酸化物ガラスにおける Cu イオンの原子価の組成依存性

村田 貴広[†] 栗村 哲利^{††} 森永 健次

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1175-1180

Composition Dependence of Valency State of Cu Ions in Oxide Glasses

Takahiro Murata[†], Tetsutoshi Awamura^{††} and Kenji Morinaga

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University, Kasuga 816

Absorption spectra of Cu⁺ and Cu²⁺ were measured for silicate, borate, and phosphate glasses doped with 0.1 mol% Cu₂O. The molar extinction coefficient at the peak wavelength of the ²B_{1g}→²B_{2g} transition of Cu²⁺ was used as a parameter showing the relative content of Cu⁺ ions in glass samples. Compositional dependence of Cu⁺-Cu²⁺ redox was examined using compositional parameter B which represented the average basicity of glasses. We estimated that glass composition within the B range of 0.2-0.3 is suited for Cu⁺-doped tunable glass laser because the absorption of Cu²⁺ was minimized at this range. In borate and phosphate glasses, the Cu⁺ ion was chemically stabilized by the addition of alumina. We concluded that the glass composition suitable for Cu⁺-doped tunable glass laser materials is 10Na₂O·80B₂O₃·10Al₂O₃ on the basis of fluorescence measurement.

(Received June 16, 1997)

Keywords: redox equilibrium, oxide glass, monovalent copper ion, tunable laser glass, and compositional parameter

I. 緒 言

近年、光メモリの高密度化のために、短波長のレーザー光源が必要となっている。固体中における Cu⁺ は、3d⁹4s→3d¹⁰ 遷移による 400~500 nm を中心とした幅広い発光帯を示すので、短波長レーザー光源として Cu⁺ 含有波長可変固体レーザーの開発が試みられている。アルカリハライド結晶⁽¹⁾⁽²⁾、Na-β'-Al₂O₃ 結晶⁽³⁾⁽⁴⁾、HfF₃ 系ガラス⁽⁵⁾、Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系ガラス⁽⁶⁾、P₂O₅ 系ガラス⁽⁷⁾⁽⁸⁾および B₂O₃ 系ガラス⁽⁹⁾等をホスト材料に用いた Cu⁺ の光学特性に関する研究が行われている。しかしながら、著者らの知る限りこれらのホストを含めて固体中での Cu⁺ のレーザー発振が確認されたという報告例はない。

通常、酸化物ガラス中において、Cu イオンは Cu⁺ および Cu²⁺ の原子価を示す。青色域の波長可変固体レーザーの活性イオンとなるのは Cu⁺ である。一方、酸化物ガラス中の Cu²⁺ は可視から近赤外域に吸収帯を示すため、Cu²⁺ の共存は Cu⁺ の発光効率を低下させる要因となる。したがって、

Cu⁺ 含有青色域波長可変固体レーザーの開発において Cu イオンの原子価制御は重要である。一般に遷移金属イオンの原子価決定因子として、熔融温度、熔融雰囲気中の酸素分圧、遷移金属イオンの添加量およびホストガラス組成が挙げられる。過去の Cu⁺ 含有ガラスの光学特性に関する研究では、熔融時に NH₃⁽⁸⁾、As₂O₃⁽⁹⁾、Si 粉末⁽¹⁰⁾等の還元剤を用いて Cu⁺ を生成させる原子価制御が行われている。しかしながら、ガラス組成による Cu イオンの原子価制御に関する報告はほとんどない。

本研究ではガラスの特徴である組成任意性に着目し、Cu イオンの原子価変化に及ぼすガラス組成の影響について調べた。さらに、Cu⁺ 含有酸化物ガラスの吸収および蛍光スペクトルより Cu⁺ 含有波長可変固体レーザー用ガラスホストの最適組成について検討した。

II. 実 験 方 法

1. 試料調製

ホストガラスとしてケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスを用いた。Table 1 に本研究で用いたガラス組成を示す。Cu イオン含有ガラス試料の作製を2段階熔融法により行った。ガラス試料の調製については前報に詳述してい

[†] 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

^{††} 九州大学大学院生、現在：(株)フジクラ (Graduate Student, Kyushu University, Present address: Fujikura Ltd.)

Table 1 Glass host compositions.

Glass composition (mol%)		
Silicate		
$x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$	$x=20, 25, \dots, 40$	
$20\text{Li}_2\text{O}-20\text{R}'\text{O}-60\text{SiO}_2$	$\text{R}'=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$	
$20\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$		
Borate		
$x\text{R}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{R}=\text{Li, Na, K}$	$x=10, 15, \dots, 35$
$x\text{R}_2\text{O}-(90-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}=\text{Li, Na}$	$x=10, 15, \dots, 30$
Phosphate		
$x\text{R}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{R}=\text{Li, Na, K}$	$x=30, 40, 50$
$x\text{R}'\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{R}'=\text{Ca, Sr, Ba}$	$x=30, 40, 50$
$x\text{Na}_2\text{O}-(90-x)\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3$	$x=30, 35, \dots, 50$	
$30\text{R}_2\text{O}-60\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}=\text{Li, Na, K}$	
$x\text{R}'\text{O}-(90-x)\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}'=\text{Ca, Sr, Ba}$	$x=25, 30, 35$

Table 2 Melting conditions.

Glass host	Silicate	Borate	Phosphate
Temperature (K)	1773	1473	1473
Time (h)	2	2	2
Atmosphere	Ar ($p_{\text{O}_2}=10\text{ Pa}$)		
Cu ₂ O content	0.1 mol%		

る⁽¹¹⁾. Cu イオンの原子価変化に及ぼすガラス組成の影響を明らかにするため, 熔融条件および Cu₂O 添加量については各ガラス系において一定とした. Table 2 に Cu イオン含有酸化物ガラスの熔融条件を示す. 熔融温度および熔融時間については組成ずれの影響を考慮して決定した. Cu²⁺ の生成を極力抑え, かつ金属 Cu の析出を回避するため, 熔融雰囲気中の酸素分圧を Ar 雰囲気により 10 Pa とした. Cu₂O 添加量を 0.1 mol% とした. ガラス転移温度付近でアニールした試料を約 20 mm×20 mm×4.5 mm の大きさに切り出し, 両面に対して鏡面研磨を行い, 測定用試料とした.

2. 測定

酸化物ガラス中の Cu⁺ および Cu²⁺ の相対量を見積もるため, 吸収スペクトルを自記分光光度計(日立製作所製, U-3500)により, 200~1800 nm の波長範囲で室温において測定した. 一例として, Fig. 1 に Cu 含有ホウ酸塩系ガラスの吸収スペクトルを示す. 200~350 nm の波長域における吸収帯は主に Cu⁺ の 3d¹⁰→3d⁹4s 遷移によるものである. 800 nm 付近にピークを示す吸収帯は Cu²⁺ の ²B_{1g}→²B_{2g} 遷移によるものである. Cu⁺ の吸収帯はホストガラスの吸収端の影響により解析が困難なため, 本研究では Cu⁺ の相対量として Cu²⁺ の吸収帯から次式に従って Cu²⁺ のモル吸光係数 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ を求めた.

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{2.303 \cdot \log(I_0/I)}{C \cdot d} \quad (1)$$

ここで I_0 は入射光強度, I は透過光強度, d は試料厚さ, C は Cu イオンのモル濃度である.

Fig. 1 Absorption spectra of (a) Cu⁺ and (b) Cu²⁺ in sodium borate glasses.

Cu⁺ 含有酸化物ガラスの蛍光スペクトルを分光蛍光光度計(日立製作所製, F-4500)により, 300~800 nm の波長範囲で室温において測定した. 励起光源には Xe ランプを用いた. 励起波長については Nd:YAG レーザの 4 倍高調波と同一波長である 266 nm とした. Cu⁺ 含有酸化物ガラスの蛍光強度を試料の Cu イオン濃度で規格化し, 相対強度を求めた. この相対強度を用いて蛍光強度の比較を行った.

3. 組成パラメータ B 値

Cu⁺-Cu²⁺ の redox を森永らによって提案された組成パラメータ B 値⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を用いて検討した. 酸化物 M_iO における陽イオン M_i-酸素イオン間の結合力は陽イオン-酸素イオン間引力 A_i として次式で与えられる.

$$A_i = \frac{Z_i \times 2}{(r_i + 0.140)^2} \quad (2)$$

ここで Z_i および r_i は陽イオンの価数とイオン半径(nm)を, また 2 および 0.140 は酸素イオンの価数とイオン半径(nm)をそれぞれ表している. イオン半径は Pouling のイオン半径を用いた. A_i の逆数 B_i を単成分酸化物の酸素供給能力とする.

$$B_i \equiv \frac{1}{A_i} \quad (3)$$

さらに, CaO の B_i 値 ($B_{\text{CaO}}=0.01428$) および SiO₂ の B_i 値 ($B_{\text{SiO}_2}=0.00405$) がそれぞれ 1 および 0 になるように規格化し, 各単成分酸化物の B'_i 値を求めた.

$$B_i = \frac{B_i - 0.00405}{0.01023} \quad (4)$$

この各成分の B_i 値を陽イオン分率 n_i により多成分系へ拡張すると任意の組成のガラスの B 値を算出できる.

$$B = \sum_i n_i B_i \quad (5)$$

組成パラメータ B 値は陽イオン-酸素イオン間引力の逆数であることから, 多成分酸化物のホストガラスの塩基度を相対的に表すパラメータといえる.

III. 結 果

1. Cu^{2+} の吸収スペクトルのガラス組成依存性

(1) ケイ酸塩系ガラス

Cu イオン含有二成分系アルカリ-ケイ酸塩および三成分系アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩ガラスの吸収スペクトルを測定した. Fig. 2 に代表的な Cu イオン含有ケイ酸塩系ガラスの吸収スペクトルを示す. 二成分系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスでは Na_2O 含有量の減少に伴い $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち相対的に Cu^+ 量が増加した. また三成分系アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩ガラスでは, アルカリ土類のイオン半径が減少

Fig. 2 Absorption spectra of Cu^{2+} in lithium alkaline-earth silicate glasses.

Fig. 3 Absorption spectra of Cu^{2+} in calcium phosphate glasses.

していくにつれて, $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ の順に $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ の量が増加した. これらの結果は Cable と Xiang⁽¹³⁾ の報告と同じ傾向を示した.

(2) ホウ酸塩系ガラス

Cu イオン含有二成分系アルカリ-ホウ酸塩ガラスの吸収スペクトルを測定した. 先に示した Fig. 1 は代表的な Cu イオン含有二成分系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスの吸収スペクトルを示したものである. アルカリ金属酸化物含有量が減少するにつれて, $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ 量が増加した. これらの結果は Bamford⁽¹⁴⁾, Duran と Navarro⁽¹⁵⁾ の結果と同じ傾向を示した.

(3) リン酸塩系ガラス

Cu イオン含有二成分系アルカリ-またはアルカリ土類-リン酸塩ガラスの吸収スペクトルを測定した. Fig. 3 に代表的な Cu イオン含有 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの吸収スペクトルを示す. 二成分系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスでは Li_2O 量の増加に伴い, $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ 量が増加した. $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスでは, Na_2O および K_2O 含有量が 40 mol% で $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ はそれぞれ最小値を示した. 二成分系アルカリ土類-リン酸塩ガラスについては, アルカリ土類酸化物含有量が増加するにつれて $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ 量が増加した.

IV. 考 察

1. $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ redox 平衡

Cu^{2+} のモル吸光係数 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ と組成の関係を整理するために組成パラメータ B 値を用いた. B 値の増加はガラスの塩基度の増加を意味する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. 以下に各ガラス系における $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ redox 平衡について検討する.

(1) ケイ酸塩およびホウ酸塩系ガラス

ケイ酸塩およびホウ酸塩系ガラスについて $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ と B 値の関係をそれぞれ Fig. 4(a) および (b) に示す. これら 2 つの系については, ガラスの塩基度が減少つまり B 値が減少すると $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ 量が増加している. このことからこれらの系において $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox はガラス中の酸素イオン活量 O^{2-} が減少すると Cu^+ の増加する方向へと移る O 型の redox 式⁽¹⁶⁾

に従うと考えられる. Singh と Kumar は二成分系アルカリ-ケイ酸塩ガラスについて, アルカリ金属酸化物含有量に対する $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox は O 型であることを示している⁽¹⁷⁾. また, Kumar と Singh は三成分系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ガラスにおいて酸素イオン活量が減少すると Cu^+ が増加すると報告している⁽¹⁸⁾. これらの結果は本研究で得られた結果と同じ傾向を示している.

(2) リン酸塩系ガラス

リン酸塩系ガラスについて $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ と B 値の関係を Fig. 4(c)

に示す。二成分系アルカリ-リン酸塩ガラスでは系統的な結果は得られなかった。これはリン酸塩系ガラス中に含まれる水の影響によるものと推察される。Maekawa らは⁽¹⁹⁾, 二成分系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスにおける $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が Na_2O 量の増加に伴い増加することを報告している。ガラス中の水分の影響の少ないと考えられる 40 mol% 以上アルカリ金属酸化物を含有する組成に着目すれば, B 値が増加すると $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が増加, すなわち Cu^+ の量が減少する傾向が示唆される。これらのガラス系における $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox は O 型の redox 式に従うものと推察される。二成分系アルカリ土類-リン酸塩ガラスでは B 値が増加すると $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少, すなわち Cu^+ の量が増加している。したがって, これらの系では $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の

redox は酸素イオン活量 O^{2-} が増加すると平衡が還元側へと移る R 型の redox 式⁽¹⁶⁾

に従うと考えられる。

2. Cu^+ 含有波長可変固体レーザ用ガラスホストの最適組成の検討

(1) アルミナの添加効果

遷移金属イオン含有波長可変レーザの発光効率を向上させるためには, 活性中心とならない原子価のイオンの生成をできる限り抑制する必要がある。したがって Cu^+ 含有波長可変レーザ材料においては Cu^{2+} を含有していないことが望まれる。Fig. 4 よりケイ酸塩系ガラスは, 他の 2 つの系よりも熔融温度が高いため, 同じ B 値を示す他の 2 つのガラス系よりも $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox が還元側に位置しているものの⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾, B 値が 0.2~0.3 のガラス組成において $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が極小値をとることがわかる。このことから Cu^+ 含有波長可変固体レーザ用ガラスホストとしては B 値が 0.2~0.3 のガラス組成を選択することが重要であると考えられる。しかしながら, この領域のガラスについて(1)ケイ酸塩系ガラスでは熔融温度が高くガラス試料の作製が困難, (2)ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスではガラスの耐水性が悪い, といった問題点がある。

ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスで B 値が 0.2 から 0.3 の組成において, 耐水性を向上させるためにアルミナを添加したガラスを作製し, Cu イオンの原子価に及ぼすアルミナの添加効果について検討を行った。一般に, 酸化物ガラス中にアルミナを添加することによりガラスの耐水性が向上することが知られており⁽²³⁾, 本研究において作製したアルミナ含有ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスについても耐水性の向上が確認された。Fig. 5 に 10 mol%- Al_2O_3 を添加した Cu イオン含有ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスにおける $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ と B 値の関係を示す。アルミナを添加している試料は, 添加していない試料と比較して B 値がほとんど変化しないのに対して $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が小さな値をとっていることがわかる。ホウ酸塩あるいはリン酸塩系ガラスにアルミナを加えることで, 耐水性の向上のみならず Cu^+ を安定化させる効果があることがわかった。Bae と Weinberg は Cu -リン酸塩ガラスについて, $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox に与えるシリカおよびアルミナ混入物の影響について報告している⁽²⁴⁾。これによれば, シリカの混入は $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox に影響していないのに対し, アルミナの混入は $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox を還元側へと移動させている。また $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図より⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾, アルミナを添加したホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスを 1473 K で熔融した場合, Cu^+ はアルミン酸イオンに選択的に配位し, CuAlO_2 ⁽²⁴⁾ と類似の錯体を生成すると考えられる。よってアルミナ含有ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラス中で Cu^+ が安定化していると考えられる。

Fig. 4 Relationship between the molar extinction coefficient of Cu^{2+} and compositional parameter B in (a) silicate, (b) borate, and (c) phosphate glasses. Symbol names in this figure represent the kind of modifier and its fraction. For example, 30Na means the glass of 30 mol% Na_2O -70 mol% (a) SiO_2 , (b) B_2O_3 , and (c) P_2O_5 . Lines are drawn as guides for the eyes.

Fig. 5 Relationship between the molar extinction coefficient of Cu^{2+} and compositional parameter B in (a) borate and (b) phosphate glasses containing 10 mol% Al_2O_3 . Symbol names in this figure represent the kind of modifier and its fraction. For example, 30NaAl means the glass of 30 mol% Na_2O -60 mol% (a) B_2O_3 and (b) P_2O_5 -10 mol% Al_2O_3 .

(2) Cu^+ 含有ガラスの蛍光特性

Cu^+ 含有ガラスの蛍光スペクトルを測定して、ケイ酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩系ガラスの中で波長可変レーザー材料としての最適ホストガラスを探索した。各ガラス系の中で Cu^{2+} 量が最も少ないガラス組成について測定した Cu^+ 含有ガラスの蛍光スペクトルを Fig. 6 に示す。蛍光スペクトルの相対強度は $\text{B}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2$ の順に減少している。蛍光スペクトルのピーク位置は $\text{B}_2\text{O}_3 < \text{P}_2\text{O}_5 < \text{SiO}_2$ の順に長波長側へシフトしている。アルカリハライド結晶中の Cu^+ の蛍光スペクトルのピーク位置は 490 nm 付近であるのに対し、他のホストガラス中⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽²⁷⁾ではピーク位置が 550~600 nm に現れている。Barrie ら⁽⁴⁾および Boutinaud ら⁽⁷⁾⁽²⁷⁾は、長波長側に現れる蛍光スペクトルのピークについて Cu^+ が対になった $(\text{Cu}^+-\text{Cu}^+)$ イオン対、あるいは $(\text{Cu}_2)^+$ クラスタが原因であると指摘している。本研究において蛍光スペクトルが他の 2 つの系に比べ長波長側にシフトしているケイ酸塩系ガラスについて、 $(\text{Cu}^+-\text{Cu}^+)$ イオン対または $(\text{Cu}_2)^+$ クラスタの存在割合が他の 2 つの系よりも多いため、発光強度が 3 つのガラス系の中で最も小さくなったと考えられる。ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスについては、リン酸塩系ガラスの方が長波長側へピークがシフトしていることから、リン酸塩系ガラス中の $(\text{Cu}^+-\text{Cu}^+)$ イオン対または $(\text{Cu}_2)^+$ クラ

Fig. 6 Fluorescence spectra of Cu^+ in silicate, borate, and phosphate glasses containing 10 mol% Al_2O_3 .

スタの存在割合がホウ酸塩系ガラスよりも多いと考えられる。Boutinaud ら⁽⁷⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾は、ホウ酸塩系ガラスに比べリン酸塩系ガラス中では $(\text{Cu}^+-\text{Cu}^+)$ イオン対が形成されやすいことを指摘している。以上のことより Cu^+ 含有波長可変レーザーのホストガラスとして 10 Na_2O -80 B_2O_3 -10 Al_2O_3 のアルミナ含有ホウ酸塩ガラスが適していると考えられる。

V. 結 論

Cu イオン含有酸化物ガラスについて吸収スペクトルの測定を行い、 Cu イオンの原子価変化に及ぼすガラス組成の影響を調べた。また Cu^+ 含有波長可変レーザー材料の最適組成について検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) ケイ酸塩およびホウ酸塩ガラスでは、ガラスの塩基度が減少つまり B 値が減少すると $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ が減少、すなわち Cu^+ の量が増加した。このことからこれらの系において $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の redox はガラス中の酸素イオン活量 O^{2-} が減少すると Cu^+ の増加する方向へと移る O 型の redox 式に従うと考えられる。リン酸塩系ガラスでは、 B 値の小さい領域すなわちアルカリ土類-リン酸塩系ガラスでは R 型、 B 値の大きい領域すなわちアルカリ-リン酸塩系ガラスでは O 型の redox 式に従うと考えられる。

(2) ケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスをホストガラスとする場合、 Cu^{2+} 量を最小限に抑制できる組成は B 値が 0.2~0.3 の範囲にあることがわかった。

(3) ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスにおいて、アルミナを添加することにより Cu^+ が安定化することがわかった。

(4) 蛍光スペクトルよりケイ酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩系ガラスの 3 つのホストガラス系のうち、ホウ酸塩系ガラスは、 $(\text{Cu}^+-\text{Cu}^+)$ イオン対または $(\text{Cu}_2)^+$ クラスタが最も生成しにくい系であると推察される。

(5) (2)~(4)より Cu^+ イオン含有波長可変固体レーザー用ガラスホストの最適組成として、10 Na_2O -80 B_2O_3 -10 Al_2O_3 ガラスが有望であると結論された。

終わりに、本研究の一部は平成7年度文部省科学研究費補助金(一般研究(A) No. 07405056)によるものであることを附記し、謝意を表する。

文 献

- (1) K. Tanimura, W. A. Sibley and L. G. DeShazer: *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 3980.
- (2) C. Pedrini, B. Moine and H. Bill: *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**(1992), 1615.
- (3) J. D. Barrie, B. Dunn, O. M. Stafsudd and P. Nelson: *J. Lumin.*, **37**(1987), 303.
- (4) J. D. Barrie, B. Dunn, G. Hollingsworth and J. I. Zink: *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 3958.
- (5) L. G. DeShazer: *Tunable Solid State Lasers, Proceedings of the first International conference, La Jolla, California, 13-15 June 1984*, Ed. by P. Hammerling, A. B. Budgor and A. Pinto, Springer, Berlin, (1985), 9.
- (6) G. S. Kruglik, G. A. Scripko, A. P. Shkadarevich, N. N. Ermolenko, O. G. Gorodetskaya, M. V. Belokon, A. A. Shagov and L. E. Zolotareva: *J. Lumin.*, **34**(1986), 343.
- (7) P. Boutinaud, E. Duloisy, C. Pedrini, B. Moine, C. Parent and G. Le Flem: *J. Solid State Chem.*, **94**(1991), 236.
- (8) K. Tanaka, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue: *J. Non-Cryst. Solids*, **178**(1994), 9.
- (9) J. C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini, C. Parent and G. Flem: *J. Phys. Chem. Solids*, **51**(1990), 933.
- (10) 田中完二, 矢野哲司, 柴田修一, 山根正之: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(1996), 863.
- (11) K. Morinaga, H. Yoshida and H. Takebe: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 3113.
- (12) 森永健次: *資源と素材*, **111**(1995), 969.
- (13) M. Cable and Z. D. Xiang: *Phys. Chem. Glasses*, **33**(1992), 154.
- (14) C. R. Bamford: *Phys. Chem. Glasses*, **3**(1962), 189.
- (15) A. Duran and J. M. F. Navarro: *Phys. Chem. Glasses*, **26**(1985), 126.
- (16) S. B. Holmquist: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1966), 228.
- (17) S. P. Singh and A. Kumar: *Phys. Chem. Glasses*, **34**(1993), 45.
- (18) A. Kumar and S. P. Singh: *Glastech. Ber.*, **65**(1992), 69.
- (19) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**(1969), 2102.
- (20) S. Banerjee and A. Paul: *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(1974), 286.
- (21) S. P. Singh, G. Prasad and P. Nath: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1978), 377.
- (22) M. Cable and Z. D. Xiang: *Phys. Chem. Glasses*, **30**(1989), 237.
- (23) J. M. Jewell and J. E. Shelby: *J. Non-Cryst. Solids*, **102**(1988), 24.
- (24) B. Bae and M. C. Weinberg: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 3039.
- (25) S. K. Misra and A. C. D. Chaklader: *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(1963), 509.
- (26) K. T. Jacob and C. B. Alcock: *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 192.
- (27) C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, B. Moine, C. Pedrini, D. Garcia and M. Faucher: *Optical Materials*, **4**(1994), 107.
- (28) P. Boutinaud, C. Parent, G. Le Flem, B. Moine, C. Pedrini and E. Duloisy: *SPIE*, **1590**(1991), 168.