

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560814

研究課題名(和文) 超高屈折率酸化物ガラスにおける構造モデルフリー屈折率計算法の提案

研究課題名(英文) Refractive index calculation of high refractive index oxide 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：高屈折率ガラスは、小型カメラの様な光学製品の高性能化に重要な素材である。Ln₄Ti₉O₂₄ガラス(Ln=La, Nd, Sm)は可視光領域での屈折率が2.3程度と、Nb₂O₅薄膜の屈折率に迫る素材でありバルク化も容易である。本研究では、それらのガラスについて特定の構造モデルを利用せず、ガラス中の3次元配置から直接ガラス屈折率を計算する方法を提案した。LaTi₂.25O₆ガラスではリバースモンテカルロ法で得た3次元構造から屈折率を計算し、実験値を±0.16の差で再現できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：High refractive index glasses are key parts for an optical applications, for example digital camera. The refractive index of Ln₄Ti₉O₂₄ glasses (Ln=La, Nd and Sm) are similar with the indices of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ thin film (n 2.3). The value is the maximum refractive index of transparent commercial glass materials. The report presents the refractive index calculation of the Ln₂₀₃-TiO₂ glasses without using the atomic structure modeling. The isotope enriched neutron diffraction experiments of SmTi₂.25O₆ glasses has executed. The partial pair distribution function and 3-dimensional atomic configuration of LaTi₂.25O₆ glass calculated by using Reverse Monte Carlo method reproduce the measured refractive index within ±0.16.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：ガラス 屈折率

1. 研究開始当初の背景

実用ガラス材料の屈折率は $\pm 0.001\%$ 程度で制御されているが、経験的屈折率計算法及びクラスター構造を仮定した第一原理計算法では、実験値と $\pm 5\%$ 以上の差異が生じる。計算精度の向上を図るためガラス構造を直接取り込む事が可能な半経験的 Lines 理論式を利用することで、 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ガラス屈折率値 2.203 に対し、計算値 2.197 と $\pm 0.3\%$ の精度で再現に成功した。然しながら、チタン系、ニオブ系の高屈折率ガラス構造とガラス屈折率の関係はより精密な比較検討が必要であった。

2. 研究の目的

本提案は、超高屈折率($n > 2.1$)を示す希土類酸化チタンガラス及び希土類酸化ニオブガラスについて、屈折率計算の高精度化のため、代表的クラスター構造等の平均構造モデルを利用せず、リバースモンテカルロ法(RMC法)で計算した 3 次元原子配置を直接屈折率計算に取り込む、構造モデルフリー屈折率計算法確立を目的とする。本手法の確立は、乱れた原子配置を特徴とするガラス構造と屈折率の相関に関する定量的議論を可能とし、ガラス材料設計を飛躍的に発展させる。

3. 研究の方法

ガラス構造を取り入れた屈折率計算を実施するためには、金属-酸素間の詳細な分布が必要である。通常の X 線回折実験で La-Ti-O 系ガラスの構造を計測した場合、全動径分布関数 $g(r)$ で、第一ピークに相当するイオン半径の小さい Ti 周囲の酸素分布は明瞭に観測できるものの、イオン半径の大きな La 周囲の酸素分布に相当する第二ピーク付近では Ti-Ti、O-O、Ti-O ピークの長距離側が La-O 分布に重複する可能性があり、明瞭な観察は困難である。屈折率計算は、ガラス中に含まれる各々の金属-酸素ペアの分布関数を明らかにする必要があることから、通常の X 線回折法による動径分布のみでは金属種毎の酸素分布測定は困難である。従って、EXAFS 及び安定同位体置換法を利用した中性子実験を実施し、分布関数を得ることとした。EXAFS 測定は、KEK の NW-10 ビームラインを利用した。中性子実験は、2012 年に J-Parc の NOVA を 24 時間、2014 年 3 月に英国ラザフォードアップルトン研究所 ISIS の GEM を 3 日間利用する機会を獲得し TiO_2 系、 Nb_2O_5 系ガラスの構造測定実験を実施した。

ガラスの金属-酸素部分動径分布関数をより正確に把握する為に、中性子実験では特に Sm-Ti-O 系に注目して実験を実施した。この系では、 ^{152}Sm 、 ^{154}Sm では正負の異なる散乱長を示し、組成変化によって Sm の散乱長をゼ

ロにすることが可能である。また、Ti 元素でも安定同位体 ^{46}Ti は正の散乱長を持つことから、Nat-Ti との合成で散乱長をゼロにすることが可能である。J-Parc における実験では、Sm と Ti を安定同位体置換した $^{152}\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$ 、 $^{154}\text{Sm}^0\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$ and $^{154}\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$ の 3 種類を約 20 粒(0.3 グラム)合成して測定を実施した。実験はバナジウム容器を利用して 1 試料平均 7 時間測定時間。ISIS-GEM 実験では $^0\text{Sm}^0\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$ 、 $^0\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$ 、 $^{154}\text{Sm}^0\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$ 、 $\text{NdNb}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_{6.5}$ の 5 種類のガラスについて各 1.6 グラムを合成した。なお、Ti 及び Sm の左肩の 0 は散乱長がゼロであることを示す。

KEK で実施した EXAFS 実験では、特に Nb 系に注力して実験を実施した。これは、La-Nb-O 系ガラスの Nb には安定同位体がなく Nb の散乱長をゼロにしての実験は不可能であり、EXAFS 実験によりより詳細な構造を測定することとした。ガラス密度測定には重量計測とマイクロメーターで測定した直径を楕円近似での体積計算を実施した。

全てのガラスはガス浮遊法を利用して合成した。ノズルは標準的な開き角 60° のアルミニウム製ノズルでスロート直径は 1mm である。レーザーの浮遊試料への照射角度は垂直。斜角からの照射では試料の変形を助長する傾向があり浮遊安定性が低くなる場合がある。焼結ガラス原料を熔融しガラス化するには、いずれのガラス系においても熔融後に 1 分程度熔融状態を維持しレーザー遮断、ガス流量の増加を同期させて冷却速度を上げてガラス化させた。 Nb_2O_5 系ガラスの合成では、熔融後に安定性を失い一度でもアルミニウム壁面に付着した試料についてはガラス合成が極めて困難であった。この為、試料熔融までに加熱をサイクル的に実施し、試料中の脱ガスを促進してから完全に熔融させた。この手法は TiO_2 系でも有効であり、熔融中に気泡運動によると思われる突然の浮遊安定性破綻がかなり防止可能であった。

4. 研究成果

本研究では、Line 理論式を利用して、ガラス構造とガラス中の部分モル体積から屈折

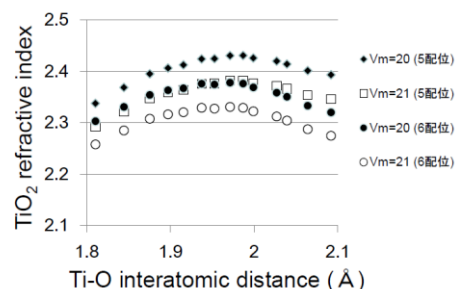


図 1. TiO_2 屈折率のモル体積(Vm), Ti-O 原子間距離依存性

率を計算し、基本的な配位数と結合距離からでのみではなく、RMC で得られた部分分布関数自体を利用し屈折率の計算を実施した。TiO₂ 屈折率の Ti イオン周囲の酸素配位数、Ti-O 結合距離、モル体積依存性を Lines 理論式を利用して計算した。結果を上図 1 に示す。

TiO₂ 屈折率は結合距離が 1.97Å で最大を示し、配位数に反比例する。ガラス中では、金属酸素結合距離が平均結合距離からほぼ対照的に分布する為、1.97Å より短・長結合距離では配位数・モル体積(Vm)減少が屈折率向上に理想的である。NbO_{2.5} についても TiO₂ 系と同様に屈折率の計算を実施した。結果を図 2 に示す。

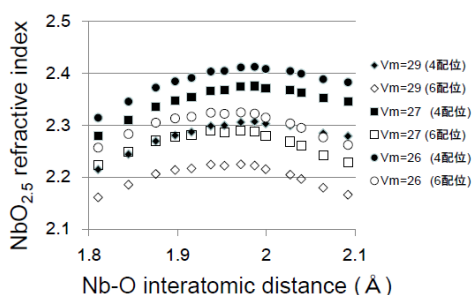


図 2. NbO_{2.5} 屈折率のモル体積(Vm), Nb-O 原子間距離依存性

屈折率は結合距離が 1.98Å で最大を示し、TiO₂ と同様にモル体積と配位数に反比例する。この関係は、Lines 式中の sp 電子感受率が金属-酸素結合距離にほぼ比例するのに対し、d 電子感受率が距離に反比例する結果、結合距離が 2Å 弱の距離で両感受率の和が最大を示すことに由来している。

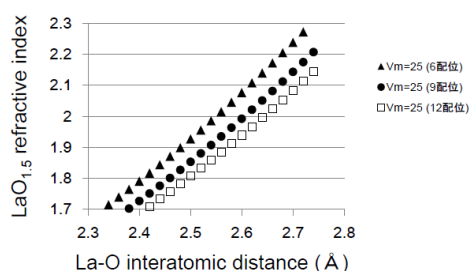


図 3. LaO_{1.5} 屈折率のモル体積(Vm), La-O 原子間距離依存性

La₂O₃ 屈折率のモル体積、La-O 結合距離及び配位数を上図 3 に示す。

LaO_{1.5} では、結合距離に比例して屈折率が大きくなる。また、結合距離が 2.3Å 以上と長く Lines 理論式中の d 電子感受率が殆どない。従って、sp 電子感受率のみの計算である。SmO_{1.5} でも同様にモル体積・配位数に反比例している。上記の計算より、TiO₂、NbO_{2.5} の屈折率を上げるためには、結合距離を

1.97-1.98Å 付近、配位数とモル体積が小さいことが望ましい。これは、ガラス中の M-O 配位が歪んだ多面体構造の様な特殊なクラスタ構造を示すこととは無関係である。図 1-2 において、配位数の小さい方がより感受率が高い物理的理由は現在議論中である。

次に、ガラス構造測定を利用した構造解析と屈折率の計算結果について示す。J-Parc の NOVA で得られた Sm-Ti-O 系ガラスの中性子実験での構造因子 S(Q)を示す。

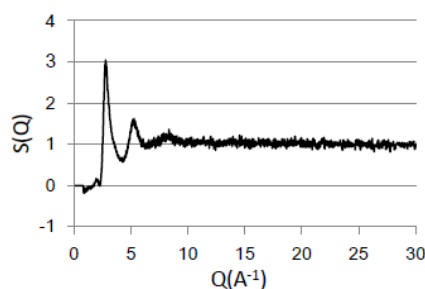


図 4. ¹⁵⁴Sm⁰Ti_{2.25}O₆ glass の構造因子 S(Q)

これらの S(Q)から、Sm-O、Ti-O の配位数と結合距離及び密度測定から部分モル体積を計算し、Lines 理論式にを利用して SmTi_{2.25}O₆ ガラスの屈折率を計算した。屈折率の波長依存性と計算値の波長依存性を下表 1 に示す。

波長	実験値	計算値
633	2.319	2.343
827	2.279	2.292
1313	2.246	2.253

表 1. SmTi_{2.25}O₆ glass の屈折率測定値及び計算値

上記の計算では、計算値の波長依存性が測定値より 0.01-0.03 程度高くなっている。これからより正確な S(Q)と部分構造因子を直接求める必要がある。現在 S(Q)を合成中である ISIS-GEM で測定した結果を合わせることでより精度の高い計算結果が期待される。

次に、既に正確な構造因子が得られている LaTi_{2.25}O₆ ガラスについて、RMC 法を利用して部分動径分布関数を計算し、ガラス中の TiO₂-unit 及び LaO_{1.5}-unit の屈折率を直接計算した結果を示す。RMC で得られた g_{La-O}(r)について、第一配位圏の La-O cut off 距離を表 2 のように a), b), c)と仮定し、RMC セル中の全 La について酸素配位数、酸素結合距離から各々の屈折率、La-O 平均距離、平均配位数を計算した結果を表 2 に示す。なお、g_{La-O}(r)は実験的に得られた値である。

	Cut off(A)	平均距離	配位数	屈折率
RMC	a)2.8	2.53	6.68	1.934
	b)2.9	2.55	6.96	1.996
	c)3.0	2.58	7.62	2.033
$g_{La-O}(r)$		(2.49)	8.0	1.855

表 2. LaTi_{2.25}O₆ glass 中 LaO_{1.5}-unit 屈折率計算結果

同様に、TiO₂-unit について RMC で得られた $g_{Ti-O}(r)$ の cut-off 距離を a), b) and c) で変化させ屈折率を計算した結果を表 3 に示す。

	Cut off	平均距離	配位数	屈折率
RMC	a)2.30	1.984	5.17	2.389
	b)2.40	1.992	5.35	2.383
	c)2.50	2.003	5.50	2.382
$g_{Ti-O}(r)$		(1.9)	5.35	2.397

表 3. LaTi_{2.25}O₆ glass 中 TiO₂-unit 屈折率計算結果

表 2 及び 3 の結果から、RMC で得られた 3 次元構造から直接屈折率を計算した場合、La-O では実験的に得られた分布関数から計算した値より大きい。これは、分布関数が 1st-peak の非対称性が大きく、長距離側にテールを引く傾向にあるため、第二近接距離の金属-酸素相関まで取り込むことによると考えられる。TiO₂ では、1st-peak 中心に対称性がよい Ti-O 分布をしており、Ti-O 代表距離の 1.9 で計算した値と RMC で全 Ti-O 相関から計算した値がほぼ一致していた。実際に、表 1,2 で得られた値から cut-off を両方とも a) として、LaTi_{2.25}O₆ 屈折率を計算し、測定値と比較した表を示す。

波長(A)	屈折率 (RMC)	屈折率 (g_{M-O})	実験値
633	2.3696	2.3719	2.291
827	2.2996	2.2908	2.257
1313	2.2483	2.2319	2.223
1553	2.2394	2.2217	2.216

表 4. 各波長における屈折率の比較

表 4 より、3 次元配置を取り込んだ計算 (RMC) では、金属-酸素代表距離で計算した値 (g_{M-O}) と最大 0.016 の差異があるが、実験値からは 0.1 以下の差で再現が可能である。

従って、この手法を利用すれば、特に第一近接原子間距離に非対称な分布がある場合についても、構造自体を取り込み屈折率の波長依存性が計算可能である。なお、本結果は Nd-Ti-O 系ガラスでも確認しており同程度の精度での議論が可能である。

以上の結果から、本研究の目的である、ガラス中の 3 次元原子配置を直接屈折率計算に

取り込む手法の確立はほぼ達成できた。なお、中性子回折実験の解析が進行中の Nb₂O₅ 系ガラス、SmTi_{2.25}O₆ ガラスについては継続して解析を実施し、局所構造と屈折率の相関について知見を提供する。

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)

[学会発表] (計 2 件)

1. K. Maruyama, Y. Arai, S. Sato, M. Sanada, T. Otomo, K. Suzuya and K. Itoh, “Neutron Diffraction Study of Isotope Enriched Glassy Sm₄Ti₉O₂₄” *The 2nd international symposium on Science at J-PARC*, (Tsukuba, Jul. 2014)

2. 丸山健二, 佐藤統彦, 荒井康智, 伊藤恵司 「高屈折率ガラスの EXAFS による局所構造解析」日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 25th, p.134, (2012 年 1 月 6 日鳥栖).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒井 康智 (ARAI, Yasutomo)

(独)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

丸山 健二 (MARUYAMA, Kenji)

新潟大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：40240767

伊藤 恵司 (ITOH, Keiji)

岡山大学・教育学部・准教授
研究者番号：80324713