

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12601
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750236
 研究課題名（和文） 無容器法によるイオン性高屈折率ガラスの合成と構造学的拡張ガラス形成則の確立
 研究課題名（英文） Establishment of extended structural glass forming rule and synthesis of high refractive ionic glasses 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（和文）：

本研究では、無容器法によって TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 La_2O_3 などこれまでガラス化しないとされていた酸化物を主成分としたガラスを合成し、その光学特性の評価と構造解析を行った。これらのガラスは極めて高い屈折率、そして小さい波長依存性、さらに高いイオン性を示した。構造解析からは、従来のガラス形成則から大きく逸脱していること、そして、酸素の原子配列において金属ガラスの構造との類似性を見出した。

研究成果の概要（英文）：

TiO_2 -, Nb_2O_5 -, Ta_2O_5 -, WO_3 -, or La_2O_3 -based high refractive index glasses were fabricated by containerless processing. They have a high refractive index in the visible region with low wavelength dispersion. We suggested that the high refractive index was a result of high polarizability of oxygen ions caused by glass components with high ionicity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：光学特性，酸化物ガラス，ガス浮遊炉，電子分極率，レンズ，X線回折，中性子回折，ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

様々な種類、用途がある光学ガラスの中で、高屈折率ガラスはレンズや非線形光学材料として応用できるため、その開発競争は熾烈である。可視域で無色透明を保ったままガラスを高屈折率化するには、母体となる網目形成酸化物（ SiO_2 や B_2O_3 、 P_2O_5 など）に、 TiO_2 や Nb_2O_5 などの添加が効果的とされている。しかし、これらの酸化物のガラス形成能はかなり低いと、大量に含有させることができないという問題があった。それに対してこれまでに我々は、無容器法によって網目形成酸化物を必要としない BaO-TiO_2 系、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系バルクガラスの合成に成功した。屈折率は

2.3 にまで達し、応用の観点から大きな注目を集めている。また、ガラス構造も興味深く、 TiO_n 多面体、 Ba(La)O_n 多面体の結合状態が従来の常識を逸脱し、かつ、酸素イオンの充填密度が非常に高いことがわかった^[1]。我々はこのような「非常識」な構造が、実はある種の物質群では普遍的であり得ると考えている。実際、最近我々が合成に成功した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラス^[2]においても、 TiO_2 系と同様の特徴的な構造を持つことがわかってきた。このようなガラス系の共通点として、系のイオン性の高さが挙げられる。共有結合的な網目形成という古典的なガラスの描像はこれら新しいガラスにはもはや通用しな

い。今や新たなガラス構造の概念が必要な段階にある。

2. 研究の目的

本研究では、無容器法によって TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 などこれまでガラス化しないとされていた酸化物を主成分としたガラスを合成し、その光学特性の評価と構造解析を行う。このようなイオン性の高い酸化物のガラス化は、従来のガラス形成則から大きく逸脱したものである。そこで、実験から得られる光学的パラメータや構造情報を詳細に調べ、整理することで、これらの酸化物にまで対象を広げた新しいガラス形成則の確立を目指す。本研究で合成するガラスは超高屈折率低分散という応用上重要な特性が期待できる。本研究を通じて、物質探索と物性評価を互いにフィードバックさせることで、拡張ガラス形成則を基にした新たな物質設計指針を作り出す。

3. 研究の方法

「ガラス構造」合成するガラス組成を $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ とした。 x の値に応じて原料粉末 La_2O_3 , Nb_2O_5 を定比で混合し、 1050°C , 12 時間で焼結することでターゲットを作製した。約 20 mg のターゲットをガス浮遊炉で約 2000°C で加熱、熔融した後、急冷した。ガラス化の確認は実験室系 X 線回折で行った。得られたガラス試料について示差熱分析を行い、ガラス転移温度 (T_g) と結晶化温度 (T_x) を求めた。密度測定には、ピクノメーターを用いた。自記分光光度計と FT-IR により、紫外から赤外域の透過スペクトルを測定した。可視域での屈折率の波長依存性は、エリプソメーターを用いて求めた。Raman 散乱スペクトルは Ar イオンレーザーを球状ガラスに照射することで得た。さらに $x = 0.40$ と 0.70 のガラス試料については、SPring-8 BL04B2 で高エネルギー X 線回折実験を行い、全相関関数 $T(r)$ を導出した。

「新ガラスの合成」ターゲットとなるペレットを砕き、10 mg 程度をガス浮遊炉を用いて約 1500°C で熔融・凝固させた。浮遊ガスには酸素を用いた。ガラス化は X 線回折により確認した。得られたガラスの示差熱分析

(DTA) を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 1200°C まで行い、ガラス転移温度 T_g , 結晶化温度 T_x , 融点 T_m を求めた。 $T_g + 10^\circ\text{C}$ でガラスを熱処理し、内部ひずみを除去した。厚さ約 0.4 mm の円盤状に光学研磨し、光透過性を測定した。紫外、可視域は自記分光光度計、赤外域は FTIR により評価した。また、分光エリプソメーターを用いて屈折率の波長依存性を調べた。密度の測定にはガスピクノメーターを用いた。

4. 研究成果

「ガラス構造」 T_g は Nb-rich 領域の方が低く、La が増えるにつれて高温にシフトしていった。 T_x-T_g で評価したガラスの安定性は、Nb-rich のガラスの方が高かった。 $0.30\text{La}_2\text{O}_3-0.70\text{Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの密度は $5.56\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、La の増加とともに増大した。図 1 は $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの Raman 散乱スペクトルである。高波数側に見える Nb- O_n に関するピークが La ガラスと Nb ガラスで大きく変化していることがわかる。これは、 NbO_n 多面体の局所構造に大きな違いがあることを示している。

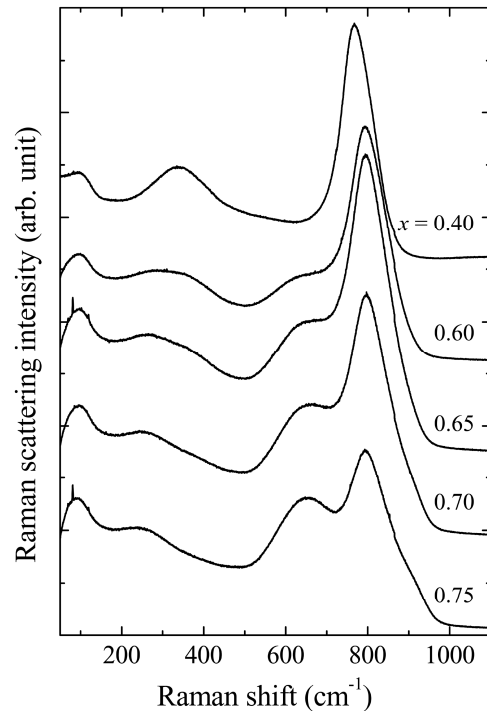


図 1 . Unpolarized Raman scattering spectra for the $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glasses.

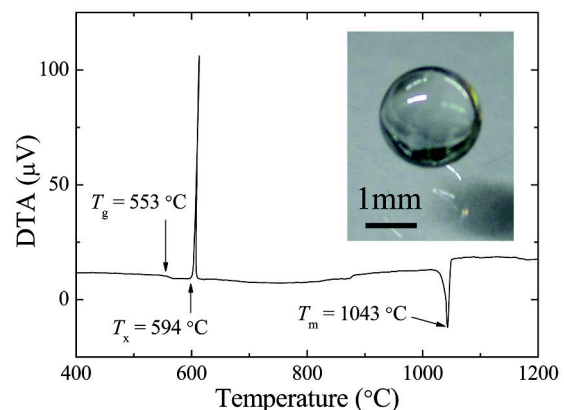


図 2 . DTA curve of $0.2\text{La}_2\text{O}_3-0.8\text{WO}_3$ glass. The inset shows the glass image.

「新ガラスの合成」 $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) においては、 $0.80 \leq x \leq 0.85$ においてガラス化した。得られたガラスは無色透明であ

った。ただし浮遊ガスを N_2 にすると、黒くなりガラス化しなかった。これは W^{6+} と O^{2-} のネットワークがガラス形成に必須であることを示している。図 2 は $x = 0.80$ のガラスについての熱分析の結果である。これまで無容器法で合成した TiO_2 系や Nb_2O_5 系ガラスと比べて T_g , T_x , T_m いずれも大幅に低い。得られたガラスは可視から近赤外で高い光透過性を示した。また、可視域での屈折率は 2 を超えており、レンズ材料としての応用が期待される。

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 13 件)

(1) A. Masuno, Y. Watanabe, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, M. Kaneko, Glass-forming region and high refractive index of TiO_2 -based glasses prepared by containerless processing, *physica status solidi (c)*, 9, 2012, 2424-2427. (査読有)
DOI : 10.1002/pssc.201200313

(2) Y. Watanabe, A. Masuno, H. Inoue, Glass Formation of Rare Earth Aluminates by Containerless Processing, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 2012, 3563-3566. (査読有)
DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.001

(3) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Watanabe, Giant dielectric response with metastable phase crystallization from $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 2012, 3505-3509. (査読有)
DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.017

(4) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, Transparent and high refractive index $La_2O_3-WO_3$ glass prepared by containerless processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 2012, 3501-3504. (査読有)
DOI : 10.1111/j.1551-2916.2012.05439.x

(5) H. Inoue, A. Masuno, Y. Watanabe, Modeling of the Structure of Sodium Borosilicate Glasses Using Pair Potentials, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 2012, 12325-12331. (査読有)
DOI : 10.1021/jp3038126.

(6) H. Inoue, A. Masuno, Y. Watanabe, K. Suzuki, T. Iseda, Direct Calculation of the Physical Properties of Sodium Borosilicate Glass from its Chemical Composition Using the Concept of Structural Units, *Journal of the American*

Ceramic Society, 95, 2012, 211-216. (査読有)

DOI : 10.1111/j.1551-2916.2011.04964.x

(7) M. Kaneko, J. Yu, A. Masuno, H. Inoue, M. S. V. Kumar, O. Onodera, S. Yoda, Glass Formation in $La_{3/2}-TiO_2$ Binary System by Containerless Processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 2012, 79-81. (査読有)

DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04981.x

(8) 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*, 81, 2011, 14706-1-14706-5. (査読有)

DOI: 10.1143/JPSJ.81.014706

(9) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, Y. Watanabe, Structural-relaxation-induced high refractive indices of $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ glasses, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 17441-17447. (査読有)

DOI: 10.1039/C1JM12568K

(10) 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*, 33, 2011, 1853-1857. (査読有)

DOI: 10.1016/j.optmat.2011.02.043

(11) A. Masuno, Y. Kikuchi, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, Giant Second Harmonic Generation from Metastable $BaTi_2O_5$, *Applied Physics Express*, 4, 2011, 42601-1-42601-3. (査読有)

DOI: 10.1143/APEX.4.042601

(12) A. Masuno, H. Inoue, Y. Saito, Broadband infrared fluorescence in Er^{3+} -doped $BaO-SiO_2$ glasses, *Optical Materials*, 33, 2011, 1898-1901. (査読有)

DOI: 10.1016/j.optmat.2011.03.011

(13) 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* 11, 2011, 32-38. (査読無)

[学会発表] (計 12 件)

[1] 増野敦信, 無容器浮遊法による超高屈折率ガラスの開発, 第 128 回ニューガラス研究会 (招待講演), 2013 年 03 月 21 日, 大阪キャッスルホテル

[2] 増野敦信, 吉本幸平, 井上博之, 渡辺康裕, 無容器法により合成した $La_2O_3-WO_3$ 系高屈折率ガラスの光学特性, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 03 月

- 17日～2013年03月19日, 東京工業大学
- [3] 増野敦信, 渡辺康裕, 井上博之, 東京大学生産技術研究所井上研究室, 第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2012年10月25日～2012年10月25日, 北海道大学
- [4] Atsunobu Masuno, Structural and physical properties of high refractive index glasses prepared by containerless processing, International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (招待講演), 2012年09月16日～2012年09月20日, 中国, 宜昌
- [5] 増野敦信, 無容器法による新物質合成と過冷却液体の物性測定, ニューガラスフォーラム 平成24年度第1回評価技術研究会 (招待講演), 2012年06月25日, 宇宙科学研究所
- [6] Atsunobu Masuno, Hiroyuki Inoue, High refractive index glasses prepared by containerless processing, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12) (招待講演), 2012年06月03日～2012年06月07日, 奈良
- [7] A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, Structural-relaxation-induced high refractive indices of $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ glasses prepared by containerless processing, 11th ESG Conference, 2012年06月03日～2012年06月06日, オランダ, マーストリヒト
- [8] A. Masuno, K. Yoshimoto, H. Inoue, Y. Watanabe Optical properties of $La_2O_3-Nb_2O_5-MO_x$ glasses prepared by containerless processing, 2012 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD2012), 2012年5月20日～24日, アメリカ, セントルイス
- [9] 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, $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ 強誘電体の構造と物性, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012年3月19日, 京都大学
- [10] 増野敦信, 吉本幸平, 井上博之, 小原真司, 渡辺康裕, 尾原幸治, 高屈折率 $La_2O_3-Nb_2O_5$ ガラスの特性と構造, 第52回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2011年11月25日, 姫路
- [11] 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), 2011年10月16日～20日, アメリカ, コロンバス

- [12] 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 containerless processing, The 19th University Conference on Glass Science, 2011年6月2日～5日, アメリカ, トロイ

[産業財産権]
○出願状況 (計2件)

名称: 光学ガラス、光学素子および光学ガラスの製造方法
発明者: 井上博之, 増野敦信, 遠藤宙央, 江口真吾
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特願2013-046908
出願年月日: 平成25年3月8日
国内外の別: 国内

名称: ガラス材の製造方法
発明者: 佐藤史雄, 小谷修, 井上博之, 増野敦信
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特願2012-286527
出願年月日: 平成24年12月28日
国内外の別: 国内

[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