

フォノンサイドバンドによるガラス中の希土類イオンの局所構造解析

京都大学教養部 田部勢津久

京都大学工学部 轟 眞市

Analyses of Local Structure of Rare Earth Ions in Glasses by Phonon Sideband Spectra.

Setsuhisa Tanabe and Shin-ichi Todoroki

Faculty of Culture, Kyoto University. Faculty of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

希土類イオンをドーブした光機能性ガラスの設計には、励起準位の寿命、蛍光の量子効率を支配する因子、すなわち輻射遷移確率、非輻射遷移確率の評価が必要となる。それらの和を緩和速度といい、緩和速度の逆数は励起準位の平均寿命を表し、それは観測される蛍光の減衰時間に等しいので蛍光寿命 τ_f とも呼ばれ、次式が成立する。

$$\tau_f^{-1} = \sum W_R + \sum W_{NR} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \quad (1)$$

一般に輻射の量子効率 η は次式で与えられる。

$$\eta = \sum W_R / (\sum W_R + \sum W_{NR}) = \tau_f \sum W_R \quad (2)$$

従って単純なケースにおいては、輻射の量子効率を上げるためには、輻射遷移確率を上げて非輻射緩和速度を抑えればよい。一般に、後者はイオン-イオン相互作用によるエネルギー移動とイオン-格子相互作用による多フォノン緩和の2つに大別でき、それぞれ励起エネルギーを格子振動あるいは近接イオンに与え、低エネルギー状態に遷移失活する。準位間の差に相当するエネルギーをホストの振動エネルギーに与えて失活する過程は、イオンの濃度によらず重要な因子であり、この速度は、ホストの振動数分布に支配されるので、固体(ガラス)を構成する元素の組成、構造、化学結合力と密接に関係する。通常希土類の準位間エネルギー差は、 $\sim$ 数 cm^{-1} であり、ホストの基準振動

エネルギー $\hbar\omega$ は数百~千数百 cm^{-1} の大きさであるので、この振動緩和は複数のフォノンを生じる多フォノン過程となる。多フォノン緩和速度は一般に次式で表される¹⁾。

$$W_p(T) = W_0(0) \cdot \exp(-\alpha \Delta E) \cdot (n+1)^p \quad (3)$$

$$\alpha = (\hbar\omega)^{-1} \cdot \{\ln(p/g) - 1\} \quad (4)$$

$$p \approx \Delta E / \hbar\omega \quad (5)$$

ここで ΔE はエネルギー準位間のギャップ、 W_0 は $\Delta E=0$ における緩和速度、 g は電子-フォノン結合強度、 n は温度 T におけるフォノンの占有率を与える Planck 分布関数である。これより W_p は、フォノン数 p が少ないほど、電子-フォノン結合強度が大きいほど、上昇することがわかる。一般に多フォノン緩和においては、ホストの最大振動数(切断振動数)を有するフォノンが支配的な役割を果たすが、それは最小の p でエネルギー差を保存できることの反映である²⁾。実際に希土類イオンの緩和に寄与するフォノンエネルギー分布と g を直接測定により求めたのが、フォノンサイドバンドで、Fig. 1 に酸化物ガラス中での例を示した。最も観測の条件を満たしているのが、 Eu^{3+} イオンの蛍光の励起スペクトル中の純粋電子遷移の高波数側に観測される^{3,4)} もので、これは Eu^{3+} の電子遷移と分子間振動の遷移が協同的に光学励

起されたことにより現れるピークである⁵⁾。この2つのピークのエネルギー差より求められるフォノンエネルギーは、これまでの酸化ガラスに対する赤外吸収やラマン散乱による研究で知られている、ガラスの網目形成 (NWF) カチオンの酸素多面体の伸縮振動モードに対応しているものの寄与が大きい^{6,7)}。アモルファス固体中でのフォノンの平均自由行程は原子間距離のオーダーであるので、NWFの配位多面体が希土類イオンに配位していると考えられる。このことが酸化ガラス中で、 ΔE の小さな準位の寿命、発光の量子効率を低くしている。このようにIRやRamanなどの振動バンドへの帰属が可能であるが、サイドバンドスペクトル固有の問題点も存在する。次にそれについて述べる。

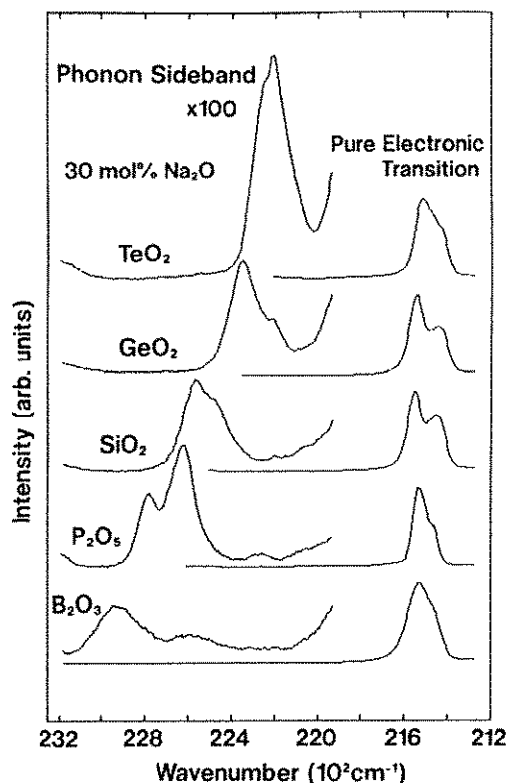


Fig. 1 Excitation spectra of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission of Eu^{3+} ions doped in $70\text{M}_2\text{O} \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glasses. Phonon sideband associated with $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ transition can be seen at higher energy side.

2. 電子遷移ピークの Stark 分裂の影響

純粋電子遷移によるピーク (以下 PET ピーク) は一般に結晶場により Stark 分裂を示すため、単一ピークとみなせない場合が多く、PSBの形もそれに応じた影響が現れる。すなわち PSBの形

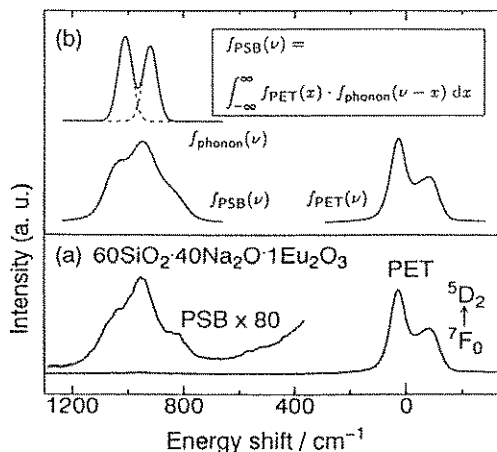


Fig. 2 (a) Phonon sideband spectrum associated with $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ transition of Eu^{3+} in $60\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glass at room temperature and (b) the diagram showing calculation of PSB curve.

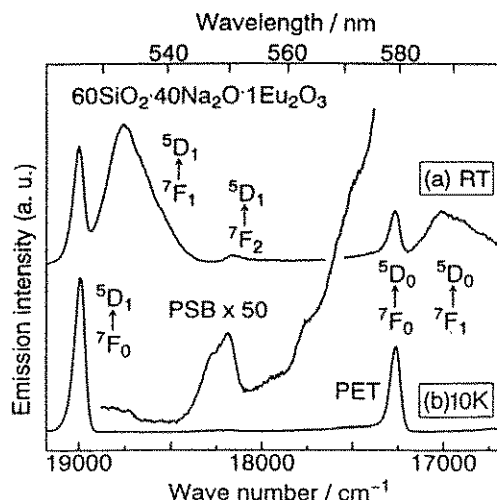


Fig. 3 Phonon sideband spectrum associated with $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ transition of Eu^{3+} in $60\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glass at (a) room temperature and (b) 10 K.

$[f_{\text{PSB}}(\nu)]$ は、(6)式のようにフォノン分布関数 $f_{\text{phonon}}(\nu)$ と PET ピーク関数 $f_{\text{PET}}(x)$ のコンボリューション (たたみ込み) 積分であらわされる⁸⁾。

$$f_{\text{PSB}}(\nu) = \int f_{\text{PET}}(x) \cdot f_{\text{phonon}}(\nu - x) dx \quad (6)$$

よって、この場合 PSB 曲線をフォノン分布関数とみなすことが不適当になる。Fig. 2(a) に示すように、ケイ酸塩ガラス中の Eu^{3+} の $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ 遷移は 2 つに分裂しているの、それに付随して現れる PSB も複雑な形をしているため⁸⁾、解析が必要となる。これを回避するには、Stark 分裂を起こさない準位間の遷移、 $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ を用いばよい。ただし、室温では $^7\text{F}_1$ および $^7\text{F}_2$ 準位にも電子が励起されており、 $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_j$ 遷移 ($j=1, 2$) ピークと PSB が重なるので、低温で測定する必要がある (Fig. 3)。また室温での測定においても、(6)式の逆演算 (デコンボリューション) を行うことで、フォノン分布関数 $f_{\text{phonon}}(\nu)$ を見積もることができる (Fig. 2(b))。

3. 解析実施例

(a) ホウ酸塩ガラス

アルカリホウ酸塩ガラス中の Eu^{3+} イオンのサイドバンドスペクトル形状は、組成により大きく変化する⁹⁾。これは、 Na_2O 含有量により存在する構造群が変化するためで、Krogh-Moe¹⁰⁾ や Bray^{11,12)} らによる構造研究でアルカリホウ酸塩についてはほぼ明らかになっている。これによると、 $x=0$ ではボロクソルリングが主な構成単位で、 $x=20$ までは x に比例してテトラボレート群が増大し、 $x=20$ から 33.3 mol% まではダイボレート群が代わりに増大し、 $x=29$ mol% 以上の組成から、非架橋酸素 (NBO) が生成するというものである¹³⁾。Konijnendijk¹⁴⁾ や Kamitsos ら¹⁵⁾ の Raman や IR 研究によると、それぞれの構造群 (ボロクソルリング、テトラボレート、ダイボレート) のブリージングモードや構造群中の 3 配位ホウ素や 4 配位ホウ素に関連する伸縮振動モードは、エネルギーが異なる (Table 1)。そのためフォノンサイドバンドにおける振動エネルギーも、存在量に応じて変化する。Fig. 4 に $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス中の Eu^{3+} イオンの PSB スペクトル中の

Table 1 Assignments of bands present in spectra

Peak position/ cm^{-1}	Assignment	Spectroscopy
1420–1550	B–O–bond	IR
1350–1400	B–O bond	IR
1120	diborate group	Raman
1050	tetraborate group	IR
900–1000	diborate group	IR
880	tetraborate group	IR
805	boroxol ring	Raman
770	tetraborate group	Raman
690–770	B–O–B bending	IR

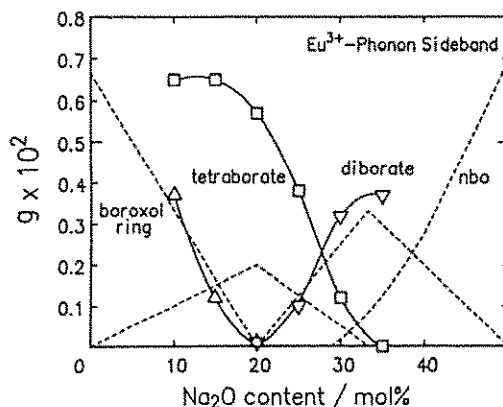


Fig. 4 Compositional dependence of electron-phonon coupling strength of borate groups. Also shown by the dotted lines are the number of units per formula unit¹³⁾.

各構造群の振動バンドの面積比の組成変化⁹⁾を示す。低アルカリ側では、 x と共にボロクソルリングが減少し、その後テトラボレート群が減少すると同時に、ダイボレート群が増大していることがわかり、希土類イオンの周りにこれらの構造群が配位していることを示している。が、テトラボレート群が低アルカリ側で既に優先配位しており、負電荷を有する BO_4^- ユニットの 3 個の希土類イオンの電荷バランスを保つのに役だっていることがわかる。これに対し、形式電荷としてマイナス 1 個の非架橋酸素イオンを有しない、ボロクソルリングは、存在量が多いにも拘らず希土類イオンに配位する傾向が小さいといえる⁹⁾。

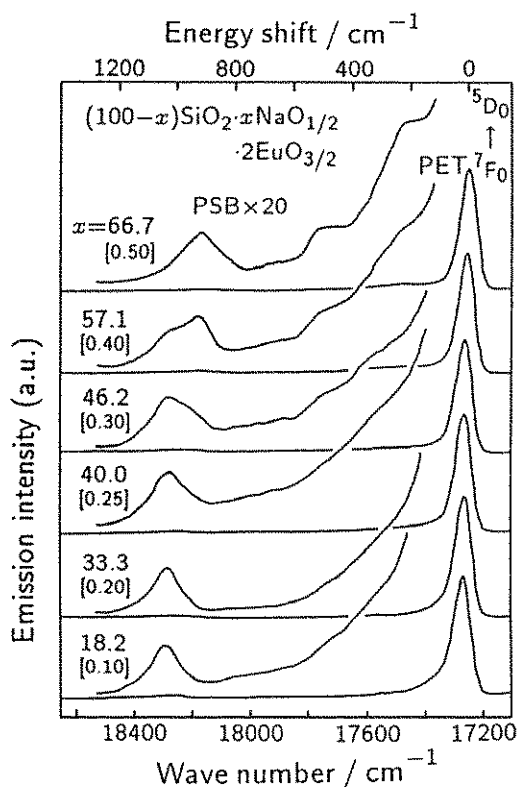


Fig. 5 Phonon sideband spectrum associated with ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ transition of Eu^{3+} in sodium silicate glasses at 10 K. The value in square brackets is molar ratio of Na_2O to $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})$.

(b) ケイ酸塩ガラス

Fig. 5 に、10 K におけるケイ酸塩ガラス中の Eu^{3+} の PSB を示す¹⁶⁾. Table 2 に示した Q^n (n は Si 原子に配位している架橋酸素の数) に同定される 3 種類のピーク^{17,18)} が観察される. Na_2O 25 mol% 以下の組成では、ピーク形状及び強度に大きな変化が現れず、アルカリ含有量の低下に対して、 Q^3 の寄与が減少することはない. これは Eu^{3+} の持つ 3 個の正電荷を補償するため、NBO ($\text{Si}-\text{O}^-$) の優先配位が起こっているためと考えられる⁸⁾. 事実、シリカガラスのような無アルカリガラスに希土類イオンを単独ドーピングするのは難しく¹⁹⁾、この場合は NBO の存在がガラス中の希土類サイトの安定化に大きく寄与していると考えられる. それぞれの Q^n に帰属されるピーク強度の組成依存性を Fig. 6 にプロットした. Eu^{3+} イオン

Table 2 Energy of the bands assigned to Q^n units in Raman spectra and phonon sideband of silicate glasses.

Raman $\hbar\omega/\text{cm}^{-1}$	assignments	PSB $\hbar\omega/\text{cm}^{-1}$
1200, 1060	asym. Si-O vib. of Q^4	—
1100~1050	sym. Si-O vib. of Q^3	1030
1000~950	sym. Si-O vib. of Q^2	920
900	sym. Si-O vib. of Q^1	870

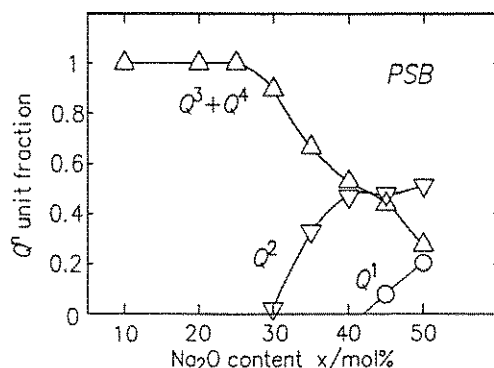


Fig. 6 Compositional dependence of the fraction of Q^n unit around Eu^{3+} ions in sodium silicate glasses.

に配位している Q^n ユニットの分布は、前川らが、 ${}^{29}\text{Si}$ -NMR により調べたマトリックス全体の分布²⁰⁾ と似通っており、 n の異なる NBO の希土類イオンへの親和性に大差はないと思われる.

(c) ゲルマン酸塩ガラス

Fig. 7 に、10 K におけるゲルマン酸塩ガラス中の Eu^{3+} の PSB を示す. 約 800 cm^{-1} のピークは GeO_4 四面体の振動に対応している. GeO_6 八面体の振動エネルギーとされている 650 cm^{-1} 付近にはピークは現れていないが、これは電子フォノン相互作用が小さいためと思われる. ここで GeO_6 八面体の立場から考えると、電荷補償のために 2 個の正電荷を配位させる必要があるわけで、その電荷補償に Eu^{3+} は使われていないと考えられる²¹⁾. 電荷補償のようなクーロン相互作用の強い配位をしているならば、PSB にピークが現れるは

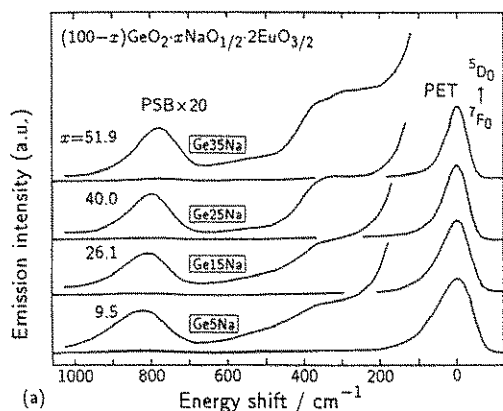


Fig. 7 Phonon sideband spectrum associated with $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$ transition of Eu^{3+} in sodium germanate glasses at 10 K.

ずだからである。逆にいうと、ゲルマン酸塩ガラス中の Eu^{3+} は、局所的に Ge イオンを 6 配位化させる働きはしないと言える²¹⁾。350 cm^{-1} 付近のピークは、アルカリ含有量の増加に対応していることから Na-O の振動と考えられ、過剰に配位した非架橋酸素による負電荷を Na^+ イオンが中和していると考えられる。

4. フツリン酸塩ガラス中の局所構造と発光特性

フッ化物ガラスに、少量のリン酸塩を添加すると、1060 cm^{-1} 付近に P-O $^-$ 伸縮振動によるサイドバンド (Fig. 8) が現れ、その電子-フォノン結合強度が急激に上昇し²²⁾、希土類イオンに対する局所的な酸素の優先配位が示唆された。これは ^{151}Eu -メスバウアー効果における異性体シフト²³⁾の増大、即ち、Eu-Ligand 結合の共有結合性²⁴⁾の増大という結果を裏付けている。また 5D_0 準位に対して ΔE の小さな 5D_2 、 5D_1 準位からの発光強度²⁵⁾が減少しているのもこの高エネルギーフォノンの結合を反映しているといえる。このような混合アニオンホストの場合、配位子場の対称性が低下することが予測されるが、実際に、電場勾配に比例する四極子分裂パラメータも増大している。このため蛍光スペクトルにおける $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 発光強度比 (後者は配位子場に鈍感な磁気双極子遷移であり、前者は電気双極子遷

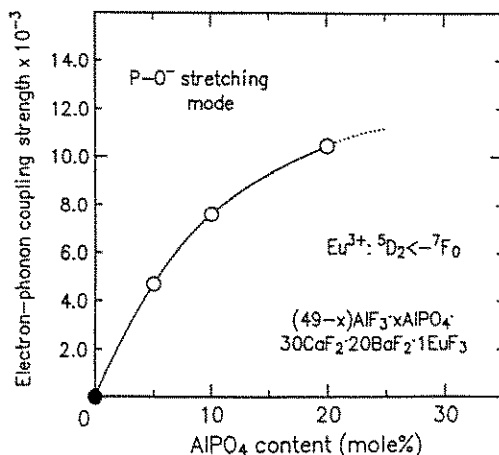


Fig. 8 Compositional dependence of electron-phonon coupling strength of P-O stretching mode in $(49-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{AlPO}_4 \cdot 30\text{CaF}_2 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 1\text{EuF}_3$ fluorophosphate glasses.

移で、遷移確率を規定する還元行列要素²⁶⁾の内 $\langle U^{(4)} \rangle^2 = \langle U^{(6)} \rangle^2 = 0$ であるため Ω_2 パラメータの値に比例する、いわゆる hypersensitive 遷移^{27), 28)}が急上昇し、P-O の酸素の配位が配位子場の対称性の低下に寄与していることがわかった²⁹⁾。

5. おわりに

以上にいくつかのガラス中の希土類イオンの局所構造解析のほんの一例についてデータを挙げて紹介した。基礎研究への応用として、新規フォーマー混合組成や、分相、結晶化などを追跡するのに、有力な手法でもある³⁰⁾。単純にプローブとしてデータを解釈することは危険であるが、プローブイオンの化学的個性をつかんでいれば、あながち、誤った結論を下すことにはなるまい。高機能発現を目的としたレーザーガラスの設計に際しては、非輻射損失だけでなく、輻射遷移確率も重要な設計指針であり、配位構造群と配位子場パラメータの関係、それらの分布解明という難問がまだ控えている。

謝 辞

日頃ご指導頂く、京都大学の曾我直弘工学部教授、平尾一之助助教授、花田禎一教養部助教授に

感謝致します。

参考文献

- 1) T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B1*, (1970) 2961-69.
- 2) C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, *Phys. Rev. B16*, (1977) 10-20.
- 3) H. Kuroda, S. Shionoya and T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan* **33**(1), (1972) 125-141.
- 4) H. Toratani, T. Izumitani and H. Kuroda, *J. Non-Cryst. Solids* **52**, (1982) 303-313.
- 5) M. Stavola, L. Isganitis and M. Sceats, *J. Chem. Phys.* **74**, (1981) 4228-241.
- 6) 曾我直弘, 田部勢津久, 「化学」vol. 45(11), (1990) 804-805.
- 7) 田部勢津久, 平尾一之, 「セラミックス」vol. 26(2), (1991) 144-48.
- 8) S. Todoroki, S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **136**, (1991) 213-218.
- 9) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **122**, (1990) 59-65.
- 10) J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, (1962) 101-110.
- 11) A. H. Silver and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **29**, (1958) 984-990.
- 12) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4**, (1963) 37-46.
- 13) J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, (1983) 225-227.
- 14) W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* **18**, (1975) 307-331.
- 15) E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides and G. D. Chrysikos, *J. Phys. Chem.* **91**, (1987) 1073-79.
- 16) 轟真市, 平尾一之, 曾我直弘, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集 (1991) p. 368.
- 17) P. McMillan, *Am. Mineral.* **69**, (1984) 622-644.
- 18) D. M. Sweet and W. B. White, *Phys. Chem. Glasses* **10**, (1969) 246-251.
- 19) 荒井和雄, 「セラミックス」vol. 21(5), (1986) 419-424.
- 20) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, (1991) 53-64.
- 21) S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, "RARE EARTHS, Materials of the 21st century", Extended abstracts for RARE EARTHS '92 in Kyoto, (1992) 536-37.; *J. Alloys and Compounds*, to be submitted.
- 22) S. Tanabe, S. Yoshii, K. Hirao and N. Soga, *Phys. Rev. B45*, (1992) 4620-25.
- 23) G. Gerth, P. Kienle and K. Luchner, *Phys. Lett.* **27A**(8), (1968) 557-58.
- 24) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **113**, (1989) 178-184.
- 25) 例えば M. J. Weber, in "Optical Properties of Ions in Crystals", (ed. H. M. Crosswhite and H. W. Moos, Intersci. Pub. NY, 1966) pp. 467-484.
- 26) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750-761; G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511-520.
- 27) C. K. Jørgensen and B. R. Judd, *Mol. Phys.* **8**, (1964) 281-290.
- 28) R. D. Peacock, in "Structure and Bonding" vol. 22 (ed. J. D. Dunitz, Springer-Verlag, Berlin 1975), pp. 83-121.
- 29) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **142**, (1992) 148-154.
- 30) S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga and T. Hanada, *J. Solid State Chem.* **97**, (1992) 481-86.

〔筆者紹介〕



田部勢津久 (たなべ せつひき)
昭和61年 京都大学工学部工業化学
学科卒業
昭和63年 同大学大学院工学研究
科修士課程修了
平成2年 同博士課程中退 京都
大学教養部助手
現在に至る

〔連絡先〕

〒606-01 京都市左京区吉田二本松町
京都大学教養部化学科
TEL 075-753-6821

〔筆者紹介〕



轟 眞市 (とどろき しんいち)
昭和63年 京都大学工学部工業化学
学科卒業
平成2年 同大学院工学研究科修
士課程修了
現 在 同博士後期課程在学中

〔連絡先〕

同大学工学部工業化学科
TEL 075-753-5541

Abstract

Phonon sideband of rare earth ions can be seen due to the cooperative optical transition process involving simultaneous electronic one in ions and local vibrational ones in a host. These sidebands can be used to get the information about local structure of rare earth ions in several glasses.

Examples of analyses are shown for several glass systems such as borate, silicate, fluorophosphate and so on. This technique can be applicable in designing laser glasses with low nonradiative loss due to multiphonon relaxation and also with high radiative transition probability.