

中間酸化物でもガラスになる重金属酸化物ガラス

京都大学化学研究所

崎田 真一・横尾 俊信

Heavy Metal Oxide Glasses Consisting Only of Intermediate Oxides

Shinichi Sakida, Toshinobu Yoko

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses are the heavy-metal oxide glasses consisting only of the intermediate oxides. They exhibit a very wide glass forming region and a remarkable stability to devitrification and weathering. In addition to these, they have important optical properties, such as high refractive index, excellent infrared transmission and high third-order nonlinear optical susceptibilities $\chi^{(3)}$. Glass formation in the system PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃, compositional dependences of refractive index, energy band gap and $\chi^{(3)}$ of the glasses and the relations between $\chi^{(3)}$ and refractive index, energy band gap are described with relation to the glass structure in the present review article.

1. はじめに

中間酸化物とはよく知られているように単独ではガラス化しないが、ガラス形成酸化物以外の修飾酸化物あるいは他の中間酸化物を加えて多成分系とすることによりガラス化する酸化物をいう。中間酸化物のカオチンを原子番号順に列挙すれば以下のようなものである。

Al, Ti, V, Cu, Zn, Ga, Se, Nb, Mo, Cd, Sb, Te, Ta, W, Tl, Pb, Bi

中間酸化物ガラスの金属-酸素単結合強度は比較的弱いので、典型的な網目形成酸化物(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂)が存在しない場合、ガラス化範囲は比較的制限されたものになると考えられる。実際、典型的な網目形成酸化物を含まない多くの中間酸化物ガラスが報告されているが、これによって得られるガラスはあまり安定ではなく、また耐水性に著しく劣るものが

多いので、実用上の価値を見いだすことはできなかった。

ところが、1986年コーニング社のDumbaughによって、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスが高屈折率、赤外透過性材料として開発された[1]。いずれの成分も単独ではガラスを形成しない中間酸化物であり、このガラス系は典型的な網目形成酸化物を含まない『ノンコンベンショナルガラス』である。それにも関わらず、幅広いガラス化範囲と優れた安定性を持ち、かなり大きな形状のガラスを通常の溶融法で作製可能である。また、DumbaughとLappはネットワークフォーマーとしてガラス構造に参加する50カチオンパーセント(cat%)以上のビスマス及び鉛を含むガラスを特に“重金属酸化物ガラス”と定義した[2]。そのような系のガラスは高密度、高屈折率、高熱膨張、低転移温度、高赤外透過性という特異な性質を備えており、これらの性質はビスマス及び鉛の高質量、高分極率、弱い金属-

酸素結合に由来している。

PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃3成分系及びPbO-Ga₂O₃2成分系ガラスの光学的性質について、屈折率、赤外透過性、屈折率の分散、三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ などが報告されている[2-9]。Hallら[5]は縮退四波混合(DFWM)法を用いて、40PbO・35Bi₂O₃・25Ga₂O₃ガラスの1.06 μ mでの $\chi^{(3)}$ 値として 4.2×10^{-13} esuという高い値を得ている[2, 6]。また、THG法によって得られたPbO-Ga₂O₃系ガラスの $\chi^{(3)}$ は同じ鉛含有量のPbO-SiO₂系及びPbO-B₂O₃系ガラスの $\chi^{(3)}$ に比べて1桁以上大きいことが宮路ら[7]や筆者ら[8]によって報告されている。このように、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスは極めて高い $\chi^{(3)}$ 値を持つことが予想され、将来有望な非線形光学材料として、特に光スイッチング素子としての応用が期待されている。従って、このガラス系の種々の組成における $\chi^{(3)}$ 値と光学パラメーターを測定し、ガラス構造と関連させてこれらの光学特性を研究することは、高い $\chi^{(3)}$ 値を持つガラスの設計や非線形光学効果の発現機構を解明する上で極めて重要である。

本稿ではPbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスのガラス化範囲、光学物性の組成依存性、 $\chi^{(3)}$ と屈折率などの種々の光学パラメーターとの関係を、今までに報告されているガラス構造の結果と絡めて概説する。

2. ガラス形成とガラス構造

バッチ10gをPt又はPt-5%Au坩堝で10分間、950~1050℃で溶融した融液をステンレス板上に流し出し、上から別のステンレス板を被せて急冷することによって得たPbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃3成分系のガラス化範囲をFig. 1に示す。この図より極めて広い範囲でガラス化することが判る。また、鉛ガレート系の方がビスマスガレート系よりもガラス化し易いことが明白である。Ga₂O₃を20~50 mol%含む領域でガラス化しており、特にGa₂O₃を30mol%含む場合、鉛側からビスマス側までの全領域でガラス化している。

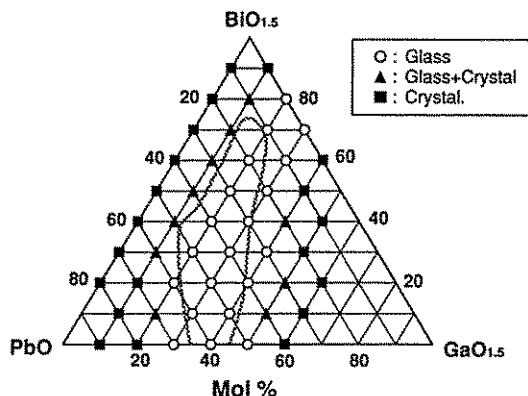


Fig.1 Glass formation in the system PbO-BiO_{1.5}-GaO_{1.5} in the present work (10 g melts). Dotted curve indicates the glass formation region reported by Dumbaugh et al. (150g melts)[3].

このことは、この領域の組成が安定なガラスを作製するのに適していることを示唆している。Ga₂O₃含量が少ない場合には融液の粘性が小さく、ガラスと結晶が混在したものが得られ、逆に多い場合には粘性が大きいためほとんど流れないまま結晶化し、たとえ流し出せたにしても失透した。Fig. 1中の破線で囲まれた領域はDumbaughらによって報告された同じ系のガラス化範囲である[3]。バッチの量が150gと多い場合には、PbO-Ga₂O₃2成分系ではガラス化するが、BiO_{1.5}-Ga₂O₃2成分系ではガラス化しない。筆者らの研究ではバッチを10gとしたため、BiO_{1.5}-Ga₂O₃2成分系にまでガラス化範囲を広げることができた。ガラスの色はGa₂O₃の含量に依存し、Ga₂O₃の含量が少ないときは橙色であったが、多くなるにつれて黄色へと変化した。

PbO-Bi₂O₃2成分系では、超急冷法を用いても結晶とガラスの混合物しか得られず[10]、この3成分ガラス系においてGa₂O₃はガラスの安定化に決定的な役割を果たしているといえる。Ga原子のガラス中での局所構造を知ることは、このガラス系で安定なガラスが得られる理由を明らかにする上で興味深い。PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスのGa³⁺イオン周辺の局所構造は宮路らによる中性子線及びX線回折[11]、ラマン分光法[7, 12]、IR[12]、NMR[13]、またJanewicz

らによるラマン分光法 [14]の結果から、歪んだGaO₄四面体構造をしていることが報告されているが、これらの研究では一部のガラス組成についてしか測定が行なわれていない。そこで筆者らはガラス化範囲全域を網羅した組成で⁷¹Ga MAS NMR測定を行った。xPbO・(70-x)BiO_{1.5}・30GaO_{1.5} (x=0, 20, 50, 70)ガラスの測定結果を一例としてFig. 2に示す。いずれのスペクトルでも-20 ppm付近にピークが認められた。ガレート結晶に対する測定結果より、GaO₄四面体のとき0 ppm付近、GaO₆八面体のとき-200 ppm付近にピークが出現することが報告されている [13]ので、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラス中のGa³⁺イオンはガラス化範囲全域で歪んだGaO₄四面体構造をしていることが明らかとなった。すなわち、GaO₄四面体の存在がガラス化に本質的なことであるといえる。また、このガラス系では

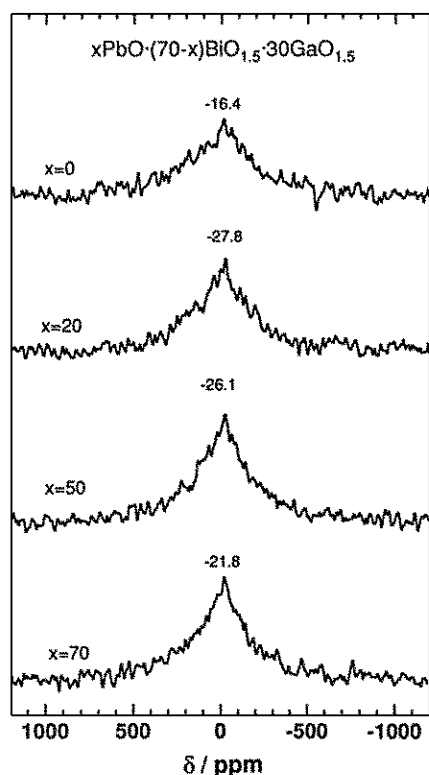


Fig. 2 ⁷¹Ga MAS-NMR spectra of xPbO·(70-x)BiO_{1.5}·30GaO_{1.5} glasses (x=0, 20, 50 and 70).

PbOおよびBi₂O₃は共にそれ自身で共有性の強い酸素多面体からなるガラス網目を形成し、Pb²⁺イオンはPbO₃三方錐またはPbO₄正方錐、Bi³⁺イオンはBiO₃またはBiO₄の状態で存在している [11, 12, 14, 15]ことが報告されている。Biの配位数は5または6で大きく、PbO₃三方錐およびPbO₄正方錐のPb原子には孤立電子対が存在するため、結合の自由度が著しく制限される。従って、PbOとBi₂O₃から形成されるガラス網目は極めて不安定であると考えられるが、Ga₂O₃の添加によりGaO₄四面体がガラス網目に入り込み、ガラス網目形成の自由度が増大する。このため、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスでは安定なガラスが得られるものと考えられる。しかしながら、ガラス構造におけるPbとBiの役割の詳細については今後の研究が必要である。

3. 線形および非線形光学特性

波長633nmでの屈折率 n_{300} 、エネルギーバンドギャップ E_g 、 $\chi^{(3)}$ の組成依存性をFig. 3及び4に示した。Fig. 3はPbOとGaO_{1.5}、またはBiO_{1.5}とGaO_{1.5}の間で組成変化させ、残りの酸化物の組成を固定したものであり、Fig. 4はGaO_{1.5}の含量を固定してPbOとBiO_{1.5}の間で組成変化させたものである。PbOとGaO_{1.5}またはBiO_{1.5}とGaO_{1.5}の間で組成変化する場合 (Fig. 3)、PbOまたはBiO_{1.5}の含量が増加すると屈折率及び $\chi^{(3)}$ が増大し、 E_g は減少する。そしてPbOとBiO_{1.5}の間で組成変化する場合 (Fig. 4)、PbOの含量が増加すると屈折率及び E_g は減少し、 $\chi^{(3)}$ は増大する。このことから屈折率を高める酸化物の効果はGaO_{1.5} < PbO < BiO_{1.5}、 E_g を減少させる酸化物の効果はGaO_{1.5} < BiO_{1.5} < PbO、 $\chi^{(3)}$ を増大させる酸化物の効果はGaO_{1.5} < BiO_{1.5} < PbOの順に大きくなることがわかる。以上のことから、(1) GaO_{1.5}をPbOまたはBiO_{1.5}で置換すると $\chi^{(3)}$ は増大する。これは E_g の減少、屈折率の増大に対応する、(2) GaO_{1.5}の量が同じ場合、BiO_{1.5}をPbOで置換すると $\chi^{(3)}$ は増大する。これは E_g の減少、

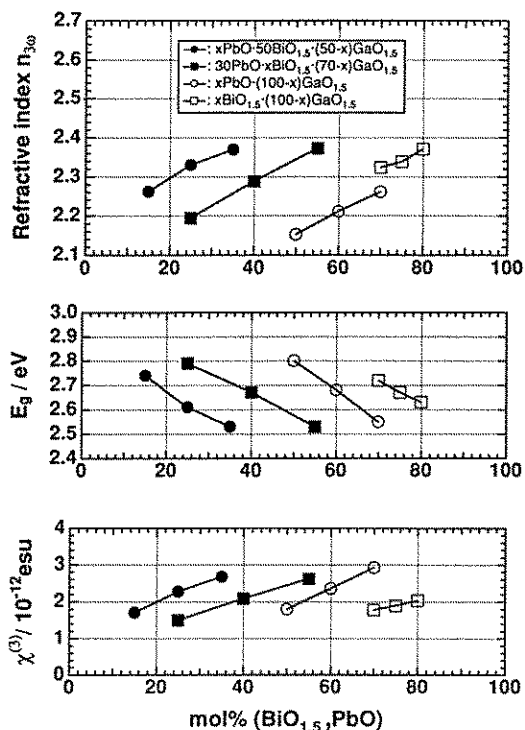


Fig. 3 Composition dependences of refractive index at 633nm n_{300} , optical bandgap E_g and third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ for $x\text{PbO} \cdot 50\text{BiO}_{1.5} \cdot (50-x)\text{GaO}_{1.5}$, $30\text{PbO} \cdot x\text{BiO}_{1.5} \cdot (70-x)\text{GaO}_{1.5}$, $x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{GaO}_{1.5}$ and $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (100-x)\text{GaO}_{1.5}$ glasses.

屈折率の減少に対応することがわかる。

$\text{PbO}-\text{BiO}_{1.5}-\text{GaO}_{1.5}$ 三成分系ガラスでは、 $60\text{PbO} \cdot 20\text{BiO}_{1.5} \cdot 20\text{GaO}_{1.5}$ ガラスの $\chi^{(3)}$ が $3.00 \times 10^{-12} \text{esu}$ で最高値を示し、その値はシリカガラスの約100倍であり、酸化物ガラスの中でも最高レベルである。

4. $\chi^{(3)}$ と線形光学パラメーターとの間の関係

Fig. 5 は $\chi^{(3)}$ と 633nm での屈折率 n_{300} の関係を示したものである。 PbO と $\text{GaO}_{1.5}$ または $\text{BiO}_{1.5}$ と $\text{GaO}_{1.5}$ の間で組成変化させ、残りの酸化物の組成を固定した4つのガラス系では、 n_{300} が増加するにつれて $\chi^{(3)}$ は増大する。しかし、 $\text{GaO}_{1.5}$ を 20mol% で固定したガラス系では $\text{BiO}_{1.5}$ を PbO で置換すると、 n_{300} が減少するにも関わ

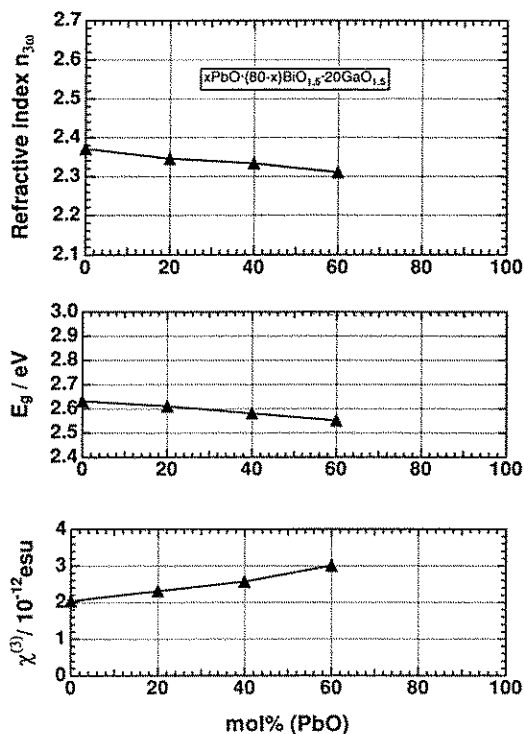


Fig. 4 Composition dependences of refractive index at 633nm n_{300} , optical bandgap E_g and third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ for $x\text{PbO} \cdot (80-x)\text{BiO}_{1.5} \cdot 20\text{GaO}_{1.5}$ glasses.

らず、 $\chi^{(3)}$ は逆に増大することが分かる。Fig. 6 は $\chi^{(3)}$ をエネルギーバンドギャップ E_g に対してプロットしたものである。この図からすべてのガラス系において E_g が減少するにつれて、 $\chi^{(3)}$ が増大していることがわかる。このことより、 $\chi^{(3)}$ を支配する最も主要な因子は E_g であり、その影響は屈折率よりも大きいことがわかる。

5. $\chi^{(3)}$ の増大に寄与する酸化物

このガラス系では PbO が $\text{BiO}_{1.5}$ よりも効果的に $\chi^{(3)}$ を高めることが分かったが、この原因をガラス構造の観点から検討する。前にも述べたように $\text{PbO}-\text{BiO}_{1.5}-\text{GaO}_{1.5}$ 系ガラスにおいては、 Pb^{2+} イオンは PbO_3 、 PbO_4 が構造単位で 3~4 配位、 Bi^{3+} イオンは BiO_3 、 BiO_6 が構造単位で 5~6 配位をしていることが報告されている。このことより、 $\text{Pb}-\text{O}$ 結合の方が $\text{Bi}-\text{O}$ 結合よりも

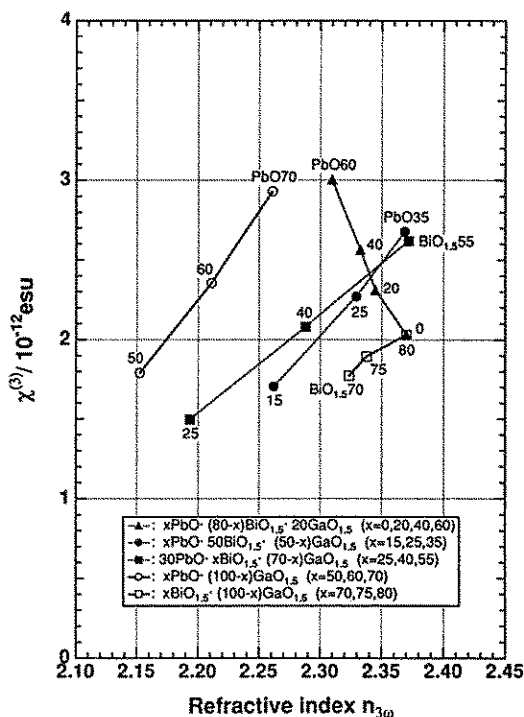


Fig. 5 Third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of $\text{PbO-BiO}_{1.5}\text{-GaO}_{1.5}$ glasses as a function of linear refractive index at 633nm.

共有性が強いと考えられる。Pb-O結合の共有性はPb6sとO2pオービタルの混成によって引き起こされ[16, 17]、同時にその混成はPb6pのエネルギーレベルを低下させることによりバンドギャップ E_g が減少する[17]という報告を考慮すると、PbOを多く含むガラスの方が $\text{BiO}_{1.5}$ を多く含むガラスよりもバンドギャップが小さくなり、光学遷移が起こり易くなるため(Fig. 3-4)、PbOの方が $\text{BiO}_{1.5}$ よりも $\chi^{(3)}$ を高める効果が大きいと考えられる。

Dimitrovらはエネルギーバンドギャップ E_g が減少する別の要因として、 R_m/V_m の値の増加を挙げている[18]。 $R_m/V_m = 1$ のとき $n = \infty$ となり、これは共有性固体の金属化に相当する[19]。 R_m/V_m の値が大きくなると価電子帯と伝導帯の両方とも幅が広がり、その結果バンドギャップが狭くなる[20]。また、 R_m/V_m は $R_m/V_m = (n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)$ で与えられ、 n_0 に対して単調増加しているから、屈折率及

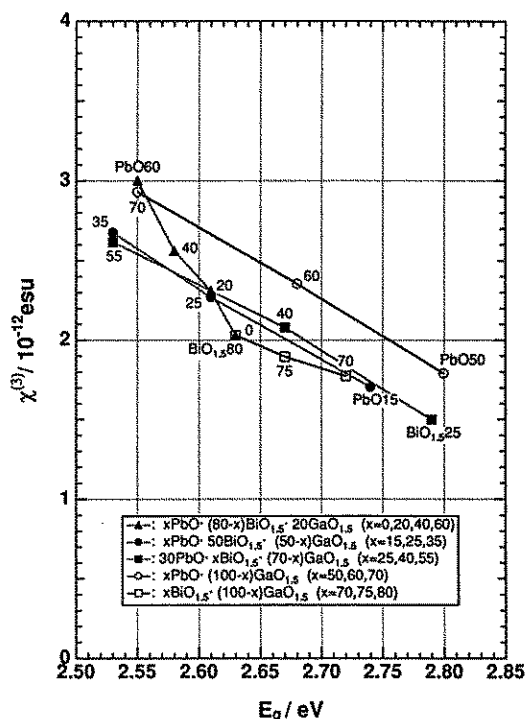


Fig. 6 Third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of $\text{PbO-BiO}_{1.5}\text{-GaO}_{1.5}$ glasses as a function of optical band gap (E_g).

R_m/V_m 値が増加すると、バンドギャップが狭くなるといえる。しかしながら、このガラス系では $\chi^{(3)}$ と E_g は屈折率 R_m/V_m と異なった傾向を示しており、このことは屈折率による影響よりもガラス構造の違いから起こる E_g の影響の方が大きいことを示している。また、Fig. 6 を見ると、 E_g が同じ場合でも組成によって $\chi^{(3)}$ が異なっている。これはイオン屈折（電子分極率）の違いによるものと考えられる。各カチオンのイオン屈折は Pb^{2+} (7.1)、 Bi^{3+} (3.8)、 Ga^{3+} (0.6) である [21]。 Ga^{3+} のイオン屈折は Pb^{2+} 、 Bi^{3+} のものに比べて非常に小さいため、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} の分極が $\chi^{(3)}$ に対して主として寄与していることが予想され、 Pb^{2+} の方が Bi^{3+} よりもイオン屈折が大きいことから、 PbO の量が多くなるほど $\chi^{(3)}$ が大きくなると考えられる。

$\text{PbO-GaO}_{1.5}$ 、 $\text{BiO}_{1.5}\text{-GaO}_{1.5}$ 系ガラスの x
(3) は同じ量の PbO 、 $\text{BiO}_{1.5}$ を含む PbO-SiO_2 、

PbO-B₂O₃そしてBi₂O₃-B₂O₃系ガラスの $\chi^{(3)}$ よりもはるかに高い(60PbO・40GaO_{1.5}ガラス: $\chi^{(3)}=2.57 \times 10^{-12}$ esu、60PbO・40SiO₂ガラス: $\chi^{(3)}=0.47 \times 10^{-12}$ esu、60PbO・40B₂O₃ガラス: $\chi^{(3)}=0.43 \times 10^{-12}$ esu。これはGa³⁺イオンのイオン屈折(0.6)がSi⁴⁺(0.08)、B³⁺(0.006)イオンよりもずっと大きいことに関係していると考えられるが、それだけでは十分な説明とはいえないだろう。何故なら、これらのガラス系でのGa³⁺の含有量は50mol%以下でPb²⁺、Bi³⁺よりも少ないということ及びGa³⁺のイオン屈折はSi⁴⁺、B³⁺のよりもずっと大きい、 $\chi^{(3)}$ に主要な寄与をするPb²⁺(7.1)、Bi³⁺(3.8)、O₂⁻(6.95)のイオン屈折と比べて非常に小さくて無視できるということの2点を考慮すると、Si、BをGaで置換することによる $\chi^{(3)}$ の増加は僅少であると考えられるからである。得られたこの結果は、ガレートガラス中のPb²⁺、Bi³⁺、O₂⁻イオンの電子状態がシリケート及びボレートガラスの場合とは異なっている可能性を示唆している。この問題を解決するには、UPS、XPSなどによる測定やバンド構造の計算などによって、ガラス中のPb²⁺、Bi³⁺、O₂⁻イオンの電子構造を明らかにすることが必要であろう。

6. おわりに

中間酸化物でも安定なガラスが得られる珍しい重金属酸化物ガラスということで、PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃系ガラスについて解説してきた。このガラスは単に珍しいだけでなく、高屈折率、高赤外透過性などのような重金属酸化物ガラス特有の特性と優れた安定性との両方を兼ね備えているという“優れもの”である。その上、 $\chi^{(3)}$ も非常に大きいので非線形光学材料として最も有望な材料の一つであるといえるであろう。このような実用上の興味だけでなく、学問上の興味も残されている。一つは前にも述べたが、同じ組成の重金属酸化物ガラスであるにもかかわらず、ガレートガラスの方がシリケート、

ボレートガラスよりもはるかに大きな $\chi^{(3)}$ を示すことである。2番目は構造上の興味であり、このガラス系は普通のガラスとは違って、ほとんどの酸素原子が3～4配位をとるということが示唆されている[11]ことである。また、Pb、Bi原子周辺の局所構造についてもあまり詳しいことはわかっておらず、まだ多くの研究の余地が残されているように思われる。実用的なものであれ、学問的なものであれ、いずれにせよ、今後上に挙げたような興味を満足させるような研究成果が多数出ることを期待している。

7. 参考文献

- [1] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, 27, 119-123 (1986).
- [2] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2315-2326 (1992).
- [3] J. C. Lapp, W. H. Dumbaugh and M. L. Powly, Rivista della Staz. Sper. Vetro, 1, 91-96 (1989).
- [4] R. N. Brown, J. Non-Cryst. Solids, 92, 89-94 (1987).
- [5] D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weidman, Appl. Phys. Lett., 54, 1293-1295 (1989).
- [6] J. C. Lapp, Amer. Ceram. Soc. Bull., 71, 1543-1549 (1992).
- [7] F. Miyaji, K. Tadanaga and S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 69, 495-510 (1991).
- [8] S. Sakida, S. H. Kim and T. Yoko, 未発表
- [9] J. A. Ruller and J. E. Shelby, Phys. Chem. Glasses, 33, 177-183 (1992).
- [10] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, 19, 121-125 (1978).
- [11] F. Miyaji, T. Yoko, J. S. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga and M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids, 175, 211-223 (1994).

(以下15頁の下段へ続く)

(9頁からの続き)

- [12]F. Miyaji and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 134, 77-85 (1991).
[13]F. Miyaji, K. Tadanaga, T. Yoko and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 139, 268-270 (1992).
[14]M. Janewicz and J. Wasylak, Phys. Chem. Glasses, 35, 169-173 (1994).
[15]T. Yoko, K. Tadanaga, F. Miyaji and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 150, 192-196 (1992).
[16]J. Robertson, Phil. Mag., B43, 497-516 (1981).
[17]V. Gubanov, A. Zatsepin, V. Kortov, D. Novicov, S. Freidman, G. Cherlov and U. Shchapova, J. Non-Cryst. Solids, 127, 259-266 (1991).
[18]V. V. Dimitrov, S. H. Kim, T. Yoko and S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 59-63 (1993).
[19]J. A. Duffy, Phys. Chem. Glasses, 30, 1-4 (1989).
[20]W. A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bonds", W.H. Freeman and Company (1980) Chap. 3.
[21]I. Fanderlik, (1983). Optical properties of glass, Elsevier Science Publishing Company, New York. PP. 96-97.