

氏 名	藤 田 晃 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1834 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	OPTICAL AND MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF RARE-EARTH IONS IN NON-CRYSTALLINE OXIDES

(非晶質酸化物における希土類イオンの光学的及び磁気光学的性質)

(主査)

論文調査委員 教授 平尾 一之 教授 小久保 正 教授 横尾 俊信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、希土類イオン含有ガラスにおける光学的及び磁気光学的性質を詳細に調べ、高機能な光・磁気ガラスを作製するための設計指針を論じた結果をまとめたものであって、緒言及び総括と5章から構成されている。緒言及び総括では、非晶質酸化物における希土類イオンの光学的及び磁気光学的性質の特徴を解説するとともに、本研究の意義と目的、及び本論文の結果の概要を述べている。

第1章では、強い還元雰囲気下で Eu^{2+} を含むホウ酸塩及びケイ酸塩ガラスを作製し、その Eu^{2+} の局所構造解析に ^{151}Eu メスbauer分光法を適用している。メスbauerパラメーターから Eu^{2+} の局所構造、電子状態に関する知見を得ることにより、ガラス中での構造的な役割を論じている。

第2章では、電子配置は同じであるが、価数の異なる2種類の希土類イオン含有ガラスの局所構造解析にレーザー誘起狭帯域蛍光法 (FLN法) を適用している。光学遷移の不均一広がりを取り除き、希土類イオンのサイト分布を明らかにすることにより、希土類イオンの光学的性質が各占有サイトごとで劇的に変化することを見出している。

第3章では、ホールバーニング分光法により、希土類イオン含有ガラスの低温ダイナミクスを調べている。これまで Eu^{3+} をドープしたガラスにおいて液体ヘリウム温度以上でのホール形成の報告例はなかったが、 Eu^{3+} をドープしたナトリウムアルミノケイ酸塩ガラスにおいて約20Kまでホールが生成することを見出している。この事実により、従来に比べて幅広い温度範囲で均一線幅を測定することが可能となり、均一線幅の温度依存性は10Kを境にして少なくとも2つの位相緩和過程が存在することを明らかにしている。10K以下ではTLS (two-level systems) モデルにより、10K以上では局在フォノンが均一線幅に寄与するモデルによりこれらの結果を説明している。また、TLSの起源をある程度特定する目的で Pr^{3+} をドープしたナトリウムケイ酸塩ガラスの10K以下での均一線幅の組成依存性を調べた結果、ナトリウムイオン、あるいは非架橋酸素が低周波の振動モードの生成に関与していることを明らかにしている。

第4章では、窒素雰囲気下で作製した Eu^{3+} をドープしたケイ酸塩ガラスの室温ホールバーニングを報告している。この Eu^{3+} の室温ホールバーニングの報告は、無機及び有機固体を問わずこれが初めてであり、そのホール形成機構として Eu^{3+} の光還元反応を提案している。 Sm^{2+} 以外の希土類イオンでも室温ホールバーニングを用いた波長多重光メモリーとしての応用が可能であることを示している。

第5章では、第1章における結果をもとに、 Eu^{2+} を含むホウ酸塩及びケイ酸塩ガラスのファラデー効果と希土類イオンの局所構造の関係を明らかにしている。ファラデー効果は光シャッターや光スイッチとして応用できるほか、戻り光を遮蔽するアイソレーターとしての利用がある。本章では Eu^{2+} に配位している酸素の電子密度とファラデー回転が有効に起こる波長(有効遷移波長)の間に相関があることを見出し、一部のケイ酸塩ガラスにおいて可視域で大きなファラデー回転角が実現することを示している。この結果は可視域で高効率なファラデー効果素子設計する上で重要な指針となっている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光情報処理分野で注目されている希土類イオンを含む無機ガラスについて、光学的及び磁気光学的機能を構造の観点から詳細に調べるとともに、その機能を最大限に発現させる指針を明らかにした結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 希土類イオンを含む様々な酸化物ガラスを種々の雰囲気下で作製した。また、その電子状態をメスバウアー分光法を用いて明らかにした。
2. 超高分解分光法の一つであるレーザー誘起狭帯域蛍光法を用いて、非晶質中に空間的な揺らぎを持って分布している希土類イオンをサイト選択的に評価した。これまでの手法では得ることが困難であった希土類イオンの分散状態、配位構造に関する情報を得た。また、ホールバーニング分光法を用いて、ガラス特有の振動モードを測定することに成功し、希土類イオン含有ガラスの低温ダイナミクスに関する詳細な知見を得た。
3. 種々の希土類イオンの中でも特に、 Eu^{2+} を含む酸化物ガラスにおいて、磁気双極子に関連した微視的構造とファラデー効果の関係を明らかにし、大きなファラデー回転角を実現する指針を得た。また、 Eu^{3+} を含む酸化物ガラスにおいて、光還元反応による室温でのホールバーニングの観測に成功した。 Eu^{3+} における室温ホールバーニングの発現は、無機及び有機固体を問わずこれが初めてであり、室温波長多重光メモリーの可能性を指摘した。

以上要するに、本論文は、光学的・磁気光学的機能を有する希土類イオン含有ガラスを作製する際の設計指針に関する有用な新たな知見を提供するとともに、その検証を行ったもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月22日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。