

博士論文

無容器法により作製した希土類ガレートガラスの
光物性および構造

吉本 幸平

目次

第 1 章 序論.....	1
1-1. 緒言.....	1
1-1-1. ガラスの定義.....	1
1-1-2. ガラスの形成.....	3
1-1-3. ガラスの光学的性質.....	5
1-1-4. ガラスの光学的応用.....	10
1-1-5. 無容器法.....	16
1-1-6. ガレートガラス.....	20
1-2. 課題および研究目的.....	22
1-3. 本論文の構成.....	24
参考文献.....	25
 第 2 章 La_2O_3 - Ga_2O_3 ガラスのガラス形成および光学的性質	30
2-1. 緒言.....	30
2-2. 実験方法.....	31
2-2-1. 試料作製およびガス浮遊炉の構成.....	31
2-2-2. 諸物性評価.....	32
2-3. 結果および考察.....	33
2-3-1. ガラス形成および熱的性質.....	33
2-3-2. 屈折率および分散.....	37
2-3-3. 分光透過スペクトル.....	39
2-3-4. ラマン散乱スペクトル.....	41
2-4. 結言.....	43
参考文献.....	43
 第 3 章 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 添加による La_2O_3 - Ga_2O_3 ガラスの光学特性制御.....	47

3-1. 緒言	47
3-2. 実験方法	48
3-2-1. 試料作製	48
3-2-2. 諸物性評価	48
3-3. 結果および考察	49
3-3-1. ガラス形成および熱的性質	49
3-3-2. 分光透過スペクトル	52
3-3-3. 屈折率および分散	54
3-3-4. 振動子モデルによる屈折率分散の解析	55
3-4. 結言	60
参考文献	61
 第 4 章 Er^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外蛍光特性	63
4-1. 緒言	63
4-2. 実験方法	65
4-2-1. 試料作製	65
4-2-2. 基礎物性評価	65
4-2-3. 蛍光特性評価	65
4-3. 結果および考察	66
4-3-1. 吸収スペクトルおよび基礎物性	66
4-3-2. Judd-Ofelt 解析	69
4-3-3. 蛍光スペクトルおよび蛍光寿命	73
4-3-4. 誘導放出断面積および利得係数	79
4-4. 結言	81
参考文献	81
 第 5 章 Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの可視蛍光特性	84
5-1. 緒言	84
5-2. 実験方法	85
5-2-1. 試料作製	85

5-2-2. 基礎物性評価.....	85
5-2-3. 蛍光特性評価.....	86
5-3. 結果および考察.....	86
5-3-1. 基礎物性.....	86
5-3-2. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル.....	87
5-3-3. 蛍光寿命.....	91
5-3-4. Judd-Ofelt 解析.....	93
5-3-5. 濃度消光機構.....	94
5-4. 結言.....	98
参考文献.....	99
 第 6 章 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造および振動特性.....	102
6-1. 緒言.....	102
6-2. 実験手法.....	103
6-2-1. 試料作製.....	103
6-2-2. 核磁気共鳴分光.....	103
6-2-3. 回折実験.....	103
6-3. 計算手法.....	104
6-3-1. 分子動力学シミュレーション.....	104
6-3-2. 振動状態密度の計算.....	106
6-4. 結果および考察.....	108
6-4-1. ポテンシャルパラメータの決定.....	108
6-4-2. ^{71}Ga NMR スペクトル.....	110
6-4-3. 構造因子および全相関関数.....	111
6-4-4. 陽イオンと酸素イオンの結合状態.....	114
6-4-5. 振動状態密度.....	119
6-5. 結言.....	125
参考文献.....	125
 第 7 章 総括.....	128

研究業績	131
------------	-----

謝辞	138
----------	-----

第 1 章 序論

1-1. 緒言

1-1-1. ガラスの定義

古くから現代にいたるまで、ガラスは人類にとって極めて身近な材料である。ガラスの起源には諸説あるが、少なくとも紀元前 3500 年頃には、人類は既にガラスを手にしていたとされている[1]。ガラスは現在、我々の身近にある窓ガラスやカメラ、自動車のフロントガラスなどから、通信分野で使用されている光ファイバー、光学機器、電子部品に至るまで非常に多岐にわたる用途で用いられており、我々の生活に欠かせない材料となっている。このように、ガラスが工業的に広く利用される背景には、一般にガラスが以下の特徴を有することと深く関係している。

- 均質性が高く、等方的な材料を大量に得ることが比較的容易である。
- 機械的、化学的、熱的な耐久性に優れ、また気体や液体を透過させにくい。
- 結晶と比べて組成や物性の多様性が高い。
- 成分の微量添加が容易である。
- 粘度の温度変化を利用し、様々な形状へ成形することが可能である。
- 研削、研磨などの加工や、結晶化などの変質が可能である。

広い意味でのガラスの定義は、(1) 原子構造が X 線的に不規則な網目構造を有すること、(2) ガラス転移現象を示すこと、以上 2 つの条件を満たす無機固体であるとされる[2]。条件(1)の X 線的に不規則な網目構造を有するとは、原子配列が結晶のような長距離秩序を持たない、すなわち非晶質であることを意味する。Fig. 1-1 に、結晶とガラスにおける原子配列の模式図を示す。ガラスがこのような不規則な網目構造を持つとする説は、不規則網目構造説と呼ばれ、1932 年に Zachariasen[3]によって提唱されて以来、Warren[4]や Sun[5]など多くの研究者に支持され、今日に至っている。また、条件(2)のガラス転移現象とは、液体を冷却する過程において、過冷却液体からガラス固体に転移する際に熱膨張係数が変化する現象である (Fig. 1-2)。ガラス転移現象は、熱膨張係数の変化だけでなく、比熱が変化する現象としても

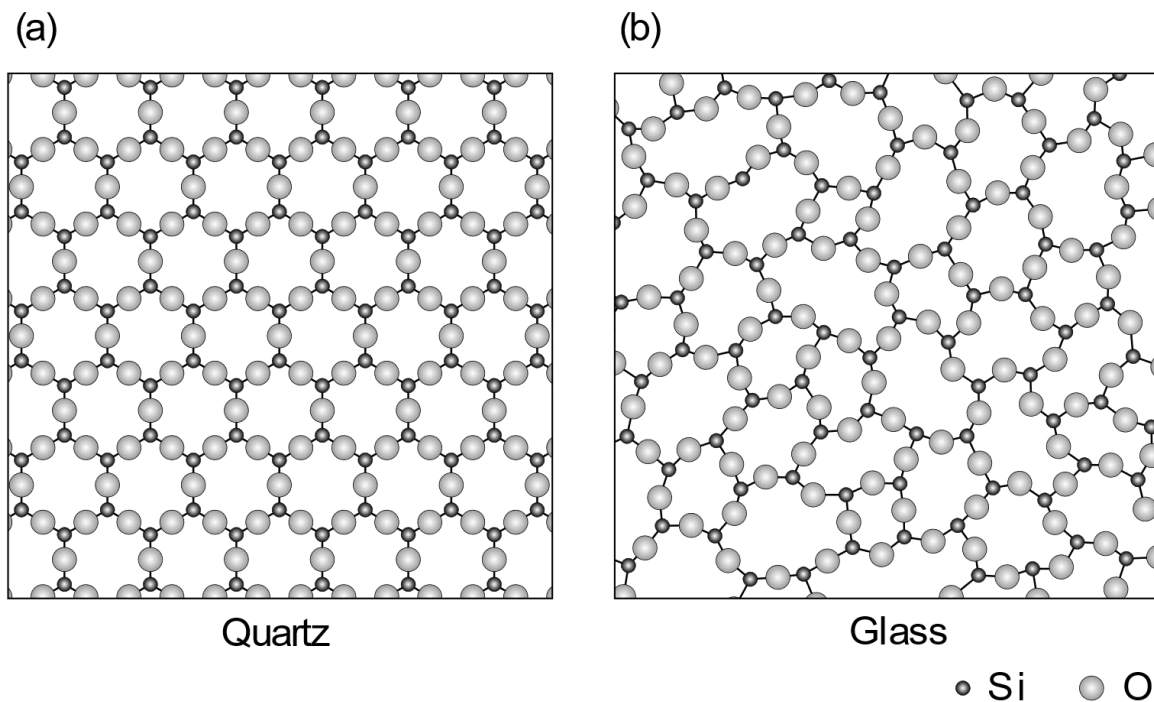


Fig. 1-1. Two-dimentional schematic structure of (a) crystalline SiO_2 (quartz) and (b) SiO_2 glass (Figure was created based on Ref. [3]).

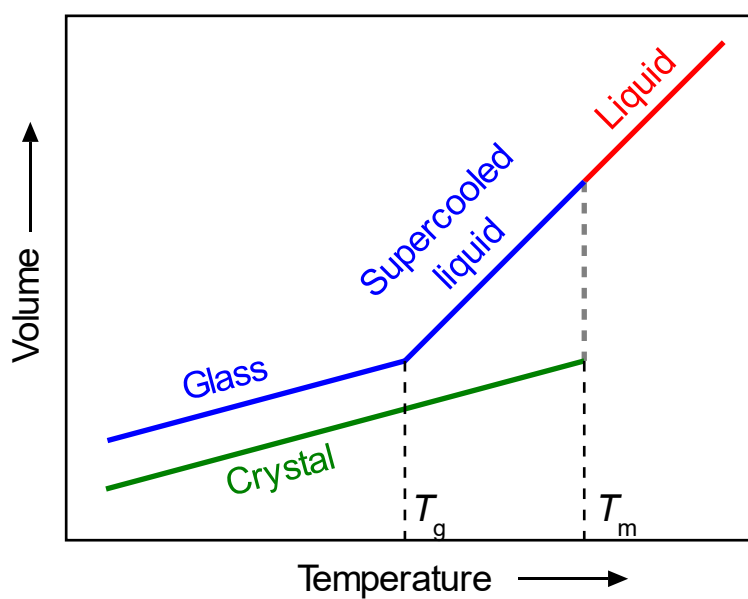


Fig. 1-2. Schematic diagram showing the volume change as a function of temperature during glass formation and crystallization.

観測される。ガラス転移温度 T_g は融点 T_m の $2/3$ に近く、また T_g ではガラスの組成に関わらず粘度が 10^{13} Poise に近い値をとることが知られている[6]。すなわち、非晶質固体の中でも特

にガラス転移現象を示す固体のみがガラスと定義される。

1-1-2. ガラスの形成

ガラスを得るための方法としては、熔融急冷法が一般的である。熔融急冷法は、るつぼ等の容器を用いて原料を高温で熔解し、金型等に流し出して冷却・固化することでガラスを製作する手法である。しかし、 T_g – T_m の温度範囲では原子の再配列が容易となるため、結晶への相転移が可能となる。過冷却液体から結晶が析出する場合には、最初に結晶核が生成し、その核から結晶の成長が進行する。すなわち、融液を冷却してガラスを得る場合には、原子の再配列が実施的にほとんど凍結される T_g 以下の温度まで、原子が再配列する時間スケールよりも早い速度で冷却することが必要となる。過冷却液体からの結晶化速度は物質や組成によって異なるため、液体を急冷した際に結晶が析出しない最低の冷却速度、すなわち臨界冷却速度もまた物質や組成により大きく異なる。例えばケイ酸アルカリ系において、アルカリ含有量が 40 mol% の融液をガラス化させるためには、 Li_2O – SiO_2 系では 100°C/s 以上の冷却速度が必要であるのに対し、 Na_2O – SiO_2 系では 1°C/s 程度、 Li_2O – SiO_2 系では 0.01°C/s 程度の冷却速度でガラスが得られるとされる[7]。

1932 年、Zachariasen は、ある物質がガラス化するためには、不規則構造になっても内部エネルギーが結晶と大きく変わらないこと、および、構造単位が連結して 3 次元の連続網目を形成することが必要であると考え、酸化物のガラス形成条件として以下を挙げた[3]。

- 陽イオンの酸素配位数は 3 または 4 でなければならない。
- 1 個の酸素イオンは 3 個以上の陽イオンと結合しない。
- 陽イオンを中心とした酸素配位多面体は、互いに頂点共有のみを形成し、稜や面を共有しない。
- 酸素配位多面体は少なくともそれぞれ 3 つの頂点で結合している。

上記条件を満足する単一酸化物としては、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 As_2O_3 などが該当する。実際に、これらは急冷せずとも単独でガラスを形成することに加え、多成分系においてもガラス中で骨格構造を形成し、ガラスを安定化させる。Sun は、酸化物の解離エネルギーから陽イオンと酸素イオン間の単結合強度を求め、それに基づいて各酸化物のガラス形成に対する寄与の違いから、網目形成酸化物、中間酸化物、修飾酸化物に分類した[5] (Table 1-1)。網目

Table 1-1. Calculated bond strength of oxide components [5].

		Dissociation energy (kcal/mol)	Coordination number	Single-bond strength (kcal)
Network-formers	$\text{BO}_{3/2}$	356	3	119
	SiO_2	424	4	106
	GeO_2	431	4	108
	$\text{PO}_{5/2}$	442	4	88–111
Intermediates	BeO	250	4	63
	$\text{AlO}_{3/2}$	317–402	6	53–67
	TiO_2	435	6	73
	ZrO_2	485	8	61
Modifiers	$\text{GaO}_{3/2}$	267	6	45
	$\text{LaO}_{3/2}$	406	7	58
	$\text{YO}_{3/2}$	399	8	50
	MgO	222	6	37
	CaO	257	8	32
	SrO	256	8	32
	BaO	260	8	33
	ZnO	144	4	36
	$\text{LiO}_{1/2}$	144	4	36
	$\text{NaO}_{1/2}$	120	6	20
	$\text{KO}_{1/2}$	115	9	13

形成酸化物は、単結合強度が大きく配位数が小さいため、3、4 配位の多面体が 3 次元網目構造を形成しやすい。一方修飾酸化物は、単結合強度が小さく酸素配位数が大きいという特徴がある。このため、修飾酸化物は網目形成酸化物が形成するネットワーク構造の間に陽イオンが入り、ネットワーク構造の一部を切断することによってガラスの性質を大きく変化させる。中間酸化物は、網目酸化物と修飾酸化物の中間的な性質を有している。基本的に、中間酸化物は単一成分ではガラスを形成しないが、多成分系においては網目構造の形成に寄与したり、網目構造を修飾する働きをする。

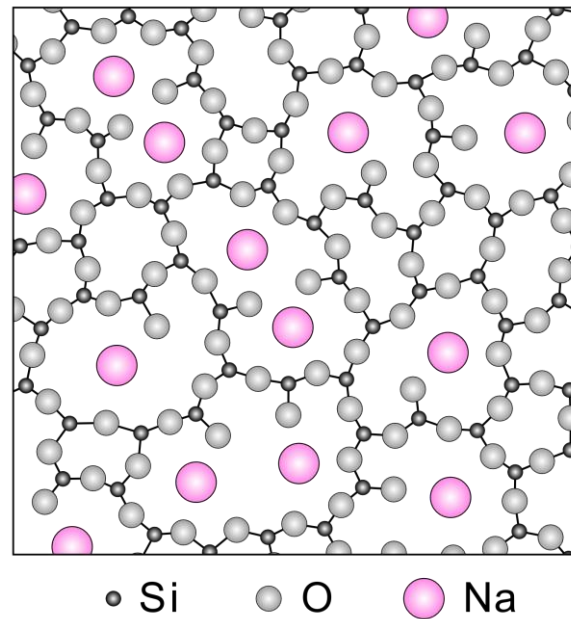


Fig. 1-3. Two-dimentional schematic structure of sodium silicate glass (Figure was created based on Ref. [8]).

Fig. 1-3 に、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ガラスにおける原子配列の模式図を示す。 SiO_4 四面体が互いに頂点共有することによって 3 次元網目構造を形成し (Fig. 1-3 は 2 次元描写であるが、実際の 3 次元構造では各 Si 原子に 4 つの酸素原子が結合している)、修飾イオンである Na^+ が網目構造の一部を切断している。ここで、2 個の Si 原子と結合を形成している酸素は架橋酸素と呼ばれる。純粋な SiO_2 ガラスでは、理想的には酸素原子は全て架橋酸素として存在している。これに、 Na^+ イオンが加わることによって架橋構造が切断され、1 個の Si 原子のみと結合を形成する非架橋酸素が生成される。このような架橋構造の切断によって、ガラスの粘性や T_g は低下する。また、非架橋酸素は 1 つの Si 原子のみと共有結合を形成しているため、一般に最外殻の電子密度は架橋酸素と比べて大きくなる。すなわち、非架橋酸素の生成によってガラスの屈折率は上昇する傾向がある。このように、主にガラスの安定化に寄与する網目形成酸化物と、物性に影響を与える修飾酸化物や中間酸化物を複合的に含有させることによって、極めて多様な性質を実現できる。これが、結晶にはないガラスの大きな特徴の一つである。

1-1-3. ガラスの光学的性質

物質と光における基本的な相互作用は、光の透過、吸収、散乱、反射、屈折、蛍光などが挙げられる。ここでは、ガラスの光物性を扱う際に特に重要となる(1) 光の透過・吸収、(2) 光

の屈折、および(3) 蛍光について概説する。

1-1-3-1. 光の透過・吸収

ガラスには多結晶材料のような粒界がなく、光学的に高い均質性を得ることができるため、光に対する透過性が優れている。Fig. 1-4 に示すように、ガラスを含めた誘電体の多くは、紫外領域と赤外領域において大きな吸収を持つが、その間の波長領域では吸収を示さず透明である。一般に紫外領域の光吸収は、価電子帯から伝導帯への電子励起に起因する。価電子帯は主に陰イオンの満たされた最外殻電子軌道から、伝導帯は陽イオンの空軌道からなる。電子励起に必要なエネルギー、すなわちバンドギャップエネルギーは物質によって大きく異なり、バンドギャップエネルギーの大きい材料ほど紫外吸収端はより短波長領域に位置する。尚、紫外領域の吸収端付近における光吸収は、以下の Urbach 則[9]に従う。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\sigma \frac{E - E_0}{kT}\right) \quad (1-1)$$

ここで、 E は光のエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は励起子と格子との相互作用の強さの指標となる Steepness 因子、 α_0 および E_0 は定数である。

一方、赤外領域における光吸収は、原子の振動励起によって引き起こされる。ここで、ガ

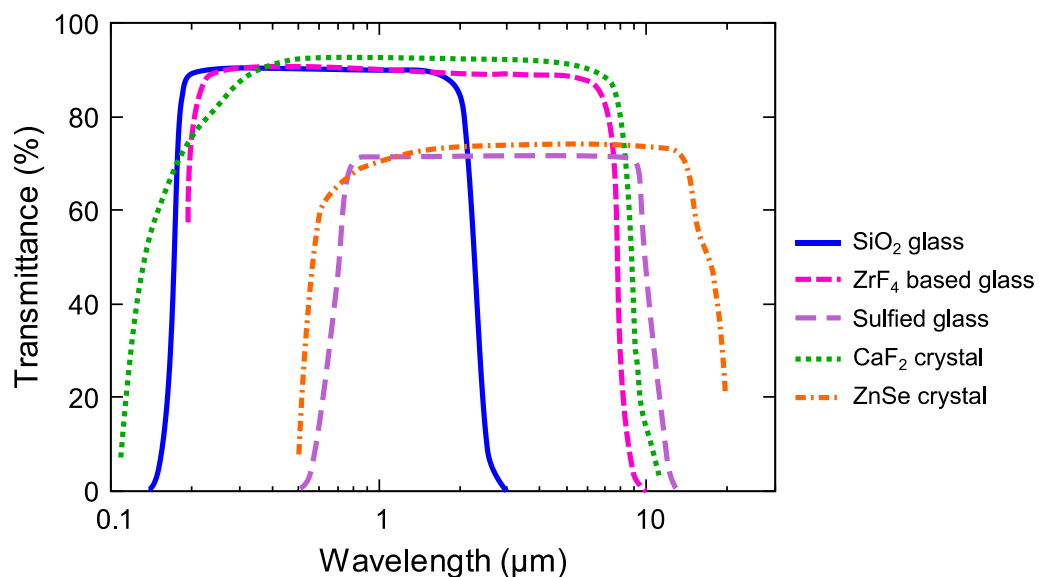


Fig. 1-4. Transmission spectra of various glasses and single crystals (Figure was created based on Ref. [10]).

Table 1-2. Approximate maximum stretching vibration energy of various glasses [11].

Glass system	Bond	Vibration energy (cm ⁻¹)
Borate	B–O	1400
Phosphate	P–O	1200
Silicate	Si–O	1100
Germanate	Ge–O	900
Tellurite	Te–O	700
ZrF ₄ -base	Zr–F	500
Sulfide	Metal–S	350
ZnCl ₂ -base	Zn–Cl	300

ラスのイオン間結合を調和振動子で近似した場合、その振動数 ν は次式であらわされる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-2)$$

ここで、 k は力の定数、 μ は振動子の換算質量である。すなわち、ガラスを構成する陽イオンと陰イオン間の結合強度が大きく、また換算質量が小さいほど、その振動エネルギーは大きくなる。Table 1-2 に、種々のガラス組成系における最大伸縮振動エネルギーを例示する。典型的な網目形成酸化物である SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ などは、いずれも最大伸縮振動エネルギーが大きく、それらを主成分として含有するガラスは、いずれも赤外吸収端が 3–4 μm に位置している[11]。Sun の分類における網目形成酸化物は、いずれも陽イオン–酸素イオン間の単結合強度が大きいため、伸縮振動のエネルギーが大きく、赤外吸収端が短波長領域に位置する傾向がある。この調和振動子近似は非常に単純化したモデルであり、実際の赤外吸収端は伸縮振動の他にも変角振動や横揺れ振動など複数のモードが励起される多フォノン吸収によって決定されるが、概ね Table 1-2 の順に長波長側にシフトする傾向がある。

1-1-3-2. 光の屈折

ガラスを含む種々の物質における光の屈折は、その物質を構成する電子と光の相互作用によって生じる。すなわち、物質の屈折率はその物質の電子状態や構造に強く依存する。電子は自身が束縛されている原子核と比べて十分に軽いため、可視光における屈折率を扱うには、

Table 1-3. Electronic polarizabilities of various ions [12].

	$\alpha_i (\text{\AA}^3)$		$\alpha_i (\text{\AA}^3)$		$\alpha_i (\text{\AA}^3)$
Li ⁺	0.03	Ba ²⁺	2.5	Pb ²⁺	4.9
Na ⁺	0.41	Zn ²⁺	0.8	F ⁻	0.64
K ⁺	1.33	Ag ⁺	2.4	Cl ⁻	2.96
Rb ⁺	1.98	Cu ⁺	1.6	Br ⁻	4.16
Cs ⁺	3.34	Cd ²⁺	1.8	I ⁻	6.43
Ca ²⁺	1.1	Ge ⁴⁺	1	O ²⁻	0.5–3.2
Sr ²⁺	1.6	Sn ⁴⁺	3.4	S ²⁻	4.8–5.9

光、すなわち電磁波による電場変化に対する電子の応答のみを考慮すればよい。ガラスをイオンの集合体とみなした場合、その屈折率 n は、それぞれのイオン i における単位体積あたりの数密度 N_i と電子分極率 α_i から以下の Lorentz-Lorenz の式であらわされる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1-3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。すなわち、分極率の高いイオンを密に充填した物質ほど、その屈折率は高くなる。ガラスを構成する種々のイオン分極率を Table 1-3 に示す。一般に、原子番号が大きく多くの電子を有する原子や、陰イオンの電子分極率は大きい傾向がある。

また、同一の物質であってもその屈折率は光の波長に対して変化する。これを分散と呼ぶ。Fig. 1-5 に、石英ガラスや光学ガラスにおける屈折率分散を例示する。ここで、電気双極子を調和振動子とみなす Lorentz 型振動子モデルを用いると、屈折率と電場変化の振動数には以下の関係が成り立つ[13]。

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (1-4)$$

ここで、 N は電子数密度、 e は電荷素量、 m は電子質量、 f_i は振動子 i の振動子強度、 ω_i は振動子 i の固有角振動数、 ω は光の角振動数である。前述のように、ガラスにおける電子遷移は紫外領域で生じるため、可視光では短波長であるほどその角振動数は ω_i に近づく。その結果、通常物質では、Fig. 1-5 のように短波長の光ほど屈折率は上昇し、反対に長波長の光ほど屈折率は低下する。また、屈折率の値や分散曲線の形状は、遷移に寄与する電子の密度や固有

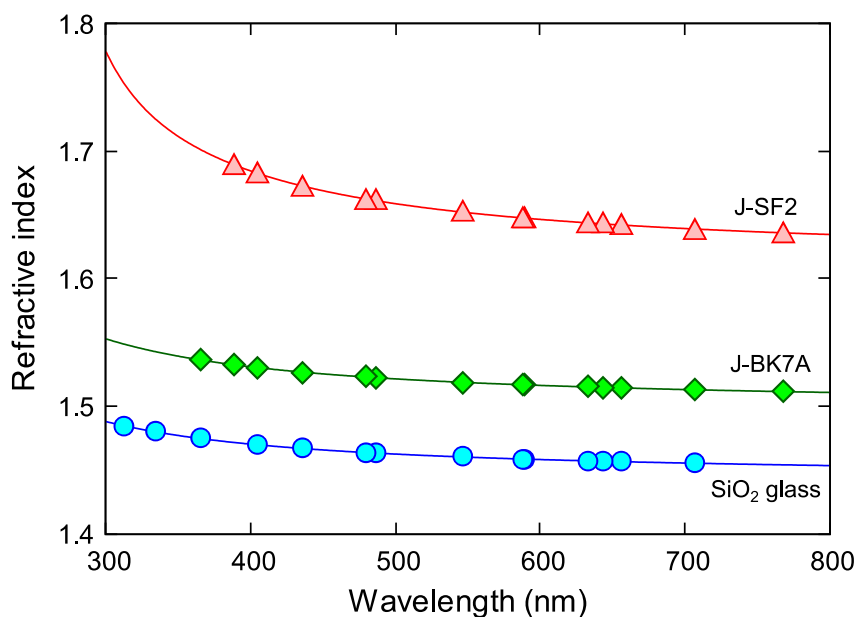


Fig. 1-5. Wavelength dispersion of refractive index in (a) SiO₂ glass (Nikon NIFS-V) [14], and optical glasses [15] (b) J-BK7A and (c) J-SF2. The open symbols are the measured values and the solid lines are the calculated dispersion curves (Figure was created based on Ref. [16]).

振動数の位置などによって多様に変化する。

1-1-3-3. 蛍光

通常、原子内部にある電子は、最も安定な軌道（基底状態）に存在している。基底状態の原子に外部から何らかの形でエネルギーが供与されると、電子の一部が励起され、よりエネルギーの高い軌道へと遷移する（励起状態）。励起状態にある原子は、ある緩和時間を経て元の基底状態へと緩和し、その際に励起準位と基底準位のエネルギー差に相当する光子を放出する。これが、蛍光が発生する原理である。すなわち、蛍光は吸収の逆過程であるともいえる。一方、励起状態にある原子から電子スピンの項間交差が生じ、励起三重項状態を経た後に光エネルギーを放出して基底状態に戻る現象があり、これを燐光と呼んで区別する場合もある。蛍光における緩和時間は、一般にナノ秒からマイクロ秒程度であるのに対し、燐光では緩和の際に電子スピンの変化を伴うため、緩和時間がミリ秒以上と長くなる場合が多い。

ここで、Fig. 1-6 に示すように、基底準位と励起準位のみからなる 2 準位系モデルを考える。基底状態にある 2 準位系へその励起エネルギーに相当する光が入射すると、光が吸収されて電子が励起準位へと遷移する。この励起状態において、電子はある緩和時間を経た後、再度

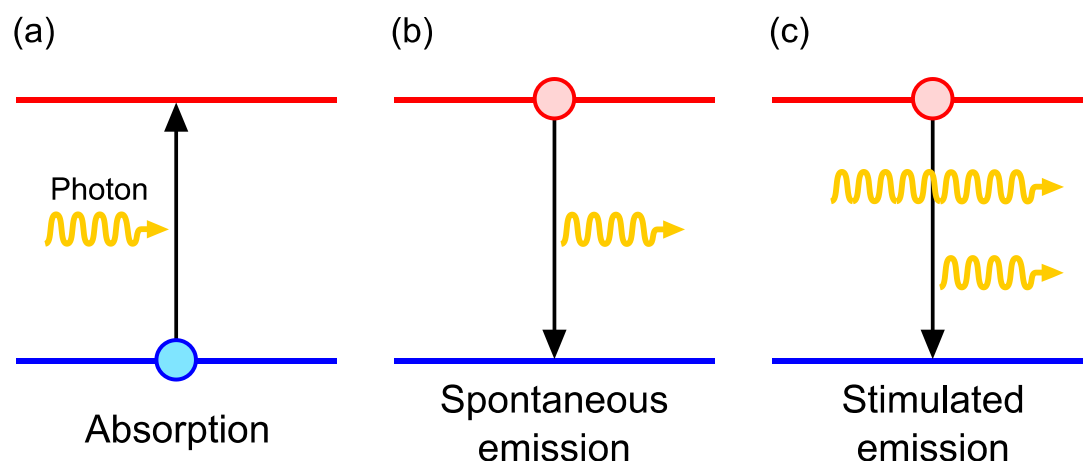


Fig. 1-6. The three basic transition processes between two energy levels: (a) absorption, (b) spontaneous emission, and (c) stimulated emission.

光を放出して下準位へと緩和する。これを自然放出と呼ぶ。一方、既に励起状態にある電子が入射光に刺激され、輻射的に緩和を生じる現象を誘導放出と呼ぶ。自然放出では、媒質中の各イオンがランダムな位相で光を放出するため、その光はインコヒーレントであるのに対し、誘導放出によって放出される光は位相の揃ったコヒーレント光であり、入射光の進行に伴い光強度が増幅されるという特徴がある。この誘導放出と光共振器を組み合わせることにより、単色性、高強度、指向性、収束性に優れた光を取り出すことができる。これが、レーザー発振の原理である。熱平衡状態にある媒質中では、電子の分布はボルツマン分布に従うため、下準位の電子の占有率が上準位を上回ることはなく、誘導放出よりも吸光のほうが起こりやすい。誘導放出を優先的に起こすためには、上準位と下準位との間に電子の反転分布を形成する必要があり、その場合に限り、誘導放出を利用して光を増幅させることが可能になる。

1-1-4. ガラスの光学的応用

ガラスの代表的な光学的用途として、レンズやプリズムなどに利用される光学ガラスや、希土類イオンを発光中心として付活したガラス蛍光体などが挙げられる。以下、それらの特徴、背景および課題について概説する。

1-1-4-1. 光学ガラス

多くのガラスは可視光波長域において透明であり、組成を調整することによって多様な屈折率、分散特性を実現することができる。加えて、光学的に等方かつ均質であり、製造の大規模化も結晶と比べると容易であるため、レンズやプリズムなどの光学材料として利用されている。このように、光学材料として屈折率、透過率、内部品質などを高い品質水準で保証されたガラスを、光学ガラスと呼ぶ。光学ガラスは、デジタルカメラや顕微鏡などの撮像光学系を中心とし、それらを構成するレンズやプリズム、窓材などに用いられており、近年の情報機器、精密機器などの発展に大きく貢献している[17]。現在、屈折率や透過率など異なる光学的性質を有する光学ガラスが、各ガラスメーカーからそれぞれ 100 種類程度リリースされているが、光学機器製品の小型化、高画質化に対する要求は年々拡大しており、CMOS 素子の高性能化や、レンズ成型技術の高精度化などに加え、光学ガラスの高性能化、ラインナップ拡大が強く求められている。

光学材料における分散は、屈折光学系における色収差をもたらし、光学性能を低下させる要因となる。通常、この色収差に加え、球面収差や像面収差などの単色収差（ザイデル収差）をいかに低減できるかによって、光学系の性能が左右される。Fig. 1-7 に示すように、高屈折率低分散を有する凸レンズと、低屈折率高分散を有する凹レンズを互いに張り合わせることで、色収差を低減することが可能となる[18]。ここで、凸レンズに用いるガラスが低分散であるほどレンズの色収差が低減でき、また、高屈折率であるほどレンズの曲率を小さくすることができるため、ザイデル収差の低減や光学系の小型軽量化が実現できる。上記の理由

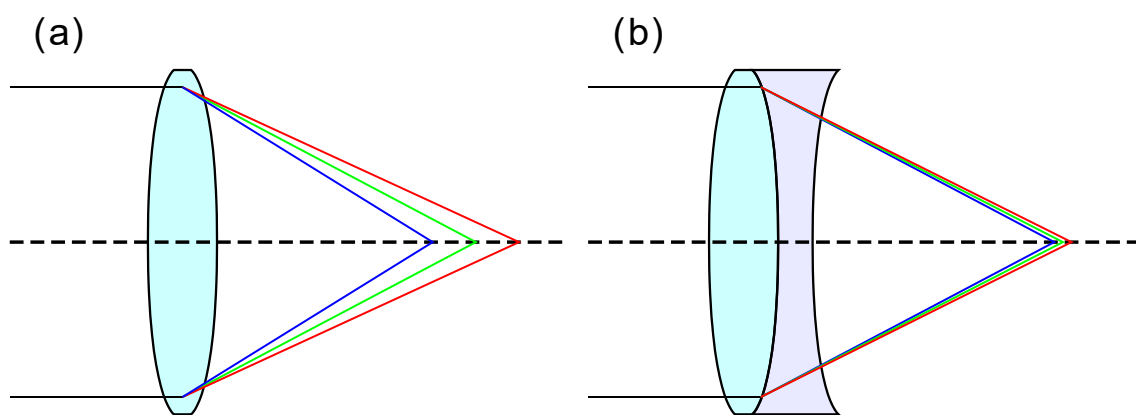


Fig. 1-7. The schematic diagram of chromatic aberration correction. Although chromatic aberration inevitably occurs with (a) a single lens, it can be corrected with (b) a combination of a convex lens with a high refractive index and low dispersion and a concave lens with a low refractive index and high dispersion.

から、高屈折率低分散ガラスは、光学系の性能向上という目的において特に重要である。

Fig. 1-8 に、種々の典型的なガラス組成における屈折率分散特性を示す。Fig. 1-8 の縦軸は、587.6 nm (He d 線) における屈折率 n_d 、横軸は $v_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$ としてあらわされるアッペ数である。ここで、 n_F 、 n_C はそれぞれ 486.1 nm (H₂F 線)、656.3 nm (H₂C 線) における屈折率である。アッペ数は分散の逆数に相当し、高分散ほどアッペ数は小さく、反対に低分散ほどアッペ数は大きな値をとる。Fig. 1-8 から、屈折率とアッペ数の関係にはトレードオフ性、すなわち、高屈折率ガラスほど低アッペ数になる傾向があることがわかる。これは、高屈折率と低分散性を同時に実現することが容易でないことを意味している。

単純にガラスの高屈折率化を目的とするのであれば、PbO や Bi₂O₃、TeO₂ などの p ブロック重金属酸化物を多量に含有させることで、非常に高い屈折率を実現することができる。これは Pb²⁺、Bi³⁺、Te⁴⁺ など重金属イオンの 6s² 電子に基づく高い分極率を利用したものであるが、これらの p ブロック重金属イオンは s → p 遷移による強い光吸収を可視短波長領域に有しているため、ガラスが黄色もしくは橙色に着色してしまうという問題を伴う[13,19]。また、電子遷移の固有共鳴波長も長波長領域に位置するため、ガラスの分散も非常に大きくなる。従って、高屈折率低分散ガラスの開発には、このような p ブロック重金属元素に頼らずに高屈折率化を図る必要がある。

La₂O₃ をはじめとする希土類酸化物は、ガラスの屈折率上昇に有用な成分であるが、電子遷移に伴う固有吸収が p ブロック重金属酸化物と比べて短波長領域に位置しており、比較的低分散性も維持することができる。したがって、高屈折率低分散ガラスの実現には、希土類酸化物の含有量を高めることが重要である。高屈折率低分散ガラスの開発は、1880 年代の Schott、Abbe による BaO–B₂O₃–SiO₂ ガラスの開発が始まりとされる。その後、1930 年代に Morey は SiO₂ を主成分とせずともガラス形成が可能であるということを示したうえで、La₂O₃ や B₂O₃ を多量に含有したガラスが、優れた高屈折率低分散性を有することを示した[20]。Morey はさらに第二次大戦中の 1940 年代に至るまで、多くの希土類含有高屈折率低分散ガラスを作製した。これらの材料は、アメリカの Eastman Kodak 社の特許としても報告された。

しかしながら、希土類を多量に含有するガラスは熔融温度が高く結晶化しやすいため、高屈折率低分散ガラスの開発は容易ではない。現在に至るまでに様々な組成が検討され、高屈折率低分散ガラスの開発が進められてきたが、高屈折率化と低分散化のトレードオフの問題は依然として残されており、近年の光学機器の小型化、高性能化のニーズに応えるためには、高屈折率低分散ガラスの性能向上が不可欠である。

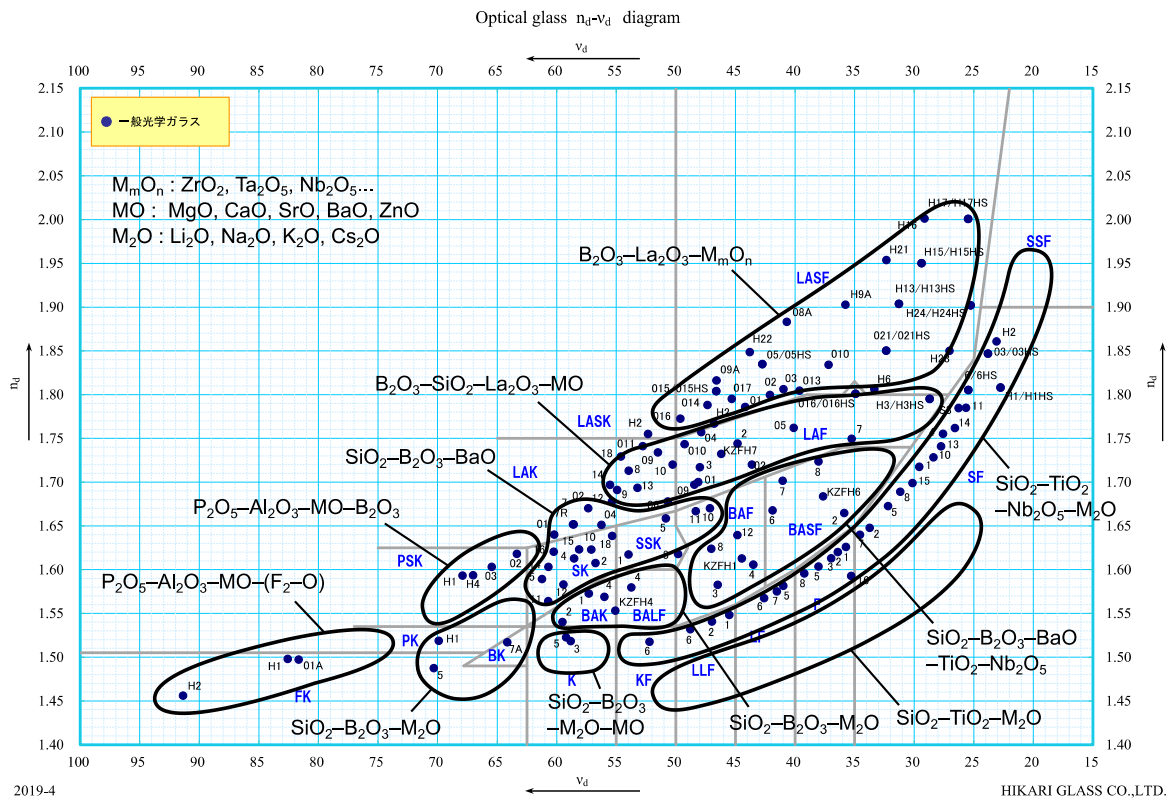


Fig. 1-8. Correlation between refractive index n_d and Abbe number v_d in typical glass compositions (Figure was cited from Ref. [15] and partially modified).

1-1-4-2. ガラス蛍光体

ガラス蛍光体の多くは、母材となるガラスへ発光中心となる希土類イオン (Fig. 1-9[21]) を付活することによって所望の蛍光特性を得ている。希土類元素は、原子番号 57 番の La から 71 番の Lu の 15 の元素に加え、21 番の Sc と 39 番の Y を加えた元素群の総称である。3 価希土類イオンの最外殻電子配置は全て s^2p^6 型であり、このため化学的性質はいずれもよく類似している[22]。また、3 価希土類イオンのなかでも 4f 電子が不完全に充填された Ce^{3+} から Yb^{3+} では、4f 電子軌道間での遷移に起因した特徴的な蛍光特性を示す。それらの 3 価希土類イオンでは、4f 軌道が最外殻の $5s^25p^6$ 電子によって遮蔽されているため、d 族遷移元素と比較してイオン固有の吸収・発光の波長位置が配位子場の影響を受けにくい。そのため、吸収・発光線幅が狭く、発光強度の高い蛍光体が得られる。これらの特性から、希土類イオンを発光中心として付活したガラス蛍光体は、固体レーザーや波長変換材料などを中心に幅広い用途で利用されている。以下にガラス蛍光体の応用例を示す。

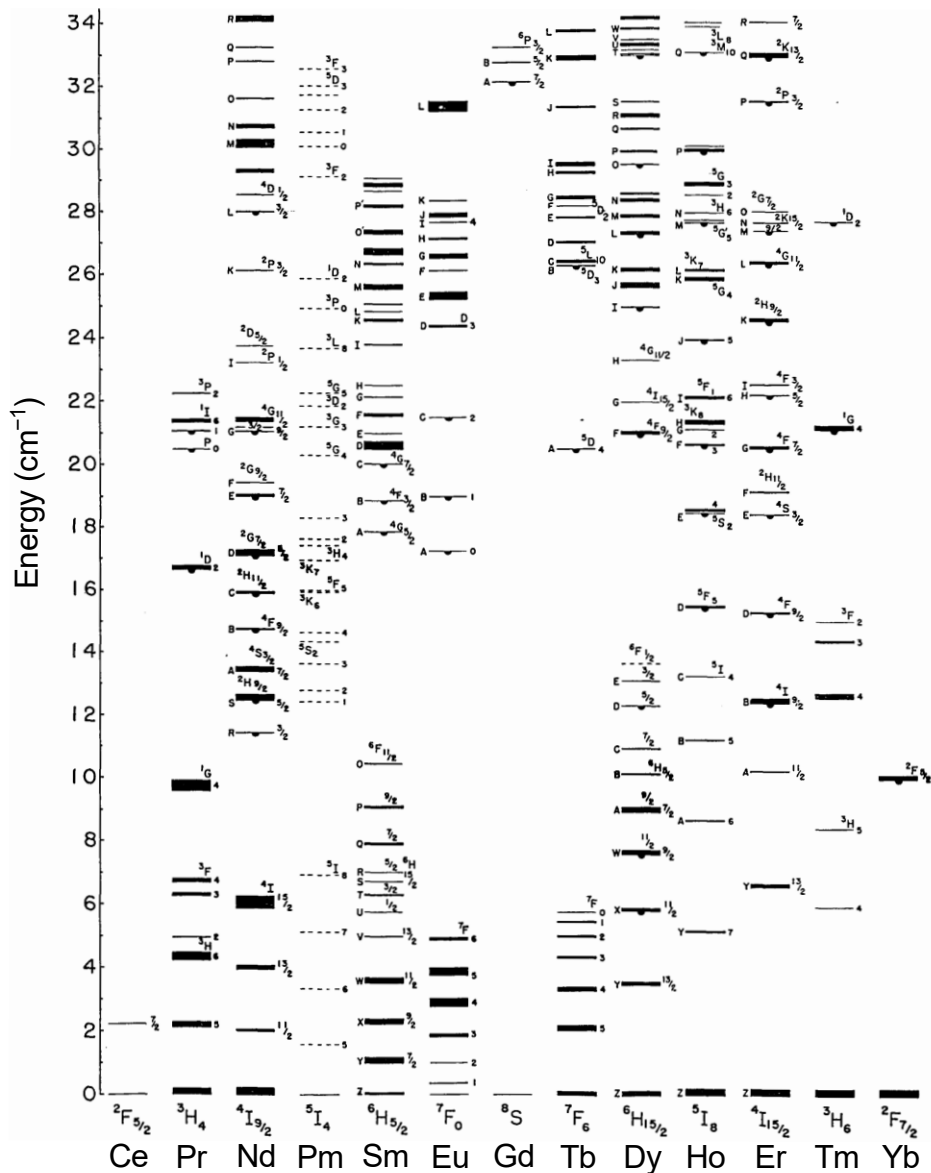


Fig. 1-9. Energy level diagram of rare earth ions (Figure was cited from Ref. [21] and partially modified).

(1) 固体レーザー

Nd^{3+} イオンを付活したガラスを媒質としたガラスレーザーは、大型で優れた品質の媒質を比較的安価に製造でき、大出力化も比較的容易であるため、核融合研究用の光源として有望視されている[23,24]。 Nd^{3+} イオンを付活したガラスは、結晶材料よりもスペクトル線幅が広く、誘導放出断面積が小さいため、寄生発振を生ずることなく大きなエネルギーを反転分布としてレーザー媒質中に蓄積することができる。この特徴により、 Nd^{3+} ガラスレーザーは、パ

ルス動作の大エネルギーおよび高ピークパワーレーザーとして適している。ガラスの媒質には、ケイ酸塩系ガラスやリン酸塩系ガラス、フッリン酸塩系ガラスなどが使用されるが、特に非線形屈折率が小さく、誘導放出断面積が大きいリン酸塩系ガラスが多く利用される[25]。また、 Er^{3+} イオンを付活したガラスも、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 帯で発振するアイセーフレーザーとして、レンジファインダー用レーザー[26]や、光通信用ファイバーの破断点検出用レーザー[27]などへの応用が期待されている。

一方、小型の医療用中赤外光源としてのガラスレーザーの検討も行われている。例えば、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 帯レーザーは、水による吸収が大きく生体軟組織への吸収長が約 $1\text{ }\mu\text{m}$ と短いため、高精細な切開など医療用メスへの応用が期待されている。この波長帯における最初の CW 発振は、 Er^{3+} イオンを付活したフッ化物ガラスファイバーを Ar^{+} イオンレーザー (476.5 nm) で励起することによって初めて実証された[28]。その後、 Er^{3+} イオンによる $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 帯のレーザー発振は、種々の改良による高出力化が検討され、 Er^{3+} イオンから Pr^{3+} イオンへのエネルギー移動[29]、 Er^{3+} イオンの高濃度化によるエネルギー移動[30]、 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($2.7\text{ }\mu\text{m}$) と ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($1.5\text{ }\mu\text{m}$) の同時発振 (カスケード発振) [31]などにより、反転分布形成を促進する方法が提案されている。

(2) 波長変換材料

近年、低エネルギーかつ長寿命といった特徴から、白色 LED が種々の照明に用いられることが一般化しつつある。白色 LED では、青色 LED と $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) などを含む蛍光体分散樹脂が波長変換素子として用いられている。 $\text{Ce}:\text{YAG}$ の黄色の蛍光と、青色 LED の透過光との混色によって、人間の目には白色光として視認される。しかし、樹脂材料を媒質として使用することは、耐熱性や耐水性が低く経時劣化が発生することや、蛍光体を樹脂中に均一に分散することが困難であり品質の安定性も低いなど、課題があった。そのため近年では、白色 LED 用の波長変換材としてガラスを利用する試みがなされている。

また、人間の目には視認できない不可視レーザー光の検出を目的とした用途にも蛍光ガラスが利用されている。YAGGLASS (住田光学ガラス製) は、 Yb^{3+} イオンと Er^{3+} イオンを $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--PbF}_2$ 系ガラスへ共添加し、熱処理を施した結晶化ガラスであり[32]、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ レーザーにおける波長 1064 nm の赤外光を検出する用途で市販されている。YAGGLASS では、 1064 nm の光を吸収して ${}^2F_{5/2}$ 準位に励起された Yb^{3+} イオンから、 Er^{3+} イオンへのエネルギー

ギー移動が生じる。この際、基底状態 ($^4I_{15/2}$) にある Er^{3+} イオンが、 $^4I_{11/2}$ 準位を経て $^4F_{7/2}$ 準位へと励起される際のアップコンバージョン蛍光を利用している。また、同社からは紫外光を可視光に変換するルミラス（住田光学ガラス製）もリリースされている。ルミラスには青、緑、赤と異なる発光色のラインナップがあり、それぞれ Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} イオンが酸フッ化物系または酸化物系のガラスへ付活されている[33]。

1-1-5. 無容器法

1-1-5-1. 核生成の理論

前述の熔融急冷法によってガラス化する組成系は、比較的ガラス形成能が高いものに限られる。その多くは、ガラス形成能を高めるために SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの網目形成酸化物を一定量含有する必要がある。ガラス形成能が十分でない組成では、融液の冷却過程において結晶が析出する。過冷却融液における結晶析出の理論を以下に説明する。古典的な核生成理論では、融液から結晶核が等方的に発生する均一核生成と、異相界面を起点として結晶核が発生する不均一核生成の 2 種類の結晶化過程を考える。

均質核生成では、融液から半径 r の球状の結晶相 N が発生することを仮定する (Fig. 1-10(a))。液相 L と結晶 N の単位体積あたりの自由エネルギーをそれぞれ G^L 、 G^N とすると、それらの差分である $\Delta G_V = (G^N - G^L)$ は、核生成の駆動力となる。このとき、系の自由エネルギーは $4/3\pi r^3 \Delta G_V$ だけ低下する。一方、結晶核が生じると、固液界面の形成により $4\pi r^2 \gamma$ だけ自由エネルギーが増加する。ここで、 γ は単位体積あたりの界面エネルギーである。したがって、過冷却液体 L 中に半径 r の結晶核 N が生成することによる自由エネルギーの増加分 ΔG_r は以下となる。

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (1-5)$$

この自由エネルギー変化 ΔG_r は、ある臨界核半径 r^* で極大値をとる (Fig. 1-10(b))。生成した結晶核が r^* より小さい場合、結晶核半径 r が増大すると自由エネルギーも増大するため、結晶核は収縮する。しかし、一旦 r^* より大きい結晶核が生成すると、 r が増大することによって自由エネルギーは低下するため、結晶核の成長が進行する。

一方、不均一核生成では、過冷却液体 L に接する固相 S 上に半径 r の結晶核 N が生成する

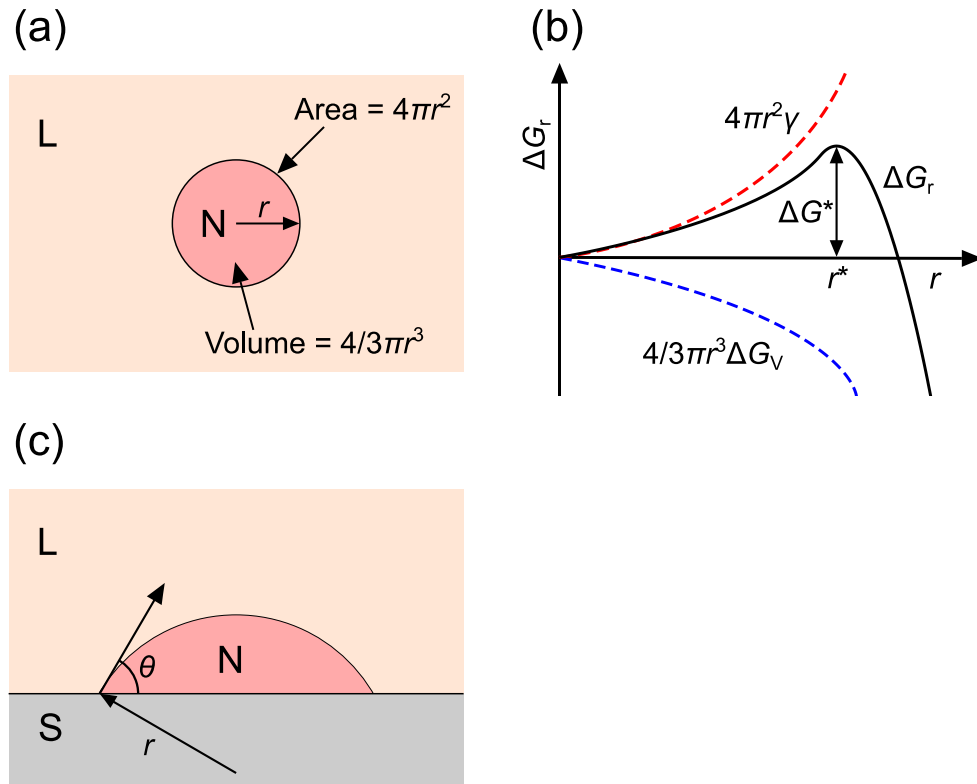


Fig. 1-10. (a) Schematic illustration of homogenous nucleation. (b) Free-energy change associated with homogeneous nucleation. (c) Schematic illustration of heterogenous nucleation.

状況を仮定する (Fig. 1-10(c))。その際の自由エネルギー変化は以下であらわされる。

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \frac{1}{4}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)\Delta G_r \quad (1-6)$$

ここで、 θ は結晶相 N と固相 S の接触角である。 $0 < \theta < \pi/2$ における $(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/4$ は 1 より小さく、 θ の単純増加関数である。したがって、結晶核 N と固相 S の接触角が小さい場合、 ΔG_{hetero} は均一核生成におけるギブスエネルギー変化と比べて大幅に小さくなる。これは、Fig. 1-10(b)における結晶成長のエネルギー障壁が低下することを意味している。したがって多くの場合、不均一核生成のほうが均一核生成よりもはるかに発生しやすい。るつぼや鋳型などの固相とガラス融液の界面は、熱力学的にも結晶析出が生じやすい状態であるといえる。

1-1-5-2. 無容器法の原理

無容器法は、文字通り容器を用いずに試料を熔解・冷却する手法であり、融液は一切の固相との接触が回避される (Fig. 1-11)。そのため、不均一核生成の発生を最大限抑制することができ、容器を用いた通常の熔解手法では実現できない高い過冷却度を得ることができる。無容器法の実験手法として、分散法、フラックス浸析法、浮遊法、ドロップチューブ法などが提案されている[34]。特に浮遊法は、その場観察が可能であること、無容器法の中でも比較的大型の試料が作製可能であること、原理的に熔解温度の制約が存在しないこと、熔解中の不純物の混入が極めて少ないこと、などの特徴から広く利用されており、無容器法という述語を生む土台にもなった実験手法である[35]。

浮遊法では、外部応力を加えて試料を浮上させ、レーザー照射や高周波誘導加熱などによって試料を非接触的に加熱・熔解する。そのためには、Fig. 1-12 に例示した種々の浮遊炉[36]を使用する。現在、静電力、ガス圧、音圧、電磁気力など、用途や目的に応じて外部応力を印加する方法が異なる浮遊炉が提案されている。

静電浮遊炉は、帯電させた試料とその周囲に配置した電極との間に働く静電力を利用する。静電力が試料に均一に作用するため、原理的に真球に近い試料形状が得られ、主に高融点金属の粘性や密度などの物性測定に用いられる。ただし、静電力のみではポテンシャルの安定点を形成することができないため、試料位置の制御には高速のフィードバック機構を設ける必要がある。さらに、放電を防ぐために装置内を真空（あるいは加圧）状態にする必要があるなど、その装置校正は煩雑になる[37]。

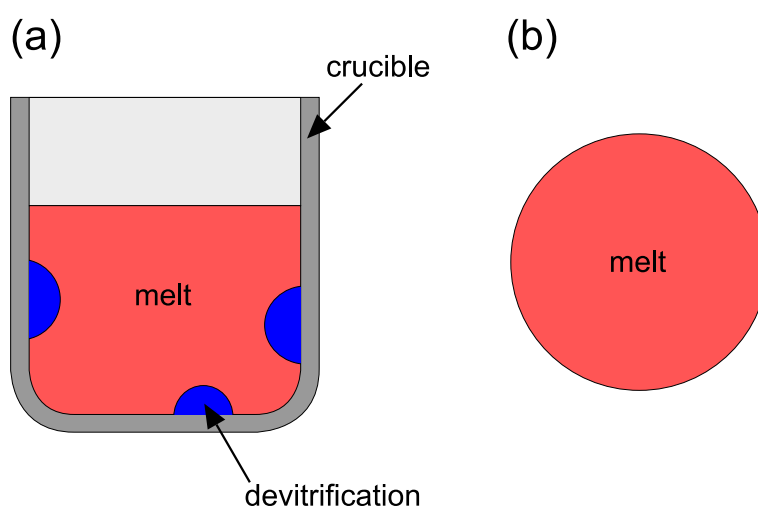


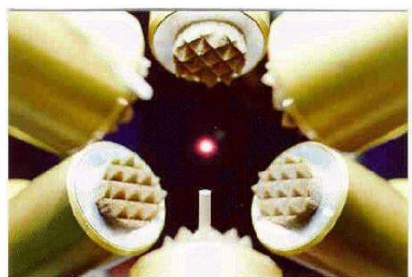
Fig. 1-11. Schematic illustration of (a) conventional melt quenching method using crucible and (b) containerless processing.



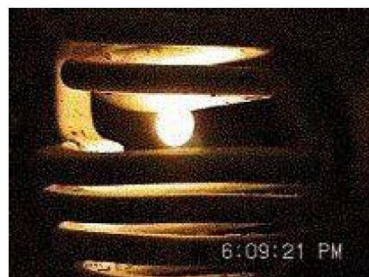
Electrostatic levitation furnace



Aerodynamic levitation furnace



Acoustic wave levitation furnace



Electromagnetic levitation furnace

Fig. 1-12. Various types of levitation furnace (Figure was cited from Ref. [36]).

ガス浮遊炉は、ノズルから噴出するガス流の差圧を利用して試料に浮力を与える。ノズルには円錐状の孔を設けた形状が多く用いられる。ガス流によってポテンシャルの安定点が形成されるため、位置制御が比較的容易である。また、開放系でも実験が可能であるため、装置構成が簡便で汎用性が高い。ガスの種類を変えることで雰囲気制御も比較的容易に行えるため、ガラスなどの非金属材料にも適用可能である[34]。

電磁浮遊炉は、コイルに高周波電流を流し、試料内に生じる誘導電流との相互作用によって生じるローレンツ力を浮上力として利用する。浮遊力が大きく、試料の位置制御も比較的容易であるため、浮遊法の中でも特に大きな試料を浮上させることが可能である。ただし、金属などの導電性物質への適用に限定される[34]。

音波浮遊炉は、トランスデューサーから発生する音圧により、試料を空中で捕捉する。ガス浮遊炉と同様、帯電性や導電性に依存せず、幅広い試料に適用が可能である[38]。音波が乱れると浮力が低下するため、高温融体の浮上にはガス浮遊によるアシストなどが必要となる。ガス浮遊が主に高温融体の浮上に利用されるのに対して、音波浮遊は主として水溶液や有機化合物などの物性計測を室温で実施する目的で使用される。

1-1-5-3. 無容器法によるガラスの先行研究

無容器法は、通常の熔融急冷法では得ることが難しいガラス組成の研究に利用されてきた。1992 年に、Gervais らが無容器法を用いて YAG 組成系でガラスが得られることを発見した[39]。その後、 Al_2O_3 系組成の融体およびガラスに関する研究では、その物性[40–43]や局所構造[44,45]、液相–液相相転移現象[46–49]などが注目された。2006 年には、Yu らがガス浮遊法によって強誘電体である BaTi_2O_5 のガラス化について報告した[50]。これは、網目形成酸化物を含有せず、チタン酸化物系強誘電組成のガラス化に成功した初めての例であり、その誘電特性や結晶化過程、局所構造[51]などに関心が集まった。その後、無色透明であるにもかかわらず 2.1 を超える高屈折率など、優れた光学特性を有することが明らかになり[52,53]、その光学特性も注目を集めた。さらに BaTi_2O_5 ガラスに続いて、 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ガラスの局所構造および屈折率についても報告がなされた[54,55]。上記の TiO_2 系ガラスでは、Ti の酸素配位数が主に 5 であり、 TiO_x 多面体が互いに稜共有を形成していることが明らかにされ、網目形成酸化物を含有した一般的なガラスとは本質的に異なる構造的特徴を有していることが示唆された。2010 年に、Masuno らにより La_2O_3 – Nb_2O_5 系ガラスがガス浮遊法によって作製され[56]、 BaTi_2O_5 ガラスと比較して高い熱的安定性や、優れた高屈折率低分散性および紫外透過率を有することが示された[57]。 BaTi_2O_5 および $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ガラスと同様に、 La_2O_3 – Nb_2O_5 系ガラスにおいても特異な Nb–O の 5 配位構造や稜共有構造が確認された[58]。その構造的特徴により、酸素イオンの充填密度が網目形成酸化物を含有した一般的なガラスと比べて大幅に高くなっており、高屈折率でありながら低分散性や優れた紫外透過性を維持していると考察された。最近では、低融点を示す WO_3 系ガラス[59]、特異な機械特性を示す新しい Al_2O_3 系ガラス[60,61]、高希土類含有 B_2O_3 系ガラス[62]、3 成分系への拡張[55,63]やフッ素の導入[64,65]による物性制御など、無容器法によるガラスの研究は多岐に発展している。

1-1-6. ガレートガラス

SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの典型的な網目形成酸化物は、いずれも屈折率が低くフォノンエネルギーが大きいという性質がある。このため、これらの網目形成酸化物をガラス中に多量に含有させた場合、ガラス形成が容易になる一方、光学的用途においては屈折率低下や多フォノン緩和損失の増大などの課題が伴う。そのため、 Al_2O_3 系、 Ga_2O_3 系、 TiO_2 系、 TeO_2 系、 Bi_2O_3 系など、典型的な網目形成酸化物を含有しないガラス組成の研究が行われている[66–71]。中でも Ga_2O_3 を主成分とするガレートガラスは、比較的ガラス形成範囲が広いことから、網目

形成酸化物を含有しない非従来型のガラス組成として注目されてきた。 Ga は周期律表において Al と同じ第 13 族元素に属し、その化学的性質には Al との類似点が多い。例えば、 Ga と Al はいずれも 3 価のイオン価数を取り、結晶やガラス中では酸素イオンと 4–6 配位多面体を形成する。また、 Ga_2O_3 は Al_2O_3 と同様、無色の酸化物である。一方、 Ga^{3+} のイオン半径は $0.47 \text{ \AA}$ (4 配位) であり、 Al^{3+} の $0.39 \text{ \AA}$ (4 配位) と比べてやや大きい[72]。また、 Ga_2O_3 は Al_2O_3 と比べて融点が低い、屈折率が高い、フォノンエネルギーが小さい、などの特徴がある。そのため、 Ga_2O_3 系は Al_2O_3 系と比べて比較的熔融温度が低く、そのガラス形成範囲も広い傾向がある[73]。ガレートガラスの物性としての特徴は、屈折率および非線形感受率が高く、フォノンエネルギーが小さいことが挙げられる。ガラスのフォノンエネルギーが小さいため、赤外領域の光透過性に優れ、また発光中心として希土類イオンを付活した場合に、多フォノン緩和による非輻射損失を低減することができる。

1957 年、Baynton らは約 20 mg の融液を急冷することによって、 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ 系においてガラスが得られることを発見した[74]。その後、1950–1970 年代にかけて 2 成分系ガレートガラスの研究が行われ、 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ 系[74,75]、 $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ 系[76]、 $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3$ 系[77]、 $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ 系[78]におけるガラス形成が確認された。これらの研究は主としてガラス形成そのものに関する内容であったが、1986 年に Dumbaugh が(PbO, CdO)- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを熔融急冷法によって作製し、高屈折率や優れた赤外透過性[79]を明らかにしたことにより、ガレートガラスの光学特性にも注目が集まることになる。その後、Kokubo らによって、($\text{R}_2\text{O, R'O}$)-(Ta_2O_5 [80]、 Nb_2O_5 [81]、 TiO_2 [73])- Ga_2O_3 系 (R : アルカリ金属元素、 R' : アルカリ土類金属元素) におけるガラス形成範囲、分光透過率が明らかにされた。また、 $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスが非常に高い屈折率および 3 次非線形感受率を有することが、Miyaji らによって示された[71]。

さらに、ガレートガラスは網目形成酸化物を含有しない非従来型の組成系として、その局所構造にも関心が集まった。Whichard と Day は、 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外スペクトルを評価し、 Ga^{3+} イオンは酸素イオンと 4 および 6 配位を形成していることを示した[82]。Zhong らは、 $\text{Cs}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて $^{69,71}\text{Ga}$ NMR を測定し、 Ga^{3+} イオンの酸素配位数は主に 4 であるが、 Ga/Cs 比が 3/7 以上の組成では一部の Ga^{3+} イオンが 6 配位を形成していることを確認した[83]。Miyaji らは、 $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける ^{71}Ga NMR 測定から、 Ga^{3+} イオンはほぼ 4 配位であることを示した[84]。Fukumi らは、 $66.7\text{CaO-33.3Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて X 線回折を取得し、 Ga^{3+} イオンの配位数はほぼ 4 であることを示した[85]。

一方で、希土類酸化物を修飾酸化物として含有したガレートガラスの研究事例を以下に述

べる。Yajima らは、 $3\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラス (Ln は希土類元素) を超急冷法によって作製し、そのガラス形成と熱物性について報告している[86]。また近年では、Wezka と Kidkhunthod らが無容器法を使用して $(\text{Nd}, \text{Pr})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガラスを合成し、X 線回折、広域 X 線吸収微細構造および分子動力学シミュレーションを用いた構造解析を行っている[87,88]。希土類酸化物は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物と比較してガラスの屈折率を高める効果が大きく、紫外吸収端も短波長側に位置しているため、優れた低分散性が期待される。しかし、希土類ガレートガラスに関する研究数は、上記のように他のガレートガラスと比較して圧倒的に少なく、その光学特性や局所構造の多くは未だ明らかにされていない。その理由として、希土類ガレート系は熔融温度が非常に高く、融液も結晶化しやすいため、ガラスを得ること自体が困難であるためと考えられる。

1-2. 課題および研究目的

近年の撮像光学機器および発光デバイスの発展に伴い、光学材料のさらなる性能向上が求められている。ガラスは結晶と並んで光学材料として広く利用されているが、既存のガラス材料から光学特性のさらなる飛躍を実現するためには、依然として多くの課題がある。本研究では、新規かつ優れた光学特性が期待される希土類ガレート系に注目した。以下に、ガラス材料の光学的利用における課題、および、希土類ガレートガラスの学術的課題を示し、各課題に対する本研究のアプローチを説明する。

課題 1 : 撮像光学系の収差補正、小型・軽量化のため、高屈折率低分散ガラスには高い需要がある。しかしながら、屈折率と分散のトレードオフ性により、高屈折率低分散ガラスの実現には依然として高いハードルがある。着色や高分散化を抑制しつつ、屈折率を高めるためには、希土類酸化物の含有量を高めることが有効であるが、希土類酸化物を多量に含有した組成は結晶化しやすく、従来の熔融急冷法ではガラスを得ることが困難であった。本研究では、無容器法を用いて $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスの作製を試み、屈折率、分散、分光透過率など各種光学特性の組成依存性について評価を実施した。

課題 2 : 希土類イオンを付活したガラス蛍光体は、現在様々な用途で応用・研究がなされてい

る。希土類イオンの蛍光特性を効果的に得るため、その母材には以下の特性が求められる。

- 光学的に透明かつ均質で欠陥が少なく、耐環境性に優れる。
- 希土類イオンの溶解量が高く、高い希土類イオン濃度でも濃度消光が生じにくい。
- 母材のフォノンエネルギーが小さく、多フォノン緩和による非輻射失活を生じにくい。
- 失活要因となる不純物濃度が低い。

酸化物ガラスは耐環境性に優れるが、多フォノン緩和による非輻射損失が大きく、希土類イオンの溶解性も低いため、高効率かつ高強度の蛍光を実現することは困難であった。すなわち、上記条件を満たす実用性の高いガラス材料は、筆者の知る限りでは未だ実現されていない。本研究では、異なる波長領域で蛍光を示す 2 種の希土類イオン (Er^{3+} 、 Eu^{3+}) を La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスへ付活し、それらの蛍光特性を評価した。 Er^{3+} イオンは、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移に伴う $2.7\ \mu\text{m}$ 帯の赤外蛍光を示し、特に医療・生体分野での光源への応用が期待されているが、多フォノン緩和や OH 基により失活しやすいことが大きな課題であった。一方、赤色蛍光を発する Eu^{3+} イオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1-4$) 遷移は、多フォノン緩和やイオン間交差緩和の影響を受けにくく、多くの可視蛍光用途で利用されている。しかし、ガラスに対する高濃度付活が困難であるため、高強度化に課題があった。

課題 3 : 希土類ガレート系は熔解温度が高く、結晶化しやすいことから、そのガラス形成に関する研究例は非常に少なく、ガラスの局所構造に至ってはその大部分が未だ明らかにされていない。本研究では、無容器法を用いて La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスの作製を試み、各種実験や分子動力学シミュレーションを相補的に用いることで、 La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスの局所構造解析を行った。

本研究において、ガラスの組成として La_2O_3 – Ga_2O_3 系に着目した理由を以下に述べる。 La_2O_3 と Ga_2O_3 は、いずれもバンドギャップエネルギーが大きい、フォノンエネルギーが小さい、屈折率が高いなどの特徴を有しており、上記課題へのアプローチとして有効であると考えられる。また、希土類酸化物である La_2O_3 は、高屈折率低分散性の実現に対して有効であることに加え、他の 3 価希土類イオンを発光中心として付活する際、その溶解度を高める効果も期待できる。このように、 La_2O_3 – Ga_2O_3 系は優れた光学特性が期待されるが、筆者の知る限りこの組成系に関するガラスの先行研究例は確認されていない。本研究では上記課題を鑑み、 La_2O_3 – Ga_2O_3 を基本組成とするガラスをガス浮遊法によって作製し、その光学特性や局所構造

の解明を目的とした。

1-3. 本論文の構成

本論文の構成は、本章（序論）を加えて以下の通りである。

第 2 章：本研究の基本組成となる 2 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスをガス浮遊法により合成し、ガラス形成範囲、熱的性質、光学的性質などの基本的性質を評価した。また、ラマン散乱スペクトルから、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造および振動特性について考察した。

第 3 章： $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける光学特性の制御を図るため、高屈折率酸化物である Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 をそれぞれ第 3 成分として添加した 3 成分系ガラスを作製し、光学特性の組成依存性を評価した。また、Lorentz 型振動子モデルを用いることで、ガラスの屈折率分散における制御因子について考察した。

第 4 章： $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの蛍光材料としての特性を明らかにするため、3 成分系 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを作製し、 Er^{3+} イオンの $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移に起因する $2.7\ \mu\text{m}$ 帯蛍光特性を評価した。Judd-Ofelt 理論に基づいた解析により、 Er^{3+} イオンの蛍光量子効率やエネルギー移動機構を考察し、 Er^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外蛍光材料としての有用性について論じた。

第 5 章：第 4 章において得た知見を元に、 Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを作製し、 Eu^{3+} イオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0\text{--}4$) 遷移に伴う赤色発光特性を評価した。Judd-Ofelt 解析から蛍光量子効率を算出し、他のガラス材料との比較を行うことで、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの可視蛍光材料としての有用性について検討した。 Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける濃度消光機構について、 Eu^{3+} イオンのエネルギー移動過程に基づいた考察を行った。

第 6 章： $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造を明らかにするため、ガラスの構造解析を実施した。複数の実験的手法と分子動力学シミュレーションを相補的に活用することで、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガ

ラスの構造モデルを構築した。構造モデルをもとにガラスの局所構造を評価するとともに、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの光学特性と構造の関係性について考察した。さらに、構造モデルから振動スペクトルを計算し、ラマン散乱スペクトルと振動モードの比較を行うことで、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける振動特性の構造的起源について論じた。

第 7 章：本研究を総括した。

参考文献

- [1] 葛良忠彦, 日本包装学会誌, **21**, 400 (2012).
- [2] 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, (1997), pp. 1–4.
- [3] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932).
- [4] B. E. Warren, Chem. Rev., **26**, 237 (1940).
- [5] K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., **30**, 277 (1947).
- [6] A. B. Bestul, Glastech. Ber., **32K**, VI/59 (1959).
- [7] 作花済夫, ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, (1983), pp. 27–30.
- [8] B. E. Warren and J. Biscob, J. Am. Ceram. Soc., **21**, 259 (1938).
- [9] F. Urbach, Phys. Rev., **92**, 1324 (1953).
- [10] 角野広平, NEW GLASS, **24**, 59 (2009).
- [11] A. J. Harrison, J. Am. Ceram. Soc., **30**, 362 (1947).
- [12] J. R. Tessman, A. H. Kahn, and W. Shockley, Phys. Rev., **92**, 890 (1953).
- [13] S. Fujino, H. Takebe, and K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1179 (1995).
- [14] 株式会社ニコン 合成石英ガラス (NIFS シリーズ) カタログ
<https://digital-sol.nikon.com/products/materials/sio2/> (date of access 2020/6/28)
- [15] 光ガラス株式会社 光学ガラスカタログ
<https://www.hikari-g.co.jp/products/catalog3.htm> (date of access 2020/6/28)
- [16] 井上博之, 化学と教育, **54**, 342 (2006).
- [17] H. Bach and N. Neuroth, eds., The Properties of Optical Glass, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1995).

- [18] P. Hartmann, R. Jedamzik, S. Reichel, and B. Schreder, *Appl. Opt.*, **49**, D157 (2010).
- [19] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2315 (1992).
- [20] 泉谷徹朗, セラミックス, **40**, 635 (2005).
- [21] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.*, **2**, 675 (1963).
- [22] 足立吟也, 尾崎哲也, 化学と教育, **48**, 587 (2000).
- [23] 浅原慶之, *NEW GLASS*, **3**, 56 (1989).
- [24] Y. Asahara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 903 (1991).
- [25] 泉谷徹郎, 光学ガラスとレーザーガラス, 日刊工業新聞社, (1998), pp. 105–147.
- [26] B. Peng and T. Izumitani, *Rev. Laser Eng.*, **21**, 1234 (1993).
- [27] M. Nakazawa, M. Tokuda, K. Washio, and Y. Asahara, *Opt. Lett.*, **9**, 312 (1984).
- [28] M. C. Brierley and P. W. France, *Electron. Lett.*, **24**, 935 (1988).
- [29] J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant, *Electron. Lett.*, **27**, 445 (1991).
- [30] B. Srinivasan, E. Poppe, J. Tafoya, and R. K. Jain, *Electron. Lett.*, **35**, 1338 (1999).
- [31] S. D. Jackson, M. Pollnau, and J. Li, *IEEE J. Quantum Electron.*, **47**, 471 (2011).
- [32] 大塚正明, *NEW GLASS*, **13**, 39 (1998).
- [33] 沢登成人, マテリアルインテグレーション, **17**, 51 (2004).
- [34] 栗林一彦, プラズマ・核融合学会誌, **83**, 139 (2007).
- [35] W. H. Hofmeister and R. Schiffman, eds., *Containerless Processing: Technique and Application*, TMS, Warrendale, PA, USA (1993).
- [36] 日本板硝子材料工学助成会 増野敦信 第 29 回学術講演会発表資料
<http://nsg-zaidan.or.jp/presentation/h24index.html> (date of access 2020/6/30)
- [37] T. Ishikawa, P. F. Paradis, and S. Yoda, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, **18**, 106 (2001).
- [38] 阿部豊, 長谷川浩司, 日本音響学会誌, **69**, 591 (2013).
- [39] M. Gervais, S. L. Floch, J. C. Rifflet, J. Coutures, and J. P. Coutures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3166 (1992).
- [40] V. J. Fratello and C. D. Brandle, *J. Cryst. Growth*, **128**, 1006 (1993).
- [41] J. K. R. Weber, J. J. Felten, B. Cho, and P. C. Nordine, *Nature*, **393**, 769 (1998).
- [42] Y. Watanabe, A. Masuno, and H. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 3563 (2012).
- [43] M. V. Kumar, T. Ishikawa, B. Basavalingu, J. T. Okada, and Y. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **113**, 193503 (2013).

- [44] J. Du, C. J. Benmore, R. Corrales, R. T. Hart, and J. K. R. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 205102 (2009).
- [45] M. C. Wilding, C. J. Benmore, and P. F. Mcmillan, *J. Non-Cryst. Solids*, **297**, 143 (2002).
- [46] A. C. Barnes, L. B. Skinner, P. S. Salmon, A. Bytchkov, I. Pozdnyakova, T. O. Farmer, and H. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 225702 (2009).
- [47] S. Aasland and P. F. McMillan, *Nature*, **369**, 633 (1994).
- [48] J. K. R. Weber, A.D. Hixson, J. G. Abadie, P. C. Nordine, and G. A. Jerman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1868 (2000).
- [49] P. F. McMillan and M. C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1015 (2008).
- [50] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, and Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, **18**, 2169 (2006).
- [51] J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 259 (2009).
- [52] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, and F. Otsubo, *Adv. Mater. Res.*, **39–40**, 243 (2008).
- [53] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 063520 (2010).
- [54] Y. Arai, K. Itoh, S. Kohara, and J. Yu, *J. Appl. Phys.*, **103**, 094905 (2008).
- [55] H. Inoue Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, *Opt. Mater.*, **33**, 1853 (2011).
- [56] A. Masuno and H. Inoue, *Appl. Phys. Express*, **3**, 102601 (2010).
- [57] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, *Opt. Mater. Express*, **4**, 710 (2014).
- [58] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, *Chem. Mater.*, **25**, 3056 (2013).
- [59] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3501 (2012).
- [60] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 15233 (2015).
- [61] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, and H. Inoue, *Sci. Rep.*, **6**, 23620 (2016).
- [62] A. Masuno, T. Iwata, Y. Yanaba, S. Sasaki, H. Inoue, and Y. Watanabe, *Dalton Trans.*, **48**, 10804 (2019).
- [63] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 402 (2015).
- [64] J. Chung, Y. Yanaba, Y. Nakatsuka, Y. Watanabe, and H. Inoue, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **10**, 181 (2019).

- [65] J. Chung, Y. Watanabe, Y. Yanaba, Y. Nakatsuka, and H. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, 167 (2020).
- [66] S. Sakka, *Ceram. Trans.*, **29**, 191 (1992).
- [67] S. Sakka, H. Kozuka, K. Fukumi, and F. Miyaji, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 176 (1990).
- [68] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2315 (1992).
- [69] W. Vogel, H. Bürger, B. Müller, G. Zerge, W. Müller, and K. Forkel, *Silikattechnik*, **25**, 205 (1974).
- [70] Y. Dimitriev, Ch. Petkov, E. Gattev. T. Stoilova, and G. Gochev, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 120 (1989).
- [71] F. Miyaji, S. Fujimine, T. Yoko, and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **71**, 134 (1994).
- [72] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **25**, 925 (1969).
- [73] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **95–96**, 547 (1987).
- [74] P. L. Baynton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, *Nature*, **179**, 434 (1957).
- [75] J. Jeevaratnam and F. P. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 563 (1961).
- [76] L. L. Lyudina, T. A. Sidorov, T. G. Sheinina, L. V. Milova, E. M. Galaktionova, and E. I. Lebedeva, *Neorg. Mater.*, **11**, 573 (1975).
- [77] 升田裕久, 九州大学大学院総合理工学研究科報告, **17**, 197 (1995).
- [78] P. Kantor, A. Revcolevschi, and R. Collongues, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1359 (1973).
- [79] W. H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 119 (1986).
- [80] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 518 (1986).
- [81] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 337 (1986).
- [82] G. Whichard and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**, 477 (1984).
- [83] J. Zhong and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **94**, 122 (1987).
- [84] F. Miyaji, K. Tadanaga, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 268 (1992).
- [85] K. Fukumi and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **95–96**, 193 (1987).
- [86] S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido, *Chem. Lett.*, **3**, 545 (1974).
- [87] K. Wezka, A. Zeidler, P. S. Salmon, P. Kidkhunthod, A. C. Barnes, and H. E. Fischer, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2511 (2011).

[88] P. Kidkhunthod, A. Bootchanont, and A. C. Barnes, J. Non-Cryst. Solids, **448**, 27 (2016).

第 2 章 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスのガラス形成および光学的性質

2-1. 緒言

Sun の分類における網目形成酸化物[1]は、陽イオンを中心とした酸素多面体が互いにその頂点を共有することによって三次元網目構造を形成し、ガラスの熱力学的な安定化に寄与する重要な成分である。そのため多くの酸化物ガラスでは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの典型的な網目形成酸化物を主成分として含有している。それら網目形成酸化物に共通する特徴として、陽イオン-酸素イオン間の共有結合性が高く、低屈折率、高フォノンエネルギーという点が挙げられる。しかしながら、ガラスの光学的用途では多くの場合、高屈折率、低フォノンエネルギーという特性が求められる。例えば、光学機器に用いられる光学ガラスには、近年における光学系の小型・軽量化、収差性能の向上に伴い、高屈折率低分散ガラスの実現がより一層求められている。さらに近年、マルチフォトン顕微鏡やマルチイメージングカメラなど、多波長の光を同軸で使用する光学系が増えており、紫外域から赤外域にかけて広く光透過性を有する光学材料が求められている。また、希土類イオンを付活したガラス蛍光体においては、多フォノン緩和による非輻射損失を抑制するため、フォノンエネルギーの低い母材の実現が求められている。一般にフッ化物ガラスの多くは可視域で無色透明でありながら、フォノンエネルギーが低く、赤外域の吸収端は $9\text{-}10\ \mu\text{m}$ 程度に達する。しかし、フッ化物ガラスは水との反応性が高く、化学的耐久性の観点からバルクとしての利用が困難であり、レンズなどの光学材料には適さない。また、溶解時にも厳密な雰囲気制御を必要とするなど、製造においても煩雑さが伴う。

一方、 Ga_2O_3 を主成分とするガレートガラスは、高い屈折率、赤外域における優れた透過率、高い非線形光学特性などを示すことが知られ、網目形成酸化物を主成分としない新しい光学材料の候補として古くから研究が行われてきた。例えば、1986 年に Dumbaugh らにより報告された $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、赤外域における吸収端が約 $8\ \mu\text{m}$ にまで達しており、新たな赤外透過材料として注目された[2]。ただし $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは、 Pb^{2+} や Bi^{3+}

といった重金属イオンの $s \rightarrow p$ 遷移による強い吸収を可視短波長域で示しており、光学ガラスとして利用するには課題があった。また Kokubo らは、 $(\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O})-(\text{Ta}_2\text{O}_5[3], \text{Nb}_2\text{O}_5[4], \text{TiO}_2[5])-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系 (R : アルカリ金属元素、 R' : アルカリ土類金属元素) の 3 成分系におけるガラス化範囲や分光透過スペクトルについて報告している。ガレートガラスでは、そのガラス形成や物性に加え、構造解析も広く実施された。例えば Fukumi と Sakka は、 $(\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O})-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスのラマン散乱分光[6]、および X 線回折[7]による構造解析を実施している。

一方、希土類ガレートガラスは、熔融温度が高く容易に結晶化することから、その研究例は極めて少ない。Yajima らは、超急冷法を用いて $3\text{Ln}_2\text{O}_3-5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系 (Ln : 希土類元素) のガラス形成や結晶化挙動についての報告した[8]。また近年では、Wezka らが無容器法を適用することにより、 $(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Pr}_2\text{O}_3)-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを作製してその局所構造について報告している[9]。このように、希土類ガレートガラスにおけるガラス形成や物性、構造に関する情報は極めて限定的であり、その光学特性に関する報告は、筆者らの知る限り未だなされていない。希土類酸化物は Ga_2O_3 と同様、高い屈折率、高いバンドギャップエネルギー、低フォノン性など、ガラスの光学的用途において有用な特性を有しており、希土類ガレートガラスのガラス形成および光学的性質を明らかにすることは重要である。本章では、無容器法[10-23]を用いて 2 成分系 La_2O_3 - Ga_2O_3 ガラスの合成を試み、そのガラス形成範囲および光学的性質の評価を実施した。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料作製およびガス浮遊炉の構成

高純度の La_2O_3 (99.999%)、 Ga_2O_3 (99.99%) を mol%表記で $x\text{La}_2\text{O}_3-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ (以下、 $x\text{LG}$ と略記する) となるよう秤量し、無水エタノールを溶媒として乳鉢中で約 10 min 十分に混合した。混合した試料は、70°C のホットプレート上で十分に乾燥させた後、直径約 15 mm、厚さ約 5 mm の円柱状に 20 MPa の圧力で加圧成形した。成形体は大気中、1200°C で約 12 h 焼成した後、粗粉碎し、以下に説明するガス浮遊熔解のターゲットとして用いた。

Fig. 2-1 に、本研究で使用したガス浮遊炉の構成を示す。ガス浮遊炉は、試料を浮上させるためのガスノズル、加熱源となる CO_2 レーザー (Synrad ti100SW)、観察用の CCD カメラ、温度計測用の放射温度計、ガス供給のためのマスフローメータから構成される。ガスノズルに

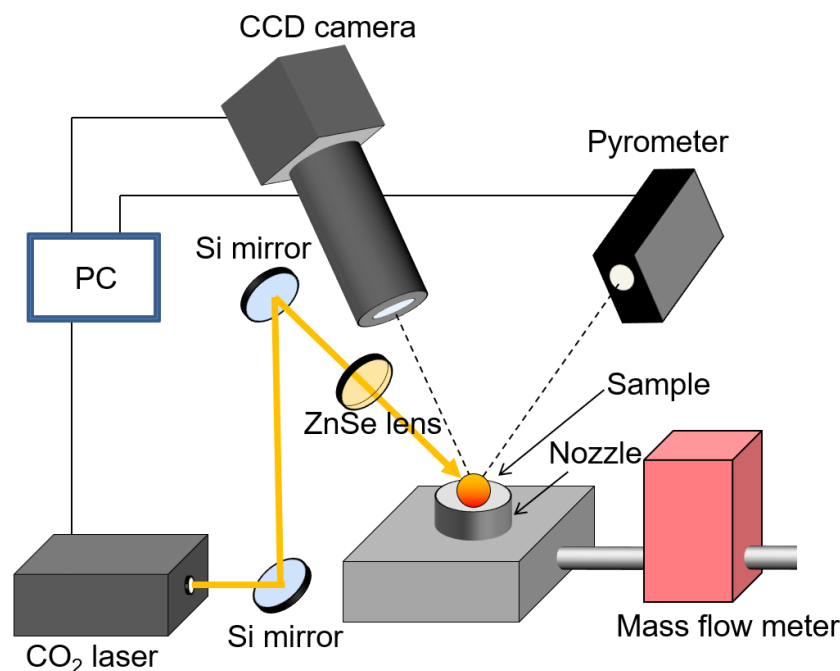


Fig. 2-1. Schematic illustration of aerodynamic levitation furnace.

は円錐状の孔を設けており、試料を浮上させるガスとして酸素を用いた。まず、ガスを一定流量流したノズル上に焼結体約 50 mg を設置し、 CO_2 レーザーの出力を徐々に上げて焼結体を熔解した。熔解が進行すると、表面張力によって融液は球形となり、安定した浮遊状態が得られる。試料が完全に熔解した後、 CO_2 レーザーの出力を停止して融液を非接触状態で室温まで放冷し、直径 2–3 mm の球状のガラスを得た。尚、放冷時における冷却速度は、およそ数 100°C/s であった。試料のガラス化は、目視および X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) 測定によって確認した。

2-2-2. 諸物性評価

ガラスの組成は ICP-MS (Agilent Technologies Agilent 7700x) により分析した。ガラスのガラス転移温度 T_g および結晶化ピーク温度 T_p は、示差熱分析 (TG-DTA) (Rigaku Thermo plus EVO2 TG8121) により測定した。TG-DTA では、試料は球の状態ですべて Pt セルに挿入し、大気中、昇温速度 10°C/min で測定した。急冷によって生じたガラスの内部歪みを緩和するため、いずれの試料も T_g 付近の温度で 10 min アニールを実施した。ガラスの密度は、ガス式密度計 (Micrometrics AccuPycII 1340) を用いて 0.01 g/cm^3 以内の精度で測定した。試料を厚さ 1 mm の平行平板に光学研磨し、UV-Vis-NIR 分光光度計 (Hitachi High-Technologies UH4150) を用

いて 250–700 nm の範囲における分光透過率を測定した。また、赤外領域における分光透過率は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700) を用いて 2.5–25 μm の範囲で測定した。ガラスの屈折率測定にはプリズムカップリング法 (Metricon Model 2010/M) を用い、473、594.1、656 nm の 3 波長における屈折率を 0.0005 以内の精度で測定した。さらに、以下の Lorentz 型振動子モデル[24]に基づき、最小二乗法による線形回帰から屈折率の分散曲線を求め、F 線 (486.1 nm)、d 線 (587.6 nm)、C 線 (656.3 nm) における屈折率 n_d 、 n_F 、 n_C 、およびアッペ数 v_d ($= (n_d - 1)/(n_F - n_C)$) を計算した。

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2-1)$$

ここで、 n は屈折率、 m は電子質量、 c は光速度、 e は電荷素量、 N は単位体積中の振動子の数、 ω_0 は振動子の固有角振動数、 ω は光の角振動数である。ガラスのラマン散乱スペクトルは、顕微レーザーラマン分光装置 (JASCO NRS-7100) によって取得した。励起光には Ar⁺ イオンレーザー (波長 488 nm) を用いた。

2-3. 結果および考察

2-3-1. ガラス形成および熱的性質

Fig. 2-2 に、 $x\text{La}_2\text{O}_3-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系におけるガラス形成範囲を平衡状態図[25]と共に示す。20 $\leq x \leq 57$ の範囲においてガラス化を確認した。La₂O₃-Ga₂O₃ 系は、La₂O₃-Al₂O₃ 系 (La₂O₃ = 27–50 mol%) [13]と比較してやや広いガラス形成を示すことがわかる。ガス浮遊法により得られた球状ガラスは、いずれも無色透明であり、直径は 2–3 mm であった (Fig. 2-2 の挿図)。但し、 $x=20$ 、40、57 における組成では、試料が非常に結晶化しやすい傾向があり、得られたガラスの直径は最大で約 1 mm であった。したがって、 $x=20$ 、40、57 の 3 組成においては光学特性の評価は困難であった。Table 2-1 に、 $x\text{LG}$ ガラスにおける ICP-MS 分析結果を示す。ガラスの分析組成と秤量組成の差異はいずれも 2 mol%以内であり、試料の作製工程において大きな組成変動は生じていないことを確認した。

Fig. 2-3 に、30LG および 50LG ガラスにおける DTA 曲線を示す。いずれもガラス転移と結晶化に伴う発熱ピークが確認できる。結晶化による発熱のピーク幅が狭いことから、過冷却

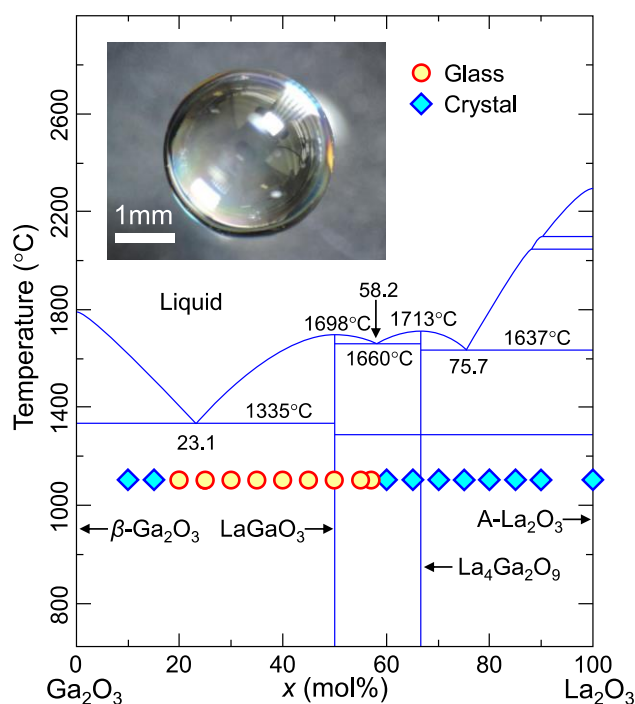


Fig. 2-2. Glass formation range in $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-(}100 - x\text{)Ga}_2\text{O}_3$ binary system. A phase equilibrium diagram [25] is also shown. The inset shows the glass image.

Table 2-1. ICP-MS analysis of the $x\text{LG}$ glasses.

	Batch composition (mol%)		Analyzed composition (mol%)	
	La_2O_3	Ga_2O_3	La_2O_3	Ga_2O_3
25LG	25	75	23.8	76.2
30LG	30	70	29.3	70.7
35LG	35	65	33.7	66.3
45LG	45	55	44.0	56.0
50LG	50	50	48.3	51.7
55LG	55	45	53.9	46.1

状態からの結晶化速度が非常に大きいことが示唆される。Fig. 2-4 に、 $x\text{LG}$ ガラスにおけるガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、および $\Delta T (= T_p - T_g)$ の組成依存性を示す。いずれの組成においても、 T_g は $730\text{--}750^\circ\text{C}$ の範囲であり、大きな組成依存性は確認されなかった。一方、 T_p は組成に対して非線形的に変化し、その結果、 ΔT は $x = 40$ 付近で極小値を示した。 ΔT はガラスの結晶化に対する安定性の指標とみなすことができる[26–28]ため、その組成依存

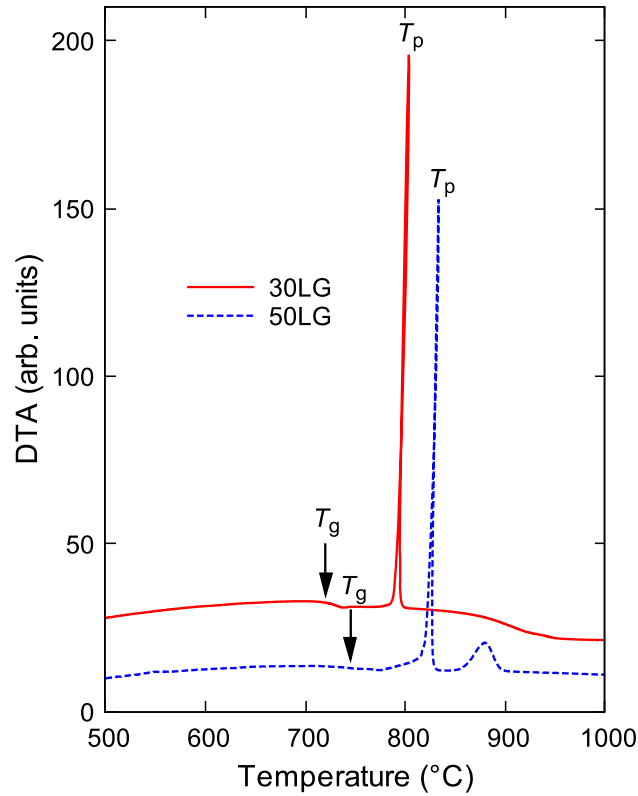


Fig. 2-3. DTA curves of the 30LG and 50LG glasses.

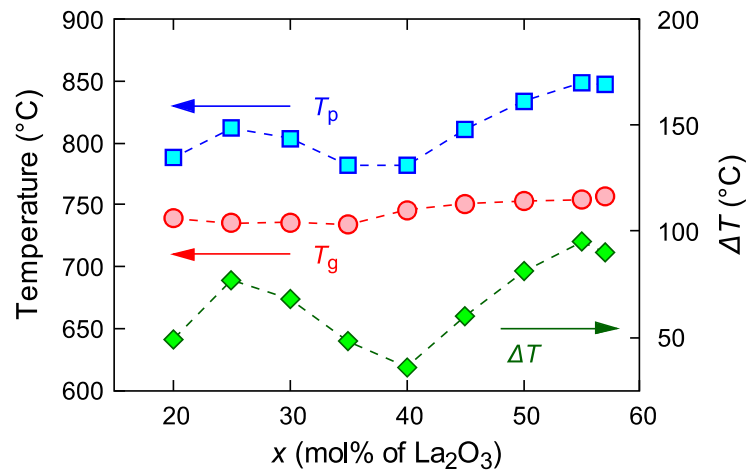


Fig. 2-4. The glass transition temperature, T_g , the crystallization peak temperature, T_p , and the temperature gap, ΔT ($= T_p - T_g$), for the xLG glass. Error bars (standard errors of 3 times measurements) are inside the symbol in each plot.

性から、 $x=40$ 付近の組成はガラスとして熱力学的に不安定であると考えられる。これは前述のように、40LG ガラスが 1 mm 以上のサイズでは作製が困難であるという事実と整合する。

種々の2成分酸化物系におけるガラス形成は、一般に共晶点近傍の組成領域でおこりやすいことが知られている[29,30]。これは、共晶組成では液相温度が低く、液相温度付近の粘性が周辺組成領域と比べて上昇しやすいためであると考えられている。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系における平衡状態図 (Fig. 2-2) によると、共晶組成は $x=23.1$ 、 58.2 、 75.7 に相当する。一方、ガラス形成範囲は $x=20\text{--}57$ の範囲であり、共晶組成を中心とした分布にはなっていない。これは、過冷却融体から非平衡的に析出する結晶相が、平衡状態図において予想される結晶相とは必ずしも一致しないためであると考えられる。過冷却融体から析出する結晶相を評価するため、xLG ガラスを加熱して結晶を析出させ、XRD による結晶相の同定を行った。その結果となる XRD パターンを Fig. 2-5 に示す。ガラスの加熱には TG-DTA (Rigaku Thermo plus EVO2 TG8121) を使用し、室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の温度に達した後に炉を停止して室温まで放冷した。50LG ガラスでは、 1000°C までの加熱によりほぼ単相の LaGaO_3 が得られたが、 840°C までの加熱では LaGaO_3 や $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ に加え、未同定の結晶相が確認された。この結果から、未同定相は準安定結晶であることが示唆される。また、40LG ガラスにおいては、 1000°C までの加熱により LaGaO_3 が得られたが、 800°C までの加熱では未同定相の析出が支配的であり、 LaGaO_3 はほとんど確認されなかった。さらに 30LG ガラスでは、 1000°C までの加熱においても未同定相は消失せず、一定の割合で残存していた。以上の結果から、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系の

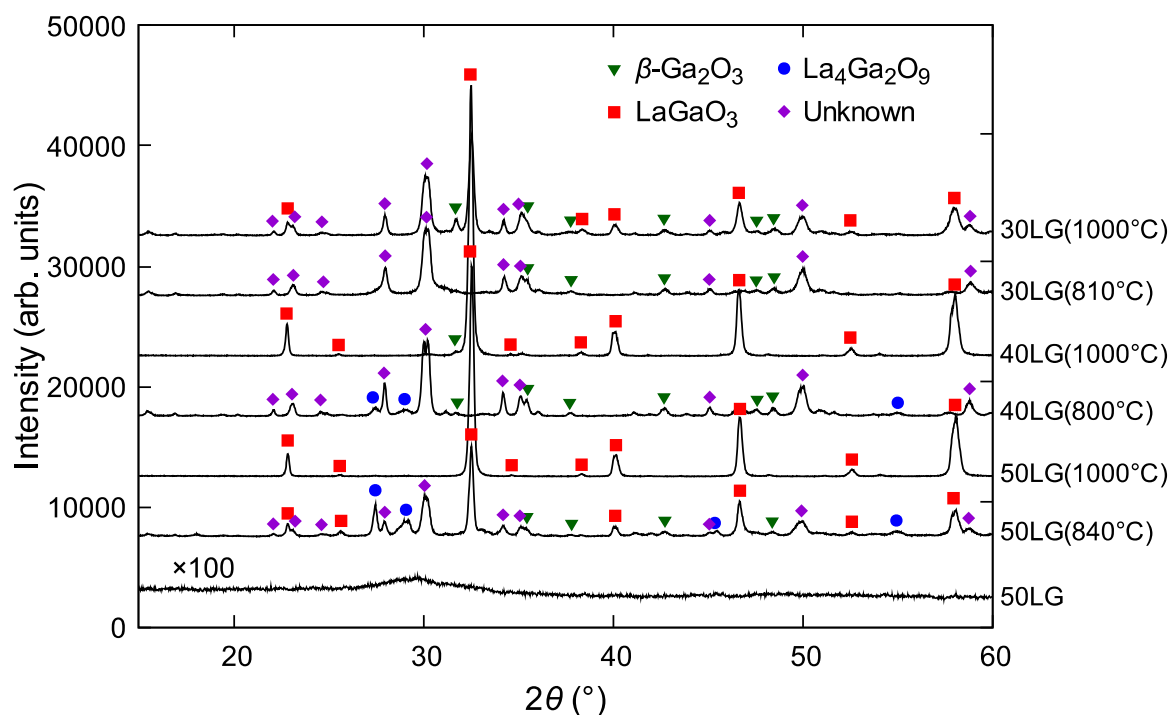


Fig. 2-5. XRD patterns of the xLG glasses heated at different temperature.

過冷却融体における結晶析出過程では、準安定の未同定相や $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ の析出が LaGaO_3 よりも優先的に進行すると考えられる。同様の結晶化過程は、希土類アルミネート系においても確認されている。例えば、 $x\text{Y}_2\text{O}_3\text{-(100-x)Al}_2\text{O}_3$ 系の共晶点は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 間の $x = 18.5$ と、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-YAlO}_3$ 間の $x = 45$ に存在する。しかし、前記 2 つの共晶組成間の領域では、過冷却融体からの析出相は Al_2O_3 と YAlO_3 であり、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ は融液から直接析出しないことが確認されている。上記の要因から、 $x\text{Y}_2\text{O}_3\text{-(100-x)Al}_2\text{O}_3$ 系におけるガラス形成範囲は、共晶組成ではなく $x = 27$ 付近を中心とした分布を示していると考えられている[12,13]。同様に $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系では、 LaGaO_3 が過冷却融体からの直接析出しないため、 $x = 20\text{-}57$ という比較的広い組成範囲においてガラス形成が可能となっていると考えられる。また最近では、Fan らが前記準安定 $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{15/2}$ 結晶を融液からの直接析出によって合成し、詳細な構造解析の実施に加え、高い酸素イオン伝導性を示すことを報告している[31]。

2-3-2. 屈折率および分散

Fig. 2-6(a, b)に、 $x\text{LG}$ ガラスにおける屈折率 n_d と密度 ρ の組成依存性を示す。 n_d は 1.922–1.962 の範囲にかけて、密度は 5.73–5.95 g/cm^3 の範囲にかけていずれも La_2O_3 の含有量に伴い上昇した。さらに、屈折率、密度の値と以下の Lorentz-Lorenz の関係式を用いることで、分子分極率 α_m を求めた。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi\alpha_m N_A}{3} \quad (2-2)$$

ここで、 n は屈折率、 M はガラスの平均分子量、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ定数である。さらに、分子分極率 α_m は陽イオンと酸素イオンの分極率の和として以下のようにあらわされる。

$$\alpha_m = \sum_i \alpha_i + \alpha_{\text{O}_2-} N_{\text{O}_2-} \quad (2-3)$$

ここで、 α_i は陽イオンの分極率、 α_{O_2-} は酸素イオンの分極率、 N_{O_2-} は 1 分子に含まれる酸素イオン数である。陽イオンの分極率が組成に対して一定であると仮定し、 $\alpha_{\text{La}^{3+}} = 1.052 \text{ \AA}^3$ [32]、 $\alpha_{\text{Ga}^{3+}} = 0.195 \text{ \AA}^3$ [33]を用いると、 α_{O_2-} を求めることができる。 $x\text{LG}$ ガラスにおける α_{O_2-} の組成依存性を Fig. 2-6(c)に示す。 La_2O_3 含有量の増加に伴い、 α_{O_2-} は 2.16–2.41 $\text{\AA}^3$ の範囲にかけて上昇した。その値は Bi_2O_3 系および TeO_2 系ガラス[33]と同程度であり、酸化物ガラスの中でも

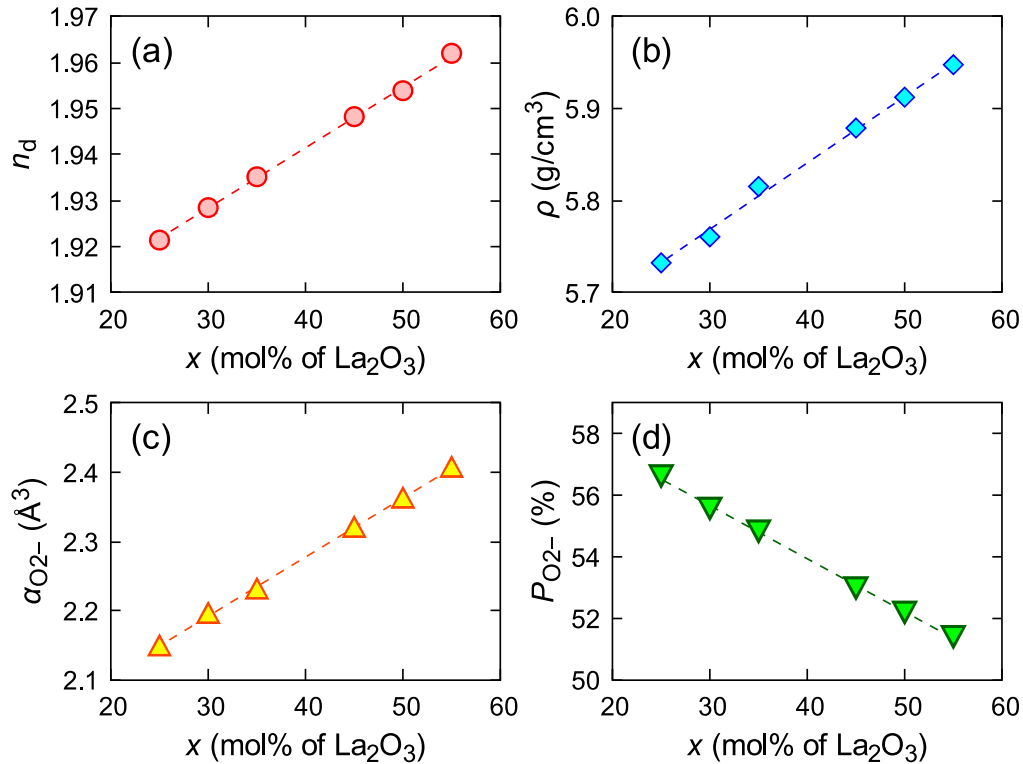


Fig. 2-6. (a) Refractive index, n_d , (b) density, ρ , (c) oxygen polarizability, $\alpha_{\text{O}_2^-}$, and (d) oxygen packing density, $P_{\text{O}_2^-}$, of the xLG glasses. Error bars (standard errors of 5 times measurements in n_d and 10 times measurements in ρ) are inside the symbol in each plot.

特に高い水準であることがわかる。すなわち、xLG ガラスは非常にイオン結合性の高いガラスであり、特に La_2O_3 を高い割合で含有することにより酸素イオンの電子密度が上昇していると考えられる。式(2-3)から、xLG ガラスの分子分極のうち、約 8 割以上が酸素イオンの寄与によるものであることがわかる。 Bi_2O_3 系および TeO_2 系ガラスでは、酸素イオンだけでなく Bi^{3+} イオンや Te^{4+} イオンなどの重金属陽イオンも比較的大きな分極率を有しているのに対し、xLG ガラスでは酸素イオンが分極の支配因子であることがわかる。

次に、酸素イオンの部分分子容 $V_{\text{O}_2^-}$ とイオン半径から、xLG ガラスにおける酸素イオンの充填密度 $P_{\text{O}_2^-}$ を算出した[19]。 $V_{\text{O}_2^-}$ は酸素イオン 1 mol あたりの分子容 V_m から陽イオンの体積を除くことで求めた。酸素イオン 1 mol の体積は、イオン半径 1.4 Å[35]から 6.92 cm^3 と仮定した。また $P_{\text{O}_2^-}$ は、酸素イオン 1 mol あたりの体積 6.92 cm^3 を $V_{\text{O}_2^-}$ で除することで求めた。Fig. 2-6(d)に、xLG ガラスにおける $P_{\text{O}_2^-}$ の組成依存性を示す。 $P_{\text{O}_2^-}$ は 56.6–51.4% の範囲にかけて La_2O_3 含有量の増加に伴い低下していることがわかる。すなわち、 Ga_2O_3 含有量の高いガラスほど、酸素イオンの充填密度が高い構造を有していることがわかる。

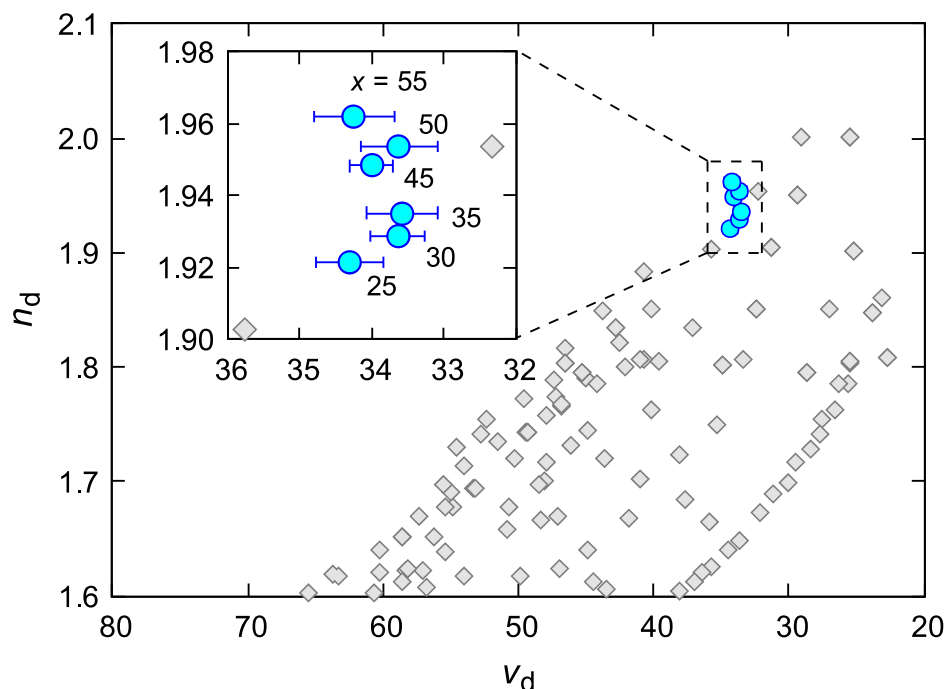


Fig. 2-7. Comparison between xLG (blue circles) and commercial optical glasses [36] (grey squares) on n_d vs. v_d diagram. The inset shows an enlarged view. Error bars indicate the standard errors of 5 times measurements.

Fig. 2-7 に、xLG ガラスの n_d 対 v_d 特性を示す。比較のため、商用の光学ガラス[36]も同図に示した。xLG ガラスの屈折率はいずれも 1.9 を超えており、商用の光学ガラスと比較しても高い屈折率を有していることがわかる。また、xLG ガラスの n_d は La_2O_3 含有量に伴い上昇したが、アッペ数 v_d には明確な組成依存性は確認されず、いずれの組成においても約 34 であった。その結果 xLG ガラスでは、 La_2O_3 含有量の増加に対して v_d は大きく変化することなく n_d が上昇しており、Fig. 2-7 上では商用光学ガラスの分布領域に対して高 n_d 側へシフトする傾向が確認された。

2-3-3. 分光透過スペクトル

Fig. 2-8(a)に、30LG および 50LG ガラスにおける UV-Vis 分光透過スペクトルを示す。いずれの組成でも、可視域 (400–700 nm) における光吸収はほとんどみられず、紫外吸収端はそれぞれ約 280、約 270 nm に位置していることがわかる。尚、最大透過率が 80%程度であることは、試料表面でのフレネル反射損失に起因している。紫外吸収端近傍における光吸収は、主に価電子帯から伝導帯への電子励起に起因しており、その吸収端波長は両バンド間のエネ

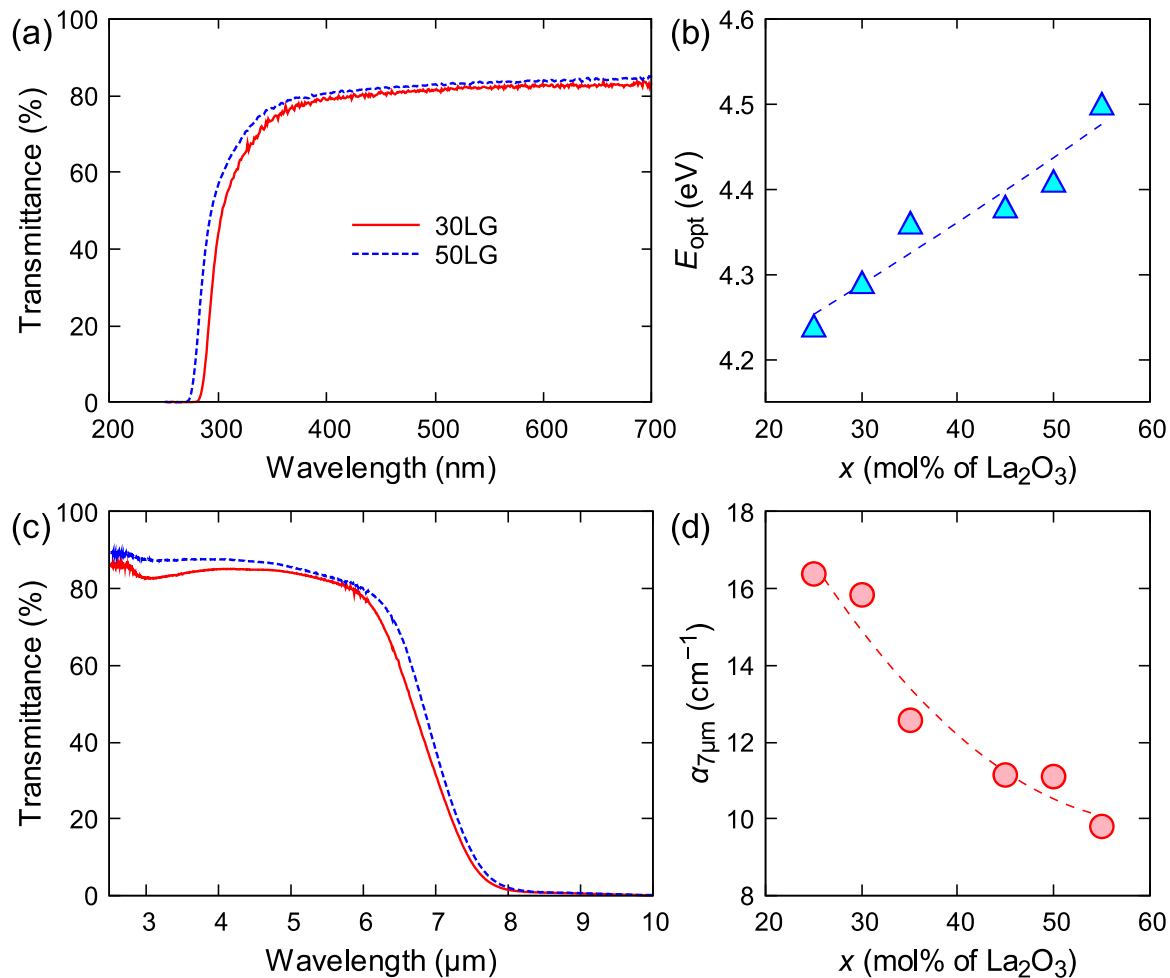


Fig. 2-8. (a) Optical transmittance spectra of the 30LG and 50LG glasses in (a) UV-Vis and (c) IR regions. Compositional dependence of (b) optical energy gap, E_{opt} , and (d) absorption coefficient at 7 μm , $\alpha_{7\mu\text{m}}$, in the xLG glasses.

ルギーギャップに依存している。そこで、以下の Tauc プロットから光学バンドギャップエネルギー E_{opt} を求めた。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{\text{opt}})^2 \quad (2-4)$$

ここで、 α は吸収係数、 h はプランク定数、 ν は光の振動数、 A は定数である。さらに式(2-4)は次式に変換でき、光学バンドギャップエネルギーの値は $h\nu$ 対 $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d h\nu$ のプロットにおける不連続点から求めることができる。

$$\frac{d[\ln(\alpha h\nu)]}{d[h\nu]} = \frac{2}{\alpha h\nu - E_{\text{opt}}} \quad (2-5)$$

$x\text{LG}$ ガラスにおける E_{opt} の組成依存性を Fig. 2-8(b) に示す。 E_{opt} は 4.24–4.50 eV の範囲で La_2O_3 含有量の増加に伴い上昇した。これらの値は、1.9 程度の屈折率を持つ他のガラス[37,38]と比較して特に大きいことがわかる。また、結晶の La_2O_3 および Ga_2O_3 におけるバンドギャップエネルギーはそれぞれ 5.8[39] および 4.9 eV[40] であり、 $x\text{LG}$ ガラスにおける E_{opt} よりも大きな値を示していることがわかるが、これはガラスと結晶の構造の違いに起因していると予想される。 $x\text{LG}$ ガラスにおける価電子帯から伝導帯への主な電子遷移は、 La-O 結合の $\text{O } 2p \rightarrow \text{La } 5d$ と、 Ga-O 結合の $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ga } 4s$ であると考えられる。 $\text{O } 2p \rightarrow \text{La } 5d$ は、 $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ga } 4s$ と比べて遷移におけるエネルギーギャップが大きいことから、 $x\text{LG}$ ガラスにおける E_{opt} の La_2O_3 含有量に伴う上昇は、 x に伴い $\text{La } 5d$ 軌道の状態密度の増加に起因していると考えられる。

Fig. 2-8(c) に、30LG および 50LG ガラスにおける赤外透過スペクトルを示す。いずれも約 7 μm まで 50% 以上の透過率を示しており、吸収端は約 8 μm に位置していることがわかる。3 μm 付近にみられるわずかな吸収は、ガラス中の OH 基に起因している。 $x\text{LG}$ ガラスの赤外吸収端は、典型的な SiO_2 系ガラスや B_2O_3 系ガラス[41] と比べても大幅に長波長領域に位置しており、重金属 Ga_2O_3 系ガラスと同程度であり、フッ化物ガラスよりやや短波長領域に位置している（例えば、 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラス[2]、 $\text{Na}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラス[3]、および ZrF_4 系ガラス[42] の赤外吸収端はそれぞれ約 8、約 7.5、約 10 μm である）。Fig. 2-8(d) に、波長 7 μm における吸収係数 $\alpha_{7\mu\text{m}}$ の組成依存性を示す。 La_2O_3 含有量の増加に伴い $\alpha_{7\mu\text{m}}$ は上昇していることから、 La_2O_3 含有量の高い組成ほど赤外吸収端はより長波長領域に位置していることがわかる。以上のように、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスはフッ化物ガラスに近い分光透過率を有しつつ、屈折率はフッ化物ガラス（例えば ZrF_4 系ガラスでは約 1.5[43]）と比べて大幅に高いという興味深い性質を見出すことができた。

2-3-4. ラマン散乱スペクトル

Fig. 2-9 に、 $x\text{LG}$ ガラスにおけるラマン散乱スペクトルを示す。300、550、650 cm^{-1} のピークと、700 cm^{-1} 以上のブロードなショルダーピークが確認できる。ラマンスペクトルは組成変化に対して系統的な変化を示しており、 La_2O_3 含有量の増加に伴い 300、650 cm^{-1} のピーク強度は上昇し、反対に 550 cm^{-1} のピーク強度は減少した。Fukumi らは、 $(\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O})\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスのラマン散乱スペクトルにおいて、550、650 cm^{-1} のラマンピークがそれぞれ非架橋酸素を有する GaO_4 四面体の伸縮振動、および GaO_4 四面体間の Ga-O-Ga 結合の変角振動に帰

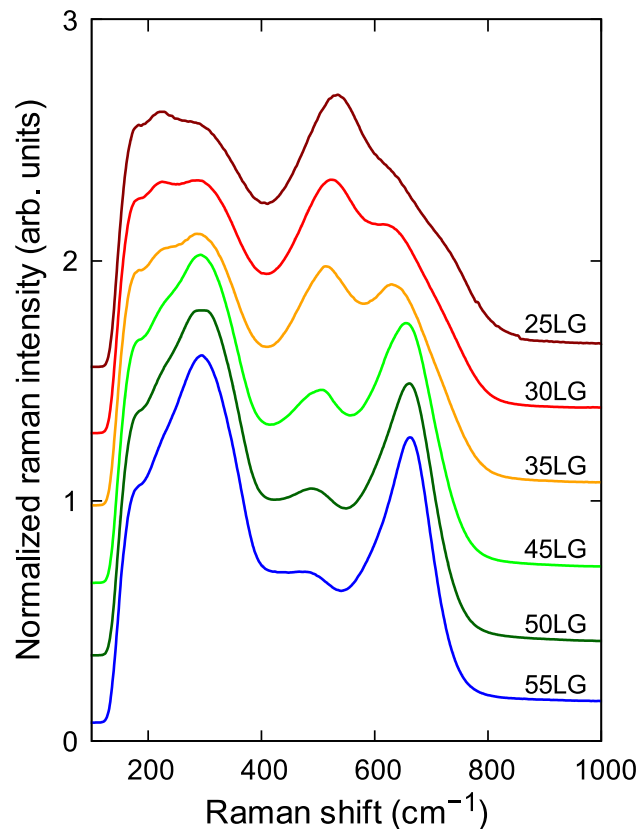


Fig. 2-9. Raman scattering spectra of the xLG glasses.

属した[6]。また、 La_2O_3 含有ガラスのラマン散乱分光に関する先行研究では、 300 cm^{-1} のラマンピークは La-O 結合の振動に帰属されている[44]。Fukumi らの帰属に基づけば、 550 、 650 cm^{-1} のラマンピークの強度比から、ガレートガラス中の架橋酸素と非架橋酸素の割合を推定することができる。 $x\text{LG}$ ガラスでは、 La_2O_3 含有量の増加に伴い 550 cm^{-1} に対する 650 cm^{-1} のピーク強度が相対的に上昇していることから、 La_2O_3 含有量の高いガラスほど非架橋酸素の割合が増加していると予想される。このことから、高い電子供与性を有する La_2O_3 は $x\text{LG}$ ガラスにおいても修飾酸化物としての役割を担っており、酸素イオンにおける電子密度の上昇や非架橋酸素の生成に寄与していると考えられる。これは、Fig. 2-6 に示した屈折率や酸素分極率の組成依存性ともよく整合する。 $x\text{LG}$ ガラスにおけるラマン散乱スペクトルの帰属、局所構造に関する解析および考察の詳細については、第6章において後述する。

ラマン散乱スペクトルからは、材料の構造情報だけでなく、その分子振動に関わる情報を得ることができる。Fig. 2-9 のラマン散乱スペクトルから、 $x\text{LG}$ ガラスにおける最大フォノンエネルギーは約 650 cm^{-1} であることがわかる。種々のガラス系における最大フォノンエネルギーは、シリケートガラスでは約 1100 cm^{-1} [45]、ゲルマネートガラスでは約 840 cm^{-1} [46]、テ

ルライトガラスでは約 790 cm^{-1} [47]であり、xLG ガラスの最大フォノンエネルギーは他の酸化物ガラスとして比較しても特に低い水準であることがわかる。赤外域における光吸収はガラスの分子振動に起因しているため、xLG ガラスの優れた赤外透過率は、その最大フォノンエネルギーが低いことから説明できる。前述のように、xLG ガラスは紫外域吸収端も短波長に位置しており、紫外域から赤外域にかけて非常に広い透過帯域を有していることも特筆すべき特徴といえる。これは、可視短波長領域に吸収を生じる金属イオンや、フォノンエネルギーが大きい典型的な網目形成酸化物などを、xLG ガラスが実質的に含有していないことに起因している。

また、ガラスのフォノンエネルギーが低いことによって得られるもう一つの特徴として、発光中心となる希土類イオンをガラス中に付活した場合に、多フォノン緩和速度を抑制できることが挙げられる。これは、希土類イオンの 4f 励起準位における多フォノン緩和速度が、母材の格子振動エネルギーに強く依存するためである。したがって、遷移エネルギーが比較的小さく、通常の酸化物ガラスでは多フォノン緩和が顕在化しやすい中赤外域の蛍光特性においても、xLG ガラスを母材として用いることによって高い量子効率の実現が期待できる。

2-4. 結言

2 成分系 $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-(100-x)}\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスをガス浮遊法によって作製し、そのガラス形成範囲、熱的性質、光学的性質を明らかにした。ガラス形成は $20 \leq x \leq 57$ の範囲において可能であり、得られたガラスはいずれも無色透明であった。屈折率 n_d は $1.922\text{--}1.962$ の範囲において La_2O_3 含有量の増加に伴い上昇し、アッベ数 v_d は組成に依らず約 34 であった。酸素分極率は $2.16\text{--}2.41\text{ Å}^3$ の範囲において La_2O_3 含有量の増加に伴い上昇し、その値からガラスの高いイオン性が示唆された。また、 La_2O_3 含有量の増加に伴い、紫外吸収端は短波長領域へ、赤外吸収端は長波長領域へそれぞれシフトし、約 300 nm から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ にわたり光透過性を有することを確認した。さらにラマン散乱スペクトルから、ガラスの最大フォノンエネルギーは約 650 cm^{-1} であることがわかり、他の酸化物ガラスと比べて大幅に低い水準であることを確認した。

参考文献

- [1] K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., **30**, 277 (1947).
- [2] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses., **27**, 119 (1986).
- [3] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **80**, 518 (1986).
- [4] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **81**, 337 (1986).
- [5] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **95–96**, 547 (1987).
- [6] K. Fukumi and S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, **29**, 1 (1988).
- [7] K. Fukumi and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **95–96**, 193 (1987).
- [8] S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido, Chem. Lett., **3**, 545 (1974).
- [9] K. Wezka, A. Zeidler, P. S. Salmon, P. Kidkhunthod, A. C. Barnes, and H. E. Fischer, J. Non-Cryst. Solids, **357**, 2511 (2011).
- [10] J. K. R. Weber, J. G. Abadie, A. D. Hixson, P. C. Nordine, and G. A. Jerman, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 1868 (2000).
- [11] M. C. Wilding, C. J. Benmore, and P. F. McMillan, J. Non-Cryst. Solids, **297**, 143 (2002).
- [12] S. Aasland and P. F. McMillan, Nature, **369**, 633 (1994).
- [13] Y. Watanabe, A. Masuno, and H. Inoue, J. Non-Cryst. Solids, **358**, 3563 (2012).
- [14] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, Sci. Rep., **5**, 15233 (2015).
- [15] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, and Y. Kuroiwa, Chem. Mater., **18**, 2169 (2006).
- [16] J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itho, M. Takata, et al., Chem. Mater., **21**, 259 (2009).
- [17] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, J. Appl. Phys., **108**, 063520 (2010).
- [18] M. Kaneko, J. Yu, A. Masuno, H. Inoue, M. S. V. Kumar, O. Odawara, and S. Yoda, J. Am. Ceram. Soc., **95**, 79 (2011).
- [19] H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, Opt. Mater., **33**, 1853 (2011).
- [20] A. Masuno and H. Inoue, Appl. Phys. Express, **3**, 102601 (2010).
- [21] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, Opt. Mater. Express, **4**, 710 (2014).
- [22] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, Chem. Mater., **25**, 3056 (2013).
- [23] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc., **95**, 3501 (2012).
- [24] S. Fujino, H. Takebe, and K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1179 (1995).

- [25] M. Zinkevich, S. Geupel, F. Aldinger, A. Durygin, S. K. Saxena, M. Yang, and Z. K. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1901 (2006).
- [26] A. Dietzel, *Glasstech. Ber.*, **22**, 41 (1968).
- [27] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, and S. M. Lima, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2907 (2011).
- [28] M. Çelikbilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, *J. Non-Cryst. Solids*, **378**, 247 (2013).
- [29] T. Takamori and R. Roy, *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, L. L. Hench and S. W. Freiman, eds., The American Ceram Society, Columbus (1971), p. 173.
- [30] 幸塚広光, 大田陸夫, 曾我直弘, *材料*, **35**, 73 (1986).
- [31] J. Fan, V. Sarou-Kanian, X. Yang, M. Diaz-Lopez, F. Fayon, X. Kuang, M. J. Pitcher, and M. Allix, *Chem. Mater.*, **32**, 9016 (2020).
- [32] T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato, and V. Dimitrov, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2942 (2002).
- [33] V. Dimitrov and S. Sakka, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1736 (1996).
- [34] V. Dimitrov and T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids*, **249**, 160 (1999).
- [35] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **25**, 925 (1969).
- [36] 光ガラス株式会社 光学ガラスカタログ
<https://www.hikari-g.co.jp/products/catalog3.htm> (date of access 2020/7/1)
- [37] H. A. A. Sidek, S. Rosmawati, Z. A. Talib, M. K. Halimah, and W. M. Daud, *Am. J. Appl. Sci.*, **6**, 1489 (2009).
- [38] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nakamura, T. Hidaka, T. Ikeda, H. Hashima, and J. Nishii, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 1188 (2011).
- [39] G. Shang, P. W. Peacock, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 106 (2004).
- [40] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4166, (2000).
- [41] A. J. Harrison, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** 362 (1947).
- [42] F. Huang, Y. Ma, W. Li, X. Liu, L. Hu, and D. Chen, *Sci. Rep.*, **4**, 3607 (2014).
- [43] F. Huang, X. Liu, L. Hu, and D. Chen, *Sci. Rep.*, **4**, 5053 (2014).
- [44] L. G. Hwa, J. G. Shiau, and S. P. Szu, *J. Non-Cryst. Solids*, **249**, 55 (1999).
- [45] B. Zhou, E. Y. B. Pun, H. Lin, D. Yang, and L. Huang, *J. Appl. Phys.*, **106**, 103105 (2009).

[46] X. Wen, G. Tang, Q. Yang, X. Chen, Q. Qian, Q. Zhang, and Z. Yang, *Sci. Rep.*, **6**, 20344 (2016).

[47] F. Chen, S. Xu, T. Wei, F. Wang, M. Cai, Y. Tian, and S. Xu, *Appl. Opt.*, **54**, 3345 (2015).

第 3 章 Nb₂O₅、Ta₂O₅ 添加による La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの光学特性制御

3-1. 緒言

カメラや内視鏡、顕微鏡などの撮像光学機器の小型軽量化、収差低減のため、無色透明でかつ高屈折率低分散性を有する光学ガラスの実現が求められている。しかしながら、屈折率が 2.0 以上のいわゆる高屈折率ガラスの多くが、PbO や Bi₂O₃、TeO₂ などの p ブロック重金属酸化物を含有している。p ブロック重金属イオンの s → p 遷移は、可視短波長領域に強い着色を生じることに加え、ガラスの高分散化も引き起こすことが課題となっている[1,2]。

近年、無容器法をガラスの合成手法として利用することにより、p ブロック重金属元素を含有しない高屈折率ガラスが多数報告されている[3-15]。無容器法は、試料を非接触で加熱熔融・冷却する手法であり、容器-融液界面から発生しやすい不均一核生成（結晶化）を抑制することによって極めて大きな過冷却度を実現できる。第 2 章で述べたように、筆者らは 2 成分系 La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスを無容器法によって作製し、高屈折率低分散性、紫外域から赤外域における広い光透過性、低フォノン性などを明らかにした[15]。その光学的性質から、La₂O₃-Ga₂O₃ 系をベースとしたガラスは、優れた光学材料としての活用が期待される。

そこで本研究では、2 成分系 La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの光学特性をさらに発展させることを目的とし、第 3 成分として Nb₂O₅ および Ta₂O₅ を導入した 3 成分系ガラスの作製を試みた。Nb₂O₅ と Ta₂O₅ はいずれもガラスの屈折率を高める成分であり、p ブロック重金属元素のように可視短波長領域で強い光吸収を示さない。ガレートガラスへの Nb₂O₅ および Ta₂O₅ の添加効果に関する研究は既に報告されている。例えば Kokubo らは、(R₂O、R'O)-Nb₂O₅-Ga₂O₃ および (R₂O、R'O)-Ta₂O₅-Ga₂O₃ (R : アルカリ金属元素、R' : アルカリ土類金属元素) 3 成分系ガラスを熔融急冷法で作製し、そのガラス形成範囲や分光透過率を明らかにしている[16,17]。しかし彼らの報告では、Nb₂O₅ と Ta₂O₅ の含有量はいずれも 30 mol% 未満と少量であることに加え、ガラスの屈折率評価は実施されていない。本章では、3 成分系 La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ (M = Nb、Ta) にガス浮遊法を適用し、それらのガラス形成範囲、熱的特性、密度、および光学的特性の評

価を実施した。さらに、単一振動子近似モデルを用いて屈折率の波長分散を解析し、屈折・アッペ数への影響因子や、その組成依存性について考察した。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試料作製

3 成分系 La₂O₃–Ga₂O₃–M₂O₅ (M=Nb、Ta) ガラスは、第 2 章に記載した方法と同様にして作製した。高純度の La₂O₃ (99.999%)、Ga₂O₃ (99.99%)、Nb₂O₅ (99.99%)、および Ta₂O₅ (99.99%) を定比で秤量・混合し、直径 15 mm、高さ 5 mm の円柱形状に 20 MPa の圧力でプレスし、成形体を得た。得られた成形体を、大気中、1100–1250°C で 12 h 焼成した。焼結体から約 50 mg を採取し、ガス浮遊炉を用いて熔解してガラスを作製した。試料の浮上用ガスには酸素を使用した。試料のガラス化は、目視および X 線回折 (CuK α) 測定によって確認した。

3-2-2. 諸物性評価

ガラス転移温度 T_g 、および結晶化ピーク温度 T_p は、示差熱分析 (TG-DTA) (Rigaku Thermo plus EVO2 TG8121) を用いて測定した。TG-DTA では、試料は球の状態で Pt セルに挿入し、大気中、昇温速度 10°C/min で実施した。いずれの試料も T_g 付近の温度で 10 min アニールして内部歪みを緩和した。ガラスの密度は、ガス式密度計 (Micromeritics AccuPycII 1340) を用いて 0.01 g/cm³ 以内の精度で測定した。試料を厚さ 1 mm の平行平板に光学研磨し、UV–Vis–NIR 分光光度計 (Hitachi High-Technologies UH4150) を用いて 250–700 nm の範囲における分光透過率を測定した。また、赤外領域における分光透過率は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700) を用いて 2.5–25 μ m の範囲で測定した。ガラスの屈折率は、プリズムカップリング法 (Metricon Model 2010 / M) を用い、473、594.1、656 nm の 3 波長において 0.0005 以内の精度で測定した。F 線 (486.1 nm)、d 線 (587.6 nm)、C 線 (656.3 nm) における屈折率 n_d 、 n_F 、 n_C 、およびアッペ数 v_d ($= (n_d - 1) / (n_F - n_C)$) は、第 2 章に記載した方法と同様にして決定した。

3-3. 結果および考察

3-3-1. ガラス形成および熱的性質

Fig. 3-1 に、 La_2O_3 – Ga_2O_3 – Nb_2O_5 系および La_2O_3 – Ga_2O_3 – Ta_2O_5 系におけるガラス形成範囲を示す。ガラス形成を確認した組成では、いずれも無色透明で直径 2–3 mm の球形のガラスが得られた。 La_2O_3 – Ga_2O_3 – Nb_2O_5 系におけるガラス形成範囲は、 La_2O_3 – Ga_2O_3 – Ta_2O_5 系と比較してやや広い領域に分布しており、 La_2O_3 – Nb_2O_5 系[12]と La_2O_3 – Ga_2O_3 系[15]におけるガラス形成範囲が 3 成分系においても連続していることがわかる。一方、 La_2O_3 – Ga_2O_3 – Ta_2O_5 系においては、最大で 60 mol% まで Ta_2O_5 を導入してもガラスを得ることができた。しかしながら、 La_2O_3 – Ta_2O_5 系におけるガラス形成は確認されなかった。 La_2O_3 – Ga_2O_3 – M_2O_5 の 3 成分系にお

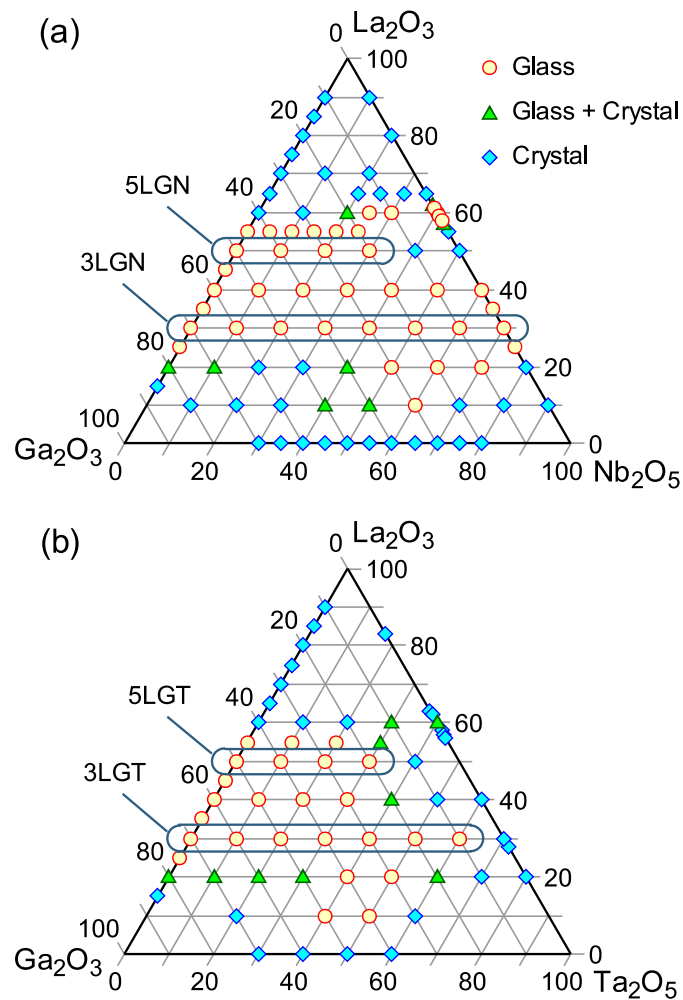


Fig. 3-1. The glass-forming regions in (a) La_2O_3 – Ga_2O_3 – Nb_2O_5 and (b) La_2O_3 – Ga_2O_3 – Ta_2O_5 ternary systems shown as molar ratios.

Table 3-1. The physical properties of La₂O₃–Ga₂O₃–M₂O₅ glasses.

	La ₂ O ₃ (mol%)	Ga ₂ O ₃ (mol%)	Nb ₂ O ₅ (mol%)	Ta ₂ O ₅ (mol%)	T_g (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	n_d	ν_d	ρ (g/cm ³)	E_{opt} (eV)	λ_s (μm)
5LGN	50	50			751	833	82	1.954	33.6	5.91	4.40	7.64
	50	40	10		797	926	129	2.019	30.7	5.95	4.01	7.52
	50	30	20		819	940	121	2.065	28.7	5.98	3.88	7.32
	50	20	30		841	954	113	2.114	27.2	5.96	3.79	7.14
3LGN	30	70			735	804	69	1.929	33.6	5.76	4.25	7.65
	30	60	10		749	869	120	1.985	30.7	5.71	3.93	7.29
	30	50	20		754	863	109	2.039	28.6	5.71	3.79	7.35
	30	40	30		739	847	108	2.090	26.4	5.65	3.65	7.09
	30	30	40		722	840	118	2.129	24.7	5.64	3.63	6.91
	30	20	50		720	844	124	2.170	23.1	5.64	3.51	6.61
	30	10	60		712	817	105	2.214	21.6	5.52	3.44	6.65
	30		70		720	802	82	2.255	20.4	5.57	3.36	6.43
5LGT	50	40		10	813	945	132	1.997	33.4	6.35	4.56	7.70
	50	30		20	864	995	131	2.036	32.6	6.74	4.52	7.56
	50	20		30	907	1012	105	2.071	31.5	7.14	4.43	7.42
3LGT	30	60		10	765	906	141	1.969	32.4	6.21	4.39	7.37
	30	50		20	772	909	137	2.006	32.0	6.60	4.41	7.31
	30	40		30	794	929	135	2.043	30.9	6.96	4.37	7.18
	30	30		40	814	933	119	2.084	29.3	7.27	4.27	7.11
	30	20		50	837	927	90	2.115	28.1	7.58	4.16	7.01
	30	10		60	863	932	69	2.146	26.9	7.77	4.09	6.96

ける物性の組成依存性を評価するため、以下 4 つの組成系に注目した。

- 50La₂O₃–(50 – a)Ga₂O₃– a Nb₂O₅ (以下 5LGN と略記する)
- 30La₂O₃–(70 – b)Ga₂O₃– b Nb₂O₅ (以下 3LGN と略記する)

- $50\text{La}_2\text{O}_3-(50-c)\text{Ga}_2\text{O}_3-c\text{Ta}_2\text{O}_5$ (以下 5LGT と略記する)
- $30\text{La}_2\text{O}_3-(70-d)\text{Ga}_2\text{O}_3-d\text{Ta}_2\text{O}_5$ (以下 3LGT と略記する)

尚、単位は mol% である。5LGN、3LGN、5LGT、および 3LGT における組成および物性値を Table 3-1 に示す。

Fig. 3-2(a)に、5LGN、3LGN、5LGT、および 3LGT における T_g の組成依存性を示す。5LGN、5LGT、および 3LGT では、 M_2O_5 含有量の増加に伴い T_g は単調上昇した。一方 3LGN では、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \geq 20$ mol% において T_g は Nb_2O_5 含有量の増加に伴い低下傾向を示した。また、3LGN および 3LGT と比べて、5LGN および 5LGT では、 M_2O_5 含有量の増加に対する T_g の上昇率が大きく、特に 5LGT における T_g の上昇率は 4 組成系の中で最も大きいことがわかる。以上から、 La_2O_3 や Ta_2O_5 は T_g 上昇への寄与が大きいといえる。また、 $\Delta T (= T_p - T_g)$ の組成依存性を Fig. 3-2(b)に示す。 M_2O_5 を 10–30 mol% 導入することにより、 ΔT は大きく上昇した。しかし、 M_2O_5 の含有量がさらに増えると、 ΔT は低下に転じることがわかる。 ΔT はガラスの結晶化に対する熱的安定性の指標となり得る物性であり[18–20]、 M_2O_5 を 10–30 mol% 含有した組成ではい

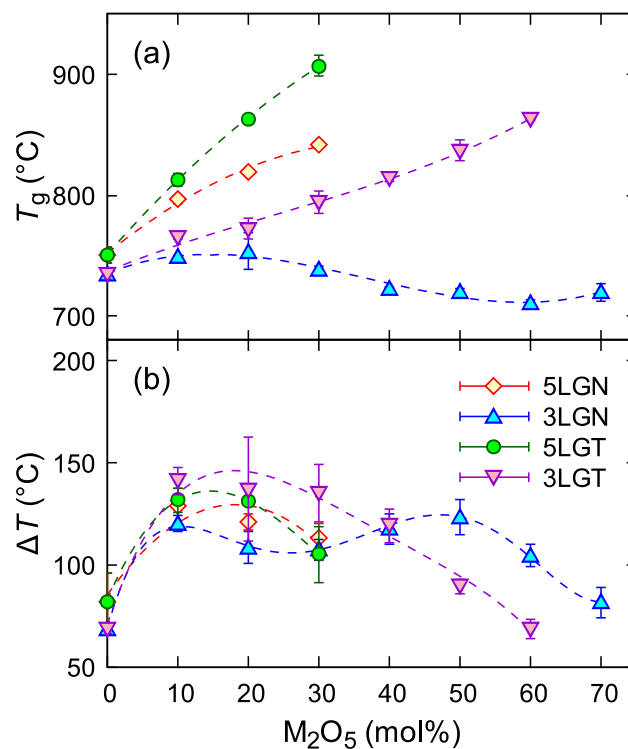


Fig. 3-2. The compositional dependences of (a) the glass transition temperature, T_g , and (b) the temperature gap, $\Delta T (= T_p - T_g)$, for 5LGN, 3LGN, 5LGT and 3LGT. The dotted lines are guides to the eye. Error bars correspond to standard deviations over 3 independent runs.

ずれも 100°C を超える高い ΔT が得られていることから、結晶化に対する熱的安定性が 2 成分系 La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスと比べて大きく向上していることがわかる。

3-3-2. 分光透過スペクトル

Fig. 3-3(a)に、以下の 4 組成における UV-Vis 分光透過スペクトルを示す。

- 50La₂O₃-20Ga₂O₃-30Nb₂O₅ (以下 5L2G3N と略記する)
- 30La₂O₃-10Ga₂O₃-60Nb₂O₅ (以下 3L1G6N と略記する)
- 50La₂O₃-20Ga₂O₃-30Ta₂O₅ (以下 5L2G3T と略記する)
- 30La₂O₃-10Ga₂O₃-60Ta₂O₅ (以下 3L1G6T と略記する)

5L2G3N、3L1G6N、5L2G3T、および 3L1G6T における紫外吸収端波長は、それぞれ約 320、約 350、約 270、および約 300 nm であった。これらの吸収端は、重金属酸化物を多量に含有する高屈折率ガラス[1]の吸収端(おおよそ 400–500 nm)と比べて短波長領域に位置している。また、いずれのスペクトルにおいても、価数が 4 以下の Nb イオン[21]および Ta イオン[22]の d-d 遷移による吸収ピークは、可視領域(400–700 nm)において確認されないことから、Nb イオンおよび Ta イオンの価数はほぼ 5 (4d⁰、5d⁰)であると予想される。尚、各組成の最大透過率が約 80%であるのは、試料表面のフレネル反射損失に起因している。

紫外吸収端近傍の透過率スペクトルから、光学エネルギーギャップ E_{opt} を次式より導出した。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{\text{opt}})^2 \quad (3-1)$$

ここで、 α は吸収係数、 h はプランク定数、 ν は光の振動数、 A は定数である。式(3-1)はさらに次式へ変換でき、 $d[\ln(\alpha h\nu)]/d[h\nu]$ 対 $h\nu$ のプロットにおける不連続点に相当するエネルギーから E_{opt} を決定した。

$$\frac{d[\ln(\alpha h\nu)]}{d[h\nu]} = \frac{2}{h\nu - E_{\text{opt}}} \quad (3-2)$$

5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における E_{opt} の組成依存性を Fig. 3-3(b)に示す。5LGN と 3LGN では、 E_{opt} は Nb₂O₅ 含有量の増加に伴い単調に低下した。一方、5LGT と 3LGT では、Ta₂O₅ 含有量に対する E_{opt} の組成依存性は大きくないことがわかる。 E_{opt} の値は、La₂O₃-Ga₂O₃-

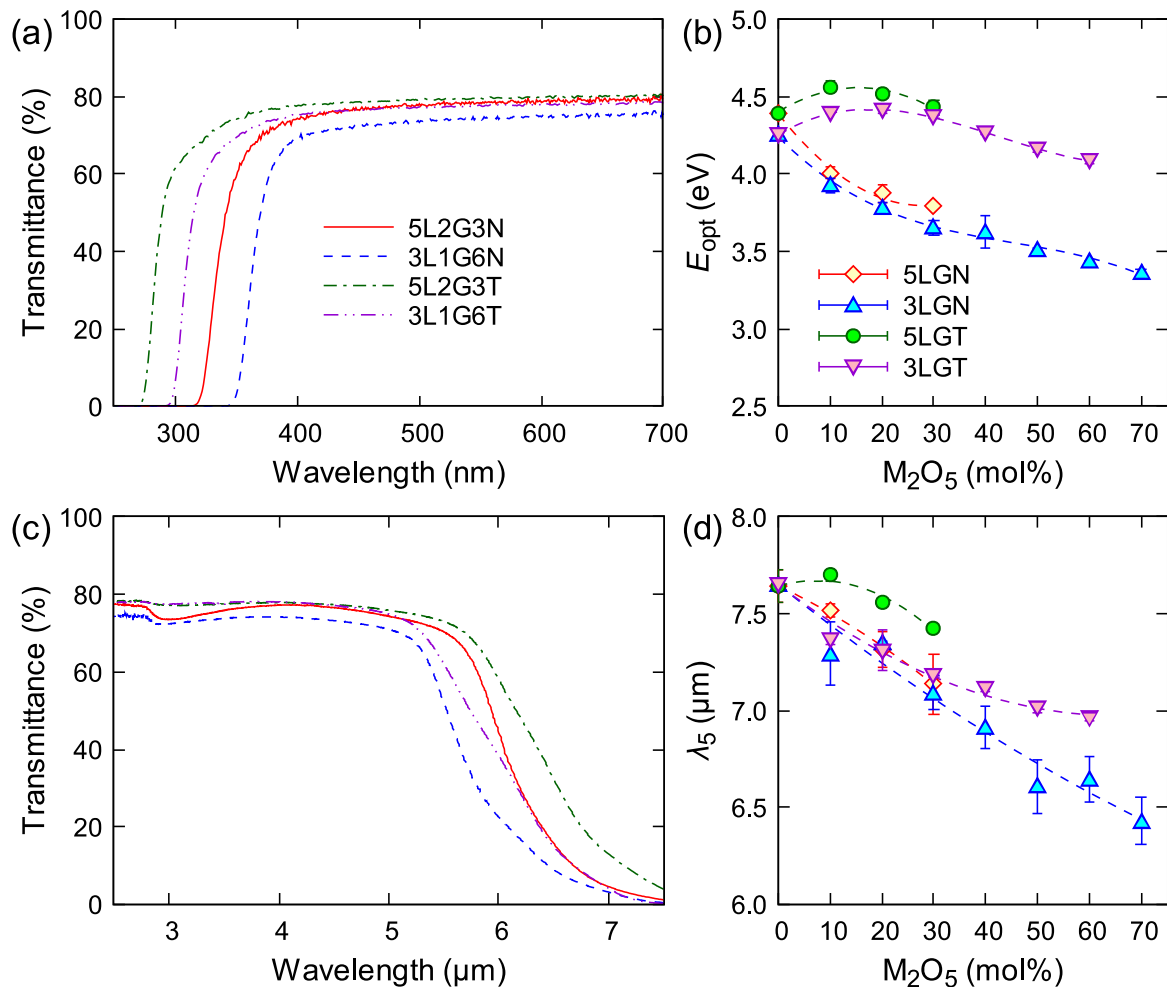


Fig. 3-3. The optical transmittance spectra in the (a) UV–Vis and (c) IR range for 5L2G3N, 3L1G6N, 5L2G3T, and 3L1G6T. The compositional dependences of (b) the optical energy gaps E_{opt} and (d) 5% transmittance wavelength λ_5 in the IR range for 5LGN, 3LGN, 5LGT, and 3LGT. The dotted lines in (b) and (d) are guides to the eye. Error bars correspond to standard deviations over 3 independent runs.

Nb_2O_5 ガラスにおいて 3.41–4.39 eV、 La_2O_3 – Ga_2O_3 – Ta_2O_5 ガラスにおいて 4.11–4.60 eV の範囲であった。この結果から、 Nb_2O_5 は Ta_2O_5 と比較して紫外吸収端を長波長シフトさせる効果が大きいことがわかる。これは、 Ta_2O_5 結晶 (4.0 eV) が、 Nb_2O_5 結晶 (3.4 eV) よりも大きいバンドギャップエネルギーを有することからも支持される結果である[23]。さらに、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 を含有した B_2O_3 系ガラスにおいても本研究と同様の結果が報告されている[24]。

5L2G3N、3L1G6N、5L2G3T および 3L1G6T の赤外分光透過スペクトルを Fig. 3-3(c)に示す。いずれの組成においても、約 7 μm まで光透過性を有していることがわかる。また、吸収端波

長は $5\text{L}2\text{G}3\text{T} > 5\text{L}2\text{G}3\text{N} \approx 3\text{L}1\text{G}6\text{T} > 3\text{L}1\text{G}6\text{N}$ の順に長波長領域に位置している。スペクトルにおける約 $3\ \mu\text{m}$ 帯のわずかな吸収は、ガラス中の OH 基に起因している。Fig. 3-3(d)は、赤外透過率が 5%となるカットオフ波長 λ_5 の組成依存性を示した結果である。いずれの組成においても、 M_2O_5 含有量の増加に伴い λ_5 は短波長シフトすることがわかる。これは、 NbO_6 および TaO_6 八面体における伸縮振動のエネルギー（約 $800\ \text{cm}^{-1}$ ）[25]が、 GaO_4 四面体の伸縮振動のエネルギー（約 $650\ \text{cm}^{-1}$ ）[26]と比べて大きいためであると考えられる。 La_2O_3 - Ga_2O_3 - M_2O_5 ガラスの赤外吸収端は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの典型的な網目形成酸化物を含有したガラス[27]の赤外吸収端と比べて $3\text{--}4\ \mu\text{m}$ 程度長波長領域に位置しており、赤外透過材料としての応用が期待できる。

3-3-3. 屈折率および分散

Fig. 3-4 に、5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における n_d 対 v_d の相関を示す。比較のため、商用の光学ガラス[28]も同図に示した。 La_2O_3 - Ga_2O_3 - M_2O_5 ガラスでは、 M_2O_5 の含有量の増加に伴い n_d は上昇、 v_d は低下し、商用光学ガラスと比較して高屈折率でありながら、アッ

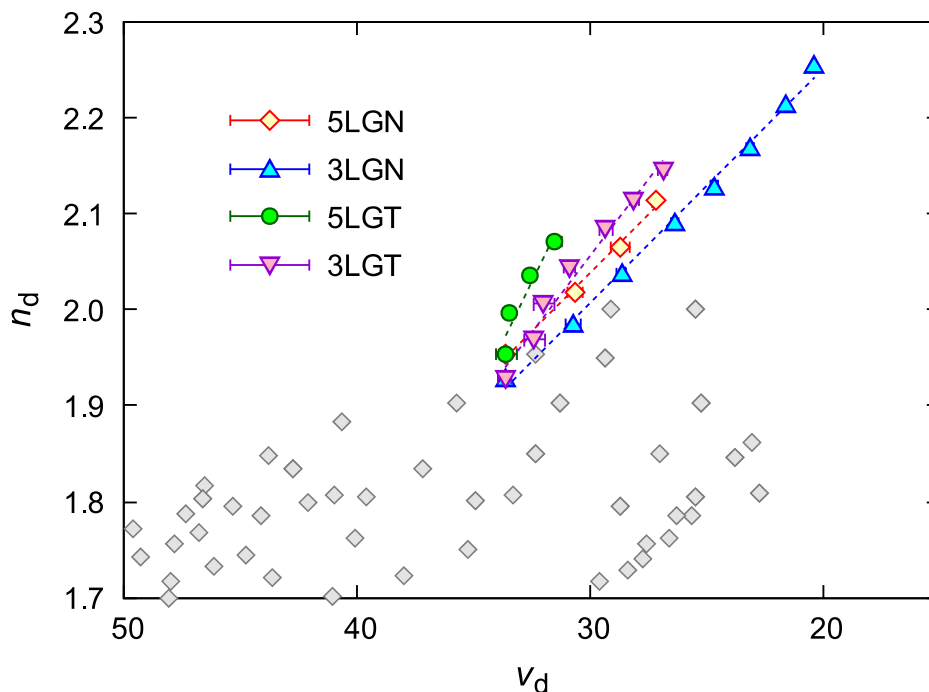


Fig. 3-4. Comparison between 5LGN, 3LGN, 5LGT, 3LGT and commercial optical glasses [28] (grey squares) on an Abbe diagram. The dotted lines represent linear fits to each plot. Error bars correspond to standard deviations of 5 scans.

べ数が比較的大きいことがわかる。また、各組成系における線形近似直線を破線として示した。近似直線における傾きの絶対値 ($|\Delta n_d / \Delta v_d|$) は、5LGT (0.0499) > 3LGT (0.0301) > 5LGN (0.0244) $\approx$ 3LGN (0.0244) の順に大きく、Ta₂O₅ は Nb₂O₅ と比べて屈折率上昇に伴うアッベ数の低下を抑制する効果が大きいといえる。また、その傾向は La₂O₃ を多く含有する 5LGT のほうが、3LGT と比べてさらに大きいことがわかる。Nb₂O₅ は、Ta₂O₅ と比べてガラスへの導入時により高い屈折率を得ることができるが、同時に分散も増大させる効果が大きい。一方、Ta₂O₅ は Nb₂O₅ と比べて分散の増大を抑制する効果が大きく、高屈折率低分散ガラスの実現に有効な成分であることがわかる。

3-3-4. 振動子モデルによる屈折率分散の解析

屈折率の波長分散における影響因子を評価するため、Lorentz 型振動子モデルを用いて考察を実施した。このモデルでは、屈折率の周波数応答は次式であらわされる。

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (3-3)$$

ここで、 n は材料の屈折率、 m は電子質量、 c は光速度、 e は電荷素量、 N は単位体積中の振動子数[29]、 ω_0 は固有角振動数、 ω は光の角振動数である。 $\omega = 2\pi c / \lambda$ から、式(3-3)は次式に変形できる。

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 m c^2}{Ne^2} \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3-4)$$

ここで、 λ_0 は固有共鳴波長、 λ は光の波長である。式(3-4)から、屈折率 n_d は $(N\lambda_0^2)^{1/2}$ の 1 次関数として近似できることがわかる[30]。Fig. 3-5(a)に、La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ ガラスにおける n_d 対 $(N\lambda_0^2)^{1/2}$ の相関を示す。相関係数は $R^2 = 0.998$ となり、高い相関性が確認された。さらに同様の検討は v_d と λ_0 にも適用でき、アッベ数 v_d は λ_0^{-2} の 1 次関数として近似できる[30]。Fig. 3-5(b)に、La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ ガラスにおける v_d 対 λ_0^{-2} の相関を示す。 v_d と λ_0^{-2} の線形近似の相関係数は $R^2 = 0.999$ であり、 v_d 対 λ_0^{-2} においても高い相関性が確認された。

屈折率と分散にはトレードオフの関係があり、屈折率が高い材料ほどその分散も増大する傾向がある。前述した n_d 、 v_d 、 N 、 λ_0 の関係性に基づく、 n_d と v_d 間のトレードオフ性が説明できる。すなわち、 n_d は λ_0 と、 v_d は λ_0^{-2} とそれぞれ線形的な相関があり、組成変化によって

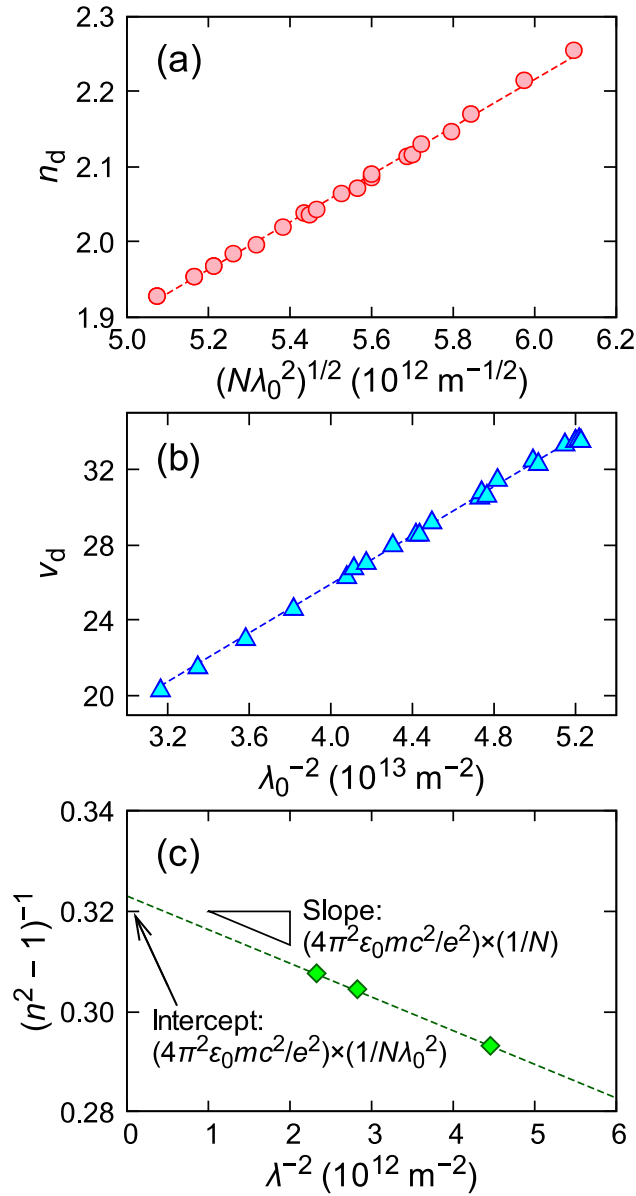


Fig. 3-5. The plots of (a) n_d vs. $(N\lambda_0^2)^{1/2}$ and (b) ν_d vs. λ_0^{-2} for the La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ glasses. (c) The plot of $(n^2 - 1)^{-1}$ vs. λ^{-2} for 5L2G3T. The straight lines represent linear fits to each plot.

λ_0 が長波長領域へシフトした場合、 n_d を上昇させ、 ν_d を低下させる効果をもたらす。一方、 N は n_d に対して正の相関関係にあるが、 ν_d に対しては大きく影響しない。したがって、 ν_d (或いは λ_0) が同等である場合、 N が大きい材料ほどその屈折率は高くなることから、高屈折率と低分散を両立する材料の実現には、 N の大きい組成を見出すことが必要といえる[13]。 N および λ_0 は、 $(n^2 - 1)^{-1}$ 対 λ^{-2} のプロットにおける直線の傾き $(4\pi^2\epsilon_0 mc^2/e^2) \times (1/N)$ と、切片 $(4\pi^2\epsilon_0 mc^2/e^2) \times (1/N\lambda_0^2)$ からそれぞれ得られる[30]。 $(n^2 - 1)^{-1}$ 対 λ^{-2} のプロットとして、5L2G3T

Table 3-2. The dispersion parameters, N and λ_0 , derived from the refractive index dispersion of the La₂O₃–Ga₂O₃–M₂O₅ glasses.

	La ₂ O ₃ (mol%)	Ga ₂ O ₃ (mol%)	Nb ₂ O ₅ (mol%)	Ta ₂ O ₅ (mol%)	N (10 ²⁹ m ⁻³)	λ_0 (nm)
5LGN	50	50			1.54	139
	50	40	10		1.52	145
	50	30	20		1.50	150
	50	20	30		1.50	155
3LGN	30	70			1.50	138
	30	60	10		1.47	145
	30	50	20		1.46	150
	30	40	30		1.42	157
	30	30	40		1.39	162
	30	20	50		1.36	167
	30	10	60		1.33	173
	30		70		1.31	178
5LGT	50	40		10	1.62	139
	50	30		20	1.65	142
	50	20		30	1.66	144
3LGT	30	60		10	1.52	141
	30	50		20	1.58	138
	30	40		30	1.58	145
	30	30		40	1.57	149
	30	20		50	1.56	152
	30	10		60	1.54	156

における結果を Fig. 3-5(c)に例示する。La₂O₃–Ga₂O₃–M₂O₅ ガラスでは、いずれの組成も相関係数で $R^2 > 0.999$ という良好な線形相関を示したことから、その屈折率分散は Lorentz 型振動子モデルによって適切に記述できることがわかる。また、導出した振動子パラメータを Table

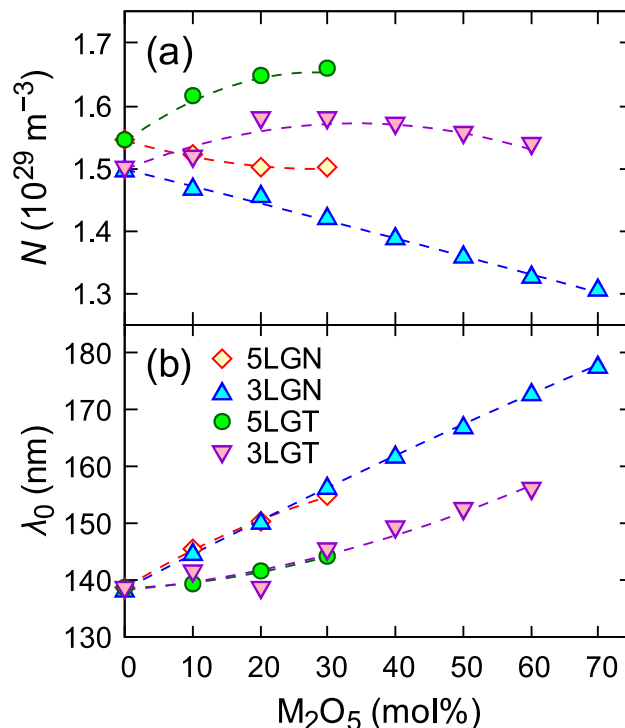


Fig. 3-6. The dispersion parameters, (a) N and (b) λ_0 , for 5LGN, 3LGN, 5LGT, and 3LGT derived from a Lorentz oscillator model. The dotted lines are guides to the eye.

3-2 に示す。

Fig. 3-6(a)に、5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における N の組成依存性を示す。5LGN と 3LGN では、 Nb_2O_5 含有量に伴い N は単調減少した。この結果から、 Nb_2O_5 含有量の増加に伴う n_d 上昇は、主として λ_0 の長波長シフトに起因していることがわかる。一方、5LGT および 3LGT では、 Ta_2O_5 含有量の増加に伴い N は増大し、さらに 5LGT は 3LGT と比較して高い N を示していることがわかる。以上から、 N の組成依存性は Fig. 3-4 における屈折率分散における結果とも定性的に一致しており、高屈折率低分散の両立性を評価する上で、 N が有効な指標となり得ることを示唆している。

5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における λ_0 の組成依存性を Fig. 3-6(b)に示す。5LGN、3LGN においては、 Nb_2O_5 含有量に伴い λ_0 は大きく長波長化していることがわかる。一方 5LGT、3LGT においては、 Ta_2O_5 含有量に伴う λ_0 の長波長化は Nb_2O_5 含有組成ほど顕著ではないことがわかる。これは紫外吸収スペクトルの結果 (Fig. 3-3) とも整合しており、 Ta_2O_5 含有組成 (5LGT、3LGT) が、 Nb_2O_5 含有組成 (5LGN、3LGN) より低分散を発現している結果の本質的要因であると考えられる。

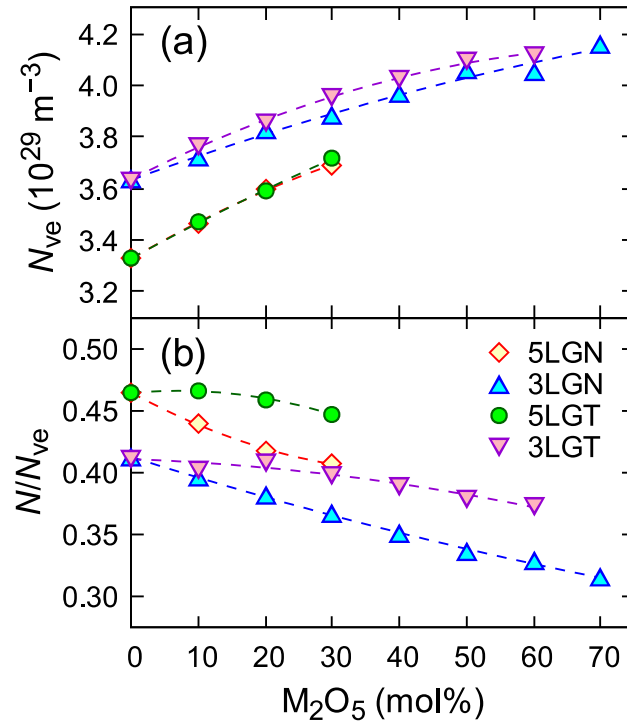


Fig. 3-7. (a) The number density of valence electrons in a unit volume, N_{ve} , and (b) N/N_{ve} for 5LGN, 3LGN, 5LGT, and 3LGT. The dotted lines are guides to the eye.

紫外領域における光吸収は、主に価電子帯上部から伝導帯下部への電子励起に起因する[31]。そこで、単位体積中の価電子数 N_{ve} を、 $N_{ve} = n_{ve} N_A \rho / M$ として求めた。ここで、 n_{ve} は分子あたりの価電子数であり、各原子の価電子を La : 5d¹6s²、Ga : 4s²4p¹、Nb : 4d⁴5s¹、Ta : 5d³6s²、O : 2s²2p² として計算した。また、 N_A はアボガドロ数、 ρ はガラスの密度、 M は平均分子量である。Fig. 3-7(a)に、5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における価電子数密度 N_{ve} の組成依存性を示す。いずれの組成系においても、M₂O₅ 含有量の増加に伴い N_{ve} は単調増大を示しており、M₂O₅ の導入はガラス中の価電子数密度の上昇に寄与することがわかる。しかし、 N_{ve} の組成依存性に関しては、Nb₂O₅ 系 (5LGN、3LGN) と Ta₂O₅ 系 (5LGT、3LGT) における差はほとんどみられない。また、La₂O₃ 低含有組成 (3LGN、3LGT) は、La₂O₃ 高含有組成 (5LGN、5LGT) と比べて高い N_{ve} を示していることがわかる。

Fig. 3-7(b)に、5LGN、3LGN、5LGT および 3LGT における N/N_{ve} の組成依存性を示す。これは、全価電子のうち、光学遷移に寄与する振動子の割合に相当する。いずれの組成系においても、 N/N_{ve} は M₂O₅ 含有量の増加に伴い単調低下を示した。ただし、Ta₂O₅ 含有系 (5LGT、3LGT) は、Nb₂O₅ 含有系 (5LGN、3LGN) と比べて N/N_{ve} の低下は抑制されていることがわか

る。また、La₂O₃ 含有量に着目すると、La₂O₃ 高含有組成 (5LGN、5LGT) は、La₂O₃ 低含有組成 (3LGN、3LGT) と比べて N/N_{ve} は大きい傾向がみられる。

以上より、Fig. 3-6(a)に示した振動子数密度 N の組成依存性は、ガラス中の価電子数密度の上昇と、遷移に寄与する価電子の割合の減少の効果が、互いに打ち消し合った結果であると解釈できる。すなわち、Ta₂O₅ は Nb₂O₅ と比べて N/N_{ve} の低下の程度が小さく、結果的に振動子数密度 N の増大に寄与したと考えられる。

Nb、Ta を含む酸化物結晶では、価電子帯は主として O 2p 軌道、伝導帯は主として空の Nb 4d、Ta 5d 軌道により構成されることが示されている[32,33]。Ta 5d 軌道は Nb 4d 軌道よりも高エネルギーに準位を持っており[34]、その結果、価電子帯上部と伝導帯下部のバンドギャップエネルギーは大きくなり、紫外部の吸収端はより短波長に位置することになる。紫外吸収スペクトル (Fig. 3-3) や、 λ_0 の組成依存性 (Fig. 3-6) は上記により説明される。

一方、Hirota と Izumitani は、BaO-B₂O₃ 系ガラスに種々の酸化物を添加し、Field strength が小さい酸化物であるほど、振動子強度 (すなわち振動子の遷移確率) は増大傾向を示すことを報告している[35]。ここで、Field strength はカチオンの価数 Z 、カチオン-酸素間距離 a を用いて Z/a^2 で与えられる[36]。彼らは、 Z/a^2 が大きい酸化物ほど、単結合酸素の外殻電子がカチオンから受ける静電的な束縛が弱まるため、振動子強度が増大すると説明している。La³⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺において、 Z/a^2 は Nb⁵⁺ > Ta⁵⁺ > La³⁺ の順に大きく、振動子強度は La³⁺ > Ta⁵⁺ > Nb⁵⁺ の順に増大する。この傾向は、Fig. 3-7 に示した La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ 系ガラスにおける遷移確率 (N/N_{ve}) の結果と整合するものである。

3-4. 結言

3 成分系 La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ (M = Nb、Ta) ガラスをガス浮遊法によって作製し、そのガラス形成範囲、熱的性質、密度、光学的性質を評価した。La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスに M₂O₅ を 10-30 mol%導入することにより、結晶化に対する熱的安定性の向上が確認された。いずれのガラスも近紫外から中赤外領域にわたる広い透過帯域を示し、その吸収端はガラスの組成に対して系統的に変化した。また、いずれの組成系においても、M₂O₅ 含有量の増加に伴い屈折率は上昇し、アッペ数は低下した。ただし Ta₂O₅ を含有する組成系では、Nb₂O₅ を含有する組成系と比べて屈折率の上昇量に対するアッペ数の低下量が小さく、結果として高屈折率と低分散の

両立性に優れたガラス組成が得られた。さらに、Lorentz 型振動子近似モデルを適用して Nb₂O₅、Ta₂O₅ 導入による屈折率上昇のメカニズムについて考察し、前者では主として固有共鳴波長 λ_0 の長波長化、後者では主として振動子数密度 N の上昇が寄与していることを示した。

参考文献

- [1] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, **27**, 119 (1986).
- [2] H. A. A. Sidek, S. Rosmawati, Z. A. Talib, M. K. Halimah, and W. M. Daud, Am. J. Appl. Sci., **6**, 1489 (2009).
- [3] J. K. R. Weber, J. G. Abadie, A. D. Hixson, P. C. Nordine, and G. A. Jerman, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 1868 (2000).
- [4] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, and Y. Kuroiwa, Chem. Mater., **18**, 2169 (2006).
- [5] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, J. Appl. Phys., **108**, 063520 (2010).
- [6] A. Masuno and Inoue, Appl. Phys. Express, **3**, 102601 (2010).
- [7] H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, Opt. Mater., **33**, 1853 (2011).
- [8] Y. Watanabe, A. Masuno, and H. Inoue, J. Non-Cryst. Solids, **358**, 3563 (2012).
- [9] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc., **95**, 3501 (2012).
- [10] M. V. Kumar, T. Ishikawa, B. Basavalingu, J. T. Okada, and Y. Watanabe, J. Appl. Phys., **113**, 193503 (2013).
- [11] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, Chem. Mater., **25**, 3056 (2013).
- [12] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, Opt. Mater. Express, **4**, 710 (2014).
- [13] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc., **98**, 402 (2015).
- [14] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, Sci. Rep., **5**, 15233 (2015).
- [15] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, Sci. Rep., **7**, 45600 (2017).
- [16] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **81**, 337 (1986).
- [17] T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **80**, 518 (1986).

- [18] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22**, 41 (1968).
- [19] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, and S. M. Lima, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2907 (2011).
- [20] M. Çelikkilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, *J. Non-Cryst. Solids*, **378**, 247 (2013).
- [21] C. M. Chu, J. J. Wu, S. W. Yung, T. S. Chin, T. Zhang, and F. B. Wu, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 939 (2011).
- [22] V. A. Antonov, P. A. Arsenev, I. G. Linda, and V. L. Farstendiker, *Phys. Status Solidi A*, **28**, 673 (1975).
- [23] V. Dimitrov and S. Sakka, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1736 (1996).
- [24] S. Hirota and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 109 (1978).
- [25] K. M. Wetherall, P. Doughty, G. Mountjoy, M. Bettinelli, A. Speghini, M. F. Casula, F. Cesare-Marincola, E. Locci, and R. J. Newport, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 375106 (2009).
- [26] K. Fukumi and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 1 (1988).
- [27] A. J. Harrison, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 362 (1947).
- [28] 光ガラス株式会社 光学ガラスカタログ
<https://www.hikari-g.co.jp/products/catalog3.htm> (date of access 2020/7/1)
- [29] S. Wang, *Phys. Rev. A*, **60**, 262 (1999).
- [30] S. Fujino, H. Takebe, and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1179 (1995).
- [31] 堂山昌男, 山本良一 (編), 安井至, 川副博司 (著), 材料テクノロジー14: 高機能性ガラス, 東京大学出版会, (1985), pp. 43–44.
- [32] O. I. Velikokhatnyi and P. N. Kumta, *J. Power Sources*, **202**, 190 (2012).
- [33] K. Toyoura, M. Ohta, A. Nakamura, and K. Matsunaga, *J. Appl. Phys.*, **118**, 064103 (2015).
- [34] Y. Zhang, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 4381 (2010).
- [35] S. Hirota and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 109 (1978).
- [36] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22**, 41 (1948).

第4章 Er³⁺イオンを付活した La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの赤外蛍光特性

4-1. 緒言

希土類イオンを付活した酸化物ガラス蛍光体は、組成設計の容易性、高い等方性・均質性、優れた耐環境性などの理由から、固体レーザーの媒体としての利用を目指した研究が広く行われている。Er³⁺イオンは $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移に伴う 2.7 μm 帯の赤外蛍光を示すことが知られているが、その波長は水の吸収帯域と重なるため、医療用レーザーメスやリモートセンシング、アイセーフレーザー等への応用が期待されている[1-4]。Er³⁺イオンの $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移は、上準位 ($^4I_{11/2}$) が下準位 ($^4I_{13/2}$) よりも寿命が短い自己終端型遷移であるため、レーザー発振において重要な反転分布を形成するための手法が複数提案されている。例えば、 $^4I_{13/2}$ 準位間のエネルギー移動アップコンバージョン (ETU) を利用する方法は、 $^4I_{11/2}$ - $^4I_{13/2}$ 間の反転分布形成に有効であることが示されている[5]。Er³⁺イオンを比較的高濃度含有した蛍光体を強励起した場合、励起された Er³⁺イオン同士のエネルギー移動が頻繁に発生し、Fig. 4-1 に示すように $^4I_{13/2}$ 準位と $^4I_{11/2}$ 準位のそれぞれにおいて ETU が発生し得る。 $^4I_{13/2}$ 準位における ETU は、 $^4I_{13/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{15/2}$ (以下 ETU1 とする)、 $^4I_{11/2}$ 準位における ETU は、 $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$ (以下 ETU2 とする) である。ETU1 は、 $^4I_{13/2}$ 準位を非占有化し、さらに励起された $^4I_{9/2}$ 準位は直下準位の $^4I_{11/2}$ 準位とのエネルギー差が小さいため、多フォノン緩和により $^4I_{11/2}$ 準位へ緩和される。これによって $^4I_{13/2}$ 準位から $^4I_{11/2}$ 準位へのエネルギーの再配分が生じ、反転分布の形成が促進される。このため、母材中の Er³⁺イオン濃度を高めて ETU1 を促進することは、2.7 μm 帯の反転分布形成において非常に有効である。

一方、Er³⁺イオンにおける $^4I_{11/2}$ - $^4I_{13/2}$ 準位間のエネルギー差は約 3700 cm^{-1} と比較的小さいため、SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ など典型的な網目形成酸化物を含有する多くの酸化物ガラスでは多フォノン緩和による非輻射損失が顕在化しやすく、2.7 μm 帯で高効率の蛍光を得ることは困難である。そのため、Er³⁺: 2.7 μm 帯蛍光の母材として、TeO₂系[6]、GeO₂系[7,8]、重金属系[9,10]などの比較的フォノンエネルギーが低い酸化物ガラスが研究の対象となっている。しかしこ

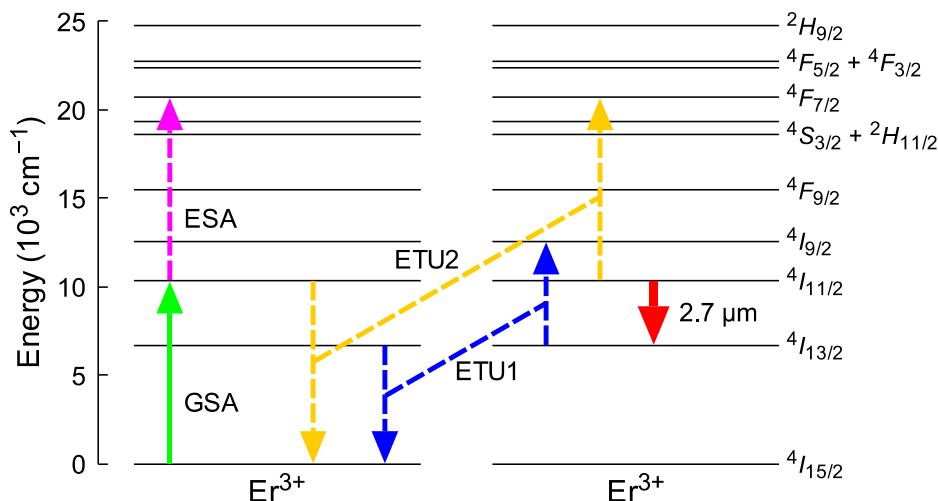


Fig. 4-1. Energy-level diagram for Er^{3+} ions. GSA and ESA shown in the diagram represent ground-state absorption and excited-state absorption processes under ~ 980 nm excitation, respectively.

これらの組成系も含め、酸化物ガラスでは、一般に希土類イオンの溶解量が小さいこと、赤外吸収端が比較的短波長領域に位置する傾向があること、 $\text{Er}^{3+} : ^4I_{11/2}$ 準位にとって自己吸収や交叉緩和の要因となる OH 基の低減が困難であることなど、 $\text{Er}^{3+} : 2.7 \mu\text{m}$ 帯蛍光においては様々な課題がある。そのため、フォノンエネルギーがより低く、希土類イオンの溶解量も比較的大きいフッ化物ガラスなどのハロゲン化物ガラスも $\text{Er}^{3+} : 2.7 \mu\text{m}$ 帯蛍光の母材として注目されている[11–14]。しかし、ハロゲン化物ガラスは大気中の水分と容易に反応するため、その合成には厳密な雰囲気制御を必要とするなど、製造における煩雑さが伴う。さらに、ハロゲン化物ガラスは、酸化物ガラスと比べて化学的耐久性、機械的強度、熱的耐久性が大きく劣るため、その実用化においては未だ多くの課題がある。以上のように、 $\text{Er}^{3+} : 2.7 \mu\text{m}$ 帯蛍光の母材として実用性の高いガラス材料は未だ見出されていないと言っても過言ではない。

無容器法は、容器–融液間の界面で発生しやすい不均一核生成（結晶析出）を抑制し、高い過冷却度を実現できる熔解手法である[15–23]。第 2 章で述べたように、筆者らはガス浮遊法を用いることで 2 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系においてガラスが得られることを見出した[23]。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは、最大フォノンエネルギーが約 650 cm^{-1} と低く、ガラス中の OH 基濃度も低いため、 Er^{3+} イオンの $2.7 \mu\text{m}$ 帯蛍光の母材としても有用であると考えられる。加えて、 La_2O_3 がガラスの主要成分であることから、同じ希土類酸化物として化学的性質が近い Er_2O_3 を、ガラス中へ高濃度導入できると期待される。そこで本章では、3 成分系 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスをガス浮遊法によって合成し、その基礎物性や蛍光特性の評価を実施した。

4-2. 実験方法

4-2-1. 試料作製

Er³⁺イオンを付活した La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスは、第2章に記載した方法と同様にして作製した。高純度の Er₂O₃ (99.99%)、La₂O₃ (99.999%)、Ga₂O₃ (99.99%) を mol%表記で xEr₂O₃-(50-x)La₂O₃-50Ga₂O₃ (以下、xErLG と略記する) となるよう秤量・混合し、直径 15 mm、高さ 5 mm の円柱形状に 20 MPa の圧力でプレスし、成形体を得た。得られた成形体を、大気中、1200°C で 12 h 焼成した。焼結体から約 50 mg を採取し、ガス浮遊炉を用いて熔解してガラスを作製した。試料の浮上用のガスには乾燥酸素（露点-70°C 以下）を使用した。試料のガラス化は、目視および X 線回折 (CuKα) 測定によって確認した。

4-2-2. 基礎物性評価

ガラス転移温度 T_g 、および結晶化ピーク温度 T_p は、示差熱分析 (TG-DTA) (Rigaku Thermo plus EVO2 TG8121) を用いて測定した。TG-DTA では、試料は球の状態で Pt セルに挿入し、大気中、昇温速度 10°C/min で実施した。いずれの試料も T_g 付近の温度で 10 min アニールして内部歪みを緩和した。ガラスの密度は、ガス式密度計 (Micromeritics AccuPycII 1340) を用いて 0.01 g/cm³ 以内の精度で測定した。試料を厚さ 0.3–1 mm の平行平板に光学研磨し、UV-Vis-NIR 分光光度計 (Hitachi High-Technologies UH4150) を用いて 250–1650 nm の範囲における分光透過率を測定した。また、赤外領域における分光透過率は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700) を用いて 2.5–25 μm の範囲で測定した。ガラスの屈折率は、プリズムカップリング法 (Meticon Model 2010/M) を用い、473、594.1、656 nm の3波長において 0.0005 以内の精度で測定した。d 線 (587.6 nm) における屈折率 n_d は、第2章に記載した方法と同様にして決定した。

4-2-3. 蛍光特性評価

ガラス中の Er³⁺イオンの励起には、波長 976 nm のレーザーダイオード (励起パワー密度 6.7 kW/cm²) を用いた。MIR 高解像フーリエ変換型分光器 (東京インスツルメンツ FTMIR-Rocket) を用いて、1450–3000 nm における蛍光スペクトルを測定した。また、UV-Vis 分光光度計 (Ocean Optics U2000) を用いて 300–750 nm におけるアップコンバージョン蛍光スペクトルを測定し

た。Er³⁺ : ⁴I_{11/2}、⁴I_{13/2} 準位の蛍光寿命は、パルス駆動した波長 808 および 976 nm のレーザーダイオードを励起源とし、同期させた 1 GHz のデジタルオシロスコープ(Lecroy Wave Runner 6100)を用いて測定した。尚、上記の蛍光特性評価はいずれも室温で実施した。

4-3. 結果および考察

4-3-1. 吸収スペクトルおよび基礎物性

Fig. 4-2 に、xErLG ガラスの外観写真を示す。x = 0–20 の組成範囲において、透明で淡いピンク色を呈した直径 2–3 mm の球状のガラスが得られた。一方、x = 25 では試料の一部に結晶析出が確認された。Fig. 4-3(a)に、xErLG ガラスの吸収スペクトルを示す。いずれの組成においても、Er³⁺イオンの基底準位である ⁴I_{15/2} から ⁴I_{13/2}–²K_{15/2} の各準位への遷移に起因する吸収ピークが認められ、Er₂O₃ の含有量に対して吸収係数は単調に増大した。Fig. 4-3(b)に、⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} および ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} に伴う吸収ピーク強度と Er₂O₃ 含有量の相関を示す。⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} および ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} のいずれの吸収強度も、Er₂O₃ の含有量に対してほぼ線形的に増大していることがわかる。この結果から、Er³⁺イオンはガラス中に概ね均一に分散していると考えられる。

10ErLG ガラスにおける赤外透過スペクトルを Fig. 4-4 に示す。赤外吸収端は約 8 μm に位置しており、これは母材である 50LG ガラスの赤外吸収端波長と同程度であることから、La₂O₃ → Er₂O₃ 置換を行ってもガラスの最大フォノンエネルギーは大きく変化していないと考えられる。また、赤外透過スペクトルから、OH 基に起因した 3 μm 帯の吸収がわずかに確認される。OH 基の伸縮振動は、Er³⁺イオンの ⁴I_{11/2} 準位との交差緩和を生じ、2.7 μm 帯の蛍光量子効率を低下させる。したがって、Er³⁺イオンの 2.7 μm 帯蛍光を高効率で得るためには、ガラス中の OH 基量を低減させる必要がある。OH 基による吸収係数は以下の式から求めた。

$$\alpha_{\text{OH}} = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (4-1)$$

ここで、 α_{OH} は OH 基による吸収係数、 d はガラスの厚さ、 T_0 はガラスの最大透過率、 T は 3.0 μm におけるガラスの透過率である。Table 4-1 に示すように、xErLG ガラスの α_{OH} は、いずれも 0.10–0.18 cm⁻¹ の範囲であることがわかる。これは他の酸化物ガラスと比較しても低い水準であり（例えば、グローブボックスを使用して乾燥雰囲気下で作製したテルライトガラスの

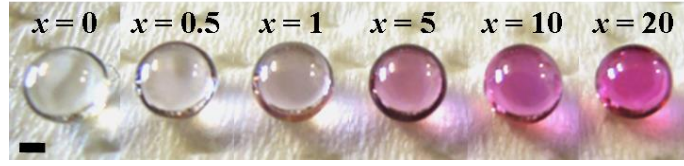


Fig. 4-2. Photograph of the xELG glasses. Black scale-bar represents 1 mm.

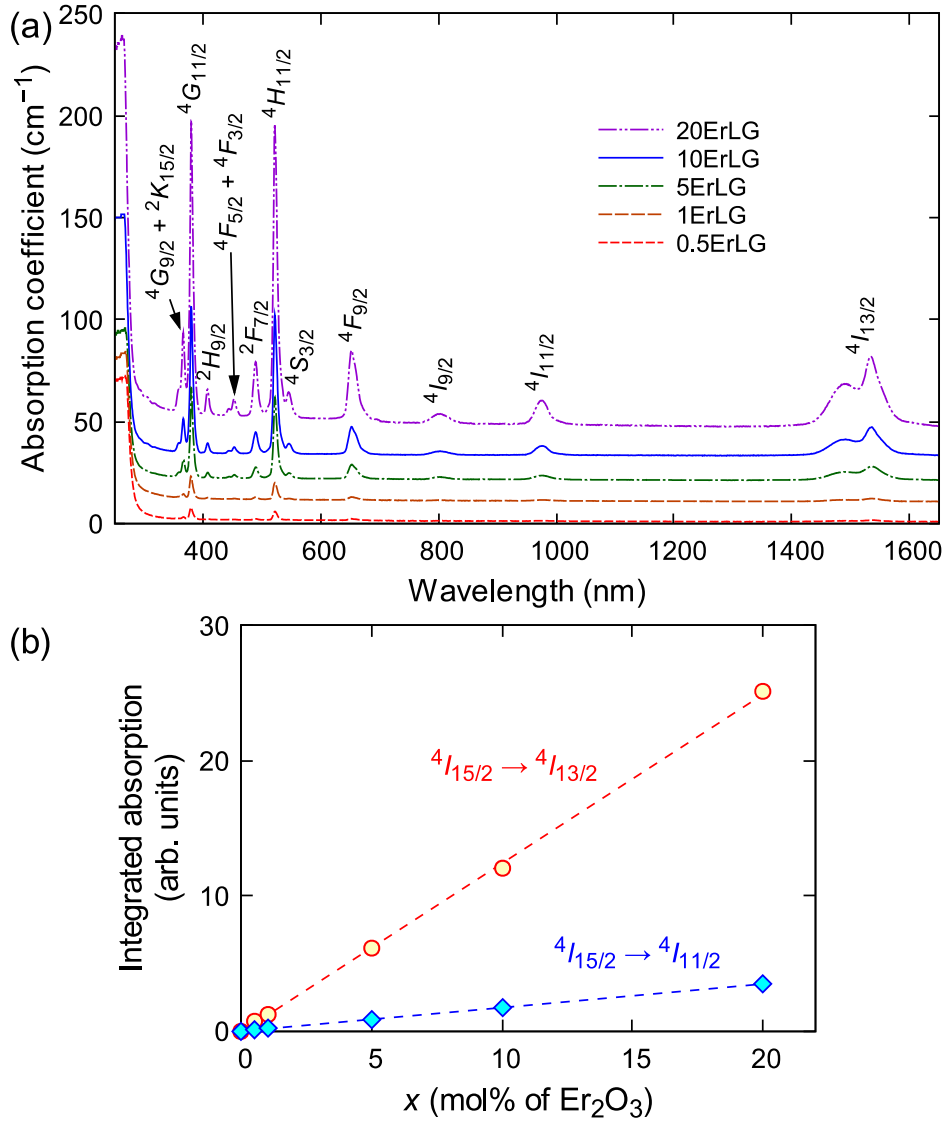


Fig. 4-3. (a) Absorption spectra of the xErLG glasses in the UV-Vis-NIR region. The spectra are shifted vertically for clarity. Because of the large oscillator strengths of the $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ transitions, we selected different glass thicknesses depending on the composition to avoid saturation of the absorption coefficient: 1 mm ($0.5 \leq x \leq 5$), 0.5 mm ($x = 10$), and 0.3 mm ($x = 20$). (b) The integrated absorptions of the $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ and $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transitions as a function of the Er_2O_3 content.

α_{OH} は約 0.6 cm^{-1} である[6])、乾燥酸素ガスを使用したガス浮遊溶解により、ガラス中の OH 基が効果的に除去されたことを示す結果であるといえる。

$x\text{ErLG}$ ガラスにおける基礎物性を Table 4-1 に示す。 $x\text{ErLG}$ ガラスのガラス転移温度 T_g は、いずれの組成でも 740°C 以上であることがわかる。また、結晶化ピーク温度 T_p とガラス転移温度 T_g の差である ΔT 値は、ガラスの熱的安定性の指標として用いられる。 $x\text{ErLG}$ ガラスの ΔT 値は、 $x = 0\text{--}10$ の範囲において Er_2O_3 含有量の増加に伴い単調に上昇しており、 $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Er}_2\text{O}_3$ 置換によって熱的安定性が向上したと考えられる。レーザー発振における出力限界は母材の温度上昇に大きく依存しており、ガラス転移温度が高く熱的耐久性の高いガラス組成を用いることは、レーザーの高出力化において重要である。フッ化物ガラスは、その低フォノン性から中赤外光源への応用が有力視されているが、熱的耐久性が低いことが高出力化における課題の一つである（例えば、 Er^{3+} 付活 ZrF_4 系ガラスの T_g は 300°C 未満である[24])。したがって、フッ化物ガラスでは本質的に解決が困難である熱的耐久性という点において、 $x\text{ErLG}$ ガラスには大きな優位性があると考えられる。

ガラスの分子容 V_m は、 $V_m = M/\rho$ として求めた。ここで、 M は陽イオン 1 mol あたりの分子量（例えば、 $0.10\text{ErO}_{1.5}\text{--}0.40\text{LaO}_{1.5}\text{--}0.50\text{GaO}_{1.5}$ ）、 ρ はガラスの密度である。 $x\text{ErLG}$ ガラスにおける V_m は、 Er_2O_3 含有量の増加に伴い単調に低下しており、ガラスが充填密度の高い構造へと変化していることが示唆される。 Er^{3+} イオン濃度 N_{Er} も密度から算出し、Table 4-1 に記載した。 N_{Er} は最大で $5.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、これは他の酸化物ガラス系[6–10]と比較しても非常に高い濃度水準である。

Table 4-1. Summary of the physical properties of the $x\text{ErLG}$ glasses.

	α_{OH} (cm^{-1})	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	ρ (g/cm^3)	V_m (cm^3/mol)	N_{Er} (10^{20} cm^{-3})	n_d
0ErLG	0.18	743	840	97	5.90	21.7	0	1.955
0.5ErLG	0.10	740	841	101	5.92	21.7	1.39	1.955
1ErLG	0.14	747	843	96	5.93	21.7	2.78	1.955
5ErLG	0.15	752	863	111	6.04	21.5	14.03	1.955
10ErLG	0.15	754	874	120	6.20	21.2	28.46	1.955
20ErLG	0.14	763	875	112	6.51	20.6	58.48	1.957
25ErLG	—	768	868	100	—	—	—	—

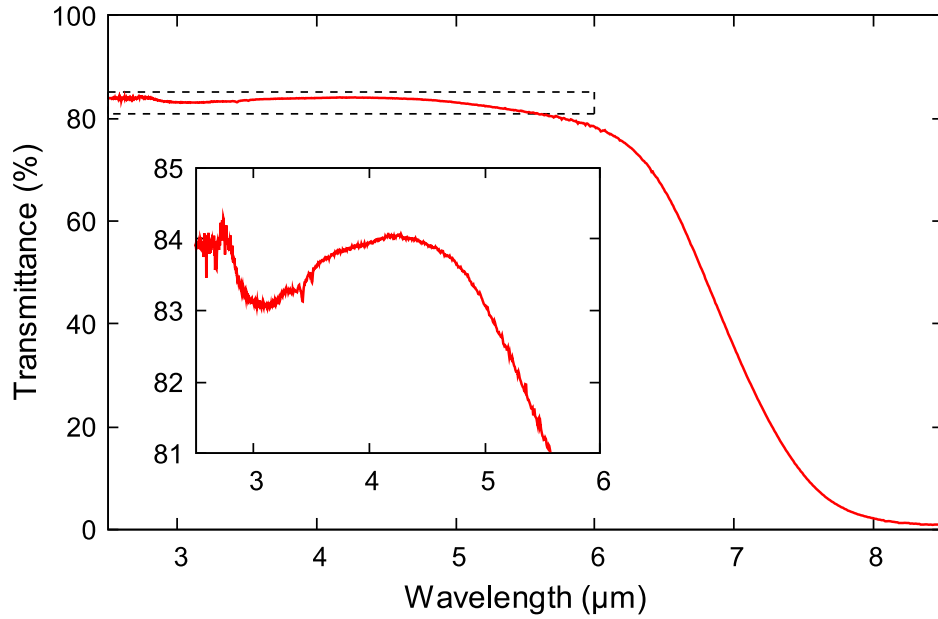


Fig. 4-4. The transmittance spectrum of 10ErLG glass (with a thickness of 1 mm) in the IR range. The dotted area was enlarged and shown as the inset.

4-3-2. Judd-Ofelt 解析

$x\text{ErLG}$ ガラスの蛍光特性を定量的に評価するため、Judd-Ofelt 理論[25,26]に基づいた解析を行い、振動子強度、強度パラメータ、輻射遷移確率、分岐比を導出した。Judd-Ofelt 理論は配位子場の非対称性による電気双極子遷移の許容化を説明したものであり、ある遷移における振動子強度 f_{cal} は以下の式であらわされる。

$$f_{\text{cal}} = \frac{8\pi m c v}{3h(2J+1)e^2 n^2} \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right\} \quad (4-2)$$

$$S_{\text{ed}} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S, L) J \| U^{(\lambda)} \| (S', L') J' \rangle|^2 \quad (4-3)$$

$$S_{\text{md}} = \frac{e^2}{4m^2 c^2} |\langle (S, L) J \| L + 2S \| (S', L') J' \rangle|^2 \quad (4-4)$$

ここで、 h はプランク定数、 n は屈折率、 S_{ed} 、 S_{md} はそれぞれ異なる 2 つの量子状態間 $((S, L, J), (S', L', J'))$ における電気双極子遷移と磁気双極子遷移における線強度、 Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$)

Table 4-2. The oscillator strengths for the $x\text{ErLG}$ glasses.

$^4I_{15/2} \rightarrow$ $^{2S+1}L_J$	0.5ErLG		1ErLG		5ErLG		10ErLG		20ErLG	
	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}
	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})	(10^{-6})
$^4I_{13/2}$	1.87	2.30	1.74	1.93	1.73	1.96	1.82	2.04	2.00	2.21
$^4I_{11/2}$	0.57	0.59	0.53	0.66	0.49	0.63	0.52	0.60	0.58	0.79
$^4I_{9/2}$	0.68	0.81	0.60	0.54	0.59	0.48	0.55	0.43	0.64	0.51
$^4F_{9/2}$	3.57	3.30	3.17	2.82	3.13	2.57	3.03	2.43	3.54	3.19
$^4S_{3/2}$	0.40	0.66	0.36	0.72	0.37	0.46	4.21	0.79	0.49	1.02
$^2H_{11/2}$	12.27	11.83	10.81	11.47	9.65	9.30	7.94	9.15	8.13	9.88
$^4F_{7/2}$	2.32	1.93	2.09	1.55	2.09	1.70	2.18	1.83	2.54	2.07
$^4F_{5/2}$	0.49	0.54	0.45	0.53	0.45	0.50	0.52	0.49	0.60	0.59
$^4F_{3/2}$	0.28	0.09	0.26	0.20	0.26	0.21	0.30	0.26	0.35	0.27
$^2H_{9/2}$	0.75	0.86	0.68	0.87	0.68	0.82	0.73	0.79	0.75	0.87
$^4G_{11/2}$	22.52	22.75	21.55	21.68	17.06	16.22	14.54	13.87	14.89	13.92
$^4G_{9/2}$	2.75	3.16	2.43	3.11	2.39	3.27	2.28	3.18	2.68	3.35
$^2K_{15/2}$	0.68	0.61	0.65	1.48	0.54	1.34	0.51	0.99	0.54	1.12
$\delta_{\text{rms}} (10^{-7})$	3.12		4.33		7.07		6.02		7.43	

は希土類イオンの種類や配位子場に依存した強度パラメータである。また、配位子場に依存しない還元行列要素 $U^{(A)}$ および行列要素 $L+2S$ は、文献[27]における LaF_3 の値を用いた。尚、磁気双極子遷移は $\Delta L = \Delta S = 0$ かつ $\Delta J = \pm 1$ を満たす遷移に限り許容となる。また、振動子強度は、吸収スペクトルから次式により求めることができる。

$$f_{\text{exp}} = \frac{2303mc^2}{\pi e^2 N_A} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (4-5)$$

ここで、 m は電子質量、 c は光速、 e は電荷素量、 N_A はアボガドロ定数、 $\varepsilon(\nu)$ は波数 ν におけるモル吸収係数である。すなわち、希土類の種類や配位子場に依存する強度パラメータ Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) は、各遷移における f_{cal} と f_{exp} が最もよい一致を示すよう最小二乗法によって決定される。この時、 f_{cal} と f_{exp} における相関係数は次式で示される δ_{rms} を用いて評価できる。

$$\delta_{\text{rms}} = \left\{ \frac{\sum (f_{\text{cal}} - f_{\text{exp}})^2}{\xi - 3} \right\}^{1/2} \quad (4-6)$$

ここで、 ξ は遷移の数である。算出した f_{cal} 、 f_{exp} 、 δ_{rms} を Table 4-2 に示す。 δ_{rms} はいずれも 10^{-7} のオーダーであり、 f_{cal} と f_{exp} が互いに良い一致を示していることがわかる。また、線強度 S_{ed} 、 S_{md} における計算結果を Table 4-3 に示す。希土類イオンの 4f-4f 遷移は本来パリティ禁制であるが、4f 軌道に 5d 軌道が混在することによって禁制が一部許容される。磁気双極子遷移は配位子場の影響を大きく受けず比較的線幅の狭いスペクトルを示すのに対し、電気双極子遷移は配位子場の影響を受けるため、比較的線幅の広いスペクトルとなる。 Er^{3+} イオンの基底状態である $^4I_{15/2}$ 準位から各準位への遷移のうち、磁気双極子遷移が許容になるのは $^4I_{13/2}$ 準位への遷移のみであり、その他の光吸収はいずれも電気双極子遷移に起因している。そのため Fig.

Table 4-3. The electric and magnetic dipole line strengths for the xErLG glasses.

	0.5ErLG	1ErLG	5ErLG	10ErLG	20ErLG
$^4I_{15/2} \rightarrow$					
$^{2S+1}L_J$	$S_{\text{ed}} [S_{\text{md}}]$	$S_{\text{ed}} [S_{\text{md}}]$	$S_{\text{ed}} [S_{\text{md}}]$	$S_{\text{ed}} [S_{\text{md}}]$	$S_{\text{ed}} [S_{\text{md}}]$
	$(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2})$	$(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2})$	$(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2})$	$(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2})$	$(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2})$
$^4I_{13/2}$	34.0 [16.5]	31.0 [16.5]	30.8 [16.5]	33.1 [16.5]	38.1 [16.5]
$^4I_{11/2}$	10.0	9.4	8.7	9.1	10.1
$^4I_{9/2}$	9.9	8.7	8.5	7.9	9.3
$^4F_{9/2}$	41.9	36.9	36.5	35.3	41.2
$^4S_{3/2}$	3.8	3.5	3.6	4.0	4.7
$^2H_{11/2}$	112.0	107.0	85.2	72.7	74.3
$^4F_{7/2}$	19.8	17.7	17.8	18.5	21.5
$^4F_{5/2}$	3.8	3.5	3.6	4.0	4.7
$^4F_{3/2}$	2.1	2.0	2.0	2.3	2.6
$^2H_{9/2}$	5.2	4.7	4.7	5.1	5.9
$^4G_{11/2}$	143.0	137.0	109.0	92.8	94.8
$^4G_{9/2}$	16.8	14.8	14.5	13.9	16.3
$^2K_{15/2}$	4.0	3.8	3.2	3.0	3.2

4-3(a)のように、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移に起因した 1550 nm 付近の吸収ピークは、他の吸収ピークとは異なり磁気双極子遷移と電気双極子遷移に起因した 2 種類のピークが重複した非対称なスペクトル形状を示す。

さらに、強度パラメータから輻射遷移確率 A_{rad} を次式により求めた。

$$A_{\text{rad}}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right\} \quad (4-7)$$

ここで、右辺における第 1 項および第 2 項は、それぞれ電気双極子遷移確率 A_{ed} と磁気双極子遷移確率 A_{md} である。また、輻射遷移における分岐比 β は次式であらわされる。

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A_{\text{rad}}(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A_{\text{rad}}(J \rightarrow J')} \quad (4-8)$$

xErLG ガラスにおいて算出した強度パラメータ、輻射遷移確率、および $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 遷移における分岐比を Table 4-4 に示す。 Ω_2 は Er_2O_3 含有量の増加に伴い 5.16×10^{-20} から $2.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ まで単調に低下した。一方、 Ω_4 および Ω_6 においては明確な組成依存性は見られなかった。また、 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ および $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ の各遷移における A_{rad} では、 Er_2O_3 含有量に対する明確な組成依存性は認められないが、2.7 μm 帯蛍光に起因する $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移の A_{rad} は 44–50 s^{-1} であり、 Er^{3+} イオンを付活した他のガラス系（例えば、 GeO_2 系ガラスでは 30–35 s^{-1} [11]、 ZrF_4 系ガラスでは 29 s^{-1} [24]）と比較して高い水準であることがわかる。これは、xErLG ガラスの高い屈折率に起因していると考えられる。

Table 4-4. The Judd-Ofelt intensity parameters, the radiative transition rates from the $^4I_{13/2}$ and $^4I_{11/2}$ levels, and the branching ratio of the $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition for the xErLG glasses.

	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	$^4I_{13/2} \rightarrow$ $^4I_{15/2}$ $A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$^4I_{11/2} \rightarrow$ $^4I_{15/2}$ $A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$^4I_{11/2} \rightarrow$ $^4I_{13/2}$ $A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$\beta(\%)$
0.5ErLG	5.16	2.68	0.74	216	191	48	20
1ErLG	5.05	2.34	0.68	203	179	45	20
5ErLG	3.74	2.29	0.69	202	165	44	21
10ErLG	3.08	2.12	0.79	212	174	46	21
20ErLG	2.94	2.49	0.91	234	194	50	20

$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移における $x\text{ErLG}$ ガラスの分岐比 β は、いずれの組成においても 20–21% の値であることがわかる。一般的な Er^{3+} 付活ガラスでは、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移における分岐比は 17% 以下である[7–10,12,28–31]。すなわち、 $x\text{ErLG}$ ガラスは一般的なガラスと比べて $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移における高い分岐比を有しており、 $^4I_{11/2}$ 準位から 2.7 μm 帯の輻射緩和に消費されるエネルギーの割合が大きいと考えられる。

4-3-3. 蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

$x\text{ErLG}$ ガラスにおける 2.7 μm 帯 ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) の蛍光スペクトルを Fig. 4-5(a)に示す。 $x = 0.5$ では明確な蛍光ピークは確認されないが、 $x \geq 1$ においては 2720 nm 付近に蛍光ピークが確認できる。また、 $x = 1\text{--}10$ の範囲にかけ、 Er_2O_3 含有量の増加に伴い蛍光強度は単調に増大した。一方、1.5 μm 帯 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) の蛍光スペクトルを Fig. 4-5(b)に示す。1.5 μm 帯の蛍光

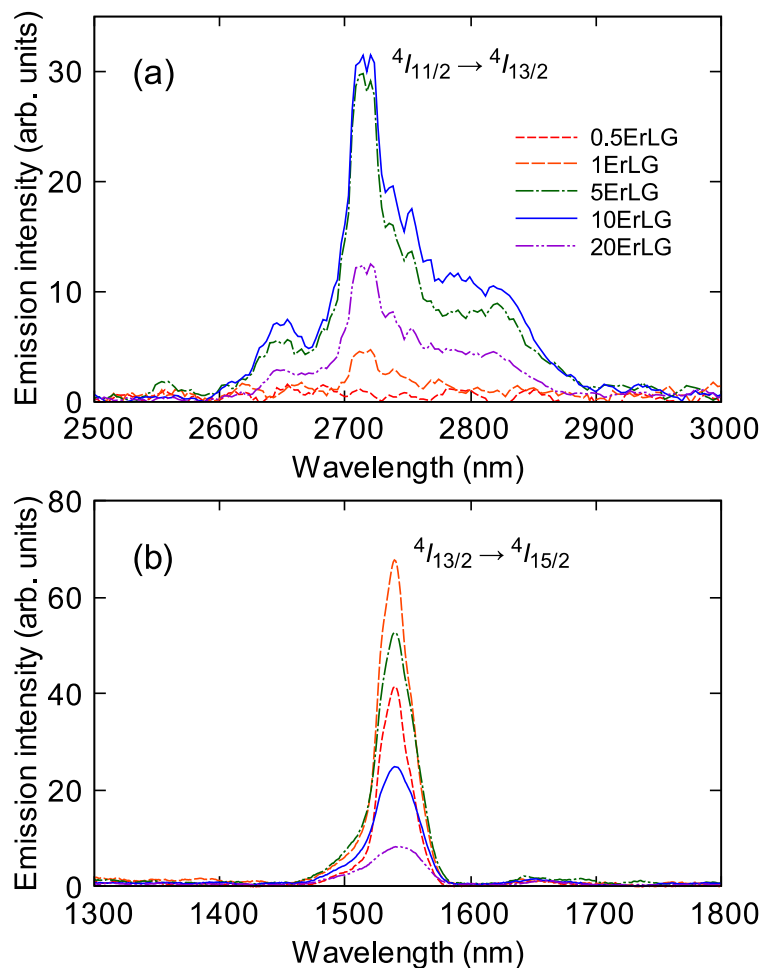


Fig. 4-5. The emission spectra of the $x\text{ErLG}$ glasses at (a) 2.7 and (b) 1.5 μm .

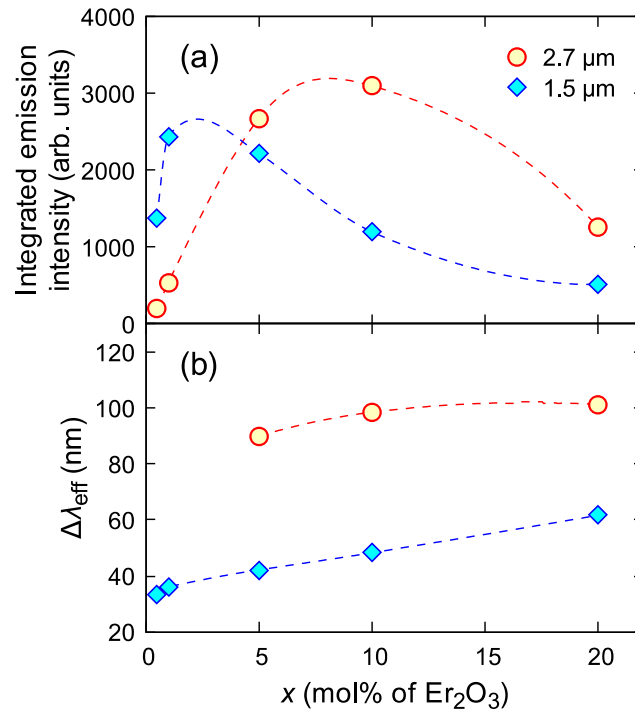


Fig. 4-6. (a) The integrated intensities and (b) the effective linewidth of 2.7 and 1.5 μm emissions for the xErLG glasses.

強度は $x = 1$ 付近で最大となり、 $x \geq 5$ において Er_2O_3 含有量の増加に伴い単調に低下した。Fig. 4-6(a)に、2.7 および 1.5 μm 帯における蛍光強度の Er_2O_3 含有量に対する組成依存性を示す。2.7 および 1.5 μm 帯では、蛍光強度の組成依存性は大きく異なっており、2.7 μm 帯蛍光は 1.5 μm 帯蛍光と比べて大幅に高い消光濃度を有していることがわかる。

Fig. 4-6(b)に、xErLG ガラスにおける有効線幅 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ を示す。 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ は次式であたえられる。

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{\text{max}}} \quad (4-9)$$

ここで、 $I(\lambda)$ は波長 λ における蛍光強度、 I_{max} は蛍光のピーク強度である。2.7、1.5 μm 帯のいずれの蛍光ピークにおいても、 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ は Er_2O_3 含有量の増加に伴い単調に増大した。 Er^{3+} イオン濃度の上昇に伴うスペクトル線幅の増大は、主に Er^{3+} イオンが自身の蛍光を再吸収（自己吸収）することによって発生していると考えられる。蛍光の自己吸収は、吸収断面積と発光断面積が重複した 3 準位系の希土類イオンにおいて発生し、 Er^{3+} イオン濃度の上昇に伴うスペクトル線幅を増大させることが報告されている[32,33]。

また、Fig. 4-7(a,b)に、xErLG ガラスにおける $\text{Er}^{3+} : {}^4I_{11/2}$ および ${}^4I_{13/2}$ 準位の蛍光寿命測定結

果を示す。蛍光寿命 τ_{mean} は、蛍光強度の時間減衰から次式により求めた。

$$\tau_{\text{mean}} = \frac{\int t\phi(t)dt}{\int \phi(t)dt} \quad (4-10)$$

ここで、 $\phi(t)$ は時間 t における蛍光強度である。 $x\text{ErLG}$ ガラスにおける $^4I_{11/2}$ および $^4I_{13/2}$ 準位の τ_{mean} を Fig. 4-7(c) に示す。 $^4I_{11/2}$ 準位の蛍光寿命は、 Er_2O_3 含有量の増加に伴い 1.26 から 0.33 ms にかけて単調に低下した。一方、 $^4I_{13/2}$ 準位の蛍光寿命は、 Er_2O_3 含有量の増加に伴い $x=0.5\text{--}5$ では 5.51 から 5.99 ms にかけてわずかに上昇し、 $x=5\text{--}20$ では 0.71 ms まで急激に低下した。この $x=0.5\text{--}5$ にかけてみられる蛍光寿命の増加は、 Er^{3+} イオンの自己吸収によるものと考え

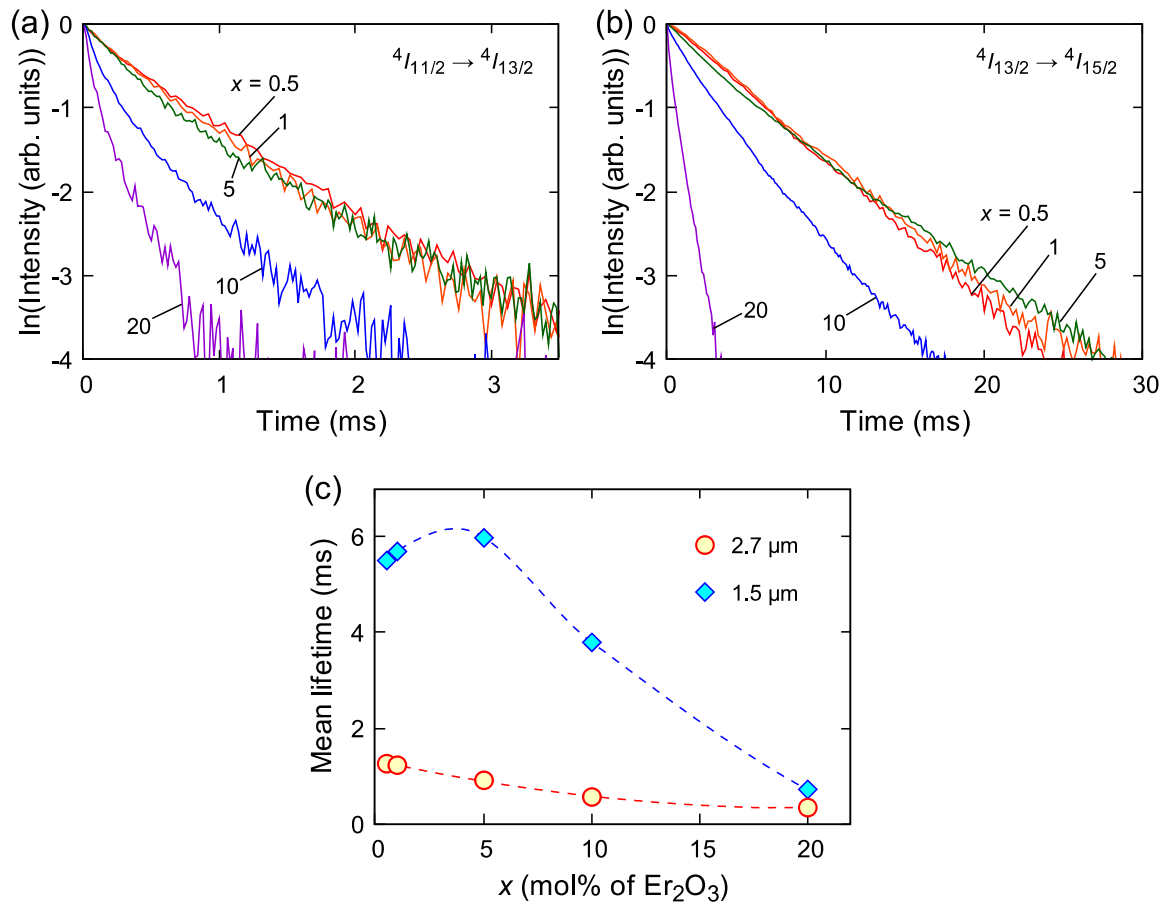


Fig. 4-7. The fluorescence decay curves of (a) $^4I_{11/2}$ and (b) $^4I_{13/2}$ levels, and (c) the mean lifetimes of the $x\text{ErLG}$ glasses. In the measurement of $^4I_{11/2}$ level, emission at 980 nm was detected under 808 nm excitation for 0.5ErLG and 1ErLG, and emission at $2.7\ \mu\text{m}$ was detected under 980 nm excitation otherwise. In the measurement of $^4I_{13/2}$ level, emission at $1.5\ \mu\text{m}$ was detected under 980 nm excitation.

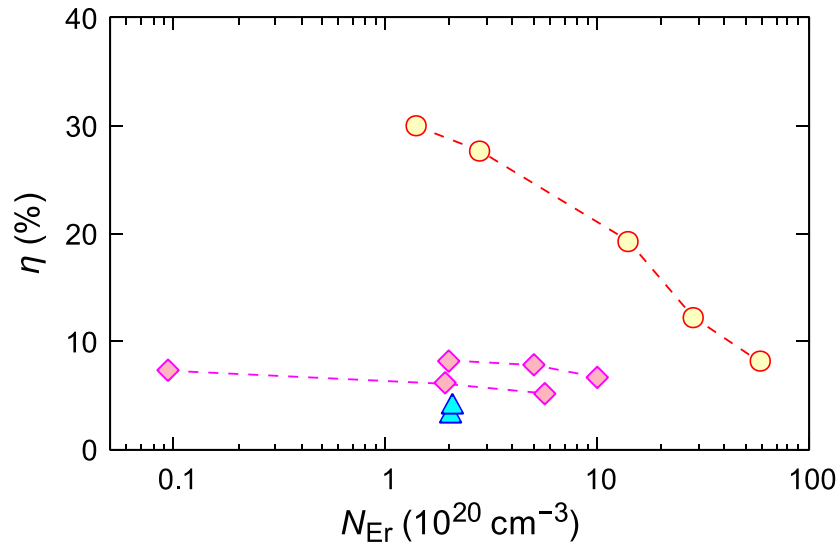


Fig. 4-8. The fluorescence quantum efficiency of $^4I_{11/2}$ level in the xErLG glasses (circles), TeO_2 -based glasses [36] (diamonds) and GeO_2 -based glasses [8] (triangles).

られる。

また、 $^4I_{11/2}$ 準位における蛍光量子効率を $\eta = \tau_{\text{mean}}/A_{\text{rad}}^{-1}$ として算出し、Fig. 4-8 に示した。 TeO_2 系ガラス[34]や GeO_2 系ガラス[8]の報告値と比べ、xErLG はより高い Er^{3+} 濃度を実現しており、かつ高い量子効率を維持できていることがわかる。

さらに非輻射緩和損失を W_{nr} とすると、 $\tau_{\text{mean}}^{-1} = A_{\text{rad}} + W_{\text{nr}}$ の関係が成り立つ。 $^4I_{11/2}$ 準位における W_{nr} の Er 濃度依存性を Fig. 4-9 に示す。 W_{nr} は Er^{3+} 濃度に対して直線的に上昇していることがわかる。ここで、多フォノン緩和速度を W_{mp} 、OH 基、ETU2 による非輻射緩和速度をそれぞれ W_{OH} 、 W_{ETU2} とすると、 $W_{\text{nr}} = W_{\text{mp}} + W_{\text{OH}} + W_{\text{ETU2}}$ が成り立つ。多フォノン緩和は Er^{3+} イオンと母材の直接的な相互作用であるため、 W_{mp} は Er^{3+} 濃度に依存しない[35]。一方、 Er^{3+} 間のエネルギー移動を介して発生する W_{OH} や W_{ETU2} には Er^{3+} 濃度依存性があるため、 Er^{3+} 濃度が十分小さい場合ではその影響は無視できる。したがって、Fig. 4-9 におけるフィッティング直線の切片が W_{mp} に相当し、その大きさは 446 s^{-1} と算出された。これは、他の酸化物ガラス (TeO_2 系で 4960 s^{-1} [36]、 GeO_2 系で 6980 s^{-1} [8]、 SiO_2 系で $71,300 \text{ s}^{-1}$ [34]) と比べて非常に小さい値であり、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスのフォノンエネルギーが小さいことに起因していると考えられる。

Er^{3+} イオン間において双極子-双極子相互作用により生じるエネルギー移動速度 W^{dd} は、次式であたえられる[37]。

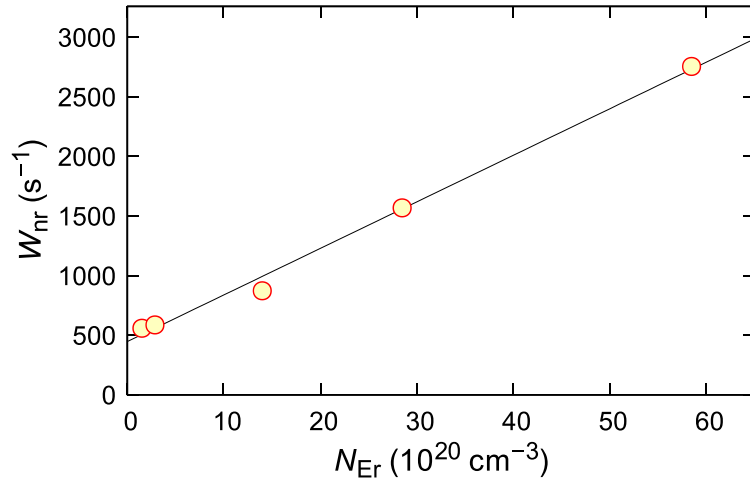


Fig. 4-9. The non-radiative relaxation rate in the xErLG glasses.

$$W^{\text{dd}} = \frac{3h^4 c^4 Q_{\text{ab}} A_{\text{rad}}}{64\pi^5 n^4 R^6} \int \frac{f_{\text{ab}}(E) f_{\text{em}}(E)}{E^4} dE \quad (4-11)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 n は母材の屈折率、 E はエネルギー、 f_{ab} 、 f_{em} はそれぞれ吸収、蛍光の規格化波形関数である。 Q_{ab} は吸収断面積 σ_{ab} の積分値であり、次式であたえられる。

$$Q_{\text{ab}} = \int \sigma_{\text{ab}}(E) dE \quad (4-12)$$

Table 4-5 に、 $^4I_{13/2}$ 準位間および、 $^4I_{11/2}$ 準位間において生じるエネルギー移動速度の算出結果を示す。 $^4I_{13/2}$ 準位間および、 $^4I_{11/2}$ 準位間で生じるエネルギー移動速度は、いずれも Er^{3+} 濃度の上昇に伴い顕著に上昇しており、 $^4I_{11/2}$ 準位間と比べ、 $^4I_{13/2}$ 準位間で生じるエネルギー移動速度は非常に大きいことがわかった。

前述の $^4I_{11/2}$ 準位間におけるエネルギー移動速度 W_{dd} を用い、OH 基へのエネルギー移動速度 W_{OH} を $W_{\text{OH}} = 8\pi W^{\text{dd}} R^6 N_{\text{Er}} N_{\text{OH}} [38]$ として求めた。ここで、 R は Er^{3+} イオン間距離であり、 $R = (4\pi N_{\text{Er}}/3)^{-1/3}$ で得られる。 N_{OH} は OH 基濃度であり、アボガドロ定数 N_{A} と、 SiO_2 系ガラスにおける OH 基のモル吸光係数 $\varepsilon = 49.1 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} [38]$ を用いて $N_{\text{OH}} = N_{\text{A}} \alpha_{\text{OH}} / \varepsilon$ として求めた。Table 4-5 に xErLG における N_{OH} および W_{OH} の試算結果を示す。OH 基濃度は Er^{3+} 濃度と比べて 2~3 桁程度低い値であり、OH 基による非輻射緩和速度も多フォノン緩和速度と比べて相対的に小さい水準であることがわかった。残る ETU2 による非輻射緩和速度は、 $W_{\text{ETU2}} = W_{\text{nr}} - W_{\text{mp}} - W_{\text{OH}}$ として算出できる。Table 4-5 に示すように、 W_{ETU2} は Er^{3+} 濃度の上昇に伴い増大し

Table 4-5. Concentration of OH group, non-radiative relaxation rates, and Er–Er energy transfer rates in the xErLG glasses.

	N_{Er} (10^{20} cm^{-3})	N_{OH} (10^{18} cm^{-3})	W_{mp} (s^{-1})	W_{OH} (s^{-1})	W_{ETU2} (s^{-1})	$W^{\text{dd}} (\text{s}^{-1})$	
						$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
0.5ErLG	1.39	1.25		1	110	1838	49
1ErLG	2.78	1.75		2	136	5182	182
5ErLG	14.03	1.79	446	8	421	104,532	3645
10ErLG	28.46	1.79		18	1105	358,116	15,387
20ErLG	58.48	1.65		34	2269	1,255,320	66,881

ており、特に 10ErLG や 20ErLG などの高い Er^{3+} 濃度下では非輻射緩和因子として大きな影響を及ぼしていることが示唆された。

前述の結果に基づき、xErLG ガラスにおける $2.7 \mu\text{m}$ 帯の蛍光機構を以下に考察した。Fig. 4-1 に示すように、ETU1 過程は $^4I_{13/2}$ 準位を非占有化し、そのエネルギーの一部を $^4I_{9/2}$ 準位へ移動させる。 $^4I_{9/2}$ 準位は直下の $^4I_{11/2}$ 準位とのエネルギーギャップが小さいため、多フォノン緩和によって $^4I_{9/2}$ 準位から $^4I_{11/2}$ 準位へとエネルギーが非輻射的に移動する。その結果、 $^4I_{13/2}$ 準位から $^4I_{11/2}$ 準位へのエネルギー移動が生じることとなり、両準位間での反転分布の形成が促進される。したがって、 2.7 および $1.5 \mu\text{m}$ 帯における蛍光強度の Er_2O_3 含有量に対する依存性の違い (Fig. 4-6(a)) は、 $^4I_{13/2}$ 準位と $^4I_{11/2}$ 準位でそれぞれ生じ得る ETU 過程から以下のように説明できる。まず、 Er^{3+} イオン濃度が低く Er^{3+} イオン間距離が十分に離れている場合 ($x \leq 1$)、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{13/2}$ 両準位における ETU の影響は非常に小さいと考えられる。しかし、 Er^{3+} イオン濃度が上昇して Er^{3+} イオン同士が互いに接近するに従い ($1 \leq x \leq 10$)、 $^4I_{13/2}$ 準位間において ETU1 が発生し、 $^4I_{13/2}$ 準位が非占有化される。このように、ETU1 の発生によって、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯の蛍光では $2.7 \mu\text{m}$ 帯と比較してより低い Er^{3+} イオン濃度から濃度消光が発生したと考えられる。 Er^{3+} イオン濃度がさらに上昇 ($x \geq 10$) すると、 $^4I_{11/2}$ 準位間においても ETU2 の影響が顕在化するようになり、 $2.7 \mu\text{m}$ 帯の蛍光強度も Er^{3+} イオン濃度の上昇に伴い低下すると考えられる。このように、xErLG ガラスでは $^4I_{13/2}$ 準位における ETU1 が発生し、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移の反転分布の促進に寄与したことが強く示唆される。 Er^{3+} イオンにおける $^4I_{13/2}$ 準位の濃度消光は、主に ETU1 過程によって引き起こされていることが複数の先行研究においても示されている[30,39]。また、xErLG ガラスにおける $2.7 \mu\text{m}$ 帯の蛍光では、約 10 mol% という高い

Er₂O₃ 含有量 ($N_{\text{Er}} = 2.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) まで蛍光強度の低下が生じておらず、 $^4I_{11/2}$ 準位において濃度消光が生じる Er³⁺イオン濃度が、他の酸化物ガラスと比較して非常に大きいことが明らかとなった（例えば TeO₂ 系ガラスでは、Er₂O₃ 含有量が約 1 mol%以上になると濃度消光が生じるという報告がある[6]）。

4-3-4. 誘導放出断面積および利得係数

誘導放出断面積は、レーザー特性において重要な因子である。そこで、以下の Füchtbauer-Ladenburg 理論[40]から xErLG ガラスにおける誘導放出断面積 σ_{em} を評価した。

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n^2} \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (4-13)$$

ここで、 λ は光の波長、 A_{rad} は輻射遷移確率、 c は光速、 n は屈折率、 $I(\lambda)$ は蛍光強度である。10ErLG ガラスにおける誘導放出断面積を Fig. 4-10(a)に示す。誘導放出断面積のピーク値 $\sigma_{\text{em}}^{\text{peak}}$ は $9.05 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ であり、これは Y₃Al₅O₁₂ 結晶 ($5.30 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) [41]、ZrF₄ 系ガラス ($6.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) [42]、TeO₂ 系ガラス ($4.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) [6]と比較しても大きく、TeO₂-F 系ガラス ($10.18 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) [43]と同程度であることがわかる。また、 $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}^{\text{peak}}$ は利得帯域幅としてレーザー特性を左右する重要な指標である。10ErLG ガラスにおける $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}^{\text{peak}}$ は $9.19 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ であり、やはり ZrF₄ 系ガラス ($6.32 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$) [42]や、P₂O₅-F 系ガラス ($5.26 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$) [44]と比べて大きく、TeO₂-F 系ガラス ($9.45 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$) [43]と同程度であることがわかる。したがって、xErLG ガラスは、その高い利得帯域幅から 2.7 μm 帯の比較的広い帯域で利得性能が得られると期待できる。

また、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移における吸収断面積 σ_{ab} は、以下の McCumber の式[45]から求めた。

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{ab}}(\lambda) \frac{Z_{\text{l}}}{Z_{\text{u}}} \exp\left(\frac{E_{\text{ZL}} - h\nu}{kT}\right) \quad (4-14)$$

ここで、 Z_{u} 、 Z_{l} はそれぞれ上準位、下準位の分配関数、 E_{ZL} はゼロフォノン遷移における準位間エネルギー差、 h はプランク定数、 ν は光の振動数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。吸収断面積の導出は、Miniscalco と Quimby により提案された近似法[46]、すなわちストークス準位の間隔を均等であると仮定することによって算出した。10ErLG ガラスにおける吸収断面積を誘導放出断面積あわせて Fig. 4-10(a)に示す。さらに、誘導放出断面積と吸収断

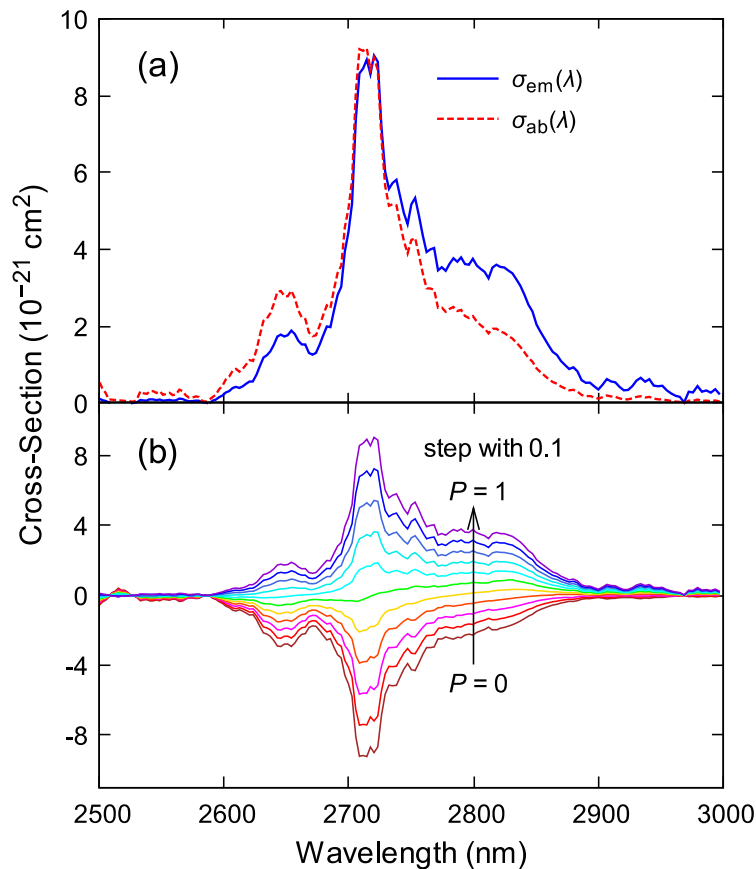


Fig. 4-10. (a) The emission and absorption spectra, and (b) the gain cross-sections for the 10ErLG glass at 2.7 μm .

面積から、利得係数 $G(\lambda)$ を以下の式により求めた。

$$G(\lambda) = P\sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{\text{ab}}(\lambda) \quad (4-15)$$

ここで、 P は反転分布率であり、 $^4I_{11/2}$ 準位の状態密度 N_2 、 $^4I_{13/2}$ 準位の状態密度 N_1 を用いて $P = N_2/(N_2 + N_1)$ としてあらわされる。Fig. 4-10(b)に 10ErLG における利得スペクトルを示す。正の利得係数は $P > 0.4$ において得られており、これは ZrF_4 系ガラスにおける閾値[47]とほぼ同等である。したがって、 $x\text{ErLG}$ ガラスにおける 2.7 μm 帯蛍光は、レーザー発振における励起閾値が ZrF_4 系ガラスと同程度であるにも関わらず、より高い誘導放出断面積や利得帯域幅を有することが示唆される。

前述した $x\text{ErLG}$ ガラスにおける 2.7 μm 帯蛍光特性は、高い希土類イオンの溶解量、高い消光濃度、 $^4I_{13/2}$ 準位における ETU1 過程、低 OH 基濃度、低フォノンエネルギーなど、 $x\text{ErLG}$ ガラスの特徴が複合的に寄与した結果であるといえる。また、本研究では、 Er^{3+} イオン間の ETU

相互作用を利用して反転分布形成を促進する方法に注目したが、その他にも 1.5 および 2.7 μm 帯の同時（カスケード）発振を利用する方法[48]や、Er³⁺イオンと他の共添加イオンのエネルギー移動を利用する方法[49–51]など、⁴I_{11/2}–⁴I_{13/2} 準位間の反転分布形成に有効な手法が報告されている。そのような方法を併せて適用することにより、Er³⁺ : La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスにおける赤外蛍光特性のさらなる向上も期待される。

4-4. 結言

Er³⁺イオンを付活した La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスをガス浮遊法によって合成し、高い熱的耐久性、優れた赤外透過性、低い OH 基濃度、Er³⁺イオンの高い溶解性など、2.7 μm 帯の赤外蛍光において有用な特性を明らかにした。Judd-Ofelt 解析と蛍光寿命測定から、輻射遷移確率、非輻射遷移確率、蛍光量子効率を定量的に評価した。2.7 μm 帯の蛍光強度は Er₂O₃ 含有量の増加に伴い単調に増大し、約 10 mol% の Er₂O₃ 含有量において最大値を示した。⁴I_{11/2} 準位は ⁴I_{13/2} 準位と比較して消光濃度が大幅に高く、⁴I_{13/2} 準位での ETU による ⁴I_{13/2}–⁴I_{11/2} 間の反転分布促進効果が得られたと考えられる。10Er₂O₃-40La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスにおける誘導放出断面積および利得帯域幅はそれぞれ $9.05 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 、 $9.19 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ であり、他のガラス系と比較して高い水準であることがわかった。以上の結果から、Er³⁺イオンを付活した La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスは、2.7 μm 帯蛍光材料として有用であると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Yao, A. J. Hoffman, and C. F. Gmachl, Nat. Photonics, **6**, 432 (2012).
- [2] S. D. Jackson, Nat. Photonics, **6**, 423 (2012).
- [3] M. C. Pierce, S. D. Jackson, M. R. Dickinson, T. A. King, and P. Sloan, Laser Surg. Med., **26**, 491 (2000).
- [4] T. Sanamyan, M. Kanskar, Y. Xiao, D. Kedlaya, and M. Dubinskii, Opt. Express, **19**, A1082 (2011).
- [5] B. Srinivasan, E. Poppe, J. Tafoya, and R. K. Jain, Electron. Lett., **35**, 1338 (1999).
- [6] L. Gomes, M. Oermann, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ottaway, T. Monro, A. F. H. Librantz, and S. D. Jackson, J. Appl. Phys., **110**, 083111 (2011).

- [7] T. Wei, Y. Tian, F. Chen, M. Cai, J. Zhang, X. Jing, F. Wang, Q. Zhang, and S. Xu, *Sci. Rep.*, **4**, 6060 (2014).
- [8] M. Cai, B. Zhou, F. Wang, T. Wei, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, and J. Zhang, *Sci. Rep.*, **5**, 13056 (2015).
- [9] Y. G. Choi, K. H. Kim, and J. Heo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2762 (1999).
- [10] Y. Guo, M. Li, L. Hu, and J. Zhang, *Opt. Lett.*, **37**, 268 (2012).
- [11] C. Wei, X. Zhu, R. A. Norwood, and N. Peyghambarian, *Opt. Lett.*, **37**, 3849 (2012).
- [12] F. Huang, Y. Guo, Y. Ma, L. Zhang, and J. Zhang, *Appl. Opt.*, **52**, 1399 (2013).
- [13] S. Tokita, M. Murakami, S. Shimizu, M. Hashida, and S. Sakabe, *Opt. Lett.*, **34**, 3062 (2009).
- [14] D. Faucher, M. Bernier, G. Androz, N. Caron, and R. Vallée, *Opt. Lett.*, **36**, 1104 (2011).
- [15] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, and Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, **18**, 2169 (2006).
- [16] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 063520 (2010).
- [17] H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, *Opt. Mater.*, **33**, 1853 (2011).
- [18] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3501 (2012).
- [19] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, *Chem. Mater.*, **25**, 3056 (2013).
- [20] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, *Opt. Mater. Express*, **4**, 710 (2014).
- [21] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 15233 (2015).
- [22] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, and H. Inoue, *Sci. Rep.*, **6**, 23620 (2016).
- [23] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, *Sci. Rep.*, **7**, 45600 (2017).
- [24] F. Huang, X. Liu, L. Hu, and D. Chen, *Sci. Rep.*, **4**, 5053 (2014).
- [25] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
- [26] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- [27] W. T. Carnall, H. Crosswhite, and H. M. Crosswhite, Argonne National Laboratory Report ANL-78-XX-95, (1978).
- [28] A. Florez, Y. Messaddeq, O. L. Malta, and M. A. Aegerter, *J. Alloys Compd.*, **227**, 135 (1995).
- [29] R. Fang, M. Yu-zhao, G. Chao, Z. Li-gang, and L. An-xian, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, 2021 (2012).
- [30] H. Yamauchi, G. S. Murugan, and Y. Ohishi, *J. Appl. Phys.*, **97**, 043505 (2005).

- [31] J. H. Choi, F. G. Shi, A. Margaryan, A. Margaryan, and W. van der Veer, *J. Alloys Compd.*, **450**, 540 (2008).
- [32] S. Dai, C. Yu, G. Zhou, J. Zhang, G. Wang, and L. Hu, *J. Lumin.*, **117**, 39 (2006).
- [33] P. R. Ehrmann and J. H. Campbell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1061 (2002).
- [34] X. Zou and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 68 (1993).
- [35] Y. G. Choi and J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, 199 (1997).
- [36] D. H. Cho, Y. G. Choi, and K. H. Kim, *ETRI J.*, **23**, 151 (2001).
- [37] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [38] L. Nemec and J. Gotz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2762 (1970).
- [39] B. C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello, and N. Peyghambarian, *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**, 833 (2000).
- [40] V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, V. D. Rodríguez, D. Furniss, and A. B. Seddon, *Opt. Mater.*, **28**, 1143 (2006).
- [41] B. Wang, L. Cheng, H. Zhong, J. Sun, Y. Tian, X. Zhang, and B. Chen, *Opt. Mater.*, **31**, 1658 (2009).
- [42] Y. Guo, G. Gao, M. Li, L. Hu, and J. Zhang, *Mater. Lett.*, **80**, 56 (2012).
- [43] F. Chen, T. Wei, X. Jing, Y. Tian, J. Zhang, and S. Xu, *Sci. Rep.*, **5**, 10676 (2015).
- [44] Y. Tian, R. Xu, L. Zhang, L. Hu, and J. Zhang, *Opt. Lett.*, **36**, 109 (2011).
- [45] D. E. McCumber, *Phy. Rev.*, **136**, A954 (1964).
- [46] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, *Opt. Lett.*, **16**, 258 (1991).
- [47] B. Wang, L. Cheng, H. Zhong, J. Sun, Y. Tian, X. Zhang, and B. Chen, *Opt. Mater.*, **31**, 1658 (2009).
- [48] S. D. Jackson, M. Pollnau, and J. F. Li, *IEEE J. Quantum Electron.*, **47**, 471 (2011).
- [49] J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant, *Electron. Lett.*, **27**, 445 (1991).
- [50] F. Huang, X. Liu, Y. Ma, S. Kang, L. Hu, and D. Chen, *Sci. Rep.*, **5**, 8233 (2015).
- [51] G. Chai, G. Dong, J. Qiu, Q. Zhang, and Z. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19941 (2012).

第 5 章 Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの可視蛍光特性

5-1. 緒言

希土類イオンを含有した酸化物ガラス蛍光体は、その透明性、等方性、均質性、広い吸収・発光線幅などの性質から、固体蛍光材料として注目されている。特に、 Eu^{3+} イオンは固体レーザー、白色発光デバイス、放射線検知用シンチレーター、温度センサー、記録用媒体、フラットパネルディスプレイ、広帯域増幅器など、様々な発光素子へ応用されている[1-5]。Fig. 5-1 に示すように、 Eu^{3+} イオンは $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) 遷移に起因した赤色の蛍光を示す。しかし、 Eu^{3+} イオンの 4f-4f 遷移は本来禁制であるため、その吸収断面積は小さく、 Eu^{3+} 付活ガラスを高輝度赤色蛍光体として開発する上でのボトルネックとなっている。高い蛍光強度を得るためには、発光中心である Eu^{3+} イオン濃度を高めることが有効である。しかし一般には、ガラス中に Eu^{3+} イオン濃度を過剰に導入すると、濃度消光によって蛍光量子効率が低下することに加え、母材のガラスが結晶化しやすくなるという問題がある。 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの典型的な網目形成酸化物は、そのフォノンエネルギーが 1000 cm^{-1} 以上と高いことに加え、希土

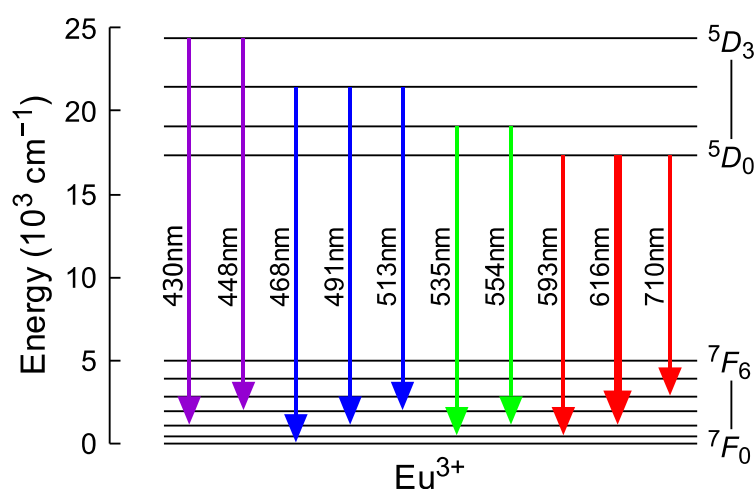


Fig. 5-1. Energy-level diagram of Eu^{3+} ion.

類元素の溶解量も小さく、数 mol% 程度の Eu_2O_3 含有量において濃度消光が生じることが報告されている[6–8]。したがって、 Eu^{3+} イオンを高濃度溶解でき、かつ高い量子効率を維持できる新しいガラス材料の実現が求められている。

無容器法は、試料を非接触で熔解することで不均一核生成（結晶析出）を効果的に抑制し、大きな過冷却度を得ることができる熔解手法である。近年、無容器法をガラスの合成手法として用いることで、希土類酸化物を多量に含有した新しいガラス組成が数多く報告されている[9–17]。第 2 章で述べたように、ガス浮遊法によって得られる 2 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは、低フォノンエネルギー、高い希土類溶解性、紫外域から赤外域にわたる広い光透過帯域など、蛍光材料として有用な特性を有している。本章では、3 成分系 $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスをガス浮遊法によって合成し、ガラス中の Eu^{3+} イオンの可視発光特性を評価した。

5-2. 実験方法

5-2-1. 試料作製

Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは、第 2 章に記載した方法と同様にして作製した。高純度の Eu_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.999%)、 Ga_2O_3 (99.99%) を mol% 表記で $x\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}(50-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ （以下 $x\text{EuLG}$ と略記する）となるよう秤量・混合し、直径 15 mm、高さ 5 mm の円柱状に 20 MPa の圧力でプレスし、成形体を得た。得られた成形体を、大気中、1200°C で 12 h 焼成した。焼結体から約 50 mg を採取し、ガス浮遊炉を用いて熔解してガラスを作製した。試料の浮上用ガスには乾燥酸素（露点 -80°C 以下）を用いた。試料のガラス化は、目視および X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) 測定によって確認した。

5-2-2. 基礎物性評価

ガラスの組成および不純物濃度の定量は、それぞれ ICP-AES (Shimadzu ICPS-8100) および ICP-MS (Agilent Technologies Agilent 7700x) により実施した。ガラス転移温度 T_g 、および結晶化ピーク温度 T_p は、示差熱分析 (TG-DTA) (Rigaku Thermo plus EVO2 TG8121) を用いて測定した。TG-DTA では、試料は球の状態で Pt セルに挿入し、大気中、昇温速度 10°C/min で実施した。いずれの試料も T_g 付近の温度で 10 min アニールして内部歪みを緩和した。ガラス

の密度は、ガス式密度計 (Micromeritics AccuPycII 1340) を用いて 0.01 g/cm^3 以内の精度で測定した。試料を厚さ 1 mm の平行平板に光学研磨し、UV-Vis-NIR 分光光度計 (Hitachi High-Technologies UH4150) を用いて $250\text{--}750 \text{ nm}$ の範囲における分光透過率を測定した。また、赤外領域における分光透過率は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700) を用いて $2.5\text{--}25 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲で測定した。ガラスの屈折率は、プリズムカップリング法 (Metricon Model 2010/M) を用い、 473 、 594.1 、 656 nm の 3 波長において 0.0005 以内の精度で測定した。 d 線 (587.6 nm) における屈折率 n_d は、第 2 章に記載した方法と同様にして決定した。

5-2-3. 蛍光特性評価

ガラスの励起・蛍光スペクトルは、蛍光分光光度計 (Hitachi High-Technologies F-2500) を用いて測定した。 $\text{Eu}^{3+} : {}^5\text{D}_0$ 準位の蛍光寿命は、パルス駆動した 375 nm の UV-LED によって試料を励起し、同期させた 1 GHz のデジタルオシロスコープ (LecroyWave Runner 6100) を用いて測定した。尚、上記の蛍光特性評価はいずれも室温で実施した。

5-3. 結果および考察

5-3-1. 基礎物性

$x = 0.5\text{--}30$ においてガラス化を確認した。また、 $x = 35$ では試料の一部に結晶化が生じ、 $x = 50$ では試料全体が結晶化した。ICP-AES 分析の結果 (Table 5-1)、いずれのガラス組成においても秤量組成と分析組成の差異は 2% 以内であり、ガラスの作製過程において大きな組成変動は生じていないことを確認した。 $x\text{EuLG}$ ガラスの基礎物性を Table 5-2 に示す。 T_g 、 T_p および $\Delta T (= T_p - T_g)$ は、いずれも Eu_2O_3 含有量の増加に伴い単調に増加した。 ΔT は結晶化に対するガラスの熱的安定性の指標であり、 Eu_2O_3 含有量の導入によってガラスの熱的安定性が向上したことが示唆される。分子容 V_m は、ガラスの密度 ρ から $V_m = M/\rho$ として計算した。ここで、 M は陽イオン 1 mol あたりのガラス組成から決定される平均分子量である (例えば、 $0.20\text{EuO}_{3/2}\text{--}0.30\text{LaO}_{3/2}\text{--}0.50\text{GaO}_{3/2}$)。 Eu_2O_3 含有量の増加に伴い ρ は上昇し、 V_m は低下したことから、ガラスの充填密度が上昇したことがわかる。 Eu^{3+} ($0.95 \text{ \AA}$) は La^{3+} ($1.10 \text{ \AA}$) と比べて

Table 5-1. Glass composition of the $x\text{EuLG}$ determined by ICP-AES analysis.

	Batch composition (mol%)			Analyzed composition (mol%)		
	Eu_2O_3	La_2O_3	Ga_2O_3	Eu_2O_3	La_2O_3	Ga_2O_3
0.5EuLG	0.5	49.5	50	0.4	47.9	51.8
5EuLG	5	45	50	5.0	44.2	50.8
10EuLG	10	40	50	10.0	38.2	51.8
20EuLG	20	30	50	20.0	28.5	51.5
25EuLG	25	25	50	24.9	23.7	51.4
30EuLG	30	20	50	29.6	19.0	51.4

Table 5-2. Physical properties of the $x\text{EuLG}$ glasses.

	T_g (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	ρ (g/cm ³)	V_m (cm ³ /mol)	N_{Eu} (10 ²⁰ cm ⁻³)	n_d
0.5EuLG	749	833	84	5.97	21.5	1.4	1.9527
5EuLG	752	841	89	6.03	21.4	14.1	1.9551
10EuLG	754	847	93	6.10	21.2	28.4	1.9575
20EuLG	759	866	105	6.25	20.9	57.5	1.9629
25EuLG	762	875	113	6.39	20.6	73.1	1.9655
30EuLG	765	884	119	6.49	20.4	88.6	1.9691

イオン半径[18]が小さいため、ガラスの充填密度上昇に寄与した要因と考えられる。 Eu イオン濃度は、 $N_{\text{Eu}} = (\rho N_A / M)$ として計算した。ここで、 N_A はアボガドロ数である。 $x\text{EuLG}$ ガラスにおける N_{Eu} は最大で $8.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、これは他の Eu 含有ガラスと比べても高い水準である（例えば、 B_2O_3 – Bi_2O_3 系では $6.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [19]、 Y_2O_3 – Al_2O_3 – B_2O_3 系では $7.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [7] である）。また、屈折率 n_d は Eu_2O_3 含有量の増加に伴い単調に上昇した。

5-3-2. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

Fig. 5-2(a)に、UV–Vis 領域における $x\text{EuLG}$ ガラスの吸収スペクトルを示す。スペクトルにおける鋭い吸収ピークは、 Eu^{3+} イオンにおける $4f$ – $4f$ 遷移に起因している。362、377、382、394、465、527、580 nm のピークは、基底準位である 7F_0 から、それぞれ 5D_4 、 5G_4 、 5G_2 、 5L_6 、

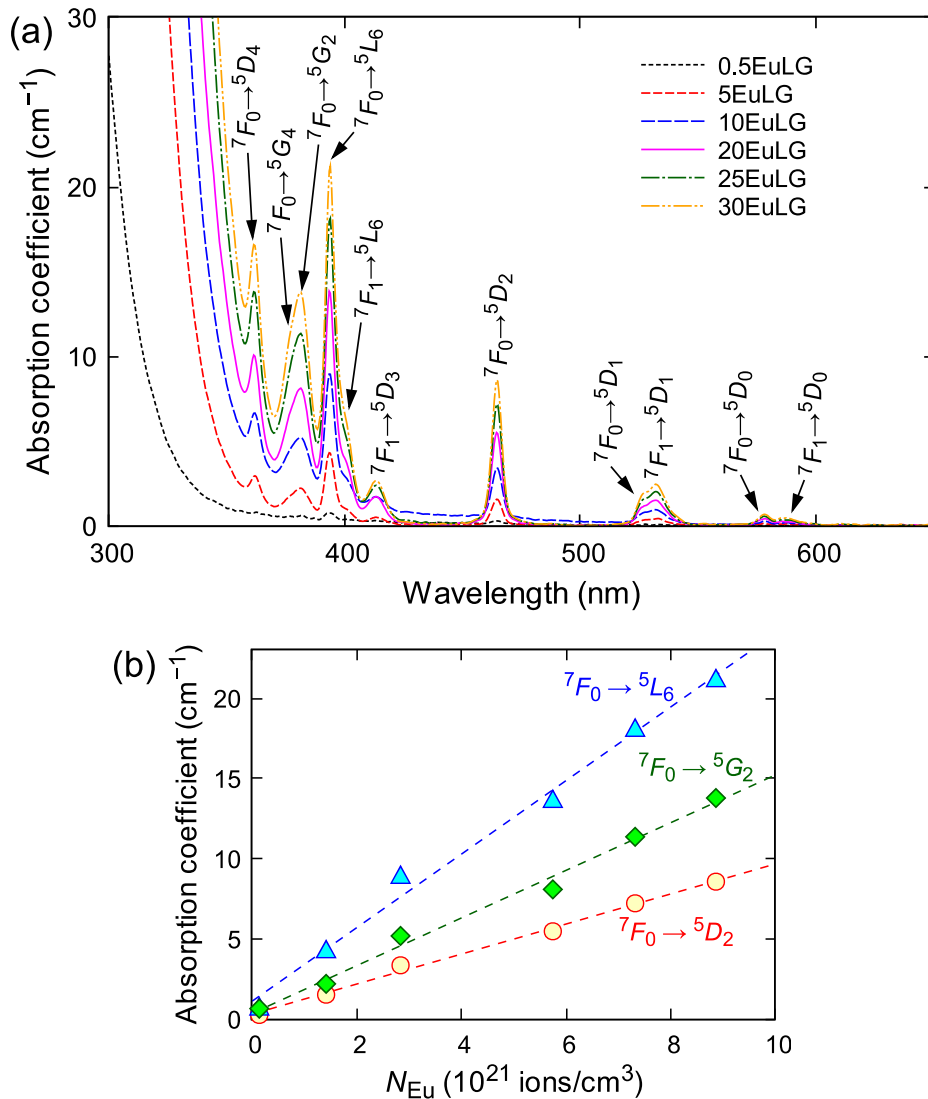


Fig. 5-2. (a) Absorption spectra of the xEuLG glasses in the UV–Vis region. (b) Correlation between absorption coefficients of $7F_0 \rightarrow 5L_6$, $7F_0 \rightarrow 5L_6$, and $7F_0 \rightarrow 5L_6$ transitions, and Eu ion concentration in the xEuLG glasses.

$5D_2$ 、 $5D_1$ 、 $5D_0$ 準位への遷移に相当する。また、室温では $7F_0$ 準位直上の $7F_1$ 準位も熱的に占有されるため[20]、 $7F_1$ 遷移から $5L_6$ 、 $5D_3$ 、 $5D_1$ 、 $5D_0$ への遷移に相当する 401、414、534、589 nm の吸収ピークも確認される。各ピークにおける吸収係数は、 Eu_2O_3 含有量の増加に伴い直線的に増大しており (Fig. 5-2(b))、 Eu^{3+} イオンがガラス中に均一に分散していることが示唆される。いずれの組成においても、 Eu^{3+} イオンの 4f-4f 遷移に起因した鋭い吸収ピークのみを示しており、 Eu^{2+} イオンの 4f-4f5d 遷移に相当するブロードな光吸収は確認されなかった[21]。このことは、xEuLG ガラス中の Eu イオンの酸化状態がほぼ 3 価であることを示唆している。

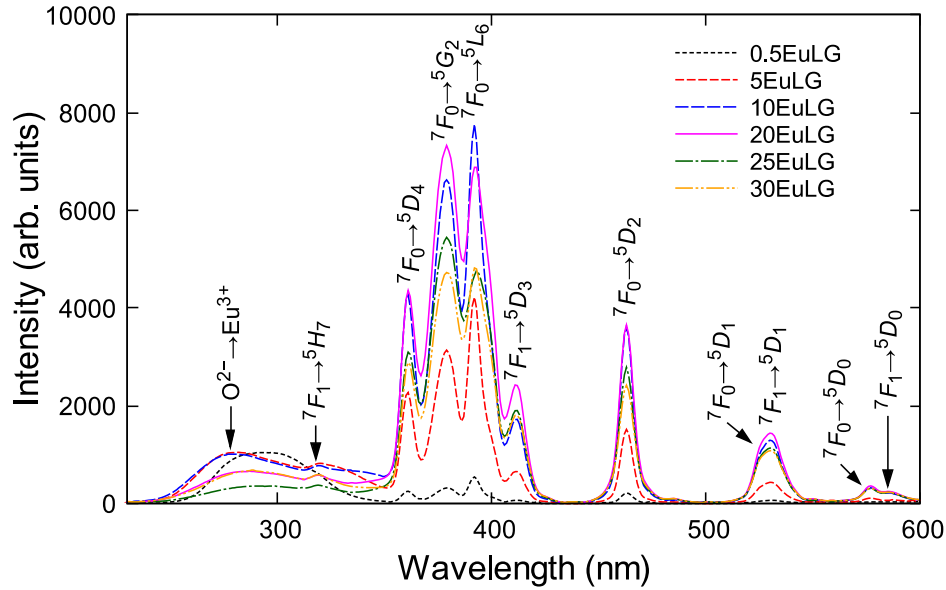


Fig. 5-3. Excitation spectra of the xEuLG glasses monitored at 616 nm emission.

Fig. 5-3 に、検出波長 616 nm において測定した xEuLG ガラスの励起スペクトルを示す。吸収スペクトルと同様、 Eu^{3+} イオンの 4f-4f 遷移に起因した鋭い蛍光ピークが確認され、いずれも Fig. 5-2 における吸収ピークと波長が合致していることがわかる。300 nm 付近のブロードな蛍光ピークは、 O^{2-} イオンの 2p 軌道から Eu^{3+} イオンへの電荷移動遷移に起因している。また、616 nm における蛍光強度が最大となる 379 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$) を励起波長とし、蛍光スペクトル測定を実施した。Fig. 5-4 に波長 375 nm の紫外光励起下における 20EuLG ガラスの外観を、Fig. 5-5 に 379 nm 励起下における xEuLG ガラスの蛍光スペクトルを示す。いずれの組成も 580、593、616、658、710 nm においてピークを示し、これらはそれぞれ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) の遷移に帰属される。 5D_0 準位からの蛍光強度は、 $x=0.5\text{--}20$ では Eu_2O_3 含有量の増加に伴い単調に増大し、 $x=20\text{--}30$ では低下に転じた。結果、xEuLG ガラスは、紫外光励起下において高強度の可視蛍光を示した (Fig. 5-4)。さらに、 5D_0 より高準位の ${}^5D_{1,2,3}$ に由来した蛍光ピークも 420–560 nm において確認された。430、448、468、491、513、535、554 nm における蛍光ピークは、それぞれ ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{2,3}$ 、 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{0,2,3}$ 、 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ の遷移に帰属される。 5D_0 、 5D_1 、 5D_2 、 5D_3 準位間のエネルギーギャップはいずれも非常に小さく、 ${}^5D_{1,2,3}$ 準位は多フォノン緩和によって 5D_0 準位へと非輻射的に緩和しやすい。多フォノン緩和速度 W_{mp} は次式で与えられる[22]。

$$W_{\text{mp}} = C[n(T) + 1]^q \exp(-\alpha \Delta E) \quad (5-1)$$

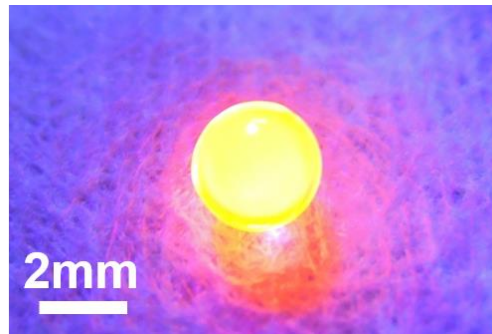


Fig. 5-4. The photograph of the 20EuLG glass under irradiation with a 375 nm UV LED.

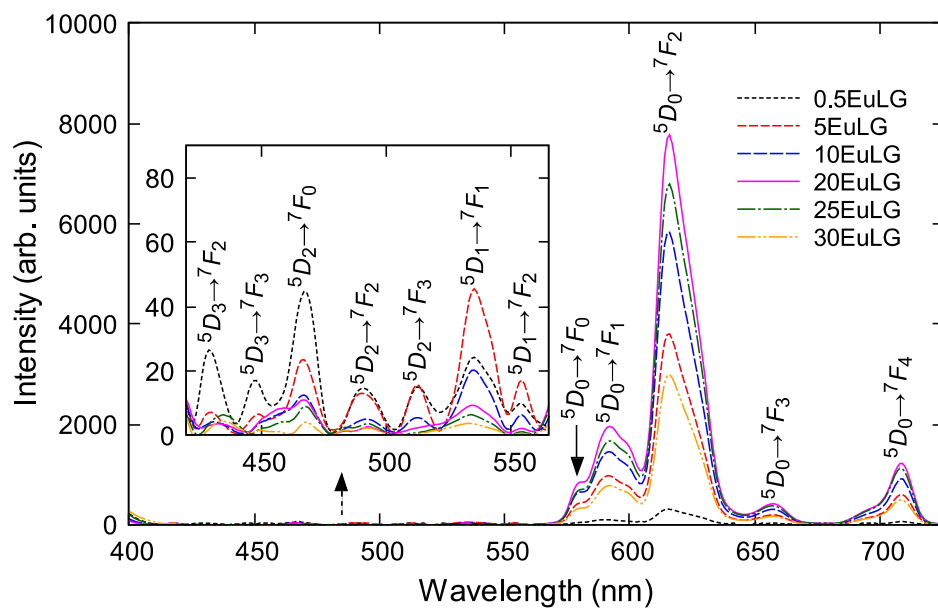


Fig. 5-5. Emission spectra of the xEuLG glasses under 379 nm excitation. Inset shows the enlarged view of emission spectra in the range of 420–560 nm.

ここで、 C は材料依存の定数、 q は熱緩和によって励起されるフォノンの数、 $n(T)$ は Bose-Einstein 統計による $h\nu_p$ のエネルギーを持つフォノンの占有数であり、 $n(T) = [\exp(h\nu_p/kT) - 1]^{-1}$ で与えられる。 T は絶対温度、 k はボルツマン定数、 $h\nu_p$ は母材のフォノンエネルギーである。 α は 4f 電子系と母材の格子振動のカップリング定数 γ および $h\nu_p$ から、 $\alpha = -\ln(\gamma)/h\nu_p$ であらわされる。 ΔE は励起準位と直下準位とのエネルギー差である。式(5-1)から、 ΔE がそれぞれ約 1700、約 2400、約 2800 cm^{-1} と比較的小さい $^5D_{1,2,3}$ 準位では、母材のフォノンエネルギーの上昇に伴い多フォノン緩和速度は容易に増大することがわかる。したがって、 SiO_2 系、 B_2O_3 系、 P_2O_5 系などフォノンエネルギーの大きいガラスでは、その高い多フォノン緩和損失のため、 $^5D_{1,2,3}$ 準位に起因した蛍光ピークはほとんど観測されない。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラス

は最大フォノンエネルギーが約 650 cm^{-1} と低いため、 $^5D_{1,2,3}$ 準位に起因した蛍光ピークが明瞭に確認できると考えられる[16]。一方、 5D_0 準位は直下の 7F_6 準位との ΔE が約 12400 cm^{-1} と大きい、フォノンエネルギーが小さい $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスでは、多フォノン緩和による失活の影響はほとんど無視できる。また、 $^5D_{1,2,3}$ 準位に起因した蛍光ピークは、 5D_0 準位に起因した蛍光と比較して消光濃度が低いことがわかる。これは、 Eu^{3+} イオン濃度が高くなると $^5D_1 + ^7F_0 \rightarrow ^5D_0 + ^7F_3$ 、 $^5D_2 + ^7F_1 \rightarrow ^5D_1 + ^7F_4$ 、 $^5D_3 + ^7F_0 \rightarrow ^5D_2 + ^7F_6$ などの交差緩和が生じやすくなり、 $^5D_{1,2,3}$ 準位が非占有化されるためであると考えられる。

5-3-3. 蛍光寿命

$x\text{EuLG}$ ガラスにおける濃度消光機構を考察するため、 5D_0 準位における蛍光寿命測定を行った。Fig. 5-6 に、 $x\text{EuLG}$ ガラスにおける $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の蛍光減衰曲線を示す。いずれの組成においても、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の蛍光強度はほぼ単一指数関数的な減衰挙動を示した。また、 Eu_2O_3 含有量の増加に対する蛍光寿命の依存性を Fig. 5-7 に示す。 $x=0.5\text{--}25$ にかけて、蛍光寿命は Eu_2O_3 含有量の増加に伴い 1.08 から 0.78 ms へと徐々に低下し、 $x=30$ で 0.43 ms へと急激に低下した。比較のため、 379 nm 励起下における $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の蛍光強度を Fig. 5-7 にプロットする。 Eu_2O_3 含有量の増加に伴う蛍光寿命が急激に低下する $x=20\text{--}30$ の領域では、蛍光強度も同様に低下しており、両者の Eu_2O_3 含有量に対する依存性は良く一致していることがわかる。

Fig. 5-8 に、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系と種々のガラス系[6,23–26]における $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の蛍光

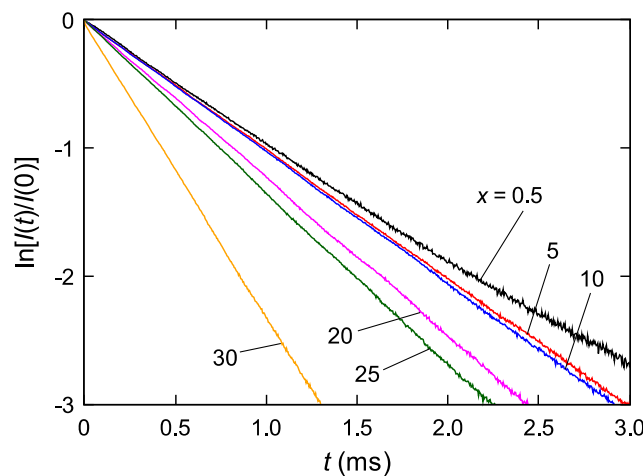


Fig. 5-6. Fluorescence decay curves of $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0$ in the $x\text{EuLG}$ glasses under 375 nm excitation.

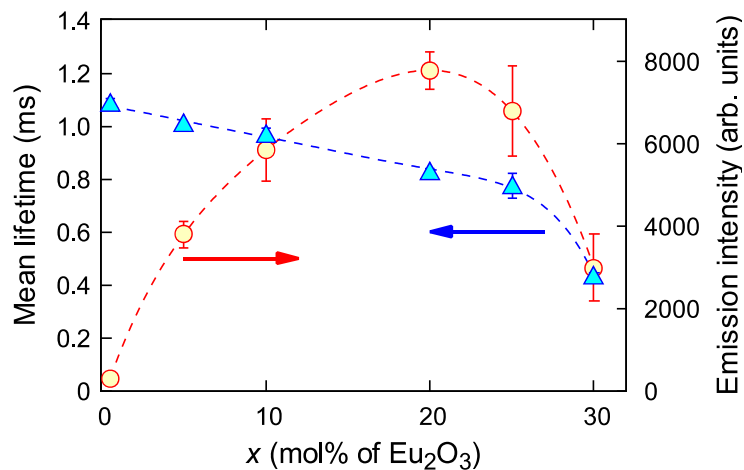


Fig. 5-7. Lifetime and intensity of the Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission in the $x\text{EuLG}$ glasses. Error bars represent the standard deviations of 3 independent runs, and the dotted lines are guides for the eye.

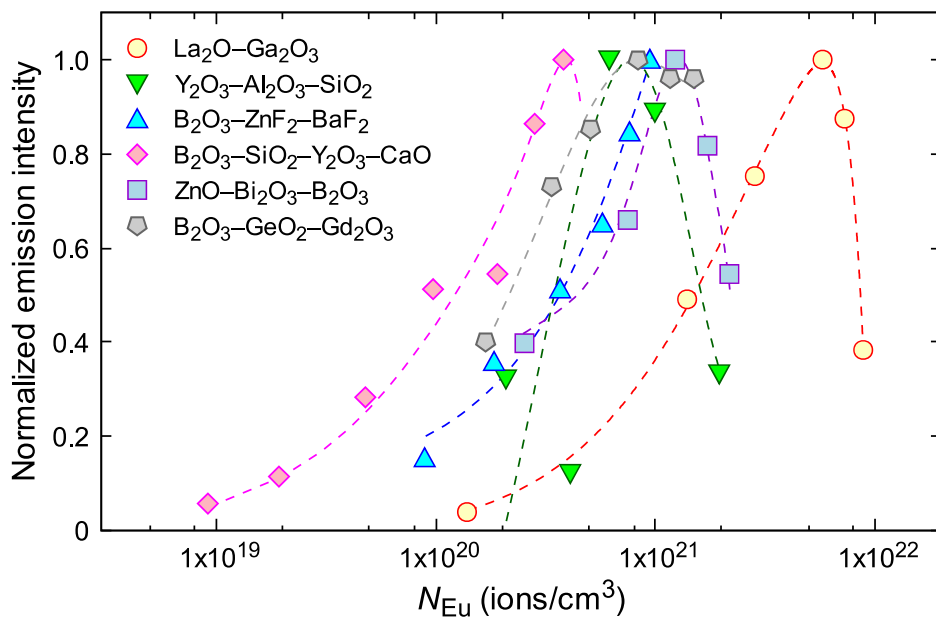


Fig. 5-8. Correlation between relative fluorescence intensity and Eu ion concentration in the $x\text{EuLG}$ and other glasses ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [6], $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2$ [23], $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [24], $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [25], and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [26]).

強度を示す。尚、各組成系における蛍光強度は、いずれも蛍光強度の最大値で規格化した。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは他のガラス系と比べて高濃度まで Eu^{3+} イオンを含有できることに加え、高い Eu^{3+} イオン濃度でも濃度消光による蛍光強度の低下が生じにくいことがわかる。

5-3-4. Judd-Ofelt 解析

Eu^{3+} イオンの輻射遷移確率を評価するため、Judd-Ofelt 理論[27,28]に基づく解析を実施した。Judd-Ofelt 解析は、 Eu^{3+} イオンを付活した蛍光材料の輻射遷移確率、量子効率の推定において広く用いられている[29-32]。磁気双極子遷移確率および電気双極子遷移確率をそれぞれ A_{md} 、 A_{ed} とすると、全輻射遷移確率 A_{rad} は $A_{\text{rad}} = A_{\text{md}} + A_{\text{ed}}$ であらわされる。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移は磁気双極子遷移であり、その輻射遷移確率は次のように記述される。

$$A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 \nu^3 n^3 S_{\text{md}}}{3h(2J+1)} \quad (5-2)$$

ここで、 ν は光の振動数、 h はプランク定数、 $2J+1$ は励起準位 (5D_0) の縮退度、 n はガラスの屈折率、 S_{md} は磁気双極子強度であり。 S_{md} は、 Eu^{3+} イオンの状態に依らず $S_{\text{md}} = 9.6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ で与えられる[33]。また Eu^{3+} イオンでは、電気双極子遷移である $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ 遷移は、それぞれ 1 つの還元行列要素のみに依存する。そのため、Judd-Ofelt 強度パラメータ Ω_λ を電気双極子遷移と磁気双極子遷移の蛍光強度比から求めることができる。

$$\Omega_\lambda = \frac{S_{\text{md}} \nu_1^3}{e^2 \nu_\lambda^3} \times \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2 |\langle \psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J \rangle|^2} \times \frac{\int I_\lambda(\nu) d\nu}{\int I_1(\nu) d\nu} \quad (5-3)$$

ここで、 e は電荷素量、 $|\langle \psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J \rangle|$ はテンソル演算子の還元行列要素[34]であり、 $I_\lambda(\nu)$ は $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ 遷移における蛍光強度である。 $\|U^{(6)}\|$ の行列要素が 0 であるため、この方法では Ω_6 は評価できない。しかし、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ 遷移の蛍光強度は $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ 遷移の発光強度と比較して非常に弱いため[31,32]、量子効率の評価において $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ 遷移の影響はほとんど無視できる。式(5-3)から得られた強度パラメータを使用して、電気双極子遷移に起因した $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ 遷移の輻射遷移確率は以下であらわされる。

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3 n(n^2+2)^2}{27h(2J+1)} \times \Omega_\lambda |\langle \psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J \rangle|^2 \quad (5-4)$$

残る $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3,5}$ はいずれも禁制遷移であるため、 A_{ed} と A_{md} はいずれも 0 である。輻射寿命 τ_{rad} は $\tau_{\text{rad}} = 1/\sum_{\psi' J} A_{\text{rad}}(\psi J, \psi' J)$ として、量子効率 η は $\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$ として与えられる。ここで、 τ_{exp} は蛍光寿命の実測値である。得られた Judd-Ofelt 強度パラメータ、輻射遷移確率、蛍光寿命、および量子効率を Table 5-3 に示す。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ 遷移における A_{rad} は、 Eu_2O_3 含有量とともに上昇する傾向があることがわかる。結果的に、 $x=0.5\text{--}25$ における η はいずれも約 50% で大

Table 5-3. Judd-Ofelt analysis on the $x\text{EuLG}$ glasses.

	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1}): {}^5D_0 \rightarrow$			$\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$	$\eta (\%)$
			7F_1	7F_2	7F_4		
0.5EuLG	4.60	0.95	109	336	33	2.09	53
5EuLG	5.73	1.06	109	420	37	1.77	55
10EuLG	5.93	1.16	109	436	40	1.71	54
20EuLG	6.14	1.23	110	454	43	1.65	50
25EuLG	6.35	1.28	110	472	45	1.60	52
30EuLG	5.87	1.48	111	439	52	1.66	26

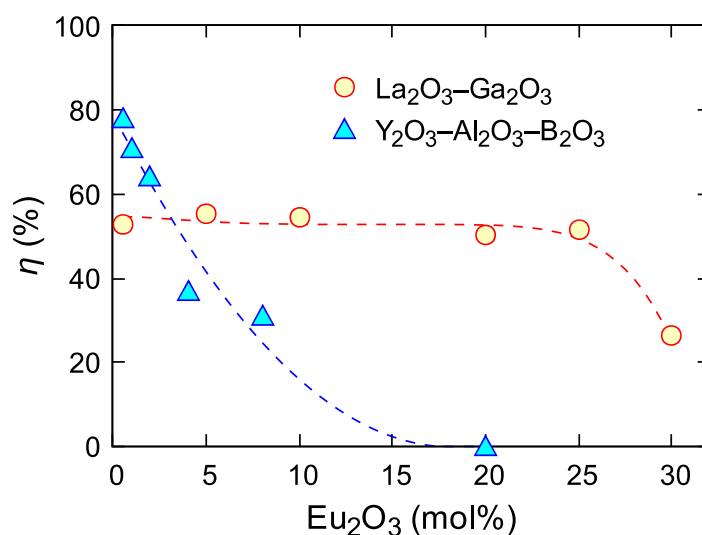


Fig. 5-9. Dependent of fluorescence quantum efficiency on Eu_2O_3 content in $x\text{EuLG}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses [7].

きな濃度依存性はみられず、 $x=30$ では 26%まで急激に低下した。Fig. 5-9 に、 $x\text{EuLG}$ ガラスと、 $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系ガラス[7]における $\text{Eu}^{3+} : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移の蛍光量子効率を示す。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける蛍光量子効率は、 Eu_2O_3 含有量に伴い単調に低下しているのに対し、 $x\text{EuLG}$ ガラスはより高い Eu_2O_3 含有量まで効率の低下が認められず、非常に高い消光濃度を有していることがわかる。

5-3-5. 濃度消光機構

前述のように、 $x\text{EuLG}$ ガラスでは Eu^{3+} イオンの可視蛍光における濃度消光が、非常に高い Eu^{3+} イオン濃度まで顕在化しない。その要因を以下のように考察した。 $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移では、励起状態にある Eu^{3+} イオン同士における非輻射的な交差緩和は想定されない。一方で、励起状態にある Eu^{3+} イオンから消光中心となる欠陥や不純物などへのエネルギー移動が生じると、蛍光量子効率を低下させることが明らかにされている[35,36]。 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ のエネルギー移動速度が、 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow$ 消光中心のエネルギー移動速度と比べて非常に大きい場合、蛍光の時間減衰は単一指数関数的挙動を示す。これは、ガラス中における Eu^{3+} イオン周辺の配位子場がサイト毎に一様でない場合であっても、 Eu^{3+} イオン間で高速で生じるエネルギー移動によってその影響が平均化されるためである。この時、蛍光の時間減衰は次式であらわされる[37,38]。

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - W_{nr}t\right) \quad (5-5)$$

ここで、 $I(t)$ は時間 t における蛍光強度、 τ_0 は Eu^{3+} イオンの固有蛍光寿命、 W_{nr} は励起状態にある Eu^{3+} イオンから消光中心への非輻射遷移速度である。 Eu^{3+} イオン濃度が増大すると、イオン間距離が減少して Eu^{3+} イオン同士のエネルギー移動が加速される。エネルギー移動速度が大きいほど、 Eu^{3+} イオン-消光中心間の実効的な平均距離が縮小するため、 5D_0 準位からの非輻射遷移速度は増大すると考えられる。以上の仮説は、実験で確認された蛍光寿命の Eu_2O_3 含有量との依存性と整合しており、 Eu^{3+} イオン濃度が高い組成においても蛍光の減衰曲線が単一指数関数的挙動を示す理由を説明するものであると考えられる。

前述のように、消光中心へのエネルギー移動速度は、 Eu^{3+} イオン濃度が高くなるに従い上昇する。したがって、 Eu^{3+} イオン濃度が十分に低い場合、消光中心への非輻射緩和速度も同様に非常に小さくなるはずである。しかし、 $x\text{EuLG}$ ガラスでは Eu^{3+} イオン濃度が低い組成 (0.5EuLG ガラスなど) であっても 5D_0 準位の蛍光量子効率はおおよそ 50% であり、何らかの非輻射損失が生じていることがわかる。したがって、前述した消光中心へのエネルギー移動の他に、 $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0$ 準位の失活要因として想定される非輻射緩和過程を考慮する必要がある。多フォノン緩和や電荷移動状態 (CTS) を介した温度消光などは、希土類イオンと母材との相互作用によって生じる非輻射緩和過程であり[39]、これらの消光過程は、一般に Eu^{3+} イオン濃度には依存しない。 $x\text{EuLG}$ ガラスのフォノンエネルギーは、 5D_0 準位とその直下の 7F_6 準位間のエネルギー差と比べて大幅に小さいため、多フォノン緩和による非輻射損失は無視できると考えられる。

したがって、 $x\text{EuLG}$ ガラスでは、 Eu^{3+} イオン濃度とは無関係に CTS を介した熱消光が生じており、 $\text{Eu}^{3+} : ^5D_0$ 準位における非輻射損失を発生させていると推測される。

$\text{Eu}^{3+} : ^5D_0$ 準位からエネルギー移動を生じ得る不純物として、OH 基や Eu^{3+} 以外の希土類元素、遷移金属元素などが想定される。 5D_0 準位とその直下の 7F_6 準位とのエネルギーギャップは約 12400 cm^{-1} であり、これは OH 基の固有振動（約 3400 cm^{-1} ）のおおよそ 3 倍に対応する（Fig. 5-10）。そのため、OH 基は Eu^{3+} イオンの赤色蛍光における失活要因となり得る。Fig. 5-11 に、 $x\text{EuLG}$ ガラスにおける赤外分光透過スペクトルを示す。 Eu^{3+} イオンでは、 7F_J 多重項間

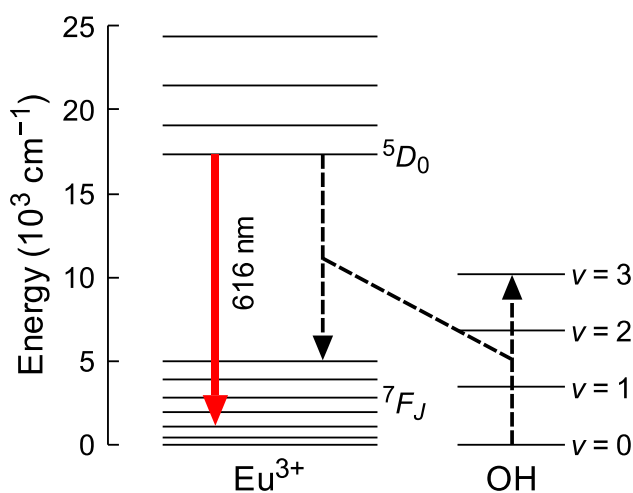


Fig. 5-10. Cross-relaxation process occurring between Eu^{3+} ion and OH group.

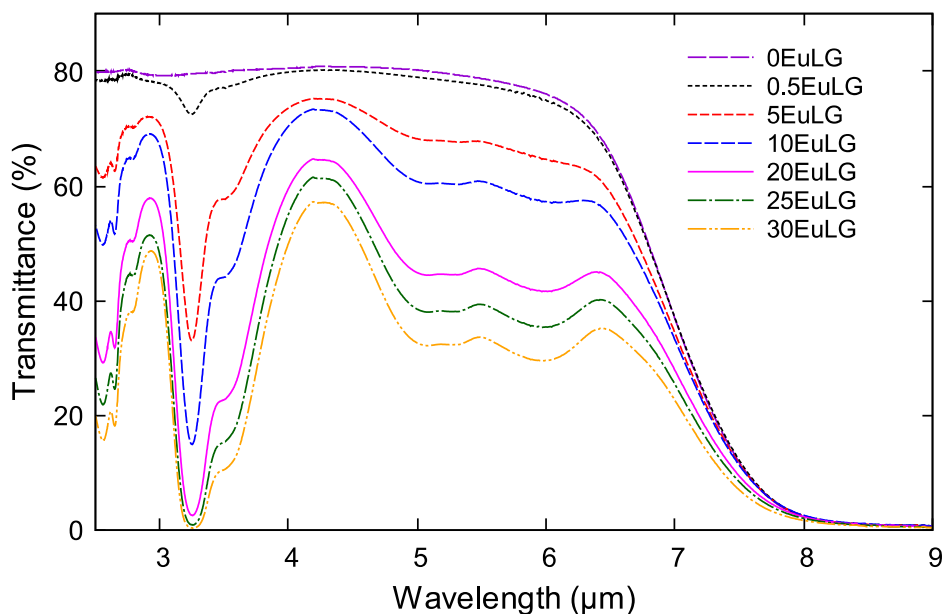


Fig. 5-11. Infrared transmittance spectra in the $x\text{EuLG}$ glasses.

で生じる吸収が OH 基の吸収波長とオーバーラップするため、 Eu^{3+} イオンを含有した材料では、 $3\ \mu\text{m}$ 帯の吸収量から OH 基の含有量を推定することは困難である。しかしながら、 Eu_2O_3 を含有しない 0EuLG ガラスでは、OH 基による吸収量は約 $0.1\ \text{cm}^{-1}$ と非常に小さい水準であることがわかった。したがって、 Eu_2O_3 を含有する他のガラス組成においても、OH 基量は同様に非常に低い水準であることが予想される。また、 Eu^{3+} イオン以外の希土類元素または遷移金属元素は、励起状態にある Eu^{3+} イオンからのエネルギー移動を引き起こし、 Eu^{3+} イオンの

Table 5-4. Impurities of rare-earth and transition metal elements in the xEuLG glasses determined by ICP-MS.

Impurities (ppm)	0.5EuLG	5EuLG	10EuLG	20EuLG	25EuLG	30EuLG
Ce	9.2	8.6	7.9	5.4	3.8	3.3
Pr	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Nd	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	0.2	0.2
Gd	7.3	4.1	1.7	0.6	0.6	0.5
Tb	6.8	0.6	< 0.1	6.9	1.0	1.0
Dy	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ho	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Er	0.2	0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Tm	0.2	0.9	0.5	0.4	0.4	0.5
Yb	0.7	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
Lu	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cr	0.9	1.1	0.7	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Mn	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Fe	4.4	1.5	1.5	7.2	0.4	1.8
Ni	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cu	0.3	0.5	0.8	1.1	1.4	2.8
Total	< 30.9	< 18.5	< 14.6	< 23.5	< 9.5	< 11.7

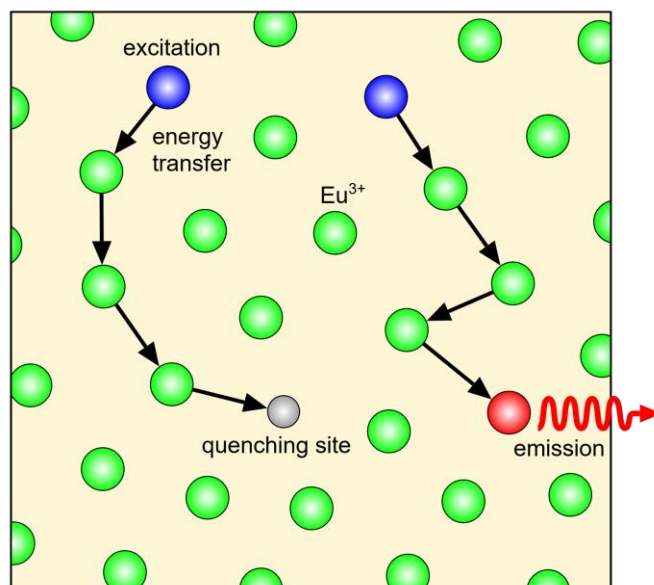


Fig. 5-12. Schematic diagram of fluorescence and quenching mechanism of $\text{Eu}^{3+}: {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ transition in the $x\text{EuLG}$ glasses.

蛍光量子効率を低下させる可能性がある。Table 5-4 に、 $x\text{EuLG}$ ガラスにおける希土類元素および遷移金属元素の ICP-MS 分析結果を示す。不純物濃度は元素によってばらつきはあるものの、その多くが 1 ppm 未満であり、比較的高いものでも 10 ppm 未満であった。これは、一般的に蛍光特性への影響が顕在化する濃度 (Y_2O_3 結晶においては 100 ppm 程度[40]) と比べて、十分に低い水準であるといえる。

以上の結果から、 $x\text{EuLG}$ ガラスにおける $\text{Eu}^{3+}: {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 遷移の蛍光過程を Fig. 5-12 に模式的に示す。励起エネルギーの一部は、CTS を介した温度消光などによって非輻射的に失われるが、その他のエネルギーは輻射緩和、或いは消光中心へのエネルギー移動によって消費される。特に、 Eu^{3+} イオン濃度が高いガラス組成では、 Eu^{3+} イオン間のエネルギー回遊が非常に速い速度で生じており、輻射緩和過程は平均化される。本研究で作製した $x\text{EuLG}$ ガラスでは、消光中心となり得る OH 基や金属不純物濃度が非常に低い水準であることが、約 20 mol% という非常に高い Eu_2O_3 含有量まで濃度消光が顕在化しない要因の一つであると考えられる。

5-4. 結言

Eu^{3+} イオンを付活した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスをガス浮遊熔解法によって作製した。ガラス中に

Eu_2O_3 を最大 30 mol% (Eu イオン濃度として約 $8.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) 導入することが可能であった。さらに、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) 遷移に起因した赤色蛍光は、 Eu_2O_3 含有量の増加に伴い単調に増大し、約 20 mol% で最大強度を示した。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の蛍光減衰曲線は、 Eu^{3+} イオン濃度に関わらずほぼ単一指数関数的挙動を示しており、特に Eu^{3+} イオン濃度の高いサンプルでは、 Eu^{3+} イオン間のエネルギー移動が、消光中心へのエネルギー移動と比べて非常に速い速度で生じていることが示唆された。蛍光寿命測定と Judd-Ofelt 解析によって求めた 5D_0 準位の蛍光量子効率、 Eu_2O_3 含有量が 0.5–25 mol% の範囲ではおよそ 50–60% でほぼ一定であり、30 mol% で急激に低下した。このように、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける Eu^{3+} イオンの溶解性および消光濃度は、 Eu^{3+} を付活した他の酸化物ガラスと比べて非常に大きいことが明らかになった。 5D_0 準位の失活を引き起こす OH 基や、金属不純物の濃度水準は非常に低く、高い Eu^{3+} イオン濃度においても濃度消光の影響が小さい要因の一つであると考えられる。本研究の結果から、 Eu^{3+} イオンの可視蛍光において、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは優れた母材となり得ることが示された。

参考文献

- [1] M. Nogami, T. Nagakura, and T. Hayakawa, *J. Lumin.*, **86**, 117 (2000).
- [2] Y. Ohishi and S. Takahashi, *Appl. Opt.*, **25**, 720 (1986).
- [3] J. Qui, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu, and K. Hirao, *Opt. Lett.*, **24**, 786 (1999).
- [4] A. S. Kuznetsov, A. Nikitin, V. K. Tikhomirov, M. V. Shestakov, and V. V. Moshchalkov, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 161916 (2013).
- [5] Y. Shi, Q. W. Chen, and J. L. Shi, *Opt. Mater.*, **31**, 729 (2009).
- [6] G. Liu, J. Li, and L. Wu, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 3934 (2013).
- [7] G. Gao, J. Wei, Y. Shen, M. Peng, and L. Wondraczek, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 8678 (2014).
- [8] Y. C. Ratnakaram, V. R. Prasad, S. Babu, and V. V. R. K. Kumar, *Bull. Mater. Sci.*, **39**, 1065 (2016).
- [9] S. Aasland and P. F. McMillan, *Nature*, **369**, 633 (1994).
- [10] J. K. R. Weber, J. G. Abadie, A. D. Hixson, P. C. Nordine, and G. A. Jerman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1868 (2000).
- [11] M. C. Wilding, C. J. Benmore, and P. F. McMillan, *J. Non-Cryst. Solids*, **297**, 143 (2002).
- [12] H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, *Opt. Mater.*, **33**, 1853 (2011).

- [13] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, *Chem. Mater.*, **25**, 3056 (2013).
- [14] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, *Opt. Mater. Express*, **4**, 710 (2014).
- [15] P. Kidkhunthod, A. Bootchanont, and A. C. Barnes, *J. Non-Cryst. Solids*, **448**, 27 (2016).
- [16] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, *Sci. Rep.*, **7**, 45600 (2017).
- [17] M. Zhang, H. Wen, J. Yu, F. Ai, H. Yu, X. Pan, H. Shao, M. Tang, and L. Gai, *Opt. Mater. Express*, **7**, 3222 (2017).
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **32**, 751 (1976).
- [19] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, and E. Culea, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19**, 424 (2008).
- [20] N. Vijaya and C. K. Jayasankar, *J. Mol. Struct.*, **1036**, 42 (2013).
- [21] S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. C. P. Rocha, J. R. Silva, A. M. Farias, A. N. Medina, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, Y. Guyot, and G. Boulon, *J. Lumin.*, **143**, 600 (2013).
- [22] W. J. Miniscalco, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M. J. F. Digonnet, ed., Marcel Dekker, Inc., New York (2001), pp. 29–33.
- [23] R. J. Amjad, W. Santos, C. Jacinto, and M. R. Dousti, *J. Lumin.*, **192**, 827 (2017).
- [24] P. Aryal, C. R. Kesavulu, H. J. Kim, S. W. Lee, S. J. Kang, J. Kaewkhao, N. Chanthima, and B. Damdee, *J. Rare Earths*, **36**, 482 (2018).
- [25] J. Kaewkhao, K. Boonin, P. Yasaka, and H. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **71**, 37 (2015).
- [26] M. Gökçe, U. Şentürk, D. K. Uslu, G. Burgaz, Y. Şahin, and A. G. Gökçe, *J. Lumin.*, **192**, 263 (2017).
- [27] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
- [28] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- [29] Ž. Antić, R. Krsmanović, V. Đorđević, T. Dramićanin, and M. D. Dramićanin, *Acta Phys. Pol. A*, **116**, 622 (2009).
- [30] M. G. Brik, Ž. M. Antić, K. Vuković, and M. D. Dramićanin, *Mater. Trans.*, **56**, 1416 (2015).
- [31] X. Li, X. Li, X. Wang, L. Tong, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, S. Xu, and B. Chen, *J. Mater. Sci.*, **52**, 935 (2017).
- [32] S. Bebars, A. S. Gadallah, M. A. Khedr, and M. T. H. A. Kana, *J. Lumin.*, **192**, 949 (2017).
- [33] M. J. Weber, T. E. Varitimos, and B. H. Matsinger, *Phys. Rev. B*, **8**, 47 (1973).
- [34] W. T. Carnall, H. Crosswhite, and H. M. Crosswhite, Argonne National Laboratory, Argonne, IL,

(1977).

[35] T. Honma, K. Toda, Z. G. Ye, and M. Sato, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1187 (1998).

[36] A. A. Setlur, H. A. Comanzo, A. M. Srivastava, and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, H205 (2005).

[37] M. Yokota and O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 779 (1967).

[38] W. B. Gandrud and H. W. Moos, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2170 (1968).

[39] M. G. Nikolić, A. Z. Al-Juboori, V. Đorđević, and M. D. Dramićanin, *Phys. Scr.*, **T157**, 014056 (2013).

[40] T. Kano, *Phosphor Handbook*, 2nd ed., W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, eds., CRC Press, Boca Raton (2006), pp. 191–211.

第 6 章 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造および振動特性

6-1. 緒言

ガレートガラスは、優れた赤外透過率や高い屈折率、高い非線形光学特性などを示すことが知られている[1-3]。 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 などの典型的な網目形成酸化物は、陽イオン-酸素イオン間の共有結合性が高いため、いずれも低屈折率でありフォノンエネルギーが大きい。そのため、ガレートガラスにおける上記光学特性を最大限発現するためには、ガラスの組成に網目形成酸化物を含有しない、或いは含有量をごく少量にすることが必要である。しかしながら、網目形成酸化物はガラスの網目構造の形成に寄与する成分であるため、一般にその含有量が少ない組成ではガラス形成能が低くなる傾向がある。無容器法は、容器-融液の界面中の不均一核生成（結晶化）を抑制し、高い過冷却度を得ることができる熔解手法である。近年、無容器法を用いることにより、網目形成酸化物を含有しない新しい酸化物ガラスが数多く報告され、その物性や構造が明らかにされている[4-19]。

第 2 章で述べたように、筆者らはガス浮遊法を用いることで、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系においてガラスが得られることを明らかにした[11]。また、第 3-5 章で述べたように、高屈折率遷移金属酸化物や希土類酸化物を $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系に導入することにより、優れた光学特性および蛍光特性が発現することがわかった[12-14]。これらの特性は、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの高いイオン結合性（すなわち高い酸素分極率）、低フォノンエネルギー、および希土類イオンの高い溶解性に起因しており、ガラスの局所構造と深く関係していると考えられる。しかしながら、希土類ガレート系は熔解温度が高く、融液が非常に結晶化しやすいため、そのガラス形成に関する研究例は極めて少なく、ガラスの物性や構造はほとんど明らかになっていない。

本章では、マジック角回転核磁気共鳴（MAS-NMR）、高エネルギーX線回折、中性子線回折などの実験的手法と、古典的分子動力学（MD）シミュレーションを併用し、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造解析を試みた。さらに、MD シミュレーションから得た構造モデルを元に振動状態密度（VDOS）を計算した。VDOS をラマン散乱スペクトルと比較することにより、

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける振動特性の構造的な起源についても考察した。

6-2. 実験手法

6-2-1. 試料作製

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは、第 2 章に記載した方法と同様にして作製した。高純度の La_2O_3 (99.999%) と Ga_2O_3 (99.99%) を mol%表記で $30\text{La}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、および $50\text{La}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ (以下、それぞれ 30LG、50LG と略記する) となるよう秤量・混合し、直径 15 mm、高さ 5 mm の円柱状に 20 MPa の圧力でプレスし、成形体を得た。得られた成形体を、大気中、 1200°C で 12 h 焼成した。焼結体から約 50 mg を採取し、ガス浮遊炉を用いて熔解してガラスを作製した。試料の浮上用のガスには酸素を用いた。得られたガラスは、ガラス転移温度付近の温度で 10 min アニールし、内部歪みを緩和した。

6-2-2. 核磁気共鳴分光

^{71}Ga ($I=3/2$) MAS-NMR 測定は、11.7 T の超伝導マグネットを有する JNM-ECA 500 (JEOL) を使用して実施した。粉砕したサンプルを直径 4 mm の ZrO_2 ホルダーに充填し、回転速度 18 kHz で測定した。パルス幅 1.333 μs 、緩和遅延 0.4 s の $\pi/6$ シングルパルスを使用した。各測定において、自由誘導減衰 (FID) 信号を 400,000 回積算し、フーリエ変換することで NMR スペクトルを得た。化学シフトの補正には、濃度 1 M の $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を標準物質として用いた。

6-2-3. 回折実験

6-2-3-1. 高エネルギーX線回折

高エネルギーX線回折実験は、シンクロトロン放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインにおいて、113 keV の高エネルギーX線を使用して実施した[20]。サンプルの散乱強度から偏光、吸収、バックグラウンド、コンプトン散乱などの影響を除き、入射ビーム強度で規格化することで X 線構造因子 $S^x(Q)$ を得た。さらに、 $S^x(Q)$ を Lorch 関数[21]を用いて Q 空間範

図 0.3–25 Å⁻¹ においてフーリエ変換し、実空間情報である X 線全相関関数 $T^X(r)$ を得た。

6-2-3-2. 中性子線回折

中性子線回折実験は、物質・生命科学実験施設 J-PARC の BL21 ビームラインに設置されている高強度全回折計 NOVA を使用して実施した[22]。粉碎したガラスを直径 6 mm の V-Ni 合金セルに充填し、波長帯域 0.12–8.3 Å の中性子線を用いて測定した。サンプルの散乱強度から、装置のバックグラウンド、サンプルやセルによる吸収、多重散乱、非弾性散乱の影響を除去し、入射ビーム強度で規格化することで中性子線構造因子 $S^N(Q)$ を得た。さらに、 $S^N(Q)$ を Lorch 関数[21]を用いて Q 範囲 0.5–35 Å⁻¹ においてフーリエ変換し、中性子線全相関関数 $T^N(r)$ を得た。

6-3. 計算手法

6-3-1. 分子動力学シミュレーション

古典的分子動力学シミュレーションには、オープンソースの MD コードである LAMMPS[23]を用いた。原子間相互作用の計算には、次式に示す Born–Mayer–Huggins 型 2 体間ポテンシャルを適用した。

$$U_{ij}(r) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (6-1)$$

ここで、第 1–3 項は、それぞれクーロン力、短距離反発力、van der Waals 引力をあらわしている。 U_{ij} は原子 i 、 j 間に働くポテンシャルエネルギー、 e は電荷素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 Z_i は原子 i の有効電荷、 r は原子間距離、 A_{ij} 、 ρ_{ij} 、 C_{ij} は係数である。クーロン力は、相対精度 10^{-6} の Ewald 法によって計算し、短距離相互作用のカットオフ距離は 10.0 Å とした。式(6-1) のポテンシャル関数では、 r が 0 に近づくに従い指数関数である第 2 項の効果を第 3 項である r^{-6} の効果が上回るようになるため、ポテンシャルエネルギーが負に発散してしまう。この効果を補正して原子同士の異常接近を回避するため、 $0 < r \leq r_c$ の範囲におけるポテンシャルエネルギーを $U_{ij}(r) = B_{ij} r^{-n}$ として計算した[15,16]。ここで、 r_c はクーロン相互作用を除く短距離ポテンシャルが、ピーク値の 0.7 倍となる距離とした。また、係数 B_{ij} 、 n はポテンシャルエ

エネルギー $U_{ij}(r)$ とその一次微分 $dU_{ij}(r)/dr$ が、いずれも r_c において式(6-1)と連続するよう最小二乗法により決定した。

ガラスのシミュレーションは周期境界条件を適用して実施し、原子数は 30LG、50LG ガラスのいずれも 2500 個とした。シミュレーションセルは立方体とし、ガラスの密度 (30LG ガラスでは 5.76 g/cm^3 、50LG ガラスでは 5.91 g/cm^3) [11] を再現するよう 1 辺の長さを設定した。初期配置は、乱数を用いて各原子の座標をランダムに決定し、原子同士の過剰な接近を回避するため原子間距離に制約を与えた。シミュレーションのステップ間隔は 1 fs とした。まず、初期配置から 5000 K で 50,000 ステップ保持し、3000 K で 50,000 ステップ保持した後、270,000 ステップかけて 300 K まで降温し、300 K で 50,000 ステップ保持してガラスの構造モデルを得た。いずれのプロセスも NVT アンサンブルで計算を行った。

得られた構造モデルから二体分布関数を導出し、実験における実空間分解能を再現するためにピーク関数で畳み込み積分を実施して全相関関数を求め、X 線回折や中性子線回折から得られた実験結果と比較した[24]。X 線回折におけるピーク関数 $P_{ij}^X(r)$ は次式であらわされる。

$$P_{ij}^X(r) = \frac{1}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q) M(Q) \cos(rQ)}{[\sum_i c_i f_i(Q)]^2} dQ \quad (6-2)$$

c_i は原子 i の濃度、 $M(Q)$ は窓関数であり、ここでは Lorch 関数[21]を用いた。X 線原子散乱因子 $f_i(Q)$ は、 $f_i(Q) = \sum_{k=1}^4 a_{i,k} \exp[-b_{i,k}(Q/4\pi)^2] + c_i$ として計算した。ここで、 $a_{i,k}$ 、 $b_{i,k}$ 、 c_i は原子種に依存した係数であり、La、Ga の値は文献[25]から、O の値は文献[26]からそれぞれ引用した。この時、X 線全相関関数 $T^X(r)$ は次式で与えられる。

$$T^X(r) = \sum_i \sum_j \int_0^\infty 4\pi r' \rho_0 g_{ij}(r') [P_{ij}^X(r-r') - P_{ij}^X(r+r')] dr' \quad (6-3)$$

ここで、 ρ_0 は平均原子数密度、 $g_{ij}(r)$ は構造モデルから得られる二体分布関数である。また、Faber-Ziman 型の X 線構造因子 $S^X(Q)$ を次式により計算し、実験結果と比較を行った。

$$S^X(Q) = \sum_i \sum_j \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{[\sum_i c_i f_i(Q)]^2} \left\{ 1 + \int_0^{L/2} 4\pi \rho_0 r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right\} \quad (6-4)$$

ここで、 L はシミュレーションセルの 1 辺の長さである。中性子線全相関関数 $T^N(r)$ および中性子線構造因子 $S^N(Q)$ を求めるには、式(6-2)–(6-4)の $f_i(Q)$ を中性子散乱長 b_i に置換えることで求められる。 b_{La} 、 b_{Ga} 、 b_{O} は、それぞれ 8.24、7.288、5.805 fm[27]を用いた。尚、30LG、50LG

ガラスそれぞれの計算において、初期配置を変えて各 5 回計算を行い、各種構造情報を平均化することで初期配置の影響を低減した。

6-3-2. 振動状態密度の計算

MD で得られた構造モデルから、VDOS[18,28,29]を計算した。まず、調和振動子近似に基づき、Cartesian 座標系における内部エネルギーの二次微分で与えられる Dynamical 行列を求めた。得られた Dynamical 行列を対角化し、固有値 ω_j^2 と固有ベクトル $\mathbf{e}_j$ をそれぞれ求めた。ここで j は振動のモード、 ω_j は固有振動数である。この時、モデル全体の VDOS、 $g(\omega)$ は次式で与えられる。

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_j) \quad (6-5)$$

ここで、 N はセル中の原子数である。ガラスの計算では、 δ 関数を半値幅 15 cm^{-1} の Gaussian 関数で置換えることで、スペクトルのブロードニングを行った。各振動モードにおける局在化の程度を定量化するため、participation 比、 p_j を次式より計算した。

$$p_j = \frac{\left(\sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i^j|^2 \right)^2}{N \sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i^j|^4} \quad (6-6)$$

ここで、 $\mathbf{u}_i^j$ は Cartesian 座標系における変位ベクトルであり、固有ベクトルと原子量 m_i を用いて $\mathbf{u}_i^j = \mathbf{e}_i^j / \sqrt{m_i}$ で与えられる。式(6-6)から、全ての原子が等しく変位する場合、 p_j は 1 となり、逆に局在化した振動モードであるほど p_j は 0 に近づくことを意味している。部分 VDOS は、重み因子 w_α によって次式であらわされる。

$$g_\alpha(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{i \in \alpha} w_\alpha^j \delta(\omega - \omega_j) \quad (6-7)$$

ここで、 α は原子或いは構造単位の種類をあらわす。各原子における部分 VDOS を評価する場合、重み因子は $w_\alpha^j = |\mathbf{e}_i^j|^2$ となる。また、変位ベクトルにおける Ga-O 結合方向の寄与を求めることによって、Ga-O 結合の伸縮振動モードに対応した部分 VDOS を計算することができる。つまり、Ga-O 結合における伸縮振動モードの重み因子 $w_{\text{Ga-O},s}^j$ は、次式であらわされる。

$$w_{\text{Ga-O},s}^j = \frac{\sum_i \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \frac{\mathbf{r}_{\text{Ga-O}}}{|\mathbf{r}_{\text{Ga-O}}|} \right|^2}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-8)$$

ここで、 $\tilde{\mathbf{u}}_i^j = \mathbf{u}_i^j - \mathbf{u}_{\text{Ga}}^j$ は O 原子 i が近接する Ga 原子に対する相対変位ベクトルである。同様に、Ga-O 結合の変角振動モードをあらわす重み因子 $w_{\text{Ga-O},b}^j$ は次式で与えられる。

$$w_{\text{Ga-O},b}^j = \frac{\sum_i \left(\left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga-O},b1} \right|^2 + \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga-O},b2} \right|^2 \right)}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-9)$$

$\mathbf{n}_{\text{Ga-O},b1}$ 、 $\mathbf{n}_{\text{Ga-O},b2}$ はそれぞれ $\mathbf{r}_{\text{Ga-O}}$ との法線ベクトルであり、 $\mathbf{n}_{\text{Ga-O},b1}$ と $\mathbf{n}_{\text{Ga-O},b2}$ 同士は互いに直交するベクトルである。Ga-O-Ga 結合における振動モードは、O 原子の相対変位ベクトルを互いに直交する 3 方向のベクトルに分解することで計算できる。つまり、Ga-O-Ga 結合の伸縮、変角、横揺れ振動モードの重み係数 $w_{\text{Ga-O-Ga},s}^j$ 、 $w_{\text{Ga-O-Ga},b}^j$ 、 $w_{\text{Ga-O-Ga},r}^j$ はそれぞれ以下となる。

$$w_{\text{Ga-O-Ga},s}^j = \frac{\sum_i \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \frac{\mathbf{r}_{\text{Ga-Ga}}}{|\mathbf{r}_{\text{Ga-Ga}}|} \right|^2}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-10)$$

$$w_{\text{Ga-O-Ga},b}^j = \frac{\sum_i \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga-Ga},b} \right|^2}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-11)$$

$$w_{\text{Ga-O-Ga},r}^j = \frac{\sum_i \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga-Ga},r} \right|^2}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-12)$$

ここで、 $\mathbf{n}_{\text{Ga-Ga},b}$ は Ga-O-Ga 面内にある $\mathbf{r}_{\text{Ga-Ga}}$ の法線ベクトル、 $\mathbf{n}_{\text{Ga-Ga},r}$ は $\mathbf{r}_{\text{Ga-Ga}}$ と $\mathbf{n}_{\text{Ga-Ga},b}$ の法線ベクトル、 $\tilde{\mathbf{u}}_i^j = \mathbf{u}_i^j - (\mathbf{u}_{\text{Ga1}}^j + \mathbf{u}_{\text{Ga2}}^j)/2$ は O 原子 i の近接する Ga 原子に対する相対変位ベクトルである。酸素トリクラスター（すなわち 3 個の Ga と結合した酸素の振動モード）は、Ga-Ga-Ga 面内方向の振動成分と、Ga-Ga-Ga 面に対する垂直方向の振動成分に分解して計算できる。すなわち、酸素トリクラスターにおける伸縮、変角振動モードの重み因子 $w_{\text{Ga3-O},s}^j$ 、 $w_{\text{Ga3-O},b}^j$ はそれぞれ以下であらわされる。

$$w_{\text{Ga3-O},s}^j = \frac{\sum_i \left(\left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga3},s1} \right|^2 + \left| \tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga3},s2} \right|^2 \right)}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-13)$$

$$w_{\text{Ga3-O},b}^j = \frac{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j \cdot \mathbf{n}_{\text{Ga3},b}|^2}{\sum_i |\tilde{\mathbf{u}}_i^j|^2} \quad (6-14)$$

ここで、 $\mathbf{n}_{\text{Ga3},s1}$ 、 $\mathbf{n}_{\text{Ga3},s2}$ は Ga–Ga–Ga 面内における互いに直交した単位ベクトルであり、 $\mathbf{n}_{\text{Ga3},b}$ は Ga–Ga–Ga 面に対する法線ベクトルである。 $\tilde{\mathbf{u}}_i^j = \mathbf{u}_i^j - (\mathbf{u}_{\text{Ga1}}^j + \mathbf{u}_{\text{Ga2}}^j + \mathbf{u}_{\text{Ga3}}^j)/3$ は O 原子 i の近接する Ga 原子に対する相対変位ベクトルである。

前述した振動モード解析には、原子数 750 個で計算したガラスの構造モデルを用いた。原子数以外の計算条件は、6-3-1 項に記載した条件と同一とした。ただし、調和振動子近似では、構造モデルが十分に構造最適化されていない場合、固有振動数において虚数解が発生してしまう。これを回避するため、構造モデルは NVT アンサンブルで 300 K からさらに 1.0×10^{-5} K 以下まで降温し、系の内部エネルギーを最小化した状態で Dynamical 行列を計算した。

6-4. 結果および考察

6-4-1. ポテンシャルパラメータの決定

ポテンシャルパラメータを決定するため、まず $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と LaGaO_3 の結晶構造を再現するパラメータセットを試行錯誤により探索した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は原子数 720 個、 LaGaO_3 は原子数 920 個のモデルを作成した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は文献[30]を、 LaGaO_3 は文献[31]に記載の構造を初期配置とし、300 K、1 atom の NPT アンサンブルで 100,000 ステップ計算して構造モデルを得た。決定したポテンシャルパラメータを Table 6-1 に示す。Table 6-1 に示すポテンシャルパラメータで

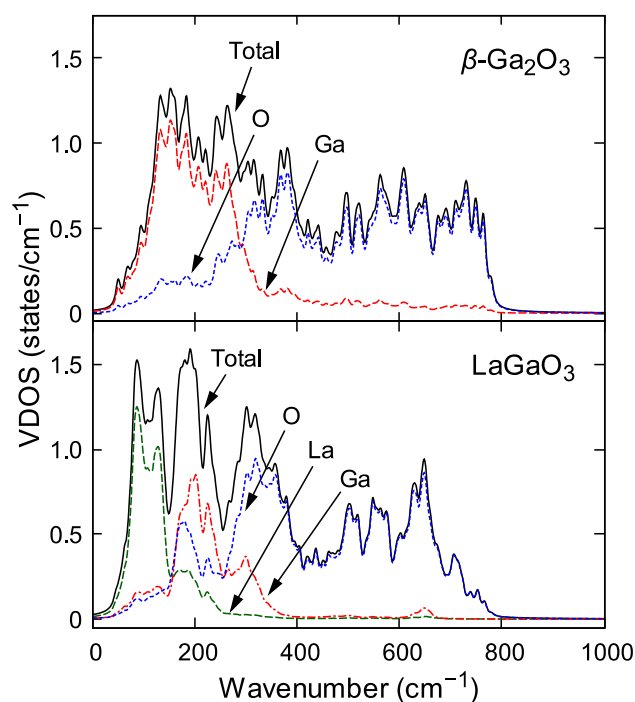
Table 6-1. Pairwise potential parameters used in the MD simulations.^a

	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV·Å ⁶)	B_{ij} (eV·Å ^{n})	n	r_c (Å)
La–O	2565	0.31	60	63.6	3.37	1.30
Ga–O	7060	0.21	20	42.7	3.15	0.90
O–O	980	0.35	90	25.0	3.50	1.66

^a The effective charge of cations was $Z_{\text{La}} = +2.2$ and $Z_{\text{Ga}} = +1.8$. Z_{O} was set from the charge neutrality of the system. For Ga–Ga, Ga–La, and La–La interactions, both A_{ij} and C_{ij} were set to 0, i.e. only Coulomb interactions were considered.

Table 6-2. Lattice constants of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and LaGaO_3 crystals obtained by MD simulations.

	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		LaGaO_3	
	MD ^a	Exp. ^b	MD ^a	Exp. ^c
a (Å)	12.047	12.23	5.504	5.52299
b (Å)	3.043	3.04	5.505	5.49138
c (Å)	5.893	5.80	7.789	7.7725
α (°)	90.0	90	89.9	90
β (°)	104.6	103.7	89.9	90
γ (°)	90.0	90	90.0	90

^a This work.^b Ref. [30].^c Ref. [31].**Fig. 6-1.** VDOS of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and LaGaO_3 crystals obtained by MD simulations.

計算した結晶構造の格子定数は文献値とよく一致しており (Table 6-2)、各原子間の結合距離が適切に再現されていることがわかる。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と LaGaO_3 の VDOS を構造モデルから計算し、ラマン分光や赤外分光の文献データと比較した (Fig. 6-1)。尚、結晶における VDOS

の計算には、式(6-5)における δ 関数を半値幅 5 cm^{-1} の Lorentzian 関数で置換することでスペクトルのブロードニングを行った。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の VDOS では、 GaO_4 四面体の伸縮、変角振動モード ($470\text{--}760\text{ cm}^{-1}$)、 GaO_6 八面体の変形に伴う振動モード ($300\text{--}470\text{ cm}^{-1}$)、鎖状構造の秤動、並進モード ($100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) [32]がいずれも再現されている。また、 LaGaO_3 結晶の VDOS では、 GaO_6 八面体の伸縮振動モード ($500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$)、 O-Ga-O 結合の変角振動モード ($400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$)、 La-O 結合の伸縮振動モード ($200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)、陽イオンの並進モード ($50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) [33]がいずれも再現されていることがわかる。以上より、決定したポテンシャルパラメータは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と LaGaO_3 の結晶構造および振動特性を適切に再現しているといえる。

6-4-2. ^{71}Ga NMR スペクトル

Fig. 6-2 に、30LG および 50LG ガラスにおける ^{71}Ga MAS-NMR スペクトルを示す。30LG ガラスの NMR スペクトルには、約 190 ppm と約 20 ppm にブロードなピークが確認できる。 GaO_6 八面体を有する LaGaO_3 結晶の ^{71}Ga NMR スペクトルでは、6 配位 Ga のピークが約 50 ppm にあらわれることが知られている[34]。したがって、Fig. 6-2 における低周波数成分は、 GaO_6 八面体を形成する 6 配位 Ga に帰属できる。一方、50LG ガラスの NMR スペクトルに

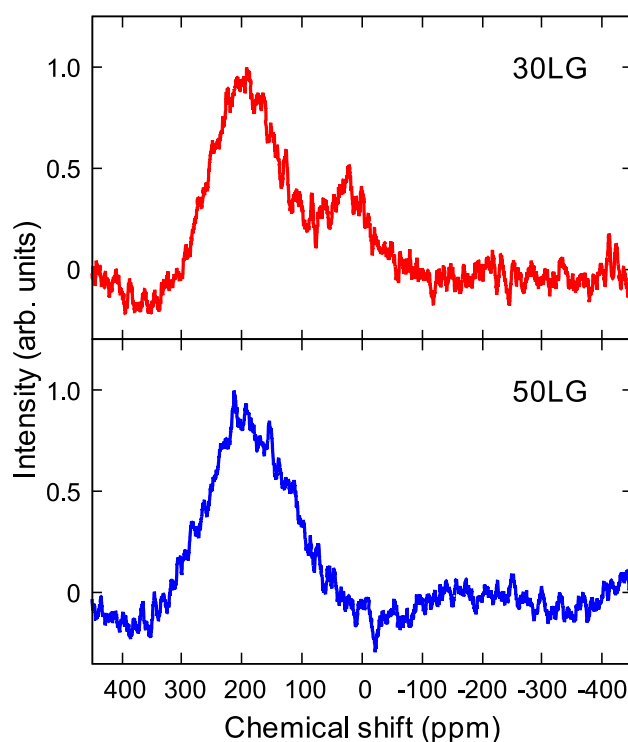


Fig. 6-2. ^{71}Ga MAS-NMR spectra of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses.

は、約 190 ppm に単一のピークのみが見られ、50 ppm 付近には明確なピークは確認されない。したがって、50LG ガラスにおける 6 配位 Ga の割合は小さいと考えられる。Lopez らは、 $\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{1+x}\text{O}_{14+x/2}$ 結晶で ^{71}Ga NMR 測定を行い、4、5、6 配位 Ga のピーク位置がそれぞれ 250、150、30 ppm 付近に出現することを報告している[35]。この帰属から、30LG および 50LG ガラスで確認された 100–300 ppm にかけてのブロードなピークは、4、5 配位 Ga のピークが互いにオーバーラップしたものであると推測される。以上の結果から、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスが 4–6 配位の Ga を有しており、30LG ガラスは 50LG ガラスと比べて高い割合で 6 配位 Ga を含有していることが示唆される。しかしながら、 ^{71}Ga 原子核の高い四極子相互作用のため、NMR スペクトルは非常にブロードであり、Ga の局所構造に関する定量的な解析は困難である。一方、 LaGaO_3 結晶における ^{71}Ga NMR スペクトルは、ガラスとは対照的に非常に鋭いピークを示す[34]。これは、 LaGaO_3 結晶中の GaO_6 八面体が高い対称性を有しており、Ga 原子核周囲における電荷の偏りが小さいため、四極子相互作用の影響を受けにくいためである。したがって、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラス中の GaO_x 多面体は、結晶と比べて対称性が低く、より乱雑な構造的特徴を有していることが推測される。

6-4-3. 構造因子および全相関関数

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの局所構造をより詳細に解析するため、MD シミュレーションで得た構造モデルと、回折実験から得られたデータを比較した。構造モデルと回折実験から得た構造因子および全相関関数をそれぞれ Fig. 6-3、Fig. 6-4 に示す。逆空間の情報を反映した構造因子と、実空間の情報を反映した全相関関数のいずれにおいても、計算結果は実験結果と概ねよく合致していることがわかる。実空間における計算、実験結果の一致精度を評価するため、全相関関数における R 因子[36]を計算した。30LG、50LG ガラスにおける R 因子は、 $T^X(r)$ でそれぞれ 3.2、3.4%、 $T^N(r)$ でそれぞれ 3.9、2.8%であった。また、 $T^X(r)$ の計算、実験結果は互いにより一致を示しているのに対し、計算で得られた $T^N(r)$ では、1.9 Å 付近および 3.0–3.5 Å における強度が、実験で得られた $T^N(r)$ と比較してわずかに低いことがわかる。また、計算で得られた $T^X(r)$ および $T^N(r)$ の第一相関ピーク位置は、30LG ガラスにおいてそれぞれ 1.87、1.85 Å、50LG ガラスにおいてそれぞれ 1.86、1.83 Å であるのに対し、実験で得られた $T^X(r)$ および $T^N(r)$ の第一相関ピーク位置は、30LG ガラスにおいてそれぞれ 1.87、1.86 Å、50LG ガラスにおいてそれぞれ 1.86、1.85 Å であった。すなわち、構造モデルから得た全相関関数は、概ね

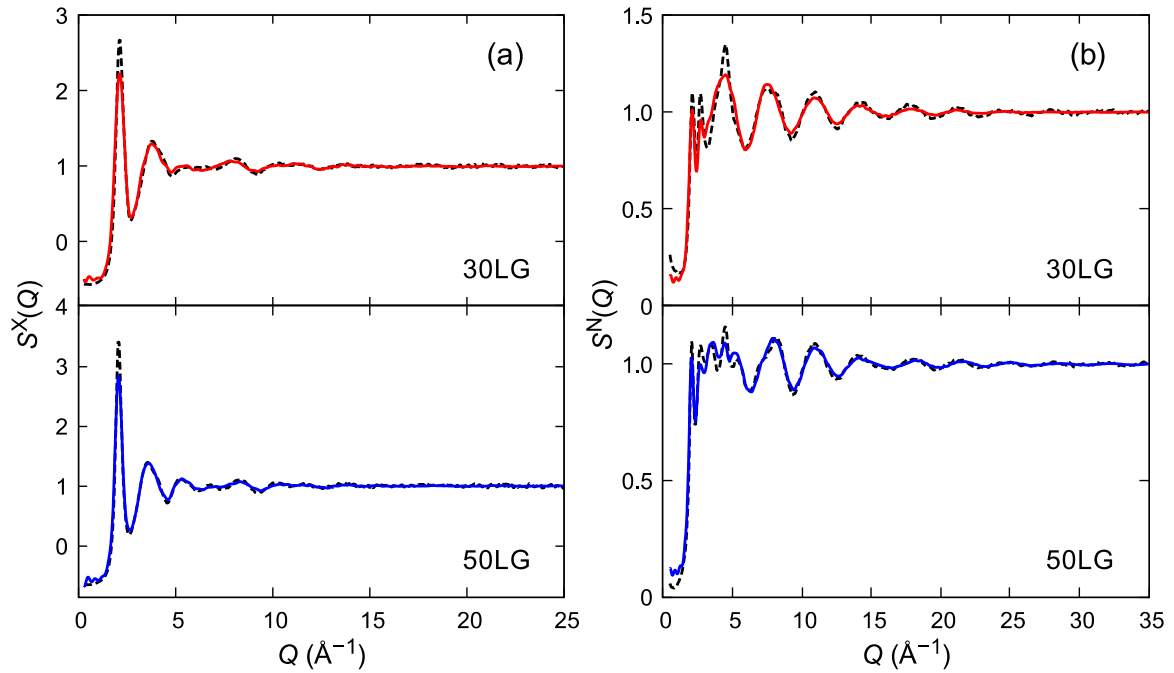


Fig. 6-3. (a) X-ray and (b) neutron total structure factors of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The experimental results are indicated by black dashed lines and the results of the 30LG and 50LG glasses derived by MD simulation are indicated by solid red and blue lines, respectively.

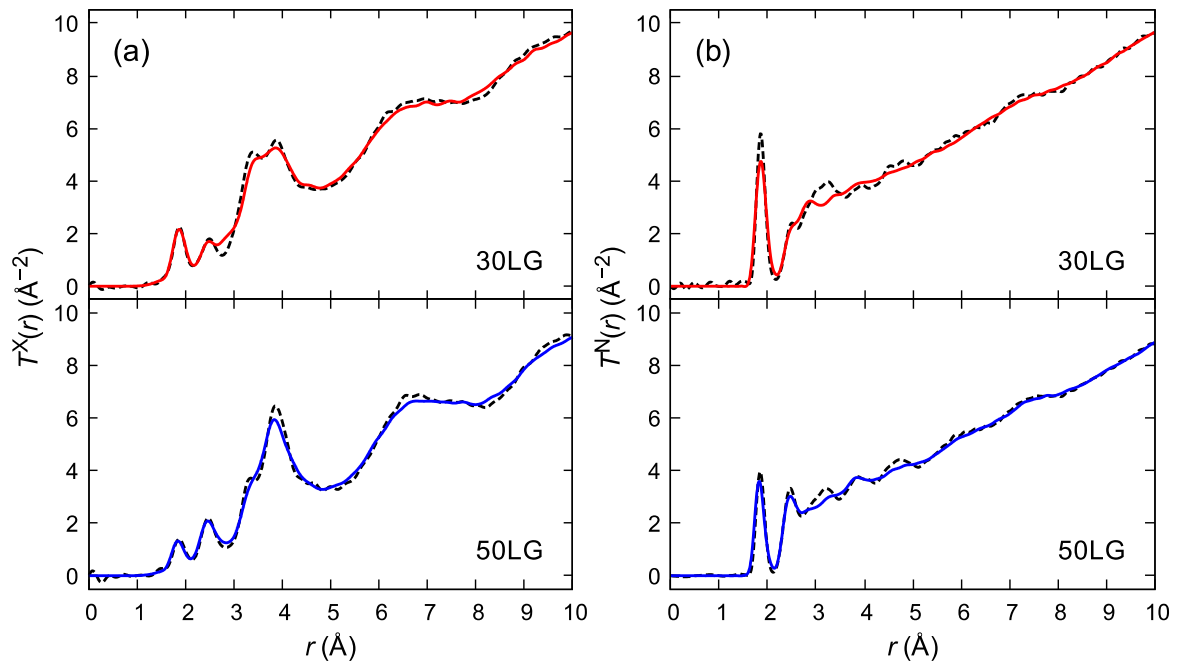


Fig. 6-4. (a) X-ray and (b) neutron total correlation functions of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The experimental results are indicated by black dashed lines and the results of the 30LG and 50LG glasses derived by MD simulation are indicated by solid red and blue lines, respectively.

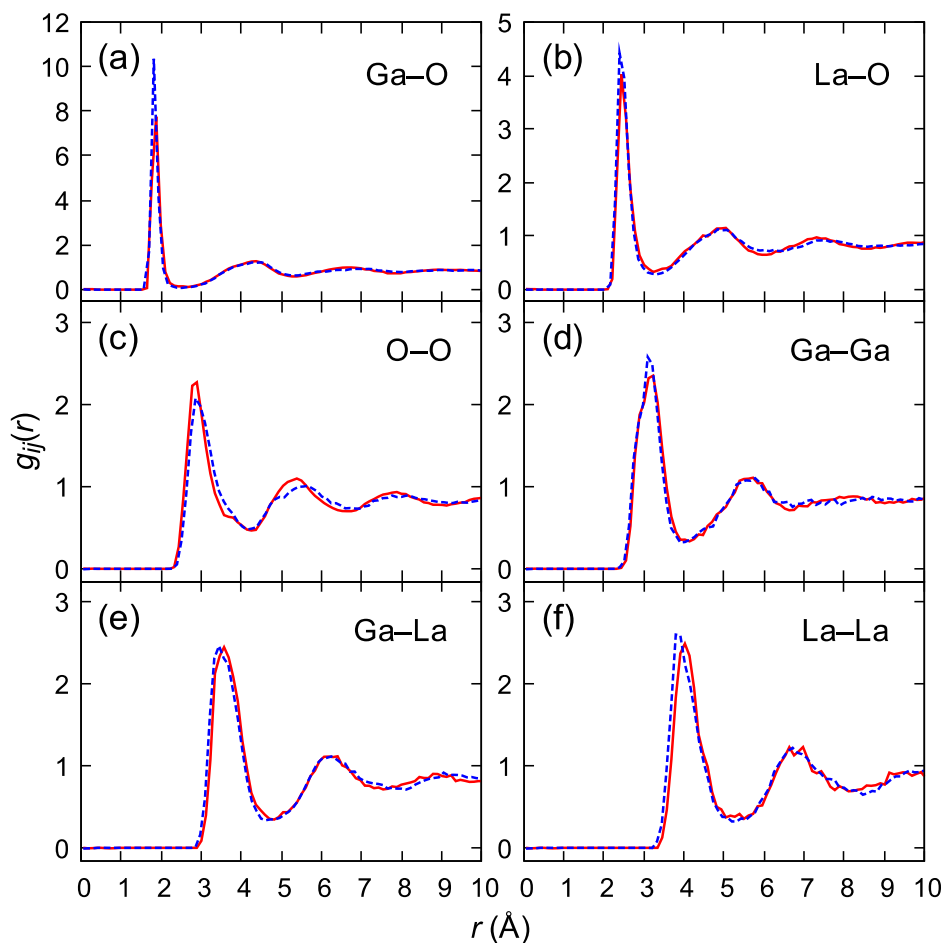


Fig. 6-5. Partial pair correlation functions of (a) Ga–O, (b) La–O, (c) O–O, (d) Ga–Ga, (e) Ga–La, and (f) La–La pairs in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and blue dashed lines, respectively.

実験結果をよく再現していることがわかる。

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける二体分布関数を Fig. 6-5 に示す。30LG、50LG ガラスの二体分布関数はいずれの原子間相関においても概ね一致していることから、両ガラスの短-中距離構造は比較的良好に類似していると考えられる。Ga–O の平均結合距離 $d_{\text{Ga-O}}$ および La–O の平均結合距離 $d_{\text{La-O}}$ は、30LG ガラスにおいてそれぞれ 1.87、2.48 Å、50LG ガラスにおいてそれぞれ 1.84、2.46 Å であった。このことから、全相関関数 $T^X(r)$ 、 $T^N(r)$ における第一、第二相関ピークは、それぞれ Ga–O 相関と La–O 相関に対応すると判断できる。また、3–4 Å における第三、第四相関ピークは、O–O 相関および M–M 相関 (M: 陽イオン) ピークが重複したものであることがわかる。

6-4-4. 陽イオンと酸素イオンの結合状態

Fig. 6-2 の NMR スペクトルから、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラス中の Ga は O と 4-6 配位を形成していることが示唆された。Fig. 6-6(a,b)に、構造モデルから求めた Ga-O と La-O の配位数分布を示す。Ga-O および La-O のカットオフ距離は、 $g_{\text{Ga-O}}(r)$ と $g_{\text{La-O}}(r)$ がそれぞれ極小値となる 2.5、3.3 Å に設定した。Fig. 6-6(a)から、構造モデルにおける Ga-O 配位数は 4-6 であり、30LG ガラスは 50LG ガラスと比べて 4 配位の割合が低く、5、6 配位の割合が高いことがわかる。Ga-O の平均配位数 $N_{\text{Ga-O}}$ は、30LG ガラスにおいて 4.7、50LG ガラスにおいて 4.4 であり、 $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガラスで報告された平均配位数 4.31[10]よりもやや大きい値を示した。この結果は、Fig. 6-2

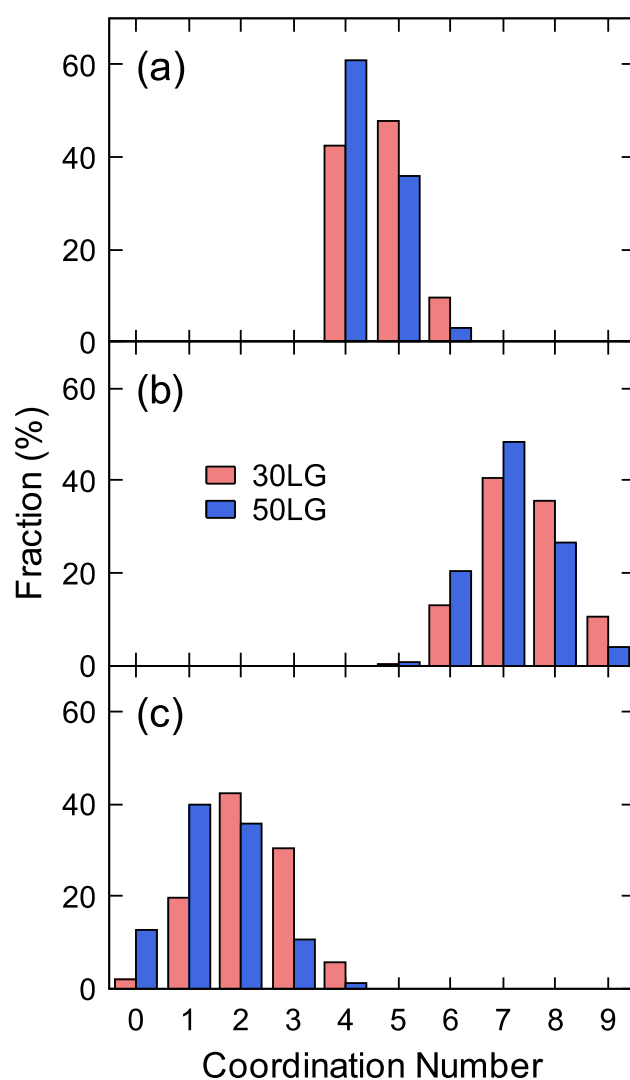


Fig. 6-6. (a) Ga-O, (b) La-O, and (c) O-Ga coordination number distribution in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for the 30LG and 50LG glasses are shown in red and blue, respectively.

の MAS-NMR スペクトルともよく整合する。Fig. 6-6(b)から、La-O の配位数は主として 6-9 であることがわかる。30LG ガラスは 50LG ガラスと比べて 6、7 配位の割合が低く、8、9 配位の割合が高いことがわかる。La-O の平均配位数 $N_{\text{La-O}}$ は、30LG ガラスにおいて 7.4、50LG ガラスにおいて 7.2 であり、Ga-O 配位数と同様に Ga₂O₃ 含有量の大きい 30LG ガラスが、50LG ガラスよりも平均配位数はやや大きいことが示唆される。

GaO_x 多面体の局所構造をさらに考察するため、Ga-O の平均結合距離 $d_{\text{Ga-O}}$ と GaO_x 多面体の対称性について評価した (Table 6-3)。GaO_x 多面体の対称性の指標として、 $\Delta = 1/n \times \sum \{(d_i - d_{\text{ave}})/d_{\text{ave}}\}^2 \times 10^3$ で定義されるパラメータ Δ を評価した[31,37]。ここで、 d_i は個々の結合長、 d_{ave} は多面体内の平均結合長、 n は結合の数である。また、 β -Ga₂O₃ 結晶[30]と LaGaO₃ 結晶[31]においても同様の計算を実施した。La₂O₃-Ga₂O₃ ガラス中の GaO_x 多面体では、酸素配位数が大きいものほど $d_{\text{Ga-O}}$ は長く、多面体の対称性は低下する傾向がみられた。一方興味深いことに、酸素配位数が同じ GaO_x 多面体同士を比較した場合、30LG、50LG ガラス、 β -Ga₂O₃、LaGaO₃ 結晶の間で $d_{\text{Ga-O}}$ に大きな差異は確認されない。このことは、Ga-O 間の平均結合距離が GaO_x 多面体の酸素配位数に強く依存していることを示唆している。La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスを同組成系の結晶と比較した場合、その構造は疎であり、低配位数で構造的に乱れた GaO_x 多面体を有していることが特徴であるといえる。これは、⁷¹Ga MAS-NMR の結果とも整合する。一般に、イオン結晶では陽イオンの酸素配位数が大きく、原子の充填密度が高い安

Table 6-3. Structural properties of GaO_x polyhedra in the La₂O₃-Ga₂O₃ glasses and the related crystals.

	30LG		50LG		β -Ga ₂ O ₃ ^a		LaGaO ₃ ^b	
	$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	Δ	$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	Δ	$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	Δ	$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	Δ
GaO ₄	1.82	0.78	1.81	0.72	1.83	0.10	—	—
GaO ₅	1.93	3.96	1.92	3.91	—	—	—	—
GaO ₆	2.00	5.56	2.00	6.19	2.00	0.85	1.967	0.006
$N_{\text{Ga-O}}$	4.7		4.4		4 (50%) 6 (50%)		6	
ρ_0 (Å ⁻³)	0.0758		0.0694		0.0955		0.0848	

^a Ref. [30].

^b Ref. [31].

定構造をとるものが多いが、ガラスは過冷却融体の乱れた構造を踏襲しているため、結晶よりも低密度で低配位数となる傾向がある。

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける GaO_x および LaO_y 多面体は、互いに O を 1 個共有した頂点共有、2 個共有した稜共有、3 個共有した面共有を形成している (Table 6-4)。30LG ガラスと 50LG ガラスを比較しても、頂点、稜、面共有の割合や M-M 間距離、M-O-M 結合角のいずれにおいても明確な差は確認されなかった。Fig. 6-5 の二体分布関数からも示唆されるように、30LG ガラスと 50LG ガラスの原子間相関や結合状態は互いによく類似していると考えられる。 $\text{GaO}_x\text{--GaO}_x$ 多面体間は約 20% が稜共有をなしており、さらに $\text{GaO}_x\text{--LaO}_y$ 多面体間と $\text{LaO}_y\text{--LaO}_y$ 多面体間では、稜、面共有の割合はさらに高いことがわかる。 $(\text{La}_2\text{O}_3[15], \text{Y}_2\text{O}_3[16])\text{--Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTi}_2\text{O}_5[17,18]$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5[19]$ など網目形成酸化物を含まないガラスでは、同様に高い割合で稜共有や面共有が確認されており、網目形成酸化物を主成分として含有するガラスとは異なる構造的特徴であるといえる。

次に、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける酸素原子の局所構造について説明する。O-Ga の配位数分布を Fig. 6-6(c) に示す。O-Ga 配位数は 0-4 をとっているが、ほとんどの (約 95% 以上) 酸素原子が 0-3 に含まれることがわかる。Ga と結合せず La にのみ配位する自由酸素 (O_f とす

Table 6-4. Connectivity analysis of GaO_x and LaO_y polyhedra in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses.

		30LG			50LG		
		Fraction	$d_{\text{M-M}}$	$\theta_{\text{M-O-M}}$	Fraction	$d_{\text{M-M}}$	$\theta_{\text{M-O-M}}$
		(%)	(Å)	(°)	(%)	(Å)	(°)
$\text{GaO}_x\text{--GaO}_x$	Corner	78	3.33	125	81	3.27	125
	Edge	21	2.88	95	18	2.84	94
	Face	1	2.67	82	1	2.57	81
$\text{GaO}_x\text{--LaO}_y$	Corner	64	3.95	124	65	3.90	125
	Edge	33	3.47	98	32	3.39	96
	Face	3	3.27	87	3	3.20	85
$\text{LaO}_y\text{--LaO}_y$	Corner	50	4.61	126	51	4.54	127
	Edge	42	4.03	102	41	3.94	101
	Face	8	3.79	92	8	3.68	90

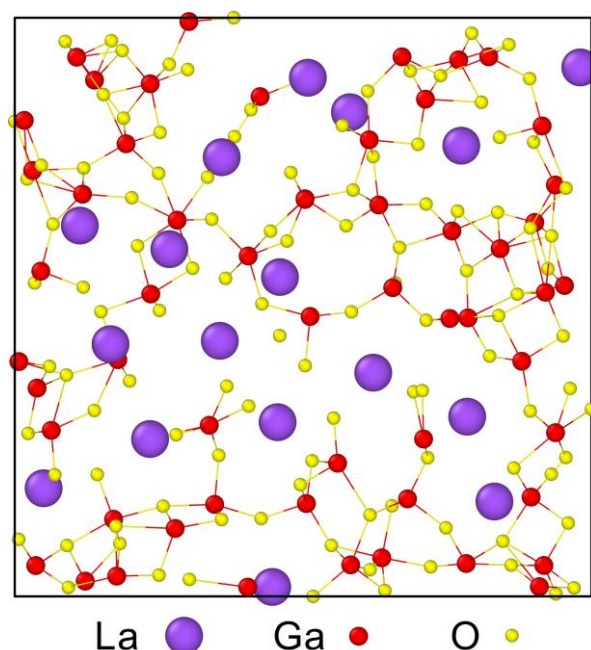


Fig. 6-7. A snapshot of the 30LG glass structural model. A region of approximately $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$ was extracted.

る)、1 個の Ga と結合する非架橋酸素 (O_{nb} とする) の割合は、30LG ガラスよりも 50LG ガラスのほうが高く、50LG ガラスにおいては酸素原子全体の約半分を占めていることがわかる。一方、2 個の Ga と結合する架橋酸素 (O_{b} とする) と、 $\text{Ga}_3\text{-O}$ トリクラスターを形成する 3 配位酸素 (O_{t} とする) は、50LG ガラスよりも 30LG ガラスのほうが高い割合を示した。 O_{b} の割合には 30LG および 50LG ガラスの間で大きな違いはみられないが、 O_{t} の割合は 30LG ガラスでは約 30% であるのに対し、50LG ガラスでは 10% 程度と大きく異なっている。 O_{f} 、 O_{nb} 、 O_{b} 、 O_{t} における La の平均配位数は、30LG ガラスにおいてそれぞれ 3.7、2.6、1.6、0.7、50LG ガラスにおいてそれぞれ 3.9、2.8、1.8、1.0 であった。このことから、ガラスの組成や配位数に依らず、酸素原子は平均約 4 個の陽イオンと配位していることが示唆される。Ga と La における Pauling の電気陰性度[38]はそれぞれ 1.81 と 1.10 であることから、O-Ga 配位数の小さい酸素原子ほどイオン性が高く、その電子密度も大きいと考えられる。したがって、50LG ガラスは 30LG ガラスと比べて高い酸素分極率を有することが予想される。実験的に求めた 30LG、50LG ガラスの平均酸素分極率はそれぞれ 2.20 、 $2.36 \text{ \AA}^3$ であり[11]、構造モデルとも整合する。Fig. 6-7 に、MD シミュレーションから得た 30LG ガラスの構造モデルを示す。5、6 配位 Ga や $\text{Ga}_3\text{-O}$ トリクラスター構造、稜共有構造が存在していることが視覚的にも確認できる。

3 配位酸素を有するトリクラスター構造は、他の Ga_2O_3 系ガラスにおいてもその存在が示唆されているが[3,39–41]、 Al_2O_3 系ガラスにおいても MD シミュレーション[16,42]や NMR[43] などからその存在が確認されている。 Ga_2O_3 系や Al_2O_3 系のガラスにおいて修飾酸化物の含有量が十分でない場合、 MO_4 四面体の電荷を補償することができず、 MO_5 、 MO_6 などの高配位多面体や、 $\text{M}_3\text{--O}$ トリクラスター構造が生成するとされている。この説明に基づき、本構造モデルでは O--Ga の配位状態に注目して考察した。Table 6-5 に、 O_{nb} 、 O_{b} 、 O_{t} の各酸素原子における $\text{O--Ga}^{[n]}$ の平均配位数を示す。ここで、 $\text{Ga}^{[n]}$ は配位数 n ($n = 4\text{--}6$) の Ga である。Table 6-5 から、 O--Ga の結合状態は一樣ではなく、 O--Ga 配位数の高い酸素原子ほど 4 配位 Ga と結合する割合が低下し、5、6 といった高配位 Ga と結合する割合が高くなっていることがわかる。反対に、 O_{nb} と結合する Ga は 5、6 配位と比べて 4 配位をとりやすい傾向があるといえる。前述のように、陽イオンの平均配位数はガラスの組成 (30LG および 50LG ガラス) や O--Ga 配位数に依らずおよそ 4 であることから、 O_{nb} には 1 個の Ga と、平均 3 個の La が配位していると考えられる。すなわち、 O_{nb} を含む GaO_x 多面体には複数の La が配位する傾向があり、 GaO_4 を形成しても La イオンによる電荷補償を受けやすい状態にあると予想される。一方、 O_{t} には 3 個の Ga と、平均 1 個の La が配位している。つまり、 $\text{Ga}_3\text{--O}$ トリクラスターの近傍では La が比較的少ないため、 GaO_x 多面体同士でチャージバランスを保つ必要があり、Ga は 5、6 配位といった高配位数を形成するか、3 配位酸素を生成する必要がある。Fig. 6-7

Table 6-5. Ga coordination number around O_{nb} , O_{b} and O_{t} in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses.^a

	30LG	50LG
$\text{O}_{\text{nb}}\text{--Ga}^{[4]}$	0.5 (55%)	0.7 (69%)
$\text{O}_{\text{nb}}\text{--Ga}^{[5]}$	0.4 (38%)	0.3 (28%)
$\text{O}_{\text{nb}}\text{--Ga}^{[6]}$	0.1 (7%)	0.02 (2%)
$\text{O}_{\text{b}}\text{--Ga}^{[4]}$	0.9 (44%)	1.1 (57%)
$\text{O}_{\text{b}}\text{--Ga}^{[5]}$	0.9 (47%)	0.8 (39%)
$\text{O}_{\text{b}}\text{--Ga}^{[6]}$	0.2 (9%)	0.1 (4%)
$\text{O}_{\text{t}}\text{--Ga}^{[4]}$	0.9 (31%)	1.1 (38%)
$\text{O}_{\text{t}}\text{--Ga}^{[5]}$	1.7 (55%)	1.7 (56%)
$\text{O}_{\text{t}}\text{--Ga}^{[6]}$	0.4 (14%)	0.2 (6%)

^a Fractions for each type of oxygen atom are indicated in the parenthesis.

においても、La イオン近傍の領域では比較的 Ga-O 配位数が低い Ga が多く、3 配位酸素もほとんど確認されない。一方、La イオンが近傍に存在しない領域では、Ga は高い Ga-O 配位数を形成しており、3 配位酸素も多く確認される。以上の考察から、電荷補償を担う La イオンが少ない 30LG ガラスのほうが、50LG ガラスよりも 5、6 配位 Ga や O_i の割合が高いという結果を説明することができる。

6-4-5. 振動状態密度

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは、そのフォノンエネルギーが酸化物ガラスの中でも特に小さいため、優れた赤外透過率や Er^{3+} イオンの付活による $2.7\ \mu\text{m}$ 帯蛍光など、興味深い特性を示す。したがって、ガラスの振動特性の起源を明らかにすることは、構造解析と同様に重要であるといえる。Fig. 6-8 に、30LG、50LG ガラスにおけるラマン散乱スペクトル[11]と、構造モデルから式(6-5)を用いて導出した VDOS を示す。ラマンスペクトルでは 300 、 500 、 $650\ \text{cm}^{-1}$ に明瞭

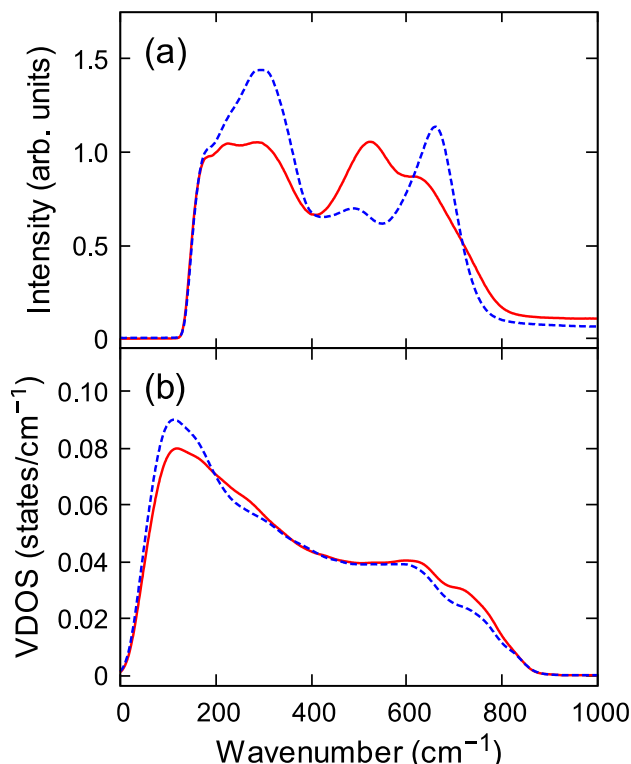


Fig. 6-8. (a) Raman scattering spectra of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses and (b) total VDOS calculated from the structural models. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively.

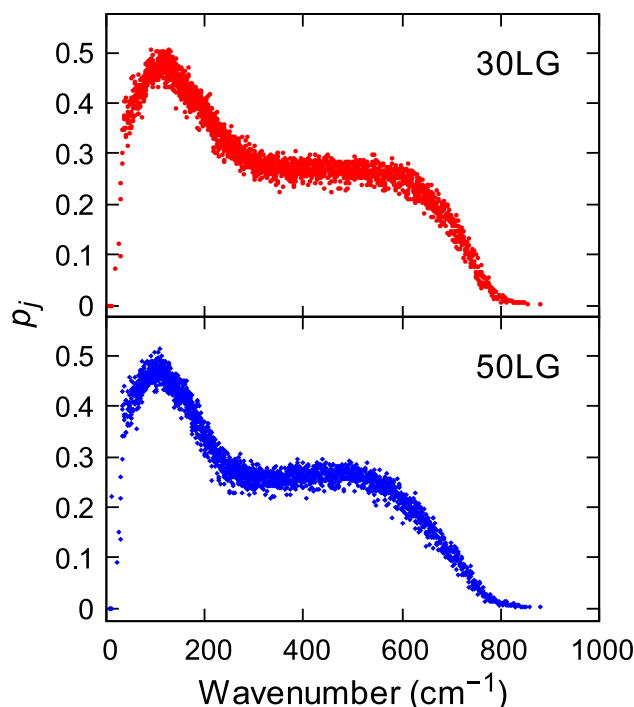


Fig. 6-9. Frequency dependence of the participation ratios in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses.

なピークが認められ、それらの強度比は 30LG ガラスと 50LG ガラスの間に大きく異なっている。また、30LG ガラスでは $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ におけるブロードなショルダーピークが認められるが、50LG ガラスでは目立って確認されない。尚、ラマン散乱スペクトルでは、励起光のレイリー散乱の影響を除去するため、 180 cm^{-1} 以下の波数領域はフィルターによって除去している。一方 VDOS では、 100 、 600 cm^{-1} におけるピークと、 $700\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ におけるブロードなショルダーピークが確認できる。ラマンスペクトルでは、その散乱断面積は原子の種類や振動モードによって大きく異なり、散乱断面積の大きい特定のモードのみがスペクトルとして顕在化する。一方、VDOS では、全ての振動モードが等しい寄与でスペクトル中に含まれるため、VDOS とラマンのスペクトル形状は必ずしも直接比較できるわけではない。VDOS のピーク強度およびピーク位置をラマンスペクトルと比較するためには、各振動モードにおける部分 VDOS を評価する必要がある。

Fig. 6-9 に、各振動モードにおける participation 比 p_j を示す。 p_j は 300 cm^{-1} 以下では比較的大きく、 $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ではほぼ一定値を示しており、 600 cm^{-1} 以上では高波数になるほど低下した。以上の結果から、 300 cm^{-1} 以下の低波数域では振動モードが比較的非局在化しており、反対に 600 cm^{-1} 以上の高波数領域ではモードが局在化していることが示唆される。

Fig. 6-10 に、La、Ga、O 原子の部分 VDOS を示す。La は 100 cm^{-1} 付近に対称的な単一のピ

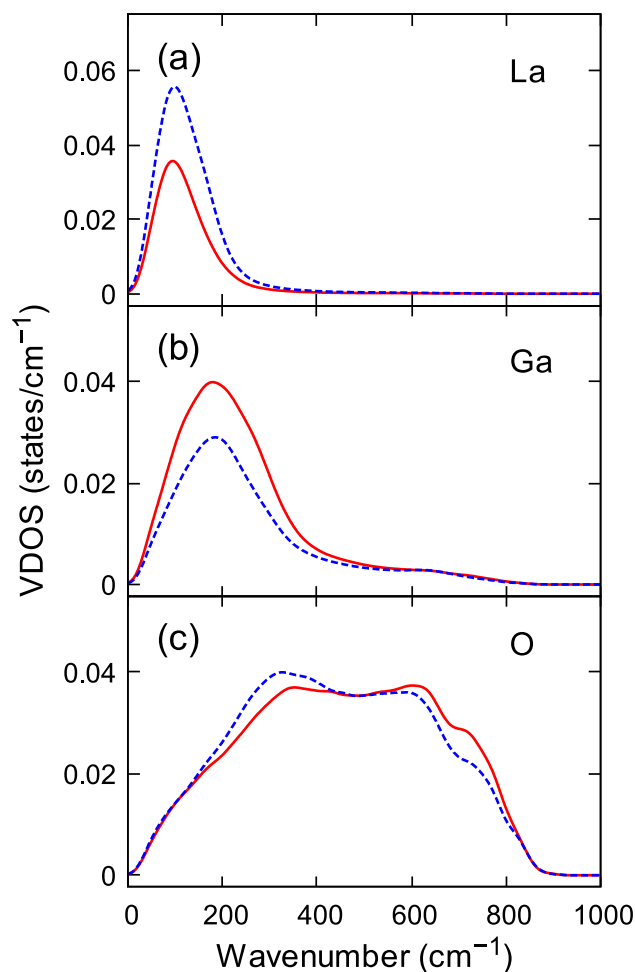


Fig. 6-10. Partial VDOS of (a) La, (b) Ga, and (c) O atoms in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively.

ークを示した。また、Ga は 200 cm^{-1} 付近にブロードなピークと、 650 cm^{-1} 付近にわずかなショルダーピークを示した。一方、O は全波数領域にかけてスペクトルが広く分布しており、30LG ガラスは 50LG ガラスと比べて 600 cm^{-1} 以上の高波数領域の強度が大きいことがわかる。O 原子の VDOS を、さらに O_f 、 O_{nb} 、 O_b 、 O_t それぞれの成分に分解した結果を Fig. 6-11 に示す。 O_f は 300 cm^{-1} 付近にほぼ対称なピークを、 O_{nb} は 300 cm^{-1} と 600 cm^{-1} に 2 つのピークを、 O_b と O_t はいずれも 600 cm^{-1} と 750 cm^{-1} に 2 つのブロードなピークを示した。式(6-7)–(6-9)から計算した Ga– O_{nb} 結合の VDOS を Fig. 6-12 に示す。Ga– O_{nb} 結合の伸縮および変角振動モードは、それぞれ 650 、 350 cm^{-1} にピークを示した。式(6-7)、(6-10)–(6-12)から計算した Ga– O_b –Ga 結合の伸縮、変角、横揺れ振動モードの VDOS を Fig. 6-13 に示す。伸縮振動モードは 600 、 750 cm^{-1} に、変角振動モードは 550 cm^{-1} に、横揺れ振動モードは 300 、 550 cm^{-1} にそれ

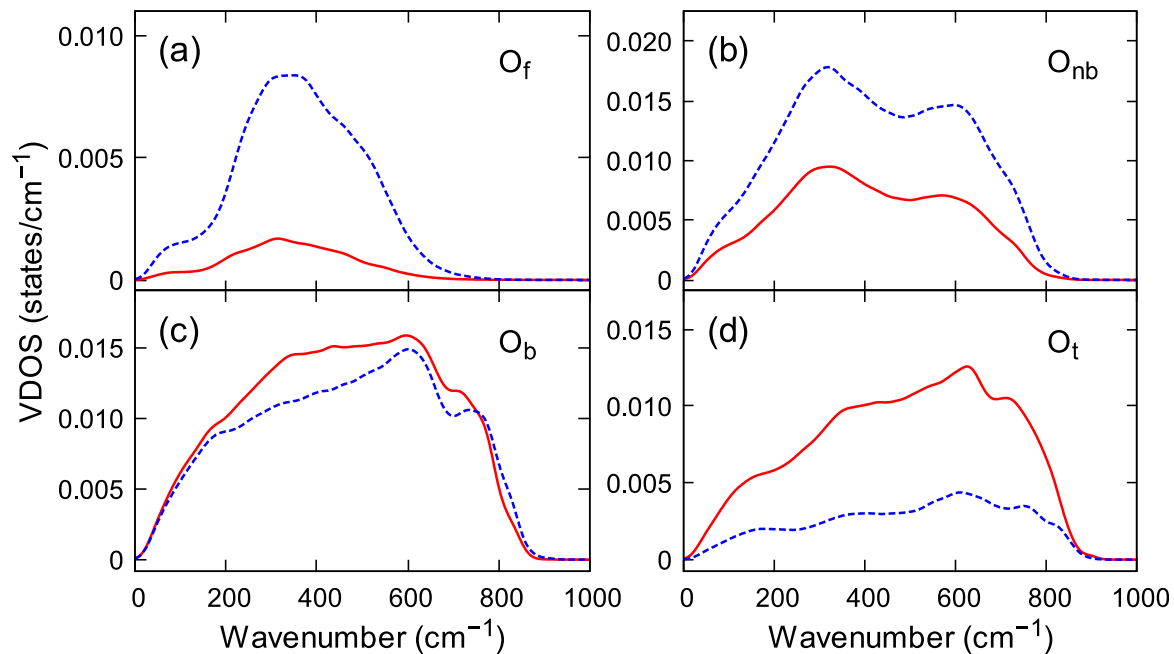


Fig. 6-11. Partial VDOS of (a) O_f , (b) O_{nb} , (c) O_b , and (d) O_t in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively.

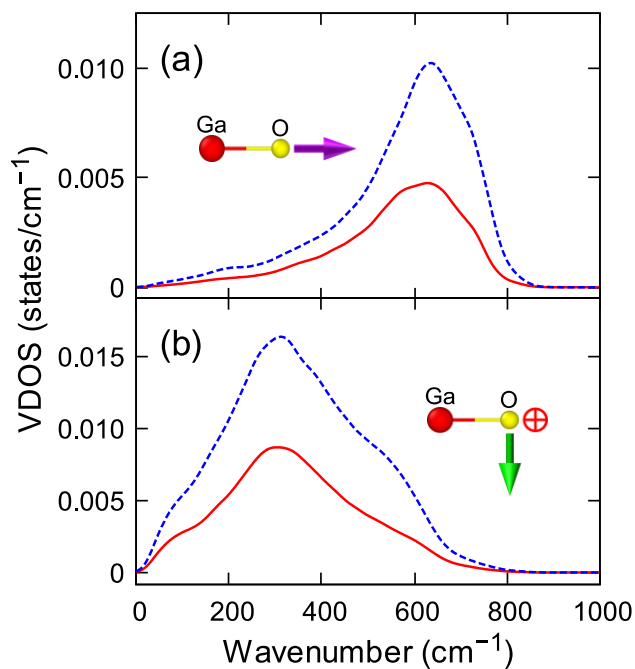


Fig. 6-12. (a) Stretching and (b) bending modes of Ga--O_{nb} bonds in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively. The relative displacement of the oxygen atoms in each mode is schematically shown in the insets.

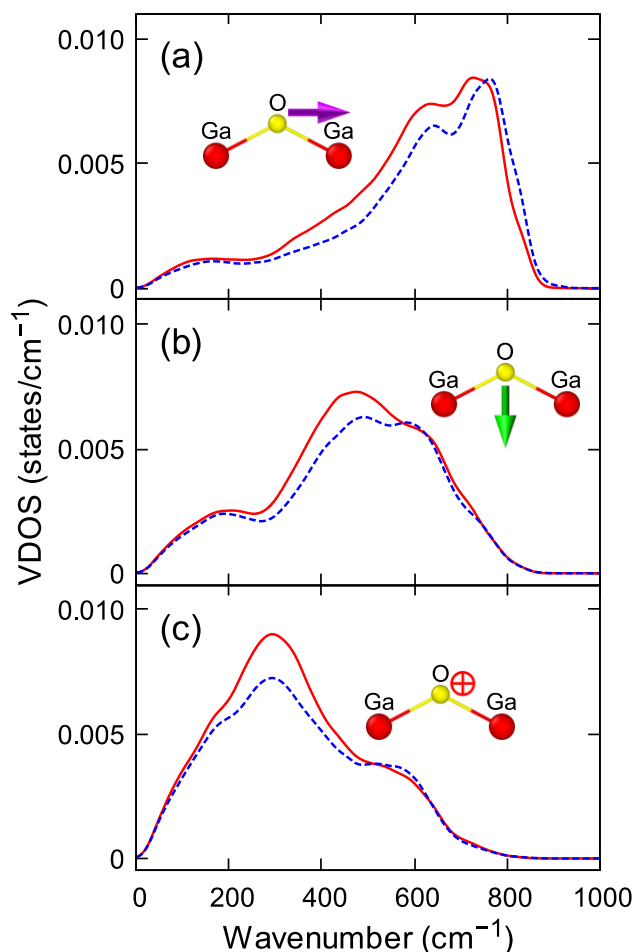


Fig. 6-13. (a) Stretching, (b) bending, and (c) rocking modes of the $\text{Ga-O}_b\text{-Ga}$ linkages in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively. The relative displacement of the oxygen atoms in each mode is schematically shown in the insets.

ぞれピークが確認できる。さらに、式(6-7)、(6-13)、(6-14)から計算した $\text{Ga}_3\text{-O}_t$ トリクラスターの伸縮、変角振動モードの VDOS を Fig. 6-14 に示す。 $\text{Ga}_3\text{-O}_t$ トリクラスターの伸縮振動モードは 600、750 cm^{-1} に、変角振動モードは 300、550 cm^{-1} 付近にピークを有していることがわかる。

以上の解析結果に基づき、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおけるラマンスペクトルの起源を考察した。 O_f の VDOS は La-O の振動モードに相当することから、ラマンスペクトルにおける 300 cm^{-1} 付近のピークは、 La-O の振動に起因していることが示唆される。 La_2O_3 含有ガラスにおける先行研究では、 La-O 結合の伸縮振動モードが 300 cm^{-1} 付近に出現することが報告されており [44]、本研究における結果を支持している。ただし、 Ga-O_{nb} 結合の変角振動モードや $\text{Ga-O}_b\text{-}$

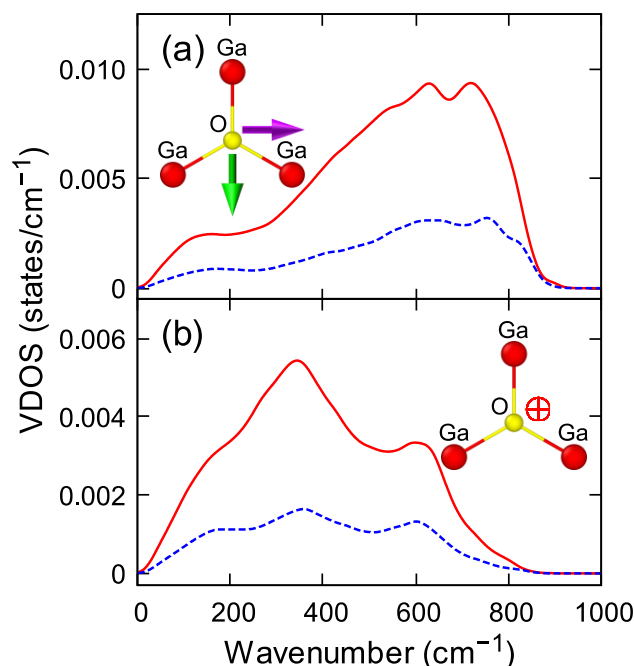


Fig. 6-14. (a) Stretching and (b) bending modes of $\text{Ga}_3\text{-O}_t$ tri-clusters in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. The results for 30LG and 50LG glasses are shown by solid red and dashed blue lines, respectively. The relative displacement of oxygen atoms in each mode is schematically shown in the insets.

Ga 結合の横揺れ振動モード、 $\text{Ga}_3\text{-O}_t$ トリクラスターの変角振動モードなども 300 cm^{-1} 付近にピークを示していることから、 300 cm^{-1} 付近のラマンピークは、それら複数の振動モードが重複している状態にあると考えられる。Fukumi らによるガレートガラスの先行研究[39]によると、 550 cm^{-1} のラマンピークは Ga-O-Ga 結合における変角振動モードに、 650 cm^{-1} のラマンピークは非架橋酸素を含む GaO_x 多面体の伸縮振動モードにそれぞれ帰属される。本研究の解析結果では、 550 cm^{-1} 付近に高い寄与を示す成分は $\text{Ga-O}_b\text{-Ga}$ 結合の変角振動モードであり、Fukumi らの帰属とよい一致を示している。また、Fig. 6-12(a)および Fig. 6-13(a)から、 Ga-O_{nb} および $\text{Ga-O}_b\text{-Ga}$ 結合における伸縮振動モードは、いずれも 650 cm^{-1} 付近にピークを示しており、これも Fukumi らの帰属と整合する結果である。一方、 750 cm^{-1} 付近のブロードなショルダーピークにおいては、 p_j が低いことから比較的局在化した振動モードであることが示唆される。この高波数領域では、 $\text{Ga-O}_b\text{-Ga}$ 結合の伸縮モードと $\text{Ga}_3\text{-O}_t$ トリクラスターの伸縮振動モードのみが高い寄与を示していることから、 750 cm^{-1} 付近のショルダーピークは架橋酸素および 3 配位酸素に起因したものであることが示唆される。 750 cm^{-1} 付近の振動成分は、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて最も高波数に位置しており、赤外吸収や希土類付活時の多フ

フォノン緩和速度などに対する影響が大きいと予想される。実際、第 2 章でも示したように、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外吸収端波長は、 Ga_2O_3 含有量の増加に伴い短波長シフトする傾向が確認されている[11]。本研究における構造モデルでは、30LG および 50LG ガラスの O_b の割合には大きな差は確認されないが、 O_t の割合は 50LG ガラスと比べて 30LG ガラスのほうが 20% 程度高いことが示唆される。したがって、30LG、50LG ガラスにおける 3 配位酸素の割合の違いによって、ガラスにおける高波数領域の振動特性の組成依存性が生じていると推測される。

6-5. 結言

^{71}Ga MAS-NMR、高エネルギー X 線回折、中性子線回折、古典的分子動力学シミュレーションを実施し、無容器法で作製した $30\text{La}_2\text{O}_3\text{--}70\text{Ga}_2\text{O}_3$ (30LG) ガラスと $50\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ (50LG) ガラスの局所構造解析を試みた。シミュレーションで得た構造モデルは、NMR や回折実験を再現しており、30LG ガラスでは $d_{\text{Ga-O}} = 1.87 \text{ \AA}$ 、 $N_{\text{Ga-O}} = 4.7$ 、50LG ガラスでは $d_{\text{Ga-O}} = 1.84 \text{ \AA}$ 、 $N_{\text{Ga-O}} = 4.4$ と、Ga は 4 配位以外に 5、6 配位としても存在していることがわかった。また、 GaO_x 多面体同士は、約 80% の頂点共有に加え、約 20% の稜共有によって結合していることを明らかにした。さらに酸素イオン-陽イオン間の配位状態についても考察し、 $\text{Ga}_3\text{--O}$ トリクスタースター構造が、特に 30LG ガラスにおいて高い割合で存在していること示した。

さらに、構造モデルから振動状態密度を導出し、ラマン散乱スペクトルと比較した。 300 cm^{-1} 以上の波数領域では、酸素の振動モードが支配的であることを明らかにした。酸素の振動スペクトルを、さらに Ga に対する配位状態や振動モードに応じて分解して評価することで、ラマンスペクトルにおけるピークの起源を考察した。特に、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて最も高波数に相当する振動成分である 750 cm^{-1} 付近のショルダーピークは、架橋酸素や 3 配位酸素の伸縮振動モードに起因していることを明らかにした。これらの解析結果から、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスにおける振動特性の組成依存性が、酸素イオンの配位環境の違いによって生じていることが示唆される。

参考文献

- [1] W. H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 119 (1986).
- [2] L. C. Lapp, W. H. Dumbaugh, and M. L. Powley, *Proc. SPIE*, **1327**, 162 (1990).
- [3] S. Sakka, *Glass Phys. Chem.*, **24**, 257 (1998).
- [4] J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, and Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, **18**, 2169 (2006).
- [5] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 063520 (2010).
- [6] H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko, and J. Yu, *Opt. Mater.*, **33**, 1853 (2011).
- [7] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, *Opt. Mater. Express*, **4**, 710 (2014).
- [8] K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3501 (2012).
- [9] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 15233 (2015).
- [10] P. Kidkhunthod, A. Bootchanont, and A. C. Barnes, *J. Non-Cryst. Solids*, **448**, 27 (2016).
- [11] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, *Sci. Rep.*, **7**, 45600 (2017).
- [12] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 3328 (2018).
- [13] K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, and H. Inoue, *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1701283 (2018).
- [14] K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, H. Inoue, and T. Mizuguchi, *Opt. Lett.*, **44**, 875 (2019).
- [15] J. Du and L. R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 210 (2007).
- [16] J. Du, C. J. Benmore, R. Corrales, R. T. Hart, and J. K. R. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 205102 (2009).
- [17] J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 259 (2009).
- [18] H. Inoue, A. Masuno, S. Kohara, and Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6823 (2013).
- [19] A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, *Chem. Mater.*, **25**, 3056 (2013).
- [20] S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi, and M. Takata, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 506101 (2007).
- [21] E. Lorch, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2**, 229 (1969).
- [22] T. Otomo, K. Suzuya, M. Misawa, N. Kaneko, H. Ohshita, K. Ikeda, M. Tsubota, T. Seya, T.

- Fukunaga, K. Itoh, et al., KENS Rep., **17**, 28 (2011).
- [23] S. Plimpton, J. Comput. Phys., **117**, 1 (1995).
- [24] A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, **106**, 1 (1988).
- [25] D. T. Cromer and J. B. Mann. Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr., **24**, 321 (1968).
- [26] E. Hovestreydt, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., **39**, 268 (1983).
- [27] L. Koester, H. Rauch, and E. Seymann, At. Data Nucl. Data Tables, **49**, 65 (1991).
- [28] S. N. Taraskin and S. R. Elliot, Phys. Rev. B, **56**, 8605 (1997).
- [29] J. Machacek, P. Kostka, M. Liska, J. Zavadil, and O. Gedeon, J. Non-Cryst. Solids, **357**, 2562 (2011).
- [30] S. Geller, J. Chem. Phys., **33**, 676 (1960).
- [31] L. Vasylechko, A. Matkovski, A. Suchocki, D. Savytskii, and I. Syvorotka, J. Alloys Compd., **286**, 213 (1999).
- [32] D. Dohy, G. Lucazeau, and A. Revcolevschi, J. Solid State Chem., **45**, 180 (1982).
- [33] I. V. Baklanova, I. A. Leonidov, and L. A. Perelyaeva, Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys., **72**, 1343 (2008).
- [34] T. J. Bastow, T. Mathews, and J. R. Sellar, Solid State Ionics, **175**, 129 (2004).
- [35] M. Diaz-Lopez, J. F. Shin, M. Li, M. S. Dyer, M. J. Pitcher, J. B. Claridge, F. Blanc, and M. J. Rosseinsky, Chem. Mater., **31**, 5742 (2019).
- [36] A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, **179**, 84 (1994).
- [37] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr., **32**, 751 (1976).
- [38] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3570 (1932).
- [39] K. Fukumi and S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, **29**, 1 (1988).
- [40] F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, and M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids, **175**, 211 (1994).
- [41] K. Fukumi and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **95–96**, 193 (1987).
- [42] L. B. Skinner, A. C. Barnes, P. S. Salmon, H. E. Fischer, J. W. E. Drewitt, and V. Honkimäki, Phys. Rev. B, **85**, 064201 (2012).
- [43] M. Schmücker and H. Schneider, J. Non-Cryst. Solids, **311**, 211 (2002).
- [44] L. G. Hwa, J. G. Shiau, and S. P. Szu, J. Non-Cryst. Solids, **249**, 55 (1999).

第 7 章 総括

本研究では、希土類ガレートガラスを無容器法によって合成し、その光物性および局所構造について評価した。以下に得られた結果を総括する。

第 1 章

ガラス材料の光物性およびその応用例について述べ、現在における光学ガラスおよびガラス蛍光体の技術的課題を明確化した。また、その課題解決に対する本研究におけるアプローチとなる無容器法およびガレートガラスにおける研究背景について概観し、無容器法を用いて合成される希土類ガレートガラスが、有望な候補組成となる可能性について言及した。

第 2 章

ガス浮遊法を用いて 2 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスを作製し、そのガラス形成範囲、熱物性、光学物性を評価し、その組成依存性を初めて明らかにした。屈折率は 1.92–1.96、アッペ数は約 34 と、既存の商用光学ガラスと比較して高屈低分散領域に位置していることを確認した。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの酸素分極率は 2.16–2.41 Å³ と他の酸化物ガラスと比較して高い水準であり、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスが高いイオン性を有することを示した。また、約 300 nm から約 7 μm にわたる広い光透過性を有することを確認した。さらに、ラマン散乱スペクトルから、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの最大フォノンエネルギーは約 650 cm⁻¹ であることがわかった。この低いフォノンエネルギーのため、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスへ希土類イオンを発光中心として付活した際に、多フォノン緩和過程による非輻射損失の抑制が期待される。以上のように、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは優れた光学特性および蛍光特性の実現のために、有用な基本組成となり得る可能性を示した。

第 3 章

2 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスに対して、高屈折率酸化物である Nb_2O_5 および Ta_2O_5 を第 3 成分として導入し、光学特性への影響とその制御を試みた。3 成分系 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--M}_2\text{O}_5$ (M = Nb, Ta) におけるガラス形成範囲を調査し、各 3 成分系における高 La 含有組成系、低 La 含

有系に注目して $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_5$ 置換時の物性の組成依存性を評価した。20 mol%程度の $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_5$ 置換により、結晶化に対する熱的安定性の向上が確認された。いずれのガラス組成も近紫外から中赤外領域にわたる広い光透過性を示した。また、 $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_5$ 置換により屈折率は上昇し、アッペ数は低下した。 Nb_2O_5 は Ta_2O_5 と比べて導入量あたりの屈折率上昇が大きく、屈折率上昇量に対するアッペ数の低下量は、 Ta_2O_5 のほうが Nb_2O_5 よりも小さいことがわかった。結果、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ 系において、商用の光学ガラスと比較しても高屈折率低分散性に優れた組成を見出した。さらに、Lorentz 型振動子モデルを適用して屈折率分散の影響因子について考察し、 Nb_2O_5 の導入による屈折率上昇は主として固有吸収端の長波長化に起因すること、 Ta_2O_5 の導入による屈折率上昇は主に遷移に寄与する振動子数密度の増加に起因することを明らかにした。

第 4 章

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの蛍光材料としての有用性を評価するため、 La_2O_3 の一部を Er_2O_3 に置換した 3 成分系ガラスを作製し、2.7 μm 帯の赤外蛍光特性を評価した。 Er_2O_3 は、 La_2O_3 からの置換により最大で 20 mol%という高い含有量まで導入が可能であった。976 nm 励起により、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 遷移に伴う 2.7 μm 帯の赤外蛍光ピークが明瞭に確認され、その強度は Er_2O_3 含有量が 10 mol%の組成で最大を示した。Judd-Ofelt 解析と蛍光寿命測定から、多フォノン緩和や OH 基による非輻射失活を定量評価し、高い蛍光量子効率が実現されていることを明らかにした。一方、 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移に伴う 1.5 μm 帯の蛍光ピークは、 Er_2O_3 含有量が 1 mol%の組成で最大強度を示し、 Er_2O_3 含有量が 1 mol%を超えると急激に強度が低下した。この結果から、1–10 mol%の Er_2O_3 濃度では、 Er^{3+} イオン間におけるエネルギー移動型アップコンバージョンが活性化され、 $^4I_{13/2}$ 準位の非占有化および $^4I_{11/2}$ 準位へのエネルギーの再配分が促進されたと考えられる。さらに、レーザー特性において重要な誘導放出断面積や利得係数を明らかにした。

第 5 章

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの可視蛍光材料としての特性を明らかにするため、 La_2O_3 からの置換により Eu_2O_3 を導入した 3 成分系ガラスを作製し、379 nm 励起下における Eu^{3+} イオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0\text{--}4$) 遷移に起因した赤色蛍光を評価した。 Eu_2O_3 は最大で 30 mol%ガラス中に導入することが可能であり、 Eu^{3+} イオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移による 616 nm の蛍光強度は、 Eu_2O_3 含有量

が 20 mol% の組成で最大となった。蛍光寿命測定と Judd-Ofelt 解析から求めた 5D_0 準位の蛍光量子効率、 Eu_2O_3 含有量が 5–25 mol% の範囲においては 50–55% と組成に対してほぼ一定値を示し、30 mol% では急激に低下した。 La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスに付活した Eu^{3+} イオンの可視蛍光が、高い Eu^{3+} イオン濃度まで濃度消光を生じにくいのは、 5D_0 準位同士が交差緩和を生じない遷移であることに加え、 5D_0 準位の失活を引き起こす OH 基や、金属不純物の濃度レベルが非常に低いことが要因であると考察した。

第 6 章

2 成分系 La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスの局所構造を明らかにするため、 ^{71}Ga MAS-NMR、高エネルギー X 線回折、中性子線回折などの各種実験データを基に、古典的分子動力学シミュレーションを用いて 30 La_2O_3 –70 Ga_2O_3 および 50 La_2O_3 –50 Ga_2O_3 の 2 種類のガラス組成において構造モデルを作成した。得られた構造モデルは各種実験データと概ね良い一致を示し、その解析によって陽イオンと酸素イオンの結合距離や配位数などの構造情報が明らかになった。さらに構造モデルから振動状態密度を計算し、ラマン散乱スペクトルとの比較を行った。300 cm^{-1} 以上の高波数領域では酸素原子の振動が支配的であることがわかり、振動スペクトルのデコンボリューションの結果、ラマンスペクトルにおけるピークの帰属と良い一致が得られた。特に、 La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスにおいて最も高波数成分である 750 cm^{-1} 付近のショルダーピークが、3 配位酸素や架橋酸素の伸縮振動に起因していることを明らかにした。これらの結果から、 La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスにおける振動特性の構造的な起源が、ガラス中の酸素原子の配位環境の違いによって説明できることを示した。

以上のように、本研究によって得られた知見は、 La_2O_3 – Ga_2O_3 系ガラスが新たな光学材料、蛍光材料として優れた特性を数多く有していることを示すとともに、これまで十分に解明されてこなかった希土類ガレートガラスの基礎的な物性および局所構造を明らかにした。このように、無容器法をガラスの熔解手法として用いることで、通常法では実現できなかった新しい組成や特性を有するガラス材料の合成が可能になる。これは、古くより続くガラスの学術研究および工業利用において、新たなフロンティアを開拓する革新的な技術であり、今後とも発展が期待される。

研究業績

本論文に関する原著論文

- [1] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, "Low Phonon Energies and Wideband Optical Windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ Glasses Prepared Using an Aerodynamic Levitation Technique," *Scientific Reports*, **7**, 45600 (2017). [第 2 章]
- [2] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, and T. Kawashima, "Thermal and Optical Properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ or } \text{Ta}_2\text{O}_5)$ Ternary Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, **101**(8), 3328–3336 (2018). [第 3 章]
- [3] **K. Yoshimoto**, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, and H. Inoue, "2.7 μm Mid-Infrared Emission in Highly Erbium-Doped Lanthanum Gallate Glasses Prepared via an Aerodynamic Levitation Technique," *Advanced Optical Materials*, **6**(8), 1701283 (2018). [第 4 章]
- [4] **K. Yoshimoto**, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, H. Inoue, and M. Mizuguchi, "Fluorescence Characterization of Heavily Eu^{3+} -Doped Lanthanum Gallate Glass Spheres with High Quenching Concentration," *Optics Letters*, **44**(4), 875–878 (2019). [第 5 章]
- [5] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, I. Sato, Y. Ezura, H. Inoue, M. Ueda, M. Mizuguchi, Y. Yanaba, T. Kawashima, T. Oya, Y. Onodera, S. Kohara, and K. Ohara, "Principal Vibration Modes of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms," *Journal of Physical Chemistry B*, **124**(24), 5056–5066 (2020). [第 6 章]

その他原著論文

- [1] J. Chung, H. Inoue, **K. Yoshimoto**, A. Masuno, and Y. Watanabe, "Optical Properties of Novel Oxyfluoride Glasses on the Systems of $\text{LaF}_3\text{--LaO}_{3/2}\text{--NbO}_{5/2}$ and $\text{LaF}_3\text{--LaO}_{3/2}\text{--NbO}_{5/2}\text{--AlO}_{3/2}$," *Journal of the American Ceramic Society*, (Accepted).
- [2] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Thermal Stability, Optical Transmittance, and Refractive Index Dispersion of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ Glasses," *Journal of the American*

- Ceramic Society, **98**(2), 402–407 (2015).
- [3] A. Masuno, H. Inoue, **K. Yoshimoto**, and Y. Watanabe, "Thermal and Optical Properties of La_2O_3 – Nb_2O_5 High Refractive Index Glasses," *Optical Materials Express*, **4**(4), 710–718 (2014).
- [4] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Transparent and High Refractive Index La_2O_3 – WO_3 Glass Prepared by Containerless Processing," *Journal of the American Ceramic Society*, **95**(11), 3501–3504 (2012).
- [5] **K. Yoshimoto**, R. Suzuki, Y. Ishikawa, and K. Wada, "Bandgap Control Using Strained Beam Structures for Si Photonic Devices," *Optics Express*, **18**(25), 26492–26498 (2010).

受賞

- [1] 株式会社ニコン発明精励賞（2020 年）
- [2] 第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演奨励賞

国際会議・国内学会発表

- [1] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, I. Sato, Y. Ezura, H. Inoue, M. Ueda, M. Mizuguchi, Y. Yanaba, T. Kawashima, T. Oya, Y. Onodera, S. Kohara, and K. Ohara, "Structural Modeling and Vibrational Analysis of the La_2O_3 – Ga_2O_3 Binary Glass Synthesized by an Aerodynamic Levitation," *Glass Meeting 2020*, on Web, Dec. 7–10, 16–18, (2020). (Oral presentaion).
- [2] **吉本幸平**, 江面嘉信, 上田基, 増野敦信, 井上博之, 水口雅史, 「高 Eu^{3+} 含有ガラスの赤色発光特性」日本セラミックス協会 2019 年年会, 工学院大学, 2019 年 3 月 24–26 日 (口頭発表)
- [3] **K. Yoshimoto**, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, and H. Inoue, "2.7- μm Mid-infrared Emission in Highly Er^{3+} -Doped La_2O_3 – Ga_2O_3 Glasses Prepared Using an Aerodynamic Levitation Technique," *ICG Annual Meeting 2018*, Yokohama, Japan, Sep. 23–26 (2018). (Oral presentaion)
- [4] **吉本幸平**, 江面嘉信, 上田基, 増野敦信, 井上博之, 「 Er^{3+} を高濃度含有した La_2O_3 – Ga_2O_3 ガラスの中赤外発光特性」日本セラミックス協会 2018 年年会, 東北大学, 2018 年 3 月 15–17 日 (口頭発表)

- [5] **吉本幸平**, 増野敦信, 上田基, 井上博之, 山本博史, 川嶋辰典, 「低フォノン性、広帯域光透過性を有する $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの基礎物性」 第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 神戸大学, 2017 年 9 月 19–21 日 (口頭発表)
- [6] A. Masuno, **K. Yoshimoto**, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Transparent and High Refractive Index $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ Glasses Prepared by Containerless Processing," 23rd International Congress on Glass (ICG 2013), Prague, Czech Republic, July 1–5 (2013). (Oral presentaion)
- [7] 増野敦信, **吉本幸平**, 井上博之, 渡辺康裕, 「無容器法により合成した $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ 系高屈折率ガラスの光学特性」 日本セラミックス協会 2013 年年会, 東京工業大学, 2013 年 3 月 17–19 日 (口頭発表)
- [8] A. Masuno, **K. Yoshimoto**, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Optical Properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--MO}_x$ Glasses Prepared by Containerless Processing," 2012 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD2012), St. Louis, MO, USA, May 20–24 (2012). (Oral presentaion).
- [9] **吉本幸平**, 増野敦信, 井上博之, 渡辺康裕, 「無容器浮遊法で作製した $\text{LaF}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの光学特性」 日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都大学, 2012 年 3 月 19–21 日 (口頭発表)
- [10] **吉本幸平**, 増野敦信, 井上博之, 渡辺康裕, 「無容器法による $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ガラスの高屈折率低分散化への寄与」 第 52 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, イーグレ姫路, 2011 年 11 月 24–25 日 (口頭発表)
- [11] 増野敦信, **吉本幸平**, 井上博之, 小原真司, 渡辺康裕, 尾原幸治, 「高屈折率 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの特性と構造」 第 52 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, イーグレ姫路, 2011 年 11 月 24–25 日 (口頭発表)
- [12] A. Masuno, **K. Yoshimoto**, H. Inoue, and Y. Watanabe, "High Refractive Index of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ Glasses Prepared by Containerless Processing," Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition (MS&T'11), Columbus, OH, USA, Oct. 16–20 (2011). (Oral presentaion)
- [13] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Effect of Substituting Al_2O_3 on the Thermal and Optical Properties of High Refractive Index and Low Dispersion $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ Glass System Prepared by Containerless Processing," Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition (MS&T'11), Columbus, OH, USA, Oct. 16–20 (2011). (Oral presentaion)
- [14] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Fabrication of High Refractive Index and Low Dispersion $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ Glass System Prepared by Containerless Processing," 3rd Workshop

- for New Researchers in Glass Science and Technology 2011, Montpellier, France, July 4–8 (2011).
(Oral presentaion)
- [15] **K. Yoshimoto**, A. Masuno, H. Inoue, and Y. Watanabe, "Effect of Substituting Al_2O_3 on the Thermal and Optical Properties of High Refractive Index and Low Dispersion La_2O_3 – Nb_2O_5 Glass System Prepared by Containerless Processing," 10th GMSI-COSM-UT2 Graduate Student Conference 2011 (University of Tokyo–University of Toronto), Toronto, Canada, June 9–10 (2011). (Oral presentation)
- [16] **吉本幸平**, 増野敦信, 井上博之, 渡辺康裕, 「無容器浮遊法による高屈折率・低分散 Nb_2O_5 – La_2O_3 – Al_2O_3 ガラスの作製」第 58 回応用物理学関連連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24–27 日 (口頭発表)
- [17] 増野敦信, **吉本幸平**, 小原真司, 井上博之, 尾原幸治, 渡辺康裕, 「無容器法による高屈折率 Nb 酸化物ガラスの作製」第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 東京大学, 2010 年 12 月 16–17 日 (口頭発表)
- [18] **K. Yoshimoto**, R. Suzuki, Y. Ishikawa, and K. Wada, "Bandgap Control Using Strained Beam Structures for Si-Based Photonic Devices," International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010), Tokyo, Japan, Sep. 22–24 (2010). (Oral presentation)
- [19] R. Suzuki, **K. Yoshimoto**, L. Décosterd, Y. Ishikawa, and K. Wada, "Strained SiGe-on-Si Beam for Tunable Near-Infrared Light Emission," International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010), Tokyo, Japan, Sep. 22–24, (2010). (Oral presentation)
- [20] Jingnan Cai, **吉本幸平**, Laurent Décosterd, 石川靖彦, 和田一実, 「シリコン梁上導波路構造を用いたひずみ印加によるバンドギャップ制御」第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14–17 日 (口頭発表)
- [21] L. Décosterd, Y. Horie, **K. Yoshimoto**, R. Suzuki, J. Cai, J. Osaka, Y. Ishikawa, and K. Wada, "Emission-Wavelength Control Using a Mechanically Stressed Micro-Beam Structure: GaAs on Si-on-Insulator Beam," 7th International Conference on Group IV Photonics (GFP 2010), Beijing, China, Sep. 1–3 (2010). (Poster presentation)
- [22] R. Suzuki, **K. Yoshimoto**, L. Décosterd, Y. Ishikawa, and K. Wada "Strained Ge-on-Si Beam for Tunable Mid-Infrared Light Source" European Materials Research Society (EMR-S 2010), Warsaw, Poland, June 7–10 (2010). (Oral presentaion)
- [23] **吉本幸平**, 鈴木亮太, Jingnan Cai, 石川靖彦, 和田一実, 「シリコン梁構造を用いたひずみ

印加によるバンドギャップ制御」第 57 回応用物理学関連連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月 17–20 日 (ポスター発表)

- [24] 鈴木亮太, **吉本幸平**, 石川靖彦, 和田一実, 「梁構造による歪み Ge の可変型中赤外光源応用の検討」 第 57 回応用物理学関連連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月 17–20 日 (口頭発表)

招待講演・セミナー

- [1] **吉本幸平**, 「無容器法による希土類高含有ガラスの開発とその光機能」2020 年度ニューガラスフォーラム第 2 回ガラス科学技術/評価技術合同研究会, オンライン, 2021 年 3 月 15 日 (招待講演)

書籍・寄稿

- [1] **吉本幸平**, 江面嘉信, 上田基, 水口雅史, 「ガス浮遊熔解で作製した Ga_2O_3 系ガラスの光学特性」Nikon Research Report, **1**, 41–46 (2019).
- [2] **吉本幸平**, 江面嘉信, 上田基, 増野敦信, 井上博之, 「無容器法による中赤外発光ガラスの開発」NEW GLASS, **34**(1), 7–10 (2019).
- [3] **吉本幸平**, 「第 55 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会参加報告」NEW GLASS, **30**(1), 44–46 (2015).
- [4] K. Wada, **K. Yoshimoto**, Y. Horie, J. Cai, P. H. Lim, H. Fukuda, R. Suzuki, and Y. Ishikawa, "Strained Ge for Si-Based Integrated Photonics," in "Photonics and Electronics with Germanium," K. Wada and L. C. Kimerling, eds., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, May 6 (2015), Chap. 10, pp. 219–232.
- [5] **吉本幸平**, 「Materials Science & Technology 2011 Conference & Technology (MS&T 11) 参加報告」NEW GLASS, **27**(1), 64–66 (2012).

特許

- [1] 国際出願番号: PCT/JP2021/011319 (出願日: 2021 年 3 月 19 日)
- [2] 国内出願番号: 2020-202124 (出願日: 2020 年 12 月 4 日)
- [3] 国際出願番号: PCT/JP2020/042235 (出願日: 2020 年 11 月 12 日)
- [4] **吉本幸平**, 「光学ガラス、光学素子、光学系、交換レンズ及び光学装置」 国際出願番号: PCT/JP2019/030811 (出願日: 2019 年 8 月 6 日), 国際公開番号: WO2021024366 (公開日: 2021 年 2 月 11 日)
- [5] 井上博之, 鄭載曄, **吉本幸平**, 「光学ガラス、光学ガラスを用いた光学素子、光学系、交換レンズ、及び光学装置」 国内出願番号: 2019-106619 (出願日: 2019 年 6 月 7 日), 国内公開番号: 2020-200204 (公開日: 2020 年 12 月 17 日)
- [6] **吉本幸平**, 「浮遊炉用部材、浮遊炉及び光学ガラスの製造方法」 国内出願番号: 2019-106097 (出願日: 2019 年 6 月 6 日), 国際出願番号: PCT/JP2020/021378 (出願日: 2020 年 5 月 29 日), 国際公開番号: WO2020246390 (公開日: 2020 年 12 月 10 日)
- [7] **吉本幸平**, 「光学ガラス、光学素子、光学系、交換レンズ及び光学装置」 国内出願番号: 2019-106096 (出願日: 2019 年 6 月 6 日), 国際出願番号: PCT/JP2020/022114 (出願日: 2020 年 6 月 4 日), 国際公開番号: WO2020246544 (公開日: 2020 年 12 月 10 日)
- [8] **吉本幸平**, 山本博史, 「光学ガラス、光学ガラスを用いた光学素子、光学装置」 国内出願番号: 2018-006394 (出願日: 2018 年 1 月 18 日), 国際出願番号: PCT/JP2018/034202 (出願日: 2018 年 9 月 14 日), 国際公開番号: WO2019142397 (公開日: 2019 年 7 月 25 日)
- [9] **吉本幸平**, 野村達士, 「光学ガラス、光学素子、光学系、光学装置、カメラ用交換レンズ、音響光学素子、照明装置、顕微鏡」 国内出願番号: 2017-203759 (出願日: 2017 年 10 月 20 日), 国際出願番号: PCT/JP2018/015681 (出願日: 2018 年 4 月 16 日), 国際公開番号: WO2019077786 (公開日: 2019 年 4 月 25 日)
- [10] **吉本幸平**, 上田基, 山本博史, 川嶋辰典, 「光学ガラス、光学ガラスからなる光学素子、光学系、交換レンズ及び光学装置」 国内出願番号: 2017-181028 (出願日: 2017 年 9 月 21 日), 国際出願番号: PCT/JP2018/014932 (出願日: 2018 年 4 月 9 日), 国際公開番号: WO2019058617 (公開日: 2019 年 3 月 28 日)
- [11] **吉本幸平**, 江面嘉信, 「ガラス組成物、それを用いた光学素子及び光学装置」 国内出願番号: 2017-180573 (出願日: 2017 年 9 月 20 日), 国際出願番号: PCT/JP2018/014933 (出願日: 2018 年 4 月 9 日), 国際公開番号: WO2019058618 (公開日: 2019 年 3 月 28 日)
- [12] 井上博之, 増野敦信, **吉本幸平**, 上田基, 山本博史, 川嶋辰典, 「光学ガラス、光学ガラス

からなる光学素子、及び光学装置」国内出願番号: 2016-165366 (出願日: 2016 年 8 月 26 日), 国際出願番号: PCT/JP2017/026520 (出願日: 2017 年 7 月 21 日), 国際公開番号: WO2018037797 (公開日: 2018 年 3 月 1 日)

[13] 川嶋辰典, 山本博史, **吉本幸平**, 「光学ガラス、光学ガラスを用いた光学素子および光学装置」国内出願番号: 2015-233763 (出願日: 2015 年 11 月 30 日), 国際出願番号: PCT/JP2016/073461 (出願日: 2016 年 8 月 9 日), 国際公開番号: WO2017094289 (公開日: 2017 年 6 月 8 日), 国内登録番号: 6809480 (登録日: 2020 年 12 月 14 日), 米国登録番号: 10246368 (登録日: 2019 年 4 月 2 日), 欧州(ドイツ)登録番号: 3385233 (登録日: 2020 年 1 月 8 日), 中国登録番号: ZL201680048542.3 (登録日: 2021 年 2 月 5 日)

[14] **吉本幸平**, 山本博史, 「光学ガラス、光学ガラスを用いた光学素子、光学装置」国内出願番号: 2014-181697 (出願日: 2014 年 9 月 5 日), 国際出願番号: PCT/JP2015/070674 (出願日: 2015 年 7 月 21 日), 国際公開番号: WO2016035463 (公開日: 2016 年 3 月 10 日), 国内登録番号: 6540706 (登録日: 2019 年 6 月 21 日), 米国登録番号: 9988300 (登録日: 2018 年 6 月 5 日), 欧州(ドイツ, 英国, フランス)登録番号: 3190097 (登録日: 2019 年 6 月 19 日), 中国登録番号: ZL201580040556.6 (登録日: 2019 年 7 月 26 日)

[15] 和田一実, 石川靖彦, **吉本幸平**, 堀江優, 鈴木亮太, 蔡靖楠, 平勢理士, 「光素子」国内出願番号: 2009-5197735 (出願日: 2009 年 8 月 28 日), 国際出願番号: PCT/JP2010/064633 (出願日: 2010 年 8 月 27 日), 国際公開番号: WO2011024968 (公開日: 2011 年 3 月 3 日), 国内登録番号: 5586103 (登録日: 2014 年 8 月 1 日)

謝辞

本研究は、東京大学生産技術研究所井上研究室と株式会社ニコン材料・要素技術研究所の共同研究に端を発したものです。本研究の遂行にあたり、多くの方々の御指導と御支援をいただきました。ここに深く感謝の意を示します。

本論文の作成および審査に関しまして、東京大学生産技術研究所 溝口照康教授には、温かく、時に厳しい御指導と御鞭撻をいただきました。論文の内容だけでなく、口頭発表での伝え方など、研究者として大切な要点を的確に御指導くださったことにより、本論文の完成度をより高めることが出来ました。また、新型コロナウイルス感染症により世の中が混乱する最中でも、オンラインでの審査会を企画いただくなど、論文の審査が円滑に進められるよう常に御尽力くださいました。心より感謝申し上げます。

東京大学生産技術研究所 井上博之教授には、本論文の作成および審査に関しまして、大変な御尽力をいただきました。本研究遂行の機会を与えていただくとともに、長期にわたり本研究に対して終始高い御関心を示してくださり、温かい御指導と御鞭撻をいただきました。井上先生には、筆者が修士課程として東京大学大学院工学系研究科に在学中にも研究の御指導を賜りましたが、その時に培った研究への取り組み方を卒業後も株式会社ニコンでのガラス材料研究に活かすことが出来ました。井上先生から教えていただいた研究の奥深さ・面白さ・重要性は、筆者にとってかけがえのない財産となりました。心より感謝申し上げます。

東京大学先端科学技術研究センター 近藤高志教授、同大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 吉田英弘教授、同生産技術研究所 芦原聡教授、八木俊介准教授には、本論文の作成、審査に関しまして数多くの御助言と御尽力をくださいました。ご助言をいただいた内容について深く検討することにより、論文の完成度をより高めることができました。心より感謝申し上げます。

弘前大学理工学研究科 増野敦信准教授には、装置の立上げから研究の遂行、結果の考察、さらには論文の書き方や投稿方法などの基本に至るまで、終始懇切丁寧な御指導をいただきました。増野先生の御支援がなければ、本研究は遂行し得ませんでした。また、増野先生には筆者が修士課程在学時にも研究の御指導をいただきました。本論文の作成にあたりまして、常に筆者を励まし、応援してくださいました。心より感謝申し上げます。

株式会社ニコン材料・要素技術研究所 上田基氏、同材料・要素技術研究所第二研究課課長 水口雅史博士には、上司として本研究遂行の機会を与えていただきました。研究の課題設定、進行、論文の執筆などにおいて懇切丁寧な御指導をいただき、常に有益な議論をしていただきました。企業における応用開発にとっても基礎研究は重要であるということを教えていただき、本研究に対して終始高い御関心を示してくださるとともに、遂行を後押ししてくださいました。心より感謝申し上げます。同材料・要素技術研究所第二研究課 江面嘉信博士には、研究を開始した当初、まだ蛍光や構造解析の知識が浅かった筆者に対し、懇切丁寧な御指導をいただき、多くの有益な議論をしていただきました。江面博士の御支援により、蛍光・構造解析の理論について理解を深めることができました。心より感謝申し上げます。同材料・要素技術研究所分析試験課 藤原聖樹氏、佐藤至氏には、ガラスの分析に関する御支援をいただきました。佐藤氏におかれましては、ガラスの構造解析に関しましても多大な御支援・御尽力をいただきました。同製造部企画開発課 山本博史氏、同材料・要素技術研究所第二研究課 川嶋辰典氏には、打合せなどで多くの議論をさせていただき、有益な御助言をいただきました。

東京大学生産技術研究所 築場豊氏には、 ^{71}Ga MAS-NMR の実験およびデータ解析に関し、多大な御支援をいただきました。物質材料研究機構 小原真司博士、高輝度光科学研究センター 尾原幸治博士には、SPring-8 におけるガラスの高エネルギーX線回折実験およびデータ解析に関して御尽力をいただきました。また、構造解析の結果をもとにした論文執筆の際にも、多くの有益な御助言をいただきました。京都大学複合原子力科学研究所 小野寺陽平助教には、J-PARC における中性子回折実験および解析への御支援に加え、論文執筆の際にも多くの有益な御助言をいただきました。弘前大学理工学部 大矢智貴氏には、ガラス試料の作製やデータ取得におかれまして御尽力をいただきました。

最後に、陰ながら応援してくれました父 孝志、母 真奈美、そして長期にわたり温かく励まし、協力してくれた妻 瞳に感謝いたします。

2021 年 4 月 吉本 幸平