研 究

希土類含有テルル酸ガラスのアップコンバージョン発光特性

遠藤 忠^{☆1}, 田中 邦治^{☆1}滝澤 博胤^{☆2}, 島田 昌彦^{☆2}^{☆1} 東北大学工学部分子化学工学科, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.^{☆2} 東北大学素材工学研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

Upconversion Fluorescence of Tellurite Glasses Doped with Rare Earths

Tadashi Endo^{☆1}, Kuniharu Tanaka^{☆1}Hirotsugu Takizawa^{☆2} and Masahiko Shimada^{☆2}^{☆1} Department of Molecular Chemistry and Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-77.^{☆2} Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

Received August 29, 1994

Ternary tellurite glasses were prepared by a conventional quenching method in the system $\text{TeO}_2\text{-LiO}_{0.5}\text{-YO}_{1.5}$. IR spectra reveal that the glasses contain the following polyhedra: deformed TeO_6 groups, TeO_4 -trigonal bipyramids, TeO_3 -trigonal pyramids, or combinations of these polyhedra. The highly addition of glass-network modifiers, especially Li^+ ion, leads to a collapse of polyhedra networks. The intense emission peak, due to the transition $^4\text{S}_{3/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, was found at 546 nm in tellurite glasses doped with Er^{3+} under 378 nm and 973 nm excitations at the room temperature. Upon excitation at 973 nm, the emission shows a typical upconversion characteristic, indicating the quadratic profiles of the emission intensities against the exciting powers. The emission intensities tend to be dependent upon 378 nm excitation, but independent of Er^{3+} concentration upon 973 nm excitation. The excitation and emission involve two photons process through the $^4\text{I}_{11/2}$ level of Er^{3+} ion. Upconversion fluorescence is, also, enhanced at 547nm by the supplementary doping with Yb^{3+} ion.

1 緒 言

近年、光通信や光磁気記録などの光源として、半導体レーザーの高出力化、短波長化の研究が進められている。「光ディスク」などの記録密度を増やすには、短い波長λの光源が必要不可欠であるが、直接遷移を利用した短波長化には、III-V族化合物半導体では限界とされ、II-VI族やI-VII族化合物半導

体などのワイドギャップをもつた材料研究が近年盛んになっている。また、二次の非線形素子に近赤外半導体レーザーを照射し、第二高調波を発生させる方法なども検討されているが、コヒーレンス特性が悪いと変換効率が低くなるなどの問題もあり、大きな二次の非線形感受率をもつ材料開発が早晚必要である。

最近、希土類イオンを多段階で励起して短波長の光を出す「アップコンバージョン」現象が注目されており、ガラスを含めた種々の母材と希土類イオンとの組み合わせで、広帯域での波長変換などが可能となるなどの結果も報告されている^{1,4)}。材料からみれば、フッ化物系ガラスの「アップコンバージョン」に関する研究は数多い。しかし、酸化物系ガラスにおいての報告例は少ないので、本研究ではテルル酸塩ガラスを検討の対象とした。一般に、ガラスでは、第一配位圏の配位数、結合距離、結合角などの短距離範囲の幾何学的な配置に加えて、原子価など、化学結合形態を直接反映した性質が発現する。しかし結晶とは異なり、化学結合の多様性のために物理的あるいは化学的性質が一義的に定まらず、ある幅をもって存在することが特徴となる。これが大きな許容性として、特に光学的な外的条件の設定に自由度を与え、新機能を出現させる可能性は高い。

テルル酸塩系ガラスは高屈折率、高誘電率で赤外線透過限界波長も大きいことに加え、半導体的性質も顕著であることや、酸化物ガラスの中でも比較的結合が弱いため、蛍光体の非輻射緩和による損失が小さくなるなどを勘案して「アップコンバージョン」の候補母材になるものと期待された。本稿では、このガラス組成系に希土類イオンを付活し、ガラス構造(特にTe-Oの配位数変化など)と発光特性との関係を調べると共に、その発光機構についても検討したので報告する。

2 実験方法

出発原料として、 TeO_2 (99.9%)、 Li_2CO_3 (99.9%)、 Na_2CO_3 (99.9%)、 Pb_3O_4 (99.9%)、 Y_2O_3 (99.99%)、 Yb_2O_3 (99.99%)及び Er_2O_3 (99.99%)を用いた。これらを所定比で秤量、アルコール中で湿式混合を行った後、乾燥、粉碎した。次いでこれを白金坩堝に入れ、空气中、800~900℃、15~30分で完全に熔融した。室温まで急冷後は、更に歪みを除去するため、200℃で12~24時間アニール処理を行った。

粉末X線回折(XRD)装置(CuK α 線, Niフィルタ)を用いて、非晶質化の確認及びガラスからの析出結晶の同定を行った。ガラス試料を粉碎後、10℃/minの昇温速度で(TG-DTA)分析を行い、ガラス転移温度(Tg)、結晶化温度(Tx)及び融点等を決定した。

可視-紫外線分光光度計や赤外線分光光度計を用いて、吸収スペクトルを測定した。また、蛍光分光光度計を用いて、励起及び発光スペクトルを室温で測定した。アップコンバージョン測定については

HOYA(株)製、R70フィルターを用いた。

3 実験結果および考察

Fig.1に、 TeO_2 - $\text{LiO}_{0.5}$ - $\text{YO}_{1.5}$ 系におけるガラス化範囲を示す。 TeO_2 - $\text{LiO}_{0.5}$ 系ガラスは黄色に着色しており、 Li^+ 含有量が増えるにつれてその色は薄くなることがわかった。また、 Y を含有するガラスでは薄い緑色に着色した。粉末X線回折法(XRD)の結果より、 TeO_2 側ではパラテルライト(α - TeO_2)、 $\text{LiO}_{0.5}$ 側では Li_2TeO_3 が、また $\text{YO}_{1.5}$ 側では $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Y}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ の析出が認められた。

Fig.1. Glass composition in the system Te-Li-Y-O.

Fig.2に、 α - TeO_2 と TeO_2 に近い組成でのガラスの赤外線吸収(IR)スペクトルを示す。ガラスの吸収スペクトルは、ほぼ α - TeO_2 のそれと似ていることから、基本骨格は六配位 TeO_6 からなる短距離秩序構造によるものと思われる。しかし、最大吸収ピーク的位置は、 α - TeO_2 に比べて低波数側にあることから、これはガラス修飾成分の添加(イオン半径の大きさとの相関性を有し)により、Te-O間の距離が離れ、四方錐型配位を示したためと解釈された。

Fig.3に、 TeO_2 - $\text{LiO}_{0.5}$ 系ガラスならびに Li_2TeO_3 結晶のIR吸収スペクトルを示す。これらのガラスでは、620 cm^{-1} 付近の吸収位置はほとんど変化しないが、 Li^+ 含有量の増加と共に720 cm^{-1} 付近に新しい吸収の出現することがわかった。ところで、 Li_2TeO_3 結晶での500~400 cm^{-1} の吸収はLi-OとTe-Oとの伸縮振動として、800~700 cm^{-1} の吸収は TeO_3 三方錐のTe-O伸縮振動として帰属されている⁵⁾。これより、 TeO_2 - $\text{LiO}_{0.5}$ 系ガラスにおいては、更に Li^+ 含有量の増加に伴って、 Te^{4+} の三方錐型配位化は進むものと考えられる。

Fig.2. Infrared spectra of α - TeO_2 and glasses in $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{MO}_{0.5}$ (M=Li, Na, Pb) system.

Fig.4. Infrared spectra of glasses in $(100-x-y)\text{TeO}_2\text{-}x\text{LiO}_{0.5}\text{-}y\text{YO}_{1.5}$.

Fig.3. Infrared spectra of Li_2TeO_3 and glasses in $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{LiO}_{0.5}$ system.

Fig.5. Absorption spectra of glasses in the system $\text{TeO}_2\text{-LiO}_{0.5}\text{-YO}_{1.5}\text{-ErO}_{1.5}$.

においてはほぼ透明であることがわかる。更に、 Li^+ 含有量が増えると透明である範囲は短波長側に広がることがわかった。これは、低配位化するガラスの Te-O 骨格構造の変化に対応している。また Er^{3+} を含有するガラスでは、 $4f-4f$ 電子遷移に基づく吸収が観測されるようになる。各吸収は基底状態から図中の準位への遷移に帰属できるもので、その位置がシフトすることはなかったが、吸収強度は Er^{3+} の含有量と共に増加の傾向にあった。

Fig.6およびFig.7に、 $75\text{TeO}_2-15\text{LiO}_{0.5}-9\text{YO}_{1.5}-1\text{ErO}_{1.5}$ ガラスの励起・発光スペクトルを示す。発光ピークは、それぞれ図中に示した準位から基底状態

Fig.6. Emission and excitation spectra of $75\text{TeO}_2-15\text{LiO}_{0.5}-9\text{YO}_{1.5}-1\text{ErO}_{1.5}$ glass under 378-nm excitation.

Fig.7. Emission and excitation spectra of $75\text{TeO}_2-15\text{LiO}_{0.5}-9\text{YO}_{1.5}-1\text{ErO}_{1.5}$ glass under 973-nm excitation.

($^4I_{15/2}$)への遷移に帰属される。これらの図の比較から、励起波長の違いによる緑色発光のプロファイルには変化のないことがわかる。

Fig.8に、973nmと378nmの励起による546nm-発光の励起光強度と発光強度との関係を示す。これより、378nm-励起による発光は一次、973nm-励起による発光は二次の関数にあることがわかった。つまり、378nm励起による発光は一光子過程、973nm励起による発光は二光子過程によるものと考えることができる。

Fig.9に、378nm励起による $(90-y)\text{TeO}_2-y\text{LiO}_{0.5}-(10-$

Fig.8. Relationship between 546-nm emission intensity and excitation intensity.

Fig.9. Er^{3+} concentration dependence ($y=15, 40$) of 546-nm emission intensity in $(90-y)\text{TeO}_2-y\text{LiO}_{0.5}-(10-x)\text{YO}_{1.5}-x\text{ErO}_{1.5}$ glass system under 378-nm excitation.

x) $\text{YO}_{1.5}\text{-xErO}_{1.5}$ (y=15, 40) ガラスの546nm-発光強度の Er^{3+} 濃度依存性を示す。両ガラスにおいて濃度消光が起きており、y=15の時にはx=1で、y=40の時にはx=0.5で、それぞれ最大発光強度をもつことがわかる。実測密度から単位体積あたりの Er^{3+} の数を見積ると、xが同じ値の時には、yの値は大きな方が Er^{3+} の数は多くなる。つまり、見かけの Er^{3+} イオン間距離は、短くなってしまうことを意味する。

Fig.10. Er^{3+} concentration dependence (y=15, 40) of 546-nm emission intensity in $(90-y)\text{TeO}_2\text{-yLiO}_{0.5}\text{-(10-x)YO}_{1.5}\text{-xErO}_{1.5}$ glass system under 973-nm excitation.

Fig.10に、973nm励起での $(90-y)\text{TeO}_2\text{-yLiO}_{0.5}\text{-(10-x)YO}_{1.5}\text{-xErO}_{1.5}$ (y=15, 40) ガラスの546nm-発光の強度と Er^{3+} 濃度との関係を示す。両ガラスにおいて378nmで励起発光した際とは異なり、「濃度消光」は起きていないことがわかる。ここで、「励起状態吸収」に基づくアップコンバージョン機構を仮定するならば、少なくとも「濃度消光」は観測されるはずである。よって、973nm励起による緑色発光は、励起イオン間での「エネルギー伝達」が主たる機構の二光子過程によるものと考えられた。

Fig.11に、 Er^{3+} のエネルギー単位図を示す⁶⁾。この図をもとに973nm励起による546nm-発光の機構を考えると、 Er^{3+} の $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ が最初の励起過程である。次いで、同様に励起された近隣の Er^{3+} からエネルギー移動があり、 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 遷移が起こる。こうして励起された電子は $^2\text{H}_{11/2}$ 準位を経て $^4\text{S}_{3/2}$ 準位へと多重フォノン放出により非輻射緩和し、その結果 $^4\text{S}_{3/2}$ からの緑色発光が観測されたものと解釈された。

Fig.11. Energy level diagram of Er^{3+} in rare earth tellurite glasses and proposed upconversion excitation pathways.

Fig.12. Li^{+} concentration dependence of 546-nm emission intensity in $(90-y)\text{TeO}_2\text{-yLiO}_{0.5}\text{-9.5YO}_{1.5}\text{-0.5ErO}_{1.5}$ glass system.

Fig.12に、 $(90-y)\text{TeO}_2\text{-yLiO}_{0.5}\text{-9.5YO}_{1.5}\text{-0.5ErO}_{1.5}$ 系ガラスの546nm-発光の強度の Li^{+} 含有量依存性を示す。378nm励起では、 Li^{+} 含有量の増加とともに発光強度は大きくなっており、これは輻射遷移確率が高くなっているためである。973nm励起の発光では、 Li^{+} 含有量が増えるにつれエネルギー移動は起こりやすくなるにもかかわらず、 Li^{+} 含有量の増加とともに

発光強度は減少する。これは中間準位である $^4I_{11/2}$ 準位での寿命が関与して、第二段階目の励起が有効に行われなくなった結果と考えられる。従って、二光子過程による $^4S_{3/2}$ からの発光強度からみれば、中間準位での励起電子の寿命が小さくなることを示唆している。

Er^{3+} に Yb^{3+} を共ドーピングすることにより、アップコンバージョン発光の高効率化を図る例が数多く報告されている^{7,9)}。本組成系においても Er^{3+} と Yb^{3+} の共ドーピングに関して一部検討を行った。 $75TeO_2-15LiO_{0.5}-(9-z)YO_{1.5}-1ErO_{1.5}-zYbO_{1.5}$ 系ガラスの973nm-励起による546nm-発光は、 $Z=3-6$ の時、 Er^{3+} の単独ドーピングのガラス系と比較して一桁程度強い強度を示すことを確認した。これより Yb^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動に伴う二光子過程により緑色発光が生じたものと考えることができる。つまり、 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移により励起した Yb^{3+} から隣接する Er^{3+} にエネルギー移動し、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 遷移と、 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 遷移とが二段階で起こった結果として説明できる。

4 ま と め

$TeO_2-LiO_{0.5}-YO_{1.5}$ 系において、ガラス化範囲を確認し、さらに、 Y^{3+} を Er^{3+} 及び Yb^{3+} に置換したガラスの特性を評価して、以下の結論を得た。

- 1) 本組成系のガラス構造は、 $Te-O$ の四方錘、三方錘からなる三次元網目構造を有しており、ガラス修飾イオン成分の含有量が多いほど三方錘を形成する割合が多くなることがわかった。
- 2) Er^{3+} を含有した本組成系ガラスでは、378nm及び973nm-励起において、いずれも発光することが確認できた。378nm励起における546nm-発光の強度は

Er^{3+} 濃度に依存した。また、973nm-励起における546nm-発光はエネルギー伝達を主たる機構とした二光子過程であり、その中間準位は $^4I_{11/2}$ 準位であった。また Yb^{3+} を共ドーピングした系では、発光は Yb^{3+} からのエネルギー移動による二光子過程であり、 Er^{3+} のみのときと比べて発光強度は一桁程度高いものになった。

謝 辞

この研究は、池谷科学技術振興財団「構造低次元化による高輝度希土類発光材料の研究」及び科学技術庁振興調整費「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料に関する研究」による一部援助を受けて行われたことをここに謝す。

文 献

- 1) N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett., **2** (1959) 84.
- 2) F. Auzel, C. R. Acad. Sci. (Paris), **262** (1966) 1016.
- 3) F. Auzel, Proc. IEEE, **61** (1973) 758.
- 4) L. Esterowitz, J. Noonan and J. Bahler, Appl. Phys. Lett., **10** (1967) 126.
- 5) H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem., **275** (1955) 225.
- 6) "American Institute of Physics Handbook" 2nd ed. p.7, McGraw-Hill Book Company Inc. N.Y., (1963)
- 7) H. Kuroda, S. Shinoya and T. Kushida, J. Phys. Soc. Jpn, **33** (1972) 125.
- 8) Y. Mita, J. Appl. Phys., **43** (1972) 1772.
- 9) D.C. Yeh, W.A. Sibley, M. Suscavage and M.G. Drexhage, J. Appl. Phys., **62** (1987) 266.