

アルミノケイ酸ガラス中の  $\text{Sm}^{2+}$  の光励起状態とその緩和過程

内田 健治\*

Photo-excited state and its relaxation of  $\text{Sm}^{2+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 

Kenji Uchida

Fluorescence and optical excitation spectra of the  $\text{Sm}^{2+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses prepared by the sol-gel method are investigated. When the  $\text{Sm}^{3+}$ -doped glass is heated in  $\text{H}_2$ , the  $\text{Sm}^{3+}$  ions are reduced to the  $\text{Sm}^{2+}$  ions. This article represents optical properties of  $\text{Sm}^{2+}$  in the glass. The energy structure correlated with 4f-5d transition of  $\text{Sm}^{2+}$  ions will also be discussed.

Keywords : Fluorescence, Rare-earth, Glass,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , Sol-Gel

## 1. はじめに

希土類イオンの 4f 電子は、その外殻の 5s5p 電子の遮蔽効果により外部へのエネルギー移動が少なく結晶場の影響を受け難い。そのため、 $\text{Eu}^{3+}$  や  $\text{Tb}^{3+}$  などの f 準位間の遷移発光は、可視領域に原子固有の幅の狭い発光を高効率に放つ<sup>1)</sup>。また、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  などの 4f-5d 遷移では、5d 軌道の準位が結晶場により大きく変化することから、結晶場の適当な大きさの母体材料を選ぶことにより、必要に応じた発光波長を高効率に得られる<sup>2)</sup>。このような希土類イオンの発光特性により、ディスプレイ、白色 LED やその他光源の蛍光材料や、赤外-可視変換材料として大いに活用されている。また、最近では、ガラスや半導体内に希土類イオンを添加し、発光波長変換材料、光ホールバーニングによる記録材料などの研究開発が進められている<sup>3-5)</sup>。

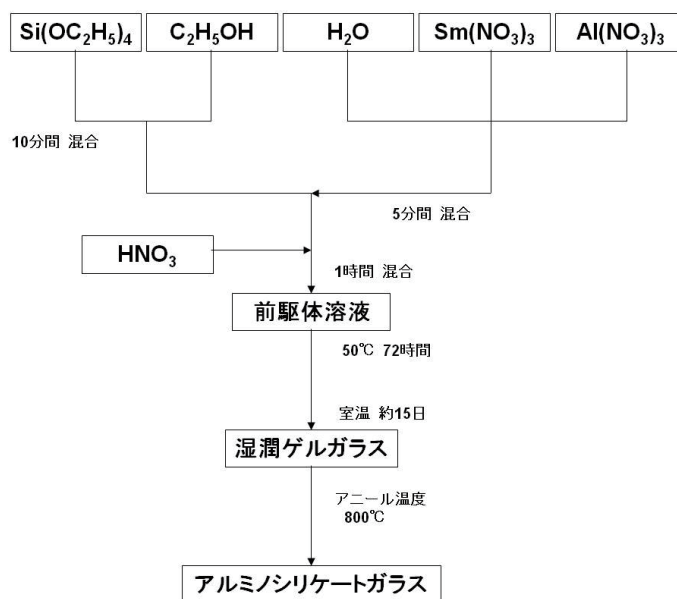


図1 ゼルゲル法による Sm 添加アルミノケイ酸ガラス合成の流れ図

\* 電気電子情報工学科

光ホールバーニングとは、結晶や非晶質中に分散している希土類イオンなどの光活性中心に、線幅の狭いレーザ光を照射し、光活性中心の構造を変化させることで、特定波長で吸収が減少する現象である。この現象を光メモリーに活用する研究が行われている<sup>6)</sup>。母体材料に非晶質を用いることで記録密度を増やすことができるため、その母体材料としてガラスが注目されている。しかし、ガラス中での希土類イオンの発光に関する基礎的研究は少ない。そこでホールバーニング現象が観測された  $\text{Sm}^{2+}$ イオン添加ガラスを作製し、その電子状態についての知見を得るため、発光スペクトルの測定より調べた。

## 2. 試料作製と実験方法

原材料としてテトラエチル・オルソシリケート( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS), エタノール,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を用い、ゾルゲル法によりガラス作製した。ガラス組成は  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$  等とし、 $\text{Sm}^{3+}$ イオンは 1~2mol%とした。図1に、試料作成の手順を示す。まず、TEOSをエタノールに滴下し、約10分攪拌した。この混合溶液に発光体として  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をドープ・攪拌し、この溶液を  $50^\circ\text{C}$ の恒温槽でゆっくりとゲル化を進めた。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ガラスを得た。 $\text{Sm}$ イオンは、多くの場合3価イオンとして化合物を形成している。ガラス中の  $\text{Sm}^{2+}$ イオンの導入は、作製した希土類ドープガラスを高温にし、そこに水素ガスを流すことで、 $\text{Sm}^{3+}$ イオンが還元され2価イオンとなる。しかし、バルクのガラスでは、水素ガスがガラス内部まで浸透しないと思われる。そこで、ガラスを砕いた後、それをハンドプレスで加圧してペレット状にし、それを  $1100^\circ\text{C}$ で焼結し固形試料を作製した。その後、管状炉で試料を  $800^\circ\text{C}$ に熱し、そこに  $8\%\text{H}_2\cdot 92\%\text{N}_2$ の混合ガスを2時間流し、還元反応させた。

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、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。

## 3. 実験結果と考察

図2に、水素ガスで還元する前の、3種類のアルミノシリケートガラス(a)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{SiO}_2$ , (b)  $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99\text{SiO}_2$ , (c)  $0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99.5\text{SiO}_2$  の中の  $\text{Sm}^{3+}$ の発光スペクトルを示す。 $\text{Sm}^{3+}$ 濃度は 1mol%である。励起光波長は  $402\text{nm}$  で、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  遷移の励起である。どの試料でも、 $562\text{nm}$ ,  $598\text{nm}$ ,  $646\text{nm}$ ,  $708\text{nm}$  の4つの発光バンドが観測された。こ

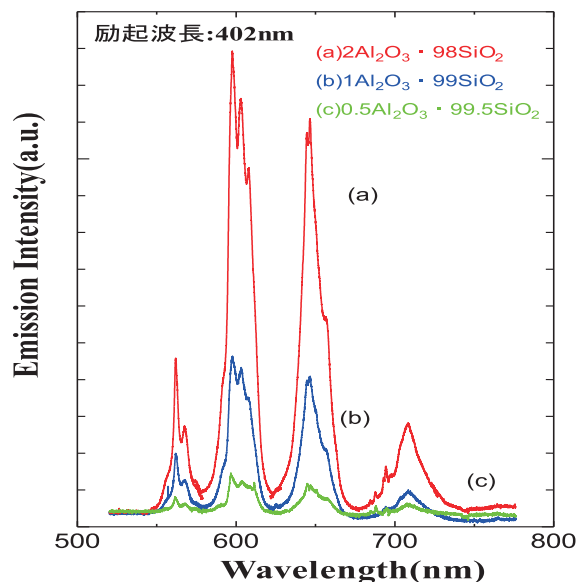


図2  $\text{Al}^{3+}$ の濃度の異なるアルミノシリケートガラス中の  $\text{Sm}^{3+}$ の発光スペクトル。  
(a)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{SiO}_2$  に、(b)  $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99\text{SiO}_2$ ,  
(c)  $0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99.5\text{SiO}_2$

これらの発光の始状態はどれも同じ  $4\text{G}_{5/2}$  準位で、そこから  $6\text{H}_{5/2}$ ,  $6\text{H}_{7/2}$ ,  $6\text{H}_{9/2}$ ,  $6\text{H}_{11/2}$  への f-f 遷移による発光である。402nm 光励起では、発光の始状態  $4\text{G}_{5/2}$  準位より高い  $4\text{I}_{13/2}$  準位への励起される。それらの間に  $4\text{G}_{7/2}$ ,  $4\text{F}_{3/2}$  などの準位があるが  $4\text{G}_{5/2}$  準位以外からの発光が観測されていない。このことから、 $4\text{I}_{13/2}$  から  $4\text{G}_{5/2}$  まで無輻射遷移により緩和している。

図 2 の各スペクトルの発光強度は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のドーパ量に比例して大きくなっている。この希土類イオンの発光は、いわゆる f-f 遷移である。f-f 遷移は、元来対称性から禁制遷移であるが、結晶場の歪みにより他の励起状態が混ざり込み禁制が一部解ける。そのため吸収や発光が弱いながら現れる。 $\text{SiO}_2$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を加えたアルミノシリケートガラスでは、希土類イオンの周りに  $\text{Al}^{3+}$  イオンが配位し、そのため結晶場の歪みが大きくなり、発光強度が増加したものと考えられる。

図 3 に、水素ガスで還元した Sm ドープガラス( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{SiO}_2$ )の、(a)402nm 励起と(b)430nm 励起の発光スペクトルを示す。励起波長により発光スペクトルが大きく異なっている。図 3 (a)の 402nm で励起したときの発光スペクトルは、図 2 のスペクトルと同じで  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの発光である。これは、 $\text{Sm}^{3+}$  イオンがまだ総て還元されていないことを示している。700nm 付近には、弱い  $\text{Sm}^{2+}$  イオンのシャープな発光バンドが観測された。

また、図 3 (b)の 430nm で励起したときの発光スペクトルでは、550nm~700nm の間に  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの弱い発光のほかに、700nm~750nm の領域にシャープで強い発光が観測された。それらのピーク波長は、689nm, 707nm, 730nm で、水素による還元反応で生成した  $\text{Sm}^{2+}$  イオンからの発光である。 $\text{Sm}^{2+}$  イオンは  $\text{Eu}^{3+}$  と同じ  $4f^6$  の電子配置をとる。従って、それぞれの発光バンドは  $\text{Eu}^{3+}$  と同じスペクトル項で表され、 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_0$ ,  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ ,  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$  の f-f 遷移による発光である。このように、励起波長によって発光スペクトルが異なる原因をしらべるため、それらの励起スペクトルを測定した。

図 4 (I)は還元前の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの発光スペクトルと、648nm 発光の励起スペクトルである。励起スペクトルでは、369nm, 402nm, 468nm・・・に主なピークがある。その波長でよく光吸収し、発光している。これらのバンドと  $\text{Sm}^{3+}$  のフリーイオンのエネルギー準位と対応させると、402nm バンドは  $6\text{H}_{5/2} \rightarrow 4\text{P}_{13/2}$  の吸収遷移、468nm バンドは  $6\text{H}_{5/2} \rightarrow$

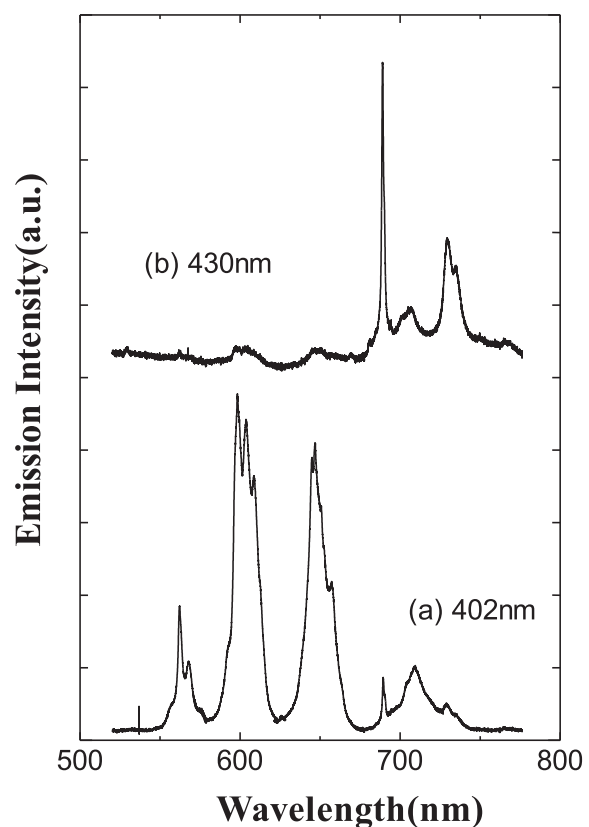


図 3 水素ガスで還元した Sm ドープガラス ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  022)の発光スペクトル。励起波長は(a)が 402nm, (b)が 430nm。

$4I_{13/2}$  の吸収遷移, 566nm バンドは  $6H_{5/2} \rightarrow 4G_{5/2}$  の吸収遷移に対応している。各吸収・発光のバンドは, それぞれいくつかに分裂し構造を持っているが, これは,  $Sm^{3+}$  イオンの周囲の結晶場によるシュタルク分裂のためである。ただし, 564nm の  $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$  遷移発光のバンド分裂は, 発光の一部が吸収バンドと重なっているため, その部分の発光の再吸収によって発光の一部が再吸収されて, ディップが形成されたためと思われる。

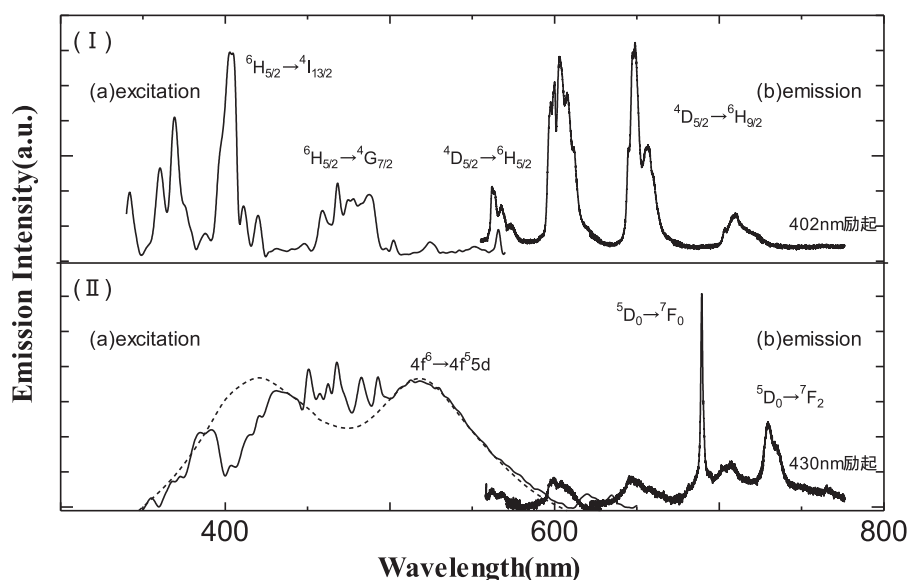


図4  $Sm$  ドープ  $2Al_2O_3 \cdot 98SiO_2$  を水素ガスで還元する前(I)と還元した後(II)の励起スペクトルと発光スペクトル

図4(II)は水素ガスにより還元した試料の  $Sm^{2+}$  イオンの発光スペクトルと 728nm 発光の励起スペクトルである。この励起スペクトルの構造は複雑に見えるが, これは  $Sm^{2+}$  イオンと  $Sm^{3+}$  イオンの励起スペクトルが重なって観測されたためと思われ, この励起スペクトルから  $Sm^{3+}$  イオンの励起スペクトルを取り除けば,  $Sm^{2+}$  イオンの発光の励起スペクトルがわかる。

図4(II)の励起スペクトルの 400nm 付近に大きな窪みがある。これは,  $Sm^{3+}$  の 400nm 付近の励起スペクトルのバンドと同じ波長領域である。今回水素還元した  $Sm$  ドープガラスでは, ガラス中に含まれている  $Sm^{3+}$  イオンを総て還元できておらず,  $Sm^{2+}$  イオンと  $Sm^{3+}$  イオンが混在している。 $Sm^{3+}$  イオンは  $6H_{5/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  の吸収遷移を 402nm に持っており, この波長で試料を励起すると  $Sm^{2+}$  イオンと  $Sm^{3+}$  イオンの両方が励起されるので, その分だけ  $Sm^{2+}$  イオンの発光強度が減少し, 励起スペクトルに大きな窪みができたと考えられる。また, 図4(II)の励起スペクトルの 450nm 付近の複雑な構造も, 図4(I)の  $Sm^{3+}$  イオンの発光の励起スペクトルと同じ構造であることから, 400nm の大きな窪みと同様なことが起こっていると考えられる。

以上を考慮すると,  $Sm^{2+}$  イオンの励起スペクトルで観測された複雑な構造は  $Sm^{3+}$  イオンによるもので,  $Sm^{2+}$  イオンの本来の励起スペクトルは図4(II)中の点線のように構造のない幅の広いものとなっていると考えられる。この幅の広いスペクトルは 4f 電子の一つが,  $Sm$  イオンの最外殻の 5d

軌道に移った  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$  遷移による吸収バンドによるものと思われる。 $5d$  状態は通常  $e_g$  と  $t_{2g}$  の状態が縮退しているが、結晶場中では分裂する<sup>2)</sup>。観測された励起スペクトルでも  $418\text{nm}$  と  $518\text{nm}$  の2つのピークがあり、 $5d$  状態の分裂と対応させることができる。また、これらの準位の結晶場での分裂の大きさは  $4620\text{cm}^{-1}$  である。従って、 $430\text{nm}$  励起による  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの吸収過程は、 $4f^6$  の電子配置の基底状態である  $^7F_0$  から  $4f^5 5d^1$  への遷移である。また、発光スペクトルの観測から、その発光の始状態は  $4f^6$  の電子配置をもつ  $^5D_0$  で  $f-f$  遷移の発光をしている。このように、 $\text{Sm}^{2+}$  イオンの吸収・発光過程では、励起エネルギーの緩和中に励起状態の電子配置が変化する特異な挙動を示した。

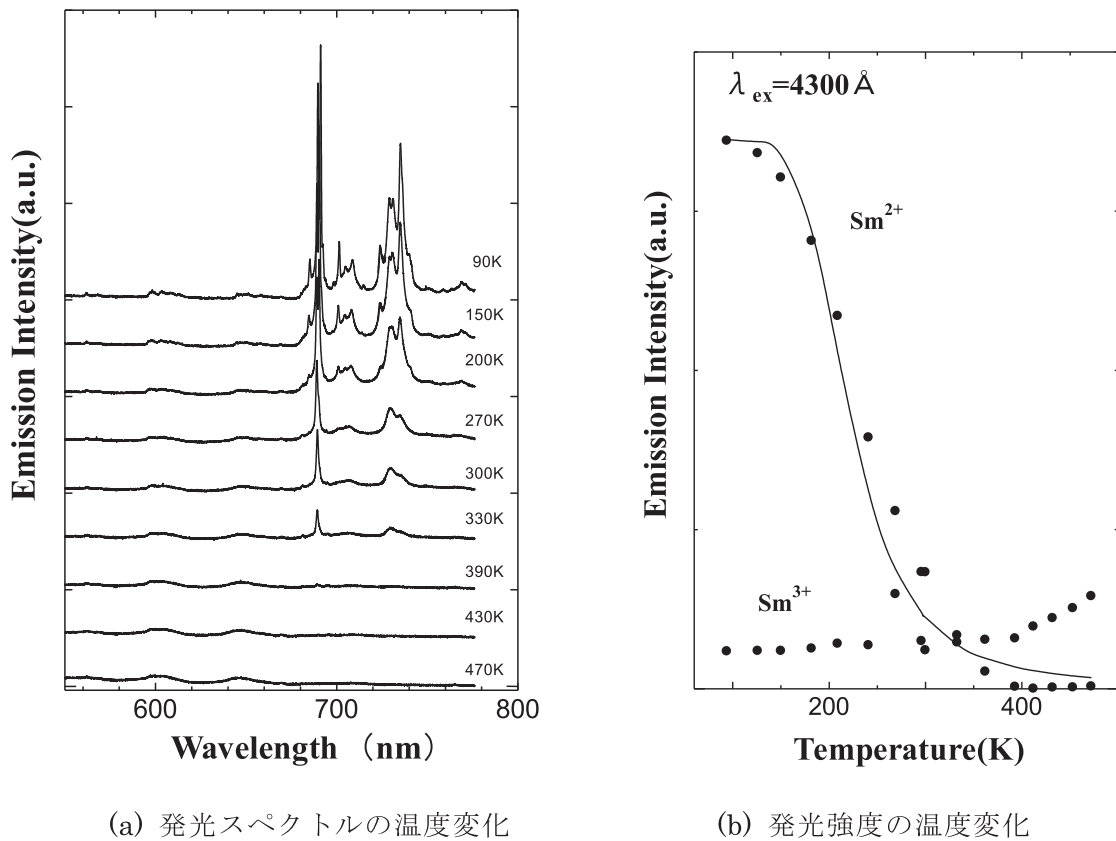


図5  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 98\text{SiO}_2$  中の  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの発光スペクトルとその強度の温度変化。  
試料は  $800^\circ\text{C}$  の水素ガス中で還元処理した。励起波長は  $430\text{nm}$  である。

この原因を調べるため、発光スペクトルの温度変化を測定した。図5(a)に2価  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの吸収波長である  $430\text{nm}$  励起による、 $\text{Sm}^{2+}$  イオンの発光スペクトルの温度変化を示す。低温では強く発光し、各バンドの微細な構造が見られるが、温度上昇とともにブロードになっている。図5(b)に、それらのスペクトルの面積を発光強度として、その温度変化を示す。 $\text{Sm}^{2+}$  イオンの発光は、低温では強く発光しているが、 $200\text{K}$  付近から急激に弱くなっている。

一般に発光強度の温度消光（無輻射遷移）の原因として、励起エネルギーにより格子振動をおこしてエネルギーを失活する場合と他の発光中心などへのエネルギー伝達がある。格子振動によるエネルギーの失活には、熱活性化型と多重フォノン放出型がある。これらのタイプのうち、温度変化するのは、熱活性化型の格子振動による無輻射遷移である。安定な励起状態にある発光中心が、格子振動のエネルギーにより  $\Delta E$  の大きさのポテンシャル障壁を越え、格子振動を引き起こしやすい状態に遷移し、格子振動により無輻射遷移する。このような場合の発光強度の温度変化は次のような式で表される。

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

ここで、 $k_f$ は発光の遷移確率、 $\alpha$ は格子振動との結合定数である。

図5(b)にこの式に従って解析したときの計算曲線を実線で示す。その結果、430nm 励起では、 $\Delta E=0.14\text{eV}$  の活性化エネルギーをもって無輻射遷移していることがわかった。

#### 4. まとめ

ここでは、ゾルゲル法で作成したアルミノ珪酸ガラス中の  $\text{Sm}$  イオンに着目し、水素ガスにより還元して生成した  $\text{Sm}^{2+}$  イオンの光学特性と  $4f^5 5d$  電子状態について調べた。その発光スペクトルとその励起スペクトルから、 $\text{Sm}^{2+}$  イオンは光励起直後は  $4f^5 5d^1$  の励起状態となるが、その後  $5d^1$  電子は  $4f$  に移動し、 $\text{Sm}^{2+}$  は  $4f^6$  の電子配置をもつ励起状態  $^5D_0$  に緩和した後発光することがわかった。また、それらの励起状態は熱消光を受けやすく、その活性化エネルギー  $0.14\text{eV}$  で温度消光している。

#### 参考文献

- 1) G.H.Dieke : Spectra and Energy Level of Rare Earth Ions in Crystals (Interscience 1968).
- 2) M.Nogami, T.Yamazaki and Y.Abe, J.Luminescence, Vol.78, P63 (1998).
- 3) K. Tanaka, N.Terahara, K.Fujita, K. Hirao and N. Soga, J. Phys. Vol.D31, P2622 (1998).
- 4) S.H.M.Poort, A.Meyerink and G.Blasse, J. Phys. Chem. Solids, Vol.58, P1451(1997)
- 5) M.Nogami : J.Non-Cryst.Solids, Vol.175, P320, 1994.
- 6) S.Tanabe, S.Todoroki, K.hirao and N.soga, J. Non-Cryst. Solids, Vol.122, P59, 1990.
- 7) Y.Amemiya and J.Miyahara, Nature Vol.336, P89 (1988).

(平成 23 年 3 月 31 日受理)