

TeO₂系ガラスの新しい応用

無機材質研究所 井上 悟

New Applications of TeO₂ Based Glasses

Satoru Inoue

National Institute for Research in Inorganic Materials

1. はじめに

TeO₂系ガラスは、高屈折率、赤外光透過性、低融点性などを特長とするガラス系で、比較的古くから良く知られたガラス系である。TeO₂のみでのガラス化は難しいが、2成分系以上で容易にガラス化しそのガラス化傾向はかなり高い。ガラス化範囲はTeO₂リッチ側に片寄っているものの、比較的広い範囲でガラス化することが今岡ら¹⁾により報告されている。

屈折率は約2以上、また、アッペ数は20程度であり²⁾、典型的な高屈折率高分散の特性である。赤外光透過限界波長は約5 μmで、ケイ酸塩ガラスとフッ化物ガラスの中間に位置する。軟化温度は、PbO-Na₂O-TeO₂系で270℃程度で³⁾、代表的なハンダガラス組成系であるPbO-B₂O₃系と同程度である。

TeO₂系ガラスのこれらの特長は、すでにくつかりの機能材料に活用されている。例えば、高屈折率である特長は、その性能に屈折率の寄与が非常に大きい音響光学素子用のガラスの作製に活かされている⁴⁾。また、屈折率は誘導放射断面積の増大に大きく寄与するところから、Nd³⁺イオンをドープしたTeO₂系ガラスがレーザーガラスに応用されている⁵⁾。高分散である特長は、ベルデ定数が、屈折率の分散に比例して増大するため、ファ

ラー回転ガラスに活用されている⁶⁾。

最近、TeO₂系ガラスの新しい応用に関する研究例が学会などで以前より多く見受けられる。このガラス系において全く新しい、ガラスとしての特長が見いだされたというよりは、むしろ新しい用途が見いだされてきたことによるものである。

2. 新しい応用

2.1 高屈折率高分散性から期待される応用

最近、ガラス材料の分野で、3次の非線形光学効果を応用した機能材料の開発研究が世界で精力的に進められている。目標とされる用途には、高速光スイッチ、光記憶、位相共役光発生、実時間ホログラフィーなどがある。現在の研究の中心はこれら応用に供し得る、できるだけ大きな3次非線形光学定数、 $\chi^{(3)}$ 、即ち、2次屈折率 n_2 を有するガラス材料を探索、合成することである。

$\chi^{(3)}$ の大きなガラス材料を作製する方法には、大別して2つの方向がある。一つは、研究例の一番多い、半導体の微粒子をガラス中に析出・分散させて作製する方法であり、他の一つは、屈折率が高いほど2次の屈折率も高いところから、できるだけ屈折率の高いガラスを作製して利用する方法である。半導体微粒子分散ガラスの場合は、ガラスの紫外外部吸収端付近の波長において利用され

るところから共鳴型とも呼ばれるが、とにかく大きな $\chi^{(3)}$ の値が得られる。最近のゾルーゲル法を利用した研究から、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系において 10^{-6} esu という、MQW 半導体にも匹敵する大きな $\chi^{(3)}$ 値が得られている⁷⁾。一方、高屈折率ガラスを利用する場合は、非共鳴型とも呼ばれるように、光の透過する任意の波長で利用できる。 $\chi^{(3)}$ の値は前者ほど大きくないものの、前者で問題となっている緩和時間の長い発光などは長波長の光を用いることにより回避でき、高速繰り返し応答が期待できる。しかし、 $\chi^{(3)}$ の小さい分、作用長を長くとりねばならない。どちらも一長一短があり、用途に応じて使い分けられるものと考えられる。 TeO_2 系のガラスは後者の非共鳴型の非線形光学材料の一つの候補として研究されている。

Fig. 1 に、最近横尾ら⁹⁾ が発表した TeO_2 成分系ガラスの $\chi^{(3)}$ 値の第 2 成分含有量に対する依存性を示した。 $\text{TeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系で高い $\chi^{(3)}$ が得られている。光吸収による透過率低下のある、 $\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ 、 $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 系を除けば、Te-Nb、Te-W、Te-Ta の組合せで $3-5 \times 10^{-13}$ esu の値となって

いる。他のガラス系と比較した結果を Table 1 に示した。なお、表中の他のガラス材料の値は、那須ら⁹⁾ の記事およびニューガラスハンドブック¹⁰⁾ より引用した。また、引用値との比較のため Fig. 1 に示された値を $n_2 = 4\pi/n_0 \cdot \chi^{(3)}$ の関係式より n_2 の値に換算して示した。 TeO_2 系の n_2 値は既存の光学ガラスなどと Bi_2O_3 系やカルコゲナイド系の中間に位置する。 Bi_2O_3 系は、カルコゲナイド系

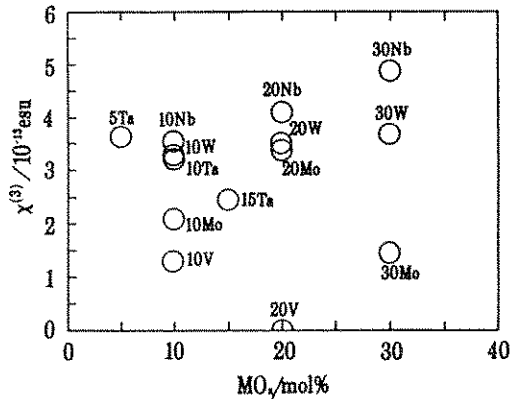


Fig. 1 Composition dependence of $\chi^{(3)}$ in TeO_2-MO_x ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$) glasses⁹⁾.

Table 1 n_2 values of various glasses^{8),9),10)}

glass	n_2 (10^{-13} esu)	wavelength
70 TeO_2 30 $\text{NbO}_{2.5}$ (mol%)	28	1.9 μm
95 TeO_2 5 $\text{TaO}_{2.5}$ (mol%)	21	"
70 TeO_2 30 WO_3 (mol%)	21	"
SF-56	5.5	1.06 μm
SF-58	10-15	"
SF-59	15-21	"
LaSF-30	2.5	"
BK-7	1.5	"
FD-6	6.7	"
40 Bi_2O_3 12 Ga_2O_3 48 PbO (wt%)	400 (estimation)	588 nm
83 Bi_2O_3 7.2 Ga_2O_3 9.8 CdO (wt%)	360 (")	"
90 Ta_2O_5 10 CaO (wt%)	140 (")	"
	160 (")	350 nm
As_2S_3	260-325	1.06 μm
GeS_2	193	"
$\text{Ge}_{30}\text{As}_{13}\text{Se}_{37}\text{Te}_{20}$	484 (estimation)	588 nm
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	394 (")	"

に匹敵する n_2 値を有しているが、ガラス化範囲が狭い点で TeO_2 系より応用範囲が限定される可能性がある。Fig. 2 は持田ら¹¹⁾ により求められた、 TeO_2 2 成分系ガラスにおける第 2 成分の添加量とそのモル屈折の値の関係である。全体に、モル屈折の値が添加量が多いほど小さくなり、屈折率向上への添加効果が低下することを示しているが、 PbO 、 Ti_2O_3 は低下の度合いが非常に小さい。したがって、 TeO_2 系においても PbO や Ti_2O_3 の添加、また、更に、高イオン屈折成分を第 3 成分として添加するなどにより、一桁とはいかないまでも、より大きな n_2 値が得られる可能性は充分にある。Table 2 は、那須ら¹²⁾ により測定された TeO_2 3 成分系ガラスの n_2 の値である。原典では $\chi^{(2)}$ で示されているが、 n_2 値に換算して示した。TiO₂、PbO を含有する 3 成分系で大きな n_2 値が得られていることがわかる。また、 TeO_2 - LiNbO_3 系などにおいて、 LiNbO_3 強誘電体結晶を析出させたガラスが得られている¹³⁾。微結晶を含有する透明ガラス体がまだ得られていないが、フォトリフラクティブ効果等の非線形光学効果や高い $\chi^{(2)}$ 値などが期待でき、今後の研究の進展に非常に興味をもたれる。

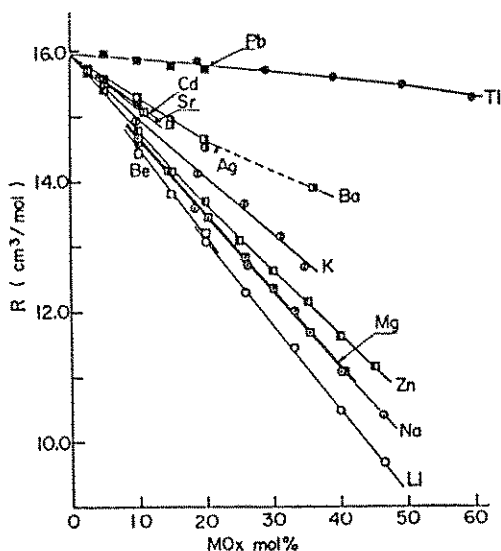


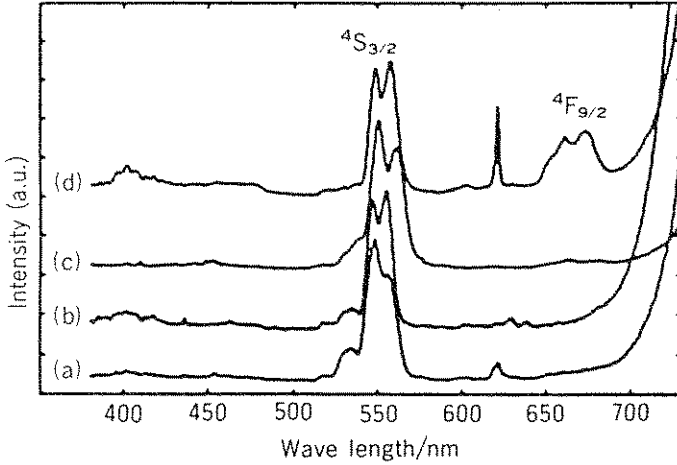
Fig. 2 Molar refractivity, R of the binary TeO_2 based glasses¹¹⁾.

2.2 赤外光透過性から期待される応用

興味深いのは Er^{3+} ドープ TeO_2 系ガラスのアップコンバージョン蛍光発光である。アップコンバージョン蛍光発光を利用することにより、赤色光～近赤外光を可視光に変換する機能をガラスに付加できる。現在、赤色光～近赤外光の波長域に発振波長をもつ半導体レーザー光の青色や緑色光への波長変換材料、また、青色や緑色発光小型固体レーザーなどへの応用を目標に研究が進められている。変換効率是一般的に赤外光透過限界波長が長波長側にあるガラスほど高くなる。可視域から赤外域にかけて広い透過窓を有するフッ化物系ガラスは、アップコンバージョン蛍光発光材料を開発する上で有利であり、研究例も一番多い。酸化物系は一般に効率が低いが、ケイ酸塩系より透過限界波長が長波長側にある、 GeO_2 系、 TeO_2 系、 PbO 系、 Ga_2O_3 系で、30 mw のレーザー入力時に目視でも確認できるアップコンバージョン蛍光発光の発生が平尾ら¹⁴⁾ により報告されている。Fig. 3 は、平尾らによる研究で得られた 1 mol% Er_2O_3 含有重金属酸化物ガラスの半導体レーザー光 (802 nm) 励起のアップコンバージョン蛍光発光スペクトルである。発光強度は、 GeO_2 系、 TeO_2 系、 Ga_2O_3 系、 PbO 系の順に増加すると報告されており、 TeO_2 系は Ga_2O_3 や PbO を含む系より効率が多少低いものの、 SiO_2 系や GeO_2 系より高く、成分数が少なくガラス化範囲が広い、大気中でも加熱処理できるなどの点でフッ化物系より有利である。アップコンバージョン蛍光発光の効率は、入力レーザー光

Table 2 n_2 values of TeO_2 based three component glasses (1.9 μm)¹²⁾

glass (mol%)	n_2 (10^{-13} esu)
20 Li_2O 5 TiO_2 75 TeO_2	26
10 Li_2O 10 TiO_2 80 TeO_2	46
20 Li_2O 10 TiO_2 70 TeO_2	25
10 PbO 10 TiO_2 80 TeO_2	211
20 PbO 10 TiO_2 70 TeO_2	155
25 PbO 10 TiO_2 65 TeO_2	213
20 PbO 5 TiO_2 75 TeO_2	212
10 Nb_2O_5 10 TiO_2 80 TeO_2	69
15 Nb_2O_5 10 TiO_2 75 TeO_2	53



- (a) $\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ system
- (b) $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ system
- (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ system
- (d) $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ system

Fig. 3 Upconversion emission spectra of heavy metal oxide glasses¹⁴⁾.

の強度に比例して増加するため、用途によっては実用に供し得る可能性がある。

2.3 低融点性から期待される応用

低融点性から期待される応用の第1は、新種封着用ガラスへの応用である。本誌の研究最先端でとりあげられているが、水野ら¹⁵⁾による研究は TeO_2 成分を有効に利用している好例である。代表的な封着ガラス系、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MO}$ (M: 二価金属) 系において SiO_2 全てと PbO の一部を TeO_2 に置換することにより、高透明性、低反応性の封着ガラスが得られている。 TeO_2 の添加により耐水性が飛躍的に改善されているのも注目に値する。

低融点性を利用した応用の一つとして考えられるものに、レーザー光スポット加熱による結晶-ガラス相変化を利用した光記録材料への応用がある。この分野ではカルコゲナイドガラス薄膜が有望で、 $\text{Ge} - \text{Te} - \text{Sb}$ 系¹⁶⁾ですでに追記型光メモリーディスクとして実用化されている。Fig. 4は、西田ら¹⁷⁾による、 $95\text{TeO}_2 - 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) ガラスの Ar^+ レーザ照射後の FT-IR 透過スペクトルである。レーザー照射とともに透過率の低下が観測され

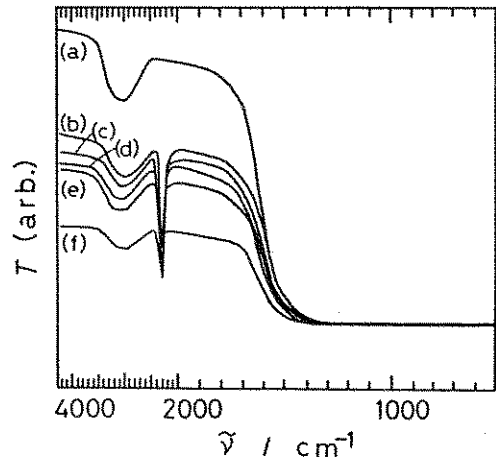


Fig. 4 FT-IR transmission spectra of the $95\text{TeO}_2 - 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass irradiated with the Ar^+ -laser (1.0 W) for (a) 0 s, (b) 1 s, (c) 2 s, (d) 10 s, (e) 20 s, (f) 40 s¹⁷⁾.

ている。透過率の低下は、ガラス照射部分の結晶析出によるものであるが、1秒照射ですでに観測されている。Fig. 5は、 TeO_2 2成分系ガラスの DTA 測定から得られた、過冷却度、 $(= (\text{TL} - \text{Tc}) / \text{TL})$ を結晶化の活性化エネルギー、E に対してブ

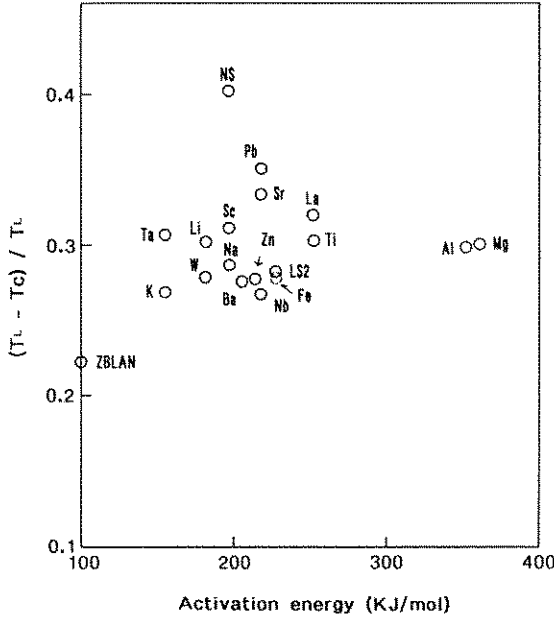


Fig. 5 The plot of the undercooling vs activation energy of the crystallization for binary tellurite glasses¹⁸⁾.

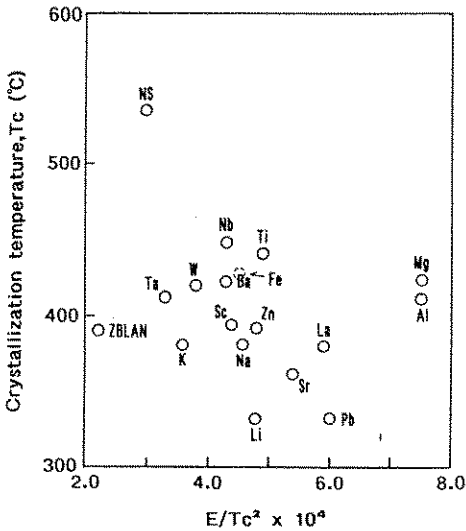


Fig. 6 The plot of crystallization temperature, T_c , vs E/T_c^2 ¹⁸⁾.

ロットしたものである¹⁸⁾。過冷却度は結晶化の駆動力の目安、また、活性化エネルギーは結晶化の障壁である。したがって、図中の左上方にあるガラスほど結晶化し易いことを示す。図中のFeマ

ークのある点は $95TeO_2 \cdot 5Fe_2O_3$ ガラスに対応する点である。Feを含む系より低融点のPb, Li, Sr等を含む系がより結晶化し易い。Fig. 6は同様の測定から得られた結果から、結晶化温度、 T_c を E/T_c^2 に対してプロットしたものである。 E/T_c^2 は結晶化速度の目安となるパラメータであり、図中右下方にあるガラスほど低温でより素早く結晶化すると考えられる。PbやLiを含む系はFeを含む系より右下方に位置し、したがって、こうしたより低融点の系においてはさらに短いレーザー照射時間で結晶化が起こるものと期待される。

3. まとめ

TeO_2 系ガラスは古くからその存在を知られていたにもかかわらず、構造や基本的物性等のデータが少なく、不明の点が多いガラス系である。非線形光学材料への応用研究が引金となって研究が進められ、その姿が次第に明らかになるとともに、更に新しい応用の道が開けてくると期待される。今後の展開が非常に楽しみである。

参考文献

- 1) 作花, 境野, 高橋編, ガラスハンドブック, 朝倉書店, p882 (1975)
- 2) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina & T. P. Shaiko-shavaikovskaya, Handbook of Glass Data, part-B, Elsevier, p672-710, (1985)
- 3) 山根正之編, ニューガラス, 日本規格協会, p150 (1989)
- 4) 同上, p138-139
- 5) G. B. Rothenberg, Glass Technology, Noyes Data Co., p118-120 (1976)
- 6) ニューガラス, 日本規格協会, p135-137 (1989)
- 7) 高田, 山根, J. D. Mackenzie, Proc. 3rd Meeting on Glasses for Optoelectronics, p24-25 (1992)
- 8) 金, 横尾, 宮路, 幸塚, 作花, 同上, p22-23
- 9) 那須, 大坂, New Glass, 3(2), 15-23 (1988)
- 10) ニューガラスハンドブック, 丸善, p349 (1991)
- 11) 持田, 高橋, 中田, 淡沢, 窯協誌, 86(7) 316-326 (1978)
- 12) H. Nasu, T. Uchigaki, M. Nakamura & K. Kamiya, Proc. Int. Conf. on Sci. and Technol. of New Glasses, p175-180 (1991)
- 13) 小松, 倭山, 金, 松下, 第32回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, p99-100 (1991)
- 14) S. Tanabe, K. Hirao & N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, 122 79-82 (1990), 虎溪, New Glass, 5(2) 195-205 (1990)
- 15) 水野, New Glass, 6(3) 258-265 (1991)
- 16) 西内, 山田, 赤平, 光メモリーシンポジウム論文集, 光産業技術振興協会, p39 (1988)
- 17) T. Nishida, S. Inoue & Y. Takashima, JJAP (in press) (1992)
- 18) S. Inoue & A. Nukui, Proc. Int. Conf. on Sci. and Technol. of New Glasses, p77 (1991)

[筆者紹介]



井上 悟 (いのうえ さとる)
工学博士
昭和52年3月 東京工業大学大学院理工学研究科修士過程修了
(化学工学専攻)
昭和52年4月 東京工業大学工学部無機材料工学科助手
その後, 工学部金属工学科助教授を経て,
平成元年4月より 科学技術庁無機材質研究所第9研究グループ主任研究官
この間, 昭和61年5月~同62年5月 オーストラリアモナッシュ大学 National Research Fellow

[連絡先]

〒 305 つくば市並木1-1
無機材質研究所 第9研究グループ
TEL 0298-51-3351

Abstract

TeO₂ based glasses have the features like high refractivity, IR light transmission and low softening temperature. These features are very useful to give the glasses new and unique functions. The high refractivity gives rather high 2nd order refractivity, which would be utilized to develop nonlinear optic materials. The IR light cut-off wavelength, longer than those of silicate, germanate glasses, is favourable to increase the efficiency of upconversion fluorescence of Er³⁺ ions, that would be applied for IR to visible light converting materials. The low softening temperature is suitable for developing solder glass having good durability. The other possible application of low softening temperature is photo-recording materials based on the phase transformation between glassy state and crystalline state induced by laser light irradiation.