特別講演

ガラスの研究における最近の話題

三浦 嘉也*

Trends of New Glasses

Yoshinari MIURA

Abstract: The optoelectronics technology will play an important role in the progress of hardware technology.

Glasses have long been used as a linear optical material before the discovery of lasers. However, with the availability of very high intensity laser light, the refractive indices of glasses are now known to exhibit reversible changes as a function of intensity (nonlinear optical property NLO). Glassy materials are one of those candidates for photonic switches because of their (1) ease of fabrication, (2) high transparency, (3) fast switching time, and (4) high chemical and thermal stabilities.

Main interests in the research are that NLO glass has the potential to become a key material of all-optical switching devices which operate in picosecond or sub-picosecond response time, three orders of magnitude shorter than that of the limit attained by electronic switching devices. Using all-optical switches, optical parallel data processing systems and optical time domain multiplexing transmission systems will be developed in the future.

Here, theory and applications of nonlinear optics were reviewed briefly, and the nonlinear optical properties of the glasses doped semiconductor were mentioned. Other optical properties like upconversion, photochromism and photoconduction were also reviewed.

1. はじめに

15年程前、ファインセラミックスを始めとする新素材ブームが起こり、ニューセラミックスやニューガラスの研究が始まった。原料の高純度化・粒径の制御・ゾーゲル法など製造方法の工夫等によって、その物質が本来持っている特性をファイン化した材料の作製が可能となり、エンジニアリングセラミックス、エレクトロセラミックスや光機能性セラミックス・ガラス等として応用されてきた。また、1986年には高温超伝導酸化物が見い出され、まさにフィーバー的に研究が進んできた。これら新素材ブームおよび超伝導フィーバーによって、セラミックスを研究対象にする研究者の数は飛躍的に増加した。また、新しい研究対象で用いられた研究手法がトランジショナルなセラミックス分野にフィードバックさ

れ、セラミックス分野全体の研究レベルの向上に繋がって行った。

本解説は、ガラスについての最近の話題と我々の研究室で行っている研究の一端を紹介したものである。

2. セラミックスの機能の多様性

セラミックスは、ガラスと単結晶以外は微結晶の集合体であり、その存在状態は焼結体、薄膜、粉体など多様であり、粒子、粒界、空隙、介在物が分布した構造を持つのが特徴である。それ故、一つの多結晶集合体の性質は、結晶本来の物性に支配されるのはもちろんであるが、同時に粒子界面の性質に大きく依存することになり、物性値が作成条件で大きく変わる原因ともなる。結晶粒子集合体の微構造を精密に制御し、焼結体の特質を十分に活用しようとしたのが、いわゆるファインセラミックスと呼ばれるものである。セラミックスでは同一物質であっても材料形態によって発現する機能が異なる。その典型的な例をアルミナについて示す(Fig. 1)¹⁾。単結晶化したものは、透光性、熱伝導性等を利用して人工

1993年8月25日受理

* 岡山大学工学部精密応用化学科

Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tshushima-naka, Okayama 700

Fig. 1 Relations between function and apparent form for Al_2O_3 ¹⁾.

宝石、ルビーレーザー等に利用される。焼結助剤として MgO を用いた焼結体は、耐腐食性、透光性、耐熱性を利用して高圧ナトリウムランプ照明管、人工歯根、炉芯管等に用いられる。繊維化したものは高温断熱保温材等に利用される。以上のように化学組成は Al_2O_3 であるが、形態によってその性質や用途は全く異なっている。

3. 機能性ガラス市場の現状と将来

ガラス材料は、粒界のないアモルファス固体として他のセラミックスにはない特殊性を持っているので、これを利用した光学・エレクトロニクスなどに用いられる機能性ガラスが開発されている。Table 1 は、(株)ニューガラスフォーラムがニューガラスの現状と将来予測をまとめたものである²⁾。ニューガラスの市場は2000年に1兆6000億円に達すると見通しており、年率11.6%で成長する。特に著しい成長が予測されるのは磁気ディスク基板である。小型ハードディスクの普及に伴って成長が期待される。ガラスの表面平滑性を利用すると高密度記録が可能になり、装置のダウンサイジングに有利となる。ディスプレイ用ガラスも伸び率が著しいが、液晶ディスプレイ装置の普及と同歩調をとると期待できる。2000年における光学用ニューガラスとエレクトロニクス用ニューガラスの市場合計は1兆4000億円で、全体の9割近くを占めることになる。これら各材料についての紹介は種々の優れた解説記事が公にされているし、最近では“セラミックス誌”に特集されている³⁾のでこれらを参照されたい。以下では特に興味のあるテーマと我々の研究室での研究例を紹介する。

4. 非線型光学ガラス

物質に光が入射すると、光の持つ電場 E によって物質に分極 P が生じる。

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots \quad (1)$$

Table 1 Trend of new glass in commercial use²⁾.

機能別分類	1991 年 (億円)	2000 年 (億円)	伸び率 (%)
I. 光学的機能	4375	9060	8.4
1) 通信用光ファイバー	895	1790	8.0
2) バンドルファイバー	338	570	6.0
3) 微小光学素子	581	1160	8.0
4) 屈折率分布ガラス	84	150	6.7
5) IC フォトマスク	1200	2100	6.4
6) 選択吸収反射ガラス	705	1270	6.8
7) 光センサー	147	550	15.8
8) その他	425	1470	14.8
II. 電気・電子的機能	675	5035	25.0
1) ディスプレー用ガラス	438	4000	27.9
2) ガラス遅延素子	89	120	3.4
3) 誘電体ガラス	48	180	15.8
4) 磁気ディスク基板	10	470	53.4
5) ソーラーセル	60	210	14.9
6) その他	30	55	7.0
III. 熱・機械的機能	899	1780	7.9
1) 封着用	329	625	7.4
2) 高純度石英ガラス	360	635	6.5
3) 低膨張結晶化ガラス	190	320	6.0
4) その他	20	200	29.2
IV. 化学・生体その他機能	49	265	20.6
1) 耐アルカリガラス繊維	47	165	15.0
2) その他 (生体ガラス等)	2	100	54.5
合計	5998	1 兆 6140	11.6

ここで $P_0: E=0$ のとき分極

$\chi^{(1)}$: 一次(線形)光感受率

$\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$: それぞれ、二次および三次光感受率

入射光が弱いまたは、 $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ などの高次の非線形光感受率が小さい物質では分極は電場に比例する。しかし、入射光が強いまたは非線形光感受率が大きい場合、 $E = E_0 \cos(\omega t)$ なので(1)式は変形されて、分極 P は(2)式となる。

$$\begin{aligned} P &= P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \\ &= P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + (1/2) \chi^{(2)} [1 + \cos(2\omega t)] E_0^2 + (1/4) \chi^{(3)} [3 \sin(\omega t) - \sin(3\omega t)] E_0^3 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

それ故、 $\chi^{(2)}$ は振動数を2倍にする効果(二次高調波発生(SHG))があり、 $\chi^{(3)}$ は 3ω を生じる効果(三次高調波発生(THG))がある。 $\chi^{(3)}$ を複素数で表示すると(3)式となる。

$$\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i \text{Im}\chi^{(3)} \quad (3)$$

実部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ は屈折率 n の変化を示し、一方、虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ は吸収係数 α の変化を示す。

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 = n_0 + \text{Re}\chi^{(3)} |E|^2 / 2\epsilon_0 n_0 \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 |E|^2 = \alpha_0 + \omega \text{Im}\chi^{(3)} |E|^2 / \epsilon_0 n_0 c \quad (5)$$

ここで n_0, α_0 : それぞれ線形の屈折率と吸収係数

c : 光速, ϵ_0 : 真空の誘電率

Table 2 Nonlinear properties of glasses⁵⁾.

glass	$\chi^{(3)}$ (esu)	α (cm ⁻¹)	τ (sec)
SiO ₂	1×10^{-14}	10^{-5}	10^{-14}
PbO-SiO ₂ (SF59)	7.5×10^{-14}	6×10^{-3}	10^{-12}
PbO-Bi ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	4.2×10^{-13}	—	—
Chalcogenide (As ₂ S ₃)	1.7×10^{-12}	—	—

それ故、 n および α は光の強度を変えると変化することになる。

屈折率が光の強度に依存することを利用すれば、色々な非線形光学素子を作ることが可能となる⁴⁾。非線形電子分極効果は、応答速度が非常に速く、ピコ秒オーダーまたはそれ以下であるので、これを利用すれば応答速度の非常に速い光理論素子を作ることができる。全て光で操作することができれば、電気を利用するスイッチに比べ 10^3 程度速いスイッチ速度が達成できる。

レーザー光を用いて光導波路で Mach-Zehnder 干渉計型光スイッチを作る場合、性能指数 F ((6) 式) から具備すべき $\chi^{(3)}$ の値を計算できる。

$$F = \frac{\chi^{(3)}}{\alpha \tau} \quad (6)$$

ここで τ : 応答時間

たとえば、50 mW のレーザービームを断面積 $50 \mu\text{m}^2$ 、長さ 10 mm の導波路に当たった場合、 $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ で、 $F > 10^3$ であるためには $\chi^{(3)} = 10^{-9}$ esu の物質が要求される。

F の大きなガラスとしては二種類のものが考えられる。一つは、非共鳴型非線形ガラスであり、高屈折率を有するガラスがこれに相当する。Table 2 に非共鳴型非線形ガラスの一例を示す⁵⁾。屈折率の大きな鉛含有ガラスやカルコケナイドガラスは、 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ esu の比較的大きな $\chi^{(3)}$ 値を持つが、導波路として使うには値が小さ過ぎるので、レーザーのパワーを上げるか導波路の有効長を長くする必要があり、さらに工夫が必要である。

他の一つは、共鳴型の非線形ガラスを用いる方法であり、半導体または金属の微結晶がガラス中に分散した場合、量子サイズ効果によって非線形性が増大する効果を利用する。ガラス中に分散した微結晶では、電子、正孔あるいは励起子は、母体ガラスの作る三次元的なポテンシャルによって閉じ込められるため、エネルギー状態が量子化される結果非線形性が増大するのである。

Fig. 2 に半導体のバンド構造を模式的に示すが、これに光を照射すると価電子帯の電子の一部は、光のエネルギーをもらって伝導帯に励起される。電子の抜けた価電

Fig. 2 Band structure of semiconductor and formation of an electron and a positive hole by irradiation of light.

子帯には電子のぬけがらである正孔が生じることになる。絶縁体であるガラスに埋め込まれた半導体結晶のサイズが数 10 nm 以下の場合には、半導体微結晶中の電子・正孔は、マトリックスガラスの高いポテンシャル障壁によって小さな箱の中に閉じ込められたことに相当し、電子の波動関数は特定の様式のものに限定されることになる⁶⁾。

このような量子閉じ込め効果は、微結晶の大きさ(半径 R)と励起子(電子と正孔がクーロン力で引き合って束縛状態にある状態)のボーア半径 a_B の大小関係によって次の三種類に分類される。

i) $R/a_B < 2$ の場合

電子と正孔がそれぞれ独立に閉じ込め効果を受ける。そのときのエネルギー E は、(7) 式で表わされる。

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \psi^2}{2\mu R^2} \quad (7)$$

ここで E_g : バルク結晶のバンドギャップエネルギー

μ : 換算質量 ($\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$)

m_e : 電子の質量, m_h : 正孔の質量)

ψ : ベッセル関数の根

(7) 式は数 10 nm 程度の CdS, CdSe などの微結晶の場合に適用できる。この領域での $\chi^{(3)}$ は (8) 式で与えられる。

$$\chi^{(3)} = \frac{3r |p_{cv}|^4}{4\pi \hbar^3 (\omega - \omega_1)^3 R^3} \quad (8)$$

ここで r : 微結晶の体積占有率

Table 3 The third order nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$'s for semiconductor doped glasses⁷⁾.

色ガラスフィルター	波長/nm	$\chi^{(3)}$ /esu
コーニング CS 3-68	532.0	1.3×10^{-8}
コーニング CS 2-73	580.0	5×10^{-9}
コーニング CS 2-73	575.0	2.9×10^{-10}
ショット RG 695	694.3	3×10^{-9}
ショット OG 530	532.0	$\sim 10^{-8}$
HOYA-Y 52	532.0	1.2×10^{-9}
コーニング CS 3-66	575.0	2.3×10^{-10}
コーニング CS 2-63	575.0	1.6×10^{-10}
コーニング CS 2-62	575.0	7.8×10^{-11}

p_{cv} : 遷移の多極子モーメント

$\hbar\omega$: 電子-正孔の基底状態のエネルギー

(8) 式より, $\chi^{(3)}$ は, 結晶サイズ R の減少とともに R^{-3} に比例して大きくなる.

ii) $R/a_B > 4$ の場合

励起子が閉じ込め効果を受ける. そのときの励起子の最低エネルギー E は(9)式となる.

$$E = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \tag{9}$$

ここで E_B : 励起子の結合エネルギー

M : 並進質量 ($M = m_e + m_h$)

ボーア半径 $a_B (= \frac{\hbar\epsilon_0}{\mu e^2})$ の小さい CuCl, CuBr などの微結晶の場合に適用できる. この場合 $\chi^{(3)}$ は(10)式に簡略化される.

$$\chi^{(3)} = \frac{(2\sqrt{2/\pi})^4 |p_{cv}|^4 \phi(0)^4}{\hbar^3 (\omega - \omega_x)^3} R^3 \tag{10}$$

ここで $\phi(0)$ は原点における励起子の波動関数

$\hbar\omega_x$: 励起子エネルギー

この場合, $\chi^{(3)}$ は結晶サイズの増加とともに R^3 に比例して大きくなる.

iii) $4 < R/a_B < 2$ の場合

電子-正孔のクローンエネルギーと閉じ込めのエネルギーとが同程度に寄与する場合であり, 正確なエネルギーは求められていない.

光学フィルターとして使われる着色ガラスは, 元素や化合物のコロイドによって着色されているものがある. 特に黄色系のシャープカットフィルターでは, CdS や $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 固溶体が微結晶の状態でガラスに分散している. たとえばコーニング CS2-61 の場合, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶はバルク結晶と同じくウルツ鉱型であり, 微結晶の数密度は $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 結晶の全体積に占める割合は平均粒径を 10 nm とすると 1.7% である⁷⁾. これら色ガラスフィルターの $\chi^{(3)}$ の値を Table 3 に示す. コーニング

Fig. 3 Optical bistability of the CdSe doped glass⁸⁾.

CS3-68 の場合, $\chi^{(3)}$ はバルク CdS 結晶の値 (3.4×10^{-9} esu) に比べ約 4 倍大きい. 微結晶の体積占有率は 0.5~1% であるので, 微結晶の $\chi^{(3)}$ は $\sim 2 \times 10^{-6}$ esu となり, バルク体の 500 倍以上となり, 学問的に大きな興味を呼んだ. 微粒子分散型非線形ガラスの $\chi^{(3)}$ は非共鳴型より大きいので注目されている. また, 光双安定性も確認されている.

湯本らは HOYA の色ガラスフィルター Y52 を用いて, ファブリー・ペロー共振器を構成し, 光双安定性に関する実験を行った⁸⁾. その結果を Fig. 3 に示す. 入射光強度が約 350 kW/cm² のとき双安定動作が見られる. スイッチング時間は約 25 ps, スイッチングエネルギーは 10 pJ であった. また, Jain と Lind は溶解急冷法により $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ドープガラスを作製し, 10^{-8} esu オーダの大きな $\chi^{(3)}$ を持つガラスを得た⁹⁾. ガラスの基礎組成は, $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ でこれに CdO, CdS, CdSe, SeO, NaSeO_3 などが加えられている. 通常の方法で熔融後, キャストされたガラスを 550~750°C の温度で加熱すると, CdS と CdSe の固溶体が析出してくる. 結晶子の大きさは, 時間の立方根に比例するので, 熱処理温度や時間を変えることで粒子径を制御することが可能となる.

CuCl 微粒子分散ガラスでは, そのボーア半径が 0.68 nm と小さいために, 励起子の重心運動が閉じ込めを受けるので, II-VI 系結晶に比べてより大きな $\chi^{(3)}$ 値が期待される. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ に 1 mol% の CuCl を加えたガラスを 400~600°C で熱処理することにより, 直径 3~6 nm の CuCl 結晶が分散したガラスが得られ, $\chi^{(3)}$ として 3.4 nm のとき 2×10^{-7} esu, 6.2 nm のとき 5×10^{-6} esu という非常に大きな値を得た¹⁰⁾.

Fig. 4 Various upconversion processes via energy transfer¹³⁾.

半導体微結晶の分散のさせ方には、従来からの熔融急冷法、ゾルゲル法およびスパッタリングなどの気相法があるが、溶融法では析出させる結晶の種類や濃度に限界があること、また、結晶中に種々の欠陥が生じることなどの欠点があるが、化学的に安定なガラスが作製可能であるので種々の改良を加える研究が続けられている。一方、ゾルゲル法ではドーパントの種類や濃度に大きなバリエーションを与えることができるので広く研究されている¹¹⁾。また、気相法も多元スパッタリング、交互スパッタリング等で結晶の島状成長とガラスマトリックスの薄層成長を交互に繰り返すなどバリエーション可能であるので多くの研究者が研究に取り組んでいる¹²⁾。その他、半導体結晶以外に Au などの金属コロイドを分散させる方法や多孔質ガラスにドーパントを分子スタッキングする方法も研究されている。非線形光学材料としては、ガラス以外に単結晶、有機材料や半導体超格子があり、 $\chi^{(3)}$ 値は有機材料の方が大きな値を示すものが多いが、ガラスには熱的安定性、光学的等方性、成形容易性などの長所がある。

5. 波長上方変換ガラス(アップコンバージョンガラス)

780~980 nm の波長の近赤外半導体レーザーの高出力化の進歩に伴い、これを短波長化し書き込みの高密度化を行うために、緑色あるいは青色光に変換する研究が盛んになっている。短波長化する方法には、二次の非線形光学効果を利用する SHG が一つの方法である。他に、希土類イオンを含む結晶やガラスを光励起したとき、励起光よりも短波長の発光が起こることを利用する方法があり、この現象をアップコンバージョンという。Er, Ho, Tm, Nd などを活性イオンとして少量ドーブしたガラスでアップコンバージョンが認められる。中でも Er

Fig. 5 Energy level diagram of Er^{3+} ion in fluorozirconate glass and proposed upconversion excitation pathways¹³⁾.

をドーブしたガラスは、800 nm 付近の赤外線半導体レーザーの照射により、550 nm の緑色光を発光する。ガラスは単結晶に比べ作製が容易であること、また光学的に等方的であるので、位相軸調整が不用であることなどの利点があるのみならずファイバー化が可能である。また、ファイバー化によりレーザー発振するものもあり、青色や緑色のレーザー光を容易に得ることができる¹³⁾。

アップコンバージョンが生じるためには、二つ以上のフォトン吸収して、より高いエネルギー準位に励起させる必要がある。二つのフォトン励起によるアップコンバージョン機構の例を Fig. 4 に示す¹³⁾。エネルギー伝達(ETU)は、二つの中間励起状態にある同種あるいは異種イオン間のエネルギー伝達による二段階励起である。二段吸収(励起状態吸収)(ESA)は、中間状態に励起されたイオンがさらに励起される場合である。協力増感とは、二つの中間励起状態にあるイオンが一致して他のイオンにエネルギー伝達する場合である。二光子吸収は、フォトン2ヶを同時に吸収して励起する場合に相当する。これらのメカニズムの内、主要なものは ETU と

Fig. 6 $\Delta OD_{\max}/\text{mm}$ and I_L/I_D as a function of composition for glasses with (a) $x\text{CdO} \cdot (100-x) [4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2]$, (b) $y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100-y) [13\text{CdO} \cdot 4\text{SiO}_2]$ and (c) $z\text{SiO}_2 \cdot (100-z) [13\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3]$ ¹⁷⁾.
 $\circ$: $\Delta OD_{\max}/\text{mm}$, $\bullet$: I_L/I_D , $\Delta OD_{\max}/\text{mm}$: Maximum change in optical density per unit thickness (mm), I_L : Light current, I_D : Dark current

ESA と考えてよい。

Fig. 5 は、 Er^{3+} イオン含有フッ化物ガラスを 800 nm の半導体レーザーで励起したときの青色 410 nm, 緑色 550 nm, 赤色 670 nm および 850 nm の発光機構を示したものである¹³⁾。ETU と ESA が主要な励起過程であることが分る。

アップコンバージョンによる波長変換効率が良いためには、希土類イオンの 4f 電子準位における中間エネルギー準位の寿命が長く、すぐ下の準位へ非輻射遷移しないことが必要である。このためには、ホストガラスの化学結合が弱いことが重要である。すなわち、ガラス中にドーパされた Er^{3+} など、希土類イオンに対する結晶場エネルギーが弱ければ、フォトン吸収による希土類イオンの励起エネルギーが、周りのホストガラスへフォノンエネルギーとして消費されることを抑制することができ、非輻射遷移は起こりにくくなる。それ故、さらに高いエネルギー準位への励起が容易となる。従って、アップコンバージョン発光効率の増大には、フォノンエネルギーのできるだけ小さなガラス、例えば、フッ化物ガラス、塩素・臭素などを加えた混合ハロゲン化物ガラスおよび電子・フォノン結合強度の小さなガラスが望ましい。しかし、酸化物ガラスでもフォノンエネルギーの小さな重金属を多量に含む TeO_2 系、 Ga_2O_3 系、 PbO 系では、比較的大きな発光効率を得られている¹⁴⁾。

ところで、中心対称性を有する材料では、二次の非線形光学効果が表われないので、ガラスのような等方的物質では第二高調波発生 (SHG) は起こらないと考えられていた。しかし、 GeO_2 添加石英系光ファイバーに、波長 1.06 μm の Nd:YAG レーザーなどの高強度レーザーを照射すると、5% 程度の高効率で SHG が誘起され、532 nm の SH 光が時間とともに強くなることが明らかにされた¹⁵⁾。 GeO_2 の添加が SHG には必要であること、ガラス固有の現象であること等が明らかになり、光誘起

効果によるガラスの電子構造の変化に起因しており、特に、Ge の周りの酸素欠陥 (“GeO 欠陥”) が関係しているらしいことが指摘されているが、詳しいことは不明である。この例のように、種々の欠陥が、ガラスの光学およびその他の性質に深く関係している例が多いので、欠陥をガラスに機能を与える active species と考える考え方が普及しつつある¹⁶⁾。

6. フォトクロミックガラス

光の照射によって物質が着色し、照射を止めるともとの状態にもどる現象をフォトクロミズムと言い、ハロゲン化銀コロイドを感光剤として含むフォトクロミックガラスは、眼鏡レンズとして現在広く市販されている。ハロゲン化銀を含むガラスを、500~600°C で再加熱すると、ガラス中に直径が 10~30 nm のハロゲン化銀微粒子が析出し、これが光で銀コロイドに分解するため着色する。コロイド生成によるフォトクロミズム機構以外に Zr や Eu イオンを含むガラスの還元溶融、Cd イオン含有ガラスおよび Zn イオンを含有するガラスでもフォトクロミズムが現われる。以下では Cd イオンおよびそれと同じ電子配置の Zn イオンを含むガラスのフォトクロミズムについて述べる。

CdO を多量に含む $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系、 Cd-Al-O-F 系、 Cd-Al-Pb-O-F 系ガラスは、フォトクロミズムを示すと同時に光導電性も併せ持っている。**Fig. 6** は、 $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系について、紫外線照射前後の光学密度差 ΔOD の最大値を試料の厚さで割って規格化したフォトクロミック特性 $\Delta OD_{\max}/\text{mm}$ と、光導電性の指標である明電流 I_L と暗電流 I_D の比 I_L/I_D のガラス組成依存性を示したものである¹⁷⁾。この図より、暗化度と I_L/I_D が最大を示す組成は、それぞれ異なっており、一方が最大の時他方は最小となる相反する組成依存性を持っていること、暗化度が最大になる組成は

Fig. 7 Normalized optical density change $\Delta OD_{\max}$ for glasses of composition $x\text{CdO} \cdot (100-x) [m\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{GeO}_2]$, plotted as a function of CdO content, $x^{18)}$.

Fig. 8 The photoconductivity parameter I_L/I_D plotted as a function of x for the glasses of composition $x\text{CdO} \cdot (100-x) [m\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{GeO}_2]$ ¹⁸⁾.

$58\text{CdO} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{SiO}_2$ 付近であり、他方、光導電性が最大になる組成は $65\text{CdO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{SiO}_2$ であることが分かる。

CdO の一部を PbO で置換した場合、フォトクロミック特性は格段に向上するが、 I_L/I_D は置換しない系より悪くなった。この系のガラスの特徴は、紫外線照射によって吸収端付近から 700 nm にかけてほぼ均等な吸収が誘起され、ガラスは茶褐色に着色することと退色時間が非常に長く 1 日以上を要する場合もあることである。

着色の原因は、 Cd^{2+} イオングループへの酸素からの電子供与により、酸素を配位した Cd^{2+} イオン配位体に電子が局在した「電子センター」が生成すると同時に、酸素に電子がぬけた「ホールセンター」が生成すること

Fig. 9 A schematic representation of the structure change with CdO content in the system $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ ¹⁹⁾.

に起因していることが ESR 測定から確かめられた。それ故、この場合も、「欠陥」が機能性に関係している例である。

$\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系でのフォトクロミック特性と光導電性のガラス組成依存性を、それぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す¹⁸⁾。この系でもフォトクロミック特性がよいものは光導電性が悪いという相反した組成依存性を示している。IR, XPS などの測定結果を加味すると、 $m\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{GeO}_2$ ガラスに CdO を加えて行った時のガラスの構造変化は、Fig. 9 のように模式的に表すことができる¹⁹⁾。すなわち、I のように、CdO を含まない場合には、ガラスは 3 配位ホウ素と 4 配位ゲルマニウムから成

っている。これに CdO が加えられると、II のように、3 配位ホウ素は優先的に 4 配位化し、更に CdO を添加すると、III のように、ホウ素の 3 配位への分解とゲルマニウムの 6 配位化が、ほぼ同時に起こるものと考えられる。CdO 含量が 60% を越すと、IV のように、連続的なガラス網目はくずれ始め、非架橋酸素が多量に発生することになる。

BO₄ ユニットの酸素の孤立電子対は、局在し易い性質を持っているので、この数が増せば、ガラスの塩基性は高くなる。その結果、Cd²⁺ への電子移動が容易となり、このガラスに紫外線が照射されると良好なフォトクロミック特性が現われることになる。

一方、光導電性は、CdO 含量の増大に伴ってまた GeO₂/B₂O₃ 比が大きい程よくなる。CdO 含量が増すと、III のように、4 配位ホウ素が分解して 3 配位化したユニット Cd_{1/2} と 4 配位ゲルマニウムの 6 配位化 Cd_{1/2}-GeO₆ が同時に起る。更に CdO を加えると、ガラスの三次元網目は壊され、非架橋酸素を伴った 3 配位ホウ素や 4 配位ゲルマニウムが多量発生することになる。それ故、光導電性は、BO₃⁻ と GeO₆ が共存している組成で、GeO₆ の分率が大きい所で良いことになる。Cd²⁺ と GeO₆ の酸素との電子のホッピングによって電気が運ばれていくものと考えられる。

このように酸素の電子供与性の増加、換言すればガラスがより塩基性になれば、Cd 含有ガラスのフォトクロミック特性は増すので、SiO₂ や B₂O₃ より塩基性の高い Al₂O₃ を主成分とするガラスを作製できれば、フォトクロミック特性はさらに向上することが予想できる。事実、Al-Cd-O-F 系でフォトクロミックガラスが得られた²⁰⁾。さらに Cd を Zn に変えた SrO-ZnO-Al₂O₃ でもフォトクロミズムを示すこと、着色原因は Zn²⁺ イオンに関与した電子センサーと酸素のホールセンサーが関与していることを明らかにした²¹⁾。

7. おわりに

新素材のうち、セラミックス特にガラスについて、光機能性に関する研究例を紹介してきた。ガラスは融液状態が凍結したものであるため、組成を連続的に変えられること、粒界がないこと、溶媒として優れていることな

ど結晶には無い優れた性質があるので、物性の組成依存性が明確にでき、電子構造と物性の相関をミクロに調べるのに適している。さらに、計算化学による物性予測も行い易く、最近この分野の研究が進んでおりさらなる発展が期待されている。

文 献

- 1) 足立吟也, 柴山恭一, 南努編(1984): “先端分野における材料技術”(化学同人)pp. 1-10.
- 2) 菅野武(1993): 日経マテリアルズ&テクノロジー, No. 127, p. 26.
- 3) 特集: フォトニクス材料—その機能と応用(セラミックス 2 月号) (1993): 日本セラミックス協会
- 4) 小林孝嘉(1989): “アドバンストマテリアル(化学総説 (No. 5))”(学会出版センター), pp. 139-150.
- 5) Koizumi, K. (1992): Nonlinear Optics, Fiber Lasers and Micro Optics, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid., 1, 45-59.
- 6) 中村新男(1989): NEW GLASS, 4, 17-24.
- 7) 中村新男(1991): ニューガラスハンドブック, pp. 344-348(丸善).
- 8) Yumoto, J., Fukushima, S. and Kubodera, K. (1987): Opt. Lett., 12, 832-834.
- 9) Jain, R. K. and Lind, R. C. (1983): J. Opt. Soc. Am., 73, 647-653.
- 10) 中村新男, 伊藤節郎(1991): 化学と工業, 44, 392-394.
- 11) たとえば, 野上正行, 遠山佳秀, 長坂克巳(1992): 日本化学会誌, 1231-1236.
- 12) たとえば, 那須弘行, 兼子祥治, 松岡 純, 神谷寛一(1993): 日本セラミックス協会学術論文誌, 101, 548-555.
- 13) 虎溪久良, 平尾一之(1992): 応用物理, 61, 43-46.
- 14) Tanabe, S., Hirao, K. and Soga, N. (1990): J. Non-Cryst. Solids, 122, 79-82.
- 15) Österberg, U. and Margulis, W. (1986): Opt. Lett., 11, 516-518.
- 16) 細野秀雄(1993): セラミックス, 28, 139-144.
- 17) 三浦嘉也, 片岡厚一郎, 高橋克明(1986): 窯業協会誌, 94, 365-371.
- 18) Miura, Y., Saito, K., Osaka, A. and Takahashi, K. (1987): J. Non-Cryst. Solids, 95&96, 785-792.
- 19) 三浦嘉也, 尾坂明義, 高橋克明(1989): マツダ財団研究報告, 1, 55-62.
- 20) 傅 杰, 尾坂明義, 三浦嘉也, 高田 潤, 難波徳郎(1992): 材料, 41, 578-582.
- 21) Fu, J., Osaka, A., Nanba, T. and Miura, Y. (1993): 日本セラミックス協会学術論文誌, 101, 99-101.