

# 希土類イオンとガラス

埼玉大学工学部機能材料工学科

鎌田 憲彦

## Some Recent Developments on Rare-Earth-Doped Glasses

Norihiko Kamata

*Dept. of Functional Materials Science, Saitama University*

### 1. はじめに

固体中の希土類の物性に関する研究は古くから行われ、既に各種蛍光材料、レーザー・光増幅媒質、永久磁石・磁気記録材料等の重要な応用に結びついている<sup>1,2)</sup>。これら希土類機能材料の母体として、これまでは結晶主体で研究が進められて来た。しかし添加濃度と結晶欠陥、形状制御性、さらには準安定構造を積極的に利用する等の観点から、ガラス等の非晶質物質の方が有望な場合がある。希土類を含む非晶質物質の作製法、構造・欠陥の理解と制御、fs 分光を駆使したダイナミックな物性等に関しては、着実な進展が得られつつある。Er 添加ファイバー光増幅器が開発され、今や長距離光ファイバー通信システムに不可欠の要素となっていることはまだ記憶に新しい。ここでは希土類イオンを含む酸化物ガラスの光学特性の一部分に限定して、いくつかの最近の進展を紹介したい。

### 2. 希土類イオンの発光と共鳴エネルギー移動

希土類イオンの 4f 電子は外側の 5s, 5p 電子で遮蔽されているため、4f 殻内遷移は母体依存性が弱く、高効率な紫外、可視、赤外域発光を生じる。このため特に可視領域での発光中心や増感剤として、古くから研究され実用化に至っている。代表的な蛍光ランプ用蛍光体として  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  (緑),  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrMgP}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$  (青), またブラウン管用蛍光体として  $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}: \text{Tb}^{3+}$  (黄緑),  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  (赤) 等を挙げることができる。これらの蛍光体はいずれも結晶母体であり、基本的な物性は結晶母体で明らかにされてきた。半値幅が広がり、選択則が緩和されることを考慮すれば、欠陥を含まないガラス母体での希土類イオンのふるまいは予測可能となる。

接近した希土類イオン ( $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ ) や母体—希土類イオン間で、許容電子状態間のエネルギーが等しい関係にあると、一方から他方への励起エネルギーの移動が生じる。 $\text{Tb}^{3+}$  を例にとって、この様子を説明しよう。図 1(a) は  $\text{Tb}^{3+}$  のエネルギー準位を示したもので、イオン間の相互作用がない、つまり

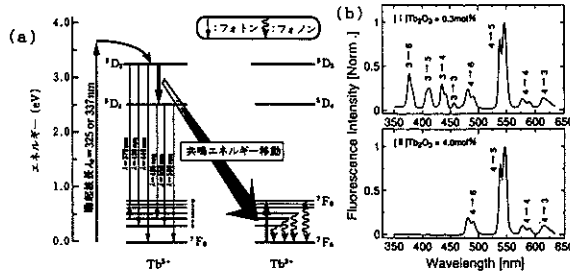


図1 (a)  $Tb^{3+}$  のエネルギー準位と共鳴エネルギー移動 (b) 発光スペクトルの変化

$Tb^{3+}$  が1個独立に存在している場合は、紫外光励起により  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=1,2,3,\dots$ ) の青色発光,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  の緑色発光が得られる。一方母体に添加する  $Tb^{3+}$  量を増すにつれ,  $Tb^{3+}-Tb^{3+}$  イオン間距離は狭まる。この時  $^5D_3-^5D_4$  間エネルギーと,  $^7F_6-^7F_0$  間エネルギーがほぼ等しいため,  $^5D_3$  に励起された  $Tb^{3+}$  イオンの近傍に基底状態 ( $^7F_6$ ) の  $Tb^{3+}$  イオンがあると, 多重極子間相互作用により励起イオンは  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  間へと遷移し, そのエネルギーで隣接イオンが共鳴的に  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$  へと励起される(共鳴エネルギー移動)。このため  $Tb^{3+}$  添加濃度の増加に伴い, 図1(b) で明らかなように  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  (青色) 発光は減少し,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (緑色) 発光は増大する<sup>3)</sup>。

この様子はレート方程式モデルで記述され<sup>4)</sup>, 高密度添加や強励起条件下では, 従来の表式を非線形項を加えて拡張したモデル<sup>5)</sup>が有効である。共鳴エネルギー移動は  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  以外にも希土類イオンの多くに見られる現象で, これを利用して蛍光増感や濃度消光, さらには  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  でのアップコンバージョン等に広く利用されている。

### 3. 母体としてのガラス

人類とガラスとの関わりは4~5千年前に遡り, 日常生活もガラスなしでは想起しにくい。様々な用途で活躍している酸化物ガラスは, 主成分によって  $SiO_2$  (ケイ酸塩),  $B_2O_3$  (ホウ酸

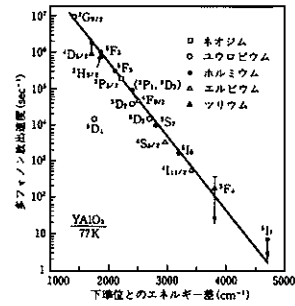


図2 下準位間隔と多フォノン放出速度

塩),  $P_2O_5$  (リン酸塩),  $Al_2O_3$  (アルミン酸塩) ガラス等に分類される。代表的な  $SiO_2$  ガラスは化学的耐久性, 耐熱性, 紫外透過特性等に優れるが熔融に高温を要し高価である。このため通常  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  等を含む多成分系で用いられ, 組成比, 製法に関しては多くの技術的蓄積がある<sup>6)</sup>。これらに希土類イオンを添加し, 様々な機能を得ることが出来る。ガラス母体の利点としては, 透明性, 形状制御性(ファイバー化が可能), 経済性, そして高濃度添加, 選択則の緩和, 準安定構造の積極的利用の可能性等が挙げられる。これらの可能性はガラスの局所構造や欠陥と密接に結びついており, 研究上興味深い領域である。

蛍光ガラスとしての応用を考慮すると, 外部から得た励起エネルギーを光として放出する確率を高めることが何より不可欠となる。希土類イオンは多くのエネルギー準位を持つため, 図2に示すように準位間エネルギーが小さいと,

熱振動でエネルギーが失われる過程（非発光遷移過程）の確率が高まり、発光効率が低下する。また母体の最大フォノンエネルギーが大きいと、一定エネルギー間隔の遷移に要するフォノンの数が減るので、非発光遷移の確率が増し発光効率は減少する（図3）<sup>1,2)</sup>。したがって高効率発光を得るためには、最大フォノンエネルギーが小さく多重フォノン放出による非発光再結合率の低い母体を選び、必要な発光波長で単位間隔の大きいイオン種を最適濃度添加する技術が必要となる。高い発光効率（光学利得）、均質性、大型ロッドやファイバーへの成形性を活かしたガラスレーザー（ $\text{Nd}^{3+}$ ）<sup>7)</sup>、ファイバーレーザー<sup>8)</sup>、ファイバー光増幅器（ $\text{Er}^{3+}$ ）、蛍光ガラス、長残光ガラス等個々の応用は、この延長線上に位置付けられる。以下 Tb, Eu に関して数例を紹介したい。

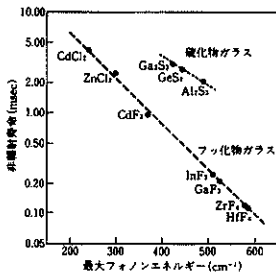
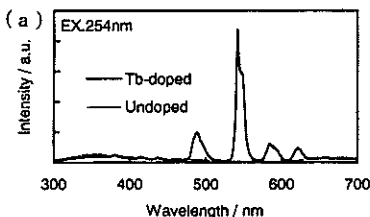


図3 最大フォノンエネルギーと非発光寿命



#### 4. Tb 添加蛍光・蓄光ガラス

励起光より高エネルギー（短波長）の発光を得るアップコンバージョンとして  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  が有名だが、 $\text{Tb}^{3+}$  添加ガラスでもアップコンバージョン発光が報告されている<sup>9)</sup>。材料は  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-ReF}_3$  ( $\text{Re}=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tb}$ ) 透明ガラスセラミックスで、これを 980 nm で励起すると  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  間の共鳴エネルギー移動により  $\text{Tb}^{3+}$  の  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$  発光（540 nm 付近）が得られる。また  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Tb}_2\text{O}_3$  ガラスにおいて、酸素空孔、非架橋酸素の電子・正孔捕獲効果に基づき、励起遮断 100 秒後の発光強度が 1 秒後の発光強度の 1/10 という長残光（蓄光）性が得られた（図4）<sup>10)</sup>。従来の長残光材料に対して、透明性の活用が興味深い。これらは熔融ガラスであるが、ゾルゲルガラスでは硝酸 Tb による高濃度化<sup>11)</sup>、また  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ta}$ ) 中に  $[\text{Tb}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_3$  を分散させた有機-無機ハイブリッドガラスでの発光特性<sup>12)</sup>等が報告されている。

#### 5. Eu 添加青色発光ガラス

前述の蛍光体の例からわかるように、 $\text{Eu}^{3+}$  は赤色（610 nm 付近）で発光するが、 $\text{Eu}^{2+}$  は青色発光する。 $\text{Eu}^{3+}$  から 1 個電子を取ると  $\text{Gd}^{3+}$  と同じ  $4f^7$  配置となるはずだが、 $4f^65d^1$  となった方がエネルギーが低いので、この場合の発光は  $\text{Eu}^{2+}$  周囲の配位子の影響を受け、半

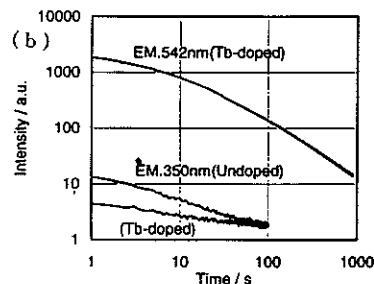


図4 (a)長残光ガラスの発光スペクトル (b)残光時間特性

値幅が 50 nm 程度と広いものとなる。 $\text{Eu}^{3+}$  の方が安定なので、 $\text{Eu}^{2+}$  を生成するためには還元剤や還元雰囲気下での溶融が必要である。還元性を持つフッリン酸塩ガラス  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaCl}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$  により、中心波長 405 nm の青色発光が得られ、商品化されている<sup>13)</sup>。

ゾルゲル法では、 $\text{Eu}^{3+}$  を含むガラスを形成後、やはり還元雰囲気下での熱処理によって  $\text{Eu}^{3+}$  を  $\text{Eu}^{2+}$  に還元すると青色発光が得られ、光学スペクトルが調べられている<sup>14)</sup>。これに対し Eu 添加  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ガラスにおいて、Al, Eu の成分比を制御することにより、ゾルゲルプロセスのみで  $\text{Eu}^{2+}$  の青色発光が得られた<sup>15)</sup>。これは Al がネットワークに組み込まれることにより、余った酸素の電子がゾルゲルプロセス中に還元作用を及ぼすものと考えられる。図 5 に PL スペクトルの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度依存性の例を示す。またこのガラスの  $\text{Eu}^{2+}$  発光スペクトルにおいて、 $\text{Eu}^{3+}$  の励起スペクトルピークの位置で dip が観測されており (図 6),  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow$

$\text{Eu}^{3+}$  への共鳴エネルギー移動をスペクトル上で直接実証したものと言える。

## 6. ホールバーニングガラス

希土類イオンや有機色素等の活性中心をガラスに分散ドープし、強いレーザー光で特定の活性中心を選択的に状態変化させると、不均一広がりを持つ励起スペクトルの該当部分に孔 (hole) を固定化することが出来る (hole burning)。保持時間が十分長ければ (永続的ホールバーニング)、同一場所でも励起レーザー光のエネルギー間隔毎に多重記録が可能なこの方法は高密度光メモリーとして期待され、ガラス中の  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  他多くの研究がなされている。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  ゾルゲルガラスにおいて、77 K で 400 mW のレーザー光を直径 1 mm の領域に 30 分集光し、励起スペクトルの該当エネルギー位置にホールを形成した。励起スペクトルの熱処理温度依存性 (図 7) 等から、ホールバーニングに  $\text{Eu}^{3+}$  近傍の OH 基の影響が強いこと<sup>16)</sup>がわかっており、室温でのホールの保持も確認されている (図 8)<sup>17)</sup>。また  $\text{Eu}^{3+}$  を包摂したクラウンエーテルをゾルゲルガラス中に分散させ、ホールの安定性が包摂により改善されたことが示された<sup>18)</sup>。こうした試みは、有機-無機複合化の可能性を拓くものとして興味深い。

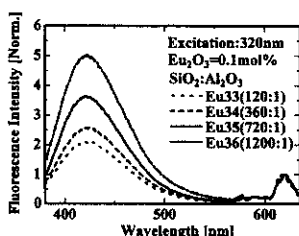


図 5 発光スペクトルの Al 濃度依存性

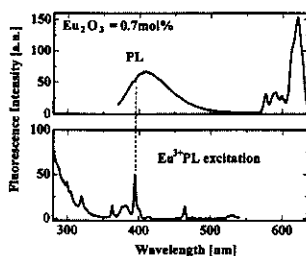


図 6  $\text{Eu}^{2+}$  発光の dip と  $\text{Eu}^{3+}$  励起ピークとの対応

## 7. 終わりに

希土類イオンとガラスに関する研究のごく一部分を紹介した。この他にも微結晶化と非線形光学効果、エキシマーレーザー照射効果、オキシナイトライド蛍光ガラス等々、研究の進展は多岐にわたっている。希土類イオンもガラスも研究・開発の歴史は古いが、さらにこれから花開く可能性を秘めた魅力的な分野であり、今後の一層の発展が期待される。

なお末筆ながら、本稿は応用物理学会シンポ

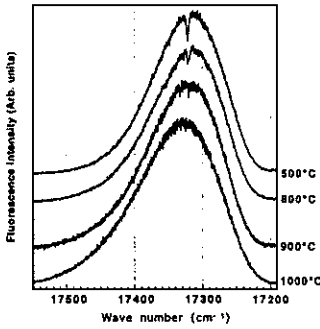


図7 励起スペクトルの熱処理温度依存性

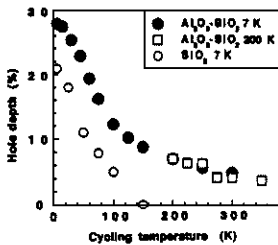


図8 ホール深さの温度依存性

ジウム<sup>19)</sup>の一部が基盤となっており，立案，運営に尽力いただいた田中啓司氏（北大），久米田稔氏（金沢大）に感謝する。

## 参考文献

- 1) 蛍光体同学会：蛍光体ハンドブック（1987）オーム社。
- 2) 足立吟也：希土類の科学（1999）化学同人。
- 3) T. Hayakawa, N. Kamata and K. Yamada, J. Lumin., 68, pp. 179–186, 1996.
- 4) Th. Forster, Ann. Physik, 2, 55 (1948); D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
- 5) K. Tonooka, N. Kamata et al., J. Lumin., 50, pp. 139–151, 1991.
- 6) 境野他，ニューガラスハンドブック（1991）丸善。
- 7) E. Snitzer, Phys. Rev. Lett., 7, 444 (1961).
- 8) C. J. Koestner, E. Snitzer, Appl. Opt., 3, 1182 (1964).
- 9) 山崎正明，大塚正明，沢登成人，ガラス及びフォトンクス材料討論会（1997）。
- 10) 山崎正明，山本，沢登成人，永濱 忍，希土類討論会，1998。
- 11) K. Itoh, N. Kamata et al., J. Lumin., 87–89, pp. 676–678, 2000.
- 12) H. Li, S. Inoue, K. Machida and G. Adachi, J. Lumin., 87–89, pp. 1069–1072, 2000.
- 13) 沢登，山崎，永濱，工業材料，45, pp. 107–111, 1997.
- 14) M. Nogami, T. Yamazaki and Y. Abe, J. Lumin., 78, pp. 63–68, 1998.
- 15) N. Kamata et al., Proc. Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials, 2000.
- 16) M. Nogami, T. Nagakura, T. Hayakawa, J. Phys.: Condens. Matter 11, pp. 335–343, 1999.
- 17) M. Nogami, T. Hayakawa and Tomotaka Ishikawa, Appl. Phys. Lett., 75, pp. 3072–3075, 1999.
- 18) D. Ueda, K-I, Machida et al., Pacificchem 2000 Meeting, Paper INOR 140, 2000.
- 19) 応用物理学会講演会シンポジウム「非晶質物質と希土類イオン」，6p-B-1～6, 2000.