

長残光性透明ガラスセラミックスの作製における超音波前処理効果

井上 輝英, 中島 瑞穂, 難波 徳郎*, 三浦 嘉也*

Effects of ultrasonic treatment on the preparation of transparent glass-ceramic phosphor

Teruhide INOUE, Mizuho NAKASHIMA, Tokuro NANBA*, Yoshinari MIURA*

(Received November 30, 2001)

The effects of ultrasonic surface treatment (UST) on the crystallization behavior and optical emission properties were investigated for the transparent glass-ceramics prepared from calcium aluminosilicate glasses co-doped with Eu^{2+} , Nd^{3+} . The glass-ceramics A were prepared by sintering a glass $45\text{CaO}\cdot 45\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mol%) containing $0.5\text{Eu}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Nd}_2\text{O}_3$ under a $2\%\text{H}_2\cdot 98\%\text{Ar}$ reducing atmosphere. In the glass-ceramics A, three crystalline phases, CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA2) and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) were commonly confirmed by X-ray diffraction. No drastic change in the amount of the precipitated crystalline phases was observed even in the case using UST of CA powders. It was suggested that the optical emission properties of the glass-ceramics A was responsible for the CA2 crystals. The glass-ceramics B were also prepared from a $51\text{CaO}\cdot 42\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ glass. The CA crystals were separately precipitated in the glass-ceramics B. In particular, a large amount of CA was successfully produced by stirring the UST suspension to prevent the sedimentation of the UST particles. The glass-ceramic B so-prepared showed strong photoluminescence but weak phosphorescence compared with other glass-ceramics B, indicating that the photoluminescence and phosphorescence were originated in different electron-trapping levels. The amount of the trap levels associated with the long lasting phosphorescence, such as oxygen vacancies, was probably small in the glass-ceramic B prepared with the stirring UST.

Keywords: *ultrasonic surface treatment (UST), surface crystallization, glass-ceramics, long lasting phosphorescence, calcium aluminosilicate glass*

1. 結言

励起光の照射を止めた後も長く持続する発光を示す現象は長残光(LLP: Long Lasting Phosphorescence)と呼ばれ、古くから様々な物質が知られている¹⁾。従来の硫化亜鉛系材料は残光輝度・残光継続時間の点で実用的でない。一方、放射性同位元素を添加した自発光型材料は人体や環境への悪影響から放射性物質を含まない材料が望まれていた。近年、Matsuzawaら²⁾によりアルカリ土類アルミン酸塩に複数の希土類元素を共ドーブした結晶から長残光が確認されたことで、長残光性蛍光材料は新時代を迎えることとなった。

長残光の類似現象として、外部の刺激に対して可逆的な着消色を示すフォトクロミズムがあり、両者の発現メカニズムには多くの類似点が認められる³⁾。ユーロピウムなどの希土類元素を含有する CaAl_2O_4 (以下 CA) 結晶や $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (以下 CAS) 結晶は長残光性物質として報告されているが、アルカリ

土類アルミン酸塩はフォトクロミック特性を示す組成としても広く知られている。また $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系は2成分のみでもガラス化するが、少量の網目形成酸化物を添加することでガラス化範囲が大きく広がる組成でもある⁴⁾。実際 SiO_2 や B_2O_3 を添加したアルカリ土類アルミノシリケートガラスやアルカリ土類アルミノボレートガラスの長残光性に関する報告もなされている^{5,6)}。

長残光性物質はいわばエネルギーを貯える蓄光材料であり、インテリア用品や電力を用いない誘導標識など昼間の太陽エネルギーを夜間や遮光条件下で利用可能にする媒体である。焼結体を塗料に練りこんだ夜光塗料が実用化されているが、応用範囲は限られているのが現状である。ガラスからの長残光も報告されている⁷⁾が、その残光輝度は結晶材料に遠く及ばないのが現状であり改善が望まれている。ガラスの持つ透明性や加工性と結晶の持つ量子効率の高さを兼ね備えた高輝度な長残光性透明ガラスセラミックスができたならば、電力を用いない照明や太陽電池の効率改善、さらにはオプトエレ

*岡山大学環境理工学部環境物質工学科

クトロニクス分野への様々な応用が期待される。

過冷却液体からの結晶析出は、相転移に伴う自由エネルギーの減少が駆動力となって進行する現象で、結晶の核生成と結晶成長という過程をたどる。我々の研究グループが独自に開発した超音波表面処理法 (UST: Ultrasonic Surface Treatment) は、超音波を用いてガラス表面に種結晶を打ち込むことで意図的に結晶核を創生する手法である。USTの後、熱処理することによって結晶核の増加と望む結晶相の成長が促進され、試料表面結晶層の配向制御や結晶化開始温度の低下などの効果によって、透明な結晶化ガラスセラミクスを作製することができる⁹⁻¹⁰⁾。

本研究では、Eu イオン含有 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスに対し結晶化熱処理の前処理として UST を施すことにより、優れた残光特性を有する透明ガラスセラミクスの作製を試みたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

ガラス組成は 45CaO-45Al₂O₃-10SiO₂ (以下ガラス A) と 51CaO-42Al₂O₃-7SiO₂ (0.5Eu₂O₃, 1Nd₂O₃) (以下ガラス B) の 2 組成を選択し、いずれも外割で 0.5mol% の Eu₂O₃ と 1.0mol% の Nd₂O₃ を添加した。ここで、ガラス A は CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラス化範囲の報告⁴⁾をもとに CA 結晶の量論組成 (CaO: Al₂O₃ = 1:1) に少量の SiO₂ を添加したものである。また、ガラス B では CA 結晶の量論組成よりも CaO リッチになっているが、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の相図では CA 結晶が単相で析出する組

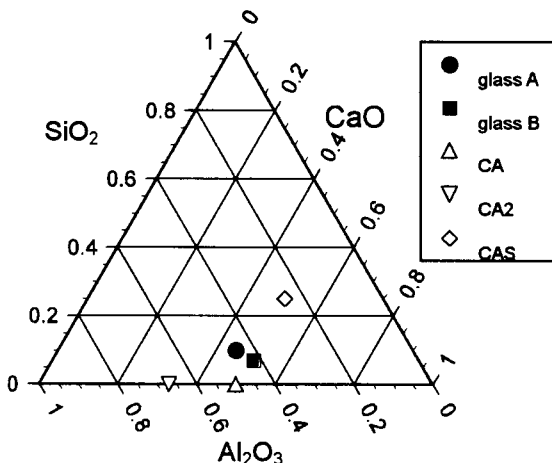


Fig. 1 Composition of the glasses and the crystals prepared in the present study.

成に対応する。(Fig.1)

出発原料試薬には CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Eu₂O₃, Nd₂O₃ を用い、通常の熔融急冷法にてガラスを作製し、これを 15×15×2mm に切り出して鏡面研磨を施したものをガラス試料 (UST 未処理試料) として用いた。UST は結晶化熱処理の前処理として以下の手順で行った。CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶の焼結体を粉碎し、蒸留水に懸濁させる (1wt%)。この懸濁液にガラス試料を浸漬し、30min 超音波処理を施した (UST 試料)。ここで、UST に用いた結晶粉末は大気中で焼結したもので、希土類元素は添加していないものを用いた。最後に、UST 試料および UST 未処理試料ともに 2% H₂ + 98% Ar の還元雰囲気下で熱処理し透明結晶化ガラスセラミクスを得た。これらの試料について X 線回折 (XRD)、蛍光スペクトル、残光減衰曲線の測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. ガラス A の結晶化挙動と発光特性

Fig.2 にガラス A の UST 未処理試料を還元雰囲気下において熱処理した場合の XRD パターンを示す。いずれの試料も CAS が主な析出結晶相であり、他に CA および Ca₂Al₄O₇ (以下 CA2) の結晶相が析出していることがわかる。

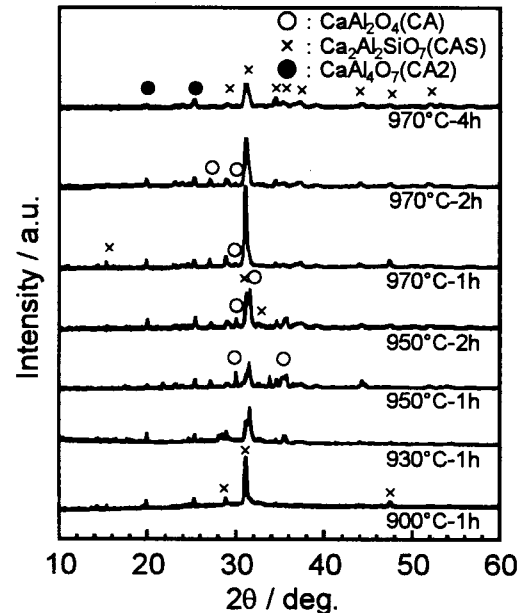


Fig. 2 Surface XRD patterns of the glass-ceramics A sintered under the reducing atmosphere. UST was not applied.

ここで得られた 3 種の結晶の残光特性を評価するために、Eu₂O₃ と Nd₂O₃ を添加した CA, CA2, CAS 焼結体を作製し、

残光減衰曲線を測定した(Fig.3)。ここで、励起光の波長(EX)と観測する残光の波長(EM)は次のような蛍光特性の評価により決定した。まず、励起光の波長を連続的に変えながら450nm付近の蛍光スペクトル(Eu^{2+} の5d→4f遷移)を測定し、蛍光強度が最大となる励起波長と発光波長を決定し、これをEXおよびEMとして用いた。また、励起光の照射時間は10minとし、以下の実験ではすべて統一した。CAおよびCAS結晶は残光を示すことは過去に報告例があるが、図よりCA2結晶も同様に残光を示すことがわかる。さらに、3種の結晶ではCAが最も優れた残光特性を有することがわかる。

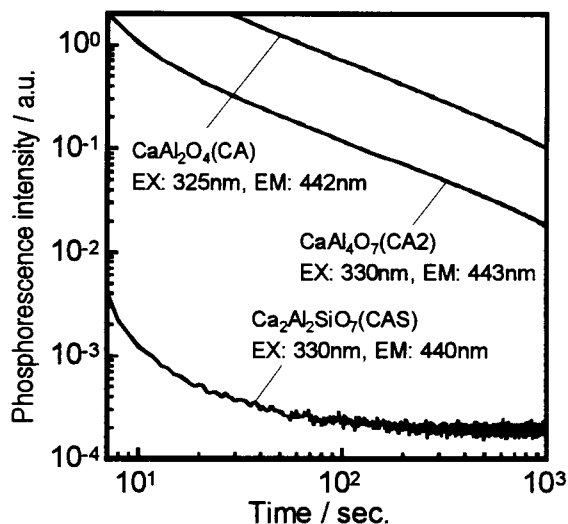


Fig. 3 Phosphorescence decay curves of the sintered bodies of CA, CA2 and CAS. EX = excitation wavelength, and EM = detection wavelength.

そこで、残光特性に最も優れたCA結晶を優先的に析出させるためにCA結晶粉末を種結晶としUST処理を施した。Fig.4に還元熱処理により得られた試料のXRDパターンを示す。図中のUST(CA)はCA結晶粉末の懸濁液で超音波処理を行ったことを表している。期待に反してUST未処理試料を結晶化させた場合と同様にCAS結晶が主たる析出相であった。しかし、970°C-1hの熱処理ではCA結晶の回折ピークが最強となっており、熱処理時間の延長とともにCA結晶の回折ピークは弱くなっていることがわかる。

このようにして得られた試料の蛍光特性および残光特性を評価した。Fig.5にガラスAの還元熱処理により得られた試料の蛍光強度を示した。ここでは、励起光の波長は全ての試料で330nmとし、450nm付近の発光スペクトルの最大強度をプロットした。UST未処理試料を熱処理した場合(図中UST(na))、温度が950°C以上では熱処理温度と時間の増加と

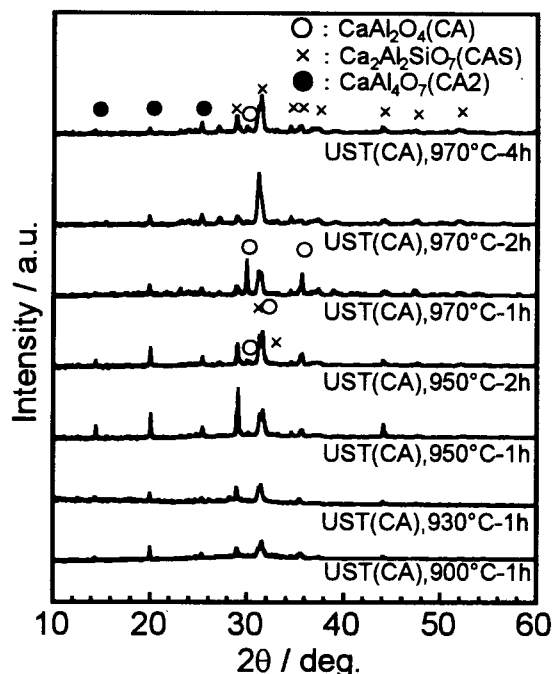


Fig. 4 Surface XRD patterns of the glass-ceramics A sintered under the reducing atmosphere.

ともに蛍光強度が増加しているのに対し、CA結晶でUSTを行った試料を熱処理した場合970°C-2hで蛍光強度がいったん低下していることがわかる。970°C-1hと比較するとUST試料の方が未処理試料よりも著しく高い蛍光強度を示していることがわかる。同様の傾向はFig.6に示した残光減衰曲線においても観測された。UST未処理試料では熱処理時間の延長とともに残光強度の増大が認められるが、UST試料では全ての時間において1h熱処理試料が最大の残光強度を示しており、熱処理時間の延長とともにいったん強度が減少した後再び増加する傾向が認められる。

蛍光および残光特性の変化はXRDの結果とあわせて次のように説明できる。主な析出相はCAS結晶であるが、ガラスセラミックスの残光強度(Fig.6)はいずれもCAS結晶の強度(Fig.3)を上回っている。したがって、ガラスセラミックスの残光はCAあるいはCA2結晶からの発光であると言える。さらに、UST試料を970°C-1h熱処理して得られたガラスセラミックスではCA結晶の回折ピークが最強となっているが、熱処理時間が2h以上ではCA結晶による回折ピークは非常に弱くCASの回折ピークが最強となっている(Fig.4)。ガラスセラミックスからの残光がすべてCA結晶の発光であると仮定すると、970°C-2hでいったん分解したCA結晶が2h以降で再び析出することになる。再析出といった現象は非現実的であり、少なくとも970°C-4hにおける発光はCA2結晶によるものと考えるのが妥当である。

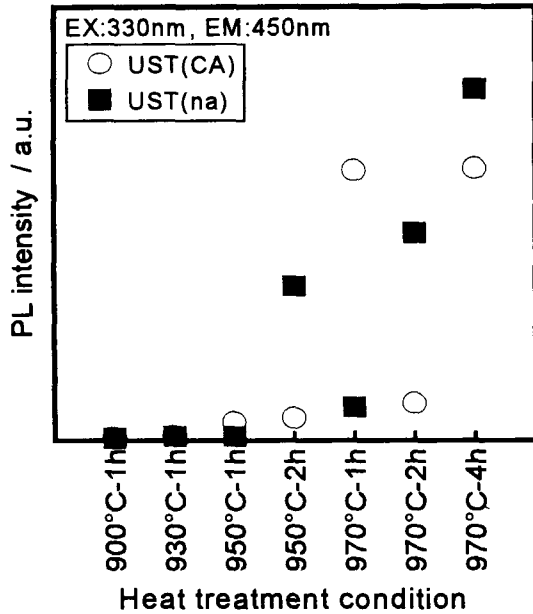


Fig. 5 Photoluminescence intensity of the glass-ceramics A sintered under the reducing atmosphere.

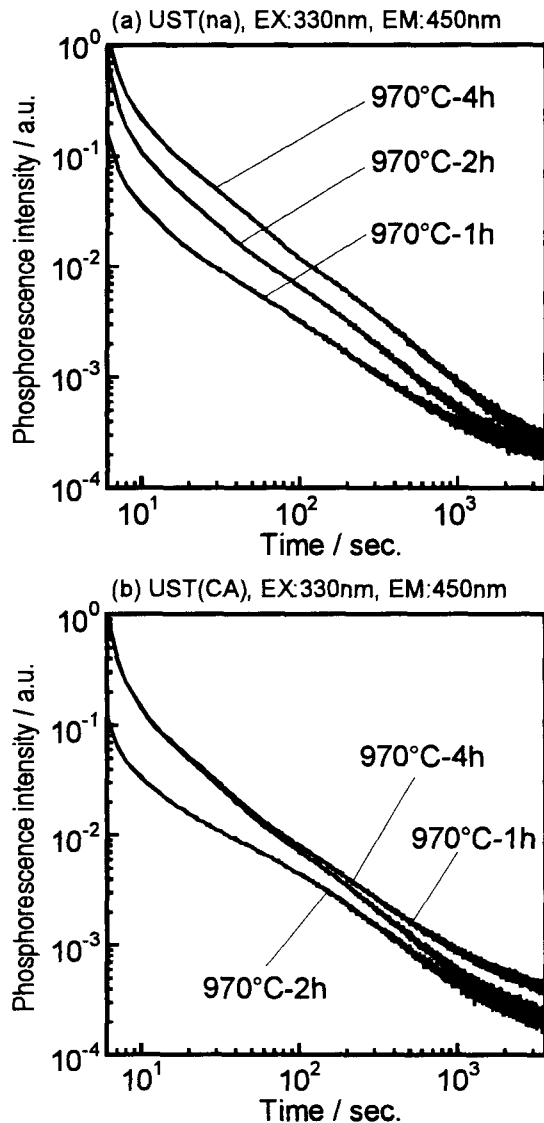


Fig. 6 Phosphorescence decay curves of the glass-ceramics A sintered under the reducing atmosphere.

3-2. ガラス B の結晶化挙動と発光特性

ガラス A からは CAS 結晶が非常に析出しやすく、CA 結晶で UST を行った場合においても、CA 結晶を優先的に析出させることはできなかった。そこで、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の相図では CA 結晶の析出領域に位置する $51\text{CaO}\cdot 42\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ を選択しガラス試料(ガラス B)を作製した。また、UST 中に CA 結晶が溶媒の水に沈殿してしまい超音波による CA 結晶のガラス表面への打ち込みが効果的に行えていないと考え、結晶粉末が底部に沈殿しないよう攪拌しながら超音波照射を行った(以下攪拌 UST 試料)。

Fig. 7 に、ガラス B を還元雰囲気中、 950°C -30min 熱処理した試料(ガラスセラミクス B)の XRD 測定結果を示す。ここで今までの熱処理条件とは異なる 950°C -30min の熱処理結果を示したのは、ガラス A の場合と同様に 910 から 970°C まで 1h 熱処理したところ、 950°C で最も大きい残光強度を示し、なおかつ 30min でも $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ を達成できたためである。なお、 950°C -1h では失透してしまった。XRD より、ガラス B では UST 未処理試料からも CA 結晶が析出していることがわかる。さらに、UST 試料では攪拌しながら超音波照射を行った試料の方が明らかに CA 結晶の回折ピークが成長しているのがわかる。CA 結晶粉末では $2\theta = 30^\circ$, $hkl = (220, 123)$ のピークが最強ピークとなっているが、攪拌 UST 試料から得たガラスセラミクスでは $2\theta = 21.9^\circ$, $hkl = (020)$ および $2\theta = 47.1^\circ$, $hkl = (040)$ のピークが著しく成長しており、CA 結晶は b 軸配向していることがわかる。

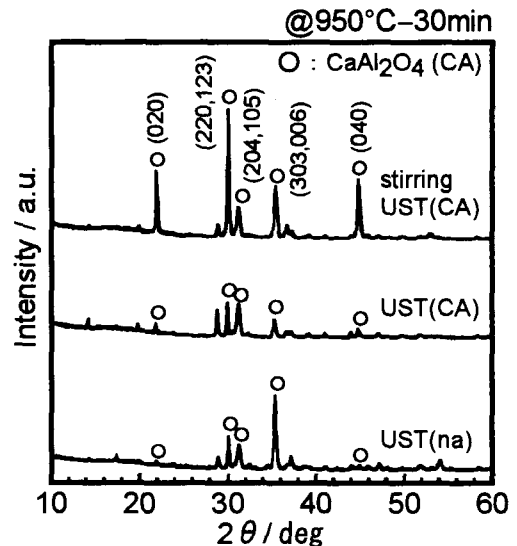


Fig. 7 Surface XRD patterns of the glass-ceramics B sintered under the reducing atmosphere.

Fig.8 にガラスセラミクス B の蛍光スペクトルを示す。蛍光強度の違いを比較するため、ガラス A から得られたガラスセラミクスの中で最も多量の CA 結晶が析出した試料(ガラスセラミクス A)の蛍光スペクトルもあわせて示した。攪拌しながら超音波を照射した試料以外はいずれも同程度の蛍光強度を示しているのに対して、攪拌 UST 試料は他の試料よりも2倍以上の蛍光強度を示した。XRD の結果とあわせて、攪拌しながら超音波を照射することで CA 結晶の析出が促進されたため、蛍光強度が増大したと理解することができる。しかし、ガラスセラミクス A と比較した場合、XRD から判断する限り CA 結晶の析出量はガラスセラミクス A の方が少ないにもかかわらず、蛍光特性にほとんど差がないとも言える。

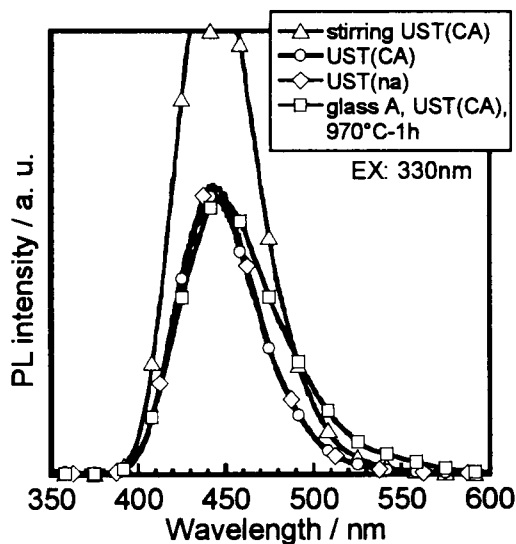


Fig. 8 Photoluminescence spectra of the glass-ceramics B sintered under the reducing atmosphere.

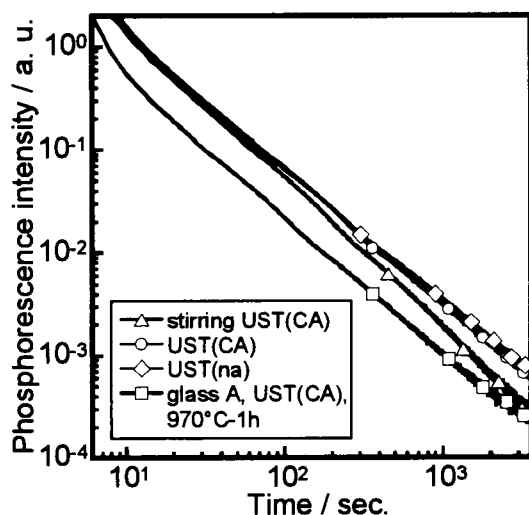


Fig. 9 Phosphorescence decay curves of the glass-ceramics B sintered under the reducing atmosphere.

残光グローカーブについて見てみると(Fig.9)、蛍光強度が最も高かった攪拌 UST 試料はガラスセラミクス B の中で最も低い残光強度を示していることがわかる。ガラスセラミクス A の蛍光特性は攪拌 UST 試料以外のガラスセラミクス B と同程度であったのに対して、残光特性については明らかに劣る結果となっている。

3-3. 残光発現メカニズムと残光特性

以上の結果より、蛍光特性に優れた材料が必ずしも残光特性に優れているとは限らないことが明らかとなった。これはどのように理解すればよいのであろう。

Hosono ら³⁾は CaO-Al₂O₃ 系の長残光性蛍光の発現メカニズムについて次のようなモデルを提案している。

- (I) 希土類イオンの 4f 電子が励起光のエネルギーを吸収し空の 5d 軌道に励起される。
($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e^-$)
- (II) 励起された電子が空の 5d バンドを經由してホスト中の種々の不純物準位にトラップされる。
- (III) トラップされた電子が室温程度の熱エネルギーを吸収しトラップから徐々に解放される。
- (IV) 解放された電子が 5d バンドから発光を伴って 4f 軌道へ戻る。

電子がトラップされる不純物準位は主として酸素欠陥であるとされている。還元雰囲気下での熱処理により、Eu³⁺が Eu²⁺へ還元されると同時に、酸素欠陥も生成する。トラップ準位の深さは様々であり、準位の深さによって残光寿命も異なるとされている。このような理由により、蛍光特性と残光特性が必ずしも一致しないといった現象が起こるのである。

攪拌しながら超音波を照射したガラス B より還元熱処理により作製したガラスセラミクスが、高い蛍光強度を示しながら低い残光輝度しか示さなかったのは、長い残光寿命を有するトラップ準位の量が他のガラスセラミクス B に比べて少なかったためであると理解できる。XRD(Fig.7)より明らかのように、攪拌 UST を行ったガラスセラミクス B では CA 結晶自体の析出量は多いものの、b 軸配向が認められることから考えて電子トラップとなる酸素欠陥の量が他のガラスセラミクスと比較して少ないため、低い残光特性しか示さなかったと考えられる。

SrAl₂O₄ 結晶では、化学量論比より Al₂O₃ リッチ組成において残光特性に優れた結晶が得られるとの報告もされている。こ

のことも、単に目的結晶を選択的に析出させただけでは残光特性に優れたガラスセラミクスを作製することは困難であることがわかる。電子トラップとなる不純物準位を、それも長い残光寿命を与える準位を多量に生成させる必要がある。これには、ホストガラスの組成を変更する、USTにより打ち込む結晶を目的結晶以外のものに変更する、異なる結晶粒子を同時にUSTで打ち込む、共ドーピングする希土類元素の量を変える、還元熱処理におけるH₂量を増やす、などといった方法が考えられる。また、カルシウムアルミネート系の化合物はセメントの材料としても利用されており、水との反応性は極めて高いと言える。USTを水以外の溶媒中で行うことにより、異なる効果が期待できるが、これについては今後の検討課題としたい。

6. まとめ

本研究では、Eu³⁺イオンを含有するCaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスを還元雰囲気下で熱処理することにより、残光特性を有する透明ガラスセラミクスの作製を試みた。また、残光特性に優れたCaAl₂O₄(CA)結晶を選択的に析出させるために、超音波表面処理(UST)の効果についても検討した。得られた知見を以下にまとめて示す。

○相図ではCaAl₄O₇(CA₂)結晶の析出組成にあたるガラスA(45CaO-45Al₂O₃-10SiO₂)を還元熱処理することにより、CAおよびCA₂結晶の他にCa₂Al₂SiO₇(CAS)結晶が析出した。

○ガラスAから析出した3種の結晶はいずれも残光特性を示したが、CA結晶が残光輝度および寿命ともに最も優れた特性を示した。

○ガラスAにCA結晶粉末を超音波照射し熱処理を行ったところ、析出結晶の量的な変化は認められたものの、CA結晶を選択的に析出させることはできなかった。

○ガラスAより得られたガラスセラミクスAの蛍光および残光は、主としてCA₂結晶によるものであると考えられる。

○ガラス組成をCA結晶の析出組成にあたるガラスB(51CaO-42Al₂O₃-7SiO₂)に変更したところ、USTの有無によらずCA結晶が優先的に析出した。

○攪拌しながらUSTを行った場合、結晶粒子が効果的にガラス表面に打ち込まれ、多数の結晶核を生成することにより結

晶析出が著しく促進されることを見出した。

○攪拌USTにより得られたガラスセラミクスBは高い蛍光強度を示したものの、残光特性は他のガラスセラミクスBより劣っていた。これは、蛍光と残光ではそれぞれ異なる不純物準位にトラップされた電子が関与していることを裏付けるものであり、攪拌USTを行ったガラスセラミクスBでは残光に関与するトラップ準位の生成量が他の試料に比べて少なかったためと考えられる。

参考文献

- 1) 村山 義彦, 日経サイエンス, 5 (1996) 20.
- 2) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2670
- 3) 細野 秀雄, 木下 健, 山崎 正明, 化学と工業, 52 (1999) 620
- 4) P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, *J. Non-Cryst. Solids*, 126 (1990) 209
- 5) 川崎 充晴, 田部 勢津久, 田中 勝久, 邱 建栄, 平尾 一之, 材料, 48 (1999) 531
- 6) J. Qiu and K. Hirao, *Solid State Communications*, 106 (1998) 795
- 7) T. Kinoshita, M. Yamasaki, H. Kawazoe and H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999) 3729
- 8) Y. Ding and Y. Miura, *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 495
- 9) Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 749
- 10) 丁 勇, 尾坂 明義, 三浦 嘉也, 難波 徳郎, 材料, 43 (1994) 618