

Title	CONTRIBUTION of CRYSTAL-FIELD-INDUCED ELECTRONIC LEVEL-MIXING to VARIOUS OPTICAL PROPERTIES in Eu <sup>3+</sup> and Sm <sup>2+</sup> Doped MATERIALS
Author(s)	田中, 正規
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38863">https://hdl.handle.net/11094/38863</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	たなかまさのり 田中 正 規
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11202 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学位論文名	CONTRIBUTION of CRYSTAL-FIELD-INDUCED ELECTRONIC LEVEL-MIXING to VARIOUS OPTICAL PROPERTIES in $\text{Eu}^{3+}$ - and $\text{Sm}^{2+}$ -Doped MATERIALS ( $\text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Sm}^{2+}$ をドープした物質の光学的諸特性における結晶場による電子準位ミキシング効果)
論文審査委員	(主査) 教授 櫛田 孝司 (副査) 教授 斉藤 基彦      教授 阿久津泰弘      教授 大山 忠司 教授 池谷 元伺      助教授 木下 修一

### 論文内容の要旨

本研究では、いくつかの母体、主にガラス中の  $\text{Eu}^{3+}$  及び  $\text{Sm}^{2+}$  イオン (ともに希土類イオン) の  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  遷移の遷移確率と位相緩和に及ぼす結晶場効果や  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$  遷移のバイプロニックスペクトルの研究を行った。固体中  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$  遷移は、ホールバーニング法により、その不均一広がり内に多数のホールがあくことから周波数多重光メモリーへの応用の点で、近年注目されている。光メモリーデバイスとして、遷移強度が強い、不均一幅が広い、均一幅が狭いなどの条件が要求される。本研究は、基礎物理的に興味あるばかりでなく、光メモリーへの応用のための基礎研究としても重要である。

まず、 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  遷移のメカニズムを2種類の酸化物ガラス ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ), ポリビニルアルコールフィルム,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  結晶に  $\text{Eu}^{3+}$  をドープした試料, 及び、フッ化物ガラスに  $\text{Sm}^{2+}$  をドープした試料についてレーザー誘起蛍光スペクトルを測定することにより調べた。その結果、試料によってメカニズムが異なっていて、 $\text{Eu}^{3+}$  をドープした2つの酸化物ガラスにおいては、結晶場 (の static 成分) を希土類イオンの 4f 電子についての球面調和関数  $Y_m$  で展開したときの  $l=2, m=0$  の項 (軸性の2次の結晶場) によって  ${}^7\text{F}_0$  状態に  ${}^7\text{F}_2(M_J=0)$  状態が混じる効果 (J-mixing 効果) によって、 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2(M_J=0)$  遷移から強度を借りるというメカニズムであり、そのほかの試料では、1次の結晶場によって  ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0$  状態にこれらの状態の高エネルギーにある odd parity の状態が混じるメカニズムであることがわかった。

次に、ガラス中  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  遷移の均一幅を決定している2フォノンラマン過程による緩和確率における結晶場の static 成分の効果について調べたところ、この遷移の均一幅は、やはり、 ${}^7\text{F}_0$  状態と  ${}^7\text{F}_2$  状態の混じりを考慮することにより2次の結晶場パラメーターの2次関数で表されることがわかった。一方、これらの試料における  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  遷移の遷移エネルギーは、軸性の2次の結晶場パラメーターの2乗にリニアに依存する形であらわされることが、 ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$  吸収線をサイト選択励起した場合の3本の  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  線の平均エネルギーと  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$  励起エネルギーの関係から知られた。これらの結果から、 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  遷移の均一幅が遷移エネルギーにリニアに依存する実験事実を説明することができ、フォノン誘起緩和においても、結晶場の dynamic 成分のみならず、static 成分も重要な役割を果たしていることがわかった。

さらに、4種類のガラス中の  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの f-f 遷移に伴うバイプロニックスペクトルを測定し、その強度を Stavola らによって提唱された協同遷移モデルを使って解析した。その結果、 ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_1$  遷移のバイプロニッ

クスペクトルは,  $\text{Eu}^{3+}$  と ligand 分子の間の電気双極子・双極子相互作用,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$  遷移のそれは, 電気八極子・双極子相互作用を介しておこっていることがわかった。一方,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ ,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$  遷移のバイブロニックスペクトルは, 再び J-mixing 効果を考慮することにより, それぞれ,  ${}^7\text{F}_2 - {}^5\text{D}_0$ ,  ${}^7\text{F}_2 - {}^5\text{D}_1$  遷移のバイブロニックスペクトルから強度を借りることによるものであることがわかった。

#### 論文審査の結果の要旨

田中君は, さまざまな固体中に添加した  $\text{Eu}^{3+}$  および  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$  線について調べ, その遷移のメカニズムに二つの種類があることを明らかにした。また, このスペクトル線の均一幅の励起波長依存性を理論的にうまく説明することにも成功した。さらに, これらのイオンのフォノンサイドバンドスペクトルを測定し, これが協同遷移モデルでうまく理解できることを明らかにした。これらの結果は, 希土類イオンの光スペクトルの理解を大きく進歩させたということができ, よって博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。