



Optical Properties and Structure of Rare-Earth-Doped Fluoride Glasses

Takahashi, Masahide

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1996-03-31

(Date of Publication)

2015-02-04

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1531

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3116880>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001531>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	たか はし まさ ひで 高 橋 雅 英	(大阪府)
博士の専攻分野の名称	博士(理学)	
学位記番号	博い第58号	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
学位授与の日付	平成8年3月31日	
学位論文題目	Optical Properties and Structure of Rare-Earth-Doped Fluoride Glasses (希土類含有フッ化物ガラスの光物性と構造)	

審査委員	主査 教授	河 本 洋 二	
	教授	曾 谷 紀 之	教授 本 岡 達
	教授	峯 本 工	

論文内容の要旨

本研究は、希土類イオンを含有するフッ化物ガラスの光特性とガラス構造を、各種の分光学的測定およびコンピュータシミュレーションより明らかにすることを目的とする。

希土類イオンの4f-軌道は、充填された外殻軌道によって外部の場と遮蔽されているため、あらゆる媒質中で安定した光遷移を示す。そのために、希土類イオンの光特性を利用した、多くの光機能性材料が研究・開発されている。希土類イオンの光遷移を利用した光機能性デバイスでは、可視光から近赤外光域のレーザガラス、光増幅ファイバー、波長上方変換(アップコンバージョン)素子などが注目されている。このような光デバイスでは、フッ化ジルコニウム系ガラスに代表される重金属フッ化物ガラスが、希土類イオンのホスト材料として最も有望である。その理由として、重金属フッ化物ガラスが、中赤外域から近紫外域にわたる高い光透過特性を示すこと、希土類イオンの含有性が高いこと、格子振動エネルギーが低いために熱による励起エネルギーの損失が低く押さえられることなどがあげられる。希土類イオンを含有したフッ化物ガラスの分光学的な応用研究は、1980年代から盛んに行われている。しかし、現在に至るまで、希土類イオンの光特性とガラス構造(組成)の関係はほとんど解明されていない。そこで、本研究では、希土類イオンの光機能の一つであるアップコンバージョン特性とガラス組成の関係を、フッ化ジルコニウム系ガラスを中心に、系統的に明らかにすることを目的とした。さらに、各ガラスの構造、主として希土類イオンの局所構造を、分光学的手法とコンピュータシミュレーションを用いて、微視的な視点から明らかにした。各章の内容は以下のとおりである。

序論では、本研究の背景を述べている。希土類含有ガラスの光機能性や構造解析の手法について示している。

第1章では、 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ 二成分系ガラス中における、 Er^{3+} イオンの非輻射緩和過程とアップコンバージョン機構を考察している。このガラスを、800nmの半導体レーザで励起したところ、410nm, 525nm, 550nm, 660nmにアップコンバージョン発光が観測された。これらのうち、550nmと660nmの発光の発現機構を、アップコンバージョン発光強度のEr濃度依存性から考察した。その結果、550nm

の発光機構は励起状態吸収であること、660nmの発光機構はエネルギー移動であることが明らかになった。また、蛍光寿命および光吸収特性を解析することにより、550nmと660nmの発光の非輻射緩和過程を解明した。550nmの発光始準位の量子効率、660nmの発光始準位と比べて、3倍程度大きな値を示すことが明らかになった。これは、660nmの発光始準位の多フォノン緩和速度が、550nmの発光始準位と比べて、非常に大きいためであった。さらに、550nmの発光は濃度消光影響が大きく、Er濃度の増大に伴い発光効率が急激に減少することが明らかになった。

第2章、第3章、第4章では、フッ化ジルコニウム系ガラスにおける、アップコンバージョン特性のガラス組成依存性について、一連の研究結果を報告している。

第2章では、アップコンバージョン発光強度のアルカリフッ化物依存性を報告している。ガラス網目修飾成分としてLiF, NaF, KF, RbF, CsFを含有するフッ化ジルコニウム系ガラスを作製し、アップコンバージョン発光強度のアルカリフッ化物依存性を明らかにした。アップコンバージョン発光強度は、アルカリ種により大きく変化した。最大の発光強度はアルカリフッ化物が、KFの時に得られることが示された。さらに、 Eu^{3+} イオンを Er^{3+} イオンのプローブとして用い、 Er^{3+} イオンの局所構造のアルカリ種依存性を見積もった。その結果、アルカリ種の変化に伴い、 Er^{3+} イオンの周りの共有結合性と格子振動エネルギーが変化していることが示された。この変化は、アップコンバージョン発光強度の変化と対応していた。よって、これらの因子がアップコンバージョン発光強度に大きな影響を与えることが明らかになった。

第3章では、アップコンバージョン発光強度のアルカリ土類フッ化物依存性を報告している。 ZrF_4 - BaF_2 - ErF_3 系ガラス中の、 BaF_2 の一部を他のアルカリ土類フッ化物と置換したガラスを作製し、発光強度のアルカリ土類種依存性を明らかにした。アップコンバージョン発光強度はアルカリ土類種に依存して大きく変化した。 Er^{3+} イオンの局所的な構造解析の結果、第2章で述べたアルカリ種依存性と同様に、共有結合性と格子振動エネルギーが、アップコンバージョンの効率に大きな影響を与えていることが明らかになった。

第4章では、アップコンバージョン発光強度の陰イオン置換効果について報告している。 ZrF_4 - BaF_2 - ErF_3 系ガラス中のフッ化物イオン(F^-)の一部を、塩素(Cl^-)、臭素(Br^-)、ヨウ素(I^-)、酸素(O^{2-})の陰イオンと置換したときのアップコンバージョン発光強度の変化を明らかにした。 F^- イオンを Cl^- イオンに置換すると、最も大きな陰イオン置換効果が得られることが明らかになった。塩素置換に伴う、 Er^{3+} イオンの局所構造変化は、アルカリ種あるいはアルカリ土類種を、置換した場合とは異なっていた。共有結合性と格子振動エネルギーは、相反する挙動を示し、ある塩素置換量においてアップコンバージョンの発光強度が最大になることが明らかになった。

第5章から第7章では、フッ素を塩素に置換した場合のガラス構成陽イオンの構造変化について報告している。ガラス組成は、第4章の塩素置換ガラスと同一のものをを用いた。ただし、 Er^{3+} イオンのプローブとして Eu^{3+} イオンを含有するガラスを作製し、そのガラスについて実験を行った。

第5章では、ガラス網目形成陽イオンである、 Zr^{4+} イオンの塩素置換による構造変化を明らかにしている。 Zr^{4+} イオンの局所構造を明らかにするために、EXAFS法、ラマン散乱、赤外吸収の分光学的手法を用いた。塩素が少量含まれるフッ化ジルコニウム系ガラスでは、 Zr-Cl 結合の存在が、以前の研究により報告されている。しかし、本研究の結果、 Zr^{4+} イオンには、 Cl^- イオンが配位しないことが明らかになった。EXAFS法により、Zrの局所構造を解析した結果、 Zr-F 配位多面体は、塩素置換の影響をほとんど受けないことが明らかになった。ラマン散乱シフトは塩素含有量によらず、一定の値を示した。それに対して、赤外吸収のピークが高エネルギー側にシフトすることから、 ZrF_6 多

面体のネットワーク構造が、塩素置換により変化していることが示唆された。

第6章では、 Eu^{3+} イオンの局所環境を、 Eu^{3+} イオンのメスバウアースペクトルと蛍光スペクトルから考察した。 Eu^{3+} イオンの局所構造は、塩素含有量に依存して大きく変化することが明らかになった。メスバウアースペクトルから、塩化物イオンが Eu^{3+} イオンに配位することにより、 Eu^{3+} イオンの6s電子密度が増大することが明らかになった。この変化と対応して、 Eu^{3+} イオンの蛍光スペクトルの形状が変化した。第5章と第6章の結果から、フッ素と置換した塩素は Zr^{4+} イオンには配位せず、 Eu^{3+} イオンに選択的に配位することが明らかになった。

第7章では、分子動力学法を用いたガラス構造のシミュレーションにより、塩素置換によるガラス構造の微視的な変化を明らかにした。 Zr^{4+} イオンの局所構造は、塩素置換の影響をほとんど受けないこと、 Cl^- イオンは Eu^{3+} イオンに優先的に配位することが明らかになった。さらに、 ZrF 多面体のネットワーク構造が、変化していることが明らかになった。これらの計算結果は、第5章、第6章で示した実験結果と一致していた。

第8章では、アニオン混合系である、 PbF_2 - SiO_2 系結晶化ガラスおよび PbF_2 - PbO - SiO_2 系ガラス中の、希土類イオンの光特性と局所構造について報告している。 PbF_2 - SiO_2 系結晶化ガラスでは、振動エネルギーの大きい SiO_2 を、多量に含有する組成であるにも関わらず、高効率なアップコンバージョン発光が観測された。 Eu^{3+} イオンのフォノンサイドバンド解析から、希土類イオンの周りの振動特性が、アップコンバージョン発光強度に大きな影響を与えることが明らかになった。また、 PbF_2 - PbO - SiO_2 系ガラスにおいて、 SiO_2 含有ガラスとしては初めて、アップコンバージョン発光が観測された。さらに、 Eu^{3+} イオンを用いた局所振動解析の結果、 F^- イオンが優先的に Eu^{3+} イオンの周りに配位することが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

フッ化物ガラスはガラス構成アニオンがフッ化物イオンであるガラスである。希土類を含有するフッ化物ガラスは光伝送、光増幅、光記録、光波長上方変換などの光機能をもつフォトニクス・マテリアルとして注目されている。フッ化物ガラスの中でもフッ化ジルコニウム系ガラスは安定性、光透過特性、低い格子振動エネルギー、希土類イオンの高含有性などの面から希土類イオンのホストマトリックスとして最適であると考えられている。ところで、希土類含有フッ化ガラスにおける希土類イオンの光物性をガラス組成やガラス構造の面から検討しようとする研究はほとんど無い。

本論文提出者・高橋雅英君はガラス固体化学の観点から希土類としてErとEuを含むフッ化ジルコニウム系ガラスを主にして、その光物性とガラス組成やガラス構造との関係を系統的に調べた。光物性として Er^{3+} を含むガラスについて長波長の光を短波長の光に変換する光波長上方変換蛍光（アップコンバージョン蛍光）のガラス組成依存性を詳細に調べ、アップコンバージョン蛍光の特性と機構を明らかにした。一方、 Er^{3+} のプロープとして Eu^{3+} を含むガラスについてフォノンサイドバンドスペクトルと発光スペクトルの光物性、およびEXAFS、ラマン散乱、赤外吸収、メスバウアー分光、分子動力学シミュレーションなどの構造解析手段を用いてガラスの構造を調べ、アップコンバージョン蛍光特性とガラス構造との関係を明らかにした。

序論では、本研究の背景について述べている。

第1章では、フッ化ジルコニウム系ガラスの基本系である ZrF_4 - BaF_2 二成分系ガラスに種々の濃度で ErF_3 を含有させた試料を作製し、800nmの半導体レーザー励起によるアップコンバージョン蛍

光特性を調べ、考察を行った。アップコンバージョン蛍光は660nmの赤色および550nmと525nmの緑色の発光が非常に強く観測され、410nmの青色の発光が弱いながらも観測されること、発光強度のEr濃度依存性から550nmの発光機構は主に励起状態吸収に、660nmの発光機構は主にEr-Er間のエネルギー移動によることを明らかにした。またの蛍光寿命のEr濃度依存性から輻射および非輻射緩和の効率を明らかにした。

第2章では、 $21.25\text{MF} \cdot 21.25\text{LiF} \cdot 52.5\text{ZrF}_4 \cdot 5\text{ErF}_3$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, or Cs}$)組成のフッ化ジルコニウム系ガラスを作製し、アップコンバージョン蛍光特性のアルカリフッ化物依存性を調べた。発光強度はアルカリフッ化物種により大きく変化し、KFにおいて最大になることを見い出した。この理由を明らかにするため、 Eu^{3+} を Er^{3+} のプロープとして用いてフォノンサイドバンドスペクトルと発光スペクトルの光物性について検討を行い、遷移確率と多フォノン緩和に基づいて考察を行った。

第3章では、 $5\text{MF} \cdot 25\text{BaF}_2 \cdot 65\text{ZrF}_4 \cdot 5\text{ErF}_3$ ($\text{M}=\text{Mg, Ca, Sr, or Ba}$)組成のフッ化ジルコニウム系ガラスを作製し、アップコンバージョン蛍光のアルカリ土類フッ化物依存性を調べた。発光強度はアルカリ土類フッ化物種により大きく変化し、 $\text{BaF}_2, \text{SrF}_2, \text{CaF}_2, \text{MgF}_2$ の順で大きくなることを見い出した。この理由について第2章で行ったと同様の方法にて考察を行った。

第4章では、 $58\text{ZrF}_4 \cdot 39\text{BaF}_2 \cdot 3\text{ErF}_3$ 組成のフッ化ジルコニウム系ガラスにおいてFの一部をCl, Br, IまたはOで置換したガラスを作製し、アップコンバージョン蛍光のアニオン置換効果を調べた。そして、FをClで置換した場合、発光強度が大きく変化し、 $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 19\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{ErF}_3$ の組成で最大になることを見い出した。一方、 Eu^{3+} を Er^{3+} のプロープとしてフォノンサイドバンドスペクトルと発光スペクトルの光物性から検討を行い、FをClで置換することにより、アップコンバージョン過程における遷移確率は増大するが、アップコンバージョン過程における多フォノン緩和速度も増大するため、あるCl置換量の組成でアップコンバージョン蛍光の発光強度が最大値を示すことを明らかにした。

第5章では、 $58\text{ZrF}_4 \cdot (39-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{EuF}_3$ ($x=0\sim 29$)組成のフッ化ジルコニウム系ガラスを作製し、Zr-EXAFS、ラマン散乱および赤外吸収の測定により Zr^{4+} 周りのアニオン配位環境を調べた。FをClで置換しても Zr^{4+} 周りのアニオン配位環境はほとんど変化を受けず、 Zr^{4+} は F^- のみにより配位されていることを明らかにした。

第6章では、第5章で取り扱ったガラスについてFをClで置換した時の Eu^{3+} 周りのアニオン配位環境を ^{151}Eu -メスバウアー分光、 Eu^{3+} 蛍光分光により調べた。 Eu^{3+} のアイソマーシフトはCl置換と共に増加することから、ClがEuに配位することを明らかにした。これに対応して Eu^{3+} の蛍光スペクトルの形状が変化することを明らかにした。

第7章では、 ZrF_4 - BaF_2 - EuF_3 系ガラスにおいてFのCl置換量が0%, 5%, 10%のガラスの構造、特にカチオン周りの局所構造を分子動力学シミュレーションにより調べた。 Zr^{4+} 周りに配位しているアニオンは F^- のみであり、その平均配位数はCl置換量には無関係に7.7であること、一方、 Eu^{3+} および Ba^{2+} の周りのアニオン配位はCl置換に伴い、Fの一部がClにより置き替わることを明らかにし、第5章および第6章での研究結果を裏付けると同時に、分子動力学法がガラス構造についての微視的知見を得るには有力であることを示した。

第8章では、酸化フッ化物の SiO_2 - PbO - PbF_2 系ガラスおよび SiO_2 - PbF_2 系ビトロセラミックスにおけるアップコンバージョン蛍光について検討した。 SiO_2 - PbO - PbF_2 系ガラスについては、そのガラス化領域を決定し、 Er_2O_3 を添加したガラスでのアップコンバージョン蛍光特性の SiO_2 濃度依存性を明らかにする一方、 Eu_2O_3 を添加したガラスを作製し、 Er^{3+} の存在状態を考察した。 SiO_2 - Pb

F₂系ビトロセラミックスについても同様の実験を行った。なお、SiO₂をベースとする酸化フッ化物系でのアップコンバージョン蛍光の観測はこれが最初である。

結論では、以上の研究内容をまとめて総括している。

以上のように、本研究はフッ化ジルコニウム系ガラスと酸化フッ化ケイ素系ガラスについて、Er³⁺含有ガラスの波長上方変換蛍光（アップコンバージョン蛍光）およびEu³⁺含有ガラスの光物性と構造とを研究したものであり、希土類含有フッ化物ガラスの光物性とガラス組成やガラス構造との関係について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認められる。

よって、学位申請者高橋雅英は博士（理学）の学位を得る資格があると認める。