

平成21年 6月 15日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900120

研究課題名（和文） 可視域で透明な希土類磁性酸化物ガラスの開発と光デバイス化

研究課題名（英文） Development of transparent rare-earth magnetic oxide glasses and their optical devices

研究代表者 早川知克 (HAYAKAWA TOMOKATSU)

名古屋工業大学 工学研究科 助教

研究者番号 00293746

## 研究成果の概要：

現在、光ファイバーに利用されている光アイソレータは可視域の光に対して透明でないため、これに代わる可視域で機能する光アイソレータが望まれている。本研究室ではこれまでに EuO 含有ガラスが可視域で大きなファラデー回転を示すことを報告してきた。ファラデー回転の大きさは磁化率に比例することが知られており、そこで本研究では EuO の高濃度化、またガラスに Fe<sup>2+</sup>を加えることで磁気特性の改善を試み、ガラス組成の違いによる磁気特性の変化を調べることを目的とした。

赤外線加熱 - 超急冷法によって 60EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-40SiO<sub>2</sub>, 70EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-30SiO<sub>2</sub>, 70(Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-30SiO<sub>2</sub> 組成のガラスを作製した。また比較用に 50EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-50SiO<sub>2</sub> ガラスを用意した。ここでガラス略称をそれぞれ 50EuAl-40Si, 60EuAl-40Si, 70EuAl-30Si, 70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si とする。作製したガラスの Eu<sup>2+</sup>存在率を表す f 値 (= (Eu<sup>2+</sup> / (Eu<sup>2+</sup> + Eu<sup>3+</sup>)) × 100 (%)) は XANES で評価した。また結晶相の有無を X 線回折装置 (XRD) で、磁気特性を SQUID 磁束計で測定した。

XANES 測定結果から、いずれのガラスにおいても f=90%程度の値を示しており、ほとんどの Eu が 2 価の状態が存在していることを確認した。磁化率の温度依存性を調べたところ、60EuAl-40Si ガラスは 50EuAl-50Si ガラスと比較して全温度域で磁化率が 1.7 倍程上昇した。これはガラス中の Eu<sup>2+</sup>濃度が上昇したためである。しかしながら 70EuAl-30Si ではむしろ磁化率は減少し、この差は赤外線加熱中、ガラス成分 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が揮発するためであると考えた。一方、70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si ガラスは最も大きな磁化率を示し、大きな負のキュリー温度 (-186.2 K) をもっていた。これは XRD 測定の結果から、70Eu ガラス中に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が析出したためであることが分かった。最も重要な点は、このガラスが依然として可視域で透明であることである。それゆえ磁化率の増加から可視域用ファラデー回転ガラスとして期待できることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料&amp;デバイス

キーワード：ファラデー回転、磁性酸化物、可視域透明性、希土類イオン、遷移金属イオン、2価鉄イオン、光アイソレータ、ユーロピウムイオン

## 1. 研究開始当初の背景

InAlGaN 系半導体の結晶成長技術の進展に伴い、青色~紫外域へと LED 発光波長域が広げられたことにより、これまでの GaAs 系赤色 LED、InP 系緑色 LED を合わせるとほぼ可視全領域が半導体光源で網羅されるようになってきた。しかしながら、その用途は、大型表示パネルや信号機などの屋外表示器や、一部展開が図られている照明などに限られており、可視領域の幅広い帯域（スーパーブロードバンド）を利用した、短距離光通信や回路内光通信、車内空間光信号伝送などへの応用分野は未成熟である。車内光通信では、プラスチックファイバーの低損失領域である緑色域を用いた研究開発が進められており、希土類イオンを用いた緑色域の光アンプ用材料の開発が切望されている。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、可視域で透明な磁性酸化物ガラスの開発を通して、ガラス中での磁気秩序についての知見をまとめ、今後発展が期待される短距離光通信における可視光アイソレータのデバイス開発を進めることを目的とした。研究の対象とする材料は EuO を含有するアルミノシリケートガラスであり、我々のグループで 33.3mol% までの EuO 高濃度化に成功したものである。本研究では、このガラスの光磁気特性向上のために EuO のさらなる高濃度化とともに遷移金属イオン  $Fe^{2+}$  を添加し、磁気特性を調べた。

## 3. 研究の方法

$Eu_2O_3$ , Al,  $Al_2O_3$ , C(glacgy) を出発原料として混合粉碎した。ここで C は  $Eu_2O_3 : C = 1 : 0.1$  となるように加えた。その混合粉末を  $H_2$  ガス中  $1,200^\circ C$  で 10 時間熱処理して  $EuAl_2O_4$  粉末を得た。次に得られた  $EuAl_2O_4$ ,  $SiO_2$ , 及び  $FeO$  を用い、 $60EuAl_2O_4-40SiO_2$ ,  $70EuAl_2O_4-30SiO_2$ ,  $70(Eu_{0.98}Fe_{0.02})Al_2O_4-30SiO_2$  組成となるように調合した粉末を一軸加圧し成型体を作製した。次にその成型体を  $H_2$  ガス中  $1500^\circ C$  で 5 時間熱処理して焼結体を得た。この焼結体を赤外線集光加熱炉を用い Ar ガス中で溶融し、融液を 30 分保持した後、双ローラー上に落として超急冷することでガラスを得た。それぞれガラス略称は以後  $60EuAl-40Si$ ,  $70EuAl-30Si$ ,  $70Eu_{0.98}Fe_{0.02}Al-30Si$  ガラスとする。また比較用の試料としてこれまで報告してきた  $50EuAl-50Si$  ( $Eu_2O_3 : C = 1 : 4$ ) ガラスを用意した<sup>1)</sup>。作製したガラスの  $Eu^{2+}$  の存在率を表す

f 値 ( $(Eu^{2+}/(Eu^{2+}+Eu^{3+})) \times 100(\%)$ ) は XANES で評価した。そして磁気特性は SQUID 磁束計で評価した。

## 4. 研究成果

Fig. 1 に各ガラスについての XANES の測定結果を示す。 $Eu^{2+}$  と  $Eu^{3+}$  に帰属されるピークの面積比から f 値を求めると、いずれのガラスにおいても  $f=90\%$  程度の値を示しており、ほとんどの Eu が 2 価の状態で存在しているということがわかった。また、各ガラスの紫外可視光吸収スペクトルを測定したところ、 $EuAl_2O_4$  濃度を 60 から 70mol% へ増やす、または鉄を添加すると透明領域 (550nm から長波長側) での吸収係数が上昇するという傾向が見られた。しかしながら、今回新たに作製したガラスは C の使用量が  $50EuAl-50Si$  ガラスの 40 分の 1 であったので、それと比べると

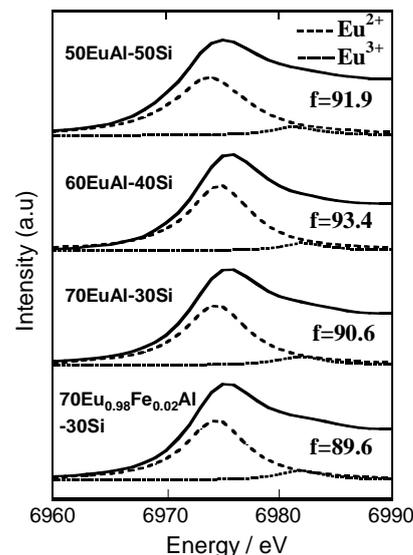
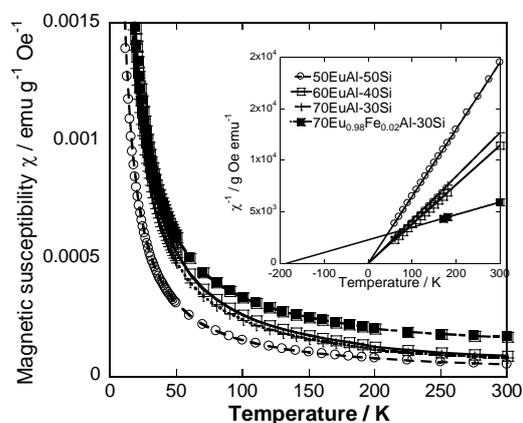


Fig.1. XANES spectra and fractional number of  $Eu^{2+}$  ions (f) for EuO-concentrated aluminosilicate glasses synthesized.

吸収係数の大幅な減少が見られた。

Fig. 2 に磁化率の温度依存性を示す。まず  $60EuAl-40Si$  ガラスを見ると、 $50EuAl-50Si$  ガラスと比較して全温度域で磁化率が 1.7 倍程上昇していることがわかる。これはガラス中の  $Eu^{2+}$  濃度が上昇したからであると考えられる。次に  $60EuAl-40Si$  ガラスと  $70EuAl-30Si$  ガラスを比較すると、後者の方が磁化率が小さいことがわかる。これはガラスを溶融する際に  $60EuAl-40Si$  ガラスの方がより多くの  $SiO_2$  を揮発して  $Eu^{2+}$  濃度が上昇したか、

70EuAl-30Si ガラスを溶融する際にEuが抜けてしまったということが考えられる。また70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si ガラスは最も大きな磁化率を示したが、これはFig. 3のXRDパターンに示すように、70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si ガラス中にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が析出し、それが磁化したためであると考えられる。

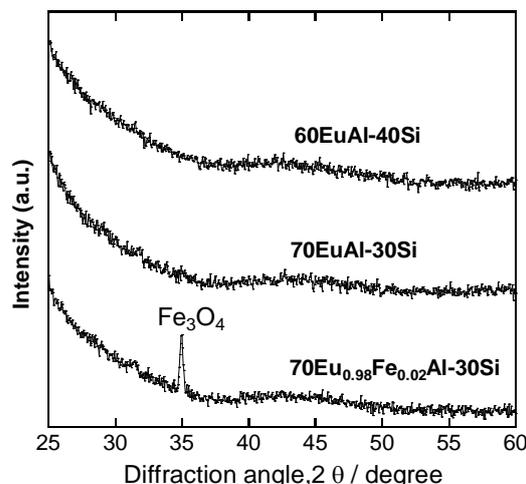


**Fig.2** Temperature-dependence of magnetic susceptibilities for EuO-concentrated aluminosilicate glasses synthesized. The insertion shows reciprocal magnetic susceptibilities vs. Temperature.

Fig. 2 の挿入図には磁化率の逆数-温度プロットについて Curie-Weiss の法則 ( $\chi = C / (T - \theta_p)$ ) に従う直線を低温領域まで外挿した直線を示す。直線と温度軸の交点から Curie 温度  $\theta_p$  を求めると、50EuAl-50Si, 60EuAl-40Si, 70EuAl-30Si ガラスにおいては  $\theta_p = 0$  [K] に近く、ほぼ全温度領域で完全常磁性体であることがわかった。一方で70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si ガラスについては  $\theta_p = -186.18$  [K] であり、磁性イオン間に反強磁性的な相互作用が強く働いているということがわかった。これは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> がフェリ磁性 (反強磁性) であることや、ガラスネットワークに組み込まれた Fe<sup>2+</sup> が酸素を介して Eu<sup>2+</sup> と反強磁性的なカップリングをなしていることが原因と考えられる。

最後に、U. Köbler らのアモルファス磁性体理論を用いて、低温磁化データを T<sup>3/2</sup> でプロットした図における 0K への外挿値から自発磁化 m<sub>s</sub> を求めた。その m<sub>s</sub> を Eu<sup>2+</sup> の有効磁気モーメント 7.9 μ<sub>B</sub> で割り、ガラスの密度を考慮することによりファラデー効果の大きさのもう一つの目安となる単位体積あたりの Eu<sup>2+</sup> イオンの個数 N が求まる。解析の結果、60EuAl-40Si ガラスが最も大きな N 値を示し (7.89 × 10<sup>21</sup> number/cm<sup>3</sup>)、その値は 50EuAl-50Si ガラスの 1.65 倍であるとわかった。また 70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si ガラスにおける

N 値は 60EuAl-40Si ガラスの値よりも少し小さくなった (7.49 × 10<sup>21</sup> number/cm<sup>3</sup>) が、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が析出して磁化率が上昇した分だけ大きなファラデー効果が期待できる。



**Fig.3** XRD patterns of EuO-concentrated aluminosilicate glasses synthesized. In 70Eu<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al-30Si glass, the precipitation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was observed.

赤外加熱溶融と超急冷法を用いて、EuO を高濃度に含むアルミノシリケートガラスの作成を行った (70EuAl-30Si ガラスにおいて EuO 濃度は 41.2 mol%)。これまで採用してきた炭素還元法に比べて今年度は Al 金属還元法を用いることで、最終的に得られるガラスの透明性が向上し、その上、高い磁化率を得ることが出来た。また、今年度は Fe<sup>2+</sup> イオンを添加することを試み、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微結晶の析出による磁化率の向上を確認した。そして、高い磁化率および透明性を有する本ガラス試料はファラデー回転ガラスとして大変期待できることが分かった。

#### 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 6 件)

- ① T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, "Estimation of the fs laser spot temperature inside TeO<sub>2</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass by using up-conversion green fluorescence of Er<sup>3+</sup> ions", *J. Alloys and Comp.* **451**, 77-80 (2008).
- ② T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, "Excitation-emission properties of Er<sup>3+</sup> ions doped in nonlinear optical TeO<sub>2</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass by 800 nm femtosecond laser excitation", *J. Ceram. Soc. Japan* **116**, 1092-1095

- (2008).
- ③ S. Matsubara, T. Hayakawa, K. Tsuchiya, Y. Yang, M. Nogami, S. Okamoto, N. Koshikawa, "Fabrication of twin-linked gold nanoparticles and their linear/nonlinear optical properties", *J. Phys. Chem. C* **112**, 13917-13921 (2008).
- ④ K. Tsuchiya, S. Nagayasu, S. Okamoto, T. Hayakawa, T. Hihara, K. Yamamoto, I. Takumi, S. Hara, H. Hasegawa, S. Akasaka, and N. Kosikawa, "Nonlinear optical properties of gold nanoparticles selectively introduced into the periodic microdomains of block copolymers", *Opt. Exp.* **16**, 5362-5371 (2008).
- ⑤ M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merie-Mejean, C. Lasbrugnas, J. C. Champarnaud-Mesjard, and T. Hayakawa, "Formation domain, characterization of new glass within the  $Tl_2O-TiO_2-TeO_2$  system", *Mater. Res. Bull.* **44**, 248-253 (2009).
- ⑥ X. Zhang, T. Hayakawa, and M. Nogami, "Size-dependence of  $LaF_3:Eu^{3+}$  nanocrystals on  $Eu^{3+}$  photoluminescence intensity", *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin.* **1**, 012021-1-7 (2009).

[学会発表] (計6件)

- ① 早川知克、宮畑信一、野上正行  
「 $Pr^{3+}$ 添加  $NbO_{2.5}-TiO_2$  薄膜の作成と蛍光特性」日本ゾル-ゲル学会 第8回討論会、名古屋、P32、2008年7月
- ② 早川知克、原田和典、野上正行  
「 $Eu^{3+}$ ドープ  $SnO_2$  ナノ結晶の量子サイズ効果と  $Eu^{3+}$  蛍光特性」日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2I-04、小倉、2008年9月
- ③ T. Hayakawa, Y. Sugihara, K. Watanabe, Y. Yasuoka, M. Nogami, "Preparation and Faraday Rotation Properties of  $EuO-Al_2O_3-SiO_2$  glasses with High  $EuO$  Concentration" International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAO-9, December, Nagoya, Japan (2008).
- ④ X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, "Synthesis and luminescence properties of  $LaF_3:Eu^{3+}$  nanocrystals prepared via a complex-assisted hydrothermal route",

International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAP-10, December, Nagoya, Japan (2008).

- ⑤ 土屋祐典・早川知克・野上正行  
「 $Pr^{3+}$ ドープ  $TiO_2-NbO_{2.5}$  薄膜の赤色発光特性」日本セラミックス協会 2009 年年会 2P-061, 2009. 3. 17、千葉
- ⑥ 安岡裕太・早川知克・野上正行  
「 $Fe^{2+}$ イオン添加  $EuAl_2O_4-SiO_2$  ガラスの磁気特性」日本セラミックス協会 2009 年年会 3K-01, 2009. 3. 18、千葉

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計1件)

名称：蛍光体の製造方法

発明者：野上正行・早川知克

権利者：財団法人名古屋産業科学研究所、日揮触媒化成株式会社

種類：特許

番号：特許第4309674号

取得年月日：平成21年5月15日

国内外の別：国内

[その他]

<http://yserv.mse.nitech.ac.jp/~hayakawa/lab/gyoseki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川知克 (HAYAKAWA TOMOKATSU)

名古屋工業大学 工学研究科 助教

研究者番号 00293746

(2) 研究分担者

野上正行 (NOGAMI MASAYUKI)

名古屋工業大学 工学研究科 教授

研究者番号 90198573

(3) 連携研究者

なし。