

希土類とニューガラス

大阪大学大学院工学研究科

足立 吟也、邑瀬 邦明

Rare Earths in New Glasses

Gin-ya Adachi and Kuniaki Murase

Faculty of Engineering, Osaka University

1. はじめに

1794年、フィンランドの化学者ガドリンは名もなきスウェーデンの村イッテルビーで発見された鉱石から、それまで知られていなかった元素の酸化物を取り出した。希土類元素の研究の幕開けである。以来約200年間、研究は連綿と続けられ、現在では蛍光体、永久磁石、水素吸蔵合金、およびいくつかの機能性セラミクスと、希土類元素を用いた材料は大きく発展した。

ガラスの分野でも希土類は広く用いられている。La₂O₃を成分とする高屈折率ガラスの研究は早くも第一次大戦後に始まっており、材料としてはすでに古い部類に入る。これに対し、Br³⁺をドープした光増幅ファイバー、LaF₃やGdF₃を含むフッ化物系の低損失光ファイバー、Nd³⁺を含有する赤外線レーザといった新しい材料がつつぎと開発されている。

このように、私たちはもはや「希土類なし」の生活はできないと言っても過言ではないほど、希土類元素は数々の材料を活躍の舞台としているのである。いったいこれらの材料は希土類のどのような性質を利用しているのだろうか。本稿では希土類を特長づけているいくつかの性質、とくに優れた発光特性をもたらす4f軌道電子の

遷移について概説し、いくつかの含希土機能性ガラスと関連づけて紹介する。

2. 希土類イオンの一般的性質

材料における希土類のはたらきの多くは、その特徴的な電子配置と結びつけて考えるとわかりやすい [1]。3価の希土類イオンは Table 1 に示すように、いずれも最外殻にはs²p⁶という電子配置を有している。一般に、元素の化学的性質をきめているのは最外殻の電子配置である。各希土類元素の化学的性質が相互に類似している事実も、最外殻の電子配置が共通であることで容易に理解できる。

さて、17ある希土類元素の中でも、LaからLuの15元素はしばしばランタノイド元素としてひとまとめにして扱われ、最外殻の電子配置はすべて5s²5p⁶である。ランタノイド元素では7つの4f軌道を14個の電子が順次満たしていくという特徴がある。この4f軌道は5sや5p軌道よりも原子核に近い内側に分布しており、外部の環境の影響から静電的に遮へいされている。このため、Fe³⁺やCr³⁺といったdブロック元素イオンの3d軌道電子と異なり、4f電子は化学結合にはほとんど関与しないと考えられている。

では4f電子は何もしないのかといえば決してそうではない。希土類元素を用いた発光材料や

Table 1. Electronic configuration, ground state, and color of trivalent rare earth ions.

Ion	Electronic configuration	Ground state	Color
Sc ³⁺	3s ² 3p ⁶	¹ S ₀	colorless
Y ³⁺	4s ² 4p ⁶	¹ S ₀	colorless
La ³⁺	5s ² 5p ⁶	¹ S ₀	colorless
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	colorless
Pr ³⁺	4f ² 5s ² 5p ⁶	³ H ₄	green
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 5p ⁶	⁴ I _{2/9}	purple
Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	⁵ I ₄	pink
Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{5/2}	yellow
Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₀	light pink
Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	⁸ S _{7/2}	colorless
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₆	light pink
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{15/2}	yellow
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	⁵ I ₈	light yellow
Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	⁴ I _{15/2}	pink
Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	³ H ₆	pale green
Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	² F _{7/2}	colorless
Lu ³⁺	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	¹ S ₀	colorless

磁性材料は4f電子と密接に関係している。前者は、4f軌道内の電子遷移(f-f遷移)による発光を、後者は4f軌道の軌道運動や電子スピンのもたらす磁気モーメントを利用した材料である。希土類イオンが様々な美しい色を呈する(Table 1)のも、f-f遷移による可視光の吸収のためにほかならない。希土類を用いる材料の多くは、実は4f電子の性質を応用したものである。

一方、大きなイオン半径や電荷、化学的性質といった、4f電子とは直接に関係しない性質を利用した材料も数多くあり、LaF₃を含有するフッ化物ガラスなどがこれにあたる。Fig. 1はいくつかの元素の有効イオン半径を原子番号順にならべたものであるが、原子番号の小さなSc³⁺を除き、3価のイオンの中で希土類イオンは格段に大きいことがわかる。イオン半径も互いに近い値を持っており、一番大きなLa³⁺と一番

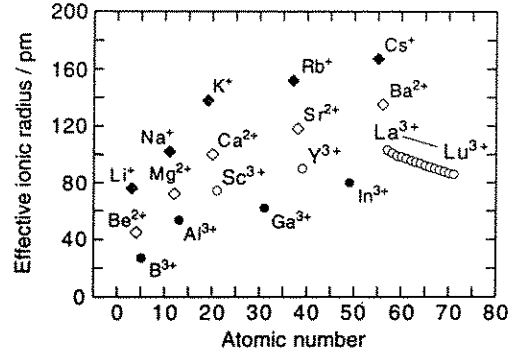


Fig. 1. Ionic radii of ions (coordination number = 6).

小さなLu³⁺はわずか17pmしか違いがない。後で述べるように、光学ガラス材料において、希土類の大きなイオン半径は、屈折率を大きくする鍵となっている。

このように材料中での希土類の役割は4f電子が関与するもの、関与しないものの二つのカテゴリーに分けることができる。現在、実用化されている希土類材料をTable 2に機能別にまとめる。

3. 光の吸収と発光を利用したガラス材料

電磁波や電場、熱などにより励起状態となった物質は種々の緩和過程を経て基底状態にもどる。希土類イオンで付活した物質の多くは、この緩和が主として発光によって起こるため、蛍光体やレーザー材料として適している。Fig. 2は付活剤イオンと最隣接イオンとの距離 r と、付活剤イオンのポテンシャルエネルギー B の関係を表した配位座標モデルとよばれるもので、下の曲線は基底状態に、上の曲線は励起状態に対応している。基底状態Aにある付活イオンは電磁波などのエネルギーを吸収し、そのイオン間距離を保ったまま(フランク-コンドン原理)励起状態Bとなる。ついで、状態Bのイオンはエネルギーの一部を格子振動により失って状態Pに至り、基底状態Rに落ちるときにエネルギー差PRに相当する発光を行う。

Table 2. Functional materials containing rare earth elements

Relation to 4f-electrons	Roles of rare earth elements	Functions	Examples	Devices	
Materials using characteristics of 4f-electron	Arrangement of 4f-electron spins	Magneto-optic effect	Garnets [(Y,Sm,Lu,Ca) ₃ (Fe,Ce) ₅ O ₁₂ etc.] [(GdBi) ₃ (FeAlGa) ₅ O ₁₂] Amorphous alloys [GdCo, GdFe, TbFe]	Magnetic bubble memory Optical isolator Magneto-optic recording	
		Large spin	Gd ³⁺ -DPTA complex	MRI contrast media	
		Hard magnetism	Samarium-Cobalt intermetallic compounds [SmCo ₅ , Sm ₂ Co ₁₇] Neodymium-Iron-Boron alloys [Nd ₂ Fe ₁₄ B, Pr ₂ Fe ₁₄ B] Samarium-Iron-Nitrogen intermetallic compounds [Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃]	Permanent magnets	
		Entropy control	Praseodymium-Nickel intermetallic compounds [PrNi ₅] Garnets [Dy ₃ Al ₅ O ₁₂ , GGG (Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂) etc.], Dy _{0.5} Er _{0.5} Al ₂	Magnetic refrigeration	
		Large magnetostriction	Tb _{0.5} Dy _{0.7} Fe, TbFe _{1.6} Co _{0.4}	Magnetostrictive materials	
		Coexistence of superconductivity and magnetic ordering	Chevreil compounds [Dy _{1.2} Mo ₆ S ₈ etc.] Rhodium borides [ErRh ₄ B ₄ etc.]	High critical magnetic field superconductors	
	Excitation within 4f-orbitals (partially involving 4f-5d transitions)	Activator for phosphor	4f-4f	Eu ³⁺ [Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ etc.] Tb ³⁺ [MgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ , Ce ³⁺ , LaOBr:Tb ³⁺ etc.] Eu ³⁺ [Doping into optical fibers] Eu ³⁺ complexes	Red emitting phosphors Green emitting phosphors Optical amplified fibers In vitro diagnostics
			4f-5d	Eu ²⁺ [Ba ₂ MgAl ₉ O ₂₇ :Eu ²⁺ , Sr ₃ (PO ₄) ₂ :Eu ²⁺ , CaS:Eu ²⁺] Ce ³⁺ [Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ , YAlO ₃ :Ce ³⁺ , SrS:Ce ³⁺ , Cl etc.]	Blue emitting phosphors Blue-green emitting phosphors Electroluminescence
			Energy transfer	Er ³⁺ -Yb ³⁺ [LaF ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ , NaYF ₄ :Er ³⁺ , Yb ³⁺]	Infrared-to-visible conversion phosphors
		Luminescence center of laser	4f-4f	Nd ³⁺ [YAG:Nd ³⁺ , Nd-glass, NdP ₃ O ₁₄] NdAl ₃ (BO ₃) ₄	Solid state laser (Infrared region)
		Luminescence center of metal halide lamps	4f-4f	DyI ₃ -TlI, DyI ₃ -HoI ₃ -TmI ₃ -NaI-TlI, DyI ₃ -NdI ₃ -CaI	High intensity discharge lamp
		Luminescence center of solar concentrating collector	4f-4f	Nd ³⁺ [Nd-glass (UO ₂ ²⁺ co-activating)] Ho ³⁺ [Barium crown glass (UO ₂ ²⁺ co-activating)]	Improvement of power conversion efficiency for silicon solar cell system
Excitation of electrons from 4f-level to conduction band	Semiconductor having large Seebeck coefficient, Coloration	R ₂ S ₃ , R ₂ Se ₃ , R ₂ Te ₃ etc.	Thermoelectric exchanging materials Pigments		
Materials using characteristics such as ionic radius, ionic valency, and chemical properties (not related to 4f-electrons)	Applying the phenomenon that no strain appears in host crystal by activator doping	Host	YAG [Y ₃ Al ₅ O ₁₂], Y ₂ O ₃ S, LaOBr, YLiF ₄ , Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	Host for phosphor Host for laser	
		Substrate	GGG [Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂]	Bubble memory substrate	
	Formation of lattice defect	Ionic conduction in solid (Solid electrolyte)	La ₂ S ₃ -CaS ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Na ₂ SO ₄ -Y ₂ (SO ₄) ₃ LaF ₃ -EuF ₂ , LaF ₃ -SrF ₂	Sulfur sensor Oxygen sensor SO ₂ sensor Fluorine sensor	
	Difference in valency but similarity in ionic radius and in chemical properties	Electronic conduction in compound solid solution	La _{1-x} Ca _x CrO ₃ BaTiO ₃ :La	Heating element PTC thermistor	
		Oxidation-reduction Catalysis	Perovskite [La _{1-x} Sr _x CoO ₃ , La _{1-x} Sr _x MnO ₃]	Hydrocarbon oxidation catalyst CO oxidation catalyst	
	Enhancement in sinterability Enhancement in dielectric properties Peculiar crystal structure	Sinterability	Y ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ (additive for Si ₃ N ₄ sintering)	Crucible Sintering additive	
		Electro-optics Dielectric property	PLZT [(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃] La ₂ Ti ₂ O ₇ Gd ₂ (MoO ₄) ₃	Light modulation materials Optical shutter Translucent ceramics	
	Glass formation Optically transparency	Glass	ZBGd [ZrF ₄ -BaF ₂ -GdF ₃]	Optical fiber	
		Low-loss optical fiber	ZBLAN [ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF]		
	Oxidizing force of tetravalent ion	Fe ²⁺ oxidation	Ce ⁴⁺ doping in glass melt	Glass decoloration	
	Structural singularity	Affinity to hydrogen	Hydrogen absorption capability	LaNi ₅ MmNi ₅ (Mm: misch metal)	Rechargeable batteries Hydrogen storage alloy Hydrogen separation membrane
		Work function	Electron emission	LaB ₆	GaAs Schottky electrode Electron beam cathode materials
Crystal structure		Superconductivity	La _{1-x} Sr _x CuO _{2-δ} , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	High-critical-temperature superconductors	
Oxygen desorption		Oxidation catalyst	CeO ₂	Hydrocarbon oxidation catalyst	
Forming a certain structure with Fe ³⁺ ion	Radio absorption Ferromagnetism Narrow resonance width Faraday effect	YIG [Y ₃ Fe ₅ O ₁₂]	Microwave absorber Optical isolator		
Nuclear properties	Large neutron absorption cross section	Neutron absorption	Eu ₂ O ₃ , Eu, EuB ₆ , Gd, Gd ₂ O ₃	Nuclear reactor materials Shielding	

© G. Adachi (1996)

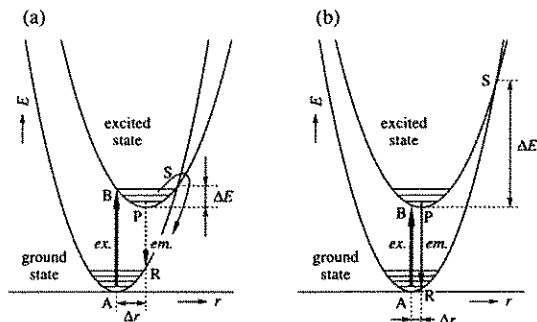


Fig. 2. Schematic configurational coordinate diagram model for a luminescent center

Fig. 2(a)のほうを見ていただきたい。このモデルでは基底状態と励起状態の交点SとPのエネルギー差 ΔE が小さい。このため、励起状態のイオンは発光（放射遷移）するかわりに交点Sを経由して基底状態にもどる（無放射遷移）割合が多くなる。これに対し、Fig. 2(b)のモデルでは ΔE が大きく、励起状態のイオンのほとんどは放射過程を経て基底状態にもどる。希土類イオンの励起は先に述べたように外部の影響を受けにくい4f軌道電子の遷移(f-f遷移)であるため、結合状態は励起によりほとんど変化せず、 Δr は小さい。したがって、希土類イオンの配位座標は後者のモデル (Fig. 2(b))で表され、その発光効率が大きくなるのである [2]。

さて、外部の影響を受けにくく、固体中にあるにもかかわらず、あたかもはだかのイオンのように振る舞う希土類イオンではあるが、実際には配位子やマトリックスによって吸光や発光特性はわずかながら変化する。希土類イオンを利用するレーザーガラスの設計において重要な因子となる4f軌道内の発光遷移確率は、ガラスの組成に大きく依存していることが知られている。Judd-Ofelt理論 [3]は、様々な環境にある希土類イオンのf-f遷移（電気双極子遷移）の遷移確率についての最も有用な理論である。詳細については成書を参照して頂くとして結果だけを示すと、屈折率 n の母体中にある希土類イオン

(数密度 N)の、始状態 $\langle SLJ|$ から終状態 $|S'L'J'\rangle$ へのf-f遷移による吸収スペクトル（平均波長 λ ）の積分強度は、次の式で与えられる。

$$\int \alpha(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda} N}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle SLJ || U^{(t)} || S'L'J' \rangle^2 \quad (1)$$

ここで、 $\langle SLJ || U^{(t)} || S'L'J' \rangle$ は還元行列要素とよばれ、状態 $\langle SLJ|$ から状態 $|S'L'J'\rangle$ への遷移に対応したテンソル演算子 $U^{(t)}$ の要素である。この行列要素は、母体の性質にほとんど依存せず、各遷移ごとに表として与えられているので、いくつかの吸収強度の実測値をもとに連立方程式を解けば、3つのパラメータ Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 を決定できる。これら3つのパラメータから、放射遷移確率、蛍光寿命、ブランチ比、誘導放出断面積といった放射特性が容易に算出でき、その遷移が効率のよい発光を行うかどうか評価されるのである。余談ではあるが、B. R. Juddは日本希土類学会10周年記念として開催された国際会議 Rare Earth '92で、彼自身の名を冠して設けられたシンポジウムの基調講演を行い[4]、この理論の発想について解説している。

それでは、希土類のf-f遷移を応用したガラス材料を順にたどってみよう。

次世代の通信システムとして光ファイバーは既に実用化が始まっている。ファイバー材料には高度な透明性が要求され、不純物となる着色イオンやOH基がppbレベルで制御されているが、それでも長距離の通信では、伝送の途中で何度か減衰した光信号を増幅してやる必要がある。石英系の光ファイバーでは1.55 μ m付近の光が最も透過性に優れており、この波長が長距離の幹線系伝送に用いられている。Br³⁺イオンの¹I_{13/2}から¹I_{15/2}への遷移がちょうど1.55 μ mの発光に相当することから、Br³⁺をドープした石英系ガラスファイバー (EDF: Erbium Doped Fiber) が、この波長の光増幅に用いられてい

る。一方、末端ユーザレベルでは $1.3\mu\text{m}$ 帯の光伝送が普及しているが、これに対応した高性能の増幅デバイスは現在研究開発途上にある [5]。これまでに Nd^{3+} イオンの ${}^4\text{F}_{3/2}-{}^4\text{I}_{13/2}$ 遷移や Pr^{3+} イオンの ${}^1\text{G}_4-{}^3\text{H}_5$ 遷移を用いた光増幅が試みられているが、発光効率が低く、まだ十分な利得が得られていない。最近新たに、 Dy^{3+} イオンの ${}^6\text{F}_{11/2}-{}^6\text{H}_{15/2}$ 遷移を使う増幅も検討されている [6]。 Dy^{3+} イオンの ${}^6\text{F}_{11/2}-{}^6\text{H}_{15/2}$ 遷移は、先に述べた還元行列のうち、 $U^{(2)}$ の要素が大きな値をもち、遷移強度がイオン周囲の構造対称性や配位子の塩基性により大きく変化するいくぶん特殊な遷移で、hypersensitive 遷移とよばれている。したがって、母体のガラスの種類やその組成を探索すれば、発光断面積を大きく改善し、効率のよい増幅デバイスを構築できるのではないかと期待されている。この hypersensitive 遷移は他の希土類イオンにおいても存在し [7]、配位子場の対称性とともにはしばしば議論される。しかし、なぜ hypersensitivity を示すかといったことを含め、Judd-Ofeltパラメータ Ω_2 の物理的な解釈は未だ議論のあるところと思われる。

希土類イオンによる光増幅は、放射の誘導放出を利用しており、これはレーザ作用と呼ばれる現象にはかならない。よく知られている YAGレーザ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶に Nd^{3+} をドープしたもの) は、 Nd^{3+} イオンの ${}^4\text{F}_{3/2}-{}^4\text{I}_{11/2}$ の遷移 ($1.06\mu\text{m}$) を用いる赤外線レーザで、切断や溶接などの材料加工、計測、医療などに幅広く用いられている。一方、同じ Nd^{3+} イオンをガラスにドープしたレーザも広く研究され、レーザの大型化が容易なことからレーザ核融合用の光源としてその重要性が増している。母体のガラスには主としてリン酸塩系のものが用いられている。ところで、 Nd^{3+} レーザでは励起 (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$) と発光 (${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) に四つの準位が関与する (Fig. 3) ので、一般に四準位レーザと呼ばれる。この種のレーザは、 Cr^{3+} イオンを用いるルビーレーザ (三準位レーザ) と

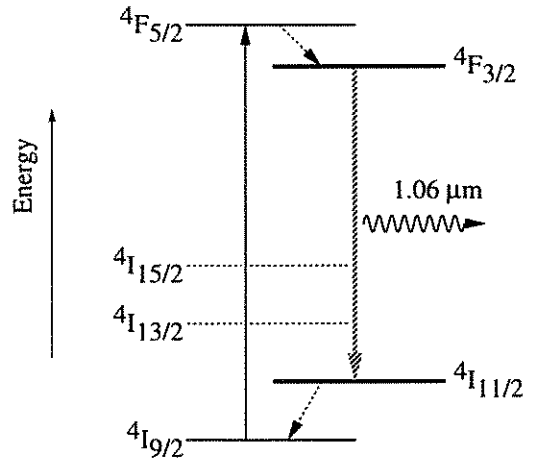


Fig. 3. Energy level diagram for Nd^{3+}

異なり、基底状態 (ここでは ${}^4\text{I}_{9/2}$) の励起を効率よく行うことができ、連続発振に適している。しかしながら、熱伝導性に乏しいガラスレーザでは、温度勾配がもたらす応力による破壊が起こるため、実際にはパルスレーザとしてしか使用できなかった。これを解決するため、レーザガラスの形状をファイバーあるいは平板 (スラブ) 状の導波路構造にし、外部との接触面積を増し、冷却効果を高める工夫がなされている [5]。

希土類イオンの吸光・発光がもつ役割の一つに波長、すなわちエネルギーの変換がある。特に興味深いのは、アップコンバージョン (up conversion) と呼ばれるエネルギーのつぎたしである。これにより、近赤外域の光を可視光に変換できる。最もよく研究されているのは Br^{3+} イオンに Yb^{3+} を増感剤として加える系である [8]。Fig. 4を見ていただこう。ここではまず、基底状態 ${}^2\text{F}_{7/2}$ の Yd^{3+} イオンが赤外線レーザによって ${}^2\text{F}_{5/2}$ に励起される。 Yd^{3+} イオンはこのエネルギーをただちに Br^{3+} イオンに伝達し、自分は失活するかわりに Br^{3+} イオンが ${}^4\text{I}_{13/2}$ に励起される。このエネルギー伝達はさらに繰り返され、その結果 Br^{3+} イオンはさらに高い ${}^4\text{F}_{9/2}$ 準位まで押し上げられ、そこから基底状態に戻る際に緑色の発光をするのである。アッ

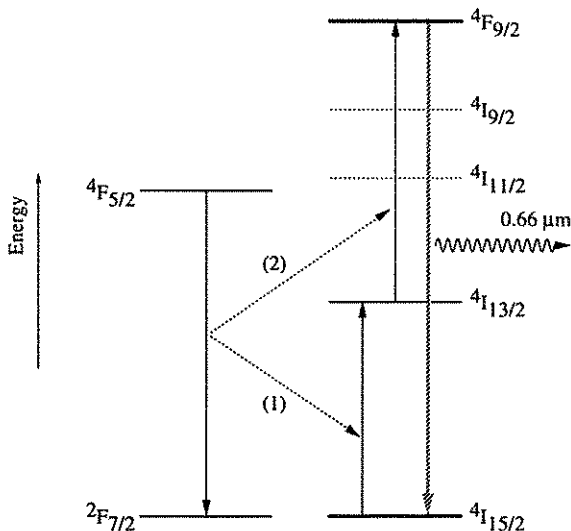


Fig. 4. Energy level diagram for Br^{3+}

ブコンバージョンでは中間の励起準位が失活する前に、さらに上の準位に励起せねばならない。したがって、寿命が長い準位を中間準位として選び、さらに寿命を長くするような格子振動エネルギーの小さなガラスを母体にする。後で述べるようなフッ化物ガラスがこれに適している。

もう一つ、希土類含有ガラスをベースとする材料に、光化学ホールバーニング (PHB: Photochemical Hole Burning) を示す Sm^{2+} ドープ酸化物ガラスがあり、従来の光磁気記録に比べ3~4桁の記録密度の高いメモリー材料として期待されている [9]。ここでは2価のサマリウムイオン (電子配置 $4f^6 5s^2 5p^6$) の吸収を応用している。

4. イオン半径や化学的性質を利用したガラス材料

La_2O_3 を含有する光学ガラスは、高屈折率低分散ガラスとして重要であるが、ここでの希土類イオンの役割は、前節で述べたような4f軌道電子の遷移による発光や光の吸収ではない。光学ガラスで使われる希土類イオンはむしろ、4f電子 (不対電子) がない La^{3+} や Y^{3+} か、あるいは4f電子はあっても可視領域に吸収をもたない Gd^{3+} など、無色透明でなくてはならない。

光学ガラス性質としてはこの他に、(1) 均質かつ等方であり、(2) 屈折率や分散率といった光学定数が良好で、(3) 優れた耐久性をもつことが要求される [10]。通信用の光ファイバーに用いられる石英系のガラスは、優れた特性を有するが、レーザなど特別な機能をもたせる場合以外は希土類は添加されない。希土類を使った光学ガラスではホウ酸系ガラスが最も重要であり、ここではほとんどの場合 La_2O_3 が添加されている。 La^{3+} イオンは無色透明な上、Fig. 1からおわかりのように3価の希土類イオンの中でも最も大きいイオン半径をもっている。その結果、配位数が大きく、酸化物イオンの充填度が高まり、ガラスの屈折率は大きくなる。この他の効果として、吸収がより短波長側 (紫外側) にあるため、低分散性になることや、ガラスに化学的耐久性を与えることが挙げられる。さらに、 La_2O_3 はホウ酸系ガラスに60%も溶かすことができ、ガラス組成の柔軟性が大きいこともこのガラスの特徴である。

さて、重金属フッ化物 (HMF: Heavy Metal Fluoride) ガラスやカルコゲナイドガラスといった非酸化物系のガラスが広く研究されている [11, 12]。構成原子の原子量が大きいガラスは、格子振動の振動数が小さいため、格子振動エネルギー (フォノンエネルギー) は石英やホウ酸系のガラスに比べ低く抑えられる。その結果、これらのガラスは、可視から赤外の広い波長領域の光に対し良好な透明性を示し、赤外線用の反射鏡やレンズ、フィルタなどの材料として適している。また、ファイバーとして使用した場合には、低損失である上に、多くの波長の光を使って一本のファイバーあたりの情報量を高めることも可能となる。

重金属フッ化物ガラスの生成は1974年、 ZrF_4 - BaF_2 - NaF - NdF_3 系のある種の結晶を得ようとしていた Poulainらによって偶然見出された。その後、ZBLANと呼ばれる ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF 系のガラスが優れた光学特性を有することが明らかとなり、現在でもこの関連のガラスが

よく研究されている。ZBLANガラスの低損失光ファイバーでは、理論的には1500km無中継の伝送が可能とされ、これに近づけるため、 β -ジケトン錯体によるCVD法 [13] など不純物を低減化する技術開発に努力が向けられている。また、水分による表面欠陥の生成といった乏しい化学的安定性を改善するために、表面をオキシフッ化物で修飾する [14] といった手法も取り入れられている。

LaF₃などの希土類フッ化物は、フッ化物ガラス中でガラスの安定化と骨格形成に寄与している。このため、Nd³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺といった希土類イオンで4f電子をもつ少量のフッ化物ガラスファイバーを付活することは容易であり、レーザーやアップコンバージョンなどの機能性をもたせることができる。以下で述べるカルコゲナイドガラスもそうであるが、格子振動のエネルギーが小さいこれらのガラスにドーブした希土類イオンは一般に無放射失活の割合が低く、発光効率が高い。

イオウやテルルといった大きな陰イオンとするカルコゲナイドガラスは、ガラス形成組成域が広い。希土類含有ガラスではGa-La-S系がよく研究されている。希土類の硫化物はガラス形成能をもたないが、ガラス形成能のあるGa₂S₃と混合すればガラス状態になる。LaGa₂·₃S₃ガラスでは光誘起の屈折率変化や可逆的な光退色など興味深い現象が観測されている [14]。

5. おわりに

以上のように、希土類イオンはガラスに機能性を与えるための付活剤としてだけでなく、母体のガラスそのものとしても非常に重要な役割を担っている。ともすれば、一緒に扱われ、軽んじられがちな元素群ではあるが、あたかも17色の絵具のようにそれぞれが違った個性をもち、我々はまさに適材適所でその色彩を発揮させることができるのである。

6. 参考文献

- 1) 足立吟也監修、足立研究室編著、希土類物語、産業図書 (1991)。
- 2) R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam (1991), p. 283.
- 3) B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750 (1962); G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37, 511(1962).
- 4) B. R. Judd and G. M. Lister, *J. Alloys Comp.*, 193, 155 (1993).
- 5) 虎溪久良、日本希土類学会第2回サマースクール、希土類発光材料 (1994), p. 21.
- 6) S. Tanabe, T. Hanada, M. Watanabe, T. Hayashi, and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2917 (1995).
- 7) D. E. Henrie, R. L. Fellows, and G. R. Choppin, *Coord. Cem. Rev.*, 18, 199 (1976).
- 8) J. Ohwaki, Yuhu Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L334 (1994).
- 9) K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho, and N. Soga, *Opt. Lett.*, 18, 1586 (1993).
- 10) 泉谷徹郎、相楽弘治、レア・アース、加納剛、柳田博明編、技報堂出版(1980), p. 153.
- 11) R. M. Almeida, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (eds.), North-Holland, Amsterdam (1991), p. 287.
- 12) P. N. Kumta and S. H. Risbud, *J. Mat. Sci.*, 29, 1135 (1994).
- 13) Y. Nishida, K. Fujiura, H. Sato, S. Sugawara, K. Kobayashi, S. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L1692 (1992).
- 14) Y. Dai, T. Kawaguchi, K. Suzuki, S. Suzuki, K. Yamamoto, and A. Masui, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 422 (1991).
- 15) K. E. Youden, T. Grevatt, H. N. Rutt, R. S. Deol, and G. Wylangowski, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1601 (1993).