

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	林 克樹
審査委員	主査 齋藤 全 副査 井堀 春生 副査 武部 博倫 副査 小林 千悟

論文名 ビスマス酸化物ガラスの光・電子物性と構造

### 審査結果の要旨

本学位論文では、現在の酸化物ガラスを取り巻く学術的な課題の一部を実験的に解明し、得られた知見を基にデバイス応用を見据えた具体的な方策を提示している。現在の厳しい環境規制に適合した高屈折率かつ無色透明な酸化物ガラスは、薄肉軽量化を特徴とする光学カメラ、プロジェクター用のレンズ、プリズム、ミラーの材料として国内外のガラス関連企業で鋭意開発が進められている。鉛を一切含まず、無毒なビスマスを活性イオンとした酸化物ガラスは、高屈折率性が最大の特徴であるが、可視光域で着色してしまう未解決課題を抱えていた。この問題を科学的かつ技術的に解決できれば、光学ガラス材料としてガラス産業界におよぼすインパクトは大きい。

本研究では、酸化物ガラスでしか実現できない光学的機能性の開拓を目指して、ビスマス酸化物ガラスの光学特性と電子構造に関する重要な知見についてまとめている。ガラスの光学的性質は、ガラスを構成する元素の種類と活性イオン周囲の局所的な構造によって決まる。光学ガラスは、使用される波長で吸収がないことが要求されるので、可視光波長に対する光吸収係数が主要な性能指数であり、これは光とガラス物質中の電子との相互作用の程度をあらわしている。さらに、偏光を利用する光学ガラスレンズや、磁気光学効果を基に電流の大きさを検出する光ファイバー型センサーデバイスの開発では、高光透過率性、高屈折率性に加えて、低光弾性も重要な性能指数である。

本研究では、可視光域で橙色あるいは黄色にビスマス酸化物ガラスが着色する理由は、ガラス内で3価と5価で存在するビスマスイオン間の電荷移動吸収によるとした。ビスマス酸化物ガラスを高温で熔融した場合には、不均化にともなう3価のビスマスイオンの酸化還元反応が生じるが、低温でガラス熔融した場合には不均化が抑制されて、良好な可視光透明性が得られると結論づけた。あわせて、ビスマスイ

オンの酸化を防ぐ方策として、適切な還元剤を微量添加することが効果的であり、さらに 800°C以下の低温でビスマス酸化物ガラスを熔融するとより効果的であった。

可視光域で着色しない高屈折性ビスマス酸化物ガラスの設計では、光学バンドギャップを大きくすることも効果的であった。酸素を主体とするガラスネットワークの一部に、フッ素を導入するとビスマス酸化物ガラスの光学バンドギャップが大きくなって、可視光域における紫色の吸収帯が消失した。リン酸成分をガラスネットワークに配合することも同様であった。核磁気共鳴法を用いた構造解析から、配合されたフッ素あるいはリン酸は、3 次元的にガラスのネットワークに取り込まれた上で、ビスマスイオンの周囲に選択的に存在することを明らかにした。これにより、フッ素あるいはリン酸に囲まれたビスマスイオンは、配位子である酸素とのクーロン相互作用が弱くなり、酸素の配位対称性が対応する結晶と同様に良くなり、ワイドな光学バンドギャップをもたらすと推定している。

本研究では、ビスマス酸化物ガラス中のビスマスイオンならびに酸素イオンに関わる電子構造の特徴を抽出するために、回折法、振動分光法、磁気共鳴法を用いて、得られたスペクトルの解析結果、放射光を用いた硬 X 線光電子分光スペクトルならびに X 線吸収端近傍構造スペクトルの解析結果を総合すると、ビスマス酸化物ガラスの短・中距離構造の一部が対応する結晶と類似していることを実証した。

本学位論文では、高屈折率性、可視光透明性、低光弾性、光非線形性を併せ持ち、いずれも性能指数が良好な酸化物ガラスを得るための組成探索指針を提示した上で、実験的検証を経て科学的に解明している。さらに、デバイス応用への具体的な指針を提案した優れた成果をまとめている。以上より、すべての審査員は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると判定した。