

ガラスのインテリジェント光材料化に関する研究

1 9 9 7

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第98号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 執筆分担	2
2. インテリジェント性発現の要素と現象に関する研究	3
2.1 インテリジェント機能の基本的考え方	3
2.2 非晶質物質の柔軟な性質の利用	3
2.3 ガラスにみられる状態変化	4
2.4 インテリジェント性発現の要素	4
2.5 状態変化とインテリジェント性	5
2.6 終わりに	7
3. 環境応答性非晶質物質の探索・合成に関する研究	9
3.1 ガラスの高度光学機能化	9
3.2 環境応答性非晶質酸化物複合膜	19
3.3 TeO ₂ /Te薄膜水蒸気センサー	23
3.4 薄膜合成の組織制御	26
4. 分相を利用した新ガラス創製に関する研究	30
4.1 はじめに	30
4.2 研究方法概要	31
4.3 ホウ酸塩系融液の安定不混和分相に関する研究	32
4.4 ケイ酸塩系融液の分相に関する研究	41
4.5 微小重力環境下の分相その場観察	47
5. その場状態解析に関する研究	51
5.1 高温X線時間分解型その場解析装置	51
5.2 X線その場観察	56
5.3 電子線照射によるガラスからの鉛微粒子の析出	58
6. 残された問題と将来の展望	63
7. 研究成果	65
7.1 発表論文	65
7.2 特許出願	67

Basic Study on Intelligent Materialization of Glass

An intelligent material has ability to respond intelligently to appropriate environmental conditions. However the intelligence of materials still is a general idea. Therefore we have been tried to create the concrete intelligent materials.

The intelligence of materials should be realized by preparing intelligent function defined basically as cooperation of three primitive functions such as sensor, processor and effector (actuator) in monolithic material. While a glass has, in general, high flexible properties deduced mainly from high allowance of composition and based on random structure or short-range order one. Furthermore it shows peculiar "change of state" under the specific environmental condition. The some kinds of primitive functions are conceptually introduced by the change of property deduced from the various kinds of phenomena found in the glasses. Thus in the present study, we chose the glass as a main target material expecting for the flexible affinity and for possibility to find new phenomena in parallel to utilizing the known phenomena found in the glasses under the appropriate environmental conditions.

Main studies are as follows. 1) Study on building up the design concept for the concrete intelligent glasses. 2) Studies on searching and synthesis

of the glasses and the amorphous films with responsibility to the thermal and optical environments. Here, we concerned with up-conversion, thermochromism as the known phenomena found in the glasses as well as trying to find the new phenomena in relation to photo-conduction of the glasses. These phenomena are expected intrinsically as the appropriate primitive functions. As for the amorphous films, the possible primitive functions are tried to prepare in them related to hydro-environment. 3) Study on analysis of phase separation and synthesis of the glasses with regular arrangement of the phase separation region in homogeneous matrix glass. 4) Dynamical study on structural change under the specific external conditions by using a high temperature in situ X-ray diffractometer and a high resolution transmit electron microscope in order to know the relation between the change of state and the intelligent function.

A number of known materials are in fact expected as basic intelligent materials. The inherent change of state of the known materials can be also converted into the corresponding primitive functions from viewpoint of the design concept of the intelligent materials.

第1章 研究概要及び構成

1. 1 はじめに

物質・材料のインテリジェント機能という新概念が最近提唱された。インテリジェント材料とは“環境条件に対し、知的に応答し、機能を発現させる物質・材料”であるという概念自体が提案されたもので、材料のインテリジェント性という考え方は優れているが、概念の具体的な捉え方やインテリジェント材料の創製は各自の研究思考に委ねられ、具体的なインテリジェント性を示す物質・材料の創製に関する研究が待たれていた。

ガラス・アモルファスなどの非晶質物質の主な特徴の一つに化学組成に対する自由度が大きいことが挙げられる。また非晶質構造は結晶と違い、短距離では秩序性を保っているが、全体に渡っては乱れているという特異な原子配列を持つ。非晶質物質にとって、両者の特徴がいろいろな条件に自由度を与えている源とも考えられる。前者からは組成選択における高い許容性や多様な合成方法が可能である。後者からは構造中に価数の違う電子状態、多様な化学結合等の導入等、添加イオンの周囲の構造環境にバラエティを持たせることが可能であり、いろいろな性質の幅広い利用が考えられる。構成成分によってはネットワークの構造単位として多種・多様な配位多面体が存在し得ることは示してきた。しかもそれらの種々の配位多面体の存在様式やそのつながり方は外部環境に密接に関連している。外部環境を変へ、電子・構造環境を変えることにより、種々の特性を導き、機能化するという研究視点が与えられる。このように非晶質物質は外部環境に対する性質等の自由度が高く、新概念であるインテリジェント機能を発現させるためには適した対象であると考えられた。

本研究においては上記のように種々の外部環境に対し柔軟な性質が期待される非晶質物質を対象とするとともに外的条件として熱や光等を設定した。両者の相互作用により誘起される非晶質物質の状態変化を基礎に置き、インテリジェント機能の概念の具体化とその指針に基づきインテリジェント材料の探索と創製を試みたものである。そのためインテリジェント性発現の要素や現象の発掘、種々の環境応答性ガラス・膜の探索・合成、ガラス特有の分相現象の解明と配向性分相

ガラスの合成、さらに光や熱に誘起される状態変化現象の解明を通し、環境応答性を中心としたインテリジェント性発現による材料化の基礎的研究を試みたものである。

1. 2 研究概要

インテリジェント性とは環境条件に応じ、物質・材料自身が行う学習性、自己修復性、選択性等とされている。それらを機能という観点から見た場合、どのような機能を備えているのがインテリジェント材料なのかまず考える必要があった。ここでは一つの材料内で、センサ機能(環境条件の認識、選択)、プロセッサ機能(知的に応答)、アクチュエータ機能(機能の発現、作用)の三つの基本機能を備えているものをインテリジェント材料としようというものである。

第2章ではそのようなインテリジェント性発現の要素や現象を考え、インテリジェント機能を創出するための具体的な研究指針の構築を試みた。すなわちインテリジェント性につながる実際の現象や特性をどう見だし、どの基本機能に対応させるのかを問題とした。そこでいろいろな環境条件に応じたガラスの種々の状態変化現象に注目し、それらを基本機能と対応・連携させる考えを示した。

第3章は第2章の研究指針を受け、環境応答性非晶質物質の探索・合成を試みたものである。

光に応答する現象として赤外から可視光に波長変換するアップコンバージョン蛍光・発光現象がある。それ自身重要な特性であるが、光の環境に応じ熱を遮断するといった応答性を示すものであり、その非線形な現象はインテリジェント性発現の要素ともなる。また熱に応答する現象としてサーモクロミズム(熱黒化)がある。この熱黒化現象は調光ガラス等で有望な特性であるが、さらに熱環境下で光学的性質(透過率等)に対し、正帰還的な性質が考えられ、インテリジェント性発現の主要な機能要素となり得る。

一方、非晶質膜に関しては、例えば無機非晶質酸化物と ZrO_2 膜との複合非晶質膜は極めて高い耐アルカリ性を示す。この超耐化学性の発現の原因はNaOH溶液のアルカリ腐食に対する自己修復作用に起因する結果が得られ、インテリジェント性が主要な役割を果た

していることを見いだしている。また TeO_2/Te 薄膜の表面酸化層における H_2O 分子の脱着現象に由来する電気的特性の非線形性は水蒸気含有環境下におけるセンサー機能とイフエクタ機能を具備したもので有力なインテリジェント材料の可能性を示している。これらの研究と平行して、薄膜の素性の解明や人工的に薄膜組織を作り出すための基本状態として均一な組織を有する薄膜を合成することを試みた。

第4章ではガラス特有の分相現象の解明と配向性分相ガラスの合成に関する研究である。二成分ケイ酸塩系あるいはホウ酸塩系融液において液相温度以上での安定不混和現象を利用して一様なガラス中に第二のガラス相や結晶相を規則的に導入し、選択性等を備えた新規な機能を付加することを目指している。同時にその基礎的な知見となる地上及び微小重力下での分相速度や組織に関する研究を行っている。

物質・材料について特有の性質を探るとともに可能な限り原子・分子レベルに遡って本質的理解を図ることも重要である。第5章では熱や光等により誘起された非晶質物質の状態変化のその場観察を中心に解明し、インテリジェント性発現の機構を調べている。最初に非晶質物質の構造変化に対する時分割の動的観察を行うためのX線その場解析装置を設計・開発した。それにより、脱炭酸を示す典型的な物質である Calcite (CaCO_3) の高温構造変化及び種々のテルル酸塩ガラスの結晶化のその場観察を行い、変化過程の動的解明を試みた。電子線照射により材料に、例えば欠陥を導入することで、材料の構造や組織の変化を誘起させ新しい機能性を付加することが考えられる。ここでは透過型電子顕微鏡中で各種材料に電子線を照射し、誘起される構造変化過程の中で、特にガラス表面に析出するナノオーダーの微小な鉛微粒子の、生成過程や構造変化を高分解能電顕法で動的にTV観察したものである。

第6章では残された問題と将来展望を記載したが、特に以下のことが重要である。本来インテリジェント材料は三つの基本機能の連携によりインテリジェント機能が発現するものだが、三つの基本機能の内、一つあるいは二つを備えた素材をインテリジェント材料の

候補とすれば将来インテリジェント材料への発展が期待されたり、示唆を与える素材は少なくない。

1. 3 研究構成員

総合研究官

貫井昭彦 (平成4年4月—平成9年3月)

主任研究官

和田健二 (平成4年4月—平成9年3月)

畑野東一 (平成4年4月—平成9年3月)

松井良夫 (平成4年4月—平成9年3月)

井上 悟 (平成4年4月—平成9年3月)

研究員

末原 茂 (平成4年4月—平成9年3月)

特別研究員

清水川豊 (平成5年10月—平成7年3月)

谷口健英 (平成7年10月—平成9年3月)

1. 4 執筆分担

第1章 貫井昭彦

第2章 貫井昭彦

第3章

3. 1 井上 悟, 3. 2 和田健二,

3. 3 末原 茂, 3. 4 畑野東一

第4章 井上 悟

第5章

5. 1 貫井昭彦, 5. 2 谷口健英,

5. 3 松井良夫

第6章 貫井昭彦

謝辞

本研究は航空・電子等審議会により提唱された「インテリジェント材料」の概念に基づくものであり、現イオン光学研究所所長高木俊宣先生を始め審議会のメンバーの皆様に感謝の意を示すものです。

研究の遂行に当たっては所内外の多くの方々にご協力と討論をいただきました。また第9研究グループの外来研究員として佐藤敬二(セントラル硝子)氏には研究の一部を分担していただきました。併せて感謝致します。

第2章 インテリジェント性発現の要素と現象に関する研究

2.1 インテリジェント機能の基本的考え方

最近、インテリジェント材料という概念が提案され、実質的な研究が始まっている。インテリジェント材料とは“環境条件に対し、知的に応答し、機能を発現させる物質・材料”であるという概念自体が提案されたもので、材料のインテリジェント性という考え方は優れているが、概念の具体的な捉え方は今のところ統一的なものとして流布していない。従って、自ら具体的な研究の指針を作らなければならない。

実際的なインテリジェント性の現れとして物質・材料自身が行う学習性、自己修復性、選択性等というようなものが考えられる。しかしこれらの性質は具体的な材料を創製していく上では取扱い難い。そこでそれらを機能という観点から見た場合、どのような機能を備えているのがインテリジェント材料なのかと考えることは有用である。インテリジェント性と三つの基本機能の関係を図2.1に示す。センサ機能は与えられた外部環境に対する物質の環境条件の認識や選択、プロセッサ機能は物質が処理判断する機能であり、アクチュエータ機能は機能の発現あるいは何らかの作用を行う機能である。ここでは素材に対し、センサ機能、プロセッサ機能、アクチュエータ機能の三つの基本機能を備えているものをインテリジェント材料としようというものである。現在、単一の素材で三つの機能を備えたものはなかなか見つからない、という

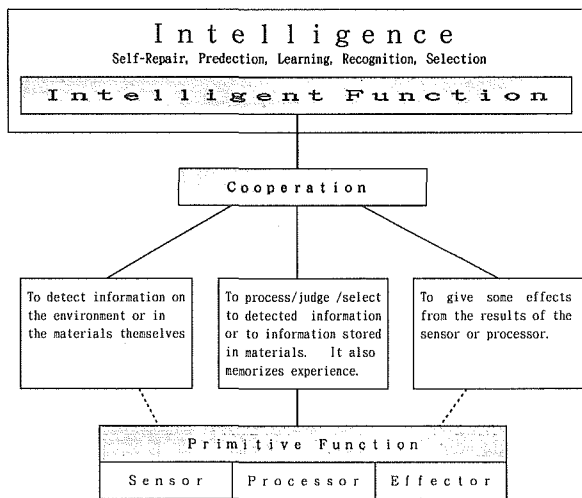


Figure 2.1 Relation between intelligence and three primitive functions

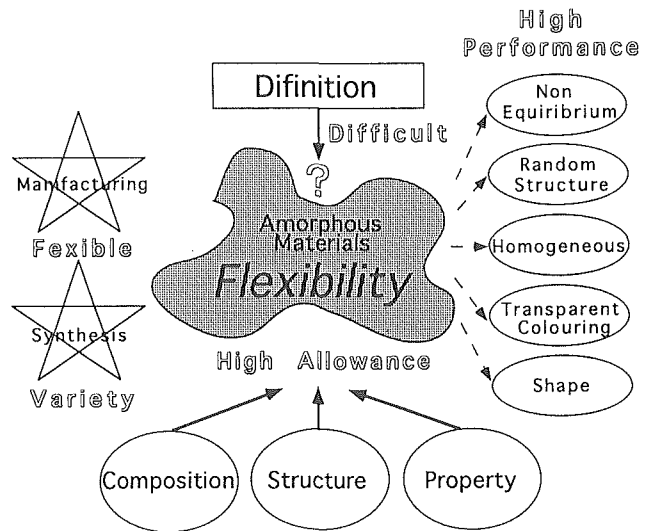
よりいかにしてそれらの三つの機能を一つの物質・材料に入れ込もうとするのが問題となる。

現実的にはこの研究視点はかなりの困難さが予想される。例えば、従来半導体関連分野において、論理回路は種々の素子を組み上げたデバイスがその役割を果たしている。本研究においては一つの材料—もちろん複合材料という視点に容易に発展させ得るものであるが—で、デバイスの役割を果たそうというものであり、それを実現させるためには何らかの考え方が必要となる。

蛇足であるが、アメリカでは Smart Materials という材料概念、すなわちなんらかの複合機能を複合材料で実現するという捉え方があるが、この分野において、珍しく日本の方が思想性があり、アメリカの方が実利性を求めている。

2.2 非晶質物質の柔軟な性質の利用

図2.2にガラス・アモルファスなどの非晶質物質の特徴を模式的に示す。非晶質の物質は結晶物質に比べ、ほとんどの場合シャープな性質でなく幅広い性質を示す。これが一種の性質の曖昧さとして取扱い難い素材と考えられていた。近年、その幅広い性質が素材の柔軟さとして多方面の素材として考えられるようになった。非晶質物質の主な特徴をおさらいすれば、一



Target Material

Figure 2.2 Flexibility of glass

つに化学組成に対する自由度が大きいことが挙げられる。また非晶質構造は結晶と違い、短距離では秩序性を保っているが、全体に渡っては乱れているという特異な原子配列を持つ。非晶質物質にとって、両者の特徴がいろいろな条件に自由度を与えている源とも考えられる。前者からは組成選択における高い許容性や多様な合成方法が可能であり、後者からは、例えば導入された原子団を取り囲む網目構造の局所環境が場所的にことなることが考えら、構造中に価数の違う電子状態、多様な化学結合等の導入等、添加イオンの周囲の構造環境にバラエティを持たせることが可能であり、いろいろな性質の幅広い利用が考えられる。また構成成分によってはネットワークの構造単位として多種・多様な配位多面体が存在し得ることは示してきた。しかもそれらの種々の配位多面体の存在様式やそのつながり方は外部環境に密接に関連しており、外部環境を変へ、物質の電子・構造環境を変えることにより、種々の特性を導き、機能化するという研究視点が与えられる。このように非晶質物質は外部環境に対する性質等の自由度が高く、新概念であるインテリジェント機能を発現させるためには適した対象であると考えられた。

2. 3 ガラスにみられる状態変化

それではインテリジェント性につながる実際の現象や特性をどう見だし、どの基本機能に対応させるのか？かが問題となる。ここではいろいろな環境条件のうち熱と光の環境下でのガラスの種々の状態変化現象を図2.3に示す。また図2.3には外部環境を変えたときどのような性質の変化があるかの一例が示されている。もちろんこれらのように既に知られた状態変化ばかりでなく新たな状態変化も対象として視野に置いており、それらと基本機能と対応・連携させることも主要な目的である。基本的にはある環境下で特有の性質変化を示せば、環境による選択としてセンサー機能が期待されるし、それに応じ性質変化が起きればアクチュエーター機能が見込まれる。

2. 4 インテリジェント性発現の要素

具体的なインテリジェント材料を作り出す設計・概念の構築の最初のアプローチは非晶質物質と外部環境との相互作用で引き起こされる状態変化に由来する性質変化とインテリジェント機能との関係を系統的に理解することである。図2.4にそれらの関係を示す。

基本的には素材にセンサ機能、プロセッサ機能とア

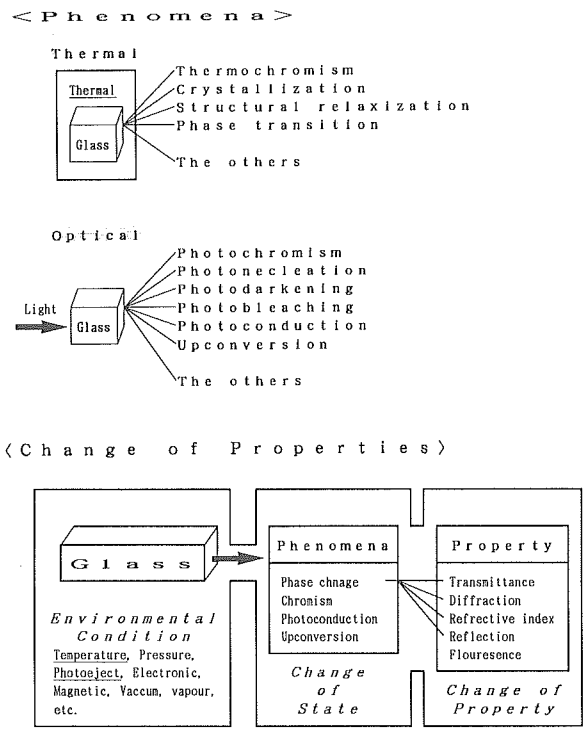


Figure 2.3 Examples of change of state found in glasses under thermal or optical conditions

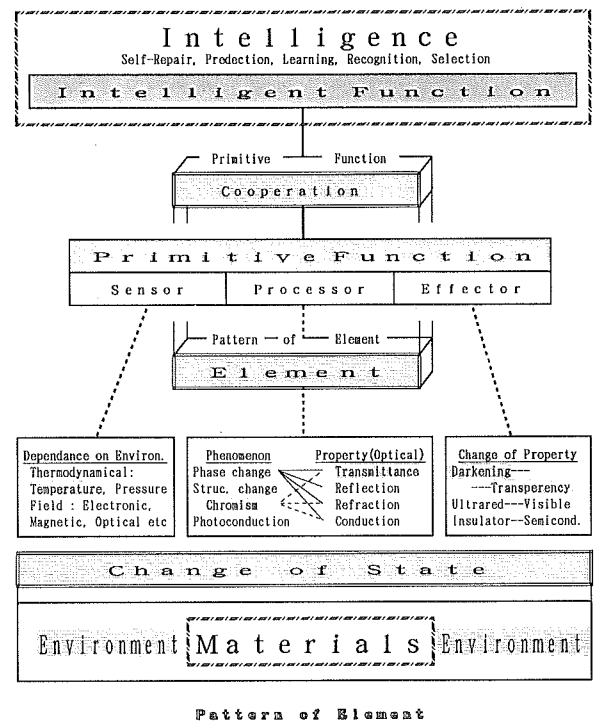


Figure 2.4 Design concept of intelligent function

第3章では $\text{TeO}_2 \cdot \text{RO}_y$ 系ガラスのサーモクロミズム自身の特性に関し、詳しく論じている。ここではサーモクロミズムの要因や機構を云々することなく、前に述べたようにいかにサーモクロミズム現象をインテリジェント機能に結び付けるかの視点から扱っている。そのために多くのサーモクロミズムの例を集め、できる限り多くの変化パターンを探索し、その利用を目指している。従って、第3章で記載しているテルル酸塩ガラスに加え、新たに d-d 遷移による可視光吸収を持たない非遷移金属系元素として CdO , Sb_2O_3 , ZnO 等の p-ブロック金属元素酸化物を多量に含む $\text{TeO}_2 \cdot \text{RO}_y$ ($\text{R} = \text{p-ブロック金属元素}$) 系ガラスのサーモクロミズム現象の検討も行った。

図 2.6 a, b に典型的な例として $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ と $65\text{CdO-}15\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの室温からガラス転移温度付近までの種々の温度で測定した透過スペクトルを示す。両者ともに紫外光領域の吸収端が加熱とともに

に長波長側にシフトし、サーモクロミズム特性を示していることがわかる。両者とも透過端シフト量は大差は無いものの、480nm 付近の透過率はアルカリ金属系はほとんど変化していないのに対し、p-ブロック系は温度上昇とともに約20%程度増加するという特異な現象を示している。

これまでの研究した p-ブロック系サーモクロミズムを考慮すると、ガラスの加熱時における光学的挙動は、1) 紫外光領域吸収端シフト領域、400~600nm 付近の透過率変化、3) 600~700nm 及び 4) 700nm 以上の透過率変化の4つの領域で、それぞれ異なった機構で発生していると考えられる。

一つの材料である光環境に対し、四つの異なった発生機構が考えられることは、言い換えれば入射した光の波長に応じ四つの異なる作用を行う可能性がある。また最初の領域では透過波長と温度との関連は図 2.7 b で示したように、一種の正帰還性の変化パターンであり、プロセッサ機能を示す可能性がある。また他の波長領域の異なる現象を考慮すれば複数インテリジェント性を示す可能性もある。

2. 5. 3 光伝導性を利用

光伝導性を持つガラスは上記の場合と同じく、それ自身、光屈折ガラス等に対する有用な性質である。ここではその単独の特性の追求でなく、同一の組成でサーモクロミズム特性と光伝導特性を合わせ持つガラスの探索を目指した。その性質の組み合わせでプロセッサ機能を発現できるような機能要素である変化パターンの発掘を目指した。結果的にはサーモクロミズムを示す組成でさらに絶縁体領域ではあるが元来のガラスの持つ伝導性より一桁程度高い伝導性の発現がみられた。反対に興味ある結果として、光照射により伝

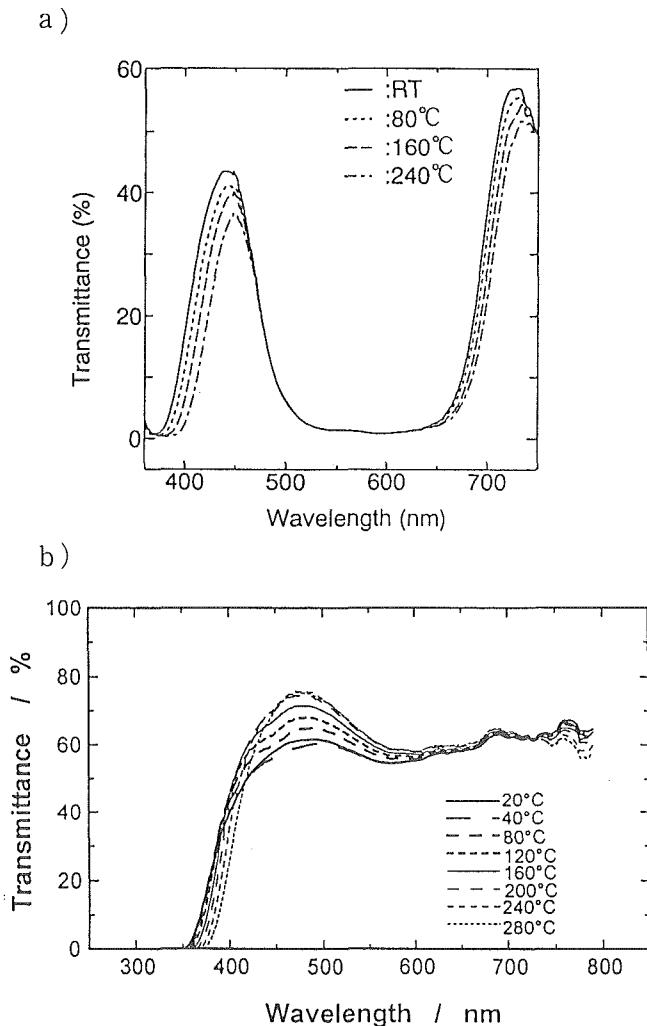


Figure 2.6 Thermochromic phenomena of
 a) $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ (2CoO) and
 b) $65\text{CdO-}15\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$

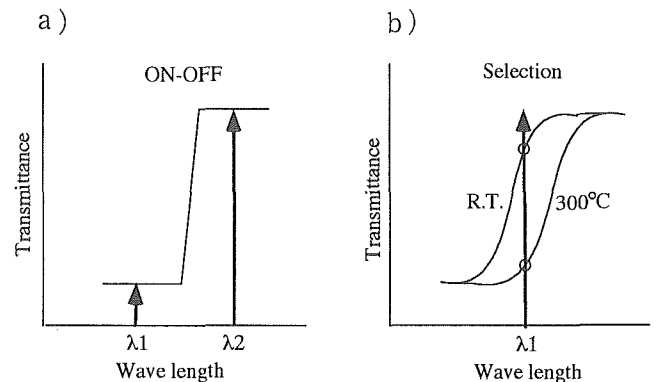


Figure 2.7 Hypothetical change patterns of non-linear (a) and hysteresis loop based on thermochromic phenomena (b)

導率が下がるガラスが見いだされている。将来においてこの現象の解明を通し、インテリジェント性への展開が期待されるものである。

2. 5. 4 非平衡性の利用

融体を急冷する際、急冷温度・速度の違いにより、複数のガラス状態が存在する可能性がある。図 2.8 に示したようにガラスにおいて、同一の組成で構造の異なる複数の非平衡ガラス相が存在する可能性が論議されている。このことは冷却条件等の違いにより多様な配位多面体とそのつながり方にいくつかの異なる

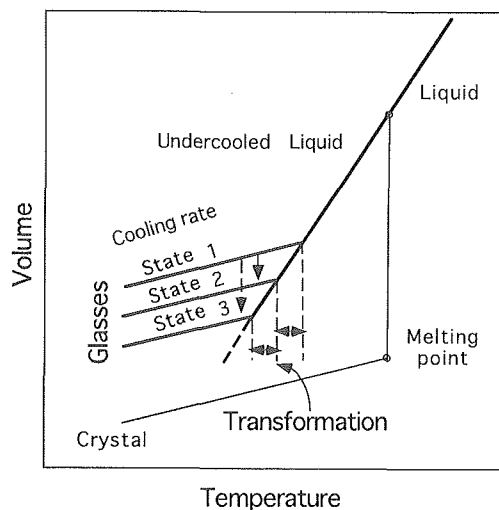


Figure 2.8 Possibility of existence of different states deduced from cooling condition from melt

ディスクリートな原子配列状態(準安定)が存在することが考えられる。それらの間の構造緩和あるいは転移が観測されれば極小のエネルギーでの段階的非線形性を示すものであり、図 2.9 に示したようなインテリジェント性発現の基盤になる可能性を示している。

2. 6 終わりに

これまでインテリジェントガラスの創製に対する設計概念に触れてきたが、その設計概念を基礎に、いろいろな状態変化を利用して、インテリジェント性の発現を試みてきた。図 2.10 にそれらの結果がまとめている。

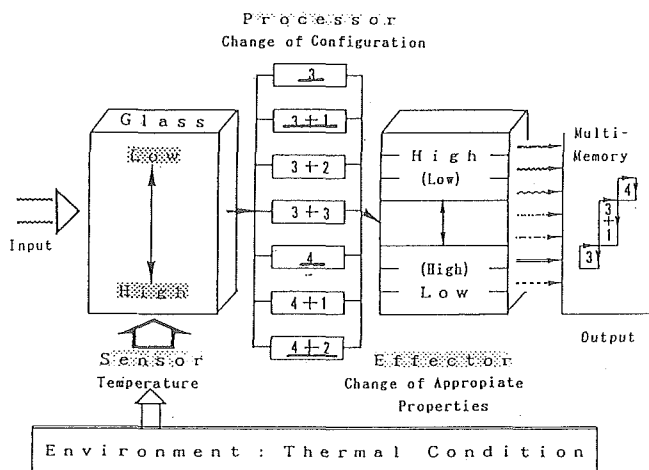


Figure 2.9 A hypothetical mechanism deduced from the structural change for generating the intelligent function

Intelligent Glasses				
	0th Generation	1st Generation	2nd Generation	
Aimed Glass	Sensitive Glass and Film	Non-Linear Type Glass and Film	Environment Response-Type Glass and Film	Multi-Envlr. Response-Type Glass and Film
Phenomena	Peculiar Sensitivity & Dependence : External Condition-- Thermodynamical, Optical, Electronic, Magnetic, etc	Photochromism, Upconversion, Phase Change, Structural Change, The Others	Chromic Phenomena (Photochromism), Thermochochromism, Electrochromism (Photo Darkening, Doping)	Chromic Phenomena under Plural Vitreous States (Non-Equilibrium State) (Phase Separation)
Element of Function	Change of Property: Optical, Electronic, Magnetic etc. External Cond. Max-Min Pattern	Change of Property: Optical, Electronic, Magnetic etc. External Cond. Non-Linear Pattern	Change of Property: Optical, Electronic, Magnetic etc. External Cond. Hysteresis Pattern	Change of Property: Optical, Electronic, Magnetic etc. External Cond. Plural Hyster. Pattern
Primitive Function	Sensor	Sensor Effector	Sensor, Effector Processor	Plural Cooperated Function Sensor, Effector, Processor

Figure 2.10 Possible intelligent glasses

本来のインテリジェント材料は三つの機能を同時に備へ、連携させるものだが、それらの内の一つあるいは二つを備えた材料をインテリジェント材料の候補者として考えることにすると将来インテリジェント材料への発展が期待されたり、示唆を与える素材は少なくない。さらにまだ取り扱ってない多くの状態変化もあり、将来新しく見いだされる状態変化もあるに違いない。

サーモクロミズムガラスは熱環境下での調光性とし

て、またアップコンバージョン蛍光・発光特性は赤外光を可視光に変換する波長変換ガラスとして、それ自身優れた材料となる。また別の視点からすると、熱や光環境に応答し、性質の現れ方が非線形性や正帰還性等の機能要素を持つインテリジェント性が考えられる。従って、この視点での研究は個々の優れた機能性を活かすばかりでなく付加的に創造的なインテリジェント性素材の発掘を伴うものである。

第3章 環境応答性非晶質物質の探索・合成に関する研究

3.1 ガラスの高度光学機能化

3.1.1 はじめに

近年の高層ビル等の外壁は、カーテンウォール工法に見られるように、かなりの部分がガラス窓となっている。構造壁より厚みが薄いところから、これらのガラス窓を通してかなりの熱エネルギーの出入りが発生している。一方、温室効果の原因となる炭酸ガスの環境への放出を低減する環境保全の一助として、化石燃料の消費による炭酸ガス発生源となる電力消費の低減が一つの方策として注目されている。ビル等の窓ガラスに対して冷暖房効率を向上させる機能の付加により結果的にかなりのエネルギー消費を抑制できる可能性がある。

窓ガラスに対して付加し得る機能としては、第一に断熱効果を高める方法が考えられる。ガラス2枚をスペーサーを挟んで間に断熱空間を設けて使用する複層ガラスは既に市販されており、主に寒冷地において暖房効果を向上するために使用されている。また、最近では、エアロゲルを利用する方法も提案されている。エアロゲルは、シリコンのアルコキシド等の加水分解より得られるシリカゲルをオートクレーブ等で加熱処理することで溶媒のアルコールを臨界状態で除去した非常に嵩高い多孔質体である。したがって、多数内在する気孔による断熱効果が大きい、窓の透明性が著しく低下することや強度が低い等の問題点がある。

本研究では、これら既存の断熱効果を付加する方法ではなく、ガラスの環境変化に対する応答性を利用する新規の方法の開発を目指して研究を進めた。

3.1.2 理想的な窓ガラス

建物の窓には第一に外部の光を取り入れて室内を照明する機能が求められる。これが本来のガラス窓設置の目的である。また、透光性の窓には、室内の照明効果だけでなく、窓を通して外の景色が見られることで室内と外界とのつながりが確保され、閉鎖的な空間になりがちな室内の状況を改善する効果もある。したがって、理想的な窓ガラスには、透光性を保ったままエネルギーの出入りを抑制する効果が要求される。

自然界の光は太陽光がその源であり、主に紫外光、可視光、赤外光から構成されている。照明効果や景色

が見られる効果を持たせるためには可視光の透過が確保されていなければならない。赤外光は物質に吸収されてそのものを暖める効果がある。また、紫外光はプラスチックの結晶化による劣化や物の色を退色させるなど、主に物質に化学変化を起こさせる効果がある。理想的な窓ガラスには、可視光の透光性が確保されながら赤外光や紫外光に対する透明性が制限される機能が要求される。すなわち、有害な紫外光は季節に関係なく遮断され、暖房効果のある赤外光は冬に多く透過し、夏には逆に遮断されるのが理想的である。

図3.1.1に本研究において想定した高度光学機能ガラスを組み合わせた窓ガラスの模式図を示した。3種類のガラスを組み合わせることで、理想的な窓ガラスに近づけることができる。一つは赤外光を可視光に変換するガラスである。図では光の強度までは表現されていないが、夏には日差しが強く赤外光も強いが、この赤外光を可視光に変換させて室内に導くことで夏の赤外光による暖房効果を軽減できる。また、もう一つは紫外光を可視光に変換するガラスである。紫外光を可視光に変換して室内に導入することで照明効果の向上と有害光線の遮断機能を持たせられる。3つ目は、環境の温度に応じてその透光性が変化するガラスで、夏季において透光性が低下するように、温度の上昇に対して透過率が低下する働きをする感熱透過率可変ガラスである。できれば赤外光に対する透過率が選択的に低下するものが良い。

これら3種のガラスの内、紫外光を可視光に変換する

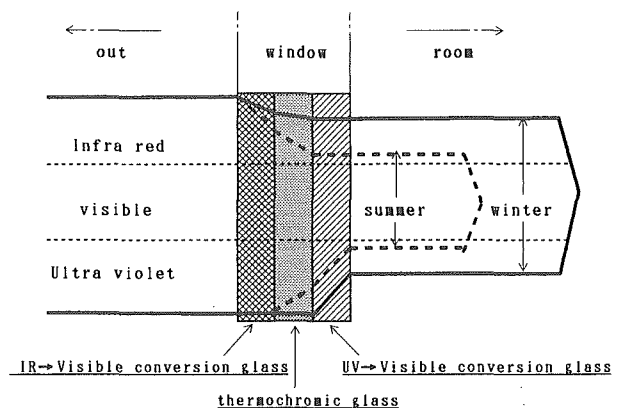


Fig.3.1.1 Schematic illustration of the function of an intelligent window glass.

るガラスは、希土類イオンを添加したガラスで普通に観察される。したがって、本研究では、未だ効率の良いガラスが見いだされていない、赤外光から可視光への変換ガラスと感熱透過率可変ガラスの2種について研究した。

3. 1. 3 赤外光→可視光波長変換ガラス

図3.1.2に、アップコンバージョン蛍光発光と通常の蛍光発光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生じ得る。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。

アップコンバージョン蛍光発光を利用することにより、波長の長い赤色光～近赤外光を波長の短い可視光に変換する機能をガラスに付加できる。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ハロゲン化物ガラスは、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、 GeO_2 系、 TeO_2 系、 PbO 系、 Ga_2O_3 系で、30mwのレーザ入

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¹⁾により確認されている。平尾らの研究によると1 mol% Er_2O_3 含有重金属酸化物ガラスの近赤外半導体レーザ光(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、 GeO_2 系、 TeO_2 系、 Ga_2O_3 系、 PbO 系の順に増加すると報告されており、 TeO_2 系は Ga_2O_3 や PbO を含む系より効率が多少低いものの、 SiO_2 系や GeO_2 系よりは高く、成分数が少なくても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。したがって、酸化物ガラス系では亜テルル酸塩系(TeO_2)、そして、非酸化物ガラス系ではハロゲン化物ガラス系が効率の良い変換材料を作製する上で有利である。

本研究では、ハロゲン化物ガラス系の中でも特に安定なガラス形成を示す ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - InF_3 系ガラスにおいて、また、酸化物系では TeO_2 系において赤外光→可視光波長変換ガラスを試作した。

1) 研究方法

ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - InF_3 のガラス系において、 Er , Yb を同時添加したガラスあるいは Er のみを添加したガラスなど、種々の組成のガラスを作製した。表3.1.1に作製したガラスのバッチ組成を示した。作製には、高純度のフッ化物(純度:99.9%以上)試薬を使用し、ガラスバッチをグローブボックス中(乾燥 N_2 雰囲気)で、金ルツボを用いて約900℃で1時間熔融した。熔融後、融液をアルミ鑄型に注入し、ガラス転移点付近に約10分間保持し、その後3℃/分の冷却速度で徐冷して試料ガラスを作製した。作製したガラスは、約25x40x5mmの大きさであった。

亜テルル酸塩系においては、80 TeO_2 ・20 ZnO (mol%)を基本組成としてこれに発光イオン源としてハロゲン化物ガラス系と同様に Er_2O_3 を、そして、発光補助イオンとして作用すると考えられる Yb_2O_3 をそれぞれ種々の濃度で添加したガラスを作製した。原料には99.9%以上の純度の TeO_2 , ZnO , Er_2O_3 , Yb_2O_3 試薬を使用しガラス50グラムが得られるように調製したガラスバッチを白金坩堝により800~900℃の温度で約30分間熔融した。熔融後融液を鑄型(30x50mm)に鑄込み、赤みが消えた直後鑄型から出してガラス転移温度に保持した電気炉に入れ約10分保持した後5℃/分の速度で室温まで徐冷して作製した。

上記のようにして作製したガラスより約15x20x5mmの試料片を切り出し、平行平面を2組有する平行6面

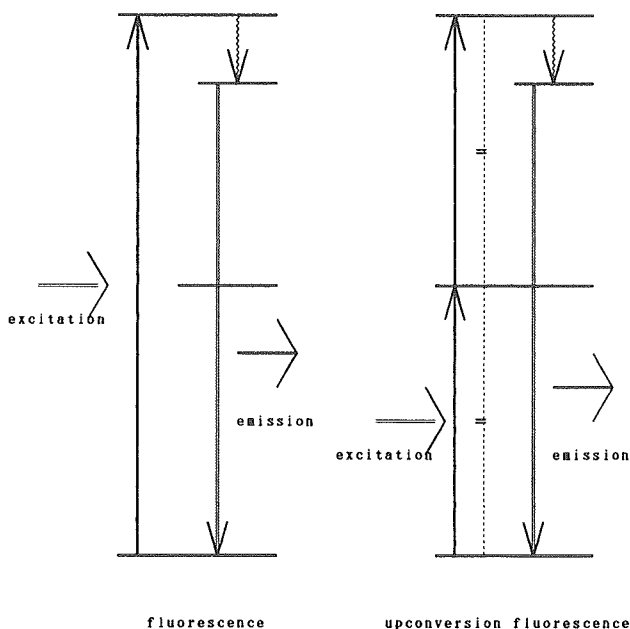


Fig.3.1.2 Excitation process of ordinary fluorescence emission and upconversion fluorescence emission.

Table 3.1.1 Batch compositions and upconversion emission intensities of the sample glasses.

glass No.	batch composition (mol%)									intensity at ~550nm (a.u.)	intensity at ~660nm (a.u.)
	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	InF ₃	ErF ₃	YbF ₃			
1	36.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	10.0			2.2	1.1
2	37.0	19.0	3.0	12.0	16.5	0.5	10.0	2.0		3.8	2.0
3	39.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	7.0			1.6	0.69
4	37.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	7.0	2.0		2.7	1.0
5	41.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	5.0			1.1	0.33
6	42.0	19.0	3.0	12.0	16.5	0.5	5.0	2.0		1.6	0.37
7	40.0	19.0	3.0	12.0	16.5	0.5	5.0	4.0		2.8	0.66
8	37.0	19.0	3.0	12.0	16.5	0.5	5.0	7.0		3.3	1.1
9	34.0	19.0	3.0	12.0	16.5	0.5	5.0	10.0		2.0	0.57
10	43.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	3.0			0.78	N.D.
11	41.0	19.0	3.0	12.0	19.5	0.5	3.0	2.0		0.86	N.D.

N.D.: not detected

体状の光学フラット面に研磨して光学測定に使用した。

作製したガラスについて、半導体レーザ光(波長: 793nm, パルス, 時間幅: 200 μsec, ピーク強度: 1~60w)を励起光としてアップコンバージョン蛍光発光スペクトルを測定した。また、ハロゲン化物ガラスについては、色素レーザパルスあるいは半導体レーザパルス(時間幅: 100 μsec)を使用して、Er³⁺の蛍光寿命を、アップコンバージョン励起過程で重要な800nm (⁴I_{9/2}-⁴I_{15/2}), 950~980nm (⁴I_{11/2}-⁴I_{15/2})で測定した。さらに、Yb³⁺の蛍光寿命は、このイオンが一つの4f 励起エネルギーレベルしかもたず単独での測定はできないため、Erを同時に含むガラスにおけるErからYbへのエネルギー移動による蛍光発光を利用して1000nm (²F_{5/2}-²F_{7/2})において測定した。なお、Er³⁺, Yb³⁺のエネルギーレベルについては図3.1.3を参照されたい。

アップコンバージョン蛍光発光強度の測定結果、および、蛍光寿命測定結果とガラス構成成分との相関関係を調査し、変換効率向上のための組成探索の基礎データを収集した。

2) 研究成果

a) ハロゲン化物ガラス

図3.1.4に, Glass No.2について測定した半導体レーザ光(793nm)励起のアップコンバージョン蛍光発光スペクトルを示した。793nmの近赤外レーザ光の入射により可視域の550nm, 660nm付近に蛍光発光が観測された。他のガラスについても同様のスペクトルが得られた。表3.1.1に各ガラスの発光強度をまとめて示した。

図3.1.5に550nm, 660nmにおける発光強度をErF₃含有量に対してプロットした。図から明らかなように、波

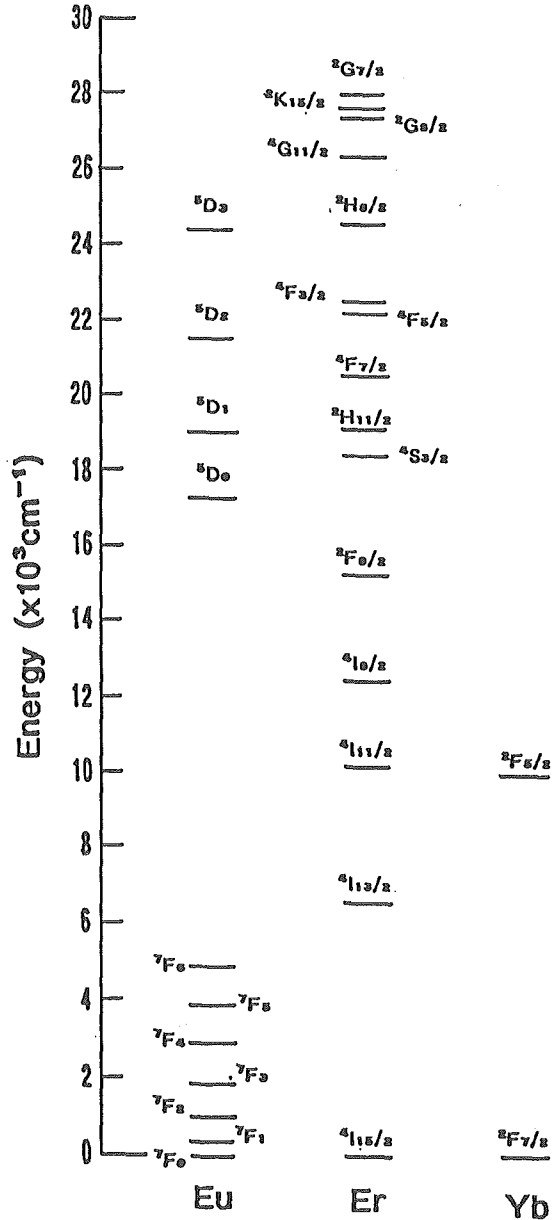


Fig.3.1.3 Schematic electron energy level diagram of Eu³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺

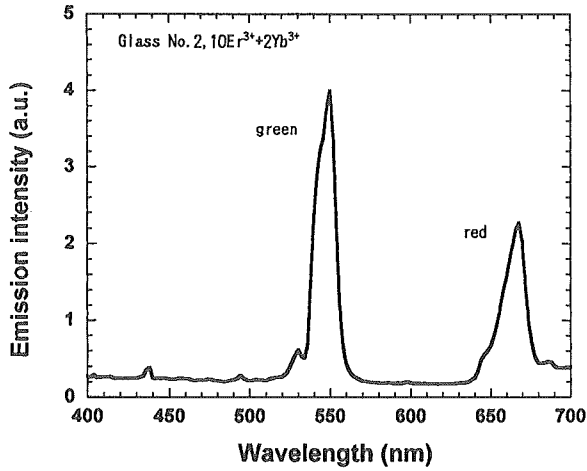


Fig.3.1.4 Upconversion spectrum recorded for glass no.2 (excitation: laser diode beam of 800nm).

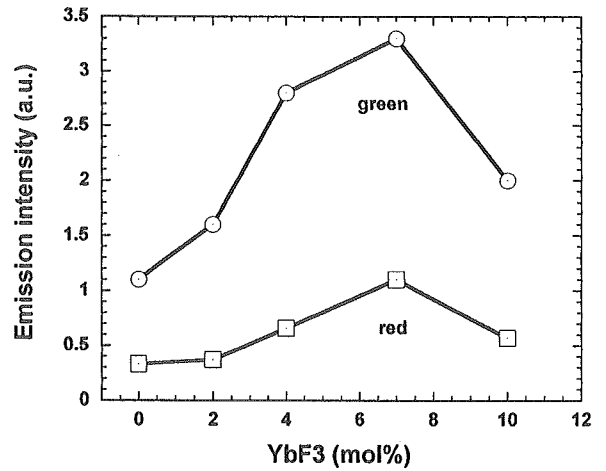


Fig.3.1.6 Dependence of upconversion emission intensity on YbF₃ content (5mol%ErF₃, 12mol%AlF₃).

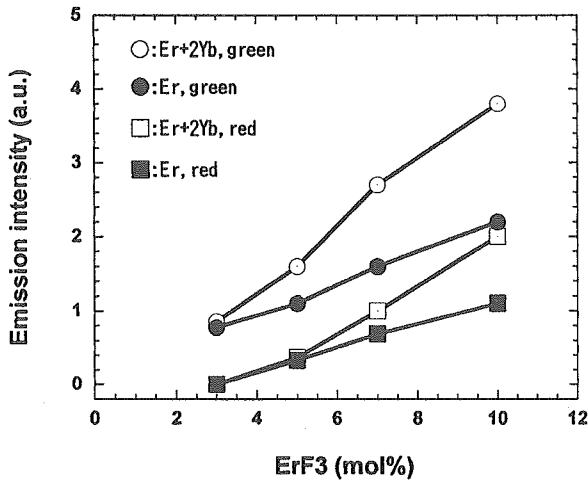


Fig.3.1.5 Dependence of upconversion emission intensity on ErF₃ content (2mol%YbF₃).

Table 3.1.2 Lifetimes for the glasses different in YbF₃ content*.

glass No.	YbF ₃ (mol%)	I ₅₅₀ (a.u.)	T ₉₈₀ or T ₉₅₀ (msec)	T ₁₀₀₀ (msec)
5	0	1.1	6.2	5.4
6	2	1.6	4.7	6.1
7	4	2.8	4.8	4.8
8	7	3.3	3.6#	4.1
9	10	2.0	4.0#	2.9

* 5mol%ErF₃, 12mol%AlF₃, # : at 950nm

長550nm,660nm における発光強度はともに ErF₃含有量に強く依存し, ErF₃含有量の増加に伴って増加した。特に, Yb を共ドープしたガラスにおいてはその効果が大きく, また, Er のみをドープしたガラスより大きな発光強度を示した。図3.1.6に, 発光強度と YbF₃添加量との関係を示した。発光強度は YbF₃の添加に対して増加と減少が観測され, 最適の添加量が存在することが明らかとなった。5ErF₃+12AlF₃の組成の場合で 7 mol% 程度の添加量が最適であった。793nm から550nm への波長変換効率, No.2のガラスについて, 発光強度および793nm における吸収係数より, 10W 入力で約 2% と見積られた。

表3.1.2に, AlF₃を12mol%,ErF₃を 5 mol%,YbF₃を0~10mol% 含有するガラスについての550nm における半導体レーザー励起アップコンバージョン蛍光発光強度およ

び蛍光発光強度 (I₅₅₀) と近赤外域における近赤外域蛍光発光寿命 (T₉₈₀, T₉₅₀, T₁₀₀₀) を, また, 図3.1.7に Er イオンと Yb イオンのエネルギーレベルとその考えられるエネルギー移動 (図中では ET と表記されている) 経路をそれぞれまとめて示した。I₅₅₀が Yb の含有量増加とともに増大しており, Yb が数倍の発光強度向上に寄与していることがわかる。また, T₉₈₀, T₉₅₀ および T₁₀₀₀ ともに Yb の添加とともに減少する傾向にあり, Er³⁺と Yb³⁺間のエネルギー伝達が活発に行なわれるものと考えられる。したがって, Er から Yb へのエネルギーの移動は, 本来なら, アップコンバージョン励起効率を低下させるが, Er から Yb に伝達されたエネルギーが Er に再伝達される (プロセス (d)) ことにより発光強度が増大したものと考えられる。即ち, Yb が一種のエネルギー貯蔵庫のように振る舞ったものと考えられる。このような例は非常にめずらしく, 今後のアップコンバージョン蛍光発光過程を考える時の一つの指針となるものと思われる。また, YbF₃ 10mol% の添加で発光強度が低下しているのは, Yb が

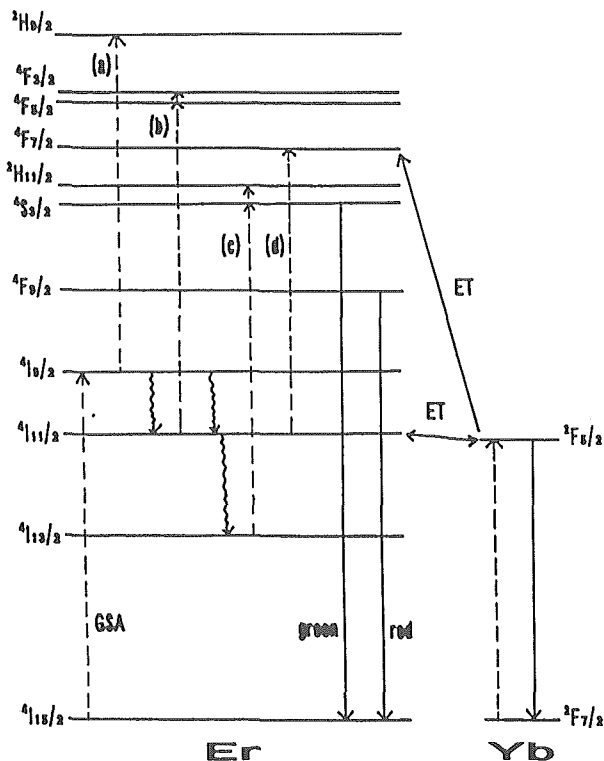


Fig.3.1.7 Schematic illustration of the possible excitation, emission and energy transfer processes on Er³⁺ and Yb³⁺

高濃度であるため、Yb 同士のエネルギー伝達が発生し Yb→Er の再伝達が抑制されたためと考えられる。

Er,Yb を高濃度に含有するフッ化物ガラスは近赤外半導体レーザ光(793nm パルス)に対してアップコンバージョン蛍光発光を示し、長波長光を短波長光に変換する波長変換機能のあることが明らかとなった。200μsec 程度の短パルス光でも機能することは実用化に際して有利である。実験では半導体レーザ光を使用した、波長域が同じであればレーザ光でなくても同様の蛍光発光が発生する。また、一般的にガラス中に存在するイオンの光吸収や発光の波長は、イオンの置かれた環境(配位子場)が一樣でなく少しずつ変化しているため、ある程度の幅(不均一幅)をもって広がる。したがって、ガラスにおける不均一幅の存在は、結晶材料のようにシャープな吸収・発光が発生し得ない原因であるものの、広い波長範囲で吸収・発光を発生させ得る要因であり、結果的に蛍光発光効率向上に寄与する。また、Ybの共ドープが793nmの近赤外半導体レーザ光励起のアップコンバージョン蛍光発光強度向上に効果があることが明らかとなり、近赤外光から可視光への波長変換材料への応用に有利である。変換効率は10Wで約2%でありまだ十分ではない。しかし、効率そのものが入射光の強度に比例するため、夏の強い

日射時に変換効率が高く、また、冬の日射の弱い時には効率が低下することになり、冬期において暖房効果のある赤外光を室内に多く導入できるように働く季節感応型の機能が付加できる利点もある。

b) 亜テルル酸塩系ガラス

図3.1.8は、希土類(Er)含有亜テルル酸塩ガラスを半導体レーザ(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発光スペクトルの例である。先のはロゲン化物ガラスの場合と同様に540nmおよび660nm付近に発光ピークがある。540nm付近の発光が非常に強いため、緑色発光として観察された。

図3.1.9は、アップコンバージョン蛍光発光強度の

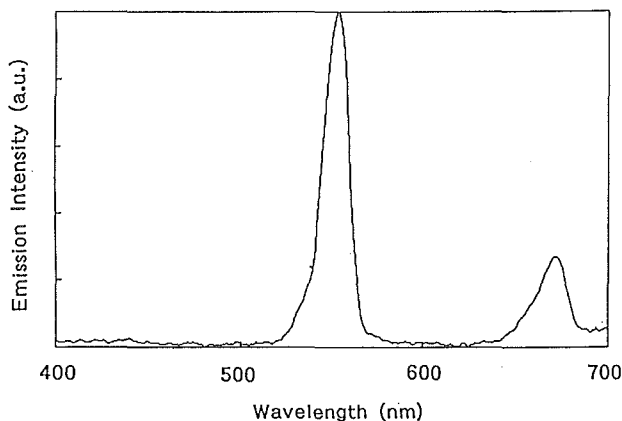


Fig.3.1.8 Upconversion spectrum recorded for a TeO₂-based glass containing Er₂O₃ (excitation: laser diode beam of 800nm)

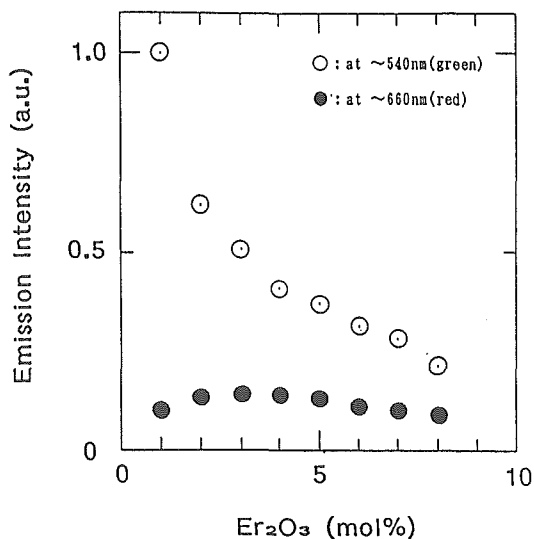


Fig.3.1.9 Dependence of upconversion emission intensity on Er₂O₃ content(excitation: laser beam of 800nm)

Er₂O₃含有量依存性を示している。発光イオンであるEr³⁺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。ハロゲン化物ガラスの場合と同様である。緑色光の強度は、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Er₂O₃添加が有効であると考えられる。

図3.1.10は、効率向上効果のあるYb₂O₃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、通常の雰囲気中でガラスが作製できる点で優れる。また、ガラスの耐久性もハロゲン化物ガラスよりは優れており、実用に際しては有利である。

3. 1. 4 感熱透過率可変ガラス

亜テルル酸塩ガラスに対するレーザー照射実験において、可視光領域で顕著なサーモクロミズム現象が観測された。サーモクロミズム現象とは、温度変化により物質の光の透過率が変化する現象である。この現象は

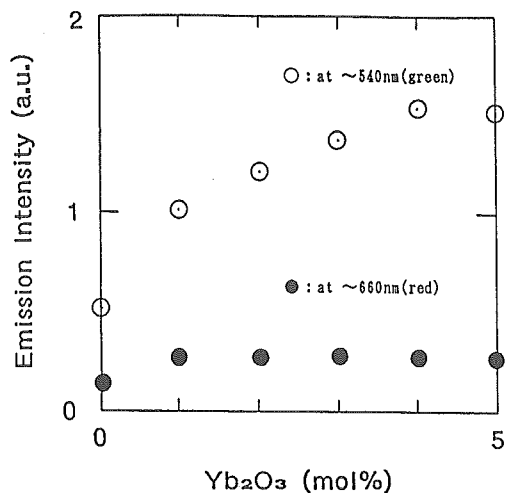


Fig.3.1.10 Dependence of upconversion emission intensity on Yb₂O₃ content(excitation: laser diode beam of 800nm)

ちょうど理想窓に必要な感熱透過率可変ガラスに最適である。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。

1) 研究方法

(試料作製)

作製したガラスのバッチ組成を表3.1.3に示す。TeO₂単味またはTeO₂-Na₂O系ガラスを基礎組成として、Fe₂O₃, TiO₂, CoO, CuOなどの遷移金属酸化物のう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TeO₂, SiO₂, H₃BO₃, PbO, Na₂CO₃および遷移金属酸化物より調整した。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

Table 3.1.3 Batch compositions of the TeO₂-based glasses containing transition metal oxides.

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

堀を使用した。また、ケイ酸塩系ガラスは融液を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さ10mmx15mm、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、光電子増倍管(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℃以内で保持した。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。

2) 研究成果

(2-1) 透過スペクトル

a) TeO₂-Na₂O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3.1.11に示した。紫外光領域の透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(55PbO・45B₂O₃)ガラスやPS-1(50PbO・50SiO₂)ガラスについても同様の透過スペクトルが得られた。

b) TeO₂-Na₂O-TiO₂系ガラス

TiO₂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。

c) TeO₂-Na₂O-Fe₂O₃系ガラス

TeO₂-Fe₂O₃系またはTeO₂-Na₂O-Fe₂O₃系ガラス(TFE系ガラス)、PbO-B₂O₃-Fe₂O₃系ガラス(PBF系ガラス)、また、PbO-SiO₂-Fe₂O₃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。

d) TeO₂-Na₂O-CuO系ガラス

TNCU-1(90TeO₂・10Na₂O・2CuO)ガラスの種々の温度での透過スペクトルを図3.1.12に示した。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、Cu²⁺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3.1.12のように、透過窓が次第に狭まるような変化を示した。

e) TeO₂-Na₂O-CoO系ガラス

図3.1.13に、TNCO-1ガラス(85TeO₂・15Na₂O・2CoO)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。

(2-2) 透過限界波長の温度依存性および可逆性

図3.1.14に、TFE-4ガラス(90TeO₂・10Na₂O・1Fe₂O₃)

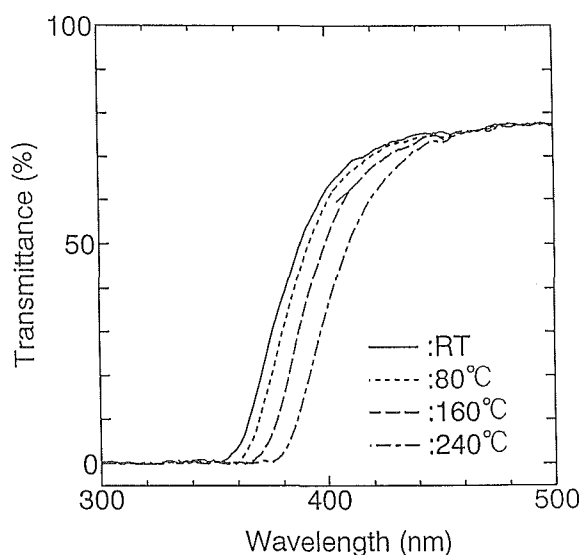


Fig.3.1.11 Transmisson spectra for the TN-1 glass recorded at RT, 80℃, 160℃, 240℃.

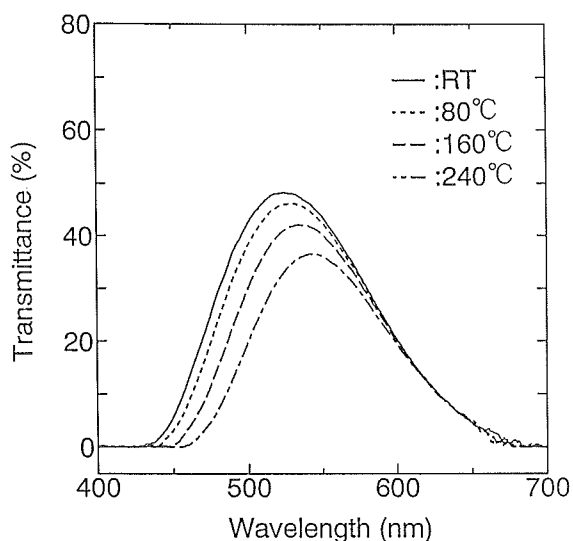


Fig.3.1.12 Transmission spectra for the TNCU-1 glass recorded at RT, 80°C, 160°C, 240°C.

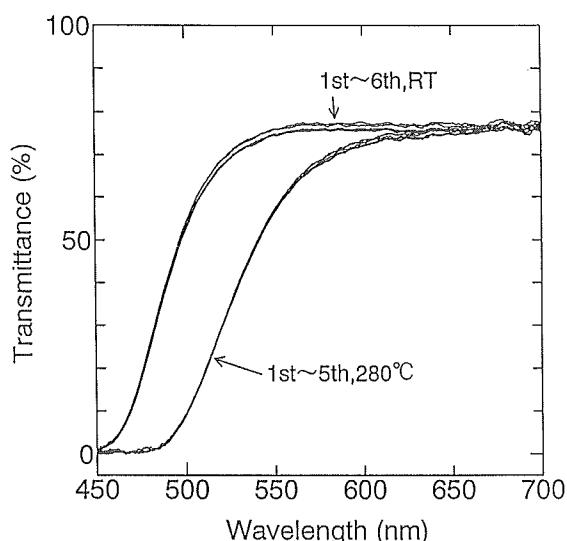


Fig.3.1.14 Transmission spectra for the TFE-4 glass measured at RT and 280°C for the test of reversibility.

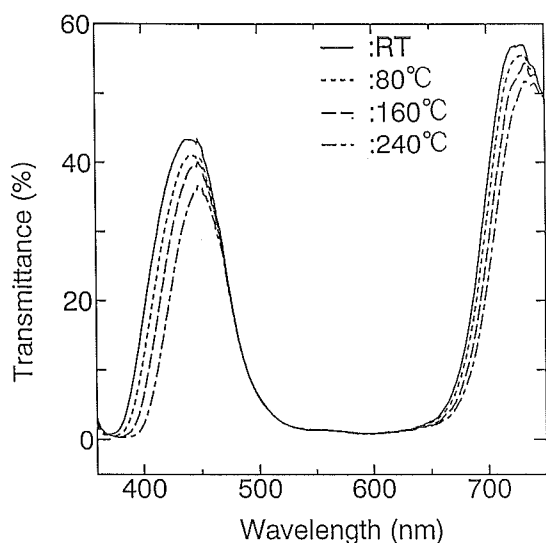


Fig.3.1.12 Transmission spectra for the TNCU-1 glass recorded at RT, 80°C, 160°C, 240°C.

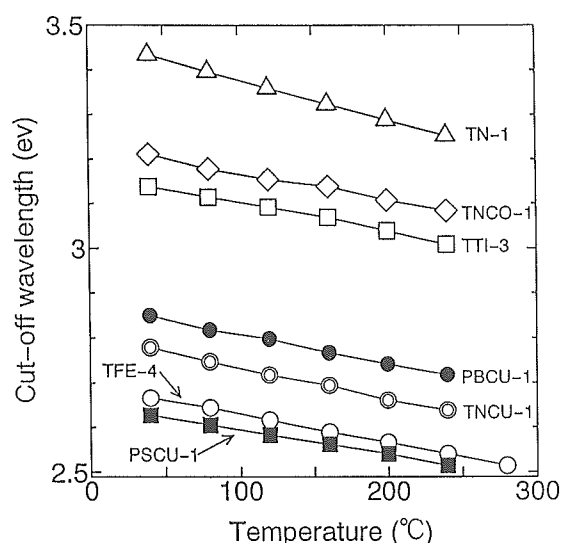


Fig.3.1.15 Correlation between the cut-off wavelength of the glasses and temperature. The lines are drawn as guides for the eye.

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回の繰り返しで、室温と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3.1.15に、TN-1, TNCU-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3.1.4にまとめて示した。透過端シフト割合は、 $-6 \times 10^{-4} \sim -9 \times 10^{-4}$ ev/degの範囲に含まれており、文献2)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3.1.16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に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

Table 3.1.4 Shift rates and cut-off wavelengths of the transmission edges of glasses.

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

The error was estimated to be $\leq \pm 1\%$ for the shift rate and $\leq \pm 1\text{nm}$ for the cut-off wavelength.

は、同様の透過限界波長で比較して、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シリカガラスの透過率曲線³⁾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3.1.16中に“+”の記号でプロットした。本研究で得られたFe₂O₃を添加したTFE系ガラスが、CdSドープ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。

(2-3)機構に関する考察

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。⁴⁾ 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

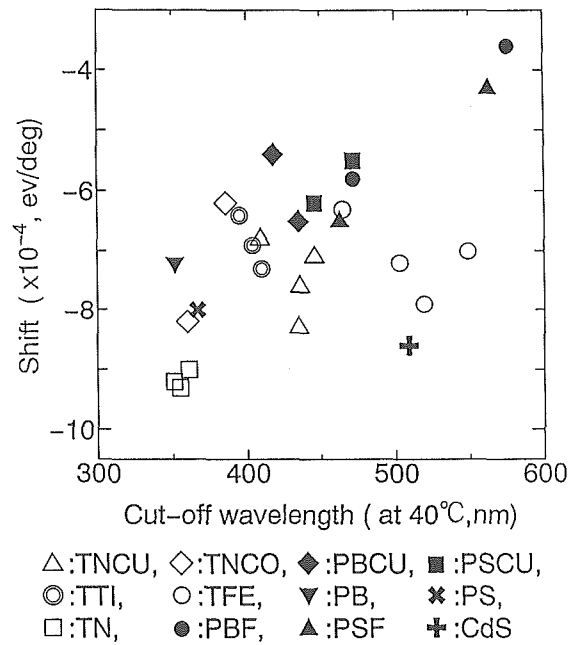


Fig.3.2.16 Plot of the shift rate versus the cut-off wavelength measured at 40°C.

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.Varshni⁴⁾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。1) 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、2) 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、Varshni⁴⁾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3.1.15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3.1.17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

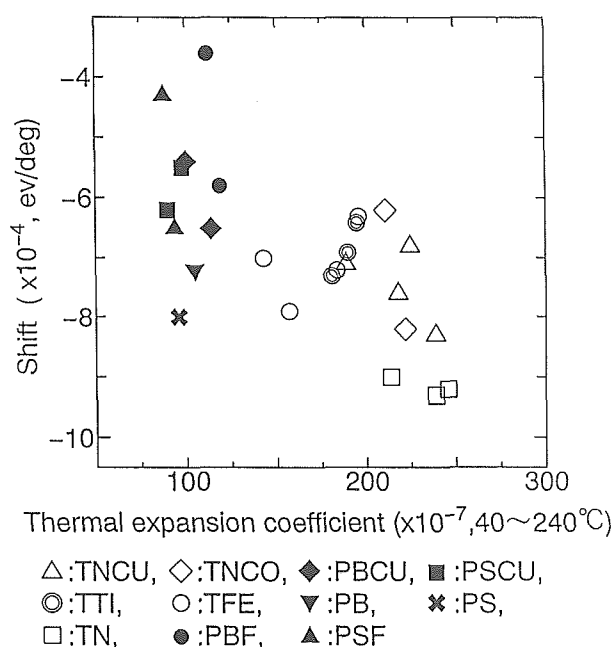


Fig.3.1.17 Correlation between the shift rate and the thermal expansion coefficient.

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3.1.16において、CdS 半導体微粒子ドープ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プ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^{2+} , Co^{2+} イオンによる可視域の吸収ピーク位置(透過率の谷)は、図3.1.12,13に見られるように、加熱に対して変化していない。 Cu^{2+} イオンの700nm 付近の吸収は、 ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}{}^{(5)}$ に基づく d-d 遷移吸収であり、また、 Co^{2+} イオンの600nm 付近の吸収は、 ${}^4T_{1g}{}^{(4F)} \rightarrow {}^4T_{2g}{}^{(4F)}$ 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。⁷⁾ 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、Dq 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、Dq に寄与する度合いが大きいと考えられ、結果的に、Dq 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3.1.13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3.1.12,13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い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。³⁾ 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。⁸⁾ 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。

半導体ドープ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ック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、⁹⁾ 亜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。

相変態や相転移を利用するサーモクロミズムと異なり本研究で観測されたサーモクロミズムは、光吸収の吸収端のシフトを利用しているため、温度変化に対して直線的に起こる、動作波長範囲が添加イオンの種類や添加量によりかなり自由に変えられるなどの特徴がある。したがって、相変態や相転移を利用するタイプでは変化が発生する温度が決まっており、言い換えれば動作が限定される。これに対して本研究のようなサーモクロミズムガラスは透過率の変化が小さいものの、動作条件がより多様な用途に適用できるものと考えられる。

3. 1. 5 まとめ

理想窓ガラスに必要な3種類のガラスの内、非常に発生させにくい機能である、赤外光→可視光波長変換ガラスおよび感熱透過率可変ガラスの具体例を、2種類のガラス系の中に発見することができた。これらのガラスの機能効率はいまだあまり高くはなく、今すぐに実用に供し得るものではない。しかしながら、はじめに述べた如く、省エネルギーを視野に入れた高機能のインテリジェント窓ガラスを探索する際の重要な指針となることを確信するものである。

参考文献

- 1) S.Tanabe, K.Hirao & N.Soga, J.Non-Cryst. Solids, 122 p79 (1990), 虎溪, New Glass, 5(2), p195 (1990)
- 2) S.R.Elliott, in: Physics of amorphous materials (Longman, London and New York, 1983) p234
- 3) S.Ogawa & S.Sagara, in: Proc. 3rd Int. Symp. New Glass, Tokyo, Japan, October 1991, p112
- 4) Y.P.Varshini, Physica, 34 p149 (1967)
- 5) A.S.Marfunin, in: Physics of minerals and inorganic materials (Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg and New York, 1979) p234
- 6) ibid, p228
- 7) ibid, p83
- 8) P.Jin & S.Tanemura, Jpn.J.Appl.Phys., 33 p1478 (1994)
- 9) G.Li, M.Nogami & Y.Abe, J.Mater.Res., 9 p2319 (1994)

3. 2 環境応答性非晶質酸化物複合膜

3. 2. 1 ゼルゲル法のZr酸化物コーティングによる自己修復型インテリジェント複合膜の開発 1) はじめに

金属アルコキシドを用いたゼルゲル法のディップコーティングにより、表面に多孔質の陽極酸化アルミニウム膜(以下多孔体膜と略記)を生成したアルミニウム基板上に種々の無機非晶質酸化物をコーティングしたところ、 SiO_2 、 TiO_2 及び Al_2O_3 コーティング膜では、それぞれコーティング前に比較して耐化学性(ここでは耐アルカリ性)がおおよそ2~3倍向上した。¹⁾ところがZr酸化物をコーティングした複合膜では、耐化学性が約250倍以上向上して上記三種類の複合膜と比較して極めて特異であることが明らかとなった。そしてこの超耐化学性の発現の原因は、NaOH溶液のアルカリ腐食に対する自己修復作用によるインテリジェント性に起因する結果が得られた。²⁾なおこの複合膜の耐化学性については、さらに硫酸溶液に対する耐酸性についても検討したが、耐アルカリ性と同様に優れていることと、特にZr酸化物(以下 ZrO_2 と略記)膜表面の撥水性に優れる知見も得た。

本研究では、インテリジェント性に起因する超耐化学性を有する ZrO_2 複合膜を開発するまでの経過として、まず第一段階では最適なゾル組成の検討及びコーティング膜の加熱処理条件を酸素雰囲気300℃として検討を行った。次に第二段階では実用性、省エネルギー、設備面で有利となる加熱温度の低温化のため、ゲル膜への紫外線(UV)照射の効果^{3)~5)}について調べ、200℃から常温までの温度範囲について超耐化学性の発現の有無について検討を行い、インテリジェント性に関する知見を得た。

2) 実験

(1) ZrO_2 コーティング

①ゾルの調整

コーティング用の ZrO_2 ゾルは、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド [$\text{Zr}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$] にジエチレングリコール($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)と水、エタノールをモル比で1:2:2:50の割合に混ぜて調整し、粘度がおおよそ $1.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ の低粘度で無色透明のものを用いた。

②コーティング用装置及び条件

装置は低湿度に保たれたグローブボックスを用いた。ディップコーティングは多孔体膜基板のゾル液中への浸漬から、一定速度(3mmまたは

1 mm/秒)の引き上げ, 続く大気中室温において5分保持する乾燥処理, 最後の酸素雰囲気中300℃において30分保持する加熱処理までの一連の操作を繰り返すコーティングを行った。

③紫外線照射条件

UV照射は酸素雰囲気中にてゲル膜をホットプレート上で200℃に加熱しながら, または常温状態のゲル膜は酸素雰囲気及びアルゴン雰囲気中にて500Wの低圧水銀灯を用いて波長184.9nmと253.7nmの紫外線を20分間照射した。

なお, コーティングされた複合膜は, 必要に応じて耐化学性を改善するための後処理として, 沸騰水中で45分間水と封孔処理した。

④多孔体膜基板の作成

多孔体膜の作成は厚さ0.5mm, 純度99.99%のAl板を用いて21℃, 15vol%リン酸溶液中で, 直流70~100Vを印加する定電圧電解により孔径が約100~150nm, 膜厚が0.6 μ m, 1 μ m及び3 μ mになるようによくスターラーで攪はんしながら, 陽極酸化処理を行った。

3) 結果及び考察

(1) 300℃加熱による複合膜の超耐アルカリ性と自己修復

コーティング回数と種々の膜厚の多孔体膜の10wt% NaOH 溶液に対する耐アルカリ性(JIS H8681起電力測定試験)時間との関係は, 図3.2.1に示したように膜が薄いほど少ないコーティング回数で耐アルカリ性が飛躍的に向上する。また, 耐アルカリ時間が飛躍的に増大し始めるコーティング回数は, 細孔壁(セル壁)の表面改質と細孔の不完全な充填過程が終了し, 膜上へZrO₂の被覆層が形成し始めるコーティング回数と一致した。すなわち膜厚が0.6 μ mの場合は8回, 1 μ mの場合は10回, そして3 μ mの場合は15回であった。しかしコーティング回数がさらに増加すると, 被覆層に亀裂が生じて耐アルカリ性は逆に低下した。また耐アルカリ時間の最大値は, 基板の多孔体膜の厚さの増加と共に増大する傾向を示し, 例えば硫酸溶液中で生成した15 μ m多孔体膜の30分封孔処理後の耐アルカリ時間72秒と比較すると100倍以上の向上が認められた。

このような超耐アルカリ性が発現した全ての複合膜では, 起電力測定試験において, 図3.2.2の曲線に示したように測定開始直後の膜が絶縁体である0 mVを示した後, 起電力が大小の振動を伴いながら緩やかに上昇する振動現象が見いだされた。多孔体膜がZrO₂で

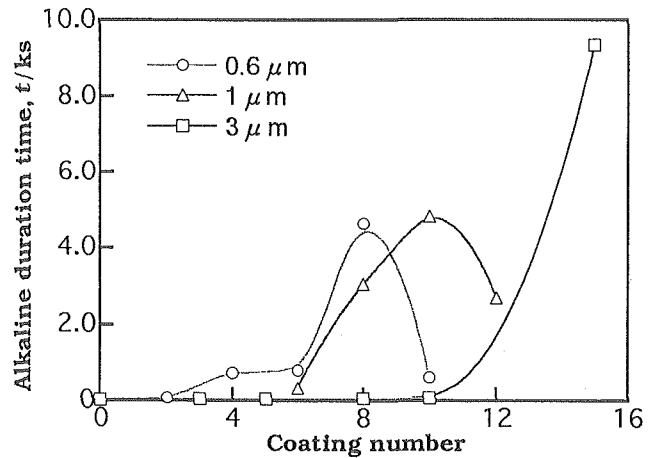


Fig.3.2.1 Relationship between the repetition number of dip-coating and the alkaline duration time for composite film formed by the dip-coating on the thickness of each anodic oxide film.

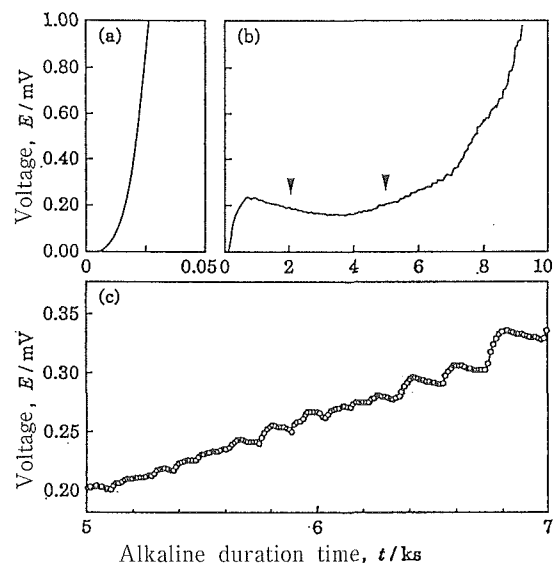


Fig.3.2.2 Relationship between the alkaline durability and electromotive force composite films formed by five coating (a) and fifteen coating (b), (c). Fig. (c) shows a magnified diagram of Fig. (b). The samples were dried in still air at room temperature for 0.3ks and heated in O₂ atmosphere at 573K for 1.8ks.

被覆される前の5回コーティング膜の場合は, 図3.2.2 (a)の曲線に見られるように起電力は6秒間0 mVであるが, その後曲線は指数関数的に急上昇し僅か25秒で終点となる。一般的には多孔体膜の耐アルカリ曲線はこうした傾向を示す。これに対して15回コーティン

グの被覆された複合膜では、図3.2.2(b)の曲線に見られるように起電力は109秒間も0 mVであり、その後曲線は上昇するがおよそ500秒付近から振動しながら逆に徐々に低下する現象が認められ、約4,000秒を経過する辺りから再び上昇する極めて特異な曲線が得られた。そして最終的には9,336秒もの超耐アルカリ性を示した。この曲線で特に興味深いことは、図3.2.2(c)に示したように図3.2.2(b)の曲線の5,000~7,000秒間を拡大した曲線に見られるごとく、電位が0.007~0.033mVの振幅で振動現象を示していることである。この原因は図3.2.3及び図3.2.4のSEM像に見られるように、ZrO₂膜中のクラック等の欠陥を通して複合膜中へのNaOH溶液の浸入経路が深くかかわっており、主に多孔体膜/Al素地界面に生成するAlの水酸化物またはリン酸化合物と思われる反応生成物の成長に起因すると推察される。すなわち複合膜表面の欠陥、ZrO₂膜の緻密さ、粒子の有無とその大きさ、そして各々の界面の密着性などの影響が作用し合って、起電力に変化をもたらしたと考えられる。つまりこの超耐アルカリ曲線に認められた二種類の振動は、複合膜の欠陥部でのNaOH溶液に対する自己修復作用を示唆している。図3.2.3は図3.2.2(b)の耐アルカリ曲線上の矢印2,000秒に示した複合膜の破断面であり、図3.2.4は同様に矢印5,000秒の時の破断面を観察した結果である。

なお硫酸やシュウ酸溶液中で生成した多孔体膜へコーティングした複合膜では、短時間のうちにNaOH溶液が欠陥を通して多孔体膜/Al素地界面を激しく溶解するため反応生成物は生じない。従って、複合膜がAl素地から全面剥離を起こすため、耐アルカリ性はほとんど改善されない。

上記超耐化学性を示した複合膜に念のため封孔処理を行った結果、図3.2.5から明かなように18,000秒を超すような耐アルカリ性が得られた。一般にリン酸液中で生成した多孔体膜は、封孔処理により細孔がほとんど封孔しないと言われているので、この場合の効果は主にZrO₂膜中の欠陥がZr酸化物の水和により封孔処理され修復されるものと推察される。

(2) 紫外線照射を併用した200℃加熱複合膜の自己修復

膜厚が3 μmの基板を用いて15回コーティングした複合膜の耐アルカリ性は、加熱温度を200℃で行うと僅かに18秒であった。そこで、加熱時に紫外線照射を併用して光励起による活性酸素(O)とオゾン(O₃)の効果を利用した残留有機物の膜中からの除去について

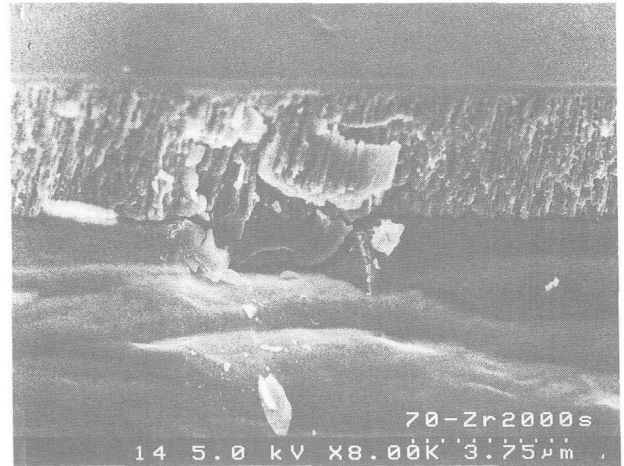


Fig.3.2.3 SEM photograph of fracture section of composite films on which the progress of alkaline corrosion was stopped after duration 2ks of an electromotive force measurement test.

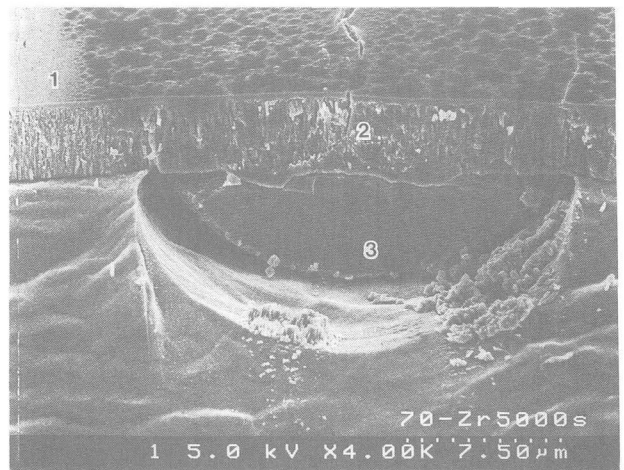


Fig.3.2.4 SEM photograph of fracture section of composite films on which the progress of alkaline corrosion was stopped after duration 5ks of an electromotive force measurement test.

- (1) Interface of normal surface and corroded surface
- (2) Surface and fracture section of crack part
- (3) Semicircle-like deposition formed interface of composite film and aluminum material

検討したところ、200℃でも超耐アルカリ性の複合膜が生成することが明かとなった。実験では基板として膜厚1 μmの多孔体膜を用いて、ゾル液からの引き上げ速度を3 mm/秒と1 mm/秒とでディップコーティングした複合膜は、各々UV照射の有無により耐アル

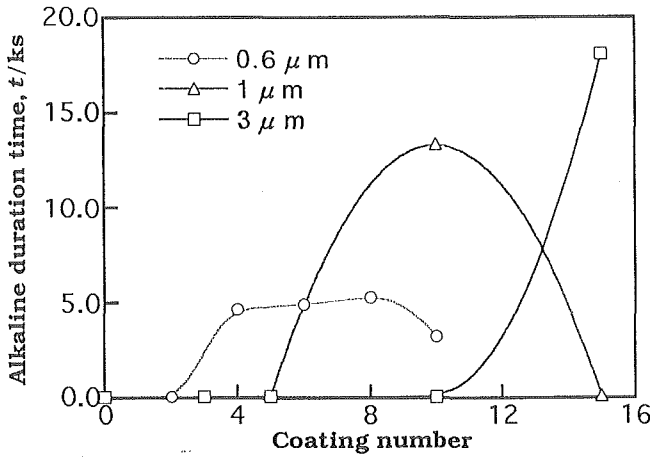


Fig.3.2.5 Relationship between the repetition number of dip-coating and the alkaline duration time for composite film formed by the boiling treatment after the dip-coating on the thickness of each anodic oxide films.

カリ性に大きな相違が認められた。つまりコーティング後 UV 照射しない複合膜では耐アルカリ性の向上が小さいのに対して、照射しかつ引き上げ速度が遅い複合膜ほど耐アルカリ性に優れた膜が得られることが分かった。これらの複合膜のコーティング回数と耐アルカリ性との関係は、UV 照射した膜では引き上げ速度 3 mm/秒のとき 9 回コーティングで最大 2,000 秒を超える程度であるのに対して、1 mm/秒では図 3.2.6 に見られるように 9 回コーティング以上で 4,000 秒をはるかに超える超耐アルカリ複合膜が得られ、UV 照射の効果が明かとなった。また UV 照射した複合膜の ZrO₂ 被覆層の厚さは、未照射のものより薄くなり、ち密化の傾向も認められた。

(3) 紫外線照射を併用した常温処理複合膜の自己修復

UV 照射による基板表面の温度を測定したところ、照射時間の経過と共に温度が上昇し、20 分照射後は約 80℃ となった。1 mm/秒の速度で引き上げた複合膜のコーティング回数と耐アルカリ時間に及ぼす照射時の雰囲気の影響については、Ar 雰囲気では 7 回、酸素雰囲気では 8 回コーティングした複合膜にそれぞれ耐アルカリ時間に最大値が認められた。これらの耐アルカリ時間は、酸素雰囲気、Ar 雰囲気中とも 12,000 秒を超え、やや Ar 雰囲気中での複合膜に優位性が見られ、また 300℃ 加熱処理した複合膜より優れた結果を示した。図 3.2.7 はこれら二種類の複合膜の耐アルカ

リ試験曲線を比較したものであるが、いずれも自己修復現象を示し、300℃、200℃ 加熱した複合膜の曲線と比べて振幅が小さく、膜中の欠陥が少ないことを示している。つまり、ゾルゲル法のディップコーティングにおけるゲルへの UV 照射の有効性を確認することができた。

引用文献

- 1) 和田健二：新しい無機コーティング，アルミプロダクツ，73，18-21(1996)
- 2) 平井伸治，相澤昭悟，嶋影和宜，和田健二：ゾルゲル法により Zr 酸化物を被覆したアルミニウム陽極酸化皮膜の耐アルカリ性，日本金属学会誌，59，5477-553(1995)

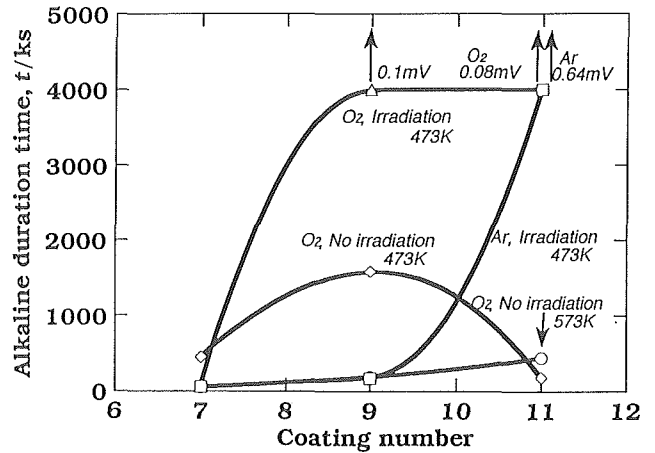


Fig.3.2.6 Relationship between the repetition number of dip-coating and the alkaline duration time for composite film formed at 473K. (Lifting speed : 1mm/s)

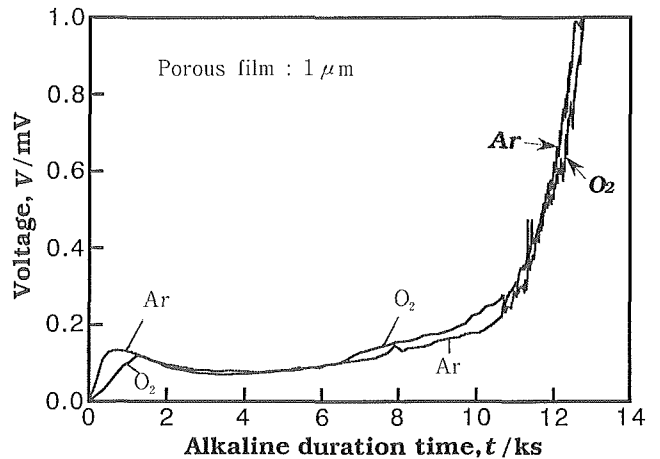


Fig.3.2.7 Relationship between the alkaline duration time and electromotive force of composite films irradiated with UV at ambient temperature.

- 3) T. Ohishi, S. Maekawa and A. Katoh : Synthesis and properties of tantalum oxide films prepared by the sol-gel method using photo-irradiation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148, 493-498(1992)
- 4) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami : Effects of UV-Irradiation on the Formation of Oxide Thin Films from Chemically Modified Metal-Alkoxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 581-585(1994)
- 5) S. Maekawa, K. Okude and T. Ohishi : Synthesis of SiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method Using Photoirradiation and Molecular Structure Analysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 497-501(1994)

3. 3 TeO₂/Te 薄膜水蒸気センサー

3. 3. 1 はじめに

湿度を制御することは人間が快適に生活する上で非常に重要である。また工業生産ラインにおいても同様であり、多湿が製品またはライン自体に悪影響を及ぼすため湿度のコントロールは必須である。湿度を制御するには、まず湿度を測定することが必要である。例えばラジオゾンデで使われている毛髪湿度計では髪の毛が水蒸気を含むと伸び、乾くと縮むことを利用して湿度を測定している。また百葉箱で見られる乾湿計では乾球と湿球(湿ったガーゼで巻かれている温度計)の温度差から湿度を知ることができる。乾湿計は湿度によって水の蒸発量が変わることと、湿球についている水が蒸発すると湿球の温度が下がることを利用している。他にも吸収湿度計、赤外線吸収湿度計、電気湿度計など、これまでに多くの湿度計測法が開発されている¹⁾。しかしながら、温度、圧力、密度などの計測に比べると湿度の計測は安定度、適用範囲の面でまだまだ研究開発の余地が残されている。

我々は水蒸気のセンシング材料の一候補として TeO₂/Te 薄膜を提案する²⁾。本センサは水分子が表面に吸着することで薄膜の電気抵抗値が変化することを利用した薄膜ガスセンサである。さて、薄膜ガスセンサにはすでに多くの種類が存在しているが、材料開発に力を注ぐ一方で吸着種と表面との相互作用、ガスセンシング機構については未だに解明されていないことが多く存在している。そこで我々は TeO₂/Te 薄膜センサを通して薄膜表面と水分子との相互作用についても調べた。

以下に、TeO₂/Te 薄膜水蒸気センサの合成、水蒸気と薄膜表面の相互作用、H₂O の吸着状態について述べた。

3. 3. 2 TeO₂/Te 薄膜合成

図3.3.1に TeO₂/Te 薄膜試料の概略図を示す。あらかじめ電極として金を蒸着したガラス基板の上に Te(99.9999wt%)を BN ボートから 6 nm/min で100nm 蒸着後、さらに TeO₂(99.9wt%)を同様の方法・条件で30nm 蒸着して試料とした。蒸着時の基板温度は室温、真空度は $\sim 10^{-4}$ Pa であり、蒸着速度及び膜厚は水晶振動子膜厚計で測定した。

3. 3. 3 水蒸気の混入

H₂O 分子の吸着・脱離による試料の電気伝導度変化測定は不活性の Ar ガス雰囲気中に水蒸気を混入することで行った。水蒸気の混入は実験槽内に送り込む Ar ガスをバブラに通して行った。図3.3.2に実験装置図を示す。大気の混入を防ぐため実験槽内を僅かだけ正圧に保ち、絶対湿度(水蒸気圧)が一定になるようにバブラおよび実験槽の温度制御を行った。また水に溶存している酸素を追い出すために実験に先立って長時間 Ar ガスをバブラに通した。酸素濃度が0.01ppm 以下になったことを酸素センサで確認した後、バブラの温度を298K(±1K)に保ち、試料の電気伝導度測定を行った。このようにすることで試料周辺の雰囲気は Ar とバブラの温度で決定された飽和水蒸気圧(3.2kPa@298K)の H₂O だけとなる。

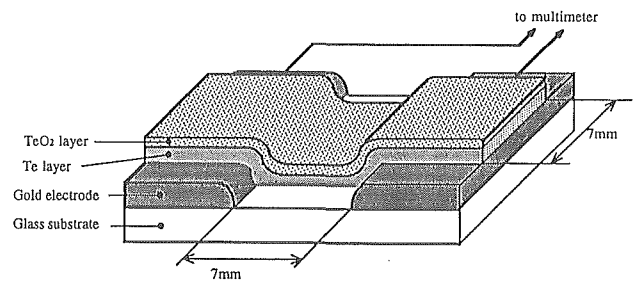


Fig.3.3.1 Schematic view of a TeO₂/Te thin film.

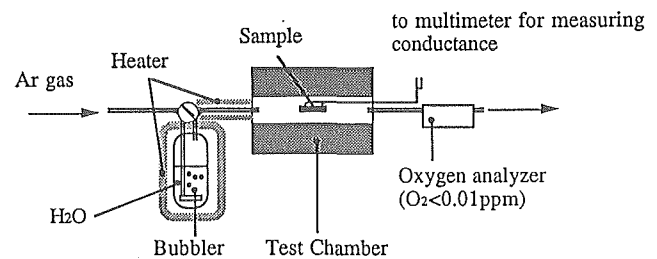


Fig.3.3.2 Schematic illustration of the experimental apparatus.

3. 3. 4 水蒸気による電気伝導度変化

図3.3.4に348, 358, 368KでのTeO₂/Te薄膜の電気伝導度測定結果を示す。測定結果の比較を簡単にするために電気伝導度を相対値で表した。電気伝導度の変化はいずれの温度においても同様の傾向を示している。水蒸気混入後は速やかに伝導度が減少し、その後伝導度の回復がゆっくりと起こっている(図中IIの領域)。再びAr雰囲気に戻す(図中IIIの領域)と伝導度が増加し、初期(図中Iの領域)の伝導度よりも一度大きくなってから、次第に初期の値に向かって減少していく。

このようにTeO₂/Te薄膜の電気伝導度は水蒸気存在によって大きく左右される。この現象はTeO₂/Te薄膜が湿度センサとして応用できる可能性を示している。

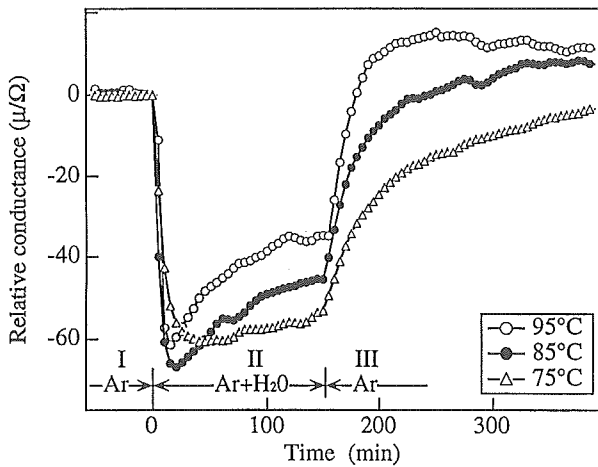


Fig.3.3.3 Relative conductance of the TeO₂/Te thin film at various temperatures.

3. 3. 5 H₂O分子と薄膜表面の相互作用

ここでは電気伝導度の変化がなぜ起こるのかを説明する。図3.3.4にTeO₂/Te薄膜表面付近のバンドの概略図を示す。Te薄膜はp-type半導体である³⁾ため、H₂O分子吸着前には図3.3.4(a)の状態になっている。H₂O分子吸着直後は図3.3.4(b)に示すようにTeO₂表面にdonor-likeな準位ができる。このときTeO₂表面は正に帯電し、図3.3.4(b)中の矢印の方向にバンドを湾曲させ、結果的にキャリアが減少し電気伝導度が下がる。H₂O脱離による電気伝導度の上昇はこの逆である。H₂O分子がdonor-likeな表面準位をつくることは良く知られているが、その詳細については未だに明らかになっておらず、本研究においても解明されない⁴⁾。H₂Oの吸着状態については3.3.6で述べる。

IIの領域で見られるゆっくりとした電気伝導度の回復は電子がTe層からTeO₂中の不純物や欠陥などによってできた準位に移動することで説明できる。即ちTeO₂中への電子の電荷移動はTeO₂表面の正電荷を遮蔽し、バンドの湾曲を妨げるのである。TeO₂中の不純物や欠陥などによってできた準位への電子移動は非常にゆっくりと起こる(このような準位はslow stateと呼ばれる)ので、電気伝導度の回復もゆっくりと起こる^{5,6)}。この様子を図3.3.4(c)に示した。

図3.3.3中の領域IIIで見られる電気伝導度の変化は主にH₂O分子の脱離に起因しており、電気伝導度が初期(図中Iの領域)の伝導度よりも一度大きくなってから次第に減少していく緩和現象は上述のslow stateによって引き起こされている。

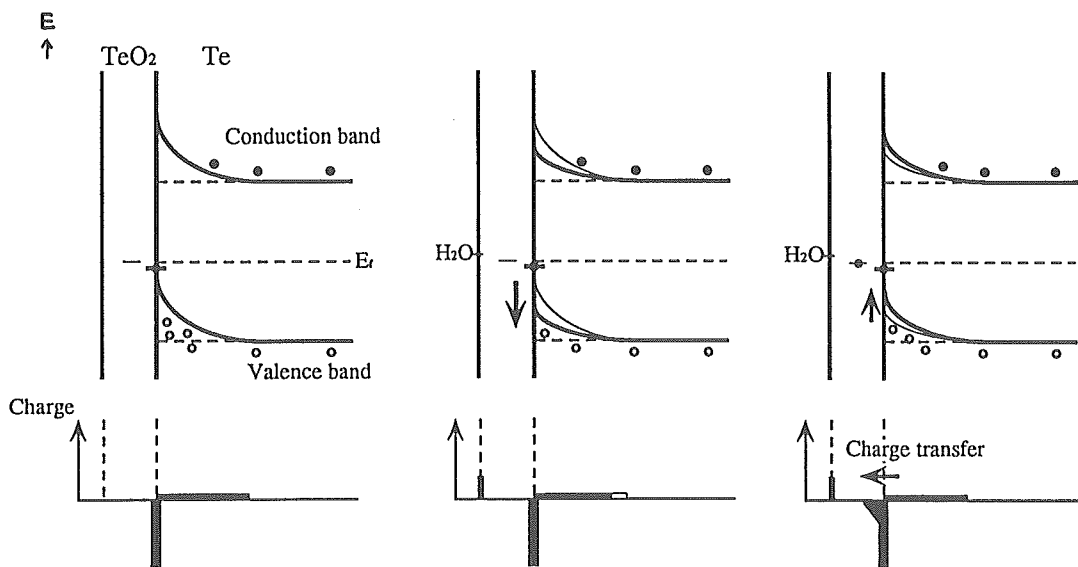


Fig.3.3.4 Energy-level and charge distribution diagrams for the TeO₂/Te thin film. (a) Before H₂O adsorption (b) Just after H₂O dsorption (c) Relaxation by charge transfer

3. 3. 6 H₂O の吸着状態

H₂O 脱離時に見られる電気伝導度の増加は slow state による緩和現象の成分を除けば H₂O 分子の吸着状態に関する情報を含んでいる。そこで我々は吸着状態の情報を得るために水蒸気に曝す時間を短くした実験を行なった。こうすることで緩和効果をなくすることができる。H₂O 脱離時の電気伝導度測定結果を図 3.3.5 に示す。

さて、H₂O 分子の吸着量を単位面積当たり N とするとその脱離速度は

$$-dN/dt = kN \quad \dots (1)$$

である。ここで k は脱離速度定数である。式(1)を $t=0$, $N=N_0$ の条件で解くと

$$N = N_0 \exp(-kt) \quad \dots (2)$$

となる。吸着している H₂O 分子が電気伝導度を変化させているので、H₂O 分子の吸着量 N , N_0 を伝導度 G , G_0 で置き換えて

$$G = G_0 \exp(-kt) \quad \dots (3)$$

としても差し支えない。式(3)と図3.3.5に示した測定曲線から最小二乗法を用いて脱離速度定数 k を求めると図3.3.6のような Arrhenius プロットが得られる。図3.3.6中の実線の傾きから求めた脱離の活性化エネルギーは約32kJ/molである。ここで、H₂O の液化熱が約41kJ/mol、一般的な化学結合のエネルギーが > 80kJ/mol であることを考慮すると、TeO₂/Te 薄膜表面に吸着した H₂O 分子は表面と非常に弱い化学結合を形成し表面準位を作り出していると考えられる。

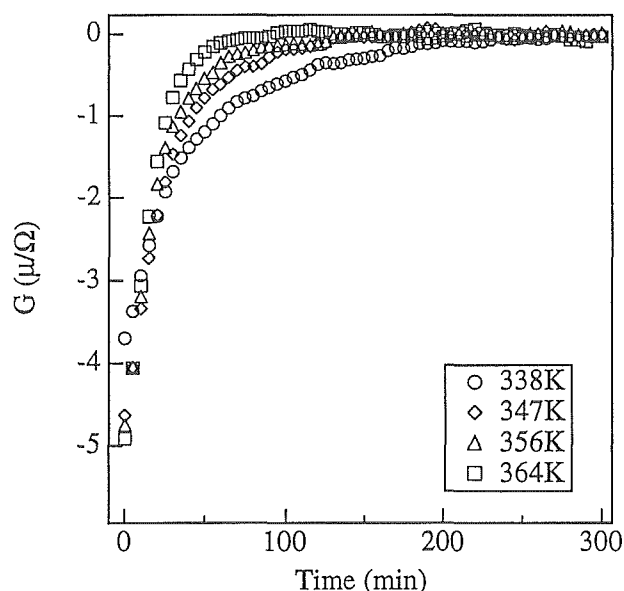


Fig.3.3.5 Relative conductance for the desorption of H₂O molecules on the TeO₂/Te thin film.

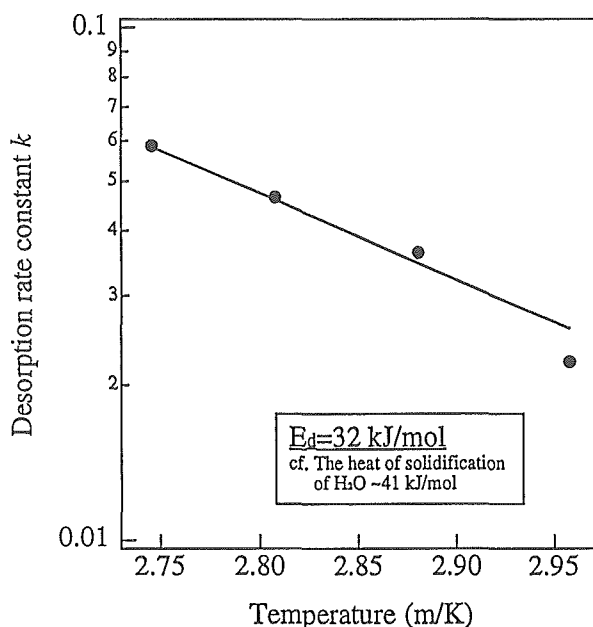


Fig.3.3.6 Arrhenius plot of desorption rate constants k for H₂O molecules on the TeO₂/Te thin film surface.

参考文献

- 1) B. M. Kulwicki, J. Am. Ceram. Soc., 74, 697(1991).
- 2) S. Suehara, T. Hatano, and A. Nukui, Applied Surf. Sci., 100/101, 252-255(1996).
- 3) A. K. Ray, R. Swan, and C. A. Hogarth, J. Non-Cryst. Solids 168, 150(1994).
- 4) A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, Semiconductor Surfaces chapter 9(1971).
- 5) G. A. de Mars, H. Statz, and L. Davis, Jr., Phys. Rev. 98, 539(1955).
- 6) H. Statz, L. Davis, Jr., and G. A. de Mars, Phys. Rev. 98, 540(1955).

3. 4 薄膜合成の組織制御

3. 4. 1 はじめに

スパッタリング法は低揮発性物質の薄膜化に適した方法である。多くの場合、合成膜は微細な粒の集合体であり、個々の粒は多結晶体である。本文では、このような微細な粒の集合を組織と表現することにする。放電気体の組成や圧力、放電電流等の外的条件を一定に保って $\sim 1 \mu$ 程度の比較的厚い膜をスパッタリング法によって作製した場合、微粒の形状は作製時間の経過によって変化する。作製の初期には比較的粒径の小さな球状の微粒が観察されるが、中期には粒径が増し紡錘形になる場合が多い。微粒の形状のその後の変化は、紡錘形から柱状に移行したり、球状で粒径の減少と増加を繰り返したり千差万別である。

均一な組織を有する薄膜を合成することは、薄膜の性状測定や利用調査において重要不可欠である。また人為的に組織を変化させることができれば、薄膜の利用方法もより高度となり、無機材料のインテリジェント化に貢献し得る。しかしながら外的条件を一定にして合成した場合に上記の組織変動が現れる原因について詳細に調査したと言う報告は見当たらない。そこで合成中に組織変動と関連して変化する因子の調査を目的として、合成膜表面に入射する粒子の経時変化について測定を行い、幾つかの結果を得たので報告する。

3. 4. 2 実験方法

測定に用いた装置の概略を図3.4.1に示す。図中の引き出し電極とエネルギー分析器は高真空中に設置されている。放電室内のターゲット対向する面が基板を置く位置であり、ここに小孔を設けることによって、合成中の薄膜表面に入射する粒子を高真空中に導入でき

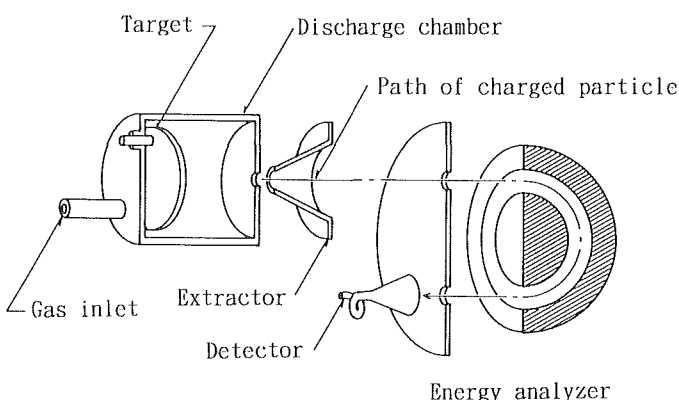


Fig.3.4.1 Schematic drawing of apparatus for measuring energy distribution of charged particles

る。放電室を適当圧の放電気体で満たし、ターゲットに直流の負電圧を印加するか、あるいは容量結合した高周波交流電圧を印加すれば放電を開始する。

安定な直流放電を得るための最低圧力は20 [Pa] 程度であった。交流放電の場合、安定な放電が得られる最低圧力は印加交流の周波数依存性があり、一般に周波数が高くなる程低くなるが、直流の場合と極端な差はない。本実験では直流放電を行った。分析室の圧力は放電室の圧力に依存するが、放電室の圧力が27 [Pa] の場合に 9×10^{-7} [Pa] であった。なお本文では単位を [] で表すことにする。

小孔から高真空中に流入する粒子の大部分は中性の放電気体であり、荷電粒子は僅かである。また荷電粒子の大半は電子であり正イオンはさらに僅かである。そこで本実験では小孔から高真空中に流入する電子のエネルギー分布を測定し、その経時変化について検討することによって、薄膜の組織変化が生じる原因を考察した。

3. 4. 3 測定結果

アルミニウムをターゲットとした高純度窒素ガス放電において、基板の小孔から高真空中に流出した電子のエネルギー分布を図3.4.2に示した。放電気体の圧力によってエネルギー分布は変化するが、0 [eV] の近傍と印加電圧に相当するエネルギーの近傍に大きなピークが見られることは共通している。圧力が27 [Pa] の場合について0 [eV] の近傍のピークの経時変化を図3.4.3に示した。放電時間の経過に伴いピークの高さは一旦減少し、その後増加している。またピーク位置は放電時間の経過に伴い一旦高エネルギー側に移動した後、低エネルギー側に移動している。

3. 4. 4 測定誤差

この種の測定における誤差の原因は入射粒子間の衝突である。小孔を通過した粒子が測定系に到達する前に他の入射粒子と衝突すれば、その進行方向や速度が変化し、測定によって得られる情報は基板に入射している粒子の情報とは異なることになる。また粒子間の衝突が電子-イオン対を生成すれば、荷電粒子による電流測定に誤差を生じる。従って小孔通過後は無衝突が望ましいが、実際には小孔前面の圧力は放電室の圧力とほぼ同じであるから、小孔内および小孔後面近傍の空間における衝突は避けられない。

荷電粒子のエネルギー分布を測定する際、本実験ではエネルギー分解能を一定にして行った。このため、

エネルギー分析器の中心電位と引き出し電極の電位は同一であり、分布測定のために走査した。従って基板と引き出し電極の間に生じる電位分布は測定中に変化し、この空間で発生する電子-イオン対の数も変化することになる。図3.4.3において、本来存在しないはずであるエネルギーが負の部分にも、分布が存在しているように見えるのは、この影響と思われる。

3. 4. 5 イオン電流密度

放電時における放電室内の電位分布を図3.4.4に模式的に示す。ターゲットに印加する放電電圧- E_0 [V]

の大部分が陰極降下部に費やされており、プラズマ部の陰極降下部から陰極降下部に拡散した正イオンが、陰極に向かって加速され、ターゲット表面を衝撃することによって2次電子を発生させる。陰極降下部に拡散する正イオンの量 J_i [$\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$] はプラズマ中のイオン密度 D_i [cm^{-3}] に比例するから、陰極降下部内の粒子の衝突を無視すれば、ターゲットから放出される2次電子の量 J_s [$\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$] は

$$J_s = \alpha J_i = \alpha \beta D_i \dots\dots\dots (1)$$

となる。 α は2次電子放出率であり、ターゲットの表面状態や入射イオンのエネルギーによって変化する。

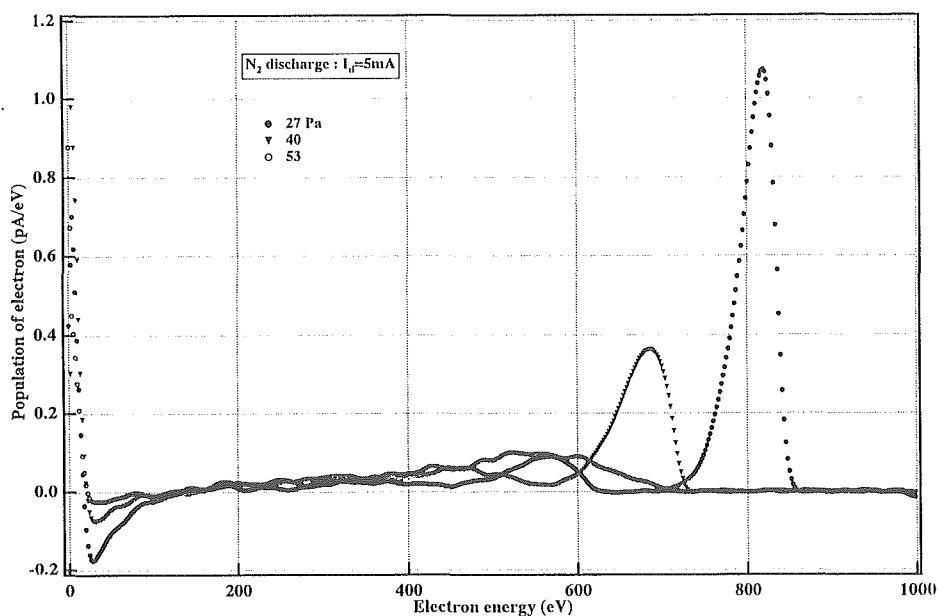


Fig.3.4.2 Energy distribution of electron incident on substrate

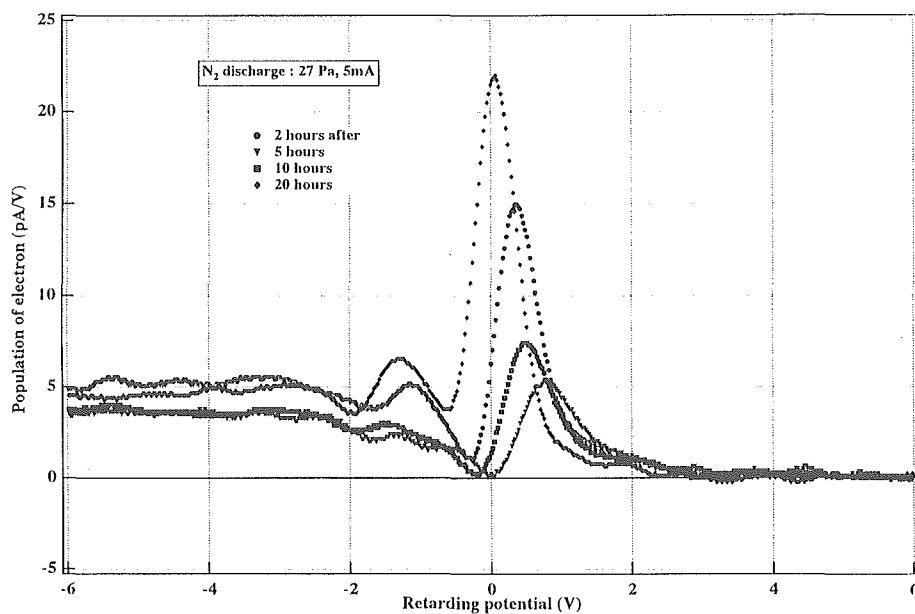


Fig.3.4.3 Time dependence of electron energy distribution

β はプラズマ部から陰極降下部へのイオンの拡散に拘わる係数である。ターゲット表面から放出された2次電子は陰極降下部で加速され、ほぼ E_d [eV] のエネルギーを得る。正イオンの場合と同様に陰極降下部内の2次電子と他粒子の衝突を無視すれば、ターゲット

$$J = e(J_i + J_s) = e(1 + \alpha)J_i \quad \dots\dots (2)$$

に流れる全電流密度 J [A cm⁻²] は e を素電荷量として

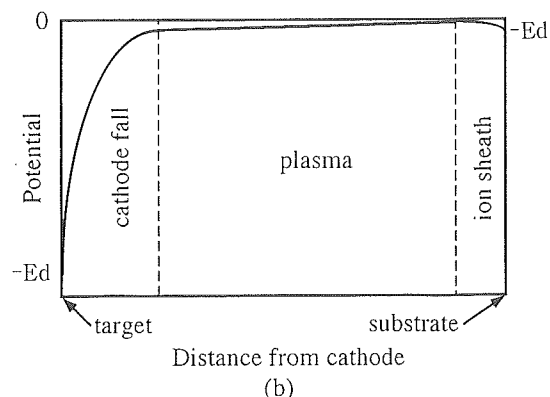
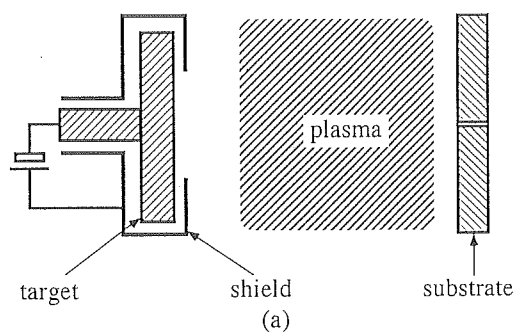


Fig.3.4.4 Schematic drawing of potential distribution in glow discharge

$D_i = \beta J_s$ (3) と表現できる。放電の初期においてターゲットの表面は比較的平滑であるが、連続するイオン衝撃によって凹凸が増し、 α やスパッタリングイールド Y_s は時々刻々変化する。もし放電中に α が増加すれば、 J_s , D_i , J_i が順次増し、 J が増加することになる。定電流放電の場合、 E_d を変化させることによって α を減少させて J を一定に保つように自動制御されている。従って J_i は常に一定であるが、 Y_s は変化し得るため、ターゲット物質がターゲットから飛散する量は一定に保たれる訳ではない。つまり合成時間の経過に伴い、 Y_s が変わり製膜速度は変化する。そしてターゲット表面の状態変化は図3.4.6に示すように E_d の変化となって現れる。

3. 4. 6 電子のエネルギー分布

陰極降下部のプラズマ部端に達した電子は中性の放電気体をイオン化することによって、そのエネルギーを失いながらプラズマ部を通過し、基板に到達する。圧力27 [Pa] の放電について、この様子を計算によって求めた結果を図3.4.5に示す。図3.4.2の印加電圧に相当するピークは計算結果によって説明し得る。

合成中の膜表面には、ほぼ E_d [eV] に相当するエネルギーを持った電子が入射しているのであるから、合成膜が絶縁体であれば、膜表面は負に帯電する。この負電位に引かれてプラズマ中の正イオンが膜表面に入射しその電位を変化させる。結局入射する正電荷量と負電荷量が等しくなるような電位が表面電位 $-E_d$ [V] となる。この電位が0 [V] に近くなれば、プラ

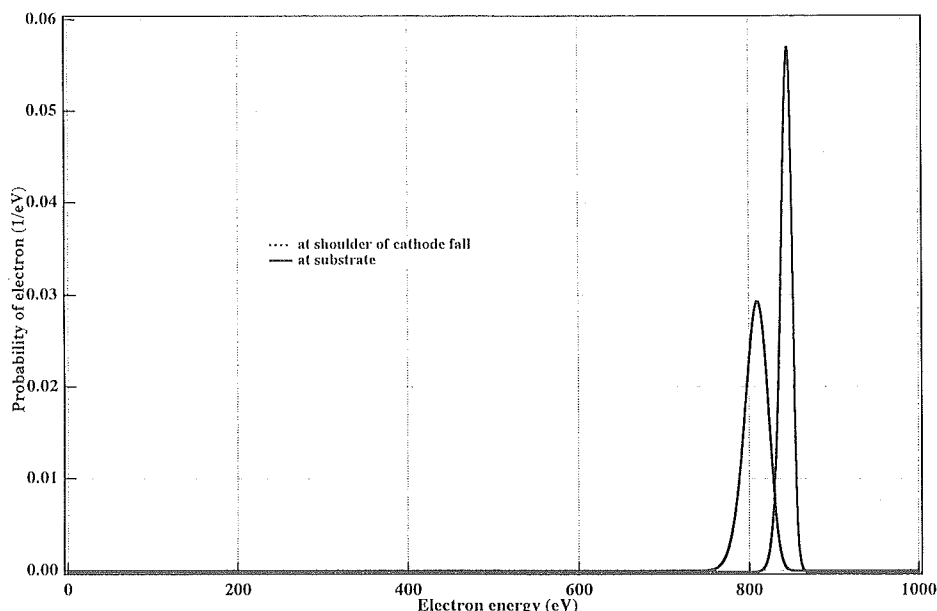


Fig.3.4.5 Calculated electron energy distribution

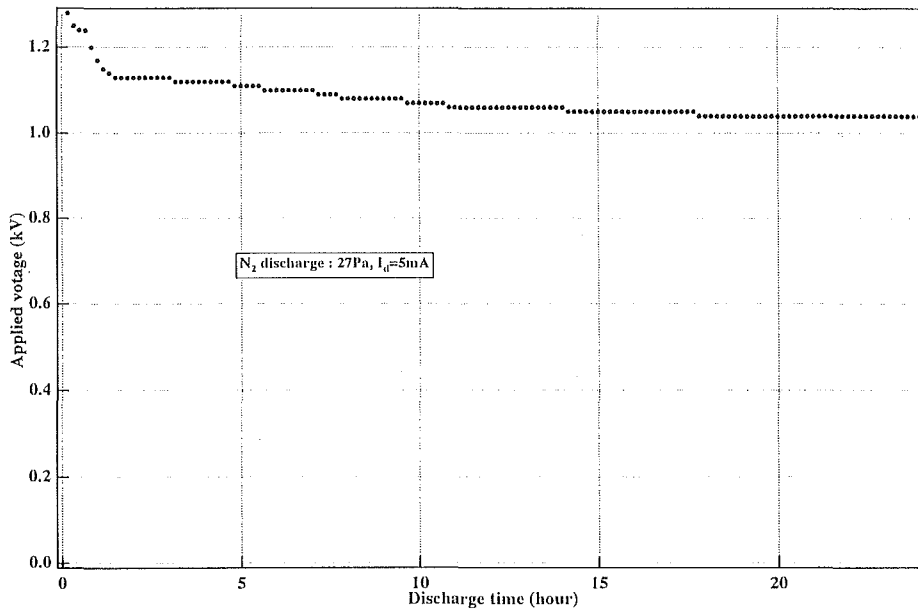


Fig.3.4.6 Time dependence of applied voltage for constant current mode discharge

ズマを構成している比較的エネルギーの低い電子も膜表面に入射し得る。図3.4.2の0 [eV] 近傍のピークはプラズマを構成していた電子の内 E_0 [eV] 以上のエネルギーを有する電子によるピークである。

定電流放電では J_e , J_i , D_i が一定に保たれるため、プラズマを構成している電子やイオンのエネルギー分布もほぼ一定に保たれていると考えられる。しかし合成時間の経過に伴い、ターゲット表面の状態は変化し続ける。この変化は E_0 , E_s の変化や合成膜の表面に入射する電子のエネルギー分布における低エネルギー域の変化となって現れる。

3. 4. 7 まとめ

スパッタリング法によって合成した膜の組織変動を制御するために、組織変動に連動して変化する因子を求め、組織変動が生じる機構について

検討した。その結果放電電流を一定とした直流放電においては、以下のことが分かった。

- ①ターゲットに入射する正イオン流入密度やターゲットから放出される2次電子放出密度は一定に保たれ、従ってプラズマ中の正イオン密度も一定であることが推定された。
- ②放電時間の経過と共にターゲットの表面状態は変化し、スパッタリングイールドは変動する。このため製膜速度が変わり組織変動が生じると考えられる。
- ③ターゲットの表面状態の変化は放電電圧、膜表面の電位、膜表面に入射する電子の低エネルギー域の分布に顕著に現れる。

しかしながらこれらの因子は組織変動を直接表現していない。従って今後得られた因子と組織変動との相関を解明し、組織変動を制御し得る外的因子の組み合わせについて検討しなければならない。

第4章 分相を利用した新ガラス創製に関する研究

4.1 はじめに

ガラス材料に優れた新規の機能を付加するための有効な一手法として、目的の機能を発現させ得る規則構造をガラス中に導入する方法が考えられる。こうした手法による機能性ガラスの開発研究として従来より研究されている方法には、ガラス中に結晶を析出させる方法と分相現象を利用する方法がある。結晶を析出させる方法を応用している研究の代表的なものが共鳴型非線形光学ガラスの研究である。¹⁾ これはCdS,CuCl等の半導体の微結晶あるいはAu,Cu等の金属微結晶をガラス中に析出させたガラスが、分散結晶とマトリックスの界面におけるプラズマ共鳴周波数付近において非常に大きな非線形光学定数を示すことを利用して非線形光学材料を作製する研究である。また、分相を利用する研究としては、Takamori等²⁾による研究例がある。これは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の液相線温度以下の準安定不混和分相により析出した微小なガラス粒を扁平配向させて光学異方性を発現させた研究である。また、同じ組成系の分相現象を利用した機能ガラスの例としては、分相ガラス粒を大きく成長させた後、分離2相の酸に対する溶解度差を利用してエッチング処理により一方のガラス相を溶解除去して多孔質体を作製した研究もある。³⁾ この多孔体は種々の化合物や酵素などを孔中に導入・固定することにより新規の機能材料として応用されている。⁴⁾

本研究では、液相線温度以上の安定不混和分相現象を利用して、一様なガラス中に第2のガラス相や結晶相を分散させ、あるいは、さらにそれらの相を幾何学的に一定の方向に配列させることによりガラスに新規の機能を付加することを目的としている。分相現象を利用する点で上記のTakamori等による研究例と似ているが、先の例が液相線温度以下の準安定不混和分相を応用しているのに対して本研究では液相線温度以上の安定不混和現象を応用する点で幾つかの新規の特長を有する。

図4.1に、本研究における新ガラス創製の概念図を示した。また、液相線温度以上で分相現象を示す組成系の例として、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の状態図を図4.2に示した。図4.2中の1698℃の液相線と“Liquid”との境界線(一般に不混和温度曲線と呼ばれる)で囲まれた“Two

Liquids”と表示された組成および温度領域で分相が発生する。したがって、不混和温度以上の温度では融液は均一である。例えば、 $\text{CaO}10\text{wt}\%$ の組成の場合、2100℃以上では均一な融液である。この均一な融液の温度を分相温度領域まで下げると分相が始まる。本研究ではこの状態の融液をそのまま冷却するか、また、圧縮や延伸等の操作と冷却操作を組み合わせることで急冷することにより、球状分相粒あるいは扁平配向分相粒を含有する新ガラスを得ようとするものである。

本研究では、液相線温度以上の融液での安定不混和現象を利用しているため、成分分離の駆動力となるイオンの拡散が非常に速くなる。したがって、分相速度が速いという分相制御には好ましくない状況が生じるが、拡散が速いことにより第3成分を添加した場合に系全体で速やかに分離2相のどちらかに偏在集合する効果を生み出す駆動力ともなる。これが本方法の特長の一つである。液相線温度以下の分相現象を利用するTakamori等の方法ではガラスの粘性が非常に高く(本方法の場合の10000倍以上)拡散が非常に遅い。したがって、第3成分を添加して分離相の組成を多様に変化させることは困難である。図4.1に示されているように、本方法では第3成分を添加し分離相の組成を多様に変化させて新規の機能を発現させることが容易である。

第2の特長は、非常に多くのガラス組成系に適用できることである。液相線温度以下の準安定不混和分相は、2成分系では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、また、3成分系では $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ 系などに代表される。一方安定不混和分相を示す系は、2成分系だけでも $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ などのケイ酸塩系融液、そして、 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ などのホウ酸塩融液など非常に多くの組成系が確認されており、このほかの3成分系に至っては更に多数存在すると考えられる。したがって、安定不混和分相に関しては非常に多様な組成系が選択できより多様な機能発現が可能になると期待される。

これらの分相現象では、密度の異なる2相が分離析出するため、地上では図4.1に示した如く2相が均一

above

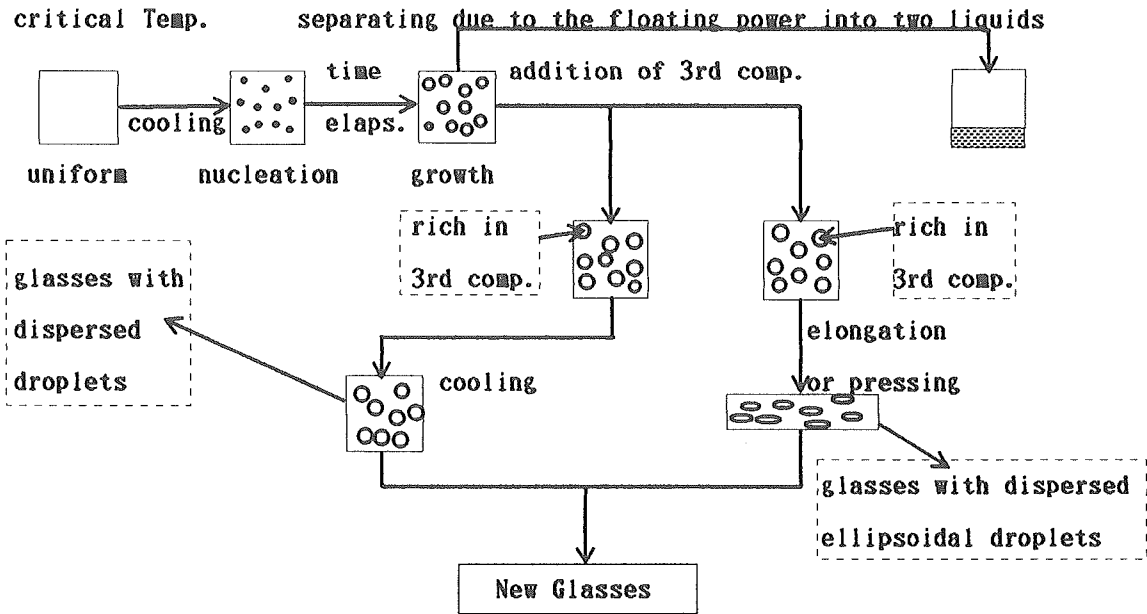


Fig.4.1 Schematic illustration for the approach to new glasses through phase separation

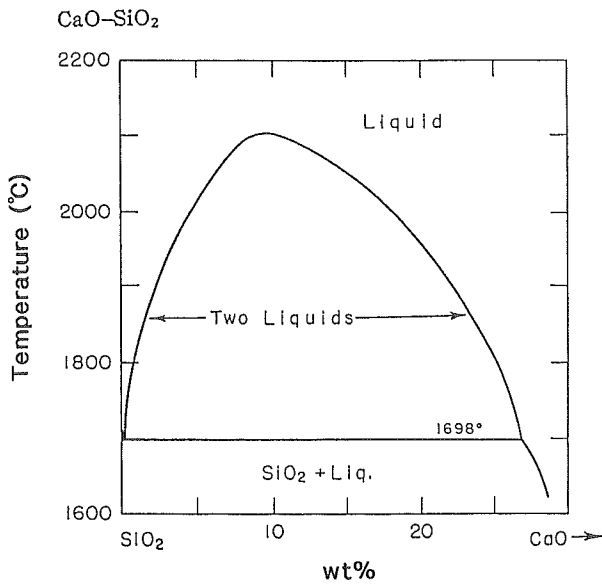


Fig.4.2 Immiscibility dome of the CaO-SiO₂ system Ya. I. Ol'shanskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 76[1] 94 (1951)

に混合した状態を保持しようとしても、長時間の保持の場合は最終的には浮力により2相層状に分離してしまう。準安定不混和分相では粘度が非常に高く分離析出した相が移動できないためこうした問題は生じない。安定不混和分相を利用して、組成系や組成系内での成分比の調製により分相が速く進行する条件に設定することで、長時間融液を高温に保持しなくても良い場合もあるが、分相現象のより多様な応用を研究する上で重力の影響のない環境での研究も必要となる。

また、分相科学の分野においても、重力の分相に与える影響については未だ不明であり、無重力環境下での分相現象について研究することにより分相析出現象を理解する上で重要な知見がえられる。

本研究では、安定不混和分相現象を利用した新ガラス素材の創製を目指し、その基礎的な知見となる地上および微小重力環境下での分相速度や組織に関する研究を実施した。

4. 2 研究方法概要

安定不混和分相を示す系には、大きく分類して、分相が発生する温度が2000℃近くの高温度にあるSiO₂系と、比較的低い1000℃付近で発生するB₂O₃系の2種類に分けられる。本研究では、ホウ酸塩系としてPbO-B₂O₃系、BaO-B₂O₃系の2種類を、そしてケイ酸塩系としてSrO-SiO₂系について研究した。また、分相発生温度が比較的低いホウ酸塩系では分相過程をその場観察することにより直接分相過程を観察し、分相速度や組織等に関する研究を行った。分相発生温度が非常に高温であるケイ酸塩系については高温で熔融・熱処理した融液を室温に急冷して作製した分相ガラスを室温で顕微鏡等で組織観察して分相速度や組織について研究した。微小重力環境下の研究については、落下塔施設を利用して、BaO-B₂O₃系において分相過程をその場観察し、重力あるいは微小重力の分相過程への影響について研究した。詳しい研究方法は個々の項目において記述する。

4. 3 ホウ酸塩系融液の安定不混和分相に関する研究

4. 3. 1 PbO-B₂O₃系融液の分相

1) はじめに

PbO-B₂O₃系融液の分相については幾つかの研究例がある。R.F.Geller, E.N.Bunting⁵⁾は、不混和温度曲線を含むPbO-B₂O₃系全体を記述する相図を作成している。D.J.Liedberg, C.G.Ruderer, C.G.Bergeron⁶⁾らはx線小角散乱により分相ガラスの構造を調べている。また、J.ZarzyckiとF.Naudin⁷⁾は同じくx線小角散乱法により分相機構について研究している。一方、P.B.MacedoとJ.H.Simmons⁸⁾は分相の熱力学による理論的解析を行い、正則溶液理論より分相組成境界を計算する方法を提案している。また、最近では、J.Podlesny, M.C.Weinberg, G.F.Neilson, A.Chen等⁹⁾による分相不混和温度の精密測定が実施されている。

2) 実験方法

a) 試料作製

実験に使用した融液のバッチ組成を表4.1にまとめて示した。20gのガラスが得られるように特級試薬のPbOおよびH₃BO₃を原料として調製したバッチを900℃の温度で1時間白金ルツボを使用して溶融した。融液は1時間後2枚の炭素ブロックの間に挟んで急冷し、以後の実験に用いた。

b) 分相その場観察方法

図4.3に分相その場観察に使用した実験装置の模式図を示した。白金泊より作製した白金皿(直径13mm)中に0.13~0.21gの試料ガラスを入れ820℃で再溶融して融液の均質化を進めた。実験に使用した試料重量は、白金皿中の融液の深さが約0.5mmになるようにガラスの密度から計算して決定した。分相過程は、均質化促進温度(820℃)での保持の後、2.5℃/分の冷却速

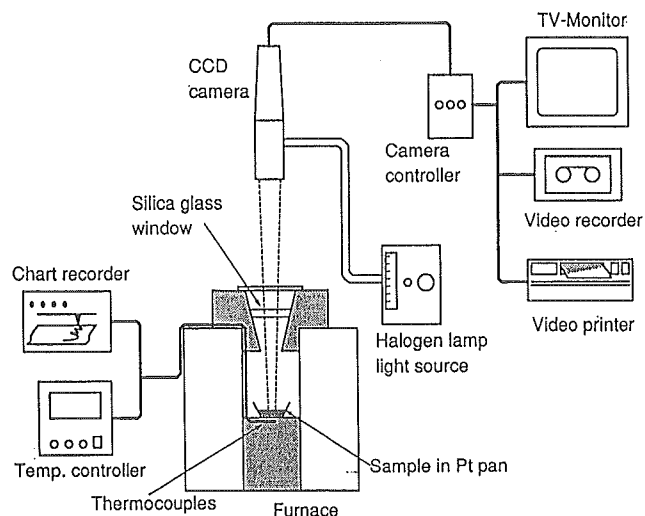


Fig.4.3 Block diagram of the setup for the *in situ* observation of phase separation

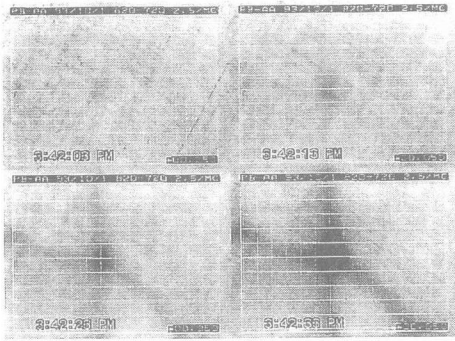
度で融液を冷却する過程でビデオカメラにより観察した。観察像は同時にビデオテープレコーダにより録画した。観察視野は縦590μm x 横801μmの大きさで、14インチテレビモニター画面上の倍率で357倍であった。照明光は同軸落射照明を使用しているので、融液中に入射した光が白金皿底面で反射されてレンズに戻る。融液中に分相粒の析出が起こり光の散乱損失が大きくなると反射してレンズに戻る光が減少するため視野全体が暗くなる。観察画像の例を図4.4(1), (2)に示した。図4.4(1)は組成Cの例であるが、冷却に伴う視野の暗化は、一部から始まり視野全体に伝搬する形で進行した。一方、図4.4(2)の組成Jの例では、冷却により視野全体が次第に暗くなる形で進行した。前者のような視野の暗化にムラが現れたのは融液の中に僅かであるが組成のムラがあったためと考えられる。ビデオ画像の観察より各々の組成について視野

Table 4.1 Batch compositions of the glass samples of PbO-B₂O₃ system

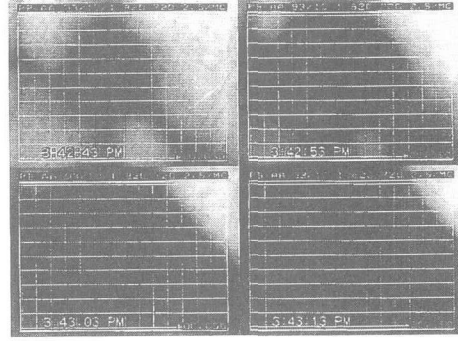
glass	PbO		B ₂ O ₃	
	wt%	mol%	wt%	mol%
A	3.14	1.0	96.86	99.0
B	5.43	1.76	94.57	98.24
C	9.02	3.0	90.98	97.0
D	11.78	4.0	88.22	96.0
E	14.93	5.19	85.07	94.81
F	19.44	7.0	80.56	93.0
G	23.08	8.56	76.92	91.44
H	26.27	10.0	73.73	90.0
I	30.42	11.0	69.58	89.0
J	34.29	14.0	65.71	86.0
K	36.13	15.0	63.87	85.0
L	38.78	16.5	61.22	83.5

Glass Pb-C

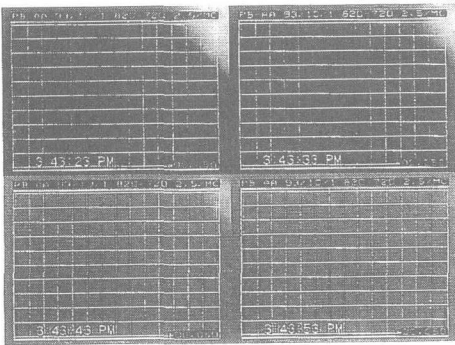
3PbO-97B₂O₃ (mol%)



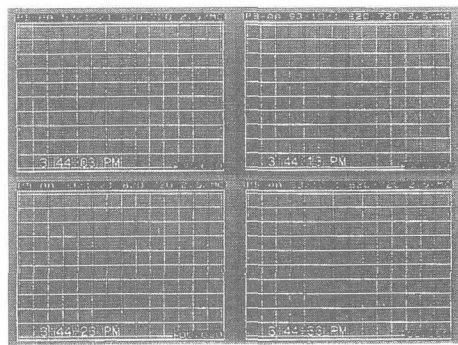
1



2



3

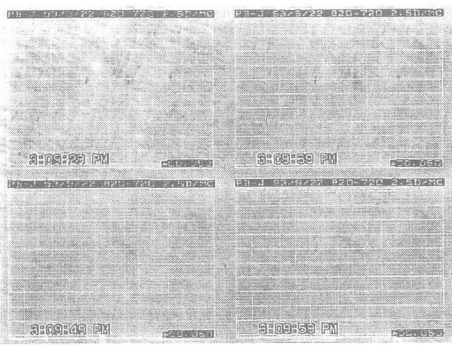


4

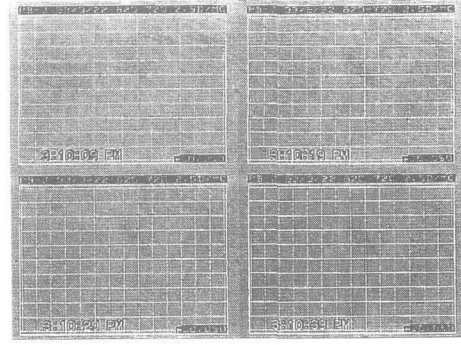
Fig.4.4(1) Snapshots for the composition C

Glass Pb-J

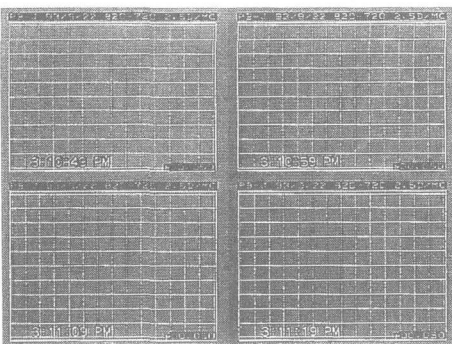
14PbO-86B₂O₃ (mol%)



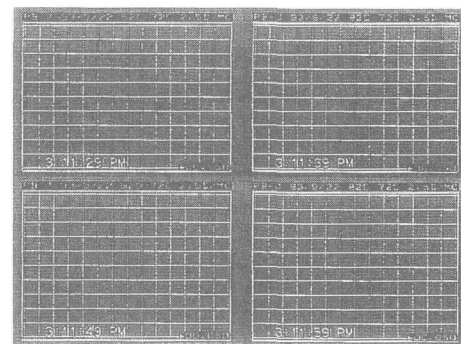
1



2



3



4

Fig.4.4(2) Snapshots for the composition J

の暗化が始まった温度 T_1 と視野全体が最初に完全に暗化した温度 T_2 を決定した。また、分相速度を示すパラメータとして、視野中央部の縦 $500\ \mu\text{m}$ x 横 $700\ \mu\text{m}$ の領域が暗化開始してから終了するまでの時間 t を決定した。観察は数回繰り返し、それぞれ決定された T_1, T_2, t の値を平均して測定値とした。

3) 研究成果

a) 不混和温度

図4.5に温度 T_1 と T_2 を既往の研究者により決定された不混和温度と共に PbO 含有量に対してプロットした。既往の研究者により報告されている不混和温度は全て T_1 と T_2 の中間に位置していた。図中の実線は J.H. Simmons¹⁰⁾ により報告されている計算方法により求めたバイノーダル分解不混和温度曲線である。計算に際して、組成 H で温度 T_2 が臨界温度となるように仮定した。計算不混和温度曲線は実験から得られた不混和温度変化を良く再現している。

b) 分相速度

温度が T_1 から T_2 まで低下する時間に相当する時間 t を PbO 含有量の関数として図4.6に示した。図中の実線は図4.5の実線と同じ計算された不混和温度曲線である。時間間隔 t は不混和温度曲線の両端の組成域で増加している。これは分相が不混和ドーム中央の組成で速く、ドームの端の組成では遅くなることを示している。ドーム中央部組成で t は200秒以下であるので、適度な大きさに成長した分相粒が分散した融液の状態をそのまま室温に冷却固化するのは困難であると考えられる。ドーム端の B_2O_3 に富む組成域では t が500秒近くに達するので、分相微粒子が分散した融液構造を凍結固化するには適している組成である。

不混和温度近傍における分相は、核が生成した後にその核が成長する過程で分相が発生するバイノーダル分解過程により進行すると考えられる。⁸⁾ したがって、時間 t は核の生成と核の成長両方を含めた見かけの分相速度を示していると考えられる。

t は不混和温度近傍(直下)において測定されており、組成に関わらず過冷却度 $(T_m - T) / T_m$ はほぼ同じであるとみなせる。核生成速度は主に分相粒とマトリックス界面の界面エネルギーと拡散の活性化エネルギーに依存する。¹¹⁾ 核成長速度は拡散による物質移動に支配される。¹²⁾ ガラス融液のような粘性の高い液体においては、拡散係数は融液の粘度に大きく依存する。融液粘度の低下は、界面エネルギーの減少と同様に、核生成および核成長を促進する。

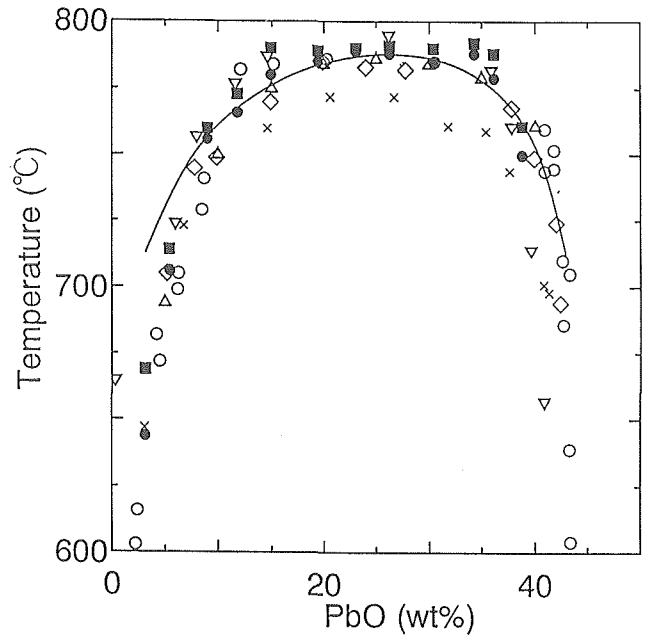


Fig.4.5 Immiscibility temperature curve of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ system (■, ●) Present Study, (○) Zarzycki and Naudin⁷⁾, (△) Geller and Bunting³⁾, (▽) Liedberg et al⁶⁾, (◇) Podlesny et al⁹⁾ and (X) Simmons¹⁰⁾

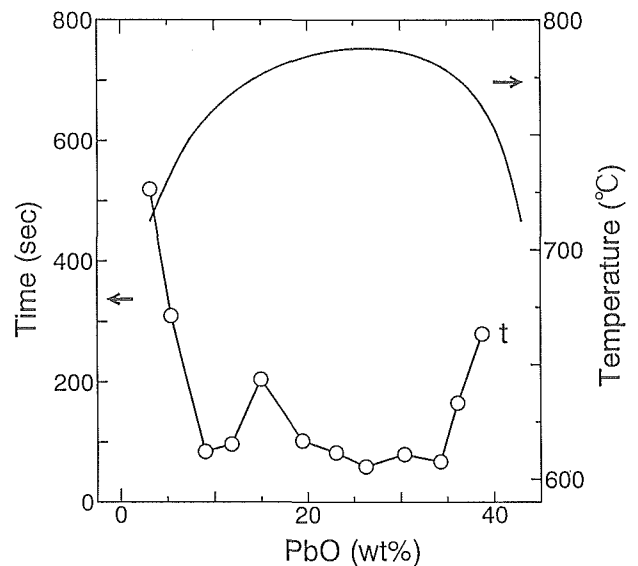


Fig.4.6 Dependence of darkening time t on the PbO content

図4.7は組成 A から L の融液粘度と時間間隔 t の関係を示している。ここでの融液粘度は不混和温度における値として文献7)の実測の粘度より Fulcher 式を用いて推定した値である。黒い点は B_2O_3 に富む組成域にある組成 A と B に対応し、その他の点は C から K の組成に対応する。バイノーダル分解の理論から予測されたように、時間 t は融液粘度の増加とともに増加して

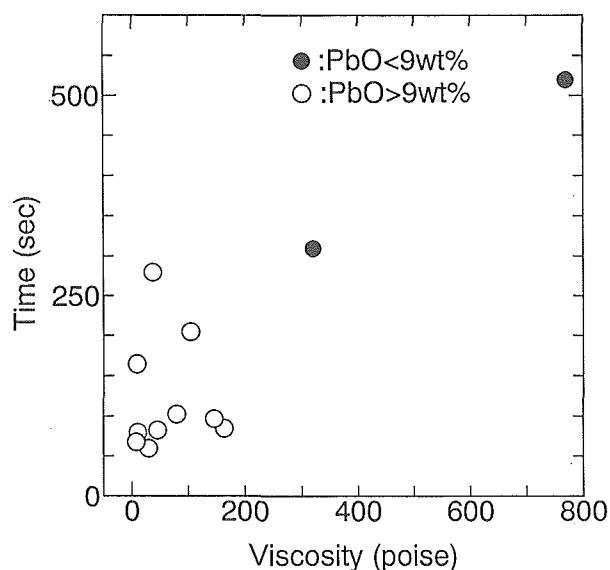


Fig.4.7 Correlation between darkening time t and melt viscosity at immiscibility temperature [(○)PbO>9wt%; (●)PbO<9wt%]

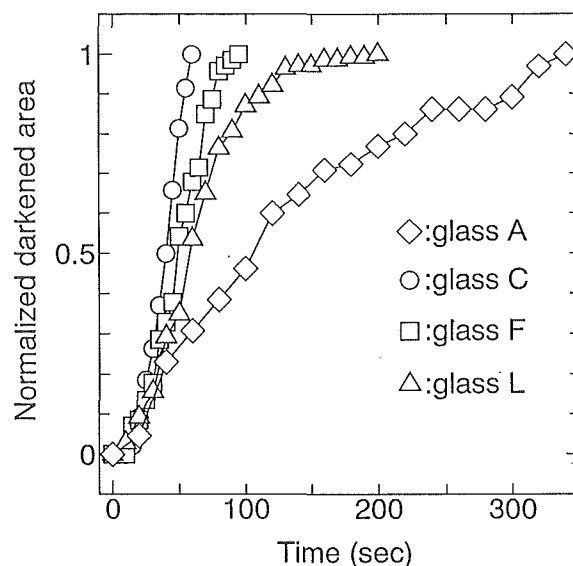


Fig.4.8 Change of the normalized darkened area of the visual field for compositions A, C, F, and L as a function of cooling time

いる。黒い点で表される組成A, Bと t の関係は他の組成における t の粘度への依存性と異なる。組成A, Bにおいては、相図の“PbO \cdot 2B₂O₃ + Liquid”の領域で分相が発生する。したがって、 t の粘度依存性の違いは、分相の析出エンドメンバーがPbOに富む組成域でPbO \cdot 4B₂O₃からPbO \cdot 2B₂O₃へ変わることによるものと考えられる。

図4.8に組成A, C, F, Lにおける視野ちゅうの規格化した暗化領域面積の時間変化を示した。組成C, F, Lでは約50秒以内に暗化面積が視野の半分に到達している。

文献7)には、液相線温度以下の415℃において1/4, 1/2, 1, 3, 6時間熱処理したPbOを2wt%含有するホウ酸鉛ガラス薄膜の透過電子顕微鏡写真が掲載されている。これらの写真は、熱処理時間が長くなるにつれて分相粒子が大きくなっていく様子を示している。6時間の熱処理後では粒径が、0.03-0.1 μ mに達している。文献12)に記述されている方法により写真上に引いた任意の直線の粒子上を横切っている長さの割合から求めた6時間熱処理後の析出分相粒の体積割合は約20%と見積もられた。

バイノーダル分解における析出分相粒の割合 x は以下に示した関数により表される。

$$x = 1 - \exp(-bt^m) \quad (1)$$

ここで、 t は時間であり b と m は定数である。¹³⁾ m の値(Avrami定数)は成長機構と関係付けられている。拡散律速の成長では $m=1.5$ であり、界面の生成が律

速する成長の場合には $m=3$ である。不混和ドームのB₂O₃に富む側の組成域では、融液の粘度が高いため拡散律速の成長過程を示すと考えられる。 b の値は、(1)式において $x=0.2$, $t=6$, $m=3/2$ とすることで決められ、この結果、体積割合50%に分相析出相の割合が達するに要する時間は12.8時間と計算される。

本研究においては連続的な冷却過程において分相観察を実施しているが、T1とT2の差は組成CからLにおいて高々10℃である。本冷却過程はほぼ等温過程と見なせる。更に、観察視野中の規格化暗化領域の面積割合は式(1)中の x に比例すると考えられる。したがって、転化率が50%を越える時間の差から考えて、融液における安定不混和分相(液-液分離)は、液相線温度以下の分相より少なくとも900倍速く進行すると見積もられた。

4. 3. 2 BaO-B₂O₃系融液の分相

1) はじめに

BaO-B₂O₃系融液の安定不混和現象は、E.M.Levin & H.F.McMurdie¹³⁾等の相図作成の研究において最初に確認されている。また、不混和温度ドームは、温度勾配炉を用いたE.M.Levin & G.W.Cleek¹⁴⁾等による研究で決定されている。BaO-B₂O₃系融液の不混和温度ドームは、前節のPbO-B₂O₃系より高温に位置する。したがって、BaO-B₂O₃系融液における分相速度に関する知見は、安定不混和現象の理解を深めるのに非常に有

効である。本研究では、BaO-B₂O₃系融液の不混和ギャップ内において冷却過程における分相その場観察を行い、分相速度を見積もった。

2) 研究方法

a) 試料作製

研究に使用した融液のバッチ組成を表4.2に示した。融液20gに調製されたバッチを白金ルツボに入れ約1200℃で1時間溶融した。溶融後、融液を2枚の炭素ブロックに挟んで急冷し、試料とした。表4.2には含まれていない、BaOを15-30wt%含有する、不混和温度ドームのBaOリッチ側の試料ガラスも作製したが、その場観察において密度の違いから2液層に分離してしまい、分相粒の析出は観察されなかった。したがって、研究ではBaO含有量1-10wt%の組成を使用した。

b) 分相その場観察

観察には、前節のPbO-B₂O₃系融液の分相その場観察に用いた装置を使用した。0.4-0.5gの試料を白金皿(直径13mm)に入れ1150-1200℃の温度で再溶融し均質な融液とした。使用した試料の重さは、白金皿の中で融液の深さが約0.5mmとなるように密度から計算した値である。分相過程は、均質化温度(1150-1200℃)より2.5℃/分の速度で冷却する過程で連続的にビデオカメラにより観察した。同一組成について数回繰り返し観察した。

分相の核生成あるいは成長の算出の基準となる時間原点は、観察視野内に分相粒の析出が最初に確認された時間とした。

析出過程の観察例として、組成Dにおける観察記録ビデオから作成したビデオプリントを図4.9に示した。図中の時間は分相粒の析出が始まってからの経過時間である。また、各時間のショットの下側の白黒が反転している写真は、2値化処理画像である。図4.9に見られるように、分相粒の析出は融液の表面付近で

始まっている。視野中の任意の10個の析出粒子について直径を測り平均してその経過時間での分相粒の大きさとした。また、一定大きさの枠をビデオプリント上に落とし、その内に含まれる粒子個数を数えた。この操作を数回繰り返し、個数を平均し、更に、枠面積(倍率換算)で割ることにより単位面積当たりの粒子個数、即ち生成核の密度を決定した。一般には核生成速度あるいは核成長速度は等温過程に対して定義される物理量である。本研究で決定される核生成速度あるいは核成長速度は典型的な速度には対応していないが、冷却過程における見掛けの速度を示している。見掛けの核成長速度は、析出分相粒の大きさ対経過時間のプロットから、また、見掛けの核生成速度は粒子密度対経過時間のプロットからそれぞれ決定した。

非等温過程のDTA, DSCの測定結果から等温過程の結晶化機構パラメータを評価する方法はH.Yinnon & D.R.Uhlmann¹⁵⁾等により提案されている。T.Kemeny & J.Sestak¹⁶⁾等は等温過程実験および非等温過程実験において決定された結晶化機構パラメータの系統的な比較を行っているが、結果的には非等温過程実験から得られたパラメータ値は等温過程の実験から得られたパラメータ値と良く一致していたと報告している。分相過程においても様々な冷却速度における非等温過程実験結果より同様の方法で分相の機構が評価できると考えられる。ただ、融液やガラスからの結晶析出では結晶相組成が一定のものなので、冷却過程でもほぼ一定の組成結晶相が析出するのに対して、冷却過程での分相析出では析出分相粒の組成が変化していく。したがって、分相過程の場合は、非等温過程実験の結果から等温過程の分相を評価するのは非常に難しいと考えられる。

融液の組成はICP法で分析し、溶融中の揮発などによる組成変動について調べた。BaO含有量の一番少ない組成と一番多い組成であるAとEについて、観察の前後において組成を分析した。試料を希釈塩酸に溶解

Table 4.2 Batch compositions of the samples of BaO-B₂O₃ system

composition	BaO		B ₂ O ₃	
	mol%	wt%	mol%	wt%
A	1.0	2.2	99.0	97.8
B	2.0	4.3	98.0	95.7
C	3.0	6.4	97.0	93.6
D	4.0	8.4	96.0	91.6
E	5.0	10.4	95.0	89.6

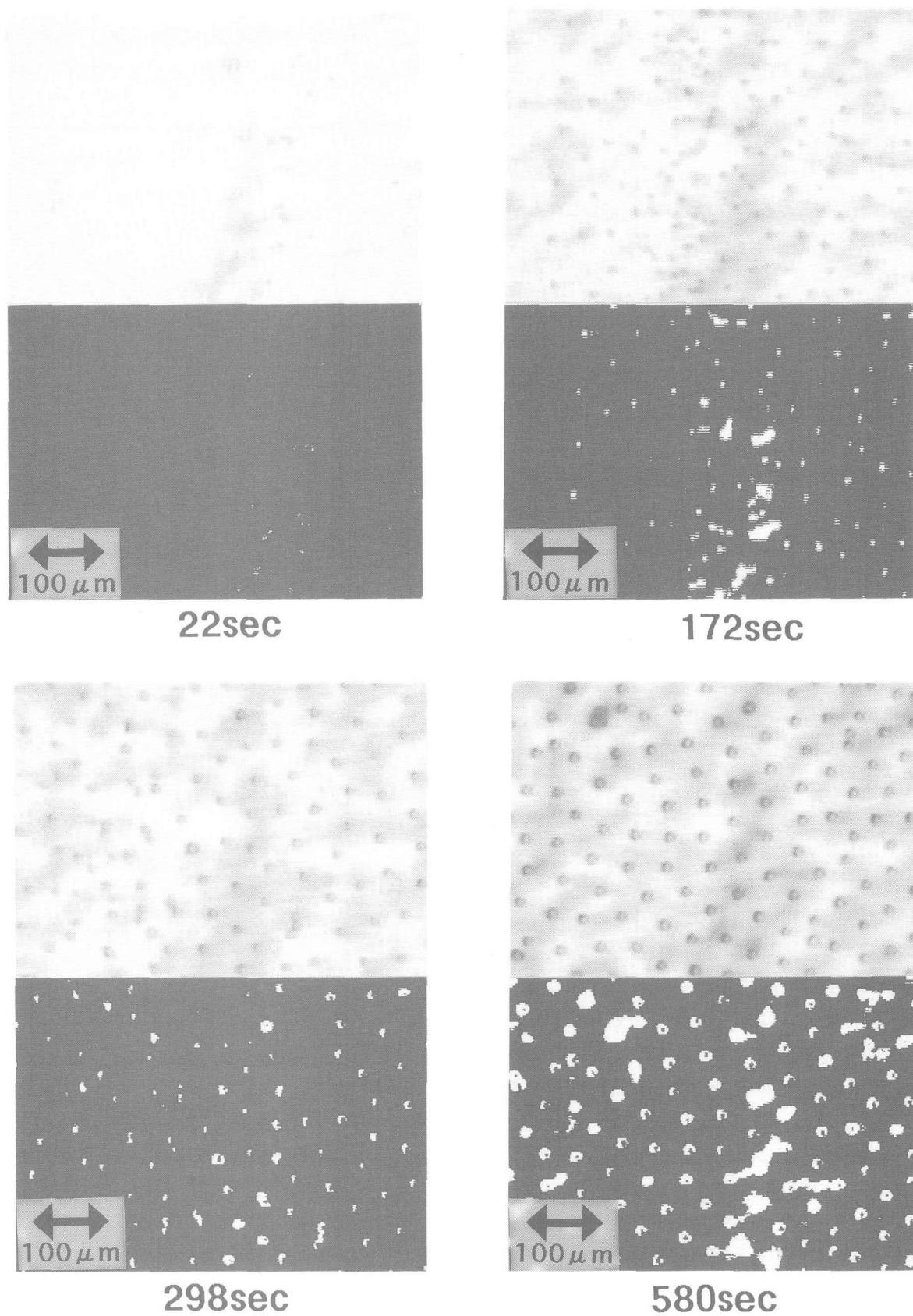


Fig.4.9 Video prints of the snapshots taken on melt D

しICP炎光分光光度計(京都光研, UOP-2型)で溶解液中のイオンの濃度を測定した。分析結果は, それぞれのイオンに対応する酸化物(B_2O_3, BaO)のmol%値に換算した。結果を表4.3にまとめた。組成Aでは6時間の溶融後でも組成に変化が見られなかった。組成Eでは B_2O_3 の含有量が1 mol%減少し, 結果的に融液組成が組成Dにおよそ相当するという結果が得られた。6時間の溶融中の最初の約3時間半で, $2.5^\circ C/分$ の冷却速度での観察を3回繰り返している。その後, $5^\circ C/分$, $10^\circ C/分$ の冷却速度での観察を行っている。したがって, $2.5^\circ C/分$ の冷却速度で観察している時間は6時間の半分の約3時間であるので, 観察中の組成変動は高々0.5mol%程度の変動と推定され, ほぼ一定の組成と考えられる。

冷却速度が大きい場合は, 分相析出開始温度が低温側にずれた。また, 冷却速度の増加により核生成は促進され核成長は遅くなることがわかった。急激な析出分相粒の増加により観察視野がすぐに暗化してしまうため, $5^\circ C/分$, $10^\circ C/分$ の冷却速度での見掛けの核生成速度および核成長速度は測定できなかった。

3) 結果

図4.10に組成Aの 1 mm^2 当たりの分相粒個数の経過時間に対するプロットを示した。実線は最小自乗法により引いた直線である。分相粒個数は時間に比例して直線的に増加している。他の組成においても同様の結果であった。

図4.11には一例として組成Eについての分相粒の平均直径の経過時間の平方根に対するプロットを示した。実線は測定点についての最小自乗法計算に基づいて引いたものである。図からあきらかであるが, 分相粒の直径と時間の平方根の間には非常によい直線関係が存在し, 分相粒と時間の間に平方関係が存在することを示している。

見掛けの核生成速度は分相粒個数と時間のグラフの最小自乗フィットの直線の傾きとしてもとめ, 数回の

測定の平均値として決定した。単位面積当たりの分相粒個数と時間の直線関係の相関係数は, 組成Aで0.97, Bで0.95, Cで0.96, Dで0.97, Eで0.98であった。

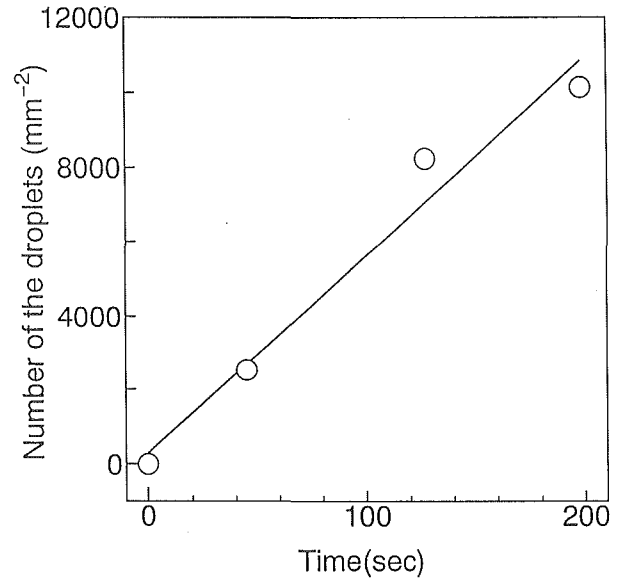


Fig.4.10 Plot of the number of the droplets against time (melt A)

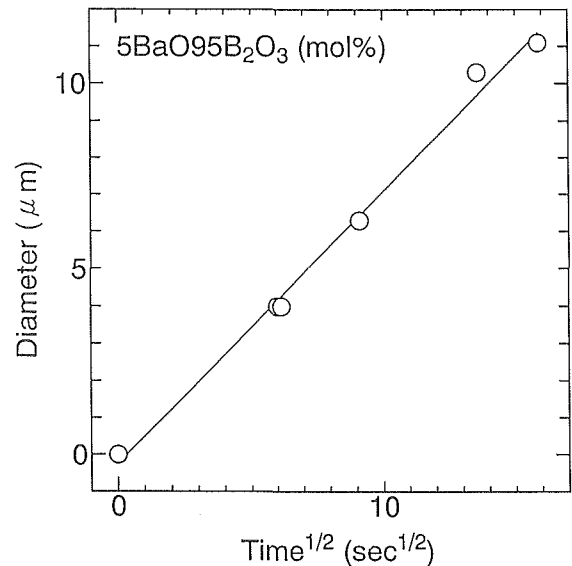


Fig.4.11 Plot of the diameters of droplets against the square root of time (melt E)

Table 4.3 The analyzed compositions of melts A and E before and after the melting for the observation of the phase separation.

composition	before melting		after melting	
	B_2O_3	BaO	B_2O_3	BaO
A	99mol%	1mol%	99mol%	1mol%
E	95mol%	5mol%	94mol%	6mol%

見掛けの核成長速度は、平均粒径と時間の平方根のプロットに対する最小自乗法により引いた直線の傾きとしてもとめ、数回の測定の平均値として決定した。この直線関係の相関係数は、A, B, C, D, Eの順に、0.95, 0.96, 0.98, 0.97, 0.97であった。

見掛けの核生成速度および核成長速度をBaO含有量の関数として図4.12に示した。見掛けの核生成速度はBaO含有量の増加に対して減少し8 wt%において最小となった。その後の8-10wt%の増加に対しては急激な増加傾向を示した。見掛けの核成長速度はBaOの増加に対して単調に増加する傾向を示した。見掛けの核生成速度および核成長速度は、10wt%のBaO含有組成においてそれぞれ $90/\text{mm}^2/\text{sec}$ 、 $0.9 \mu\text{m}/\text{s}^{1/2}$ であった。

4) 考察

図4.13に、各組成において分相粒の最初の析出が観測された温度をBaO含有量に対してプロットした。黒く塗りつぶした点が本研究の実験から求めた温度である。その他のプロットはE.M.Levin & G.W.Cleek¹⁴⁾等により決定された不混和温度曲線を再現したものである。また、実曲線および破線曲線はP.B.Macedo & J.H. Simmons⁸⁾等の提案による正則溶液の混合理論から計算した、それぞれバイノーダル曲線、スピノーダル曲線である。計算においては、分相のエンドメンバーを $[\text{B}_2\text{O}_3]_n$ と $\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ と仮定した。 $\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 組成はE. M.Levin & H.F.McMurdie¹³⁾の決めた不混和ドームのBaOに富む側のエンドメンバーに対応する。 B_2O_3 リッチ側のエンドメンバーは $[\text{B}_2\text{O}_3]_n$ はP.B.Macedo & J.H. Simmonsが計算で採用したエンドメンバーである。混合エントロピーの系全体の自由エネルギーに対する寄与の程度を決めるパラメータ ΔS 、そして、 n は調整により決めるパラメータである。これらのパラメータは計算されたバイノーダル曲線が実測の不混和温度に良く合うように調整し決定した。この結果、 $\Delta S = R$ (気体定数)、 $n = 8$ のとき一番良い一致が得られた。

組成C, D, Eにおける本研究の分相析出開始温度は、Levin & McMurdieの温度勾配炉で決定された不混和温度より低く観察された。本実験において冷却過程で分相がどのように進化したかを調べるため、その場観察ビデオ記録画像より見積もった分離相の体積割合を不混和ドーム曲線から見積もられた値と比較した。

計算に用いたビデオ画像は、組成Dの析出開始10分後のものである。温度に換算して1093°Cであり、図4.13

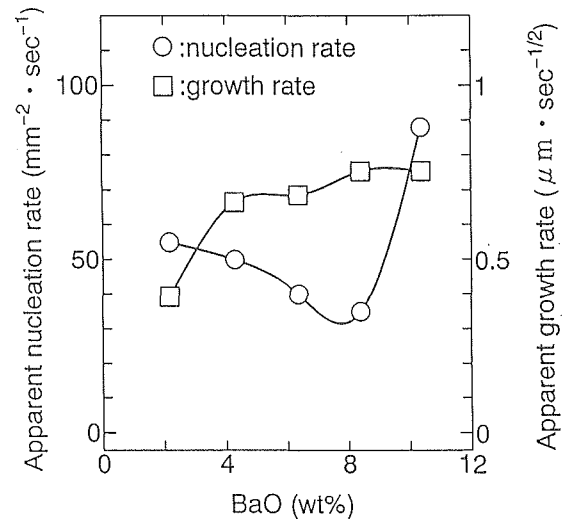


Fig.4.12 The apparent nucleation rates and the apparent growth rates as a function of the BaO content

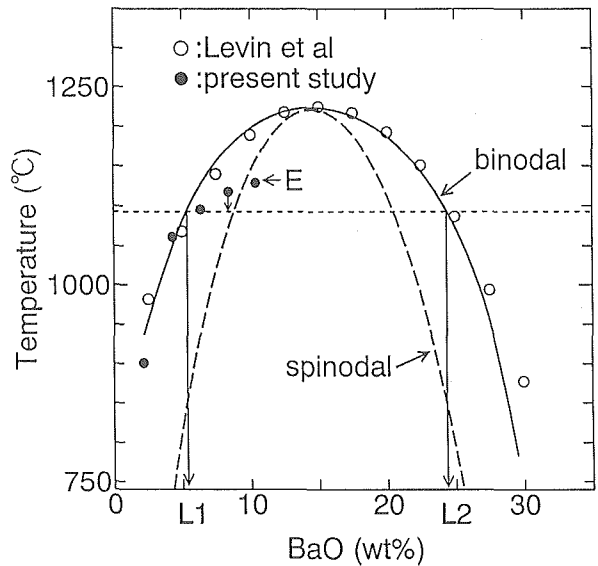


Fig.4.13 Onset precipitation temperature (●), immiscibility temperature measured by Levin et al¹⁴⁾ (○) and calculated immiscibility curves

の破線の位置に対応する。ビデオプリント画像の分相粒の占める面積割合は画像処理計算より22%と計算された。分相粒は球状と考えて良く、したがって、投影面積割合は、球の投影面積対体積の比の値、 $\pi/6$ を掛けることにより体積分率に換算できる。したがって、ビデオプリント画像からの分相粒の体積割合は12%と見積もられた。

1093°Cにおける分相のエンドメンバーは図より $5.5 \text{BaO} \cdot 94.5\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%) (L1)と $24.5\text{BaO} \cdot 75.5\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%) (L2)である。L1相(マトリックス)、L2相(分相粒)の

割合は，“てこ”の原理によりそれぞれ83wt%，17wt%と計算される。L1, L2相の融液密度は、文献17)の1070℃における B_2O_3 融液の密度 1.485 g/cm^3 ，そして、文献18)の1099℃における $17.8\text{BaO} \cdot 82.2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液の密度 2.368 g/cm^3 の値よりの内挿値として見積もった。その結果L1,L2の密度はそれぞれ1.6,2.2と見積もられた。L1の重量割合は17%であり，密度を用いて体積分率に換算して13%であった。

ビデオ画像より画像処理で求めた分相粒の体積分率12%は，不混和温度曲線より計算された分率13%と非常に近く，ほぼ一致していると言える。したがって，冷却過程においても分相粒の体積分率は不混和温度曲線より“てこ”の原理で計算した値で近似できると考えられる。

組成Eにおいて分相粒析出が最初に観察された温度は，図4.13に見られるようにスピノーダル分解を示す組成-温度領域に含まれている。スピノーダル分解過程では，核形成のエネルギー障壁が存在しない。したがって，組成Eで観察された核生成速度の急激な増加はスピノーダル分解機構によるためと考えられる。

図4.12に示された如く，見掛けの核成長速度はBaO含有量の増加と共に単調に増加している。核成長は成長に必要なイオンが成長サイトに拡散してくる速さに大きく影響される。BaOの増量は融液の粘度の低下をもたらす，イオンを拡散しやすくする。このため，核成長速度は単調に増加したものと考えられる。

E.M.Levin & G.W.Cleek¹⁴⁾の温度勾配炉の実験では，融液を金属金型に鑄込みガラスのブロックを作製している。作製したブロックはその後電気炉で18時間熱処理され，熱処理後のブロックは乳濁した分相状態を示していたと報告されている。このブロックより切り出した試料片を10%Rh-Pt合金のホルダーに並べ，水平に保持した温度勾配炉に入れて5-15分加熱処理している。したがって，すでに核が形成している試料を不混和温度近傍に温度傾斜を持たせた環境に保持することになり，試料中に既に存在した核が分相粒析出を助長するものと考えられる。

本研究では，融液の冷却に先だてて，乳濁した試料を不混和温度以上に加熱してすでに析出している核や分相粒を再溶解させる。核等を全く含まない均一融液が冷却されることになるので，分相析出の過冷却が発生し，結果的に分相粒析出開始温度が低下することは十分考えられる。

白金皿中の融液の深さは高々0.5mm程度であるので対流はほとんど存在しない。無対流である条件は，拡

散を助長するのではなく，むしろ遅くする。融液の表面からはホウ酸成分が揮発していると考えられる。したがって，融液表面の組成はBaO成分に富んだ組成になっていると考えられる。融液表面のBaO含有量の相対的增加による組成変動がどのような形で核形成や成長に影響しているかは未だ明らかではないが，本研究の実験条件下では少なくとも核形成や成長を助長する原因とはなりえない。

本研究で採用した条件下では，BaO- B_2O_3 系融液の分相は比較的ゆっくりと進行し，大きな分相粒を析出させることが明らかとなった。

4. 3. 3 まとめ

ホウ酸塩系融液のPbO- B_2O_3 ,BaO- B_2O_3 の2つの系について分相速度，組織等について研究した。PbOを含有する系では非常に速く分相が進行し，しかも分相粒はかなり小さいものであることがわかった。また，BaOを含有する系では比較的分相の進行が遅く，結果的に大きな数十 μm に及ぶ分相粒が析出することが明らかとなった。

図4.14は，文献19)より収集した表面張力の値をPbO- B_2O_3 系,BaO- B_2O_3 系それぞれの不混和ドーム周辺の組成域で1200℃，800℃について，PbO,BaOの含有量に対してプロットしたものである。図にはそれぞれの系の不混和温度曲線も示してある。分相粒の表面のエネルギーは分相粒を構成する融液の表面張力と同じではないものの表面張力と密接に関係していると考えられる。一般的に，粒状の分相粒が析出する場合は，

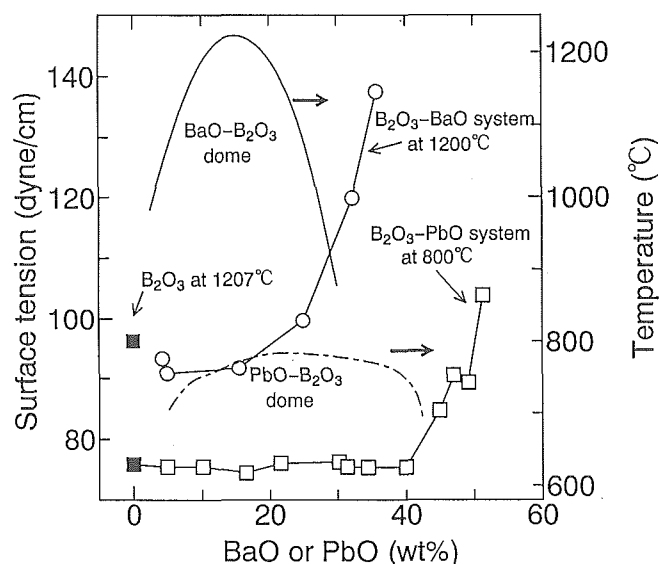


Fig.4.14 Surface tension of the melts in PbO- B_2O_3 system and BaO- B_2O_3 system with the immiscibility domes.

分相粒の表面張力がマトリックスの表面張力より小さくなければならない。これは、系全体のエネルギーを小さくするために体積に対して表面積の小さい球状に析出することから解る。また、逆転している場合は、表面積が広いほど系全体のエネルギーが下がることになるため、球状ではなく、層状等の形で析出するものと考えられる。不混和ドームのPbOあるいはBaOに富む側の半分では、最初に析出してくる相が B_2O_3 相であり、図から明らかなように析出相の表面張力がマトリックスより小さい場合に相当する。したがって、この組成域では粒状の分相析出が見られない。また、分相粒を生成するには新たな表面を作るために、表面エネルギー相当のエネルギーの供給が必要となる。マトリックスと分相粒の表面張力の差は、分相粒の表面を作るのに新たに必要となるエネルギーを反映しているので、核生成のエネルギー障壁の目安となる。

図4.14で、PbO- B_2O_3 系を見ると、ドームの存在する組成域で表面張力はPbOの含有量に関係なくほぼ一定と見なせる。一方、BaO- B_2O_3 系の場合はドーム中央の組成から表面張力が急激に増加している。言い換えれば、PbO- B_2O_3 系では分相粒とマトリックス(B_2O_3 相)の表面張力にほとんど差がなく分相粒の核生成が非常に容易であり、また、BaO- B_2O_3 系では分相粒の表面張力が非常に大きいため核生成がし難い。したがって、BaO- B_2O_3 系において大きな分相粒が析出した理由の一つは、分相粒の表面エネルギーが非常に大きく析出のエネルギー障壁が大きく核生成が抑制され、結果的に、数少ない生成核が大きく成長したのと考えられる。

分相の新機能ガラス作製への応用に際して、BaO- B_2O_3 系は大きな分散粒を活用する場合に、そして、PbO- B_2O_3 系は微細な分散粒を活用する場合に適する。

4. 4 ケイ酸塩系融液の分相に関する研究

4. 4. 1 はじめに

アルカリ土類ケイ酸塩融液の安定不混和分相に関しては幾つかの研究例がある。不混和温度曲線(不混和ドーム)は相図の作成研究の過程で決められている。^{20,21)}しかし、分相が発生する温度域が2000℃付近という非常に高温であるため、ドーム全体の形が実験的に決められているものは少ない。また、分相速度に関しては殆ど調べられていない。

こうした高温に液相線を有する系で試料ガラスを作製するには、一般的にキセノンランプ光の集光加熱で

原料を溶解し、液滴を水中や双ローラーなどに落下させて急冷する方法が使われる。²²⁾高温を発生しやすくかつ急冷し易い構造のため、分相状態の途中経過を室温まで凍結して調べるのに適している。しかし、集光による加熱が主な熱源であるイメージ炉の場合、光の外乱により試料の温度を実測できないことが多く、また、少量の試料だけが加熱されているため温度制御が難しい。したがって、熱履歴が重要な要因である分相研究の場合にはかならずしも最良の方法とは言えない。

本研究では、SrO-SiO₂系について、分相の速度や得られる分相組織等を調査するため温度制御や温度計測が容易な新たなガラス作製方法により試料を調整し、安定不混和分相過程について研究した。

4. 4. 2 研究方法

試料作製は、図4.15に模式図を示した、高温ガラス溶融・急冷装置を用いておこなった。この装置は2300℃までの温度が発生できる電気炉部とその下部に位置する冷却室とから構成されている。ヒーターはタングステンのメッシュヒーターであり、酸素があると酸化して酸化物となり揮発してしまうため、炉内および冷却室中はアルゴンガスあるいはヘリウムガスで置換後、ガスを少量流して雰囲気を不活性に保ちなが

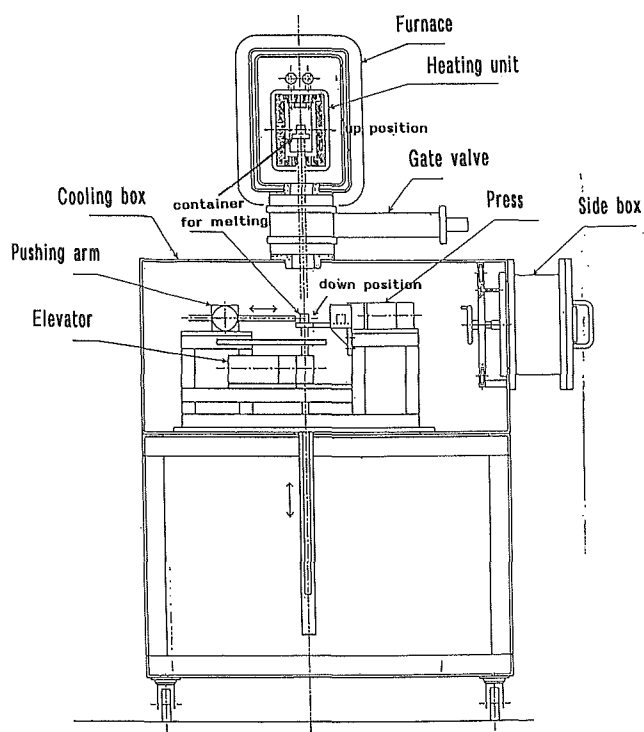


Fig.4.15 Schematic illustration of the apparatus for melting and cooling of high silica content batches

ら使用する。冷却室には炉内より取り出された融液の入った容器をそのままプレスして急冷する装置も設置されている。

原料には試薬特級の SiO_2 、 SrCO_3 を使用した。炭酸塩の分解により放出される炭酸ガスはタングステンのヒーターや遮熱板に悪影響を及ぼす可能性があるため、混合したバッチを 1000°C で約3時間予備加熱して炭酸を分解してから使用した。溶融に使用する容器は、 2000°C もの高温に耐えられるとともに、融けたケイ酸塩融液と反応しないような材質でなければならない。モリブデン金属は古くからこのような用途に使われている材料であるところから、モリブデン箔で容器を作製した。容器の寸法は約 $15 \times 15 \times 17.5 \text{mm}$ で、箔の厚みは $50 \mu\text{m}$ であった。また、この容器を、厚み $25 \mu\text{m}$ の箔で作製した約 $19 \times 19 \times 18 \text{mm}$ の寸法の容器に入れて、実験中に容器の破損等が発生しても炉内を痛めることのないようにして溶融した。さらに、容器とその保持台(タングステン製)との間にはタンタル金属箔($10 \times 10 \text{mm} \times 25 \mu\text{m}$)を一枚入れ容器と台の密着を防止し、加熱後の容器の回収をし易くした。

実験した組成は SrO を2.5%あるいは5.0%含有する2種類である。約6gの予備加熱後のバッチを容器に入れ、 1800°C 、 1850°C 、 1900°C で5分-120分加熱したのちすぐに冷却室に取り出して急冷するか、 $2.5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で不混和温度 -20°C の温度まで冷却したのち冷却室に取り出して急冷した。

所定の温度スケジュールで溶融・急冷して作製した分相ガラスの組織観察を実施した。組織観察には主に実体光学顕微鏡を使用した。

図4.16に、アルゴンガス雰囲気下で急冷中のモリブデン金属製容器およびタングステン金属製の試料台の温度の時間変化を示した。 1877°C より急冷した結果である。一点鎖線の部分は、試料台が炉内から急冷室に移動している時間で、温度測定が不可能であるため内挿により引いたものである。図より明かであるが、数秒の内に試料台、容器共に 1877°C から約 1500°C まで温度が下降しており、急冷直後の冷却速度が約 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ であることがわかった。試料台上での放冷でも数秒で数百度冷却が見込まれ、シリカが主成分であることを考え合わせると、数秒内に融液粘度が2桁以上増加、言い換えれば、Stokes-Einsteinの関係式から見積もって、数秒以内に拡散係数が100分の1以下に低下すると考えられる。したがって、試料台上での放冷でも、分相状態の凍結が可能であると判断された。また、ヘリウムガス雰囲気下の場合、ヘリウムガスが

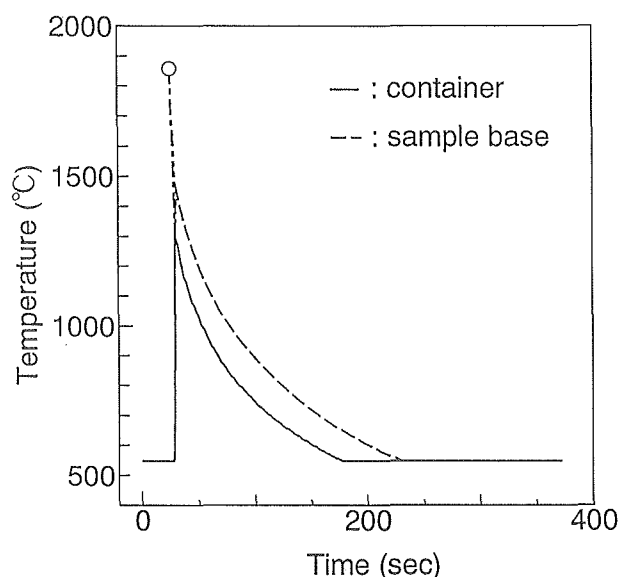


Fig.4.16 Change of the temperature of the container and the sample base on cooling from 1877°C

比熱があまり変わらずに熱伝導率がアルゴンガスより高いため、容器が更に速く冷却され、凍結効果が大きい。

4. 4. 3 研究成果

図4.17に、 $5\text{SrO} \cdot 95\text{SiO}_2$ (wt%)組成において 1850°C に2.5分保持した後急冷して作製した分相ガラスの透過実体顕微鏡写真を示した。上段がアルゴンガスの、また、下段がヘリウムガスの雰囲気下で溶融したものである。写真から明かであるが、アルゴンガス雰囲気下では大きい物で約 $200 \mu\text{m}$ の多くの気泡が残留している。一方、ヘリウムガス雰囲気下で作製した試料には全く泡が見られない。これはヘリウムガス分子がアルゴンガス分子よりはるかに小さく非常に拡散しやすい分子であることによる。したがって、ヘリウムガスを使用することにより気泡の残留しない試料が作製できることが明らかとなった。また、ヘリウムガスはアルゴンガスと比熱がほぼ同じであるものの非常に熱伝導の良いガスであるため、加熱にはより多くの電力を必要とする。このため最高使用温度はヒーターの投入可能電力の制限から約 2000°C 以下になり CaO-SiO_2 系の分相ガラスは現状のヒーターでは作製が難しくなった。また、下段の写真に見られる約 $200 \mu\text{m}$ 程度の暗い斑点状の部分は、細かい多数の分相粒の存在により光散乱損失が発生し透過モードで見たときに他より暗く見える部分である。融液に組成むらがあり、この部分の Sr 成分の濃度が高く、分相発生臨界温度が周囲よ

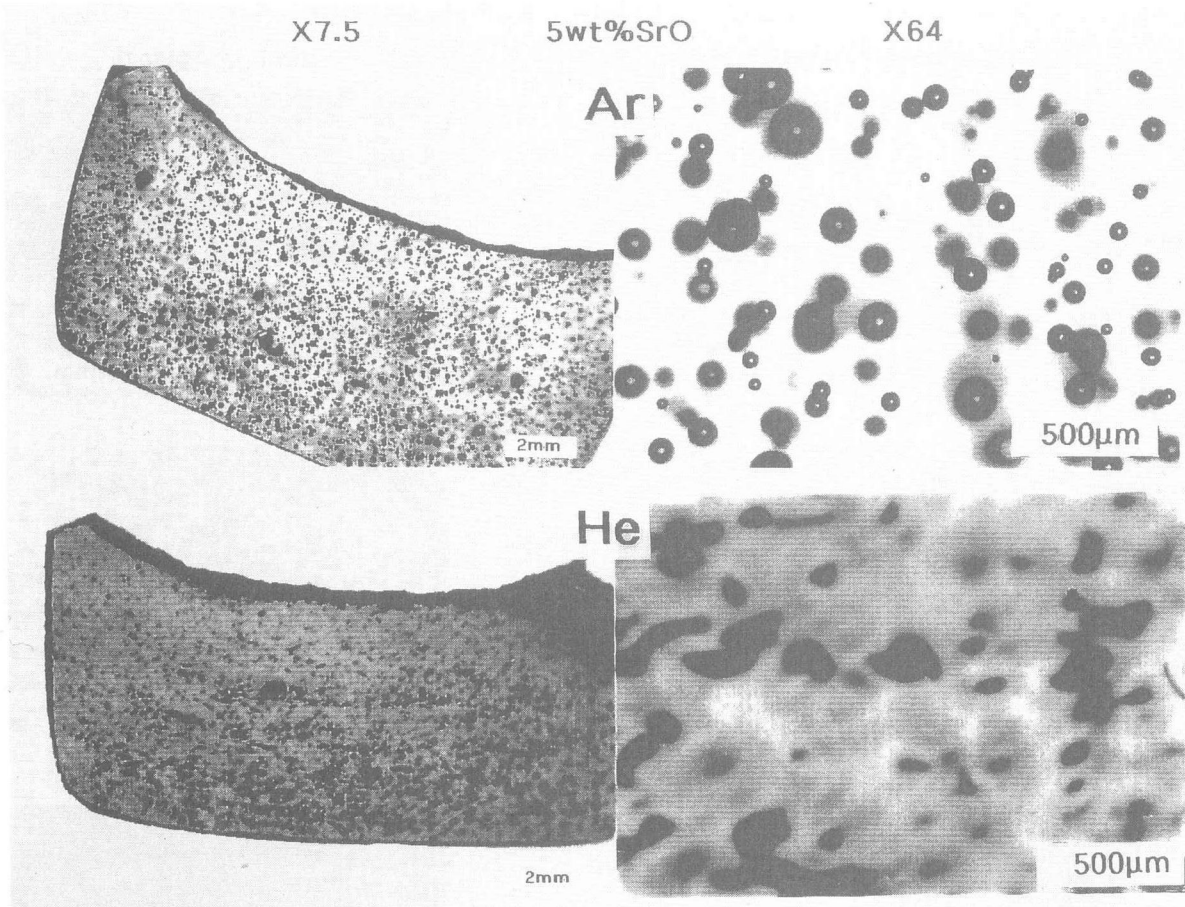


Fig.4.17 Optical micrographs of the glasses melted at 1859°C for 25min under Ar gas or He gas atmosphere

り高くなるため冷却過程で先に分相が始まったためであると考えられる。

図4.18(A)に、2.5wt%SrO含有組成において1800°Cで30分、60分、120分保持した後急冷して作製したガラスの実体顕微鏡写真(透過モード)を示した。30分保持ではまだ数多くの黒い斑点部が残存しているが、保持時間が長くなるとともにこの数が減少し、120分保持では30分保持の半分以下となっている。5wt%SrO含有組成において1850°Cで同様に30分、60分、120分保持した後の急冷ガラスの実体顕微鏡写真(透過モード)を図4.18(B)に示した。2.5%含有系より黒い斑点部分の数が保持時間の延長とともに顕著に減少しているのがわかる。これらは融液の均質化が保持時間の延長とともに進行していることを示している。

2.5wt%SrO含有組成において、1800、1850、1900°Cの温度で30、60、120分保持した後急冷して作製したガラスの実体顕微鏡写真より測定した1mm³当たりの暗い斑点部分の個数の平均値を図4.19に保持時間に対してプロットして示した。図から明かであるが、保持温度を高くして保持時間を長くすることにより均質な融液が得られることがわかる。これは高温ほど融液の

粘度が低下し拡散係数が大きくなるためである。5wt%SrO含有組成についても1850、1900°Cで保持して作製したガラスについて同様の結果を得ている。

図4.20に示した写真は、2.5wt%SrO含有組成において1850°Cで溶融作製したガラスの実体顕微鏡観察をより低倍率の暗視野で実施した時の写真である。明るい斑点部分は図4.4(A)、(B)では暗い斑点部分として観察された部分と同様にSr成分が高濃度に分布していることにより分相が優先的に発生した部分である。図4.4(A)、(B)の透過観察ではコントラスト不足で確認し難い部分もよりハッキリと不均質部分と確認できる。図4.21には、2.5wt%SrO含有組成のガラスについてこれらの暗視野観察から得られた明るい斑点部分の個数を保持時間に対してプロットした。図4.19、図4.21の比較から明らかであるが、暗視野での観察から1900°C、120分の保持でもコントラスト(むらの程度)は低くなるものの、まだかなりの斑点部分が残留していることがわかる。

図4.22は拡散係数の指標となる保持温度を粘度で割った値と保持時間の二次元座標面に、SrO含有量2.5,5.0wt%組成において測定した暗い斑点部分の個数

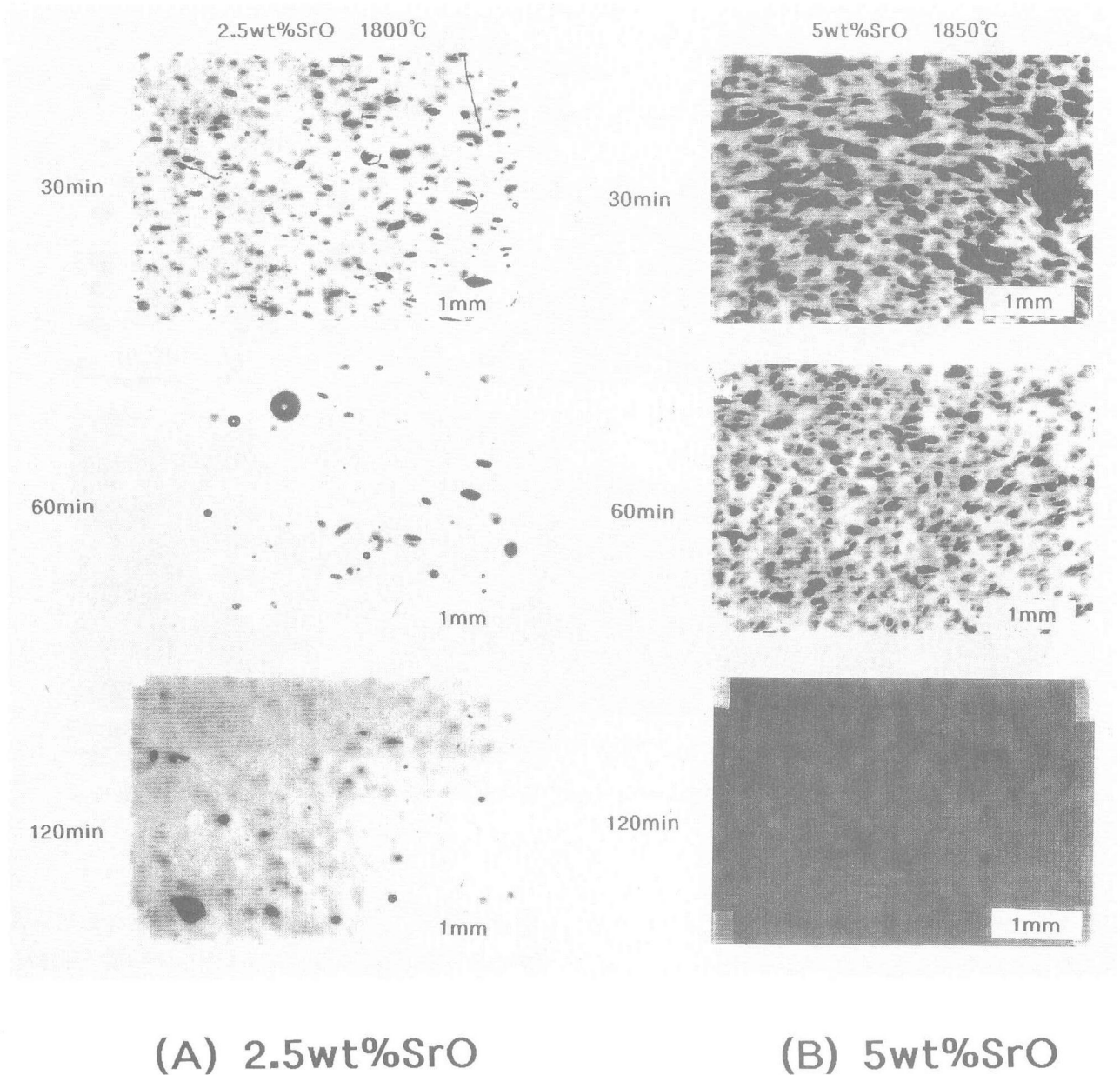


Fig.4.18 Optical micrographs of the glasses melted at 1800°C or 1850°C for 30, 60 and 120min

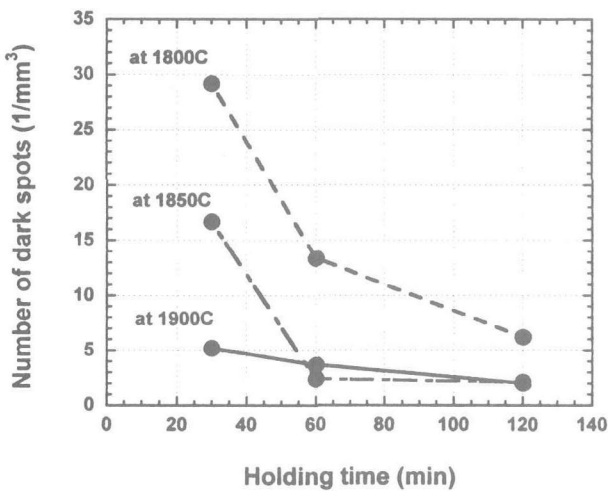


Fig.4.19 Plot of the number of dark spots against the holding time

を表したものである。円あるいは正方形の大きさが個数に比例するように表現されている。融液粘度は、文献値からそれぞれの組成および温度に外挿して求めた推定値である。温度/粘度の比は、Stokes-Einsteinの関係式において拡散係数と比例関係にあり、融液の拡散係数の指標となり得る。2.5,5.0%それぞれに集団となっており、均質化促進効果の予測パラメータとしてはこの2つの量(粘度、時間)の他に分相による全体の物質移動量が5wt%系の方が多いたことを考慮しなければならないと考えられる。図から言えることは、均質化促進には保持時間の長さよりは温度上昇の方が効果的であることであり、2.5%では1850°C、1時間以上の、また、5.0%では1900°C、1時間以上の加熱保持が必要であることがわかる。

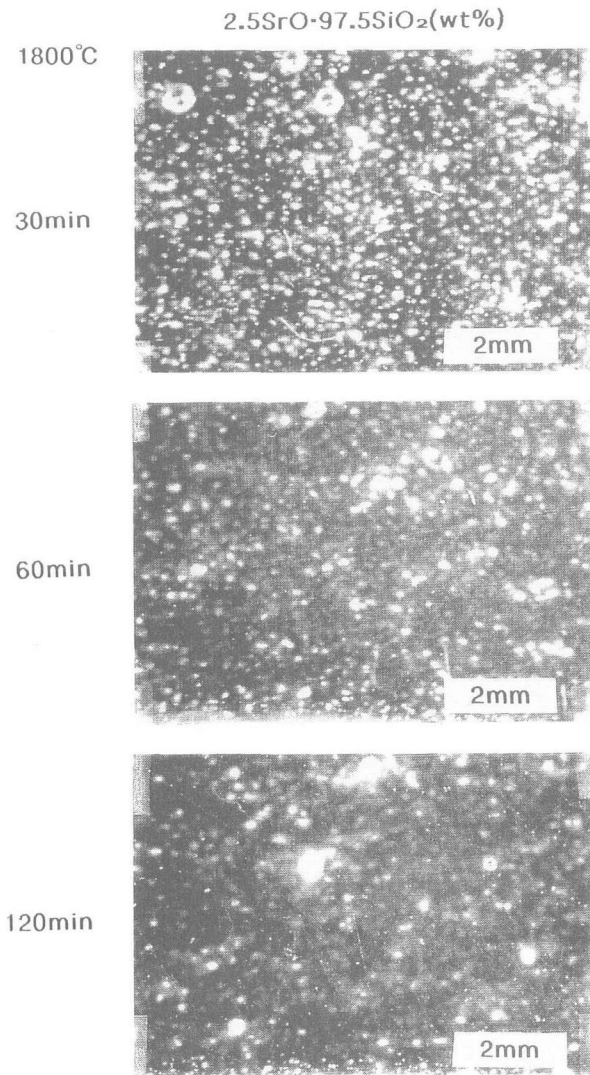


Fig.4.20 Dark field optical micrographs of the glasses melted at 1800°C for 30, 60 and 120min

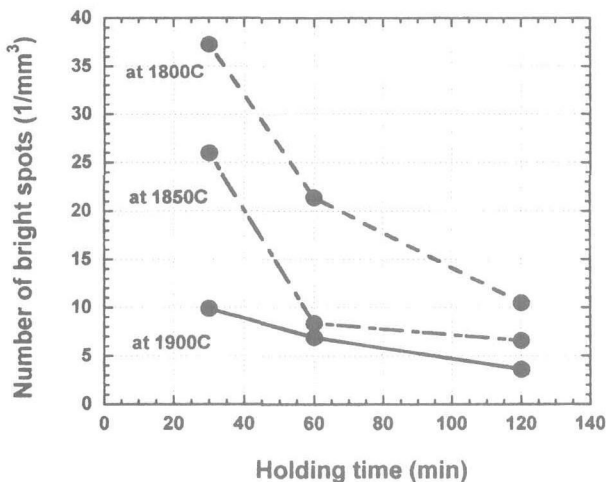


Fig.4.21 Plot of the number bright spots against the holding time

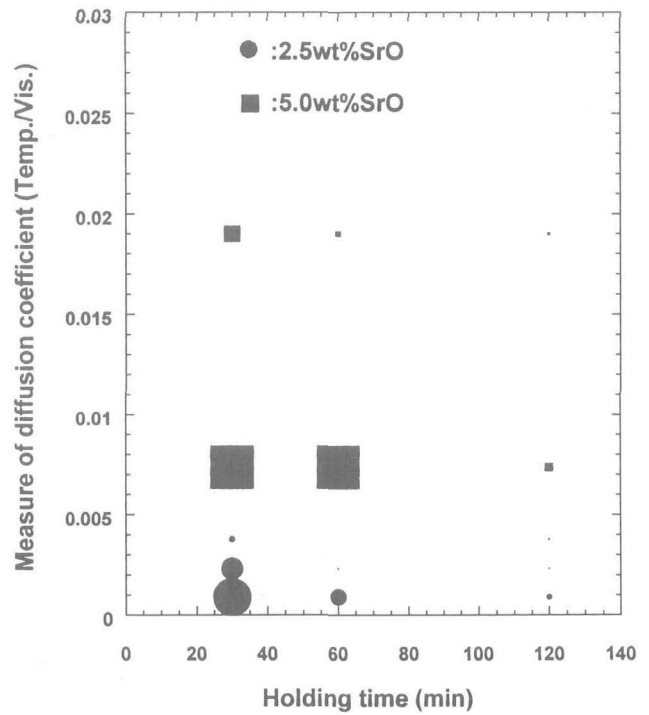


Fig.4.22 Correlation between the number of dark spots and the parameter of temperature/viscosity or the holding time

ガラス融液の均質化促進には種々の方法が用いられる。古くから行われている方法は融液の攪拌による均一化である。均質性が重要視される光学部品用のガラスはいまでも攪拌により均質化が進められている。ただ、本研究のような高温でもなおかつ粘度の高い融液からのガラス作製には、攪拌装置そのものを設置する事が困難であるため、確実な方法ではあるが用いられない。攪拌に代わる効果的な方法の一つが再溶融である。再溶融は一度粗溶融して作製したガラスを砕いて再度溶融する方法である。ガラスを粉碎する時点で、粉体状態での攪拌が進められ、丁度融液を攪拌したのと同様の効果をもたらされる。本研究では、より粘度が高く均質化が難しい2.5wt%SrO組成のガラスについて、1800°Cで30分溶融・急冷して作製したガラスを粉碎し再溶融を行った。再溶融は1850°Cで60, 120分、また、1900°C30分、60分の条件で実施した。得られたガラスの透過実体顕微鏡写真を図4.23に示した。図4.23における暗い斑点部分の個数は通常の1900°C120分溶融の場合の個数以下であった。暗視野観察の結果も同様であった。再溶融がかなり均質化に効果的であることが明らかとなった。

図4.24は、2.5wt%SrO含有ガラスについて、各溶融条件において得られたガラスの明るい斑点部分の個数、1000nm、400nmにおける透過率T1000、T400そし

Remelting 2.5SrO·97.5SiO₂(wt%) Phase separated glasses

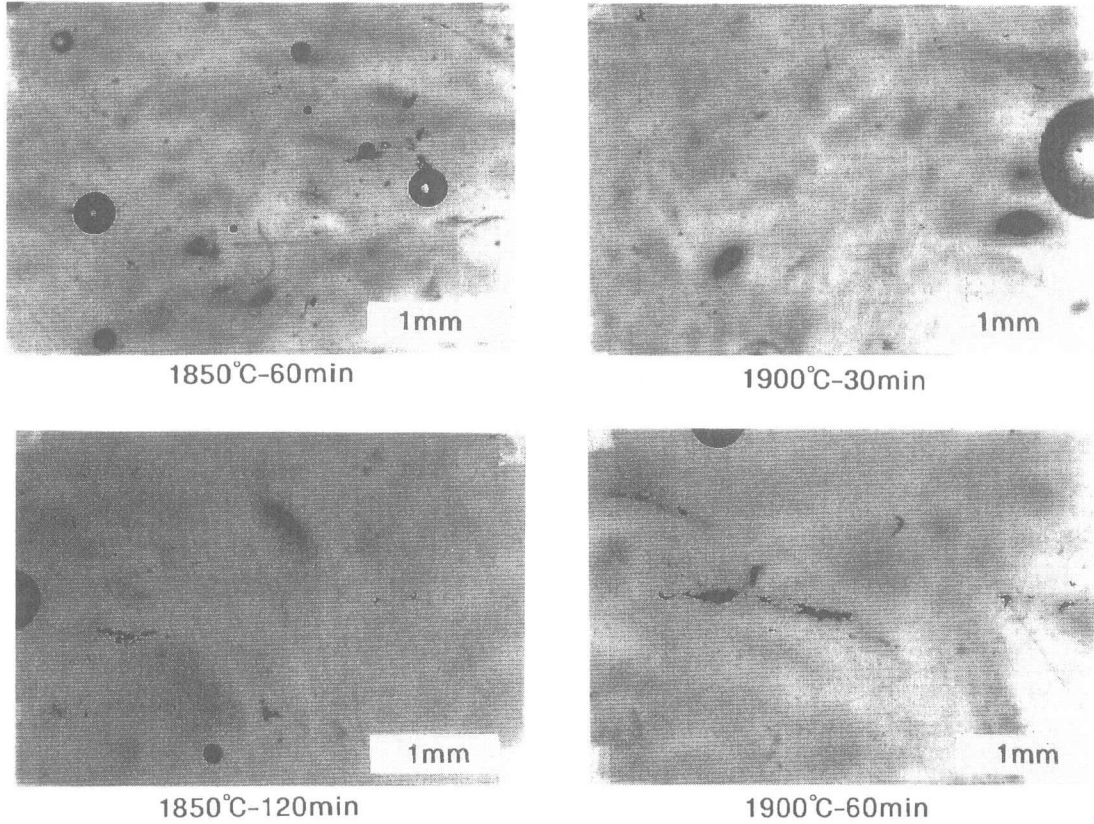


Fig.4.23 Optical micrographs of the glasses prepared by remelting the frits (1800°C, 30min) at 1850°C for 60, 120min and at 1900°C for 30, 60min

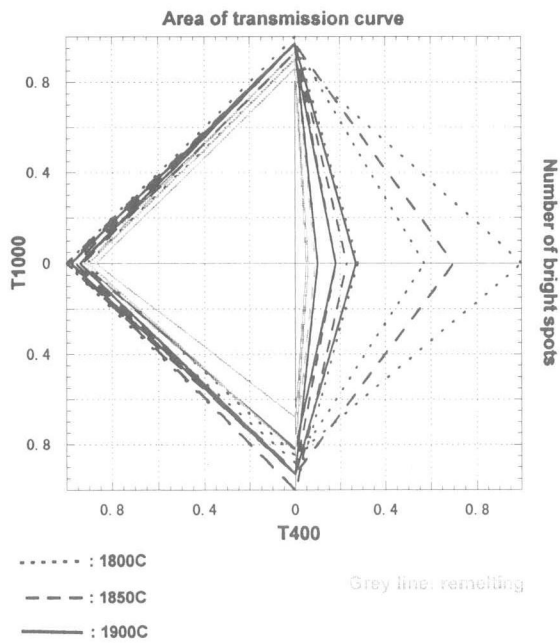


Fig.4.24 Correlation among the homogenization parameters of the glasses

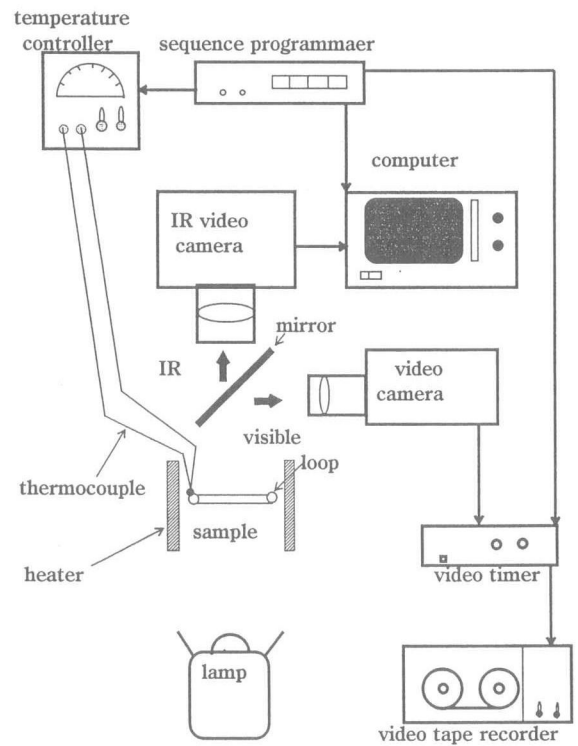


Fig.4.25 Block diagram of the setup for the in-situ observation of phase separation

て単位厚み(1mm)における透過率曲線の400-800nmの波長域における面積の4つのパラメーターを極座標平面にプロットしたものである。この透過率曲線の面積は、それぞれのガラスの透明度を、また、T1000は1ミクロン程度の比較的小さな斑点状に見える不均質部分の数を、また、T400は微視的な分相の進行具合を反映する量と考えられる。即ち、T1000が高いほど均質で、また、T400が高いほど急冷過程で分相が進行していないことを示唆する。また、面積は大きいほど透明度が高く、均質かつ分相が進行していないことを意味する。したがって、分相の出発点となる均質な融液を得る条件には、面積が大きく、明るい斑点の個数は少なく、T1000、T400ともに高いガラスが得られる条件が良いことになる。図から明らかであるが、再熔融はガラスをこの条件に近づける効果があることがわかる。ただ、再熔融時間が長いとT400が通常の方法に比べて小さくなる傾向があり、あまり熔融時間を長く採らない方が良いと考えられる。また、1900℃、120分の熔融でもほぼ同等の効果が得られている。また、T1000、T400に関して再熔融の方が低下する傾向があるのは、再熔融用にガラスを粉碎する過程で、粗熔融ガラス表面に含まれていた不純物(還元により生成したと思われるSi金属など)の混入があり、結果的に再熔融後のガラス中に黒色不純物として残留していることが透過率を下げの一つの原因と考えられる。

分相観察の出発点としては出来るだけ均質な融液であることが望ましい。したがって、再熔融以外の均質化促進の方法の検討も必要となる。ゾルゲル法による均一バッチの作製、あるいは、湿式混合によるガラスバッチの均一化などの方法が考えられる。これらの場合にも、種々の溶媒などの不純物をきれいに除去する必要があるが、再熔融法より不純物の混入が発生し難いものと考えられ、今後試みるべき方法と考えられる。また、融液粘度を低下させる第3の成分を添加して、より均質化が進行し易い組成とすることも考慮すべき課題であろう。

今後、さらに有効な均質化促進の手段を適用するとともに、安定した融液から分相ガラスを作製しその分相進行過程について研究する。

4. 5 微小重力環境下の分相その場観察

4. 5. 1 はじめに

地上の重力環境下では、浮力、対流、静圧力など密度差に起因する種々の現象が融液中に発生する。対流は拡散イオン種の濃度分布を乱す原因であり、拡散過

程に大きな影響を及ぼす。浮力は析出した結晶や分相粒などに浮上や沈降を起こさせるため、分相粒などの分散に偏りが生じる。また、静圧力は、融液中の深さにより分相粒等を押す力に差が出来てしまうので、分相粒等の変形(扁平化)を生じさせる。したがって、微小重力環境下においては、分相粒は真球状となり、これらが均一に分散した分相構造が達成されると期待される。真球状粒子の均一分散が前提となる複合材料などの作製には理想的環境である。また、学術的な分相科学の立場から考えても、重力あるいは微小重力の環境が分相過程にいかなる影響を及ぼすかについての知見は、分相機構の理解に非常に重要な情報となる。

微小重力環境下の実験には、落下塔(微小重力持続時間<10秒)、航空機(<20秒)、弾道飛行ロケット(<6分)、そして、スペースシャトル(≥ 1 週間)の主に4種類の手段が利用される。本研究では、微小重力持続時間4.5秒の落下塔を利用してBaO-B₂O₃融液の分相その場観察を実施した。

4. 5. 2 研究方法

利用した落下塔は、岐阜県土岐市の(株)日本無重量総合研究所の所有する施設で、落下距離約100m制動距離50mのもので、4.5秒間の微小重力環境を提供する。カプセルは直径900mm、高さ2280mmのサイズで、直径1.5mのシャフト中を落下する。

実験に使用した組成は4BaO・96B₂O₃(mol%)であり、不混和温度は温度勾配炉で1160℃¹⁴⁾、本研究前節の実験のその場観察から冷却過程において1120℃である。試料ガラスの作製方法は前3節の研究方法に準じた。

図4.25にその場観察装置のブロックダイアグラムを示した。試料融液は直径3mmの白金ループ(線径0.5mm)に膜状に張られた。膜厚はおよそ0.5mmであった。融液膜の形成は、白金ループに直接通電しループを赤熱した状態で試料ガラス片を押しつけるようにして行った。融液膜を着けた白金ループを、白金ボビンヒータ内に設置し、試料セル内をアルゴンガスに置換した。白金ループには、Pt-Pt13%Rh熱電対を融着し、白金ループの温度を直接計測した。熱電対は温度制御器に結線し、白金ループの温度で全体の温度を制御した。試料融液膜に100wのハロゲンランプ光を照射し、透過光を可視光と赤外光にSiミラーを使用して分光した。可視光はビデオカメラに導きビデオ可視画像として記録した。撮影視野は、150x200 μ mで、ビデオプリント上で拡大倍率550倍であった。赤外光は

サーモグラフカメラに導き、3.6-4.6 μ mが動作波長帯である2次元In-Sb-CCDにより検出した。赤外光イメージはコンピュータ処理により熱画像に変換した。倍率は、ビデオプリント上で6.7倍であった。

実験では、まず試料を1170℃に加熱して数分保持し、融液を均質化した。均質化操作後、落下待機温度である1155℃までゆっくり冷却しそのまま保持した。1155℃保持に必要な電力は約80Wであった。落下信号を搭載コンピュータが受信した直後に電力を20%程度カットして融液を所定の速度で冷却した。

落下実験に先だって、落下実験手順の動作試験を実施した。この際、試料膜の均質化操作を施しても膜の透明性が確保されなかった時は、他の試料付きループに交換し、再度動作試験を実施した。融液膜の組成がバッチ組成を反映していない可能性があるが、本動作試験において1160℃で均質化が達成できるか否かがちょうど融液組成の簡単な検査となった。

4. 5. 3 研究成果

図4.26に、落下中の重力加速度の値および白金ループの温度変化を示した。温度は時間に対して直線的に減少し、冷却速度は4.4℃/秒であった。加速度の値は、センサーのノイズレベル $\pm 2 \times 10^{-3}g$ を伴っているが、落下中はほぼ平均的に0gに保持されていた。

図4.27に落下直前の試料周辺のサーモグラフ像を示した。カラー原図のモノクロ版であるので多少判別し難いが、ループ内の融液の温度はほぼ均一であった。また、サーモグラフの示す温度値と白金ループに融着した熱電対の指示温度とは約100℃の差があった。サーモグラフの輝度を温度に変換する際には物質の放射率で補正をしなければならないが、融液の放射率が不明であるので、指示値に差がでるのは十分考えられることである。図4.28には、サーモグラフより作成した、ループの直径を含む線上での落下中の温度変化の様子を示した。グラフの右側の軸には、熱電対融着位置でサーモグラフと熱電対の指示温度が同じになるように、サーモグラフの温度を補正した値を示した。図4.28の示すように、拡大して温度分布を調べると、ループ内では10℃以内の幅で温度の変動が見られる。しかし、分相その場観察を実施している場所は、ループ中央の非常に狭い領域であるので、ビデオの視野内での温度分布はほとんど無視できると考えられる。

図4.29に、落下時の可視画像をコンピュータ処理により2値化処理したものを示した。微小重力環境になってから2.25秒後(相当温度は熱電対指示値で

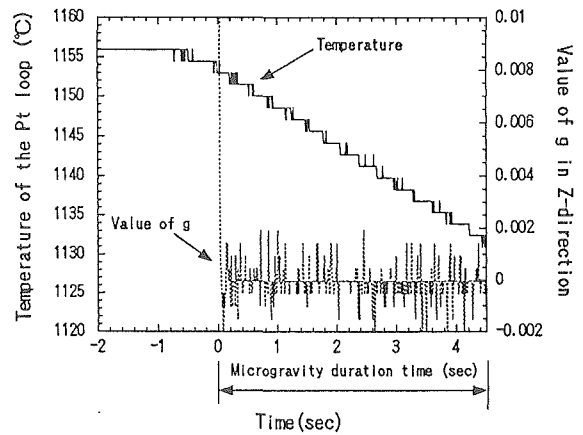


Fig.4.26 Change of the temperature of the Pt loop with a sample melt and the g-value during drop test

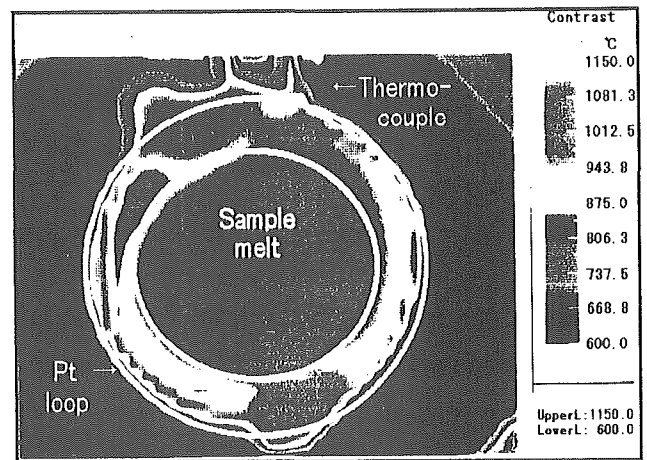


Fig.4.27 Thermograph of the sample system just before going into microgravity environments

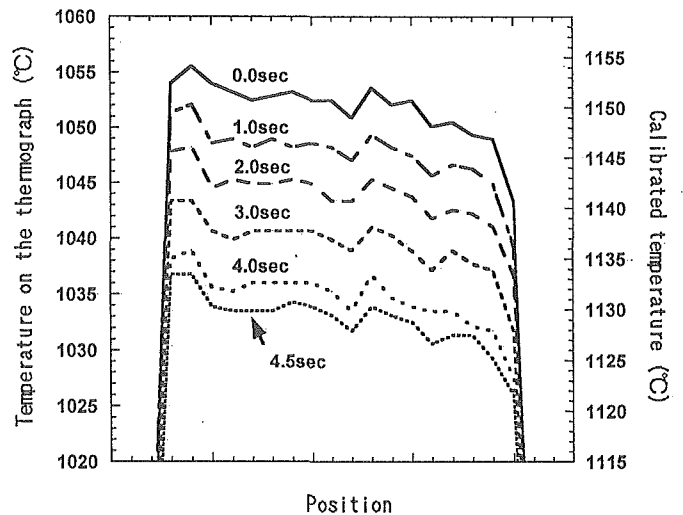


Fig.4.28 Temperature profiles on a diameter of the loop with sample melt during drop test

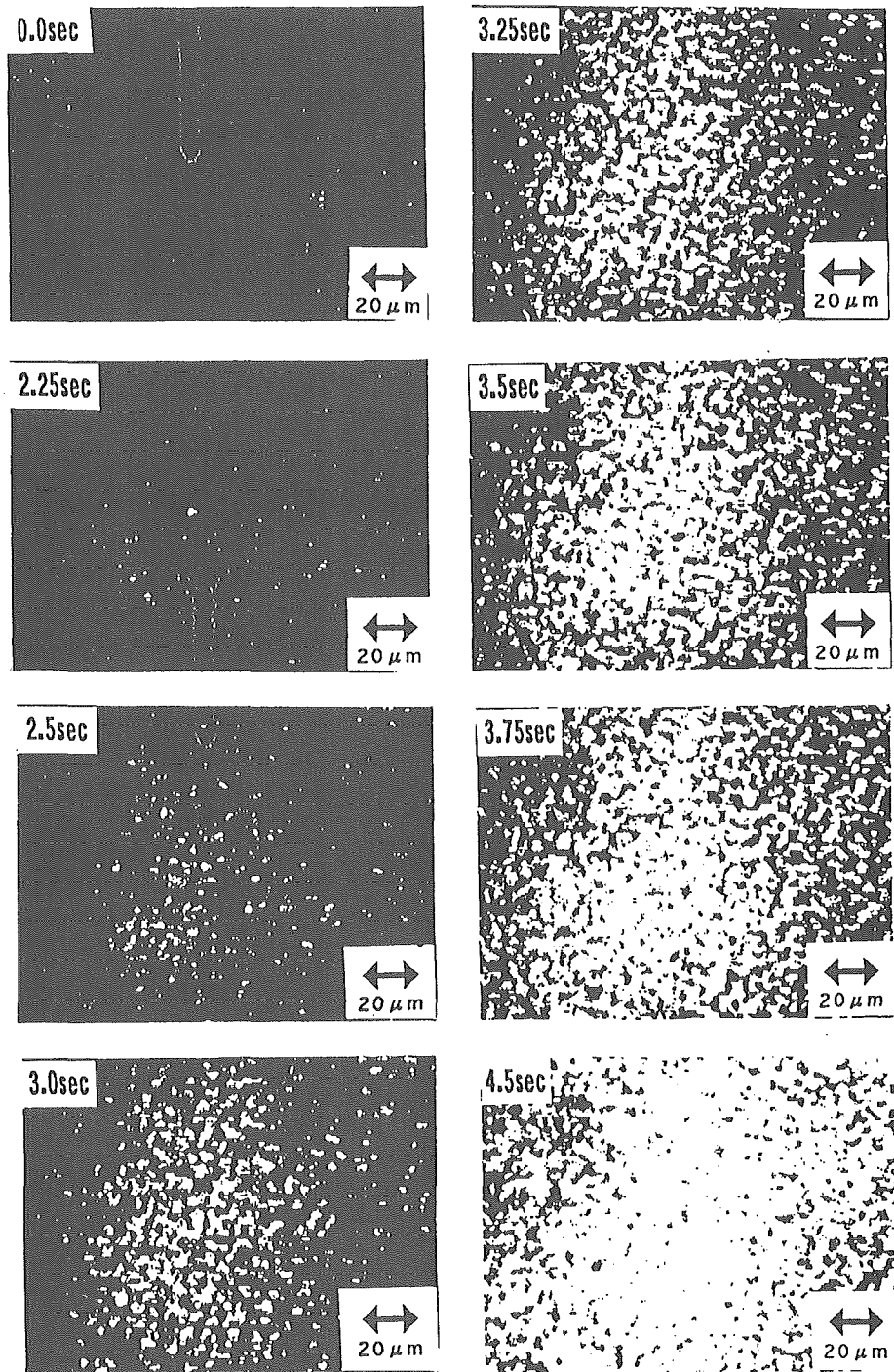


Fig.4.29 Black and white images of the video snapshots of the sample melt during drop test

1143℃)に分相粒の析出が初めて観察され、その後急激に増加していく様子が捕らえられている。4.5秒の落下塔で分相粒の析出が直接観察されたのはこれが世界で初めてである。成長についてはあまりはっきりとはわからないが、3秒後には数 μm まで成長している。

落下実験前の動作試験の結果(重力下)と実際の落下塔実験から得られた結果とを比較して、重力下と微小重力下の分相の特徴を定性的に比較した。冷却速度はどちらも4.4℃/秒で、おなじであった。

その結果、

- 1) 微小重力下では、分相粒の析出が重力下実験より約1秒ほど遅れて観察された。
- 2) 分相粒の数の増加が、微小重力下では遅く観測された。

1), 2)の差異は、微小重力下ではなんらかの理由で分相粒の析出が抑制されることを示唆している。定量的な比較研究を行うには更に種々の組成や冷却速度で観察実験が必要であり、今後の課題である。

未だ、本研究は始められたばかりであり、今後のデータの蓄積により分相機構究明に有効な知見が得られるものと期待される。

本研究での分相過程その場観察は、4.5秒の落下塔実験では世界で初めてであり、と同時に、比較的手軽に微小重力実験が実施出来る落下塔でも分相析出観察が可能であることが明らかとなったことは、今後の分相研究に新たな道を開いたものと確信する。

参考文献

- 1) R.K.Jain & R.C.Lind, *J.Opt.Soc.Am.*, **73**(4) p647 (1983)
- 2) T.Takamori & M.Tomozawa, *J.Am.Ceram.Soc.*, **59**(9-10) p377 (1976)
- 3) H.P.Hood & M.E.Nordberg, US Patent 2215039 (1940)
- 4) for example) N.F.Borrelli & D.L.Morse, *Appl.Phys.Lett.*, **43** p992 (1983)
- 5) R.F.Geller & E.N.Bunting, *J.Res.Natl.Bur.Stand.*, **18** p585 (1937)
- 6) D.J.Liedberg, C.G.Ruderer and C.G.Bergeron, *J.Am.Ceram.Soc.*, **48** p80 (1966)
- 7) J.Zarzycki & F.Naudin, *Phys. Chem.Glasses*, **8** p11 (1967)
- 8) P.B.Macedo & J.H.Simmons, *J.Res.Natl.Bur.Stand.* **78A** p53 (1974)
- 9) J.Podlesny, M.C.Weinberg, G.F.Neilson and A.Chen, *J.Mat.Sci.*, **28** p1663 (1993)
- 10) J.H.Simmons *J.Am.Ceram.Soc.*, **56** p284 (1973)
- 11) R.H.Doremus, *Glass Science* (John Wiley & Sons, New York, 1973), p59
- 12) *ibid.*, p64-65
- 13) E.M.Levin & H.F.McMurdie, *J.Res.Natl.Bur.Stand.*, **42** p131 (1949)
- 14) E.M.Levin & G.W.Cleek, *J.Am.Ceram.Soc.*, **41** p175 (1958)
- 15) H.Yinnon & D.R.Uhlmann, *J.Non-Cryst.Solids*, **54** p253 (1983)
- 16) T.Kemeny & J.Sestak, *J.Thermochim.Acta*, **110** p113 (1987)
- 17) E.E.Shpilrain, K.A.Yakimovich & A.F.Teitsarkin, *Teplofiz. Vys.Temp.*, **9** p67 (1971)
- 18) L.Shartsis & H.F.Shermer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **37** p544 (1954)
- 19) O.V.Mazurin, M.V.Streltsina & T.P.Shvaiko-shvaikovskaya, *Handbook of glass data-B* (Elsevier, Amsterdam, 1985)
- 20) E.M.Levin & S.Block, *J.Am.Ceram.Soc.*, **40** p95 (1957)
- 21) I.A.Bondar & N.A.Toropov, *The Structure of Glass Vol.3* (Consultants Bureau, 1964) p35
- 22) ニューガラスハンドブック編集委員会編, ニューガラスハンドブック(丸善, 東京, 1991), p172

第5章 その場状態解析に関する研究

インテリジェント材料の創製のため、物質・材料について特有の性質を探るとともに可能な限り原子・分子レベルに遡って本質的理解を図ることが重要である。

非晶質構造の特徴は既に述べたように短距離において秩序を示すが、物質全体に渡っては原子配列が乱れていることである。しかもネットワークを形作る構造単位として多種・多様な配位多面体が形成されるが、それらの種々の配位多面体の存在様式やそのつながり方は外部環境に密接に関連しており、それらの電子・構造環境を変えることにより、種々の特性を導き、機能化するという視点での研究が考えられる。そのためには物質の基本的性質・構造の解明が必要であり、いろいろな手法・手段で原子・分子レベルでの素性解析を試みている。ここでは熱や光等により誘起された非晶質物質の状態変化のその場観察を中心に解明し、インテリジェント性発現の機構を調べた。最初に非晶質物質の構造変化に対する時分割の動的観察を行うためのX線その場解析装置を試作した。それにより、脱炭酸を示す典型的な物質であるCalcite (CaCO_3) の高温構造変化及び種々のテルル酸塩ガラスの結晶化のその場観察を行い、変化過程の動的解明を試みた。また電子線照射により材料に、例えば欠陥を導入することで、材料の構造や組織の変化を誘起させ新しい機能性を付加することが考えられる。ここでは透過型電子顕微鏡中で各種材料に電子線を照射し、誘起される構造変化過程、特に鉛の析出に異常現象を示す鉛珪酸塩ガラスを対象とし高分解能観察したものである。

5.1 高温X線時間分解型その場解析装置

5.1.1 はじめに

粉末X線回折法は物質の構造解析の有効な手法の一つである。しかしその解析手法では、通常ゴニオメータ走査の比較的長い測定時間が必要なため時間分解型の動的な測定には充分威力を発揮できない。最近、Barnea¹⁾がデバイシェラー(Debye-Sherrer)光学系でイメージングプレート(IP)と位置敏感検出器(PSD)を用い、キャピラリ試料からの回折X線の高速測定システムを導入した。一方虎谷ら²⁾は六本のシンチレーションを備えた多連装X線回折測定システムを開発し

た。両者のシステムとも相転移前後の構造を幾分短時間で解明するのに威力を発揮するが、前者は正確な測定に難があり、後者は本質的に角度分散型であり、構造変化の動的観察にはまだ不十分であると思われる。そこで光に依って誘起される構造変化や高温下における構造変化をできるだけ短時間でその場観察を行い、動的に観測するための高温X線回折装置を試作したものである。

5.1.2 装置化

物質はいろいろな状態をとる。図5.1.1に典型的な構造変化を示す。このように気体、液体(融体)、固体(結晶体、非晶質体)間の構造変化ばかりでなく、種々の現象に基づく状態変化がある。その根底にある構造変化や性質変化をインテリジェント基本機能と結び付けるために、その変化現象自身とその過程を知ることが大切である。従って、いろいろな構造変化に対応できるシステムが要求される。それらの要請を受け以下の研究目的に沿って装置が考えられた。

①通常状態の構造の精確な解明

非晶質状態：動径分布分布解析に対するX線強度

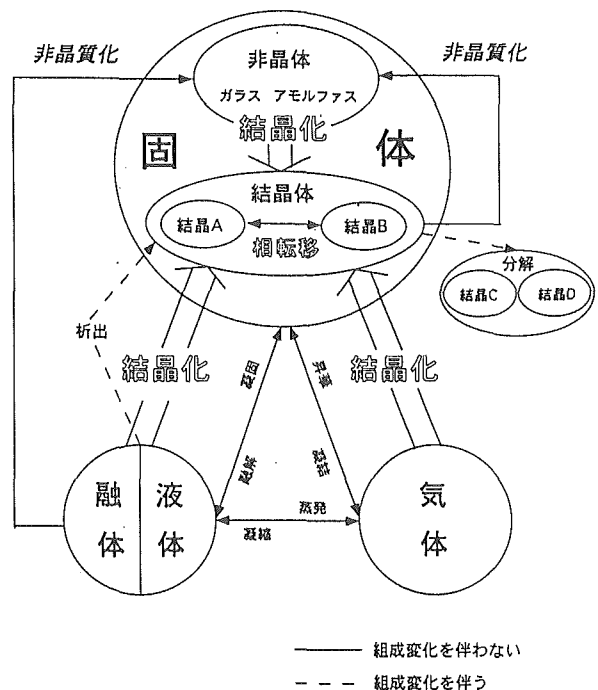


Fig.5.1.1 Typical changes of state found in materials.

測定

結晶物質：リートベルト解析法に対するX線強度測定

②光誘起や高温下での構造変化前後の正確な構造解析

③いろいろな構造変化(相転移, 結晶化, 溶融現象や固化現象等)の間の様子を動的に観察

これらの研究目的を達成するために実際の装置設計では以下の要素を採用した。

①液体や融体も取り扱えるように試料が水平を保てるようにゴニオメータは縦型を基本とした。

②粉末試料の正確なデータ収集には通常Bragg-Brentano光学系が用いられる。図5.1.2 a にBragg-Brentano光学系³⁾を示す。この装置の光学システムにも一定のゴニオメータ半径を持ち $\theta - 2\theta$ 走査が可能で集中光学系を持つBragg-Brentano光学系を採用している。

③回折線の高速データ収集にはSeeman-Bohlin光学系が使われる。図5.1.2 b にSeeman-Bohlin光学系⁴⁾を示す。この光学系は通常高速ラウエカメラ法と呼ばれるように、データ収集はフィルムが使われる。この場合、一回の測定は早くできるが、迅速で連続的な測定は困難である。そこで本装置においては、フィルムの代わりに位置敏感検出器(PSD)を採用した。

④二つの異なった光学系を結合させ、一つの装置に

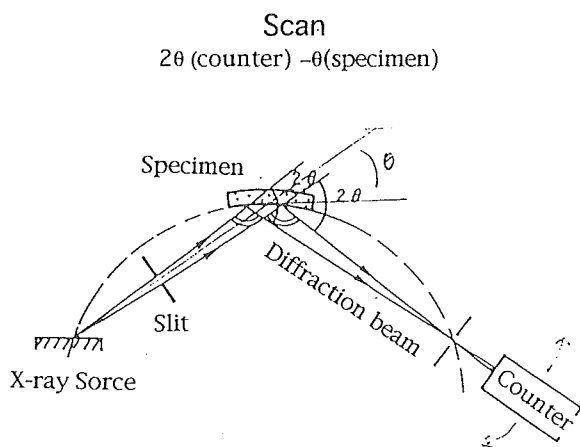
まとめあげるため、図5.1.3に示されるような結合光学系を考えた。すなわち湾曲型モノクロメータからの入射X線がモノクロメータ、回折線並びにゴニオメータ各々三つの集中円の交点に焦点があるように配置することである。それはあたかもその交点に第二の点光源があるかのようにすることである。この結合光学系において初めてBragg-Brentano光学系とSeeman-Bohlin光学系の両方が使用可能となる。この結合光学系におけるSeeman-Bohlin光学系は回折X線の検出部分であるPSDが一定の曲率を有しており、各々の回折の集中円に対応できない。従って入射X線に対する試料面の傾斜角に対応し、回折線に広がりができる。傾斜角に対する回折線の半価幅の広がりの様子を図5.1.4に示す。回折角の広い範囲の測定に対する角度精度を考慮し、本装置においては、傾斜角として $\alpha = 20^\circ$ を選択している。この結合光学系において、二つの光学系を順次使用することにより、正確な測定と迅速な測定が可能となる。

5. 1. 3 装置の概観

図5.1.5に装置の写真を示す。装置は回転対陰極を備えたX線源(最高60kV, 300mA), 湾曲型モノクロメータ, 高温炉及びレーザー照射機構を備えた縦型ゴニオメータと検出器で構成されている。検出器は三つの違ったタイプが用意されている。シンチエリションカウンタ(SC), Perutier型半導体検出器(SSD)と位置

Bragg-Brentano optical system (Focusing method)

Precise measurement of X-ray diffraction profile



Seemann-Bohlin optical system (Rapid Laue camera method)

Rapid-diffraction data collection through wide range of diffraction angle

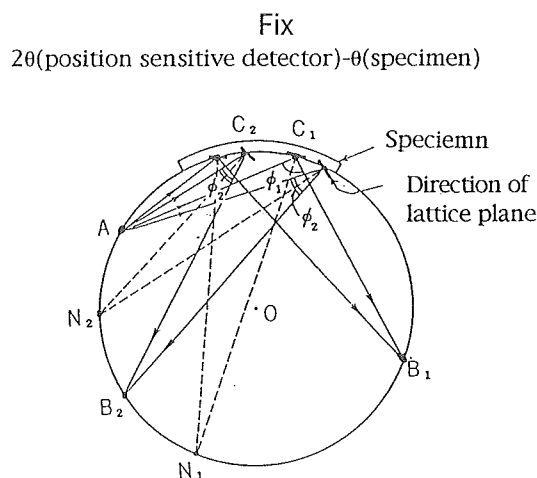


Fig.5.1.2 Basic optical systems applied to present X-ray instrument : a) Bragg-Brentano optical system and b) Seeman-Bohlin optical system.

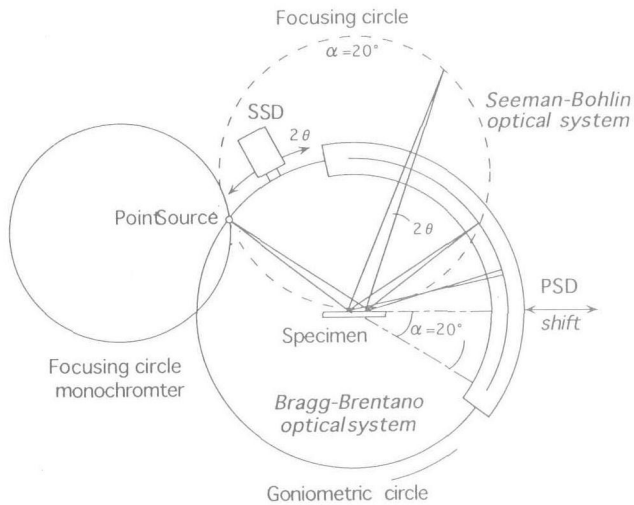


Fig.5.1.3 A Present optical system combined two different optical systems shown in Fig.5.1.2a, b.

Table 5.1.1 MAC function

Max. number of Measurement	Units of Used Channel				
	4096	2048	1024	512	256
1 6	○	○	○	○	○
3 2		○	○	○	○
6 4			○	○	○
1 2 8				○	○
2 5 6					○
Angle Resolution $\Delta 2\theta/\text{ch}$	0.03°	0.06°	0.12°	0.24°	0.48°

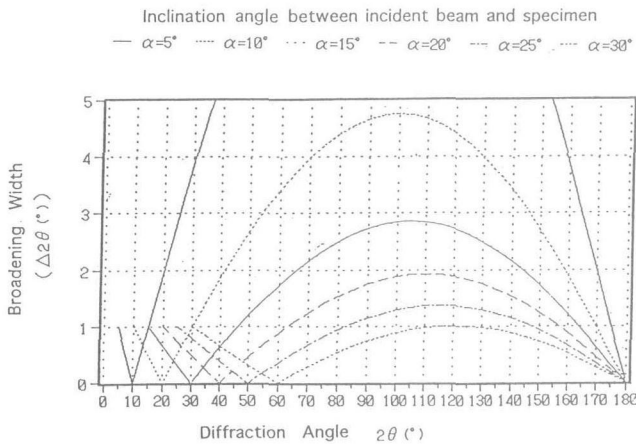


Fig.5.1.4 Broadening of diffraction peaks resulted from combination effect of inclination and diffraction angles.



Fig.5.1.5 Photograph of the present apparatus.

敏感検出器(PSD:inel 120型)であり、SC及びSSDはBragg-Brentano光学系に、PSDはSeeman-Bohlin光学系に用いられる。さらにこの装置で特有用な装備として64Kのマルチチャンネルアナライザーが組み込まれている。

5. 1. 4 装置の特徴

a) マルチチャンネルアナライザー(MCA)

この装置システムでは4K(最大4096チャンネルに分割使用できる)のMCAが16台(合計64K)搭載されている。測定に対しこの64KのMCA16台が連続し時間の損失なしに使用できる。またPSDに対するMCAの分割割当方式は多岐・多様に渡る。表5.1.1に可能な分割

割当の仕方及び角度分解能を示す。例えば、PSDの測定角度($2\theta = 0^\circ \sim 120^\circ$)に対するMCAの割付は256から4096チャンネルまでの5種類が選択できる。4096チャンネルを選択した場合、一回の測定は4096chx16回まで時間の損失なしで測定できる。256チャンネルを選択した場合は256chx256回の連続測定が可能である。ただし、各々のチャンネルは各々の角度分解能を有しており、4096チャンネルが一番精度がよく、当然ながら256チャンネルが一番悪いが、連続の測定回数が多くとれる。従って測定の目的に合わせ、両者の特性を考慮し選択することになる。その他、MCAのチャンネルにゲートを設けて特定のX線回折ピークの

変化のみを精密に追うこともできる。

b) 各検出器角度分解能

図5.1.6にSC, SSDとPSDで測定したSiのX線スペクトルを示す。角度分解能はSSDが一番高く、次いでSCである。PSD測定は両者に比べるとブロードであるが、後で示すように構造変化に対応するX線のスペク

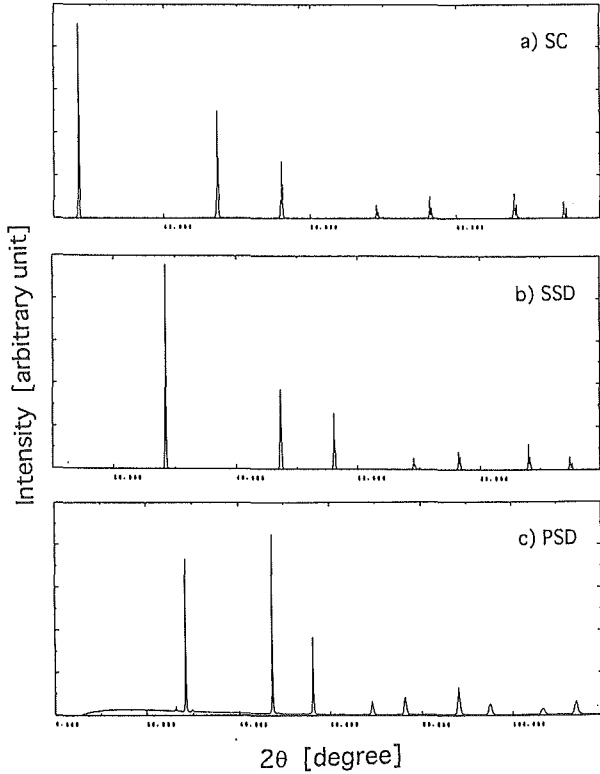


Fig.5.1.6 X-ray diffraction spectra of Si taken by a)SC and b)SSD set in the Bragg-Brentano, and c)PSD, in Seeman-Bohlin optical systems.

トルの変化を議論するには充分であると思われる。

c) MCAチャンネル割当によるX線スペクトルの解像度

MCAの使用チャンネル割当に依存する角度分解能は原理的には表5.1.1に示されているが、実際のX線スペクトルの解像度を図5.1.7に示す。SCで測定したX線スペクトルも比較のため同時に示した。図から分かるように256chの場合の角度分解能は極めて悪い。X線強度分布に関しては、この装置の特性上、約 $2\theta = 30^\circ$ 以上でSCとほとんど一致する。

d) 測定時間に対するX線強度の揺らぎ

SiのX線スペクトルに関し、測定時間を変え、繰り返し測定を行った。装置本来の持つ時間分解能は最小測定時間が1 m秒であるが、X線源のパワーとの関係もあり、1秒以下の測定時間では繰り返し測定に対する強度の揺らぎが大きく、実質的には1秒以上の測定時間が要求される。

e) X線スペクトルに及ぼすMCAチャンネル幅と測定時間

図5.1.8に各々のチャンネル幅で測定時間を変えて得たSiのX線スペクトルを示す。測定時間が長い時、およそ500ミリ秒以上では4096チャンネル割当が角度分解能がよい。しかし、短時間測定、50ミリ秒以下の場合、4096チャンネル割当では1チャンネル当たりの測定されるフォトン数が少なく、雑音と区別できなくなる。一方、256チャンネル割当の場合、1チャンネル当たりの測定される回折角がひろがり、結果的に雑音とある程度区別される現象を示している。従って、ドラステックな構造変化の極短時間での測定は4096よ

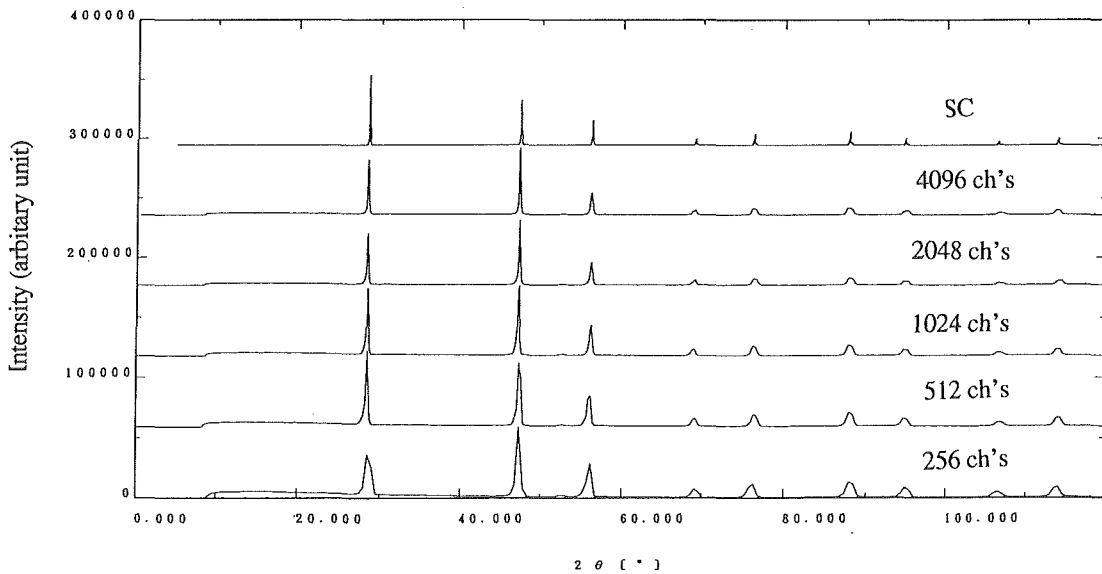


Fig.5.1.7 Angle resolution based on each channel size of MCA which provided to PSD.

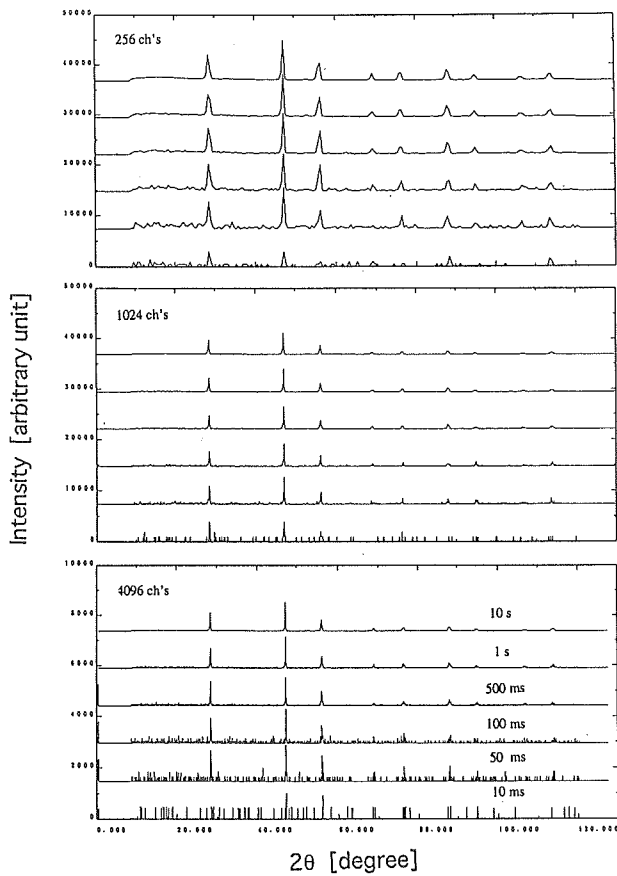


Fig.5.1.8 Possible time-resolved measurements depended on channel sizes:256, 1024 and 4096.

り256チャンネルの割当による測定の方が有効であるかもしれない。

5. 1. 5 適用例：石英の低温型—高温型転移

ここではこの装置の典型的な実例として図5.1.9に石英の低温型—高温型転移の時間分割した動的観察を示す。X線スペクトルは520℃から650℃まで10℃毎に測定したものである。X線スペクトルにおけるピーク位置と強度を比較すると、約540℃と590℃でX線スペクトルが変化しているのがわかる。石英のこの転移は従来、多くの研究が成されている。一般に573℃で相転移が起こり、さらに転移点近く2℃の狭い範囲で不整合相が観測されている。また相転移の前にドフィネ双晶の形成も報告されており、それらを含んだ前駆現象が報告されている。前記の温度でのX線スペクトルの変化をおそらくそれらの現象に対応するに違いない。

文 献

- 1) Z.C.Baranca et al., Rev. Sci. Instrum., 63(1992)1069.
- 2) H.Toraya, H.Hibino and K.Ohsumi, J.Synchrotron Rad., 3 (1996).
- 3) S.Shishiguchi, I.Minato and H.Hashizume, J. Appl. Cryst., 19 (1986)420.

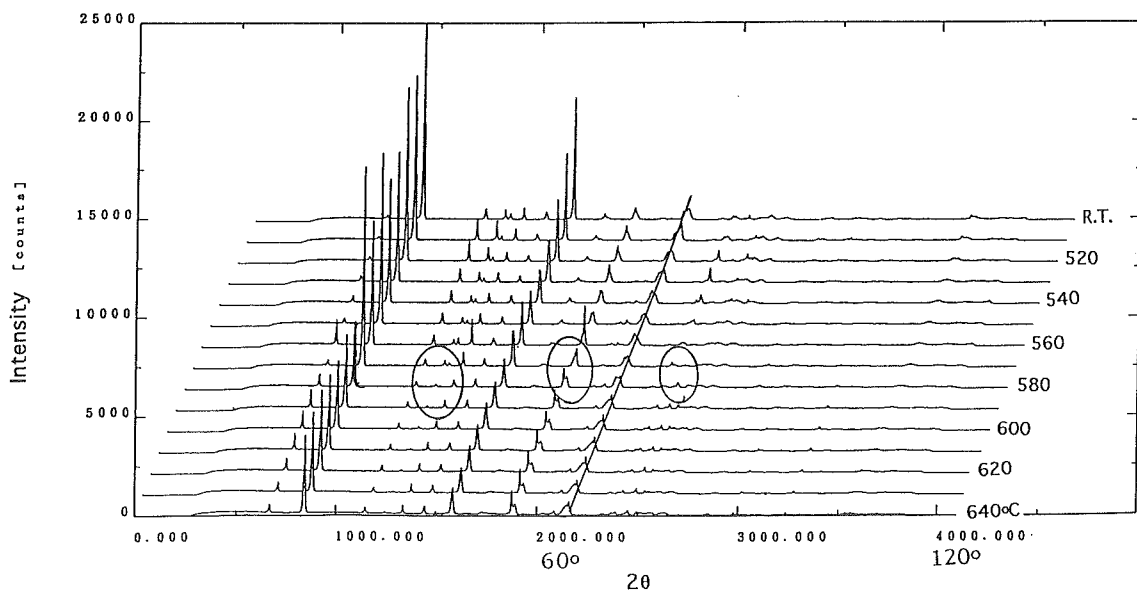


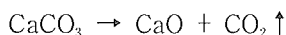
Fig.5.1.9 x-ray diffraction spectrum showed high-low inversion of quartz at high temperature

5. 2 X線その場観察

参考文献

5. 2. 1 Calciteの加熱構造変化

calcite (CaCO_3)は加熱することにより以下のように分解することが知られている。



この反応については熱力学的観点から多くの研究がなされてきたが、結晶化学的にどのように構造変化が起きるのかの報告は極めて少ない。近年WangとThomson¹⁾により水蒸気雰囲気下において反応温度を下げ、温度一定にしてin situでX線回折で構造変化の研究が行われている。しかし昇温時における動的過程はまだ報告されていない。そこで5.1章の装置とDTA装置を用いてcalciteの時間分解による加熱構造変化を観察した。

図5.2.1に750℃から782℃の温度範囲において1℃毎に測定したcalciteのX線回折パターンを示す。その結果、762℃でcalcite相のX線回折ピークからCaOのピークが加わり強度が強くなっていく。一方calciteのピークはCaO相が生じる前に不規則に変化し、CaO相が生じたあとと減少して、775℃で消滅することがわかった。762℃より低温におけるcalciteのピークの不規則な変化はcalciteの脱炭酸化過程のなんらかの前駆現象とみられるが、詳細は検討中である。762℃から775℃ではcalcite相とCaO相が共存することから CO_2 は徐々に抜け、残った CaO_6 八面体同士が互いに結合することによりcalcite相からCaO相が生じると推測される。またcalcite相がなくなった後もCaO相のピークが発達する。これらのことから、構造中に完全に二酸化炭素が無くなる前にlime構造が形成され、その格子間に二酸化炭素が存在すると考えられる。この CO_2 の存在のためlime構造は格子欠陥を持ち、残った CO_2 の脱炭酸によって欠陥が解消され、これに伴いさらにlimeのピークが発達すると考えられる。

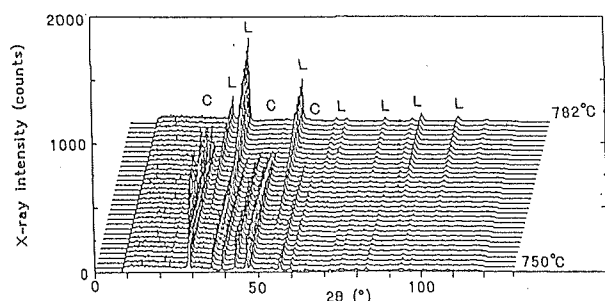


Fig.5.2.1 High temperature X-ray diffraction patterns that indicated decarboxylation process of calcite: C= CaCO_3 , L= CaO .

1) Y.Wang & W.J.Thomson (1995) Chim.Eng.Sci., 50, 1373-1382

5. 2. 2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスの結晶化の動的観察

結晶化において無秩序な構造から秩序ある構造へ移行するとき原子の配列がどのように変化するか興味深い。テルライトガラスは低融点の物質で、結晶化の観察には適した物質の1つである。Inoue & Nukui¹⁾はアルカリテルライトガラスについて、DTA測定からガラス転移点後、容易に結晶化を起し幾つかの相が出現することを報告していた。さらにリチウムテルライトガラスの加熱構造変化について、Tatsumisago他²⁾はラマン測定、Balaya and Sunandana³⁾はX線回折実験により出現する相の同定が行われた。2つの研究からLi-poorなガラスでは α - TeO_2 (paratellurite), Li-richなガラスでは β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ が晶出すると報告されている。Tatsumisago他(1995)はガラスの構造単位が晶出する結晶形成に反映すると主張している。しかしShimizugawa他⁴⁾はリチウムテルライトガラスの構造について、Li-richなガラスでは β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ のTe-O多面体とは異なると報告している。

リチウムテルライトガラスの加熱構造変化を5.1章で述べた高温X線時間分解型その場観察装置とDTA測定を用いて研究し、さらに出現する各相の温度一定における時間変化について検討した。

ガラス化範囲を考慮してTL-1 ($15\text{Li}_2\text{O} \cdot 85\text{TeO}_2$), TL-2 ($22\text{Li}_2\text{O} \cdot 78\text{TeO}_2$), TL-3 ($30\text{Li}_2\text{O} \cdot 70\text{TeO}_2$)の3種類のガラスについて行った。

得られた結果の一例としてTL-2に関する加熱構造変化を図5.2.2に示す。

これらの結果を含め、三つのガラスの加熱構造変化をまとめると以下ようになる。TL-1は最初に未知相(UK1)と β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ が α - TeO_2 と共に結晶化した後、UK1相が消滅して安定となる。TL-2は最初にUK1と β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ が結晶化した後、 α - TeO_2 が晶出し、さらにUK1相が消滅して安定になる。TL-3はTL-1, TL-2で見られるものとは異なる別の未知相(UK2)が晶出後、UK2相が消滅して β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, α - TeO_2 が順に晶出する。これらのガラスの晶出過程はDTAの発熱ピーク数に対応する。一方、結晶の熔融過程については、TL-2については β - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, α - TeO_2 が順に熔融するが、TL-1では α - TeO_2 が溶け残る。TL-2において α

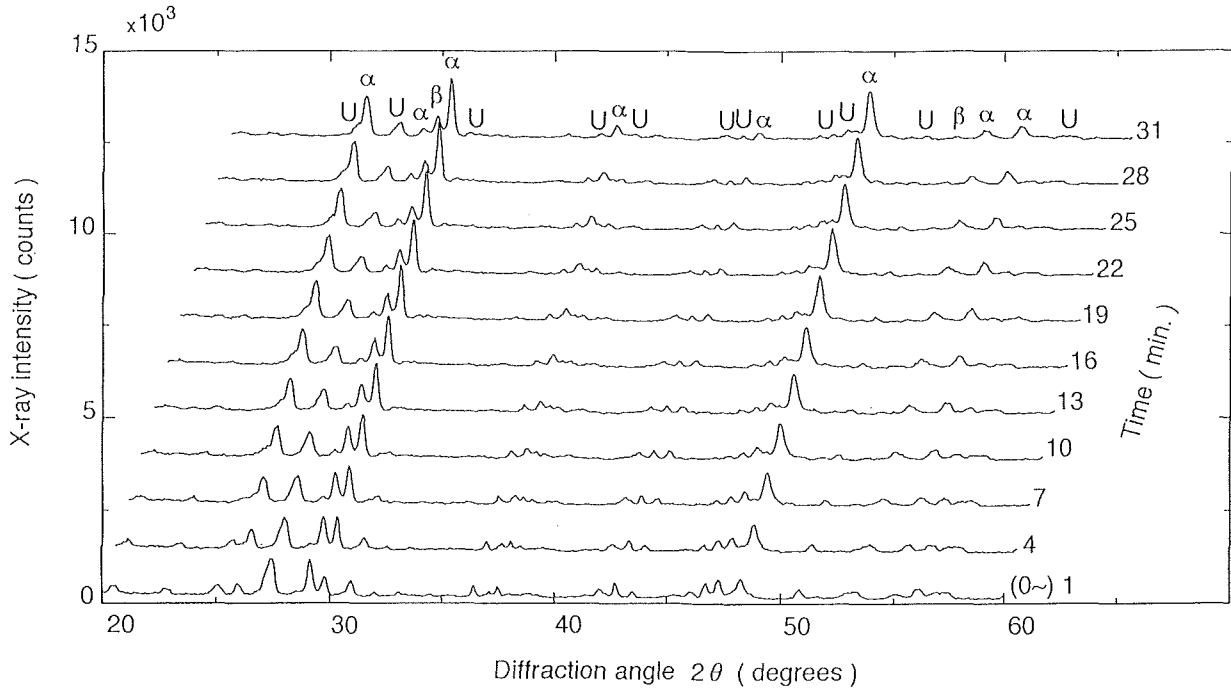


Fig.5.2.2 High temperature X-ray diffraction patterns of calcite according to raising a temperature

-TeO₂が440℃で熔融するのはTL-2の組成付近で共融点が存在し、融点が下がっているためである。TL-3についてはβ-Li₂Te₂O₅とα-TeO₂が消滅後、新たにα-Li₂Te₂O₅が形成され、さらにLi₂TeO₃を経て熔融する。熔融過程についてはTL-3を除き吸熱ピーク数と一致する。最初に晶出する相はそれぞれのガラスでかなり異なることから、晶出する相がガラスの構造の影響を受けているとすれば、Li₂O-TeO₂ガラスではLi含有量によりガラスの構造単位の違いだけでなく、骨格構造もかなり異なることが考えられる。

さらに安定相か準安定相かを調べるため、一定の温度に保持し、その時間変化を測定した。その一例として図5.2.3にTL-1ガラスの330℃の保持で時間変化によるX線パターンの変化を示す。初期に出現した相が時間と共に変化していくことが観察される。しかし、この温度より低い300℃の保持では、初期に出現する相は安定である。発熱過程において晶出する他の相についても、TL-2ガラスから最初に晶出する相(β-Li₂Te₂O₅)を除き、時間に対して殆ど相は変化しない。この結果、α-TeO₂やβ-Li₂Te₂O₅以外にも安定な結晶が存在することが明らかとなった。一方吸熱過程に於いては、吸熱ピーク後も残っている相について時間変化を観察すると回折ピークが不規則に変化することがわかった。これは結晶が溶液中に浮遊して回転しているため、結晶の配向性が変化するためではないかと考えられる。

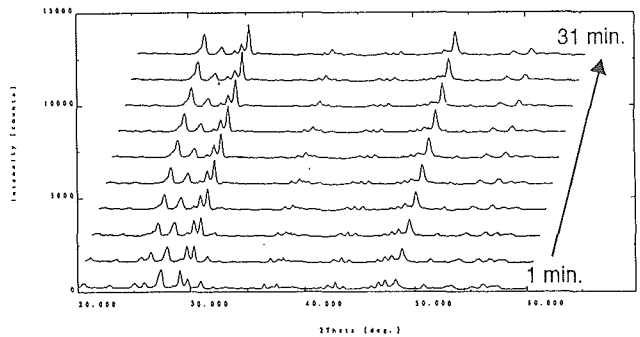


Fig.5.2.3 High temperature X-ray diffraction patterns of TL-1 at 330℃

参考文献

- 1) S. Inoue and A. Nukui, "Thermal phase transformation of the binary alkali tellurite glasses," pp.281-285 in the physics of non-crystalline solids. Edited by 2) L. D. Pye, W. C. LaCourse, and H. J. Stevens, 1992.
- M. Tatsumisago, S. Kato, T. Minami, and Y. Kowada, High-temperature structure and crystallization kinetics of Li₂O-TeO₂ glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 192 & 193 478-481 (1995).
- 3) P. Balaya and C. S. Sunandana, Crystallization studies of 30Li₂O:70TeO₂ glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 162, 253-262 (1993).
- 4) Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Suehara, S. Inoue, and A. Nukui, EXAFS and RDF studies of TeO₂-Li₂O glasses, *J. Mater Res*, 10 [2] 405-410 (1995).

5. 3 電子線照射によるガラスからの鉛微粒子の析出

5. 3. 1 はじめに

電子線を始めとする各種ビームによりセラミックス材料を照射して、欠陥の導入、非晶質化、相分解、微小孔の生成等による構造あるいは組織の変化を誘起し、これを材料の高性能化へつなげる、あるいは材料の劣化機構を解明することは、セラミックス材料科学の一つの大きな分野である。過去に筆者は透過型電子顕微鏡(TEM)中で各種材料を電子線照射し、これにより誘起される構造変化過程を高分解能観察してきた。その成果のいくつかを列挙すると、(a) β -アルミナを電子線照射すると伝導層のNaが放出されて欠陥層を生成する(1)、(b)同型の鉄酸化物では欠陥層の導入と共に還元作用によりマグネタイト層が生成する(2)、(c)124型イットリウム系超伝導体では銅の一部が抜けて、局所的に123型構造が生成する(3-5)、(d)鉛を含むビスマス系超伝導体では鉛が電子線照射により放出されて変調構造が変化する(6)等、様々の形で電子線照射効果が見い出されている。これらの研究においては欠陥生成速度は比較的遅く、約2秒露光のフィルム記録でも比較的对応が可能であった。しかしながら照射損傷速度が早い場合には、ビデオテープによる記録が必要となってくる。幸い平成元年度に超伝導マルチコアプロジェクトで導入された、超高分解能超高压電子顕微鏡(日立:H-1500)には高性能のTV観察システムが付属しており、これによって30分の1秒オーダーでの高分解能電顕像の観察記録が可能となった(7-10)。その後、本インテリジェント材料(ガラス)研究プロジェクト等にて、マッキントッシュによるビデオ画像の処理と高画質印刷を行う体制を整えることができた(11, 12)。

ところで酸化鉛を多量に含有する珪酸塩ガラスは透過電顕のX線シールド用観察窓材料として用いられる。また微量の酸化銅を添加した鉛含有ガラスは美しい赤色を呈し(銅赤ガラス)、その例として江戸時代末期の「薩摩切子」が有名である。我々は無機材研に1990年に導入された超高分解能超高压電顕(H-1500)の観察窓用ガラス(SF6)を透過型電顕で観察するとガラス表面に金属鉛の微粒子が析出することを見いだしていた。そこで本研究では、本質的にビデオ記録が不可欠な速い電子線損傷効果の一例として、この現象を取り上げ、超高压電子顕微鏡内部で電子線(1000kV)をSF6ガラスに照射し、ガラス表面に析出するナノオーダーの微小な鉛微粒子の、生成過程や構造変化過程を高分解能電顕法にて動的にTV観察記録を行った(13, 14)。

5. 3. 2 実験

今回の実験に用いられたSF6ガラス(電顕観察窓用)の化学組成(電顕メーカーの日立製作所による)は、表5.3.1の通りである。電顕観察用試料は通常の粉砕法により作製した(15)。即ちめのう乳鉢にて粉碎し、四塩化炭素溶媒中で超音波分散し、その一滴を濾紙上のマイクログリッド(応研製)に滴下し、風乾の後電子顕微鏡の試料ホルダーに装着した。これをTVカメラシステム(Gatan: Model-622)を装備した超高压電顕(1000kV)で観察し、動的変化過程を1秒当たり30フレームでビデオテープ(U-matic)に記録した。観察倍率は約50万から70万倍である。各フレームのビデオ画像は必要に応じてマッキントッシュ(Quadra 840AV)に取り込んでデジタル化し昇華型プリンター(Phaser IISDJ)で出力した。画像処理はPhotoshopによる単純なコントラスト調整のみ行い、FFT等によるフィルタリング等を行わなかった。析出微粒子の極微小部回折と元素分析(EDX)はHF-3000型電界放射型分析電顕(日立: 300kV)で行なった。

Table 5.3.1 Chemical composition (wt%) of SF6 glass

SiO ₂	26.9
NaO	0.5
K ₂ O	1.0
PbO	71.3
As ₂ O ₃	0.3

5. 3. 3 結果

電子線照射初期には10Åオーダーの微粒子が液滴のごとく試料表面に析出した。照射の継続により次第に自形が明確になり、微粒子内部に格子像も観察されるようになる。図5.3.1に生成微粒子の電顕像(a)と極微小部電子線回折(b)の一例を示す。これらのデータから微粒子は基本的には金属鉛であり酸化物ではない。即ち電子線照射により一種の還元作用が働き、PbOがPbに変化したものと考えられる。電子線による同様の還元作用は銀(Ag)を含む β -アルミナ型酸化物でも知られている(16)。

電子線照射と共に、鉛微粒子が徐々に成長する様子をほぼ同一場所で約10分間ビデオ記録したのから、12コマを並べたものを図5.3.2示す。連続するコマの時間間隔は約1分である。2コマ目において既に2nm位の大きさの微粒子を見ることができる。この後微粒子はガラス内部からの析出と、微粒子同志の合体によってその体積を増大させる。ここで注目すべき点

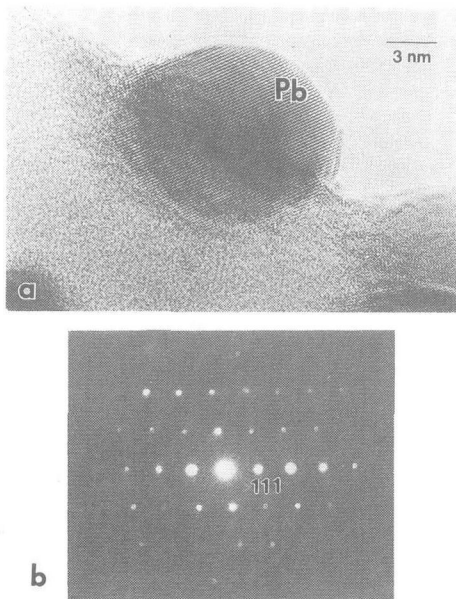


Fig.5.3.1 HRTEM image and electron diffraction pattern of Pb particle precipitated on SF6 glass by electron beam irradiation.

は、各微粒子は合体しないかぎり同じ位置で成長することである。即ち鉛微粒子は比較的広い面積で下地のガラス表面と密着性良く接合している。またおよそ5コマ目、即ち外径が5 nm前後までは微粒子は液滴のように見え、格子像はほとんど見る事が出来ない。鉛の融点は327°Cであるが、電子線照射で実際に融点以上に加熱され融解しているのか否かは定かではない。一般に微粒子の融点はバルクに比べて低いといわれるが、こうしたサイズ効果によりバルクの融点以下でも融解し液滴のごとくにふるまうのかも知れない。また微粒子はガラス内部から析出してくるため、他の元素を不純物として含む可能性もあり、そのために融点が低下していることも考えられる。およそ7コマ目の10nm前後まで来ると結晶格子が良く見えるようになり、基本的には結晶状態で存在していると思われる。しかし内部組織は双晶面が頻繁入れ代わり、外形もめまぐるしく変化する。その後も微粒子は合体を繰り返して成長するが、最後の12コマ目ではほとんど構造組織は固定され、双晶面も動かず、ほとんど変化しなくなる。

一つの微粒子の細かい間隔での構造変化の観察例を、図5.3.3のaからhの8枚の写真で示す。これは約10秒間のビデオデータから8コマを選んだものであり、従って平均コマ間隔は約1秒である。双晶面の頻繁な変化を見ることができる。また図5.3.4の2枚の写真は5フレーム(約6分の1秒)の間隔での構造の違いである(なお図5.3.4(a)は図5.3.3(f)と同じ写真であ

る)。斜めに走る双晶面の位置が明らかに動いているのがわかる。なお一連のビデオデータには表面原子の再配列現象も捉えられており、現在その詳細を解析中である。

5. 3. 4 考察

以上に述べたように本研究では、電子線照射によってSF6ガラスから還元析出する鉛微粒子の動的挙動を観察した。これまでの実験は超高压電顕で比較的広い領域(数千Å)を1000kVの高速電子線で照射したものであるが、今後は200から300kVの加速電圧で、電界放射型電子顕微鏡の数Åのビーム径で局所領域を照射して、ナノオーダーで鉛あるいは銀微粒子を析出させることを試みる予定である。このような電子線による還元析出作用を活用した、新しい表面ナノ加工、あるいはナノリソグラフィが将来のインテリジェント材料の開発に発展すると期待される。なお本インテリジェント材料プロジェクトにて得られた成果は、引き続き超微細プロジェクト(平成8年度開始)の一環として今後も継続、発展させる予定である。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、有益なご意見を頂いた東京理科大学の中井泉氏に深く感謝致します。

参考文献

- (1) 松井良夫, 「 β -アルミナ系化合物の構造と電子線損傷」, 日本結晶学会誌, 24, 165-173(1982)
- (2) Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami & J.L. Hutchison, "High Resolution TEM Study on Electron Beam-Induced Damage in Sodium b^{III}-Alumina and Isostructural Potassium b^{III}-Ferrite", J. Electron Microsc., 35, 395-408(1986)
- (3) Y. Matsui, K. Yanagisawa & N. Fujiwara, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Initial Stage of Radiation Damage of YB₂Cu₄O_y Induced by IMV Electron Beam" Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1375(1991)・
- (4) Y. Matsui, K. Yanagisawa, "High-Resolution Electron Microscopy of Radiation Damage of YBa₂Cu₄O_y Superconductor Induced by 200kV Electron Beam.", Jpn. J. Appl. Phys. 31, L29-L32(1992)
- (5) 松井良夫, 柳澤佳寿美, 「酸化物超伝導体の構造崩壊過程を高分解能電顕で観る」, 表面科学, 13巻, 436(1992)
- (6) Y. Matsui, K. Yanagisawa, "High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Electron-Beam Induced

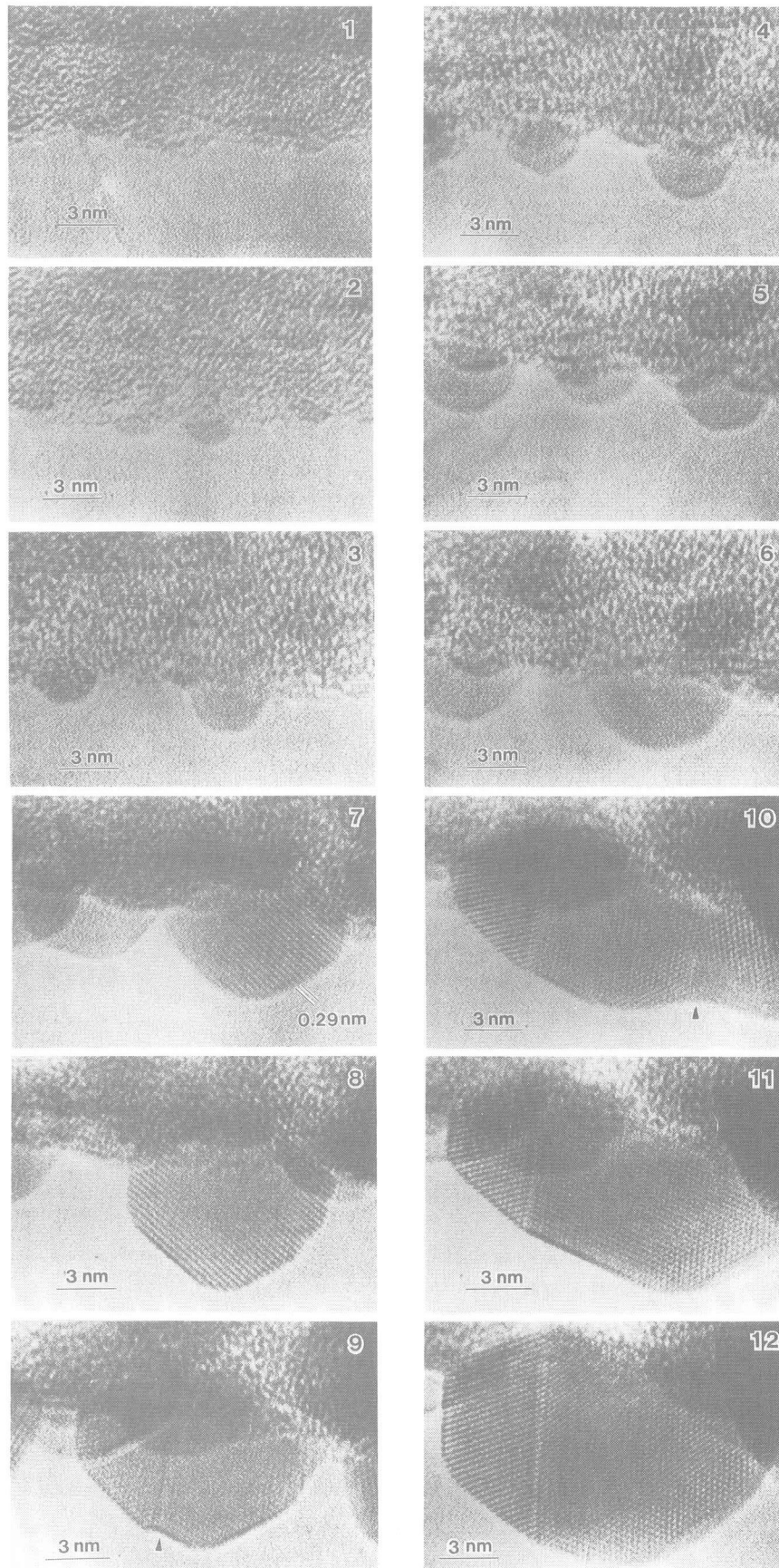


Fig.5.3.2 Example of dynamical TEM observations of Pb particles grown on the SF6 glass by electron beam irradiation for 10 min.

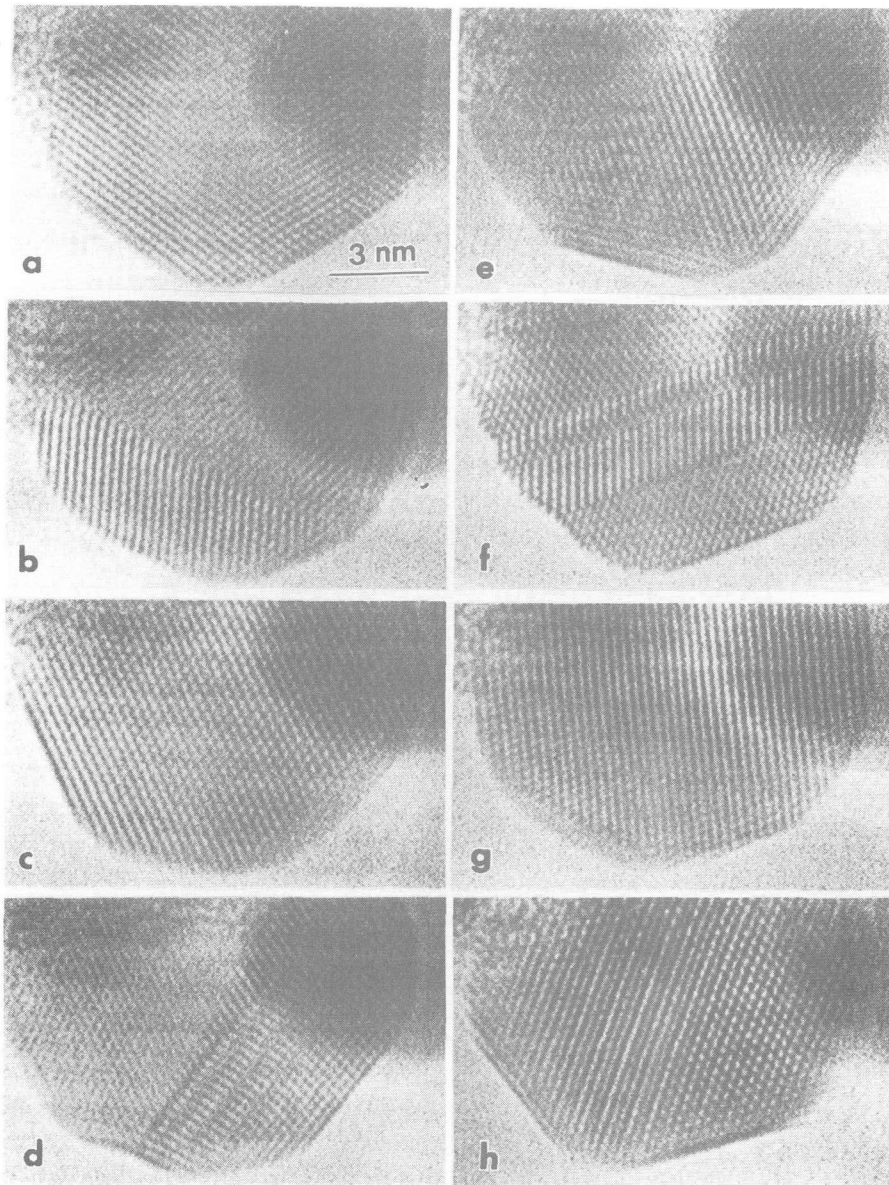


Fig.5.3.3 Micro-structural changes of Pb particle induced by electron beam irradiation for 10 sec.

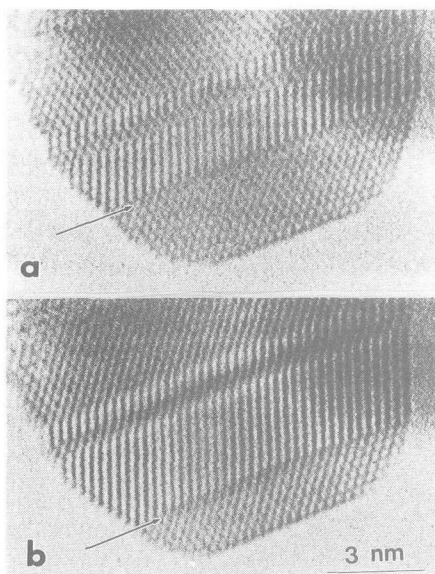


Fig.5.3.4 Microstructural changes of Pb particle 1/6sec. Shift of twin plane indicated by arrowhead is clearly observed. rvation of the phase separation.

- Damege in Some Oxide Superconductors., Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.235, 635 (1992)
- (7) 松井良夫, 「透過型電子顕微鏡の“夢” 1 Å分解能の実現, 酸化物超伝導体軽元素の直接観察」, 化学, 47巻, 492 (1992)
- (8) 松井良夫, 堀内繁雄, 「超高分解能電子顕微鏡の性能と成果」, 電子顕微鏡, 27巻, 181 (1992)
- (9) 松井良夫, 「高性能電子顕微鏡で何ができますか?」, ナノテクノロジー最先端, エレクトロニクス編集部編(オーム社), p192-194, (1993年)
- (10) 松井良夫, 「透過電子顕微鏡(TEM)」, これだけは知っておきたいセラミックスのすべて(日本セラミックス協会編), p54, 日刊工業新聞社(1996)
- (11) 松井良夫, 「最近の画像解析技術の, セラミックス材料の高分解能電顕法による解析への応用法について」, 日本電子顕微鏡学会高性能電子顕微鏡分科会, 名城大学(名古屋市), 平成6年10月
- (12) 松井良夫, 「高分解能電顕データの画像処理と先端材料研究への応用」, 日本電子顕微鏡学会1995年秋のシンポジウム, 北海道大学(札幌), 平成7年10月
- (13) 松井良夫, 中井泉, 堤正幸, 植木泰光, 中川美音, 「電子線照射による鉛ガラスからの鉛微粒子の成長過程の高分解能電顕観察」, 第12回表面科学講演大会, 早稲田大学国際会議場(東京), 平成4年12月
- (14) 松井良夫, 「ガラスからの微粒子の析出」, 日本電子顕微鏡学会関東支部講演会, 日本学術会議場(乃木坂, 東京), 平成5年3月
- (15) 松井良夫, 「高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による材料評価」, 材料科学, 31, 226(1994)
- (16) 松井良夫, 「ニューセラミックスの機能と微細組織」, 日本結晶学会誌, 31, 56(1989)

第6章 残された問題と将来の展望

材料にセンサ機能、プロセッサ機能とアクチュエータ機能の三つの基本機能を備え、連携させることによりインテリジェント性が発現するという設定をし、具体的なインテリジェント材料を作り出すことを試みてきた。そこでインテリジェント性につながる実際の現象や特性をどう見だし、どの基本機能に対応させるのかを問題としてきた。基本的にはいろいろな環境条件に応じたガラス・アモルファスなどの非晶質物質の種々の状態変化現象に着目し、それらを基本機能と対応・連携させる考えを示した。しかし三基本機能の内、センサ機能とアクチュエータ機能は現実の材料として対応するものがあるが、一番難しいのは環境に知的に応答するという要素を担うプロセッサ機能の発現であり、導入であった。この研究視点はかなり困難であることはある程度予想がつく。例えば、従来種々の素子を組み上げたデバイスがその役割を果たしているが、本研究においては一つの材料で、デバイスの役割を果たそうというものである。従ってその設計概念が大切となる。

本研究において、極めて初歩的な様相を示すが、その原理的側面は少なくとも無から有限のアプローチを開いたことに意義があると思われる。いづれにしても突き詰めれば、材料にいかほど高度なプロセッサ機能を発現させ得るか或いは導入させることができるかが将来の問題となろう。

以下は各々単独の機能の高度化とインテリジェント性発現のための機能要素として研究してきたもので各々将来の課題と問題を持つ。

光に応答する現象として赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン蛍光・発光現象があり、熱に応答する現象として光の透過率を変えるサーモクロミズム(熱黒化現象)がある。それら自身、単独でも重要な特性、すなわち光スイッチ機能や調光機能等がある。インテリジェント性からの視点で見れば、例えば、窓ガラスに使用した場合、光や熱の環境に応じ、ガラスが状態変化(アップコンバージョンやサーモクロミズム現象)を起こし、暑い時は熱の源である赤外線を遮断し、室内を一定の温度に保つことが考えられる。さらに有害光である紫外線を遮断するガラスをつけ加えれば、極めて人間に優しい空間を作り出すこと

ができる。現段階では、それを実現させるためには各々単独のガラスの組み合わせによる複層ガラスが考えられる。それを実現させるためにも個々の性質の改善が必要である。例えば、熱黒化現象では太陽光に対し、a)温度範囲を下げる、b)可視光領域での発現、c)吸収端移動量の拡大、d)黒化速度を速める等、組成や構造・電子状態、性質等との関連で検討しなければならない。また将来においてはインテリジェント性の観点からの発展として複合ガラス、或いは理想的には一つのガラス素材でそのような連携効果が現れることが期待される。

一方、非晶質膜に関しては、例えば無機非晶質酸化物と ZrO_2 膜との複合非晶質膜は極めて高い耐アルカリ性を示す。この超耐化学性の発現の原因はNaOH溶液のアルカリ腐食に対する自己修復作用に起因する結果が得られており、この結果は素材に新たにインテリジェント性を付与する考え方ばかりでなく、材料が引き起こす現象にインテリジェント性という視点が解明の手がかりになっていることを示している。今後はこの自己修復作用の機構、例えば複合皮膜の微細構造等が溶液環境下でどのようなインテリジェント性に関連してくるか等の解明を通し、他の酸化物、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などの酸化複合皮膜でも発現するかどうかの問題となろう。また本研究において TiO_2/Te 薄膜の表面酸化層における H_2O 分子の脱着現象に由来する電気的特性の非線形性を見いだしており、この現象は水蒸気含有環境下におけるセンサー機能とアクチュエータ機能を具備した有力なインテリジェント材料の可能性を示している。世の水蒸気センサーを眺めると、吸着種と表面の相互作用やガスセンシング機構について未だ解明されていないことが多い。この TiO_2/Te 薄膜は水蒸気のセンサー材料として優れているばかりでなく、電子状態や挙動に関しミクロな視点から他の吸着機構に有用な知見を与えている。さらに何らかの知的に応答するプロセッサ機能の発現あるいは導入が期待される素材でもある。

これらの研究は各々の個々の優れた特性を発展させるばかりでなく、インテリジェント性という創造的な機能が加わった素材ともいえる。

これらの研究と平行して、均一な組織を有する薄膜

を合成することを試みた。この試みは人工的に薄膜組織を作り出すための基本状態として、ある環境下での組織変化を制御するための知見を提供している。この知見は直接インテリジェント非晶質薄膜の創製にも関わってくるものである。

安定不混和分相現象を利用して、新機能性ガラスを創製するための地上及び微小重力環境下での分相速度や組織に関する基礎的研究を試みてきた。ホウ酸塩系ガラスの新機能分相ガラスへの応用に関し、BaO-B₂O₃系では大きな分散粒、PbO-B₂O₃系では微細な分散粒が適していることを見いだしている。ケイ酸塩系ガラスも含め、分相観察には均質な融液が必要であり、種々の均質化促進手段の検討を行い、再溶解が効果があることを突き止めた。また微小重力下では地上実験と比べなんらかの理由で分相粒の析出が抑制される。本研究において4.5秒という短時間での分相過程その場観察ができたことは世界でも始めてであり、今後分相研究に新たな道を開くものと思われる。今後は微小重力下と地上実験の定量的な比較研究を行うために種々の組成や冷却速度での観察が必要となる。

インテリジェント性発現の機構を知るには可能な限り原子・分子レベルでの様子や変化を調べることが重要であり、多様な局所構造を持つガラスに関し、それらの構造や構造変化を詳しく調べインテリジェント性との関連を検討した。そこで熱や光等により誘起された非晶質物質の状態変化(構造変化)の動的その場観察を行うため高温(光誘起)X線時分割その場解析装置を試作した。この装置は広い回折角に渡り、最小時間、1ミリ秒で測定でき、レーザー照射誘起や付置高温炉により1400°Cまでの温度下で起こる種々の現象に係わる構造変化を動的に解明でき、世界においても類を見ない最先端の解析装置であることを実証している。この装置の典型的な利用として、世界の環境問題となっている地球温暖化の原因である炭酸ガスの挙動に係わる一例として、Calcite(CaCO₃)の高温脱炭酸の様子を動的に観察し、その機構を解明した。また構造変化とインテリジェント性との関連を追求するため、種々のテルル酸塩ガラスの高温構造変化(代表例として結晶化)の動的その場観察を行い、インテリジェント性につながるとされる多くの異常現象や新現象を見いだしている。これらの現象は将来、インテリジェント機

能を担うものとなることが期待される。

透過型電子顕微鏡中で鉛ケイ酸塩ガラスに電子線を照射し、還元析出する鉛微粒子の動的観察をした。初期には10Åオーダーの微粒子が液滴の如く析出する異常な現象を観察した。しかし基本的には結晶状態で存在する。その後微粒子は合体を繰り返し成長するが外形はめまぐるしく変化する。また表面原子の再配列も観察されている。このような構造・組織変化を伴う現象を把握することにより、インテリジェント機能との結びつきを考察する事は興味あることである。さらに広く電子線照射による還元析出作用を活用した新しい表面ナノ加工、あるいはナノリソグラフィーが将来のインテリジェント材料の開発に発展すると期待される。

インテリジェント材料に関してはその概念自体が提案され、概念の具体的な捉え方やインテリジェント材料の創製は各自の研究思考に委ねられていることは第一章で述べた。従って初期においては暗中模索の状態から出発している。そのような研究背景の下、本研究においては非晶質物質の状態変化(物質変化)を基礎に置き、インテリジェント機能の発現のためのアプローチとその指針に基づき具体的なインテリジェント材料の探索と創製を試みてきた。世界におけるインテリジェント研究の全般を見渡せば、本研究のアプローチは多くの考え出され得るアプローチの一つであるかもしれないが、状態変化に基づくインテリジェント機能の創出という設計概念は独自のものであり、普遍的な要素も含んでいる。従っていろいろな種類の素材に対する具体的なインテリジェント材料の発掘の基本となると期待している。またこの研究は材料の持つ本来の優れた特性・機能をなお高めるばかりでなく、同時に特有の現象(状態変化)があれば、高機能化と平行した形で創造的なインテリジェント機能を付与し得るものである。

最後に本来インテリジェント材料は三つの基本機能の連携によりインテリジェント性が発現するものだが、三つの基本機能の内、一つあるいは二つを備えた素材をインテリジェント材料の候補者とすれば将来インテリジェント材料への発展が期待されたり、示唆を与える素材は少なくない。

第7章 研究成果

7.1 発表論文

- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue and T. Maeseto, "Intelligent function deduced from change of state in TeO_2 -ZnO Glasses" Intelligent Materials (Collected Papers from 2nd. Inter. Con.), ed., C. A. Rogers, Vol.2, 931-937 (1994).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Suehara, S. Inoue and T. Maeseto, "Design concept of Intelligent glass" Proc. 3rd. Asia-Pasific workshop Intelligent Mat., 43-45 (1995).
- 貫井昭彦, "機能性ガラス", Science & Technonews Thukuba, 36 26-27 (1995).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Suehara, T. Taniguchi and S. Inoue, "Study on change of state: observation of structural change of glass by high temperature X-ray method with rapid measurement system" Proc. 5th Symp. Intel. Mat. & UK-Japan Sem. Intel. Mat., 52-55 (1996).
- S. Inoue and A. Nukui "Thermal phase transformation of the binary alkaritellurite glasses" The Physics of Non-Crystalline Solids, 281-285 (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).
- T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada and N. Takano "Fourier-transform infrared photoacoustic studies of hydrogenated diamonds surface" J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, No.4, 749-751 (1993).
- T. Yano, M. Nakanishi, Y. Suzuki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue "The effect of impurities on the crystallization behavior of fluoride glasses" Ceramic Transaction, Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses, 30 197-203 (1993).
- S. Inoue, K. Soga and A. Makishima "Effect of introduction of chloride on the upconversion emission intensity in Er- and Yb-codoped ZBLAN fluoride glasses" J. Am. Ceram. Soc., 76, No.6, 1591-1594 (1993).
- M. Fukuoka, Y. Onoda, S. Inoue, K. Wada, A. Nukui and A. Makishima "The role of precursors in the structure of SiO_2 - Al_2O_3 sols and gels by the sol-gel process" J. Sol-Gel Sci. Technol., 1 47-56 (1993).
- 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, No.4, 1644-1649 (1993).
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue "Fluorescence properties of fluorozirconate glasses containing Eu^{3+} ions" J. Luminescence, 55, 17-24 (1993).
- S. Inoue, A. Nukui, K. Soga and A. Makishima "Effect of Yb^{3+} -codoping on the upconversion emission intensity in Er^{3+} -doped ZBLAN fluoride glasses under 800-nm excitation" J. Am. Ceram. Soc., 77, No.9 2433-2436 (1994).
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue "Site-dependent study of the optical properties of Eu^{3+} in pure and chlorine-doped fluorozirconate glasses" J. Am. Ceram. Soc., 78, No.1, 129-132 (1995).
- J. Malek, Y. Messaddeq, S. Inoue and T. Mitsuhashi "The crystallization kinetics of InF_3 -based glass" J. Mater. Sci., 30 3082-3086 (1995).
- S. Inoue, Y. Shimizugawa, A. Nukui and T. Maeseto "Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides" J. Non-Crystalline Solids, 189 36-42 (1995).
- T. Yano, M. Yamane and S. Inoue "Nonequilibrium molecular dynamics simulation study of the viscosity of glass forming fluoride melts" Phys. Chem. Glasses, 36 [5], 228-236 (1995).
- K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue "Energy level calculation of the Eu^{3+} ion in fluorozirconate glass" Phys. Chem. Glasses, 36 [6], 253-258 (1995).
- Y. Messaddeq, S. Inoue, C.T.M. Riberia and L.A.O. Nunes "Soectroscopy of InF_3 based glasses containing a large amount of GdF_3 " J. Non-Cryst. Solids, 213&214, 179-183 (1997)

- T. Yano, J. Mizuno, S. Shibata, M. Yamane, S. Inoue and Y. Onoda "NMR study on glass structure of chlorine-doped AlF_3 -based glasses with various glass forming ability" *J. Non-Cryst. Solids*, 213 & 214, 345-352(1997)
- 井上 悟 "TeO₂系ガラスの新しい応用" *New Glass*, 7, No.2, 96-101(1992)
- 井上 悟 "波長変換ガラス" 新材料(東レリサーチセンター編集・発行), 517-518(1993)
- 井上 悟 "光学材料の最新動向 -赤外透過材料-" 分光研究 Vol.45, No.5, 197(1996)
- T. Yano, K. Yamazaki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue "Redox equilibrium of rare earth ions in chlorine- and bromine-doped fluoroaluminate glasses" *日本セラミックス協会学術論文誌*, 105 [8], 653-637(1997)
- S. Inoue, A. Nukui, K. Yamamoto, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane and T. Maeseto Refractive index patterning of tellurite glass surface by laser spot heating", *Applied Optics*. (印刷中)(1997)
- 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, 3589-3593(1992).
- L. F. Huang, M. Saito, M. Miyagi and K. Wada, "Graded Index Profile of Anodic Alumina Films That is induced by Conical Pores", *Appl. Optics*, 32, 2039-2044(1993).
- 和田健二, "ゾルーゲル法に関する表面改質", *素形材*, 34, 34-39(1993)
- 和田健二, 外村 毅, 堤 正幸, "アルミニウムの交流電解皮膜の積層構造, 表面技術", 45, 112-113(1994)
- 平井伸治, 相澤昭悟, 嶋影和宜, 和田健二, "ゾルーゲル法によりZr酸化物を被覆したアルミニウム陽極酸化皮膜の耐アルカリ性", *日本金属学会誌*, 59, 547-553(1995)
- 平井伸治, 嶋影和宜, 和田健二, "ゾルーゲル法によりZr酸化物を被覆したアルミニウム陽極酸化複合層皮膜の新しいインテリジェント材料としての可能性", *あたりあ*, 34, 1185-1187(1995).
- 和田健二, "陽極酸化(加工原理)", *超精密生産技術大系第一巻基本技術フジ・テクノシステム*, 1029-1033(1995).
- 和田健二, "ゾル・ゲル法", *湿式プロセスハンドブック*, 新世代研究所編, 日刊工業, 179-194(1996)
- M. Saito, Y. Shiga, M. Miyagi, K. Wada and S. Ono, "Optical Transmittance of Anodically Oxidized Aluminum Alloy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 3134-3138(1995)
- K. Oyoshi, S. Hishita, K. Wada, S. Suehara, T. Aizawa, "Roughness study of ion-irradiated silica glass surface", *Appl. Sur. Sci.*, 100/101, 374-377(1996)
- S. Hirai, S. Aizawa, K. Shimakaze, K. Wada, "Ultra-Alkaline Corrosion Resistance of Anodized Aluminum Composite Film Formed by Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, (in Press).
- S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, M. Uo and Y. Fujimoi "Estimation of phase separation rates of PbO-B₂O₃ melts" *J. Mater. Res.*, 10, No.6, 1561-1564(1995).
- S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue and K. Soga "Estimation of phase separation rates of BaO-B₂O₃ melts under cooling" *Phys. Chem. Glasses*, 38, No.4, 197-200(1997).
- S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii and M. Koyama "In-situ observation of phase separation of bariumborate melt in stable immiscibility region under microgravity" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, No.9, 2413-2417(1997).
- 末原 茂, 畑野東一, 貫井昭彦 "Te薄膜の酸化過程" *真空*, 35, 140(1992).
- S. Suehara, T. Hatano, and A. Nukui "Water vapor effects on the TeO₂/Te thin film conductance" *Applied Surf. Sci.*, 100/101, 252-255(1996).
- A. Nukui, Y. Shimizugawa, S. Inoue, H. Ozawa, R. Uno, K. Oosumi and A. Makishima, "Structural study of Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 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 XVth Inter. Con. on Glass*, 3, 271-276(1992).
- Y. Shimizugawa, S. Inoue, T. Maeseto and A. Nukui, "Structural study of TeO₂-ZnO glasses by RDF and EXAFS" *Proc. Japan-Russia-China Inter. Semi. : 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" KEK Activity Rep., 10(1992).
- Y. Shimizugawa, A. Nukui, S. Inoue, S. Suehara, T. Maeseto and K. Oosumi "Studies of local structures of TeO_2 -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_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass" KEK Activity Rep., 10(1992).
- 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, 153-161 (1991).
- 貫井昭彦, "シリカ(SiO_2); シリカ相の概要", 耐火物誌, 44(8), 479-483(1992).
- 貫井昭彦, "シリカ(SiO_2); シリカの構造", 耐火物誌, 44(9), 533-544(1992).
- 貫井昭彦, "シリカ(SiO_2); シリカの相転移", 耐火物誌, 44(10), 596-606(1992).
- 貫井昭彦, "シリカ(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, "Structural study of TeO_2 - 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 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 TeO_2 - Li_2O glasses" J. Mater. Res. 10, No.2, 405-410(1995).
- Y. Shimizugawa, F. Marumo, A. Nukui and K. Oosumi, "Anomalous Scattering and EXAFS study of GeO_2 - P_2O_5 glasses system" J. Non-cryst. Solid, Vol. 176, 76-84(1994).
- T. Taniguchi, M. Okuno and T. Matsumoto, "The structural studies of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ and $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ glasses", Minerl. J., 231-(1995).
- T. Taniguchi, M. Okuno and T. Matsumoto, "Calculation models of structures and physical properties of CaSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBaSi}_2\text{O}_6$ crystals", Minerl. J., 290-(1995).
- A. Nukui, T. Taniguchi, S. Inoue, S. Suehara, K. Kobayashi and Y. Shimizugawa, "A new X-ray diffractometer for dynamical study of structural change at high temperature" Collected Paper (PacRim 2), in CD ROM(1996).
- 貫井昭彦, "結晶化", 耐火物, Vol. 48, No. 12, 668-675(1996)
- Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Inoue and A. Nukui, "Structure of $\text{TeO}_2 \cdot \text{ZnO}$ glasses by RDF and Te. Zn K EXAFS", Phys. Chem. Glasses(in press).
- 貫井昭彦, "X線法による非晶質物質の構造説明, セラミックス誌(印刷中)
- Y. Matsui and K. Yanagisawa, "High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Electron-Beam Induced Damage in Some Oxide Superconductors," Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.235, 635(1992).
- 松井良夫, 柳澤佳寿美, 「酸化物超伝導体の構造崩壊過程を高分解能電顕で観る」, 表面科学, 13巻, 436(1992).
- Y. Matsui and K. Yanagisawa, "High-Resolution Electron Microscopy of Radiation Damage of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductor Induced by 200kV Electron Beam", Jpn. J. Appl. Phys. 31, L29-L32(1992).
- 松井良夫, 「高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による材料評価」, 材料科学, 31, 226(1994).

7. 2 特許出願

和田健二, 堤 正幸, 外村 毅,
 "酸化アルミニウム積層構造皮膜体とその製造法"
 特許第2569422号 (1996)

発行日 平成9年10月31日

無機材質研究所研究報告書第98号
ガラスのインテリジェント光材料化に関する研究

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
