

長残光性結晶化ガラスの作製

環境無機化学講座 10-431 福田 淳

1. 緒言

長残光物質とは、励起光を遮断しても長時間発光を続ける物質であり、長残光物質として $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} や $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} (以下 CA) などが知られており、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Sr-Akermanite): Eu^{2+} , Dy^{3+} (以下 SA) も仲間に入る。実用化されている $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Ra}$ など放射性元素を含む夜光顔料と比べて、これらの物質は残光強度、残光時間、安全性などの面で優れているが、焼結体として得られるため成形性の面で問題がある。ガラス化することで成形性の悪さをカバーすることはできるが、結晶ほどの残光特性は得られない。

本研究では、ガラスの結晶化という手法を用いて結晶の残光特性とガラスの成形性のよさを併せ持つガラスセラミックスの作製を目的としている。また、透明なまま結晶化を達成することができれば、三次元記録材料などのオプトエレクトロニクスへの応用など、その使用用途の拡大も期待できることから透明結晶化ガラスの作製を試みた。[1-4]

2. 原理

2.1 長残光の発現

Eu^{2+} を発光中心とする長残光物質では次のような発光メカニズムが考えられている。

- ① 励起光のエネルギーを受けて Eu^{2+} の 4f 軌道電子が空の 5d 軌道に励起される。
- ② 励起された電子が空の 5d バンドを經由して酸素空孔等の不純物準位にトラップされる。
- ③ トラップされた電子が熱エネルギー (室温) によって徐々に解放される。
- ④ 解放された電子が 5d バンドから発光を伴って 4f 軌道へ緩和する。

2.2 超音波表面処理 (UST)

超音波表面処理とは目的結晶粉末の懸濁液に鏡面研磨したガラスを入れ、超音波の振動で目的結晶をガラス表面に打ちつける。この後熱処理することによりガラス表面に形成された核生成サイトを核にして結晶成長する。その結果、結晶核数の増大、表面結晶化の開

始温度低下、目的結晶相の成長促進、結晶の配向性促進などの効果が現れる。[5-6]

2.3 還元雰囲気熱処理

長残光を示すのは Eu^{2+} による f-d 遷移であり、 Eu^{3+} による f-f 遷移ではないため Eu^{2+} の状態で結晶中に存在させなければならない。 Eu は空気中では Eu^{2+} よりも Eu^{3+} が安定であり、大気中での熱処理では Eu^{2+} を存在させることは難しいため、還元雰囲気下で熱処理を行う必要がある。

3. 実験

3.1 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 結晶の作製

SA の焼結体は、出発原料に SrCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 , B_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 を用いて組成が $37.2\text{SrO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 38\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Dy}_2\text{O}_3$ になるよう秤量・混合し、大気中にて 1000°C で 1 時間仮焼きを行った。これを 1200°C 、還元雰囲気 (96% Ar, 4% H_2 ガス 流量 10 l/min) で 2 時間焼成した。得られた焼結体の蛍光スペクトル・残光グローカーブを測定した。ここで B_2O_3 が添加してあるのは結晶への転移が起こりやすいようにフラックスとしての添加であり、XRD 測定からは焼結体へのホウ素の影響はないと思われる。

3.2 SA ガラスの作製

Sr-Akermanite をガラス化するにあたり、熔融温度を下げるために B_2O_3 を 5mol% 添加してある。出発原料から仮焼きまでの手順は焼結体と同様で、 1650°C で 1 時間熔融した。融液をステンレス板上に流し出し、プレス急冷することによってガラス化させ、 670°C で徐冷を行った。作製したガラスサンプルは成形後 3.1 で作製した SA 結晶で 30 分間懸濁液を攪拌しながら UST したあと、 $770, 780, 790, 800^\circ\text{C}$ にて還元雰囲気熱処理 (98% Ar, 2% H_2 ガス 流量 5 l/min) を行いながら結晶化させた。その後 XRD 測定、光学測定、SEM 観察を行った。

4.結果と考察

4.1 SA 結晶と CA 結晶(CaAl₂O₄)の特性比較

蛍光と残光では発光に到るメカニズムが異なることから、測定時にはそれぞれの最適波長で励起する必要がある。SA 結晶と比較のために作製した CA 結晶の最適波長での残光測定結果を Fig.1 に示す。この結果から見ると SA 結晶は CA 結晶に劣っているように見える。しかし、SA 結晶は CA 結晶よりも幅広い励起バンドを持っているため、白色光で励起させた場合には CA 結晶に近い残光特性を持つとされている。実際 CA 結晶は紫外光照射でのみ残光を示すが、SA は励起バンドが可視光にもかかっているため蛍光灯の光でも残光を示す。

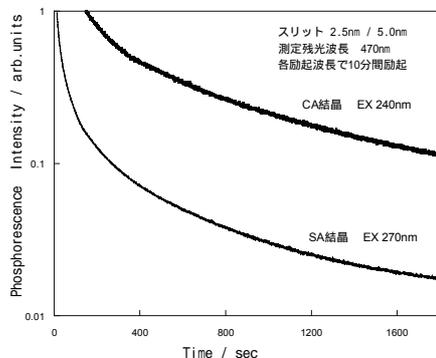


Fig.1 SA と CA の残光特性比較

4.2 表面結晶化ガラスの蛍光・残光特性

XRD 測定により、ガラスを熱処理することにより表面に析出した結晶は主として Sr-Akermanite であることが分かった。UST の有無で比較すると、UST を行うと(001), (002), (003)面のピーク強度が強くなっていた。これは UST の配向促進の効果によるものだと考えられる。

ガラス質では残光は認められなかったが、ガラスを結晶化させることで残光特性を付与することができることが分かった(Fig.2)。しかし SA 結晶の残光特性(Fig.1)と比較すると発光強度的にはかなり劣る。一方熱処理温度を上げるとガラスの結晶化が進み、蛍光・残光強

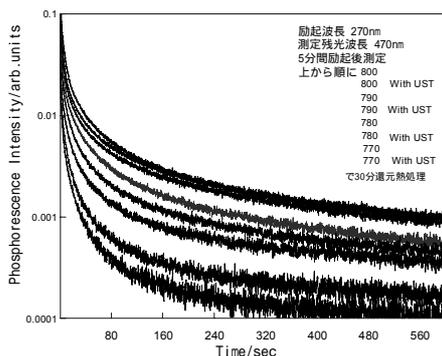
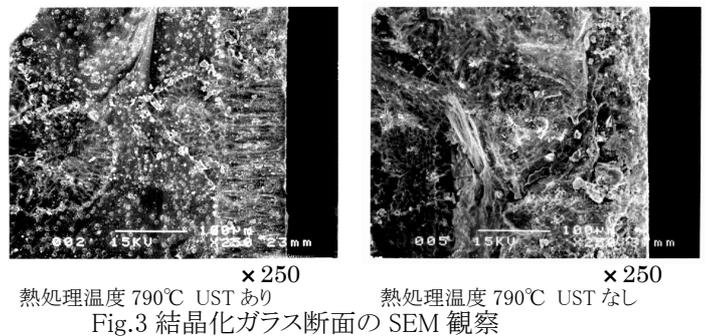


Fig.2 結晶化ガラスの残光特性

度は上がっていくがそれに伴い失透も進み、透明性を保つことが難しくなった。

Fig.3 に結晶化ガラス断面の SEM 写真を示す。UST を施したものは表面に配向した結晶層が厚く析出しているのが認められる。UST を施していないものでは、低温では表面に結晶層を確認することができるが、熱処理温度が上昇するにつれ、ガラス内部からの結晶析出が多くなるが配向性を確認することはできなかった。UST の有無で蛍光・残光特性を比較すると、Fig.2 より UST を施していないものの方が優れた特性を示している。このことから、UST を施すことによりガラス表面から配向性をもって析出する結晶には、発光中心である Eu²⁺ が取り込まれにくいのではないかと考えられる。



5.結言

- SA 結晶は CA 結晶よりも励起光の帯域の広さの面では優れた長残光物質であるといえる。
- ガラスの表面結晶化により残光特性を付与することはできたが、内部結晶化が激しいために不透明になった。透明性を保持するには組成の変更や 2 段階熱処理などによって、結晶子の大きさを制御する必要がある。

6.参考文献

- [1] 村山 義彦、日経サイエンス 5(1996)20.
- [2] 高崎 久子、田部 勢津久、花田 禎一、*J.Ceram.Soc. Japan*,104(1996)322.
- [3] S.Tanabe, T.Hanada, *NEW CERAMICS* 10(1996) 27.
- [4] 戸田 健司、今成 裕一郎、野々川 貴志 他、*ガラス・フォトンクス討論会 予稿集* (2001)67.
- [5] Y.Ding,A.Osaka and Y.Miura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 77(1994)794.
- [6] Y.Ding and Y.Miura,*J.Mater. Res.*,11(1996)495.