

氏 名	にし まさ ゆき 西 正 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2473 号
学位授与の日付	平 成 17 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	Studies on 4f-4f Transition Spectra of Trivalent Rare-Earth Ions in Oxide Materials (酸化物中の 3 価希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移スペクトルに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化物を対象として、3 価希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移を利用した U 帯用光増幅器材料や室温動作の永続的スペクトルホールバーニング (PSHB) 材料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、緒言及び総括と本論 3 章から構成されている。緒言及び総括では、波長多重デバイス関連材料である波長分割多重 (WDM) 光通信用光増幅器材料と PSHB 材料の研究の背景とこれらの材料における 3 価希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移の重要性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、3 価希土類イオンの $4f^N$ 準位間の遷移過程と、4f-4f 内殻遷移に基づく発光・吸収スペクトルの形状に関して理論的記述をしており、2 節から構成されている。第 1 節では、 $4f^N$ 準位間の遷移過程として電気双極子遷移過程、磁気双極子遷移過程、多フォノン緩和過程、直接過程、ラマン過程の記述をしている。第 2 節では、スペクトル形状を支配する因子として均一広がり、不均一広がり、シュタルク分裂の記述をしている。

第 2 章では、多くの場合発光帯が C 帯 (1530-1565nm) と L 帯 (1565-1625nm) に限られる $\text{Er} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移がガーネット型結晶中では U 帯で強い発光を示すことに着目し、 $\text{Er} : \text{YAG}$ 結晶を U 帯用光増幅器材料として活用することを提案している。本章は 4 節から構成されている。第 1 節では、 $\text{Er} : \text{YAG}$ 結晶と $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 結晶 (以後 CASG 結晶と略す) との固溶体を固相反応法により作製し、発光特性の固溶置換量に対する依存性を調べている。その結果、CASG 結晶含有量の増加にともなって高強度 U 帯発光の特徴を保ったまま $\text{Er} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移の発光スペクトル線幅が広がることを見出した。この事実により、 $\text{Er} : \text{YAG}$ 結晶で懸念される波長に対する利得平坦性の問題を改善し得ることがわかった。さらに、スペクトル線幅拡大の原因が主に Er^{3+} 周辺の局所構造の不均一性に由来することを Judd-Ofelt 理論や独自の統計的アプローチを用いることにより説明している。第 2 節と第 3 節では、結晶より優れた加工性が期待される透明結晶化ガラスへの技術展開を踏まえ、それぞれ $\text{Er} : \text{YAG}$ ナノ結晶と $\text{Er} : \text{YAG}$ 結晶化ガラスの作製と評価を行っている。グリコサーマル法により作製した $\text{Er} : \text{YAG}$ ナノ結晶の発光特性が表面状態に強く影響を受けることを、量子効率と結晶粒子径との関係を簡単なモデルで検証することにより明らかにしている。結晶化ガラスに関しては、融液の冷却過程ではあるが、ガラス中に YAG 結晶を単相で析出させることに成功している。第 4 節では、 $\text{Er} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく発光に関して、YAG 結晶中の Er^{3+} が、他の多くの結晶やガラス中では観測されない U 帯での高強度発光を示す理由をエネルギー準位構造と Er^{3+} 周辺の局所構造の観点から考察している。縮退していたエネルギー準位が結晶場により相対的に安定な集団と不安定な集団の 2 つに分かれ、その 2 つの集団間のエネルギー差が同一集団内のエネルギー差に比べて大きい場合、そのような準位間での発光は長波長成分において高い強度を示すのに対し、均等な間隔で分布するようなシュタルク準位構造をもつ準位間での遷移は、平均遷移波長付近に強度ピークをもつ A 型の発光スペクトルを示すことを簡単なモデルにより明らかにしている。長波長成分での高強度発光が期待されるエネルギー準位構造は、例えば、 Er^{3+} を中心とする立方体の 8 つの頂点に配位子があるような局所構造において期待されることを独自の手法により定性的に説明している。YAG 結晶中の

Er³⁺ 周辺の局所構造はまさにそれに近い構造をとっている。

第3章では、Eu³⁺ ドープナトリウムホウ酸塩ガラスに関して Eu³⁺ の室温 PSHB 機構を提案している。本章は2節から構成されている。これまでに報告されたほとんどの PSHB 材料が極低温下でのみ動作するが、ある種の Eu³⁺ ドープガラスは室温でも PSHB を示す。空気中での熔融急冷法により作製した Eu³⁺ ドープナトリウムホウ酸塩ガラスを第1節では還元雰囲気下での熔融により、また、第2節ではフェムト秒レーザー照射により Eu³⁺ と Eu²⁺ の共ドープ状態を実現し、Eu²⁺ が共ドープされていない場合は室温 PSHB が観測されず、共ドープされている場合にのみ室温 PSHB が観測されることを明らかにしている。また、PSHB 効率が、Eu²⁺ 濃度とガラス塩基度に強く依存することを見出し、その結果をもとに室温 PSHB の発現における Eu²⁺ の役割を提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化物を対象として、3価希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移を利用した波長多重デバイス関連材料である(a)波長分割多重(WDM)光通信波長域拡大のための U 帯(1625-1675nm)用光増幅器材料、および(b)波長多重メモリー材料としての室温動作の永続的スペクトルホールバーニング(PSHB)材料を作製するための設計指針を示すことを目的に研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ほとんど C 帯(1530-1565nm)と L 帯(1565-1625nm)にしか発光帯をもたない Er: ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 遷移がガーネット型結晶中では U 帯においても強い発光を示すことに着目し、Er: YAG 結晶を U 帯用光増幅器材料として提案している。また、U 帯での高強度発光の起源をエネルギー準位構造や Er³⁺ 周辺の配位構造の観点から説明している。
2. Er: YAG 結晶と Ca₃Al₂(SiO₄)₃ 結晶とを固溶置換することにより、高強度 U 帯発光の特徴を保ったまま Er: ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 遷移の発光スペクトル線幅を広げることが可能であることを見出し、Er: YAG 結晶で懸念される波長に対する利得平坦性の問題を改善し得ることを示している。さらに、スペクトル線幅拡大の原因が主に Er³⁺ 周辺の局所構造の不均一性に由来することを Judd-Ofelt 理論や独自に開発した統計的理論計算により明らかにしている。また、結晶より優れた加工性が期待される透明結晶化ガラスへの技術展開も踏まえ、Er: YAG ナノ結晶や Er: YAG 結晶化ガラスを作製し、その発光特性を評価している。
3. これまでに報告されたほとんどの PSHB 材料は極低温下でのみ動作しているが、Eu³⁺ ドープナトリウムホウ酸塩ガラスにおいては、Eu²⁺ が共ドープされている場合、Eu³⁺ の励起スペクトル中に室温 PSHB が観測されることを示すとともに、その効率が、Eu²⁺ 濃度とガラス塩基度に強く依存することを示している。その結果をもとに新たな Eu³⁺ の室温 PSHB 機構を提案している。

以上要するに、本論文は3価希土類イオンの 4f-4f 内殻遷移を利用した U 帯用光増幅器材料や室温動作の PSHB 材料の設計指針に関する重要な知見を得たものであり、その成果は学術上、実際に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17年1月21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。