ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラス内の Eu^{3+} の光学的性質

小 見 山 亨

(大阪工業技術試験所)

Optical Properties of Eu^{3+} in Sodium Aluminosilicate Glass

By

Tōru KOMIYAMA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

The optical properties of Eu^{3+} in the system of $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ glasses were investigated for x values from 0.0 to 1.2.

The variation of the oscillator strength, intensity ratio, $S(^5D_0 - ^7F_2)/S(^5D_0 - ^7F_1)$, and the broadening of emission line with composition showed a maximum at around $\text{Al/Na} = 1.0$, while the transition energy of the CTB and the decay time constant of the $^5D_0$ state showed a minimum at the same ratio. These results suggest that the Eu-O interaction, the asymmetry and the variety of sites associated with Eu^{3+} are the greatest in the vicinity of 1.0.

The discontinuous changes of the structure-sensitive parameters were discussed with respect to the change of glass structure in terms of the increase of AlO_4 tetrahedra and the formation of tri-cluster groups.

The decay time constant showed pronounced decreasing with the increase of Al/Na ratio in the composition range $\text{Al/Na} \leq 1.0$. It may be regarded from the view point of the estimation of the quantum efficiency of emission from the $^5D_0$ state that the decrease of the constant are largely attributed to the increase of the radiative transition probability due to the increase of coupling of Eu^{3+} with the surrounding.

[Received July 12, 1974]

1. 緒 言

ガラス内の希土類イオンの光学的性質は、組成あるいは結晶化などによる母体の構造変化に敏感に対応する^{1)~6)}。たとえば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは組成によって特異な構造変化が起るが、この影響は導入された希土類イオンの種々の光学的性質に反映される。すなわち、発光スペクトルや励起状態の緩和速度などの変化は、 B_2O_3 の含有量が85 mol%付近で、いわゆる硼酸異常現象とみなされる不連続性を示すが^{3)~7)}、この結果についてはすでに詳しく考察されている³⁾。

一方、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスも、硼酸異常現象に類似のアルミナ異常現象を示すことが、多くの物性で観測されている^{8)~12)}。また、最近 Galant ら¹³⁾は、0.4 mol% の Nd^{3+} を含む $13 \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (87-x) \text{SiO}_2$ ガラスについて、 Nd^{3+} の発光特性にもアルミナ異常現象が認められるという結果を報告した。しかし、Galant らの報告では、発光スペクトルに関する二、三のパラメータが主な対象となっているにすぎず、ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスにおける希土類イオンの光学的性質と母

体の構造変化の関係は、必ずしも明らかではない。

この報告は、一連のガラス内の希土類イオンの光学的性質に関する研究^{2), 3), 7)}の一部として、まだ不明の点が残されているソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスの場合について検討したものである。すなわち、代表的な希土類イオンとして、遷移の性格や母体組成依存性がよく知られている Eu^{3+} を選び、吸収、励起、発光の各スペクトルおよび励起状態の緩和などに関する広範なパラメータに基づいて、この系のガラスにおける光学的性質の変化あるいは特徴を論じた。

2. 実 験

試料は通常の方法により $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ の大きさのものを作成した。なお、母体組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ($x=0.0 \sim 1.2$) であるが、このガラスの熔融および熱処理条件については、寺井らの報告に詳しい¹²⁾。

Eu^{3+} は、 Eu_2O_3 として 0.5 mol% の割合になるように添加したが、この濃度では Eu^{3+} 間の相互作用は無視することができる。

各種の光学的性質の測定法は、既報に述べた^{2), 7)}。

3. 結 果

図-1 に、可視域における吸収スペクトルの代表的な例として、Al/Na 比が 0.5 (実線) と 1.0 (点線) の場合を示す。これについて、母体組成によるピーク位置のシフトは明確でなかったが、吸収線の分裂の様子や吸収強度は、組成によって異なることが認められた。たとえば、21300 cm^{-1} および 18500 cm^{-1} 付近の吸収について、 Al_2O_3 の含有量が多いほど分裂が不明瞭になることがわかる。また、表-1 に ${}^7F_0$ 準位からの吸収遷移に対する振動子強度の値を示すが、Al/Na 比が増すにつれて増大し、Al/Na=1.0 付近で最大値を示すという傾向が認められる。つまり、 Eu^{3+} の吸収強度の変化には、アルミナ異常現象が観測される。一般に、振動子強度の増大は、 Eu^{3+} と周囲の結合の増大を意味するとみなされるから、この結果は Eu^{3+} と周囲の相互作用は Al_2O_3 の含有量と共に増すが、Al/Na > 1.0 の領域では減少する傾向があることを示唆している。

図-2 に、 Eu^{3+} の ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移に対する励起スペクトルの例を示す。40000 cm^{-1} 付近のブロードな励起帯は、母体から Eu^{3+} への電荷移動に基づくもの（以下、CTB）とみなされるが⁷⁾、そのピーク位置は組成により

Fig. 1. Absorption spectra of Eu^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses at RT.

Fig. 2. Excitation spectra of the ${}^5D_0$ emission of Eu^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses at LNT.

Table 1. Oscillator strength of Eu^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses.

Transition	Wave number (cm^{-1})	Al/Na				
		0.3	0.5	0.7	1.0	1.2
${}^7F_0-{}^5D_0$	17035	0.07	0.14	0.17	0.26	0.24
${}^7F_0-{}^5D_1$	18815	0.34	0.37	0.63	1.03	0.83
${}^7F_0-{}^5D_2$	21365	3.74	3.92	4.15	4.76	4.57

異なっている。すなわち、ピーク位置を Al/Na 比に対して表わす時、明らかに Al/Na 比の増加と共に CTB は低エネルギー側へシフトし、1.0 付近で遷移エネルギーが最小になることが認められる（アルミナ異常現象、図-3）。このことは、 Al_2O_3 の導入によって、 Eu^{3+} とこれに隣接する酸素イオンの間における電子軌道の重なりが増すことを意味しており²¹⁾、上述したことと同様の示唆を与えている。

図-4 に、液体窒素温度における発光スペクトルの代表的な例を示す。まず、 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移による発輝線は結晶場の Stark 効果により最大 5 本に分裂するはずであるが、その様子は Al_2O_3 を含むガラスでは明確でない²⁾。これは、 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移は反転対称性を持たない結晶場内において電気双極子により許される遷移であり、結晶場の対称性の変化に敏感であるためである¹⁴⁾。換言すれば、ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスでは、 Eu^{3+} の

Fig. 3. Variation of the peak position of CTB with Al/Na ratio.

Fig. 4. Emission spectra of Eu^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses at LNT.

周囲の対称性が低いことを意味している。そこで、この問題についての知見を得るために、周囲の対称性に関する尺度とみなされる ${}^5D_0-{}^7F_1$ 遷移の発光強度に対する ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移の発光強度の比¹⁵⁾を求めた。Al/Na 比に対する強度比の変化を図-5に示す。基礎ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) に Al_2O_3 を導入して行く時、周囲の対称性は減少し Al/Na=1.0 付近で最も低くなることが示唆される。これに関連して、各ガラスについて ${}^5D_0-{}^7F_0$ 遷移による発輝線の半値幅を調べた。図-6に半値幅と Al/Na 比の関係 (○印) を示すが、比較のために $3\text{GeO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (△印) および $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (×印) ガラスの値²⁾も記した。図から、ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスではゲルマン酸塩や硼酸塩ガラスよりも半値幅が大きくなる場合があり、概して Eu^{3+} の周囲の均一性は低いといえる。また、半値幅の Al/Na 比依存性は強度比の場合に類似

Fig. 5. Variation of the intensity ratio, $S({}^5D_0-{}^7F_2)/S({}^5D_0-{}^7F_1)$, with Al/Na ratio.

○; $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ △; $3\text{GeO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$
×; $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$

Fig. 6. Variation of the half width of emission line for the ${}^5D_0-{}^7F_0$ transition with Al/Na ratio.

しており、やはり Al/Na=1.0 付近で最大値を示す。したがって、周囲の均一性もこの組成点で最も低くなることが示唆される。

${}^5D_1-{}^7F_j$ 遷移の発光強度は、 ${}^5D_0-{}^7F_j$ 遷移の強度に比較して著しく弱い (図-4) が、両者の強度比は母体組成によって異なる。すなわち、図-4 に示した発輝線は ${}^5D_1-{}^7F_2$ 遷移に相当するが、この発光強度を ${}^5D_0-{}^7F_0$ 遷移の強度に対する比として表わす時、Al/Na 比が 0.0, 0.3, 0.7 の場合、それぞれ約 0.20, 0.15, 0.06 であり、Al/Na > 0.7 のガラスでは ${}^5D_1-{}^7F_2$ 遷移は検出できない (図-4)。なお、Reisfeld らによれば^{16), 17)}、磷酸塩およびゲルマン酸塩ガラスにおけるこの値は、それぞれ約 0.18, 0.25 であり、ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスに比較して大きいことが示されている。このことは、 Al_2O_3 を含むガラスでは Eu^{3+} と周囲の結合が比較的強く、 ${}^5D_1$ 準位における multiphonon relaxation の確率が増すためと考えられる¹⁷⁾。

図-7 に、 ${}^5D_0$ 準位の減衰時定数 (以下、 τ) と Al/Na 比の関係を示すが、 τ の変化にはやはり Al/Na=1.0 付近で最小値が認められ、アルミナ異常現象が観測される。この結果も、 Eu^{3+} と周囲の相互作用の増大 (あるいは、Al/Na > 1.0 の領域では減少) に帰せられる。なお、Al/Na < 1.0 の領域における τ の顕著な変化に対する輻射および無輻射遷移の寄与については、次節で述べる。

4. 考 察

4.1 Eu^{3+} の存在状態と母体組成の関係

ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスに現われるアルミナ異常現象について、これまで Al 原子の酸素配位数変化に基づく説明が、多くの研究者によって提案されてきた^{8), 9)}。Galant らも、 Nd^{3+} の発光特性で観測されるアルミナ異常現象を、この考え方で解釈した¹³⁾。しかし、

Fig. 7. Variation of the decay time constant for the ${}^5D_0$ state with Al/Na ratio.

Lacy は¹⁸⁾、酸素イオンの充填度からみて Al 原子の酸素配位数が 6 である可能性は少ないことを示し、Al/Na > 1.0 の領域では、[SiO₄] と [AlO₄] から成る tri-cluster 構造が形成されると主張した。この提案は、Heckman らによって支持されたが¹⁹⁾、さらに寺井ら²⁰⁾は、蛍光 X 線による Al K_α ピークの化学シフトを測定し、これに対する一つの根拠を与えた。すなわち、Na₂O・xAl₂O₃・2SiO₂ ガラスでは、x が 0.1~1.2 の範囲で Al K_α ピークのシフトは認められず、したがって Al 原子は常に酸素 4 配位をとると結論した。そこで、この報告では、前節で示した Eu³⁺ の光学的性質に現われるアルミナ異常現象を、後者の提案に基づいて説明することを試みた。

まず、基礎ガラスに Al₂O₃ を導入して行く時、これらは [AlO₄] として [SiO₄] と共にガラス網目の形成に参加し、構造の充填度を増すことが示されている^{12), 18)}。しかるに、Eu³⁺ は隣接する O²⁻ との間に相互作用をするが、構造の緻密化は Eu-O 間距離の減少をもたらす、相互作用の増大を結果すると考えられる。Al/Na < 1.0 の領域において、Al/Na 比と共に相互作用が増すという示唆は、主としてこの理由によると思われる。これに対し、Al/Na > 1.0 の領域では、構造の充填度がさらに増すにも拘わらず、わずかながら相互作用は減少するという示唆が与えられた、このことは、[AlO₄] の増加あるいは tri-cluster の形成によって非架橋酸素イオンが消滅することに基因すると考えられる。すなわち、Eu³⁺ に対する電場の影響は、非架橋酸素イオンよりも架橋酸素イオンの方が小さいとみなされるからである。

一方、Al/Na 比の増加に伴う周囲の対称性と均一性の低下は、Eu³⁺ に対して [SiO₄] と [AlO₄] の 2 種類の配位子が形成されることによると考えられる。このことは、Eu³⁺ を含む硼酸塩ガラスにおいて、[BO₄] が形成されるにつれて周囲の対称性や均一性が低下するという結果に対応するといえる⁹⁾。以上は Al/Na < 1.0 の領域についてであるが、明らかに Al/Na > 1.0 の領域では逆の傾向、すなわち Al/Na 比と共に対称性と均一性が増すことが示された。Galant ら¹³⁾も、Nd³⁺ の発光スペクトルの測定に基づいて同様の示唆を与え、[AlO₆] の生成によると述べたが、[AlO₆] の存在はさらに配位子の種類を増し矛盾を生ずる。したがって、Al/Na > 1.0 の領域における対称性や均一性の変化についても、上述したように、非架橋酸素イオンが消滅し構造の規則性が増すことに関係があると思われる。

4.2 ⁵D₀ 準位の遷移確率

ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスにおける τ 値は Al/Na 比が 0.1~1.0 の範囲で、2.30 msec から 1.52 msec まで減少し、その変化量は網目形成酸化物の種類が異なるガラス間の差に匹敵する。そこで、このような τ 値の大

きな変化が何によってもたらされるかを検討するために、⁵D₀ 準位の量子効率 (以下、η) を見積った。いま、比較的せまい吸収帯については、輻射遷移確率 1/τ₀ との間につきの関係がある。

$$1/\tau_0 = 2.88 \times 10^{-9} \cdot n^2 \cdot (g_l/g_u) \cdot \nu^2 \int \epsilon(\nu) \cdot d\nu \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、n は母体の屈折率、g_l と g_u はそれぞれ励起および基底状態の縮退度、ν は遷移エネルギー、ε はモル吸光係数である。しかるに、⁵D₀ 準位の輻射遷移確率を 1/τ_R とすれば、η は τ/τ_R で表わされるが、Reisfeld らによれば¹⁶⁾、⁷F₀ - ⁵D₀ 遷移による吸収について 1/τ₀ を算出し、これが ⁵D₀ - ⁷F₀ 遷移の輻射遷移確率に等しいと仮定する時、1/τ_R は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_0} \left[1 + \frac{S(^5D_0 - ^7F_1)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} + \frac{S(^5D_0 - ^7F_2)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} + \frac{S(^5D_0 - ^7F_3)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} + \frac{S(^5D_0 - ^7F_4)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} + \frac{S(^5D_0 - ^7F_5)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} + \frac{S(^5D_0 - ^7F_6)}{S(^5D_0 - ^7F_0)} \right] \dots (2)$$

ここで、S は発輝線の面積で表わした発光強度である。そこで、吸収スペクトルおよび分光感度補正を行った発光スペクトルに基づいて 1/τ_R を見積ると、Al/Na = 0.3 のガラスでは 456 sec⁻¹、1.0 の場合には 588 sec⁻¹ の値が得られた。したがって、η はそれぞれ 93%、89% となり、Al/Na = 1.0 のガラスでは明らかに減少することが認められる。このことは、Al₂O₃ の含有量と共に ⁵D₀ 準位の無輻射遷移確率が増すことを意味しているが、その増加は全遷移確率 (すなわち 1/τ) の増加に比較してきわめて小さい。すなわち、2 つのガラスについて 1/τ の差は 165 sec⁻¹ であるのに対し、無輻射遷移確率の差は 30 sec⁻¹ にすぎない。したがって、Al/Na 比の増加に伴う τ 値の減少は、主として Eu³⁺ と周囲の結合の増大に基因した輻射遷移確率の増加によるとみなされる。

なお、Eu³⁺ の ⁵D₀ 準位における無輻射遷移確率が小さいことは、⁵D₀ と ⁷F_j 準位間のエネルギー差が大きい (約 16000 cm⁻¹ 以上) ことに帰せられる。すなわち、ガラス網目の振動エネルギーが約 1200 cm⁻¹ 程度であることを考える時、この準位間でフォノンの放出あるいは結合を伴った遷移が起るには、少なくとも 12 ケ以上のフォノンが必要とみなされるが、室温付近でこのような過程が起ることは考えられないからである。実際、ガラス内の Eu³⁺ における ⁵D₀ 準位の η は、母体組成に関係なく、一般に高い値が示されている¹⁷⁾。

5. 総 括

(1) Eu³⁺ を含む Na₂O・xAl₂O₃・2SiO₂ ガラスについて、x を 0.0~1.2 の範囲に涉って変化させた場合で

光学的性質を測定し、母体の構造変化が Eu^{3+} の挙動にどのような影響を与えるかに関して検討した。

(2) Eu^{3+} の光学的性質に関する種々のパラメータの母体組成依存性には、 $\text{Al}/\text{Na}=1.0$ 付近で不連続性が認められた。すなわち、吸収の振動子強度は最大値を、CTB の遷移エネルギーおよび $^5D_0$ 準位の τ は最小値をそれぞれ示し、この組成点で Eu^{3+} と周囲の相互作用は最も大きいことが示唆された。また $^5D_0-^7F_2$ と $^5D_0-^7F_4$ 遷移の発光強度比および発輝線の広がりと同じ組成点で最大値を示し、周囲の対称性と均一性は最も低いと述べられる。これらの結果は、導入された Al_2O_3 が $[\text{AlO}_4]$ としてガラス網目の形成に参加し、 $\text{Eu}-\text{O}$ 間距離の減少、配位子の種類の増加および非架橋酸素イオンの消滅などの効果をもたらすためと考えられた。

(3) τ 値は、 Al/Na 比が $0.1\sim 1.0$ の範囲で 2.30 msec から 1.52 msec まで、きわめて大きな減少を示した。しかるに、 $\text{Al}/\text{Na}=0.3$ および 1.0 のガラスについて $^5D_0$ 準位の η を見積る時、その値は 93% と 89% で、全遷移確率の増加に比較して無輻射遷移確率の増加はきわめて小さいことが認められた。したがって、 Al/Na 比の増加に伴う τ 値の減少は、主として Eu^{3+} と周囲の結合の増大に基因した輻射遷移確率の増加によるとみなされる。

実験に協力頂いた、近畿大学 理工学部学生 香川照文氏に感謝します。

文 献

- 1) C.R. Kurkjian et al., *Phys. Chem. Glasses* **4**, 239-46 (1963).
- 2) 小見山 亨, 上野 力, 窯協 **80**, 227-32 (1972).
- 3) 小見山 亨, 他, 工化 **72**, 839-43 (1969).
- 4) C. Hirayama, D.W. Lewis, *Phys. Chem. Glasses* **5**, 44-51 (1964).
- 5) P.K. Gallagher et al., *ibid.* **6**, 95-103 (1965).
- 6) C. Hirayama, *ibid.* **7**, 52-55 (1966).
- 7) 小見山 亨, 窯協 (印刷中).
- 8) D.E. Day, G.E. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 489-96 (1962).
- 9) J.O. Isard, *I. Soc. Glass Tech.* **43**, 113 T-23 T (1959).
- 10) D.E. Day, G.E. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 496-504 (1962).
- 11) A.J. Burggraaf, J. Cornelissen, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 123-29 (1964).
- 12) R. Terai, *ibid.* **10**, 146-52 (1969).
- 13) E.I. Galant et al., *Opt. Spectroscopy* **31**, 142-44 (1971).
- 14) G. Blasse et al., *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1587-92 (1966).
- 15) G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Rep.* **21**, 368-78 (1966).
- 16) R. Reisfeld et al., *J. Phys. Chem.* **76**, 1293-97 (1972).
- 17) R. Reisfeld, N. Liebhlich, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1467-76 (1973).
- 18) E.D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 234-38 (1963).
- 19) R.W. Heckman et al., *ibid.* **8**, 145-50 (1967).
- 20) 寺井良平, 他, 大工試季報 **20**, 176 (1969).
- 21) G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **45**, 2356-60 (1966).

(7/12/1974 受付)