

・ 希土類イオン含有ガラスの蛍光

(株式会社住田光学ガラス) ○沢登 成人

Fluorescence of glass containing rare earth ions
(Sumita Optical Glass,. Inc) ○NARUHITO SAWANOBORI

Glasses containing rare earth ions, which are visible fluorescent active substances, show fluorescence in a wide range of UV excitation. Glasses containing Eu^{3+} (trivalent europium) for red (R), Tb^{3+} (trivalent terbium) for green (G), and Eu^{2+} (divalent europium) for blue (B) are known to exhibit red-green-blue fluorescence. The excitation and fluorescence properties are different depending on the type of rare-earth ion and the ion valence. Figure 1 shows the fluorescence spectra of the three types of rare earth ions when excited by ultraviolet light at a wavelength of 365 nm. Trivalent rare earth ions, Tb^{3+} and Eu^{3+} , fluoresce due to electronic transitions called f-f transitions, and have sharp peaks with small half-widths as shown in Figure 1. The divalent rare-earth ion Eu^{2+} does not emit fluorescence due to f-f electron transitions, which is characteristic of rare-earth ions; Eu^{2+} emits fluorescence due to f-d transitions with mixed d electron orbitals, resulting in a fluorescence spectrum with a wide emission peak width, as shown in Figure 1. The decay time of Tb^{3+} is on the order of 10^{-3} seconds from the time the excitation is stopped, and the decay time of Eu^{3+} is almost the same. The decay time of Eu^{2+} , however, is much shorter, on the order of 10^{-6} seconds. This phenomenon also reflects the difference in the electronic transitions between trivalent and divalent rare earth ions in the emission mechanism.¹⁾

Optical glasses, which are used as materials for optical elements, contain a large amount of rare-earth oxides, such as $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: rare earth elements). The fluorescent glasses containing Eu^{3+} and Tb^{3+} are based on such optical glasses, but the glasses containing Eu^{2+} , a divalent rare earth ion, are produced by a redox reaction during melting. However, the glasses containing divalent rare earth ions, Eu^{2+} , use fluoride-based fluorophosphate glass as the matrix glass, considering the effect of the matrix component on the luminous efficiency and the promotion of divalent ion formation by controlling the redox reaction during melting. As an example of the application of glasses using the fluorescence of rare-earth ions, the glass is used as a key component of a sensor system for controlling the illuminance of ultraviolet light sources. When UV light is irradiated on fluorescent glass containing rare earth ions under certain conditions and the intensity of the UV light is changed, the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW) are measured with an illuminance meter, and a linear relationship is shown between the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW). Therefore, it is possible to convert UV light into visible light by using rare earth ions, and then measure the light with a photodiode through an optical fiber to convert it into UV light intensity for measurement comparison.

Keywords : Rare earth ions; Glass; Fluorescence

可視蛍光活性物質である希土類イオンを含有するガラスは、広い範囲の紫外線励起により蛍光を示す。赤緑青の蛍光を示すガラスとして、赤色(R)は Eu^{3+} (3価ユウロピウム), 緑色(G)は Tb^{3+} (3価テルビウム), 青色(B)は Eu^{2+} (2価ユウロピウム)をそれぞれ含有するガラスが知られている。希土類イオンの種類とイオン価数の違いによって励起・蛍光特性が異なっている。図1は波長365nmの紫外線で励起した時のそれら

3 種類の希土類イオンの蛍光スペクトルである。Tb³⁺と Eu³⁺の 3 価希土類イオンは f-f 遷移と呼ばれる電子遷移による蛍光で、図 1 に示すような半値幅の小さい、鋭いピークを示すことがひとつの特徴である。2 価希土類イオンである Eu²⁺は、このような希土類イオンに特有の f-f 電子遷移による発光とはならない。Eu²⁺は d 電子軌道の混在した f-d 遷移による蛍光となり、図 1 に示すように発光ピーク幅の広い蛍光スペクトルとなる。また、蛍光・励起スペクトルとともに重要な蛍光特性に、蛍光寿命と呼ばれる蛍光の減衰時間が挙げられる。Tb³⁺の蛍光の減衰時間は励起を止めた時点から 10⁻³ 秒のオーダーで蛍光強度が減衰する。Eu³⁺もほぼ同様の時間で蛍光強度が減衰するが、Eu²⁺の減衰時間は、10⁻⁶ 秒と桁違いに短い。この現象も 3 価希土類イオンと 2 価希土類イオンの電子遷移の違いが、発光メカニズムに反映しているものである。¹⁾

ところで、光学素子材料である光学ガラスには希土類酸化物を多く含有するガラス組成系が存在する。B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln:希土類元素) を基本的な成分とした一連の光学ガラス群である。蛍光特性の良い希土類元素を光学ガラスの成分となっている希土類酸化物の一部と置換しても十分なガラスが得られる。Eu³⁺、Tb³⁺を含有する蛍光ガラスはこのような光学ガラスを基本とする酸化物ガラスを母体ガラスとしているが、2 価希土類イオンの Eu²⁺を含有するガラスは熔融中に酸化還元反応を制御することによって 2 価イオンの生成を促進することや母体成分が発光効率へ与える影響を考慮し、母体ガラスとしてフッ化物を主成分とするフツリン酸塩ガラスを使用している。また、希土類イオンの蛍光を利用したガラスの応用例では紫外線光源の照度管理を目的としたセンサシステムの基幹部品として使われていることが挙げられる。一定条件下で希土類イオン含有蛍光ガラスに紫外線を照射し、その強度を変えながら、蛍光強度を照度計で測定すると、蛍光強度(Ix)と励起光強度(mW)は直線的な関係を示す。このようなことから、UV 光を希土類イオンで可視光に変換し、その光を光ファイバを介してフォトダイオードで計測して UV 光強度に換算するというを測定比較することができる。

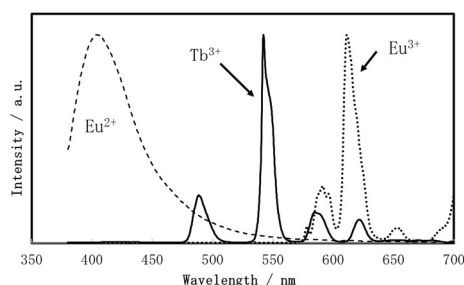


図1 希土類イオン含有ガラスの蛍光スペクトル

- 1) Fluorescent Glass Containing Rare Earth Elements. N. Sawanobori, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 363-367 (2017).