

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18760510  
 研究課題名（和文） フッ化物ガラスにドーブした遷移金属イオンの原子価制御  
 研究課題名（英文） Matrix effect on valency state of transition metal ions in fluoride glasses  
 研究代表者  
 村田 貴広 (MURATA TAKAHIRO)  
 東海大学・阿蘇教養教育センター・講師  
 研究者番号：70304839

研究成果の概要：本研究では、系統的にマトリクス組成を変化させたフッ化物ガラスに遷移金属イオンをドーブし、その原子価の組成依存性に及ぼすガラスマトリクス効果について、解明し、遷移金属イオンドーブフッ化物ガラスによる新規フォトニクスデバイス開発のための組成設計指針を提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	270,000	3,270,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：光物性，ガラス，遷移金属イオン，redox，フッ化物ガラス

## 1. 研究開始当初の背景

光の時代を迎えた現在、光機能の多様化・高度化に伴い、波長可変レーザー、光増幅、光スイッチングを担う遷移金属イオンをドーブした新規フォトニクスガラスの開発が切望されている。これまでに酸化物ガラスをマトリクスに用いた研究開発が主として行われている。一方、酸化物ガラスと比較して、フッ化物ガラスは短・長波長領域ともにワイドバンドギャップであるため、その特長を活かしてマトリクスに用いることで新たな光機能発現が期待できる。しかしながら、遷移金属イオンをドーブしたフッ化物ガラスの光機能に関する系統的な研究報告はほとんどない。

通常、レーザー発振等を担う遷移金属イオンはマトリクスガラスに 1mol%未満の低濃度でドーブされる。微量ドーブした遷移金属イオンの原子価はガラス組成に応じて変化する塩基度に支配されるのみならず、ガラス構造における選択的配位 (site selectivity) に起因した特定の原子価のみが固定化される。これまでに申請者は、酸化物ガラスにおける遷移金属イオンの原子価のガラスマトリクス組成依存性を系統的に調べ、実質上無限の組合せが可能となるマトリクスガラス組成によって変化する遷移金属イオンの酸化-還元平衡 (redox) を予測するために、それらの redox type を整理・分類するとともに、遷移金属イオンドーブフォトニクスガラスのた

めの最適酸化物ガラス組成選択の基礎を確立した。しかしながら、フッ化物ガラスにドープした遷移金属イオンの redox の形態については明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、系統的にマトリクス組成を変化させたフッ化物ガラスに遷移金属イオンをドープし、その原子価の組成依存性に及ぼすガラスマトリクス効果について、フッ化物ガラスの塩基度およびガラス構造による site selectivity に着目し、解明することを目的とした。さらに、これまでの申請者独自の研究成果である酸化物ガラスにおける遷移金属イオンの redox の形態とフッ化物ガラスでの研究結果を比較・総括し、redox の形態に及ぼすガラスマトリクス効果を体系化するとともに、遷移金属イオンドープフッ化物ガラスによる新規フォトニクスデバイス開発のための組成設計指針の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-PO<sub>2.5</sub> (BCA-P) 系および BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-YF<sub>3</sub> (BCA-Y)系をマトリクスの基本組成として選択した。遷移金属イオンのドープ量は 0.1 cat.% とした。

原料試薬を精秤・混合した後、フタ付きグラッシーカーボンルツボを用いて、900℃、30min、酸素分圧 10Pa の窒素雰囲気中で溶融した。得られた融体をフタ付きグラッシーカーボンルツボとグラファイトプレート上に置いて急冷ガラス化させた後、ガラス転移点付近でアニールした。得られたバルクガラスを平行平面に切り出し、両面に対して鏡面研磨を行い、測定用試料とした。試料の吸収スペクトルを自記分光光度計を用いて測定した。

## 4. 研究成果

(1) BCA-P 系では、0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> が均一に溶解したガラスが得られた。図 1 に 0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> をドープした BCA-5P ガラスの吸収スペクトルを示す。なお、他の試料の吸収スペクトルと比較するために 360–800 nm の範囲の吸光度の最大値と最小値によって規格化している。約 440 nm および約 645 nm にピークを示す吸収帯を Cr<sup>3+</sup> の d-d 遷移に基づいた吸収と同定した。前者の吸収帯はスピン許容でパリティ禁制の <sup>4</sup>A<sub>2</sub> - <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 遷移であり、後者はスピン許容でパリティ禁制 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> - <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 遷移とスピン、パリティ共に禁制である <sup>4</sup>A<sub>2</sub> - <sup>2</sup>T<sub>1</sub>, <sup>2</sup>E 遷移に帰属された。

図 2 に 0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> をドープした BCA-5P-15Na ガラスの吸収スペクトルを示す。Fig. 1 に示した BCA-P ガラス試料と同様な吸収スペクトルを示しており、約 440 nm および約 645 nm にピークを示す吸収帯を Cr<sup>3+</sup> の d-d 遷移に基づいた吸収と同定した。

0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> をドープした BCA-5P-20Zr では、急冷してガラスになったものの、吸収スペクトルを測定できる大きさのバルクが得られなかったため、評価できなかった。

次に、BCA-Y 系ガラスでは、組成を系統的に変化させても、0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> が均一に溶解せず、未溶解の Cr 関連化合物が残留した。BCA-P 系と比較するために、BCA-5Y 試料で光透過可能な試料の一部分で吸収スペクトルを測定した結果を図 3 に示す。均一に溶解しているガラス部分における約 440 nm および約 645 nm にピークを示す吸収帯を Cr<sup>3+</sup> の d-d 遷移に基づいた吸収と同定した。0.1 cat.% CrF<sub>3</sub> をドープした BCA-5Y-15Na および BCA-5Y-20Zr では、BCA-5Y と比較してガラスになった部分が少なく、吸収スペクトル測定をすることができなかったため、評価できなかった。

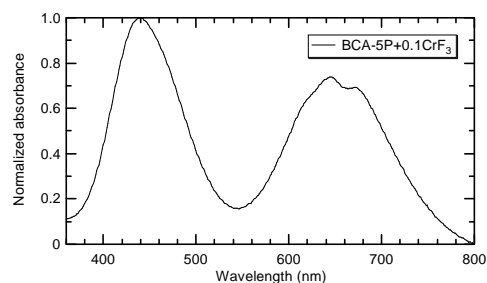


図 1 BCA-5P ガラスにドープした Cr イオンのスペクトル

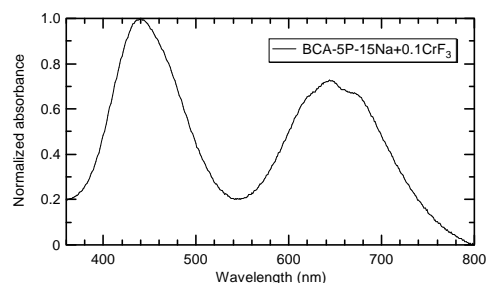


図 2 BCA-5P-15Na ガラスにドープした Cr イオンのスペクトル

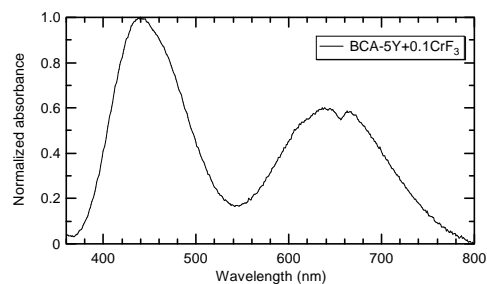


図 3 BCA-5Y ガラスにドープした Cr イオンのスペクトル

吸収スペクトルの結果から判断すると、BCA-P系およびBCA-Y系ともに、組成とは無関係にCr<sup>3+</sup>のみがガラスに存在し、Cr<sup>6+</sup>やCr<sup>4+</sup>は生成しなかった。フッ化物ガラスにおけるCrF<sub>3</sub>の溶解度およびCrイオンのredoxの組成依存性はフッ化物ガラスのsite selectivityが寄与していると推察される。

BCA-P系では、特徴的な構造を有するP=O二重結合のサイトに選択的に配位するsite selectivityにより、Cr<sup>3+</sup>が溶解できたと考えられる。一方、BCA-Y系では、P=OサイトのようCrイオンが安定に存在できるサイトがないために、ドーパントとして溶解することができなかつたと考えられる。結果として、ガラス形成成分であるBaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>とガラスを形成できる関係になく、ガラス形成能を低下させて未溶解となり、それに伴って結晶化の方向へ作用したと推察される。このように、Crイオンが溶解できるサイトがガラス構造内に存在するかが溶解度に影響を及ぼしていると考えられる。BCA-Y系に対するCrイオンの溶解度が低い理由については、さらなる検討を加える予定である。

フッ化物ガラスでは、本質的に融体-気相間においてフッ素が移動しないためCrイオンのredoxが起こらなかつたと推察される。これはCr<sup>3+</sup>をドープしたフッ化物ガラスの吸収スペクトルが組成によらずほぼ同様の波形を示すことから示唆される。従って、出発原料の原子価を維持したまま、ガラス内に凍結されることを意味している。今後、原子価の異なる出発原料を用いたフッ化物ガラスを調製して、原子価のガラス組成依存性について、更なる検討を加える予定である。

(2) フッ化物ガラスにドープした遷移金属イオンの挙動を明らかにするために、比較のため、酸化物ガラスにビスマスドープして検討を加えた。

図4と5に0.8 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をドープした各種ガラスの吸収および蛍光スペクトルを示す。ドープしたBiの吸収および蛍光特性はガラス組成に依存した。アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが少量もしくは存在しないガラスでは、Biに起因した500 nmおよび700 nm付近に特有の吸収帯を示し、この吸収帯を有するガラスから1200 nm付近にピークをもつブロードな赤外蛍光を示した。吸光度および赤外蛍光強度はともに、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの含有量が少なくなる、およびそれらのイオン半径が小さくなるに従って高い値を示した。この組成依存性を明らかにするために、研究者らが独自に開発した組成パラメータ*B*によって赤外蛍光強度の組成依存性を整理した。図6にその結果を示す。この関係より、組成パラメータ*B*が0.4以下でアルミナ

添加によって高い赤外蛍光を示すという組成設計指針を明らかにすることができた。

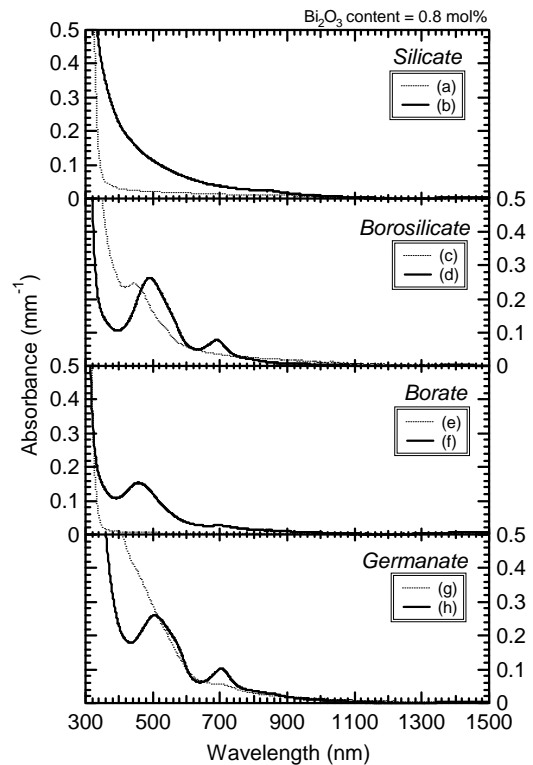


図4 各種ガラスにドープしたBiの吸収スペクトル

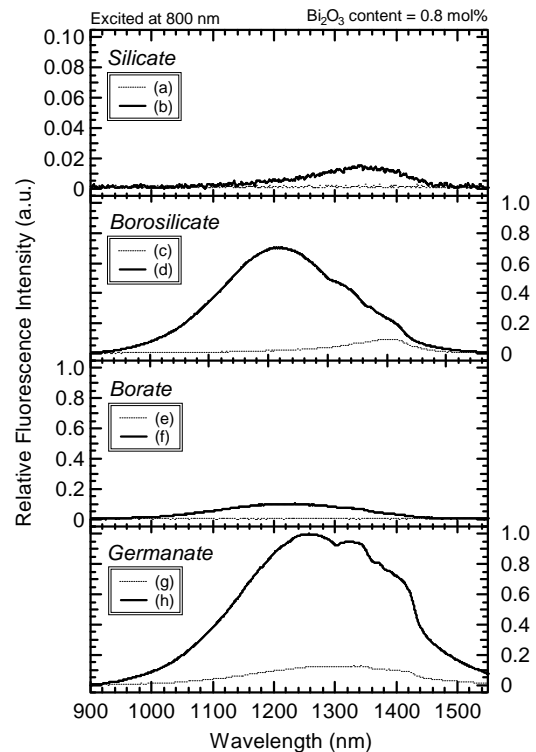


図5 各種ガラスにドープしたBiの赤外蛍光スペクトル

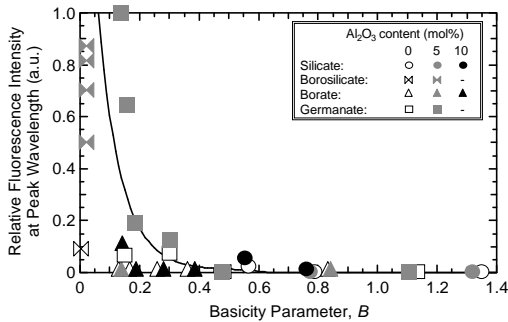


図6 各種ガラスにドーブしたBiの赤外蛍光強度と組成パラメータBとの関係

赤外蛍光を示すBiの形態について、各種Bi関連の化学種のエネルギー準位と吸収および蛍光スペクトルを比較して考察した。熔融条件とガラス組成は還元側である。従って、高原子価であるBi<sup>5+</sup>の生成は困難であると考えられる。Bi<sup>3+</sup>よりも低原子価のBi関連化学種を調査した結果、BiOラジカル類似の化学種のエネルギー準位が、実験結果と良い一致を示した。従って、BiOラジカル類似の化学種が赤外蛍光を担う起源であると推定した。

次に、赤外蛍光強度高めるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加効果について考察した。塩基度の低いガラスでは、赤外蛍光を担うBiが近接しやすくなるために、蛍光強度が低くなったと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することにより、ガラスネットワークに組み込まれたAl<sup>3+</sup>がBiを配位できるサイトとしてはたらく、Biのクラスターが解消されるために、蛍光強度が増大したと考えられる。

## 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)

T. Murata and T. Mouri, "Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses," J. Non-Cryst. Solids, 353, 2403-2407 (2007).  
査読あり

〔学会発表〕(計3件)

村田貴広・吉田英樹, フッ化物ガラスにドーブしたCe<sup>3+</sup>の紫外蛍光特性に及ぼすマトリクス効果, 第48回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2007)

村田貴広, フッ化物ガラスにドーブした遷移金属イオンの原子価制御, 第15回九州夏期セラミックス研究会 (2008)

村田貴広・吉田英樹, フッ化物ガラスにおけるCrイオンの原子価に及

ぼすマトリクス効果, 日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム (2008)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

村田貴広(MURATA TAKAHIRO)  
東海大学・阿蘇教養教育センター・講師  
研究者番号: 70304839

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし