

# Pb-Sn-P-O-F 系低温溶融ガラスの性質

東京工業大学工学部 川副 博司

## Properties of low melting glass in the system Pb-Sn-P-O-F

Hiroshi Kawazoe  
Faculty of Engineering  
Tokyo Institute of Technology

### 1. はじめに

今号では、最近コーニング社から発表された Pb, Sn, P のオキシフルオライドガラスについて紹介させていただきます。このガラスは F/O 原子比が ~0.5 の程度まで多量のフッ素を含んでいます。その結果、①低温で融解する、②分子性をもつために有機物を溶解させることができる、というふ

たつの特徴をもっています。光学活性な有機分子をドーブさせるとさまざまな光学現象が観測されると期待され、注目をあつめています。まずはじめにガラスマトリックスとしての性質について紹介し、ついで有機物ドーブガラスについて述べましょう。

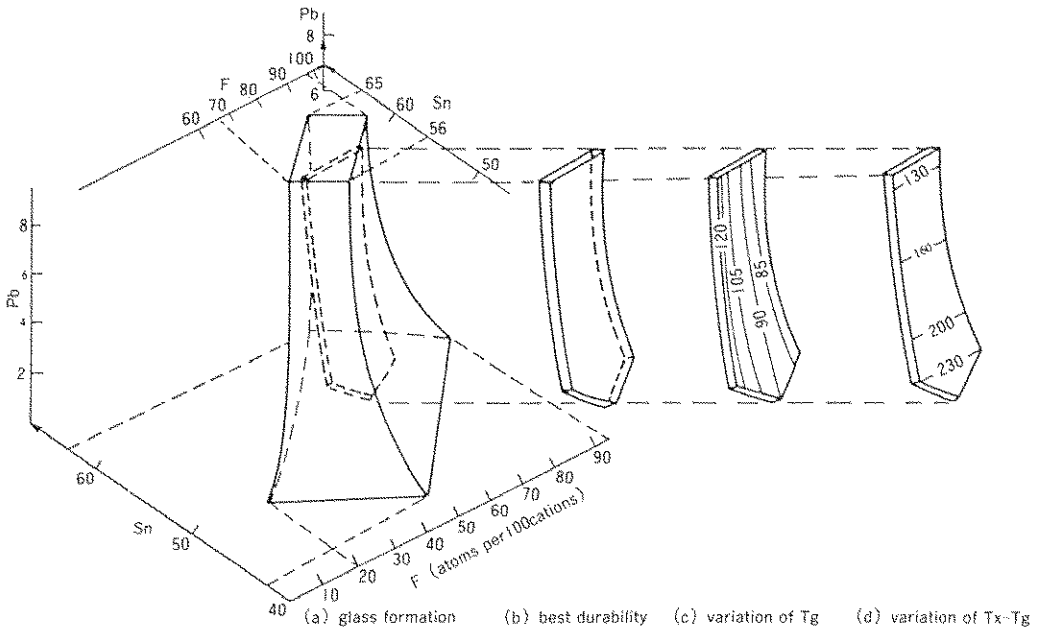


Fig. 1 Pb-Sn-P-O-F 系ガラスのガラス化範囲(a), 耐水組成域(b), ガラス転換点,  $T_g$ (c),  $T_x$ (結晶化温度) -  $T_g$ (d)

## 2. ガラスの性質

### 2.1 ガラス作製法<sup>1)</sup>

特殊な装置は必要としないようです。原料には SnF<sub>2</sub>, SnO, PbF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を用います。これらを ~150 g のバッチになるよう秤量、混合しガラス状カーボンルツボの中でマッフル炉を用いて溶かします。溶解中はフタをしません。~450°C で 45 分位とかし、透明融液であれば流出させ、T<sub>g</sub> の 5°C 位上の温度でアニールします。溶解中の蒸発による減量と組成の変化は無視できません。

### 2.2 ガラス化範囲、化学的耐久性、熱特性

組成表示には、以下のような方式を用いることにします。カチオン (Sn, P, Pb) 濃度はカチオンの原子数の%, アニオン濃度は 100 個のカチオンあたりの原子の個数、であらわします。

Fig. 1 にガラス化組成域 (a) をあらわします。ガラス化は、[Pb]=0~7, [Sn]=42~62 でみられます。Pb 濃度が大きいとき、他の成分の濃度の変化幅が小さくなっています。Fig. 1(b) は、ガラス化組成の中で特に耐水性(後述)の大きい組成域をあらわしています。実用に耐える可能性があるのは、この短冊型組成域 (8 < Sn/Pb < 13, F/Sn=1 ± 0.2, 1 < Sn/P < 2) です。同図(c), (d) には、この領域の T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> (T<sub>x</sub> は結晶化開始温度) を

示しました。T<sub>g</sub> ~ 85-120°C です。この低さにご注目下さい。また F 濃度が大きくなると T<sub>g</sub> は低下しています。T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> は、ガラスの熱的安定性の指標としてしばしば用いられます。この値は、Pb 濃度が小さい程大きくなっています。

### 2.3 耐久性

Fig. 2 に耐水性試験の結果を示しました。測定法は、2×2×0.5 cm のブロックを 50°C の脱イオン水中に 24 時間浸漬し、重量減を評価する、というものです。II の領域の溶解速度は ~1 mg/日・cm<sup>2</sup> でフロート法ソーダ石灰ガラスの値 ~0.02 mg/日・cm<sup>2</sup> には劣りますが高耐水性をもっています。全体的組成領域は図 1(b) に示されています。私の手元には、外気に接触する状態で半年程保存した板がありますが、肉眼的には劣化の兆候はみられません。

### 2.4 粘度

Fig. 3 に粘度のアルレニウスプロットを、Table 1 にはガラス組成と粘性流動の活性化エネルギーを示しました。測定温度域での粘度は約 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> ポアズと低粘度です。この事は、低重合度ガラスの特徴のひとつです。液体状態で温度が変わると重合度に変化し、狭い温度範囲で粘度が急変

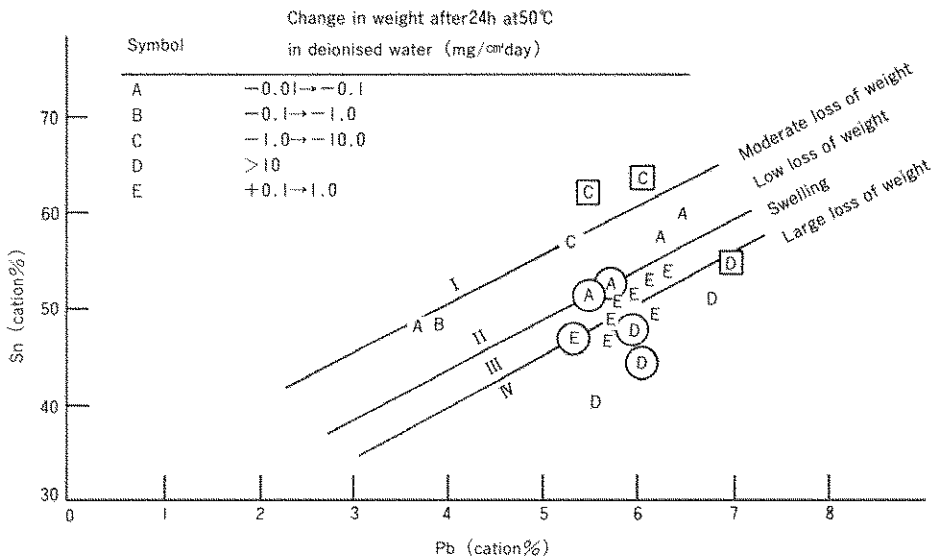


Fig. 2 オキシフルオライドガラスの耐水性

Table 1 ガラス組成と粘性流動の活性化エネルギー

ガラス組成	温度範囲(°C)	T <sub>g</sub> (°C)	E(kcal/mde)
a 49.5 Sn, 3.0 Pb, 47.5 P, 45.7 F, 146.4 O	266-346	124	23.3
b 53.4 Sn, 3.8 Pb, 42.8 P, 53.5 F, 137.5 O	293-359	120	26.5
c 56.6 Sn, 4.4 Pb, 39.0 P, 62.1 F, 127.5 O	266-335	87	37.1
d 61.0 Sn, 5.2 Pb, 33.8 P, 73.8 F, 113.8 O	262-313	85	30.2
e 50.6 Sn, 5.7 Pb, 38.2 P, 38.2 F, 146.7 O	225-290	135	44.5
f 50.0 Sn, 5.5 Pb, 44.4 P, 35.3 F, 148.9 O	195-242	145	40.8

Table 2 ガラスの性質

	低 S <sub>n</sub> 濃度ガラス (~35 S <sub>n</sub> )	高 S <sub>n</sub> 濃度ガラス (~75 S <sub>n</sub> )
ρ(g/cm <sup>3</sup> )	3.5	4.4
T <sub>g</sub> (°C)	220	50
α(°C <sup>-1</sup> )	14×10 <sup>-6</sup>	35×10 <sup>-6</sup>
n <sub>b</sub>	1.65	1.90
ヌーブ硬度	90-120	
光学吸収端(nm)	350	

する、という特性です。感覚的にいえば、扱いやすいガラスではありません。

その他いくつかの性質を Table 2 にまとめ、ガラスそのものについての記述を終わります。引用文献(1)の著者 Tick 氏は、構造のモデルを示してはありますが、実験の根拠のない推論ですのでここでは省略いたします。

### 3. 有機物含有ガラスの性質

染料、ケイ光体、光化学メモリーなど有用な有機色素は数多く知られています。これらをドーブしたガラスは有用な光学材料になると考えられます。特に光学的性質についての測定例をご紹介します(2,3)。

#### 3.1 作製法

ガラスの作製法は 2.1 と同様です。均一融液になりましたら、 $\eta \sim 100$  ポアズの温度まで冷却し (Fig. 3 参照)、有機物を加えて攪拌します。一様な溶液になったのを確認し、キャスト、アニール、研磨の過程を経て所望のガラスをつくります。溶解させた有機分子は、アクリジンイエロー (AY)、同オレンジ (AO)、ローダミン 6G (R6)、クレジ

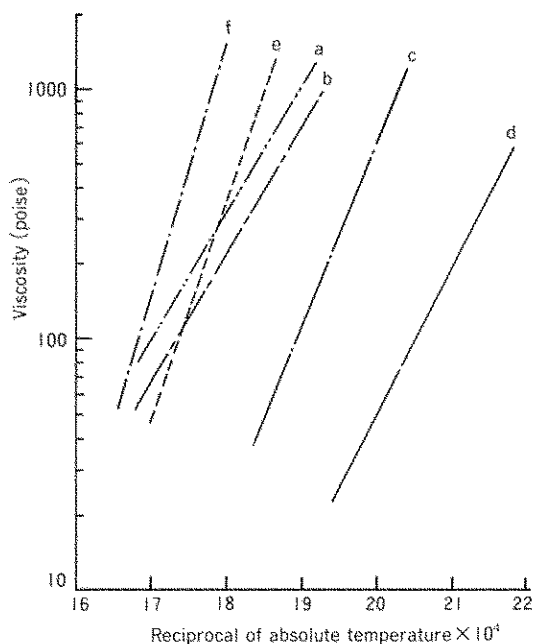


Fig. 3 オキシフルオライドガラスの粘度  
a~f ガラスの組成は、Table 1 に与えられている。

ルバイオレット (CV) などの色素類、コロネン、アントラセン、ピレンなどの多環炭化水素、フタロシアニンなどです。

高温 (220~350°C) のオキシフルオライド融液中でこれら有機物が熱分解や酸化をうけないか、という疑問をお持ちの方も多いと思います。結論から云えば、溶解時の劣化は問題にならないようです。このことは、以下の実験でたしかめられています。まずガラスを粉碎して、塩酸中に溶解し、クロロホルムで色素を抽出してその光吸収スペクトルを測定します。その結果と、色素を直接クロロホルムにとかしたもののスペクトルを比較しま

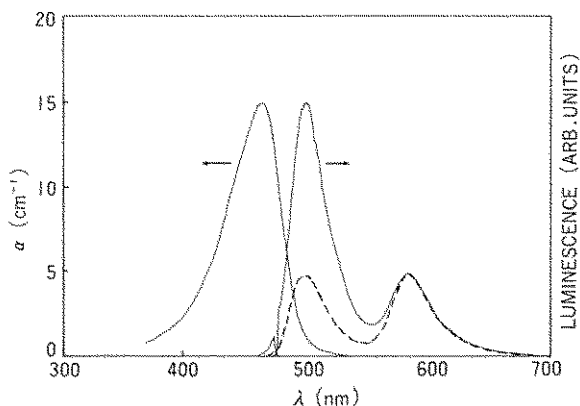


Fig. 4 アクリジンイエロードープガラスの光吸収と発光スペクトル

すと、全く同一の結果が得られました。この方法によりガラス中の有機物質の濃度を測定することもできます。

### 3.2 線形光学応答

有機物ドープガラスの光学的性質に話を移しましょう。Fig. 4は、AYをドープしたガラス(濃度は $7.7 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>)の光吸収、ケイ光、遅延ケイ光(鎖線)を示しています。吸収ピークの波長は464 nm、半値幅は51 nmです。これらはエタノール溶液に対する値、460 nmと46 nm、とよく一致しています。実線のルミネッセンスは、ふたつのピークをもっています。短波長のピーク(~500 nm)は短寿命の(~nsecのオーダー)ケイ光(Fig. 5の<sup>1</sup>S<sub>1</sub>から<sup>1</sup>S<sub>0</sub>への発光緩和)であると考えられます。これは、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>から光励起によって<sup>1</sup>S<sub>1</sub>へ遷移した後その最低振動状態から直ちに発光により<sup>1</sup>S<sub>0</sub>へ戻る過程です。長波長のピーク(~590 nm)は、<sup>3</sup>T<sub>0</sub>から<sup>1</sup>S<sub>0</sub>へのリン光(Fig. 5)発光であると考えられます。このことは、ケイ光測定を1 μsec程度遅らせたスペクトル(鎖線)をみると明らかです。<sup>3</sup>T<sub>0</sub>状態の寿命は一般に剛体マトリックス中では長い(~msec)ので、<sup>3</sup>T<sub>0</sub>と<sup>1</sup>S<sub>1</sub>の間に熱平衡が成立し、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>S<sub>1</sub>→<sup>3</sup>T<sub>0</sub>→<sup>1</sup>S<sub>1</sub>という経路を経て<sup>1</sup>S<sub>1</sub>に戻る分子が生じます。これからのケイ光が500 nm付近にみえているわけです。

要するに user の立場から言えば、このガラスは通常の有機溶媒中と同様に、分子のオーダーで均

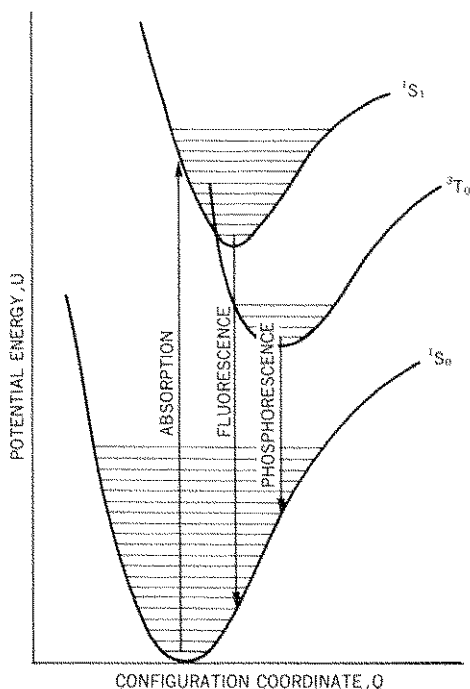


Fig. 5 色素分子の模式的エネルギー、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>は基底一重項状態、<sup>1</sup>S<sub>1</sub>は励起一重項、<sup>3</sup>T<sub>0</sub>は最低三重項状態をあらわす。

一に溶解している、またこのマトリックスは剛体であること、がわかるわけです。

### 3.3 光化学的安定性

PMMA(ポリメチルメタアクリレート)は典型的有機ガラスで、色素をよく溶解します。オキシフルオライドガラスの有機マトリックスと比較した場合の特徴は、光化学的安定性、剛いこと、屈折率の温度係数が小さいこと、にあります。ここでは、ローダミン6Gをドープした試料の光学的安定性について述べましょう。

Fig. 6に両ガラスに対しKrイオンレーザーの光(568 nm,  $\approx 5 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>)を照射したときのケイ光強度の時間変化を示します。両者ともケイ光強度は時間とともに減衰しますが、その大きさには顕著な差があります。オキシフルオライドガラスの優位性が明らかです。因みに後述する非線形現象の発現は、~1 W/cm<sup>2</sup>程度の照射光強度で見られます。ここで用いた光強度はそれと比較し~5ケタも大きいことに御注意下さい。

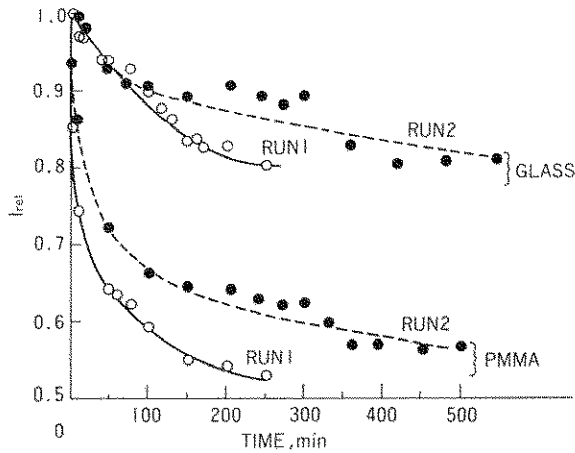


Fig. 6 ローダミン6Gドープガラスのケイ光強度の時間変化. GLASSはオキシフルオライドガラスを, PMMAはポリメチルメタアクリレートをあらわす. 照射光波長は568 nm, エネルギー密度は $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ .

Table 3 アクリジンイエローあるいはアクリジンオレンジをドープしたガラスの非線形光学定数

	アクリジンオレンジ	アクリジンイエロー
濃度	$8.0 \times 10^{17} \text{ 個/cm}^3$	$7.7 \times 10^{17} \text{ 個/cm}^3$
ケイ光寿命(msec)	15~30	20~40
測定波長(nm)	514	476
飽和照射光強度(mw/cm <sup>2</sup> )	75	30
$\chi^{(3)}$ (2光波混合)	$0.04 + 0.39 i \text{ esu}$	$0.03 + 0.07 i \text{ esu}$
$\chi^3$ (飽和測定)	$0.02 + 0.20 i \text{ esu}$	$0.06 + 0.14 i \text{ esu}$

### 3.4 非線形光学現象

Fig. 5に示したエネルギー構造をもつ色素を利用すると大きい3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ をもつ材料が得られます。まずその理由を簡単に説明しましょう。ガラス中に溶解した色素は、光吸収帯内の光の照射をうけると $^1S_0$ 基底状態から $^1S_1$ に励起されます。励起分子の一部はケイ光発光により、あるいは振動緩和により $^1S_0$ に戻ります。他の一部は(数十%のオーダー)系間交差により $^3T_0$ に変化します。これらの過程はnsecオーダーで完了します。ところで $^3T_0$ 状態の寿命はmsecオーダーですから、 $^3T_0$ 状態に達した分子はそこにトラップされてしまいます。 $^3T_0$ 状態の分子は励起波長の光を吸収しませんから、ガラスの吸収係数は光

照射により小さくなってしまいます。光吸収係数の変化は屈折率の変化の直接原因です。従って、光強度の変化により屈折率が変化する、という光化学反応に基づく非線形効果が生じます。

$\chi^{(3)}$ の評価は、AYとAOをドープしたガラスに対しふたつの方法、光強度変化による透過光強度の変化から見積る方法および2光波混合法、で評価されています。結果をTable 3にまとめました。 $\chi^{(3)}$ として0.02~0.06という大変大きい値が得られています。

### 4. おわりに

このガラスの興味深い点は、多量のフッ素を導入したことにより低温溶融が可能になったと同時に、分子性の付与による有機機能分子の溶解にあ

ります。その意味で、有機ガラスに近いものと云えるでしょう。非線形光学現象の評価は未だその端緒にあります。これから多くの試みがなされるものと思います。化学耐久性をもつ原因などは、構造的視点から考えられるべき問題でしょう。これらについての研究も決定的に不足しています。繰返しになりますが、面白いガラスと云えるでしょう。

#### 引用文献

- 1) P. A. Tick, Phys. Chem. Glasses **25**, 149-154 (1984)
- 2) W. R. Tompkin, R. W. Boyd, D. W. Hall and P. A. Tick, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 1030-1034 (1987)
- 3) P. A. Tick and D. W. Hall, "Nonlinear Optical Effects in Organically Doped Low Melting Glasses", in Proc. of the 2nd Int. Conf. on Effects of Modes of Formation on the Structure of Glasses eds. R. A. Weeks and D. L. Kinser, Trans Tech Pub., Switzerland, 1988 p. 179-188

#### 〔筆者紹介〕



川副 博司 (かわぞえ ひろし)  
略歴  
昭和41年 東京都立大学工業化学  
学科卒業、同年同助手  
昭和59年 東京工業大学無機材  
科学科助教授  
昭和57年 窯業協会学術賞受賞、  
工学博士