長残光性透明ガラスセラミックスの作製

環境無機化学講座 13-129 中島 瑞穂

【緒言】

励起光の照射を止めた後でも長く持続する発光を示す現象を長残光(LLP:Long Lasting Phosphorescence)と呼ばれ、古くから様々な物質が知られている。従来の硫化物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、放射線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¹⁾。近年、Mastuzawa らにより、アルカリ 土類アルミン酸塩に複数の希土類元素をドープした結晶(ex:SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺,CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺)が従来の材料よりも 10 倍明るく 10 倍も長く発光することが確認されたため、長残光性蛍光材料は新時代を迎えることとなった²⁾。

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することができる。長残光性多結晶体粉末 を塗料に練りこんだ夜光塗料が実用化されているが、多結晶体粉末は成形加工性が悪く不透明である ため応用範囲は限られているのが現状である。それらの欠点を補うために長残光性透明ガラスが検討 された³⁾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。

これらの問題点を解決可能な材料に結晶化ガラス(ガラスセラミックス)が挙げられる。一般に絶縁体 材料の場合、単結晶セラミックスは光学的に透明であるが任意の形状に加工・成形することは困難であ り、多結晶体セラミックスでは成形性は改善されるものの粒界の光散乱により不透明になる。ガラスセラ ミックスはガラスを熱処理により結晶化させたもので、成形性と透明性を両立させることが可能である。

そこで本研究では、ガラスに熱処理を施すことにより結晶化させ、単結晶とガラスの双方の長所を兼備した高輝度な長残光性透明ガラスセラミクスを作製することを目的としている。高輝度な長残光性透明ガラスセラミックスが作製できれば電力を用いない照明や太陽電池の発電効率の改善、さらにはオプ トエレクトロニクス分野への様々な応用が期待される。

上述の通り、SrAl₂O₄および CaAl₂O₄(以下 CA)結晶はともに長残光性を有するが、CaO-Al₂O₃系は 2 成分のみでもガラス化し、さらに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系でもある⁴。第三成分として SiO₂ や B₂O₃を添加したガラスの長残光性に関する報告も実際になされている^{5,6)}。当研究室においても、CaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの結晶化により長残光性ガラスセラミックスの作製を試みてきた⁷⁾。これまでに、CaO-Al₂O₃=1:1の組成では CA 結晶が析出するが、SiO₂ 5mol%添加ではガラス化せず、SiO₂ 10mol%添加ではガラス化するが長残光特性の劣る Ca₂Al₂SiO₇結晶が析出してしまう、などの結果を得ており、CA 結晶を選択的に析出させるための最適組成は 46.5CaO-46.5Al₂O₃· 7SiO₂(0.5Eu₂O₃+1Nd₂O₃)と判断した。Eu は通常 3 価が安定であるが、長残光性を示すのは 2 価の Eu であることが知られており、ガラスセラミックスの作製段階のいずれかで還元処理を施す必要がある。これまでは大気中でガラスを作製し、その後結晶化熱処理の段階でAr+H₂ガスによる還元処理を施してきた。今回は、ガラスの原料試薬に還元作用を有する砂糖を添加し、ガラスの作製段階から還元処理を施し、

【長残光のメカニズム】

長残光性蛍光は、ホスト中の不純物準位にトラップされ た電子が外部から照射されたエネルギーによって漸次解 放されるメカニズムが考えられ、長時間の発光が観測さ れるものと考えられている⁸。

Fig.1 に長残光の仮説モデルを示す。(I)希土類イオン の 4f 電子が励起光(h ν)のエネルギーを吸収し励起され る(Eu²⁺→Eu³⁺ + e⁻)。(I)励起された電子が、空の 5d バ ンドを経由して種々の不純物準位にトラップされる。(II) 室温程度の熱エネルギー(h ν ')を受けて、トラップから解 放された電子が発光(h ν ")を伴って励起準位 j から基底 準位 i へ戻る。



Fig.1 Tentative model for LLP.

【実験方法】

上述の通り、ガラス組成は CA 結晶が選択的に析出する 46.5CaO-46.5Al₂O₃-7SiO₂ (0.5Eu₂O₃+1Nd₂O₃)を選択した。出発原料はCaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Eu₂O₃, Nd₂O₃を用い、目的組成となるように秤量・混合した。溶融過程で Eu³⁺→Eu²⁺へ還元するために、バッチに対して還元剤として 20wt%の砂糖を添加した。アルミナ坩堝を用いて大気中 1650°C,15 分間溶融し、急冷法にてガラスを得た。その後 1h 徐冷を行い、炉内放冷してガラスを作製した。得られたガラスは透明であったが、気泡が残存していた。これを 15×15×2mm に切り出して鏡面研磨を施した。このガラス試料を通常の大気雰囲気または炭素還元雰囲気中でそれぞれ熱処理を施し、ガラスセラミックスを得た(それぞれガラスセラミックスAおよび B とする)。これらガラスセラミックス試料に対して、XRD,蛍光スペクトル,残光グローカーブ,SEM 観察,透過スペクトル測定を行なった。

【結果と考察】

Fig.2 に還元ガラスを 975°C,0.5h 大気中熱処理して作製 したガラスセラミックス Aと固相反応で作製した CA 結晶粉 末の XRD 回折パターンを示す。ピーク強度に違いはある が、主な回折ピークはすべて CA 結晶に帰属された。その 他の熱処理条件で作製したガラスセラミックスも同様に XRD 回折パターンが CA 結晶に帰属されたことから、これ らガラス表面からは望む結晶である CA 結晶が析出してい ることがわかった。

Fig.3 にはガラス試料,大気中、熱処理時間を変化させ て作製したガラスセラミックス A の残光グローカーブを示 す。熱処理温度は DTA 測定で結晶化ピークであった 975℃を用いた。比較として CA 結晶(曲線c)とこれまで作



Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics A and CA powders. Glass-ceramics A was sintered in the air at 975° C for 0.5h.

製してきたガラスセラミックスで最も残光特性の優れた試 料(曲線d)⁹⁾もあわせて示す。熱処理前のガラス試料はほ とんど残光を示さないが、975℃, 0.5h 大気中熱処理した ガラスセラミックス A は、砂糖無添加ガラスを水素還元雰 囲気で熱処理して作製したガラスセラミックス(d)よりも残 光特性が向上していることがわかる。ここで砂糖無添加ガ ラスと砂糖添加ガラスの光吸収スペクトルをFig.4に示す。 熱処理前のガラスでは砂糖無添加の場合、Eu²⁺に基づく 吸収は観測されなかったのに対し、砂糖添加の場合 Eu²⁺ が存在することがわかった。このことから、Eu²⁺イオンが結 晶に取り込まれ、残光特性は飛躍的に向上したと考えら れる。そこで結晶化を促進させるために熱処理時間を延 長して試料を作製した。しかし予想に反して残光特性は低 下した(Fig.3(曲線 b))。

熱処理条件と結晶化の相関を理解するために、大気中、 熱処理温度・時間を変化させて作製したガラスセラミック スAの60秒後の残光強度をFig.5に示す。各熱処理温度 において、熱処理時間の増加とともに残光強度は極大を 示していることがわかる。また熱処理温度が950℃で高い 残光強度を示しており、975、1000℃では残光強度は低下 している。これは高温熱処理により表面が空気中にさらさ れたため、表面結晶相のEu²⁺イオンがEu³⁺イオンに酸化し てしまったためではないかと考えられる。

そこで、Eu²⁺⇒Eu³⁺の酸化反応を防ぐために蓋付坩堝 中に炭素を充填し、還元状態で熱処理を行った。Fig.6 に 炭素還元雰囲気下、950℃で熱処理して作製したガラスセ ラミックスBの残光強度を示す。各熱処理時間において残 光特性が向上した。しかし、8h の熱処理では残光特性が 低下している。長残光は励起された電子が欠陥などにトラ ップされることにより発現するとされているが、長時間の熱 処理により構造緩和が促進され、その結果欠陥量が減少 してしまったため残光特性は低下したと考えられる。

Fig.7 にガラスセラミックス A の透過スペクトルを示す。 比較として熱処理前のガラスの透過スペクトルもあわせて 示す。熱処理温度・時間が低下すると透明性は向上する が、Fig.5 に示すように残光特性は減少してしまう。SEM で これらガラスセラミックスを観察したところ、表面には数 μ



Fig3 Phosphorescence decay curves of (a) as-prepared glass, (b) glass-ceramics A sintered in the air,(c) commercial $CaAI_2O_4$:Eu²⁺,Nd³⁺ and (d) sugar-free glass-ceramics.



Fig.4 Absorption spectra of Eu^2 , $Dy^{3+}co-doped$ calcium aluminosilicate glass melted with sugar and sugar-free glass.



Fig.5 Phosphorescence intensity of the glass-ceramics A sintered in the air at 60 seconds after stopping the irradiation of excitation light.

m 程度の結晶が存在し、熱処理時間を増加させると、結 晶は成長して完全に表面を覆っていることがわかった。よ って単にガラスに熱を加えるだけの処理では、結晶粒子 が大きく成長しすぎるため、光散乱により透過率が低下す ることがわかった。また、これらガラスセラミックスの結晶 子サイズを XRD で測定したところ、熱処理時間の増加に 伴って結晶サイズは減少していた。これらのことから結晶 粒子を構成している単位ユニットの結晶子サイズは低下 しているが、結晶自体は成長しているため、透明性は低 下したと考えられる。このことからも、高い残光特性と透明 性を得るためには2段階熱処理や、結晶核生成剤の添加 などにより、結晶粒子の成長を抑制し、結晶子サイズを数 百 nm 以下に必要があると考えられる。

まとめ

- ◆ Eu²⁺イオンを含有したガラスを作製したが、残光特 性は示さなかった。
- ◆ 結晶化熱処理を還元雰囲気にすることで残光特性 は向上した(Eu²⁺⇒Eu³⁺酸化反応の抑制)。
- ◆ 低温・短時間の熱処理で作製したガラスセラミック スの方が 透明性は向上したが、優れた残光特性 は得られなかった。

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
- 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) 井上輝英, 他, 岡山大学環境理工学部研究報告,第7 巻, 第1号, 113(2002)
- T. Kinoshita, M. Yamasaki, H. Kawazoe and H. Hosono, J. Appl. Phys., 86 (1999) 3729



Fig.6 Phosphorescence intensity of glass-ceramics A sintered in the air at 950 $^{\circ}$ C and glass-ceramics B at 60 seconds after stopping the irradiation of excitation light.



Fig.7 Transmission spectra of the glass-ceramics A sintered in the air at 950° C for 1h, 6h and at 975° C for 0.5h and glass melted with sugar.



Fig.8 Crystallite size of the glass-ceramics A sintered in the air at 950°C.