

希土類含有ガラスのファラデー効果

京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科

田中 勝久

Faraday effect for glasses containing rare-earth elements

Katsuhisa Tanaka

Department of Chemistry and Materials Technology,
Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

アモルファス磁性体の典型例である非晶質合金では、原子の配列が無秩序であっても伝導電子のスピンのよる磁性が現れるため、金属や合金の結晶で見られる強磁性やフェリ磁性と本質的に同じ機構で大きな磁化や高いキュリー温度が実現する¹⁾。つまり、これらの物質では磁性を担う原子が空間的に無秩序に分布しているにもかかわらず、原子に付随した磁気モーメントの配向は長範囲秩序をもつ。強磁性の非晶質合金は結晶の合金と比べて軟磁性特性に優れているため、トランス磁心材料や磁気ヘッドなどとして利用される。対照的に、酸化物やフッ化物のガラスは結晶と比べて磁化が小さく、磁気転移温度も低い場合が多い。酸化物結晶やフッ化物結晶におけるフェリ磁性のような磁気的な長範囲秩序は、不対電子をもつイオンが不対電子をもたないイオン（酸化物イオンやフッ化物イオン）を介して電子を交換する超交換相互作用によって生じるため、構造が無秩序になると磁気モーメントのフラストレーション（図1参

照）の発生をともなって、磁気的な秩序は短範囲に限定される。つまり、アモルファス状態での長範囲の磁気秩序の実現は難しく、結果として、たいいていの酸化物やフッ化物のガラスはスピングラス²⁾や超常磁性とよく似た磁性を示す。酸化物ガラスやフッ化物ガラスの磁性は、特に磁気転移の機構や極低温でのスピンの動的

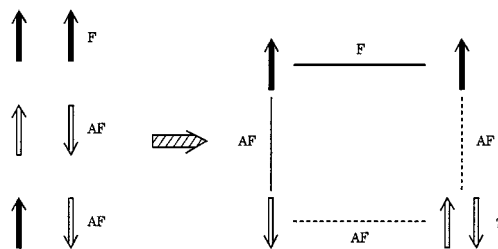


図1 磁気モーメントのフラストレーションの例。黒と白の2種類の磁気モーメントが正方形の頂点に位置するように配列し、黒と黒の間には磁気モーメントを平行にそろえる強磁性的な力（図中のF）が、白と白の間には磁気モーメントを反平行にならべる反強磁性的な力（AF）が、さらに黒と白の間には反強磁性的な力がそれぞれ働いていると仮定すると、正方形の右下の頂点にある白の磁気モーメントの向きが上向きであっても下向きであっても、すべての磁気的な相互作用を最低エネルギーの状態とすることはできない。

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
TEL 075-724-7576
FAX 075-724-7580
E-mail: katsu@ipc.kit.ac.jp

な挙動など基礎的な観点から面白いが^{3),4)}, 同時に実用的な視点からも, フェリ磁性や強磁性の微結晶が析出したコンポジットの作製や, ガラスの常磁性や反磁性と透明性を生かした磁気光学材料への応用などに興味もたれる。本稿では磁気光学効果の中でも透過光を対象とするファラデー効果に焦点を絞り, 特に希土類を高濃度で含有するガラスのファラデー効果に関し, 最近の研究例を含めて述べる。

2. ファラデー効果と光アイソレーター

強磁性体や磁場中の常磁性体などに磁化や磁場に平行に直線偏光が入射すると, 磁性体を通り抜けた偏光は楕円偏光に変わり, 楕円の長軸方向が入射する直線偏光の振動面に対して一定の角度だけ傾く。この現象をファラデー効果という⁵⁾。直線偏光は, 振動面が同じ速さで回転する右円偏光と左円偏光の和となる。磁性体中では磁化や磁場の方向に異方性が存在するため, 右円偏光と左円偏光の吸光度および屈折率が互いに異なる。これは, 右円偏光と左円偏光のもつ対称性が違っているためである。吸光度が異なると磁性体を通り抜けた右円偏光と左円偏光の電気ベクトルの大きさ(振幅)が異なることになり, これらが合成された波は楕円偏光となる。一方で右円偏光と左円偏光の屈折率が違えば, 磁性体中を進むこれらの波の速さが異なるため磁性体を出る際に二つの円偏光に時間的なずれが生じ, それらの合成となる直線偏光の振動面は入射する直線偏光に対して相対的に傾く。微視的には, ファラデー効果は電子の遷移をともなって起こる。右円偏光と左円偏光を吸収して励起される電子の終状態が異なったり, それぞれの振動子強度に違いが生じたりするために, 右円偏光と左円偏光に対する光吸収や屈折率の分散に相異が現れ, 上で述べたような理由でファラデー効果が観察される。したがって, ファラデー効果は電子遷移が起こる波長領域において大きくなる。反磁性体および高

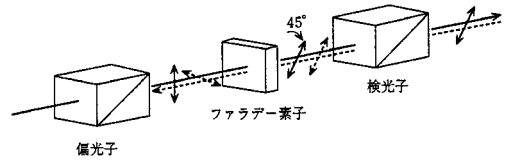


図2 光アイソレーターの原理。実線の方向に進む光は透過するが, 逆向きの光(破線)は遮られる。

温で外部磁場が小さいときの常磁性体に対しては, ファラデー回転角 θ_F は外部磁場 H と偏光が磁性体中を進む距離 l に比例することが知られている。すなわち,

$$\theta_F = VHI \quad (1)$$

である。式(1)の比例定数 V をベルデ定数という。

ファラデー効果の応用として有名なものに光アイソレーターがある。これは光通信などにおいて光信号を一方向のみに通して, 戻り光による光信号の乱れを防ぐデバイスである。光アイソレーターの原理は図2のようであり, 偏光子を通った直線偏光が磁性体を通過すると電気ベクトルの振動面が 45° だけ傾くように設定しておき, 検光子はこの向きの直線偏光が通る方向にしておく。検光子を逆向きに通り返ってくる戻り光は, 磁性体を通過すると同じ方向にさらに 45° 傾くため, 最初の状態から 90° 回転することになり, その振動面は偏光子と直交するため遮られる。磁性体の光アイソレーターへの応用では, ファラデー効果が大きい波長領域において透過率も高くなければならない。現在の光通信に使われる $1.6 \mu\text{m}$ の光の場合, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を基本とするガーネット型フェライトの単結晶が用いられる。特に希土類元素をビスマスで置換したフェライトは大きなファラデー効果を示すことが知られている⁶⁾。一方, 可視光から紫外光にかけての短波長の領域では, これらの波長において透過率が高い半磁性半導体(あるいは希薄磁性半導体, DMS) や無機ガラスが有効である。前者の代

表例は (Cd, Mn) Te のような磁性イオンを含む化合物半導体であり、後者の例は希土類を高濃度に含有した酸化物ガラスやフッ化物ガラスである。無機ガラスの磁化やベルデ定数はガーネット型フェライトの単結晶と比較すると小さいが、ガラスは可視域においてきわめて透過率が高く、ファイバー化などで光の進行距離を長くできるなどの利点ももつ。後者は式(1)に基づく特徴である。

3. 高濃度希土類含有ガラスのファラデー効果

高濃度の希土類イオンを含むガラスのファラデー効果の研究はかなり古くから行われている。たとえば、Berger と Rubinstein らは^{7),8)}、20 mol% 程度の 3 価の希土類酸化物を含有するリン酸塩とホウ酸塩ガラスに対してファラデー回転角を測定し、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} を含むガラスが大きいベルデ定数（絶対値として）をもつことを明らかにしている。また、彼らは、ベルデ定数の波長依存性に対して Van Vleck と Hebb が提唱した理論⁹⁾に基づく解析を行った。ここでなされた解析方法は現在に至るまで有効に使われている。この理論ではベルデ定数 V を次のように表す。

$$V = \frac{4\pi^2 \chi v^2}{g\mu_B c h} \sum_j \frac{C_j}{v^2 - v_j^2} \quad (2)$$

ここで g はランデの g 因子、 μ_B はボーア磁子、 c は光の速さ、 h はプランク定数、 χ は磁化率、 C_j は遷移確率、 v は入射光の振動数、 v_j は電子遷移の振動数である。解析に際しては式(2)を

$$V = \frac{4\pi^2 \chi C_t}{g\mu_B c h} \left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_t^2}\right)^{-1} \quad (3)$$

のように近似する。 C_t と λ_t は、それぞれ有効遷移確率および有効遷移波長とよばれる。これを single-oscillator model という。式(3)より、ある一定波長のもとでは、磁化率が大きく、遷移確率が高く、遷移波長の長い（ただし、 $\lambda_t < \lambda$ ）イオンと電子遷移の組合せが大きいベルデ

定数の絶対値をもたらすことがわかる。このような考察はすでに 1960 年代に Shafer と Suits によりなされており¹⁰⁾、3 価の希土類イオンの場合、 Tb^{3+} と Dy^{3+} では大きい磁化率が、 Ce^{3+} と Pr^{3+} では高い遷移確率が大きいベルデ定数に寄与することが明らかにされた。彼らはまた、 Eu^{2+} を含むガラスが希土類イオンを含むガラスの中ではとりわけ大きなベルデ定数をもつことも示し、その理由が Eu^{2+} の長い遷移波長にあることを明らかにした。300~500 nm 付近の波長領域に見られる希土類イオンの大きなファラデー効果は 4f-5d 遷移に基づいている。

式(3)による解析が有効な例として、最近の著者らの実験結果を示しておこう。図 3 は $15EuO \cdot 85[xNa_2O \cdot (1-x)B_2O_3]$ 組成 ($x=0.1, 0.2, 0.3$) のガラスにおけるベルデ定数の逆数と入射光の波長の 2 乗との関係である¹¹⁾。いずれの組成においてもベルデ定数の逆数は波長の 2 乗に比例している。直線と横軸との切片から、式(3)を用いて有効遷移波長 λ_t を求めることができる。上で述べたように Eu^{2+} では λ_t が大きいためにベルデ定数が大きくなる。したがって、大きなファラデー効果を示すガラスを得るうえで、 λ_t が大きくなるようなガラスの系や組成の選択が重要になる。これに関係する

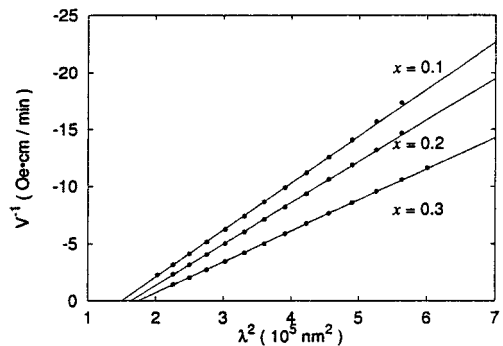


図3 $15EuO \cdot 85[xNa_2O \cdot (1-x)B_2O_3]$ ガラス ($x=0.1, 0.2, 0.3$) に対するベルデ定数の逆数と入射光の波長の 2 乗との関係¹¹⁾。実線の直線は式(3)を表す。

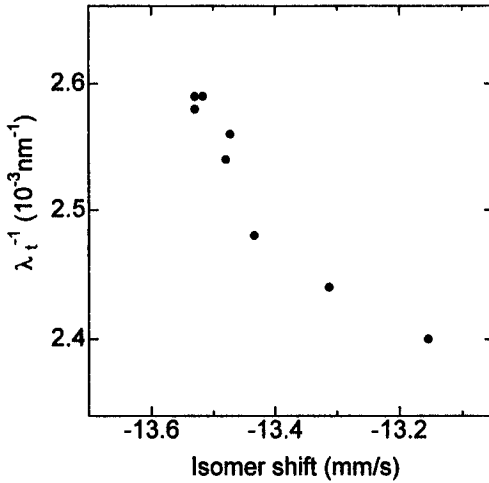


図4 Eu^{2+} を含む $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスの ^{151}Eu メスバウアースペクトルから見積もられる異性体シフトと、ファラデー効果における有効遷移波長の逆数との関係¹¹⁾。

一つの実験データとして、図4にガラスの ^{151}Eu メスバウアースペクトル¹²⁾ から見積もった異性体シフト（アイソマーシフト）と、 λ_t の逆数の関係を示す。異性体シフトが大きくなると λ_t は大きくなる。これは、ガラス中で Eu^{2+} を取り囲む酸化物イオンの電子密度が高くなり、 Eu^{2+} の6s軌道に存在する電子の割合が多くなるほど、 λ_t が大きくなることを意味する。この傾向については単純な結晶場理論に基づいた考察が可能で、酸化物イオンの電子密度の増加は結晶場の強度を上げ、 Eu^{2+} の5d軌道の分裂を大きくするため、5d軌道の最もエネルギーの低い準位が相対的に下がり、4f-5d遷移の波長が長くなると考えられる。つまり、一つの指針として塩基度の高いガラス組成を選べばファラデー効果は大きくなる。たとえば Na_2O 含有量の多いナトリウムケイ酸塩ガラスにできるだけ高濃度の Eu^{2+} を添加するとベルデ定数の絶対値の大きいガラスが得られる。 $30\text{EuO}\cdot 15\text{Na}_2\text{O}\cdot 55\text{SiO}_2$ 組成（ただし、 Eu^{2+} は全ユウロピウムイオンの80%）のガラスにおける600 nmでのベルデ定数は -0.569 min

$\text{Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で¹³⁾、同程度の濃度の Eu^{2+} を含有する $34.2\text{EuO}\cdot 14.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 50.7\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス¹⁰⁾ の $-0.478 \text{ min Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ よりその絶対値は大きい。

同時に、希土類イオンの含有量を多くできるようなガラス組成を探索することも別の重要な材料設計指針となる。希土類イオンの濃度が高くなればガラスの磁化率が大きくなるため、ベルデ定数の絶対値も大きくなる。最近、Hayakawaらはこの指針に沿って Tb^{3+} を高濃度で含むガラス組成を見出すことに成功している^{14),15)}。希土類が溶解するガラスマトリックスとして $5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 組成を選ぶと、 Tb_2O_3 の形で40 mol%の Tb^{3+} を含むガラスの作製が可能である。このガラスは632.8 nmにおいて $-146.3 \text{ rad T}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($-0.503 \text{ min Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の大きなベルデ定数を示す。また、彼らは $25\text{Tb}_2\text{O}_3\cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスとこれに Mn^{2+} を添加したガラスに対して交流磁場下でのベルデ定数の温度依存性を測定し、120 K以下でベルデ定数の温度依存性が常磁性の挙動から逸脱することを明らかにした（図5）。これは Tb^{3+} 同士あるいは Tb^{3+} と Mn^{2+} の間に反強磁性的なカップリングが生じるためである。これまでの希土類含有ガラスを対象とした静的な磁場下での測定では、希土類イオンの内殻にある4f軌道の電子間に働く弱い超交換相互作用を反映して、極低温までガラスは常磁性である^{16),17)}。Hayakawaらの結果は動的な測定であることに違いがあり、希土類含有ガラスのスピンのダイナミクスを知るうえで重要な実験結果であるといえる。

4. おわりに

これまで述べてきたように希土類含有ガラスのファラデー効果に関する研究の歴史は古いが、新たな組成の探索により、さらに大きなベルデ定数をもつガラスの作製が可能である。今後の展開としては質的に異なる材料の探索も不

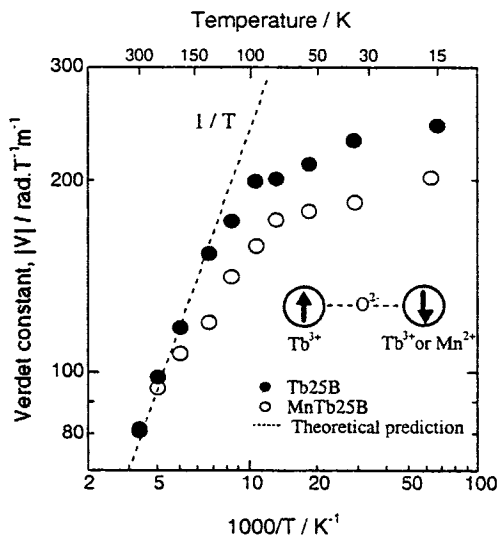


図5 25Tb₂O₃·75B₂O₃ ガラスおよび Mn²⁺ を添加した 25Tb₂O₃·75B₂O₃ ガラスのベルデ定数の温度依存性¹⁵⁾。120 K 以下では Tb³⁺ と Mn²⁺ の間に反強磁性的なカップリングが生じる。

可欠であろう。磁気光学効果を示す物質で「乱れたフォトニック結晶」をつくると、光の弱い局在の結果として磁気光学効果の増大が見られる¹⁸⁾。このような現象を利用することで、希土類含有ガラスを基本とした材料のベルデ定数をさらに向上させることも可能になると思われる。さらに、半磁性半導体や磁性半導体の微結晶を分散したガラス薄膜なども研究を進めるべき材料の一つである^{19)~21)}。

参考文献

- 1) 増本 健編著, 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二, アモルファス金属の基礎, オーム社 (1982).
- 2) 小口武彦, 物理学最前線 8, 共立出版 (1984); 西森秀稔, 物理学最前線 21, 共立出版 (1988).
- 3) 田中勝久, NEW GLASS 6, 266 (1991); セラミックス 27, 515 (1992).
- 4) 平尾一之, 那須弘行, 田中勝久, 非晶質フォトニクス材料, 裳華房 (2003).
- 5) 佐藤勝昭, 光と磁気, 朝倉書店 (1988).
- 6) H. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 14, 1903 (1975).
- 7) S. B. Berger, C. B. Rubinstein, C. R. Kurkjian and A. W. Treptow, Phys. Rev. 133, A723 (1964).
- 8) C. B. Rubinstein, S. B. Berger, L. G. Van Uitert and W. A. Bonner, J. Appl. Phys. 35, 2338 (1964).
- 9) J. H. Van Vleck and M. H. Hebb, Phys. Rev. 46, 17 (1934).
- 10) M. W. Shafer and J. C. Suits, J. Am. Ceram. Soc. 49, 261 (1966).
- 11) K. Tanaka, K. Fujita, N. Soga, J. Qiu and K. Hirao, J. Appl. Phys. 82, 840 (1997).
- 12) 佐野博敏, メスハウアー分光学概論, 講談社 (1972).
- 13) K. Tanaka, K. Fujita, N. Matsuoka, K. Hirao and N. Soga, J. Mater. Res. 13, 1989 (1998).
- 14) T. Hayakawa, M. Nogami, N. Nishi and N. Sawanobori, Chem. Mater. 14, 3223 (2002).
- 15) T. Hayakawa and M. Nogami, Proceedings of SPIE 5061: Photonic Glass, 193 (2003).
- 16) V. Letellier, A. Seignac, A. Le Floch and M. Matecki, J. Non-Cryst. Solids 111, 55 (1989).
- 17) J. Schoenes, E. Kaldis, W. Thöni and P. Wachter, Phys. Status Solidi A51, 173 (1979).
- 18) 井上光輝, 日本応用磁気学会誌 22, 1105 (1998).
- 19) H. Nasu, M. Hayashi, J. Matsuoka, K. Kamiya, K. Tanaka and K. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L440 (1995).
- 20) K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita and K. Hirao, J. Appl. Phys. 89, 2213 (2001).
- 21) S. Thongchant, Y. Hasegawa, K. Tanaka, K. Fujita, K. Hirao, Y. Wada and S. Yanagida, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L876 (2003).