



Title	Luminescence studies in Ca (P03)2 : Eu <sup>3+</sup> glass by laser-induced fluorescence-line narrowing technique
Author(s)	西村, 吾朗
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2595">https://hdl.handle.net/11094/2595</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 【2】

氏名・(本籍)	西 村 吾 朗
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8760 号
学位授与の日付	平成元年 6月 16日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Luminescence studies in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ : $\text{Eu}^{3+}$ glass by laser-induced fluorescence-line narrowing technique (レーザー誘起蛍光法によるガラス中 $\text{Eu}^{3+}$ イオンの分光学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 櫛田 孝司 (副査) 教授 池谷 元伺 教授 金森順次郎 教授 伊達 宗行 教授 邑瀬 和生

## 論文内容の要旨

一般に結晶中では希土類イオンの f-f 遷移のスペクトルは、非常に幅が狭い。しかし、ガラスのような不均一な系においては各イオンの環境のばらつきのためにそのスペクトルが幅広いものとして観測される。このような系においてもレーザーの単色な光で励起することにより、特定のイオンが選択的に励起され、幅の狭いスペクトルが得られることがあり、この現象を Laser-Induced Fluorescence Line-Narrowing (LIFLN) と呼ぶ。本論文では、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ガラスにドープした  $\text{Eu}^{3+}$  イオンを試料として LIFLNについて研究を行い  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  遷移のメカニズムを明らかにし、さらに  $\text{Eu}^{3+}$  イオンのまわりの局所的な場の情報を得ることを目的としている。

実験は、 $\text{Ar}^+$  レーザー励起色素レーザーを励起光源とし、77Kにおいてその蛍光スペクトルを精密に測定した。まず最初に偏光特性について解析した結果、 $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$ ,  $^7\text{F}_1(\varepsilon_0) - ^5\text{D}_0$  遷移は磁気双極子、また  $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_0$ ,  $^7\text{F}_1(\varepsilon_0) - ^5\text{D}_1$  遷移は電気双極子遷移であることが明らかになった。また、 $^7\text{F}_1$  準位が3つの準位に分裂していること、共鳴蛍光の偏光度の大きさなどから、 $\text{Eu}^{3+}$  のまわりの対称性が  $C_{2v}$  または  $C_2$  であることも知られた。

次に、励起エネルギーに対する蛍光の強度およびエネルギーについての解析を行った。まず、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  遷移の蛍光強度とそのエネルギーについて、1次関数の関係が見いだされた。この結果は、0-0 遷移を起こしている原因として考えられる奇の結晶場を介して電荷移動状態 (CTS) などとの混合、あるいは2次の結晶場を介して  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  より強度を借りると考えた場合 (J-mixing) のいずれでも説明できる結果である。しかし  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  遷移と  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1(\varepsilon_0)$  遷移のエネルギーの間には、2次関数的な関係が成り立つことも見いだされた。この結果を理解するためには、2次の結晶場を介した J-mixing 効

果を考えることが必要なので、 $^5D_0 - ^7F_0$  遷移のメカニズムは、2次の結晶場を介して $^2F_2$  ( $M_J = 0$ ) 状態が $^7F_0$  状態に混じる効果が支配的であると結論づけられた。さらに、 $^7F_1$  準位の重心のエネルギーについて、 $^5D_0 - ^7F_0$  のエネルギーに対し、直線的な関係が見いだされたが、この事実についても非常によく理解説明できることがわかった。

J-mixing によるエネルギー準位の表式をもとに、レーザー誘起蛍光の線幅の解析を行った。ここでは、2次の結晶場の軸成分パラメータ X の分布は、非軸成分パラメータ Y の分布に比べ大きいものと仮定し計算を行い、実験的に得られた線幅をほぼ再現できた。さらに、不均一に広がった $^5D_0 - ^7F_0$  蛍光線の形状について計算を行い、2次の結晶場パラメータ X および Y の分布をガウス分布として非常に良く実験結果を再現することができた。

以上、本論文では、 $Eu^{3+}$  イオンを入れたガラスについての LIFLN の実験を解析するための方法を示しそれにより非晶質においての局所的な場の情報が得られることを示した。

### 論文の審査結果の要旨

希土類イオンは固体中や液体中にあっても可視部付近に細いスペクトル線を示し、その分光学的特性を調べることによりイオンのまわりに関する詳しい情報を得ることができる。特に  $Eu^{3+}$  イオンの場合には、スペクトルが単純で解析もしやすく、また実験的にも好都合なエネルギー領域にスペクトルが現れる。しかし、このイオンに関しては、 $^5D_0 - ^7F_0$  遷移が強く禁止されているにもかかわらず実際には観測されるなど未解決の問題も残されている。西村君の研究は、 $Eu^{3+}$  イオンを添加した  $Ca(PO_4)_2$  ガラスについてレーザー誘起蛍光を詳細に調べることにより、上の遷移の機構を解明するとともに、ガラス中の局所的電場の分布を明らかにしたものである。この場合、波長可変レーザーを使って、ガラス中の様々なサイトにある  $Eu^{3+}$  イオンの中から特定のサイトにあるイオンだけを選んで励起するという方法により、蛍光線は著しく鋭くなり、詳細な研究が可能になる。西村君はこの方法を使って次々に色々なサイトを選択し、 $^5D_0 - ^7F_0$  線の強度とエネルギー位置の間に直線的な関係があることや、この線のエネルギー位置が $^5D_0 - ^7F_0(\varepsilon_0)$  線のそれに対して二次関数的な依存性を示すを見出した。さらにこれを理論的に解析することにより、エネルギー位置の変化が、サイトによって  $Eu^{3+}$  イオンに働く結晶場ポテンシャルの二次の軸方向成分の大きさにばらつきがあるためであることを明らかにし、これを基に $^5D_0 - ^7F_0$  遷移の機構が、この結晶場成分により $^7F_2$  ( $M_J = 0$ ) 状態が $^7F_0$  状態に混じり込むことによるものであることをはっきりと示した。さらに、蛍光と励起光の偏光特性の解析から種々のスペクトル線に対応する遷移が光の電場によるものか磁場によるものかを明らかにし、また  $Eu^{3+}$  イオンのまわりが  $C_{2v}$  ないしは  $C_2$  の対称性をもち、結晶場の大きさがガラス中で連続的に変化していることも見出した。その他、スペクトル線の形や幅についても考察し、結晶場パラメータの大きさやその分布を求め、ガラス中の  $Eu^{3+}$  イオンのエネルギー準位構造とイオンに働く結晶場の全貌をほぼ明らかにすることに成功した。このように、本研究は長い間なぞとされてきた遷移機構を初めてはっきりさせるとともに、

ガラス中の結晶場の分布を決め、合わせて非晶質系のミクロな構造を明らかにする手段として  $\text{Eu}^{3+}$  イオンを光プローブとする方法が極めて有効であることを示したもので、光物性物理学の進歩に貢献する所が大である。したがって理学博士の学位論文として十分価値があるものと認める。