

テルライト (TeO₂) を含むアモルファス金属酸化物の原子構造

200512075 松縄 和也 200512092 吉田 勇太

テルライトを含む多元素系の金属酸化物ガラスやアモルファス物質は、レーザー技術や光ファイバーなどの光電子工学分野の有用材料として近年多くの研究がなされており、光ファイバーとして実用化されたものもある。しかしながら、結晶と異なりアモルファス固体の性質の理論的解明は進んでおらず、実用化は経験的知識に基づいている。原子配列の乱れたアモルファス物質の原子構造と光学的、電子的および熱的性質などの物性との関係を明らかにするために、原子構造や物性の正確な実験情報が必要とされている。

本研究は、IV、V、VI族の3種類の金属酸化物 (TeO₂, GeO₂, Bi₂O₃) の単体、擬2元素系、擬3元素系について、メカニカル・アロイング法でアモルファス化を試み、メカニカル・アロイング法による原子構造の変化の過程をX線回折により観察した。アモルファス化した試料については長時間のX線回折を行い、構造因子S(Q)、二体分布関数g(r)、動径分布関数rdf(r)を求めた。

アモルファス化した試料を長時間X線回折を行った結果、比率は違っても同じ物質を使用しているためか大まかな形は同じようになった。また全ての組成比でプレピークが確認され、中距離秩序が存在することが分かった。それらを解析した結果、殆どの組成がミリングによって物質の構造が崩れていた。なかでもGeO₂は構造が崩れやすいことが分かった。

アモルファス TeO₂-GeO₂-Bi₂O₃ 熱力学的性質の DSC による研究

200512037 佐藤 翼, 200512062 長谷川 直樹

テルライト (TeO₂) は、1960-1970年代に結晶からガラスまで、フォトエレクトロニクス用の機能性材料として特にレーザー光のモジュレーターへの応用を考えた多くの研究がなされ、実用化もなされている。今日では、新しい機能性材料の開発を目的、さまざまな酸化物を組み合わせた多元素酸化物の研究が進められている。

本研究では、TeO₂, GeO₂, Bi₂O₃ の粉末試料を 1:1:1, 2:1:1, 2:2:1, 3:1:1, 1:2:1 の組成比になように秤量して、メカニカル・アロイング法によりアモルファス化を試みた。アモルファス化した試料について、室温から550℃までの温度範囲で示差走査熱量測定を行い、アモルファス物質の熱的性質を特徴づけるガラス転移温度 T_g, 結晶化温度 T_c を求めた。融解温度 T_m は観測できず、この系の T_m は550℃以上であると考えられる。ガラスのなりやすさの目安となるガラス形成能 Kg は、一般に (T_c-T_g)/(T_m-T_c) で定義される。ここでは T_m は得られなかったもので、通常用いられる関係式 T_g/T_m=2/3 を用いて T_m を評価し、Kg の値を求めた。この値が0.4より大きければその物質がガラスになりやすいと判断されている。

また活性化エネルギーは Kissinger 理論によって与えられた式より、グラフにプロットし、最小二乗法を用いて直線の傾きから求めた。算出した結果、測定した試料のガラス形成能の値は組成比 2:1:1 が0.24でその他の値は0.47~1.52となりガラスになりやすいことが分かった。また活性化エネルギーの値は 80kcal/mol 程度の値を持つことが分かった。

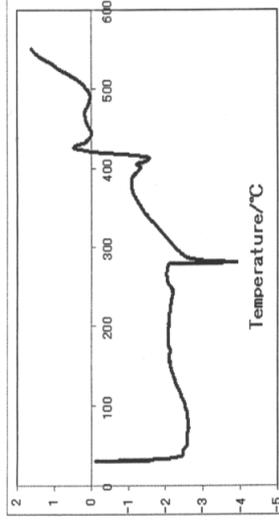


図1 (TeO₂)₁(GeO₂)₁(Bi₂O₃)₂のDSC曲線

金属酸化物の原子構造のフーリエ赤外分光法 (FTIR) による研究

200512060 西村 哲也

3種類の金属酸化物 (TeO₂, GeO₂, Bi₂O₃) の単体、擬2元素系、擬3元素系について、メカニカル・アロイング法でアモルファス化を試み、ミリングによる原子構造の変化の過程をFTIRにより観察した。赤外線は原子振動のエネルギー準位に対応した吸収が起こり、原子構造変化に対応した結合状態の変化や振動状態の変化を観察するのに適した方法である。測定は日本分光製のFTIR-230装置で波数領域 400-4000cm⁻¹の範囲で行った。測定は、結晶の TeO₂, GeO₂, Bi₂O₃ とそれらをミリングした擬2元素系、擬3元素系の試料について行いそれぞれ透過率(%)を求め、結晶状態からアモルファス化するまで原子の結合状態がどのように変化するかを観察した。図1に見られるように、結晶状態では広い範囲で赤外線の透過が見られるが、アモルファス化した試料では透過する波数領域が狭くなっている。これはミリングによるアモルファス化によって原子間距離に分布が生じ、それに伴い原子間の振動モードに分布が生じ、赤外線吸収の波数領域が広がったためと考えられる。

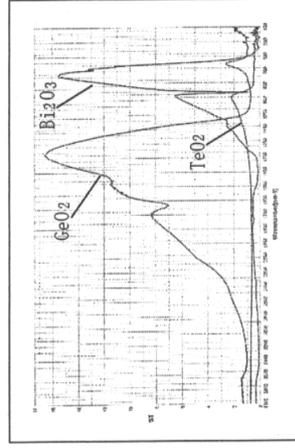


図1 TeO₂, GeO₂, Bi₂O₃の結晶状態の透過率(%)スペクトル

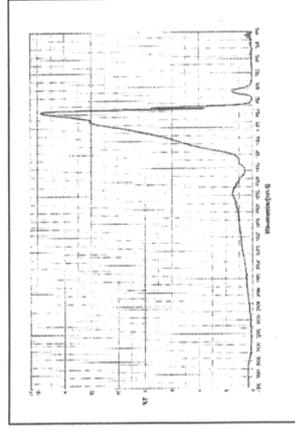


図2 アモルファス (TeO₂)₁(GeO₂)₁(Bi₂O₃)₂の透過率(%)スペクトル