

# ガス浮遊炉で作製した高屈折率球状ガラス

宇宙航空研究開発機構 増野敦信, 荒井康智, 余野建定

## High refractive index spherical glass fabricated by an aerodynamic levitation furnace

Atsunobu Masuno, Yasutomo, Arai, Jianding Yu

Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505

E-Mail: masuno.atsunobu@jaxa.jp

**Abstract:** Spherical glasses of  $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) were fabricated by an aerodynamic levitation furnace. We found the refractive indices of the  $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$  glasses to exceed 2.1 and to increase with increasing substitution ratio by Lu. This result agrees with the empirical rule that introducing heavy ions in a glass tends to increase the refractive index. The high refractive index  $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$  glasses have great potential for optical application.

**Key words:**  $BaTi_2O_5$  glass, high refractive index, aerodynamic levitation furnace

### 1. はじめに

$BaTi_2O_5$ は $BaTiO_3$ よりも高い強誘電転移温度と大きな誘電率を持つ強誘電体であることから、将来の実用材料として注目されている<sup>(1,2)</sup>。現在では大型単結晶の育成や、元素置換による多結晶体の誘電特性向上の試みが進められている。それに対して我々は、ガス浮遊炉を用いた無容器法によって $BaTi_2O_5$ を直径約1.5 mmの球状にガラス化させることに成功した<sup>(3-6)</sup>。これは網目形成酸化物を添加することなく、強誘電体材料をバルクガラス化した初めての例である。これまでの研究では $BaTi_2O_5$ ガラスを再加熱すると、ガラス転移温度以上で2つの準安定相(α相, β相)が析出すること、また、α相の結晶化温度で巨大な誘電応答を示すことを見出した。また放射光X線回折や中性子回折実験の結果から、 $BaTi_2O_5$ ガラスの局所構造が一般的な $TiO_2$ 含有ガラ

スに見られる $TiO_4$ や $TiO_6$ ユニットではなく、 $TiO_5$ ユニットを形成していることが明らかとなった。この極めて特異的な構造は物性に大きな影響を与えていると考えられる。本研究では $BaTi_2O_5$ ガラスの屈折率を測定し、光学特性を明らかにすることを目的とした。

### 2. 屈折率

屈折率に関する有用な経験則としてGladstone-Daleの式が知られている<sup>(7)</sup>。

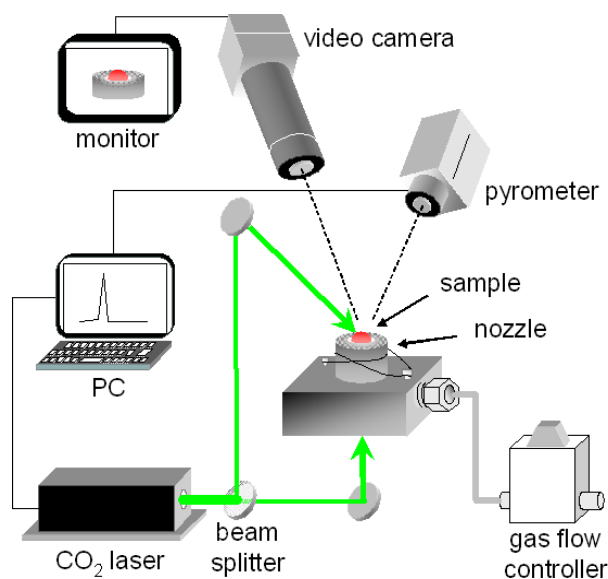
$$\frac{n-1}{\rho} = \sum f_i k_i$$

ここで、 $n$ は屈折率、 $\rho$ は密度、 $f_i$ 、 $k_i$ はそれぞれ構成成分の重量分率と比屈折能である。この式から $BaTi_2O_5$ ガラスの屈折率は2.19と計算される。この値は市販されている酸化物ガラスと比べて非常に大きい、より重い元素を導入することでさらなる特性向上が期待できる。そこで $Ba^{2+}$ をより重い希土類イオン $Lu^{3+}$ で置換した $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$ 組成のガラス作製を試みた。

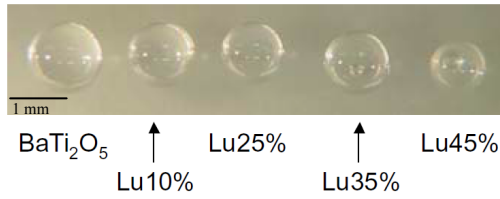
### 3. 実験方法と結果

$Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$ ガラスの作製にはFig. 1に示すガス浮遊炉を利用した。浮遊ガスには圧縮空気を用い、 $CO_2$ レーザーによって熔融させる。その後、レーザーパワーをカットして急冷することで球状ガラス試料が得られる。ガラス化範囲は $0 \leq x \leq 0.45$ であり、この範囲では無色透明であった(Fig. 2)。

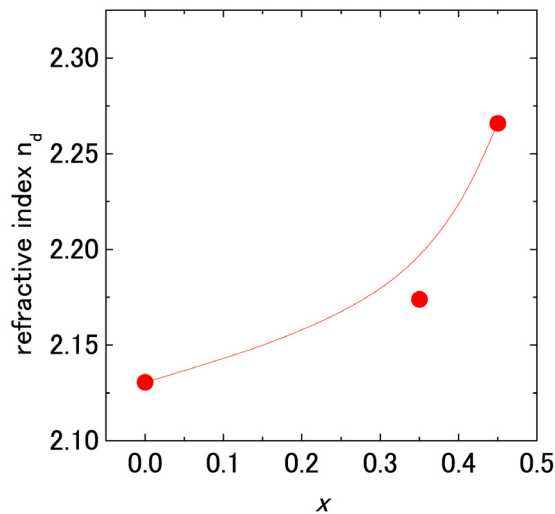
$Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$ ガラスの屈折率(波長587 nm)のLu置換量依存性をFig. 3に示す。 $x=0$ での値は2.13であり、上述の計算値と良く一致する。また $x$ の増加に伴い屈折率が高くなる傾向が見られ、 $x=0.45$ のガラスでは2.25を超えた。



**Fig. 1 Schematic illustration of an aerodynamic levitation furnace**



**Fig. 2 Spherical  $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$  glasses ( $0 \leq x \leq 0.45$ )**



**Fig. 3 Refractive index of  $Ba_{1-x}Lu_xTi_2O_{5+x/2}$  glasses ( $0 \leq x \leq 0.45$ )**

#### 4. まとめ

強誘電体 $BaTi_2O_5$ は無容器法によって、高屈折率を持つ優れた光学ガラス材料に生まれ変わった<sup>(8)</sup>。高屈折率を有する球状ガラスの応用展開先は広く、例えば記録再生に近接場光を用いた次世代光ディスクシステムにおける固体浸レンズや、光ファイバーの接合材等が提案されている。

本研究において、 $BaTi_2O_5$ ガラスには希土類イオンをモル比数十%の範囲で置換できることがわかった。このことは $BaTi_2O_5$ ガラスが、希土類イオンによる発光等、多彩な物性を発現させるホストガラスとして高いポテンシャルを有していることを意味する。希土類イオン含有ガラスの物性を支配するのは、ガラス網目構造と希土類イオン周囲の配位環境である。 $BaTi_2O_5$ ガラスは $TiO_5$ ユニットで形成される稀な構造であり、この特異なTi-O網目構造に置かれた希土類イオンによって発現する機能は、これ

までのガラスとは大きく異なると考えられる。

#### 参考文献

- [1] Y. Akishige, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 42(2002)L946
- [2] T. Kimura, *et al.*, Acta Cryst. C 59(2003)i128
- [3] J. Yu, *et al.*, Chem. Mater., 18(2006)2169-2173
- [4] J. Yu, *et al.*, Ferroelectrics, 333(2006)221-226
- [5] 余野建定ら, 公開 2006-248801
- [6] H. Taniguchi, *et al.*, submitted to Chem. Mater.
- [7] J. A. Mandarino, Can. Mineral. 14(1976)498-502
- [8] 余野建定ら, 特願 2006-250111