

屈折率の非常に高い酸化物ガラス

九州大学大学院総合理工学研究科

森 永 健 次、武 部 博 倫
藤 野 茂 *

Oxide glasses with high refractive indexes

K.Morinaga, H.Takebe and S.Fujino

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of
Engineering Sciences, Kyushu University

Abstract

Oxide glasses with high refractive indexes ($n \geq 2$) are introduced in terms of Lorentz-Lorenz equation. Radii, electronegativities and electronic polarizabilities of representative cations for oxide glasses are summarized. Cations with non-noble gas structures: Te^{4+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{+} show high electronic polarizabilities. Refractive index dispersion in the range of 0.4 to $1.7 \mu\text{m}$ is presented for tellurite, antimonate and heavy metal gallate glasses. A heavy metal gallate glass with a composition of $40\text{Tl}_2\text{O} \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Ga}_2\text{O}_3$ in molar ratio exhibits the highest n_d of 2.4921 in oxide glasses prepared.

1. はじめに

どれくらいから屈折率が高いと言えるのだろうか？ レンズやプリズムに用いられている光学ガラス（ホウケイ酸塩、ホウ酸塩ガラス）を調べてみると¹⁾、それらの屈折率（ n_d 、Heのd線587.56nm）はおおよそ1.45～1.85の範囲にある。 n_d が2以上であれば屈折率が高いと言えるであろう。

それでは屈折率の高いガラスは何に使えるのであろうか？これもまた難しい問題である。高出力の核融合用レーザーガラス²⁾を考えた場合、屈折率が高くなると非線形屈折率も高くなりビーム損傷を受けるので³⁾、屈折率の高いガラスは嫌われていた。最近の話題となっている1.3 μm 帯ファイバー型光通信増幅器用レーザーガラスとしては、さほど高出力ではないのでむしろ輻射遷移確率を高めるために屈折率の高い

ガラス⁴⁾が好まれる。また、高速応答光スイッチ⁵⁾としても高屈折率ガラスが好まれているし、高屈折率ガラスはファラデー回転ガラス、音響光学ガラス²⁾にも使われているようである。

屈折率が高いガラスということであれば半導体であるカルコゲナイドガラスが最も良いであろうが、ここでは筆者らの研究室の研究成果を基に可視域で透明な高屈折率酸化物ガラスとそれらの屈折率波長依存性を紹介したい。

2. 高屈折率酸化物ガラスの探索

2. 1 ガラスを構成する陽イオンの性質

Lorentz-Lorenz式によれば屈折率と物質の関係は次式で与えられる。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot V = \frac{4}{3} \pi N \alpha_m = \frac{4}{3} \pi N \sum_i X_i \alpha_i$$

ここで n は屈折率、 V は分子容、 N はアボガドロ数、 α_m はガラスの分子を仮定したときの

分極率である。 X_i はイオン分率、 α_i は各構成イオンの電子分極率である。これより屈折率は分子容の小さいほど（イオンが高密度に充填されているほど）、また分極率の大きいほど大きくなる。

筆者らの研究結果^{8), 11)}によれば、分子容が小さいことに起因して屈折率が高い系はホウ酸塩ガラス系とゲルマン酸塩ガラス系のみであり、高充填性は高屈折率低分散性を生み出し、組成変化に伴う B^{3+} 、 Ge^{4+} の酸素配位数変化と関連づけることができる。

上記以外の酸化物ガラス系では、酸化物ガラスの屈折率は陽イオンの分極率で決まる。ガラスの中範囲構造を無視すれば、屈折率は構成イオンの分極率についての加成則から予想できるはずである。

表1は酸化物ガラスを構成する代表的な陽イオンの半径、電気陰性度及び電子分極率である。陽イオンがNetwork former、Intermediate oxide、Modifierのいずれであるかは酸化物ガラスではイオン結合が主体であることを考慮すると、概ねイオン半径で分類できる。Network formerは通常の溶融法で単独でもバルクガラスを形成するもの、Intermediate oxideは多成分においてのみガラスの骨格を形成するもの、Modifierはある特殊な環境を除いてModifierとして働くものである。

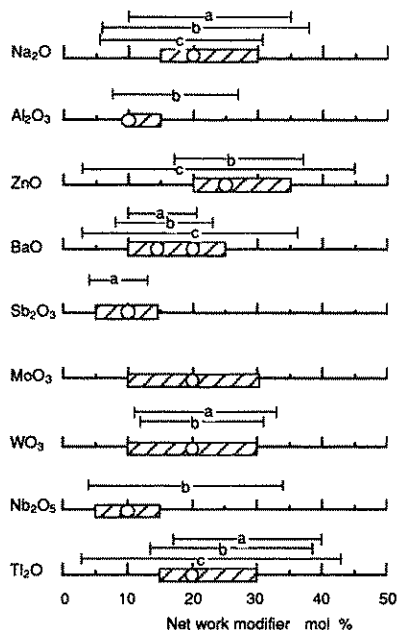
この表より、Lorentz-Lorenz式について加成則が成立すると仮定し、屈折率の測定データから算出される電子分極率⁹⁾のデータの充実していないことが知られる。また、陽イオンが希ガス構造をとらずイオン半径が大きいと同時に電気陰性度も大きい、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} の電子分極率が大きい。したがって、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} や Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} のようにイオン半径と電気陰性度が比較的大きいIntermediate oxideを多く含む酸化物ガラスにおいて、高い屈折率が得られるのではないかと予想することができる。

Table1. Radii, electronegativities and polarizabilities of cations for oxide glasses.

Ion	Radius (Å)	Electronegativity	Polarizability (10^{-24} cm^3)
Cation			
Network former			
B ³⁺	0.21	2.0	0.04
Si ⁴⁺	0.40	1.8	
P ³⁺	0.33	2.1	
Ge ⁴⁺	0.50	1.8	
Intermediate oxide			
Al ³⁺	0.51	1.5	0.07
As ⁵⁺	0.57	2.0	
Te ⁴⁺	0.57	2.1	
Ga ³⁺	0.62	1.6	
Sb ⁵⁺	0.62	1.9	0.3
Ti ⁴⁺	0.68	1.5	
Ta ⁵⁺	0.68	1.5	
Nb ⁵⁺	0.69	1.6	
Modifier			
Li ⁺	0.68	1.0	0.03
Na ⁺	0.97	0.9	0.24
K ⁺	1.33	0.8	1.00
Mg ²⁺	0.66	1.2	0.10
Ca ²⁺	0.99	1.0	0.60
Sr ²⁺	1.16	1.0	0.90
Ba ²⁺	1.36	0.9	1.69
Tl ⁺	1.48	1.8	5.90
Pb ²⁺	1.19	1.8	3.60
Bi ³⁺	0.96	1.9	1.30
La ³⁺	1.14	1.10	

2. 2 テルル酸塩、アンチモン酸塩及び重金属ガリウム酸塩ガラス

筆者らが研究に着手した当時すでにテルル酸塩ガラス⁹⁾および重金属ガリウム酸塩ガラス¹⁰⁾において、屈折率が2以上を示すことが知られていた。これらは表1のIntermediate oxideの条件を満たすガラスである。筆者らは屈折率の波長分散性を基礎データとして世界に提供すべく、高屈折率ガラスの探索を行ったが、結果として大きなバルクガラスが得られた系は現在のところテルル酸塩ガラス及び重金属ガリウム酸塩ガラスに加えて、アンチモン酸塩ガラスだけである。図1、2及び3にテルル酸塩、アンチモン酸塩及び重金属ガリウム酸塩ガラスのガラス化範囲を過去の報告例^{10) - 12)}も含めそれぞれ示した。ガラス化範囲は40gのバッチ



a: A.K. Yakhkind (Ref.9)
 b: W.Vogel et al. (Ref.11)
 c: N. Mochida et al. (Ref.12)
 [Pattern] : present work

Fig.1 Glass-forming regions in binary tellurite systems.

を溶融し、グラファイトモールドに流し込み、バルクガラスが得られた場合とした。また屈折率は○印に示したガラス組成について測定した。アルカリ、アルカリ土類酸化物2成分アンチモン酸塩ガラス¹³⁾は脈理の影響のため信頼性の高いデータが得られなかったため本稿では除外した。テルル酸塩ガラスは網目修飾酸化物(NWM)の量はあまり含むことができないが、アン

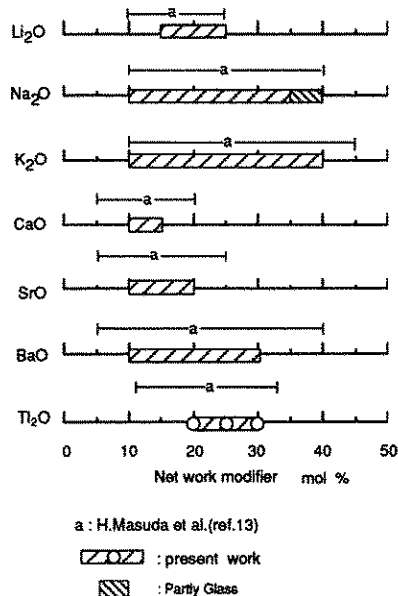


Fig.2 Glass-forming regions in binary antimonate glass systems.

チモン酸塩ガラスと比較してNWMの種類をZnO、MoO₃、WO₃、Nb₂O₅と選択できるガラス系といえる。重金属ガリウム酸塩ガラスではPbOとBi₂O₃を含む系列が他のPbOとTi₂OあるいはBi₂O₃とTi₂Oを組み合わせた系列よりもガラス化範囲が広いことが示される。また、Ga₂O₃の含有量が20mol%と少なく、重金属酸化物の量が80mol%で安定に存在することが特徴的である。

3. 屈折率の波長分散性

図4、5及び6にテルル酸塩、タリウムアン

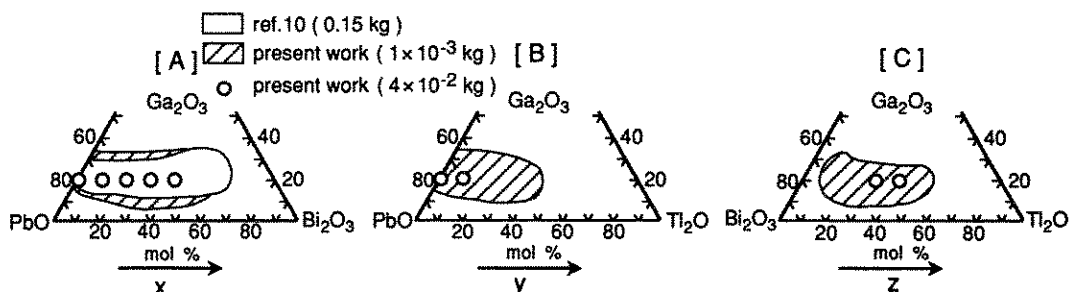


Fig.3 Glass-forming regions in ternary heavy metal gallate systems¹⁶⁾

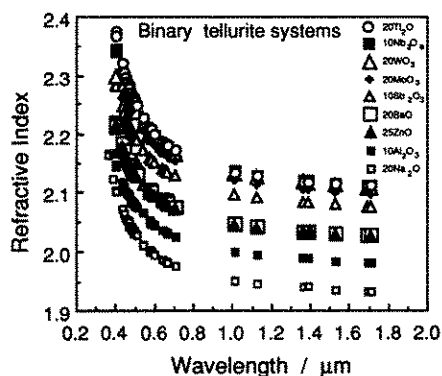


Fig.4 Refractive index versus wavelength for binary tellurite glasses¹⁴⁾.

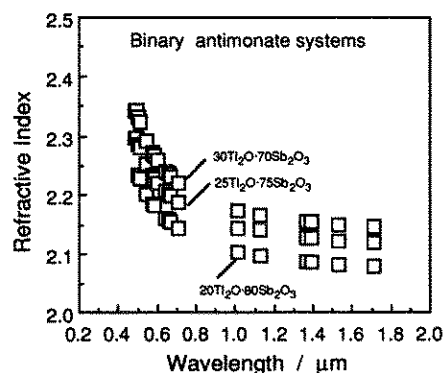


Fig.5 Refractive index versus wavelength for binary antimonate glasses¹⁵⁾.

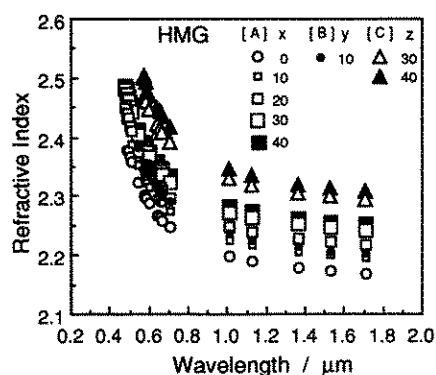


Fig.6 Refractive index versus wavelength for heavy metal gallate glasses¹⁶⁾

[A] series : $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$.

[B] series : $y\text{Tl}_2\text{O}-(80-y)\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$.

[C] series : $z\text{Tl}_2\text{O}-(80-z)\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$.

チモン酸塩、重金属ガリウム酸塩ガラスの最小偏角法により求めた可視～近赤外域における屈折率の波長分散性を示す。屈折率は当研究室でプリズム型に成形し光学研磨したガラス試料について、最小偏角法を用い、小数点以下4または5けたまで測定した^{14) - 16)}。テルル酸塩ガラスは $n_d=1.99942 \sim 2.20592$ の高屈折率高分散性ガラスであることが確認された。タリウムアンチモン酸塩、重金属ガリウム酸塩ガラスの n_d はそれぞれ $2.1814 \sim 2.2655$ 、 $2.29438 \sim 2.49214$ であった。 n_d の大きさはガラス系別にテルル酸塩<タリウムアンチモン酸塩<重金属ガリウム酸塩ガラスの順に序列され、屈折率の高いものほど、高い分散性を示している。

特にガリウム酸ガラスにおいて $80\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ の PbO の一部を Bi_2O_3 に置換することで屈折率は増大している。 $10\text{Tl}_2\text{O}-70\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ を $80\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ 及び $10\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ と比較すると、 Tl_2O の添加により屈折率は増大している。さらに、 Bi_2O_3 と Tl_2O を含んだ系では Tl_2O の量が30, 40mol%と増加すると、屈折率はさらに増大することがわかる。本研究で最も高い屈折率を示したガラス組成は $40\text{Tl}_2\text{O}-40\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ の $n_d=2.4921$ であった。

4. 高分極性陽イオンの電子分極率

表2に本研究のデータを基にLorentz-Lorenz式を用い、算出した高分極性陽イオンの電子分極率を示す。但し、酸素イオンの電子分極率を $6.2^{17)}$ と仮定している。表中の分極率は構造

Table2. Calculated polarizabilities of cations for oxide glasses.

Cations	Polarizability (10^{-24} cm^3)
Te^{4+}	8.45
Ga^{3+}	4.15
Sb^{3+}	20.2
Nb^{5+}	30.86
Tl^+	15.65
Pb^{2+}	6.22
Bi^{3+}	22.7

に依存したガラス中の酸素イオンの種類（架橋酸素であるか、非架橋酸素であるか）に影響されるため、同じイオンでも算出した系で大きく異なる（例えば表1と表2中の Pb^{2+} ）。いずれにしろ、これらのイオンではかなりイオン分極率の高いことが知られる。高屈折率ガラスを得るには1)高分極性のNWFを主体とするガラス、または2)NWFよりも高密度に高分極性のNWMを含むガラスを探索する、という2つの方向が考えられる。この中でNWFとして働く酸化物は Sb_2O_3 のみであるため Nb_2O_5 - Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 - Sb_2O_3 、 Ti_2O - Sb_2O_3 が、最も高い屈折率を示すガラス系であると予想されるが、実測した30 Ti_2O -70 Sb_2O_3 の n_d は2.2655であり、40 Ti_2O -40 Bi_2O_3 -20 Ga_2O_3 の n_d 2.4924には及ばない。Dumbaughら⁽¹⁰⁾は Bi_2O_3 - PbO - CdO - Fe_2O_3 の4元系ガラスで屈折率2.6(± 0.5)を報告している。但し、このデータは浸液法を用いて測定しており、最小偏角法に比べ信頼性に欠ける。高屈折率ガラスの探索にはガラス化するという条件のもとで、より大きな分極性を有する酸化物をできるだけ多く含むガラスを見つけることが大事なようである。

5. おわりに

筆者らの研究成果を基に屈折率の非常に高い酸化物ガラスについて紹介した。高屈折率ガラスにおいても線形屈折率が高いほど概ね3次非線形感受率が高くなる^{(18), (19)}。2次非線形光学特性についても光誘起2倍高調波発生(Photoinduced Second Harmonic Generation)は $\chi^{(2)} = \chi^{(3)} E_{dc}$ ($\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ はそれぞれ2次、3次非線形感受率、 E_{dc} は内部の静電場強度)に従うので⁽²⁰⁾、 $\chi^{(3)}$ の高い高屈折率ガラスが有望であろう。筆者らとしては化学組成の明かなガラスについて正確な基礎データを世界に提供でき、それを皆さんが利用して下されば幸いである。

<謝辞>

本研究の一部は1994年日本板硝子材料科学助

成金によって行われた。ここに特記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 泉谷徹郎, 光学ガラス, 共立出版, 1984.
- 2) 応用物理学会光学談話会編, オプトエレクトロニクス材料と加工技術, 朝倉書店, 1986.
- 3) N. L. Boling, A. J. Glass and A. Owyong, IEEE J. Quantum Electron., QE-14[8]601-608(1978).
- 4) D. W. Hewak and B. N. Samson, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming and D. N. Payne, Electronics Letters, 30[12]968-969(1994).
- 5) S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum Electron., QE-23, 2089-94(1987).
- 6) 三戸貴之, 藤野茂, 武部博倫, 森永健次, J. Ceram. Soc. Japan, 102[12]1163-1167 (1994).
- 7) T. Mito, H. Takebe and K. Morinaga, J. Ceram. Soc. Japan, 103[9]886-890(1995).
- 8) J. R. Tessman, A. H. Kahn and W. Shockley, Phys. Rev. 92[4]890-895(1953).
- 9) A. K. Yakhkind, J. Am. Ceram. Soc., 49[12]670-675(1966).
- 10) W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., 75[9]2315-2326(1992).
- 11) W. Vogel, H. Burger, B. Muller, G. Zerge, W. Muller and K. Forkel, Silikattechnik, 25[6]205-209(1974).
- 12) N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata and S. Shibusawa, Yogyo Kyokaishi, 86[7]316-326 (1978).
- 13) 升田裕久, 太田能生, 森永健次, 日本金属学会誌, 59[1]31-36(1995).
- 14) H. Takebe, S. Fujino and K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc., 77[9]2455-2457(1994).
- 15) S. Fujino, H. Takebe and K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc., 78[5]1179-1184(1994).
- 16) 藤野茂, 武部博倫, 森永健次, J. Ceram. Soc. Japan, 103[4]340-345(1995).

- 17) 安井至, 川副博司, 材料テクノロジー14, 高機能性ガラス, 東京大学出版社, 1985.
- 18) D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borrelli, W. H. Dumbaugh and D. L. Weidman, Appl. Phys. Lett. 54[14]1293-1295(1989).
- 19) J. Yumoto, S. G. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, B. G. Aitken and N. F. Borrelli, Appl. Phys. Lett. 63[19]2630-2632(1993).
- 20) E. M. Dianov, P. G. Kazansky and D. Yu. Stepanov, Sov. J. Quantum Electron., 19[5]575-576(1989).

(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.

故 岡本 勲様を悼む

当ニューガラスフォーラム創立以来、監事として一方ならぬご指導、ご鞭撻を賜ってきた、岡本ガラス社長の岡本勲様が平成7年11月13日急逝されました。突然の訃報にただ驚くのみです。

岡本様にはこの10月に当フォーラムが開催したニューガラス国際シンポジウムにもお元氣な姿を見せて頂き、盛況な様子を喜んで下

さったばかりです。

当フォーラムの運営についても、バブルの最中は若干余裕があったのは事実ですが、世の中は月夜ばかりでなく、やがて厳しい時がやって来るとして堅実な運営をするようにご指導頂いたのが昨日のことに思い出されます。

岡本様本当に有り難うございました。心からご冥福をお祈り申し上げます。

(社団法人ニューガラスフォーラム
専務理事 森川 武)