ガラス内の Eu^{3+} における発光特性の温度依存性

小 見 山 亨

(大阪工業技術試験所)

Temperature Dependency of Emission Characteristics of Eu^{3+} in Glasses

By

Tōru KOMIYAMA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

The temperature dependency of the total emission intensity and the decay time constant of the 5D_0 level after the CTB excitation was investigated in various glasses containing Eu^{3+} , and nonradiative process of Eu^{3+} center was discussed in connection with the effect of host composition.

The broad UV excitation band induced by Eu^{3+} was considered to be ascribed to the charge transfer states of Eu^{3+} -anion complex. This band was found to displace toward higher energy in the series silicate- > germanate- > borate-glass and, comparing the effect of alkali ions, $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ respectively. In a series of borate glasses, the minimum in the change of the $\nu_{\max}$ appeared at around 85 mol% B_2O_3 .

On the basis of correlation of the Q_T with the $\nu_{\max}$, it may be noted that the temperature dependency of the emission characteristics increases as the interaction of the environment with Eu^{3+} increases. Borate glasses, however, showed much greater temperature dependency than germanate glass in spite of a little difference on the $\nu_{\max}$. This may be attributed to larger phonon energy in borate glasses.

It was found that the decrease of the emission intensity began at lower temperature than the decrease of the decay time constant. This result indicates that the nonradiative transitions occur at the transition process from the CTB directly excited, through which the excitation of the emitting 5D_0 level is achieved.

The activation energy for the thermal quenching was in the range of $1400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$. Comparing these values and the $\nu_{\max}$ with the results on LaAlO_3 , the model which excited ions are coupled with the ground states via the CTB may be reasonably received as the mechanism on the nonradiative process of Eu^{3+} in glasses.

[Received December 1, 1973]

1. 緒 言

近年、稀土類元素を含むガラスは、レーザー材料¹⁾を始め光学用²⁾、磁気光学用材料³⁾として興味を持たれているが、まだガラス内の稀土類イオンの存在状態や挙動など、基礎的な事柄に関しては不明の点が多い。この研究は、既報⁴⁾に引き続き、代表的な稀土類イオンとして Eu^{3+} を選び、分光学的特性の母体ガラス組成と温度依存性を明らかにするために、発光の温度消光に関連した問題について検討したものである。すなわち、 Eu^{3+} を含む種々のガラスについて、全発光強度（以下、 I ）と 5D_0 準位の減衰時定数（以下、 τ ）の温度依存性を調べ、その結果に基づいて、ガラス内の Eu^{3+} における無輻射遷移過程を、母体組成の影響との関連で考察した。これらの問題は、稀土類イオンとガラスとの交渉についての

情報を提供するだけでなく、たとえば、レーザー材料へのこの種のガラスの利用に際しても、基本的に重要である。

母体ガラスには、アルカリ酸化物との2成分から成る珪酸塩、ゲルマン酸塩および硼酸塩の各ガラスを採用したが、相当する組成の磷酸塩ガラスは、化学的に不安定で長時間に渉る高温での測定が困難であったので、対象にできなかった。

Eu^{3+} の発光には、母体組成によって異なるが、 $30000 \sim 45000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にみられる幅広い吸収帯と、 25300 cm^{-1} 付近の吸収線とが励起に選ばれる。前者は、 Eu^{3+} 錯体での電荷移動に基づく吸収帯（以下、CTB）と考えられており⁵⁾、 Eu^{3+} を含む結晶蛍光体ではしばしば励起に用いられる（以下、CTB 励起）。後述するように、ガ

ラスにおいても Eu^{3+} の存在に基因した紫外域での類似の励起帯が観察され、CTB と考えられた。そして、CTB は Eu^{3+} と母体との相互作用に関する 1 つの尺度とみなされるので⁵⁾、種々のガラスにおける発光特性と相互作用の関連といった問題についても情報を得るために、CTB を励起に用いた。一方、後者は Eu^{3+} の $4f$ 軌道内での電子遷移によるもので、最も明るい発光が得られる。しかし、この吸収線を励起（以下、 $4f$ 励起）に用いた場合、調べた温度範囲では発光特性の変化がきわめて小さく、意味のある情報を得ることができなかった。

なお、透明なガラス試料の場合、CTB 励起では発光強度が著しく小さいので、測定はすべて粉末試料について行なったが、発光特性やその温度依存性のようすは、透明なガラス塊を試料として用いた場合と変わらないことを確めた。

2. 実 験

Eu_2O_3 の含有量は 2 wt% としたが、発光の濃度消光は、いずれの試料においても認められなかった。

通常の方法⁴⁾で作製したガラス塊を粉碎し、銅製の試料ホルダー（ $15 \times 20 \times 5$ mm）に加圧成形したものを測定試料とした。

発光強度は、キセノンランプからの連続光を分光して試料に照射した後、励起光に対して 90° 方向の発光のみをフィルターに通し、R-136 (HTV) の光電子増倍管で受光するという方法で測定した。励起スペクトル、 τ などの測定法は既報に述べた^{4), 6)}。

発光特性の温度変化は、液体窒素温度（以下、LNT） $\sim 700^\circ\text{K}$ の範囲で、転移点以下の温度で調べた。試料の加熱および冷却には、既報で述べた方法⁶⁾を用いたが、測定値の再現性を増すために、温度はできるだけゆっくり変化（室温以上の場合、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ）させた。また、測定は数回行ない、解析に際してはそれらをプロットして全体の平均をとるようにした。

3. 結 果

図-1 に、 Eu^{3+} の $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移の発輝線に対する励起スペクトルの例として、 $7.5 \text{ SiO}_2 \cdot 2.5 \text{ Na}_2\text{O}$ ガラスの場合を示す。40000 cm^{-1} 付近にピークを持つ励起帯は半値幅が約 8500 cm^{-1} もあり、25300 cm^{-1} 付近の励起帯に比較してはるかにブロードであること、 Eu^{3+} の導入によって始めて生ずること、などの理由⁵⁾により CTB と考えられる。すなわち、ガラスにおいて $\text{Eu}(\text{XO}_n)_m$ (X は網目形成イオン) のような錯体の存在を考える時、この励起帯は、アニオングループから Eu^{3+} への電荷移動に基づくものとみなされる。表-1 の第 2 欄に、LNT でのピーク位置（以下、 ν_{max} ）を示す。 ν_{max} は、網目形成イオンの種類が異なるガラスについ

Fig. 1. Excitation spectra of the 5D_0 emission of Eu^{3+} in glass ($7.5 \text{ SiO}_2 \cdot 2.5 \text{ Na}_2\text{O}$) at LNT (—), 418°K (---) and 618°K (-·-·-).

Table 1. Emission characteristics of Eu^{3+} in glasses.

Composition (mol-ratio)		ν_{max} (cm^{-1})	Q_T ($^\circ\text{K}$)	ΔE (cm^{-1})	τ^0 (m sec)
7.5 SiO_2	2.5 K_2O	42860	700 <	—	2.65
7.5 SiO_2	2.5 Na_2O	40820	630	1730	2.50
7.0 SiO_2	3.0 Li_2O	39580	610	1600	2.19
7.5 GeO_2	2.5 Na_2O	36600	580	1500	1.70
9.0 B_2O_3	1.0 Na_2O	36960	520	1520	2.85
8.5 B_2O_3	1.5 Na_2O	36010	490	1490	2.38
8.0 B_2O_3	2.0 Na_2O	36510	500	1500	2.29
7.5 B_2O_3	2.5 Na_2O	36300	485	1380	2.05

て、対応する組成では珪酸塩>ゲルマン酸塩>硼酸塩の各ガラスの順に、また、アルカリイオン間の比較では、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順に、それぞれ大きいといえるが、この順位は Eu^{3+} と母体ガラスとの相互作用の大きさに関する考察⁴⁾と関連づけることができる。すなわち、 $\text{Eu}-\text{O}$ 間の相互作用が減少するにつれて、 ν_{max} は高エネルギー側へシフトすると述べられる。このことは、 Eu^{3+} の周囲の酸素イオンのポテンシャルが、母体を構成しているカチオンによって高められるほど、電荷移動に要するエネルギーが増す⁵⁾ためと考えられる。

また、一連の硼酸塩ガラスについて、 B_2O_3 の含有量による ν_{max} の変化には、85 mol% 付近で極小値の存在することが認められる。Gallagher らは⁷⁾、硼酸塩ガラスの発光スペクトルにおける発輝線の半値幅、分裂の大きさ、相互の強度比などの変化について、 B_2O_3 の含有量が図-2 の場合とほぼ同じ範囲で屈曲点が現われることを示しており、 ν_{max} の変化はよく一致しているといえる。これらの結果は、硼酸異常の現象に基因するとみなされるが、同時に B_2O_3 の含有量がこの範囲において、 $\text{Eu}-\text{O}$ 間の相互作用は比較的大きいことを示唆している。

図-2 に I の温度変化の例を示す。各温度での値は LNT での値（以下、 I_0 ）に対して規格化されている。ここで、一般に温度上昇に伴う発光強度の減少には、試

Fig. 2. Temperature dependence of the relative intensity of the Eu³⁺ emission in glasses.

料の反射率（または透過率）の変化を考慮に入れなければならないが、CTB 付近の波長ではこの影響はあまり大きくないとみなされる⁸⁾。

図-2 から、 I の温度変化はかなり顕著であり、室温以下の温度ですでに減少し始めることがわかる。いま、 I/I_0 が $1/2$ に減少する温度を消光温度（以下、 Q_T ）と定義し、各ガラスについての値を表-1 の第3欄に示した。Blasse らは、Eu³⁺ を含む種々の酸化物結晶について、 $\nu_{\max}$ が高エネルギー側へシフトするにつれて、 Q_T は増大するという傾向を見出した^{5), 9)}。この研究においても $\nu_{\max}$ の差が比較的大きい場合、たとえば、珪酸塩ガラスと他のガラスおよびアルカリイオンの種類が異なるガラス間の比較では、同様の傾向が認められる。したがって、Eu³⁺ と周囲の相互作用が減少するにつれて Q_T は増すと述べることができる。一方、ゲルマン酸塩ガラスと硼酸塩ガラスを比較する時、 $\nu_{\max}$ の差はそれほど大きくないにも拘わらず、後者では著しく Q_T が低いという傾向がある。

ところで、発光効率（以下、 η ）の温度依存性は、次式で与えられる¹⁰⁾。

$$\eta = \frac{A}{A + S \exp(-4E/kT)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 A は輻射遷移確率、 $4E$ は温度消光過程の活

Fig. 3. Arrhenius plots for the quenching of the Eu³⁺ emission in glasses.

Fig. 4. Decay curves of the Eu³⁺ emission in glass (8.0 B₂O₃ 2.0 Na₂O) at LNT, 535°K and 650°K.

性化エネルギー、 S はその頻度因子、 k はボルツマン定数、 T は温度である。いま、 I/I_0 が η に比例するとみなして、 $4E$ を見積った。すなわち、 $1/T$ に対して $\log (I_0 - I)/I$ をプロットすると、ほぼ直線になり $4E$ を求めることができる（図-3）。結果を表-1 の第4欄に示すが、 $4E$ は $1400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ の範囲である。また、 $4E$ の母体組成依存性、すなわち、 $\nu_{\max}$ との相関については、 Q_T の場合とほぼ同様の傾向があると述べられる。

図-4 に、 τ の測定における発光強度の時間変化の代表的な例を示す。図から、低温では発光強度の対数と時間との関係は、ほぼ1本の直線によって表わされるが、高温では非直線性が認められる。これは、Eu³⁺ の周囲の不均質性によるとみなされるが、図に示すように速い減衰と遅い減衰とに大別する時、前者は Eu³⁺ と周囲との相互作用が比較強い状態に、後者はそれが弱い状態に、それぞれ基因していると考えられる。この研究では、温度依存性がより顕著な速い減衰過程について、 τ を求めた。表-1 の第5欄に、LNT での値（以下、 τ_0 ）を示す。

一般に、 τ は次式のように書ける。

$$1/\tau = 1/\tau_{NR} + 1/\tau_R \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 τ は実測値、 τ_{NR} および τ_R は、それぞれ無輻射遷移と輻射遷移過程とに対する値である。したがって、 τ は無輻射遷移確率の大きさに依存するから、 Q_T さらには $\nu_{\max}$ との間に相関が期待される。実際、Parke らは¹¹⁾、Mn²⁺ を含む種々のガラスにおいて、 Q_T が高いほど τ も長いという傾向があると述べている。しかし、Eu³⁺ の場合には $\nu_{\max}$ および Q_T と τ_0 との間に、相関は認められないといってよい。一般に、母体組成の影響は無輻射遷移確率に対して大きいと考えられるが、後述するように、この結果は Eu³⁺ の ⁶D₀ 準位の緩和はほとんど輻射的であり、無輻射遷移確率がきわめて小さいということに基因しているように思われる。

Fig. 5. Temperature dependence of the relative decay time constant of Eu^{3+} in glasses.

図-5 に、 τ の温度変化の例を示す。各温度での値は τ_0 に対して規格化されている。図から、 τ の温度依存性は I の場合よりも弱く、約 400°K 以下の温度では、ほとんど変化がなく一定とみなすことができる。

4. 考 察

4.1 無輻射遷移過程について

図-6 は、Blasse らが示した LaAlO_3 内の Eu^{3+} に関する模式的な配位座標モデルであるが¹²⁾、CTB-II および $4f$ 準位は、エネルギーが変わっても曲線の形はほとんど変化しないと仮定して、著者がひいたものである。ただし、CTB-II は $8.0 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2.0 \text{ Na}_2\text{O}$ ガラスの場合に相当する。いま、ガラス内の Eu^{3+} の発光の大部分は、 5D_0 準位からの遷移 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j$) による^{4), 13)}。したがって、直接励起された CTB から遷移を通じて、 5D_0 準位の分布が達成されなければならない。たとえば、CTB 励起の場合、CTB $\rightarrow 4f \rightarrow ^5D_j$ および CTB $\rightarrow ^5D_j$ の 2 つの過程が考えられる¹⁴⁾。しかるに、この過程には励起イオンと格子振動との相互作用に基づく無輻射遷移が伴われるが、 I と τ の温度依存性の違いは、この結果の 1 つの現われである。すなわち、 I の減少が始まる温度領域においても τ は変化がなく一定とみなせるが、このことは、無輻射遷移は 5D_0 準位の分布がなされるまでの過程において起ることを示唆している。

Riedel¹⁵⁾ は、 Eu^{3+} を含む ScBO_3 や LaBO_3 について、母体の紫外吸収端と $\nu_{\max}$ とのエネルギー差は、温度に無関係にほぼ一定であり、 η の温度依存性から求めた $4E$ の値とよく一致するという結果を示し、無輻射遷移は母体の吸収帯と CTB との相互作用を経て起ると考察した。しかし、 $\nu_{\max}$ と吸収端波長の変化に相関が認められない場合には、この機構は矛盾を生ずる。たとえば、 $9.0 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0 \text{ Na}_2\text{O}$ と $8.0 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2.0 \text{ Na}_2\text{O}$ ガラスについて、吸収端は約 3000 cm^{-1} ほど後者の方が低エネルギー側にあるが⁹⁾、 $\nu_{\max}$ の差は 450 cm^{-1} にすぎない。したがって、後者では前者にくらべて著しく $4E$ が小と

Fig. 6. Configurational-coordinate diagram for the CTB of Eu^{3+} in LaAlO_3 crystal (after G. Blasse et al.)¹²⁾.

なり、 Q_T も低下するとみなされるが、実際には温度消光の程度に大差がない。

一方、Blasse ら¹²⁾ および Struck ら¹⁴⁾ は、酸化物結晶内の Eu^{3+} に関する無輻射遷移過程の機構として、励起イオンが CTB を経て基底状態 (7F_j 準位) に結合するというモデルを提案し、 $\nu_{\max}$ と Q_T および $4E$ の関係をうまく説明した。この過程は、図-6 で $D \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow I \rightarrow A$ あるいは $B \rightarrow G \rightarrow I \rightarrow A$ で表わされるが、Blasse らは CTB が高エネルギー側にシフトするにつれて、前者の過程が支配的になると主張している。そこで、このモデルによれば、2 つの CTB について前者の過程に対する $4E$ は、それぞれ GI および HK 間のエネルギー差に相当するが、これらの間には $HK > GI$ の関係があるとみなされるから、 $\nu_{\max}$ と共に Q_T が増大するのは、 $4E$ が増すためとして説明される。

いま、このモデルはガラス内の Eu^{3+} の温度消光に対しても、適用できると考えられる。すなわち、Blasse らによれば¹²⁾、 $\nu_{\max}$ が約 32000 cm^{-1} (CTB-I) の LaAlO_3 で、 $4E$ は約 1200 cm^{-1} と見積られているが、 $\nu_{\max}$ が約 4500 cm^{-1} 高エネルギー側にあるガラス (CTB-II) では、 $4E$ も約 300 cm^{-1} 大きい。そして、 $7.5 \text{ SiO}_2 \cdot 2.5 \text{ Na}_2\text{O}$ ガラスとゲルマン酸塩および硼酸塩ガラスにおける $\nu_{\max}$ と $4E$ の差は、それぞれ $3500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ および $200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ で、ガラスと LaAlO_3 との場合にはほぼ対応しているとみなされ、このモデルの適用は合理的であるといえる。なお、図-6 で CTB-II の場合には $4f$ 準位との間にエネルギー差 (CH 間) が存在するから、 $4f$ 励起では CTB 励起によるよりも温度消光が起りにくいという結果も理解できる。

つぎに、 τ の温度依存性について述べる。いま、 $8.0 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2.0 \text{ Na}_2\text{O}$ ガラスで、 $\eta = \tau/\tau_0$ 、 $A = 1/\tau_0$ と仮定して、(1) 式から $4E$ を求めると、 3140 cm^{-1} の値が得られる。したがって、ガラスでは $^5D_0 \rightarrow \text{CTB}$ のような、

5D_0 準位の分布の逆過程としての温度消光¹²⁾は考えられない。すなわち、図-6 から、この過程に対する活性化エネルギーは、 14000 cm^{-1} 以上と見積られる。また、 5D_0 - 7F_j 準位間のエネルギー差は約 16000 cm^{-1} であり、ガラス網目の振動エネルギーを考える時、この準位間で無輻射遷移が起る確率はきわめて小さいとみなされる¹⁶⁾。実際、Reisfeld らは¹³⁾、燐酸塩ガラスについて、 5D_0 準位の量子効率として約 95% の値を得ている。以上のことから、 5D_0 準位の緩和はほとんど 7F_j 準位への輻射遷移によるとみなされ、高温での τ の減少は、その確率が増すためと考えられる。Weber らによれば¹⁷⁾、これは振動遷移の寄与が増すことに帰せられるが、ガラスでは発光スペクトルがブロードであるので、この遷移は観測できない。

4.2 発光特性の温度依存性と母体ガラス組成の関係

比較的 $\nu_{\max}$ の差が小さく、したがって、 ΔE の値が類似している場合でも、 Q_T は異なることが認められた。これは、無輻射遷移確率に対する母体の寄与、すなわち、格子振動（フォノン）の影響が、組成によって異なるためと思われる。すなわち、 $h\nu$ というエネルギーを持つ n 個のフォノンが関与する過程において、 $kT \gg h\nu$ という高温では、無輻射遷移確率は T^n に比例する⁹⁾とみなされるから、その数が重要である。しかし、低温では放出されるフォノン数は少ないとみなされるから、多数のフォノンを必要とする高温の場合と異なって、むしろ有効なフォノンのエネルギーが、無輻射過程に対してより重要な役割を果たすと考えられる¹⁵⁾。いいかえれば、より大きなエネルギーを持つフォノンとの相互作用は、無輻射遷移確率の増大をもたらす、 I の温度依存性は強まると考えられる。

いま、ガラス網目の振動には、主として網目形成イオンと酸素イオン間および O-H 間の 2 つの結合が寄与しているとみなされる。しかるに、まず、ゲルマン酸塩と硼酸塩ガラスとにおいて、Ge-O および B-O 結合の伸縮振動に基づく吸収は、それぞれ $900, 1400\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを示すから¹⁸⁾、後者の方がフォノンエネルギーは大きいといえる。硼酸塩ガラスで、 I がより低温で減少し始め、 Q_T が著しく低いという結果が得られたのは、1 つにはこの理由によると考えられる。一方、O-H 結合の振動エネルギーは、上述のイオン間の場合よりも数倍大きいとみなされるから、この影響もまた重要である。したがって、2 つのガラス系における Q_T の差は、硼酸塩ガラスの方が OH 基の影響をより受け易いということにも関係があると考えられる。

5. 総 括

(1) Eu^{3+} を含む種々のガラスについて、CTB 励起後の全発光強度および 5D_0 準位の減衰時定数の温度依

存性を調べ、その結果に基づいて、ガラス内の Eu^{3+} における無輻射遷移過程を母体組成の影響との関連で考察した。

(2) 励起スペクトルに基づいて、 Eu^{3+} を含むガラスについても、電荷移動による励起帯が存在すると考えられた。そのピーク位置 $\nu_{\max}$ は、網目形成イオンの種類が異なる場合には珪酸塩>ゲルマン酸塩>硼酸塩の各ガラスの順に、アルカリイオン間の比較では $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順に、それぞれ高エネルギー側であることが認められたが、これは Eu^{3+} と周囲との相互作用が弱いことに起因していると述べられる。また、一連の硼酸塩ガラスにおいて、 B_2O_3 の含有量による $\nu_{\max}$ の変化には、85 mol% 付近で極小値を示すという硼酸異常の現象が認められた。なお、 $\nu_{\max}$ の温度シフトは、LNT~ 700°K の範囲で、最大 2000 cm^{-1} であった。

(3) $\nu_{\max}$ が大きいガラスでは、 Q_T も高いことが認められた。したがって、温度消光は、 Eu^{3+} に対する結晶場が強いガラスほど起り易いと述べることができる。ただし、硼酸塩ガラスはゲルマン酸塩ガラスにくらべて $\nu_{\max}$ の差が小さいにも拘わらず、 Q_T が著しく低い。このことは、硼酸塩ガラスでは網目の振動エネルギーが大きいと考えられた。

(4) 発光の減衰曲線には、 Eu^{3+} の周囲の不均質性を反映して、高温では非直線性が認められた。また、 Eu^{3+} の場合には、母体組成による τ_0 の変化は、比較的小さいといえる。

(5) I が減少し始める温度範囲においても、 τ はほとんど変化がなく一定とみなすことができる。このことは、無輻射遷移は、CTB からの遷移を通じて 5D_0 準位の分布が達成されるまでの過程において起ることを示唆している。なお、高温での τ の減少は、 5D_0 準位の輻射遷移確率の増大によると考えられた。

(6) 温度消光の活性化エネルギーは、 $1400\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の範囲であった。この値と $\nu_{\max}$ を LaAlO_3 での結果と比較する時、ガラス内の Eu^{3+} の温度消光に対して、無輻射遷移は励起イオンが CTB を経て基底状態に結合する過程を通じて起るというモデルを適用することは、合理的であると考えられた。また、このモデルによれば、 $\nu_{\max}$ の増大と共に $Q_T, \Delta E$ が増すこと、および $4f$ 励起では CTB 励起によるよりも温度消光が起りにくいことなどの結果が理解できる。

文 献

- 1) E. Snitzer, *Phys. Rev. Letters* **7**, 444-46 (1961).
- 2) K. Prosad et al., *Z. Phys.* **98**, 324-35 (1935).
- 3) S.B. Berger et al., *Phys. Rev.* **133**, A 723-27 (1964).
- 4) 小見山 亨, 上野 力, 窯協 **80** [6] 227-32 (1972).
- 5) G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **45**, 2356-60 (1966).
- 6) 小見山 亨, 上野 力, 大工試季報 **23**, 214-17 (1972).
- 7) P.K. Gallagher et al., *Phys. Chem. Glasses* **6**, 95-103 (1965).

- 8) B.D. McSwain et al., *ibid.* **4**, 1-10 (1963).
- 9) G. Blasse, J. de Vries, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 875-77 (1967).
- 10) P. Goldberg, "Luminescence of Inorganic Solids" Academic Press, New York (1966) p. 36.
- 11) S. Parke, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 669-75 (1971).
- 12) G. Blasse et al., *J. Chem. Phys.* **53**, 4449-52 (1970).
- 13) R. Reisfeld et al., *J. Phys. Chem.* **76**, 1293-97 (1972).
- 14) C.W. Struck et al., *J. Luminescence* **1**, **2**, 456-69 (1970).
- 15) E.P. Riedel, *ibid.* **1**, **2**, 176-90 (1970).
- 16) H.W. Moos, *ibid.* **1**, **2**, 106-21 (1970).
- 17) M.J. Weber et al., *J. Chem. Phys.* **43**, 1702-09 (1965).
- 18) I. Simon, "Modern Aspects of Vitreous State" vol. **1**, Butterworths (1960) p. 138-43.

(12/1/1973 受付)