

## 希土類ドーパアルミノシリケートガラスの発光特性

内田 健治\*

Fluorescence Properties of Rare-earth Ions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Glasses

Kenji Uchida

Fluorescence and excitation spectra of the rare-earth ions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass prepared by the sol-gel method are investigated.  $^5\text{D}$  emission intensities of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  under the excitation of the f-f transition decreases with increasing the temperature. This observation leads to a conclusion that the radiative transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  are quenched by the high-frequency vibration of the coordinated O-H groups. Under the excitation of the f-d transition of  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_4$  emission intensities increase with the temperature. This temperature dependence is attributed to the intersystem crossing between  $^5\text{D}_4$  state and the  $4\text{f}^75\text{d}^1$  state.

Keywords: Fluorescence, Sol-gel, Rare-earth

## 1. はじめに

通常、希土類イオンの光吸収・発光は 4f 準位間の遷移による。この 4f 電子は、その外側にある 5s5p 電子によって囲まれているため外部環境の影響を受けにくく、可視領域で高効率に発光し、単色性が優れている。そのため、以前から発光材料として研究・開発され、光源やディスプレイ、赤外-可視変換材料として利用されている。最近では、希土類の発光特性とガラスの透明性・加工特性を組合せた希土類ドーパガラスが注目され、光スイッチや高密度光メモリーなどの材料として期待されている。平尾らは、ゾルーゲル法で作成した希土類ドーパガラスにおいて、光化学反応により光ホールの形成に成功し、高密度光メモリー材料としての可能性を示した。<sup>1)</sup> しかし、希土類のガラス中でのクラスター形成や、ガラス中のヒドロキシ(OH)基の存在などで光ホールの安定性が問題とな

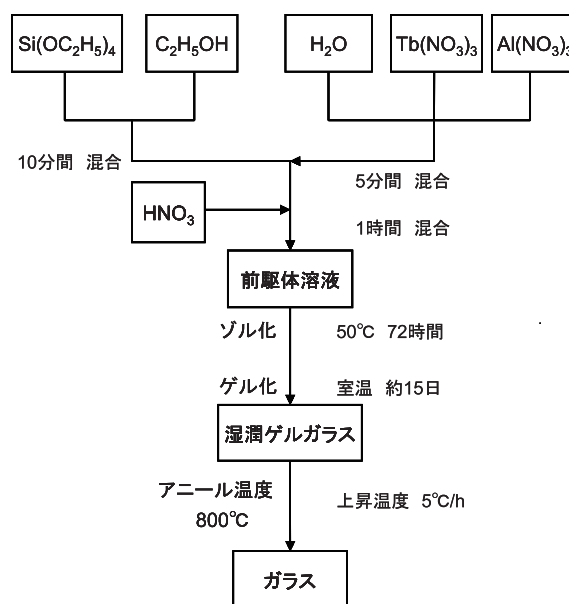


図1 ゾルーゲル法によるガラスの作製の流れ図

\*電気電子情報工学科

っている<sup>2)</sup>。希土類のクラスター化は、 $\text{Al}^{3+}$ を導入することで改善されるが<sup>3)</sup>、それらの詳細な研究は少ない。そこで、本研究では、ゾルーゲル法で希土類をドーピングしたガラスを作製し、その発光の温度特性を測定し、発光過程について調べた。希土類イオンとしては、緑色発光材料として知られている  $\text{Tb}^{3+}$  を用いた。

## 2. 試料作製と実験方法

図 1 にゾルーゲル法によるゲルガラスの作製の流れ図を示す。原材料として  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  を用いた。TEOS, EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$  のモル比は 1 : 2 : 4 とし、これらの混合溶液に発光体として  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , もしくは  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  をドーピングし、ガラス作製の前駆体溶液とした。この溶液を恒温槽でゆっくりとゲル化を進め、作製された湿潤ゲルガラスを空气中で乾燥させた後、 $800^\circ\text{C}$  で 5 時間の熱処理をおこなうことで測定試料を得た。

発光スペクトルの測定では、光源には 500W キセノンランプを用いた。試料からの発光は光ファイバーを通し分光器に入射させ、CCD で観測した。発光の減衰曲線の測定では、励起光としてパルス Nd : YAG レーザーの 3 倍波 355nm 光を用いた。発光は分光器を通して光電子増倍管(R928)で受光し、デジタルオシロスコープで測定した。

## 3. 実験結果と考察

### (1) 発光強度の温度変化

図 2(a)に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ガラス中の  $\text{Eu}^{3+}$  の発光スペクトルの温度変化を示す。測定した温度範囲は 87K ~ 450K で、励起波長は 394nm で、基底状態  $^7\text{F}_0$  から励起状態  $^5\text{L}_6$  への f-f 遷移

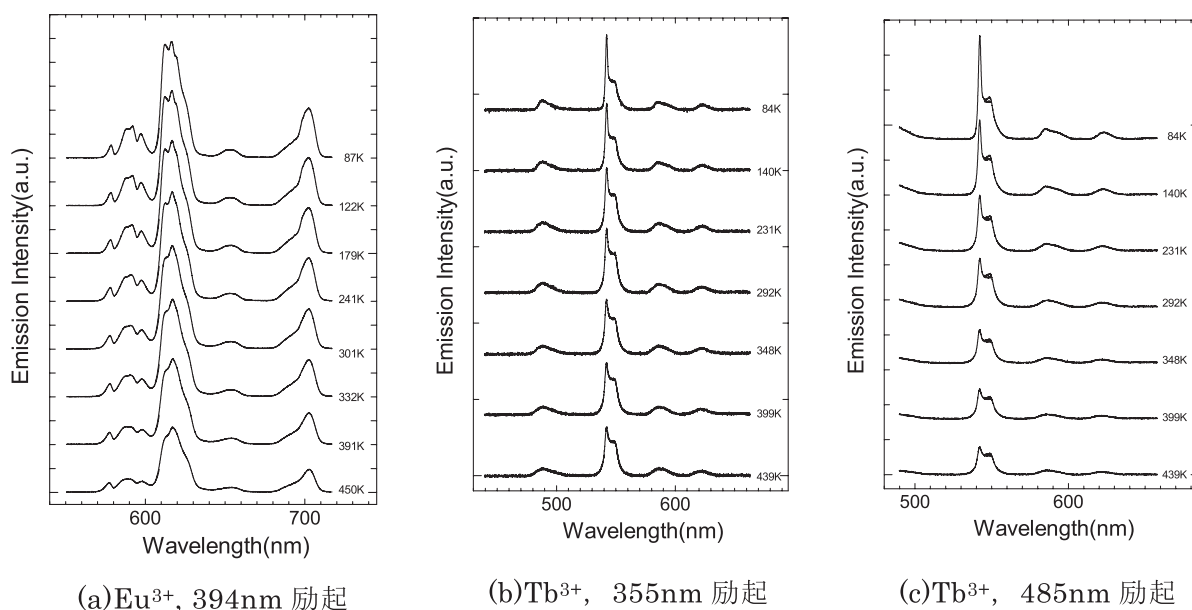


図 2  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ガラス中の  $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  の発光スペクトルの温度変化

となる。他に励起（吸収）バンドとして 464nm( $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  遷移), 525nm( $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  遷移)などの f-f 遷移があるが、それらのどのバンドを励起しても、発光スペクトルはほぼ同じ形を示し、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  遷移(580nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  遷移(592nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  遷移(615nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  遷移(700nm)などの発光バンドがある。これは、励起状態  $^5L_6$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  などの高いエネルギー準位に励起してもそこから発光せず、より低い  $^5D_0$  準位まで緩和し、発光していることを示している。

図 2(b)と(c)は,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ガラス中の  $\text{Tb}^{3+}$  の発光スペクトルの温度変化を示している。(b)のスペクトルは励起波長が 355nm の f-d 遷移励起で、(c)のスペクトルは、励起波長が 485nm( $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  遷移)の f-f 遷移励起である。 $\text{Tb}^{3+}$  においても、励起波長を変えても発光スペクトルの形が変化しないことから、 $\text{Tb}^{3+}$  の  $4f^75d^1$  や  $^5D_2$  などの高い準位に励起しても、そこから  $^5D_4$  準位まで緩和し、発光している。

図 3 と図 4 にガラス中の  $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  の発光強度の温度変化を示す。発光強度は発光スペクトルの面積から求めた。 $\text{Tb}^{3+}$  の 355nm 励起の場合を除き、発光強度の温度変化は温度上昇とともに減少している。 $\text{Eu}^{3+}$  の発光は電荷移動状態への熱活性化によって消光することが知られており、約 350K 以上で顕著になる<sup>4)</sup>。また、希土類イオンなどの発光は、数千  $\text{cm}^{-1}$  の大きな振動エネルギーのフォノンにより強い消光をうける。ガラスには非架橋酸素が多くあり、その酸素が関与した配位子による振動エネルギーの大きなフォノンの存在が知られている。そこで、このような消光準位を考慮して、図 3 と図 4 の温度変化を解析した。2 つの消光準位への熱活性化エネルギーを  $\Delta E_1$  と  $\Delta E_2$  とすると、その発光強度  $I$  の温度変化は次のように表される。

$$I = \frac{I_0}{k_f + \alpha e^{-\Delta E_1/kT} + \beta e^{-\Delta E_2/kT}}$$

ここで、 $K_f$  は輻射遷移確率で発光の減衰時間より  $10^4 \text{sec}^{-1}$ ,  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれの状態との結合係数である。

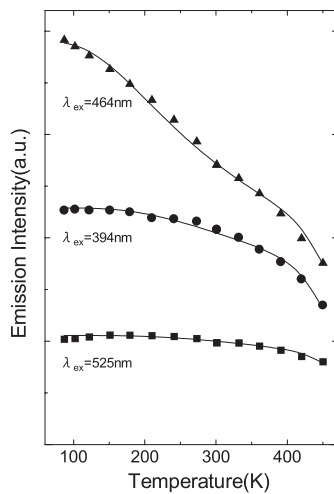


図 3  $\text{Eu}^{3+}$  ドープ  $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99\text{SiO}_2$  ガラスの発光強度の温度変化

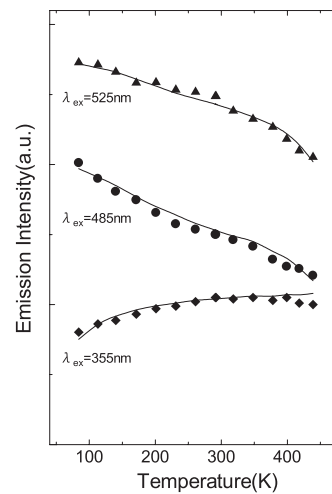


図 4  $\text{Tb}^{3+}$  ドープ  $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99\text{SiO}_2$  ガラスの発光強度の温度変化

図3と図4にある実線は計算値で、 $\Delta E_1$ は $0.65\text{eV}(\text{Eu}^{3+})$ と $0.75\text{eV}(\text{Tb}^{3+})$ 、 $\Delta E_2$ は $0.06\text{eV}(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ と求まった。 $\text{Eu}^{3+}$ と $\text{Tb}^{3+}$ での、エネルギー差 $\Delta E_1$ は、ほぼ同じ値として求まった。理論計算によるとガラス中での $\text{Tb}$ の $\Delta E_1$ は $3\text{eV}$ 以上と報告されており<sup>4)</sup>、その値より小さな値として求まった。これは、電荷移動状態を形成するための配位子が $\text{SiO}$ 基による酸素ではなく、近くにある $\text{OH}$ 基が関与していると考えられる<sup>5)</sup>。

図4の $\text{Tb}^{3+}$ の $355\text{nm}$ 励起による発光強度は、温度上昇とともに増加しており、 $f-f$ 遷移の励起とは逆の温度変化をしている。 $\text{Tb}^{3+}$ の $355\text{nm}$ の光で励起した場合、 $^5\text{D}$ 準位の外によく似た高さに $4f^75d^1$ 状態がある。図5にそれらのポテンシャル曲線を示し、その緩和過程を示した。 $355\text{nm}$ の励起光 $G$ により $4f^75d^1$ 状態のポテンシャル曲線上の①に励起され、②まで緩和したのち、熱活性化により $^5\text{D}_4$ 状態に移り、緩和したのち発光していると考えられる<sup>4)</sup>。

$355\text{nm}$ 励起による発光強度の温度変化を、2準位の励起状態数の方程式で考える。いま、 $4f^75d^1$ の励起状態に $n_1$ 個、 $^5\text{D}_4$ 状態に $n_2$ 個のイオンがあるとする、それらの時間変化は次のように表される。

$$\frac{dn_1}{dt} = G - (k_1 + k_c) n_1 \quad \dots (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_c n_1 - (k_{2f} + k_{2q}) n_2 \quad k_c = \nu e^{-\Delta E/kT} \quad \dots (2)$$

ここで、 $G$ は励起強度、 $k_1$ 、 $k_{2q}$ は無輻射遷移する確率、 $k_c$ は $4f^75d^1$ から $^5\text{D}_4$ に移る確率で、 $\Delta E$ はバリアーの高さ、 $k_{2f}$ は発光する確率である。この式から、定常光励起の条件下で、発光強度 $I$ の温度変化を求めるとは次のようになる。

$$I = \frac{I_0}{1 + \nu' e^{\Delta E/kT}}$$

この式にしたがって解析すると、 $\Delta E=0.008\text{eV}$ 、 $\nu'=0.4$ と求まった。それらの値を式に代入し、計算で得たグラフが図4の $\lambda_{\text{ex}}=355\text{nm}$ のグラフに実線で示されている。

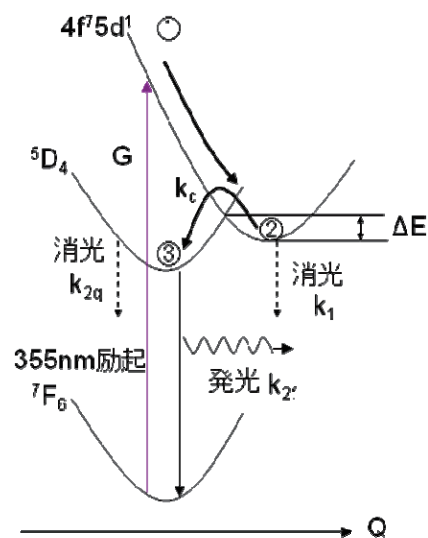


図5  $\text{Tb}^{3+}$ のポテンシャル曲線

(2)  $\text{Tb}^{3+}$  の 355nm パルス光励起による発光の時間応答

図 6 に発光の減衰曲線  $I(t)$  と励起パルスレーザー光の波形を示す。 $\text{Tb}^{3+}$  発光の減衰曲線はレーザー光に比べ約  $500 \mu\text{sec}$  程度遅れて立ち上がり、非指数関数的に減衰している。発光に立ち上がりがあるのは、励起エネルギーが他の準位から  $^5\text{D}_4$  の発光の始状態に供給されていることを示している。式(1), (2)を解いて得られる発光の減衰曲線においても立ち上がりのある式が得られることから、 $\text{Tb}^{3+}$  の 355nm 励起では式(1), (2)に示したように、 $4f^75d^1$  から  $^5\text{D}_4$  に励起エネルギーが系間交差で移動して発光しているモデルが成り立っていることを支持している。

また、図 6 の発光の減衰曲線が非指数関数的である。このような場合として、① 共鳴によるエネルギー伝達、② 複数の指数関数の和 などが原因として考えられる。

ガラス中などに  $\text{Tb}^{3+}$  を高濃度にドーパした場合、共鳴により励起エネルギーが近くの  $\text{Tb}^{3+}$  に伝達しながら発光することが知られている。その場合の発光の減衰曲線は次に示すように表される。

$$\phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - A\Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right)\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/s}\right]$$

ここで、 $\tau_D$  は  $\text{Tb}^{3+}$  の発光の減衰時間、 $\Gamma(x)$  はガンマ関数、 $A$  は発光体の濃度とエネルギー伝達の臨界距離に関するパラメータである。そこで、観測した発光を共鳴によるエネルギー移動をとまなう場合として、発光の減衰曲線の解析を試みた。

K.Tonooka らによると  $\text{Tb}^{3+}$  は主に双極子-四重極子相互作用による共鳴でエネルギー伝達すると報告されていることから  $s=8$  とした<sup>5)</sup>。そして  $A$  を fitting パラメーターとして実験データの減衰部と理論曲線をフィッティングした。図 7 (a) に発光の減衰曲線のフィッティングの結果を示す。縦軸は対数目盛であるパラメーターのは  $A=1.6$  である。実線が計算値で、

図中の (b) データは、残差  $r(t_i)$  で  $I(t_i) - \phi(t_i)$  の値である。残差から、発光の減衰部はよく合っていて、立ち上がり部分が残差として表れている。図より、この場合の立ち上がりは非指数関数的となる。式(1), (2)から  $\text{Tb}^{3+}$  の緩和発光過程を考えても、また、多くの場合、発光の立ち上がりは指数関数で表される。立ち上がりは非指数関数的となってしまうことから、

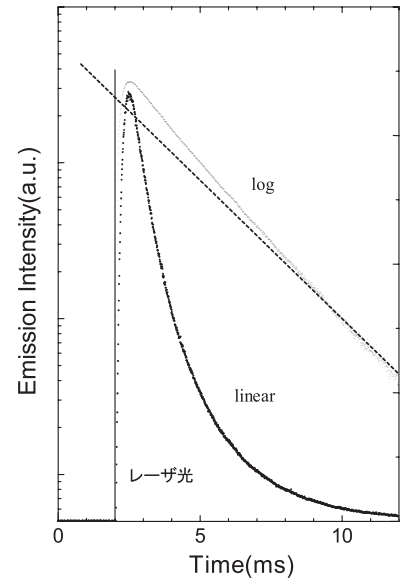
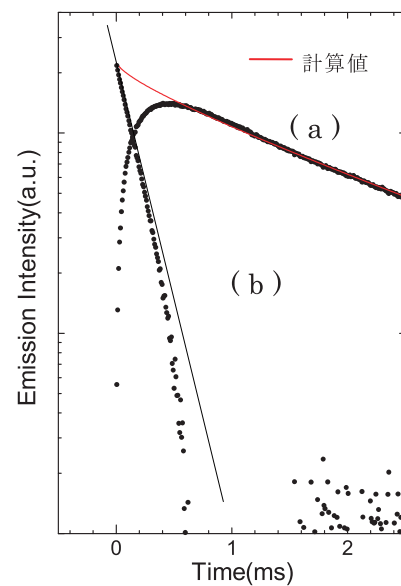
図 6  $\text{Tb}^{3+}$  の発光の減衰曲線

図 7 共鳴があるとした場合の解析

Tb<sup>3+</sup>間での共鳴によるエネルギー伝達はないと思われる。

そこで、発光の減衰曲線を指数関数の和で表せるとして解析を行った。発光の減衰曲線の尾部のデータから一つの減衰時間  $\tau_1$  は 2.2msec と求め、そのデータをもとに他の一つの減衰時間  $\tau_2$  は 1.1msec と得た。これらの値から減衰曲線の立ち上がり部を解析した。図8に、実験で得た減衰曲線を点で、解析から得られた2つの指数関数の和として発光の減衰曲線を  $I_d(t)$  として示した。発光の立ち上がり曲線  $I_r(t)$  をこの  $I_d(t)$  と観測データの差から求めると、 $I_r(t)$  は片対数グラフにおいて直線的な変化を示すことから、減衰が2つの指数関数の和で表されることがわかる。このような2種類の発光体の起因は、配位子の構造が関係すると思われるが、それを確かめるためさらに詳細な実験をする必要がある。

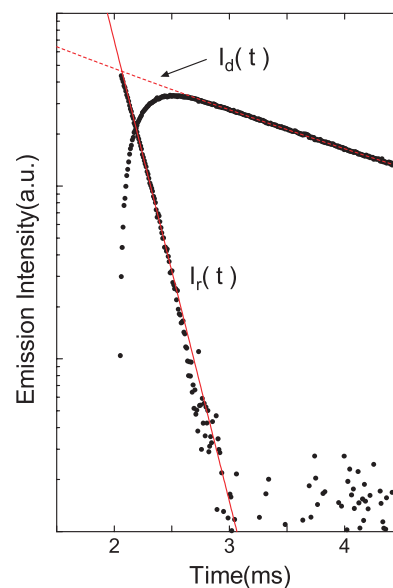


図8 2つの指数関数の和の  
減衰曲線と立ち上がり

#### 4. まとめ

Eu<sup>3+</sup>と Tb<sup>3+</sup>をドープしたアルミノシリケートガラスでの発光過程を調べるため、発光スペクトルの温度変化を測定した。これらの希土類を f-f 遷移の励起したした場合、その発光強度の温度変化は、温度上昇とともに減少した。これらの温度変化は、2つの準位への熱活性化による消光として説明ができる。希土類はガラス中に含まれる、OH 基との結合による消光で、それが活性化型となっていると思われる。

Tb<sup>3+</sup>の 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 状態へ励起した場合、発光強度は温度上昇とともに増加した。このときの発光の始状態は <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 準位であることから、4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 状態に励起された後、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> へ系間交差で移動し発光していると思われる。そのような緩和発光過程を、355nm 光のパルス光励起による発光の時間応答曲線の測定・解析から確かめることができた。また、発光の減衰曲線の観測より、ガラス中では Tb<sup>3+</sup>には2種類の発光体があることがわかった。

#### 参考文献

- 1) K. Tanaka, N. Terahara, K. Fujita, K. Hirao and N. Soga, J. Phys. D31, 2622 (1998).
- 2) K. Nogami and T. Hayakawa, J. Sol-Gel Sci. and Tech. 26, 1001 (2003).
- 3) M. J. Lochhed and K. Bray, Chem. Mater., 7, 572 (1995).
- 4) W. H. Fonger and C. W. Struck, J. Chem. Phys., 52, 6364 (1970).
- 5) K. Tonooka, K. Yamada and N. Kamata, J. Lumin. 60, 864 (1994).

(平成22年3月31日受理)