

# 無容器浮遊法による新規機能性ガラスの合成

東京大学生産技術研究所

増野 敦信

## Containerless processing for the synthesis of new functional oxide glasses

A. Masuno

*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*

### 1. 無容器浮遊法とは

高温の融液からバルクガラスを作製する場合、一般には坩堝の様な容器に入れた原料粉末を電気炉等で熔融し、その後、冷却、凝固させる。ただし、あらゆる物質がバルク体のガラスになれるわけではなく、例えば酸化物であれば、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  等のいわゆる網目形成酸化物を高濃度に含んでいる必要がある。ガラス形成能が低いとされている物質の融液を冷却しても、融液が容器と接している界面（容器壁面）で結晶核が発生し、これを起点として試料全体に結晶が成長してしまうことが多い。逆に言えば、容器壁面からのこうした不均一核生成を抑制することができれば、融液は結晶化しにくくなり、結果としてガラス化範囲を広げられると考えられる。従って、宙に浮かせた融液を、容器壁面の無い状態のまま冷却することができる無容器浮遊法は、バルクガラスを作製する上では理想的な手法となり得る（図1）。実際これまでに、浮遊炉と呼ばれる実験装置を用いることで、通常の溶融法では作製不可

能であった  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ <sup>[2]</sup>などをバルクガラス化することに成功している。これらのガラスは一般的なガラスとは異なる構造や特異な物性を持つことが明らかになっており、ニューガラス作製法の一つとして、無容器浮遊法は広く認識されつつある。

物体を宙に浮かせようとする、国際宇宙ステーション（ISS）<sup>[3]</sup>のような微小重力環境は別として、地上では重力に打ち勝つための外力を必要とする。我々の身の回りに存在する様々な力の中で、浮遊炉に使われているのは、電磁

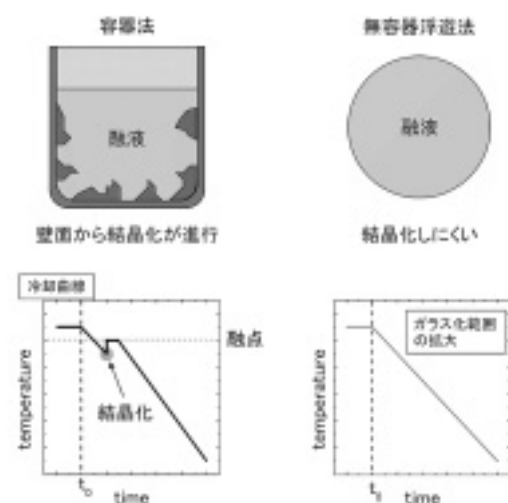


図1 無容器浮遊法の特徴

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1  
 TEL 03-5452-6317  
 FAX 03-5452-6316  
 E-mail: masuno@iis.u-tokyo.ac.jp

力、静電引力、磁場、ガス流の風圧等がある。これらの力を利用した様々な浮遊炉が開発されているが、それぞれ適用できる物質、雰囲気等に限界があり、一長一短である。電磁浮遊炉は浮遊力が大きく、浮遊位置の制御も比較的容易であるが、伝導性物質に限られる。磁気浮遊炉には大型の磁石を必要とするため、汎用的とは言いがたい。静電浮遊炉はほとんどあらゆる物質に対応可能であるが、位置制御のためのフィードバックシステムを構築することが難しい<sup>[4]</sup>。ガス浮遊炉は、最も簡便に浮遊状態を実現させられるシステムであるが、ガス流自身によって融体が回転しやすくなり、融液の対流や擾乱を抑えることが難しい。ただ、こうした攪拌現象は、融液の均一性を保証するものであり、高品質なバルクガラスを作製する上では、利点として働く場合もある。筆者の所属する研究室では、自作したガス浮遊炉を用いて、新規機能性ガラスの合成を目指し日々実験を行っている。

ガス浮遊炉は、ノズルに乗せた試料を下から吹き付けるガスで浮かせ、レーザーなどの非接触加熱により試料を熔融するシンプルなシステムである。図2に我々が用いているガス浮遊炉の模式図を示す。ノズル部分はチャンバー内に組み込まれている。その他の構成要素としては、加熱用CO<sub>2</sub>レーザー、マスフローコントローラー、パイロメーター、CCDカメラ、制御用PCがある。吹き付けるガスの種類は問わ

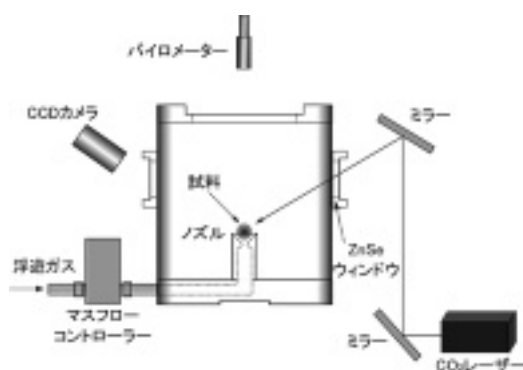


図2 ガス浮遊炉

ないが、我々は主に酸化物を浮遊させているので、主に空気や酸素、時にはオゾン、窒素等を用いる。ノズルに乗せるターゲットとして、原料粉末を焼結させたものを用意する。ターゲットをノズル上にセットし、レーザーを照射して熔融するが、このときの試料の温度はパイロメーターで測定する。CCDカメラで試料の拡大映像を見ながら、レーザーパワーやガス流量を微調整し、安定した浮遊を保つ。焼結体のセット、熔融、凝固、取り出しまでに要する時間は、最短で1分程度である。得られる試料は直径1~5 mmの球状で、重さ10~100 mgであるが、ノズル径やガラスの組成に依存する。例えばBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスでは約2 mmが限界であるが、組成を最適化することによって、現在直径約5 mmのチタン酸化物球状ガラスの作製に成功している。図3は、約2000度で浮遊しているチタン酸化物の融液である。加熱し過ぎによる成分の蒸発さえ注意していれば、このまま数時間は安定に保つことができる。

## 2. ガス浮遊炉で合成したBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの構造と物性

### 2.1. BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、2003年に強誘電転移温度 $T_c = 740$  Kを持つことが示された新しい強誘電体である。BaTiO<sub>3</sub>よりも高い $T_c$ で、無色透明なこ

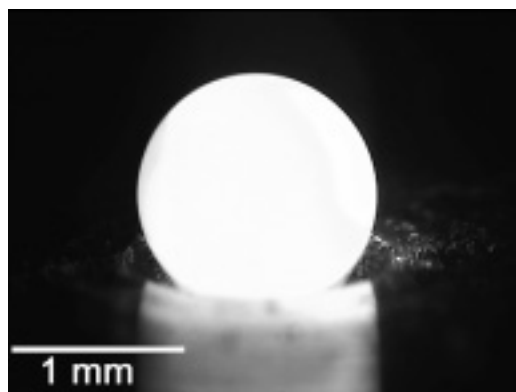


図3 チタン酸化物の浮遊融液

とから次世代の誘電材料として期待されている<sup>[5]</sup>。2006年、宇宙航空研究開発機構の余野らは、ガス浮遊炉を用いることで、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のバルクガラスを得た<sup>[6]</sup>。これは、SiO<sub>2</sub>等の網目形成酸化物を加えずにチタン酸化物強誘電体をバルクガラス化した初めての例であり、注目を集めた。その後の筆者らの研究により、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスは強誘電体結晶相以上に、誘電特性、光学特性、構造に興味深い点があり、基礎、応用の両面から注目すべき素材であることがわかってきた。本節では、無容器浮遊法によって得られた新規機能性ガラスの代表例として、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスに関する最新の研究成果についてまとめる<sup>[6-9]</sup>。

## 2.2. 巨大誘電応答

ガラスを再加熱すると、しばしば融液からの結晶化では現れない準安定相が析出する。BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの場合も、安定相である強誘電体相(γ相)が結晶化する前に、α相、β相が新たな準安定相として結晶化する。図4はBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを球状のまま加熱した際の、示差走査熱量測定の結果である。960 Kに明瞭なガラス転移が見られる。このガラス転移温度 $T_g$ (=960 K)以上で、結晶化に伴う3つの発熱ピーク $T_{\alpha}$ 、 $T_{\beta}$ 、 $T_{\gamma}$ がある。α相、β相の結晶化が始まる温度をそれぞれ、 $T_{\alpha\alpha}$ (=994 K)、 $T_{\beta\beta}$ (=

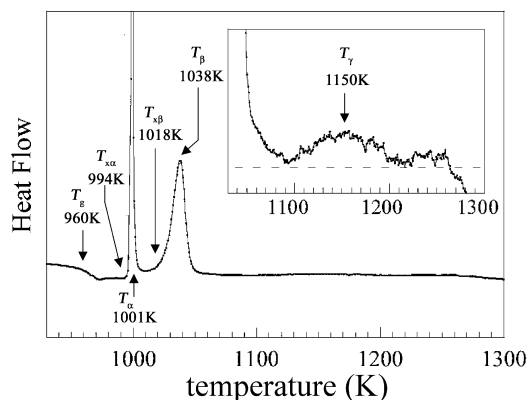


図4 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスのDSC曲線

1018 K)とする。

図5には誘電率 $\epsilon'$ と誘電損失 $\tan\delta$ の温度変化を示しているが、 $T_g$ 以上での結晶化に伴い、いくつかの異常を見ることができる。まず、 $T_g$ 直上の過冷却液体の状態である972 Kで、誘電率にショルダーが見られ、同時に $\tan\delta$ はピークを持つ。次に $T_{\alpha\alpha}$ で、誘電率が $10^3$ から $10^7$ へと急激にジャンプし、その後α相が存在する間、 $10^7$ のオーダーで誘電率は一定を保っている( $\tan\delta$ は低い値)。α相が消え、β相が現れる温度 $T_{\beta\beta}$ 以上になると、誘電率の減少が始まる。α相の結晶化に付随したこうした巨大な誘電応答は、超高誘電率材料としてのα相の応用可能性を期待させる。

巨大誘電応答の起源を探るため、巨大誘電応答が起こる前後の特徴的な温度でインピーダンス解析を行った。図6は各温度で得られたインピーダンスの実部と虚部のプロットである。簡単のために抵抗Rと容量CからなるRC等価回路を仮定することで、Rは円の直径、Cは $RC=1/2\pi f$ の関係から算出できる( $f$ は半円の頂点の時の周波数)。BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの室温での比抵抗は $10^{12}\Omega\text{cm}$ を超えていたが、900 K

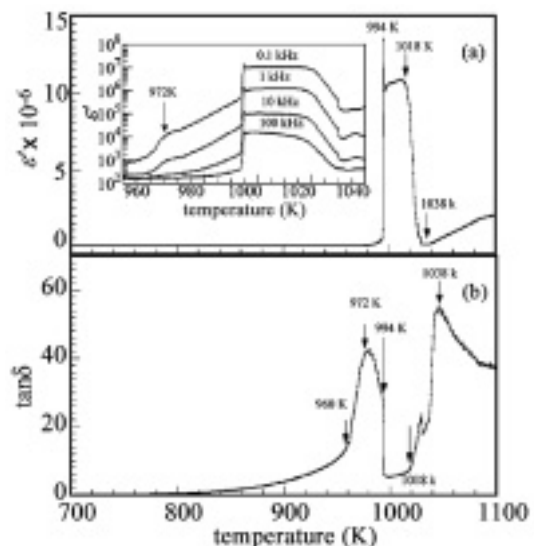


図5 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの(a)誘電率 $\epsilon'$ と(b)誘電損失 $\tan\delta$ の温度依存性

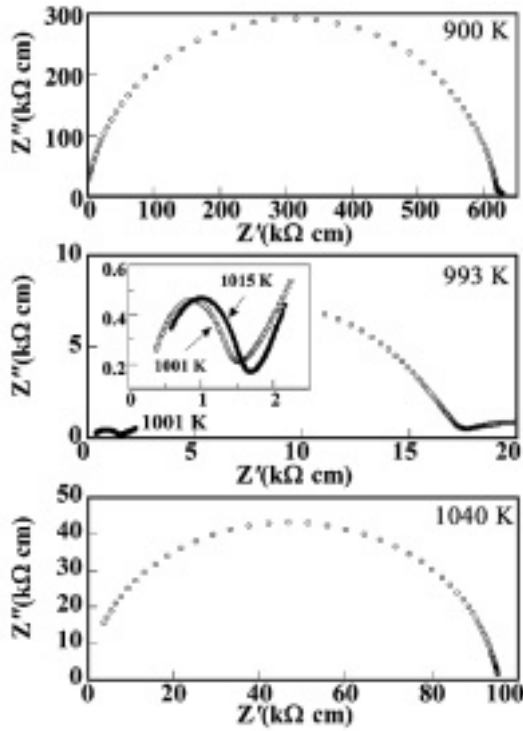


図6 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの複素インピーダンスプロット

になると  $6 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  にまで減少していた。993 K では  $\alpha$  相の結晶化に伴って、 $\alpha$  相とガラスマトリックスによる2つの円弧が現れる。このときの比抵抗は  $1.8 \times 10^4 \Omega \text{cm}$  で、1001 K になるとさらに  $1.5 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  に減少している。その後、比抵抗の値は  $\beta$  相が出現する 1015 K までほぼ変化しないが、 $\beta$  相が単相になって1つの円弧に戻ると、再び比抵抗は  $10^6 \Omega \text{cm}$  に増大する (1040 K)。これらの結果から、巨大な誘電応答は、ガラス中に  $\alpha$  相が結晶化し、試料に微視的な不均一伝導性が誘起されたことが直接の原因であると考えられる。このような、試料の不均一性に起因して誘電率が見かけ上巨大になることは、Maxwell-Wagner 効果と呼ばれ、セラミックスコンデンサの高誘電率化のために用いられている現象である。

$\alpha$  相と  $\beta$  相はどちらもガラスを高温に加熱した際に現れる準安定相であるが、それぞれの結晶化温度まで加熱した後、温度を下げることに

よって、室温に取り出すことができる。一度室温に降ろすと、その後相転移は起こさず極めて安定であるため、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の結晶構造解析が可能となる。図7は大型放射光施設 SPring-8 BL 02 B 2 で測定した、室温での  $\alpha$  相と  $\beta$  相の粉末 X 線回折データである。比較のために  $\gamma$  相のデータも加えている。シャープな  $\beta$  相のピークに対し、 $\alpha$  相はブロードなピークである。これは、 $\alpha$  相がガラス中で均一核生成し、その結晶が微結晶として析出しているからだと考えられる。これについてはラマン散乱による解析からより明瞭な結果が得られており<sup>[10]</sup>、上記 Maxwell-Wagner 効果の発現を支持している。結晶構造解析の結果、 $\beta$  相は中心対称性のある常誘電体であることがわかった。しかし、 $\alpha$  相はピークがブロードであることに加え、ピーク本数も少ないことから、現時点で結晶構造解析には成功していない。ただし、最近筆者らが二次的非線形光学効果 (SHG) を測定したところ、ガラス相や  $\beta$  相は当然 SHG 不活性であったが、 $\alpha$  相は SHG 活性であることを見いだした<sup>[9]</sup>。また、室温での SHG 強度を比較すると、強誘電体である  $\gamma$  相よりも  $\alpha$  相の方が数倍~10 倍大きな値を示した。ガラスを加熱しながら SHG 強度をモニタリングしたところ、 $\alpha$  相の結晶化温度で SHG 強度が跳ね上がった。その後、 $\alpha$  相が存在する間は大きな SHG 強度を保持しているが、 $\alpha$  相が消失し、 $\beta$  相が現

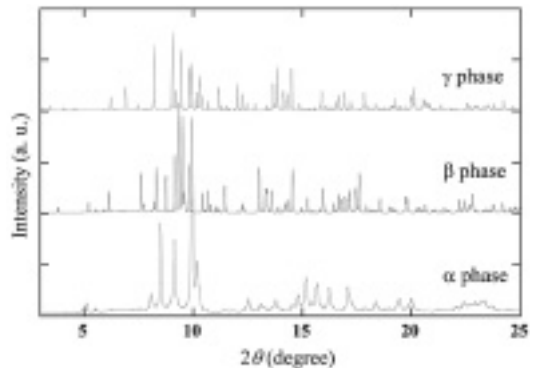


図7  $\alpha$  相、 $\beta$  相、 $\gamma$  相の放射光 X 線回折プロファイル

れるとゼロに戻るという、誘電応答と類似の挙動が見られた。さらに、 $\alpha$ 相を室温から加熱した際の SHG 強度は、 $\beta$ 相の結晶化温度でゼロに落ちるまで、なだらかに減少するだけで、構造相転移を示すような飛びは見られなかった。以上のことから、 $\alpha$ 相は少なくとも極性結晶であり、かつ室温から約 1000 K まで構造は変化しないことがわかった。また、 $\alpha$ 相の結晶化における誘電応答が巨大になる原因として、Maxwell-Wagner 効果だけでなく、 $\alpha$ 相の結晶構造が深く関わっていることが裏付けられた。現時点で $\alpha$ 相の分極反転は確認されていないので、強誘電体であるかどうかは未だ不明であるが、 $\alpha$ 相は常誘電体の $\beta$ 相より高い機能性を持つ物質であることがわかった。

以上のように、 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ガラスの再加熱によって初めて姿を現した2つの準安定相が、それぞれの結晶化過程に伴って、興味深い誘電応答と非線形光学効果を示した。今後、この $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ガラスの結晶化過程を制御することで、誘電体、あるいは非線形光学材料として優れたガラスセラミックスが得られると期待できる。

### 2.3. 高屈折率

ここまでは主に  $T_g$  以上での結晶化過程で起こる物性変化について述べてきたが、次は $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ガラスの室温での光学特性についてまとめる。

機能性ガラスの開発、研究における重要なテーマの一つに、いかにして屈折率を上げるか、がある。一般に酸化物ガラスの屈折率は、 $n$ を平均の屈折率、 $M$ を分子量、 $\rho$ を密度、 $R$ を分子屈折とすると、次の Lorentz-Lorenz の式に従う。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho} = R$$

$n$ が小さい場合、以下のように近似できる。ただし、 $R$ をガラス構造には無関係な量とし、ガラスにおける加成性を考慮している。

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

ここで、 $k_i$ はガラス中の成分  $i$  の比屈折能、 $f_i$ はその重量分率である (Gladstone-Dale の式)。この式を用いると、ガラスに含まれる成分から屈折率を求めることができる。酸化物ガラスの屈折率は2程度であるので、屈折率の組成依存性を議論するとき、簡易的にこの式が用いられる。ここから屈折率を上げるためには単純に、比屈折能の高い  $\text{TiO}_2$  を増やしたり、密度を上げたりすることが有用であることがわかる。ただし、 $\text{TiO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  等のような網目形成物質ではないため、これまでは大量に導入するとガラス化しなくなってしまうという問題が生じていた。今回新しく合成された  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ガラスについて考えてみると、 $\text{TiO}_2$  がモル比で多く入っており、それ以外では重い Ba イオンのみという点で、高屈折率を予感させる。図8は屈折率の波長分散のデータである。587 nm での屈折率  $n_d$  が 2.14、Abbe 数が 21 という、既存の光学ガラスを大幅に上回る特性を示した。光透過特性にも優れており、約 340 nm から約 8  $\mu\text{m}$  まで透明であった (図9)。現在、試料を作製した段階で既に球状であるという利点を生かして、ボールレンズとしての応

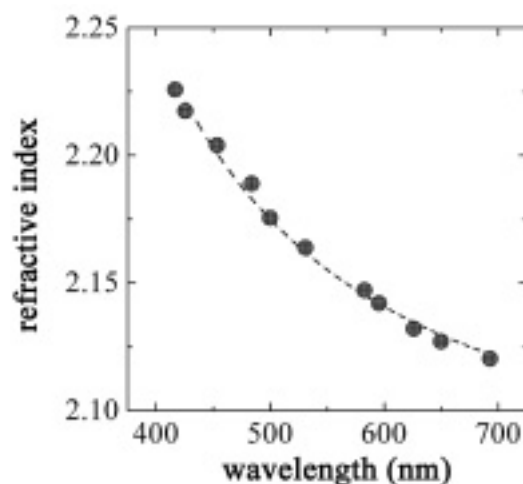
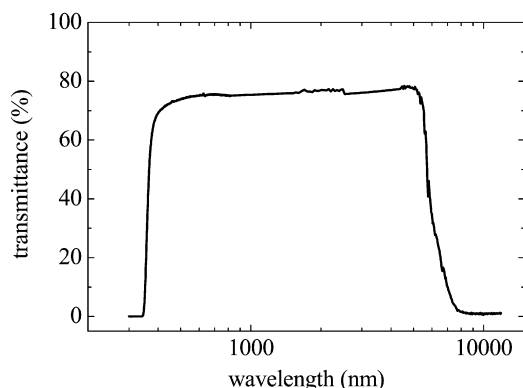


図8  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ガラスの屈折率

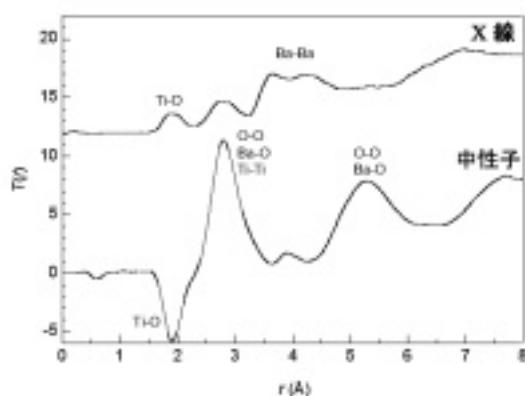
図9 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの透過率

用が提案されている。また、この BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスには、様々な元素を数十%のモル比で導入できることがわかった。ここから BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスが、多彩な光学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が示唆される。例えば Er ドープ BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは 980 nm 励起による強い緑色発光（アップコンバージョン蛍光）や、1.5 μm 帯におけるブロードな赤外発光が確認されている。

#### 2.4. ガラス構造

無容器法で合成されたガラスは、本来ならばガラスになりにくいものをガラスにしているため、その構造に特異性があると考えられる。例えば Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスでは、SiO<sub>2</sub> を含んでいるものの、それまでネットワーク構造には寄与しないと考えられていた MgO<sub>n</sub> 多面体が、頂点と稜共有によってネットワークを形成している<sup>[2]</sup>。BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの場合、ガラス形成物質を含まず、Ti と O がガラスの主成分であるという点で、従来のガラスとは大きく異なる。そのため、Ti 周囲の O の配位状態（短距離秩序）や、それら TiO<sub>n</sub> 多面体の結合状態を示す中距離秩序について知ることは興味深い。

ガラス構造を調べるために、SPring-8 BL 04 B2 での X 線回折実験と、高エネルギー加速器研究機構での中性子回折実験を行った。図 10

図10 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの total correlation function

に、構造因子 S(Q) をフーリエ変換して得た実空間の total correlation function T(r) を示す。T(r) のピーク分離により短距離構造を決定することができる。最初の 1.9 Å あたりのピークは Ti-O 結合長に対応している。積分値を計算すると、Ti に対する O の平均配位数は 4.87 (X 線) で 5.05 (中性子) と求められた。このことは、Ti と O が TiO<sub>5</sub> 多面体を形成していることを意味している。また、このピークは r の大きい方に歪んでいたため、2 つの gaussian 関数でフィッティングしたところ、それぞれ、1.91 Å と 2.13 Å にピーク分離できた。この実験データと、RMC (Reverse Monte-Carlo) シミュレーションを用いて計算した二体分布関数を比較することによって、ガラス中での TiO<sub>5</sub> 多面体は、1.91 Å 程度の長さを持つ 4 本の Ti-O 結合と、2.1~2.4 Å 程度の長さの Ti-O 結合 1 本で構成されていることがわかった。また、Ti-Ti の距離は 2.9 Å であったことから、この歪んだ TiO<sub>5</sub> 多面体は、稜と頂点で連なっていると考えられる。これは、チタンシリケートガラスでは、比較的対称性の高い TiO<sub>n</sub> 多面体 (n は 4 か 6) が頂点しか共有していないのとは大きな違いである。RMC モデルを元にして描いた 3 次元構造の一部を図 11 に示した。小さなリング構造が形成されている。Ba 周囲の環境についても同様に解析を行

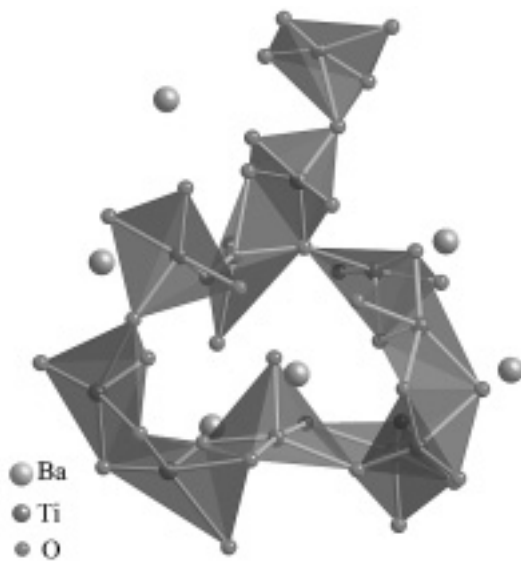


図11 RMCシミュレーションから得られたBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの局所構造

ったところ、Baの酸素配位数は7.5となったが、これはバリウムシリケートガラスで見られる6~6.5よりもかなり大きい。以上の結果から、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスは高密度にTiO<sub>5</sub>多面体がパッキングされていると結論づけられる。このことは、密度の増大をもたらし、結果として屈折率上昇の原因の一つとなっていると考えられる。また、ガラス中に存在する歪んだTiO<sub>5</sub>多面体が、結晶化の際にもその痕跡を残すことで、 $\alpha$ 相が極性結晶になると推察できる。つまり、このような歪んだガラス構造があるため、析出する結晶相の構造が特異的であり、そのことがまた巨大物性応答を発現させる。構造相転移の観点から見ても、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、歪んだガラス→極性結晶→常誘電体→強誘電体といった順序で起こり、非常に興味深い。

### 3. 展望とまとめ

無容器浮遊法の特徴は、るつぼ（容器）からの不純物の混入を回避できること、容器壁を優先サイトとする不均一核生成を抑制できること、容器が溶けてしまう程の高融点材料（>2000度）でも溶融可能であること、凝固に際

して試料自体の表面張力により直接球状試料が合成できること、等がある。これらは通常の合成方法が一般に苦手とする条件である。これらに加えて試料の準備に要する時間が少なくて済むことから、新規物質合成を目指すという観点に立てば、無容器浮遊法は利用価値の高い合成法であると言える。1~2mm程度の大きささえあれば、主要な物性測定が可能であることを考えると、筆者らは、試料の大型化よりも、より広い範囲で物質探索を行い、新しいガラスを創り出していくべきだと考えている。特に無容器浮遊法が得意とする、高融点酸化物系をターゲットとしている。また、ガラスには準安定相の母物質としての側面がある。ここから、結晶化過程などに伴う物性の巨大応答を探索したい。その他、酸化物以外の系に適用できるように、ガス浮遊炉の改良を進めている。チャンパー内の雰囲気を制御し、反応性浮遊ガスを用いることで、窒化物やフッ化物などが合成できるはずである。さらに、ファイバー作製にも乗り出している。幅広く応用先を考えた場合、やはりファイバーに引けるかどうか、実用化に向けた大きな判断材料となる。Containerless Research社のWeberらは、浮遊している融液に細い針を刺して巻き取るという、アクロパティックな方法でファイバーを引くことに成功している<sup>[1]</sup>。浮遊炉の可能性を広げる重要な研究成果であり、今後の発展が見込まれる。

以上のように、将来展望は広がるばかりであるが、無容器浮遊法の物質合成への応用は始まったばかりである。現状では、単に空気で浮かせて溶融・凝固させることすら、わずかな物質にしか適用されていない。そのため、より多くの物質に対して無容器プロセスを試し、実験例を積み重ねる必要がある。本稿が無容器浮遊法に携わる研究者の増加の一助となれば幸いである。

謝辞

本研究の成果は宇宙航空研究開発機構の余野

建定博士，荒井康智博士，高輝度光科学研究センターの小原真司博士に依るところが大きい。また，東京大学生産技術研究所井上研究室の井上博之教授，井上研修士学生（当時）の菊池裕一氏らとの共同研究でもある。本研究の一部は，科研費若手（B）（No.19750174），科研費基盤（C）（No.21550185），池谷科学技術振興財団，日本板硝子材料工学助成会，徳山科学技術振興財団からの助成を受けた。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- [1]. J. K. R. Weber, J. J. Felten, B. Cho, P. C. Nordine, *Nature*, 393 (1998) 769.
- [2]. S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman, T. S. Key, *Science*, 303 (2004) 1649.
- [3]. <http://kibo.jaxa.jp/>
- [4]. 増野敦信，余野建定，石川毅彦，日本マイクログラフィティ応用学会誌，24（2007）148.
- [5]. Y. Akishige, K. Fukano, H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L 946.
- [6]. J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2169.
- [7]. 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, S. Yoda: *Chem. Mater.*, 21 (2009) 259.
- [8]. A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, F. Otsubo, *Adv. Mater. Res.*, 39-40 (2008) 243.
- [9]. A. Masuno, Y. Kikuchi, H. Inoue, J. Yu, in preparation
- [10]. H. Taniguchi, J. Yu, Y. Arai, T. Yagi, D. Fu, M. Itoh, *Ferroelectrics*, 346 (2007) 156.