

平成 29 年 4 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18206

研究課題名(和文) 無機らせん構造を有する結晶ガラス・コンポジットの創製と磁気光学機能の増強

研究課題名(英文) Preparation of glass-crystal composites with helical structure and their magneto-optical properties

研究代表者

中西 貴之(Nakanishi, Takayuki)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：30609855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではらせん構造に希土類を導入した結晶とガラス相とで構成される新しい磁気光学ガラス材料の研究開発を行った。磁気光学機能は希土類濃度で大きく異なり磁場あたりの回転能力は希土類濃度が高いほど大きな性能値を引き出すことがわかった。一方、濃度増加は光学材料である結晶ガラスの透明性を著しく低下させるとため、適切な濃度条件として5 mol%程度で行うことが重要だとわかった。光透過性を維持し希土類の光吸収を確保できる透明ガラス試料を作製し、磁場に強く依存した明確な磁気光学旋光を初めて観測した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed novel lanthanide-activated crystal-glass composites with helical inorganic structure to investigate the effects on their magneto-optical properties at the first time.

They induce large magneto-optical effect (i.e., Faraday rotation) under magnetic field, and it expect to be used as novel materials for visible-light optical isolators of next generation.

研究分野：無機化学

キーワード：Europium Faraday effect Frozen sorbet lanthanide

1. 研究開始当初の背景

(1) “磁場中で”透過光の偏光面が回転する磁気光学物質は現代の光通信や光デバイスを支える光アイソレータ(光の整流素子)の材料として重要である。近年、光デバイスの小型化、利用波長帯の拡大に際し、高機能で広帯域をカバーできる磁気光学材料の開発・研究が世界中で活発化している。次世代の大量情報通信を支える光学デバイスに必要な新しい光素子を開発するため、可視光を透過しながら優れたファラデー効果を有する新しい光学材料の創製が急務である。

(2) “磁場が無くとも”偏光面が自然に回転する現象に自然旋光がある。有機化合物のキラル分子がその代表例であるが、無機化合物でも石英(e.g.トリジマイト構造)などSiO₄四面体が連結したらせん構造を持つ無機結晶も高い旋光性を示す。この光学活性ならせん構造の電子遷移は磁場や電場に応答する「磁気光学効果」「電気光学効果」そして応力に応答する「 piezo効果」などの様々な機能を示す。また最近の研究では、らせん状に渦を巻いた電子スピン構造を有するFe化合物の光アイソレート効果が報告され、光学活性な「らせん構造」と「磁気光学物性」の関係解明に注目が集まっている。

(3)本研究では、希土類をらせん環境に直接挿入できるSrAl₂O₄結晶(スタッフド・トリジマイト構造)に注目した。このSrAl₂O₄構造は石英SiO₂トリジマイトと同じらせん軸対称を有し、そのAlO₄四面体が酸素で頂点共有した結晶構造を持つ。Sr²⁺はその空隙を電荷補償イオンとして充填し、その配位環境がらせん環境に取り込まれることになる。また希土類元素がSrサイトを一部置換固溶したLn: SrAl₂O₄結晶は、長残光を示す実用性蛍光体として、産学ともに活発に研究開発が行われ、そのユニークな光機能性は現在も世界中で注目されている。

(4)応募者は新たな着眼点として「無機らせん構造」に注目し「希土類の磁気機能」との組み合わせが重要と考え、これまででない巨大な磁気光学効果(ファラデー回転)の発現を狙う。ここでは、これまででない試みとして、トリジマイト構造を有する光学活性な無機らせん構造に着目して、磁性と光物性をつなぐ4f軌道を持つ『希土類:Ln』を組合わせた希土類らせん結晶により、実用的で新しい透明磁気光学ガラス・コンポジット材料の検討を行う。

2. 研究の目的

(1)本研究では『無機らせん構造』に『希土類』を導入した結晶で構成される新規な磁気光学ガラス材料の開発に取り組むことである。

(2)らせん構造を持つ無機結晶は、その特異

な電子構造により大きな偏光面の回転(自然旋光)を生むと考えられる。

(3)ここでは、新たに磁場に応答する希土類をらせん構造内に導入することでファラデー効果【磁気光学現象】を飛躍的に変化させることを期待し、新しい光学材料としての結晶ガラス・コンポジットの検討を行った。

3. 研究の方法

(1)本研究では無機らせん構造の導入による『ファラデー効果』の検討に向けて以下の研究を行った。

(2)希土類を多量に含む透明なSrAl₂O₄結晶ガラス・コンポジット試料の作製には、これまでに行ってきた確立技術：フローズン・ソルベ法を用いて検討した。ここでの重要な設計ポイントは磁性中心となる希土類イオンの濃度である。磁気機能は希土類イオン濃度が高いほど、大きな磁気光学の性能値が期待できる。

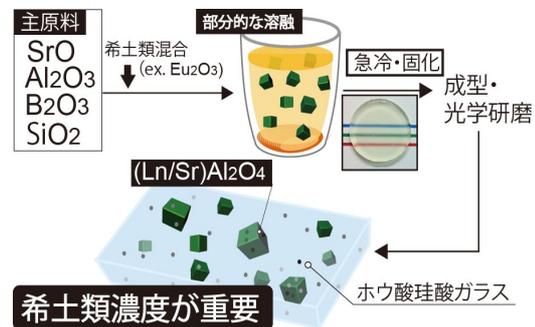


図1 フローズン・ソルベ法による結晶ガラス・コンポジット作製

(3)実際の材料合成では多量の希土類導入は固溶限界を超えて不純物相を生み光学材料としての透明性・光学物性に悪影響を及ぼすと考えられる。ここでは手探りの材料作製を繰り返し、具体的には希土類濃度を0.5-15mol%の試料作製を試みた。

(4)具体的な希土類選定として、ファラデー効果発現に実績のある、大きな吸光係数(4f-5d 許容遷移)と磁気物性(有効ボーア磁子 $p=7.9$)を持つ2価ユーロピウム(Eu²⁺)から検討を行った。

(5)これらの材料作製および物性評価・解析研究を系統的に進め、希土類らせん結晶と磁気光学機能の関係性について検討した。

4. 研究成果

(1)本研究ではまず結晶化ガラス・コンポジットの材料合成として、機能中心として働く希土類Euを多く含むガラス材料の作製を行った。フローズン・ソルベ法により、ガラスネットワーク形成部の核になるB₂O₃とAl₂O₃の比率はここでは固定とし、Eu比率を(54-x)SrO-xEuO_{1.5}-27Al₂O₃-19B₂O₃, (x=0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15)と変化させた作製

を行った。ここではガラスの透明性と結晶中でのみ Eu 価数が 2 価となる作製条件として酸素分圧を 10^{-8} atm に保ち、 1500°C 、30min の熔融でフローズン・ソルベ法を行った。

(2) 図 2 にはその条件で作製した結晶ガラス・コンポジットの例として、最も結晶量が多かった $x=5\text{mol}\%$ の試料外観(作製直後の様子)とその偏光顕微鏡像を示す。

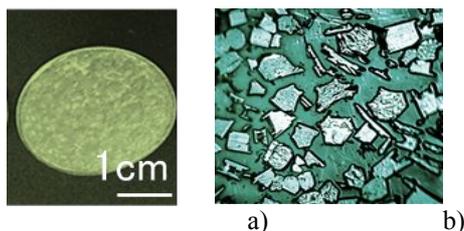


図 2 a) $x=5\text{mol}\%$ 試料の外観写真、
b) 偏光顕微鏡像

そのガラス板の色は薄い黄緑を有し、 ~ 2.0 mm 板状においても高い透明性を有している。析出した結晶粒子は、 $10\text{-}30\mu\text{m}$ の大きさを有し角ばった粒子形状のものが多く結晶化量は全体の 70% 程度である。我々の先行研究 (*J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 423, 2015) より、それぞれの粒子は単結晶であることが考えられる。また本条件の酸素分圧条件では、多量に添加した Eu イオンはガラス中では $3+$ で存在していることが予測される。一方、希土類量が $5\text{mol}\%$ より高い場合、析出する結晶量の著しく低下がみられ、 $10\text{mol}\%$ 以上では異相析出により失透が見られた。希土類は $3+$ 状態ではガラス中のネットワーク形成を助け異種原子混合の融点降下によりガラス化しやすくなる一方で、結晶を構成する主成分の SrO 量が減るため、融液中で存在できる析出結晶量が著しく減りそれが生成物の結晶量に反映するしたと考えられる。よって希土類を可能な限り固溶させ透明度を維持できる量は $\sim 5\text{mol}\%$ 程度であることがわかった。

(3) また上記のガラスの外観は薄い緑色であったが、多量に添加した Eu は結晶ガラス・コンポジット中のガラス内では $3+$ の透明状態であり、 SrAl_2O_4 結晶中は $2+$ で存在すると考えている。この価数の違いは、ガラス相と結晶相の Eu 価数安定性が異なることに起因し、Eu が SrAl_2O_4 格子の安定な 2 価サイト (Sr^{2+} -サイト) に置換固溶することで、ガラス相との間に価数の違いが生じる。この価数の違いを積極的に利用することで、ガラス相が光的に無色で、機能中心の結晶中でのみ Eu が 2 価になったガラス材料が得られる。

(4) 磁気光学効果の測定には円二色性(CD)スペクトル装置 Jasco-1500CDspectrometer に簡易マグネット (1.6T) JascoPM-91 を取り付け、磁場を反転時の MCD スペクトル

測定を行った。希土類濃度の高い失透したガラス・コンポジットにおいては、光散乱の影響が大きく測定ができなかったため、上記の透明条件を満たす作製試料 ($x=0.5, 1, 3, 5$) に対し、磁気光学効果の測定を行った。図 3 には実際の MCD スペクトルを示す。また別途フローティング・ゾーン法で作製した $\text{Eu}^{2+}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ の単結晶の MCD スペクトルを参照として示す。

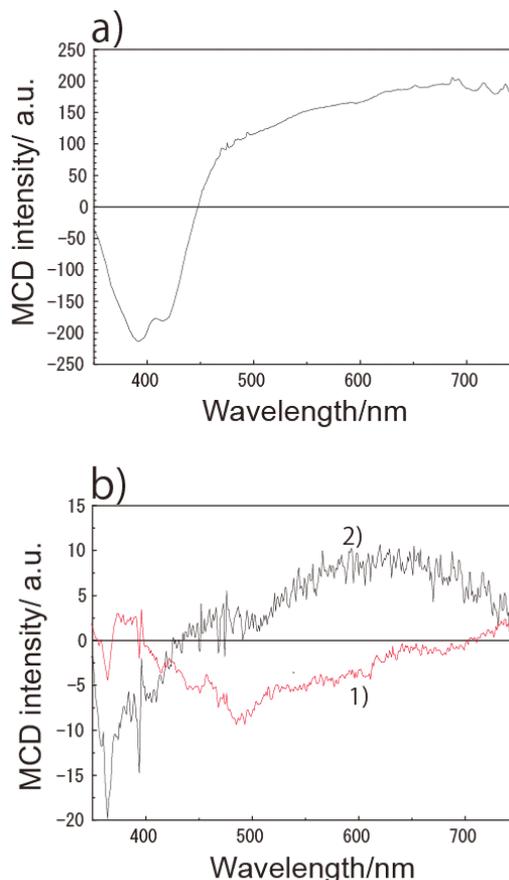


図 3 MCD スペクトル
a) $\text{Eu}(2\text{mol}\%):\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 単結晶、b) 結晶ガラスコンポジット: 1) $x=1\text{mol}\%$ 、2) $x=5\text{mol}\%$ 。

図 3 a) より、作製した添加 Eu $2\text{mol}\%$: SrAl_2O_4 単結晶は、磁場印加に対して明確で大きな MCD スペクトルを示した。MCD 測定は磁場反転のみで変化するシグナルを追うため異方性による偏光等はキャンセルされ固有形状となる。一方で、図 3 b)-1 の $x=5\text{mol}\%$ より、そのスペクトル形状は結晶本来の形状と近くなることがわかった。B)-2 の $x=1\text{mol}\%$ では、その形状は結晶とは異っているが Eu^{3+} の電子遷移 (396nm , 365nm) に由来するシャープなシグナルが観測されたことから添加した Eu 中の 2 価絶対量が少なかったことがわかる。今回、ガラス作製中の酸素分圧には $\text{P}_{\text{O}_2} \sim 10^{-8}$ atm を用いたため、添加した Eu の $2+ / 3+$ 比率は $70\% / 30\%$ 程度と考えられており $5\text{mol}\%$

試料で有効な Eu 濃度差として現れたと考
えている。酸素分圧 $P_{O_2} = 10^{-8}$ atm より、さ
らに強還元条件での試料作製は単純な Eu^{2+}
絶対量を増加できるが、ガラス相の Eu も
 Eu^{2+} となりそのスペクトル形状はさらに複
雑とある。

(5)単純な可視波長域における磁気光学機
能は希土類濃度($x=0.5, 1, 3, 5$)で大きく異
なり、単位磁場あたりの回転能力は濃度が
高いほど大きな性能値を引き出すことが
わかった。また本測定では磁場に依存した
磁気光学旋光が可視帯の幅広い波長帯域
で観測され、これは希土類が固溶するサイ
ト毎に異なる磁気光学旋光を示すことによ
るものだと考えている。

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)

[雑誌論文](計 1 件)

Takayuki Nakanishi、 Preparation of
europium-activated $SrAl_2O_4$ glass
composites using the frozen sorbet
technique、 Journal of the Ceramic Society
of Japan、 査読有、 vol.123、 2016、 pp.
862-867
<http://doi.org/10.2109/jcersj2.123.862>

[学会発表](計 4 件)

中西 貴之、相分離を利用する希土類の
結晶・ガラス・コンポジットの作製とその
光機能、ニューガラスフォーラム、2015 年
7 月 7 日、日本ガラス工業センター(東京
都新宿区)

中西 貴之、相『相分離』を利用した蓄
光性ガラス・コンポジット作製とその光機
能、日本セラミックス協会関西支部 支部
セミナー、2016 年 12 月 9 日、龍谷大学 響
音ホール(京都市)

TAKAYUKI Nakanishi、 Europium-activated
 $SrAl_2O_4$ Glass Composites using the Frozen
Sorbet Technique、 Phosphor Safari 2016
(International Symposium on Phosphor
Materials 2016 in Hong Kong)、 2016 年 11 月
27 日~2016 年 12 月 1 日、 Hong Kong(China)

TAKAYUKI Nakanishi、 Preparation of
Europium-activated $SrAl_2O_4$ Glass Composites
using the Frozen Sorbet Technique、 9th
International Conference on High Temperature
Ceramic Matrix Composites and Global Forum
on Advanced Materials and Technologies for
Sustainable Development 2016、 2016 年 6 月
26 日~2016 年 7 月 1 日、 Toronto(Canada)

TAKAYUKI Nakanishi、 Development of
Light-storage Glass Composites using the

Frozen Sorbet Technique、 12th Pacific Rim
Conference on Ceramic and Glass Technology
(PACRIM12)、 2017 年 5 月 21 日~2017 年 5
月 26 日、 Hawaii(USA)

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称: 蛍光材料、 蛍光材料の発光スペクトル
を制御する方法及び蛍光システム

発明者: 中西 貴之

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-122896 号

出願年月日: 平成 28 年 6 月 21 日

国内外の別: 国内

○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]

北海道大学研究総覧:

<https://researchers.general.hokudai.ac.jp/profile/ja.Xwl.zdZ64dkykeewf5vnpA==.html#articles>

研究室 HP:

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中西 貴之 (Nakanishi, Takayuki)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 30609855

(2)研究分担者

無し ()

研究者番号:

(3)連携研究者

無し ()

研究者番号:

(4)研究協力者

()