

機関番号： 82645
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2008 ~ 2010
 課題番号： 20560635
 研究課題名 (和文) 超高屈折率ガラスの構造モデル構築による屈折率計算

研究課題名 (英文) Refractive index calculation from glass structures of high refractive index glasses

研究代表者

荒井 康智 (ARAI YASUTOMO)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・主任研究員

研究者番号： 90371145

研究成果の概要 (和文)： 超高屈折率ガラスである希土類酸化チタン系およびニオブ系ガラスについて、中性子、放射光 X 線及び EXAFS を利用して局所構造構築を解析し、構造情報から Lines 理論式を利用してガラス屈折率を計算した。最大でも 2% の誤差範囲内で Glass の屈折率を再現することが確認出来た。

研究成果の概要 (英文)： Refractive index calculation from glass structures of high refractive index of Titanate and Niobate glass. The glass structures has been measured by neutron, synchrotron X-ray diffraction and EXAFS experiments. We use the Lines theory for calculating the glass refractive index. The maximum discrepancy between the calculated glass refractive indices and measured indices is 2% for Samarium titanate glass.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
21 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
22 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス

1. 研究開始当初の背景

ガラス構造と屈折率の関連については、第一原理計算による SiO₂ や TeO₂ ガラスなどの金属酸素化合物系の屈折率計算でも、2 桁目で実験値と差が生じる等、研究の途上にある。結合軌道理論に基づく Lines 理論は、構造測定実験から求めた金属イオンと酸素の平均距離等から屈折率が計算され、ガラス構造か

ら屈折率が議論できる。一方、2 元系酸化物に対しては、部分モル体積、La-O と Ti-O の平均距離が個別に必要で、定量的な議論は容易ではなく、殆ど利用されてこなかった。高濃度に TiO₂, Nb₂O₅, V₂O₅ を含むガラス系は、ローラー急冷法による薄片ガラスが多く、屈折率、構造測定、実用利用は困難であった。しかし、申請者らはガス浮遊法で直径 2mm 超

の $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ガラス球を作製し、その屈折率 2.291 ± 0.001 (632.8nm) は、 KTaO_3 結晶の 2.24257 (587.562nm) を上回り、非鉛系ガラスでは非常に高い事を示した。更に、構造解析と Lines 理論より屈折率を計算し、 2.243 と実験値に極めて近い値を得た。この TiO_2 系は $\text{La}_2\text{O}_3 \sim \text{Gd}_2\text{O}_3$ の組成でアモルファス化可能で環境親和性もよいため、豊かな応用も期待されている。高屈折率の原因を探る為、酸素-酸素相関を除いた 2 体分布関数 (ΔRDF) の Gaussian-fitting から、Ti5(酸素 5 配位 Ti) と Ti6(酸素 6 配位 Ti) クラスタ構造を仮定し、その感受率を比較 $\chi_d^{\text{Ti5}} / \chi_d^{\text{Ti6}} = 1.63$ ($\chi_{sp}^{\text{Ti5}} / \chi_{sp}^{\text{Ti6}} = 0.96$, $\chi_d^{\text{Ti5}} \approx 1.3\chi_{sp}^{\text{Ti5}}$) した。この結果、 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ガラスの高屈折率は、Ti5 の d 電子感受率の寄与が大きい事が示された。しかし、この感受率比率の TiO_2 組成変化等は未確認である。

2. 研究の目的

本申請では、1) ガス浮遊法で球状バルクガラスを作製し屈折率を測定、中性子および放射光 X 線開設の 2 種類の回折実験から、ガラス構造を解明する。2) 得られたガラス構造から、Lines 理論を利用して屈折率を計算し、今後のガラス開発研究の基盤となる、高屈折率とガラス構造の関係を解明する。

3. 研究の方法

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系について、直径 0.5mm 以上(このサイズ以下は、中性子測定用試料、1cc 程度の作製が困難)の球状ガラスを作製、この直径でのガラス化範囲を決定する。

原料の焼結状態によっては、ガス浮遊溶解させたガラス球内に気泡が生じ、密度測定の誤差要因になる為、全ての材料で、ガス浮遊溶解時に溶解凝固を繰り返して脱泡を実施

する。原料の焼結・ガス浮遊実験中の蒸発に伴う組成変化は、宇宙機構の電子線マイクロアナライザ (EPMA) でガラス組成を確認する。Prism-Coupling 法による高精度屈折率測定 (誤差 ± 0.001) で、得られたガラス組成について、順次ガラス屈折率を測定する。この手法は、最小でも直径 2mm の研磨半球ガラスが必要で、 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ガラスで実績がある JAXA で研磨を担当。直径 2mm のサイズのガラス球作製が困難で、Prism-Coupling 法の適用が困難なガラス組成では、構造・密度測定後に、Lines 理論から屈折率計算を実施。微小球レンズに対する簡易屈折率測定法は、真球ガラスが必須条件な為、必要に応じて実施する。

得られたガラス組成について、直径 1-2mm 程度のガラス球を使用し、キャピラリー法にて放射光 X 線回折実験を実施する。実験は、SPring-8;BL04B2 において室温で構造因子 $S(Q)$ を測定する予定。このビームラインでは、波数 $Q \sim 25 \text{ \AA}^{-1}$ まで測定可能であり、高品質な構造因子の取得が短時間で得られる。また、高強度のビームであるため、本提案のようにガラス直径が小さい場合でも数個程度のガラス球で測定が可能である。構造未測定 of $\text{LaNb}_Y\text{O}_{2.5Y+1.5}$, $\text{LnTi}_X\text{O}_{1.5+2X}$ ガラス等を対象。 TiO_2 系は 1 試料測定に約 7 時間必要である。中性子回折実験は $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ガラス以外について、ラザフォード・アップルトン研究所 ISIS (GEM or SANDLAS スペクトロメーター) にて測定する予定。ISIS のビームラインは中性子線の強度が非常に強く、1cc 以下の試料量で測定可能である。また、測定できる波数 $Q \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$ と非常に大きく、極めて高品質の構造因子 $S(Q)$ を得ることができると期待される。Ti は中性子散乱因子が負であり、放射光 X 線で測定した $S(Q)$ とは大きなコントラストが生じることが期待されるため、この 2 種類の回折実験結果から、Ti-O 相関についてより精確な

Glass組成	屈折率 (@632.8nm)
LaTi _{2.25} O ₆	2.219
LaTi _{2.75} O _{7.5}	2.313
NdTi ₂ O _{5.5}	2.303
NdTi _{2.5} O _{6.5}	2.324
SmTi _{2.25} O ₆	2.319
SmTi _{2.5} O _{6.5}	2.325
LaNb ₂ O _{6.5}	2.225
LaNb ₃ O ₉	2.255
LaNb ₄ O _{11.5}	2.278

情報が得られる。この2種類の回折実験は、解析・実験共に専門的知識と経験が必要な為、中性子・放射光X線回折実験の実績、代表研究者との連携を考慮し、伊藤氏とおよび丸山氏と協力して実施する。ガラス中の希土類酸素相関を見るために、EXAFSによる構造解析を実施した。

構造測定が終了したガラス組成から、順次屈折率計算を実施する。LaTi_{2.25}O₆ガラスで試みたLines理論の2元系への適用(各構成要素のモル和を利用)について、物理的根拠を考察する。

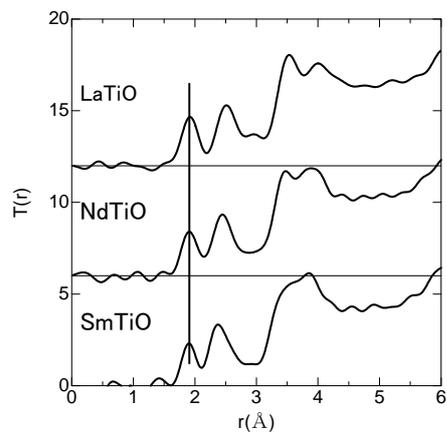
4. 研究成果

本稿では、最も研究の進んだTiO₂系ガラスを対象として屈折率とガラス構造の関連性に関する研究成果を解説する。La₂O₃-TiO₂ガラス、Nd₂O₃-TiO₂ガラスのSm₂O₃-TiO₂ガラス、La₂O₃-Nb₂O₅ガラス等について、新規のバルクガラスをガス浮遊炉で合成した。ガラス化組成は、希土類酸化チタン系LnTi_xO_{1.5+2x}について、Ln=La (1.8≤X≤3), Ln=Nd (2≤X≤2.75), Ln=Sm (2≤X≤2.5)であった。希土類イオン種をLa(r^{La3+}=1.16Å)からSm(r^{Sm3+}=1.01Å)へ変化させ、イオン半径が小さくなるに従って、TiO₂組成側でガラス化が困難になり、ガラス化組成範囲Xが減少した。LaNb_yO_{1.5+2.5y}のLaニオブ酸系では、ガラス化可能組成範

囲は(1.75≤Y≤4)であった。得られたガラス系のうち、約10組成についてガラス屈折率をプリズムカップリング法で測定した。測定誤差は±0.001である。ガラス組成について、下表に屈折率値(632.8nm)を示す。

測定した全てのガラス組成で屈折率が2.2以上であり、期待通りの高屈折率ガラスが得られた。酸化チタン系ガラスでは、希土類イオンをLa-Smに変えることにより、同じTiO₂組成でも屈折率が0.1程度増加した。一方で、TiO₂組成にも比例して屈折率は増加する。

作製したガラスは、中性子と放射光X線を利用した構造解析実験を実施し、ガラス構造を測定した。Ln₂O₃-TiO₂ガラスについてSPring-8で測定した構造因子S(Q)から得られた動径分布関数T(r)を下図に示す。



r~1.9Åの第一ピークはTi-Oの第一近接距離であり、希土類イオンの種類及びTiO₂組成に殆ど依存しなかった。しかし、Ti-Oの酸素配位数については、La系の5.3程度から、Sm系では解析速報値で4程度まで減少した。Ti-O第一近接の酸素分布について、第一ピークに対して対称な分布形状を呈している事から、チタノリン酸結晶で議論された、ガラス中のTi-Oは大きく歪んだ構造、長短のTi-O結合鎖が大きな分極率(屈

折率) を作るモデルではLn203-TiO2ガラスの高屈折率を説明できない。

ガラス中の希土類イオンについて、Ln-0 相関は上図の第2ピークがその第一近接距離に相当しており、La-0では2.48Åから、Sm-0では2.39Åまで減少している。この希土類-酸素距離の減少は、ランタノイド収縮によるイオン半径の減少分(La酸素8配位 $r=1.16\text{Å}$, Sm酸素8配位 $r=1.08\text{Å}$)と同様の減少である。しかし、SmTiOガラスでは、配位数がEXAFS解析の速報値で9.4と、La-0配位数8から増加しており、より散漫な酸素分布となっている。EXAFSについて、2010年度の実験で、Sm-0相関については速報でデータが得られたが、La-0など他の相関については原因不明のシャープピーク、ノイズで解析には至っていない。

中性子実験及びX線回折実験結果から、RMC法でLa, Ti及Oの3次元配置図及び部分構造因子を計算し、ガラス構造中に、La-0の特徴的な構造が維持されていることが判った。

中性子及び放射光X線回折実験から得られた構造情報および密度測定から、ガラス誘電率(屈折率の長波長極限值)をLines式を利用して計算した。ガラス密度測定のガラス組成依存性から、Ln01.5とTiO2の部分モル体積を計算した。LnTi2.25O6(Ln=La, Nd, Sm)ガラス組成について、La01.5の部分モル体積 $V_M=25\text{cm}^3$ に対し、Sm01.5では 22cm^3 へ減少する。さらに、TiO2(Ln=La)の $V_M=19.93\text{cm}^3$ からTiO2(Ln=Sm)の $V_M=19.04\text{cm}^3$ となる。このガラス中のTiO2は、希土類イオンの変化により約5%程度部分モル体積が減少している。これらの構造及び熱物性データから、Lines理論式を利用してLnTi_{2.25}O₆ (Ln=La, Sm)ガラスの屈折率長波長極限值 n_0 を計算した。Laは、背景で報

告した通り、2.219, 最も実験値と差の大きかったLn=Smでは、計算値 $n_0=2.270$ に対し、実験値からの外挿では $n_0=2.225$ であり、約2%の差で再現できた。なお、Sm-0およびTi-0(SmTiO系ガラス)の配位数は、解析速報値4および9.4を利用した。

上記の計算結果から、希土類チタン酸系ガラスの高屈折率の要因を整理する。実験結果からは、ガラス中における希土類イオンの役割は、Laより小さいイオン半径の希土類をガラスに添加することにより、希土類イオンを取り囲むTiO₂ネットワーク体積を収縮させ、同時に酸素配位数も減少させる。一方で、Ti-0結合距離は変化させない。この結果、Lines式でモル体積およびTi⁴⁺のイオン半径のパラメーターが変化し、TiO₂ unitの部分誘電率を増加させている。また、SmTiO系ガラスはLa系ガラスと比較してガラス化範囲が狭く、SmはLaよりTi-0-Tiのネットワークを切断し易いと考えられる。SmTiO系ガラスにおいて、Ti-0配位数はLa系の5.35から4程度と極端に小さくなり、これまでに報告されているTi-0のネットワークでは最小の配位数に等しい。この配位数減少が、希土類イオン半径の収縮に比例するとしても、さらにイオン半径の小さいGdTiO系ガラスでTi-0配位数が4以下になるとは考え難い。LaTi2.25O6系ガラスから希土類イオン種の置換によるガラス屈折率向上は、Smが限界と考えられ、このガラス系の屈折率の長波長極限值では2.32程度が限界である。アモルファスのTiO2薄膜の屈折率は平均で2.4であり、LnTiO系アモルファスもしくはガラスの高屈折率化には、希土類酸化物LnO_{1.5}に対するTiO₂組成比をLnTi2.25O6から増加させることで、屈折率の向上が期待される。

ここまで、特に(La, Sm)-Ti-0系ガラスの

構造解析から屈折率を計算し、この希土類酸化チタン系ガラスの屈折率を向上させる方策を提案した。

希土類の役割について、詳細な議論を実施するには、EXAFSによるLn-0相関の解析が重要であり、高エネルギー加速研究機構において、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Ln=La and Sm), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ガラスのEXAFS実験を実施した。Sm-0相関については、解析可能なデータが得られたため、速報値として配位数を計算できたが、La-0相関はEXAFSの $k^3 \chi(k)$ 振動に、シャープなピークが観察され、解析が困難な状況である。したがって、これらの結果から、中性子+X線での解析結果から配位数を利用している。

LaNbO 系については、中性子実験データについて、ISIS 研究者と議論を重ねている途中であるが、Nb-0 分布が単純なガウシアン分布ではなく、かなり異なる酸素配位数を持つ Nb が混在していると可能性がある。この場合は、Lines 式の適用について十分議論する必要があり、本提案の範囲で納めることは困難であった。

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0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒井 康智 (ARAI YASUTOMO)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・主任研究員
研究者番号：90371145

(2) 研究分担者

伊藤 恵司 (ITOH KEIJI)
岡山大学・教育学研究科・准教授
研究者番号：80324713

丸山 健二 (MARUYAMA KENJI)

新潟大学・自然科学研究科・准教授
研究者番号：40240767

(3) 連携研究者

()

研究者番号：