

解 説 2

UDC 535.338:546.65/.66

固体中の希土類イオンの発光

中 沢 勲 一 郎

日本放送協会放送科学基礎研究所 東京都世田谷区砧1丁目

(1971 年 3 月 15 日 受理)

結晶中の希土類イオンの光吸収やルミネッセンスの現象は、古くから知られており、結晶場理論の対象として研究されていたが、レーザー材料に使われて以来、応用面でも急激な発展が始まった。カラー TV 用蛍光体、さらには赤外可視変換蛍光体などの発明が引き続き、現在では蛍光体の研究者のほとんどが、これと係わりを持っているような状態である。また、応用面での発展に刺激され、基礎的な面でも、格子振動やイオン間の相互作用、緩和機構などの動的過程、などが研究されるようになった。ここ十年間に見られた成果のあらましを基礎な問題を中心に紹介する。

希土類 (lanthanide) 元素は周期表 III a 族の 15 種の元素である。結晶中で安定な 3 価のイオンの外殻近くの電子配置は $4f^n \cdot 5s^2 \cdot 5p^6$ であり、4f 殻の電子数 n は最初の La^{3+} が 0 で、以下原子番号の順に 1 個ずつ増す。外殻電子配置が共通であるため、化学的手段で希土類元素を互に分離することは難しいが、イオン交換樹脂による分離精製法の進歩により、最近では 5N や 6N の純度のものが入手できる。

1. 電子遷移

1.1 $f-f$ 遷移

希土類イオンの光吸収やルミネッセンスは主として不完全殻

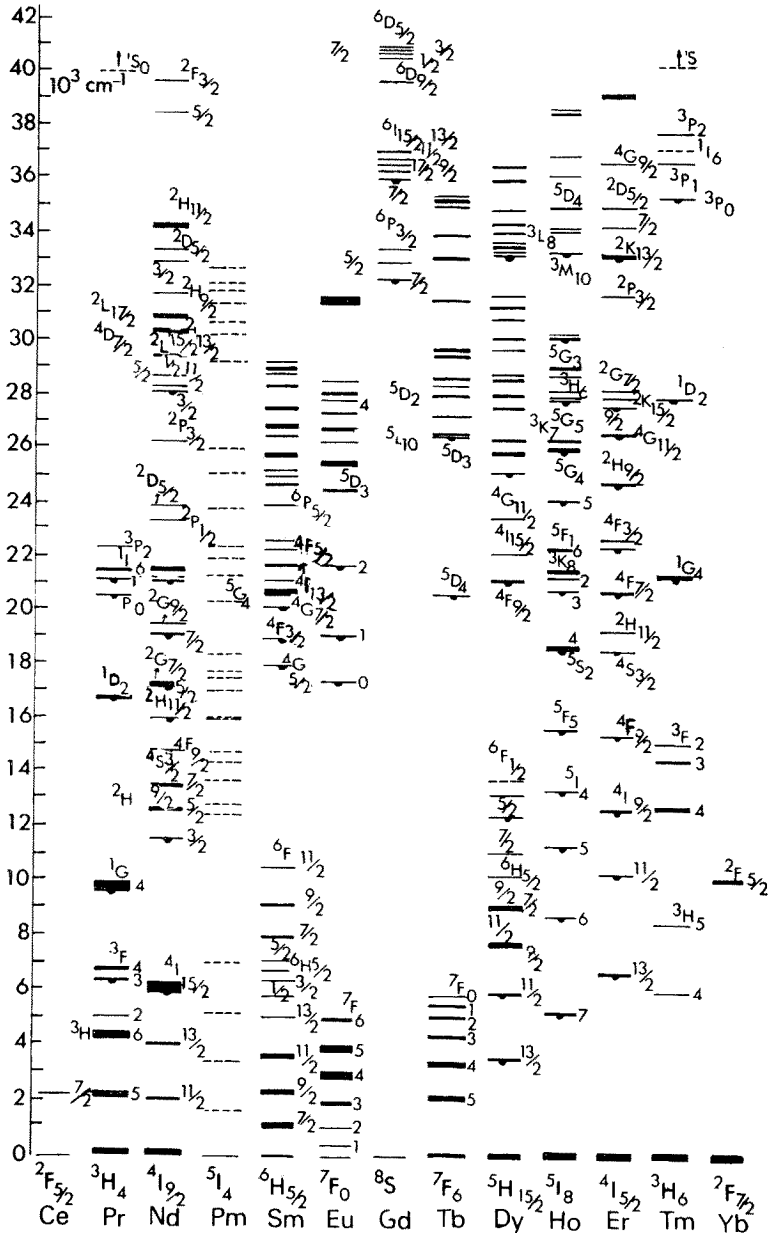


Fig. 1 3価希土類イオンの $4f^n$ 電子準位、線の太さは LaCl_3 中での結晶場分裂の大きさを示す。

である $4f$ 殻電子によるものであるが、この f 電子は、その外側の $5s$, $5p$ 殻の 8 個の電子にシールドされており、あまり外界、たとえば結晶電場の影響を受けない。したがって他の元素ではガスの状態で見られぬ線状の原子スペクトルが、希土類元素では結晶中でも観測される。Fig. 1 は LaCl_3 結晶中の希土類イオンの f 電子によるエネルギー準位である¹⁾。自由イオン(ガス)の場合と同じく、軌道角運動量 L (S , P , D ...で表わす)、スピン角運動量 S および全角運動量 J によって準位がきまり、記号 $^{2S+1}L_J$ でこれを表わす。準位間の分裂の大きさは、電子間静電相互作用によるものが $5000 \sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ 、スピン軌道相互作用が $500 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ 、結晶電場による分裂はわずかに $10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ である。

結晶場による分裂の様子から、イオンの周囲の対称性などを知ることができる。 $4f$ 殻には 14 個の電子が入り得るが、不對電子の数は中央の Gd^{3+} が最大の 7 個、これを挟んで両側のイオンは同数の不對電子をもつ。エネルギー準位は、ほぼ不對電子の数で決まるから、 Ce^{3+} と Yb^{3+} , Pr^{3+} と Tm^{3+} , という具合に不對電子の数が同じものは準位が同じ (J は逆になる) であり、光吸収の強度なども似ている。ちなみに中心の Gd^{3+} 付近のイオンの吸収は弱く無色であるが、両端近くのイオンは有色である。

$4f$ 殻内の遷移 (f - f 遷移), すなわち Fig. 1 に示した f 電子準位間の遷移による光吸収や発光スペクトルは、鋭い線スペクトルであって、極低温の良い結晶中で

は線幅が 0.5 cm^{-1} 程度になり、乱れた結晶やガラスの場合でも 100 cm^{-1} 程度である。代表的な希土類蛍光体であるカラー TV 用赤色蛍光体の発光スペクトルを Fig. 2 に示した。

これでもわかるように f - f 遷移のスペクトルは母体によってそれほど変わらず、その解釈には Fig. 1 が役立つ。

f - f 遷移のような同一殻内の遷移は本来、偶奇性選択則による禁制遷移であり、結晶中では結晶場や格子振動電場の奇の対称性をもつ成分によって一部分許された電気双極子遷移と、磁気双極子遷移とによって光吸収や発光が起こる。したがって吸収強度は小さく、前者の振動子強度が $10^{-8} \sim 10^{-5}$ 、後者は 10^{-8} である。また輻射遷移の確率も小さいので、励起準位の寿命は $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ sec}$ 程度になる。

つぎに f - f 遷移による希土類発光材料の特徴を挙げる。

- (1) 発光スペクトルが線状であり、温度による変化が少ない。
- (2) 母体による発光色の違いが少ない。
- (3) 濃度消光が少なく、高濃度の付活ができる。
- (4) 温度消光が少なく、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ でも発光するものがある。
- (5) 15 種の元素の 2 価、3 価イオンの中には紫外から赤外にわたって種々の発光色があり、またある程度それらの色の和を作ることができる。例えば赤色発光の Eu^{3+} と緑色の Tb^{3+} とを共付活して黄色の発光が得られる。

1.2 f - d 遷移

結晶中の希土類イオンには f - f 遷移の他に、 $4f^n \longleftrightarrow 4f^{n-1}5d$ の遷移 (f - d 遷移) による光吸収や発光が観測されることがある。 f - d 遷移のスペクトルは格子振動(フォノン)との結合が強く、見かけ上、非常にブロードなスペクトルを与え、半値幅は $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ である。また許容遷移であるため吸収強度は f - f 遷移より 4 桁以上大きく、振動子強度 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ であり、励起状態 ($4f^{n-1}5d$) の寿命も短い。例えば Ce^{3+} や Eu^{2+} の寿命は 10^{-6} sec 程度かそれ以下である。

3 価の希土類イオンの CaF_2 中での f - d 遷移 (最低エネルギー) の位置を Fig. 3 に示した²⁾。破線は Jørgensen の理論³⁾による計算値である。

3 価のイオンでは f - d 遷移による吸収は紫外域にあるので、光励起、例えばレーザーのポンピングの過程にはあまり役立たない。しかし電子線励起などの場合に、母体から希土類イオンへの励起エネルギー伝達の過程において、 f - d 遷移が関与している可能性がある。たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ の中の Pr^{3+} や Tb^{3+} では著しい母体からの

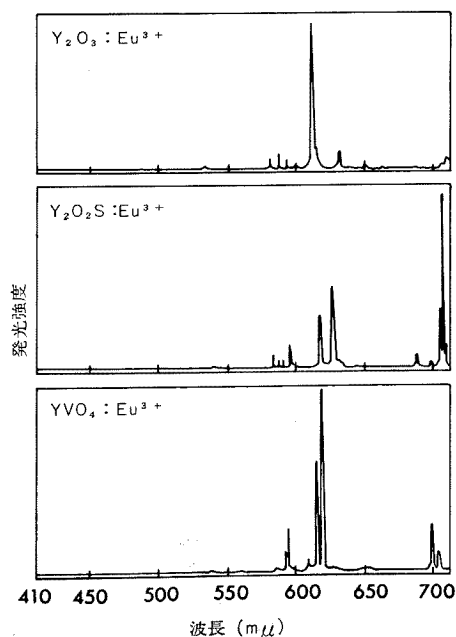


Fig. 2 カラー TV 用赤色蛍光体の発光スペクトル。

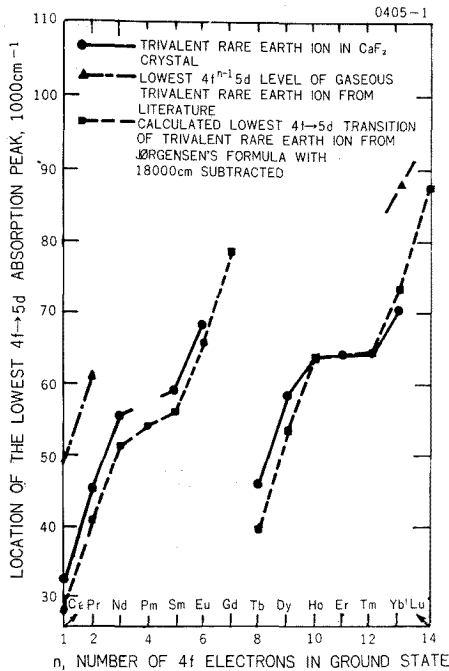


Fig. 3 3価希土類イオンの $4f^n-5d$ 電子単位

エネルギー伝達が見られ⁴⁾、これらのイオンが特に低い $f-d$ 遷移をもつ (Fig. 3) ことが原因ではないかと思われる。

3価のイオンでは $f-d$ より $f-f$ 遷移がより低エネルギーであるから、 Ce^{3+} 以外では $f-d$ 遷移による発光は観測されない。

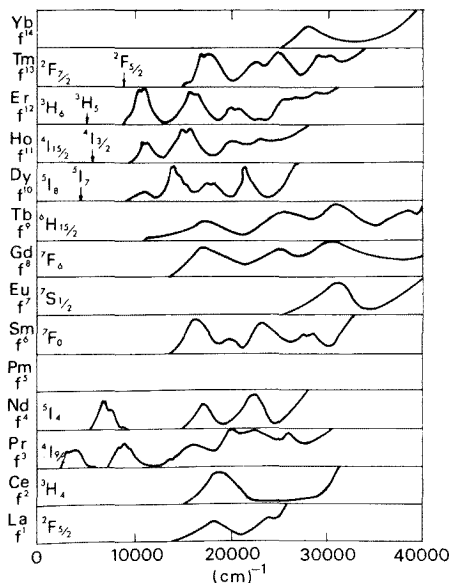


Fig. 4 2価希土類イオンの CaF_2 中の吸収スペクトル

2価の希土類イオンは可視域に $f-d$ 遷移による吸収や発光があり、2価イオンを用いたレーザーの励起はこれによってなされる。Fig. 4 に CaF_2 中の2価イオンの吸収スペクトルを示した⁵⁾。

5d 電子は 4f 電子よりも結晶場の影響を受け易く、このため $f-d$ 遷移のエネルギーは母体結晶によって大分変わる。したがって2価イオンでは $f-f$ 遷移と $f-d$ 遷移のエネルギーの大小関係が母体によって変わり、たとえば Eu^{2+} は $Sr_5(PO_4)_3Cl$ 中では $f-d$ 遷移による明るい青色の発光を示すが⁶⁾、 $SrAlF_5$ の中では $f-f$ 遷移による発光が紫外 (360 nm) に現われる⁷⁾。2価イオンは 4f 電子の数が3価のときより1個多く、つぎの原子番号の元素の3価と同じ電子配置をもつ。したがって Sm^{2+} と Eu^{3+} 、 Eu^{2+} と Gd^{3+} 、は類似のエネルギー単位を示し、 Sm^{2+} は Eu^{3+} と同様にレーザー発振が可能である。最近では、結晶中の1価の希土類イオンも見出されており⁸⁾、3価以外の状態にも研究すべき点が多い。

2価と3価の間の光による電荷移動の現象も興味深い問題である。この現象は、かつて蓄光性螢光体の赤外輝尽の現象に関連して見出された⁹⁾。 Eu^{2+} と Sm^{3+} を共付活した SrS を紫外光で照射すると、 Eu^{2+} は3価に、 Sm^{3+} は2価に変わる。これをさらに近赤外光で照射すると元に戻り、そのとき Eu^{3+} の発光が観測される。同様な現象は CaF_2 の母体でも見られる¹⁰⁾。また、 Sm^{3+} と Y^{3+} を共付活した CaF_2 を 270 nm 以下の紫外光照射すると、 Y^{2+} が生じその $f-d$ 遷移により青色に着色する¹¹⁾。 $CdF_2:Eu^{3+}$ でも類似の現象が見られる¹²⁾。このような電荷移動による蓄光や着色の現象は、記憶素子などの応用面でも興味ある対象である。

2. 格子振動との相互作用

2.1 輻射遷移と非輻射遷移

光や電子線などの刺激で f 電子励起準位に励起された希土類イオンが、その励起エネルギーを失ってより低い準位へ緩和する過程では、輻射遷移と非輻射遷移とが競合している。前者の遷移確率は $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ であるから、後者の確率がこれを上回る場合には発光は起こらない。

非輻射遷移は主として格子振動（フォノン）としてエネルギーを放出する過程であるから、その確率は放出するフォノンの個数に依存する。Kiel¹³⁾ の計算では、フォノンの数が1個増すと非輻射遷移確率は $1/20$ に減少する。したがって、ある準位の非輻射遷移確率はその真下の準位とのエネルギー間隔できまり、間隔が大きい準位ほど非輻射遷移が少なく、発光効率が高い。Fig. 5 は LaF_3 中の Er^{3+} の励起準位に対して、非輻射遷移確率

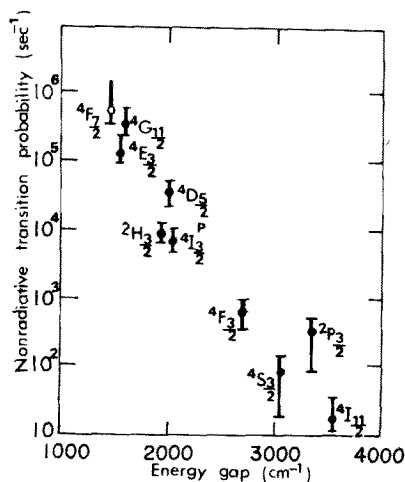


Fig. 5 LaF₃ 中の Er³⁺ の励起単位における非輻射遷移確率とエネルギー間隔の関係. (77°K)

とエネルギー間隔との関係を調べたものである¹⁴⁾. これによれば、エネルギー間隔が 1600 cm⁻¹ 以下の単位は非輻射確率が、先に述べた輻射遷移確率より大きくなり発光単位にならぬはずである。エネルギー準位図 (Fig. 1) で半円を付した準位が発光単位であり、それらの大部分についていま述べたことが成立している。

LaF₃ の最大のフォノンが 350~400 cm⁻¹ であるから、1600 cm⁻¹ の間隔は 4~5 個のフォノンの放出に相当する。

輻射遷移は温度に依存しないが、非輻射遷移には Fig. 6 に示したような温度依存性があり¹⁵⁾、温度消光や線幅の原因となっている¹⁶⁾. これはフォノンの自然放出のほかに、誘導放出やラマン過程が加わるためである。

Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ のように特に大きなエネルギー間

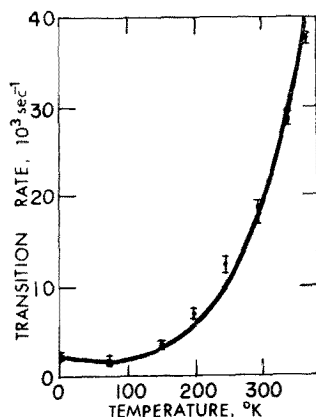


Fig. 6 LaCl₃ 中の Nd³⁺ の非輻射遷移確率 (²H_{11/2} → ⁴F_{9/2}) の温度依存性. 実線は 6 フォノン過程の理論曲線.

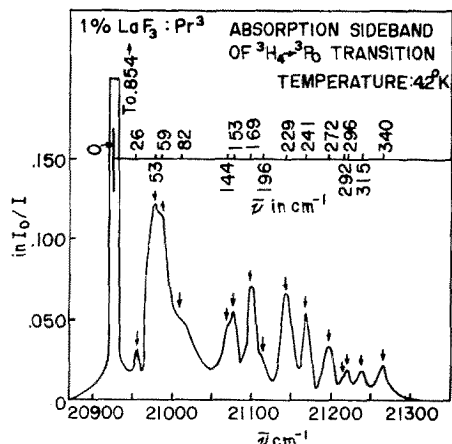


Fig. 7 LaF₃ 中の Pr³⁺ の f-f 遷移 (³H₄ → ³P₀) による吸収線の vibronic side band. (4.2°K)

隔をもつ場合には輻射遷移の効率が高く、温度消光も少ないので、500°C の高温でも発光する。

2.2 バイブロニック・スペクトル

結晶中の希土類イオンの吸収や発光スペクトルには、電子遷移による線の傍に Fig. 7 のような複雑なスペクトルが見られる。これは vibronic side band と呼ばれ、フォノンの生成あるいは消滅を伴った輻射遷移によるものである¹⁷⁾. Fig. 7 は LaF₃ 中の Pr³⁺ の ³H₄ → ³P₀ 遷移に結晶の intrinsic なフォノンが結合し¹⁶⁾, side band の形状はフォノンの状態密度を反映している例である。

GdCl₃·6H₂O のような含水塩では、H₂O や D₂O の分子振動が side band として観測され¹⁸⁾、また水素化した希土類弗化物や CaF₂ 中の希土類イオンでは H⁻ あるいは D⁻ の振動が結合する^{19, 20)}. おもしろい例では、強誘電体の soft mode が、SrTiO₃ 中の Eu³⁺ の side band として観測されており²¹⁾、温度によって (T-T_c)^{0.7} に比例したピーク・シフトがある。

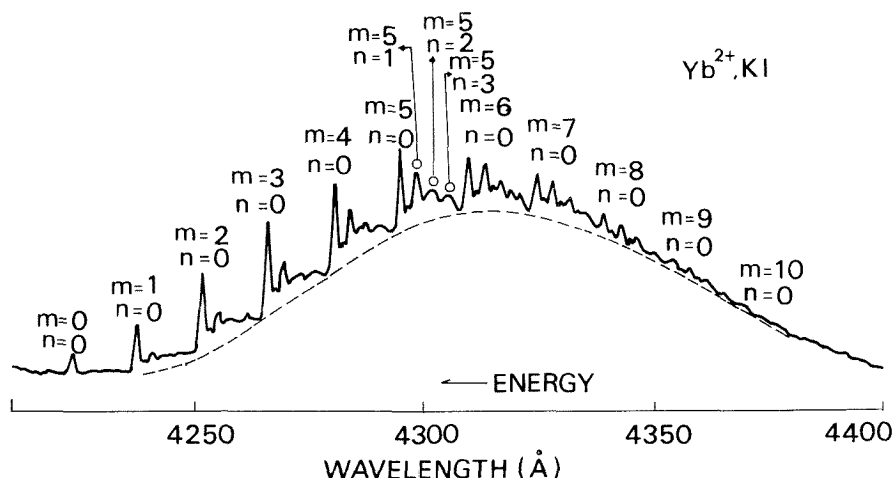
一般に、f-f 遷移に結合する side band は、その親の電子遷移 (zero phonon line) に比して非常に強度が小さい。ところが f-d 遷移では、むしろ side band の方が強く、2 個以上のフォノンが結合した線も見られる²²⁾.

KI 中の Yb²⁺ の f-d 遷移のスペクトルを Fig. 8 に示す²³⁾. 不純物である Yb²⁺ の近傍に生じた二種類の準局在フォノンが結合しており、それらの個数を m, n で示す。

3. エネルギー伝達

3.1 母体からのエネルギー伝達

実用蛍光体では、電子線によってまず母体結晶を励起する場合が多い。このとき母体の吸収した励起エネルギー


 Fig. 8 KI 中の Yb^{2+} の f-d 遷移による吸収スペクトル (10°K)

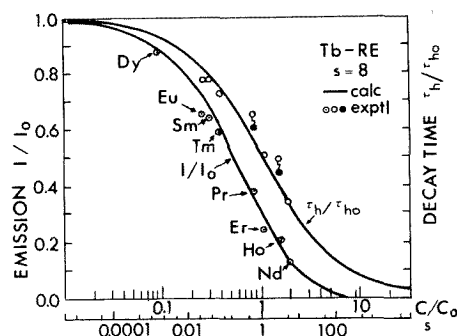
一が、どのような過程を経て発光中心 (希土類イオン) に到るかということは、重要な問題である。

CaWO_4 や YVO_4 のように、それ自身が発光中心となる原子団 (WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-}) で構成されている結晶を母体とした場合には、母体から希土類イオンへのエネルギー伝達の効率が高く、発光中心をもたないガラスなどでは伝達が見られぬことが知られており、多くの場合には、母体結晶の何らかの発光中心を介して、希土類イオンへエネルギーが伝達されると考えられる。 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ や $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ のように不純物発光中心のある場合には、これから希土類イオンへ共鳴伝達 (後述) が起こることが詳しく調べられている²⁴⁾。 Tb^{3+} や Pr^{3+} を付活した $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ では、特に効率の高い母体からのエネルギー伝達が見られ、わずかに ppm これらのイオンが含まれていても発光が観測されるが²⁵⁾、その伝達機構は明らかでない。この母体励起の問題には、伝導電子、正孔、励起子あるいは charge transfer band といった複雑な現象が多く関与しており、実用面でも重要であるが、取扱い難い問題である。

3.2 イオン間のエネルギー伝達

結晶中に分散している希土類イオンの間には、その 4f 電子がつくる電気双極子や多重極子の間の静電相互作用、あるいはスピンの磁氣的相互作用、が存在する。このような相互作用が発光中心の間の励起エネルギー伝達の原因となることは、Dexter の共鳴伝達理論²⁵⁾ として知られており、蛍光灯のような実用蛍光体にも利用されている。希土類イオンは励起単位 (5D₄) の寿命が長いので、エネルギー伝達の効率が高い。Fig. 9 に、ガラス中の Tb^{3+} の発光強度と励起単位 (5D₄) の寿命が、異種イオンへのエネルギー伝達によって、減少する様子を示した²⁶⁾。横

軸は重なり積分と呼ばれ、 Tb^{3+} の発光スペクトルと共存イオンの吸収スペクトルから、 $S = \int I(E)\sigma(E)dE$ で


 Fig. 9 ガラス中の Tb^{3+} の $^5\text{D}_4$ 励起単位 (5D₄) の寿命、発光強度の各種希土類イオンへの共鳴伝達による変化。

与えられる。遷移強度と energy matching の程度を示し、共鳴度とでもいうべきものである。希土類イオン間のエネルギー伝達は主として多極子間静電相互作用によるもので、例えば、 Tb^{3+} から 6Å 離れた Nd^{3+} への伝達確率は 10^5 sec^{-1} であり、 Tb^{3+} の輻射遷移確率は 10^3 sec^{-1} 程度であるから、伝達効率 は 100% である。

同種のイオン間のエネルギー伝達は、濃度消光や energy migration の原因となる。 Sm^{3+} , Dy^{3+} のように基底単位からかなり上まで密に単位が続くイオンでは濃度消光が起こり易く、 Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} では起こり難いことは、energy matching を考えれば当然といえる。

高濃度に希土類イオンを含む蛍光体では、同種イオンの同じ単位へのエネルギー伝達の結果、励起エネルギー

の migration が起こる。希土類イオンでは stokes shift (吸収と発光の波長のズレ) が小さく、同単位間の energy matching が良いので伝達確率は高くなり、例えば 100% の塩化物では $7 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ に達する²⁷⁾。一般に発光単位の寿命は $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ sec}$ であるから、このような結晶では、輻射遷移を起こす前に 10^5 個以上のイオンの間を励起エネルギーが渡り歩くことになる。この効果は、励起エネルギーが不純物中心に出合う確率を増すので、高濃度の蛍光体 (後述の赤外可視変換蛍光体など) では、発光効率に無視できない影響を与える。

共鳴伝達では、二つのイオンの遷移エネルギーが一致することが必要であったが、そのような matching が無いときにも、ある程度のエネルギー伝達は起こり得る。

Fig. 10 は Y_2O_3 : R, R' の系において、 $R \rightarrow R'$ のエネルギー伝達確率を、R と R' の遷移エネルギーの差の関数として求めたものである²⁸⁾。このとき、差のエネルギーはフォノンとなるので phonon assisted energy transfer と呼ばれる。この伝達機構の理論的解析は Mi-

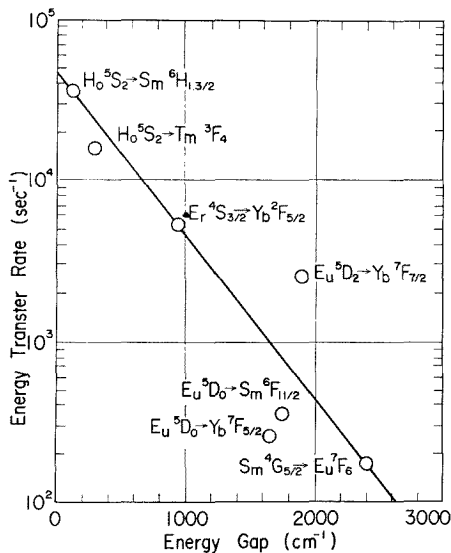


Fig. 10 Y_2O_3 中の各種の希土類イオン間の非共鳴伝達確率とエネルギー差の関係。

yakawa and Dexter²⁹⁾ によってなされ、伝達確率は $Woe^{-\beta \Delta E}$ で与えられる。Wo は共鳴伝達確率、 β は温度とフォノンのエネルギーに関係した因子である。**Fig. 10** は、この関係に従っている。

4. 協 同 光 遷 移

4.1 協同光吸収

高濃度に希土類イオンを含む結晶の発光や吸収スペクトルには、そのイオンに固有な線の他に、イオン間相互作用によって、それらのイオンが協同して作るスペクトルが現われることがある。このような現象は 1961 年に、 PrCl_3 の励起スペクトルに見出された³⁰⁾。 Pr^{3+} は **Fig. 1** に示すように 23000 cm^{-1} より高い励起単位をもたない筈であるが、その励起スペクトルに、これより高エネルギーの励起線が観測された。それらの励起線のエネルギーは、ちょうど $^3\text{P}_0$ と $^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3, ^3\text{F}_2$ などの単位のエネルギーの和に等しく、2 個の Pr^{3+} が 1 個の光子を吸収して、一方は $^3\text{P}_0$ 、他方は ^3F 単位へ同時に励起されるものである (**Fig. 11 (a)**)。この現象は直ちに Dexter³¹⁾ によって理論的な検討がなされ、先に述べた共鳴エネルギー伝達と同様に、多極子間静電相互作用で結ばれたイオン対によるものとされた。この吸収の振動子強度は、 Pr^{3+} の普通の吸収の強度の 10^{-5} 程度である³²⁾。同様な協同光吸収は、 PrCl_3 中の $\text{Pr}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ 、³³⁾ LaCl_3 中の $\text{Pr}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 、³⁴⁾ のように異種イオンの対でも見られる。

4.2 協同ルミネッセンス

希土類イオン対による協同光吸収の逆過程、すなわち協同ルミネッセンスともいべき現象も見出されている³⁵⁾。

YbPO_4 を強い赤外光 ($0.97 \mu\text{m}$) で刺激すると、 $0.5 \mu\text{m}$ 付近に比較的にブロードな発光スペクトルが観測された。その発光波長のエネルギーが、 Yb^{3+} の唯一の励起単位 $^2\text{F}_{5/2}$ のエネルギーの 2 倍であることから見て、この発光は、**Fig. 11 (b)** に示したように、励起状態 ($^2\text{F}_{5/2}$) にある 2 個の Yb^{3+} が同時に輻射遷移して、1 個の光子を放出する現象である。協同光吸収と同じく、協同発光も多極子間相互作用によるものと考えられる。発光強度

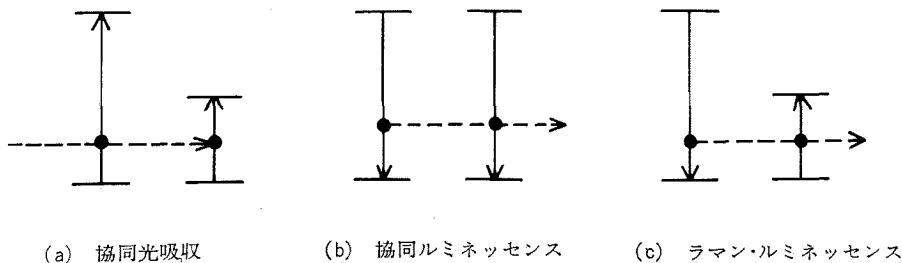


Fig. 11 協 同 光 遷 移

は非常に弱く、 Yb^{3+} の普通の発光 ($1\text{ }\mu\text{m}$) の 10^{-7} 程度である。

4.3 ラマン・ルミネッセンス

van der Ziel and Van Viteri³⁶⁾ は、 $\text{EuAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ の発光スペクトルに Cr^{3+} や Eu^{3+} に固有なもの以外のスペクトルを見出し、これが Cr^{3+} の励起単位 ${}^2\text{E}$ から Eu^{3+} の ${}^7\text{F}$ 準位への移行によるものであることを明らかにした。Fig. 12 にそのスペクトルを示す。下が Cr^{3+} の ${}^2\text{E}$ から、 Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_4$ への移行、上は同じ ${}^7\text{F}_4$ へ Eu^{3+} の励起単位 ${}^5\text{D}_0$ から移行したスペクトルである。同様なイオン対によるルミネッセンスは、 $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Gd}^{3+}$ でも見出されている³⁷⁾。

この種の発光は、一見、始状態と終状態とがイオンを異にする遷移のように見えるが、正確には、Fig. 11 (c) のような過程であり、Feofilov³⁷⁾ によって、ラマン・ルミネッセンスと名づけられた。この場合も、イオン対の結合は、多極子相互作用かスピンの交換相互作用によるものであり、 $\text{Cr}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ の場合は super exchange によるものとの見解を発見者とはっている。

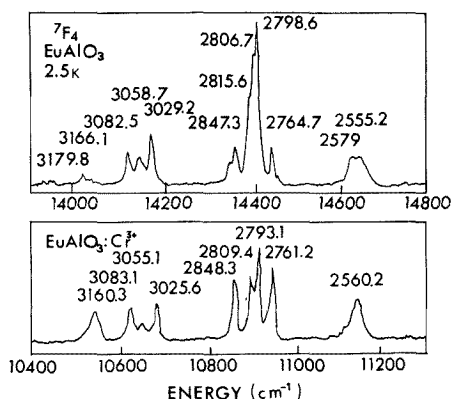


Fig. 12 EuAlO_3 中の $\text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4)$ の発光(上)と $\text{Cr}^{3+}({}^2\text{E}) \rightarrow \text{Eu}^{3+}({}^7\text{F}_4)$ の発光(下)のスペクトル

5. 希土類発光材料の応用

5.1 レーザー

固体レーザー材料の開発は一段落し、現在実用化されているのは、ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$)、ガラス・レーザー (BK ガラス: Nd^{3+})、の三種である。このうち二種に使われている Nd^{3+} は、希土類イオンの中では特に可視光の吸収強度が強く、また四準位レーザーとなるので、レーザー材料として秀れている。だが、これ以外にも多数の希土類イオンでレーザー発振が観測されており、今後も、用途に応じた実用化がなされるであろう。例えば、 Er^{3+} による発振波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ のレーザーは、現在あまり使われていないが、その

波長域では、人間の網膜の吸収が少ないので危険性が少ないし、大気透過率も高いことから、レーザー・レーダーに適している。

すでに述べたように、2 価の希土類イオンは可視域に強くブロードな吸収帯を有するから、励起効率の高いレーザー材料である。価数が安定に保たれる母体結晶が見出されれば、 Sm^{2+} 、 Dy^{2+} 、 Tm^{2+} 、などが秀れた固体レーザーとなるであろう。

固体レーザーの励起効率を高めるのに、エネルギー伝達を利用する試みは多い、例えば、YAG: Ho^{3+} の $2.12\text{ }\mu\text{m}$ の発光を Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} の三者で増感し、タングステン・ランプを励起光源として、効率 5% という固体レーザーでは最高の効率を得られている³⁸⁾。 Nd^{3+} に対する増感作用は Cr^{3+} が秀れている。YAG: Nd^{3+} に Cr^{3+} を共付活すると発振の閾値は約半分になる³⁹⁾。また、 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ を Cr^{3+} で増感したものは、Fig. 13 に示したように、高出力時には YAG: Nd^{3+} よりも秀れた特性を有する⁴⁰⁾。

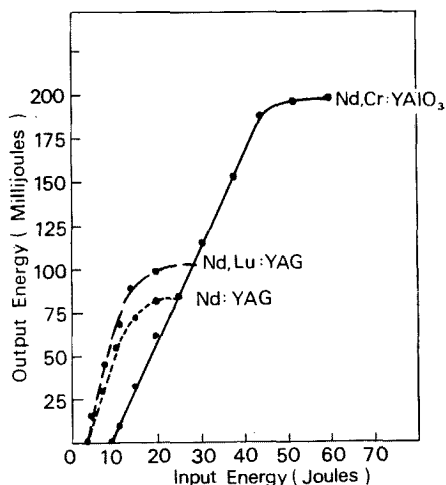


Fig. 13 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 、 Cr^{3+} と YAG: Nd^{3+} の Giant Pulse Laser 発振特性。

5.2 TV 用蛍光体

カラー TV 用の硫化物蛍光体の中で最も輝度が不足していた赤色蛍光体に代って、 YVO_4 、 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ を母体とする Eu^{3+} の蛍光体が現われたことにより⁴¹⁾、カラー TV の画面は約 2 倍明るくなり、色調も改善された。これら三種の母体には一長一短があり、輝度は $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_2\text{S} > \text{YVO}_4$ の順であり、色調はこの逆の順序である (Fig. 2)。現在は主に $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ が使われている。赤色が解決されて、つぎに問題になるのは、緑色であるが、緑色と青色蛍光体については、現在使われている (Zn , Cd) S: Ag に輝度の点で勝る希土類蛍光体は見出されてい

ない。しかし、硫化物蛍光体には電子線密度に対する発光強度の関係に飽和効果があり、電子線密度がある程度以上では輝度は上らず、色ずれを起こす。これは局所的な温度上昇によると思われる。温度消光やスペクトルの温度変化が少ない希土類蛍光体では、この問題がないので、現在より電子線密度の高い管が使われることになれば、三色とも希土類蛍光体に代るであろう。緑色蛍光体には Tb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} 、青色蛍光体には Eu^{2+} , Tm^{3+} が考えられる。特に Tb^{3+} と Eu^{2+} が有望であるが、 Tb^{3+} は色調に多少難点がある⁴²⁾。

5.3 赤外可視変換蛍光体

励起状態にあるイオンが、さらに光を吸収して、より高い励起準位に上る現象、いわゆる多段階励起の現象が、 Er^{3+} や Tm^{3+} で見出され⁴³⁾、始めは Bloembergen⁴⁴⁾ の提唱した IR quantum counter としての利用が考えられた。すなわち、Fig. 14 (a) に示した二段の励起の一つに強力なレーザー光を使えば、つぎの一段の励起光（赤外光）が微弱であっても、これが可視の発光に変換され、高感度の光電増倍管で検出できる。さらに Auzel⁴⁵⁾ はこの現象が、 Yb^{3+} によって増感されることを見出し、その機構は、Fig. 14 (b) のように、二段階のエネルギー伝達によるものとした。GE 社は、この現象を利用して効率の高い赤外可視変換蛍光体を開発し、赤外発光の GaAs フォト・ダイオードと組合せて新しいタイプの発光素子を発表した。その後、Bell Telephone Lab. などでも精力的な研究がなされた結果、これに適した母体として、 LaF_3 , GdF_3 , YF_3 , YOCl , Y_3OCl_7 , BaYF_5 などが開発され、付活剤にはつぎのものが使われている⁴⁶⁾。

Yb-Ho ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$) 0.55 μm (緑)

Yb-Tm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 0.47 μm (青)

Yb-Er ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 0.54 μm (緑)

($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 0.66 μm (赤)

Er^{3+} を付活剤とする Y_3OCl_3 や、 Er^{3+} と Ho^{3+} を付活した YOCl は、励起赤外光の強度、すなわち発光ダイオードの電流を変えると、発光色が緑色から赤色まで変化する。これは緑色発光は2段階励起、赤色発光は3段

励起による発光であるため、発光強度がそれぞれ励起光強度の2乗、3乗に比例し、ある強度以上では赤色発光が急激に増加するためである。現在、 $\text{Y}_3\text{OCl}_7 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} や $\text{BaYF}_5 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} などでは数千～1万 fL の輝度が得られており、電光変換効率は、赤色と緑色発光では GaP フォト・ダイオードと同程度、青色は SiC フォト・ダイオードより一桁以上大きい。この多段階励起における、 Yb^{3+} から発光イオンへのエネルギー伝達機構は、 Er^{3+} の場合は共鳴伝達、 Ho^{3+} や Tm^{3+} への第一段の伝達は energy matching がないので phonon assisted transfer である。Auzel の提示した、Fig. 14 (b) の段階的励起過程に対して、Feofilov⁴⁷⁾ は Fig. 14 (c) の協同励起過程を提案したが、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ の系ではこれは否定された。しかし $\text{Yb}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ の系では、 Tb^{3+} に中間の準位がないので段階的励起は起こらず、協同励起が見られる^{48,49)}。段階的励起が二体間の協同現象のくり返しであるのに対して、協同励起は三体間の協同現象であるから効率がより小さく、前者の 10^{-2} 程度である⁴⁹⁾。

5.4 そ の 他

希土類イオンを用いた EL 材料としては、ZnS や CdF_2 が見出されているが、実用に到ったものはない。

希土類イオンをドープした CdF_2 単結晶は、Cd 蒸気中で熱処理すると半導体化する⁵⁰⁾。これに blocking 電極として、電解質溶液を用い、印加電圧 400 V のとき、 Eu^{3+} の発光で 300 fL の輝度が得られた⁵¹⁾。発光は 1 μm 程度の depletion layer 中で起こっており、その出力から考えるとレーザー発振が可能な線に近い。ZnS と希土類弗化物を共蒸着すると、ZnS 蒸着膜中に希土類弗化物が分子の形でとり込まれ、これを発光中心とする EL が観測された⁵²⁾。ほとんどの希土類元素が発光中心となり、 TbF_3 の場合に 50～100 fL の輝度が得られた。これは LUMOCEN (Luminescence of Molecule Center) と呼ばれ、一時注目されたが、その後進んだ研究はない。

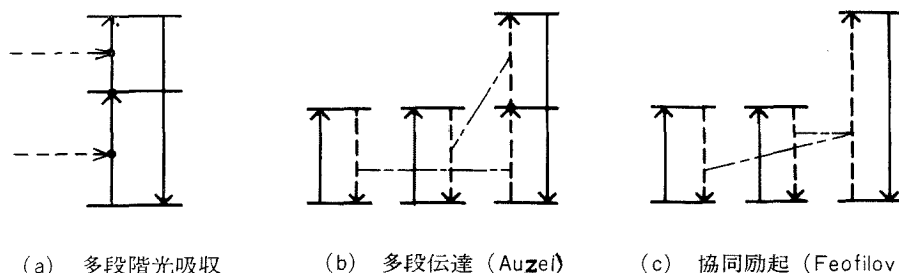


Fig. 14 Frequency up-conversion process

照明への応用にはこの他に、希土類イオンの発光に温度消光が少ないことを利用して、高圧水銀灯の演色性を改善する試みもある。特殊な用途としては、放射線保健医学用の線量計として、蛍光体の熱発光を利用するため $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}^{53}$ などが開発された。X 線蛍光増倍管の蛍光体にも $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ や $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ が考えられている⁵⁴⁾。

文 献

- 1) G. H. Dieke : Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Inter Science Publishers, 1968)
- 2) E. Loh : Phys. Rev. **147** (1) (1966) 332.
- 3) C. K. Jørgensen : Molecular Phys. **5** (1962) 271.
- 4) L. Ozawa and P. M. Jaffe : J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1297.
- 5) D. S. McClure and Z. Kiss : J. chem. Phys. **39** (12) (1963) 3251.
山元, 加納, 大友 : 日本物理学会講演 (1970・4) vol. 5, p. 95.
- 6) F. C. Palilla and B. E. O'Reilly : J. Electrochem. Soc. **115** (1968) 1076.
- 7) R. A. Hews : J. Luminescence **3** (4) (1971) 261.
- 8) F. K. Fong and J. B. Fenn : Jr., J. chem. Phys. **53** (4) (1970) 1559.
- 9) S. P. Keller, J. F. Mapes and G. Cheroff : Phys. Rev. **108** (1957) 663.
R. S. Title : Phys. Rev. Letters **3** (1959) 273.
- 10) B. Welber : J. appl. Phys. **36** (1965), 2744. J. chem. Phys. **42** (1965) 4262.
- 11) T. Ewanizky : Phys. Rev. **135** (1A) (1964) A 221.
- 12) E. Banks and R. W. Schwartz : J. chem. Phys. **51** (5) (1969) 1956.
- 13) A. Kiel : in Quantum Electronics, (Columbia Univ. Press, New York, 1964) vol. 1, p. 765.
- 14) M. J. Weber : Phys. Rev. **157** (1967) 262. *ibid.* **171** (1968) 283.
- 15) W. D. Partlow and H. W. Moos : Phys. Rev. **157** (1967) 252, *ibid.* **174** (1968) 429.
- 16) W. M. Yen, W. C. Scott and A. L. Schawlow : Phys. Rev. **136** (1964) A271.
- 17) I. Richman, R. A. Satten and E. Y. Wong : J. chem. Phys. **39** (1963) 1833.
E. Cohen and H. W. Moos : Phys. Rev. **161** (1967) 258, 268.
- 18) S. Yatsiv, I. Adato and A. Goren : Phys. Rev. Letters **11** (1963) 108.
- 19) G. D. Jones and R. A. Satten : Phys. Rev. **147** (2) (1966) 566.
- 20) G. D. Jones and S. Peled, S. Rosenwarks and S. Yatziv : Phys. Rev. **183** (1969) 353.
- 21) M. J. Weber and R. F. Schaufele : Phys. Rev. **138** (1965) A1544.
- 22) E. Cohen and H. J. Guggenheim : Phys. Rev. **175** (1968) 354.
- 23) W. E. Brom and M. Wagner : Phys. Rev. **139** (1965) A223, A233.
- 24) J. D. Kingsley : Bull. Am. Phys. Soc. **10** (1965) 332, Phys. Rev. Letters **14** (1965) 136.
- 25) D. L. Dexter : J. chem. Phys. **21** (1953) 836.
- 26) E. Nakazawa and S. Shionoya : J. chem. Phys. **47** (1967) 3211.
- 27) W. G. Gandrud and H. W. Moos : J. chem. Phys. **49** (1968) 2170.
- 28) N. Yamada, S. Shionoya and T. Kushida J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1507.
- 29) T. Miyakawa and D. L. Dexter : Phys. Rev. **B** **1** (1970) 70.
- 30) F. Varsani and G. H. Dieke : Phys. Rev. Letters **7** (1961) 442.
- 31) D. L. Dexter : Phys. Rev. **126** (1962) 1962.
- 32) E. Dorman : J. chem. Phys. **44** (1966) 2910. K. Shinagawa : J. Phys. Soc. Japan **23** (1967) 1057.
- 33) J. S. Margolis, O. Stofsuud and E. Y. Wong : J. chem. Phys. **38** (1963) 2045.
- 34) J. F. Porter, Jr. and J. H. Blatt : Phys. Letters **30A** (1969) 451.
- 35) E. Nakazawa and S. Shionoya : Phys. Rev. Letters **25** (1970) 1710.
- 36) J. P. van der Ziel and L. G. Van Uitert : Phys. Rev. Letters **21** (1968) 1334, Phys. Rev. **180** (1969) 343, **186** (1969) 332.
- 37) P. P. Feofilov and A. K. Trotimov : Opt. Spect. **27** (1969) 291.
- 38) L. F. Johnson, J. E. Geusic, L. G. Van Uitert : Appl. Phys. Letters **8** (1966) 200.
- 39) Z. J. Kiss, R. C. Duncan : Appl. Phys. Letters **5** (1964) 200.
- 40) M. Bass and M. J. Weber : Appl. Phys. Letters **17** (1970) 395.
- 41) A. K. Levine and F. C. Palilla : Appl. Phys. Letters **5** (1964) 118.
- 42) J. Hoshina : Japan J. appl. Phys. **6** (1967) 1202.
- 43) M. R. Brown and W. A. Shand : Phys. Rev. Letters **11** (1963) 366.
L. Esterowitz and J. Noonan : Appl. Phys. Letters **7** (1965) 281.
- 44) N. Bloembergen : Phys. Rev. Letters **2** (1959) 84.
- 45) F. Auzel : Compt. Rend. **262B** (1966) 1016, **263** B (1966) 819.
- 46) R. A. Hewes and J. F. Sarver : Bull. Am. Phys. Soc. **13** (1968) 687.
L. F. Johnson, J. E. Geusic, H. J. Guggenheim, T. Kushida, S. Singh and L. G. Van Uitert : Appl. Phys. Letters **15** (1969) 48, 51, 53.
- 47) P. P. Feofilov and V. V. Ovsyankin : Appl. Optics **6** (1967) 1828.
- 48) L. D. Livanova, I. G. Saitkulov and A. L. Stolov : Soviet Physics-Solid State **11** (1969) 750.

- 49) F. W. Ostermayer, Jr. and L. G. Van Uitert: Phys. Rev. **B1** 4208.
- 50) J. D. Kingsley and J. S. Prener: Phys. Rev. Letters **8** (1962) 315.
- 51) J. Lambe, D. K. Donald, W. C. Vassell and T. Cole: Appl. Phys. Letters **8** (1966) 16.
- 52) E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and Kahng: J. appl. Phys. **40** (1969) 2512.
- 53) T. Yamashita, *et al.*: Second International Conference on Luminescence Dosimetry, Sept. (Gatlinburg) 1968.
- 54) S. P. Wong *et al.* and K. A. Wickershein *et al.*: IEEE Nuclear Science Symposium, 1969 (San Francisco)