

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750174

研究課題名（和文） 無容器浮遊法による機能性チタン酸化物球状ガラスの開発

研究課題名（英文） Functional spherical titanate oxides glasses prepared by containerless processing

研究代表者

増野 敦信（MASUNO ATSUNOBU）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：00378879

研究成果の概要：

ガス浮遊炉を用いた無容器法によって、以下の機能性チタン酸化物球状ガラスの開発に成功した。屈折率 2.34，強いアップコンバージョン発光，幅広い赤外発光。いずれの特性も現代社会を支える光学材料への応用が期待されるほど高い性能を示していた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス・光学材料

## 1. 研究開始当初の背景

[BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]：BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は BaTiO<sub>3</sub> よりも高いキュリー点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。我々の研究チームは、ガス浮遊法によって BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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。これは、ガラス化物質を添加せずに強誘電体材料のバルクガラス化に成功した初めての例である。一般に TiO<sub>2</sub> 含有ガラスは Ti-4 配位か Ti-6 配位であるが、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスは Ti-5 配位構造をとる。この極めて特異的な構造を反映して BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスは多くの興味深い性質を示す。例えば結晶化の過程で析出する 2 つの準安定

相、結晶化温度での超巨大誘電率 ( $\epsilon' > 10^7$ )、そして 2.1 を超える屈折率などである。さらに BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスは様々な元素を数十%の範囲で置換できる。このことは BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスが、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。

[無容器浮遊法]：一般的なガラス合成法において、ガラス化を阻み結晶化を促進する最大の要因は、容器壁面からの不均一核生成である。無容器浮遊法では物質を空間に浮かせた状態で合成を進めるため、壁面が無く、不均一核生成を極限まで抑制することができる。その結果、容易に過冷却液体からガラス化する

る。BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は無容器浮遊法によってのみガラス化できる特殊な例として興味深い。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、無容器浮遊法によって機能性チタン酸化物球状ガラスを開発することである。特に、優れた光学特性と特異な Ti-5 配位構造を持つ BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスをホスト材料として、TiO<sub>2</sub> や希土類イオンを導入することで光機能性(高屈折率,発光等)を付与する。

## 3. 研究の方法

[屈折率の向上]: 屈折率に関する有用な経験則として Gradstone-Dale の式が知られている。

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

ここで、 $n$  は平均の屈折率、 $\rho$  は物質の密度、 $f$  は構成成分の重量分率、 $k$  は構成分子の比屈折能である。この関係式から屈折率を上げるためには、密度を大きくするか、あるいは比屈折能の高い物質の割合を増やせばよいことがわかる。そこで Ba<sup>2+</sup> をより重い希土類イオンで置換した Ba<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5+x/2</sub> ( $Ln = La - Lu$ ) や、比屈折能が高い TiO<sub>2</sub> の割合を増やした BaTi<sub>2+3x</sub>O<sub>5+6x</sub> 組成のガラスを合成する。

[アップコンバージョン]: アップコンバージョンとは、励起された希土類イオンの電子がその準位で再び励起されることによって、発生する蛍光が励起光より短波長となる現象である。活性イオンとして Er<sup>3+</sup> を導入したガラスを合成し、980 nm の励起光を用いて蛍光分光測定を行う。

[赤外発光]: Er<sup>3+</sup> の発光には <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> の発光を示し、この波長は光通信に用いられている。Er<sup>3+</sup> ドープしたチタン酸化物ガラスを作製し、980 nm 励起した時の赤外発光スペクトルについて調べ、他のガラス系との差を明らかにする。

## 4. 研究成果

[屈折率の向上]: Ba のサイトをより重い Lu で置換したターゲットを用いてガラスを作製した。Lu<sup>3+</sup> は  $f$  電子がすべて埋まっているため、呈色しない特徴を持つ。得られたガラスは無色透明であり、Lu 置換量とともに屈折率は増大した。置換量の最大値は 0.45 であり、最高屈折率は 2.25 に達した。また、Ti を Zr に、Ba を La に一部置換したガラスの場合、屈折率が 2.34 にまで上昇した。それだけではなく、ガラス形成能も向上し、直径 4.5 mm のガラス球が得られた。光学材料としての応用の幅がより広がったと考えられる。

[アップコンバージョン]: Ba のサイトを Er で置換したターゲットを用いてガラスを作製した。得られたガラスは Er<sup>3+</sup> に起因する赤色を呈していた。また、透過吸収スペクトル

からも Er<sup>3+</sup> の存在が確認された。<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> の吸収帯に相当する 980 nm の光で励起したところ、肉眼でははっきり見えるほど強い緑色発光を確認した。Ba<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5+x/2</sub> のガラスの組成依存性を調べたところ、発光には緑と赤の 2 種類が存在すること、その 2 つで濃度依存性に差があることがわかった。このことはアップコンバージョンのメカニズムに違いがあることを示している。

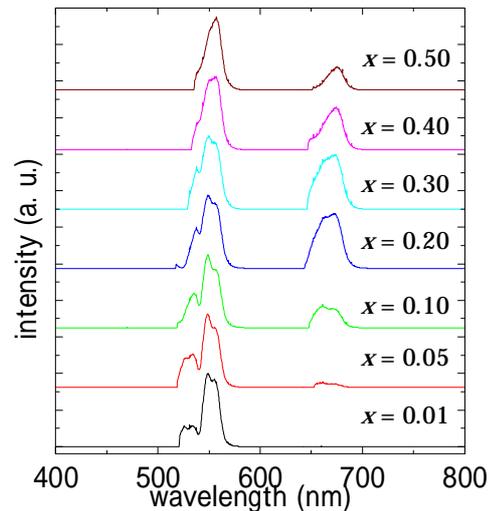


図 1: アップコンバージョンスペクトル

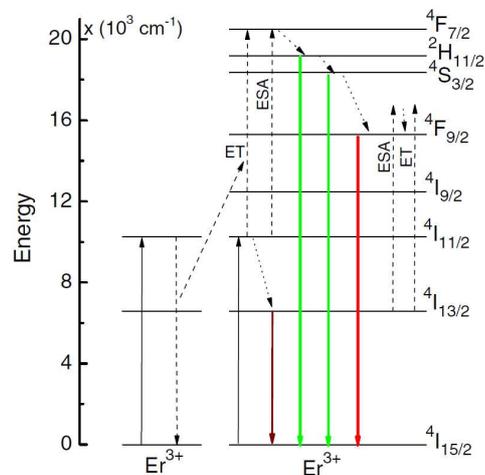


図 2: アップコンバージョン経路

緑色の場合、主な経路は ESA(Excited State Absorption)であり、赤色の場合は <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> に励起された Er<sup>3+</sup> に対する ET (Energy Transfer) であると推察される。

[赤外発光]: まずノドープの BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスについて、紫外から赤外までの透過スペクトルを測定した。

赤外吸収端が約 8 μm となっており、他のガラス系と比べて長波長側にある。このことは、フォノンエネルギーが小さいことを示して

おり、発光の際の多フォノン緩和を押さえることができると考えられる。したがって、発光ガラスとしては、理想的なガラス系であるといえる。

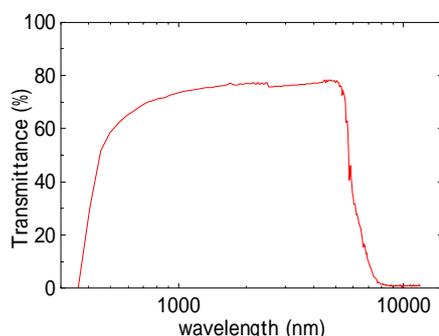


図 3：透過スペクトル

980 nm で励起して、 ${}^4I_{13/2}$ - ${}^4I_{15/2}$  の 1.5  $\mu\text{m}$  に相当する発光スペクトルを測定した。光ファイバー材料として使われているシリカガラス系と比べて幅広いスペクトルの形状を示した。これは、通信帯域をより広げようとした際に大きな利点となる。本成果により、新しい光通信材料としても可能性を示すことができた。

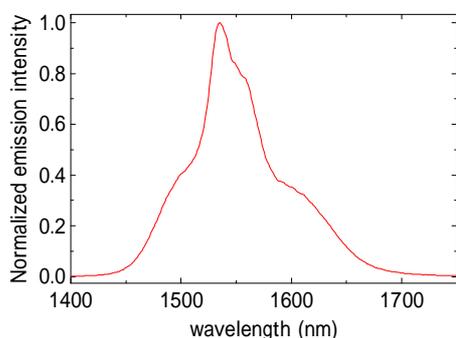


図 4：赤外発光スペクトル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

増野敦信, 余野建定, 無容器法により作製した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの構造および物性, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 26 (2009) 134-138. 査読有  
 J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, T. Fukunaga, S. Koshihara, Y. Kuroiwa and S. Yoda, Comprehensive Structural Study of Glassy and

Metastable Crystalline BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Chemistry of Materials, 21 (2009) 259-263. 査読有

A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, F. Otsubo, Thermal stability and optical properties of Er<sup>3+</sup> doped BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, Advanced Materials Research, 39-40 (2008) 243-246. 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

増野敦信, 井上博之, 余野建定, 無容器法で作製した希土類含有チタン酸化物ガラスの光学特性, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009 年 3 月 17 日, 東京理科大学

菊池裕一, 増野敦信, 井上博之, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 準安定相における第二高長波発生, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009 年 3 月 17 日, 東京理科大学

増野敦信, 井上博之, 東京大学生産技術研究所井上研究室, ガラス産業連合会第 4 回ガラス技術シンポジウム, 2008 年 11 月 27 日, 東北大学

A. Masuno and J. Yu, Optical Properties of Glassy BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Synthesized with Containerless Processing, The 9<sup>th</sup> ESG Conference, June 25, 2008, Trencin, Slovakia

A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, F. Otsubo, Thermal stability and optical properties of Er<sup>3+</sup> doped BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, The 9<sup>th</sup> ESG Conference, June 25, 2008, Trencin, Slovakia

H. Inoue, A. Masuno, J. Yu, Y. Arai, The Structure of BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass Investigated by the Molecular Dynamics Simulation Technique, The 9<sup>th</sup> ESG Conference, June 23, 2008, Trencin, Slovakia

増野敦信, 無容器法で作製した BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの光学特性, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008 年 3 月 20 日, 長岡技術科学大学

増野敦信, 井上博之, 菊池裕一, 余野建定, 荒井康智, 大坪史明, 東京大学生産技術研究所井上研究室, ガラス産業連合会第 3 回ガラス技術シンポジウム, 2007 年 11 月 29 日, 豊橋技術科学大学

〔図書〕(計 2 件)

増野敦信 (分担執筆), ガラスの加工技術と製品応用第 1 章第 5 節 強誘電体のガラス, 情報機構, 15 ページ, 2009 年  
 増野敦信, 荒井康智, 余野建定, 井上博之, ガス浮遊炉を用いた無容器プロセスによる新物質探索, 化学装置 9 月号, 工業調査会, 6 ページ, 2008 年

〔産業財産権〕  
出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
東京大学生産技術研究所・井上研究室  
<http://www.vitreous.iis.u-tokyo.ac.jp/>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

増野 敦信（MASUNO ATSUNOBU）  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号：00378879