

分相ガラスにドーブされた希土類イオンの発光特性

無機材料化学研究室 大 10-132 石井 泰之

1. 緒言

ガラス中の希土類イオンは、光励起によって 4f 軌道内遷移による発光を示す(例として Eu^{3+} の発光機構を図 1 に示す)。この光遷移は、古くはガラスレーザーとして、最近ではアップコンバージョン蛍光や光増幅などの面から注目されており、均質なガラス中の希土類イオンの発光特性については多くの報告がなされている。一方、二種類以上のガラス相より構成される分相ガラスは、多孔質ガラスの作製などには応用されているものの、分相界面での強い光散乱により、均質なガラスに比べると透光性が悪く発光特性は劣化すると先験的に考えられていたため、分相ガラスを希土類イオンの光学ホストとして用いた例はほとんど報告されていない。しかし、N.M.Lawandy ら¹⁾は強い光散乱性を有する媒質中に分散したレーザー色素の光輻射特性について研究し、色素周辺の誘電性界面によって発光特性が顕著に向上する事を報告した。当研究グループでは同様な誘電性界面を有する分相ガラスにおいてもドーブした蛍光付活剤の発光特性を向上させることができるのではないかと考えた。分相したガラス試料(ガラス組成： $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 31\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 63\text{SiO}_2$ [mol%]・ $5\text{Eu}_2\text{O}_3$ [wt%])の吸収スペクトル、蛍光スペクトル測定を行ったところ、吸光度・蛍光強度は共に分相前に比べて増大するという結果を得た(図 2、図 3)²⁾。分相後、ガラスはシリケートリッチな相と、ボレートリッチな相に分離するが、各々の相自体の可視透過性が良いため、ホストの光吸収による吸光度の増大とは考えにくい。吸光度が増大したのは分相によって生じた界面による光散乱が増大したためであり、蛍光強度が増大したのは、その界面により励起光が散乱され、発光に関与する Eu^{3+} の数が増加したことによると考えている^{2,3)}。しかし蛍光強度と光散乱の相関について詳細な検討には至っていない。

本研究では、蛍光スペクトル測定から蛍光強度を見積もるとともに、透過・吸収・拡散反射スペクトル測定から光散乱強度を評価し、蛍光特性と光散乱特性の相関について検討を加えた。

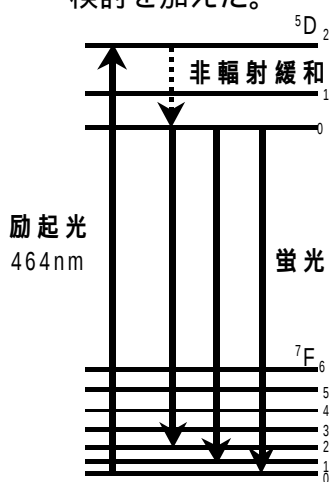


図 1 Eu^{3+} の発光機構

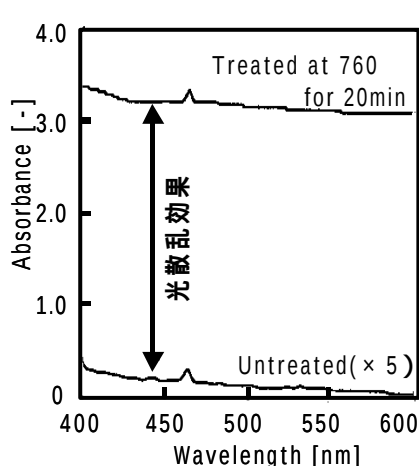


図 2 分相前後のガラスの吸収スペクトル

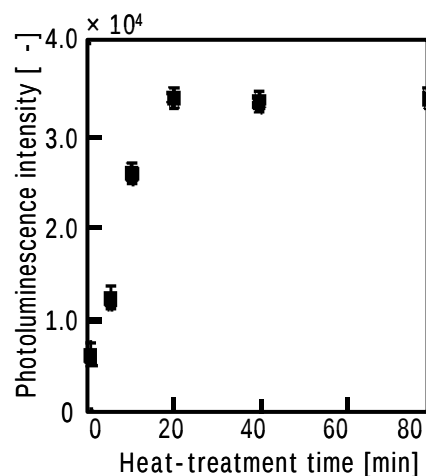


図 3 分相処理時間によるガラスの蛍光強度 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 遷移強度) の変化の様子

2. 実験

ガラスの分相にはスピノーダル分解機構によるものと核生成-成長機構によるものがあり、前者の機構により分相が進行すると二相の境界がはっきりせず、また相互に絡み合った構造をとるため光散乱について考察が困難である。一方、核生成-成長機構によって分相が進行すると二相の境界がはっきりしているのに加えて分相粒は球状、球状粒子による光散乱理論は確立されているため、理論的な取り扱いが容易である。そこで本研究で用いたガラス組成は核生成-成長機構によって分相が容易に進行し、その温度域が広い $13.6\text{NaO}_{0.5} \cdot 43.6\text{BO}_{1.5} \cdot 42.8\text{SiO}_2$ [cat%] を選択した。この組成に $1.0\text{EuO}_{1.5}$ [cat%] を添加した組成となるように粉末原料を秤量・混合し、蓋付き白金坩堝を用いて 800 で 1 時間仮焼きを行い、1350 で 1.5 時間熔融した後、融液をステンレス板上でプレス急冷することによりガラスを得た。示差熱分析(DTA)より求めたガラス転移点付近(500)で 1 時間徐冷を行った後、種々の条件で熱処理を施し分相させた。約 1.7mm 厚になるよう両面を鏡面研磨した試料について蛍光スペクトル測定(反射法：入射角 45°、励起波長 464nm)、透過・吸収スペクトル測定、拡散反射スペクトル測定及び SEM によるガラス表面の観察を行った。

3. 結果と考察

図 4 に分相していない均質な $13.6\text{NaO}_{0.5} \cdot 43.6\text{BO}_{1.5} \cdot 42.8\text{SiO}_2 + 1.0\text{EuO}_{1.5}$ [cat%] ガラスの蛍光スペクトルを示す。スペクトル中において 610、590 および 575nm 付近のピークはそれぞれ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移及び $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 遷移に帰属される。分相したガラスの蛍光スペクトルにおいてもピーク位置やピークの形状にはほとんど変化は見られず、各ピークの強度のみが変化した。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移はホストに依存する結晶場の影響を受けるのに対し、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移はホストの影響を受けにくいことから光散乱の影響が反映されやすいと考え、本研究では $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移によるピーク面積を蛍光強度として評価した。

3.1 等時間熱処理した場合

図 5 に、時間を 1 時間に固定し、温度を変化させて熱処理したガラスの吸収スペクトルを示す。強度 I_0 の入射光が散乱媒質中を距離 d だけ透過した時の強度 I は、

$$I = I_0 e^{-(\alpha + \tau)d}$$

となる⁴⁾。ここで α は吸収係数、 τ は散乱係数または懸濁度と呼ばれる値である。図 5 において縦軸は見かけの吸収係数であるが分相前のガラスの励起波長・蛍光波長付近の吸収係数は

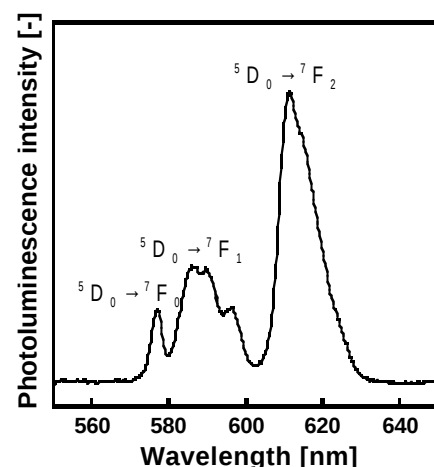


図 4 均質なガラスの蛍光スペクトル

非常に小さいため、上式において $\alpha = 0$ とすると、分相したガラスにおいては、

$$I = I_0 e^{-\tau d}$$

という関係が成り立つ。つまり分相したガラスにおける見かけの吸収係数は散乱係数と置き換えて考える事ができる。図6に同じガラスについて拡散反射スペクトルを測定し、横軸を波数に、縦軸を吸光度に変換した結果を示す。このスペクトルにおいて464nm(21552cm^{-1})の励起光の吸収ピーク面積は励起される Eu^{3+} の数に比例すると考えられる。図7には図5における励起波長付近(460nm)の散乱係数と、図6における励起光の吸収ピーク面積を熱処理温度に対してプロットした。励起波長付近の散乱係数と励起光の吸収ピーク面積の間にはよい相関が認められることから、励起される Eu^{3+} の数は光散乱強度に大きく依存するということが分かった。図8に励起光の吸収ピーク面積と分相前のガラスの蛍光強度を基準とした分相後のガラスの蛍光強度増大率の変化を熱処理温度に対してプロットした。励起光の吸収ピーク面積と蛍光強度増大率の間にはよい相関が認められることから、蛍光波長付近(600nm)の光散乱は励起波長付近に比べ小さく、蛍光強度にほとんど影響しないことが分かった。

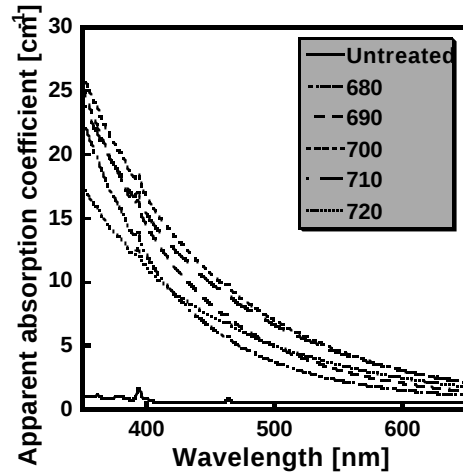


図5 均質なガラス及び分相ガラス<1h 熱処理>の吸収スペクトル

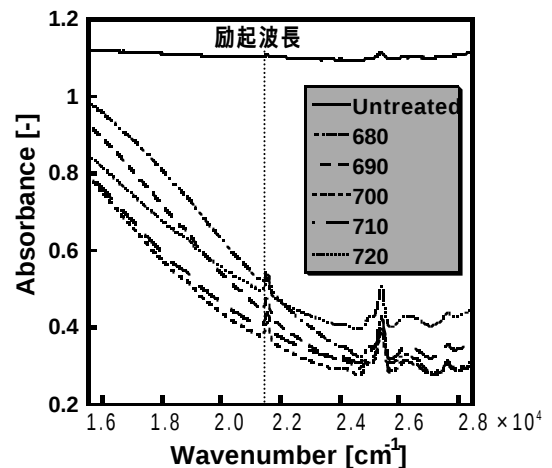


図6 均質なガラス及び分相ガラス<1h 熱処理>の拡散反射吸収スペクトル

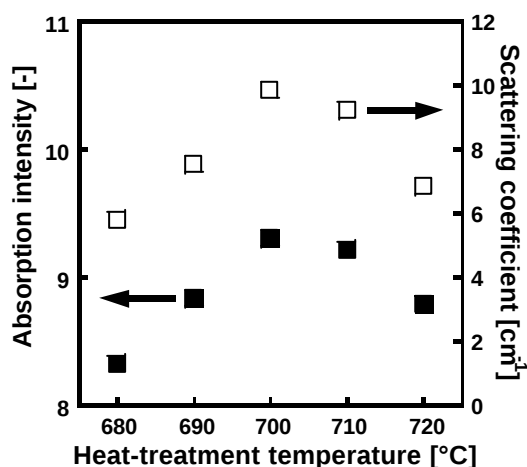


図7 励起波長付近(460nm)の散乱係数と励起波長(464nm)の拡散反射吸収ピーク面積

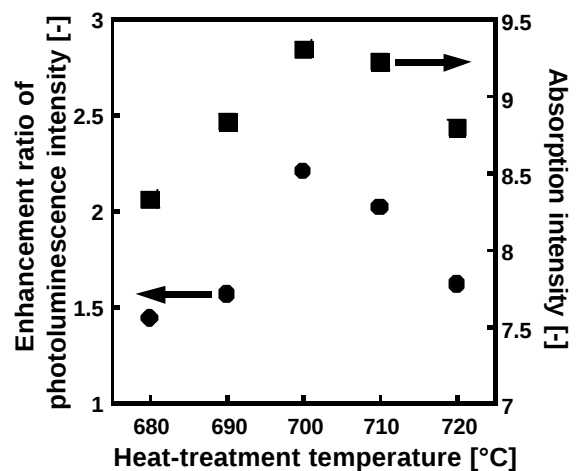


図8 励起光の拡散反射吸収ピーク面積と蛍光強度増大率

3.2 等温熱処理した場合

図9に熱処理温度を700 に固定して熱処理時間を変化させたガラスの可視透過スペクトルを示す。熱処理時間が長くなるに伴い透過率が単調に低下していることから、可視光域における光散乱強度が増大していることが分かる。これらのガラスにおける蛍光強度増大率と熱処理時間との関係を図10に示したが、分相が進行すると蛍光強度が増大する傾向が見られる。分相前はガラス表面付近及びガラス内部における光散乱はほとんどないため励起光軸上の Eu^{3+} のみが励起されるのに対し、分相するとガラス表面付近及び内部の分相界面における光散乱が増大するため、励起光軸上の Eu^{3+} のみならず周辺の Eu^{3+} も励起され、励起状態にある Eu^{3+} の数が増加したために蛍光強度が増大したものと考えられる。

しかし、図10を詳細に観察すると熱処理時間が約6時間までは蛍光強度は増大するが、さらに熱処理を続けると蛍光強度はわずかながら減少していることが確認できる。図11に蛍光強度が極大を示したガラス表面(熱処理温度700、熱処理時間6h)のSEM写真を示す。図11よりこのガラスでは液滴状の粒子が生成していることから、核生成-成長機構によって分相が進行しており、また分相粒の粒径は、分布があるものの300nmであることが分かった。図12に熱処理温度を700 に固定して熱処理時間を変化させたガラスの拡散反射スペクトルを、図13には図12における励起波長付近(460nm)の反射率を示す。図12に示した拡散反射スペクトルでは、熱処理時間が長くなるに伴い全体的に反射率は増大しているが、図13に示したように励起波長付近では一旦増大した反射率が再び低下する、すなわちガラス内に入射する励起光が再び増加するという傾向がみられる。通常ガラス中の光散乱を考える場合、

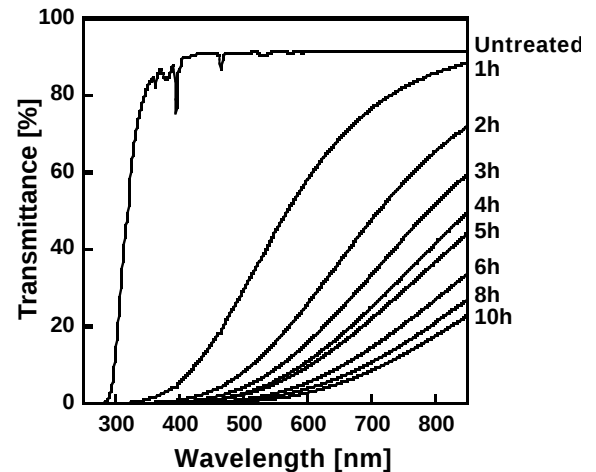


図9 均質なガラス及び分相ガラス
<熱処理温度 700 で種々の時間>
の可視透過スペクトル

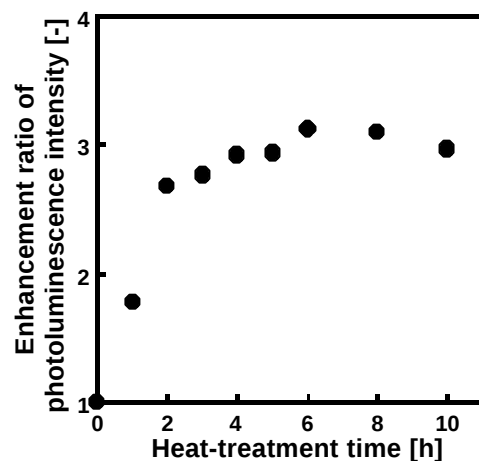


図10 蛍光強度増大率と熱処理時間の関係<熱処理温度 700 >

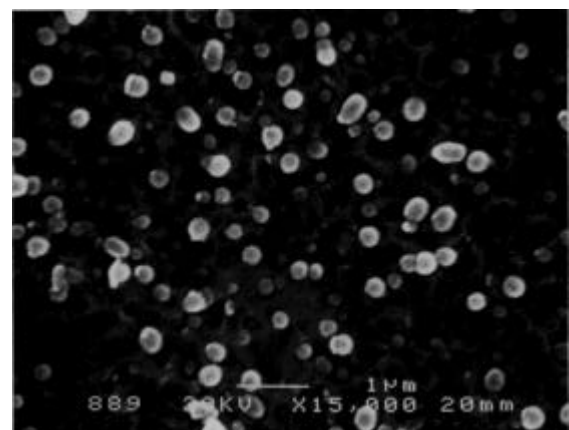


図11 ガラス表面の SEM 写真
<熱処理温度 700、熱処理時間 6h>

レイリー散乱が支配的である。レイリー散乱理論は散乱粒子の半径が波長の 1/10 より小さい場合に適用されるが、上述したように蛍光強度が極大を示したガラスの分相粒径は約 300nm となっており、半径が波長の 1/10 以上の大きさであるためにレイリー散乱の理論は適用することができない。波長の 1/10 以上の大きさの粒子による光散乱にはミーによる散乱理論が適用でき、この理論によると散乱粒子の半径が波長の 1/10 から波長と同程度の大きさの時の散乱係数 τ は次式で与えられる⁴⁾。

$$\hat{\sigma} = \frac{3\hat{\delta}^2 RNV}{\hat{\rho}^2}$$

ここで R は散乱粒子の半径、N は単位体積中の散乱粒子の数、V は散乱粒子 1 個の体積、つまり NV は散乱粒子の全体積である。熱処理により分相した二相が量的な平衡に達するまでは R と NV は共に増大し、二相間の量的な平衡が成立した後、すなわち NV が一定になった後も R は増大する。つまり分相の進行に伴い光散乱強度は単調に増大するということになる。また、散乱粒子が小さい時には、散乱光強度の角度分布は前方散乱と後方散乱がほぼ等しいが、散乱粒子が大きくなると、散乱強度が増大するのに加えて、前方散乱すなわち検出器から遠ざかる方向への散乱の方が大きくなる⁵⁾。熱処理時間が長くなるに伴い分相粒が大きくなり、前方散乱の方が大きくなるために、散乱強度は強くなるにも関わらず、ガラス内に入射する励起光が再び増加するものと考えられる。

ここで蛍光強度が図 10 のような傾向を示した要因であるが、次の 2 つの因子を挙げることができる。第 1 の因子は、粒子径の増加に伴い散乱光強度の角度分布において前方散乱が増大するために、ガラス内に入射する励起光量が増加し、散乱強度も大きくなるので励起される Eu^{3+} の数が増加する効果であり、これは蛍光強

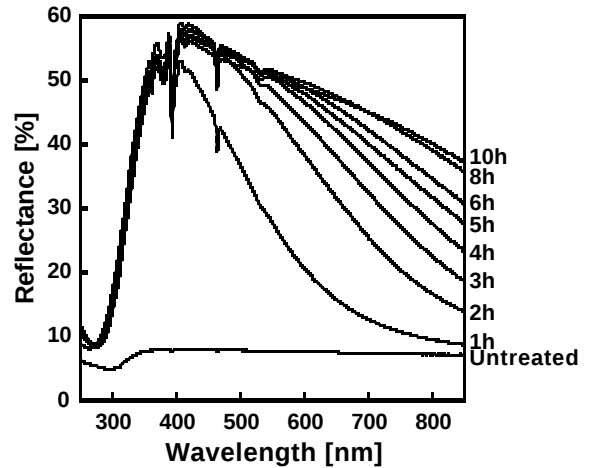


図 12 均質なガラス及び分相ガラス
<熱処理温度 700 で種々の時間>
の拡散反射スペクトル

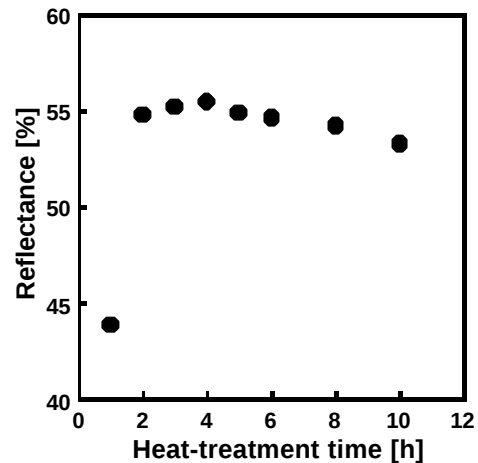


図 13 励起波長付近(460nm)の反射率と
熱処理時間の関係<熱処理温度 700 >

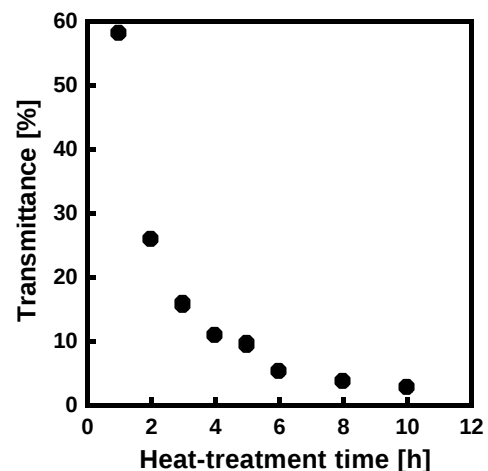


図 14 蛍光波長付近(600nm)の透過率と
熱処理時間の関係<熱処理温度 700 >

度を増大させる因子となる。第2の因子は、図14に示したように熱処理時間が長くなるに伴い蛍光波長付近の透過率が単調に低下し、ガラス外に放出される蛍光が減少する効果であり、これは蛍光強度を低下させる因子となる。熱処理時間が約6時間までは第1の因子、それ以後は第2の因子の寄与が支配的になり、図10のような傾向を示すものと考えられる。

4. 総括

Eu^{3+} を含有する分相していない均質なガラスに熱処理を施し分相させると、均質なガラスの強度を上回る蛍光が観測された。

- 温度を固定し、熱処理時間を変化させて熱処理した場合、蛍光強度は熱処理時間が約6時間までは増大し、それ以降はわずかながら減少した。熱処理時間が約6時間までは、分相によって生じた界面により励起光(464nm)が散乱され、発光に関与する Eu^{3+} の数が増加する効果が支配的であり、それ以降は蛍光波長付近の透過率が低下し、ガラス外に放出される蛍光が減少する効果の寄与が支配的になるものと考えられる。蛍光強度が極大を示したガラスの分相粒径は約300nmであった。
- 時間を固定し、温度を変化させて熱処理した場合、蛍光波長付近(600nm)の光散乱の寄与が小さい時は、蛍光強度は励起波長付近(460nm)の光散乱強度に大きく依存することが分かった。

参考文献

- 1) N.M.Lawandy, R.M.Balachandran, A.S.L.Gomes and E.Sauvaln, Nature, 368 (1994) 436.
- 2) Z.Yao, Y.Ding, T.Nanba and Y.Miura, Mater. Sci. Res. Int., 4 [3] (1998) 141.
- 3) Z.Yao, Y.Ding, T.Nanba and Y.Miura, J.Ceram.Soc.Japan., 106 [11] (1998) 1043.
- 4) E.U.Condon editor, " HANDBOOK OF PHYSICS ", McGRAW-HILL BOOK COMPANY (1967).
- 5) 久保田広, 浮田祐吉, 曾田軍太夫編, 「光学技術ハンドブック」, 朝倉書店(1969).