

# 基礎から学ぶ光物性

## 第9回 第1部 ルミネッセンスとは



東京農工大学特任教授  
佐藤勝昭

# 今回の内容：ルミネッセンス

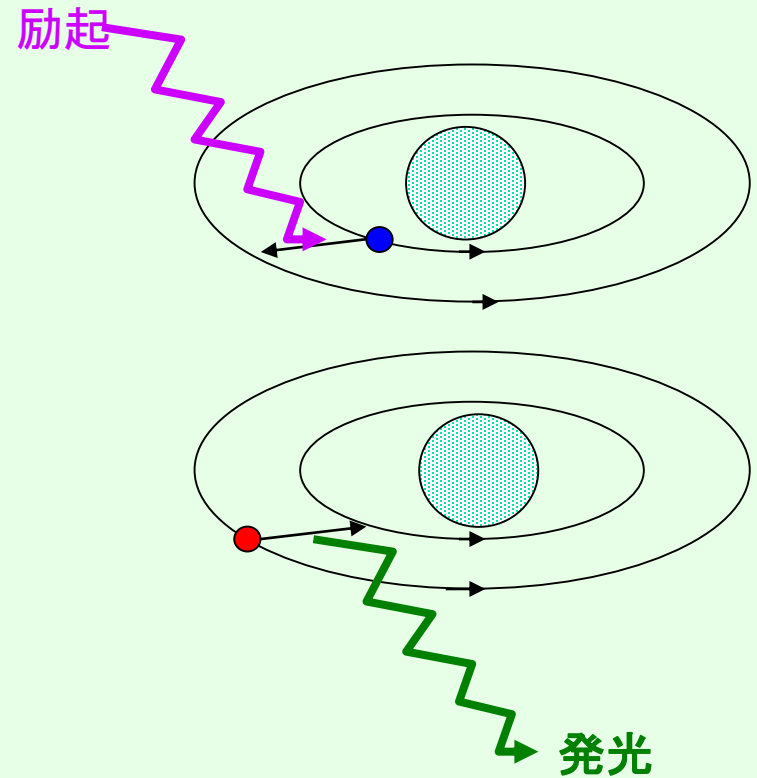
## 第1部 ルミネッセンスとは

1. ルミネッセンスとは
2. なにが光るのか
3. どうやれば光るのか
4. どうやって測るのか
5. ルミネッセンスはどこに応用されているか
6. ストークス・シフトと配位座標モデル
7. 無機蛍光材料の発光メカニズム

半導体の発光についての詳細は、第2部で！

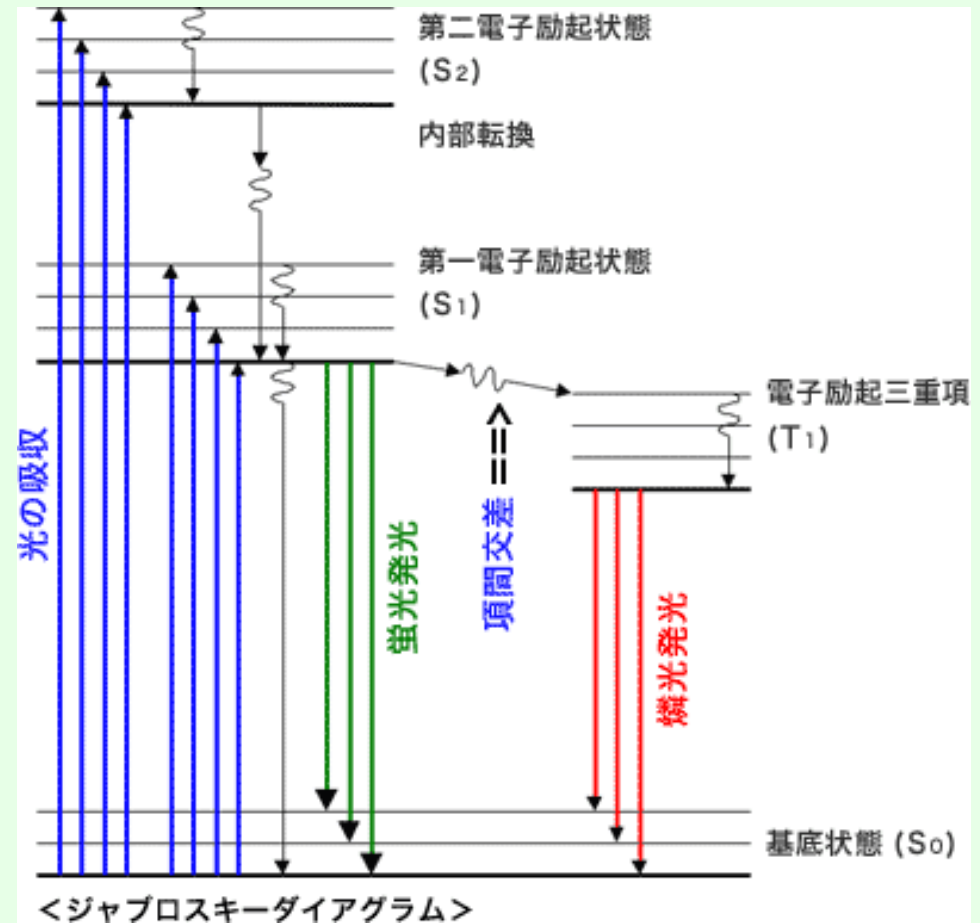
# 1. ルミネッセンスとはなにか

- 何らかの方法で基底状態にある電子にエネルギーを与え、励起状態に遷移させます。
- 励起状態の電子は、基底状態に緩和し、その時にエネルギー差を光として放射します。
- これがルミネッセンスです。



# どうやって光るのか：ジャブロスキー図

- 分子の発光メカニズムを表したのがジャブロスキー図です。
- 発光にはいくつかのパスがあります。



## 2. なにが光るのか

1. 原子が光る: 例) 炎色反応
2. イオンが光る: 例) グロー放電 (ネオンサイン)
3. 分子が光る: 例) 蛍光標識
4. 生体物質が光る: 例) 蛍光タンパク
5. 固体中の不純物が光る: 例) ルビー
6. 固体が光る: 例) 発光ダイオード

# なにが光るのか(1)

## (1) 原子が光る→炎色反応



Li



Na



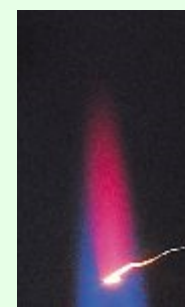
K



Cu



Ca



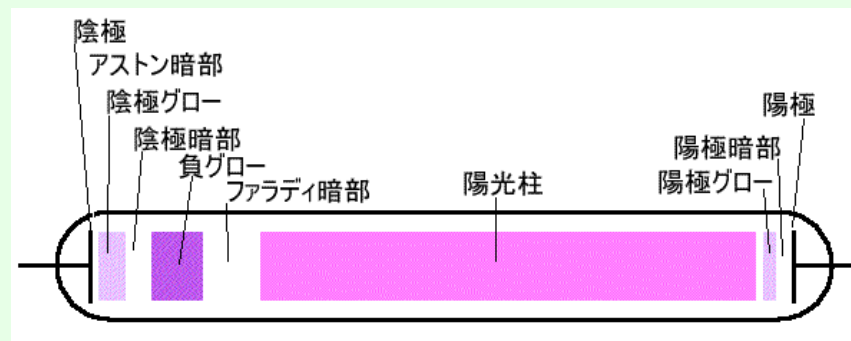
Sr

- 原子は高温に熱せられると、熱励起により励起状態になった原子が基底状態に戻るときに特有の色の発光をする性質があります。これを「炎色反応」と呼びます。スペクトルは幅の狭い輝線スペクトルです。\* 註
  - この現象を用いた分析法が、原子発光分析(Atomic emission spectrometry, flame emission spectrometry)です。炎の中で熱励起された分子の発光スペクトルを観測して元素分析を行います。
- \* 実際には、気体分子からの発光スペクトルが帯状に見られます。

# なにが光るのか

## (2) イオンが光るーグロー放電

- ネオンサインは放電管です。管内には希薄な気体が入っていて、放電によってイオン化し、励起状態になっています。
- 電子がイオンと再結合して基底状態に戻るときに発光します。
- ネオンガスは赤、ヘリウムは黄色です。



<http://www.geocities.jp/hiroyuki0620785/lamp/dischglow.htm>

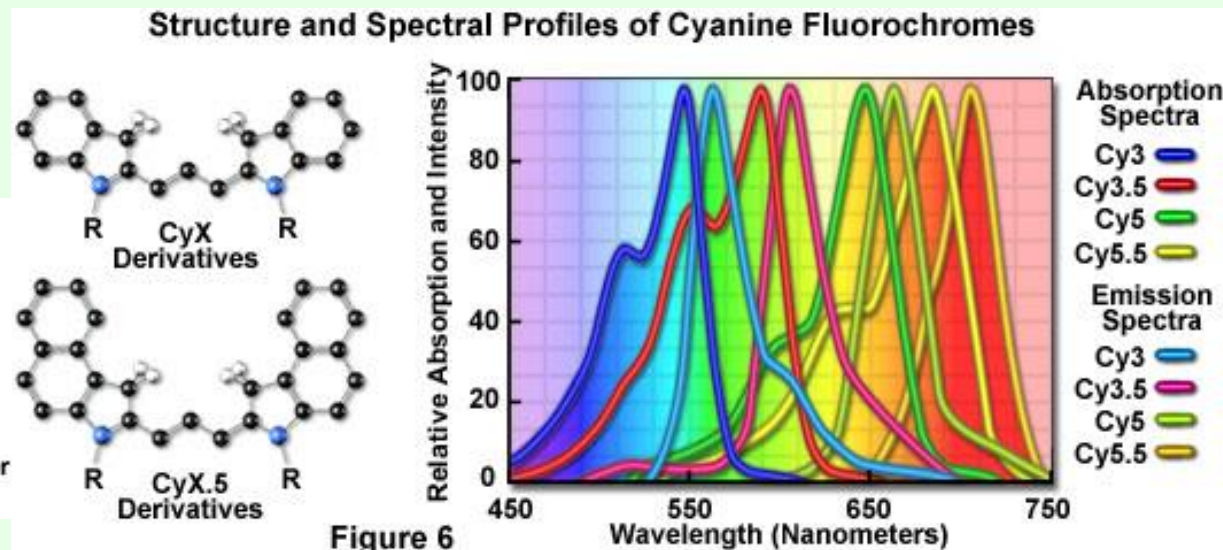
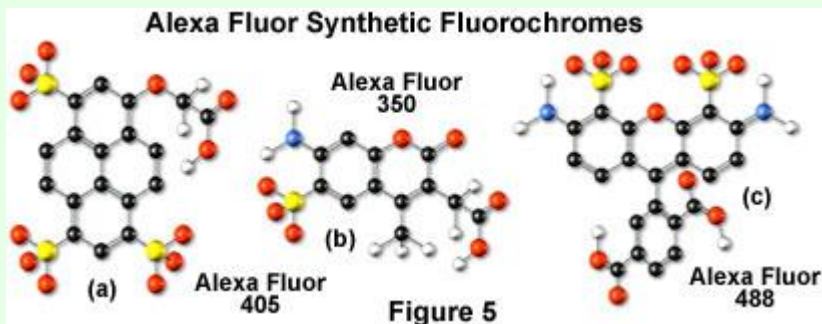


<http://www.nodaya-net.com/neonlight.htm>

# なにが光るのか

## (3) 分子が光るー蛍光標識

- ライフサイエンス系では特定の高分子やタンパク質に色素を加え標識とします。
- 蛍光標識には、ローダミン誘導体Alexa Fluorやサイアニンフロロクロームなどの合成色素が使われます。

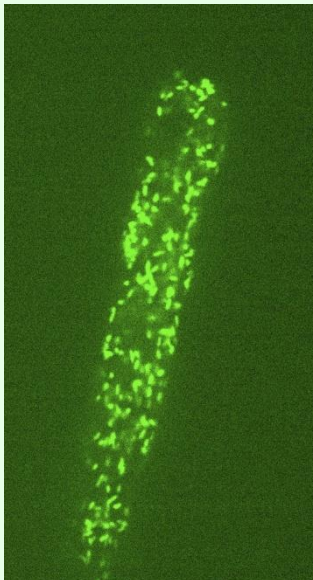




# なにが光るのか

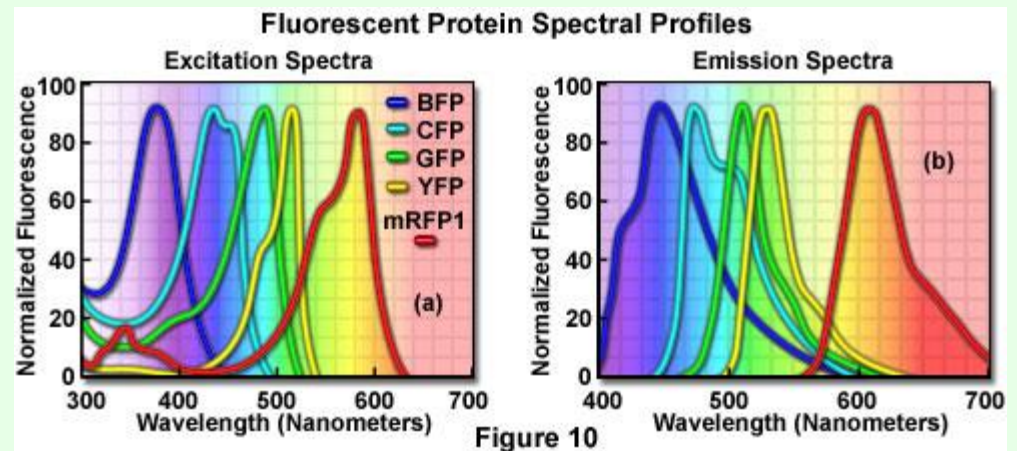
## (5) 生体物質が光るー蛍光タンパク質

- GFPのもつ大きな特徴は、GFPの遺伝子をクラゲ以外の生物に導入すると、作られたGFPがひとりでに蛍光を発するようになる点です。
- すなわちGFPの中のセリン-チロシン-グリシンと並んだ配列の部分で環状化、脱水、酸化という一連の反応が自発的に起こり、蛍光の発色団が形成されます。
- この性質を利用することで、体の中でのタンパク質や細胞内の構造、細胞自身の動きを調べるための目印としてGFPを使うことができます。



GFPの蛍光を用いて可視化したシロイヌナズナ花粉管中のミトコンドリア

<http://www2.chem.nagoya-u.ac.jp/~common/005Overview/nobel2008.phtml>

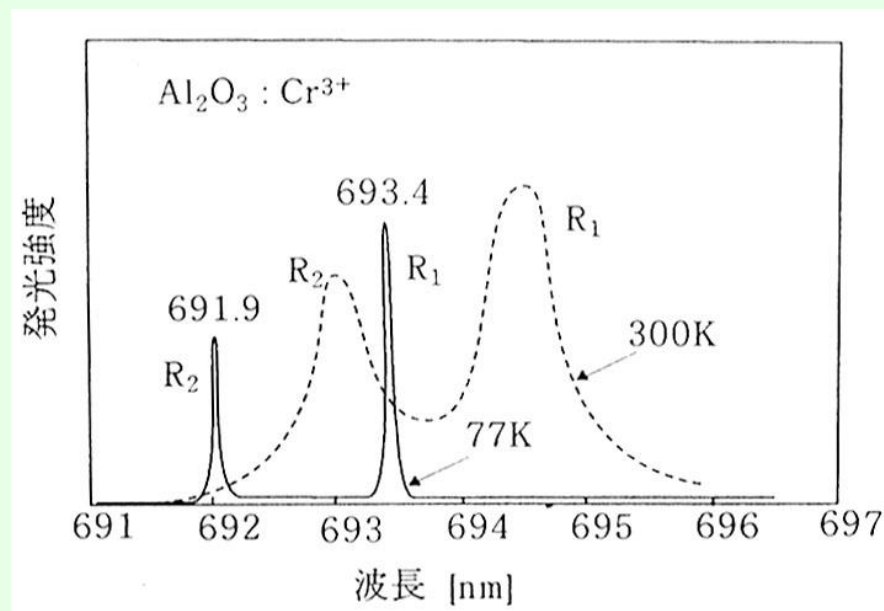


<http://www.olympusfluoview.com/theory/fluorophoresintro.html>

# なにが光るのか

## (5) 固体中の不純物が光るールビーー

- 固体の中に遷移金属元素や希土類元素を添加すると発光中心としてはたります。
- ここで紹介するのはルビーに紫外線をあてたときの発光です。
- ルビーでは $\text{Al}_2\text{O}_3$ に添加された $\text{Cr}^{3+}$ が光ります。



# なにが光るのか

## (6) 固体が光るーLEDなど

- 半導体では、電子とホールを注入することによって励起状態を作り出し、電子とホールが再結合するとき発光します。
- このような発光を注入型エレクトロルミネッセンスといい、LEDや半導体レーザに使われています。



### 3. どうやれば光るのか 励起法によるルミネッセンスの分類

- (1) フォトルミネッセンス (PL)
- (2) カソードルミネッセンス (CL)
- (3) エレクトロルミネッセンス (EL)
- (4) 化学ルミネッセンス
- (5) 熱ルミネッセンス (TL)

# 励起法によるルミネッセンスの分類

## (1) フォトルミネッセンス (PL)

電子系を励起状態にするにはいくつかの方法があります。励起方法によって異なる名称が与えられています。

光によって励起する場合をPL(フォトルミネッセンス)とよびます。蛍光灯はPLを利用します。

## (2) カソードルミネッセンス (PL)

- 高い運動エネルギーをもった電子をぶつけて励起する場合をCL(カソードルミネッセンス)とよびます。ブラウン管やFEDはCLを利用します。

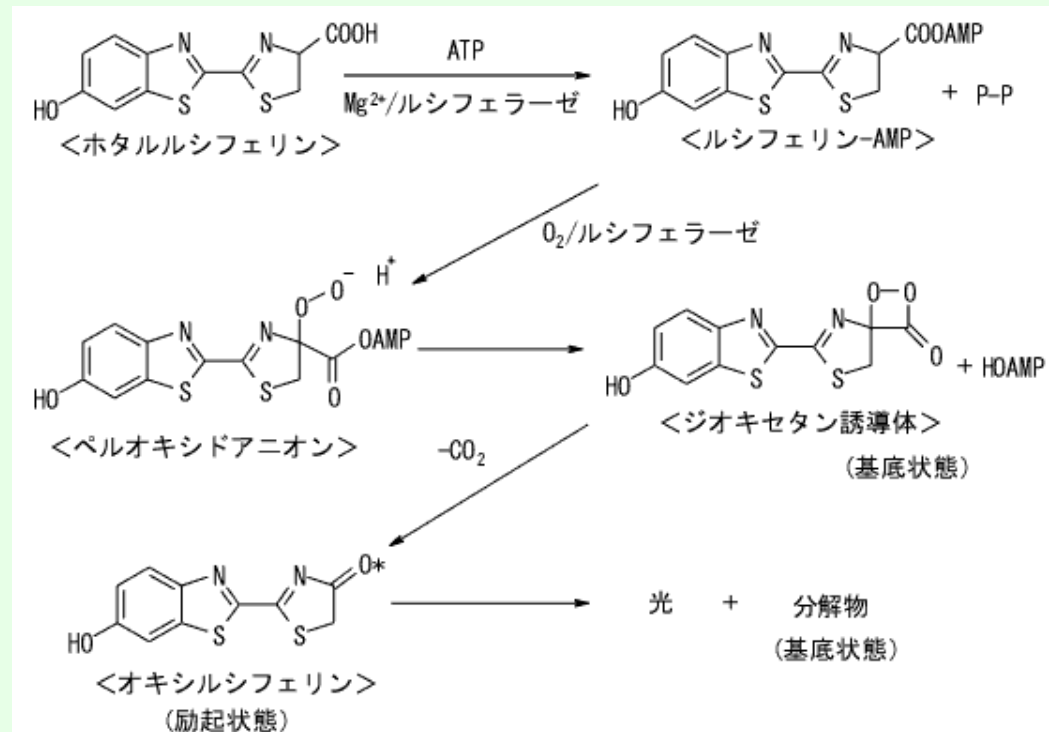
### (3) エレクトロルミネッセンス (PL)

- c) 電界または電流によって励起する場合をEL(エレクトロルミネッセンス)とよびます。
  - このうち電界による場合を真性ELとよびます。無機ELディスプレイには真性ELが使われます。
  - 電子・正孔の注入による場合を注入型ELとよびます。発光ダイオード(LED)は注入型ELです。有機ELディスプレイには注入型ELが用いられるので英語ではOLED(有機LED)とよばれます。

# (4) 化学ルミネッセンス



- ホタルでは、ホタルルシフェリンとATPが酵素ルシフェラーゼにもとに一連の化学反応をとおして、最終的にオキシルシフェリンという励起状態の化学物質になりますが、これが分解する際に光を放出します。

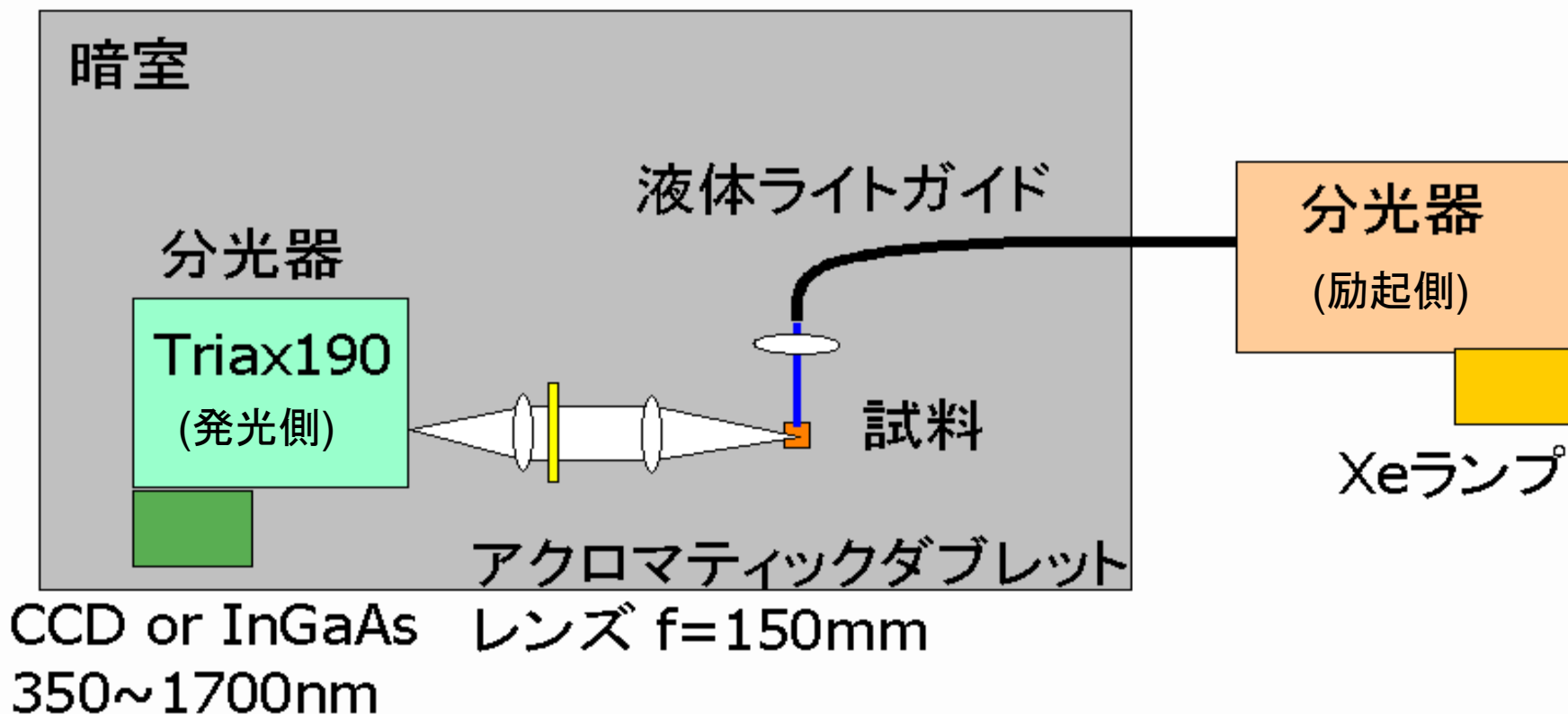




## 5. どうやって測るか

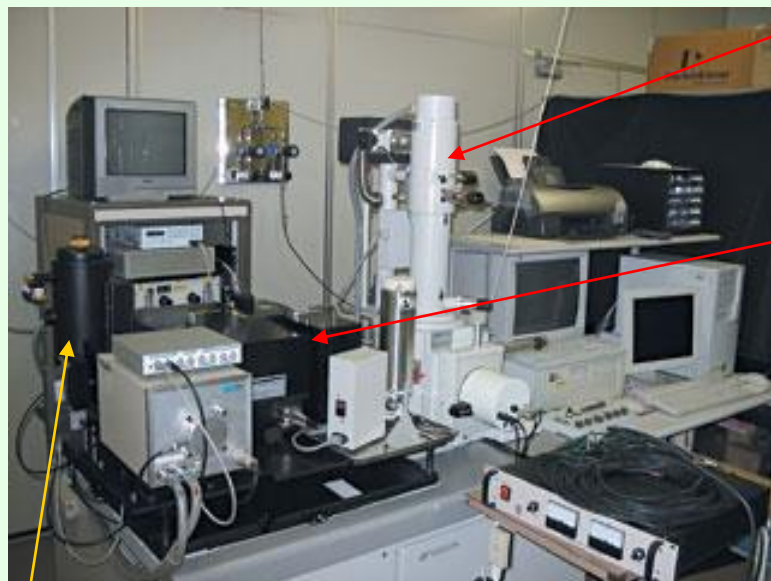
- 励起装置: PLの場合は励起光源、CLの場合は電子源が必要です。
- 励起スペクトルを測定する場合は光源として白色光源を使い分光器で単色化します。
- 集光系: 試料からの光を可能な限り集めます。
- 分光器: 回折格子を駆動する分光器の出口スリットの後に出検器を付ける場合とCCDなどアレー型検出器で一度に測定する場合があります。
- 光検出器: 近紫外・可視・近赤外域の測定には光電子増倍管(フォトマル)が使われますが、中赤外域では半導体の検出器が使われます。

# フォトルミネッセンスの測定 PLスペクトル測定装置



- 蛍光の測定には単色化した励起光を用い、試料からのルミネッセンスは、分光器を通し、光検出器に導かれる。

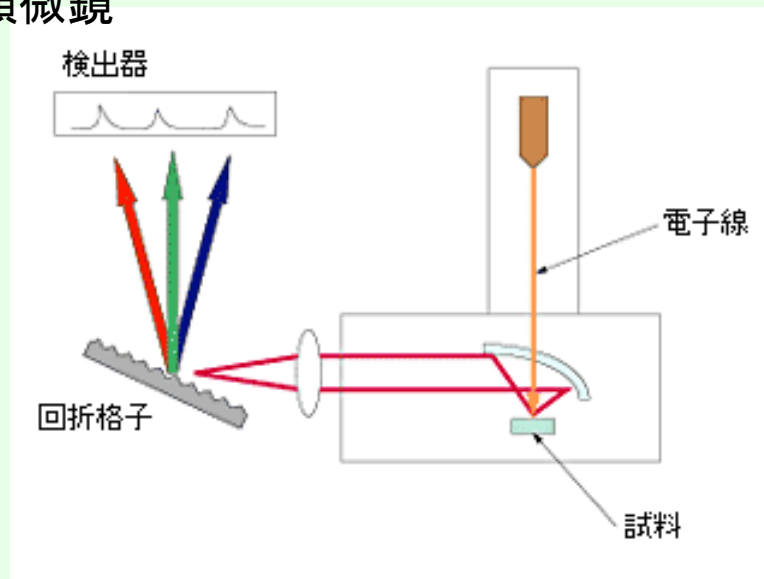
# カソードルミネッセンスの測定 CLスペクトル測定装置



電子顕微鏡

分光器

検出器



- CLスペクトルの測定装置は電子顕微鏡にアタッチメントとしてせっちされています。発光は真空の外に導かれ、分光器を通して検出器に導かれます。

## 5. ルミネッセンスは なにになにかわれているか

1. フォトルミネッセンス：蛍光灯
2. カソードルミネッセンス：ブラウン管
3. エレクトロルミネッセンス：ELディスプレイ

# 1) フォトルミネッセンス

- 光によって励起状態にした物質が光を放出する場合をフォトルミネッセンスといいます。
- フォトルミ、PLなどと略称されます。
- フォトルミネッセンスには蛍光と燐光が含まれます。
- お札や登録証の偽造防止の印刷の検出にフォトルミネッセンスが使われています。



375nmUV-LED



通常照明



375nm UV-LED

# フォトルミネセンスの応用例(1)

- 蛍光体は、蛍光ランプのガラスの内側の壁に塗布されています。蛍光ランプでは、水銀・アルゴン気体中の放電によって生じた紫外線が管壁の蛍光体を励起し、基底状態に戻るときに可視光線をします。
- ランプ用蛍光体は酸化物・ハロゲン化物を母体とし、発光中心となる希土類や遷移元素が添加されています。
- 白色LEDランプは、青色LEDと、その青色光で励起され黄色の発光を出す蛍光体を組み合わせています。



Blue	$(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$
Green	$\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$
Red	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$
White	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb},\text{Mn}$

# フォトルミネセンスの応用例(2)

## ■ プラズマディスプレイ(PDP)

### ■ 微小電極間で放電

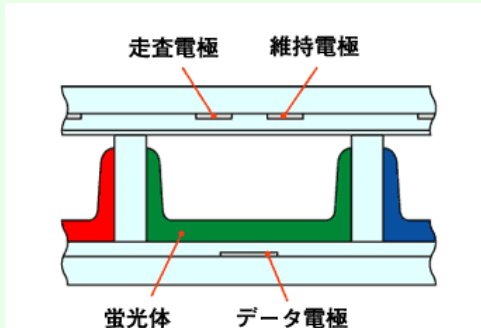
→ 気体原子が励起

→ 紫外線を放出

→ 紫外線が蛍光体を励起

→ 可視光発光

■ カラーPDPの原理は蛍光ランプとよく似ており、極小の蛍光ランプが無数に並んで1枚の画面を作っていると考えられる。



PDP用蛍光体は、酸化物を母体とし、発光中心となる希土類や遷移元素が添加されている。

Blue BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu

Green Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn

Red (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu

## 2) カソードルミネッセンス

- 陰極線ルミネッセンスとよばれ、電界をかけて加速した電子線を物質にぶつけて励起します。
- CRT(ブラウン管)では、2万Vくらいの高い電圧で電子を加速して蛍光体に当てます。電子線は、磁界や電界で偏向できるので、2次元の画像を蛍光面に映し出すことができます。
- FED(電界放出型ディスプレイ)では、1000V程度の低い加速電圧で向かい合った蛍光体を励起します。画素はゲート電極を行と列を指定して選択します。



# カソードルミネセンスの応用例(1)

ブラウン管(CRT=cathode ray tube)

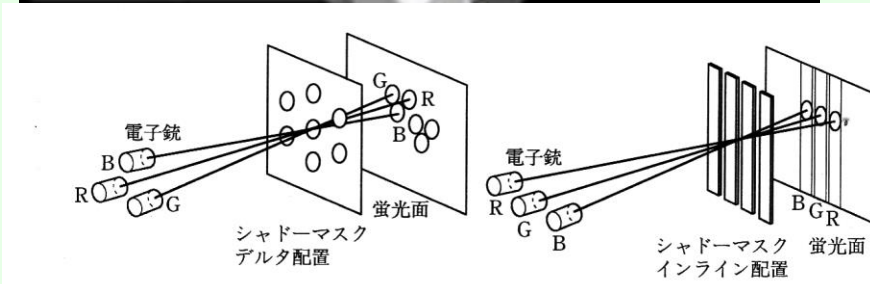
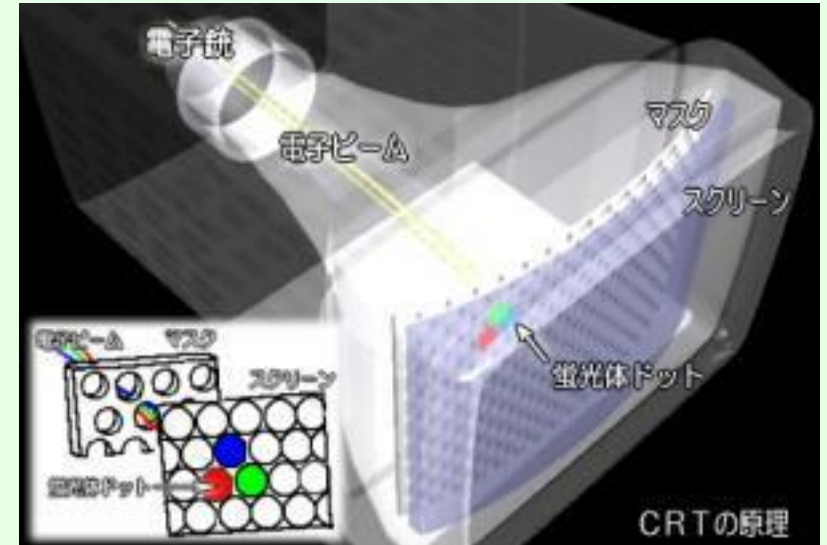
- 赤、緑、青の微小な領域に蛍光体が塗り分けられており、各発光色に対応して、3本の電子銃が用いられ、別々に強度を制御された電子ビームが蛍光体を励起し発光させる。
- 蛍光体として不純物を添加した半導体が使われる。

CRT用蛍光体

Blue ZnS:Ag,Al

Green ZnS:Cu,Al

Red  $Y_2O_2S:Eu$



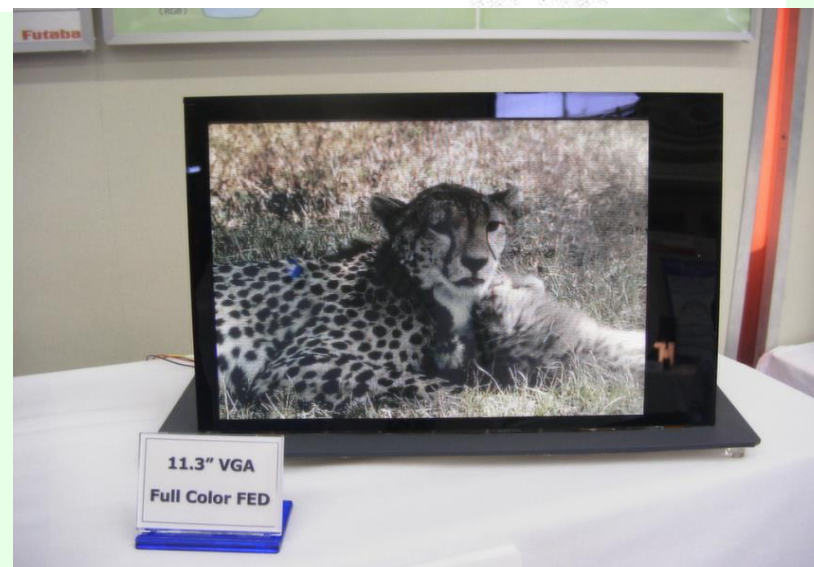
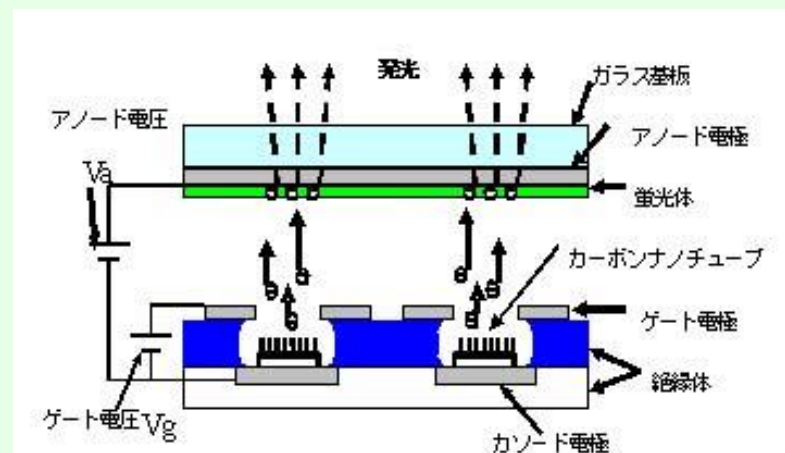
(b) カラーブラウン管の電子銃、シャドーマスク、蛍光体の配置

図 4.3

# カソードルミネセンスの応用例(2)

## FED(電界放出型ディスプレイ)

- FEDは、真空の空間が二つのガラスシートによってはさまれたものになっている。
- そのガラスシートのうち、カソード(陰極)からは電界放出によって電子が放たれる。このときの電子はカソードとゲート電極の間の電圧の差によって生じる。
- 真空中に放出された電子はアノード(陽極)の方に向かって進み、途中で蛍光体に衝突して光を放つ。こうして、RGBの三つの蛍光体一組から発せられた可視光が、ディスプレイの1ピクセルに相当する。



カーボンナノチューブを用いたFED

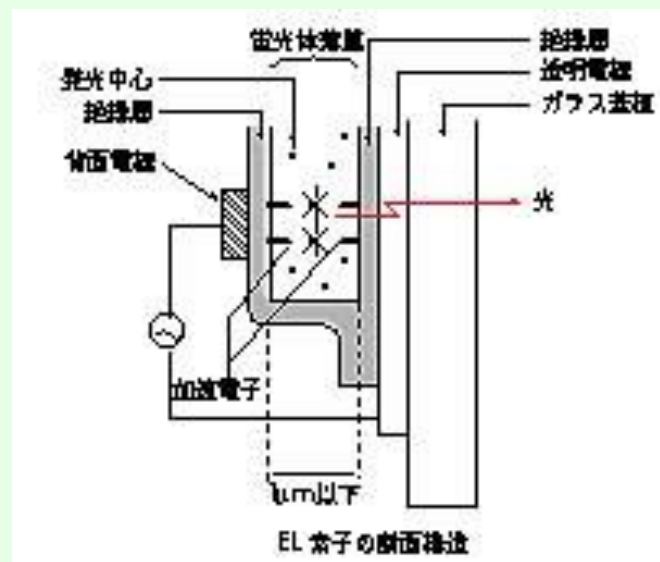
### 3) エレクトロルミネッセンス

- 電氣的に励起状態を作って発光させる場合を広義のエレクトロルミネッセンス(EL)とといいます。
- ELには、電界によってホットエレクトロン状態の電子を発光中心にぶつけて発光させる真性ELとp型層とn型層の接合部でキャリアの注入を生じて発光させる注入型ELとがあります。無機ELは前者、発光ダイオードは後者です。有機ELは後者に属し、有機発光ダイオードともいいます。

# エレクトロルミネセンス(1)

## 無機エレクトロルミネセンス

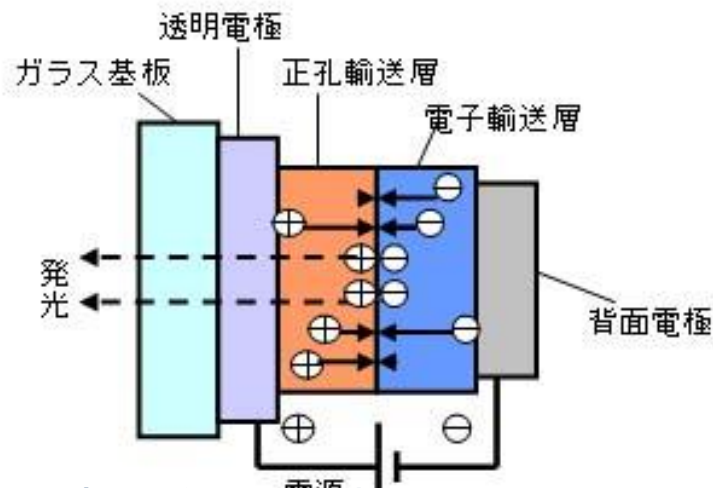
- 電子が電界により絶縁体/ZnS界面から放出される電界で加速されホットエレクトロンとして移動します。
- ホットエレクトロンが**Mn**など発光中心に衝突して、発光中心の電子系が励起されます。
- 励起状態から光を放出して基底状態に戻ります。



# エレクトロルミネセンス(2)

## 有機エレクトロルミネッセンス

- 有機ELは、有機発光層を金属電極と透明電極ではさんだ構造をとっています。
- 金属電極と透明電極との間に電圧を加えると、有機分子上を電荷が対向電極に向かって移動し、この移動中に、ホールと電子が出会うと、有機発光層の中で再結合し、この時エネルギーを放出します。このエネルギーによって有機発光層が発光します。
- 有機LEDともよべられます。



光産業技術振興協会のHPより



三洋電機のHPより

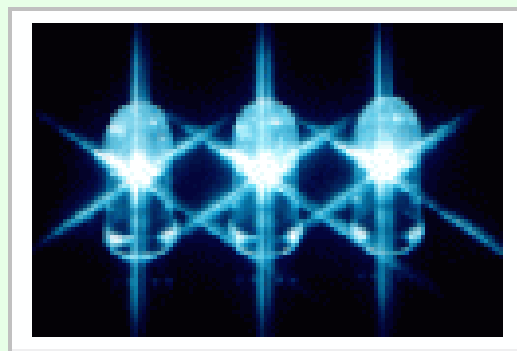


# エレクトロルミネッセンス(3)

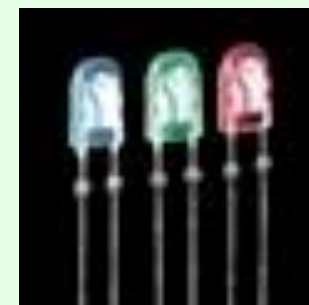
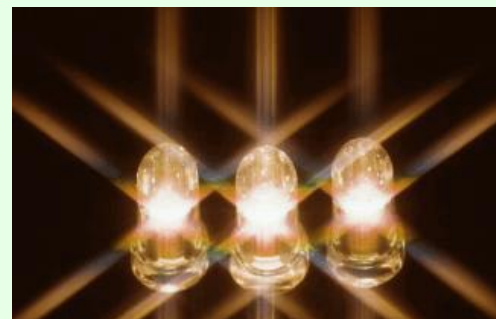
## 注入型エレクトロルミネッセンス(LED)

LED=light emitting diode

- 半導体pn接合を順バイアスして、電子とホールをpn境界付近に導き、再結合の際に発光させます。
- 発光効率が高く、熱を出さないので次世代の照明として期待されます。
- 以前は青色LEDがなかったのですが、窒化物系の半導体の開発により、高効率の青色発光ダイオードが市販されるようになりました。



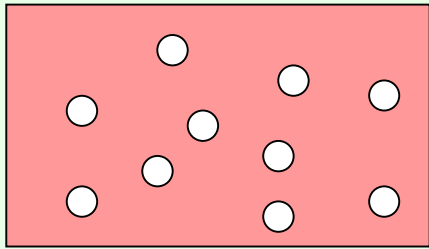
日亜 青色LED



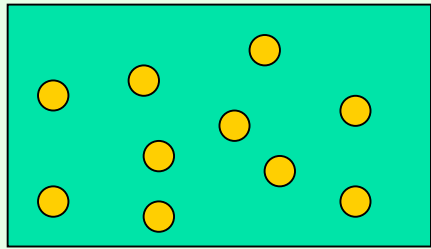
豊田合成 3色LED



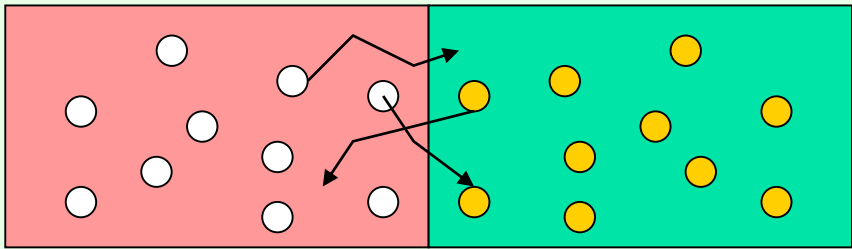
# 半導体pn接合



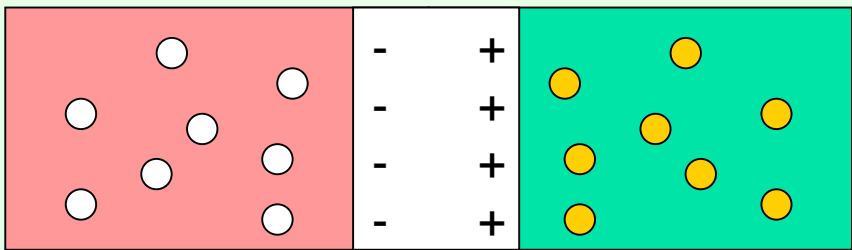
P形



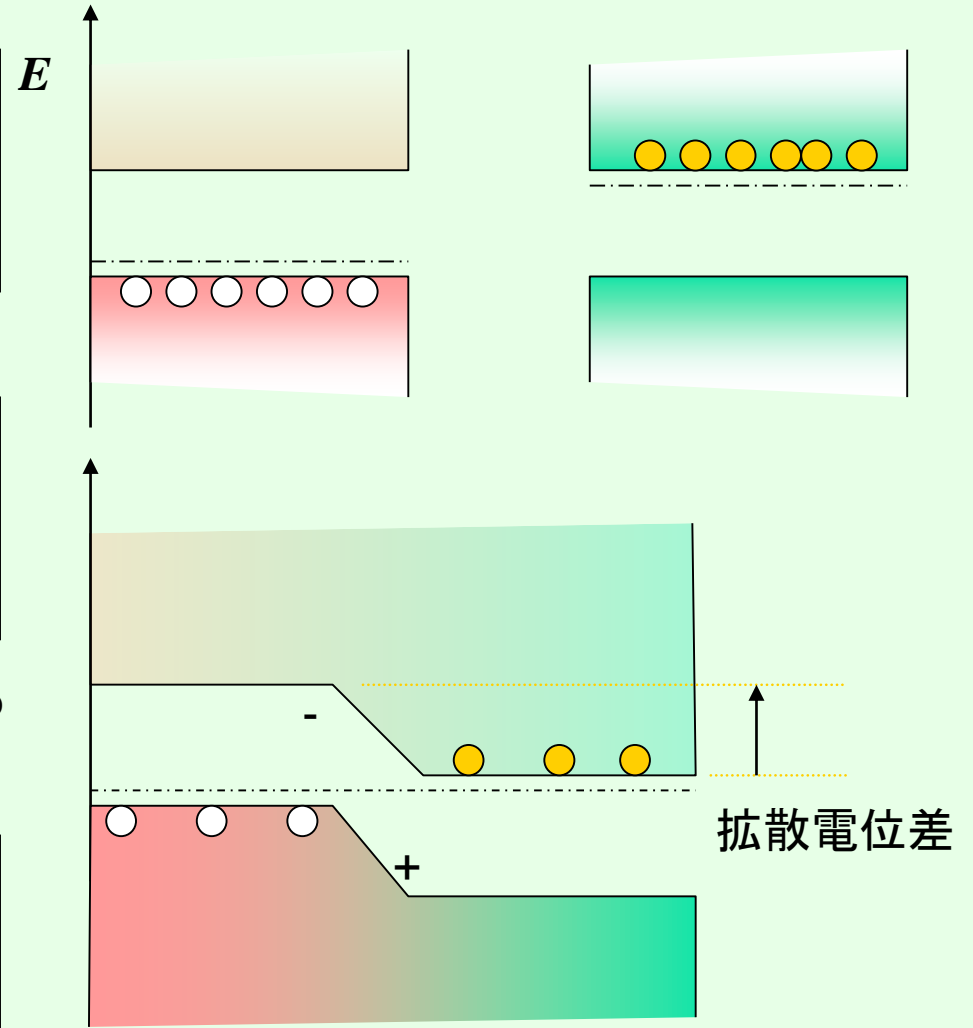
N形



P形とN形を接合するとキャリア拡散が起きる

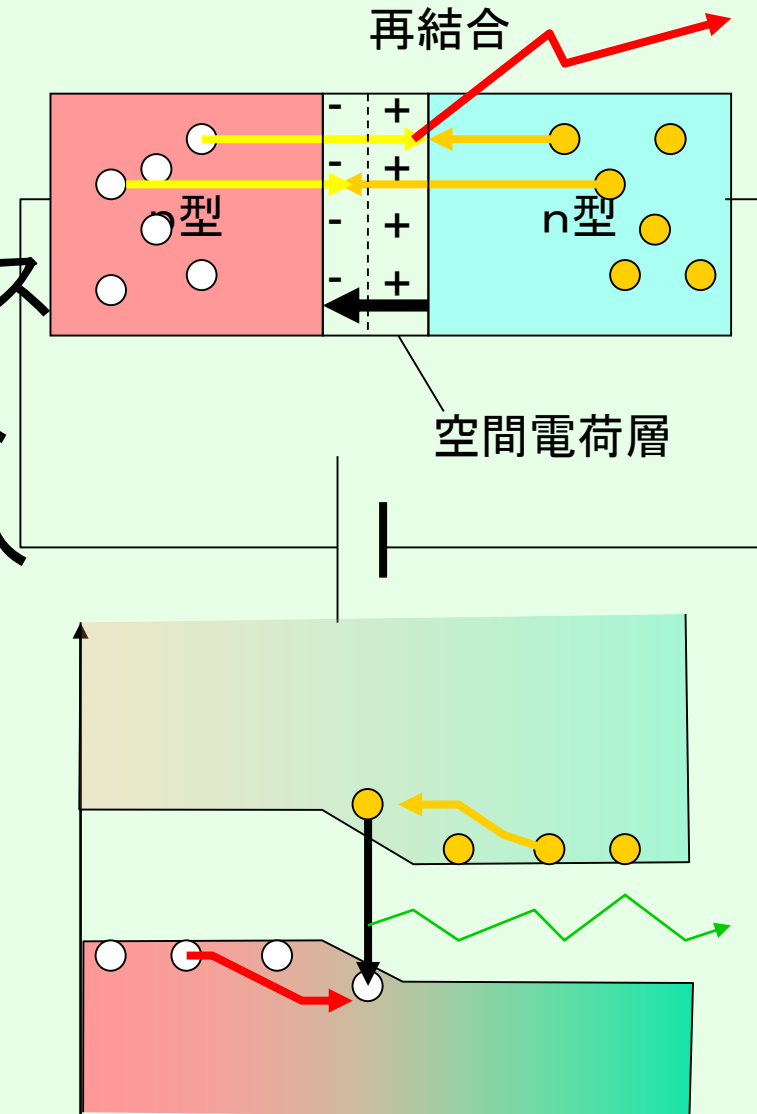
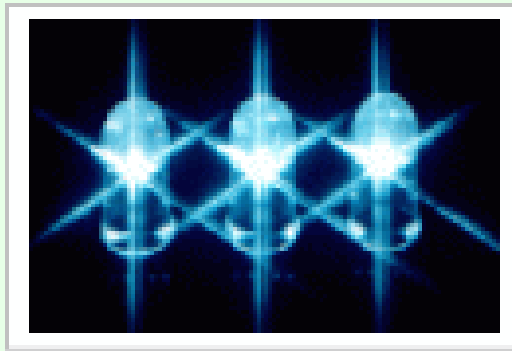


← 拡散電位差



# LEDの原理

- pn接合を順バイアス
- 電子は、p層に注入
- ホールはn層に注入
- 界面付近で再結合





## 豆知識

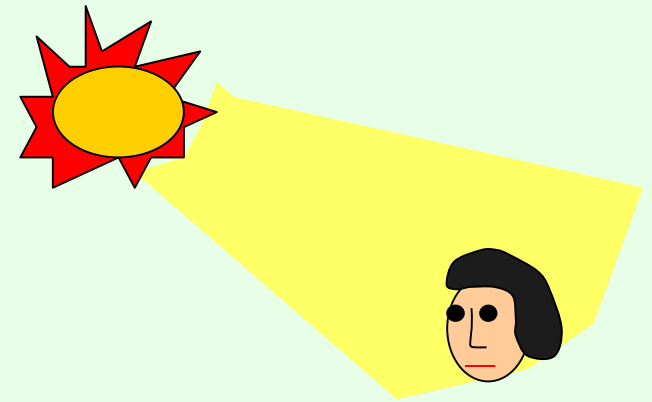
### 蛍光と燐光：発光寿命による分類


- 同じルミネッセンスでも、励起を切ると直ちに発光がなくなる場合と、励起を切った後も数分から数時間にわたって発光する場合があります。
- 前者を蛍光(fluorescence)、後者を燐光(phosphorescence)と呼びます。
- 有機発光材料では、蛍光と燐光が利用されます。

# 豆知識

## 発光と非発光

- 励起状態が基底状態に緩和するとき、必ずしも発光するとは限りません。また、発光したとしても赤外線だと見ることはできません。
- あなたが太陽光に照らされたとき光はあなたの肌に吸収され身体が暖かくなりますね。光を吸って身体の電子状態は励起されますが、基底状態に戻るときにそのエネルギーを格子系に渡してしまうため、ルミネッセンスはありません。
- そうでなければ、人はみんな蛍光を発していることでしょう。



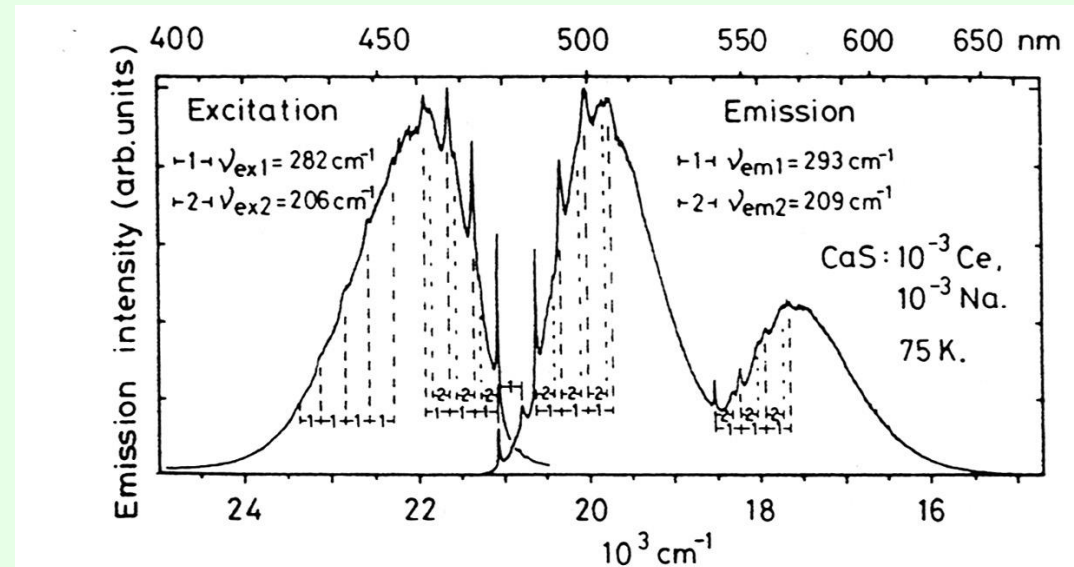


# [深堀]ルミネッセンス 励起スペクトルから何がわかるか

- 発光がどの波長の光でよく励起されるかを調べるのがPL励起スペクトルです。
- 白色光源を分光器で単色化して、励起波長 $\lambda_e$ を変えながら、検出波長 $\lambda_d$ での発光の強度を測定します。
- 測定している発光中心に関する**吸収スペクトル**の情報が得られます。透過法で吸収を測定するのに比べ高感度です。
- 励起光が表面で吸収されて発光中心に届かないことがあるので吸収係数に対応しないことがあります**要注意**です。

# PLスペクトルとPLEスペクトル CaS:Ceを例に

- PLスペクトルとPLEスペクトルは、対称的でピークがずれています。



CaS:CeのPLスペクトルおよびPL励起スペクトル  
(両者で関与するフォノンが異なることに注意)

## 6. ストークス・シフトと配位座標モデル

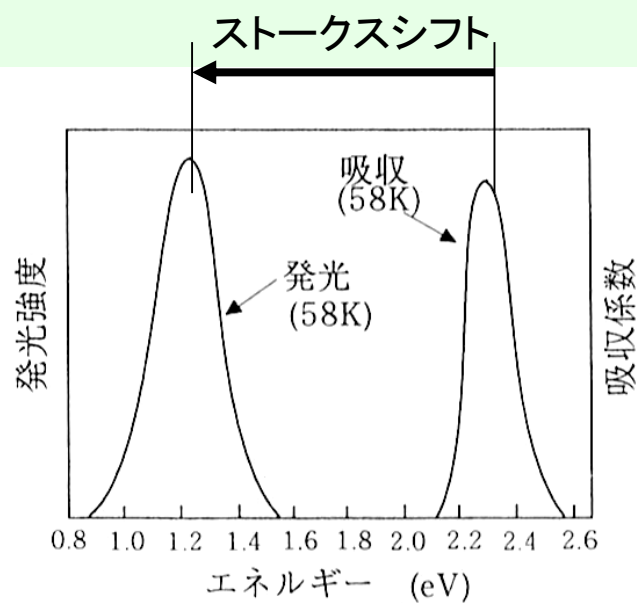


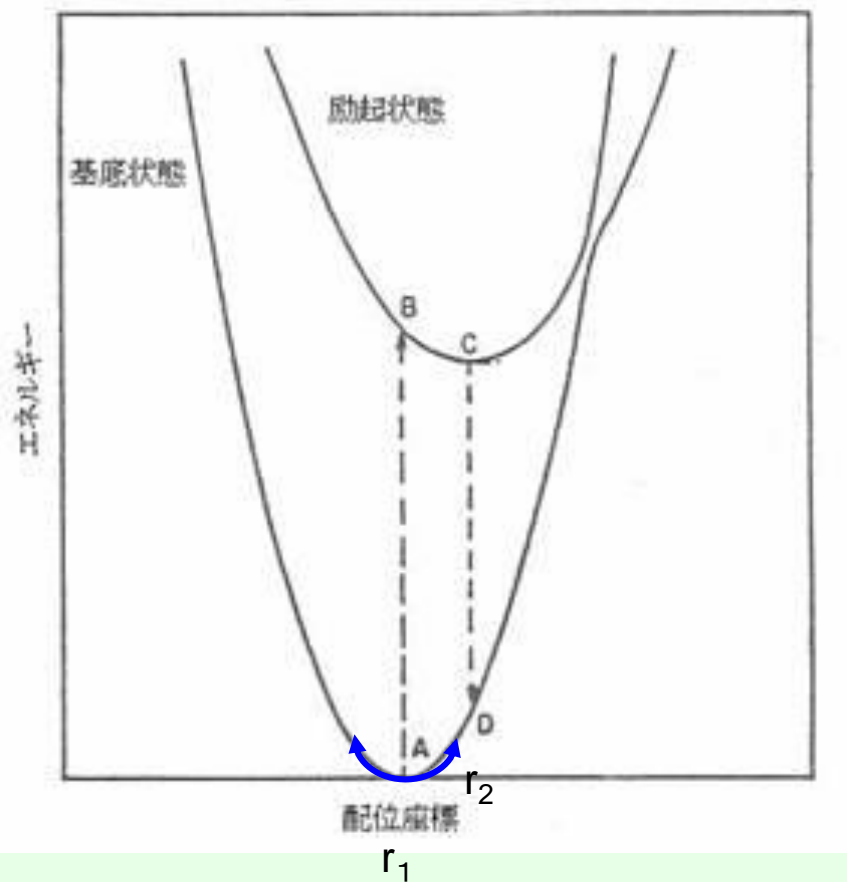
図4.35 KClのF中心の関与する発光と吸収

- 図の塩化カリウム(KCl)においては、吸収帯のピークは550nm付近(緑色)にありますが、発光帯のピークは1000nm付近(近赤外)に見られます。
- このような吸収と発光のエネルギーのずれを**ストークス・シフト**と呼んでいます。
- これは、電子エネルギー準位が原子の振動によって変化を受けていることを考慮してはじめて説明できる現象です。
- このことを表わすのによく使われるのが**配位座標モデル**です。

# 原子核の位置で変わる電子エネルギー

- 固体の中での電子の運動と原子核の運動(格子振動)を比較してみましょう。
- フェルミ準位付近の電子は $10^7$ [cm/s]という高速で運動しています。一方、原子核は $10^5$ [cm/s]程度の遅い速度で振動していますから、電子からみれば原子核は止まっているように感じます。
- ところが、電子の受けるポテンシャルは原子核の位置に依存するものなので、電子の固有エネルギーは原子核の位置(配位座標)の関数となります。

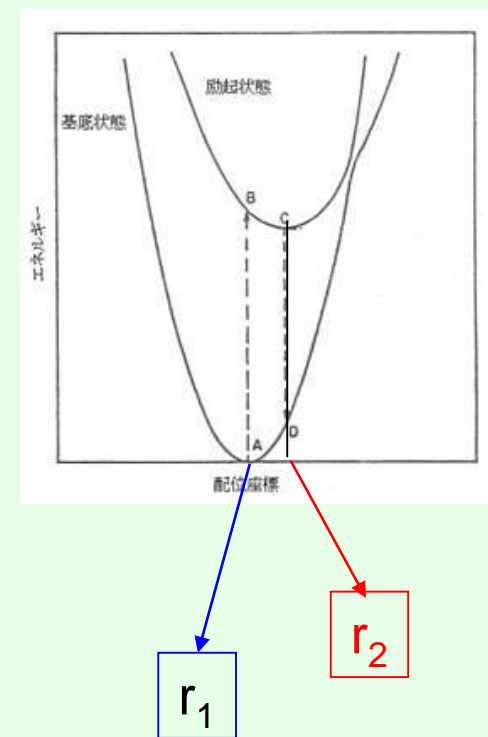
# 配位座標曲線



- 電子エネルギーが原子位置に依存する様子をグラフに描いたものが図に示す配位座標曲線です。
- 発光中心の基底状態の電子は隣接する原子核から $r_1$ の位置を中心として運動しています。

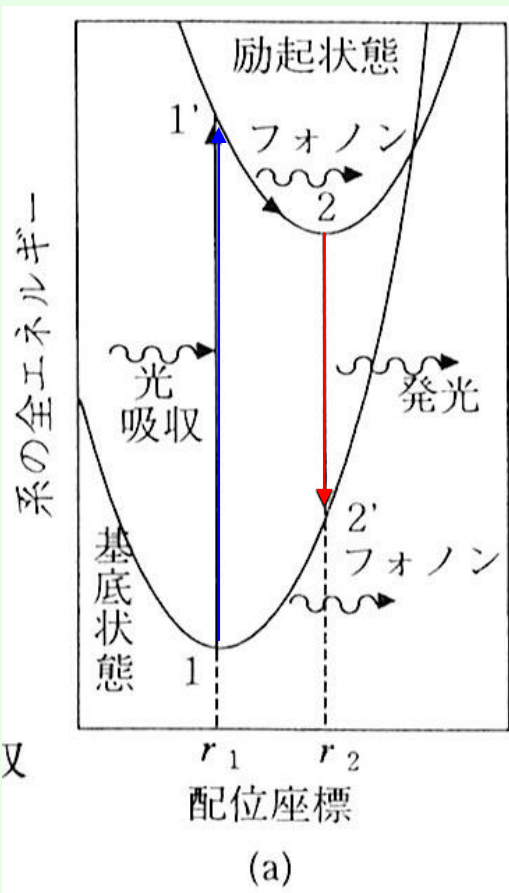
# 基底状態と励起状態とで異なる配位座標曲線

- 励起状態と基底状態とでは波動関数の形が違っていて周囲の原子から受けるポテンシャルが異なるので、**励起状態のエネルギーの極小を与える原子の配位座標 $r_2$** は**基底状態の極小を与える配位座標 $r_1$** からずれています。
- つまり励起状態の電子は隣接原子から $r_2$ の距離を中心として運動しています。
- 励起状態にある電子は波動関数の広がりが大きいので原子核の位置に対するポテンシャルの変化の影響を受けにくいいため、配位座標曲線の曲率は小さくなります。



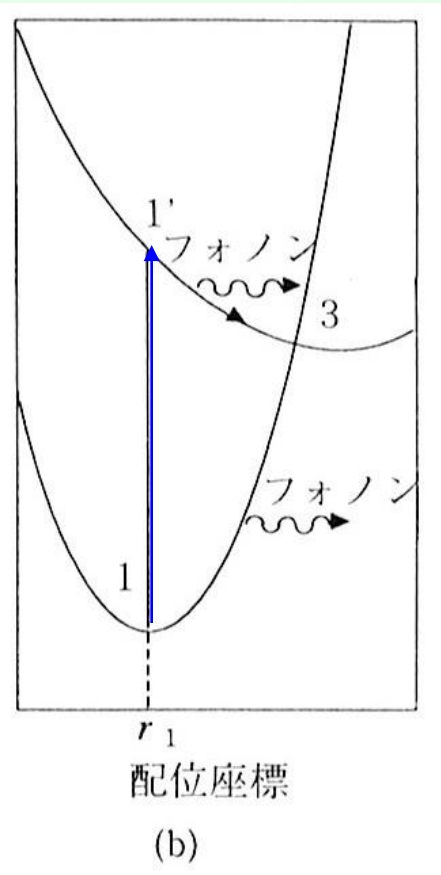


# ストークスシフトの起きるわけ



- 光を吸収して励起状態に移るとき、電子状態の遷移は原子核の運動に比べて短時間に起き、図 (a) では  $1 \rightarrow 1'$  のように垂直に遷移します。1' は励起状態としては不安定な状態であって、格子緩和が起きて(熱を放出して)2へと移動します。この緩和時間は  $10^{-12} \sim 10^{-10}$  s (1~100ピコ秒) です。
- 励起状態から基底状態への発光も  $2 \rightarrow 2'$  のように垂直に起き、2'状態から再びフォノン(熱)を放出して1にもどります。
- このように励起後の緩和過程で光のエネルギーの一部が熱として失われるため、発光のエネルギーは励起エネルギーより小さくなり、**ストークス・シフト** が起きるのです。

# 非発光再結合



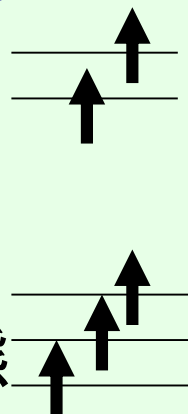
- もし、再結合中心において、配位座標曲線が図 (b) のように交差しているならば、 $1 \rightarrow 1'$  励起の後、励起状態の極小点  $2$  へ移動する前に交点  $3$  にぶつかるため  $1' \rightarrow 3 \rightarrow 1$  というパスを通して緩和が起き、励起エネルギーはすべて熱として失われます。
- これが非発光再結合の原因と考えられている。

## 7. 無機蛍光材料の発光メカニズム

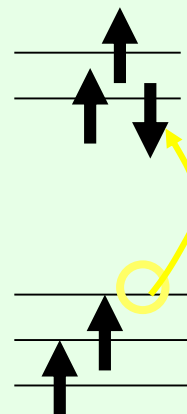
- 発光中心が関与する発光
  - ZnS:Mnの発光
  - ルビーの発光
  - 希土類添加蛍光体の発光

# 遷移元素や希土類元素を発光中心とする発光

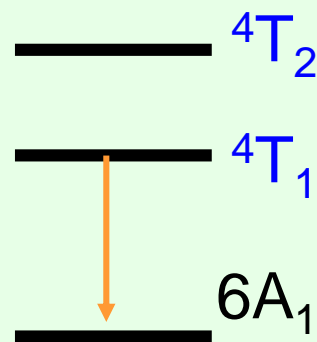
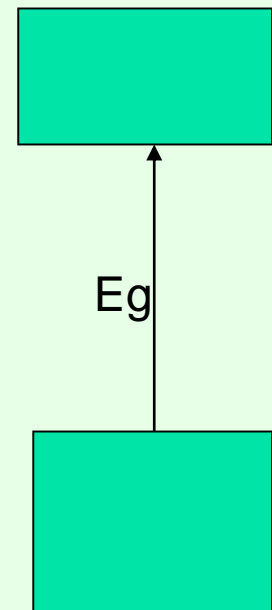
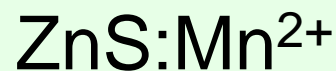
- 半導体や酸化物中に添加された希土類の4f軌道や遷移金属の3d軌道は原子付近に局在し、多電子状態を作っています。
- このようなd電子、f電子の関与した内殻遷移が蛍光体では利用されます。



基底状態



励起状態

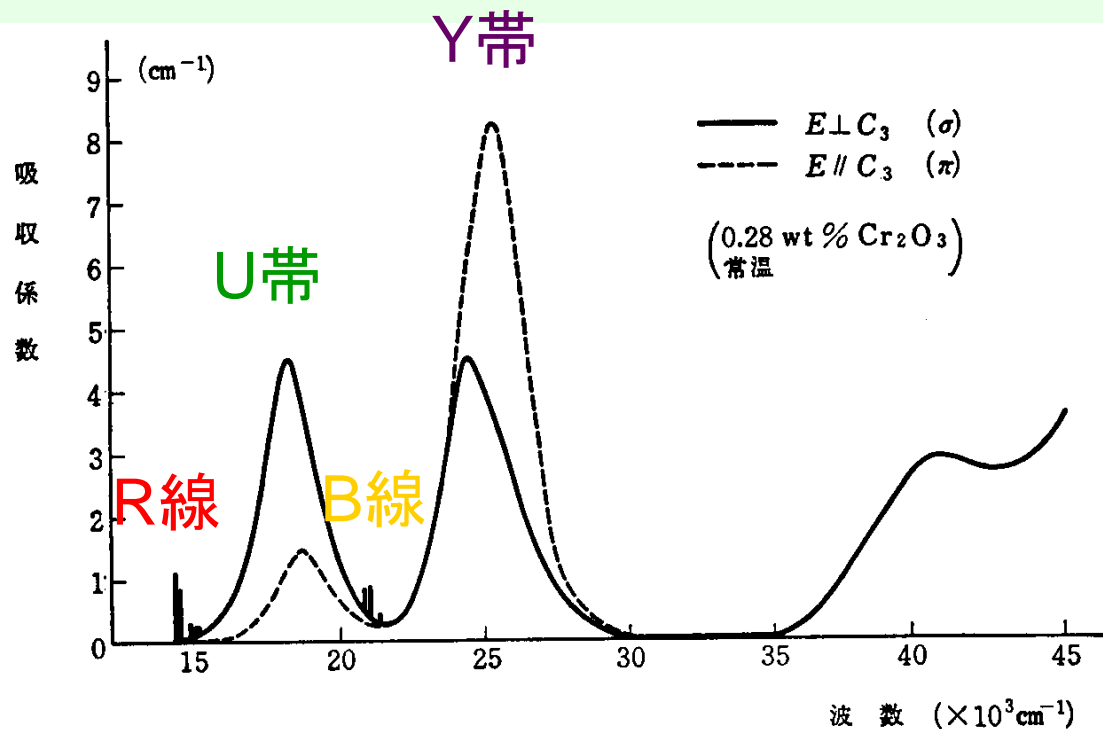
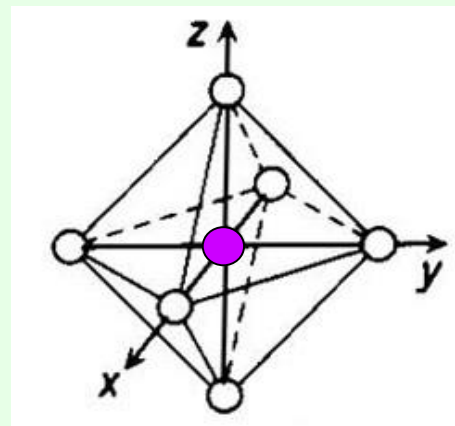


# 遷移元素・希土類元素不純物の発光

- ルビーレーザー、YAG:Ndレーザー、チタンサファイアなどの固体レーザーでは、遷移元素や、希土類元素に局在したd電子や、f電子の多重項間遷移による発光を利用します。

# ルビーの光吸収スペクトル

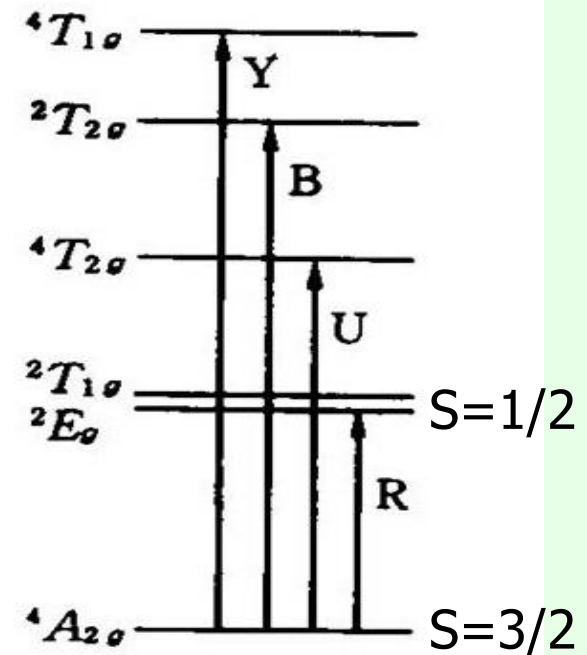
ルビーというのはサファイヤ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の、アルミニウムの一部をクロムで置き換えたものです。クロムは $\text{Cr}^{3+}$ となり、酸化物イオン $\text{O}^{2-}$ の八面体で取り囲まれています。この八面体は、 $\langle 111 \rangle$ 方向にのびた形をしています。



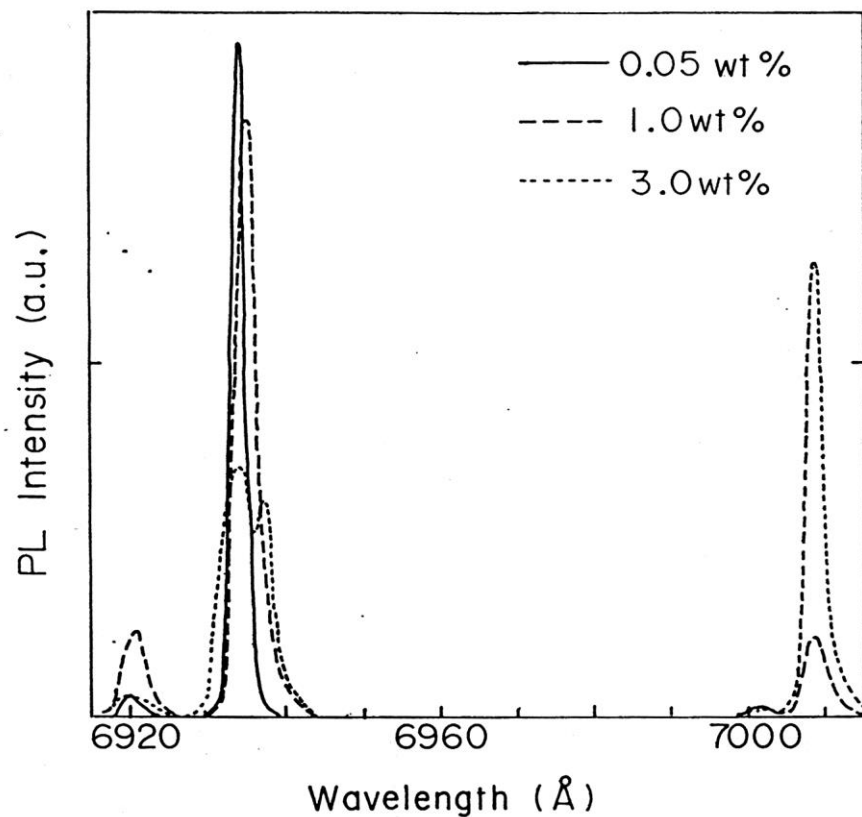
ルビーでは $d^3$ 電子系の多電子状態間の遷移に基づく吸収線や吸収帯が見られます。

# ルビーの発光

- ルビーでは $d^3$ 電子系の多電子状態間の遷移に基づく吸収線や吸収帯が見られます。ルビーのフォトルミネッセンスを見ると $d^3$ 系の多電子励起状態のうち最もエネルギーの低い状態( ${}^2E$ )から基底状態( ${}^4A_2$ )への発光遷移が700nm付近に観測されます。
- この遷移は $S=1/2$ から $S=3/2$ へのスピン禁止電気双極子遷移であるため遷移確率が大きくありません。このため、励起状態の寿命が数msと長く、発光は半値幅の非常に狭い線スペクトルとして観測されます。

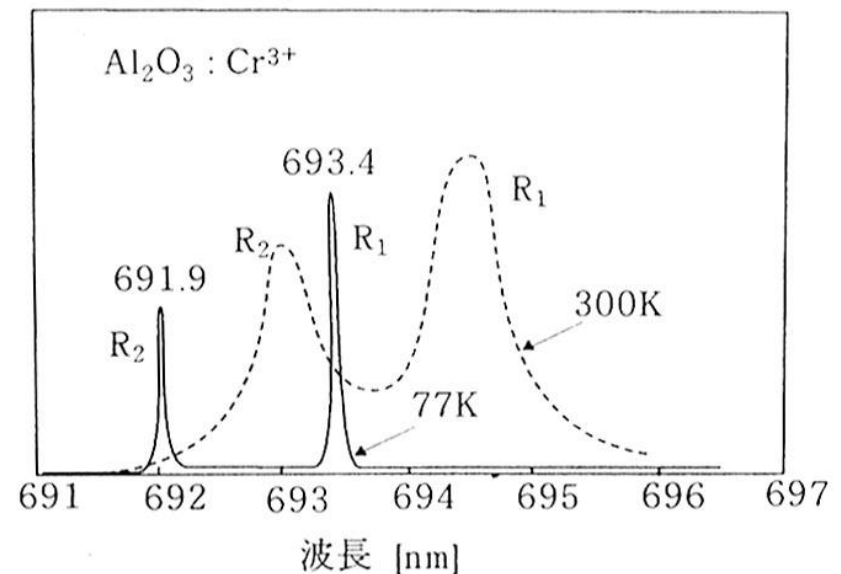


# ルビーのPLスペクトル



Cr濃度0.05, 1, 3 wt%を含むルビー単結晶のPLスペクトル

- 図はルビーのPLスペクトルです。Cr濃度が増加すると、693.4 nmの発光が減少し、Cr-Cr対からの701nmの発光が増加します。



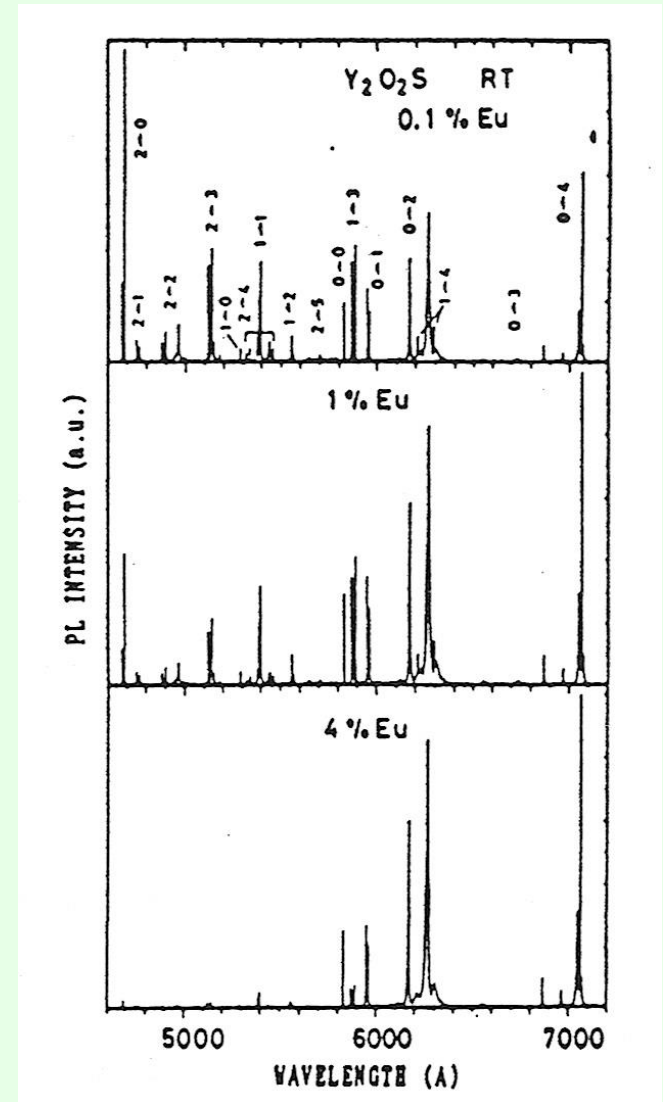


## 希土類の発光

- 希土類イオンのf電子系は、固体中でも孤立原子と同様に原子位置に局在しており、幅の狭いf→f遷移や強いf-d遷移が観測されます。カラーテレビブラウン管には、赤の蛍光体として、Euを添加した $Y_2O_2S$ が用いられています。
- 無機ELでは、 $CaS:Ce$ ,  $SrS:Ce$ ,  $SrGa_2S_4:Ce$ などにおけるf-d遷移が青色発光として用いられます。

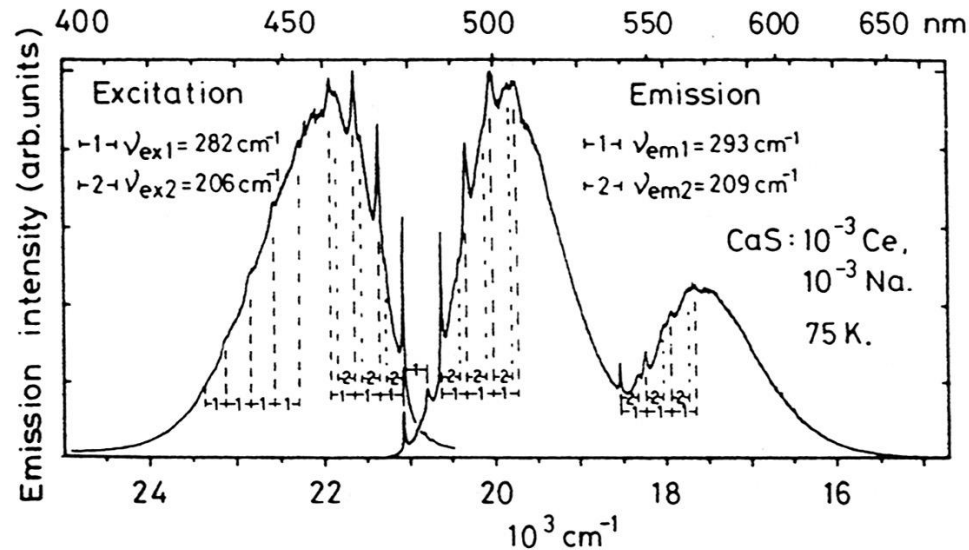
# Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Euの発光

- 赤色蛍光体として有名なユーロピウム付活イットリウムオキシサルファイドは、Eu<sup>3+</sup>のf-f遷移を使っています。



# CaS:CeのPLとPL励起スペクトル

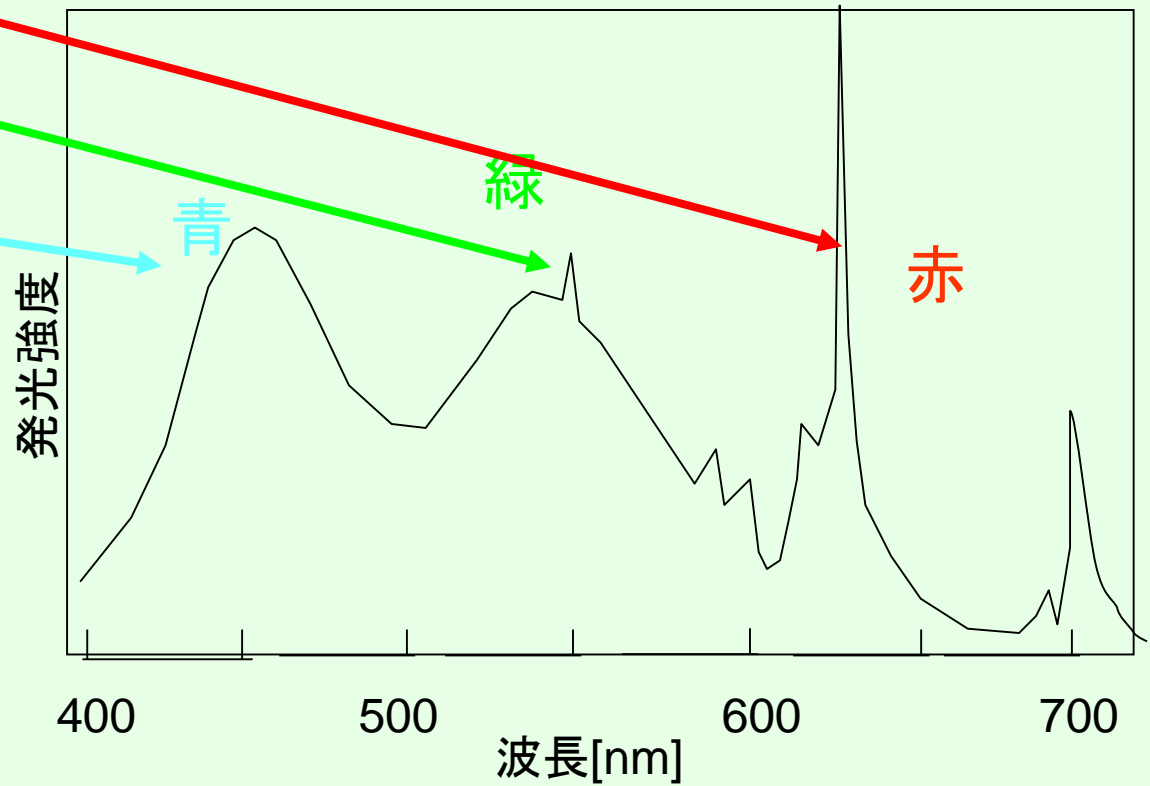
- 青色発光を示すCaS:Ceにおいては、結晶場分裂した2つの5d準位から4f準位への2本の発光帯が見られます。



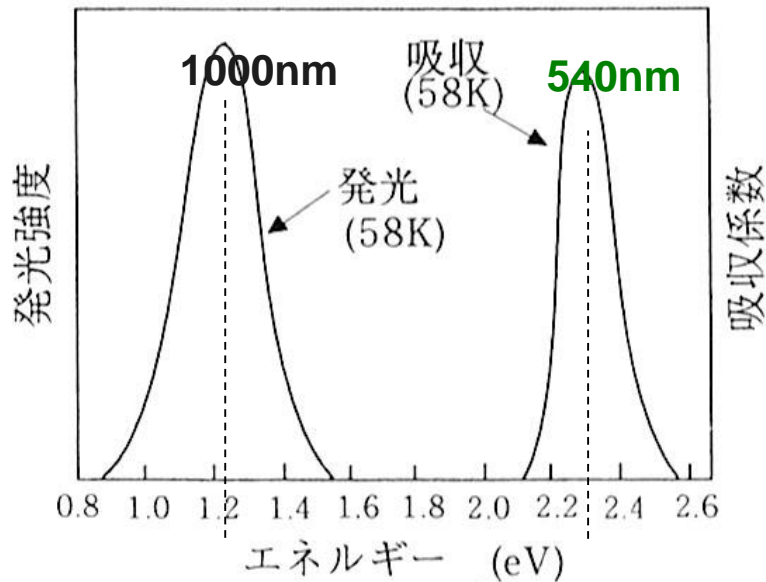
CaS:CeのPLスペクトルおよびPL励起スペクトル  
 (両者で関与するフォノンが異なることに注意)

# カラーCRTの蛍光体

- 赤:  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$
- 緑:  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$
- 青:  $\text{ZnS}:\text{Ag}$

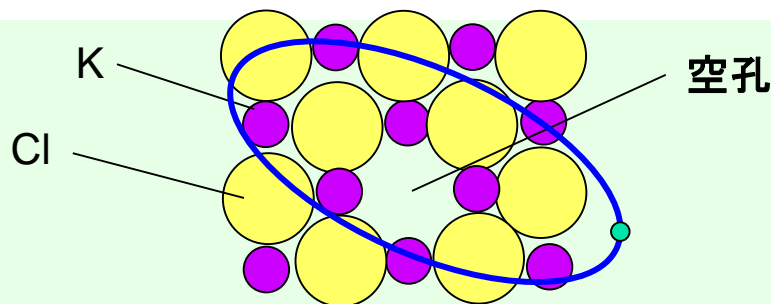


# カラーセンター(F中心)の発光



- アルカリ金属蒸気中で加熱したアルカリハライド結晶は、F中心と呼ばれるハライドイオンの欠陥を作り紫色着色します。
- F中心は図のように幅の広い近赤外発光スペクトルを示します。
- F中心は欠陥に捕らえられた電子の局在状態であるため、そのエネルギーは周りの原子の位置に敏感で、これがスペクトルの幅の広さと大きなストークスシフトの原因です。

図4.35 KClのF中心の関与する発光と吸収



## 第1部のまとめ

- ルミネッセンスとはどのような現象であるか、励起方法による違いはなにか、どうやって測定するのか、どのように応用されているかについて簡単に述べました。
- つぎに、ルミネッセンスに特有なストークスシフトについてその原因を論じました。
- 最後に無機蛍光材料の発光中心における電子遷移について少し紹介しました。