

# ガラスの結晶化におけるマイクロ波照射効果と光学特性

無機材料化学講座 大09-134 桂 明宏

## 1. 緒言

光情報処理、光記録等の分野において、高出力で短波長(青・紫可視光、紫外光)の光を発するレーザーが要求されている。アップコンバージョン過程を用いる方法は、長波長の励起光からより短波長の光を得る有力な方法である。最近、希土類イオンをドープした  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  を主成分とするオキシフルオライド透明結晶化ガラスにおいて、希土類イオンによるアップコンバージョン発光効率が飛躍的に向上することが報告されている<sup>1)</sup>。この現象は、フォノンエネルギーが小さいフッ化物微結晶がガラスマトリックス中に析出し、それに希土類イオンが取り込まれることにより発現するとされている。図1に970nmの励起光を用いた場合の  $\text{Er}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  系のアップコンバージョン発現機構を示す。ガラスに970nmのレーザー光を照射すると、増感剤としての  $\text{Yb}^{3+}$  から  $\text{Er}^{3+}$  へのエネルギー伝達によって  $\text{Er}^{3+}$  の2段階励起が起こり、非輻射遷移を通じて主に550nmと650nmのアップコンバージョン蛍光が生じる。アップコンバージョン発光効率は母体結晶のフォノンエネルギーの大小のみならず、ガラスマトリックス中の母体結晶のモルフォロジー、例えば、結晶性、結晶の大きさ等にも大きく影響されると思われるので、効率を上げるためには結晶化の制御が要求される。

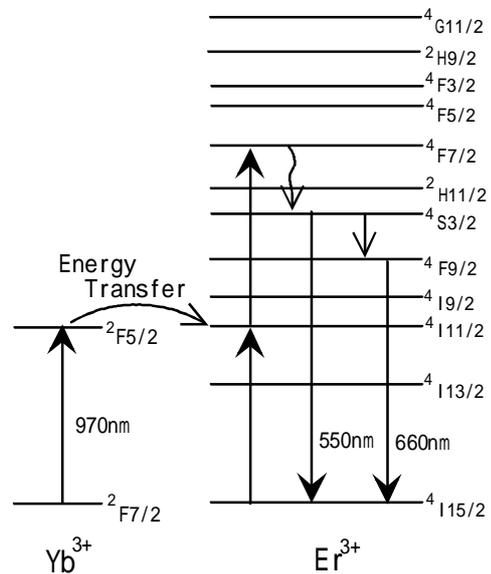


図1 970nmの励起光による  $\text{Er}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  系のアップコンバージョン発現機構

最近、セラミックスの焼結過程において、マイクロ波を利用すれば粒子を緻密化し粒子の成長速度を速めることができるという報告がある<sup>2)</sup>。しかし、マイクロ波を利用したガラスに関する研究例はあまり報告されていない。そこで本研究では、マイクロ波(周波数: 2.45GHz)のセラミックス材料に対するこれら特徴を利用して、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ を含むオキシフルオライド系透明結晶化ガラスの作製を試み、内部結晶化増大効果などマイクロ波照射による結晶化効果と光学特性について検討した。

## 2. マイクロ波加熱の原理<sup>3)-5)</sup>

セラミックス等の誘電体がマイクロ波電場中に置かれると、誘電体を構成している双極子が電界の極性変化によって激しく振動し始める。このとき双極子の振動が外部電界に追従できなくなると熱が発生し、誘電体の温度を上昇させる。これがマイクロ

波による誘電加熱であり、単位体積あたりの試料の発熱量  $q$  は次式のようになる。

$$q = 1/2 \epsilon_0 f E^2 \epsilon_r \tan \delta$$

ここで  $\epsilon_0$  : 真空の誘電率、 $f$  : 周波数、 $E$  : 電界強度、 $\epsilon_r$  : 比誘電率、 $\tan \delta$  : 誘電正接である。この式の  $\epsilon_r \tan \delta$  は誘電損失といわれ、温度、周波数などによって変化し、マイクロ波加熱を行う上で重要な因子である。一般にセラミックスの誘電損失は室温では小さいが、温度の上昇に伴って急激に増大する。このことから、いったん加熱が始まると、エネルギーの吸収効率が高くなり、あまり大きなエネルギーを必要とせずに急速に加熱できる。

セラミックス材料を焼結する場合、従来の電気炉による方法では電気炉の発熱体による熱の伝導、輻射による外部加熱であり、試料は表面から加熱される。一方、マイクロ波加熱による焼結方法では、セラミックス材料自体が発熱体であるため、材料内部から加熱される。このため、従来の外部加熱方式に比べて短時間で加熱でき、周辺の空気、加熱炉などを熱するロスが少なく、高い熱効率が得られるという特徴がある。

## 2. 実験

### 2-1. 実験方法

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{ErF}_3$  を出発原料とし、バッチ組成が  $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{PbF}_2 \cdot 20\text{CdF}_2 \cdot 10\text{YbF}_3 \cdot 1\text{ErF}_3$  (mol%) で、バッチ量が 25g となるように原料を秤量・混合した。大気中で白金るつぼ(蓋付き)を用いてあらかじめ 640 で 20 分間仮焼きを行い、1000 で 30 分間熔融後、ステンレス板上で急冷することによりガラスを作製し、その後ガラス転移点付近(400 )で 1 時間徐冷を行った。得られたガラスは種々のマイクロ波照射条件で熱処理を行った。X 線回折測定(Cu-K )を行い、回折ピークについて Scherrer の式を用いてガラスマトリックス中に析出した結晶の粒径を見積もった。また結晶の析出量には回折角が 45° の結晶ピークの積分強度を用いて評価した。さらに両面を光学研磨し、蛍光スペクトルおよびアップコンバージョン蛍光スペクトル測定を行い、光学特性について検討した。

### 2-2. 熱処理方法

図 2 に今回熱処理に使用した通常の電気炉による外部加熱法とマイクロ波加熱を併用した装置の概略図を示す。マグネトロンから発振したマイクロ波を試料に照射するとき、マイクロ波の電場強度が試料の位置で最大になるように、プランジャー(可動短絡板)の調節を行った。また、試料の約 50cm 上方に放射温度計(Pyrometer)を固定して試料の表面温度を測定した。

カンタル線発熱体から共振器内への熱伝導を良くするために、共振器の上下のステンレス板には、穴の開いたパンチングメタルを使用している。しかし、電気炉部分と共振器内部には温度差が生じており、共振器内部は炉に設置した熱電対で測定している設定温度よりも低温であることが分かった。

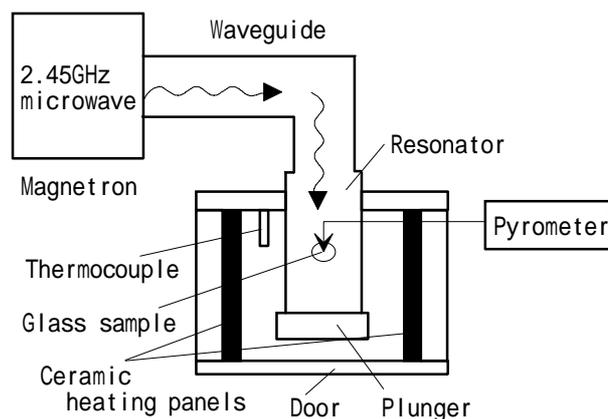


図2 マイクロ波併用加熱装置の概略図(平面図)

### 3. 結果と考察

図3に熱電対の示す設定温度を640、熱処理時間を45分に固定して電気炉を加熱しながら、マイクロ波加熱を併用して熱処理した試料のXRDパターンを示す。ガラスから析出した結晶性物質の回折ピークは、ガラスに加えたフッ化物成分のみで別途作製した結晶のピークと一致しており、析出した結晶はフッ化物微結晶であることが確認できた。しかし、詳細な組成比は明らかではないので $Pb_xCd_{1-x}F_2$ で表すことができる<sup>1)</sup>。マイクロ波出力を上げていくと結晶ピークがシャープになり、結晶粒径が増大していることが確認できた。また図の右端の括弧内に示している温度は、放射温度計で測定した試料の表面温度であり、出力が0.675kW以上では表面温度が顕著に上昇しておりマイクロ波による内部加熱の影響が大きいことが分かった。

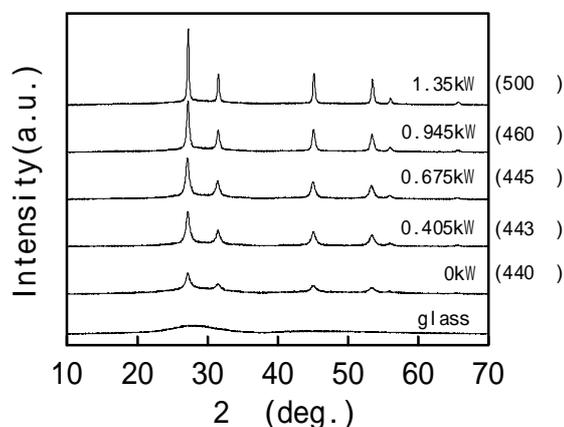
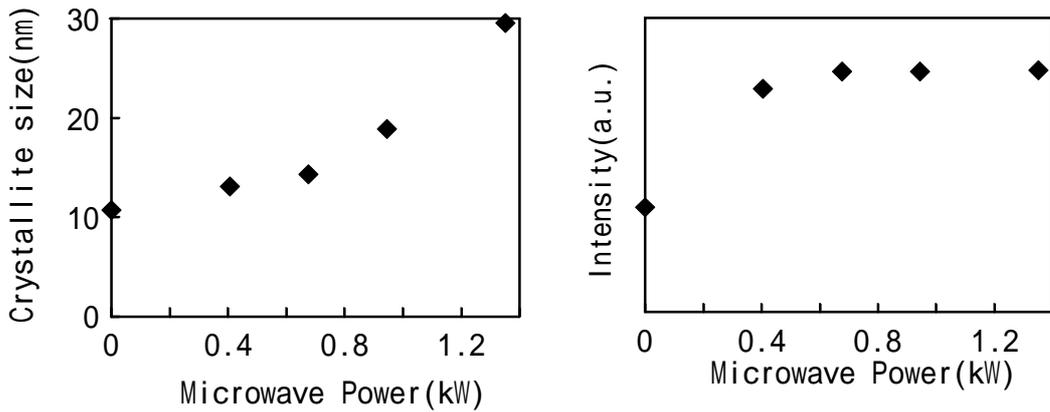


図3 種々のマイクロ波出力で熱処理した試料のXRDパターン  
設定温度：640 時間：45分  
(図の右端には放射温度計で測定した試料の表面温度を示している)

図4(a)、(b)に図1の回折パターンから見積もった結晶粒径と析出量を示す。マイクロ波出力が0.675kW以下では結晶粒径に顕著な違いは見られないが、出力をそれ以上にすると指数関数的に増大してくことが分かった。結晶の析出量は通常の熱処理に比べてマイクロ波加熱を併用した方が顕著に増大しており、0.405kW以上の出力では析出量はほとんど変化せず飽和に達した。



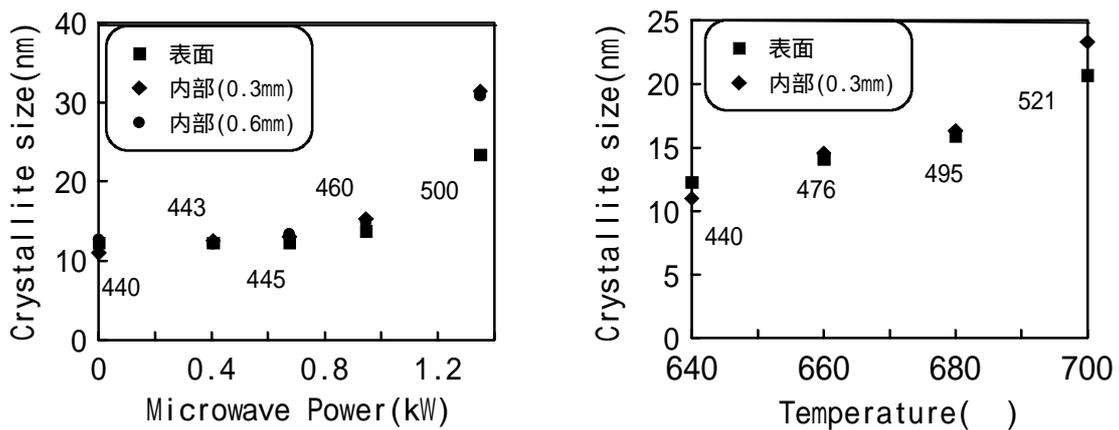
(a) 結晶粒径

(b) 析出量

図4 種々のマイクロ波出力で熱処理した試料の (a) 結晶粒径と (b)析出量

設定温度：640 時間：45min

図5 (a)、(b)にはマイクロ波加熱を併用して熱処理した場合と通常の電気炉のみの加熱による試料の表面と内部の結晶粒径の変化を示している。マイクロ波併用加熱も通常の熱処理も表面温度の上昇に伴って表面より内部のほうが次第に結晶粒径が増大する傾向にあることが分かった。しかし、マイクロ波加熱を併用した場合、表面温度が500 で明らかに表面よりも内部のほうが結晶粒径が増大しているが、通常の熱処理では表面温度が495 のときには表面と内部で粒径の大きさに顕著な違いはなく、表面温度が521 で内部のほうが結晶粒径が増大することが確認できた。このことからマイクロ波加熱を併用して熱処理した方が電気炉のみの加熱よりも内部の結晶粒径が増大し易いことが分かった。詳細は明らかではないが、マイクロ波加熱によって試料表面より内部の方が高温になるといった逆の温度分布が生じていることが原因ではないかと思われる。



(a) マイクロ波加熱を併用した熱処理

(b) 電気炉だけによる熱処理

図5 試料表面と内部の結晶粒径の変化

(a)設定温度：640 時間：45分 (b) 熱処理時間：45分

図6、7にマイクロ波加熱(マイクロ波出力：0.675kW)を併用して熱処理した場合と通常の電気炉のみの加熱で熱処理した試料における熱処理時間と結晶析出量および結晶粒径の関係を示す。ガラス相から析出する結晶は核生成と結晶成長の2段階的に成

長するが、結晶成長の初期段階では、ガラス相中の結晶構成成分が多量にあるので反応律速になっている。その結果、結晶の大きさは熱処理時間に比例して増大する。結晶構成成分が少なくなってくると長い距離にわたる成分の拡散に支配され、熱処理時間の平方根に比例して大きくなる。さらに結晶構成成分がすべて析出して結晶量が一定となった後の成長過程では結晶粒子の拡散、凝集によるオストワルト成長が起こり、以下に示すように結晶の大きさは熱処理時間の立方根に比例して成長する(1/3 乗則)とされている<sup>6),7)</sup>。

$$R_{CR}(t) = \{(4 / 9) D t\}^{1/3}$$

ここで、 $R_{CR}$ ：結晶粒子半径、 $t$ ：熱処理時間、 $N$ ：物質個有定数、 $D$ ：拡散係数である。図 6 からマイクロ波加熱を併用した場合 45 分以上の熱処理でほぼ析出量は飽和に達しており、通常の電気炉のみの加熱では 45 分間熱処理した場合を除いてほぼ飽和に達することが確認できた。析出量が飽和に達している結晶成長過程においては、図 7 に示すように結晶粒径と熱処理時間の間には 1/3 乗則の関係が成立し、オストワルト成長が起こっているものと思われる。しかし、熱処理時間を長くしていくと粒径の大きさが飽和に達したため変化が見られなかった。直線の勾配から粒子の見掛の拡散係数を見積もったところ、マイクロ波加熱を併用した場合は通常の熱処理よりも拡散係数が約 1.4 倍増大することが分かった。図 3 に示すようにマイクロ波出力が 0.675kW では通常の熱処理に比べて試料の表面温度は約 5 程度しか高くなかったが、加熱方式の違いにより試料の内部ではマイクロ波加熱を併用した方がさらに高温になると思われ、それが見掛の拡散係数が増大する要因の 1 つではないかと考えられる。

図 8 に種々のマイクロ波出力で熱処理した試料に対して、379nm の励起光で  $Er^{3+}$  の  ${}^4G_{11/2}$  準位に直接励起を行って測定した蛍光スペクトルを示す。ガラスでは主に、410、525、550nm の

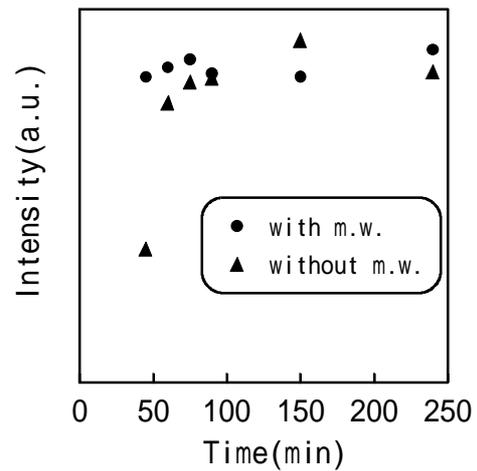


図 6 熱処理時間と結晶析出量の関係  
設定温度：640  
マイクロ波出力：0.675kW

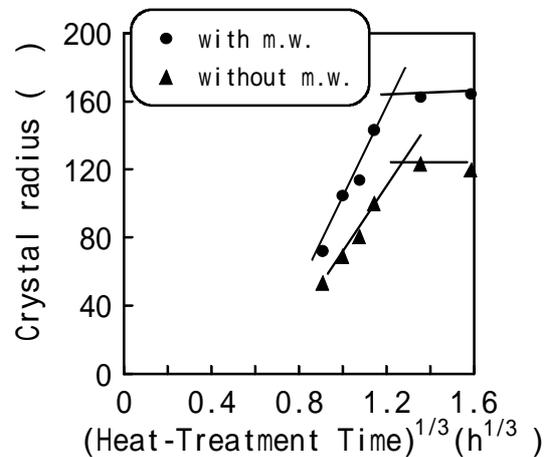


図 7 熱処理時間と結晶半径の関係  
設定温度：640  
マイクロ波出力：0.675kW

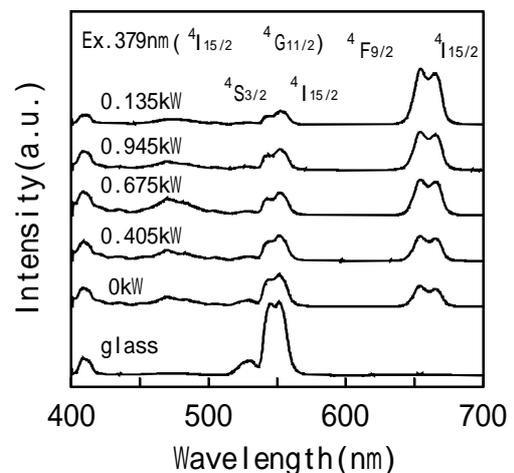


図 8 種々のマイクロ波出力で熱処理した試料の蛍光スペクトル  
(励起波長：379nm)  
設定温度：640 時間：45 分

蛍光が生じているが、結晶化ガラスでは新たに480、660nmの蛍光が認められた。マイクロ波出力を上げて熱処理すると、550nmの相対ピーク強度が減少し660nmの相対ピーク強度が増大していく傾向にあることが分かる。これは、回折ピークの半価幅から見積もった結晶粒径と関係があり、粒径が増大すると660nmの蛍光が優先して発生することが分かった。これは希土類イオン間で生じる交差緩和現象が起きているものと思われる。

図9に種々のマイクロ波出力で熱処理した試料に対して、970nmの励起光で測定した550nm付近のアップコンバージョン蛍光を示している。ガラスと比較すると結晶化ガラスのピークはシャープになっており、ガラスマトリクス相に存在していた希土類イオンが熱処理によって析出した結晶相に存在するようになったためであると思われる。また、出力0.675kWのマイクロ波を併用して熱処理した試料が最もピーク強度が大きく、ガラスの約3倍、通常の熱処理によって作製した結晶化ガラスよりも約1.5倍大きな強度が得られた。

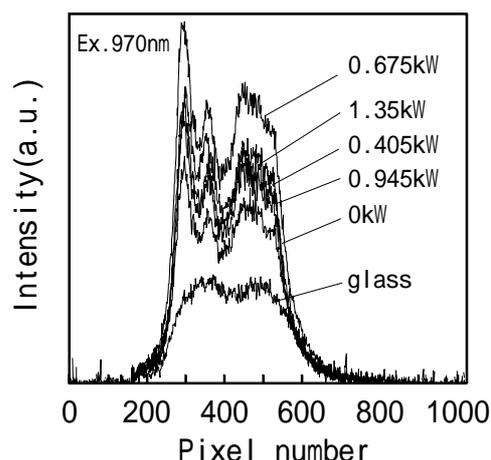


図9 種々のマイクロ波出力で熱処理した試料の550nm付近( pixel number 512)のアップコンバージョン蛍光スペクトル (励起波長：970nm) 設定温度：640 時間：45分

#### 4. 総括

マイクロ波併用加熱によって作製した透明結晶化ガラスでは、結晶粒径の増大、結晶析出量の増加および結晶成長における粒子の見掛の拡散係数の増大効果が認められた。また、希土類イオン間で生じる交差緩和現象は、ガラスマトリクス中に析出した結晶の粒径の大きさと関係していることが分かった。出力0.675kWのマイクロ波を併用して熱処理した試料では、アップコンバージョン蛍光強度はガラスの約3倍、通常の方法で熱処理した試料の約1.5倍大きな強度が得られた。

#### 5. 参考文献

- 1) Y.Wang and J.Ohwaki, Appl. Phys. Lett., 63(24), 3268-3270 (1993)
- 2) Chang-shun chen, Chen-Tzu kuo and I-Nan Lin, Jpn. J. Appl. Phys., 35, 4696-4703 (1996)
- 3) 福島英沖, セラミックス, 32, No.6, 440-444, (1997)
- 4) 松居正夫, ニューセラミックス, No.11, 37-40, (1993)
- 5) 角岡 勉, ニューセラミックス, No.11, 41-45, (1993)
- 6) Barret G.Potter, Jr. and Joseph H.Simmons, Phys.Rev., 37, 10838-10845 (1988)
- 7) I.M.Lifshitz and V.V.Slezov, Soviet Phys.JETP, 35(8), 331-339 (1959)