バイコール型ホウケイ酸ガラスの誘電緩和

山本和直・並河 洋*

職業訓練大学校物理学教室, 229 相模原市橋本台 4-1-1

*日本酸素(株)技術本部, 210 川崎市幸区塚越 4-320

Dielectric Relaxation of Vycor-Type Borosilicate Glass

Kazunao YAMAMOTO and Hiroshi NAMIKAWA*

Department of Physics, The Institute of Vocational Training, 4-1-1, Hashimotodai, Sagamihara-shi 229

*Research & Development Division, Nippon Sanso K.K., 4-320, Tsukagoshi, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 210

[Received September 8, 1992; Accepted November 20, 1992]

Electrical properties of a Vycor-type borosilicate glass were changed by heat treatment at 650°C. The following conclusions were obtained. (1) The observed dielectric relaxation is caused by a conducting path structure. (2) Electrical characteristic of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ phase in the borosilicate glass are different from those of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glass with the same composition. (3) The inherent dielectric relaxation does not occur in both $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ and SiO_2 phases. These results suggest that the dielectric relaxation of oxide glass is ascribable to the conducting path structure.

Key-words : Borosilicate glass, Vycor glass, Porous glass, Oxide glass, Phase separation, Inhomogeneous dielectrics, Electrical properties, Dielectric relaxation

1. 緒 言

アルカリ金属を含むイオン伝導性酸化物ガラスと遷移金属を含む電子伝導性酸化物ガラスには、共通した性格を持つ誘電緩和が、ほとんど例外なく観察される^{1)~3)}。この誘電緩和と電気伝導度の間に、活性化エネルギーが等しい、後に定義する両者の相関係数が1に近いなど、密接な関係が見いだされる。このことは、電気伝導のキャリアが、同時に誘電緩和にも寄与していることを示している。この誘電緩和の原因を説明するために、不規則網目構造理論に依拠したモデルがいくつか提案されている¹⁾⁴⁾。これらのモデルによれば、キャリアサイト間のエネルギー障壁が一定でないことや、キャリアがジグザグな経路に沿って移動することが誘電緩和の原因である。これらのモデルは、誘電緩和が酸化物ガラスに普遍的な現象であることを説明できるが、広い誘電緩和時間の分布、電気伝導との関係など、酸化物ガラスの誘電緩和の性格を完全には説明できない難点がある。著者らは、酸化物ガラスの組成や構造が微視的に不均質であり、そのため局所的な電気伝導度が様でないことが、誘電緩和の原因であると考えている。誘電体理論で良く知られている、Maxwell-Wagner 効果⁵⁾による誘電緩和である。酸化物ガラスの誘電緩和の温度依存性を説明し得る不均質構造は、伝導路構造であることが導かれた⁶⁾。伝導路構造とは、一様な電気伝導度を持つ連続した領域(伝導路)と、伝導路に比べて電気

伝導度が無視し得るほど小さい領域(非伝導領域)からなる不均質構造である。誘電緩和強度、誘電緩和時間分布、誘電緩和と電気伝導の相関係数など、温度依存性以外の性格は、伝導路の形に依存する。様々な理論解析やモデル計算から、分相したガラスに見られる絡み合い構造(図1)のような伝導路構造に、これらの性格を満たす誘電緩和が生じることが推測された(絡み合い型伝導路構造)⁷⁾。この推測を検証する目的で、Corning 7930多孔質ガラスを用いたモデル実験を行った。この多孔質ガラスの96% SiO_2 組成のガラス骨格を伝導路、空孔を非伝導領域と見なすと、絡み合い型伝導路構造が形成されている。前報⁸⁾で示したように、この多孔質ガラスに、一般の酸化物ガラスと同じ性格の誘電緩和が観察され、その誘電緩和はガラス骨格固有のものではなく、伝導路構造に起因することが確認された。以上より、酸化物ガラスの誘電緩和が微視的な不均質構造に起因するのであれば、その不均質構造は絡み合い型伝導路構造であることが結論された。

酸化物ガラスの誘電緩和が実際にそのような機構で生じるか否かを確かめることが、次の課題である。7930多孔質ガラスの原ガラスは、絡み合い型の分相を起こしたホウケイ酸ガラス(バイコール型ガラス)であり、二つの相の組成は、ほぼ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ と SiO_2 である⁹⁾(それぞれ、ホウ酸ナトリウム相とシリカ相と呼ぶ)。両方の相の電気伝導度が全く同じであることはあり得ないから、分相したバイコール型ガラスには、Maxwell-Wagner 効果による誘

Fig. 1. Interconnected structure formed by phase separation.¹¹⁾

電緩和が、原理的に必ず生じる。二つの相の電気伝導度の差が大きければ、伝導度が大きい方の相を伝導路、他方の相を非伝導領域とする絡み合い型伝導路構造が形成されていることになる。二つの相の組成が大きく違っているから、その可能性は大きい。図1で、二つの相の形は見分けがつかないほど良く似ているから、ホウ酸ナトリウム相とシリカ相のどちらが伝導路であっても、伝導路構造に起因する誘電緩和の性格は、一般の酸化物ガラスの誘電緩和の性格と同じであると考えられる。前報の7930多孔質ガラスの実験結果によれば、バイコール型ガラスのシリカ相固有の誘電緩和は、あるとしても極めて小さい⁸⁾。一方、ホウ酸ナトリウムガラスに一般の酸化物ガラスと同じ性格の誘電緩和が観察されているから³⁾、ホウ酸ナトリウム相は固有の誘電緩和を持つ可能性がある。その場合には、離れた周波数域に二つの誘電緩和が観察されるか、あるいはホウ酸ナトリウム相固有の誘電緩和が伝導路構造に変調されて、複雑な周波数スペクトルを持つ誘電緩和が生じるはずである。Charles¹⁰⁾は、バイコール型ガラスに単一の誘電緩和が観察され、その緩和強度と緩和周波数及び電気伝導度が、熱処理によって変化することを報告している。だ円体微粒子分散系の誘電緩和理論⁵⁾を用いた解析などから、Charlesは、ホウ酸ナトリウム相の“連続ネットワーク構造”が誘電緩和の原因であると結論している。“連続ネットワーク構造”に誘電緩和が生じる機構は、伝導路構造の場合と基本的に同じである。ただし、Charlesが解析に用いただ円体微粒子分散系の誘電緩和理論は、“連続ネットワーク構造”(伝導路構造)に対しては極く近似的な理論であり、誘電緩和と電気伝導の関係や誘電緩和時間の分布を説明できない。Charlesの研究結果は、バイコール型ガラスのホウ酸ナトリウム相が固有の誘電緩和を持たず、伝導路構造に起因した誘電緩和だけが生じることを示唆している。そうであれば、始めからホウ酸ナトリウム組成としてつくられたガラスと、分相によって生じたホウ酸ナトリウム相とでは、電気的性質が異なることになる。また、ホウ酸ナトリウム相がガラス相であるにもかかわらず、固有の誘電緩和を持たないとすれば、前述の不規則網目構造理論に依拠したモデルが、少なくともホウ酸ナトリウム相では成り立たないことになる。これらのことは、一般の酸化物ガラスの誘電緩和の機構を考える上で、手がかりになると考えられる。

このような興味から、バイコール型ガラスの電気的性質と、その熱処理による変化を詳細に調べた。あわせて、シリカに富んだ相とナトリウムに富んだ相に絡み合い型の分相を起こすことが報告されている、 $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ (mol%) ガラス¹¹⁾の電気的性質を測定した。この報告で、これらの実験結果を示し、伝導路構造の理論に基づく解析を行う。また、不規則網目構造に依拠したモデルについても、検討する。

2. 実験方法

今回の実験に用いたバイコール型ガラスの調合組成は、

$5\text{Na}_2\text{O}\cdot 21\text{B}_2\text{O}_3\cdot 74\text{SiO}_2$ (wt%) である。Corning 7930 多孔質ガラスの原ガラスの組成は、この近傍であるとされている⁹⁾。Charles¹⁰⁾が用いたガラスは、これよりも SiO_2 が少ない (61.4 wt%)。所定量の Na_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 (特級) をアルミナ乳鉢を用いて混合した後、白金のつぼに入れて、電気炉中で 1500°C に加熱した。バイコール型ガラスも $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ ガラスも、融液の粘性が非常に高いので、組成が様になっていない可能性が考えられた。そこで、いったん冷却して乳鉢で粉碎混合した後、再び 1500°C で熔融した。細かい泡がなくなってから、るつぽごと炉外放冷した後、ダイヤモンドの円筒砥石を用いて、直径約 1 cm 高さ約 2 cm の円筒形のガラスを削り出した。バイコール型ガラスの場合は、円筒試料を白金板上で 1000°C に加熱して扁平な円型に変形させ、炉外で空気を吹き付けて冷却したものをオリジナル試料とした。 $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ ガラスの場合は、 1000°C に加熱しても変形せず、また加熱によって表面層が変質してもろくなるので、るつぽから削り出したままのものをオリジナル試料とした。オリジナル試料を厚さ約 3 mm の平行板状に研磨し、金電極を真空蒸着した (ガード電極を設けた 3 電極構造)。試料に 100 V の直流電圧を印加し、定常電流から電気伝導度を、放電電流から誘電損率 ϵ'' を計算した。次に、いったん電極を削り落として、所定時間熱処理した後、炉外で空気を吹き付けて冷却した。バイコール型ガラスでは両面を軽く研磨し、 $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ ガラスでは表面の変質層を完全に削り落としてから、再び金電極を蒸着して、電気測定を行った。以下、同一試料に対して、同じ操作を繰り返した。

3. 実験結果

3.1 バイコール型ガラス

オリジナル試料は、無色透明である。オリジナル試料を様々な温度で熱処理したところ、 $600\sim 720^\circ\text{C}$ の温度範囲で、分相現象に特有な着色が認められた。青紫色の光が散乱されて、透過光は黄色である。着色したガラスを 750°C 以上の温度に熱すると、再び無色透明になった。 $525\sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲の熱処理で、電気的性質の変化が認められた。これらの予備の実験の結果から、同一試料を 650°C で繰り返し熱処理して、電気的性質の変化を詳しく調べることにした。

図2に、オリジナル試料と熱処理した試料の電気伝導度の対数 $\log \sigma_{\text{dc}}$ と、絶対温度の逆数 $1/T$ の関係が示されている。 $60\sim 150^\circ\text{C}$ の測定温度範囲で、測定点は直線に良くのっている。図3は、オリジナル試料の誘電率 ϵ' と、誘電損率 ϵ'' のスペクトルである。 $10^{-5}\sim 10^5$ Hz の広い周波数範囲に、ただ一つの誘電緩和が観察される。様々な温度で測定された誘電損率 ϵ'' の周波数依存性が、図4に示されている。ただし、図の横軸は周波数そのものではなく、周波数 f と電気伝導度 σ_{dc} の比である。異なった温度の測定点がほぼ重なり合っているから、誘電緩和の活性化エネルギーは、電気伝導の活性化エネルギーに等しい (横軸が

Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivity, σ_{dc} , in a Vycor-type borosilicate glass (T : absolute temperature).

Fig. 3. Dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, ϵ'' , as a function of frequency in a Vycor-type borosilicate glass (ϵ_0 : dielectric constant of vacuum).

Fig. 4. Spectra of dielectric loss, ϵ'' , in a Vycor-type borosilicate glass (f : frequency, σ_{dc} : electrical conductivity, ϵ_0 : dielectric constant of vacuum).

Fig. 5. Electrical properties in a Vycor-type borosilicate glass as a function of heat treatment time (ΔH : activation energy of electrical conduction, p : correlation factor defined by Eq. (2), f_m : dielectric relaxation frequency, $\Delta\epsilon$: magnitude of dielectric relaxation defined by Eq. (1), σ_{dc} : electrical conductivity, σ (2.5 ms): conductivity calculated from initial current at 2.5 ms).

f/σ_{dc} であるから)。図4のスペクトルは、 β が0.5のCole-Coleの式⁵⁾で、良く近似される。誘電緩和の強度 $\Delta\epsilon$ と相関係数 p は、次式で定義される。

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \epsilon_0 \Delta\epsilon \quad (1)$$

$$p = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi\epsilon_0\Delta\epsilon f_m} \quad (2)$$

ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ_s : 静誘電率, ϵ_∞ : 十分に高い周波数での誘電率 (高周波誘電率), σ_{dc} : 電気伝導度, f_m : 誘電損失 ϵ'' が最大となる周波数 (緩和周波数)。

オリジナル試料の $\Delta\epsilon$ は18, p は1.1である。以上のようなオリジナル試料の誘電緩和の性格は、一般の酸化ガラスの誘電緩和の性格と全く同じである。

図5に、60°Cにおける電気伝導度 σ_{dc} 、誘電緩和周波数 f_m 、電気伝導の活性化エネルギー ΔH 、誘電緩和の強度 $\Delta\epsilon$ 、及び相関係数 p が、650°Cでの熱処理時間の関数として示されている。なお、図中の σ (2.5 ms) については、後に説明する。図から分かるように、650°Cで6時間熱処理すると、緩和強度 $\Delta\epsilon$ が約1けた増加し、電気伝導度 σ_{dc} は1/3倍に、緩和周波数 f_m は約2けた減少する。Charles¹⁰⁾の結果と比較すると、熱処理による変化の向きは逆であり、また $\Delta\epsilon$ と f_m の変化率はずっと大きい。電気伝導の活性化エネルギーの変化は小さく、変化の幅は3.5%である。これは、Charlesの結果と同じである。図中には示されていないが、誘電緩和の活性化エネルギーも

Fig. 6. Normalized spectra of dielectric loss, ϵ'' , in a Vycor-type borosilicate glass (ϵ''_{MAX} : maximum ϵ'' , f : frequency, f_m : f of ϵ''_{MAX}). Solid line is a ϵ'' spectrum calculated from Cole-Cole's circular arc law with $\beta=0.5$.

ほとんど変化しない。図6に示されるように、 ϵ'' スペクトルの形は、熱処理によって変化せず、 β が0.5のCole-Coleの式⁵⁾(図中の実線)に良くのっている。また、図5で、(2)式で定義される相関係数 p の値は大きくは変化せず、一般の酸化物ガラスと同様に、1~2の範囲内に留まっている。以上のように、熱処理によって、電気伝導度 σ_{dc} 、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、及び誘電緩和周波数 f_m は大きく変化するが、誘電緩和と電気伝導の関係、及び誘電緩和時間分布は、一般の酸化物ガラスと同じままに保たれる。図5の650°Cで6時間熱処理した試料は着色しているが、これを1000°Cに加熱すると無色透明に戻った。これに対応して、図5の右端の黒い測定点のように、電気的性質もオリジナル試料とほとんど同じ状態になった。再び650°Cで熱処理すると、電気的性質は、図5と同じ向きに変化した。また、別に調合したガラスにも、同じような変化が観察された。

3.2 10Na₂O·90SiO₂ ガラス

オリジナル試料は、無色透明である。文献¹¹⁾を参考にして、721°Cに温度設定した電気炉中で熱処理すると、バイコール型ガラスと同様に、分相に特有な着色が観察された。一般の酸化物ガラスと同様に、広い緩和時間分布をもつ誘電緩和が観察され、その活性化エネルギーは電気伝導の活性化エネルギーと同じであった。表1に、721°Cの熱処理による、電気的性質の変化が示されている。10分間の熱処理によって、電気伝導度 σ_{dc} と誘電緩和周波数 f_m は増加し、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ は減少した。この変化の向きは、バイコール型ガラスと逆である。更に1時間まで熱処理しても、それ以上は変化しなかった。電気伝導の活性化エネルギーは誤差の範囲内で一定であり、(2)式で定義される相関係数 p は1に近い値に保たれた。表1の σ (2.5 ms)については、後に説明する。このような誘電緩和の性格は、一般の酸化物ガラスと全く同じである。熱処

Table 1. Electrical properties of 10Na₂O·90SiO₂ glass (ΔH : activation energy of electrical conduction, σ (2.5 ms): conductivity calculated from initial current at 2.5 ms, σ_{dc} : electrical conductivity, f_m : dielectric relaxation frequency, $\Delta\epsilon$: magnitude of dielectric relaxation defined by Eq. (1), p : correlation factor defined by Eq. (2)).

Heating time	ΔH (kJ/mol)	σ (2.5ms) (S/m)	σ_{dc} (S/m)	f_m (Hz)	$\Delta\epsilon$	p
0	67.7	2.1×10^{-10}	2.4×10^{-13}	1.1×10^{-4}	22	1.7
10min	67.0		4.9×10^{-13}	7×10^{-4}	15	0.8
1hour	67.2	2.2×10^{-10}	5.2×10^{-13}	7×10^{-4}	14	0.9

理時間が1時間を超えると、2章で述べた変質が内部まで及んで、試料は破壊した。

4. 考 察

4.1 バイコール型ガラス

4.1.1 不規則網目構造理論による説明

本節では、熱処理によるバイコール型ガラスの電気的性質の変化を、不規則網目構造理論に依拠したモデル^{1),4)}で説明するのは困難であることを示す。このモデルでは、誘電緩和周波数 f_m と誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が、次式で与えられる。

$$f_m = C_1 v_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3)$$

$$\epsilon_0 \Delta\epsilon = C_2 \frac{q^2}{kT} N \lambda^2 \quad (4)$$

q : キャリヤーの電気量, N : キャリヤー濃度, λ : 隣り合うキャリヤーサイト間の距離, H : サイト間のエネルギー障壁, v_0 : キャリヤーの熱振動数, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度。

C_1 と C_2 は無次元の定数であり、キャリヤーが二つのサイト間でジャンプするか、ジグザグな経路に沿ってジャンプするかで値が異なる。図5のように、オリジナル試料を650°Cで6時間熱処理すると、誘電緩和周波数 f_m が 3.4×10^{-2} 倍に低下し、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が8.5倍に増加する。

(3)式によれば、 f_m が低下する原因は、 v_0 の減少か、 E の増加である。実験結果によれば、 E は電気伝導の活性化エネルギー ΔH に等しい。オリジナル試料の ΔH は、97.9 J/molである。 v_0 が変化しないで、 f_m が 3.4×10^{-2} 倍になるとすれば、(3)式により、 $\Delta H (=E)$ が106.2 kJ/molに増加しなければならない。しかし、図5で、6時間熱処理した試料の ΔH は95.5 kJ/molであり、オリジナル試料とほとんど変わらない。 E が変わらないとすれば、 v_0 が2けた近く低下しなければならない。キャリヤーの熱振動数 v_0 がこれだけ大きく変化するとすれば、キャリヤーの周りの原子配列が相当に変わっているはずである。

それにもかかわらず、サイト間のエネルギー障壁 E がほとんど変わらないことは考えられない。(4)式によれば、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が8.5倍になるのは、キャリア濃度 N が8.5倍になるか、サイト間距離 λ が2.9倍になるときである。この場合にも、 E がほとんど変化しないことは考えにくい。以上のように、今回の実験結果を、不規則網目構造理論に依拠したモデルで説明することは困難である。

4.1.2 伝導路構造による説明

バイコール型ガラスの分相速度は極めて速く、融液を水に投じる程度の急冷法では、分相を阻止できないことが知られている⁹⁾。Charles¹⁰⁾も、NMRの測定から、融液をアルミニウムブロックを用いて急冷したガラスが分相していることを確認している。今回の実験のオリジナル試料は1000°Cから空気を吹き付けて冷却したものであるから、既に分相が起きていると考えて良い。3.1節で述べたように、オリジナル試料には、分相に特有な着色が観察されない。しかし、分相が起きていても、相の径が可視光の波長に比べてずっと小さければ、二つの相の屈折率の差による可視光の散乱は起きない。図2のように、 $\log \sigma_{dc}$ と $1/T$ の間に、直線関係が成立している。一般に、分相しているガラスにこのような直線関係が成立するのは、次のいずれかの場合である。

- (1) 二つの相の電気伝導度が、どの温度でも等しい。
- (2) 二つの相の電気伝導度は異なっているが、電気伝導の活性化エネルギーが等しい（電気伝導度の比が、温度に依存しない）。
- (3) 二つの相の電気伝導度が大きく異なり、電気伝導度が大きい方の相は連続している（伝導路構造）。

バイコール型ガラスの二つの相の組成は大きく違っているから、(1)と(2)の可能性は考えられない。したがって、ホウ酸ナトリウム相とシリカ相のどちらか一方を伝導路、他方を非伝導領域とする伝導路構造が形成されていると結論できる。3.1節に示したように、観察された誘電緩和の性格は一般の酸化物ガラスの誘電緩和の性格と全く同じであるから、1章に示した理由により、この誘電緩和は絡み合い型伝導路構造に起因すると解釈することが可能である。この節では、この仮定の基に、熱処理による電気的性質の変化を、伝導路構造の理論に基づいて説明する。

図5のように、電気伝導の活性化エネルギーは、熱処理によってほとんど変化しない。Charles¹⁰⁾も同じ結果を得ており、このことから、“連続ネットワーク”（伝導路）の電気伝導度と体積比率は、熱処理によって変化しないと結論している。この結論は、電圧を印加した直後の電流の測定結果からも支持される。伝導路構造の理論によれば、直流電圧を印加した直後の電流は、伝導路の電気伝導度と体積の積に比例し、伝導路の形には依存しない⁷⁾。図5に、バイコール型ガラスに直流電圧を印加してから2.5 ms後の電流から計算された伝導度、 σ (2.5 ms)、が示されている（誘電緩和周波数 f_m の逆数を緩和時間と定義すれば、緩和時間は2.5 ms よりも5けた以上大きい）。図5で、 σ (2.5 ms) は熱処理によってほとんど変化していな

いから、伝導路の体積と電気伝導度の積は一定である。このことから導かれる最も自然な結論は、伝導路の体積と電気伝導度の両方が変化しないことである。伝導路構造の理論によれば、伝導路の幾何学的構造を「形」と「寸法」に分けると、形が相似に保たれたまま寸法が変化しても、電気伝導度と誘電緩和は変わらない。以上より、熱処理によって伝導路の形が変化することが、電気的性質の変化の原因であると結論される。

図5のように、電気伝導度 σ_{dc} は、電圧印加直後の伝導度 σ (2.5 ms) に比べて非常に小さい。伝導路構造の理論によれば、このような場合には、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \left(\frac{v_c}{v_n} + \frac{1}{E_0} \int_{v_n}^{\infty} \Delta E^2 dv \right) \quad (5)$$

ただし、試料の厚さと面積をそれぞれ1としてある。また、 v_c : 伝導路の体積比率、 v_n : 非伝導領域の体積比率、 E_0 : 単位厚さ当たりの印加電圧、 ΔE : 定常状態における非伝導領域の局所電場と平均電場との差、 ϵ_{∞} : 高周波誘電率、 ϵ_0 : 真空の誘電率。

図5のように、650°Cでの熱処理によって、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が増加する。前述のように伝導路の体積が熱処理によって変化しないならば、(5)式右辺の v_c と v_n はそれぞれ一定である。したがって、熱処理による $\Delta\epsilon$ の増加は、右辺の積分値の増加による。この積分値が大きくなることは、非伝導領域の局所電場が、より不均一になることを意味する。前報^{7),8)}で示したように、絡み合い型伝導路構造には多数の袋小路が存在し、それが局所電場を極めて不均一にしていると推定される。したがって、熱処理によって、伝導路に占める袋小路の体積比率が増えたり、より複雑に入り組むなどして、袋小路構造が発達すると考えると、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ の増加を説明できる。直流電圧下の定常電流は、伝導路の袋小路になっていない経路に沿って流れる。したがって、伝導路に占める袋小路の体積比率が増加したり、定常電流の経路の曲がりが大きくなって経路が長くなると、電気伝導度が減少する。事実、図5のように、電気伝導度は熱処理によって減少する。

前報⁷⁾で、伝導路構造の誘電緩和を、近似的なモデルを用いて数値計算した。このモデルでは、電極と平行な平面上の伝導路の断面積 S が電極からの距離の関数であるとして、 S を次のように与えた。

- (1) S の最大値と最小値を、 S_{MAX} 及び S_{MIN} とする。
- (2) S の対数が $\log S$ と $\log S + d \log S$ の間にある、電極と平行な層の厚さの和を $F d \log S$ として、 F を次式で与える。

$$F = a \log S + b \quad (a, b: \text{定数}) \quad (6)$$

(6)式の a がゼロに近くて、 S の最大値と最小値の比である S_{MAX}/S_{MIN} が非常に大きい場合に、酸化物ガラスの誘電緩和に近い性格を持つ誘電緩和が得られた。図7に、伝導路の体積比率を一定として、 f_m 及び $\Delta\epsilon$ と、 a 及び S_{MAX}/S_{MIN} の関係が示されている。図から明らかなように、 S_{MAX}/S_{MIN} と a が大きくなるほど、 $\Delta\epsilon$ は増加し、 f_m

Fig. 7. Dielectric relaxation frequency, f_m , and magnitude of relaxation, $\Delta\epsilon$, obtained from a model calculation (S_{MAX}/S_{MIN} : the ratio of the maximum to the minimum of the cross-sectional area of the conducting path, a : the constant included in Eq. (6)).

は低下する。一方、実験結果によれば、図5のように、熱処理によって誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ が約1けた増加し、誘電緩和周波数 f_m が2けた近く減少している。この $\Delta\epsilon$ と f_m の変化の向きは、モデル計算で S_{MAX}/S_{MIN} と a が大きくなる時の変化の向きと同じである。前報⁷⁾で考察したように、モデル計算の結果を現実の伝導路構造にあてはめると、 S_{MAX}/S_{MIN} が大きくなることは、直流電圧下の定常状態における局所電場の最大値と最小値の比が大きくなることに対応する。また、 a が大きくなることは、弱い局所電場が生じている領域の体積比率が増えることに対応する。絡み合い型伝導路構造では、定常電流の経路上の遠く離れた2点から分かれた袋小路が出合う場所（非伝導流域）に強い電場が生じ、弱い電場は袋小路の内部に生じる。したがって、 a と S_{MAX}/S_{MIN} とが大きくなることは、袋小路の体積比率が増加し、また遠くから分かれた袋小路が出合う確率が増えることであると解釈される。これは、前述した、袋小路構造の発達という説明と一致する。また、モデル計算の結果によれば、 a と S_{MAX}/S_{MIN} が広い範囲で変化しても、(2)式で定義される相関係数 p は、1に近い値に保たれる (0.5~1.5)。一方、今回の実験でも、図5のように、熱処理によって $\Delta\epsilon$ や f_m が1けたも2けたも変化するにもかかわらず、 p の値は1~2の範囲に留まっており、モデル計算の結果とほぼ一致している。

以上のように、

- (1) バイコル型ガラスの二つの相の電気伝導度が大きく違って、絡み合い型の伝導路構造が形成されている。
- (2) 観察された誘電緩和は、伝導路構造に起因する。
- (3) 熱処理によって、伝導路の形は変化するが、伝導路の電気伝導度と体積比率は変化しない。
- (4) 熱処理によって、伝導路の袋小路構造が発達する。

と考えると、実験結果をうまく説明することができる。

図3のように、広い周波数域にただ一つの誘電緩和が観察され、それは伝導路構造に起因するとして説明された。したがって、バイコル型ガラスのホウ酸ナトリウム相は固有の誘電緩和を持たないと結論することができる。バイコル型ガラスのホウ酸ナトリウム相に、調合したすべての Na_2O と B_2O_3 が含まれているとすれば、ホウ酸ナトリウム相の Na_2O 含有率は24 mol%である。また、7930多孔質ガラスのカタログにあるように、シリカ相に3%の B_2O_3 が含まれるとすれば、22 mol%である。22~24 mol%の Na_2O を含むホウ酸ナトリウムガラスの電気伝導の活性化エネルギーは65~75 kJ/mol であり³⁾、バイコル型ガラスより20~30 kJ/mol も低い。このことは、バイコル型ガラスの $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 相の電気的性質が、同じ組成のホウ酸ナトリウムガラスと違っていることを示している。したがって、ホウ酸ナトリウムガラスに誘電緩和が観察されることを理由に、バイコル型ガラスのホウ酸ナトリウム相が固有の誘電緩和を持つと考える必要はない。

4.2 10Na₂O·90SiO₂ ガラス

表1のように、721°Cの熱処理によって、誘電緩和周波数 f_m が約6倍に大きくなる。 f_m が(3)式で与えられるとすれば、サイト間のエネルギー障壁 E がオリジナル試料よりも3.4 kJ/mol 大きくなるか、あるいはキャリアの熱振動数 ν_0 が6倍に増加しなければならない。しかし、表1のように、電気伝導の活性化エネルギー ΔH ($=E$) は、誤差の範囲内で変化しない。また、 ν_0 が6倍も増加するような構造の変化が起きているにもかかわらず、 E が変化しないことは考えにくい。このように、10Na₂O·90B₂O₃ ガラスの場合にも、熱処理による変化を、不規則網目構造理論に依拠するモデルで説明することは困難である。

この組成のガラスを721°Cで熱処理すると、ナトリウムが多い相と少ない相に、絡み合い構造型の分相を起こすことが報告されている¹¹⁾ (図1は、その報告の電子顕微鏡写真からスケッチしたものである)。したがって、観察された誘電緩和は、分相による絡み合い型伝導路構造に起因すると解釈することができる。表1のように、電気伝導度 σ_{dc} は熱処理によって約2倍に増加するが、電圧印加直後の伝導度 σ (2.5 ms) はほとんど変化しない。また、前述のように、電気伝導度の活性化エネルギーは一定である。したがって、4.1.2項と同じ考察から、オリジナル試料は既に分相していて、熱処理によって伝導路の体積比率と固有の電気伝導度は変化せず、伝導路の形が変化すると考えられる。表1のように、熱処理による電気伝導度、誘電緩和周波数及び誘電緩和強度の変化の向きは、図5のバイコル型ガラスの場合と逆である。4.1.2項の考察から、このことは、熱処理によって伝導路の形がより単純になることを示している。また、相固有の誘電緩和が存在する兆候は、認められない。

5. 結 論

Corning 7930多孔質ガラスの原ガラスである、分相したホウケイ酸ガラス（バイコール型ガラス）の電気的性質を調べ、以下の結果が得られた。

① 広い周波数範囲に、ただ一つの誘電緩和が観察され、その性格は一般の酸化物ガラスの場合と全く同じであった。

② 650°Cの熱処理によって、電気伝導度は1/3倍に、誘電緩和周波数は2けた減少し、誘電緩和強度は1けた増加した。

③ 電気伝導の活性化エネルギーと、直流電圧を印加した直後の伝導度は、熱処理によってほとんど変化しない。

④ 電気伝導の活性化エネルギーは、ホウ酸ナトリウム相と同じ組成のホウ酸ナトリウムガラスよりも、ずっと大きい。

⑤ 誘電緩和の原因を不規則網目構造に求めるモデルで、熱処理による電気的性質の変化を説明することは困難である。

これらの結果を考察して、以下の結論が得られた。

(1) 観察された誘電緩和は、分相による絡み合い型伝導路構造に起因する。

(2) 熱処理によって、伝導路の体積比率と固有の電気伝導度は変化せず、伝導路の形が変化する（袋小路構造が発達する）。

(3) ホウ酸ナトリウム相は、同じ組成のホウ酸ナトリウムガラスと電気的性質が異なり、固有の誘電緩和を持たない。

10Na₂O・90SiO₂の実験結果も、観察された誘電緩和が分相による絡み合い型伝導路構造に起因し、相固有の誘電緩和が存在しないことを示唆している。

分相現象は、今回取り上げたガラスのほかにも、多くの酸化物ガラスに観察されている^{9),11)}。このことと今回の実験結果から、酸化物ガラスが分相現象に関連した何らかの不均質構造を持ち、伝導路構造が形成されていることが誘電緩和の原因であると考えられる。誘電緩和を、液相温度までの高い温度領域で精度良く測定することができれば、より深い手がかりが得られる可能性がある。

文 献

- 1) A. E. Owen, "Progress in Ceramic Science", Vol. 3, Ed. by J. E. Burke, Pergamon Press (1963) pp. 155-89.
- 2) H. Namikawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**, 173-95 (1975).
- 3) H. Namikawa, Research of the Electrotechnical Laboratory, No. 757 (1975).
- 4) K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 145-49 (1981).
- 5) 岡 小天, 中田 修, "固体誘電体論", 岩波書店 (1960) pp. 80-188.
- 6) K. Yamamoto and H. Namikawa, *Jpn J. Appl. Phys.*, **27**, 1845-51 (1988).
- 7) K. Yamamoto and H. Namikawa, *Jpn J. Appl. Phys.*, **31**, 3619-26 (1992).
- 8) 山本和直, 並河 洋, セラミックス論文誌, **101**, 174-79 (1993).
- 9) 境野照雄, "多孔材料", 近藤連一編, 技報堂 (1973) pp. 263-97.
- 10) R. J. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 559-63 (1964).
- 11) 守屋喜郎, 大阪工業技術試験所報告, No. 339 (1971).