

ガラスの光学的性質 I.

京都工芸繊維大学 物質工学部門

角野 広平

Optical properties of glasses I.

Kohei Kadono

Division of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

ガラスは、多結晶セラミックスにおけるような粒界が無く、光の波長オーダの範囲で均質であり、等方的である。このため透光性が高い。ガラスの光に対する透明性は、ガラスの成形・加工性ととも、ガラスの材料としての最も重要な特徴の一つといえる。

ここでは、本誌と次号の2回に分けて、このようなガラスの光学的性質についてまとめた。まず、物質の基本的な光学的性質、すなわち光の吸収、散乱、屈折といった現象について、基礎的な取り扱いを簡単に述べる。次に、ガラスについて、そのような現象が、ガラスを構成するイオン（原子）のどのような特性から来ているのかについて述べる。本稿は、文献^{1)~11)}を参考にまとめた(社)ニューガラスフォーラム主催のニューガラス大学院のテキストを基にしている¹²⁾。今回は、光の吸収についてまとめ、次回は、光の吸収（残り）と、散乱、屈折について述べる予定である。ニューガラス大学院では、ガラスの広い意味での非線形光学的な性質についてもふれたが、ここでは紙数の都合

で割愛した。

2. ガラスにおける光の吸収と透過—ガラスによる紫外・赤外吸収—

2. 1 “光”と物質による光吸収

“光”は、電波やX線、 γ 線などと同様、電磁波の一つである。通常、可視光線だけではなく紫外線、赤外線も光の範囲に含める。波長範囲としては、図1に示すようににだいたい $10^2\mu\text{m}$ から10 nm程度、エネルギーにして10 meVから0.1 keV程度の範囲である。それより低エネルギー側は、電波（マイクロ波）、高エネルギー側は、X線になる。可視光の波長は、にだいたい400 nmから700 nmであり、“光”の波長範囲全体から見れば、狭い領域といえる。

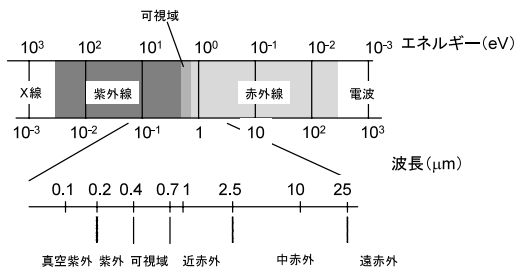


図1 光の波長範囲とエネルギー。ここに示した境界は必ずしも厳密ではない。エネルギー (eV) = $1240/\text{波長 (nm)}$ の関係がある。

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

TEL 075-724-7565

FAX 075-724-7565

E-mail: kadono@kit.ac.jp

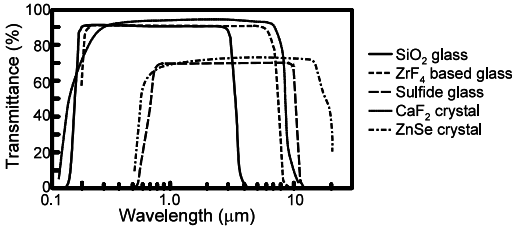


図2 種々のガラス及び単結晶の透過スペクトル。 4,5)

図2に示すようにガラスを含めた誘電体（絶縁体）は、多くの場合、可視光を含む領域で吸収がなく透明であり、その長波長側（赤外域）と短波長側（紫外域）で非常に大きな吸収をもつ。長波長側は、振動励起による吸収、短波長側は、電子励起による吸収である。

ところで、媒質中での電磁波は、Maxwellの方程式(1)に従って伝搬する。ガラスが光に対して等方的であるということは、波長のオーダー範囲で複素屈折率 n が均質、等方的であるということの意味する。

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \end{aligned}$$

ここで複素屈折率 n は、

$$n = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/2} = (1 + \chi)^{1/2} \quad (2)$$

で表される。

2. 2 吸光度, 吸収係数, 屈折率

誘電率 ϵ をもつ媒質中を z 方向に伝搬する電磁波の電場ベクトル E は、Maxwellの方程式から、

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (3)$$

となる。ここで、 k は波数で、真空中の光速 c 、誘電率 ϵ_0 、波数 k_0 とすれば、

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (4)$$

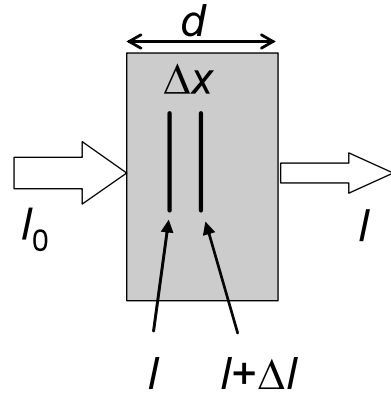


図3 厚さ d の物体による光の吸収。

となる。電場の位相速度を u とすれば、媒質の複素屈折率 n は、 u と光速 c の比で定義される。

$$u = \frac{\omega}{k}, \quad n = \frac{c}{u} \quad (5)$$

また、誘電率は一般に複素数であり、次式より屈折率も複素数になるから実部と虚部に分けて、

$$n^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

$$n = \eta + i\kappa \quad (7)$$

ここで、 η を屈折率 (Refractive index), κ を消衰係数 (Extinction coefficient) とよぶ。これを(3)式に代入して、

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\eta + i\kappa) \frac{\omega}{c} z - i\omega t} = E_0 e^{i\omega \left(\frac{\eta}{c} z - t \right) - \frac{\omega \kappa}{c} z} \quad (8)$$

となる。光の強度 I は、

$$I = |E|^2 = |E_0|^2 e^{-\frac{2\omega \kappa}{c} z} = |E_0|^2 e^{-az} \quad (9)$$

$$a = 2 \frac{\omega \kappa}{c} \quad (10)$$

a は吸収係数と呼ばれる。試料の厚さを d 、入射光強度 I_0 とすれば、試料表面での反射（後述）を無視すれば、透過する光の強度 I は、

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (11)$$

となる。

この式は、図3に示すように、物質と光の相互作用に関して、より現象論的な取り扱いでも導き出すことができる。すなわち、厚さ d の物体に強度 I_0 の光が入射すると考える。物体中 $x, x+\Delta x$ での光の強度を $I, I+\Delta I$ とすれば、吸収による光強度の変化 ΔI は、距離 Δx に比例するから、 $\Delta I = -a I \Delta x$ と表される。これを $x=0$ から d まで積分することによって式(11)が得られる。

透過率 T (%), 吸光度 A は、

$$T = 100 \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

$$A = \ln \frac{100}{T} = ad \quad (13)$$

で表される。吸収係数 a は、単位長さあたりの吸光度になる。また、光学密度 (Optical density) OD は、次式で定義される。

$$OD = \log \frac{100}{T} \quad (14)$$

$$a = OD/d \quad (15)$$

で、 a を吸収係数とし、 OD を吸光度ということもある。

光通信の分野では、透過損失 (Transmission loss) を表す単位として dB (デシベル) を用いる。

$$Loss \text{ (dB)} = 10 \log \frac{I}{I_0} = 10 OD \quad (16)$$

透過光が入射光の $1/10, 1/100, 1/1000$ になった場合、それぞれ損失は、10 dB, 20 dB, 30 dB となる。

2. 3 紫外吸収

短波長側の吸収端は光のエネルギー E に対して式(17)に従って変化することが知られている (Urbach 則)。

$$a(E, T) = a_0 \exp\left(\sigma \frac{E-E_0}{kT}\right) \quad (17)$$

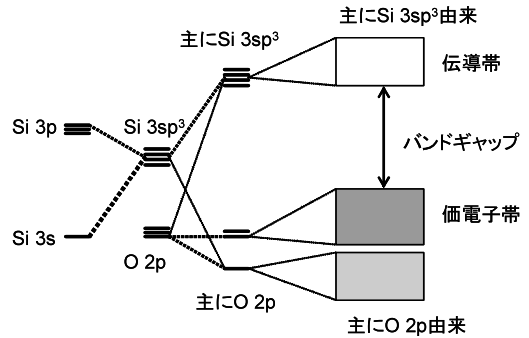


図4 Si-O結合の分子軌道から導かれるバンド構造.³⁾

ここで、 $a(E, T)$ は吸収係数である。

電子遷移について説明するために、シリカガラスの電子構造についてSiとOの結合をもとに簡単に説明する。図4にSiとOの分子軌道による結合の様子を示した⁵⁾。分子軌道は、結合に関わる各原子からの原子軌道の重ね合わせで原子軌道と同じ数だけ形成される。固体を、多くの原子が結合した巨大な分子と考えると、分子軌道の数は一アボガドロ数程度で、それぞれのエネルギー差は極わずかとなりほぼ連続した“バンド構造”を形成することになる。電子が満たされたバンドを充満帯、電子がないバンドを伝導帯と呼ぶ。充満帯の中でエネルギーが上のバンドを特に価電子帯とよぶ。光による価電子帯から伝導帯への電子励起が短波長側の吸収の原因である。従って、短波長側の吸収端は、伝導帯と価電子帯のエネルギー差によって決まる。図5にいくつかの酸化ガラスの紫外透過スペクトルを模式的に示した⁷⁾。

価電子帯、および伝導帯のエネルギーの低いバンドを形成する主な原子軌道は、シリカの場合、図4から分かるようにそれぞれOの2p, Siの3sp³混成軌道である。このことは、すなわち、シリカが、近似的にSi⁴⁺とO²⁻のイオンから成り立っているイオン性化合物であると考えられることを意味する。シリカと同じように、化合物(ガラス)を構成する原子間の結合がイオン性であると近似できる場合、価電子帯は主に陰イオンの満たされた最外殻原子軌道か

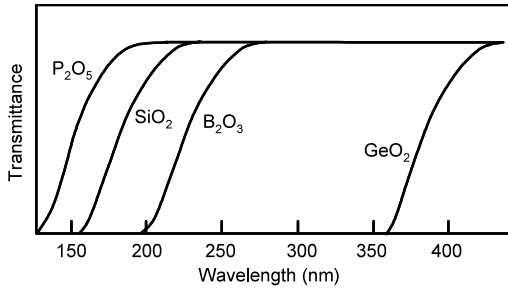


図5 酸化ガラスの紫外域での透過スペクトル（模式的な図）.⁷⁾

らなり、伝導帯のエネルギーの低い方のバンドは、陽イオンの空軌道からなる。従って、バンドギャップの大きさは、ガラスを構成するイオンに大きく依存し、陰イオンについて言えば、概ね、 F^- , O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} の順に小さくなる（この順に最外殻の電子のエネルギーは高くなる）。バンドギャップの大きさは陰イオンの種類だけではなく陽イオンの種類にもよる。

シリカガラスにアルカリ化合物などのガラス修飾剤が添加されると非架橋酸素が導入される。非架橋酸素の2p軌道は架橋酸素の2p軌道より高エネルギー側に形成され、多くの非架橋酸素が導入されるとそれはバンドを形成し、価電子帯を高エネルギー側に引き上げる。一方、アルカリイオンのns空軌道は伝導帯より低いエネルギー帯を形成する。従って、アルカリ化合物が導入されるとエネルギーギャップが小さくなるので、短波長側吸収端は長波長側にシフトする。

pブロックの重い元素In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Teが低原子価のイオンすなわち, In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Te^{4+} としてガラスに導入されると、それらのイオンの孤立電子対が占めるns軌道は、非架橋酸素の2p軌道よりも高エネルギー側に準位を形成する。また、約5 eV上に空のnp準位が形成されるので、強いs-p許容遷移が顕れる。このため、これらの低原子価イオンを含むガラスの紫外吸収端は長波長側

にシフトする。その吸収端の裾が可視域にも達することもあり、ガラスは薄い黄色ないし黄色に着色する。

また、原料に含まれる不純物などとして遷移金属イオンがガラス中に導入される場合がある。それらは、後で述べる同一イオン内での電子遷移(d-d遷移)の他に、周りの陰イオンとの間での電荷移動遷移による吸収を近紫外域にもつ。これらの遷移は、d-d遷移に比べて強く、不純物の濃度が高く、ガラスが厚い場合は、紫外域の吸収端を決定することがある。

2.4 赤外吸収

紫外域の吸収が電子励起によるものであるのに対して、赤外域の吸収はガラスを構成するイオン間の振動の励起による。イオン間の振動の振動数 ν は、結合を調和振動子で近似すれば、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (18)$$

で表される。ここで k はバネ定数(力の定数)、 μ は換算質量で、陰イオン、陽イオンの質量をそれぞれ m_a , m_c とすれば、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_c} \quad (19)$$

となる。図6に示すように、陰イオンが酸化イオンからハロゲン化物イオンへ変わると価数が減るので結合強度、すなわち力の定数 k は減少し、 ν は小さくなる。また、イオウ以下のカルコゲン元素、塩素以下のハロゲン元素に置き換わると m_a が大きくなるのでこの場合も ν は小さくなる。表1にいろいろなガラスの最大伸縮振動エネルギーを示す。赤外域の吸収端は、この最大振動エネルギーの伸縮振動も含めて他の伸縮振動、さらには変角振動など複数のモードの振動が励起される多フォノン吸収によって決まり、概ね表1の順で長波長側にシフトする。

最近、赤外線カメラやセンサなど赤外線を用

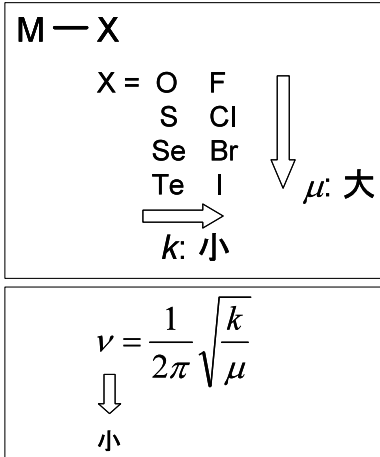


図6 ガラスを構成するイオン間の振動。

表1 種々のガラスの大きな最大伸縮振動エネルギー⁷⁾

ガラス系	結合	振動エネルギー (cm ⁻¹)
ホウ酸塩系	B—O	1400
リン酸塩系	P—O	1200
ケイ酸塩系	Si—O	1100
ゲルマン酸塩系	Ge—O	900
テルライト系	Te—O	700
ZrF ₄ 系	Zr—F	500
硫化物系	Metal—S	350
ZnCl ₂ 系	Zn—Cl	300

いた機器の普及が進んでいるが、それらの光学系に使用可能な10 μm以上の遠赤外線を透過することができるガラス系としては、フッ化物以外のハロゲン化物ガラス、セレン、テルルを主成分としたカルコゲン化物ガラスに限られる。(但し、ハロゲン化物ガラスは耐熱性、耐水性等の点から実用的ではない。) 図7にカルコゲン化物ガラスおよびシリカガラス、フッ化物ガラス(ZBLAN)の透過スペクトルを示した。

他の振動励起による吸収としては、ガラス中にしばしば不純物として含まれるOH基の伸縮振動による3600 cm⁻¹ (2.7 μm) 付近の吸収が重要である。

(次号に続く。)

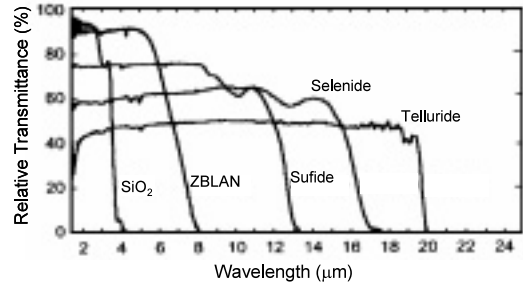


図7 種々のガラスの赤外域透過スペクトル。¹³⁾

参考文献

- 1) ガラスハンドブック 作花濟夫他編集 朝倉書店 (1975).
- 2) ガラスの事典 作花濟夫編集 朝倉書店 (1985).
- 3) 高機能性ガラス 安井至, 川副博司著 東京大学出版会 (1985).
- 4) ニューガラスハンドブック ニューガラスハンドブック編集委員会編 丸善 (1991).
- 5) Fluoride Glass Fiber Optics, ed. by I. D. Aggarwal, et al., Academic Press, Inc. (1991).
- 6) ガラス工学ハンドブック 山根正之他編集 朝倉書店 (1999).
- 7) Optical Properties of Glass, ed. by D. R. Uhlmann, et al., The American Ceramic Society, Inc. (1991).
- 8) Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, 2nd ed., ed. by M. J. F. Digonnet, Marcel Dekker, Inc. (2001).
- 9) Introduction to Glass Science and Technology, 2nd ed., J. E. Shelby, "Optical Properties (Ch. 10)," The Royal Society of Chemistry (2005).
- 10) 柳田裕昭 ニューガラス大学院基礎課程テキスト 5. ガラスの光学的性質 (2006).
- 11) 光物性の基礎と応用 光物性研究会組織委員会編 オプトロニクス社 (2006).
- 12) 角野広平 ニューガラス大学院基礎課程テキスト 6. ガラスの光学的性質 (2006).
- 13) Zakery and S. R. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review," J. Non-Cryst. Solids, 330, 1-12 (2003).

(本文で参考もしくは引用した図は、筆者の責任で一部変更しています。)