

	いわさき けんいちろう
氏 名	岩 崎 謙 一 郎
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成27年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	酸化ジルコニウムの欠陥構造と発光・蓄光特性に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 藤原 巧
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 柳原 美廣 東北大学教授 宮崎 譲 東北大学准教授 宮寄 博司 東北大学准教授 高橋 儀宏

論文内容要旨

【背景・目的】長残光体とは励起光源から遮断された後も数秒～数時間の間発光を続ける発光寿命の長い蛍光体群を示し、夜光塗料などの用途で広く利用されている。また最近では長残光体を用いた生体組織の無励起光イメージング技術への応用が考案され、これまで困難であった外部刺激に繊細な細胞や励起光の届かない深部の組織を対象としたイメージングが可能になると期待されているが、残光寿命による時間的制約を受けるという課題を抱えている。そこで我々は体温程度では不活性でありながら、40～60℃において優れた特性を有する残光体を用いて、任意の時間における加熱もしくは近赤外光照射によって生体イメージングを行う方法を提案する。さらに、昼間太陽エネルギーを残光体の準安定トラップとして蓄積することで夜間の小規模発電するという新しい蓄光体応用の可能性について考察した。

現在利用されている長残光材料の多くは Eu^{2+} , Dy^{3+} などの希土類イオンを発光・準安定トラップ中心として無機ホスト材料へ添加することで合成されているが、希土類元素は地殻埋蔵量の枯渇や特定地域への偏在などの理由からその供給構造が不安定であるため、代替材料となる新規希土類フリー残光体の開発が急務である。希土類を用いない長残光体として ZnS:Cu や $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ が報告されているが希土類添加残光体と比較して輝度が低く、残光の寿命も1時間に満たない。これまで行われた長残光材料に関する先行研究から長残光現象と酸素欠陥は密接に関係していることが示唆されたことから、我々は酸素欠陥の多量形成が可能であり希土類フリーで長残光特性を有する単斜晶酸化ジルコニウム (ZrO_2) に注目した。 ZrO_2 は温度によってその結晶構造が[1170℃以下：単斜晶7配位9面体、1170℃以上：正方晶8配位8面体、2370℃以上：立方晶8配位6面体]のように変化し、それに伴い構造中に含まれる酸素欠陥の密度や荷電状態が変化することから、 ZrO_2 発光特性の評価によってこれまで未解明とされてきた長残光機構、特に酸素欠陥の役割について重要な知見が得られると期待される。そこで本研究において酸素欠陥に注目した ZrO_2 長残光機構の解明およびその残光特性の向上を試みた。

【結果・考察】大気雰囲気中で熱処理した単斜晶 ZrO_2 粉末試薬（純度 99.9%，添川理化学社製）を用い、酸素欠陥導入を目的とした熱処理（大気雰囲気：温度 500～1600℃）を行うことで評価試料とした。またこれらの試料はすべて単斜晶 ZrO_2 であることを粉末 XRD 回折パターンにより確認した。室温における蛍光・残光測定の結果より単斜晶 ZrO_2 は紫外線励起によって波長 480 nm を中心とする青緑色の蛍光・残光を発現し、単斜晶系から正方晶系への相転移温度（1170℃）を超える温度で熱処理を行うことで蛍光強度および残光時の輝度が大きく増加する傾向を見出した。Figure1 に ZrO_2 の励起蛍光スペクトルの代表例を示す。 ZrO_2 に含まれる酸素空孔量は不

活性ガス中インパルス炉融解法を用いた酸素量測定によって見積もることができ、熱処理前には 0.54 mol / %、1400 °C 6 時間の大気雰囲気熱処理後では 1.47 mol / % に増加することを確認した。このことから単斜晶 – 正方晶の相転移過程において高温の熱平衡状態から増加した酸素欠陥が室温に冷却された後も局所的に維持されていると推察される。また酸素欠陥が部分的に導入されることによって付近には結晶歪みが形成されることから光吸収特性および量子収率に影響を与えたと考えられる。このことより単斜晶 ZrO_2 に観察される長残光特性において酸素欠陥が重要な働きをすることが強く示唆された。本研究において用意した ZrO_2 試料の蛍光絶対内部量子収率は最大 0.23、室温における残光寿命は最長で 1 時間であった。Figure 2 は ZrO_2 の残光減衰曲線である。

キャリアの捕獲・解放過程は長残光現象において最も重要であり、その中心的役割を担う準安定トラップ中心の評価は長残光特性の機構解明に有効な手段である。トラップされたキャリアは熱的なプロセスによって解放されるため、準安定トラップ状態の評価には温度パラメータを取り入れた発光測定が必要であり、本研究においては TL (thermo-luminescence) 法および TTL (transient-thermo-luminescence) 法を用いた測定を行った。評価試料には室温で最も良い残光特性を示した 1400 °C で 6 時間大気雰囲気熱処理を行った ZrO_2 を用いた。TL 法によって得られたグロー曲線 (-190 °C ~ 150 °C) から ZrO_2 のトラップ状態は 2 種存在し、それぞれ室温活性な準位と室温不活性な準位であることが確認された。 ZrO_2 における TL グロー曲線を Fig. 3 に示す。室温不活性な準安定状態が存在することによって ZrO_2 は室温より高い温度においても長残光特性を有しており、50 °C において最も長寿命となる 10 時間以上目視で観察可能な残光を示した。このことから ZrO_2 は、強励起を必要としない生体組織の長残光イメージングに適した材料であると考えられる。また各温度における残光減衰曲線を測定することで得られた TTL 曲線から準安定トラップ中心における活性化エネルギーを評価し、室温活性および室温不活性なトラップ準位はそれぞれ 0.88 eV、1.22 eV と見積もられた。 ZrO_2 は既存の実用希土類添加残光体の準安定トラップ活性化エネルギー (0.5 ~ 0.7 eV) より深い準位を有することから将来的に輝度向上がなされれば、さらに長寿命な室温長残光体としての応用が期待される。

長残光性 ZrO_2 における 2 種の準安定トラップ状態について低温光照射 ESR 測定法による解析を試みた。室温において活性なトラップ状態の評価にはキャリアがトラップから解放されない低温領域での測定が要求されることから励起紫外光を照射した ZrO_2 粉末試料について液体窒素温度での ESR 測定を行った。その結果、紫外線照射によって $g = 4.12$ および $g = 2.013$ を有する構造形成が確認され (Fig. 4)、 $g = 2.013$ 付近のシグナル強度は温度上昇に伴う減衰傾向が確認され、TL グロー曲線における室温活性なトラップの解放温度との相関が見られた。また ZrO_2 において存在し得る不対電子や g 値に関する考察から $g = 2.013$ 付近のシグナルは F^+ -center (酸素欠陥に電子が 1 つ捕獲された状態) に由来することが示唆された。 $g = 4.12$ のシグナルは室温においても維持され、120 °C 3 時間の加熱によって完全に緩和したことから室温不活性なトラップ状態に該当すると推察される。通常観測される電子スピン共鳴 ($S = 1/2$) の g 値 (2 付近) に比べて約 2 倍の g 値を有していることからこのシグナルは 2 つの不対電子が同一軌道内などの近距離に存在することによって形成された合成スピン $S = 1$ の共鳴に由来したものであると考えられる。 ZrO_2 においてこのような合成スピンの形成されるのは Zr イオンの 4d 軌道以外に考えられないため、室温不活性な準安定状態すなわち $g = 4.12$ のシグナルは Zr^{2+} であることが示唆された。また 120 °C 3 時間の加熱を行った ZrO_2 試薬では ESR シグナルが観測されなかったことから長残光現象の基底状態は ESR サイレントであることが分かった。

ZrO_2 においては酸素欠陥・格子間酸素・Zr 欠陥・格子間 Zr が存在すると考えられるが、格子間酸素・Zr 欠陥・格子間 Zr は構造を大きく歪ませるため形成エネルギーが高く安定して存在するとは考えにくい。また酸素イオンの離脱によって形成される酸素欠陥 (正電荷: F^{2+} -center) は結晶の電気的中性条件を満たすために電子を 2 つ捕獲した状態 (F -center) で最も安定に存在していると示唆される。

これまでに得られた結果から、 ZrO_2 の長残光キャリアは電子を2つ捕獲した酸素欠陥(F -center)より供給され、紫外線照射によって脱離した電子は室温不活性な Zr^{2+} および室温活性な F^+ -center へ一時的に捕獲され、熱励起により発光を伴って基底状態に戻ると推察される。これらの原理によって単斜晶 ZrO_2 の長残光機構を理解することができ、正方晶・立方晶安定化 ZrO_2 においては価数の異なるイオン添加がされることから酸素欠陥の電気的中性条件が変化し、 F^{2+} -center が最も安定的に存在するため長残光キャリアの供給がなされず、蛍光・残光が発現しなかったと考えられる。

ZrO_2 の長残光特性向上には酸素欠陥特に F -center の密度を増加させることが必要である本研究によって示唆された、そこで不純物イオンの添加や還元雰囲気熱処理および融点近くの超高温熱処理によって酸素欠陥量を増加させ残光特性の向上を試みた。その結果多量の欠陥形成および配位環境の変化に由来すると考えられる残光の長寿命化に成功したが、自己吸収の増大による輝度低下が確認された。今後さらなる長寿命化と輝度向上には適切な発光中心の導入と自己吸収の低減が必要であると考えられる。

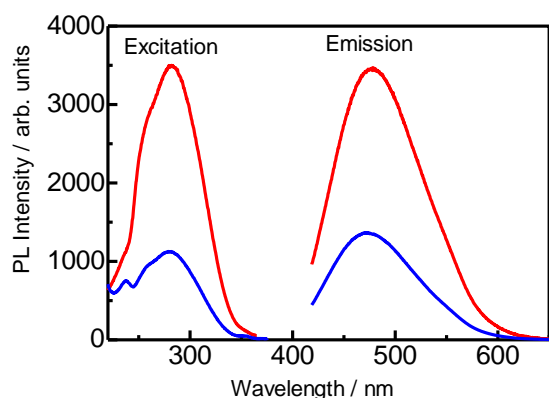


Fig.1 ZrO_2 における励起・蛍光スペクトル

—1000 °C 6 時間大気雰囲気熱処理
—1400 °C 6 時間大気雰囲気熱処理

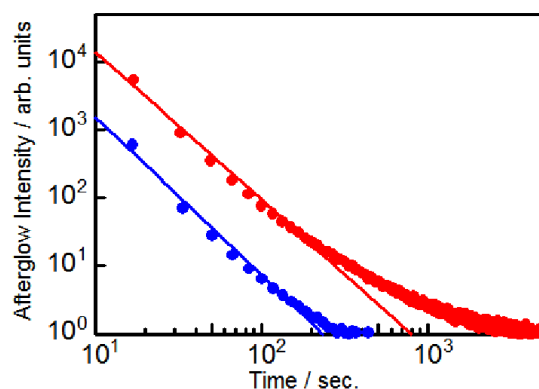


Fig.2 ZrO_2 の残光減衰曲線

励起波長 280 nm, 励起時間 10 分間

—1000 °C 6 時間大気雰囲気熱処理
—1400 °C 6 時間大気雰囲気熱処理

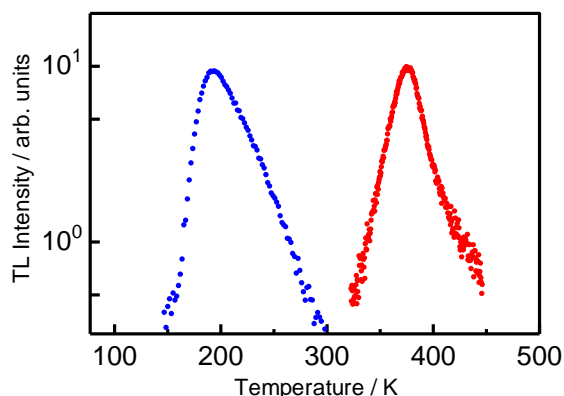


Fig.3 ZrO_2 の TL グロー曲線

評価試料: 1400 °C 6 時間大気雰囲気熱処理 ZrO_2

励起条件: 波長 280 nm, 1 時間, -190 °C

昇温速度: 1 °C/min.

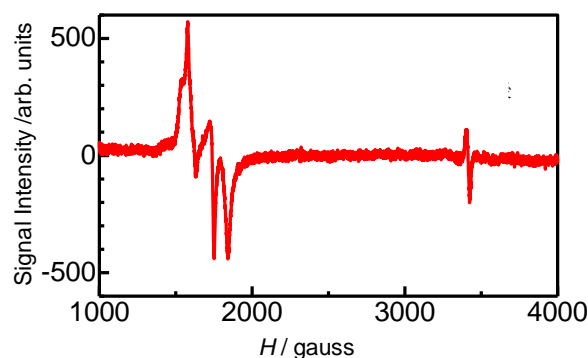


Fig.4 ZrO_2 の ESR スペクトル

評価試料: 1400 °C 6 時間大気雰囲気熱処理 ZrO_2

励起条件: 波長 280 nm, 1 時間, -190 °C

測定条件: -190 °C

論文審査結果の要旨

長残光体とは励起光源から遮断された後も数秒～数時間の間発光を続ける発光寿命の長い発光体群を示し、夜光塗料などの用途で広く利用されている。長残光、すなわち蓄光材料の多くは希土類イオンを発光や準安定トラップ中心として無機ホスト材料へ添加することで合成されているが、希土類元素は地殻埋蔵量の枯渇や特定地域への偏在が問題となるため、代替材料となる希土類フリー発光材料の開発が強く求められている。最近になり長残光体を用いた生体組織の無励起光イメージング技術への応用が考案され、これまで困難であった外部刺激に繊細な細胞などのイメージングが可能になると期待されているが、残光寿命による時間的制約を受けるという課題を抱えている。そこで我々は 20℃程度の常温では不活性でありながら、40 ～60 ℃において優れた特性を有する残光体を用いて、任意の時間における加熱もしくは近赤外光照射によって生体イメージングを行う方法を提案する。本研究においては、希土類フリーかつホスト結晶自体が蓄光特性を有する材料として単斜晶系酸化ジルコニウム (ZrO_2) に注目し、これまで未解明であった発光機構を解明し、その残光特性の向上を試みた。さらに、生体イメージングや太陽エネルギーの蓄光応用の可能性について考察した。大気雰囲気中で熱処理した ZrO_2 粉末を評価試料とし、室温における発光・残光特性を測定した。単斜晶 ZrO_2 は紫外線励起によって波長 480 nm を中心とする青緑色の発光・残光を発現し、単斜晶系から正方晶系への相転移温度 (1170 ℃) を超える温度で熱処理を行うことで発光強度および残光時の輝度が大きく増加する傾向を見出した。これは構造中の酸素欠陥や結晶歪みが光吸収特性および量子収率に影響を与えたためと推測される。 ZrO_2 の発光の絶対内部量子収率は最大 0.23、室温における残光寿命は最長で 1 時間であった。次に、熱ルミネッセンス測定を行い、得られたグロー曲線から室温で活性なトラップ準位と不活性な準位が存在し、室温より高い温度においても長残光特性を有することを明らかにした。室温以上で最も長寿命な残光が観察される温度は 50 ℃ であり、10 時間以上目視で観察が可能な残光寿命を示した。このことから、 ZrO_2 は強励起を必要とせず生体組織の任意時間における加熱イメージングに適した材料であると考えられる。準安定トラップからのキャリアの解放が不活性となる液体 He 温度において紫外線照射 ESR 測定を行った結果、 $g = 4.12$ および $g = 2.013$ を有する構造形成が確認され、単斜晶 ZrO_2 において室温で観察される長残光現象の準安定トラップ中心は F^+ -center (酸素欠陥に電子が 1 つ捕獲された状態) に由来することが示唆された。このように酸素欠陥が ZrO_2 の発光・残光に大きく影響することから、長寿命蓄光材料の実現に向けて還元雰囲気熱処理および不純物添加を行い、低輝度ながら室温における残光の長寿命化に成功し、酸化物系残光体における準安定トラップに関する重要な知見を得た。これらは、ありふれた材料である酸化ジルコニウムを用いて、これまでにはない新たな応用展開を開拓する成果である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。