

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05041

研究課題名(和文) 環境調和型鉛フリーゼロ光弾性リン酸塩ガラス材料の開発と構造

研究課題名(英文) Properties and structure in environmentally Pb-free zero photoelastic phosphate glasses

研究代表者

斎藤 全 (Saitoh, Akira)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：80431328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉛を組成に使用しない環境調和型のリン酸塩ガラスの中で、光弾性定数が極めて小さいガラス組成を見出し、その物理的な特徴とガラス構造の特異性について調査を行った。電子分極率が大きいイオンのうち、 Sn^{2+} 、あるいは Ba^{2+} を含むリン酸塩ガラスについて、非常に小さい光弾性定数を持ち、さらに屈折率が大きいガラス組成を特定するに至った。さらにガラスを構成する酸化物の電子分極率をパラメータにすると、小さい光弾性定数を有するガラス組成を予想することが可能である。実際のガラス作製以前に、偏光光学特性ガラス素子に用いるガラスの組成設計ができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ガラスの光学応用に関して、屈折率が大きい材料が重要視されるものの、光弾性定数を扱うことは少ない。ガラスの光弾性が、材料の電子物性だけではなく、ガラスを構成する原子の変位に根源とする機械的特性との両方に関係するからである。ガラスに応力を加えても、本来の屈折率の等方性が維持されるガラス組成(低光弾性ガラス)を見出すために、本研究では構成酸化物の電子分極率を軸とした組成設計が有効であることを示したことが学術的意義である。さらに、情報を偏光に乗せて伝搬させる光通信用光学素子において、光ファイバーのように外部の力が加わっても偏光が保持される光学材料探索、設計における一指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have investigated very small photoelastic and high refractive phosphate glasses using lead free composition. Also we have studied the structure showing the small photoelasticity to identify the role of the function. We have successfully found several glass compositions and have provided with the origin of the small photoelasticity. We have discussed the empirical/compositional parameter to design a polarization controlling optical glass from the viewpoint of electronic polarizability of constitute oxides.

研究分野：非晶質材料工学

キーワード：光弾性定数 酸化物ガラス 電子分極率 構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) リン酸塩ガラスは、ケイ酸塩ガラスとは異なり、ネットワーク中に非架橋酸素を有するので、50モル%を超える量の金属酸化物を含有できる。その結果、高屈折率、低ガラス転移温度、低温軟化性など、いわゆる「**高濃度に含有した金属酸化物に由来する物性**」が発現する。高分極性イオンである Pb^{2+} や Sn^{2+} を多量に含み、かつ光弾性定数(Photoelastic constant: PEC)がゼロであるガラス^{1,2)}は、それら高分極性イオンの含有効果が反映されている。申請者らは、有害金属イオンである Pb^{2+} を含まないガラス組成($ZnO-SnO-P_2O_5-B_2O_3$)で、PECがほぼゼロ(-0.002 B, 測定誤差 ± 0.002 B)のガラス組成を見出し[業績7]、同系ガラスが既存の $PbO-SiO_2$ ガラスに代わる光ファイバ型電流センサの候補として有望であることを示している。

(2) ガラスは本来、等方的な屈折率を有するが、外力(熱、応力)が加わったときに、光の振動方向に依存して屈折率に差が生じる、いわゆる複屈折効果を呈する。熱・機械的応力に対して複屈折性を誘起しないゼロ光弾性は、電流センサ用ファラデー素子、液晶プロジェクター・小型電子機器のレンズ、プリズム等、精密な偏光保持機能が要求されるガラス素子(右図)に必須である。



2. 研究の目的

(1) 例え鉛を含まない例としてスズリン酸塩ガラスでは、高濃度に含有した高分極性 Sn^{2+} イオンに由来した、小さな光弾性(応力誘起複屈折性)特性が発現することが分かっている。環境に調和した鉛フリーなガラス組成で、高屈折率、良耐水性な「ゼロ光弾性多成分リン酸塩ガラス組成」を提示することが目的である。さらに、「なぜその組成がゼロ光弾性を示すのか、ガラス構造の特徴は何か」を中性子線回折法、顕微ラマン散乱、赤外、固体NMR分光法を用いて、高分極性イオン周囲の酸素の配位数、およびリン酸鎖状構造に起因する短距離構造、および中距離構造の調査から明らかにすることも含まれる。

(2) 別の鉛フリー組成として、BaOを含有したリン酸塩ガラスを用いて、精密偏光光学素子に要求される、ゼロ光弾性、高屈折率性、良耐候性を備えたガラス組成を明らかにする。今後に予想される、現行欧州指令(RoHS II)の適応除外の見直し、REACH規制の強化等に対応するため、たとえ高分極性イオンとして鉛がPECの低減化に有効であっても、鉛を含まないガラス組成が必須である。これまで、結晶中のカチオン配位数、カチオンと酸素との結合距離をベースとした経験的パラメータを用いて、低光弾性と組成の関係を議論した例はある。PECがゼロになる要因が、リン酸ネットワーク構造と Sn^{2+} 等の高分極カチオン周囲の酸素の配位形態の特異性にあると仮定し、具体的なカチオン(Sn^{2+} , Ba^{2+} , 他の高分極イオン)の配位数(短距離構造)、リン酸鎖からなるアニオン構造(中距離構造)を調査し、定量的データを提示しながらゼロ光弾性ガラス構造の特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 新規組成ガラスの作製は、通常の熔融凝固法を用いる。必要に応じて、熔融温度をホットサーモカップル(HTC)法(測温用の熱電対にヒーターと粉末(~5 mg)を担持させる方法)を用いて調べる。セル中の少量試料に対して急速な加熱・冷却が可能であり、予め熔融条件(温度、雰囲気)を知ることができる。

(2) ゼロ光弾性ガラスの構造を調べるために、核磁気共鳴(NMR)測定、HPLC測定、中性子線回折測定を行う。ガラスネットワーク成分であるアニオン構造とカチオン(Sn^{2+} , Ba^{2+})の配位数を明らかにする。研究協力者(国外)に試料を送付し、NMR測定(リール大学)、HPLC測定(ミズーリ工科大学)を行っている。カチオン配位数のデータを特に重視して、国外の

研究協力者(ロストック大学)とともに試料の調整, 中性子回折実験および解析を行っている。

国外の研究協力者と実施するガラス構造の解明実験は, リン酸塩ネットワーク鎖状構造の形態とその割合, あるいは, ガラス中の金属カチオン周囲の酸素配位数の解明手法として優れている。得られるデータは, ラマン散乱, 赤外吸収実験によって得られるデータと相補的である。光弾性を中心とする特異な光学特性は, ガラス構造, 特に短距離構造(電子構造)に強く依存するために, 所属部局内で試料を作製し, 速やかに特性評価を実施している。

4. 研究成果

(1) 光弾性定数が極めて小さいリン酸塩ガラスとして, $\text{BaO-SnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラス[1]に絞って, プリフォームロッドの作製と, その線引きについて実施した。プリフォームロッドを作製し, ガラスの軟化による延伸温度を調査し, その温度において適切な負荷をかけて, ファイバー線引きを実施した。この際, 加熱による結晶化などは線引き後の光ファイバー内には生じず, 連続的な延伸が可能であることを確認した。その上で, 協力企業に依頼して, 長尺のプリフォームロッドを得て, これをファイバー線引きして, ゼロ光弾性定数を有する光ファイバーを得た。線引き条件において, 特に上述した軟化延伸温度が非常に重要であり, 熱物性評価からあらかじめ提示した温度条件を用いて, 問題なく光ファイバーを作製した。得られた光ファイバーの光学特性(光損失特性, 応力誘起複屈折性)を評価し, 光損失については, 商用化されている高鉛ケイ酸塩ガラスによる電流センサー光ファイバーと同等のおよそ2 dB/mであり, あわせて, 光ファイバーを曲げた状態における直線偏光角の保持性も良好であった。後者は, ガラスの曲げ応力に起因する光弾性効果が生じないことをあらわしており, 高温で軟化延伸された光ファイバーにおいても, 非常に小さい光弾性定数が保たれていると考えられる。ガラス構造の観点から, 光ファイバーとプリフォームロッドのネットワーク構造の比較を, 磁気共鳴分光法を中心に実施した。

(2) BaOを含有したリン酸塩ガラスの組成開発を実施し, 2つの組成系において, 非常に小さい光弾性定数を有するガラスを見出した。これは, ゼロ光弾性($< 0.05 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$), 高屈折率(> 1.85), 良耐候性($< 10^{-10} \text{ kg/mm}^2$)を有するリン酸塩ガラスを提案した。これらのガラスに対する構造解析を実施した[2]。高分極率カチオン(Ba^{2+})の酸素配位数, PO_4 四面体の連結構造をそれぞれ, 中性子線回折, 核磁気共鳴法で調査し, ゼロ光弾性ガラス構造の特徴を提示した[3]。BaOを高濃度に含有するリン酸塩ガラスでは, SnOを含有するガラスとは異なり, リン酸塩ネットワークの変化に敏感ではない。ガラスの加工性の容易さに関係する熱的特性として粘度, 結晶化性を考慮した場合, BaO含有リン酸ガラスの軟化温度は500°C程度で, 軟化中に熱的に結晶化する可能性は低いと言える。一方, ガラス化範囲はSnOを含有するリン酸塩ガラスの方が広く, 光弾性定数の符号に関して, 正, 零, 負のいずれの符号を有する組成がガラス化範囲内において作製可能である。付言すると, SnOがガラスの網目構造形成に寄与するのに対して, Ba^{2+} のイオン半径が大きいことに起因して, BaO系ではガラス化範囲が制限されるために光弾性定数の負符号を有するガラスが得られていない。

(3) リン酸塩ガラスのゼロ光弾性を発現するメカニズムを考察するため, これまでのガラス組成を「電子分極率性」の観点から調査した。リン酸(P_2O_5)のほかに, 複数の金属酸化物について, 既往のデータをもとに電子分極率を組成毎に割り当て, ガラス組成全体としての電子分極率をこれまでに光弾性定数を調査してきたガラスすべてに適用した。その際, リン酸ガラスのネットワークは鎖構造から成るため, 鎖の長さ, 分岐の仕方が多様である。我々は, 前年度に取得していた核磁気共鳴法によって, これらの鎖状構造を分類し, 種類ごとの割合を求めて, リン酸(P_2O_5)組成の内訳として評価した。その結果, 光弾性定数が極めて小さいガラス組成では, ガラス全体の電子分極率が大きくなる結果を得た。さらに, 異なる金属酸化物を組み合わせたリン酸塩ガラス組成に対して, 光弾性定数-電子分極率の相関曲線は一つのフィット直線にのることが分かった。同様に, ガラスの屈折率に対しても, 電子分極率に比例相関し, 高分極性の金属酸化物を多量に含むことで屈折率を増加

させる，従来の考え方を，ガラス構造情報に基づいた定量的データによって裏付けることができた。ガラスの光弾性定数に関する本年度の成果として，酸化物ガラス，特にリン酸塩ガラスの電子分極率を考えることによって，未知のガラス組成に対する光弾性定数を予測でき，あわせて，偏光光学素子として，鉛のような毒性元素を用いずにあらかじめ光学特性(光弾性定数，屈折率)を予想できる。

<引用文献>

- [1] A. Saitoh, M. Itadani, S. Kitani, S. Matsuishi, M. Sasaki, H. Kawaji, H. Hosono, and H. Takebe, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 080310 (2018).
- [2] A. Saitoh, R. K. Brow, U. Hoppe, G. Tricot, S. Anan, and H. Takebe, *J. Non-Cryst. Solids* **484**, 132 (2018).
- [3] K. Kishimoto, G. Tricot, T. Atsumi, S. Murai, K. Tanaka, H. Takebe, and A. Saitoh, *International Journal of Applied Glass Science* **11**, 27 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Freudenberger Parker T., Saitoh Akira, Ikeda Hikaru, Adnan Md Shihab, Takebe Hiromichi, Nakane Shingo, Kim Chang-Soo, Brow Richard K.	4. 巻 in press
2. 論文標題 Characterization of $20\text{Na}20 \cdot 30((1-x)\text{Ca}0 \cdot x\text{Sr}0) \cdot 50\text{P}205$ glasses for a resorbable optical fiber application	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Glass Science	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijag.13106	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 T. Okamoto, A. Saitoh,* P. Freudenberger, H. Takebe, and R. K. Brow	4. 巻 513
2. 論文標題 The structure and properties of $x\text{Zn}0-(67-x)\text{Sn}0-33\text{P}205$ glasses: (IV) Mechanical properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Non-Cryst. Solids	6. 最初と最後の頁 44 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.030	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 Saitoh Akira, Hashida Yuto, Tricot Gregory, Takebe Hiromichi	4. 巻 255
2. 論文標題 Properties and Structure in Ternary Meta-, Pyro-, and Ortho-Zinc Tin Phosphate Glasses With Small Photoelasticity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1800318 ~ 1800318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201800318	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 Saitoh Akira, Itadani Masayuki, Kitani Suguru, Matsuishi Satoru, Sasaki Masaru, Kawaji Hitoshi, Hosono Hideo, Takebe Hiromichi	4. 巻 57
2. 論文標題 Characterization and structure of a fiber of $\text{Ba}0\text{-Sn}0\text{-P}205\text{-B}203$ glass with a very small photoelastic constant	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 080310 ~ 080310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.080310	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 Hoppe Uwe, Saitoh Akira, Tricot Gregory, Freudenberger Parker, Hannon Alex C., Takebe Hiromichi, Brow Richard K.	4. 巻 492
2. 論文標題 The structure and properties of $x\text{ZnO}-(67-x)\text{SnO}-33\text{P}205$ glasses: (II) Diffraction, NMR, and chromatographic studies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 68 ~ 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.017	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 Saitoh Akira, Brow Richard K., Hoppe Uwe, Tricot Gregory, Anan Shoji, Takebe Hiromichi	4. 巻 484
2. 論文標題 The structure and properties of $x\text{ZnO}-(67-x)\text{SnO}-\text{P}205$ glasses: (I) optical and thermal properties, Raman and infrared spectroscopies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Non-Cryst. Solids	6. 最初と最後の頁 132 ~ 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.030	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

1. 著者名 Itadani M., Tricot G., Doumert B., Takebe H., Saitoh A.	4. 巻 122
2. 論文標題 Structure and properties of barium tin boro-phosphate glass systems with very low photoelastic constant	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 085102 ~ 085102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1063/1.4998957	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 富原佑介, 岸本 薫, 武部博倫, 斎藤 全
2. 発表標題 多元系リン酸塩ガラスの光弾性特性
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本孟也, 齋藤 全, 武部博倫
2. 発表標題 亜鉛スズリン酸塩ガラスの機械的特性と構造
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本 薫, Gregory Tricot, 武部博倫, 齋藤 全
2. 発表標題 バリウム亜鉛リン酸塩ガラスの特性と構造
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Okamoto, H. Takebe, and A. Saitoh
2. 発表標題 Mechanical properties in heavy metal containing oxide glasses with small photoelastic constant
3. 学会等名 ICG Annual meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板谷 雅之, Gregory Tricot, 武部 博倫, 齋藤 全
2. 発表標題 BaO-SnO-P2O5系ガラスの光学的・熱的特性と構造
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Itadani, G. Tricot, H. Takebe, and A. Saitoh
2. 発表標題 Optical and thermal properties of barium tin boro-phosphate glasses for optical fiber devises
3. 学会等名 Borate-phosphate 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Saitoh, Y. Hashida, G. Tricot, and H. Takebe
2. 発表標題 Structure and properties relationship in ternary ZnO-SnO-P2O5 glasses
3. 学会等名 Borate-phosphate 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学材料プロセス工学研究室 (フォトニクス) グループ http://www.mat.ehime-u.ac.jp/labs/mpe/PHOTO2017/index1.html

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