



## 遷移金属含有テルライトガラスの構造解析 1

早川知克<sup>1,2</sup>, 細川七海<sup>1,2</sup>, 山本勝宏<sup>1,2</sup>, 林好一<sup>1</sup>

1 名古屋工業大学 材料科学フロンティア研究院 (FRIMS)

2 名古屋工業大学 生命・応用化学科

キーワード：テルライトガラス, 3次非線形光学特性, 酸化銀, 酸化ビスマス

### 1. 背景と研究目的

酸化テルル  $\text{TeO}_2$  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<sup>1,2</sup>。単結晶と同等の特性を有し又ファイバー化も可能なガラスの開発は困難を極めるものであるが、近年、酸化銀  $\text{Ag}_2\text{O}$  や酸化ビスマス  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含んだテルライト系ガラスが高い非線形光学特性を有することが分かってきた。この材料系では  $\text{Ag-O-Te}$  間の距離が変化することで光学的バンドギャップが低下すると理論的に予測されている。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加の有効性は最近の研究成果であるが、 $\text{Bi}$  がガラス構造にどのように関与しているか、非線形光学特性と構造との関係はよく分かっていない。そこで、放射光を用いた  $\text{Bi}$  周りの2体間分布関数の評価が不可欠であると考えた。今回、 $\text{Bi}$  元素の XAFS 実験を行ったので報告する。

### 2. 実験内容

試料は  $(80-x)\text{TeO}_2-20\text{Ag}_2\text{O}-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x=5, 12.5$ ) の2試料である。テルル酸を  $550^\circ\text{C}$  で加熱することで得た  $\text{TeO}_2$  と  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を所定量、秤量し、混合粉末を Pt 坩堝で  $800^\circ\text{C}$ , 30min で溶融し真鍮型に流し込んでガラスを得た。得られたガラスは両面研磨を行い、密度、屈折率、光学的バンドギャップの評価を行った。XAFS 測定ではあいち SR センターの BL11S2 ビームラインにて  $\text{Bi}$  の L III 吸収端を用いた。解析では Athena にて EXAFS 振動を抽出し、Artemis にて FEFF8 により位相因子・散乱振幅の補正を行い、 $\text{Bi}$  の第1近接構造について調査した。

### 3. 結果および考察

図1に各試料の  $\text{Bi}$  周りの動径分布関数(位相補正前)を示す。解析の結果、最近接には酸素  $\text{O}$  が配位し  $\text{Bi-O}$  距離は  $x=5$  で  $2.227 \pm 0.015 \text{ \AA}$ ,  $x=12.5$  では  $2.204 \pm 0.015 \text{ \AA}$  であることが分かった。標準試料  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi-O}$  距離  $2.156 \pm 0.013 \text{ \AA}$ ) に比べていずれも結合距離は長く、これは比較的緩い構造をもつガラス内の  $\text{Bi-O}$  距離に特有なものと考えられるが、この距離は  $\text{Bi}$  添加量により変化し、 $x=12.5$  では  $x=5$  よりも1%ほど近い距離にいることが分かった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加量が少ないガラスでは Pt 坩堝の試料では黄色く着色 ( $x=5$ ;  $E_g=2.9\text{eV}$ ) するが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 12.5% まで高めると光学的バンドギャップが低下し赤く着色 ( $E_g=2.2\text{eV}$ ) する。この変化は3次非線形光学感受率にも影響し、赤いガラスのほうが大きな値を持つことが示唆されるデータが得られている。このような現象は  $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$  系に特有な挙動であり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  も添加することにより  $\text{Bi-O}$  距離に関連してガラスの光学的バンドギャップが制御されるという知見を得ることができた。

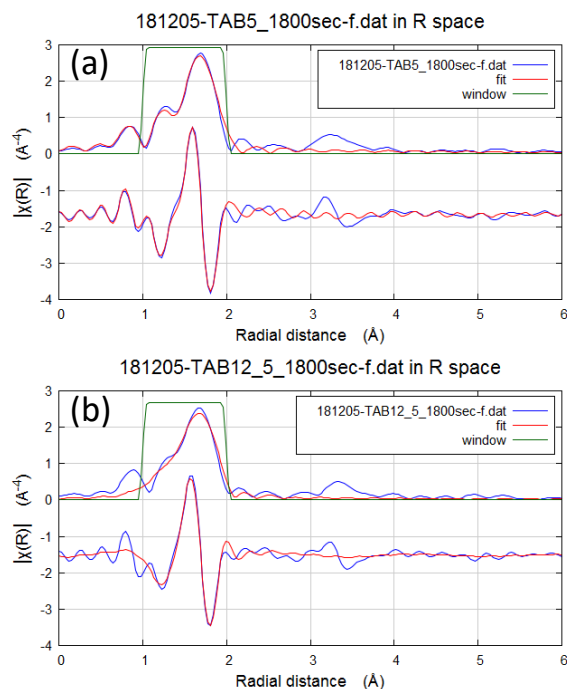


Fig.1 Radial distribution function around Bi for  $(80-x)\text{TeO}_2-20\text{Ag}_2\text{O}-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ((a) $x=5$ , (b) $12.5$ ) glasses synthesized with Pt crucible.

### 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).