フッ素をドーブしたシリカガラスの弾性異常とその構造

平尾一之・河野貴史・田中勝久・曾我直弘

京都大学工学部工業化学科, 606 京都市左京区吉田本町

Elastic Anomaly and Structure of F-Doped Silica Glass

Kazuyuki HIRAO, Takashi KAWANO, Katsuhisa TANAKA and Naohiro SOGA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

[Received January 14, 1991; Accepted March 22, 1991]

A new measuring system of elastic properties at low temperatures from 4.2 K was constructed by using the cubic resonance method. F-doped silica glasses developed for optical fiber were employed to obtain the elastic constants and their temperature and pressure coefficients. It was found that the elastic constants decreased and that the abnormal behavior of temperature and pressure coefficient was enhanced with an increase in fluorine content. These were explained in terms of the open structure of silica glass.

Key-words : F-doped silica glass, Elastic constant, Elastic anomaly, Cubic resonance method, Glass structure, Transverse vibration, Internal friction

1. 緒 言

シリカガラスは化学的安定性や光透過性に優れ、光通信用光ファイバー材料としての利用価値が高い。またシリカガラスにフッ素をドーブするとドーブ量によって屈折率の低下量を自在にコントロールできることから、フッ素をドーブしたシリカガラスは光ファイバーのクラッド材として利用されている。ところでこのフッ素をドーブしたガラスに対しては、従来、屈折率や光透過性などの光学的性質の測定や、NMR を用いてガラス中のフッ素の結合状態に関する研究などが行われてきたが^{1),2)}、実用上重要である機械的性質に関する報告例は少ない。特に弾性的性質において、フッ素のドーブ量に対して弾性率がどのように変化するか、また室温付近で弾性率の温度係数が正となるいわゆる「弾性異常」^{3)~5)}が、フッ素と酸素の共存によりどう変化するかを調べることはガラス構造の観点からも興味深い。そこで本研究では、フッ素をドーブしたシリカガラスの弾性率及びその温度係数、圧力係数を測定し、フッ素ドーブによるガラスの構造変化と弾性的性質との関係を考察することを目的とした。また、弾性率の極低温下での測定のために、4.2 K から使用可能な立方体共振法による極低温用弾性率測定装置を開発したので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 立方体共振法による極低温用弾性率測定装置の試作

立方体共振法や球振動法は、試料の共振スペクトルが弾

性体試料の弾性定数に依存することを利用した弾性率測定方法であり、直接に歪を測定する静的な方法に比較すると極めて精度の高いことが特徴である。等方性固体の弾性率を測定するための立方体共振法の理論は Demarest によって示され⁶⁾、1 mm 角程度の微小な立方体試料でも弾性率を簡便かつ高精度に測定可能なことから、室温付近でガラス非晶質やセラミックス多結晶の弾性率測定に使用されている。

本研究で試作した極低温域弾性率測定装置の概要を図 1 に示す。システムは高真空液体ヘリウム容器（大阪酸素工業）、トランスファーチューブ、クライオスタット本体、温度コントローラ（Oxford Instrument 社）及びサンプルホルダーからなる。クライオスタット及びトランスファーチューブは 10^{-5} Torr 以下に保持し真空断熱した。また図 2 に示したサンプルホルダー部は、熱伝導媒体として室温で一気圧のヘリウムガスを封入し 4.2 K までの冷却を可能とした。

温度調節用には Rh-Fe 抵抗体を用い、四端子法による抵抗測定で測温を行っているが、より正確な試料測温のために Au-Fe (0.07%)/Chromel 熱電対を使用し、液体窒素温度を基準とする起電力から試料温度を測定した。圧電

Fig. 1. Block diagram of the cryostat used for liq. He temperature measurement.

Fig. 2. Sample holder for measuring the elastic constants using cube resonance method.

変換素子としては両面に電極を蒸着した横振動のチタン酸バリウム圧電体 ($7.0 \times 7.0 \times 0.5$ mm) を使用し, 片面を銀ペーストで接着した後, 接地電極と電磁気シールドを兼ねたアルミホイルで固定した. また, 極低温下で試料に対する荷重変動による共振周波数変化を避けるために, 上部圧電体への信号線は, 銀ペーストコーティングを施した直径0.25 mm の絹巻銅線を使用し, 無荷重に近い状態で測定を行った.

図3はフッ素を0.9 wt% ドープしたシリカガラスの立方体試料 ($2.270 \times 2.275 \times 2.269$ mm) の, 各モードに対応する4.5 K での共振スペクトルである. このような S/N 比の高いスペクトルが4.2 K から室温まで連続的に観測された. また共振ピークの分裂は測定試料の立方体からのわずかな寸法のずれに基づくものであり, 測定方法の本質的な問題ではない. なお共振スペクトルからの音速や弾性率の算出については, 既に報告しているので省略する^{7)~9)}.

本研究以前に立方体共振法により4.2 K から室温まで連続的に弾性率が測定された例はなく, この測定装置の信頼性を確認するために, 超音波干渉法で測定されたデータとの比較を行い, 図4に示した. 測定試料はいずれもシリカガラスである. 縦波音速 V_l 及び横波音速 V_t は, 実線で示した Vacher らの超音波干渉法による測定値¹⁰⁾と比較すると, いずれも1~1.5%程度の高い値を示すが, 温度依存性は極めて類似していることから, 十分に信頼性のある測定結果が得られたと考えられる.

2.2 弾性率測定

測定には, 住友電気工業で VAD 法により作製されたフッ素ドープ量の異なる四種類のシリカガラス光ファイバプリフォームを用いた. フッ素ドープ量は質量パーセントで, 0, 0.6, 0.9, 3.2の4種類である. それぞれを FS-0, FS-1, FS-2, FS-3と略す.

Fig. 3. Ultrasonic resonance spectrum of 0.9 wt% F-doped SiO_2 glass at 4.5 K and their corresponding vibration modes.

Fig. 4. Temperature dependence of the longitudinal and transverse wave velocities. Solid line shows the results by pulse echo method after Vacher et al.¹⁰⁾

これらの弾性率を立方体共振法で測定した. プリフォームから2 mm~5 mm の立方体を成形し, 粒径0.3 μm のアルミナ粉末で研磨したものを測定試料とし, 4.2 K から室温の温度範囲で約10 K ごとに測定した. 測定法及び音速, 弾性率の計算法については既に述べたので省略する. なお, 弾性率の温度係数は V_t と V_l の温度係数を含む次式により求められた. ここで α は線熱膨張係数である.

$$\frac{1}{v_{i0}} \frac{dv_i}{dT} = \alpha + \frac{1}{f_{i0}} \frac{df_i}{dT} \quad (i=t \text{ or } l) \quad (1)$$

$$\frac{1}{G_0} \frac{dG}{dT} = \frac{2}{v_{t0}} \frac{dv_t}{dT} - 3\alpha \quad (2)$$

$$\frac{1}{K_0} \frac{dK}{dT} = \left[2 \left(3v_{l0} \frac{dv_l}{dT} - 4v_{t0} \frac{dv_t}{dT} \right) / (3v_{l0}^2 - 4v_{t0}^2) \right] - 3\alpha \quad (3)$$

$$\frac{1}{E_0} \frac{dE}{dT} = \left(\frac{G_0}{K_0} \frac{dK}{dT} + 3 \frac{K_0}{G_0} \frac{dG}{dT} \right) / (3K_0 + G_0) \quad (4)$$

しかし、立方体共振法では加圧下の測定が困難なので、弾性率の圧力係数の測定には超音波干渉法を用いた⁹⁾。すなわち、プリフォームからダイヤモンドカッターで切り出した長さ約2.5 cmの棒状試料を用い、研磨した端面に電極としてPt-Rhを蒸着した後、縦波音速と横波音速測定用にそれぞれ12 MHzのX-cut及び10 MHzのY-cutの水晶発振子を取り付けて測定を行った。試料への加圧はケロシンを圧力媒体として用い、15°Cで0.1 MPaから100 MPaの圧力範囲で約10 MPaの間隔ごとに加圧して各静水圧下で10分間保持した後干渉周波数 f を測定した。弾性率の圧力係数は干渉周波数の圧力係数を用いて次式により求めた。

$$\frac{1}{v_{i0}} \frac{dv_i}{dP} = -\frac{1}{K} + \frac{1}{f_{i0}} \frac{df_i}{dP} \quad (i=t \text{ or } l) \quad (5)$$

$$\frac{1}{G_0} \frac{dG}{dP} = 2 \left(\frac{1}{f_{t0}} \frac{df_t}{dP} \right) + \frac{1}{3K_0} (1 + 3\alpha\gamma T) \quad (6)$$

$$\frac{1}{K_0} \frac{dK}{dP} = \frac{1}{K_0} \left[2\rho v_l^2 \frac{1}{f_{l0}} \frac{df_l}{dP} - \frac{8}{3} \rho v_t^2 \times \frac{1}{f_{t0}} \frac{df_t}{dP} + \frac{1}{3} (1 + 3\alpha\gamma T) \right] \quad (7)$$

$$\frac{1}{E_0} \frac{dE}{dP} = \left(\frac{G_0}{K_0} \frac{dK}{dP} + 3 \frac{K_0}{G_0} \frac{dG}{dP} \right) / (3K_0 + G_0) \quad (8)$$

なお(1)から(8)式において、シリカガラスの熱膨張は極めて小さいため α を含む項は無視できると考えて計算した。

また、密度は、クレリシス-水系重液を用いた浮遊法で、屈折率はアッペ屈折計で測定した。更にIRスペクトルは試料粉末1 mgとKBr粉末150 mgを混合し、KBr錠剤法により測定した。一方、IR不活性な振動を検出する

ためのラマンスペクトルは、約 $4 \times 4 \times 20$ mmの棒状に試料を成形、研磨し、波長488 nmのアルゴンレーザーを励起光として測定を行った。なお、IRスペクトルについては77 Kでも測定を行い、室温での測定結果との比較を試みた。

3. 実験結果

3.1 密度及び屈折率の組成依存性

屈折率変化と密度をフッ素ドーブ量に対してそれぞれ図5に示す。組成に対して屈折率と密度は単調に低下した。このことからフッ素をドーブするとシリカガラスはより開

Fig. 5. Variation of refractive index and density as a function of fluorine content.

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 6. IR absorption spectra of F-doped SiO₂ glasses.

Fig. 7. Comparison of IR absorption spectrum at 77 K with room temperature.

Fig. 8. Raman scattering spectra of F-doped SiO₂ glasses.

Fig. 9. Subtraction of Raman scattering spectra of F-doped SiO₂ glasses from that of FS-0.

放的な構造をとると推察される。

3.2 IR吸収スペクトル

測定結果を図6に示す。Si-F伸縮振動に基づく吸収^{11)~13)}が 935 cm^{-1} に観測された。このピークはFS-0には現れず、ガラス中のフッ素量の増加とともに吸収強度が上昇することから、Si-F結合数の増加を反映している。

また、77 K及び室温でFS-3について測定したIR吸収スペクトルを図7で比較した。室温で 400 cm^{-1} から 1100 cm^{-1} の範囲で観察される三本の吸収ピーク位置は77 Kの場合に比べていずれも低波数側にシフトした。なお、 470 cm^{-1} のピーク分裂の原因は明らかでない。

3.3 ラマン散乱スペクトル

FS-0~3のガラスのラマン散乱スペクトルの測定結果を図8に示す。本研究と同様の系に関して各散乱ピークの帰属が試みられており^{11)~13)}、それらを参考にして解析を行った結果を表1にまとめて示した。更に、ピーク強度の組成依存性を明確にするために、組成に対する強度変化が小さい SiO_4 正四面体の対称伸縮振動に相当する 803 cm^{-1} のピーク強度を基準としてスペクトルの標準化を行い、FS-0との強度差を求め、図9に示す。Mulderの報告¹²⁾と同様、フッ素ドーピングにより新たなN1, N2の二つのピークが観測される。

935 cm^{-1} に現れるSi-F結合に基づくピークN2は、IRスペクトルと同じくフッ素量の増加とともに強度が上昇することから、Si-F結合数が増加したことを示している。 474 cm^{-1} のN1ピークもフッ素量とともに強度が上昇しており、Si-F結合に隣接する振動単位(SiO_3F)に基づく散乱ピークと考えられる。一方、 490 cm^{-1} のD1, 606 cm^{-1} のD2は表1に示したようにそれぞれ、 SiO_4 正四面体が頂点共有して形成される四員環、三員環の対称振動に帰属されているが^{14)~16)}、いずれもFS-0に比べて強度が低下することから、フッ素をドーピングすると歪の大きい三員環や四員環が形成されにくくなると思われるが、ピーク強度はフッ素量が増加してもそれほど低下せず、ほぼ一定であることから、フッ素量の大小と関係なくこの効果が現れることがわかる。

3.4 弾性率の組成依存性

0°C における音速及び弾性率の組成依存性を図10, 図11に示す。縦波音速 V_l 、横波音速 V_t 、ヤング率 E 、体積弾性率 K 、剛性率 G はフッ素量とともにいずれも単調に低下した。これはフッ素ドーピングによりガラス構造が一層開放的になったことが原因であると思われる。

3.5 弾性率の温度係数

音速や弾性率はいずれも図4と同様60~70 K付近に極小値を持つ下に凸の曲線的な変化をし、また100 K以上ではその傾きはほぼ一定となった。そこで150 K以上のデータを基に 0°C における音速の温度係数を最小自乗法で算出し、(1)~(4)式に基づいて音速、弾性率の温度係数を計算し、図12に示した。温度係数の符号はいずれも正で異常性を示し、その値はフッ素量とともに上昇して異常性が一層顕著になることがわかった。

3.6 弾性率の圧力係数

干渉周波数 f は圧力に対して直線的に低下したので、傾きを最小自乗法で計算して f の圧力係数とし、(5)~(8)式に基づいて音速及び弾性率の圧力係数を求めた。その結果

Table 1. Peak assignment of Raman scattering spectra.

Wave Number/ cm^{-1}	Peak Assignment
428	Si-O-Si rocking vibration
473	$\text{SiO}_3\text{-F}$ group
500	four-membered rings
606	three-membered rings
801	SiO_4 symmetric stretching vibration
942	Si-F stretching vibration
1063	asymmetric Si-O-Si stretching vibration
1185	"

Table 2. Physical properties of F-doped SiO_2 glasses.

sample name	FS-0	FS-1	FS-2	FS-3
F /wt%	0.00	0.58	0.86	3.20
d / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.204	2.199	2.197	2.179
V_a / $\text{cm}^3(\text{g}\cdot\text{atom})^{-1}$	9.087	9.111	9.120	9.206
Δn	0.000	-0.192	-0.288	-0.860
$\alpha \cdot 10^7$ / K^{-1}	2.76	3.40	3.50	4.34
V_t / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	3.792	3.766	3.762	3.384
V_l / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	6.049	5.959	5.945	5.457
G /GPa	31.70	31.19	31.10	24.94
K /GPa	38.39	36.69	36.20	31.62
E /GPa	74.58	72.91	72.53	59.25
$dV_t/dT/V_t \cdot 10^4$ / K^{-1}	0.603	0.741	0.754	1.057
$dV_l/dT/V_l \cdot 10^4$ / K^{-1}	0.979	1.204	1.178	1.567
$dG/dT/G \cdot 10^4$ / K^{-1}	1.200	1.472	1.499	2.093
$dK/dT/K \cdot 10^4$ / K^{-1}	2.757	3.347	3.287	4.137
$dE/dT/E \cdot 10^4$ / K^{-1}	1.544	1.897	1.908	2.532
$dV_t/dP/V_t \cdot 10$ / GPa^{-1}	-0.793	-0.887	-0.876	-1.008
$dV_l/dP/V_l \cdot 10$ / GPa^{-1}	-0.968	-1.086	-1.207	-1.134
$dG/dP/G \cdot 10$ / GPa^{-1}	-0.981	-1.139	-1.111	-1.283
$dK/dP/K \cdot 10$ / GPa^{-1}	-1.717	-1.990	-1.759	-1.801
$dE/dP/E \cdot 10$ / GPa^{-1}	-1.140	-1.327	-1.255	-1.391

Fig. 10. Variation of sound velocity as a function of fluorine content.

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 11. Variation of elastic moduli as a function of fluorine content.

Fig. 12. Temperature derivatives of both sound velocities and elastic moduli for F-doped SiO₂ glasses.

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 13. Pressure derivatives of both sound velocities and elastic moduli for F-doped SiO₂ glasses.

Fig. 14. Schematic diagram showing the two-dimensional analogues illustrating the possibility of motion of oxygen atoms in a random network (after Anderson).

をフッ素量に対してプロットしたのが図13である。シリカガラスは弾性的に異常性を示し、圧力上昇とともに音速や弾性率は低下することが知られているが¹⁶⁾、フッ素をドーブしたシリカガラスでも同様に圧力係数はいずれも負で異常性を示し、またフッ素量とともにその値は低下して異常性が一層顕著に現れるということがわかった。なお、密度、屈折率変化、種々の音速や弾性率、及びその温度係

数や圧力係数の値をまとめて表2に示した。

4. 考 察

4.1 音速及び弾性率の組成依存性

まず、音速及び弾性率の組成依存性について検討する。従来より、シリカガラスにフッ素をドーブすると Si-F 結合の形成によりネットワークが分断されるといわれていた

が^{13),17)}, 本研究においてもこの考え方を支持する結果が IR スペクトルやラマンスペクトルの測定から得られた. シリカガラスは SiO_4 正四面体を構造単位とし, 頂点共有により三次元網目構造を形成しているため網目間の空隙が大きいと考えられるが, フッ素ドープにより Si-O-Si 結合の代わりに Si-F 結合が生じる結果ガラス構造が更に開放的となり, 密度や屈折率, 及び弾性率が低下したと言える.

ところで, このようなフッ素ドープによるガラス構造の開放化に関するモデルが妥当ならば, 構造変化に対し音速や弾性率よりも敏感なパラメータである, 温度係数や圧力係数の組成依存性についてもこのモデルに基づいて説明できると考えられる.

4.2 フッ素ドープシリカガラスの弾性異常

通常, 多くの固体は室温付近で音速や弾性率の温度係数は負, 圧力係数は正となる. ところが SiO_2 , GeO_2 , BeF_2 などのガラスは, 逆に弾性率の温度係数が正, 圧力係数が負となる異常性を示す⁴⁾. このような弾性異常を示すガラスに共通の特徴は, 正四面体を構造単位とし, ランダムな頂点共有により三次元網目構造を形成しているために, ガラス網目構造間の空隙が大きく開放的な構造をもつという点である. 図14のシリカガラスの2次元構造をもちいて次のように説明を試みた. 基礎となる事実として, (1)後述するように内部摩擦が40 K 付近に観測される, (2)77 K に比べ300 K では原子間結合力が低下する. つまり Si-O の伸縮振動が起こりやすくなっている, があげられる. (1)より, 40 K までは, 図14(a)のような横ずれ振動は起こりにくい, それ以上の温度では格子振動をさせると, 酸素原子は自由に行き来できると考えられる. 自由に行き来できない低温では格子振動としての伸縮形態として(b)も起こりうるがほとんどが Si-O 距離に従って伸縮が支配される. そのため40 K 以下では一般の固体と同様に温度上昇とともに(結合力低下に従い)弾性率は低下する. 一方, 40 K 以上になると(a)の振動が起こりうる, その結果, Si-Si 距離は大きく変化する. この状態が可能な温度で T_1 から T_2 へ温度を上げると横ずれ振幅が大きくなり, 平均距離 L は(c)のように $L_1 > L_2$ と収縮状態となり, 音速が上昇し, 弾性率もあがる. これはこの構造が横ずれ振動できるのに十分な空間があるために起こるともいえる. 一方, 負の圧力係数も同様に説明できる. つまり, 高圧にすると, 横ずれ振動がおこりにくくなり, すなわち, 上記のような変化をする結合がへり, 圧力を加えない状態にくらべて T_2 から T_1 へと変化したことと同様になり, 弾性率は下がる. また, シリカガラスの熱膨張率が150 K 以下で負であることも, 同様の理由に基づいて理解できる. 更に, 室温付近では音速や弾性率の圧力係数は負であるが, 加えられた圧縮エネルギーは結合距離の圧縮により消費されるよりも横ずれ振動に消費され, その結果変位しない架橋酸素の数が増加するので音速や弾性率は圧力とともに低下すると考えられる.

一方, このような異常性は網目修飾カチオンを導入する

と次第に消失することが知られている. Manghnani らは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラスに関して弾性率の温度依存性などを研究し¹⁸⁾, 図15のように Na_2O 分率の上昇に伴って弾性率の温度係数は低下するとともに, 10~20 mol% 付近でその符号が正から負へと変化して異常性が消失することを明らかにした. Na^+ イオンは Si-O 結合を切断すると同時にシリカガラス網目構造間の空隙を充填するので, Na^+ イオンの導入により架橋酸素原子の横ずれ振動が規制され, 異常性が消失したと考えられる.

これに対し本研究のフッ素をドープしたシリカガラスでは, フッ素と酸素という二種類のアニオンがガラス中に共存している点で異なる. シリカガラスにフッ素をドープすると, アルカリドープの場合とは対照的に密度の低下が観察されたことから, フッ素はガラスネットワークを切断するだけで網目空隙の充填には寄与していないことが推察される. そこで, フッ素をドープしたシリカガラスの構造モデルを図16に示した. フッ素は SiO_4 四面体から形成され

Fig. 15. Temperature derivatives of both shear modulus G and bulk modulus K for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses (after Manghnani¹⁸⁾).

Fig. 16. Schematic diagram showing the open structure of F-doped glass network. Fluorine atoms hardly enter the voids but break the network structure.

る多員環を開環し網目構造を分断するとともに、 O^{2-} の配位多面体と電氣的に陰性なフッ素との相互反発のため網目間隙が拡大される。シリカガラスの弾性異常は、開放構造により可能となる架橋酸素原子の横ずれ振動が原因であるならば、フッ素ドーブによるガラス網目構造の開放化のため架橋酸素原子の自由度が上昇し、フッ素をドーブしない場合に比べて弾性異常が更に顕著になると考えられるが、この推論と図12及び図13に示した測定結果とは良く一致する。

異常性が顕著になった理由に関して更に詳細な検討を行う。図7のように、室温と77 Kの赤外吸収スペクトルを比較しても、温度上昇につれて原子間結合力は低下しており異常性は確認されなかった。したがって顕著な弾性異常は原子間結合のような短範囲構造の異常性に基づくのではなく、中～長範囲構造変化、すなわちガラス構造の開放化が原因であると考えられる。また図9のラマンスペクトルからは、フッ素によって三員環や四員環の形成が妨げられ、局所的な歪が生じにくいいため、フッ素をドーブしない場合よりも架橋酸素原子の自由度が大きいことが示唆された。そこで、次に架橋酸素の横ずれ振動に関するポテンシャルを検討する。図17に、フッ素ドーブによるポテンシャル曲線の変化を模式的に示した。シリカガラス及びフッ素をドーブしたシリカガラスの横ずれの活性化エネルギーをそれぞれ、 ΔE_S 、及び ΔE_{FS} とする。ガラス構造中に三員環や四員環が少なく局所的な歪が小さいことや、フッ素ドーブによるガラス構造の開放化のため、 $\Delta E_S > \Delta E_{FS}$ となると考えられる。その結果横ずれ振動の励起確率 $\exp(-\Delta E/RT)$ が上昇して、フッ素ドーブにより異常性が更に顕著になったと推論できる。

ところで、シリカガラスでは架橋酸素原子の横ずれ振動に基づく超音波領域のエネルギー吸収（内部摩擦）ピークが40 K付近に観測されることも知られており、Andersonらはピーク温度の周波数依存性から、その活性化エネルギーが5.2 kJ/molであることを既に明らかにしている³⁾。これまでに提示したモデルに基づけば、フッ素ドーブに伴い活性化エネルギーは当然低下すると考えられる。

Fig. 17. Schematic diagrams of potential energy curve for the bridging Si-O bond.

Fig. 18. Arrhenius plot of the maximum attenuation frequency for FS-3. Solid line shows the result of SiO_2 glass after Kirkjjan et al.¹⁶⁾

そこで提案したモデルの正当性を確認するため、フッ素量が最大のFS-3について内部摩擦測定を行った。内部摩擦 Q^{-1} は立方体あるいは直方体の共振周波数 f と共振ピークの半値幅 Δf から(9)式により求められる。

$$Q^{-1} = \Delta f / \sqrt{3}f \quad (9)$$

更に内部摩擦のピーク温度を T_1 、気体定数を R とすると次のようなアレニウス型の関係式が成立する。

$$f = f_0 \exp(-\Delta E/RT_1) \quad (10)$$

本研究で内部摩擦の絶対値を正確に求めるには至らなかったが、 T_1 に相当する Q^{-1} のピーク位置を求めることができた。(10)式に基づいて測定結果の解析を行い図18に示した。直線の傾きから活性化エネルギーを計算すると、 $\Delta E_{FS} = 3.3$ kJ/mol となり、シリカガラスに比べて30%以上も低い値が得られ、図のようなポテンシャルモデルの妥当性が示された。したがって、弾性異常はこのような活性化過程に基づく振動を有する開放的なガラスに特有の現象であり、異常性の大小は、架橋酸素原子の横ずれ振動の活性化エネルギーによって支配されることが明らかになった。

5. 結 論

今回試作した立方体共振法による弾性率測定装置を使用し、フッ素をドーブしたシリカガラスの弾性的性質に関して、以下の結論を得た。

(1) 4.2 K から室温以上の温度範囲で連続的に使用可能な、立方体共振法による弾性率測定装置を試作し、信頼性の高い測定結果を得た。

(2) シリカガラスにフッ素をドーブすると、フッ素はSi-F結合を形成してネットワーク形成を妨げ、三員環や四員環が生じにくい構造になるため一層開放的になり、密度や弾性率は低下する。

(3) シリカガラスにフッ素をドーブすると、シリカガラスの弾性異常が顕著になった。また内部摩擦測定の結果、フッ素量が3.2 wt%の試料については、架橋酸素原子の横ずれ振動の活性化エネルギーがシリカガラスより30%以上も低い3.3 kJ/molであり、異常性が顕著になる

ことが説明できた。

謝 辞 最後に、本研究の試料を提供して頂いた住友電工(株)の石黒洋一氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) T. M. Duncan, D. C. Douglass, R. Csencsits and K. L. Walker, *J. Appl. Phys.*, **60**, 130-36 (1986).
- 2) S. Yonemori, A. Masui and M. Noshiro, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 863-70 (1986).
- 3) O. L. Anderson and H. E. Bommel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 125-31 (1955).
- 4) S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 113-18 (1956).
- 5) J. T. Crause and C. R. Kurkjian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 226-27 (1968).
- 6) H. H. Demarest, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **49**, 768-75 (1971).
- 7) T. Goto and N. Soga, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 24-31 (1983).
- 8) K. Hirao and N. Soga, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 1538-42 (1983).
- 9) R. Ota, N. Soga and M. Kunugi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**, 156-61 (1973).
- 10) R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque and A. Zarembowitch, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 397-410 (1981).
- 11) D. M. Crol and E. M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 143-47 (1986).
- 12) C. A. M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 303-10 (1987).
- 13) J. C. Phillips, *Phys. Rev. B*, **33**, 4443-45 (1986).
- 14) C. J. Brinker, D. R. Tallant, E. P. Roth and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 117-26 (1986).
- 15) F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 53-62 (1982).
- 16) C. R. Kurkjian, J. T. Krause, H. J. McSkimin, P. Andreatch and T. B. Bateman, "Amorphous Materials", Wiley-Interscience (1970) pp. 463-73.
- 17) E. M. Rabinovich, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 54-56 (1983).
- 18) M. H. Manghnani, Proc. of the XIth International Congress on Glass, Kyoto, **11**, 104-14 (1974).