

Title	LaF3中Er3+イオン間の共鳴エネルギー移動
Author(s)	岡本, 榮知
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31696">https://hdl.handle.net/11094/31696</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	岡 本 榮 知
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 6 7 0 号
学位授与の日付	昭和 51 年 6 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	LaF <sub>3</sub> 中 Er <sup>3+</sup> イオン間の共鳴エネルギー移動
論文審査委員	(主査) 教授 伊達 宗行 (副査) 教授 川村 肇 教授 石黒 政一 講師 邑瀬 和生 講師 本河 光博

### 論 文 内 容 の 要 旨

イオン結晶中の不純物添加量が比較的多くなると、不純イオン間の相互作用が本質的である光学現象が現われる場合がある。この相互作用の一つに、不純物イオン間の励起エネルギー移動がある。本論文ではLaF<sub>3</sub>多結晶中のEr<sup>3+</sup>イオン間のエネルギー移動に関する情報を実験的に求め、そして解析し、エネルギー移動の機構を解明した。

Er<sup>3+</sup>イオンは紫外、可視、近赤外光のエネルギー領域の中でいくつかのエネルギー準位をもち、それは<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>なる多重項で表わされる。77°Kで、<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>励起下における<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>発光(～650mμ帯の発光)を観測すると、それは、Er<sup>3+</sup>イオンの添加量の増大に伴ない、それに比例するよりも急激に増大する。また、<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>励起下における<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>発光(～970mμ帯の発光)も同様である。この発光強度の急激な増大は、<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>(or <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>), <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>(or <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>), (<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>6/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)のcross relaxationによって、<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>から<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, (<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>から<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)への緩和の確率が、Er<sup>3+</sup>イオンの添加量の増大に伴ない増えたことに依ると解釈される。これらのエネルギー移動は、同じエネルギー準位間の励起状態の拡散(<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>↔<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>と<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>↔<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)は無視できる場合であり、したがって、cross relaxationの確率はEr<sup>3+</sup>イオンの添加量に比例する。この仮定のもとで、<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>と<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>発光強度のEr<sup>3+</sup>イオン添加量依存性をrate equation modelで解析し、cross relaxationの確率を求めた。この確率はDexterの理論で求まるelectric dipole-dipole interactionによる確率と非常によい一致を示した。

光パルス励起下における<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>発光(～540mμ帯の発光)強度は、295°KではEr<sup>3+</sup>イオンの添加量に伴ない急激に減衰する。これは77°KではEr<sup>3+</sup>イオンの添加量に関係なく1.0msecを示すの

と対称的である。これは、 ${}^4S_{3/2}$  の一つ上の  ${}^2H_{1/2}$  への熱励起により、 ${}^2H_{1/2} \rightarrow {}^4I_{3/2}$  (or  ${}^4I_{5/2}$ ),  ${}^4I_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (or  ${}^4I_{3/2}$ ) の cross relaxation が可能になったためと考えられる。この減衰曲線は  ${}^4S_{3/2} \leftrightarrow {}^4I_{5/2}$  なる励起状態の拡散を同時に考え、 $E_r^{3+}$  イオン間の相互作用が electric dipole-dipole interaction と仮定した横田、谷本の理論でよく説明される。この時決定されたパラメーター（上記 cross relaxation の確率係数と励起状態の拡散係数）はこの理論が内包するパラメーターの要請に合致した。またこれらのパラメーターは Deyter の理論で求まる値ともよく一致した。

## 論文の審査結果の要旨

希土類イオンが、イオン結晶中に在るときのエネルギー状態は、その光学スペクトルが鉄属イオンのそれにくらべてシャープであるため、これまでに主として分光学的方法によってかなりよく調べられている。そしてエネルギー準位の構造については既に多くの知見が得られている。しかしながらエネルギー移動のメカニズム、すなわちダイナミカルな諸問題についてはまだ研究は、はじまったばかりと言ってよく、くわしい事はわかっていない。岡本君は  $LaF_3$  中における  $E_r^{3+}$  イオンと言うエネルギー準位が、くわしく調べられている物質をとりあげ、上記のダイナミカルな諸問題についてくわしい研究を行った結果、つぎに示されるような新らしい知見を得ることが出来た。

(1) 共鳴エネルギー準位を利用して cross relaxation を起させ、ルミネッセンスの強度変化を  $E_r^{3+}$  イオン濃度の関数で求めることにより、共鳴エネルギー移動を  $E_r^{3+}$  イオン間距離の関数として表すことが出来た。

(2) その結果、エネルギー移動のメカニズムとして、エネルギーギャップのせまい準位間は主としてフォノンによる non-radiative な移行を示すが、ギャップの大きいレベル間においては一つの励起状態がイオン間をわたりあるくことが具体的に示された。そしてその移動は電気的雙極子遷移によることが明かとなった。そしてその大きさは理論との定量的に一致することが示された。

以上の研究成果は、これまで不明な点の多かったエネルギー移動についての具体的な情報を与えるものであり、理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認められる。