X₂-Y₂SiO₅ における Ce³⁺ 発光中心の光学スペクトル

松井裕章*・徐 超男・劉 芸・渡辺忠彦†

九州工業技術研究所無機複合材料部, 841-0052 鳥栖市宿町 807-1

*佐賀大学連携大学院, 841-0052 鳥栖市宿町 807-1

Optical Spectroscopy of Ce³⁺-Activated X₂-Y₂SiO₅

Hiroaki MATSUI,* Chao-Nan XU, Yun LIU and Tadahiko WATANABE†

Department of Inorganic Composite Materials, Kyushu National Industrial Research Institute, 807-1, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841-0052

*Co-operation Program between KNIRI and Graduate School of Saga University, 807-1, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841-0052

Emission and excitation spectra of X₂-Y₂SiO₅ doped with Ce³⁺ ions have been investigated at room temperature, in which Ce³⁺ ions were added by using different starting materials of CeO₂(IV) or Ce(NO₃)₃·6H₂O (III). The emission spectra were analyzed on the base of a Gaussian function to investigate the detailed optical characteristics of Ce³⁺. Y₂SiO₅ doped with CeO₂ exhibited a broad spectrum with a tail in the range from 500 to 600 nm. On the other hand, Y₂SiO₅ doped with Ce(NO₃)₃ gave a relatively sharp spectrum shorter than 500 nm. With using fitting parameters based on Gaussian function, Y₂SiO₅ doped with CeO₂ was found to show an additional Gaussian band around 430 nm in contrast to the Ce(NO₃)₃ doped one. Furthermore, the fluorescence spectra under the excitation at 330 nm indicated that a broad spectrum with a peak at 430 nm is only observed in Y₂SiO₅ doped with CeO₂. Such an emission spectrum is similar to the new Gaussian band at 430 nm estimated from the parameter fitting. This implies that the new band actually exists, contributing to the tail of the emission spectra. These results give a new information on the occupation site of Ce³⁺ in the X₂-Y₂SiO₅ matrix.

[Received April 27, 2000; Accepted August 23, 2000]

Key-words: X₂-Y₂SiO₅, Fluorescence, Ce³⁺ center, Oxyorthosilicate structure, Gaussian function, Luminescent site

1. 緒 言

希土類を添加した Y₂SiO₅ は紫外線や X 線, そして電子線照射により, 効率のよい発光特性を示す. 特に, Er³⁺ や Pr³⁺ の光学活性中心を添加した Y₂SiO₅ は, スペクトルホールバーニング現象を利用したホログラフィー, また Y₂SiO₅:Ce³⁺ は, 励起, 発光が電気双極子遷移であるため, 励起緩和過程がナノ秒と短時間であるために, シンチレーターなどに応用されている^{1)~6)}.

Re₂SiO₅ は La から Tb までの希土類原子によって安定する X₁ 構造 (空間群 P2₁/c, 斜方晶) と, Dy から Lu を含む X₂ 構造 (空間群 C2/c, 斜方晶) を取るオキシオルソシリケート Re₂(SiO₄)O 系に属する^{7)~9)}. ところが Y₂SiO₅ は X₁, X₂ の二つの結晶構造を持つ物質であることが知られている. X₁, X₂ 構造は試料を合成する際の焼成温度に依存しており, X₁-Y₂SiO₅ は 1100°C 付近の低温領域においてのみ安定する. 一方, X₂-Y₂SiO₅ は 1300°C 以上の高温領域において形成される¹⁰⁾. また, 低温で安定する X₁-Y₂SiO₅ も 1300°C 以上の高温になると構造相転移を起こして, X₂-Y₂SiO₅ が形成される.

X₁ と X₂ 構造の Y₂SiO₅ には, いずれも二つの結晶学的に異なる発光サイトが存在している. 発光サイトの局所的な対称性はすべてのサイトにおいて C₁ であるが, 発光中心を取り囲む酸素の配位数がそれぞれ異なる. 酸素配位数の相違は発光特性に大きく影響する. X₂-Y₂SiO₅:Er³⁺ や X₂-Y₂SiO₅:Pr³⁺ におけるホールバーニング特性のサイト別の測定や X₁, X₂-Y₂SiO₅:Eu³⁺ などのサイト選択別励起による発光特性が数多く報告されている^{11)~14)}.

Y₂SiO₅:Ce³⁺ は 4f-4f 遷移により発光する Er³⁺ や Eu³⁺ と

異なり, 吸収や励起帯は 5d 軌道から構成され, 発光励起スペクトルは 5d-4f の幅広いスペクトルを示す. Ce³⁺ は Er³⁺ や Eu³⁺ のような鋭い励起準位を持たないため, サイト選択別励起等の発光特性はあまり報告されておらず, Liu らが X₁-Y₂SiO₅:Ce³⁺ の発光特性から Ce³⁺ が二つのサイトを占有する可能性があると示唆しているにすぎない¹⁵⁾.

本研究では, 発光中心の出発物質としてそれぞれ CeO₂(IV) と Ce(NO₃)₃·6H₂O(III) を用いて, Y₂SiO₅ に添加した試料 (CeO₂:YSO, Ce(NO₃)₃:YSO) の蛍光スペクトルと励起スペクトルを測定した. 測定されたスペクトルはガウス分布関数を用いたシミュレーションによるスペクトル解析も加えて, Ce³⁺ の発光特性を詳細に検討した.

2. 実験方法

Y₂O₃ (信越化学工業製, 純度 99.99%), SiO₂ (高純度化学研究所製, 99.9%), CeO₂(IV) (高純度化学研究所製, 99.9%), Ce(NO₃)₃·6H₂O(III) (和光純薬工業製, 99.9%) を, 組成比が (Y_{2-x}, Ce_x)SiO₅ となるようにそれぞれ秤量し, 蒸留水を用いて 3 h 湿式混合した後, 90°C で 12 h 乾燥して, 粉碎混合を行った. ただし, Ce(NO₃)₃·6H₂O の場合は 0.5% の酢酸水溶液に溶解させ, 均一溶液を作製した後に上記の混合を行った. 得られた混合粉末を還元雰囲気中において (N₂/H₂:H₂=1.02%, 50 cm³/min), 1400°C で 12 h 焼成した. 還元雰囲気は Ce³⁺ を酸化させないために用いた. 焼成された試料の結晶構造は Cu Kα 線を用いた X 線回折測定により調べた.

すべての蛍光と励起スペクトルは 150 W の Xe ランプを装備したスペクトルモノクロメーター分光蛍光光度計 (F-3010, 日立製作所製) を用いて, 室温で測定を行った. この際, 発光におけるバンドパスは 5 nm, 速度は 15 nm/min の条件下において測定した.

† 現在: 佐賀県工業技術センター, 849-0932 佐賀市鍋島町大字八戸溝 114

Present address: Industrial Technology Center of Saga, 114, Yaemizo, Nabeshima-cho, Saga-shi 849-0932

3. 結果と考察

図 1 に発光中心 Ce³⁺ を添加した Y₂SiO₅ 試料の粉末 X 線回折パターンを示す。CeO₂ あるいは Ce(NO₃)₃ を添加した Y₂SiO₅ 試料についてすべての回折ピークが X₂-Y₂SiO₅ に帰属され、作製した試料は X₂-Y₂SiO₅ : Ce³⁺ の単一相を有することが確認された。

図 2 に発光中心 Ce³⁺ (0.05 mol%) を添加した試料の蛍光スペクトルを示す。使用した励起波長は 357 nm であり、これは励起スペクトルの最強ピークである。CeO₂ : YSO の蛍光スペクトルは Ce(NO₃)₃ : YSO のものに比べて、長波長側に大きな裾を示したが、いずれの蛍光スペクトルも 397 nm と 423 nm に二つのピークを持っている。この二つのピーク値は Liu らによって報告されている値とほぼ一致している¹⁵⁾。

図 2 に示された二つのスペクトルの大きな相違は、500 nm (緑) から 600 nm (赤) までの長波長側にあり、蛍光を肉眼で観察すると、600 nm までの波長成分を持つ CeO₂ : YSO は白青、一方、Ce(NO₃)₃ : YSO は濃青色に見える。この二つのスペクトルの相違を明確にするために、ガウス関数を用いてスペクトルのピーク解析を行った。解析は最小二乗法を組み入れたガウス関数によって精密に行った。表 1 のピーク解析の結果から、三つのガウス成分の和で蛍光スペクトルが構成されている。その結果を図 3 に示す。CeO₂ : YSO と Ce(NO₃)₃ : YSO

Fig. 1. X-ray diffraction pattern for X₂-Y₂SiO₅ doped with Ce³⁺.

のスペクトルの相違は、3 番目のガウスピークにあり、CeO₂ を添加したものより Ce(NO₃)₃ を添加した Y₂SiO₅ のピーク強度は約 1 けた小さいことが判明した。

著者らは長波長領域に隠されたスペクトルを探るために、発光波長別の励起スペクトルを測定した。図 4 に CeO₂ を添加した Y₂SiO₅ の励起スペクトルの結果を示す。Ce(NO₃)₃ : YSO は CeO₂ : YSO と同様な励起スペクトルを示した。図 4 より、発光波長 397 nm と 425 nm における励起スペクトルは、5d 軌道が結晶場に大きく影響され、270 nm 以下の励起帯と 303, 357 nm の二つのピークから成ることが分かる。一方、長波長側 (>480 nm) に対する励起スペクトルにおいては、330 nm に新しいピークが現れ、357 nm のピークが徐々に低エネルギー側へシフトしている。この 330 nm で励起された蛍光スペクトルを図 5 に示す。CeO₂ : YSO の蛍光スペクトルは 430 nm をピークとする幅広いスペクトルを示し、一方、Ce(NO₃)₃ : YSO の場合は 397 nm を中心とする幅が狭いスペクトルを示した。CeO₂ : YSO の蛍光スペクトルは図 3 で求めた 3 番目のガウス関数スペクトルと同じ形状を持ち、この結果は 3 番目のスペクトルが実際に存在していることを示唆している。これに

Fig. 2. Emission spectra of Y₂SiO₅ doped with Ce³⁺ at concentration of 0.05% excited at 357 nm. The solid line and dashed line denote different starting materials Ce(NO₃)₃ and CeO₂, respectively.

Table 1. Analysis of Emission Spectra by Decomposing into Gaussian Bands. FWHM Denotes the Full Width at Half Maximum of the Bands. Both the Spectra Can Be Decomposed into Three Gaussian Components

CeO ₂ (0.05%): YSO			
	Amplitude	Center wavelength	FWHM
Peak1	0.3392	390.78009 ± 0.23792 (25589cm ⁻¹)	22.485
Peak2	0.4328	417.52318 ± 0.73319 (23950cm ⁻¹)	46.439
Peak3	0.2684	432.93751 ± 3.42427 (23098cm ⁻¹)	110.31
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (0.05%): YSO			
	Amplitude	Center wavelength	FWHM
Peak1	0.1492	390.48881 ± 0.14577 (25608cm ⁻¹)	19.655
Peak2	0.3829	410.47476 ± 0.75629 (24362cm ⁻¹)	55.609
Peak3	0.0309	428.81137 ± 28.2327 (23320cm ⁻¹)	141.47

Fig. 3. Decomposition of the emission spectra of Ce(0.05%): Y₂SiO₅ synthesized from Ce(NO₃)₃ and CeO₂ as starting materials. The solid line shows the experimental data. The dashed lines and × marks stand for three Gaussian components and the calculated spectra, respectively.

Fig. 4. Excitation spectra of Ce(0.05%): Y₂SiO₅ prepared from CeO₂ for several emission wavelengths.

対して、Ce(NO₃)₃: YSO の蛍光スペクトルは図2に示したものと類似している。図2で示した長波長の成分を含まない Ce(NO₃)₃: YSO の蛍光スペクトルには430 nm 付近のピークを観測することができない。したがって、330 nm で励起した蛍光スペクトルは図2に示した発光の長波長側の幅広い裾の原因であると考えられる。

X₁-と X₂-Y₂SiO₅ はいずれも結晶学的に不等価な二つの Y サ

Fig. 5. Comparison between the 3rd Gaussian component and fluorescent spectra for CeO₂: Y₂SiO₅, Ce(NO₃)₃: Y₂SiO₅ under the excitation at 330 nm.

イトを持ち、局所的にはすべて C₁ の低い対称性を持つ。本研究が対象とする高温相の X₂-Y₂SiO₅ には二つの C₁ 対称性を持つ Y サイト、つまり、Y(1) と Y(2) はかなり類似した酸素の配位数 (CN) を持つ。Y(1) サイト (CN=7) は SiO₄ に属する五つの酸素原子と SiO₄ に属さない二つの酸素原子によって囲まれ、また Y(2) サイト (CN=6) は SiO₄ に属する四つの酸素原子と SiO₄ に属さない二つの酸素原子に囲まれている⁸⁾。

Ce³⁺ の 5d 励起状態の伝導電子のエネルギーレベルは大きく 5d²E と 5d²T₂ に分離する。そして、スピン-軌道相互作用により 5d²T₂ は更に分離し、また 4f の基底状態も ²F_{5/2} と ²F_{7/2} 軌道に分離する。よって、発光スペクトルは 5d²T₂ の最低励起軌道から基底状態である 4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} 軌道への二つの遷移に相当する二つの成分に一般的に分かれる。4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} 軌道間のエネルギーレベルは約2200~2000 cm⁻¹ として知られている^{16),17)}。この軌道間のエネルギーは、4f 軌道が外側の 5s2p⁶ 軌道により遮蔽されているため母体依存性が少ない。今まで、4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} のエネルギー分裂を明確に観測できた試料としては、GdAlO₃: Ce³⁺ や SrGa₂S₄: Ce³⁺ などがあり、これらの結晶ではすべて Ce³⁺ の発光サイトは一つであり、ピーク分離が観測されやすいケースであった。一方、Y₂SiO₅ の場合は表1より、CeO₂: YSO と Ce(NO₃)₃: YSO のピーク 1, 2 のエネルギー差はそれぞれ1639 cm⁻¹ と 1246 cm⁻¹ であり、4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} 軌道間のエネルギー差2000 cm⁻¹ と比較して大きく異なっており、一つの発光サイトの 4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} の分離に帰属することはできない。また、新たなピークとして430 nm が存在しており、Y₂SiO₅ における Ce³⁺ の発光サイトは、Y(1) と Y(2) に対応して二つのサイトが存在することが示唆された。理想的には、図6のモデルに示すように、二つの発光サイトがそれぞれ 4f²F_{5/2} と 4f²F_{7/2} に分離することによって、四つの発光ピークが観測されると予想している。一方、実際のスペクトルは図3に示すように397 nm と

Fig. 6. Schematic draws of the observed peaks and the ideal emission peaks based on a model of two-sites for Ce³⁺ in X₂-Y₂SiO₅.

423 nm 付近に二つのブロードなピークが観察されるが、これらのスペクトルから四つの分離ピークの詳細位置と形状を同定することは困難である。四つの分離ピークを観測できなかった理由として、励起状態である *d* 軌道が本質的にブロードなこと、本研究のスペクトル測定を室温で行っているために、二つの発光サイトのピークが重なったと考えている。

Y₂SiO₅ への Ce³⁺ の添加において、出発原料の相違が発光スペクトルの長波長側に大きな影響を与えた。長波長側における裾の原因としては、330 nm で励起された430 nm を中心とする幅広いスペクトルに起因する。著者らはこの現象を以下のように考えている。X₂-Y₂SiO₅:Ce³⁺ には二つの発光サイトが存在し、CeO₂:YSO と Ce(NO₃)₃:YSO における発光中心 Ce³⁺ の二つのサイトへの占有比率がそれぞれ異なっていると考えられる。つまり、CeO₂:YSO の方が、Ce(NO₃)₃:YSO と比較して、430 nm を中心とする発光を示すサイトの占有率が高い。CeO₂ と Ce(NO₃)₃ のスペクトルの相違は、その二つのサイトにおける占有の比率によって決められたものと考えられる。二つのサイトの詳細については今後さらに実験と計算の両方から検討する必要がある。

4. 結 論

X₂-Y₂SiO₅:Ce³⁺ の発光スペクトルについて、Ce³⁺ の出発

物質としてそれぞれ CeO₂ と Ce(NO₃)₃ の2種類を用いて比較検討した結果、長波長側におけるスペクトルに大きな相違が見られた。CeO₂:YSO は500 nm から600 nm の長波長成分を含む幅広いスペクトルを示し、一方、Ce(NO₃)₃:YSO は500 nm 以下の比較的幅の狭いスペクトルを持つ。これらのスペクトルに対してガウス関数を用いてピーク分解した結果、CeO₂:YSO では新たに430 nm を中心とする幅広いスペクトルを持つことが推定され、これは330 nm で励起された蛍光スペクトルとよく一致し、実際に存在していることを見出した。これらの結果から、Ce³⁺ の出発原料の違いが、Y₂SiO₅ の二つの発光サイトに占める Ce³⁺ の比率に大きく影響を及ぼす可能性を示唆した。

文 献

- 1) S. B. Alter, S. Bernet, A. Renn, E. S. Maniloff, F. R. Graf and U. P. Wild, *Optics Comm.*, **120**, 103-11 (1995).
- 2) C. Li, R. Moncorgé, J. C. Souriau and Ch. Wyon, *Optics Comm.*, **101**, 356-60 (1993).
- 3) M. Sekita, Y. Miyazawa, T. Akahane and T. Chiba, *J. Appl. Phys.*, **66**, 373-78 (1989).
- 4) J. Shmulovich, G. W. Bekstreser, C. D. Brandle and A. Valentino, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 3141-51 (1988).
- 5) C. R. Ronda, V. H. Kynast, W. P. M. Dingen and H. A. M. Van Hal, *J. Alloys Compounds*, **192**, 55-56 (1993).
- 6) K. Takagi and T. Fukuzawa, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 43-45 (1983).
- 7) H. Suzuki and T. A. Tombrello, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **41**, 681-88 (1994).
- 8) H. Suzuki and T. A. Tombrello, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **40**, 380-83 (1993).
- 9) J. Felsche, *Struct. Bonding*, **13**, 99-197 (1973).
- 10) P. J. Born, D. S. Robertson and P. S. Smith, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 497-501 (1985).
- 11) J. Lin, Q. Su, S. Wang and H. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **6**, 265-69 (1996).
- 12) M. Yin, C. Duan, W. Zhang, L. Lou, S. Xia and J. C. Krupa, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3751-57 (1999).
- 13) R. W. Equall, R. C. Cone and R. M. Mactarlane, *Phys. Rev. B*, **52**, 3963-69 (1995).
- 14) R. W. Mactarlane, T. L. Harris, Y. Sun, R. L. Cone and R. W. Equall, *Optics Comm.*, **22**, 871-73 (1997).
- 15) J. Liu, Q. Su, H. Zhang and S. Way, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 189-96 (1996).
- 16) T. Hoshina and S. Kuboniwa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**, 771-77 (1972).
- 17) T. Hoshina and S. Kuboniwa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 828-39 (1971).