

ZrO₂ の長残光現象における熱的特性の評価 **Thermal characterization of afterglow property in ZrO₂** 東北大院工 ○岩崎 謙一郎, 高橋 儀宏, 井原 梨恵, 藤原 巧

Tohoku Univ. ○Kenichiro Iwasaki, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Takumi Fujiwara
 E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

【緒言】長残光性蛍光体とは励起光源を取り去った後も数秒～数時間の間発光を続ける蛍光体群である。現在夜光塗料などの用途で使用する長残光材料は Eu²⁺, Dy³⁺などの希土類イオンを発光・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に不安定さを抱えるため、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。本研究において希土類を添加せずに 1 時間程度の残光を示し、¹⁾発光メカニズムが未だに解明されていない単斜晶 ZrO₂ をターゲットとして、残光機構の解明および残光特性の向上を試みた。

【実験方法】特級試薬である単斜晶 ZrO₂ 粉末 (純度 99.9%, 添川理化学) を、大気雰囲気において 1500 °C で 6 時間熱処理したものを評価試料とした。蛍光・残光の熱的特性については各温度における残光減衰曲線および熱ルミネッセンスグロー曲線を用いて評価した。発光特性の測定には蛍光分光光度計を用い、残光トラップ中心への捕獲・緩和過程を光照射 ESR によって観測した。

【結果・考察】Figure 1 に ZrO₂ の各温度における残光減衰曲線を示す。一般的な長残光現象では準安定状態へとトラップされた電子が熱エネルギーによって再励起・解放されることで発現するため、温度が高いほど発光寿命は短くなるが、ZrO₂ では温度が上がるにつれて発光寿命が長くなる傾向が見られ、室温よりやや高い温度である **320 K において最も長寿命な 10 時間以上の残光が観察された**。Figure 2 は残光減衰曲線において一定時間が経過した後の発光強度をそれぞれの温度でプロットした TTL (transient thermoluminescence) 曲線である。²⁾TTL 曲線の極大値はその時間における残光強度が最大になる温度を示しており、ZrO₂ において 2 つのピークが観察されることから 2 種類の準安定トラップ準位が存在すると判断できる。ZrO₂ が 320 K において最も長寿命な残光を示すのは室温ではほとんど解放されない高温の準安定トラップが昇温によって解放され始めたためである。この TTL 曲線から見積もられる 2 つの残光トラップ中心の活性化エネルギーはそれぞれ 0.357 eV, 0.524 eV であり、室温長残光体として適した値を持つことが分かった。ZrO₂ に観測される残光トラップ中心は酸素空孔による電子捕獲であることが紫外線照射 ESR 測定によって示唆されており、2 種のトラップ中心は F⁻-センターや F⁺-センターおよびこれらからなる複合欠陥であると推測される。今後熱処理条件の最適化や不純物イオンの添加といった手段による残光トラップの安定性制御および室温における残光の長寿命化、また酸素空孔量の増加や発光中心の導入による残光輝度の向上を試みる。

【参考文献】

- 1) Y. Cong, B. Li, B. Lei and W. Li, *J. Lumin.*, **126**, Issue 2 (2007) 822.
- 2) E. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, Issue 9 (1984) L755.

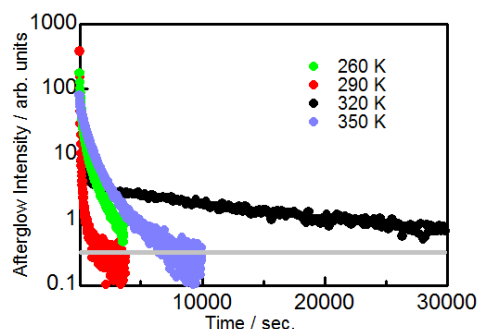


Fig.1 ZrO₂ における残光減衰曲線の温度依存性: 励起波長 280nm・励起光源 Xe ランプ 150W・励起時間 1 時間 (グレーラインは目視可能な発光強度)

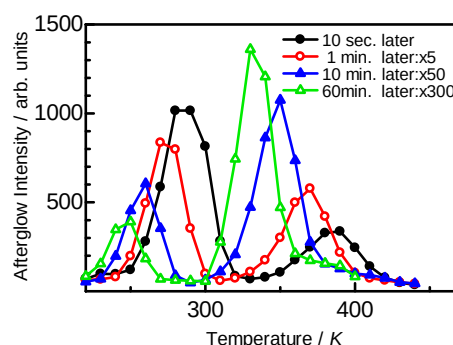


Fig.2 ZrO₂ の TTL 曲線: 励起光源停止から 10 秒後、1 分後 (5 倍)、10 分後 (50 倍)、60 分後 (300 倍) の TL グロー曲線 (Figure 1 の減衰曲線を用いて描いた)