

希土類イオンを含有するガラスの
光物性と構造に関する研究

曹 茂 公 平



①

希土類イオンを含有するガラスの
光物性と構造に関する研究

曾我 公平

目次

第1章 緒論	1
1. 希土類含有ガラス	1
1.1 はじめに	1
1.2 希土類含有ガラスの蛍光材料への応用	4
1.2.1 アップコンバージョン波長変換材料	4
1.2.2 希土類ドープファイバーを用いた光増幅器	5
1.2.3 ガラスレーザー	8
2. 希土類イオンの4f電子遷移と光吸収・発光	10
2.1 希土類イオンの4f ⁿ 電子状態	10
2.2 吸収・発光スペクトル	15
2.3 希土類イオンのf-f電子遷移	15
2.3.1 電気双極子遷移	17
2.3.2 磁気双極子遷移	17
2.3.3 多フォノン緩和	18
2.3.4 エネルギー移動	18
2.4 ガラス中の希土類イオンの発光スペクトル	21
3. フッ化物ガラス	21
4. 本研究の目的	26
参考文献	27
第2章 ZrF ₄ 系ガラス中のEu ³⁺ の電子-フォノン相互作用	29
1. 緒論	29
2. 実験方法	31
2.1 ガラス組成	31
2.2 試料の作製方法	33
2.3 フォノンサイドバンドの測定	33

3. 結果及び考察	34
3.1 フォノンサイドバンドスペクトル	34
3.2 電子-フォノン結合強度	40
4. 小括	42
参考文献	42
 第3章 ZrF ₄ 系ガラス中の Eu ³⁺ , Er ³⁺ の輻射遷移速度	43
1. 緒論	43
1.1 Judd-Ofelt の理論	43
1.2 Eu ³⁺ の ⁵ D ₀ の蛍光寿命	46
2. 実験方法	48
2.1 ガラス組成と試料の作製	48
2.2 Judd-Ofelt の方法に必要な諸物性の測定	48
2.3 Eu ³⁺ ; ⁵ D ₀ の蛍光寿命の測定	48
3. 結果	50
3.1 Judd-Ofelt パラメータ	50
3.2 Eu ³⁺ ; ⁵ D ₀ の蛍光寿命	50
4. 考察	55
4.1 塩素の添加効果	55
4.2 カチオンの組成比の変化の影響	57
5. 小括	58
参考文献	58
 第4章 ZrF ₄ 系ガラス中の Eu ³⁺ イオンの発光特性のサイト依存性	60
1. 緒論	60
2. 実験方法	62
2.1 試料の組成と作成方法	62
2.2 FLN による時間分解蛍光測定	63

3. 結果及び考察	65
3.1 FLN 蛍光スペクトル	65
3.2 ⁵ D ₀ の蛍光寿命のサイト依存性	74
4. 小括	78
参考文献	78
 第5章 ZrF ₄ 系ガラス中の Eu ³⁺ イオンのエネルギー準位の計算	80
1. 緒論	80
2. 実験方法	81
2.1 ガラス組成と作製方法	81
2.2 蛍光スペクトルの測定	82
3. 理論と計算方法	83
3.1 Eu ³⁺ のエネルギー分裂の計算	83
3.2 分子動力学 (MD) 法によるガラス構造モデルの計算	85
4. 結果及び考察	87
4.1 ハロゲン化物結晶 (EuF ₃ , EuCl ₃) 中の Eu ³⁺ のシュタルク分裂の計算	87
4.2. ZrF ₄ 系ガラス中の Eu ³⁺ のシュタルク分裂の計算	92
4.3 塩化物の添加効果	96
5. 小括	100
参考文献	100
 第6章 ZrF ₄ 系ガラス中の Eu ³⁺ イオンのサイト構造と発光特性	102
1. 緒論	102
2. 実験方法	102
2.1 分子動力学 (MD) 計算	102
2.2 配位数の計算	103
2.3 Eu ³⁺ ; ⁷ F ₁ のシュタルク分裂の計算	103
3. 結果及び考察	103

4. 小括	110
参考文献	110
第7章 結言	111
謝辞	115

第1章 緒論

1. 希土類含有ガラス

1.1 はじめに

希土類イオンは、

☞イオンの外側の電子配置が全て $5s^25p^6$ となっている、

☞イオンの半径が Y^{3+} , $La^{3+} \sim Lu^{3+}$ では $0.10 \sim 0.12$ nm (Sc^{3+} では 0.0885 nm) で極めて近い値を有している、

☞ $Ce^{3+} \sim Yb^{3+}$ については内部軌道である $4f$ 軌道が不完全であるといった特徴を持ち、この性質を利用した光学材料、磁性材料をはじめとする様々な機能性材料への応用がなされている (table 1.1.¹⁾)。特に蛍光材料としては、従来テレビのブラウン管をはじめとする様々な蛍光体材料に用いられてきており、Nd:YAGレーザーをはじめとした、レーザーのゲストイオンとしても結晶やガラスにドープした形で用いられている。

一方、ガラスは、

☞光学的に均質である、

☞成型の自由度が高いため大型化やファイバー化が可能である、

☞種々の元素を組み合わせ組成を連続的に変化させられる

といった特徴を持つため、希土類イオンをドープしたガラスは、蛍光材料として様々な応用が考えられおり (table 1.2.²⁾)、オプトエレクトロニクス分野で重要な材料の一つであると考えられる。特に近年では、光通信をはじめとして、光を用いた情報処理の重要性が増しており、デバイス化を考えた場合にファイバー化できることは大きなメリットとなる。実際、 Er^{3+} をドープしたガラスファイバーを用いた光ファイバー増幅器は、光通信システムにおいて重要な役割を担っている³⁾。

希土類イオンの発光特性は、ドープされるホスト材料の性質、特に希土類イオンの近傍の局所的な構造、すなわちサイトの構造によって変化する。従って、希土類

Table 1.1. 希土類元素を含むおもな機能性材料

4f電子との関係	含まれている希土類元素の役割	機能	具体例	電子デバイス	
4f電子スピンの配列	4f電子スピンの配列	磁気光学特性	ガーネット[(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂] アモルファス合金(GdCo, GdFe)	磁気バブルメモリー, 光アイソレータ, 光磁気記録材料	
		磁気異方性	希土類金属間化合物 (SmCo ₅), (Nd ₂ Fe ₁₄ B)	永久磁石	
		エントロピー制御	ガーネット(Dy ₂ Al ₂ O ₁₂ , GGGなど)	磁気冷凍	
		超電導と磁気配列の共存	シェブレル化合物(Dy _{1-x} Mo _x Si ₂ など)	高臨界磁場超電導体	
4f軌道内の電子遷移 一部4f-5d遷移を含む	4f軌道内の電子遷移 一部4f-5d遷移を含む	蛍光体付活	4f-4f: Eu ³⁺ (Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ など) Tb ³⁺ (MgAl ₂ O ₄ : Tb ³⁺ , Ce ³⁺ など) 4f-5d: Eu ²⁺ [(Ba ₂ MgAl ₁₀ O ₂₇ : Eu ²⁺), (Sr, Ca) ₂ (PO ₄) ₂ : Eu ²⁺]	赤色蛍光体, 緑色蛍光体 青色蛍光体	
		イオン固エネルギー移動	4f-4f: Er ³⁺ -Yb ³⁺ (LaF ₃ : Er ³⁺ , Yb ³⁺)	赤外可視交換蛍光体	
		レーザー発光中心	4f-4f: Nd ³⁺ (YAG: Na ⁺ , Ndガラス, NdP ₃ O ₄ , GGG: Nd ³⁺)	赤外線レーザー	
		ホスト	YAG(Y ₃ Al ₅ O ₁₂), Y ₂ O ₃ , LaOBr	蛍光体ホスト, レーザーホスト	
含のよい部分を利用して 直接4f電子には関係せずイオン遷移や電荷移動の性質を利用する材料	含のよい部分を利用して 直接4f電子には関係せずイオン遷移や電荷移動の性質を利用する材料	基板	GGG(Gd ₂ Ga ₂ O ₇)	バブルメモリー基板	
		格子欠陥導入	化合物固溶体のイオン伝導 La ₂ S ₃ -CaS, ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	酸素センサー, 酸素センサー	
		イオン導性や化学的性質があまりかわらず、電荷のみ異なることを利用	化合物固溶体の電子伝導 La _{1-x} Ca _x CrO ₃	発熱体	
		触媒作用	ペロブスカイト(La _{1-x} Sr _x CoO ₃)	NO _x 触媒	
		焼結性向上, 誘電特性向上	電気光学, 誘電性 PLZT[(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃] La ₂ TiO ₇	光変調材料, 誘光性セラミックス	
		ガラス形成	低損失光ファイバー GdF ₃ -BaF ₂ -ZrF ₄	光ファイバー	
		構造物質性	水素との親和	水素吸蔵能 LaNi ₅	水素吸蔵合金
			仕事関数	電子放射 LaB ₆	電子ビーム陰極材料
			特定の結晶構造	超電導, 電波吸収, 強磁性共鳴幅が小 YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , (La _{1-x} Sr _x) ₂ CuO ₄ , YIG(Y ₃ Fe ₅ O ₁₂)	酸化物超電導体, マイクロ波吸収体, 光アイソレータ
		換物性を利用する材料	換の中性子吸収断面積がきわめて大	中性子吸収 EuO ₃ , Eu ₂ , EuB ₆ , Gd ₂ O ₃	原子炉材, シャベ

Table 1.2. 希土類含有ガラスの応用例Application of Rare-earth in the Glass Industry

ガラス	使用希土類元素	純度	機能
光学ガラス Optical Glass	La ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃	4 N 3 N	高屈折率分散 High Refractive Index and Low Dispersion
フィルターガラス メガネフィルター	CeO ₂ , Nd ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃	3 N	波長校正, コントラスト強化
クリスタルガラス	La ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	4 N 3 N	高屈折率 ファッション性, 防眩効果
耐放射線ガラス	CeO ₂	3 N	着色防止
レーザーガラス	Nd ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃	4 N	レーザー発振
ファラデー回転ガラス	Tb ₂ O ₃	4 N	アイソレータセンサー
ファイバー 酸化物ガラス 氟化物ガラス	La ₂ O ₃ RF ₃ (R=La, Gd, Y...)	4 N 4 N	高NA 光通信, センサー

含有ガラスの発光特性をデザインする上で、ガラス中の希土類イオンの発光特性とサイトの構造の関係を理解することは重要な意味を持つ。

1.2 希土類含有ガラスの蛍光材料への応用

希土類イオンの示す蛍光スペクトルは非常に鋭いピークを持つ特徴があり、これは4f電子の遷移に基づくものである。d型遷移元素では、格子振動や外場との相互作用が大きく、蛍光スペクトルはブロードとなり、蛍光の効率もあまり高くないが、希土類の+3価イオンの場合には4f電子が $5s^25p^6$ によってよく遮蔽されているため、格子振動や外場との相互作用が小さく、発光強度の高い蛍光体が得られる。これらの特徴を生かした希土類含有ガラスの応用が幾つか考案されており、その一部はすでに実用化されている。以下に希土類含有ガラスの蛍光材料への応用の代表例を示す。

1.2.1 アップコンバージョン波長変換材料^{4,5)}

近年、種々の用途、特に高密度光あるいは光磁気メモリなどの光源用に半導体レーザーの短波長化が進んでいるが、Ⅲ-V族半導体化合物の直接遷移を用いている限り、その波長は赤色の600 nmがほぼ限界である。緑色、あるいは青色の半導体レーザーの実用化にはなお時間を要するものと考えられる。一方、最近780～980 nmの波長を持つ近赤外半導体レーザーの高出力化が進んできたことにともない、その出力光を短波長の緑色あるいは青色光に変換する研究が盛んである。この波長変換の為の材料として最も直接的なものは2次の非線形光学効果を利用したものであるが、位相整合を必要とする、単結晶の作製のコストが高い、成形、とくにファイバー化が困難であるといった問題がある。これに対し、アップコンバージョンを利用したガラス材料では、利用できる波長は限られるものの、位相整合の必要がなく、成形・ファイバー化が容易であり、製造コストも単結晶に比べれば低減できる可能性がある。

アップコンバージョンは、希土類イオンが多段階で励起されることにより、励起光よりも短波長の発光を生じる現象であり、近赤外の半導体レーザー光で希土類含

有結晶、ガラスを励起し、可視のレーザー光を発生させることが出来る。アップコンバージョン現象はBloembergen(1959)⁶⁾により、赤外光検出手段として提案され、Auzel⁷⁾によって、 Yb^{3+}/Er^{3+} 含有ガラスで、始めて赤外光励起による緑色光の発生が確認された。しかし、その後研究の中心は、より発光効率の大きな結晶におけるレーザー発振へと移行した⁸⁾。

最初のアップコンバージョン可視光レーザーは、Johnsonら(1971)⁹⁾によって、 $Er^{3+}/Yb^{3+} : BaY_2F_8$ 結晶を用い、77Kでキセノンランプを用いて実現されたが、最近、光出力半導体レーザーを励起光源とした可視光固体レーザーの研究が進められ、いくつかのレーザー発振の報告があるが(table 1.3a.⁴⁾)、いずれも窒素温度以下の低温での発振である。

ガラスに於けるアップコンバージョンの研究は、Poulaionら(1975)¹⁰⁾によるフッ化ジルコニウム系ガラスの発見によるところが大きい。このガラスは格子振動のエネルギーが小さく、このために高い効率でアップコンバージョン発光がおこり、さらに、ファイバー化によって光閉じ込めを図ることで、室温でも青、赤、緑色レーザーの発振が実現している(table 1.3b.⁴⁾)。しかし、半導体レーザー励起で室温でのアップコンバージョンレーザーを実現するには、希土類含有ガラスの発光効率をさらに改善する必要がある。

1.2.2 希土類ドープファイバーを用いた光増幅器³⁾

光ファイバーのコアの部分に希土類イオンをドープすることによる、それらのイオンからの誘導放出を用いた光増幅器に関する研究が、近年盛んに行われている。中でも Er^{3+} イオンをドープした光ファイバー増幅器の出現は、今までの光通信のトップデータのほとんどを塗り換え、光技術に大きな変革をもたらしつつある。コア部に希土類をドープした光ファイバーが光増幅器およびレーザーとして適しているのは、

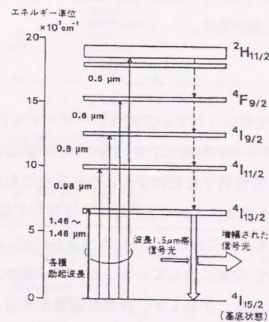
- (1)コア径が $10\mu m$ 以下の細径であるため、低い入力で励起密度を高くできること
- (2)相互作用長が数10cm～数kmと長くとれるため、単位長さあたりの利得が小さく

Table 1.3a. Upconversion emissions observed in crystals

	Doped ions	Transition	Emission wavelength (μ)	Pump wavelength (μ)		
①	Yb-Er	$^4S_{3/2}-^1I_{13/2}$	0.55	0.97		
		$^3H_{11/2}$	0.52	#		
		$^3F_{4/2}$	0.65~0.67	#		
		$^3H_{9/2}$	0.41	#		
		$^4G_{11/2}$	0.38	#		
		$^3F_{3/2}$	0.32	#		
		$^3K_{13/2}$	0.30	#		
		$^1I_{13/2}-^1I_{15/2}$	0.98	1.54		
		$^1I_{13/2}$	0.81	1.54		
		$^3F_{4/2}$	0.67	1.54, 0.7, 0.97		
②	Er-Er	$^4S_{3/2}$	0.55~0.56	1.54, 0.79, 0.97		
		$^3F_{3/2}$	0.45~0.47	1.54		
		$^3H_{9/2}$	0.41	1.54		
		$^4G_{11/2}$	0.38	1.54		
		③	Tm-Tm	$^3G_4-^3H_4$	0.48	0.628
				$^3D_3-^3F_4$	0.45	0.79+0.65
				Yb-Tm	$^3G_4-^3H_4$	0.47
		$^3G_4-^3H_4$	0.65		0.97	
		④	Nd-Nd	$^4D_{3/2}-^1I_{13/2}$	0.38	0.79+0.59
				$^3D_{3/2}-^3F_{4/2}$	0.59	0.72~1 (Broad band)
⑤	Yb-Ho	$^3F_4-^1I_6$	0.48	0.97		
		3S_2	0.55	0.97		
		3F_4	0.66	0.97		
⑥	Ho-Ho	$^3F_4-^1I_6$	0.65	1.16		

Table 1.3b. Upconversion emissions observed in glasses

	Doped ions	Transition	Emission wavelength (μ)	Pump wavelength (μ)		
	Er-Er	$^4G_{11/2}-^1I_{13/2}$	0.38	1.54		
		$^3H_{9/2}$	0.41	#, 0.80		
		$^4S_{3/2}$	0.55	#, 0.80		
		$^3F_{3/2}$	0.57	#, 0.80		
		$^3I_{9/2}$	0.83	#		
		$^1I_{13/2}$	0.98	#		
		Yb-Er	$^4S_{3/2}-^1I_{13/2}$	0.55	1.06	
			$^3F_{3/2}$	0.67	#	
		①	Tm-Tm	$^3D_3-^3H_4$	0.45	0.68+0.65
				$^3G_4-^3H_4$	0.48	#, 1.06
②	Yb-Tm	$^3G_4-^3H_4$	0.65	1.06		
		$^3F_4-^3H_4$	0.80	0.97		
③	Er-Tm	$^3F_4-^3H_4$	0.80	0.97		
		Ho-Ho	$^3S_2-^1I_6$	0.54	0.65	
④	Yb-Tb	$^3D_3-^3F_4$	0.5	1.06		

Fig. 1.1. Er³⁺ イオンのエネルギー準位. 0.5 μ m, 0.6 μ m, 0.8 μ m, 0.98 μ m, および 1.48 μ m 帯の様々な励起波長が存在する. 1.5 μ m 帯の誘導放出は $^4I_{13/2}$ から $^4I_{15/2}$ への遷移を用いる.

でも十分な総合利得が得られること、
 (3)MCVD,VAD法などの優れたファイバー製造技術により、低損失などうはると
 なっていること
 などが挙げられる¹¹⁾。

希土類の+3価のイオンを活性物質としたレーザーガラスは、波長2μm以下の様な
 な波長で遷移線を有す。ガラス中の希土類イオンはYAGまたはYLFなどの結晶の場
 合とことなり、複雑な結晶場の影響を受けて微細構造を持たない幅広い準位を有す
 る。このため幅広い波長域に渡って光増幅が可能になる。代表的なものとして、
 Er³⁺の光増幅の例を fig 1.1.³⁾ に示す。

用いられるファイバーの材料としては、シリカガラス、フッ化物ファイバーが挙
 げられる。シリカファイバーは、不純物が少なく、損失が小さいために用いられる。
 また、Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺などをドープした近赤外のレーザーではフォノンの影響を
 受けやすいために、フォノンエネルギーの小さいフッ化物ガラスファイバーが用い
 られる。シリカファイバーを用いた例としては Reckie ら¹²⁾による Nd³⁺, Er³⁺をド
 ープした例がある。またフッ化物では、France¹³⁾, Lucas¹⁴⁾らの ZBLAN ガラスに
 Nd³⁺, Er³⁺, Ho³⁺をドープした例がある。

1.2.3 ガラスレーザー¹⁵⁾

現在慣性核融合研究用として用いられている固体レーザーシステムの増幅器はNd:
 ガラスレーザーである。Nd:ガラスの特徴は、Nd:YAGなどの結晶に比べて大きな形
 状のレーザー媒質を高い光学的性質で比較的安価に作れる点にある。また、スペク
 トル幅が広いので寄生発振を生ずること無く大きなエネルギーを反転分布としてレ
 ーザー媒質中に蓄えることが出来る。このため、Nd:ガラスレーザーはパルス動作の高
 出力、高エネルギーシステムに非常に適している。レーザーガラスに関しては、ケ
 イ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスなどがあるが、誘導断面積が大きく、非線形屈折率
 が小さいなどの理由から、リン酸塩ガラスの方が優れている¹⁶⁾。table 1.4a.¹⁷⁾ に市
 販のレーザーガラスの特性を示した。

Table 1.4a. Properties of Nd³⁺ laser glasses

	SILICATE	PHOSPHATE		FLUORO	PHOS
	LSG-91H	LHG 5	LHG 8	PHATE	SILI
				LHG10	CATE
					HAP 5
Nd ³⁺ CONCENTRATION (10 ¹⁹ /CM)	3.0	3.2	3.1	3.0	3.6
STIMULATED EMISSION CROSS SECTION (10 ²⁰ CM ²)	2.7	4.1	4.0	2.7	3.9
LIFE TIME (μsec)	309	390	310	380	270
FLUORESCENCE HALF LINE WIDTH (Å)	274	220	218	265	273
CENTER LASING WAVELENGTH (nm)	1052	1054	1054	1054	1053
NON-LINEAR REFRACTIVE INDEX (10 ⁻¹⁰ esu)	1.58	1.28	1.13	0.61	1.12
THERMAL COEFF. OF OPTICAL PATH LENGTH (10 ⁻⁶ /°C)	6.6	4.6	0.5	-1.0	
COEFF. OF THERMAL EXPANSION (10 ⁻⁶ /°C)	105	98	127	153	83
THERMAL CONDUCTIVITY (Kcal/m.h.°C)	1.03	0.77	0.58	0.74	0.80
FRACTURE TOUGHNESS (10 ³ MN/m ^{3/2})	-	390	290	-	454
THERMAL SHOCK RESISTIVITY (10 ⁶ KJ/m ² h)	-	1.16	0.69	-	1.88

Table 1.4b. Properties of Er³⁺ Laser glasses.

名		種		LEG10	LEG20
レーザー特性					
誘導放出断面積	σ_p	(10 ⁻²¹ cm ²)		7.3	7.3
蛍光寿命	τ	(msec)		8.8	8.8
発光半値幅		(290K) Δλ(Å)		300	320
発振の中心波長	λ_0	(nm)		1535	1535
吸収係数	(cm ⁻¹)	at 1540nm		0.029	0.058
スロープ効率 (%)		出力種80% 3φ×50mm		0.29	0.42
発振閾値 (J)		同上		15	17
光学的特性					
屈折率n	at 1540nm			1.5251	1.5245
	at 632.8nm			1.5385	1.5379
プリズムスター角				56°45'	56°44'
屈折率の温度係数 dn/dT (20°C~40°C) (10 ⁻⁶ /°C)				-3.45	3.88
熱的性質					
居伏点Ts(°C)				551	544
転移点Tg(°C)				516	505
膨張係数 α (20~40°C) (10 ⁻⁷ /°C)				88	100
	α (100~300°C) (10 ⁻⁷ /°C)			109	112
熱伝導率at 25°C (Kcal/m.h.°C)				0.47	0.47
化学的性質					
粉末法耐水性Dw(wt. loss%) (H ₂ O/100°C 1hr)				0.08	0.94
その他の特性					
密度 (g/cm ³)				3.08	3.08
ヤング率 (Kgf/mm ²)				5710	5640
剛性率 (Kgf/mm ²)				2270	2240
ポアソン比				0.259	0.261
ヌーブ硬さ (100g荷重) (Kgf/mm ²)				349	346

Nd³⁺ と並んで Er³⁺ を含有するガラスも1.53 μm付近に発振波長を有する eye safe レーザーであり、レンジファインダー用レーザー材料あるいは光通信ファイバーの破断点検出用レーザー材料として注目されている。table 1.4b.¹⁷⁾ に市販の Er レーザーガラスの特性を示す。Er³⁺ レーザー(1.53 μm)では、3 単位系であり、Nd³⁺ イオンや Yb³⁺ イオンを共存させ fig. 1.2.¹⁷⁾ のようにエネルギー移動を用いて増感する必要がある。またフッ化ジルコニウム系フッ化物ガラスをホストにした場合は、Erを単独でドープした場合でも2.78 μmのレーザー発振が観測されたり、さきに述べたアップコンバージョンによる蛍光が観測されており、可視光レーザーの可能性も出てきている。その他のイオンでは Tb³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Ho³⁺イオンをドープしたフッ化ジルコニウム系フッ化物ガラスでレーザー発振が報告されている。

2. 希土類イオンの 4f 電子遷移と光吸収・発光

希土類イオンの 4f-4f 遷移による吸収・発光は、スペクトルの形状と遷移速度によって特徴づけられる。本節では希土類イオンの 4f^N 電子状態の記述、スペクトルの形状及び遷移速度について総説する。

2.1 希土類イオンの 4f^N 電子状態

蛍光材料で用いられる希土類イオン（以下「希土類イオン」とは+3価の希土類イオンをさすものとする）の吸収・発光は、希土類イオンの不完全充填の 4f 軌道の電子状態の変化に伴って起こる遷移によるものである。希土類イオンの電子状態は次のようになっている。

$$1s^2/2s^2/2p^6/3s^2/3p^6/3d^{10}/4s^2/4p^6/4d^{10}/4f^N/5s^2/5p^6$$

N は La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ の順に 0 ~ 14 となる。4f 軌道には 7 個の軌道があるので、table 1.5.¹⁸⁾ に示すように 1 電子につき 14 通りの電子とスピンの組み合わせがあり、La³⁺ と Lu³⁺ を除いて 4f^N 状態には複数の状態が存在する。一般に 1 電子状態を記述するに

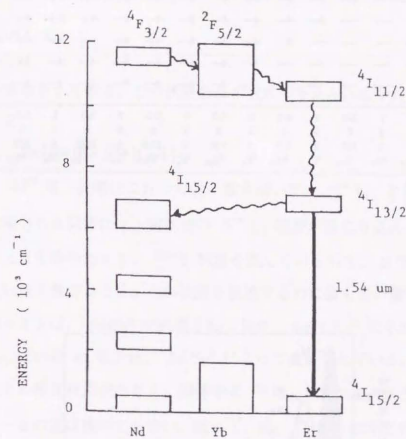


Fig. 1.2. Energy transfer process among Nd³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺

Table 1.5. ランタノイドイオンのスピンと軌道

イオン	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
$\frac{M}{h}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3	—	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++
2	—	—	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	++
1	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++
0	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++
-1	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++
-2	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	++	++	++
-3	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	++	++
S=ΣS _i	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L=ΣL _i	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
J= L+S	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
最低項	¹ S ₀	² F _{7/2}	⁴ F ₃	⁴ F _{3/2}	⁴ F ₃	⁴ F _{5/2}	⁶ F ₃	⁶ S _{5/2}	⁶ F ₃	⁴ F _{5/2}	⁴ F ₃	⁴ F _{5/2}	⁴ F ₃	⁴ F _{3/2}	¹ S ₀

*14f電子の数

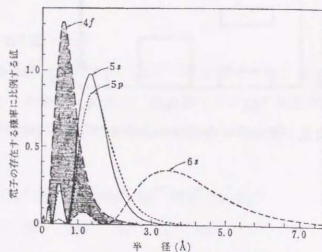


Fig. 1.3. 4f, 5s, 5p および 6s 軌道の空間的なひろがり

は、スピン s と軌道角運動量 l が適切であると考えられるが、 $4f^N$ 状態の様な多電子系の状態の記述には、

$$L = \sum_{i=1}^N l_i, \quad S = \sum_{i=1}^N s_i, \quad L = |L|, \quad S = |S| \quad (1.1)$$

で与えられる全軌道角運動量量子数 L と全スピン量子数 S を用いる。さらに、希土類イオンのように元素番号の大きなイオンにおいては、スピン軌道相互作用

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) l_i \cdot s_i \quad (1.2)$$

が大きな寄与をするので、その状態を表す次式で与えられる全角運動量量子数 J も必要となる。

$$J = L + S, \quad |J| = |L + S| = |L \pm S| \quad (1.3)$$

従って、 $4f^N$ 電子状態はこれらの量子数を用いて、 $^{2S+1}L_J$ と表される。ただし、この様に表される状態には、実は他の $^{2S+1}L_J$ 状態が混じり込んでおり、 ^{2S+1}L はその中でもっとも寄与の大きい ^{2S+1}L 状態を表しているので、 S や L は状態を記述する上で良い量子数ではなく、 J が状態を記述するのに最も良い量子数となる¹⁹⁾。

希土類イオンは、 $5s^2/5p^6$ が充填されており、fig 1.3.¹⁸⁾ に示すように空間的に内側に存在している $4f$ 電子は、 $5s^2/5p^6$ によって遮蔽されている。このため、格子振動や外場との相互作用が小さく、固体中の $^{2S+1}L_J$ 状態のエネルギーの自由イオンのエネルギーとの差は極めて小さい。従って、fig. 1.4.²⁰⁾ に示したような単位図を用いて、光吸収・発光において観測されるスペクトルの遷移の始単位と終単位をアサインすることができる。

希土類イオンの自由イオンのハミルトニアンは、次のように書ける。

$$H_0 = H_d + H_{SO} \quad (1.4)$$

$$H_d = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Z' e^2}{r_i} + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.5)$$

H_{el} は $4f$ 電子の運動エネルギーとイオン内のクーロン相互作用を含む。また、 H_{SO}

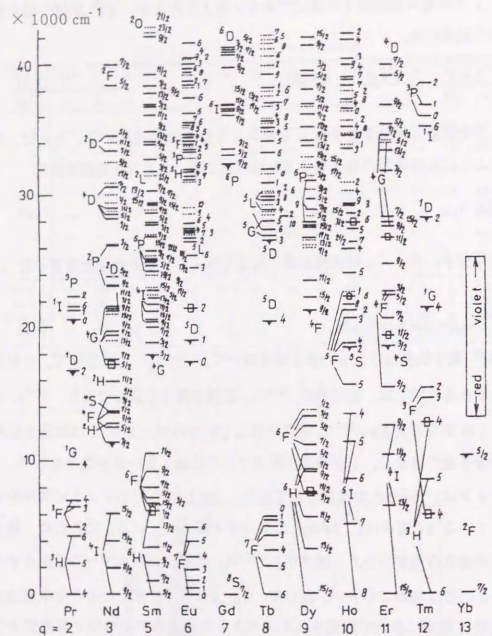


Fig. 1.4. Energy Levels (J indicated at the right hand) of the trivalent lanthanides (except cerium and promethium) in the unit $1,000\text{ cm}^{-1}$ as a function of the number q of $4f$ electrons. Excited levels frequently showing luminescence are indicated by a black triangle. The excited levels corresponding to hypersensitive transitions from the groundstate are marked with a square. In cases where the quantum numbers S and L are reasonably well-defined, the Russell-Saunders terms are given at the left. Calculated energy levels are shown as stippled lines. This figure is an extended and modified version of a diagram (known from a book by Dieke) resuming the work of a generation of rare earth spectroscopists. The empty area (shaped like a wine leaf) in the middle of the figure ($q = 5$ to 9) corresponds to a large gap between the highest level of a term having the same S_{max} as the groundstate, and the lowest (frequently fluorescent) level of the lowest term with ($S_{\text{max}} - 1$)

は (1.2) 式で示したスピン軌道相互作用である。イオンが固体中にある場合は、イオンの近傍に存在する格子振動や固体を構成する原子との相互作用があるが、希土類イオンの場合は $5s^2/5p^6$ 電子による遮蔽効果により、これらの影響は H_{el} や H_{so} に比べて十分に小さいのでこの相互作用は摂動として扱うことができる。最も大きな効果を持つ相互作用は周囲の原子がつくる静電場との相互作用で、これを V_{cryst} と書けば、ハミルトニアンは、

$$H = H_0 + V_{\text{cryst}} \quad (1.6)$$

と書くことができる。後述するように、この V_{cryst} は、電気双極子遷移や $^{2S+1}L_J$ のシュタルク分裂に影響を及ぼす。

2.2 吸収・発光スペクトル

希土類イオンの $4f-4f$ 電子遷移による吸収・発光スペクトルは、前節で述べたように、 $5s^2/5p^6$ 電子による遮蔽効果により、fig. 1.5.⁽²¹⁾ に示すように d 型遷移金属などに比べて極めてシャープであり、また $^{2S+1}L_J$ 状態のエネルギーは自由イオンのものほとんど変化しない。しかし、 $^{2S+1}L_J$ 状態は $2J+1$ 重に縮退しており、結晶場 V_{cryst} の影響によりシュタルク分裂する。従って、各々の $^{2S+1}L_J$ 状態のスペクトルの形状は、希土類イオンがドーパされるマトリックスにおける希土類イオンサイトの構造によって変化する。またスペクトルの形状に変化をもたらすもう一つの原因に、希土類イオンの近傍に存在する格子振動と遷移双極子が結合することにより生じるフォノンサイドバンドがある。結晶場 V_{cryst} の影響によるシュタルク分裂については、第 5 章において、またフォノンサイドバンドについては第 2 章において詳述する。

2.3 希土類イオンの $f-f$ 電子遷移

希土類イオンの $f-f$ 電子遷移過程には光の吸収・放出を伴う輻射遷移と光の関与しない非輻射遷移がある。輻射遷移の主なものとしては電気双極子遷移と磁気双極子遷移があり、非輻射遷移には多フォノン緩和とエネルギー移動がある。従って、光

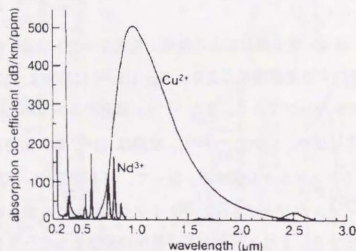


Fig. 1.5. Copper and neodymium absorption in a ZBLAN glass.

を吸収する場合には電気双極子遷移または磁気双極子遷移によって励起され、電気双極子遷移、磁気双極子遷移、多フォノン緩和、エネルギー移動のいずれかによって基底状態に緩和する。励起状態からの全遷移確率、輻射遷移、非輻射遷移、電気双極子遷移、磁気双極子遷移、多フォノン緩和、エネルギー移動の速度をそれぞれ

$$W_{TOT}, W_R, W_{NR}, W_{EDT}, W_{MDT}, W_{MPR}, W_{ET} \text{ と書けば、これらの関係は次のようなる。}$$

$$W_{TOT} = W_R + W_{NR} = W_{EDT} + W_{MDT} + W_{MPR} + W_{ET} \quad (1.7)$$

$$W_R = W_{EDT} + W_{MDT} \quad (1.8)$$

$$W_{NR} = W_{MPR} + W_{ET} \quad (1.9)$$

さらに、励起状態の寿命を τ とすれば、

$$\tau = 1/W_{TOT} \quad (1.10)$$

とあらわされる。 τ は蛍光の時間分解測定により蛍光の減衰曲線から求めることができる。また、吸収過程においては吸収断面積から W_R を求めることができる。従って上記の遷移速度のうち直接的に観測可能な遷移速度は、 W_{TOT}, W_R である。

2.3.1 電気双極子遷移

f-f 電子遷移において電気双極子遷移は、自由イオン状態ではパリティにより禁制であるが、イオンが固体中や液体中にある場合には、結晶場が反転対称性を持たなければ電気双極子遷移は許されるし、奇のパリティの格子振動との結合により電気双極子遷移は可能になる。電気双極子遷移の選択則は、始単位、終単位の全角運動量子数をそれぞれ J, J' として、

$$J = 0 \text{ のとき } |J - J'| = 2, 4, 6$$

$$J \neq 0 \text{ のとき } |J - J'| \leq 6$$

である。電気双極子遷移速度については第3章に詳述した。

2.3.2 磁気双極子遷移

磁気双極子遷移は許容遷移であるため、希土類イオンが固体中や液体中に存在してもその遷移速度は変化しない。磁気双極子遷移の選択則は、

$$J = 0 \text{ のとき } |J - J'| = \pm 1$$

$J \neq 0$ のとき $|J-J'| = 0, \pm 1$

であり¹⁹⁾、遷移の線強度は、始状態を $|J' \gamma' S' L' J' \rangle$ 、終状態を $|J \gamma S L J \rangle$ とし、

$$S_{MD} = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 | \langle J' \gamma' [Y^SL] J' || L + 2S || J \gamma [Y^S L'] J \rangle |^2 \quad (1.11)$$

と表され、遷移速度として計算されたものが表として報告されている^{22, 23)}。

2.3.3 多フォノン緩和

多フォノン緩和とは、イオンが励起状態から基底状態に緩和する際に、イオンの周囲に存在しうる幾つかのフォノンを放出することによりエネルギーを失って緩和することを意味する。いま、 k 個のフォノンを放出して起こる多フォノン緩和の速度は、 $\langle n_0 \rangle$ をフォノンの平均占有数として

$$W_{MPR}^{(k)} \approx b^k (\langle n_0 \rangle + 1)^k \quad (1.12)$$

ここで $b < 1$ であり、放出されるフォノンの数が多いほど速度は小さくなるので、この過程を支配するのが高いエネルギーのフォノン $\hbar\omega_{\max}$ であるとする、始準位と終準位のエネルギー差を ΔE として、

$$W_{MPR} = \left[\frac{b}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right]^{\frac{\Delta E}{\hbar\omega}} \quad (1.13)$$

となるのが期待される。実際にこの式を用いて、fig. 1.6., fig. 1.7., fig. 1.8.^{19, 24)} に示すように温度依存性や ΔE 、 $\hbar\omega_{\max}$ に対する依存性をよく説明することができる。

2.3.4 エネルギー移動

あるイオンAが励起状態にあるとき、そのエネルギーがほかのイオンBへ移るといふ現象がしばしば観測され、これはエネルギー移動と呼ばれる。イオンAをドナー、

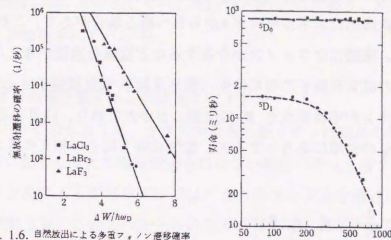


Fig. 1.6. 自然放出による多音フォノン遷移速度のフォノン数依存性¹⁹⁾
 ΔW は一つの準位とのエネルギー差、 $\hbar\omega_0$ は結晶のデバイ切断エネルギーで LaCl₃ に対しては 280 cm⁻¹、LaBr₃ に対しては 175 cm⁻¹、LaF₃ に対しては 350 cm⁻¹ としている。

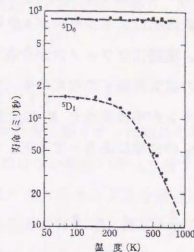


Fig. 1.7. Y₂O₃ 結晶中の Eu³⁺ イオンの二つの準位の寿命の温度依存性¹⁹⁾
 破線は 430 cm⁻¹ のフォノン4個の同時放出を仮定して、式(6.8)をプロットしたものの。

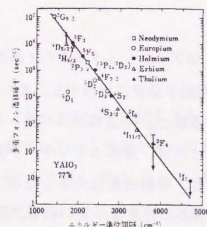


Fig. 1.8. 多重フォノン放出による非輻射遷移速度のエネルギー間隙依存性

イオンBをアクセプターと呼ぶ。エネルギー移動ではイオンAが蛍光を發してイオンBがそれを吸収するという過程も考えられるが、AB間の相互作用によって光の放出・吸収を介さなく直接的にエネルギーがAからBへ移る場合があり、これを共鳴エネルギー移動と呼ぶ。実際にはフォノンが介在するなど複雑な過程が考えられるが、もともと単純に二つの電気双極子の相互作用（電気双極子-電気双極子(d-d)相互作用）を考える。二つのイオンが座標原点と R の位置におかれており、注目する電子が原子核に対して r_A 、 r_B の位置にあるとすると、電気双極子同士の相互作用エネルギーは

$$H_{AB}^{(d-d)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \left(r_A \cdot r_B - \frac{3}{R} (r_A \cdot R)(r_B \cdot R) \right) \quad (1.14)$$

となる。Aの始準位・終準位を a, a' 、Bの始準位・終準位を b, b' とすると、エネルギー移動の速度は、

$$W_{ET}^{(d-d)} = \frac{3c^4 \hbar^4 A_{aa'} \Sigma_{bb'}}{4\pi \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^2 R^6} \int \frac{F_{aa'}(\omega) F_{bb'}(\omega)}{\omega^4} d\omega \quad (1.15)$$

と表すことができる¹⁹⁾。ただし、 $A_{aa'}$ はアインシュタインのA係数、 $\Sigma_{bb'}$ は $b \rightarrow b'$ 遷移の全吸収断面積で、いずれも遷移の振動子強度に比例する。また $F(\omega)$ はスペクトルの形を表す関数である。従って $a \rightarrow a'$ 遷移と $b \rightarrow b'$ 遷移のスペクトルの重なりが大きいほど（スペクトルの広がりを考えなければ、遷移エネルギーが近いほど）、またドナーとアクセプターの距離が近いほど、移動速度は大きくなる事がわかる。希土類イオンの場合には、電気双極子遷移の速度は小さいので、双極子-四重極子(d-p)相互作用や四重極子-四重極子(q-q)相互作用も無視できず、その場合 H_{AB} はそれぞれ、

R^{-4} 、 R^{-6} に比例する。第3章で述べる Judd-Olfelt の方法により振動子強度を計算し、エネルギー移動の速度を計算すると、Yb-Ybの場合、 $a = b' = {}^2F_{5/2}$ 、 $a' = b = {}^2F_{7/2}$ の間の遷移について、 $R = 3.5 \text{ \AA}$ のとき、 $W_{ET}^{qq} = 1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $W_{ET}^{dq} \sim 0.1 W_{ET}^{qq}$ 、 $W_{ET}^{dd} \sim 0.2 W_{ET}^{dq}$ であり、その値は、光を放出して起こる ${}^2F_{5/2} \rightarrow$

${}^2F_{7/2}$ の間の輻射遷移の確率 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ に比べてずっと大きいことがわかる。また Yb-Er の場合には、 $R < 8 \text{ \AA}$ では、 $W_{ET}^{qq} > W_{ET}^{dd}$ であり、 $R > 10 \text{ \AA}$ では大小が逆転することが報告されている²⁴⁾。

2.4 ガラス中の希土類イオンの発光スペクトル

Fig. 1.9.²⁴⁾ に示すように、ガラス中の希土類イオンは結晶の場合とことなり、複雑な結晶場の影響を受けて微細構造を持たない幅広い準位を有する。この広がり、希土類イオンのサイトがガラス中ではガラスのランダムな構造に伴って広い分布を持つために生じる。このスペクトルの広がりとはしばしばスペクトルの解析を困難なものとするが、レーザー発振においてはスペクトル幅が広いために寄生発振を生ずること無く大きなエネルギーを反転分布としてレーザー媒質中に蓄えることが出来るといったメリットももたらしている。スペクトルの解析のために、このスペクトルの広がりを解消する方法として Fluorescence Line Narrowing (FLN) という分光法が考案されている。FLN については第4章に詳述する。

3. フッ化物ガラス

フッ化物ガラスは、fig. 1.10.²⁵⁾ に示すように、紫外(200nm)から赤外(7 μm)に渡る広い範囲で光を透過するという性質を持っており、プリズムや装置の窓などの赤外透過材料として知られている。特に 1974 年の ZrF_4 系フッ化物ガラスの発見¹⁰⁾以来近年まで、理論的にはシリカファイバーよりも低い伝送損失の通信用光ファイバー材料として盛んに研究がなされており、フッ化物ガラスに関する総説²⁶⁾や成書²¹⁾も著されている。しかし、実際に伝送損失はシリカガラスと同程度(10⁻¹ dB/km)までしか下がらず、最近では固体レーザー、アップコンバージョン波長変換素子、光増幅素子などの為の蛍光体のホストとして注目を集めている。

フッ化物ガラスは酸化物ガラスと比べて、カチオンとアニオンの結合力が弱く、このことが物性面で酸化物との大きな違いをもたらしている (table 1.6.²⁷⁾)。格子振

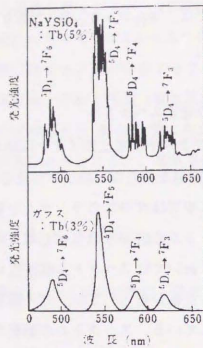


Fig. 1.9. Tb^{3+} の発光スペクトル

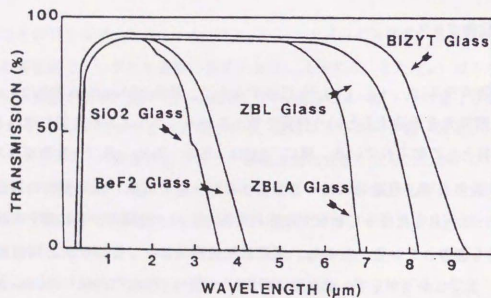


Fig. 1.10. Optical transmission spectra of several kinds of fluoride glasses compared to SiO_2 (see text for acronym).

Table 1.6. ハロゲン化物ガラスの赤外線透過端とガラス転移温度 (参考のために種々の結晶、酸化物ガラスおよびカルコゲン化物ガラスについても示してある。ただし、結晶では融点を示してある。)

Glass systems	ZnF ₂	9 μm (340°C)	ZnCl ₂	(105°C)	ZnBr ₂	16 μm (40°C)		
ZrF ₄	7 μm (300°C)	CdF ₂	12 μm (182°C)					
HfF ₄	11 μm (300°C)	CaCl ₂	16 μm (167°C)					
ThF ₄	11 μm (325°C)	CdBr ₂						
ThCl ₄	14 μm (130°C)	CdI ₂	25 μm (20°C)					
		PbF ₂	9 μm (220°C)	BiCl ₃	14 μm (40°C)			
		PbCl ₂						
		PbBr ₂	25 μm (30°C)					
Crystals:	KCl	30 μm (776°C)	AgBr	35 μm (432°C)	KRS-5	40 μm (415°C)	CaF ₂	12 μm (1360°C)
	ZnS	15 μm (1830°C)	Ge	23 μm (942°C)				
Glasses:	Al ₂ O ₃ system	6 μm (700°C)	TeO ₂ system	5.5 μm (250°C)	As ₂ Se ₃	15 μm (202°C)		
	GeAs ₂ TeSe	20 μm (178°C)						

Table 1.7. Compositions of fluoro-zirconate glasses (mol %)

Glass	HfF ₄	ZrF ₄	ThF ₄	BaF ₂	SrF ₂	CaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	LiF
ZBL		62		33			5			
ZBT		58	9	33						
HBL	62			33			5			
HBT	60			33						
ZTL	60	33								
ZTA	50	43					7			
ZBNT	50	7.5	20							22.5
ZBNA	52		24					4		20
ZBLA	57		34					4		
ZBCaA	60		32			4		5		4
ZBLiA	52		26							4
HBLA	58		33					5		4
ZBLNA	53		20					4	3	20
ZBLLiA	52		21					5	3	19
ZBTLN	47.5		8	12.5				7		25

Table 1.8. Physical properties of fluoro-zirconate glasses. Characteristic temperatures are labelled as T_g for glass transition, T_c for the onset of crystallization and T_m for melting. n_D is refractive index, d density and α the thermal expansion coefficient. Temperatures are in degrees Celsius, α in K^{-1}

Glass	T_g	T_c	T_m	d	n_D	$(\alpha \times 10^{-7})$
ZBT	315	395	532	4.86	1.524	180
HBL	312	395	530	5.78	1.515	185
ZTL	455	550	780	5.25	1.547	110
ZTA	515	595	815	5.59	1.543	89
ZBLA	320	392	513	4.54	1.519	168
ZBNA	255	340	450	4.28	1.497	200
ZBCaA	310	380	550	4.45	1.520	
ZBLiA	250	325	460	4.35	1.506	
ZBTLN	290	370	470	4.40	(1.49)	178

動(フォノン)のエネルギーが小さいために、赤外吸収が長波長で起こり、波長の長い光($\sim 7\mu\text{m}$)まで透過できる。また、フォノンのエネルギーが小さいと、蛍光体をドーパした場合に多フォノン緩和確率が小さく、発光効率の高い蛍光材料が得られる。ハロゲン化物ガラスの中で考えた場合、フッ化物>塩化物>ヨウ化物>臭化物の順にフォノンエネルギーは小さくなるが、化学的耐久性はこの順で悪化し、実用性を考えた場合にはフッ化物ガラスが最も優れていると考えられる。

フッ化物ガラスの最初の発見は1898年のLebeauによるフッ化ベリリウムガラスの発見^{28, 29)}であり、このガラスは、Goldschmidt³⁰⁾による BeF_2 と SiO_2 が類似の構造をとり、何れも結晶化するよりはガラス化の方がしやすいとの報告によって注目を集めた。その後フッ化ベリリウム系ガラスについては様々な研究がなされている²¹⁾。

1974年のPoulainらによるフッ化ジルコニウム系のガラスの発見¹⁰⁾は、フッ化物ガラスの研究に新たな活性をもたらし、1970年代から1980年代にかけて様々なガラス組成が発見された。代表的なものとしては、 ZrF_4 系、 HfF_4 系、 ThF_4 系、 AlF_3 系、 InF_3 系、 ZnF_2 系、 CdF_2 系などがある。table 1.7.~1.12.²¹⁾に代表的なフッ化物ガラスの組成と物理的性質を示す。

特にZBLAN³¹⁾と呼ばれる $53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ (mol%)の組成は最もガラス形成能の高い組成の一つであばかりでなく、比較的多量に希土類イオンを含有することができる、塩化物を添加することにより混合アニオン系とすることができるといった点で興味深い。希土類元素を多量に含有した組成系としては $37\text{ZrF}_4 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 10\text{YbF}_3 \cdot 2\text{ErF}_3$ が井上らによって報告されている³²⁾。この希土類元素の含有量の多さはアップコンバージョンなどへの応用を考えた場合に大きな利点となる。また、 ZrF_4 系のガラスに塩化物を添加し混合アニオン系とすることにより、アップコンバージョン発光強度が約70%向上したとの報告もなされている³³⁾。

Table 1.9. Compositions of fluoroaluminate glasses (mol%)

Glass	AlF_3	YF_3	ThF_4	BaF_2	SrF_2	CaF_2	CdF_2	PbF_2	ZnF_2	MgF_2	LiF	NaF	ZrF_4
BATY	28.7	28.7	22.6	20									
AzNTB	20		20	20					40				
YABC	40	20	20			20							
CLAP	30.6							26.1	33.3			10	
(Hoya)	30.2			10.6	13.2	20.2					3.5		3.8 10.2

Table 1.10. Physical properties of fluoroaluminate glasses. Characteristic temperatures are labelled as T_g for glass transition, T_c for the onset of crystallization and T_m for melting. n_D is refractive index, d density and α the thermal expansion coefficient. Temperatures are in degrees Celsius, α in K^{-1}

Glass	T_g	T_c	T_m	d	n_D	$(\alpha \times 10^{-6})$
BATY	446	535	710	5.10	1.487	147
AZTB	347	460	650	5.29	1.496	154
YABC	430	535	710	4.00	1.440	165
CLAP	285	394		6.0	1.60	
(Hoya)	392	490		3.85	1.439	177

Table 1.11. Compositions of heavy metal fluoride glasses (mol%)

Glass	ThF_4	YbF_3	YF_3	InF_3	GaF_3	ScF_3	BaF_2	SrF_2	PbF_2	ZnF_2	LiF
PIB				50			20			30	
PIZn				32						46	22
PGZn					40					43	17
BIY			17	40			43				
GIB				45	20		35				
SIB				50		15	35				
SYB				20		40	40				
TLB							10				60
BIPY	30			17	40		32		11		
BZnYbT	28.3	28.3		10			15				28.3
BIZnYbT	10	10		30			30				20
BSIZn				20			20	20			40

Table 1.12. Physical properties of heavy metal fluoride glasses. Characteristic temperatures are labelled as T_g for glass transition, T_c for the onset of crystallization and T_m for melting. n_D is refractive index, d density and α the thermal expansion coefficient. Temperatures are in degrees Celsius, α in K^{-1}

Glass	T_g	T_c	T_m	d	n_D	$(\alpha \times 10^{-6})$
PIB	250	318	588		1.549	
TLB	256	310	560	5.29	1.495	
SYB	360	410	720	4.38	1.499	180
BZnYbT	344	426	665	6.43	1.54	151
BIZnYbT	324	447	550	5.56	1.517	171
BSIZn	307	380		4.90	1.497	204

4. 本研究の目的

希土類含有ガラスには蛍光材料としての様々な用途が考えられており、所望の発光特性をもつガラスの設計には、ガラス中の希土類イオンの発光特性とガラス構造との関係に関する知見が不可欠である。本研究では、ガラス中のイオンの発光効率が比較的高く、希土類元素を比較的多量に含有できる、組成を広い範囲で変化させることができるといった特徴を持つ ZrF_4 系ガラスを対象として選び、このガラス中の希土類イオンの発光特性とガラス構造の関係について検討する目的で以下の研究を行った。

- (1) ZrF_4 系ガラスにおいて、ガラス組成を系統的に変化させ、組成変化に伴う電子フォノン相互作用(第2章)および輻射遷移速度(第3章)の変化について検討した。
- (2) ZrF_4 系ガラス及び塩化物含有 ZrF_4 系ガラスについて、ガラス中希土類イオンの発光特性のサイト依存性について検討した(第4章)。
- (3) ZrF_4 系ガラス及び塩化物含有 ZrF_4 系ガラスについて、ガラス中希土類イオンのサイト依存発光スベクトルをシュミレーションによって得られた構造モデルから計算する方法について検討した(第5章)。
- (4) ZrF_4 系ガラス及び塩化物含有 ZrF_4 系ガラスについて、シュミレーションによって得られた構造モデルから計算した発光特性と実測の発光特性との比較により、ガラス中の希土類イオンの発光特性とガラス構造の関係について検討した(第6章)。

参考文献

- 1) 足立吟也: *New Glass*, 3 (1989) 37.
- 2) 森健: *New Glass*, 3 (1989) 44.
- 3) 中沢正隆: *New Glass*, 6 (1991) 75.
- 4) 虎溪久良: *New Glass*, 5 (1990) 195.
- 5) 虎溪久良, 平尾一之: *応用物理*, 61 (1992) 43.
- 6) N. Boembergen: *Phys. Rev.*, 2 (1959) 84.
- 7) F. Auzel: *CR Acad. Sci.*, 262 (1966) 1016.
- 8) F. Auzel: *Proc. IEEE*, 61 (1973) 758.
- 9) L. F. Johnson et al.: *Appl. Phys. Lett.*, 19 (1971) 44.
- 10) M. Poulain et al.: *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 243.
- 11) 中沢正隆: *光学*, 18 (1989) 291.
- 12) L. Reckie et al.: *J. Lightwave Technol.*, LT-4 (1986) 956.
- 13) P. W. France et al.: *Proc. 6th Int. Symp. on Halide Glasses (1990)* 51.
- 14) J. L. Adam et al.: *Proc. 5th Int. Symp. on Halide Glasses (1988)* 133.
- 15) Y. Asahara: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 10 (1991) 903.
- 16) 矢島達夫 他編: *新版レーザーハンドブック* (朝倉書店, 1989).
- 17) 浅原慶之: *New Glass*, 3 (1989) 56.
- 18) N. E. Topp: *希土類元素の化学* (化学同人, 1989).
- 19) 榊田孝司: *光物性物理学* (朝倉書店, 1991).
- 20) R. Reisfeld et al.: *Lasers and excited states of Rare Earths* (Springer-Verlag, New York, 1977).
- 21) A. E. Comyns ed.: *Fluoride Glass* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- 22) B. G. Wybourne: "Spectroscopic properties of rare earths" (*Inetarscience*, New York, 1965).
- 23) W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak: *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4412.
- 24) 塩谷繁雄 他編: *光物性ハンドブック* (朝倉書店, 1989).
- 25) D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl ed.: *Optical properties of glass* (The American

Ceramic Society, Ohio, 1991).

- 26) J. Lucas et al.; *Glastech. Ber.*, 62 (1989) 422.
- 27) 河本洋二; *New Glass*, No.6 (1987) 30.
- 28) P. Lebeau; *Chem. News*, 77 (1898) 288.
- 29) P. Lebeau; *Compt. rend.*, 126 (1898) 472.
- 30) V. H. Goldschmidt; *Skr. Nor. Vidensk.-Akad.*, 8 (1926) 137.
- 31) K. Ohsawa et al.; *J. Lightwave Technol.*, LT-2 (1984) 602.
- 32) 井上悟 ら; 日本セラミックス協会1990年会講演予稿集 (1990) 295.
- 33) S. Inoue, K. Soga and A. Makishima; *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 1591.

第2章 ZrF₄系ガラス中のEu³⁺の

電子-フォノン相互作用

1. 緒論

第1章において述べたように、希土類イオンの発光特性は輻射・非輻射の遷移速度によって支配される。非輻射遷移には多フォノン緩和とエネルギー移動があるが、エネルギー移動は主に希土類イオンの濃度によって変化するのに対し、多フォノン緩和は4f電子遷移と希土類イオンの近傍に存在するフォノンとの相互作用によって生じるため、マトリックスによって変化する。従って、電子-フォノン相互作用について明らかにすることは、光学材料としての希土類含有ガラスの設計の上で極めて重要である。

多フォノン緩和速度は第1章で述べたように、フォノンエネルギー $h\omega$ と電子-フォノン結合強度 g によって決まり、フォノンエネルギーが大きいほど、また電子-フォノン結合強度が大きいほど多フォノン緩和速度は大きくなる。

希土類イオンの4f電子とフォノンの相互作用を明らかにする方法の一つにフォノンサイドバンドの測定がある。これはFig. 2.1に示すように、希土類イオンの4f電子がある状態に励起される際に、フォノンと結合することにより、フォノンと結合しない純粋電子遷移の場合よりもフォノンのエネルギー分だけ高いエネルギーの光を吸収することにより、励起スペクトルにおいて純粋電子遷移のピークに対して短波長側（高エネルギー側）にサイドバンドを生じる現象である。このサイドバンドを測定することにより、電子遷移に結合するフォノンのエネルギーの大きさと結合の強度を実験的に求めることができる。フォノンサイドバンドの測定は、幾つかのガラスについて行われているが^{1) 5)}、ZrF₄系のガラスについて系統的に組成を変化させて検討した例はない。

本研究では、アニオンおよびカチオンの組成を系統的に変化させたZrF₄系ガラ

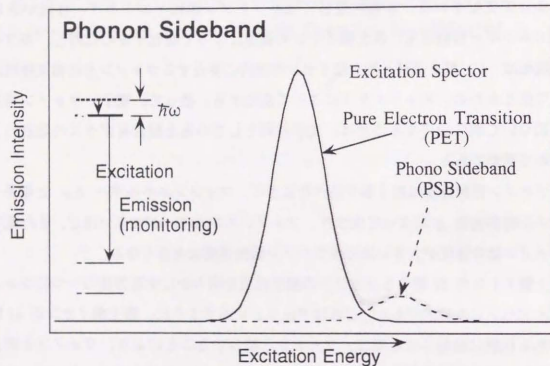


Fig.2.1. Phonon sideband.

スに希土類イオンのモデルイオンとして Eu^{3+} を添加した試料を作製し、そのフォノンサイドバンドを測定することにより ZrF_4 系ガラス中の希土類イオンの電子-フォノン相互作用の系統的組成変化に対する変化について検討した。また、ガラス中に存在するフォノンと希土類イオンの電子遷移に結合するフォノンの関係について検討するために、赤外吸収スペクトルを測定した。

2. 実験方法

2.1 ガラス組成

作製したガラスの組成を table 2.1. に示す。ガラス組成は、 ZrF_4 系フッ化物ガラスで代表的な ZBLAN とよばれる組成に、2mol% の EuF_3 を加えた $51 \text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3.5\text{LaF}_3 \cdot 3.0\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} \cdot 0.5\text{InF}_3 \cdot 2.0\text{EuF}_3$ (mol%) を基礎組成(試料記号 BASE)とした。

組成変化としては、

- (A) アニオン比を系統的に変化させる目的で、カチオン比は固定したまま NaF 及び BaF_2 を NaCl 及び BaCl_2 に置換することにより、0.0~20.6 (%mol(Cl)/mol(F+Cl)) の範囲でアニオン比を変化させる(試料記号 CL)、
 - (B) カチオン比を系統的に変化させる目的で他のカチオンの比は固定したまま Zr と Al の比を 0.0~1.0(mol(Al)/mol(Zr)) の範囲で変化させる(試料記号 AL)、
 - (C) カチオン比を系統的に変化させる目的で他のカチオンの比は固定したまま Zr と Ba の比を 0.2~1.0(mol(Ba)/mol(Zr)) の範囲で変化させる(試料記号 BA)、
- という三種の組成変化に基づき、試料を作製し、測定に用いた。

Table 2.1 Chemical compositions of glasses(mol%)

Notation	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	InF ₃	EuF ₃	NaCl	BaCl ₂
BASE	51.0	20.0	3.5	3.0	20.0	0.5	2.0		
F→Cl	anion%Cl								
CL01	1.72	51.0	20.0	3.5	3.0	15.0	0.5	2.0	5.0
CL02	3.44	51.0	20.0	3.5	3.0	10.0	0.5	2.0	10.0
CL03	5.15	51.0	20.0	3.5	3.0	5.0	0.5	2.0	15.0
CL04	6.87	51.0	20.0	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL05	8.59	51.0	17.5	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL06	10.31	51.0	15.0	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL07	12.03	51.0	12.5	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL08	13.75	51.0	10.0	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL09	15.46	51.0	7.5	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL10	17.18	51.0	5.0	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL11	18.90	51.0	2.5	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
CL12	20.61	51.0	-	3.5	3.0	-	0.5	2.0	20.0
Zr→Al	Al/Zr								
AL01	0.00	54.0	20.0	3.5	-	20.0	0.5	2.0	-
AL02	0.06	51.0	20.0	3.5	3.0	20.0	0.5	2.0	-
AL03	0.13	48.0	20.0	3.5	6.0	20.0	0.5	2.0	-
AL04	0.20	45.0	20.0	3.5	9.0	20.0	0.5	2.0	-
AL05	0.29	42.0	20.0	3.5	12.0	20.0	0.5	2.0	-
AL06	0.38	39.0	20.0	3.5	15.0	20.0	0.5	2.0	-
AL07	0.50	36.0	20.0	3.5	18.0	20.0	0.5	2.0	-
AL08	0.64	33.0	20.0	3.5	21.0	20.0	0.5	2.0	-
AL09	0.80	30.0	20.0	3.5	24.0	20.0	0.5	2.0	-
AL10	1.00	27.0	20.0	3.5	27.0	20.0	0.5	2.0	-
Zr→Ba	Ba/Zr								
BA01	0.19	75.0	14.2	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA02	0.27	70.0	19.2	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA03	0.33	67.0	22.2	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA04	0.50	59.5	29.7	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA05	0.62	55.0	34.2	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA06	0.78	50.0	39.2	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-
BA07	1.00	44.6	44.6	4.4	3.8	-	0.5	2.0	-

2.2 試料の作製方法

3N以上の高純度ハロゲン化物を原料として、全量10～20gを金坩堝または黒鉛坩堝を用いて電気炉で約15分間溶融し、アルミニウムブロックで挟んで急冷することによりガラスの薄板を作製した。一部ガラス化しやすい試料(BASE, CL01～08, AL01～06)については、余熱したアルミニウム製の鑄型に鑄込んで、5×10×20mmの試料を作製した。溶融温度はCLについて800～850℃、BA, ALについて900～1000℃とした。これらのプロセスは、ガラスへの水分や酸素の混入を防ぐため、乾燥窒素雰囲気グローブボックス中で行った。

2.3 フォノンサイドバンドの測定

フォノンサイドバンド(PSB)を観測するために、Eu³⁺の⁷F₀・⁵D₀遷移および⁷F₀・⁵D₂遷移の励起スペクトルを⁵D₀・⁷F₄遷移の発光をモニターすることにより測定した。条件は下記の通りである。

装置： 分光蛍光光度計RF-5000 (島津製作所)
 励起波長： 430～470 nm (⁷F₀・⁵D₂遷移) バンド幅 1.5 nm
 540～580 nm (⁷F₀・⁵D₀遷移) バンド幅 1.5 nm
 蛍光波長： 698 nm (⁵D₀・⁷F₄遷移) バンド幅 3.0 nm
 測定温度： 室温またはSP液体窒素デュワーセル(栄光社)にて77Kに冷却。

電子-フォノン結合強度は(2.1)式を用いて計算した²⁾。

$$g = \frac{\int I_{PSB}(\omega) d\omega}{\int I_{PET}(\omega) d\omega} \quad (2.1)$$

ただし、 $I_{PSB}(\omega)$ 、 $I_{PET}(\omega)$ はそれぞれPSB、純粋電子遷移(PET)の励起波数 ω にお

ける蛍光強度である。PSB のスペクトルと PET のスペクトルは、PET のスペクトルに対するガウス分布のフィッティングにより分離した。

3. 結果及び考察

3.1 フォノンサイドバンドスペクトル

Fig. 2.2 に ${}^7F_0 - {}^5D_2$ 遷移および ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルにおいて観測された PSB を示す。これまで、種々の酸化物ガラスについて PSB の観測が行われてきたが¹⁵⁾、これらの研究においては、強度の比較的強い ${}^7F_0 - {}^5D_2$ 遷移の励起スペクトルが用いられてきた。しかし、ハロゲン化物ガラスのフォノンエネルギーは $100 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ と酸化物ガラスの $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ と比べて小さく、 ${}^7F_0 - {}^5D_2$ 遷移の励起スペクトルにおいては PET のスペクトルのショルダーとなってしまう、サイドバンドを明瞭に観測することは、困難であった。そこで、本研究では ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルにおける PSB の観測を試みた。Fig. 2.3. に 300 K および 77 K における励起スペクトルを示す。 Eu^{3+} では基底状態である 7F_0 と、直上の 7F_1 の間隔が数百 cm^{-1} と狭いために室温では数十%のイオンが熱的に 7F_1 に励起されている。これは "thermarization effect" とよばれている¹⁶⁾。 ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移は ${}^7F_1 - {}^5D_0$ 遷移に比べて極めて弱い遷移であるために、室温では ${}^7F_1 - {}^5D_0$ 遷移のスペクトルに隠れてしまう。ところが、試料を 77 K まで冷却すると、 7F_1 に励起されていたイオンのほとんどが基底状態である 7F_0 状態となり、励起スペクトルにおいて ${}^7F_1 - {}^5D_0$ 遷移のスペクトルは消滅し、 ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移のスペクトルを観測することができた。こうして得られたのが fig. 2.2. の ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルであり、 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で PSB のスペクトルを明瞭に観測することができた。

Fig. 2.4. に BASE および CL の PSB スペクトルを示す。Fig. 2.4, 2.6, 2.8 の PSB のスペクトルはすべて、純粋電子遷移のピーク強度が一定となるように規格化

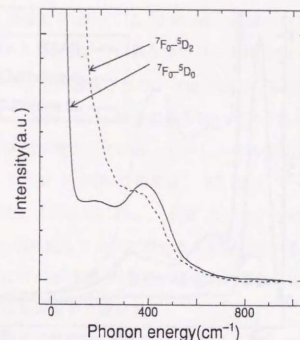


Fig. 2.2. Phonon sideband spectra of the ${}^7F_0 - {}^5D_0$ and the ${}^7F_0 - {}^5D_2$ excitation bands of BASE.

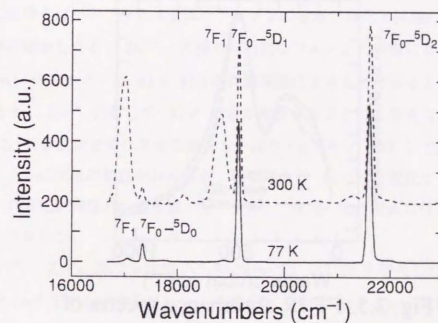


Fig. 2.3. Excitation spectra of Eu^{3+} in BASE at 300 and 77 K . The ${}^5D_0 - {}^7F_1$ emission was monitored at 614 nm .

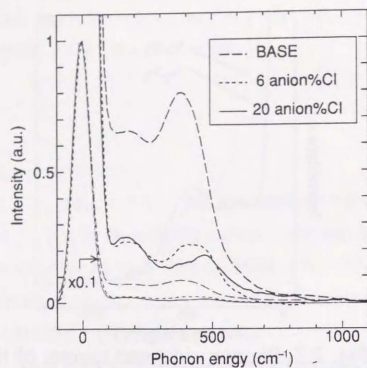


Fig. 2.4. Phonon sideband spectra of BASE and CL.

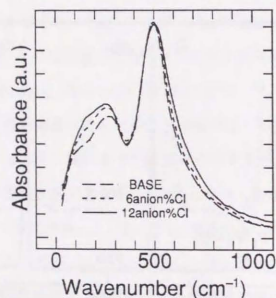


Fig. 2.5. FT-IR absorbance spectra of BASE and CL.

してプロットした。BASE においては、 390 cm^{-1} に強いバンドが、また 175 cm^{-1} に弱いバンドが観測された。CL では最も強いバンドは 200 cm^{-1} に観測され、 450 cm^{-1} 付近にやや弱いバンドが観測された。Fig. 2.5. に BASE および CL の FT-IR スペクトルを示すが、 500 cm^{-1} 付近の最も強いバンドに対して、相対的に 200 cm^{-1} 付近のバンドの吸収が増大している。しかし、その変化は、PSB における変化ほど顕著ではなく、FT-IR と PSB の相異は、FT-IR のスペクトルがガラス全体のフォノンの分布を反映しているのに対し、PSB スペクトルは Eu^{3+} の電子遷移に結合しうる Eu^{3+} 近傍の局所的なフォノンの分布を反映しているために生じると考えられる。また、PET に対する PSB の強度が塩化物の添加によって著しく減少しているが、これについては本節後半で議論する。

次に、カチオンの組成比の変化についてであるが、まず Al と Zr の組成比を変化させた場合の結果を fig. 2.6. に示す。Al/Zr が増すにつれて、BASE において観測されたバンドの強度が低下し、約 650 cm^{-1} を中心とするバンドが立ち上がってくる事が分かる。Fig. 2.7. の赤外吸収スペクトルをみると、同様の変化を示しており、この場合はマトリクス全体のフォノンの分布の変化と同様の変化が Eu^{3+} の電子遷移に結合しうる Eu^{3+} 近傍の局所的なフォノンの分布にも反映されている。 650 cm^{-1} のフォノン は Al-F 結合の伸縮振動によるものであるといわれており、この変化は、 Eu^{3+} に対して Al-F 結合が配位することにより生じたと考えられる。Ba と Zr の組成比を変化させた場合もやはり fig. 2.8. の PSB と fig. 2.9. の赤外吸収スペクトルに同様の変化がみらるが、この場合は Al/Zr を変化させた場合とはスペクトルの変化が異なり、最も強いピークが、Ba/Zr 比の増大に伴って低エネルギー側にシフトした。

従って、 ZrF_4 系フッ化物ガラスにおいて、Al/Zr を増大した場合には、BASE の 390 cm^{-1} を中心とするフォノンに変えて、 650 cm^{-1} という比較的大きいエネルギーのフォノンが Eu^{3+} に結合するのに対し、Ba/Zr を増大した場合には、結合するフォノンのエネルギーが小さくなり、カチオンの組成比の変化によって Eu^{3+} に結合するフォノンのエネルギーが変化することが分かった。

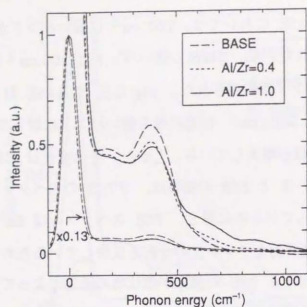


Fig. 2.6. Phonon sideband spectra of BASE and AL.

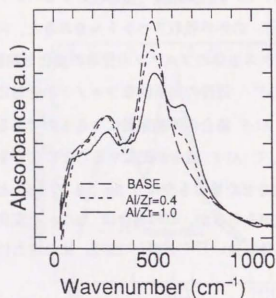


Fig. 2.7. FT-IR absorbance spectra of BASE and AL.

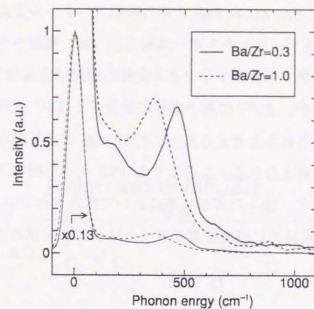


Fig. 2.8. Phonon sideband spectra of BA.

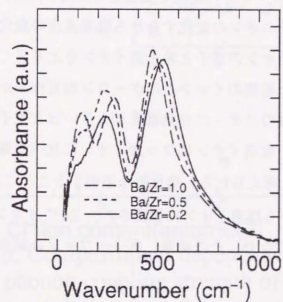


Fig. 2.9. FT-IR absorbance spectra of BA.

ところで、BASE, BA, AL の PSB と赤外吸収スペクトルを比較すると、いずれの場合も PSB におけるピークエネルギーは約 100 cm^{-1} 程度小さくなっている。赤外吸収スペクトルに反映されるマトリックス全体の振動は主成分である Zr-Ba-Al-Na-F によって決定されるが、 Eu^{3+} の電子遷移に結合する Eu^{3+} 近傍の局所的なフォノンには Eu^{3+} に強く影響されると考えられ、これが PSB と赤外吸収スペクトルの間に差をもたらしていると考えられる。このような PSB と赤外吸収スペクトルの差については、轟ら⁷⁾によって、種々のガラス系において報告されているが、本研究では ZrF_4 系において系統的に組成を変化させた場合にも同様のことが言えることが分かった。

3.2 電子-フォノン結合強度

(2.1) 式により求めた全振動モードの電子-フォノン結合強度 g の組成依存性を fig. 2.10. に示す。カチオンの組成を変化させた場合には、あまり大きな変化は観測されなかったが、アニオンの変化すなわち塩素濃度の変化に対しては、顕著な変化を示した。希土類イオンの電子と希土類イオンをとりまくイオンの相互作用は、希土類イオンの電子と周囲のイオンとのクーロン相互作用が大きいほど強いと考えられる。従って、周囲のイオンの有効電荷が大きいほど電子-フォノン相互作用は大きいと考えられる。塩素イオンはフッ素イオンに比べて電気陰性度が小さいために有効電荷も小さいと考えられる。塩化物を添加することにより Eu^{3+} をとりまくイオンがフッ素イオンから塩素イオンに置換され、 Eu^{3+} イオンと周囲のイオンのクーロン相互作用が小さくなり、その結果、電子-フォノン結合強度が小さくなったと考えられる。

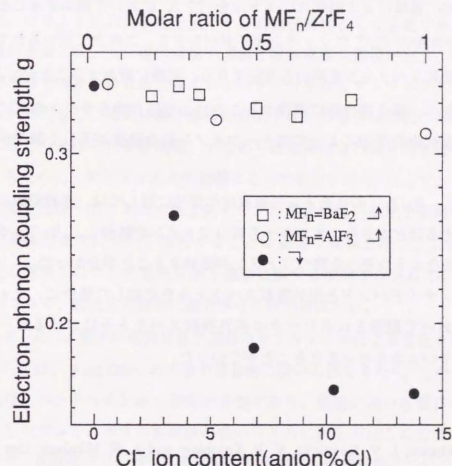


Fig. 2.10. Compositional dependence of electron-phonon coupling strength of total vibrational modes.

4. 小括

希土類イオンのモデルイオンとして Eu^{3+} を添加した ZrF_4 系ガラスを種々の系統的な組成変化のもとに作製し、ガラス中の Eu^{3+} の電子-フォノン相互作用について以下の知見を得た。

- (1) ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 遷移による励起スペクトルを 77 K において観測することにより、 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} のフォノンサイドバンドを、これまで用いられてきた ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 遷移の励起スペクトルを用いる方法よりも、明瞭に観測することができた。
- (2) フッ化物の一部を塩化物に置換することにより塩化物をガラス組成に添加した場合には、塩化物の添加によって電子-フォノン結合強度が著しく減少することが分かった。
- (3) Al/Zr , Ba/Zr のカチオンの組成比の変化に対しては、基礎組成に対して、 Al/Zr が増えるほど大きなエネルギーを持つフォノンが結合し、 Ba/Zr が増えた場合は逆に小さなエネルギーを持つフォノンが結合することが分かった。
- (4) フォノンサイドバンドと赤外吸収スペクトルを比較した場合に、フォノンサイドバンドにおいて観測されるピークは赤外吸収スペクトルにおけるピークより約 100 cm^{-1} 小さいエネルギーをとることが分かった。

参考文献

- 1) V. K. Zakharov, I. V. Kovaleva, V. P. Kolobkov and L. F. Nikolaev, *Opt. Spectrosc.* (USSR), 42 (1977) 532-536.
- 2) H. Toratani, T. Izumitani and H. Kuroda, *J. Non-Cryst. Solids*, 52 (1982) 303-313.
- 3) D. W. Hall, S. A. Braver and M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, 25 (1982) 2828-2837.
- 4) V. P. Kolobkov, S. P. Lun'kin, I. N. Morozova, A. N. Chikovskii, P. G. Beltadze and G. G. Mshvelidze, *J. Appl. Spectrosc.*, 49 (1988) 706-709.
- 5) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 122 (1990) 59-65.
- 6) Y. Ohishi and S. Takahashi, *Appl. Opt.*, 25 (1986) 720.
- 7) S. Todoroki, *New Glass*, 7 (1992) 189-195.

第3章 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} , Er^{3+} の輻射遷移速度

1. 緒論

希土類イオンの輻射遷移速度は、第2章において検討した電子-フォノン相互作用と並んで、ガラス中における希土類イオンの発光特性として重要である。希土類イオンの輻射遷移には、主に磁気双極子遷移と電気双極子遷移があり、磁気双極子遷移は許容遷移であるために希土類イオンのドーブされるマトリックスが変化しても変化しないのに対し、電気双極子遷移は自由イオンの場合は禁制の遷移が、希土類イオンに対して及ぼされる静電場、すなわち結晶場の奇の成分の影響で禁制が解けて発現するために、マトリックスの影響によって変化する¹⁾。従って、ガラスマトリックスの変化に伴うガラス中の希土類イオンの発光特性の変化を理解する上で、電気双極子遷移の変化について検討することは重要な意味を持つ。これまでに、種々の組成のガラスについて電気双極子遷移に関する検討がなされているが^{1), 2)}、 ZrF_4 系のガラスで、組成を系統的に変化させた研究例はない。

希土類イオンの 4f 電子の電機双極子遷移のマトリックスによる変化を実験的に求める方法としては、Judd-Ofelt の方法が常套的に用いられてきた¹⁾。しかし、この方法には光吸収スペクトルの正確な測定が必要であり、測定に用いる試料の形状に制約がある。したがって、ガラス形成能が低いガラスに対してはこの方法は適していない。そこで、本研究では、ガラス形成能の比較的高い組成範囲については Judd-Ofelt の方法による検討をおこない、ガラス形成能の低いものに関しては、 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命から電気双極子遷移の変化について検討した。

1.1 Judd-Ofelt の理論

希土類イオンの電気双極子遷移速度の定量的な取り扱いの理論は、1962年に B. R. Judd³⁾ および G. S. Ofelt⁴⁾ によってほぼ同時に提出された。以下にその概要を示

す⁵⁾。

一般に、同じ電子配置に属するエネルギー単位間の電気双極子遷移は、パリティの選択則で禁止されており、自由な原子やイオンではこの選択則は厳密に成り立つ。しかし、原子やイオンが固体中や液体中にある場合には、結晶場すなわちイオンや原子に及ぼされる静電場が反転対称性をもたなければ電気双極子遷移は許される。結晶場の影響によって $4f^N$ 電子状態よりも十分にエネルギーの高いパリティの異なる状態 $|n\rangle$ (例えば $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}5g$ など) からの波動関数の混じり込みによって電気双極子遷移が生じるとすると、 $2S^{+1}L_J$ 状態から $2S^{+1}L_J$ 状態への電気双極子遷移の速度は次の量に比例する。

$$f_{J \rightarrow J'} = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J'+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S', L') J' || U^{(\lambda)} || (S, L) J \rangle \right|^2 \quad (3.1)$$

$$\Omega_{\lambda} = \sum_{k,q} (2\lambda+1) \frac{A_{kq}^2}{2r+1} \Xi^2(r, \lambda) \quad (3.2)$$

$$\Xi(r, \lambda) = 2 \sum_{nl} (2f+1)(2l+1)(-1)^{l+l'} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ f & l & f' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{(4f' | r^{\lambda} | nl) (nl | r^{\lambda} | 4f)}{\Delta E_{nl}} \quad (3.3)$$

ただし、 n はマトリックスの屈折率、 ν は光の振動数、 m は電子の質量、 A_{kq} は結晶場パラメータとする。また $|\langle (S', L') J' || U^{(\lambda)} || (S, L) J \rangle|$ (以下 U_{λ} と略記) は還元行列要素である。 ΔE_{nl} は $4f^N$ 状態と $|n\rangle$ 状態とのエネルギー差とする。() および $||$ 内の 2×3 行列はそれぞれ 3j 記号、6j 記号である⁶⁾。さらに λ については、3j 記号、6j 記号の選択則により 2, 4, 6 のみを考えればよいので、結局電気双極子遷移の線強度は次の様にあらわされることになる。

$S_{EDT}(SLJ; S'LJ)$ Matrix)

$$= \rho^2 \{ U_2(SLJ; S'LJ) \Omega_2(\text{Matrix}) + U_4(SLJ; S'LJ) \Omega_4(\text{Matrix}) + U_6(SLJ; S'LJ) \Omega_6(\text{Matrix}) \} \quad (3.4)$$

注意すべき点は、Judd-Ofelet (J-O) パラメータと呼ばれる Ω_{λ} がマトリックスに固有で任意の遷移が起こる状態間に対して共通のパラメータであるのに対し、 U_{λ} は遷移の起こる始状態と終状態の間に固有のパラメータで、マトリックスには依存しないということである。つまり、Judd-Ofelet の取り扱いでは、電気双極子遷移速度はマトリックスに依存するパラメータと希土類イオンの遷移準位間に固有のパラメータに変数分離されており、各 3 個のパラメータの線形結合で表されている。

一方、振動子強度 f 、線強度 S_{EDT} および吸収係数 α は一般に次のような関係にある。

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)e^2 n^2} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{EDT}(SLJ; S'LJ) \quad (3.5)$$

$$f = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.6)$$

ただし N はイオンの空間密度である。従って、吸収係数の測定可能な、すなわち始状態が基底状態であるような遷移に関しては、線強度 S_{EDT} を求めることができる。還元行列要素 U_{λ} は自由イオンに関して計算されており、マトリックスに依存しないので既知量として扱えば、3 個以上の遷移に対する吸収係数の測定結果から 3 個の独立なマトリックスに依存するパラメータ Ω_{λ} を最小二乗法などにより求めることができる。さらに、こうして決定されたパラメータから、始準位が基底状態でないために吸収係数による測定の不可能な任意の準位間の遷移について (3.4) 式を用いることにより遷移速度の計算ができる。実際この方法で、種々のマトリックスについて幾つかの希土類イオンに対する遷移速度の計算が行われており^{1,2)}、実験結果をかなりうまく説明できることが知られている。

J-O パラメータ Ω_{λ} はこのように希土類イオンの電気双極子遷移に対するマトリックスの影響を定量的に示す量として重要な意味を持つが、さらに (3.2), (3.3) 式

からその物理的・化学的な意味を明らかにする試みも最近ではなされている^{1,2,7,9)}。

本研究においては、希土類イオンのモデルイオンとして主に Eu^{3+} が用いられているが、 Eu^{3+} は他の希土類イオンに比べて吸収係数が小さく、吸収スペクトルの定量的な測定が困難である。既往の研究例の豊富さなどからも Er^{3+} が適切であると考えられる。

1.2 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命

Eu^{3+} の準位図を fig. 3.1. に示す。 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ は、直下の ${}^7\text{F}_6$ とのエネルギー間隔が約 $12,330 \text{ cm}^{-1}$ とハロゲン化物ガラスのフォノンエネルギー (数百 cm^{-1}) に比べて十分に大きい。希土類イオンの多フォノン緩和速度は $h\omega_{\text{max}}$ を最大フォノンエネルギー、直下の準位とのエネルギー差を ΔE として

$$W_{\text{MPR}} \approx \left(\frac{b}{1 - \exp\left(-\frac{h\omega_{\text{max}}}{k_B T}\right)} \right) \frac{\Delta E}{h\omega_{\text{max}}} \quad (3.7)$$

と表される⁵⁾。従って、フォノンエネルギーが直下の準位とのエネルギー差に比べて小さくなると多フォノン緩和速度も小さくなる。ハロゲン化物ガラスにおいては、 ${}^5\text{D}_0$ からの多フォノン緩和速度は、輻射遷移速度に比べて無視できるほど小さいことが知られている^{10,11)}。すなわち、励起準位 ${}^5\text{D}_0$ からの全緩和速度を W_{TOT} 、輻射遷移速度を W_R 、多フォノン緩和速度を W_{MPR} 、蛍光寿命を τ とした場合に、

$$\frac{1}{\tau} = W_{\text{TOT}} = W_R + W_{\text{MPR}} \approx W_R \quad (3.8)$$

が成立する。したがって、ガラス組成を変化させた場合の ${}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命の変化は、 ${}^5\text{D}_0$ からの輻射遷移速度の変化を反映している。

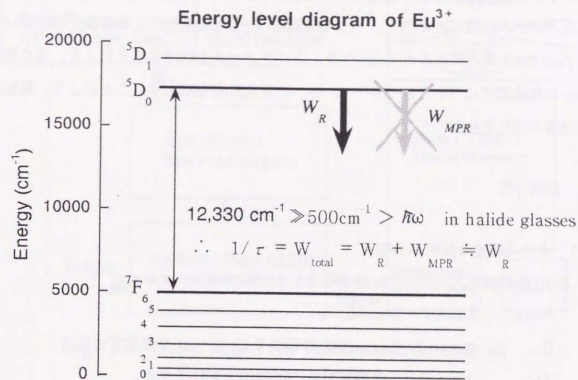


Fig. 3.1. Energy level diagram of Eu^{3+} .

1.3 本研究の目的

本研究では、 ZrF_4 系ガラスの組成を系統的に変化させた場合の、ガラス中の希土類イオンの輻射遷移速度の変化について検討することを目的として、5 mm以上の厚みのガラスの得られる0.0 ~ 6.9 anion%Clの塩化物添加による組成変化についてはJudd-Ofeltの方法によって Er^{3+} のJ-Oパラメータを求めることにより、また他の種々の組成変化については Eu^{3+} の 5D_0 の蛍光寿命を測定することにより、輻射遷移速度の変化を検討した。

2. 実験方法

2.1 ガラス組成と試料の作製

Eu^{3+} 含有ガラスについては第2章2.1と同様である。すなわち

BASE: ZBLAN + 2mol% EuF_3

CL: 0.0 ~ 20.6 anion%Clの範囲でCl/(F+Cl)を変化させる。

AL: 0.0 ~ 1.0の範囲でAl/Zrの比を変化させる。

BA: 0.2 ~ 1.0の範囲でBa/Zrの比を変化させる。

という組成変化に基づいて試料を作製した。また、Judd-Ofeltパラメータの算出に用いた Er^{3+} 含有ガラスの組成は次の通りである。

$51ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot (20-x)NaF \cdot xNaCl \cdot 2ErF_3$ (mol%) ($x = 0, 5, 10, 15, 20$)

これらの試料の塩素含有量は0.0 ~ 6.9 anion%Clに相当する。

試料の作成方法は第2章2.2と同様である。

2.2 Judd-Ofeltの方法に必要な諸物性の測定

U3410 自記分光光度計(日立製作所)を用いて200 ~ 1700 nmの範囲で吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルのピークをスペクトル積分することにより、式(3.6)の振動子強度を求めた。

ガラスの密度は、ケロシンを用いてアルキメデス法により測定し、得られた値か

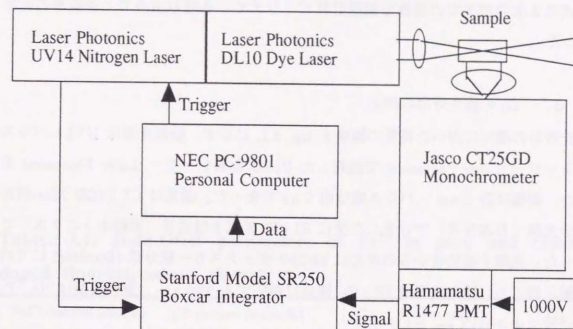


Fig. 3.2. Basic setup for the measurements of fluorescence lifetime.

ら式(3.6)中の Er^{3+} イオンの空間密度を計算した。

屈折率は、ブルブリッヒ屈折計により、h, g, e, d 線において測定しハルトマンの分散式の2次の項までの係数を回帰計算により求め、各吸収波長での屈折率の計算を行った。

2.3 $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命の測定

蛍光寿命の測定に用いた装置の概略を fig. 3.2. に示す。励起光源は UV14 ハルス窒素レーザー (Laser Photonics) で励起した DL10 色素レーザー (Laser Photonics) を用いた。線幅は約 1 nm、パルス幅は約 5 ns であった。蛍光は CT-25GD 25cm 回折格子分光器 (日本分光) で分光した後に R1477 光電子増倍管 (浜松ホトニクス) で検出した。光電子増倍管からの出力は SR250 ボックスカー積分器 (Stanford) にて時間分解記録した。励起波長は ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_0$ 遷移に対応する 590 nm、蛍光波長は ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 遷移に対応する 614 nm とした。

3. 結果

3.1 Judd-Ofelt パラメータ

Tabel 3.1. に、吸収スペクトルから計算した Er^{3+} 含有 ZBLAN ガラスの J-O パラメータを示す。 Ω_2 , Ω_4 は塩素濃度の増大に伴って増大した。 Fig. 3.3. に塩化物を含まない場合を 100 % とした場合の塩素の添加による J-O パラメータの増加量をプロットしたが、増大傾向は特に Ω_2 において顕著で、 Ω_6 はあまり変化しなかった。

3.2. $\text{Eu}^{3+}; {}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命

Fig. 3.4. に BASE, CL, AL, BA 中の $\text{Eu}^{3+}; {}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命の組成依存性を示す。測定は、0 ~ 10 ms の範囲で 1000 点でサンプリングして行い、得られた減衰曲線の 1 ~ 10 ms の範囲に指数関数の最小二乗法によるフィッティングを施して蛍光寿命

Table. 3.1. Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} in pure and chlorine-doped fluorozirconate glasses.

NaCl content (mol%)	Cl ⁻ content (anion%)	Ω_2	Ω_4	Ω_6
0	0.0	2.47	1.47	0.925
5	1.7	2.56	1.53	0.931
10	3.5	2.69	1.55	0.934
15	5.2	2.77	1.57	0.927
20	6.9	2.76	1.58	0.917

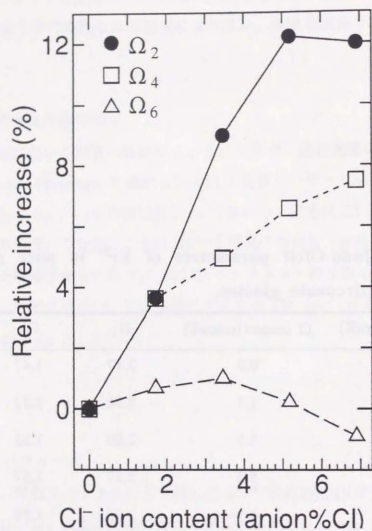


Fig. 3.3. Relative increase of Judd-Offelt parameters by the introduction of Cl⁻ ion.

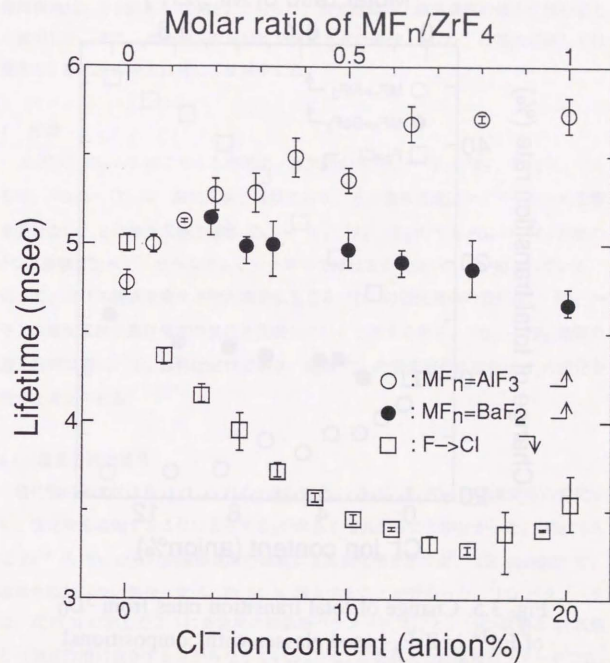


Fig. 3.4. Compositional dependency of the lifetimes of the ⁵D₀ level of Eu³⁺ in ZrF₄-based glasses.

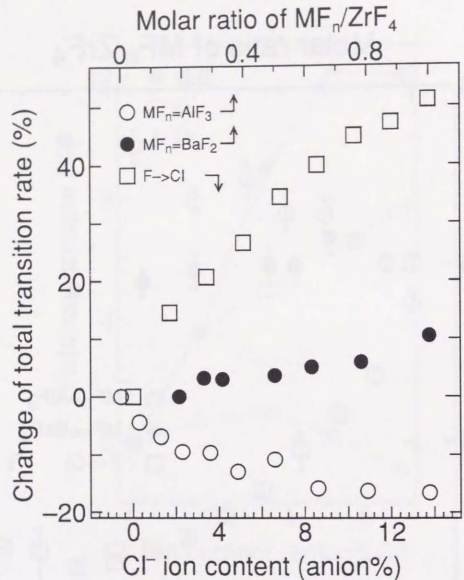


Fig. 3.5. Change of total transition rates from 5D_0 of Eu^{3+} in ZrF_4 -based glasses with compositional changing.

を求めた。この範囲において減衰曲線はほぼ単成分指数関数で、フィッティングの相関係数は、0.9975 ~ 0.9985 であった。蛍光寿命は、塩素濃度の増大に伴い著しく減少した。また、カチオンの成分比を変化させた場合、Al/Zr の増大に対しては増大し、Ba/Zr の増大に対しては減少した。

4. 考察

Eu^{3+} の 5D_0 から起こりうる遷移は、選択則から ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_4, {}^7F_6$ であるが、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ は、磁気双極子遷移であり、その遷移速度はマトリックスの影響を受けない。また電気双極子遷移 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_4, {}^7F_6$ のうち ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ が他の2つの遷移に比べて、ガラスマトリックス中でははるかに強いことが知られている。従って、ガラス組成を変化させた場合に生じる 5D_0 の蛍光寿命の変化は、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ の電気双極子遷移確率の変化を反映していると考えられる。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移の還元行列要素は、 U_2 以外はゼロであり、結局 5D_0 の蛍光寿命の変化は Ω_2 の変化を表すと考えられる。

4.1 塩素の添加効果

塩化物の添加による J-O パラメータの変化、 Eu^{3+} の 5D_0 の蛍光寿命の変化から、塩化物を添加することによって Ω_2 が大きく増大することが分かった。Fig. 3.5. に Eu^{3+} の 5D_0 からの全遷移速度の組成による変化率を示すが、15 anion%Cl で、塩素を添加しない場合と比べ、約 50 % 増大することが分かった。J-O パラメータは、式 (3.2) に示したように奇数次の結晶場パラメータ A_{kq} と、 $|n| >$ 状態と 4f 状態との相互作用に依存する三からなっている。 A_{kq} は奇数次の結晶場パラメータで Ω_2 に寄与するのは $k=1, 3$ のみであることが式 (3.3) の $3j, 6j$ 記号による選択則より明らかであり、具体的には次式のように表せる。

$$A_{kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_l \frac{-eQ_l}{R_l^{k+1}} Y_{kl}^q(\theta_l, \phi_l) \quad (3.9)$$

$Q_i (R_i, \theta_j, \phi_j)$ は希土類イオンをとりまくイオンの電荷および極座標、 Y_{kq} は k 次の球面調和関数である。この値は k が奇数の場合、希土類イオンをとりまくイオンからの静電的な寄与の反転対称性が低いほど大きくなる。塩素を含まないガラスでは、 Eu^{3+} イオンはフッ素イオンのみに取り囲まれていると考えられるが、塩素を添加した場合は、その一部が結合距離の異なる塩素イオンに置換されると考えられ、反転対称性が下がることが予想される。また、三は式 (3.3) に示したように $\langle \rangle$ で示した $|nl\rangle$ 状態と $4f$ 状態との波動関数の重なりが大きいほど、また $|nl\rangle$ 状態と $4f$ 状態とのエネルギー差 ΔE_{nl} が小さいほど大きな値をとる。Eu 原子の電子配列は $1s^2, \dots, 4d^{10}, 4f^7, 5s^2, 5p^6, 5d^0, 6s^2$ であり、 $4f$ の 1 個と、 $6s$ の 2 個の合計 3 個の電子を放出することにより Eu^{3+} にイオン化する。従って結合軌道のうち最も外側に位置する $6s$ 軌道の電子密度の変化が、 Eu^{3+} の $4f^6$ の電子遷移に最も大きく影響すると考えられる。 $|nl\rangle$ 状態としては、 $3j, 6j$ 記号による選択則により d および g 軌道があり、このうち ΔE_{nl} が最も小さいものとしては $5d$ 軌道が考えられる。従って、 $|nl\rangle$ 状態として $4f^6 5d^1$ を考えるのが適切であろう。塩素を添加した場合に塩素はフッ素よりも電気陰性度が小さいことから Eu^{3+} の $6s$ 軌道の電子密度は増大すると考えられるが、この場合 $5d$ 軌道が $6s$ の電子からの反発の影響を受けて $5d$ と $4f$ 軌道の波動関数の重なりは増大すると考えられる。

以上の考察により、塩素の添加による Ω_2 の増大には、 Eu^{3+} のサイトの反転対称性の低下と、 $6s$ 電子密度の増大の 2 つの原因が考えられるが、何れが支配的であるかは明らかではない。

Ω_4 、 Ω_6 の変化は Ω_2 の変化に比べて小さかったが、式 (3.3) の $3j, 6j$ 記号による選択則により Ω_4 に対しては $k=3, 5$ 、 Ω_6 に対しては $k=5, 7$ と、 Ω_2 に寄与する $k=1, 3$ に比べて高次の結晶場 A_{kq} が寄与し、式 (3.9) から分かるように A_{kq} への周囲のイオンの寄与は希土類イオンからの距離 R について $1/R^{k+1}$ に比例するので、次数 k が大きくなると、周囲のイオンの寄与は小さくなる。従って Ω_4 、 Ω_6 はマトリックスを変えても Ω_2 ほど大きな変化を示さないことが報告されている。

4.2 カチオンの組成比の変化の影響

Fig. 3.5. に Eu^{3+} の 5D_0 からの全遷移速度の組成による変化率を示すが、 Al/Zr を増大させた場合は $\text{Al}/\text{Zr} = 1$ で約 20% 減少し、 Ba/Zr を増大させた場合は $\text{Ba}/\text{Zr} = 1$ で約 10% 増大した。カチオンのみを変化させた場合 Eu^{3+} への第一配位のフッ素の電荷が 1 であるのに対し、カチオンの電荷は Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} と比較的大きく、第一配位のフッ素よりも Eu^{3+} から離れたところに位置するにも関わらず、カチオンの配置は Eu^{3+} の電子遷移に影響を及ぼすと考えられる。3.3.1 で議論した A_{kq} と三のうち、第一配位のフッ素の有効電荷や配置があまり変化していないと仮定すると、電気双極子遷移速度のカチオン組成による変化は、カチオンの配置の変化による A_{kq} の変化、すなわち、 Eu^{3+} の周りの反転対称性の変化によってもたらされたと考えられる。 Al/Zr を変化させた場合について考えると、 Al を含まない状態で、カチオンとしては $\text{Zr}:\text{Ba} \approx 2:1$ で、4 価と 2 価の電荷の大きく異なる 2 種類のイオンに囲まれた比較的反転対称性の低い状態に Eu^{3+} はおかれていると考えられる。 Zr を Al に置換していった場合に、 Al は 3 価で 2 価の Ba に対して 4 価の Zr よりも近い電荷を持つことから、反転対称性が高くなることにより A_{kq} が減少し電気双極子遷移速度は減少したと考えられる。逆に Ba/Zr が小さい場合、 Eu^{3+} を取り囲むカチオンはほとんどが Zr で、反転対称性が比較的高い状態が予測されるが、 Ba/Zr 比が高くなると、電荷の大きく異なるカチオンに取り囲まれることにより Eu^{3+} の周りの反転対称性は低下し、 A_{kq} が増大することにより電気双極子遷移速度が増大したと考えられる。

5. 小括

希土類イオンのモデルイオンとして Eu^{3+} 、 Er^{3+} を添加した ZrF_4 系ガラスを種々の系統的な組成変化のもとに作製し、ガラス中の希土類イオンの放射遷移速度について以下の知見を得た。

- (1) フッ化物の一部を塩化物に置換することにより、ガラス中に塩素を導入した場合、塩素含有量の増大に伴って Er^{3+} の J-O パラメータは、 Ω_2 、 Ω_4 について増大し、 Ω_6 はあまり変化しなかった。増加率は 6.9 anion%Cl において Ω_2 について約 12%、 Ω_4 について約 8% であった。また、さらに塩素含有量を増大した場合 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命を測定することにより、 ${}^5\text{D}_0$ からの放射遷移速度は 15 anion%Cl において塩素を含まない場合よりも約 50% 増大することが分かった。
- (2) カチオンの組成比を変化させた場合には、Al/Zr を 0.0 から 1.0 へ変化させた場合に放射遷移速度は約 20% 減少し、Ba/Zr を 0.2 から 1.0 へ変化させた場合には約 10% 増大した。これらの変化は、組成比の変化に対して単調であった。

参考文献

- 1) R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: "Lasers and excited states of rare earths" (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- 2) R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: "Excited state phenomena in vitreous materials", Handbook on the physics and chemistry of rare earths, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Chap. 58(Elsevier Sci. Pub.B. V., 1987).
- 3) B. R. Judd: Phys. Rev., 127 (1962) 750.
- 4) G. S. Ofelt: J. Chem. Phys., 37 (1962) 511.
- 5) 楠田孝司著「光物性物理学」(朝倉書店, 1991).
- 6) 日本数学会編「岩波数学辞典第3版」(岩波書店, 1992) p.414.
- 7) S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga and T. Hanada: Phys. Rev. B, 46 (1992) 3305.

- 8) S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi and N. Soga: Phys. Rev. B, 48 (1993) 10591.
- 9) S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada and N. Soga: J. Appl. Phys., 73 (1993) 8451.
- 10) C.B. Layne and M. J. Weber: Phys. Rev. B, 16 (1977) 3259.
- 11) C. Brecher and L. A. Riseberg: Phys. Rev. B, 21 (1980) 2607.

第4章 ZrF₄系ガラス中の Eu³⁺ イオンの

発光特性のサイト依存性

1. 緒論

希土類イオンの発光特性は、希土類イオンのサイトの局所構造によって支配されるため、希土類イオンのサイトの局所構造と発光特性の関係を明らかにすることは重要である。希土類イオンの発光スペクトルの微細構造は、希土類イオンの発光特性と局所構造を結びつけるための情報を含んでいる。例えば Eu³⁺ の ⁷F₁ 状態のスペクトルは、自由イオンの状態では3重に縮退しているが、希土類イオンの近傍に原子が存在すると、その原子からの静電場（結晶場）によって縮退が解け、最大3本のスペクトルに分裂する。従って、種々のマトリックス中でのサイトの構造の変化はこのスペクトルの分裂の仕方の変化として観測することができる。

しかし、ガラス中のイオンの発光スペクトルは、ガラスのランダムな構造に伴ってサイトの構造が分布を持つために不均一広がりを生じており、このためにスペクトルの微細構造の解析は、通常用いられている分光法では極めて困難である。スペクトルの不均一広がりを解消する方法の一つに Fluorescence Line Narrowing (FLN) と呼ばれる分光法がある。

FLN の概念図を fig. 4.1. に示す。蛍光測定において、励起光として色素レーザーなどの線幅の狭い光源を用いると、サイトの分布によって生じた吸収スペクトルの不均一幅の中から限られた範囲を励起することができ、励起するサイトを限定することができる。得られる蛍光スペクトルは限定されたサイトのスペクトルであるために、通常用いられているブロードバンドのスペクトルよりもはるかに解析しやすいものとなる。また、吸収スペクトルと比較することによりサイトの分布に関する情報も得ることができる。さらに、励起光源にパルスレーザーを用いて、時間分解測定を行うと、サイト毎の蛍光寿命も測定することができる。

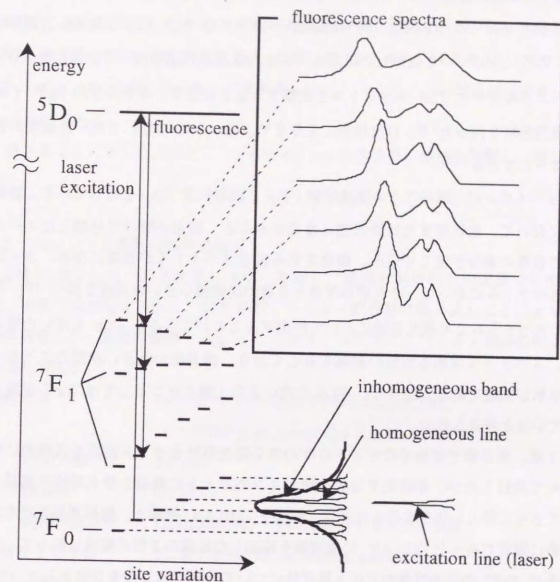


Fig. 4.1. Concept of fluorescence line narrowing.

FLNを用いた、ガラス中の希土類イオンの発光特性と局所構造に関する研究は、Brecher と Riseberg によって初めて報告された²⁾。彼らは SiO₂ 系ガラスと BeF₂ 系ガラス中の Eu³⁺ の ⁵D₀, ⁷F₁, ⁷F₂ の蛍光スペクトルを FLN により測定し、さらに Eu³⁺ のサイトについて仮定した構造モデルから結晶場理論を用いて計算した ⁷F₁, ⁷F₂ のエネルギーと FLN スペクトルを比較することにより、ガラス中の Eu³⁺ イオンの構造解析を行った^{2,3)}。以後現在に至るまで、幾つかの FLN を用いた研究の報告がなされている^{1,11)}。

Eu³⁺ イオンは、縮退のない基底状態 (⁷F₀) と励起状態 (⁵D₀) を有している。励起過程において、始状態または終状態に縮退があると、縮退が解けて分裂したスペクトルの複数の成分が混じり込み、観測される蛍光スペクトルが複雑になる。さらに蛍光スペクトルにおいて、それぞれ3重と5重の比較的小さい縮退度を持つ ⁷F₁ と ⁷F₂ のスペクトルを可視光領域において観測することができる。FLN を用いた場合でも、スペクトルはある程度の線幅を有しており、縮退度の大きい状態のスペクトルは解析が困難である。従って、FLN に用いる希土類イオンとしては Eu³⁺ が最も適していると考えられる。

第2章、第3章では全てのサイトの平均的な発光特性をガラス組成を系統的に変化させて検討したが、本研究では希土類イオンのサイトの構造と発光特性の関係についてさらに詳しい知見を得るために、組成を ZBLAN 組成と、輻射遷移速度の増大が特に顕著であった ZBLAN に塩化物を添加した組成の2種の組成に絞って、ガラス中の Eu³⁺ の発光特性のサイト依存性について検討することを目的として FLN によりサイトを限定した蛍光測定を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の組成と作成方法

ガラス組成は、フッ化物のみからなる基礎組成と、塩化物を含む組成の2種で、

基礎組成は、ZBLAN と呼ばれる ZrF₄ 系ガラスに対して 2 mol% の EuF₃ を添加した 51.0 ZrF₄; 20.0 BaF₂; 3.5 LaF₃; 3.0 AlF₃; 20.0 NaF; 0.5 InF₃; 2.0 EuF₃ (mol%) (試料名 BASE) とした。フッ化物の一部を塩化物に置換することにより塩素を添加した組成は、51.0 ZrF₄; 10.0 BaF₂; 3.5 LaF₃; 3.0 AlF₃; 10.0 BaCl₂; 20.0 NaCl; 0.5 InF₃; 2.0 EuF₃ (mol%) (試料名 13CL) とした。この組成は塩素を 13.7 anion%Cl 含む。

第2章 2.2 に示した方法で、10×10×3 mm の大きさの試料を作製し、測定に用いた。

2.2 FLN による時間分解蛍光測定

励起光源としてパルス色素レーザーを用い、蛍光を回折格子分光器で分光した後、光電子増倍管で検出し、信号をボックスカー積分器に取り込むことにより時間分解測定した。装置の概略を fig. 4.2. に示す。各装置のスペック・測定条件は下記の通りである。

励起光源	: Surelite I (Continuum) Nd:YAG Laser (SHG) + ND60 (Continuum) Dye Laser
パルス幅	: 0.5 nsec
波長幅	: 0.003 nm
使用色素溶液	: Rhodamine 6G + Rhodamine B Met-OH 溶液
回折格子分光器	: 500M (SPEX) 50 cm Monochrometer
分解能	: 0.02nm
光電子増倍管	: R943 (浜松ホトニクス) Photomultiplier
ボックスカー積分器	: BX-531 (NF回路設計) Boxcar Integrator
時間分解	: 0~10 msec の範囲で 64 点をサンプリング。
測定温度	: 4.0 K (CF1204 (Oxford) Liq. He Cryostat にて冷却)
励起波長	: Eu ³⁺ の ⁷ F ₀ - ⁵ D ₀ 遷移による共鳴吸収に対応する 576.0 ~ 579.5 nm (0.5 nm 毎)

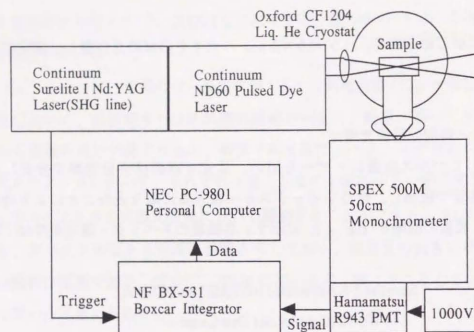


Fig. 4.2. Basic setup for the measurement of fluorescence by fluorescence line narrowing.

(17256.3~17346.1 cm^{-1})

蛍光波長 : Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$ 遷移による発光に対応する

580.0 ~ 630.0 nm (0.2 nm 毎)

(15800 ~ 17300 cm^{-1})

3. 結果及び考察

3.1 FLN 蛍光スペクトル

FLN によって得られた蛍光スペクトルを fig. 4.3. に示す。1.6 ~ 3.1 msec の10 点の平均をプロットした。 ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 励起エネルギーを変化させると、蛍光スペクトルは系統的な変化を示した。この変化はガラス中の Eu^{3+} イオンのサイトの分布により生じたと考えられる。

16600 ~ 17300 cm^{-1} のスペクトルは、 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ 遷移によるものであり、16000 ~ 16500 cm^{-1} のスペクトルは ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ 遷移によるものである。選択則から、 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ 遷移は純粋に磁気双極子遷移であり、 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ 遷移は純粋に電気双極子遷移である。第1章で述べたように磁気双極子遷移は希土類イオンがドープされるマトリックスによって変化しないが、電気双極子遷移は希土類イオンに対して及ぼされる場によって敏感に変化するため、希土類イオンのおかれるサイトによって変化する。従って、fig. 4.3. のスペクトルは、サイトによって遷移速度の変わらない磁気双極子遷移 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ 遷移のスペクトルの面積が一定になるようにプロットした。塩素の添加によって、 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ 遷移のスペクトルに対する ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ 遷移のスペクトルの強度は増大し、第3章において報告したように、塩素のガラス組成中への導入によって電気双極子遷移速度が増大していることが分かる。

この相対強度の増大は、特に励起エネルギーが低い側で顕著であった。 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ 遷移のスペクトルの塩素の添加による変化はあまりはっきりしたものではないが、 ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ 遷移のスペクトルの塩素の添加による形状の変化は、やはり低励起エネルギー

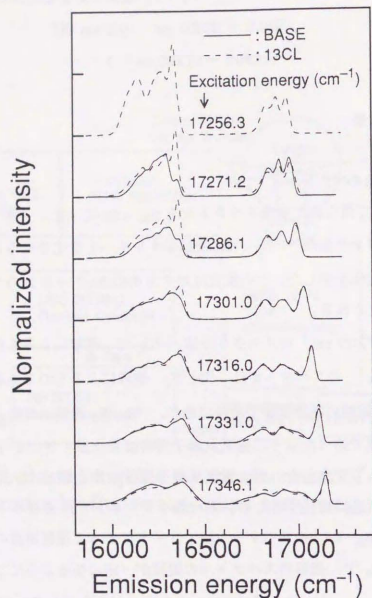


Fig. 4.3. FLN emission spectra of BASE and 13CL.

ギー側で顕著であった。また、測定を行った最低励起エネルギー 17256.3 cm^{-1} において、BASE の蛍光強度はスペクトルの測定が不可能であるほど弱かったのに対し、13CL では、 17271.2 cm^{-1} で励起した場合とほぼ同等の蛍光強度が得られた。これらのことから、塩素の添加の影響は、とくに 7F_0 - 5D_0 のエネルギーが小さい Eu^{3+} のサイトに現れていることがわかる。

さらに詳しい情報を得るために、ハイブリッド法¹²⁾とよばれる非線形最小二乗法により、 5D_0 - 7F_1 遷移のスペクトルのガウス分布による分離を行った。一般に希土類イオンの 4f 電子の状態 $2S+1L_J$ には $2J+1$ の状態が縮退している。従って 7F_1 状態のスペクトルは Eu^{3+} に対して周囲のイオンから及ぼされる静電場の影響を受けて最大 3 本に分裂することが期待される。しかし、実際にフィッティングを行ってみると、励起エネルギーが低い側では良いフィッティングが得られるものの、励起エネルギーの高い側ではうまくフィットできない。

本研究において得られた 7F_1 のスペクトルで特徴的なのは、 7F_1 のスペクトルの低エネルギー側の成分が、励起エネルギーを増すにつれて他の 2 成分から分離し、他の 2 成分よりもシャープであり、さらに他の 2 成分よりも大きくシフトする点である。さらにこの成分のスペクトルは、励起エネルギーを増すにつれて徐々に非対称になっている。さらに 7F_1 のスペクトル全体も励起エネルギーが高い側では、目視でも 3 成分よりも多い成分に分裂していることが分かる。

これらの理由から、励起エネルギーが高い側では 3 成分でのフィットは誤差が大きかったが、table 4.1. のフィッティングにおける 2 乗残差から分るとおり、励起エネルギーが低い側では良いフィッティングが得られた。励起エネルギーの高い側では何らかのスペクトルの混じり込みが起こっているものと考えられる。スペクトルの混じり込みの原因としては、

- 1) 励起されたイオンから他のイオンへのエネルギー移動により、励起されたイオン以外のイオンのスペクトルが混じり込む。
- 2) phonon-assisted excitation によりフォノンのエネルギーだけずれた励起エネルギーを持つサイトのスペクトルが混じり込む。

3) 同じ励起エネルギーを持ちながらタイプの異なるサイト、すなわち、異なる 7F_1 スペクトルを示すサイトが複数存在し、同時に励起されることによりこれらのスペクトルが重なる。

という原因が考えられるが²⁸⁾、1) および 2) が支配的であるならば、混じり込んでくるスペクトルが他の励起エネルギーにおいて観測されるはずであるが、本研究においてはそのようなスペクトルは観測されなかった。従って、スペクトルの混じり込みの原因は 3) によるものであると考えられる。本研究では、励起エネルギーの高い側すなわち $17316.0 \sim 17346.1 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトルに対して、一つの励起波長に対して2つのタイプのサイトの存在を仮定し、6成分のフィッティングを試みた。Table. 4.1. に示すように、6成分のフィッティングにより2乗残差は減少し良いフィッティングが得られた。フィッティングの結果を fig. 4.4. 及び fig. 4.5. に示す。この結果、 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} イオンのサイトには、少なくとも2種類のサイトが存在することがわかる。励起エネルギーによる変化をみると、6成分中エ

Table 4.1. Ratios of Error Sums to the Total Areas of Spectra of BASE in Three- and Six-component Fittings.

	Ratio of error sum (%) when excitation energy (cm^{-1}) =					
	17171.2	17286.1	17301.0	17316.0	17331.0	17346.1
3-Component	2.7	3.4	5.5	9.4	9.9	10.0
6-Component				1.6	1.9	1.2

ネルギーの高い順に第1、第4、第6成分(タイプAと呼ぶ)の3成分の強度が第2、第3、第5成分(タイプBと呼ぶ)の3成分の強度に比べて相対的に弱くなっていることが分かる。 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} イオンのサイトについて、このような2タイプのサイトの存在はすでに Adam ら²⁹⁾によって指摘されており、彼らは希土類イオンのサイトを励起エネルギーが高いタイプと低いタイプに分類している。Adam らは蛍光寿命の測定により、一つのサイトすなわち光エネルギー側のサイト

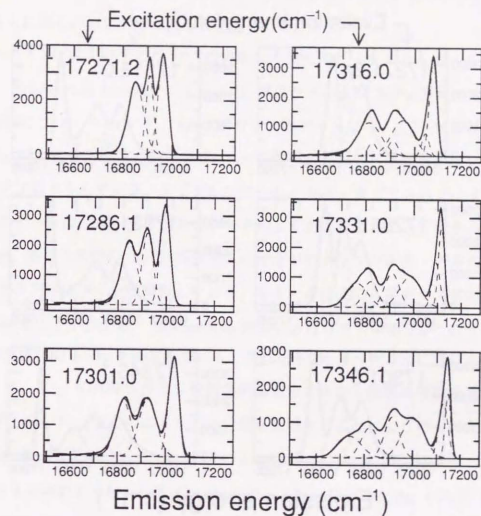


Fig. 4.4. Fitted FLN emission spectra of 5D_0 - 7F_1 transition of Eu^{3+} in BASE.

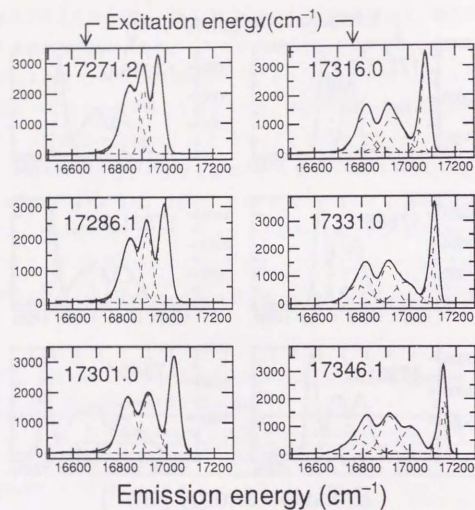


Fig. 4.5. Fitted FLN emission spectra of 5D_0 - 7F_1 transition of Eu^{3+} in 13CL.

の構造モデルとして EuZrF_7 結晶中に見いだされる EuF_8 多面体を提案している。本研究では、同一の励起エネルギーに対してスペクトルを2つのタイプに分離することに成功した。得られた結果から、 Eu^{3+} の ZrF_4 系ガラス中でのサイトの構造についてさらに詳しい知見が得られると考えられる。

フィッティングにより求めた 7F_1 の各成分の蛍光のピークエネルギーを Fig. 4.6. に示す。Brecher and Riseberg による SiO_2 系ガラスおよび BeF_2 系ガラスにおける結果も同図にプロットした^{2,3)}。 SiO_2 系ガラスのデータは、 Eu^{3+} イオンを取り囲むイオン(O^{2-})の電荷がフッ化物ガラス(F)の2倍であるので、比較のためにデータを1/2倍してプロットしてある。タイプAのデータは BeF_2 系ガラスのデータに、またタイプBのデータは SiO_2 系ガラスのデータによくあてはまる事がわかる。この結果、 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} のサイトには2つのタイプがあり、一方のサイトは BeF_2 系ガラス中のサイトに類似しており、もう一方は SiO_2 系ガラス中のサイトに類似していることがわかる。Brecher and Riseberg はガラス中の Eu^{3+} のサイトとして2つの幾何学的モデルを提案している。これは FLN スペクトルにおけるピークエネルギーと、 C_{2v} の対称性をもつ幾何学的構造モデルから結晶場理論を用いて計算した Eu^{3+} の 7F_1 , 7F_2 のエネルギー分裂を比較することにより得られたものであり、 SiO_2 系ガラス中のサイトとしては Archimedean antiprism (fig. 4.7a.)²⁾ を、 BeF_2 系ガラス中のサイトとしては trigonal face-centered prism (fig. 4.7b.)³⁾ を構造モデルとして示した。

タイプBとタイプAのスペクトルの相対強度は、励起エネルギーが増すにつれて、タイプBのスペクトルの方が強度を増している。タイプBのサイトは Adam らによって提案されている高エネルギー側のサイトに相当すると考えられる。実際 Adam らによって提案されている EuZrF_7 結晶中の EuF_8 多面体の構造は Brecher らによって SiO_2 系ガラス中のサイトの構造モデルとして提案されている Archimedean antiprism と幾何学的に非常に近い構造であると Adam らは指摘している。

低励起エネルギー側では3成分でのフィッティングでうまくフィットできる理由

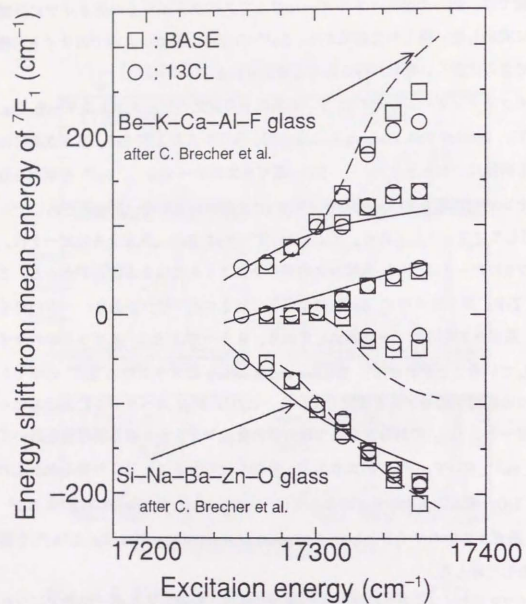


Fig. 4.6. Energy level shifts of the components of 7F_1 from the mean energy. Solid lines and dashed lines are the plot of the experimental data of SiO_2 -based glass and BeF_2 -based glass respectively, which were reported by Brecher et al.²⁻³.

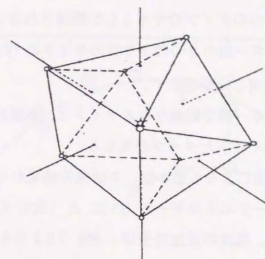


Fig. 4.7a. Archimedean antiprism.

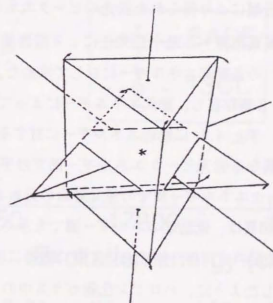


Fig. 4.7b. Trigonal face-centered prism.

としては、次の3つの理由が考えられる。

- 1) 高励起エネルギー側で観測される2つのタイプのサイトのうち、低励起エネルギー側では一つのタイプのサイトしか観測されない。
- 2) 高励起エネルギー側の2つのタイプのサイトの 7F_1 のエネルギー分裂が低エネルギー側では同じ分裂を示す。
- 3) 低励起エネルギー側で観測されるサイトは、高励起エネルギー側において観測される2つのサイトとタイプが異なる。

これらのうち何れの理由によるものかは、本研究の結果からは不明である。

蛍光スペクトルのピークエネルギーのBASEと13CLの間での相異は、タイプAについてのみ観測され、塩素の添加効果は、タイプBよりもタイプAに大きく現れていると考えられる。

3.2 5D_0 の蛍光寿命のサイト依存性

3.1のスペクトルの分離により得られた蛍光のピークエネルギーにおいて、 5D_0 の蛍光寿命を、蛍光の減衰曲線への最小二乗法による指数関数のフィッティングを施すことにより、FLNの各励起エネルギーに対して求めた。蛍光のピークは、3.1で議論したように3~6個存在し、励起エネルギーによってはピークによって異なる蛍光寿命が得られた。Fig. 4.8.に励起エネルギーに対する蛍光寿命をプロットしたが、点で示した値は異なる蛍光ピークエネルギー間での平均の値であり、縦誤差棒は、相異なる蛍光ピークエネルギー間での蛍光寿命の分布を示している。BASEと13CLの蛍光寿命の相異は、低励起エネルギー側で大きく、3.1で述べたように塩素の添加効果は、低励起エネルギー側において特に顕著に現れている。

第3章の1.2に詳説したように、ハロゲン化物ガラス中の Eu^{3+} の 5D_0 の蛍光寿命の変化は、 Eu^{3+} のサイトの構造によって敏感に変化する電気双極子遷移の変化を反映している。異なるピークエネルギー間での蛍光寿命の分布は、高励起エネルギー側で大きくなっているが、これは3.1において得た、高励起エネルギー側で2つのタイプの異なるサイトが存在するという知見を裏付けている。この結果から、

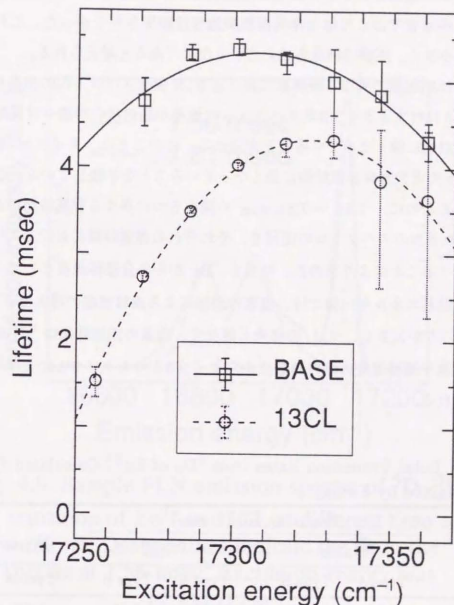


Fig. 4.8. Mean lifetimes of 5D_0 of Eu^{3+} in BASE and 13CL at peak emission energies. Vertical bars indicate lifetime distributions at different emission-peak energies.

タイプAのサイトとタイプBのサイトで、サイトの構造の違いにより蛍光寿命が異なっていると考えられる。同一励起エネルギーに対して、蛍光寿命の大きく異なる複数のイオンが励起されると、蛍光の減衰曲線が単指数関数から外れてくると考えられるが、本研究ではこのような非単指数関数性は観測されなかった。これは指数関数性の変化小さく、実験の精度を越えているためであると考えられる。

Fig. 4.9. は励起後の異なる時間窓における FLN 蛍光スペクトルの相異を示している。タイプAに対するタイプBのスペクトルの強度が励起後の時間（遅延時間）の長い側では相対的に強くなっていることが分かる。このことは、タイプAに対してタイプBのサイトの蛍光寿命が相対的に長くなっていることを示唆している。この点について検討するために、1.56 ~ 7.81 msec の間の5つの異なる遅延時間におけるタイプA, Bそれぞれのスペクトルの面積を、それぞれの遅延時間におけるスペクトルをピーク分離することにより求めた。結果を 5D_0 からの全遷移速度として table. 4.2. に示す。高励起エネルギー側では、塩素の添加による遷移速度の増大はタイプBよりもタイプAの方が大きく、3.1 の結果と併せて、塩素の添加効果は 7F_1 の分裂の変化と電気双極子遷移速度の両方の観点からタイプBよりもタイプAに大きく現れていると考えられる。

Table 4.2. Total Transition Rates from 5D_0 of Eu^{3+} Calculated from Peak Areas Obtained by Fitting.

Excitation energy (cm ⁻¹)	Transition rate (1/msec)					
	W _{BASE}		W _{13CL}		W _{13CL} /W _{BASE}	
	Type A	Type B	Type A	Type B	Type A	Type B
17316.0	0.20	0.18	0.25	0.21	1.23	1.14
17331.0	0.22	0.21	0.28	0.25	1.27	1.20
17346.1	0.22	0.20	0.34	0.27	1.53	1.37

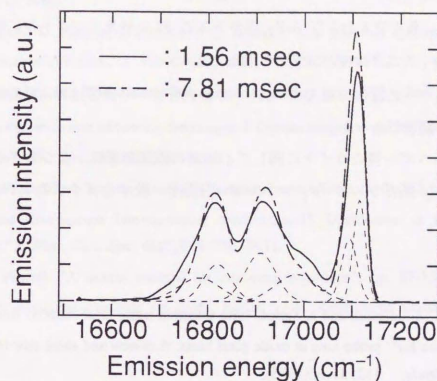


Fig. 4.9. Sample FLN emission spectra of 5D_0 - 7F_1 transition of Eu^{3+} in 13CL at different time windows. Dashed lines indicate the fit to the spectra at 1.56 msec. Excitation energy was 17,331.0 cm⁻¹.

4. 小括

ZrF₄ 系ガラス中および塩素を添加した ZrF₄ 系ガラス中の Eu³⁺ の FLN 時間分解スペクトルを測定することにより以下の知見を得た。

- (1) Eu³⁺ の ZrF₄ 系ガラス中のサイトには2つのタイプのサイトが存在し、これらはそれぞれ SiO₂ 系ガラスおよび BeF₂ 系ガラスの FLN 蛍光スペクトルにおいて観測されている ⁷F₁ のエネルギー分裂と一致した。
- (2) ガラス組成中への塩素の導入の Eu³⁺ の発光特性への影響は特に低励起エネルギー側において顕著であった。
- (3) 高励起エネルギー側のサイトに関して、塩素の添加効果は、2つのタイプのサイトのうち BeF₂ 系ガラスの ⁷F₁ エネルギー分裂と一致するタイプのサイトにおいて顕著であった。

参考文献

- 1) G. Boulon, M. Bouderbala and J. Seriot, "Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu³⁺ probe ions in oxide glass hosts: A review and some new results," *J. Less-Common Metals*, 112, 41-66(1985).
- 2) C. Brecher and L. A. Riseberg, "Laser-induced fluorescence line narrowing in U glass: A spectroscopic analysis of coordination structure," *Phys. Rev. B*, 13[1]81-93(1976).
- 3) C. Brecher and L. A. Riseberg, "Laser-induced line-narrowing of Eu³⁺ in fluoroberyllate glass: Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications," *Phys. Rev. B*, 21[6]2607-2618(1980).
- 4) M. J. Weber and S. A. Brawer, "Comparison of optical spectra and computer-simulated structure of rare-earth-doped fluoroberyllate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 321-336(1982).
- 5) J. Hegarty, W. M. Yen and M. J. Weber, "Spectroscopic properties of excited states of ions in glass measured using laser-induced fluorescence line narrowing," *Phys. Rev. B*, 18[10]5816-5819(1978).
- 6) M. J. Weber, "Laser spectroscopy of glasses," *Ceram. Bull.* 64[11]1439-1443(1985).

- 7) S. A. Brawer and M. J. Weber, "Observation of fluorescence line narrowing, hole burning, and ion-ion energy transfer in neodymium laser glass," *Appl. Phys. Lett.*, 35[1]31-33(1979).
- 8) T. F. Belliveau and D. J. Simkin, "On the Coordination environment of rare earth ions in oxide glasses: Calcium titanosilicate and sodium aluminosilicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 110, 127-141(1989).
- 9) J. L. Adam, V. Poncon, J. Lucas and G. Boulon, "Site selection spectroscopy in Eu³⁺-doped fluorozirconate glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 91,191-202(1987).
- 10) G. Nishimura and T. Kushida, "Luminescence studies in Ca(PO₃)₂:Eu³⁺ glass by laser-induced fluorescence line-narrowing technique. I. Optical transition mechanism of the ⁵D₀-⁷F₀ line," *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60[2]683-694(1991).
- 11) G. Nishimura and Takashi Kushida, "Luminescence studies in Ca(PO₃)₂:Eu³⁺ glass by laser-induced fluorescence line-narrowing technique. II. Distribution of the crystal-field parameters," *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60[2]695-703(1991).
- 12) M. J. Powell, "A hybrid method for nonlinear equations"; pp. 87-161 in *Numerical methods for nonlinear algebraic equations*. Edited by P. Rabinowitz, Gordon and Breach, 1970.

第5章 ZrF₄系ガラス中のEu³⁺イオンの

エネルギー準位の計算

1. 緒論

物質中の希土類イオンの発光特性は、希土類イオンのおかれていた局所構造によって変化する。したがって、希土類イオンを含有する材料の発光特性の制御において、希土類イオンの局所構造を知ることは重要である。希土類元素を主成分とする結晶においては、希土類イオンをとりまく構造を調べる手段として、X線回折法を用いた構造解析が有用であるが、希土類元素が微量成分として含まれている結晶やガラスにおいては、X線回折法による局所構造解析は困難であり、4f電子の遷移によるスペクトルの解析に頼らなければならない。希土類イオンの発光スペクトルにおけるエネルギー分裂の様子は、結晶場理論によって局所的な構造のモデルと結びつけることができる。この方法によるスペクトルの解析は、1950年代より結晶について盛んに行われてきた¹⁾。

ガラス中の希土類イオンの結晶場理論を用いた構造解析は、1976年に初めてBrecherらによってケイ酸塩ガラス中のEu³⁺について行われた²⁾。ガラス中においては、そのランダムな構造に伴って、希土類イオンの局所構造にも広い分布が存在し、結果として得られる光スペクトルもブロードなものとなり、解析が極めて困難である。Brecherらはfluorescence line narrowing (FLN)という方法で、色素レーザーを用いてサイト選択的に励起を行うことにより、励起波長毎の先鋭なスペクトルを得ることに成功した。彼らはさらに希土類イオンの第一配位多面体(EuO₆)についてある対称性を持った構造モデルを仮定し、実測のエネルギー分裂と構造モデルから、点電荷近似の結晶場理論で計算したエネルギー分裂の比較により、Eu³⁺イオンの局所構造を解析した。彼らは後にBeF₃系ガラス中のEu³⁺についても同様な解析を行っている³⁾。この試みは、ガラス中の希土類イオンの局所構造についての直接的な

アプローチとして極めて大きな意義があるが、結晶場理論を用いたこれらの解析においては、計算を簡略化するために希土類イオンの局所構造に対してC₂以上の対称性の仮定と、計算に考慮するイオンを第一配位の陰イオンに制限する必要がある。しかし、ガラス中では、構造がランダムであるため希土類イオンの周りには必ずしもそのような対称性が存在するとは限らず、また構造モデルの任意性が残されてしまう。この問題に対する一つの答えとして、WeberとBrawerは1980年にBeF₂系のガラス中のEu³⁺について、モンテカルロシミュレーションから得られた原子座標からエネルギー分裂の計算を試みた⁴⁾。平尾らもB₂O₃系ガラスについて分子動力学法を用いた同様な検討を行っている⁵⁾。これらにおいては、第一配位の陰イオンのみが結晶場への寄与として考慮されている。しかしながら、第一配位のみで十分であるか、あるいは点電荷近似の結晶場理論を用いた計算によってエネルギー分裂がどの程度再現できるかといった点については検討されていない。

著者らは、第4章において代表的なフッ化物ガラスであるZBLANガラスに希土類イオンのモデルイオンとしてEu³⁺をドーピングしたガラスについて、FLNスペクトルを測定し、ピーク分離の結果、励起エネルギーが低い側では、同一の励起エネルギーに対して、複数のタイプの異なるサイトが存在することを報告した。本研究では、まず2種のフッ化物結晶について原子座標からのエネルギー分裂の計算の妥当性を検討し、ZBLAN組成と、ZBLANに塩化物を添加した組成の2種の組成のガラスについて、分子動力学法によって得られた座標からガラス中のEu³⁺イオンのエネルギー分裂を計算し、FLNのスペクトルと比較した。

2. 実験方法

2.1 ガラス組成と作製方法

ガラス組成は、第4章と同様で、

(試料名BASE)

51.0 ZrF₄; 20.0 BaF₂; 3.5 LaF₃; 3.0 AlF₃; 20.0 NaF; 0.5 InF₃; 2.0 EuF₃ (mol%)

(試料名 13CL)

51.0 ZrF₄; 10.0 BaF₂; 3.5 LaF₃; 3.0 AlF₃; 10.0 BaCl₂; 20.0 NaCl; 0.5 InF₃;

2.0 EuF₃ (mol%)

の2種とした。13CLは塩素を13.7 anion%Cl含む。

第2章2.2に示した方法で、10×10×3 mmの大きさの試料を製作し、測定に用いた。密度はアルキメダス法で測定し、BASEについて4.34 g/cm³、13CLについて4.00 g/cm³であった。

2.2 蛍光スペクトルの測定

FLNを用いた測定の方法は、第4章2.2に示したとおりである。

ガラス試料の励起スペクトルは、Eu³⁺の⁷F₀ - ⁵D₀遷移の励起スペクトルを⁵D₀ - ⁷F₄遷移の発光をモニターすることにより測定した。また、結晶試料の蛍光スペクトルは、⁷F₀ - ⁵D₂遷移で励起し、⁵D₀ - ⁷F₁遷移の蛍光スペクトルを測定した。条件は下記の通りである。

装置： 分光蛍光光度計RF-5000 (島津製作所)

測定温度： 室温またはSP液体窒素デューセル (栄光社) にて77 Kに冷却。

<励起スペクトル>

励起波長： 540 ~ 580 nm (⁷F₀ - ⁵D₀ 遷移) バンド幅 1.5 nm

蛍光波長： 698 nm (⁵D₀ - ⁷F₄ 遷移) バンド幅 3.0 nm

<蛍光スペクトル>

励起波長： 464.4 nm (⁷F₀ - ⁵D₂ 遷移) バンド幅 1.5 nm

蛍光波長： 550 ~ 650 nm (⁵D₀ - ⁷F₁ 遷移) バンド幅 1.5 nm

3. 理論と計算方法

3.1 Eu³⁺のエネルギー分裂の計算

Eu³⁺の⁷F₁状態のエネルギー分裂の計算を点電荷近似の結晶場理論を用いて行った。この方法については文献りに詳しく記されているが、ここに概略を示す。希土類イオンの4f電子に及ぼす周囲のイオンの影響 V_{cryst} は、 $5s^2 5p^6$ 殻の遮蔽効果によって、電子間相互作用 H_{el} やスピン軌道相互作用 H_{SO} に比べて十分小さいので、自由イオン状態への摂動として扱うことができる。この摂動は、 $^{2S+1}L_J$ の状態に対し、 $2J+1$ 重の縮退を解き、シュタルク分裂をもたらす。本研究においては、Eu³⁺ の⁷F₁の分裂を対象としているので、周囲のイオンの影響は3個の準位への分裂の仕方に見れる。周囲のイオンの静電的寄与を結晶場と呼ぶ。結晶場 V_{cryst} は周囲のイオンを点電荷と考え、結晶場パラメータ B_{kq} を用いて

$$V_{cryst} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_{kq} C_{kq} \quad (1.1)$$

$$B_{kq} = -\alpha e^2 \langle r^k \rangle \sum_i \frac{Q_i}{r_i^{k+1}} C_{kq}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (1.2)$$

と表される。ただし、 $\langle r^k \rangle$ は4f電子の動径積分で過去に計算が行われており⁶⁾、 Q_i 、 (r_i, θ_i, ϕ_i) はそれぞれ i 番目のイオンの電荷および中心イオンからの相対座標である。 C_{kq} は、 k 次の球面調和関数の q 成分 Y_{kq} を用いて

$$C_{kq}(\theta_i, \phi_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_i, \phi_i) \quad (1.3)$$

と表されるテンソル演算子である。 i に関しては全空間において和をとるべきであるが、実際の計算においては、後に議論するようにある打ち切り半径 r_{cut} よりも内側のイオンについての和をとることになる。すなわち

$$B_{kq} = -\alpha e^2 \langle r^k \rangle \sum_{r_i < r_{cut}} \frac{Q_i}{r_i^{k+1}} C_{kq}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (1.2')$$

とする。α は、5s²5p⁶ 電子のシールド効果と、中心原子と周りのイオンの共有結合性を含む定数因子である。

次に、|SLJM_J>状態と|SL'JM'_J>状態との結晶場の行列要素 H_{MJM'} は、等価演算子の方法により、

$$\begin{aligned}
 H_{MJM'} &= \langle f^N SLJM_J | V_{cryst} | f^N SL'JM'_J \rangle \\
 &= \sum_{kq} B_{kq} \langle f^N SLJM_J | U_{kq} | f^N SL'JM'_J \rangle \langle f^N C_k || f^N \rangle \quad (1.4) \\
 &= \sum_{kq} B_{kq} \langle f^N SLJM_J | U_{kq} | f^N SL'JM'_J \rangle (-1)^3 \sqrt{(6+1)(6+1)} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\langle f^N SLJM_J | U_{kq} | f^N SL'JM'_J \rangle \\
 &= (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle f^N SLJ || U_{kq} || f^N SL'J \rangle \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\langle f^N SLJ || U_{kq} || f^N SL'J \rangle \\
 &= (-1)^{S+L+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J & J & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \langle f^N SL || U_{kq} || f^N SL' \rangle \quad (1.6)
 \end{aligned}$$

と表すことができる。() および $\begin{Bmatrix} J & J & k \\ L & L & S \end{Bmatrix}$ で示した2×3行列はそれぞれ 3j および 6j 記号である⁷⁾。本研究においては、Eu³⁺;⁷F₁の分裂について議論するので、N=6, S=3, L=L'=3, J=J'=1, -1 ≤ M_J, M'_J ≤ +1 となり、H_{MJM'} は3×3行列の要素となる。(1.6)の行列要素 ⟨f^NSL || U_{kq} || f^NSL'⟩ は Nielson and Koster によって文献⁷⁾に与えられており、N=6, S=3, L=L'=3 の場合は1となる。このもとに、行列要素に寄与するB_{kq} は、3j および 6j 記号によって生じる選択則により、k=2, -2 ≤ q ≤ +2 のみとなる。多くの結晶場理論における取り扱いでは、中心イオンの周囲の対称性により、ゼロにならない B_{kq} は限られるが、本研究では非晶質を扱うので、中心対称性は仮定しないので、k=2 のすべての B_{kq} が寄与するものとする。この場合、Eu³⁺;⁷F₁について H_{MJM'} を計算した結果を table 5.1. に示す。

table 5.1. Calculated H_{MJM'} for Eu³⁺; ⁷F₁.

H ₁₁ =H ₋₁₋₁	=	-(1/10)	B ₂₀
H ₀₀	=	(1/5)	B ₂₀
H ₀₋₁ =H ₋₁₀	=	-(3/100) ^{1/2}	B ₂₁
H ₁₀ =H _{*01}	=	(3/100) ^{1/2}	B ₂₁
H ₋₁₋₁ =H _{*-11}	=	-(3/50) ^{1/2}	B ₂₂

⁷F₁の3個のエネルギー準位の平均エネルギーからのシフト ε₊, ε₀, ε₋ は、行列 H(H_{MJM'}) の固有値として与えられる。固有値は、ハウスホルダ法、二分法、逆反復法を用いて計算した⁸⁾。

3.2 分子動力学 (MD) 法によるガラス構造モデルの計算⁹⁾

ポテンシャルはBorn-Mayer型を用いた。

$$\Phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \quad (8)$$

r_{ij} はイオン間距離、Q_i はイオンiの電荷、A_{ij} および ρ_{ij} はイオンiとjの間の反発パラメータである。パラメータについて、Eu³⁺ イオンに関連するもの以外は、論文に報告されているものを用いた。これらの係数を用いた計算によって、X線回折を用いた実測の動径分布関数 (RDF) とシミュレーションより求めた RDF がよく一致することが、報告されている¹⁰⁾。Eu イオンに関連したパラメータは、Eu イオンに対する第一配位の Eu-F の平均距離が、フッ化物結晶 (EuF₃) のものと一致するように決定した。その値は約 2.4 Å である。これらのパラメータを table 5.2. に示す。

table 5.2. Potential parameters, $A_{ij} \times 10^{16} \text{J}$ used in MD simulations

	Zr ⁴⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	Eu ³⁺	F ⁻	Cl ⁻
Zr	2.49	13.77	3.26	9.69	3.02	9.06
Ba		18.43	5.52	16.56	5.07	16.81
Na			1.13	3.39	1.43	3.23
Eu				10.17	4.43	14.14
F					0.51	1.44
Cl						4.58

ガラス構造モデルのシミュレーションは、セル容積を変えずに 194 粒子/セルで行った。基本セルの大きさは、作製したガラスの密度から計算した。また組成は、作製したガラスにできるだけ近くなるようにとったが、簡単のため Al, La, In は除いてある。基本セルの組成、大きさを table 5.3. に示す。

table 5.3. Compositions in the basic cells and their cell sizes

Composition	Cell size(Å)
27Zr · 11Ba · 11Na · 1Eu · 144F	13.96
27Zr · 11Ba · 11Na · 1Eu · 124F · 20Cl	13.96

静電相互作用はエバルド法を用いて計算し、1 ステップは、 $1 \times 10^{-15} \text{s}$ とした。温度は全運動エネルギーを減少させることにより、3000 K から 273 K まで、5000 ステップで減少させた。その後、さらに 273 K で 5000 ステップ、定温定容積で計算を行った最終ステップの座標を用いて解析を行った。Eu イオンは基本セル中に 1 個しか存在しないので、ガラス中での Eu³⁺ イオンのサイトバリエーションを再現するために、BASE について 324 個、13CL について 450 個の異なるランダムな初期座標から上記の計算を行った。

4. 結果及び考察

4.1 ハロゲン化物結晶 (EuF₃, EuCl₃) 中の Eu³⁺ のシタルク分裂の計算

3.1 に示した点電荷近似による結晶場理論による Eu³⁺ のシタルク分裂の計算方法の妥当性と、適切な打ち切り半径 r_{cut} を求める目的で、結晶構造の分かっているハロゲン化物結晶、EuF₃, EuCl₃ の ⁷F₁ のシタルク分裂について、蛍光スペクトルから求めた実測値と、点電荷近似による結晶場理論により計算した値の比較を行った。EuF₃, EuCl₃ の結晶構造は Wyckoff⁽¹⁾ により報告されており、table 5.4. に概略を示す。

table 5.4. Structure parameters of EuF₃ and EuCl₃ crystals.

	EuF ₃	EuCl ₃
	Orthorhombic	Hexagonal
a (Å)	6.622	7.369
b (Å)	7.019	—
c (Å)	4.396	4.133
Space Group	Pnma	P6 ₃ /m

(1.2) 式におけるイオン i に関する和は、実際の計算においては固体中に存在する膨大な数のイオンを全て考慮することはできないので、打ち切り半径 r_{cut} よりも Eu³⁺ に近いイオンに制限した。イオンの 2 次結晶場 B_{2q} への寄与は、(1.2) 式から Q/r^3 である。従って、Eu³⁺ からの距離が長くなるほど結晶場への寄与は小さくなる。この理由により、イオンの数を打ち切り半径により制限した。

適切な r_{cut} を求めるために、 r_{cut} を 3 Å ~ 12 Å の間で変化させて計算を行

い、結果を実測値と比較した。 α の値は、計算値が実測値に最もよく一致するように最小二乗法により求めたが、 EuF_3 に対しては0.39、 EuCl_3 に対しては0.26であった。これらの α を用いた計算結果を、fig. 5.1.に示す。何れの結晶においても計算値は $r_{\text{cut}} = 5.5 \text{ \AA}$ 近くで収束し、収束値は実測値によく一致した。これまでに行われた点電荷近似を用いた結晶場理論の計算においては、考慮されているイオンは第一近接のアニオンに限られており、この場合の r_{cut} は 3 \AA 以下となる。しかし、本研究においてハロゲン化物結晶の場合、 $r_{\text{cut}} \leq 3 \text{ \AA}$ での計算では、fig. 5.1.に示すように計算値と実測値が一致しない。 EuCl_3 結晶で実測値は、3成分のうち2成分が高エネルギー側にシフトして同じ値をとり、残りの1成分が低エネルギー側にシフトするが、計算値は $r_{\text{cut}} \leq 3 \text{ \AA}$ では逆になっており、 $r_{\text{cut}} > 5.5 \text{ \AA}$ で初めて実測の結果と一致する。 EuF_3 結晶においても、実測値と計算値の一致は $r_{\text{cut}} \leq 3 \text{ \AA}$ よりも $r_{\text{cut}} > 5.5 \text{ \AA}$ の方がはるかに良くなっている。

i 番目のイオンの2次の結晶場パラメータ B_{2q} への寄与は、式(1.2)から、 $|Q|/r_{\text{Eu}^{3+}}^2$ と表すことができる。Fig. 5.2.に $|Q|/r^2$ を $Q = 1, 2, 3, 4$ についてプロットした。ハロゲン化ユーロピウムの結晶において、カチオンの電荷は $Q = 3$ である。Fig. 5.3.に Eu^{3+} イオンからの動径分布を示したが、何れの結晶においても、第一近接のアニオンは 3 \AA 以内に存在するのに対し、第二近接のカチオンのピークは $3.5 \sim 5.5 \text{ \AA}$ に現れている。Fig. 5.2.をみると、第一近接のアニオンと、第二近接のカチオンは B_{2q} に対して同程度の寄与をすることが分かる。たとえば、 EuF_3 結晶の場合、第一近接のフッ素イオンの Eu^{3+} イオンからの距離は約 2.4 \AA 、 $|Q|$ はそれぞれフッ素イオンと Eu^{3+} イオンに対し1および3である。 $r = 3.5 \text{ \AA}$ にある Eu^{3+} イオンは 2.4 \AA のフッ素イオンと B_{2q} に対して同等の寄与をする。従って、点電荷近似の結晶場理論を用いたシュタルク分裂の計算において、2次の結晶場パラメータが支配的である場合は、少なくとも第二近接のカチオンまで考慮する必要があることがわかった。

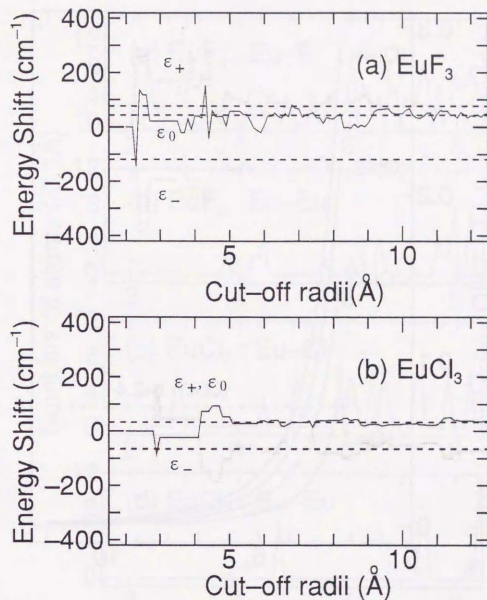


Fig. 5.1. Calculated energy shifts of the components of the 7F_1 manifold of Eu^{3+} in (a) EuF_3 crystal and (b) EuCl_3 crystal. Solid lines indicate the calculated values and broken lines indicate the observed values.

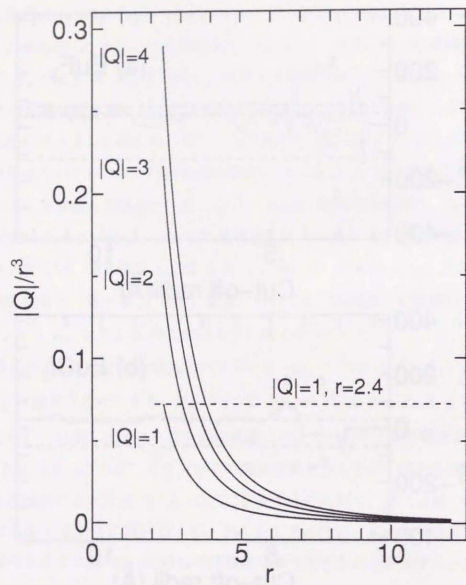


Fig. 5.2. Dependence of $|Q|/r^3$ on r for $|Q| = 1, 2, 3$ and 4 .

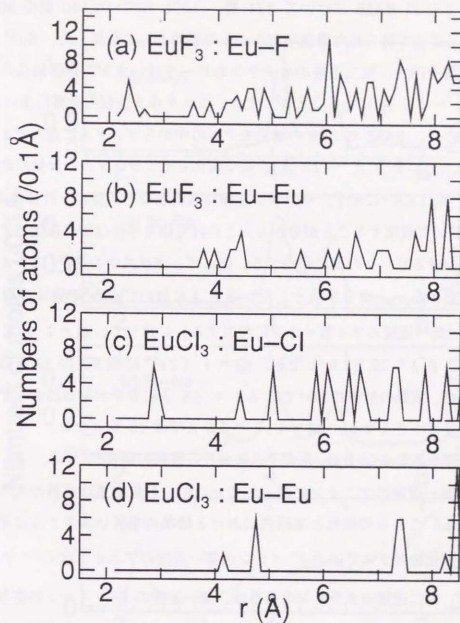


Fig. 5.3. Radial distributions of (a) Eu-F pair (b) Eu-Eu pair in EuF_3 crystal and (c) Eu-Cl pair (d) Eu-Eu pair in EuCl_3 crystal.

4.2. ZrF₄ 系ガラス中の Eu³⁺ のシュタルク分裂の計算

Fig. 5.4, 5.5. に BASE について 324 個、13CL について 450 個の MD シミュレーションによって得られた構造モデルからの平均として計算した、Eu³⁺ イオンからの動径分布を示す。第二近接のカチオンのピークはハロゲン化物結晶の場合と同様に 3.5 Å ~ 5.5 Å にあることがわかる。シュタルク分裂の計算に用いる r_{cut} を決定するために、BASE の 300 の構造モデルの中からランダムに選んだ 8 個のモデルについて、 r_{cut} を 3 Å ~ 12 Å の間で変化させてシュタルク分裂の計算を行った。結果を fig. 5.6. に示す。ハロゲン化物結晶の場合と同様に、計算値は $r_{cut} > 5.5$ Å において収束することが分かる。この打ち切り半径は第二近接のカチオンの動径分布におけるピークの裾に相当する。従って、ガラス中の Eu³⁺ のシュタルク分裂の計算における r_{cut} は 5.5 Å とした。5.5 Å において $|Q|/r^3$ の値は、 $|Q| = 1, r = 2.4$ Å の値（第一近接のフッ素イオンに相当する）に対して、 $|Q| = 1, 2, 3, 4$ に対してそれぞれ、8, 17, 25, 33 % となる。 $|Q| = 4$ (Zr⁴⁺ に相当) の 33 % は小さいとは言えないが、実際の計算においては 5.5 ~ 6.5 Å にカチオンはほとんど存在しないので、寄与は小さくなる。 $|Q| = 4, r = 6.5$ Å では 20 % となる。

BeF₂ 系ガラスおよび B₂O₃ 系ガラスにおける既往の研究^{4,5)}では、 B_{2q} に寄与するイオンは第一近接のアニオンに限られていたが、計算結果は実測のスペクトルと一致している。これらの研究と本研究における結果の相異は次のように考えることができる。酸化物ガラスでは Eu³⁺ イオンの第一近接のアニオンは O²⁻ すなわち $|Q| = 2$ であり、第二近接のカチオンの寄与は、第一近接の O²⁻ イオンの寄与に比べて相対的に小さい。また、BeF₂ 系の場合、アニオンの $|Q|$ は 1 であるが、カチオンの $|Q|$ は 2 以下であり、この場合も、第一近接のイオンの寄与に対し、第二近接のイオンの電場としての寄与は相対的に小さい。しかし、本研究において扱った結晶やガラスの場合アニオンの $|Q|$ に対し、相対的にカチオンの $|Q|$ が大きい。アニオンが 1 価の F⁻, Cl⁻ であるのに対し、主成分として、結晶では Eu³⁺、ガラスでは Zr⁴⁺ が含まれている。

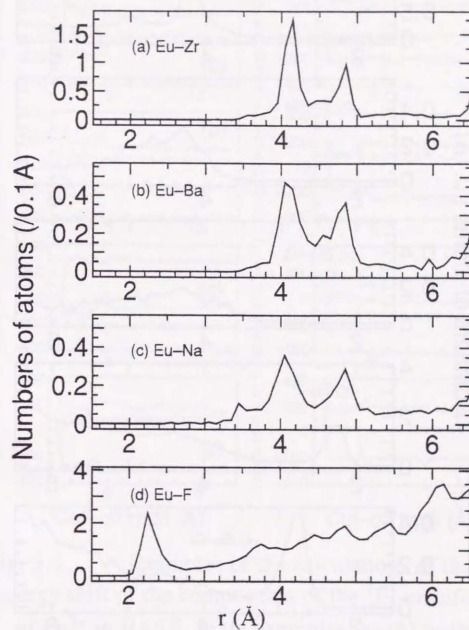


Fig. 5.4. Radial distributions of (a) Eu-Zr pair, (b) Eu-Ba pair, (c) Eu-Na pair and (d) Eu-F pair in BASE.

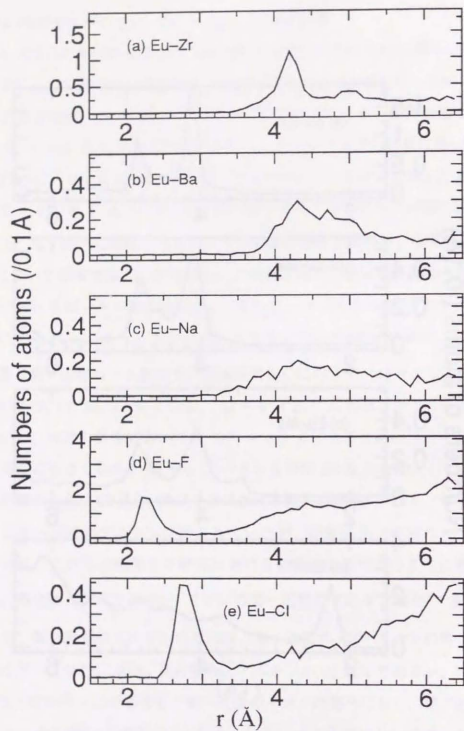


Fig. 5.5. Radial distributions of (a) Eu-Zr pair, (b) Eu-Ba pair, (c) Eu-Na, (d) Eu-F pair and (e) Eu-Cl pair in 13CL.

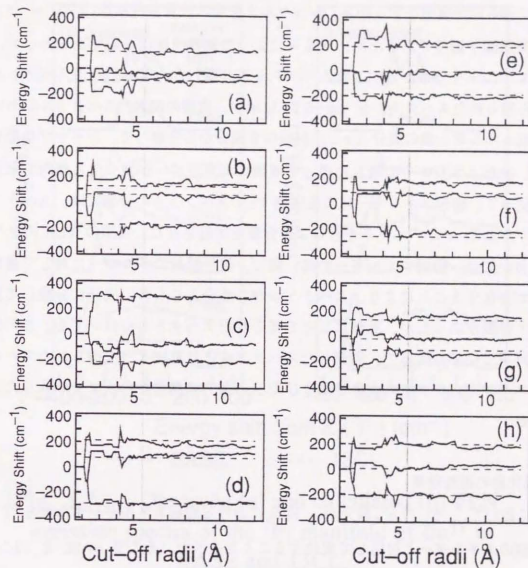


Fig. 5.6. Examples of the calculations of the energy shift of the components of the ⁷F₁ manifold of Eu³⁺ in BASE. Eight examples (a)-(h) were randomly picked up from 300 structural models obtained by MD simulation. The broken lines indicate the calculated values at $r_{\text{cut}}=5.5\text{Å}$.

$r_{cut} = 5.5 \text{ \AA}$, $\alpha = 0.39$ として、BASE ついて 300、13CL について 450 の MD によって得られた構造モデルから、シュタルク分裂の計算を行った。 ${}^5D_0 - {}^7F_1$ 遷移は磁気双極子遷移であるため、サイトによって遷移速度は一定であるとして、サイトのエネルギー分布から FLN のスペクトルを計算した。実測の FLN スペクトルと計算から得られたスペクトルを fig. 5.7. に示す。実測の FLN のスペクトルにおいて是最も低エネルギー側の成分 (ϵ_-) が他の 2 成分から分離して、シャープな形をしており、励起エネルギーの増大に伴って単調にエネルギーが減少する傾向を示している。従って、励起エネルギーによる実測 FLN スペクトルの分類には、スペクトルを計算する上で ϵ_- のエネルギーによる分類を対応させた。実測の FLN のスペクトルにおいては、励起エネルギーの高い側で、同一励起エネルギーに対して複数のサイトが存在することにより、スペクトルが 3 成分よりも多い成分に分裂して見えるという特徴があったが、計算によって得られたスペクトルにおいても、この特徴がよく再現している。従って、実測したスペクトルと計算によって得られたスペクトルは、エネルギーシフトの大きさおよび形状の両方の側面から、よく一致したと考えられる。

4.3 塩化物の添加効果

4.2 において、 7F_1 の ϵ_- 成分が、FLN における励起エネルギーすなわち ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移のエネルギーと対応して変化することを述べた。そこで BASE と 13CL の ϵ_- 成分の分布を比較することにより、BASE と 13CL におけるサイト分布の変化について検討した。結果を fig. 5.8. に示す。塩化物を添加することにより、 $|\epsilon_-|$ の大きいサイトが減少し、 $|\epsilon_-|$ の小さい成分のサイトが増大していることが分かる。fig. 5.9. に ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルを示すが、計算によって求められたサイト分布の変化とよく一致している。また ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移は始準位と終準位に縮退がないため、 ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルはサイトの分布を示していると考えられるが、第 4 章において FLN 発光スペクトルにおいて、塩化物の添加により励起エネルギーが小さいサイトが増大したという結果とも一致している。

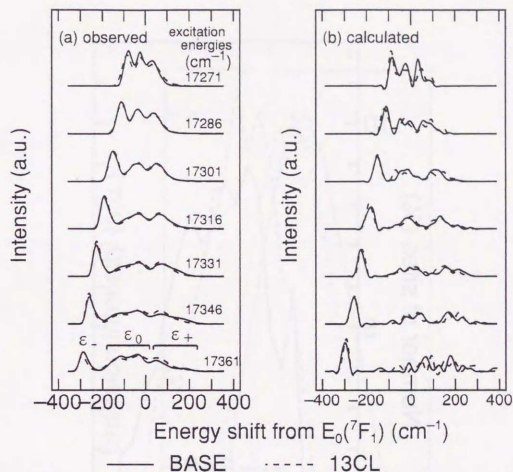


Fig. 5.7. Observed (a) and calculated (b) FLN emission spectra of the 7F_1 manifold of Eu^{3+} in BASE and 13CL.

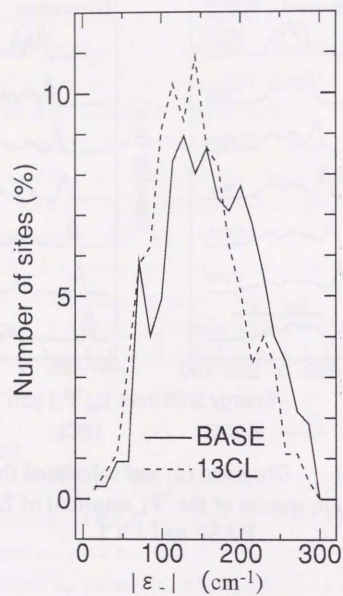


Fig. 5.8. Calculated distribution of $|\epsilon_-|$ of BASE and 13CL.

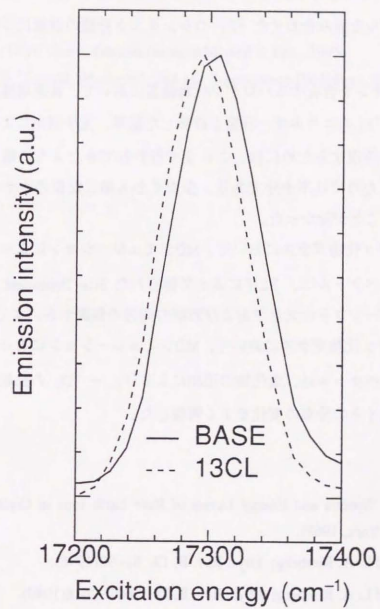


Fig. 5.9. Excitation spectra of 7F_0 - 5D_0 transition of Eu^{3+} in BASE and 13CL.

5. 小括

ZrF₄ 系ガラス中の Eu³⁺ イオンの、点電荷近似の結晶場理論と分子動力学法(MD)による構造モデルを組み合わせた ⁷F₁ のシタルク分裂の計算について、以下の知見を得た。

- (1) Eu³⁺ イオンを含有するハロゲン化物結晶において、結晶場理論を用いて結晶構造から Eu³⁺; ⁷F₁ のエネルギー分裂を計算した結果、光学測定によって得られるエネルギー分裂を再現するためには、これまで行われてきたように第一配位のアニオンのみを考慮したのでは不十分であり、少なくとも第二配位のカチオンを考慮しなければならないことが分かった。
- (2) ZrF₄ 系フッ化物ガラスにおいて、MDシミュレーションによって得られた座標から計算したスペクトルは、FLNによって得られた Site-Dependent なスペクトルの特徴をエネルギーシフトの大きさおよび形状の両方の側面から、よく再現した。
- (3) ZrF₄ 系フッ化物ガラスにおいて、MDシミュレーションによって得られた座標から計算したスペクトルは、塩化物の添加による ⁷F₀ - ⁵D₀ の励起スペクトルの変化、すなわちサイトの分布の変化をよく再現した。

参考文献

- 1) G. H. Dieke; "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals" (Interscience Publishers, New York, 1968).
- 2) C. Brecher and L. A. Riseberg; Phys. Rev. B, 13, 81-93(1976).
- 3) C. Brecher and L. A. Riseberg; Phys. Rev. B, 21, 2607-2618(1980).
- 4) M. J. Weber and S. A. Brawer; J. Non-Cryst. Solids, 52, 321-336(1982).
- 5) K. Hirao et al.; J. Am. Ceram. Soc., 68(1985) 515.
- 6) A. J. Freeman and R. E. Watson; Phys. Rev., 127, 2058(1961).
- 7) C. W. Nielson and G. F. Koster; "Spectroscopic Coefficients for pⁿ, dⁿ and fⁿ Configurations" (MIT Press, 1964)

8) 渡部力, 名取亮, 小国力監修; 「Fortran 77 による数値計算ソフトウェア」, p.305 (丸善, 1989)

9) 田中實, 山本良一編; 「計算物理学と計算化学—分子動力学法とモンテカルロ法」 (海文堂, 1988)

10) H. Inoue et al.; Phys. Chem. Glasses (to be published in Feb., 1995).

11) W. G. Wyckoff; "Crystal Structures", 2nd ed. (Interscience Publishers, New York, 1964) p.60.

第6章 ZrF₄系ガラス中のEu³⁺イオンの

サイト構造と発光特性

1. 緒論

物質中の希土類イオンの発光特性は、希土類イオンのおかれていた局所構造によって変化する。したがって、希土類イオンを含有する材料の発光特性の制御において、希土類イオンの局所構造と発光特性の関係をj知することは重要である。第5章では、分子動力学(MD)計算によって得られた構造モデルから、Eu³⁺の⁷F₁のエネルギー分裂を計算する方法について検討したが、本研究では、ガラス中の希土類イオンの局所構造と発光スペクトルの関係を明らかにする目的で、第5章で検討した方法により、MDシミュレーションと、エネルギー分裂の計算の結果から、ZrF₄系ガラス中のEu³⁺イオンのサイト構造と発光特性の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 分子動力学 (MD) 計算

MD計算に用いた基本セルの大きさ、基本セル内の組成は、試料名BASE、13CLについては、第5章3.2に示したとおりであり、FA、FB、CA、CBについてはtable 6.1.に示す。FA、FB、CA、CBは、構造に関する知見を得るためにBASEや13CLよりも組成を単純化し、Zr-Ba-Eu-F-Cl系とし、さらにカチオンの組成変化の効果を調べる目的でFA、CAではBa/Zrを0.175とし、FB、CBではBa/Zrを0.500とした。また、FA、FBはフッ化物のみからなるのに対し、CA、CBは5.0 anion%の塩素を含んでいる。セルサイズは実際に作製したガラスの密度より計算した。

Eu³⁺は、基本セル中に1個しかないので、サイトのバリエーションを実現するために、BASEについて324個、13CLについて450個、FA、FB、CA、CBについては各200個の初期座標から構造モデルを計算した。計算方法、パラメータについて

は、第5章3.2に示したとおりである。

Table 6.1. Basic cell compositions of FA, FB, CA and CB.

Name	Composition (Numbers of atoms in a cell)					Ba/Zr	Density (g/cm ³)	Cell Size (Å)	
	Zr	Ba	Eu	F	Cl				Total
FA	33	7	1	149	0	190	0.175	4.48	13.69
FB	24	24	1	147	0	196	0.500	4.77	14.32
CA	33	7	1	142	7	190	0.175	4.36	13.91
CB	24	24	1	140	7	196	0.500	4.64	14.52

2.2 配位数の計算

Eu³⁺イオンに配位するアニオンの配位数の計算にはボロノイ多面体解析¹⁾を用いた。また、カチオンについては、第5章におけるr_{cut}(5.5 Å)よりもEu³⁺の近くにあるイオンの数をもって配位数とした。

2.3 Eu³⁺; ⁷F₁のシュタルク分裂の計算

Eu³⁺; ⁷F₁のシュタルク分裂の計算については、第5章に詳述した。

3. 結果及び考察

BASE、13CLにおけるEu³⁺へのアニオンの配位数のうちサイト数の比較的多いものをtabel 6.2.に示す。アニオン全体の配位数の分布としては、塩素の添加により変化しておらず、7配位または8配位のサイトが多く存在することがわかる。13CLにおける塩素、フッ素各々の配位数はtable 6.3.に示したとおり、8配位のうち、塩素の2個配位した6F-2Clがもっとも多く、次いで、7F-1Clであった。

Eu³⁺の発光特性とサイト構造分布を結びつけるために、Eu³⁺; ⁷F₁のシュタルク分

table 6.2. Distribution of total coordination numbers of anions to Eu^{3+} ions in BASE and 13CL.

Coordination Number	Ratio of Site Number(%)	
	BASE	13CL
6	9.9	9.8
7	21.0	22.5
8	36.4	38.7
9	17.6	17.8

table 6.3. Distribution of coordination numbers of anions to Eu^{3+} ions in 13CL.

	Coordination Number			Ratio of Site Number (%)
	Eu-F	Eu-Cl	Total	
6	1		7	11.6
7		1	8	12.7
6		2	8	14.5
5		3	8	6.4
7		2	9	5.3

裂を、MDによって得られた構造分布から計算した。 Eu^{3+} ; $7F_1$ の低エネルギー側の成分のエネルギーの絶対値 $|\epsilon_-|$ が $7F_0$ - $5D_0$ のエネルギー差に相当することを第5章で述べたが、この分布を調べるにより、サイトの配位数によって分類した場合に、スペクトルがどのように変化するかを検討した。BASEの場合についてのフッ素の配位数による分類を fig. 6.1a. に示す。図中の4桁の数字は平均のエネルギーを表している。この図から、配位数が大きくなるほど $|\epsilon_-|$ は小さくなることがわかった。13CLについては、最も存在比の大きいアニオン全体数が8の場合について

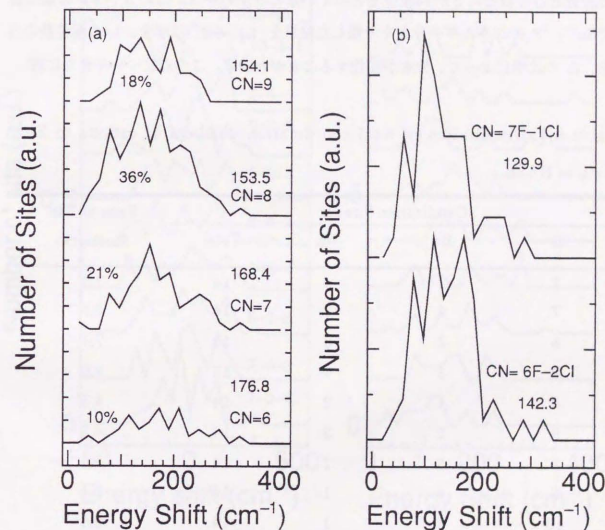


Fig. 6.1. Distribution of $|\epsilon_-|$ of $7F_1$ of Eu^{3+} in (a)BASE and (b) 13CL. Dependence on the coordination number.

$|\epsilon_-|$ の分布を求めると、fig. 6.1b. に示すように、塩素が1個配位したサイトよりも塩素が2個配位したサイトの方が高いエネルギーをとることが分かった。

BASEについてさらに、カチオンの配位数の分布を求めた結果を table 6.4. に示す。表には、サイト数が全体の3%を越えるもののみを代表として示した。カチオンの合計としてほとんどが14配位をとっていることがわかる。このカチオンの配位数で Eu^{3+} ; ${}^7\text{F}_1$ のエネルギー分布を分類した結果を fig. 6.2. に示す。14の配位数のうち、Zr の比率によって、分布が変化することがわかる。この点についてさらに詳

table 6.4. Distribution of total coordination numbers of cations to Eu^{3+} ions in BASE.

	Coordination Number			Total	Ratio of Site Number(%)
	Zr	Ba	Na		
7	3	4	4	14	3.0
7	4	3	3	14	3.7
8	3	3	3	14	7.4
8	3	4	4	15	4.0
8	4	2	2	14	4.3
9	2	3	3	14	4.3
9	3	2	2	14	3.0
9	4	1	1	14	3.4
10	3	1	1	14	3.0

しく検討するために、Zr-Ba-Euのみをカチオンとして含み、ガラス中のカチオン比つまり Ba/Zr の成分比が大きく異なる FA, FB, CA, CB について解析を行った。FA, CA は Ba/Zr=0.175 とZr成分を多く含み、FB, CB は Ba/Zr=0.500 とBa成分を多く含む。FA, FB はフッ化物のみからなり、CA, CB は5anion%の塩素を含む。

全サイトのうち5%を越えるものを table 6.5. に示す。塩素の含有の有無に関わら

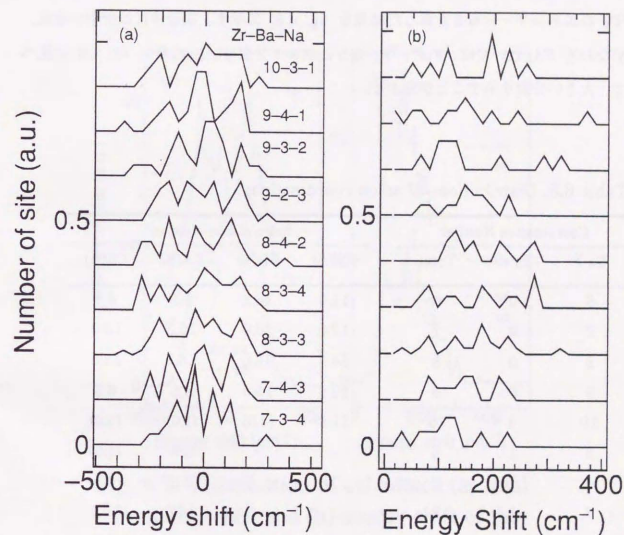


Fig. 6.2 Distribution of calculated (a) total ${}^7\text{F}_1$ energy shift and (b) energy shift of the lowest component of ${}^7\text{F}_1$ of Eu^{3+} in BASE and 13CL.

ず、合計8配位がもっとも安定であることがわかる。また、FA、FBについてみると、FAすなわち、Zr成分が多い側ではFBに比べて9配位、10配位といった高い配位数をとるサイトの比率が大きいこともわかる。さらに、これらの高い配位数のサイトは、塩素の添加によって著しく減少する傾向にある。これらについて Eu^{3+} ; ${}^7\text{F}_1$ のエネルギー分布を計算した結果を fig. 6.3. に示す。成分中にZrが多い組成、すなわち FA、CA では、 Eu^{3+} ; ${}^7\text{F}_1$ のシュタルク分裂は、Baの多いFB、CBに比べて、大きい分裂を示すことが分かる。

Table 6.5. Distributions of anion coordinations.

Coordination Number			Ratio of Site Number			
Eu-F	Eu-Cl	Total	FA(%)	FB(%)	CA(%)	CB(%)
6	0	6	11.0	16.5	5.5	8.0
7	0	7	12.0	20.0	15.5	10.0
8	0	8	34.5	36.0	16.5	13.0
9	0	9	22.5	19.0	8.5	6.5
10	0	10	11.0	(3.0)	(1.0)	(1.0)
5	1	6	-	-	5.5	(4.5)
6	1	7	-	-	9.0	6.5
7	1	8	-	-	16.0	19.0
8	1	9	-	-	6.0	8.0

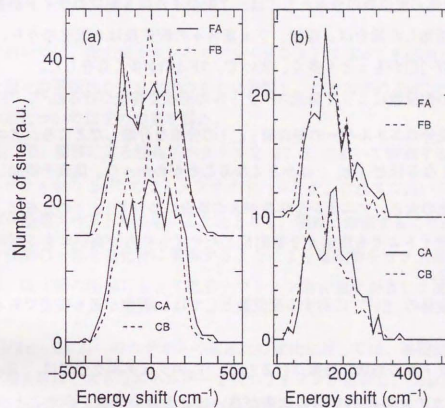


Fig. 6.3. Distribution of calculated (a) total ${}^7\text{F}_1$ energy shift and (b) energy shift of the lowest component of ${}^7\text{F}_1$ of Eu^{3+} in FA, FB, CA and CB.

4. 小活

ZrF₄系ガラス中の Eu³⁺ のサイトの構造的特徴と、サイト構造と発光特性の関係について以下の知見を得た。

- (1) アニオン全体の配位数の分布としては、7配位または8配位のサイトが多く存在した。塩素を添加した場合は、塩素、フッ素各々の配位数は8配位のうち、塩素の2個配位した6F-2Clがもっとも多く、次いで、7F-1Clが多く存在した。
- (2) アニオンの配位数によって発光スペクトルの形状を特徴づけるEu³⁺; ⁷F₁の低エネルギー側の成分のエネルギーの絶対値|ε₋|の分布を分類したところ、アニオンの配位数が大きくなるほど|ε₋|は小さくなることがわかった。塩素を添加した場合は、最も存在比の大きいアニオン全体数が8の場合について|ε₋|の分布は、塩素が1個配位したサイトよりも塩素が2個配位したサイトの方が高いエネルギーをとることが分かった。
- (3) カチオン全体の Eu³⁺ に対する配位数としては14配位が最も安定であることが分かった。
- (4) 発光スペクトルの形状を特徴づけるEu³⁺; ⁷F₁のシュタルク分裂は、Eu³⁺ に配位する14個のカチオンの中でZrの比率が高いほど大きい分裂を示すことが分かった。

参考文献

- 1) 田中實, 山本良一編: 「計算物理学と計算化学—分子動力学法とモンテカルロ法」(海文堂, 1988)
- 2) A. E. Comyns ed.: Fluoride Glass (John Wiley & Sons, New York, 1987).

第7章 結言

本研究においては、ZrF₄系ガラス中の希土類イオンの発光特性とガラス構造の関係について検討し、以下の知見を得た。

第2章においては、希土類イオンのモデルイオンとして Eu³⁺ を添加した ZrF₄ 系ガラスを種々の系統的な組成変化のもとに作製し、ガラス中の Eu³⁺ の電子-フォノン相互作用について以下の知見を得た。

- (1) ⁷F₀-⁵D₀ 遷移による励起スペクトルを 77 K において観測することにより、ZrF₄ 系ガラス中の Eu³⁺ のフォノンサイドバンドを、これまで用いられてきた ⁷F₀-⁵D₂ 遷移の励起スペクトルを用いる方法よりも、明瞭に観測することができた。
- (2) フッ化物の一部を塩化物に置換することにより塩化物をガラス組成に添加した場合には、塩化物の添加によって電子-フォノン結合強度が著しく減少することが分かった。
- (3) Al/Zr, Ba/Zr のカチオンの組成比の変化に対しては、基礎組成に対して、Al/Zr が増えるほど大きなエネルギーを持つフォノンが結合し、Ba/Zr が増えた場合は逆に小さなエネルギーを持つフォノンが結合することが分かった。
- (4) フォノンサイドバンドと赤外吸収スペクトルを比較した場合に、フォノンサイドバンドにおいて観測されるピークは赤外吸収スペクトルにおけるピークより約 100 cm⁻¹ 小さいエネルギーをとることが分かった。

第3章においては、希土類イオンのモデルイオンとして Eu³⁺、Er³⁺ を添加した ZrF₄ 系ガラスを種々の系統的な組成変化のもとに作製し、ガラス中の希土類イオンの輻射遷移速度について以下の知見を得た。

(1) フッ化物の一部を塩化物に置換することにより、ガラス中に塩素を導入した場合、塩素含有量の増大に伴って Eu^{3+} の J-O パラメータは、 Ω_2 、 Ω_4 について増大し、 Ω_6 はあまり変化しなかった。増加率は 6.9 anion%Cl において Ω_2 について約 12%、 Ω_4 について約 8% であった。また、さらに塩素含有量を増大した場合 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ の蛍光寿命を測定することにより、 ${}^5\text{D}_0$ からの輻射遷移速度は 15 anion%Cl において塩素を含まない場合よりも約 50% 増大することが分かった。

(2) カチオンの組成比を変化させた場合には、Al/Zr を 0.0 から 1.0 へ変化させた場合に輻射遷移速度は約 20% 減少し、Ba/Zr を 0.2 から 1.0 へ変化させた場合には約 10% 増大した。これらの変化は、組成比の変化に対して単調であった。

第4章においては、 ZrF_4 系ガラス中および塩素を添加した ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} の FLN 時間分解スペクトルを測定することにより以下の知見を得た。

(1) Eu^{3+} の ZrF_4 系ガラス中のサイトには2つのタイプのサイトが存在し、これらはそれぞれ SiO_2 系ガラスおよび BeF_2 系ガラスの FLN 蛍光スペクトルにおいて観測されている ${}^7\text{F}_1$ のエネルギー分裂と一致した。

(2) ガラス組成中への塩素の導入の Eu^{3+} の発光特性への影響は特に低励起エネルギー側において顕著であった。

(3) 高励起エネルギー側のサイトに関して、塩素の添加効果は、2つのタイプのサイトのうち BeF_2 系ガラスの ${}^7\text{F}_1$ エネルギー分裂と一致するタイプのサイトにおいて顕著であった。

第5章においては、 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} イオンの、点電荷近似の結晶場理論と分子動力学法(MD)による構造モデルを組み合わせた ${}^7\text{F}_1$ のシュタルク分裂の計算について、以下の知見を得た。

(1) Eu^{3+} イオンを含有するハロゲン化物結晶において、結晶場理論を用いて結晶構造から Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_1$ のエネルギー分裂を計算した結果、光学測定によって得られるエ

ネルギー分裂を再現するためには、これまで行われてきたように第一配位のアニオンのみを考慮したのでは不十分であり、少なくとも第二配位のカチオンを考慮しなければならぬことが分かった。

(2) ZrF_4 系フッ化物ガラスにおいて、MDシミュレーションによって得られた座標から計算したスペクトルは、FLNによって得られた Site-Dependent なスペクトルの特徴をエネルギーシフトの大きさおよび形状の両方の側面から、よく再現した。

(3) ZrF_4 系フッ化物ガラスにおいて、MDシミュレーションによって得られた座標から計算したスペクトルは、塩化物の添加による ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ の励起スペクトルの変化、すなわちサイトの分布の変化をよく再現した。

第6章においては、 ZrF_4 系ガラス中の Eu^{3+} のサイトの構造的特徴と、サイト構造と発光特性の関係について以下の知見を得た。

(1) アニオン全体の配位数の分布としては、7配位または8配位のサイトが多く存在した。塩素を添加した場合は、塩素、フッ素各々の配位数は8配位のうち、塩素の2個配位した6F-2Clがもっとも多く、次いで、7F-1Clが多く存在した。

(2) アニオンの配位数によって発光スペクトルの形状を特徴づける Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_1$ の低エネルギー側の成分のエネルギーの絶対値 $|e_-|$ の分布を分類したところ、アニオンの配位数が大きくなるほど $|e_-|$ は小さくなることがわかった。塩素を添加した場合は、最も存在比の大きいアニオン全体数が8の場合について $|e_-|$ の分布は、塩素が1個配位したサイトよりも塩素が2個配位したサイトの方が高いエネルギーをとることが分かった。

(3) カチオン全体の Eu^{3+} に対する配位数としては14配位が最も安定であることが分かった。

(4) 発光スペクトルの形状を特徴づける Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_1$ のシュタルク分裂は、 Eu^{3+} に配位する14個のカチオンの中でZrの比率が高いほど大きい分裂を示すことが分かった。

以上のように、 ZrF_4 系フッ化物ガラス中の希土類イオンについて、種々の系統的なガラス組成の変化に対する電子-フォノン相互作用・輻射遷移速度の変化について明らかにするとともに、ガラス中での発光特性と局所構造を結びつける方法を検討し、発光特性と局所構造の関係についての知見を得た。

謝辞

本研究は、1992年4月より1994年12月まで東京大学工学部材料科学科ガラス材料科学研究室において、牧島亮男教授ならびに井上博之講師のご指導のもとに行われてものであり、適切なご指導を賜りました牧島亮男教授、井上博之講師に感謝いたします。また、貴重なご助言を賜りました、井野博満教授、佐久間健人教授、山本良一教授、吉田豊信教授に感謝いたします。

また、本研究は次の方々のご協力により遂行されたものであります。心よりお礼申し上げます。

科学技術庁無機材質研究所 井上悟主任研究官

木村薫助教

森田一樹講師

北海道大学歯学部 宇尾基弘助手

堀彰氏 (材料物性研究室)

櫻木伸一郎氏 (1993年牧島研究室修士)

神谷和孝氏をはじめとする牧島研究室の先輩・同期・後輩の皆様

本研究は、1994年4月より1994年12月まで、日本学術振興会特別研究員制度の援助により遂行されました。日本学術振興会にお礼申し上げます。

1994年12月20日

曾我公平

