

## ガラスの高温挙動

代表研究者：曾我直弘 (京都大学工学部)  
協同研究者：平尾一之 (京都大学工学部)  
田中勝久 (京都大学工学部)  
中西和樹 (京都大学工学部)  
花田禎一 (京都大学総合人間学部)

## 要旨

無重力環境中におけるガラス融体の浮遊実験結果より、地上では困難な室温のガラス状態から高温の熔融状態に至る体積変化、形状変化、生じた気泡や結晶の変化を観察することができた。搭載VTRのテープの画像処理の結果、400～500°Cのガラス転移温度付近で体積の急激な増加がみられるなど当初期待していたガラスの温度-体積関係の結果が得られた。しかし、600°C以上の高温になると、大きな気泡の発生や結晶の生成など地上実験では予想しなかった現象が生じる結果となった。この原因について詳しく調べ、検討を行うことにより、今後の宇宙空間でのガラス製造・加工のための重要な知見が得られると考えられる。

## 1. 序

熔融状態におけるガラスの体積や密度の温度変化のデータは、ガラス構造や状態変化の過程に関する知見を得るためや製造技術の向上に必要であるが、重力下では試料の変形、容器とのぬれの影響などのため精密なデータを得ることは極めて困難である。本実験は、無重力環境中においてガラス試料を一軸のみ固定して軟化および熔融し、表面張力により球状化した高温状態でのガラスの密度や体積変化の精密なデータを得る。期待される成果としては、重力下では求めることのできないガラスの高温状態での体積、密度の温度依存性を正確に求め、ガラス構造、状態方程式を解明できる。又、このような熱的性質が求められると、超耐熱ガラスや超耐熱衝撃性材料の設計に極めて有効である。地上実験では、金小片を埋入したガラス試料のビデオ撮影を行い、金が温度定点として有効であることを確認するとともに、ガラス中の金の拡散と融解挙動を観察することができた。熔融までの試料の挙動をビデオにおさめ、検討を行ったところ、立方体が変形していく軟化挙動もはっきりと確認できた。また、軟化温度をすぎても、試料は球形をしばらく保っており、その後、変形したが無重力になればさらに、その球形を保つ時間がのび、融液状態での十分な体積変化の測定が可能になることが期待された。

## 2. 実験試料および方法

ガラス試料は熱膨張がガラス転移温度付近の上下の温度域で共に直線的に変化し、また、その融点が金の融点よりも低いホウ酸ナトリウム系のガラスに少量のコバルトを添加したものを選んだ。ガラスに金箔を挿入後、一辺8.1mmの立方体とし、真鍮製試料支持ピン4本ずつで上下を支え、石英ガラス製のカプセルに入れて打ち上げ、軌道上でイメージ炉内に設置した。試料を3rpmで回転させ、約300°Cに初期加熱後、300~1200°Cになるように、ランプ電力を70Wから200Wまで55分間定速加熱を行い、映像をビデオ観察した。最高温度で5分間支持後、ランプ電力を切り、冷却後、試料の入ったカプセルをイメージ炉から取出し、回収した。軌道上4日目、0時すぎから実験が開始された。1日目の終わりに行なわれた実験で、イメージ炉のシャフトに問題が生じ、M20と入れ替わったために当初計画より17時間ほど早められた。イメージ炉への石英管挿入作業に少し手間取ったが、予定時間内に終わり、炉内粗排気、精排気ともほぼ予定通りのスケジュールで終了し、1時すぎから加熱が開始され、データの収録が行なわれた。

本実験で使用した、ガラス試料やカプセルの材質と形状等については、Fig. 2.1、Fig. 2.2、Table 2.1 に記載した。

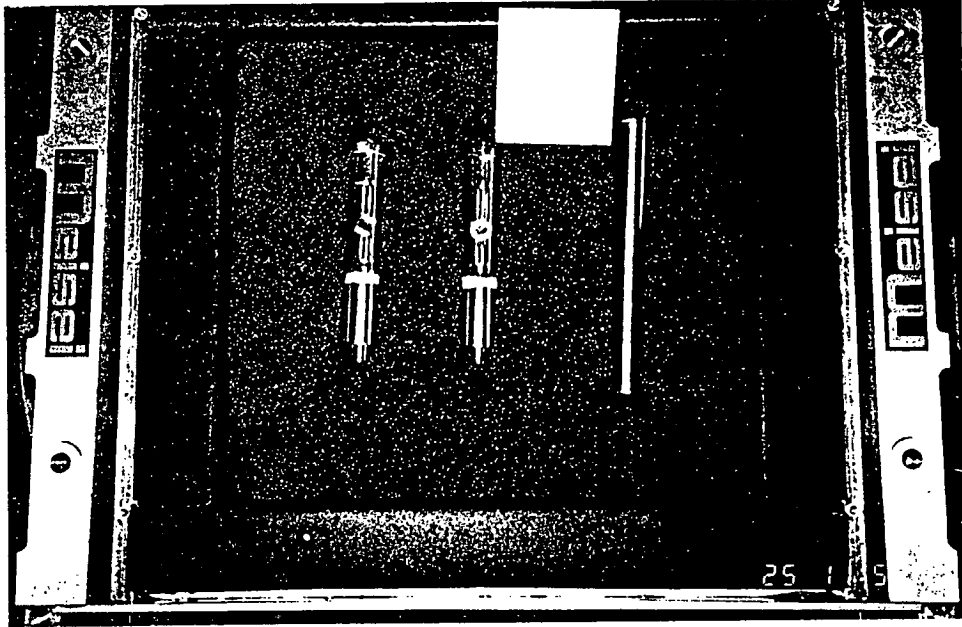


Fig. 2.1 Experimental specimens

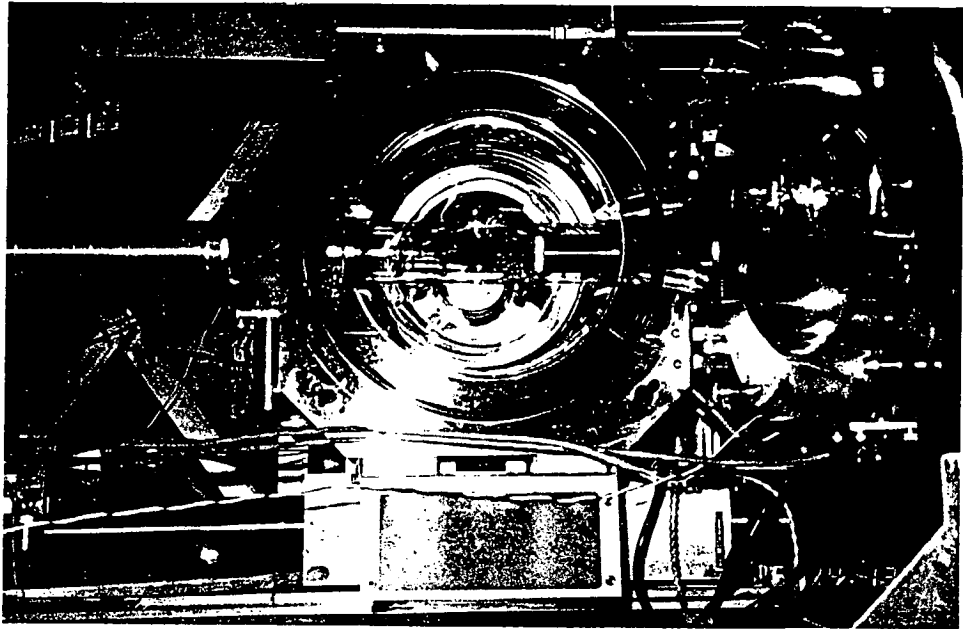


Fig. 2.2 Image furnace

Table 2.1

試料はネジ部を含むホルダ部（NASDA支給品）と石英カプセルに封入される試料部とを接合した一体型とする。試料全体の概形をFig. 2.1に示す。

試料 : 立方体、一辺 8.1 mm      1.162 ± 0.2 g  
 金箔を含む。                      4.4325 mg  
 （厚さ 0.1 mm、正方形 0.5 × 0.5 mm<sup>2</sup> 計9枚）

ガラス	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CoO
	(mol%)	21.896	77.585	0.499

カプセル : 石英ガラス

ホルダ材質 : SUS304

試料支持機構 : 石英ガラスアンブル上下1組  
 真鍮製試料支持ピン 6本

接着剤 : スミセラム S-10A

カプセル内 雰囲気 : アルゴンガス（圧力：TBD 気圧 at 20℃）（1気圧以下）

### 3. 実験成果

#### (a) 温度-時間の関係

初期の加熱段階では、予定どおり微小重力下で試料が支持棒内部に浮遊した。中継不能域に入った時はどこにも変形は見られなかったが、再交信に入ったときには軸と垂直な角が融け始めており、その1分後、電力が約132Wになった時に、下部の一つの角を除きほぼ全部が融け、さらに1分後(約135W)でネギの球根状となった。地上実験の変形と温度の関係(Fig. 3. 1に示す)から推定すると、試料温度は約630°Cで、予定の電力-温度関係より約50°C低かった。この結果とFig. 3. 2に示す電力-時間の関係をもとに、温度-時間の関係をFig. 3. 3のように求めることができた。

#### (b) 温度-体積の関係

試料のVTR解析はFig. 3. 4に示すような静止画像を用い、立方体試料の対角線(画面上の水平方向に位置する対角線)の長さの変化を追跡することによって行なった。すなわち、試料が20秒かかって一回転する間に、対角線の長さが最大になったものが試料の真の対角線をあらわしているとし、その時刻と対角線長を記録した。Fig. 3. 3より、温度と時刻の関係が求まっているので、それをもとにFig. 3. 5のような温度-体積関係を求めた。ここで縦軸の体積は試料1gあたりの体積として表示した。この図よりガラス転移温度付近である380°C付近で体積-温度の直線が急に立ち上がる様子が観察された。しかしながら、現時点ではわれわれの未熟な画像解析技術などの原因のためか、その変化をもう一桁増加して考察するには至っていない。また、600°Cを超えた時点(Fig. 3. 4の(f))で角の変形がはじめて観察できる予定であったが、ちょうどその時刻に交信不能域に入ったために観察できなかった。再交信に入って、672°Cで下部の一つの角を除き、ほぼ全部が融け、その後、690°CでFig. 3. 4(j)に示すようなネギの球根状となった。この時点では、画像を回転楕円体と仮定して体積を求めたところ、予想以上に大きな値となった。これは、溶融体内部に気泡が発生したため、見かけ上、体積が増加したものと思える。したがって、この時点で体積測定は不可能となった。温度が640°Cに到達したとき、溶融体の表面に発泡と思われる変化が認められ、全体が膨張し、支持棒にガラスがめりこむ形となった。下部の試料角の変形状態から上部とは約100°Cの温度差が生じたと推定される。また、結晶化と思われる状況が生じたが、高温で再溶融により、消滅した。最高温度での変化は中継不能時間帯のため不明である。冷却後の試料から、加熱中にガラス試料がカプセル側壁に付着したことが認められた。また、金箔が溶融しなかったことより、最高温度1200°Cに到達しなかった模様である。今回、搭載VTRのテープの画像処理により、実時間受信映像では判断しにくかった温度-体積の結果を求めることができ、その結果、ガラス転移温度付

近での熱膨張挙動の知見をえることができた。しかしながら、600°C以上の高温では、発泡、結晶化などの現象が生じたため、温度-体積の解析ができなかった。考察では、温度-体積の関係をコンピュータシミュレーションで求めたものと比較検討することにより、ガラスの構造や結合に関する知見が得られたので報告する。また、宇宙実験で生じた気泡発生に注目し、なぜ、無重力環境化では気泡が粗大化するかについて、地上での実験と対比させながらそのメカニズムを調べる必要がある。また、結晶化も地上実験では認められなかった。なぜ、無重力環境化では結晶化が生じたか、などについてもあわせて検討する。さらに、試料ガラス中には、熔融時のガラス内での流れの様子を知るために、金箔を導入してある。現時点の画像処理技術では、コントラストの差がつけにくいなどのため、金箔の様子を詳しく追跡するまでには至っていないが、今後解析方法も含めて検討することにした。

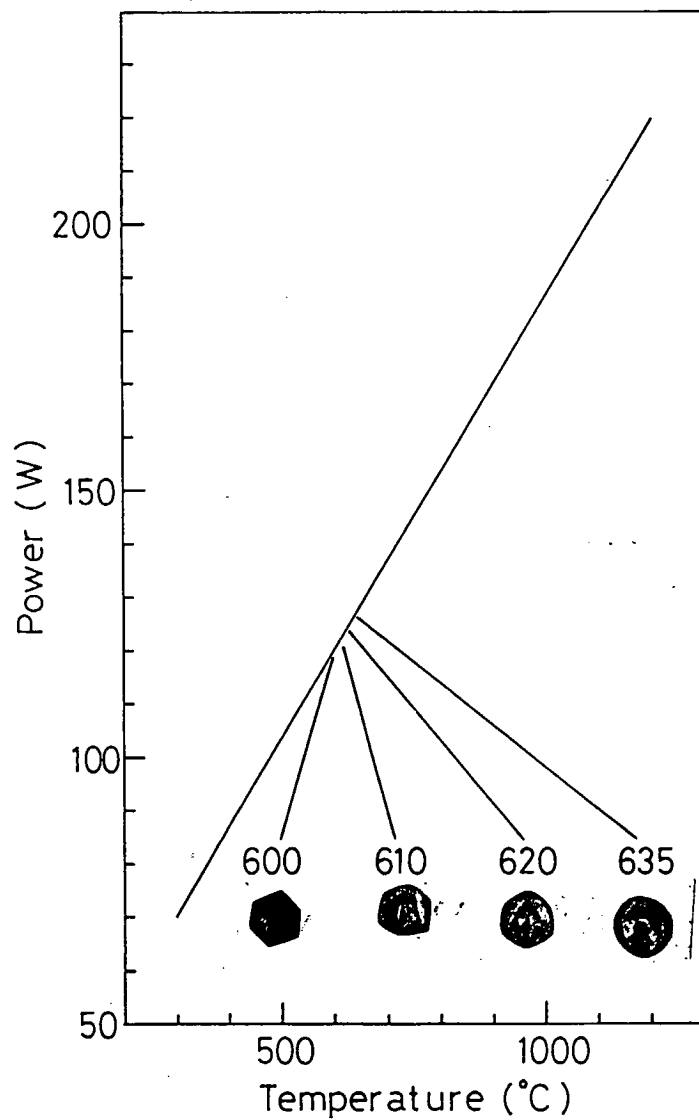


Fig. 3.1 The temperature versus the deformation of specimens observed on ground.

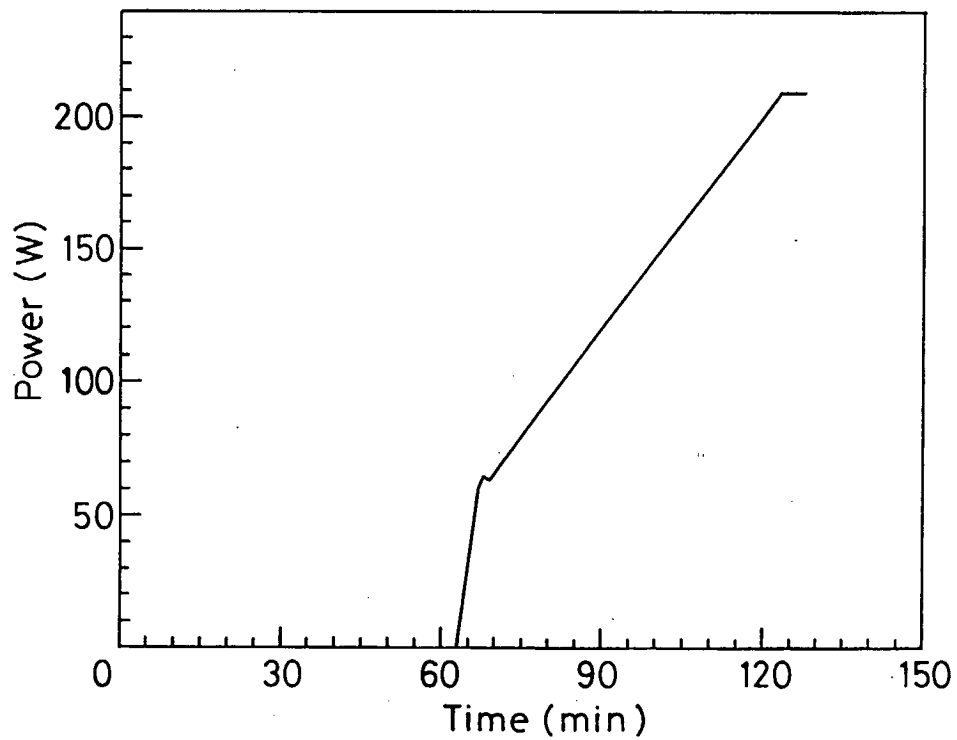


Fig. 3.2 The power-time relationship

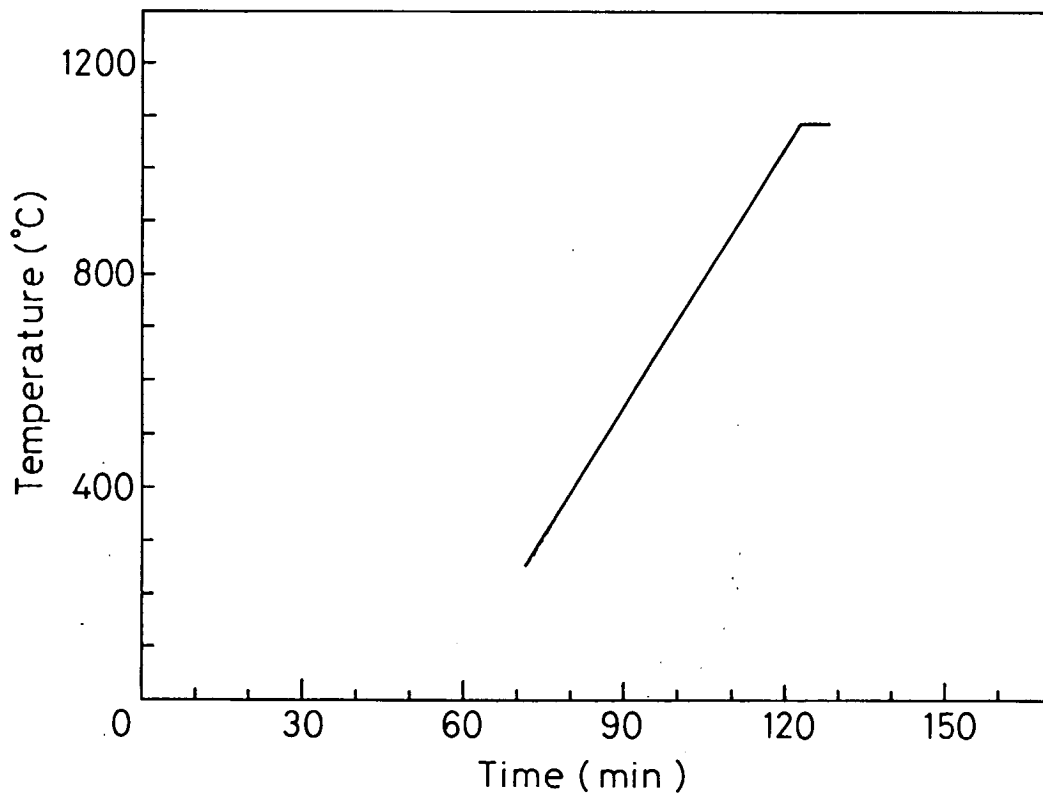


Fig.3.3 The temperature-time relationship

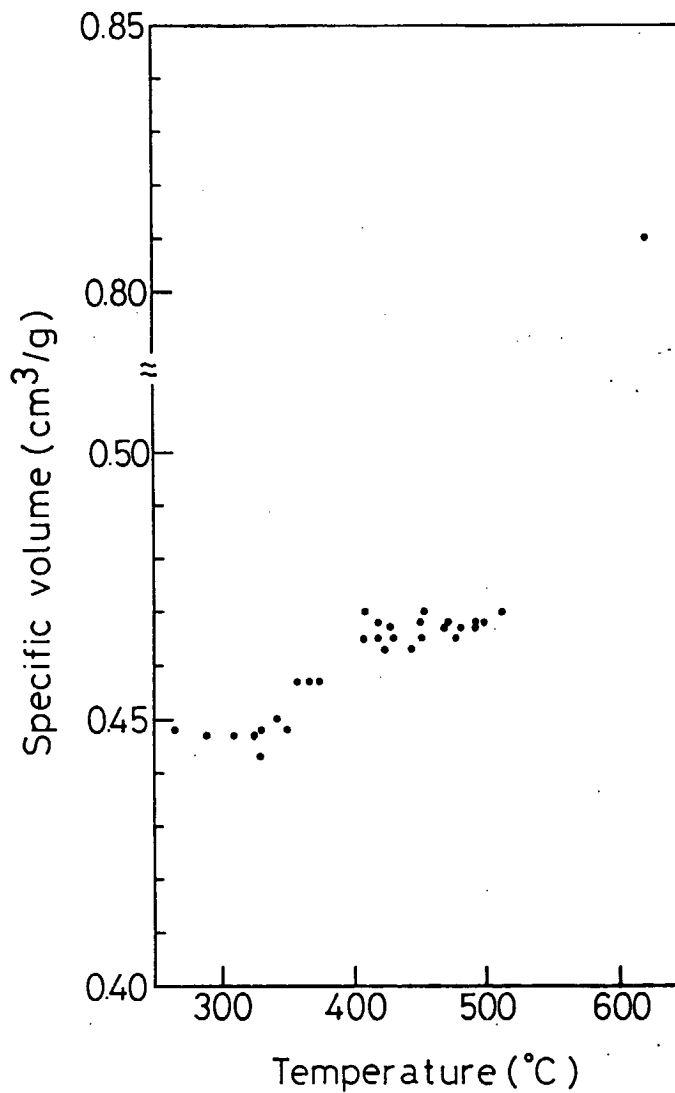


Fig.3.5 The temperature-volume relationship



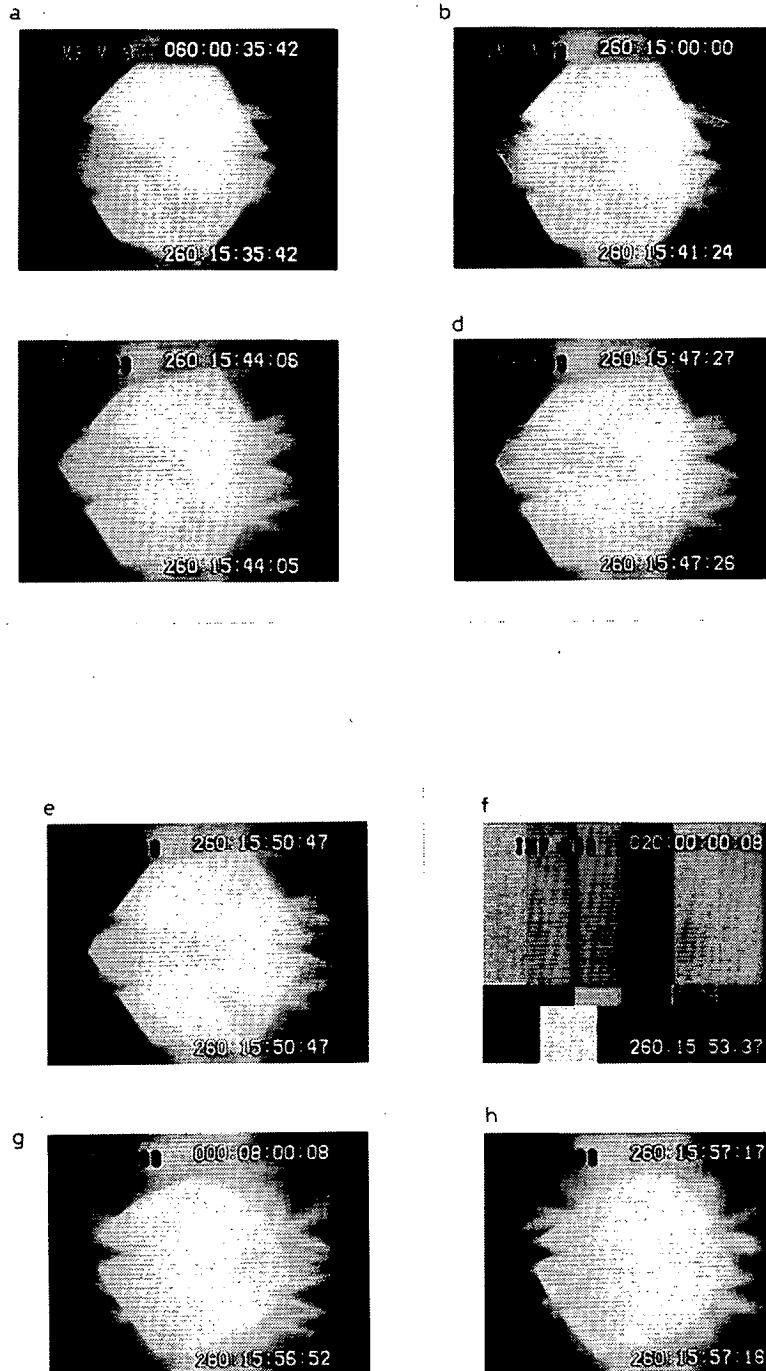
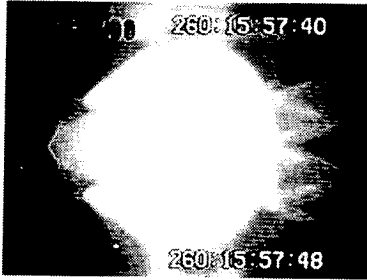
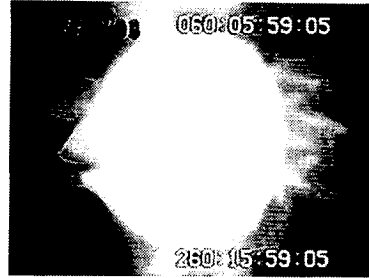


Fig. 3.4

i



j



## 4. 考察

### 4. 1. 1 体積-温度関係

ガラスの高温での体積-温度関係を求めるために分子動力学コンピュータシミュレーションを行った。用いたガラスはF M P T実験での組成と類似のホウ酸塩ガラスである。

MD法は原子間のポテンシャルとして、経験的なポテンシャル関数を用い、結晶構造やガラス構造、および種々の物性をコンピュータシミュレーションにより再現するものである。しかしながら、これまで酸化物ガラスのような結合の複雑な系では原子間ポテンシャルが確立されていない。一方、宇宙実験で得られた体積-温度関係は、この酸化物の原子間ポテンシャルを決める上で有効なものとなりうる。それは、ガラスの体積-温度関係が原子間ポテンシャルに、より敏感に反映されるからである。特に、ガラス転移温度付近の体積の屈曲の様子に敏感に反映される。本節では、ガラスの体積として分子容(1モルあたりの体積)を用い、宇宙実験で行なったホウ酸塩ガラスのMD法シミュレーションを行なった。ここで用いた原子間ポテンシャルはB o r n - M a y e r - H u g g i n s型ポテンシャルで、その式を4. 1. 2節の式(1)に、また、そのパラメータをTable 4. 1に示した。原子の初期位置はランダムで2000°Cで溶融した後、定圧(0. 1 MPa)下で、0 Kに冷却した。その後、温度を0~1200°Cの望む温度まで上昇させた。各温度で4000ステップ以上のrunを行い、その体積は最後の2000ステップを平均した。得られた分子容と温度の関係をFig. 4. 1に示すが、明らかに520°Cで屈曲点であるガラス転移温度がみられる。この値は実験で求められた屈曲点である450°Cより少し高いものの、よく一致している。各温度で分子容は数PS以内に一定になったが、これはガラス転移温度の値は緩和時間の関数であることを示している。ここで、MD法で作製したガラスのガラス転移温度は実験で実際に作製したガラスのガラス転移温度より少し高くなった理由について検討してみる。MD法で作製したガラスは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ K/s}$ といった非常に速い速度で冷却されている。したがって、原子が緩和する時間がまったくなく、局所構造はかなり開放構造をとっているといえる。一方、実験で作製したガラスは十分に緩和する時間があるので、その分子容は冷却速度の関数になっている。

### 4. 1. 2 シミュレーションの方法

MD法は古典的相互作用をもつ粒子系のニュートンの運動方程式の数値計算をおこなう。その計算は(1)式で示すB o r n - M a y e r - H u g g i n s型ポテンシャルを各原子対に割り当てることにより行なう。用いる原子はB, Na, O, Caである。30個の酸素原子と他のカチオンを含む立方体のセルに周期的境界条件を施し、表面の影響を除いた。

$$\Phi_{i,j}(r) = z_i z_j e^2 / r + (1 + z_i / n_i + z_j / n_j) b \exp(\sigma_i + \sigma_j - r / \rho) \quad (1)$$

ここで、 $Z$ は有効電荷、 $n$ は最外核電子数、 $b$ と $\rho$ は定数、 $\sigma_1$ と $\sigma_3$ はイオン半径に相当する距離パラメータである。このポテンシャルはクーロン力によって支配されているので、結合に方向性のないイオン結合には有効であるが、結合に方向性のある開放構造をとる共有結合化合物には適さない。そこで、次に示す新しい項、 $V_{B-B}$ を $\phi_{B-B}$ に加えることで、ホウ酸塩ガラスの結合に共有性をいれることにした。

$$V_{B-B}(r) = -A \exp[-C(r-0.239)^2] \quad (2)$$

パラメータ  $A$ と $C$ は $B_2O_3$ ガラス中の $B-B$ の距離と $B-O-B$ の結合角がX線測定の実験値により求めたそれらにあうように決めた。

その結果、 $\phi_{B-B}$ はFig. 4. 2に示すように0. 239 nmにこぶのある形となった。これらのポテンシャル関数を用いると、 $B-O$ 結合距離が0. 138 nmで、 $B-O-B$ の結合角が $120^\circ$ で $B_2O_3$ ガラスのエネルギーが最小になる。

ここで、シミュレーションの初期に各原子はランダムに配置し、各原子の速度は2500 Kに相当するBoltzmann分布に従うこととした。この状態で3000ステップrunさせた後、運動エネルギーを取ることによって1250 K、そして室温に冷却し、ガラスを得た。

このようなポテンシャルを用いて作製したホウ酸塩ガラスの構造は赤外吸収など他の物性との対応が非常に良い。いかえると、宇宙実験で得られた体積-温度の関係をもとに求めた原子間ポテンシャル関数を決め、ホウ酸塩ガラスをコンピュータシミュレーションで作製した結果、それらは実際のガラスの構造や物性を非常に良く再現している。このことは、宇宙実験でしか求めることができなかつたガラス転移温度以上の体積-温度の関係がガラス中の原子間ポテンシャルを決める上で有効であることを意味している。

4. 1. 3 参考文献

- <sup>1</sup>L. V. Woodcock, C. A. Angell, and P. Cheeseman, "Molecular Dynamic Studies of the Vitreous State: Simple Ionic Systems and Silica," *J. Chem. Phys.*, **65** [4] 1565-77 (1976).
- <sup>2</sup>T. F. Soules, "Molecular Dynamic Calculations of Glass Structure and Diffusion in Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **49** [1-3] 29-52 (1982).
- <sup>3</sup>T. F. Soules, "A Molecular Dynamic Calculation of the Structure of Sodium Silicate Glasses," *J. Chem. Phys.*, **71** [11] 4570-78 (1979).
- <sup>4</sup>T. F. Soules, "A Molecular Dynamic Calculation of the Structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass," *J. Chem. Phys.*, **73** [8] 4032-36 (1980).
- <sup>5</sup>T. F. Soules, "Molecular Dynamic Calculations of Glass Structure and Diffusion in Glass"; for abstract see *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** [8] 866 (1980).
- <sup>6</sup>S. Brawer and M. J. Weber, "Monte Carlo Simulation of Eu<sup>3+</sup>-Doped BeF<sub>2</sub> Glass," *Phys. Rev. Lett.*, **45** [6] 460-63 (1980).
- <sup>7</sup>M. J. Weber and S. Brawer, "Comparison of Optical Spectra and Computer-Simulated Structure of Rare-Earth-Doped Fluoroberyllate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **52** [1-3] 321-36 (1982).
- <sup>8</sup>S. Brawer and M. J. Weber, "Theoretical Study of the Structure and Optical Properties of Rare-Earth-Doped BeF<sub>2</sub> Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, Pt. I, 9-14 (1980).
- <sup>9</sup>M. J. Weber, in *Laser Spectroscopy of Solids*. Edited by W. H. Yen and P. M. Selzer. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- <sup>10</sup>K. Hirao and N. Soga, "Molecular Dynamics Studies of the Structure and Atomic Motion of BeF<sub>2</sub> Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **57** [3] 109-17 (1983).
- <sup>11</sup>A. Rahman, R. H. Fowler, and A. H. Narten, "Structure and Motion in Liquid BeF<sub>2</sub>, LiBeF<sub>3</sub>, and LiF from Molecular Dynamics Calculations," *J. Chem. Phys.*, **57** [7] 3010-11 (1972).
- <sup>12</sup>R. L. Mozzi and B. E. Warren, "The Structure of Vitreous Silica," *J. Appl. Crystallogr.*, **3**, Pt. 4, 251-57 (1970).
- <sup>13</sup>K. Hirao and N. Soga, "Molecular Dynamics Studies of the Structures and Properties for Halide Glasses," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **91** [1] 11-17 (1982).
- <sup>14</sup>B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Wiley, New York, 1965.
- <sup>15</sup>G. Cjek *et al.*, "Atomic Coordination and the Distribution of Electric Field Gradients in Amorphous Solids," *Phys. Rev. B*, **23**, 2513-30 (1981).
- <sup>16</sup>T. F. Soules and A. K. Varshneya, "Molecular Dynamic Calculations of a Sodium Borosilicate Glass Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [3] 145-50 (1981).
- <sup>17</sup>Y. H. Yun and P. J. Bray, "Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Non-Cryst. Solids*, **27** [3] 363-80 (1978).
- <sup>18</sup>P. J. Bray and J. G. O'Keefe, "NMR Investigation of the Structure of Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **4** [2] 37-46 (1963).
- <sup>19</sup>T. Abe, "Borosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [11] 284-99 (1952).
- <sup>20</sup>J. Krogh-Moe, "Interpretation of the Infra-Red Spectra of Boron Oxide and Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **6** [2] 46-54 (1965).
- <sup>21</sup>D. L. Griscom; pp. 11-138 in *Materials Science Research*, Vol. 12, Borate Glasses. Edited by L. D. Pye, V. D. Frechette, and N. J. Kreidl. Plenum, New York, 1978.
- <sup>22</sup>J. R. Morgan *et al.*, "Origins of Homogeneous and Inhomogeneous Line Widths of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> Transition of Eu<sup>3+</sup> in Amorphous Solids," *J. Phys. Chem.*, **85** [7] 747-51 (1981).
- <sup>23</sup>G. V. Gibbs, E. P. Meagher, M. D. Newton, and D. K. Swanson; p. 208 in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1. Edited by M. O. Keefe and A. Navrotsky. Academic Press, New York, 1981.

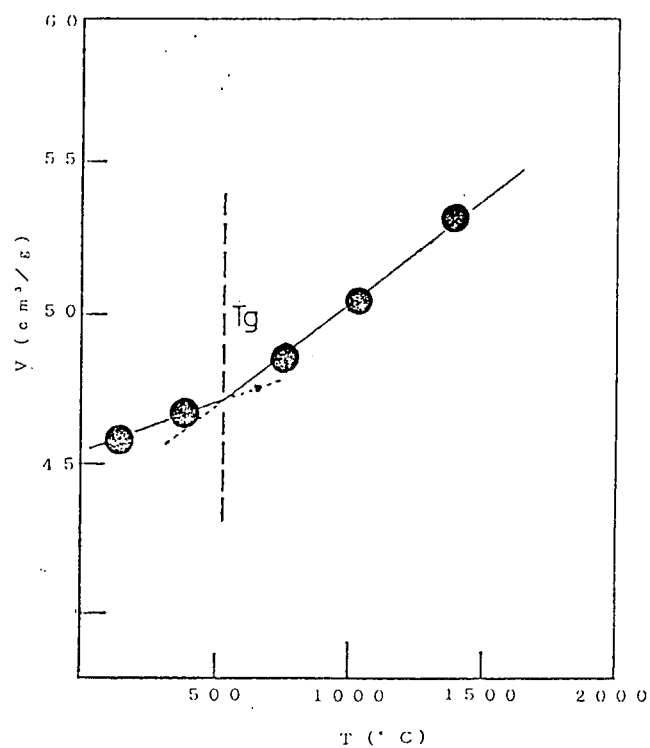


Fig.4.1 The temperature-volume relationship by molecular dynamics simulation

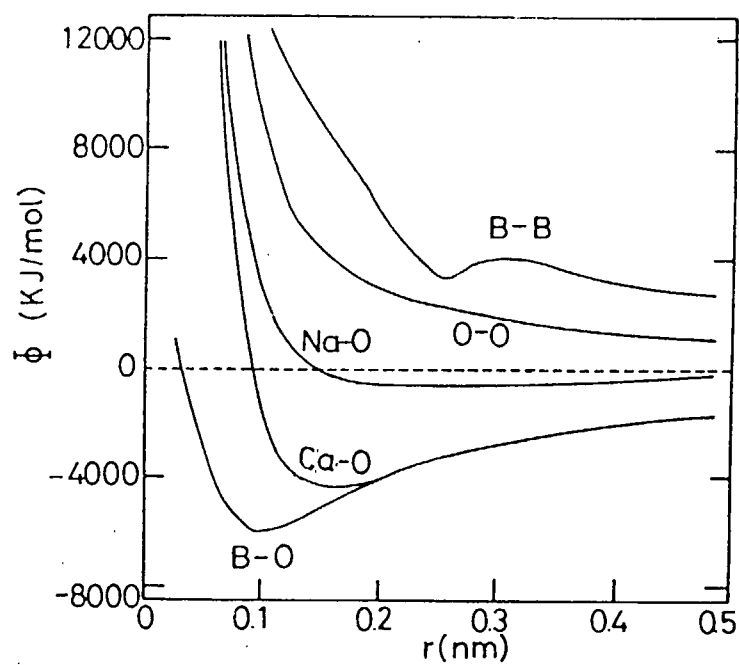


Fig.4.2 Interatomic potential curves for B-B, O-O, Na-O, Ca-O and B-B pairs used in MD

Table 4.1 Interatomic potential functions parameter  
used in molecular dynamics simulation

Atom	$\sigma$ (nm)	$Z_i$	$n_i$
B	0.074	+3	2
Na	0.117	+1	8
O	0.142	-2	8
Ca	0.105	+3	2

Note:  $b = 0.338 \times 10^{-19}$  J,  $\rho = 0.029$  nm,  $A = 6.94 \times 10^{-19}$  J,  $C = 7.62$ .

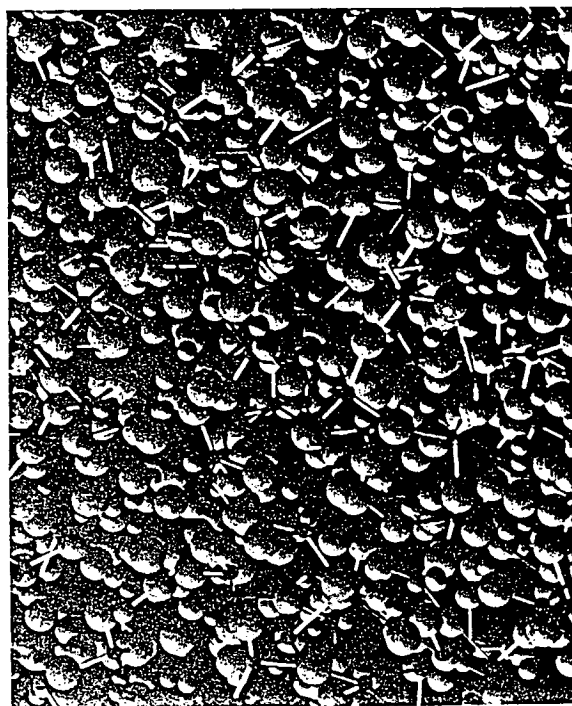


Fig. 4.3 The glass structure made by MD simulation

## 4. 2 ガラス中のコバルトイオンの光学的性質

### 4. 2. 1 緒言

この節では、ガラス中に導入されたコバルトイオンの光学的性質について議論する。宇宙実験において、ガラス試料をイメージ炉中で熔融した際、結晶化が観察された。この結晶相は熔融ガラスを室温まで冷却した後もガラス中に存在している可能性がある。このような結晶化の現象は地上実験では観察されなかったものであり、無重力状態で熔融したガラスに特有の現象であるかもしれない。また、コバルトイオンが結晶相とガラス相のいずれに存在しているのかも興味深い。コバルトイオンの周りの局所構造に関する情報は、光吸収および発光スペクトルのような光学的性質により与えられる。一方、遷移金属イオンが結晶相にドーピングされた透明結晶化ガラスは新しい光学材料として位置づけられる。これまで、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンを含む透明結晶化ガラスが、レーザー材料や太陽光集光素子を目指して作製されている。含まれる結晶相は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Cr}^{3+}$ 、ムライト、 $\beta$ -石英固溶体、 $\text{ZrO}_2$ 等であり<sup>1-7)</sup>、これらの結晶相を含む透明結晶化ガラスの結晶化過程、微構造、吸収スペクトル、発光スペクトルなどが議論されている。Durvilleら<sup>1)</sup>は、マグネシウムアルミノケイ酸塩ガラスからの $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Cr}^{3+}$ の結晶化過程に対し、小角中性子散乱、電子スピン共鳴、レーザー分光法を用いて、結晶化の動力学および結晶化にともなう $\text{Cr}^{3+}$ イオンの局所構造の変化を明らかにした。彼らは、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンが $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Cr}^{3+}$ の結晶化における核形成剤として働くことを指摘した。また、Nieら<sup>4)</sup>は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Cr}^{3+}$ を含む透明結晶化ガラスをゾルゲル法により作製した。彼らは、結晶成長にともなう格子定数の変化とエネルギー分散型X線分光法による直接観察とから、結晶化の初期過程では、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンリッチな $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ が生成すると結論した。

$\text{Cr}^{3+}$ イオンを含む透明結晶化ガラスに比べて、他の遷移金属イオンを含む透明結晶化ガラスの研究例はほとんどない。遷移金属イオンの中で、 $\text{Co}^{2+}$ イオンを含む結晶はレーザー発振やホールバーニングを示すという点で興味深い。たとえば、光ゲート型ホールバーニングが、最近、単結晶 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ ： $\text{Co}^{2+}$ で観察されている<sup>8)</sup>。さらに、4個の酸化物イオンに配位された $\text{Co}^{2+}$ イオンは赤から赤外領域に発光を示すので、 $\text{Co}^{2+}$ をドーピングしたガラスおよび結晶化ガラスは太陽光集光素子としても有効である。

本節では、宇宙実験で熔融したアルカリホウ酸塩ガラスの光吸収スペクトルを測定し、コバルトイオンの局所構造を考察した結果を報告する。さらに、地上実験の応用として、亜鉛アルミノケイ酸塩ガラスおよびリチウムガリウム酸ケイ酸塩ガラスを熱処理することにより、スピネル型構造を有する $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ： $\text{Co}^{2+}$ および $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ ： $\text{Co}^{2+}$ を含有する透明結晶化ガラスの作製を試みた。得られた試料のX線回折と光吸収および発光測定から得られる微構造と光学的性質を報告する。特に、透明結晶化ガラスの吸収および発光スペクトルを単結晶のスペクトルと比較し、コバルトイオンが占めるサイトを議論する。また、宇宙実験で熔融したアルカリホウ酸塩ガラスの結果と比較する。

### 4. 2. 2 実験方法

$\text{Co}^{2+}$ イオンを含む透明結晶化ガラスを以下の手順で作製した。まず、モル比で20Zn



$0.20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 6\text{TiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CoO}$ および $10\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{CoO}$ 組成のガラスを作製した。特級試薬の $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ をよく混合し、アルミナ坩堝を用いて、空气中、 $1600^\circ\text{C}$ で2h溶融した。前者の系では、溶融温度降下剤および核生成剤として $\text{TiO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ を加えた<sup>6,7)</sup>。融液をステンレス鋼製の板上に流しだし、鉄板で押さえることにより急冷した。亜鉛アルミノケイ酸塩系では透明なガラスが得られた。一方、リチウムガリウム酸ケイ酸塩系では、試料は透明であったが、後述のX線回折から明らかなように(図4.2.3参照)、結晶相が現れていた。

亜鉛アルミノケイ酸塩系では、ガラス試料を、示差熱分析から求められたガラス転移温度より約 $50^\circ\text{C}$ 高い温度である $770^\circ\text{C}$ で10h熱処理し<sup>7)</sup>、引き続き、空气中、 $850$ から $1150^\circ\text{C}$ で2h熱処理を施した。リチウムガリウム酸ケイ酸塩系では、結晶相を含む急冷試料を空气中 $700$ から $1000^\circ\text{C}$ で2h熱処理した。

得られた試料に対して $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とするX線回折測定を行い、析出した結晶相の同定を行った。結晶化ガラスの試料では、結晶子サイズを、回折ピークの半値幅(FWHM)から、シェラーの式を用いて見積った。

試料の光学的性質を光吸収および発光分光法により調べた。スペクトルを分光器(75cm、ダブルモノクロメーター)と光増幅器(浜松ホトニクス、R928)を用いて、2K、4.5Kおよび室温で測定した。光吸収スペクトルの光源にはタングステンランプを用いた。また、発光スペクトルの光源にはアルゴンイオンレーザーと、アルゴンイオンレーザーで発振させたローダミンB色素レーザーを使用した。低温での測定に際しては、液体ヘリウムを用いて試料を2Kおよび4.5Kまで冷却した。

#### 4. 2. 3 結果と考察

図4.2.1に亜鉛アルミノケイ酸塩系のガラスと熱処理した試料のX線回折パターンを示す。 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ に帰属できる回折ピークを白丸で示すが、これはすべての熱処理した試料において観察される。熱処理した試料中には、 $\text{ZrTiO}_4$ も析出している。同様の結果が亜鉛アルミノケイ酸塩ガラスからの $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ の結晶化においても観察されている<sup>6,7)</sup>。(311)面からの回折に相当する $2\theta = 37^\circ$ 付近の回折ピークのFWHMを見積り、結晶子サイズをシェラーの式を用いて推定した。得られる値は平均の結晶子サイズのみを与える。よって、結晶子サイズに分布が存在すると、シェラーの式から見積られる値に誤差が生じる。熱処理温度にともなう平均の結晶子サイズの変化を図4.2.2に示す。結晶子サイズは熱処理温度の増加とともに増加し、熱処理温度が $850$ から $1150^\circ\text{C}$ に上昇すると、結晶子サイズは5から20nmに変化した。 $1000^\circ\text{C}$ 以下で熱処理した試料は光学的に透明であった。

図4.2.3はリチウムガリウム酸ケイ酸塩系における熱処理温度にともなうX線回折パターンの変化を示している。 $950^\circ\text{C}$ 以下で熱処理した試料では、白丸で示した $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ に帰属される回折ピークのみが見られる。 $1000^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ からの回折ピークに加えて $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ によるピークが見られる。図4.2.4に、回折ピークのFWHMから見積った結晶子サイズの熱処理温度依存性を示す。熱処理温度にともなう結晶子サイズの変化は、亜鉛アルミノケイ酸塩系の場合と同様の傾向を示している。熱

処理温度が700から1000°Cに増加すると結晶子サイズは5から20nmに変化した。この系では、850°C以下で熱処理した試料が透明であった。

図4.2.5に、亜鉛アルミノケイ酸塩系のガラス、およびこれを770°Cで熱処理したのち、950°Cで再び熱処理して得られた試料の光吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルは2Kで測定されたものである。ガラスのスペクトルは幅広い、分裂の不明瞭なものとなっている。これはガラス中の $\text{Co}^{2+}$ イオンのサイト分布を反映している。幅広い吸収線が500nmおよび600nm付近に見られる。これらは、それぞれ、6配位および4配位の $\text{Co}^{2+}$ イオンに帰属される<sup>9)</sup>。熱処理した試料のスペクトルでは、500nm付近の吸収強度が比較的弱い。これは、結晶化にともない、八面体位置を占めていた $\text{Co}^{2+}$ イオンが四面体位置に移動したことを示す。熱処理した試料の吸収スペクトルは、Fergusonら<sup>10)</sup>によって報告された、0.3wt%の $\text{Co}^{2+}$ をドーブした $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 単結晶の1.8Kにおけるスペクトルと非常によく似ている。Fergusonらによれば<sup>10)</sup>、吸収線の帰属は以下の通りである。635nmの弱い吸収線は ${}^4\text{A}_2(\text{F})\text{-}{}^2\text{E}(\text{G})$ 遷移におけるゼロフォノン線である。570nmおよび595nm付近の吸収帯は ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ から ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ へのパイブロンク遷移によるものである。620nm付近の吸収線は ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ から ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ および ${}^2\text{T}_1(\text{G})$ への遷移による。545nm付近の吸収線は ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ から ${}^2\text{A}_1(\text{G})$ への遷移に帰属される。これらの帰属は図4.2.5に示されている。吸収スペクトルから、透明結晶化ガラス中では、ほとんどの $\text{Co}^{2+}$ イオンが $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ において $\text{Zn}^{2+}$ イオンを置換していると考えられる。

図4.2.6と4.2.7に、亜鉛アルミノケイ酸塩系のガラスと950°Cで熱処理した試料の発光スペクトルを、それぞれ示す。ガラスの発光スペクトルは、2Kにおいて5990Åの励起下で測定されたものである。スペクトルは700nm付近の幅広い単一のピークからなる。一方、4.5Kで5980Åの励起下で測定された熱処理後の試料のスペクトルは、ガラスのものとは異なっている。図4.2.8に、2Kにおいて4579から5145Åの励起で得られた、熱処理した試料の発光スペクトルを示す。発光強度が励起波長に依存しているものの、すべてのスペクトルは互いによく似ている。また、これらのスペクトルは、図4.2.7に示した、励起波長5980Åにおいて4.5Kで得られたスペクトルともよく似ている。これらの発光スペクトルにおいて、637、645、663nm付近に発光線が見られるが、これらは ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ と ${}^2\text{E}(\text{G})$ の間の遷移のパイブロンクサイドバンドに帰属できる<sup>10)</sup>。635nmに見られる弱い線は、 ${}^4\text{A}_2(\text{F})\text{-}{}^2\text{E}(\text{G})$ 遷移のゼロフォノン線である<sup>10)</sup>。今回の結晶化ガラスの発光スペクトルを過去に報告されている単結晶のスペクトル<sup>10)</sup>と比較すると、結晶化ガラスのゼロフォノン線の強度がかなり小さくなっていることがわかる。これは、フォノンをともなう遷移が結晶化ガラスにおいて起こり易くなっていることを示している。この現象は、結晶相とガラスマトリックスの界面における応力や結晶相に存在すると考えられる欠陥と関連しているものと思われる。また、結晶化ガラスの発光スペクトルの線幅は単結晶のものよりもかなり広い。これは $\text{Co}^{2+}$ イオンのサイト分布が結晶化ガラスでは広いことを示している。

図4.2.8からわかるように、5145Åおよび4765Åで励起した場合に発光スペクトルの強度が強くなっている。これは $\text{Co}^{2+}$ イオンによる吸収がこの波長領域で起こるためである。図4.2.5に示されているように、5145Åという波長は ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ から ${}^2\text{T}_2(\text{G})$ への遷移に対応する。また、4765Åは ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ から ${}^2\text{T}_1(\text{P})$ への遷移に近く、単結晶 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ では

4755Åの吸収として現れる<sup>10)</sup>。以上のように、発光スペクトルも、透明結晶化ガラスにおいて $\text{Co}^{2+}$ イオンが $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 結晶相中に取り込まれていることを示唆している。

リチウムガリウム酸ケイ酸塩系の急冷試料および800°Cで熱処理した試料の吸収スペクトルを図4.2.9に示す。急冷試料のスペクトルは熱処理した試料のものより少し幅が広いが、スペクトルの形状は互いに似ている。Doneganら<sup>11)</sup>およびMacfarlaneとVial<sup>8)</sup>によると、単結晶 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ では $^4\text{T}_1(\text{P})$ から $^4\text{A}_2(\text{F})$ へのゼロフォノン遷移が660nm付近に現れる。この $^4\text{T}_1(\text{P})$ から $^4\text{A}_2(\text{F})$ への遷移はスピン許容なので、単結晶 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ では、この遷移におけるゼロフォノン線が77Kにおいても非常に強い<sup>11)</sup>。熱処理した試料のスペクトルを注意深く観察すると、660nm付近に吸収線が見られるが、その強度は非常に弱い。このことは、この系の透明結晶化ガラスにおいて、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 結晶相に取り込まれた $\text{Co}^{2+}$ イオンの量は非常に少ないことを示唆している。

励起波長5990Åで2Kにおいて測定した急冷試料の発光スペクトルを図4.2.10に示す。幅広い発光線のみが見られる。いくつかの波長で励起した、800°Cで熱処理した試料の発光スペクトルを図4.2.11と4.2.12に示す。熱処理した試料のスペクトルには、幅の広い線に加えて線幅の狭い線も見られる。しかし、全体的に、これらのスペクトルは急冷試料のスペクトルと似ている。線幅の狭いピークは、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 結晶相に取り込まれた $\text{Co}^{2+}$ イオンからの発光によると思われる。たとえば、660nmの発光は $^4\text{T}_1(\text{P})$ から $^4\text{A}_2(\text{F})$ へのゼロフォノン遷移である。720nm付近の発光の起源は不明であるが、 $^2\text{A}_1(\text{G})$ から $^4\text{T}_2(\text{F})$ への遷移に帰属されると考えられる。この720nmのピークはすべてのスペクトルに見られるが、その強度は励起波長に依存している。たとえば、5145Åおよび4579Åで励起すると、720nmのピークは強くなる。これらの励起波長は、 $^4\text{A}_2(\text{F})$ から下の $^2\text{T}_1(\text{P}, \text{H})$ 準位への遷移と、 $^4\text{A}_2(\text{F})$ から中間の $^2\text{T}_1(\text{P}, \text{H})$ 準位への遷移に、それぞれ対応している<sup>8)</sup>。このように、熱処理した試料の発光スペクトルは、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 結晶相中の $\text{Co}^{2+}$ イオンからの発光とガラスマトリックス中の $\text{Co}^{2+}$ イオンからの発光の重ね合せであると結論できる。

リチウムガリウム酸ケイ酸塩系の吸収および発光スペクトルから、この系の透明結晶化ガラスにおいて、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 微結晶中に存在する $\text{Co}^{2+}$ イオンもいくらか存在するものの、ガラスマトリックスに残っている $\text{Co}^{2+}$ イオンの量はかなり多いと結論することができる。Fergusonらによって報告された $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ のエネルギー準位図<sup>10)</sup>、およびMacfarlaneとVialによって報告された $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ のエネルギー準位図<sup>8)</sup>を図4.2.13に示す。図中、前者は(2)、後者は(1)によって表されている。図4.2.13にはTanabe-Sugano図も載せられている。前述のように、亜鉛アルミノケイ酸塩系の透明結晶化ガラスの吸収スペクトルはエネルギー準位図とよく一致する。しかし、リチウムガリウム酸ケイ酸塩系の透明結晶化ガラスの吸収スペクトルは、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ のエネルギー準位図では完全には説明できない。この場合、吸収スペクトルは $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ とガラス中の $\text{Co}^{2+}$ イオンのスペクトルの重ね合せであると考えられる。

このような、 $\text{Co}^{2+}$ イオンの挙動の違い、すなわち、 $\text{Co}^{2+}$ イオンが $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ に容易に取り込まれるのに対し、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 系ではガラスに残ろうとする傾向が強いという現象は、各々の場合における結晶相とガラス相の $\text{Co}^{2+}$ イオンの相対的な安定性に関係している。一つの可能性として、電荷補償の観点から、 $\text{Co}^{2+}$ イオンにとって $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の四面体位置

がLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>の四面体位置よりも安定であると考えることができる。LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>の四面体位置の一つのGa<sup>3+</sup>イオンを一つのCo<sup>2+</sup>イオンで置換する場合、一つの正電荷を加えることが必要となる。言い換えると、LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>の場合、Co<sup>2+</sup>イオンの置換に際して、酸化物イオン空孔のような欠陥を生成することにより電気的中性が保たなければならない。二つ目の可能性として、亜鉛アルミノケイ酸塩系とリチウムガリウム酸ケイ酸塩系のガラス成分の違いが、ガラス相中のCo<sup>2+</sup>イオンの相対的な安定性の違いをもたらす。アルカリを含むケイ酸塩ガラスではCoO<sub>4</sub>の電荷補償がアルカリイオンにより行われるので、4配位Co<sup>2+</sup>イオンはより安定に存在できる。すなわち、CoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四面体の過剰な負電荷は格子間位置の2個のNa<sup>+</sup>イオンにより補償される。さらに、LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>微結晶がすでにリチウムガリウム酸ケイ酸塩系の急冷試料中に析出していることが、Co<sup>2+</sup>イオンの状態に影響を及ぼしている可能性がある。図4.2.12から明らかなように、急冷試料において、ほとんどのCo<sup>2+</sup>イオンはガラス相中に存在している。よって、Co<sup>2+</sup>イオンは結晶成長過程においてLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Co<sup>2+</sup>を生成すべく、取り込まれなければならない。これに対して、亜鉛アルミノケイ酸塩系では、いくらかのCo<sup>2+</sup>イオンが核形成の際にZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に取り込まれ、その後、さらにCo<sup>2+</sup>イオンを取り込みながら結晶成長が起こると考えられる。

図4.2.14に、宇宙実験で溶融した、コバルトイオンを含むナトリウムホウ酸塩ガラスの光吸収スペクトルを示す。このスペクトルは室温で測定されたものである。二つの吸収ピークが500および570nm付近に観察される。前者の吸収は八面体位置のCo<sup>2+</sup>に帰属される。この吸収は、亜鉛アルミノケイ酸塩およびリチウムガリウム酸ケイ酸塩系のガラスと結晶化ガラスではほとんど観察されなかったものである。一方、570nm付近の吸収は、四面体位置のCo<sup>2+</sup>イオンに帰属される。図4.2.14のスペクトルを文献のものと比較すれば明らかなように、これらの吸収ピークはいずれもガラス中のCo<sup>2+</sup>イオンに帰属できる。

宇宙実験における溶融後のガラスでみられた結晶化の現象について考察する。一つの可能性として、融液と接触している支持棒あるいは融液中に溶解せずに分散した金の薄片が核形成サイトとなり、不均一核生成が起こったと見ることができる。また、無重力状態でCo<sup>2+</sup>イオンが均一に分散し、これが核となって結晶成長が起こることも考えられるが、地上実験の結果からはCo<sup>2+</sup>イオンはガラス相に残りやすく、核形成剤として働く可能性は少ない。これに対し、振動誘起結晶化は可能性の高いメカニズムの一つであると考えられる。すなわち、過冷却液体状態の試料中に発生した気泡のために融液内部に振動が生じ、これがマクロな密度揺らぎを引き起こすために、それが核となって結晶が生じたと推測される。無重力状態では微小な振動が大きな密度揺らぎを引き起こす可能性がある。いずれにせよ、無重力状態でのガラス融液の結晶化過程は、今後更なる検討が必要な課題の一つである。

#### 4. 2. 4 結論

モル比で20ZnO・20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・50SiO<sub>2</sub>・6TiO<sub>2</sub>・4ZrO<sub>2</sub>・0.1CoOおよび10Li<sub>2</sub>O・20Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70SiO<sub>2</sub>・0.1CoO組成のガラスを熱処理することにより、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>およびLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Co<sup>2+</sup>を含む透明結晶化ガラスを作製することができた。X線回折から、前者のガラスを770

°Cで10h熱処理後、850から1150°Cで2h熱処理を行った試料中には、5から20nmのZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微結晶が析出していることがわかった。低温で得られた吸収および発光スペクトルは単結晶ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>のスペクトルに類似していた。このことは、今回作製した透明結晶化ガラスにおいて、Co<sup>2+</sup>イオンがZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微結晶に取り込まれ、Zn<sup>2+</sup>を置換して存在していることを示唆する。一方、後者ではLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>微結晶がすでに急冷試料中に析出していた。結晶子サイズは熱処理温度が700から1000°Cに増加するにしたがい、5から20nmへ増加した。低温での吸収および発光スペクトルから、いくらかのCo<sup>2+</sup>イオンはLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>中に取り込まれるものの、ガラス相に残存するCo<sup>2+</sup>イオンの量がかなり多いことがわかった。宇宙実験で熔融したナトリウムホウ酸塩ガラスでは、Co<sup>2+</sup>イオンは四面体位置と八面体位置の両方のサイトを占めていた。これらのCo<sup>2+</sup>イオンは主にガラス相中に存在していた。

#### 4. 2. 5 参考文献

- 1) F.Durville, B.Champagnon, E.Duval, G.Boulon, F.Gaume, A.F.Wright and A.N.Fitch, *Phys. Chem. Glasses* **25**, 126 (1984)
- 2) R.Reisfeld, A.Kisilev, A.Buch and M.Ish-Shalom, *J. Non-Cryst. Solids* **91**, 333 (1987)
- 3) A.Kisilev, R.Reisfeld, A.Buch and M.Ish-Shalom, *Chem. Phys. Lett.* **129**, 450 (1986)
- 4) W.Nie, G.Boulon, C.Mai, C.Esnouf, R.Xu and J.Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 282 (1990)
- 5) X.F.Liu, J.M.Parker, E.A.Harris and C.Topaçli, pp.642-646 in *The Physics of Non-Crystalline Solids*. Edited by L.D.Pye, W.C.LaCourse and H.J.Stevens. Taylor & Francis, London, 1992
- 6) K.Tanaka, K.Hirao, T.Ishihara and N.Soga, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **101**, 102 (1993)
- 7) T.Ishihara, K.Tanaka, K.Hirao and N.Soga, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **42**, 484 (1993)
- 8) R.M.Macfarlane and J.-C.Vial, *Phys. Rev. B* **34**, 1 (1986)
- 9) T.Bates, "Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition-Metal Ions in Glasses," pp.195-254 in *Modern Aspect of the Vitreous State, Vol.2*. Edited by J.D.Mackenzie. Butterworth, London, 1962
- 10) J.Ferguson, D.L.Wood and L.G.Van Uitert, *J. Chem. Phys.* **51**, 2904 (1969)
- 11) J.F.Donegan, F.J.Bergin, G.F.Imbusch and J.P.Remeika, *J. Lumin.* **31&32**, 278 (1984)

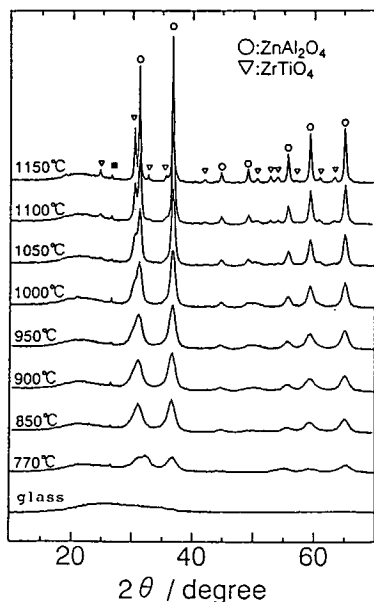


Fig.4.2.1 X-ray diffraction patterns of glass and heat-treated specimens for the zinc aluminosilicate system. The values indicated in the figure denote the heat treatment temperature. The closed square represents unknown peak.

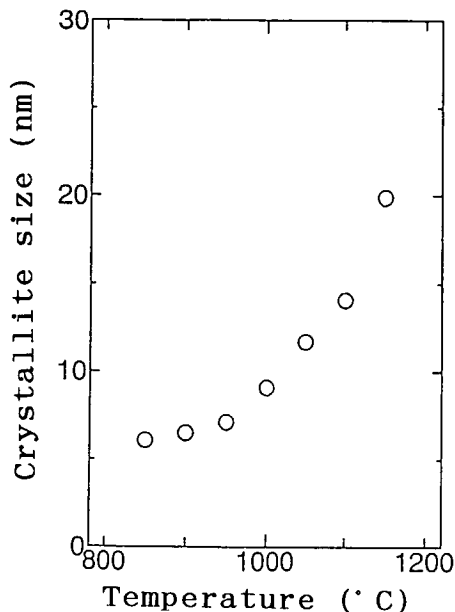


Fig.4.2.2 The variation of crystallite size with heat treatment temperature for the zinc aluminosilicate system.

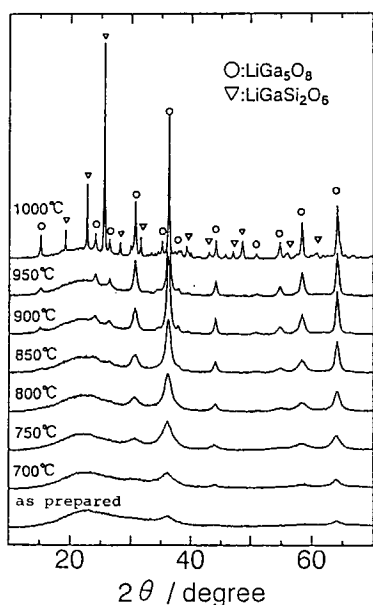


Fig.4.2.3 X-ray diffraction patterns of as prepared and heat-treated specimens for the lithium gallate silicate system.

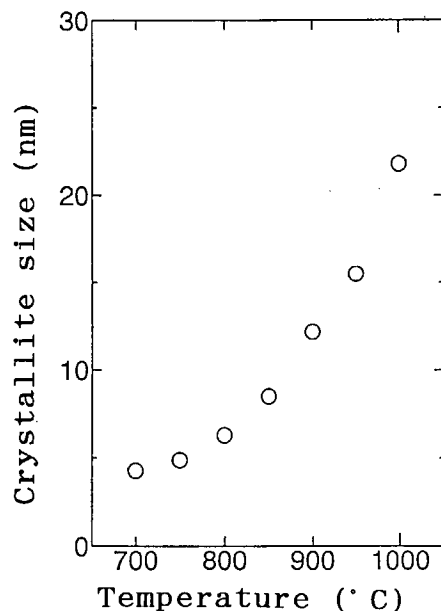


Fig.4.2.4 The variation of crystallite size with heat treatment temperature for the lithium gallate silicate system.

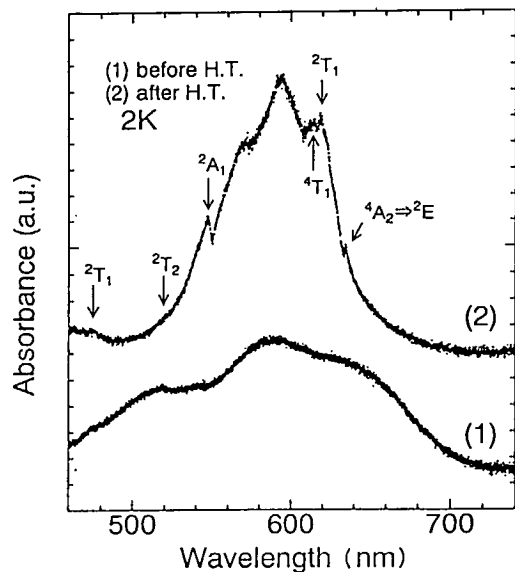


Fig.4.2.5 Absorption spectra of (1)glass and (2)specimen heat-treated at 770°C for 10 h and reheated at 950°C for 2 h for the zinc aluminosilicate system.

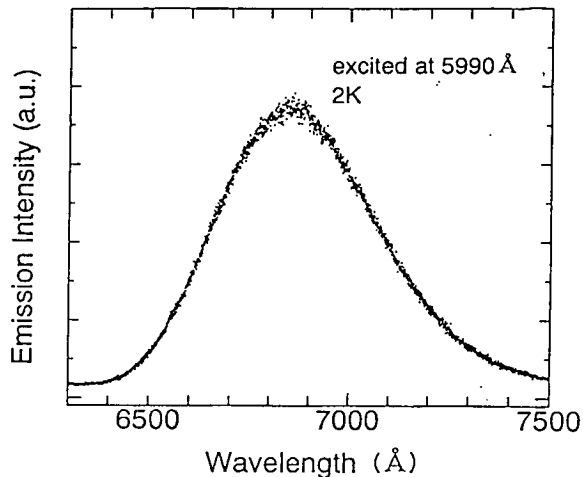


Fig.4.2.6 Emission spectrum of glass in the zinc aluminosilicate system.

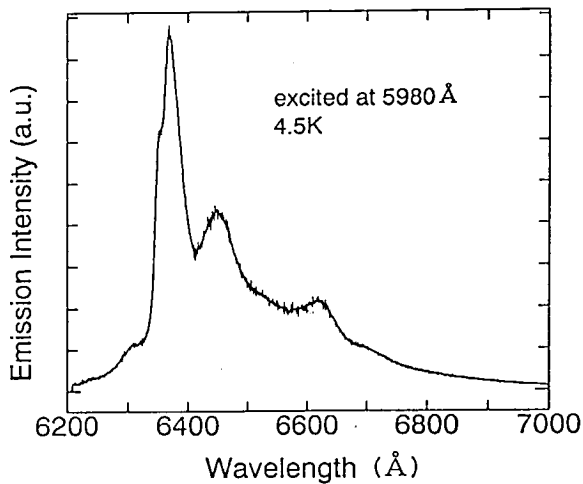


Fig.4.2.7 Emission spectrum of the specimen heat-treated at 770°C for 10 h and reheated at 950°C for 2 h in the zinc aluminosilicate system.

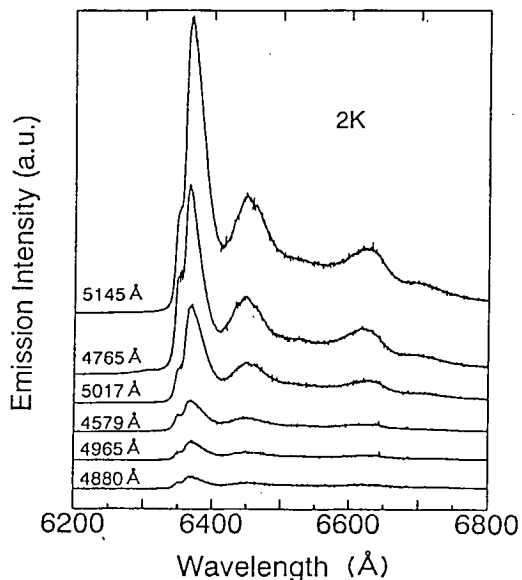


Fig.4.2.8 Emission spectra of the specimen heat-treated at 770°C for 10 h and reheated at 950°C for 2 h in the zinc aluminosilicate system. The values indicated in the figure denote the wavelengths of excitation light.

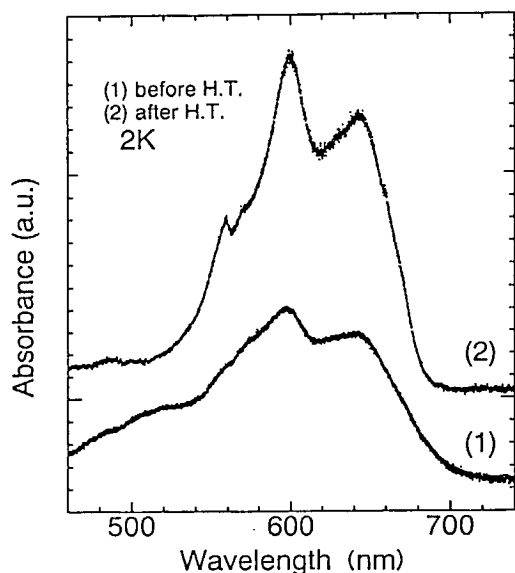


Fig.4.2.9 Absorption spectra of (1) as-prepared specimen and (2) specimen heat-treated at 800°C for 2 h for the lithium gallate silicate system.

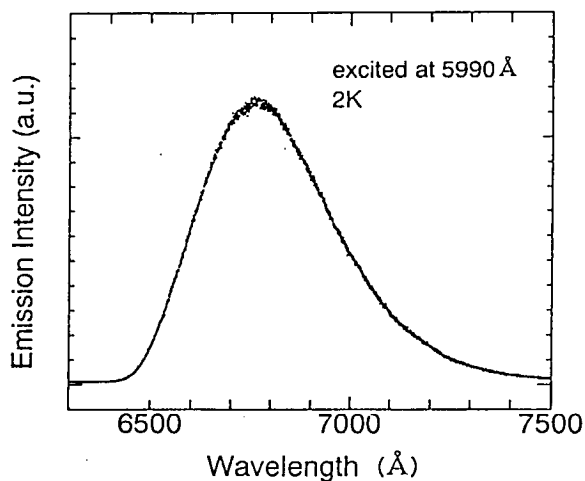


Fig.4.2.10 Emission spectrum of as-prepared specimen in the lithium gallate silicate system.

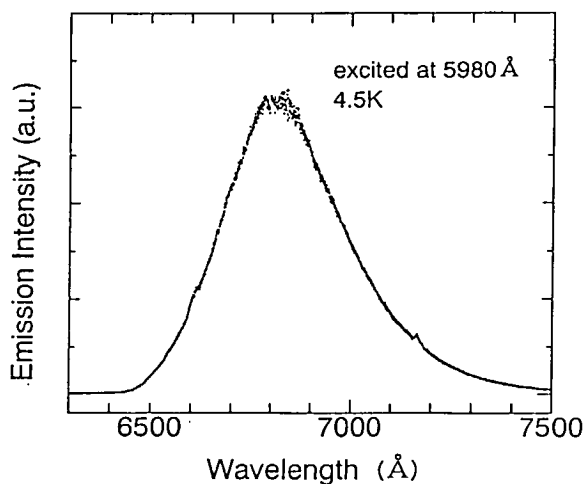


Fig.4.2.11 Emission spectrum of the specimen heat-treated at 800°C for 2 h in the lithium gallate silicate system.

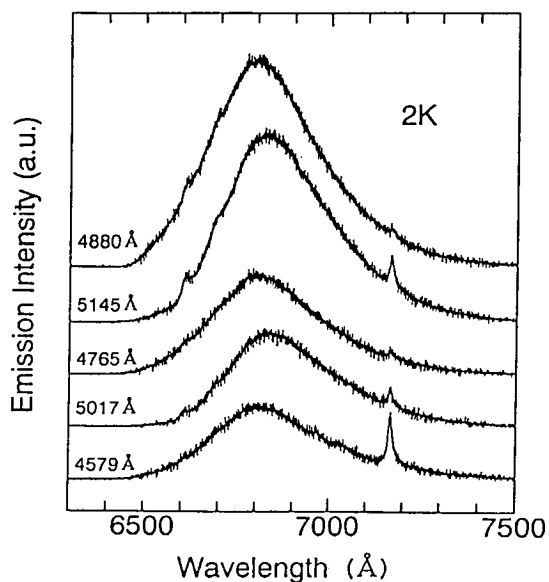


Fig.4.2.12 Emission spectra of the specimen heat-treated at 800°C for 2 h in the lithium gallate silicate system. The values indicated in the figure denote the wavelengths of excitation light.



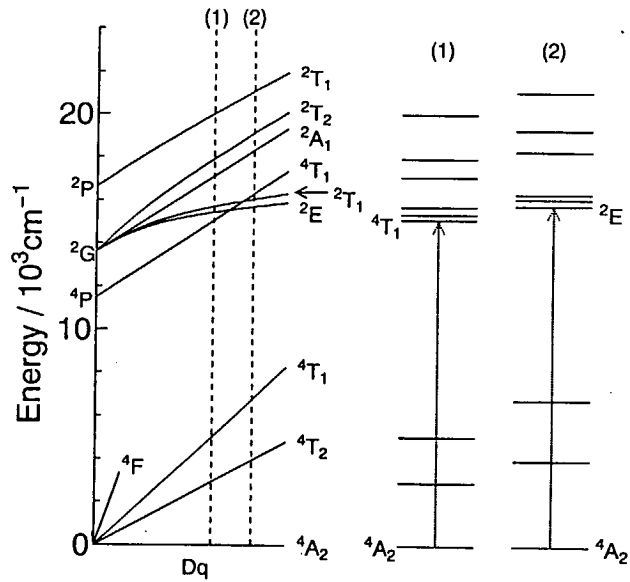


Fig.4.2.13 The energy level diagrams of (1)LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Co<sup>2+</sup> and (2)ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> cited from Refs.8 and 10, respectively. The Tanabe-Sugano diagram for Co<sup>2+</sup> in tetrahedral site is also presented in the left hand of the figure.

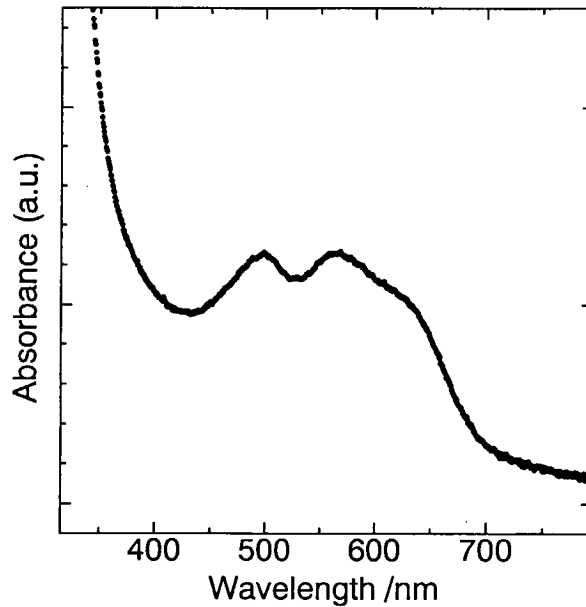


Fig.4.2.14 Absorption spectrum of the sodium borate glass melted in the space lab. Two absorption peaks at around 500 and 570 nm are assigned to Co<sup>2+</sup> ions in octahedral and tetrahedral sites, respectively.