

希土類イオン含有ガラスの蛍光

(株)住田光学ガラス

沢登 成人

Fluorescence of glass containing rare earth ions

NARUHITO SAWANOBORI

Sumita Optical Glass, Inc

可視蛍光活性物質である希土類イオンを含有するガラスは、広い範囲の紫外線励起により蛍光を示す。赤緑青の蛍光を示すガラスとして、赤色(R)はEu³⁺(3価ユウロピウム)、緑色(G)はTb³⁺(3価テルビウム)、青色(B)はEu²⁺(2価ユウロピウム)をそれぞれ含有するガラスが知られている。希土類イオンの種類とイオン価数の違いによって励起・蛍光特性が異なっている。図1はそれぞれの蛍光に関する希土類イオンのエネルギー準位図である。典型的な3価希土類イオンの蛍光は、図1(a)のTb³⁺に見られるように、f電子の持つエネルギー準位間の電子遷移によって引き起こされる。高エネルギーの光(例えば波長365nmの水銀ランプからの紫外線など)の吸収によって、⁵D₄あるいは⁵D₃準位(①)よりも上位のレベルに励起された電子は、

⁵D₄あるいは⁵D₃レベルに緩和し、その後、⁷F₅準位に遷移(②)することによって、その遷移エネルギーと同等な波長の光(⁵D₄からは540nm)を放出する。また、Eu³⁺も同様に図1(b)のようなエネルギー遷移(例えば⁵D₀→⁷F₂)を示す。このような3価希土類イオンのf-f遷移と呼ばれる電子遷移による発光スペクトルは、図2に示すような半値幅の小さい、鋭いピークを示すことがひとつの特徴である。

Eu³⁺は還元雰囲気などの作製条件下ではEu²⁺となりやすい性質を持っている。2価イオンのEu²⁺は、3価希土類元素に特有のf-f電子遷移による発光とはならない。Eu²⁺はEu³⁺よりも電子が一つ少ないため、その電子配置は、Gd³⁺と同じ配置(4f⁷)となる。ところが、d電子の混在した4f⁶5d¹準位のほうが4f⁷の最低励起準位よりも低エネルギーのため、図1(c)に示すようなエネルギー準位となり、このエネルギー準位に基づく励起・蛍光が観察される。その結果、Eu²⁺では励起準位から基底準位への遷移によって青色の蛍光が得られる。また、励起準位

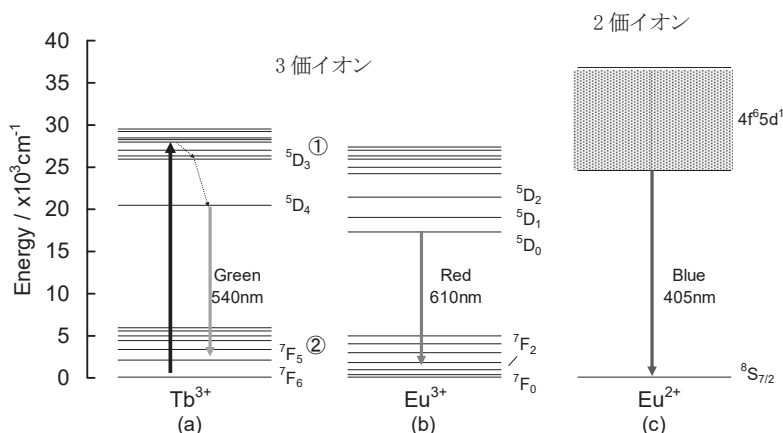


図1 Tb³⁺, Eu³⁺, Eu²⁺のエネルギー準位図

である 4f⁶5d¹ 準位は、Eu²⁺ イオンの周囲にある配位子の影響を受けやすく、そのため比較的幅の広い準位となる。このような Eu²⁺ の d 電子軌道の混在した f-d 遷移による蛍光は、図2に示すように発光ピーク幅の広い蛍光スペクトルとなる。また、蛍光・励起スペクトルとともに重要な蛍光特性に、蛍光寿命と呼ばれる蛍光の減衰時間が挙げられる。Tb³⁺ の蛍光の減衰時間は励起を止めた時点から 10³ 秒のオーダーで蛍光強度が減衰する。Eu³⁺ もほぼ同様の時間で蛍光強度が減衰するが、Eu²⁺ の減衰時間は、10⁶ 秒と桁違いに短い。この現象も 3 価希土類イオンと 2 価希土類イオンの電子遷移の違いが、発光メカニズムに反映しているものである。¹⁾

ところで、光学素子材料である光学ガラスには希土類酸化物を多く含有するガラス組成系が存在する。B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln: 希土類元素) を基本的な成分とした一連の光学ガラス群である。蛍

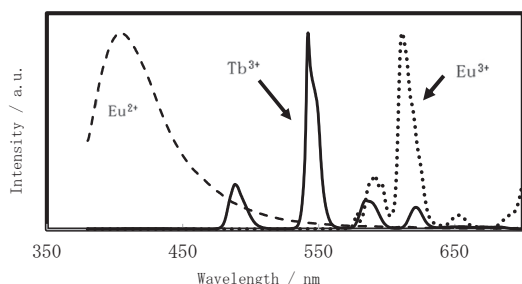


図2 希土類含有蛍光ガラスの蛍光スペクトル

光特性の良い希土類元素を光学ガラスの成分となっている希土類酸化物の一部と置換しても十分安定なガラスを得ることができる。蛍光ガラスとして上市されている 3 種類の蛍光ガラスの基本ガラス成分を表1に、また、含有する蛍光活性希土類イオンの単位体積当たりのイオン数を表2に示す。Eu³⁺, Tb³⁺ を含有する蛍光ガラスは酸化物ガラスを母体ガラスとしている。2 価希土類イオンの Eu²⁺ を含有するガラスは出発原料は 3 価の Eu₂O₃ であるが、還元雰囲気下での熔融することで 2 価イオンの生成を促進している。さらに母体ガラス成分が発光効率へ与える影響を考慮し、母体ガラスはフッ化物を主

表1 各蛍光ガラスの基本成分

G蛍光ガラス成分	R蛍光ガラス成分	B蛍光ガラス成分
SiO ₂	SiO ₂	Al(PO ₃) ₃
B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	AlF ₃
La ₂ O ₃	BaO	MgF ₂
ZnO	ZnO	CaF ₂
CaO	Eu ₂ O ₃	SrF ₂
Tb ₂ O ₃	ZrO ₂	Eu ₂ O ₃
	Na ₂ O	Gd ₂ O ₃
		BaCl ₂

表2 各蛍光ガラスに含まれる希土類イオン数

蛍光ガラス	蛍光イオン	含有希土類イオン数
G蛍光	Tb ³⁺ /cm ³	1.9E+21
R蛍光	Eu ³⁺ /cm ³	1.3E+21
B蛍光	Eu ²⁺ /cm ³	1.9E+19

成分とするフツリン酸塩ガラスとなっている。それぞれのガラスの希土類イオンの単位体積当たりのイオン数は3価イオンの緑蛍光ガラス、赤蛍光ガラスはおよそ 10^{21} 個、青蛍光ガラスは 10^{19} 個のオーダーである。

また、希土類イオンの蛍光を利用したガラスの応用例では紫外線光源の照度管理を目的としたセンサシステムの基幹部品として使われていることが挙げられる。一定条件下で希土類イオン含有蛍光ガラスに紫外線を照射し、その強度を変えながら、蛍光強度を照度計で測定すると、図3に示すように蛍光強度 (lx) と励起光強度 (mW) は直線的な関係を持つことがわかる。このようなことから、UV光を希土類イオンで可

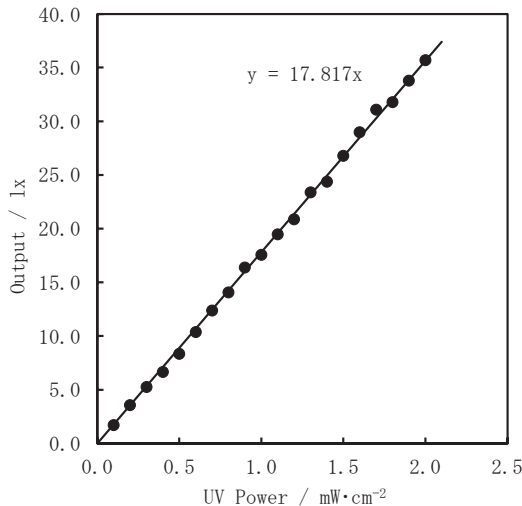


図3 UV励起強度と蛍光強度の直線性

視光に変換し、その可視光を光ファイバを介してフォトダイオードで計測すればUV光強度に換算することができる。この蛍光ガラスを使用した高感度なファイバ型UVセンサは多くの産業分野で活用されている。

希土類イオン含有ガラスの蛍光特性を利用したさまざまな研究開発が現在も活発になされている。そのひとつとして考えられるのは、希土類イオンの発光特性での特徴的なアップコンバージョン蛍光を用いることである。アップコンバージョン蛍光はホストとなる材料のフォノンエネルギーが小さくなればなるほど起こりやすくなる。これまでに実用化されている可視レーザー発振用フッ化物ガラスファイバはフォノンエネルギーが小さく、アップコンバージョン蛍光を示す希土類イオンを添加するホストとしては適している。例えば可視光励起で紫外光を発するアップコンバージョン蛍光が効率よく実現できれば、SHGのような光学結晶を使わないUVファイバレーザーが実現できると考えられる。このようにフッ化物ガラスファイバをベースに新たな希土類含有ガラスの可能性を追求することも今後の展開の一つの道であると思われる。希土類イオン含有ガラスのさらなる進化を期待したい。

- 1) Fluorescent Glass Containing Rare Earth Elements. N. Sawanobori, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 24, 363-367 (2017).