

ZrO₂:Eu³⁺ナノ結晶蛍光体の合成にはゾルーゲル法を用いた。ZrO₂:Eu³⁺ナノ結晶の前駆体となるゲルの調整には、触媒となる酸、または安定化剤を加える必要があり、まずその選定を行った。濃硫酸(H₂SO₄)やアセチルアセトン(C₅H₈O₂)を用いた場合、ナノ結晶の合成に適した透明なウェットゲルを作製することができたが、熱処理によって試料が”黒化”してしまった。黒い粉末は、蛍光体の発光特性に悪影響を与えるため望ましくない。一方で、硝酸(HNO₃)を用いると、ナノ結晶の合成に適した透明なウェットゲルを作製することができ、かつ、熱処理後に白色の粉末を得ることができた。しかしながら、ゲルの熱処理をすると、160°Cで試料が破裂してしまうことが熱重量分析(TG)からわかった。この破裂は硝酸イオン(NO₃⁻)による発熱反応であると考えた。破裂直後の試料の発光スペクトルと粉末X線回折パターンを測定したところ、すでにZrO₂ゲルの結晶化が始まっており、この破裂が、ZrO₂ナノ結晶の核生成や結晶成長を制御する上で問題となることがわかった。この問題を解決するために、酸の量を減らしたり、ボールミルでゲルをより細かく砕いたりするなどしたが、これらによって破裂による結晶化を防ぐことはできなかった。次に、粉碎したゲルを水やアルコールで洗浄することで、HNO₃を洗い流す方法をとって見たところ、エタノールで洗浄することでゲルに含まれるHNO₃の大部分を取り除くことができることがTG分析からわかった。水で洗浄した場合は、ゲルが水に溶解してしまい、水とゲルの分離が困難だった。さらに進めて、洗浄過程を経たゲルを熱処理したところ、途中で破裂することなく、ナノ結晶を合成することができたが、しかし、試料の発光スペクトルを測定したところ発光強度が非常に低く、洗浄過程でHNO₃と一緒にEu³⁺塩の大部分が洗い流されてしまっていることがわかった。そこで、ゲルの調合前にEu³⁺塩を加えるのをやめ、Eu³⁺塩を溶かしたエタノールに洗浄プロセス後のZrO₂キセロゲルを加え、攪拌・乾燥を行い、ゲルをEu³⁺塩でコーティングする手法をとったところ、全ての問題が解決されたZrO₂:Eu³⁺キセロゲルを作製することができた。

次に、ゲルの熱処理条件がEu³⁺の発光スペクトルや励起スペクトル、蛍光寿命に与える影響を調査するために、ゲルの加熱を行いながら同時に測定を行えるシステムを用いて各測定を行った。ここで、熱処理条件は2°C/minで昇温を行い400°Cまで昇温し、400°Cで24時間保持とした。同様に、ラマン散乱スペクトルやXRDの測定を行った。発光スペクトルからは、熱処理時間の増加とともに、スペクトルの形が変化し、ZrO₂結晶中のEu³⁺による発光が増加していっていることがわかった。このことは、また、ラマン散乱スペクトルで確認されたEu³⁺の発光からもわかった。時間分解蛍光測定の実験結果からはZrO₂結晶中のEu³⁺の量が熱処理時間の増加とともに、増加していっていることがわかった。ラマン散乱スペクトルやXRD、そしてTEMの結果からは、析出している結晶が正方晶系ZrO₂のみであること、ナノ結晶のサイズは10 nmで熱処理時間増加とともに、結晶成長せずに結晶量が増加していくことがわかった。そして、ZrO₂キセロゲルの周りにコーティングされたEu³⁺はZrO₂の結晶後に、ゆっくりと結晶中に拡散していくことがわかった。

<成果：特にどこがオリジナリティなのかも分かるように記入して下さい。>

本研究では、発光元素であるユウロピウム(Eu^{3+})を添加した ZrO_2 ナノ蛍光体をゾルーゲル法によって作製し、その熱処理条件が ZrO_2 キセロゲルの結晶化に与える影響と Eu^{3+} の固溶状態に与える影響の調査を行った。その結果、 400°C での熱処理によって 30 分で約 10 nm の正方晶系 ZrO_2 ナノ結晶の析出が開始することがわかった。その後、結晶成長せずに、急速に 10 nm 結晶が析出していくことがわかった。また、熱処理条件による Eu^{3+} の発光特性の変化から、 ZrO_2 キセロゲルの周りにコーティングされた Eu^{3+} は正方晶系 ZrO_2 ナノ結晶の析出後に ZrO_2 ナノ結晶中に取り込まれ、そして、残された Eu^{3+} は、より長時間の熱処理によって正方晶系 ZrO_2 ナノ結晶中にゆっくりと拡散していくことがわかった。

一般に、ゾルーゲル法を用いた ZrO_2 結晶の合成では安定化剤としてアセチルアセトンを用いているが、本研究では ZrO_2 ナノ結晶を低温(400°C)で合成しており、粉末を黒くしてしまう炭素成分を焼き飛ばすこと(600°C 以上必要)ができないため、低温で白色の ZrO_2 ナノ結晶を得ることができる硝酸を触媒として用い、それと同時に、 ZrO_2 結晶化の制御の妨げとなる要因を様々な工夫を行うことで解決した。その結果、精密に結晶化の温度や時間を制御することができ、熱処理温度や熱処理時間の関数で、発光スペクトル測定や励起スペクトル測定、時間分解蛍光分析、ラマン散乱スペクトル測定、X 線回折パターン測定、透過型電子顕微鏡写真撮影などを行うことで、 ZrO_2 キセロゲルの結晶化の初期段階における、ナノ結晶の析出を検出することができ、 ZrO_2 キセロゲルがどのように結晶化していくのか、それに対して Eu^{3+} はどのような挙動を示すのかを詳細に調査することができ、局所構造評価用元素としての Eu^{3+} の有用性を示すことができた。また、このように、発光とナノ構造の関係性を詳しく調査することによって、どのような構造の結晶を作れば効率よく発光するか、どのような合成方法を用いれば発光元素が効率よく結晶中に取り込まれるかなど知ることができ、高効率ナノ蛍光体の開発につなげることができると考える。

また、今後、リモージュ大学の先生と連絡を取り合い、引き続き本研究を行い、全 X 線散乱(Total X-ray scattering)測定し、動径分布関数(PDF)を抽出することで ZrO_2 キセロゲルの結晶化の初期段階におけるナノ結晶の正確な構造や、その中に Eu^{3+} がどのように存在しているかをより詳細に調査する予定である。このように、ナノ結晶の結晶化初期段階を詳しく調べるアプローチはほんの数例の試みがあるのみで、未だ決定的な結論を得るに至っていない。特に $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ の結晶化では、 Eu^{3+} が結晶の核形成剤として働いている可能性があり、また、小さい結晶の構造が、単斜晶系から出発しているのか、正方晶系がすでに形成されているのかどうか知る手段はとても限られていた。そのような情報は PDF からわかると考えており、その信頼性を確保するためにも上記に示したような適切な試料を用意すると共に、マクロな実験からもより多くの情報を得ることが必要で、それこそが本研究で目指した所で、かつ、達成した点である。

派遣先研究室に関して (担当教授・構成人数・研究活動スタイル) :

担当教授 : Dr. Jean René DUCLERE、 Prof. Philippe THOMAS

構成人数 : SPCTS には 70 名程度の教授や研究者おり、その他に多くのドクターや技術者が

所属している。

研究活動スタイル：8時過ぎぐらいから活動が始まり 18 時頃に帰宅します。時間の使い方は人それぞれで、自由に活動ができます。

参加したワークショップ・セミナー等について：

2nd International Symposium on Ceramics Nanotune Technology

今後の抱負：

これで終わりではなく、今後も先生と連絡を取り合い、情報交換を行い、引き続き、研究、発表を行なっていきたい。

今後派遣される研究者へのアドバイス・メッセージ：

待っていても仕事は与えられないので、どんどん自分からやりたいことを主張して行ってください。

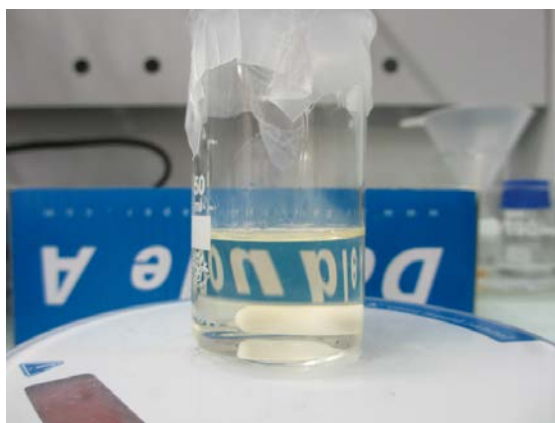


写真 1. ZrO_2 ウェットゲル

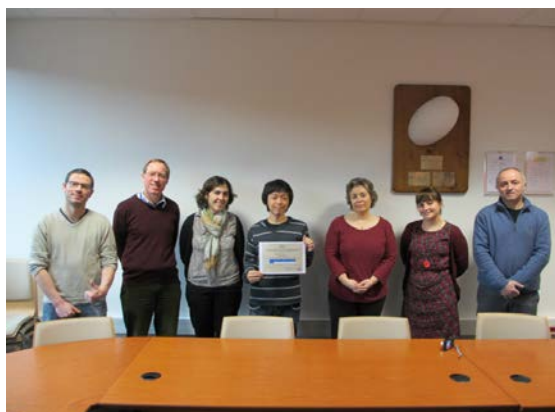


写真 2. 単位授与式の写真



写真 3. 送別会でとった集合写真