低光弾性 Bi_2O_3 含有酸化物ガラスのフッ素ドーピング効果（2）：ケイ酸塩とホウ酸塩ガラスの光学的・機械的特性の比較

Doping effect of fluorine to Bi_2O_3-containing oxide glasses with small photoelasticity（2）: Comparison of silicate and borate glasses in optical and mechanical properties

愛媛大院理工 [1] ○(D) 林 克樹 [1]，清水 達貴 [1]，斎藤 全 [1]

Ehime Univ. [1], °Katsuki Hayashi[1], Tatsuki Shimizu[1], Akira Saitoh[1]

E-mail: asaito@ehime-u.ac.jp

前回、低光弾性・高屈折率性を有する Bi_2O_3 を高濃度に含むケイ酸塩ガラスについて、フッ素を導入したときの光学的特性の劇的な変化を報告した[1]。そのエッセンスは、Bi^{3+}の近傍の非架橋酸素をフッ素で置換することで弱配位子場が形成され、光学バンドギャップのブルーシフト化を通じて、無色透明かつ低光弾性フルオロケイ酸塩ガラスが実現することである。さらに、ケイ酸塩ガラス以外にも低光弾性・高屈折率性の特徴を有するホウ酸塩ガラス[2]のフッ素ドーピング効果を解明することで、実用光学ガラスの選択対象が広がる。また、上記の機能性を有するケイ酸塩、およびホウ酸塩ガラスの弾性特性とフッ素の相関についても明らかにすることは、機械的に脆弱でない機能性ガラスの開発にも有意義である。本発表では、低光弾性・高屈折率性ケイ酸塩、およびホウ酸塩ガラスの光学的・機械的特性に対するフッ素ドーピング効果を比較して、透過赤外分光スペクトルの特徴を述べる。

試料組成は xBi_2O_3–$yBiF_3$–(100–x–y)SiO_2、xBi_2O_3–$yBiF_3$–(100–x–y)B_2O_3 である。出発原料を秤量、混合後、アルミナルツボ中で 700−1000℃で溶融し、急冷凝固することでガラス試料を得た。

フッ素ドーピング効果によって、低光弾性・高屈折率性ケイ酸塩、およびホウ酸塩ガラスのヤング率はそれぞれ増加する。これに対して、ケイ酸塩ガラスでは、光学バンドギャップが ~0.2 eV ブルーシフト[1]するが、ホウ酸塩ガラスでは光学バンドギャップは変化しない。

Fig. 1 に、非常に小さな光弾性定数を有するフッ素含有ケイ酸塩、およびホウ酸塩ガラスの透過赤外スペクトルを示す。それぞれ、フッ素をドーピングした試料では、Si–O–Si の変角振動、および 3 配位と 4 配位ボレート[3]の割合に有意な差がみられるが、フッ素ドーピングに関わる、Si–F（~950 cm^{-1}）、および B–F（~1270 cm^{-1}）の伸縮振動ピークは明確に確認できなかった。フッ素ドーピングを施したケイ酸塩、ホウ酸塩ガラスでは、低光弾性を保持しながら弾性定数の向上に寄与するような、高充填構造が実現されていると考えられる。

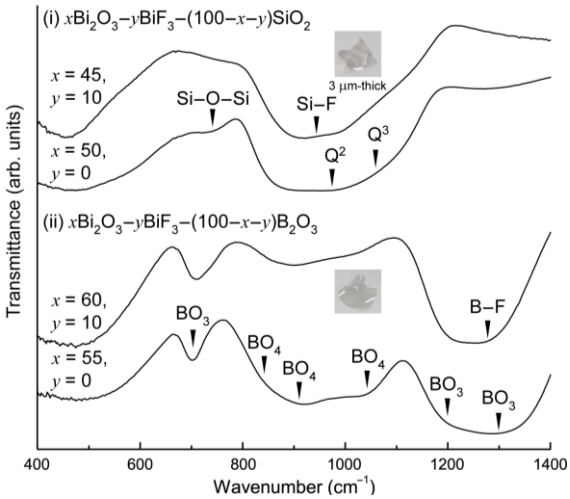

Fig. 1. FTIR spectra of (i) xBi_2O_3–$yBiF_3$–(100–x–y)SiO_2 and (ii) xBi_2O_3–$yBiF_3$–(100–x–y)B_2O_3 glasses with zero photoelastic constant for the sample with ~3 μm-thick. Insets are macroscopic appearance of film samples employed.

[参考文献] [1] 林, 斎藤: 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z29-8 (2021). [2] Saitoh *et al.*: J. Non-Cryst. Solids, **560**, 120720 (2021). [3] Varsamis *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 10006 (2021).

© 2021年 応用物理学会