論文・Paper

CdO·SiO₂·Na₂O フォトクロミックガラスの光伝導

山本和直・熊田 虔*・並河 洋*

(職業訓練大学校
* 電子技術総合研究所)

CdO を含む酸化物ガラスの光伝導とフォトクロミズムの関係を調べるために、47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O ガラスの光電流と光吸収を同一試料で同時に測定した。顕著な光電流と着色は、ともに吸収端付近の光によって誘起される。また、着色を誘起する光による光電流には、非常に長い応答時間をもつ成分が観察される。特に立ち上がり応答における長い応答時間をもつ光電流成分は、定常値付近を除いて、着色の大きさと光強度に比例する。

このガラスの光伝導がバンド型の電子伝導であることを前提として、実験結果の解釈を試みた。ガラス中に含まれる何らかの捕獲中心が光電子を捕えて着色中心を形成し、また捕獲された電子が光によって伝導帯へ再励起されるとして、光伝導とフォトクロミズムの密接な関係を説明することができる。また、電子遷移の確率が1分子反応型の速度式に従うと仮定して着色と光電流の立ち上がり応答を計算すると、計算結果と実験結果はかなり良く一致する。(1982年3月3日受付)

Photoconduction of CdO·SiO₂·Na₂O Photochromic Glass

Kazunao YAMAMOTO, Ken KUMATA* and Hiroshi NAMIKAWA*

(The Institute of Vocational Training
1960, Aihara, Sagamihara-shi 229
* Electrotechnical Laboratory)

Although appreciable photoconduction can be hardly observed in most oxide glasses, the CdO based glasses exhibit remarkable photoconduction in addition to photochromism, Photoluminescence and thermoluminescence. In order to understand the mechanism of the photoconduction and the photochromism of this type of glass, both the photocurrent and the photo-induced optical absorption were simultaneously measured in a piece of 47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O glass by using the specially designed measuring system. This experiment suggested that there is the close relation between the photoconduction and the photochromism as follows:

- (1) The exposure of the light near the optical absorption edge induces the remarkable photocurrent and coloring.
- (2) The increasing photocurrent ΔI_{ris} reaching the steady state value after a very long period of the light exposure time is observed in addition to the initial photocurrent. If the wavelength of the exposure light is constant, ΔI_{ris} increases approximately proportional to the optical density change ΔOD and the light intensity.

These experimental results led us to expect that the photoconduction and the photochromism are induced through the following electronic process.

- (1) The exposure of the exciting light near the absorption edge induces the generation of the free electrons in the conduction band by inter band transition.
- (2) A part of the free electrons is trapped in some kind of trap center, for instance structural defect, functioning as the color center.
- (3) The electrons reexcited thermally or optically from the trap center to the conduction band cause the increasing photocurrent ΔI_{ris} .

Based on the above mentioned tentative model, the rise curves of the photocurrent and the coloring are calculated by monomolecular equations and compared with the experimental curves. Consequently, it is confirmed that the calculated curves well agree with the experimental curves if the probability of the reexcitation is proportional to the internal intensity

of the exciting light in glass and the density of the trapped electrons. This leads us the conclusion that the most of the trapped electrons are reexcited optically, not thermally.

[Received March 3, 1982]

Key-words: CdO based oxide glass, CdO·SiO₂·Na₂O glass, Photochromic glass, Photoconductive oxide glass, Electronic conducting oxide glass

1. 緒 言

主成分の一つとして CdO を含む酸化物ガラスは、光照射に対して幾つかの興味ある応答を示す。酸化物ガラスは一般には光伝導を示さないが、Strickler と Roy¹⁾ は各種の重金属を含む酸化物ガラスの光伝導を調べ、50 mol% 以上の CdO を含む CdO·SiO₂·B₂O₃ 系と CdO·GeO₂·B₂O₃ 系に顕著な光伝導が観察されることを見いだした。また Meiling²⁾ は、CdO·SiO₂·B₂O₃ 系ガラスがフォトクロミズムを示すことを報告している。

著者ら^{3)~9)}は、CdO を含むガラスのフォトクロミズムをもっと広い組成で調べる実験を行った。その結果、50 mol% 前後の CdO を含む CdO·SiO₂ 及び CdO·B₂O₃ 2 成分系、CdO·SiO₂ に数 mol% の Na₂O, CaO あるいはアルミナを加えた系、数 mol% から約 30 mol% の CdO を含む CdO·GeO₂ にアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物あるいはアルミナを加えた系等のガラスが得られた。これらのガラスはいずれも吸収端付近の光に対してフォトクロミズムを示し、特に CdO·GeO₂ 系に Ti₂O をドーピングすると著しい増感効果が認められた⁹⁾。更に、フォトクロミズムと同時に光伝導と光ルミネッセンスが生じ、着色したガラスを加熱すると熱ルミネッセンスが観察された。これらは光電子が関与した現象であると推定され、これらの現象の間の関係を詳しく調べることによって、ガラス中での電子の振る舞いやフォトクロミズムの機構に関する情報が得られると考えられる。

このような観点から、著者らは 47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O ガラスの光電流と光透過率を同一試料で同時に測定する実験を行った。この実験の結果について、本論文で報告する。はじめに、光伝導とフォトクロミズムの間に幾つかの密接な関係が見いだされることを示す。次に、捕獲中心を含むバンドモデルを用いて、実験結果の定性的な解釈を試みる。最後に、1 分子反応型の速度式を用いて、光電流と着色の立ち上がり応答を解析する。

2. 実験方法

2.1 試 料

ガラスの調合 mol 組成は、47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O である。所定量の原料を 1300°C で熔融し、ステンレス板上に流し出してガラス化した。それをガラス転移点より約 10°C 高い 550°C から徐冷した後、厚さ 1.69 mm、直径約 25 mm の円板形に鏡面研磨して測定試料とした。

このガラスに紫外光を照射すると着色する。着色したガラスは暗中で退色するが、室温での退色は極めて遅く、数日程度では照射前の状態に戻らない。しかしガラスを 200°C 程度に加熱すると数分間で完全に退色し、照射と加熱を繰り返しても疲労現象は認められない。このように加熱によって紫外光照射の残留効果を完全に消したガラスを、完全退色ガラスと呼ぶ。

2.2 光電流と光吸収の同時測定

光電流と光吸収を同一試料で同時に測定できるように、図 1 に示す装置を試作した。図中の点線で囲まれた E は電流測定ブロック、LE は励起光、LT は光吸収測定ブロックである。

電極構造は表面型とし、ガラスの片面に図の左上に示す形状にアルミニウムを蒸着した。金を半透明に蒸着したサンドイッチ型電極による測定も試みたが、この場合には著しい吸収電流が生じた。サンドイッチ型電極の場

Fig. 1. Photocurrent and optical absorption measuring system.

合はガラス内の励起光の強度が電場方向に不均一となり、そのために生じる空間電荷分極がこの吸収電流の原因であると考えられる。

励起光は 1 kW のキセノンランプの光を回折格子分光器と 2 次以上の回折光をカットするフィルターを通して得られる単色光であり、これをガラスの電極側の面に垂直に照射した。励起光の強度は波長によって異なるが、ガラスの表面で $0.01 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ の範囲である。

光吸収は波長 460 nm で測定した。ガラスを着色させる光の波長 (約 350 nm より短波長) から離れていて、かつ光吸収の変化が十分に大きいという理由からこの波長を選んだ。光吸収測定的光源は、直流安定化電源で点灯したタングステンランプのごく弱い光を 90 Hz でチョップしたものである。これを入射角 30° でガラス面に照射し、干渉フィルターで波長 460 nm 付近の透過光だけを取り出して光電管で強度を測定した。チョップした光源を用いたのは、光電管から交流成分のみを取り出すことによって、迷光によるノイズと光電管の暗電流を除去できるからである。

広い波長域で吸収スペクトルを調べる場合には、この装置からガラスを取り出して、自記分光計を用いて測定した。また今回の測定は、すべて室温で行った。

3. 実験結果

3.1 光電流と着色の時間変化

完全退色ガラスに吸収端に対応する約 350 nm より短波長の紫外光を照射すると、図 2 に示すような光電流と着色が誘起される。着色の大きさは、波長 460 nm における光学密度の増加分 ΔOD_{460} で表した (着色したガラスと完全退色ガラスの透過率をそれぞれ T , T_0 とすれば、 $\Delta OD = \log T_0/T$)。

Fig. 2. Rise and decay curves of the photocurrent and the photo-induced optical absorption at 460 nm for 47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O photochromic glass with 1.69 mm thickness. ΔOD_{460} denotes the difference in optical density between the clear and colored states.

光電流の立ち上がり曲線は、照射開始と同時に非常に速く立ち上がる成分 I_0 (初期光電流と呼ぶ) と、長い応答時間をもつ成分 ΔI_{ris} (時間依存光電流) からなり、数十分後に定常値 I_s に達する。着色は ΔI_{ris} と良く似た立ち上がりを示すが、光電流が定常値に達した後もわずかながら増加している。照射を停止すると光電流の一部は急速に消滅し、その後は残留光電流 I_{dec} が長時間にわたって観察される。

完全退色ガラスの暗電流は室温では極めて小さく、今回の実験の感度内では検出されなかった。高温で測定された完全退色ガラスの電気伝導度と温度の関係⁹⁾を室温まで外そうすると、今回の実験の暗電流は $3 \times 10^{-18} \text{ A}$ と見積もられる。図 2 では、それより 6 けた大きい光電流が誘起されている。

励起光の波長が一定であれば、 I_0 と I_s は励起光の強度に比例する。したがって、異なった強度の励起光を用いて測定された I_0 と I_s を、単位強度当たりの値にして比較することができる。また、1000 V までの範囲で光電流と印加電圧の間にオーム則が成立するので、一定値 500 V で測定した。

3.2 電極からのキャリア注入と温度上昇の検討

今回の実験では電極にも励起光を照射するので、電極の光電効果によって自由電子がガラス内に注入され、それが光伝導のキャリアになっている可能性がある。この点を検討するために、電極を遮光する実験を行った。もし電極から注入されるキャリアが光電流に支配的に寄与しているのであれば、両方の電極を遮光すると光電流が大幅に減少し、片方の電極を遮光すると印加電圧の極性によって光電流が大きく変化することが予想される。事実、ごく弱い光伝導を示す 45 CdO·55 B₂O₃ ガラスでは、負側の電極を照射する場合にだけ検出可能な大きさの光電流が生じる。しかし今回取り上げた 47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O ガラスにはそのような現象は観察されず、光伝導の支配的なキャリアはガラス内で生じることが分った。

図 2 の時間依存光電流 ΔI_{ris} が生じる原因の一つとして、励起光によるガラスの温度上昇が考えられる。そこで、ガラスの表面にフィルム状の熱電対を貼りつけて図 2 と同じ励起光を照射したが、 0.1°C の測定感度内で温度上昇は認められなかった。仮に 0.1°C の温度上昇によって図 2 の ΔI_{ris} が生じるとすれば、光電流はあり得ない大きさの活性化エネルギー (約 100 eV) をもつことになる。したがって、 ΔI_{ris} が生じる原因は熱的なものではないと結論することができる。

3.3 フォトクロミズムの波長特性

47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O ガラスのフォトクロミズムに関する波長特性を、図 3 の (a) に示す。図中の A は、約 350 nm より短波長の紫外光によって誘起さ

Fig. 3. (a) : Photo-induced absorption spectrum indicated by the optical density change ΔOD (A). Spectral responses of the photo-induced absorption (B) and the optical fading (C) indicated by ΔOD_{460} .

(b) : Spectral responses of the photocurrent. i_0 and i_s denotes respectively the initial and saturated photocurrent per unit intensity of the exciting light.

れた吸収のスペクトルであり、各波長における光学密度の増加分 ΔOD で表した (着色スペクトル)。B は着色の励起光スペクトルであり、それぞれの波長の励起光を完全退色ガラスに一定エネルギー量だけ照射し、それによって誘起される ΔOD_{460} で表してある。着色したガラスに可視光を照射すると、退色が促進される (光退色)⁹⁾。図 3 の C は、照射する光の波長と光退色の大きさとの関係を表したものである。一定に着色したガラスに一定エネルギー量の光を照射したときの ΔOD_{460} の減少分から、暗中の自然退色の分を差し引いた値で、光退色の大きさを評価した。図 3 (a) から明らかなように、約 350 nm より短波長の光はガラスを着色させ、それより長波長の光は着色したガラスの退色を促進する。そこで約 350 nm より短波長の光を着色光、長波長の光を退色光と呼ぶ。

着色スペクトルの形 (大きさではなく) の時間変化を調べるために、着色光照射下で着色が進んでいる段階 (着色過程) と暗中で退色が進んでいる段階 (退色過程) の途中で、着色スペクトルを測定した。それらのスペクトルを、波長 400 nm での ΔOD (ΔOD_{400}) を 1 とし

Fig. 4. Relative photo-induced absorption spectra in the coloring (1~3) and fading (4~6) process. ΔOD_{400} denotes the optical density change at 400 nm.

相対的に表すと図 4 のようになる。図中の 1~3 は着色過程、4~6 は退色過程のスペクトルであり、数字の順に着色または退色が進んでいる。図から分るように、着色過程では着色スペクトルの形はほとんど変化せず、特定の波長における ΔOD (例えば ΔOD_{460}) の値でスペクトル全体を評価することができる。これに対して、退色過程ではスペクトルの形が時間とともに変化し、長波長側ほど速く減衰する。

3.4 光電流の励起光スペクトル

図 3 の (b) は、光電流の励起光スペクトルである。図中の i_0 と i_s は、図 2 の初期光電流 I_0 と定常値 I_s を励起光の強度 (1 cm^2 , 1 s 当たりの入射光子数) で割った値である。励起光の波長が短くなるとともに光電流は増加し、約 350 nm より短波長の着色光領域で著しく大きくなる。また、着色光に対する光電流には非常に長い応答時間をもつ時間依存光電流 ΔI_{ris} (図 2) が現れ、 i_s は i_0 の 10 倍以上に達する。これに対して、退色光による光電流は 1 分程度で定常値に達し、 i_s は i_0 の 1.5 倍前後にすぎない。

光電流と着色の励起光スペクトルに対応して、光吸収端も 350 nm 付近から立ち上がる⁹⁾。

3.5 着色、光電流の立ち上がり曲線と着色光強度との関係

着色光の波長を一定とすれば着色の大きさ ΔOD には相反則が成立し⁹⁾、 ΔOD の値は着色光の強度 L_0 と照

射時間 t の積の値によって一義的に決まる。図 5 の A の各点は、波長 320 nm の着色光の強度を 3 段階に変えて完全退色ガラスに照射した場合の、 ΔOD_{460} と $L_0 t$ の関係をプロットしたものである（図中の実線については、後の 4.3.2 項で説明する）。強度の異なる着色光に対する ΔOD_{460} - $L_0 t$ プロットが、良く重なり合っていることが分る。

時間依存光電流 ΔI_{ris} にも、着色の相反則と類似した関係が見いだされる。図 5 の B は、A と同時に測定された ΔI_{ris} を $\Delta I_{ris}/L_0$ - $L_0 t$ の関係にプロットしたもので

Fig. 5. Experimental points: ΔOD_{460} (A) and $\Delta I_{ris}/L_0$ (B) as a function of $L_0 t$ in the coloring process. ΔI_{ris} denotes the photocurrent with long response time, L_0 intensity of the coloring light and t exposure time. Solid lines: The calculated $\Delta N/L_0$ - $L_0 t$ and M - $L_0 t$ curves with Eqs. (10) and (11).

Fig. 6. $\Delta I_{ris}/L_0$ as a function of OD_{460} in the coloring process.

ある。A に比べてばらつきは大きい、異なった着色光強度に対するプロットはだいたい重なり合っており、 $\Delta I_{ris}/L_0$ の値が $L_0 t$ の値によってほぼ一義的に決まることが分る。

着色光の波長と強度を変えて図 5 の測定を行い、それぞれの着色光について $\Delta I_{ris}/L_0$ と ΔOD_{460} の関係をプロットすると、図 6 のようになる。図中の実線は、 $\Delta I_{ris}/L_0$ と ΔOD_{460} が 1 次比例関係にある直線である。それぞれの着色光で、定常値付近を除いて $\Delta I_{ris}/L_0$ は ΔOD_{460} に比例していることが分る。また、図中の B と C のように、波長は一定で強度が異なる着色光に対するプロットは、ほぼ重なり合っている。このように、着色光の波長を一定とすれば、定常値付近を除いて時間依存光電流 ΔI_{ris} は着色の大きさ ΔOD_{460} と着色光の強度 L_0 にほぼ比例する。図から分るように、この場合の比例係数は短波長ほど大きい。ただし、これらの関係は、完全退色ガラスに一定の波長と強度の着色光を定常的に照射する場合にだけ成立する。例えば図 6 の C の実験で、定常値に達したガラスをいったん暗中に置いてから再照射すると、点線の矢印 C' に沿って定常値に戻る。その途中の段階では、同じ ΔOD_{460} に対する $\Delta I_{ris}/L_0$ は C の場合より小さい。

3.6 着色したガラスの 2 次励起光電流

着色したガラスに退色光を照射すると光退色が生じるが、光電流にも次のような現象が認められる。それは、同じ退色光を完全退色ガラスに照射する場合よりずっと大きな光電流が誘起されること、退色光の照射によって図 2 の残留光電流 I_{dec} の減衰が速まることである。こ

Fig. 7. Decay curves of the residual photocurrent (A, A') and the photo-induced absorption (B, B'), in the dark (A', B') and the illumination of 400 nm fading light for about 13 minutes (A, B).

これらの現象の一例を図7に示す。図中のAとBは、時間ゼロで着色光を止めた後、図中に示した期間だけ波長400 nmの退色光を照射した場合の電流と ΔOD_{400} である。またA'とB'は、A, Bと同じ条件で着色したガラスをずっと暗中に置いた場合の電流と ΔOD_{400} である。Aでa~bは、着色光を止めた直後の残留光電流である。bで退色光を照射すると2次励起光電流が誘起され、Cで極大に達した後に減衰していく。bとcの電流の差は、同じ退色光が完全退色ガラスに誘起する光電流の約10倍になっている。dで退色光を止めると2次励起光電流は急速に消滅して、再び残留光電流だけが観察される。この場合の残留光電流は、退色光を照射しなかったA'の約70%に低下している。これに対応して、BとB'のように光退色が生じている。

4. 考 察

4.1 光伝導とフォトクロミズムの機構

一般に、絶縁体や半導体の光伝導はバンド型の電子伝導である。3章に示した $47.5\text{CdO} \cdot 47.5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ ガラスの光伝導の性格には、一般の光伝導と異なった伝導機構を予想させるほど特異な点は認められない。そこでこの章では、CdOを含むガラスの光伝導がバンド型の電子伝導であることを前提にして、実験から得られた結果の解釈を試みる。光伝導がバンド伝導であるならば、暗中でも熱エネルギーによるバンド伝導が生じるはずである。しかし、完全に退色した $47.5\text{CdO} \cdot 47.5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ ガラスの暗電流は、イオン伝導の性格を示す⁹⁾。これはバンド伝導と同時に、それよりずっと大きなイオン伝導が生じているからであると考えられる。

図3のようにこのガラスの着色と光電流の励起光スペクトルは良く対応しており、約350 nmより短波長の光(着色光)によって顕著な着色と光電流が同時に誘起される。このことは、着色光による光キャリアの生成が、光電流だけでなく着色の原因にもなっていることを示唆している。着色光による光電流には、図2の時間依存光電流 ΔI_{ris} と残留光電流 I_{dec} のように、非常に長い応答時間を持つ成分が観察される。一般に、光伝導物質中で捕獲中心による光キャリアの捕獲と放出が生じる場合には、光伝導の応答時間がキャリアの寿命よりずっと長くなることが知られている^{10), 11)}。次に、 ΔI_{ris} と着色の大きさの間には図6のような比例関係があり、また図7のように着色したガラスに退色光を照射すると I_{dec} の減衰と退色が同時に速められる。このような現象は、 ΔI_{ris} 、 I_{dec} と着色とが同じ原因で生じることを示唆している。以上のような考察から、ガラス中には何らかの捕獲中心が存在しており、それらが光キャリアを捕えて一種の着色中心を形成することが、このガラスの着色の原因であると考えられる。

このような着色中心型のフォトクロミック物質としてアルカリハライド、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Mo} : \text{Fe}^{12)}$ 、 $\text{CaF}_2 : \text{Gd}^{13)}$ などが知られている。これらはいずれも結晶物質であり、光キャリアの捕獲中心を作るために、アルカリ蒸気中での加熱あるいは不純物のドーピングなどの処理をされている。これに対してCdO含有ガラスは、このような特別な処理なしにフォトクロミック機能を持つ。普通の酸化ガラスも、X線等の放射線を照射されると着色することが知られている。ガラス中には種々の欠陥が存在しており、これらの欠陥が放射線によって生じた遊離電子を捕えることが、この着色の原因であると考えられている。CdO含有ガラスの場合にもこのようなガラス特有の欠陥が光キャリアの捕獲中心になっていて、CdOを含んでいることは光キャリアを生じさせる要因であると推定される。

4.2 バンドモデルによる定性的解釈

4.2.1 バンドモデルの設定

4.1節の考察に基づいて、図8のようなバンドモデルを設定する。光伝導のキャリアは電子(正孔でなく)とし、図中のA~Dの電子遷移が生じるとする。光吸収端⁹⁾と光電流の励起光スペクトルはともに350 nm付近から立ち上がるから、価電子帯と伝導帯の間のエネルギー差は約3.5 eVであり、着色光はバンド間遷移を引き起こすとする。価電子帯と伝導帯の間には捕獲中心の準位が存在するが、後の4.2.4項で述べる理由から、これらの準位はある幅に分布しているとする。このようなバンドモデルを用いて、実験結果の定性的な解釈を以下で試みる。

4.2.2 光電流と着色の立ち上がり応答

暗中に置かれた完全退色ガラス中には、自由電子も捕獲中心に捕えられた電子(捕獲電子)も存在しない。これに着色光を照射するとバンド間遷移が起こって、伝導帯に自由電子が生じる(図8のA)。それぞれの自由電子は光伝導に寄与した後、再結合するか捕獲中心に捕え

Fig. 8. A model for the photocurrent and the photochromism of the CdO based oxide glass. n and m respectively denotes the density of the free and trapped electrons and pL , qn , rn , sLm the probability of the electronic transitions.

られて消滅する (B, C). 自由電子を捕えた捕獲中心は、可視域に吸収をもつ着色中心となる。着色中心の捕獲電子は熱あるいは光のエネルギーを吸収すると伝導帯へ再励起され、その着色中心は消滅する (D). 照射開始の直後では、着色中心は極めて少ないから、単位時間に D の遷移が生じる確率は A, B, C が生じる確率に比べて無視できるほど小さい。そのため、自由電子の寿命程度の短い時間で、A による自由電子の生成と B, C による消滅とが一時的な平衡に達する。ここまでの、図 2 の初期光電流 I_0 として観察される。

その後は着色中心が個々には生成消滅しながら全体としては増加していき、捕獲電子の再励起によって生じる自由電子も増えていく。この結果、図 2 のように着色と時間依存光電流 ΔI_{ris} が同じ程度の時間変化率で増加していく。やがて A~D の四つの遷移が平衡して、光電流と着色は定常値に達する。なお、着色光照射下における捕獲電子の再励起の機構については、後の 4.2.4 項で検討する。

4.2.3 減衰応答と 2 次励起光電流

着色光を止めると、バンド間遷移と着色光による捕獲電子の再励起（照射下でこの再励起が生じていたとすれば）が起こらなくなるから、光電流は図 2 のように急速に減衰する。その後も残留光電流 I_{dec} が観察されるのは、捕獲電子が熱エネルギーによって伝導帯へ再励起されるからである。再励起された電子の一部は再び捕獲されるが他は再結合するから、着色と残留光電流は時間とともに減衰する。

退色光の光子エネルギーは、バンド間遷移を起こすことはできないが捕獲電子を再励起できる大きさを持つ。したがって、着色したガラスに退色光を照射すると図 7 のように 2 次励起光電流が生じ、残留光電流の減衰と退色が促進される。

4.2.4 着色光による捕獲電子の再励起

着色光照射下で捕獲電子が再励起される際のエネルギー源としては、熱のほかに着色光のエネルギーが考えられる。時間依存光電流 ΔI_{ris} は捕獲電子の再励起によって生じるから、第 1 次近似として、 ΔI_{ris} は着色中心の総数と 1 個の自由電子が再励起される確率に比例すると考えることができる。実際、図 6 のように、 ΔI_{ris} は定常値付近を除いて着色の大きさ ΔOD_{460} に比例している。この ΔI_{ris} と ΔOD_{460} との比例係数が捕獲電子が再励起される確率に対応することになるが、図から分るように着色光の波長が一定であればこの比例係数は着色光の強度 L_0 に比例し、また波長にも強く依存する。熱による再励起の場合には、捕獲電子が再励起される確率は着色光の波長や強度には依存しないはずである。したがって、着色光照射下では熱による再励起に比べてずっと大きな比率で、着色光による再励起が生じていると考えら

れる。

図 4 のように、着色過程では着色スペクトルの形はほとんど変化せず、退色過程では着色スペクトルの長波長側ほど速く減衰する。ガラス特有の構造の乱れを考慮して捕獲中心ごとにその構造が少しずつ異なると考え、また前述のように着色光照射下では着色光による再励起が支配的であるとすれば、この現象を以下のように説明することができる。捕獲中心の構造の違いにより、図 8 のようにそれらのエネルギー準位にも差があり、また伝導帯から見て浅い準位の捕獲中心ほど長波長側に吸収をもつ着色中心を形成する。暗中には捕獲電子が熱再励起される確率はそれが捕えられている捕獲中心の準位に強く依存し、浅い準位ほどその確率が大い。このような結果、暗中の退色過程では着色スペクトルの長波長側に寄与する着色中心ほど速く消滅することになる。着色過程でも熱再励起だけが生じているとすれば、着色スペクトルの長波長側ほど速く立ち上がるはずである。一方、着色光はバンド間のエネルギー差よりも大きな光子エネルギーを持つから、捕獲電子が着色光によって再励起される確率は捕獲中心の準位に強くは依存しないはずである。したがって、着色光照射下では着色光による再励起が支配的であるとすれば、着色過程では着色スペクトルの形がほとんど変わらないことを説明できる。

以上のように、今回の実験の温度（室温）と着色光の強度の範囲内では、捕獲電子が熱によって再励起される確率より着色光によって再励起される確率のほうがずっと大きいと結論することができる。

4.3 1 分子反応型の速度式による定量的検討

4.3.1 速度式とその解

この節では、着色光照射下における図 8 の電子遷移が最も簡単な 1 分子反応型の速度式に従うと仮定して、着色と光電流の立ち上がり応答を検討する。

自由電子の移動度を一定とし、光電流の大きさはガラス中の自由電子の総数 N に比例するものとする。また着色過程では着色スペクトルの形は変化しないから、特定の波長における着色の大きさ ΔOD はガラス中の着色中心の総数 M に比例するとする。着色光の吸収係数を α 、入射強度を L_0 とすれば、入射面から深さ x の部分における着色光の強度 L (内部強度) は次式のようになる。

$$L = L_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

このようにガラス内の着色光の強度は一定ではないから、ガラス中の自由電子と着色中心の濃度も深さ x によって異なるはずである。そこで、深さ x のところに十分に薄い層を考え、この層に含まれる自由電子の数と着色中心の数を層の厚さで割った値を、深さ x における自由電子の密度 n 及び着色中心の密度 m とする。

ガラス中の深さ x の部分で、図 8 の A~D の電子遷

移が単位時間、単位厚さ当たり次の回数だけ生じるとする。

A: 着色光の内部強度 L に比例

B, C: 自由電子の密度 n に比例

D: L と着色中心の密度 m に比例 (着色光による再励起だけが生じると近似)

この仮定により、 n と m に関する次のような1分子反応型の速度式が得られる。

$$\frac{dn}{dt} = pL - qn - rn + sLm \quad (2)$$

$$\frac{dm}{dt} = rn - sLm \quad (3)$$

上式で t は時間、 p, q, r, s は着色光の内部強度には依存しない比例係数である。

$t=0$ で $n=m=0$ を初期条件として (2), (3) 式を解き、その理由は後述するが、 $q, r \gg sL$ と置くと、 n と m の立ち上がり応答の式は次のようになる¹⁴⁾。

$$n = n_0 + \Delta n \quad (4)$$

ただし

$$n_0 = \frac{pL}{q+r} \quad (5)$$

$$\Delta n = \frac{prL}{q(q+r)} (1 - e^{-\frac{sq}{q+r}Lt}) \quad (6)$$

また

$$m = \frac{pr}{qs} (1 - e^{-\frac{sq}{q+r}Lt}) \quad (7)$$

$q, r \gg sL$ とした結果、(4), (5) 式のように n を構成する2項 n_0 と Δn のうち、 n_0 の応答時間は事実上ゼロとなっている。したがって、 n_0 を図2の初期光電流 I_0 に、 Δn を時間依存光電流 ΔI_{ris} に対応させることができる。 $q, r \gg sL$ という条件は、1個の自由電子が再結合あるいは捕獲される確率に比べて、1個の捕獲電子が再励起される確率はずっと小さいことを意味する。

(1) 式及び (4)~(7) 式より、ガラス中の自由電子の総数 N と着色中心の総数 M は次式ようになる。

$$N = N_0 + \Delta N \quad (8)$$

ただし

$$N_0 = \int_0^l n_0 dx = \frac{pL_0}{q+r} \int_0^l e^{-\alpha x} dx \quad (9)$$

$$\Delta N = \int_0^l \Delta n dx = \frac{prL_0}{q(q+r)} \cdot \int_0^l e^{-\alpha x} \{1 - e^{-\frac{qs}{q+r} \exp(-\alpha x)L_0 t}\} dx \quad (10)$$

また

$$M = \int_0^l m dx = \frac{pr}{qs} \int_0^l \{1 - e^{-\frac{qs}{q+r} \exp(-\alpha x)L_0 t}\} dx \quad (11)$$

式中の l はガラスの厚さである。前述の仮定により、 $N_0, \Delta N, M$ は、それぞれ初期光電流 I_0 、時間依存光電

流 ΔI_{ris} 、着色の大きさ ΔOD に比例する。

4.3.2 計算と実験の比較

(9) 式で N_0 は着色光の入射強度 L_0 に比例しており、3.1 節で述べた、初期光電流 I_0 が L_0 に比例するという実験結果と一致する。(10), (11) 式で吸収係数 α と比例係数 p, q, r, s を一定とすれば、 $\Delta N/L_0$ 及び M は $L_0 t$ の値によってそれぞれ一義的に決まる。図5のように、着色光の波長を一定とすれば $\Delta I_{\text{ris}}/L_0$ と ΔOD_{460} は $L_0 t$ の値によってほぼ一義的に決まるから、上述の結論は実験と合う。次に (10), (11) 式に適当な数値を入れて $\Delta N-L_0 t$ と $M-L_0 t$ 曲線を計算すると、図5の実線のようになる。 α と l は図5の実線に合わせて 25 cm^{-1} 、 1.69 mm とした。また p, q, r, s の値は、 $\Delta N/L_0-L_0 t$ 曲線が $\Delta I_{\text{ris}}/L_0-L_0 t$ 実験プロットと、 $M-L_0 t$ 曲線が $\Delta OD_{460}-L_0 t$ 実験プロットとできるだけ良く一致するように定めた。図から分るように、計算された $M-L_0 t$ 曲線は実験プロットとかなり良く一致し、 $\Delta N/L_0-L_0 t$ 曲線と実験プロットもだいたい合っている。

以上のように、(8)~(11) 式は実験から得られた光電流及び着色の立ち上がり曲線とかなり良く一致する。このような一致が得られた大きな要因の一つは、着色光照射下では着色光による捕獲電子の再励起が熱再励起に比べて十分に大きいと考えて、再励起の確率が着色光の内部強度 L に比例すると仮定したことである。仮に熱再励起だけが生じているとすれば、速度式 (2), (3) の右辺最終項には L が含まれない。そのような速度式から計算される結果は、実験と全く合わない¹⁴⁾。

4.3.3 ガラス内部の着色の分布

この項では、自由電子密度 n と着色中心密度 m に関する (4)~(7) 式から、主にガラス内の着色の分布に関する幾つかの結論を引き出す。

着色光の入射面から深さ x のところでの単位厚さ当たりの着色の大きさを着色密度とし、着色密度と x の関係をガラス内部の着色の分布と呼ぶ。着色密度は着色中心の密度 m に比例する。 m に関する (7) 式を次のように書き換える。

$$m = m_s (1 - e^{-t/\tau}) \quad (12)$$

ただし

$$m_s = \frac{pr}{qs} \quad (13)$$

$$\tau = \frac{q+r}{qsL} \quad (14)$$

(12)~(14) 式によれば、 m は $m(t=0)=0$ から時間とともに指数関数的に立ち上がり、定常値 m_s に達する。 m の立ち上がりは、時定数 τ が小さいほど速い。(13) 式の右辺には着色光の内部強度 L は含まれないから、着色光の波長を一定とすれば着色密度の定常値は L には依存しない。(13) 式右辺で、バンド間遷移の確率に

関する定数 p が分子に、捕獲電子の再励起に関する s が分母に入っている。このことから分るように、 L が大きくなっても m_s が変わらないのは、バンド間遷移が増加する効果と、着色光による着色中心の消滅が増加する効果が打ち消し合うからである。また (14) 式のように、 m の立ち上がりは L の増加に反比例して速くなる。以上より、着色光の入射面から浅い部分ほど着色密度の立ち上がりは速いが、定常状態ではガラスの内部は一樣に着色していることが結論される。ただし着色光の吸収係数 α があまりにも大きい場合には、深い部分の τ が非常に長くなり、その部分の着色密度は普通の実験時間内では定常値に達しない。図 3 (a) の B のように、今回の実験では波長が 320 nm 付近の着色光によってガラスが最も強く着色する。320 nm の着色光の α は 25 cm^{-1} であるから、実験に用いた厚さ 1.69 mm のガラスの場合、透過面付近の L は入射面付近の 1.5% 程度の値を保持している。この着色光を直径 1 mm 前後に絞って長時間照射した後にガラスの側面から観察したところ、前述の結論のとおり、着色光が通った部分全体がほぼ一樣に着色していることが確認された。いろいろな波長の着色光に対する $4OD_{460}-L_0t$ 曲線と (11) 式とを比較することによって、(12) 式の m_s と τ の相対的な波長依存性を求めることができる¹⁵⁾。その結果によれば、着色光の波長が短くなるとともに着色密度の定常値は単調に増加し、 L を一定とした着色密度の立ち上がりも速くなる (τ が小さくなる)。それにもかかわらず着色の励起光スペクトルが 320 nm より短波長で低下するのは、 α が大きくなるために事実上ガラスの一部分しか着色しないことが原因である。

自由電子の密度 n のうち、時間依存光電流 ΔI_{ris} に寄与する分は (6) 式の Δn である。(6) 式と (7) 式より、

$$\Delta n = \frac{s}{q + r} L m \quad (15)$$

となり、深さ x における Δn は x での着色中心の密度 m と着色光の内部強度 L に比例する。(1) 式のように、 x を決めると L は着色光の入射強度 L_0 に比例する。したがって、ガラス内部の着色の分布が同じであれば、 ΔI_{ris} に寄与する自由電子の総数 ΔN ((10) 式) は L_0 に比例する。図 6 の B あるいは C のように、異なった L_0 に対する $\Delta I_{\text{ris}}/L_0-4OD_{460}$ プロットが重なり合うのは、着色光の波長が一定ならば、着色過程におけるガラス内の着色の分布がガラス全体の着色の大きさ $4OD$ の値だけで決まるからである。その理由を以下に説明する。(12)~(14) 式 (あるいは (7) 式) から分るように、 m は Lt の値によって決まる。(1) 式により Lt は深さ x と L_0t の関数であり、また相反則により $4OD$ は L_0t だけで決まる。こうして、結局 m は x と

$4OD$ の値によって一義的に決まるから、 $4OD$ が同じ値であればガラス内部の着色の分布も同じになっている。しかし、着色過程と暗中の退色過程とでは、 $4OD$ が同じであっても着色の分布は一般には異なる。着色中心が熱エネルギーを吸収して消滅する確率はガラス内の場所には依存しないから、仮りに着色光照射下でガラス内が一樣に着色していたとすれば、暗中でも一樣のまま退色してゆく。これに対して着色過程では、着色密度の立ち上がりの速さは場所によって異なるから、定常状態に達する前の着色の分布は一樣ではない。図 6 の C と C' のように、着色過程と定常状態からいったん暗中に置いた後の再照射過程とで $\Delta I_{\text{ris}}/L_0$ と $4OD_{460}$ の関係が異なる原因の一つは、上述の理由により C と C' とでは $4OD_{460}$ が同じでも着色の分布が違うことである。また、図 2 のように光電流が定常値に達した後も着色がわずかながら増加しているのは、着色光の内部強度 L が小さいために ΔI_{ris} にほとんど寄与しない深い部分で着色がまだ進んでいるからである。

5. 総 括

(1) 47.5 CdO·47.5 SiO₂·5 Na₂O フォトクロミックガラスの光電流と光吸収を同一試料で同時に測定する実験を行い、フォトクロリズムと光伝導の間に次のような密接な関係を見いだした。

① 光吸収端に対応する約 350 nm より短波長の光 (着色光) によって、顕著な光電流と着色が同時に誘起される。

② 着色光による光電流には、非常に長い応答時間をもつ成分が観察される (立ち上がり応答における時間依存光電流 ΔI_{ris} 、減衰応答における残留光電流 I_{dec})。着色光の波長を一定とすれば、定常値付近を除いて ΔI_{ris} は着色の大きさ $4OD$ と着色光の入射強度に比例する。

③ 着色したガラスに着色光より長波長の光 (退色光) を照射すると、同じ光を完全に退色したガラスに照射する場合よりもずっと大きな光電流が誘起される (2 次励起光電流)。また退色光の照射によって、退色と残留光電流の減衰が同時に促進される。

(2) このガラスの光伝導が一般の光伝導と同様にバンド型の電子伝導であり、またガラス中に光電子を捕える何らかの捕獲中心が存在すると仮定すれば、実験結果を次のように説明することができる。

① 着色光を照射するとバンド間遷移が起こり、伝導帯に自由電子が生じる。捕獲電子がこれらの自由電子を捕えると一種の着色中心が形成され、ガラスは着色する。

② 捕えられた電子 (捕獲電子) が伝導帯へ再励起されて時間依存光電流 ΔI_{ris} が生じる。着色光照射下では、熱に比べて着色光による再励起が支配的である。こ

の結果, 第1次近似として, ΔI_{ris} は着色の大きさ ΔOD と着色光の入射強度 L_0 に比例する.

③ 着色光を止めた後にも着色中心から捕獲電子が熱的に再励起されて, 残留光電流が生じる. 退色光を照射すると退色光によって捕獲電子が再励起されるから, 2次励起光電流が誘起され, また退色と残留光電流の減衰が同時に促進される.

(3) 自由電子と着色中心の密度の時間変化率に関する1分子反応型の速度式を用いて, 着色と光電流の立ち上がり応答を計算した. 着色光照射下では捕獲電子が着色光によってだけ再励起されると近似して計算すると, 計算結果と実際の立ち上がり曲線はかなり良く一致した. 更に, この速度式から次のような結論が導かれた. ただし着色光の波長は一定とする.

① ガラスの内部では着色光の内部強度が大きい部分ほど着色密度 (単位厚さ当たりの着色の大きさ) の立ち上がりが速いが, 着色密度の定常値は着色光の強度には依存しない.

② 着色過程では, ガラス内の着色密度と着色光の入射面からの深さとの関係 (着色の分布) は, ガラス全体の着色の大きさ ΔOD の値だけで決まる. しかし, 着色過程と退色過程とでは, ΔOD が同じであってもガラス内の着色の分布は一般には異なる.

③ ガラス内の着色の分布が同じであれば, 時間依存光電流 ΔI_{ris} は着色光の入射強度 L_0 に比例する. また

L_0 と ΔOD が同じであっても, 着色の分布が異なれば ΔI_{ris} の値も異なる.

謝 辞 本研究を行うに当たり, 電子技術総合研究所材料物性研究室の皆様にも多大な御指導と御援助をいただきました. ここに心からの感謝の意を表します.

文 献

- 1) D.W. Strickler and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **6**, 200-07 (1971).
- 2) G.S. Meiling, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 118-21 (1973).
- 3) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 4) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 窯協, **85**, 359-66 (1977).
- 5) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 6) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 窯協, **85**, 359-66 (1977).
- 7) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 8) K. Kumata, H. Namikawa and K. Yamamoto, *J. Non-Crystalline Solids*, **34**, 434-40 (1979).
- 9) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 窯協, **88**, 327-30 (1980).
- 10) R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York p. 273-302.
- 11) C. Kittel, (宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎共訳) "固体物理学入門", 丸善 (1974) p. 638-39.
- 12) R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1131-35 (1971).
- 13) P.M. Heyman, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 81-84 (1969).
- 14) 山本和直, 職業訓練大学校紀要, 第10号A, 15-22 (1981).
- 15) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 職業訓練大学校紀要, 第11号A, 11-19 (1982).

論 文・Paper

E ガラスと微量の水分子の相互作用

作花 済夫・神谷 貴志・神谷 寛一

(三重大学 工学部 工業化学科)

Eガラス (微量のアルカリを含むカルシウムアルミノホウケイ酸塩ガラス) の低温粘度に対する微量の水分子の影響を研究した. $1400^{\circ}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ の高温で熔融ガラス中に水蒸気を吹き込むか, その雰囲気にとらすことによってガラス中の水分含有量を増し, また乾燥窒素を吹き込むか, その雰囲気にとらすことによって水の量を減少し, 水分含有量が $0.0014\text{ wt}\%\sim 0.105\text{ wt}\%$ の範囲のガラスを作った. 赤外スペクトルの測定の結果Eガラスでは水分含有量の変化が起こるとともにこれらの処理で B_2O_3 含有量に変化が起こることが分った. したがってEガラスの粘度に対する水の含有量の影響を明らかにするために, B_2O_3 含有量の異なるガラス及びアルカリ含有量の異なるガラスを作って粘度に対するそれらの含有量の影響を明らかにし, そのデータに基づく補正を加えた. その結果, 水はソーダ石灰ガラスの場合と同様Eガラスの粘度を著しく低下させることが分った.

(1982年4月12日受付)