Cu⁺ 含有リン酸塩ガラスの作製

田中完二・矢野哲司・柴田修一・山根正之

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Preparation of Cu⁺-Containing Phosphate Glasses

Kanji TANAKA, Tetsuji YANO, Shuichi SHIBATA and Masayuki YAMANE

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Cu⁺-containing calcium phosphate glasses have been prepared by remelting Cu-containing glass (a) under a controlled atmosphere of low oxygen pressure, and (b) with silicon powder as a reducing agent. About 96% of copper became cuprous ion by remelting under an oxygen partial pressure of 10^{-10} Pa at 1400°C for 8h. However, further reduction of oxygen pressure was not effective but led to the vaporization of phosphorus, resulting in an increase in the devitrification tendency of the melt. Remelting with silicon powder was much more effective in reducing Cu²⁺ to Cu⁺ state. More than 99% of copper could be reduced to cuprous state by the remelting at 1250°C for 0.5h when the ratio of silicon to copper, Si/Cu, was equal to 2.5 or larger. The emission intensity from the Cu⁺-containing glass became maximum when Si/Cu=2.5.

[Received March 15, 1996; Accepted May 15, 1996]

Key-words : Cu⁺-containing glasses, Reduction with silicon, Absorption spectra, Emission spectra

1. 緒 論

ガラス中に含まれる銅イオンは, 0, 1, 2 価のそれぞれの電荷状態において特徴的な光学特性を示す. Cu²⁺ イオンは 3d⁹ の電子状態を持ち, 5 重縮退した d 軌道から結晶場により分裂した準位間の E_g-T_{2g} 遷移により 800 nm 付近の光を吸収してガラスを青色に着色させる^{1)~8)}. また紫外域では 230 nm 付近で非架橋酸素からの電荷移動吸収をもたらす^{9),10)}. Cu⁺ イオンは紫外光の照射により 3d¹⁰ 基底状態から 3d⁹4s 励起状態に遷移し, 基底状態に緩和する際に 400~500 nm の波長の青色の発光を示す¹¹⁾. Cu⁰ はコロイドとしてガラス中に析出し, 赤色を与える¹²⁾.

Cu⁺ イオンによる青色の発光スペクトルはその幅が広く, 寿命も長いことから, 固体波長可変レーザーへの応用の可能性が指摘され, これまでにも関連したいくつかの報告がなされている^{13)~25)}.

200~300 nm の紫外光照射により, 400~500 nm の発光を示す Cu⁺ イオンの特性を利用して固体レーザーを作製するためには, 励起波長域と発光波長域のいずれにも, 他の原子やイオンによる吸収のないガラスを得ることが重要である. しかし, 銅イオンを含有するガラスを大気雰囲気中で溶融すると, 通常は約 80% 以上が紫外域で比較的大きな電荷移動吸収を示す Cu²⁺ の状態をとり, Cu⁺ イオンの励起を行うことができない. また Fe³⁺ や Cr³⁺ 等の不純物の存在も同様に電荷移動吸収をもたらす, Cu⁺ の励起の妨げとなる.

Cu⁺ の励起の妨げとなる Cu²⁺ イオンの濃度を低減するためには, 還元状態の下で溶融を行う必要があるが, あまり強還元になると Cu⁰ コロイドが析出して散乱による発光強度の低下をもたらすなど, レーザーへの応用に適した銅イオン含有ガラスの作製条件は極めて厳しく, その実現方法はいまだ明らかになっていない.

本研究では, 銅イオン含有ガラスの固体波長可変レーザーへの応用を目的として, 銅イオンの 99% 以上を Cu⁺ イオンの状態で含み, かつ Fe³⁺ や Cr³⁺ などの不純物を含まない, 励起効率の高いガラスの作製条件を検討した.

2. 実 験

2.1 試料ガラスの作製

実験は紫外線透過性に優れ, Cu⁺ イオンの励起, 発光波長域に吸収を持たず, かつ比較的低温で溶融が可能である, リン酸塩ガラスをマトリックス材料に用いて行うこととした.

ガラスは, 高純度のメタリン酸結晶 Ca(PO₃)₂ (白辰化学研究所製, 純度 99.9%, 遷移金属含有量 4 ppm 以下) を出発原料とし, これに 0.1 mass% の純度 99.99% の CuO を添加したバッチを溶融することにより得た.

溶融は, 大気中で 1200°C で 2h 行った後, 得られたガラスを 500 μm 以下に微粉碎し, (1) 溶融雰囲気を低酸素分圧に制御した炉内で 1200~1400°C で 2~24h 再溶融する方法, 及び (2) 雰囲気制御は行わず, 還元剤として Cu に対して原子比で 1~5 倍の Si 粉末を添加して, るつぽにふたをした密閉状態で大気雰囲気中で 1200°C で 30 min 再溶融する方法, の二通りを試みた.

バッチの作製に際しては, 微量の CuO を均質に添加するために, まず Ca(PO₃)₂ と CuO の質量比が 100:1 になるように秤量して加え, エタノール中で約 1h 湿式混合した後, 100°C で 24h 乾燥した調合物にその 9 倍量の Ca(PO₃)₂ を加えて再び湿式混合, 乾燥を行った. また再溶融に際しての Si 粉末の添加も湿式混合により行った.

再溶融雰囲気の酸素分圧制御は, 炉芯管の上下両端をフランジで密封して炉内をあらかじめロータリーポンプで減圧にしたあと, 800~1200°C に加熱したスポンジ状の TiN 中を通過させた高純度窒素を導入することにより行った. そして, 炉から排出されるガスを 800°C に保持した部分安定化ジルコニアチューブに導入し, その内外の起電力から酸素分圧を計算した.

2.2 ガラス中の Cu⁺ 濃度及び吸収, 発光スペクトル測定

上記の二通りの方法で溶融したガラスについて, Cu⁺ 含有量の測定, 吸収スペクトル測定, 及び発光スペクトルの強度測定による評価を行った. Cu⁺ 含有量は Cu²⁺ 濃度を ESR で測定し, 試料中の全 Cu 量から差し引くことにより得た. 測定には日本電子工業 X バンド ESR 測定装置 JES-FE-2XG を用い,

Cu を含まない Ca(PO₃)₂ 組成のガラスと CuSO₄·5H₂O をそれぞれ微粉碎した後、湿式混合して得た Cu²⁺ 濃度が、既知の標準試料の吸収スペクトルをもとに検量線を作製して定量した。

マトリックスガラスの紫外光透過特性と Cu²⁺ イオンによる電荷移動吸収、d-d 遷移吸収の度合いを調べるための紫外、可視、近赤外域の吸収スペクトルの測定は、日本分光工業製 UV-DEC-610 型可視紫外分光光度計を用いて 200~850 nm の波長域について行った。測定には溶融により得たガラスをダイヤモンドカッターで切断し、ケロシンを冷媒としてアルミナで鏡面研磨した厚さ 1 mm の試料を用いた。

還元剤として Si 粉末を添加して溶融したガラスについて、キセノンランプによる 260 nm の光で励起したときの 440 nm の発光強度を、日立製作所製 F4500 型蛍光測定装置により測定した。測定には吸収スペクトル測定用試料と同様にして 0.3 mm の厚さに鏡面研磨した試料を用いた。

3. 結 果

3.1 Cu²⁺ 濃度

図 1 に雰囲気酸素分圧を制御して 1400°C で 8h 再溶融したときの、ガラス中の銅の酸化-還元比 $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$ と酸素分圧の対数 $\log P_{\text{O}_2}$ との関係を示す。図中の直線は、酸化-還元平衡反応が、

$$\log \frac{[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}}{[\text{CuO}]} \propto -\frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

に従うものと仮定して、大気雰囲気下で溶融したガラス中の $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$ から外挿した、 $\log P_{\text{O}_2}$ 依存性である。図から明らかにように溶融雰囲気酸素分圧が低下しても $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$ はあまり変化せず、直線から大きく逸脱している。また Cu⁺ イオンの濃度の最大値はほぼ 95% にすぎず十分な還元が行われていない。十分な還元が得られなかった原因として、溶融時間が短く雰囲気との平衡が達せられていないことが考えられるので、再溶融時間を 24h に延長したが、酸化-還元比はほとんど変化せず、むしろ融液のキャスト時に結晶化が起こりやすくなるという好ましくない現象が生じた。また、溶融に用いたるつぼのメタルライン付近には、リン酸カルシウ

Fig. 1. Relation between oxygen partial pressure and redox ratio of copper, $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$, in a calcium phosphate glass melted at 1400°C for 8h.

ムと思われる白色の残留物があり、その所々に Cu⁰ コロイドによると思われる赤褐色を帯びた部分があった。

Si 粉末を添加して再溶融したガラス中の Cu²⁺ による ESR 吸収スペクトルの強度は、図 2 に示すように Si/Cu 比の増大とともに減少して、Si/Cu 比が 2.5 以上になるとほとんど認められなくなった。また、ガラスの外観は Si/Cu=2~3 では無色透明であったが、Si/Cu=4 以上になると部分的に黒色を呈し、その度合いは Si/Cu 比の増大とともに増加した。Si/Cu=2~3 における Cu⁺ は 99% 以上で、Cu²⁺ 濃度は 1% 以下

Fig. 2. Change in the intensity of Cu²⁺ ESR spectra of remelted glasses with the amount of Si powder.

Fig. 3. Absorption spectra of Cu-containing glasses remelted by adding various amounts of Si powder. (a) Si/Cu < 2.5, (b) Si/Cu > 2.5 (the curve by broken line is for remelted glass without Si powder under low oxygen pressure of 10⁻¹⁰ Pa).

であると思われる。

図3(a), (b)にSi粉末を添加して再溶融したガラス中の紫外吸収スペクトルを示す。Si/Cu=2.5まではSi/Cu比の増大とともに230 nm 付近の吸収が減少し、250 nm 付近の吸収が増大している。これは Cu^{2+} による電荷移動遷移に伴う吸収が減少し、250 nm 付近の Cu^+ イオンのd-d遷移に帰属される吸収が増加したことによるものである。また、Si/Cu=3以上では、微細なコロイドによる散乱と思われる吸収端の長波長側へのシフトが見られる。図3(b)には雰囲気制御して再溶融したときに最も Cu^+ 濃度の高かった $\text{Cu}^+=95\%$ のガラスの吸収スペクトルも、比較のために破線で示してある。吸収ピークは明らかにSi/Cu=2.5のガラスのそれより短波長側にあり、 Cu^{2+} がまだ多量に含まれていることが分かる。

図4にSi/Cu=2.5のガラスの励起-発光スペクトルを示し、図5にSi粉末を添加して再溶融したガラスの発光スペクトル強度とSi/Cu比との関係を示す。発光スペクトルの強度はSi/Cu比の増加とともに増大するが、Si/Cu=2.5で最大となり、その後は減少している。ガラス試料の外観の変化と図3(b)の紫外吸収スペクトルの変化から、この減少は Cu^0 コロイドに

Fig. 4. Excitation-emission spectra of the remelted glass with Si powder (Si/Cu=2.5).

Fig. 5. Dependence of the intensity of emission spectra of remelted glass on Si/Cu ratio.

よる散乱に起因する強度減少と考えられる。

4. 考察

上記実験結果から明らかなように、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ をマトリックスとしたガラス中では、熔融雰囲気中の酸素分圧を制御しても、酸化-還元平衡反応式に従った $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$ の変化は見られなかった。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の $\log[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{CuO}]$ については、(1), (2)の反応式に従うことが報告されている^{26), 27)}ことから、図1の関係はリン酸塩ガラスに特有のものであると考えられる。すなわち、熔融後のつばの内壁に認められた赤褐色の付着物から、リン酸塩ガラスを低酸素分圧下で熔融すると Cu^{2+} のみでなく、ガラス中のリンも還元され赤リンを生成する反応が同時に進行すると考えられる。したがって、リン酸塩ガラスをマトリックス材料として用いる場合には、熔融雰囲気中の酸素分圧を制御する方法は、 Cu^{2+} 濃度の極めて低いガラスを得るのには適切ではないと言える。

これに対して、還元剤としてSi粉末を添加して再溶融する方法ではリンの揮発もなく、Si/Cu=2.5付近で Cu^{2+} 濃度を1%以下に下げることが可能である。本研究におけるようなつばにふたをして再溶融する方法は、大量のガラスの熔融には必ずしも適しているとは言い難い。しかし、励起光源に紫外光を用いるため、マトリックス材料として紫外線透過性に優れたリン酸塩ガラスを使用せざるを得ない場合には、密閉系でガラスを熔融する必要のあることは明らかであり、何らかの工夫を必要とする。

つばによる熔融に代えて、あらかじめシリカガラスアンブル中にSi粉末を添加した銅含有リン酸塩ガラスを減圧封管するなどして再溶融し、冷却後アンブルを破って棒状のガラスとして取り出すなどの方法もその一つであると考えられる。

5. まとめ

銅イオン含有ガラスの固体波長可変レーザーへの応用を目的とし、紫外線透過性に優れたリン酸塩ガラスをマトリックス材料として、銅イオンの99%以上を Cu^+ イオンの状態で含み、かつ Fe^{3+} や Cr^{3+} などの不純物を含まない、励起効率の高いガラスの作製条件を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Cu^+ が99%で Cu^{2+} や Cu^0 はほとんど含まない銅含有リン酸塩ガラスは、還元剤を添加して密閉系で再溶融を行うことにより作製が可能である。
- (2) 熔融雰囲気中の酸素分圧を制御する方法では、ガラス中のリンも同時に還元され赤リンとして揮発するため、十分な銅の還元が得られない。
- (3) 還元剤としてSi粉末を用いる場合の最適量はSi/Cu=2.5程度であり、それ以上になると Cu^0 コロイドの生成による発光強度の低下が生じる。

謝 辞 本研究は、文部省科学研究費（課題番号07555212）の補助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) C. R. Bamford, "Color Generation and Control in Glass", Elsevier (1977) p. 48.
- 2) C. R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 189-202 (1962).
- 3) J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 22-26 (1975).
- 4) G. H. Hecht, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 179-83 (1968).
- 5) P. C. Shultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 309-13 (1974).
- 6) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshioka, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 289-93 (1978).

- 7) H. Kawazoe, H. Hosono and T. Kanazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 173–86 (1978).
- 8) H. Hosono, H. Kawazoe and T. Kanazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 339–56 (1979).
- 9) J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 65–69 (1972).
- 10) J. A. Duffy and R. J. Grant, *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 124–32 (1975).
- 11) H. Cheremette and C. Pedrini, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1869–75 (1981).
- 12) A. R. Rodriguez, C. W. Parmelee and A. E. Badger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 137–50 (1943).
- 13) L. A. Deshazer, *Laser Focus*, **17**, 22–23 (1981).
- 14) J. Simonetti and D. S. McClure, *Phys. Rev. B*, **16**, 3887–92 (1977).
- 15) A. B. Goldberg, D. S. McClure and C. Pedrini, *Chem. Phys. Lett.*, **87**, 508–11 (1982).
- 16) S. P. Payne, A. B. Goldberg and D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3688–97 (1983).
- 17) S. P. Payne, A. B. Goldberg and D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1529–37 (1984).
- 18) S. P. Payne, R. H. Austin and D. S. McClure, *Phys. Rev. B*, **29**, 32–36 (1984).
- 19) J. D. Barrie, B. Dunn, O. M. Stafsudd and P. Nelson, *J. Lumin.*, **37**, 303–11 (1987).
- 20) R. Debnath and S. K. Das, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 52–58 (1989).
- 21) R. Debnath, *J. Lumin.*, **43**, 375–77 (1989).
- 22) R. Debnath, J. Chaudhury and S. C. Bera, *Phys. State, Solids*, **157**, 723–33 (1990).
- 23) L. Humin and G. Fuxi, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 447–54 (1986).
- 24) L. Humin and G. Fuxi, *J. Lumin.*, **40–41**, 129–30 (1988).
- 25) J. C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini, C. Parent and G. Flem, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 933–39 (1990).
- 26) S. Banerjee and A. Paul, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 286–90 (1974).
- 27) W. D. Johnston, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 184–90 (1965).