

## 透明セラミックスの真空紫外反射率評価

## Vacuum ultraviolet reflectance evaluation of transparent ceramics

金高 祐仁<sup>a</sup>, 田中 伸彦<sup>a</sup>, 吉村 真史<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Yuji Kintaka<sup>a</sup>, Nobuhiko Tanaka<sup>a</sup>, Masashi Yoshimura<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社村田製作所, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Murata Manufacturing Co. Ltd., <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 透明セラミックスは負の異常分散性が大きな材料である。その起源については不明であったが、屈折率の波長分散に関する理論式を用いた数値シミュレーションによると、真空紫外域における材料の光吸収が弱い場合に負の異常分散性が大きくなることが示唆された。La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の真空紫外反射率測定を行ったところ、通常の分散特性を有する他材料よりも 20~30eV における反射率が弱かった。これは同領域における光吸収が弱いことを意味しており、数値シミュレーションの予測と整合していた。

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> transparent ceramics has large negative abnormal dispersion though the origin has not been known. Numerical simulations based on an equation of dispersion of refractive index suggested that a weak intensity of absorption in vacuum ultraviolet region would cause the large negative abnormal dispersion. The measurements of vacuum ultraviolet reflectance revealed that the reflectance around 20–30 eV of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was weaker than that of normal dispersion materials, that was consistent with the numerical simulations.

**Keywords:** lanthanum zirconate, abnormal dispersion, vacuum ultraviolet reflectance

**背景と研究目的:** 透明セラミックスは高い透過率と熱的・機械的・化学的安定性などを兼ね備えた透明材料としてHIDランプ用の発光管などとして実用化されており、特に近年ではNd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Nd:YAG) を中心に高出力セラミックレーザーとしての研究が盛んになっている[1]。当社ではBa(Sn,Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub>[2] を世界初のセラミックレンズ用材料として実用化した後、新しいレンズ用透明セラミックス材料として LaAlO<sub>3</sub>-Sr(Al,Ta)O<sub>3</sub>[3] や La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を開発してきた。

レンズ用材料として屈折率およびその波長分散特性は非常に重要であり、種々の特性値を有したレンズ材料を組み合わせることで色収差補正を行う。材料の分散特性を表す指標のうち、異常分散性という指標がある。式(1)で与えられる部分分散比 ( $P_{g,F}$ ) を式(2)で与えられるアッペ数 ( $v_d$ ) に対してプロットした場合、多くの材料は線形のクラスター状に並ぶが、このクラスターから大きく外れる材料を異常分散性が大きいという。

$$P_{g,F} = \frac{n_g - n_F}{n_F - n_C} \quad (1)$$

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}, \quad (2)$$

ここで  $n_g$ 、 $n_F$ 、 $n_C$ 、 $n_d$  はそれぞれ g 線 (435.85nm)、F 線 (486.13nm)、C 線 (656.27nm)、d 線 (587.56nm) における屈折率である。

図 1 に各種透明セラミックス材料と光学ガラス材料の  $P_{g,F}$  vs  $v_d$  図を示すが、これより La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は異常分散性が大きいことが分かる。基準線 (K7 ガラスと F2 ガラスを結んだ線) よりも  $P_{g,F}$  が小さいため、負の異常分散性が大きいと言われる。異常分散性が大きい材料は高度な色収差補正が可能であることから、高倍率望遠レンズや顕微鏡レンズなどへの応用に有利である。しかしながら La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> にて異常分散性が大きい理由については明らかになっていなかった。そこで、屈折率の波長分散に関する理論式を用いた数値シミュレーションを行った結果、真空紫外域における材料の光吸収が弱い場合に負の異常分散性が大きくなることが示唆された。真空紫外域は材料の基礎吸収よりも高エネルギー側であるために吸収を実測することはできず、通常は反射率が測定される。そこで本研究は La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の

真空紫外反射率を測定し、それを通常の分散特性を有する透明セラミックス材料と比較することで数値シミュレーションによる予測を検証することにした。

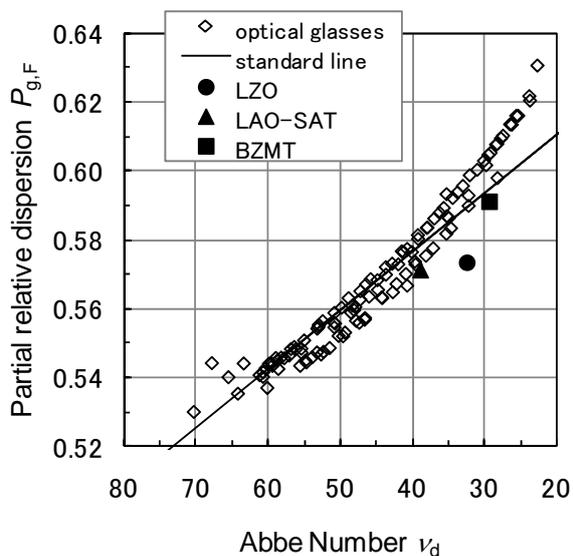


図 1 各種材料の  $P_{g,F}$  vs  $n_d$  図

LZO :  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 LAO-SAT :  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr}(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ 、 BZMT :  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$

**実験：**  $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末と $\text{ZrO}_2$ 粉末を所定の比率で秤量し、湿式ボールミルにて混合したのちに乾燥して $1300^\circ\text{C}$ 、 $3\text{h}$ にて仮焼を行った。得られた仮焼粉に焼結助剤である $\text{SiO}_2$ 粉末と有機系分散剤を加えて湿式ボールミルにて粉碎し、鑄込み成形を行った。成形体を $500^\circ\text{C}$ にて脱脂したのち $0.6\text{GPa}$ で冷間等方加圧 (CIP) を行い、酸素ガスフロー中 (酸素濃度 $98\%$ 以上)、 $1675^\circ\text{C}$ 、 $100\text{h}$ 焼成を行って焼結体を得た。焼結体は両端面鏡面研磨を行って厚さ $0.6\text{mm}$ の板状に仕上げた。

立命館大学SRセンター BL-1にて真空紫外反射率測定を行った。測定は $4\sim 50\text{eV}$ で $0.1\text{eV}$ 間隔で行い、入射角はおよそ $2^\circ$ 、到達真空度は $3\sim 4\times 10^{-6}\text{Pa}$ であった。比較のために $0.5\text{LaAlO}_3\text{-}0.5\text{Sr}(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ および $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ についても同様の測定を行った。

**結果、および、考察：** 図 2 に各種材料の真空紫外反射率測定結果を示す。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は他の 2 つの材料よりも  $20\sim 30\text{eV}$ における反射率が低くなっていた。反射率が低いことは同じエネルギー域における吸収も低いことを意味しており、数値シミュレーションによる予測と一致するものであった。すなわち、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ において負の異常分散性が大きいのは真空紫外域 (高エネルギー域) における光

吸収が弱いことに起因するものと考えられる。紫外～真空紫外領域での光吸収は材料のバンド間遷移によるものであり、電子構造に依存する。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のどのような電子構造が真空紫外領域での光吸収を弱くしているのかについては第一原理計算を用いた理論的研究が必要である。

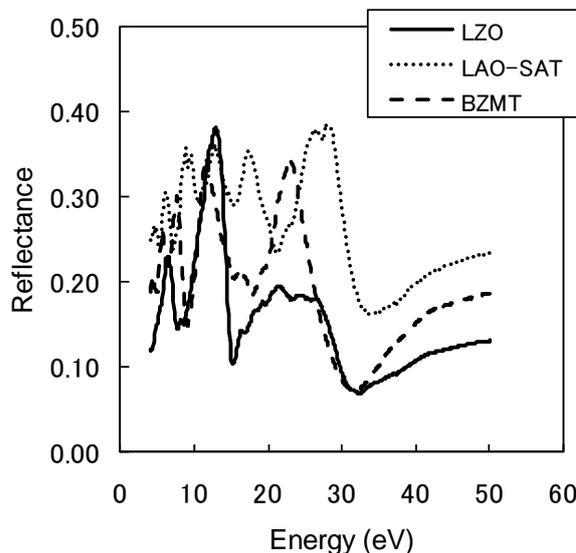


図 2 各種材料の真空紫外反射率

文 献

[1] H. Yagi and T. Yanagitani, The 2nd Laser Ceramic Symposium, Extended Abstracts, 462-463(2006).  
 [2] N. Tanaka, Y. Kintaka, S. Kuretake, A. Ando, and Y. Sakabe, The 12th US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics, Extended Abstracts, 235-238(2005).  
 [3] Y. Kintaka, S. Kuretake, T. Hayashi, N. Tanaka, A. Ando, and H. Takagi, J. Am. Ceram. Soc., **94**, 4399-4403(2011).

論文・学会等発表 (予定)

[1] Y. Kintaka, T. Hayashi, A. Honda, M. Yoshimura, S. Kuretake, N. Tanaka, A. Ando, and H. Takagi, "Abnormal Partial Dispersion in Pyrochlore Lanthanum Zirconate Transparent Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. (投稿中)