

Eu³⁺イオンをドープしたAl₂O₃-SiO₂ゲルガラスの作製と発光特性

西 林 洋 平**・内 田 健 治*

Optical properties of Eu-doped Al₂O₃-SiO₂ gel glasses

Kenji Uchida and Youhei Nishibayashi

The Al₂O₃-SiO₂ gel glasses were prepared by the sol-gel process. The gels synthesized by the hydrolysis of Si(OC₂H₅)₄, Al(NO₃)₃·6H₂O, Eu(NO₃)₃·6H₂O were heated in air from 200 to 900 °C. The excitation energy dependences of fluorescence spectrum and the phonon sidebands were investigated for Al₂O₃-SiO₂ gel glasses. The Phonon sideband peaks associated with the ⁷F₀ → ⁵D₂ transition of Eu³⁺ ion were observed at 545 and 650 cm⁻¹, which were assigned to the Al-O bonds with the AlO₆ octahedral and the AlO₄ tetrahedral, respectively.

1. はじめに

希土類イオンは通常3価の状態にあり、可視領域に原子固有の蛍光を高効率に放つ。この発光は4f軌道内電子遷移によるもので、最外殻にある5s²5p⁶電子の遮蔽効果により鋭い発光スペクトルを示す。そのため、カラーテレビの蛍光体、レーザー材料や光源などの材料として利用されている。また、最近では、希土類イオンをドープしたガラスや半導体が光機能材料として着目され、発光・波長変換材料や光増幅等の材料として研究開発されている¹⁻³⁾。

ガラスの作製法の一つのとしてゾル-ゲル法があり、それは高純度な材料の合成が可能で、また、母体材料の組成を比較的制御しやすく、光機能材料の合成法として期待されている。しかし、この方法で作製した希土類イオンを含むゲルガラスには、希土類イオンのクラスター化による発光効率の低下の問題がある。これはAl³⁺などの陽イオンを共添加することにより解消されが、希土類イオンの光学的性質と局所構造の関係について十分に理解されていない。そこで、赤色発光体として良く知られている希土類のEu³⁺イオンをドープしたゲルガラスを作製し、Eu³⁺の光学的性質と局所構造との関係について調べた。

* 電気電子工学科 ** 元電気工学専攻大学院生 (現 核燃料サイクル開発機構)

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。ゲルガラスの前駆体溶液は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2O と HNO_3 の混合液に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – 99.9999%, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解して作成した。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 のモル比は 1 : 2 : 4 : 0.005 で、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ のドーピング量はモル比で $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2=0.02$ であった。作成した前駆体溶液を容器に入れ、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。作製された試料は透明で、厚さ1mm × 直径8mm 程度の大きさで、この湿潤ゲルガラスの密度は約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 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 $3^\circ\text{C}/\text{h}$ で $200 \sim 900^\circ\text{C}$ までの間の温度に上げて、空気中で約2時間の熱処理をおこなった。900 $^\circ\text{C}$ で熱処理した試料の密度は約 $2\text{g}/\text{cm}^3$ でシリカガラスの密度近い。

発光スペクトルの測定は、励起光源として500W 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。試料はガスフロー型のクライオスタットにセットし、試料の温度を77K ~ 300 K の範囲で変化させ測定した。

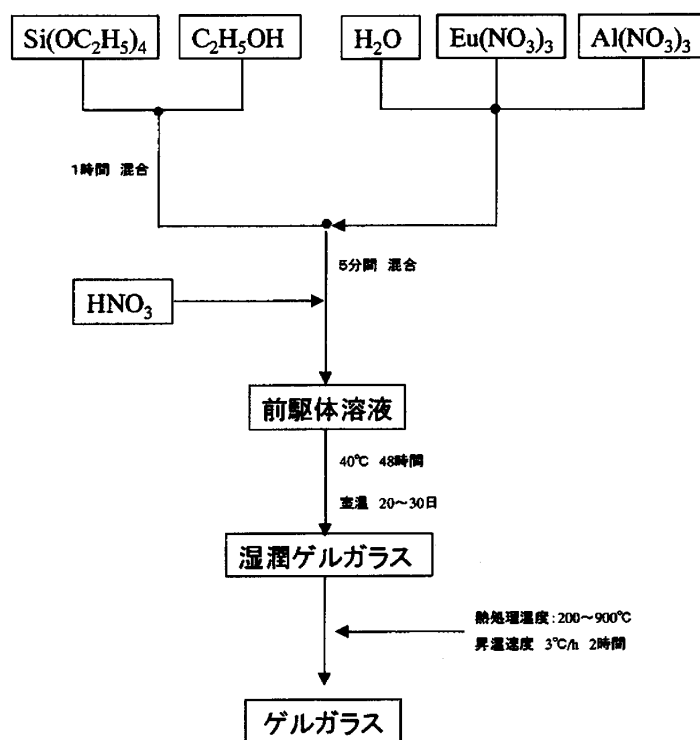


図1 ゲルガラスの作製工程

3. 実験結果と考察

3.1 発光スペクトルと励起波長依存性

図2は、 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$ ゲルガラスの熱処理温度の異なる試料の、室温における Eu^{3+} イオンの発光スペクトルである。試料の Eu^{3+} 濃度はモル比 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{3+}=5$ で、励起波長は3950 Å ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 遷移)である。観測された発光バンドはすべて $^5\text{D}_0$ 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おり、 $^5\text{D}_1$ 状態から発光は観測されなかった。また、 Al^{3+} を含まない SiO_2 ゲルガラス中の Eu^{3+} の $^6\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 遷移発光は、 Al^{3+} を含む場合に比べ約5 Å長波長側にシフトしている。それ以外の発光バンドの波長は、2種類の試料で同じであった。

ゾルーゲル反応により作製した直後の wet ゲルや 200°C で熱処理した試料は多孔質になって

おり、その細孔に水や未反応の OH 基が残っている⁴⁾。熱処理温度を上昇させると、重縮合反応や水の気化が更に進み、試料は高密度化する。約 800 °C 以上の熱処理により細孔のないガラスになると言われている⁵⁾。この熱処理による構造変化は図 2 の発光スペクトルにも反映している。

図 2 の wet ゲルや 200 °C の熱処理した試料のスペクトルは弱く、構造がない。これらは溶液中の Eu³⁺イオンの発光スペクトルと似ており⁶⁾、Eu³⁺の周りに OH 基や O-R 基が残っており、それらが対称性良く配位しているためと考えられる。また、OH 基は大きな振動エネルギーをもっており、そのフォノンによる無輻射遷移のため発光は弱い。

熱処理温度を上げていくと、発光強度は増し、⁵D₀ → ⁷F₁ 遷移(5920 Å 発光)や ⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移(6165 Å 発光)

のバンド幅が広がり、分裂した構造が見えてくる。これは、H₂O の気化が進み、また未反応の OH 基が重縮合し、Eu³⁺イオンを SiO₂ のネットワークがより強く取り囲んだためと考えられる。ゲルガラス中では、Eu³⁺イオンとその周りの酸素との距離やその配位は、サイトによって異なり不均一である。熱処理が進むにつれてその不均一性が増し、結晶場の対称性が悪くなる。それにつれて ⁵D₀ → ⁷F₁ 遷移は 3 つにシュタルク分裂し、その分裂幅も大きくなっていく。また、5800 Å の ⁵D₀ → ⁷F₀ 遷移には、全軌道角運動量 *J* による縮退の影響がないためガウス状の単純なスペクトルを成しているが、熱処理温度の上昇に対してバンド幅は約 50cm⁻¹ から約 150cm⁻¹ と増加している。このバンド幅の温度変化も各サイトの不均一性の増大に起因している。

図 3 に Al³⁺を含まない SiO₂ ゲルガラス中の Eu³⁺イオンの発光スペクトルの励起波長依存性、図 4 に 5Al₂O₃・95SiO₂ ゲルガラス中の Eu³⁺イオンの発光スペクトルの励起波長依存性を示す。それらの試料は 900 °C で熱処理したもので測定温度は 77K である。励起波長は、⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移の吸収バンドに対応した 4450 Å ~ 4670 Å の範囲で変えており、励起光のバンド幅は約 20 Å であった。図 3 から分かるように Al³⁺を含まない試料では、発光スペクトルは励起波長に依存せずスペクトルの形はほとんど同じである。

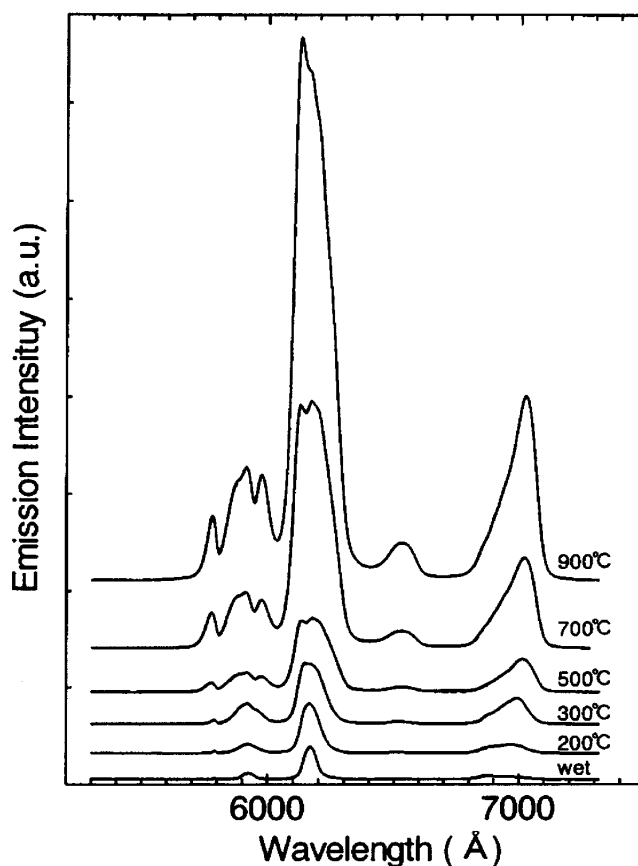


図 2 熱処理温度の異なる 5Al₂O₃・95SiO₂ ゲルガラスの室温における発光スペクトル

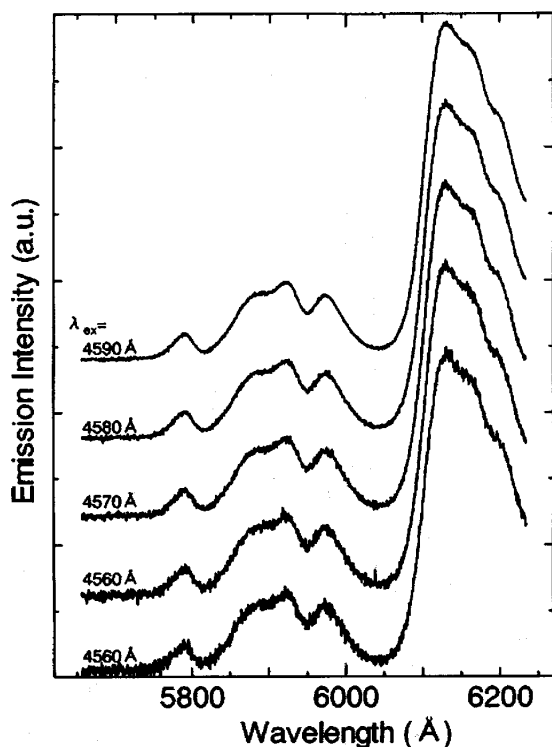


図3 SiO₂ ゲルガラス中の Eu³⁺ イオンの
発光スペクトルの励起波長依存性

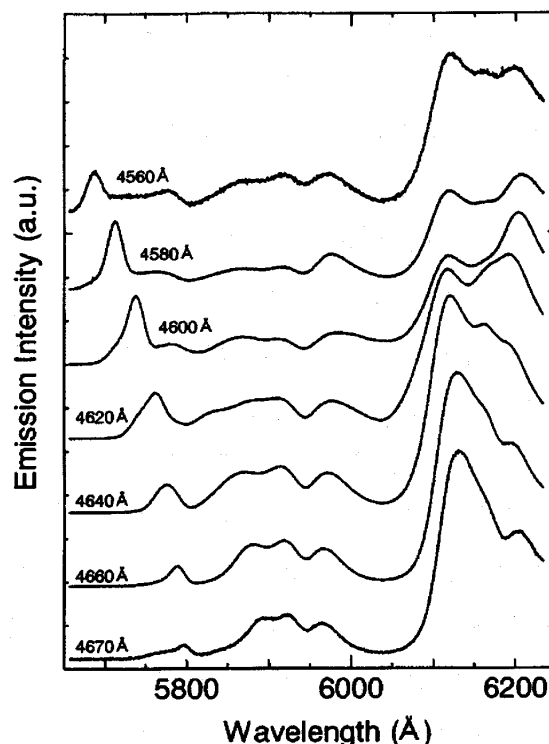


図4 5Al₂O₃·95SiO₂ ゲルガラス中の
Eu³⁺ イオンの発光スペクトルの励起波長
依存性

希土類イオンを添加した結晶中において、そのイオン間距離が近い場合、励起エネルギーの共鳴によるエネルギー伝達が起こる。その励起エネルギーが結晶中を 100Å 近く動き回った後、発光することが知られている⁷⁾。ゲルガラス中でもこのように励起エネルギーの移動がおこいと考えられる。そのため、直接励起された Eu³⁺ イオンからは発光せず、拡散した後エネルギーの低い局所構造をもつ Eu³⁺ イオンで発光する。そのため、それらはよく似た発光スペクトルとなっており、励起波長によりスペクトルが変化しないと考えられる。

一方、図4の Al³⁺ を添加した Eu³⁺ の発光スペクトルは励起波長により大きく変化し、いわゆる、fluorescence line narrowing が観測された。励起波長が短波長になるにつれて、5780 Å の ⁵D₀ → ⁷F₀ 遷移の発光バンドが短波長側にシフトし、また、5900 Å 付近の ⁵D₀ → ⁷F₁ 遷移の発光バンドのシュタルク分裂幅が広がっている。このように励起波長により発光スペクトルが異なるのは、Eu³⁺ イオンのあるそれぞれのサイトで結晶場の強さや対称性が異なっており、励起エネルギーが光吸収した Eu³⁺ イオンから移動せず、そのサイトで発光しているためと考えられる。このように発光スペクトルが励起波長依存性を示すのは、Al³⁺ イオン添加により Eu³⁺ イオンのクラスターが解消されたことを示している。

3.2 励起スペクトルとフォノンサイドバンド (Phonon Sideband : PSB)

図5に 5Al₂O₃・95SiO₂ ゲルガラス中の Eu³⁺イオンの ⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移(6150 Å)の発光強度の励起波長依存性—励起スペクトル—を示す。試料は 900 °Cで熱処理したもので Eu³⁺の濃度が Al³⁺ / Eu³⁺=5 である。測定温度は 77K である。一般に、励起スペクトルは吸収スペクトルに対応する。3950 Åと 4640 Åにある強い吸収は、それぞれ ⁷F₀ → ⁵L₆ 遷移, ⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移に対応しており、図中の 60 倍のスペクトルは ⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移の短波長側を拡大している。図6に、⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移の裾の部分拡大したスペクトルの Al³⁺イオン濃度依存性を示す。Al³⁺イオンを含まない SiO₂ゲルガラス中では、4450Å 付近のみに構造があり、Al³⁺イオンの添加量に応じて、⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移の長波長側に新たなバンドが現れ、強くなっている。4450 Åのバンドは Eu³⁺イオンと Si-O- の伸縮振動モードとのカップリングに起因し、その振動エネルギーは 920cm⁻¹ である⁸⁾。Al³⁺濃度が増加すると、さらに、650cm⁻¹と 545cm⁻¹の振動モードが現れてくる。

Al³⁺イオンは通常、ガラス中で 4 配位の四面体構造(AlO₄ 群)か、6 配位の八面体構造(AlO₆)をとることが知られている。Tarte は、アルミノ珪酸塩ガラスの赤外吸収から Al-O- の振動モードとして、4 配位の AlO₄ に対して 900 ~ 700cm⁻¹ のバンドがあり、6 配位の AlO₆ に対して 680 ~ 500cm⁻¹ のバンドがあると報告している⁹⁾。従って、観測された 545cm⁻¹ のバンドは、八面体をなす AlO₆ の Al-O の伸縮振動、650cm⁻¹ のバンドは四面体をなす AlO₄ の Al-O の伸縮

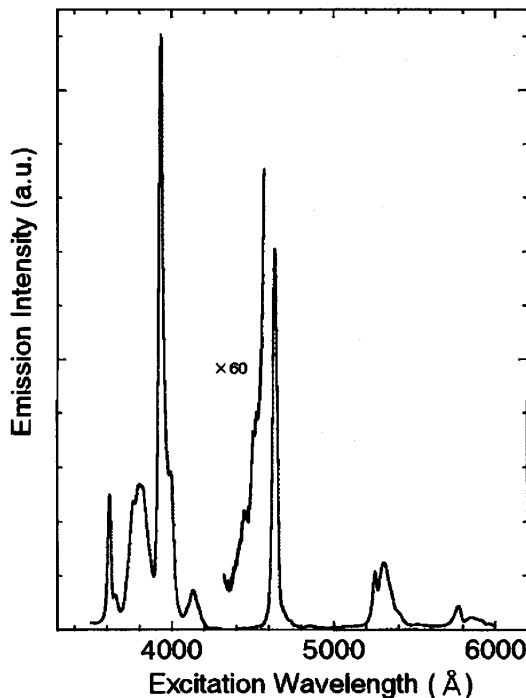


図5 5Al₂O₃・95SiO₂ ゲルガラス中の Eu³⁺ イオンの 6150 Åの発光の励起波長依存性

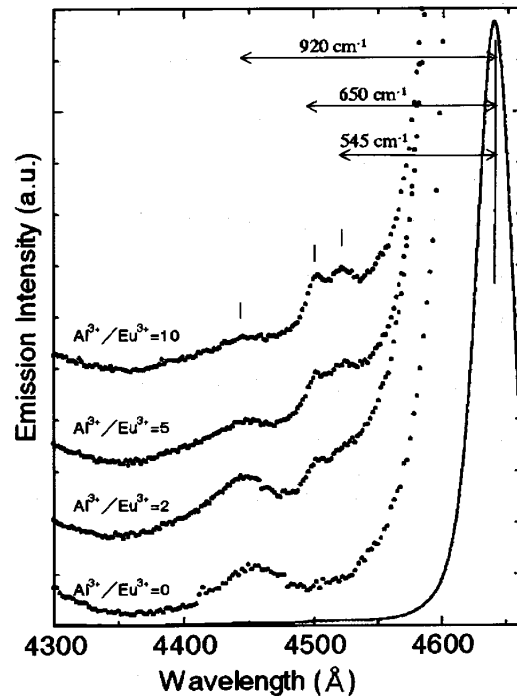


図6 ⁷F₀ → ⁵D₂ 遷移 Phonon Sideband

振動に対応しており、ゲルガラス中で Al^{3+} イオンは 4 配位の四面体構造(AlO_4)と 6 配位の八面体構造(AlO_6)の 2 種類の構造を取っている。このように、 Al^{3+} は $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ゲルガラス中において、 AlO_n の多面体構造を取ることから、その電荷を補償するイオンとして Eu^{3+} イオンが働き、 Eu^{3+} のクラスター形成を妨げていると考えられる。

4. まとめ

ゾルーゲル法により Eu^{3+} を添加した SiO_2 ゲルガラスと $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ゲルガラスを作製した。 Eu^{3+} イオンの吸収ピークである 394nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 遷移)で励起した場合、2 種類のゲルガラス中の Eu^{3+} の発光スペクトルには違いが見られなかったが、 464nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 遷移)の短波長の裾の波長で励起した場合、励起波長により発光スペクトルに違いが現れ、fluorescence line narrowing が観測された。この観測から、 Eu^{3+} イオンと Al^{3+} イオンを共添加することにより Eu^{3+} イオンのクラスターを解消できることが確認された。

また、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 遷移の励起スペクトルの観測から、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 遷移の短波長側に phonon side band を観測した。その解析から、 Al^{3+} イオンの共添加が Eu^{3+} イオンのクラスター化を阻止するのは、 Al^{3+} がゲルガラス中で AlO_n の多面体構造を取るためであると考えられる。

参考文献

- 1) I. M. Thomas, S. A. Payne and G. D. Wilke, J. Non-Cryst. Solids 151(1992)183.
- 2) T. Catunda, L. Nunes and A. Florez, Phys. Rev. B 53(1996)6065.
- 3) T. Izumitani and Payne, J. Lumin. 54(1993)337.
- 4) R. Camprostrini, G. Carturan and M. Montagna, J. Mater. Res., 7(1992)745.
- 5) M. Nogami, J. Non-Cryst. Solids 175(1994)320.
- 6) 平成 12 年度卒業論文
- 7) W. G. Gandrud and H. W. Moos, J. Chem. Phys 49(1968)2170
- 8) S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, J. Non-cryst. Solids, 122(1990)59
- 9) P. Tarte, Spectrochim. Acta., 23A(1967)2127

(平成 14 年 12 月 6 日受理)