

## 13. ZrOS の合成と生成物の特性

服 部 圭

$MO_xS_y$  の組成を持つ化合物には特徴のある性質を示すものが多く、例えば  $Y_2O_2S$  の様に既に蛍光母体として実用化されたものもある。ここにとりあげた  $M=Zr$  の組成を持つ ZrOS には立方晶 (c-ZrOS) 及び正方晶 (t-ZrOS) の二相の存在が知られている。この内、c-ZrOS の構造は決定されているが物性については情報も乏しく、t-ZrOS は生成条件、結晶構造も明確でない部分が多い。そこで我々は、c-ZrOS に関しては光学測定を通してその蛍光母体への可能性を検討し、t-ZrOS に関しては合成法及び精密な結晶構造についての実験を行った。

発表では、この内 c-ZrOS に Eu をドーブしたものの光学特性について報告する。

$Eu^{3+}$  は  $[Kr] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$  の電子配置を持ち、固有の光学遷移は 5s, 5p にシールドされた内殻の 4f-4f 間で起こる。f-f 遷移は自由イオンに対しては、偶奇性選択則により禁制であるが、反転対称のない結晶場の中におかれるか、奇の偶奇性の振動モードが結合することによって許容になる。c-ZrOS 格子内の Zr のサイトは反転対称性を持たない。このためその吸収・発光は固体内においても周囲の環境の影響をあまり受けずアトムックな線状スペクトルを示すこと、また内殻であるために格子との相互作用が弱くかなり高温まで温度消光を受け難いことが期待された。

ところが、今回観測した c-ZrOS:Eu では発光は液体 He 温度から室温にかけて形状に変化なく  $Eu^{3+}$  によるアトムックなスペクトルを与えるが、吸収はブロードであり、また 100 K 以上という低温から温度消光により発光強度、発光寿命共に減少するという結果が得られた。

吸収がブロードな理由としては、吸収が  $Eu^{3+}$  そのものによるのではなく、4 価の Zr の位置に 3 価の Eu が置換することにより、必然的に導入された欠陥によるものであることか一つの可能性として考えられる。発光寿命の温度変化の解析から、温度消光への活性化エネルギーは 60 meV と求められた。また 100 K という低温で温度消光を起こすにも拘わらず発光スペクトルの形状が変化しないことを説明する適当な理由は、通常考えられる発光の始状態と、終状態のポテンシャルが交わっているものでは説明できないので、現在検討中である。