

ガラス中の酸素は怪人20面相？

CaO-Al₂O₃系ガラス中のO₂分子

東京工業大学工学部無機材料工学科

助教授 川 副 博 司

今回を含め数回に亘り、ガラス中の酸素の存在状態に依存する現象に関する研究をご紹介します。酸化物ガラスでは、酸素上の孤立電子対が、原子価帯最上部を構成しています。またこの電子対のエネルギーと空間分布とは、隣接するカチオンの影響を強く受け、かなり変化します。これが酸化物ガラスの性質が組成により大きく且つ微妙に変化する原因のひとつです。

第一回は、CaO-Al₂O₃系ガラス中のパーオキシ結合(-O-O-)とO₂分子によるフォトクロミズムをとりあげます。この話題に対する私の興味は、以下の2点です。第一は、酸化物ガラス中の多様な酸素の存在形態のうちで最も高酸素濃度の場合の具体例になっていることです。第二は、この系のガラス中で、結晶半導体における不純物ドーピング

と同様な「格子効果」が見られることです。この効果は、アモルファス材料の新しい応用を考える際、ひとつの重要な立脚点になるものと思われます。

系は60CaO-40Al₂O₃（モル）ガラスです。原料試薬のCaCO₃とAl(OH)₃とは、高純度品であることが重要です。アルミナルツボ中、大気圧下で溶融（1400-1450°C、1-2h）し、ガラス板をつくります。

このガラスの光に対する応答をみてみましょう。図1は、室温で極紫外光（260nm以下の波長域に分光放射強度をもつ）を照射した時の透過率の変化を示します¹⁾。極紫外光照射により着色が生じることがわかります。この着色は、300°Cでの加熱により完全に退色します。その意味でフォトクロミックです。光照射開始後の各スペクトルと照射

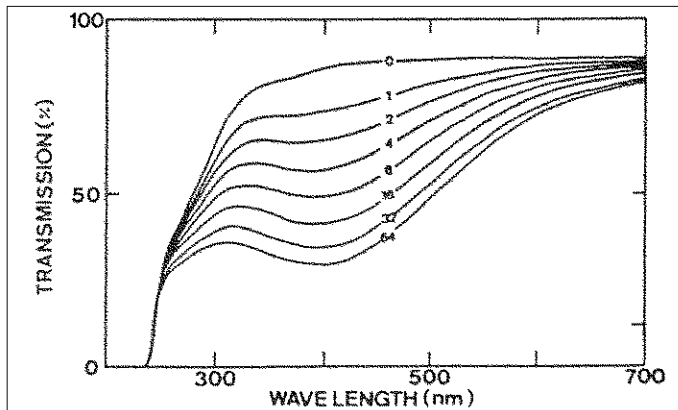


図1 60CaO·40Al₂O₃ガラス(1.5mm厚)に紫外線を照射した時の光透過スペクトルの変化
図中の数字は照射時間(秒)をあらわす。(文献1より)

前のそれとの差を作ると、光誘起吸収スペクトルが得られます。これを図2²⁾に示しました。光照射により、400nm付近にピークをもつ非対称的吸収が誘起されることがわかります(横軸がエネルギーリニアになっていることに御注意下さい)。この吸収バンドは、ガウス分解によりふたつのピークに分割されます。図3がそれを示しています。それぞれのピークエネルギーは、3.9eV、2.9eVとなりました。図4は、光照射過程での両者の成長の様子を示したものです。2.9eVの吸収が先に誘起され、ついで3.9eV帯の強度が増大してきます。結局、このフォトクロミズムは、2種の吸収帯の生成によっていることがわかりました。

次に、着色の原因を考えましょう。実は、光着色と同時に光誘起ESRが観測されます。そのスペクトルを図5に示しました。スペクトル解析の詳細は、本稿の目的ではありません。また格好の睡眠薬でもあります。それで結果のみを記すことにします。ESRも、光吸収同様2種の吸収の重ね合わせであることがわかりました。光照射下でのそ

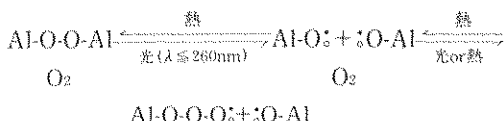
れらの成長を、図4にプロットしました。2.9eVの光吸収帯とESRのnarrow lineが、3.9eVの光吸収帯とESRのbroad成分が、同じ成長過程を経ることがわかります。ESR解析の結果、

3.9eVの吸収帯 Al-O \cdot (hole center; Al-OHC)

2.9eVの吸収帯 Al-O-O \cdot (ozonide)

なる対応関係が得られました。即ち、着色の原因となる中心は、Alに隣接した酸素上のホールセンターとオゾンイドであることがわかりました。

ついで、光と反応しこれらの着色中心を与える前駆体について考えます。その前に、このガラスを熱処理すると多量の酸素気泡が発生すること³⁾、及び同組成の結晶中には $4 \times 10^{18}/g$ に達する多量のO $_2$ イオンが含まれていること⁴⁾、とに注意を払う必要があります。そうすると、



なる反応が考えられます。驚くべきことに、この

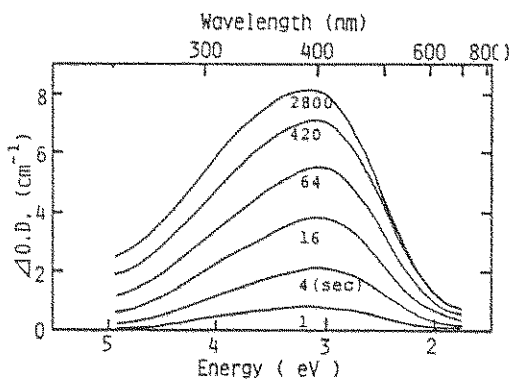


図2 光誘起吸収スペクトル
図中の数字は光照射時間(秒)をあらわす。

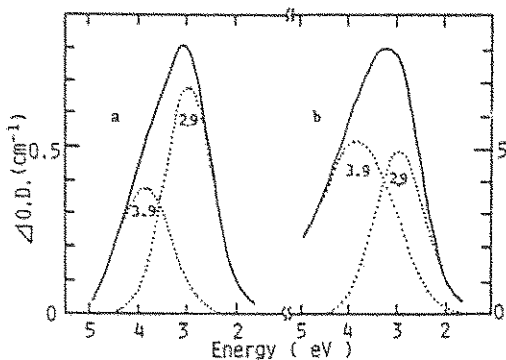


図3 光誘起吸収スペクトル線形の光照射時間依存性
a; 2秒照射後
b; 2800秒照射後
点線は、ガウス分解スペクトルをあらわす。
図中の数字は、各バンドのピークエネルギー(eV)。

ガラス中には高濃度の酸素分子とPLとが存在します。極紫外光によりPLがラジカル解裂しAl-OHCを生じます。近傍に酸素分子がある場合は、これとAl-OHCとの反応によりオゾンドが生成します。

最後に、多量の酸素が溶解し得る理由を考えてみましょう。まず、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中にはexcess oxygensと呼ばれる過剰の酸素が含まれていること⁴⁾を思い出しましょう。その実体は、結晶中の大きいcavityを占有している O_2^- イオンです。即ちcavityがあるが故にパーオキシラジカルイオンが溶解し得るのです。ガラス中の酸素も基本的には同種と考えられます。即ち、ガラス中にも、結晶中に存在すると同様な局所的な「格子」が存在することになります。非晶質では一般に格子の束縛が弱いため、結晶と同様なドーピングが困難です。このガラス中への異常な酸素の溶解は、アモルファス物質においてどのような場合に格子の束縛が有効に働くかを考えるうえで大変示唆的です。

引用文献

- 1) H.Hosono, K.Yamazaki and Y.Abe, J.Am. Ceram.Soc., **68**, C304 (1985)
- 2) 細野秀雄、山崎浩二、阿部良弘、第27回ガラス討論会
講演要旨集 1986、P84
- 3) H.Hosono and Y.Abe, J.Am.Ceram.Soc., **70**, C38 (1987)
- 4) H.Hosono and Y.Abe, Inorg.Chem., **26**, 1192 (1987)



【筆者紹介】

川副博司(かわぞえ ひろし)

略歴

昭和41年 東京都立大学工業化学科卒業、同年同助手

昭和59年 東京工業大学無機材料工科学科助教授

昭和57年 窯業協会学術賞受賞、工学博士

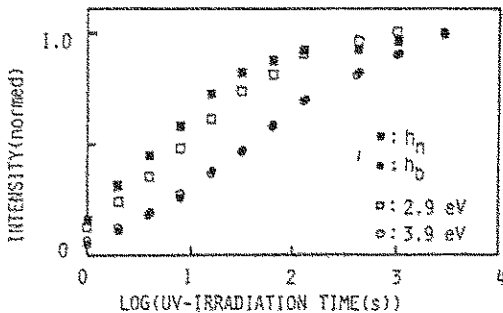


図4 光誘起吸収バンド強度と光誘起ESR(図5)強度の照射時間依存性
 h_n : オゾンドのESRシグナル
 h_b : Al-OHCのESRシグナル

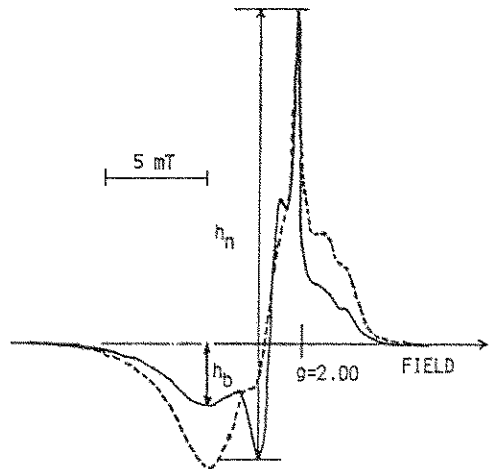


図5 光誘起ESRスペクトルとその照射時間依存性
——; 2秒照射後
-----; 2800秒照射後(1/4)