

Title	石英を母材とした高熱耐レーザー媒質の開発に関する研究
Author(s)	藤本, 靖
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129022
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

石英を母材とした高熱耐力レーザー媒質
の開発に関する研究

1997年1月7日

藤本 靖

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士後期課程に行った、石英を母材とした高熱耐力レーザー媒質の開発に関する研究についてまとめたものである。

レーザー核融合用ドライバーを始めとする高出力レーザー用の媒質は大量の熱蓄積などの非常に過酷な使用条件に対して耐えうるものが必要とされる。近年の半導体レーザー技術の進歩に伴って、従来のランプによる励起から半導体レーザー(LD)による励起に急速に置き換えられてきている。固体レーザーの高出力化並びに高効率化は半導体技術によって支えられてきたといっても過言ではない。産業用高平均出力レーザーの研究が1983年以来活発化し、またレーザー核融合用のドライバーの設計においても半導体レーザー励起による高繰り返し、高効率レーザーの設計が相次いで検討されるに至った。

以上のような状況において、レーザー媒質そのものの熱に対する強度は現在の所、貧弱であるとしか言いようがない。現在、大阪大学レーザー核融合研究センターで核融合の研究に利用されている高ピークパワーレーザーには非線形工学計数の少ない燐酸ガラスが用いられているが、将来の核融合炉用レーザーの運転上条件と言われる数Hz以上の高繰り返し運転にはとうてい耐えることができない。

本研究は、熱的耐久性に優れた石英ガラスをレーザー媒質として利用することで炉用レーザーに示されるような過酷な繰り返し条件にも耐えうるレーザー材料を開発することを目的とする。石英ガラスをレーザー媒質として利用する上での問題点を明らかにし、その解決法を示し、有効な結果を得た。これらをまとめた本論文は6章からなる。

第1章では、高平均出力レーザー媒質に要求される物性値を概観すると共に、石英レーザー材料の開発の歴史についてふれ、高熱耐力レーザー媒質に必要とされる特性、その開発の歴史上問題となっている事柄の本質（活性元素のクラスタ化）及び、今後検討されるべき研究課題を明確にした。

第2章では、石英レーザー材料の開発の為に必要な測定技術について記した。レーザーガラスの性能を的確に評価し、ガラス製造プロセスへのフィードバックにより高品質のレーザー材料を作り得るための基礎的測定技術の確立について記した。とりわけ、レーザーガラスの基本特性である量子効率の非常に簡便な測定方法を開発し、十分な精度で測定が行えることを示した。

第3章では、石英中における蛍光活性元素の均一分散法について記した。石英中にドーパされた活性元素のクラスタ化について調査し、解決の手段としてZeolite結晶

中に予備配置された活性元素の原子間隔離をゾルゲル石英製造法と結合して利用したところ、石英媒質中での均一分散を達成する事に成功した。この手法により、ネオジムを混入した石英ガラスの量子効率は何倍に向上し、レーザー媒質としての実現性を示した。

第4章では、レーザー材料の光学特性改善について述べた。主に、石英試料の発泡現象に関して議論し、ゾルゲル法における発泡のメカニズムについて考察した。コロイダルシリカを用いるゾルゲル法において粒子の選択、ゾルゲル製造過程の前駆体の処理、焼結温度履歴、雰囲気制御などの効果を示した。

第5章では、Zeolite結晶の応用的利用法が示されている。Zeolite結晶中のSupercageを用いた各種元素のドーピングの効果、燐化合物による被毒の利用による特性改善の効果を記した。また、Zeolite結晶を利用したときのみを発光するBiの新しい発光過程の解析についても記した。

第6章では、以上の議論に対する結論を述べた。

目次

第1章 緒論	1
§ 1. 1 高平均出力レーザー媒質に要求される物性値	1
§ 1. 2 石英レーザー材料の開発の歴史	4
1. 2. 1 第1期：熔融法による製作とそのアプローチ(1973-1988)	4
1. 2. 2 第2期：CVD法による製作とそのアプローチ(1982-1986)	6
1. 2. 3 第3期：Sol-Gel法による製作とそのアプローチ(1988-)	7
§ 1. 3 結論	10
参考文献	10
第2章 レーザー材料物性値の測定評価技術	13
§ 2. 1 評価パラメータの設定	13
2. 1. 1 レーザー動特性の評価	14
2. 1. 2 レーザー動特性の制限要素の評価	16
§ 2. 2 分光特性評価法	17
2. 2. 1 吸収、蛍光、励起蛍光スペクトル及び蛍光寿命	18
2. 2. 2 Judd-Ofelの解析	19
2. 2. 3 新しい量子効率の測定法	20
2. 2. 3. 1 量子効率の測定系	21
2. 2. 3. 2 積分球の製作	21
2. 2. 3. 3 量子効率の測定原理	22
§ 2. 3 材料物性評価法	25
2. 3. 1 核磁気共鳴分析 (NMR)	26
2. 3. 2 赤外吸収スペクトル分析 (IR)	26
2. 3. 3 比表面積測定 (BET法)	27
2. 3. 4 透過型電子顕微鏡 (TEM)	27
2. 3. 5 X線回折分析 (XRD)	27
2. 3. 6 透過波面測定	27
2. 3. 7 散乱計測	28
2. 3. 8 熱拡散率測定	28
§ 2. 4 レーザー動作特性評価法	28
2. 4. 1 発振実験	29
2. 4. 2 増幅実験	29
§ 2. 5 結論	30
参考文献	30

第3章 石英ガラス中における蛍光活性元素の均一分散	32
§ 3. 1 クラスターの正体	32
§ 3. 2 濃度消光の原因	36
§ 3. 3 クラスターの除去	40
3. 3. 1 均一分散補助剤の選択	40
3. 3. 2 zeoliteの性質	41
3. 3. 3 Zeolite Xの特性	42
§ 3. 4 Nd doped SiO ₂ Glass の製作	46
§ 3. 5 Nd doped SiO ₂ Glass の評価	46
3. 5. 1 均一分散特性評価	46
3. 5. 1. 1 Fast Decay Component of Lifetime (FDC)	47
3. 5. 1. 2 X-ray Diffractometry (XRD)	48
3. 5. 1. 3 量子効率	48
3. 5. 1. 4 励起蛍光スペクトルと吸収スペクトル	49
3. 5. 2 分光特性評価	51
3. 5. 3 熱特性評価	52
3. 5. 3. 1 線膨張係数	52
3. 5. 3. 2 熱分散率	52
3. 5. 4 R _{DA} (Critical range for cross relaxation) の推定	53
§ 3. 6 結論	55
参考文献	56
第4章 ゼルゲル石英ガラス材料の光学特性の改善	58
§ 4. 1 バルクゲル体の亀裂の抑制	58
§ 4. 2 発泡の抑制	60
4. 2. 1 コロイダルシリカ粒子の比表面積とシラノール基の量	61
4. 2. 2 加水分解反応	63
4. 2. 3 バインダーの最適化	64
4. 2. 4 焼結条件による発泡抑制	67
§ 4. 2 -OH基による消光	71
§ 4. 3 屈折率歪みの抑制の検討	72
§ 4. 4 結論	72
参考文献	73

第5章 発光特性の改善と新レーザー媒質への応用	74
§ 5. 1 発光特性改善のアプローチ	74
5. 1. 1 Supercageへの副ドーパントの混入	75
5. 1. 2 構造変化による特性改善	78
§ 5. 2 新レーザー媒質への応用	80
5. 2. 1 Bi dopedSiO ₂ の分光特性	80
5. 2. 2 希土類ドーパ石英ガラスの発光特性	81
5. 2. 1 Cu dopedSiO ₂ の分光特性	81
§ 5. 4 結論	85
参考文献	86
第6章 結論	88
業績目録	90
謝辞	93
付録	94
付録A 熱衝撃定数R _T と熱破壊限界	94
付録B 物性値の測定手法	98
付録C Ndの電気双極子演算子の行列要素	99
付録D 量子効率測定 of 誤差評価	100
付録E 散乱計測	106
付録F 熱拡散率計測 (レーザーフラッシュ法)	109
付録G X線結晶データ(JCPDS)	111
付録H 均一分散補助剤の種類	112
付録I ゼオライトの種類	113
付録J 石英中に含有を許されるアルカリ金属の量	114
付録K Stark-level diagram	115
付録L 各種製造法による石英ガラスの特性	116
付録M ²⁹ Si-NMRのケミカルシフト	117

第1章 緒論

本章では、高熱耐力レーザー媒質に要求される物性値と石英レーザー材料の開発の歴史を紹介し、必要とされる特性、歴史上問題となっている事柄及び、本研究において検討されるべき事柄を明確にすることを目的とする。

大阪大学レーザー核融合研究センターにおいて核融合研究に利用されている燐酸系ガラスレーザー激光XII号を始め、高平均出力レーザー媒質には光励起により蓄積される熱エネルギーによる破壊に耐えうる材料が必要となる。現存するガラスのうち石英ガラスは最も熱衝撃に強いガラスのうちの一つである。

石英レーザーの開発の歴史は古く、様々な手法が検討、実施されてきた。1973年に溶融法を用いた報告があつて以来、1982年にはChemical Vapor Disposition method (CVD法)を用い製作されている。近年、ゾル-ゲル法というガラス製法の発展に伴って石英を媒質としたレーザー材料に関する研究が活発になってきている。しかし、未だ研究段階であるのが実状である。

様々なアプローチの必要な背景に、石英媒質中でのNd原子のクラスタ化が挙げられる。活性元素であるNdは石英ガラスのガラス構造中に取り込まれにくく、均一に混合されずにクラスタとなって石英ガラス内部で結晶化する。このクラスタは励起光の吸収中心としてのみ働き発光しない。また、散乱などの損失の原因にもなる。

クラスタ化の除去は歴史的に見て、Al元素のコドープにより達成されてきた。Alのコドープにより、クラスタによる乳濁は防ぐことが出来るようになったが、高濃度(0.5wt%以上)における発光特性の改善は未だ困難である(詳細は第3章)。レーザー媒質として必要な濃度(~3.0wt%)を均質にしかも、量子効率の高い状態でドープすることが本研究における課題であることを示す。

§ 1. 1 高平均出力レーザー媒質に要求される物性値

高平均出力レーザーと一口にいっても様々な存在する。例えば、Yttrium Aluminum Garnet (YAG)レーザーのようにピーク出力はそれほど大きくないが繰り返しを上げること、もしくは連続動作により高平均出力を得ているものや、核融合ドライバーの様にピーク出力を上げることで、平均出力を高めているものもある。いずれにせよ、平均出力を上げるためにはそれに伴う励起をレーザー媒質に対して行う必要がある。

フラッシュランプ励起によって媒質に吸収されたエネルギーのうち、一部分は反

転分布となってレーザー光に寄与するが、大部分は熱となり媒質中に蓄積される。この蓄積熱は光学的な歪みである熱レンズ効果や、熱複屈折などレーザーの基本的な性質を低下させる原因となるばかりではなく、その過剰な量はやがてレーザー媒質を破壊へと導く。従って、レーザーはその破壊限界以内の励起入力範囲で使う必要がある^{1,2)}。

さて、熱破壊に対する予防はどのように考えるべきであろうか。媒質内に蓄積される熱エネルギーは、冷却と相まって内部に温度分布を生じその温度分布による歪み応力により媒質の破壊を引き起こす。従って、その解決法としては次の方法が考えられる。

1. Laser Diode (LD) 励起などのようなスペクトル幅の狭い光源で励起波長を選択し、共鳴的励起が可能となり、媒質での余分な熱の吸収を抑制する。
2. 冷却方法を改善し、効率よくしかも媒質内部の温度分布を少なくする。
3. 物性的に熱破壊に強いレーザー媒質を用い、その熱耐力性能を向上させる。

どれも、熱破壊に対する対策としては有効なものである。例えば、最近の固体レーザーはランプ励起からLD励起に急速に置き換えられている。これは、熱破壊を押さええることの他にレーザーシステム自体の効率を上げるためにも有効な手段である³⁾。冷却方式に関しては高速のHeガス流による冷却が提案され、高出力化に寄与している⁴⁾。3番目の物性的に熱に強いレーザー媒質とはどのようなものであろうか。

レーザー媒質の破壊強度は熱衝撃係数 R_T で評価することができる。熱衝撃係数 R_T は材料物性値により次式で与えられる⁵⁾。

$$R_T = \frac{(1-\nu)\kappa}{\alpha E} S_T \quad (1.1)$$

ここで、 ν はポアソン比、 κ は熱伝導係数、 α は線膨張係数、 E はヤング率、 S_T は破壊せん断応力を示す。熱衝撃係数は値が大きいものほど急激な熱の蓄積や除去及び、媒質内の著しい温度分布に耐えうる。代表的レーザー媒質の R_T の計算値をTable 1.1に示す。

以上の表より石英は他の媒質に比べ、圧倒的に熱的衝撃に強いことが分かる。事実、800℃に加熱した石英を0℃の水の中に投入しても割れない⁶⁾。通常固体レーザーに用いられているガラスの耐熱衝撃性は100℃程度である⁷⁾。これは線膨張係数が他のガラス媒質に比べて1桁小さいためである。石英はYAGに対して2倍、燐酸ガラ

Table 1.1 レーザー材料における熱衝撃係数

	n	n_2 [$\times 10^{-13}$ esu]	ν	κ [W/cm \cdot K]	α [$\times 10^{-6}$ K $^{-1}$]	E [kg/cm 2]	St [kg/cm 2]	R τ [W/cm]
<Glass>								
SiO $_2$ ⁽¹⁾	1.45	0.95	0.17	0.0138	0.55	7.19 $\cdot 10^5$	500	14.5
LSG-91H ⁽²⁾	1.55	1.5	0.24	0.0103	10.5	8.89 $\cdot 10^5$	1000 ^{a)}	0.84 ^{a)}
LHG-8 ⁽²⁾	1.52	1.05	0.26	0.0058	11.2	5.11 $\cdot 10^5$	550 ^{b)}	0.41 ^{b)}
LHG-10 ⁽³⁾	1.45	0.58	0.30	0.0074	15.8	7.39 $\cdot 10^5$	550 ^{c)}	0.26 ^{c)}
HAP4 ⁽⁴⁾	1.53	1.25	0.236	0.0102	8.5	7.02 $\cdot 10^5$		2.0 ^{d)}
<Crystal>								
YAG ⁽¹⁾	1.81	4.08 ⁽⁴⁾	0.25	0.13	7.8	31.7 $\cdot 10^5$	2000	7.9
CaF $_2$ ⁽⁴⁾	1.43	0.6		0.1				3.3
S-FAP ⁽⁴⁾	1.62	1.6		0.02	10.0	12.1 $\cdot 10^5$		0.49 ^{d)}

*1 LSG-91H (珪酸ガラス)、LHG-8 (燐酸ガラス)、LHG-10 (弗燐酸ガラス)、HAP4 (熱耐力強化型燐酸ガラス) 以上HOYA株式会社製。

- a) ED-2 (珪酸ガラス; Owens-Illinois) の値を使用。
 b) LG-750 (燐酸ガラス; Schott) の値を使用。
 c) LG-750の値を代用。
 d) LG-750との対比により算出⁽⁴⁾。

スに対しては実に30倍の熱衝撃係数値をもち、その熱特性がいかに優れているかがわかる。

Naito等のレーザー核融合ドライバーの概念設計の報告⁽⁸⁾によると、3つのパラメーター、誘導放出断面積 $\sigma = 1.7 \sim 5.0 \times 10^{20}$ [cm 2]、熱衝撃係数 $R\tau > 3$ [W/cm]、蛍光寿命 $\tau > 200$ [μ s]であれば核融合炉用ドライバーのレーザー媒質として十分実現の可能性があり、LD励起方式、再生増幅方式、ガス冷却方式を導入した構成で3種の固体レーザー材料 (HAP4ガラス、Nd:SiO $_2$ ガラス、Nd:Y:CaF $_2$ 結晶) についてレーザー総合効率12%で平均出力メガワットの装置が技術的、経済的に実現可能であることが示されている。

核融合用レーザードライバーの媒質として利用する場合には、大型化が可能な材料であることが望ましい。レーザービームのセグメント化を考慮したとしても少なくとも10cm級のサンプルが必要である⁽¹⁵⁾。従来レーザー媒質として利用されてきたものは大きく分けて結晶系のものと、ガラス系のものがある。結晶系の材料は大型の材料を得にくく、逆にガラス系の材料は一般に熱衝撃係数が小さい。どちらも一長一短あり、大型化 (核融合ドライバーサイズ) と高熱耐力が同時に満たされた媒質はなかった。石英はガラス系材料であるために光学的均質性を保ったままで大型

化が可能で、しかも先に挙げたように熱にも強い。この材料にNd³⁺などの活性イオンをドーピングすると優れたレーザー媒質になる可能性がある^{16,17)}。

以上の様に石英を母材としたレーザー媒質は核融合用ドライバーに代表される高平均出力レーザー媒質として有力な候補の一つである。次節以降でこれまでの開発の歴史について振り返り、石英を母材としたレーザー媒質の開発における問題点を明らかにする。

§ 1. 2 石英レーザー材料の開発の歴史

1. 2. 1 第1期：溶融法による製作とそのアプローチ(1973-1988)

溶融法によるアプローチは1973年、Galant等¹⁸⁻²⁴⁾のグループによって始められた。彼らの軌跡を追いかける前に簡単に溶融法について説明する²⁵⁾。

溶融法はもっとも一般的なガラス製法で工業的に使用されているガラス製法の中ではもっとも完成度が高く、確立された手法である。溶融法では、まずガラス原料をその融点 T_m 以上に加熱し、熔融状態をつくる。次に、徐々に冷却を行い(a→b: Fig. 1.1) 融点 T_m まで温度を下げる。b点で溶液は結晶化を始めるはずであるが、それにはある種の活性状態が必要であり、温度が融点に達したからといってすぐに結晶化は始まらない。従って、そこから再び温度を下げることによって過冷却状態(b→e)となる。物質によっては、冷却を続けるとそのまま結晶化せずに固化する。この様にして得られた固体が一般にガラスと呼ばれるものであり、熔融、除冷という過程を経てできたガラスを特に熔融ガラスという。工業的にはフロート法²⁵⁾と呼ばれる方法が主流で板硝子のほとんどはこの方法でつくられる。また、精密な光学素子をつくる際にも利用され、その時は、るつぽに白金を使用し、不純物、脈理、発泡に対する徹底した管理がなされている²⁶⁾。

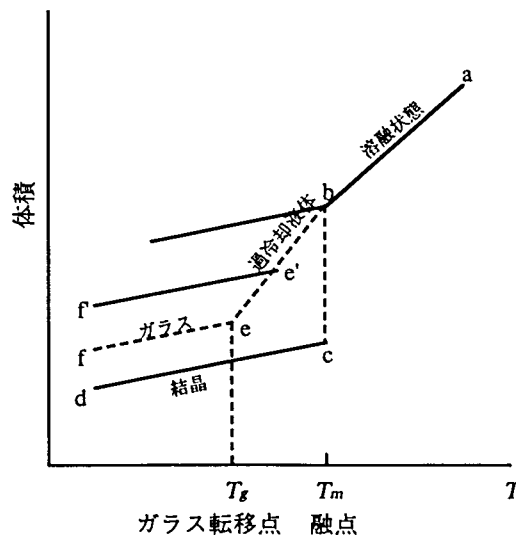


Fig.1.1²⁵⁾ ガラスを形成する化合物の体積の温度変化

彼らは溶融法を用い、初めてNd doped SiO₂を製作した。Nd₂O₃-SiO₂系ガラスにおいては高濃度(～1mol% ; 5.47wt%)ドーピング時に乳濁(失透)を生じ、量子効率

が減少が起こることを示した¹⁸⁾。石英中にドーピングできる濃度は乳濁の起こらない範囲で0.08mol% (0.45wt%)¹⁸⁾が最高であった。

彼らの主な成果は次の2点である。

- (1) Nd₂O₃-SiO₂系ガラスの乳濁、量子効率減少の原因がクラスタによるものであることを示した^{18,21)}。
- (2) Nd₂O₃-SiO₂系ガラスに拡散補助材 (バッファーコンポーネント: 以下バッファー) の混入により乳濁、量子効率減少を抑制できることを示した¹⁹⁾。

Nd₂O₃-SiO₂系ガラスにおいて、量子効率と蛍光寿命の濃度依存性の測定より特徴的な結果が得られた。通常のレーザーガラスは量子効率が低下すると蛍光寿命も低下する。しかし、得られた結果は量子効率のみが低下し蛍光寿命は一定であった。また、Judd-Ofeltの解析^{27,28)}から得られたブランチングレシオの実験値と理論値に食い違いが生じていること、励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルも一致しないことなどが示されている²¹⁾。

Judd-Ofeltの解析結果や励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルは活性核の周辺状態に固有なものである。従って、活性核が1種類と考えられる様な場合、Judd-Ofeltの解析による理論値は実験値とよく一致することが知られている²⁹⁾。さらに、励起蛍光スペクトルは吸収された光のある任意の波長に対する発光効率を示すもので、量子効率が波長依存性を持たない場合は吸収スペクトルと励起蛍光スペクトルは一致する³⁰⁾。

Arbuzov等²¹⁾によればJudd-Ofeltの解析により得られた蛍光のブランチングレシオの理論値と実験値はNd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスに関しては一致するものの、Nd₂O₃-SiO₂系ガラスに関しては大きく異なることが示されている。さらに、励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルに関してもNd₂O₃-SiO₂系ガラスのみに、750~800nmにおいてスペクトルに食い違いが生じていることが示されている。

以上の結果から、Nd₂O₃-SiO₂系ガラス中のNd原子には発光-吸収の種類が幾つか存在することを指摘し、吸収はするが発光に寄与しない中心”extinguished centers”の存在を示唆した²¹⁾。この”extinguished centers”は後に議論するクラスタである。

石英ガラスでの乳濁はバッファーの混入により大幅に改善される。バッファーとしてAl₂O₃の他²⁰⁾、アルカリ酸化物Me₂O (Me=Na,K) が用いられた²⁴⁾。バッファーによる効果は明かでAl₂O₃を微量に混入すると乳濁なしにドープ量が1mol% (5.47wt% ; Nd₂O₃) まで上昇した^{18,20)}。その時の量子効率は不明である。アルカリ酸化物を混入する場合にも同様な効果が得られるが、アルカリ金属の場合にはSiO₂のネットワークが弱められ、Nd₂O₃-Na₂O-SiO₂系ガラスにおいてNa₂O (2.0mol% ; 2.0wt%) の濃度

で線膨張係数が $21.6[\times 10^{-7}K^{-1}]$ まで増加する²⁹⁾。従って、高熱耐力レーザー媒質の製法としての利用に関して一考を要する。Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラス(Nd₂O₃ : 0.25mol%, Al₂O₃ : 1.5mol%) においては $6.5[\times 10^{-7}K^{-1}]$ であることが示されており、Al₂O₃による母材の機械強度に対する劣化は見られない²³⁾。

バッファの適正な量はNd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにおいてAl₂O₃とNd₂O₃の濃度の比 γ (=Al₂O₃/Nd₂O₃) が4~6であり、その時、量子効率 は最大値となりそれ以上では一定であることが示された²⁰⁾。また、石英にNa₂OとAl₂O₃をドーブした場合ガラスの特性はNa₂OとAl₂O₃のmol数の多い方の性質を示し、特にNa₂O=Al₂O₃時はNd₂O₃-SiO₂系ガラスの特徴が現れることも示された²⁴⁾。

彼らは、石英中のNd原子周辺の配位状態についてポーリングの原理を元に考察している。石英ガラス内部のSiが四面体構造の結合をとるとSi自体には負電荷を生じないので、不純物の価電荷を緩和できない。その様な系にNdを混入するには価電荷の緩和を考えるとバッファが必要になると提案している²⁴⁾。

1. 2. 2 第2期：CVD法による製作とそのアプローチ(1982-1986)

CVD法を用いたNd₂O₃-SiO₂系ガラスの製作は1982年にK. Arai等³¹⁻³⁴⁾のグループにより行われた。CVD法 (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相蒸着法) は、気体原料の熱分解あるいは化学反応により、目的固体を製造するプロセスのことをいう。工業的には光通信用石英ガラスファイバーの製造などに用いられている。CVD法の長所は精製可能な気体原料を用いるために、高純度材料の製造に適することである。この方法を用いガラスを製造することでサンプルの純度を格段に上げることができる²⁹⁾。彼らの成果は、以下の通りである。

- (1) バッファとしてAl₂O₃の他、P₂O₅のドーブに成功した³¹⁾。
- (2) 蛍光寿命のFast Decay Component (FDC) がクラスタにより発生する事を確認し、クラスタの有無を確認するのに有効であることを示した³¹⁾。

彼らのサンプルの蛍光スペクトルは次の様な特徴を持つ。Nd₂O₃-SiO₂系ガラスとNd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスは熔融法により製作されたものとほぼ同様の特性を示した。Nd₂O₃-P₂O₅-SiO₂系ガラスは燐酸ガラスに近い特性を持つことが示された。³¹⁾

Nd₂O₃-SiO₂系ガラスを蛍光寿命を時間分解して測定した結果から、蛍光寿命は蛍光寿命の短い成分 (0.34 [μs] ; Fast Decay Component : FDC) と長い成分 (470 [μs] ; Slow Decay Component : SDC) の存在を確認し、蛍光寿命を構成する発光中心が二種

類あることを示した³¹⁾。SDCは石英中のNd孤立原子によるもの、FDCはクラスタ化したNd原子によるものであると結論している³¹⁾。

Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスは少量のAl₂O₃の添加によりFDCの影響は著しく減少し、クラスタが減少していることが分かる。つまり、CVD法においてもバッファー混入はNd原子のクラスタ化抑制に効果があることが示されている³¹⁾。

ドープ石英ガラスの線膨張係数はAl₂O₃のコドープ (Nd₂O₃ : 0.29mol%, Al₂O₃ : 2.9mol%) により $7 \times 10^{-7} [K^{-1}]$ となり、石英のみの場合 ($5 \times 10^{-7} [K^{-1}]$) と比べてほとんど大差ないことも示されている³¹⁾。量子効率に関しては特に記述はない。

1. 2. 3 第3期：Sol-Gel法による製作とそのアプローチ(1988-)

Sol-Gel法はガラス焼結温度の低さ故に、低温合成法とも呼ばれる²⁵⁾。Sol-Gel法によるNd doped SiO₂の製作は、ほぼ同時に世界各国で行われてきた³⁵⁻⁴⁰⁾。

Sol-Gel法は1970年以降に発展した新しいガラスの製造法である。Fig. 1.2にそのプロセスを示す。Sol-Gel法と他の方法の大きな違いは、製造の出発原料を溶液とするところにある。目的の合成を得られる溶液を混合しゾルを作る。次にその溶液に触媒 (H⁺ or OH⁻) を含んだ水を加え加水分解を利用し、脱水を行いゲルを作る。さらに、乾燥収縮し、多孔質ゲルを作り、その後加熱焼結しガラスを作る。この方法の利点は、次の通りである。

- (1) 熔融法などに比べてはるかに低い温度で合成することができる。
- (2) 溶液から出発し、原料が分子、原子レベルで混合できるため材料の均質性が向上する。

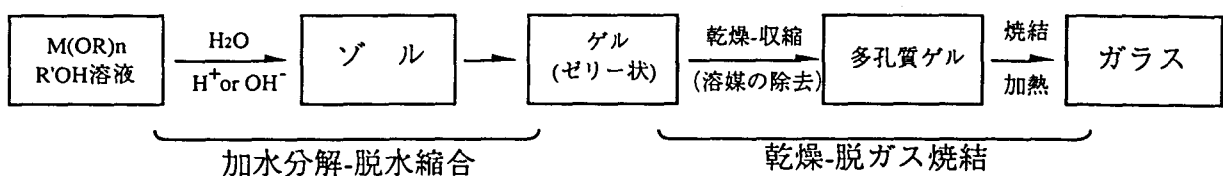


Fig. 1.2³¹⁾ Sol-Gel法のガラス製造プロセス

- (3) 結晶化や分相のために従来のガラス製造法では均質とならないガラスを合成できる。

ただし、欠点もあり、

- (1) 原料が高価なこと。
- (2) ゲルの脱ガス、焼結過程での揮発成分が多いので、乾燥に長時間を要し、クラ

ックが生じ易く、また形状制御が困難である。

(3) C,OH,気孔などが残留し易い。

などである。特に(3)の-OH基の残留はレーザー材料の特性を劣化させる原因となるので十分除去される必要がある。

現在までに多くの科学者達により、Sol-Gel法によるNd doped SiO₂の製作を試みられた理由は、他の製法では困難な組成のガラスを均質に作れると予想した点にある⁴²⁾。しかし、実際は異なる金属アルコキシドにおいては加水分解の速度が異なり、均質に混合することが困難であることが分かってきた⁴²⁾。それでも、彼らの行った考察の中で特筆すべき点は、第1にクラスタのTEM写真を確認³⁷⁻³⁹⁾していること、第2にNd原子の配位状態^{36,38,41)}について考察していること、第3に残留-OH基^{35-37,40)}の影響が議論されていることなどが挙げられる。最近の研究の中で特に興味を引かれるものは、Fujiyama等^{40,41)}とThomas et.al.³⁵⁾の報告である。

Fujiyama等^{40,41)}は、一連のNd doped SiO₂の研究におけるAlによるNdのクラスタ化除去の効果から、出発溶液においてあらかじめNdの周辺にAlを配置する事で石英中のNdの分散特性の向上が期待されると提案した⁴⁰⁾。この発想からNdとAlによる2金属アルコキシドを合成し、出発溶液に混入することでその分散特性の向上を図った。²⁷Al MAS-NMRを用いAlの状態変化を測定し、2金属アルコキシドのその状態が焼結段階まで保持されることを示した⁴¹⁾。しかし、発光体としての特性は蛍光寿命など十分なものではなかった⁴¹⁾。

Thomas等³⁵⁾はガラス中に残存する-OH基の量による消光について調べている。レーザーガラス中に存在する残留-OH基はマルチフォノン緩和過程による非輻射遷移を増大させる³⁾。Sol-Gel法はその製造過程に水を使用するため、残留-OH基の存在の確率は前に紹介した2種類の方法に比べて高いことが予想される。

彼らの発想は次の通りである。”残留-OH基の混入は必然的である”とするならば、Sol-Gel法による製造過程にCD₃ODを使用することでマルチフォノン過程による非輻射遷移は-OH基の場合に比べて緩和できるはずである。なぜなら-OH基の吸収のピーク(2.7μm)に比べ-OD基の吸収のピーク(3.7μm)は長波長側にあり、-OH基よりも-OD基によるマルチフォノン緩和過程は起こりにくいからである³⁵⁾。

-OH基の-OD基への置換効果は大きく、Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラス(Nd₂O₃: 0.5wt%, Al₂O₃: 1.5wt%)において-OH基の混入が吸収係数1.1[cm⁻¹] (@2.7μm; -OD基14[cm⁻¹])のもので量子効率が0.55であったのに対し、-OH基の混入が42[cm⁻¹] (@2.7μm; -OD基なし)のものは0.30と大幅に減少していることが示された。従って、-OH基は何ら

Table 1.2 History of development of Nd doped SiO₂ fabrication

Fabrication method	Researcher	Sample size	Stimulated emission cross section σ [cm ²]	Lifetime τ [μ s]	Verification of clusters	Maximum concentration [wt%]	Buffer Component	Thermal expansion coefficient [1/ ^o C]	Peak wavelength [nm]	Quantum Yield	Notes
Melting method (1973-1988)	E. I. Galant ¹⁸	10mm ϕ X 100mm	2.5×10^{-20}	420		0.45wt%	none	6×10^{-7}	1089	0.18 0.45wt%	1. First report for the use of Al atoms as buffer component. 2. Na and K were also used as buffer component. 3. First discussion on extinguished centers that is called "cluster."
	F. Ya. Galakhov ¹⁹				SEM						
	E. I. Galant ²⁰					5.47wt%	Al	6.5×10^{-7} ²³⁾	1066	0.60 0.45wt%	
	L. E. Ageeva ²⁴⁾					Na 12.5wt% K 18.6wt%	Na,K	21.6×10^{-7} ²³⁾ (Na)			
CVD method (1982-1986)	K. Arai & H. Namikawa ³¹⁻³⁴⁾	3mm ϕ X 3.5mm (Al)	1.5×10^{-20} (Al)	450 470	Fast decay component (FDC) of lifetime FDC=0.34 μ s	1.0wt% 1.6wt% 0.38wt%	none Al P	5×10^{-7} 7×10^{-7}	1090 1060 1060?		1. High purity samples were made by CVD method. 2. Al and P were used as buffer component. 3. Fast decay component (FDC) suggests the degree for the clustering in the glass.
	Edward J. A. Pope ³⁶⁾				none	5.4wt%	none		1080		1. Double metal alkoxide were used as doping material (T.Fujiyama)
	A. J. Berry ³⁷⁾			20	TEM(100nm)	3.5wt%	none,Al		1065		2. Substitution -OD radical for -OH radical were tried. (I.M.Thomas)
Sol-Gel method (1988-)	A. Mathur ³⁸⁾			350	TEM(10-20nm)	1.3wt%	none		1088		3. TEM photograph showed the clusters in SiO ₂ glass.
	W. V. Moreshead ³⁹⁾			5-7	TEM	3.0wt%	none		1062?		
	T. Fujiyama ⁴⁰⁻⁴¹⁾			0.45, 4.0	none	5.4wt%	none,Al		1084, 1062		
	I. M. Thomas ³⁵⁾	12mm ϕ X 60mm	1.0×10^{-20}	425	none	0.5wt%	Al		1064	0.55 0.5wt%	
	ILE Osaka @ 1992	16mm ϕ X 83.4mm	0.68×10^{-20}	512	TEM(5-50nm)	3.0wt%	none		1088		

かの方法で除去される必要があることが示されている³⁵⁾。

Thomas等³⁵⁾の報告によっても蛍光スペクトルに関しては、熔融法、CVD法の場合と同様にAlによるNdの分散効果は示されている。

§ 1. 3 結論

Nd doped SiO₂の特性の結果を製法ごとにまとめたものをTable 1.2に示す。それぞれの製法においてNdのクラスタ化はAlの混入により改善されることが示されている。いずれにせよ、3種すべての方法は化学反応による統計的な分散効果によりガラスが製作されており、石英ガラス内のNdの隔離といった積極的なクラスタの除去は行われていない。唯一、Fujiyama等の2金属アルコキシドによる手法は積極的なNd原子の隔離という面では興味深い。Sol-Gel法により、Ndイオンの周辺の状態が制御できる可能性のあることが示唆されたものと思われる。事実、この積極的なNd原子同士の隔離が活性元素の均一分散には必要となる。これは、熔融法やCVD法にはない利点である。もちろん、ゲル化時のクラックの問題や-OH基の混入の問題などもあり製法自体はまだ完全とは言い難いが、新しい種類のガラスを開発するなど実験室レベルでは非常に有効な方法となり得る。

以上の考察で、石英を母材とした高熱耐力レーザー媒質の必要性と現在までの経過が示された。我々は上記の手法とは異なるアプローチでNd doped SiO₂の製作を試みたので以下の章でそれを示す。また製法は、実験室レベルでの製法の簡便性、均一分散の可能性 (Ndの周辺状態の制御) を考慮し、Sol-Gel法を用いNd doped SiO₂の製作を行った。

参考文献

- 1) J. M. Eggleston et al., IEEE J. Q. E., **QE-20** (1984) 289.
- 2) J. M. Eggleston et al., IEEE J. Q. E., **QE-21** (1985) 1195.
- 3) 例えば D. Golla et al., CLEO'96 Technical digest p304, Anaheim, June 2-7, 1996.
- 4) 例えば C. D. Marshall et al., CLEO'96 Technical digest p322, Anaheim, June 2-7, 1996.
- 5) S. E. Stokowski, "Laser Glass : An Engineering Material" in *Spectroscopy and New Ideas* p47, edited by W. M. Yen et al., (Springer-Verlag, 1987).

- 6) 作花 濟夫他著 ” ガラスハンドブック” (朝倉書店、1979年) p203.
- 7) 大石橋 康夫、” 高平均出力ガラススラブレザーの開発に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士前期課程論文(1990), p66.
- 8) K. Naito et al., Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 259.
- 9) 木村 陽一、” レーザーガラス媒質の利得の温度依存に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士前期課程論文(1996).
- 10) A. A. Kaminski, "Laser Crystals 2nd edition", (Springer-Verlag, 1989).
- 11) J. L. Emmett et al., LLNL UCRL-53571 (1984).
- 12) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical properties vol.1, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 13) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical properties vol.2, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 14) S. A. Payne et al., IEEE J. Q. E., **QE-30** (1994) 170.
- 15) C. D. Orth et al., LLNL UCRL-JC-11617 (1994).
- 16) 藤本 靖 ” 石英を母材とするレーザー素子に関する研究”、大阪大学工学部電気工学科卒業研究論文(1992).
- 17) 藤本 靖 ” 石英を母材とした高熱耐力レーザー媒質に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程論文(1994).
- 18) E. I. Galant et al., JETP Lett. **18** (1973) 372.
- 19) F. Ya. Galakhov et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **1** (1975) 44.
- 20) E. I. Galant et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **2** (1976) 429.
- 21) V. I. Arbutov et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **3** (1977) 226.
- 22) F. Ya. Galakhov et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **6** (1980) 34.
- 23) É. L. Demskaya et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **9** (1984) 386.
- 24) L. E. Ageeva et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **13** (1988) 221.
- 25) 堂山 昌男、他編 ” 高機能性ガラス (材料テクノロジー14)” (東京大学出版会、1985年) .
- 26) 泉谷 徹郎著 ” 光学ガラス” (共立出版、1984年) p72.
- 27) W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Elec. **QE-6** (1971) 153.
- 28) W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Elec. **QE-10** (1974) 450.
- 29) 内藤 健太、” 半導体レーザー励起固体レーザーの開発に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士後期課程論文(1993), p135.
- 30) 榊田 孝司著 ” 光物性物理学” (朝倉書店、1992年) p159.

第1章 緒論

- 31) K. Arai et al., J. Appl. Phys. 59 (1986) 3430.
- 32) H. Namikawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 360.
- 33) K. Arai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 397.
- 34) H. Namikawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 409.
- 35) I. M. Thomas et al., J. Non-Cryst. Solids, 151 (1992) 183.
- 36) Edward J. A. Pope et al., J. Non-Cryst. Solids, 106 (1988) 236.
- 37) A. J. Berry et al., J. Phys. D : Appl. Phys. 22 (1989) 1419.
- 38) A. Mathur et al., SPIE vol.1327 Properties and Characteristics of Optical Glass II (1990)
- 39) W. V. Moreshead et al., J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 267.
- 40) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 273.
- 41) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, 135 (1991) 198.
- 42) 作花 済夫著 ” ゾルゲル法の科学” (アグネ承風社、1988年) p25.

第2章 レーザー材料物性値の測定評価技術

本章では、石英レーザー材料の開発の為に必要な測定技術について述べる。レーザーガラスの製作は主にレーザー分光特性とガラスの材料物性評価に分けられる。前者は製作されたレーザーガラスが十分な性能を発揮することが出来るのかを評価することを目的とするのに対し、後者はガラス製造とへのフィードバックにより高品質のレーザー材料を作ることの主目的とする。

レーザー分光特性の測定には、吸収、蛍光、励起蛍光などのスペクトル、蛍光寿命、Judd-ofeltの解析、量子効率の測定などがあげられる。これらの測定により、実際のバルク体が出来る前に、新しく作られたレーザーガラスのレーザー動作の予測が可能となる。特に量子効率の測定は材料の光子変換効率を示し、その材料が使えるものかそうでないのかを判断する材料となる。

ガラスの材料物性評価には、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、赤外吸収スペクトル分析、比表面積（BET法）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X線回折分析（XRD）、透過波面測定、散乱計測、熱分散係数の測定などが挙げられる。以上の測定により、クラスタの存在の評価、発泡抑制のための基礎データ、レーザー材料の熱特性などが測定可能となる。

以上は、測定の手法としてはほんの一部であるが、本研究のうちで使用頻度が高く重要な情報を与えてくれたものを列挙した。また、量子効率は材料製作の初期段階で評価すべき最も重要なパラメータとなるので原理を含め詳細に記述した。

§ 2. 1 評価パラメータの設定

レーザー媒質を開発する上で重要となるパラメータはいったい何であろうか。分光、熱機械特性は何を意味し、その値はいったい何を評価するのでであろうか。

レーザーはその仕様用途に応じて、様々な特性を要求される。ある用途に於いては、熱特性よりも分光特性が重要であったり、また、その逆もあり、千差万別である。従って、どの特性が改善されるとこの使用条件が良くなるなどの指標が与えられると良い¹⁾。

レーザーガラスの物理定数が実際のレーザー動作にどのように関与しているのかについてはStokowskiによって詳しく議論されている¹⁾。

レーザーガラスの物理定数が一通り判明し、十分有効に動作することが分かった場合、そのレーザー材料を作ることになる。当然、すぐにうまく行くことは先ず無

い。幾度となく失敗を繰り返し、少しずつ完成品に近づけていく。従って、現在自分の作っている材料の発泡、脈理などを的確に判断する必要がある²⁾。またそれを次の製作にフィードバックさせていく。

以下の節ではレーザー媒質選定のためにレーザーガラスのレーザー動作を決定づける物理定数の評価方法について考察する。

2.1.1 レーザー動特性の評価

レーザーはその媒質が励起されることで反転分布を作り出し、入射した光を目的の光量まで増幅する事を目的としている。すなわち、レーザー媒質に要求される最も基本的な特性は”増幅特性”である。増幅特性（小信号利得）は誘導放出断面積 σ と反転分布密度を ΔN をかけた次式で示される³⁾。

$$g = \sigma \cdot \Delta N \quad (2.1)$$

誘導放出断面積 σ は物性値であるので変化しないが、反転分布は励起キャビティの設計、励起エネルギーにより異なるため、評価パラメータとしては使いにくい。

一般に、ガラスレーザーでは飽和エネルギー密度 E_s の周辺の出力エネルギー密度で利用する^{4,5)}。従って、この飽和エネルギー密度 E_s をレーザー動特性のパラメータとして用いることにする。

$$E_s = \frac{h\nu}{\sigma} \quad (2.2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は光の周波数を示す。この場合、飽和エネルギー密度 E_s は活性核が決定されると周波数は決まるので、誘導放出断面積のみによって決定される。従って、誘導放出断面積は動特性を決定する重要なパラメータであるといえる。

Naito等^{4,5)}によると飽和エネルギー密度 E_s が誘導放出断面積の下限を、また、光学損傷閾値が上限を決めるものとして、核融合用レーザードライバ用の媒質に要求される誘導放出断面積は $\sigma=1.7\sim 5.0\times 10^{-20}[\text{cm}^2]$ 程度である事が示されている。しかしこの値は、増幅器の設計によってはもう少し範囲を広げられることが考えられ、必ずしも決定的な値ではない。但し、レーザー媒質選定の大きな目安になることは事

実である。

誘導放出断面積は一般に次式で示される¹⁾。

$$\sigma \cdot \tau_R = \frac{\lambda_p^4 \beta}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} \quad (2.3)$$

ここで、 τ_R は放射寿命、 λ_p は蛍光のピーク波長、 β はブランチングレシオ、 c は光速、 n は屈折率、 $\Delta\lambda_{eff}$ はスペクトルの有効半値幅を示す。活性核が決定されると λ_p 及び β はほとんど変化しない。 $\Delta\lambda_{eff}$ は結晶性媒質であれば1nm以下、非晶質媒質であれば20~50nm程度である。 n^2 は媒質により1~2倍程度の変化が現れるが結晶質か非晶質かが決定されるとこれもほとんど差はなくなる。従って、媒質が結晶質か非晶質かが決定されると誘導放出断面積は放射寿命の逆数として変化する。

放射寿命の最適値は励起光源の能力によって決定されることが示されている^{4,5)}。現在、励起光源として利用されているフラッシュランプは300 μ s、半導体レーザーダイオードに於いては200 μ sのものが実用化されている。80%程度の蓄積効率を目標とする場合においては、必要とされる蛍光寿命は励起光源のパルス幅の2倍程度であることが望まれる。従って、蛍光寿命は400 μ s程度が有効であることがいえる^{4,5)}。

その他、半値幅 $\Delta\lambda_{eff}$ の広い媒質は超短パルスレーザーの増幅媒質として利用できる可能性がある。波長分散の大きなレーザー光、即ち、広帯域なスペクトルを持つ光はグレーティングのペアによって光の進行方向に対して空間的につまり、時間的に圧縮することが可能である⁶⁾。圧縮された光は次のフーリエ変換限界を満

足する時間幅までは圧縮が可能である。各パルス波形に対するフーリエ変換限界をTable 2.1に示す⁷⁾。フーリエ変換限界の定義式より分かるようにスペクトル幅の広い光は超短パルス光を生み出すのに有利である。従って、このスペクトル幅もレーザー動作を決めるパラメータの一つとなる。

Table 2.1 フーリエ変換限界⁷⁾

光強度波形	フーリエ変換限界($\Delta\tau\Delta\nu$)
方形波	0.886
ガウス型	0.441
sech ² 型	0.315
片指数型	0.110
両指数型	0.142
単一正弦波	0.594

2.1.2 レーザー動特性の制限要素の評価

以上でレーザーの動特性を決定づけるパラメータを紹介した。以上のパラメータに従って、必要な動特性を持つレーザー媒質を選択するとどんなレーザーでもできてしまうのか。答えは否である。レーザーの動特性を決定するパラメータの存在の裏にはその特性を制限するパラメータも存在する。従って、そのパラメータの選定を考察する。

まずは、レーザーの強度に関する制限要素について考察する。レーザーの強度は非線形屈折率により制限される。高強度のレーザー光が透過媒質を通過する際にはそのレーザー光の強度（光電界の2乗）に依存した屈折率の変化が与えられる⁹⁾。

$$n = n_0 + n_2 \cdot |E|^2 \quad (2.4)$$

どのように平坦な光強度分布を持つレーザーを作ったとしても、ビームは伝播する間に様々な擾乱を受けて均一な強度分布は保ち得ない。このようにビームの波面（先頭部分）で揺らぎが生じると強度の高いレーザーの場合、屈折率に変化が生じ、強度の強い部分では屈折率が高くなり、凸レンズを生じる結果になる。従って、そのビームは収束し、やがて、ダメージを生じる。従って、高強度のレーザー媒質には非線形屈折率の小さなものが望ましい。

実際には n_2 を直接測定することは困難である。従って、屈折率の測定から経験式を利用して計算で求める手法がよく用いられる。 n_2 は次式で与えられる。

$$n_2 = \frac{cn}{40\pi} \gamma \quad (2.5)$$

$$\gamma = \frac{K(n_D - 1)(n_D^2 + 2)^2}{n_D \gamma [1.52 + (n_D^2 + 2)(n_D + 1)v/6n_D]^{1/2}} \quad (2.6)$$

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2.7)$$

ここで、 n_F , n_D , n_C はFraunhoferのF, D, C線（それぞれ、484.1, 589.3, 656.3nm）における屈折率、 γ は非線形屈折率係数、 v はAbbe数、 K ($=2.8 \times 10^{-10} [\text{m}^2/\text{W}]$) は1064nmにおける γ の実験値から得られる係数である。

さらに、レーザーの動特性を制限するものに、熱破壊によるものがある。レーザー動作の繰り返しを上げる事により、内部に生じるストレスが増大する。熱破壊は励起によりレーザー媒質に蓄積される熱が冷却効果と相まって内部に温度分布を生

じ、温度分布に伴う伸縮が生み出すストレスにより起こる。従って、熱的物理定数の他に機械的な物理定数を組み合わせたものが評価パラメータとなる。

熱的な強度を的確に示す熱衝撃係数 R_T は次式で示される（付録A）。

$$R_T = \frac{(1-\nu)\kappa}{\alpha E} S_T \quad (2.8)$$

ここで、 ν はポアソン比、 κ は熱伝導率、 α は線膨張係数、 E はヤング率、 S_T はせん断応力を示す。この R_T はロッドタイプの場合は単位長さあたりにどの程度の熱エネルギーの蓄積を許容できるかを示すパラメータである。

熱衝撃係数 R_T はせん断応力 S_T を如何に見積もるかが重要な要素となる。また、その S_T に対してどの程度の余裕が必要であるのかを実際に考察することもまた、しかりである。 S_T の値は次の経験式でガラス表面の傷などと関係づけられている。

$$S_T = YK_c a^{-1/2} \quad (2.9)$$

K_c は臨界破壊強度、 a は最大の表面のひびのサイズ、 Y はひびの位置と幾何形状に依存した無次元のパラメータである。大石橋らの示したLSG-91Hにおける実際に破損の起こった動作条件から見積もった R_T 値とよく一致している（付録A）。実際には R_T の導出の時に仮定した均一励起、均一冷却ではなく、ロッドの内部の熱蓄積には不均一が生じているため理論式から見積もったものより小さくなったものと考えられる。

その他、レーザーの動作を決定づけるパラメータとしてはB積分値¹⁾、媒質の複屈折²⁾、熱レンズ効果³⁾、などがあるが、これらは能動光学素子⁴⁾や位相共役鏡⁵⁾などの発達により改善に向かいつつある。従って、レーザーの動作を制限する要素としてはここでは特に取り上げない。現在までに考案されている様々な材料物性値の評価手法を表にし、まとめたものを巻末の付録Bに示す。

§ 2. 2 分光特性評価法

前節ではレーザー媒質選定のために評価されるべきパラメータについて述べた。この節では特に、レーザー媒質の分光特性の評価について述べる。分光特性からは主に、誘導放出断面積、蛍光寿命及び量子効率が分かる。これらはどれもレーザーの動特性の善し悪しを決定づける重要なパラメータである。従って、これらの測定はレーザー媒質の開発の初期の段階で行われるべき計測である。

2.2.1 吸収、蛍光、励起蛍光スペクトル及び蛍光寿命

吸収、蛍光、励起蛍光スペクトル及び蛍光寿命は次節のJudd-Ofeltの解析により誘導放出断面積を理論的に導き出すのに必要不可欠な測定である。また、吸収スペクトルは励起光源の選択に、蛍光スペクトルは発振波長の決定に、蛍光寿命は励起光源のパルス幅の最適化にそれぞれ重要な役割を持っている。励起蛍光スペクトルは材料がまだ吸収スペクトルを計れるようなものでなくとも、その吸収スペクトルを予測したり、吸収された準位での輻射が輻射遷移かそれとも非輻射遷移であるのかなど内部の準位の構造や輻射のメカニズムを予測するのに役立てられる。

以上の基本的な分光特性の測定は高分解能蛍光分光装置SS-25により測定された。その実験配置図を次に示す。

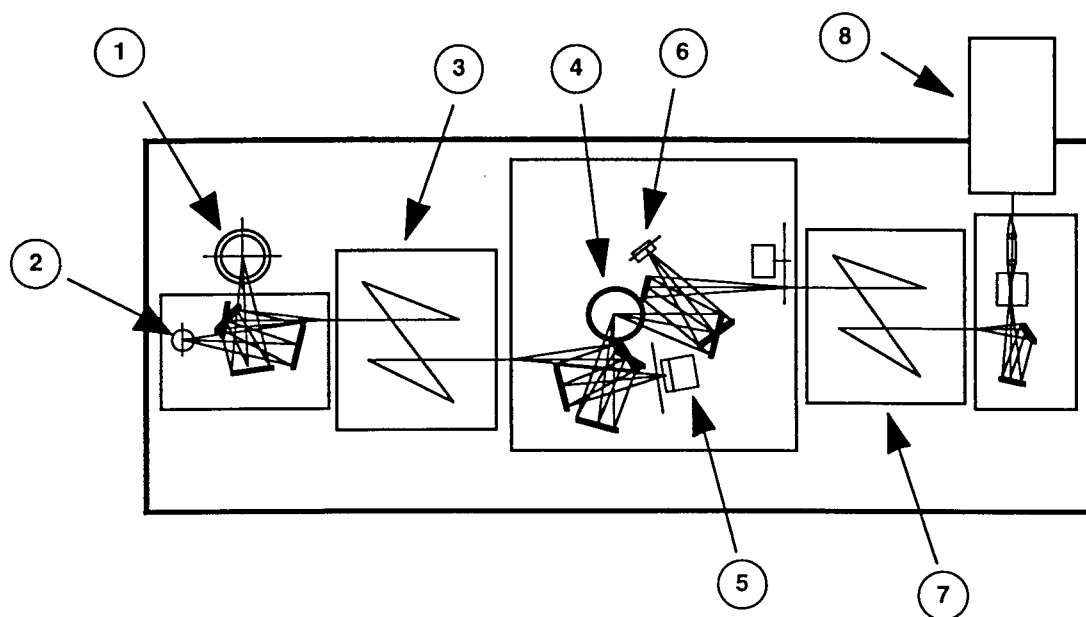


Fig. 2.1 高分解能蛍光分光装置SS-25実験配置図

- (1) Xe lamp, (2) Xe flash lamp, (3) Spectrometer for excitation, (4) Sample stage,
- (5) Thermo-pile detector, (6) Halogen lamp for calibration, (7) Spectrometer for measurement, (8) Detector (photomultiplier, Ge and InSb semiconductor)

以上の装置により、各種スペクトル、蛍光寿命の測定が可能である。また、サンプル台にクライオ装置を設置することにより、77~500[K]での分光測定も可能である。これらの装置を用いてLHG8の蛍光スペクトルの温度依存性が詳細に調査されている¹⁰⁾。

2.2.2 Judd-Ofeltの解析^{11,14)}

Judd-Ofeltの解析は主に、レーザー媒質の誘導放出断面積を求めるのに利用される。基礎となる理論はJuddとOfelt^{11,12)}により導出され、Krupke^{13,14)}によりレーザー媒質の誘導放出断面積を求める手法が紹介された。以来希土類元素を活性核とする多くのレーザー媒質での誘導放出断面積が算出された。ここでは、それらの理論に詳しくふれることはせずに、その理論を利用する立場として記述する。

通常、簡単な2準位系（レーザー下準位と基底準位が同じもの）で考えられる様な活性核においてはアインシュタインのB係数³⁾より、誘導放出断面積と吸収断面積は等しい。従って、特別な処理をせずに吸収断面積から誘導放出断面積を求める手法が使われる。ところが、希土類元素などのようにレーザー下準位と基底準位が2000[cm⁻¹]程度離れているような活性核においてはレーザー下準位での電子の密度が低く、吸収によって計測するのは非常に困難である。このような活性核に於いてJudd-Ofeltの解析は非常に有効な手段となり得る。

Ndにおいてレーザー遷移はf殻内でのf-f遷移で孤立原子の場合には禁制遷移である。しかし、Ndが固体中に存在するときにはその禁制が解け、遷移確率が現れる。遷移確率は線強度S (line strength) と呼ばれるパラメータより計算される。線強度Sは次式(2.10)で示される。

$$S = \frac{3ch(2J+1)\rho}{8\pi^2 e^2 \lambda} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \cdot \int_{\text{band}} k(\lambda) d\lambda \quad (2.10)$$

$$S = \sum_{l=2,4,6} \Omega \left\langle \langle (S,L)J \| U^{(l)} \| (S',L')J' \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

ここで、cは光速、hはプランク定数、Jは基底準位の全角運動量、ρは活性核の密度、eは電荷素量、λは遷移の平均波長、k(λ)は吸収断面積のスペクトル、nは媒質の屈折率、ΩはJudd-Ofeltパラメータ、 $\langle (S,L)J \| U^{(l)} \| (S',L')J' \rangle$ は始準位 $| (S,L)J \rangle$ から終準位 $| (S',L')J' \rangle$ への輻射遷移に対する電気双極演算子の行列要素を示す。

電気双極演算子の行列要素は活性核固有の値であり、活性核の種類（例えばNd）が決定されると決定され、活性核の周辺の状態には依存しないパラメータである。また、Judd-Ofeltパラメータは活性核が固定されている媒質の種類のみ依存し、f-f遷移の種類には依存しない。従って、数本存在する吸収ラインの積分値とそのラインに相当する電気双極演算子の行列要素から最小2乗法のフィッティングにより媒質の影響のみを示すJudd-Ofeltパラメータを(2.11)により推定することが出来る。

Judd-Ofeltパラメータは3つであるから最低4本の吸収ラインが選定できればフィッティングは可能である。吸収ラインから決定されたJudd-Ofeltパラメータは蛍光ラインに於いても同じ値が成立することがこの手法のポイントである。

従って、そのJudd-Ofeltパラメータと蛍光ラインに相当する電気双極演算子の行列要素から、遷移確率 $A[(S',L')J';(S,L)J]$ は次式により計算される。

$$A[(S',L')J';(S,L)J] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} n[\frac{(n^2+2)^2}{9} J] \cdot \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \langle (S',L')J' \| U^{(i)} \| (S,L)J \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

ここで、始準位と終準位の記号が(2.11)に示すときと異なるのは吸収の時と蛍光の時ではそれぞれ異なるためである。

誘導放出断面積の最大値 σ_p はこの遷移確率Aを利用して次のように計算される。

$$\sigma_p = \frac{\lambda_p^4}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{eff}} A[(S',L')J';(S,L)J] \quad (2.13)$$

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)}{I(\lambda_p)} d\lambda \quad (2.14)$$

ここで、 λ_p は最大値の波長、 $\Delta\lambda_{eff}$ は目的の蛍光ラインの有効スペクトル幅で(2.14)により計算される。また、ブランチングレシオ β は

$$\beta = \frac{A_i[(S',L')J';(S,L)J]}{\sum_i A_i[(S',L')J';(S,L)J]} = A_i[(S',L')J';(S,L)J] \cdot \tau_R \quad (2.15)$$

となり、(2.15)を(2.13)に代入すると(2.3)式が得られる。ここで、 A_i は準安定状態から下準位に遷移するi番目のものを示す。なお、Ndの電気双極子演算子の行列要素を巻末の付録Cに示しておいた。

2.2.3 量子効率の測定¹⁹⁾

次に、量子効率の測定について紹介する。量子効率は発光材料の光-光変換効率を示し、発光体の善し悪しを決定する重要なパラメータである。

非輻射遷移は媒質内に含まれる不純物や-OH基、もしくは母材の格子振動に依存する。非輻射遷移の量、逆を言えば発光体の効率を知ることができれば、赤外分光や元素分析などの併用により効率の低下の原因を限定できるため、製造法に問題が

あるのか、母材そのものの性質なのかを確定できる。

一般に発光体の発光特性を示すパラメータとして、蛍光強度が利用されているが、蛍光強度は測定系での測定位置や測定系の種類、発光体の吸収強度によって大きく異なるため、比較数値とはならない。にもかかわらず蛍光強度が発光体の発光特性評価のパラメータとして利用されてきたのは測定の簡便さの為である。量子効率の測定は古くからあるが誤差、汎用性の面で今一つであった¹⁶⁾¹⁸⁾。

本節では、既製の蛍光分光装置に積分球を導入し、4種類のスペクトルとそのスペクトルの最大電圧値、励起光源と補正光源のエネルギーをThermo-pileにより測定することにより量子効率を測定する方法を開発したので以下の節で紹介する。

2.2.3.1 量子効率の測定系

測定系はFig.2.1で示した高分解能蛍光分光装置SS-25のサンプル台を取り除き積分球を設置した構成となっている。励起光にはXeランプの分光光を用いる。積分球と間に切替ミラーを設置し、切替により積分球によるスペクトル測定とThermo-pileによる励起エネルギーの測定をそれぞれ行える構造になっている。また光学系の波長感度の補正はハロゲンランプを用いて行われる。また、励起光の補正は通常はXe Lampで行うが活性核がNdの場合、補正光をとる850nm~950nmの領域にはXeの基線スペクトルが数多く出現するためにハロゲン光源により補正をとる。ハロゲンランプはXe flash lampの位置に交換する。

2.2.3.2 積分球の製作

積分球 (Fig. 2.2) は次の手順で製作した。積分球に用いた材料は外径100mmφ、内径94mmφのアクリルの球である。内面塗布材を塗る前に、外面にシルバーと艶消し黒のスプレーを交互に3回塗布した。それから内面を紙ヤスリで適度に削り、その際にでた削りかすをアルコール拭きで丁寧に除去した。その後、内面に反射材を徐々に塗布した。積分球内壁の反射材はKodak社製のLabLEADER™を用いた。積分球内面にはほぼ均一に塗布し、その厚は1~2mm程度になるようにした。Kodak社製のLabLEADER™は0.2~2.5μm帯においてほぼ均一の高反射率 (R=0.98) と

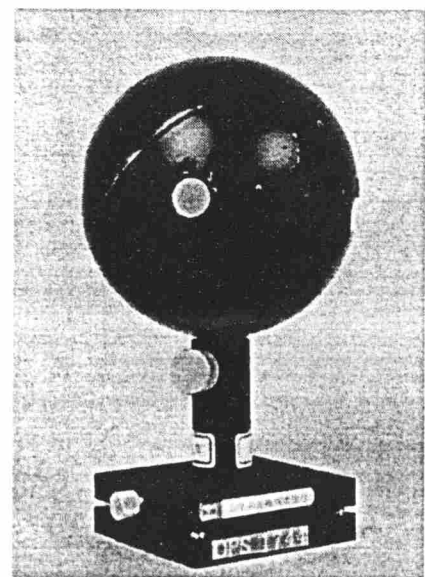


Fig. 2.2 積分球の完成図

反射光が完全拡散性を示す。この高反射率と、完全拡散性反射であることは積分球を作成する上で非常に重要な要素となる¹⁹⁾。サンプルはFig.2.3に示すように設置した。積分球の入射ポートのサイズはXe lampの光を全て取り込むのに、必要最小限のサイズになっている。

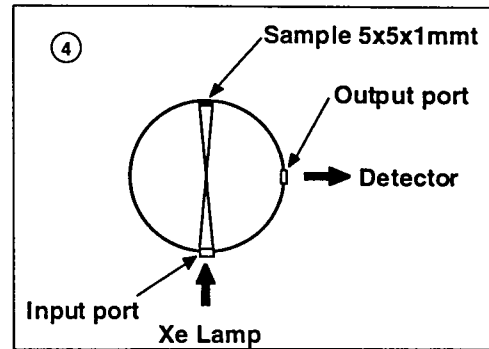


Fig. 2.3 積分球内サンプルの設置

2.2.3.3 量子効率の測定原理

量子効率の定義式は次のとおりである。

$$\text{Quantum Yield}(\eta) = \frac{\text{Emitted Photon Number}}{\text{Absorbed Photon Number}} \tag{2.16}$$

量子効率とは媒質に収容された光子の数で、実際に発光した光子の総数を除いたものをいう。

量子効率の測定は定義式に従って行うが、その値を算出する為には、吸収及び蛍光の光子数を決定する必要がある。通常、蛍光スペクトル測定はハロゲンランプによる補正により、放射強度のスペクトルとして記録される。従って、測定されたスペクトルからそれぞれの光子数は次式により計算される。

$$N_E = \int \frac{\lambda}{hc} I_E(\lambda) d\lambda \tag{2.17}$$

$$N_A = \int \frac{\lambda}{hc} I_A(\lambda) d\lambda \tag{2.18}$$

ここでλは波長、hはプランク定数、cは光速、N_Eは蛍光の光子数、N_Aは吸収の光子数、I_Eは蛍光強度スペクトル、I_Aは吸収強度スペクトルを示す。

蛍光強度スペクトルと吸収強度スペクトルにはエネルギー的にはなんら関連性が無いので、そのスペクトルの間に関連性を持たせる必要がある。そのため、次の作業を行う。

まず、積分球から出射した次の4種類の放射強度スペクトルの測定を元に、吸収

と蛍光の放射強度スペクトル I_E , I_A を決定した。

- 1) 積分球内に励起サンプルの無い場合の励起光のスペクトル測定
- 2) 積分球内に励起サンプルの有る場合の励起光のスペクトル測定
- 3) 通常の蛍光のスペクトル測定
- 4) 蛍光スペクトルと同一波長領域におけるエネルギー補正用のスペクトル測定

以上の4種のスペクトルにより、吸収と蛍光の放射強度スペクトルを形成し量子効率を計算する。例として、LHG8(0.6wt%)における量子効率の測定の結果を用いながら説明する。

(a) 蛍光強度スペクトル

蛍光強度スペクトルを決定するには、通常の蛍光のスペクトル、補正光のスペクトル、とそれぞれのスペクトルの最大電圧値、補正光源のThermo-pileの電圧値の読みが必要となる。以上の結果をFig.2.4に示す。検知器感度の波長依存性をさけるために最大電圧は同一波長(880nm)で測定を行い、蛍光スペクトルの波長帯域全体においてその電圧値に

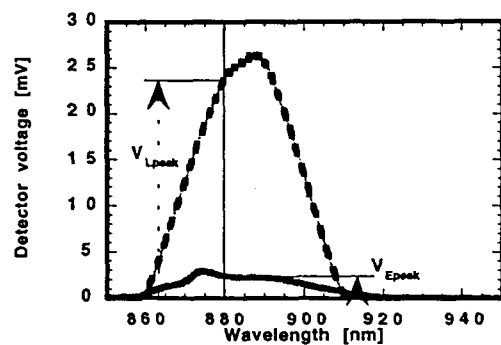


Fig. 2.4 蛍光スペクトルと補正光スペクトル

よる補正を行う。補正光のスペクトルの積分値をThermo-pileの電圧値に一致させることで蛍光強度スペクトルのエネルギー補正を行う。Thermo-pileを用いるのはエネルギー—電圧変換に対する波長依存性がほとんどないためである。

以上の測定から蛍光強度スペクトル I_E を次式により決定した。

$$I_E(\lambda) = \frac{\Psi \frac{V_{Epeak}}{V_{Lpeak}}}{\int L(\lambda) d\lambda} E(\lambda) \quad (2.19)$$

ここで、 $E(\lambda)$ は通常の蛍光スペクトル、 $L(\lambda)$ は補正スペクトル、 V_{Epeak} は $E(\lambda)$ の最大電圧値、 V_{Lpeak} は $L(\lambda)$ の最大電圧値、 Ψ :補正光のThermo-pileの電圧値を示す。

(b) 吸収強度スペクトル

吸収強度スペクトルは、サンプルの有る場合と無い場合の積分球から出射される励起光スペクトルとそれぞれの最大電圧値、励起光のThermo-pileの電圧値の測定により決定される。励起光のスペクトルをFig. 2.5に示す。サンプルの無い場合の励起強度スペクトルは次式により算出される。

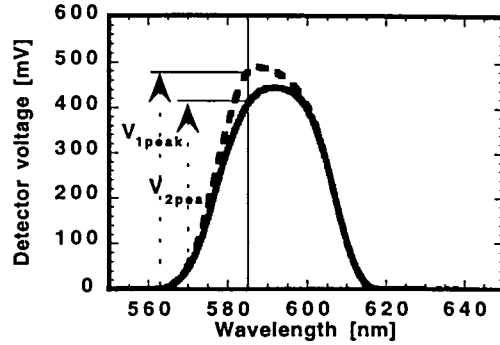


Fig. 2.5 励起光スペクトル。サンプル有（実線）サンプル無（点線）

$$I_1(\lambda) = \frac{\Phi}{\int g_1(\lambda) d\lambda} g_1(\lambda) \quad (2.20)$$

ここで、 $I_1(\lambda)$ は励起強度スペクトル（サンプル無）、 Φ は励起光のThermo-pileの電圧値、 $g_1(\lambda)$ は測定された励起スペクトル（サンプル無）を示す。また、サンプルの有る場合の励起強度スペクトルは次式により算出される。

$$I_2(\lambda) = \frac{\Phi \frac{V_{2peak}}{V_{1peak}}}{\int g_1(\lambda) d\lambda} g_2(\lambda) \quad (2.21)$$

ここで、 $I_2(\lambda)$ は励起強度スペクトル（サンプル有）、 $g_2(\lambda)$ は測定された励起スペクトル（サンプル有）、 V_{1peak} は $g_1(\lambda)$ の最大電圧値、 V_{2peak} は $g_2(\lambda)$ の最大電圧値を示す。 V_{1peak} と V_{2peak} は検出器感度の波長依存性を除去するために585nmの同一波長で測定する。 $g_1(\lambda)$ で示されるスペクトルの積分値をThermo-pileでの読みの電圧値に対応させる。

(2.20), (2.21)より吸収強度スペクトルは次式によって計算される。

$$I_A(\lambda) = I_1(\lambda) - I_2(\lambda) \quad (2.22)$$

従って、吸収された光子数と発光した光子数に相当するスペクトルは次式で示さ

れる。

$$N_E(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} I_E(\lambda) \quad (2.23)$$

$$N_A(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} (I_1(\lambda) - I_2(\lambda)) \quad (2.24)$$

(2.23), (2.24)式により計算された吸収光子数と蛍光光子数に相当するスペクトルを Fig. 2.6に示す。さらに、(2.16)に(2.17), (2.18), (2.19), (2.22)を代入して量子効率を計算すると次式のようにになる。

$$\eta = \frac{N_E}{N_A} = \frac{\int N_E(\lambda) d\lambda}{\int N_A(\lambda) d\lambda} \quad (2.25)$$

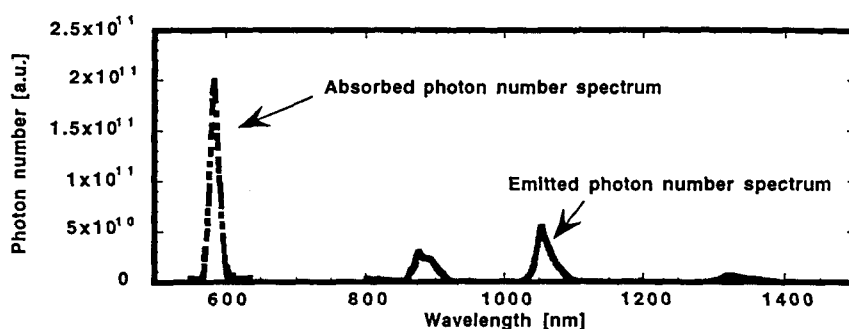


Fig. 2.6 吸収及び蛍光光子スペクトル

LHG8 (0.6wt%) の量子効率の測定結果は0.895で再現性は±1.15%であった。尚、量子効率の誤差の評価に関する詳細は付録Dに示した。それによると測定誤差は250~400nmにおいて±10.62%、400nm~では±6.84%であった。

§ 2. 3 材料物性評価法^{20,21)}

材料物性の評価はレーザー材料の製造における試行錯誤に欠かすことは出来ない。レーザー材料は一般に非常に高い均質性を要求される。さらに発泡、不純物（例えばPtや遷移金属など²²⁾）、残留-OH基なども可能な限り抑制される必要がある。これらの材料の善し悪しを評価する技術は材料の質を向上する上で重要なものとなる。それぞれの技術は確立されており、ここではそれらの技術が本研究におけるレーザーガラス製作にどのように利用されるのかを記述する。

2.3.1 核磁気共鳴 (NMR) ²⁰⁾

NMRは原子核の核スピンのゼーマン効果によるエネルギーの分裂における吸収・緩和現象を利用した測定方法である。この吸収緩和の現象は目的原子（例えば¹Hや¹³Cなど）の周辺の状態に非常に敏感であり、周辺元素の遮蔽効果によりマイクロ波による共鳴吸収の生じる磁場の強度が異なる。この磁場の強度の変化をケミカルシフトと呼び、このケミカルシフトから化合物の同定、目的原子周辺の原子の配置、を知る事が可能となる。NMRが分析化学に及ぼした影響は計り知れないものがある。

NMRのガラス製作に対する応用はSol-Gel法において用いられている。通常、NMRと呼ばれるものは水素、炭素のものが一般的であるが、近年測定装置の高性能化にともなって²⁹SiのNMR測定も可能になってきた。

特にKelts等²⁶⁾の業績は興味深い。彼らは²⁹Si-NMRを用い、Siの周辺状態を特性づけるNMRのデータベースを作るとともに、Sol-Gel法でのゾルの加水分解・縮重合におけるpHの影響、加水分解の時間経過を調べた。彼らの示した結果は、低pH値における等電点の存在²³⁾を裏付けるものとなっている。

²⁹SiのNMRにより、酸性触媒による加水分解の時間変化、pH値の依存性が調べられ、それにより、ゲル化時における残留-OH基の存在が間接的にではあるが知ることが可能となる²⁴⁾。残留-OH基はガラス焼結時に発泡の原因となるほか、Ndなどの活性核による発光の消光の原因となるので可能な限り除去されることが望ましい。

もちろん、²⁹Si-NMRの測定のみで発泡の原因が明らかになるものではない。後述のIR測定との組み合わせにより総合的に議論される。

²⁹Si-NMRの測定による発泡抑制に関する考察は第4章で行うことにする。

2.3.2 赤外吸収スペクトル分析 (IR) ²⁰⁾

赤外吸収スペクトル分析は主に残留-OH基の存在に関する情報を与えてくれる。通常の-OH基の振動エネルギーは3750[cm⁻¹]近辺に存在する。特にシラノール基(Si-OH)に起因した振動エネルギーは800~1000[cm⁻¹]に存在する²⁵⁾。この赤外吸収スペクトルと前述のNMRの組み合わせにより、Sol-Gelプロセスにおける残留-OH基のpH値をパラメータとした時間的变化を追うことが可能となり、発泡抑制効果のあるSol-Gelプロセスの最適化が可能となる。

赤外吸収スペクトル分析はバルク状のもの、液体セルによるものの他にKBr法によればパウダー状のものも測定が可能であるためSol-Gel法における様々な状態における測定が可能である。

2.3.3 比表面積測定 (BET法) ²⁶⁾

比表面積とは単位質量あたりの表面積の大きさとして定義される。Sol-Gelプロセスにより製作されたゲル体は一般に多孔質体である。多孔質の表面の化学結合はSi-OHである可能性が高い。これは例えば気相中で作られたシリカパウダーの表面にもSi-OHのボンドが存在する事が言われている²⁶⁾。多孔質体であればその表面積は同じ重さの石英ガラスに比較して非常に大きなものとなる。大きな同じ質量において大きな表面積を持つと言うことは多くのシラノール基がその表面に付着していることがいえる。従って、この比表面積を測定しその値の小さなものを利用することで残留-OH基の低減、発泡の抑制に役立つものと考えられる。

2.3.4 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡は焼結ガラスの内部の状態を知るのに大いに役立つ。例えば、Nd doped SiO₂を製作する上で問題となっていたクラスタを撮影し、クラスタ除去のアイデアを生み出すきっかけを作った²⁷⁾。そのほか、屈折率歪みの石英ガラス内部の屈折率歪みの実写など、実際にもものを見るという点で疑い様のない事実を与えてくれる。

2.3.5 X線回折分析 (XRD) ²⁸⁾

X線回折分析は焼結ガラスの結晶状態についての情報を与えてくれる。レーザーガラスは非晶質であるので、XRDによる測定ではハローパターンのみを示すことが予想される。しかし、Nd doped SiO₂の初期の製作に於いては、結晶性を示すピークが検出された²⁷⁾。このように、XRDはガラスの非晶質特性を判断するのに重要な役割を示す。

2.3.6 透過波面測定

実際に、無発泡で均質性もよく残留-OH基の混入の少ないレーザー材料が出来たとして、レーザー材料としての評価として残るは屈折率の歪みである。屈折率の歪みは焼結ガラスサンプルの2面を平行度を保ち、そして表面をよく研磨したサンプルにより行われる。表面の面精度は $\lambda/10$ が一般的である。このように研磨して得られたサンプルから内部の歪みの状態を評価する。

2.3.7 散乱測定

散乱測定は積分球を用いて行うと非常に便利であり、散乱係数[1/cm]として計測することが可能である（付録E）。散乱係数は次式により計算される。

$$\beta = \frac{1}{l} \ln \left[\frac{I_{l, \text{Scatt}}}{I_0 e^{-ml}} + 1 \right] \quad \therefore \gamma = \frac{I_0 t}{I - R e^{-ml}} \quad (2.26)$$

ここで、 l はサンプルの長さ、 $I_{l, \text{scatt}}$ は積分球により計測される散乱エネルギー、 $m = \alpha + \beta$ を示し、吸収 α と散乱 β により減衰する光の減衰係数、 I_0 は入射光強度、 t はサンプルの端面透過率、 R ははサンプルの端面反射率を示す。

2.3.8 熱拡散率測定

材料の熱伝導率はレーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の測定により求められる。

熱伝導率 κ は次の式で示される。

$$\kappa = \alpha \cdot D \cdot C \quad (2.27)$$

ここで、 α は熱拡散率、 D は密度、 C は比熱である。

巻末の付録Fに(2.27)式の導出を示しておいた。

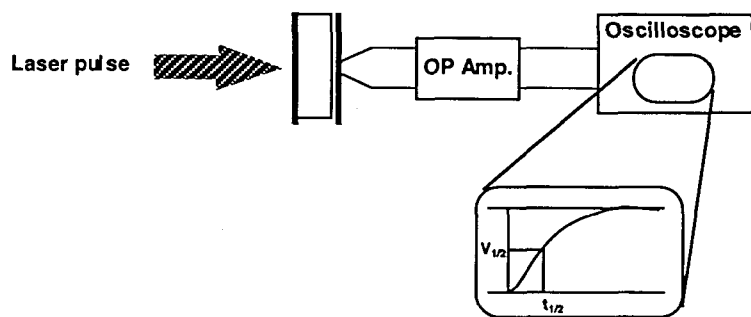


Fig. 2.7 熱拡散率の測定系

§ 2.4 レーザー動作特性評価法

ここからは、実際のレーザーの動作に関する評価を考える。レーザー材料として申し分のない程度に仕上がった材料に関して行うことは発振と増幅特性の評価である。以下にその測定法の基本について示す。

2.4.1 発振特性

発振特性は次の実験系にて評価される。

Fig. 2.8に基本的な発振実験の実験配置図を示す。励起光源にはフラッシュランプ、半導体ダイオードの2種類が考えられる³⁾。

レーザーガラスは一般的に誘導放出断面積が小さいため、強励起を必

要とする。確認すべき特性は励起光源による入力エネルギーに対するレーザー出力特性である。

必要に従って、励起の方法を側面励起から軸励起に変換し、効率の改善を行うことも考えられる。

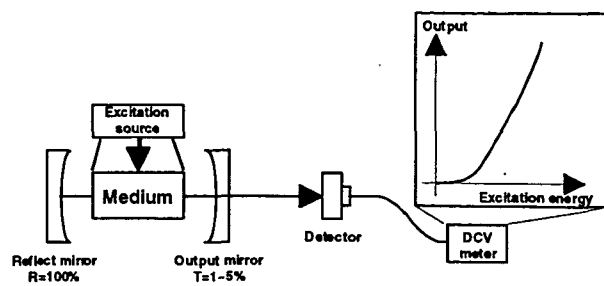


Fig. 2.8 発振実験配置図

2.4.2 増幅特性

増幅特性はFig. 2.8の実験配置図のミラーを取り外し、代わりに検出器の反対側からプローブ光を入射し、検出器でその増幅の度合いを見る。プローブ光はCW光を用いることにすると励起光のパルス波形に起因した増幅波形が時間的に出力されるであろう。その波形より増幅率を判断する。

発振・増幅実験いずれにおいても材料のファイバー化を行うことが出来れば無発泡、残留-OH基の少ないサンプルの出来た時点で発振・増幅実験が可能である。おそらく、最も困難であろうと考えられるのは屈折率の歪みを改善する事である。ファイバー化は屈折率の歪みによる影響をほぼ無視できる。また、レーザーダイオードにより軸励起を行えば比較的小出力のレーザーダイオードでも高密度の励起が達成でき、バルクにしたときの動作特性をシミュレーションする事が可能になるであろう。このようにファイバー形状で動作の評価を行うことはレーザー材料の開発のコスト、期間の削減につながり非常に有意義なものとなる事が考えられる。

§ 2. 5 結論

この章ではレーザー材料の測定評価技術について述べた。レーザー材料を開発する上でのリスクを軽減するには、発泡や屈折率の歪みのため、透過特性が十分でないような材料に於いてもレーザー動作の予測が出来ることが重要な要素となる。この点に於いて本研究により開発した量子効率の測定方法は簡便さ、汎用性などを考慮してもレーザー材料の開発に大きな貢献をすることは間違いない。また、レーザー材料の開発の手順は最も大変と思われる材料の高品質化（発泡の抑制、残留-OH基の低減、屈折率歪みの除去など）を行う前に、十分な特性評価を行い、試行錯誤を繰り返した後に最後の高品質化に進むべきである。

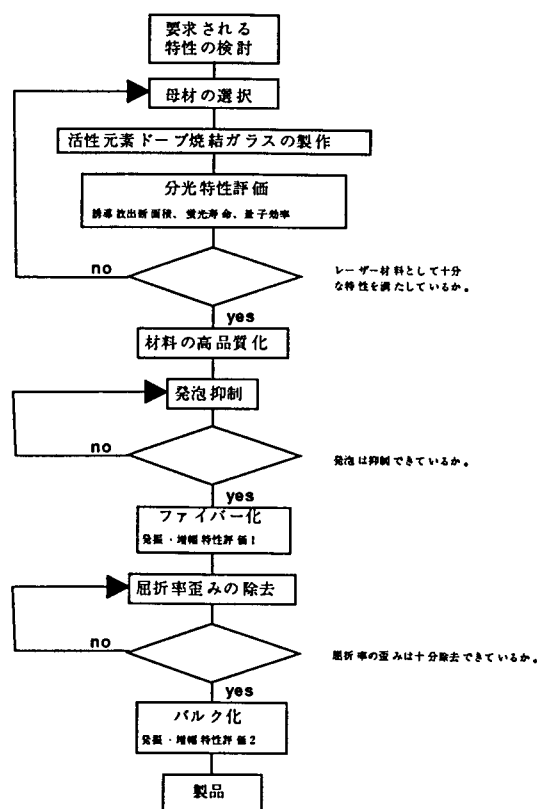


Fig. 2.9 レーザー材料開発のフローチャート

参考文献

- 1) S. E. Stokowski, "Laser Glass : An Engineering Material" in *Spectroscopy and New Ideas* p47, edited by W. M. Yen et al., (Springer-Verlag, 1987).
- 2) 泉谷 徹郎著 "光学ガラス" (共立出版、1984年) p72.
- 3) W. Koechner, "Solid-State Laser Engineering", (Springer-Verlag, 1992).
- 4) K. Naito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 259.
- 5) 内藤 健太、"半導体レーザー励起固体レーザーの開発に関する研究"、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士後期課程論文 (1993), p135.
- 6) 例えば、G. P. Agrawal, "Nonlinear Fiber Optics, 2nd Edition", (Academic Press, 1995), p203.

- 7) 末田正・神谷武志編 ” 超高速光エレクトロニクス” (培風館、1991年) p7.
- 8) G. Y. Yoon et al., *Appl. Opt.*, **35** (1996) 188.
- 9) H. Yoshida et al., *Annual Progress Report 1995, Inst. Laser Eng. Osaka Univ.*, p21.
- 10) 木村 陽一、” レーザーガラス媒質の利得の温度依存に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士前期課程論文 (1996).
- 11) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- 12) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511.
- 13) W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Elec.* **QE-6** (1971) 153.
- 14) W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Elec.* **QE-10** (1974) 450.
- 15) 藤本 靖、中塚 正大、” 積分球とサーモパイルを併用した発光体の量子効率測定の新手法”、レーザー研究 (投稿中) .
- 16) S. Singh et al., *Phys. Review B* **10** (1974) 2566.
- 17) V. I. Arbuzov et al., *Sov. J. Quantum Electron.* **6** (1976) 1091.
- 18) J. A. Caird et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991) 1391.
- 19) F. Grum et al., *Appl. Opt.*, **16** (1977) 2775.
- 20) 庄野 利之他著 ” 入門機器分析化学” (三共出版、1993年) .
- 21) 作花 濟夫著 ” ゼルゲル法の科学” (アグネ承風社、1988年) p.174.
- 22) S. E. Stokowski et al., *Mat. Res. Soc. symp. Proc.* **61** (1986) 273.
- 23) "77 Structure and Bonding : Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses" ; Edited by R. Reisfeld and C. K. Jørgensen, (Springer-Verlag, 1992), p40.
- 24) W. L. Kelts et al., *J. Non-Cryst. Solids.* **83** (1986) 353.
- 25) G. De et al., *J. Non-Cryst. Solids.* **155** (1993) 253.
- 26) 柴田秀一 ” ゼルゲル法によるガラス・セラミックの合成” .
- 27) Y. Fujimoto et al., *J. Non-Cryst. Solids*, (to be published).
- 28) ” 機器分析のてびき 1” 化学同人 小林 隆史担当分, p88.

第3章 石英ガラス中における蛍光活性元素の均一分散

本章では、石英中における活性元素の均一分散について述べる。緒論でも述べたように、石英中にNdなどの活性元素をドープするとクラスタを生じてしまう。先人の研究に置いて、Alのコドープによってクラスタによる乳濁は除去されることが示されている。本研究に置いてはさらに一歩踏み込んだ考察を行った。

Ndレーザーガラスにおける濃度消光の現象はCross Relaxationと呼ばれる緩和過程によって説明される。この緩和過程はNd-Ndの距離に依存し、その距離が短くなればなるほどその確率が増加し、非輻射遷移が増加する。クラスタにより、レーザー特性が低下するのはこのためである。

以上の議論の逆を返せば、石英ガラス中のNd-Nd間の距離をCross Relaxationの起こらないような距離に置くことが出来ればNd-Nd間の距離に起因した濃度消光は起こらないことが予想される。

この物理的要請を達成するために、Zeolite結晶を用いた。Zeolite中のNaはNdとイオン交換し、NdはZeolite内部に置換される。この時、特別な処理によりNd-Nd間の距離を 8.8\AA にセットすることが出来る。Ndを置換したZeoliteとコロイダルシリカを利用するSol-Gel法を組み合わせ、Nd doped SiO₂を製作した結果、量子効率の大幅な改善と発光スペクトルの改善を得た。

以上の手法により製作されたNd doped SiO₂の量子効率は濃度1.0wt%において、7%から50%まで増加した。この値は現在のところ世界のトップデータである。1 μm 帯のブランチングレシオの増加と1088nmから1062nm (Nd:YAG; 1064nm) へのピークのシフトがあり、Nd:YAGの増幅媒質として利用できる可能性が出てきた。同時に、XRD、TEM、FDCによりクラスタの評価も行ったが、クラスタの存在は確認されなかった。

Zeoliteを用いる手法は石英中における活性元素の均一分散を達成するのに非常に有効な手段であることが示された。

§ 3. 1 クラスタの正体

第1章でNd doped SiO₂の(以下NdQG)歴史を振り返った。NdQGを製作する上で一番の困難は石英ガラスは活性元素のような不純物を取り込みにくく、低濃度においてクラスタ化が生じ、量子効率の低下が生じることが示された。それではそのクラスタというのはいったい何であろうか。クラスタがNdQGのレーザー特性を下げているのであるとすればそのクラスタに関しての理解を深めることが問題解決の糸口になるであろう。そこで、次の実験を行った。

<基礎実験1>

クラスタの発生するような濃度領域 (0.08mol% ; 0.45wt%以上¹⁾) でNdQGのサンプルを製作する。サンプルの合成はSol-Gel法を用い、拡散補助剤 (バッファーコンポーネント) であるAl元素のコドーブのないNd₂O₃-SiO₂系のガラスを製作する。ここでは、Nd₂O₃換算で3.0wt%濃度のサンプルを製作した。サンプルの製作はFig. 3.1に示すフローチャートに従って行った。

*製造プロセス

1. TEOS (Tetraethylorthosilicate) を塩酸触媒により加水分解し、ゾルとする。
2. 他方TEOSをアンモニア触媒により加水分解し、シリカ微粒子が分散したコロイダルシリカとし、2液を混合する。
3. 所定量のNdを適当な溶媒に解かし混入し、さらにアンモニア水を添加すると重合反応の進行によりゲル化する。
4. 2~3日ウェットゲルを熟成させた後、60~100℃にて加熱乾燥しドライゲルとする。

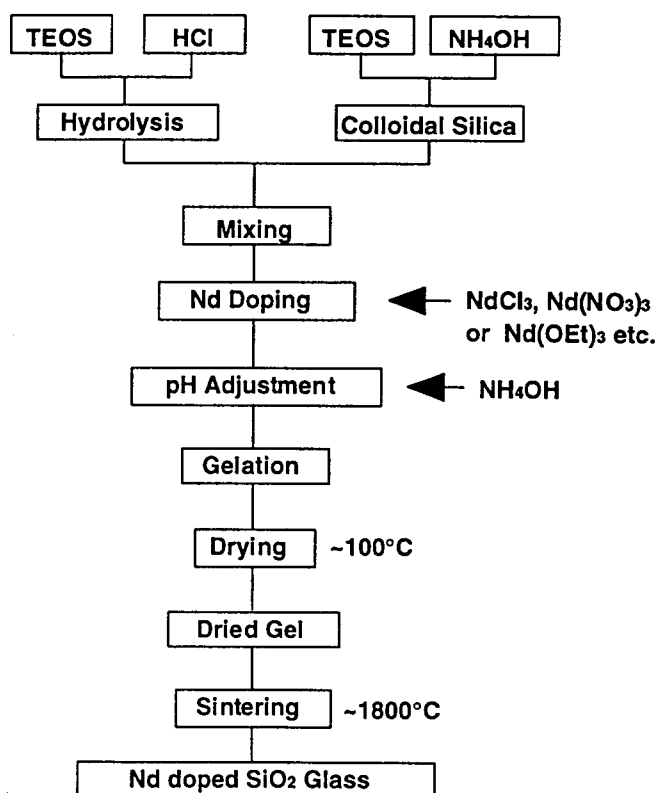


Fig. 3.1 Sol-Gel法によるNd doped SiO₂の製造プロセス

5. ドライゲルを大気中で800~1000℃まで加熱した後、真空中もしくは、He, N₂等の不活性ガス雰囲気中で1500~1800℃まで加熱して焼結させる。

できあがった焼結サンプルはNdの混入を示す水色を呈していた。石英内部にはNdによるクラスタと思われる乳濁が生じており半透明であった。蛍光スペクトル、蛍光寿命は十分な強度が得られず測定できなかった。

<基礎実験2>

クラスタの存在は目視による乳濁の確認においても明らかであるが、それが具体的にどの程度のサイズで、実際にどういうものが出てくるのかを確認するために透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察、X線回折による結晶性の確認を行った。

<透過型電子顕微鏡像>

Fig. 3.2に透過型電子顕微鏡により撮影したNdQG(Nd₂O₃: 3.0wt%)内に発生したクラスタの写真を示す。バックグラウンドのグレーの部分は石英の母材である。写真中の無数の黒い斑点 (50~500Å程度) がクラスタである。石英ガラスは絶縁体であるため、電子顕微鏡による測定においてはチャージアップが生じピントが少しずれているが、形状はやや長方形に近い形をしている事が分かる。

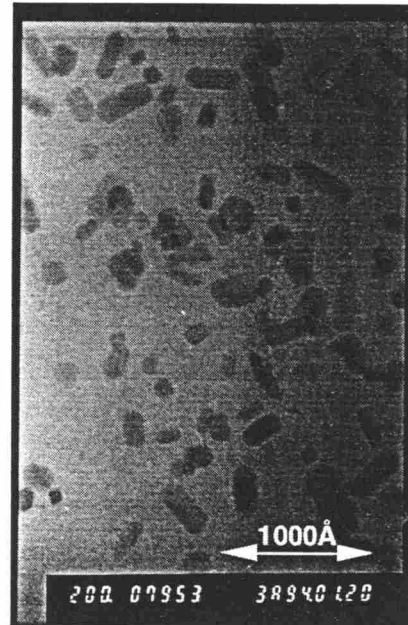


Fig. 3.2 石英内部に発生したクラスタのTEM像 (Nd₂O₃: 3.0wt%)

<X線回折パターン>

Fig.3.3にNdQG(Nd₂O₃: 3.0wt%)のX線回折パターンを示す。比較の為にnon-doped SiO₂の回折パターンも示す。前述の製法に従って作られたNdQGには明らかに結晶性を示すピークが面間隔3[Å]付近に現れている。透過型電子顕微鏡写真から分かるようにクラスタのサイズが小さいため、一般に観測される回折のピークよりも線幅が広がっている²⁾。

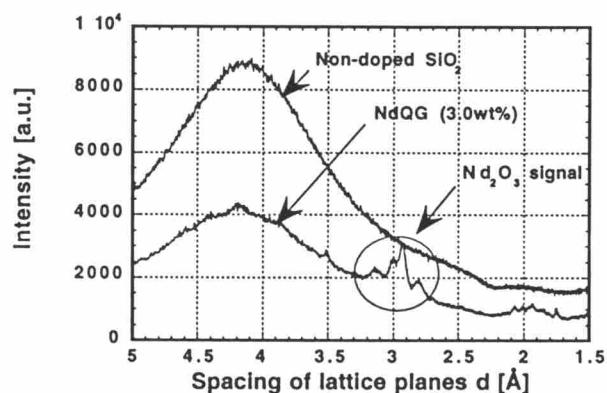


Fig. 3.3 Nd doped SiO₂のX線回折パターン

3[Å]周辺の回折のピークを拡大しそれぞれのピークを分離したものをFig.3.4に示す。波形分離はGauss-Newton法を用い、分離関数はGauss関数を仮定した³²⁾。

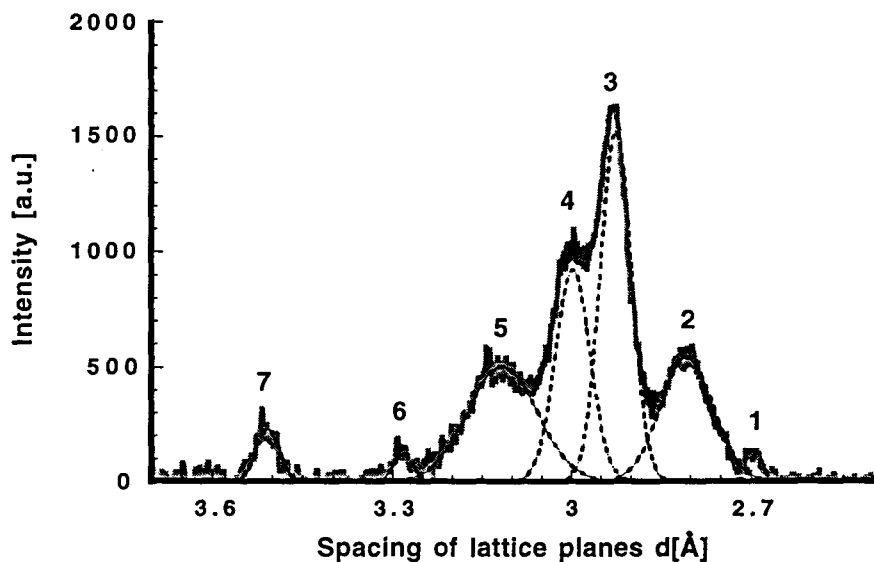


Fig. 3.4 NdQG(3.0wt%)の回折ピークの波形分離

得られた回折のピークのデータをTable 3.1に示す。

Table 3.1 NdQG(3.0wt%)の回折ピークの波形分離データ

Position number	Spacing of lattice planes [Å]	Intensity [a.u.]	FWHM [Å]
1	2.692	112	0.027
2	2.807	543	0.104
3	2.926	1524	0.061
4	2.998	923	0.069
5	3.116	503	0.138
6	3.283	120	0.037
7	3.508	231	0.044

3[Å]周辺の回折のピークの結晶を同定するために、Nd₂O₃とSiO₂以外の不純物の混入を蛍光X線分析法により調べた。その結果をTable 3.2に示す。わずかに鉄成分の混入が確認されたがほぼ目的の濃度のサンプルが出来て

Table 3.2 NdQG(3.0wt%)の蛍光X線分析結果

構成物質	含有率[wt%]
SiO ₂	97
Nd ₂ O ₃	2.9
Fe ₂ O ₃	Trace

いる事が分かる。従って、わずかの鉄を無視すると内部に発生しうるであろう結晶はSi³, SiO₂⁴, Si_xO_y⁵, Nd⁶, Nd₂O₃⁷, Nd_xO_y⁸, Nd_xSi_y⁹そしてNd_xSi_yO_z¹⁰である。このうちSiとSi_xO_y, Nd_xO_yは3[Å]付近に存在するピークの数少なく、SiO₂は4[Å]近辺に強いピークを示すためクラスタのものとは異なる。Nd_xSi_yとNd_xSi_yO_zの示すピークもクラスタのものとは異なる。NdとNd₂O₃はどちらも比較的よく似たピークを示すが大気中で約1000℃程度で加熱するため、Ndが存在したとしても速やかに酸化され酸化物となるため結晶が現れているとは考えにくい。従って、3[Å]近辺に存在する回折のピークは酸化ネオジム (Nd₂O₃) と結論される。また4[Å]付近に現れている小さなピークはSiO₂の結晶 (11-252, 18-1170; JCPDS x-ray diffraction data) によるものと推定される。

クラスタとして生じているNd₂O₃は (43-1023, 41-1089, 28-671; JCPDS data) の混晶であると考えられ、このうち43-1023、41-1089が支配的であるものと考えられる。43-1023に記述されている結晶構造のデータからは六方晶 (Symmetric Group: S.G. P3m1, a=3.8297[Å], c=5.9987[Å]) であることがわかる。結晶構造中のNdの幾何学的配置から、結晶中におけるNdとNdの距離は3.7[Å]であると結論した¹²⁾。

§ 3. 2 濃度消光の原因

前節で石英ガラス内部の生じているクラスタがNd₂O₃であり、そのNdとNdの距離が3.7[Å]であると求められた。果たしてクラスタは本当に消光を引き起こすのであろうか。

この結論を導くためにはNd原子の緩和過程に関する考察が必要である。一般に希土類元素 (Nd以外も含む) の遷移過程は次の4つに分類される¹³⁾。

- a) Radiative Decay
- b) Multiphonon Emission
- c) Cross Relaxation
- d) Excitation Migration

以下に、その説明を加える。

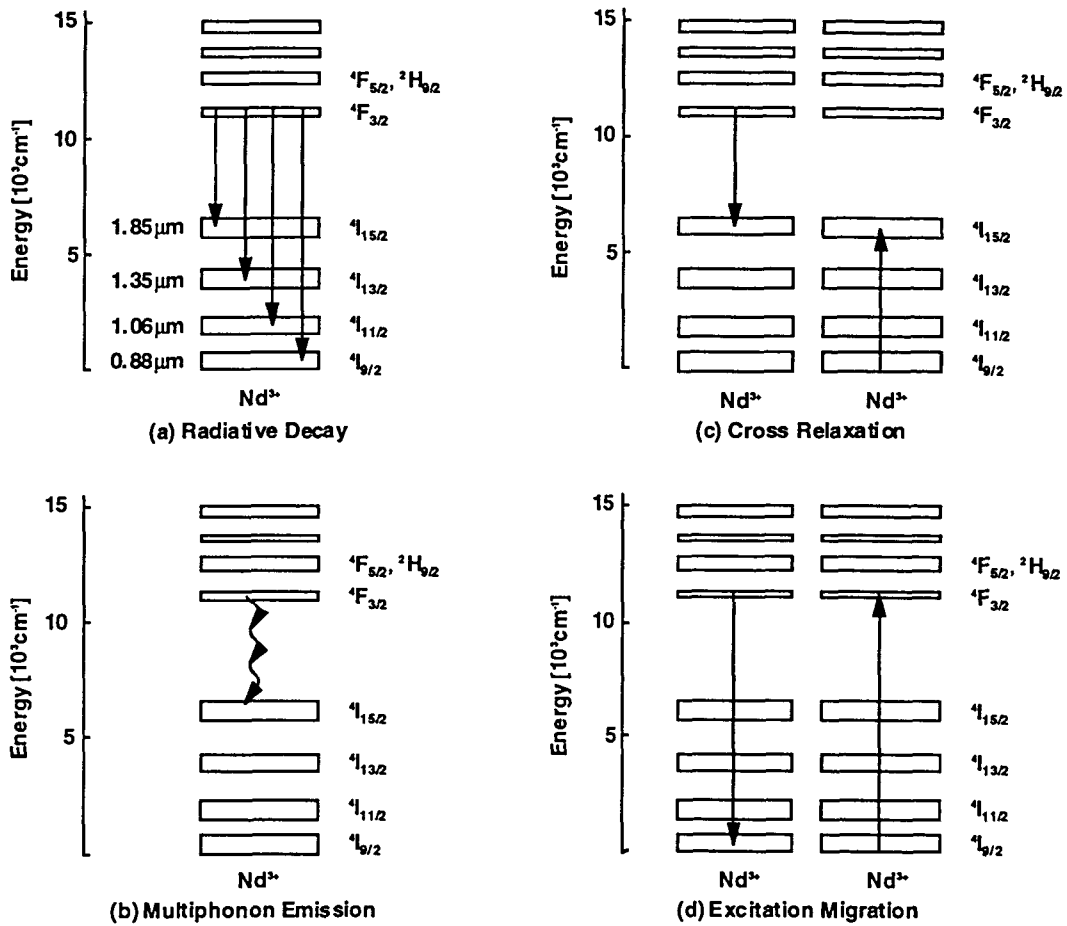


Fig. 3.5 種々の緩和過程¹³⁾

1) Radiative Decay (RD)

孤立した希土類元素が光を発光し、遷移する過程である。レーザー遷移に寄与するのはこの過程である。

2) Multiphonon Emission (ME)

格子の振動や-OH基などの振動準位をいくつか介在し、上準位にあるエネルギーを放出する非輻射遷移である。

3) Cross Relaxation (CR)

希土類元素のレーザー遷移の中間準位を利用した緩和過程である。励起された原子と、励起されていない原子の間で行われるエネルギー分割形の遷移である。

4) Excitation Migration (ExM)

励起された原子と、励起されていない原子の間で行われるエネルギー譲渡形の遷移である。

本質的に消光の問題を引き起こすのはMEとCRである。MEは母材に混入した不純物に依存し、CRの過程はNdとNdの距離に依存し、Nd原子が近接して配置しているときに起こり易く、電気双極子による遷移ではその距離の6乗に依存する。従って、いわゆる濃度消光と呼ばれるものはこの現象が原因となって起こる。ExMの過程は本質的には消光を引き起こすわけではないがその過程が増加するにつれME,CRなどの消光中心に導かれる可能性が増加する。従って、ExMの過程も少ないことが望ましい。ExMの過程もNdとNdの距離に依存し、Nd原子が近接して配置しているときに起こり易く、電気双極子による遷移ではその距離の6乗に依存する。

CRとExMの臨界距離 (Critical range : CRあるいはExMの確率がRDの確率と等しくなる距離) については燐酸系ガラス(LG-750, LG-760)において良く調べられており、それぞれ4Å, 11Å程度と報告されている¹³⁾。

前節で求められたNd-Nd間距離 (3.7[Å]) は燐酸ガラスの研究により与えられたCRの臨界距離 (4[Å]) よりも短い。従って、石英中でクラスタとなったNd₂O₃の中では頻繁にCRの過程が起こっていることが予想され、従って、強い消光を示すものと考えられる。

実際にはNd₂O₃結晶中でのCRの確率と燐酸ガラス中でのCRの確率は異なるであろう。しかし、通常は結晶場の方がガラス場よりも蛍光寿命の値からも遷移確率が高いことがわかる。従って、Nd₂O₃結晶中でのCRの確率は燐酸ガラスのCRの確率と同程度かより強いことが予想される。いずれにせよ燐酸ガラスのCRの臨界距離は良い目安を与えているものと考えられる。

以上の議論で石英中のNdとNdの距離がCRの臨界距離 (4[Å]) を十分に上回っていれば濃度消光は起こらない事が分かった。ではどの程度NdとNdの距離があれば十分なのであろうか。

RDの確率に対するCR及びExMの確率は次のように計算できる。

$$\zeta = \left(\frac{R_{DX}}{R}\right)^6 A_r \quad (3.1)$$

ここで、Rは実際のNdとNdの拡散距離、R_{DX}はXがD(donor)であればExMの臨界距離、XがA(acceptor)であればCRの臨界距離を示す。A_rはRDの遷移確率である。先に示した燐酸ガラスにおいてNdとNdの平均拡散距離がExMの臨界距離程度であったとするとCRの起こる確率はRDの遷移確率に対して(3.1)式より次のような割合になる。

$$\zeta = 0.0023 \cdot A_r \tag{3.2}$$

つまり、それだけの拡散距離があれば純粋にCRの効果により起こる濃度消光の確率はRDに対して0.23[%]となりほとんど無視できる程度の量になることが分かる。従って、我々はExMの臨界距離をその目安とした。そこで、実際にNdQGにおけるExMの臨界距離はどの程度であるのかを見積もることにした。

<基礎実験3>

CR及びExMの臨界距離はFörster-Dexterの理論式により次の様に求められる¹³⁾。

$$R_{DX}^6 = \frac{3c}{8\pi^4 n^2 A_r} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \cdot \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda \tag{3.3}$$

ここで、cは光速、nは媒質の屈折率、 $\sigma_D^{em}(\lambda)$ は誘導放出断面積、 $\sigma_X^{abs}(\lambda)$ は吸収断面積を示す。誘導放出断面積と吸収断面積のスペクトルは第2章で示した蛍光分光装置により測定された。その結果をFig. 3.6に示す。

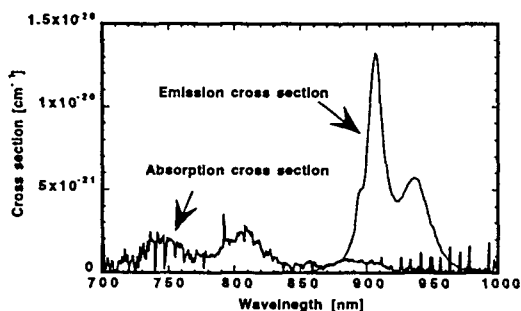


Fig. 3.6 (a) NdQGの $\sigma_D^{em}(\lambda)$ と $\sigma_X^{abs}(\lambda)$

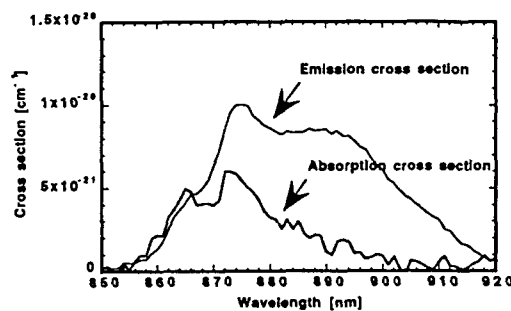


Fig. 3.6 (b) LHG8の $\sigma_D^{em}(\lambda)$ と $\sigma_X^{abs}(\lambda)$

以上の結果から(3.3)式を用いて計算した値は次のようになる。

Table 3.3 NdQG及びLHG8のExMの臨界距離 (RDD)

	NdQG(0.32wt%)	LHG8(0.6wt%)
RDD [Å]	9.3	10.8

以上の結果より、NdQG内でのNdの拡散距離は9.3[Å]以上必要なことが分かる。な

お、比較のため前述の燐酸ガラス (LG-750) と同等のレーザーガラスであるLHG8の測定結果も同時に示す。同様の燐酸ガラスにおいてはほぼ同じ値を示していることが分かる。

§ 3. 3 クラスターの除去

前節において、石英中に存在するNdが濃度消光を起こすことなく発光中心として働くには9.3[Å]という拡散距離が必要なことが分かった。第1章で調べた過去の研究においてはクラスターの除去はAl原子をコドーブすることにより行っていた^{1,14-16)}。しかし、現在までに利用されてきた均一分散の手法は化学的、統計的な反応過程を用いる化学的手法であり、具体的にどの程度均一分散が達成されているのか明らかでないばかりか、大きなクラスターは生じないまでもマイクロなサイズにおけるクラスターは生じている可能性がある。

我々はもっと物理的に拡散距離を得る手法をとる必要がある。つまり、Ndの周辺を他の原子団で囲った状態でNdをドーブすることが出来れば、いっそう濃度消光は減少するはずである。以下において拡散距離拡大を補助する材料について検討する。

3. 3. 1 均一分散補助剤の選択

石英中において活性元素の均一分散を達成するには例えばSol-Gel法でガラスを作る場合、ゲルを作る際に均一分散性を持たせた状態でNdをドーブすることが可能である。周辺を取り囲む物質としては次のものが挙げられる。

Table 3.4 均一分散補助剤 (付録H参照)

名称	Ln ³⁺ の内包例	骨格元素	実用性	応用例	文献
金属クラスター	有	有機・無機	研究段階。入手困難。	触媒	17)
シクロデキストリン	無	有機化合物	希土類の内包例無し。入手容易。	触媒	18)
Ln-C ₆₀	有	炭素	研究段階。入手困難。	研究段階	19)
微結晶	有	無機化合物	例えばYAGなどの結晶。散乱の問題有	特になし	
金属錯体 (キレート)	有	有機化合物	入手、製作容易。	Euキレートレーザー	20)
2金属アルコキシド	有	有機・無機	研究段階。入手・製作困難。	特になし	21-23)
zeolite	有	無機化合物	入手・製作容易。種類豊富。イオン交換利用のため多種の元素内包可。	触媒・GC ² カラム剤等	24-26)

*1 Lnは希土類元素を意味する。 *2 GC (Gas Chromatography)

以上のような物質が活性元素の均一分散に有効であるが、希土類の内包が報告され、実用段階にあり入手が容易なものが望ましい。以上のような制約を満たすものは金属錯体（キレート）とzeoliteのみである。そのうち金属錯体は周辺元素が有機物である事、Sol-Gel法によるガラス製作時のゲル化時において結晶が析出し、焼結の際に周辺の有機物がとんでクラスタとなる可能性があることを考えると残るはzeoliteのみである。従って、zeoliteを均一分散補助剤として選択した。zeoliteを用いた石英ガラスの均一分散法は他に類を見ない新しい手法である。

3.3.2 zeoliteの性質²⁴⁾

zeoliteは沸石としてよく知られた結晶の材料である。その種類は非常に多く、天然鉱物として40種以上、合成ゼオライトとして150種以上ある²⁶⁾。zeoliteは1 μ m程度の粉体であり、その骨格は通常Si, Al, O等により構成されている。SiとAlはテトラポッドの様にOを接ぎ手としてzeolite結晶を構成するが、Al原子は通常3価であるためテトラポッドの様な構造を持つと酸素原子との結合においてマイナスの電荷を周辺に生じる。従って、そのマイナスの電荷の周辺にNa, K等のアルカリ金属やMg, Ca等のアルカリ土類金属が付着する。

それらの付着金属は水溶液中あるいは溶媒中において他の金属イオンと容易に交換する。これがzeoliteの示すイオン交換特性である。これらのイオン交換特性は元素によって優劣が決まっており、付着のしやすいものの順にイオン交換される。希土類は一般にアルカリ金属よりもzeolite中に取り込まれやすい。zeoliteの基本構造が持つSiとAlの数は数十個から二百個程度まで様々であり、その中にAlが分散しているため、イオン交換特性を利用すると活性元素の均一分散に使いそうなことが理解される。zeoliteに関しては付録Iに示す。

zeoliteの種別を選択する際に注意した点は、zeoliteを用いることで石英ガラスとしての特性を落とす事を避ける、つまり、可能な限りアルカリ金属及びアルカリ土類金属の混入をさげ、線膨張係数の増加を防ぐことである。さらに、濃度消光を防ぐために置換されたNdが前述のNdQGにおける臨界距離9.3[Å]程度隔離されている必要がある。

以上の点から、Zeolite Xを均一分散補助剤として利用することを決めた。次節においてZeolite Xの特性について紹介する。

3.3.3 Zeolite Xの特性²⁴⁾

Zeolite Xは同じ合成ゼオライトのA型、Y型と並んで数多くの合成ゼオライトの中でも最も代表的なものの一つである²⁶⁾。1960年に米国のLinde社により合成されて以来、石油精製における接触分解法用触媒としての要請に伴い、Mobil社を中心として数多くのイオン交換された合成ゼオライト（置換型ゼオライト）における触媒活性の研究がなされてきた。従って、これらの合成ゼオライトに関してはイオン交換のデータベースが豊富である。中でも希土類置換型の合成ゼオライトは触媒活性が強いことが知られており、希土類イオン交換に関して数多くの文献、データがある²⁴⁾。

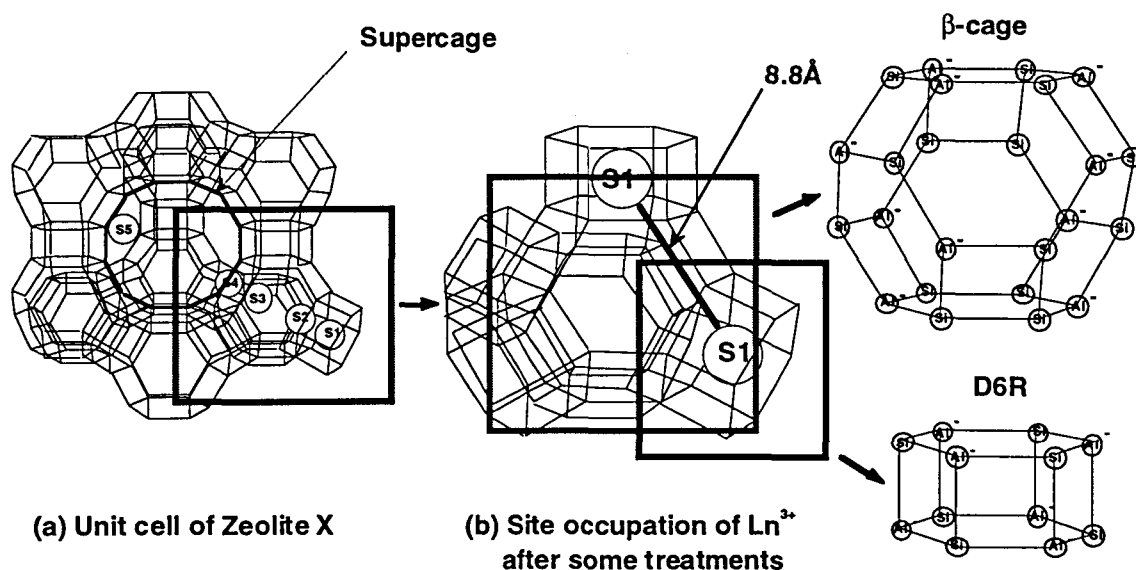


Fig. 3.7 Zeolite Xの基本構造と置換希土類イオンのZeolite X中での隔離距離。

Zeolite Xの基本構造をFig. 3.7に示す。Zeolite Xはさらにβ-cageとdouble 6-rings (D6R)と呼ばれるセグメント構造に分割される。Zeolite X中のβ-cageはD6Rを橋渡しにしてテトラポッドの構造をとる。基本構造中に含まれるβ-cageの数は8個、D6Rにおいては16個である。Zeolite Xの一般的な化学式を次に示す。



従って、基本構造中に合計192個のSiもしくはAlが存在し、それらがFig. 3.7(a)の頂点に位置しており、その頂点同士を酸素原子が結ぶ。Al原子の数の分だけNaが存在し、それぞれS1~S5までのサイトに吸着する。通常はそれに加えて結晶水が付着している。

Zeolite X及びYにおける希土類元素のイオン交換特性はSherryによる研究成果が興味深い²⁷⁾。イオン交換は目的希土類イオンを含んだ水溶液中に合成ゼオライトを混合することにより達成される。通常室温 (25℃)ではZeolite Xにおいては最高で85%、Zeolite Yにおいては69%のイオン交換しか得られない。これは Ln^{3+} のイオン半径が大きいためD6Rの骨格をすり抜けてS1サイトに存在する16個 (基本構造中にD6Rは16個存在するため) の Na^+ イオンと完全に交換できないためである。Y型の置換率が低いのはAl量が56と低いためである。このイオン交換率はイオン交換水溶液の温度の上昇により改善されることが同時に示されており、ゼオライトを混入した1M (1[mol/L]) の $LaCl_3$ 水溶液を13日間100℃に保持するとX型では99%、Y型においても92%の交換率を得るのに成功している²⁷⁾。従って、Zeolite Xを用いることで前述したアルカリ金属の混入はゼオライト中において要求以下に押さえられる。例えば3.0wt%のNdZQGを製作することを考えると石英ガラス内部に残留する Na_2O の量は0.071[mol%]となり、線膨張係数の値は $6.27 \times 10^{-7} [K^{-1}]$ と予想される。(付録J)。

<基礎実験4>

Zeolite Xにおける希土類元素(Nd)の置換率確認の為に次の実験を行った。イオン交換に関しては参考文献21)の第7章を参考にした。

a) 前処理

前処理として、Zeolite Xの中に存在するNaイオンを抜き出す。そのために、次の処理を行う。

- 1) Zeolite 211.21[g]と3Mの NH_4Cl 溶液を1[L]を混合し30分程度攪拌する。その後、Zeoliteのみを濾別する。以上の操作を2~3回繰り返す。

以上の操作により、Zeolite X中に存在する76%の Na^+ が NH_4^+ イオンと交換される事がICP発光分析により調べられた。

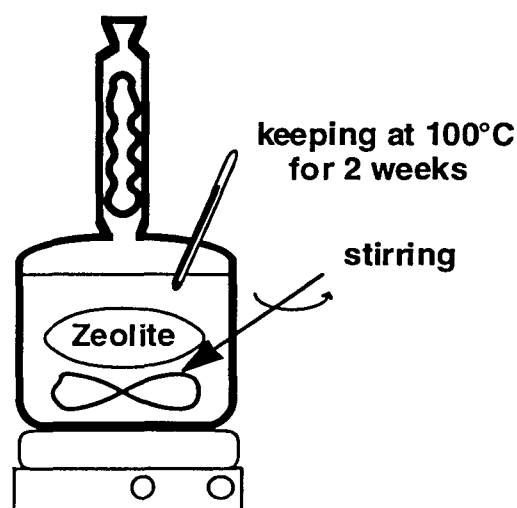


Fig. 3.8 Zeolite Xのイオン交換

b) イオン交換

- 1) 前処理をしたZeolite Xを0.33M NdCl₃水溶液 (NdCl₃·6H₂O(0.33mol) : 119.56[g]) 1[L]投入して攪拌する。
- 2) 前述の混合液を100[°C]に保ち3日間攪拌する。
- 3) 3日間攪拌後、溶液からZeolite Xのみを濾別し、以上の操作を4回繰り返す。

Ndに置換されたZeolite Xは紫色を呈した。以上の操作により最終的にNdとイオン交換されたZeolite X (Nd Zeolite X) の置換率はICP発光分析法により次のように示された。

Table 3.5 Nd Zeolite Xの置換率

	Ndの交換率	残留Na濃度
百分率 [%]	96±3	4±3
個数 [parts]	27.5±0.8	3.4±2.6

以上のようにして得られた希土類イオン置換型ゼオライトはその基本構造中にNd³⁺を27.5個持つ。果たしてこれらの希土類イオンは必要とされる拡散距離9.3[Å]を満たすであろうか。この問題はBenett等の行った研究が解答を与えてくれる^{28,29)}。彼らは希土類イオン置換型ゼオライトの温度を上昇させ、脱水していったときのLn³⁺の挙動を調べ、Ln³⁺は温度が上昇するに伴い、S1サイトつまりD6Rの中心を占有する確率の高くなることを示した。結晶構造のデータ³⁰⁾からD6Rの中心間の距離は8.8[Å]と計算される (Fig.3.7)。ガラス焼結は1000°C以上の温度で行われるため、Zeolite Xの構造が熱により破壊される (1000°C以上) まではその距離を保つ。従って、基本構造中に含まれるLn³⁺の数がD6Rの数 (16個) を下回れば、均一分散が達成される可能性は極めて高い事が予想される。

以上のNd³⁺置換Zeolite Xから余分なNd³⁺を取りのぞくにはRees等の研究を参考にした³⁰⁾。Supercage (S4,S5サイトが存在する最も大きな空隙) と呼ばれるZeolite Yの最も大きなサイトに吸着したLn³⁺は飽和アンモニア水のNH₄⁺とイオン交換により容易に取り除かれ、室温で吸着したLn³⁺はほぼ100%取り除くことが可能である。この時イオン交換されたZeolite Yは室温中でおこなわれ、前述のNd高置換型のものとは異なることに注意する。Zeolite XとZeolite Yはその構造は全く同じもので、Si/Alの比のみが異なる結晶であるから同様の効果が期待できる。さらに、室温ではイオン交換できない部分に100°Cの水溶液でイオン交換を行っており、通常のZeolite Xにおける

NH₄⁺のイオン交換のisotherm曲線より予想される残留Ln³⁺の個数は基本構造中において11個程度であるので²⁴⁾、飽和アンモニア水中においてもNH₄⁺とイオン交換しないようなLn³⁺が存在することが予想される。

<基礎実験5>

高置換率のNd Zeolite X中に存在するNd³⁺を飽和アンモニア水のNH₄⁺とイオン交換する事により一部取り除いた。この操作は一度のみ行った。この時、ICP発光分析法により内部に残留するNdの量を調べたところ、50% (14.4個) に減少していた。この個数であれば、基本構造中にD6Rの存在する16個よりも少ないので、Nd Zeolite Xが高温になり、脱水が進んでもNd³⁺はD6Rのみに存在する確率が高くなる。

以上の議論より、高置換されたNd Zeolite Xを飽和アンモニウム水溶液で処理することで、内部に存在する余分なNd (D6Rの数よりも多いNd) を取り除くことができ、Zeolite基本構造中のD6Rの数よりもNdの数を減少させることができる。この結果、置換されたNdはZeolite X結晶中において温度が上昇し、脱水が進むにつれD6Rのみを占有する確率が高くなることが分かった。

さらに、D6Rに置換されたNdは8.8[Å]隔離され³⁰⁾、濃度消光を起こしにくい距離としたNdQGのExMの臨界距離9.3[Å]と非常に近い距離に存在する事が示された。従って、このNd Zeolite Xを用いることで石英ガラス中のNdの均一分散を得ることが可能になると考えられる。Zeoliteを用いる利点をまとめると次の様になる。

1. ZeoliteはSi,Al,Na,Oからなり、石英マトリクスとよくマッチする²⁴⁾。
2. Zeolite粉体のサイズは1μmであり、コロイダルシリカを用いるSol-Gel法との相性がよい。
3. Zeolite中に含まれるAl原子はNd³⁺の過剰な電荷を緩和する²⁴⁾。

特にZeolite Xを用いる利点は次の様になる。

4. Zeolite X中に含まれるNaはほぼ100%Ndと置換される²⁷⁾。
5. NdはZeolite X中の特別なサイトであるD6Rに選択的に置換することが可能であり、Zeolite中のNdとNdの距離は8.8[Å]隔離される³⁰⁾。
6. Zeolite Xの結晶構造は1000℃以上の熱処理により破壊される²⁴⁾。

§ 3. 4 Nd doped SiO₂ Glass製作

Nd Zeolite Xを用いた均一分散型Nd doped SiO₂(NdZQG)の製作はFig. 3.1のフローチャートに準ずる。Nd Zeolite Xは高置換型のものを飽和アンモニア水溶液にて減数処理したものを用いる。置換の処理は飽和アンモニウム水溶液中にNd特有の紫色が確認されなくなるまで数回行ったものを用いた。この処理の後にも依然Nd Zeolite Xは紫色を呈しており、Zeolite X中にはNdが吸着されている事が分かる。この時のNd Zeolite X内部に存在するZeolite XにおけるNH₄⁺イオンの吸着限界値(=0.62)より、Nd Zeolite X内部に残存するNdの量は11個とした。従って、この値から計算されるNd Zeolite Xに対するシリカを混合すべき比率(重量)はTable 3.6の様になる。

Table 3.6 Nd Zeolite Xの混合比(重量)

目的最終濃度	Nd Zeolite X	シリカ
0.1wt%	1	110.1
0.5wt%	1	21.3
1.0wt%	1	10.1
2.0wt%	1	4.6
3.0wt%	1	2.7

§ 3. 5 Nd doped SiO₂ Glassの評価

できあがったNd doped SiO₂ Glassの評価は次の4点について行った。

- i) 均一分散特性評価
- ii) 分光特性評価
- iii) 熱分散係数評価
- iv) RDA (Critical range for cross relaxation) の推定

以下にそれぞれの測定結果を検証する。

3. 5. 1 均一分散特性評価

均一分散は次の4種類の手法で評価した。

- a) Fast Decay Component of lifetime(FDC)¹⁹⁾
- b) X-ray diffractometry(XRD)
- c) 量子効率
- d) 励起蛍光スペクトルと吸収スペクトル²⁰⁾

FDCはクラスタ化したNdが発する特有の蛍光減衰である¹⁹⁾。従って、FDCの存在が確認されると内部にクラスタが生じていることになる。XRDは§3.1に示したように石英ガラス中に生じるクラスタによる結晶構造を示す。従って、クラスタが存在するとXRDにピークが現れることになる。量子効率は発光体の吸収光子数に対する

発光光子数の比で示され、この効率が高いものほどCross Relaxation (CR)の確率が少なく、石英中において均一に分散されていることが分かる。励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルの形状は内部の消光核 (extinguished center) の存在チェックになる³⁰⁾。

3.5.1.1 Fast Decay Component of lifetime(FDC)¹⁵⁾

FDCの測定はFig 3.9に示す実験系で行った。励起にはNd:YAGの2倍高調波 (2ω : 532nm、10ns) を用いた。励起に不要な基本波と3倍高調波を光路に532nmの干渉フィルタ、赤外吸収 (HA30) を挿入し、さらにプリズムにより532nm除去した。検出器にはPin-photo diode (UDT; PIN-8LC) を使い、オシロスコープ (Tektronix: 2430A) で寿命を測定した。Fig. 3.10にその結果を示す。比較の為、クラスタ化していない蛍光寿命であるSlow Decay Component of lifetime(SDC)も同時に示す。

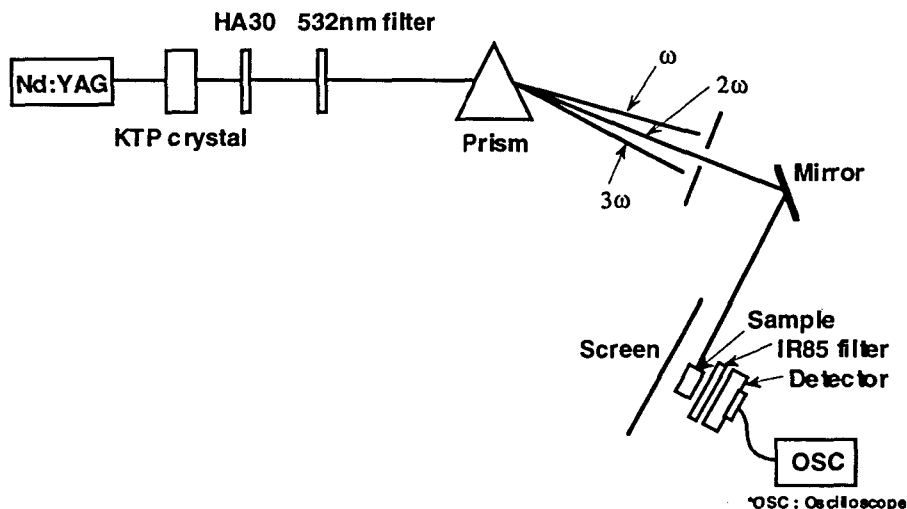


Fig. 3.9 FDCの測定系

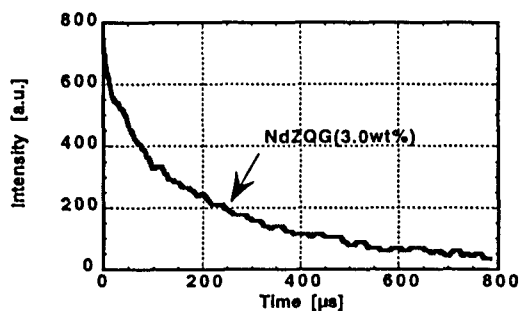


Fig. 3.10 (a) NdZQG(3.0wt%)のSDC

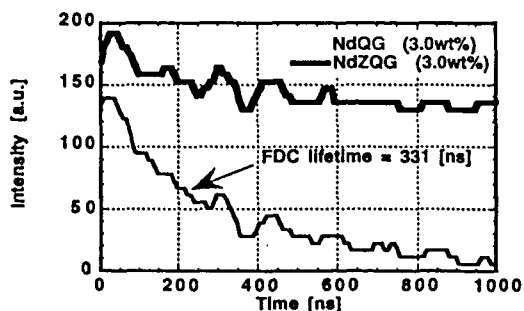


Fig. 3.10 (b) NdQGとNdZQGのFDC

SDCはNdZQG (3.0wt%) においてのみ確認され、308[μ s]であった。FDCはNdQG (3.0wt%) において0.3[μ s]であり、NdZQGにおいては確認されなかった。従って、FDCの結果からはNdZQG内部にクラスタの発生のないことが分かる。Table 3.7に以上をまとめた。

Table 3.7 NdZQGにおけるFDCとSDC

Sample	Lifetime [μ s]	
	FDC	SDC
NdZQG (3.0wt%)	not observed	308
NdQG (3.0wt%)	0.3	not observed

3. 5. 1. 2 X-ray diffractometry(XRD)

次にXRDによりNdZQGの結晶性を評価した。その結果をFig. 3.11に示す。Fig. 3.3に示したNdQGの回折像には明らかに結晶性を示すピークが3[\AA]付近に現れていたがNdZQGの回折像にはハローパターンのみが示されている。従って、クラスタの原因となるNd₂O₃、Zeolite X等の結晶は存在せず、NdZQGは非晶質の状態であることが確認される。

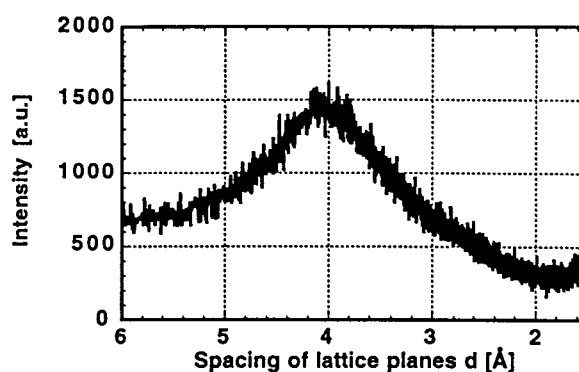


Fig. 3.11 NdZQG(3.0wt%)のX線回折パターン

3. 5. 1. 3 量子効率³³⁾

次に量子効率の測定による均一分散度を評価した。その結果をFig. 3.12に示す。NdQGは1.0wt%になるまでに急速に量子効率が減少していることが分かる。それに引き替え、NdZQGは1.0wt%においてNdQGが0.07であったのに対し、0.5まで上昇している。2.0wt%においても0.3程度の値を示しており、均一分散の効果が現れていることがよく分かる。

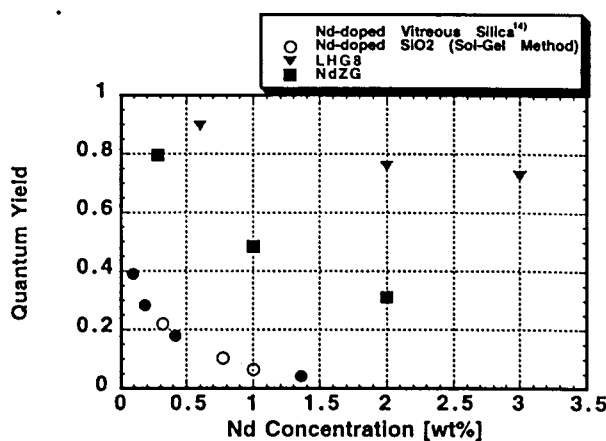


Fig. 3.12 量子効率の測定結果

参考に、現在激光XII号で利用されているレーザーガラスであるLHG8（磷酸ガラス；HOYACo.）の量子効率も同時に示しておいた。

3.5.1.4 励起蛍光スペクトルと吸収スペクトル³²⁾

Arbuzov等によれば、Alのコープ無しNd doped SiO₂においては励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルに不一致が現れる。彼らはこの結果を元に、クラスタの存在が消光を引き起こすものと説明した³²⁾。以下にNdQGとNdZQGにおける励起蛍光スペクトルと吸収スペクトルの差について示そう。

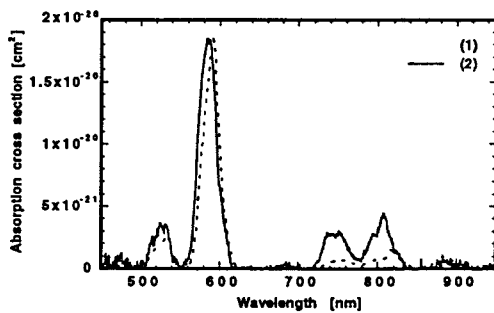


Fig. 3.13 (a) NdQG (0.32wt%), (1) Excitation fluorescence spectrum, (2) Absorption spectrum

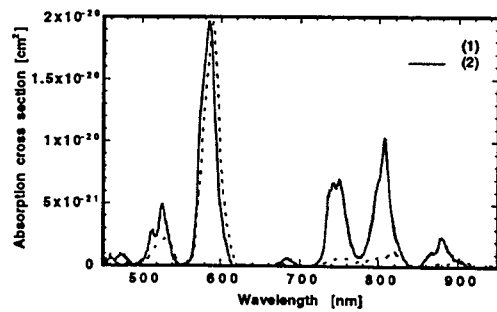


Fig. 3.13 (b) NdQG (0.77wt%), (1) Excitation fluorescence spectrum, (2) Absorption spectrum

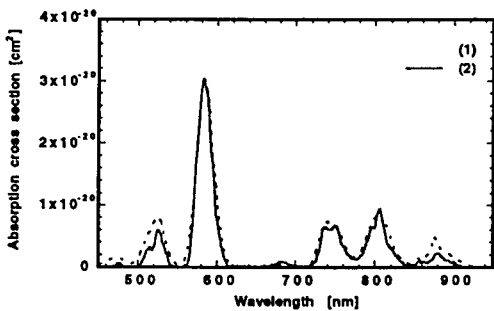


Fig. 3.13 (c) NdZQG (1.0wt%), (1) Excitation fluorescence spectrum, (2) Absorption spectrum

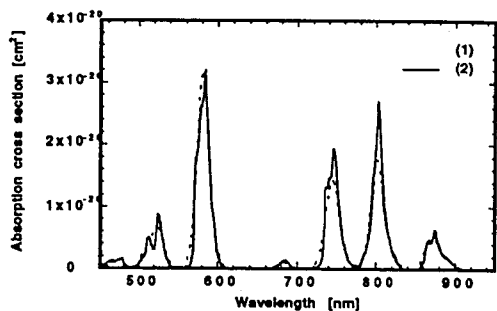


Fig. 3.13 (d) LHG8 (0.6wt%), (1) Excitation fluorescence spectrum, (2) Absorption spectrum

NdQGは濃度が高くなるに従って、750nmと800nmに大きな不一致が生じていることが分かる。NdZQGにおいてはすべてのラインでよく一致していることが分かる。従って、この結果からもクラスタの存在が無いことが分かる。LHG8にも同様に不一致は見られないことを示しておく。以上のような不一致は、吸収はするが発光をしない吸収中心が存在することを示す。

クラスタの存在による非発光中心はJudd-Ofeltの解析による理論値にも現実との不

一致を生じる。以下にその結果を示す。

Table 3.8 LHG8, NdZQG及びNdQGのブランチングレシオ。理論値 (Judd-Ofelt) と蛍光スペクトルから算出した実験値が示されている。Rは F_{32} 、W,X,Y,Zは ${}^4I_{152}$, ${}^4I_{132}$, ${}^4I_{112}$, ${}^4I_{92}$ の準位を示す。

Concentration [wt%]	β'_{R-Z}		β'_{R-Y}		β'_{R-X}		β'_{R-W}		η	
	meas.	cal.	meas.	cal.	meas.	cal.	meas.	cal.	meas.	cal.
LHG8										
0.6	0.362	0.411	0.507	0.486	0.127	0.098	—	0.005	0.896	0.978
2.0	0.322	0.417	0.532	0.482	0.141	0.096	—	0.005	0.760	0.894
3.0	0.286	0.406	0.570	0.492	0.140	0.098	—	0.005	0.728	0.829
NdQG										
0.32	0.556	0.423	0.372	0.479	0.068	0.093	—	0.004	0.220	0.342
0.77	0.546	0.410	0.420	0.488	0.030	0.098	—	0.005	0.103	0.683
1.00	0.531	0.425	0.421	0.477	0.044	0.093	—	0.004	0.064	0.972
NdZQG										
1.00	0.418	0.383	0.473	0.509	0.105	0.104	—	0.004	0.531	0.588

吸収スペクトルを用いたJudd-Ofeltの解析による理論値と蛍光計測による実験値における差は β'_{R-Z} において大きいことが分かる。実測値が理論値よりも小さく濃度が高くなるに従って、減少していることは再吸収の影響と考えられ、LHG8における食い違いは理解される¹³⁾。NdQGにおいては再吸収の影響は濃度とともに現れているが、理論値よりも高いことは説明が付かない。NdZQGにおいてはよく一致している。

Judd-Ofeltの理論値との食い違いは理論値から計算される量子効率の食い違いにも反映される。Judd-Ofeltの理論による量子効率の計算は吸収スペクトルから理論的に与えられる遷移確率と蛍光寿命のかけ算によって与えられる。量子効率に関しては理論値と実測値は若干異なるが、その濃度に対する傾向は一致する。LHG8においては理論値と実測値の濃度に対する減少傾向が一致しているが、

NdQGに対しては実測値が減少傾向を示すのに対し、理論値は増加傾向を示す。

Judd-Ofeltの理論値との食い違いも吸収中心と発光中心が一致しないものが発生していることの間接的な評価となる。

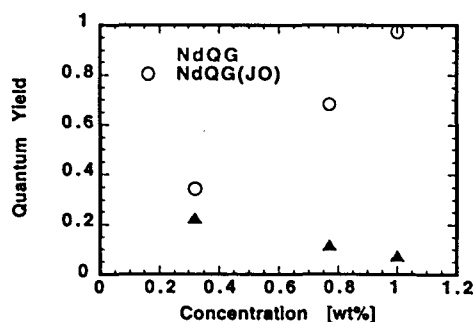


Fig. 3.14 NdQGの量子効率の実測値と理論値の食い違い。

3.5.2 分光特性評価

NdZQGとNdZQGの分光特性をFig. 3.15に、特性をまとめたものをTable 3.9に示す。以上の節で紹介した均一分散特性の改善の他に蛍光分光特性についても次の改善が得られた。

- i) 蛍光のピーク波長が1062nmにシフトした。
- ii) ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{11/2}$ (1 μ m帯) の蛍光の分岐比が増加した。
- iii) 誘導放出断面積が増加した。

i)はNd:YAG (Peak wavelength 1064 [nm]) の増幅媒質としての可能性を示唆している。通常、Ndレーザーの場合、1 μ m帯の光を使う。又、誘導放出断面積は増幅特性に大きく作用するパラメータである。ii),iii)はレーザー媒質としての特性が向上したことを示す。

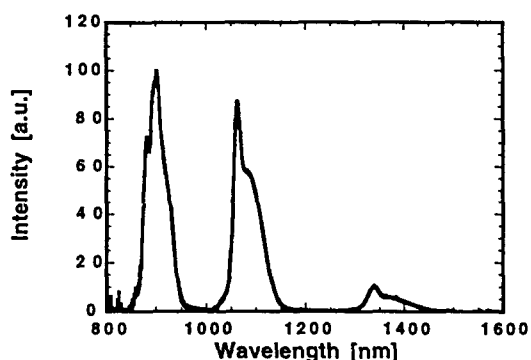


Fig. 3.15 (a) Fluorescence spectrum of NdZQG

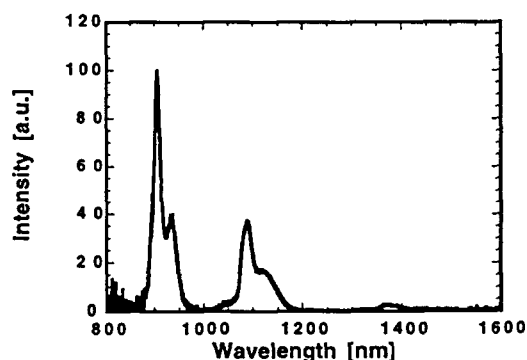


Fig. 3.15 (b) Fluorescence spectrum of NdQG

Table 3.9 Summary of spectroscopic properties for NdZQG, NdQG and LHG8

Properties	NdZQG (1.0wt%)	NdQG (0.32wt%)	LHG8 (0.6wt%)
Peak fluorescence wavelength [nm]	902, 1062, 1336	907, 1088, 1371	887, 1053, 1323
Linewidth [nm] @ 1 μ m	50.5	55.7	26.3
Peak stimulated emission cross section [$\times 10^{-20}$ cm 2]	1.17	0.59	3.7
Lifetime [μ s]	403	485	330
Judd-Ofelt parameter $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ [$\times 10^{-20}$ cm 2]	8.1, 2.8, 3.5	6.2, 1.6, 1.6	4.4, 4.7, 5.4

3.5.3 熱特性評価

前節において、Nd Zeolite Xを用いる事で活性元素である均一分散が得られることが明らかになった。次に、Zeolite Xを用いることで生じる熱特性の変化について考察する。第2章で挙げたように熱特性は熱衝撃係数 R_T と呼ばれる値により評価される。従って、熱特性を評価は(2.8)式により行われ、線膨張係数、熱伝導率、ポアソン比、ヤング率、せん断応力がパラメータとなっている。ポアソン比、ヤング率はガラスの組成が変化しても大きく変化しないことが分かっており^{34,35}、せん断応力はガラスの物性値の他に研磨などの処理状態にも依存するため、これらはここでは特に考察しない。

3.5.3.1 線膨張係数

付録Jに示したように、Zeolite Xを用いたときのNaの混入量に対する線膨張係数の変化はYAGの持つ熱衝撃係数を基準としたときにその基準を満たしている。Alの混入による線膨張係数の変化はArai等により調べられており、Nd₂O₃ (0.29mol%)、Al₂O₃ (2.9mol%)の石英ガラスの線膨張係数の値は960[°C]において 7×10^{-7} [K⁻¹]であり、純粋石英ガラスの値が1150[°C]において 5×10^{-7} [K⁻¹]である¹⁹。また、Demskaya等もAlの混入による線膨張係数の増加はNd₂O₃ (1.0mol%)-Al₂O₃ (4.0mol%)-SiO₂系において 11×10^{-7} [K⁻¹]であると報告されている³⁰。従って、Zeolite Xを用いることに対する線膨張係数に関する問題は無いものと考えられる。

3.5.3.2 熱拡散率³⁷⁾

熱拡散率を第2章で紹介したようなレーザーフラッシュ法で求めた。Fig. 3.16にその結果を示す。NdZQGにおいて濃度の増加に伴って若干の熱伝導率の減少が見られるが、リファレンスに用いたゾルゲル石英ガラスとほぼ同程度の値を示していることが分かり、Zeolite X混入による熱強度の低下は濃度1.0wt%において15%程度であることが分かる。

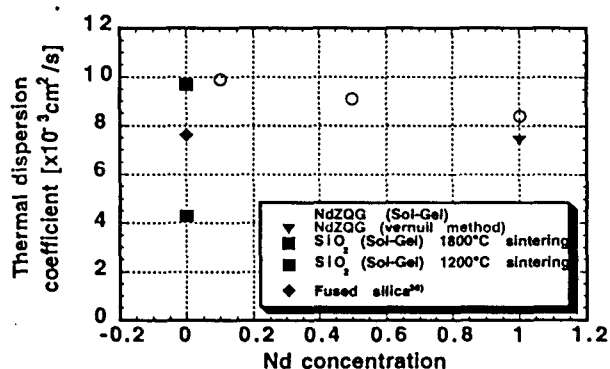


Fig. 3.16 熱伝導係数の測定

3.5.4 RDA (Critical range for cross relaxation) の推定

§3.2において濃度消光はNd-Ndの距離が接近することにより起き、この消光の過程はCross Relaxation (CR) と呼ばれる緩和過程であることを示した。この緩和過程の度合いを示すパラメータとしてRDAが存在することを示した。RDAの値がどの程度であるのかを知ることはZeolite Xにより与えた8.8[Å]値が有効であるのかを判断する手段になる。しかし、 ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の遷移は非常に弱く、通常の蛍光分光装置では測定できない。従って、この節においてはRDAの値を推定することを行う。

RDAの推定次の手順で行った。

- i) NdZQGの蛍光スペクトルにより、 ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$ の準位をフィテイングによりStark-levelに分離する³⁸⁾。
- ii) ${}^4I_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の示す吸収スペクトルより、 ${}^4I_{15/2}$ におけるStark-levelを求める。
- iii) ${}^4F_{3/2}$ から ${}^4I_{15/2}$ に遷移する各Stark-level間の遷移確率は等しいと仮定し、 ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の遷移におけるスペクトル形状を予測し、積分値が1となるように規格化したスペクトルを求める。($g_D^{em}(\lambda)$)
- iv) ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の遷移強度はJudd-Ofeltの解析により与え、誘導放出断面積と次式により結んだ。(各パラメータは2.2.2を参照。)

$$A = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{l=2,4,6} \Omega_l \left\| \langle (S, L) J \| U^{(l)} \| (S', L') J' \rangle \right\|_{F_{3/2} \rightarrow I_{15/2}}^2 \quad (3.5)$$

$$\sigma_D^{em}(\lambda) = \frac{\lambda_p^2}{8\pi n^2} A \cdot g_D^{em}(\lambda) \quad (3.6)$$

- v) 最後に(3.3)を用いて ${}^4I_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の吸収スペクトル $\sigma_A^{abs}(\lambda)$ と ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の誘導放出断面積 $\sigma_D^{em}(\lambda)$ の重畳部分の積分値からRDAの値を推定する。

なお、ガラス中における各Stark-levelの広がりにはガウス分布であると仮定し、Stark-level間の遷移で与えられる線幅は上準位と下準位のStark-levelの広がりとの合成積で与えられるものとする。又、その他の分布(ボルツマン分布など)は無視した。フィテイングはGauss-Newton法を用いた³⁹⁾。

以上のフィテイングにより計算されたNdZQGとLHG8のStark-levelの準位図を巻末の付録Kに示す。

計算されたStark-levelをもとに、 ${}^4I_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の吸収スペクトル $\sigma_A^{abs}(\lambda)$ と ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ の誘導放出断面 $\sigma_D^{em}(\lambda)$ のスペクトルの重なりを示したものをFig. 3.17に示す。

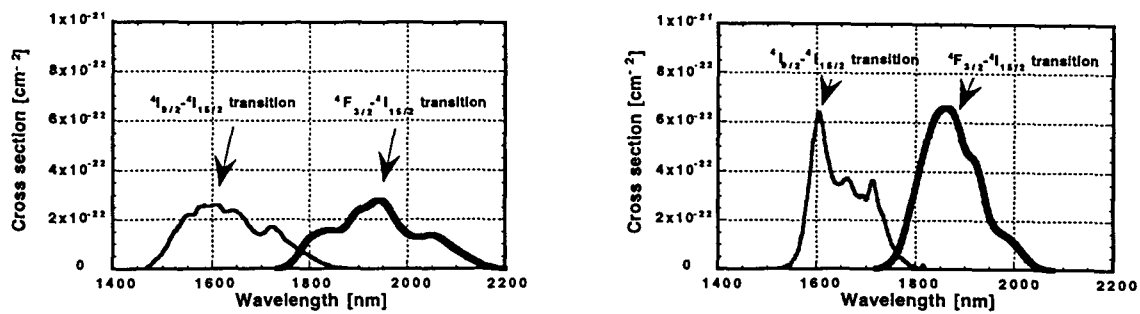


Fig.3.17(a) Overlap of $\sigma_A^{ab}(\lambda)$ and $\sigma_D^{em}(\lambda)$ for NdZQG Fig.3.17(b) Overlap of $\sigma_A^{ab}(\lambda)$ and $\sigma_D^{em}(\lambda)$ for LHG8

式(3.3)を用い、Fig. 3.17に示す $\sigma_A^{ab}(\lambda)$ と $\sigma_D^{em}(\lambda)$ の重畳部分の積分からRDAを求めたものをTable 3. 10に示す。

Table 3. 10 Critical ranges on NdZQG, NdQG, and LHG8, a) Ref. 13)

	NdZQG	NdQG	LHG8	LG-750 ^{b)}
R_{DA} [Å]	3.2	----	2.9	4.1
R_{DD} [Å]	9.4	9.3	10.8	11.1

以上の計算から得られたRDA値はCaird等により示された燐酸ガラスに対する値(表中a)) よりも小さい。これは、仮定において ${}^4F_{3/2}$ から ${}^4I_{15/2}$ に遷移する各Stark-level間の遷移確率は等しいとしたことと、Stark-levelの分布をガウス分布のみで与えられるとしたことによるものと考えられる。しかし、以上の計算はRDAの推定としては良い近似を与えているものと考えられる。石英中におけるRDAの値を $3.2[\text{Å}]$ とするとZeolite Xにより与えられる拡散距離 $8.8[\text{Å}]$ に隔離されたNd同士においてCRの起こる確率は(3.1)より

$$\zeta = 0.0023 \cdot A_r \quad (3.7)$$

となり、CRの確率はRadiative Decayの確率の0.23%となり、 $8.8[\text{Å}]$ という距離が石英中におけるNd-Ndの均一分散に十分効果のあることがわかる。ただし、Excitation Migration (ExM) はRDDが $9.4[\text{Å}]$ であることからRadiative Decayの確率とほぼ同程度の確率で起こることがわかる。従って、ExMを介在した消光は存在し、マルチフォノン緩和と相まって、量子効率が決定される。

§ 3. 6 結論

本章では石英中における活性元素の均一分散技術について述べた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Ndドーピングゾルゲル石英中に生じるクラスタはNd₂O₃の結晶であり、クラスタ内部に存在するNd-Ndの距離は3.7[Å]であることが分かった。
- (2) 濃度消光を起こす原因はNd同士の相互作用によるCross Relaxation (CR) によるものであることが示され、Excitation Migration程度の距離を得ることが出来ればCRの確率がRadiative Decay (RD) に対して0.23[%]程度となることが示され、十分な隔離距離を与えるものと考えられる。
- (3) 拡散補助剤としてZeolite Xを選択することでZeolite X中でのNd元素間の隔離距離を8.8[Å]とすることが出来、ガラス中における活性元素の均一分散を得ることが分かった。これらはZeolite Xの次の性質による。
 1. ZeoliteはSi, Al, Na, Oからなり、石英マトリクスとよくマッチする。
 2. Zeolite粉体のサイズは1μmであり、コロイダルシリカを用いるSol-Gel法との相性がよい。
 3. Zeolite中に含まれるAl原子はNd³⁺の過剰な電荷を緩和する。
 4. Zeolite X中に含まれるNaの92~97%はNdと置換される。
 5. NdはZeolite X中の特別なサイトであるD6Rに選択的に置換することが可能であり、Zeolite中のNdとNdの隔離距離は8.8[Å]である。
 6. Zeolite Xの結晶構造は1000℃以上の熱処理により破壊できる。
- (4) 均一分散特性の評価はFDC、XRD、量子効率、励起蛍光スペクトル及び吸収スペクトルで行った。いずれもNdZQG内部にクラスタの存在を示すデータは確認されず、良好な均一分散特性が得られていることが分かった。特に量子効率においては濃度1.0wt%において7%(NdQG)から50%(NdZQG)まで増加した。これは、ロシアのグループ (0.45wt% : η=0.6、Galant等)、アメリカのグループ (0.5wt% : η=0.55、Thomas等) の示した値よりも優れた値であり、現在のところトップデータである。Zeolite Xを用いた手法が他の手法に比べ均一分散に効果があることを表している。
- (5) NdZQGの分光特性は0.9μm帯の蛍光に比べ1.1μm帯の蛍光が増加しており、NdQGよりも改善が得られた。Nd:YAGレーザー光の増幅媒質としての利用が期待される。

(6) Zeolite Xの利用において、最終石英材料の線膨張係数、熱伝導率の値には大きな変化が無いことが分かり、熱耐力は純粋石英の85%以上の値が保持できる。

(7) 蛍光スペクトルのフィテイングより求めたNdZQGのCross Relaxation (CR) の臨界距離 R_{DA} 値 (= 3.2[Å]) は良い近似を与え、Zeolite Xにより拡散されるNd間距離8.8[Å]により、CRの確率は放射寿命に対して0.23[%]に押さえられることが示された。

以上、石英中における活性元素Ndの均一分散はZeolite Xの利用により達成されることを示すことができた。

参考文献

- 1) E. I. Galant et al., JETP Lett. 18 (1973) 372.
- 2) 岩崎 博他訳 " X線結晶学の基礎" (丸善、1973年) p562.
- 3) JCPDS x-ray diffractometry data; Si: 5-565, 17-901, 27-1402, 35-1158.
- 4) JCPDS x-ray diffractometry data; SiO₂: 11-252, 12-708, 13-26, 14-654, 15-26, 16-380, 18-1169, 18-1170, 27-605, 31-1233, 31-1234, 32-993, 32-994, 33-1161, 34-717, 34-1382, 35-63, 38-197, 38-360, 38-651, 39-1425, 42-391, 42-1401, 43-596, 43-745, 43-784.
- 5) JCPDS x-ray diffractometry data; Si_xO_y: 30-1127, 42-5, 42-22.
- 6) JCPDS x-ray diffractometry data; Nd: 7-90.
- 7) JCPDS x-ray diffractometry data; Nd₂O₃: 21-597, 28-671, 40-1280, 40-1282, 40-1283, 41-1089, 43-1023.
- 8) JCPDS x-ray diffractometry data; Nd_xO_y: 33-937.
- 9) JCPDS x-ray diffractometry data; Nd_xSi_y: 6-499, 19-824, 31-883.
- 10) JCPDS x-ray diffractometry data; Nd_xSi_yO_z: 22-1177, 23-1264, 26-1276, 30-860, 33-940.
- 11) J. D. Lee著 (菅野 等他訳) " 無機化学" (東京化学同人、1982年) p413.
- 12) J. X. Boucherle and J. Schweizer, Acta Cryst., B31 (1975) 2745.
- 13) J. A. Caird et al. J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) 1391.
- 14) E. I. Galant et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. 2 (1976) 429.
- 15) K. Arai et al., J. Appl. Phys. 59 (1986) 3430.

- 16) I. M. Thomas et al., J. Non-Cryst. Solids, **151** (1992) 183.
- 17) 山崎 博史他編 ” 金属クラスターの化学” (学会出版センター、1986年) .
- 18) 小宮山 真他著訳 ” シクロデキストリンの化学” (学会出版センター、1987年).
- 19) 「化学」編集部編 ” C₆₀・フラーレンの化学” (化学同人、1993年) .
- 20) レーザー学会編 ” レーザーハンドブック” (オーム社、1982年) p253.
- 21) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, **121** (1990) 273.
- 22) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, **135** (1991) 198.
- 23) R. C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids, **100** (1988) 1.
- 24) Zeolite Molecular Sieves, edited by Donald W. Breck,
(Robert E. KRIEGER PUBLISHING COMPANY MALABAR FLORIDA, 1984).
- 25) 原 伸宣他著 ” ゼオライト-基礎と応用-” (講談社サイエンティフィク、1975年).
- 26) 富永 博夫編 ” ゼオライトの科学と応用” (講談社サイエンティフィク、1993年).
- 27) H. S. Sherry, J. Coll. Interface Sci., **28** (1968) 288.
- 28) J. M. Bennett et al., Mat. Res. Bull., **3** (1968) 865.
- 29) J. M. Bennett et al., Mat. Res. Bull., **4** (1969) 77.
- 30) "Crystal Structures volume 4", 2nd edition, R. W. G. Wyckoff, Interscience Publishers
(a division of John Wiley & Sons), Chapter XIID, p407.
- 31) L. V. C. Rees et al., Zeolites, **6** (1986) 201.
- 32) V. I. Arbuzov et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **3** (1977) 226.
- 33) 藤本 靖、中塚 正大、” 積分球とサーモパイルを併用した発光体の量子効率
測定の新手法”、レーザー研究 (投稿中) .
- 34) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical
properties vol.1, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 35) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical
properties vol.2, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 36) É. L. Demskaya et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. **9** (1984) 386.
- 37) 難波 進他、応用物理、**36** (1967) 661.
- 38) ” 理科年表” 東京天文台編集 丸善株式会社.
- 39) W. F. Hagen, "Broad-band energy extraction", Laser Program Annual Report **83**,
Lawrence Livermore National Laboratory, **6-50** (1983).
- 40) 南 茂雄編著 ” 科学計測のための波形データ処理” (CQ出版社、1986年) .

第4章 ゾルゲル石英ガラス材料の光学特性の改善

石英ガラスは半導体産業を始め通信産業などで、今ではなくてはならないガラス媒質である。従って、ガラスの製作法に関しては様々な手法が考案されており、純度（不純物の混入がppmオーダー）、製品の質（無発泡の製品、屈折率の歪み 10^{-6} のオーダー）ともに、非常に高品質のものが作られている（付録L）。しかし、不純物ドーピング石英ガラスについては今の所レーザーガラスを目的とした開発以外はあまり見られない。

3章までで示した均一分散の手法は活性元素を石英ガラス中に分散させるのに非常に効果のある方法であるが、ゼオライトが粉末であることを考えると、大型化をめざすときにベルヌイ法やVAD法などと併用して何らかの形でSol-Gel法を利用しなければならないと考えられる。

実験室レベルでのガラス製作の簡便性とゼオライトとの相性が良いことが本研究においてSol-Gel法を採用した大きなポイントであるが、以上のことを考えるとSol-Gel法により製作されたサンプルの質の向上は重要な問題となる。

Sol-Gel法におけるバルク材料製作上の問題は、第一に乾燥時における亀裂と破壊である。現在までに、乾燥時における亀裂と破壊を防ぐために種々の方法が研究され報告されている。本研究ではその手法の理解と、Nd doped SiO₂を製作する上で最も有利な方法を決定することが必要である。第二は、焼結時における発泡現象である。Sol-Gel法は水溶液を出発点とするため雰囲気制御、溶液の調整などにより-OH基などの発泡成分の混入に注意を払う必要がある。第三に、-OH基の混入による蛍光の消光も問題となる。

この章では、乾燥時の亀裂と破壊、発泡の抑制、-OH基の混入による蛍光の消光の防止のために最適な条件を決めることを目的とする。乾燥時の亀裂と破壊に関してはコロイダルシリカを用いる手法が適切である。また、発泡抑制に関してはバインダーと呼ばれるいわばコロイダルシリカ接着剤合成時のpH値や、合成時間が大きく作用する。

§ 4. 1 バルクゲル体の亀裂の抑制

Sol-Gel法によるバルクゲル体を作る上で、亀裂の発生は非常に大きな問題である。その主な原因は乾燥時に生じる細孔中の溶液の表面張力による毛管力のためであるとされている。毛管力をの大きさ ΔP は次のように表される¹⁾。

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (4.1)$$

Table 4.1 液体の表面張力と沸点

ここで、 r は毛管の半径、 γ は表面張力、 θ は濡れ角である。Table 4.1 にシリカゲル体の合成のための出発溶液に加えらるる液体の表面張力と沸点を示す。

液体	化学式	表面張力 γ [dyn/cm]	沸点[°C]
DMF	(CH ₃) ₂ NCHO	36.8	153
フォルムアミド	NH ₂ CHO	58.2	210
メタノール	CH ₃ OH	22.6	65
水	H ₂ O	72.8	100

亀裂のないバルクゲル体を作るには条件は次の8つが考えられる¹⁾。

- i) 連続細孔を大きくする。
- ii) 乾燥中に細孔が小さくなるのを防ぐ。
- iii) 超臨界条件下で乾燥する。
- iv) 凍結乾燥する。
- v) 乾燥の後期に溶液の表面張力が小さくなるように溶媒を選ぶ。
- vi) 細孔表面を非親水化する。
- vii) 乾燥の途中で溶媒を非水溶液にする。
- viii) ゲルのシロキサン骨格を強化する。

以上の基礎条件を達成し、大型のバルクゲル体を作るために以下の6種の方法が考案されている。

- i) 超臨界条件でのオートクレーブ乾燥²⁾

湿潤ゲル体をオートクレーブに入れて乾燥する。臨界条件下では液体と気体の区別はなく、従って溶媒は細孔中で表面張力を示さない。この方法により作られた乾燥ゲルはゲル中の細孔が大きさを保ったまま残ることが知られている。

- ii) シリカエアロゾルの原料としての利用³⁾

微粉のシリカを出発原料とする。フェームドシリカは100~400[Å]程度の寸法である。一度ゲル化したものを粉碎し、再びゲル化する。この様にして製作されたガラスは焼結時の収縮が少ない。この方法で作られたバルクガラスは-OH基の混入を1ppm以下にできる。

- iii) テトラアルコキシシランとシリカ微粒子混合物のゲル化⁴⁾

テトラアルコキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)を加水分解・重合によってSiO₂ゲル微粒子を作成し、これをSiO₂に換算して50%程度の未反応のテトラアルコキシシランを加えたけん濁液を出発溶液とする。

iv) 加水分解・重合条件の調節⁹⁾

テトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)と水とメタノールから出発する。温度を上げ、60~70℃で加水分解・重合を進めることで細孔を大きくする。

v) 乾燥制御材(DCCA)の使用⁹⁾

フォルムアミド(NH_2CHO)やジメチルフォルムアミド($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)の様な乾燥制御材で溶媒の一部を置換した金属アルコキシド溶液を使用する。DCCA使用時の細孔径100~200Å、DCCAを加えないときは数十Å以下である。

vi) 高塩酸濃度の出発溶液の使用⁷⁾

塩酸の濃度を高くすると亀裂の少ないサンプルの製作が可能

$$\frac{[\text{HCl}]}{[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]} = 0.4 \rightarrow \text{ParticleSize} \sim 5\mu\text{m},; \text{PoreSize} = 5 \sim 10\mu\text{m} \quad (4.2)$$

以上様々な手法があるが、最も簡単で大型のものが出来ているのはコロイダルシリカを用いた手法である⁴⁾。また、ゼオライトを使用する手法とも相性がよい。従って、コロイダルシリカを用いた手法を用いることとした。

§ 4. 2 発泡の抑制

Sol-Gel法を用いた場合に生じる発泡現象は出発溶液に含まれる揮発成分が主原因になることが報告されている⁸⁾。この成分は主にTEOSが加水分解するときに生じるシラノール基 (Si-OH)、触媒に含まれる塩酸、塩素雰囲気中での焼結による (Si-Cl) によるものとされている。従って、このシラノール基、塩素の量を減らすことができれば発泡は抑制されることが結論される。

Fig. 3.1に示したようなコロイダルシリカを用いたSol-Gel法による発泡の原因は次のように考えられる。

- i) コロイダルシリカ表面に付着した-OH基のボンドが高温で離れる際に、泡の原因となる場合。コロイド粒子の比表面積がパラメーターとなる。
- ii) バインダーとして用いた加水分解済みの溶液がゲル化したときに内包する-OH基が原因となる場合。バインダーを作る際のpH値がパラメーターとなる。
- iii) 熟成を十分行わずに主要な乾燥過程に入った場合。急激に乾燥温度を上げると揮発成分がゲル内部で膨張する可能性がある。
- iv) ゲル化時に取り込んでしまった比較的大きな泡が原因となる場合。アンモニアを加える前に十分長い時間静置する。
- v) ゲル化時に加えたアンモニア水の量 (Gelationのスピード)。急激な-OH基の

増加に伴って未反応の-OHボン드가大量に発生する。

vi) 焼結の温度履歴と雰囲気制御。-OH基の抜けるような温度履歴と雰囲気で行う。

iii)とiv)はゲル化時の機械的な発泡生成原因であるから、取り除くことは可能である。v)に関してはToki等⁴⁾に従って、ゲル化の時間が10~30分程度となるようにした。従って、以下の考察はコロイダルシリカの粒子の比表面積、バインダーのpH値と攪拌時間、焼結の温度履歴と雰囲気制御について示す。

4.2.1 コロイダルシリカ粒子の比表面積とシラノール基の量

比表面積は粒子表面にシラノール基が付着可能な質量あたりの面積を与えてくれる。この量が多いほどシラノール基の付着の度合いが多い事が予想される。測定結果をTable 4.2に示す。

Table 4.2 コロイダルシリカ粒子の比表面積と粒子径

	CS	OX50	380
比表面積 [m ² /g]	164	45.6(50)	357(380)
SEM観察粒子径 [μm]	0.1~0.5	>0.05	>0.05
SEM像より予想される比表面積 [m ² /g]	5~27	>50	>50

CSはアンモニア触媒により液相で合成したコロイダルシリカ粒子、OX50(Degussa), 380は気相反応により得られるコロイダルシリカ粒子である。OX50,380はその仕様値とほぼ一致した結果を示した。CSはSEM像より予想される比表面積の値の6~32倍を示している。

比表面積から予想されるCSの粒子径は16nm程度であり、SEMにより観測された粒子径よりも明らかに小さいことが分かる。これはアンモニア触媒により液相で合成したコロイダルシリカ粒子は最初1次粒子として16nm程度の大きさに成長した後、2次粒子として0.1~0.5 μm程

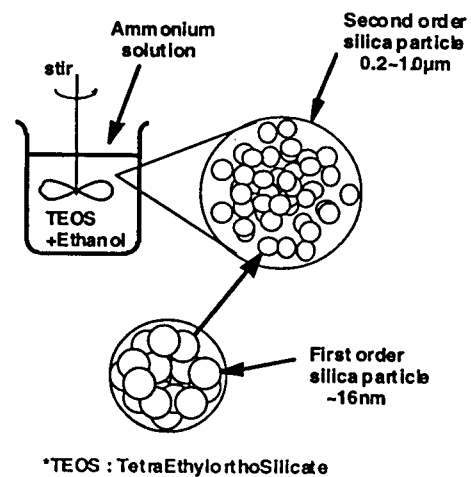


Fig. 4.1 液相中でのColloidal Silicaの生成

0.1~0.5μm程度まで成長するためと考えられる。ゾルゲル体の骨格が1次粒子と2次粒子からなる事実は良く知られている⁵⁾。

粒子表面に付着する-OH基の量は赤外吸収スペクトル測定により調べることが可能

で、その結果をFig. 4.2に示す。

850~1000[cm⁻¹]にのピークはシラノール基 (Si-OH) に起因するもので、気相中で作られた粒子のシラノール基の量は液相中で作られたものよりも少ないことが分かる。また、比表面積の最も大きかった380のシラノール基による吸収より、CSの示すシラノール基の吸収量が多いことからCSは粒

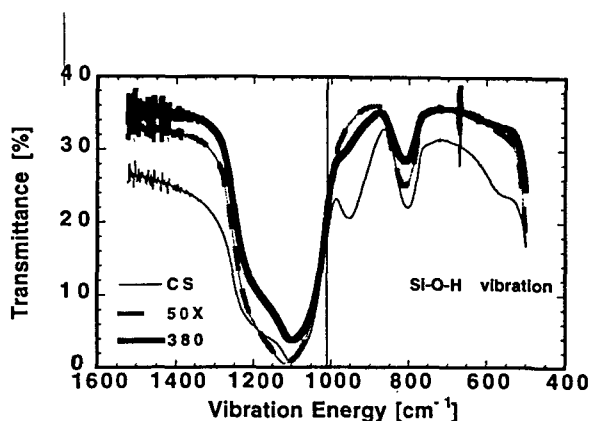


Fig. 4.2 コロイダルシリカ粒子の赤外分光スペクトル

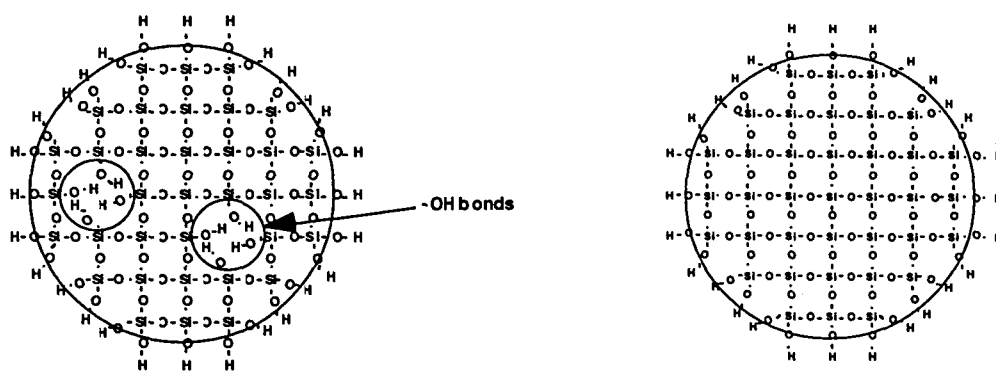


Fig. 4.3 (a) 液相合成コロイダルシリカ粒子

Fig. 4.3 (b) 気相合成コロイダルシリカ粒子

子の表面だけではなく、その内部にもシラノール基を含むものと考えられる。

従って、液相合成の粒子と気相合成の粒子の構造は次のように予想され、気相合成のコロイダルシリカを用いる方が発泡は少ないものと考えられる。

但し、気相合成されたコロイダルシリカ粒子は不純物の量が液相合成のものよりも多く、しかもその不純物量の混合比も製造ロットによって異なる⁹⁾。従って、高純度の媒質を要求する場合は液相合成のものが適切である。この場合は、以上の考察で示したように比表面積が小さく（粒子径の大きい）内部にシラノール基を含まないようなコロイダルシリカを合成する必要がある。これは柴田ら⁸⁾によって報告されており、溶液比 (Si(OC₂H₅)₄ : H₂O = 1 : 4) の溶液を密閉し、約70℃で1~2週間保持し、加水分解反応を促進させ、微粒子の発生と成長を行った。このようにして得られた液相合成コロイダルシリカ粒子は比表面積が小さく、発泡が少ないことが知られている。

4.2.2 加水分解反応

コロイダルシリカをガラス合成に用いる方法ではバインダーと呼ばれる、コロイダルシリカ粒子を結びつける接着剤のようなものが必要となる。バインダーはシリコンアルコキシド (TEOS) を塩酸にて加水分解することで得られる。

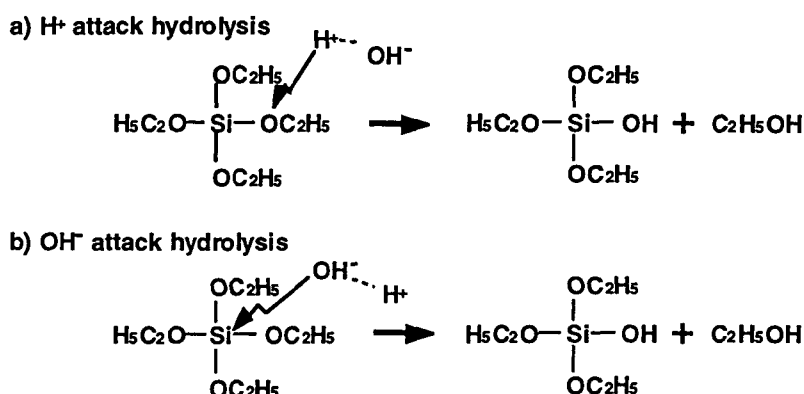


Fig. 4.4 (a)酸性水溶液、(b)塩基性水溶液による加水分解

バインダーの最適化を考える前にTEOSの加水分解反応について考えてみる。Fig. 4.4に触媒の酸塩基の違いによる加水分解反応の違いを示す。塩酸の触媒の場合、 H^+ のOに対する親電子反応によってTEOSの酸素原子に対する攻撃からエチル基は遊離し、その部分にシラノール基が現れる⁹⁾。この反応により水分子が1個使われその反応が進むにつれ、溶液中の水分子の量は徐々に減っていく。従って、加水分解が最後まで進み、Siの4つの結合がすべてシラノール基になるようなことは少ない。

塩基性水溶液中では、 OH^- のSi原子に対する攻撃により加水分解を受け、 OH^- が $Si(OR)_4$ のSiと結合しORが (OR^-) として遊離する親核機構によって起こる⁹⁾とされている。塩基性水溶液の OH^- の親核機構による反応は周辺のORがSiへの OH^- の接近を妨げるため、最初の1回すなわち $Si(OR)_4$ を $Si(OH)(OR)_3$ に変える反応は起こりにくいとその後の反応は比較的速やかに行われ、 $Si(OH)_4$ を生じる。しかし、未反応の $Si(OR)_4$ も存在する¹⁰⁾。コロイダルシリカが塩基性水溶液により生成するのはこのためである。

さて、加水分解により得られた前駆体は、縮重合の過程により構造的結びつきを大きくしていく。それを以下に示す。

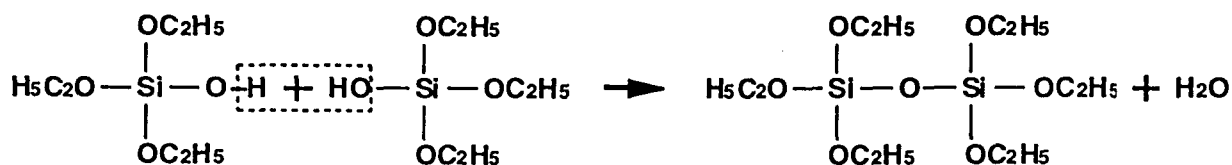


Fig. 4.5 シラノール基の縮重合の過程

4.2.3 バインダーの最適化

コロイダルシリカを固めるバインダーは酸性水溶液による加水分解で得られた前駆体を用いる。それらの前駆体はアンモニアの添加により溶液のpH値を増加させると縮重合は進み、やがてゲル体となる。

前駆体の加水分解に関しては非常におもしろい論文がある。L. W. Kelts等¹²⁾は¹H, ²⁹SiによるNMRを用い、縮重合の度合いを時間的に追いかけた。この測定により、時間がたつにつれ高次のSi-O-Siが発生することが示されている。従って、バインダーの加水分解を長い時間行えば高次のSi-O-Si結合が発生し、必然的にシラノール基の存在も減少することが予想される。

同時にpH値に関してもそのSi-O-Siのボンドの度合いを求めており、pH値が低くなるに従って、珪素の一量体（Siの回りのSiの数が1）は経過時間に対し減少しにくくなっている。つまり、高次の状態には移行しにくくなっていることが分かる。これはすぐ後で説明するがpH=2近辺にSi(OR)₄の等電点が存在するためである。しかし、時間がたつにつれて四量体の数はpH値の低い方が増加してくる。これはpHの低いものは等電点に長時間存在するために、縮重合が起こらない代わりにエチル基をシラノール基に変える反応が頻繁に起こるため、Si(OR)₄の数が増え、その後の縮重合がpH値の高いものに比べスムーズに起こるためと考えられる。

以上の議論で分かる通りpH値のコントロールにより、四量体の数を制御できるので、発泡の原因となる内部に存在する-OH基の量の抑制が可能になると考えられる。

Fig. 4.6¹²⁾に縮重合と加水分解率のpH依存性を示す。加水分解は前述したようにH⁺もしくはOH⁻の量に関係するからpH=7を基点として増加・減少どちらの方向に対してもその度合いは増加する。しかし、縮重合は等電点が存在し、pH=2付近が縮重合の最低点となる。NMR計測の結果で、初期にpH値が低いほど一量体の量が多

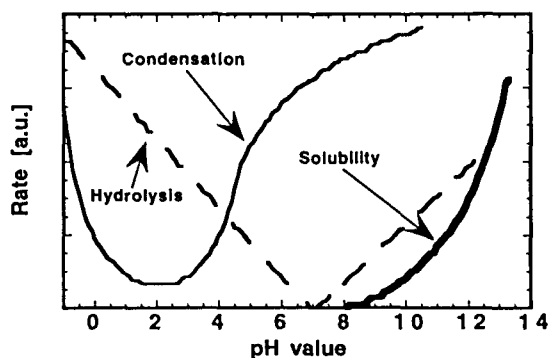


Fig. 4.6¹²⁾ 加水分解と縮重合、溶解度のpH値依存性

いのは、加水分解は速い速度で起こり易いが、等電点に近く縮重合が進みにくいいため、混合初期においては三量体、四量体の発生が少ない¹³⁾。

以上のことから次の様なpHコントロールを行うことで、四量体の多い発泡の少な

いバインダーが合成されるものと考えられる。

先ず、pH値を等電点程度に下げることによって加水分解を増加させ、なおかつ縮重合反応は押さえる。これにより、高次のシラノール基を持つ加水分解されたシリコンモノマーの量の形成を行う。次に、高次のシラノール基を持つモノマーが十分に成長した水溶液のpH値を徐々に増加させることで縮重合を徐々に進ませ、三、四量体の多い高次のSi-OSiの結合状態を持つ溶液を作る。

以上の操作を十分、注意して行えば発泡の少ないバインダーの製作が可能となることが考えられる。

<基礎実験>

以上の予想の元に次の様な実験を行った。バインダーは3章で示したようにTEOSと塩酸の水溶液を混合することで作られる。加水分解の度合いは初期のpH値で制御が可能である。従って、混合されるべき塩酸の水溶液をパラメータとしてバインダーを合成する。この時の配合比はTEOS:H₂O = 1:10である。内包される-OH基の含有の度合いについては発泡を防ぐことが目的であるので、焼結により善し悪しを判断した。焼結温度履歴は後述するように発泡を生じる領域が1100~1200℃であるので1400[℃]まで加熱を行った。焼結雰囲気は大気中である。バインダーの固化はアンモニアの添加により行い、バインダーの攪拌時間をパラメータとして数種のゲル体を製作した。この時コロイダルシリカは用いていない。ゲル体は、約一日40℃で骨格の熟成を行った後、100℃で約一週間乾燥した。一週間後体積の減少が無くなったことを確認して、焼結を行った。Fig. 4.7にその結果を示す。

pH=1.43の溶液を140時間攪拌合成を行うと発泡を生じにくいバインダーの製作が可能となった。そのサンプルをFig. 4.8に示す。pH=1.43 (1.5; 設定値) において24時間処理と140時間処理のものが示されている。24時間のものは発泡膨張しているのに対し、140時間処理のものはクラックはあるものの透明体であった。

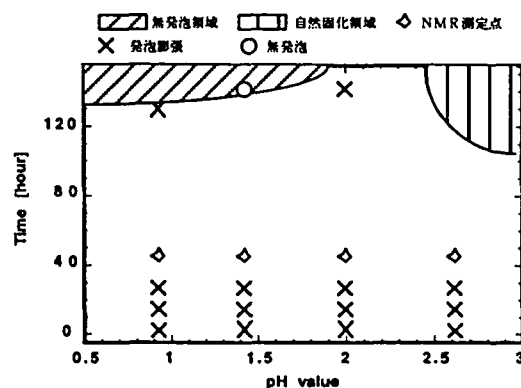


Fig. 4.7 バインダー発泡の時間、pH依存性

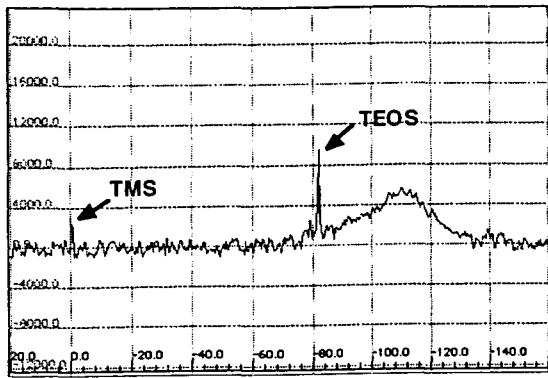


Fig. 4.9 (a) TEOSのspectrum

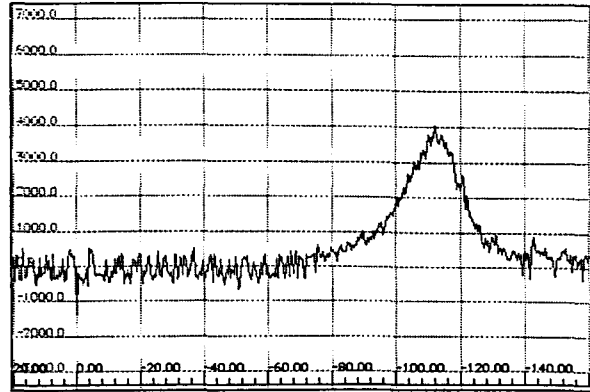


Fig. 4.9 (b) NMRチューブのspectrum

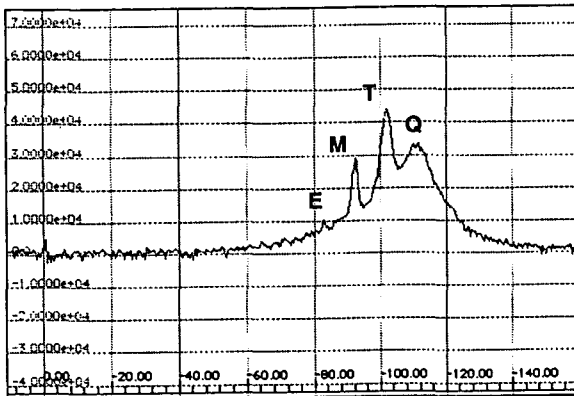


Fig. 4.9 (c) pH = 2.63, (42.1時間)

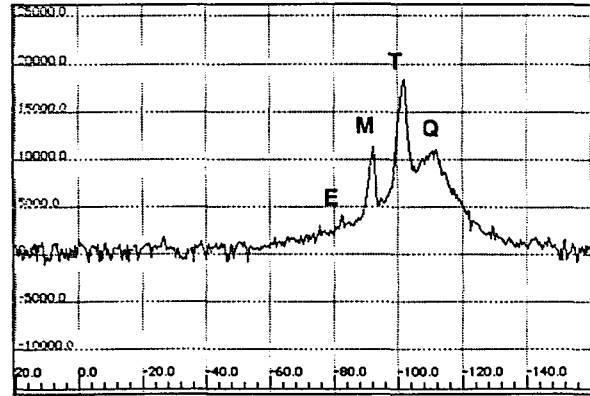


Fig. 4.9 (d) pH = 2.01, (46.47時間)

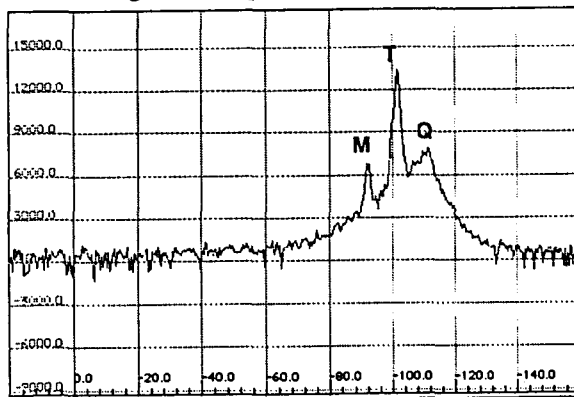


Fig. 4.9 (e) pH = 1.43, (48.49時間)

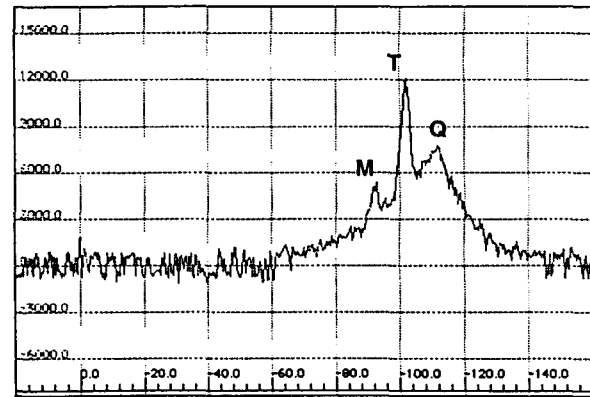


Fig. 4.9 (f) pH = 0.94, (50.06時間)

Fig. 4.7の星印はNMRの測定点でありそれらの測定結果をFig. 4.9に示す。NMRのスペクトルは溶液合成後42~50時間が経過したものである。時間のずれは測定開始時刻のずれの為である。 ^{29}Si -NMRにより観測されるケミカルシフトとSiの周辺状態の関係は巻末の付録Mに記した。

pHが2.63、2.01の時には一量体の存在 (E) が確認されるのに対して、1.43、0.94では確認されていない。また、pHが減少するに伴って、二量体 (M) に対する三量体 (T) の量が増加しているのが分かる。従って、溶液のpH値により縮重合の度合いが制御されているのが分かる。合成後は特にpH値を制御することはしなかったが、

溶液からの塩酸の揮発などにより徐々にpH値が高くなる方と進行したことによって、高次のSi-OSiの結合状態を持つ粒子が形成されているものと考えられる。同様にして作られたバインダーを用いて、Nd doped SiO₂の製作を行った結果、1760℃大気中で加熱焼結した場合に、バインダーの処理を行ったものとそうでないものには明らかに発泡の量に差が現れることが分かった。



Fig. 4.8 バインダー発泡の時間、pH依存性
左：140時間処理、右：24時間処理

4.2.4 焼結条件による発泡抑制

発泡を抑制する手段としてもう一つ重要なものが、焼結条件である。焼結条件には-OH基の母材からの離脱に対する細やかな考察が必要となる。焼結中に-OH基の母材からの離脱に関係する現象及び状態を列挙する。

- i) -OH基の母材からの離脱する温度
- ii) Sol-Gelサンプルが収縮する温度
- iii) 焼結雰囲気の影響

以下に上記三つについて、実験結果をふまえた考察を行う。

<-OH基が母材から離脱する温度、Sol-Gelサンプルが収縮する温度>

Sol-Gel法の利点は低温で石英ガラスの合成が出来ることである。1000～1200℃の焼結温度で致密化が起り透明ガラス体が生成される。-OH基の離脱温度の測定にはこの透明ガラス体を用いることにする。

-OH基が母材から離脱する温度を次のようにして調べた。まず、Fig. 3.1に示した方法を利用して乾燥ゲルを作る。コロイダルシリカは液相合成、気相合成（CS, OX50, 130, 200, 380）の6種を用いる。バインダーは発泡をわざと生じるように特に発泡抑制の処理のないものを用いる。用意したサンプルを次の温度履歴で焼結する。

room temp. → (30min.) → 目的温度 (2h放置) → room temp.

この時、目的温度を少しずつ変化させ、発泡の生じる温度とサンプルの収縮の度合いを確認した。その結果をFig. 4.10に示す。

サンプルの収縮はコロイダルシリカの種類によって異なり、CS, (130, 200, 380), OX50の順に低い温度で透明化が達成された。グラフにおけるプロットはOX50のものである。なおこのプロットは同一サンプルにより得られたものである。

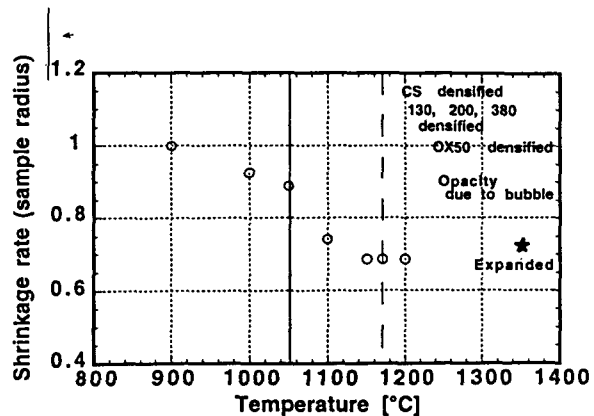


Fig. 4.10 -OH基の離脱温度と収縮の温度依存性

このグラフから分かるように Sol-Gelサンプルの収縮は900℃を

すぎたあたりから始まり、1150℃で収縮を完了する。

もちろんこの値は、コロイダルシリカ粒子のサイズやバインダーの処理の仕方によって異なるものと考えられるが、おおよその目安を与えてくれる。1150[°C]で収縮の完了したサンプルはすべて透明である。これに対し、そこまで透明なサンプルの発泡による白濁は1170℃以上から始まる。同一のサンプルを1350℃まで加熱すると発泡膨張を生じ、もはやもとの形をとどめていない。

以上のことからいえることは、Sol-Gel法における発泡は-OH基の離脱温度がサンプルの収縮が終了する温度以上であることに起因しているものと考えられる。従って、発泡を取り除くには次のいずれかによるしかない。

- i) 収縮が終わる以前に-OH基の離脱が起こる、または離脱を促進する条件を作る。
- ii) 収縮が起こった後でも、内部に存在する-OH基を物理的に取り除く。
- iii) 収縮が離脱温度以上となるようなバインダー、コロイダルシリカ粒子の組み合わせを考える。
- iv) 化学的手法を用いて内部に存在する-OHを取り除く。

以上の、四つの方法が考えられるが、iii)はバインダー、コロイダルシリカと無限の組み合わせの中から考えねばならないので、ここでは行わなかった。また、iv)は塩素ガスなどにより可能であるが、これについては行っていない。i), ii)は電気炉の雰囲気制御によって可能となる。その結果について以下に紹介する。

<焼結雰囲気の影響>

-OH基の離脱を促すものは、適切な温度制御と雰囲気制御によるものである。i)の状況は真空雰囲気により作られる。900~1400℃、 10^{-4} Torrの真空度で焼結した場合、発泡は無くなるとの報告がある⁹⁾。

ii)の状況はHeガス雰囲気により達成される。石英ガラスはその密度からSiの周辺に存在するSiまでの平均的な距離は3.56[Å]と計算される。Siの共有結合半径が1.17[Å]、Oの共有結合半径が0.66[Å]であるからこれらのボンドが直線上に並んだとすると3.66[Å]となる。従って、石英ガラス中でのSiとSiの結合はほぼ直線であると考えられる。

Si原子はテトラポッドの結合構造を示すものと、次のような赤銅鉱型結晶構造に近い構造をガラス中で示すことが考えられる。赤銅鉱型結晶構造はCu₂OやAg₂Oに見られる。図中の黒丸の部分に銅もしくは銀が配置される。SiO₂においては黒丸の部分に酸素原子が、白丸の部分に珪素原子が配置される。但し、実際には結晶構造など持たないの

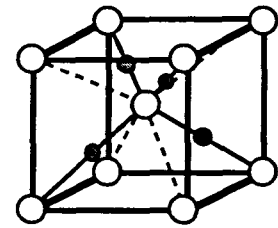


Fig. 4.10 赤銅鉱型結晶構造

で以上の結合が無秩序に歪んだ構造を持っているものと考えられる。仮に石英ガラスがこの結晶構造を持つものとするとき石英ガラスの作る構造口径はFig. 4.11 から直径が6[Å]程度のサイズとなることから分かる。He原子の直径は2.8[Å]であるので石英のGelの細孔が閉じた後に置いてもHe原子は比較的自由に石英中を通り抜けることが出来る。

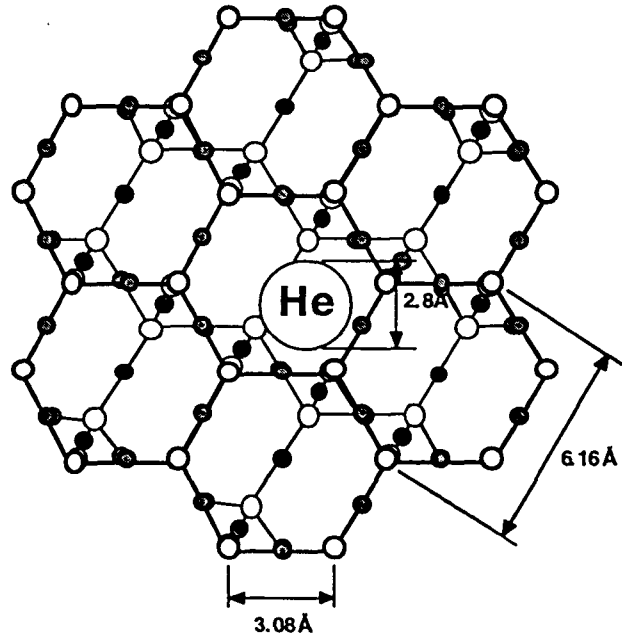


Fig. 4.11 石英ガラス中のHe原子の挙動

以上のように、自由なHe原子は石英のテトラポッドの構造中を駆けめぐり、-OH基に遭遇するとその結合を攻撃し、H元素を石英構造の外に取り出す

と言うモデルが、一般に理解されているHeの脱法の効果である¹³⁾。希ガス元素を利用した発泡抑制はHeにおいてのみ確認され、Arでは効果のないことが報告されている¹⁴⁾。He焼結実験例を以下に示す。

<基礎実験>

Heガスによる脱泡の効果を確認するために、次の実験を行った。コロイダルシリカを用いてGelサンプルを合成する。Heの効果を見るためにこのサンプルは特に、バインダーによる脱泡処理は施していない。このサンプルをFig. 4.12に示す実験装置を用いてHeガス雰囲気中で焼結を行った。サンプルは直径3cm、高さ5mmでペレット状のものである。

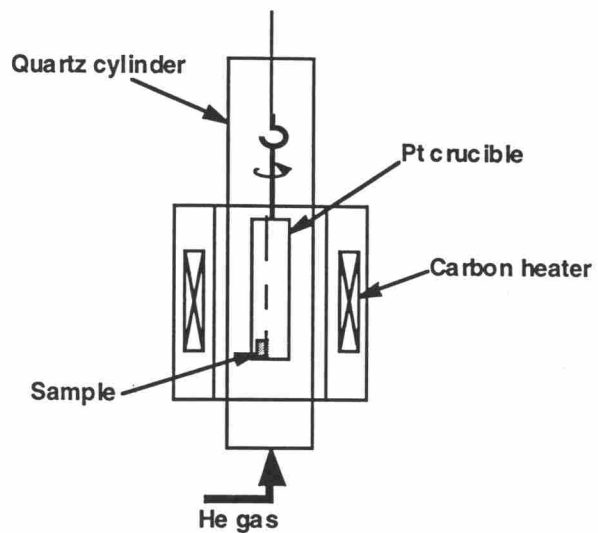


Fig. 4.12 He雰囲気焼結実験配置図

Fig.4.12に示すようにサンプルを入れた白金坩堝を石英ガラス管中でつり下げる。加熱むらが出ないように白金坩堝は焼結中

回転(2.0rpm)させる。ガラス管下部よりHeガスを導入し、10[L/min.]の流量で流す。白金坩堝の底はメッシュで出来ており、ガスをよく通す構造となっている。カーボンヒータにより約一時間で1500℃まで上昇させ、約一時間半その温度で保持し、後は自然冷却により室温まで下げる。

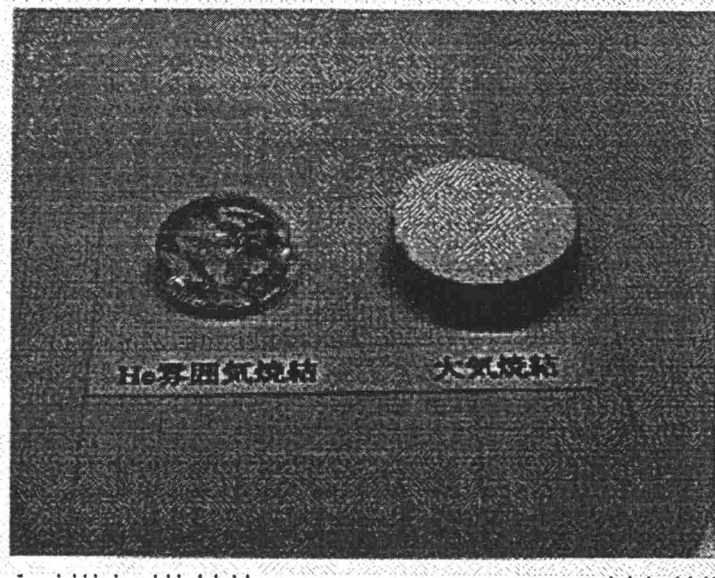


Fig. 4.13 He焼結による脱泡効果
左：He雰囲気焼結、右：大気焼結

発泡の除去具合を確かめる

ため、同じロットのサンプルを通常の大気中での焼結により焼結したものと比較した。大気焼結の温度履歴は次の通り行った。

room temp.→(1h)→800℃(4h)→(1h)→1200℃(10h)→(1h)→1400℃(4h)→ room temp.

なお、He焼結サンプルはサンプル内部に存在する有機物を除去するために800°C(大気中)で前処理をしたものを用いている。Fig. 4.13にその結果を示す。大気中で焼結したサンプルは全体的に発泡膨張し、いわば軽石のような状態で焼結されているのに対し、He中で焼結したサンプルでは、透明な締まった焼結サンプルが得られた。He雰囲気による焼結は脱泡に大きな効果のあることが示された。

以上の、実験、並びに考察からサンプルの脱泡はバインダーのpH制御と雰囲気制御を適切に行うことで、発泡膨張を抑制し、透明で膨張のないサンプルが出来ることがわかった。

§ 4. 3 -OH基による消光¹⁵⁾

-OH基を原因とした消光の現象はThomas等による研究結果よりその制限が与えられる。-OH基に起因するマルチフォノン緩和による消光はガラス媒質中に含まれる-OH基の濃度に強く依存する。低温焼結のSol-Gel法で作られたサンプルには多量の-OH基が含まれることが示されている ($\sim 69[\text{cm}^{-1}]@2.7\mu\text{m}^{15)}$)。彼らは-OH基を-OD基に交換し、マルチフォノン緩和を低減させることに成功している¹⁵⁾。媒質の違いによる-OH基の吸収係数の変化がないものとする、-OH基の濃度は $2.7\mu\text{m}$ でのサンプルの吸収係数に比例するので、吸収係数に対する消光の割合を決めることで-OH基の含有量の上限が決まる。

-OD基による消光は-OH基によ

るものに比べると無視できるものとする、量子効率の-OH基濃度依存性はFig. 4.13に示す様になる。初期値の10%の低下を限界値とすると-OH基の混入は $2.7\mu\text{m}$ における吸収係数換算で $10[\text{cm}^{-1}]$ 以下に押さえる必要がある。

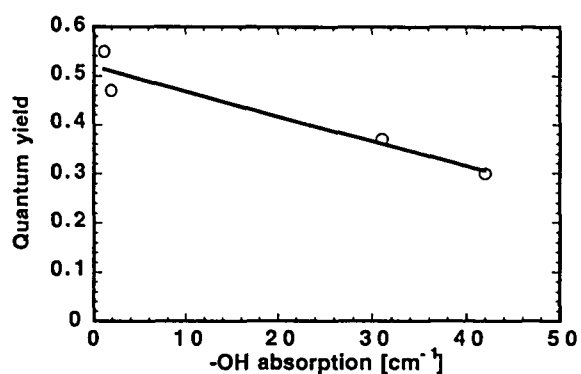


Fig. 4.13¹⁵⁾ 量子効率の-OH基濃度依存性

§ 4. 4 屈折率歪みの原因

純粋な石英ガラスにおいては現行の技術において屈折率の空間的不均一性 ($\Delta n/n$) は 10^{-6} のオーダーまで低減できる (付録L参照)。しかし、石英ガラスは純粋なものにおいても粒状構造が発生することが知られている。その理由は、その製造過程において2000[°C]という高温を必要とするが、その温度においても粘性が高いため粒状構造が残ると理解されている¹⁶⁾。

付録Lにも示したように、石英ガラスは様々な製法で作られており、屈折率の歪みが発生させる原因も様々である。石英ガラスの屈折率分布の原因はOH濃度分布¹⁷⁾、Cl濃度分布¹⁸⁾、F濃度分布¹⁹⁾、その他不純物元素分布、酸素欠陥濃度分布、仮想温度 (フィクティブ温度) 分布²⁰⁾によるものとされる。

以上の不均一性の原因を解決する事が屈折率分布を低減させる手法となる。

本研究における試料については屈折率歪みを評価できておらず、今後の検討課題である。

§ 4. 5 結論

本章では、-OH基によるサンプルの発砲抑制について議論した。主な結果をまとめると次のようになる。

- (1) -OH基を元にした発砲の原因はコロイダルシリカを用いるSol-Gel法の場合、コロイダルシリカ粒子とバインダーの合成方法にあることが分かった。
- (2) コロイダルシリカは気相中で合成されたものの方がシラノール基の存在が少ないことが示された。従って、気相合成のコロイダルシリカを用いる方が発砲抑制の効果があると考えられる。
- (3) 発砲を抑制する為のバインダーの合成方法はpH値と攪拌時間がパラメータとなり、pH=1.5、攪拌時間140時間のバインダーを用いたところ発砲の抑制に効果のあることが分かった。
- (4) 焼結は真空とHe雰囲気効果が効果的である。He雰囲気では発砲の抑制に大きな効果のあることが分かった。
- (5) -OH基の混入は $10[\text{cm}^{-1}]$ 以下にするべきであることが分かった。

参考文献

- 1) 作花 濟夫著 " ゼルゲル法の科学" (アグネ承風社、1988年) .
- 2) J. Zarzycki et.al., J. Mat. Sci., **17** (1982) 3371.
- 3) G.W. Scherer et.al. , J. Non-Cryst. Solids, **63** (1984) 163.
- 4) M. Toki et.al., J. Non-Cryst. Solids, **100** (1988) 479.
- 5) M. Yamane et.al., 窯協誌, **87** (1979) 434.
- 6) S. Wallace et.al., Mat. Res. Soc.Symp. Proc., **32** (1984) 47.
- 7) H. Kozuka et.al., Chem. Lett., (1987) 1791.
- 8) 柴田 秀一著 " ゼルゲル法によるガラス・セラミックの合成" .
- 9) セイコーエプソン株式会社 竹内哲彦氏 私信.
- 10) M. Yamane et al., J. Non-Cryst. Solids, **63** (1984) 13.
- 11) L. W. Kelts et al., J. Non-Cryst. Solids, **83** (1986) 353.
- 12) " Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses "; Structure and Bonding 77, Editors : R.Reisfeld and C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, 1992, p40.
- 13) 三菱電線株式会社 御前 俊和氏 私信.
- 14) S. Sudo et al., Trans. Inst. Elect. Comm. Eng. Japan, **63** (1980) 731.
- 15) I. M. Thomas et al., J. Non-Cryst. Solids, **151** (1992) 183.
- 16) 葛生 伸著 " 石英ガラスの世界" (工業調査会1995年) .
- 17) T. Bell et al., Phys. Chem. Glasses, **3** (1962) 142.
- 18) K. Susa et al., J. Non-Cryst. Solids, **79** (1986) 165.
- 19) H. Wehr et al., Mat. Res. Bull., **21** (1986) 559.
- 20) R. Brückner et al., J. Non-Cryst. Solids, **5** (1970) 123.

第5章 発光特性の改善と新レーザー媒質への応用

3章ではZeoliteを用いた均一分散の手法について説明した。Zeoliteには均一分散に用いたイオン交換サイトのD6Rの他にSupercageと呼ばれる最も大きなイオン交換サイトが存在する。通常はこのSupercageに様々なイオンが置換される。均一分散に用いたNd ZeoliteはこのSupercageに置換されたNdをアンモニウムイオンと交換し、事実上、Supercageにはイオン交換された原子が無いようにした。ここで、発想を転換した。もし、このNdの取り除かれたSupercageに他の元素をイオン交換したらどうなるのであろうか。

3章で得られたNd doped SiO₂の特性は、Zeoliteを用いずに作られたものよりも大きな改善が得られた。得られたサンプルの蛍光特性は、スペクトル幅が広いことから広帯域増幅に有利であるなど利点も多い。但し、誘導放出断面積が若干小さく増幅率が低くなる欠点もある。

以上の欠点を、副ドーブする元素を適切に選ぶことでの解決が本章のねらいである。Ndをイオン交換したZeoliteのSupercageに発光特性改善の為、II族とIII族の元素をイオン交換した。II族についてはほとんど効果は現れなかったが、III族については蛍光スペクトルよりはむしろ吸収スペクトルに変化が現れた。

さらに、新レーザー材料へのZeoliteの利用についてCu⁺とBiの発光体についての検討結果を述べる。

§ 5. 1 発光特性改善のアプローチ

Zeolite XはD6Rという特殊なサイトにNd原子を配置することで、石英ガラス中における活性元素の均一分散を達成した。レーザー媒質としての石英ガラスに改善を施すとすればそれは誘導放出断面積についてである。誘導放出断面積を示す式は次式で与えられる¹⁾。

$$\sigma \cdot \tau_R = \frac{\lambda_p^4 \beta}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{eff}} \quad (5.1)$$

(5.1)式より分かるように誘導放出断面積を向上させるには、蛍光寿命を小さくする、ピーク波長を長波長にする、1 μ m帯へのブランチングレシオを大きくする、屈折率を下げる、蛍光の半値幅を小さくする等が考えられる。このうち、ピーク波長とブランチングレシオは活性核が決まるとほぼ決まる。又、屈折率を下げるにはフッ素を混入する手法もあるが、化学的耐久性、耐水性、線膨張係数をはじめとする

熱機械的特性の低下など高熱耐力レーザー媒質としては望ましくない効果を引き起こす²³⁾。その他、蛍光寿命は短くなると励起源の負担が大きくなり、2章でも述べたように400[μ s]程度が適切であり、この点からも大きな改善は望めない。従って、改善を望むとすると蛍光の半値幅と言うことになる。半幅がNdZQGのおよそ1/2となれば誘導放出断面積はほぼ 2×10^{-20} [cm^2]となり、Naito等の示した要求を満たすことになる⁴⁾。以下の節でその手法と結果について述べる。

5.1.1 Supercageへの副ドーパントの混入

3章で示したようにZeolite Xは β -cageとD6Rという2種類の構造が正四面体形状に配置されて、比較的分子量の大きな基本構造を持つ結晶を構成している。Zeolite XにはFig. 5.1に示すようにS1-S5の5つの吸着サイトが存在する⁹⁾。3章で示したNdの均一分散にはD6R (S1) 以外のサイトへのNdの吸着は避けられるべきであるので、Supercageに存在する余分なNdイオンは飽和アンモニウム水溶液により NH_4^+ と置換される⁹⁾。

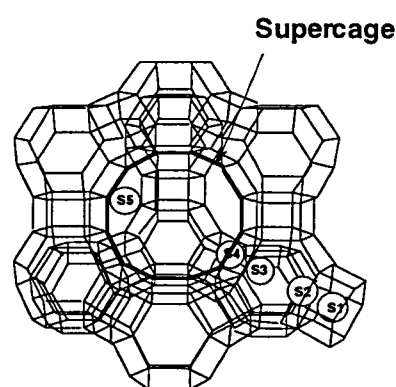


Fig. 5.1 Zeolite XのSupercage

もし、Supercageに他の元素を吸着させることが出来ればNd元素に非常に近い位置に効果的に配置させることが可能であり、蛍光のスペクトル幅の調整が可能となり、誘導放出断面積の向上が望める可能性がある。

そこで、次のような実験を試みた。

<Supercage副ドーパント置換型Zeolite Xによる特性改善>

3章で示した高置換型Zeolite Xを飽和アンモニウム水溶液で処理するしたものを用いて100[$^{\circ}$ C]で乾燥し、吸着された NH_4^+ イオンを取り除く⁹⁾。その後、所定の塩化物、硫化物等の水溶液に浸し、Supercageに所定の元素を置換した。置換に使用した元素をTable 5.1に示す。

副ドーパント水溶液中の副ドーパントイオンの濃度は水溶液に混合したゼオライトの吸着可能なイオンサイトの量に対し2倍となるようにした。

以上の置換作業により、ほぼZeolite X中に存在する50%のサイト（多くはS1）に所定イオンが置換されたことがICP発光分析により示された。

以上の副ドーパント置換型Zeolite Xを用い§3.4に示した製作方法でNd₂O₃（1.0wt%）のガラスを製作し、その分光特性を調べた。なお、サンプルの発泡が多く透過スペクトルは測定できなかったので、蛍光スペクトル、励起蛍光スペクトル、蛍光寿命のみを調べた。

Table 5.1 副ドーパント剤

Sub-dopant	Reagent
Second periodic element	
Be	BeSO ₄ •4H ₂ O
Mg	MgSO ₄ •7H ₂ O
Ca	CaCl ₂ •2H ₂ O
Sr	SrCl ₂ •6H ₂ O
Ba	BaCl ₂ •2H ₂ O
Third periodic element	
Sc	Sc(NO ₃) ₃ •4H ₂ O
Y	YCl ₃ •6H ₂ O
La	LaCl ₃ •6H ₂ O

<結果>

副ドーパントを用いたNd doped SiO₂の半値幅（FWHM）と蛍光寿命を示す。

Table 5.2 複ドーブによる特性改善（Nd₂O₃濃度1.0[wt%]）

	FHHM@1μm [nm]	Lifetime [μs]
Non sub-dopant		
NdZQG	50.5	403
Second periodic element for sub-dopant		
Be	49.9	422
Mg	50.3	372
Ca	50.3	361
Sr	50.2	347
Ba	50.1	359
Third periodic element for sub-dopant		
Sc ^{*1}	50.3	362
Y	50.3	360
La	51.5	367

*1 Scは置換率が30%のものを使用した。

以上の結果を見て分かるように半値幅はII族、III族とも副ドーパントによる影響はほとんどない。わずかに副ドーパントの差により蛍光スペクトルは変化するが、全体的に見て無視できる程度の変化しか生じない。蛍光寿命は副ドーパントにより変化する。II族の元素は原子量が大きくなるに従って、蛍光寿命が減少することが示されている。III族の元素に関しては蛍光寿命の変化はほとんどない。

次に励起蛍光スペクトルであるが、II族の元素に関しては目立った変化は見られず、副ドープメントのないものとほぼ一致する。ところが、III族の元素に関しては励起蛍光スペクトルに大きな違いがでた。Fig. 5.2にその結果を示す。第III族の元素の添加に伴い528[nm]をピークとした励起蛍光

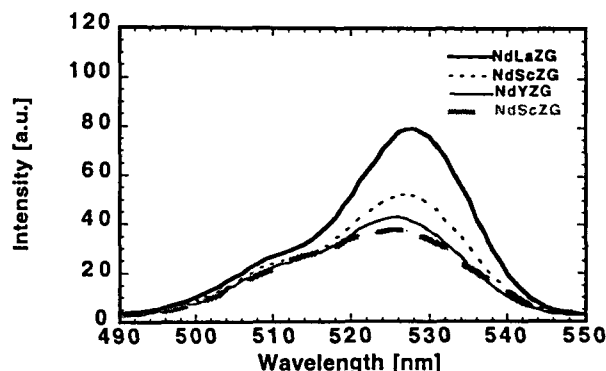


Fig. 5.2 副ドープメントによる励起蛍光スペクトルの変化

スペクトルの強度の成長が見られる。特にLa元素の影響が最も大きい。

以上の励起蛍光スペクトルの変化がレーザーの特性にどのように影響するのかを次の2つの性質を利用して調べた。

- (1) 励起蛍光スペクトルは強度を光子数に換算すると吸収スペクトルとほぼ同一のスペクトルが得られる⁷⁾。
- (2) 吸収断面積の585[nm]におけるピーク値は媒質による変化が少なく、同一の組成であればほぼ同じ値を示し、NdZQGにおいては $3 \times 10^{-20} [\text{cm}^2]$ の値を示す^{2,3)}。

従って、励起蛍光スペクトルから吸収スペクトルを予測し、そのスペクトルよりJudd-Ofeltの解析を用いて誘導放出断面積とJudd-Ofeltパラメータを推定した。その結果をTable 5.3に示す。NdZQGとLHG8については吸収スペクトルより求めた誘導放出

Table 5.3 励起蛍光スペクトルより誘導放出断面積とJudd-Ofeltパラメータの推定

	σ [$\times 10^{-20} \text{cm}^2$]	Ω_2 [$\times 10^{-20} \text{cm}^2$]	Ω_4 [$\times 10^{-20} \text{cm}^2$]	Ω_6 [$\times 10^{-20} \text{cm}^2$]
Calculation from excitation fluorescence spectrum				
NdZQG	0.89	7.24	3.79	2.07
LHG8	4.44	4.45	8.53	5.30
NdScZQG	1.45	6.06	7.82	2.71
NdYZQG	1.44	6.85	6.22	3.23
NdLaZQG	1.83	4.36	11.6	3.01
Calculation from absorption spectrum				
NdZQG(abs)	1.17	8.1	2.8	3.5
LHG8(abs)	3.7	4.4	4.7	5.4

断面積とJudd-Ofeltパラメータは既知であるので、同時に示しておく。励起蛍光スペクトルより求めたJudd-Ofeltパラメータはおおよそ良い近似を与えているものと考えられるが、 Ω_4 に関しては若干過大評価される。

Table 5.3によれば528[nm]をピークとした副ドープメントの差によるスペクトルの成長は Ω_4 パラメータに影響するものと考えられる。 Ω_4 パラメータは実際に誘導放出断面積の増加に寄与するパラメータであり、従って、誘導放出断面積も増加していることが分かる。以上より、La元素はNdZQGの特性改善に役立つことが分かった。

5.1.2 構造変化による特性改善

ゼオライトにはもう一つおもしろい性質がある。被毒と呼ばれるゼオライトの固体酸性を減少させる現象である⁸⁾。固体酸性とはゼオライトに発生する酸的性質で、例えば、ゼオライトがガソリン分留の触媒として有効なのは、固体酸性を持つためであると理解されている⁸⁾。この固体酸性の強度を調節するには様々な手法があり、固体酸性を上げるためにはフッ素処理、固体酸性を下げるには燐化合物が有効であるとされている⁸⁾。現在の所、最も優れた分光特性（誘導放出断面積、蛍光寿命など）を示すレーザーガラス媒質は燐酸ガラスである。従って、5.1.1に示したアプローチと同様に、燐化合物をNdの周辺のみ配置することが出来れば、媒質は石英ガラスで、分光特性は燐酸ガラスという究極の材料が出来る可能性がある。燐化合物による被毒の現象はFig. 5.3プロセスで起こると理解されている。従って、最終的には燐酸の構造がゼオライトに付着することが分かる。

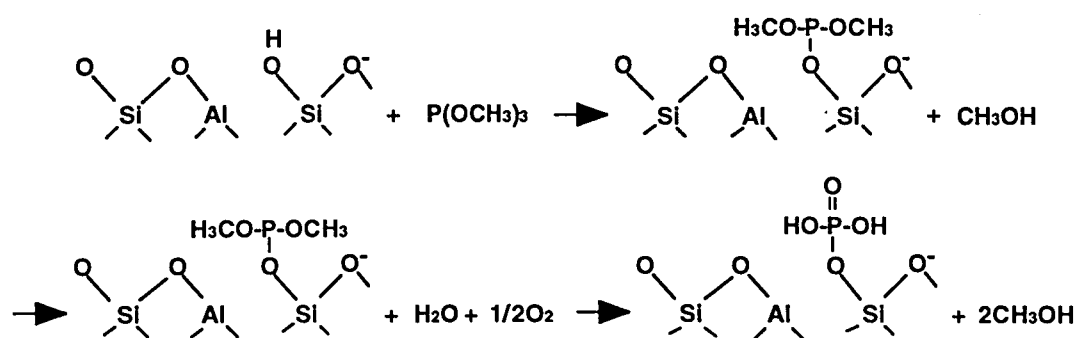


Fig. 5.3 ゼオライトにおける燐化合物による被毒⁸⁾

<基礎実験>

飽和アンモニウム処理を施した高置換型Zeolite Xを燐酸水溶液中で1昼夜攪拌した。燐酸水溶液の濃度はZeolite X中のAl原子の数に対して、P原子が10倍となるようにし

た。一昼夜攪拌したものを濾過し、110[°C]で約1日乾燥した。乾燥して得られたZeolite Xは紫色を呈し、1日乾燥したにも関わらず、保湿しており燐酸処理をする前とは性質のことなるものであることが分かった。

以上の燐酸処理を施した高置換型のZeolite Xを用いて1.0wt%の濃度のサンプルを製作し、焼結した。又、Zeolite Xのみにおいても焼結処理をし、燐酸の付着を確認した。1.0wt%のサンプルは1750[°C]における焼結処理によってはガラス化せず陶磁器の様に全く不透明なものとなった。これは、今回製作したSiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Nd₂O₃で構成される組成比がガラス化範囲に入っていなかったためと考えられる。燐酸処理を施したZeolite Xのみの焼結処理ガラス (NdZPQG) においては次のような結果が得られた。焼結温度は1000[°C]である。以上に示すように、NdZPQGの蛍光スペクトルは燐酸ガラスとほぼ同じ特性を示すことが分かった。従って、燐酸処理により高置換型ゼオライトに燐酸が付着していることが分かる。線膨張係数を劣化させず、非線形屈折率の増加を防ぐようなガラス組成を設計すると、媒質は石英ガラスで、

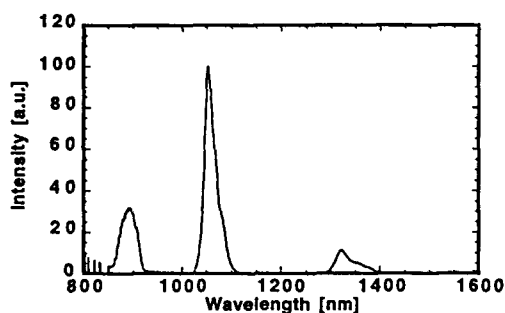


Fig. 5.4 (a) NdZPQGの蛍光スペクトル

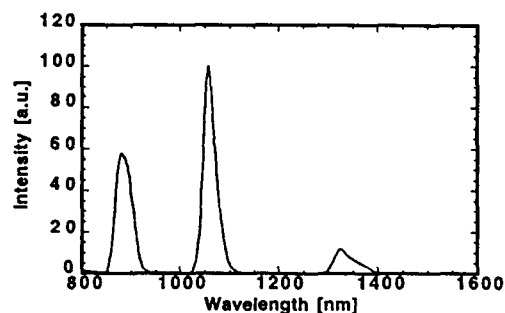


Fig. 5.4 (b) LHG8の蛍光スペクトル

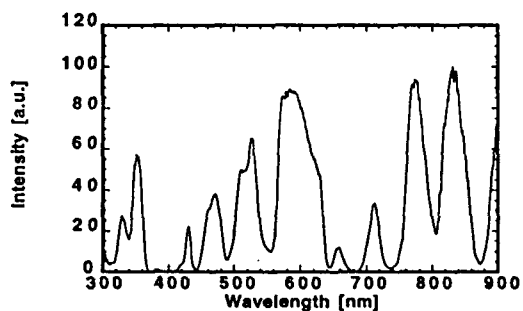


Fig. 5.4 (c) NdZPQGの励起蛍光スペクトル

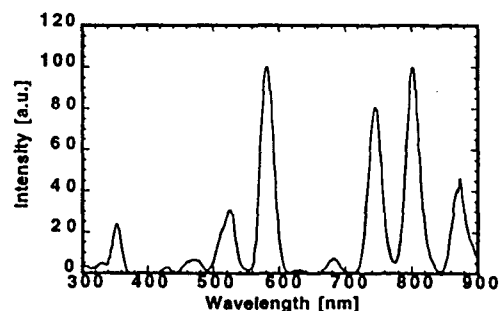


Fig. 5.4 (d) LHG8の励起蛍光スペクトル

特性は燐酸ガラスとなるような究極のレーザーガラスが出来る可能性があることが示すことができた。

§ 5. 2 新レーザー媒質への応用

以上のようにゼオライトは石英中における活性元素の均一分散手法として有用であるばかりではなく、その特性を利用して活性元素の特性修飾も可能であることが示された。以下に、Zeoliteの利用法の展開についての検討結果を示す。

5. 2. 1 Bi doped SiO₂の分光特性

Murata等(著者を含む)⁹⁾によればZeolite Xを用いて作られたBi doped SiO₂はそれまで結晶や、ガラス媒質で報告されていたBi³⁺の発光(吸収ピーク344nm、蛍光ピーク625nm)とは大きく異なるものであることが示されている¹⁰⁾。Fig. 5.5にその特性を示す。蛍光寿命は575[μs]である。製法はFig. 3.1に示したものと同様である。

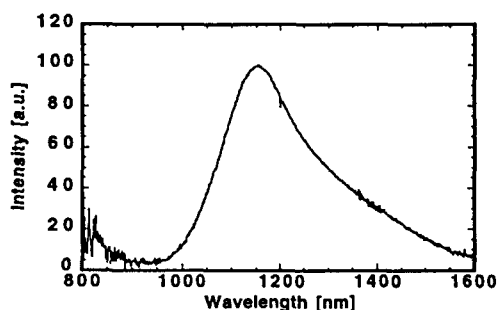


Fig. 5.5(a) Bi doped SiO₂の蛍光スペクトル

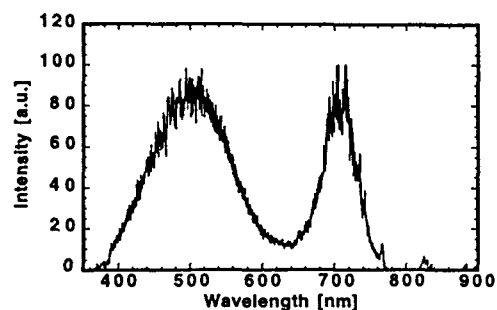


Fig. 5.5(a) Bi doped SiO₂の励起蛍光スペクトル

蛍光スペクトルは、1150[nm]をピークとした非常に広帯域の発光を示すことが分かる。この特性は極超短パルスレーザーの増幅媒質として有用である。又、1.3[μm]における発光があるために光ファイバー増幅器用の増幅媒質としても有用である¹¹⁾。励起光源に関しても従来のフラッシュランプ励起にでも有効であり、また、680 [nm]のLaser Diode (LD) によっても励起が可能である。

硝酸ビスマス(d)をドープ剤とし、直接Sol-Gel法の前駆体の溶液に入れてドープしたガラスは黄色の着色が起こり、Fig. 5.5に示した発光は現れず、従来と同様の発光¹⁰⁾が現れる。ところが、硝酸ビスマスをZeolite XにドープしてSol-Gel法により製作したガラスにおいてはFig. 5.5に示すような発光が得られ、しかも、Ndの時に示した均一分散の為の処理を施さない(Supercageにクラスタ化するようにドープしたもの)方が強い発光を生じる。つまり、Biの様な元素の場合は、ある程度クラスタ化した

方が発光するのに適した状態をつくれる可能性があることが示唆されている。

これは、今までの均一分散とは全く逆の発想であり、クラスタ化した方が良い発光体の製作にもゼオライトを用いた手法は有効であるものと考えられる。

5.2.2 希土類ドープ石英ガラスの発光特性

以下に、その他の希土類ドープ石英ガラスの発光特性について示す。いずれのZeolite Xにより均一分散処理を施したものであり、濃度は1.0wt% (Re_2O_3 ; Reは希土類元素) である。励起にはXeランプの分光光を用いた。

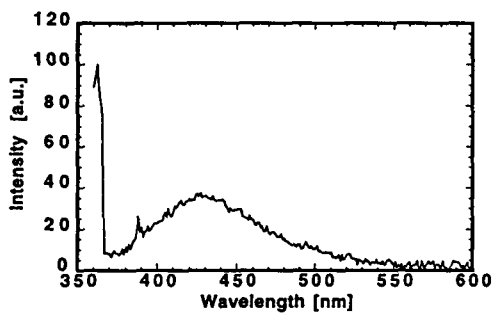


Fig. 5.6 (a) Ce doped SiO_2 の蛍光スペクトル

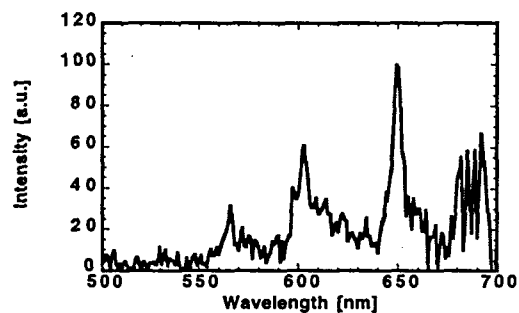


Fig. 5.6 (b) Sm doped SiO_2 の蛍光スペクトル

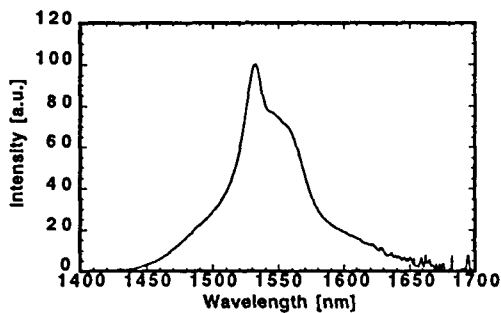


Fig. 5.6 (c) Er doped SiO_2 の蛍光スペクトル

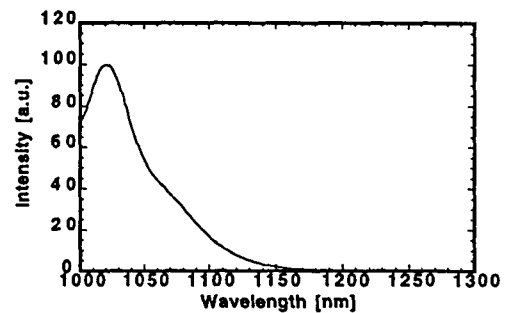


Fig. 5.6 (d) Yb doped SiO_2 の蛍光スペクトル

5.2.3 Cu doped SiO_2 の分光特性

Cuの発光に関する調査は結晶、ガラスどちらの媒質においても発光が確認されている¹²⁻¹⁵⁾。それらの報告の中で共通した特性は、媒質にドープしたCu原子は Cu^+ の状態が存在し、200~300[nm]の領域に強い吸収を持つ事である。蛍光は媒質によって異なり、450~700[nm]にピークを持つブロードな (FWHM100[nm]程度) 発光を示す。

いずれにせよ、今までは、紫外領域に吸収があるにも関わらず、燐酸ガラスや珪

酸ガラスなど300[nm]に強い吸収端を持つ媒質が利用されてきた。本においては石英を母材としてCu doped SiO₂を製作し、その特性を評価した。

Fig. 5.7に蛍光スペクトルを示す。すでに報告もあるが、マルチコンポーネントガラスの蛍光スペクトルは濃度と励起波長に依存する¹²⁻¹⁵⁾。Fig. 5.7(a)は250から350nmの励起において励起波長依存性を示し、励起が長波長になるに従って、スペクトルが広帯域化される。これは、銅イオンの多核構造のためであると説明されている¹³⁾。Fig. 5.7(b)は蛍光スペクトルの濃度依存性を示す。

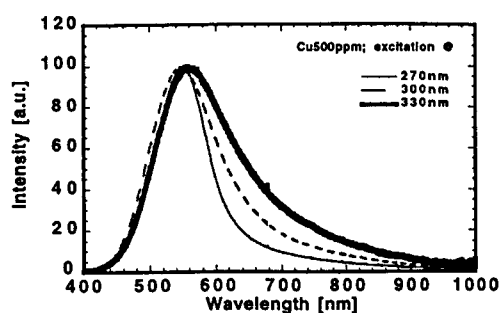


Fig. 5.7 (a) 蛍光スペクトルの励起波長依存性

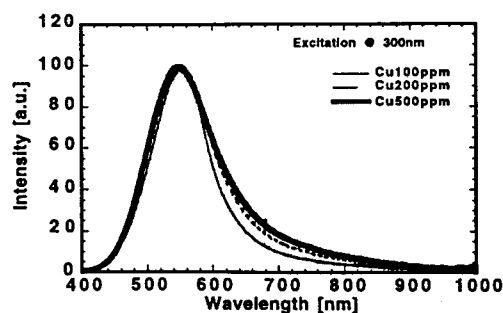


Fig. 5.7 (b) 蛍光スペクトルの濃度依存性

Fig. 5.8に吸収断面積のスペクトル（以下、吸収スペクトルと言う）を示す。吸収スペクトルは濃度が変化するとその形状が著しく変化する。そのスペクトルには大きく分けて3つのバンド（中心は260(Aと呼ぶ), 300(Bと呼ぶ), 340(Cと呼ぶ)[nm]）が存在するものと考えられる。低濃度の時は260[nm]のバンドが強い吸収を持つが、濃度が高くなるにつれピークが長波長側にシフトしている。290[nm]のバンドは濃度とともに増加していることが分かる。

340[nm]のバンドにおいては200ppmの濃度まではほとんど変化しないが、500ppmになると、吸収が減少していることが分かる。

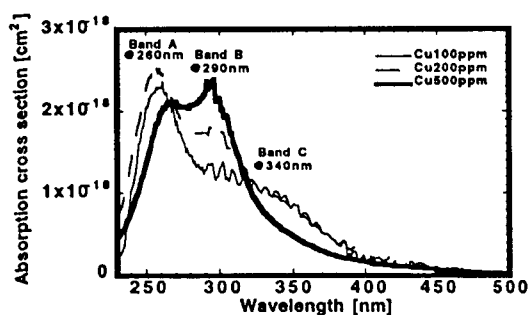


Fig. 5.8 吸収断面積スペクトル

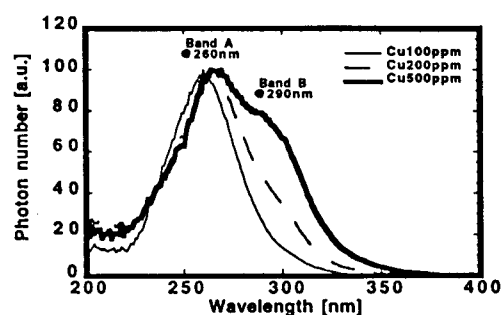


Fig. 5.9 励起蛍光スペクトル

Fig. 5.9に550nmの光を受けたときの励起蛍光スペクトルを示す。励起蛍光スペクトルにはBand A,Bの存在は確認されるが、Band Cは現れないことが分かる。励起蛍光スペクトルは量子効率の励起波長依存性がなければ吸収スペクトルと一致する⁷⁾。従って、Band Cは吸収のみに関与し、発光につながらないバンドであることが分かる。

Table 5.4に吸収断面積のスペクトルをGauss-Newton法を用いて波形分離をした結果を示す。波形分離の結果からも以上で述べたような各バンドの濃度による移り変わりがはっきりと示されていることが分かる。

Table 5.5に量子効率の測定結果について示す。通常、Nd等のような元素の場合は濃度が高くなるにつれて量子効率は減少する。ところが、300[nm]励起においてはその値は増加する。これは次のように理解される。

Table 5.4 吸収断面積のスペクトル分離結果各分布形はガウス分布を仮定、hはピーク強度[$\times 10^{20} \text{cm}^2$]、 λ_c は中心波長[nm]、 $\Delta\lambda$ は分離波形の半値全幅[nm]を示す。

	Concentration [wt%]								
	100ppm			200ppm			500ppm		
	h [$\times 10^{20} \text{cm}^2$]	λ_c [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	h [$\times 10^{20} \text{cm}^2$]	λ_c [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	h [$\times 10^{20} \text{cm}^2$]	λ_c [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
Band A	177	257	28	129	255	26	115	262	27
Band B	63	283	49	111	283	75	153	295	39
Band C	98	327	102	72	319	149	70	290	158

Table 5.5 量子効率の濃度及び波長依存性

Excitation wavelength [nm]	Concentration		
	100ppm	200ppm	500ppm
270	0.783	0.597	0.544
300	0.225	0.278	0.395
330	0.171	0.065	0.121

- (1) Band A,Bは発光を伴う吸収バンドでその量子効率は比較的高い。特にBand Bに関しては濃度とともにその遷移確率が増加する。このことは励起蛍光と吸収スペクトルから判断される。
- (2) Band Cは発光を伴わないバンドで濃度が増加するとともに、ピークが短波長の方へとシフトする。

以上の二つの理由により、300nmでの励起による量子効率はBand Bからの遷移確率の増加の効果とBand Cの吸収のBand Bに対する重畳の度合いの競合により決定され、500ppmまでではBand Bの遷移確率の増加効果がBand Cの重畳効果よりも勝っているために、量子効率が増加するものと考えられる。

これらの遷移確率の変化やスペクトル形状の変化の原因はCuのみに依存するので、濃度が増加する為に生じるスペクトル形状の変化や遷移確率の増加はCu-Cuの相互作用が原因であると考えられる。

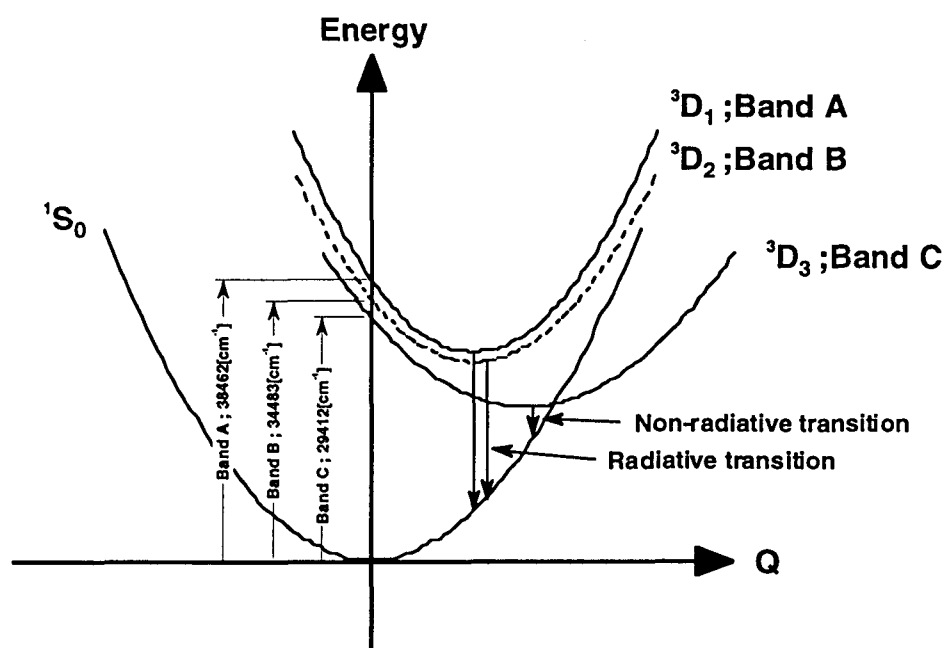


Fig. 5.10 Cu doped SiO₂における配位座標モデル

以上の、現象を矛盾無く準位図に示したものをFig. 5.10に示す。これは配位座標モデルと呼ばれるものである^{7,19}。Cu⁺の遷移は $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ の遷移が起因しているものと考えられる^{12,15}。 $3d^9 4s^1$ の準位における項の状態は 1D_2 , $^3D_3, 2, 1$ の4種類である。それぞれの項のエネルギー準位はスピンと角運動量の磁気モーメントの安定性から決定され、 1D_2 , 3D_1 , 3D_2 , 3D_3 の順になる。Band Cよりも長波長には吸収は確認されなかった

ので、Band A, B, Cはそれぞれ 3D_1 , 3D_2 , 3D_3 に対応しているものと考えられる。

Qは原子間距離や結合角などの一般的な変位に起因する量である⁷⁾。3d¹⁰準位のQ=0において吸収された光子は格子の振動緩和など（ストークスシフト）を経てポテンシャル放物線の底の部分に速やかに移動する。そこから基底準位に遷移する際に光を放出する。Band Cが光を発しないのはストークスシフト後、底の部分から基底準位までのエネルギーレベルが格子振動のエネルギーと同レベルかそれ以下であるためと考えられる。Band BはCuの濃度の増加に伴うCu-Cuの相互作用が強くなると基底準位からの遷移確率が増加する。

以上の配位座標モデルにより、量子効率の濃度依存性の不自然さは説明される。

Cu doped SiO₂は低濃度で強い吸収を持ち、励起波長を適切に選択すると比較的量子効率も高いので、Nd:YAGの2倍高調波の増幅媒質としての利用が考えられる。

§ 5. 4 結論

本章の研究により次のことが分かった。

- (1) Zeolite XのSupercageを利用した副ドーパントによる特性改善はスペクトルの線幅の狭帯域化には効果はないものの、III族の元素においては誘導放出断面積の増加を予想させる吸収（励起蛍光）スペクトルの改善が得られた。中でもLaイオンによる効果は大きい。
- (2) ゼオライトの燐化合物による被毒を利用した特性改善では燐化合物がゼオライトに付着し、特性改善に効果のあることが示された。但し、石英ガラスに燐酸処理したゼオライトを混入する場合には、線膨張係数の低下、非線形屈折率の増加を防ぎ、かつガラス化範囲に存在するようにガラス組成を設計する必要があることが示された。
- (3) ゼオライトの新レーザー材料への適用の例としてBi doped SiO₂の特性について示した。このガラスに見られる発光はBi³⁺の発光とは全く異なり、今までの報告にない新しいものであることが分かった。Bi doped SiO₂の製作に関してはNdの時に利用したD6Rのサイトを利用した均一分散よりもSupercageを利用した製法が有効であることが分かった。これは、ある程度のクラスタ状態を形成した方がBiの発光には有利であるためと考えられる。均一分散をめざして利用したゼオライトが逆にクラスタ制御に利用できる可能性を示したものと考えられる。
- (4) Cu doped SiO₂の発光において量子効率の測定を行い、300[nm]励起において通

常の濃度消光現象に反する現象を観測した。これはCu-Cu相互作用における¹D₂準位の遷移確率の増加と¹D₃準位の短波長側へのシフトが原因であると考えられ、配位座標モデルにより説明されることが分かった。

以上の議論でレーザーガラスの製作においてゼオライトを用いた手法は様々な側面を持ち、多くの新材料を生み出す可能性を持つことを示すことができた。

参考文献

- 1) S. E. Stokowski, "Laser Glass : An Engineering Material" in Spectroscopy and New Ideas p47, edited by W. M. Yen et al., (Springer-Verlag, 1987).
- 2) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical properties vol.1, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 3) S. E. Stokowski et al., Laser Glass : Nd-doped glass spectroscopic and physical properties vol.2, Lawrence Livermore National Laboratory, (1981).
- 4) K. Naito et al., Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 259.
- 5) Zeolite Molecular Sieves, edited by Donald W. Breck, (Robert E. KRIEGER PUBLISHING COMPANY MALABAR FLORIDA,1984).
- 6) L. V. C. Rees et al., Zeolites, 6 (1986) 201.
- 7) 榎田 孝司著 " 光物性物理学" (朝倉書店、1992年) p159.
- 8) 富永 博夫編 " ゼオライトの科学と応用" (講談社サイエンティフィク、1993年) p105.
- 9) 村田一穂、藤本靖他、" Bi doped SiO₂の分光特性と熱耐力"、4.3 各種レーザー (8pM/III) 第57回応用物理学会学術講演会 (1996) .
- 10) A. C. van der Steen et al., J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1327.
- 11) 伊賀 健一他著 " 光ファイバ" (オーム社、1986年) p63.
- 12) S. Parke and R. S. Webb, Phys. Chem. Glasses, 13 (1972) 157.
- 13) J. C. Zhang et al., J. Phys. Chem. Solids, 51 (1990) 933.
- 14) LIU Huimin et al., J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 447.
- 15) Huimin LIU et al., Journal of Luminescence, 40 & 41 (1988) 129.

第5章 発光特性の改善と新レーザー媒質への応用

- 16) O. Gzowski et al., J. Non-Cryst. Solids **28** (1978) 77.
- 17) "Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials" Edited by Baldassare Di Bartolo, Plenum publishing corporation, p238.
- 18) 南 茂雄編著 "科学計測のための波形データ処理" (CQ出版社、1986年) .
- 19) F. Seitz, J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938).

第6章 結論

以下に本研究で得られた結果の要旨を記す。

<第1章>

高熱耐力レーザー媒質に対する要請と石英母材のレーザー媒質を開発する上での問題点を明らかにした。

<第2章>

レーザー材料の開発に必要な評価パラメータ並びに測定評価技術を示した。特に、レーザーガラスの特性を評価する上で、最も重要なパラメータである量子効率の測定法の開発を行い、十分な精度（250~400nm： $\pm 10.62\%$ 、400nm~： $\pm 6.84\%$ ）と再現性（ $\pm 1.15\%$ ）で測定できることを示した。

<第3章>

Zeolite Xを石英中における活性元素（Nd）の均一分散に初めて用い、均一分散はZeolite Xの利用により達成されることを示すことができた。均一分散特性の評価はFDC、XRD、量子効率、励起蛍光スペクトル及び吸収スペクトルで行った。いずれもNdZQG内部にクラスタの存在を示すデータは確認されず、良好な均一分散特性が得られていることが分かった。特に量子効率においては濃度1.0wt%において7%(NdQG)から50%(NdZQG)まで増加した。これは、ロシアのグループ（0.45wt%： $\eta=0.6$ 、Galant等）、アメリカのグループ（0.5wt%： $\eta=0.55$ 、Thomas等）の示した値よりも優れた値であり、現在のところ世界トップデータである。Zeolite Xを用いた手法が他の手法に比べ均一分散に効果があることを表している。

<第4章>

レーザー材料の高品質化を目的として、主に、発泡の抑制について議論した。発泡抑制に関してはバインダーの合成時のpH値、合成時間及び焼結の雰囲気制御（He）が大きく作用することを示した。pH=1.5、攪拌時間140時間のバインダーを用いたところ発泡の抑制に効果のあることが分かった。また、焼結は真空とHe雰囲気が効果的である。He雰囲気では発泡の抑制に大きな効果のあることが分かった。

<第5章>

Zeolite XのSupercageを利用した副ドーパントによる特性改善とゼオライトの燐化合物による被毒を利用した特性改善を示した。副ドーパントはLaイオンによる効果が大きく、被毒により燐酸ガラスの特性を持たせることができる可能性を示した。ゼオライトの新レーザー材料への適用としてBi doped SiO₂の特性について示し、クラスター状態を形成するためにSupercageを利用した製法が有効であることが分かった。Cu doped SiO₂の発光において量子効率の測定を行い、300[nm]励起において通常の濃度消光現象に反する現象を観測した。これはCu-Cu相互作用における¹D₂準位の遷移確率の増加と¹D₃準位の短波長側へのシフトが原因であると考えられ、配位座標モデルにより説明されることが分かった。以上の議論でレーザーガラスの製作においてゼオライトを用いた手法は様々な側面を持ち、多くの新材料を生み出す可能性を持つことを示すことができた。

1. "A novel method for uniform dispersion of the rare earth ions in SiO₂ glass using Zeolite X"

Y. Fujimoto and M. Nakatsuka

J. Non-Cryst. Solids (in press)

2. "積分球とサーモパイルを併用した発光体の量子効率測定の新手法"

藤本 靖、中塚 正大

レーザー研究 vol.25, no.2 (1997) p171~175.

3. "Spectroscopic properties and quantum yield of Cu doped SiO₂ glass"

Y. Fujimoto and M. Nakatsuka

J. Luminescence (accepted)

4. "Study on quenching mechanism of neodymium doped SiO₂ laser glass"

Y. Fujimoto and M. Nakatsuka

Jpn. J. Appl. Phys. (submitted)

[2] 研究会

1. "石英を母材とした高熱耐力レーザー媒質の開発"

藤本 靖、村田一穂、中塚 正大、金辺 忠、藤田 尚徳

電気学会研究会資料、光・量子デバイス研究会 (OQD-96-12)、1996年3月13日

[3] 国際会議報告

1. "Nd:quartz laser rod produced by the sol-gel method with no additives"

M. Nakatsuka, K. Naito, Y. Fujimoto, M. Yamanaka, S. Nakai, T. Takeuchi and T. Sonehara,
CLEO/QELS'93, CFE3, Baltimore, USA, May 2-7, 1993.

2. "New Nd:doped SiO₂ Material for High Average Power Laser"

Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, K. Tsubakimoto, T. Kanabe and S. Nakai

Laser Interaction and Related Plasma Phenomena, 12th International Conference proceedings
p992 (Part one), Osaka, Japan, 1995.

業績目録

3. "Uniform dispersion of rare earth ions in quartz glass using Zeolite X and its applications for high power laser"
Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, K. Murata, T. Kanabe, H. Fujita, Y. Kato and T. Sasaki
CLEO/QELS'96, CthI3, Anaheim Convention Center, USA, June 6, 1996
Technical Digest Series, vol. 9, (1996) p380.

4. "New material for high average power laser based on silica glass"
Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, K. Murata, T. Kanabe and H. Fujita
IAEA Technical Committee Meeting on Drivers and Ignition Facilities for Inertial Fusion
March 10-14, 1997, Osaka university, Osaka, Japan. (to be presented)

5. "New laser material Bi doped SiO₂ for high intense laser"
K. Murata, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, T. Kanabe and H. Fujita
IAEA Technical Committee Meeting on Drivers and Ignition Facilities for Inertial Fusion
March 10-14, 1997, Osaka university, Osaka, Japan. (to be presented)

[4] シンポジウム及びレポート

1. "Development of high average power laser material using quartz glass"
Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, K. Murata, T. Kanabe and H. Fujita
Annual progress report 1995, Institute of Laser Engineering, Osaka University.

2. "Development of high average power laser material using quartz glass"
藤本 靖、中塚 正大、村田 一穂、金辺 忠、藤田尚徳
大阪大学レーザー研シンポジウム'96、共同研究成果報告書

3. CLEO/QELS'96報告
加藤 義章、欠端 雅之、伊藤 治彦、藤本 靖、森 勇介、羽鳥 伸明、水波
徹、江崎 瑞仙 (担当：固体レーザー)、レーザー研究、24 (1996) p80-82.

[5] 国内学会報告（著者登壇分のみ）

1. "Nd³⁺ドープ石英レーザー材料の諸特性"
92年第53回応用物理学会学術講演会
2. "Nd³⁺ドープ石英ガラスの光学的特性"
93年レーザー学会学術講演会
3. "Nd³⁺ドープ石英レーザー材料の諸特性（Ⅱ）"
93年第40回応用物理学関係連合講演会
4. "Nd³⁺ドープ石英レーザー材料のレーザー特性"
93年第54回応用物理学会学術講演会
5. "石英レーザーガラス中のNdのレーザー遷移効率"
94年第41回応用物理学関係連合講演会
6. "Cu doped SiO₂の諸特性"
95年レーザー学会学術講演会
7. "Nd doped SiO₂の開発-ドーピング方法の改善"
95年第42回応用物理学関係連合講演会
8. "Zeoliteを用いたNdドープ石英レーザー材料の特性改善とその量子効率"
96年レーザー学会学術講演会
9. "Zeoliteを用いた石英ガラス中における活性元素の均一分散"
96年第43回応用物理学関係連合講演会

[6] 特許

1. 特許平7-273726 「機能性元素含有組成物の製造方法」
藤本 靖、藤ノ木 朗、中塚 正大
2. 特許平7-273727 「機能性シリカガラス」
藤本 靖、藤ノ木 朗、中塚 正大

~~[4] 原著論文（追加分）~~

- ~~4. "Study on quenching mechanism of neodymium doped SiO₂ laser glass"
Y. Fujimoto and M. Nakatsuka
Jpn. J. Appl. Phys. (to be submitted)~~

謝辞

本研究の遂行に際し、終始懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました中塚正大教授に深厚なる謝意を表します。また、本研究は主に大阪大学レーザー核融合研究センターで行われたものであり、素晴らしい研究の場を御提供下さいました三間圀興センター長、及び、中井貞雄教授（前センター長）に深く感謝します。

本研究を通じて多くの御指導、御助言を戴いた佐々木孝友教授、山中龍彦教授、森勇介助手に深厚なる謝意を表します。

また講義等を通じて御指導を戴きました大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻松浦慶士教授、青木亮三教授、白藤純嗣教授、平木昭夫教授、鈴木 胖教授、辻毅一郎教授、村上吉繁教授、中島尚男教授、小牧省三教授、河崎善一郎助教授、森田龍彌助教授（現大阪工業大学教授）に謝意を表します。

さらに御指導、御助言を戴いた加藤義章教授、藤田尚徳助教授、金辺忠講師、中島信昭助教授（現大阪市立大学教授）その他多くの大阪大学レーザー核融合研究センターの諸先生方に謝意を表します。

本研究に試料提供戴いた(株)三菱電線工業、(株)信越石英、(株)セイコーエプソンの方々に深く謝意を表します。

試料の測定並びにサンプルの製作に御協力いただいた大阪府立大学津久井茂樹助手、大阪工業技術研究所北村直之様、近畿大学理工学部岩崎光伸助手、大阪大学吹田キャンパスの分析センター、超高压電子顕微鏡センターの方々に深く謝意を表します。

そしてレーザー核融合研究センターの研究生活において、熱心な討論、激励を戴いた川崎鉄次技官、松尾悟氏（(株)日進電子）、浅原浩男氏（(株)日進電子）、藤岡加奈技術員、吉田英次技官、坂本高保氏（(株)日進電子）、内藤健太博士（現(株)日新電機）、椿本孝治博士（レーザー研非常勤講師）、多田雅一氏、加藤義則君、尹根榮君、村田一穂君、佐伯拓君、大久保彰律君、江口武芳君、加島正明君、菅真人君、佐野光春君に御礼申し上げます。

ならびに、苦しみや喜びを共に分かち合い助けて戴いた松岡伸一君、宮本明男君、小川哲也君、岩井真君に感謝します。

また、激光 XII 号グループ、光学技術室、計算機室、事務室、秘書室、その他様々な形で協力いただいた大阪大学レーザー核融合研究センターの職員の方々に深く感謝いたします。

最後に、本大学で研究できる経済的支援並びに精神的な激励をしてくれた家族に心から感謝の意を表します。

付録 A 熱衝撃定数 R_T と熱破壊限界^{A1)}

熱破壊限界の見積りはレーザー媒質の繰り返し動作特性を決定する最も重要なパラメータである。熱破壊限界を与える式はロッドタイプとスラブタイプで異なる。それぞれの熱破壊限界について以下に示す。

A.1 ロッドタイプ

A.1.1 温度分布

Fig. A.1に示されるようなロッド状のレーザー媒質が外部励起源により一様に励起される場合を考える。レーザーとして取り出されるエネルギー以外は熱エネルギーとしてロッド内部に蓄積される。ロッドの円筒周辺は冷却媒体により冷却されており、ロッドの径方向に熱の除去が行われるものとする。

定常状態における熱伝導方程式は次のようになる。

$$\nabla^2 (r) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \right) T(r) = -\frac{Q}{\kappa} \quad (\text{A.1})$$

また、境界条件を次のようにする。

$$\kappa \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=d/2} = \lambda [T_c - T(d/2)] \quad (\text{A.2})$$

ここで、 $T(r)$ は径方向の温度分布[°C]、 d はロッドの直径[cm]、 Q は単位体積当り媒質に吸収されるパワー[W/cm³]、 κ は熱伝導率[W/cm・K]、 λ は材料表面での熱伝達率[W/cm²・K]を示す。以上の式を解けば、

$$T(r) = T_a + \frac{Q}{4\kappa} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{d}{2} \right)^2 - r^2 \right) \quad (\text{A.3})$$

$$T_a = T_c + \frac{Qd}{4\lambda} + \frac{Q}{8\kappa} \left(\frac{d}{2} \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

となる。ここで、 T_c は冷却媒体の流入温度[°C]、 T_a は媒質の平均温度[°C]を示す。理想的な均一エネルギー投入の場合ロッド型は、半径方向に放物線状の温度分布を生じる。

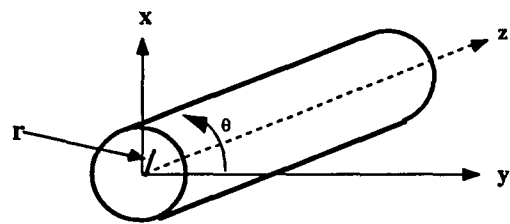


Fig. A.1 ロッド型

A. 1. 2 熱破壊限界

(A.3), (A.4)に示したような理想的な温度分布を生じる場合のロッド内部の応力テンソルはフックの法則を用いて、次式のように計算される。

$$\sigma_{rr} = \frac{Q}{16M_s} \left(r^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{Q}{16M_s} \left(3r^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{Q}{8M_s} \left(2r^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{A.7})$$

ここで M_s は材料定数であり次式で定義される。

$$M_s = \frac{(1-\nu)\kappa}{\alpha E} \quad (\text{A.8})$$

熱衝撃係数 R_T は次式により表される。

$$R_T = M_s \cdot S_T \quad (\text{A.9})$$

ここで、 S_T は熱破壊限界応力である。レーザー媒質の熱による破壊はロッドの表面に存在する傷などが原因で生じる。従って、ロッド表面に生じる応力と熱破壊応力 S_T が釣り合うときの投入熱エネルギー Q と応力の関係は次式で示される。

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = S_T = \frac{Qd^2}{32M_s} \quad (\text{A.10})$$

単位長さ当りの熱入力を P_a/l とすると

$$\frac{P_a}{l} = 8\pi R_T \quad (\text{A.11})$$

で与えられる。最大熱負荷はロッドの直径に無関係となる。従って、材料による R_T が決定すると単位長さあたりの最大投入エネルギーが決定される。例えば、燐酸ガラス (LHG-8) であれば10.3[W/cm]、石英ガラスにおいては364.4[W/cm]となる。

A. 2 スラブタイプ

A. 2. 1 温度分布

Fig. A.2に示されるようなスラブ状のレーザー媒質が外部励起源により一様に励起される場合を考える。レーザーとして取り出されるエネルギー以外は熱エネルギーとしてロッド内部に蓄積される。xz平面は冷却媒体により冷却されており、yz面は断熱されているとする。スラブ内の熱流はy軸方向のみである。

定常状態における熱伝導方程式は次のようになる。

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = -\frac{Q}{\kappa} \quad (\text{A.12})$$

また、境界条件を次のようにする。

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=\pm t/2} = \frac{\lambda}{\kappa} [T_c - T(y = \pm t/2)] \quad (\text{A.13})$$

ここで、tはスラブの厚み[cm]である。以上の式を解けば、

$$T(y) = T_a + \frac{Qt^2}{8\kappa} \left(\frac{1}{3} - \left(\frac{2y}{t} \right)^2 \right) \quad (\text{A.14})$$

$$T_a = T_c + \frac{Qt}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{t}{6\kappa} \right) \quad (\text{A.15})$$

となる。理想的な均一エネルギー投入の場合スラブ型においても、y方向に放物線状の温度分布を生じる。

A. 1. 2 熱破壊限界

(A.14),(A.15)に示したような理想的な温度分布を生じる場合のスラブ内部の応力テンソルはフックの法則を用いて、次式のように計算される。ただし、y方向には応力は発生しないものとする。

$$\sigma_{xx} = \frac{Q}{2M_s} \left(y^2 - \frac{t^2}{12} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{zz} \quad (\text{A.17})$$

$$\sigma_{yy} = 0 \quad (\text{A.18})$$

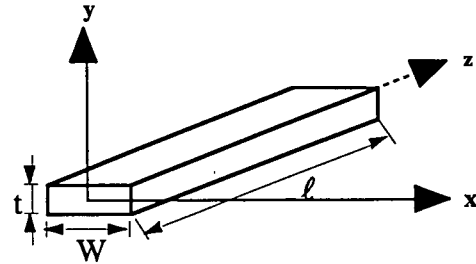


Fig. A.2 スラブ型

スラブの表面に生じる応力と熱破壊応力 S_T が釣り合うときの投入熱エネルギー Q との関係は次式で示される。

$$\sigma_{xx} = \sigma_{zz} = S_T = \frac{Ql^2}{12M_s} \quad (\text{A.19})$$

単位長さ当りの熱入力を Pa/l とすると

$$\frac{P_a}{l} = 12 R_T \left(\frac{W}{t} \right) \quad (\text{A.20})$$

で与えられる。最大熱負荷は R_T とスラブのアスペクト比 ($=W/t$) にのみ依存する。従って、材料による R_T とスラブ形状が決定されると単位長さあたりの最大投入エネルギーが決定される。例えば、仮にアスペクト比を10とすると、燐酸ガラス (LHG-8) であれば49.2[W/cm]、石英ガラスにおいては1740[W/cm]となる。スラブ型はアスペクト比を大きくとると熱負荷に対する強度を向上させることが出来る。

なお、報告によれば、スラブレーザー (LSG-91H; アスペクト比13) において、蓄積エネルギー30[W/cm³]、15[J/shot]、5[Hz]で70秒動作したところ、レーザーガラスに破損が起こった^{A2)}。この値から R_T を算出すると

$$(\text{A.21})$$

となり、理論式から見積もった値 $R_T=0.84[\text{W}/\text{cm}^3]$ (Table 1.1) とよく一致している。従って、 R_T はレーザーガラスの内部の許容蓄積エネルギーを示す良いパラメータであることがわかる。

参考文献

- A1) J. M. Eggleston et al., IEEE J. Quant. Elect., **QE-20** (1984) 289.
 A2) 大石橋 康夫、”高平均出力ガラススラブレーザーの開発に関する研究”、大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻博士前期課程論文 (1990), p66.

付録 B 物性値の測定手法

Tabel B.1 物性値測定手法

測定物性値	原理	精度	参考文献
密度	(1) アルキメデス法	10^7 [g/cm ³]	B1),B2)
	(2) 比重びん法		B1)
	(3) 浮遊法		B1)
屈折率	(1) 浸透法	2×10^{-3}	B1)
	(2) 焦点移動による方法	2×10^{-3}	B1)
	(3) 全反射の臨界角による方法	1×10^{-4}	B1)
	(4) 分光計による方法	2×10^{-5}	B1)
	(5) 最小偏角法	1×10^{-5}	B1)
吸収・蛍光	(1) 分光器による方法		
弾性的性質	(1) 共鳴振動法	0.5%	B1)
	(2) パルス電波法		
	a) 可変遅延線法	1~3%	B1)
	b) パルス反射法	0.5%	B1)
	(3) 超音波干渉法		
	a) 位相比較法	0.01%	B1)
	b) パルス重畳法	0.04%	B1)
線膨張係数	(1) ダイアルゲージによる方法	0.5×10^{-7} [°C]	B1)
	(2) 干渉膨張計	0.5×10^{-7} [°C]	B1), B3), B4)
熱伝導率	(1) 定常状態での絶対法による測定		B1), B5)
	(2) 定常状態での比較法による測定		B1), B6)
	(3) 非定常法による測定		B1), B7), B8), B9)

参考文献

- B1) 作花 濟夫他著 " ガラスハンドブック" (朝倉書店、1979年) .
 B2) H. A. Bowman et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., **71C** [3] (1967) 179.
 B3) 日本化学会編 実験化学講座 (続) 1 (丸善、1966年) p457.
 B4) 岸井 貫、窯協誌、**72** [11-2] (1964) C756.
 B5) 服部 信他、応用物理、**34** (1965) 356.
 B6) 服部 信他、工化誌、**69** (1966) 1737.
 B7) W. J. Parker et al., J. Appl. Phys., **32** (196B1) 1679.
 B8) R. E. Taylor et al., Appl. Phys. Letters, **5** (1964) 212.
 B9) 難波 進、応用物理、**36** (1964) 661.

付録 C Ndの電気双極子演算子の行列要素^{C1)}

Tabel C.1 基底準位(⁴g₂)からの遷移

$ (S', L')J' \rangle f$	State Energy [cm ⁻¹]	t=2	t=4	t=6
⁴ I _{11/2}	2007	0.0194	0.1073	1.1652
⁴ I _{13/2}	4005	0.0001	0.0136	0.4557
⁴ I _{15/2}	6080	0	0.0001	0.0452
⁴ F _{3/2}	11527	0	0.2293	0.0549
⁴ F _{5/2}	12573	0.0010	0.2371	0.3970
² H _{9/2}	12738	0.0092	0.0080	0.1154
⁴ F _{7/2}	13460	0	0.0027	0.2352
⁴ S _{3/2}	13565	0.0010	0.0422	0.4245
⁴ F _{9/2}	14854	0.0009	0.0092	0.0417
² H _{11/2}	16026	0.0001	0.0027	0.0104
⁴ G _{5/2}	17167	0.8979	0.4093	0.0359
² G _{7/2}	17333	0.0757	0.1848	0.0314
² K _{13/2}	19018	0.0068	0.0002	0.0312
⁴ G _{7/2}	19103	0.0550	0.1570	0.0553
⁴ G _{9/2}	19554	0.0046	0.0608	0.0406
² K _{15/2}	21016	0	0.0052	0.0134
² G _{9/2}	21171	0.0010	0.0148	0.0139
(² D, ² P) _{3/2}	21266	0	0.0188	0.0002
⁴ G _{11/2}	21563	0	0.0053	0.0080
² P _{1/2}	23140	0	0.0367	0
² D _{5/2}	23865	0	0.0002	0.0021
(² P, ² D) _{3/2}	26260	0	0.0014	0.0008
⁴ D _{3/2}	28312	0	0.1960	0.0170
⁴ D _{5/2}	28477	0.0001	0.0567	0.0275
² I _{11/2}	28624	0.0049	0.0146	0.0034
⁴ D _{1/2}	28894	0	0.2584	0
² L _{15/2}	29260	0	0.0248	0.0097

Tabel C.2 準安定状態からの遷移

$ (S, L)J \rangle f$	$ (S', L')J' \rangle f$	State Energy [cm ⁻¹]	t=2	t=4	t=6
⁴ F _{3/2}	⁴ I _{15/2}	5450	0	0	0.028
	⁴ I _{13/2}	7520	0	0	0.212
	⁴ I _{11/2}	9520	0	0.142	0.407
	⁴ I _{9/2}	11530	0	0.230	0.056

参考文献

C1) A. A. Kaminskii, "Laser Crystal 2nd edition", (Springer-Verlag, 1989), p154.

付録 D 量子効率測定 of 誤差評価

D.1 誤差の伝播と原因

量子効率の測定において発生する誤差はそれぞれのコンポーネントにおける誤差の伝播により最終的に決定される。量子効率測定におけるスペクトル計測、電圧測定などの誤差はFig. D.1に示すフローチャートに従って決定される。このとき、それぞれの誤差関数を次のように仮定する。

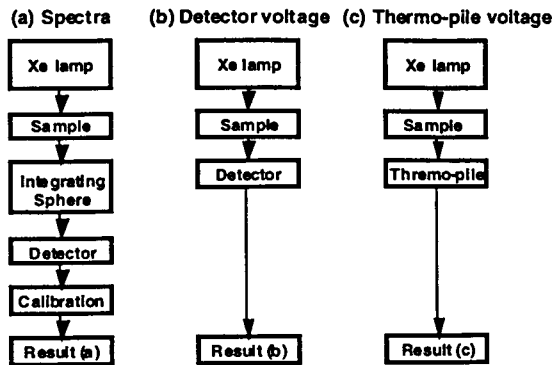


Fig. D.1 誤差のフローチャート

- 1) 誤差はその真性値に対して正規分布をするものとする。
- 2) 誤差の伝播は誤差の伝播の法則に従うものとする。誤差の伝播の法則は次式により示される¹⁰⁾。

$$\sigma_0^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial X_1}\right)^2 \sigma_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2}\right)^2 \sigma_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial X_n}\right)^2 \sigma_n^2 \quad (D.1)$$

ただし、 $\sigma_{i=0}$ は量子効率の測定値の標準偏差、 $\sigma_{i=1-n}$ は個々の測定における誤差の標準偏差、 f は量子効率の誤差関数、 X_i は個々の測定変数を示す。

- 3) 通常示されている誤差は棄却域5%の正規分布により、決定されているものとする。

それぞれの誤差が真性値に対するずれの割合(%)で示されている場合は次式に示す簡単な形に帰着する。

$$\sigma_0^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (D.2)$$

誤差を生み出す要因としては次に示すことが考えられる。

- A) 励起光源(Xe Lamp)の放射強度の揺らぎ
- B) 積分球の反射材の反射特性と球内面の凹凸
- C) 検出器の検出電圧の安定性と線形性
- D) 補正用ハロゲンランプの放射強度の揺らぎ、補正用光源の放射強度スペクトル

ルとスペクトル補正データのずれ

E) 量子効率の計算時における計算アルゴリズムによる誤差

F) サンプルの再吸収による真性値との誤差

以上に示した誤差の要因に対して、以下の節において順に検証する。

D. 1.1 励起光源の放射強度の揺らぎ^{D2,D3)}

励起用の光源にはXe Lamp(CW)を用いている。Xe Lampは広い波長領域(200nm~)において高強度で発光する光源である。Xe Lampの放射スペクトルはプラズマの温度によって変化するので一概にはいえないが、全体の積分放射強度が電源により供給される電力に比例するものとする、供給電力の揺らぎは非常に小さいので、励起光源の揺らぎは供給電力の1次の揺らぎにより近似できる。電源仕様書^{D4)}より見積もった誤差は±0.45%であった。

D. 1.2 積分球の誤差

積分球の誤差要因は次のものが考えられる^{D5)}。

- i) 内壁面での不完全拡散反射
- ii) 球内面形状の完全球からの逸脱
- iii) 内面反射材反射率の波長依存性
- iv) 球窓からの直接光損失
- v) 反射材の塗布されていない部分による損失
- vi) 内壁面反射材の反射率の非一様性

iv), v)は積分球による検出出力の損失にのみ作用し、誤差の要因としては本質的な問題とはならない。また、vi)の問題もi),v)の問題に帰着する。従って、i), ii), iii)について以下にその他の誤差要因による評価を行う。

i) 内壁面での不完全拡散反射の影響

積分球の内壁面の不完全拡散反射についてはS.Sakabe^{D6)}によって議論されている。積分球(完全球を仮定)内面での直接照射分布の強度比を100%とし、不完全反射特性として楕円体分布(離心率0.5、2.0)を与えた場合の間接光強度の非一様性は3.5%以内である計算されている。積分球内壁に塗布した反射材(LabLEADERTM)の反射特性は完全拡散反射特性に近い特性であることが分かっており、これによる誤

差はほとんど生じないことが予想される^{D6)}。

ii) 球内面形状の完全球からの逸脱の影響

積分球の製作において球内面に生じる凹凸が引き起こす効果は次の2つが考えられる。

- 1) 間接照射距離が微妙に変化し、よって球内面での照度に不均一を生じる。
- 2) 各照射面での法線方向成分が完全球の場合に比べ若干ずれる。

以上の誤差要因について、i)での影響も含めて次の実験により検証を行った。Fig. D.2にその測定系を示す。ビーム拡大器で開口径を広げられたHeNeレーザー光を積分球内に入射し、レンズを移動させ積分球内面での照射分布を変

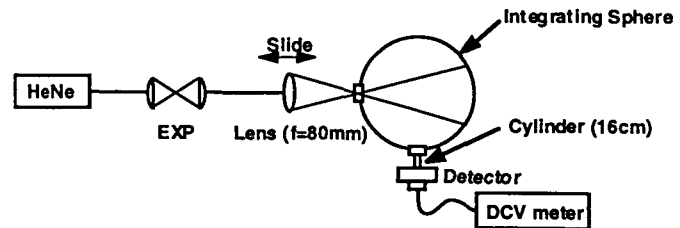


Fig. D.2 積分球の測定精度測定

化させた。直接光による誤差を防ぐために積分球から検出器までは長さ16cmの円筒を設置し、その時の出力電圧を読んだ。この時の、測定電圧値の変動が測定限界以下（有効桁4桁以下）であったため、i),ii)による誤差は無視できるものとした。

iii) 内面反射材反射率の波長依存性^{D7)}

LabLEADERTMによる反射膜の反射特性は厳密には一定ではなく波長によって変動する。従って、積分球波長感度依存性が誤差を生み出す要因となる。LabLEADERTMの反射率の波長依存性をFig. D.3に示す。1.0 μm 以上の反射率は実測による物である。これより、400nm以上においては $\pm 0.720\%$ の誤差を生じるが、250~400nmにおいてはほぼ線形の変化を示すので補正により誤差を取り除くことができる。

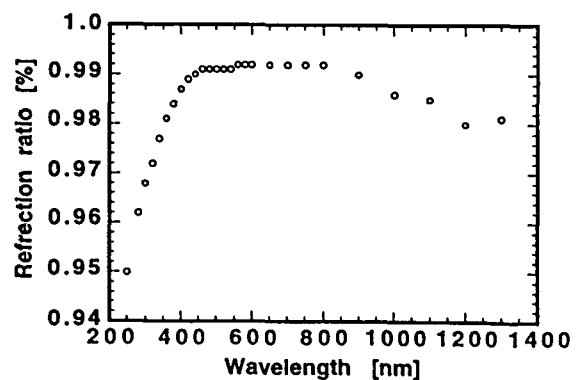


Fig. D.3 LabLEADERTMの反射膜の反射特性

D. 1.3 検出器の精度

検出器によるノイズを考えたとき、次の要因が考えられる。

i) 検出器のバイアス電圧の変動

検出器のバイアス変動による誤差は、光電子増倍管^{D8)} (浜松ホトニクス：R-316) の場合には $\pm 0.889\%$ の誤差を生じるが、Ge半導体に対しては出力雑音が $\pm 0.05\%$ 以下であるのでその誤差を無視した^{D4)}。

ii) Thermo-pileのエネルギー—電圧変換誤差^{D9)}

Thermo-pileのエネルギー—電圧変換特性をFig. D.4に示す。

Thermo-pileの特徴は広帯域にわたって光—電圧変換特性がほぼ1を示す点にある。Thermo-pileにより生じる誤差は $\pm 1.527\%$ (250nm⁻)、 $\pm 0.868\%$ (400nm⁻)の誤差を生じる。

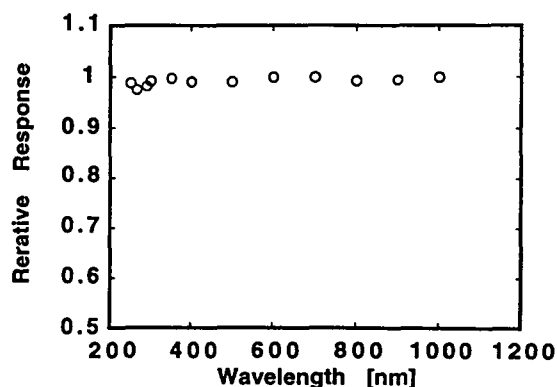


Fig. D.4 Thermo-pile波長感度依存性

また、検出器のエネルギー—電圧変換特性に関する線形性は高く、同一波長であれば電圧値は入射エネルギー値に比例すると考えて良い。

D. 1.4 補正用ハロゲンランプの放射強度の揺らぎと補正精度

補正用ハロゲンランプのもたらす誤差は次の2つが考えられる。

i) 放射強度の揺らぎ

ii) 補正用光源の放射強度スペクトルとスペクトル補正データのずれ

i)はXe Lampの放射光の揺らぎと同様に算出でき、 $\pm 0.197\%$ の誤差を生じる^{D4)}。放射光の強度は標準電球によりハロゲン電球の放射強度スペクトルを確定し、その放射強度スペクトルの数値データから補正を行うため、ランプの癖などにより、可視域以上 (400nm⁻) では3%、紫外域 (250~400nm) では5%の誤差を生じる^{D4)}。

D. 1.5) 計算アルゴリズムによる誤差

計算機による誤差は主に、スペクトルの積分によって生じると考えられる。スペクトルデータは離散値なのでその積分にはSimpsonの1/3公式を用いた。その打ち切

り誤差は次式で示される^{D10)}。

$$\text{error} = \frac{(\text{Integral_Interval}) \cdot h^4 \cdot f^{(4)}(\lambda)}{180} \quad (\text{D.3})$$

ただし、 h は刻み幅、 $f^{(4)}(\lambda)$ はスペクトル関数の4階微分値である。測定はレーザーガラスであるのでスペクトル関数の変化はなだらかであり、4階微分値は非常に小さく、従って、計算機による誤差は無視できる。

D.1.5 サンプルの再吸収による影響の補正^{D11)}

サンプルの受ける再吸収による補正はCaird et al.により議論されている。Ndの ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ の遷移は ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ の遷移により再吸収され、再発光する。このとき再吸収、再発光の平均的な割合を f とすると、補正された量子効率 η_f は次式で示される。

$$\eta_f = \frac{\eta'_f}{1 - f\beta_{RZ}(1 - \eta'_f)} \quad (\text{D.4})$$

ここで、 η'_f は計測される量子効率、 β_{RY} は ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ の遷移が示す本来のブランチングレシオである。この値は実測値の外挿曲線を引き0wt%での値を知ることによって求められる。真性値 $\beta_{RY}({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2})$ と実測値 β_{RY}' により $f\beta_{RZ}$ を決定することができ、次式で与えられる。

$$f\beta_{RZ} = 1 - \frac{\beta_{RY}}{\beta_{RY}'} \quad (\text{D.5})$$

(D.4)と(D.5)式により量子効率測定値の再吸収の影響を除去することができる。

また、蛍光寿命の真性値も再吸収によって影響を受け、本来の寿命よりも長くなる。これは次式によって補正される。

$$\tau_m = \tau'_m (1 - \eta_f f \beta_{RZ}) \quad (\text{D.6})$$

以上が量子効率の測定において発生する誤差である。Table D.1に個々の装置の測定・出力誤差とその分散を示す。この結果より量子効率の誤差は400nm以上で±6.84%、250nm以上で±10.62%となる。

Tabel D.1 量子効率の測定誤差と各要素の誤差

		Error [%]	Error distribution σ^2
Xe lamp		$\pm 0.45\%$	5.271×10^{-6}
Tungsten-halogen lamp		$\pm 0.197\%$	1.010×10^{-6}
Spectrum calibration	250~400nm	$\pm 5\%$	6.508×10^{-4}
	400nm~	$\pm 3\%$	2.344×10^{-4}
Thermo-pile voltage	250~400nm	$\pm 1.527\%$	6.068×10^{-5}
	400nm~	$\pm 0.868\%$	1.962×10^{-5}
Detector (Photomultiplier only)		$\pm 0.889\%$	2.058×10^{-5}
	250~400nm	-----	calibration
Integrating Sphere	400nm~	$\pm 0.720\%$	1.350×10^{-5}
Total error of measurement [%]	250~400nm	$\pm 10.62\%$	2.938×10^{-3}
	400nm~	$\pm 6.84\%$	1.219×10^{-3}

参考文献

- D1) 本間 仁他著 "次元解析・最小2乗法と実験式" (コロナ社、1990年) p.89.
- D2) ILC社レーザーフラッシュランプ技術資料 No.1, ILC Technology, (丸文株式会社)
- D3) ILC社レーザーフラッシュランプ技術資料 No.2, ILC Technology, (丸文株式会社)
- D4) 高分解能蛍光分光装置SS-25取扱説明書、日本分光工業株式会社 (1989) .
- D5) 阪部周二：大阪大学大学院電気工学専攻博士課程論文 (昭和60年1月) p.3.
- D6) 坂本 高保他 " 激光XII号Integral energy Calorimeter進捗状況報告書" 大阪大学レーザー核融合研究センター開発運用報告書、平成2年10月7日.
- D7) F. Grum et al., Appl. Opt., 16 (1977) 2775.
- D8) 光電子増倍管を関連製品カタログ、浜松ホトニクス株式会社 (1988) .
- D9) Optronics Laboratories, INC. 730 Central Florida Parkway Orlando, FL 32809 : Information sheet Project No : 600-752, (1978).
- D10) 森本 義弘著 " BASICによる数値計算入門" (啓学出版、1986年) p.89.
- D11) J.A.Caird et al., J. Opt. Soc. Am. B, 8 (1991) 1391.

付録 E 散乱計測

E.1 原理

光学材料の散乱を定量的に評価するには吸収係数と同じ様な、単位長さあたりの散乱係数[cm⁻¹]として表現する方がよい。積分球を用いて、散乱係数を測定する方法を考案したので次に示す。

右図に示すように左側から強度が I_0 のようなレーザー光が入射したとする。この時、 R はロッド端面の反射率、 l はロッドの長さを示す。ここで、吸収係数を α [cm⁻¹]、散乱係数

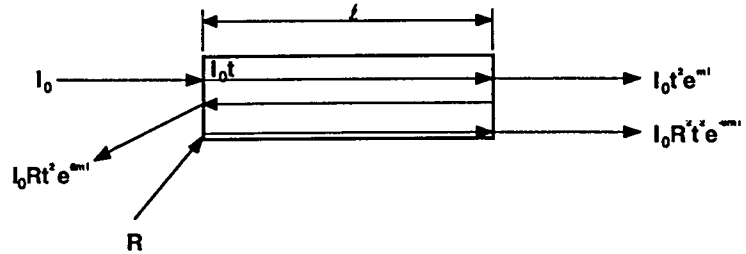


Fig. E.1 ロッド内の多重反射

を β [cm⁻¹]として、入射光がロ

ッドを1回通過すると次に示すようになる。

$$I_1 = I_0 e^{-(\alpha+\beta)l} = I_0 e^{-ml} \quad (\text{E.1})$$

従って、多重反射を考慮すると

$$I_R = I_0 R + \frac{I_0 R t^2 e^{-2ml}}{1 - R^2 e^{-2ml}} \quad (\text{E.2})$$

$$I_t = \frac{I_0 t^2 e^{-ml}}{1 - R^2 e^{-2ml}} \quad (\text{E.3})$$

$$I_l = \frac{I_0 t(1 - e^{-ml})}{1 - R e^{-ml}} \quad (\text{E.4})$$

となる。この時、 I_R は反射強度、 I_t は透過強度、 I_l はロッド内で失われるエネルギー、 t はロッド端面の透過率を示す。また(E.3)より m は

$$m = \frac{1}{l} \ln \left[\frac{t^2}{2} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) + \sqrt{\left(\frac{t^2}{2} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \right)^2 + R^2} \right] \quad (\text{E.5})$$

次に、ロッド内で散乱により失われるエネルギーは

$$I_{l,Scatt} = \frac{I_0 t}{1 - Re^{-ml}} (e^{-\alpha} - e^{-ml}) = \frac{I_0 t}{1 - Re^{-ml}} (e^{-(m-\beta)l} - e^{-ml}) \quad (\text{E.6})$$

と計算され、従って、散乱係数 $\beta[\text{cm}^{-1}]$ は

$$\beta = \frac{1}{l} \ln \left[\frac{I_{l,Scatt}}{I_0 t} + 1 \right] \quad \therefore \gamma = \frac{I_0 t}{1 - Re^{-ml}} \quad (\text{E.7})$$

となる。この $I_{l,Scatt}$ を求めるのに、積分球を用いる。

E.2 測定系

Fig. E.2に示すように積分球を用いて、ロッドの散乱測定を行った。

Fig. E.2に示すようにロッドを球の中心に光軸に沿って配置し、その散乱光のエネルギーを測定した。積分球内面には $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ まで $R=0.98$ の特性を持つKodak社製のLab LEADER™を塗布した。また検出器に直接光が当たらないように検出器の前に、遮光板を設置した。積分球内のほぼ全て（ロッド

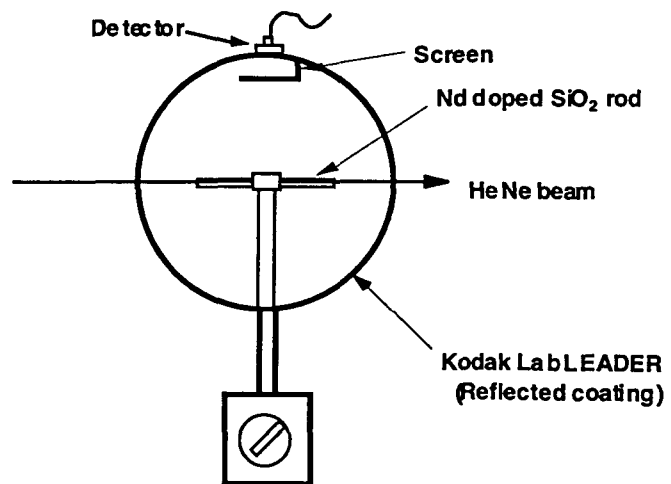


Fig. E.2 積分球を用いた散乱計測系

ド冶具のネジ以外) にはLab LEADER™を塗布し、反射光量の減少を抑えた。

E.3 サンプル測定結果

サンプルはロシア製の溶融法により作られたNd doped SiO₂ロッドを用いた。サンプル数は2本であり、濃度は0.25wt%と1.25wt%のものである。予備測定として、ロッドの端面反射率 R 、ロッド長 l 、積分球のエネルギー補正を行った。積分球のエネルギー補正はロッドの散乱を測定するレーザー (HeNe) のエネルギーが安定した後、積分球内面にレーザー光を照射して、そのときの検出器の読み (電圧値) をレーザーのエネルギーとした。

計測値は式(E.5～E.7)を用いて散乱係数 β [cm^{-1}]を算出した。

<実験結果>

Table D.1 実験結果

	Rod 0.25wt%	Rod 1.2wt%
端面反射率R [%]	3.36	3.65
ロッド長 [mm]	130.65	90.13
m値 [1/cm]	0.05850	0.10903
β 値 [1/cm]	0.00658	0.00779
β /m [%]	11.26	7.14

上の結果から散乱によるロスは二つとも大きな差は無いが、1.2wt%では吸収によるロスが多いことが分かる。

付録 F 熱拡散率計測（レーザーフラッシュ法）^{F1)}

F.1 原理

レーザーフラッシュ法は熱拡散率の測定に使われる測定方法である。以下にその原理を示す。

断熱状態にある厚さLの一様な平板の初期温度分布を $T(x,0)$ とするとt時間後の温度分布 $T(x,t)$ は次式で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,t) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \times \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) \int_0^L T(x,0) \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) dx \quad (\text{F.1})$$

ここで、 α は熱拡散率[cm²/s]である。レーザーのように瞬時パルスにより平板の端面が暖められた場合、熱の吸収長をh[cm]とするとt=0における温度分布は

$$0 < x \leq h \cdots T(x,0) = \frac{Q}{DCL} \quad (\text{F.2})$$

$$h < x \leq L \cdots T(x,0) = 0 \quad (\text{F.3})$$

となり、t時間後の平板内の温度分布は次式のようになる。

$$T(x,t) = \frac{Q}{DCL} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) \frac{\sin(n \pi x / L)}{n \pi x / L} \times \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (\text{F.4})$$

ここで、Dは試料密度[g/cm³]、Cは比熱[cal/g・K]である。レーザー照射のように瞬時に材料表面に吸収させる場合にはhはLに比べ非常に小さな値となるので、

$$T(L,t) = \frac{Q}{DCL} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (\text{F.5})$$

により近似しても良い。ここで、温度上昇の最大値 T_M は

$$T_M = \frac{Q}{DCL} \quad (\text{F.6})$$

で与えられるので、

$$V(L,t) = \frac{T(L,t)}{T_M} \quad (\text{F.7})$$

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \quad (\text{F.8})$$

とすれば、

$$V(L,t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \exp(-n^2 \omega) \quad (\text{F.9})$$

となる。この関数Vの時間変化においてVが最大値の1/2となるときの時間を $t_{1/2}$ とすると、この時の ω は数値計算により1.37であるから

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (\text{F.10})$$

となる。従って、 α より熱伝導率 κ は

$$\kappa = \alpha DC \quad (\text{F.11})$$

次式により求められる。

参考文献

F1) 難波 進他、応用物理、36 (1967) 661.

付録 G X線結晶データ(JCPDS)

JCPDS No.	Peak1 [Å]	Peak2 [Å]	Peak3 [Å]	JCPDS No.	Peak1 [Å]	Peak2 [Å]	Peak3 [Å]
<Si crystal>				43-596	4.29	3.37	1.82
5-565	3.138	1.920	1.638	43-745	8.26	4.15	4.08
17-901	2.691	1.768	3.29	43-784	10.0	11.1	3.852
27-1402	3.1355	1.9201	1.6375	<Si _x O _y crystal>			
35-1158	2.258	1.956	1.3817	30-1127	3.18	1.93	1.64
<SiO ₂ crystal>				42-22	11.149	10.037	3.8453
11-252	3.40	4.34	1.837	42-5	10.18	9.72	4.407
12-708	3.38	1.842	4.32	<Nd crystal>			
13-26	3.42	3.72	4.50	7-90	2.767	1.549	2.921
14-654	3.09	3.43	1.71	<Nd ₂ O ₃ crystal>			
15-26	2.959	1.530	1.981	21-579	3.20	1.959	1.670
16-380	3.42	18.0	6.30	28-671	3.04	3.09	2.912
18-1169	4.118	4.370	3.862	40-1280	1.956	2.292	1.770
18-1170	4.107	4.328	3.818	40-1282	1.9735	1.6491	1.7846
27-605	4.11	2.518	1.636	40-1283	1.80	3.11	1.56
31-1233	15.5	3.44	3.15	41-1089	2.903	3.000	3.316
31-1234	3.42	19.3	3.195	43-1023	2.903	3.317	1.915/2.99
32-993	6.73	4.44	3.70	<Nd _x O _y crystal>			
32-994	16.4	3.41	1.83	33-937	2.880	2.495	1.766
33-1161	3.342	4.257	1.8179	<Nd _x Si _y crystal>			
34-717	4.27	1.34	6.3/5.08	6-499	2.65	3.90	3.01/2.243
34-1382	3.384	4.33	17.7	19-824	2.733	3.07	3.07
35-63	6.73	4.74	3.33	31-883	3.028	2.7677	2.8256
38-197	4.364	3.676	10.86	<Nd _x Si _y O _z crystal>			
38-360	3.33	3.39	4.45	22-1177	3.07	4.12	3.25/3.12
38-651	5.183	5.767	11.61	23-1264	3.39	2.019	3.28
39-1425	4.040	2.487	2.841	26-1276	3.39	2.019	3.28
42-391	3.895	4.218	11.8	30-860	2.88	1.883	3.40
42-1401	4.08	4.28	3.80	33-940	3.185	3.141	2.787

*1 Peak1, Peak2, Peak3は回折ピークの強度の順を示す。

付録 H 均一分散補助剤の種類

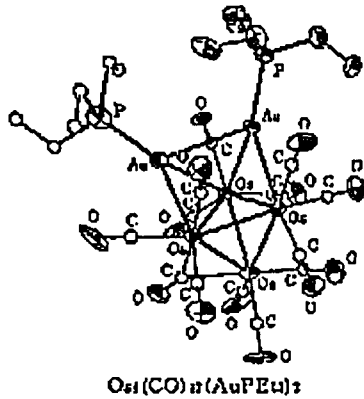


Fig. H.1 金属クラスター^{H1)}

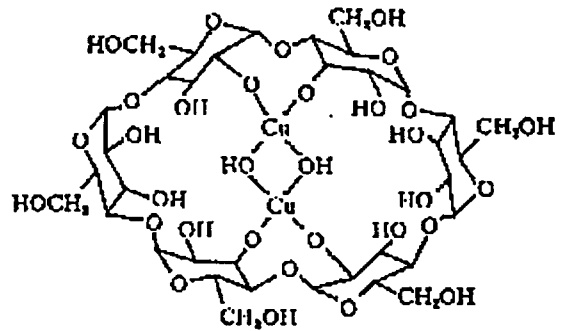


Fig. H.2 シクロデキストリン^{H2)}

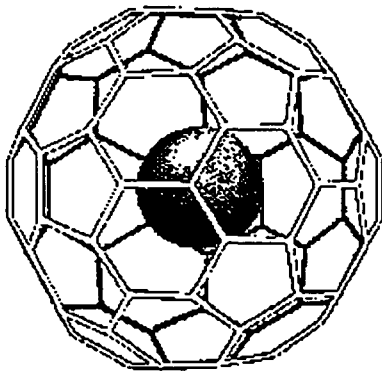


Fig. H.3 Ln-C60^{H3)}

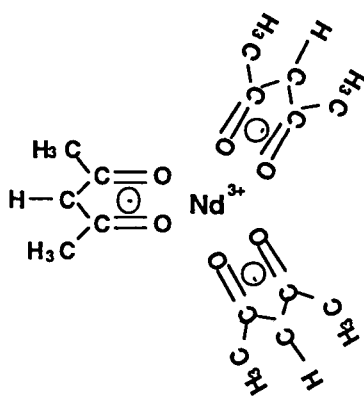


Fig. H.4 金属錯体^{H4)}

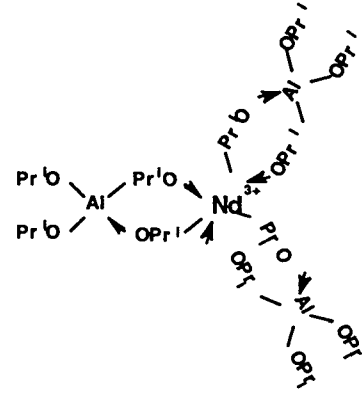


Fig. H.5 2金属アルコキシド^{H5-H7)}

参考文献

- H1) 山崎 博史他編 "金属クラスターの化学" (学会出版センター、1986年) .
 H2) 小宮山 真他著訳"シクロデキストリンの化学" (学会出版センター、1987年).
 H3) 「化学」編集部編 "C60・フラーレンの化学" (化学同人、1993年) .
 H4) レーザー学会編 "レーザーハンドブック" (オーム社、1982年) p253.
 H5) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 273.
 H6) T. Fujiyama et al., J. Non-Cryst. Solids, 135 (1991) 198.
 H7) R. C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 1.

付録I ゼオライトの種類

Table I.1 代表的なゼオライトの種類¹⁾

名称	単位格子組成	結晶学的データ [nm]
ゼオライトA	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	等軸、Pm3m, a=1.23
ゼオライトX	$\text{Na}_{86}[\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	等軸、Fd3m, a=2.502~2.486
ゼオライトY	$\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	等軸、Fd3m, a=2.485~2.461
ゼオライトL	$\text{K}_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	六方、P6/mmm, a=1.84, c=0.75
ゼオライトΩ	$\text{Na}_{6.8}\text{TMA}_{1.6}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	六方、P6/mmm, a=1.815, c=0.759
ZSM-5	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, (n<27)	斜方、Pnma, a=2.01, b=1.99, c=1.34
シャバサイト	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	三方、R3m, a=1.36, c=1.51
エリオナイト	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	六方、P63/mmc, a=1.33, c=1.51
オフレタイト	$\text{KCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	六方、P6m2, a=1.33, c=0.76
モルデナイト	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	斜方、Cmcm, a=1.81, b=2.05, c=0.75
フェリエライト	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2[\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	斜方、Immm, a=1.92, b=1.41, c=0.75
クライノタイロライト	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	三斜、I2/m, a=0.741, b=1.789, c=1.585, β=91° 29'

参考文献

1) 富永 博夫編”ゼオライトの科学と応用” (講談社サイエンティフィク、1993年).

付録 J 石英中に含有を許されるアルカリ金属の量

許容を許されるアルカリ金属の量はDemskaya等^{J1)}により調べられた石英ガラスの線膨張係数の組成依存性から示そう。

彼らの測定によればNd₂O₃-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Nd₂O₃ ; 0.25mol%, Al₂O₃ ; 1.5mol%) の組成においてNa₂Oの量を少しづつ変化させた線膨張係数のNa₂O濃度依存性はFig. J1の様になる。

この組成依存性から石英ガラスがYAGと同程度の熱衝撃定数を持つ様なNa₂Oの濃度をNa₂Oの含有許容値とすると、

$$Na_2O < 0.57 [mol\%] \quad (J.1)$$

となる。現状技術において残留Naが4[%] (Tabel 3.5より) であるから、例えば3.0wt%のNdZQGを製作することを考えるものとする

と石英ガラス内部に残留するNa₂Oの量は0.071[mol%]となり、(J.1)で示された値の1/8程度であり、ガラスの線膨張係数を弱めるほどの混入量では無いものと考えられる。残留するNa₂Oの量が0.071[mol%]としたとき、近似曲線から得られる線膨張係数の値は $6.27 \times 10^{-7} [K^{-1}]$ となる。

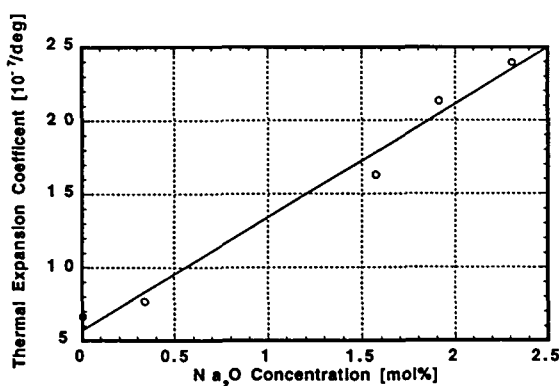


Fig. J.1 線膨張係数のNa₂O依存性

参考文献

J1) É. L. Demskaya et al., Sov. J. Glass. Chem. Phys. 9 (1984) 386.

付録 K Stark-level diagram

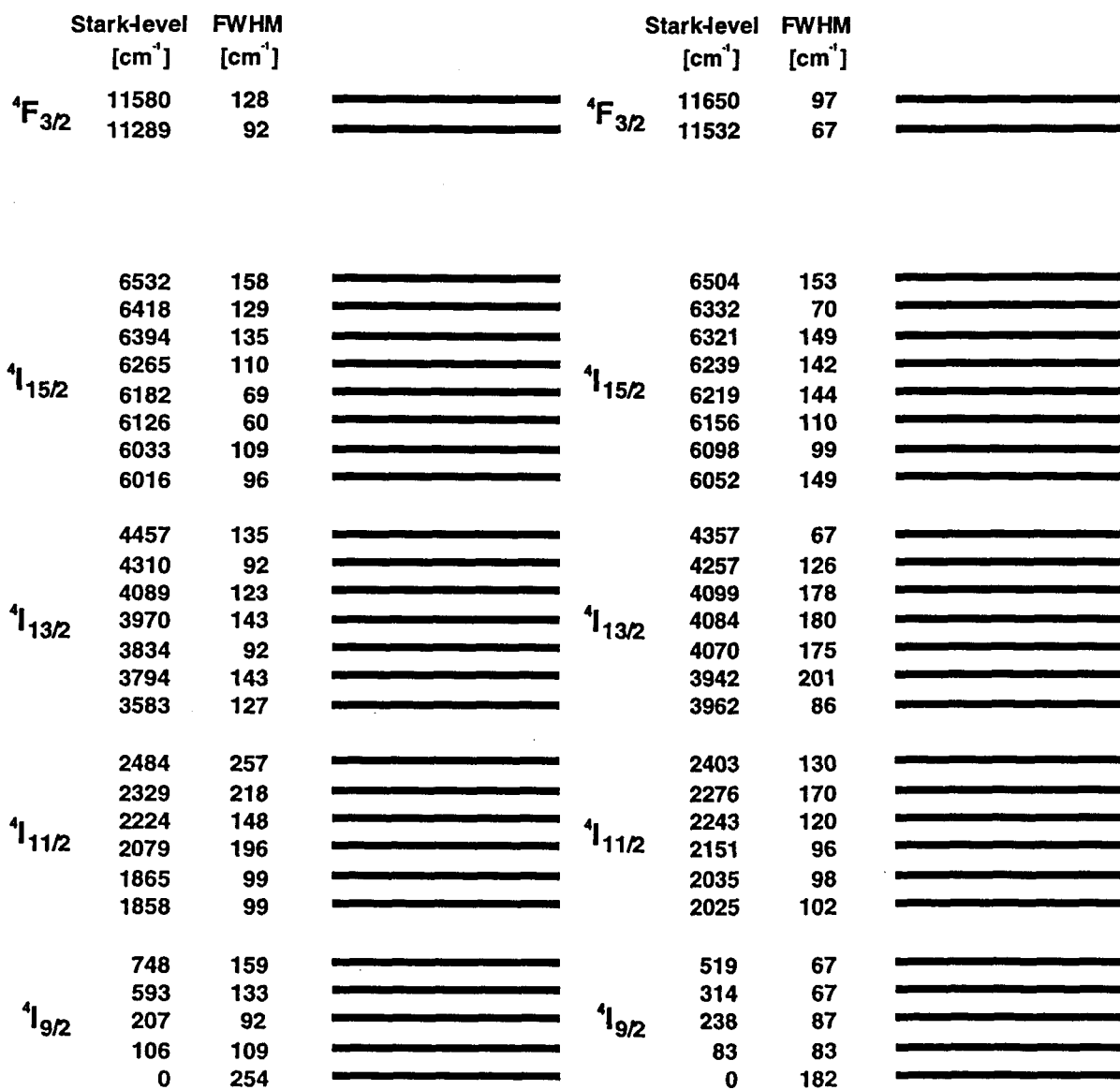


Fig. K.1 (a) Stark-levels of NdZQG

Fig. K.1 (b) Stark-levels of LHG8

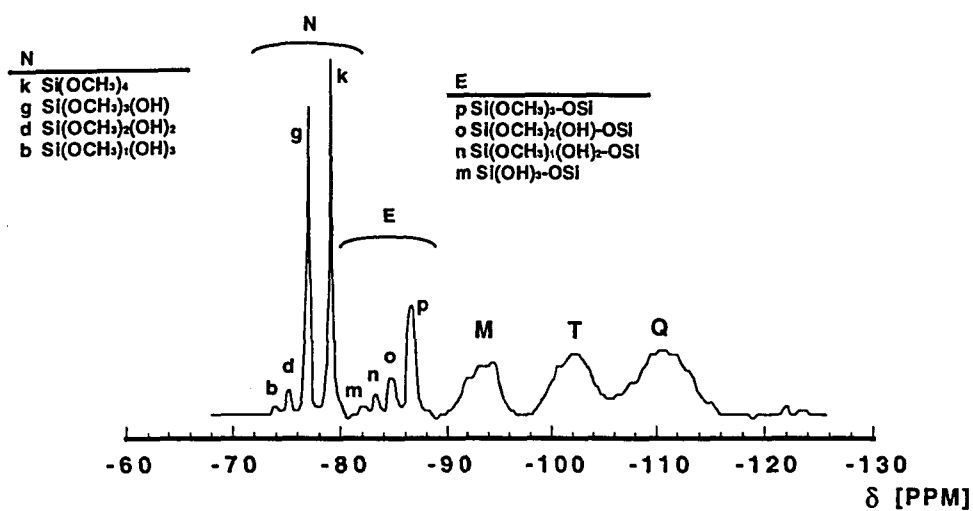
付録 L 各種製造法による石英ガラスの特性

Table L.1 Properties of optical Quartz glasses ;[L1] A. Hayashi et al, NEW CERAMICS No.10 (1989) 87.]

Type of Silica	Tradenames	Total Cation Impurity [ppm]	OH Impurity [ppm]	Cl Impurity [ppm]	UV Trans. (50% Trans.) [nm]	Thermal Exp. Coefficient [$\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$]	Bubbles and Inclusions [max #/cubic in.]	Strain [nm/cm]	Refractive index n(d)	Dispersion v(d)	Index Homogeneity [$\times 10^{-5}$]	Density [g/cc]
(I) Electromelted Quartz	Went-IR (a) Irad (b) Purpur A (c)	30 to 300	<5	0	212 to 223	0.54	0 to 8	5 to 10	1.458	67.8±0.5	3 to 100	2.21
(II) Flame-Fused Quartz	Homo1 (b) NSG-OK (c) Verobit-05 (a) Optical (b)	10 to 30	150 to 1500	0	210 to 220	0.55	0 to 5	5 to 10	1.458	67.8±0.5	3 to 4	2.21
(III) Hydrolyzed SiO ₂	740 (c) Dymal 1000 (d) Spectral-Add (a) Spectral (e) NSG-ES (f)	1 to 2	600 to 1000	100	165 to 188	0.55 to 0.57	0 to 3	5 to 10	1.458	67.8±0.5	1 to 300	2.20
(IV) Oxidized SiO ₂	Spectral/WF (a) KJG (c) Super-W (b)	1 to 2	0.4 to 5	up to 100	165 to 180	0.55	0 to 2	10 to 40	1.458	67.8±0.5	10 to 40	2.20
(V) Dense Gel-Silica	GELSIL (g)	1 to 2	<1	0 to >1000	165 to 168	0.2	0	5	1.458 to 1.463	67.8 to 66.4±0.5	15	2.20
(VI) Porous Optical Gel-Silica	Poco-GELSIL (g)	1 to 2	>2000	0	250 to 300		0		1.28 to 1.45			1.30 to 2.10

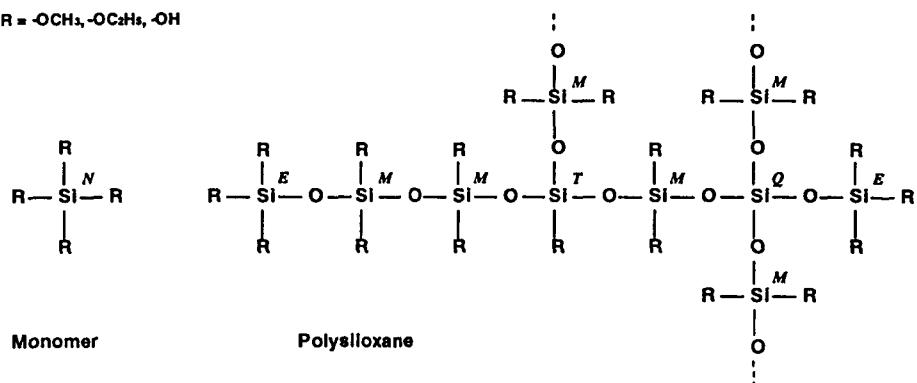
a=Thermal American Fused Quartz; Montville, NJ b=Heraeus Amersil; Savreville, NJ c=Corning Glass Works; Corning, NY
d=Dynasil; Bedin, NJ NSG Quartz; Japan f=Electro Quartz; Saint-Pierre-Les-Nemours, France g=GELTECH, Inc; Alachua, FL

付録 M $^{29}\text{Si-NMR}$ のケミカルシフト^{M1)}



N = Monomer starting material and hydrolyzed silicate
E = Monosubstituted (end group)
M = Disubstituted (middle group)
T = Trisubstituted (branched)
Q = Tetrasubstituted

R = -OCH₃, -OC₂H₅, -OH



参考文献

M1) L. W. Kelts et al., J. Non-Cryst. Solids 83 (1986) 353.