網目修飾酸化物含有テルル酸塩系ガラスの 構成とラマンスペクトル†

尾 坂 明 義* 邱 建 栄* 藤 井 達 生*
難 波 徳 郎* 高 田 潤** 三 浦 喜 也**

Raman Spectra and Constitution of Binary Tellurite Glasses Containing Typical Network Modifying Cations

by

Akiyoshi OSAKA*, Qiu JIANRONG*, Tatsuo FUJII*
Tokuro NANBA*, Jun TAKADA**
and Yoshinari MIURA**

The 720 and 780 cm^{-1} components of the deconvoluted Raman spectra of glasses in the systems $\text{R}_n\text{O}-\text{TeO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Zn}$) were attributed to TeO_3 groups and the 665 cm^{-1} band was to TeO_4 groups. The theoretical values of the molar ratio $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ derived from an assumed vitrification reaction were compared with the ratio derived from the intensity ratios of the Raman bands, $\text{I}(720)/\text{I}(665)$ and $\text{I}(780)/\text{I}(665)$. It was indicated that $[\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}]$ and $[\text{O}_{1/2}\text{Te}(=\text{O})-\text{O}]^-$ units were induced by the addition of network modifying oxides in the composition range of lower atomic ratio O/Te . It was proposed that the decrease in the rate of increase of the ratio $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ in the range of larger O/Te was due to the equilibrium $\text{TeO}_{4/2} \leftrightarrow [\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}]$ favoring the former unit.

Key words: Tellurite, Glass, Raman spectrum, Constitution

1 緒 言

テルル酸塩系ガラスは大きい屈折率や三次非線形光学係数を持つなど、光学材料として注目を集めている。他、硼酸塩系などと同様組成により Te 原子の酸素配位数が変化するため、構造的にも興味が有り、その構成の組成変化についてはいくつかのモデルが提出されている¹⁾⁻³⁾。二価の金属酸化物含有二成分系 $\text{MO}-\text{TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Zn}$) ガラスに対して、持田¹⁾は $\text{Te}-\text{O}$ に帰属される 635 cm^{-1} の赤外ピークの変位に基づき、 Te^{4+} の三方錐化は $\text{MO}>20 \text{ mol}\%$ 以上で著しくなるとした。しかし、同じ系のガラスに対し、Dimitrova²⁾らは、(1) BaO 系の場合、最初 BaO の導入は非架橋酸素を生成するのみで、 $\text{BaO}>20 \text{ mol}\%$ 以上になって、 $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ 変化が発生する。(2) ZnO 系では $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ の変化は $\text{ZnO}<20 \text{ mol}\%$ でも発生すると考えた。一方、Suzuki³⁾はナトリウム系とバリウム系テルル酸塩ガラスの中性子回折結果に基づいて、 $\text{Te}-\text{O}$ 結合距離⁴⁾の変化から構造を議論した。最近 Sekiya⁴⁾らや Heo⁵⁾らによる研究も発表されているが、基本的なアルカリやアルカリ土類テルル酸塩ガラスの

構成に関してもその詳細はまだ充分解明されているとはいいがたく、光学材料として実用性ある高原子価金属酸化物含有テルル酸塩系ガラスの構成と物性を考察しその機能を高めるためには、これらの基本的ガラスの構造単位の量的関係を検討しておくことが必要である。そこで、本報告では Raman スペクトルを温度の補正を考慮した Mysen⁶⁾の手法を用いて分離して得られた個々のピーク強度比を半定量的に検討し、 R_2O -および $\text{MO}-\text{TeO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}=\text{Ba}, \text{Zn}$) 系ガラスの構造特性について考察した。

2 実 験

ガラスのバッチ組成は $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($10 < x < 35 \text{ mol}\%$)、 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($10 < x < 35 \text{ mol}\%$)、 $20\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{TeO}_2$ 、 $x\text{BaO} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($10 < x < 30 \text{ mol}\%$) および $x\text{ZnO} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($10 < x < 40 \text{ mol}\%$) である。特級試薬の ZnO 、 BaCO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 および TeO_2 を出発原料とし白金坩堝中で 700~800°C で 20 分間熔融し、急冷した。X 線回折でガラス状態であることを確認した後、ガラス転移温度 T_g 付近で 30 分間熱処理を

† 原稿受理 平成 4 年 7 月 22 日 Received July 22, 1992

* 岡山大学工学部精密応用化学科 〒700 岡山市津島中, Dept. of Applied Chem., Okayama Univ., Tsushima Naka, Okayama, 700

** 正 会 員 岡山大学工学部精密応用化学科 〒700 岡山市津島中, Dept. of Applied Chem., Okayama Univ., Tsushima Naka, Okayama, 700

行った。\$T_g\$ はあらかじめ DSC (窒素気流中, 昇温速度 10 K/min) により測定した。\$Li_2TeO_3\$ 結晶は対応組成の融液を炉内で室温まで放冷して, X 線回折で確認した (JCPDS: 19-18)。Raman スペクトルは波長 514.5 nm の \$Ar^+\$ イオンレーザを用い, JASCO NR-1000 Raman スペクトル分光光度計により測定した。

3 結果と考察

3.1 構造モデル

一般にテルル酸塩結晶においては, 3 または 4 個 (\$=n\$) の酸素原子が Te 原子より 1.8~2.2 Å の距離に位置し, それ以外にも 1~3 個の酸素がやや離れた位置 (>2.3 Å) に配置されている^{1), 8)~10)}。したがってテルル酸塩結晶は, \$TeO_{n+m}\$ 型多面体により形成されるとしてよい。ところで, \$TeO_{3+1}\$ (四つ目の酸素と Te 原子の距離は >2.6 Å) 構造の \$BaTeO_3\$ 結晶の赤外スペクトルのプロファイルは \$TeO_3\$ 構造の \$Na_2TeO_3\$ とよく似ているので, およそ 2.6 Å より遠距離にある酸素は実質的に結合しない酸素と扱うことができる。ただし, \$CuTeO_3\$ 結晶は (\$TeO_{3+1}) + (TeO_3)\$ 構造で \$TeO_{3+1}\$ 単位の余分の酸素は比較的近距离 (~2.3 Å) にある。この結晶が \$TeO_4\$ 構造に類似の赤外スペクトルのプロファイルを示す¹⁰⁾のはこの理由によるものと考えている。以上のことから, テルル酸塩系ガラスの構造は, 化学組成より推測できる構成単位の組み合わせに基づいて解釈できる場合と, そうでない場合のあることが分かる。ここでは, まず化学的組成から三方両錐型の \$TeO_4\$ (tbp) と三方錐型の \$TeO_3\$ (tp) 基本的構成単位の構成比を定量的に取り扱い, それに基づいてスペクトルを詳しく検討し, 仮定に反する場合があるかどうかを調べることにした。

修飾酸化物の導入によって, テルル酸塩ガラスには以下の 2 つの構造的変化が考えられる。まず, 珪酸塩系ガラスと同様に, \$R_2O\$ または \$MO\$ により導入された酸素によって, 非架橋酸素のみが生成する場合 (モデル 1)。

この場合, モル比 \$TeO_3/TeO_4\$ は組成によらず 0 である。もう一つは, 非架橋酸素の生成と同時に, \$TeO_4\$ 構造単位が \$TeO_3\$ に変化する場合で, それには \$[O_{3/2}Te-O]^- \$ と \$[TeO_{4/2}]\$ とがそれぞれ対応する \$TeO_3\$ 型構造に自己分解する二つの場合がある。

ここで, \$[O_{3/2}Te-O]^- \$ と \$[O_{1/2}Te(=O)-O]^- \$ とはいずれも \$[TeO_{5/2}]^-\$ または \$[Te_2O_3]^{2-}\$ なる組成式を持ち, テルル酸塩結晶の基本構成単位である。一方, \$TeO_{4/2}\$ と \$[O_{3/2}Te=O]\$ とは \$TeO_2\$ なる組成式を持つ

原子団で, 特に \$[O_{3/2}Te=O]\$ は Suzuki³⁾ により提案された単位である。これらの式中の原子団は互いにガラス中で平衡関係を保っているものと考えられる。ガラス化反応は \$x \leq 1/3\$ の範囲で,

と表わせる。ここで, \$a, b\$ および \$c\$ は \$\leq 1\$ のパラメータで, \$a+b=1\$ である (モデル 2)。事情によっては右辺に現れた単位がさらに酸化物イオンと反応して

となるであろう。式 (4) と式 (5) とで全体として,

なる反応を意味する。また式 (4) で, 2 個の非架橋酸素を持つ \$TeO_4\$ 単位 \$[O_{2/2}Te(-O)_2]^{2-}\$ の生成する可能性もあるが, この原子団は \$MTeO_3\$ (\$M=Ti, Sn, Hf, Zr\$) あるいは \$Te_3Nb_2O_{11}\$ など 4 価以上の高原子価イオンを含む結晶で見られるのみで, \$Cr_2Te_2O_{11}\$ など 1~3 価金属のテルル酸塩系では見られない。そこで, 今回のガラスには存在しないものと仮定する。また実際は, ガラス中で式 (5) の反応がどの程度起こるか分からないが, ここで取上げた系のガラス形成範囲のうち修飾酸化物の分率 \$\leq 1/3\$ の範囲では式 (5) は起こらないと仮定して, 式 (4) のみに基づいて議論を進め実験と比較することにする。修飾酸化物の分率が \$1/3\$ を越えると式 (5) の反応が起こり易いことは十分考えられる。その他, ここで示した各種の単位間の重合度については, 以下の Raman スペクトルのピーク分離の精度を考えて, 考慮しない。モデル 2 の場合, 式 (4) から, 比 \$TeO_3/TeO_4\$ は \$O/Te\$ の mol 比およびパラメータ \$b, c\$ の関数として

$$TeO_3/TeO_4 = (2b+c) \frac{([O/Te]-2)/[1-(2b+c)([O/Te]-2)]}{[O/Te]-2} \quad (7)$$

となる。以下にどのようなモデルが構造をよく表現できるかについて検討する。

3.2 ガラスの Raman スペクトル

Fig. 1(a) はナトムテルル酸塩ガラスの Raman スペクトルである。\$Na_2O\$ 含有量の増大につれて 455 \$cm^{-1}\$ と 665 \$cm^{-1}\$ のピークの相対強度は減少し, 730 \$cm^{-1}\$ 近傍の肩ピークは相対的に増大し, 見かけ上 770 \$cm^{-1}\$ にシフトした。リチウムテルル酸塩系ガラスの Raman スペクトルのプロファイルはナトムテルル酸塩系ガラスと同様の変化を呈した。Fig. 1(b) は亜鉛テルル酸塩ガラスの Raman スペクトルを示している。\$ZnO\$ 含有量の増加につれて, 730 \$cm^{-1}\$ 付近のピークが顕著となり, 強度も増加している。一方, こ

(a) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ (x in mol%). (b) $x\text{ZnO} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ (x in mol%).

Fig. 1. Raman spectra of sodium and zinc tellurite glasses.

こには示さないが、アルカリ系ならびにアルカリ土類系で、組成の等しいガラスの Raman スペクトルプロファイルはほとんど同じであることがわかる。

3・3 Raman ピークの帰属

結晶中の三方錐型 TeO_3 (tp) 構造単位には、全部が非架橋酸素のもの (TeO_3^{2-} , 例: Li_2TeO_3 結晶) と、一つが架橋酸素の場合 ($[\text{O}_{1/2}\text{Te}(\text{=O})-\text{O}]^-$, 例: $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$) がある。 Li_2TeO_3 結晶の Raman スペクトルには、 TeO_3^{2-} 単位に帰属される 720 と 790 cm^{-1} の二つの鋭い特有のピークが存在する。¹⁴⁾ $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ の Raman スペクトルには低波数側の 260 cm^{-1} 付近の強いピークのほか、 725 cm^{-1} および 776 cm^{-1} に強い Raman ピークが存在する。¹⁵⁾ しかし、ガラスのスペク

Fig. 2. The deconvolution of the Raman spectrum of the $20\text{ZnO} \cdot 80\text{TeO}_2$ glass.

トルは一般にブロードであるため、 725 と 720 cm^{-1} および 776 と 790 cm^{-1} のピークをそれぞれ分離して観察することは困難で、 720 cm^{-1} 付近および 780 cm^{-1} 付近のピークを tp に帰属することができる。

tp および tbp 構造単位に帰属される Raman スペクトルのピークの強度比はガラス中に形成されたそれぞれの構造単位の相対量に関係していると考えられる。強度比を定量的に分析するために、Raman スペクトルの $350 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 範囲のピークに対し、Mysen らの提出した方法に基づいてピーク分離を行った。⁷⁾ Fig. 3 は例としてとりあげた $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{TeO}_2$ ガラスのピーク分離結果である。いずれのガラスについても 455 , 610 , 660 , 720 および 780 cm^{-1} 付近の 5 個のピークに分離できた。Rayleigh 散乱に起因する低波数側からのバックグラウンドは、 430 cm^{-1} に大きなピークを分離することにより、 600 cm^{-1} 以上の高波数領域の分離ピーク強度には影響しないものと考えた。¹⁶⁾ Sekiya らによると、 $\alpha\text{-TeO}_2$ および $\beta\text{-TeO}_2$ 結晶は 650 cm^{-1} と 200 cm^{-1} 付近に強い Raman ピークを示す以外は、 $300 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ の間には非常に弱いピークしか存在しない。したがって、Fig. 3 の 665 cm^{-1} のバンドは tbp 構造単位に帰属される。Fig. 1 および Fig. 2 で観察された 720 と 780 cm^{-1} バンドは、先に本節冒頭で示したように $\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}$ ³⁾ または $\text{O}_{1/2}\text{Te}(\text{=O})\text{O}^-$ ^{10), 17)} のような三方錐型の tp 構造単位に対応するものである。しかしながら、驚くべきことに 716 と 773 cm^{-1} といった本来三方錐型の tp 構造単位に対応するものと思われるピークが純粋な TeO_2 ガラスの Raman スペクトルにも観察された。¹⁶⁾ したがって、 $20\text{ZnO} \cdot 80\text{TeO}_2$ を始めとするガラスの 720 と 780 cm^{-1} の Raman 成分バンドは tbp 構造単位にも三方錐型 tp 構造単位にも帰属できることになる。この点については次節で議論する。

3・4 ラマンスペクトルバンドの強度比とガラスの構成

アルカリ珪酸塩ガラスで原子比 O/Si が非架橋酸素

Fig. 3. Intensity ratios of the deconvoluted Raman bands for the glasses in the system R_2O - and MO - TeO_2 .

の割合を表すパラメータであるのと同じように、 O/Te の比をテルル酸塩系ガラス中の非架橋酸素のパラメータとして使うことができる。上の議論から強度比 $I(720)/I(665)$ および $I(780)/I(665)$ はガラス中に形成される tp と tbp の割合の比に等しい。すなわち $I(720)/I(665)$ および $I(780)/I(665) = TeO_3/TeO_4$ と考えてよい。したがって強度比と O/Te との関係を調べれば、テルル酸塩系ガラスの構成を追及できる。

Fig. 3 (a) および (b) に本系ガラスのそれぞれの強度比と O/Te の関係をプロットしたところ、各系ガラスの二つの強度比が、修飾酸化物の種類に関係なくほぼ同じ曲線上にあって O/Te の増加とともに増大することが明らかとなった。このことは、ガラス中の TeO_3 構造単位の増加を示すと共に、その構造的変化は修飾酸化物の種類に依存しないことを示す。Dimitrova²⁾ は BaO 系において $BaO < 20 \text{ mol\%}$ ($O/Te < 2.25$) のときに、非架橋酸素を含む TeO_4 形になると考えた (モデル 1: 式 (1))。これだけでは、本実験の結果や Suzuki³⁾ らの中性子回折による結果すなわち $BaO < 20 \text{ mol\%}$ においても、 BaO の導入により、 Te の酸素配位数が減少することを説明できない。したがって、酸素の化学的状態 ($-O-$, $Te-O-$, $Te=O$) はともかく必ず $TeO_4 \rightarrow TeO_3$ の変化がおけるといえる。一方、図より各強度比と O/Te との関係を $O/Te < 2.25$ の領域において直線近似して求めたそれ

Table I. The value of the y-cut derived from Fig. 3 (a) and (b), indicating the molar ratio of TeO_3/TeO_4 for a hypothetical TeO_2 glass. The data used for the extrapolation to $O/Te=0$ were those in the range $O/Te \leq 2.25$ (the modifying oxide content $\leq 20 \text{ mol\%}$).

Modifying cations	y-cut	
	$I(720)/I(665)$	$I(780)/I(665)$
Ba, Zn, Li, Na	0.20	0.29
TeO_2 glass ¹³⁾	0.35	0.42

ぞれの y -切片の値を Table I に示す。Table I で純粋な TeO_2 ガラスに関する強度比 $I(720)/I(665)$ および $I(780)/I(665)$ の値が 0 でないことは、 tbp 単位の配置の仕方によっては、 tp 単位に帰属できるラマン吸収も起こるといえる。したがって、本研究の二成分系テルル酸塩ガラスの y -切片の値が 0 でないことは、これらのガラス中の tbp が幾分か TeO_2 ガラスと類似の配列構造であること、ならびに真の TeO_3/TeO_4 比は、スペクトルの解析から求めた見かけの $TeO_3/$

Fig. 4. The molar ratio TeO_3/TeO_4 derived from the Raman band deconvolution and from the theory (eq. (4)).

TeO₄ 比より y-切片の値を差引いたものであることが分かる。

Fig. 5 (a), (b) にはパラメータ $c=1$ および 0 の場合の式 (7) の値 ($b=0\sim 1$) と見かけの強度比 $I(720)/I(665)$ から y-切片 ($=0.20$) を差引いた値を同時に示したものである。強度比 $I(780)/I(665)$ についても以下同様の議論が成り立つ。これより、修飾酸化物濃度が低い (O/Te が小さい) 領域では、 b すなわち式 (3) または式 (4) における $[O_{1/2}Te(=O)-O]^-$ の相対量は大きい方が実験と式 (7) とよく一致する。しかし、修飾酸化物濃度が高く (O/Te が大きく) なると、 b は小さい方がよく実験値を近似するといえる。一方 c すなわち $[O_{3/2}Te=O]$ の相対量については、 $c=0$ を仮定した Fig. 5 (b) では式 (7) を再現できない領域があるが、 $c=1$ を仮定した Fig. 5 (a) では全体として実験との一致がよい。したがって、 O/Te が約 2.25 より小さい領域では、式 (2) および式 (3) は 1 モルの修飾酸化物の導入に対し定量的に生成するものと推測できる。つまり、2つの平衡は右側に大きく偏っていることになる。しかし、 $O/Te > 2.25$ の領域 (修飾酸化物濃度 $> 20 \text{ mol}\%$) では Raman の強度比の増加率の実験値は鈍化していることが明らかである。第二成分酸化物を含むテルル酸塩結晶では $[O_{1/2}Te(=O)-O]^-$ が主たる構成単位であることを考慮すると、式 (3) の平衡は右にずれたままで、式 (2) の平衡が左に偏りガラス化を助けているものと推測している。

4 結 論

二成分系テルル酸塩 $R_nO \cdot TeO_2$ ($R=Li, Na, K, Ba, Zn$) 系ガラスの Raman スペクトルについてピーク分離を行い、 720 cm^{-1} と 780 cm^{-1} のバンドはガラス中の TeO_3 構造単位の生成によるものであり、 665 cm^{-1} のバンドは TeO_4 に帰属した。構成比 TeO_3/TeO_4 と等価であるこれらの強度比 $I(720)/I(665)$ および $I(780)/I(665)$ は修飾酸化物含有量 (モル比 O/Te) とともに増加し、金属イオン R の種類にほとんど影響されなかった。ガラス化反応

より TeO_3 と TeO_4 単位の構成比の理論値 $TeO_3/TeO_4 = (2b+c)/[O/Te-2]/1-(2b+c)/[O/Te-2]$ (a, $b, c < 1; a+b=1$) をパラメータ a, b および c の関

数として求め、ラマンバンドの強度比から求めた構成比と比較した。これより、 O/Te が小さい領域では $[O_{3/2}Te=O]$ および $[O_{1/2}Te(=O)-O]^-$ 単位が多く生成することが明らかとなった。 O/Te が大きい領域で TeO_3/TeO_4 の増加率が減少したのは $TeO_{4/2} \leftrightarrow [O_{3/2}Te=O]$ なる反応の平衡が左側に偏っているからと推測した。

(平成 4 年 4 月 21 日 日本材料学会セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 持田統雄, 高橋健太郎, 中田耕平, 洪沢 奨, 窯業協会誌, **81**, 316 (1978).
- 2) M. Dimitrova, Y. Dimitriev, M. Arnaudov and V. Dimitrov, Phys. Chem. Glasses, **30**, 260 (1989).
- 3) K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids, **95 & 96**, 15 (1978).
- 4) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and M. Tonokawa, *ibid.*, **144**, 128 (1992).
- 5) J. Heo, D. Lam, H. Sigel Jr., E. A. Mendoza and D. A. Hensley, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 277 (1992).
- 6) D. A. Long, "Raman spectroscopy", Chap. 4 (1977) McGraw-Hill New York
- 7) B. O. Mysen, W. Larry, W. Finger, O. Virgo and F. A. Seifert, Amer. Mineral., **67**, 686 (1982).
- 8) O. Lindqvist, Acta Chem. Scand., **22**, 977 (1968).
- 9) H. Beyer, Z. Kristallogr., **124**, 228 (1967).
- 10) M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev and L. Markova, Mat. Res. Bull., **17**, 1121 (1982).
- 11) G. Meunier and J. Galy, Acta Cryst. **B27**, 602 (1971).
- 12) J. Galy and O. Lindqvist, J. Solid St. Chem., **27**, 179 (1979).
- 13) G. Meunier, B. Frit and J. Galy, Acta Cryst., **B32**, 175 (1976).
- 14) Qiu J., A. Osaka, T. Nanba, Y. Miura and J. Takada, Proc. (1991) Dalian Internat. Conference on Glass, p. 203-208, China Science and Technology Press (1992) Beijing China
- 15) 関谷隆夫, 殿川 衛, 持田統雄, 大塚 淳, 日本セラミックス協会年會予稿集, p. 274 (1988).
- 16) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and M. Tonokawa, J. Ceram. Soc. Japan, **97**, 1435 (1989).
- 17) T. Yoko, K. Kamiya, K. Tanaka, H. Yamada and S. Sakka, J. Ceram. Soc. Japan, **97**, 289 (1989).