

希土類添加蛍光ガラスの
赤外光照射による可変色化に関する研究

研究課題番号 06805005

平成7年度科学研究費補助金（一般研究C）研究成果報告書

平成 8年 3月

研究代表者 鎌田 憲彦
(埼玉大学工学部助教授)

目次

1. はしがき	1
2. 科研費一般C「希土類添加蛍光ガラスの赤外光照射による可変色化に関する研究」 実施結果の要約	1
3. 研究成果	4
3. 1 はじめに	
3. 2 希土類イオンの共鳴エネルギー移動	
3. 3 選択励起フォトルミネッセンス	
3. 4 時分解フォトルミネッセンス	
3. 5 おわりに	
4. 添付資料	
4. 1 発表論文	
(1)Effect of Back-Transfer on the Energy Transfer in Tb ³⁺ -Doped Glasses	7
(2)Tb ³⁺ 添加蛍光ガラスの選択励起可視発光特性	17
(3)希土類添加ガラスの発光と共鳴エネルギー移動	23
(4)Visible Emission Characteristics in Tb ³⁺ -Doped Fluorescent Glasses under Selective Excitation	29
4. 2 参考文献	
(1)A Non-Linear Analysis of Energy Transfer in Highly Tb ³⁺ -Doped Glasses	53
(2)An Estimation of the Distribution Functions of Doped Tb ³⁺ and Nd ³⁺ in Glasses by Fluorescence Measurements	67
(3)Role of the Dipole-Quadrupole Interaction in Fluorescence of RE Glasses Estimated by Monte Carlo Simulation	75
(4)Direct Observation of Optically-Controlled Energy- Transfer in Tb ³⁺ -Doped Glasses	79
5. 研究者連絡先	80



1. はしがき

希土類イオンを添加したガラスは整形、大面積化が容易な上透明であり、高機能ディスプレイとして有望である。近年作製技術の進歩に伴い10モル%以上という高濃度希土類添加ガラスが実現し、応用が従来以上に期待されている。その一方、高濃度領域での発光特性は励起エネルギーのイオン間相互作用による伝播（共鳴エネルギー移動）過程で定まるため、濃度消光や同一パネルでの多色表示等解決すべき問題も多い。

本研究はこの共鳴エネルギー移動過程を利用し、紫外光に加えて第2の制御光を試料に照射することにより、隣接イオン間の共鳴エネルギー移動率を制御して発光スペクトルを変化させる（特定の発光遷移を選択的に増大または減少させる）ための理論基盤の整備と実験手法の確立を目的とした。共鳴エネルギー移動は複数の可視発光準位を持つ希土類イオンに共通の過程であり、その波及効果は大きいと考えられる。本研究では Tb^{3+} イオンを添加した蛍光ガラスを用いて共鳴エネルギー移動の非線型モデルに関する定量化と2波長励起光学系でのフォトルミネッセンス測定を並行して行った。

2年間の研究により、高 Tb^{3+} イオン濃度領域での共鳴エネルギー移動解析の基本となる非線型モデルに関して進歩が得られた。すなわち Tb^{3+} の 5D_3 、 5D_4 両準位の選択励起時分解PL測定により、両準位の固有寿命を分離し、非線型レート方程式の各係数をself-consistentに定めることが可能となった。これにより 5D_3 準位励起での 5D_3 、 5D_4 励起イオン確率、共鳴エネルギー移動率が初めて定量的に決定された。

共鳴赤外光を用いた発光波長制御は、励起光強度が不十分なため現段階では実現していない。しかし 5D_3 、 5D_4 準位励起光の同時照射系での $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 発光の時分解PLを観測したところ、 5D_3 励起光の断続により顕著なPL応答の変化が検出され、外部光照射による可視発光スペクトル変化の有力な手掛かりを得ることができた。この変化は先の非線型モデルでの各準位の分布の変化に対応しており、共鳴エネルギー移動過程を介した発光スペクトル変化の1方法として理論・応用の両面から興味深い。

2. 科学研究費一般C実施結果の要約

課題名：希土類添加蛍光ガラスの赤外光照射による可変色化に関する研究

課題番号：06805005

研究組織

研究代表者：鎌田 憲彦（埼玉大学工学部機能材料工学科助教授）

研究分担者：高橋 幸郎（埼玉大学地域共同研究センター助教授）

研究分担者：山口 克彦（埼玉大学工学部機能材料工学科助手）

研究経費

平成6年度 1,300千円

平成7年度 500千円

計 1,800千円

研究発表

(ア) 学会誌等

- (1) Tonooka K., Effect of Back-Transfer on the Energy J. Luminescence,
Maruyama F., Transfer in Tb³⁺-Doped Glasses 62, 69-76(1994).
Kamata N.,
Yamada K.,
Ono J.
- (2) 早川知克 Tb³⁺添加蛍光ガラスの選択励起可視発光 電子情報通信学会
須藤則昭 特性 レーザ・量子エレ
鎌田憲彦 クトロニクス研究
山田興治 会 LQE94-63,
13-18(1994)
- (3) 鎌田憲彦 希土類添加ガラスの発光と共鳴エネルギー移動 応用物理 65,
早川知克 70-73(1996)
山田興治
- (4) Hayakawa T., Visible Emission Characteristics in to be published
Kamata N., Tb³⁺-Doped Fluorescent Glasses under in J. Lumin.
Yamada K. Selective Excitation

(イ) 口頭発表

- (1) 早川、須藤、鎌田、山田、「Tb³⁺添加蛍光ガラスの選択励起可視発光特性」、
応用物理学会関係連合講演会 28 p L-9, 平成7年3月28日
- (2) 鎌田、相原、木村、照沼、山田、「ポリシランの可視発光効率測定」、応用物
理学会関係連合講演会 31 a ZV-3, 平成7年3月31日
- (3) 早川、勝間田、小池、鎌田、山田、「Tb³⁺添加ガラスの2波長励起時分解フォ
トルミネッセンス」、応用物理学会関係連合講演会 26a-ZP-11, 平成8年3
月26日

(ウ) 出版物

なし

(工) 参考文献

- (1) Tonooka K., A Non-Linear Analysis of Energy J. Luminescence,
Kamata N., Transfer in Highly Tb³⁺-Doped 50, 139-151
Yamada K., Glasses (1991)
Matsumoto K.,
Maruyama F.
- (2) Tonooka K., An Estimation of the Distribution J. Non-Crystall-
Kamata N., Functions of Doped Tb³⁺ and Nd³⁺ in ine Solids, 150,
Yamada K., Glasses by Fluorescence Measurements 185-191(1992)
Matsumoto K.,
Maruyama F.
- (3) Tonooka K., Role of the Dipole-Quadrupole Inter- J. Luminescence,
Yamada K., action in Fluorescence of RE Glasses 60&61, 864-866
Kamata N., Estimated by Monte Carlo Simulation (1994).
Maruyama F.
- (4) Hayakawa T. Direct Observation of Optically- submitted to
Kamata N. Controlled Energy-Transfer in Tb³⁺ Int. Conf. on
Koike Y. Doped Glasses Luminescence
Yamada K. (1996)

3. 研究成果

3. 1 はじめに

希土類イオンは可視域に固有の発光線を持ち、発光中心、赤外-可視変換材料として注目されている。希土類イオンを添加したガラスは整形、大面積化が容易な上透明であり、高機能ディスプレイとして有望である。近年作製技術の進歩に伴い10モル%以上という高濃度希土類添加ガラスが実現し、応用が従来以上に期待されている反面、高濃度領域での発光特性を定める共鳴エネルギー移動のふるまいや同一パネルでの多色表示等解決すべき問題も多い。

希土類イオン間の共鳴エネルギー移動に関してはForster、Dexterらの線形理論で専ら扱われてきた。申請者らは線形理論を拡張してエネルギーの受け手のイオンの励起密度と、その空間分布まで考慮した非線形解析モデルを作成し、実験結果との比較によりその高濃度領域での有効性を実証した(参考文献(1)-(3))。このモデルにより、通常励起光の他に第2の制御光で希土類イオンの特定準位のキャリア分布を外部制御し、可視発光波長を外部選択する可能性が示唆された。そこで紫外光に加えて最適波長の制御光を Tb^{3+} 試料に照射することにより、隣接イオン間の共鳴エネルギー移動率を変化させ、希土類イオンの持つ複数の可視発光準位の中から特定の遷移を選択的に増大または減少させること、そのための理論基盤の整備と実験手法の確立を目的とした。

3. 2 Tb^{3+} の共鳴エネルギー移動(発表論文(1),(2))

可視発光に関与する Tb^{3+} のエネルギー準位は 5D_3 、 5D_4 、および 7F_J ($J=0,1,\dots,6$)からなる。 Tb^{3+} を紫外励起すると($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$)、低濃度では 5D_3 準位に励起されたイオンは $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,\dots,6$)の発光遷移(主に青色)を起こす。一方 Tb^{3+} 濃度が1モル%以上になりイオン間距離が減少すると、 5D_3 準位に励起されたイオンは $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$: $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ (両遷移エネルギーがほぼ一致する)の共鳴エネルギー移動により励起エネルギーを隣接 Tb^{3+} イオンに放出して 5D_4 準位へ緩和する。そのため $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ の発光遷移(主に緑色)が生じる。共鳴エネルギー移動率は Tb^{3+} イオン間距離のべき乗に反比例して増大するので、濃度が増すにつれ、緑の発光が支配的となる。

希土類イオンの共鳴エネルギー移動に関しては、様々なイオン間の詳細な実験報告が為されている。本来希土類イオンの持つ高効率な可視発光線を有効に利用するためには、イオン濃度を高めて発光強度を増加させることが必要である。しかし実際に希土類添加量を増加すると、ある濃度までは発光強度は濃度と共に増大するが、それ以上では逆に減少すること(濃度消光)が明らかになった。その原因として究明されたのが共鳴エネルギー移動過程であり、それは赤外-可視波長変換等特殊な用途を除いて発光効率限界を定める望ましくない過程として捉えられてきた。近年実現した10モル%以上という高濃度希土類添加試料においても従来以上にこの過程の影響が増すため、なるべく可視発光への影響の少ない系の探索が求められてきた。これに対して共鳴エネルギー移動を有効に利用することにより、1種類のイオンから複数色の発光(Tb^{3+} の場合は青と緑)の選択または相対強度の制御を実現する可能性が共鳴エネルギー移動の非線型モデルにより示された。

3. 3 選択励起フォトルミネッセンス(発表論文(2)-(4))

平成6年度において、 5D_4 準位励起用に色素レーザー ($\lambda=480\text{nm}$) を、またハロゲンランプを赤外用分光器と組み合わせて波長可変赤外光源 ($\lambda=0.9\sim 2.0\mu\text{m}$) を導入した。 5D_3 準位励起用のHe-Cdレーザー ($\lambda=325\text{nm}$)、窒素レーザー ($\lambda=337\text{nm}$) と組み合わせることにより、特定準位の選択励起フォトルミネッセンス (PL) 分光が可能となった。

まず色素レーザーで 5D_4 準位を励起し、 5D_4 発光強度及び減衰寿命の Tb^{3+} 濃度依存性を詳細に測定した。 Tb^{3+} 濃度の増加と共に 5D_4 発光強度は単調増加した。減衰寿命は4.0モル%まではほぼ3.0msだが、より高濃度領域では短縮化し、7.0モル%では2.3msとなった。次に窒素レーザーで 5D_3 準位を励起し、 5D_3 、 5D_4 発光特性を測定した。 Tb^{3+} 濃度の増加と共に、共鳴エネルギー移動 (${}^5D_3\rightarrow{}^5D_4$: ${}^7F_6\rightarrow{}^7F_0$) の増大による 5D_3 発光減衰の特徴的な高速化を確認した。一方 5D_4 発光の減衰寿命は色素レーザーによる 5D_4 準位励起時と同じ傾向を示した。実験は平成6年度から7年度にかけて行った。

この結果から「 5D_4 準位固有の再結合過程」と「共鳴エネルギー移動過程」とを分離し、平成7年度に非線形レート方程式モデルの各係数を初めて実験を基に決定した。これにより発光強度、減衰寿命の定量的な説明と、同時に共鳴エネルギー移動率及び各準位の励起イオン分布関数のself-consistentな決定が可能となった。

3. 4 時分解フォトルミネッセンス (発表論文(4)、参考文献(4))

平成6年度より可視発光スペクトルの外部制御実験に着手した。He-Cdレーザー (連続光) で Tb^{3+} の 5D_3 準位を励起し、長波長帯半導体レーザー (${}^5D_3\rightarrow{}^5D_4$ に対応する $\lambda=1.65\mu\text{m}$ 、連続光) での共鳴赤外光照射による ${}^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 発光の変化を調べたが、有意な変化は検出できなかった。そこで平成7年度は窒素レーザー (半値幅0.3nsのパルス光) で 5D_3 準位を励起し、時分解PL測定を行った。照射光学系の工夫により ${}^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 発光の共鳴赤外光照射によると考えられる微少な変化を検出したが、吸収係数が低く共鳴赤外光照射強度が依然として不足のため、より高出力な半導体レーザーを調達中である。

別の2波長照射系として、He-Cdレーザーによる 5D_3 準位励起と色素レーザー (半値幅0.3ns) による 5D_4 準位励起の重畳を取り上げ、時分解PL測定を並行して進めた。この励起条件では、 Tb^{3+} 濃度1モル%付近の試料で ${}^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 発光の時分解PLに明確な変化が検出された。色素レーザー励起に呼応してPL減衰波形が観測されるが、He-Cdレーザーを同時照射した場合はしない場合と比べ減衰初期の強度が低下し、その後は逆にPL強度の増大が見られた。この変化は先の共鳴赤外光照射時と異なり十分な精度 (再現性) で観測されており、外部制御光による発光スペクトル変化の実証例として注目される。

3. 5 おわりに

本研究の実施により希土類添加蛍光ガラスの可視発光スペクトルと共鳴エネルギー移動過程に関し以下の知見が得られた。

高イオン濃度領域での非線形レート方程式モデルの各係数を実験的に定めることにより、発光強度・減衰寿命の定量的な説明、共鳴エネルギー移動率及び各準位の励起イオン分布関数のself-consistentな決定が可能となった。

共鳴赤外光照射による可視発光スペクトルの制御には、より照射強度の増大が

必要である。これは吸収係数が低く、 7F_6 準位の非輻射寿命も短いためである。

5D_3 準位励起と 5D_4 準位励起の重畳による時分解PL測定では、 Tb^{3+} 濃度1モル%付近の試料で ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 発光の時分解PLに明確な変化が検出された。この変化は先の非線形レート方程式モデルの各準位分布の変化に対応しており、外部制御光による発光スペクトル変化の実証例として注目される。

5. 研究者連絡先

所属機関・部局：埼玉大学工学部機能材料工学科

研究代表者氏名（官職）：鎌田 憲彦（助教授）

所属機関住所：338 埼玉県浦和市下大久保255

連絡先Tel：048-858-3529

Fax：048-855-0940

E-mail：kamata@d-butsumaterials.ees.saitama-u.ac.jp