

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月17日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550185

研究課題名（和文） 無容器法を用いた高屈折率ガラスの特性制御

研究課題名（英文） Properties and their control of the glasses with high refractive index prepared by containerless processing

研究代表者

井上 博之（INOUE HIROYUKI）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：10193608

研究成果の概要（和文）： La_2O_3 - TiO_2 系ガラスを無容器プロセスによって作製した。このガラスの熱安定性と屈折率を調べた。このガラスは、2.29を超える高い屈折率と高いガラス転移点を示すことがわかった。この高い屈折率は、ガラス中の酸化物イオンの高い電子分極率と高い充填率によることがわかった。このガラスへの Al_2O_3 と ZrO_2 の添加は、屈折率と波長分散のために効果があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The glass on the system of La_2O_3 - TiO_2 was prepared by containerless processing. The thermal stability and refractive indices of these glasses were investigated. It was found that these glasses had high refractive indices over 2.29 and high glass transition temperatures. The high refractive index of these glasses was due to their large oxygen packing densities and significant electronic polarizabilities of oxygen ions. The substitution of Al_2O_3 and ZrO_2 was effective for the refractive indices and wavelength dispersions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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

1. 研究開始当初の背景

今日までの新規ガラス組成の探索には、主に熔融状態から急冷することにより、ガラスを得ることが行われてきた。この場合、組成

範囲として比較的広い範囲でガラスが得られる。しかしながら、酸化物の場合、薄片状のガラスが得られるために、測定は、熱的物性が主であった。その形状からの応用は極め

て限られていた。これに対して、無容器プロセスは、電磁浮遊、ガス浮遊など知られていたが、実際に新規ガラス組成や物性の探索に用いられることはなく、特定のガラス系に対して、特殊な状態分析のために用いられていた。これに対して、2006年にYuらによる浮遊法を用いたBaTi₂O₅塊状ガラスの報告は、新規ガラス組成の探索の可能性を示すものである。

2. 研究の目的

無容器プロセスを用いて作製されたBaTi₂O₅組成のガラスが高い屈折率を示すことが示されたが、ガラスの熱的安定性や屈折率の制御や波長依存性に関しては、十分にわかってはいなかった。

そこで、本研究では、この2成分系のガラスに第3成分を添加することによる基礎的な物性の変化を把握することを目的とした。さらに本研究ではBaTi₂O₅とともに、さらに新しく2008年に報告されたLa₂O₃-TiO₂系の2成分系ガラスも対象とした。

3. 研究の方法

La₂O₃-TiO₂系では、La₄Ti₉O₂₄組成を中心としてガラスを得ることができる。これに対して、La₂O₃あるいはTiO₂成分の一部をAl₂O₃あるいはZrO₂で置換して、ガス浮遊法によりガラスを作製した。得られたガラスの熱的物性を熱分析により調べた。さらに、密度をピクノメータを用いて測定した。光学的特性は、吸収係数と屈折率の測定を行った。

4. 研究成果

本研究におけるガラス組成と熱的物性物性と屈折率を表に示す。

	LaO _{3/2}	TiO ₂	AlO _{3/2}	ZrO ₂
	(mol%)			
LT	31	69		
AL5	26	69	5	
AL10	21	69	10	
AT5	31	64	5	
AT10	31	59	10	
ZL5	26	69		5
ZL10	21	69		10
ZT5	31	64		5
ZT10	31	59		10

	T _g	T _z	n _D	V _d
	(K)			
LT	1087	1157	2.37	15
AL5	1056	1105	2.33	21
AL10	-	-	-	-
AT5	1089	1164	2.32	23
AT10	1090	1163	2.32	25
ZL5	1067	1130	2.37	20

ZL10	1057	1106	2.37	20
ZT5	1101	1179	2.29	18
ZT10	1110	1190	2.31	21

La₄Ti₉O₂₄組成(LT組成)は、ガラス転移点が、1087 Kであり、これに対して、ZrO₂をTiO₂成分の一部を置換した場合は、1101 K、1110 Kと上昇した。結晶化開始温度もZrO₂の量ともなると、1179 K、1190 Kと高くなったことにより、ガラスの熱的安定性の指標である、ガラス転移点と結晶開始温度との差が大きくなった。Al₂O₃をTiO₂と置換した場合は、ガラス転移点はほとんど変化せずに結晶化開始温度が上昇するために、熱的安定性が向上した。LT組成では、波長589 nmの屈折率n_Dは、2.37であった。これに対して、Al₂O₃を添加することにより、2.32へと減少したが、屈折率の波長依存性を示すアッベ数は、15から25へと上昇し、波長依存性が小さくすることができたことがわかった。ZrO₂の添加では、Al₂O₃の添加の場合ほどに波長依存性が小さくなることはなかった。また、この屈折率に対して、Lorentz-Lorenzの関係式を用いることにより、このガラス中の酸化イオンの電子分極率を評価した。シリカガラスでは、この電子分極率は、1.5 Å³程度に対して、このガラス系では、2.5 Å³と極めて高い値を示すこと、また、密度から見積もられる酸化イオンの充填率が従来の光学ガラスよりも高いことがわかった。この2つの要因がこのガラスの高い屈折率を示す要因であることがわかった。この研究において、従来の熔融・急冷法によってガラス状態を得ることができないような比較的ガラス形成能の低い組成において高い屈折率を示すような組成があり、熱的特性の改善などが、組成制御によって可能であることを示すことができた。これは、長い歴史を有するガラス材料分野において、新規ガラス組成そのものを提案するとともに、さらに多くの新規ガラス組成を提案できる研究手法を示すことができた点で極めて意義深いものと考えている。

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 10 件)

- 1) Y. Watanabe, A. Masuno, H. Inoue, "Glass Formation of Rare Earth Aluminates by Containerless Processing", Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, in press.

- 2) M. Kaneko, J. Yu, A. Masuno, H. Inoue, M. S. V. Kumar, O. Odawara, S. Yoda, "Glass Formation in $\text{LaO}_{3/2}$ - TiO_2 Binary System by Containerless Processing", Journal of the American Ceramic Society, 査読有, **95**, 79-81 (2012).
- 3) C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, H. Inoue, "Site-selective Calcium Substitution in BaTi_2O_5 : Effect on the Crystal Structure and the Ferroelectric Phase Transition", Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, **81**, 014706 (2011).
- 4) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, Y. Watanabe, "Structural-relaxation-induced high refractive indices of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ glasses", Journal of Materials Chemistry, 査読有, **21**, 17441-17447 (2011).
- 5) H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, J. Yu, M. Kaneko, "Effect of substituting Al_2O_3 and ZrO_2 on thermal and optical properties of high refractive index La_2O_3 - TiO_2 glass system prepared by containerless processing", Optical Materials, 査読有, **33**, 1853-1857 (2011).
- 6) A. Masuno, Y. Kikuchi, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, "Giant Second Harmonic Generation from Metastable BaTi_2O_5 ", Applied Physics Express, 査読有, **4**, 042601 (2011).
- 7) 増野敦信, 井上博之, "無容器浮遊法による新規機能性ガラスの開発", 未来材料, 査読無, **11**, 32-38 (2011).
- 8) A. Masuno and H. Inoue, "High Refractive Index of $0.30\text{La}_2\text{O}_3$ - $0.70\text{Nb}_2\text{O}_5$ Glass Prepared by Containerless Processing", Applied Physics Express, 査読有, **3**, 102601 (2010).
- 9) A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, "Refractive index dispersion, optical transmittance, and Raman scattering of BaTi_2O_5 glass", Journal of Applied Physics, 査読有, **108**, 063520 (2010).
- 10) 増野敦信, "無容器浮遊法による新規機能性ガラスの合成", NEW GLASS, 査読無, **24[4]**, 37-44 (2009).
- [学会発表] (計 19 件)
- 1) 吉本幸平, 増野敦信, 井上博之, 渡辺康裕, "無容器浮遊法で作製した LaF_3 - La_2O_3 - Nb_2O_5 ガラスの光学特性", 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学, Mar. 19, 2012.
- 2) 増野敦信, 溝口照康, 井上博之, 渡辺康裕, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 岡島敏浩, " $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ 強誘電体の構造と物性", 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学, Mar. 19, 2012.
- 3) 増野敦信, "無容器浮遊法による機能性酸化物の合成とその物性", ニューガラスフォーラム 第 4 回ガラス科学技術研究会「無容器法による新しいガラスの機能と構造」 Feb. 1, 2012, Tokyo, Japan.
- 4) 増野敦信, "無容器法により合成した超高屈折率ガラスの物性と構造", 日本板硝子材料工学助成会 第 29 回無機材料に関する最近の研究成果発表会, Jan. 23, 2012, Tokyo, Japan
- 5) 井上博之, "無容器プロセスによる新しいガラスとその特異な物性", 東北大学工学部応用物理学セミナー, Dec. 8, 2011, Sendai, Japan.
- 6) A. Masuno, "Physical and structural properties of high refractive index

glasses prepared by containerless processing”, 相変化材料とアモルファス材料の国際ワークショップ, Nov. 11-12, 2011, Osaka, Japan.

7) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, “Effect of Substituting Al_2O_3 on the Thermal and Optical Properties of High Refractive Index and Low Dispersion La_2O_3 - Nb_2O_5 Glass System Prepared by Containerless Processing”, *Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition (MS&T'11) Columbus, OH, USA Oct. 16-20, 2011.*

8) A. Masuno, K. Yoshimoto, H. Inoue, Y. Watanabe, “High Refractive Index of La_2O_3 - Nb_2O_5 Glasses Prepared by Containerless Processing”, *Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition (MS&T'11) Columbus, OH, USA Oct. 16-20, 2011.*

9) A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, “Effect of substituting Ca^{2+} for Ba^{2+} on thermal, optical, and dielectric properties of high refractive index BaTi_2O_5 glass prepared by container-less processing”, *the 19th University Conference on Glass Science, Troy, NY, USA Aug. 3-5, 2011.*

10) Y. Watanabe, A. Masuno, H. Inoue, “Fabrication of alumina-rare earth oxide glasses by aerodynamic levitation furnace”, *the 19th University Conference on Glass Science, Troy, NY, USA Aug. 3-5, 2011.*

11) 井上博之, “無容器プロセスによる新しいガラスとその特異な物性”, 藤枝会, 株式会社フジクラ, May 20, 2011, Tokyo, Japan

12) 井上博之, 増野敦信, “無容器プロセスによるガラス作製と特異な構造/光学特性”, 第 58 回応用物理学会ランダム系フォトエレクトロニクス研究会, March 26, 2011, Kanagawa, Japan.

13) A. Masuno, C. Moriyoshi, T. Mizoguchi, H. Inoue, F. Yoshida, Y. Kuroiwa, Y. Arai, J. Yu, “Ca Substitution Effect in BaTi_2O_5 Glass-Ceramics”, *3rd International Congress on Ceramics (ICC3) Osaka, Japan, Nov. 14-18, 2010.*

14) A. Masuno, H. Inoue, J. Iihara, Y. Saito, “Barium doping effect on the local structure around erbium ions in silica glass prepared by containerless processing”, *XXII International Congress on Glass (ICG2010) Bahia, Brazil, Sep. 20-25, 2010.*

15) H. Inoue, M. Kaneko, Y. Watanabe, A. Masuno, J. Yu, “Glass formation and properties of glasses based on the system La_2O_3 - TiO_2 by containerless processing”, *XXII International Congress on Glass (ICG2010) Bahia, Brazil, Sep. 20-25, 2010.*

16) A. Masuno, Y. Kikuchi, H. Inoue, Y. Watanabe, J. Yu, “Second harmonic generation and giant dielectric response in BaTi_2O_5 glass-ceramics”, *2010 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD2010) Corning, NY, USA May 16 - 20, 2010.*

17) H. Inoue, K. Ohno, Y. Watanabe, A. Masuno, “Local structure around Eu(III) ions in aluminate glasses”, *2010 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD2010) Corning, NY, USA May 16 - 20, 2010.*

18) A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai,
M. Kaneko, "Optical properties of
rare-earth doped BaTi₂O₅ glasses", *8th
Pacific Rim conference on ceramic and
glass technology (PAC RIM 8) Vancouver,
Canada, May 31 - June 5, 2009.*

19) H. Inoue, A. Masuno, Y. Saito,
"Simulations of the structure around Er
ions in silica glasses", *8th Pacific Rim
conference on ceramic and glass technology
(PAC RIM 8) Vancouver, Canada, May 31 -
June 5, 2009.*

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 博之 (INOUE HIROYUKI)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：1 0 1 9 3 6 0 8

(2) 研究分担者

増野 敦信 (MASUNO ATSUNOBU)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号：0 0 3 7 8 8 7 9

(3) 連携研究者

()

研究者番号：