

d^0 イオン添加ガラスの可視域での発光

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

村 井 俊 介, 孟 宪 庚, 藤 田 晃 司, 田 中 勝 久

Emission in Visible Range from d^0 ion-doped Glasses

Shunsuke Murai, Xiangeng Meng, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

ガラスの発光材料としては、希土類イオンあるいは遷移金属イオンドープガラスが有名である¹⁾。これらのガラスでは添加されたイオンが発光中心となり、イオン内の電子遷移が可視の発光を生む。例えば、青色発光を示す希土類イオンとして Tm^{3+} , Eu^{2+} , あるいは Ce^{3+} などが挙げられる。このうち、 Tm^{3+} は $^1D_2 - ^3H_4$ および $^3G_4 - ^3H_6$ 準位間の $f-f$ 遷移が青色領域に対応する²⁾。これに対し、 Eu^{2+} および Ce^{3+} はそれぞれ Eu^{2+} : $[Xe] 4f^7$, Ce^{3+} : $[Xe] 4f$ の電子配置を有し、 $5d-4f$ 軌道間の輻射遷移により Eu^{2+} は青から緑色に³⁻⁵⁾, Ce^{3+} は近紫外から青色にかかる波長域で光る⁶⁾。また、遷移金属イオンでは、 Cu^+ : $[Ar] 3d^{10}$ の $4s-3d$ 遷移が青色発光を示すことが知られている⁷⁻⁹⁾。これらのうち、 Eu^{2+} , Ce^{3+} , Cu^+ はガラス中で異なった価数を取る可能性があり、価数が異なると別

の波長で発光したり、あるいはまったく光らないため、望ましい発光を得るには溶融雰囲気での制御が必要である。

一方、原子状態で持っていた外殻の d 電子をすべて失ったイオン (以後 d^0 イオンとよぶ) は、ガラスに添加する発光中心としてはわずかな報告例¹⁰⁾があるのみであり注目されてこなかったが、結晶中での発光特性はよく調べられてきた¹¹⁻¹³⁾。化合物として $CaWO_4$, $CaMoO_4$ (scheelite 構造), La_2MgTiO_6 (ordered perovskite 構造), $Ba_2TiSi_2O_8$ (fresnoite 構造) など多くの物質が知られており、いずれの構造中にも d^0 イオン (M) とそれに配位する酸化物イオンから構成される MO_4 四面体, MO_6 八面体あるいは MO_5 四角錐などの配位多面体が存在する。この配位多面体における酸化物イオンから d^0 イオンへの電荷移動遷移が発光を引き起こす。例えば $CaWO_4$ において、 d^0 イオンである W^{6+} は CaO_6 八面体が稜共有でつながった骨格の間隙に孤立した WO_4 四面体として存在する。紫外光 (波長 ~ 240 nm) 励起により波長 420 nm を中心に半値幅 100 nm 程度の発光を示し、ストークスシフトは 16000 cm^{-1} に

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
TEL 075-383-2422
FAX 075-383-2420
E-mail: murai@dipole.7.kuic.kyoto-u.ac.jp

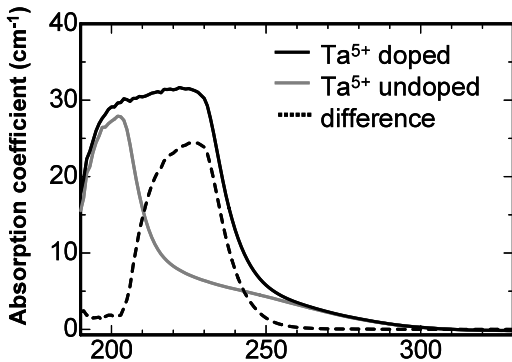


図1 Ta⁵⁺ドーブシリケートガラス [組成 (mol%) : 1 Ta₂O₅・20 Na₂O・10 CaO・69 SiO₂] および Ta⁵⁺を含まない母体ガラス (20 Na₂O・10 CaO・70 SiO₂) の吸収スペクトル。破線は両者の差を示す。

達する。多面体内の電荷移動が発光を担っているのであれば、結晶の長距離的な周期構造は発光特性にとって本質的ではないはずである。したがって、周期構造のないガラスにおいても類似の発光が得られる可能性がある。特に、d⁰ イオンとして複数の価数をとらないイオンを選択すれば、熔融雰囲気制御することなく可視域で発光するガラスを作製できるかもしれない。

我々は、d⁰ イオンとして Ta⁵⁺ を添加したシリケートガラスの発光挙動を調べた。雰囲気制御を行うことなく通常の熔融急冷法により作製した Ta⁵⁺ ドープガラスは、紫外光励起により室温において青色発光を示す¹⁴⁾。また、他の 3 d⁰, 4 d⁰, 5 d⁰ イオンを添加したシリケートガラスは、それぞれのイオン種に応じて可視領域の異なる波長域で発光する¹⁵⁾。本稿では、これらのガラスの発光特性について紹介する。

2. Ta⁵⁺含有シリケートガラスの発光特性

図1に Ta⁵⁺ を添加したシリケートガラス [組成 (mol%) : 1 Ta₂O₅・20 Na₂O・10 CaO・69 SiO₂] の吸収スペクトルを示す。比較のために載せた Ta⁵⁺ を含まない母体ガラス (20 Na₂O・10 CaO・70 SiO₂) が 220 nm より長波長側で透明であるのに対し、Ta⁵⁺ ドープガラスでは吸収

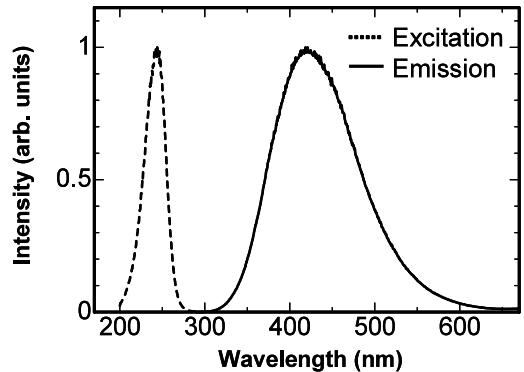


図2 Ta⁵⁺ドーブシリケートガラスの励起(破線)および蛍光(実線)スペクトル。励起スペクトルは 420 nm の蛍光をモニターしながら測定し、蛍光スペクトルは 245 nm を励起光として測定した。

端が 260 nm 付近まで伸びているのがわかる。両者の差を图中的点線で示す。Ta⁵⁺ を添加することで波長 230 nm 付近を中心とした吸収帯が生じることがわかる。1 mol% の SiO₂ を Ta₂O₅ で置換することで母体ガラスの電子構造が大きく変化することは考えにくいので、Ta⁵⁺ を導入することで生じるこの吸収帯は Ta⁵⁺ に配位する O²⁻ イオンの 2p 軌道から Ta⁵⁺ の空の 5d 軌道への電荷移動に起因すると考えられる。

このガラスの励起および蛍光スペクトルを図2に示す。励起スペクトルは 245 nm 付近にピークを持つことがわかる。この励起帯は吸収スペクトルの差分とよく一致しており、Ta⁵⁺ を導入することで生じた吸収が青色発光にかかわっていることが理解できる。発光スペクトルは 420 nm をピークとして非常に幅広く、半値幅は 115 nm 程度である。これはこの遷移が格子振動の影響を強く受けていることを示唆している。発光の原因の他の可能性として、試料作製中に Ta⁵⁺ の一部が還元され、5d 軌道に入った電子が d-d 遷移を起こすこと、あるいは Ta₂O₅ の添加に伴いガラス中に何らかの欠陥が導入され、これが発光中心となることなどが考えられる。これらの可能性のうち、不対電子をもつ発光中心の有無を確かめるために、Ta ドープガラスおよび母体ガラスに対し ESR 測定を行っ

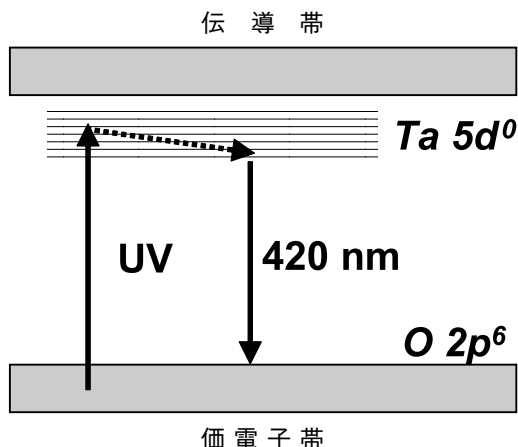


図3 Ta^{5+} ドープシリケートガラスの発光機構の模式図。

た¹⁴⁾。両者のスペクトルとも原料中の不純物に起因すると考えられるピークが見られるのみであり、顕著な差は観察されなかった。これは Ta_2O_5 の添加による不対電子の増加はなく、青色発光の原因は別にあることを示唆している。

これらの結果を踏まえ、この系における青色発光の機構を考察したのが図3である。シリケートガラス中に添加された Ta^{5+} は、母体ガラスの価電子帯と伝導帯の間に局在した $5d$ 軌道の準位をつくる。UV 光のエネルギーを与えることで、 Ta^{5+} に配位した酸化物イオンの $2p$ 軌道から空の $\text{Ta}^{5+} 5d$ 軌道への電子遷移（配位子-金属電荷移動）が起こる。励起された電子は熱的に振動準位の最低状態まで緩和した後、再び酸化物イオンの $2p$ 軌道へと輻射遷移し、その際に青色光を放射すると考えられる。また、配位子がかかわるために遷移のエネルギーは母体ガラスの格子振動に強く影響をうける。これが発光の大きな半値幅の原因であると思われる。

発光強度の Ta^{5+} 濃度依存性を図4に示す。ここで、発光強度はピーク波長における強度で評価した。ガラスからの発光は Ta_2O_5 の濃度が 2 mol% に達するまで直線的に上昇したあと、減少に転じる。これは、2 mol% を越えて導入することで濃度消光が起こることを示してい

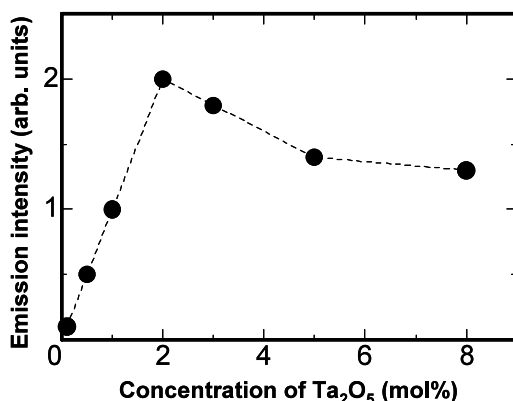


図4 Ta^{5+} ドープシリケートガラスの発光強度の Ta_2O_5 濃度依存性。

る。 d^0 イオンを含む結晶では、配位多面体が頂点を共有する構造からは強い発光が見られないことが報告されている¹⁶⁾。これは、連結した多面体間で励起エネルギーの移動が起こる結果、輻射遷移する前に失活サイトにエネルギーを奪われてしまうためである。したがって、ガラス構造においても、 Ta^{5+} 濃度の増加に伴い多面体が孤立状態から互いに連結し始めることが濃度消光を引き起こすと考えられる。

3. d^0 イオン含有シリケートガラスの発光特性

一連の他の d^0 イオン (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}) を含むガラスと母体ガラスの吸光度の差を図5に示す。比較のために Ta^{5+} ドープガラスのデータも載せた。各試料は、組成 (mol%) が $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$ のシリケートガラスの 1 mol% SiO_2 を酸化物 (TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3) で置き換えた組成で作製した。各 d^0 イオンを添加することで、紫外域に配位子-金属電荷移動に起因するとみられる新たな吸収帯が生じることがわかる。

図6(a)に励起および発光スペクトルを示す。各ガラスにおいて、紫外域での励起ピークと可視域での発光が見られる。添加した d^0 イオン種に依存し、励起ピーク波長は 222 nm (Zr^{4+})

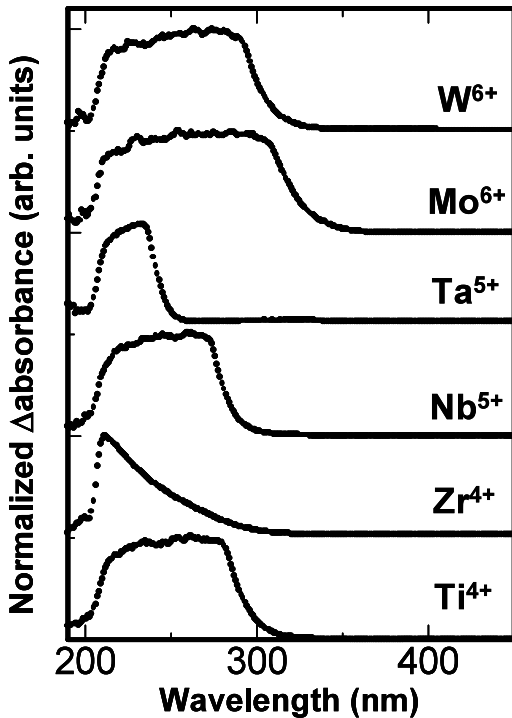


図5 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} を添加したガラスと母体ガラスの吸光度の差スペクトル。

から 292 nm (Mo^{6+}) まで、発光のピークは青 (Ta^{5+} , 420 nm) から 橙 (Mo^{6+} , 575 nm) まで変化することがわかる。目視により発光を確かめるために、蛍光灯照明下および UV ランプ (波長 254 nm) 照射下で撮影したガラスの写真

をそれぞれ図 6(b)および(c)に示す。蛍光灯の下では無色透明の各ガラスが、UV ランプ照射によりそれぞれのイオンに特徴的な発光を示すことがわかる。 Zr^{4+} および Mo^{6+} ドープガラスからは弱い発光しか見られないが、これは図 6(a)よりわかるように、これらのガラスでは励起帯が 254 nm からずれているためである。

各ガラスとも共通して、紫外域に電荷移動に起因する吸収帯が見られ、大きなストークスシフトを伴う幅広い発光を示す。これらの実験結果は、発光が Ta^{5+} の場合と同様に d^0 イオンとその周りに配位した酸化物イオン間の電荷移動によることを示唆している。 d^0 イオン種による発光挙動の違いを整理するため、吸収ピーク波長、励起ピーク波長および発光ピーク波長をエネルギーに換算して、各イオンの周期表での位置に従ってプロットしたのが図 7 である。図 5 から明らかなように、 Zr^{4+} 以外の d^0 イオンドープガラスは比較的フラットな吸収帯を持つため、長波長側で吸光度が落ち始める波長を吸収のピークとして評価した。吸収ピーク波長 (○) は、周期表の右上に位置するイオン種ほど低エネルギー側にシフトする。これは同じ周期の d^0 イオンで比較すると、高酸化数であるほど (周期表の右へ行くほど) 還元されやすいこと、すなわちより低いエネルギーで電荷移動

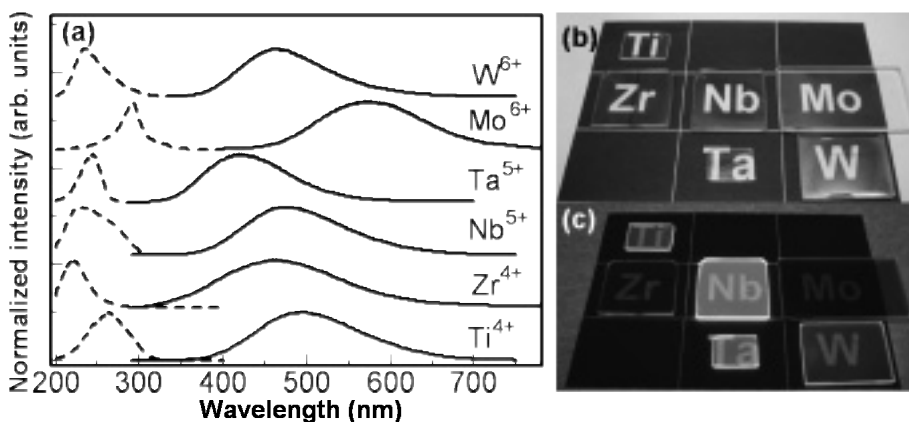


図6 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} を添加したガラスの励起および蛍光スペクトル(a)。それぞれのガラスの蛍光灯照明下(b)および波長 254 nm の UV ランプ照射時(c)の写真。

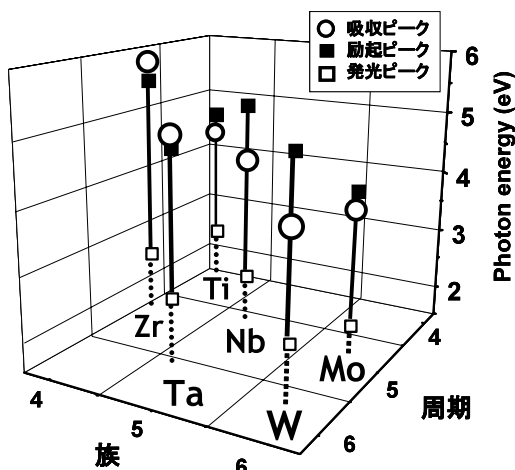


図7 d^0 イオンドーパガラスの吸収ピーク (○), 励起ピーク (■) および発光ピーク (□) のエネルギー。添加した元素の周期表での位置に基づいて整理したもの。

が起こることと対応している。また、同じ族で比較すれば、原子番号の小さい元素のほうが電子を受け取りやすいことと矛盾しない。このシフトは、 d^0 イオンを含む結晶においても見られる現象であることから¹¹⁾、 d^0 イオンドーパガラスの発光が結晶と同様の機構で起こることを裏付けていると考えられる。吸収ピーク波長の低エネルギー側へのシフトに伴って、励起ピーク波長 (■) および発光ピーク波長 (□) も低エネルギー側にシフトしていく傾向が見られる。発光が電荷移動遷移に由来することを考慮すると、発光挙動は d^0 イオンに対する酸化物イオンの配位状態に敏感であると考えられる。したがって、さらなる発光挙動の理解のためには配位状態についての詳しい調査が必要である。

4. おわりに

Ta^{5+} を中心に、一連の d^0 イオンを添加したシリケートガラスの発光特性について紹介した。雰囲気制御を行うことなく、通常の溶融急

冷法によって、青色から橙色の発光を示すガラスを得ることができる。母体ガラスとして選択したソーダ石灰シリケートガラスは、加工性、物理的および化学的強度に優れ、安価な作製が容易である。これらの優位点を考慮すると、 d^0 イオンを添加したガラスには対応する結晶の発光材料と比較してより柔軟な用途があるかもしれない。

参考文献

- 1) G. E. Rindone, *Luminescence of Inorganic Solids*, ed by P. Goldberg (Academic Press, New York, 1966) 419.
- 2) R. Reisfeld and Y. Eckstein *Anal. Chim. Acta* 56 (1971) 461.
- 3) J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen, and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 367.
- 4) M. Nogami and Y. Abe, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3776.
- 5) K. Tanaka, T. Ohyagi, K. Hirao, N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 1121.
- 6) J. W. M. Verwey, and G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.* 25 (1990) 91.
- 7) G. S. Kruglik, G. A. Scripko, A. P. Shkandarevich, N. N. Ermolenko, O. G. Gorodetskaya, M. V. Belokon, A. A. Shagov and L. E. Zolotareva, *J. Lumin.* 34 (1986) 343.
- 8) K. Tanaka, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, and S. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* 178 (1994) 9.
- 9) S. Parke, and R. S. Webb, *Phys. Chem. Glasses* 13 (1972) 157.
- 10) D. Ehrt, M. Leister, and A. Matthai, *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 231.
- 11) G. Blasse, *Structure and Bonding*, 42 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1980) 1.
- 12) 蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック (オーム社, 1987年) 2.4章.
- 13) G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994).
- 14) X. Meng, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 061914.
- 15) X. Meng, K. Tanaka, K. Fujita, and S. Murai, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 051917.
- 16) G. Blasse, *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 363.