

Euドープ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ゲルガラスの Eu^{2+} イオンの発光特性

内 田 健 治*

Flourescence properties of Eu^{2+} in Eu-doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gel glasses

Kenji Uchida

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gel glasses were prepared by the sol-gel method. The glasses synthesized by the hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were heated in air at 800°C . The emission spectrum for the Eu ions consists of two emissions bands : a blue Eu^{2+} emission and a red Eu^{3+} emission. The fluorescence intensity for the Eu^{2+} ions decreases, and the fluorescence intensity for the Eu^{3+} ions increases with increasing the temperature. It was found that the reabsorption of the blue Eu^{2+} emission is responsible for the fluorescence of the Eu^{3+} ions. The significant decrease in the Eu^{2+} ions is attributed to the thermal quenching with the activation energy of 0.03 eV.

1. はじめに

希土類イオンは通常3価の状態にあり、その光学遷移は4f殻内の遷移によるものである。4f電子は $5s^2 5p^6$ 電子の内側にあるため遮蔽されており、化学結合の変化による光学スペクトルへの影響は小さい。そのため、周囲の環境に依存せず原子固有の蛍光を効率よく放出し、レーザ材料やディスプレイ材料などに利用されている。特に Eu^{3+} イオンは電子状態が良く知られており、その電子状態に対応した吸収バンドや発光バンドの特定が容易なため、原子間の結合状態などを調べるプローブとしてもよく用いられる。

一部の希土類イオンは2価のイオンとして存在する。特に、 Sm^{2+} はf-f遷移によるシャープな吸収は発光スペクトルを示し、ゲルガラス中ではホールバーニング現象が観測され、高密度光メモリー材料として注目を浴びている¹⁾。 Eu^{2+} は、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ としてドープされEL材料²⁾に、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ として医用放射線検出のイメージングプレート材料に使用されている³⁾。 Eu^{2+} の光学

* 電気電子工学科

遷移には $f-d$ 遷移と $f-f$ 遷移があり, EL 発光などでは $f-d$ 遷移の青色発光が利用されている。母体材料を選び Eu^{2+} の光学遷移をコントロールし, $f-f$ 遷移の光学遷移が可能となれば, Eu^{2+} の光メモリー材料としての利用が広がる。

酸化ガラスは, 透明性・加工性に優れ, また, 光学活性イオンなどの溶解性も高く, 光学材料の母体として優れている。通常, 希土類イオンはガラス中で 3 価イオンである。それを水素還元することにより 2 価となる。最近, ゲルガラス中にある Eu^{3+} を水素ガスによる還元反応をおこなわずとも, 作成法により Eu の 2 価イオンとして存在するとの報告ある^{4,5)}。そこで, その基礎的研究として Eu^{2+} の発光の確認とその光学的スペクトルの基礎的特性を調べた。

本研究では, ゼルーゲル法により Eu ドープゲルガラスを作製し, その発光スペクトルと励起スペクトルの測定した。ここでは, Eu^{2+} の励起エネルギーの緩和過程について報告する。

2. 試料作製と実験方法

Eu^{3+} イオンを含む $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ゲルガラスの作製工程を図 1 に示す。ゲルガラスは, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O と HNO_3 の混合液に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解し作成した。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ のモル比は $1 : 2 : 4 : 0.005$ で, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ のドープ量はモル比で $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2 = 0.02$ である。容器に作成した前駆体溶液を入れ, アルミホイルで密閉し 40°C で 2 日間放置した。その後, アルミホイルに 3, 4 個の小穴をあけ, 室温に 20 ~ 30 日放置すると湿潤ゲルガラスが作製される。作製した試料は透明で, 厚さ $1\text{ mm} \times$ 直径 8 mm 程度の大きさで, その密度は約 1.5 g/cm^3 であった。この試料を更に高密度化させるためマッフル炉に入れ, 昇温速度 3°C/h で 800°C まで温度に上げて, 空気中で約 2 時間の熱処理をおこなった。

発光スペクトルの測定は, 励起光源として 500 W Xe ランプ, 分光器は Jobin Yvon 社製 HR320, 光検出器は Andor 社製 CCD-DU420 を使用した。測定は, 試料をガスフロー型のクライオスタットにセットし, その温度を $90\text{ K} \sim 300\text{ K}$ の範囲で変えておこなった。

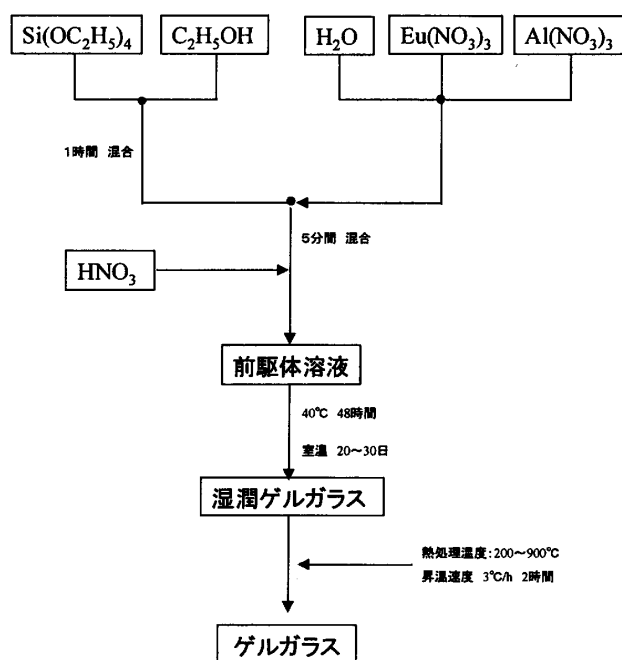


図1 ゲルガラスの作製工程

3. 実験結果と考察

(1) Eu^{2+} イオンの発光強度の温度変化

作製した Eu ドープ $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$ ゲルガラスの室温における発光スペクトルと励起スペクトルを図 2 に示す。試料の Eu^{3+} 濃度は 1mol% である。励起波長は 394nm で、励起スペクトルは 615nm の発光をモニターして得た。どちらのスペクトルでも f-f 遷移特有のシャープな発光バンドが観測され、熔融法や蒸着法で作製された Eu ドープガラスの発光スペクトルと同じであった。発光スペクトルで観測された各バンドは、図に示すように $^5\text{D}_0$ 状態から $^7\text{F}_J (J=0,1,2,3,4)$ 状態への遷移に対応している。励起スペクトルでは、394 nm の $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 遷移、464nm の $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 遷移などの強く発光させる吸収バンドがある。図中に励起と発光の遷移の終状態を記入した。

図 3 に発光スペクトルと 420nm の発光をモニターして得た励起スペクトルを示す。発光スペクトルの励起波長は 340nm で、420nm にブロードな発光バンドが認められた。この発光の Eu^{2+} の励起状態としては、f-f 遷移の 6P 準位と f-d 遷移の $4f^65d$ 準位とが対応する。希土類イオンの f 電子は $5s5p$ 電子で遮蔽され

ているため、f-f 遷移はシャープなスペクトルを示す。これに対して 5d の波動関数は空間的に広がっているため、f-d 遷移はブロードなスペクトルを示す。これまで報告されている Eu^{2+} の発光波長は、EL 材料の CaS 中では 530nm、医用放射線検出に使用されている BaFBr 中では 480 nm、 SrAl_2O_4 中では 520nm などがある^{2,3)}。また、ゲルガラス中の Eu^{3+} を水素還元して得た Eu^{2+} の発光波長は 450nm を示す⁴⁾。図 3 の Eu の発光スペクトルはブロードであり、発光波長がこれまで報告されている Eu^{2+} の波長とほぼ同じであることから、この発光は Eu^{2+} に起因する。

図 3 に記された波線は Eu^{2+} の 420nm 発光の励起スペクトルである。励起スペクトルのピーク波長は 340nm で、ブロードなバンドである。励起スペクトルは吸収スペクトルと対応する。 Eu^{2+} の CaAl_2O_4 中のピーク波長は 320nm と 250nm にあり、ブロードなバンドを示している。図の励起スペクトルは励起光源による補正を行っていない。その補正を行うと励起スペクトルの

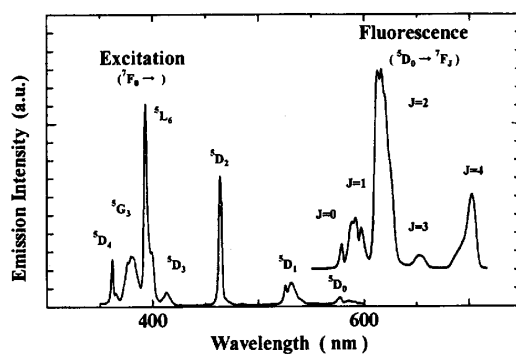


図 2 Eu^{3+} ドープゲルガラスの励起スペクトルと発光スペクトル。励起スペクトルのは 615nm の発光をモニターし、発光スペクトルの励起波長は 394nm であった。

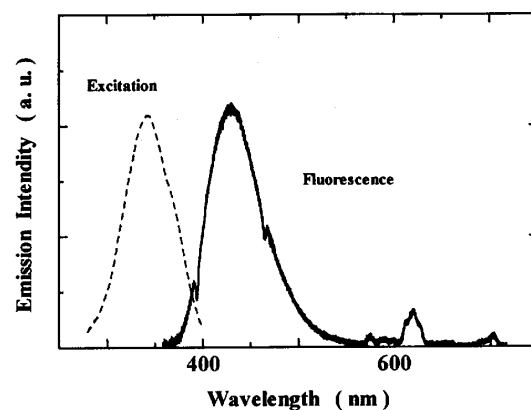


図 3 ゲルガラス中の Eu^{2+} の励起スペクトルと発光スペクトル。励起スペクトルは 420nm をモニターして測定、発光スペクトルは 340nm を励起した。発光スペクトルの 394nm と 464nm にディップが見られる。

ピーク波長は更に短波長側の値を示し、観測した Eu^{2+} 発光バンドの波長と一致すると考えられる。

Eu^{2+} の発光が $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ガラス中で観測できたが、 Al_2O_3 を含まない SiO_2 中では観測できない。そこで、 Al_2O_3 濃度と Eu^{2+} の発光との関係を調べるため Al 濃度を 0.2mol%～5mol% まで変え試料を作成した。図4に Eu^{2+} の発光スペクトルの Al^{3+} 濃度依存性を示す。 Eu^{2+} の発光は、Al 濃度が約 1 mol% 以下の領域では Al 濃度の増加と共に増加するが、それ以上の濃度では Al 濃度の増加と共に減少している。

Al^{3+} を含まない Eu ドープ SiO_2 ゲルガラスでは、 Eu^{3+} が大きな配位数を持つため、その周りの酸素によって電荷が十分に補償されない。そのため $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ の結合が形成されクラスター化することが知られている⁷⁾。ところが、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系では、 Eu^{3+} のまわりに八面体構造をもつ AlO_6 が優先的に配位するため、 Eu^{3+} のクラスター化が解消される⁸⁾。このように配位された AlO_6 により、 Eu^{3+} の一部に非架橋酸素が生じ、その酸素から電子が供給されて Eu^{2+} が形成されたと思われる。

このように形成された Eu^{2+} の励起エネルギーの緩和過程を調べるため、 Eu^{2+} の発光強度の温度変化を測定した。スペクトルの形は温度によってほとんど変化はなく、発光強度のみが変わった。図5に Eu^{2+} の発光強度の温度依存性を示す。温度が上昇するにつれて、発光強度は減少している。通常、発光強度が温度の上昇とともに減少するのは熱活性化によるもので、ポテンシャル障壁を越えて基底状態に移る無輻射の確率が大きくなり消光する。この場合、ポテンシャル障壁の大きさを ΔE とすると、発光効率 η の温度変化は次の式で与えられる。

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + A \exp(-\Delta E / kT)}$$

ここで、A は定数で、 η_0 は低温における発光効率である。

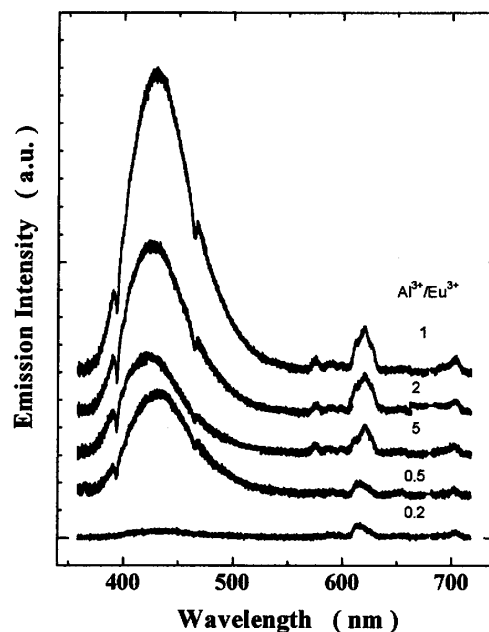


図4 ゲルガラス中の Eu^{2+} と Eu^{3+} の発光スペクトルの濃度依存性。励起波長は 340nm。

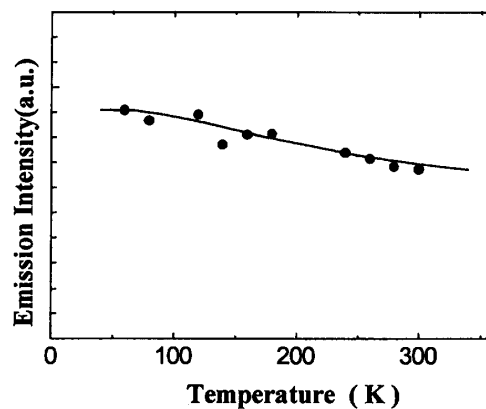


図5 ゲルガラス中の Eu^{2+} の発光強度の温度依存性。

図中の実線は $\Delta E = 0.03\text{eV}$ としたときの計算値である。このことからAl₂O₃ - SiO₂ ゲルガラス中Eu²⁺の励起状態4f⁶5dのポテンシャル曲線は、励起状態のエネルギーより0.03eV高いところで基底状態⁸S_{7/2}のポテンシャル曲線と交わっているため、温度の上昇とともにEu²⁺の発光強度が減少すると思われる。

(2) Eu²⁺イオンの発光の再吸収

図3のEu²⁺のブロードな発光バンドの両サイドに小さなディップが見られる。ディップの波長は394nmと464nmである。これらの波長はEu³⁺の吸収バンドの波長と一致している。このようなディップはAl₂O₃ - SiO₂ 中のみで観測され、他の結晶中のEu²⁺の発光バンドでは観測されていない。これはゲルガラス中にあるEu³⁺がEu²⁺の発光を再吸収していると考えられる。このディップとEu³⁺の発光との関連を調べるため、340nm励起によるEu³⁺の発光の温度変化を調べた。図5にEu³⁺の発光強度の温度変化を示す。Eu³⁺の発光強度は温度上昇共に増加している。通常のEu³⁺発光は多重フォノンの放出により熱消光し、温度の上昇とともに発光強度は減少する。図6の発光の温度変化を、次のアレニウスの式で解析した。

$$I = I_0 + a \exp(-E/kT)$$

ここで、 I_0 は $T=0\text{ K}$ の時の発光強度、 a は定数、 E は活性化エネルギーである。図中の実線は E の値を 0.04eV (320cm^{-1})としたときの計算値である。

Eu³⁺の発光の理由として2つの原因が考えられる。一つはEu³⁺の直接励起がある。しかし、図3のEu³⁺の励起スペクトルからも分かるように、Eu³⁺の340nm付近の吸収係数は非常に小さく、直接励起によるEu³⁺の発光は大変弱いと考えられる。もう一つはエネルギー伝達である。一般にエネルギー伝達の機構として、励起子などの粒子が拡散し、発光体との衝突によりエネルギー伝達する機構と、共鳴によるエネルギー伝達機構がある。ゲルガラス中では励起子が存在してもそれは束縛励起子で、それはほとんど動かず拡散によるエネルギー伝達はない。共鳴によるエネルギー伝達では、Eu²⁺の発光バンドとEu³⁺の394nmなどの吸収バンドとはエネルギー的に重なっているためその可能性はある。しかし、その場合、図3のEu²⁺の発光バンドに観測されたディップを説明することが出来ない。Eu²⁺の発光がブロードであるのは、その励起状態が空間的に広がっているためで、Eu³⁺のように不均一局所場によるエネルギー準位に分布があるためではない。従ってEu²⁺の励起状態とEu³⁺との間で共鳴によるエネルギー伝達してもEu²⁺の吸収バンドにはディップが生じない。よって、Eu³⁺の発光はEu²⁺の発光の再吸収によると考えられる。図6に室温と77Kにおける励起スペクトル

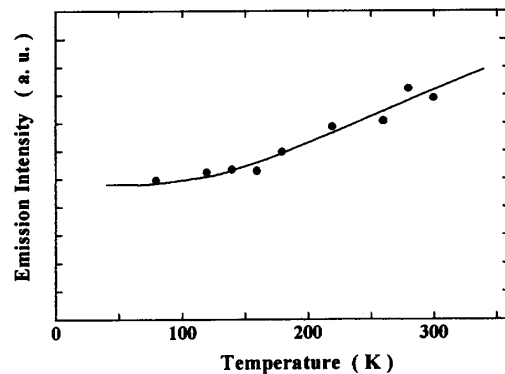


図6 Euドーピングゲルガラスの340nm励起により発光するEu³⁺の発光強度の温度依存性。

を示す。スペクトルの温度変化の特徴がよく現れているのは波線で示した 376nm の ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 遷移と 525nm の ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 遷移の吸収バンドである。窒素温度では、これらのバンドはピークのはっきりした比較的単純なスペクトルを示す。室温では、それらのバンドに加え約 300 cm^{-1} 低エネルギー側に新たなバンドが見られる。これは、基底状態の 7F_0 から 7F_1 準位に熱的に励起されたホット準位からの吸収が加わっていることによる。それを図7の中のエネルギー準位図で示した。このエネルギー差は 350 cm^{-1} で、 Eu^{3+} の

発光強度の温度変化から得られた値に近い値である。このようなホット準位からの吸収は 394 nm や 464 nm の吸収バンドでもある。各バンドの長波長側テールの吸収係数が温度の上昇と共に大きくなり、そのため光吸収量が温度上昇とともに増加し Eu^{3+} の発光強度が増加すると考えられる。

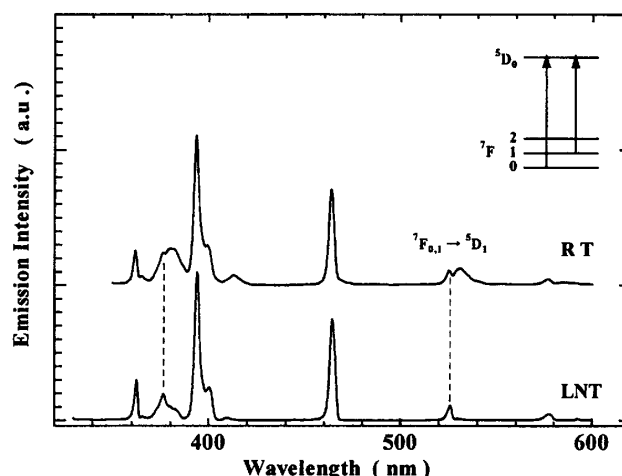


図7 ゲルガラス中の Eu^{3+} 発光の、室温と窒素温度における励起スペクトル。波線のある吸収バンドにホット準位からの吸収が見られる。

4. まとめ

Eu ドープ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ゲラガラスで Eu^{2+} の発光を確認した。 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系では、 Eu^{3+} の代わりに八面体構造をもつ AlO_6 が優先的に配位するため、 Eu^{3+} のクラスター化が解消される。このようなクラスター解消により、 Eu^{3+} の周りに配位された非架橋酸素から Eu^{3+} に電子が供給され、 Eu^{2+} が形成されたと思われる。また、 Eu をドープした試料では Eu^{2+} の発光のほかに、 Eu^{3+} の発光も観測された。これは、 Eu^{2+} 発光の再吸収により Eu^{3+} が発光したと考えられる。

参考文献

- 1) R.Jaaniso, H.Bill, Europhys.Lett.16(1991)569.
- 2) K.Swiaatek, K.Karpinska, J..Lumin. 60&61(1994)923.
- 3) K.Takahashi, k.Kohda and S.Shionoya, J. Lumin. 31&32(1984)266.
- 4) M.Nogami, T.Yamazaki and Y.Abe, J.Lumin. 78(1998)63.
- 5) N.Kamta, K.Yamada and K.Tosaka, J. Non-Cryst.Solids 293(2001)595.
- 6) S.Tanaka, H.Kobayashi, J.Lumin. 87-89(2000)1250.
- 7) M.Lochhead and K.Bray, Chem. Mater.7(1995)572.
- 8) 平成 13 年修士論文.

(平成 15 年 12 月 1 日受理)