

# Judd-Ofelt 理論と希土類イオン周辺の ガラス構造の関係について

九州大学大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部

武部 博倫・村田 貴広・森永 健次

## Local Structure of Rare-Earth Ions Estimated by Judd-Ofelt Theory

Hiromichi Takebe, Takahiro Murata and Kenji Morinaga

Department of Applied Science for Electronics and Materials  
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

### 1. はじめに

Judd-Ofelt (ジャッド-オフェルト) 理論<sup>1,2)</sup> は、希土類イオンの 4f 軌道内での電気双極子遷移について、吸収強度に及ぼす配位子場の影響を説明したものである。Judd-Ofelt 理論 (以下 JO 理論と記す) を基に吸光度の測定から発光の遷移確率が算出可能である<sup>3)</sup>。この手法はレーザー及び光増幅器用ガラスの組成設計に広く利用されている。本講座では、JO 理論を基に吸収係数を決定する因子のガラス組成依存性から、希土類イオン周辺の局所構造が推定可能であることを紹介する。

### 2. 4f 軌道内電気双極子遷移の吸収係数を決定する因子

4f 軌道内の電気双極子による遷移 (以下 f-f 遷移と記す) は量子数に関する Laporte の規則によれば禁制であるが<sup>1,2)</sup>、ガラスなどの環境において、結晶場や他の電子軌道の影響により

部分的に許容される。許容遷移の線強度  $S^{(2)}$  は演算子 (ここでは始準位と終準位間の電気双極子モーメントによる操作であり、行列要素で記述される) で定義されることから、Judd と Ofelt は、f-f 遷移の線強度  $S$  を [4f 軌道の各エネルギー準位と量子数に関連する行列要素  $\langle \|U^{(t)}\| \rangle$ ] と [配位子場の影響により許容の程度を表すパラメータ  $V_t$ ] との積の線形結合  $S V_t \times \langle \|U^{(t)}\| \rangle^2$  で表した。これにより積分吸収係数  $\int k(l) dl$  (吸収帯全体にわたる吸収係数の和) は(1)式で表される<sup>3)</sup>。

$$\int k(l) dl = 8\pi^3 e^2 l r / 3ch (2J+1) \times x \times S,$$

$$S = S V_t \times \langle \|U^{(t)}\| \rangle^2 (t=2, 4, 6) \quad (1)$$

ここで  $e$  は電子の質量、 $l$  は吸収帯の平均波長、 $r$  は希土類イオン濃度、 $c$  は光速、 $h$  はプランク定数、 $J$  は始準位の全軌道角運動量である。 $x$  は屈折率の関数であり、希土類イオン  $Re^{3+}$  の 4f 電子が局在する誘電体での、ローレンツの局所場による補正である。

線強度  $S$  において行列要素  $\langle \|U^{(t)}\| \rangle$  は、各イオンのエネルギー準位を特徴づける固有ベクトルから、計算で求められている<sup>4)</sup>。 $t=2, 4, 6$  である理由は<sup>1,2)</sup>、 $\langle \|U^{(t)}\| \rangle$  を導入する過程で

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1  
TEL 092-583-7529  
FAX 092-575-2318  
E-mail: takebe@asem.kyushu-u.ac.jp

の、4f 電子に対する角運動量の加法の性質に基づいている。 $V_t$  は、実測の吸収係数に対するフィッティングパラメータである。従って、 $V_t$  は f-f 遷移の許容の程度を表している。

### 3. f-f 遷移の許容のパターン

図 1 は配位子場の影響により、f-f 遷移が許容となる典型例を模式的に表している。パターン(a)は、配位子（陰イオン）が非対称な配置をとることにより、結晶場の対称性が崩れて4f 軌道が許容されるものである。パターン(b)は、配位子との相互作用により、4f 軌道へ他の電子軌道の混じり込みが起こる場合である。

理論的な解析<sup>5)</sup>によれば、パターン(a)（結晶場効果）に対し、 $V_2$  は  $Re^{3+}$  と配位子との中間位置付近での結晶場の影響を受け、 $V_4$  や

$V_6$  では配位子付近の結晶場の影響を受ける。パターン(b)（電子の混じり込み効果）に対しては、 $V_2$  は  $Re^{3+}$  近傍での混じり込みを主に反映し、 $V_4$  や  $V_6$  ではそれぞれ配位子との中間及び配位子付近での混じり込みの影響を受ける。希土類イオンの配位子の種類（例えば、F、O 及び S）に応じて、パターン(a)及び(b)のどちらか一方、或いは両方が  $V_t$  の値に反映される。以下では我々の酸化ガラスの結果を中心に説明する。

### 4. $V_t$ パラメータの大きさと吸収スペクトルの対応—Nd<sup>3+</sup> を例として—

図 2 は Nd<sup>3+</sup> の吸収スペクトルの典型例である。2 種類の酸化ガラスでは、 $V_t$  の値が大きく異なっている。図の縦軸は吸収断面積  $s_a$  である。 $s_a =$  吸収係数  $k(l)dl$  / イオン濃度  $r$  で与えられ、 $s_a$  は(1)式より線強度  $S$  に比例する。大きな  $s_a$  を持つ①~③の遷移に注目してみよう。図中に示す各遷移の線強度  $S$  からわかるように、主に①の遷移の  $s_a$  は  $V_2 \langle \|U^{(2)}\|^2 \rangle$  項に依存し、②と③の遷移は  $V_4 \langle \|U^{(4)}\|^2 \rangle$  と  $V_6 \langle \|U^{(6)}\|^2 \rangle$  項に依存している。なお  $V_t$  は、3 つ以上の遷移について、連立方程式を解くことで求められる。40K<sub>2</sub>O·40Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

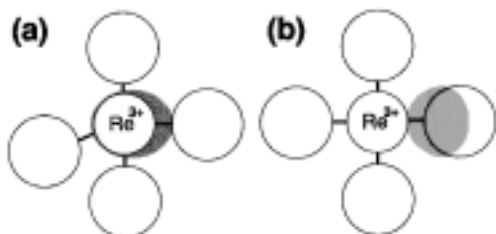


図 1 4f 軌道間電気双極子遷移の許容のパターン

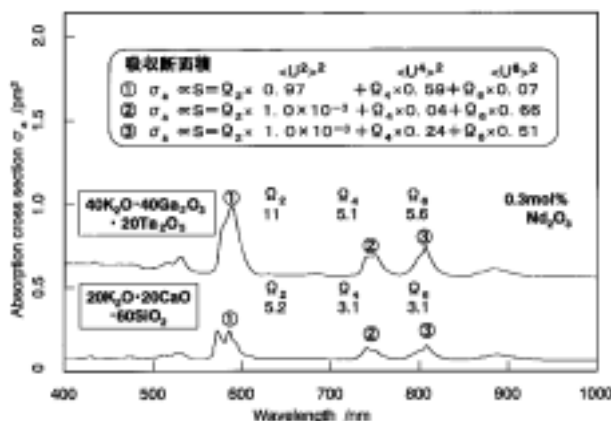


図 2 Nd<sup>3+</sup> の吸収スペクトルの典型例

(KGT) ガラスでは  $V_2$  の値が大きく、これは①の遷移の  $s_a$  が大きいことと対応している。20K<sub>2</sub>O·20CaO·60SiO<sub>2</sub> ガラスでは KGT ガラスと比べて、すべての  $V_1$  の値が小さいことに対応して、①～③の遷移の  $s_a$  が小さくなっている。

### 5. $V_t$ と希土類イオン周辺の局所構造の関係

広範囲な組成の酸化ガラスについて Nd<sup>3+</sup> の  $V_t$  パラメータを調べた結果<sup>5),6)</sup>,  $V_2$  は 2.7～11 pm<sup>2</sup> の範囲で大きく変化するのに対し、 $V_4$  と  $V_6$  は 1.8～5.9 pm<sup>2</sup> の比較的小さい範囲で変化する。

#### (1) $V_2$ が大きく変化するガラス

酸化ガラスの  $V_2$  は、配位子である酸素が形成する多面体の非対称性に依存する (図1のパターン(a))。その例として、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

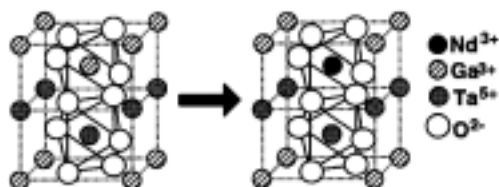


図3 K<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスにおける Nd<sup>3+</sup> 周辺の局所構造

二元系<sup>5)</sup>が挙げられる。同系では Re<sup>3+</sup> に配位する B-O 陰イオンの形態<sup>7)</sup>に依存して、Na<sub>2</sub>O 含有量に伴い  $V_2$  は 2.7～4.9 pm<sup>2</sup> の範囲で変化する。さらに KGT ガラスでは、図3に示すように、Nd<sup>3+</sup> イオンが Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の複合ガラスネットワーク内の Ga<sup>3+</sup> イオンサイトに置換型で入り<sup>8)</sup>, 酸素イオン多面体の幾何学的及び静電的な非対称性のシナジー効果により、 $V_2$  が大きな値 (11 pm<sup>2</sup>) を示すものと判断される。

#### (2) $V_4$ と $V_6$ が大きく変化するガラス

酸化ガラスの  $V_4$  と  $V_6$  については、酸素イオン付近での電子の混じり込みが主に影響し (図1のパターン(b)), 組成に対する変化は  $V_2$  と比較して小さい。そこで  $V_4$ ,  $V_6$  と Re<sup>3+</sup> 周辺の局所構造の関係として、回折法、分光法及び計算法により比較的構造の理解がなされている<sup>9)</sup>, アルカリケイ酸塩ガラスの例を説明する。図4に  $V_t$  について、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系ガラスでの Na<sub>2</sub>O 含有量依存性と、40R<sub>2</sub>O-60SiO<sub>2</sub> (R=Li, Na, K) ガラスでのアルカリイオン (R) の陽イオン電場 (cation field strength, Z/a<sup>2</sup>: Z は原子価, a はイオン間距離) 依存性を示す。

$V_1$  は Na<sub>2</sub>O の含有量, 言い換えるとケイ酸塩ガラスネットワークの重合度には依存せずほぼ一定である (図4(a))。アルカリ酸化物の種類を変化させた場合 Li < Na < K の順で希土類

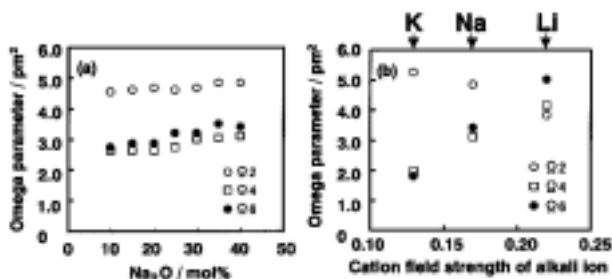


図4 Nd<sup>3+</sup> の  $V_1$  パラメータの組成依存性  
 (a) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> ガラスにおける Na<sub>2</sub>O 含有量依存性  
 (b) 40R<sub>2</sub>O-60SiO<sub>2</sub> ガラス (R=Li, Na, K) におけるアルカリイオンの cation field strength 依存性



図5 アルカリケイ酸塩ガラスにおける  $\text{Nd}^{3+}$  周辺の局所構造

イオン周辺の酸素イオン多面体の非対称性が増大し、わずかではあるが  $V_2$  が大きくなっている。一方  $V_4, V_6$  は  $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  の順で  $1.8 \sim 5.0$  の範囲で顕著に変化している (図4(b))。

$V_4$  と  $V_6$  の組成依存性から推定した、 $\text{Nd}^{3+}$  周辺の局所構造を図5に模式的に示す。図4の結果から第2配位子はアルカリイオンであると考えられる。 $\text{Nd}^{3+}$  と比較してアルカリイオンは多量に存在するため、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が  $10 \sim 40 \text{ mol}\%$  の範囲では  $\text{Nd}^{3+}$  周辺の局所構造は殆ど変化しない。 $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  の順で第1配位子(酸素イオン)と第2配位子(アルカリイオン)間での陽イオン電場が強くなるにつれて、第1配位子の酸素イオンと  $\text{Nd}^{3+}$  の結合距離が長くなることに対応し、酸素イオンの  $2p$  軌道や  $\text{Nd}^{3+}$  の  $5d$  軌道からの電子の混じり込みが増大し、結果として  $V_4, V_6$  が大きくなるものと判断される。なお XAFS (X線吸収微細構造) 解析<sup>10),11)</sup>からも、 $V_4, V_6$  の組成依存性より推定した局所構造(図5)は支持されている。

## 6. おわりに

ガラスは人間と同じで多様である。少量の希土類イオンはそれぞれのガラス系において特有

のサイト選択性を示す。例えば、リン酸塩ガラスでは  $V_1$  は組成に対して殆ど変化せず、 $\text{Re}^{3+}$  は  $\text{P}=\text{O}_2$  重結合の近傍に存在するものと推定される(第2配位子はP)。本講座で例を示したように、JO理論を基にオメガパラメータの組成依存性を調べ、ガラスマトリックスの構造との対応を検討することで、 $1,000 \sim 10,000$  原子当りに1個程度含まれた、少量の希土類イオン周辺の局所構造を推定することが可能となる。

## 参考文献

- 1) B. R. Judd, *Phys. Rev. B*, vol. 127 No. 3 p. 750 (1962).
- 2) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, vol. 37 No. 3 p. 511 (1962).
- 3) W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-10 No. 4 p. 450 (1974).
- 4) W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, vol. 49 No. 10 p. 4424 (1968).
- 5) Y. Nageno: "Optimization of Composition for Spontaneous Emission Probabilities of Rare-Earth Ions in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses", 九州大学博士論文, p. 10 (1996); 武部博倫, 森永健次, 尾中龍猛, 泉谷哲郎, プライベートコミュニケーション (1995).
- 6) K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 212 p. 143 (1997).
- 7) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* vol. 122 p. 59 (1990).
- 8) T. Murata, K. Mazeno, K. Morinaga, *Sci. and Tech. of Advanced Materials*, vol. 3 p. 85 (2002).
- 9) 作花濟夫著: "ガラス科学の基礎と応用", p. 145~157, 内田老鶴圃.
- 10) H. Yamaguchi, H. Takebe, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 38 suppl. 38-1 p. 168 (1999).
- 11) T. Murata, Y. Moriyama, K. Morinaga, *Science and Technology of Advanced Materials* vol. 1 p. 139 (2000).