

氏 名	玉 谷 正 昭 たま たに まさ あき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 474 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Fluorescence of β-Al₂O₃-Like Phosphors and Their Depreciation under Ultraviolet Irradiation (β -Al ₂ O ₃ 型けい光体の発光と、紫外線照射による劣化)

論文調査委員 (主 査) 教授 辻川 郁二 教授 山本 常信 教授 大杉 治郎

論 文 内 容 の 要 旨

けい光体が水銀蒸気の紫外線(波長185nm, 254nm)照射によって劣化する現象は古くから知られているが、主に185nm真空紫外線による色中心の生成に研究が集中しており、その他の原因については解明されていない。一般にこの分野の研究はハロリン酸カルシウムに関するいくつかの例をのぞくと物性的見地に立つ例が少なく、けい光灯劣化という工学的見地に立つ例が多い。用いられているけい光体も市販のものも多く、活性イオン濃度や結晶構造などと関係づけて研究されることは殆んどない。

本申請論文では、Eu²⁺ からMn²⁺ へのエネルギー移動の行われる β -Al₂O₃類似化合物すなわちK₂O・11Al₂O₃, BaO・6Al₂O₃, La₂O₃・11Al₂O₃にEu, Mnをドーブした試料を合成し、これら3種のけい光体の光学的特性と劣化現象を研究している。

これら化合物は大きい金属イオン(K⁺, Ba²⁺, La³⁺)と酸素からなる層とアルミニウムと酸素からなるスピネル骨格層がC軸方向に交互に重なる層状結晶構造をとっている。Eu²⁺の発光は青色-緑色領域にあり、Mn²⁺の吸収バンドは青色領域にあるので、Eu²⁺によるMn²⁺発光の増感が期待されるものである。3種の化合物でEu²⁺の発光スペクトルの形状は類似であるが、励起スペクトルの主バンドの分裂の大きさが異なり、格子内でEu²⁺の占める位置での結晶場の相違を反映している。Mn²⁺の緑色領域の発光バンドは(3d)⁵電子配置内の⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S)遷移に相当し、その位置、幅およびそれらの温度変化を比較することにより、結晶中の金属イオン-酸素層に小さい径のイオンが入るほどMn²⁺を格子中に導入することによってスピネル骨格層内に生じる格子の歪みが金属イオン-酸素層に吸収されやすくなることが明らかとされている。Mn²⁺の励起スペクトルのバンド形状や位置はこれら3種の化合物で殆んど同一で、格子中に占めるMn²⁺の結晶場に大きな相違のないことを示唆している。

Eu²⁺発光強度のMn²⁺濃度依存性はEu²⁺からMn²⁺へのエネルギー移動によるもので、Perrin, Readeらのモデルでよく説明され、実験的にエネルギー移動の大きさを求めることに成功している。求めたエネルギー移動の実効距離は6.5Å~7.5Åであり、エネルギー移動の起因はEu²⁺-Mn²⁺交換相互作用ない

し双極子—四極子相互作用と考えられる。

紫外線照射によるけい光劣化に関しては、まず $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ について185nm照射によってのみ発光強度が減少し、同時に波長 200~400nm 領域に新しい吸収バンドが生ずることを確かめている。この吸収は200°Cで熱処理したり、吸収に相当する波長の光を照射すると消滅する。これらの挙動は、電子あるいは正孔を捕えた格子欠陥、すなわち色中心の生成、消滅によって説明できる。つぎに $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ では185nm照射によるほか、254nm照射によって著しくけい光が劣化することを見出している。このように254nm照射による大きな劣化は一般のけい光体で知られていなかったものである。劣化は400°C程度の熱処理では回復しない。また、600°C程度の熱処理によって生ずる Eu^{2+} 吸収バンドの著しい減少と特徴的な発光スペクトルから Eu^{3+} の生成が確かめられている。これより254nm照射による劣化は Eu^{2+} から Eu^{3+} への価数変化に因るものと考えられる。結晶構造と光学的特性が類似しているにもかかわらず $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ でのみ $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 価数変化が生じることを $\text{Eu}^{3+} + e \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ という逆反応のおこりにくさによって説明している。

なお、参考論文2編は、強誘電性錯塩硫酸グアニジンクロム六水化物の Cr^{3+}R 線のゼーマン効果と Al^{3+} による稀釈効果に関するもので、励起状態の帰属を行い、また稀釈によるR線の分裂を永久双極子の稀釈による変化によって説明したものである。他の参考論文3編は、赤外変換けい光体に関するもので、 Yb^{3+} で赤外光を吸収させ、 Yb^{3+} から Er^{3+} へのくりかえしエネルギー移動過程を経て、緑色あるいは赤色に発光するけい光現象を研究したものである。

論文審査の結果の要旨

本申請論文は1価、2価、3価の金属イオンを含む $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似化合物、すなわち $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ に活性イオンとして Eu^{2+} と Mn^{2+} を加えて発光効率の高いけい光試料を合成し、その光学的特性ならびにそれにおよぼす紫外線照射の影響を研究したものである。

Mn^{2+} の発光、励起スペクトルはこれら3種の化合物で類似しており、スピネル骨格層中に導入された Mn^{2+} のうける結晶場に大きな相違のないことが確かめられている。結晶場理論を適用することによってバンドの位置や幅が良く説明されている。

Eu^{2+} から Mn^{2+} へのエネルギー移動は3種の化合物において有効に生じる。すなわち、 Eu^{2+} と Mn^{2+} を同時に加えたこれら試料では、 Eu^{2+} の青色発光強度が減少し、 Mn^{2+} の緑色発光強度が増大している。また、 Eu^{2+} の発光強度は Mn^{2+} 濃度に対して指数函数的に減少している。この濃度依存性は Perrin, Reade らのモデルでよく説明され、実験的にエネルギー移動の大きさを求めることに成功している。求められた $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ エネルギー移動の実効距離は $6.5\text{\AA} \sim 7.5\text{\AA}$ である。Perrin らのモデルがうまく適用できるのは、短距離でのみ大きく長距離になると急激に小さくなる相互作用が存在していることを示唆している。したがって交換相互作用ないし双極子—四極子相互作用がエネルギー移動の主因と想定される。双極子—双極子相互作用によるエネルギー移動の確率を Dexter の理論式に基づいて計算すると実測より一桁小さい値が求まる。

紫外線照射によるけい光劣化に関しては、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合、185nm照射によって

のみ発光強度が減少し、同時に波長200～400nm領域に新しい吸収バンドが生成することを確認している。この吸収は200°Cで熱処理することによって、また吸収に相当する光を照射することによって消滅する。これらの挙動は電子あるいは正孔を捕えた格子欠陥すなわち色中心の生成消滅によって解釈される。185 nm 照射によって生成した色中心の量と劣化度の関係を定量的に取り扱っており、劣化の励起波長依存性をよく説明している。この取り扱いにはX線照射による劣化の解析に準じたものであるが、紫外線劣化においても有効であることを示すものである。

$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ では、185nm照射によるほか、254nmによって著るしくけい光劣化がおこることを見出している。この劣化は400°C程度の熱処理を行っても回復しない。また、600°C程度の熱処理を行なうと Eu^{2+} 吸収バンドの強度が著るしく減少し、一方特徴的な発光スペクトルを生じるので、これより254nm照射による劣化は Eu^{2+} から Eu^{3+} への価数変化に因るものと結論される。このような254nm照射による著るしい劣化は一般的に知られていなかったものであるが、これが $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 光イオン化現象に起因していることを実験的に証明したのである。3種の化合物のうち $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ でのみ Eu^{2+} から Eu^{3+} への価数変化の生じるのは、 Eu^{2+} や Mn^{2+} 位置の結晶場の相違のためではなく、結晶のイオン伝導度の相違に関係あると結論している。

以上のように、本申請論文はこれらの化合物における Eu^{2+} から Mn^{2+} へのエネルギー移動の機構を捉え、また紫外線劣化に新しい原因を探りあてるなど当研究分野の発展に重要な貢献を与えたものである。

参考論文2編は強誘電性クロム錯塩において Cr^{3+} を Al^{3+} で希釈することによって吸収線が分裂することを見出し、始めて分光学的に強誘電性についての知見をえたものであり、また他の参考論文3編は赤外変換けい光体におけるエネルギー移動過程を追究したもので、いずれも関連分野に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。