

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01835

研究課題名（和文）究極透明ガラスの実現とファイバ化に向けた材料創成

研究課題名（英文）Development of ultra-low loss glass and the process for fiberization

研究代表者

小野 円佳（ONO, MADOKA）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20865224

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：シリカガラスの光学的透明性は、溶融温度で高圧圧縮することによって著しく向上する。

本研究を行う前までは圧力の範囲が0.2GPaまでしか実験的に検討されていなかった。本研究ではこの圧力範囲を0.98GPaまで広げ、レイリー散乱以外に、密度、屈折率、高エネルギーX線散乱、熱伝導率、膨張係数などのさまざまな物性測定に成功した。その結果、高圧凍結シリカガラスでは密度や屈折率は高圧ほど単調増加するが0.8GPa付近で構造揺らぎとレイリー散乱が極小値となることがわかった。分子動力学シミュレーションを元にした計算でX線散乱の構造因子がよく再現された。散乱を抑制するガラス構造のモデル化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工知能とセンシングによるスマート社会が大きく発展している。端末やデータセンタ間を往来する通信容量は急増し、エキサバイトを優に超えている。また、安全な通信を保証する量子暗号は原理的に増幅できないため、長距離通信に適用するためには超透明通信媒体が必須となる。本研究で目的とし、明らかにした超透明シリカガラスの広範囲の圧力依存性は、これらの課題を解決する超透明シリカガラスコアファイバを実現するための材料開発の工程で欠かすことのできない社会的な意義の大きいものである。ガラスの光散乱損失が0.8 GPa付近で極小になり、この時の原子構造が明確化されたことでファイバ化で目指すべき構造が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The optical loss due to Rayleigh scattering in silica glass is significantly suppressed by hot-compression at the melting temperature. However, the pressure range of prior study had been only up to 0.2 GPa. In this study, the pressure range was extended to 0.98 GPa, and various physical properties such as density, refractive index, high-energy X-ray scattering, thermal conductivity, and expansion coefficient were successfully measured in addition to Rayleigh scattering. As a result, it was found that the density and refractive index monotonically increase with increasing pressure in the high-pressure frozen silica glass, but the structural fluctuation and Rayleigh scattering become minimum values around 0.8 GPa. We expected that the thermal conductivity would increase with homogenization and densification, but in fact it decreased. We also observed some unusual phenomena such as a shift of the minimum value of the thermal expansion coefficient to higher temperatures.

研究分野：光物性物理学

キーワード：量子暗号通信 光ファイバ シリカガラス レイリー散乱 超低損失

1. 研究開始当初の背景

現代社会では、技術の進歩によりデータ通信量が爆発的に増加している。これを支えるための長距離大容量通信技術や、サイバー攻撃の脅威から機密情報を守るための技術の確立が求められている。特に、極めて安全で信頼できる量子暗号通信 (QKD) は一日も早い普及が求められていた。量子暗号は通常の「増幅」が許されないため、通信経路の損失が極めて重大な影響を与える。このため中国では衛星間通信を用いて宇宙空間で 2,000 キロメートルを超える QKD を実用化している。しかし常時途切れない安定した通信を実現するには、損失の低い地上通信が不可欠である。現行の光ファイバでも、長距離伝送約 120km (300kps) が可能(東芝 HP から転記)とあるが、QKD を用いて、国家機密情報を含む各種情報を、大都市間を安全に、かつ高速でやり取りするには、光ファイバの光損失を現状より一桁以上低減し、伝送距離を一桁延ばす必要があった。

2. 研究の目的

本研究は、高温高压下でシリカガラスを合成し、レイリー散乱損失がこれまでより更に小さい、究極の透明シリカガラスを実証する。そして、この究極透明ガラスの構造を調べ、損失低減のメカニズムを明らかにする。更に、ファイバ化への道筋を見出すために、常圧に近い条件下で凍結しても究極な透明性を得られる材料を創ることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 計算科学で予測された、究極の透明シリカガラスを実験的に合成する。レイリー散乱損失を測定し、その値の圧力依存性を明らかにする。
- (2) 圧力凍結ガラスの構造の特徴を構造解析により分析し、温度、圧力とガラスのトポロジーの関係を明らかにする。
- (3) ファイバ化が可能な究極透明ガラスの新材料創成へとつなげるべく、原料、他元素と低い圧力を組合せることで、材料の工夫でガラスのトポロジーを制御する方法を探索する。

4. 研究成果

(1) 計算科学で予測された、究極の透明シリカガラスを実験的に合成でき、それを実験的にも証明できた。

レイリー散乱損失を測定し、その値の圧力依存性を明らかにする。本研究以前に、本研究 PI は計算科学を用いて、2000K の温度からガラスの状態を凍結すると、常圧から 4GPa 以下では、処理圧力が高压となるほどシリカガラスの損失が小さくなることを予測した。計算では、4GPa 以上の圧力下では、トポロジカルな最適値を過ぎ、構造の安定性が悪化することが予測されていた。そこで我々は、研究室で有する固体加压装置を

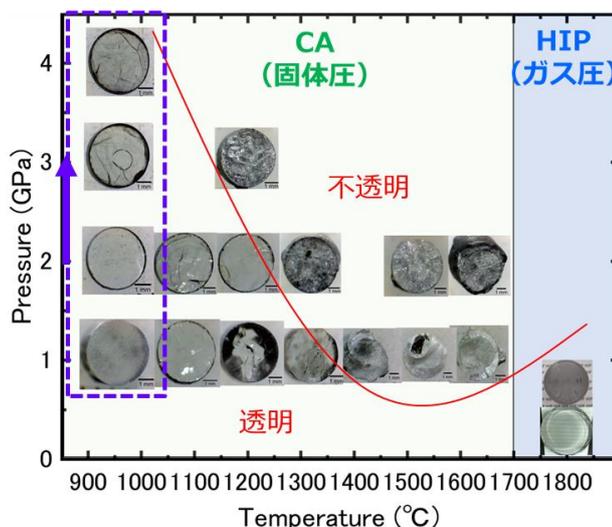


図 1 : (未発表データ) 温度と圧力を変えて 1700°C 以下は固体加压装置, 1800°C の気体加压装置にて高温高压処理を行った場合のシリカガラスの写真。不透明なものは結晶が析出したことを示している。

用いて、温度を最高で 1200K、圧力範囲は 1–5GPa の圧力下で、ガラスを高圧処理し、取り出した物質の XRD 分析とラマン分光測定を行った。結果として図 1 に示すように、1GPa 以上の圧力に対して構造の変化が起きやすい（ガラス転移温度に近い）1300°C以上になると、ガラスの結晶化が非常に起きやすくなることが示唆された。固体加圧装置の場合はガラスと圧力媒体が接触していることからこれが非常に顕著であった。

研究の開始当初は、ある程度の小さいガラス片であっても切り出して加工し、レイリー散乱を測定するようにと考えていたが、固体圧力装置を用いると、ガラスのネットワーク構造が変化すると考えられる温度に近づくと圧力印加による結晶化が極めて起こりやすくなることがわかった。このため、Ar ガスを圧力媒体として用いるHIP（静水圧加圧装置）を用いて試料を合成する研究にシフトした。ただしHIPを利用する場合、圧力の上限値が 0.98 GPa であること、また圧力装置が極めて特殊なもので、世界に 2 か所（日本の山口県と東欧）しかなく、HIP 処理（JUTEM：株式会社超高温材料センター）の値段が 1 試料につき 80 万円ほど必要であったなど、いくつか実験上大変なこともあった。

レイリー散乱の測定装置は 90° 散乱の強度を標準となる常圧のシリカガラスのそれと比較することによって行った。図 2 はこの結果と、これまでに 0.2 GPa 以下の圧力を東工大の HIP を使って印加して測定した結果を重ねたものである。相互に非常によくあっており、またレイリー散乱が 0.8GPa ほどで極小値を迎えて高压側で少し上昇するのに対して、ラマン散乱から見積もられる 3 員環構造も 1GPa 付近に極小値を持っていることはよく合致した結果となった。散乱測定装置についてロックインアンプを利用することや高い感度をもつディテクタを使用するなどして精度向上を目指したが、散乱光が非常に弱く、測定は極めて難しかった。

(2) 圧力凍結ガラスの構造の特徴を構造解析により分析し、温度、圧力とガラスのトポロジーの関係を明らかにした。

前段落で示した結果から、レイリー散乱は 0.8 GPa 付近で極小となることが示された。このような散乱の極小になるところでガラスがどのような構造となるのか、理想的なガラス構造をより明確にするため、量子ビーム（Spring-8 BL04B2）を使って各圧力で高温高圧処理を行ったシリカガラスの X 線散乱スペクトルを透過型で測定した。図 3 がその結果である。

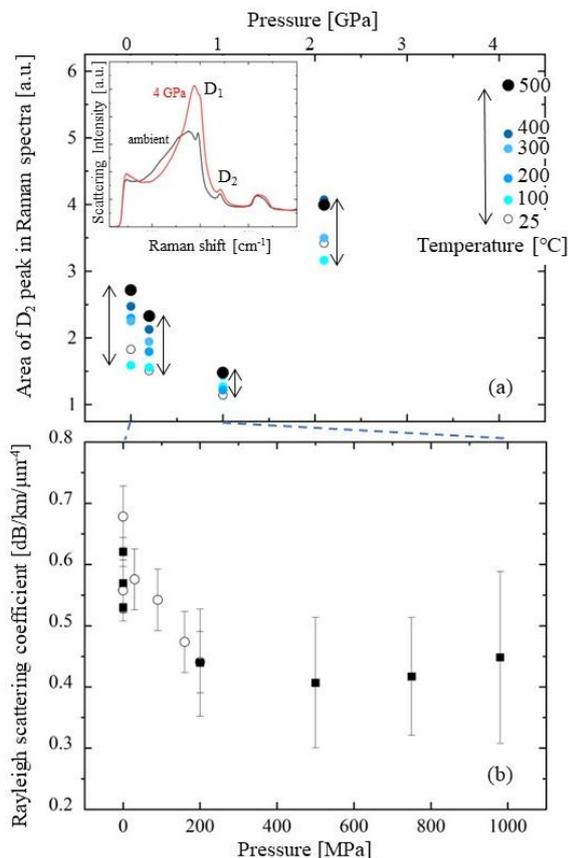


図 2：(未発表データ) 上図：圧力範囲が常圧–4 GPa で凍結したガラス (950°C) のラマン散乱による 3 員環の数密度の圧力依存性. 下図：常圧–1GPa までの範囲でレイリー散乱と圧力の関係を調べた結果. Dr. HIP を用いて合成した試料が○, JUTEM 社のHIPを用いて合成した試料の結果が■で表されている.

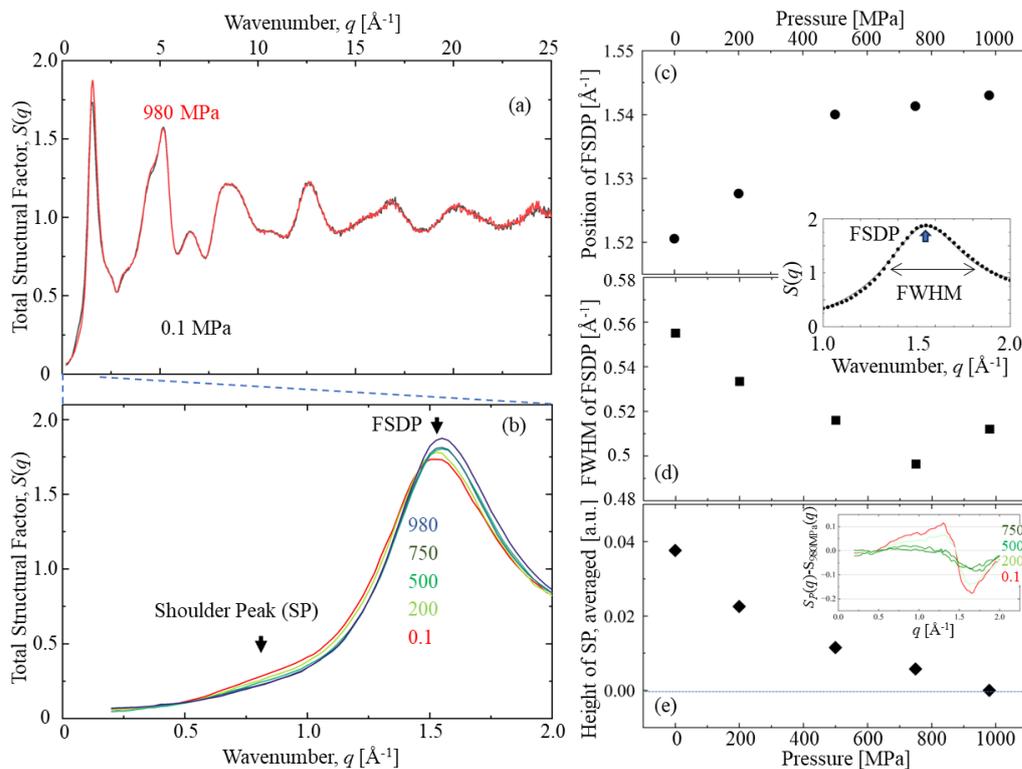


図3：(未発表データ) (a) 高エネルギーX線散乱プロファイルから求めた構造因子 $S(q)$ の広範囲の q のスペクトルを示したもの (b) ガラスに特徴的な FSDP (First Sharp Diffraction Peak) 付近を拡大したもの (c) FSDP のピーク位置を圧力に対してプロットしたもの (d) FSDP の幅をプロットしたもの (e) $q=0.8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピーク (Shoulder peak と呼ぶ) の強度を圧力に対してプロットしたもの。

図3 (a) は各圧力で処理した高温高压凍結シリカガラスの構造因子 $S(q)$ である。圧力により、短距離 ($q > 5 \text{ \AA}^{-1}$) のスペクトルにはほとんど変化が見られなかったが、FSDP と呼ばれる 1.5 \AA^{-1} のピークの高 q 側へのシフトと、先鋭化が観測された。また同時に 0.8 \AA^{-1} の小さなピークが徐々になくなっていくのを観測した。FSDP の高 q 側へのシフト (図3(c)) は圧力印加による原子間距離の短距離化を示しており、FSDP は SiO 鎖間の距離を示していると考えられていることから、この鎖間の距離が減少したことを示している。また FSDP の幅の減少 (図3(d)) はこれらの鎖間の距離の揺らぎが小さくなったことを示していると考えている。一方で 0.8 \AA^{-1} のピークの減少 (図3(e)) は、その値に相当する 8 \AA^{-1} 程度の何等かの秩序がなくなったことを示している。PI らの研究により、これに相当するものとして、空隙 (陽電子で観測すると直径が $5\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$ として見えるもの) が挙げられる。この小さなピークが空隙の原子からみたサイズを示している、圧力印加によって空隙がなくなったと考えればレイリー散乱が同様の圧力範囲で極小値を見せた現象と辻褃があう。

このように、レイリー散乱の結果が構造解析の結果と結びつき、良く説明できることがわかった。そこでこれらの $S(q)$ を再現できるようなシリカガラスの構造モデル構築も本研究の中で行った。この際の計算では、分子動力学シミュレーションより得られる各圧力下の構造をイニシャルとして、原子をランダムに少しずつ動かしてより $S(q)$ の再現性が高くなるようにモデルを調整していくリバースモンテカルロ法 (RMC) と呼ばれる方法をとった。結果として、図4の青線 (黒線の実験値にほぼ重なる青線) にみられるように、 $S(q)$ のデータは非常によく再現された。また、RMC から求めたガラスの構造には大きいサイズの空隙が含まれており、常圧から 0.98 GPa に圧力をかけたガラスのそれぞれを RMC で合わせたところ、この大きいサイズの空隙が減少するのを観測した。通常この RMC 法はガラス構造のポテンシャルエネルギーに対してなんら束縛等が生じないことから、論文等での RMC の信ぴょう性を主張するのは難しい。このため、現在は新しくハイブリッド RMC という、エネルギーも考慮したモデル調整方法を試行している。

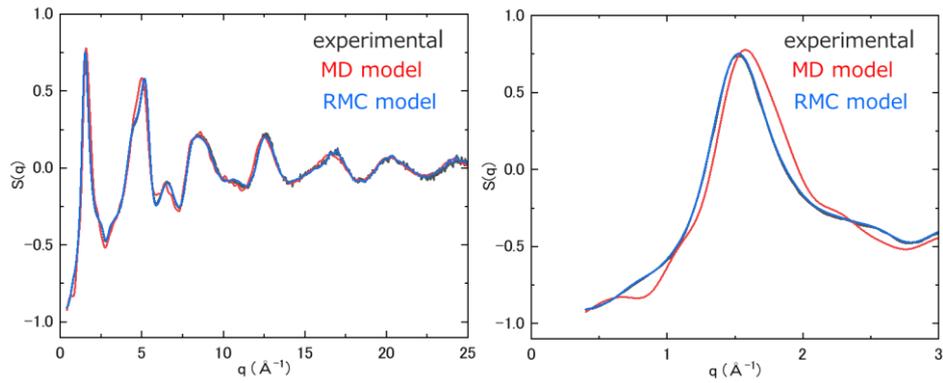


図4：(未発表データ) 黒線が実験結果, 赤が分子動力学シミュレーションのみによる $S(q)$ のスペクトル, 青がこの分子動力学シミュレーションで得られた構造をイニシャルな構造として, リバースモンテカルロ法 (RMC) により構造を調整し, $S(q)$ に合わせたものである. この RMC モデルの空隙分布には大きな空隙がわずかに存在し, 圧力印加によってこれがなくなっていく様子が見えた.

(3) 究極透明ガラスの材料設計手法の検討を行った.

高温高压シリカガラスを高温高压だけでなく, ドーピングや結合を切る方法を組み合わせて用いて圧力を下げるといった研究に関しては, 現在まさに進めているところである. A1 や B のドーピングが候補と考えられるが, シリカライトを原料として高压凍結すると, むしろ空隙の大きいガラスができるということがすでに分かっている. 今後この部分についてより詳細に調べていきたいと考えている.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ono Madoka	4. 巻 39
2. 論文標題 Void Engineering in Silica Glass for Ultralow Optical Scattering Loss	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Lightwave Technology	6. 最初と最後の頁 5258 ~ 5262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/jlt.2021.3089171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ono Madoka, Nishii Junji	4. 巻 130
2. 論文標題 Development of optical fibers and glasses for fibers?Evolution of optical fiber glasses from multicomponent to pure silica	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 558 ~ 562
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.22064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kirchner Katelyn A., Cassar Daniel R., Zanotto Edgar D., Ono Madoka, Kim Seong H., Doss Karan, B?dker Mikkel L., Smedskjaer Morten M., Kohara Shinji, Tang Longwen, Bauchy Mathieu, Wilkinson Collin J., Yang Yongjian, Welch Rebecca S., Mancini Matthew, Mauro John C.	4. 巻 123
2. 論文標題 Beyond the Average: Spatial and Temporal Fluctuations in Oxide Glass-Forming Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 1774 ~ 1840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.1c00974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim Hongyeun, Yang Yongjian, Tokunaga Hirofumi, Koike Akio, Ono Madoka, Mauro John C.	4. 巻 106
2. 論文標題 Theoretical study of the thermal conductivity of silica glass?crystal composites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 977 ~ 987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Void-Engineering in Silica glass for Ultralow Optical Scattering Loss
3. 学会等名 ECOC workshop 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono, Y. Tanabe, Y. Yong, J. C. Mauro, M. Jeem, M. Fujioka, J. Nishii
2. 発表標題 Structure and Properties of the Silica glass Pressure-quenched at Liquid phase
3. 学会等名 PACRIM 14 / GOMD '21（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 The Effect of Hot-Compression on Silica Glass and its Optical Properties
3. 学会等名 2021 RIES-CEFMS on-line symposium (webinar)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 高温高圧処理を施したシリカガラスのX線回折
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 シリカガラスの高温高圧処理による低損失化～シリカガラスの構造中の空隙制御～
3. 学会等名 電子情報通信学会(OCS研究会) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 シリカガラスの高温高圧処理を用いた 構造制御による 低散乱損失化と高屈折率化の両立
3. 学会等名 日本分光学会 紫外フロンティア分光シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 無機ガラスにおける超秩序状態制御と応用
3. 学会等名 超秩序構造科学若手の学校 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Topology control of silica glass for ultralow optical scattering loss
3. 学会等名 International Research Training Group "Energy Conversion System" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Controlling voids in Silica glass, low scattering and its optical properties
3. 学会等名 Brazil MRS Meeting 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 無機アモルファスの超秩序構造の制御と高機能化
3. 学会等名 東北大学 応用物理学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Development of long-haul optical fibers and glasses for fibers
3. 学会等名 マレーシア化学会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Silica glass can be more transparent - a new method of using pressure-
3. 学会等名 OFC2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Koichi Hayashi Editor	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 450
3. 書名 “Hyperordered Structures in Materials -Disorder in Order and Order within Disorder- “	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	小原 真司 (Kohara Shinji) (90360833)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・グループリーダー (82108)	
研究 分担者	藤岡 正弥 (Masaya Fujioka) (40637740)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・極限機能材料研究部門・主任研究員 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	レンセラー工科大学		