



Title	Preparation and Optical Properties of Oxyhalide Glasses Doped with Europium Ions
Author(s)	梁, 海蓮
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48436
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	リャン 梁	ハイ 海	リャン 蓮
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 2 1 1 5 0 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻		
学 位 論 文 名	Preparation and Optical Properties of Oxyhalide Glasses Doped with Europium Ions (ユウロピウムイオンをドーピングしたオキシハライドガラスの作製と光学的性質)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 町 田 憲 一		
	(副査) 教 授 大 島 巧 教 授 桑 畑 進 教 授 甲 斐 泰 教 授 林 高 史 教 授 今 中 信 人 教 授 宇 山 浩 教 授 平 尾 俊 一 教 授 田 川 精 一		

論 文 内 容 の 要 旨

In this study, a series of oxyhalide glasses containing Eu_2O_3 were prepared and their optical properties, especially persistent spectral hole burning (PSHB) properties were systematically studied. The results obtained were summarized as follows :

In Chapter 1, previous works on the PSHB phenomena were reviewed from viewpoints of both academic and applicable aspects. The problems that faced to the applications of the PSHB materials were pointed out. Furthermore, some materials with excellent PSHB properties obtained up to date were listed up as well as the preparation methods. The purpose of this study was described together with the research plan.

In Chapter 2, the CaF_2 - and CaO -based aluminoborate glasses were prepared in air or a reducing atmosphere. The PSHB properties were observed at room temperature on the glasses codoped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions melted in the reducing atmosphere, while no obvious spectral hole was detected even at 10 K on the glasses prepared in air. This indicated that the hole burning efficiency improved by introducing F element into the glasses. Furthermore, introducing Al_2O_3 within an appropriate quantity range was also effective in improving the hole formation rate. The sample containing 3 mol% Eu_2O_3 gave the most efficient hole burning performance. The existence of some electron-trapped centers was confirmed by ESR measurements. Hole formation was due to the charge transfer between the Eu^{3+} ions and the hole trappers, which consisted of Eu^{2+} ions and some defects of electron-trapped centers produced during the melting process in the reducing atmosphere.

In Chapter 3, the CaCl_2 - and CaBr_2 -based aluminoborate glasses codoped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions were prepared in air. The typical blue emission band and characteristic ESR signals demonstrated the existence of Eu^{2+} ion in all the samples. The RT PSHB spectra were recorded in the as-prepared samples without any further heat-treatment under reducing conditions or irradiation using high-power light beams. It provided a

convenient way to get RT PSHB glasses. The CaCl_2 - and CaBr_2 -based glasses containing about 3 and 4 mol% Eu_2O_3 had the highest concentration of Eu^{2+} ions and showed the most efficient hole burning in each system. The hole formation was a one-photon process based on the charge transfer between the Eu^{3+} ions and the self-reduced Eu^{2+} ions in the glasses.

In Chapter 4, the optical properties were compared among the samples of different glass systems. The self-reduction of Eu^{3+} ions took place in the CaCl_2 - and CaBr_2 -based aluminoborate glasses by evolving Cl_2 or Br_2 gas, while this mechanism hardly worked in the CaF_2 - and CaO -based aluminoborate glasses owing to the small ionic radii of F^- or O^{2-} ion. The CaF_2 -based glasses prepared in the reducing atmosphere showed the higher hole burning efficiency than the CaCl_2 - and CaBr_2 -based samples prepared in air because of the higher concentration of Eu^{2+} ions as well as the existence of some defects. The holes burned on the reduced CaF_2 -based samples and the CaCl_2 -based samples prepared in air had similar thermal stability better than that of the holes burned on the CaBr_2 -based samples. The reduced CaF_2 -based glasses provided the better photostability than those burned on the CaCl_2 - and CaBr_2 -based glasses prepared in air.

The CaCl_2 - or CaBr_2 -based aluminoborate glasses were the promising PSHB materials based on the excellent hole burning properties as well as convenient preparation processes although the hole stability needed to be improved.

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化ユウロピウムを含む一連の $\text{CaX}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 系オキシハライドガラスを作製し、光学物性、特に永続的ホールバーニング (PSHB) についての系統的な研究を目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)フッ化カルシウム (CaF_2) 系および酸化カルシウム (CaO) 系アルミノボレートガラスを大気または還元雰囲気中で作製し、大気中で作製した前者の PSHB は低温でのみ観察されるのに対し、後者の還元処理した試料中には2価および3価のユウロピウムイオンが共存し、これにより室温でも PSHB 特性が発現することを見出している。

(2)ホールバーニングの効率は、 CaO 系よりも CaF_2 系ガラスの方が高いことから、ガラス中にフッ素元素 (F) を導入することで、ホール形成効率が向上することを明らかにしている。

(3)塩化カルシウム (CaCl_2) 系および臭化カルシウム (CaBr_2) 系アルミノボレートガラスでは、大気中で熔融するのみで、3価のユウロピウムイオンから一部2価に自発的に還元され、室温でも PSHB 特性を示すガラス媒体の作製に成功している。これは、従来の還元雰囲気中での加熱処理や高出力レーザーの照射等の処理を要することなく、室温で PSHB を示すガラスを簡便に作製する新しい方法である。

(4)上記(3)で述べた作製法は、3価ユウロピウムイオンの自己還元反応によるものであり、 CaCl_2 系および CaBr_2 系アルミノボレートガラスにおいて、イオン半径の小さいフッ化物および酸化物イオンと比べ、イオン半径の大きい塩素および臭素は容易に加熱分解され、これによりこれらハロゲンのガスを発生し、自己還元反応が進行することを見出している。

(5)ホールの形成は、3価ユウロピウムイオンとホール捕捉剤との間の電荷移動によるものであり、そのホール捕捉剤は、 CaF_2 系アルミノボレートガラスでは、還元雰囲気下での試料作製過程で形成された格子欠陥等に由来する正孔捕獲中心と2価ユウロピウムイオンからなり、 CaCl_2 系および CaBr_2 系アルミノボレートガラスでは、主として自己還元反応により生成した2価ユウロピウムイオンからなることを明らかにしている。

(6)上述した一連のガラス試料の光学特性を比較し、以下に示す高特性ホールバーニング材料を作製するための知見を得ている。

- 1) CaCl_2 系および CaBr_2 系アルミノボレートガラスは、自己還元反応により簡便かつ効率的に2価ユウロピウムイオンを生成し、室温で PSHB 特性を示す媒体を創出する。

- 2) ホールバーニング効率は、試料中の 2 価と 3 価のユロビウムイオン濃度比と密接に関係し、前者の濃度はハロゲン成分の添加により効果的に増大する。
- 3) 安定したホール形成には、正孔捕獲中心の存在が好ましく、 Al_2O_3 成分の添加によりその形成が助長される。

以上のように、本論文はオキシハライドガラスにおける PSHB 特性を系統的に研究したものであり、室温で良好な PSHB 特性を示すガラス媒体を、大気中での自己還元反応により簡便に製造できる手法を開発しており、高く評価できる。さらに、本研究で得られた知見は、高特性なホールバーニング媒体材料の開発や関連分野の発展に大いに貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。