Osaka University Knowledge Archive

Title	電子顕微鏡によるガラスの構造及び分相と結晶化の研究
Author(s)	板東, 義雄
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1653
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

電子顕微鏡によるガラスの構造及び分相と結晶化の研究

板東義雄

目　　次

I　序　論

II　実　験　法

1.　母ガラスの作成

2.　ガラス薄膜の作成

2.1　ガラス吹き法と化学研摩法

2.2　粉砕法

2.3　レプリカ法

3.　電子顕微鏡観察法

III　ガラスのミクロな不均質構造(1)
—シリカガラス—

1.　緒　言

2.　高分解能電子顕微鏡観察

3.　暗視野像の理論

4.　計算手順

5.　シリカガラスの構造モデル

5.1　ランダムモデル

5.2　クリスタリットモデル

6.　暗視野像のコンピューターシミュレーション像

6.1　絞り(1)の暗視野像

6.2　絞り(2)の暗視野像

6.3　絞り(3)の暗視野像

6.4　斑点の強度

6.5　暗視野像の計算結果

7.　考　察

7.1 クリスタリットの電顕観察
7.2 従来の研究結果
7.3 シリカゲルの構造との比較
7.4 シリカガラスのミクロな不均質性
8. 結　論

IV ガラスのミクロな不均質構造 (2)
— 二成分, 三成分系ガラス —
1. 高分解能電子顕微鏡観察
2. ミクロな不均質性の構造論的考察
2.1 分相による不均質性
2.2 結晶核形成による不均質性
3. 結　論

V ガラスの分相と結晶化過程 (1)
— 銀粒子の析出過程と分相 —
1. 実験法
2. ガラス薄膜の分相とそのコントラスト
3. 銀粒子の核形成過程と分相
4. Layer-by-Layer 機構による銀粒子の結晶成長
5. 結　論

VI ガラスの分相と結晶化過程 (2)
— 準安定結晶の析出過程 —
1. 緒　言
2. ガラス (1) とガラス (2) の不均質性
3. ガラス (1) とガラス (2) の結晶化
4. 結　論

VII　ガラスの分相と結晶化過程 (3)
——シリカガラスの結晶化——

1. ガラス吹きにより生じた表面不均質性
2. 球晶 (α-トリジマイト) の生成
3. 超格子構造
   3.1 層状構造に現われた異常斑点
   3.2 超格子構造モデル
4. 双晶構造
5. 結論

VIII　ガラスの電子線照射損傷

1. 緒言
2. 電子線密度の測定法
3. 分相の生成
4. 気胞の生成
5. 還元作用による金属粒子の生成
6. 照射損傷に及ぼす加速電圧の効果
7. 結論

IX　総括

謝辞

引用文献

I 序　論

結晶の形態やその内部微細構造を調べるのに，電子顕微鏡は非常に有用な装置である。金属や半導体等は，電子顕微鏡を用いて数多くの研究がなされている。

ガラス等のセラミック物質への電子顕微鏡の応用には，制限があった。それは，薄膜作成が困難である為や，観察中に生じる帯電現象や電子線照射損傷が起こる為であった。従って主にレプリカ電子顕微鏡法による間接的な方法に限られていた。表面のレプリカは内部構造を調べるのには十分でなく，これから推定された内部構造にはかなりの疑問が残る。レプリカ法はまたその分解能が約100Å程度であり，それよりも微細な組織を観察することはできない。

それに反して，透過電子顕微鏡法は電子線回折図形を併用して，物質の微細組織やその内部構造の知見が得られる。ガラス構造の研究には，内部微細組織の形態観察および，原子配列の規則性の有無についての回折現象の両者を適宜併用する事が望ましい。電子顕微鏡は顕微鏡像と制限視野電子回折図形が同時に得られるので，ガラスの研究には非常に有効な手段である。

近年，電子顕微鏡の性能は著しく進歩しており，結晶格子像で2Å，粒子像で3Åの分解能をもつに到っている。その結果，トリウムやウラン等の重原子1個の像[1]や結晶内での原子配列[2),3)]等の観察が可能となっている。他方では，超高電圧電子顕微鏡も使用可能となり，現在3MeVの加速電圧[4)]を有する超高圧電子顕微鏡が稼動している。超高電圧電子顕微鏡を用いると，数μmの厚さの試料の観察[5)]が可能である。

この論文の目的は，高分解能電子顕微鏡および超高電圧電子顕微鏡を用いて，ガラスのミクロな不均質性や分相と

結晶化などの諸現象を明らかにする事である。

ガラスの構造は，従来X線回折法等を用いて結晶構造との類似性と立場から研究されてきた。Zachariasen[6]は，ガラス内の原子は結晶のような規則性や対称性を持たず，無規則に三次元に連続した網目構造を持っていると考えた。これが，三次元網目構造説でありガラスの基本的な性質はこの概念によって説明されている。

しかし，最近になり電子顕微鏡やX線小角散乱，光散乱等の研究によって，ガラスの構造は従来考えていた程均質ではなく，微視的には不均質である事が明らかにされつつある。微細な不均質相の存在が，ガラスの光学的，化学的な性質を左右する。微細な不均質相の発生の一つの原因としては，ガラスの分相（二液相相分離）がある。分相現象は，工業的にはバイコールガラス（高ケイ酸ガラス）の製造において重要な過程であり，アルカリホウケイ酸ガラスの分相に関しては，構造論および速度論の立場から多くの研究報告[7][8]がある。ケイ酸塩ガラス[9]で分相が起こる事も最近になり見い出され，さらに他の種々のガラス組成でも分相が起こる事がわかりつつある。このように，ガラスの分相は結晶化と同じくガラスの不質的な現象として理解できる。

ガラスは，熱力学的に非平衡な状態にあるが，ガラス転移点以上の温度で加熱すると，結晶化が観測にかかる。ガラスの結晶化を工業的に利用したのが，結晶化ガラス[10]である。適当な加熱処理により，微細な結晶粒子をガラス中に析出させ，ガラスの性質と結晶の性質とを同時に持たせようとしたものである。その結果，機械的強度[11]，急熱急冷抵抗係数[12]，耐熱性[13]などが著しく向上した。しかし，結晶化ガラスの製造において，核添加物質の分相と結晶化に与える影響[14]などについては未だ十分に解明され

ていない。

ガラスの分相と結晶化過程は，結晶成長の立場からも興味深い現象である。ガラスは，一般に過冷却液体の構造が凍結したものとみなせる。融液からの核形成，結晶成長は，溶液あるいは気相中の結晶析出とは大きく異なり，融液の構造に多分に支配される。すなわち，融液の構造と融液から析出する結晶相との間には密接な関係がある。たとえば，シリカガラスの結晶化はその外部条件下では安定であるトリジマイトよりも不安定であるクリストバライトが析出する。これはシリカガラスの構造がクリストバライトに似た構造単位をもっている為と広く考えられている。

従って ガラスの構造を推定する手段として 直接的にX線動径分布関数の解析による方法と ガラス融液から単結晶を作成し，その構造解析より間接的にガラス構造を推定する法が用いられている。動径分布関数解析法は，結晶構造解析のように多くの情報を根拠とする方法でない為に構造中の原子間距離および結合角の分布を決定するには多くの不確かさを含んでいる。この事から，単純なシリカガラスの構造に関してさえ，多くの異なる構造モデルが提案されているゆえんである。

以上のガラスにおける諸問題を電子顕微鏡で研究する場合，観察に適したガラス薄膜の作成が非常に重要となる。Prebus & Michener[16] や Vogel & Byhan[16] は，粉砕したガラスの薄片を観察した。Watanabe[17] らは，粉砕ガラスをさらにフッ化水素酸で研摩して観察した。Navez[18] や Tanaka & Warrington[19] らは，ガラス吹きにより薄膜を作成した。Zarzycki & Mezard[20] は，大気との接触により表面構造が変化するのを防ぐ為に，電子顕微鏡内でガラス繊維を引いて直接観察した。Hashimoto[21] らは，蒸着法によりガラス膜を作成した。Doherty & Leonbruno[22]

や Seward[23] らは，塊状ガラスを機械的に研摩した。Oberlies[24] は，ミクロトームでガラスの超薄片を切り出した。Bayer[25] らや Moriya[26] は機械的に研摩したガラスをさらにフッ化水素酸で研摩して観察した。

従って，ガラス薄膜の作成法としては 1) 化学的研摩法 2) 機械的研摩法，3) ガラス吹き法，4) 粉砕法，5) 蒸着法があり，観察目的によって試料作成法を使い分けるのが望ましい。

本論文は，電子顕微鏡のガラスへの応用に重点をおき主として以下の諸項目

1. ガラス薄膜の作成法
2. シリカガラスのミクロな不均質構造
3. 二成分，三成分系ガラスのミクロな不均質構造
4. ガラスの分相と核形成添加物質 (Ag) との関係
5. ガラスの分相と結晶化
6. ガラスの電子線照射損傷

について，検討考察しガラスのミクロな不均質性および分相と結晶化の本質を明らかにする事を目的としている。

II　実験法

1. 母ガラスの作成

本実験に用いたガラスの組成（モル%）を Table 1 に示す。SiO_2 ガラス（シリカガラス）は　日本石英硝子(株)の製品を用いた。これは，天然石英粉末を電気熔融して作成した高純度の透明石英ガラスである。日本石英硝子(株)によってなされた不純物の化学分析によると，0.1 wt% 以下の Al_2O_3，Fe_2O_3，Na_2O 等が含まれている事が示されている。

Li_2O-SiO_2 系，Na_2O-SiO_2 系，$Li_2O-B_2O_3$ 系，$Na_2O-B_2O_3$ 系ガラスは，容量が 30 cc の白金ルツボの中に原料混合物を混ぜて入れ，それぞれの組成の液相温度より約 200 ～ 300°C 高い温度で，電気炉中で 2 時間熔融した。熔融後，ガラス融液を鉄板上に流し出してそのまま放冷するか，あるいは水中に投入して母ガラス試料を得た。原料試薬として，沈降製無水ケイ酸，炭酸リチウム，炭酸ナトリウム，ホウ酸ナトリウム，酸化ホウ素を用いた。これらの原料はいずれも試薬特級で和光純薬工業株式会社の製品である。

なお，$40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 35SiO_2$，$40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 25SiO_2 \cdot 10Al_2O_3$ ガラスは，京都大学化学研究所の小久保助教授から，$50PbO \cdot 50SiO_2$，$70PbO \cdot 30SiO_2$，$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3$ ガラスは静岡大学の長谷川博士から，光学ガラスは大阪工業技術試験所の守屋博士からの提供を受けた。

2. ガラス薄膜の作成

2.1　ガラス吹き法と化学研摩法

母ガラスの小塊（約 5×5×5 mm）を　アルミナ管（直径

Table 1 Mother glasses used in the experiment.

Glasses (mol%)	Preparation
SiO_2	commercial
$20Li_2O \cdot 80SiO_2$	1550°C, 2 hr.
$28Li_2O \cdot 72SiO_2$	1450°C, 2 hr.
$33Li_2O \cdot 67SiO_2$	1400°C, 2 hr.
$10Na_2O \cdot 90SiO_2$	1550°C, 2 hr.
$33Na_2O \cdot 67SiO_2$	1300°C, 2 hr.
$33Li_2O \cdot 67B_2O_3$	1100°C, 2 hr.
$33Na_2O \cdot 67B_2O_3$	900°C, 2 hr.
$40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 35SiO_2$ $40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 25SiO_2 \cdot 10Al_2O_3$	from Dr.Kokubo
$50PbO \cdot 50SiO_2$ $70PbO \cdot 30SiO_2$	from Dr.Hasegawa
Optical glasses (ZK-5, F-16)	commercial

3 mmφ，長さ 20 cm）の一端に置いて，都市ガスと酸素ガスとの混合ガス（あるいはアセチレンと酸素ガスの混合ガス）を用いて，融着し直ちに他の端よりガラス吹きする。ガラス吹きは，口で吹くかあるいは圧縮空気を用いて吹く。シリカガラスでは，アルミナ管を用いず直接に石英管を吹いた。ガラス吹きにより約 0.5 μm から数μmの厚さのガラス膜が得られた。

次いで，化学研摩を行う。エッチング溶液はフッ化水素酸を用いたが，鉛を含むガラスではフッ化水素酸と硝酸（あるいは塩酸）の混液を用いた。エッチング溶液の濃度，およびエッチング時間はガラス組成により異なるが，経験的に決めたエッチングの最適条件を Table 2 に示す。

ガラス薄膜はエッチング後，蒸留水で数回洗いゆすぎ，電子顕微鏡用グリッドに載せる。試料が約1000 Å 以下では，グリッドと試料は自然に固定された。

2.2 粉砕法

母ガラスをメノウ乳鉢の中でガラスの粒径が数μm以下になるまで粉砕する。粉砕によりガラスは長短状に割れ，その端はくさび型になっていた。粉砕したガラス片を保持するのには，マイクログリッドを用いた。マイクログリッドの作成は深井[27]によって考案された法を用いて行った。粉砕したガラス片をマイクログリッドの上に散布し，接着剤で固定する事なく観察に供した。観察中，試料のドリフトはみられなかった。

2.3 レプリカ法

母ガラスを研摩器で研摩した後，エッチング溶液を用いて腐食する。エッチング後，二段レプリカ法[28]により，レプリカ膜を作成し観察に供した。

Table 2 | Preparation for the thin glass films by the chemical etching method.

GLASS	SOLVENT	CONCENTRATION	TIME
SiO_2	HF	0.5 %	20 min.
Li_2O-SiO_2	HF	0.1 %	10 min.
Na_2O-SiO_2	HF	0.1 %	10 min.
$Li_2O-B_2O_3$	HF	0.05 %	10 min.
$Na_2O-B_2O_3$	HF	0.05 %	10 min.
$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$	HF	0.1 %	5 min.
$PbO-TiO_2-SiO_2$	HF + HCl	0.25 % 5.0 %	10 min.
$PbO-SiO_2$	HF + HCl	0.1 % 5.0 %	5 min.
Optical glasses	HF + HCl	0.05 % 5.0 %	5 min.

3. 電子顕微鏡観察法

本実験では，観察目的によって次の四種の電子顕微鏡を適宜使用した。

1) 高分解能電子顕微鏡（JEM-100B型，JEM-100C型，加速電圧は100KVで使用）
2) 電顕内加熱用電子顕微鏡（HU-11DS型，100KVで使用）
3) 極微小制限視野回折用高電圧電子顕微鏡（HU-650型，500KVで使用）
4) 超高電圧電子顕微鏡（加速電圧が最高3MeVで使用）

高分解能電子顕微鏡は，ガラスの微細組織の観察時に用いた。直接倍率が10万倍から40万倍で，明視野像及び暗視野像を撮影した。JEM-100B型，JEM-100C型電子顕微鏡は現在最高の分解能を持っている。格子像で2Å，粒子像で3Åの分解能を有す。暗視野像の撮影は傾斜照射法を用いた。傾斜照射法とは，入射ビームを傾けて非散乱の透過波を対物絞りの端で止める方法である。すなわち，回折図形のハローピークの位置が光軸となるように，電子ビームを斜めから照射して結像する方法である。傾斜照射法を用いると，暗視野像の分解能が向上し，明視野像と同程度の分解能が得られる。

次に，電子顕微鏡内で加熱を行いつつ，ガラスの構造変化を観察する時は，HU-11DS型電子顕微鏡を用いた。加熱用ステージを電顕内に取り付け，最高温度800°Cまでの加熱を行いながら観察した。

加速電圧が650KVをもつ高電圧電子顕微鏡は，ガラス中に析出した微細結晶の方位と同定を行う為に用いた。加速電圧は常時500KVで操作した。この高電圧電子顕微鏡の特徴は，500Å程度の微小な領域からの制限視野回折図形が得られるという点にある。100KV級の電子顕微鏡では，可能な制限視野の領域は数μm以上であり，従来数μm

以下の微小な領域からの電子回折図形は困難とされていた。HU-650高電圧電子顕微鏡は，極微小な領域からの電子回折図形を得る目的で，大阪大学産業科学研究所の清水教授，是枝博士と日立グループとの協力[29]で，新しく試作されたものである。

3MeV級の超高圧電子顕微鏡は，現在世界で最高の加速電圧を有する装置で1972年に大阪大学に新しく設置されたものである。加速電圧は1.5MeV～2.5MeVの範囲で操作した。

Ⅲ ガラスのミクロな不質質構造(1)

——シリカガラスの構造——

1. 緒言

シリカガラスは単純な組成を有するガラスで，理化学実験にも化学工業装置にも広く利用される重要な材料であるため，極めて数多くの研究報告がある。その構造に関する報告は，二つに大別される。一つは三次元不規則網目構造説（Random network structure）であり，他は，クリスタリット説（Crystallite structure）である。不規則網目構造説は，1932年 Zachariasen[6] により始めて提案されたガラスの構造模型であり，次の四つの条件が規定された。すなわち，

1). 陽イオンの配位数は3か4である。

2). 酸素多面体は互いにその隅で連結し，稜または面を共有しない。

3). 酸素原子は2個以上の陽イオンとは連結しない。

4). 酸素多面体は少くともそれぞれ3つの隅で連結して，三次元網目構造を組み立てる。

これら四つの条件を満たした物質がガラスとなり得るとし，ガラスでは結晶のような対称性や規則性をもたず，三次元に不規則に分布していると考えた。

Warren[30] は1936年に，シリカガラスのX線動径分布関数の解析を行い，ケイ素の配位数は4，ケイ素－酸素，および酸素－酸素間の原子間距離はそれぞれ1.62Å，2.65Å であり，結合角 Si－O－Si は120°から180°に分布している事をみつけた。この実験事実は，Zachariasen の網目構造説を支持した。またこの事実ならびに，シリカの各結晶変態[31] およびシリカガラスの赤外反射スペ

クトル[32]の類似から，SiO_4 四面体は結晶においてもガラスにおいても同じ形を保つと推定された。従ってそれ以来シリカガラスでは，四面体型原子配列のみは保たれる短距離規則性（short range orderness）があると一般に認められている。

Mozzi & Warren[33] は 1969 年に，シリカガラスの X 線動径分布関数の再解析を行った。実験精度の向上と新しい解析手段を用いた結果，SiO_4 四面体の結合角 Si−O−Si の分布が明らかになった。この結果，分布の平均値は，144° で大部分の結合角は平均値の ± 10% 以内にある事がわかったため，シリカガラスの構造は従来考えていたよりも，より規則的である事が指摘された。

結晶を細分化してゆくと長距離の規則性は失なわれてくる。微結晶体の X 線回折図形のブラッグ反射はブロードとなり，結晶粒の大きさが数十 Å 程度になるとガラスと同様の非晶質ハロー図形を与える。この事実はガラスの構造が微結晶（クリスタリット）からなっているという，クリスタリット説が提案された根拠である。

クリスタリット説は Lebedev[34], Randall[35], Porai-Koshits[36] 等のロシア学派によって提案されたが，後に Tilton[37] は五角十二面体モデルを提案した。これは，"Vitron" と呼ばれる 20 個の SiO_4 四面体を含む五角十二面体単位があって，これが不規則な網目構のマトリックスと連結しているというモデルである。しかし，このモデルでは Si−O−Si が 180° となり Warren らの実験結果と一致しない。

Beienstock & Bagley[38] はシリカガラスの X 線小角散乱から，8 Å の大きさの微結晶の集合体がシリカガラスの構造であると推定した。

Zarzycki & Mezard[20] はシリカガラスの電子顕微鏡観

察から，paracrystalline 構造を提案した。さらに最近になり，Zarzycki[39]は電子顕微鏡観察，X線小角散乱，熱力学不均質理論から シリカガラスの構造を 15～25 Å の middle range orderness のある構造を主張している。

Konnert & Karle[40]は，中性子回折実験より，その動径分布曲線が約20 Å の大きさのトリジマイトの微結晶を仮定するのが妥当であると報告している。

Howie[41]らは蒸着したシリカガラスの電子顕微鏡観察を行い，その暗視野像および傾斜照射干渉像は random モデルよりも microcrystalline モデルの方がよく説明できると指摘した。

不規則網目構造説とクリスタリット説との違いは，数Åから数十Åの範囲において原子配列の規則性がみられるかどうかという点にある。従来の構造解析手段では，数Åの短距離の規則性の情報を与えるが，数十Åの中距離の規則性に関する情報を得るには無力であった。その為に単純なシリカガラスの構造さえも十分明らかにできなかった。

この章では，シリカガラスの中距離範囲の規則性すなわちクリスタリットの有無を明らかにする方法として，電子顕微鏡による研究手段の有効性を検討する。高分解能電子顕微鏡観察および電子顕微鏡像のコントラストの計算とそのコンピュータシュミレーションから，シリカガラスにおけるクリスタリットの存在を明らかにする。

2. 高分解能電子顕微鏡観察

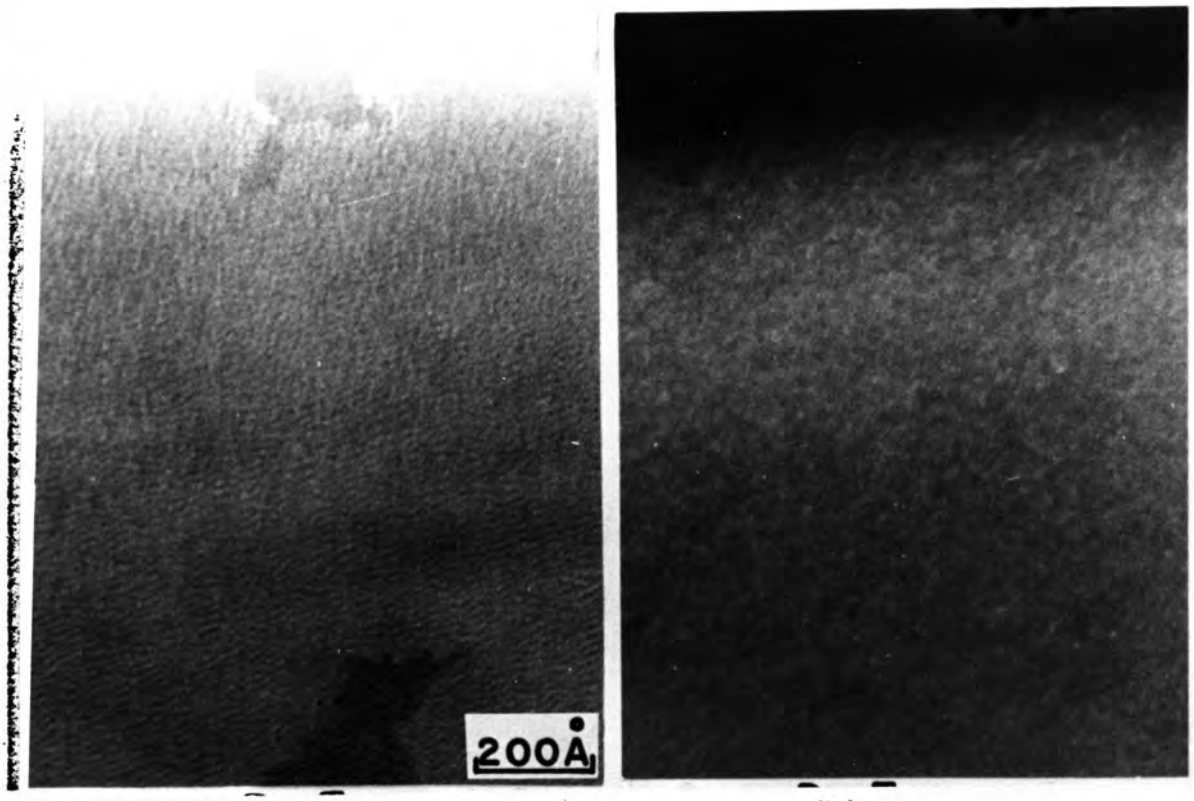
シリカガラスの薄膜作成は，1) ガラス吹き と化学研磨法，2) 粉砕法 によった。

用いた電子顕微鏡は，JEM-100B 型で加速電圧が 100 kV，波長 0.037 Å，球面収差係数 1.5 mm，分解能は粒子像で最高 3 Å であった。

直接倍率が 20 万倍で，明視野像と暗視野像を撮影した。暗視野像は 傾斜照射結像法 を用いた。用いた対物絞りの大きさは，6.3×10^{-3} rad で，その開き角は対物レンズの後焦点面上で 0.05 $Å^{-1}$ ($\sin\theta/\lambda$) であった。傾斜照射暗視野像での入射電子線の傾斜角は 1.3×10^{-2} rad. で，その開き角は後焦点面上で，0.115 $Å^{-1}$ ($\sin\theta/\lambda$) であった。

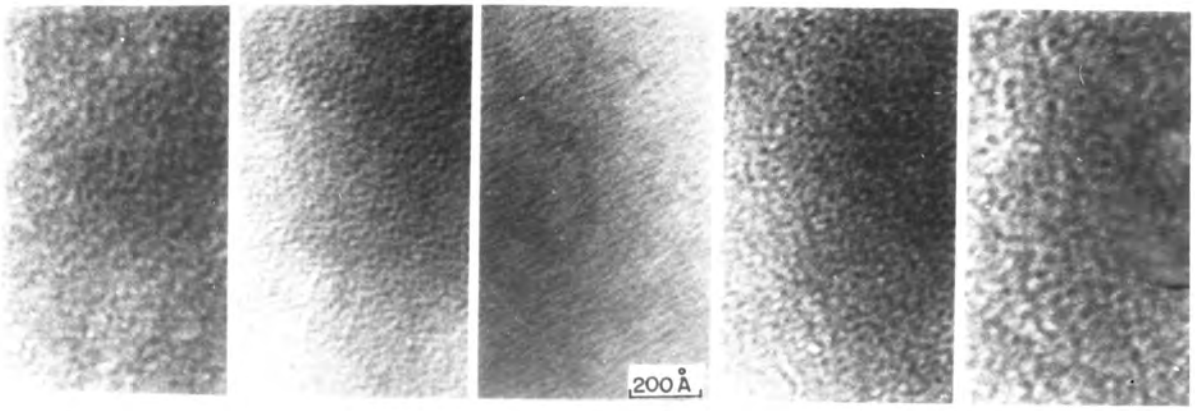
ガラス吹き法で作成したシリカガラスの高分解能電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) に明視野像，(b) に暗視野像を示す。これらはともに，焦点合せ（ピントの外れ量，Δf）が −750 Å で撮影されている。Fig. 1 (a) では，3 ～ 5 Å の大きさの微細な粒子構造がみられる。(b) の，暗視野像では，約 5 Å の大きさのぼやけた明るい斑点（以下，これを diffuse bright spots と呼ぶ。）が無数に観察される。

明視野像および暗視野像で，焦点合せの差で写像される構造の差を，Fig. 2，Fig. 3 にそれぞれ示す。Fig. 2 の明視野像では，焦点合せにより写像される構造の差が顕著にみられる。Δf が 0 に近い条件（just focus）で撮影すれば，写し出された像は 3 Å の最小の粒子構造が現われる。（Fig. 2 (c)）一方，Δf が 0 からはずれるに従って粒子構造は 3 Å から 20 Å へと大きく変化して写し出される。（Fig. 2 (a), (b), (d), (e)）。Δf が約 −750 Å



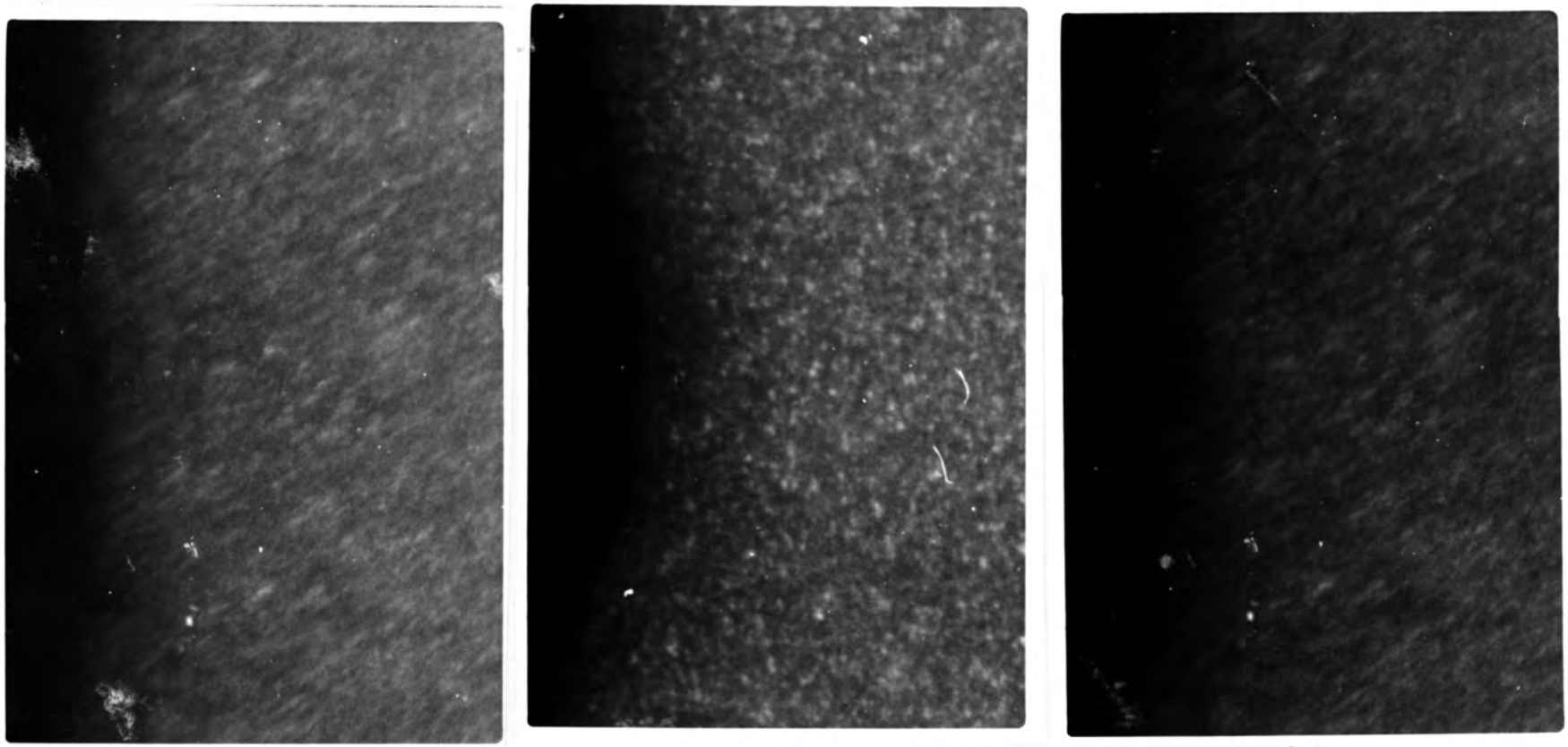
(a) (b)

Fig.1 Electron micrographs of silica glass films prepared by the blowing method. (a) Bright field image, (b) dark field image. Conditions are: α=0.05 ($\sin\theta/\lambda$), α_0=0.115 ($\sin\theta/\lambda$), Δf=-750 Å



(a) (b) (c) (d) (e)

Fig.2 A through-focal series of bright field images of silica glass films.



(a) (b) (c)

Fig.3 A through-focal series of dark field images of silica glass films.

の条件で撮影すれば，粒子構造が最小でしかもコントラストのよい像がえられることがわかる。

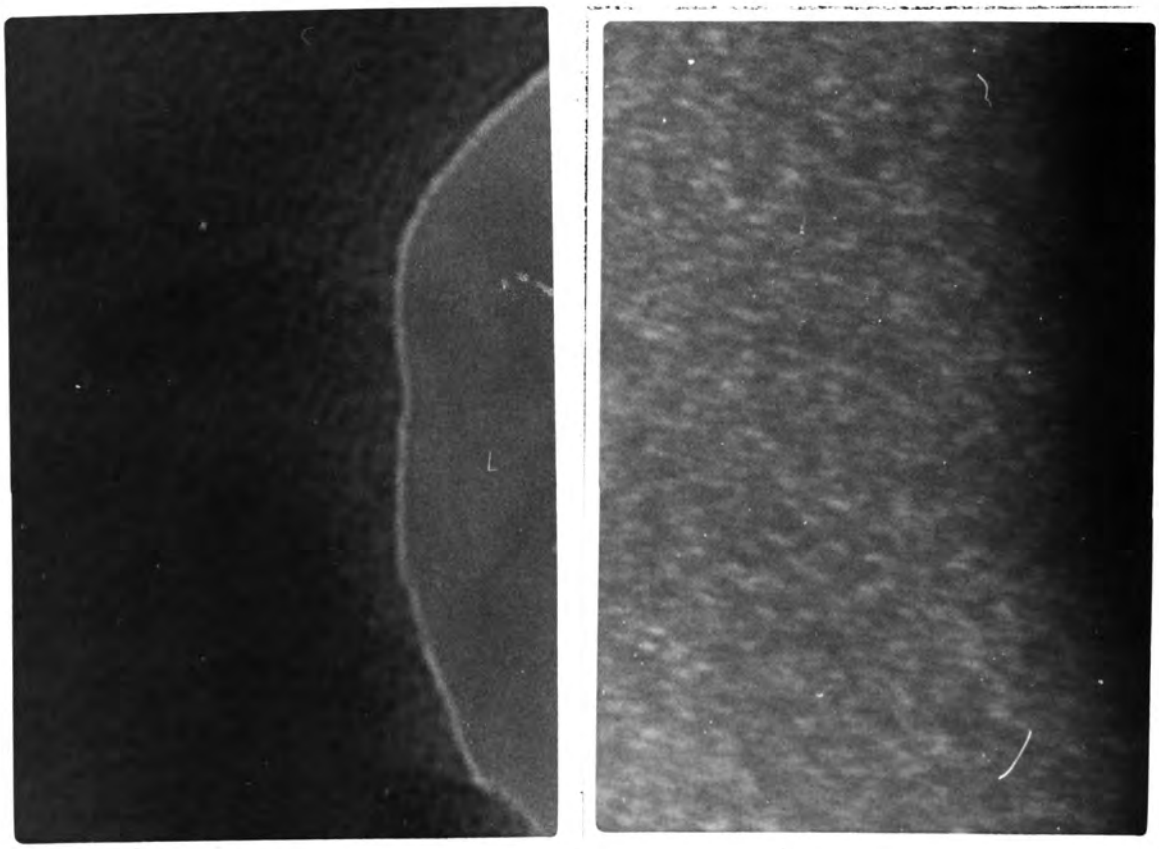
一方，Fig. 3 の暗視野像では焦点合せの差により写し出される構造の差は顕著でなく，粒子像の大きさやコントラストは変化しない。(Fig. 3 (a), (b), (c))

粉砕したシリカガラスの高分解能電子顕微鏡像を Fig. 4 に示す。(a)に明視野像，(b)に暗視野像を示す。これらは，$\Delta f = -750$ Å で撮影されている。粉砕したガラス片は，長楕円状にわれて先端はくさび型になっている。観察された，粒子像は，ガラス吹きで作成した Fig. 1 の結果と同じである事がわかる。高分解能観察では，ガラス吹き法と粉砕法による著しい構造差はみられなかった。

ガラス吹き試料を 1000°C で 6 時間加熱処理した後の，高分解能電子顕微鏡像を Fig. 5 に示す。(a)に明視野像を(b)に暗視野像を示す。これらは $\Delta f = -750$ Å で撮影された。

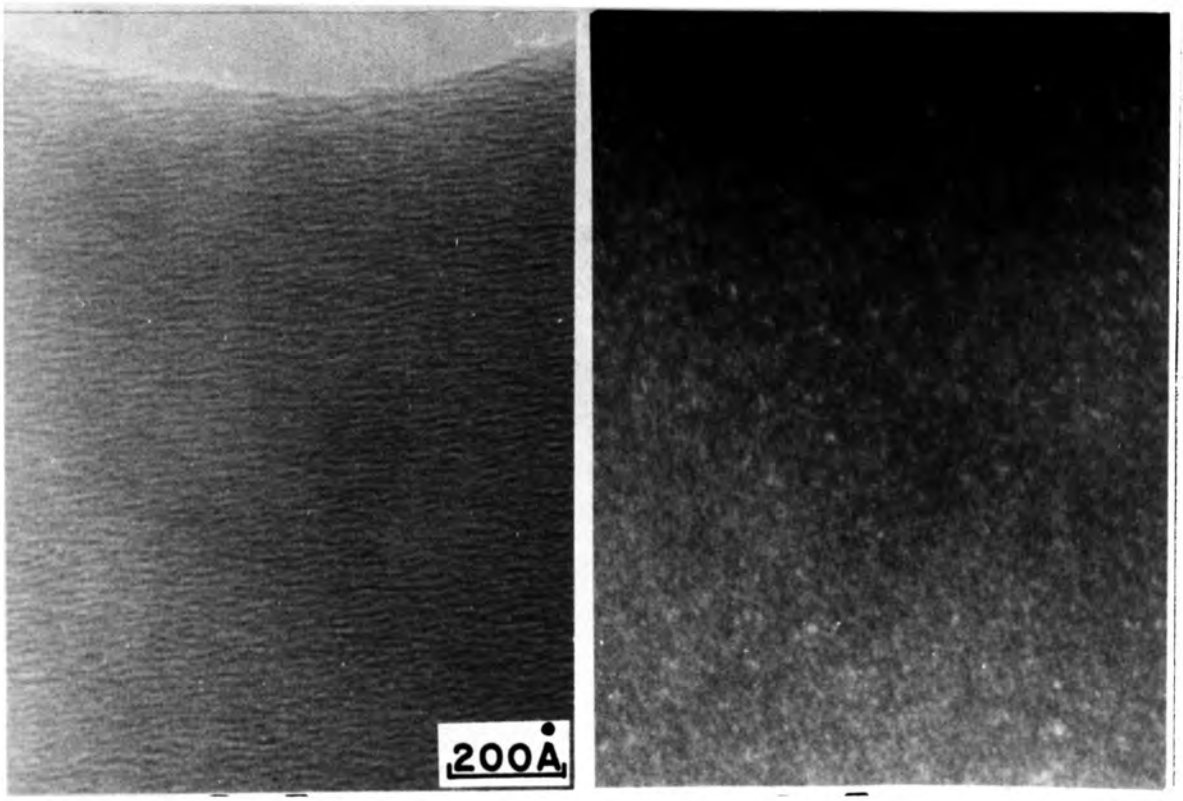
加熱処理前後の明視野像を比較すると，微細な粒子構造の大きさ及びそのコントラストにおいて差異はみられない。しかし，暗視野像では加熱前にみられた diffuse bright spots の強度が全体として増加し，その中に特に強い強度をもつ斑点（以下，strong bright spots と呼ぶ）が生じているのがわかる。斑点の大きさは 約 5 Å で，加熱処理による変化はみられない。

シリカガラスの加熱処理前後の電子回折図形とそのフォトメータトレース曲線を Fig. 6 に示す。(a)に加熱前，(b)に 1000°C，6 時間加熱後の電子回折図形を示す。回折図形はハロー図形で 1000°C 6 時間の加熱処理ではいまだ，結晶化が起こっていない事がわかる。ハロー図形での，



(a) (b)

Fig.4 Electron micrographs of silica glass specimens prepared by the crashing method. (a) Bright field image, (b) dark field image.



(a) (b)

Fig.5 Electron micrographs of silica glass films heated at 1000°C, for 6 hrs. (a) Bright field image, (b) dark field image.

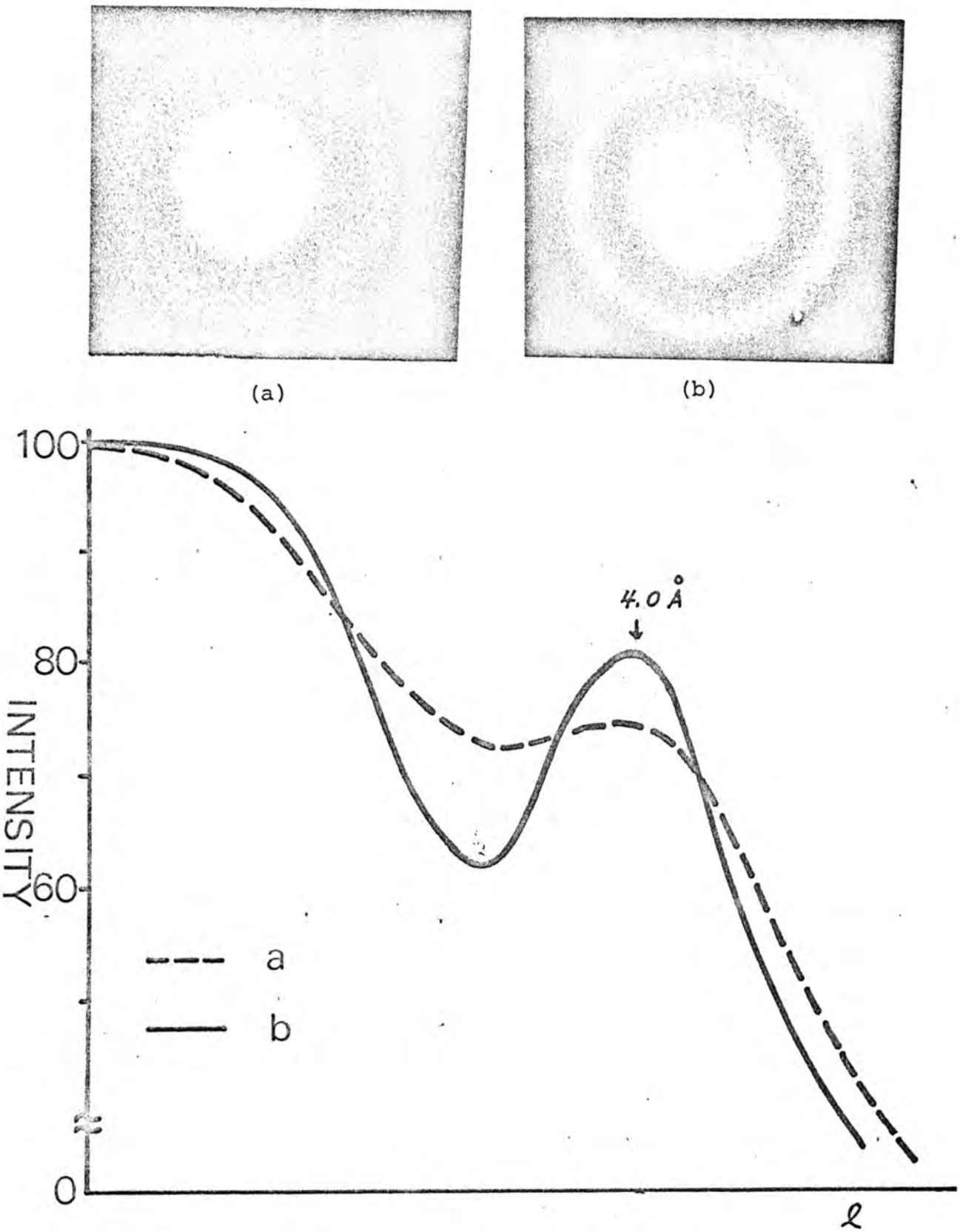


Fig.6 Electron diffraction patterns and their photometric traces. (a) Virgin glass, (b) heated glass

オ一最大強度ピーク（first halo peak）位置は，面間隔で約4Åに対応する。この数値はクリストバライト結晶の，最強回折強度面(111)の面間隔に等しい。フォトトレース曲線で破線が加熱前，実線が加熱処理した試料の電子回折図形を示している。

加熱処理後の試料の電子回折図形での first halo peak の強度は，加熱前のそれに比して相対的に増加している。この事は，熱処理により原子配列の変化が起こり，クリストバライト結晶に近い規則的な原子配列をとった事を示している。すなわち，ガラス中での SiO_4 四面体の縮合クラスターが局所的に結晶に近い原子配列をとったためと考えられる。さらに加熱を進めると，結晶化が起こり結晶析出にもとづくデバイ環回折図形を与えるようになる。しかし，Fig. 6(b) にみられるように，回折斑点はまだ認められずハロー図形のみである。従って，規則的な原子配列をもつ領域は，結晶としての性質をもつにはいたっていないと言える。

さて，Fig. 2 にみられたように明視野像に現われる粒子の大きさは，焦点合せにより変化する。

一般に分解能程度の大きさの試料（10Å程度の小物体）を観察する場合，試料で吸収される電子はきわめてわずかであり，像のコントラストは試料を電子が通り抜ける時に受ける位相のずれと，レンズで結像される時に生じる位相のずれにもとづく位相コントラスト（phase contrast）[42] が大部分である。位相のずれ γ は，

$$\gamma = \frac{\pi}{2\lambda}\left(C_s \alpha^4 - 2\Delta f \cdot \alpha^2\right) \qquad \cdots(2.1)$$

ただし，λ は波長，C_s は球面収差係数，α は散乱波と光軸とのなす角，Δf はピントのはずれ量を示している。

試料として，α の空間周波数で分布した小物体とすると，

それにより散乱されるビームの広がりは

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} \qquad \cdots (2.2)$$

で与えられる。χ が $(2n-1)\pi/2$ に等しい時，最高のコントラストが得られるとして，(2.1)，(2.2) 式より

$$\alpha = \lambda\left[\frac{\Delta f}{C_s} \pm \left[\left(\frac{\Delta f}{C_s}\right)^2 + \left(\frac{2n-1}{C_s}\right)\lambda\right]^{1/2}\right]^{-1/2} \cdots (2.3)$$

となる。$C_s = 1.5\,mm$，$\lambda = 0.037\,Å$ の時の α と Δf との関係を Fig. 7[43] に示す。

Fig. 7 に示されているように，写し出される試料構造の大きさ α は焦点外れ Δf により変化し，Δf が大きくなるにつれて，α も又大きく変化してゆく。Fig. 1 ～ 5 での Δf の値は Fig. 7 の曲線から求められたものである。

Thon[44] は，異なるピントでうつした非晶質蒸着カーボン膜の電子顕微鏡像で，ピントをかえることによって像内にある粒子の大きさが異なり，又 Δf が大きい時に観察された像では，異なる空間周波数の像が同時に写っている事を報告している。このように，位相コントラストが像のコントラストの大部分を占める時には，焦点合わせの具合いによって写し出される粒子の大きさは異なる。

いかなる種類の非晶体物体の電子顕微鏡像でも，位相コントラストの影響が同じ粒子像を与えるので，明視野像からガラスの分解能程度の構造を決定するのは難かしい。この事は，加熱処理前後の明視野像で差異が認められなかった事とも対応している。

一方，Fig. 3 に示されたように暗視野像のコントラストは，焦点合せにより変化しない。暗視野像でも大きな絞りを用いる場合は像のコントラストが変化するが，本実験

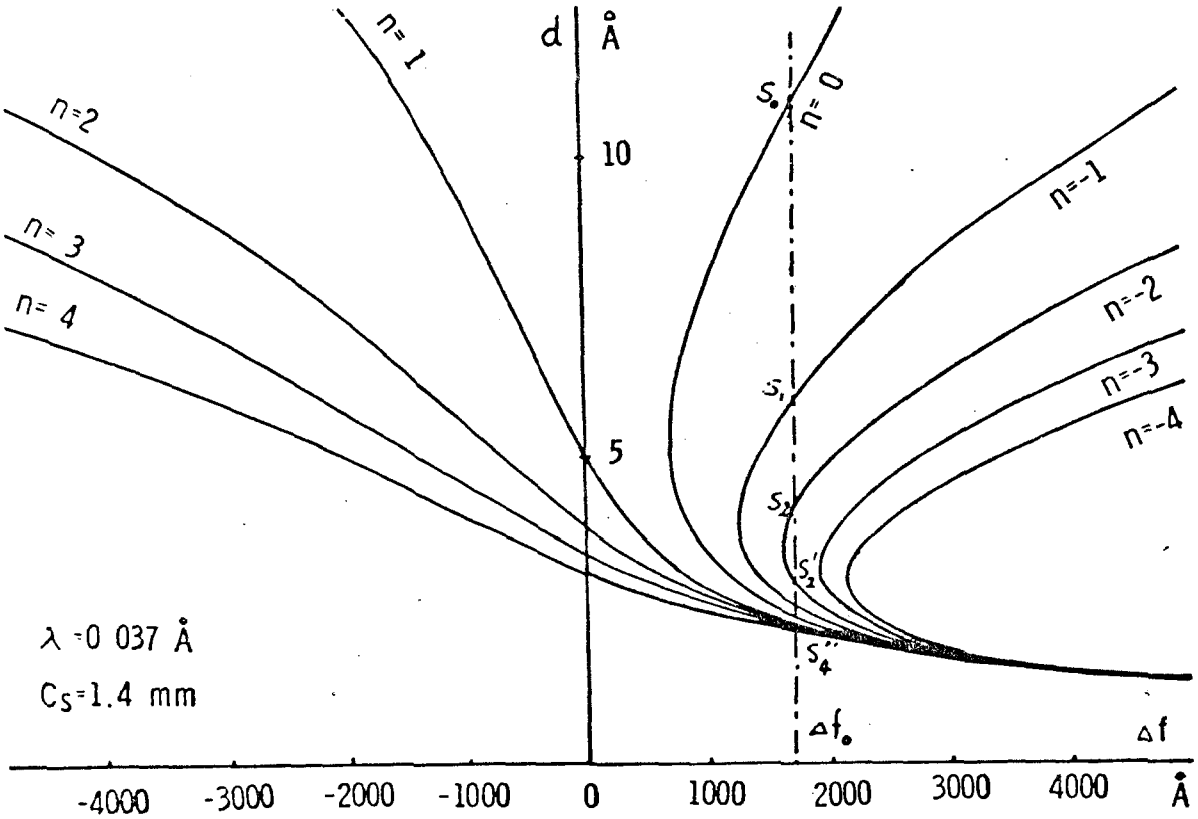


Fig.7 Phase contrast transfer characteristic of he JEM-100B objective lens.

で用いた絞りの大きさでは，像のコントラストは変化しない。

暗視野像法は像のコントラストを高める方法としても明視野像法より優れている。橋本ら[1]は，ウランなどの重原子1個の観察に暗視野像法を用いて成功している。このように，暗視野像法は，分解能程度のガラスの構造を調べるのに，一つの有効な方法といえる。

シリカガラスの構造を論ずるにあたって，網目構造中にクリスタリット領域が存在するかどうか，また存在するとすればその大きさはどの程度のものかを推定するのが，オーに当面する課題である。

Fig. 1 (b) にみられた diffuse bright spots が不規則網目構造によって生じたものか，あるいはまたFig. 5(b) の strong bright spots はクリスタリットの存在によって生ずるものであるかは定量的な検討を行なわない限り判定できない。

そこで，暗視野像の bright spots の原因を調べるために暗視野像のコントラストの計算を行った。

以下，暗視野像の強度計算の理論，その計算手順，およびシリカガラスの構造モデルとその暗視野像コンピューターシュミレーションを記す。

3. 暗視野像の理論

暗視野像のコンピューターシュミレーションのための，理論式を導く。計算は，電子回折の運動学的理論（kinematical theory）を基礎にして行う。結像法は，暗視野傾斜照射法（tilted illumination method）とし，Fig. 8 の座標系を用いる。入射電子線は平面波とし，その入射方向の波数ベクトル $\mathbb{K}_0$ とする。光軸を中心とする円形絞りを用いて，散乱波の一部および透過波を遮ぎる（cut off）。

$\mathbb{K}$ 方向の散乱波は，レンズ作用により後焦点上の点 $\mathbb{g}$ に焦点する。その強度は，

$$\Phi(\mathbb{g},\mathbb{g}_0) = \frac{i e^{-i k(z_0+f)}}{f\lambda} \cdot e^{\frac{i k}{2\lambda i}} \cdot \mathbb{g}^2 \int \phi_0(\mathbb{r}_0) e^{2\pi i(\mathbb{K}-\mathbb{K}_0)} d\mathbb{r}_0$$

$$= \quad 〃 \quad F(\mathbb{g},\mathbb{g}_0) \qquad \cdots(3.1)$$

となる。ここで $\mathbb{g}_0$ は透過波が絞りのない場合に焦点する，後焦点上の座標である。$\phi_0(\mathbb{r}_0)$ は電子線に対する，物体の散乱波であり，$F(\mathbb{g},\mathbb{g}_0)$ は次式で示される構造因子である。

$$F(\mathbb{g},\mathbb{g}_0) = \int \phi_0(\mathbb{r}_0)\, e^{2\pi i(\mathbb{K}-\mathbb{K}_0)\mathbb{r}_0}\, d\mathbb{r}_0 \qquad \cdots(3.2)$$

視野物体が充分小さく，isoplanatism が成立する場合，レンズの球面収差は散乱波 $\mathbb{K}$ に対しては，光軸とのなす角を α とし，

$$\chi(\alpha) = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{\Delta f}{2}\alpha^2 - \frac{C_s}{4}\alpha^4\right) \qquad \cdots(3.3)$$

ただし，ここでは球面収差（球面収差係数 C_s）と，焦点外れによる収差（焦点外れ量 Δf）のみを考慮に入れた。

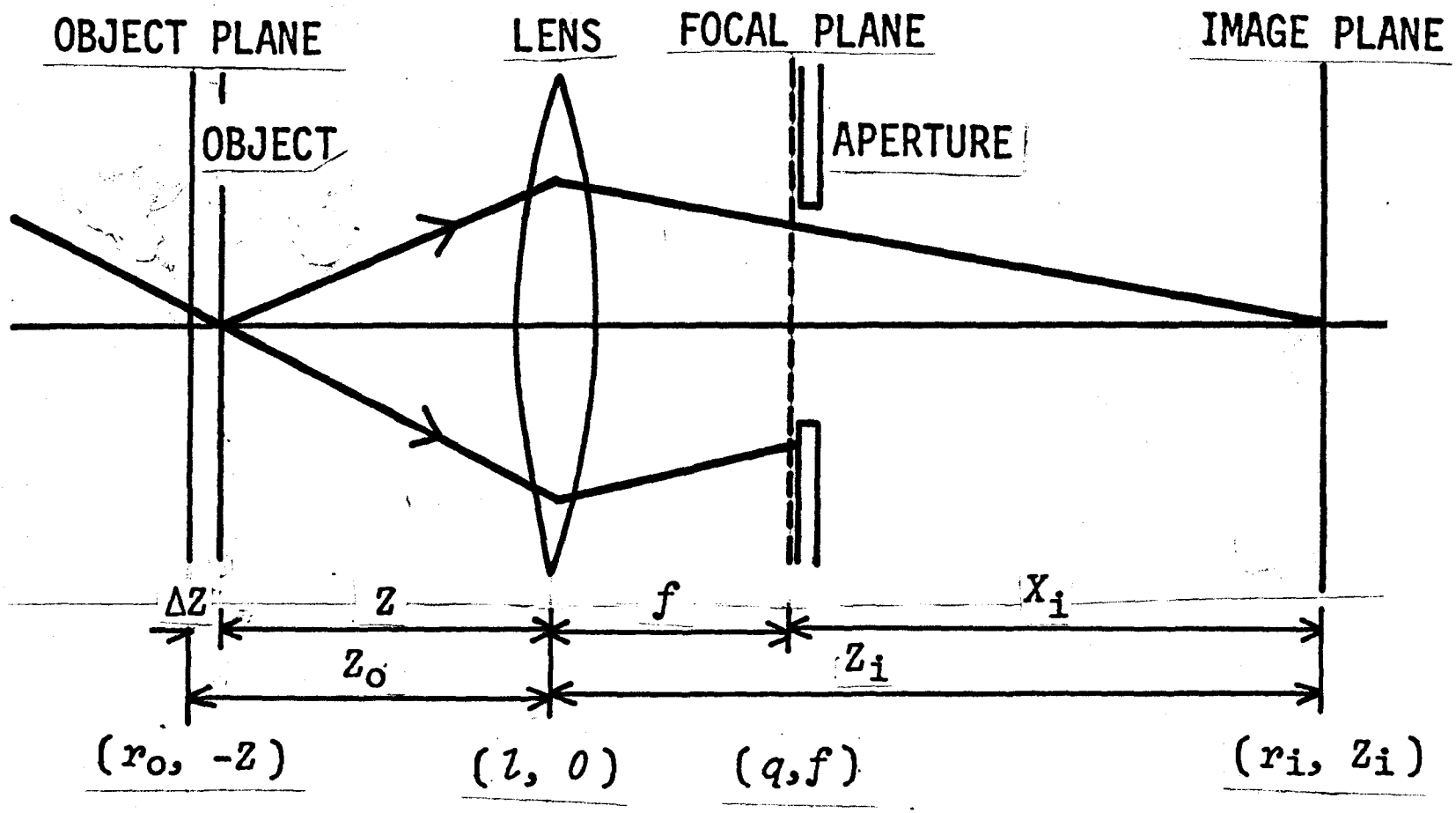


Fig.8 Diagram of lmage formation by an objective lens

従って，像面での振幅は収差をうけ散乱波の回折積分で与えられ，

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = \frac{i e^{-ikX_i}}{\lambda X_i} \int \Psi(\mathbf{g}, \mathbf{g}_0) \cdot \exp\{-i\chi(\alpha)\}$$

$$\times A(\alpha) \cdot \exp\left\{-\frac{ik}{2X_i}(\mathbf{g} - \mathbf{r}_i)^2\right\} d\mathbf{g}$$

$$\cdots (3.4(a))$$

$$= \frac{e^{-ik(Z_0 + Z_i)}}{M(f\lambda)^2} e^{-\frac{ik}{2X_i}\mathbf{r}_i^2} \cdot \int F(\mathbf{g}, \mathbf{g}_0)$$

$$\times \exp\{-i\chi(\alpha)\} A(\alpha) e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}_i}{M}\left(\frac{\mathbf{g}}{f\lambda}\right)} \cdot d\mathbf{g}$$

$$\cdots (3.4(b))$$

ここで $M = -Z_i/Z_0$ で倍率を示す。以下では，$\alpha, \alpha_0 \ll 1$ とする。この時ベクトル $\mathbf{h} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ の方向は後焦点と平行になる。後焦点面上の座標との関係は，図からもわかるように $\mathbf{h} \doteqdot (\mathbf{g} - \mathbf{g}_0)/f\lambda$ となる。ゆえに (3.4(b)) 式は $\mathbf{g}$ より $\mathbf{h}$ へ，変数変換しさらに $F(\mathbf{g}, \mathbf{g}_0)$ を $F(-\mathbf{h})$ と表わすと，

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = \frac{e^{-ik(Z_0 + Z_i)}}{M} e^{-\frac{ik}{2X_i}\mathbf{r}_i^2} e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}_i}{M}\left(\frac{\mathbf{g}_0}{f\lambda}\right)}$$

$$\times \int F(-\mathbf{h}) \exp\{-i\chi(\alpha)\} A(\alpha) e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}_i}{M}} d\mathbf{h}$$

$$\cdots (3.4(c))$$

$$= \tau(\mathbf{r}_i) \int F(-\mathbf{h}) \exp\{-i\chi(\alpha)\}$$

$$\times A(\alpha) e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}_i}{M}\mathbf{h}} d\mathbf{h} \qquad \cdots (3.4(d))$$

ここで $\tau(\mathbf{r}_i)$ は透過波が像面に達した場合の振幅で

あり，その大きさ $|\Phi(\mathbf{r}_i)| = 1/M$ である。従って暗視野像の強度は次式で与えられる事になる。

$$I(\mathbf{r}_i) = |\Phi(\mathbf{r}_i)|^2 = \left(\frac{1}{M}\right)^2 \left| \int F(-\mathbf{h}) \times \exp\{-i\chi(\alpha)\} A(\alpha) e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}_i}{M} \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right| \quad \cdots (3.5)$$

4. 計算手順

次の 1) ～ 3) の手順に従って計算を行う。実際の計算手順の模式図を Fig. 9 に示す。

1). シリカガラスの構造モデルを作成する。ケイ素と酸素の原子座標 (x, y, z) を求める。(Fig. 9 (a))

2). モデルの構造因子 $F(\mathbf{h})$ を計算する。構造因子の計算は，ボルン近似の原子散乱能 $f(\mathbf{h})$ を用いる。(Fig. 9 (b))

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j f_j(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_{oj}} \quad \cdots (4.1)$$

3) (3.3.5) 式を用いて暗視野像の計算を行う。積分は求和とし，FFT (Finite Fourier Transform) を利用した。(Fig. 9 (c))

$$\int F(-\mathbf{h}) \exp\{-i\chi(\alpha)\} A(\alpha) e^{2\pi i \mathbf{r}_i \mathbf{h}} d\mathbf{h}$$

$$= V^* \sum_{rj} F(-\mathbf{r}_j) \exp\{-i\chi(\alpha)\} A(\alpha_j) e^{2\pi i \mathbf{r}_j \mathbf{r}_i} \quad \cdots (4.2)$$

ここで V^* は積分の面積素片である。倍率は簡単の

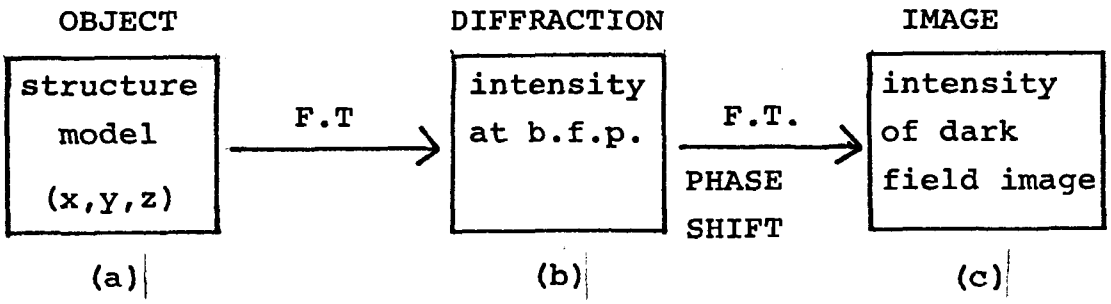


Fig.9 Block diagram for the calculation of electron micrographs.

ために 1 とした。従って $r_i = r_0$ とする.(反転, 回転は無視する。) 又 FFT の sampling point の数は sample 定量より考えて十分な量とした。

球面収差 χ に対しては (3.33) 式を用いた。絞り $A(\alpha)$ は, 円形開口なので開口角を α_{max} として

$$A(\alpha) = \begin{cases} 1 & ; \alpha \leqq \alpha_{max} \\ 0 & \alpha > \alpha_{max} \end{cases}$$

とした。

以上の 1)〜3) の手順に従って, 暗視野像のコンピュータシュミレーションを行う。像計算のプログラム[45]は 京都大学化学研究所石塚和夫氏の開発したのを用いた。

5. シリカガラスの構造モデル

不規則配列のシリカガラスモデルと中距離範囲の規則性を有するシリカガラスのおのおののモデルを作成した。以下, ランダムモデルとクリスタリットモデルの特徴を示す。

5.1 ランダムモデル

シリカガラスのランダムモデルは, すでに Bell & Dean[46]によって作成されている。このモデルは, 同一の形, 大きさを有する SiO_4 四面体 188 個を酸素原子共有して, 三次元に不規則に連結したモデルである。188 個のケイ素 426 個の酸素原子の座標 (x, y, z) がステレオ写真法によって求められている。このモデルの Si−O−Si の結合角と, Si−O の原子間距離の分布のヒストグラムを, Fig.10 (a) および (b) にそれぞれ示す。原子間距離の平均値, Si−O = 1.60 Å, 結合角 Si−O−Si の平均値 = 153° である。このモデルで計算した動径分布曲線と実験曲線との比較が Fig. 11(a) と (b) 示し, 両者はよい一致を示してい

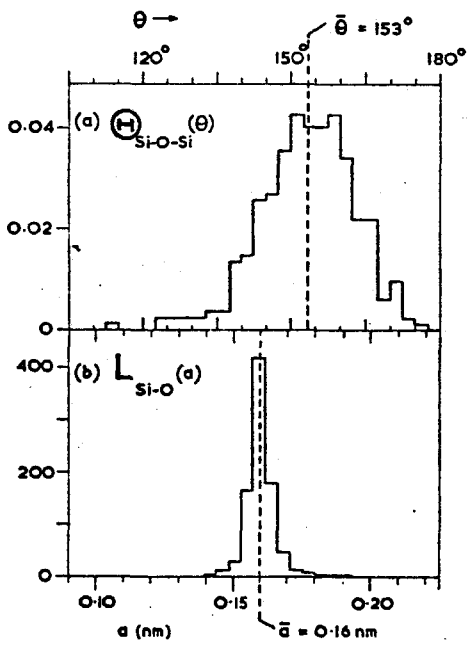


Fig.10 Histograms of bond angle (a) and bond length (b) for the random model (Bell&Dean)

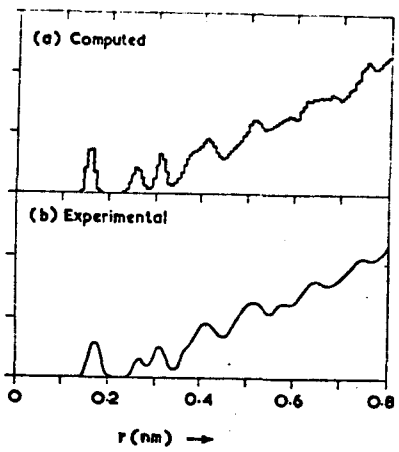


Fig.11 Radial distribution function for x-ray scattering from silica glass. (a) Computed curve, (b) experimental curve (Bell&Dean)

る。 Mozzi & Warren[33]の解析結果では Si−O−Si の結合角の平均値は 144° であり，この結果ともよい一致を示している。従って，このモデルはシリカガラスのランダムモデルとして妥当なものとみなしえる。

614個の原子の中から任意に 500 個選び出して，計算に使した。モデルの大きさ及び Si と O の原子数を Table 3に示す。Si と O の原子座標を Table 4 に示す。

ランダムモデルを (x, y) 面上に投影すると Fig. 12 のようになる。図中，S は シリコン原子(Si)を，O は酸素原子を示している。SiO_4 四面体の分布は一様でなく，SiO_4 四面体の密な領域と，疎な領域がみられる。この事は，ランダムモデルといえども atomic な level では，"ゆらぎ (fluctuation) が存在している事を示している。

5.2 クリスタリットモデル

クリスタリットモデルは，Fig. 13 に示されているように，不規則な網目構造の中にクリスタリットが存在するものである。ここで言う"クリスタリット"とは，SiO_4 四面体が結晶と同じように，数個から数十個規則的に配列クラスターを意味している。クリスタリットと周りの不規則網目とは，明確な界面をもたず結合も切れる事はない。クリスタリットの大きさが 7Å のモデルを モデル(1)，17Å の大きさを モデル(2) とし，それぞれを Fig. 13 (a) および (b) に示す。図における三角形は SiO_4 四面体を示す。モデル(1) では，6 個の SiO_4 四面体の規則的な配列がみられ，モデル(2) では，30 個の SiO_4 四面体すなわち 7 個の六員環の規則的配列がみられる。クリスタリットモデル(1) および (2) の大きさおよび Si, O の原子数を Table 5 に又，その各々の原子座標を Table 6−1, 6−2

Table 3 | Random model

cell dimensions	
x	22.7 Å
y	23.6 Å
z	21.4 Å
total atoms	500
silicon atoms	158
oxygen atoms	342

Table 4 Atomic parameters in the random model

NO.	ATOM	KIND	MULT	A	B	C
1	SI	1	1.00	11.3700	-0.2100	-6.7200
2	SI	1	1.00	11.3700	8.3900	3.7200
3	SI	1	1.00	11.3600	3.4300	3.2400
4	SI	1	1.00	11.1500	-5.2900	-3.7900
5	SI	1	1.00	11.0900	6.6700	-3.6500
6	SI	1	1.00	10.9500	4.4600	7.3500
7	SI	1	1.00	10.7600	0.3300	6.0100
8	SI	1	1.00	10.3700	-2.8200	6.6100
9	SI	1	1.00	10.3500	4.9100	-5.9100
10	SI	1	1.00	10.1600	-6.2700	4.0600
11	SI	1	1.00	10.1600	8.8400	-0.9300
12	SI	1	1.00	9.7300	-6.6400	-1.3700
13	SI	1	1.00	9.5700	-4.9600	1.2500
14	SI	1	1.00	9.4000	-3.1500	9.4400
15	SI	1	1.00	9.3600	9.2500	-4.9900
16	SI	1	1.00	9.3500	-4.9600	-6.2700
17	SI	1	1.00	9.1900	2.6300	5.2600
18	SI	1	1.00	9.1600	1.7300	-1.7700
19	SI	1	1.00	9.1100	-1.2300	-2.7000
20	SI	1	1.00	9.0400	-10.0300	4.2300
21	SI	1	1.00	9.0000	-1.8400	-5.7800
22	SI	1	1.00	9.0000	8.0100	1.7400
23	SI	1	1.00	8.3600	-6.0100	9.2000
24	SI	1	1.00	8.3200	-5.0900	6.2400
25	SI	1	1.00	8.2700	9.8300	-1.2100
26	SI	1	1.00	8.2600	7.0000	-6.9800
27	SI	1	1.00	8.2000	3.3600	-4.3000
28	SI	1	1.00	7.4100	-7.5900	-6.5000
29	SI	1	1.00	6.6200	-6.6100	-1.4100
30	SI	1	1.00	6.6000	-4.2900	0.4700
31	SI	1	1.00	6.4600	-2.2200	9.6000
32	SI	1	1.00	6.4500	1.1700	-0.2900
33	SI	1	1.00	6.3800	-1.8200	-1.2300
34	SI	1	1.00	6.1500	-8.5700	5.4100
35	SI	1	1.00	6.0200	2.9600	4.8700
36	SI	1	1.00	5.9600	7.7700	2.6300
37	SI	1	1.00	5.9400	5.2300	-3.1400
38	SI	1	1.00	5.9200	-1.2800	-5.6200
39	SI	1	1.00	5.7400	1.8000	-5.0300
40	SI	1	1.00	5.6900	8.1200	-2.3200
41	SI	1	1.00	5.4200	-5.0500	9.5100
42	SI	1	1.00	5.4200	-5.6400	6.4700
43	SI	1	1.00	5.4100	-9.1600	-7.9900
44	SI	1	1.00	5.3200	6.3700	-5.8500
45	SI	1	1.00	5.2700	-7.3200	-4.1400
46	SI	1	1.00	5.2600	1.5300	2.2300
47	SI	1	1.00	5.2600	-8.9600	0.0600
48	SI	1	1.00	4.5700	-10.1600	-5.0600
49	SI	1	1.00	4.5700	2.3500	-2.2500
50	SI	1	1.00	4.5000	5.6100	3.9000
51	SI	1	1.00	4.4500	-9.6400	3.0700
52	SI	1	1.00	4.3700	2.3100	7.5100
53	SI	1	1.00	4.2700	6.5600	0.1600
54	SI	1	1.00	4.2600	-0.8200	8.3000
55	SI	1	1.00	4.2500	-2.5600	-3.2900
56	SI	1	1.00	4.1600	3.7300	-7.0600
57	SI	1	1.00	4.0700	-1.9400	-6.0600
58	SI	1	1.00	3.9000	-3.7600	1.9500
59	SI	1	1.00	3.7900	-4.0100	1.2600
60	SI	1	1.00	3.6500	8.5900	-4.5100
61	SI	1	1.00	3.1500	-0.7700	2.7000
62	SI	1	1.00	3.1200	-4.6100	-4.8600
63	SI	1	1.00	3.0800	-10.6700	-4.9900
64	SI	1	1.00	3.0700	-7.6500	-9.3300
65	SI	1	1.00	3.0500	-4.6100	-8.0000
66	SI	1	1.00	3.0400	-4.5900	4.7000
67	SI	1	1.00	2.9200	-1.4900	5.5700
68	SI	1	1.00	2.4400	-9.9600	-0.9600
69	SI	1	1.00	1.8200	-10.7000	-3.9600
70	SI	1	1.00	1.6500	2.2100	-3.1200
71	SI	1	1.00	1.5200	-0.8600	-6.7200
72	SI	1	1.00	1.5200	5.3000	4.5600
73	SI	1	1.00	1.5000	-1.0100	-3.6000
74	SI	1	1.00	1.4400	-9.2500	3.9000
75	SI	1	1.00	1.3900	2.5200	-6.2000
76	SI	1	1.00	1.3400	-5.0700	1.0100
77	SI	1	1.00	1.3400	2.7600	6.4300
78	SI	1	1.00	1.2500	7.0700	-0.0400
79	SI	1	1.00	0.9600	7.9300	-3.0400
80	SI	1	1.00	0.7300	4.4000	1.5600
81	SI	1	1.00	0.6600	-6.1900	3.6200
82	SI	1	1.00	0.3600	-7.5500	-0.6000
83	SI	1	1.00	0.2500	0.0700	5.6600
84	SI	1	1.00	0.1100	-0.3700	2.5100
85	SI	1	1.00	0.0600	-7.6100	-9.0700
86	SI	1	1.00	-0.0200	-5.0700	-4.9500
87	SI	1	1.00	-0.0900	-4.8600	-6.1400
88	SI	1	1.00	-0.9600	-3.1900	1.5300
89	SI	1	1.00	-1.0200	-2.0400	1.8900
90	SI	1	1.00	-1.1400	-10.0100	-4.3900
91	SI	1	1.00	-1.1700	-2.5100	-3.5300
92	SI	1	1.00	-1.2700	3.8600	7.1400
93	SI	1	1.00	-1.2700	5.8600	-3.9200
94	SI	1	1.00	-1.2700	3.1000	-2.4700
95	SI	1	1.00	-1.3100	3.9500	-6.4300
96	SI	1	1.00	-1.3600	2.2500	1.9200
97	SI	1	1.00	-1.3600	-7.1100	-3.2900
98	SI	1	1.00	-1.7700	-9.7900	-7.4600
99	SI	1	1.00	-2.1000	-5.5600	3.0900
100	SI	1	1.00	-2.4600	-7.6700	0.7400
101	SI	1	1.00	-2.5100	2.6000	4.7100
102	SI	1	1.00	-2.6000	0.1700	6.4500
103	SI	1	1.00	-2.8400	-2.9300	-0.9500
104	SI	1	1.00	-2.9000	-1.2200	-5.7600
105	SI	1	1.00	-2.9100	1.7900	-4.6700
106	SI	1	1.00	-3.1700	5.5300	-6.0800
107	SI	1	1.00	-3.3100	2.0700	8.7000
108	SI	1	1.00	-3.4400	2.3100	-0.3400
109	SI	1	1.00	-3.5500	-5.9200	-1.5900
110	SI	1	1.00	-4.3200	6.1000	-5.4000
111	SI	1	1.00	-4.6000	-9.6000	1.2900
112	SI	1	1.00	-4.6000	-10.3500	-7.3400
113	SI	1	1.00	-4.6000	-0.4700	-1.0700
114	SI	1	1.00	-5.2100	4.3900	4.5500
115	SI	1	1.00	-5.2500	-5.6000	3.2700
116	SI	1	1.00	-5.2600	-1.5100	6.0600
117	SI	1	1.00	-5.4300	4.7600	-0.9400
118	SI	1	1.00	-5.5400	5.2500	-6.0900
119	SI	1	1.00	-5.6200	-10.2700	4.1200
120	SI	1	1.00	-5.6000	-6.5300	6.2600
121	SI	1	1.00	-5.8300	2.3000	-5.4600
122	SI	1	1.00	-5.8900	6.8900	-3.6900
123	SI	1	1.00	-5.9000	-0.7700	-6.0800
124	SI	1	1.00	-5.9300	3.2500	7.3400
125	SI	1	1.00	-6.2600	-2.6100	5.4600
126	SI	1	1.00	-6.3200	-7.6300	5.4300
127	SI	1	1.00	-6.4000	-3.5900	6.0200
128	SI	1	1.00	-6.5400	-7.4000	1.0600
129	SI	1	1.00	-6.5600	-5.6900	-1.7300
130	SI	1	1.00	-6.6100	6.5300	1.0800
131	SI	1	1.00	-7.0600	-0.6000	-3.1400
132	SI	1	1.00	-7.1600	-1.0600	1.0000
133	SI	1	1.00	-7.4400	0.6100	7.0500
134	SI	1	1.00	-7.4800	-8.7600	-7.2300
135	SI	1	1.00	-7.6600	7.4000	-5.7900
136	SI	1	1.00	-7.8400	4.0700	2.9100
137	SI	1	1.00	-8.0500	-3.1000	-1.2400
138	SI	1	1.00	-8.1000	-1.0300	-7.9500
139	SI	1	1.00	-8.3300	3.6400	-1.3500
140	SI	1	1.00	-8.5200	1.6300	-3.9100
141	SI	1	1.00	-8.6600	1.0600	0.9700
142	SI	1	1.00	-8.7900	-9.4600	-4.5700
143	SI	1	1.00	-8.9100	-6.4900	-3.7300
144	SI	1	1.00	-8.9600	-6.3400	-6.9300
145	SI	1	1.00	-9.2900	6.4700	-0.7100
146	SI	1	1.00	-9.4300	-8.2300	5.0600
147	SI	1	1.00	-9.5000	-3.7300	3.1000
148	SI	1	1.00	-9.5400	-8.0900	1.8800
149	SI	1	1.00	-9.5500	-3.7700	6.2200
150	SI	1	1.00	-9.9600	-3.5700	-7.7900
151	SI	1	1.00	-10.0100	6.8000	-3.7600
152	SI	1	1.00	-10.1200	1.3000	7.0600
153	SI	1	1.00	-10.2000	0.5200	-6.1500
154	SI	1	1.00	-10.4600	-4.0600	-2.8200
155	SI	1	1.00	-10.6600	-5.6400	6.1500
156	SI	1	1.00	-10.8200	4.4500	3.4000
157	SI	1	1.00	-11.1100	-5.3400	1.7600
158	SI	1	1.00	-11.2300	-2.2400	-5.1600
159	OX	2	1.00	11.3900	1.5000	-6.6600

Table 4 (continued)

160	OX	2	1.00	11.2300	3.2300	1.5800
161	OX	2	1.00	10.9100	5.7000	-4.7100
162	OX	2	1.00	10.6000	9.1700	4.8900
163	OX	2	1.00	10.5700	8.3000	-4.4000
164	OX	2	1.00	10.5500	-5.9500	-2.4400
165	OX	2	1.00	10.4800	-3.6400	1.0400
166	OX	2	1.00	10.4600	5.4800	8.5200
167	OX	2	1.00	10.4000	6.9300	-2.2100
168	OX	2	1.00	10.4000	-1.9200	-2.1100
169	OX	2	1.00	10.3500	-2.9400	8.1800
170	OX	2	1.00	10.3200	-1.2700	6.1300
171	OX	2	1.00	10.3200	-7.8700	3.9400
172	OX	2	1.00	10.3100	2.2900	-0.8000
173	OX	2	1.00	10.3000	-7.9700	-1.4300
174	OX	2	1.00	10.2800	-5.1400	-7.5800
175	OX	2	1.00	10.2500	7.7000	2.7500
176	OX	2	1.00	10.0200	3.2000	3.9800
177	OX	2	1.00	10.0200	-5.3300	-4.8700
178	OX	2	1.00	9.0000	10.5800	-5.6100
179	OX	2	1.00	9.9300	-2.4900	10.7500
180	OX	2	1.00	8.8000	-6.0000	0.0700
181	OX	2	1.00	9.9000	-0.8300	-6.6500
182	OX	2	1.00	9.8500	-5.5800	2.6900
183	OX	2	1.00	9.6600	-10.2900	4.9600
184	OX	2	1.00	9.6300	1.2000	5.5600
185	OX	2	1.00	9.5500	3.8600	6.5600
186	OX	2	1.00	9.5400	5.9300	-6.8200
187	OX	2	1.00	9.4800	9.1900	-1.3500
188	OX	2	1.00	9.4200	0.2400	-2.4000
189	OX	2	1.00	9.3400	5.8300	-5.3600
190	OX	2	1.00	9.3400	7.3000	0.3400
191	OX	2	1.00	9.3000	-1.6500	-4.2500
192	OX	2	1.00	9.2000	-4.7400	9.6400
193	OX	2	1.00	9.0800	-3.7200	6.3200
194	OX	2	1.00	9.0800	-9.4600	1.3800
195	OX	2	1.00	9.0600	-3.4200	-6.2500
196	OX	2	1.00	9.0200	-5.6700	5.0700
197	OX	2	1.00	8.9200	2.7500	-3.0100
198	OX	2	1.00	8.7800	-8.4300	9.7700
199	OX	2	1.00	8.6300	9.0200	-3.6900
200	OX	2	1.00	8.5500	8.6700	-6.0700
201	OX	2	1.00	8.5200	-3.9100	7.5800
202	OX	2	1.00	8.3600	-9.3100	2.8700
203	OX	2	1.00	8.1700	-6.6500	-1.6700
204	OX	2	1.00	8.1700	-5.9100	-6.6700
205	OX	2	1.00	8.1700	7.3300	-8.5200
206	OX	2	1.00	8.0800	11.3800	-1.9600
207	OX	2	1.00	8.0000	-4.6000	1.1400
208	OX	2	1.00	7.9800	-2.5200	9.2000
209	OX	2	1.00	7.8300	-8.5500	5.0300
210	OX	2	1.00	7.7800	1.8300	-0.9700
211	OX	2	1.00	7.7200	-1.7600	-2.0800
212	OX	2	1.00	7.6000	2.9800	5.1700
213	OX	2	1.00	7.5500	7.8300	2.5200
214	OX	2	1.00	7.4900	-1.4700	-5.9000
215	OX	2	1.00	7.2700	2.1600	-4.8200
216	OX	2	1.00	7.2000	4.4600	-3.8100
217	OX	2	1.00	6.8900	9.1400	-1.6300
218	OX	2	1.00	6.8400	-5.7400	9.5000
219	OX	2	1.00	6.7700	6.4000	-6.5200
220	OX	2	1.00	6.7500	-4.9600	6.0000
221	OX	2	1.00	6.6200	-3.0200	-0.0900
222	OX	2	1.00	6.5500	-1.6100	11.0700
223	OX	2	1.00	6.5500	-6.9100	-5.3000
224	OX	2	1.00	6.5200	-7.9700	-7.6300
225	OX	2	1.00	6.5200	1.1400	1.2900
226	OX	2	1.00	6.5000	-8.1100	-7.6400
227	OX	2	1.00	6.3400	6.7100	-2.7000
228	OX	2	1.00	6.2800	-5.4400	-0.7200
229	OX	2	1.00	6.1700	-7.9100	-0.3800
230	OX	2	1.00	6.0800	-10.2800	-9.8200
231	OX	2	1.00	6.0700	-0.3300	-0.7100
232	OX	2	1.00	5.9400	-10.4800	-0.1400
233	OX	2	1.00	5.9200	9.4000	2.8500
234	OX	2	1.00	5.8900	-9.5900	6.5800
235	OX	2	1.00	5.8500	-7.1000	6.0700
236	OX	2	1.00	5.7200	-7.1300	-2.6700
237	OX	2	1.00	5.7000	-1.3600	8.6100
238	OX	2	1.00	5.6900	1.9300	3.7100
239	OX	2	1.00	5.6900	1.0900	-5.5300
240	OX	2	1.00	5.5600	-3.4600	9.6600
241	OX	2	1.00	5.4500	4.3800	4.7300
242	OX	2	1.00	5.4100	-11.5100	-3.5600
243	OX	2	1.00	5.3700	-4.1200	1.4500
244	OX	2	1.00	5.3100	7.1800	1.3000
245	OX	2	1.00	5.2900	7.0100	3.8300
246	OX	2	1.00	5.2600	-8.6000	4.1500
247	OX	2	1.00	5.2500	2.0200	-3.5300
248	OX	2	1.00	5.2400	2.5600	6.8200
249	OX	2	1.00	5.2300	2.1000	-0.8400
250	OX	2	1.00	5.2200	-2.4400	-2.0700
251	OX	2	1.00	5.2100	-2.0600	-4.4000
252	OX	2	1.00	5.1500	-1.9100	-6.9500
253	OX	2	1.00	5.0600	2.5900	-6.2200
254	OX	2	1.00	5.0600	5.8700	-4.4500
255	OX	2	1.00	5.0600	-5.4500	6.0300
256	OX	2	1.00	5.0000	-9.8400	-6.6000
257	OX	2	1.00	4.9800	4.1900	-2.4200
258	OX	2	1.00	4.8700	8.7300	-3.5700
259	OX	2	1.00	4.8600	-9.1300	1.5900
260	OX	2	1.00	4.8400	3.3500	8.6600
261	OX	2	1.00	4.8100	-8.8300	-4.1800
262	OX	2	1.00	4.7700	7.5200	-1.2000
263	OX	2	1.00	4.6600	-11.2000	3.2700
264	OX	2	1.00	4.6600	-1.2200	-9.2900
265	OX	2	1.00	4.6500	2.7600	1.4800
266	OX	2	1.00	4.6100	3.6000	-8.5900
267	OX	2	1.00	4.5600	5.2100	-6.7300
268	OX	2	1.00	4.5500	0.7700	8.1300
269	OX	2	1.00	4.4000	7.7100	-5.7500
270	OX	2	1.00	4.3900	-5.7300	10.5400
271	OX	2	1.00	4.2400	0.2700	2.1600
272	OX	2	1.00	4.2300	5.1400	2.3600
273	OX	2	1.00	4.1400	-5.4200	5.5500
274	OX	2	1.00	4.1300	-8.8100	-8.7600
275	OX	2	1.00	4.0200	5.0100	-0.0800
276	OX	2	1.00	3.9900	-6.4200	-4.4800
277	OX	2	1.00	3.9400	-1.2200	6.7500
278	OX	2	1.00	3.8900	-9.2600	-0.7500
279	OX	2	1.00	3.8200	-3.4900	-8.4400
280	OX	2	1.00	3.7900	-4.0100	-4.3700
281	OX	2	1.00	3.7100	-4.6900	3.2900
282	OX	2	1.00	3.5000	-6.2300	-8.8100
283	OX	2	1.00	3.4900	-2.2000	2.2300
284	OX	2	1.00	3.3500	-5.0100	-6.4700
285	OX	2	1.00	3.3200	-0.8600	4.1600
286	OX	2	1.00	3.1400	5.5600	4.5000
287	OX	2	1.00	3.1400	9.9800	-5.1400
288	OX	2	1.00	3.1100	-1.1600	6.2900
289	OX	2	1.00	3.0700	-7.8300	-10.8900
290	OX	2	1.00	2.9400	2.6200	-2.3600
291	OX	2	1.00	2.9200	-9.2100	3.2300
292	OX	2	1.00	2.8200	-3.0400	5.2900
293	OX	2	1.00	2.8200	-1.9100	-3.1200
294	OX	2	1.00	2.8100	7.1900	0.3600
295	OX	2	1.00	2.8000	-4.4700	1.1000
296	OX	2	1.00	2.8000	2.6000	7.2200
297	OX	2	1.00	2.7400	-1.2400	-7.5800
298	OX	2	1.00	2.6400	3.3300	-6.8800
299	OX	2	1.00	2.3500	-11.2700	-0.0100
300	OX	2	1.00	2.3500	7.8900	-3.8000
301	OX	2	1.00	2.2600	-10.4300	-2.5400
302	OX	2	1.00	2.2300	3.8400	1.2600
303	OX	2	1.00	1.6900	-0.3500	2.3200
304	OX	2	1.00	1.6600	-5.3200	4.6300
305	OX	2	1.00	1.6000	-1.0600	-5.1900
306	OX	2	1.00	1.6000	-7.9500	-6.8500
307	OX	2	1.00	1.5700	-5.0900	-4.7200
308	OX	2	1.00	1.5400	2.5400	-4.6300
309	OX	2	1.00	1.4900	-4.7700	-8.3000
310	OX	2	1.00	1.4600	0.5300	-2.8900
311	OX	2	1.00	1.4400	-0.9400	5.9600
312	OX	2	1.00	1.4400	-10.1300	5.2400
313	OX	2	1.00	1.4100	0.9000	-6.7100
314	OX	2	1.00	1.2600	-12.2400	-3.8300
315	OX	2	1.00	1.2600	3.8600	5.2500
316	OX	2	1.00	1.2400	-8.6900	-0.6500
317	OX	2	1.00	1.2300	7.0800	-1.6400
318	OX	2	1.00	1.1400	-6.0600	2.2800
319	OX	2	1.00	1.0600	-6.2400	-0.1400
320	OX	2	1.00	0.9700	-7.9000	4.1500
321	OX	2	1.00	0.9000	5.2500	3.0900

Table 4 (continued)

322	OX	2	1.00	0.8000	6.4300	5.4100
323	OX	2	1.00	0.7000	1.4400	6.0000
324	OX	2	1.00	0.6900	5.4400	0.5000
325	OX	2	1.00	0.4500	-10.0700	-4.4300
326	OX	2	1.00	0.3700	-9.8900	2.9000
327	OX	2	1.00	0.3400	9.3400	-2.9800
328	OX	2	1.00	0.3200	-4.0300	1.2400
329	OX	2	1.00	0.2900	8.1100	0.7000
330	OX	2	1.00	0.2600	2.5700	-2.4100
331	OX	2	1.00	0.2500	-1.2500	-7.4600
332	OX	2	1.00	0.2400	3.4500	7.2900
333	OX	2	1.00	0.1100	-1.6100	-3.2100
334	OX	2	1.00	0.0600	3.2200	-6.6300
335	OX	2	1.00	0.0100	-0.0600	4.0900
336	OX	2	1.00	-0.0300	6.6700	-3.7300
337	OX	2	1.00	-0.1900	-6.1800	-10.5400
338	OX	2	1.00	-0.2000	-7.2700	-2.1100
339	OX	2	1.00	-0.3100	-5.0100	-6.5600
340	OX	2	1.00	-0.4200	-6.3400	-6.8000
341	OX	2	1.00	-0.4500	3.4000	1.3400
342	OX	2	1.00	-0.5500	-1.6400	2.2200
343	OX	2	1.00	-0.5700	0.8700	1.8100
344	OX	2	1.00	-0.6600	-6.4300	-4.5300
345	OX	2	1.00	-0.7100	-3.9100	-4.0600
346	OX	2	1.00	-0.7400	-3.5100	-8.6000
347	OX	2	1.00	-0.7500	-8.7900	-8.0900
348	OX	2	1.00	-0.8100	-5.3300	3.8900
349	OX	2	1.00	-0.9300	-7.2200	0.2800
350	OX	2	1.00	-1.1400	5.1600	-5.3300
351	OX	2	1.00	-1.2200	-0.0300	6.3600
352	OX	2	1.00	-1.3100	-11.1600	-8.1500
353	OX	2	1.00	-1.3300	4.5800	-2.9100
354	OX	2	1.00	-1.4600	-1.3900	-9.3400
355	OX	2	1.00	-1.5300	3.3800	5.7400
356	OX	2	1.00	-1.5600	5.4200	8.3500
357	OX	2	1.00	-1.6300	2.7200	3.4600
358	OX	2	1.00	-1.6300	-9.7000	-5.8400
359	OX	2	1.00	-1.6600	-11.5400	-3.6000
360	OX	2	1.00	-1.7100	-8.7300	-3.6700
361	OX	2	1.00	-1.8000	-2.6300	-2.1300
362	OX	2	1.00	-1.8600	4.8100	-7.6400
363	OX	2	1.00	-1.8700	-4.1600	2.4200
364	OX	2	1.00	-1.8700	-2.9000	0.2700
365	OX	2	1.00	-2.0200	2.0900	-3.5800
366	OX	2	1.00	-2.1200	-1.8700	-7.0200
367	OX	2	1.00	-2.1500	3.0500	8.1700
368	OX	2	1.00	-2.1600	2.6200	-1.1400
369	OX	2	1.00	-2.2500	-1.8800	-4.5200
370	OX	2	1.00	-2.3400	2.8700	-5.8900
371	OX	2	1.00	-2.4100	-6.7300	2.0600
372	OX	2	1.00	-2.5200	-6.3200	-2.6900
373	OX	2	1.00	-2.7000	0.3100	-5.3700
374	OX	2	1.00	-2.7300	2.2900	1.1100
375	OX	2	1.00	-2.8000	6.3700	-3.8200
376	OX	2	1.00	-2.8400	6.9600	-6.7400
377	OX	2	1.00	-2.8800	1.3400	5.3500
378	OX	2	1.00	-3.1100	0.6600	6.0500
379	OX	2	1.00	-3.2000	-9.0600	1.0600
380	OX	2	1.00	-3.2600	1.8100	10.2600
381	OX	2	1.00	-3.3100	-9.6200	-7.7600
382	OX	2	1.00	-3.3300	-6.9200	-0.3700
383	OX	2	1.00	-3.3300	-4.4600	-1.1500
384	OX	2	1.00	-3.7000	-5.6200	5.5800
385	OX	2	1.00	-3.8000	-1.6500	-1.2400
386	OX	2	1.00	-3.8100	-0.9200	6.1300
387	OX	2	1.00	-3.8200	3.6600	4.3500
388	OX	2	1.00	-3.8400	4.6500	-9.1200
389	OX	2	1.00	-4.0000	0.8700	-0.8600
390	OX	2	1.00	-4.3000	-6.6000	8.8500
391	OX	2	1.00	-4.3300	5.6500	-7.0200
392	OX	2	1.00	-4.3600	-11.1300	-5.8800
393	OX	2	1.00	-4.4700	-1.4700	-5.9400
394	OX	2	1.00	-4.4800	2.1300	-4.6600
395	OX	2	1.00	-4.5900	3.3700	-0.4700
396	OX	2	1.00	-4.6300	5.3600	-2.1500
397	OX	2	1.00	-4.7200	2.5800	8.1400
398	OX	2	1.00	-4.7900	-10.4200	2.7500
399	OX	2	1.00	-4.8000	-10.9100	0.1800
400	OX	2	1.00	-4.9500	7.6300	-3.2100
401	OX	2	1.00	-4.9700	10.1500	-3.8900
402	OX	2	1.00	-5.0300	-5.9600	-2.1100
403	OX	2	1.00	-5.0400	5.9900	4.160
404	OX	2	1.00	-5.0600	-11.5000	-8.390
405	OX	2	1.00	-5.0900	5.6100	-4.640
406	OX	2	1.00	-5.1600	-11.4900	5.150
407	OX	2	1.00	-5.4500	-2.7300	7.090
408	OX	2	1.00	-5.4600	-1.9400	4.550
409	OX	2	1.00	-5.5700	4.1500	6.060
410	OX	2	1.00	-5.6100	-4.2400	3.110
411	OX	2	1.00	-5.6800	5.7900	0.170
412	OX	2	1.00	-5.7200	-9.1800	4.7300
413	OX	2	1.00	-5.7300	-6.6300	2.1200
414	OX	2	1.00	-5.7400	-8.7700	0.9700
415	OX	2	1.00	-5.7700	0.8800	-6.2400
416	OX	2	1.00	-5.7700	-0.7400	0.2500
417	OX	2	1.00	-5.7800	-0.3500	-2.3400
418	OX	2	1.00	-5.8100	-6.4200	4.5900
419	OX	2	1.00	-5.9500	3.7500	-6.3600
420	OX	2	1.00	-5.9600	-7.5300	7.1200
421	OX	2	1.00	-5.9600	-9.4900	-7.1200
422	OX	2	1.00	-6.0700	-3.1600	9.5000
423	OX	2	1.00	-6.2300	-5.3300	7.8600
424	OX	2	1.00	-6.2600	-0.1700	6.3500
425	OX	2	1.00	-6.4100	7.8500	1.8600
426	OX	2	1.00	-6.4700	3.7900	3.7000
427	OX	2	1.00	-6.5600	8.3600	-5.0100
428	OX	2	1.00	-6.7000	-1.4000	-4.7100
429	OX	2	1.00	-6.7300	-1.2100	-7.2600
430	OX	2	1.00	-6.7600	-7.0800	9.4100
431	OX	2	1.00	-6.7600	-7.8200	-0.4600
432	OX	2	1.00	-6.7800	-1.8800	2.3200
433	OX	2	1.00	-6.8200	6.1900	-6.3500
434	OX	2	1.00	-6.8500	2.1500	6.8500
435	OX	2	1.00	-6.8600	4.1700	-1.5000
436	OX	2	1.00	-6.8900	4.1800	8.1300
437	OX	2	1.00	-6.9600	9.2600	-2.5300
438	OX	2	1.00	-7.0000	-4.4200	-1.2700
439	OX	2	1.00	-7.1100	2.2400	-4.5900
440	OX	2	1.00	-7.1800	-10.5400	3.8900
441	OX	2	1.00	-7.5200	5.4400	2.0300
442	OX	2	1.00	-7.5400	-10.0300	-3.8600
443	OX	2	1.00	-7.5500	0.1800	8.6400
444	OX	2	1.00	-7.5900	-6.3300	-2.9300
445	OX	2	1.00	-7.6200	-7.1900	-7.3700
446	OX	2	1.00	-7.6300	-3.0100	-2.3700
447	OX	2	1.00	-7.7800	-2.2600	0.0500
448	OX	2	1.00	-7.8900	-3.2800	3.8500
449	OX	2	1.00	-7.8900	6.0800	-0.0600
450	OX	2	1.00	-7.9100	-7.7300	5.2600
451	OX	2	1.00	-7.9600	-0.4300	-9.3600
452	OX	2	1.00	-8.0200	-7.7800	1.6400
453	OX	2	1.00	-8.0400	-3.5400	7.8300
454	OX	2	1.00	-8.0800	-9.3200	-8.6700
455	OX	2	1.00	-8.0900	0.2100	1.2200
456	OX	2	1.00	-8.1100	0.4000	-3.3100
457	OX	2	1.00	-8.2400	2.6000	2.0100
458	OX	2	1.00	-8.3700	2.3500	-0.4200
459	OX	2	1.00	-8.4300	-9.1700	-8.1000
460	OX	2	1.00	-8.6600	8.8800	-4.7200
461	OX	2	1.00	-8.7200	2.8900	-2.7700
462	OX	2	1.00	-8.7400	-8.2200	-3.3500
463	OX	2	1.00	-8.8900	0.7200	8.4600
464	OX	2	1.00	-8.9400	-0.0300	-8.9400
465	OX	2	1.00	-9.0000	-2.3600	-8.0600
466	OX	2	1.00	-9.1400	-8.0400	-3.5700
467	OX	2	1.00	-9.2100	4.7700	-0.8300
468	OX	2	1.00	-9.2700	-4.9600	-7.5600
469	OX	2	1.00	-9.2800	4.2600	3.5100
470	OX	2	1.00	-9.4700	8.9600	-2.2300
471	OX	2	1.00	-9.5600	-3.5600	-1.6200
472	OX	2	1.00	-9.5900	1.5300	-8.1100
473	OX	2	1.00	-9.6800	2.0000	8.4200
474	OX	2	1.00	-9.8000	-3.8200	9.7800
475	OX	2	1.00	-9.7200	-9.7000	5.7800
476	OX	2	1.00	-9.7900	-8.3600	3.5100
477	OX	2	1.00	-9.8300	-4.7100	5.0800
478	OX	2	1.00	-10.0000	-9.2900	0.8900
479	OX	2	1.00	-10.0100	-5.4600	5.8900
480	OX	2	1.00	-10.0200	-4.5500	2.5800
481	OX	2	1.00	-10.1400	-7.3600	-7.1400
482	OX	2	1.00	-10.1700	-10.5000	-4.5000
483	OX	2	1.00	-10.2000	-5.1200	7.5000
484	OX	2	1.00	-10.2800	1.6000	6.9600
485	OX	2	1.00	-10.2900	-7.1300	5.7800
486	OX	2	1.00	-10.3300	-6.7700	1.5100
487	OX	2	1.00	-10.4700	-2.5600	7.8700
488	OX	2	1.00	-10.5100	6.8900	0.2400
489	OX	2	1.00	-10.5300	-2.9500	-3.9700
490	OX	2	1.00	-10.5800	-2.6100	4.1200
491	OX	2	1.00	-10.7500	-0.7300	-5.3300
492	OX	2	1.00	-10.7700	4.7300	7.4500
493	OX	2	1.00	-10.8000	-3.0400	-6.5600
494	OX	2	1.00	-10.8100	5.4200	-3.8700
495	OX	2	1.00	-10.8600	8.0600	-4.1400
496	OX	2	1.00	-10.9300	2.4900	6.2200
497	OX	2	1.00	-11.0000	-3.5100	-9.0400
498	OX	2	1.00	-11.0500	0.0400	7.5100
499	OX	2	1.00	-11.1900	5.7700	2.5600
500	OX	2	1.00	-11.3100	1.0900	-7.1300

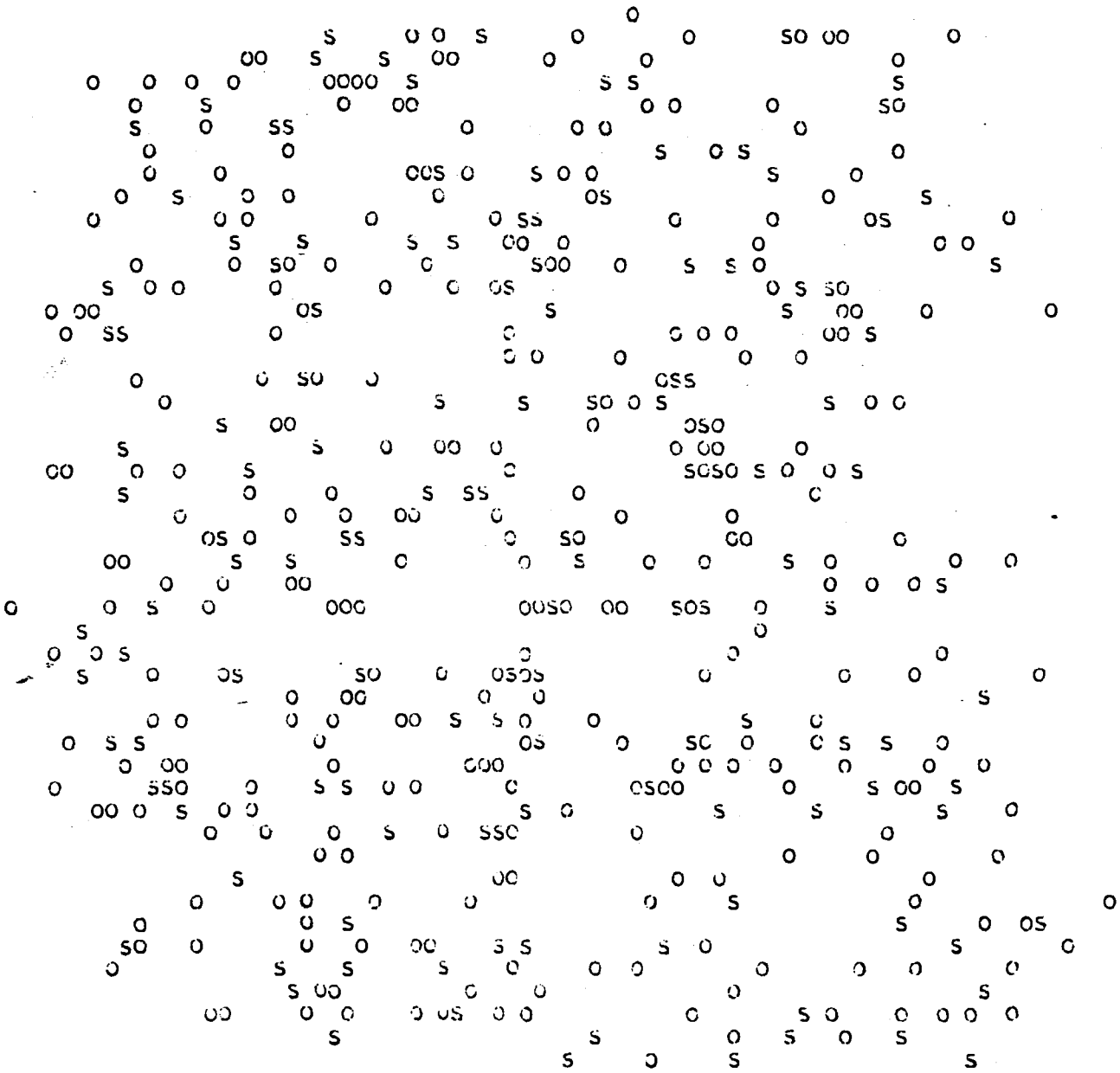
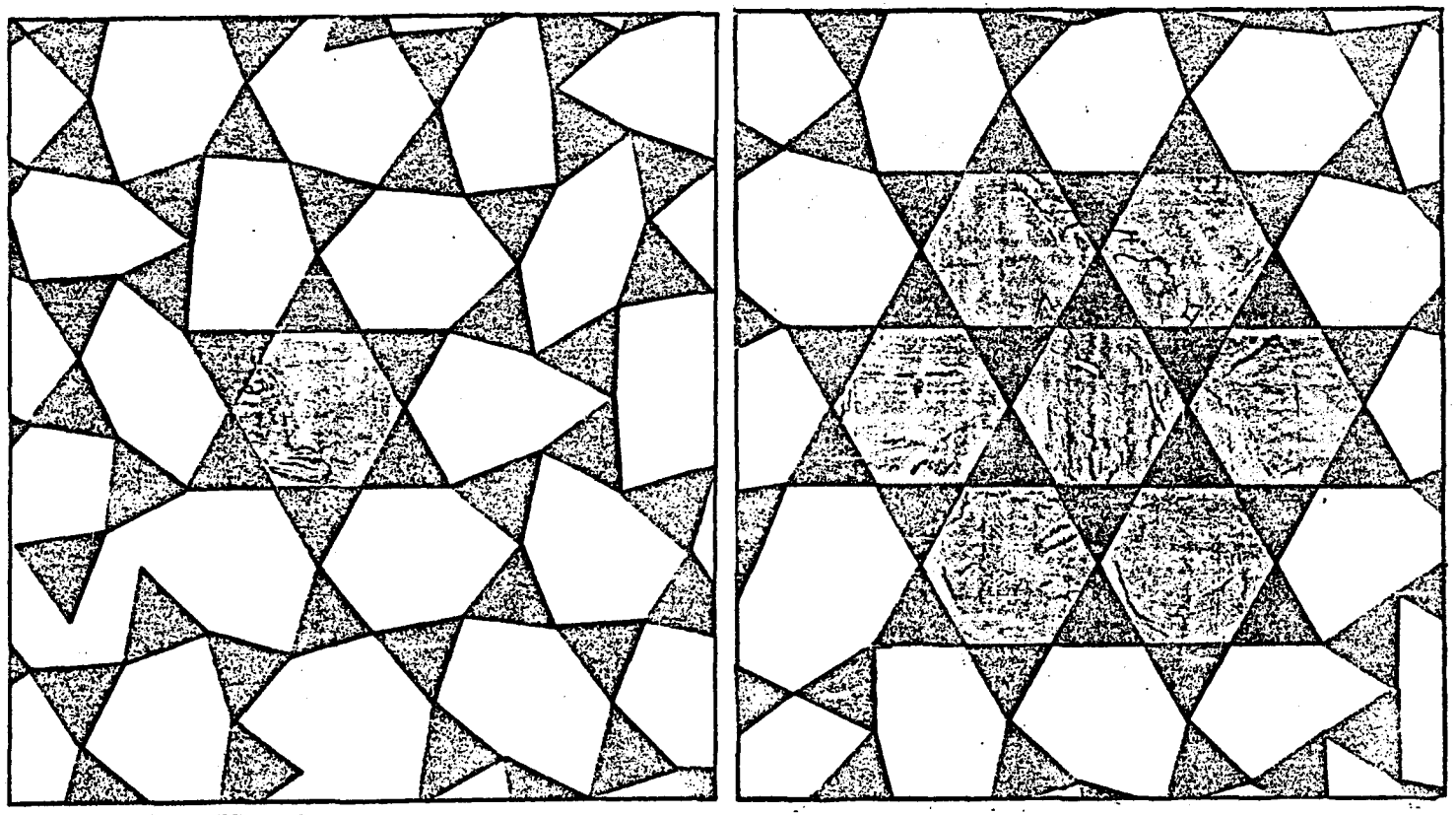


Fig.12 Projection of the random model.
s; silicon atom, o; oxygen atom



(a) (b)

Fig.13 Projection of the crystallite model(1)-(a) and model(2)-(b). Triangles show SiO_4 tetrahedra.

Table 5 Crystallite models

	model (1)	model (2)
cell dimensions		
x	7 Å	17 Å
y	7 Å	17 Å
z	5 Å	5 Å
total atoms	24	102
silicon atoms	6	30
oxygen atoms	18	72

Table 6-1 Atomic parameters in the crystallite model(1)

NO.	ATOM	KIND	MULT	A	B	C
1	SI	1	1.00	2.5000	0.0	0.0
2	SI	1	1.00	1.2500	2.1500	3.6500
3	SI	1	1.00	1.2500	-2.1500	1.8300
4	SI	1	1.00	-1.2500	-2.1500	3.6500
5	SI	1	1.00	-2.5000	0.0	0.0
6	SI	1	1.00	-1.2500	2.1500	1.8300
7	OX	2	1.00	-2.5000	2.6000	2.7400
8	OX	2	1.00	-1.5000	0.8500	0.9100
9	OX	2	1.00	-3.5000	0.8500	4.5600
10	OX	2	1.00	-3.5000	-0.8500	0.9100
11	OX	2	1.00	-1.5000	-0.8500	4.5600
12	OX	2	1.00	-2.5000	-2.6000	2.7400
13	OX	2	1.00	0.0	-1.7500	2.7400
14	OX	2	1.00	1.0000	-3.5000	0.9100
15	OX	2	1.00	2.5000	-2.6000	2.7400
16	OX	2	1.00	1.5000	-0.8500	0.9100
17	OX	2	1.00	3.5000	-0.8500	4.5600
18	OX	2	1.00	3.5000	0.8500	0.9100
19	OX	2	1.00	0.0	1.7500	2.7400
20	OX	2	1.00	1.0000	3.5000	4.5600
21	OX	2	1.00	1.5000	0.8500	4.5600
22	OX	2	1.00	2.5000	2.6000	2.7400
23	OX	2	1.00	-1.0000	-3.5000	4.5600
24	OX	2	1.00	-1.0000	3.5000	0.9100

Table 6-2 Parameters of the crystallite model(2)

NO.	ATOM	KIND	MULT	A	B	C
1	SI	1	1.00	2.5000	0.0	0.0
2	SI	1	1.00	3.7500	-2.1500	3.6500
3	SI	1	1.00	6.2500	-2.1500	1.8300
4	SI	1	1.00	7.5000	0.0	0.0
5	SI	1	1.00	6.2500	2.1500	3.6500
6	SI	1	1.00	3.7500	2.1500	1.8300
7	SI	1	1.00	5.0000	4.3000	0.0
8	SI	1	1.00	3.7500	6.4500	3.6500
9	SI	1	1.00	1.2500	6.4500	1.8300
10	SI	1	1.00	0.0	4.3000	0.0
11	SI	1	1.00	1.2500	2.1500	3.6500
12	SI	1	1.00	-1.2500	2.1500	1.8300
13	SI	1	1.00	-1.2500	6.4500	3.6500
14	SI	1	1.00	-3.7500	6.4500	1.8300
15	SI	1	1.00	-5.0000	4.3000	0.0
16	SI	1	1.00	-3.7500	2.1500	3.6500
17	SI	1	1.00	-6.2500	2.1500	1.8300
18	SI	1	1.00	-7.5000	0.0	0.0
19	SI	1	1.00	-6.2500	-2.1500	3.6500
20	SI	1	1.00	-3.7500	-2.1500	1.8300
21	SI	1	1.00	-2.5000	0.0	0.0
22	SI	1	1.00	-1.2500	-2.1500	3.6500
23	SI	1	1.00	-5.0000	-4.3000	0.0
24	SI	1	1.00	-3.7500	-6.4500	3.6500
25	SI	1	1.00	-1.2500	-6.4500	1.8300
26	SI	1	1.00	0.0	-4.3000	0.0
27	SI	1	1.00	1.2500	-2.1500	1.8300
28	SI	1	1.00	1.2500	-6.4500	3.6500
29	SI	1	1.00	3.7500	-6.4500	1.8300
30	SI	1	1.00	5.0000	-4.3000	0.0
31	OX	2	1.00	3.5000	-0.8500	4.5600
32	OX	2	1.00	5.0000	-1.7500	2.7400
33	OX	2	1.00	6.5000	-0.8500	0.9100
34	OX	2	1.00	6.5000	0.8500	4.5600
35	OX	2	1.00	5.0000	1.7500	2.7400
36	OX	2	1.00	3.5000	0.8500	0.9100
37	OX	2	1.00	2.5000	2.6000	2.7400
38	OX	2	1.00	4.0000	3.5000	0.9100
39	OX	2	1.00	4.0000	5.1000	4.5600
40	OX	2	1.00	2.5000	6.1000	2.7400
41	OX	2	1.00	1.0000	5.1000	0.9100
42	OX	2	1.00	1.0000	3.5000	4.5600
43	OX	2	1.00	-1.0000	3.5000	0.9100
44	OX	2	1.00	-1.0000	5.1000	4.5600
45	OX	2	1.00	-2.5000	6.1000	2.7400
46	OX	2	1.00	-4.0000	5.1000	1.8300
47	OX	2	1.00	-4.0000	3.5000	4.5600
48	OX	2	1.00	-2.5000	2.6000	2.7400
49	OX	2	1.00	-5.0000	1.7500	2.7400
50	OX	2	1.00	-6.5000	0.8500	0.9100
51	OX	2	1.00	-6.5000	-0.8500	4.5600
52	OX	2	1.00	-5.0000	-1.7500	2.7400
53	OX	2	1.00	-3.5000	-0.8500	0.9100
54	OX	2	1.00	-3.5000	0.8500	4.5600
55	OX	2	1.00	-2.5000	-2.6000	2.7400
56	OX	2	1.00	-4.0000	-3.5000	0.9100
57	OX	2	1.00	-4.0000	-5.1000	4.5600
58	OX	2	1.00	-2.5000	-6.1000	2.7400
59	OX	2	1.00	-1.0000	-5.1000	0.9100
60	OX	2	1.00	-1.0000	-3.5000	4.5600
61	OX	2	1.00	1.0000	-3.5000	0.9100
62	OX	2	1.00	1.0000	-5.1000	4.5600
63	OX	2	1.00	2.5000	-6.1000	2.7400
64	OX	2	1.00	4.0000	-5.1000	0.9100
65	OX	2	1.00	4.0000	-3.5000	4.5600
66	OX	2	1.00	2.5000	-2.6000	2.7400
67	OX	2	1.00	1.5000	-0.8500	0.9100
68	OX	2	1.00	1.5000	0.8500	4.5600
69	OX	2	1.00	0.0	1.7500	2.7400
70	OX	2	1.00	-1.5000	0.8500	0.9100
71	OX	2	1.00	-1.5000	-0.8500	4.5600
72	OX	2	1.00	0.0	-1.7500	2.7400
73	OX	2	1.00	6.0000	-3.5000	2.7400
74	OX	2	1.00	7.5000	-2.6000	2.7400
75	OX	2	1.00	8.5000	-0.8500	4.5600
76	OX	2	1.00	8.5000	0.8500	0.9100
77	OX	2	1.00	7.5000	2.6000	2.7400
78	OX	2	1.00	6.0000	3.5000	4.5600
79	OX	2	1.00	6.0000	5.2000	0.9100
80	OX	2	1.00	5.0000	6.9000	2.7400
81	OX	2	1.00	3.5000	7.8000	4.5600
82	OX	2	1.00	1.5000	7.8000	0.9100
83	OX	2	1.00	0.0	6.9000	2.7400
84	OX	2	1.00	-1.5000	7.8000	4.5600
85	OX	2	1.00	-3.5000	7.8000	0.9100
86	OX	2	1.00	-5.0000	6.9000	2.7400
87	OX	2	1.00	-6.0000	5.2000	4.5600
88	OX	2	1.00	-6.0000	3.5000	0.9100
89	OX	2	1.00	-7.5000	2.6000	2.7400
90	OX	2	1.00	-8.5000	0.8500	4.5600
91	OX	2	1.00	-8.5000	-0.8500	0.9100
92	OX	2	1.00	-7.5000	-2.6000	2.7400
93	OX	2	1.00	-6.0000	-3.5000	4.5600
94	OX	2	1.00	-6.0000	-5.2000	0.9100
95	OX	2	1.00	-5.0000	-6.9000	2.7400
96	OX	2	1.00	-3.5000	-7.8000	4.5600
97	OX	2	1.00	-1.5000	-7.8000	0.9100
98	OX	2	1.00	0.0	-6.9000	2.7400
99	OX	2	1.00	1.5000	-7.8000	4.5600
100	OX	2	1.00	3.5000	-7.8000	0.9100
101	OX	2	1.00	5.0000	-6.9000	2.7400
102	OX	2	1.00	6.0000	-5.2000	4.5600

に示す。クリスタリットの原子座標は，高温石英をもとにして求めた。また，クリスタリットの周りの不規則な網目の寄与はないものと仮定して，クリスタリットのみの像の計算を行った。

以下，暗視野像のコンピューターシュミレーションについて述べる。

6. 暗視野像のコンピューターシュミレーション像

計算に用いたパラメーターを Table 7 に示す。波長球面収差係数は一定とし，対物絞りの大きさ，入射電子線の傾斜角，焦点外れを変数として，ランダムモデルと，クリスタリットモデルの暗視野像のコンピューターシュミレーションを行った。

シリカガラスの電子回折図形の模式図と対物絞りとの，関係を Fig. 14 に示す。図中 同心円は対物絞りの大きさと位置を示している。絞り(1)とはその大きさが後焦点での開き角で 0.15 (sinθ/λ)，絞り(2)は 0.05 (sinθ/λ)，絞り(3)は 0.02 (sinθ/λ)，を示している。

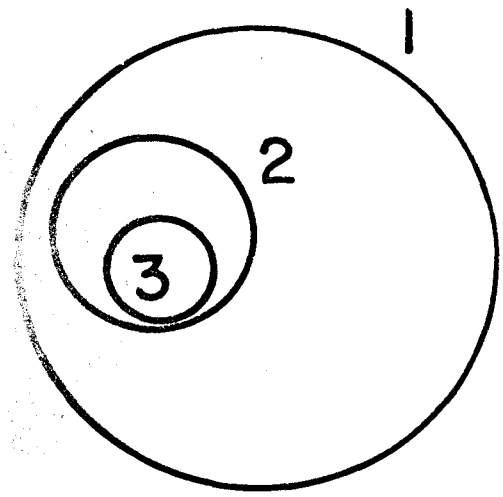
6.1 絞り(1)の暗視野像

絞り(1)での入射電子線の傾斜角 $\alpha_0 = 0.230$ である。ランダムモデルとクリスタリットモデル(1)の暗視野像のコンピューターシュミレーションを Fig. 15 および Fig. 16 にそれぞれ示す。図中の濃度の高い領域が淡い濃度をもつ領域で，暗視野の bright spots に対応しているので，以下これを bright spots と呼ぶ。

Fig. 15 において，直径 2~3 Å の bright spots が現われている。この bright spots は焦点外れ Δf が変化すると，

Table 7 Parameters used for the calculations of the dark field image.

wave length, λ	0.037 Å
spherical aberration, Cs	1.5 mm
tilting angle, α_0	0.230 $Å^{-1}$
($\sin\theta/\lambda$)	0.115
aperture size, α	0.15 $Å^{-1}$
($\sin\theta/\lambda$)	0.05
	0.02
defocusing value, Δf	1500 Å
	750
	0
	-750
	-1500

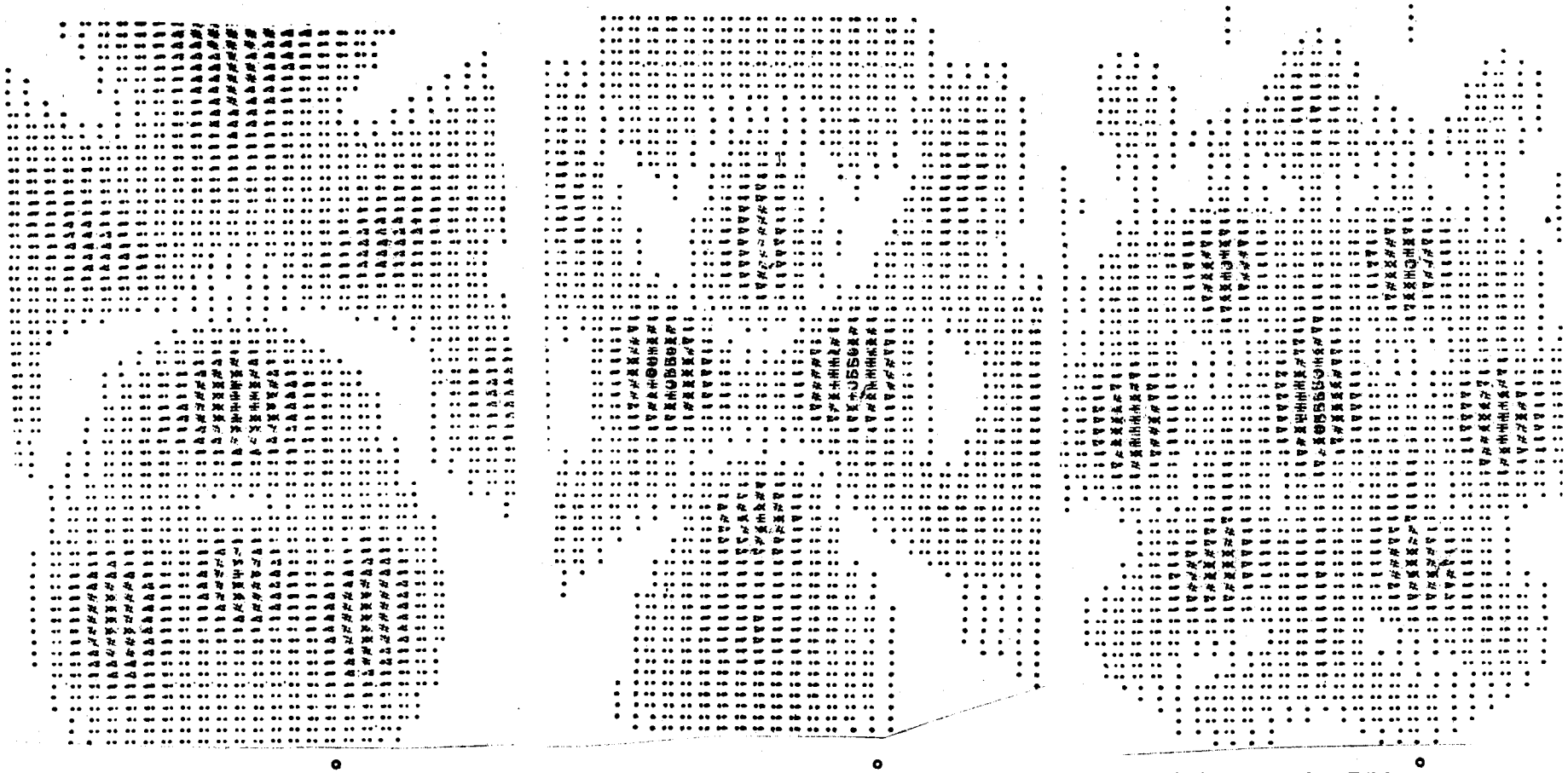


diff. aperture size

Fig.14 . Diagram of three different conditions for the aperture used in the calculations.

(a) $\Delta f = 750$ Å (b) $\Delta f = 0$ Å (c) $\Delta f = -750$ Å

Fig.15 Computer simulation of dark field images under three different defocusing values for the random model with the aperture (1)



(a) $\Delta f = 750$ Å (b) $\Delta f = 0$ Å (c) $\Delta f = -750$ Å

Fig.16 Computer simulation of dark field images under three different defocusing values for the crystallite model(2) with the aperture (1)

その大きさは変らないが，位置が変化する。（Fig. 15 (a), (b) (c)）.

一方，クリスタリットモデル(1)の Fig. 16 でも同様に，直径約 2 Å の bright spots が現われている。Δf によりそのコントラストが変化するが，Δf = −750 Å の場合，bright spots が規則的に配列して六角形を形作っている。しかし，Δf が変化すると，bright spots の規則性はなくなってしまう。この6個の bright spots は Fig. 13 (b) での SiO_4 四面体の六員環構造と対応している。

この事から，絞り(1)では，ランダムモデルとクリスタリットモデルは焦点合せをよい条件にもってゆけば，両者は区別されうる事がわかる。ランダムモデルで生じた bright spots は SiO_4 四面体の重なりの分布が一様でない為で，これは Fig. 12 の投影図での atomic fluctuation と一致している。

6.2 絞り(2)の暗視野像

対物絞り(2)での入射電子線の傾斜角 $= 0.115\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ である。ランダムモデルを Fig. 17 に，クリスタリットモデル(1)および(2)を Fig. 18 (a), (b) にそれぞれ示す。ランダムモデルの Fig. 17 において，直径約 5 Å の diffuse な bright spots が現われている。Δf をかえても bright spots の強度，大きさ，位置の変化はみられなかった。Fig. 17 は Δf が −750 Å の結果である。

一方，クリスタリットモデル(2)の暗視野像（Fig. 18 (b)）では，2個の直径 5 Å の bright spots が対をなして現われている。クリスタリットモデル(1)（Fig. 18 (a)）では，直径 5 Å の球状の bright spots が1個現われている。クリスタリットモデルでの bright spots も又 Δf により変化をうけなかった。

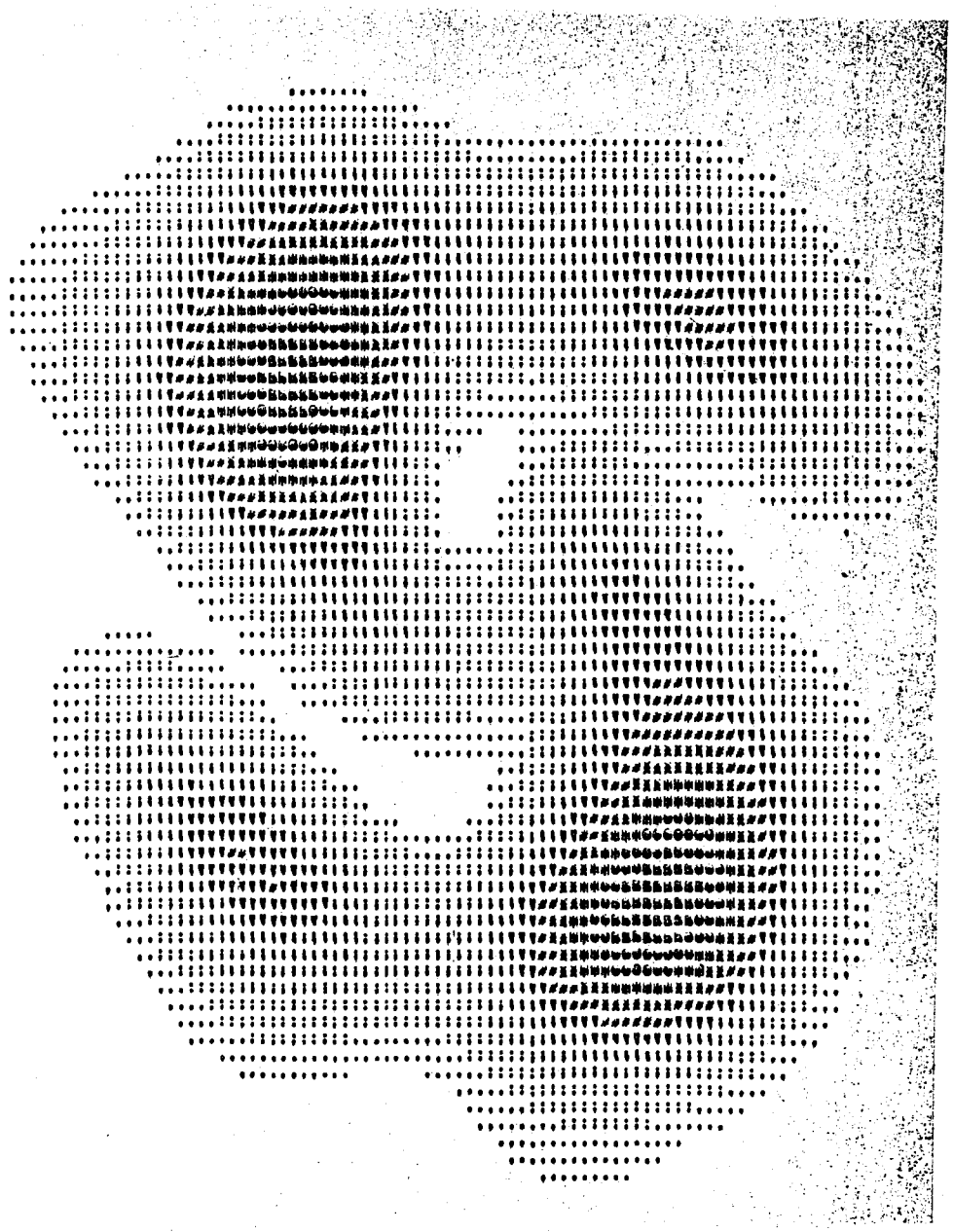
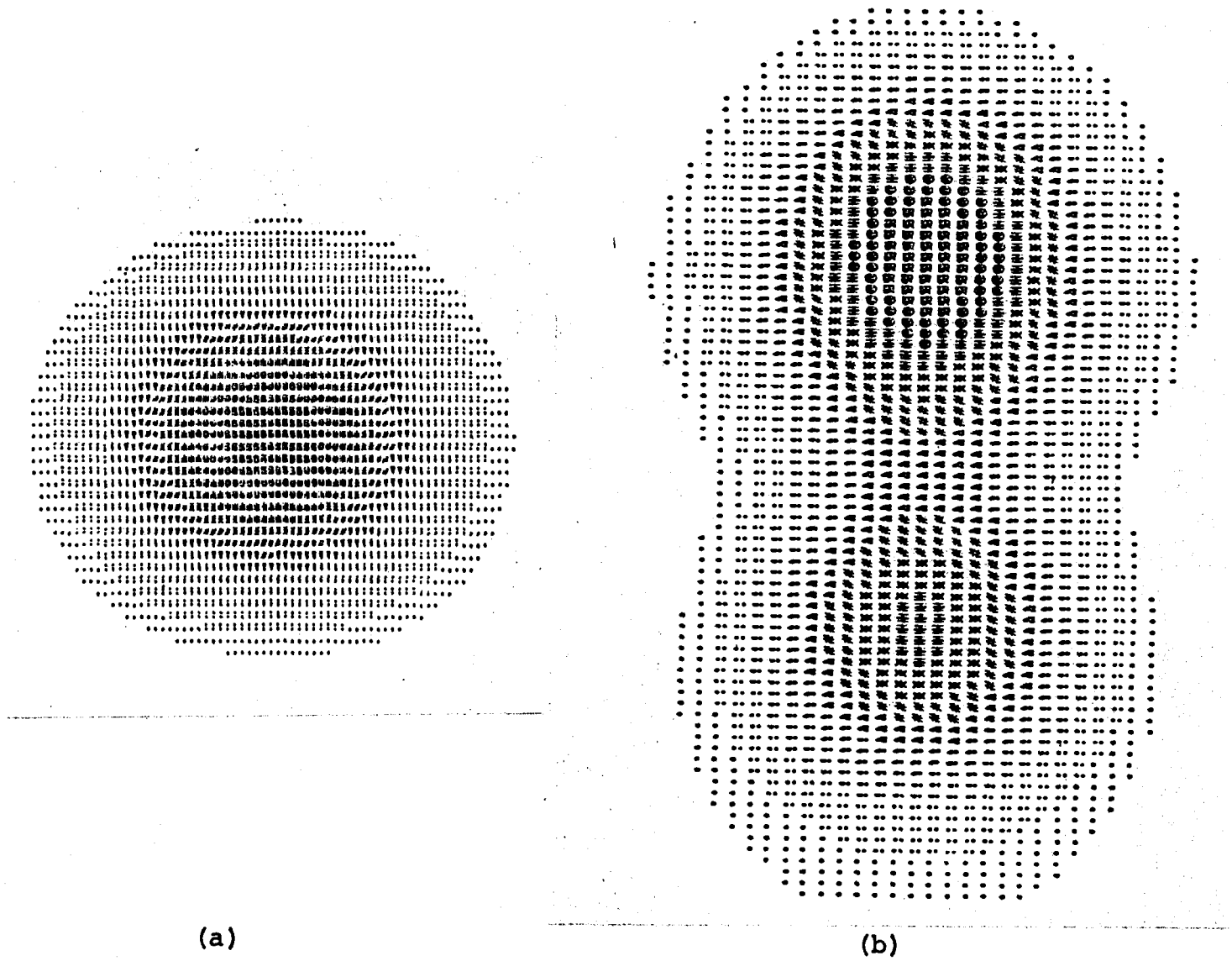


Fig.17 Computer simulation of dark field images for the random model with the aperture (2)



(a) (b)

Fig.18 Computer simulation of dark field images with aperture (2).
(a) Crystallite model(1) , (b) crystallite model(2)

従って，絞り(2)の暗視野像では，両者のモデルの差はbright spotsの大きさ，形を比較するかぎり顕著には現われない事がわかった。

6.3　絞り(3)の暗視野像

絞り(3)での入射電子線の傾斜角$\doteqdot 0.115\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$である。ランダムモデルの暗視野像をFig. 19に，クリスタリット(1)および(2)をFig. 20 (a), (b)にそれぞれ示す。ランダムモデルの暗視野像(Fig. 19)では直径10Åのdiffuseなbright spotsが現われている。一方，クリスタリットモデルの暗視野像(Fig. 20 (a)(b))では，ランダムモデルで現われた同じ大きさのbright spotsがみられ，クリスタリット(1)と(2)との区別はできなくなっている。

絞り(3)の場合も絞り(2)と同様に，両者のモデルの差は顕著にみられなかった。

6.4　斑点の強度

Fig. 15 ～20で示された様に，暗視野像でのbright spotsの大きさは，絞りの大きさによって決ってしまう。対物絞り(1)ではbright spotsの大きさは2Å，絞り(2)では約5Å，絞り(3)では約10Åであった。大きな絞りを用いればbright spotsは小さく現われ分解能がよくなる。逆に小さな絞りを用いると，bright spotsは大きく分解能は悪くなる。

大きな絞りを用いた，絞り(1)では，ランダムモデルとクリスタリットモデルとは区別されたが，対物絞り(2)と(3)では，両者の顕著な差はみられなかった。

そこで，絞り(2)と(3)の暗視野像のbright spotsの強度の比較を行ない，両者の差が現われるかどうかを検討する。

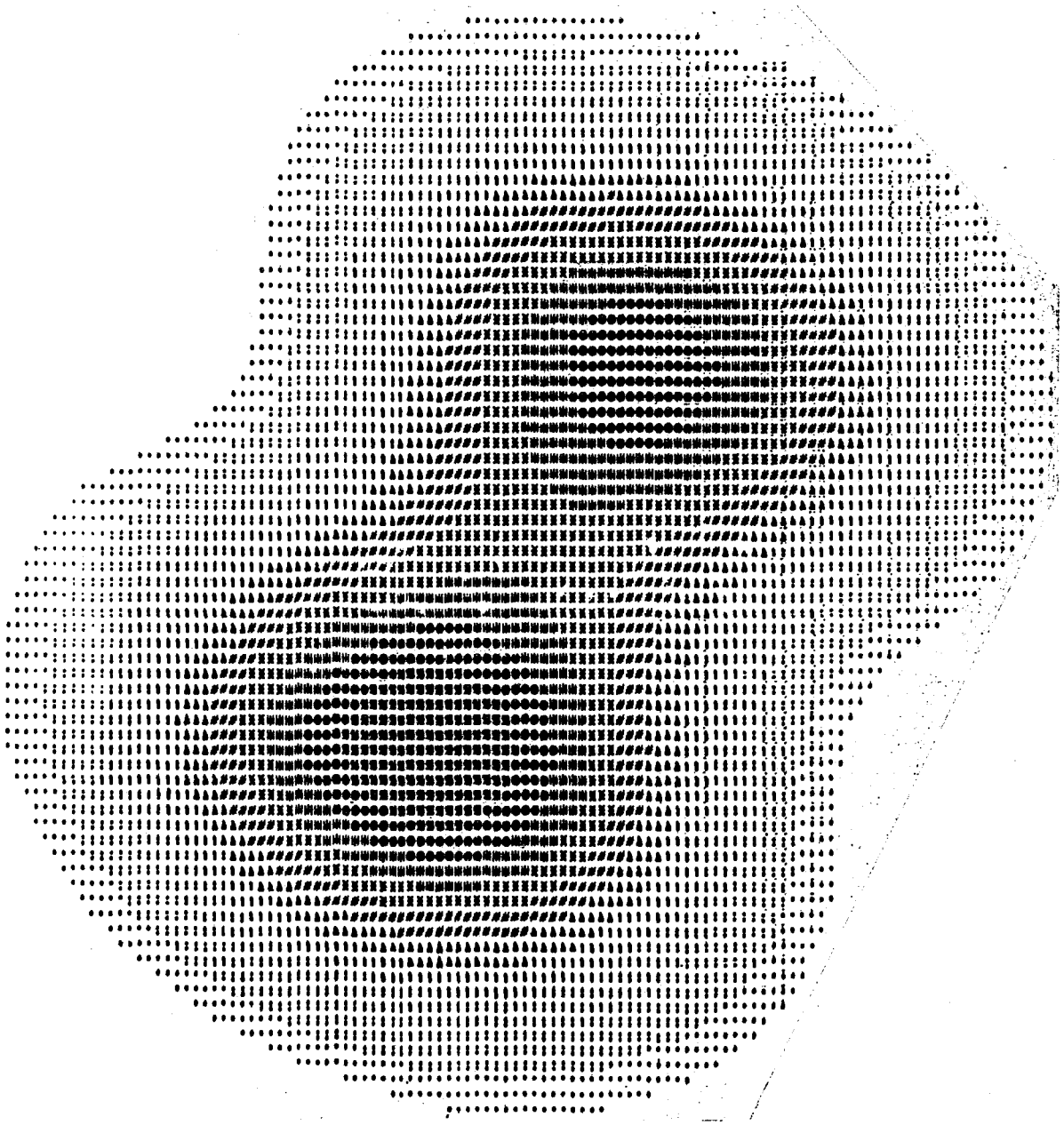
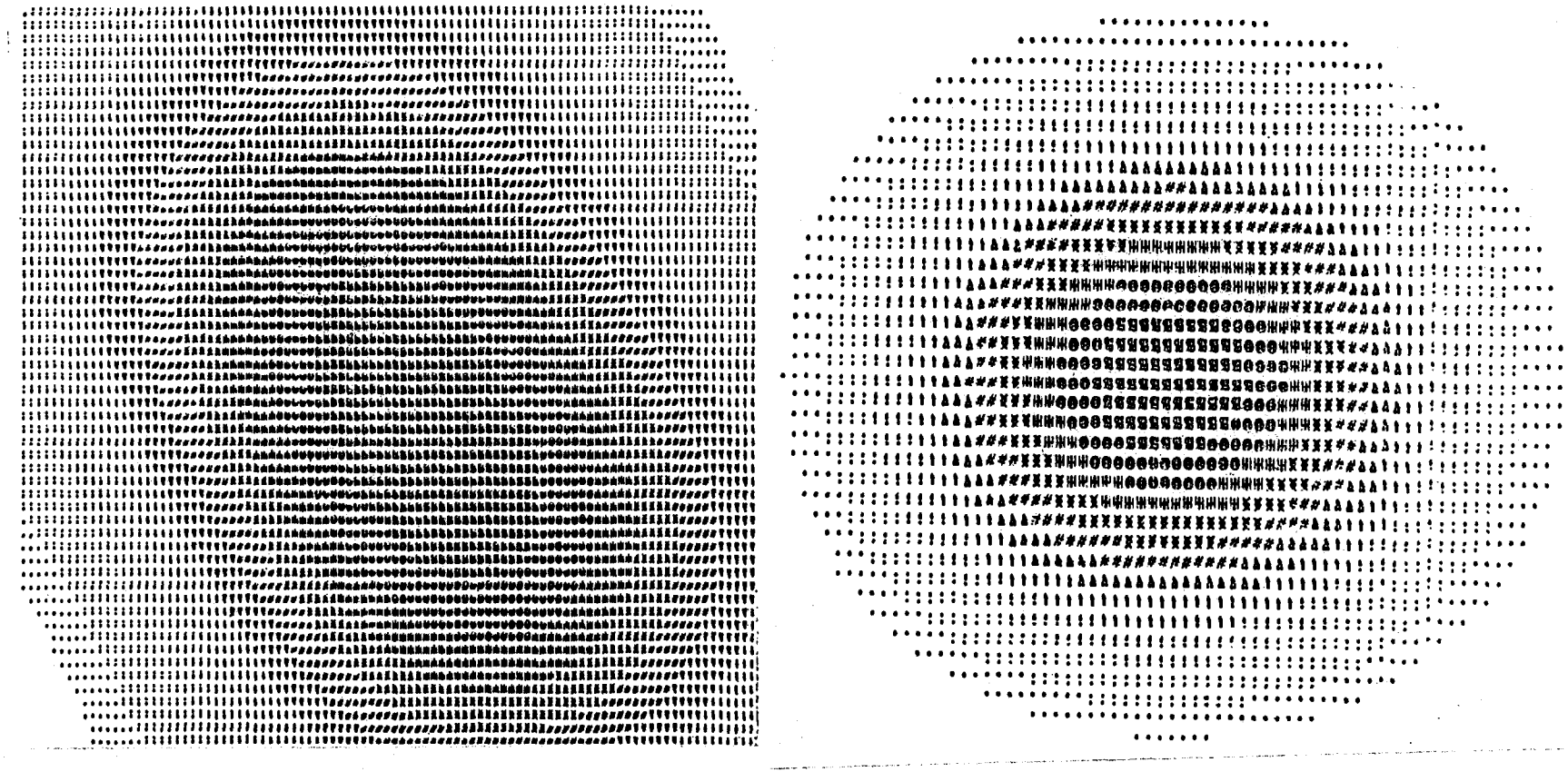


Fig.19 Computer simulation of dark field image for the random model with the sperture (3)



(a) (b)

Fig.20 Computer simulation of dark field images for the crystallite models with the aperture (3). (a) Crystallite model(1), (b) model(2)

ランダムモデルとクリスタリットモデル(2)での bright spots の強度値を Table 8 に示す。強度値は膜厚が約25Åとして求めた。絞り(2)では、クリスタリットモデルによる、bright spots の強度はランダムモデルの bright spots に比べて約4倍だけ大きい。

一方絞り(3)では、強度差はさらに大きくなる。クリスタリットの bright spots はランダムモデルの約3.6倍の強度をもっている。ただし、ランダムモデルもクリスタリットモデルでも、bright spots の強度値は絞りの位置によっても異なる。Table 8 での強度は、それぞれのモデルの強度の最大を示している。ランダムモデルでの各々の bright spots の強度差は約1.2倍程度であった。

従って、絞り(3)を用いると、bright spots の明かるさの違いから、両者の差が現われる事になる。

6.5 暗視野像の計算結果

暗視野像の計算結果は次のように要約される。

1) 暗視野像の bright spots の大きさは、絞りの大きさによって決まり、bright spots の大きさのみを比較するかぎり、両者の構造上の相違は認められない。
2) 絞り(1)を用いると、両者の構造の差は像の形において現われる。クリスタリットモデルでは bright spots が規則的な配列をした文員環を形作る。ランダムモデルでは、bright spots は不規則に散在するのみである。
3) 絞り(3)を用いると、両者の差は bright spots の明かるさの違として現われる。クリスタリットモデルによって生じる bright spots は、ランダムモデルのそれに比べて、著しく明かるい。

Table 8 Comparison of the calculated bright spot intensities for the random and the crystallite models.

aperture	intensity ($\times 10^{-3}$)	
($\sin\theta/\lambda$)	R.S	C.S
0.05	9.53	13.5
0.02	1.95	7.04

R.S.; random model

C.S.; crystallite model

7. 考　察

7.1　クリスタリットの電顕観察

暗視野像の計算結果から，ランダムモデルとクリスタリットモデルの差異は，大きな絞りを用いる場合（絞り(1)）と小さな絞りを用いる場合（絞り(3)）においてみられる事がわかった。

大きな絞りでは，クリスタリットの形が像において現われるので，両者の差は顕著である。しかし，現在の電子顕微鏡の分解能が格子像で最高3Åであり，2～3Åの構造の判定は極めて困難であると思われる。

従って現在の段階では，むしろ小さな絞りを用いた観察による情報の方がよりよい結果が期待される。

絞り(3)により観察した，シリカガラスの高分解能傾斜暗視野像をFig. 21に示す。試料の作成は物理法によった。Fig. 21で約10Åのdiffuse bright spotsが試料の全領域にわたって観察される。試料の厚さが100Å以下と推定される周縁端には，多くのdiffuse brightsの中に特に明るいbright spotsが認められる。（図中で矢印で示されているbright spotsがそれである。）

特に明るいbright spotsと背景のdiffuse bright spotsとの相対強度比を測定し，その結果をFig. 22に示す。図中のフォトメータトレース曲線で，縦軸はdarkness（黒化度），横軸は距離を示しその波長は約10Åで，1個のbright spotsを示している。特に明るいbright spotsの強度は背景の構造に比べて著しく大きな値を示している。

クリスタリットモデルとランダムモデルとの強度比の計算結果と実験値をTable 9に示す。ランダムモデルによるdiffuse bright spotsとクリスタリットによるstrong bright spotsとの強度比の計算値は3.6倍は，実験値の

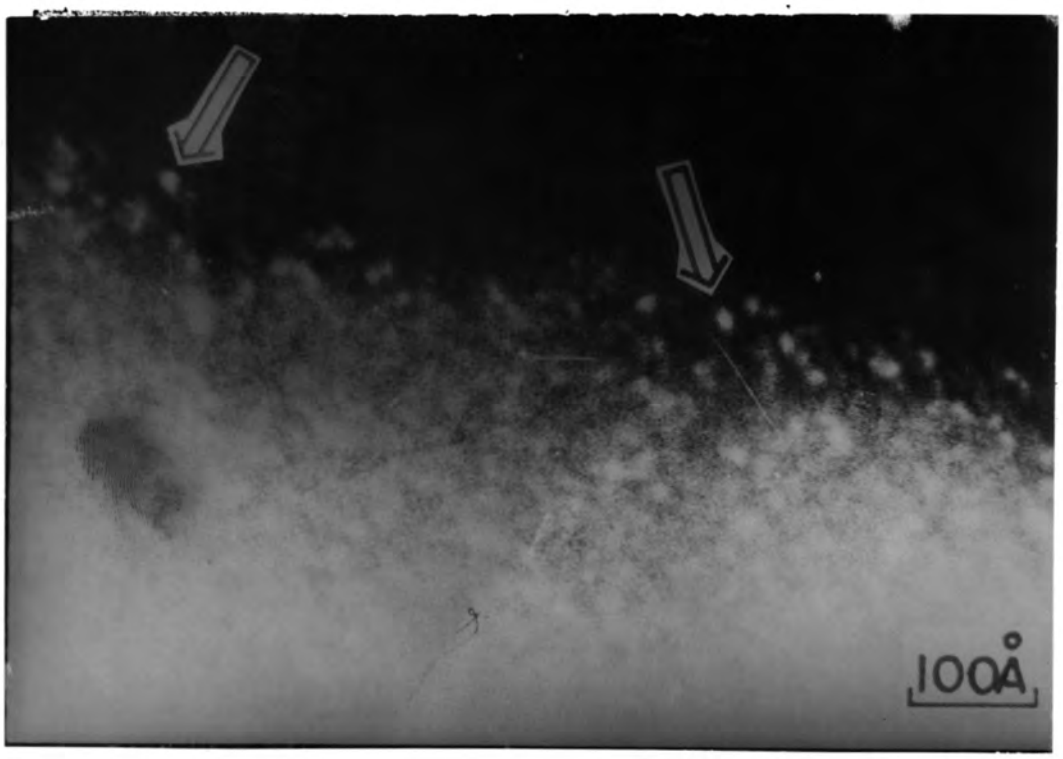


Fig.21 Drak field image of silica glass taken by the aperture (3).

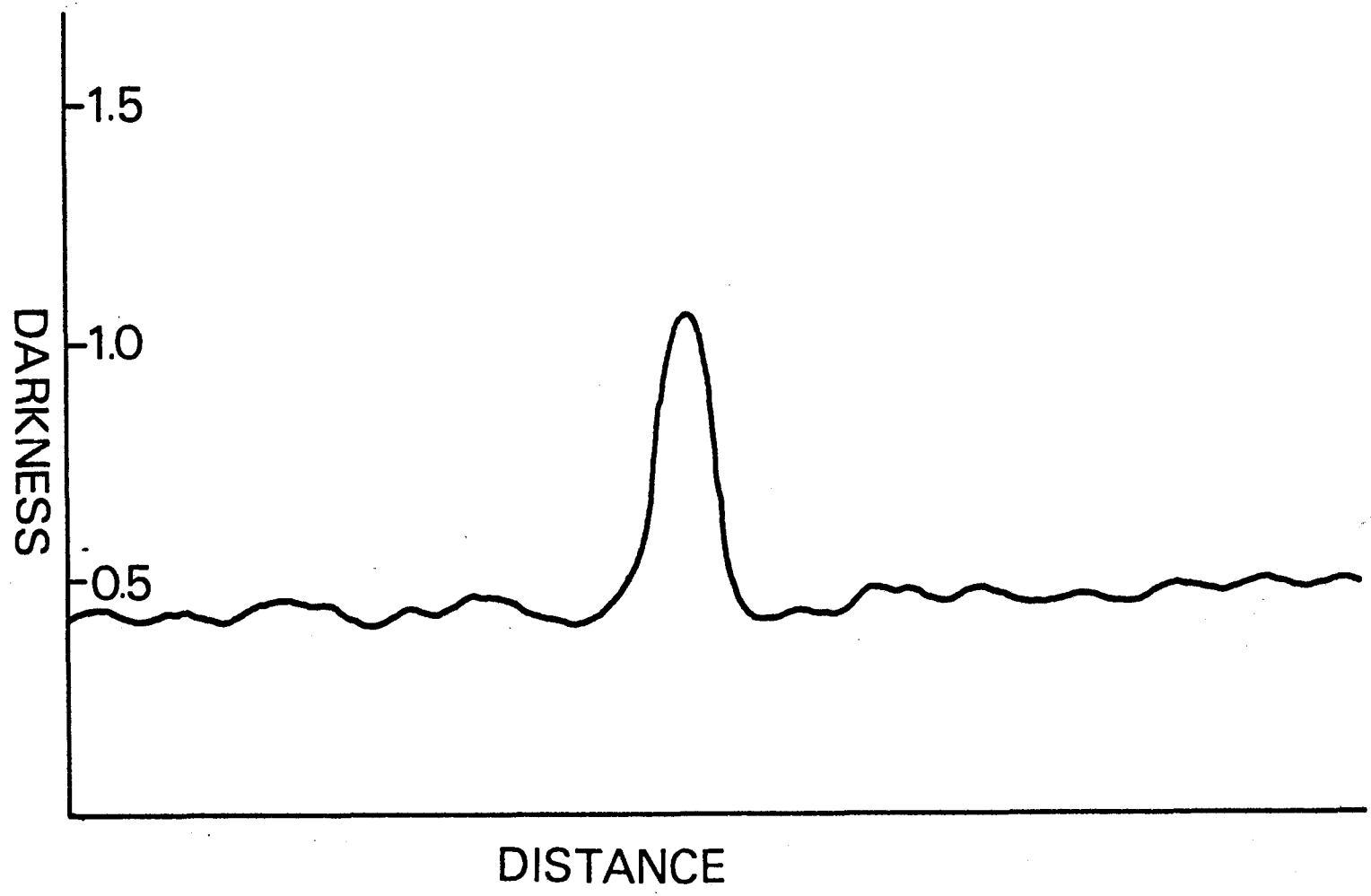


Fig.22 Photometric trace of the brights spots in fig.21

Table 9 Comparison of the intensity ratio of the bright spot for the calculated value and the observed one.

	calculated	observed
intensity ratio ($I_{c.s}/I_{r.s}$)	3.6	3.1

3.1 倍と極めてよい一致がみられた。計算値は試料膜厚を約25Åとして得たものであるから，計算と実験の比較はこの程度の薄い試料について行なわねばならない。実験値が計算値とよい一致をみたのは粉砕法によって得た試料がこの程度まで周縁部で薄くなっていることを意味するものである。試料が厚くなると，背景の強度が全体的に増加し，クリスタリットの存在が確認できなくなる。

以上の観察事実からランダム構造中に，7～17Åの大きさのクリスタリットが存在していると結論できる。

7.2 従来の研究結果

ここでは従来の研究結果と本論文で得られた結果との比較検討を行う。

Howieら[41]は蒸着法により作成したシリカガラスの，電子顕微鏡観察を行った。暗視野像で約10Å以上のbright spotsと傾斜照射干渉像で格子像に似たフリンジとを観察した。この結果，シリカガラスの構造は微結晶からなっているとした。

Zarzycki[39]は，粉砕したシリカガラスの電子顕微鏡像で30～100Åの大きさの格子構造をみとめ，これの解釈として15～25Åの中距離規則（middle range orderness）があり，これがシリカガラス構造の特徴であると強調した。Seward[47]も50～100Åの大きさの不均質を観察したがこれは試料作成のために生じたartifactであって，シリカガラスのベレク構造の特徴ではないと結論している。

Tanaka[48]は，非晶質カーボンで3Å以下のbright spotsを認めている。Brankenhoff[49]は非晶質カーボンで，3～7Åのbright spotsを観察し，このbright spotsは柿木[50]によって提案された非晶質カーボンの微結晶説を支持するものであると報告している。

これまでの電子顕微鏡観察結果からは，シリカガラスのクリスタリット説を支持する結果が多い。クリスタリット説は Beienatock[38] のX線小角散乱，Konnert & Karle[40] のX線および中性子回折実験からも支持されている。

上述の諸説について若干の批判を加える。まず Howie らの結果には，二三の疑問点がある。傾斜照射干渉像で格子像に似たフリンジがみられ，このフリンジは微結晶の固有の特徴だとの結論である。しかし Spaepen[51] らは，レーザ光を用いて光回折のモデル実験を行い，ランダムモデルでもフリンジが現われてくる事を報告している。従って，フリンジが観察されたからといってそれを微結晶によるものだとは断定できない。Cochran[52] による非晶質固体の電顕像計算によると，非晶質ケイ素で微結晶モデルでもフリンジが現われるがこのフリンジは極めて薄い試料でないと，観察不可能であると結論している。又 Howie らの，暗視野像観察では約 10Å 以上の bright spots が現われた。彼らは，ランダムモデルの暗視野像の計算では 3Å 以下の bright spots が現われ（この計算では，球面収差，焦点の外れなどを無視している。），この結果として微結晶説を，支持した。しかし今回の実験で明らかにされた様に，絞りの大きさによって bright spots の大きさが決まり，絞り (3) のような小さな絞りを用いると，Fig. 21 にみられるような約 10Å の bright spots がランダムモデルでも現われて，Howie らの結果と矛盾する。

一方，Zarzycki は明視野像の観察のみで暗視野像の観察を行っていない。Fig. 2 で明らかな如く，明視野像で写像される粒子構造の大きさは焦点合せにより大きく変化する。明視野像から不均質性を調べる場合，その構造が

焦点合せにより変化しないのであれば，それはガラスの真の構造を示していると言える。像が焦点合せにより変化してゆくなら，ガラスの構造を決めるのは難かしい。

さて，シリカガラスの不規則網目構造説はX線回折実験から広く支持されている。Warren[30]の実験から，規則的なSiO_4四面体が3次元に不規則に分布している事が確められ，いわゆるZachariasenの不規則網目構造説が，ガラスの基本的な構造であるとして一般に受け入れられている。Mozzi & Warren[33]の再解析の結果はSiO_4四面体の連結に関する情報を与えた。Si－O－Si結合角の分布平均が，144°で大部分の連結がその平均値に近い値をもっている事がわかった。この結果，シリカガラスの構造は従来考えられていた程不規則ではなく，規則的である事が示された。

Bell & Dean[46)53)]はシリカガラスのランダムモデルを作成し，このモデルによる動径分布関数曲線がWarrenの実験結果とよく一致している事を報告している。ランダムモデルの配置エントロピー（configuriational entropy）が1以下の値を持つ事を示した。従来，シリカガラスの配置エントロピーが1以下と小さな値をもつのは，ガラスの構造がクリストバライト結晶に近い為と解釈され，ランダム構造では1以上の大きな値をもつとされてきた。しかし，Bellらの作成したモデルでは1以下の小さな値をもちこの事実も，シリカガラスの不規則網目構造説を支持する事になる。

Chandrai[54]は，非晶体固体の逆空間でのX線強度分布においてcoherent scatteringの領域が存在し，電子顕微鏡像でのbright spotsは微結晶ばかりでなく，ランダム構造でも生じ得ることを結論している。本実験でもランダムモデルでbright spotsが現われており，Chandrai

の結果を支持する。このbright spotsの原因は，ランダムモデルでも原子配列のゆらぎ，すなわち四面体の重ねなりの度合いが異なる為である。

以上のように従来の研究手段では，それぞれの方法に限界があり シリカガラスの構造を正確に記述する事ができなかった。

7.3 シリカゲルの構造との比較

シリカゲルも又非晶質固体で，X線ハロー図形を与える。シリカガラスとシリカゲルのX線回折図形をFig.23 (a), (b)[55]にそれぞれ示す。シリカガラス（Fig.23 (a)）では，小角における散乱は認められない。他方シリカゲルは，強い小角散乱が認められる。（Fig.23 (b)）

シリカゲルの電子顕微鏡像とその極微小制限視野回折図形をFig.24 (a), (b)にそれぞれ示す。粉砕したシリカゲルの表面は荒れており 凹凸 がある。その不均質の大きさは約100Åである。この微粒子数個（約500Åの領域）の制限視野回折図形はハロー図形であり，この微粒子は非晶体であることがわかる。

シリカゲルのX線小角散乱はこの微粒子によって生じたという従来の説[56]を裏書きするものである。

これに対して，シリカガラスはすでにFig.4で示された様に，その表面は滑らかである。この点，シリカガラスはシリカゲルに比べて，広範囲にはより均質であると言える。しかし，シリガガラスにおいて，10～17Åの大きさのクリスタリットがランダム構造の中に広く分布しており，このクリスタリットの存在が不均質性の原因となる。

7.4 シリカガラスのミクロな不均質性

単一成分融液での"ゆらぎ"は熱力学的不均質理論（

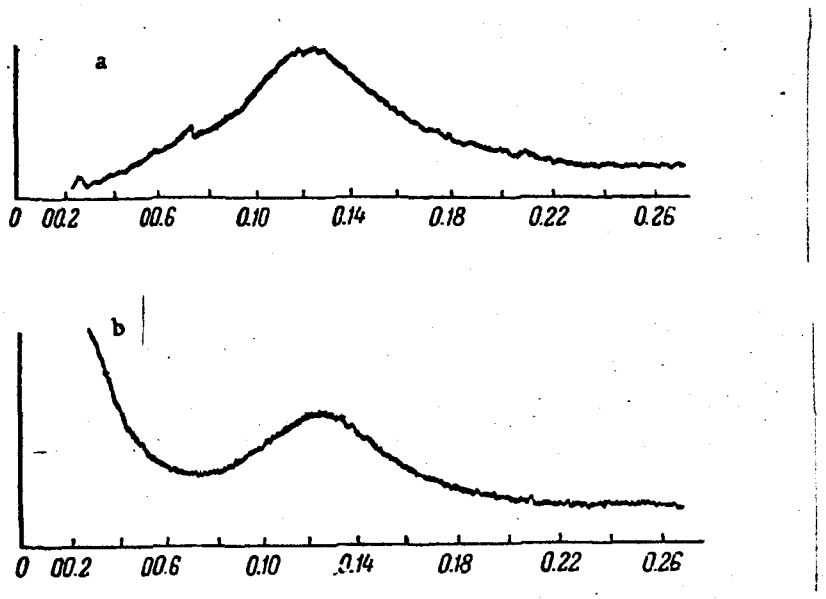
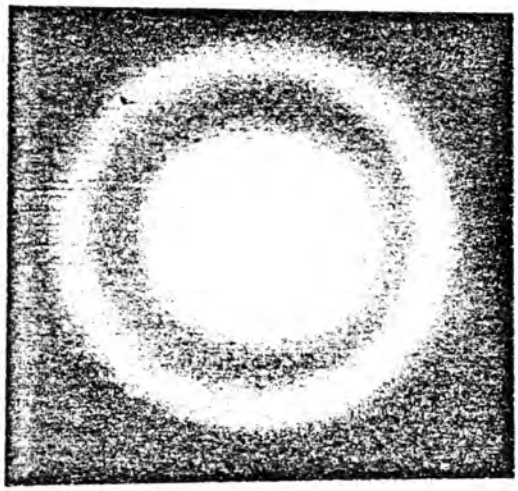


Fig.23 Microphotometric traces of x-ray diffraction patterns of silica glass (a) and silica gel (b) by E.A.Porai-Koshits

(a)



(b)

Fig.24 Electron micrograph (a) and selected micro-area diffraction pattern (b) of silica gel.

thermodynamic fluctuation theory)[39] によって与えられる。単一成分物質の密度は，ミクロな領域では均質ではなく局所的には平均密度からずれている。この理論から，密度のずれとその領域の大きさを推定する事ができる。

Table 10 に，Pierre[57] の不均質理論値とX線小角散乱の実験値およびそれから推定された密度のずれとその大きさを示す。不均質理論値は実験値とよい一致を示している。Zarzycki[39]，Seward[47]，Weinberg[58] らも又両者の比較を行いよい一致をみている。

これらの事実は単一成分シリカガラスにおいて，密度のゆらぎが存在している事を示している。この密度のゆらぎはランダムモデルのみでも生じる事は，Bell らの作成したモデル，およびその電顕像からすでに明らかにされた。

しかしランダムモデルでの密度のゆらぎは小さく，またその領域も小さいと考えられる。Table 10 で示されたように，約 10Å の大きさの密度ゆらぎの領域があると仮定すると，その密度ゆらぎは約 3.5% となる。シリカガラスの密度は 2.203 g/cm³，クリストバライト結晶は 2.30 g/cm³ であるから，両者の密度差は約 4.5% となる。3.5% の密度ゆらぎの値は，ガラスと結晶との密度差にかなり近い値である。これはゆらぎの単位が結晶構造単位に近い為と考えられる。

ランダム構造中に，クリスタリットが分布していると密度のゆらぎはランダムモデルよりもさらに大きくなる。電顕観察からでは，クリスタリットの生成濃度は知り得ないが，約 10% のクリスタリットが生成しているとすると，密度のゆらぎは Table 10 に示された値に近くなる。

従来のクリスタリット説は，クリスタリットの random packing をガラスの基本構造としている。本研究では，むしろランダム構造にクリスタリットが分布する構造が

Table 10 Density fluctuations from SAXS data and thermodynamic fluctuation theory of the silica glass

	Density fluctuation $\frac{\langle(\Delta\rho)^2\rangle^{\frac{1}{2}}}{\rho}$ (%)	
	$V=(10\mathring{A})^3$	$V=(20\mathring{A})^3$
Fluctuation theory[1)]	4.3	1.5
SAXS[2)]	3.4	1.2

1) D.L.Weinberg (1963)
2) A.Pierre et al. (1972)

シリカガラスのバルク構造の特徴であると結論したい。

8. 結　論

高分解能電子顕微鏡観察およびその暗視野像のコントラストの計算から，シリカガラスの構造は三次元網目構造説とクリスタリット説の中間的な性質をもつ構造として，記述できる。すなわち，ランダム構造がガラスの基本構造であって，その網目の中に数十個の SiO_4 四面体の規則的配列のクラスターが広く分布している。この点 7～17 Å のクリスタリットの存在を主張するかぎり，従来のクリスタリット説も支持される。

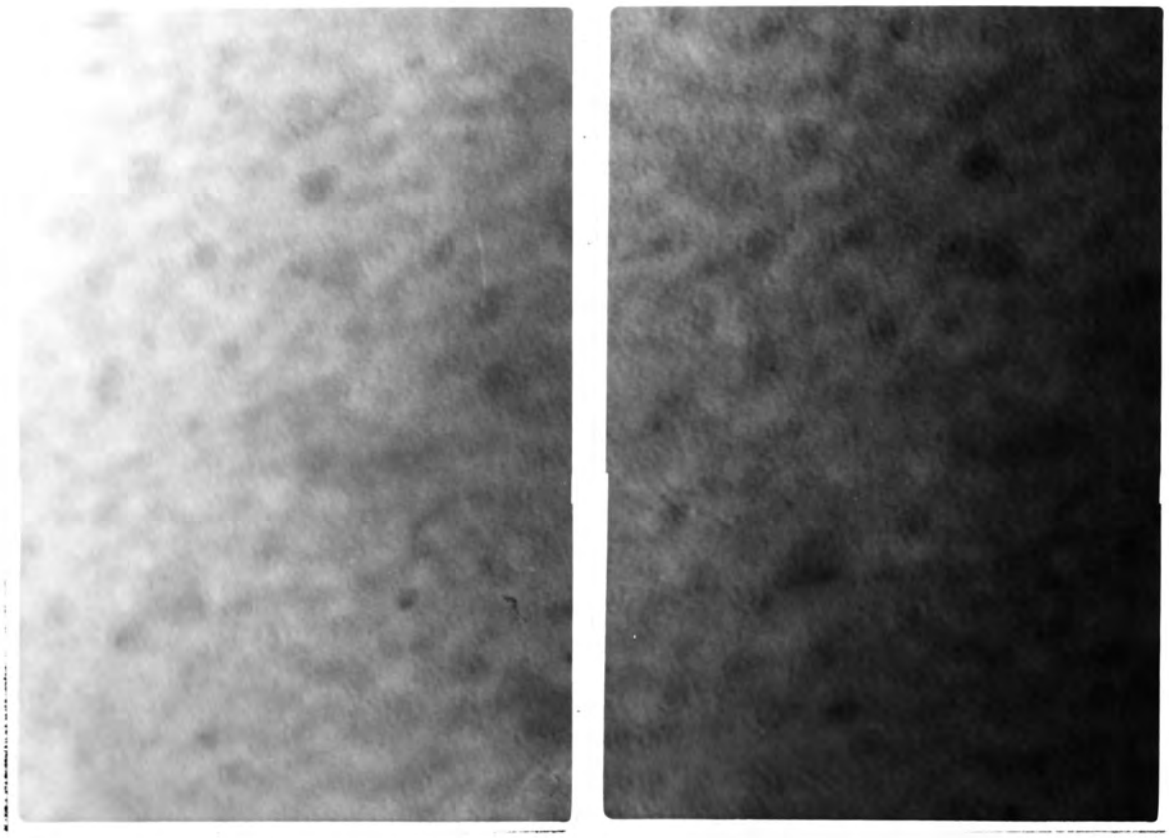
IV　ガラスのミクロな不均質構造(2)

——二成分，三成分系ガラス——

第3章で単一成分のシリカガラスのミクロな不均質構造とその構造論的な考察を行った。この章では，二成分，三成分系などの多成分系ガラスのミクロな不均質構造について述べる。二成分系ガラスとして，Li_2O-SiO_2 系ガラス，Na_2O-SiO_2 系ガラス，$PbO-SiO_2$ 系ガラス，三成分系として $PbO-TiO_2-SiO_2$ 系ガラス，鉛を主成分とする光学ガラス　等の高分解能電子顕微鏡観察とそのミクロな不均質性について論じる。

1.　高分解能電子顕微鏡観察

$Li_2O\cdot 2.6\,SiO_2$ ガラスの高分解能電子顕微鏡像を，Fig. 25　に示す。ガラス薄膜は，ガラス吹きと化学研摩により作成した。Fig. 25 (a) および (b) は，同一視野をピントをかえて撮影したものである。(a) では，100～200Å の大きさのはっきりとしたコントラストをもった不均質構造と，約5Å の大きさの粒子構造が同時に写像されている。(b) では，100～200Å の不均質のコントラストは悪くなっており，粒子構造は 20Å へと変化している。焦点合わせをかえると，100～200Å の不均質体の大きさは変らず，焦点合わせの条件によりそのコントラストが低下する。一方，粒子構造は焦点合わせにより，その大きさが変化してゆく。この粒子構造は，すでに第3章で論じた位相コントラストによっているものである。不均質物体が 100Å 程度だと，散乱によるコントラストが顕著になり，その不均質が明視野像では，はっきり観察できる。



(a) (b)

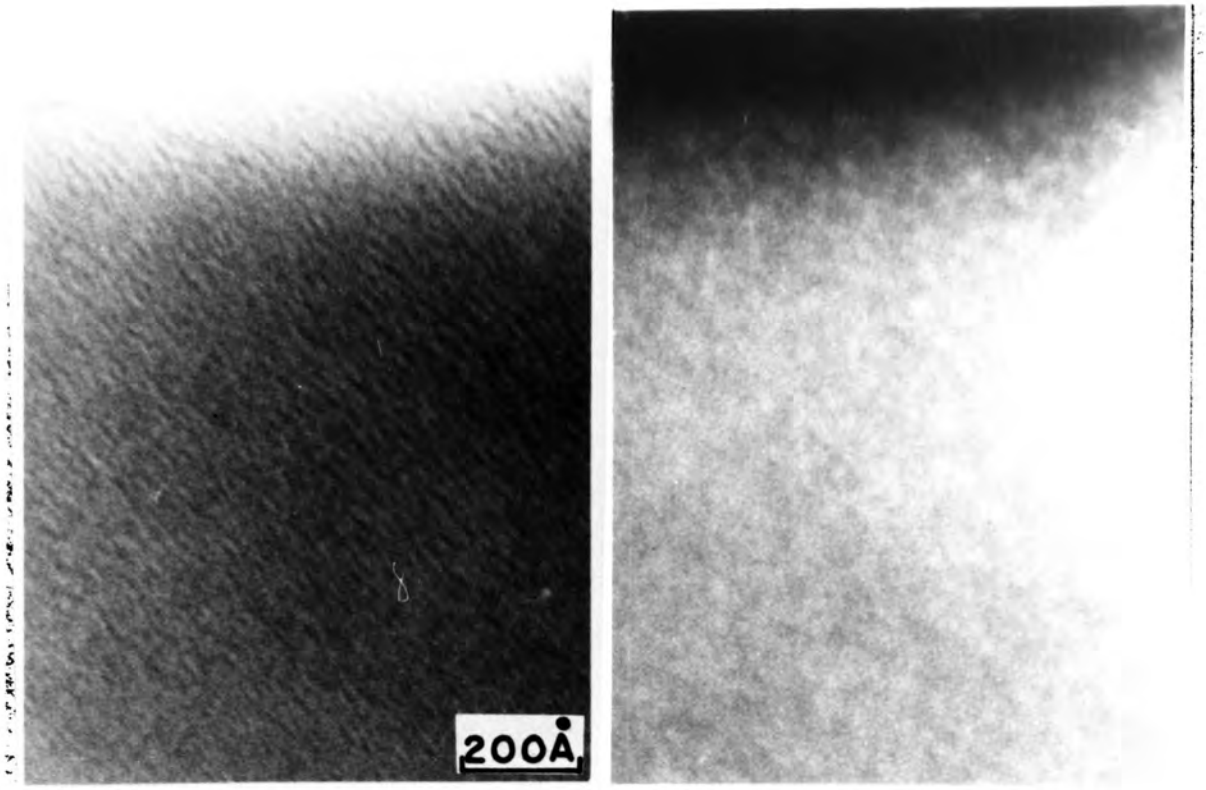
Fig.25 Electron micrographs of the $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass taken with different defocuses.

$10Na_2O \cdot 90SiO_2$ ガラスの高分解能電子顕微鏡像を Fig. 26 に示す。(a) に明視野像を，(b) に暗視野像を示す。(a)，(b) 共に，焦点合せが $\Delta f = -750$ Å で撮影された。(a) では，約 5 Å の粒子構造がみられ，Δf をかえると，その粒子構造が変化していった。一方，(b) の暗視野像では，約 20 Å の大きさの不均質なコントラストがみられる。これは，Δf により変化しなかった。シリカガラスの場合，Fig. 1 でみられたように，明視野像も暗視野像も同程度の大きさの粒子構造がみたされた。しかし，この場合，同じ条件で撮影した明視野像と暗視野像とでは，粒子構造の大きさが異っていた。明視野像で 5 Å，暗視野像で 20 Å の構造が観察された。これは，不均質物体の大きさが 20 Å と小さい為に，像のコントラストに与える，散乱コントラストの寄与が小さい為に，明視野像では区別できなかったためと思われる。

Fig. 27 (a) および (b) に，$Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ ガラス，$10Na_2O \cdot 90SiO_2$ ガラスを熱処理した後の電子顕微鏡像をそれぞれ示す。$Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ ガラスは 600°C で 3 時間，$10Na_2O \cdot 90SiO_2$ ガラスは 700°C，3 時間の加熱処理を行った。Fig. 27 (a) では，約 500 Å の球状の不均質構造がみられ，一方 (b) では，約 800 Å の芋虫状の不均質がみられる。

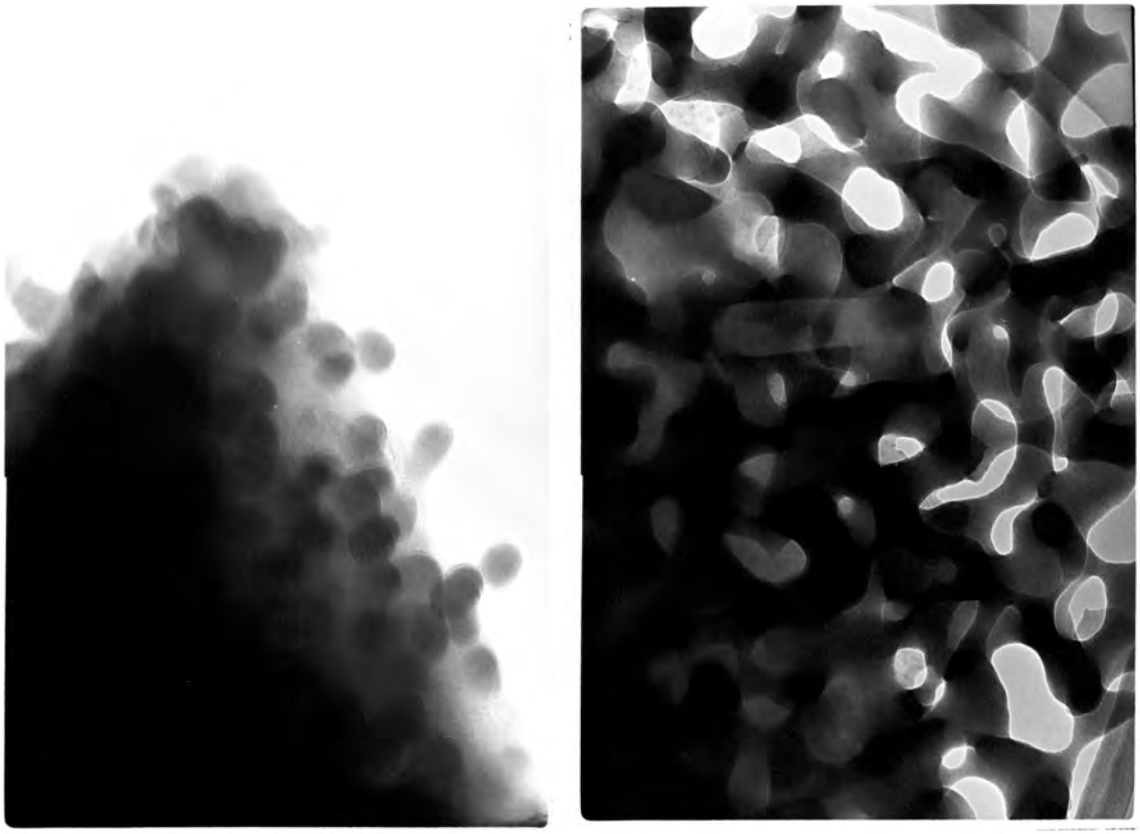
同条件で加熱処理したガラスのレプリカ像を Fig. 28 (a) および (b) に示す。(a) は $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ ガラス，(b) は $10Na_2O \cdot 90SiO_2$ ガラスを示す。レプリカ像にみられる不均質構造の形および大きさは，Fig. 27 の薄膜透過法の結果とよい一致を示している。

$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラスの電子顕微鏡像を Fig. 29 に示す。(a) に明視野像，(b) に暗視野像を示す。



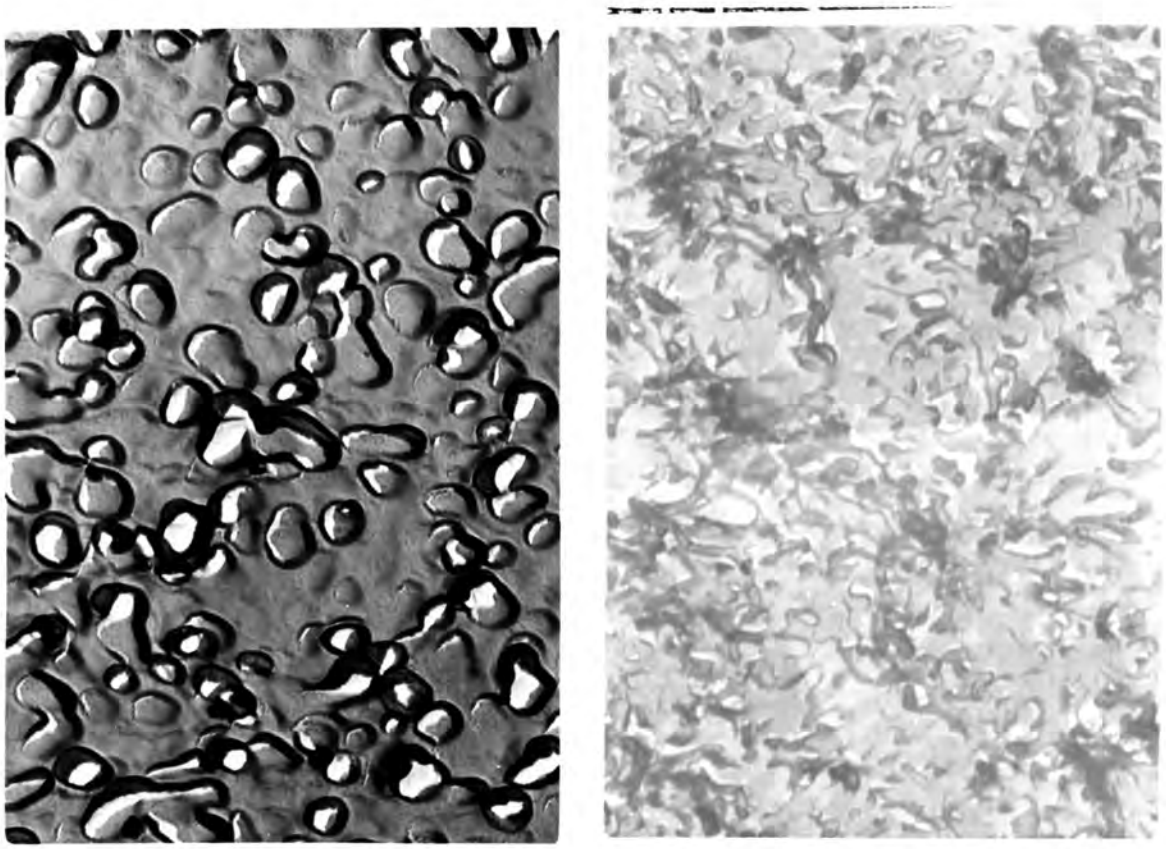
(a) (b)

Fig.26 Electron micrographs of the $10Na_2O \cdot 90SiO_2$ glass. (a) Bright field image, (b) dark field image.



(a) (b)

Fig.27 Electron micrographs (a) of the heated $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass and (b) of the $10Na_2O \cdot 90SiO_2$ glass.



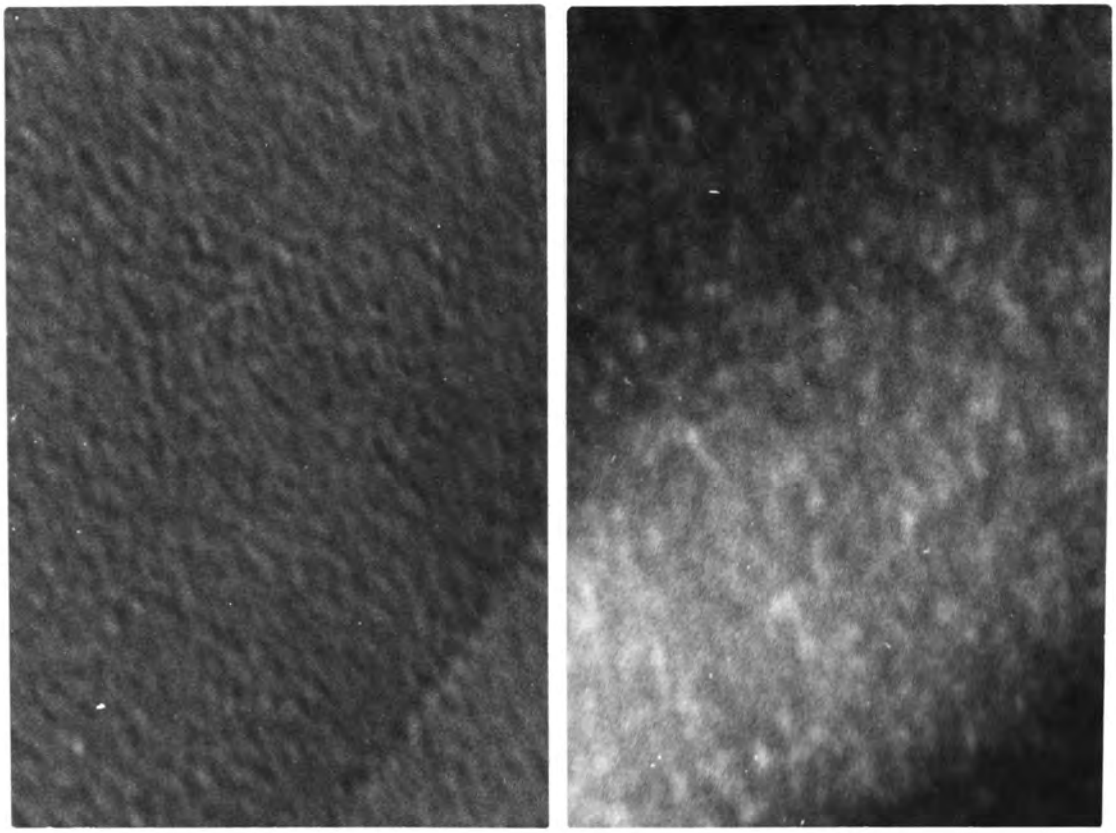
(a) (b)

Fig.28 Replica-electron micrographs (a) of the heated $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass and (b) of the $10Na_2O \cdot 90SiO_2$ glass.

ガラス薄膜はガラス吹きと化学研摩法により作成した。
Fig. 29 (a), (b) ともに $\Delta f = -750$ Å で撮影された。(a) では，約5Åの大きさの粒子構造がみられ，焦点合せにより，その大きさは変化していった。一方，(b)の暗視野像では，約20Åの大きさの"ぼやけた明かるい斑点"(diffuse bright spots) とその中に，さらに一段と強い bright spots がみられる。

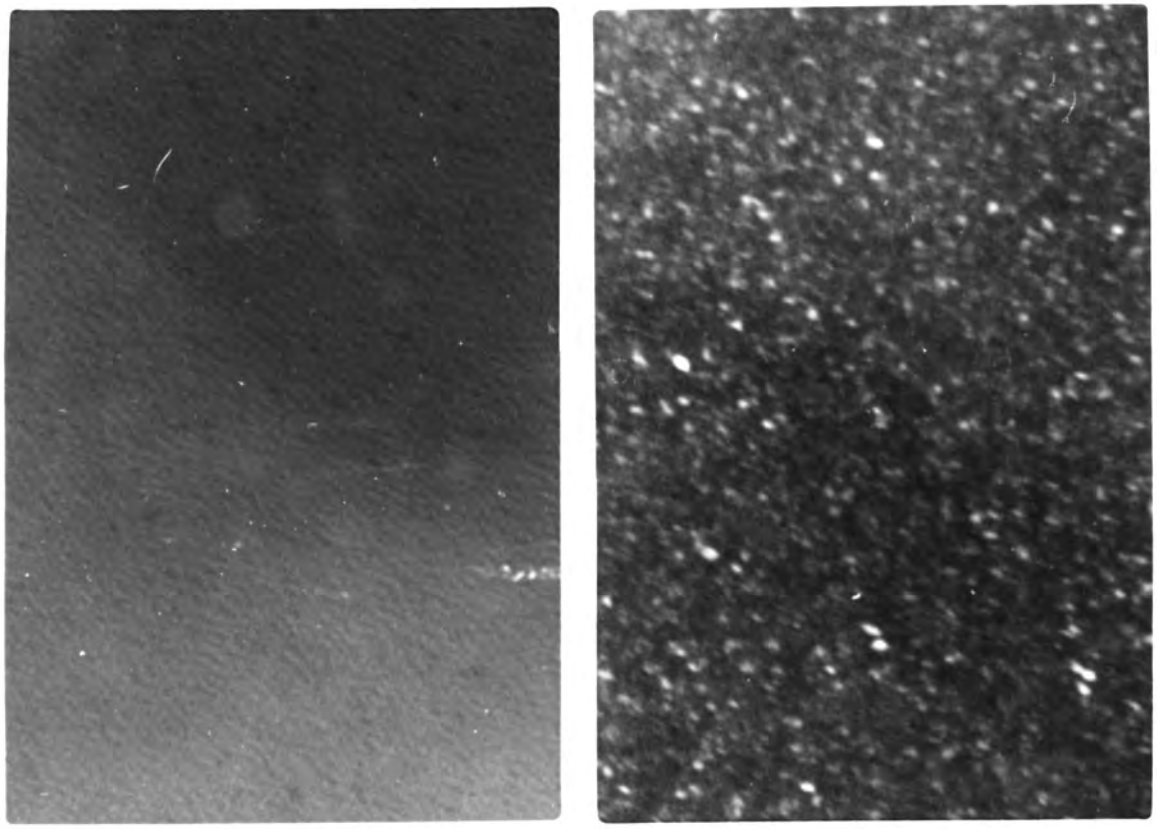
Fig. 30 (a) および (b) に，$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラス膜を 500°C で30分間加熱処理した後の明視野像と，暗視野像をそれぞれ示す。(a) では約20Åの粒子構造がみられ，一方 (b) の暗視野像では，強い bright spots が無数に観察される。加熱処理により，その構造差は明視野像では区別できないが，暗視野像では，bright spots の強度に変化がみられた。

$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラスの加熱前後の電子回折図形を，それぞれ Fig. 31 (a) および (b) に示す。回折図形は，(a) ではハロー図形であり，一方 (b) では，デバイ環図形がみられる。ハロー図形の第一最大強度 (first halo peak) 位置は，パイロクロア型チタン酸鉛 ($Pb_2Ti_2O_6$) 結晶の最強面 (222) 間隔 ($d = 3.03$ Å) に対応していた。したがって，このガラスの構造はパイロクロア型チタン酸結晶と近距離原子配列に関しては，類似した構造であると推定される。また，Fig. 29 (b) の暗視野像での特に強い bright spots は，すでに第3章で論じたように，クリスタリットによって生じた斑点であるといえる。(b) でのデバイ環は，パイロクロア型チタン酸鉛結晶の析出によるもので，Fig. 29 (b) の暗視野像にみられた強い bright spots は，微結晶にもとづくものであると言える。微結晶が20Åと小さいと，明視野像ではその存在は同定できず，暗視野像においてのみその存在が観察し得る。



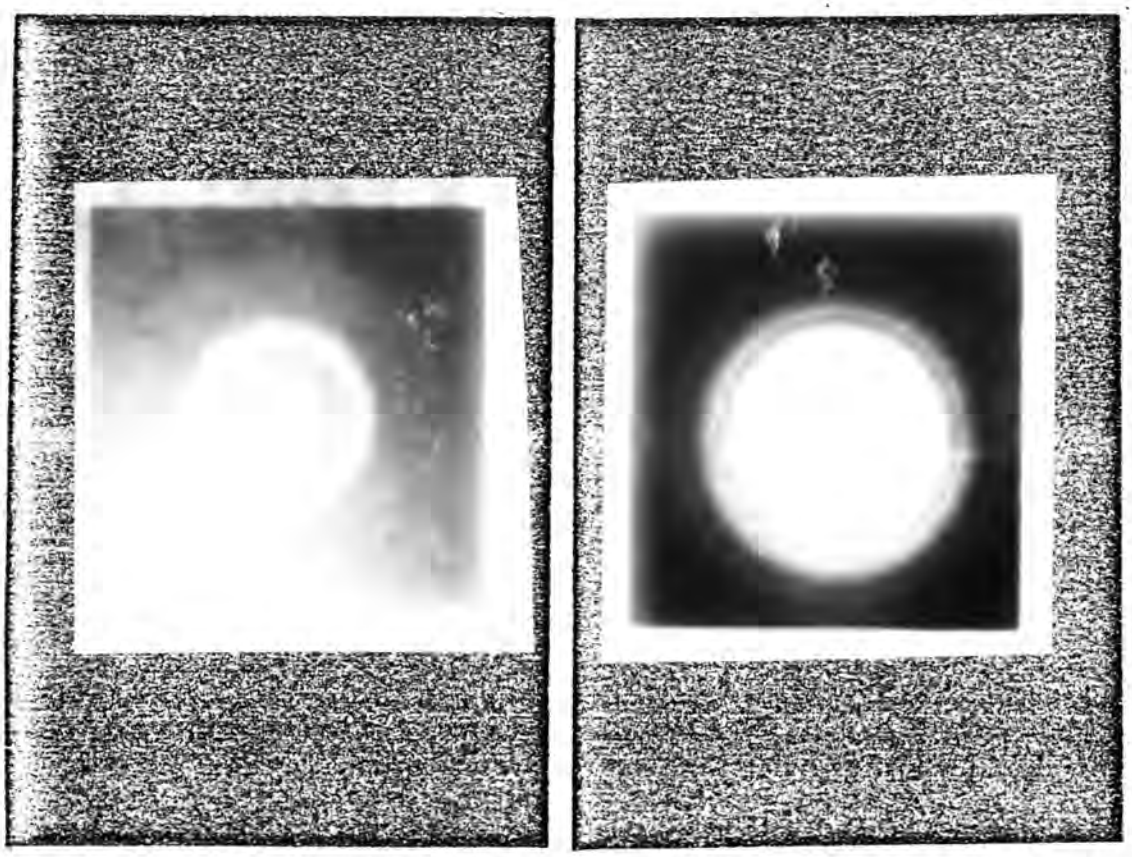
(a) (b)

Fig.29 Electron micrographs of the $40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 35SiO_2$ glass. (a) Bright field image, (b) dark field image.



(a) (b)

Fig.30 Electron micrographs of the heated 40PbO-$25TiO_2$-$35SiO_2$ glass, (a) Bright field image, (b) dark field image.



(a) (b)

Fig.31 Electron diffraction patterns (a) of the virgin $40PbO \cdot 25TiO_2 \cdot 35SiO_2$ glass and (b) of the same glass heated at 500 °C, for 30 min.

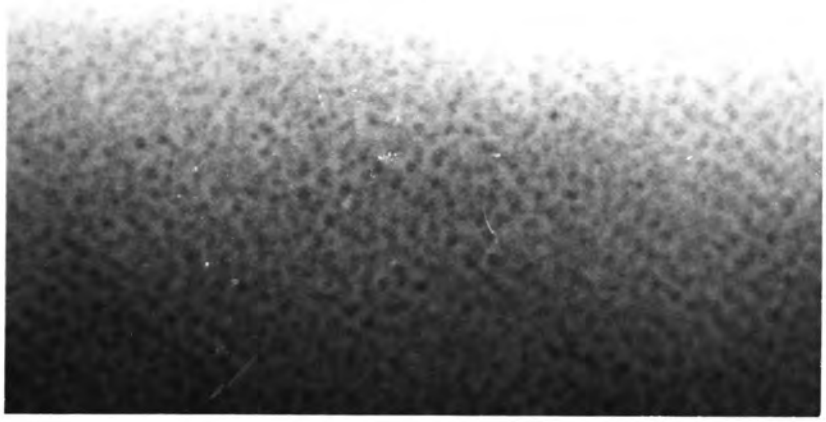
高鉛光学ガラスの電子顕微鏡像を Fig. 32 に示す。(a) に ZK-5 ガラス，(b) に F-16 ガラスである。ZK5, F16の番号は，市販の光学ガラスの商標で，大阪工業技術試験所 守屋博士からの供与を受けた試料である。ガラス薄膜は，粉砕法により作成した。Fig. 32 (a)で約 20 Å の大きさの不均質構造が，(b)で 30～50 Å の不均質がみられる。高鉛光学ガラスは，不均質なコントラストは顕著で，明視野像においてもはっきりと観察された。

粉砕した 70 PbO − 30 SiO_2 ガラスの電子顕微鏡像を，Fig. 33 に示す。(a)に明視野像，(b)に暗視野像，(c)に電子回折図形を示している。(a)の明視野像で，約 100 Å の微結晶が観察され，それは(b)の暗視野像では，強い bright spots として現われている。電子回折図形(c)は，ハローの中に弱い回折斑点が認められる。これは，構造の大半がガラス状態であり，弱い回折斑点は生成結晶によるものである。同ガラスの X 線回折図形は，ハロー図形のみであった。

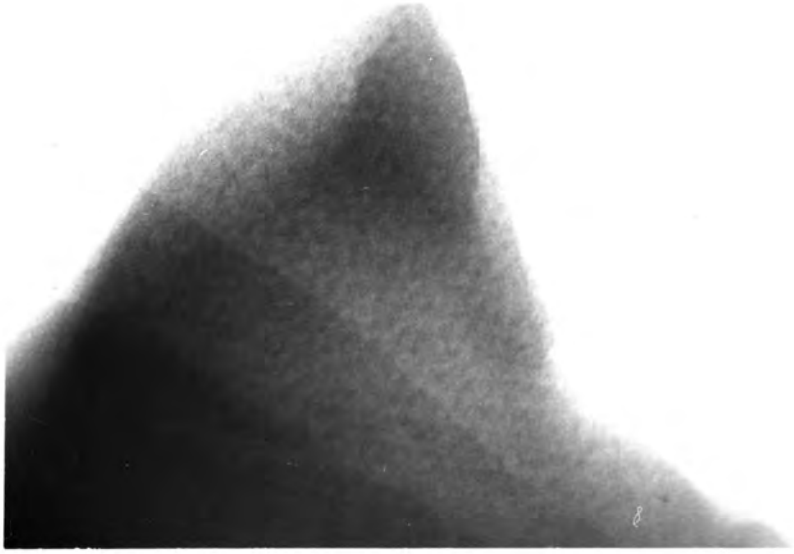
2. ミクロな不均質性の構造論的考察

ガラスの構造を不均質性の立場から考察してみる。シリカガラス等の単一成分ガラスの不均質性は，原子配列の秩序，無秩序による密度のゆらぎの生成に起因している。すなわち，ガラス内での原子配列が結晶に近い配列をした構造領域（high ordered region）と原子配列に規則性がみられない，いわゆる乱れた構造領域（less ordered region）の混在のために，密度のゆらぎが生じそれが不均質性の原因となる。

一方，二成分，三成分系等の多成分系ガラスの不均質性

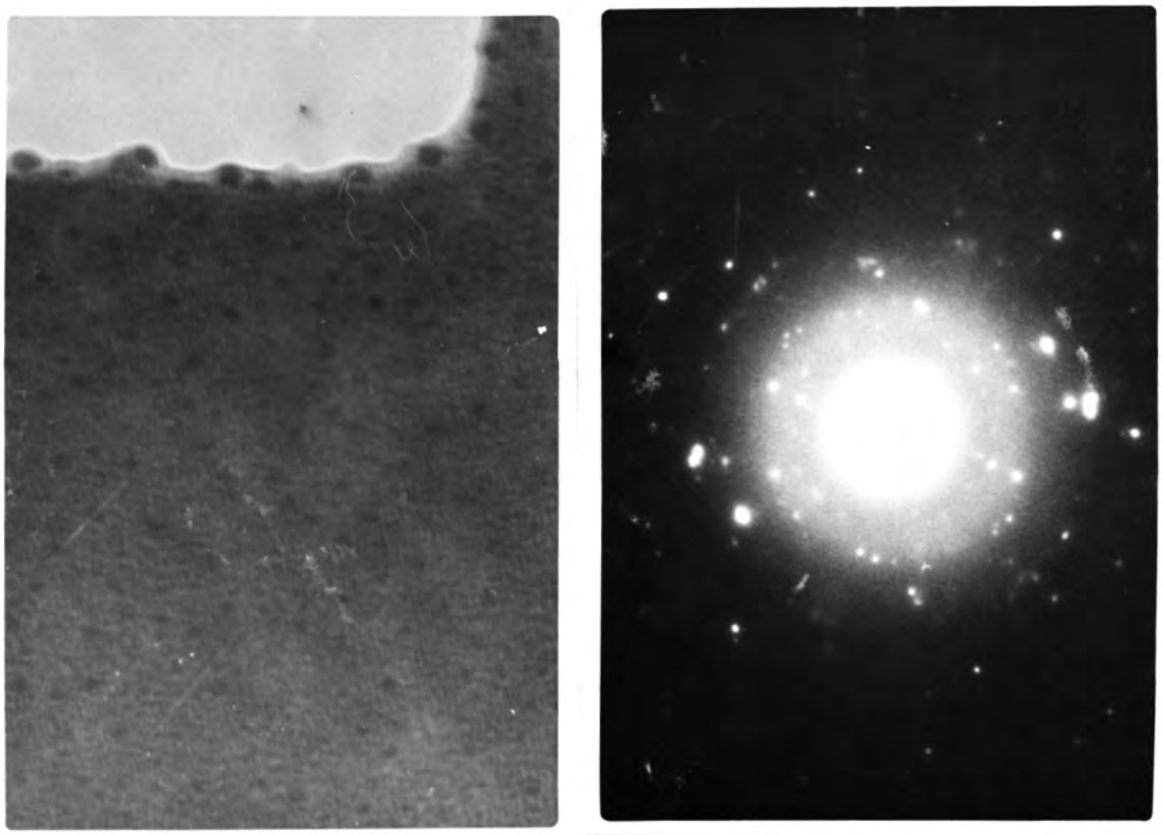


(a)



(b)

Fig.32 Electron micrographs of the optical glass ZK-5 (a) and F-16 (b)



(a) (b)

Fig.33 Electron micrograph (a) and diffraction pattern (b) of $70PbO \cdot 30SiO_2$ glass.

の原因は，化学組成のゆらぎがその主な原因であると考えられる。化学組成のゆらぎは，1) 分相による，2) 結晶核形成による，の2つの原因による。

以下，二成分，三成分系ガラスのミクロな不均質性を，1) 分相による，2) 結晶核形成による，ものとして考察を進める。

2.1 分相による不均質性

多成分系ガラスにしばしば見られる分相の事実は，ミクロな組成変動が発達してマクロな化学組成，すなわち分相すると一般に解釈されている。

たとえば，Li_2O-SiO_2 系の相平衡図（Fig. 34）において，液相温度以下に不混和領域（immisibility region）があると，ガラスの二液相相分離（分相）が起こる。ここにおいて，X組成のガラスはガラス転移温度以上の温度に保持すると，a と b の組成の2相に分離する。a は SiO_2-rich 相であり，b は Li_2O-rich 相を示している。熱処理を続けてゆくと，分相は成長しそれぞれの端成分（SiO_2 と $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 組成）組成をもつようになる。[59]

ガラスの分相機構には 1) 核形成とそれからの成長によるもの，すなわち Fig. 34 の実線で示された不混和曲線で規定されるものと，(2) スピノーダル分解による分相で，すなわち Fig. 34 の破線で示された不混和曲線によって規定されるもの，にわけられる。これら両者の分相機構は，熱力学的立場からと，形態学立場から区別できる。

A，B からなる組成を混合した時の系のヘルムホルツ・

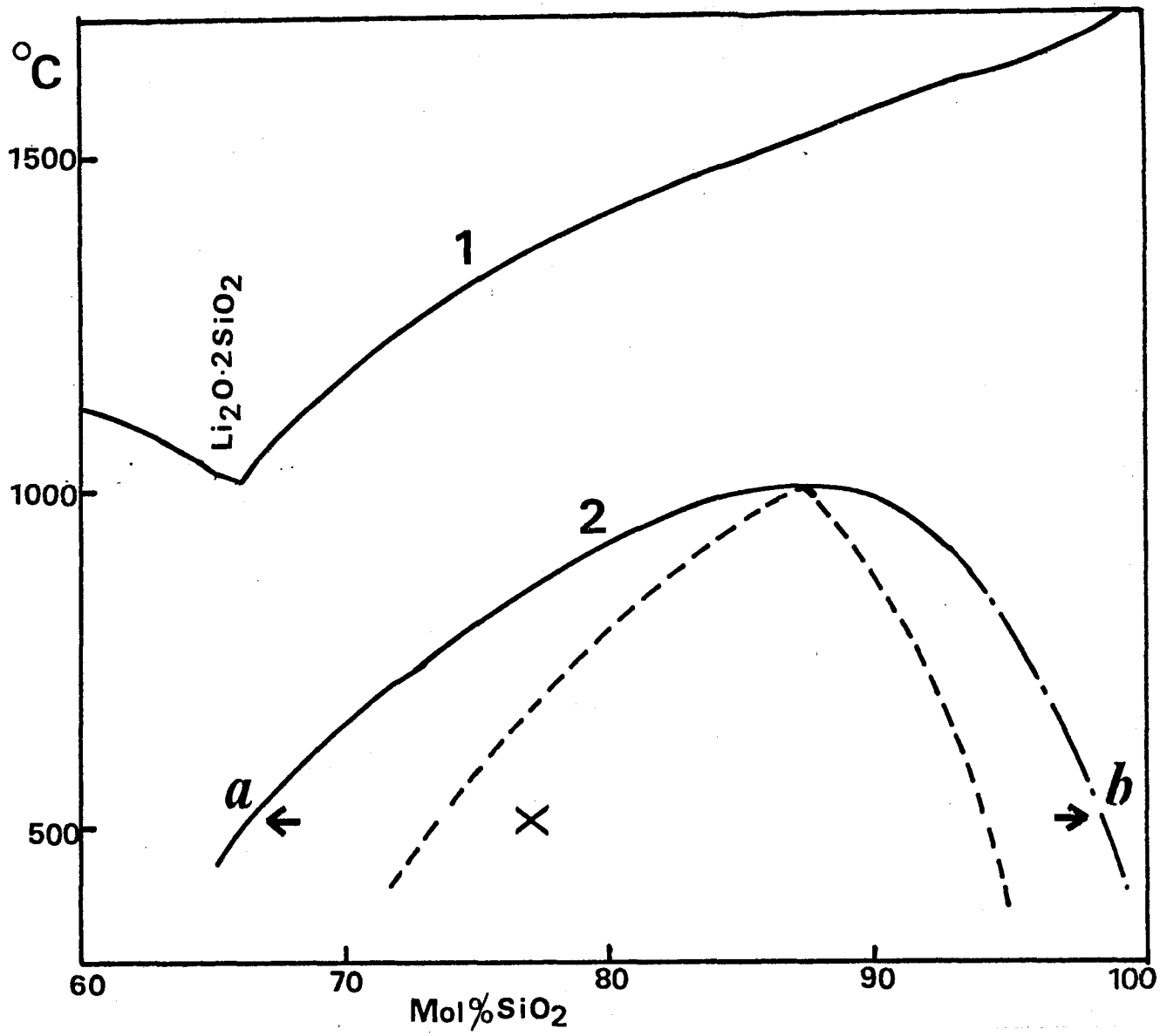


Fig.34 Phase diagram in the system Li_2O-SiO_2 showing immiscibility boundary.

自由エネルギー変化は，

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \qquad \cdots(2.1)$$

で与えられる。ΔUは混合による内部エネルギー変化，ΔSはエントロピー変化を示している。固体では，体積変化は比較的小さいので，エンタルピー変化は内部エネルギーで近似できる。（$\Delta U \simeq \Delta H$）

A－Bからなる系で，A－Aの結合，B－Bの結合が生じると，系のエンタルピー変化は正のずれを示す。エンタルピー変化が正のずれを示すと，ヘルムホルツ自由エネルギーは，二つの極小をもつようになり，単一相より二液相に分かれた方が安定となる。この時，系のヘルムホルツ自由エネルギーの二次微分形が

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial C^2}\right)_{T,P} > 0 \qquad \cdots(2.2)$$

となると，系の小さな組成変動はヘルムホルツ自由エネルギーの増加の方向に導き，そのためある大きさの組成変動のみが二相相分離を導く。これが核形成とその成長機構に基づく分相である。

一方，ヘルムホルツ自由エネルギーの二次微分形が

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial C^2}\right)_{T,P} < 0 \qquad \cdots(2.3)$$

となると，系の小さな組成変動でも，ヘルムホルツ自由エネルギーの減少を導き最初に生じた変動は一層助長され，分相は自然に起こる。このような分相機構は，スピノーダル分解に基づくもので，Cahn[60]らにより理論的な取扱いがなされている。

さて，両者の機構は分相粒子の形態からも区別される。核形成・成長機構による分相粒子は球状粒子をしており，その界面での組成変動は顕著である。一方，スピノーダル分解機構による分相粒子は芋虫状を呈し，分相粒子界面での組成変動は顕著でない。しかし，分相の初期過程に生じた球状粒子はその成長により，互いにくっつきあい芋虫状を呈する事があるので，形態から両者を区別する場合，分相の初期過程および成長過程での形状を調べる必要がある。

不混和曲線は分相の生成を示しているが，Fig. 34 にみられるように液相温度以下に存在する不混和は，準安定な不混和現象と呼ばれている。準安定な不混和を有する融液は，ガラス作成時の冷却過程に不混和領域に突入する為に，分相が生成する場合がある。守屋[59]によれば，この熱履歴（thermal history）はガラスの組成により異なる事を報告している。Li_2O-SiO_2 ガラスでは，80 モル% 以上の SiO_2 を含む系では，分相傾向は非常に大きく急冷ガラスにおいても 800～1000Å の分相粒子が生成し，ガラスは白濁している。一方，SiO_2 の組成が 72～69 モル% では，急冷により単一相のガラスが作りえるとした。

$Li_2O \cdot 2.6\,SiO_2$ ガラスは，Fig. 25 に示されたように，ガラス薄膜作成時にすでに 100～200 Å の大きさの不均質体がみられる。これは，明らかに冷却過程中に生じた分相による不均質であると言える。このガラスは再加熱すると，Fig. 27 および Fig. 28 にみられたように，約 500 Å の大きさの球状粒子へと成長していた。従って，$Li_2O \cdot 2.6\,SiO_2$ ガラスの分相は核形成・成長機構にもとづいている。

さて，$10\,Na_2O \cdot 90\,SiO_2$ ガラスでは Fig. 26 にみられ

たように，約20Åの大きさの不均質が存在していた。この不均質の大きさは，$Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ ガラスに比べて著しく小さい。

一般に，Na_2O-SiO_2 系ガラスの分相化傾向は Li_2O-SiO_2 系ガラスに比して小さく，熱履歴効果も小さいのでガラスの構造は融液構造が凍結した構造に近いと推察される。20Åの大きさの不均質性は，いわゆる分相単位胞（structural unit with chemical ordering）とみなされるので，この原子配列を融液構造と関連させて考察する。

溶融シリカにアルカリ金属酸化物を加えると，加えたアルカリ1原子当たりに2個の非架橋酸素原子が生成する。Si－O間の結合の強さは，非架橋酸素原子（$-\overset{\backslash}{\underset{/}{Si}}-O^-R^+$）と架橋酸素原子（$-\overset{\backslash}{\underset{/}{Si}}-O-\overset{/}{\underset{\backslash}{Si}}-$）とでは異なる。そこで，$R_2O-SiO_2$ 二成分融液を非架橋酸素の影響を受ける領域（この平均組成を $R_2O \cdot qSiO_2$）とその影響を受けない領域（この組成を SiO_2）の混合系と考える。[61]

n_B モルの SiO_2 に n_A モルの R_2O を加えた融液は，次式のような混合系と考えられる。

$$n_B SiO_2 + n_A R_2O \rightarrow n_A\{R_2O \cdot qSiO_2\} + (n_B - n_A)\{SiO_2\} \quad \cdots (4.2.4)$$

Rはアルカリ金属元素，qはRにより異なる数である。今アルカリ金属陽イオンがシリカ網目中にP個群をなして存在しているとすると，

$$n_B SiO_2 + n_A R_2O \rightarrow \frac{2}{P} n_A\{\frac{P}{2} R_2O \cdot \frac{Pq}{2} SiO_2\} + (n_B - n_A)\{SiO_2\} \quad \cdots (4.2.5)$$

Krogh-Moe[62] は Fig. 35 に示したように，Na_2O-SiO_2 系ではクリストバライトの凝固点降下と液相線の形の類似性

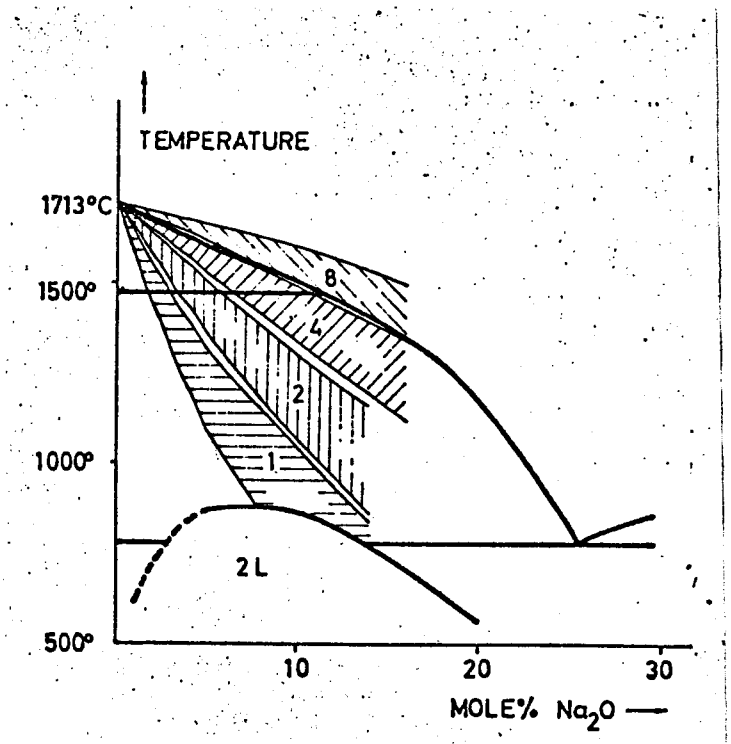


Fig.35 Silica-rich side of the Na_2-SiO_2 phase diagram. Shaded regions(1,2,4 and 8) correspond to the calculated melting point depression of cristobalite with, respectively,1,2,4 and 8 non-bridging oxygens clustered in the melt. (Krogh-Moe)

から p の値を 4 と推定した。同様に Li_2O-SiO_2 系では p の値は 6 と推定された。一方，q の値は分相の限界組成および相平衡図に描かれている最も酸性の強い化合物組成から推測できる。[63)64)] Na_2O-SiO_2 系では，$q=3$，Li_2O-SiO_2 系では $q=2$ と推定される[65)]。守屋[61)]は，p，q のこれらの値をもとにして，Li_2O-SiO_2 系，Na_2O-SiO_2 系ガラスの不混和曲線を計算し，実験結果とよく一致する事を報告している。

従って，アルカリ2成分融液は $\{SiO_2\}$ と $\{\frac{p}{2}\cdot R_2O\cdot\frac{pq}{2}SiO_2\}$ という2種の分相単位胞の混合物と考えられ，Li_2O-SiO_2 系では，SiO_2 と $3Li_2O\cdot 6SiO_2$，Na_2O-SiO_2 系では，SiO_2 と $2Na_2O\cdot 6SiO_2$ との混合物とみなしえる。

この考えにもとづく Na_2O-SiO_2 系融液では，4個の Na^+ イオンのまわりに $(Si_3O_9)^{6-}$ 環が2個並んだ，独立縮合陰イオン（isolated anion）がその融液構造の構造単位となる。$(Si_3O_9)^{6-}$ の大きさは約 20 Å であるから，Fig. 26 (b) における 20 Å の不均質構造は，このような構造単位の大きさとほぼ一致する。

以上の考察から，観察された 20 Å の不均質は分相粒子の構造単位すなわち分相粒子単位胞にあたると結論できる。

2.2 結晶核形成による不均質性

Li_2O-SiO_2 系，Na_2O-SiO_2 系ガラスの電子顕微鏡像における不均質の原因は分相にもとづく組成のゆらぎであると理解できた。

一方，$PbO-TiO_2-SiO_2$ 系ガラス，高鉛光学ガラス，$PbO-TiO_2$ 系ガラスの電子顕微鏡像でも不均質なコントラストが観察された。これらの不均質構造は，熱処理によって成長しなかった。この点は分相による不均質性と大きく異なる点である。

これらの不均質性を，結晶核形成による組成のゆらぎにもとづくものとして，以下考察を行う。

ガラスの構造に与える熱履歴には 1) 冷却過程時に生じる結晶核形成 2) 分相の形成，3) 熱的歪 がある。熱的歪はガラス成形後再び加熱して軟化温度近くまで温度を上げてから，ゆっくりと冷却する操作すなわち徐冷（annealing）すると除去できる。2)の分相の形成は，すでに論じた。

一般にある物質がガラス状態となりうるガラス化条件は，1) ガラス形成物質の構造，2) 結晶化の動力学 の両者から考えられている。1)のガラス形成物質の構造からの考察は，単一成分酸化物ガラスでは Zachariasen の規則があり，多成分系酸化物ガラスでは，今岡の規則[66]がある。これらは，結晶化学の立場からガラスの3次元網目構造をとる為に必要な条件を導入した考えであり，その詳細はここでは省略する。

一方，結晶化の動力学の考察もなされている。結晶化の動力学がわかれば，逆に結晶化条件を満たさないようにしてやれば，ガラス化が可能となる。結晶化の速度論的な取扱いは，これまでにも多くの研究が行なわれており，それらを総合すると，ガラス化には核形成と結晶成長の活性化エネルギーが $30RT_m$[67]以上必要であるという。複雑な組成をもつガラスに対してはこの値の適用の妥当性を論ずるのは困難であるとしても一応の目安になる数値である。

結晶化の動力学は，ガラスの安定性を示す。安定なガラスとは，そのガラス融液を冷却してガラスを作成する時に，結晶化は起こらず，またガラスを再加熱しても結晶化が起こりにくいガラスを言う。シリカガラスは，最も安定なガラスで，結晶化や分相による熱履歴を受けない。一方，

シリカガラスにアルカリ金属酸化物などを添加してゆくとガラスは不安定となる。これはシリカの網目がアルカリの導入のために，切れる事になる。たとえば，$Na_2O \cdot SiO_2$ 組成のガラス化は非常に難かしくなる。従って，不安定なガラスは冷却中に結晶化してしまう。ガラス化範囲はX線回折で結晶のピークがみとめられない範囲として決定されているのが普通である。X線回折図形で，ハロー図形しか与えない場合でも，制限視野電子回折図形では，結晶の析出による回折斑点がみられる場合がある。この点は，$70PbO-SiO_2$ 系ガラスにおいて認められた。$70PbO-30SiO_2$ ガラスは不安定なガラスの例である。

従って，いかなるガラスもその程度の差はあれ，冷却中に結晶核形成が進むと考えてよい。結晶核形成によりガラス相と結晶相とに相分離する。ここでの相分離は，ガラスの分相での2液相相分離とは厳密には異なっている。不安定なガラス程，ガラス相と結晶相とに相分離する傾向が大きい。安定なガラスでは，相分離傾向が小さく，ガラス相と結晶相とのように厳密に区別できない。すなわち，結晶に近い化学組成を有するが，結晶としての性質は未だ有しない場合がそれである。このような相分離にもとづく組成のゆらぎは，結晶核形成の誘導期間（induction period）とみなしえる。

$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラスでの 20 Å の不均質は，パイロクロア型チタン酸鉛結晶に近い組成とガラス相との2相に相分離したものと考えられる。Fig. 29 にみられるぼやけた明かるい斑点は，組成のゆらぎにもとづく，ランダム構造のコントラストで，強い斑点（strong bright spots）は，チタン酸鉛の微結晶（あるいは結晶に近い組成）によるものとみなしえる。

高鉛光学用ガラスは，レンズなどに用いられるガラスでいわゆる"均質性"が最高と従来考えられていたものであるが，Fig. 32 (a) (b) でみられたように，20～50Å の大きさの不均質が存在していた。市販の光学ガラスは，その化学組成は公表されていないが主な成分は PbO である。従って，光学ガラスの場合も鉛に富んだ領域と鉛に乏しい領域の2相に相分離している。鉛に富んだ組成は，結晶化の前駆の化学組成を有するもので，ガラス相と結晶類似相の相分離による組成ゆらぎが起っていると考えられる。

3. 結論

ガラスの構造は，従来考えていた程均質でない事が明らかになった。光学的にはもっとも均質なガラスでも，数十Å すなわち数十個の原子集団の尺度でながめる場合には，むしろ"不均質"である。しかし，種々のガラスにおける不均質性にはおのおのの特徴がある。

(1) 単一成分のシリカガラスの不均質性は，他のガラスに比して著しく小さく，不均質の原因は原子配列の局所的な規則性の存在による密度のゆらぎに帰せられる。

(2) 多成分系ガラスにおける不均質性は，ミクロな分相による組成変動と分相によらない結晶核形成の前駆現象としての組成変動に起因している。

Li_2O-SiO_2 系および Na_2O-SiO_2 系ガラスにおいては，準安定な不混和組成領域がありその為，急冷ガラス中に分相粒子がみとめられた。Li_2O-SiO_2 系ガラスは，Na_2O-SiO_2 系ガラスより分相傾向が大きかった。Na_2O-SiO_2 系ガラスにおける 20Å の不均質構造は，その推定融液構造によく似た原子配列の分相粒単位胞とみなし得た。

分相しないガラスにおける不均質性は，ガラスマトリックス相と微結晶との組成変動によるものである。不安定

な $PbO-SiO_2$ 系ガラスでは，ガラス相と結晶相との相分離がみられ，生成結晶粒の大きさは約100Åであった。一方，$PbO-TiO_2-SiO_2$ 系ガラスでは約20Åの不均質が認められたが，これはパイロクロア型チタン酸鉛結晶に，近い組成の濃縮部分がガラスマトリックス中に相分離を起こしたものであった。高鉛光学ガラスにおいても，20～50Åの不均質が存在し，これもまた鉛に富む相と鉛に乏しいガラス相の2相分離した結果と解せられる。

V　ガラスの分相と結晶化過程（1）
――銀粒子の析出過程と分相――

第3章および第4章において，ガラスのミクロな不均質構造の電顕観察とその構造および組成変動を論じた。これらに続き，第5章，第6章，第7章ではガラスをガラス転移温度領域に保った時に起こる現象，主にガラスの分相と結晶化過程の観察結果を記す。

ある種のガラスについては，結晶化の前駆現象としての分相が認められている。これは，ある化学組成の結晶に近い組成に濃縮された液体に分相する証拠とも考えられている。この章では Ag^+ イオンを含む Li_2O-SiO_2 ガラスにおける分相と銀粒子の核形成およびその成長との関係，ならびにガラスの分相の電顕像コントラストについて議論する。

7.　実験法

0.1 重量パーセント（wt%）の Ag_2O を含む $Li_2O \cdot 2.6 SiO_2$ ガラス（モル組成）の母ガラスを白金ルツボ中で，1400～1450°C で2時間電気炉内で熔融作成後，鉄板上に流し出して室温にまで急冷した。ガラスの結晶化温度およびガラス転移温度は示差熱分析（D.T.A.）により決定した。α－アルミナな標準物質として，20 mg のガラス粉末を 10°C／min. の昇温速度で得た。測定結果を Fig.36 に示す。464°C に吸熱，562°C に発熱のピークがみられる。吸熱ピークはガラス転移に，発熱ピークは，結晶化によるものである。

第2章で記したガラス吹き法と化学研摩法を併用して，約1000 Å のガラス膜を作成した。この試料を金製のグリッドに保持して，電顕内で加熱しながら連続観察した。

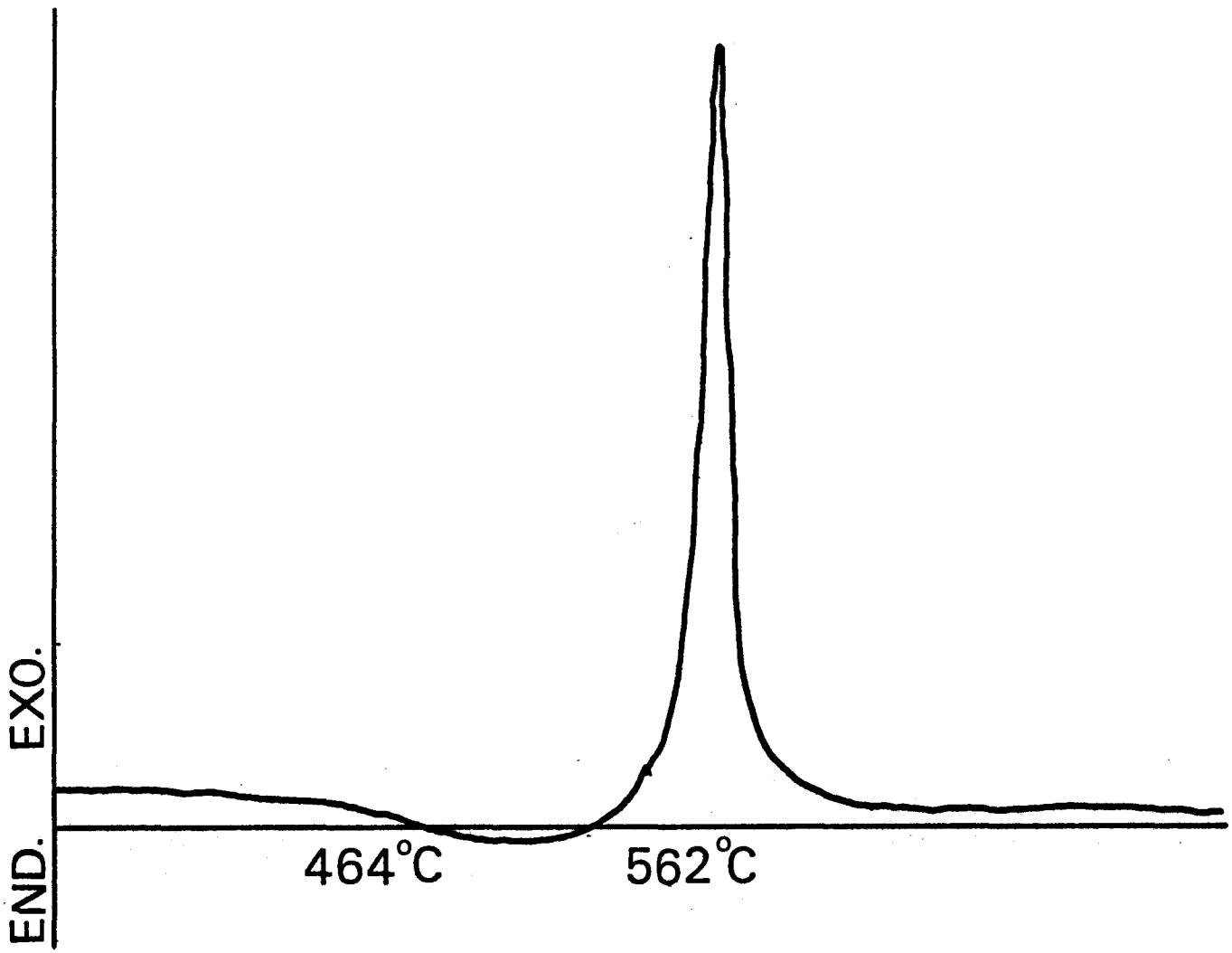


Fig.36 Differential thermal analysis curve of the $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass containing 0.1 wt% Ag_2O

使用電子顕微鏡は HU-11DS型で 加熱用ステージは，±20°C範囲内で保たれた。ガラス中に析出した銀粒子の方位決定は HU-650 高圧電子顕微鏡を使用した。

2. ガラス薄膜の分相とそのコントラスト

$Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ ガラス膜の電子顕微鏡像を Fig. 37 に示す。(a) に加熱処理前の処女ガラス，(b) に 500°C 3 時間加熱試料を示す。処女ガラスでは特にコントラストの異常が認められず，このガラス試料は電子顕微鏡像のオーダーで均質である事を示している。一方，熱処理した試料 (b) の電顕像では 500～600Å の大きさのはっきりとした不均質のコントラストすなわち"コントラスト異常"がみられる。これら不均質粒子は球状を呈し，明かるいコントラストを示している。このように加熱処理により生じたコントラストはガラスの分相によるものとして，定量的考察を進める。

電子顕微鏡像のコントラストの発生機構は，[68] 光学顕微鏡像のそれとは異っている。透過光学顕微鏡像では，試料における光の吸収の度合いの差によるコントラストがつく。一方，薄膜透過電子顕微鏡では，試料による電子の吸収は無視できる。電子は物質との相互作用が大きい為，一般には吸収されやすいが，電子顕微鏡観察に用いるような試料は極めて薄い為，吸収を無視した結像理論が適用される。透過型電子顕微鏡では薄い試料内部において電子が散乱され，その為にコントラストがつく。散乱された電子は，角度の広い範囲で発散し，これは対物絞りによってカットされ結像に寄加しない。このようにして生じたコントラストを散乱コントラスト（あるいは回折コントラスト）と言う。散乱体が小さくなると，散乱コントラストの寄与は少くなり，位相のずれによる位相コントラストが大きくなる。

(a)

(b)

Fig.37 Electron micrographs of the $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass without silver ions. (a) The virgin glass, (b) the same glass heated at 500 °C, for 3 hrs.

位相コントラストについては，すでに第3章で詳述した。

散乱コントラスト，結晶と非晶質とではその機構が異なる。結晶によるコントラストはブラッグ反射による散乱が主な原因である。一方，非晶体[69]ではブラッグ反射は起こらず，散乱の度合いは，試料の厚みと密度との差により決まる。密度差と厚みの差の積は mass-thickness（$\Delta\rho \times \Delta t$，$\Delta\rho$＝密度差，$\Delta t$＝厚みの差）と呼ばれ，mass-thickness が大きい程暗く，小さい程明かるい像を与える。

像面での強度 I は次式で与えられる。

$$I = I_0 \cdot \exp(-Q \times t) \qquad \cdots (5.1)$$

I_0は入射波の強度，Q は絞りの外に散乱される電子全体の散乱断面積，t は試料の厚みを示す。

Q はさらに

$$Q = \sum_j N_j \sigma_j = \frac{N_A \cdot \sigma_{atom}}{M} \times \rho \qquad \cdots (5.2)$$

で与えられる。N_j は $1\,cm^3$ 中の原子数，σ_j 及び σ_{atom}は原子の散乱断面積，M は分子量，N_A はアボガドロ数，ρ は密度を示している。(5.1)式で $Q \times t$ の項がコントラストの原因で，これは mass-thickness と同等に考えられる。Q の値は (5.2) 式より求まるが，ガラス構成原子の散乱断面積の精確な値は求められていないので，$Q \times t \approx \rho \times t$ とみなして，コントラストを論じる。

$Li_2O - SiO_2$ 系ガラスは，すでに第4章で述べた様に，SiO_2-rich 相と Li_2O-rich 相の2相に分相する。今，分相した相の組成を SiO_2，$Li_2O \cdot 2SiO_2$ と仮定する。SiO_2 ガラスおよび $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ガラスの密度は，それぞれ 2.203 g/cm³，2.337 g/cm³ である。両者の密度には 5.7% の相異がある。Fig. 37 (a) でみられた様に処女ガラスの電子顕微鏡像は均質であるから，試料の

厚みはほぼ一定であると推定できる。従って mass-thickness の ρt を一定にするとそのコントラストは密度差のみが寄与し，その値は約6%となる。

Fig. 37 (b) にみられたコントラストの写真濃度測定結果を Fig. 38 に示す。フォトメータトレース波長曲線の波長は明かるい球状粒子の大きさに対応している。

さて，明視野像のコントラスト[70]は次式で与えられる。

$$C = 1 - \frac{I_i}{I_b} \qquad \cdots (5.3)$$

I_iは像の強度，I_bは背景の強度を示している。(5.3)式より，Fig. 38 のコントラストは約9%となる。この実験値は，理論値とよい一致を示す。従って，"コントラスト異常"は分相に起因したものであり，明かるい粒子が SiO_2-rich 相に，マトリックス相が $Li_2O \cdot 2SiO_2$-rich 相に対応していると結論できる。

James[71]らは，分相した Li_2O-SiO_2 ガラスの電子顕微鏡観察を行い，暗いコントラストをした粒子を SiO_2-rich 相とした。これは，分相による密度差よりも，試料の厚みの差のコントラストへの寄与が大きい為，SiO_2-rich 相が，暗いコントラストをした粒子として観察されたわけである。従って分相のコントラストを論じる場合，試料の表面状態をあらかじめ知っておく必要がある。

3. 銀粒子の核形成過程と分相

0.1 wt% の Ag_2O を含む $Li_2O \cdot 2.6\,SiO_2$ ガラス膜を，500°C で3時間加熱処理をした時の電子顕微鏡像を Fig. 39 に示す。直径 500～600Å の大きな液滴粒子の形態と 100 Å 以下の微粒子の形態が観察される。この大きな液滴粒子は，前節で論じた SiO_2-rich 相の液滴である。一方，析出した微粒子は電子回折図形より金属銀粒子

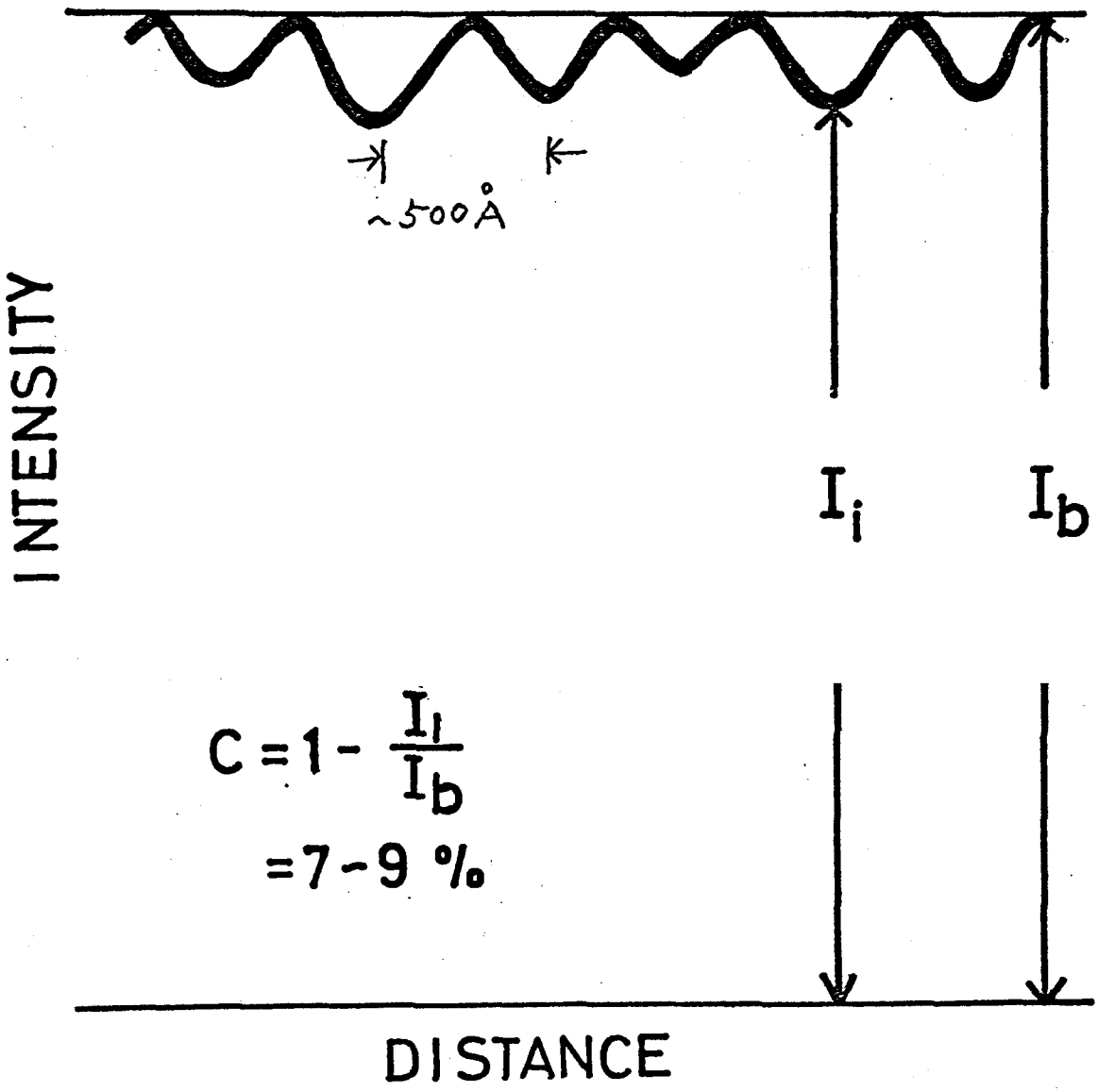


Fig.38 Photometric trace of the image contrast shown in fig.37(b). Ii is the intensity of the image and Ib that of the background.

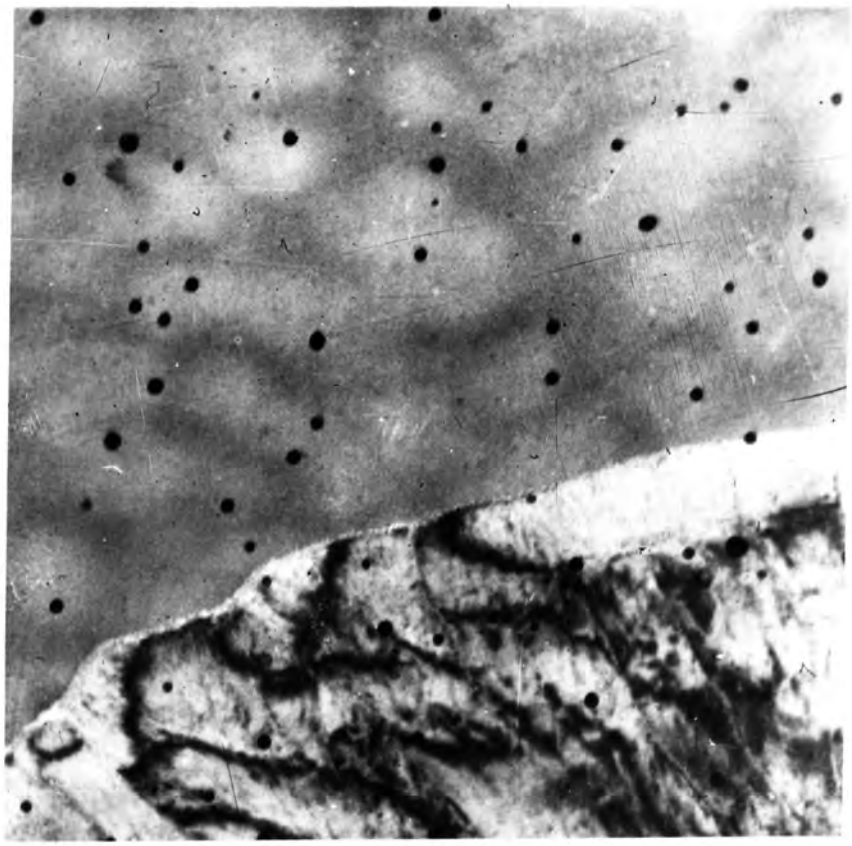


Fig.39 Electron micrograph of the $Li_2O \cdot 2.6SiO_2$ glass containing silver ions heated at 500 °C for 3 hrs. Silver particles are observed only in SiO_2-rich droplets.

と判別した。この銀粒子は Fig. 39 において，SiO_2-rich 液滴の内部もしくはその界面においてのみみとめられる。この観察事実は，ガラスの分相と金属銀の核形成過程が密接に関係している事を示している。

銀粒子の核形成過程の機構を電子顕微鏡観察を基にして，考察し，その模式図を Fig. 40 に示す。添加した，Ag^+ イオンはガラス中では Li^+ イオンと同様に修飾イオンとして，シリカの網目中に存在している。Ag^+ イオンも Li^+ イオンもほぼ均一に分布していると考えられる。ガラスをそのガラス転移温度以上に保つと，SiO_2-rich 相と Li_2O-rich 相に分相する。修飾イオンは，三次元網目構造に近い SiO_2-rich 液滴中での溶解度が小さいので，次第に排除される。Ag^+ イオンは Li^+ イオンに比べて，質量が大きく，分極率も大きいので SiO_4 四面体の酸素原子とより強く結合している。従って，SiO_2-rich 液滴から Li_2O-rich なマトリックス相への Ag^+ イオンの拡散速度[72]は，Li^+ イオンに比べてかなり遅いと考えられる。分相の発達に伴い，SiO_2-rich 液滴界面に Ag^+ イオンが濃縮される。このように濃縮された Ag^+ イオンは，陽イオン過剰の状態で不安定となる。

一般に結晶化ガラスの研究の結果，分相粒子界面は，不均質核形成が起こりやすいとされている。中川や泉谷[73]は，多量の TiO_2 を含む Li_2O-SiO_2 ガラスにおいて，分相した SiO_2-粒子界面から $Li_2O \cdot TiO_2$ 結晶の生成が起こりやすい事を報告している。

ガラス吹き法およびエッチング法の処理により，試料ガラス薄膜にはかなりのシラノール基（Si－OH）が含まれているはずである。原子移動の容易な界面においては，このシラノールの水素原子により濃縮された Ag^+ イオンが，還元され銀粒子が形成される。一方，シラノールの水素

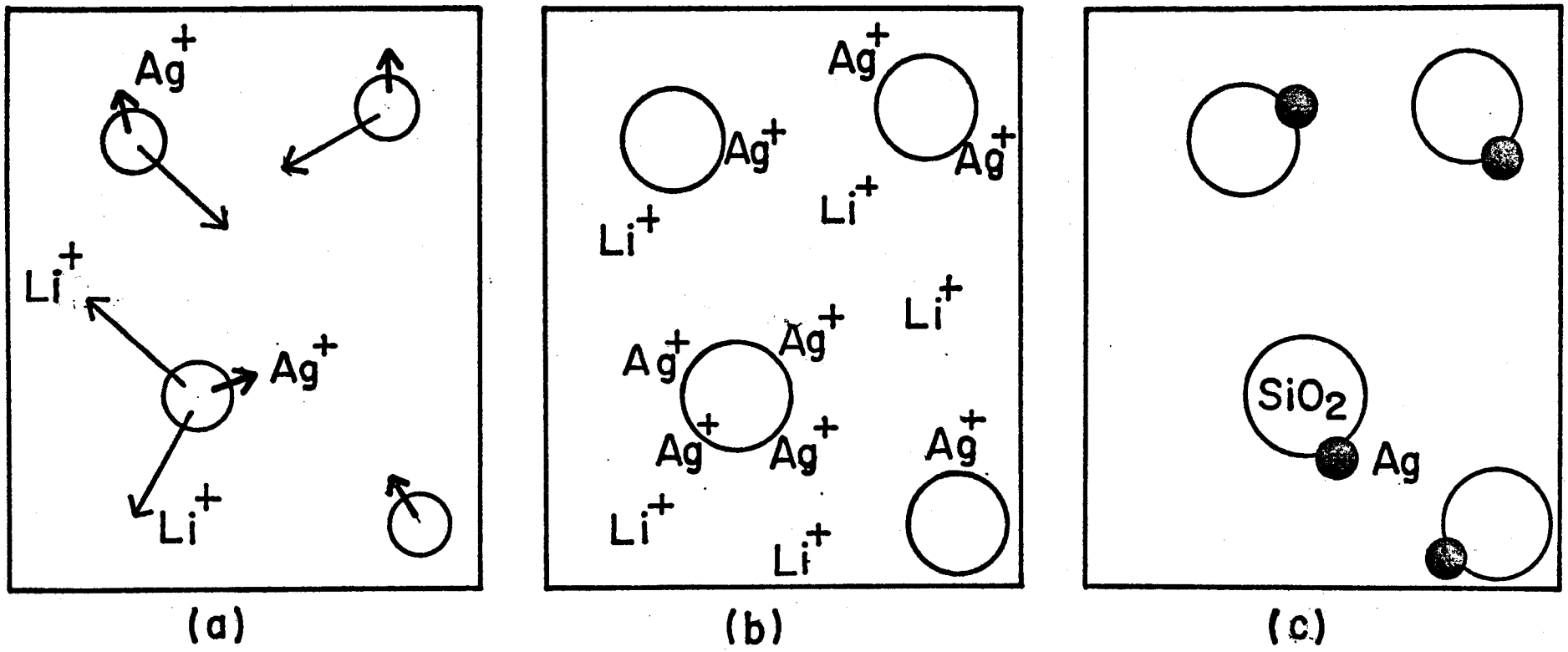


Fig.40 Nucleation process of a silver particle enhanced by the phase separation. (a) Early stage of the phase separation, (b) advanced stage, (c) nucleation of a silver particle on the surface of the droplets.

が反応に用いられると，シリカ網目の縮合が進み，SiO_2-rich 相が安定化する。すなわち化学反応式で示すと，

$$Ag^+ + 2\left(-\overset{\backslash}{\underset{/}{Si}}-OH\right) \longrightarrow Ag^0 + 2\left(-\overset{\backslash}{\underset{/}{Si}}-O\right) + H_2 \cdots (5.4)$$

となる。

Ag^+ イオンとしてのガラス中での溶解度は小さく，熱処理により容易に銀コロイドを生じる。Ag^+ イオンを含むガラスは透明であるが，銀コロイドを含むと黄色を呈する。そこで，Ag^+ イオンがシリカの多い組成の中で安定なのか，あるいはシリカの少ない組成中の方が安定であるかを調べ，その結果を Table 11 に示す。$20\,Li_2O \cdot 80\,SiO_2$ ガラス，および $33\,Li_2O \cdot 67\,SiO_2$ ガラス（それぞれモル表示）に，添加 Ag_2O 量を変えたガラスの着色状態を示している。ガラスの作成法は，熔融後水中に急冷する法を用いた。

$33\,Li_2O \cdot 67\,SiO_2$ ガラスでは，0.25 wt% 以下添加 Ag_2O ではガラスは透明である。一方，$20\,Li_2O \cdot 80\,SiO_2$ ガラスでは，0.01 wt% Ag_2O 以下の添加では透明である。従って，Ag^+ イオンはシリカの少ない組成の方において安定である事がわかった。この事実も又，Ag 粒子の核形成が，SiO_2-rich 界面において優先的に起こる事を支持する。

4. Layer-by-Layer 機構による銀粒子の結晶成長

SiO_2-rich 液滴界面に生成した銀粒子は，加熱を続けてゆくと成長する。500 °C で 5 時間熱処理した試料の，電子顕微鏡像を Fig. 41 に示す。直径 300 ～ 400 Å の，大きさの球状銀粒子が生成している。この銀粒子 1 個の，極微小制限視野回折図形を Fig. 41 (b) に示す。電子回折図形は規則的な N-pattern である。一般に球状粒子は，多結晶体かもしくは非晶体である。しかし，Fig. 41 (b) に

Table 11 Relationship between coloration of Li_2O-SiO_2 glasses and concentration of Ag_2O additive

additive	coloration	
Ag_2O (wt%)	$20Li_2O \cdot 80SiO_2$	$33Li_2O \cdot 67SiO_2$
0.50	dark yellow	dark yellow
0.25	dark yellow	faint yellow
0.10	yellow	transparent
0.05	faint yellow	transparent
0.01	transparent	transparent

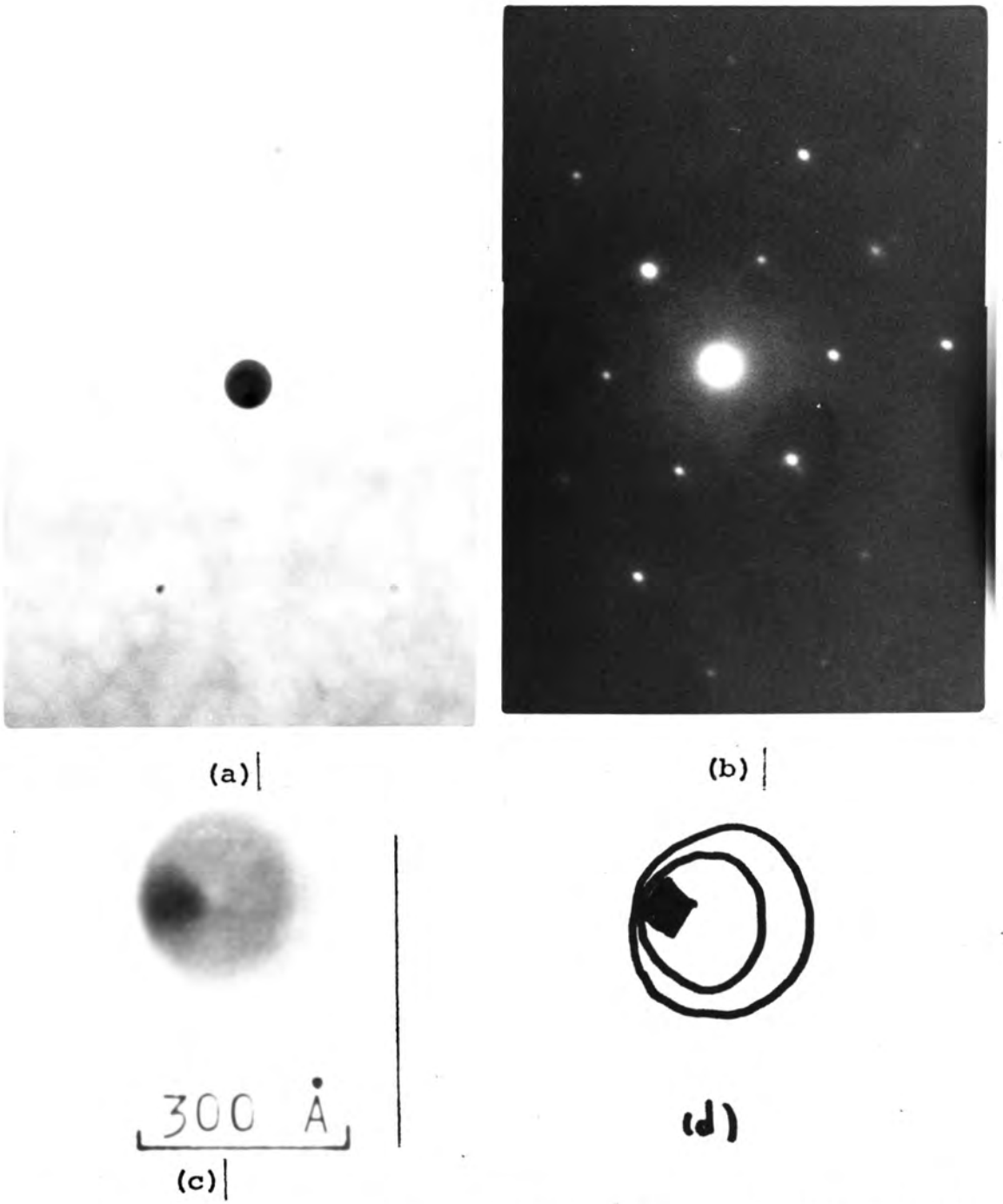


Fig.41 Minute spheroidal silver particle. (a) Bright field image, (b) selected micro-area diffraction pattern, (c) detail of the spheroid and (d) its pictorial illustration

示されたように，単結晶の回折図形がみられた。従って，銀粒子は単結晶体である事がわかる。この粒子の拡大図とその模式図をFig.41 (c)および(d)に示す。球状粒子の内部には約50Åの小さな立方体が認められる。この小さな，立方体が単結晶の回折図形を与えたと考えられる。立方体の周りは銀イオンもしくは原子状銀(Ag^0)からなる，拡散層から成っていると思われる。この為に球状粒子にもかかわらず，単結晶の回折図形を与えたとみなしえる。

銀粒子はさらに成長して，Fig.42のように500～600Åの大きさの明瞭な立方体結晶となる。立方体の回りには，コントラストの異なる約50Åの幅をもつ薄層が形成している。暗視野像では，Fig.42 (b)のように，薄層は10～50Åの微細な銀粒子からなっている。銀粒子が規則的に配列した面と配列の途中の過程の面の違いがはっきりと，観察される。立方体の周りの薄層の生成は，銀の立方体微結晶がLayer-by-Layer成長機構による事を示している。この成長機構の模式図をFig.43に示す。すなわち，銀原子が母結晶の周辺部に濃縮され，ここでクラスターを形成する。(Fig.43 (a)) このクラスターは，母結晶の表面に積み重なって，新しい薄層が形成する。(Fig.43 (b)) このクラスターの積み重ねの違いがFig.42 (b)の暗視野像で区別されたに。薄層が次から次へと形成されて，母結晶は成長してゆく。(Fig.43 (c)) この機構により立方体結晶が相似形に成長し，球晶あるいは樹枝状晶とならない。

Layer-by-Layer成長機構による結晶成長は，40PbO-25TiO_2-35SiO_2ガラス膜からの$PbTiO_3$結晶の成長においても観察された。蒸着銀粒子は多重双晶粒子になる事が観察[74]されているが，ガラス中で析出する銀粒子は立方体で多重双晶粒子形成は観察されていない。

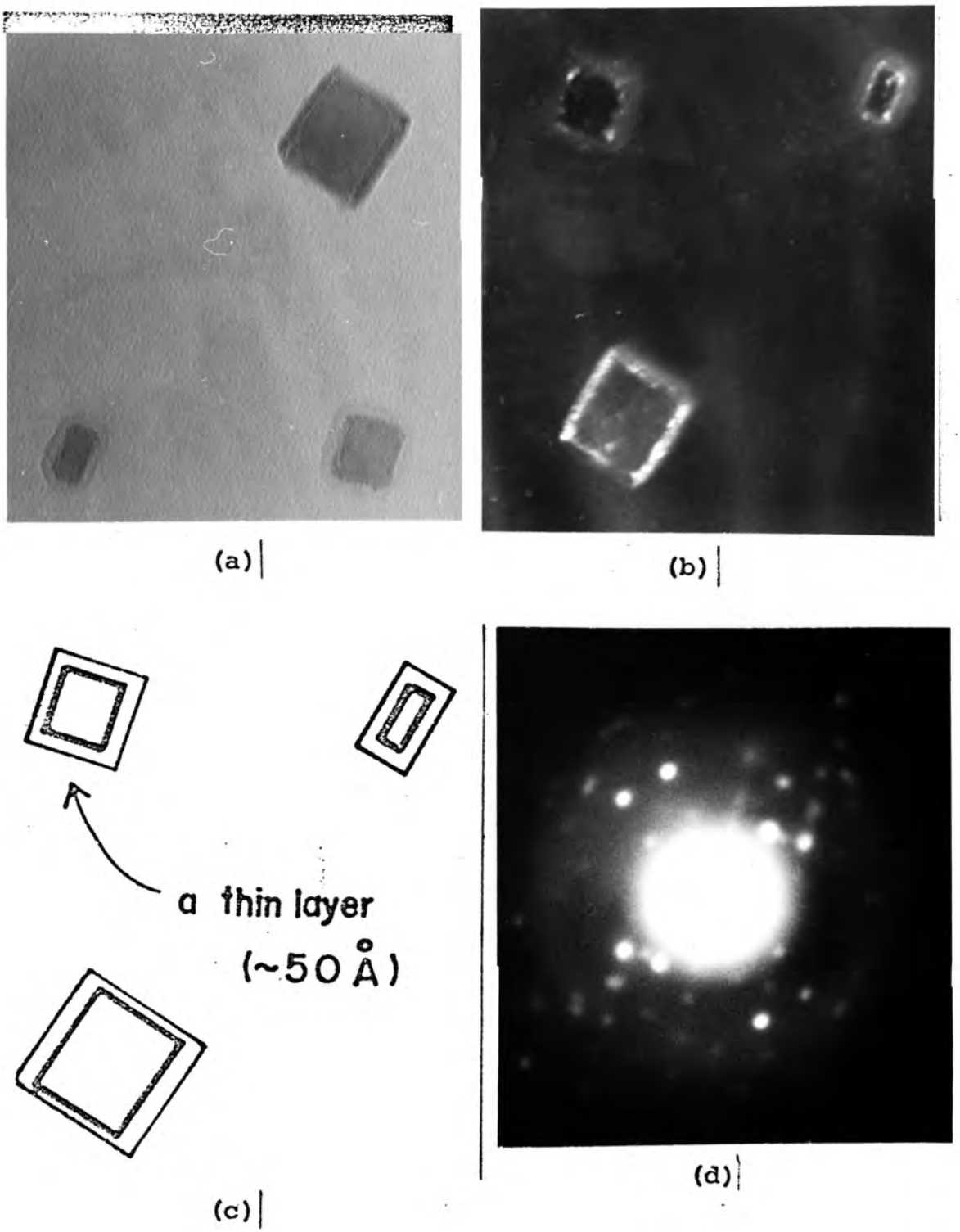


Fig.42 Cubic silver particles covered with a thin layer. (a) Bright field image, (b) dark field image, (c) pictorial illustration and (d) selected micro-area diffraction pattern.

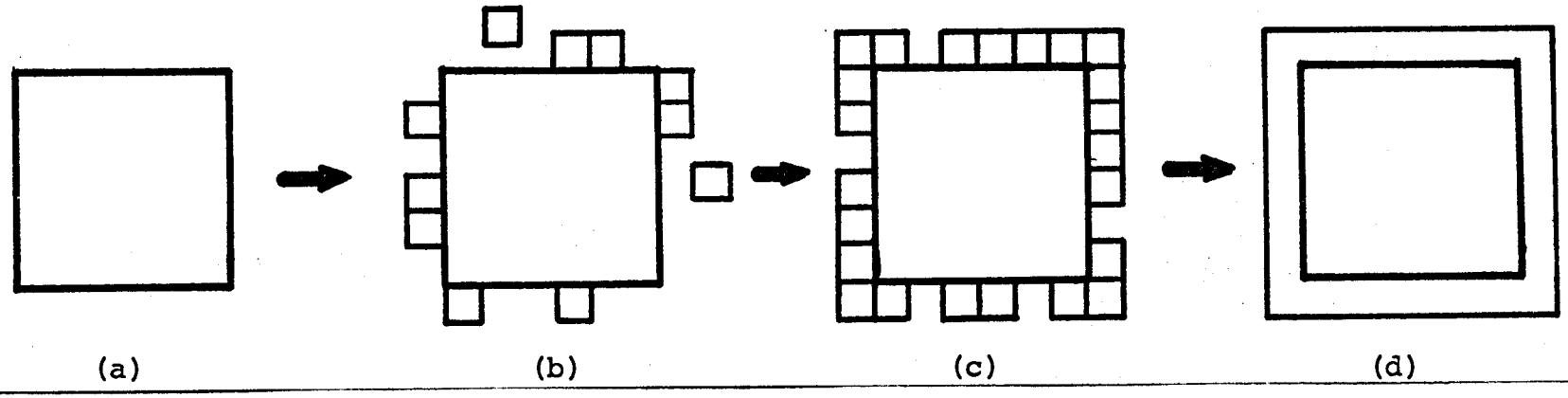


Fig.43 Crystal growth by a layer-by-layer growth mechanism. (a) Mother cube, (b) clustering of silver atoms, (c) lining up of clusters, and (d) formation of a new thin layer

5. 結論

ガラス薄膜においてもバルクなガラスと同様に，分相現象が観察された。分相粒子の同定は，電子顕微鏡像の散乱コントラストを基にして決定する事ができた。SiO_2-rich 相は Li_2O-rich 相に比して，明かるいコントラストをした電子顕微鏡像を与える。さらに，少量の Ag_2O を溶かした Li_2O-SiO_2 系ガラスが分相に伴い銀粒子の析出を観察し，その結果銀粒子の核形成とガラスとの関係を明らかにすることができた。銀粒子の核形成は分相により誘起され，溶解度の低下に伴い SiO_2-rich な液滴の界面から生じる事が明らかになった。ガラス薄膜での銀粒子の成長機構は，Layer-by-Layer 成長で行なわれることの直接観察に成功した。

VI　ガラスの分相と結晶化過程(2)

——準安定結晶の析出過程——

1. 緒言

第5章で銀粒子の析出過程と分相との関係について述べ，銀粒子の析出がガラスの分相によって引き起こされる事がわかった。この章では，準安定結晶の析出過程とガラス構造との関係について論じる。

ガラスの結晶化に際して，準安定な結晶相が初相として生成する事は種々のガラスにおいて見い出されている。

Roobaky[75]は，$PbO-SnO_2-SiO_2$系ガラスでパイロクロア型スズ酸鉛（$PbSnO_3$）が結晶化し，これがガラスの黄色の原因であると報告している。Martin[76]はlead-borosilicateガラスにTiO_2を添加して結晶化を行うと，黄色の結晶相が析出し，これは準安定パイロクロア型チタン酸鉛（$Pb_2Ti_2O_6$）であると報告している。小久保ら[77]は，$PbO-TiO_2-SiO_2$系ガラスの結晶化で，パイロクロア型チタン酸鉛の準安定相の生成をみとめ，Al_2O_3を添加すると，ガラスの分相が起こり安定相であるペロブスカイト型チタン酸鉛（$PbTiO_3$）が初相として析出する事を報告している。Williamら[78]は，zinc-silicate系ガラスで，二つの準安定相（βとγ相）の生成をみとめている。伊東ら[79]は，$K_2O-Nb_2O_3-Ta_2O_5-SiO_2-Al_2O_3$系ガラスで，準安定結晶の構造と組成および生成条件を明らかにした。長谷川[80]は，$PbO-GeO_2$系ガラスで準安定相の生成とガラス構造について論じている。

準安定相は通常の固相反応からでは生成せず，ガラスの結晶化においてのみみられる現象である。これは，ガラスの構造が準安定結晶の構造を基本構造としている為に，

結晶化に伴う原子移動が最小で達せられる。この結晶，初相として結晶化してゆくとされている。

この章では，$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラス（ガラス(1)）及び $40PbO-25TiO_2-25SiO_2-10Al_2O_3$ ガラス（ガラス(2)）薄膜の結晶化過程を逐次観察し，準安定相パイロクロア型チタン酸鉛の析出過程，ペロブスカイト型チタン酸鉛との析出過程について報告する。

2. ガラス(1)とガラス(2)の不均質性

ガラス(1)の研摩直後の電子顕微鏡像はすでに Fig. 29 に示された。暗視野像で約 20Å の大きさの diffuse bright spots と strong bright spots とが観察された。この bright spots は チタン酸鉛結晶に近い組成をもつ領域とシリカに富んだガラス領域に相分離した為に生じたものであった。strong bright spots はチタン酸鉛の微結晶によるものと，推定された。電子回折図形の first halo peak 位置は，パイロクロア型チタン酸鉛の (222) 面の原子間距離に等しかった。ガラス(1)の構造は，パイロクロア型チタン酸鉛の結晶構造に類似した構造と言える。

ガラス(2)の研摩直後の電子顕微鏡像と電子回折図形を Fig. 44 (a) と (b) に示す。Fig. 44 (a) において，約 200Å の大きさの不均質がみられる。電子回折図形の first halo peak 位置はパイロクロア型チタン酸鉛の (222) 面に対応していた。従って，ガラス(2)もガラス(1)と同様に，パイロクロア型チタン酸鉛の構造に近いガラス構造をしている。

しかし，ガラス(2)の不均質はガラス(1)に比べて著しく大きい。

(a)

(b)

Fig.44 Electron micrograph (a) and diffraction pattern (b) of the glass (2)

小久保ら[77]は，ガラス(1)は均質で分相はみられないが，Al_2O_3を添加したガラス(2)では分相が起こる事を，レプリカ観察により報告している。ガラス薄膜での本実験も小久保らの結果と一致し，ガラス(2)での不均質は，分相によるものであると言える。

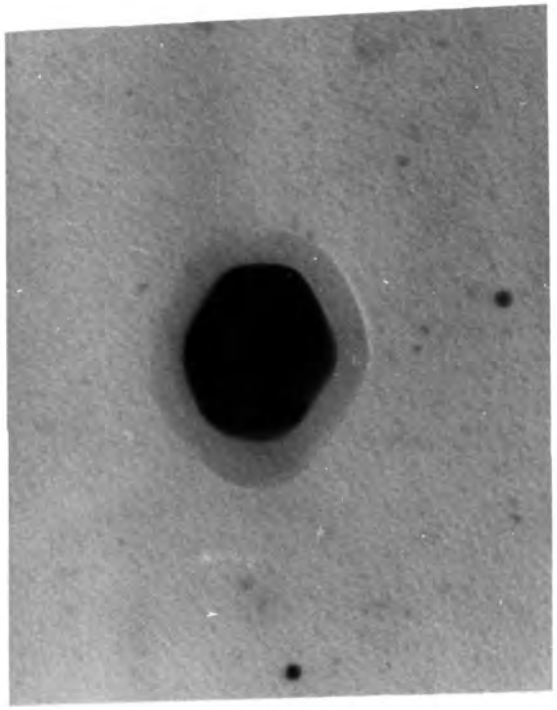
3. ガラス(1)及びガラス(2)の結晶化過程

ガラス(1)を加熱処理した時に起こる，結晶化の初期過程はすでにFig. 30で示された。約20Åの大きさの，微結晶の生成が認められた。

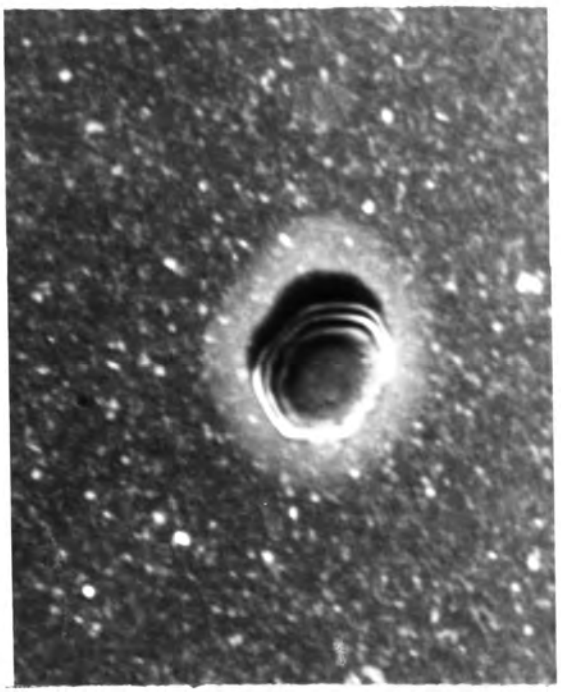
加熱を進め600°Cで1時間熱処理すると，Fig.45にみられるような矢角形の外形をもつ約1000Åの大きさの結晶が生成していた。電子回折図形より，結晶粒子はパイロクロア型チタン酸鉛であった。矢角形の結晶の周りにコントラストの異なる薄膜が形成されている。暗視野像では(Fig. (b))では，結晶の厚さによるthicknessコントラストがみられ，結晶の厚さはフリンジの数より約450Åと推定された。Fig.45(d)に生成結晶の模式図を示す。結晶の成長機構は，第7章で論じた銀粒子の場合と同様に，Layer-by-Layer growth機構による事が明らかである。

加熱を進め，600°C，1.5時間熱処理すると，Fig.46にみられるような，直径500～1000Åの大きさの結晶粒が無数に生成する。電子回折図形(Fig. 46)から，生成相は，パイロクロア型及びペロブスカイト型チタン酸鉛結晶が共存している事がわかった。

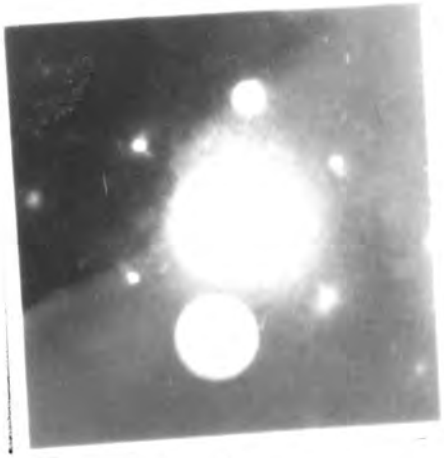
700°Cで30分加熱すると，Fig. 47のように，数百Åの微結晶からなるブレーン組織が形成される。



(a)



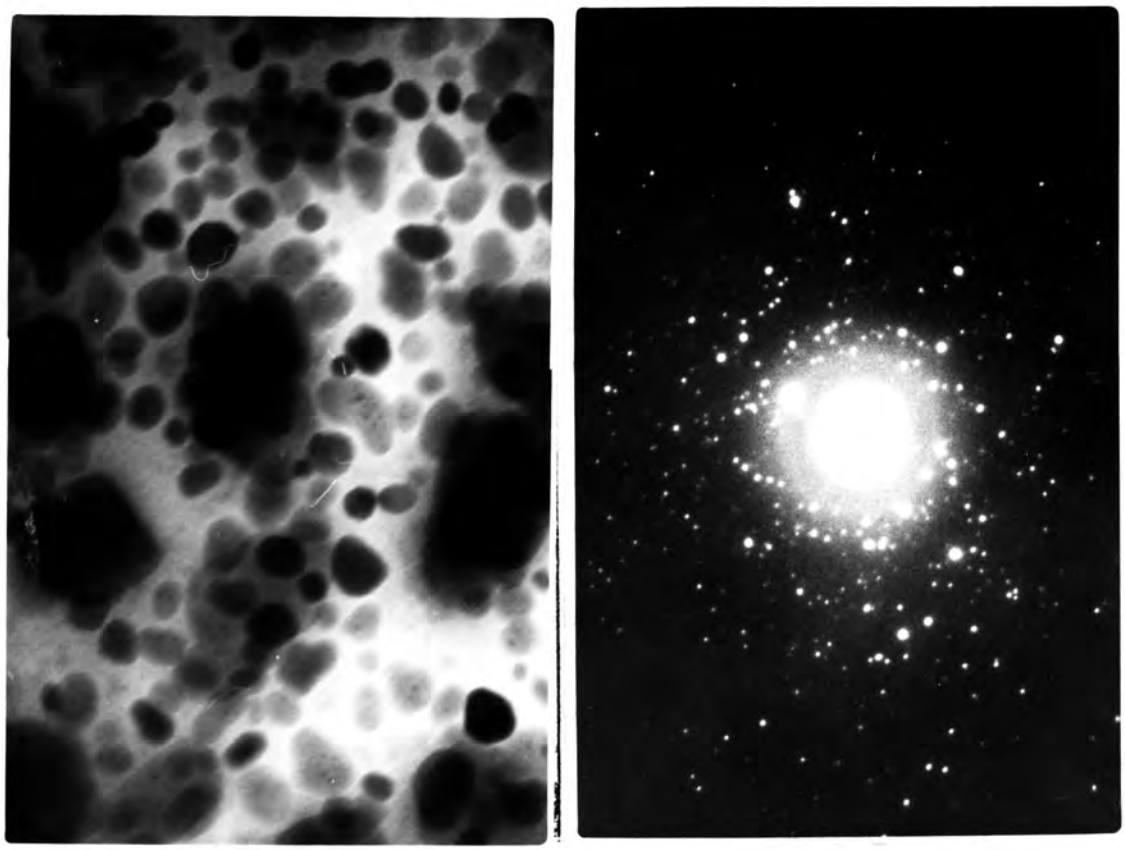
(b)



Diff.

(c)

Fig.45 Hexagonal lead titanate crystals covered with a thin layer. (a) Bright field image, (b) dark field image, (c) selected micro-area diffraction pattern and



(a) (b)

Fig.46 Electron micrograph (a) and diffraction pattern of the glass (1) heated at 600°C for 1.5 hrs.

このグレーン組織はペロブスカイト型チタン酸鉛であった。Fig. 47 (b) の暗視野像では，グレーン組織内において約 50 Å の縞状のコントラストがみられる。極微小制限視野回折図形 (Fig. 47 (c)) では，回折斑点はストリークを伴っており，これは欠陥構造によるものと推定できた。縞状のコントラストは，積層欠陥によるコントラストで，回折斑点のストリークは積層欠陥によるものである。このような積層欠陥の存在は，パイロクロア型チタン酸鉛から，ペロブスカイト型チタン酸鉛への相転移に際して，欠陥が形成された事を示している。

さて，ガラス(2)を 550°C で加熱処理後の電顕像を Fig. 48 に示す。研摩直後にみられた分相粒子は，加熱により成長して，約 1000～2000 Å へと変化している。Fig. 48 (c) に示された電子回折図形は安定相ペロブスカイト型チタン酸鉛であった。Fig. 48 (b) での暗視野像で，初期結晶化は，明るいコントラストをした分相粒子（これは $PbTiO_3$ に富んだ領域）の界面およびその内部においてのみ認められる。

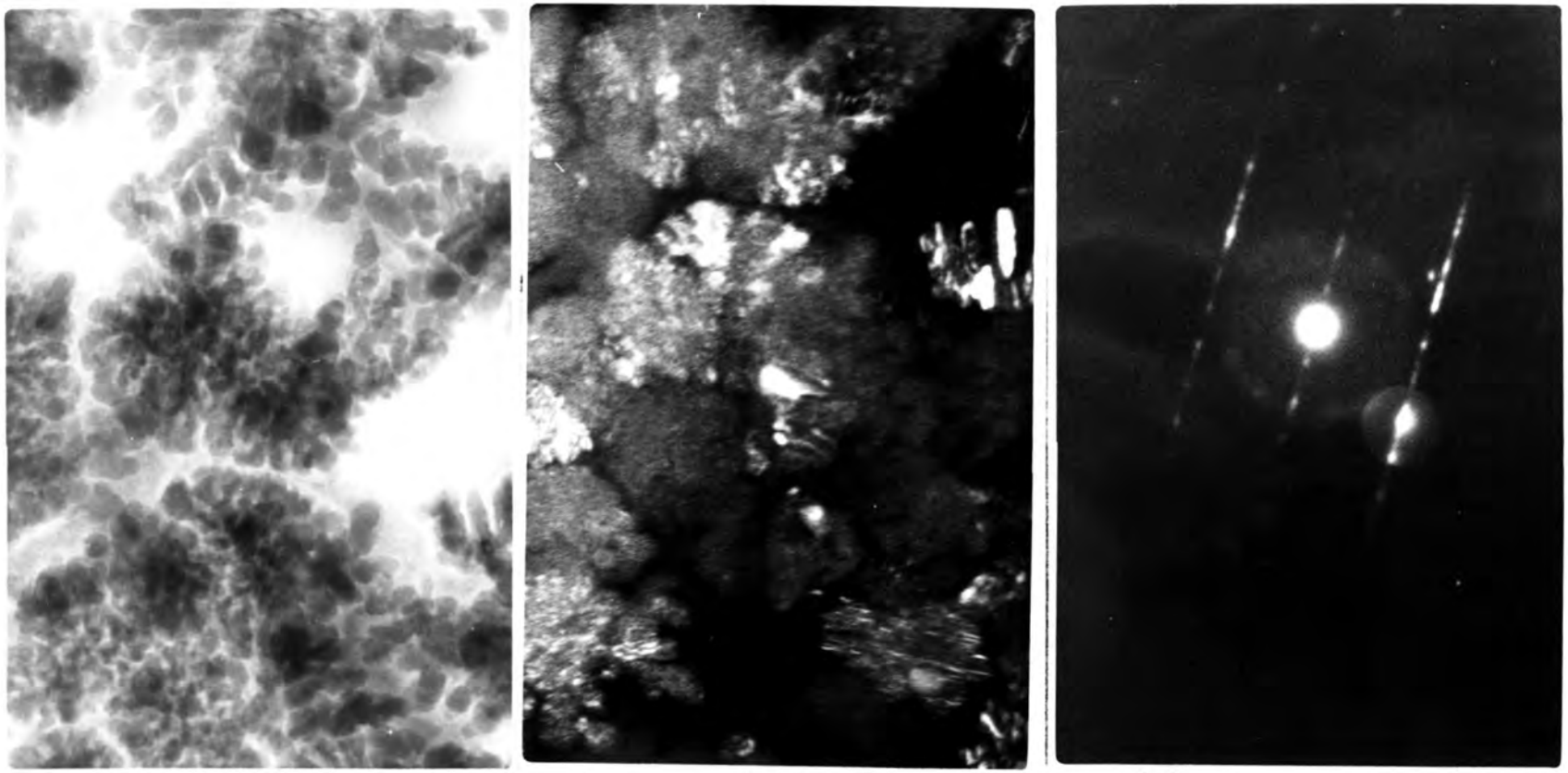
ガラス(2)では分相が起こり準安定結晶の析出はみられない。これは，分相によりガラスの構造がペロブスカイト型構造へと変化した為と考えられる。

従って，ペロブスカイト型チタン酸鉛の析出過程は，ガラスの分相と関連しており，分相した粒子の界面から結晶化する事がわかった。

4. 結論

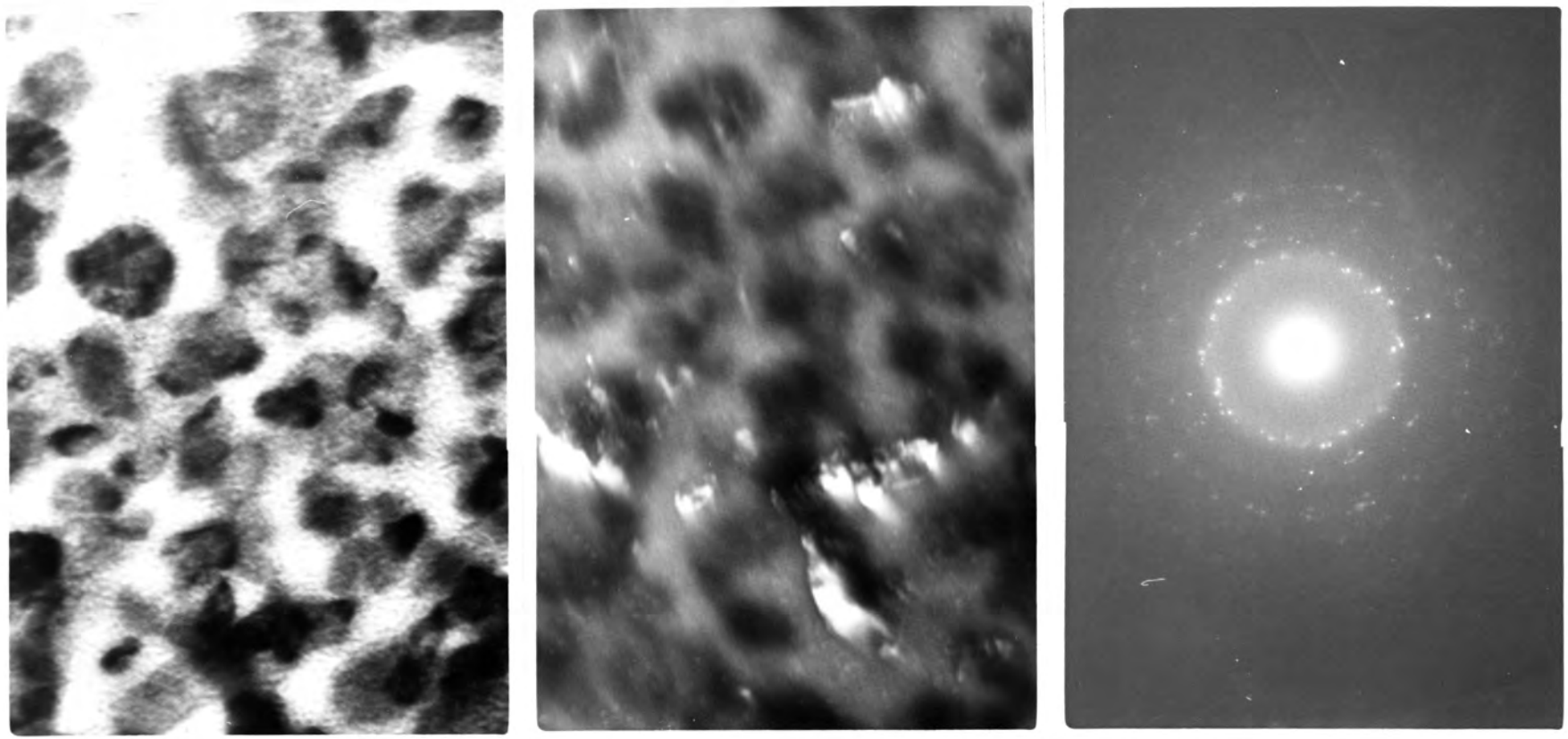
ガラス(1)，ガラス(2)共に そのガラス構造は準安定パイロクロア型チタン酸鉛結晶に類似した構造をもっている。

ガラス(1)の結晶化は，初相として準安定パイロクロア



(a) (b) (c)

Fig.47 Electron micrographs of the glass (1) heated at 700°C for 2 hrs showing the formation of perovskite type, $PbTiO_3$. (a) Bright field image, (b) dark field image and (c) selected micro-area diffraction pattern.



(a) (b) (c)

Fig.48 Electron micrographs of the glass (2) heated at 550 °C for 1 hrs.
(a) Bright field image, (b) dark field image, (c) diffraction pattern.

型チタン酸鉛が析出し，次いで安定相のペロブスカイト型チタン酸鉛へと相転移していった。この相転移に移して，積層欠陥が形成される事がわかった。

SiO_2 の一部を Al_2O_3 で置換したガラス(2)では，分相が起こりペロブスカイト型チタン酸鉛が初相として生成した。これは，分相により準安定相の生成がおさえられた為である。

結晶化の初期過程は，分相した $PbTiO_3$ に富んだ粒子の界面から起こる事がわかった。又ガラス薄膜における，単結晶の成長機構は，Layer-by-Layer Growth による事が観察された。

VII　ガラスの分相と結晶化過程(3)
——シリカガラスの結晶化——

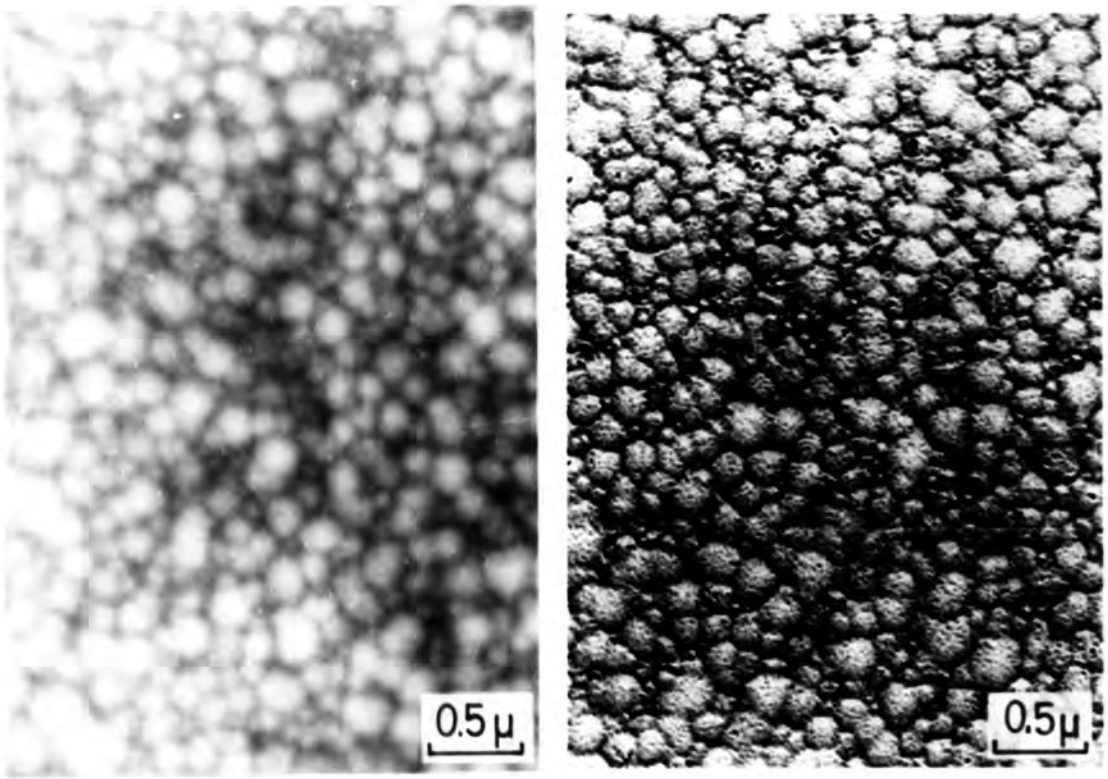
オ5章及びオ6章では，二成分，三成分系ガラスの分相と結晶化過程について述べた。

この章では，単一な組成をもち分相の起こらないシリカガラスの結晶化について報告する。

電子顕微鏡用の薄膜作成にガラス吹き法を用いる場合，ガラス吹きによりシリカガラスの構造変化が起こる事が予想される。それは，軟化点以上の温度でガラス吹きした為に，ガラス中に多量の水がとけこみ，その結果シラノール基が形成されるためと考えられる。シラノール基を多く含むガラスの結晶化は通常の場合とは異なっていると考えられる。これらの点を明らかにする為に，ガラス吹きしたシリカガラス薄膜の構造変化及びその結晶化過程について調べた。

1.　ガラス吹きにより生じたシリカガラスの表面構造

ガラス吹き後化学研磨したシリカガラスの電子顕微鏡像をFig. 49に示す。Fig. 49 (a)において，直径1500～3000Åの大きさの不均質なコントラストがみられる。このコントラスト異常が試料の内部構造に依るのか，あるいは表面構造によるのかを確かめる為に，試料表面に約15°の角度で金属クロム粒子をシャドウイングした。その結果を，Fig. 49 (b)に示す。シャドウイングにより不均質な構造のコントラストが著しく増加し，この事はコントラスト異常がガラスの表面構造によっている事を示す。



(a) (b)

Fig.49 Surface structure of silica glass specimen prepared by the blowing method. (a) Bright field image, (b) shadow casting.

粉砕したシリカガラスの電子顕微鏡像を Fig.50 に示す。粉砕したシリカガラスの破断面は平らで，不均質なコントラストはみられない。すでに，第3章で述べたように，シリカガラスは 10～20 Å のオーダーでの不均質性は認められたが，それ以上の大きさのオーダーでは均質であった。

従って，Fig.49 にみられた数千 Å のオーダーでの不均質性は試料作成時に生じた表面不均質構造であると言える。

ガラス吹きにより生じたシリカガラスの表面不均質構造について，以下考察する。

酸素－アセチレンの混合ガスを用いて，ガラス吹きを行うと多量の水がガラス中にとけこみ，その結果 (7.1)式のような化学変化を起こして シラノール基 (Si－OH) が形成される。

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}} + H_2O \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH \quad HO-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \quad \cdots \qquad (7.1)$$

シラノール基の生成により，Si－O 間の結合は切られ，三次元網目構造は弱められる。シラノールが形成している領域は，フッ酸に対する溶解度が大きくなり，フッ酸にエッチされやすくなる。その結果，Fig.51 に示されたような，表面の凹凸構造が形成される。

2. 球晶（α-トリジマイト結晶）の生成

800°C 以下の加熱処理では，結晶化は起こらなかった。1000°C で3時間空気中で加熱処理した試料では，Fig.52 に示されたような数 μm の大きさの円盤状結晶が観察された。この円盤晶は，試料が数 μm 以上厚いと球晶となると

Fig.50 Homogeneous surface structure of fractured SiO_2 glass

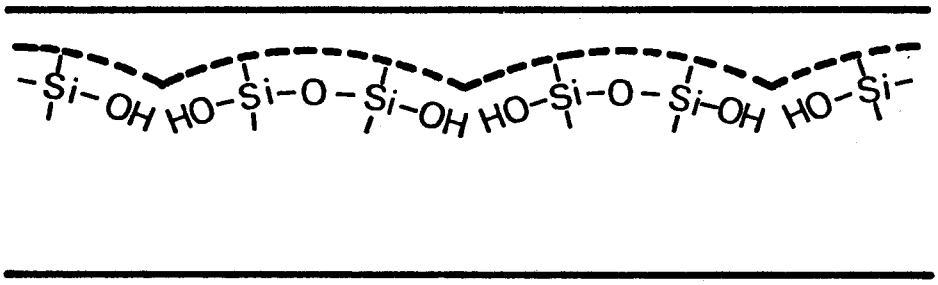
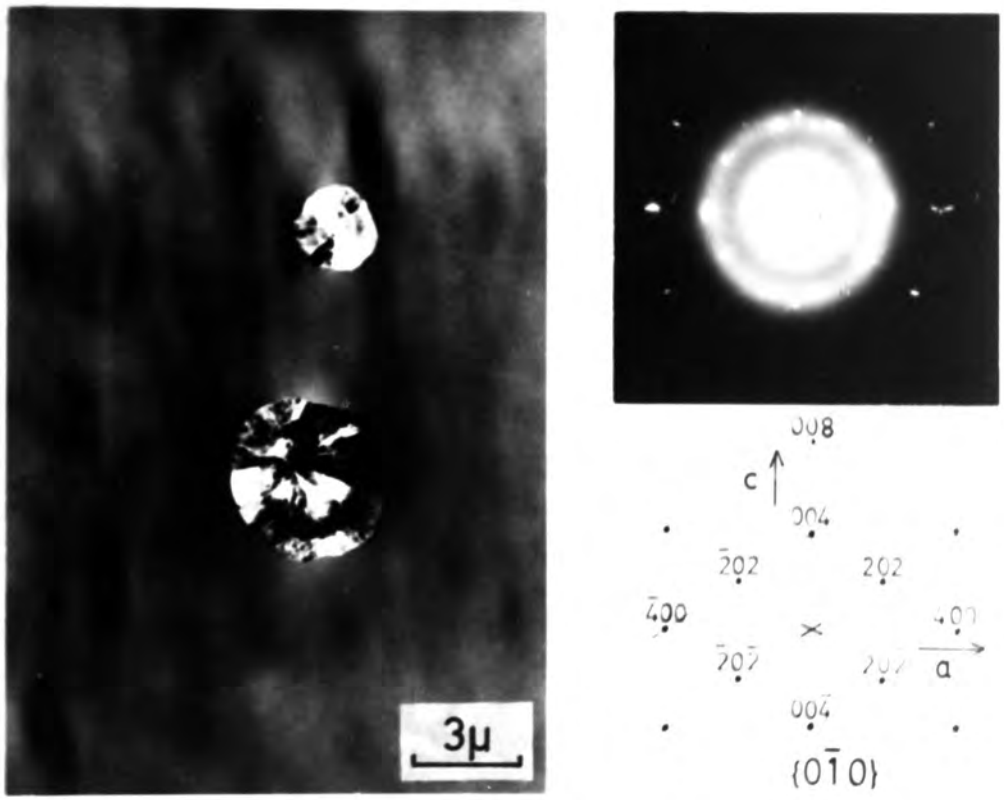


Fig.51 Surface structure of the blown-silica glass after chemical etching treatment.

考えられるので，以後円盤晶を球晶と呼ぶ事にする。
Fig.52 (b) の電子回折図形より，球晶は α-トリジマイト（低温形，斜方晶系，$a_0=9.88$ Å，$b_0=17.1$ Å，$c_0=16.3$ Å）であると同定された。回折図形はストリークを伴う四つのグループからなっている。その指数づけが Fig.52 (b) に示されている。α-トリジマイトの {0 7 1} に平行な面がブラッグ反射を満足している。回折図形のストリークは，球晶の縞状コントラストにより生じており，それぞれの縞状構造の成長方向は斜方晶の a 軸方向である。球晶内に同心円のコントラストがみられるが，これは球晶の成長ステップを示している。

次に，球晶の内部構造を調べる為に，回折斑点に対応した暗視野像を撮った。Fig.53 (a) の明視野像では，球晶は6方向に伸びた縞状の単結晶の集合体で，擬似六角形の外形を呈している。Fig.53 (b) の回折図形は3方向に伸びた回折斑点のストリーク群よりなっており，その1つのグループに指数づけを行い，その結果を Fig.53 (b) に示す。これらの回折斑点の中で (004)，($\bar{2}$02)，(202) の斑点の暗視野像を，それぞれ Fig.53 (c)，(d)，(e) に示す。これらの暗視野像から，異なる結晶領域が同じ方位をとっている事がわかる。又球晶内には約500 Å の幅の縞状結晶が並んでいるが，これは異なる方位の縞状結晶が交互にならんだ構造をとっている。薄い双晶が平行にたくさん並んだ為で，縞状のコントラストは双晶によるものである。



(a) (b)

Fig.52 Spherulite crystal in the silica glass heated at 1000°C for 3 hrs. (a) Bright field image , (b) diffraction pattern and its indexing.

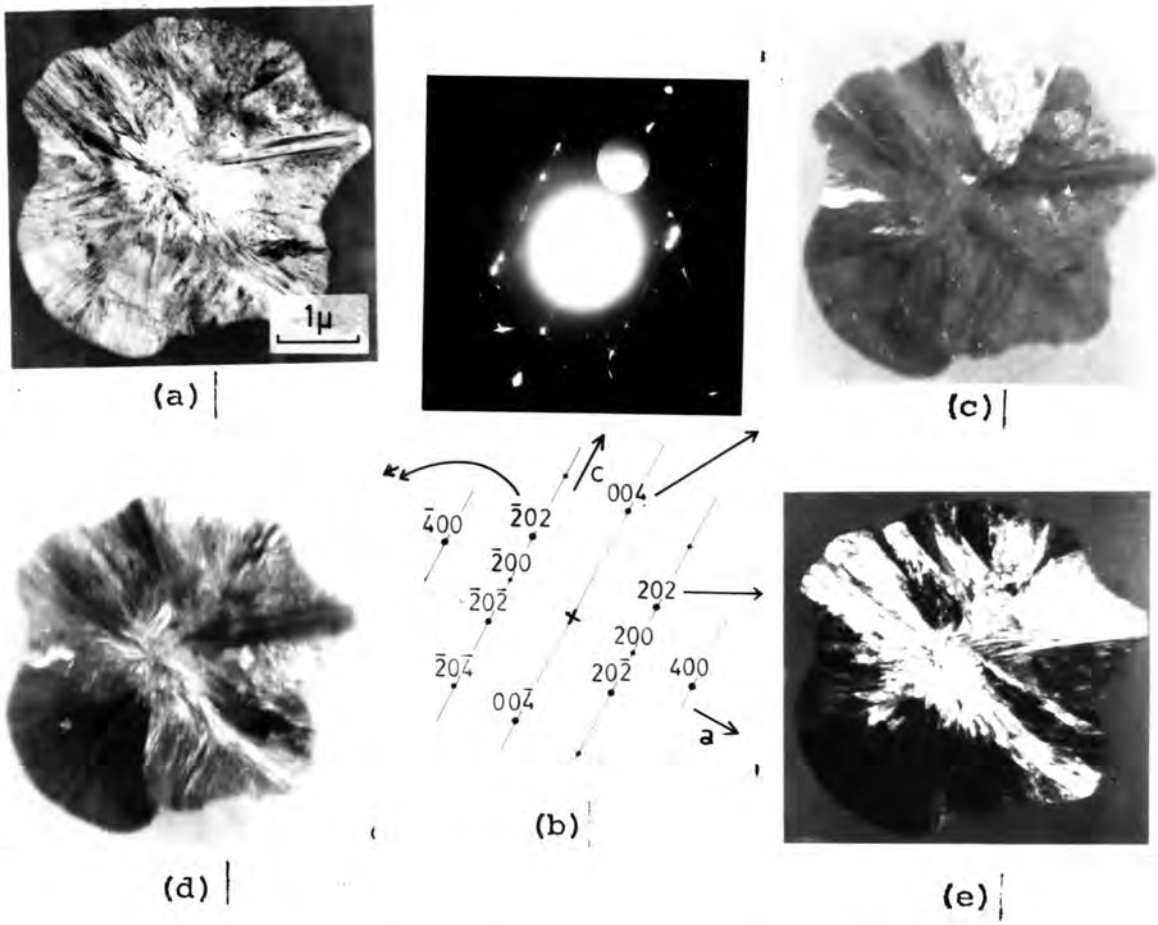


Fig.53 Internal fine structures of the spherulite. (a) Bright field image, (b) diffraction pattern and its indexing, (c),(d) and (e); dark field images of 004,$\bar{2}$02,and 202, respectively.

3. 超格子構造

3.1 層状構造に現われた異常斑点

1000°C で24時間加熱処理をした試料では，Fig. 54 (a) に示すように，先述の球晶の外に層状構造をもって広い範囲にわたり成長した結晶領域が観察された。Fig. 54 (b) の電子回折図形では，回折斑点はストリークを伴い，そのストリークの方向は層状構造の成長方向と垂直であった。

生成結晶相は基本的には α-クリストバライト（低温形，正方晶系，$a_0 = 4.97$ Å，$c_0 = 6.93$ Å）と同定され，その指数づけを Fig. 54 (c) に示す。但し，この回折図形は α-クリストバライトの (100)，(300) …… (n00) {n = 奇数} の面に対応する斑点と第1次，第3次の奇数次の層線上の正規な斑点の中間に現われた斑点が，これら異常斑点である。

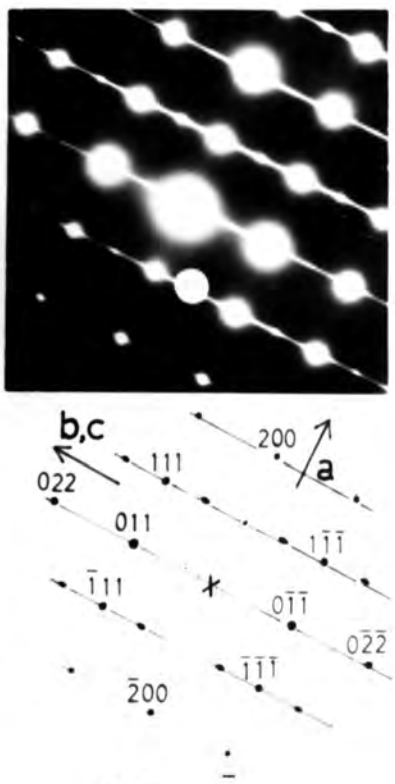
ここに現われた異常斑点が二重反射により生じたかを調べた。Fig. 55 (a) に試料を 5° 傾けた場合，(b) に 15° 傾けた時の電子回折図形をそれぞれ示す。Fig. 55 (b) にみられるように，第0次層線上のストリークは消え，第1次層線上の斑点は伸びた斑点と鋭い斑点に分かれ，それらの反点が二重反射によっていない事が確かめられた。

3.2 超格子構造モデル

Fig. 54 (b) に示された電子回折図形に，新しく指数づけを行いその結果を Fig. 56 に示す。（ ）内は基本の α-クリストバライトの指数である。新しい指数は，α-クリストバライトを基本構造とした，超格子構造によるものである。それは，a_0 軸は不変で，b_0 軸長及び c_0 軸長がそれぞれ2倍の斜方単位胞の基本格子構造である。

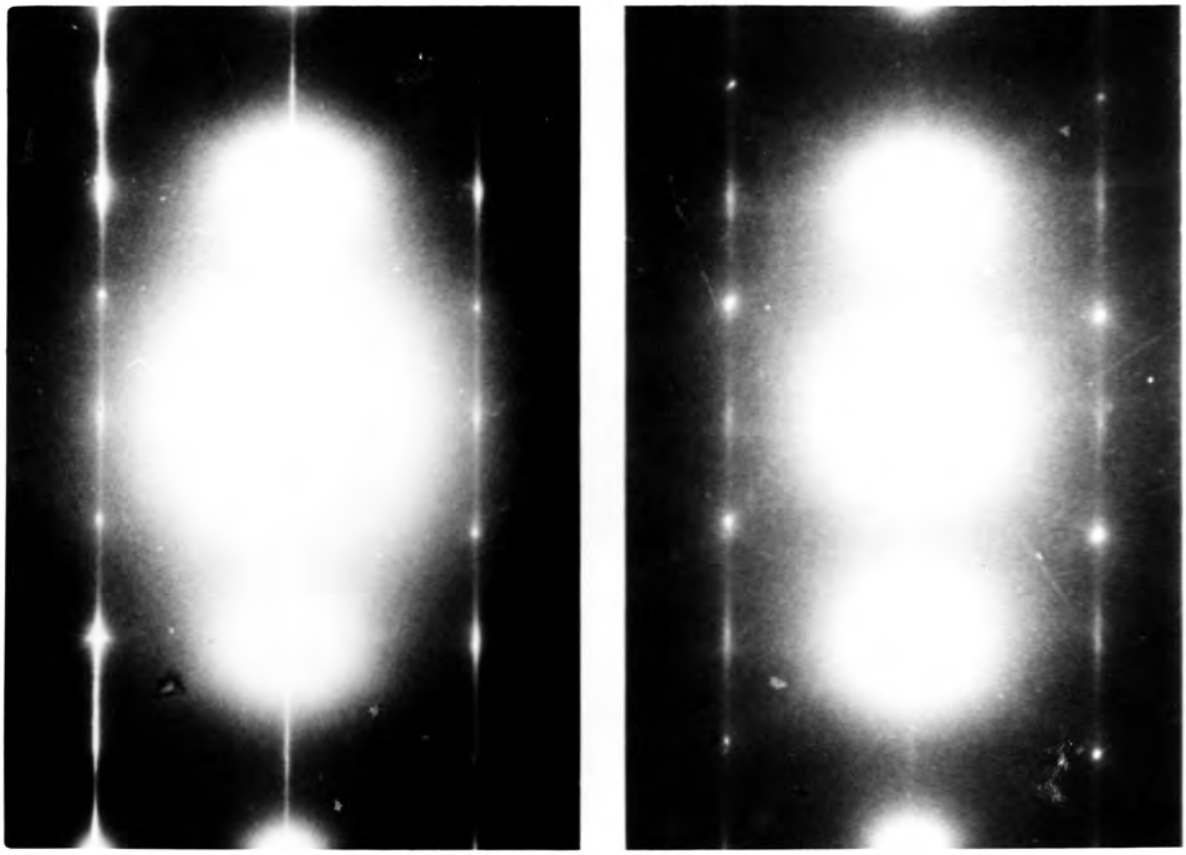
Table 12 に，超格子構造の単位胞の大きさと，その消滅則を示す。(h k l) の消滅則では，k = 偶数の時，

(a)



(b)

Fig.54 Lamellar structures in the silica glass heated at 1000°C, for 12-24 hrs. (a) Bright field image (b) diffraction pattern and its indexing. Extra spots are observed.



(a) (b)

Fig.55 Diffraction patterns obtained by tilting the specimen. (a) Tiling angle 5°, (b) 15°

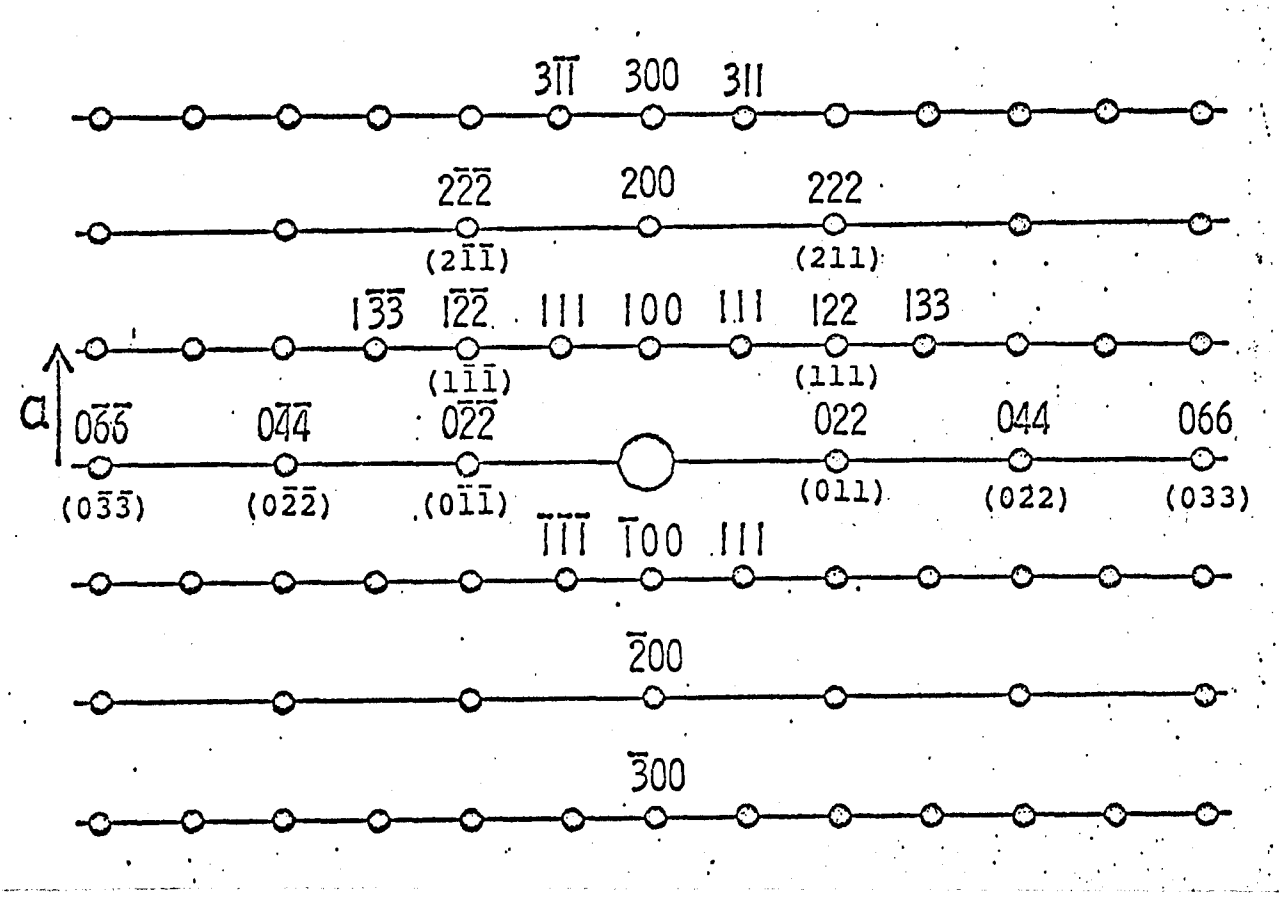


Fig.56 Relation between indexes of α-cristobalite and its supuer structure.

Table 12 Dimensions of the super structure and its extinction law

Dimensions	
	a= 4.97 Å
	b= 9.94 Å
	c= 13.86 Å
Extinction law	
	(h00); no conditions
	(0kk); k= odd
	(hkk); h= even, h+k=odd
	h= odd, h+k=no conditions

$h+k=h+l=$ 奇数 の条件のみで，$k+l$ の条件はわからない。

従って，(110) 面での構造について議論する。

Fig. 57 に基本のメークリストバライトの (001) 面上の投影の模式図を示す。非等価な SiO_4 四面体は 2 個で，それらは ○印及び ×印で区別されている。図中，細い実線は部分胞 (subcell) を示し，太い実線は単位胞 (unit-cell) を示している。○印の部分胞を A，×印の部分胞を B とすると，⟨010⟩ 方向には ABAB…… の繰返し (sequence) から成っている。

次に Table 12 に示された消滅則を満足させる超格子構造モデルの (001) 面投影の模式図を Fig. 58 に示す。Fig. 58 (a) を超格子構造モデル (1)，(b) を超格子構造モデル (2) とする。超格子構造は部分胞が 1 個おきに ⟨100⟩ 方向にシフト (shift) した構造であり，太い実線は超格子の単位胞を示す。

超格子構造 (1) は，⟨010⟩ 方向に $AB_1'AB_1''$ …… の繰返しである。B_1' のシフトは $\frac{1}{4}\langle 100\rangle$，$B_1''$ は $\frac{1}{2}\langle 100\rangle$ である。

超格子構造 (2) は $AB_2'AB_2''$ …… の繰返しである。B_2' のシフトは $-\frac{1}{4}\langle 100\rangle$，$B_2''$ のシフトは $\frac{1}{4}\langle 100\rangle$ である。

さて，超格子モデル (1) では B_1'' が $\frac{1}{2}\langle 100\rangle$ だけシフトする結果，SiO_4 四面体の稜共有が生じる。一方，モデル (2) では SiO_4 四面体はかなりひずむが，四面体の稜共有は生じない。モデル (1) とモデル (2) の妥当性は後で論ずる。

Fig. 59 はモデル (2) の構造の (001) 面の投影図である。

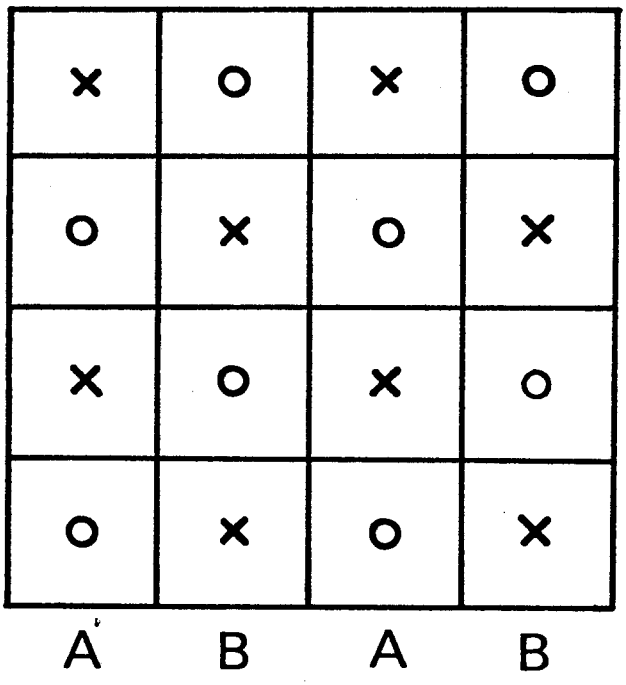


Fig.57 Projection of the α-cristobalite structure on the (001) plane

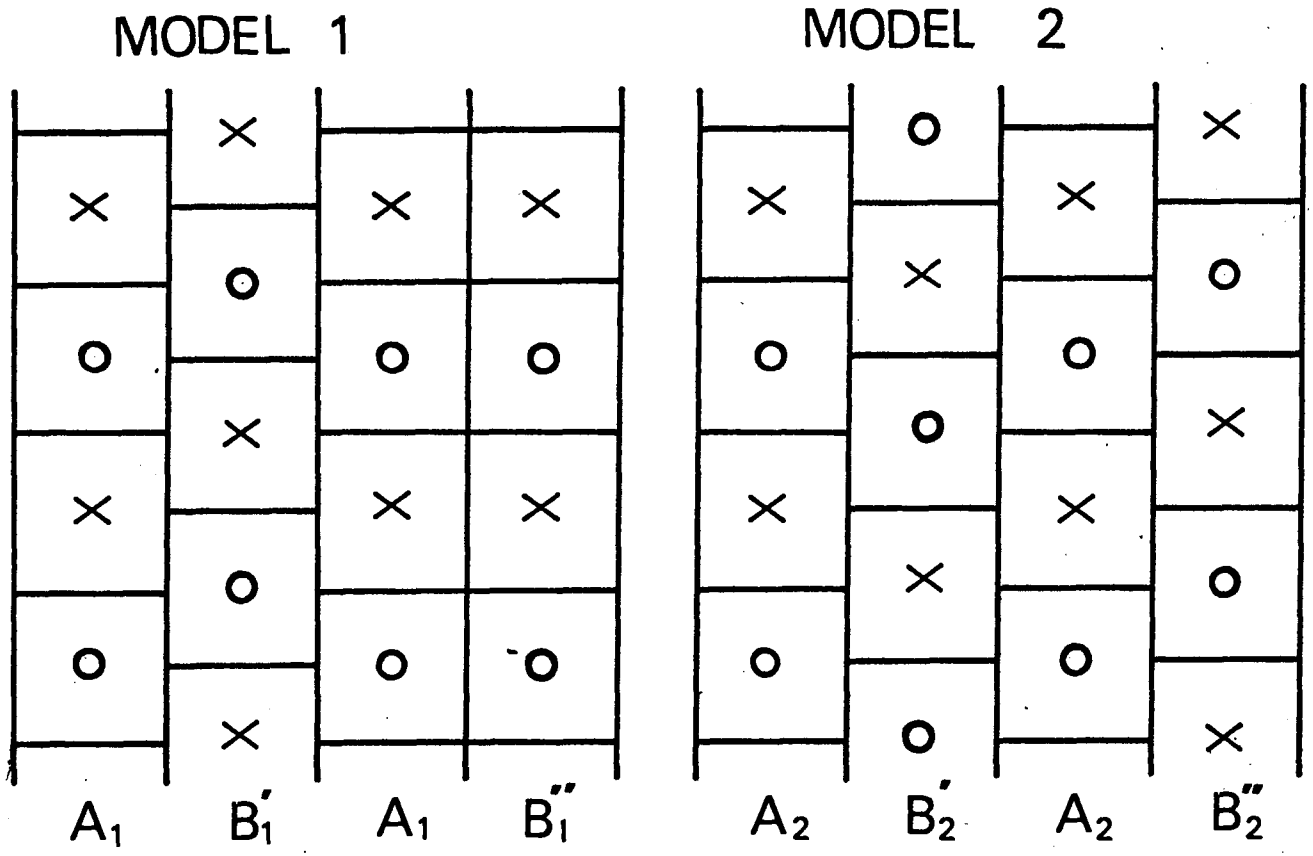


Fig.58 Super structure model (1) and (2) projected on (001) plane.

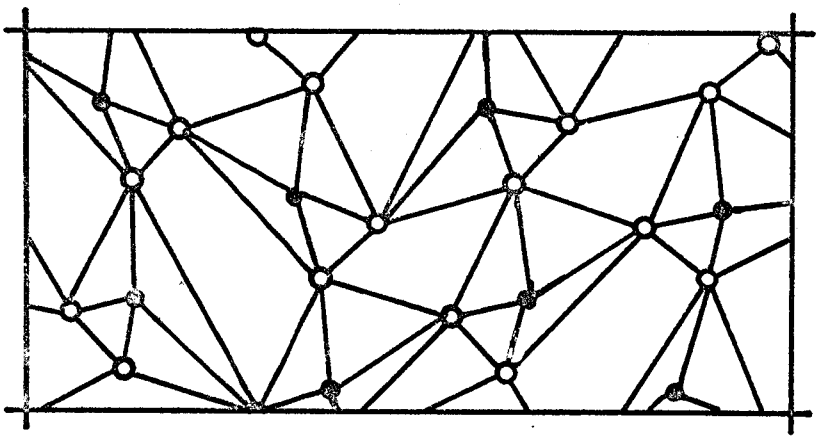


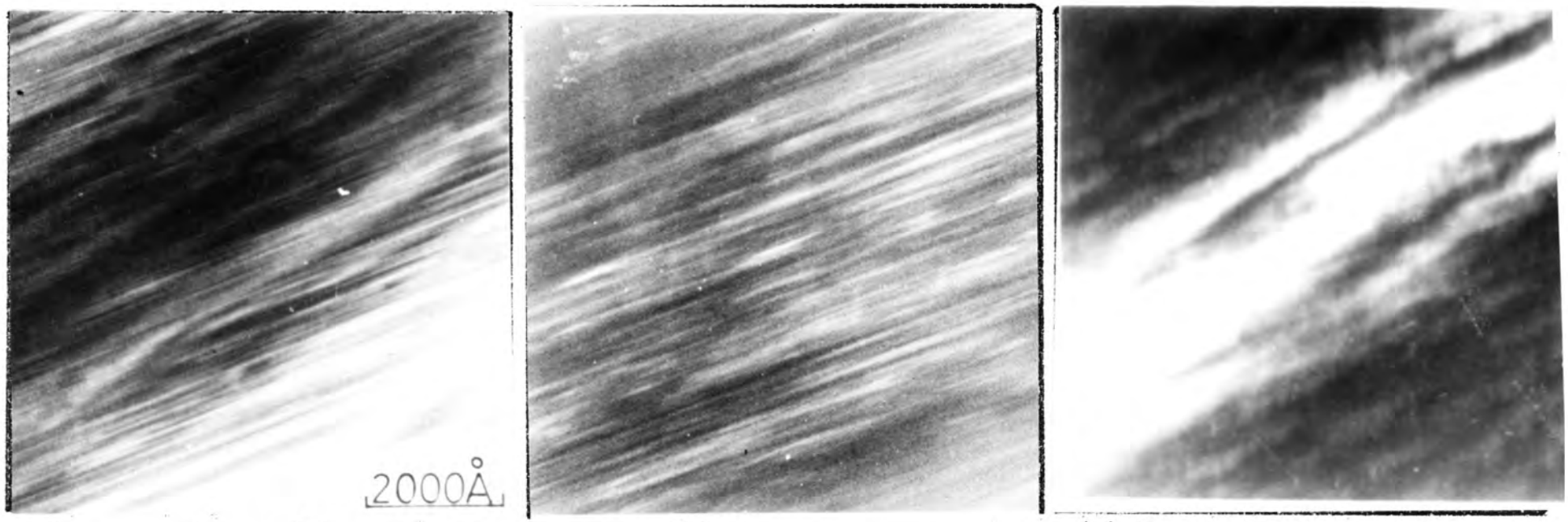
Fig.59 Projection of the super structure model (2) on (001) plane. Si(●) and O (o) atoms form a SiO_4 tetrahedron.

黒丸はシリコン原子，白丸は酸素原子を示し，不等辺四辺形が SiO_4 四面体の投影図である。この投影に関する限り，SiO_4 四面体は正四面体からかなりひずんでいる。

Fig. 54 (a) に示した電顕像での層状コントラストの出現を超格子構造の形成と解釈できる。すなわち，SiO_4 四面体の一方向への相対的シフトにより，ひずみ構造が生じればこのような層状コントラストの出現が期待される。SiO_4 四面体のシフトが存在すると，回折斑点の一方向の伸びを生じてもよく，Fig. 54 (b) の写真にその証拠が見られる。

次に，層状構造の暗視像を Fig. 60 に示す。(a) に明視野像，(b) は (111) 斑点，(c) は (022) 斑点の暗視野像を示す。(111) 斑点は超格子構造だけによるもの，(022) は超格子構造とα-クリストバライト構造との重ね合せ斑点である。Fig. 60 (b) では，約 50 Å の層状の帯が観察される。(c) では，明かるい広幅帯の中に，細い層状の縞模様の構造がみられる。これは，α-クリストバライトの結晶マトリックスの中に，超格子構造が縞状に混在している事を示すものである。

さて，モデル(1)とモデル(2)の妥当性について検討する。超格子構造モデル(1)すなわち稜共有四面体の存在と，モデル(2)すなわち歪み四面体の隅共有三次元網目構造の適否については，電子回折図形のみではどちらと断定するのは困難である。しかし，稜共有四面体の鎖状シリカ（シリカ-W）は水分を含まぬ気相反応で生ずるものであり，水と極めて反応しやすい。これに対して，本実験におけるシリカガラス試料は，シラノール基を含む。シラノールを含む為，完全にすべての酸素原子が共有されていない三次元網目構造の結晶化では，その中間段階で歪み四面体の出現



(a) (b) (c)

Fig.60 Observation of the super structure in the matrix crystal of α-cristobalite. (a) Bright field image, (b) and (c) dark field images from 111, 022 spots, respectively.

がむしろ妥当である。

このような化学的考察により，超格子構造モデルとしては，モデル(2)の方が妥当と考えられる。

4. 双晶構造（β-クリストバライト）

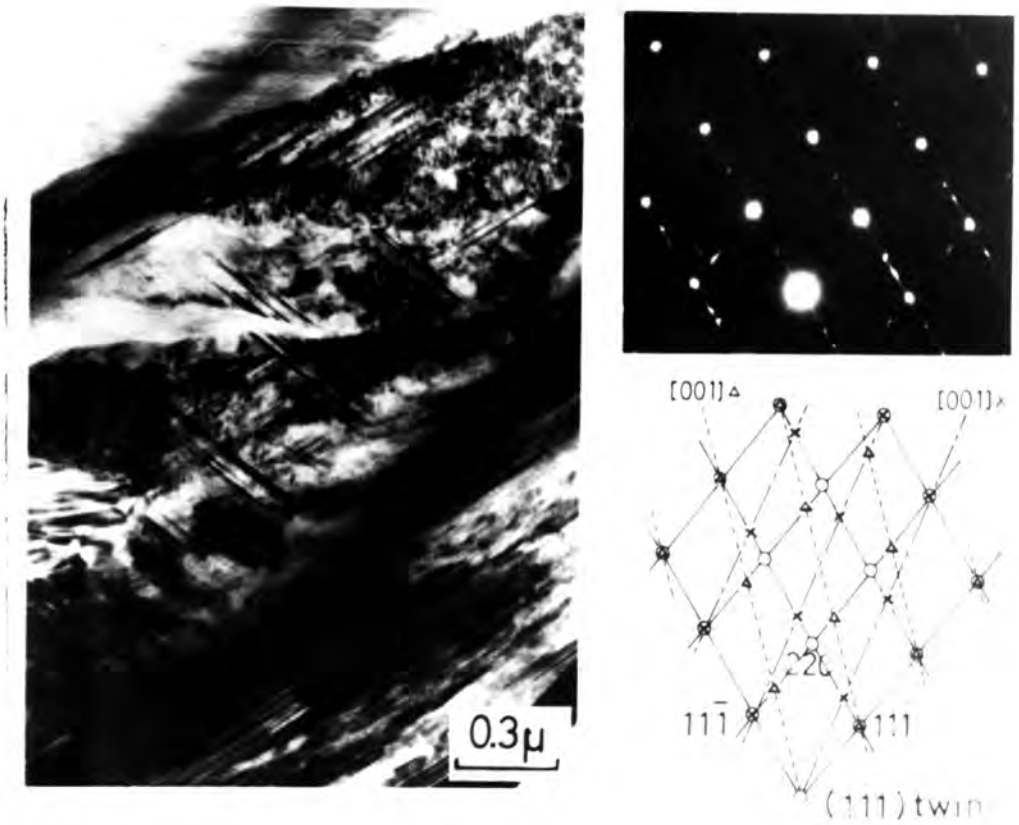
1000°C で 24時間加熱処理した試料で Fig. 61 に示されるような層状構造の中に不規則なコントラストをもった構造と互いに約70°の角度で交わる"くさび型構造"とが，共存する結晶領域が観察された。

Fig. 61 (b) の電子回折図形より，生成相は β-クリストバライト（高温形，立方晶系，a_0 = 7.18 Å）と同定された。回折図形での異常斑点は正規の斑点の1/3の位置にみられ，これは双晶による異常斑点として説明された。Fig. 61 (b) に解析結果を示す。電顕像での不規則な構造をしたマトリックス結晶とくさび型構造とが (111) 面を双晶面とする双晶構造をとっている事が明かとなった。

5. 結　論

ガラス吹きしたシリカガラスにおいて，1500～3000 Å の大きさの表面の不均質構造がみられた。これは，ガラス吹きにより生成したシラノールがフッ酸に対してエッチされやすい為に生じた結果であった。

1000°C における加熱により，初相に α-トリジマイトの球晶が生成し，次いで薄膜全体にわたって層状構造が結晶化した。この層状構造は α-クリストバライトの超格子構造を含み，暗視野像観察によって α-クリストバライトの結晶質マトリックスの中に，超格子構造が縞状に混在している事が確かめられた。



(a) (b)

Fig.61 Twinning in the silica glass heated at 1000°C for 24 hrs. (a) Bright field image, (b) diffraction pattern and its indexin.

また，この結晶化とともに β－クリストバライトの (111)面を双晶面とするくさび型微細組織も混在する事が観察されたが，α－クリストバライトの超格子構造生成と β－クリストバライト双晶の生成の順序，前後関係は明らかにされなかった。

VIII　ガラスの電子線照射損傷

1. 緒言

ガラス薄膜を電子顕微鏡で観察にあたり，電子ビームによってガラスが損傷を受け，ガラスの表面構造が変化することはしばしばみられる現象である。損傷をうけた構造は，元のガラスの構造とは異なり，電子顕微鏡でガラス構造を研究するにはその電子線損傷についての知見が必要である。

一般に物質は電子との相互作用が大きいため，電子線照射損傷を受けやすく，特にガラスなどの絶縁物質においてはその影響は大きいと考えられる。物質に及ぼす電子線照射の影響としては 1)原子の外殻電子との相互作用による電離効果（ionization effect），2)試料の局所的温度上昇による原子配列の編成替をもたらす加熱効果（thermal effect）がある。

ガラスに電子線を照射すると，"browning" とよばれる褐色に着色する現象がみられる。これはまに 1)の効果により，色中心（color center）が生成した事による。ガラスにおける色中心の生成機構は 横田[81]らによりハロゲン化アルカリ結晶の場合と同様に説明されている。

一方 Linemeaner[82] はガラスに高エネルギー電子線を照射するとガラス表面から酸素が発生することを報告している。山本ら[83]は 電子顕微鏡内でガラス薄片に強い電子線を照射すると，その表面からアルカリ金属酸化物と思われる針状物質の成長を観察している。また，速水ら[84]や Varshenezら[85] はガラスの組成を E.P.M.A.（X線マイクロアナライザー）で分析する際に，アルカリ元素特にナトリウムの表面揮発が著しく分析に大きな誤差を生じることを指摘している。これらの現象は，電子ビームが集中

した微小領域に局所的に強く負に帯電し，正の荷電をもつアルカリイオンの指向性移動が起こるためと解釈される。しかも，このようなアルカリイオンの移動は局所的温度上昇によりさらに促進される。

ガラスに電子線を照射すると，ガラスの結晶化が促進されることもあり，また結晶化部分の崩壊非晶質化を生じることもある。Asuma ら[86]は，$BaO-TiO_2-Al_2O_3$ ガラス薄膜に 100 KV 加速の電子ビーム照射によるガラスの結晶化を，塩尻ら[87]は，非晶質 TiO_2 蒸着膜の結晶化の観察を，坂巻ら[88]は，電子線照射による高分子結晶の非晶質化の観察をそれぞれ報告している。

この章では，電子顕微鏡内で電子線を照射して起こる，ガラスの構造変化について述べる。ガラスの構造変化を，1) 分相の生成，2) bubble 生成 3) 還元による銀および鉛微粒子の生成 について，それらの変化に及ぼす電子線照射量および加速電圧との関係についても報告する。

2. 電子線密度の測定法

用いたガラスの組成は，Table 13 に示す。電子線照射に使したガラス薄膜は，ガラス吹き法と化学研摩法との併用により，約1000Å の膜を作成した。

加速電圧が 100KV，500KV および 2MeV の電子ビームを試料に照射した。電子顕微鏡で観察中の試料に照射されている電子線密度は Fig. 62 に示すように，終像附近へ Faraday Cage を挿入する方法により，μμ-Ammeter で測定した。Faraday cage を空気中から真空を破ることなく随時電子線密度の測定および電子線光路から除去できるように，Wilson seal を用いて鏡体にとりつけた。

Table 13 Glass composition used for electron beam irradiation

	Li_2O	Na_2O	SiO_2	B_2O_3	K_2O
Li_2O-SiO_2	31	/	67	/	2
Na_2O-SiO_2	/	33	67	/	/
Li_2O-B_2O_3	30	/	/	70	/
Na_2O-B_2O_3	/	30	/	70	/
Na_2O-B_2O_3-SiO_2	/	5.0	68.3	26.7	/

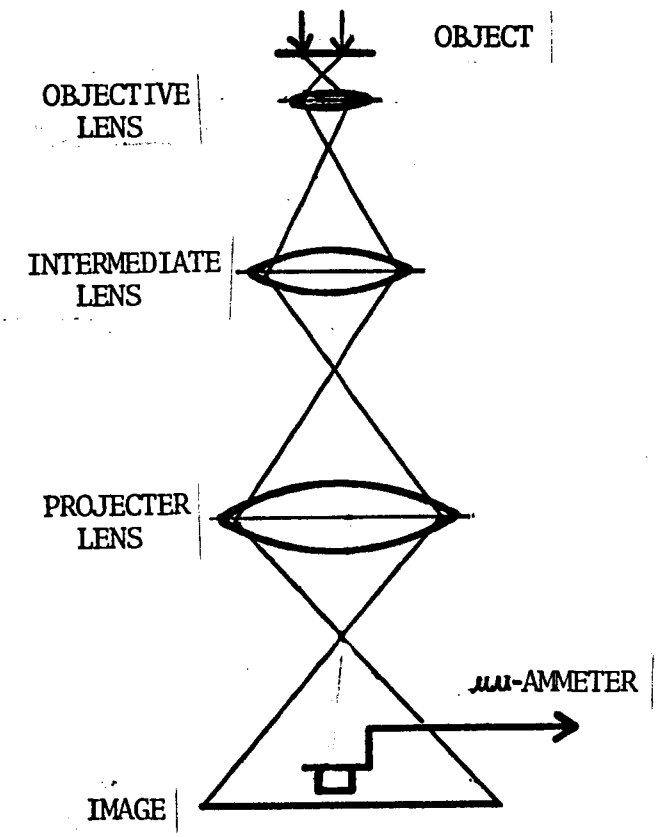


Fig.62 Measurement of the electron current density in the electron microscope.

試料面上での電子線密度は Faraday cage で測定した値を拡大像倍率で補正して求める。拡大倍率の誤差の二乗が照射線量の測定値の誤差となるので，拡大倍率を正確に求めた。

3. 分相の生成

銀イオンを含む $Li_2O \cdot 2.2\,SiO_2$ ガラスの照射前後の，電子顕微鏡像を Fig. 63 に示す。(a) に照射前，(b), (c), (d) に，100 KV の電子顕微鏡で，1分，15分，30分 照射した時の電顕像を示す。照射は，コンデンサー絞りおよび対物絞りをはずした状態で行った。試料面上に換算した電流密度は 7.2 μA/cm² であった。通常の観察は，コンデンサー絞り，対物絞りを 入した状態で行うと，その時の電流密度 約 2.0 μA/cm² である。

Fig. 63 (a) で示されたように，照射前のガラスは均質な構造をしている。照射を1分間行うと，Fig. 63 (b) のように，100 ～ 200 Å の大きさの球状粒子が生成し始める。照射を15分間行うと，Fig. 63 (c) のように 400 ～ 600 Å の大きさの芋虫状構造へと変化してゆく。照射を30分間行うと，芋虫状構造の大きさは 800 ～ 1000 Å へと成長し (Fig. 63 (c)) それ以上の照射では，芋虫状の成長はみられなかった。Fig. 63 (d) で，芋虫状構造の中に 50 ～ 80 Å の微粒子が生成しているが，これは電子回折図形より金属銀である事がわかった。

電子線照射によるこのようなガラス薄膜の構造変化は，分相現象に類似している。$Li_2O - SiO_2$ 系ガラスは，SiO_2-rich 相と Li_2O-rich 相の2相に分相し，試料の厚みが一定だとすると，SiO_2-rich 相はマトリックス相に比べて，6% だけ明かるいコントラストとして現われる。この点

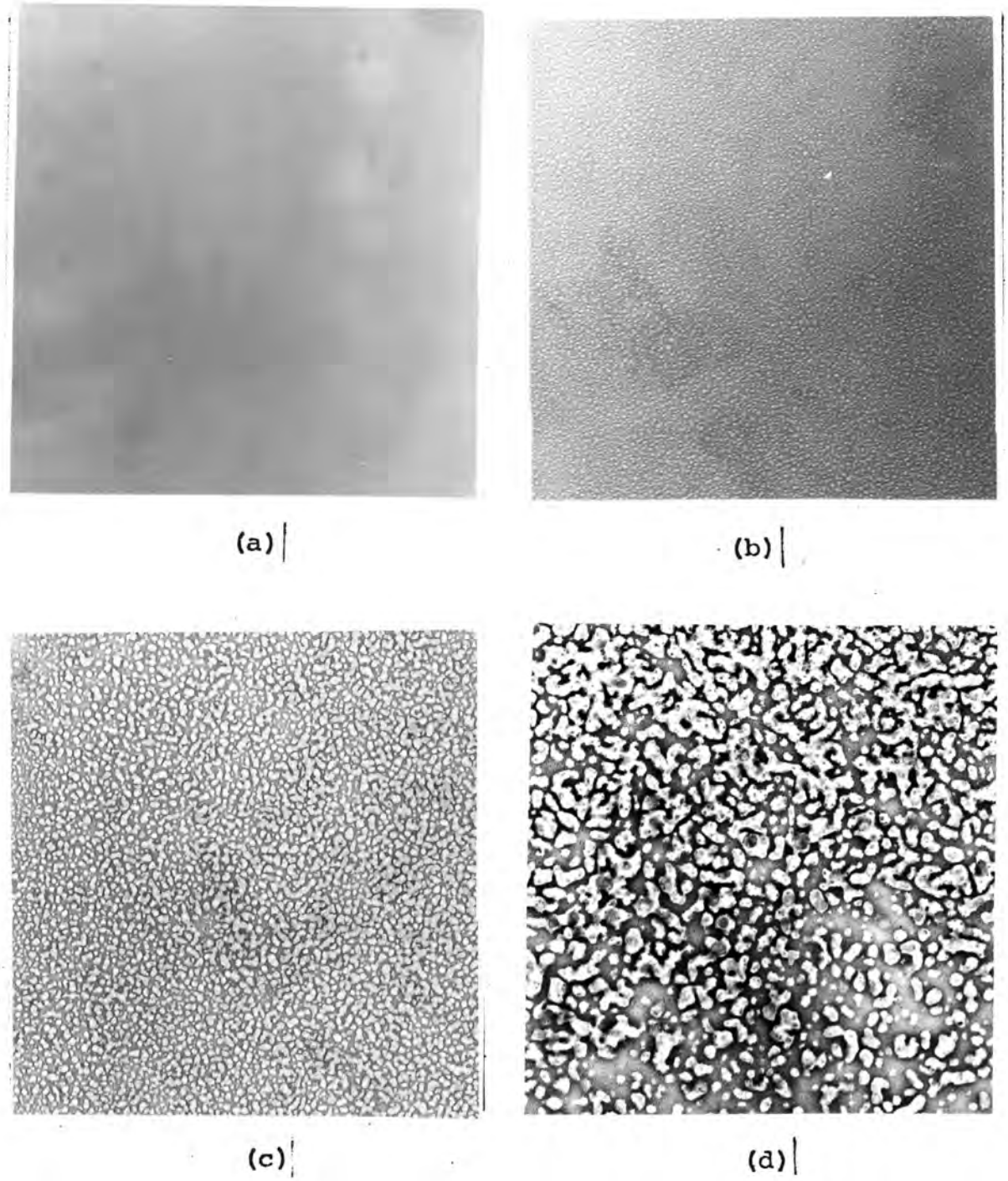


Fig.63 Electron beam irradiation on the $Li_2O \cdot 2.2SiO_2$ glass containing silver ions [illegible].
(a) Before irradiation, (b) after 1 min with the 100 kV electron beam, (c) 15 min. and (d) 30 min.

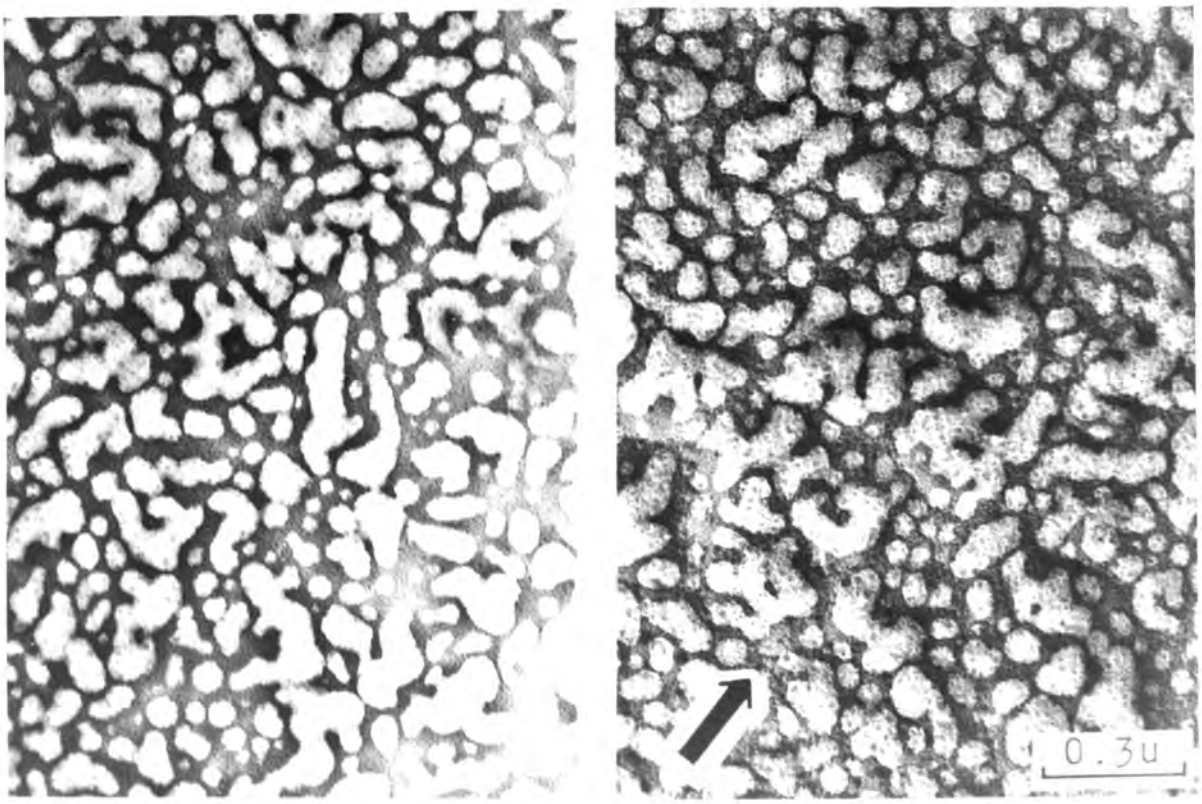
は、すでに第5章で論じた。

一方、Fig. 63 (d) の電顕像のコントラストは約15%であった。この値は、理論値の約2.5倍と大きな値である。これは、分相による組成変動に加えて試料表面に凹凸が生じた為に、コントラストが大きくなった為と考えられる。Fig. 64 に金属クロムを試料表面にシャドウイングした結果を示す。(a)はシャドウイング前、(b)は約10°Cの角度で金属クロムをシャドウイングした時の電顕像である。図中矢印の方向がシャドウイング方向を示す。シャドウイングの結果、像のコントラストが増加している。この事実は、試料表面に微細な凹凸が形成されている事を示している。芋虫状をした SiO_2-rich 相の表面が凹面になっている。このようなガラス表面の凹凸の形成は、電子線照射による影響である。以上の観察事実から、電子線照射によるガラス薄膜の構造変化を分相の生成として、以下考察する。

均質な構造をもつガラスに強い電子ビームを照射すると、電離効果と加熱効果のためにリチウム成分、すなわち LiOH 分子あるいはその重合分子の表面からの揮発が起こる。その結果、微細な SiO_2-rich 分相粒子が生成する。このアルカリの表面揮発が分相の引き金となる。照射を続けてゆくとガラスの温度が上昇してゆく。すなわち、試料の温度が局所的に分相の成長温度にまで達する。この為、分相粒子が成長し、互いにくっつきあって芋虫状構造へと成長してゆく。

電子ビームによる分相の成長機構は、通常の加熱処理法とは、分相の初期過程においてアルカリ成分の表面揮発が起こる点で異っている。

次に、Na_2O-B_2O_3-SiO_2 ガラス（これはパイコールガラス



(a) (b)

Fig.64 Phase separation formed by electron beam irradiation. (a) irradiated specimen, (b) irradiated specimen formed shadow casting

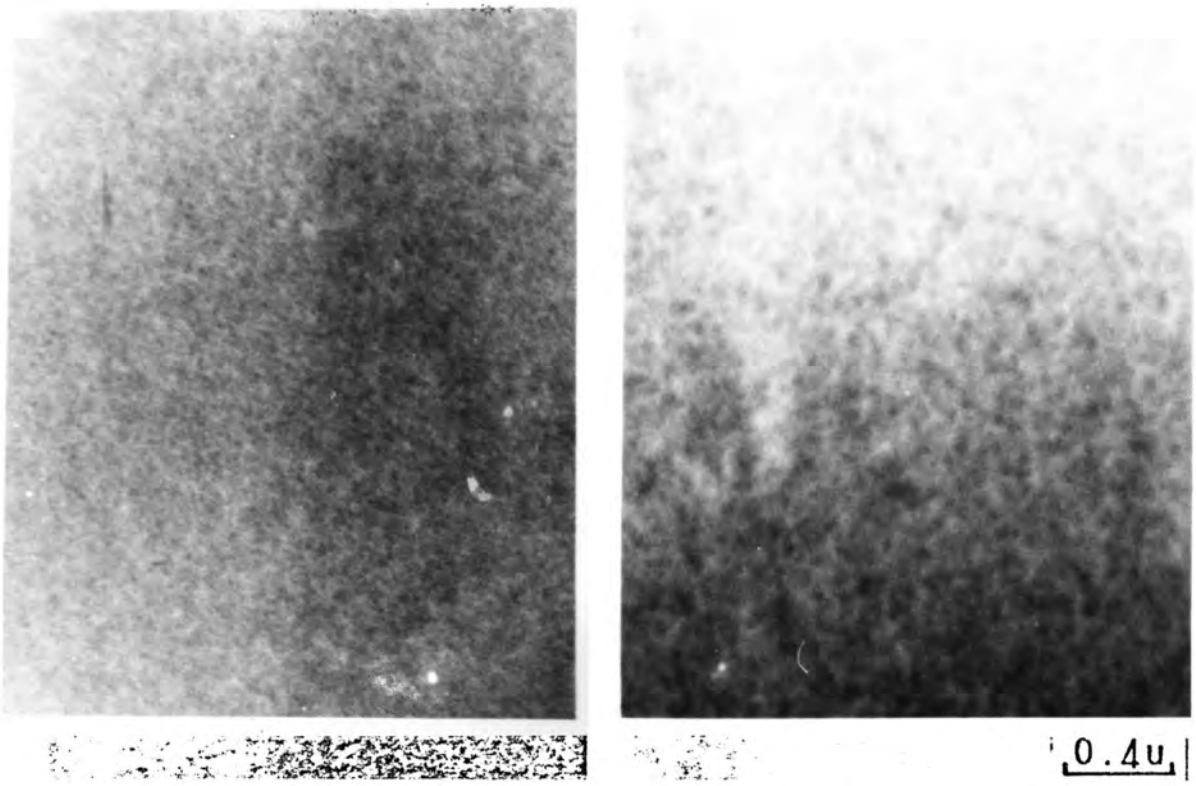
の基礎組成である)への照射をFig. 65に示す。(a)に照射前(b)に30分間照射した後の電顕像を示す。100KVの電子顕微鏡で電流密度が7.2μA/cm²の照射であった。Fig.65(a)にみられるようにすでに200Åの大きさの不均質が観察される。照射後の試料では、不均質の大きさは約800Åへと成長していた。(Fig.65(b)) パイレックスガラスは、特に分相しやすい組成ガラスであるが、(a)にみられた不均質は分相によるものである。電子線照射により不均質が大きく変化したのは、分相の発達を示している。このガラスでは、表面揮発は認められなかった。

以上の事から、電子線照射損傷の1つの影響として、ガラスの分相生成が見い出された。

4. 気泡の生成

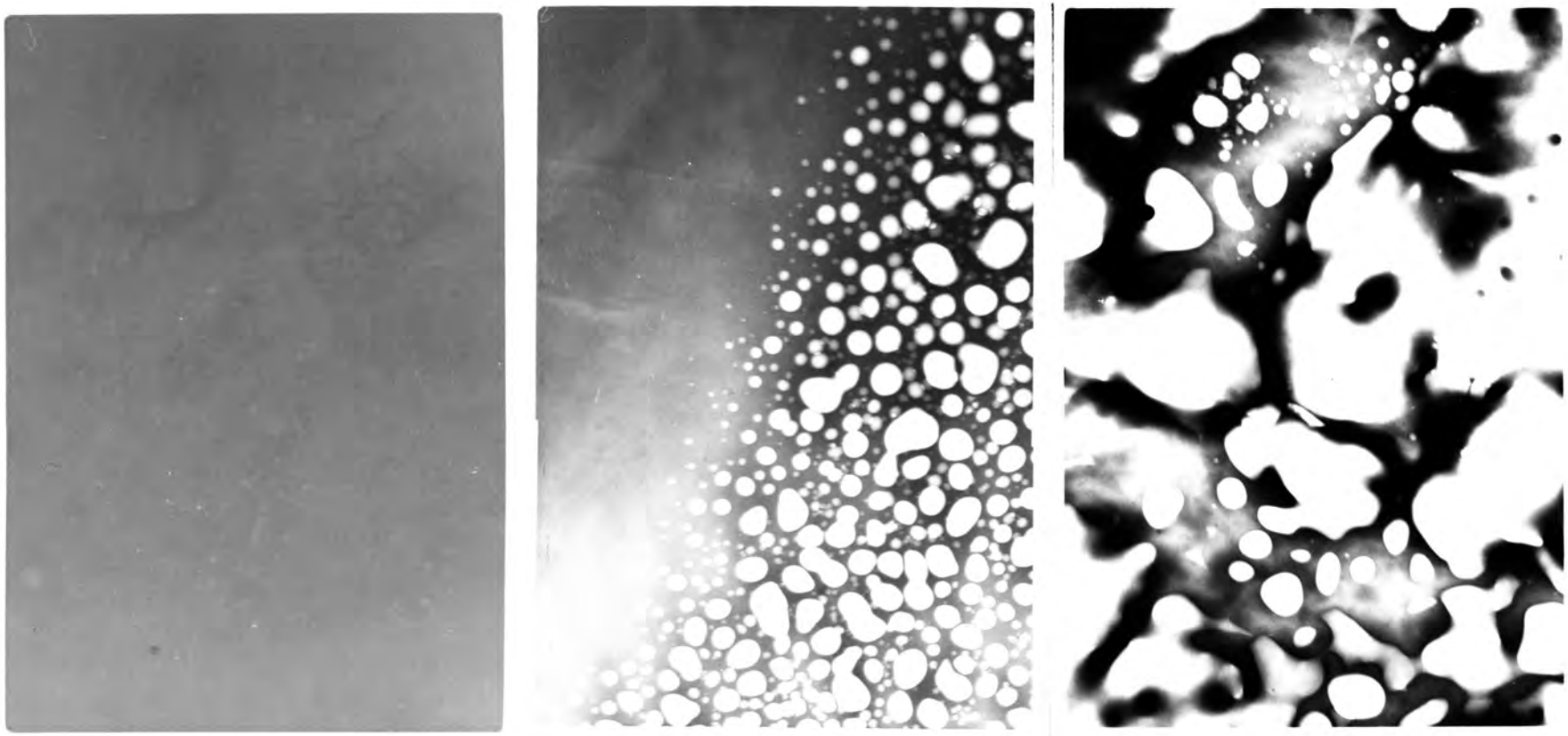
$Na_2O-B_2O_3$ ガラス薄膜の照射前後の電子顕微鏡像を、Fig. 66に示す。(a)に照射前、(b)に15分間照射、(c)に30分照射後を示している。照射条件は、100KV電子顕微鏡で、電流密度は7.2μA/cm²であった。

照射前にみられた均質な構造(Fig.66(a))から、照射により数μmの穴が生成する。(Fig.66(b)) 照射をさらに、続けるとこの穴は大きく成長してゆく。(Fig.66(c)) この穴はbubble(気泡)が生成した為に生じた穴洞である。ホウ酸塩ガラスでは、ガラス中に含まれた水が、化学組成の変化を促進させたと考える。すなわち、照射により BOOH あるいは $B(OH)_3$ 分子[89]と H_2O 分子が、解離凝集移動して表面に生じたbubbleが観察できたと考えられる。$Li_2O-B_2O_3$ 系ガラスも同様の現象がみられた。



(a) (b)

Fig.65 Electron beam irradiation on the Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass. (a) Before irradiation, (b) after 30 min. irradiation with 100 kV electron beam.



(a) (b) (c)

Fig.66 Electron beam irradiation the Na_2O-B_2O_3 glass. (a) Before irradiation (b) after 15 min. irradiated with 100 kV electron beam and (c) 30 min.

5. 還元作用による金属粒子の生成

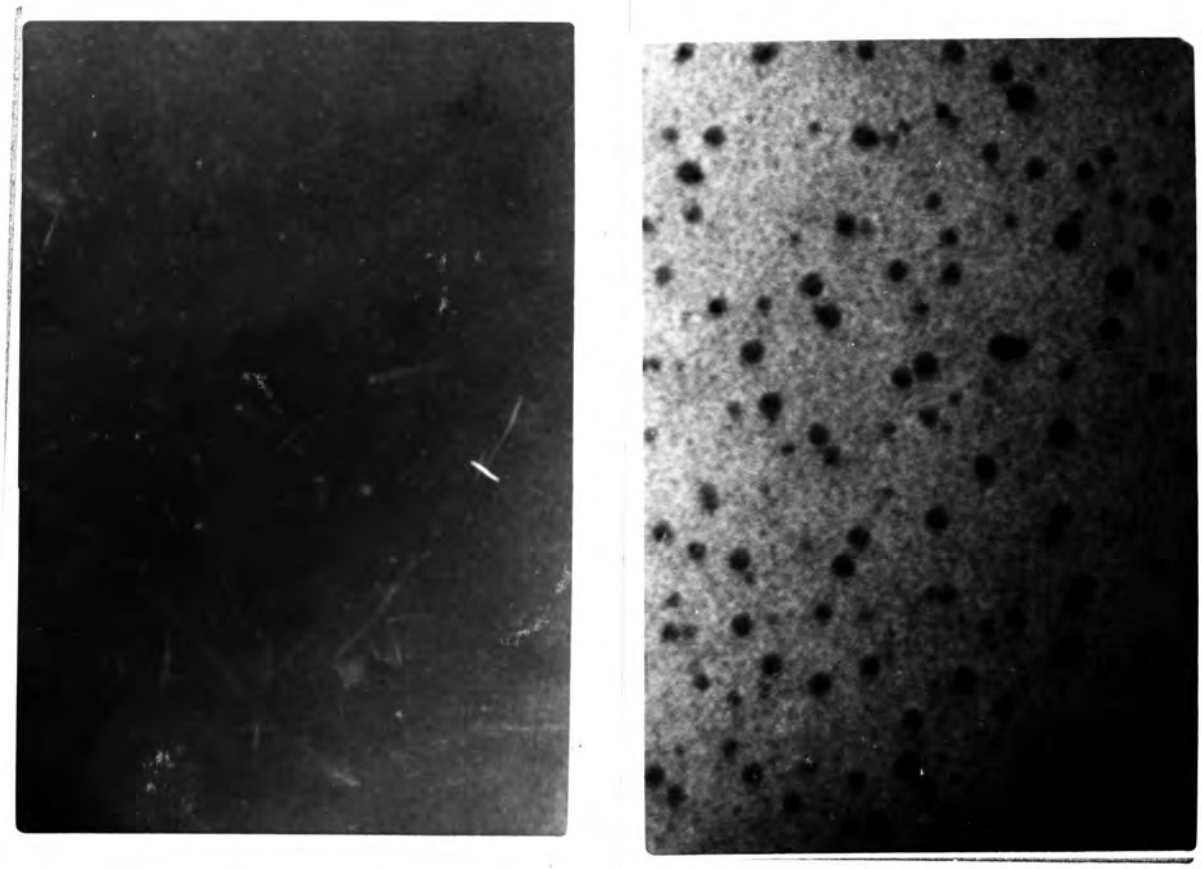
Ag^+ イオンを含むガラスに，電子ビームを照射すると Ag^+ イオンは還元され，Ag 粒子の生成がみられた。(Fig. 63) Ag粒子の生成は，分相した SiO_2-rich 界面からみられた。これは，分相により Ag^+ イオンの偏析が生じたためで，この点は第5章で論じた。

$50PbO-50SiO_2$ ガラス薄膜の照射前後の電子顕微鏡像を Fig. 67 に示す。(a) に照射前，(b) に照射後の電顕像，(c) に電子回折図形を示す。(b) において，黒いコントラストをした微粒子のみられ，電子回折図形より これは金属鉛であった。高鉛ガラスにおいては，Pb原子は修飾イオンおよび網目形成イオンの役割を果していると推定されている。このような Pb 原子の結合は余り強固でなく，酸素によって固体ガラスは容易に崩壊する。従って 電子線照射によって生成する金属鉛は修飾イオンの Pb^{2+} の還元によるものばかりでなく，網目形成の Pb^{2+} も同じく還元されたものと見るべきであろう。

以上により，ガラス中に含まれた金属イオンは，電子照射により還元作用を受け，容易に金属微粒子として生成する事がわかった。

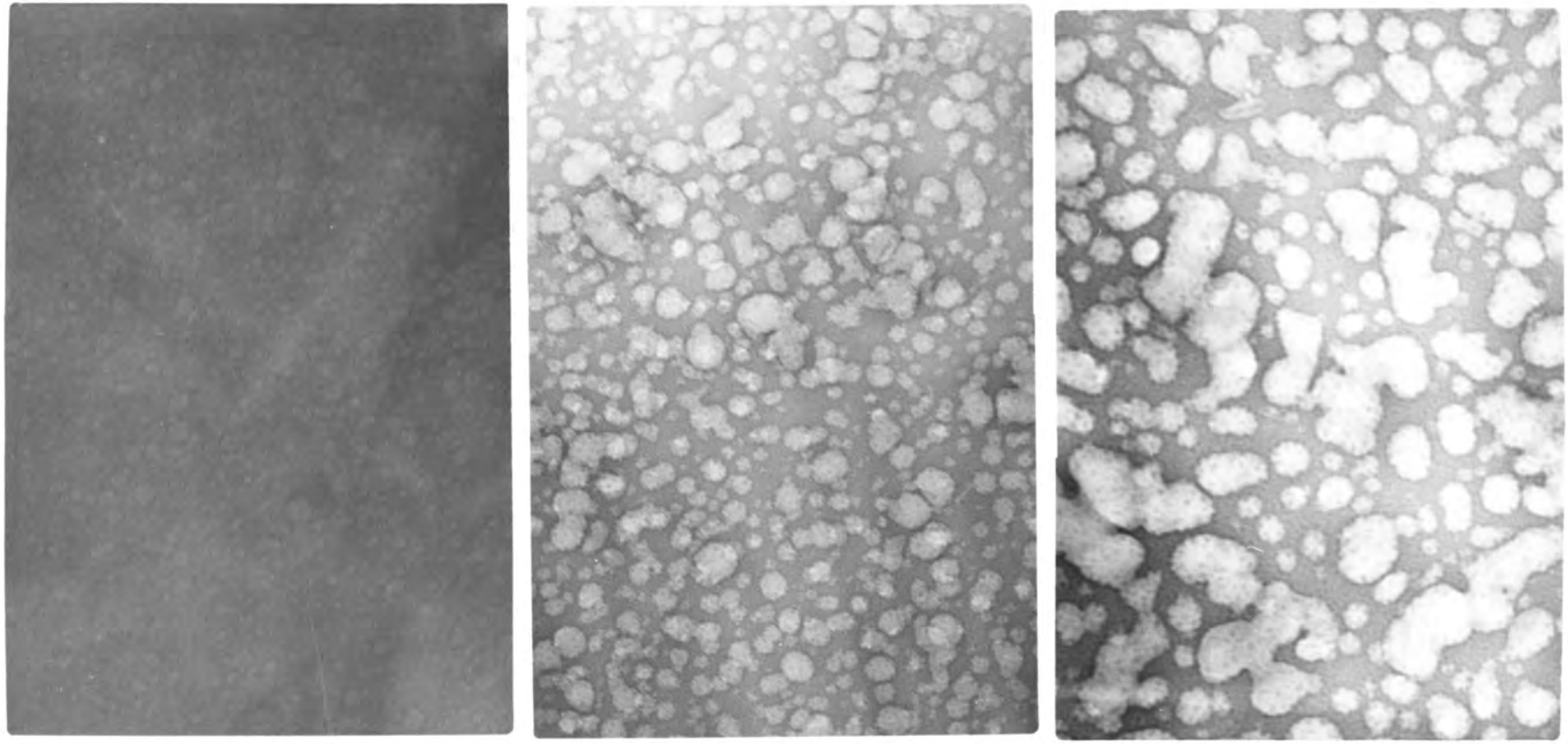
6. 構造変化に及ぼす加速電圧の効果

$Li_2O \cdot 2.2SiO_2$ ガラス薄膜に 500KV 電子顕微鏡で照射した時の構造変化を Fig. 68 に示す。(a)は照射前，(b) 15 分間，(c) 30 分間照射後の電顕像を示している。試料面上に換算した電流密度は 493 $\mu A/cm^2$ であった。照射により球状粒子が生成し，成長していく過程がみられる。(Fig. 68 (b), (c)) 照射による構造変化は，100KV の場合と同じだが，変化量は著しく小さい事がわかる。



(a) (b)

Fig.67 Electron beam irradiation on the $50PbO \cdot 50SiO_2$ glass. (a) before irradiation, (b) after irradiation with 100 kV electron beam.



(a) (b) (c)

Fig.68 Electron beam irradiation on the $Li_2O \cdot 2.2SiO_2$ glass. (a) Before irradiation, (b) after 15 min. irradiated with 500 kV electron beam.

ホウ酸塩ガラスでも，Fig. 66 と同じ現象がみられたが，損傷量は 100 KV に比べて著しく小さかった。

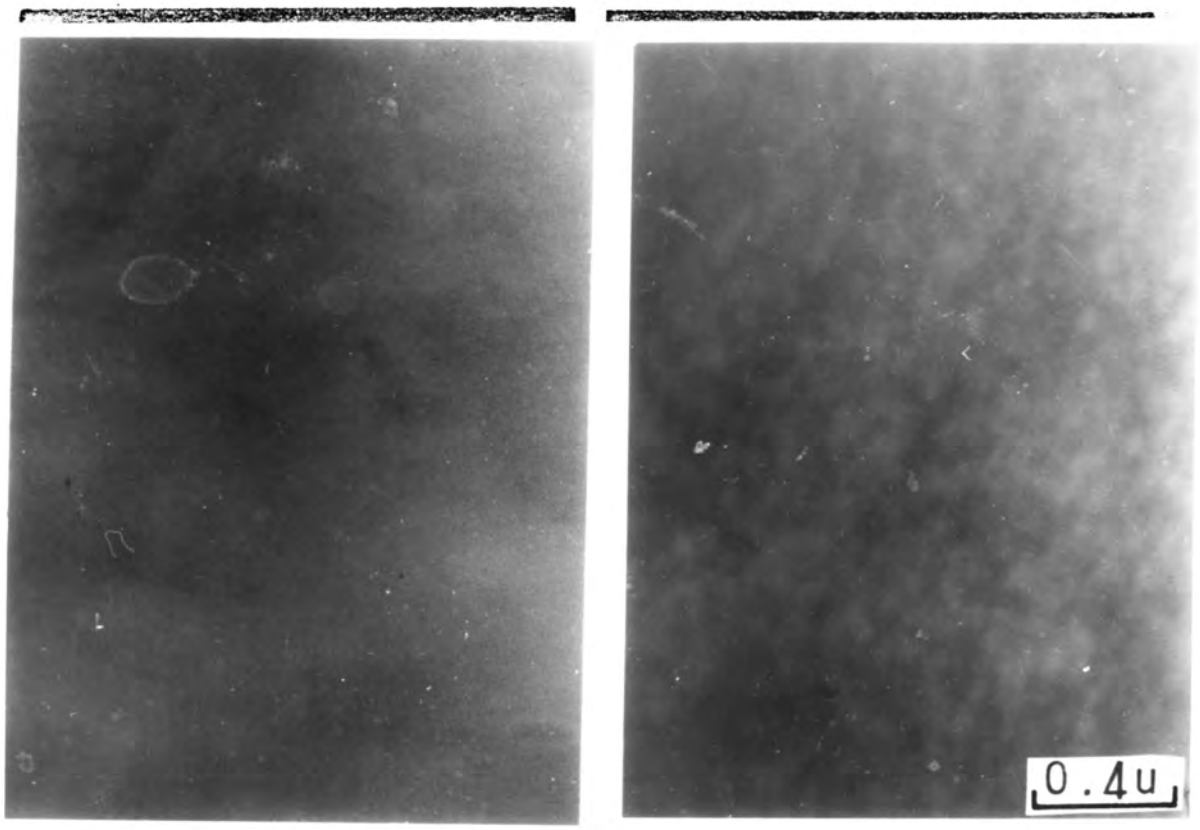
Fig. 69 に $Li_2O \cdot 2.2SiO_2$ ガラス薄膜に 2 MeV の電子顕微鏡内で照射した時の構造変化を示す。電流密度は，試料面上で 111 μA/cm² であった。(a) に照射前，(b) に 分間照射した後の電顕像を示す。照射により球状粒子の生成がみられる（Fig. 69 (b)）が，生成粒子の大きさ及びその生成量は，100 KV，500 KV の場合に比して小さい事がわかる。ホウ酸塩ガラスでは，照射による構造変化は全く認められなかった。

以上のように，加速電圧の増加と共に，照射損傷は減少する傾向にある事がわかった。これは，電子線の透過度が増大し，散乱断面積が減少しガラスと電子線との相互作用が小さくなるのがその主な原因である。有機高分子結晶についての，坂奥らの報告においても，加速電圧が高くなると損傷は抑止されるという。

7. 結論

ガラス薄膜に強い電子ビームを照射すると，その表面構造変化が起こる。ガラス表面の主な構造変化としては，1) 分相の生成，2) bubble 生成 3) 還元作用による金属粒子の生成 であった。Li_2O-SiO_2 系ガラス，$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスでは，分相の生成がみられた。Li_2O-SiO_2 系ガラスの照射による分相生成の特徴は，その初期過程にリチウム成分の表面揮発が起こり，これが分相の引き金となり，SiO_2-rich 相が成長してゆく。

銀や鉛のような酸素との間に共有結合をつくり易い，金属イオンを含むガラスでは，電子ビームにより金属イオンが還元され，金属微粒子が生成する。特に高鉛ガラスは，



(a) (b)

Fig.69 Electron beam irradiation on the $Li_2O \cdot 2.2SiO_2$ glass. (a) Before irradiation, (b) after 15 min. irradiation with 2 MeV electron beam.

この傾向が著しい。

電子線照射損傷の 1), 2), 3) の現象は加速電圧が増加するにつれて，減少する事がわかった。ガラスに損傷を与えずに観察するには，超高圧電子顕微鏡が最適であると結論できる。

IX　総　括

電子顕微鏡法によるガラスの研究に重点をおき，主としてガラスの構造と分相および結晶化過程についての研究を行い，その結果を第2章から第8章に分けて詳述した。

第2章では，まず電子顕微鏡観察に適したガラスの薄膜作成法と，電子顕微鏡観察法について述べた。

ガラス吹き法化学研摩して薄膜を作成する法および，粉砕した破断面を観察する法について説明し，これらの試料作成法は比較的容易にガラスの薄膜の作成が可能である事がわかった。

ガラス吹きによる薄膜作成法は，均一な厚さの試料が得られ易く，薄膜状態でのガラスの分相や結晶化等の現象を観察するには適した法であった。しかし，第7章で明らかにされた様にガラス吹きにより試料の構造変化が起こる場合があるので，注意を要する。

一方，粉砕した破断面を観察する方法は，試料作成による artifact が少なく最適な薄膜作成法と言える。

レプリカ法は，分相粒子の大きさ等の決定には適した観察する方法であるが，分相粒子が 100 Å 以下の微細な場合や析出物が結晶質か非結晶かを判定するには，不十分な方法である。従って，レプリカ法は薄膜ガラスの直接透過法の補助手段として用いるのが望ましい。

第3章および第4章では，高分解能電子顕微鏡を用いてガラスの微細な不均質組織を観察し，その結果を基にしてガラスのミクロな不均質構造について論じた。

第3章では，単純な組成をもつシリカガラスをとりあげ，その電子顕微鏡観察を行った。暗視野像に現われた bright spots の生因をガラス構造の立場から解釈するために，二つの異なる構造をもつガラス構造モデルの暗視野像のコントラストの計算を行った。計算に使したモデルは 1) ランダムモデル，2) クリスタリットモデル，で各々のモデルについて，電子の波長，球面収差，焦点の外れ，絞りの大きさ，電子線の傾斜角 等を考慮して暗視野像のコンピューターシミュレーションを行い，観察結果と比較検討した。

計算において，両者のモデルの違いは 大きな絞り(1)
小さな絞り(3) を用いる場合に顕著にみられる事がわかった。大きな絞りを用いると，クリスタリットモデルでは，クリスタリットの存在を示す文員環が bright spots として現われる。

一方，小さな絞りを用いると像の形においては差はみられないが，その強度において差が生じる事がわかった。クリスタリットに基づく bright spots はランダムモデルに比べて約 3.6 倍大きな強度値をもつことがわかった。

本論文では，小さな絞りを用いた電顕観察を行い，暗視野像で diffuse な bright spots の中に特に明るい strong bright spots が存在する事をみいだした。その strong bright spots は 7～17 Å の大きさのクリスタリットによって生じたものである事が明らかになった。

以上の暗視野像観察及びその像のコントラストの計算により，シリカガラスの構造は ランダム構造を基本構造としその網目中に 数十個の SiO_4 四面体が規則的に配列したクリスタリットが広く分布した構造であると，結論できた。

電子顕微鏡の分解能が現在よりさらに向上し，格子像で 1～2 Å にまで近すると，大きな対物絞りを用いた観察法

が可能となる。結晶の格子像の観察は大きな絞りを用いた明視野像方式が普通用いられている。しかし，ガラスでは結晶と異なり長距離の規則性がない為，クリスタリットを検出するには暗視野像方式でコントラストを高める方法がよいと思われる。橋本らは，暗視野像方式で原子1個の観察に成功しているが，ガラスにおいても高分解能暗視野像方式による観察が必要である事を指摘しておく。

小さな絞りを用いて結像する場合，分解能が悪くなり，クリスタリットの形態が bright spots に現われなくなる。この方法は，単に bright spots の強度差が現われる点に特徴がある。しかし，bright spots の強度値を理論的にも実験的にも正確に求めるのは非常に難かしい。本論文では，クリスタリットの強度は周囲のランダム構造の寄与はないものと仮定して，クリスタリットのみの強度を求めた。しかし，さらに定量的な議論を行うには周りのランダムの影響や膜厚の項などを考慮に入れる必要がある事を指摘しておく。

第4章では，二成分，三成分等の多成分系ガラスの不均質構造について論じた。

多成分系ガラスにおけるミクロな不均質の原因は，化学組成のゆらぎに起因したものである。化学組成のゆらぎは 1) 二液相相分離(分相)，2) 結晶核形成の前駆現象 による。

分相によって生じた不均質構造は，Li_2O-SiO_2 系ガラス，Na_2O-SiO_2 系ガラスについて調べられた。Li_2O-SiO_2 系ガラスは Na_2O-SiO_2 系ガラスに比べて，分相傾向が大きく，$Li_2O \cdot 2.6 SiO_2$ ガラスでは急冷したガラスにすでに数百Åの分相粒子が生成していた。

一方，Na_2O-SiO_2 系ガラスは分相が起こりにくく，$10 Na_2O \cdot 90 SiO_2$ ガラスでは約20Åの大きさの不均質構造がみられた。この程度の大きさの不均質性は，Na_2O-SiO_2 融液の

構造とよく似た原子配列の分相粒子の単位胞とみなした。

一方，分相しないガラスの不均質性は $40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラス，$70PbO-30SiO_2$ ガラス，高鉛光学ガラスについて調べられた。多成分系ガラスで，分相するかしないかは不均質の大きさが熱処理により変化を受けるかどうかによって区別する事ができる。分相ガラスは，再加熱により不均質の大きさが大きく成長してゆくが，分相しないガラスでは不均質の大きさは変化しない。

分相しないガラスのミクロな不均質は，ガラス作成時の冷却過程における結晶化に伴う相分離によるものと解釈できる。

不安定なガラス程，冷却過程において結晶化し易く，$70PbO-30SiO_2$ ガラスでは ガラス相と結晶相との顕著な，相分離がみられ，生成結晶粒子は約 100Å の大きさにまで達していた。

$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ ガラスでは，20Å の不均質が観察された。この不均質は，パイロクロア型チタン酸鉛結晶に近い組成の濃縮部分がガラスマトリックス中に相分離したものとして解釈された。

高鉛光学ガラスにおいても，20～50Å の不均質が存在していた。光学ガラスは従来ガラスの中では光学的に最も均質なガラスと考えられていたが，数十Å オーダーでの不均質が存在し，この不均質も又鉛に富んだ相と鉛に乏しいガラス相との相分離によるものと言える。

以上の事から，種々のガラスにおけるミクロな不均質性は 1) ガラス内での原子配列の秩序・無秩序による密度のゆらぎ，2) 化学組成のゆらぎ として整理する事ができた。そして，数十Å のオーダーでの不均質性は，ガラス構造の固有のものである事が，本研究によりはじめて明ら

かにされた。

第5章から第7章にわたり，ガラスの分相と結晶化過程について検討した。

ガラスをその転移温度以上で熱処理すると，結晶化が進行してゆく。ある種のガラスでは，結晶化の前駆現象として分相が起こる。分相と結晶化との関係特に分相後の結晶化過程が分相粒子の界面から優先的に進行してゆくかどうかは，従来明らかにされていなかった。

分相後の結晶化過程は，第5章で銀イオンを含む Li_2O-SiO_2 系ガラスにおいて，銀粒子の析出過程と分相との関係，および第6章では，$40PbO-25TiO_2-25SiO_2-10Al_2O_3$ ガラスにおいて，ペロブスカイト型チタン酸鉛結晶の析出過程において，明らかにされた。銀イオンを含む Li_2O-SiO_2 系ガラスでは，熱処理により SiO_2-分相粒子が生成し，分相粒子の成長に伴い銀イオンが SiO_2-分相界面に偏析しその界面において，銀粒子の核形成が起こる事が明らかとなった。又，$40PbO-25TiO_2-25SiO_2-10Al_2O_3$ ガラスでは，加熱により先ず分相が起こり，その後分相した界面からチタン酸鉛結晶の析出がみとめられた。以上のように，分相粒子の界面は不均質核形成の場所として働く事が明らかになった。

第5章では，さらにガラスの分相にもとづく電子顕微鏡像のコントラストについても考察した。そのコントラストは，試料作成条件による薄膜形態によって異なる事がわかった。ガラス薄膜が均一な厚さを有する場合，そのコントラストは，分相による密度差によってきまる。従って，Li_2O-SiO_2 系では，SiO_2-相がマトリックス相に比べて明るいコントラストとして現われる。

一方，エッチング法などの試料作成法によりガラス薄膜

に凹凸の表面構造が形成されていると，そのコントラストは主に膜厚の差によって決定される。従って，Li_2O-SiO_2系ガラスでは，SiO_2－相は酸に対する溶解度が小さいためマトリックス相に比べて，暗いコントラストとして現われている。

このように，像のコントラストがガラスの内部構造による場合とその表面構造による場合とでは，コントラストが異なり，ガラス薄膜の表面状態についての知見が必要である。

第6章では又，準安定なパイロクロア型チタン酸鉛の析出とガラス構造との関係についても論じた。

$40PbO-25TiO_2-35SiO_2$ガラスでは，初相として準安定なパイロクロア型チタン酸鉛が析出し，次いで安定なペロブスカイト型構造へと相転移する事がわかった。準安定相が，ガラスの結晶化に際して初相として析出するのは，ガラスの構造が準安定結晶の構造に類似している為と解釈される。このように，準安定相の生成はガラスの結晶化における，一つの特徴である事が明らかになった。

ガラス薄膜における微細な単結晶の成長機構は，layer-by-layer growth による事が，銀粒子の成長過程およびチタン酸鉛粒子の成長過程において，観察された。従来，提案されていた layer-by-layer growth 機構を電子顕微鏡により直接観察に成功し，この成長機構を実証する事ができた。

第7章では，シリカガラスの結晶化について論じた。特にガラス吹きによる試料作成がガラスの構造及び結晶化に与える影響について調べた。

結晶化に際して，初相としてトリジマイトが生成し，次いでクリストバライトが生成した。ガラス吹きを施さないシリカガラスでは，クリストバライトが初相として生成する。

ガラス吹きを行うと，多量のシラノールが生成しその為に数十Åオーダーでの表面不均質が生じる事も明らかになった。従って，ガラス吹きを施した試料は純粋なSiO_2ガラスとみるよりはむしろH_2O-SiO_2系の二成分系とみるのが妥当である。トリジマイトは不純物が存在すると，容易に形成される事は種々の結果から報告されているが，シラノールもしくは水の存在がトリジマイトの生成に影響を与えたと考えられる。

シラノールの存在は，クリストバライトの超格子形成においても影響を与えたと考えられる。シリカの超格子構造は従来報告されておらず，本研究により始めて報告された。これは，SiO_4四面体がシフトした為に生じた構造であり，このシフトが容易に起こり得たのはシラノールの存在の為と解せられる。水によるシリカゲルの縮合過程は Weyl[90] らにより報告されているが，同様の現象でシリカの超格子が形成されたと思われる。

以上のように，ガラス吹きを施した試料の構造及びその結晶化過程は，通常のガラスの場合とは著しく異なる事が明らかになった。

第8章では，ガラス薄膜を電子顕微鏡で観察する時に生じる電子線損傷について検討した。

電子線によるガラス薄膜の損傷としては 1) 分相の生成，2) 気胞の生成(bubble) 3) 金属微粒子の生成 があり，これらの損傷は超高圧電子顕微鏡を用いると抑止される傾向にある事がわかった。従って，ガラスに損傷を与えずに観察するには超高圧電子顕微鏡が最適である事が明らかとなった。

謝　辞

本研究を行うにあたり終始暖かい御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学産業科学研究所 桐山良一教授に心から感謝致します。また有益な討論をして頂き，励まして頂いた大阪大学工学部 橋本初次郎教授に深く感謝致します。

電子顕微鏡観察では，大阪大学産業科学研究所 是枝清文博士，並びに同志社大学工学部 大鉢忠助教授にお世話になりました。厚くお礼申し上げます。

電顕像のコントラストの計算に際しては，京都大学化学研究所 植田夏教授 並びに同研究所 石塚和夫氏に，大変にお世話になりました。厚くお礼申し上げます。

ガラスの作成では，大阪工業技術試験所 守屋喜郎博士にお世話になりました。又ガラス試料の一部を提供して頂いた 京都大学化学研究所 小久保正助教授 並びに 静岡大学工学部 長谷川弘博士に感謝致します。

終りに，研究の遂行を最後まで暖かく見守って励まして頂いた 桐山研究室の 桐山秀子助教授，浅井彰博士，北浜克熙博士に厚くお礼申し上げます。

References

1)H.Hasimoto et al., J. Electron Microscopy, 22, 123 (1973)
2)N.Uyeda et al., J. Appl. Phys., 43, 5181 (1972)
3)S.Iijima, Acta Cryst., A29, 18 (1973)
4)E.Sugata et al., Proc. 7th Int. Cong. EM, Grenoble 1 (1970)
5)H.Fujita et al., Japan-U.S. Seminar on High Voltage EM, September, Hawaii (1971)
6)W.H.Zachariasen, J. Amer. Ceram. Soc., 54, 3841 (1932)
7)T.Abe, J. Amer. Ceram. Soc., 35, 284 (1952)
8)W.E.S.Turner and F.Winks, J. Soc. Glass Technol., 10, 102 (1926)
9)W.Vogel, Glass Technol., 7, 15 (1966)
10)S.D.Stookey, Ind. Eng. Chem., 45, 115 (1953)
11)D.P.H.Hasselman and R.M.Fulrath, J. Amer. Ceram. Soc., 49, 68 (1966)
12)F.A.Hummel, J. Amer. Ceram. Soc., 34, 235 (1951)
13)田代仁, 作花清夫, 金属, 31, 5号 p.1 (1961)
14)G.E.Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., 41, 41 (1958)
15)A.F.Prebus and J.M.Michener, Ind. Eng. Chem., 46, 147 (1954)
16)W.Vogel and H.G.Byhan, Silikattech., 15, 212 (1964)
17)M.Watanabe, H.Noake and T.Aiba, J. Amer. Ceram. Soc., 42, 593 (1959)
18)M.Navez, Verres et Refr., 18, 285 (1964)
19)S.Tanaka and D.H.Warrington, Phys. Chem. Glasses, 5, 87 (1964)
20)J.Zarzycki and R.Mezard, Phys. Chem. Glasses, 3, 163 (1962)
21)H.Hashimoto et al., J. Electron Microscopy, 13, 101 (1964)
22)P.E.Doherty and R.R.Leonbruno, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 368 (1964)
23)T.P.Seward et al., J. Amer. Ceram. Soc., 50, 25 (1967)
24)F.Oberlies, Glastech. Ber., 37, 122 (1964)
25)G.Bayer et al., Glastech. Ber., 37, 432 (1964)
26)Y.Moriya, Report of the Goverment Industrial Research Institute Osaka, No 339 (1971)
27)A.Fukami and K.Adachi, J. Electron MIcroscopy, 14, 112 (1965)
28)A.Fukami, J. Electron Microscopy, 7, 25 (1959)
29)A.Koreeda et al., Rev. Sci. Instr., 42, 1676 (1971)
30)B.E.Warren et al., J. Amer. Ceram. Soc., 19, 202 (1936)

31)桐山良一, 桐山秀子, "擬造無機化学 I", p.139 (1964) 共立全書
32)J.Simon, in Modern Aspects of the Vitreous State, vol. 1 J.D.Mackenzie, Ed., Butterworchs, London, p.138 (1960)
33)R.L.Mozzi and B.E.Warren, J. Appl. Cryst., 2, 164 (1969)
34)A.A.Lebedev, Arb. Staatl. Opt. Inst., Leningrad 2 No 10 (1921)
35)J.F.Randoll et al., J. Soc. Glass Tech., 14, 219 (1930)
36)E.A.Porai-Koshits, Glastechn. Ber., 32, 450 (1959)
37)L.W.Tilton, J. Res. Nat. Bur. Standards, 59, 139 (1957)
38)A.Beienstock and B.G.Bagley, J. Appl. Phys., 37, 4840 (1966)
39)J.Zarzcki, 10th Intern. Cong. Glass, p.28 (1974)
40)J.H.Konnert and J.Karle, Science, 179, 177 (1973)
41)A.Howie et al., Phil. Mag., 27, 235 (1973)
42)O.Scherzer, J. Appl. Phys., 20, 20 (1949)
43)H.Hashimoto, 応用物理, 才42巻, 才4号 (1973) p.332
44)F.Thon, Electron Microscopy, Proc. Intern. Conf., p.127 Rome, (1969)
45)N.Uyeda and K.Ishizuka, J. Electron Microscopy, 23, 79 (1974)
46)R.J.Bell and P.Dean, Phil. Mag., 25, 1381 (1972)
47)T.P.Seward and D.R.Uhlman, Corning Glass Reaearch, p.121 (1972)
48)M.Tanaka, Japan J. Appl. Phys., 10, 274 (1971)
49)G.J.Brakenhoff, Nature, 243, 512 (1973)
50)J.Kakinoki et al., Acta Cryst., 13, 171 (1960)
51)F.Spaepen and R.B.Meyer, J. Non-Cryst. Solid, 13, 440 (1973)
52)W.Cochran, Phys. Rev., B8, 2 (1973)
53)R.J.Bell and P.Dean, Phys. Chem. Glasses, 9, 125 (1968)
54)P.Chaudhari et al., Phys. Rev. Letters, 29, 425 (1972)
55)E.A.Porai-Koshits, The Structure of Glass, vol 5, p.1, Consultants Bureau, New York, (1965)
56)R.K.Iler, J. Phys. Chem., 57, 604 (1953)
57)A.Pierre and D.R.Uhlmann, J. Appl. Cryst., 5, 216 (1972)
58)D.L.Weinberg, Phys. Letters, 7, 324 (1963)
59)Y.Moriya et al., Phys. Chem. Glasses, 8, 19 (1967)
60)J.W.Cahn, J. Appl. Phys., 34, 3581 (1963)
61)Y.Moriya, Report of Ind. Res. Inst., Osaka, No.339 (1971)
62)J.Krogh-Moe, Glass Inds., 47, 308 (1966)
63)T.L.Tran, Glass Tech., 6, 161 (1965)

64)J.Williamson and F.T.Glasser, Phys. Chem. Glasses, 7, 127 (1966)
65)J.O'M Bockris et al., Trans. Faraday Soc., 51, 1734 (1955)
66)今岡稔, 窯協誌, 67,364(1959); 69, 282 (1961)
67)H.Rawson, Inorganic Glass-Forming System, Academic Press, London and New York (1967)
68)P.B.Hirsch et al., Electron Microscopy of Thin Crystal, Butterworths, London (1965)
69)R.D.Heidenreich, Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, Interscience Pub., London (1964)
70)橋本初次郎, 応用物理, 才42巻, 才4号 (1973) P·330
71)P.F.James and P.W.McMillan, Phys. Chem. Glasses, 11, 59 (1970)
72)R.H.Doremus, Phys. Chem. Glasses, 9, 128 (1968)
73)K.Nakagawa and T.Izumitani, Phys. Chem. Glasses, 10, 179 (1969)
74)S.Ino, J. Phys.Soc. Japan, 21, 346 (1966)
75)H.P.Rooksby, Phys. Chem. Glasses, 5, 20 (1964)
76)F.W.Martin, Phys. Chem. Glasses, 6, 143 (1965)
77)小久保正,山下恵造,田代仁, 窯協誌, 81, 132 (1973)
78)J.Williamson and F.P.Glasser, Phys. Chem. Glasses, 5, 52 (1964)
79)伊東節郎,小久保正,田代仁, 窯協誌, 81, 327 (1973)
80)H.Hasegawa et al., J. Mat. Sci., 8, 1725 (1973)
81)R.Yokota, Phys. Rev., 95, 1145 (1954)
82)J.L.Lineweaver, J. Appl. Phys., 34, 1786 (1963)
83)T.Yamamoto et al., J. Amer. Ceram. Soc., 55, 473 (1972)
84)R.Hayami et al., J. Ceram. Soc.Japan, 78, 138 (1971)
85)A.K.Varshneya et al., J. Appl. Phys., 37, 2199 (1966)
86)S.Asunmaa and T.Baak, Phys. Chem. Glasses, 3, 46 (1962)
87)M.Shiojiri et al., J. J. Appl. Phys., 8, 1077 (1969)
88)K.Kobayashi et al.,Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto Univ.42,439(1966)
89)O.Glemser and H.G.Wendlandt, Adv. Inorg. Radiochem., vol 5 p.215 (1963)
90)W.A.Weyl und E.A,Hauser. Bildung und Struktur von Silikagel, p.72 (1951)