

ガラスの中での希土類

東京大学工学部

曾我公平、井上博之
牧島亮男

Rare-earth in Glass

Kohei Soga, Hiroyuki Inoue and Akio Makishima

Faculty of Engineering, The University of Tokyo

希土類元素をドープした固体は、レーザーなどの発光材料に応用されており、Nd³⁺をドープしたY₃Al₅O₁₁結晶(Nd:YAG)などはその良い例である。ホスト固体としてガラスを選んだ場合の大きな特徴はその透光性と成形性である。発光材料にとって透光性は必須であり、結晶を用いた場合単結晶とする必要があり大型の発光体を得ることは困難であるのに対し、ガラスの場合は比較的大型で均質の透光性材料を得ることができる。この性質を利用したのがガラスレーザーであり、レーザー核融合実験用に開発された例では、ロッドの直径が1 m、出力10⁴Jのものがあり^{1), 2)}、最近では10²J程度の出力のガラスレーザーが市販されるに至っている。また、通信用光ファイバーに見るようにガラスはファイバー化することができ、レーザー発振や光増幅に於いて長い光路長を取れることは大きなメリットとなる。この性質はEDFA(エルビウムドープファイバー光増幅器)に応用されている。一方、ガラス中でのイオンのとりうるエネルギー状態は、ガラス構造の持つ不規則性により広い分布を持つことになり、これが光吸収・発光における有効断面積を減少させるという現

象も引き起こす²⁾。

これらのデバイスにおける発光は、おもに+3価の希土類イオンの4f電子の遷移によってもたらされている。発光特性を支配する因子としては、準位間の遷移速度やスペクトルの形状などが考えられるが、マトリックスが変わることによるこれらの因子の変化は、屈折率などのマクロスコピックな性質の他に希土類イオンの置かれている状態(ここでは特に「サイト」と呼ぶ)に依存している。これまでに行われてきた研究の多くは、希土類イオンを含有するある組成のガラスを作製し、光学測定を行い、組成と発光特性を対応づけるという経験的なものであった³⁾。しかし、近年の発光デバイスの多様化に伴い、希土類含有ガラスの発光特性を設計するという観点から、組成と発光特性の間に存在する希土類イオンのサイトについて解明する努力は不可欠であると考えられる。本稿ではまず、希土類イオンの発光特性とそのサイトの関係について述べた後に、ガラス中での希土類イオンのサイトの研究手法についてFLN(Fluorescence Line Narrowing)法を中心に紹介する。

1. 希土類イオンの発光特性とサイト

希土類イオンの光吸収・発光は、主にスペクトル形状、輻射遷移、多フォノン緩和、エネルギー移動によって支配される¹⁾。このうち、エネルギー移動はイオンの濃度と輻射遷移速度に依存することから、ここでは除外する。スペクトル形状、輻射遷移、多フォノン緩和はいずれも希土類イオンのサイトに依存して変化し、おもに希土類イオンに対して及ぼされる静電場(結晶場)や周囲に存在している格子振動の影響を受ける。

1. 1 結晶場

発光特性に最も大きな影響を及ぼすのが、希土類イオンの周囲に存在する電荷から受ける静電場であり、これを結晶場と呼ぶ。希土類イオンは不完全な4f電子殻の外側に充填された5s²5p⁶電子殻を持っており、この遮蔽効果によりむき出しの電子に比べると4f電子に対して及ぼされる電場ははるかに弱く、それが他の遷移金属イオンとのあいだに本質的な違いをもたらしているが、実はこの弱い場によって希土類イオンの発光特性は変化する。結晶場は球関数による展開として近似的に次のような結晶場パラメーター A_{kq} で表すと便利である²⁾。

$$A_{kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_j \frac{-eQ_j}{R_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad \text{式(1)}$$

Y_{kq} は球面調和関数で、 Q_j 、 R_j 、 θ_j 、 ϕ_j はそれぞれ周囲に存在するj番目の電荷(イオン)の電荷と希土類イオンの位置を原点とした極座標である。式(1)から分かるように周囲に存在するイオンからの結晶場への寄与は $R_j^{-(k+1)}$ に比例するため、希土類イオンからの距離が長くなるに連れて減衰する。したがって、結晶場を考える場合希土類イオンの近傍の局所的な構造が重要になる。

1. 2 スペクトル形状

希土類イオンの4f電子状態による準位は、

スピン電子数S、軌道角運動量量子数Lおよび全角運動量量子数Jを用いて $^{2S+1}L_J$ と表される^{4, 5)}。上述の遮蔽効果によりこの準位に対する結晶場の影響は小さいために、 $^{2S+1}L_J$ 状態のエネルギーは大きくは変化しないが、結晶場はこの準位の2J+1重の縮退を解き、スペクトルに分裂をもたらす。この影響は自由イオン(何もない空間に希土類イオンが存在している)状態への摂動として扱われ、結晶場パラメーターを用いて

$$V_{crys} = \sum_i \sum_j \frac{-eQ_j}{|r_i - R_j|} = \sum_i \sum_{k,q} r_i^k A_{kq} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_i, \phi_i) \quad \text{式(2)}$$

のように表される。ただし、シュタルク分裂に寄与するのはkが偶数のもののみである。

1. 3 輻射遷移

4f^N状態間の光の吸収・放出を伴う遷移はおもに磁気双極子遷移(MDT)と電気双極子遷移(EDT)であるが、MDTは許容遷移であり、マトリックスによってあまり変化を示さないのに対し、EDTは4f^N状態間では本来禁制であり、結晶場の影響によってわずかに許されるために、マトリックスによって大きく変化する。EDTは4f^N状態間では禁制であるものが、さらにエネルギーの高いほかのn lを持つ状態(おもに4f^{N-1}5dや4f^{N-1}5gなどが考えられる)と4f^N状態の間の許容遷移が混じり込む連たために起こるといふ、有名なJudd-Ofeltの理論^{6), 7)}によって良く記述され、その線強度は、

$$S_{J,J'} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S,L)J' \rangle|^2 \quad \text{式(3)}$$

のように示される。 $\langle ||U_t|| \rangle$ は単位テンソル演算子の還元行列要素で、 Ω_t はJudd-Ofeltパラメータと呼ばれる。Judd-Ofeltの理論におけるこの結果は、遷移に固有な $\langle ||U_t|| \rangle$ と、マトリックスによる効果 Ω_t が分離した形で示されている。多くの場合 Ω_t は電子双極子遷移確率を求めるために吸収スペクトルから実験的に

求められているが³⁾、ここではEDTとサイトとの関係を知る意味で Ω_i の理論式を示す。

$$\Omega_i = \sum_{k,q} (2l+1) \frac{A_{kq}}{2k+1} \Xi^2(k, l) \quad \text{式(4)}$$

$$\Xi(k, l) = 2 \sum_{nl} (2f+1)(2l+1)(-1)^{l+l} \begin{Bmatrix} l & l & k \\ f & l & f \end{Bmatrix} \times \frac{\langle f \ 1 \ l \ | \ l \ k \ f \rangle \langle nl \ | \ r^l \ | \ 4f \rangle}{\Delta W_{nl}} \quad \text{式(5)}$$

これらの式から、まず Ω_i が結晶場 A_{kq} の影響を受けることが分かる。ただし、前節のシュタルク分裂の場合とは異なり、 k が奇数の項のみが寄与する。奇数次の結晶場パラメーターは中心対称性があると電荷からの寄与が打ち消しあうために値が小さくなり、これが一般に希土類イオンのサイトの対象性が低いほど Ω_i が大きくなり、EDTが強と言われる所以である。また、後半の Ξ には $4f^N$ 状態と nI 状態の重なり積分 $\langle 4f \ | \ r \ | \ nl \rangle$ と2つの状態間のエネルギー差 ΔW_{nl} が含まれており、このためにEDTは希土類イオンと周囲のイオンとの間の共有結合性が高いほど強くなると考えられている³⁾。

1. 4 多フォノン緩和

輻射遷移に並んで希土類イオンの発光を支配する重要な遷移に多フォノン緩和がある。これは励起状態にあるイオンがエネルギーを光ではなく格子振動の量子すなわちフォノンのエネルギーに変えながらより低いエネルギー状態に緩和する現象で、発光の量子収率を低下させる主たる原因となっている。この遷移は必要なフォノンの数が少ないほど起こりやすく、従ってフォノンのエネルギーが大きいほど起こりやすい⁵⁾。また $4f$ 電子とフォノンとのカップリングによっても変化し、これは希土類イオンとカップリングするフォノンの状態密度と希土類イオンの電子状態に依存している。この意味で、多フォノン緩和過程も希土類イオンの置かれている状態すなわちサイトに依存している。

2. ガラスの中の希土類

これまで述べてきたように希土類イオンの発光特性はそのサイトに強く存在している。従って発光特性を考える上でこのサイトに関する知見を得ることが重要となる。サイトに関する情報のうち最も重要なのがその局所的な構造であるが、結晶では希土類イオンを置換固溶した場合、X線回折による構造の決定が有効である。ところが発光体としてのガラス中にドーブされている希土類は大抵微量であり、X線回折や振動スペクトルによってガラス中の希土類イオンの局所構造を決定するのは困難である。この場合、希土類イオンのスペクトルのシュタルク分裂から局所構造に関する情報を得るのが有用であると考えられる。しかし、シュタルク分裂の解析においてもガラス特有の問題が存在する。ガラス中の希土類イオンのサイトは、ガラスのランダムな構造に伴って分布を持つことである。理想的な結晶の場合は周期性によりfig. 1に示すようにすべてのイオンが等価なサイトに存在することになるが、ガラス中ではイオンごとにサイトが微妙に異なっており、これはスペクトルにおける不均一幅として観測される。fig. 2に Tb^{3+} の結晶中とガラス中における発光スペ

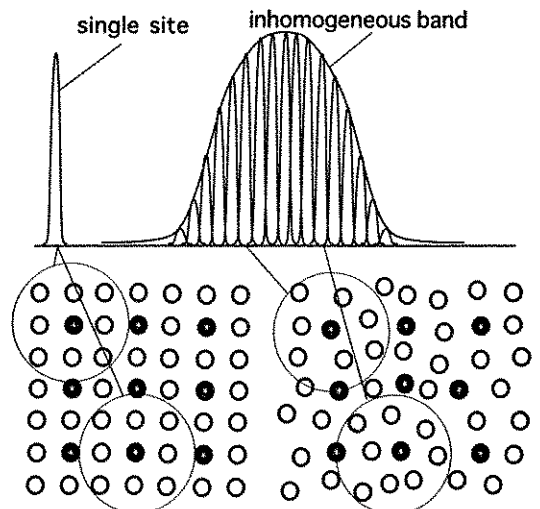


Fig. 1 Difference of sites in crystal and glass.

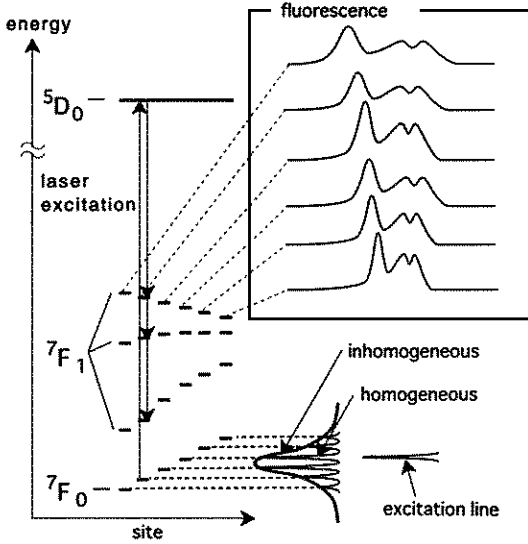


Fig.2 Illustration of fluorescence line narrowing

クトルの相違を示す⁴⁾。結晶のスペクトルは極めて狭い線幅を示しているのに対し、ガラスではシュタルク分裂を見分けるのが困難なほど広がっている。この広がりを不均一幅と呼ぶ。すなわち、ガラス中のイオンの蛍光スペクトルは、サイトが微妙に異なるためにエネルギーがわずかに異なるイオンのスペクトルの寄せ集めで出来上がっている。サイトの構造に関する知見を得るためには個々のシュタルク分裂を解析する必要があるが、ガラスの場合は不均一幅のために解析が困難である。この問題を解決する一つの方法がFLN法である。

2. 1 FLN(Fluorescence Line Narrowing) 法⁹⁻²³⁾

FLNの概念図をfig. 3に示す。蛍光測定において、励起光として色素レーザーなどの線幅の狭い光源を用いると、サイトの分布によって生じた吸収スペクトルの不均一幅の中から限られた範囲を抽出的に励起することができ、励起するサイトを限定することができる。得られる蛍光スペクトルは限定されたサイトのスペクトルであるために、通常用いられているブロード

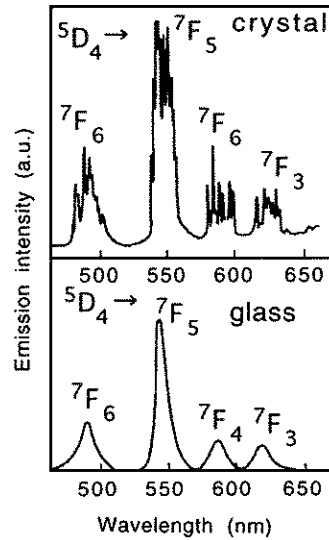


Fig.3 Comparison of the spectra of Tb³⁺ ions in crystal and glass⁴⁾

バンドのスペクトルよりもはるかに解析しやすいものとなる。また、吸収スペクトルと比較することによりサイトの分布に関する情報も得ることができる。さらに、励起光源にパルスレーザーを用いて、時間分解測定を行うと、サイト毎の蛍光寿命も測定することができ、そこから遷移確率に関する情報も得ることができる。例としてfig. 4に代表的なフッ化物ガラスであるZBLANに2 mol%のEu³⁺をドープした場合の⁵D₀-⁷F₁遷移におけるFLN蛍光スペクトルを示す。⁵D₀はJ=0で縮退の無い準位であることから、このスペクトルの分裂は⁷F₁の2J+1本すなわち3本の分裂を示している。ところが、詳しく解析してみると励起エネルギーの高いサイトではスペクトルは6本に分裂しており、このことから同一の励起エネルギーに対してこのガラスでは複数のタイプの異なるサイトが存在していることが分かる。また、fig. 5に⁵D₀の蛍光寿命の励起エネルギー依存性を示すが、相異なる励起エネルギーによって励起されたサイトは異なる蛍光寿命を示すことが分かる。

この準位は直下の準位との間に大きなエネルギー

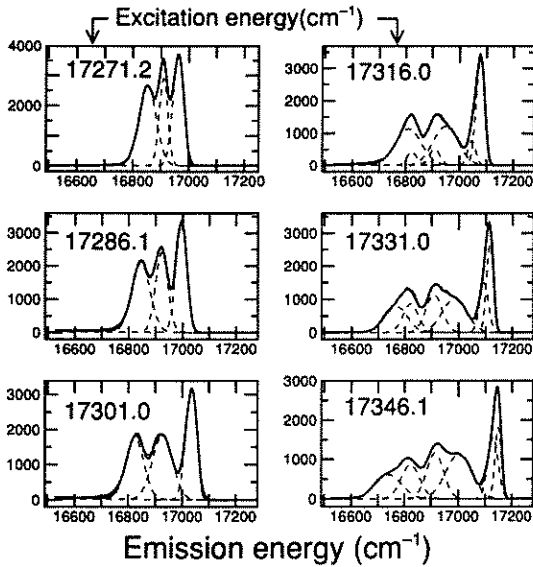


Fig. 4 FLN emission spectra of ${}^5D_0-{}^7F_1$ transition of Eu^{3+} in ZBLAN fluoride glass⁹⁾.

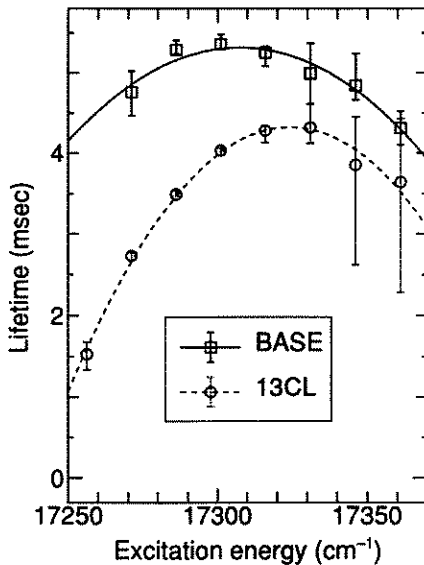


Fig. 5 Lifetimes of 5D_0 of Eu^{3+} in ZBLAN (BASE) and ZBLAN containing chloride (13CL). Vertical bars indicate lifetime distributions at different emission-peak energies⁹⁾.

一差があるため多フォノン緩和が輻射遷移に対して十分小さく、この準位の蛍光寿命の変化は輻射遷移確率、特にマトリックスによって変化するEDTの変化を反映している^{9, 10)}。

2. 2 FLNスペクトルからの局所構造の解析

希土類イオンの蛍光スペクトルにおけるエネルギー分裂の様子は、結晶場理論によって局所的な構造のモデルと結びつけることができる。この方法によるスペクトルの解析は、1950年代より結晶について盛んに行われてきた¹⁾。ガラス中の希土類イオンの結晶場理論を用いた構造解析は、1976年に初めて Brecherらによってケイ酸塩ガラス中の Eu^{3+} について行われた¹²⁾。BrecherらはFLN法で、励起波長毎の先鋭なスペクトルを得ることに成功した。彼らはさらに希土類イオンの第一配位多面体 (EuO_x) についてfig. 6に示すようなある対称性を持った構造モデルを仮定し、実測のエネルギー分裂と構造モデルから、点電荷近似の結晶場理論で計算したエネルギー分裂の比較により、 Eu^{3+} イオンの局所構造を解析した。彼らは後に BeF_2 系ガラス中の Eu^{3+} についても同様な解析を行っている¹³⁾。 BeF_2 系において得られた結果をfig. 7に示すが実測とモデルからの計算はよく一致している。この試みは、ガラス中の希土類イオンの局所構造についての直接的なアプローチとして画期的なものであったが、結晶場理論を用いたこれらの解析においては、計算を簡略化するために希土類イオンの局所構造に対して C_2 以上の対称性の仮定と、計算に考慮するイオンを

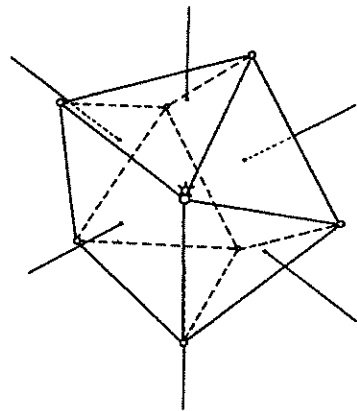


Fig. 6 A structural model of Eu^{3+} -site in oxide glass proposed by Brecher¹²⁾.

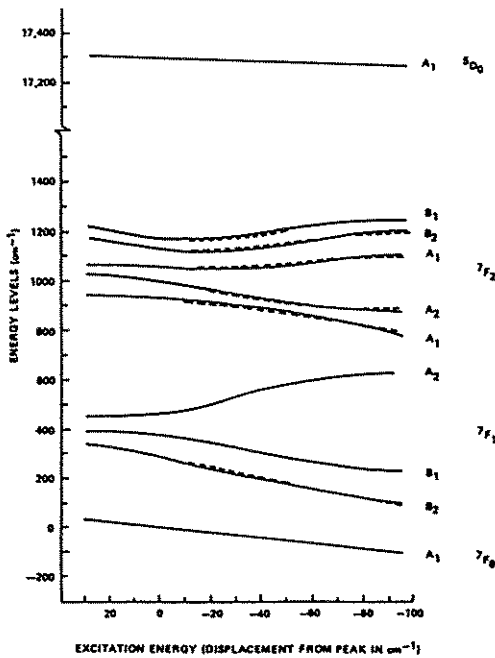


Fig. 7 Excitation dependance of Stark components of the energy levels of Eu^{3+} in KCaAl fluoroberyllate glass at 80K. Assignments were made on the basis of C_2 local symmetry and best fit to electrostatic crystal-field calculations. The solid lines show the measured values; broken lines, calculated values for best fit¹³⁾.

第一配位の陰イオンに制限する必要があった。しかし、ガラス中では、構造がランダムであるため希土類イオンの周りには必ずしもそのような対称性が存在するとは限らず、また構造モデルの任意性が残されてしまう。この問題に対する一つの答えとして、Weber とBrawerは1980年に BeF_2 系のガラス中の Eu^{3+} について、モンテカルロシミュレーションから得られた原子座標からエネルギー分裂の計算を試みた¹⁴⁾。平尾らも B_2O_3 系ガラスについて分子動力学 (MD) 法を用い同様な検討を行っている¹⁵⁾。これらにおいては、第一配位の陰イオンのみが結晶場への寄与として考慮されている。しかしながら、第一配位のみで十分であるか、あるいは点電荷近似の結晶場理論を用いた計算によってエネルギー分裂がどの程度再現できるかといっ

た点については検討されていなかった。

筆者らはいくつかの構造が既知のハロゲン化合物結晶について Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_1$ の分裂に対してどの程度の距離のイオンが寄与するかについて検討した。式(1)に示したとおり、希土類イオンの周囲に存在するイオンの静電的な寄与は希土類イオンからの距離が遠くなるに連れて減衰するため、式(1)における和の範囲を希土類イオンからの距離(Cut-off radii; r_{cut})によって制限し、 r_{cut} を変化させて結晶場によるシュタルク分裂を結晶構造から計算し、実測と比較した結果をfig. 8に示す。この結果からハロゲン化合物結晶においては第一配位のみを考慮した場合、すなわち $r_{\text{cut}} < 3 \text{ \AA}$ では実測と一致せず、少なくとも第二配位まで考慮する必要があることが分かる。第二配位まで考慮した構造モデルを構築するのは極めて困難であるが、そのひとつの方法としてシミュレーションが考えられる。ZBLAN中の Eu^{3+} についてMD法を用いて計算

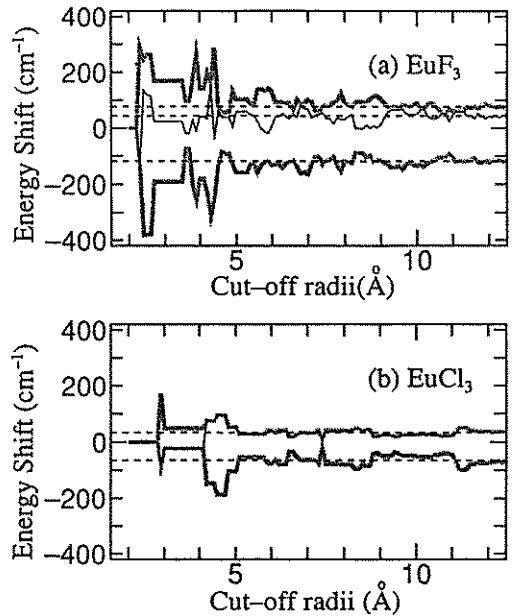


Fig. 8 Calculate energy shifts of the components of the ${}^7\text{F}_1$ manifold of Eu^{3+} in (a) EuF_3 and (b) EuCl_3 crystals. Solid lines show the calculated values and the broken lines, the calculated values¹⁶⁾.

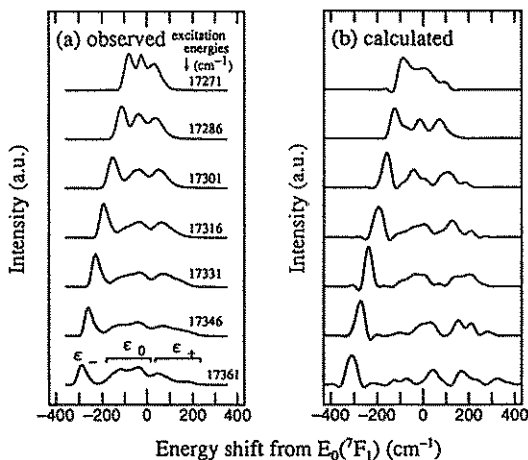


Fig.9 Observed (a) and calculated (b) FLN emission spectra of 7F_1 manifold of Eu^{3+} in ZBLAN fluoride glass^{1,6)}.

した構造モデルから結晶場計算を行うことによって得られたFLNスペクトルを、実測のものと共にfig. 9に示す。計算によって得られたスペクトルは実測のスペクトルの特徴を再現していると考えられる^{1,6)}。

むすび

本稿で紹介した方法は、ガラス中の希土類イオンの局所構造に基づいてそのスペクトルや遷移確率を描くことが可能になったときに実を結びと考えられる。そのためには、ガラス構造の抽出をはじめとして、希土類イオンの電子状態に至るまで、解くべき問題は山積しており、現段階ではその入り口に立っているに過ぎない。この方法の理論的な部分は、実は1960年代に示されたもので、現在もガラス中の希土類イオンの発光特性の研究のほとんどがこの頃に示された理論に基づいて行われている。これまでに行われてきた希土類含有ガラスの研究は、これらの理論によって導かれたパラメーターを実験的に求めるという経験的なスタイルが大半であったが、近年の計算機やレーザーの発達に鑑み、先達たちに比べ現在の我々にとっては実験の上からも計算の上からもかつて不可能であったこ

とが可能になっており、これまでとは違ったアプローチが期待されると考えられる。

参考文献

- 1) 矢島達夫他「新版レーザーハンドブック」(朝倉書店、1989)。
- 2) 泉谷徹郎「新しいガラスとその物性」p.217-249(経営システム研究所、1987)。
- 3) R.Reisfeld and C.K.Jørgensen; "Excited state phenomena in vitreous materials", Handbook on the phys. and chem. of rareearths, ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, chapter 58 (Elsevier Sci. Pub. B. V., 1987).
- 4) 塩谷繁雄他「光物性ハンドブック」(朝倉書店、1984)。
- 5) 橋田孝司「光物性物理学」(朝倉書店、1991)。
- 6) B.R.Judd, Phys. Rev., 127(1962)750.
- 7) G.S.Ofelt, Chem. Phys., 37(1962)511.
- 8) R.Reisfeld et al., "Lasers and excited states of rare earths"(Springer-Verlag, New York, 1977).
- 9) K. Soga, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)129.
- 10) J.L.Adam, V. Poncon, J. Lucas and G. Boulon J. Non-cryst. Solids, 91(1987)191.
- 11) S. Hufner, "Optical spectra of transparent rare earth compounds"(Academic Press, New York, 1978).
- 12) C. Brecher and L.A. Riseberg, Phys. B, 13(1976)81.
- 13) C. Brecher and L.A. Riseberg, Phys. Rev. B, 21(1980)2067.
- 14) S. Brawer and M.J. Weber, J. Non-cryst. Solids, 38&39(1980)9.
- 15) K. Hirao and N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., 68(1985)515.
- 16) K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, Chem. Phys. Glasses, 36(1995)253.
- 17) G. Boulon, M. Bouderbala and J. Seriot, "Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu^{3+} probe ions in oxide glass

- hosts: A review and some results" ,J.LessCommon Metals,112 (1985)41-66.
- 18) M.J.Weber and S.A.Brawer, "Comparison of optical spectra and computer-simulated structure of rare-earth-doped fluoroborate glasses", J. Non-Cryst. Solids, 52(1982)321-336.
- 19) J.Hegarty, W.M.Yen and M.J.Weber, "Spectroscopic properties of excited states of ions in glass measured using laser-induced fluorescence line narrowing", Phys. Rev. B, 18(1978)5816-5819.
- 20) M.J.Weber, "Laser spectroscopy of glasses", Ceram. Bull., 64(1985)1439-1443.
- 21) S.A.Brawer and M.J.Weber, "Observation of fluorescence line narrowing, hole burning and ion-ion energy transfer in neodymium laser glass", Appl. Phys. Lett., 35 (1979)31-33.
- 22) T.F.Belliveau and D.J.Simkin, "On the Coordination environment of rare earth ions in oxide glasses: Calcium titanate-silicate and sodium aluminosilicate glasses", J.Non-cryst. Solids, 110(1989) 127-141.
- 23) G.Nishimura and T.Kushida, "Luminescence studies in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ glass by laser-induced fluorescence line-narrowing technique", J.Phys.Soc. Jpn., 60(1991)683-703.