



Ag 含有ガラスの局所構造解析

山本勝宏，早川知克，林好一
名古屋工業大学 材料科学フロンティア研究院 (FRIMS)

キーワード：Ag 含有テルライトガラス，非線形光学，EXAFS，二体間分布関数

1. 背景と研究目的

酸化テルル TeO_2 を主成分とするテルライト系ガラスは化学的に安定で、線形屈折率、3次非線形光学感受率が高くかつ低融点であることから次世代光機能性ガラスとして注目を浴びている^{1,2}。本研究で取り上げる $\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ を成分とするガラスは坩堝の選択や設定する熔融時間により異なる光学的バンドギャップ E_g を示し、同一成分で赤色 ($E_g \sim 2.0\text{eV}$) から黄色 ($E_g \sim 2.7\text{eV}$) まででバンド構造を制御することができる¹。これはアルミナ坩堝使用の場合のみ可能で、白金坩堝ではガラスは常に黄色く着色する。これは少量の Al_2O_3 成分を入れた場合も同様である。 $[\text{AgTeO}_3\text{H}_2]^+$ クラスタでの第1原理計算では $\text{Ag}^+-\text{TeO}_3^{2-}$ の HOMO-LUMO エネルギーが両者の相対距離に強く依存し、Ag の d 電子が酸素元素を介して Te へ電荷移動することがガラスの E_g を決定づける要因であることが示唆された。しかしながら実験的証拠が未だ得られないままである。そこで今回あいちシンクロトロン光源を用いた Ag-XAFS 実験により Ag から見た最近接原子及びそれとの距離についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験内容

ガラス組成は $20\text{Ag}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (mol%) としアルミナ坩堝で所定時間熔融することにより異なる着色のガラス (red-alumina-AT, yellow-alumina-AT) を作製した。それぞれの光学的バンドギャップ E_g の値は 2.07eV , 2.60eV である。これらのガラスには坩堝より $2.8\text{mol}\%$ 程の Al_2O_3 成分が混入していることが分かっている。また、白金坩堝で $2.5\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した $20\text{Ag}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ ガラス ($E_g=2.67\text{eV}$; yellow-pt-AT) も作製した。標準試料には Ag_2O を用いた。試料はすべて粉末状にし 100mgBN 粉末に対して試料を $90\sim 95\text{mg}$ ほど混ぜてメノウ乳鉢で 20min 混合を行ったものをプレス機でペレット化し透過法にて Ag-XAFS 実験 ($E_0=25.5\text{keV}$) を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に EXAFS フーリエ変換スペクトルを示す。位相シフト補正前の解析中のデータではあるが、 1.6Å 近傍に Ag-O に対応する原子分布が存在し、第2配位圏には 2.6Å 近傍に原子 (Te, Ag 等) が分布していることが分かった。Ag-O 間距離に着目すると、黄色く着色したガラスは坩堝の種類に関わらず 1.67Å 程度の値であり、一方、赤く着色したガラスは 1.64Å 程度と距離が短くなっていることを見て取ることができた。本結果は E_g とガラス構造との関係を示す初めての結果であり、非線形ガラス材料研究開発に道を拓く知見である。

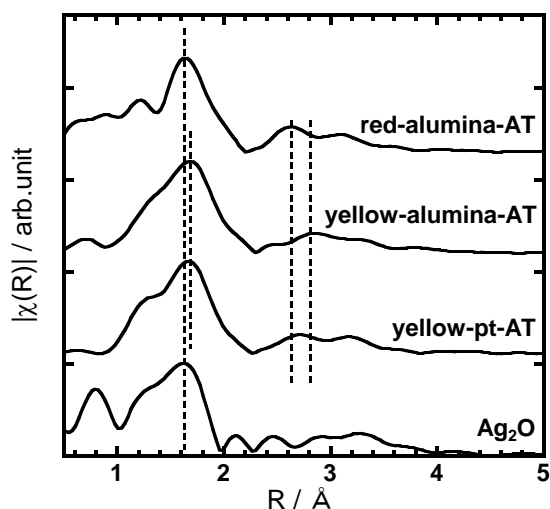


Fig.1 FT-EXAFS spectra of red- and yellow-colored $20\text{Ag}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses synthesized with different crucible (Alumina, Pt). The data were offset for eye-guide.

4. 参考文献

1. K.Kato, T.Hayakawa, Y.Kasuya, P.Thomas, *J.Non-Cryst. Solids*, 431 (1), 97-106 (2016).
2. M. Shimoda, M. Uchida, T. Hayakawa, P. Thomas, *Ceram. Int.* 43 (3), 2962-2968 (2017).