

ユーロピウム付活希土類けい光体の発光と励起スペクトル

Emission and Excitation Spectra of Eu Activated Rare Earth Phosphors

小 沢 隆 二* 嶺 岸 久 子**
Ryûji Ozawa Hisako Minegishi

要 旨

ユーロピウムで付活したイットリウム、ガドリニウムおよびルテシウムの酸化物とバナジン酸塩けい光体の発光と励起スペクトルを調べた。これらのけい光体の発光は3価ユーロピウムイオンに固有のものであり、その発光効率、酸化物けい光体の場合、約260 nmに、バナジン酸塩けい光体の場合、約320 nmにそれぞれのピークをもった大きな励起バンドによって決められていた。これらの励起バンドの性質について検討した。また、励起スペクトルと発光スペクトルより、ユーロピウムイオンの発光に参与する主要準位を決定した。

1. 緒 言

希土類を付活剤として用いた発光物質は、レーザ材料としてばかりでなく、けい光体としても興味をもたれるようになってきた。希土類で付活したけい光体の発光効率は、周期率表の希土類元素配列の中央付近に位置した元素で付活したとき、最も高く、中央から離れるに従って低くなることが経験則として知られている⁽¹⁾。事実、 Eu^{3+} で付活したいくつかのけい光体は、紫外線または電子線などによる励起で、610~620 nmの波長範囲に高効率な発光を現わす。

従来、 Eu^{3+} で付活したけい光体は、固体中に導入した不純物元素のエネルギー準位に対する結晶場の作用を調べる好個な材料として、1部の固体物理学者達に注目されていただけだった。それが Eu^{3+} で付活したけい光体は、高価ではあるが今までに知られているどのけい光体より高効率で赤色に発光するため、工業的利用、特にカラーテレビジョン受像管の受像面に用いられている赤色成分けい光体としての利用が注目されるようになってきた。

この報文は、カラーテレビジョン用として最近注目されてきたユーロピウムで付活した希土類の酸化物およびバナジン酸塩けい光体の励起および発光スペクトルを調べ、これらのけい光体の発光特性について検討したものである。上記希土類には、基底状態がS状態にあるY, Gd, およびLuを選んだ。LaもS状態にあるがランタン化合物は潮解性が大きいので除いた。S状態以外の希土類を選んだ場合、けい光体の発光効率は弱くなる⁽²⁾ので除いた。

2. 実 験 方 法

けい光体試料は次のようにして作った。まず、それぞれのけい光体構成成分元素の酸化物を適当な割合に混合し、この混合物を石英ルツボに詰めて、酸化物けい光体を作る場合には Gd_2O_3 を除いて1,300°Cで3時間、バナジン酸塩けい光体を作る場合には1,100°Cで1時間ずつそれぞれ空気中で加熱してけい光体とした。 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ は1,100°Cで2時間加熱した。ユーロピウム付活剤量は 5×10^{-2} mole/mole 基体結晶に固定した。使用希土類の純度は99.99%である。

発光および励起スペクトルの測定には日立分光けい光光度計MPF-2形を使用した。発光スペクトルは、最大発光を与える紫外線(酸化物けい光体の場合、250 nm、バナジン酸塩けい光体の場合、320 nm)を励起側分光器のスリット幅20 nmで取り出し、けい光体試料に当て、発光側分光器のスリット幅を1 nmにして測

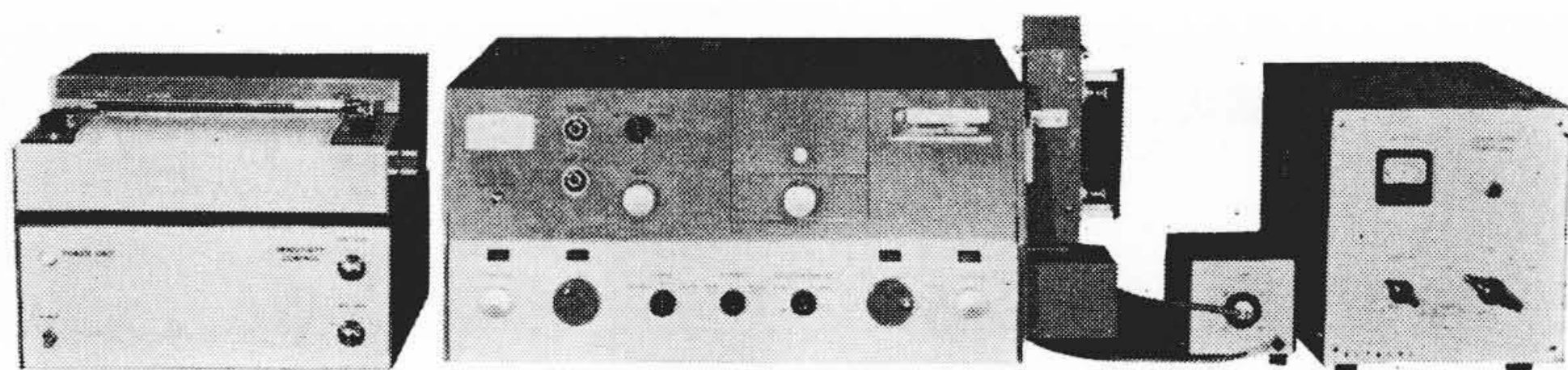


図1 MPF-2形 分光蛍光光度計

定した。分光器と光電子増倍管の組合せからなる測定系の分光感度補正は加えてない。励起スペクトルは、主発光バンドの発光を与えるものとして測定した。すなわち酸化物けい光体の場合、611 nm、バナジン酸塩けい光体の場合、619 nmである。発光を検出する側の分光器のスリット幅は6 nmに固定した。励起側分光器のスリット幅は1.5 nmとした。この条件で測定した場合、590~600 nm付近にある発光は検出光の中に混入していなかった。Xeランプの分光エネルギー分布による励起スペクトルの補正は加えてない。

3. 結 果

ユーロピウムで付活したY, Gd, Luの酸化物およびバナジン酸塩けい光体の発光スペクトルをそれぞれ図2と図3に示す。スペクトルは520 nm~640 nm間についてだけ示したが、この波長範囲外にも発光バンドはあった。しかし、それらの発光強度は比較すると弱かったので略した。

酸化物けい光体の発光スペクトルの、励起光の波長による変化は認められなかった。しかし、バナジン酸塩けい光体($\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ を除く)の発光スペクトルは、後述する Eu^{3+} の $^5\text{D}_1$ 準位を直接励起する537 nm光で励起したときのみ、606 nmの弱い発光バンドの強度が609.5 nmバンドのその6割まで増加していた。そのほかの励起光で励起した場合、発光スペクトルは変わらなかった。各発光バンドのピーク波長をnm単位で図中に示した。

酸化物けい光体の発光スペクトルは、希土類成分の種類による差はほとんどなく、 Gd_2O_3 を基体結晶とした場合、614 nmの副バンドがより見えやすくなっていたくらいである。

バナジン酸けい光体には、619, 615 および 594 nmにピークを持った強い発光バンドがあった。これら3個の発光バンドの相対強度比は希土類成分の種類によって変わっていた、特に $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ では594 nmの相対強度が増加していた。 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ と $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ の594 nmと538 nmバンドは、それぞれ592.5 nmと536.5 nmに副バンドをもっていた。これらのバンドは後者のけい光体の方が見えやすかった。

バナジン酸塩および酸化物けい光体の主発光バンドの発光を与え

* 大日本塗料株式会社

** 日立製作所那珂工場

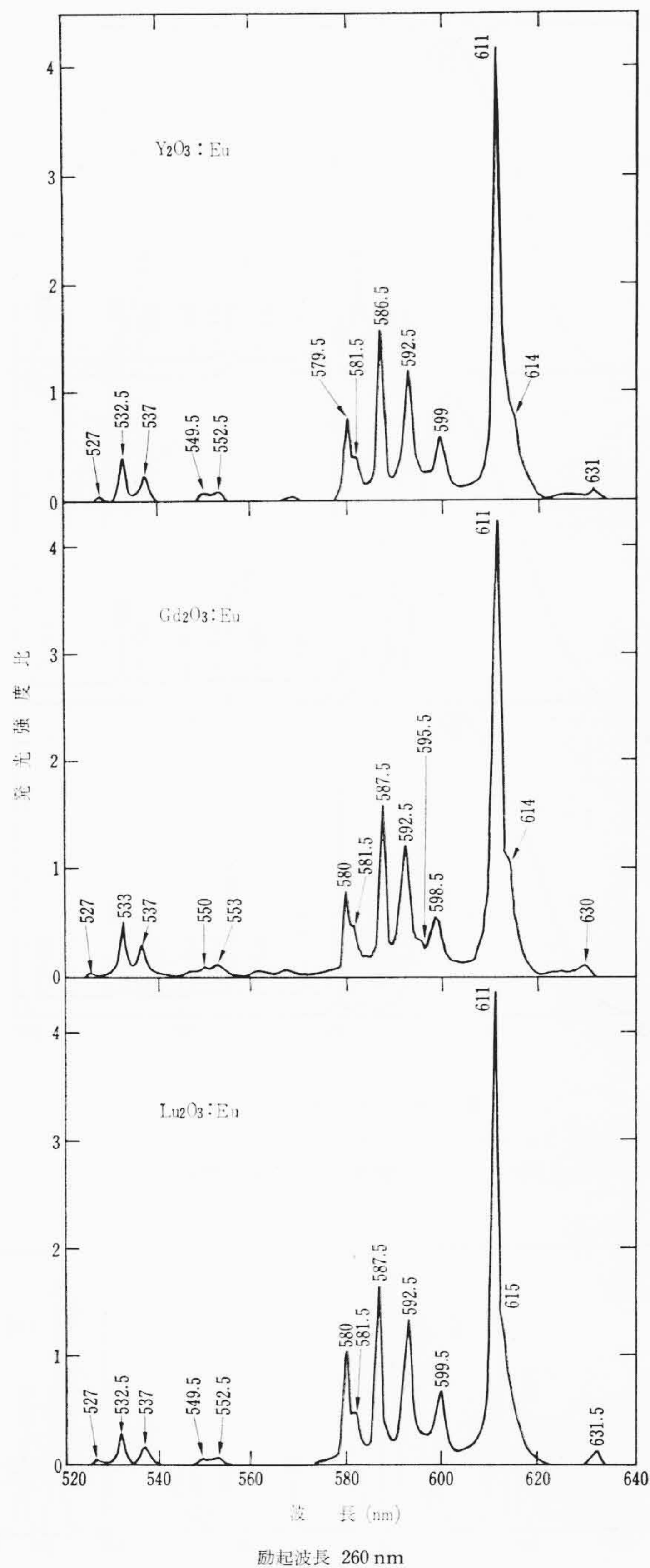


図2 ユーロピウムで付活した
希土類酸化物けい光体の発光スペクトル

る励起スペクトルを図4と図5に示す。それぞれの励起スペクトルは短波長側に大きなバンドをもっていた。バナジン酸塩けい光体では323 nmに、酸化物けい光体では約260 nmにそれぞれのピーク波長があった。この大きな励起バンドの長波長側にバンド幅の狭い幾つかの小さい励起バンドがあった。これらの弱い励起バンドを見やすくするため拡大して図中に示した。図中の数字はそれぞれの励起バンドのピーク波長をnm単位で示したものである。発光スペクトルの場合とは反対に、酸化物けい光体の励起スペクトルはバナジン酸塩けい光体のそれに比べ複雑であった。

バナジン酸塩けい光体で、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ と $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ の466と467 nmの分裂は $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ には見られず、468.5 nmバンドだけになっていた。一方、538 nmバンドは、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ と $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ で538と537 nmに分裂していた。

酸化物けい光体では、 Gd_2O_3 の主励起バンドに277と279 nmの

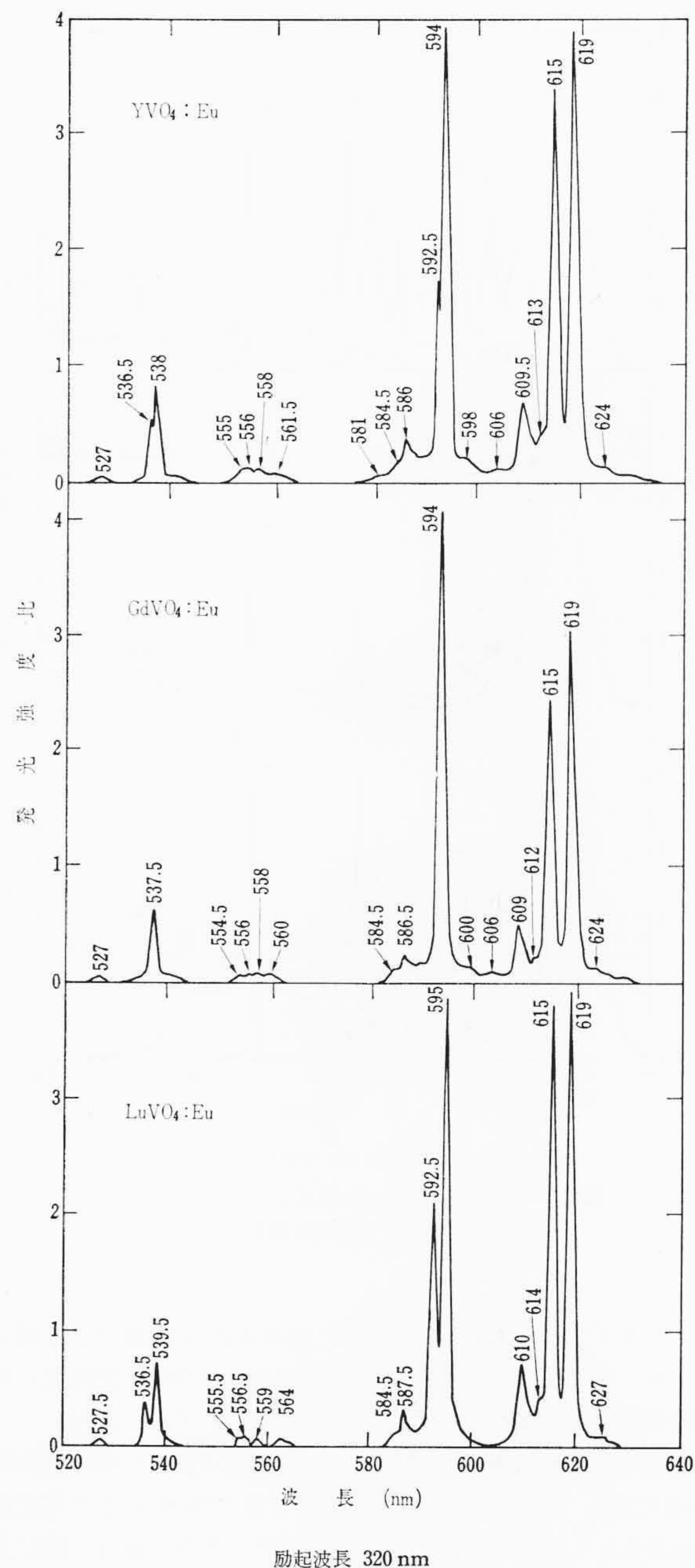


図3 ユーロピウムで付活した
希土類バナジン酸塩けい光体の発光スペクトル

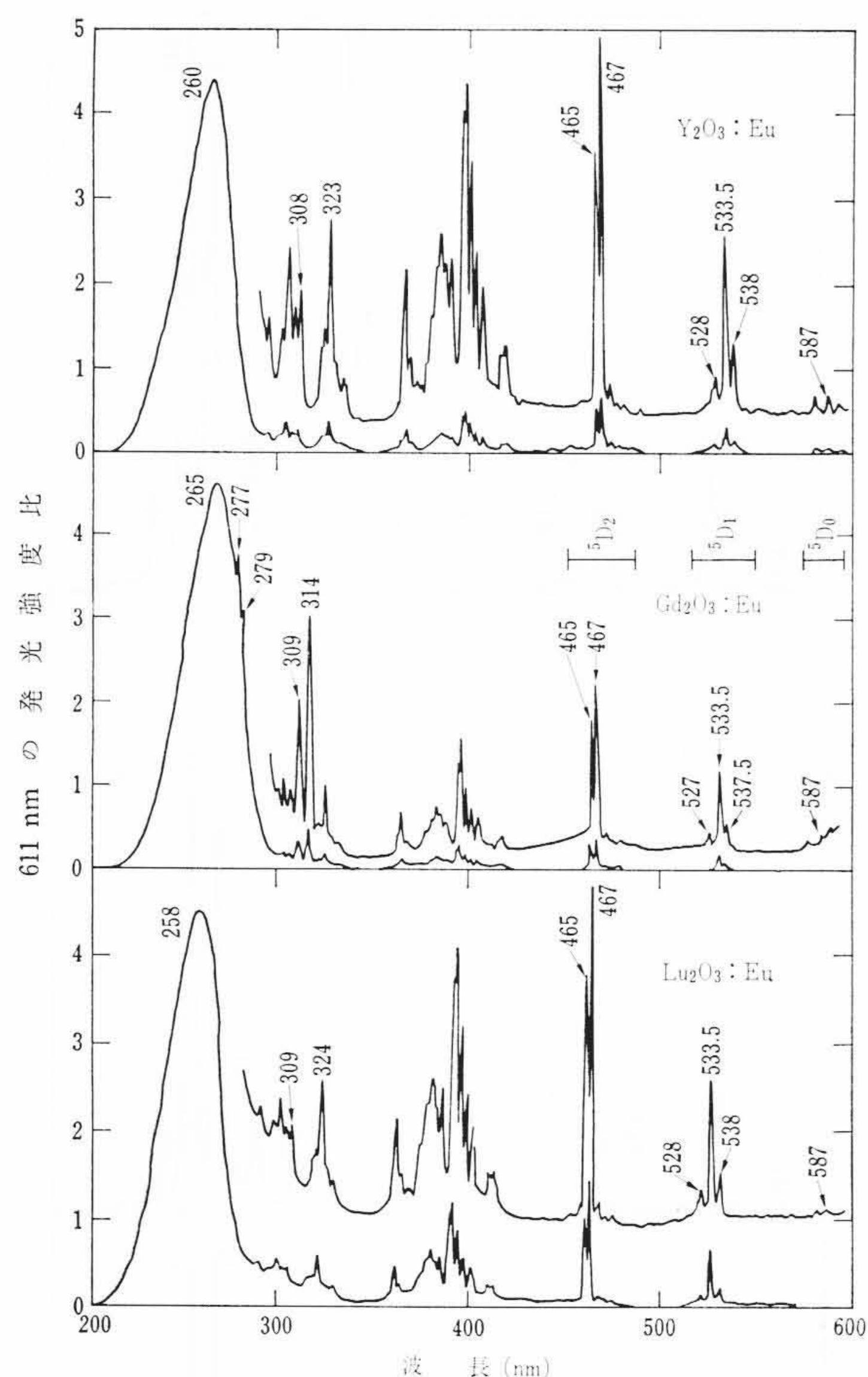
2個の狭いバンドが重なっていた。

4. 考 察

Eu^{3+} で付活した希土類けい光体の発光効率を図4と図5から明らかに、紫外域にある幅広い大きな励起バンドによってほとんど決められる。このようにけい光体の発光効率を左右する大きな励起バンドの性質を明らかにするため、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ と $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を主にして調べた。

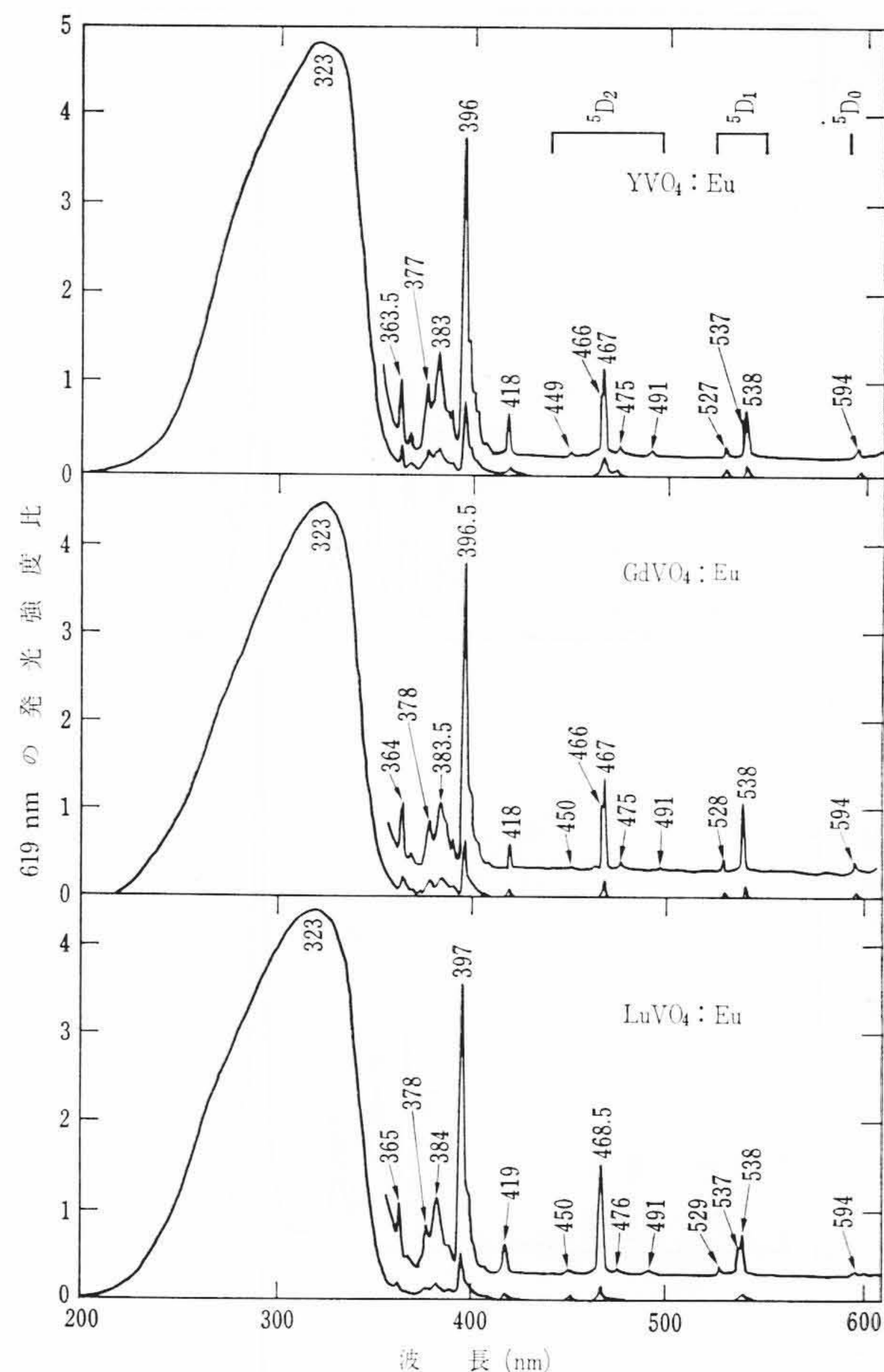
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$ の紫外域での反射スペクトルを測定した結果、吸収端波長(320 nm)と主励起バンドのピーク波長(323 nm)はほぼ一致した。このことより、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ の主励起バンドは、 YVO_4 結晶の最上位の禁止帯間の電子遷移に帰せられる。上記結果はYをGdまたはLuで置き換えても同じであった。これらの希土類のバナジン酸塩けい光体の最上位の禁止帯幅を決める因子は、希土類の陽イオン成分でなく、 VO_3 からなるバナジン酸基であるようである。

バナジン酸塩けい光体の電導帯に励起された電子のエネルギーが



発光の検出は611 nmで行なった。

図4 ユーロピウムで付活した
希土類酸化物けい光体の励起スペクトル



発光の検出は619 nmで行なった。

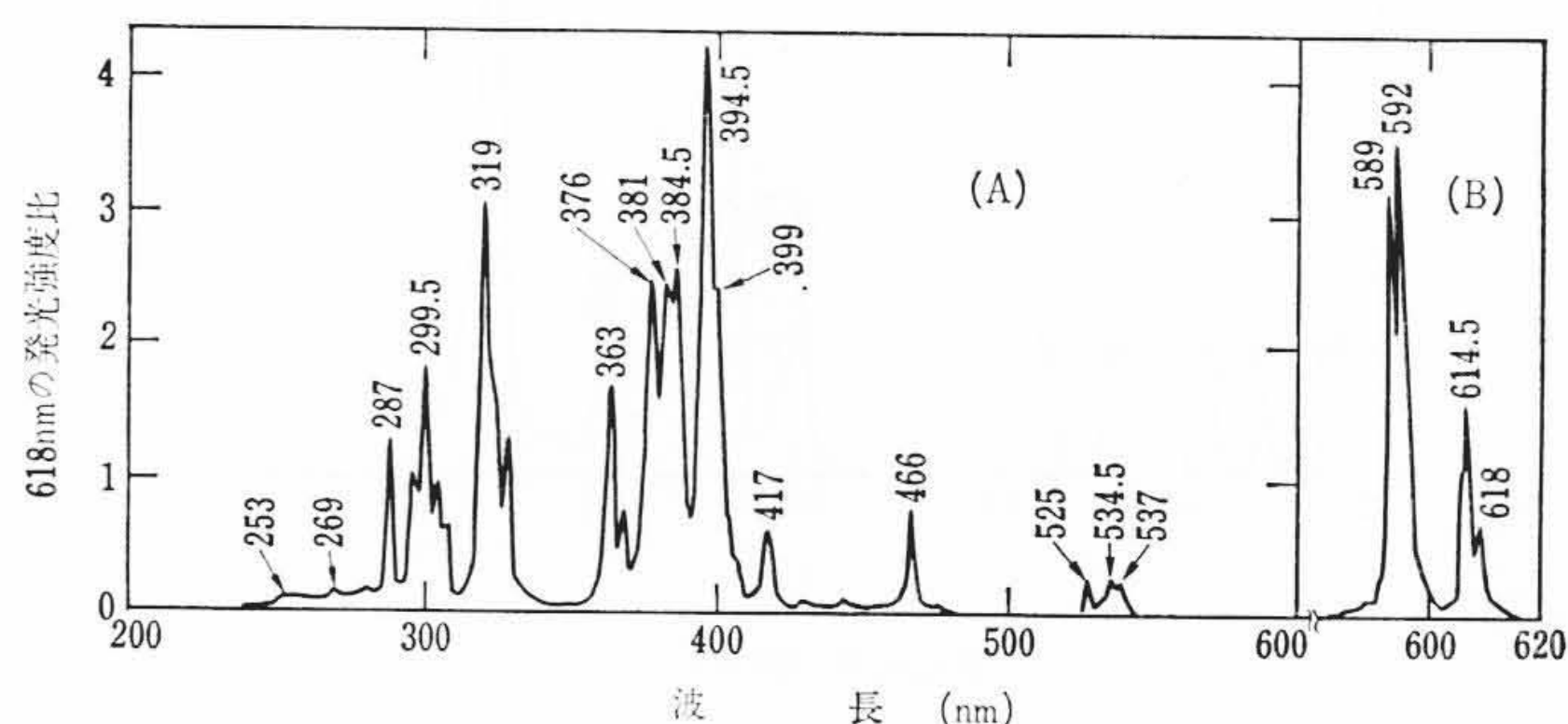
図5 ユーロピウムで付活した
希土類のバナジウム酸塩けい光体の励起スペクトル

よくシールドされた Eu^{3+} の内部殻に伝達される機構はよく解っていないが、この種のエネルギー伝達現象はほかのけい光体でも見られ、基体増感と呼ばれている。

酸化物けい光体の場合、たとえば純粋な Y_2O_3 の基礎吸収端は230 nm にあって主励起バンドのピーク波長(260 nm)より可成短波長側にある。したがって、バナジウム酸塩けい光体の場合と同じように基体結晶に原因した電子遷移によって主励起バンドはできていない。この励起バンドは Eu^{3+} の f-d 電子遷移によるもの⁽³⁾か、または f のかく乱準位による⁽⁴⁾と考えられている。

吸収端波長がさらに短波長側(真空紫外域)にある $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ の励起と発光スペクトルを図6に示す。励起スペクトルはバンド幅の狭いバンド群からなり、これらはすべて Eu^{3+} の直接励起バンドに帰せられる。この励起スペクトルには、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ に見られた幅広い大きな励起バンドは見られない。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の主励起バンドが Eu^{3+} の f-d 電子遷移であるならば、図6中にもその励起バンドは現われてよいだろう。したがって、主励起バンドは f-d 電子遷移によるとは考えにくい。 Eu^{3+} を酸化物の結晶場に入れたとき、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ に見られた253~280 nm 間の小さいバンド群がかく乱されると同時にその遷移確率も極度に増加したと考えれば、酸化物けい光体の主励起バンドは f のかく乱準位によって作られていると言える(主励起バンドに $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を除いて構造が現われていないので、断定は困難である)。

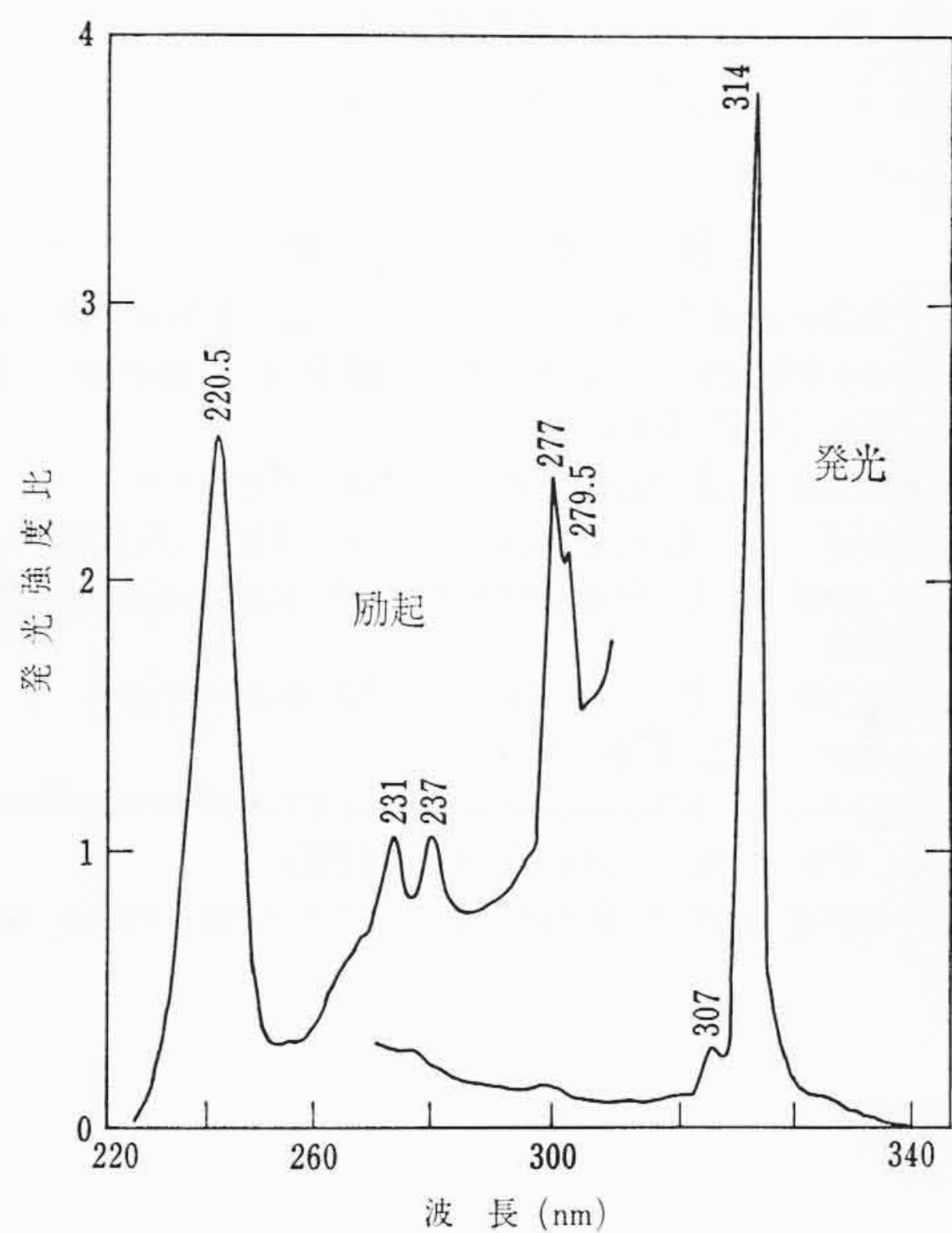
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の277 nm と279 nm の構造は、Bril 氏ら⁽⁵⁾による報告と一致する。かれらは、これは Gd^{3+} に固有な吸収であり、ここで吸収されたエネルギーが Eu^{3+} に伝達されるとした。



けい光スペクトルは319 nm 紫外線で励起して測定した。
励起スペクトルは発光波長618 nm で検出した。

図6 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ の発光スペクトル(B)と励起スペクトル(A)

Y_2O_3 に Gd を7 mole% 加えて作ったけい光体の発光と励起スペクトルを図7に示す。このけい光体は Gd^{3+} に原因した314 nm の発光を現わす。この発光を与える励起スペクトルは、220, 231, 237, 277 および279 nm にピークをもったバンドからなる。 Gd_2O_3 での発光および励起スペクトルの測定は、発光が弱く、励起側4 nm 検出側2 nm またはその逆の条件でスリット幅を設定して測定した図7の条件では測定できなかった。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}$ にあった237 nm 以下の励起バンドが、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の励起バンド中に欠除してはいたが、 $\text{G}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の場合も図7の例とほぼ同じと考えれば、図4に示した $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の277 nm と279 nm の励起バンドは314 nm の発光を与えている。一方、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の611 nm の発光を与える励起バンドだけでは314 nm に比較的強い励起バンドがあり(図4参照)上記



発光スペクトル
励起波長 220.5 nm
励起スリット 4 nm
けい光スリット 2 nm

励起スペクトル
けい光波長 314 nm
けい光スリット 4 nm
励起スリット 2 nm

図7 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}$ (7×10^{-2} mole/mole Y_2O_3) の
発光スペクトルと励起スペクトル

表1 結晶形に依存した Stark 効果による Eu^{3+} の分裂数

結晶形 / j	0	1	2	3	4	5	6
立方	1	1	2	3	4	5	6
六方	1	2	3	5	6	7	9
正方	1	3	5	7	9	11	13

Gd^{3+} の発光波長と一致する。したがって、277 nm または 279 nm の励起バンドから 611 nm の発光を与えるまでの過程は、 Gd^{3+} の吸収 $\rightarrow \text{Gd}^{3+}$ の発光 $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ によるその吸収 $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ の発光となっている。このようなエネルギー伝達は $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ には見られなかった。

図2に示したように、酸化物けい光体の主発光ピークは 611 nm にあり、これは Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の電子遷移に帰せられる⁽³⁾。一方、バナジン酸塩けい光体の主発光バンドは、測定系の分光感度を考え合わせて、619 nm にあり、この発光も $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移に帰せられている⁽⁶⁾。同じ準位間の電子遷移であるにもかかわらず、基体結晶の種類により発光波長がこのように変わる原因は、それぞれの準位が Eu^{3+} の置かれている結晶場から受ける作用が異なるためである。結晶場の作用のうち、最も大きいのは Stark 効果である。Stark 効果によりそれぞれの準位が何本の準位に分裂するかは、表1に示すように、 Eu^{3+} を導入する結晶の結晶構造と準位の j の値に依存する。発光は $^5\text{D}_0$ からこれらの分裂準位への電子遷移によって生じ、その遷移確率は分裂準位のもつ Stark 成分の大きさに依存するため、上記主発光バンドの位置に差が現われたのである。遷移確率は Stark 成分の小さい準位へのものが大きい。

これらの因子は、 Eu^{3+} を導入する基体結晶の結晶形が決まれば、あまり大きな変化はない。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ および $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の結晶形は立方晶形に属し、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{VO}_4:\text{Eu}$ および $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ は正方晶形に属しているため、これらを基体結晶とした Eu^{3+} けい光体の発光スペクトルは二つに類別される。 Gd_2O_3 は 1,250°C 以上で作られた場合、単斜晶形となり、その発光スペクトルは、立方晶形の $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ と異なったものになっていた(図8

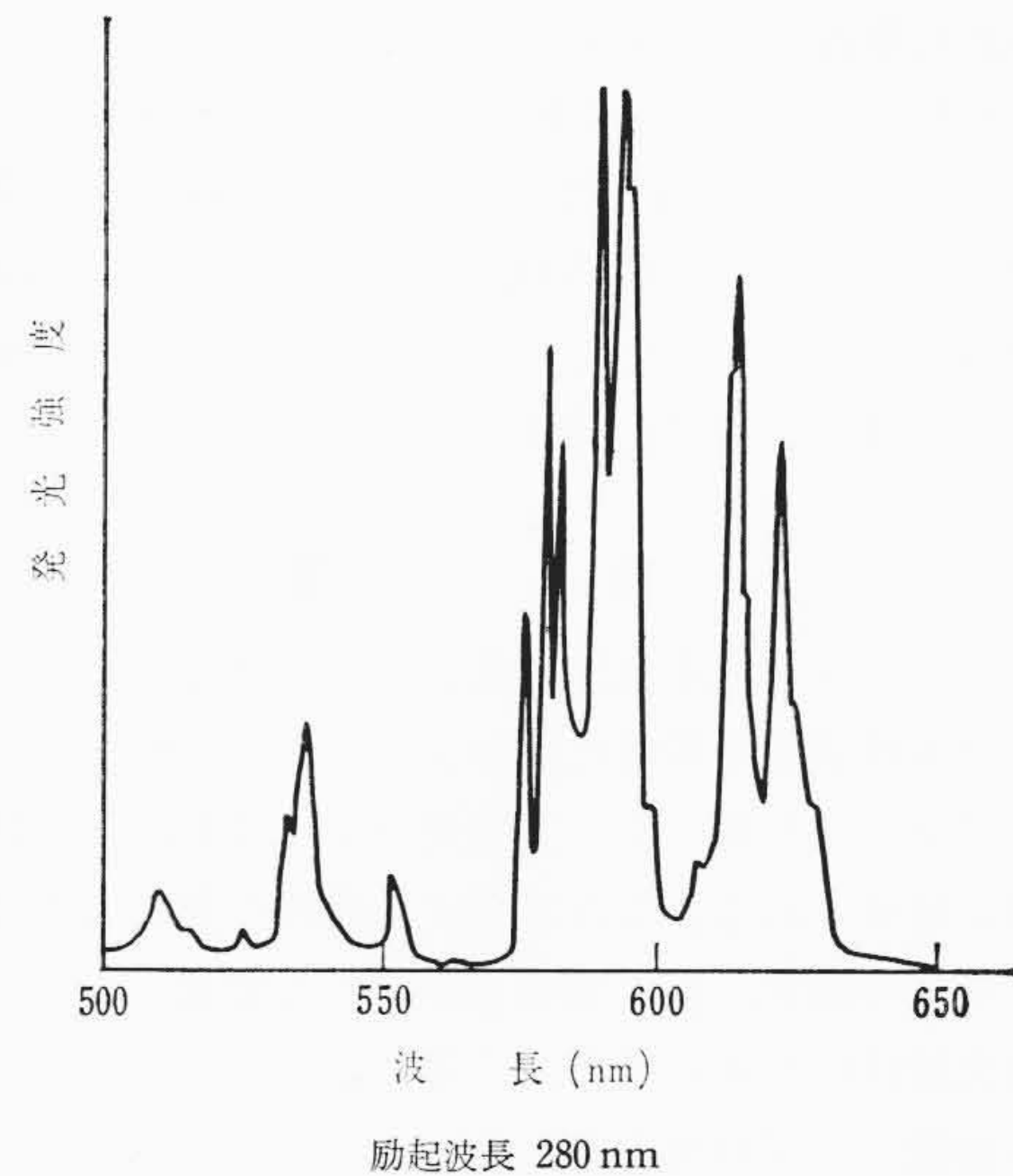


図8 単斜晶形 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の発光スペクトル

参照)。

励起スペクトルの各吸収バンドは、 Eu^{3+} 内の電子遷移に帰せられる。励起はすべて基底準位の $^7\text{F}_0$ から各励起準位への電子遷移であると仮定して、励起スペクトルから $^5\text{D}_0$ 以上の準位を調べた。しかし $^5\text{D}_3$ 以上の準位の Stark 成分までをも含めて正確な割り当ては、この測定データだけではむずかしい。 $^5\text{D}_0$ から $^5\text{D}_2$ までの準位の割り当てを図4および図5中に示した。

酸化物けい光体の場合、基体結晶の結晶形は立方晶形であるので、 $^5\text{D}_2$ は2個に分裂し、 $^5\text{D}_1$ と $^5\text{D}_0$ は分裂しないはずである。しかし、 $^5\text{D}_1$ も $^5\text{D}_0$ もともに三つの準位に分裂していた。 Eu^{3+} が基体結晶中で占める位置に二つの対称性(低対称性の C_2 と高対称性の S_6)を持ち合わせているためだろう。単位セルの中に、24個の C_2 と8個の S_6 が共存し⁽⁸⁾、これらの対称性の異なった位置を占めている Eu^{3+} の分裂準位がともに励起スペクトルに現われているのだろう。この混り合いは、本来1本であるものが弱い2本のバンドを伴っているため、ほかの準位もこの割り合いになっていると、 $^5\text{D}_2$ の分裂準位の数が合う。図に示さなかったが、 $^5\text{D}_2$ に属するバンドは 458, 465, 467, 472, 476 および 480 nm にあった。

バナジン酸塩けい光体の場合、 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ の $^5\text{D}_2$ の分裂数が4本であった例を除けば、図5に示したように $^5\text{D}_2$ は5本に、 $^5\text{D}_1$ は3本に、 $^5\text{D}_0$ は分裂していなかった。これらのけい光体の結晶構造は正方晶形であるので、上記分裂準位数はよい対応がある。

$^7\text{F}_1$ 準位の状態は、赤外域の吸収スペクトルによって直接明らかにされるが、けい光体の発光に関与する主要準位は $^5\text{D}_0$ と $^7\text{F}_2$ 準位であるので、 $^5\text{D}_0$ を直接励起する方法によって $^7\text{F}_2$ の状態を推測できる。

酸化物けい光体の場合、二つの対称性をもった格子点を Eu^{3+} が無作為に占めているが、611 nm の発光をもたらす $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移が生ずるのは、低対称性(C_2)の所を占有した Eu^{3+} である。上記遷移は電気双極子遷移で、対称性のよい結晶中では禁制遷移となるかまたは許容されても非常に弱いからである。この理由によって発光スペクトルの主発光バンド 611 nm とその副バンド 614 nm は、 $^7\text{F}_2$ の分裂に帰せられる。 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ または $^7\text{F}_0$ 準位への遷移は、各上記遷移とに発光波長域が異なる。

バナジン酸塩けい光体の場合も同様にして、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_2$ への遷移として 609.5, 613, 615, 619 および 624 nm の5個の発光が検出された。

バナジン酸塩けい光体で $^5\text{D}_1$ を直接励起したとき、605 nm の発光が強められた原因、および 594 nm のバンドに 592.5 nm の副バ

ンドが現われた原因はよく説明できなかった。ただ、594 nm に分裂が検出されたけい光体は、励起スペクトルの 538 nm バンドもほぼ同じエネルギー差で分裂していたことと、594 nm の発光バンドに分裂が検出されなかった GdVO₄:Eu けい光体では、538 nm 励起バンドも分裂していなかったことを記しておく。これらを明らかにするためさらに進んだ研究を続けて行きたい。

5. 結 言

カラーテレビジョン用赤色発光成分けい光体として注目されているユーロピウム付活希土類酸化物およびバナジウム酸塩けい光体の発光と励起スペクトルを調べた。主発光バンドはEu³⁺の⁵D₀→⁷F₂への電子遷移に帰せられる。これらのけい光体の発光効率、バナジウム酸塩けい光体の場合、基体増感と呼ばれる励起バンドの大きさによって、酸化物けい光体の場合、4f 電子殻のかく乱準位に原因したと思われる励起バンドの大きさによって決まる。Eu³⁺の⁵D₀、⁵D₁、

⁵D₂ および ⁷F₂ 準位のけい光体基体結晶中での Stark 効果について検討し、発光バンドの位置は基体結晶の結晶形によって決められることを明らかにした。

参 考 文 献

- (1) G. H. Dieke and L. A. Hall: J. Chem. Phys., 27, 465/1957
- (2) L. G. Van Uitert, R. R. Soden and R. C. Linares: J. Chem. Phys., 36, 1797/1962
- (3) N. C. Chang: J. Appl. Phys., 34, 3500/1963
- (4) R. C. Ropp: J. Electrochem. Soc., 111, 312/1964
- (5) A. Bril and W. L. Wanmaker: J. Electrochem. Soc. 111, 1363/1964
- (6) F. C. Palilla, A. K. Levine and M. Rinkevics: J. Electrochem. Soc. 112, 776/1965
- (7) P. Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence. Interscience Pub. Inc., New York, /1965
- (8) N. C. Chang and J. B. Gruber: J. Chem. Phys. 41, 3227/1964

第29巻

目 次

第5号

- ・随 筆 林 海 峯
- ・夜 に 賭 け
- ・瀬 戸 内 の 旅 情
- ・科 学 時 代 の 千 里 眼 —テレメータの話
- ・技 術 革 新 と 素 人 場
- ・海 に 臨 む 処 理 場

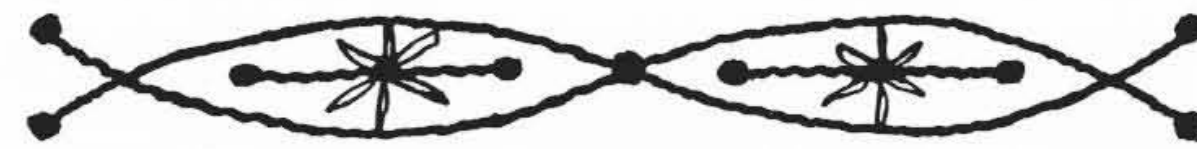
- ・EXPO'70 万 国 博 の く わ 入 れ
- ・未 知 へ 挑 む 「幕ひらく超高層時代」
- ・カ ラ ー ス ポ ッ ト 「原 子 は 踊 る」
- ・話 の ロ ビ ー 「列車運行のシナリオ屋さん」
- ・H. S. F. 「ふ し ぎ な ネ コ」

発行所 日立評論社
取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
振替口座東京71824番
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
振替口座東京20018番



特 許 の 紹 介



特許第459396号(特公昭40-13301号)

今村好信

陰 極 線 管 用 電 子 銃

この発明は陰極線管用電子銃の構造に関するもので、図面に示すように陽極またはグリッドと有底外筒とを結合することによって形成された室内に陰極オキサイドとヒータとを収蔵し、前記陽極またはグリッドの電子通過孔を、加熱により蒸発させることのできる金属で封止することによって、陰極オキサイドとヒータとを収蔵した室を気密に閉鎖しうる構造とした陰極部構体をその一部にもつことを特長とするものである。

この発明によれば、あらかじめ陰極部の活性化エージングを完了した電子銃を用いて管球を組立てることができるので、経済的かつ大量生産に適するというすぐれた効果を有するものである。

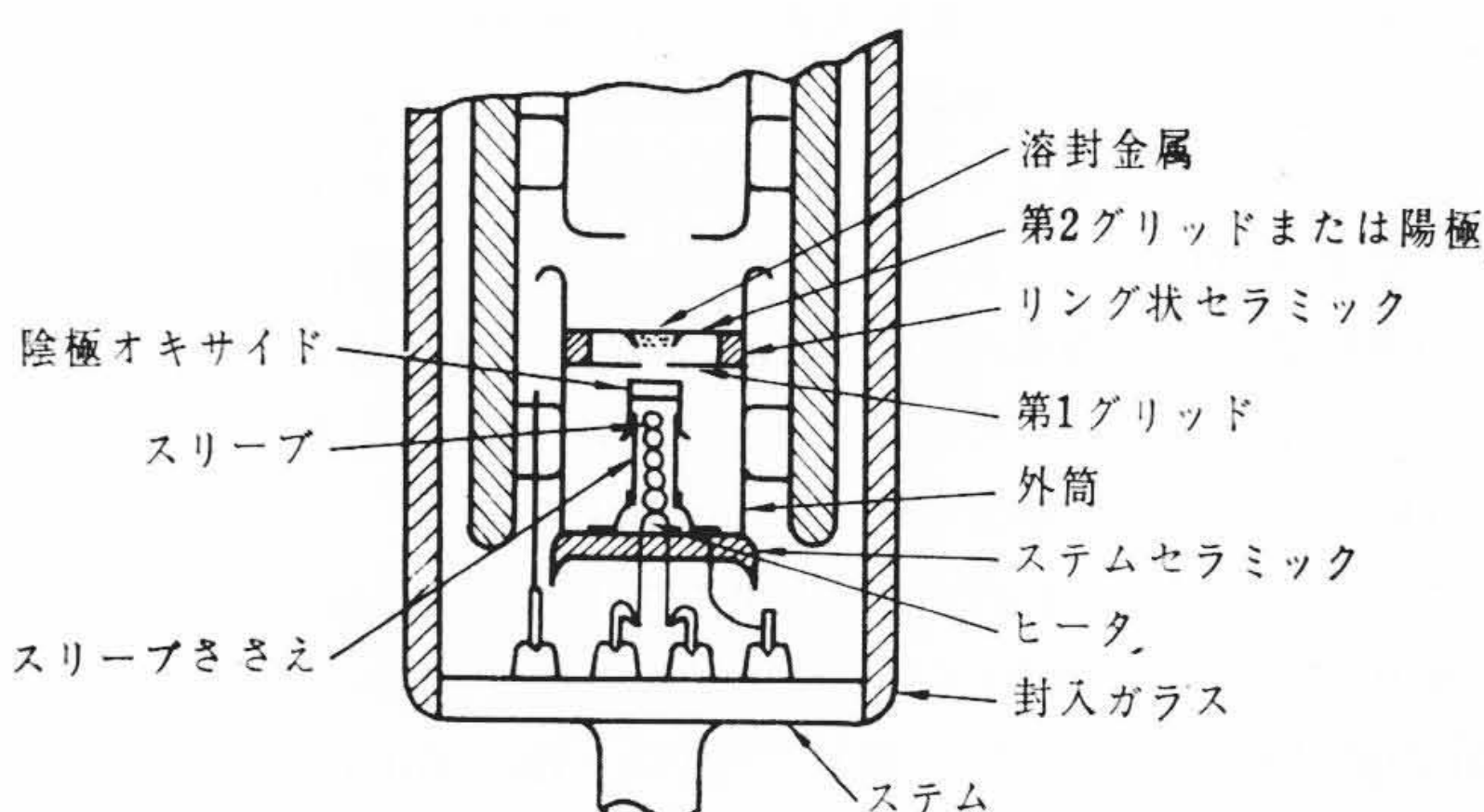


図 1