには、光電子とその電子が残

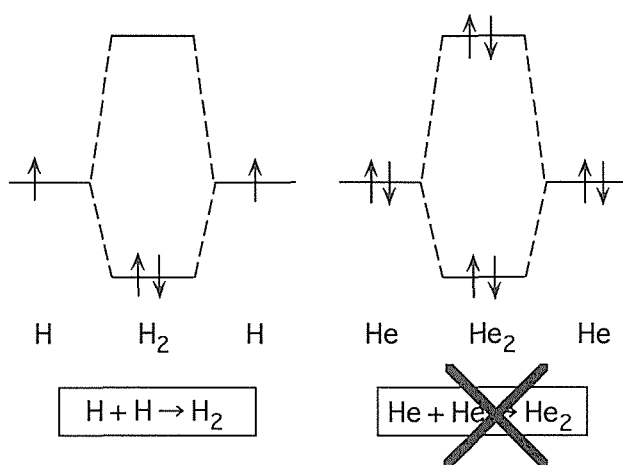
したホールとの相互作用や、ホールが他の電子で埋められる効果などを考慮に入れなければならないが、本計算ではそれらを考慮していない。これらの相互作用や効果は、その電子おかれている状態によって変化するので、簡単に扱うことができない。(1)の計算値と実験値の3eVのずれは、これらの効果を計算に取り入れなかったことが原因である。A, Bの主成分はO<sub>2s</sub>軌道であるため、このバンドの軌道はかなり内殻的な性質を持つ。内殻のホールは埋めるまでに時間がかかるため、飛び出す光電子は自分がつくったホールの影響を受けて、スペクトル中では低エネルギー側に現れる。バンドA, Bのエネルギー位置にずれが生じるのはこのためである。

(2)は、計算スペクトルを再現するとき用いた光イオン化確率が、原子に対しての値であることに起因している。化合物中では、価電子帯を形成する軌道は原子軌道のときよりも空間的に広がっており、広がりによって光イオン化確率も変化する。バンドEの主成分はO<sub>2p</sub>軌道であり、O<sub>2p</sub>軌道からできたバンドから出てきた光電子の強度が、計算より大きく現れるという事実は、他の酸化物の光電子スペクトルでも確認されている。<sup>18), 19)</sup>

以上、計算スペクトルと実験スペクトルの比較を行った。(1), (2)の問題があるにしても、スペクトルの一致の程度からいえば、計算結果は現実をよく表していると考えて良い。また、計算のモデルが比較的小さいTeO<sub>6</sub>というクラスターであるにも関わらず、現実の電子構造をよく再現しているということは、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>の電子構造が局所的な原子配置で決まっていることを示している。これは $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に修飾原子を加えてガラス化した場合でも同様であると考えられる。したがって、一つの構造単位のみを取り出し、ガラスの構造を云々するという(ある意味では強引な)これまでの議論も、かなり信憑性があると考えて良いのではないだろうか。

### 6.5 おわりに

テルライトガラスの構造単位が一つでないのは、修飾原子から移動してきた電子が反結合性の軌道4を占め、TeとOの結合を切るからである。このことを、あまり一般的ではない概念であるMOP, OOPなどを用いて示してきたが、結局のところ「水素原子はH<sub>2</sub>分子になり、ヘリウム原子はHe<sub>2</sub>分子をつくらない」という基本的な化学結合の話と何ら変わらない。図6.9にその様子を示した。結合するか否かを厳密に取



(a) H原子-H原子の場合 (b) He原子-He原子の場合

図6.9 結合性軌道と反結合性軌道

り扱うには系の全エネルギーを考えなければならない。しかし、乱暴な言い方をすれば、これらの原子の1s軌道同士がつくる結合性・反結合軌道に、電子が入るかどうただけで、結合するか否かが決まるのである。水素の場合は電子が計2つなので結合性軌道のみ電子が入り水素分子ができる。一方、ヘリウムの場合は、仮に分子をつくったとしても、電子が計4つで、結合性軌道だけでなく反結合性軌道にも2つ入ってしまい、結局、結合が切れてしまう。この話は1つの結合についてだけであるが、 $\text{TeO}_6$ でも結合が6つに増えただけで本質は同じなのである。

参考文献

1. S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, and A. Nukui, Phys. Rev. B50, 7981(1994).
2. S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, Phys. Rev. B in press.
3. R. V. Adams, Phys. Chem. Glasses 2, 101(1961).
4. I. D. Brown, J. Solid State. Chem. 11, 214 (1974).
5. G. W. Brady, J. Chem. Phys. 27, 300(1957).
6. M. Arnaudov, V. Dimigtrov, Y. Dimitrov, and L. Markova, Mater. Res. Bull. 17, 1121(1982).
7. O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 22, 977(1968).
8. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, J. Non-Cryst. Solids 144, 128(1992).
9. S. Noev, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov, and B. Sidzhimov, J. Phys. C. 12, 2475(1979).
10. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, 1960).
11. R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B50, 4733(1994).
12. H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpan. 45, 875(1978).
13. 足立裕彦, 量子材料化学入門 (三共出版1991).

14. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed. (Interscience, New York, 1963).
15. V. Kozhukharov, S. Noev, I. Gerasimova, and P. Mikura, J. Mater. Sci. 21, 1707(1986).
16. J. Gary, G. Meunier, S. Andersson, and A. Astrom, J. Solid State Chem. 13,142(1975).
17. J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129(1976).
18. G. A. Sawatzky and D. Post, Phys. Rev. B20, 1546(1977).
19. A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimura, M. Taniguchi, and S. Suga, Phys. Rev. B34, 7318(1986).

Appendix

「分子軌道法とは…」

物質と電子状態を探る方法には、大別して「分子軌道法」と「バンド計算法」の2つの手法がある。前者は分子を対象とした化学の分野で、後者は周期的な原子の配列を持つ固体を対象とした物理学の分野で、それぞれ発展してきたものである。いずれも対象とする系に対して量子力学の基礎方程式であるシュレディンガー方程式を解くことを目的としているが、厳密に解けるのはせいぜい2個の電子を持つHe原子までであるため、一般的な系の計算には様々な近似を導入することが必要となる。分子軌道法、バンド計算ともに、その近似法により様々な名前と呼ばれているが、ここでは、「分子軌道法とは何か」という大きな視点から説明したい。

分子軌道法においては、分子内の電子は分子全体に広がった分子軌道に属するという立場をとる。したがって、分子の電子状態を記述する分子軌道を求めることが分子軌道計算の目的となる。実際の手続きは、分子軌道を $\Psi$ すると、分子に対するシュレディンガー方程式 $H\Psi = E\Psi$ を解き、 $\Psi$ とその軌道エネルギー固有値 $E$ を求めることになる。Hはハミルトニアンで、

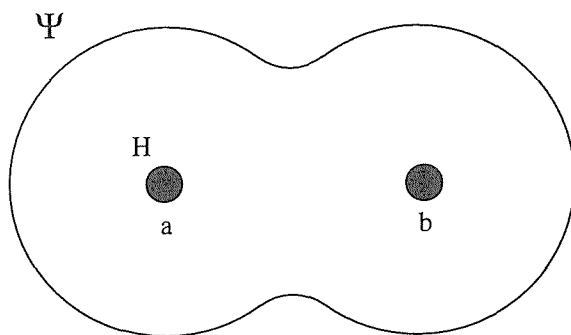
$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \dots\dots(1)$$

である。ここで、 $i, j$ は $i$ 番目、 $j$ 番目の電子、 $a, b$ は分子を構成する $a$ 番目、 $b$ 番目の原子とし、 $Z$ は原子番号、 $r_{ij}$ は $i-j$ 間の距離を表している。(1)式の第1項は電子 $i$ の運動エネルギー項、第2項は電子 $i$ と原子核 $a$ とのクーロン引力項、第3項は電子 $i$ と電子 $j$ とのクーロン反発項、第4項は原子核 $a$ と原子核 $b$ の間のクーロン反発項である。

以下の議論で取り扱いを容易にするために、2原子分子である水素分子( $\text{H}_2$ )を考えることにする(図A.1)。

まず、分子軌道 $\Psi$ を分子を構成する原子 $a, b$ 、それぞれの軌道関数 $\phi_a, \phi_b$ の線形結合  

$$\Psi = C_a \phi_a + C_b \phi_b \dots\dots(2)$$



図A.1 水素分子

で表す。この近似はLCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似と呼ばれる。原子に対するシュレディンガー方程式の解法は確立しており、原子軌道  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  はあらかじめ求めておくことができるので、分子軌道  $\Psi$  を求めるという問題は、(2)式中の係数  $C_a$ ,  $C_b$  を求めるという問題に還元される。

次に、シュレディンガー方程式の近似解法の一つである、変分法を用いる。これは変分原理に基づいており、エネルギー期待値、

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* H \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad \dots\dots(3)$$

を最小(極小)にする  $\Psi$  が求めるシュレディンガー方程式  $H\Psi = E\Psi$  の解であり、最小値  $E$  がエネルギー固有値となる。ここでは、話をわかりやすくするために、軌道関数  $\Psi$  は実数であるとする。(本質的な議論は  $\Psi$  が複素数の場合と変わらない)。そこで、(3)式に(2)式を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int (C_a \phi_a + C_b \phi_b) H (C_a \phi_a + C_b \phi_b) dv}{\int (C_a \phi_a + C_b \phi_b) (C_a \phi_a + C_b \phi_b) dv} \\ &= \frac{C_a^2 \int \phi_a H \phi_a dv + C_b^2 \int \phi_b H \phi_b dv + 2 C_a C_b \int \phi_a H \phi_b dv}{C_a^2 \int \phi_a^2 dv + C_b^2 \int \phi_b^2 dv + 2 C_a C_b \int \phi_a \phi_b dv} \\ &= \frac{C_a^2 H_{aa} + C_b^2 H_{bb} + 2 C_a C_b H_{ab}}{C_a^2 + C_b^2 + 2 C_a C_b S_{ab}} \quad \dots\dots(4) \end{aligned}$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \phi_a H \phi_a dv, \quad H_{bb} = \int \phi_b H \phi_b dv, \quad H_{ab} = \int \phi_a H \phi_b dv, \\ \int \phi_a \phi_a dv &= \int \phi_b \phi_b dv = 1, \quad S_{ab} = \int \phi_a \phi_b dv \quad \dots\dots(5) \end{aligned}$$

を用いた。 $\langle E \rangle$  が極小値をとる条件は、

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_a} + \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_b} = 0 \quad \dots\dots(6)$$

であるから、(4)式を

$$(C_a^2 + C_b^2 + 2C_a C_b S_{ab}) \langle E \rangle = C_a^2 H_{aa} + H_{ab} + C_b^2 H_{bb} + 2C_a C_b H_{ab} \quad \dots\dots(7)$$

のように変形してから、 $C_a$ ,  $C_b$  のそれぞれで偏微分した後、(6)を式を適用すると、

$$(H_{aa} - E) C_a + (H_{ab} - E S_{ab}) C_b = 0 \quad \dots\dots(8.1)$$

$$(H_{ab} - E S_{ab}) C_a + (H_{bb} - E) C_b = 0 \quad \dots\dots(8.2)$$

が得られる。ただし、(6)式を適用した後にはエネルギー固有値は確定するので、期待値  $\langle E \rangle$  は  $E$  で書き直してある。 $C_a$ ,  $C_b$  がともに 0 以外の解を持つための条件は、

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - E S_{ab} \\ H_{ab} - E S_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots(9)$$

である。この(8), (9)式から、 $C_a$ ,  $C_b$ ,  $E$  を求めることができる。

水素分子では、 $\phi_a$ ,  $\phi_b$  ともに 1s 軌道であり、 $H_{aa} = H_{bb}$  であるので、(9)式の  $H_{bb}$  を  $H_{aa}$  に書き直して解くと、

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad \dots\dots(10)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad \dots\dots(11)$$

となる。この場合、 $H_{ab} < 0$  であるので、 $E_1 < E_2$  である。(10)式を(8)式に代入すると、

$$C_b = C_a \quad \dots\dots(12)$$

(11)式を(8)式に代入すると

$$C_b = -C_a \quad \dots\dots(13)$$

となる。したがって、軌道エネルギー  $E_1$  をとる分子軌道  $\Psi_1$  は、

$$\Psi_1 = C_a (\phi_a + \phi_b) \quad \dots\dots(14)$$

軌道エネルギー  $E_2$  をとる分子軌道は  $\Psi_2$  は、

$$\Psi_2 = C_a (\phi_a - \phi_b) \quad \dots\dots(15)$$

となる。規格化条件

$$\int \Psi_i^2 dv = C_a^2 (2 + 2S_{ab}) = 1$$

より、(14)式の  $C_a$  は、

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$

となる。同様に(15)式の  $C_a$  は、

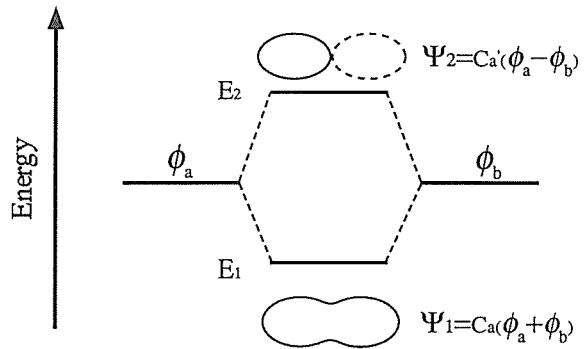
$$C_a' = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$

となる。ここで、(15)式の  $C_a$  を  $C_a'$  と書き直した。

図A.2に、これまで求めたものの概念を表した。分子軌道  $\Psi_1$  は、エネルギーが低く結合性軌道と呼ばれる。 $\Psi_2$  軌道はエネルギーが高く、原子間に節をもっており、反結合性軌道と呼ばれる。

以上、水素分子を例にはとって、分子軌道法の概略を説明してきたが、多原子系になった場合でも原理的な計算法は同じである。また、以上では(5)式で与えられる  $H_{aa}$ ,  $H_{ab}$ ,  $S_{ab}$  などは既知として議論を展開してきたが、実際の計算においては、これらの値の取り扱いによって、様々な計算法に分けられる。実験値(経験値)を用いる場合、あるいは積分計算をきちんと行う場合などによって、以下のように分類されている。

1. 経験的分子軌道法 …Hückel法
2. 半経験的分子軌道法…MINDO法, 拡張Hückel法など
3. 非経験的分子軌道法 (*ab initio*, first-principles…と表記されることが多い。) …Hartree-Fock (Gaussian), DV-X $\alpha$ 法など



図A.2 分子軌道

## 7. 関連物質に関する研究

### 7.1 アルコキシドからのゾルーゲル法によるアルミナの合成

#### 7.1.1 はじめに

無機アルミニウム塩水溶液の加水分解によって生成する水酸化アルミニウムの性質や結晶化は古くから研究されて来た。また、アルミニウムアルコキシドの加水分解で生成する水酸化物についても多くの研究がなされている<sup>1)~4)</sup>。室温でのアルミニウムアルコキシドの加水分解生成物は不安定で、急速に三水酸化物( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )に転移する事、高温( $>80^\circ\text{C}$ )での加水分解で生成する酸水酸化物(凝ベーマイト,  $\text{AlO}(\text{OH})$ )は比較的安定である事などが知られている。しかし、高温で生成した凝ベーマイトの安定性は詳しくは調べられていない。

Yoldasはアルミニウムアルコキシドの加水分解によって得られる水酸化物から、ゾルーゲル法によって多孔性透明アルミナを得た<sup>5), 6)</sup>。高温での加水分解により生成する凝ベーマイトのみが透明アルミナ製造に必須の透明なゾルへ解膠可能であり、三水酸化物の生成を防ぐ必要があると報告した<sup>7)</sup>。

土壌科学の分野では、天然の土壌中に見い出される水酸化アルミニウムの成因などへの興味から、天然に存在する微量の低分子有機酸がアルミニウムの加水分解反応や水酸化物の生成に及ぼす影響を、濃度が約 $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の無機アルミニウム塩を用いて実験的に研究し始めた様である<sup>8), 9)</sup>。クエン酸をはじめ種々の有機酸の存在によって凝ベーマイトが安定化され、結晶性の三水酸化物の生成が遅延又は抑制されると報告されている<sup>10), 11)</sup>。

ゾルーゲル法によるアルコキシドからの透明アルミナの製造が報告されて以来、数多くの研究がなされて来た。我々も主にゾルの調製過程のプロセスパラメーターが、ゾル、ゲル及び焼成体の構造・性質に及ぼす影響を調べ、 $80^\circ\text{C}$ でのゾルーゲル過程の結果を既に報告した<sup>12)</sup>。その後、 $80^\circ\text{C}$ 以外の温度にも研究を拡張したが、その結果は他で述べる予定である。ここでは研究の一環として、アルミニウムアルコキシドの加水分解過程で

1) 加水分解条件(温度、加える水のPHなど)の違いが、生成する水酸化アルミニウムの性質や

長期間のエージングによる結晶化に与える影響

2) 有機酸の中からクエン酸を選び、透明アルミナを製造するためのアルミナゾルに必要なとされる濃度のアルコキシドの加水分解生成物とその結晶化に与える影響

を調べた。以下にその実験結果を中心に述べる。

#### 7.1.2 実験方法

アルミニウムイソプロポキシドをドライボックス中で窒素ガスを流しながら三角フラスコに所定の量を秤取した。次に以下略号で示した水を加えて密栓し、所定の温度( $25^\circ$ ,  $50^\circ$ , または $80^\circ\text{C}$ )で30分間激しく攪拌しながら加水分解した。

W : イオン交換蒸留水

N : イオン交換蒸留水にPH = 2になるよう、1 N硝酸を加えた水

C : イオン交換蒸留水にアルコキシドに対してクエン酸がモル比で0.005又は0.01になるよう、0.25Mクエン酸溶液を加えた水(モル比0.005の場合はPH $\approx$ 3.0, 0.01の場合はPH $\approx$ 2.8)

CN : クエン酸を含む上記溶液にPH = 2になるよう、さらに1 N硝酸を加えた水

いずれの場合も水はアルコキシドに対してモル比で100となる様に加えた。従ってアルコキシド濃度は約 $0.55 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ となる。以後、加水分解温度は略号に続く( )内に、たとえばCN(50)の様に表し、加水分解条件を略記した。

母液を室温で静置して一定期間エージングした後、一部を採取し、最大 $1.7 \times 10^4 \text{G}$ で30から45分間遠心分離し、上澄を分離して試料を得た。粒子形態・相などが変化する恐れがあるため水洗は行わなかった。 $25^\circ\text{C}$ の場合はデシケーター中ではほぼ恒量となるまで減圧乾燥、 $50^\circ$ 及び $80^\circ\text{C}$ の場合は加水分解温度に保った乾燥器中で48時乾燥し、デシケーター中に保存して測定に用いた。

試料の粉末X線回折(XRD)はNi箔でフィルターしたCuK $\alpha$ 線を用いて粉末X線回折計で測定した。

アルミナ乳鉢で軽く粉碎した試料を使用した。凝ベーマイトはX線回折に対して感度が非常に悪く、三水酸化物は鋭敏である。凝ベーマイトの量は、それが最大となるエージング初期においても最大の管電圧・電流(45kV25mA)で測定する必要がある、すべてのエージング期間でそれと同じ条件で測定し、020のピーク高から推定した。三水酸化物の多形(バイヤライト、ギブサイト、ノルドストランダイト)はそれぞれの最強の回折線が18~19°(2θ)に現れ、3本が分離する事が多かった。相の同定はこの回折線を主に、他の強い回折線も考慮して行った

XRDに使用した試料を乾燥器中で80℃で24時間、さらに110℃で24時間加熱し、その間の減量を求めた。

試料の比表面積はN<sub>2</sub>ガスによるBET一点法により測定した。加熱減量測定に用いた試料を110℃で30分前処理して測定した。

### 7.1.3 実験結果と考察

加水分解温度、用いた水のPHを変えたイソプロポキシドの加水分解生成物の相変化をXRDで調べ表7.1

に示した。またエージング初期の加水分解生成物のXRD図の変化をN(25)の例について図7.1に示した。25℃においては30分後の生成物はすべて凝ベーマイトのブロードな回折を示し、PH=2の水による生成物は、水のみの場合よりも一層ブロードな回折を与えた(図7.1a))。加水分解後2.5時間には、N(25)では凝ベーマイトの回折線が鋭さを増して来るが、三水酸化物はまだ検出されなかった(図7.1b))。一方W(25)では、2.5時間後までに既に三水酸化物の鋭い回折線が認められた。N(25)でも2日後には図7.1c)に見られる様に、凝ベーマイトの回折に重って結晶性の三水酸化物(ここではバイヤライトとギブサイト)の回折が現れていた。

表7.2にエージングによる加水分解生成物の比表面積の変化をまとめた。試料は表7.1中のものに対応している。25℃における加水分解直後の生成物の比表面積は、W(25)で約210m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>とN(25)の約150m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>の値よりやや大きい。これは加水分解後の同じ時間の生成物を比較すると、W条件の方がN条件よりも無定形から凝ベーマイトへの進行が早く、凝ベ-

表7.1 アルミニウムイソプロポキシドの加水分解生成物のエージングによる変化

加水分解条件 <sup>1)</sup>	加水分解温度 /℃	相 <sup>2)</sup>					
		エージング期間					
		0.5 <sup>h</sup>	2.5 <sup>h</sup>	2 <sup>d</sup>	2 <sup>w</sup>	1 <sup>m</sup>	6 <sup>m</sup>
W	25	P					P, B, g, n
		P [1 h]	P, b				P, B, g, (n)
		P					B, p, g, n
		P	P, b, g, (n)			P, B, g, (n)	P, B, g, (n)
N	25	P*					B, G, p, (n)
		P* [1 h]	P*		P, B, G [1 w]		B, G, p, (n)
		P*					B, G, p, n
		P*	P	P, b, g, (n)		P, G, B, (n)	B, G, p, (n)
W	50	P					P, B, N, (g)
		P	P	P			P, B, N
		P	P	P		P, B, g, (n)	P, B, g, n
		P		P, b, (t)			B, g, p, (n)
N	50	P					P, B, g, (n)
		P					P, B, g, (n)
		P					P, B, n
		P			P	P	P, b, (n)
W	80	P					P, b, (n)
		P					P, b, (n)
		P					P, b, (t) [3 m]
		P					P, b, (t) [3 m]
N	80	P					P, B, g
		P					P, B, g
		P			P	P, b	P, b, g
		P					P, b, g [3 m]

1) 加水分解条件の略号は本文の実験方法の項を参照

2) P:凝ベーマイト, B:バイヤライト, G:ギブサイト, N:ノルドストランダイト, T:三水酸化物, A:無定形  
大文字は主要な相, 小文字は少量の相, ( )は痕跡を表す。P\*は凝ベーマイトの020の回折が明瞭でないものを示す。  
[ ]は表に示した以外のエージング期間を表す。



マイトの結晶性が良いというXRDの結果と一致した。いずれの条件でもエージングによって凝ベーマイトが生成しその結晶性も良くなって比表面積が増加する。

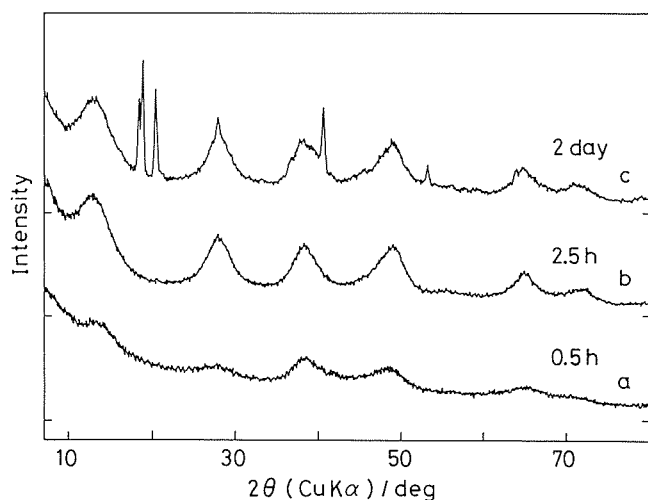


図7.1 アルミニウムイソプロポキシドを硝酸でPH=2に調節した水で25℃において加水分解した生成物のX線回折図  
a) 0.5時間後, b) 2.5時間後, c) 2日後

しかしこれにわずかに遅れて起こる比表面積の減少を伴う凝ベーマイトから三水酸化物への結晶化の進行によって、最大値をとってしだいに減少する。XRDで凝ベーマイトのピークが最大となったのは、比表面積が最大となるのとほぼ同時の2.5時間付近であった。

さらに長期間のエージングによって三水酸化物の生成がさらに進み、XRDの凝ベーマイトのピークが減少するとともに生成物の比表面積は一層減少した。W(25)とN(25)の6カ月のエージング後のXRD図を図7.2に示した。図左側は最大管電圧・電流で測定した低角のXRD図で、凝ベーマイトの残存を確認するためであり、右側の図は生成した三水酸化物の最強のピークに合わせてそれ以下で測定したものである。N条件ではW条件よりも三水酸化物の生成が遅いにもかかわらず、6カ月後には図7.2b)に示した試料も含めてすべてで凝ベーマイトがほとんど消失していた。一方W(25)では6カ月後にも凝ベーマイトが残存している事が図7.2a)からも見てとられ、他の試料についても一般的にその事が云える。またW(25)では生成した三水酸化物はすべての試料でバイヤライトがほとんどであるのに対し、N(25)ではバイヤライトとギブサイトの両方が生成していた。残存した凝ベーマイ

表7.2 アルミニウムイソプロポキシドの加水分解生成物の比表面積のエージングによる変化

加水分解条件	加水分解温度 /℃	比表面積 (S <sub>BET</sub> ) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>					
		エージング期間					
		0.5 <sup>a</sup>	2.5 <sup>b</sup>	2 <sup>d</sup>	2 <sup>w</sup>	1 <sup>m</sup>	6 <sup>m</sup>
W	25	234					27
		194 [1 h]	225				19
		181					11
		224	234	173		109	68
N	25	158					24
		150 [1 h]	213			173 [1 w]	23
		136					33
		161	276	231		147	42
W	50	337					47
		292	289				61
		303	307	305		226	110
N	50	330		304			18
		305					43
W	80	311					175
		303			299	286	256
N	80	331					174
		305			305	310	272
							287 [3 m]

実験条件の略号は本文の実験方法の項を参照。

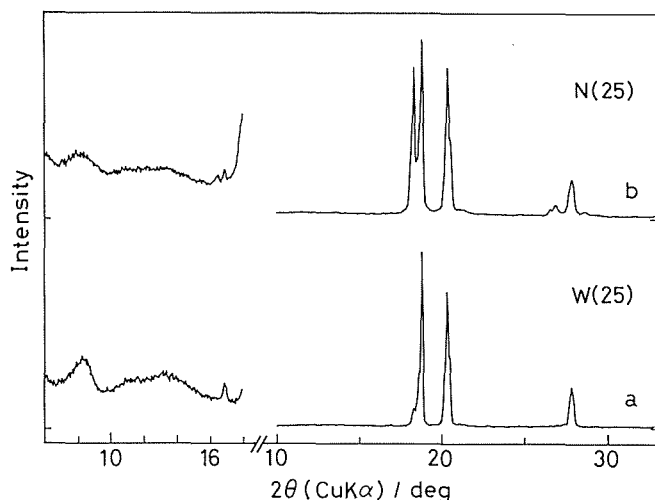


図7.2 アルミニウムイソプロポキドを25℃で加水分解した生成物の6カ月のエージング後のX線回折図  
a) W(25), b) N(25)  
実験条件の略号は本文の実験方法の項を参照。図左側は最大管電圧・電流で測定した低角のX線回折図（半定量的な比較のため、図7.3左側、図7.4は同条件で測定し縮尺はすべて同じにしてある。）

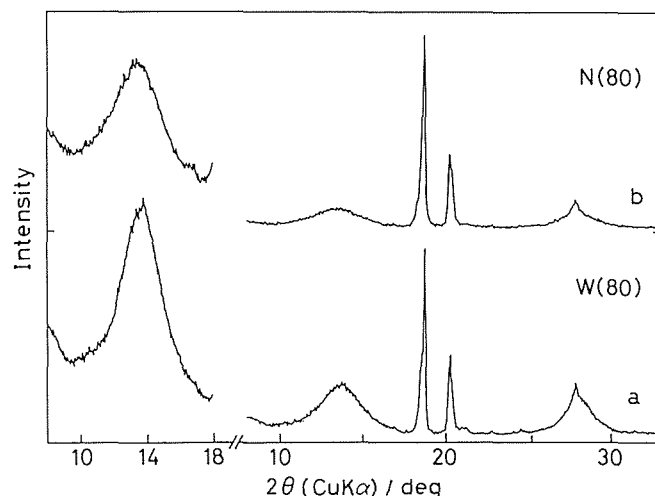


図7.3 アルミニウムイソプロポキドを80℃で加水分解した生成物の6カ月のエージング後のX線回折図  
a) W(80), b) N(80)  
実験条件の略号は本文中の実験方法の項を、左側の図は図7.2の説明を参照

トの量にかかわらず、6カ月後の試料の比表面積には余り差が見られなかった。

50°及び80℃における加水分解では、いずれの温度においても0.5時間後には生成物はすべて凝ベーマイトに変化していきその回折線もはっきりと現れていた。三水酸化物への結晶化は25℃の場合より遅く、50℃より80℃における生成物の方がさらに遅い事が認められた。50℃及び80℃における加水分解生成物の比表面積は加水分解後の0.5時間ではほとんどが300 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>以上の値を示した。XRD図に凝ベーマイトの回折がはっきりと現れている事から、これらの温度では既に無定形から凝ベーマイトの転移が進行しており、大きな値を示すと考えられる。三水酸化物がXRDで検出されるまでの時間は25°<50<80℃の順で遅くなっているのが表から解る。50℃での生成物についても三水酸化物の生成に伴って凝ベーマイトのピークは減少し始めるが、6カ月のエージング後も凝ベーマイトのピークは現れた。図7.3に6カ月のエージング後のW(80)とN(80)の生成物のXRD図を示した。80℃では凝ベーマイトの消失はさらに遅く、6カ月のエージング後も加水分解直後と同程度が存在しているという著しい例も含め、相当量の凝ベーマイトが

残っている事が明らかである。凝ベーマイトが6カ月後に残っている程度は三水酸化物が検出されるまでの時間の順と同じであり、同じ温度ではN条件<W条件という傾向が見られた。エージングにより試料の比表面積は初期の値から増加する事なく単調に減少した。6カ月後50℃での生成物は25℃と同じ程度にまで減少し、80℃での生成物はまだ初期の値の1/2以上の大きな値であった。

クエン酸をアルコキドに対してモル比で0.005又は0.01添加して加水分解した生成物のエージングによる変化を表7.3に示した。25℃でクエン酸を添加した加水分解生成物のXRD図にはC(25)とCN(25)いずれの場合も、凝ベーマイトのブロードで明瞭でない回折が現れ、その中の020の回折はほとんどわずかしき現れなかった。特にCN(25)でクエン酸のモル比が0.01の生成物は、試料中唯一すべての回折が現れなかった。三水酸化物の生成も添加しない場合に比べてかなり遅い事が解った。特にクエン酸のモル比が0.01の場合、6カ月に達する長期のエージング後も三水酸化物の生成がわずかに増加するのみで、凝ベーマイトのピークの高さはほとんど減少しなかった。また初期のエージングによって凝ベーマイトのピークが鋭

表7. 3 クエン酸を添加したアルミニウムイソプロポキシドの加水分解生成物の変化

加水分解 条 件 <sup>1)</sup>	加水分解 温 度 /°C	クエン酸/ アルコキシド (モル比)	相 <sup>2)</sup>				
			エージング期間				
			0.5 <sup>h</sup>	2 <sup>d</sup>	2 <sup>w</sup>	1 <sup>m</sup>	6 <sup>m</sup>
C	25	0.01	P*	P, b, (t)			P, b, n
CN	25	0.005	P*	P, (t)			P, G, N, (b)
		0.01	A	P, (t)		P, (t)	P, t
C	50	0.005	P				P, b, n
			P		P		P
CN	50	0.005	P				P, t
			P			P, t	P, t

1), 2) 使用した略号は表7. 1と同じ

表7. 4 クエン酸を添加したアルミニウムイソプロポキシドの加水分解生成物の比表面積の変化

加水分解 条 件	加水分解 温 度 /°C	クエン酸/ アルコキシド (モル比)	比表面積 ( $S_{BET}$ ) / $m^2 \cdot g^{-1}$				
			エージング期間				
			0.5 <sup>h</sup>	2 <sup>d</sup>	2 <sup>w</sup>	1 <sup>m</sup>	6 <sup>m</sup>
C	25	0.01	152	247			275
CN	25	0.005	168	263			208
		0.01	172	261		259	243
C	50	0.005	326				282
			316		296		352
CN	50	0.005	311				266
			303			307	317

実験条件の略号は本文の実験方法の項を参照

くなって来るとともに、三水酸化物の生成が始まるのは添加しない場合と同様であった。クエン酸を添加した加水分解生成物は、三水酸化物の同定に用いた $18 \sim 19^\circ$  ( $2\theta$ )の最強線が分離しない場合が多く同定が困難だったため、三水酸化物(T)として表に示した。表7.3中の試料の比表面積を表7.4に示した。加水分解生成物の比表面積は0.5時間後にはクエン酸を添加しないN(25)とほぼ同じ値を示した。加水分解後三水酸化物が検出される時間の前後に最大値をとり、その後凝ベーマイトから三水酸化物への転移の進行とともに減少した。6カ月後の値も三水酸化物の生成が最も多いクエン酸添加のモル比0.005のCN(25)の試料でも $200 m^2 \cdot g^{-1}$ 以上であり、すべての場合凝ベーマイトの残存が多い事が認められた。

クエン酸を添加し50°Cで加水分解した結果は、添加しない場合と同じく0.5時間後には既に凝ベーマイトの回折が現われ、比表面積も $300 m^2 \cdot g^{-1}$ 以上の値を示した。図7.4に6カ月のエージング後のC(50)とCN(50)のXRD図を示した。図7.4と表7.4から、50°Cの加水分解ではモル比0.005のクエン酸を添加するだけで三水酸化物の生成がほとんど抑制される事が

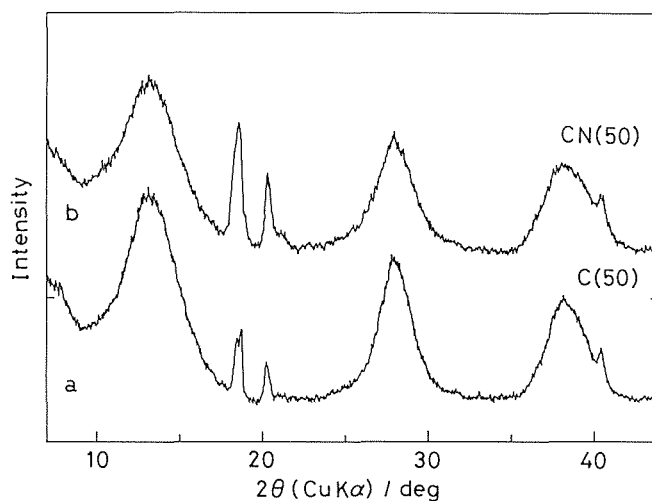


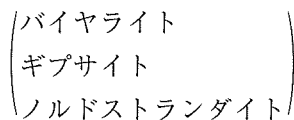
図7.4 クエン酸をアルコキシドに対してモル比で0.005加え50°Cで加水分解した生成物の6カ月のエージング後のX線回折図  
a) C(50), b) CN(50)

実験条件の略号は本文の実験方法の項を、図は図7.2の説明も参照

解った。6カ月後でも凝ベーマイトの回折ピークは加水分解直後とほぼ同じかわずかに減少しただけで、これに極く少量の三水酸化物の回折線が重なっていた。比表面積もエージングによってわずかに減少するだけで、6カ月後にもかなり大きな値を保っていた。

これらの結果から、温度、PH、クエン酸の存在の有無などの加水分解条件の違いが、アルミニウムアルコキシドの加水分解生成物の性質に相異をもたらし、さらにそれらの結晶化にも重要な影響を与える事が解った。今までの研究から、水酸化アルミニウムの水を含む母液中での結晶化は

無定形→凝ベーマイト→三水酸化物



の二段階の過程を経て起こると一般にいわれている。初めの過程は固相での縮合反応、二段階目の過程は溶解折出を通して起こる転移であるとされている。

25℃における加水分解では、無定形から凝ベーマイトへの転移に伴って試料の比表面積が増加し、これにやや遅れて凝ベーマイトから三水酸化物への転移にもなって比表面積が減少する。この2つの転移の相対的な進行度によって最大値をとった後しだいに減少する。我々の実験では、ほぼ三水酸化物が検出された時間に最大値を示した。クエン酸の添加によって凝ベーマイトから三水酸化物への転移がかなりの程度抑えられる事により、この比表面積の減少も遅く、W及びN条件とくらべて6カ月のエージングの後も大きな比表面積 ( $>200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) を示した。

また加水分解温度がこれらの転移に著しく影響を与えることが、各温度での結果を比較する事によって明瞭となった。50℃及び80℃では、加水分解0.5時間後には既に無定形から凝ベーマイトの転移が進んで比表面積も  $300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上の値を示した。6カ月のエージング後に凝ベーマイトが残存する割合は  $25^\circ < 50^\circ < 80^\circ$  の順となり、ここでも加水分解温度の影響が現れている。クエン酸の添加によって無定形から凝ベーマイトの転移は25°及び50℃では抑制されないが、凝ベーマイトから三水酸化物への結晶化は著しく遅延されるか又は抑制される事が明らかであり、Van Straten<sup>13)</sup>らの結果と一致した。クエン酸添加の効果はモル比で0.01添加したC(50)で最も顕著で、6カ月のエージング後も凝ベーマイトの量は加水分解直後

とほぼ同じかわずかに減少しただけで、極く少量の三水酸化物の生成しか認められないかあるいは全く検出できなかった。

ByeとRobinson<sup>3)</sup>は三水酸化物の形成はその核生成速度によって決定され、その速度は中間生成物である凝ベーマイトの溶解速度によって影響を受けると推察した。近年ViolanteとHuang<sup>14)</sup>は実験的にこれを明らかにした。25℃で生成する凝ベーマイトは、50°及び80℃とくらべて結晶性が低く、しかも80℃と110℃間で測定した水含有量は3~9wt.%に達していた。50°及び80℃で生成した凝ベーマイトは、WとN条件ともほぼ同じ比表面積を持つが、水含有量は50℃のものは2.3~2.9wt.%、80℃のものは1.7~2.2wt.%と違いが見られた。さらにXRDの回折線巾から計算した粒径も50℃より80℃ものが大きかった。高い加水分解温度で生成した凝ベーマイトが結晶性が良い事および、または粒径が大きい事によって、溶解速度が減少し、エージングによる三水酸化物への結晶化が遅れると考えられる。ViolanteとHuang<sup>14)</sup>はまた結晶化速度の違いによって、三つの三水酸化物の多形のどれが生成するか決定されると結論した。しかし我々の実験からは、結晶化速度と三水酸化物の多形の生成との間の明確な関係は得られなかった。

以上から、加水分解温度、PHなどの加水分解条件の違いによりアルミニウムイソプロポキシドから生成する水酸化アルミニウムの性質に違いが生じ、その結晶化過程にも大きな差異が現れる事が明らかとなった。またクエン酸はアルミニウムアルコキシドの加水分解によって生成する水酸化物の結晶化に大きな効果があり、微量の添加により三水酸化物の生成を遅らせたり抑える効果がある事が確められた。

## 文 献

- 1) G. C. Bye and J. G. Robinson, *Kolloid Z.*, **198**, 53 (1964)
- 2) D. Aldcroft, G. C. Bye and C. A. Hughes, *J. Appl. Chem.*, **19**, 167 (1969)
- 3) G. C. Bye and J. G. Robinson, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24**, 633 (1974)
- 4) B. E. Yoldas, *ibid.* **23**, 803 (1973)
- 5) Idem, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286 (1975)
- 6) Idem, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856 (1975)
- 7) Idem, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 289 (1975)
- 8) K. F. N. K. Kwong and P. M. Huang, *Clays Clay Miner.*, **23**, 164 (1975)
- 9) Idem, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 692 (1977)

- 10) A. Violante and P. Violante, *Clays Clay Miner.*, **28**, 425 (1980)
- 11) A. Violante and P. M. Huang, *ibid.*, **33**, 181 (1985)
- 12) 無機材質研究所研究報告書第61号 (1990)
- 13) H. A. Van Straten, M. A. A. Schoonen, R. C. S. Verheul and P. L. de Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 175 (1985)
- 14) A. Violante and P. M. Huang, *Clays Clay Miner.*, **41**, 590 (1993)

## 7.2 希土類を含むアルミノケイ酸塩ガラスの比熱とグリユナイゼン定数

シラスとイットリアコンセントレートの主原料とした希土類アルミノ珪酸塩ガラスを合成し、室温における比熱と弾性率とを測定した。この2つの値と既に測定した膨張率と密度の値とからグリユナイゼン定数を決定した。20種類以上の酸化物を含む本研究の場合においても、比熱と組成の間にはかなり良く加成性が成立し実測値は計算値と3%以内で良く一致する。体積弾性率の値はかなり高い(約80GPa)。グリユナイゼン定数の値は主にSiO<sub>2</sub>含有率に依存する。

### 7.1.1 緒言

牧島とマッケンジーの方法に基づいてグリユナイゼンの関係から熱膨張率を計算するという目標のために、組成とグリユナイゼン定数の関係、組成と弾性率との関係、組成と比熱の関係、組成とモル体積との関係が検討される。

組成とモル体積の関係、換言すれば組成と密度との関係については、著者らは既に、ハギンズの経験則が多くガラス領域で成立することを知っている。著者らは既に本研究のガラス系においてもハギンズの経験則の成立を確かめた。本研究では比熱と弾性率が測定される。これらの値と既に測定した、熱膨張率と密度との値からグリユナイゼン定数が決定される。比熱と組成に関しての加成性がウインケルマンにならって検討される。

### 7.2.2 実験方法

#### 1) 試料の調整

SVG(シラス)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コンセントレート-CaO-ZnOの系のガラス化領域の中から7個の組成を選ん

だ。その組成は表7.5に示す通りである。シラス(火山灰)とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コンセントレートとの化学組成はそれぞれ表7.6に示す通りである。シラスとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コンセントレートとCaCO<sub>3</sub>とZnOとは混合され、その混合物はシリコニット電気炉中で1550℃で融解され、熔融物はグラファイト型へ流しこまれる。このガラスは歪を除くため800℃で焼鈍され、そして室温へと冷まされる。弾性率測定用の試料は次のようにして作られる。まずクリスタルカッターで切断され、研磨材で研磨される。それで直径18mm、長さ30mmの円柱試料が得られる。最後に円柱の両端面をダイヤモンドリキッド(0.25ミクロン)で研磨して仕上げとする。100mg程度の小片が比熱の測定に用いられる。

#### 2) 比熱の測定

比熱の測定はカルベ式熱量計(モデルHTC-2 A東京理工社製)を用いて投下法により測定した。測定セルの容積は45mlである。このセルに15mlの流動パラフィンが満たされる。温度測定はPt-PtRh13熱電対によって行われる。エンタルピー変化は予熱した試料の投下によって起こるセルのほんの小さな温度上昇に

表7.5 ガラスの組成

(mass%)				
No.	SVG	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con	CaO	ZnO
1	82.75	0	12	5.25
2	59.75	23	12	5.25
3	71.25	0	20	8.75
4	53.25	18	20	8.75
5	59.75	0	28	12.25
6	41.75	18	28	12.25
7	48.25	0	36	15.75

表7.6 出発物質の化学組成

Yttria concentrate				Shirasu			
Compn.	(mass%)	Compn.	(mass%)	Compn.	(mass%)	Compn.	(mass%)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.9	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	SiO <sub>2</sub>	72.58	K <sub>2</sub> O	3.31
CeO <sub>2</sub>	3.14	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.29	Ig. loss	5.43
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.88	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.86	Total	99.81
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	CaO	1.04		
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.3	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.43	MgO	0.18		
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	Na <sub>2</sub> O	3.32		

よって示される。(熱起電力は50マイクロボルト以下である。) NBSの標準アルミナが較正用の標準物質として用いられる。測定セルの温度は21.0°C, 予熱セルの温度は31.5°Cである。アルファアルミナの比熱の実験誤差は2%以下である。試料の熱容量はセルの熱容量に比べて無視できる程小さいので、試料の比熱  $C_s$  は次の式で与えられる。

$$C_s = (C_a W_a \Delta T_s) / (W_s \Delta T_a)$$

ここで  $\alpha$ -アルミナの比熱は  $C_a$ , 試料の重量は  $W_s$ ,  $\alpha$ -アルミナの重量は  $W_a$ , 試料投下による温度上昇は  $\Delta T_s$ ,  $\alpha$ -アルミナの投下による温度上昇は  $\Delta T_a$  である。

### 3) 弾性率の測定

弾性率は室温において超音波パルス法により縦波及び横波の音速を測定してそれから計算によって求めた。測定装置は(モデルUVM-2超音波工業社製)シングア라운드装置と固体測定セルから成り立っている。(周波数は縦波横波発振子ともに2MHz)。音速は次の式で与えられる。

$$V = 2L / (T_2 - T_1)$$

ここで円柱試料の長さが  $L$ , 第一エコーの到着時間が  $T_1$ , 第二エコーの到着時間が  $T_2$  である。(  $T_1$  と  $T_2$  は同一の遅延時間を含んでいる。)

さらに、石英ガラスの音速を測定した。石英ガラスの実測値は文献値と一致した。

## 7.2.3 結果と考察

### 1) 比熱

SVG-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>con-CaO-ZnOのガラス系に加えて、他に6種のガラスを測定した。その科学組成は表7.7に示す通りである。

ウィンケルマンによると、ノイマン-コップの「原子比熱」の概念を多成分ガラスの比熱に拡張して室温における多成分ガラスの比熱  $C_g$  は次の式で与えられ

表7.7 参考ガラスの化学組成

No.	Composition (mass%)
8	SiO <sub>2</sub> 34.4, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.83, BaO 36.6, ZnO 5.78, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17.3
9	SiO <sub>2</sub> 83.5, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10.0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0, Na <sub>2</sub> O 4.5
10	SiO <sub>2</sub> 71.85, CaO 13.32, Na <sub>2</sub> O 14.83
11	SiO <sub>2</sub> 67.3, Na <sub>2</sub> O 16.0, ZnO 3.54, PbO 13.03
12	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 55.2, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.45, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9.19, BaO 32.16
13	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 71.8, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22.4, Li <sub>2</sub> O 5.8
14	GeO 62.7, Na <sub>2</sub> O 21.2, ZnO 16.26

る。

$$C_g = \frac{\sum p_i k_i}{\sum p_i} \quad (3-1)$$

ここで  $k_i$  は任意の酸化物(結晶)の比熱であり、 $p_i$  は任意の酸化物の重量分率である。

ウィンケルマンは14種の酸化物(用いられたネットワークフォーマーはSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の3種)から合成された18種のガラスについて比熱を測定した。それでB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を大量に含む場合を除いて式(3-1)が誤差2%以内で成り立つことを証明した。今や、著者らはウィンケルマンの用いた  $k_i$  の値が多く推算値を含み、そして基礎のデータとして幾らか古くなっているといえるので、多くの実測値からなるランドルト-ベルシュタインの表の値の使用が  $k_i$  の値として適切であるといえる。モル比熱で表すと式(3-1)は次の式に変換される。

$$C_p = \frac{\sum m_i c_i}{\sum m_i} \quad (3-2)$$

ここで  $c_i$  ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ) 任意の酸化物のモル比熱で、 $m_i$  は任意の酸化物のモル分率である。

モル比熱  $C_p$  ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ) を比熱  $C_g$  ( $J K^{-1} g^{-1}$ ) に変換して、 $C_g$  の実測値と  $C_g$  の計算値との関係が図7.5に示されている。実測、計算2つの値は誤差3%以内で一致している。比較のため6種の参照ガラスの値もプロットしてある。No. 8のガラスは酸化

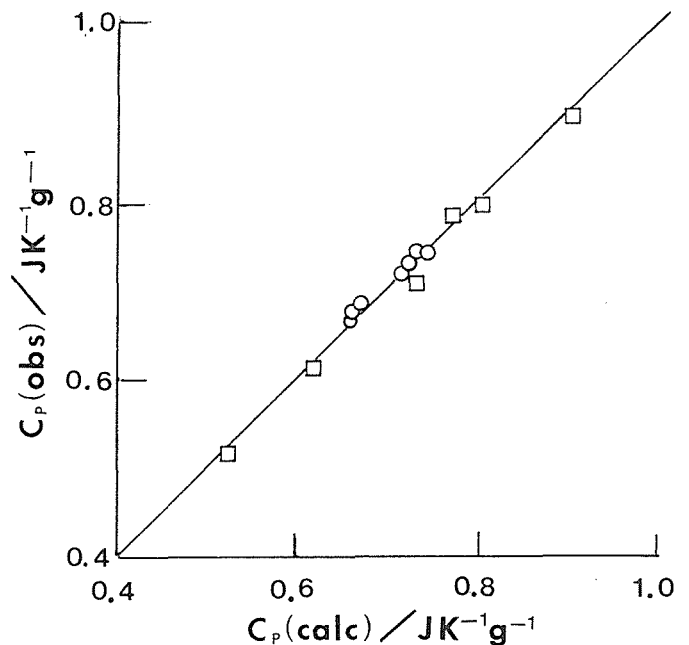


図7.5 計算した比熱と測定した比熱との関係  
○ SVG-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>con-CaO-ZnO (No. 1-No. 7)  
□ Others (No. 8-No. 13)

バリウムを含むため比重が重く、比熱の絶対値は小さい、が実測値と計算値は良く一致している。No. 12のガラスはリン酸塩ガラスであり、No. 13のガラスはほう酸塩ガラスである。計算値と実測値はこの2種についても良く一致している。興味深いことにはウインケルマンの結果と異なりの組成がウインケルマンのそれに近いほう酸塩ガラスについて実測値と計算値との間に大きなずれが観測されてないことである。上記の結果から20以上の酸化物からなるガラス系において比熱の加成性を確認した。従って、我々は化学組成から高い精度でガラスの比熱を計算することができる。

2) 弾性率

実測された各種弾性率の値が表7.8に示されている。SVG-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>con-CaO-ZnO系のガラスに加えて石英ガラス, No. 9即ちパイレックスガラス, No. 10即ちソーダライムガラスについても弾性率を測定した。弾性率は以下の諸式から計算される。密度をρ, 縦波の音速をV<sub>1</sub>, 横波の音速をV<sub>s</sub>とする。

体積弾性率K :  $K = \rho (V_1^2 - 4/3 V_s^2) / (4 - 1)$

ヤング率E :  $E = 3 \rho V_s^2 (V_1^2 - 4/3 V_s^2)^{-1}$  (4-1)

(4-2)

縦弾性率L :  $L = \rho V_1^2$  (4-3)

横弾性率G :  $G = \rho V_s^2$  (4-4)

ポアソン比σ :  $\sigma = 1/2 [1 - \{(V_1/V_s)^2 - 1\}^{-1}]$  (4-5)

表7.8からこのガラス系の体積弾性率は70GPaから90GPaの間の値であり、これはコモンガラスよりかなり高い値である。一方横弾性率は約40GPaであってコモンガラスと同等である。ポアソン比は約0.3であって酸化物ガラスとしてはかなり大きい。

体積弾性率とSiO<sub>2</sub>含有率との関係が図7.6に表示されている。この系のガラスの体積弾性率の値は石英ガラス, パイレックスガラス, ソーダライムガラスなどの体積弾性率の値の2倍大きい。

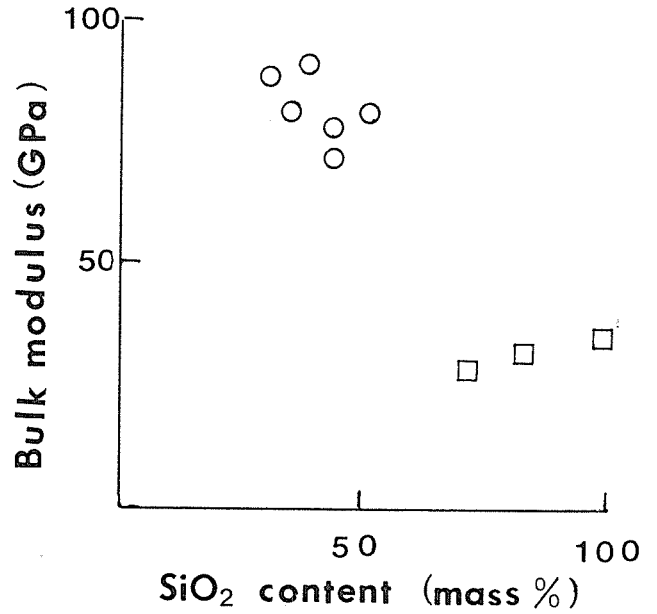


図7.6 測定された体積弾性率とSiO<sub>2</sub>成分との関係

- SVG-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>con-CaO-ZnO (No. 1-No. 7)
- Others (No. 9, No.10 and quartz glass)

3) グリュナイゼン定数

熱膨張率αと密度から計算されるモル体積V<sub>m01</sub>とは以前の研究で測定済みである。これらの値と、定圧モル比熱C<sub>p</sub> (定容モル比熱C<sub>v</sub>はC<sub>p</sub>にほぼ等しい)と体積弾性率Kとからグリュナイゼン定数γは次の式で与えられる。

$$\gamma = \frac{3 \alpha K V_{m01}}{C_p} \quad (5-1)$$

γの値は表7.9に比熱及び熱膨張率の値とともに表示されている。グリュナイゼン定数の値は0.65から1.0の間に分布している。グリュナイゼン定数とSiO<sub>2</sub>含有率との関係が図7.7に表示されている。SiO<sub>2</sub>含有率が100%に近づくとグリュナイゼン定数は0に近づく。

表7.9 組成と熱膨張係数, 比熱及びグリュナイゼン定数

表7.8 組成と弾性定数K, E, G, σ

No.	K/GPa	E/GPa	G/GPa	σ
1	—	—	—	—
2	71.2	98.1	38.6	0.2703
3	80.2	91.3	34.9	0.3100
4	90.5	102.5	39.0	0.3113
5	77.2	87.0	33.1	0.3121
6	88.8	109.0	42.1	0.2954
7	80.5	99.4	38.4	0.2944

No.	α/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> /JK <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	γ
1	5.93	0.7473	—
2	6.29	0.6661	0.661
3	6.88	0.7259	0.798
4	6.80	0.6950	0.853
5	7.50	0.7100	0.821
6	8.02	0.6711	0.977
7	8.25	0.7297	0.877



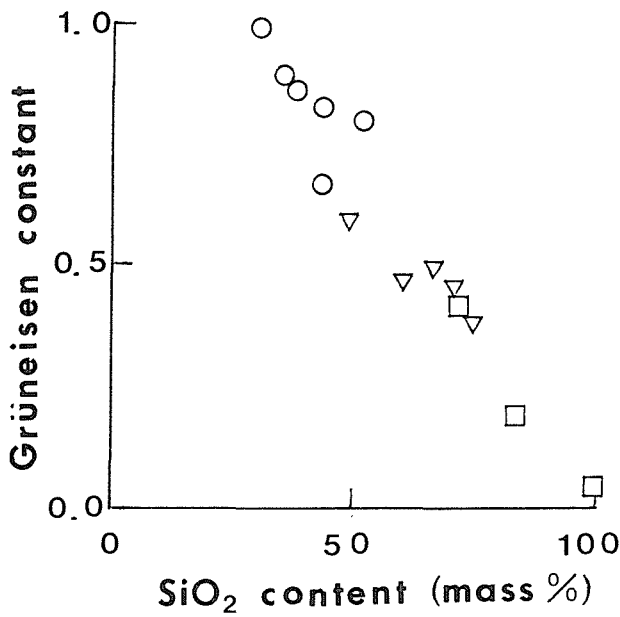


図7.7 グリュナイゼン定数とSiO<sub>2</sub>成分との関係

- SVG-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-con-CaO-ZnO (this work)
- Others (this work)
- ▽ Hirao et al.<sup>7)</sup>

#### 7.1.4 結 論

希土類アルミノ珪酸塩ガラスがシラス（火山灰）とイットリアコンセントレートを主な出発原料として合成された。これらのガラスの比熱と弾性率が室温において測定された。これらの値と以前に測定した熱膨張率と密度の値とを用いて、グリュナイゼン定数がグリュナイゼンの関係式から計算された。約20の酸化物を含むこれらのガラスの化学組成と比熱の間には良い線形関係が成立している。比熱の実測値は誤差3%以内で計算値と一致している。実測された体積弾性率はかなり大きい（約80GPa）。グリュナイゼン定数の値は主にSiO<sub>2</sub>含有率に依存している。

## 7.3 原子間力顕微鏡によるセラミックス膜の観察

### 7.3.1 緒言

セラミックスの微細構造観察は、一般にTEM及びSEMが用いられている。しかしTEMでは電子線照射や真空処理によるダメージがあり、SEMでは試料に白金やカーボン等を蒸着するため、真の微細構造を観察できない場合がある。そこでこうした問題をさけて真の微細構造を観察するために、絶縁体のセラミックスをそのまま観察できるAFM（原子間力顕微鏡）を用いることにより、本研究では特にSEMとの比較を試みた。

### 7.3.2 観察用試料の作製

AFM観察のためのセラミックス膜は、陽極酸化法によりAl基板上に生成した多孔質の酸化アルミニウム膜を用いた。（以下リン酸溶液中での陽極酸化により生成した酸化アルミニウム膜を“リン酸皮膜”と略記）

リン酸皮膜の作製は厚さ0.5mm、純度99.99%のAl板を21℃、濃度15%のリン酸溶液中で100Vを印加（開始電圧は50V）し2時間電解を行った。なお電解終了時は、微細構造が変化しないように電圧を瞬時に落とした。

AFM用の試料は、上記により作製したリン酸皮膜を以下に示した物理的方法と化学的方法により下地のAl素材を除去した2種類の皮膜を用いた。物理的方法による皮膜の剥離は、試料をカソードとし、濃度1Mの硫酸溶液中で交流を印加して皮膜/Al素材界面で激しい水素ガスを発生させる、電気化学的な逆電解剥離法により行った。これに対して化学的方法は、皮膜表面にナイフを用いて刃先がAl素材に達するようにして、約3mm角の基盤目状切れ目を入れ、これを飽和HgCl<sub>2</sub>（塩化第二水銀）溶液中に浸せきしてAlを溶解除去した皮膜を用いた。

AFMの装置はデジタルインストルメント社製のナノスコープIIを使用した。なおAFMによる観察では、探針（カンチレバー）先端の尖り状態が現状技術では多孔体の観察に適さないため、皮膜の表面ではなく、Alを除去した裏面、つまり孔の閉じたバリアー層側の半球状の面を観察した。そして皮膜剥離法の相違が微細構造に及ぼす影響をSEM像と比較検討した。

### 7.3.3 結果及び考察

図7.8は逆電解剥離法で皮膜を物理的に剥離させた面のSEM像であり、図7.9は塩化第二水銀溶液中でAlを化学的に溶解除去した皮膜面のSEM像である。皮膜面への白金蒸着膜の厚さはおよそ2.5~3nm程度であるが、図7.8と7.9の間に顕著な相違は認められない。半球状セルが最密充填に詰まって六角形を呈している。セルの大きさはほぼ100~300nmであり、ガウス分布を有している。

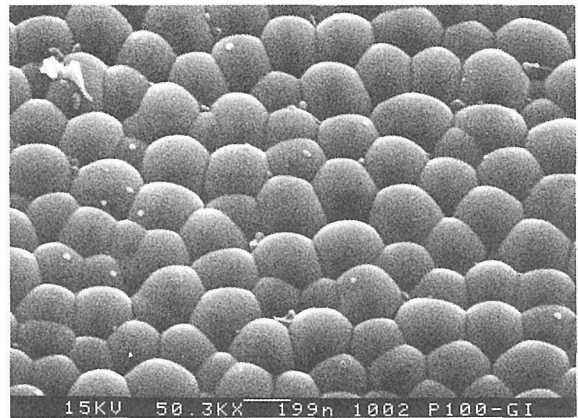


図7.8 逆電解剥離法で物理的に剥離させた皮膜面のSEM像

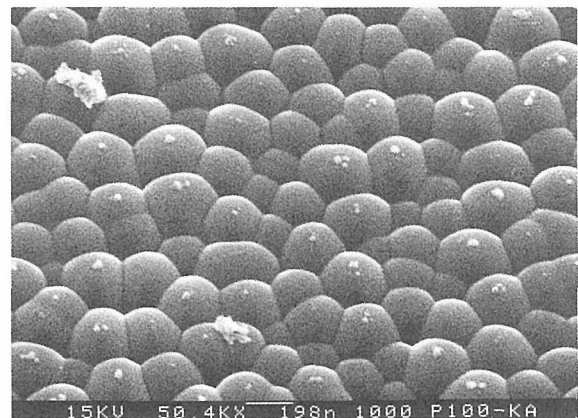


図7.9 下地のAlを化学的に溶解除去した皮膜面のSEM像

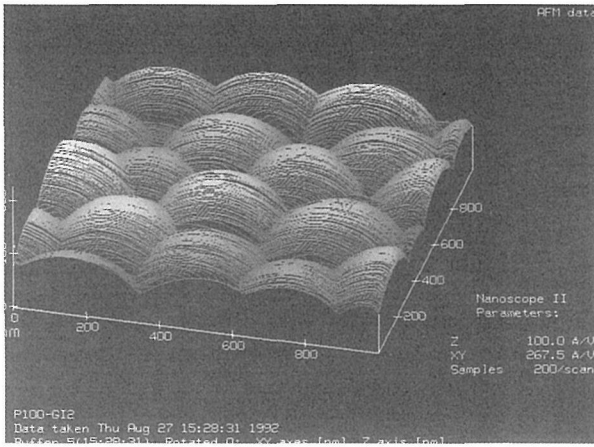


図7.10 逆電解法により剥離した皮膜面のAFM像

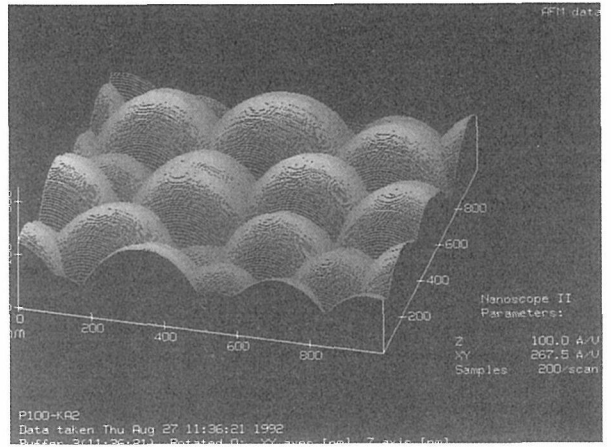


図7.11 Alを化学的に溶解除去した皮膜面のAFM像

ところが、上記2種類の観察面を蒸着無しのままの状態AFMにより観察したところ、セルの大きさがほぼ同じであるにもかかわらず、形態面に明らかな相違が見いだされた。図7.10は水素ガス発生により剥離した皮膜面のAFM像であり、図7.11は化学溶解法によりAlを除去した皮膜面のAFM像である。図7.11に見られる六角形状セルは図7.10に比べてセル/セル境界帯が明瞭であり、かつ半球状セルがより凸状

態になっているので、化学溶解によりAlが完全に除去されたものと推察される。これに対して図7.10の像は、孔底の皮膜/Al素地界面での激しいガス発生により皮膜が強引に剥されたため、半球状のセル/セル接合部分のAlが取り残されたものと思われる。

このようにAFMは試料の種類、処理方法及び表面形態等を考慮することにより、SEMでは見いだせない微細構造を観察できることが分かった。

## 7.4 LuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub> (m = 1, 4, 5, 6) の構造

### 7.4.1 はじめに

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO (R=Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; A=Al, Fe, Ga; M=Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd) 系の状態図を確立する過程で、Kimizukaら<sup>5, 6)</sup>はRaO<sub>3</sub>-(MO)<sub>m</sub> (m=整数)系におけるいくつかの新しいホモログス (homologous) 化合物を見いだした。それらを粉末X線回折と電子回折法により同定した結果、InFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub>型の結晶構造を持つことを確定した。しかしLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub>を含む一連の化合物は単結晶X線法では研究されておらず、それらの結晶構造の詳細は知られていない。それ故、LuFeO<sub>3</sub>-ZnO系の結晶化学的考察を行うために、一連のLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub> (m=1, 4, 5, 6) 化合物の精密結晶構造を単結晶X線法により決定した。

### 7.4.2 実験及び結果

結晶はLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>3</sub>及びZnO粉末を白金チューブの中に置き、1823Kで三日間焼成することにより、固相反応を通して成長させた。

表7.4.1のa)にLuFeO<sub>3</sub> (ZnO), b)にLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>4</sub>, c)にLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>5</sub>, d)にLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>6</sub>化合物に関し、得られた結晶学データ、データ収集と精密化の実験条件及び結果をまとめて示す。

対称性と結晶の格子定数はCuK $\alpha$ を用い、X線振動とワイセンベルグ写真の両者により決定した。消滅則に関しては、m=奇数の化合物はh+k+1反射において3n $\pm$ 1の消滅則が見出され、m=偶数の化合物に対してはhk1反射で1=2n+1の消滅則が観測された。またh-k=3nの反射のみに1=2nに反射強度が観測された。これらのことから、可能な空間群はm=奇数の場合はR3m, m=偶数の場合はP6<sub>3</sub>/mmcであり、これらの空間群を最終的な精密化で使用した。金属原子, Lu, FeやZnは直接法で決定した。O原子は差フーリエマップにおいて局在化されたデータを用いた。散乱因子と分散補正因子はInternational Tables for X-ray Crystallographyの値を用いた。全ての計算はSDP<sup>2)</sup>を用いて行われた。

Fe原子の席占有率と各々のMサイトにおける加重R因子(wR)との関係表7.4.4に与えられている。R因子に対する有意差テスト(R-因子比> $\alpha_b$ , n-m,

0.005)<sup>3)</sup>はFe原子が特定のMサイトに占有されていないことを示している。従って、FeとZn原子は無秩序に分布していると仮定して、構造の精密化を行った。

### 7.4.3 結晶化学的考察

LuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sup>7)</sup>はInZnS<sub>4</sub><sup>8)</sup>とYbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>4), 8)</sup>と同じタイプの構造を示す。図7.4.1に示されているように一連のLuFeO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub>構造は酸素原子の最密充填として表され、Lu原子は立方最密充填層の八面体の隙間(void)の中にあり、FeとZn原子(図7.4.1中ではMと記載されている)は六方最密充填層の四面体の隙間に位置している。これら一連の化合物に共通していることは、Lu<sub>2</sub><sup>-</sup>と(FeZn<sub>m</sub>)O<sup>+m+1</sup>層がc軸に沿って交互に積層して構造を構成していることである。これらの構造中に見られる基本的な配位多面体の様子を図7.4.2に示す。また結合距離や各々の配位多面体の結合角は表7.4.3に示されている。

LuO<sub>6</sub>八面体はc面上で連続層を形作るようにつながっている。そこでO-Lu-O結合角は理想値90°から10°ずれている。m=偶数の場合で、M(1)を含むM原子は三方両錐の頂点の酸素原子対し、反対方向で、c軸に沿った四面体の重心からシフトしている。その結果、頂点の酸素原子との結合距離は長くなる(M-O<sup>ii</sup>, 2.215(8)-2.990(15)Å)。mが偶数の場合、M(1)原子は対称性に従って、赤道方向の三角形の中心に位置する。O-M-O角は120と130°の間にあり、ZnO成分が増加するに従い、理想的な角度、109.47°(110.8(3)°:ZnO構造<sup>1)</sup>)に近づく。

m=1の化合物において、変位パラメーター, LuとO(1)原子のU<sub>33</sub>は異常なほど大きい。そこで超格子構造に基づく回折反射の存在の有無をX線カメラ法で注意深くチェックした。しかし超格子構造に基づく反射はまったく観測されなかった。低対称性への移行の可能性のチェックとして、c軸に沿ってLu原子がスプリットしているというモデルを用い、構造の精密化が行われた。その結果、信頼度因子(R因子)は0.036から0.025と下がり、位置は $\pm$ 0.14Åシフトした。しかしこれらのゆらぎは不確かであり、表7.4.2には一連の化合物に関し、平均構造の結晶学データを

表7.4.1 LuFeO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>化合物の結晶学データ, データ収集及び精密化の実験条件と結果

(a)		(b)	
<b>LuFeO<sub>3</sub>(ZnO)</b>		<b>LuFeO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub></b>	
<i>Crystal data</i>		<i>Crystal data</i>	
LuFeO <sub>3</sub> (ZnO)	Mo K $\alpha$ radiation	LuFeO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>4</sub>	Mo K $\alpha$ radiation
$Mr=360.19$	$\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	$Mr=604.33$	$\lambda=0.71073 \text{ \AA}$
Trigonal	Cell parameters from 25 reflections	Hexagonal	Cell parameters from 22 reflections
$R3m$	$\theta=39-48^\circ$	$P6_3/mmc$	$\theta=35-44^\circ$
$a=3.4185(1) \text{ \AA}$	$\mu=39.70 \text{ mm}^{-1}$	$a=3.3406(1) \text{ \AA}$	$\mu=33.27 \text{ mm}^{-1}$
$c=25.463(3) \text{ \AA}$	$T=295 \text{ K}$	$c=32.51(2) \text{ \AA}$	$T=295 \text{ K}$
$V=257.71(3) \text{ \AA}^3$	Sphere	$V=314.2(2) \text{ \AA}^3$	Prism
$Z=3$	0.0525mm (radius)	$Z=2$	0.17 $\times$ 0.16 $\times$ 0.14mm
$D_s=6.96 \text{ Mgm}^{-3}$	Brown	$D_s=6.39 \text{ Mgm}^{-3}$	Brown
<i>Data collection</i>		<i>Data collection</i>	
Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	484 observed reflections [ $I > 1.5 \sigma ( I )$ ]	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	733 observed reflections [ $I > 1.5 \sigma ( I )$ ]
$\omega / 2 \theta$ scans	$\theta_{\max}=60^\circ$	$\omega / 2 \theta$ scans	$\theta_{\max}=60^\circ$
Absorption correction : spherical	$h=0 \rightarrow 7$	Absorption correction : by integration from crystal shape	$h=0 \rightarrow 7$
$T_{\min}=0.066, T_{\max}=0.144$	$k=0 \rightarrow 7$		$k=0 \rightarrow 7$
	$l=0 \rightarrow 61$	$T_{\min}=0.066, T_{\max}=0.125$	$l=0 \rightarrow 79$
558 measured reflections	3 standard reflections frequency : 240min	926 measured reflections	3 standard reflections frequency : 240min
558 independent reflections	intensity variation : -0.2%	926 independent reflections	intensity variation : -0.3%
<i>Refinement</i>		<i>Refinement</i>	
Refinement on $F$	$(\Delta / \sigma)_{\max}=0.01$	Refinement on $F$	$(\Delta / \sigma)_{\max}=0.01$
$R=0.036$	$\Delta \rho_{\max}=7.9 \text{ e \AA}^{-3}$	$R=0.050$	$\Delta \rho_{\max}=6.4 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR=0.036$	$\Delta \rho_{\min}=-11.9 \text{ e \AA}^{-3}$	$wR=0.057$	$\Delta \rho_{\min}=-6.2 \text{ e \AA}^{-3}$
$S=2.3$	Extinction correction : applied	$S=2.6$	Extinction correction : applied
484 reflections	Extinction coefficient : $7.0(1) \times 10^{-6}$	733 reflections	Extinction coefficient : $1.06(2) \times 10^{-6}$
13 parameters		23 parameters	
Unit weights applied		Unit weights applied	
(c)		(d)	
<b>LuFeO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>5</sub></b>		<b>LuFeO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>6</sub></b>	
<i>Crystal data</i>		<i>Crystal data</i>	
LuFeO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>5</sub>	Mo K $\alpha$ radiation	LuFeO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>6</sub>	Mo K $\alpha$ radiation
$Mr=685.71$	$\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	$Mr=767.09$	$\lambda=0.71073 \text{ \AA}$
Trigonal	Cell parameters from 24 reflections	Hexagonal	Cell parameters from 24 reflections
$R3m$	$\theta=35-41^\circ$	$P6_3/mmc$	$\theta=40-41^\circ$
$a=3.3291(1) \text{ \AA}$	$\mu=32.23 \text{ mm}^{-1}$	$a=3.3220(1) \text{ \AA}$	$\mu=31.38 \text{ mm}^{-1}$
$c=56.56(2) \text{ \AA}$	$T=295 \text{ K}$	$c=42.91(2) \text{ \AA}$	$T=295 \text{ K}$
$V=542.8(2) \text{ \AA}^3$	Prism	$V=410.1(2) \text{ \AA}^3$	Prism
$Z=3$	0.17 $\times$ 0.15 $\times$ 0.08mm	$Z=2$	0.13 $\times$ 0.13 $\times$ 0.07mm
$D_s=6.29 \text{ Mgm}^{-3}$	Brown	$D_s=6.21 \text{ Mgm}^{-3}$	Brown
<i>Data collection</i>		<i>Data collection</i>	
Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	1060 observed reflections [ $I > 1.5 \sigma ( I )$ ]	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	795 observed reflections [ $I > 1.5 \sigma ( I )$ ]
$\omega / 2 \theta$ scans	$\theta_{\max}=60^\circ$	$\omega / 2 \theta$ scans	$\theta_{\max}=60^\circ$
Absorption correction : by integration from crystal shape	$h=0 \rightarrow 7$	Absorption correction : by integration from crystal shape	$h=0 \rightarrow 7$
$T_{\min}=0.023, T_{\max}=0.182$	$k=0 \rightarrow 7$		$k=0 \rightarrow 7$
	$l=0 \rightarrow 136$	$T_{\min}=0.026, T_{\max}=0.214$	$l=0 \rightarrow 104$
1171 measured reflections	3 standard reflections frequency : 240min	1195 measured reflections	3 standard reflections frequency : 240min
1171 independent reflections	intensity variation : -1.9%	1195 independent reflections	intensity variation : -0.6%
<i>Refinement</i>		<i>Refinement</i>	
Refinement on $F$	$(\Delta / \sigma)_{\max}=0.01$	Refinement on $F$	$(\Delta / \sigma)_{\max}=0.01$
$R=0.046$	$\Delta \rho_{\max}=8.1 \text{ e \AA}^{-3}$	$R=0.066$	$\Delta \rho_{\max}=9.1 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR=0.053$	$\Delta \rho_{\min}=-9.0 \text{ e \AA}^{-3}$	$wR=0.091$	$\Delta \rho_{\min}=-9.8 \text{ e \AA}^{-3}$
$S=4.2$	Extinction correction : applied	$S=5.0$	Extinction correction : applied
1060 reflections	Extinction coefficient : $5.08(5) \times 10^{-6}$	795 reflections	Extinction coefficient : $0.47(2) \times 10^{-6}$
25 parameters		29 parameters	
Unit weights applied		Unit weights applied	

表7.4.2 原子座標と換算等方変位パラメータ (Å<sup>2</sup>)

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \alpha_i^* \alpha_j^* a_i a_j$$

m = 1		x = y	z	U <sub>eq</sub>
Lu	0	0	0	0.184(1)
M(1)	0	0.21564(3)	0.0084(1)	
O(1)	0	0.1287(3)	0.022(1)	
O(2)	0	0.2923(2)	0.013(1)	

m = 4		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Lu	0	0	0	0	0.0118(1)
M(1)	1/3	2/3	1/4	0.0104(2)	
M(2)	0	0	0.17203(4)	0.0117(2)	
M(3)	1/3	2/3	0.09352(5)	0.0127(2)	
O(1)	0	0	1/4	0.049(6)	
O(2)	1/3	2/3	0.1827(4)	0.023(2)	
O(3)	0	0	0.1088(2)	0.014(1)	
O(4)	1/3	2/3	0.0330(3)	0.014(1)	

m = 5		x = y	z	U <sub>eq</sub>
Lu	0	0	0	0.0105(1)
M(1)	0	0.18921(2)	0.0101(1)	
M(2)	0	0.09919(2)	0.0119(1)	
M(3)	0	0.27952(2)	0.0122(1)	
O(1)	0	0.1472(3)	0.041(3)	
O(2)	0	0.2273(2)	0.019(1)	
O(3)	0	0.0630(1)	0.012(1)	
O(4)	0	0.3141(1)	0.012(1)	

m = 6		x	y	z	U <sub>eq</sub>
M(1)	0	0	1/4	0.0112(4)	
M(2)	1/3	2/3	0.19028(7)	0.0122(3)	
M(3)	0	0	0.13094(6)	0.0137(3)	
M(4)	1/3	2/3	0.07105(6)	0.0125(3)	
O(1)	1/3	2/3	1/4	0.060(10)	
O(2)	0	0	0.1976(6)	0.030(4)	
O(3)	1/3	2/3	0.1407(3)	0.016(2)	
O(4)	0	0	0.0832(3)	0.013(2)	
O(5)	1/3	2/3	0.0234(5)	0.019(3)	

表7.4.4 Fe原子の席占有率とwR値 (%)

m = 4		1	0	0	1/3	1/3	0	1/5
M(1)	1	0	0	1/3	1/3	0	1/5	
M(2)	0	1	0	2/3	0	1/2	2/5	
M(3)	0	0	1	0	2/3	1/2	2/5	
wR	6.58	5.98	6.08	5.75	5.88	5.72	5.66	

m = 5		1	0	0	1/2	1/2	0	1/3
M(1)	1	0	0	1/2	1/2	0	1/3	
M(2)	0	1	0	1/2	0	1/2	1/3	
M(3)	0	0	1	0	1/2	1/2	1/3	
wR	5.53	5.61	5.96	5.23	5.44	5.49	5.28	

m = 6		1	0	0	0	1/3	1/3	1/3	0
M(1)	1	0	0	0	1/3	1/3	1/3	0	
M(2)	0	1	0	0	2/3	0	0	1/2	
M(3)	0	0	1	0	0	2/3	0	1/2	
M(4)	0	0	0	1	0	0	2/3	0	
wR	9.61	9.32	9.31	9.33	9.18	9.18	9.20	9.15	
M(1)	0	0	1/5	1/5	1/5	0	1/7		
M(2)	1/2	0	2/5	0	2/5	1/3	2/7		
M(3)	0	1/2	2/5	2/5	0	1/3	2/7		
M(4)	1/2	1/2	0	2/5	2/5	1/3	2/7		
wR	9.18	9.16	9.10	9.11	9.13	9.11	9.08		

表7.4.3 結合距離(Å)と結合角(°)

	m = 1	m = 4	m = 5	m = 6
Lu-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) 2.233(2)	2.207(4)	2.210(3)	2.165(10)
O <sup>i,ii</sup> -O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) 3.419(1)	3.341(1)	3.329(1)	3.322(1)
O <sup>i,ii</sup> -Lu-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) 2.874(5)	2.884(9)	2.907(7)	2.776(21)
O <sup>i,ii</sup> -Lu-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) 99.9(1)	98.4(2)	97.8(1)	100.2(4)
O <sup>i,ii</sup> -Lu-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) 80.1(1)	81.6(2)	82.3(1)	79.8(4)
M(1)-O	(3 ×) 1.993(1)	1.929(1)	1.930(1)	1.918(1)
M(1)-O <sup>i</sup>	(1 ×) 1.952(5)	-	2.155(9)	-
M(1)-O <sup>ii</sup>	(1 ×) 2.215(8)	-	2.377(15)	-
M(1)-O <sup>i,ii</sup>	(2 ×) -	2.190(13)	-	2.249(24)
O-O	(3 ×) 3.419(1)	3.341(1)	3.329(1)	3.322(1)
O-O <sup>i</sup>	(3 ×) 2.979(7)	-	3.019(13)	-
O-O <sup>ii</sup>	(3 ×) 2.764(8)	-	2.924(16)	-
O-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) -	2.918(9)	-	2.956(18)
O-M(1)-O	(3 ×) 118.1(1)	120	119.2(1)	120
O-M(1)-O <sup>i</sup>	(3 ×) 98.1(2)	-	95.2(4)	-
O-M(1)-O <sup>ii</sup>	(3 ×) 81.9(2)	-	84.9(4)	-
O-M(1)-O <sup>i,ii</sup>	(6 ×) -	90	-	90
M(2)-O	(3 ×) -	1.959(2)	1.969(2)	1.944(4)
M(2)-O <sup>i</sup>	(1 ×) -	2.056(8)	2.047(6)	2.127(15)
M(2)-O <sup>ii</sup>	(1 ×) -	2.535(1)	2.714(15)	2.563(3)
O-O	(3 ×) -	3.341(1)	3.329(1)	3.322(1)
O-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	3.080(12)	3.101(8)	3.104(22)
O-O <sup>ii</sup>	(3 ×) -	2.918(2)	3.019(13)	2.956(18)
O-M(2)-O	(3 ×) -	117.0(2)	116.2(1)	117.4(3)
O-M(2)-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	100.1(4)	101.4(2)	99.3(7)
O-M(2)-O <sup>ii</sup>	(3 ×) -	79.9(4)	78.6(2)	80.7(7)
M(3)-O	(3 ×) -	1.992(2)	1.991(2)	1.963(3)
M(3)-O <sup>i</sup>	(1 ×) -	1.969(9)	1.953(6)	2.049(14)
M(3)-O <sup>ii</sup>	(1 ×) -	2.897(13)	2.953(9)	2.860(24)
O-O	(3 ×) -	3.130(9)	3.132(7)	3.126(16)
O-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	3.080(12)	3.101(8)	3.104(22)
O-M(3)-O	(3 ×) -	114.0(1)	113.4(1)	115.6(2)
O-M(3)-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	104.4(2)	105.1(2)	102.3(4)
O-M(3)-O <sup>ii</sup>	(3 ×) -	75.6(2)	74.9(2)	77.7(4)
M(4)-O	(3 ×) -	-	-	1.987(4)
M(4)-O <sup>i</sup>	(1 ×) -	-	-	2.046(21)
M(4)-O <sup>ii</sup>	(1 ×) -	-	-	2.990(15)
O-O	(3 ×) -	-	-	3.322(1)
O-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	-	-	3.204(20)
O-O <sup>ii</sup>	(3 ×) -	-	-	3.126(16)
O-M(4)-O	(3 ×) -	-	-	113.4(2)
O-M(4)-O <sup>i</sup>	(3 ×) -	-	-	105.2(4)
O-M(4)-O <sup>ii</sup>	(3 ×) -	-	-	74.8(4)

Note : In Fig. 1, atoms on the same c plane have the same labels, M(1), O(1), etc. In the table, atoms with the same roman superscripts denote atoms on the same c plan and thus would carry comon labels. In the LuO<sub>6</sub> octahedra, the labels of all O atoms are common. In the MO<sub>5</sub> bipyramids, superscript (i) denotes the shorter, and (ii) the longer, M-O distance.

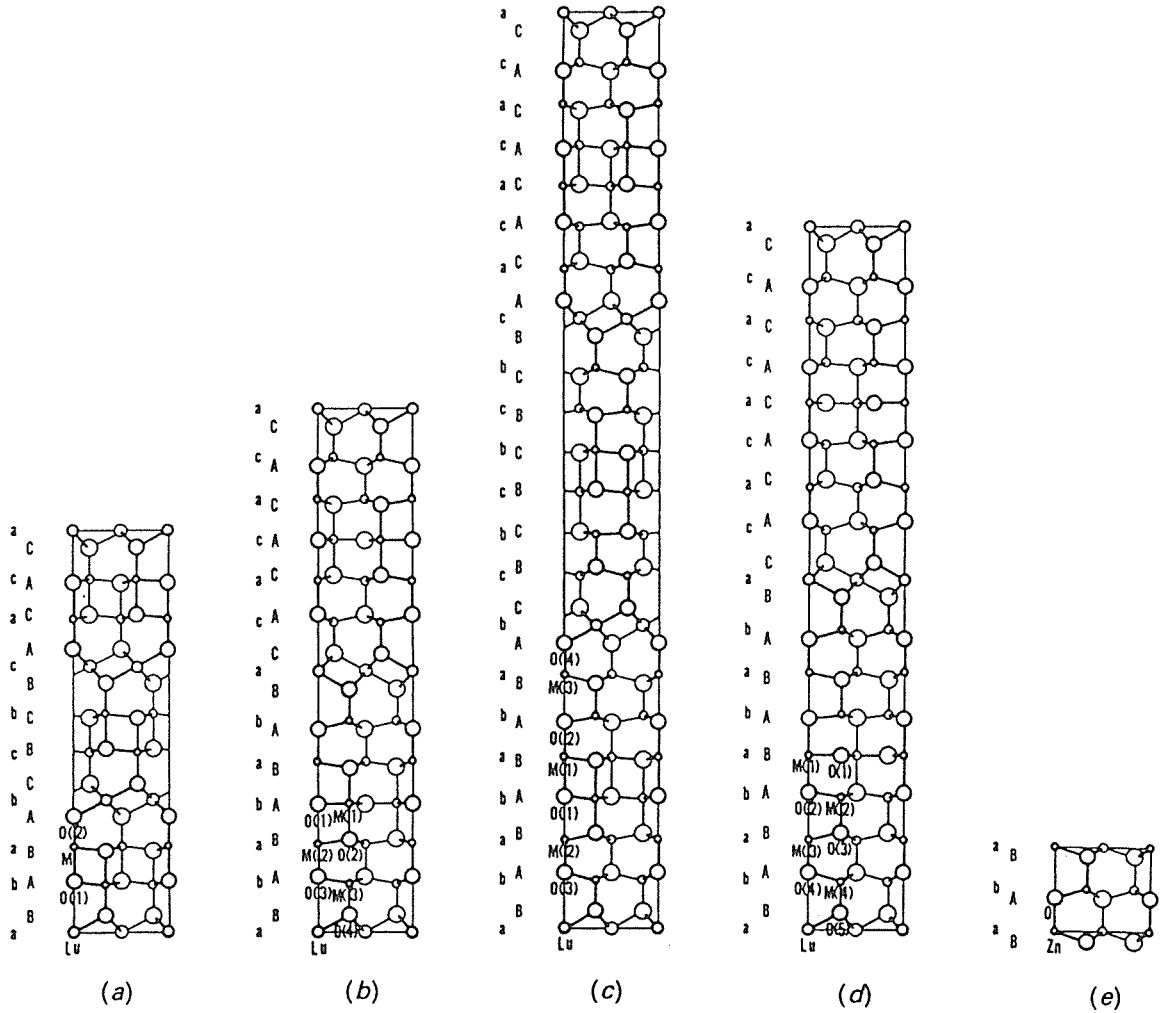


図7.4.1 LuFe<sub>3</sub>(ZuO)<sub>m</sub>(a)m=1, (b)m=4, (c)m=5, (d)m=6, (e)ZnO構造の(1̄10)方向からの投影図

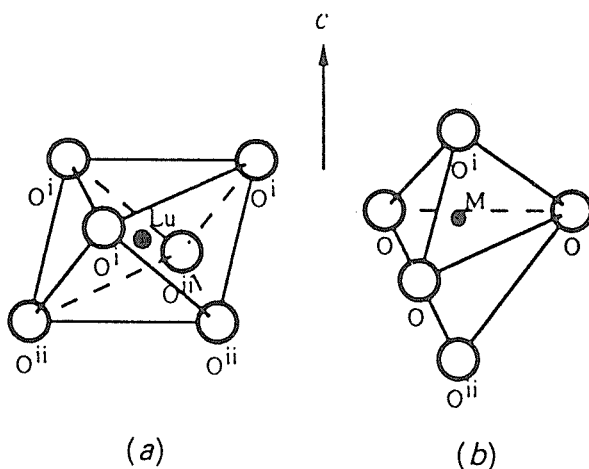


図7.4.2 LuとM (FeとZu) の構造環境  
(a)LuO<sub>6</sub>八面体, (b)MO<sub>5</sub>三方両錐

記載している。m=4, 5, 6の化合物に対し、十分な露出時間をかけX線写真を取ったところ、c軸に沿った積層欠陥に由来する散漫線はまったく観測されなかった。

文 献

- 1) Abrahams, S. C. & Bernstein, J. L. (1969). Acta Cryst. B25, 1233-1236.
- 2) B. A. Frenz & Associates, Inc. (1985). SDP Structure Determination Package. Version 4.0. College Station, Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 3) Hamilton, W. C. (1965). Acta Cryst. 18, 502-510.
- 4) Kato, K., Kawada, I., Kimizuka, N. & Katsura, T. (1975). Z. Kristallogr. 141, 314-320.
- 5) Kimizuka, N. & Mohri, T. (1978). J. Solid State Chem. 78, 98-107.
- 6) Kimizuka, N., & Mohri, T., Matsui, Y. & Siratori, K. (1988). J. Solid State Chem. 74, 98-109.
- 7) Kimizuka, N. & Takayama, E. (1981). J. Solid State Chem. 40, 109-116.

- 8) Lappe, F., Niggli, A., Nitsche, R. & White, J. G. (1962). Z. Kristallogr. 117, 146-152.
- 9) Malaman, B., Evrard, O., Tanniers, N., Aubry, J., Courtois, A. & Protas, J. (1975). Acta Protas, J. (1975). Acta Cryst. B31, 1310-1312.

「付 記」

この項は故磯部光正主任研究官の最新で主要な研究論文をとり上げ、貫井がまとめたものであり、至らない点が多々あるかと思えます。また磯部氏には表題の研究の他、数多くの研究論文があり、本研究と併せ原著を参照して下さい。

結晶構造解析に関してはグループ研究への貢献のみならず、無機材質研究所において指導的な役割を果たしたことを改めて報告しておきます。



## 8. 残された問題と将来展望

歴史的に見ると、科学技術の大きい進歩は、それまでの技術が発展して、ある究極状態に近づいたときに起こっている。現在のように十分成長しきった状態では、その水準を高めようとする、極僅かな付加的な成果を得るために多大な努力を要する。このような状態にあって重要なことは未開拓の分野において新しい領域を築くことが必要であると思われる。現在科学技術の中で残された数少ない未開拓分野にガラス・アモルファスなどの非晶質物質がある。しかし非晶質物質はその形成過程や材質自身が複雑である。すなわち無秩序性、非平衡性等に多様な合成過程と合いまって、性質を制御するのが難しく、マイナーな要素として考えられていた。一方現在それらを制御する技術の開発が成され、結晶物質では到底考えられない性質を持った一連の非晶質物質、例えばアモルファス半導体などを作り出している。これらは実用上の展開であり、現在組成・構造・物性と三拍子揃って明確に解明されている非晶質物質は限られている。ガラスにおいても同様な傾向にある。従って、非晶質物質の持つ優れた性質を活かすために、合成研究はもとよりのこと、非晶質状態を構造や電子状態などのミクロな面からの確に解析するとともに、組成や物性との相互関係を明らかにすることが大切となる。

一般にガラスは主要成分によってもたらされる物性、例えば密度、屈折率、粘性等がある。一方光学的・電子的性質等は微量成分に非常に大きな影響を受ける。そこで主要成分である $\text{TeO}_2$ に系統的に種々の酸化物を添加し、目的の機能性ガラスの合成を試みたものである。

アップコンバージョン蛍光発光は2段階以上の電子励起により発生する発光現象で、励起光より短い光が蛍光発光として得られる。この現象は希土類イオンの示す蛍光発光として古くから知られているが、その効率が極めて低いため、実用化は難しかった。しかしその機能自身有用のため現在、主に半導体レーザ用として赤色～近赤外光を可視光や緑色、青色に変換する研究が行われている。その変換効率は赤色～近赤外光領域での透過性に依存する部分もあり、現在、その領域で広く、高い透過性を示すハロゲン化物系ガラスでの研究が多い。それに対し $\text{TeO}_2$ 成分も透過領域が同様

に広く、しかも高い赤外線透過限界を持ち、アップコンバージョン蛍光発光現象を示す候補として研究してきた。結果的に希土類テルル酸塩ガラス、 $\text{TeO}_2\text{-ROy}$  ( $+\text{Er}^{3+}$ や $\text{Yb}^{3+}$ )系等のガラスでその現象を見いだしている。それらの希土類テルル酸塩ガラスの発光蛍光効率は希土類含有ハロゲン化ガラスより、まだ小さいが、利点としてガラス作製の容易さ、それに $\text{Tm}^{3+}$ の添加による青色発光媒体に適していることが挙げられる。今後は青色に変換でき、効率も優れている希土類テルル酸塩ガラスの研究が大切となるであろう。

従来サーモクロミックガラスは透明ガラスの中に $\text{CdS}$ や $\text{Si}$ などの半導体微粒子を析出させることにより作製されている。この現象は析出半導体成分のバンドギャップの温度変化により、透過限界波長がシフトすることにより発生するものとされている。また熱膨張係数が大きいほど透過限界波長の温度シフト割合が大きい傾向がある。従って、透過限界波長の温度シフトを大きくするには、熱膨張係数の大きいガラスを適用することが有利であり、そのような背景を受け熱膨張係数の大きいテルル酸塩ガラスで試みた。その結果、特定のガラス組成でサーモクロミズムを見いだした。このガラス系は微結晶等の析出を伴うものでなく、上記の微粒子析出ガラスより作製がし易い。また $\text{TeO}_2$ 自体の吸収端が可視光領域にあり、可視光域におけるサーモクロミズム発生に適している。ただ、この研究も端緒に就いたばかりであり、組成的にもまだ未開拓の部分も多く、サーモクロミズムを起こす温度や波長領域、透過限界波長のシフト量、黒化速度等実用化に向けては今後の基礎研究に待たれるところが多い。しかし種々の調光性ガラスやインテリジェントガラスなど先端非晶質材料としての期待は大きい。その他、テルル酸塩ガラスの材質から、例えば高い屈折率は入射する光に対し3次の非線形効果を高め、それらの特性を持つガラスは高速光スイッチや位相共役発生等の機能性ガラスへの発展につながることも考えられる。

溶液法の一つであるゾルーゲル法は難溶性ガラスや熔融法ではガラス化しない組成のガラス合成に威力を発揮するばかりでなく高機能性や特殊形態のガラスやセラミックスの低温合成としても用いられる。ここではゾルーゲル法を非晶質多孔体への無機物のコーティ

ングに応用したものである。特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の無機成分よりなるゾル溶液へのディップコーティングにより非晶質アルミナ多孔体との複合皮膜を作り、耐化学性の向上を目指した研究を行った。その結果 $\text{ZrO}_2$ コーティングの場合、耐アルカリ性が未被覆の皮膜に比べ約500倍の改良がなされた。この研究は無機酸化物の種類や浸漬・乾燥や加熱温度等コーティングプロセスに制御すべき要素が多いが、今後も系統的にプロセス要素を検討することにより耐アルカリ性を始め耐酸性などの耐化学性が高められることが期待される。それにより、例えば複合膜中に触媒を吸着させた材料は排ガス浄化用材料として地球環境のためのエコマテリアルとしての展開が望まれる。同時に本研究で見いだされた複合膜の自己修復性はインテリジェント性膜素材に発展する可能性を持つものである。

これまで相変化型ガラスの研究はテルルを含むカルコゲンガラスが中心である。既に実用化されたものもあるが、カルコゲンガラスはほとんどの場合、非晶質状態の構造や温度安定性に問題を持ち、しかも常に酸化による不安定性の問題を抱えている。そこで酸化物ガラスによる探索が試みられることになる。テルル酸塩ガラスはレーザー光領域の波長の吸収効率が良く、非晶質-結晶間の相変化による反射効率が大きく、透過率の低下も観測されている。酸化物ガラスとしてのテルル酸塩ガラスの問題は光の透過率や反射率のさらなる良好化はあるにしても、相変化に際しては如何に結合を素早く分断し、最配列させ結晶化を引き起こさせるかの研究でもある。マクロな面からは主に組成面での検討、すなわち $\text{TeO}_2$ に対する添加成分の効果を熱分析で評価し、対応するガラス系での“結晶化のし易さ”や“結晶化速度”に関する研究を行ってきた。同時にレーザスポット加熱によるガラス表面の部分結晶化に関する研究も行っている。結果として正確な結晶化スポットの生成は得られなかったが、微細な照射結晶化痕跡を生成させ得る可能性は示した。今後は結晶化温度や速度等の研究を通して得られる条件をテルル酸塩“膜”に適用出来るようにすることが重要でもある。

結晶化を利用した場合の他、どのような構造変化現象が相変化型ガラスとして利用できるのかの探索と解析をX線法や分光法により検討してきた。特に高温ラマン分光法による種々のテルル酸塩ガラスの加熱構造変化の解析から、第4章で記載した種々の $\text{TeO}_x$ 配位多面体の変化が観測された。また特定の変化様式に従ってそれらが変化することを明らかにしている。すな

わち結晶化のような原子の再配列を伴うドラスティックな構造変化でなく、より小さな原子変位での構造変化であり、 $\text{TeO}_x$ 配位多面体自身の変化で、それによって構成される骨格自身が変化するものと思われる。熱などの外部環境による局所構造の変化を光メモリーやスイッチング等の機能、また最近概念的に見いだされたインテリジェント機能の具体的な発現要素となる可能性がある。

ガラス構造は結晶のように全体的に原子が秩序正しく配列した長距離秩序がなく、さりとて気体のように完全に無秩序でない。ガラス構造は両者の中間の構造状態、すなわち数Åから十数Åに渡り局所的に秩序があるというやっかいな短距離秩序 (Short-range order) を示す。それ故、ガラス構造は結晶構造のように一義的に、しかも短距離秩序全体に渡る解明は難しく、新しい考え方や新解析手法の開発を伴うものである。そのように短距離秩序のガラス構造を的確に表すため、世界の研究者が様々な道を探している。本研究においても実際のテルル酸塩ガラスの構造解明を試みる前に、短距離秩序をどのように考え、どのような手段で正確に表すことができるのか?を念頭において解析を進めてきた。

短距離秩序を正確に表すための考え方としてElliotによる短距離秩序の分類が提案された。ここではテルル酸塩ガラスの構造解明に合うよう幾分改善したものを示した。そしてそれらの領域に見合った解析手法を適用し、ガラス構造を明らかにする方針で行った。

実際の構造解析は軌道放射光を用いたX線動径分布法とEXAFS法やラマン分光法も用いて解析してきた。さらに軌道放射光を用いたもう一つの解析手法である異常散乱を利用した部分動径分布解析法の適用を考慮したが、Teなどの重元素の吸収端波長に基づく解析装置が整備されず、今回は残念ながら適用を断念している。この手法はガラスを構成している種々の原子毎の構造情報に分離することが可能で、しかも散乱に基づく手法であり、最近傍より更に広範囲な局所構造を反映している有効な構造解析手法であった。将来、その解析手法やMDなどのシミュレーションとの併用で系統的な解析ができるなら、短距離秩序全体に渡る構造が明らかになるに違いない。

結晶構造の最小単位はユニットセル (単位胞) であるが、ガラス構造では長周期性がないため、擬似最小単位を構造単位とし、それらがつながって短距離秩序を成り立たせているし、これまでの研究においてテルル酸塩ガラスの構造における構造単位である配位多面

体とそのつながり方の様式をある程度知ることができた。すなわちテルル酸塩ガラスの構造はその構造単位として $\text{TeO}_x$ 配位多面体、 $\text{TeO}_4$ が中心で、それと一部の $\text{TeO}_{3+1}$ や $\text{TeO}_3$ などの $\text{TeO}_{x<4}$ 配位多面体で骨格構造を形成している。添加成分が増えた場合、添加原子の周りの構造環境よりも、 $\text{TeO}_x$ 配位多面体自身が変化する傾向が強くなり、それに伴い $\text{TeO}_{x<4}$ 配位多面体が増加することが分かってきた。そのような構造情報が新規ガラス組成の探索や添加成分の構造環境に依存する物性と機能発現に貴重なデータを提供する。外部環境による局所構造の変化は光メモリー等の機能、外部環境に対する応答性を示すインテリジェント機能の具体的な発現要素となるものと思われる。

テルル酸塩ガラス中の $\text{TeO}_x$ 配位多面体の起源を明らかにするため、テルライト結晶中における $\text{TeO}_6$ クラスターの化学結合状態を非経験的な新シュミレーション手法(DV-X $\alpha$ 法)とX線光電子分光法で研究し、第二成分の添加効果に対応する電子の供給によって、 $\text{TeO}_6$ クラスターの化学結合がどのように変化するかを調べてきた。非晶質物質の電子構造に関する研究はアモルファス半導体の進展とともに少しずつ行われてきたが、無機系のガラスを対象とした研究は極めて少ない。得られた結果は第5章で記載したテルル酸塩ガラスの構造解析結果を化学結合状態から極めて良く説明できるもので、ミクロな状態の正確な解明と合成条件や物性に関連して、新たな機能性の出現のための有用な見通しを与える。その意味においても、一つの方向づけが出来たと思われるが、端緒についたばかりであり、今後電子構造や化学結合などのミクロな面からの解析を積み重ねていく必要があると思われる。

ゾルーゲル法による物質合成は熔融冷却法では難しい組成や均一なガラス等の合成法として取り入れられ、最近、主要な合成手法として定着してきた。ただゾルーゲル法は一つの物質合成に、一つのゾルーゲルプロセスが対応するほど複雑な様子を示す。この研究

では種々のアルコキシドからの物質合成に対し、そのゾルーゲルプロセスにおける種々のパラメータを精密に検討することにより、目的のガラス合成の適用を試みたものである。

材料の性質、特に比熱などの熱力学的性質は材料にとって基本的なものである。また種々の機能を発揮するためにはいろいろな特性を知る必要がある。ここではその内、熱膨張率に注目して研究を行っている。すなわち、ガラスの基本的性質である熱膨張率を正確に見積るため、組成とグリユナイゼン定数、組成と弾性率、組成と比熱および組成とモル比の関係から検討をしたものであり、その結果は、今後の正確な熱力学的性質の論議に知見を与えるものである。

TEMやSEMでの微細構造観察は試料に種々のダメージを与える。そこで絶縁体のセラミックスをそのまま観察できる原子間力顕微鏡(AFM)の使用を考慮した。その結果、試料の種類、処理方法や表面形状等を考慮することにより、SEMでは見いだせない微細構造を観測できることが分かった。例えば、多孔体観察ではアスペクト比が極めて重要で、この値が1以下であれば、正確な像が観察できる。従って、この観察手法はセラミックスの真の微細構造観察に威力を発揮するに違いない。

特異な層状構造を持つ一連のホモロガス化合物の代表物質としての $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ 化合物の単結晶X線構造解析研究は今後の種々の複雑な層状化合物の構造解明に対する明確な指針を与えたものである。また直接ガラス研究とは関連しないが、その結晶化学的考察はガラスの相変化に現れる結晶化の解析に有用な知見を与えてくれる。本分野を担当した磯部主任研究官は既に記したように途半ばで急逝した。ここに載せた論文は故磯部氏の最近の主要な論文の一つである。その他、数多くの優秀な論文を残している。それらが研究成果に示されている。

## 9. 研究成果

### 9.1 発表論文

- T. Yano, M. Yamane and S. Inoue, "Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of Viscosity of Fluoride Glass Melt", Proc. of 1st International Conference and Exhibition on Computer Applications to Materials Science and Engineering, p389-392, (1990)
- 井上 悟, "エレクトロオプチックガラスとレアアース-フッ化物ガラスとレアアースの役割", 電気学会研究会資料 金属材料研究会 MR-90-1~4, 17-25 (1990)
- 井上 悟, "光学活性イオン付活発光素子", セラミックス系複合材料を知る辞典 (アグネ承風社), p143-147 (1990)
- 井上 悟, "レンズガラス, 低温合成ガラス, ファラデー回転ガラス, フォトクロミックガラス, レーザガラス, スペースシャトルタイル, 強化ガラス, 耐アルカリガラス, 分離吸着用ガラス, 低温膨張ガラス, 廃棄物固化ガラス, 二次電子増倍管用ガラス, 遅延線ガラス, イオン伝導ガラス, 音響光学素子用ガラス, フォトマスク用ガラス", 絵でみる工業材料辞典 (日刊工業新聞社), 84-93 (1990)
- 境野照雄, 井上 悟, "ガラスの光学的均質度の評価法", ニューガラスハンドブック, p100-107 (1990)
- T. Yano, S. Inoue, H. Kawazoe and M. Yamane, "Viscosity of the Melt of  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$  system", Mat. Sci. Forum, **67-68**, p563-568 (1991)
- S. Inoue and A. Nukui, "Crystallization of Binary Tellurite Glasses", Proc. of the International Conference on Science and Technology of New Glasses", p77-82 (1991)
- 井上 悟, "光分解法によるガラス表面の機能化", 表面, vol. 29, No. 2, p131-137 (1991)
- S. Inoue and A. Nukui, "Thermal Phase Transformation of the Binary Alkali tellurite Glasses", The Physics of Non-Crystalline Solids, edited by L. D. Pye, W. C. LaCourse and H. J. Stevens, published by The Society of Glass Technology, p 281-285 (1992)
- 井上 悟, "TeO<sub>2</sub>系ガラスの新しい応用", New Glass, **7(2)** 96-101 (1992)
- T. Nishida, S. Inoue and Y. Takashima, "Comparison of IR-Transmission Method with the Conventional DTA Method (Kissinger Plot) in the Crystallization Study of Iron Tellurite Glass", Bull. Chem. Soc. Jpn, **65** 1927-1931 (1992)
- K. Awazu, H. Kawazoe, K. Harada, K. Kido and S. Inoue, "Precursor to Paramagnetic Centers Induced in Gamma-Irradiated Doped Silica Glasses", J. Appl. Phys., **73(4)** 1644-1649 (1993)
- T. Yano, M. Nakanishi, Y. Suzuki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue, "The Effects of Impurities on the Crystallization Behavior of Fluoride Glasses", Ceramic Transactions - Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses -, **30**, 197-203 (1993)
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, "Fluorescence properties of fluorozirconate glasses containing Eu<sup>3+</sup> ions", J. Lum., **55**, 17-24 (1993)
- S. Inoue, K. Soga, and A. Makishima, "Effect of the introduction of chloride on the upconversion emission intensity in Er- and Yb-codoped ZBLAN fluoride glasses", J. Am. Ceram. Soc., **76**, 1591-1594 (1993)
- 井上 悟, "波長変換ガラス", 新材料1993, p517-518, 東レリサーチセンター編集・発行 (1993年2月)
- S. Inoue, A. Nukui, K. Soga and A. Makishima, "Effect of Yb<sub>3</sub>-codoping on the upconversion emission intensity in Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fluoride glasses under 800-nm excitation", J. Am. Ceram. Soc., **77** [9] 2433-36 (1994)
- K. Soga, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, "Site-dependent study of the optical properties of Eu<sup>3+</sup> in pure and chlorine-doped fluorozirconate glasses", J. Am. Ceram. Soc., **78** [1] 129-32 (1995)
- S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata,

- A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue, M. Uo and Y. Fujimori, "Estimation of phase separation rates of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts", *J. Mat. Res.*, **10**[6] 1561-1564 (1995)
- S. Inoue, Y. Shimizugawa, A. Nukui and T. Maeseto, "Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides", *J. Non-Crystalline Solids*, **189**, 36-42 (1995)
- 和田健二, 牧島亮男, "多孔質アノード酸化皮膜のゾルーゲル法によるセラミックコーティング", *アルトピア*, **20**, p. 9, (1990),
- A. Makishima, M. Asami and K. Wada, "Preparation and properties of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> coatings by the sol-gel process", *J. Non-Cryst. Soli.*, **121**, p. 310 (1990)
- 和田健二, "ゾルーゲル法によるコーティング", *表面技術*, **41**, p. 1331 (1990)
- M. Saito, M. Kumagai, M. Miyagi and K. Wada, "Optical loss distribution in anodically oxidized alumina with a 2-D structure", *Applied Optics*, **30**, p. 2257 (1991)
- S. Nakamura, M. Saito, L. F. Huang, M. Miyagi and K. Wada, "Infrared optical constants of anodic alumina films with micropore arrays", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, p. 3589 (1992)
- 和田健二, "ゾルーゲル法による表面改質", *素形材*, **34**, p. 34 (1993),
- M. Fukuoka, Y. Onoda, S. Inoue, K. Wada, A. Nukui and A. Makishima, "The role of precursors in the structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sols and gels by the solgel process", *J. Sol-Gel Sci Tech.*, **1**, p. 47 (1993)
- L. F. Huang, M. Saito, M. Miyagi and K. Wada, "Graded index profile of anodic alumina films that induced by conical pores", *Appl. Optics*, **32**, p. 2039 (1993)
- 和田健二, 外村 毅, "アルミニウムの交流電解皮膜の積層構造", *表面技術*, **45**, p. 112 (1994)
- 平井伸治, 相沢昭吾, 嶋影和宣, 和田健二, "Zrアルコキシドを用いたゾルーゲル法によるアルミニウム陽極酸化皮膜への耐アルカリ性被覆", *日本金属学会誌*, **59**, 547 (1995)
- 斉藤光徳, 志賀安徳, 宮城光信, 和田健二, 小野幸子, "Optical transmittance of anodically oxidized aluminium alloy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3134 (1995)
- 貫井昭彦, "SiO<sub>2</sub>: 相転移と多彩なシリカ相", *ニューセラミックス*, vol 4, No 3, (1991)
- A. Nukui, "Characterization of Glass" Proc. of ASEAN-JAPAN Regional Seminar on Fine Ceramics, P1-5 (1991).
- 貫井昭彦, "原子対(部分)動径分布法による非晶質物質の構造解析" *NEW GLASS*, **6**, 153 (1991).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue, H. Ozawa, R. Uno, K. Oosumi and A. Makishima, "Structural study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass employing partial RDFs obtained by anomalous scattering" *J. Non-Cryst. Solids*, **150**, 376-379 (1992).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue, T. Maeseto and K. Oosumi, "Structural study of binary tellurite glasses by X-ray radial distribution analysis" Proc. of the XVIth Inter. Con. on Glass, **3**, 271-276 (1992).
- Y. Shimizugawa, S. Inoue, T. Maeseto and A. Nukui, "Structural study of TeO<sub>2</sub>-ZnO glasses by RDF and EXAFS" Proc. of the Japan-Russia-China Inter. Semi. on the Structure and Formation of Glasses, 1-8 (1992).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue, T. Maeseto and K. Oosumi, "RDF studies of typical binary tellurite glasses" *KFK Activity Rep.*, **10** (1992).
- Y. Shimizugawa, A. Nukui, S. Inoue, S. Suehara, T. Maeseto and K. Oosumi, "Studies of local structures of TeO<sub>2</sub>-ZnO Glasses by RDF and EXAFS" *KEK Activity Rep.*, **10** (1992).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue, H. Ozawa, R. Uno, K. Oosumi and A. Makishima, "A partial study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass" *KEK Activity Rep.*, **10**, (1992).
- A. Kataoka, K. Suda, N. Ishizawa, F. Marumo, Y. Shimizugawa and K. Oosumi, "Size effect on the phase transi X-ray diffraction technique" *KEK Activity Rep.*, **10**, (1992).
- 貫井昭彦, 耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性, シリカ (SiO<sub>2</sub>); シリカ相の概要, 耐火物誌, **44**(8), 479-483 (1992).
- 貫井昭彦, 耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性, シリカ (SiO<sub>2</sub>); シリカの構造, 耐火物誌, **44**(9), 533-544 (1992).
- 貫井昭彦, 耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性, シリカ (SiO<sub>2</sub>); シリカの相転移, 耐火物誌, **44**(10), 596-606 (1992).

- 貫井昭彦, 耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性, シリカ ( $\text{SiO}_2$ ); シリカの諸性質, 耐火物誌, **44**(12), 728-736 (1992).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue and T. Maeseto, "Intelligent function deduced from change of state in  $\text{TeO}_2$ -ZnO Glasses" Proc. 2nd. Inter. Con. Intelligent Mat., ed. C.A. Rogers, Vol. 2, 931-937 (1994).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue and T. Maeseto, "Structural study of  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  glasses by RDF and Raman analysis" Bul. Inst. Chem. Res. Kyoto Uni., Vol. 72, No. 2, 160-166 (1994).
- Y. Shimizugawa, S. Inoue and A. Nukui, "Te K edge EXAFS study of  $\text{TeO}_2$ -ZnO glasses" Proc. 3rd. China-Japan-Russia Trilateral Sem. Glasses, Vol. 3, 59-64 (1994).
- Y. Shimizugawa, M. Maeseto, S. Suehara, S. Inoue and A. Nukui, "EXAFS and RDF studies of  $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  glasses" J. Mater. Res. Vol. 10, No. 2, 405-410 (1995).
- Y. Shimizugawa, F. Marumo, A. Nukui and K. Ohsumi, "Anomalous Scattering and EXAFS study of  $\text{GeO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses system" J. Non-cryst. Solids, Vol. 176, 76-84 (1994).
- Kanke, Y., Kato, K., Takayama, E. & Isobe, M., "Structure of  $\text{Na}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ ." Acta Cryst., **C46**, 536-538 (1990).
- Kanke, Y., Kato, K., Takayama, E. & Isobe, M., "Structure of  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ ." Acta Cryst., **C46**, 1590-1592 (1990).
- M. Isobe, N. Kimizuka, J. Iida and S. Takekawa, "Crystal structures of  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LuFeCoO}_4$  and  $\text{YbFeMgO}_4$ " Acta Crystallogr., **C46**, 1917 (1990).
- M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, and T. Mohri, "Structure of  $\text{YbMnO}_3$ " Acta Cryst., **C47**, 423-424 (1991).
- M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, and T. Mohri, "Crystal structures of  $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m=1, 4, 5$ , and 6)" Acta Crystallogr., C in press (1995).
- Y. Kanke, K. Kato, E. Takeyama & M. Isobe, "Structures of  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", Acta Cryst., **C48**, 1376-1380 (1992).
- M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri & M. Isobe, "Phase equilibria in the system  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{M}_2\text{ZnO}_4$ -ZnO at 1350°C ( $M=\text{Fe, Ga, Al}$ ) and crystal chemical consideration of  $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$  phases with  $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -type structures", J. Alloys and Compounds, **192**, 105-107 (1993).
- 中村真佐樹, 君塚 昇, 毛利尚彦, 磯部光正, "ホモロガス相,  $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$ : 自然数) とその同型化合物の合成及び結晶構造", 固体物理, **28**, 317-327 (1993).
- N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura & T. Mohri, "Syntheses and Crystallographic Data of the Homologous Compounds  $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m=1, 2, 3, 7, 11, 13, 15$  and 19) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m=8$  and 9) in the  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -ZnO System", J. Solid State Chem., **103**, 394-402 (1993).
- M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri & M. Isobe, "The Phase Relations in the  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{ZnO}_4$ -ZnO System at 1350°C", J. Solid State Chem., **105**, 535-549 (1993).
- M. Isobe, M. Nakamura, N. kimizuka & T. Mohri, "Structures of  $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m=1, 4, 5$  and 6)", Acta Cryst., **C50**, 332-336 (1994).
- S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, and A. Nukui, "Valence-band spectra of  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$ ", Phys. Rev., **B50**, 7981 (1994).
- S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, "Bonding Nature in Tellurite Glasses", Phys. Rev., B in press.
- S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, and A. Nukui, "Chemical Bonding in Tellurite Glasses", Advanced Materials "95 (Proceedings of NIRIM International Symposium), 249 (1995).
- S. Hishita, H. Haneda, and S. Suehara, "Chemical states of implanted ions in an oxide crystal" Nucl. Inst. Methods Phys. Res., **B91**, 571 (1994).
- K. Yamamoto, S. Suehara, T. Ando, S. Hishita, M. Kamo, and Y. Sato, "Valence-band photoemission study of hydrogenated diamond (111) surfaces", Advances in New Diamond Science and Technology (Proceedings of Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology), 477 (1994).
- K. Yamamoto, S. Suehara, T. Ando, S. Hishita, M. Kamo, and Y. Sato, "Valence-band spectra of

- hydrogenated diamond (111) surface”, Diamond Related Materials, **4**, 520-523 (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 (1995).
- 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, in press.
- M. Wakakuwa, A. Makishima and M. Kawashima, “Preparation of Gel-derived cellular Alumina” J. Mater. Sci. Lett., **9**, 1304 (1990)
- K. Kotani, T. Mitsuhashi and A. Makishima, “Specific Heats and Grüneisen Constant of Aluminosilicate Glasses Containing Rare-Earth Oxioles”, J. Ceram. Soc. Japan, **103**[7], 733-736 (1995)

## 9.2 特 許

### 特 許 出 願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
5. 2. 12	5-47422	シラスを単独原料とする黒色ガラスの合成法	小谷和夫
5. 8. 30	5-238947	アルミニウムの陽極酸化により生成する酸化アルミニウムの積層構造皮膜体及びその製造方法	和田健二・堤 正幸・外村 毅
6. 11. 10	6-301397	超耐アルカリ性酸化アルミニウム複合膜とその製造方法	和田健二・堤 正幸・嶋影和宣・平井伸治

---

発行日 平成7年11月13日

無機材質研究所研究報告書第83号

テルル酸塩ガラスに関する研究

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

---