



## Zn 含有テルライトガラスの局所構造解析

早川知克, ジョナタン・ド クレモンターガレランド  
名古屋工業大学 生命・応用化学専攻 (環境セラミックス分野)

キーワード : テルライトガラス、酸化亜鉛、光学ガラス、局所構造、配位数、配位距離

### 1. 背景と研究目的

テルライト  $\text{TeO}_2$  を主成分とするガラスは高い屈折率、高い 3 次非線形光学感受率を持つことから次世代光学材料として注目を浴びている。近年、 $\text{ZnO}$  や  $\text{TiO}_2$  を添加したテルライト系ガラスは熱的安定性、機械的強度が高く、 $\text{Nd}^{3+}$  近赤外レーザー母材としても有効であることが報告された<sup>1)</sup>。亜鉛元素はテルライトガラス中で異なる配位数を持ち、 $\text{Na}_2\text{O}$  を含有するガラスに  $\text{ZnO}$  を添加すると、ガラス転移点異常を示し熱的安定性、機械的特性が向上することが知られている。本研究では  $\text{Nd}^{3+}$  添加  $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  (TZN) ガラスの Zn 配位数を X 線吸収微細構造 (XAFS) により調べ、 $\text{Nd}^{3+}$  添加  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$  (TTZ) ガラスとの比較によりテルライトガラス内での Zn 酸素配位数が材料物性に与える影響について調べることを目的とした。

### 2. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの BL11S2 ビームラインで Zn- (K 吸収端:  $E_0=9664\text{eV}$ ) 及び Ti- (K 吸収端:  $E_0=4944\text{eV}$ ) XAFS 測定を行った。試料として熔融急冷法により作製した  $80\text{TeO}_2$ - $x\text{ZnO}$ -( $20-x$ ) $\text{Na}_2\text{O}$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ) と  $85\text{TeO}_2$ - $5\text{TiO}_2$ - $10\text{ZnO}$  ガラスにそれぞれ  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を外割で 0.5wt% 添加しているものを用いた。ガラス試料は粉末化して約 85mg の窒化ホウ素 BN に約 4mg の試料を混合し 1mm 厚 7mm  $\phi$  の錠剤にしたものを測定に用いた。Zn 濃度が低い  $x=5$  の TZN ガラスでは添加量を 2 倍にして測定を行った。

### 3. 結果および考察

$\text{Nd}^{3+}$  添加 TZN と TTZ ガラスで Zn- K 吸収端付近の、また TTZ では Ti-K 吸収端付近の良好な X 線吸収データが得られた。EXAFS 振動データを抽出して、FT 変換により Zn 周りの動径分布関数 (位相補正前) を得た。Fig.1(a,b) に結果の一部を示す。Zn の増加とともに Zn-O 相関距離は  $x=5$  の  $1.956\text{\AA}$  から  $x=10$  で一端  $1.948\text{\AA}$  に減少し、その後  $1.998\text{\AA}$  に増加することが分かった (Fig.1 挿入図参照)。平均配位数を求めたところ  $x=10$  で 5.04、それ以外では 3.0~3.8 であることから、 $x=10$  では Zn-O は 6 配位<sup>2)</sup> を取り、低濃度もしくは高濃度では 4 配位であると推定された。ZnO 結晶 (4 配位; Zn-O 距離  $1.98\text{\AA}$ )、 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$  (4 配位; Zn-O 距離  $1.97\sim 2.07\text{\AA}$ )、 $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  結晶 (6 配位; Zn-O 距離  $2.03\sim 2.69\text{\AA}$ ) を考えると、概ね妥当であるが、 $x=10$  では配位数が高いにもかかわらず、Zn-O 距離が結晶よりも短い。しかしながら、 $x=10$  では密度、屈折率ともに特異的に高い値を示しており、XAFS から得られた結果と一致している。一方、TTZ ガラスでは Zn は酸素と 4 配位、Ti は 6 配位を取ることが分かった。

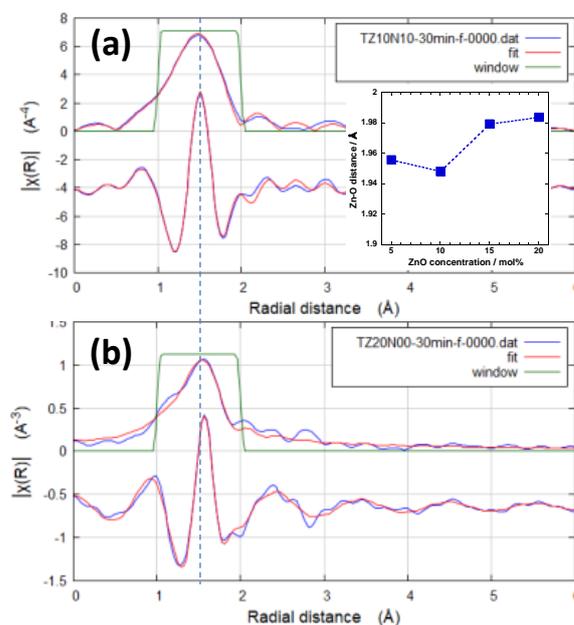


Fig.1 Radial distribution functions around Zn for TZN glasses, before phase correction ((a)  $x = 10$ ; (b)  $x = 20$ ). The inset shows correlation length of Zn-O (phase corrected) as a function of ZnO concentration.

### 4. 参考文献

- 1) J.de Clermont-Gallerande, S.Saito, T.Hayakawa, et al. *J.Non-Cryst.Solids* **528**(1), (2019) 119678.
- 2) J.G.Thorbahn, J.W.Zwanziger, *J.Non-Cryst.Solids* **381**(12), (2013) 48-53.