

透明酸化物系光学材料

Optical materials based on the interaction of transparent oxides of synthetic silica glass with high energy photons and the design of new long-lasting fluorescent materials utilizing nanostructures embedded in crystals

Objectives

- 高純度シリカガラスは光伝送路、光リソグラフィ、ガラスレーザーのホスト、そして真空紫外用光学材料として重要である。そのエキシマレーザーなどの照射耐性は点欠陥の存在によって支配されていることから、固有欠陥生成メカニズムを調査した。
- ナノケージから構成する結晶 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) をホストとし、その電子構造を制御することで希土類イオンの蛍光寿命をデザインする。
- High purity SiO_2 glass is a key optical material for VUV/deep UV optics as well as optical waveguides. Point defect formation controls the radiation toughness and solarization. We examined the intrinsic defect formation mechanism.
- By utilizing the electronic state in nanometer-sized cages built in the naturally occurred crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), we have developed a novel design concept for long-lasting phosphorescence (LLP) of rare-earth ions.

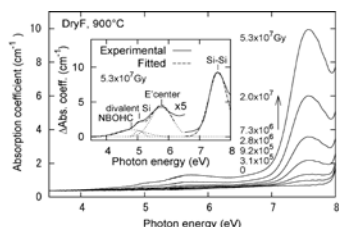


Fig. 1

Sample	Frozen Temp.	Si-Si bond		Interstitial O ₂	
		C/D	Φ	C/D	Φ
DryF ^a	900°C	1.1×10^{10}	1×10^{-6}	1.8×10^9	2×10^{-6}
	1400°C	2.2×10^{10}	3×10^{-6}	3.4×10^9	5×10^{-6}
WetF ^b	900°C	2.5×10^{10}	3×10^{-6}	2.4×10^9	3×10^{-6}
	1400°C	3.1×10^{10}	4×10^{-6}	3.7×10^9	5×10^{-6}

a) F-doped, OH-free b) F-doped, OH-doped
C: Created defect concentration, D: γ -ray dose, Φ : Quantum Efficiency

Fig. 1: Absorption spectra of SiO_2 glass as a function of irradiated γ -dose and quantum efficiency of defect formation.

Fig. 2: Afterglow curve of long-lasting phosphorescence in C12A7 analogue: $\text{Ca}_{12-x}\text{Y}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}\cdot\text{Tb}^{3+}$.

Achievements

- シリカガラスの放射線やエキシマレーザー照射による固有点欠陥生成機構はフレンケル対形成 ($\text{Si-Si}+1/2\text{O}_2$) が主であり、その効率は $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ eV}^{-1}$ と見積もられた。前駆構造はガラス固有の歪んだ Si-O-Si ボンドで、ガラス構造の凍結温度に敏感であり、結晶ではほとんど生成しないことを明らかにした。
- ケージが3次元に繋がった構造をもつ C12A7 は壁を構成する Ca^{2+} を希土類イオンで置換し、ケージ中のアニオンの占有率を変えることで、空のケージ中の電子状態を局在からバンドまで制御できることを見いだした。これを利用し、 Tb^{3+} などの希土類イオンの超残光蛍光を設計した。
- Frenkel pair generation ($\text{Si-Si} + 1/2\text{O}_2$) is the primary defect formation channel in silica glass, surpassing the simple bond cleavage, $\text{Si-O}\bullet + \bullet\text{Si-}$. The quantum efficiency of the defect formation is $\sim 10^{-5}$. The defect precursor was attributed to the strained Si-O-Si bonds. This idea explains the efficiency in glass at low temperatures and the extremely low efficiency for crystalline quartz.
- C12A7 is composed of a 3D-network of sub-nm-sized cages trapping electrons and anions. These cages form unique mid-gap levels and their electronic state can be tuned by decreasing the encaged anion occupancy, i.e., from localized to delocalized states (a conduction band). By utilizing the nature of these cages, we succeeded in designing LLP of Tb^{3+} in the cage walls.

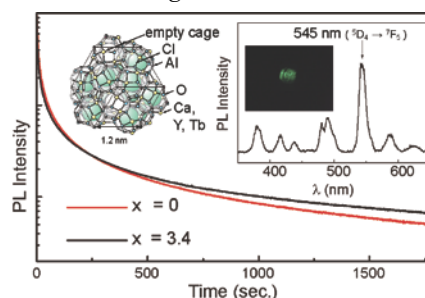


Fig. 2

References

- 1) Koichi Kajihara, Masahiro Hirano, Linards Skuja, and Hideo Hosono, Phys. Rev. B **78**, 094201 (2008).
- 2) Koichi Kajihara, Taisuke Miura, Hayato Kamioka, Masahiro Hirano, Linards Skuja, and Hideo Hosono Phys. Rev. Lett., **102**, 175502 (2009)
- 3) Satoru Matsuishi, Yuji Yamamoto, and Hideo Hosono, to be submitted.