

【245】

氏 名	小 見 山 亨 こ み やま とおる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 815 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	希土類元素を含むガラスに関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 功 刀 雅 長	教 授 田 代 仁	教 授 神 野 博
--------	----------------------	-----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、希土類元素を含むガラスについて、主として希土類イオンの発光特性をガラスの構造変化をもたらす種々の因子との関連において系統的に調べ、ガラス内の希土類元素の挙動および存在状態について究明するとともに、この種のガラスの利用についても検討した結果をまとめたものであって、緒言、本文5章および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的、意義および概要を述べている。

第1章では、代表的な希土類イオンとして Eu^{3+} を、母体ガラスとして珪酸塩、硼酸塩、磷酸塩およびゲルマン酸塩ガラスを選び、 Eu^{3+} の発光特性に及ぼす母体ガラスの組成の影響について究明している。その結果、(1) 発光スペクトルの特性は網目形成酸化物の種類によって変化し、その特性は磷酸塩、珪酸塩、ゲルマン酸塩および硼酸塩の各ガラスの順序に従って系統的に整理できること、(2) ガラス中の Eu^{3+} に対する結晶場の対称性などは、磷酸塩ガラスが最も高く、珪酸塩、ゲルマン酸塩、硼酸塩ガラスの順に低下すること、(3) Eu^{3+} を含むソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスについて、その発光特性の変化には Al/Na 比が1の付近に不連続性が現われることなどを確かめている。

第2章では、ガラス内の希土類イオンの発光特性が温度によってどのような影響を受けるかについて検討している。まず、 Eu^{3+} の発光スペクトルに対する母体ガラスの結晶化の影響を調べ、結晶化によって結晶場の対称性などが増大することを明らかにし、次にガラス内の Eu^{3+} の発光スペクトルの温度変化を結晶内の場合と比較し、ガラス内における発輝線の拡がりとは主としてガラス構造の不規則性によることなどを述べており、これらの結果からガラス内の Eu^{3+} の存在状態を推論している。

第3章では、希土類イオン間のエネルギー伝達について、主として伝達確率と母体ガラスの組成との関係から究明している。同種のイオン間の場合としては Nd^{3+} について、また異種のイオン間の場合としては $\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ および $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ について、消光濃度および伝達確率などに及ぼす各種母体ガラスの影響などを明らかにしている。

第4章では、レーザー用ガラスの開発に関する研究結果を述べており、レーザー用ガラスの例として母体ガラスの組成 $55\text{P}_2\text{O}_5$, 20CaO , 10CaF_2 , 5BaO , 5ZnO , $5\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル%) に 0.3モル%の Nd^{3+} を含むガラスが有用であること、レーザー光に対するガラスの耐久性を数十種類の光学ガラスについて検討し、網目形成酸化物の含有量が多いほど、また修飾酸化物としては BaO , La_2O_3 を含有するガラスがその耐久性が大きい、 PbO を含有するガラスは耐久性が小さいことなどを認めている。

第5章では、 $7\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XLn}_2\text{O}_3$ および $7 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \cdot 5\text{Ln}_2\text{O}_3$ (モル比) の組成をもつ2系列の母体ガラスについて、ガラスの諸性質に及ぼす希土類元素 (Nb , Eu , Yb , Tb など) の添加の影響を究明している。その結果、(1)希土類元素の含有量の増加とともに、ガラスの比重、硬度などは増大するが、熱膨張係数、熱拡散率、熱伝導度などは減少すること、(2) Nd^{3+} を含むガラスの吸収スペクトルにおいて、含有量とともに紫外域の吸収端が低エネルギー側へ移行すること、(3)希土類元素の原子番号が増すにつれて、比重、O-H結合の振動数などは増加し、熱膨張係数などは減少することなどを明らかにしている。総括では、以上の結果をまとめて記述し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、希土類元素を含むガラスについて、主として希土類イオンの発光特性をガラスの構造変化をもたらす種々の因子との関連において系統的に調べ、ガラス内の希土類元素の挙動および存在状態を究明するとともに、この種のガラスのレーザー用ガラスとしての利用についても検討したものであって、その主な成果は次の通りである。

(1) 希土類イオンとして Eu^{3+} を、母体ガラスとして珪酸塩、硼酸塩、磷酸塩およびゲルマン酸塩ガラスを選び、 Eu^{3+} の発光特性におよぼす母体の組成の影響について究明し、発光スペクトルの特性は網目形成酸化物の種類によって変化し、磷酸塩、珪酸塩、ゲルマン酸塩および硼酸塩ガラスの順序に従って系統的に整理できること、ガラス中の Eu^{3+} に対する結晶場の対称性などは磷酸塩ガラスが最も高く、珪酸塩、ゲルマン酸塩、硼酸塩ガラスの順に低下すること、また Eu^{3+} を含むソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスの発光特性には Al/Na 比が1の付近に特異性が認められることなどを明らかにしている。

(2) Eu^{3+} の発光スペクトルに対する母体ガラスの結晶化の影響を調べ、結晶化により結晶場の対称性などが増大することを明らかにし、またガラス内の Eu^{3+} の発光スペクトルにおよぼす温度の影響を結晶内の場合と比較検討し、ガラス内の Eu^{3+} の存在状態を推論している。

(3) 希土類イオン間のエネルギー伝達について、同種のイオン間の場合として Nd^{3+} について、また異種のイオン間の場合として $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ について、消光濃度および伝達確率などにおよぼす各種母体ガラスの組成の影響を明らかにしている。

(4) レーザ用ガラスの開発に関して、母体ガラスとして CaF_2 を含む磷酸塩ガラス (Nd^{3+} 含有) が有効であることを確かめ、またレーザー光に対するガラスの耐久性を数十種類の光学ガラスについて比較検討している。

(5) $7\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XLn}_2\text{O}_3$ および $7 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \cdot 5\text{Ln}_2\text{O}_3$ の組成をもつ2系列の母体ガラスについて、ガラスの諸性質すなわち比重、分子容、硬度、転移点、熱膨張係数、熱拡散率、電気伝導度などにおよぼ

す希土類元素 (Nd, Eu, Yb, Tb など) の影響を明らかにしている。

以上要するに、本論文は希土類元素を含むガラスについて、主として希土類イオンの発光特性におよぼす母体ガラスの組成の影響を明らかにすることによって、ガラス内の希土類元素の挙動および存在状態を調べ、さらにこの種のガラスのレーザー用ガラスとしての利用について新しい知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。