

ガラス中の希土類イオンの周囲の構造と発光スペクトル

東京大学生産技術研究所

井上 博之, 大野 功太郎, 増野 敦信

Rare earth ions in the glass structure and their emission spectra

Hiroyuki Inoue, Kotaro Ohno, Atsunobu Masuno

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

1 はじめに

ガラス中の原子配列を把握することは、そのガラス形成やガラスの示す物性の根源を明快に理解するために、極めて有用なことと思われる。しかしながら、ガラス中の原子配列に周期性がないために、その全体像の理解を極めて困難なものとしている。これに対して、種々の構造解析手法で得られる情報を用いて、計算機の上でモデルとして統合することは、この問題に対するひとつの対応策と考えられる。また、このモデルを用いて計算機実験を行うことにより、ガラスへの理解が深まることが期待できる。この点で分子動力学法を用いたガラスの構造モデルには、現状においても大きな可能性があると考えている。ここでは、ガラス中の希土類イオンの周囲の構造とその発光を考えてみよ

う。ガラス中の希土類イオンの発光について、ガラスレーザーを始めとして、光増幅、Up-conversion, ファイバーレーザー, 白色LED, Quantum-Cutting などとして、周辺技術の発展と共に、研究開発が進められてきている。用いることのできる励起光の波長範囲が広がり、エネルギー移動を含め様々な遷移過程を巧みに制御することが必要とされてきている。このためにも、希土類イオンの複雑なエネルギー準位や空間的な分布を考慮したモデルができれば、上記の研究にも大いに活用できるであろう。

ガラス中の希土類イオンの周囲の構造解析は、EXAFSによる周囲の第一配位の陰イオンとの結合距離や配位数の解析¹⁾が主であり、近年、パルス-EPRのElectron Spin Echo Envelope Modulationを用いて、Ce³⁺イオンの周囲に存在するPやAlなどの第二近接の解析が報告されている²⁾。残念ながら、希土類イオンの周囲の構造からの光物性を考えるような研究は未だ十分に進んでいない。ここでは、近年の筆者らのケイ酸塩系ガラス中の希土類イオンの

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1
東京大学生産技術研究所 物質環境系部門
TEL 03-5452-6315
FAX 03-545-6316
E-mail: inoue@iis.u-tokyo.ac.jp

周囲の構造と発光スペクトルを紹介する。

2 発光スペクトルからの希土類イオンの周囲の構造解析

結晶の場合と異なり、ガラス中の希土類イオンの環境は、個々のイオンで異なっていると考えられる。その環境は、結晶場（周囲のイオンの作る静電場）として、吸収や発光のスペクトルの上に現れてくる。試料の温度を下げ、線幅の狭い励起光に用いることにより、この励起光により選択されたイオンからの発光スペクトルを観測し、その周囲の構造を解析する。さらに、励起光の波長を変えることによって、異なるイオンからの発光を観測し、解析する。この方法は、Fluorescence Line Narrowing (FLN) 法とよばれ、1976年にBrecherらによってケイ酸塩ガラス中のEu³⁺イオンの配位構造解析が報告されている³⁾。彼らの報告したEu³⁺イオンの配位多面体の形状を図1に示した。図1(a)の8配位のアンチプリズム型を基本とし、さらに、1つの酸素が図中のz軸に沿って接近し、最終的には、図1(b)の様に歪んだ9配位となる。この後、Brecherらは、BeF₂系のフッ化物ガラス中のEu³⁺イオンのFLNスペクトルの解析を行い、配位多面体を報告している。これ以降、発光スペクトルから、具体的なEu³⁺イオンの配位多面体の解析を報告した例はない。Eu³⁺イオンのFLNスペクトルでは、Brecherらのスペクトルに類似し

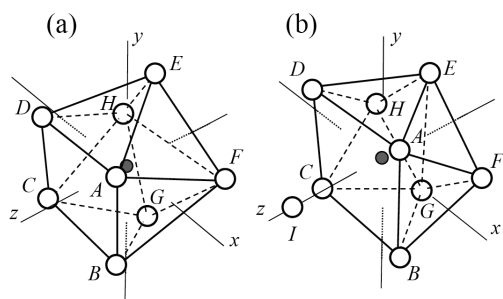


図1 Brecherら¹⁾によるケイ酸ガラス中のEu³⁺イオンの配位構造。中心の●がEuを、A~Iの○が酸素を示している。(a) 8配位, (b) 9配位。

た報告が多く見出せるが、明らかに異なる形状のスペクトルも報告されている⁴⁾。希土類イオンの周囲の構造が、多くのガラス系でほとんど変わらないとは考え難く、FLN法をさらに発展させて広く適用することが期待される。Brecherらの解析では、⁷F₁と⁷F₂準位の分裂を対象とし、そのエネルギー準位の位置から第一配位の形状の解析を行っている。現在では、第一配位よりも広い範囲を対象とした計算が可能であり、分子動力学法を用いれば、様々に出現する周囲の構造の割合も含めて、解析の対象にできるであろう。

3 希土類イオンのエネルギー準位の算出

希土類イオンでは、4f軌道が閉殻でないために、4f-4f遷移が観測される。この4f-4f遷移は、4f電子のエネルギー準位と準位間の遷移速度によって記述される。その理論は、既に書籍にまとめられている⁵⁾。経験的な計算手法の概略を示すと、4f電子のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) s_i \cdot l_i - \sum_{i=1}^N \int \frac{e_i \rho(R)}{|R-r_i|} d\tau$$

第1項は、電子の運動エネルギーの項であり、第2項は、核との相互作用であり、第3項は、電子間の反発の項で、第4項は、スピン-軌道の相互作用を示している。ここまでで、孤立イオンの状態を示しており、電子間の反発等におけるいくつかの積分を定数とすることによって、解くことができる。溶液中や塩化物中の実測吸収スペクトルから、これらの定数の値が見積もられている⁶⁾。さらに、第5項が、周囲の構造の影響を示す結晶場を表している。ここで、 r_i は4f電子の位置を表し、 $\rho(R)$ は周囲の電荷分布を表している。この結晶場は、球面調和関数を用いて、周囲の電荷分布の効果を表したものであり、2次、4次、6次の結晶場が、エネルギー準位の分裂に対して有効である。構

造モデルのイオンの座標と個々のイオンの位置に電荷が集中しているとする点電荷近似を用いることにより、上記の次数の結晶場パラメータを見積もることができる。さらに、固体中の4f軌道の広がりを補正するためのパラメータ τ をMorrisonらが提案している⁷⁾。その準位間の遷移速度は、Judd-Ofeltによる摂動論⁸⁾を用いれば、1次、3次、5次、7次の結晶場から見積もることができる。

4 構造モデル中の希土類イオンのエネルギー準位

ここでは、 $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{SiO}_2$ ガラス中の Eu^{3+} イオンのエネルギー準位を考えてみよう。実際にガラスを作製して、このガラス中の Eu^{3+} イオンのFLNスペクトルを測定すると、Brecherらの報告したスペクトルと類似したスペクトルが得られた。これに対して、分子動力学法を用いて、このガラスの構造モデルを作成し、そのモデルから発光スペクトルを計算した。

まず、 $\text{Eu}_{10}\text{Na}_{590}\text{Si}_{700}\text{O}_{1710}$ の合計3010個の粒子の初期座標を乱数によって与えた。このときに、立方体の基本セルの大きさは実測のガラスの密度から、一辺の長さが 34.47\AA とした。分子動力学法を用いて、 4000 K から、 293 K まで冷却し、アニールし、構造モデルを得た。さらに、初期座標を変えて、冷却することにより、50個のモデルを作成した。この分子動力学法では、Si, Eu, Naの電荷をそれぞれ $+2.4$, $+2.1$, $+0.8$ とし、基本セルの電荷が中性となるように、Oの電荷を -1.27 とし、原子間ポテンシャルは、2体ポテンシャルを用いている。

図2にモデル中のSi-O対, Na-O対, Eu-O対の分布と積算配位数を示した。Si-O対は、 $1.58\text{--}1.59\text{\AA}$ にピークがあり、Si-Oの距離が 2.5\AA まででその配位数は、 4.02 となる。Na-O対は、幅が広く、 2.5\AA にピークがあり、Na-Oの距離が 3.3\AA まででその配位数は、 6.5 となり、Eu-O対は、 2.37\AA にピーク

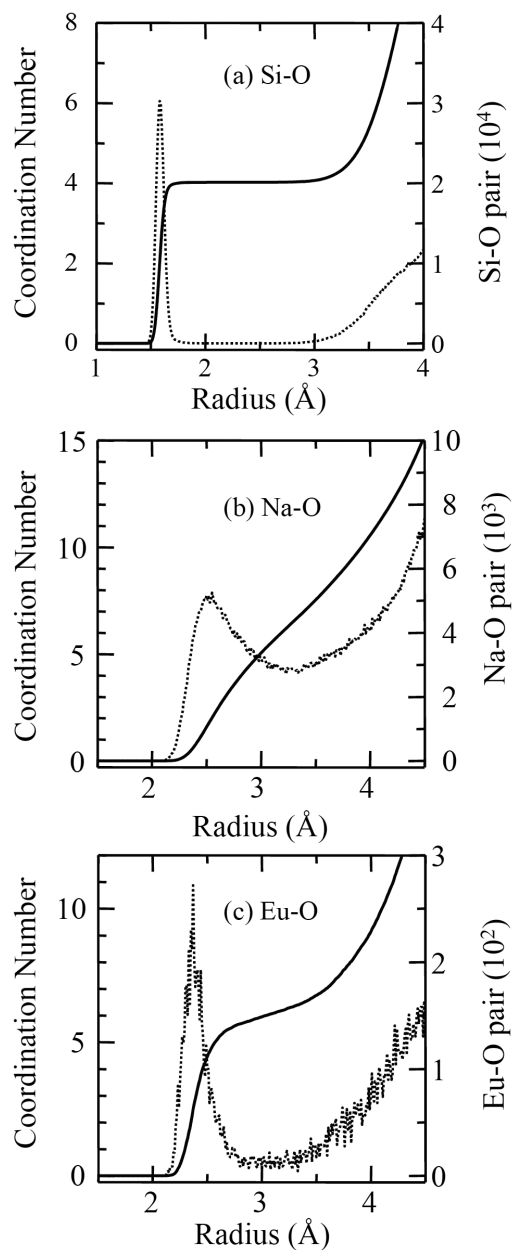


図2 Eu_2O_3 を添加した $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの構造モデル中の(a) Si-O対, (b) Na-O対, (c) Eu-O対の分布 (点線) と積算配位数 (実線)。

があり、Eu-Oの距離が 3.2\AA までで、配位数は 6.19 であった。図3に Eu^{3+} の配位数分布を示した。全体の61%の Eu^{3+} イオンが6配位であり、24%が7配位、11%が5配位であっ

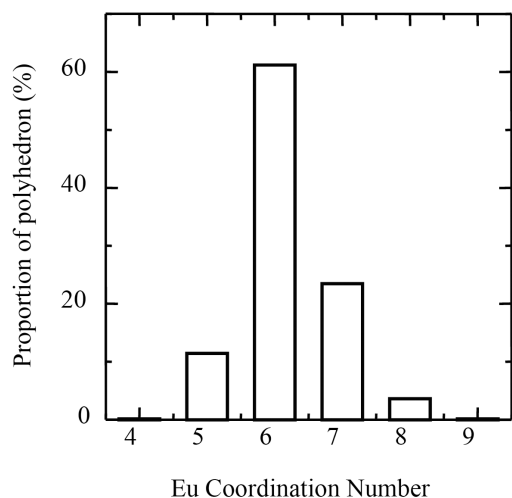


図3 Eu_2O_3 を添加した $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの構造モデルの中のEuの配位数の分布。

た。また、Si-Oをネットワークとして Eu^{3+} イオンの第一配位の酸素を分類すると、平均で0.5個の架橋酸素、5.6個の非架橋酸素、0.1個のSiと結合していない酸素となった。さらに Eu_2O_3 1 mol%の濃度でも、Eu-O-Euのように隣接する Eu^{3+} イオンが1個当たりにも0.1個存在した。このモデルから個々の Eu^{3+} イオンの結晶場を求めて、エネルギー準位と遷移速度を求め、半値幅 25 cm^{-1} のガウス曲線を用いてスペクトル化し、全体を平均して、77 Kで波長579 nmの色素レーザーを用いて励起した実測の発光スペクトルと共に図4に示した。図中 17000 cm^{-1} 近傍の3つのピークは、 $^5\text{D}_0$ 準位から $^7\text{F}_1$ の3つのStark成分への輻射遷移を示し、 $16500\sim 16000\text{ cm}^{-1}$ は $^7\text{F}_2$ 準位、 15300 cm^{-1} は $^7\text{F}_3$ 準位、 $14800\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ は $^7\text{F}_4$ 準位への輻射遷移を表している。計算により求められたスペクトルは全体的に 100 cm^{-1} 程度ずれているが、それぞれの準位への強度や準位の分裂の大きさやスペクトルの形状がある程度再現できていることがわかる。Brecherらは、アンチプリズム型の8配位の Eu^{3+} イオンは類似のスペクトルを示すと報告している。本研究は、主に6配位の Eu^{3+} イオンでも第一配位よりも広い範囲の

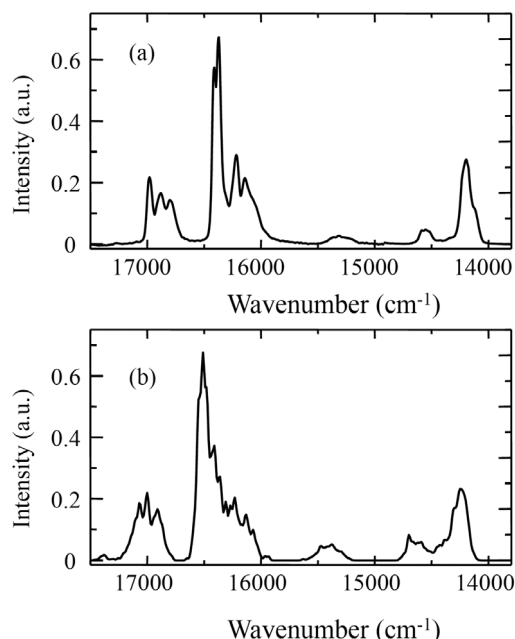


図4 Eu_2O_3 を添加した $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの(a)77 K、579 nm励起による実測の発光スペクトルと(b)構造モデルの中のEuイオンから計算で求めた発光スペクトル。

構造から求められる結晶場を用いることにより、類似のスペクトルが得られることを示している。今後、他の酸化ガラスに対しても適用し、可能であれば、EXAFSなどの構造解析の結果とも比較したいと考えている。

5 今後の展望

構造解析の情報がある程度再現できるモデルを計算機によって作り、そのモデルから異なる構造情報や物性を予測し、検証することによって、構造解析から構造モデル、構造モデルから物性予測の一連のレベルが向上するものと期待している。ここで示した計算方法は、他の希土類イオンへも、他のガラス系にも転用可能であり、同程度の再現性があることを期待したい。さらに、f-f遷移以外にも、f-d遷移やd-d遷移も同等に取り扱えると考えられる。さらに、希土類イオンに留まることなく、多くの事象に対して、様々なレベルでの適応を試みるこ

で、今後益々発展することを期待する。

参考文献

- 1) たとえば, M. A. Marcus, A. Polman, J. Non-Cryst. Solids, 136 (1991) 260.
- 2) A. Saitoh, S. Matsuishi, M. Oto, T. Miura, M. Hirano, H. Hosono, Phys. Rev., B 72 (2005) 212101.
- 3) C. Brecher, L. A. Riseberg, Phys. Rev., B 13 (1976) 81.
- 4) V. Lavin, U. R. Rodriguez-Mendoza, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, J. Non-Cryst. Solids, 319 (2003) 200.
- 5) たとえば, R. C. Powell, Physics of Solid-State Laser Materials, Springer-Verlag, 1998.
- 6) W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajanak, J. Chem. Phys., 49 (1968) 4450.
- 7) C. A. Morrison, R. P. Leavitt, J. Chem. Phys, 71 (1979) 2366.
- 8) G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37 (1962) 511. B. R. Judd, Phys. Rev., 127 (1962) 750.