

氏名	姚 治 東
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第1825号
学位授与の日付	平成10年9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	PHOTOLUMINESCENCE ENHANCEMENT OF RARE EARTH IONS RELATED TO INTERFACE IN GLASSES ガラス中の界面を利用した希土類イオンの発光増大に関する研究
論文審査委員	教授 三浦 嘉也 教授 三宅 通博 教授 吉尾 哲夫

学位論文内容の要旨

In order to explore new ways and means of raising the luminescent efficiency of rare earth ions in glasses, and to gain an insight into the luminescence behaviours of rare earth ions in the presence of a dielectric interface, in this thesis, photoluminescence (PL) characteristics of rare earth ions were investigated systematically in phase separated and crystallized glasses for the first time.

Two glasses in $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system were heat treated for phase separation, where Er_2O_3 or Eu_2O_3 was contained as dopants. The PL intensities of $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} both increase with phase separation developing. The maximum increments of these PL intensities depend on the morphology induced by phase separation, the droplet morphology being superior to the interconnected one. The mechanisms of enhancement of these PL intensities were discussed on the basis of the derived mathematical expressions of these PL intensities. The phases into which rare earth ions segregate after various heat treatment processes were estimated.

The change of phonon sideband spectra of Eu^{3+} with phase separation was then studied for above two glasses. The phonon modes coupled with Eu^{3+} were identified. Two mechanics of immiscibility could be distinguished and Eu^{3+} was deemed to retain in the borate-rich phase after phase separation.

The compositional dependences of Judd-Ofelt intensity parameters Ω_t with $t = 2, 4, 6$ for Er^{3+} in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ glasses were investigated. The Ω_2 reveals a maximum at $x=10$, whereas the Ω_4 and Ω_6 decrease monotonically with an increase in Na_2O content. The local structure around Er^{3+} in the system was also studied by phonon sideband spectra of Eu^{3+} . The highest theoretical microscopic optical basicity of the oxygen atoms in various silicate and borate units was suggested as a criterion of coordination preference of the unit to rare earth ions, which successfully elucidated a series of coordination preference phenomena occurring in silicate, borate and borosilicate glasses.

The Er_2O_3 doped $x\text{NaO}_{0.5} \cdot x\text{NbO}_{2.5} \cdot (100-2x)\text{SiO}_2$ glasses were also studied. Following the precipitation of NaNbO_3 crystalline phase in these glasses, a maximum about 100-fold increment in the PL intensity of $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} can be obtained after crystallization as compared with that of the parent glass. The remarkable difference in refractive index between the residual glass and crystallized phases was assumed to be a dominant factor causing the pronounced enhancement of the PL intensity after crystallization.

It follows that the presence of a dielectric interface favours the marked enhancement of PL intensity of rare earth ions. The refractive index contrast at the interface have a most striking effect on the augmentation of the PL intensity.

論文審査結果の要旨

ガラスに添加した希土類イオンの発光効率を高める方法として、従来はガラスの組成を制御しフォノンエネルギーを小さくして無輻射遷移確率を下げる試みが主であった。この方法では均質ガラスは得られるものの発光効率とガラスの化学的耐久性とは相反する関係にある。本研究はガラス中に誘電界面を誘起させ、ヘテロ界面での光散乱を利用すれば発光強度が大幅に増加することを初めて明らかにし、ガラスの分相状態と発光効率との関係、発光効率増大のメカニズムなどについて考察を加えたものである。まず、化学的耐久性が良く分相しやすい $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラス系を選択し、ガラス組成、熱処理条件、分相形態および希土類イオンの分布状態が発光特性に及ぼす影響を調べた。その結果、 Er^{3+} または Eu^{3+} イオンをドーブした分相ガラスは均質ガラス系に比べて発光強度は約8倍増大した。スピノーダル分相よりもバイノーダル分相のように分相粒が球状のものの方が発光効率が大きくなった。次に、界面での屈折率差を大きくするために $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系ガラスを選択しドーブした Er^{3+} イオンの結晶化前後の発光特性を調べた。その結果、結晶化によって発光強度は約100倍増大した。これらのことから誘電界面の存在がガラス中の希土類イオンの発光強度に著しい効果を持つこと、界面での屈折率差を大きくすることが発光強度の増大に顕著な効果を持つことおよび希土類イオンがマトリックスまたは分散粒子中に選択的に分布する方が発光特性の向上に有効であることを明らかにした。

このように、本研究は、ガラス中の希土類イオンによる発光効率増大の方法として均質ガラス中に不均質な誘電界面を導入すると励起光の散乱効果によって希土類イオンの発光特性が改善されることを初めて明らかにしたものであり、そのメカニズムについて詳しい検討を加えるなど基礎的な知見を得ている。これらの成果は情報通信分野でフォトニクス材料として応用が期待されるガラスの理工学に対して大きく貢献するものと認められる。

以上、論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士（工学）の学位に値するものと認められる。