

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・リモージュ大学<sup>2</sup>) ○加藤健太<sup>1</sup>・早川知克<sup>1</sup>・Jene Rene Duclère<sup>2</sup>・Phillipe Thomas<sup>2</sup>○K.Kato<sup>1</sup>・T.Hayakawa<sup>1</sup>・J.R.Duclère<sup>2</sup>・P.Thomas<sup>2</sup>

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【緒言】テルライトガラスは低融点、広い光学窓、高屈折率、優れた非線形光学特性および低いフォノンエネルギーなど優れた特徴があり、光を光で制御する全光スイッチ等への応用が期待されている。これまで本研究室は2成分系である80TeO<sub>2</sub>-20Ag<sub>2</sub>O ガラスが赤色を呈し、高い三次非線形光学特性を持つことを報告してきた[1]。本ガラスはアルミナ坩堝でのみ作製可能で白金坩堝で作製した場合はガラス化が大変困難なことが分かっている。そこで、本研究では、80TeO<sub>2</sub>-20Ag<sub>2</sub>O ガラスに三次非線形光学特性を強めると期待されるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し、得られたガラスの構造と光機能性の関係について調査することを目的とした。また、アルミナ坩堝および白金坩堝で同組成のガラスを作製し、ガラス構造と光学特性を調べたので報告する。

【実験方法】ガラス組成が75TeO<sub>2</sub>-20Ag<sub>2</sub>O-5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)(TABとする)になるように原料粉末であるTeO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O、およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合した。坩堝にはアルミナ坩堝および白金坩堝を用い、大気中、850°Cで30分間熔融した。融液は100°Cに温めておいた真鍮製の金型に流し込み、室温まで冷却させた後、両面に光学研磨を施した(それぞれ、Al-TAB, Pt-TABとする)。作製した試料については、紫外可視分光法(UV-Vis)およびエリプソメーターで吸収スペクトルと屈折率、アルキメデス法で密度、ラマンスペクトルからガラス構造を評価した。

【結果と考察】Fig.1 および Fig.2 に Al-TAB ガラスおよび Pt-TAB ガラスの試料写真、吸収スペクトルの Tauc プロット[2, 3]により得られた直接許容遷移型の光学バンドギャップエネルギー $E_g^{opt}$ 、ラマンスペクトルおよび TeO<sub>2</sub> ガラスのガラス構造(A, B [Te-O-Te], C, D [TeO<sub>4</sub>], E [TeO<sub>3+1</sub>], F [TeO<sub>3</sub>])へ割り当てた波形分離結果を示す。Al-TAB ガラスは赤色、Pt-TAB ガラスは黄色を呈した。

$E_g^{opt}$ の値はAl-TAB ガラスでは2.38eV、Pt-TAB ガラスでは3.03eVであり、Pt-TAB ガラスの方が $E_g^{opt}$ が高くなることが分かった。これは、Al-TAB ガラスに坩堝成分が混入した、または、ガラス融液と坩堝の接触面でガラスの微細構造を決める反応が起こったためであると考えられる。Table 1 に両ガラスの密度 $\rho$ 、屈折率 $n$ 、および[TeO<sub>4</sub>]、[TeO<sub>3+1</sub>]、[TeO<sub>3</sub>]構造および[Te-O-Te(Bi, Ag)]結合の割合を示す。密度および屈折率はPt-TAB ガラスの方が大きくなることが分かった。また、両ガラスではラマンスペクトルの形状に大きな違いは見られず、主に[TeO<sub>3+1</sub>]中間構造からなるガラスであることが分かったが、細かく比較すると[TeO<sub>4</sub>]構造の割合はPt-TAB ガラスの方が高く、Te-O-Te(Bi, Ag)結合の割合はAl-TAB ガラスの方が高いことが分かった。以上のように白金坩堝を用いた場合でも、TeO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O ガラスにBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5mol%程導入することで、ガラス化が容易になることが分かった。これはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がネットワークフォーマーになり、[TeO<sub>4</sub>]構造が増え、密度および屈折率が大きくなったためであると考えられる。一方、Al-TAB ガラスでは、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加のものに比べてTe-O-Te(Bi, Ag)結合の割合(ガラスの連結性)が高いため、三次非線形光学特性が高くなることが期待される。

Table 1. Ratio of TeO<sub>2</sub> unit structures of Al-TAB and Pt-TAB Glass.

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$n$	TeO <sub>4</sub> (%)	TeO <sub>3+1</sub> (%)	TeO <sub>3</sub> (%)	Te-O-Te(Bi, Ag) (%)
Al-TAB	6.20	2.01	24.2	72.3	3.5	31.2
Pt-TAB	6.37	2.09	32.6	64.2	3.3	26.4

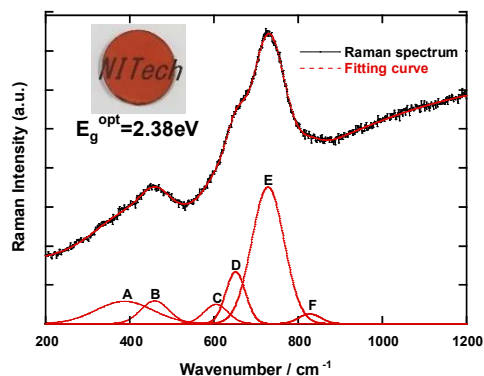


Fig1. Raman spectrum and deconvoluted Gaussian functions of Al-TAB glass.

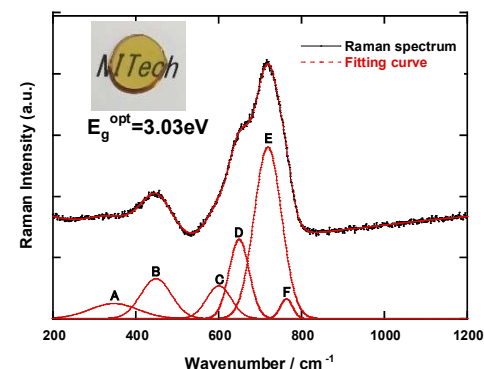


Fig2. Raman spectrum and deconvoluted Gaussian functions of Pt-TAB glass.

## 【参考文献】

[1] K. Kato, T. Hayakawa, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **431** (2016) 97-102.[2] I. Herraiz-Cardona, et al., *Electrochim. Acta*, **113** (2013) 570-574.[3] N. Chribi, M, et al., *Alloys Compd.* **622** (2015) 333-340.