

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・リモージュ大学/SPCTS<sup>2</sup>) ○上野拳一朗<sup>1</sup>・早川知克<sup>1</sup>・J.Duclère<sup>2</sup>・M.Colas<sup>2</sup>・P.Thomas<sup>2</sup>

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【緒言】テルライト(TeO<sub>2</sub>)系ガラスは、広い光学窓(400-3000nm)および低フォノンエネルギー(600-750cm<sup>-1</sup>)を持ち、融点が低く化学的安定性が高い。また、高い屈折率(2.0以上)および3次非線形光学特性を有しており、これらの優れた特性から非線形光学デバイスへの応用が期待される材料である[1]。また、TeO<sub>2</sub>系ガラスにGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>Oを添加することでガラスの熱安定性が向上することが示唆されていることからファイバーレーザー等への応用が期待されている[2]。そこで本研究では2成分TeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TG)ガラス, 3成分TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TKG)ガラスおよびそれらにNd<sup>3+</sup>イオンを添加したガラスを作製し、熱特性やガラス構造, 光学特性を調査したので報告する。

【実験方法】熔融急冷法にて試料となる2成分(100-x)TeO<sub>2</sub>-xGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([TGx]と表記する)および3成分75TeO<sub>2</sub>-12.5K<sub>2</sub>O-12.5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TKG12.5)を作製した。初めに原料であるTeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を秤量, 混合し, Pt坩堝で850°C/1時間溶融した(15分毎に攪拌)。その後300°Cに温めた真鍮製鑄型に流し出し, 一旦室温まで放冷した後にそれぞれの試料のガラス転移温度(Tg)の10°C低い温度でアニールを行った。特性評価については示差走査熱量測定(DSC)で熱特性, ラマンスペクトルからガラス構造を評価し, Nd<sup>3+</sup>イオンを添加した試料についてはフォトルミネッセンス測定(PL)により蛍光特性を評価した。

【結果・考察】Fig.1(a)-(f)にTGxに対して行ったDSCの結果, Fig.2にTgと結晶化温度(Tc)をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量に対してプロットしたグラフを示す。TgおよびTcさらに, ガラスの熱安定性を表す $\Delta T=T_c-T_g$ はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の増加と共に増加したことが分かった。TG25中のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の半分をK<sub>2</sub>Oに置換した75TeO<sub>2</sub>-12.5K<sub>2</sub>O-12.5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TKG12.5)に対して行ったDSCの結果をFig.1(g)に示す。結晶化ピークが見られないことからK<sub>2</sub>Oを共添加したことによってさらにガラスの熱安定性が向上したことが分かった。Table 1にラマンスペクトルから得られたガラス中の[TeO<sub>n</sub>]構造の割合を示す。x=10以上のTGxにおいてGa添加と共に[TeO<sub>4</sub>/GaO<sub>4</sub>]および[Te-O-Te(Ga)]が増えたことにより連結性が増加し, 熱安定性が向上したと考えられる。一方, TKG12.5では[Te-O-Te(Ga)]の割合が約半分になり連結性が減少したが, 依然として[TeO<sub>4</sub>/GaO<sub>4</sub>]の割合が高いために結晶化が抑制されたと考えられる。Fig.3にNd<sup>3+</sup>添加TKG12.5ガラスの蛍光スペクトルを示す。Nd<sup>3+</sup>による<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>の強い発光がそれぞれ900nm, 1060nm, 1340nm付近に観測され[3], 本ガラスはレーザー母材として有用であることが分かった。

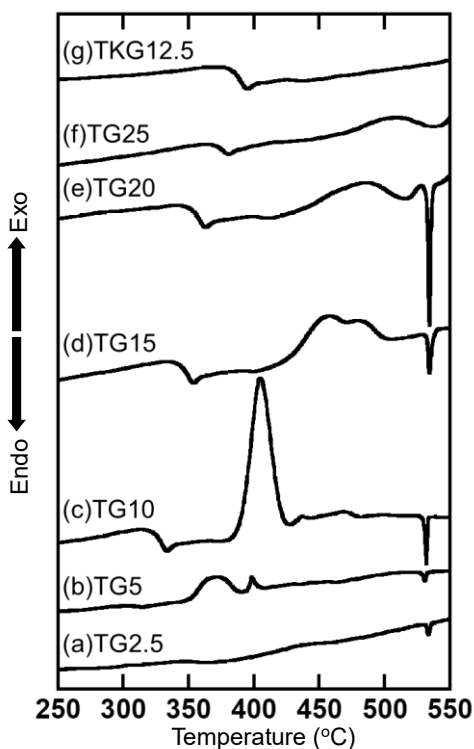


Fig.1 DSC curves of (a)-(f) TGx and (g) TKG12.5 glasses.

Table 1. Ratio of [TeO<sub>n</sub>] unit structures and [Te-O-Te(Ga)].

Sample	TeO <sub>4</sub> /GaO <sub>4</sub> (%)	TeO <sub>3+1</sub> (%)	TeO <sub>3</sub> (%)	Te-O-Te(Ga) (%)
TG2.5	97.1	1.5	1.4	38.6
TG5	46.3	53.7	0	67.0
TG10	38.2	61.8	0	66.7
TG15	47.8	29.6	22.6	72.0
TG20	51.9	34.0	8.5	66.9
TG25	50.7	30.0	10.7	80.1
TKG12.5	64.3	35.7	0	35.8

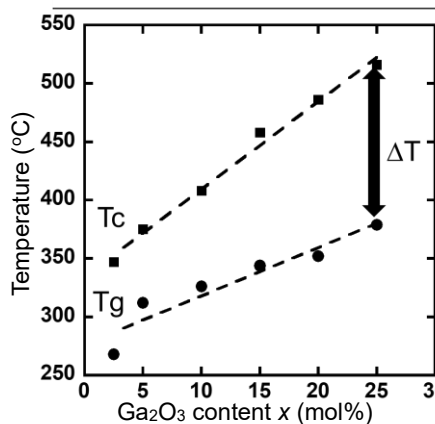


Fig.2 Glass transition temperature (Tg) and crystal temperature (Tc) of TGx as a function of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content x.

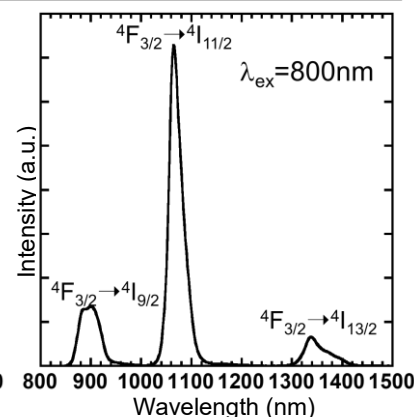


Fig.3 PL spectrum of Nd<sup>3+</sup> doped TKG12.5.

【参考文献】 [1] N. Ghribi, M. Colas, et al., *J Alloy Compd.* **622** (2015) 333. [2] M.Colas, P.Charton, et al., *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2803. [3] N.Jaba, A.Kanoun, et al., *J.Phys.*, **12** (2000) 7303.