

# 色が変わるガラス

## 「重金属酸化物ガラスの光学的性質」

岡山大学環境理工学部

三浦嘉也・陳丹平

Color changeable glasses—

Optical properties of heavy metal oxide glasses

Yoshinari Miura and Chen Danping

*Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University*

### Abstract

Remarkable thermochromic and photochromic properties and changes in color for the glasses and glass-ceramics of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based heavy-metal oxide system were investigated. The bismuthate glasses containing  $\text{CdO}$  showed both thermochromism and photochromism. The bismuthate glasses crystallized to various metastable states with various colors by heat-treatments. The X-ray photoelectron spectroscopy measurement indicated that the O1s binding energies of  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based glasses were considerably lower than the values of the silicate and borate glasses, and their full widths at half maximum are very narrow and it was impossible to distinguish between bridging and non-bridging oxygens. These features of the heavy-metal oxide glasses mainly arise from both the nonbonding pair electrons and delocalization of electrons in the outermost shell of  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  and oxygen ions.

### 1. はじめに

$\text{TeO}_2$ や $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を構成成分とする重金属酸化物ガラスは屈折率が大いこと、赤外透過性に優れていることから従来より研究されていた<sup>1~4)</sup>が、近年これらのガラスが高い3次非線形光学感受率を持つこと<sup>5, 6)</sup>、直流電場下でポーリングすると2次非線形光学効果を示すこと<sup>7)</sup>、フォノンエネルギーが小さいことを利用すればアップコンバージョン蛍光のホストガラスになること<sup>8)</sup>等が判明し精力的に研究され始めた。さらにサーモクロミズム<sup>9, 10)</sup>、フォトクロミズム<sup>11)</sup>、熱処理による多様に着色したガラスセラミックスの形成<sup>12, 13)</sup>など色の変化に関する

現象も見出されている。

一方、重金属酸化物ガラスはいわゆる網目形成酸化物を含まないnon-conventionalなガラスなのでガラス形成・ガラス構造の面からも興味深く、各種スペクトロスコピーを用いて広く研究されている<sup>14, 15)</sup>。また、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ イオンはともに最外殻s軌道に非共有電子対を持っているが、その活性度はこれらイオンの配位構造・結合様式に依存し、各種物性にも反映されるのでXPS<sup>16)</sup>および分子軌道計算<sup>17, 18)</sup>による電子構造の解明が試みられ始めている。

本報告では、 $\text{TeO}_2$ または $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を主成分とする重金属酸化物ガラスのこれらの興味深い物性のうち、熱・光刺激による色の変化および熱処理によるガラスおよびガラスセラミックスの着

色変化ならびに最近著者らの研究室で得られた XPS スペクトルの測定結果について概説する。

## 2. サーモクロミズム

温度で色が可逆的に変化するサーモクロミズム現象は、アルカリテルライトガラス<sup>9)</sup>、および  $\text{TeO}_2$ - $\text{PbO}$ 系ガラスをゾル・ゲル法で他のガラスに包埋したガラス<sup>10)</sup> で報告されており、この現象はテルライトガラスのエネルギーバンドギャップ  $E_g$  の温度依存性によることが明らかにされている。 $E_g$  の温度係数は  $1 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$  程度と見積もられている。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスでも顕著なサーモクロミズムが観察されている<sup>13)</sup>。図1に  $77\text{BiO}_{1.5} \cdot 14\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  ガラスの光吸収曲線と温度の関係を示す。温度の上昇と共に吸収端が低エネルギー側へ移動し、ガラスは室温で黄色、503Kで赤色、ガラスの転移温度付近(633K)でほとんど黒色となる。色の変化は速く、また可逆的である。図2に  $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (91-x)\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  系ガラスの室温吸収端および298~503K間での平均吸収端温度係数 ( $-dE/dT$ ) とビスマス含有量の関係を示す。ビスマス含有量の増加とともにガラスの吸収端が長波長側へ移動し、温度係数が大きくなるのが分かる。サーモクロミック特性は主にビスマスの含有量により決まり、最大温度係数

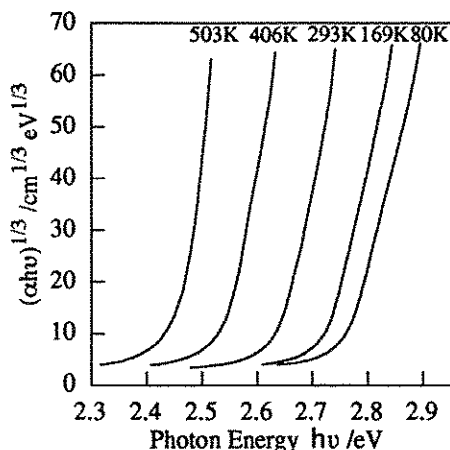


Fig.1 Optical absorption coefficient as a function of photon energy for  $77\text{BiO}_{1.5} \cdot 14\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  glass at various temperatures.

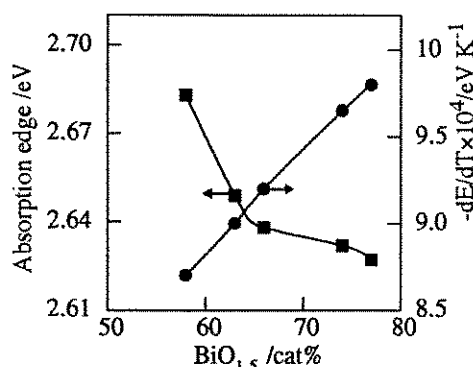


Fig.2 Absorption edge at room temperature and temperature coefficient as functions of  $\text{BiO}_{1.5}$  content for  $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (91-x)\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  glasses. ■: absorption edge ●: temperature coefficient,  $-dE/dT$

は  $9.8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  に達し、この値はほとんどの半導体の温度係数より大きい。 $\text{Bi}^{3+}$  イオンの陽電荷は、内殻電子によって十分遮蔽されているので、最外殻の  $6s^2$  非共有電子は分極し易く、また  $\text{Bi-O}$  結合も弱い。それ故ビスマスの含有量が増加すると、化学結合はさらに弱くなりバンドキャップ  $E_g$  が狭くなって光学吸収端は長波長側へ移動することになる。ただし、図2のビスマスの含有量と吸収端の非直線関係およびビスマスの含有量と温度係数の間の直線関係により、サーモクロミズムの発現メカニズムは化学結合が弱いこと以外に他のメカニズムも関与していると考えられる。

一般に半導体の  $E_g$  は温度が上昇すると狭くなる。その温度依存性は主に電子とフォノンの相互作用によって起こり、 $E_g$  は低温度のとき温度の2乗、室温以上では温度と直線関係を示す。図1に示すように、 $77\text{BiO}_{1.5} \cdot 14\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  ガラスの吸収は、 $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2$  ( $\alpha$ : 吸収係数,  $h\nu$ : 光子エネルギー,  $C$ : 定数) の形をしているが、これは半導体の間接遷移の場合と類似の形をしている。よく知られているように、間接遷移は電子フォノン相互作用を伴う光吸収である。77~503K間の詳しい光学測定によって、 $E_g$  と温度は上述の関係を満足し、近似的に  $E_g$

( $T$ )= $2.76-1.3 \times 10^{-3} \cdot T^2/(T+470)$ で表せることが分かった。つまり、温度が上昇するとフォノンの数は増え、電子フォノン相互作用は激しくなり、 $B_g$ が狭くなってガラスはサーモクロミック特性を示すであろう。

### 3. フォトクロミズム

多量のCdOを含むガラスは、フォトクロミックガラスとして知られている<sup>20)</sup>が、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスでもCdO含有量が40cat%以上のとき、フォトクロミック現象が観察される<sup>11)</sup>。光照射でガラスは暗化し200℃で熱処理すると退色する。また10cat% $\text{BiO}_{1.5}$ の含有量付近で暗化度は最大となる。図3に $13\text{BiO}_{1.5} \cdot 43\text{CdO} \cdot 44\text{AlO}_{1.5}$ ガラスおよびそれを酸素雰囲気中で熱処理したときの420nmの光照射による透過スペクトルの変化を示す。幅広い着色が認められる。室温で半退色時間は3時間であるが、約520nmの光を照射すると半退色時間は3分間に短縮された。

ガラスを熱処理すると暗化度は大きく変化した。図3 (a)の未処理ガラスは吸収端から700nm付近まで強い吸収が存在し焦げ茶色を示す。 $\text{Bi}4f$ 光電子スペクトルとDTAにより、これはガラスを高温熔融するときに生成した金属状ビスマスによる着色であることが判った。長時間徐冷することより金属状ビスマスは酸化されその吸収もほとんどなくなるので暗化度が増加した。 $\text{O}_2$ 雰囲気中で熱処理後のガラスの暗化度の増加

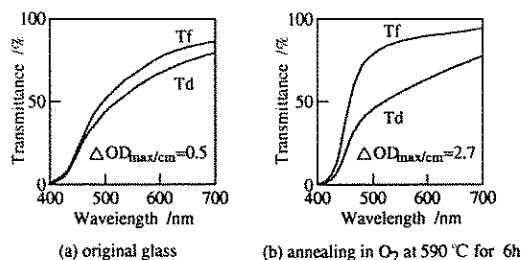


Fig.3 Optical transmission spectra of  $13\text{BiO}_{1.5} \cdot 43\text{CdO} \cdot 44\text{AlO}_{1.5}$  glass before (Tf) and after (Td) irradiation (3min) of the darkening light and effect of annealing condition.

(図3 (b))の原因は、ビスマスの酸化のみならずガラス中の酸素欠陥が減少し光照射で電子センターとホールセンターを生成し易いことを意味している。またこのフォトクロミックガラスでは、光の照射により着色した後でも室温および100KでのESRの測定でシグナルが検出されなかった。その理由として、カルコゲナイド系ガラスと同様に、ビスマス系ガラスでは非共有電子対の存在のために、欠陥に存在する電子が強い電子フォノン相互作用によって負の実効的電子相関エネルギーを持つようになり<sup>21)</sup>、欠陥間に電子の移行が生じ、スピンの対になりESRに寄与しなくなるからであると考えられる。

### 4. ガラスおよびガラスセラミックスの熱処理による着色変化

ビスマス含有ガラスは熱処理により多様な色の変化を示す<sup>13)</sup>。図4に種々の熔融温度で作製した $74\text{BiO}_{1.5} \cdot 17\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$ ガラスの透過スペクトルを示す。熔融温度が1050℃のときのガラスは赤味を帯びた黄色(曲線(1))、1100℃では黄色(曲線(2))、1200℃では黄緑色(曲線(3))である。1200℃以上では、熔融温度が

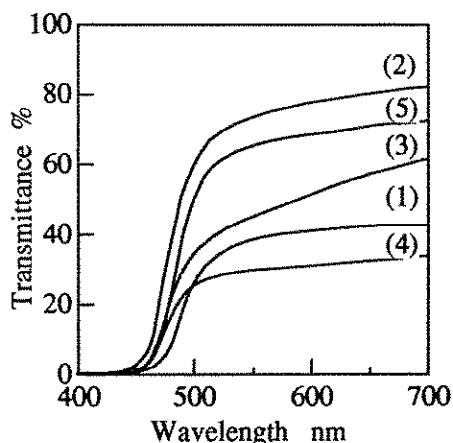


Fig.4 Optical transmission curves of  $74\text{BiO}_{1.5} \cdot 17\text{CdO} \cdot 9\text{AlO}_{1.5}$  glasses obtained by melting at various temperatures: (1) 1050 °C, (2) 1100 °C, (3) 1200 °C, (4) 1270 °C, (5) after annealing treatment of glass (4) at 370 °C for 20h.

高くなるにつれて緑色が強くなり、1270℃では透明度のかなり低い深緑色（曲線（4））になった。1200℃以上で熔融したガラスをガラス転移温度付近（370℃）で10～20時間徐冷を行うと、いずれも透明性の高い黄色のガラスになった。曲線（5）は曲線（4）のガラスを徐冷（370℃、20 h）した場合の透過スペクトルである。

図5に種々の熱処理条件で作製したガラスおよびガラスセラミックスの着色の様子を示す。

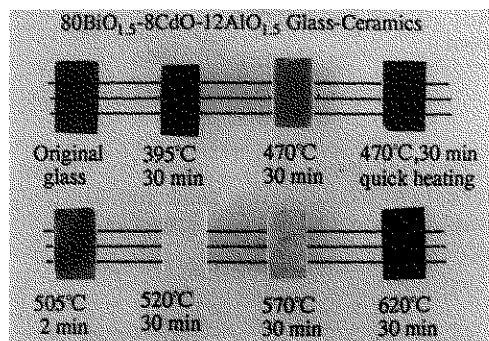


Fig.5 Colora of glass-Ceramics prepared by various heat treatments.

注目すべき点は470℃で急熱処理を行うと、30秒程度の保持で透明性を持った赤色のガラスセラミックスができるという点である。このときの析出結晶はX線回折により $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と分かった。ここで急熱とは所定の温度の炉の中に直接ガラスを入れることである。徐々に加熱して470℃で保持した場合は不透明ガラスセラミックスになる。また、この組成のガラスは、395～620℃間で温度と熱処理時間を制御することにより、着色の色調・度合を種々変化させることが可能で、多様な色のガラスセラミックスを作ることができる。

ビスマス含有量の高い場合と低い場合について、徐冷前後のガラスの光吸収スペクトル、Bi 4f光電子スペクトル、DTAおよび密度が、それぞれ、異なることからビスマス含有量によって着色機構が異なるものと考えられる。ビスマス含有量の高い場合の色の変化には二つの原因が考えられる：(1)徐冷前ガラスには、0.5～1.0%の $\text{Bi}^{2+}$ イオンが存在することが判ったので、

高温熔融では $\text{Bi}^{2+}$ イオンの生成のために着色が起こり、それを徐冷することによって $\text{Bi}^{2+}$ が $\text{Bi}^{3+}$ イオンに酸化されて黄色へ変色することが考えられる。(2)徐冷前後で密度の変化が3.5%に達することと、徐冷前の01s光電子スペクトルには530.2eVに全面積の約4%を占める小さなピークがあること、および徐冷後ガラスの電気抵抗は徐冷前より約10倍高くなることより、高温で熔融すると、図6（矢印（1））に示すように欠陥すなわちダングリングボンドが生成し、これがガラスの着色原因であると考えられる。高温で熔融すると非共有電子対方向の酸素がダングリングボンドを形成しやすくなる。 $\text{O}^{2-}$ イオンの電子の一つはビスマスに引き寄せられ電子密度は減少し、01s光電子スペクトルは高エネルギー側へ移動すると考えられる。ガラスを作るために急冷を行うとこの酸素はダングリングボンドを保持したまま存在し、ガラスのバンドギャップの間に多くのエネルギー準位を作り、ガラスは広い範囲で光を吸収し深緑色を示す。徐冷により欠陥が減少するのにもとないガラスの密度は増加し、着色は黄色へと変色し、電気抵抗も増加する（矢印（3））。

図5の組成のガラスと急熱処理した透明ガラスセラミックスのラマン分光と赤外吸収スペクトルは類似性が多いのでそれらの構造は似ていると言え、欠陥あるいはダングリングボンドの存在のために、ガラスの構造は不安定状態であるが、図6に示したように急熱すると構造が似た $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ へ直ちに变化する（矢印（4））。一方、長時間徐冷したガラスは、その後急熱しても透明ガラスセラミックスはできにくくなった。これも徐冷によりガラス中の欠陥が減少することに関係すると考えられる。なお不透明ガラスセラミックスの色の変化は、酸素の欠陥と析出結晶相が深く関与していることが判った。

## 5. 重金属酸化物ガラスのXPS

ガラス中の酸素イオンの電子供与性すなわちガラスの酸・塩基性が種々のガラス系で系統的

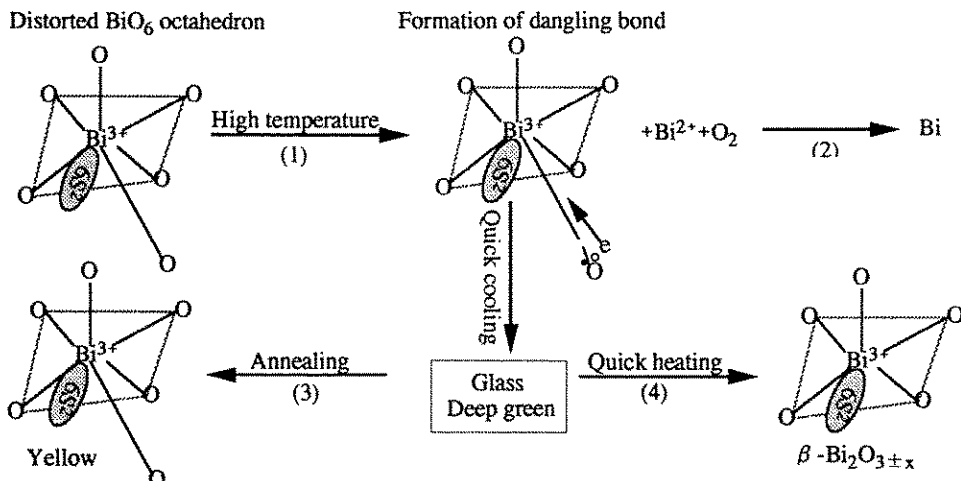


Fig. 6 Schematic representation for formation of dangling bond,  $\text{Bi}^{2+}$ , metallic Bi and colour changes after heat treatment. (1) Formation of dangling bond and  $\text{Bi}^{2+}$ . (2) Formation of metallic Bi as less O vacancies and holes. (3) Removing the defects. (4) Formation of transparent glass-ceramics.

に指標化できれば、ガラス中の電子のふるまい・光学的性質などを総合的に理解する手掛かりを得ることができる。この試みの一つはDuffyらによる光学的塩基度である<sup>2,21)</sup>。XPS(X線光電子分光分析法)によりO1sスペクトルのケミカルシフトを測定するののもう一つの有力な手段である。著者らはこのような観点から種々のガラスのO1sスペクトルデータの集積を図っているが<sup>2,3)</sup>、ガラスのXPS測定を行う場合、炭酸塩・水酸化物の生成による妨害シグナルを避けるためには超高真空中で破断した表面を観察する必要がある。またガラスのような電気絶縁性物質では、光電子の放出による測定表面の不均質帯電を避ける工夫が必要であるが、著者らは試料表面への電子シャワーの照射と試料直上にアースした金属メッシュスクリーンを置く方法によってこの問題をクリアし、精度の高いスペクトルを得る方法を確立した<sup>2,4)</sup>。図7は、それぞれ、リチウムテルライトおよびリチウムビスマセート二成分系ガラスを $5 \times 10^{-10}$  Torrの真空中で破断し、上記の帯電中和法で測定したO1sスペクトルである<sup>18, 25)</sup>。束縛エネルギーの基準は超高真空中でガラス表面に堆積した炭化水素のC1sを284.6eVとしている。また、

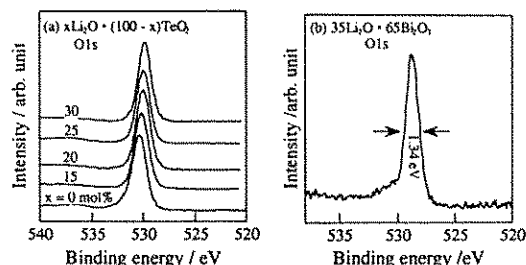


Fig. 7 O1s photoelectron spectra for (a)  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$  and (b)  $35\text{Li}_2\text{O} \cdot 65\text{Bi}_2\text{O}_3$  glasses. Small peak at 531eV in (b) is due to  $\text{CO}^{3-}$  contamination on the glass surface.

重金属酸化物系ガラスおよび典型ガラスのO1sのケミカルシフトの組成依存性の一例を図8に示す。重金属酸化物ガラスのO1sスペクトルの特徴的なことは、(1)束縛エネルギーが $\text{SiO}_2$ 系・ $\text{B}_2\text{O}_3$ 系など典型ガラス系に比べかなり低エネルギーであること、(2)ラマン散乱などからは非架橋酸素NBOの存在が確認されているにもかかわらず、O1sは架橋酸素BOとNBOに分離できずFWHMはテルライト系で平均1.55eV、ビスマセート系で1.34eVの単一ピークとなること、(3)O1sスペクトルの半価幅が狭いことから酸素の化学状態は多様ではないこと、(4)アルカリ濃度・種

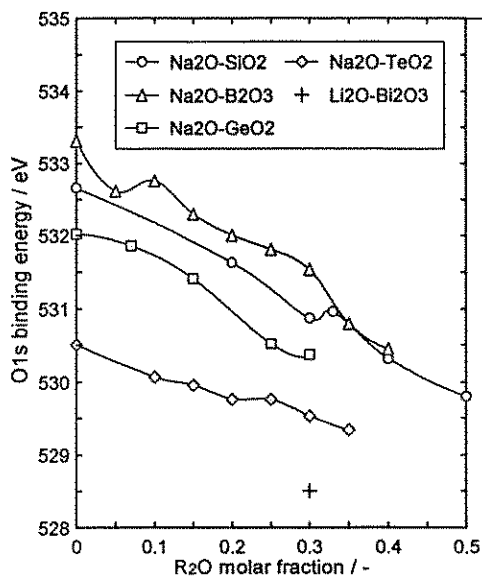


Fig. 8 O1s binding energies for various binary alkali glasses. When the O1s peak was separated into two components assigned to BO and NBO the mean binding energy weighed by BOs and NBOs peak areas was plotted.

類によるO1sケミカルシフトは典型ガラス系に比べ小さいことである。表1には組成は少し異なるがリチウム二成分系ガラスのLi1sの束縛エネルギーを示す。重金属酸化物系ガラスのO1s束縛エネルギーは、典型ガラス系に比べはるかに低エネルギーシフトしており、酸素イオン上の電子密度は大きいことが判る。また、余分な電子はLi<sup>+</sup>イオンへも分配され、Li<sup>+</sup>イオン上の電子密度も高まっている。Te<sup>4+</sup>イオンは、ガラス中でTeO<sub>4</sub> trigonal bipyramid (sp<sup>3</sup>d)およびTeO<sub>3</sub> trigonal pyramid (sp<sup>3</sup>)として存在し

Table 1 Chemical shifts of Li1s for some lithium binary glasses.

| Glass composition                                      | Binding energies of Li1s /eV |
|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| 30Li <sub>2</sub> O · 70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 55.8                         |
| 33.3Li <sub>2</sub> O · 66.7SiO <sub>2</sub>           | 55.3                         |
| 30Li <sub>2</sub> O · 70TeO <sub>2</sub>               | 54.3                         |
| 35Li <sub>2</sub> O · 65Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 53.7                         |

ており、一方、Bi<sup>3+</sup>イオンは、BiO<sub>5</sub> pentagonal bipyramid (sp<sup>3</sup>d<sup>3</sup>) およびBiO<sub>4</sub> pentagonal pyramid (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>)として存在する可能性が示唆されている。これら重金属イオンは、いずれも最外殻軌道に非共有電子対を持っているが、重金属イオンの陽電荷は内殻電子によって十分遮蔽されているので、いずれの構造単位にしる非共有電子対の電子は、活性で非局在化し易い性質を持っており、その電荷の一部はσ結合を通して近くの酸素に分配され、酸素の電子密度の均等化に寄与するものと考えられる。また、重金属イオンのp・d最外殻軌道は、お互い広いバンド巾で重なりを持っているので、NBOの過剰な電子は酸素イオンと重金属イオンとのπ結合を通してBOへも分配され、酸素上の電子密度の均等化が起こるものと考えられる。それ故、XPS的にはBOとNBOの区別ができず、単一のO1sスペクトルになるものと結論される。このことはシリケート系ガラスと重金属酸化物ガラスの価電子バンド付近のXPSスペクトルの比較からも言えることである。すなわち、主としてO2pからなる価電子バンドは、たとえば、40Na<sub>2</sub>O·60SiO<sub>2</sub>では約12eVの幅で広がっているが、30Li<sub>2</sub>O·70TeO<sub>2</sub>では8eV、35Li<sub>2</sub>O · 65Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では7eVに狭まっており、重金属酸化物ガラスの酸素の結合状態の均質性を反映している。しかし、このことに関するさらに詳しい議論は、分子軌道計算の援用を必要とするので、今後の研究に期待したい。一方、重金属イオンと酸素イオンとの結合は弱いので、エネルギーバンドギャップは熱エネルギーで容易に変化し、サーモクロミズムを示すものと考えられる。また、重金属酸化物ガラスは非常に塩基性なので、酸素イオンの電子は供与され易く、Cd<sup>2+</sup>イオンは電子センターになりフォトクロミズムを示すものと考えられる。

## 6. まとめ

以上、重金属酸化物ガラスの着色を中心にした光学的性質とXPS測定結果について概観した

が、重金属酸化物ガラスの構造と物性の研究は、緒についたばかりでデータの集積も少なく不明点が多々ある。ガラス構造の観点、電子構造の観点、その他物性面からも大変興味深い系なので、多くの研究者の参入による活発な研究が期待されている。

なお、XPSに関する研究は、(財)日本板硝子材料工学助成会の研究助成で行った。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Tech., 36, 217T (1952).
- 2) 持田統雄, 高橋健太郎, 中田耕平, 渋谷奨, 窯協誌, 86, 316 (1978).
- 3) 小久保正, 内藤貞彦, 田代 仁, 窯協誌, 87, 453 (1979).
- 4) W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2315 (1992).
- 5) H. Yamamoto, H. Nasu, J. Matsuoka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 170, 87 (1994).
- 6) D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weidman, Appl. Phys. Lett., 54, 1293 (1989).
- 7) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, J. Non-Cryst. Solids, 185, 123 (1995).
- 8) K. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, 122, 79 (1990).
- 9) S. Inoue, Y. Shimizugama, A. Nukui and T. Maeseto, J. Non-Cryst. Solids, 189, 36 (1995).
- 10) 陳丹平, 三浦嘉也, 難波徳郎, 尾坂明義, 日本セラミックス協会学術論文誌, 104, 2月号 (印刷中 1996)
- 11) D. Chen, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, Proc. 17th Intern. Congress. on Glass, 2, 150 (1995)
- 12) K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matsushita, J. Non-Cryst. Solids, 189, 16 (1995)
- 13) 陳丹平, 三浦嘉也, 難波徳郎, 村田泰章, 尾坂明義, 材料 (投稿中).
- 14) T. Sekiya, N. Mochida and S. Ogawa, J. Non-Cryst. Solids, 185, 135 (1995).
- 15) F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga and M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids, 175, 211 (1994).
- 16) Y. Himei, T. Nanba, Y. Miura and A. Osaka, Proc. of 17th Intern. Congress. on Glass, 2, 250 (1995).
- 17) 小和田善之, 足立裕彦, DV-X $\alpha$ 研究協会会報, 6, 151 (1993).
- 18) 内野隆司, 横尾俊信, 日本セラミックス協会第8回秋季シンポジウム講演予稿集, P288 (1995年10月, 京都).
- 19) G. Li, M. Nogami and Y. Abe, J. Mater. Res., 9, 2319 (1994).
- 20) Y. Miura, K. Saito, A. Osaka and K. Takahashi, J. Non-Cryst. Solids, 95 & 96, 785 (1987).
- 21) 清水立生, “アモルファス半導体の基礎”, pp. 59-85, 田中一宜編, オーム社(1982).
- 22) J. A. Duffy and M. D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21, 373 (1976).
- 23) T. Nanba, Y. Miura and A. Osaka, 13th Univ. Conf. on Glass Science (Aug. 1995, Rensselaer Polytech. Inst., Troy, N.Y.).
- 24) S. Matsumoto, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, Proc. of 17th Intern. Congress. on Glass 3, 72(1995).
- 25) 未発表データ.