

磁石につく透明ガラス

——希土類酸化物を多量に含むガラス——

榎住田光学ガラス 研究開発本部*
FO 製造部**

沢登 成人*・森 直子**・今泉 大*

Transparent glass gravitated to magnet

——The glass containing much rare earth oxides——

Naruhito Sawanobori, Naoko Mori, Dai Imaizumi

*Sumita Optical Glass., Inc, R&D Dept, Glass Research Division**

*Sumita Optical Glass., Inc, Fiber Optics Production Dept.***

1. はじめに

希土類酸化物を高濃度に含む実用的なガラスは、光学ガラスの中にいくつか存在し、実際にレンズなどの光学素子として使用されている。それらのガラスの光学的特徴は高屈折率低分散性で、図1の実線で囲まれた領域で示されるような特性をもつ一群を占めている。使われる希土類元素はランタン (La) のような非磁性で可視域に吸収のないものが多く、これらのガラスは光学レンズ製品には不可欠となっている。光学ガラス以外では、希土類元素を含むガラスを光機能性ガラスと呼ぶことがあり、例えばレーザー、光通信システムなどに使用されているものもある¹⁾。希土類を多量に含む光機能性ガラスとしてはファラデー回転ガラスがその代表としてあげられる。よく知られているのは酸化テルビウムを含むガラスで、これまでに多くのガラス系で研究が行われてきた^{2),3)}。酸化

テルビウムは可視域では透明性を持っているので、その波長域でのファラデー素子として有用である。我々は重量比で70%を超える高濃度の酸化テルビウムを含むガラスについてファラデー効果を調べた。また、このような比較的強い磁性を持つ希土類元素を多量に含むガラスでは磁石に付着する現象が観察され、透明な磁性材料としての可能性についても検討した。

2. 高希土類含有ガラスのファラデー効果

図1の実線で囲まれた領域にあるガラスが希土類酸化物を多く含んでいる。これらのガラスの中には30 mol%程度の高濃度の希土類酸化物を含むものもあり、酸化テルビウム以外の磁気的特性の大きな希土類酸化物も高濃度にガラスに含有させることは可能であると考えられる。

一般的な説明として、大きな磁性を持つ材料の代表である鉄のような遷移金属の磁性は、d電子のスピン(自転)運動のみがその原因であるとされている。これにたいして希土類元素は

〒330-8565 さいたま市浦和区針ヶ谷 4-7-25

TEL 048-834-1046

FAX 048-824-0734

E-mail: sawano@saitama-j.or.jp

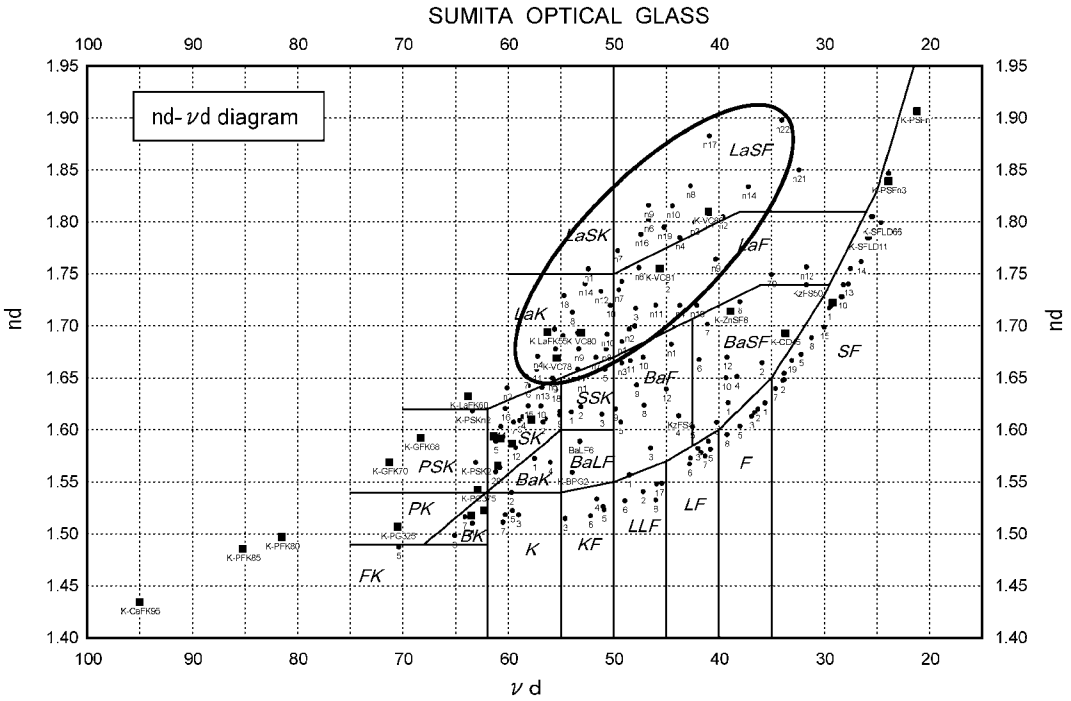


図1 光学ガラスダイアグラム

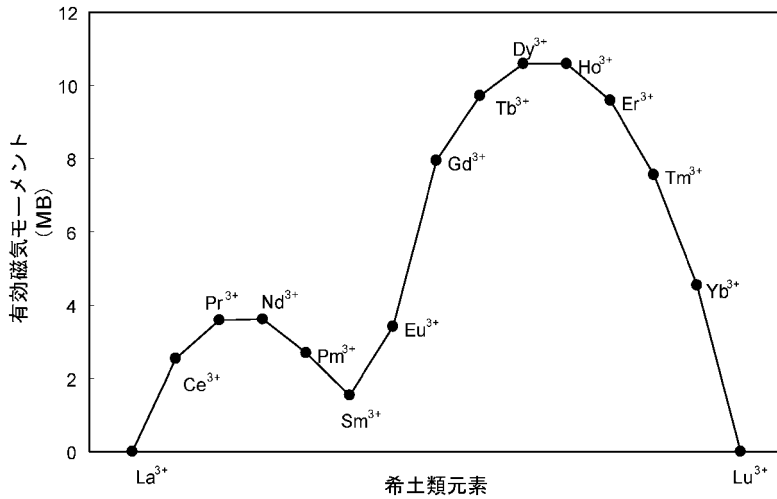


図2 希土類元素の有効磁気モーメント

f 電子のスピンと軌道角運動量が寄与している。つまり希土類元素では f 電子よりも外側に s, p, d 電子が存在し、結晶場の影響を受けな

いため、軌道角運動量も考慮されることになる。希土類元素の有効磁気モーメントを計算すると図2のようになる⁷⁾。ファラデー効果はこ

の値と密接な関係があり、Tb, Dy, Pr, Ceなどが比較的な大きなファラデー効果をもつと考えられ、このうちでTbが最も大きなファラデー効果をもつと予想されている¹⁾。我々は酸化テルビウム (Tb_2O_3) と酸化ディスプロシウム (Dy_2O_3) を多量に含む表1で示されるようなガラスを作製した。一般にファラデー効果はベルデ定数と呼ばれる値で評価されている。 $\theta = VBL$ で表される計算式で、 θ は試料を通過した偏光の面の回転角度、 B は置かれた磁場強さ、 L は試料の光路長で、 V がベルデ定数である。ベルデ定数の絶対値が大きければ大きいほどファラデー効果は大きいことになる。図3はA組成、B組成のベルデ定数の波長依存性を示したものである。予想通り Dy_2O_3 よりも Tb_2O_3 の方が大きなベルデ定数が得られ、特に短波長域ではかなり大きな値となった。田中ら²⁾は Tb_2O_3 - $70B_2O_3$ のベルデ定数を測定し、

表1 希土類含有ガラス組成

| 組成(mol%) | A | B |
|-----------|------|------|
| B_2O_3 | 25.0 | 25.0 |
| SiO_2 | 15.0 | 15.0 |
| P_2O_5 | 5.0 | 5.0 |
| Ga_2O_3 | 15.0 | 15.0 |
| Dy_2O_3 | 40.0 | |
| Tb_2O_3 | | 40.0 |

633 nm で $V = -0.35$ と報告している。B組成は Tb_2O_3 の含有量が多いので 633 nm で $V = -0.5$ となっている。このガラス系においても希土類酸化物の含有量が 40 mol% を超えるようなガラスは単一の希土類酸化物ではガラス化が難しい。

しかし、異なる希土類を使用するとさらに高濃度化が可能となる。図4にA組成に Tb_2O_3 を加えたガラス、B組成に Dy_2O_3 を加えたガラスの 633 nm におけるベルデ定数を示した。それぞれ 10 mol% 添加し、50 mol% となると、ベルデ定数がA組成では -0.4 から -0.5 、B組成では -0.5 から -0.6 へと大きな変化を示している。これらはこれまでに報告されている希土類酸化物を用いたガラスのベルデ定数

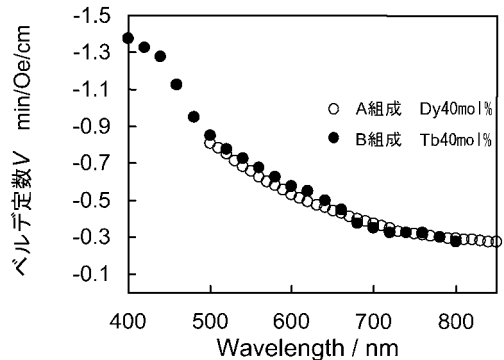


図3 Tb_2O_3 と Dy_2O_3 含有ガラスのベルデ定数の波長分散

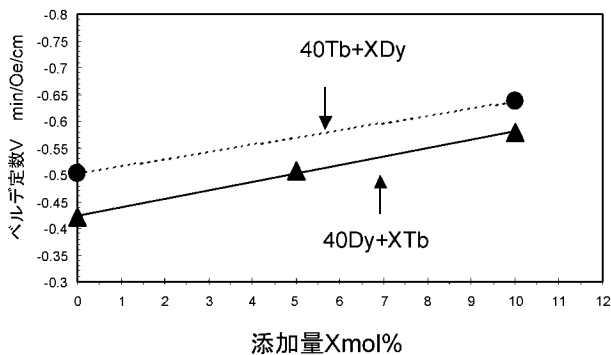


図4 より高濃度化した場合のベルデ定数

の中でも最も大きな値の一つであると思われる^{1)~3)}。また、 Tb_2O_3 を含有する B 組成系ガラスのファラデー効果と Tb^{3+} イオンの蛍光特性の関連を早川らは検討している⁵⁾。

3. 希土類含有ガラスの磁化

ファラデー効果は予想通り図 2 に示した有効磁気モーメントの大きな Dy よりも小さな Tb の方が大きい結果となった。しかし、磁気特性はどうであろうか。田中らは $30Tb_2O_3-70B_2O_3$ ガラスが磁石に付着する現象を報告している⁴⁾。我々の作製した A 組成ガラス、B 組成ガラスもまた写真 1 のように磁石に付着する。ここで使用した磁石は 1000 ガウス程度の比較的強

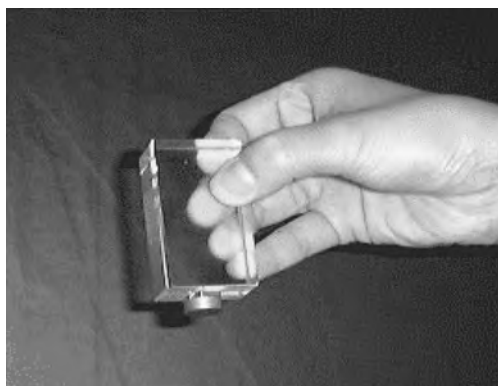


写真 1 B 組成ガラスに付着した希土類磁石

力な希土類磁石である。このように磁石に付着するガラスの磁気特性を VSM (Vibrating Sample Magnetometer) を用いて測定した。VSM は均一磁界中で試料を振動させ、近くに置かれたコイルに誘起される起電力を検出するもので、精度よく、弱い磁化も測定可能な方法である。図 5 は得られた A 組成, B 組成の磁化曲線である。体積磁化は印加磁場に対して直線的に変化している。これは常磁性体としての特性で、強磁性体に見られるヒステリシス曲線とはならなかった。2 種類のガラスのうち、A 組成の Dy 含有ガラスの方が体積磁化は大きく、図 2 に示された理論的に計算された希土類元素の有効磁気モーメントの傾向を反映している。最大体積磁化は 20 kOe の印加磁場においては、A 組成では 20 emu/cm^3 , B 組成では 15 emu/cm^3 となった。これから磁化率 x を計算するとそれぞれ 1.3×10^{-2} と 0.9×10^{-2} となる。早川⁶⁾はこれらのガラスと同等の濃度を持つガラスの磁化率 x を 1×10^{-2} 程度と見積もり、ほぼ同じ値を得ている。また、田中ら²⁾の $30Tb_2O_3-70B_2O_3$ ガラスは 0.8×10^{-2} と報告されている。 Dy_2O_3 を含む A 組成ガラスは代表的な常磁性体の酸素 (約 0.2×10^{-2}) と比べて、一桁大きい磁化率を持っている。我々が容易に手に入れることができる普通の磁石に付着する現象は、少なくとも 1×10^{-2} 程度の磁化率を持つガラスで見られると考えてよさそうである。

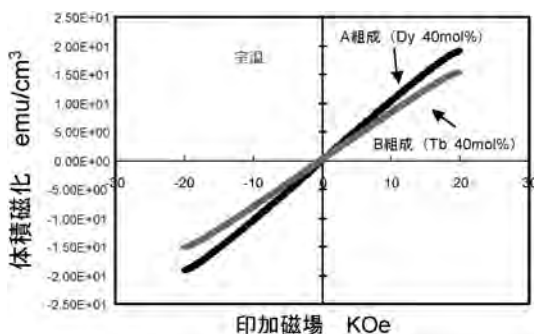


図 5 VSM による体積磁化

4. ま と め

ファラデー回転ガラスの研究はこれまでに数多くなされ、他の材料では不可能な可視域での応用が期待されている。この点は我々の作製したガラスも同様である。さらに、興味深い点は透明な磁性材料としての可能性である。実用磁性材料には可視域で透明なものは見あたらない。金属磁性体は透明性はなく、酸化物磁性体の代表であるフェライトも酸化鉄 (Fe_2O_3) をベースとした磁性材料で、透明性はない。希土類酸化物を多量に含有したガラスは常磁性体としてはかなり大きな磁化を示し、“透明な”磁性材料への可能性も考えられる。しかし、これらのガラスが十分な磁化率を持っているわけではない。実用上、より大きな磁化を示すようなガラス、あるいは図5の磁化曲線が強磁性体のヒステリシスを示すようなガラスが必要であり、今後の開発が期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、埼玉大学工学部機能材料工学科の平塚信之教授、柿崎浩一助教授にはガラスの磁気測定のご指導とご助言および磁性材料全般のさまざまな御教示をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Asahara, J. Ceram. Soc. Japn, **99** (10), 903 (1991).
- 2) Tanaka et al, Jpn. J. Appl. Phys, **34**, 4825 (1995).
- 3) Oiu, J. Non-Cry. Solids, **231-214**, 193 (1997).
- 4) Tanaka, Glastech. Ber., **65** (9), 267 (1992).
- 5) Hayakawa, Synthetic Metals, **91**, 355 (1997).
- 6) Hayalawa, Chem. Mater., **14**, 3223 (2002).
- 7) 理科年表 平成15年版 P. 415.