

氏 名	とどろき 轟	しん 真	いち 市
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学位記番号	工 博 第 1285 号		
学位授与の日付	平成 5 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	工学研究科工業化学専攻		
学位論文題目	STUDIES ON LOCAL STRUCTURE AROUND RARE EARTH IONS IN GLASSES (ガラス中の希土類イオンの局所構造に関する研究)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 曾我直弘	教 授 作花濟夫	教 授 小久保 正

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化物及びフッ化物ガラスにドーピングした希土類イオンの局所構造について分光学的方法により系統的に研究したものであり、緒言、6章および総括からなっている。

緒言では、本論文の背景となる関連研究についてのこれまでの経緯、および本論文の目的と内容の概略を述べている。

第1章では、まず Na_2O 含有 2 成分系酸化物ガラス中の Eu^{3+} イオンの励起スペクトルに現れるフォノンサイドバンドから、 Eu^{3+} イオンの局所振動エネルギーを見積もり、母体ガラスの振動スペクトルと比較して Eu^{3+} に配位している構造単位を同定している。その結果、非架橋酸素 (NBO) 濃度の低い組成においても NBO が優先配位する傾向があることを明らかにし、酸化物ガラスにおける Eu^{3+} イオンの網目修飾カチオンとしての役割を考察するとともに局所振動に対する Eu^{3+} 自身の質量の寄与を指摘している。

第2章では、種々の酸化物ガラス中の ^{151}Eu のメスバウアースペクトルにおける異性体シフトの値から、配位子の電子供与性を評価している。ケイ酸塩及びアルミノケイ酸塩ガラスで理論的な光学的塩基度との相関性が崩れるのは、ケイ酸塩ガラス中に存在する NBO が Eu^{3+} イオンに優先配位するという局所的構造変化が Na 及び Al の導入によって変化することが原因であるとして Eu^{3+} イオンに配位している NBO の量的変化について考察している。

第3章では、種々の酸化物ガラス中の Eu^{3+} イオンの蛍光スペクトルにおける不均一な線幅の起源をガラス中における Eu^{3+} イオンの局所構造に関する知見に基づいて考察している。 Eu^{3+} の $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ 遷移ピークの位置及び幅の組成依存性から、不均一な線幅の大きさが低配位数サイトの数に関係することを見出している。さらに Eu^{3+} の配位数と局所的 NBO 濃度との関係を考察し、不均一な線幅はガラス網目の局所的柔軟性、すなわち Eu^{3+} のまわりの酸素多面体間の結合数及び NBO 濃度に関係すると説明している。

第4章では、前章での議論を二重結合酸素 (DBO) を含むガラス系であるリン酸塩ガラス系に拡張し、不均一な線幅と局所構造との関係について論じている。 Eu^{3+} への DBO の配位が酸素多面体間の結合数の

低下及びクーロン相互作用の低下によるガラス網目の局所的柔軟性の向上をもたらし、不均一幅が小さくなることを示している。また、ホウリン酸塩ガラス中の Eu^{3+} イオンが $\text{PO}_4/2$ 四面体中の NBO に優先配位されていることを見だし、それに伴う不均一な線幅の変化についてもガラス網目の局所的柔軟性の考え方で説明できることを示している。

第5章では、フッ化物ガラス中の希土類イオンの局所振動状態を調べ、 Er^{3+} イオンのアップコンバージョン効率への影響について考察している。また、フォノンサイドバンド (PSB) によって求めた局所振動エネルギーが赤外吸収スペクトルで求められた母体ガラスの最大振動数より低くなることを見だしている。PSB に反映されている振動は希土類イオンを含んだ有効質量の大きい振動系に基づくと考え、これを実証するために質点モデルによる連成振動計算と分子動力学計算を行い、合成したフッ化物ガラスの振動状態を解析している。

第6章では、構造不均一性をメモリー素子に応用する技術であるホールバーニング現象を無機ガラス系において初めて室温で観察している。 Sm^{2+} 含有フッ化物ガラスを作製し、得られた分光学的測定データをもとにそのホールバーニング機構について考察するとともに、ホールの線幅と関係するフォノンサイドバンド強度がホールバーニング材料選択のパラメータとして重要であることを指摘している。

総括では、本研究で得た知見について述べている。

論文審査の結果の要旨

希土類イオンを含むガラスは光ホールバーニングなどの機能を示す材料として注目されているが、その光特性が活性イオンの周りの局所状態に依存するため局所構造の解明が待たれている。本論文はフォノンサイドバンド測定、メスバウアー分光分析、レーザー誘起蛍光線幅測定、分子動力学計算などの手段を用い、ガラス中の希土類イオンの局所構造と蛍光特性について系統的に研究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. 各種酸化物ガラス中の希土類イオンの第2配位圏の構造解析を行い、希土類イオンと非架橋酸素イオンとの間に強い親和性があり希土類イオンは修飾カチオンとしての働きをすることを明らかにしている。この非架橋酸素イオンの優先配位のため、低アルカリケイ酸塩ガラス中では希土類イオンのまわりの局所的塩基度が母体ガラスの平均的塩基度と著しく異なることを見だしている。
2. 希土類イオンの局所振動エネルギーが母体ガラスの最大振動エネルギーよりも低くなることを実験的に見だし、質量の大きい希土類イオンが格子振動にカップリングすることによってもたらされることを、分子動力学計算などのモデルを用いて検証している。
3. 酸化物ガラス中にドーブした希土類イオンによる蛍光の不均一な線幅が非架橋酸素イオン濃度及び希土類イオンのまわりの酸素多面体間の結合数に支配されることを見だし、ガラス網目構造の局所的柔軟性という概念により説明できることを示している。
4. 不均一幅の大きさをメモリー容量として活用するために必要なホールバーニング効果を Sm^{2+} 含有ガラスにおいて室温で初めて観察することに成功し、希土類イオンの局所構造を解明することでホールバーニングの性能を向上させうる可能性を示している。

以上、要するに、本論文は蛍光の広がりを支配するガラス中の希土類イオンの局所構造を明らかにするとともに、ホールバーニング効果を示す無機ガラスの作製に成功したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成5年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果合格と認めた。