

**X線吸収微細構造測定による高屈折率バリウムニオブリン酸塩ガラス中のNbイオン周辺局所構造の研究**  
**Study on the Local Structures around Nb Ions in Barium Niobium Phosphate Glasses by X-ray Absorption Fine Structure**

北村 直之<sup>a</sup>, 福味 幸平<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Naoyuki Kitamura<sup>a</sup>, Kohei Fukumi<sup>a</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(独)産業技術総合研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>AIST, <sup>b</sup>JASRI

ニオブリン酸塩系のモールド成型用高屈折率光学ガラスの開発を目的として、透過特性や屈折率分散に大きく影響するNbイオン周囲の局所構造の評価を行った。ガラス中のNbイオン周囲構造のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度依存性をX線吸収微細構造により調べた。Nbイオンはガラス中では5価で存在した。高温で作製されたガラスは薄い青色を呈し、微量の低価数状態が混在することがわかった。Nb-O結合の平均距離はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度が15 mol%以上で増加することが分かった。さらに高濃度の25 mol%以上の組成ではNb-O結合距離の分布が大きくなり、ガラス中でのNbO<sub>x</sub>多面体が大きく歪むことがわかった。この局所構造の変化が高濃度のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>組成においてガラスが薄い黄色を呈す原因として示唆された。

**キーワード：** ニオブ、リン酸塩ガラス XAFS、高屈折光学ガラス

**背景と研究目的：**

高屈折率光学ガラスは、近年の光ディスクのピックアップや高性能デジタルスチルカメラなどのレンズ用光学ガラスや次世代照明用における光取出し用の基板ガラス材料として重要である。これまで、酸化鉛や酸化ランタンを含むケイ酸塩・ほうけい酸塩系ガラスが高屈折率光学ガラスとして利用されてきた。一方、ニオブリン酸塩系やビスマスリン酸塩系のガラスは屈折率1.9を超える材料であるとともに、リン酸塩の特長である低融性も兼ね備えていることが知られるようになり、金型プレス成形を用いた省エネプロセスに適用できるガラス材料として注目されている。低融点で透明性の高い高屈折率光学ガラスの実現は、光学デバイスの発展のために産業的に極めて重要である。

こうした背景から、我々はガラス素材と光学機器企業との共同で、ニオブリン酸塩系やビスマスリン酸塩系の光学ガラス開発を行ってきている。亜鉛ビスマスリン酸塩系ガラスでは表面にサブ波長サイズの円錐状突起の2次元周期構造をナノインプリントにより作製し、撮像光学系レンズの無反射化に成功している。一方、BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスは屈折率1.9を超えるガラスであり、リン酸塩系ガラスの中でも化学的耐久性の高い低分散高屈折率な光学ガラスとして期待されている。この組成系では、広い組成範囲においてガラスが得られるので、組成設計の観点からも有利なガラス系である。このガラスは通常リン酸塩ガラスに分類されるがNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>もガラス網目構造形成に寄与するため、リン酸四面体PO<sub>4</sub>がネットワーク構造を形成できない低リン酸組成領域においてもガラスを形成することが分かっている。これまで産業利用の観点から、ナノインプリント用光学ガラスとして、ニオブリン酸塩系ガラスについて熱的特性と透過特性・屈折率等とガラス組成との関係を系統的に調べている。さらに、このガラスに表面周期構造を、インプリント法を用いて形成させ、構造複屈折型波長板としての機能が発現できることを示した。しかし、ガラス組成や作製条件によっては、黄色や青色を呈するようになる。Nbが黄色を呈するのは、近紫外線領域の吸収端波長がレッドシフトすることを意味し、Nbイオン周囲の構造がリン酸ネットワークを形成する場合と異なっているためと考えられる。Nbの配位構造変化によるNbの電子状態の変化は、透過特性のみならず、屈折率や分散特性に影響を与えることになるので、Nbの配位構造を調べることは低分散高屈折率ガラスを開発するうえで重要である。一方、青色呈色の方はNb<sup>5+</sup>

イオンの還元と考えられているが、ガラス中での Nb の価数状態についてもほとんど理解されていない。高屈折を担っている重元素である Nb イオンの周囲の構造、及び Nb イオンの価数状態を明らかにすることは、高性能な光学ガラスの光学特性を制御するための基盤技術として不可欠な課題であるとともに、このような光学ガラスを用いる光ディスク機器や高精度デジタルスチルカメラなどの光学系開発の上で産業的に意義が大きい。そこで、本課題では、Nb-K 端 XAFS 測定を行い Nb 濃度が低い領域から高い領域までの広い領域に渡って、Nb の配位構造を及び価数状態を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系および(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の2種類の組成系列のガラスを対象とした。前者は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に置換する系列、後者はBa(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>をNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に置換する系列である。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>からなる原料混合物をPtルツボ中で1100-1500°Cの温度領域で熔融し、これを急冷することによりガラスを作製した。Nb-K 吸収端(18.99keV)近傍のX線吸収スペクトルをBL14B2にて測定した。分光結晶としてSi(311)を用い透過法で測定した。XAFS解析にはXAFS解析ソフトAthena[1]を用いた。

#### 結果および考察：

50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列、(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列のガラスおよびNb標準試料(Nb, NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のNb-K 端のXANES スペクトルを図1に示す。

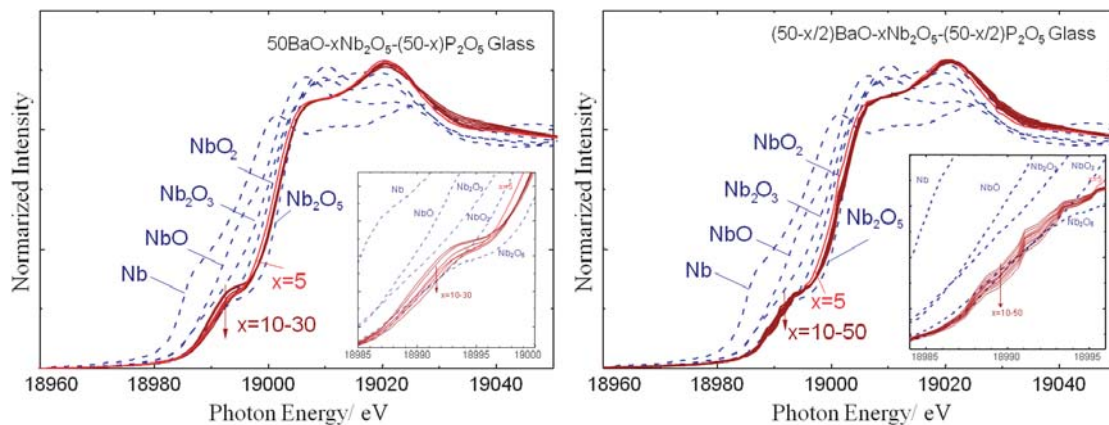


図1. 50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列(左)、(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列(右)ガラスおよび標準物質のXANES スペクトル(青線は標準試料、赤線はガラス試料)

標準試料において、ニオブの価数が0から5へ増加するにつれ系統的に吸収端位置が高エネルギー側にシフトした。標準試料との比較により、本ガラス試料中のニオブはほぼ5価の状態にあることが分かった。僅かに青色を呈しているx=5のガラスにおいては、吸収端が他のガラスに比べて僅かに低価数側にずれていることから、Nb<sup>4+</sup>もしくはNb<sup>3+</sup>のような低価数状態のイオンの存在が確認でき、これが可視域吸収の原因であることがわかった。さらに、50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列のガラスではNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量の増加とともにプレエッジ強度が系統的に減少する傾向にあることも観察された。これに対して、(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列のガラスではプレエッジ強度がNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量にあまり依存しないことが観察された。

図2に50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列および(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列のガラスおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>結晶のNb-K 吸収端の動径構造関数を示す。標準物質との比較により主ピークはNb-O 相関によるものと考えられる。

50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系列のガラスでは、低濃度のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量の際にはNb-O 相関の変化はわずかであったが、15 mol%以上の置換量ではピークが長距離側にシフトするとともにピーク強度が減少する傾向が見られた。このような傾向は、距離の長いNb-O 結合の出現とNbO<sub>x</sub>多面体の歪が生じていることを示唆している。特に25 mol%以上ではNb-O の分布が拡大する傾向が顕著にな

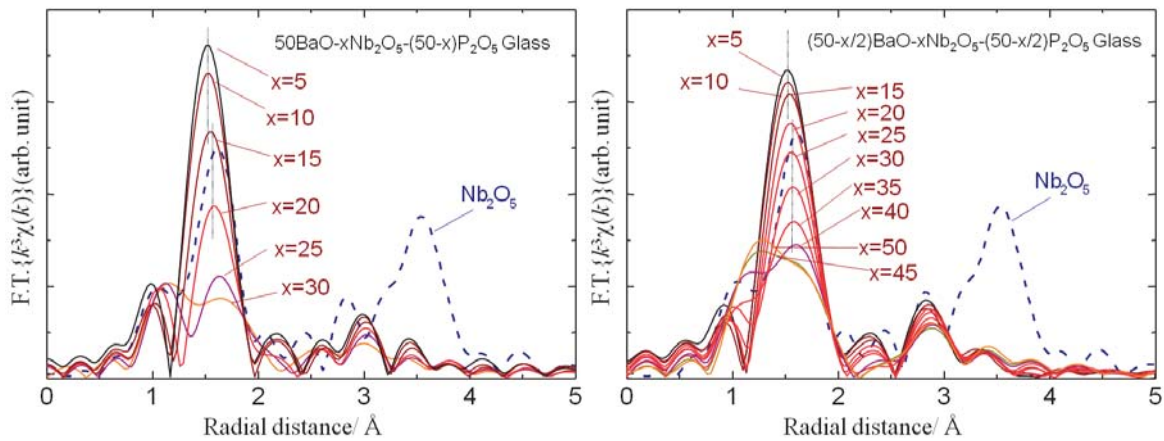


図 2. 50BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列(左)および(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列(右) ガラスの動径構造関数

った。この系列のガラスは低 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量るときには PO<sub>4</sub> 四面体の共有結合によるネットワークを形成している。Nb は NbO<sub>x</sub>(x=6 と考えられている)多面体として存在し、PO<sub>4</sub> とともにネットワーク構造を形成すると考えられている。NbO<sub>x</sub> 多面体は PO<sub>4</sub> 四面体と連結し網目構造を形成し、低 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量るときには NbO<sub>x</sub> 多面体同士の連結は無く単独で存在する。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量が増加し、酸素とリンの原子数比 O/P が 3.5 以上になると PO<sub>4</sub> 同士の結合は無くなり、NbO<sub>x</sub> 多面体同士の結合が増加すると考えられている。O/P 比 3.5 に対応する Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量は約 20 mol%であり Nb-O 相関の大きな変化が現れる 15 mol%の濃度と合致している。

一方、(50-x/2)BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(50-x/2) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列のガラスでは、前述の系列と同様に 20 mol%以上の置換量ではピークが長距離側にシフトするとともにピーク強度が減少する傾向が見られた。特に 25 mol%以上では Nb-O の分布が拡大する傾向が顕著になった。

図 3 に類似のガラス系である 40BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(60-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスのラマン散乱および赤外吸収(FT-IR)スペクトルを示す。ラマン散乱スペクトルは Jobin-Yvon Horiba 製 T64000 分光器を用いて測定され、測定条件は励起波長 532 nm 出力 100 mW、室温、波数範囲 150-1500 cm<sup>-1</sup> であった。FTIR スペクトルは Nicolet 製 Avator を用いて KBr 法で測定され、波数範囲は 400-4000 cm<sup>-1</sup> であった。低 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度で顕著な~920 cm<sup>-1</sup> のピークは孤立した NbO<sub>6</sub> 多面体内の Nb-O 振動モードに帰属さ

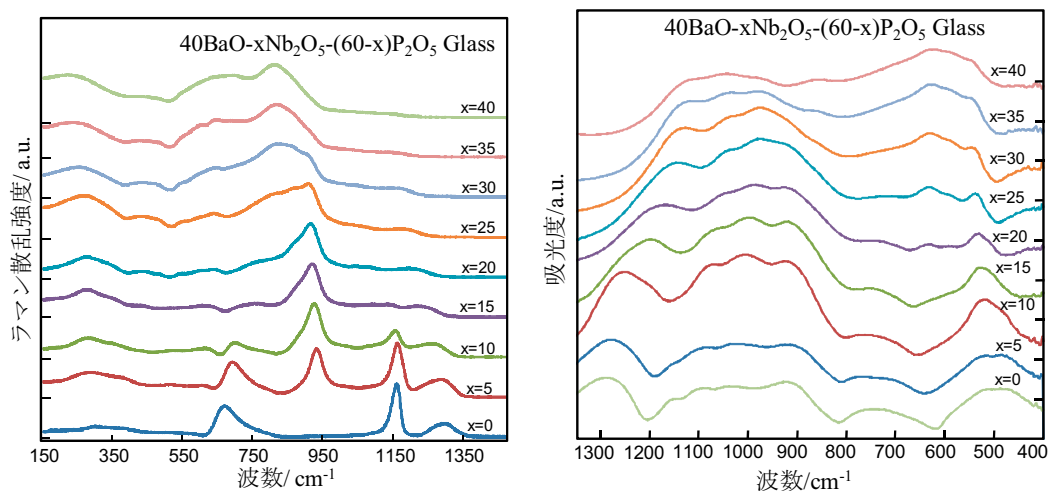


図 3. 40BaO-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(60-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列のガラスのラマン散乱スペクトル(左) および赤外吸収スペクトル(右)

れる。濃度増加とともに鎖状構造(~820 cm<sup>-1</sup> ピーク) や 3 次元網目構造(~630 cm<sup>-1</sup> ピーク)が進展することがラマン散乱スペクトルからわかる[2]。局所的には短距離 Nb-O に帰属される 530 cm<sup>-1</sup> 近傍のピークが Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の増加とともに高波数シフトし、中距離 Nb-O に帰属される 630 cm<sup>-1</sup> ピ

ークが高濃度(>20 mol%)領域で出現することを FT-IR スペクトルで確認している[3]。20 mol%近傍からの中距離 Nb-O 結合の出現は、動径構造関数で確認された Nb-O ピークの長距離側へのシフトと合致する。さらに、中距離 Nb-O 出現や短距離 Nb-O の結合強度の増大は NbO<sub>6</sub> 多面体の大きな歪を意味しており、今回動径構造関数で確認された Nb-O ピーク幅の増加とも矛盾しない。

#### 今後の課題：

NbO<sub>6</sub> 多面体同士の鎖状および 3 次元構造の進展が Nb-O 結合距離の減少させており、これが透過特性(薄黄色の呈色)や屈折率分散の変化の原因となっていると考えられた。Nb-O 結合距離と配位状態の変化をより正確に解析するとともに、X 線回折の結果と合わせて解析を行う必要がある。これとともに、真空紫外領域の光スペクトルから電子状態を評価し、構造との関係を明らかにすることが今後の課題となる。

#### 参考文献：

- [1] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537, (2005).
- [2] C.M. Chu et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 939-945, (2011).
- [3] F. F. Sene et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **348**, 30-37, (2004).