

31st Meeting on Glasses for Photonics

日時：2021年1月29日（金）9時15分～17時20分

場所：オンライン会議システム（Microsoft Teams）

主催：日本セラミックス協会ガラス部会フォトンクス分科会

協賛：応用物理学会

協力：日本セラミックス協会フォトンクスのための材料研究会

プログラム

9：00 開場

9：15 開会、アナウンス

[座長：産総研 篠崎健二]

9：20～9：40

(産業技術総合研究所)

○北村直之

リン酸アルミニウム系ガラス中のアルミニウムおよびナトリウムホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の配位数の高温粘弾性への影響

9：40～10：00

(AIST)

○Lei Liu、Kenji Shinozaki

Improvement in fracture toughness of soda-lime silicate glass via incorporation of silver nanoparticles

10：00～10：40 [招待講演]

(Tohoku University)

D.V. Louzguine-Luzgin

Vitrification and Structure of Metallic Glasses

[座長：秋田大 河野直樹]

10：40～11：00

(1. 産業技術総合研究所、2. JST さきがけ、3. 兵庫県立大学)

○篠崎健二¹、石井良樹³

フッホウ酸ガラスの構造と NaYF₄ ナノ結晶化機構

11：00～11：20

(1. 東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻、2. 東北大学大学院工学研究科 技術部)

○クオン オヒョク¹、寺門信明¹、高橋儀宏¹、宮崎孝道²、藤原 巧¹

Bi₂O₃ 含有ガラスの結晶化：光触媒反応とヘテロ接合形成

11：20～11：40

(東京工業大学) ○岸哲生、鄭瑞杰、廣田翔、松下伸広、矢野哲司

テルライトガラス超薄膜の作製と室温直接接合

11：40～12：00

(京都大学大学院工学研究科、2. 滋賀県立大学工学部)

○清水雅弘¹、佐藤乾蔵¹、松岡純²、下間靖彦¹、三浦清貴¹

レーザー局所加熱によりガラス内部で生じるソレー効果の組成比依存性

12：00～13：00 昼休憩

(12：20 より役員会)

[座長：京大 上田純平]

13：00～13：20

(AGC 株式会社) 馬田拓実

光弾性定数の波長依存性の高精度な測定系の構築、および定式化

13 : 20～13 : 40

(1. 豊田工業大学、2. 古河電子) ○河村英果¹、Tong Hoang Tuan¹、松本守男²、堺豪一²、鈴木健伸¹、大石泰丈¹

カルコゲナイド偏波保持ファイバの波長分散制御

13 : 40～14 : 00

(豊田工業大学) ○加藤雄也、市原拓弥、鈴木健伸、大石泰丈

中赤外ファイバレーザ用ガリウム酸塩ガラスの組成探索

14 : 00～14 : 20

(1. 産業技術総合研究所、2. 千葉大学、3. 立命館大学、4. 奈良先端科学技術大学院大学、5. 高輝度光科学研究センター)

○正井博和¹、大窪貴洋²、藤井康裕³、是枝聡肇³、柳田健之⁴、伊奈稔哲⁵、金高健二¹

SrO-B₂O₃ ガラスにおける Ce³⁺の発光特性

14 : 20～14 : 40

(東京大学生産技術研究所)

○木崎和郎、渡辺康裕、築場豊、井上博之

希土類イオンを添加したホウケイ酸ランタンの発光特性

14 : 40～15 : 00

(秋田大学理工学研究科、産業技術総合研究所、奈良先端科学技術大学院大学)

○河野直樹¹、篠崎健二²、赤塚雅紀³、木村大海³、中内大介³、柳田健之³

Eu₂O₃ 添加 K₂O-Bi₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの X 線応答性

15 : 00 休憩

[座長：金沢工大 岡田豪]

15 : 20～16 : 00 [招待講演]

(物質・材料研究機構)

武田隆史

単粒子診断法と情報科学を用いた新蛍光体開発

16 : 00

(日本電気硝子株式会社) 福本 彰太郎

セラミックス波長変換部材の開発

16 : 20~14 : 40

(1. 京都大学大学院人間・環境学研究科、2. Delft University of Technology)

○上田純平¹、宮野隼¹、許健¹、Pieter Dorenbos²、田部勢津久¹

真空準位基準束縛エネルギー図を利用したランタニドイオン添加白色長残光蛍光体の開発

[座長：京大 清水雅弘]

16 : 40~15 : 00

(1. 東京理科大学大学院基礎工、2. 物質・材料研究機構)

○渡邊 俊祐^{1,2}、大沢 祐太^{1,2}、町田 慎悟¹、勝又 健一¹、中西 貴之²、安盛 敦雄¹、瀬川 浩代^{1,2}、大橋 直樹²

ゾルーゲル法を用いた Eu ドープ Si-Al-O-N ガラスの作製と発光特性評価

17 : 00~17 : 20

(金沢工業大学、奈良先端科学技術大学院大学)

○岡田豪¹、柳田健之²、南戸秀仁¹

準リアルタイム放射線計測の為に輝尽蛍光体の検討

閉会

--

17 : 30~

日本セラミックス協会研究会 第10回フォトニクスのための材料研究会

予稿発行日：2021年1月27日

リン酸アルミニウム系ガラス中のアルミニウムおよびナトリウム ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の配位数の高温粘弾性への影響 — 応力緩和および動的粘弾性によるアプローチ —

北村 直之

産業技術総合研究所

はじめに ガラス非球面レンズや表面微細構造等の光学部材に適用されているモールド成形において、成形時の応力緩和は粘度と同様に成形精度に影響する重要な特性である。このようなガラスの粘弾性特性は軟化温度における原子結合状態や空隙などのガラス構造と結合解離に密接に関係する。モールド成形用ガラスとして酸化アルミニウムを含有するリン酸塩系ガラスやホウケイ酸塩系ガラスが一般的に出回っており、ガラス中のアルミニウムやホウ素の配位数、つまり、ガラス構造のクロスリンクが化学組成によって変化することは興味深い、その粘弾性挙動への影響について明らかになっていない。そこで本研究では、3成分リン酸アルミニウム系ガラスおよびナトリウムホウケイ酸塩ガラスを対象として、アルミニウムやホウ素の結合状態変化による粘弾性挙動への影響を報告する。

実験方法の概要 リン酸アルミニウム系はメタリン酸組成の $(100-x)\text{RPO}_3-x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{R}=\text{Na},\text{K},\text{Rb}$; $x=20,40,60$) ガラスをナトリウムホウケイ酸ガラスは di-silicate 組成から SiO_2 を B_2O_3 に置換した $33\text{Na}_2\text{O}-z\text{B}_2\text{O}_3-(67-z)\text{SiO}_2$ ($z=0,10,20,\dots,50$) ガラスを対象とした。屈伏点近傍での応力緩和は、平板圧縮法によるクリープ変形からクリープコンプライアンス $J(t)$ を算出し、ラプラス変換-逆変換により緩和剛性率 $G(t)$ として得られた^{1,2)}。なお、超音波パルスエコー法にて測定した室温での機械的特性(E_0, G_0, K_0, ν)と密度を定数として $G(t)$ の算出に用いた。さらに、室温から屈伏点近傍までの貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ および損失弾性率 $E''(\omega)$ を動的粘弾性($\omega/2\pi=0.01-100\text{Hz}$)により測定した。

結果と考察 結果の一例として、 $80\text{Na}(\text{PO}_3)_2-20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ガラスおよび $33\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-57\text{SiO}_2$ ガラスの緩和剛性率 $G(t)$ を Fig.1(a) および(b) に示す。どちらも単調な緩和が観測され、時間-温度換算則が成り立っていることが分かる。シフトファクタ $\ln\alpha_T$ の $1/T$ 依存性がアレニウスのことから緩和の活性化エネルギーが計算できる。 $x\text{RPO}_3-(100-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 系ガラスではアルミニウム量が少ない時、おおむね R-O 結合の解離エネルギーに相当し、アルミニウムの増加とともに活性化エネルギーが増加した(Table1 の右欄 ΔH_{Creep} を参照)。 $33\text{Na}_2\text{O}-z\text{B}_2\text{O}_3-(67-z)\text{SiO}_2$ ガラスではホウ素がない時は、緩和の活性化エネルギーは Na-O の結合解離エネルギーに一致し、ホウ素量の増加とともに B-O もしくは Si-O の結合解離エネルギーに向かって増大した(Table2 の右欄 ΔH_{Creep} を参照)。一方、動的粘弾性挙動では、 $E'(\omega)$ および $E''(\omega)$ においても、ガラス転移点以下から屈伏点近傍において時間-温度換算則が成り立っていた。Fig.2(a) および(b) に $(100-x)\text{Na}(\text{PO}_3)_2-x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ガラスおよび $33\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-37\text{SiO}_2$ ガラスのシフトファクタ $\ln\alpha_T$ の一例を示す。いずれのガラスにおいても T_g で緩和機構のクロスオーバーが観測された。転移点以下は緩和の活性化エネルギー ΔH_β が $100-200\text{kJ/mol}$ であることから、ガラス中のプロトンやアルカリイオンの拡散に関する β 緩和である。この緩和は 200°C 近傍で $E''(\omega)$ の変化として観察され変形には寄与しない局所の構造緩和であると考えられる。転移点以上 ΔH_α が主緩和のエネルギーと考えられるが、その値はおおむね Na-O の結合解離エネルギーと一致し、ガラスの鎖状構造間を維持していたイオン結合が解離した高分子様の構造緩和であることが推察される。さらに、いずれのガラスにおいても $E''(\omega)$ の高振動数領域に異なる緩和機構が観察され、この緩和も時間-温度換算則に従った(Table の ΔH_{ω_2} を参照)。クリープ変形から得られた緩和はこれら3つの緩和機構を内包しており、その全活性

化エネルギー ΔH_{all} が対応していると考えられる。エネルギーの絶対値に差はあるものの、 $(100-x)RPO_3 \cdot xAl(PO_3)_3$ ガラスではアルミニウム量、 $33Na_2O \cdot zB_2O_3 \cdot (67-z)SiO_2$ ガラスではホウ素量の増加に対する挙動は一致した。したがって、 $\Delta H_{\alpha 2}$ に対応する構造緩和はガラス鎖状構造の P-O や Si-O(B-O) の結合解離と考えられ、屈伏点近傍ではネットワークの解離も発生していることがうかがえる。

ところで、応力緩和は Maxwell モデルに従うことから緩和剛性率 $G(t)$ を一般 Maxwell モデルの Fitting を行った結果、1 項の Maxwell モデル(弾性項 G 、粘性項 η [緩和時間 τ]) で近似できた。弾性項はリン酸系ガラスではアルミニウム、ホウケイ酸ガラスではホウ素の増加とともに増大する。アルカリリン酸塩系ではアルミニウムは主に 6 配位を、ホウケイ酸塩系では置換とともに 4 配位のホウ素が増加することから、これらによるガラスネットワークのクロスリンクの成長と矛盾していない。一方、緩和時間はアルミニウム、ホウ素の増大とともに短くなる傾向が観測された。クロスリンクの増大は鎖状構造の運動を束縛することが原因と考えられる。また、Shannon のイオン半径から計算されるガラス構造中の原子空隙はアルミニウムやホウ素の増加により減少する傾向があり、大きな構造単位のゆっくりとした配置変化が制限されることが遅い緩和の消失に関与すると考えられる。

まとめ 自由に動ける空隙の減少やクロスリンクによる鎖状構造の増大は、長時間を要する緩和を抑制したものと理解される。クロスリンクによる緩和時間の抑制はモールド成形の成形温度を上昇させてしまう反面、成形時間を抑制する方法として有効と推察される。

文 献

[1] N. Kitamura, N. Kitamura, et. al, "Different viscoelastic behavior between alkali and alkaline earth aluminophosphate glasses", J. Non-Cryst. Solids, in press.
 [2] N. Kitamura, "Compression creep and dynamic viscoelastic studies of binary sodium and lithium silicate glasses around deformation temperature", J. Ceram. Soc. Jpn. **125** (2017) 721-727.

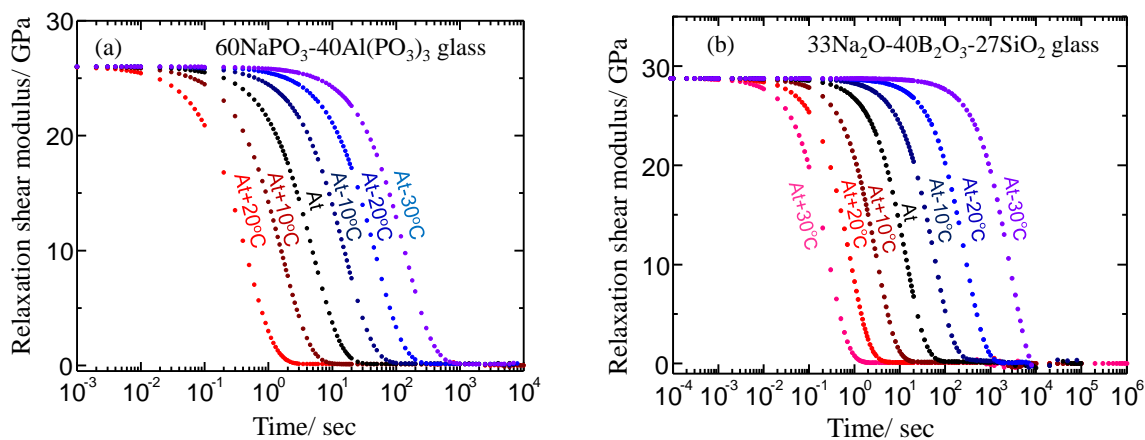


Fig. 1 Relaxation shear moduli of (a) $60NaPO_3 \cdot 40Al(PO_3)_3$ glass and (b) $33Na_2O \cdot 40B_2O_3 \cdot 27SiO_2$ glass as representatives.

Table 1 Activation energies $(100-x)RPO_3 \cdot xAl(PO_3)_3$ glasses estimated from Dynamic and quasi static (Creep) measurements.

R, x	ΔH_{β}	ΔH_{α}	$\Delta H_{\alpha 2}$	ΔH_{all}	ΔH_{creep}
Na, 20	159	233	38	430	595
Na, 40	169	311	18	498	618
Na, 60	177	317	35	512	698
K, 20	139	221	11	371	543
K, 40	160	290	27	477	589
K, 60	176	359	32	567	682
Rb, 20	83	227	39	304	489
Rb, 40	102	253	29	384	550
Rb, 60	126	363	55	544	599

Table 2 Activation energies $33Na_2O \cdot zB_2O_3 \cdot (67-z)SiO_2$ glasses estimated from Dynamic and quasi static (Creep) measurements.

z	ΔH_{β}	ΔH_{α}	$\Delta H_{\alpha 2}$	ΔH_{all}	ΔH_{creep}
0	174	235	110	519	441
10	149	278	150	577	584
20	151	312	107	570	613
30	148	324	107	579	681
40	126	348	264	738	723
50	172	348	198	718	737

キーワード：粘弾性、応力緩和、アルミノリン酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、結合解離エネルギー

Improvement in fracture toughness of soda-lime silicate glass via incorporation of silver nanoparticles

Lei Liu¹, Kenji Shinozaki^{1,2*}

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Osaka, JAPAN

² Japan Science and Technology Agency (JST), Saitama, JAPAN

*Corresponding Author: k-shinozaki@aist.go

Soda-lime silicate glass is one of the most widely used glass materials because of its high strength and hardness as well as excellent optical properties. Nevertheless, the low fracture toughness limits the large-scale applications of soda-lime silicate glass. Ductile metal microparticles can be used to toughen glasses through plastic deformation, crack bridging, and crack deflection [1,2].

Silver nanoparticles (AgNPs) were introduced into soda-lime silicate glass powder via Ag–Na ion-exchange and subsequent annealing in H₂. The AgNPs doped soda-lime silicate glass powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS). It can be seen from Fig. 1 that AgNPs were homogeneously distributed on the surface. Since the diffusion of Ag⁺ is quicker than that of H₂ permeation, AgNPs were precipitated on the surface while annealing in H₂ for relatively short time.

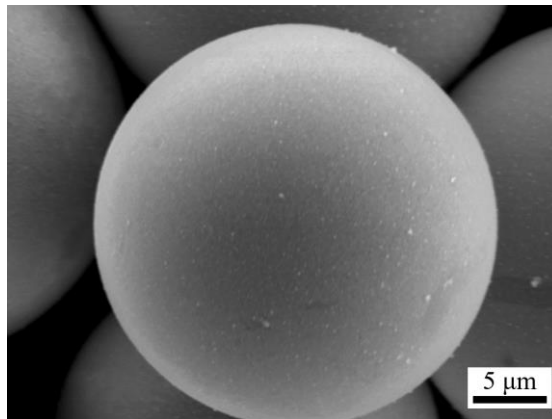


Fig. 1 Typical morphology of soda-lime silicate glass powder annealed at 400 °C for 1 h.

The optical image of ion-exchanged soda-lime silicate glass powder annealed at 400 °C for 1 h followed by SPS is shown in Fig. 2. A fully densified microstructure was obtained. In particular, a lot of powder boundaries intersected with each other at an angle of ~120°, indicating a balance of grain-boundary energy. AgNPs were homogeneously distributed along the boundaries of glass powder. The incorporation of AgNPs led to enhancement of fracture toughness, which is attributed to the plastic deformation and crack bridging of the ductile AgNPs. Moreover, the “interface-like” microstructure is also beneficial to the enhancement of fracture toughness.

Keywords: Soda-lime silicate glass; Silver nanoparticles; Spark plasma sintering; Microstructure; Fracture toughness

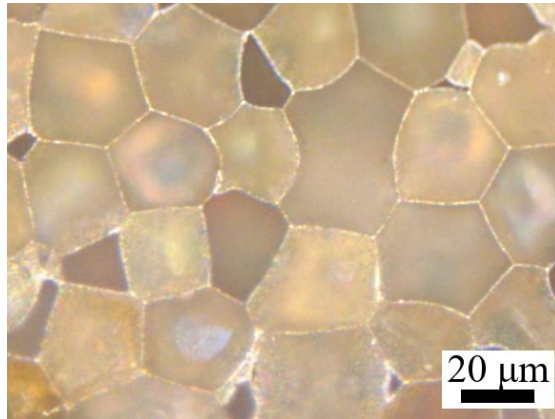


Fig. 2 Optical image of soda-lime silicate glass powder annealed at 400 °C for 1 h followed by SPS at 570 °C for 10 min.

References

- [1] Y. Waku, M. Suzuki, Y. Oda, Y. Kohtoku, Simultaneous improvement of the strength and fracture toughness of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass/Mo composites by the microdispersion of flaky Mo particles, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 2955–2963.
- [2] E.J. Minay, A.R. Boccaccini, P. Veronesi, V. Cannillo, C. Leonelli, Processing of novel glass matrix composites by microwave heating, *J. Mater. Process. Tech.* 155–156 (2004) 1749–1755.

Vitrification and Structure of Metallic Glasses

D.V. Louzguine-Luzgin^{1,2*}

¹WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

²MathAM-OIL, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Sendai 980-8577, Japan

This talk presents our recent achievements on structural studies of supercooled liquids and metallic glasses. In a series of works the author and colleagues studied the internal and surface structure of metallic glasses by synchrotron-radiation diffractometry, scanning probe and high-resolution transmission electron microscopy. Structural changes in a Zr-Cu-Ni-Al glass-forming liquid alloy on cooling and vitrification were studied by synchrotron radiation X-ray diffraction using a containerless levitation technique. Subsequent analysis of the atomic and electronic structure of the alloy in liquid and glassy states revealed formation of medium-range order on cooling towards vitrification and its relationship with liquid fragility [1]. The structural changes in this alloy are smaller in comparison with a more fragile Pd-Ni-Cu-P one. The atomic clusters [2] and even atomic structure [3] were also observed by scanning tunneling microscopy. These clusters likely form hard and soft zones responsible for the changes in properties observed on cryogenic cycling treatment of metallic glasses [4]. The atomic structure, oxidation states and electrical conductivity of the native surface oxides formed at ambient conditions on a Cu-Zr-Al metallic glass [5] was also studied by high-resolution transmission electron microscopy, aberration-corrected scanning transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

[1]. D.V. Louzguine-Luzgin, K. Georgarakis, J. Andrieux, L. Hennet, T. Morishita, K. Nishio, R.V. Belosludov, *Intermetallics*, 122 (2020) 106795.

[2]. A.I. Oreshkin, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, S.I. Oreshkin, V.I. Panov, A.R. Yavari, D.B. Miracle, D.V. Louzguine-Luzgin, *Acta Materialia*, 61 (2013) 5216–5222.

[3]. R.V. Belosludov, A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, H. Kato, D.V. Louzguine-Luzgin, *Journal of Alloys and Compounds*, 816 (2020) 152680.

[4]. S. V. Ketov, Y. H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A. R. Beraldin, H. Y. Bai, W. H. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, M. A. Carpenter and A. L. Greer, *Nature*, 524 (2015) 200–203.

[5]. D.V. Louzguine-Luzgin, C.L. Chen, L.Y. Lin, Z.C. Wang, S.V. Ketov, M.J. Miyama, A.S. Trifonov, A.V. Lubenchenko and Y. Ikuhara, *Acta Materialia*, 97 (2015) 282–290.

フツホウ酸ガラスの構造と NaYF_4 ナノ結晶化機構篠崎健二^{1,2} 石井良樹³

1. 産業技術総合研究所、2. JST さきがけ、3. 兵庫県立大学

1. 諸言

ガラスの結晶化は核形成と結晶成長の2段階で起き、結晶化により得られる結晶粒径は、これらの速度の競合により決定される。一般的に高温で結晶成長が優位であり、それより低い温度で核形成が優位であるから、ナノ結晶析出させる場合は低温熱処理で核形成させその後結晶成長させる2段階熱処理が試みられている。

本研究では、従来不安定とされてきた単純な融液の冷却過程を利用した透明ナノ結晶化ガラスの創製を目指した。このためには、速い核形成と遅い結晶成長を達成する必要がある。近年我々は、 $\text{BaF}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系において希土類イオンを添加すると結晶加速度が顕著に速くなり、熱処理により透明ナノ結晶化ガラスを得ることができることを報告した。本研究では、さらに核形成速度を速めるとともに結晶成長を阻害することで、融液の冷却過程で透明ナノ結晶化させることに成功したので報告する。

2. 実験

組成 $x\text{ErF}_3\text{-(33.3-x-y)YF}_3\text{-(33.3-x)NaF-xZnO-(66.7-2x/3)B}_2\text{O}_3$ を検討した。 BaF_2 , ZnO , B_2O_3 , Er_2O_3 原料を秤量混合したバッチを、白金ルツボに入れ、 900°C で 20 min 熔融し、真鍮板でプレス急冷することでガラスを得た。得られたガラス試料の示差熱分析を行い、これを基に熱処理を行った。ガラス構造を調査するため ^{19}F -MASNMR、Raman 散乱測定を行った。さらにガラス試料の高エネルギーX線回折を SPring-8 の BL-04B2 にて実施した。また、ガラスおよび熱処理試料の XRD、TEM 観察、蛍光、アップコンバージョン測定を行った。

3. 結果と考察

$x=20\text{-}50$ の範囲でガラスが得られた。ガラス試料を結晶化温度 T_p で熱処理した試料では、いずれも立方晶の NaYF_4 が析出したことを XRD から明らかにした。 $x = 30$ のときの TEM 像を Fig. 1 に示す。粒径 15 nm のナノ粒子が観察された。

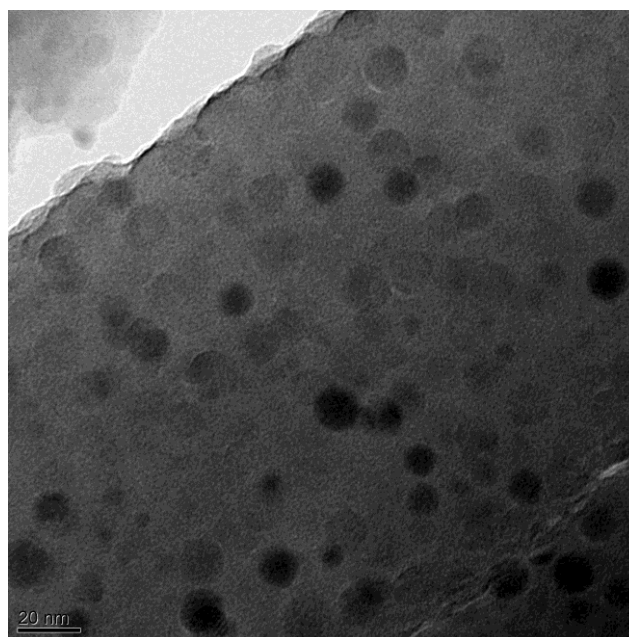


Figure 1. TEM image of heat-treated $1\text{ErF}_3\text{-11.5NaF-10.5YF}_3\text{-30ZnO-46.7B}_2\text{O}_3$ glass.

キーワード：ガラス、結晶化、ガラス構造

Fig. 2 に $x=20$ および 40 となるガラス試料の高エネルギーX線回折から得られた回折データをフーリエ変換し、 $S(Q)$ および減衰二体分布関数 $G(r)$ を計算した。 $S(Q)$ は結晶と類似した位置に回折ピークが出現した。また、距離の相関について、結晶の NaYF_4 の第一近接である Na-F や Y-F 、さらに第二近接の Na-Y の距離の相関と一致する距離にピークが出現した。結晶と類似した構造がガラス中に既に存在することが示唆される。

このような構造の出現メカニズムを解明するため MD によるシミュレーションを参考にした。この組成系のポテンシャルは存在しないため、類似した傾向の示唆される $(33.3-x)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$ 系の結果から考察する。Fig. 3 に分子動力学法により得られた $x=0$ および 40 のガラスの構造モデルを示す。 $x=0$ のガラスでは、ガラス中にフッ化物が凝集した微構造が現れた。この組成は SEM によっても $50\mu\text{m}$ の分相が確認されており、分相傾向を反映していると示唆される。一方、 $x=40$ のガラスでは凝集ではなくフッ化物のミクロ偏析が示唆された。この偏析構造が Ba-Ba 相関長を近づけたと考えられる。上記の結果などから、Fig. 4 に示すモデルを提案した。 BaF_2 系と同様に、 NaYF_4 の系においてもフッ化物の偏析を生じ、形成した密度（相関長）と組成が析出結晶に類似した微構造が形成するため核形成速度が高まり、ナノ結晶が析出したことが示唆された。

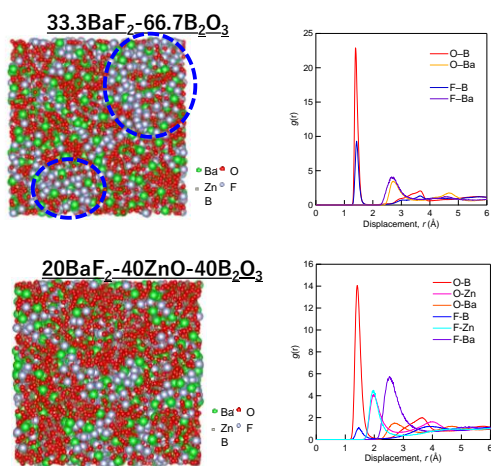


Fig. 3. (a) The structure factor, $S(Q)$, and (b) radial distribution function, $G(r)$, of (a) $\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glass ($x=0$) and (b) ZnO -doped $\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glass ($x=40$) samples.

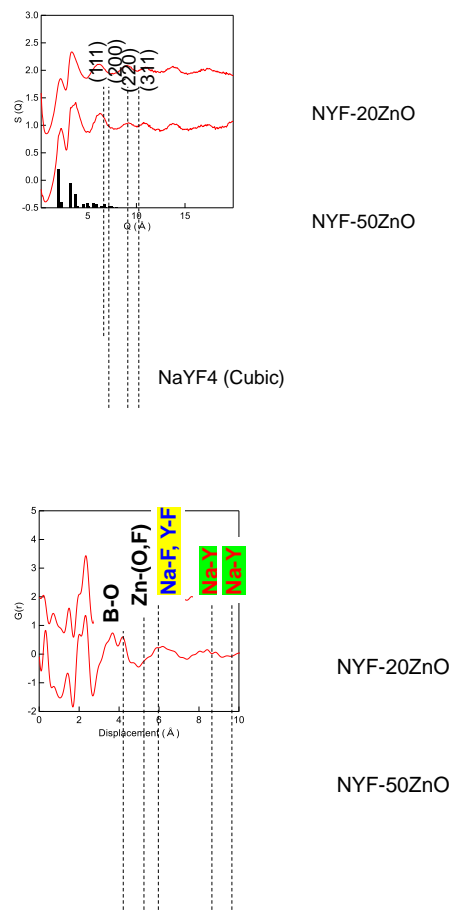


Figure 2 (a) $S(Q)$ and (b) $G(r)$ of the glasses.

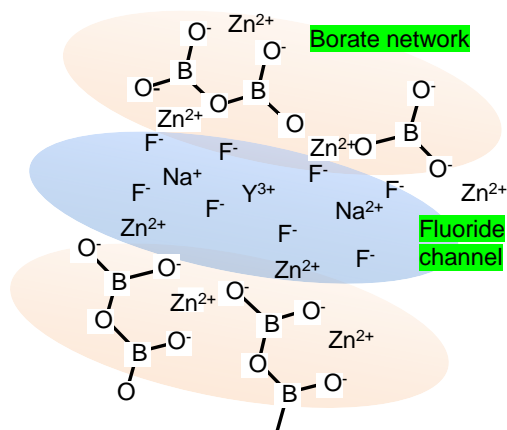


Fig. 4. A model of the microsegregation structure as a nucleation center formed in $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glass.

Bi₂O₃ 含有ガラスの結晶化：光触媒反応とヘテロ接合形成 — 共析出と組織構造が与える光触媒活性への影響 —

クオン オヒョク¹・寺門信明¹・高橋儀宏¹・宮崎孝道²・藤原 巧¹

¹ 東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻, ² 東北大学大学院工学研究科 技術部

はじめに 光触媒技術は、太陽などの光エネルギーを利用することで、水素の生成や汚染物質の除去、ウイルス感染の予防などに極めて有望であるが、実用化においては光触媒材料の量産性および大型化、さらに触媒活性の高効率化などが要求される。我々の研究グループでは、大型化や形態制御性に優れるガラス材料に着目し、光触媒を結晶化する前駆体ガラスの開発および得られた結晶化ガラスを用いた水素生成を実証している[1-3]。一方で、結晶化ガラスの光触媒材料への応用を目指すうえで、光触媒活性の一層の向上が課題として挙げられ、これまでに結晶化ガラス表面への化学エッチング処理を用いた比表面積の増大による光触媒活性の向上を確認している[3]。

光触媒反応の高効率化には、光照射により生成される電子とホールを 2 種以上の結晶から形成する異種結晶面（ヘテロ接合構造）で再結合を阻害することが有効である[4]。Kwon らは、異なる性質の結晶相を共析出することが可能な結晶化ガラス法を利用し、光触媒を含む複数の結晶相が形成した新規結晶化ガラス材料の創製および光触媒の発現に成功しており、光触媒相の共析出によるヘテロ接合構造を示唆する結果を得ている[5]。本発表では、光触媒活性を示す結晶相が共析出した結晶化ガラスの作製および諸物性評価、光触媒活性メカニズムの解明について報告する。

実験方法 Bi₂O₃ を含む多成分系ガラス 18.75Bi₂O₃-6.25Nb₂O₅-18.75Li₂O-37.5B₂O₃-18.75SiO₂ (mol%) を熔融急冷法（熔融条件：白金るつば，1100°C）にて作製した。この前駆体ガラスの熱物性および結晶化挙動の調査には、示差熱分析（DTA；昇温 10 K/min.）と X 線回折（XRD；Cu-Kα 線）を用いた。また、DTA の結果に基づき決定した各種熱処理条件によって、結晶化ガラスを作製した。結晶化試料の組織構造は、透過型電子顕微鏡（TEM）と電子回折（ED）により観察を行った。結晶化ガラスの光触媒活性は、Rhodamine B 溶液（3 mg/L）を用いた UV ランプ（波長：312 nm）照射による退色試験により評価し、光物性評価については蛍光分光光度計などを用いた。

結果・考察 DTA 測定の結果、前駆体ガラスは結晶化に相当する発熱ピーク $T_{p1}=495^{\circ}\text{C}$ および $T_{p2}=570^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{p3}=627^{\circ}\text{C}$ を示し、それぞれの発熱ピーク温度における結晶相は低温側から、Bi₃NbO₇、Bi₅Nb₃O₁₅、Bi₅Nb₃O₁₅+Bi₄Si₃O₁₂であった。T_{p3} よりも高温（ $T_{pf}=670^{\circ}\text{C}$ ）で結晶化した試料では、Bi₅Nb₃O₁₅+Bi₄Si₃O₁₂+Li₂B₄O₇ の 3 種類の結晶相を XRD により確認した。また、 T_{p1} と T_{p2} で結晶化した試料において、緻密なナノ結晶の形成を TEM により確認し、ED パターンによる相同定の結果は XRD のものと一致した (Fig. 1)。T_{p3} の試料では、長楕円の 300 nm 程度の結晶形態のみが観察されたが、ED パターンにより Bi₅Nb₃O₁₅ と Bi₄Si₃O₁₂ の共析出を確認した (Fig. 1)。さらに T_{pf} の試料では、長楕円の Bi₅Nb₃O₁₅ 相と Bi₄Si₃O₁₂ 相が凝集した領域 (Fig. 1d, 暗部) と Li₂B₄O₇ 相からなる領域 (明部) が観察された。この不均一な組織構造は、T_{p3} の試料中において、長楕円の結晶相の周囲に存在する Li₂O-B₂O₃ 系ガラス相が T_{pf} で結晶化したためと推察される。

キーワード：光触媒，結晶化ガラス，ヘテロ接合

退色実験の結果, Fig. 1 で示された 4 種類の結晶化ガラスから, Rhodamine B の分解反応が確認された。特に, T_{p3} および T_{pf} の試料において分解反応が顕著となり, $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 相と $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 相が共析出および凝集構造によるヘテロ接合の形成が示唆された (Fig. 2 インセット)。加えて, Bi-p 軌道 [6]に關与する発光スペクトル (励起光: 312 nm) を測定した結果, 結晶化温度の上昇とともに発光強度は減少し, このことはヘテロ接合形成により電子とホールとの再接合が阻止されたものと推察される (Fig. 2)。さらに本研究では, 各種スカベンジャー試薬を利用し, 光触媒活性に寄与する化学種 (OH ラジカル, O_2 ラジカル, ホール) と反応させることで, 得られた結晶化ガラスにおける光触媒活性のメカニズムおよびヘテロ接合の可能性を調査したので, それらについても報告する。

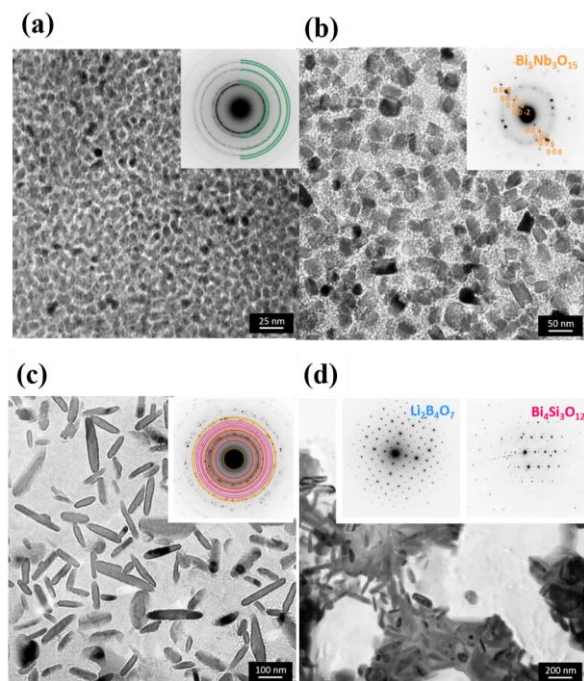


Fig. 1. TEM images of the heat-treated samples, which crystallize (a) Bi_3NbO_7 ($T_{p1}=495^\circ\text{C}$), (b) $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($T_{p2}=570^\circ\text{C}$), (c) $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}+\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($T_{p3}=627^\circ\text{C}$), and (d) $\text{Bi}_4\text{Nb}_3\text{O}_{15}+\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}+\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($T_{pf}=670^\circ\text{C}$, bright region: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dark region: $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}+\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

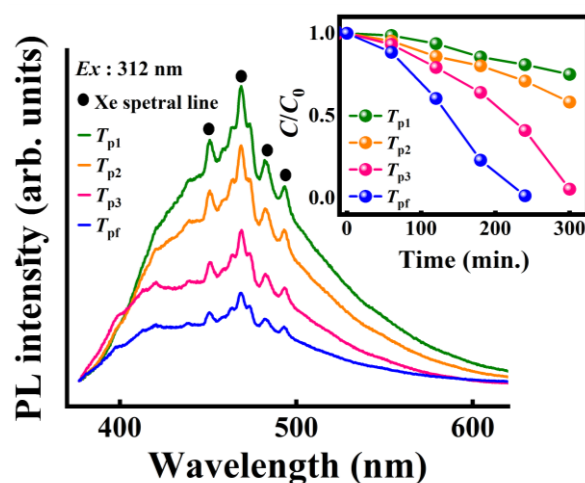


Fig. 2. Photoluminescent spectra in the studied samples obtained at the different temperatures. The inset indicates the photocatalytic activity: Degradation test of rhodamine B solution as a function of the UV-lamp irradiation time. The values of C/C_0 indicate the ratio of rhodamine-B concentration to the initial concentration.

文 献

- [1] K. Yoshida, H. Masai, Y. Takahashi, R. Ihara, T. Fujiwara, Fabrication of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -precipitated microstructured ceramics for photocatalytic application, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 119, pp. 731-735 (2011).
- [2] K. Yoshida, Y. Takahashi, R. Ihara, N. Terakdo, T. Fujiwara, H. Kato, M. Kakihana, Large enhancement of photocatalytic activity by chemical etching of TiO_2 crystallized glass, *APL Mater.*, vol. 2, pp. 106103 (2014).
- [3] K. Yoshida, H. Takahashi, H. Masai, N. Terakado, Y. Takahashi, T. Fujiwara, H. Kato, M. Kakihana, Observation of visible light-driven water splitting by TiO_2 crystallized glass, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 22055-22058 (2016).
- [4] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performance, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 5234-5244 (2014).
- [5] O. Kwon, Y. Takahashi, T. Miyazaki, N. Terakado, T. Fujiwara, Nanostructure and photocatalytic behavior of glass-ceramics in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 128, pp. 839-842 (2020).
- [6] Q. Wei, G. Liu, Z. Zhou, H. Yang, J. Zhuang, Q. Liu, Luminescence behaviors of a novel white-emitting phosphor $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}$ prepared via sol-gel route, *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 803-807 (2014).

テルライトガラス超薄膜の作製と室温直接接合

ーガラス融液の膜厚均質化現象を利用した自立膜の作製と オプティカルコンタクトによる室温接合ー

○岸哲生、鄭瑞杰、廣田翔、松下伸広、矢野哲司

東京工業大学

はじめに テルライトガラスは、線形/非線形屈折率が高い、可視から中赤外まで透過窓が広い、フォノンエネルギーが低い、音響光学効果や磁気光学効果が高いなど光学的に優れた特性を有している。テルライトガラスを用いた平面光導波路や光集積回路に向けて、パルスレーザー堆積法やスパッタリングによりガラス薄膜が形成されている。真空中で薄膜を形成する場合、テルライトの還元を防ぎながら非晶質化するために O_2 の導入や基板の加熱が必要になっている。最近、我々は厚さ数 μm のガラスの自立膜（超薄膜）を作製し、室温で基板に押し付けるだけで直接接合（Optical contact）できることを明らかにしてきた[1,2]。この方法では、熱による膨張や相変化にとらわれずに多様な基板材料にテルライトガラス薄膜を形成できる。本講演では、ガラス超薄膜の作製条件および基板との接合条件について検討した結果について発表する。

ガラスブローイング法によるガラス超薄膜の作製

$10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}13.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}76.5\text{TeO}_2$ ガラス（mol%, T_g : 372°C , $n_{\text{He-Ne}}$: 2.13）を通常の熔融急冷法により作製した。このガラスをシリカガラスパイプの先端に付着させ、ブローイングによりバルーン状に膨らませることでガラス超薄膜を得た。ブローイング温度およびガス量を変えながらガラスバルーンを形成し、得られるガラス超薄膜の厚さを断面走査型電子顕微鏡により測定した。

Fig.1 は、ガラスバルーンの緯度に対するガラス超薄膜の厚さの極座標プロットである。作製条件によってガラス薄膜の厚さは 0.3 から $260 \mu\text{m}$ まで変化した。いずれの温度でもガス導入パイプに近いバルーンの上およびバルーンの底部で膜厚が厚くなった。これはそれぞれガラス融液の濡れと重力による融液の変形によるものであると考えられる。 413°C および 463°C で作製したガラスバルーンでは、ガス量が増える（バルーンの直径が大きくなる）ほど膜が薄くなった。しかし、 538°C ではガス量に関わらずほぼ同じ膜厚のガラス超薄膜となった。ガラス薄膜を形成する温度条件を制御することで、同一膜厚のガラス超薄膜を安定的に作製で

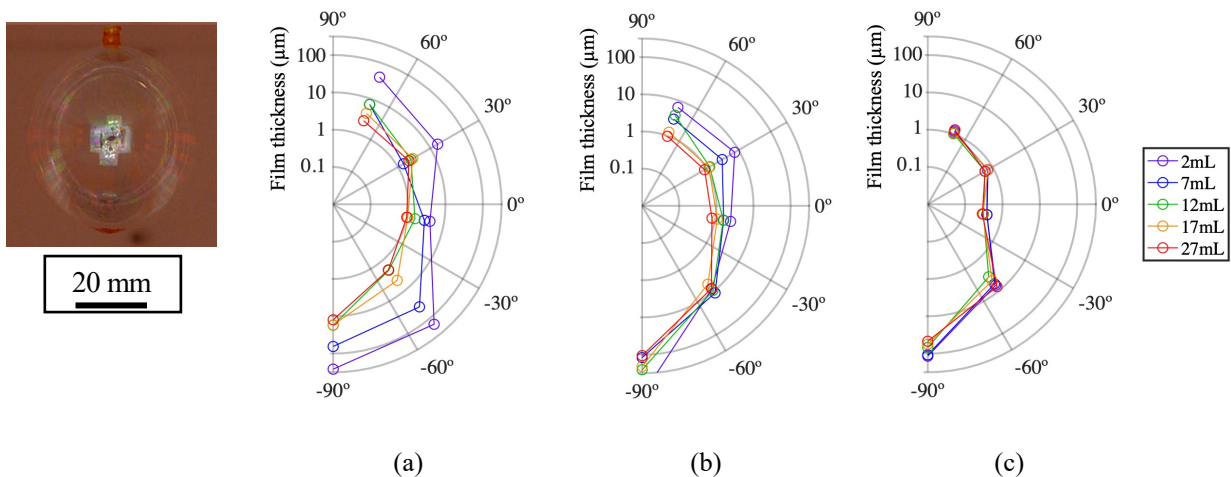


Fig.1 Dependence of film thickness on the latitude of the glass balloons blown at (a) 413°C , (b) 463°C , (c) 538°C .

The introduced air volume was 2-27 mL. The left photo is the balloon blown at 550°C after introducing 27-mL air.

キーワード：テルライトガラス、ガラス超薄膜、表面張力、オプティカルコンタクト

きることがわかる。このような膜厚の均質化現象は、ガラス最表面の組成変動による表面張力勾配と重力が釣り合った準安定状態が達成されたためであると考えられる[3]。実際に 538 °C で作製したテルライトガラス超薄膜の表面を ToF-SIMS（飛行時間二次イオン質量分析）で分析したところ、最表面が Te および B リッチとなっていた。以上より、ガラス融液最表面に自発的に誘起される組成変動を利用することで、均一な膜厚のガラス超薄膜を安定して作製できることが示唆された。

テルライトガラス超薄膜の室温直接接合

ガラスブローイング法で作製したガラス超薄膜を、1MPa の圧力で基板に押しつけて接合させた。基板には、スライドガラス、Si、LiNbO₃、Sapphire、ガラス超薄膜と同組成のテルライトガラスを用いた。Si 基板は、HF 水溶液または HNO₃ 水溶液で表面処理を行い、SiO₂ 酸化膜を除去 (Si_{phobic}) または付加 (Si_{phillic}) した 2 種類の基板を用意した。接合時の雰囲気は大気圧・室温・相対湿度 (RH) 15% とした。スライドガラスについては RH62% における接合強度も測定した。ガラス超薄膜と基板との接合強度は、膜と基板の界面に楔を入れた際の膜の屈曲形状から接合強度を算出する Obreimoff-Metsik 法[4]により測定した。

Fig.2 は、各種基板に接合したテルライトガラス超薄膜の接合強度を、基板上の水の接触角（水との濡れ性）に対してプロットしたものである。RH62% で接合したスライドガラスは RH15% で接合したものに比べて大きく接合強度が低下した。これは表面に物理吸着した水によるものと考えられる。一方、RH15% で接合した場合は、水との濡れ性が良い（接触角が小さい）ほど接合強度が向上した。テルライトガラス基板に接合した場合、最も高い接合強度 (400mJ/m²) となり、水素結合 (~150mJ/m²) に比べて非常に高い値となった。従来の Optical contact 接合では、水素結合によりファンデルワールス力より強い接合となるが、テルライトガラス超薄膜では、全ての酸化物基板で水素結合を上回る接合強度となった。テルライトガラス超薄膜と酸化物基板との界面には、水素結合以外の相互作用が働いていることが示唆される。以上より、表面状態を適切に選択することで、ガラス超薄膜と基板の界面に強い相互作用を誘起できることがわかった。

まとめ

テルライトガラスを用いて、厚さ数 μm 以下の超薄膜をガラスブローイング法により作製し、各種基板材料に接合してその接合強度を評価した。適切な温度でガラス超薄膜を作製することで、ブローイングガス量によらず一定の膜厚を持つガラス超薄膜が得られることを明らかにした。作製したテルライトガラス超薄膜は、低 OH 基の酸化物表面に強く接合することがわかった。これらの特徴はテルライトガラスの構造ユニット (TeO₄ 三方両錐) の非対称性に起因している可能性が考えられる。低 OH の自由表面を持つテルライトガラス超薄膜を室温で各種酸化物基板に直接貼り付けられる本手法は、3次元光回路といった複数の材料からなる積層構造の構築に有用であると期待される。

文 献

- [1] R.J. Jeng, T. Kishi, N. Matsushita, T. Yano, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 10 (2019) 248–258.
- [2] R. Jeng, T. Kishi, N. Matsushita, T. Yano, *J. Non Cryst. Solids.* (2021) accepted.
- [3] P. Laimböck, *Thechnical Universty Eindhoven, PhD Thesis*, 1998.
- [4] J.W. Obreimoff, P. Kapitza, *Proc. R. Soc. London A.* 127 (1930) 290–297.

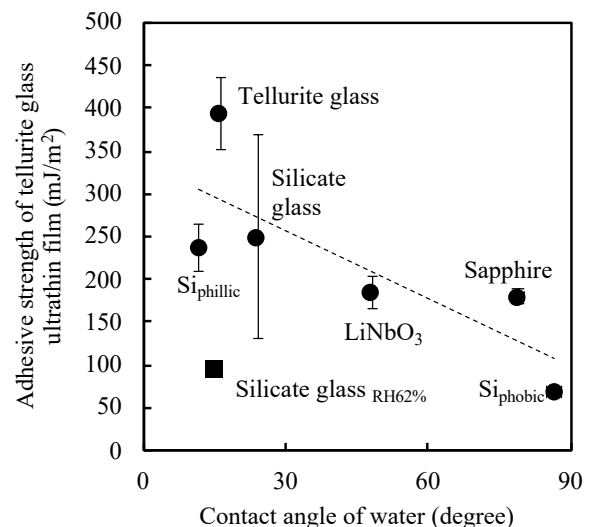


Fig.2 Adhesive strength between tellurite glass ultrathin film and substrate vs. wettability of the substrate.

レーザー局所加熱によりガラス内部で生じる ソレー効果の組成比依存性

○清水雅弘¹, 佐藤乾蔵¹, 松岡純², 下間靖彦¹, 三浦清貴¹

京都大学大学院工学研究科¹, 滋賀県立大学工学部²

【はじめに】 高繰り返し超短パルスレーザー照射によりガラス内部に組成分布が生じる現象は、2008年に報告され[1], 今日までに様々な組成における報告例がある[2-5]. 数モル%から十数モル%程度の組成変化が生じ、Appenの加性因子[6]から推定されるように屈折率が変化することから、特にガラス内部に光導波路を形成する報告が多い[3-5]. SiO₂を主成分として含むガラスにおいては、レーザー集光点近傍でSiO₂成分が凝集して屈折率が低下するのが一般的であったが、近年 Fernandezら[5]によって、SiO₂を60mol%程度に含むガラスにおいてレーザー照射点中心領域が高屈折率になる照射条件が報告された. 2011年[2]に、我々はレーザー局所加熱による組成分布形成が温度勾配によるものであり、温度勾配を考慮した拡散方程式により現象論的に説明できることを明らかにした. ガラス内部の組成分布を温度勾配により定量的かつマイクロメートルレベルで制御する技術確立するためには温度勾配下での拡散機構を微視的もしくは熱力学的な視点で明らかにする必要がある. 我々は2018年[7]にガラスにおけるソレー効果の熱力学的モデルとして修正Kempersモデルを提案し、温度勾配炉を用いた実験結果を定量的に説明することに成功したものの、モデルの信頼性はまだ十分には検証されていない. モデルは、定量的な予測に加えて、元素の移動方向というdrasticな変化を予測できなければいけないと考え、今回、組成比を変えた場合に元素移動方向が逆転する現象を、修正Kempersモデルで予測した上で実験によって実証したので報告する.

【実験方法】 全組成域でガラス化が報告されているB₂O₃-SiO₂系に着目した. (100-x)B₂O₃-xSiO₂(x=10, 20, 50: mol%)を熔融急冷法で作製した. 250kHz, 50fs, 800 nmの超短パルスレーザー(Coherent: Mira seed and RegA9050)を、20倍(NA=0.45, CFILU Plan Flour WD)を用いてガラス内部に集光照射することで温度勾配を形成した. パルスエネルギーはNDフィルターで調整し、90B₂O₃-10SiO₂で1.5 μJ, 80B₂O₃-20SiO₂, 50B₂O₃-50SiO₂で3.0 μJであった. レーザー照射後にレーザー照射点近傍の組成分布を電子プローブマイクロアナライザ(EPMA; JXA-8100, JEOL)で分析した.

【実験結果】 EPMAでの測定の結果を図1に示す. 90B₂O₃-10SiO₂および80B₂O₃-20SiO₂ではBが中心側に拡散し、Siが外側に拡散することが確認された. 一方50B₂O₃-50SiO₂ではSiが中心側に拡散し、Bが外側に拡散することが確認された. またエネルギー吸収率を測定することでレーザー照射部の温度分布解析を行った. 90B₂O₃-10SiO₂における結果を図2に示す. このことからレーザー照射部の中心が高温、外側が低温であることが分かり. 90B₂O₃-10SiO₂

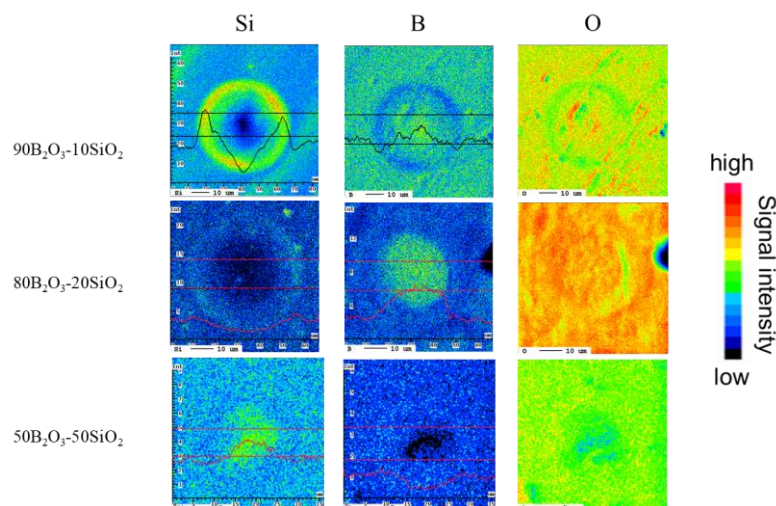


図1. EPMAによって測定された特性X線の強度分布。

および $80\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SiO}_2$ では B が高温側に拡散し, Si が低温側に拡散することが確認された。

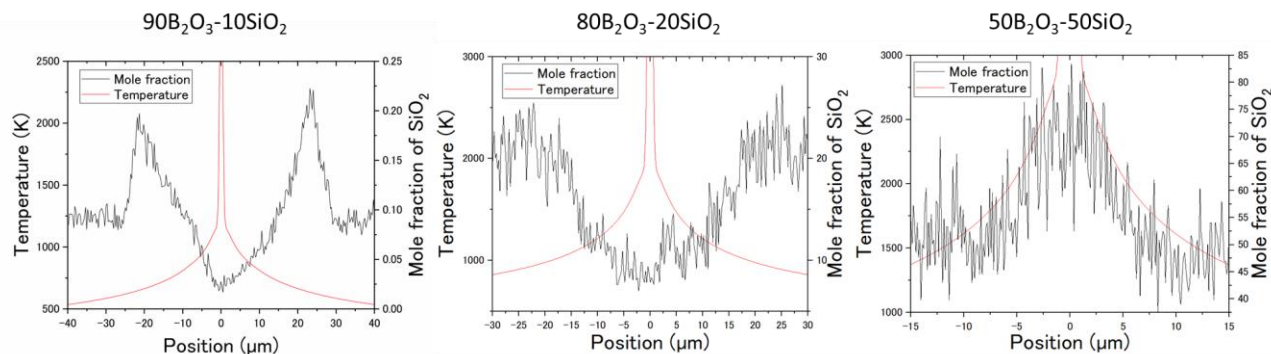


図 2. レーザー照射時の温度分布と組成分布。

【考察】 修正 Kempers モデルは次式で表される。 $\sigma_{\text{Soret}}^{\text{modified Kempers}}$ はソレー係数であり、その符号が正ならば低温側で、負ならば高温側で高濃度となることを示す。また、その絶対値は高温側と低温側の濃度差に対応する。

$$\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{modified Kempers}} = \frac{v_1 v_2}{v_1 n_1 + v_2 n_2} \frac{\frac{h_2^{\text{mix}}}{v_2} - \frac{h_1^{\text{mix}}}{v_1}}{T n_1 \frac{\partial \mu_1^{\text{mix}}}{\partial n_1}}$$

ここで、下付き文字 1, 2 は二成分系の成分 1, 2 に対応し、 v , h , T , μ , n は部分モル体積、部分モルエンタルピー、絶対温度、化学ポテンシャル、モル分率をそれぞれ表す。上付き文字 **mix** は混合前後での変化を表す。上式において、成分の移動方向を決めるのは、 $h_2^{\text{mix}}/v_2 - h_1^{\text{mix}}/v_1$ であり、成分 1 を SiO_2 としてプロットしたのが図 3 である。ソレー効果の符号反転組成は $52\text{B}_2\text{O}_3\text{-}48\text{SiO}_2$ (mol%) と見積もられ、実験結果と一致した。

【結論】 組成による移動方向の逆転が実験的に初めて観察され、修正 Kempers モデルによって説明できることを明らかにした。

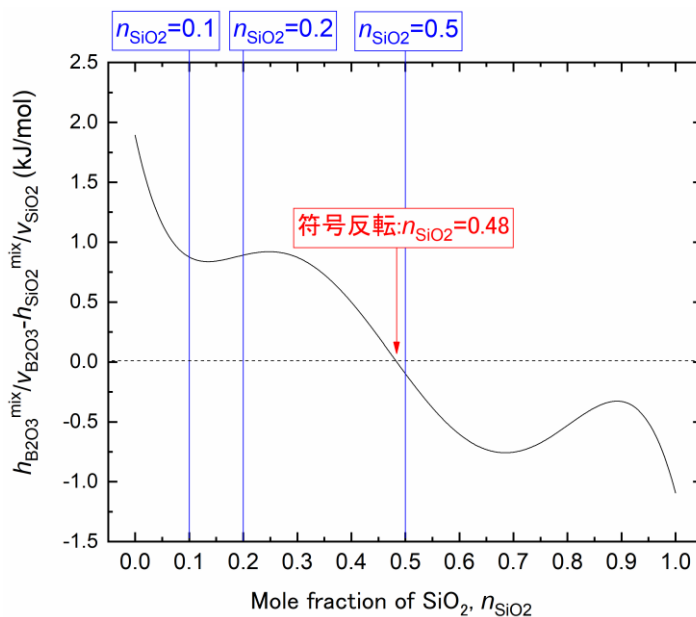


図 3. 修正 Kempers モデルにより計算された SiO_2 成分のソレー係数の因子 $h_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{mix}}/v_{\text{B}_2\text{O}_3} - h_{\text{SiO}_2}^{\text{mix}}/v_{\text{SiO}_2}$ 。

【引用文献】

- [1] S. Kanehira et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 023112 (2008).
- [2] M. Shimizu, et al., *Opt. Lett.*, **36**, 2161-2163 (2011).
- [3] T.T. Fernandez, et al., *Opt. Lett.*, **38**, 5248-5251 (2013).
- [4] T.T. Fernandez, et al., *Opt. Express*, **38**, 15298-15304 (2014).
- [5] T.T. Fernandez, et al., *Opt. Express*, **28**, 10153-10164 (2020).
- [6] ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 山根 正之編, pp. 681 (1999).
- [7] M. Shimizu, et al., *Sci. Rep.*, **8**, No. 15489 (2018).

キーワード: ガラス、ガラス融液、温度勾配、組成分布、ソレー効果

光弾性定数の波長依存性の高精度な測定系の構築、および定式化

発表者 氏名 馬田拓実

所属 AGC 株式会社 無機材料部 ガラス・セラミックス材料チーム

材料の屈折率は応力により変化する。これを光弾性効果と呼び、光弾性定数はその変化の傾きをもって定義される。ディスプレイを保護するカバーガラスには、化学強化により圧縮応力を導入したガラスが使用されるが、その応力プロファイルの評価には、光弾性効果を利用した装置が用いられることが一般的である[1][2]。例えば、ガラス表面近傍の応力評価には、導波した入射光の p 成分と s 成分で、応力により屈折率に差が生じることを利用する。この場合、屈折率の高い短波長の光を用いることにより、より浅い部分の応力を精度よく測定できる。このように、ガラスの応力評価には多種多様な波長の光源が用いられるようになった。そのため、精度よく光弾性定数の波長依存性を測定する必要性が生じた。一方、光弾性定数の波長依存性は経験的な式しか知られておらず、得られたデータを精度よくフィッティングすることも難しかった。

ガラスの光弾性定数は、主には円板圧縮法[3]により測定されてきた。しかし、従来の測定精度では応力評価に用いるには十分とは言えず、まずはこの測定精度を向上させることを目指した。円板圧縮法では、サンプルに荷重をかけた際に生じる位相変化によって、サンプル中心の輝度が荷重により変化することを利用し、サンプル中心の輝度が最も低くなる荷重を測定する。これまでは輝度が最も低くなる最暗点を目視で観測していたが、一義的に決定することが非常に難しく、測定精度低下の最大の要因であった。

本報告では、この課題を解決するために、サンプル中心の輝度の定量化を試みた。図1に、本報告で構築した測定系を示す。カメラで取得した映像を、画像解析ソフトを用いてリアルタイムに解析することで、サンプル中心の輝度を瞬時にデジタル化することとした。サンプルには石英ガラスを使用した。波長依存性を評価するため、測定は 365 nm ~ 790 nm の間の 5 種類の波長を用いて光弾性定数の測定を行った。

上記の方法で測定した光弾性定数の測定精度は $\pm 0.1 \text{ nm}/(\text{MPa}\cdot\text{cm})$ であり、同サンプルを目視にて当社で測定した場合の測定精度が $\pm 1.0 \text{ nm}/(\text{MPa}\cdot\text{cm})$ 程度であったことから、顕著な改善が見られた。また、光弾性定数の波長依存性の理論的な定式化を試みた。無応力下の屈折率に、光弾性定数と応力を掛けた値を足すと、応力下の屈折率が得られる。これを式(1)に示すセルマイヤー式でフィッティングした。ここで、 n は屈折率、 A は単位体積当たりの振動子の数を表すセルマイヤーパラメーター、 λ_r は共鳴波長、 λ は光源の波長である。図2にセルマイヤーパラメーターと共鳴波長に及ぼす応力の影響を示す。双方とも応力に対し線形関係にあることが分かった。この関係を用い、ローレンツモデルから式展開を行うことで、最終的に式(2)を得た。ここで、 C は光弾性定数、 n_0 は無応力下での屈折率、 m_A と m_λ はそれぞれセルマイヤーパラメーターと共鳴波長の応力に対する傾き、 t_A と t_λ はそれぞれの無応力下での値である。図4に、石英ガラスの光弾性定数の波長依存性を式(1)でフィッティングした結果を示す。光弾性定数の値は、当社測定の円板圧縮法と、比較のため過去に Primax のグループによって報告されたものを示している[4]。この式を用いれば、非常に精度よく光弾性定数の波長依存性をフィッティングできることが分かった。

$$n = \sqrt{1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2}} \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{2} \left(n_0 - \frac{1}{n_0} \right) \left(\frac{m_A}{t_A} + \frac{2m_\lambda t_\lambda}{\lambda^2 - t_\lambda^2} \right) \times 10^7 \quad (2)$$

キーワード：光弾性定数、石英ガラス

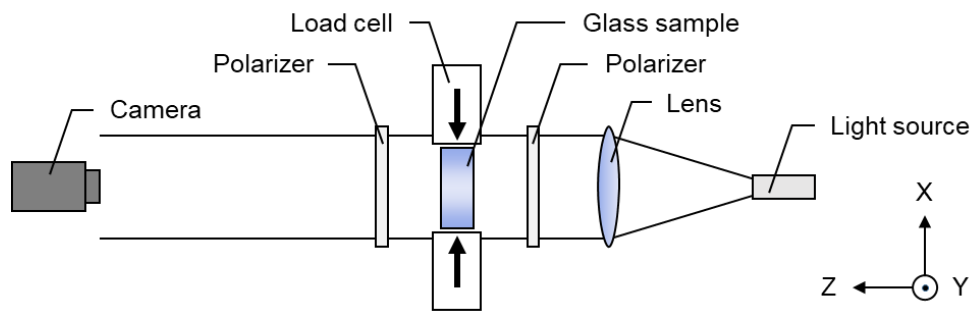


図1 円板圧縮法を用いた光弾性定数の測定系

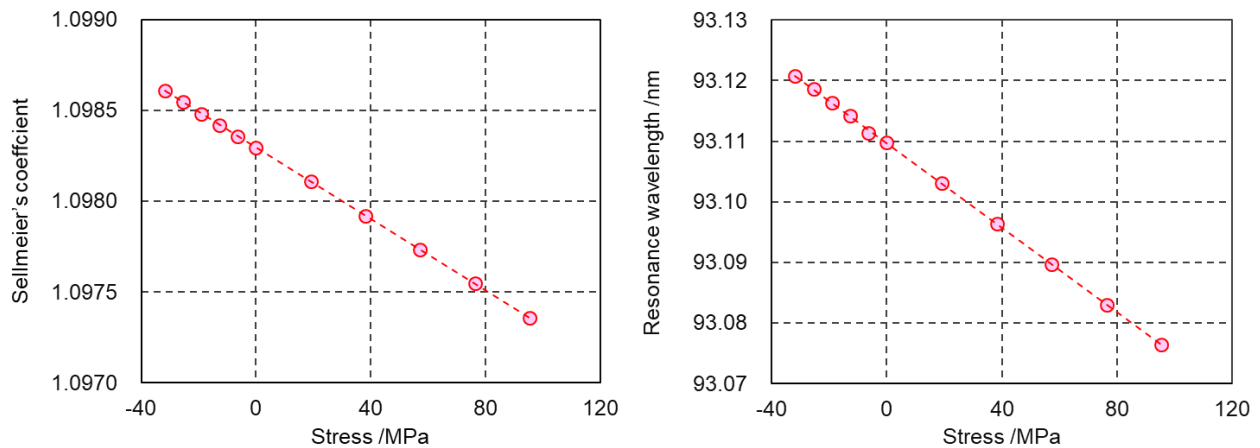


図2 セルマイヤーパラメーター(左図)と共鳴波長(右図)に及ぼす応力の影響

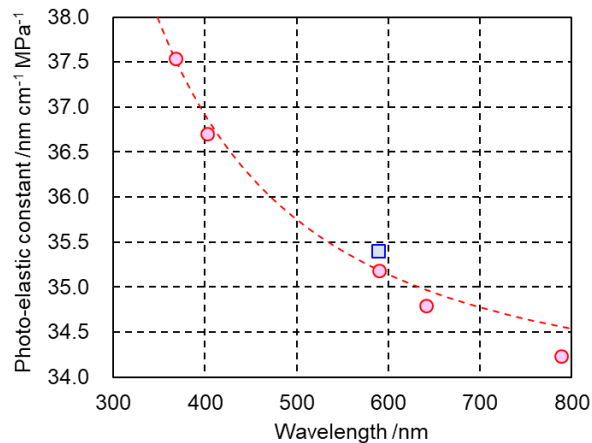


図3 石英ガラスの光弾性定数の波長依存性の実測結果と理論式によるフィッティング

赤丸：円板圧縮法(AGC 測定)、青四角：過去に報告された値[4]

文 献

- [1] K. Akatsuka, S. Ogami, S. Ohara and S. Orihara, 二段階イオン交換ガラスにおける応力プロファイル測定方法の開発, *J. Ceram. Soc. Japan*, 124, pp. S7-S11, 2016
- [2] S. Inaba, S. Ogami, S. Orihara and Y. Orihara, *Non-destructive stress measurement in double ion-exchanged glass using optical guided-waves and scattered light*, *J. Ceram. Soc. Japan*, 125, pp. 814-820, 2017
- [3] R. Yokota, 円板圧縮法による化学強化用ガラスの光弾性定数の測定, *J. Ceram. Soc. Japan*, 87, pp. 519-522, 1979
- [4] W. Primax, and D. Post, Photo elastic Constants of Vitreous Silica and Its Elastic Coefficient of Refractive Index, *J. Appl. Phys.* 30, pp. 779-788, 1959.

カルコゲナイド偏波保持ファイバの波長分散制御

河村英果¹, Tong Hoang Tuan¹, 松本守男², 堺豪一², 鈴木健伸¹, 大石泰丈¹所属 豊田工業大学¹, 古河電子²

1. 緒言

波長 2.5 - 25 μm の中赤外領域は分子振動の固有角周波数が含まれており、吸収スペクトルを用いた物質の特定や検出に適している。そのため、中赤外領域を利用した計測技術による、医療・産業・先端計測分野の技術的進展が期待されている。広帯域光の一つにスーパーコンティニューム (SC : Supercontinuum) 光が挙げられる。SC 光は、自然光のような広い帯域幅と光波の位相が揃っているレーザの特長を両立した光であり、偏波制御された中赤外 SC 光はガスセンシング、光干渉断層像などへの技術応用が期待されている。空孔をもつカルコゲナイドフォトニック結晶ファイバにおいて、偏波特性を制御した中赤外 SC 光発生が報告された[1]が、これは作製が難しく、大気中の水が空孔部分に付着することによる劣化などの課題がある。そこで本研究では、カルコゲナイド全固体微細構造光ファイバ(Ch-ASMOF : Chalcogenide All-Solid Microstructured Optical Fiber)において、波長分散と偏波特性を同時に制御できる新たな構造を探索し、中赤外 SC 光発生実験を行った。

2. 有限要素法による Ch-ASMOF の構造設計

本研究では、有限要素法をベースとする汎用物理シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics®を用い、波長分散と複屈折率の評価を行った。円形の高屈折率材料 (コア) の周りに低屈折率材料 (ロッド) を 2 つ配置し、x 軸、y 軸の屈折率分布が異なることから伝搬定数の差により複屈折が生じる構造を考えた (図 1)。SC 光発生には波長分散が負かつゼロ付近で平坦化すること、偏波特性を示すには複屈折率が 10^{-4} オーダーになることが求められる。コアとロッドの直径を変化させ、波長分散および複屈折率の評価を行ったところ、コア直径 8 μm 、ロッド直径 10 μm のとき、5 μm より長波長で波長分散が負かつゼロ付近で平坦化し、7 μm より長波長で複屈折率が 10^{-4} オーダーとなることが分かった (図 2)。

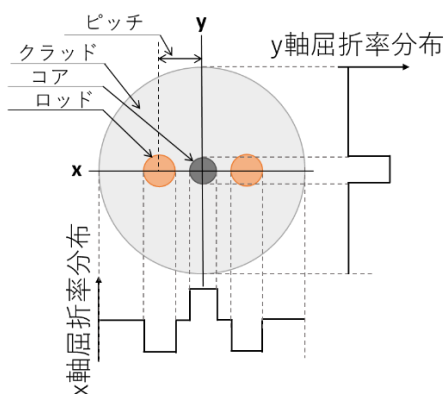


図 1 2 ロッド Ch-ASMOF の断面図と屈折率分布.

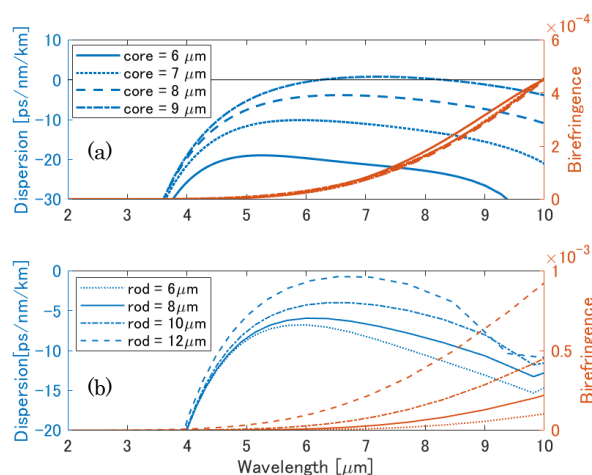


図 2 2 ロッド Ch-ASMOF の波長分散と複屈折率.

(a) ロッド直径 10 μm , ピッチ 12 μm (b) コア直径 8 μm , ピッチ 12 μm

キーワード : カルコゲナイドガラス, Supercontinuum 光, 微細構造光ファイバ, 偏波保持

3. 2 ロッド Ch-ASMOF の作製および SC 光測定

シミュレーションによる構造設計を基に、ロッド・イン・チューブ法により 2 ロッド Ch-ASMOF を作製した。直径 2~3 mm の高屈折率、低屈折率ガラスロッド(a)を、穴あけ加工したクラッドガラスチューブ(b)に挿入し(a+b)を加熱延伸、それをもう一度クラッドガラスチューブ(c)に挿入し、線引きして作製した。作製したファイバは、コア直径 8.1 μm 、ロッド直径 9.9, 9.5 μm 、ピッチ 12.2 μm であった (図 3)。

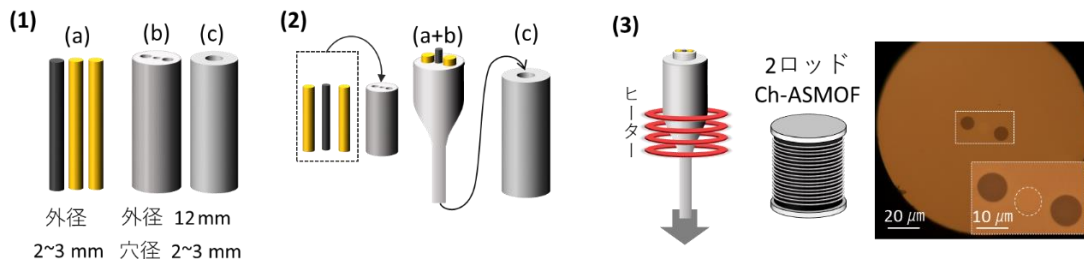


図 3 2 ロッド Ch-ASMOF の作製過程とファイバ断面図。

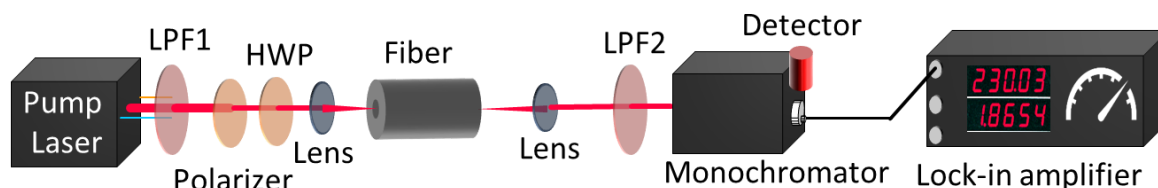


図 4 SC 光発生実験の測定系 (LPS : Long Pass Filter, HWP : Half Wave Plate).

作製したファイバの特性評価のため、SC 光発生実験を行なった。チタンサファイアモードロック型超短パルスレーザ(Coherent, Verdi-V10 - Mira Model 900-F - Legend-F - TOPAS-C)と差周波発生ユニットにより、波長 2.5-12 μm で変換可能なパルス幅 200 fs、繰り返し周波数 1 kHz のパルス光を光源とした。レンズで集光し、入射波長 5.3 μm 、入射光強度 5 mW の光を 3.4 cm のファイバに入射させ、発生する SC 光を測定した (図 4)。HWP を用いて入射光を回転すると、SC 光は 0°と 180°では 2-10.2 μm 、45°と 135°では 2.5-9.5 μm まで拡がり、類似のスペクトルを得られた。これより、SC スペクトルは入射光の偏光の回転角に対して対称性を示すことを確認した (図 5)。

4. まとめ

波長分散と偏波特性を制御し、設計した 2 ロッド Ch-ASMOF を作製した。SC 光発生実験を行い、2 - 10.2 μm に渡る中赤外 SC 光の発生に成功した。SC 光の入射光の偏光の回転角に対する対称性を確認した。

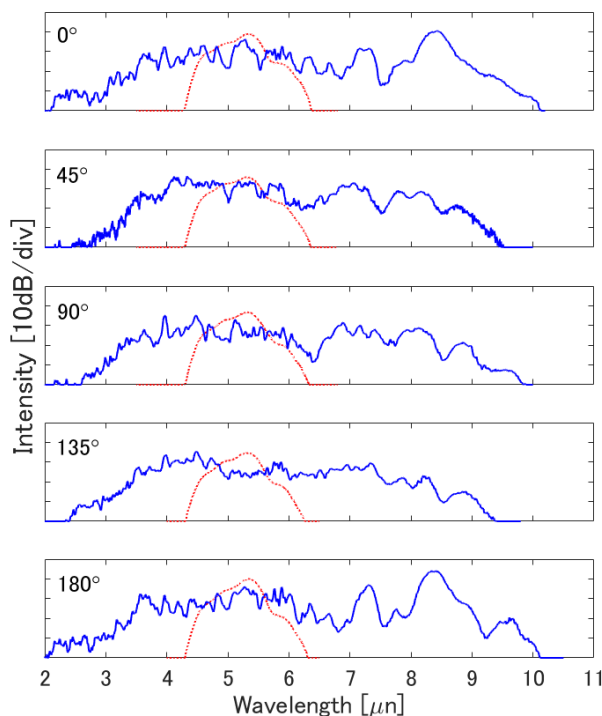


図 5 作製した 2 ロッド Ch-ASMOF で HWP を用いて入射光を 0°- 180°まで 45°ずつ回転したときの SC 光スペクトル。(実線 : 測定結果, 破線 : 入射光)

文 献

[1] A. N. Ghosh *et al.*, "Chalcogenide-glass polarization-maintaining photonic crystal fiber for mid-infrared supercontinuum generation," *J. Phys. Photonics*, vol. 1, no. 4, 044003, 2019.

中赤外ファイバレーザ用ガリウム酸塩ガラスの組成探索

○加藤雄也, 市原拓弥, 鈴木健伸, 大石泰丈

所属 豊田工業大学

【緒言】

現在、金属加工に利用されている高出力ファイバレーザにはホストガラスとしてシリカガラスが用いられている。シリカガラスは機械的強度・耐熱性に優れ、ファイバレーザの高出力化を可能にしている。一方で、シリカガラスは高いフォノンエネルギー(1100 cm^{-1})を持つため、励起された希土類イオンのエネルギーが複数のフォノンを放出して失われる多フォノン緩和が起りやすく、発振可能な波長は $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ に限られている。ホストガラスにフォノンエネルギーが 600 cm^{-1} と低いフッ化物ガラスを用いることで、シリカガラスでは発振が困難な $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の中赤外域で発振するファイバレーザが開発されている。しかし、フッ化物ガラスはシリカガラスに比べ耐熱温度(ガラス転移温度)が低いためにレーザの高出力化が制限されるという問題がある[1]。本研究では、低いフォノンエネルギーと高いガラス転移温度をあわせもつガリウム酸塩ガラスに着目した。当研究室で行った先行研究において、 Er^{3+} 添加 $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける多フォノン緩和率の組成依存性を調べた結果、 SrO の割合が少ないほどガラス中で最大のフォノンエネルギーをもつ非架橋酸素を有する GaO_4 四面体構造が低減され、多フォノン緩和が抑制されることを見出した[2]。しかし、 $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 系ガラスは軟化点付近の温度で結晶化が起りやすくファイバ化ができないという問題があった。そこで、本研究ではガリウム酸塩ガラスのファイバ化に向けて熱的安定性が高く結晶化が起りにくいガラスの組成探索を行った。

【実験】

$50\text{SrO}\cdot 16\text{R}_2\text{O}_3\cdot 34\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{In, Y, La, Gd}$) (mol%)(SRG)系及び $x\text{Cs}_2\text{O}\cdot (100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x=30, 33, 35, 37, 40, 50, 60$)(CG)系について熔融急冷法によりガラス試料の作製を試みた。原料粉末を乳鉢で混合し、 $\text{Pt-Rh}10\%$ のつぼに入れ、 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ で30分間熔融した。融液を 750°C に熱した鉄板に流し出し、別の鉄板上からプレス後、電気炉内で 750°C から室温まで徐冷した。熔融急冷により透明となった試料についてラマン分光測定、示差走査熱量測定を行った。

【結果と考察】

まず、ガラス作製結果について述べる。SRG系において $\text{R}=\text{In}$ の場合は一部結晶化したが部分的に透明なガラス試料が得られた。 $\text{R}=\text{Y, Gd}$ の場合は全体が透明なガラス試料が得られた。 $\text{R}=\text{La}$ の場合は全体が結晶化しガラス試料が得られなかった。CG系では Fukumi らの結果[3]と同様に $x=30\sim 60$ と広い組成で全体が透明なガラス試料が得られたが、 $x=50, 60$ の試料は大気中ですぐに潮解してしまったため測定ができなかった。 $x=40$ 以下の組成においても潮解性があったため、アセトン中に保存することで潮解を防いだ。

SRG系ガラスとCG系ガラスのラマンスペクトルをそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。Fig.2 のCG系ガラスのラマンスペクトルは Fukumi らが報告している同組成のガラスのラマンスペクトル[3]とほぼ一致している。これらのガリウム酸塩ガラスのラマンスペクトルにおける $680\sim 800\text{ cm}^{-1}$ のピークと $500\sim 550\text{ cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ非架橋酸素を有する GaO_4 四面体の伸縮振動と GaO_4 四面体間の架橋酸素の振動に由来する[4]。Fig.1 よりSRG系ガラスにおいて R が $\text{In}<\text{Y}<\text{Gd}$ の順に 680 cm^{-1} 付近のピーク強度が増大していることから、 $\text{In}<\text{Y}<\text{Gd}$ の順にガラス中への非架橋酸素の導入量が多いと考えられる。Fig.2 のCG系ガラスでは 800 cm^{-1} 付近のピーク強度が非常に小さく、非架橋酸素はSRG系ガラスに

キーワード：中赤外レーザ, ファイバレーザ, ガリウム酸塩ガラス, 低フォノンエネルギーガラス

比べて少なくなっていることがわかる。

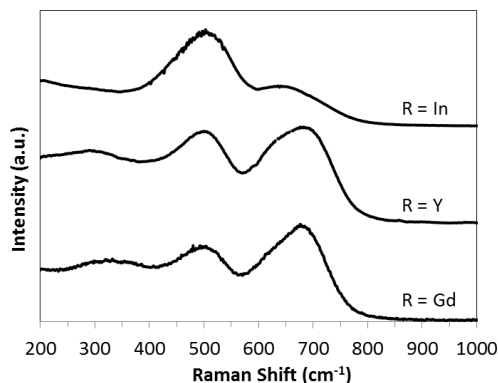


Fig.1 Raman spectra of the $50\text{SrO}\cdot 16\text{R}_2\text{O}_3\cdot 34\text{Ga}_2\text{O}_3$ (R=In, Y, Gd) glasses.

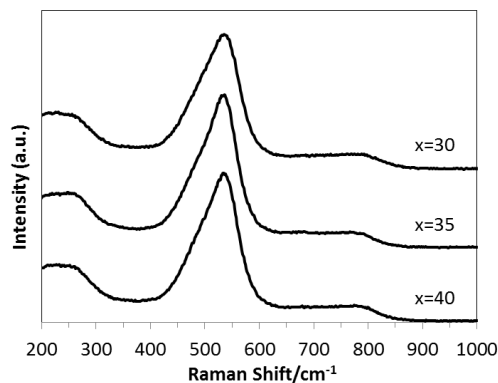


Fig.2 Raman spectra of the $x\text{Cs}_2\text{O}\cdot (100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses.

SRG系ガラスとCG系ガラスのDSC曲線をそれぞれFig.3とFig.4に示す。Fig.3よりSRG系ガラスにおいてR=Inの組成では $\Delta T = T_x - T_g$ が 57°C と小さい。ファイバ線引きには ΔT が 150°C 以上あることが望ましい。R=Yの組成ではR=Inのときに比べ T_g 、 T_x がともに高温側へシフトしており、これはY-O間の結合力がIn-O間より強いことによると考えられる。 ΔT は 91°C と大きくなっており、ガラスの安定性が向上しているといえる。また、R=Inに比べて結晶化のピークがブロードになっていることから、結晶化の進行はR=Inに比べ遅くなっていると考えられる。R=Gdの組成も ΔT はR=Inに比べて大きく、比較的安定になっている。Fig.4よりCG系ガラスではSRG系ガラスに比べ結晶化のピークが小さくなっている。中でも $x=35$ の組成では結晶化のピークが極めて小さくなった。そこで、 $x=35$ の組成で直径12 mm、長さ80 mmのガラスロッドを作製し、線引き装置を用いて約 880°C まで加熱した結果、線引きができた。線引き後の試料の粉末X線回折パターンには結晶相に由来する鋭いピークは見られなかった。以上より、 $35\text{Cs}_2\text{O}\cdot 65\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスはガリウム酸塩ガラスの中でも結晶化が起こりにくくファイバ化が可能な組成である。

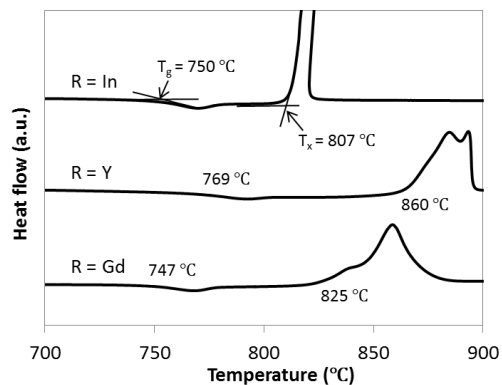


Fig.3 DSC curves of the $50\text{SrO}\cdot 16\text{R}_2\text{O}_3\cdot 34\text{Ga}_2\text{O}_3$ (R=In, Y, Gd) glasses.

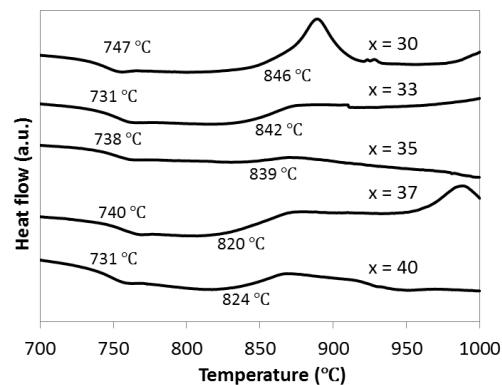


Fig.4 DSC curves of the $x\text{Cs}_2\text{O}\cdot (100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses.

【参考文献】

- [1] 時田 茂樹, 村上 政直, 清水 政二, 橋田 昌樹, 阪部 周二, “中赤外エルビウムファイバーレーザー”, 日レ医誌 (JJSLSM), 第33巻, 第2号, pp.158-165, August 2012.
- [2] 加藤雄也, 鈴木健伸, 大石泰文, “低フォノンエネルギー $\text{SrO}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{In}_2\text{O}_3$ ガラスの作製”, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, March 2020.
- [3] K. Fukumi, T. Kokubo, K. Kamiya, S. Sakka, Structures of alkali niobium gallate glasses, J. Non-Cryst. Solids, vol.84, No.1-3, pp.100-104, July 1986.
- [4] Xiu-J. Zhao, J. Fukunaga, N. Yoshida, and M. Ihara, Raman Study of Glasses in the System $\text{CaO}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, Yogyo Kyokai Shi, vol.93, no.1083, pp.708-716, November 1985.

SrO-B₂O₃ ガラスにおける Ce³⁺ の発光特性

正井博和¹、大窪貴洋²、藤井康裕³、是枝聡肇³、柳田健之⁴、伊奈稔哲⁵、金高健二¹

¹ 産業技術総合研究所、² 千葉大学、³ 立命館大学、⁴ 奈良先端科学技術大学院大学、

⁵ 高輝度光科学研究センター

はじめに

周期的構造を持たないガラスは、一般に化学組成に基づいて物性の依存性が議論されるが、化学組成以外の評価軸が物性を議論する際により適している可能性があるというべきであろう。一方、酸化ガラスは、それ自体の発光効率が高くないため、しばしば発光効率の高い賦活剤をドープすることによって、光学材料への展開が図られている。賦活剤をドープしたガラスにおける光学特性の組成依存性は、化学組成だけでなく、しばしば、Duffy らによって提唱された光学的塩基度[1,2]を用いて議論される。

本研究では、Ce をドープした SrO-B₂O₃ ガラスにおける熱物性、弾性特性、ネットワーク構造、および、添加した Ce 発光中心の光学特性や蛍光特性を、回帰分析を用いて考察する。これまで我々のグループでは、Ce³⁺発光中心をドープした SrO-B₂O₃ ガラスに関する報告を行っている[3,4]。このガラス系は、比較的低い熔融温度(1100 °C)で作製できるため、原料中の大部分の Ce³⁺が大気によって酸化することを防ぐことができる。また、Sr K 端 XAFS や ¹¹B MAS NMR 等を用いてガラスの構造を評価できるため、構造の依存性や、それぞれのデータ間の相関も詳細に相関を議論することができる。本研究では、熔融法を用いて作製された Ce ドープ SrO-B₂O₃ ガラスにおける構造、物性を測定し、密度から求まるモル体積、および、光学的塩基度に対する回帰分析を用いて、それらの相関を議論した。

実験

雰囲気制御炉を用いて Ar 雰囲気中、Pt 坩堝を用いて 1100 °C での熔融急冷法により Ce ドープ SrO-B₂O₃ ガラスを作製した。出発原料は、Ce(OCOCH₃)₃·H₂O、SrCO₃、B₂O₃ を選択し、Ce 濃度は、以前の研究[4]を鑑みて 0.1mol% とした。得られたガラスをガラス転移温度 T_g でアニール後、鏡面研磨を施し、試料とした。これの試料に対して、TG-DTA より T_g 、アルキメデス法を用いて密度、ブリルアン散乱、および、屈折率を用いて縦弾性率、¹¹B NMR 測定、光吸収、陽電子消滅実験、蛍光、発光寿命、蛍光量子収率等の評価おこなった。また、SPring-8 BL01B1 にて、Sr K 端 XAFS 測定をおこない、EXAFS 領域の解析を基に、Sr の配位数を決定した。

回帰分析は、パラメータ間の相関を見るために、主成分分析における相関係数を用いて議論した。

結果

光学的塩基度は、Dimitrov らによって報告された値[2]を用いて 0.1mol% Ce をドープした SrO-B₂O₃ ガラスにおける値を算出しており、ほぼ化学組成と同義である。一方、密度のエラーバーが 0.01 g·cm⁻³ であることから、分子量と密度から求めたモル体積を用いて、物性の依存性を議論することが可能であると考えた。

得られた透明なガラスにおいて、B₂O₃ 増加に伴い、 T_g の減少

キーワード：ガラス、発光、Ce³⁺、構造、回帰分析

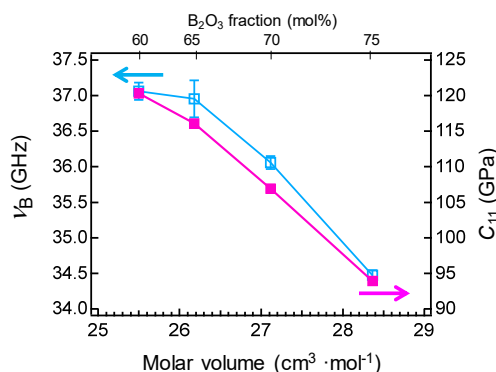


Fig. 1 v_B and c_{11} values of Ce:SrO_x glasses as a function of molar volume (V_M).

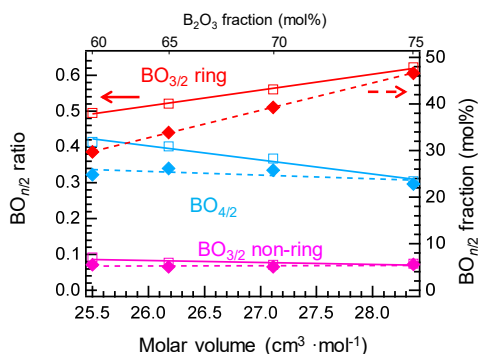


Fig. 2 Ring BO_{3/2}, non-ring BO_{3/2}, and BO_{4/2} ratio and their fractions as a function of B₂O₃ fraction. The BO_{n/2} fractions were calculated from the B₂O₃ fraction and BO_{n/2} ratio.

が確認された。図1は、ブリルアンシフト(ν_B)、および、縦弾性率 c_{11} の組成依存性である。これらの値は、 B_2O_3 分率 (= 光学的塩基度) よりも、モル体積に、より線形に依存していることが明らかになった。一方、陽電子消滅実験の結果、空隙直径が B_2O_3 の増加に伴い増加しており、空隙直径の依存性も、 B_2O_3 分率よりもモル体積により線形に依存していることを見出した。一方、 ^{11}B NMR の測定の結果、ホウ素は3配位($BO_{3/2}$)、および、4配位($BO_{4/2}$)ホウ酸塩ユニットからなっており、ピーク分離により、 $BO_{3/2}$ リング分率が B_2O_3 量の増加に伴い増加していることが判った。図2は、 $BO_{n/2}$ 分率、および、この値と B_2O_3 モル分率を用いて算出される $BO_{n/2}$ 量である。ただ、この変化も図2に示すように、 B_2O_3 モル分率 (光学的塩基度) よりも、モル体積との相関が高かった。

一方、図3のように、 SrO - B_2O_3 ガラスおよび Ce の吸収端は、 B_2O_3 増加に伴い、ブルーシフトした。 Ce 無ドープ試料とドープ試料との光吸収スペクトルの差をとることにより、 Ce の吸収のエネルギー依存性を評価できる。光吸収の差スペクトルを $5,000\text{ cm}^{-1}$ の半値全幅を有する5つの $4f$ - $5d$ 励起帯及び1つの $4f$ - $6s$ 励起帯でフィットし、 $4f$ - $5d$ 励起帯のうちの最大と最低のエネルギー差を評価した。また、蛍光 (PL) - 蛍光励起 (PLE) スペクトルを測定し、そのピーク幅を比較した。一方、図4に示すように、 $\tau_{1/e}$ 減衰寿命と発光効率は光学的塩基度の低下に伴い増加した。これらの物性値を表1にまとめた。

得られたこれらのパラメータの回帰分析の結果、熱・機械特性・構造は、ガラスのモル体積により強く依存し、一方、発光特性等の光学特性は、光学的塩基度に依存することが確認された。

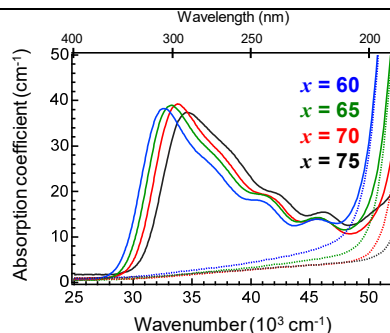


Fig. 3 Optical absorption spectra of 0.1Ce-doped $(100-x)SrO-xB_2O_3$ glasses measured at room temperature.

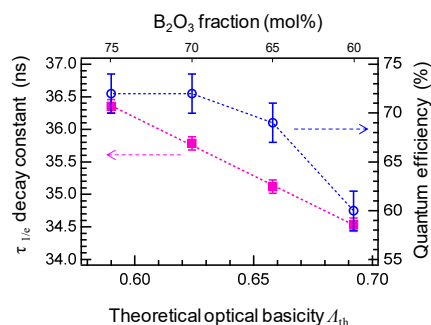


Fig. 4 Decay constant $\tau_{1/e}$ and quantum efficiency of 0.1Ce-doped $(100-x)SrO-xB_2O_3$ glasses as a function of A_{th} .

Table 1 Parameters of luminescent properties of Ce^{3+} in SBO glasses.

B_2O_3 fraction, $f_{B_2O_3}$ (mol%)	Theoretical optical basicity, A_{th}	Energy difference between the lowest and highest $4f5d$ absorption bands, ΔE (10^3 cm^{-1})	PL peak shift for normalization, δ_{PL} (10^3 cm^{-1})	PLE peak shift for normalization, δ_{PLE} (10^3 cm^{-1})	Full width at half maximum of PL, $FWHM_{PL}$ (10^3 cm^{-1})	PL decay constant, τ , (ns)
60	0.692	13.18	1.636	1.545	5.1	34.35
65	0.658	12.87	1.162	1.144	5	35.12
70	0.624	12.65	0.746	0.701	4.7	35.79
75	0.59	12.40	0	0	4.4	36.35

文 献

- [1] J. A. Duffy, and M. D. Ingram, Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6448–6454 (1971).
- [2] V. Dimitrov and S. Sakka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. *J. Appl. Phys.* **79**, 1736–1740 (1996).
- [3] H. Masai, G. Okada, T. Ina, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Temperature-dependent luminescence of Ce-doped SrO - B_2O_3 glasses. Temperature-dependent luminescence of Ce-doped SrO - B_2O_3 glasses. *J. Lumin.* **207**, 316–320 (2019).
- [4] A. Torimoto, H. Masai, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, T. Ohkubo, Correlation between emission properties, valence states of Ce and chemical compositions of alkaline earth borate glasses. *J. Lumin.* **197**, 98–103 (2018).

希土類イオンを添加したホウケイ酸ランタンの発光特性

— C_1 対称サイトでの発光—

○木崎和郎、築場豊、渡辺康裕、井上博之

東京大学 生産技術研究所

はじめに 無機発光材料は、その化学的、熱的耐久性の高さから、照明用 LED、プラズマディスプレイ、真空紫外励起用蛍光体など、さらには光通信の光源まで、様々な分野で応用されている。一般に、無機発光材料の賦活剤には希土類イオンが用いられることが多い。希土類イオンの発光は $4f$ 電子系に由来するが、 $5d$ 、 $6s$ 軌道などによって遮蔽されておりほとんど発光波長は変化しないといわれている。一方で発光強度に関しては、結晶場が大きく影響している。希土類イオンの発光は、大きく電気双極子遷移と磁気双極子遷移からなる。電気双極子遷移の強度は希土類イオン周りのサイトシンメトリーに大きく依存することが知られており、低対称なサイトほど高輝度になるといわれている。磁気双極子遷移はサイトシンメトリーにはあまり影響を受けない。したがって、効率よく光る発光材料を創るためには、低対称なサイトをもつ母材を選択することが有効である。実際に、ガラスや低対称性の結晶に希土類イオンを添加した発光材料が開発されている。

本研究では、 LaBSiO_5 (**LBSO**)を母材として選択した。**LBSO** は空間群 $P3_1$ の三方晶系であり、 C_1 対称の LaO_9 多面体が BO_4 、 SiO_4 多面体によって相互に連結された構造をもつ^[1]。**LBSO** ではこれまで圧電特性や非線形光学効果に着目した研究がなされてきた。この **LBSO** が持つ圧電特性などと発光特性を組み合わせることによって、新たな多機能材料を創出できると考えられる。本研究では、**LBSO** にユウロピウム(Eu)を添加した蛍光体を合成し、粉末 X 線構造精密化と発光分光分析によって **LBSO:Eu** の発光特性を明らかにすることを目的とした。**LBSO:Eu** の発光特性は、 C_2 対称の La サイトをもち蛍光材料のホストとして期待されている $\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ と比較した^[2]。

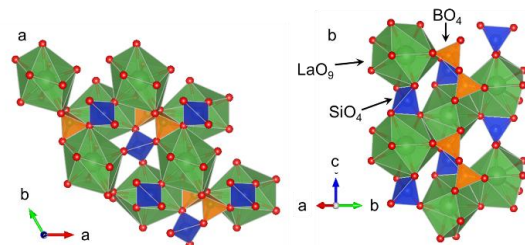


図 1, **LBSO** の結晶構造

実験 La_2O_3 は 1100°C 、12 時間の熱処理の後に反応に供した。**LBSO** は La_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 を 1:1.2:1 の割合で混錬し、白金るつぼにて 1200°C 、8 時間焼成することによって合成した。**LBSO:Eu** (1, 3, 5, 10%、**Eu1**, **Eu3**, **Eu5**, **Eu10** と表す) は、 Eu_2O_3 を所定量加えて、同様の方法で合成した。化合物の生成は粉末 X 線回折測定 (SmartLab 3, Rigaku) によって確認した。また格子定数の内部標準である Si 粉末 (NIST, 640b) を加えた **LBSO** の粉末 X 線回折測定と Rietveld 解析 (RIETAN-FP) によって **LBSO** の結晶構造精密化を行った。発光分光分析 (RF-5300PC, Shimadzu) によって試料の分光特性を評価した。

結果と考察 図 2 に示すように、**LBSO** および **LBSO:Eu** は、不純物なく単一相で合成することができた。Eu 濃度が上昇するにしたがって、101 および 011 反射に相当する 19.9° のピークが高角度側に徐々にシフトしていくことから、添加された Eu イオンが La サイトを置換していることがわかる。**LBSO** の Rietveld 解析の結果、**LBSO** は三方晶系 $P3_1$ であり、La サイトが C_1 対称 9 配位であることを確認した。La イオンは水平方向から 5 個の O 原子に、さらに上下から約 80° の二面角で 2 個ずつ配位している。このサイトに希土類イオン

キーワード：ホウケイ酸ランタン、ユウロピウム、発光

を置換することによって、発光強度の最大化が期待できる。

図3に **LBSO:Eu** の蛍光スペクトルを示している。392 nm 励起による鮮やかな赤色発光は、 5D_0 準位からの遷移に帰属され、 5D_1 準位からの発光はほとんど観測されなかった。また、Eu 添加濃度が上昇するにしたがって発光強度は増大し、**Eu10** でも濃度消光はみられなかった(図3挿入図)。220~500 nm の範囲で測定した励起スペクトルでは、320 nm より長波長側に $f-f$ 遷移に由来するピークが観測された一方、300 nm より短波長側には電子遷移はみられなかった。つまり、測定された蛍光は光吸収した母材からのエネルギー移動ではなく、希土類イオンの直接励起によるものである。これは従来のホウ酸塩などと同様の励起メカニズムである。

5D_0 から 7F_2 への遷移は対称性に敏感な電気双極子遷移に、一方 7F_1 への遷移は対称性には鈍感な磁気双極子遷移に帰属される。これらの蛍光強度の比は Eu イオンが占めるサイトの対称性を端的に示す指標として知られている。同じ9配位でありながら C_2 サイトシンメトリーを持つ **LaBO₃:Eu5%** での $^7F_2/7F_1$ 比が 2.3 であった一方、**LBSO:Eu5%** の $^7F_2/7F_1$ 比は 2.9 であり、**LBSO** における C_1 という低い対称性を反映している。また、図4では **Eu5** と **LaBO₃:Eu5%** の蛍光スペクトルを比較している。**LaBO₃** の 7F_2 への遷移が 605~640 nm の範囲に位置しているのに対して、**Eu5** ではより短波長側の 595 nm 程度まで広がっている。これは、**LaBO₃** の La サイトよりも **LBSO** の La サイトのほうが、強い結晶場にさらされていることを示唆している。両者の結晶構造において **LaO₉** 多面体の平均 La-O 距離はほとんど変わらない。**LaBO₃** では La イオンには **BO₃** ユニットの O 原子が配位しているが、**LBSO** では **BO₄** ユニットの O 原子が配位している。この **BO₃** ユニットの O 原子が配位しているが、**LBSO** への結晶学的変化と **SiO₄** ユニットの存在が、結晶場の変化を引き起こしていると考えられる。

結論 本研究では、**LaBSiO₅** に Eu イオンを添加した蛍光体を合成し、その発光特性を評価した。10%までの試料を単一相で合成し、Rietveld解析によって三方晶系 $P3_1$ であることを確認した。蛍光スペクトル測定では、La サイトの C_1 対称性を反映した強度の強い $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 発光を観測した。**LaBO₃:Eu** の蛍光スペクトルとの比較から、結晶構造の違いと **SiO₄** ユニットの存在が La サイトの結晶場に影響を与えていることが示唆された。

文 献

- [1] L. Chi, H. Chen, H. Zhuang, J. Huang, Crystal structure of **LaBSiO₅**, *J. Alloys Compd.*, vol.252, pp.L12-L15, May 1997.
- [2] J. Zhang, M. Yang, H. Jin, X. Wang, X. Zhao, X. Liu, L. Peng, Self-assembly of **LaBO₃:Eu** twin microspheres synthesized by a facile hydrothermal process and their tunable luminescence properties, *Mater. Res. Bull.*, vol.47, pp.247-252, November 2012.

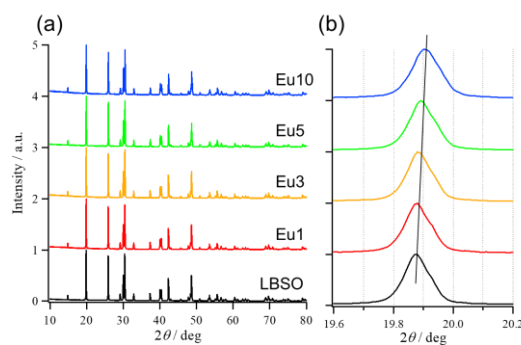


図2, (a) **LBSO:Eu** の XRD パターン。(b) 101, 011 回折角の Eu 濃度依存性。

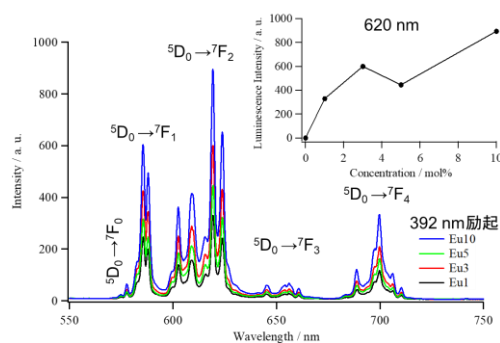


図3, **LBSO:Eu** の蛍光スペクトルと蛍光強度 (620 nm) の Eu 濃度依存性 (挿入図)。

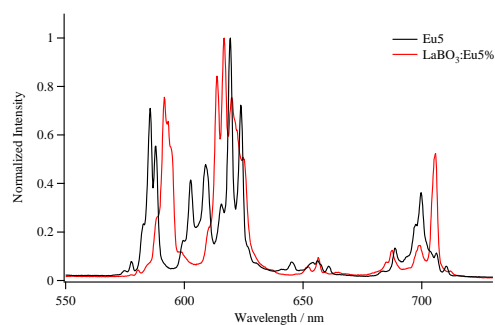


図4, **Eu5** と **LaBO₃:Eu5%** の規格化した蛍光スペクトルの比較。

Eu₂O₃ 添加 K₂O–Bi₂O₃–Ga₂O₃ ガラスの X 線応答性河野直樹¹、篠崎健二²、赤塚雅紀³、木村大海³、中内大介³、柳田健之³

1. 秋田大学、2. 産業技術総合研究所、3. 奈良先端科学技術大学院大学

【緒言】シンチレータとは、高エネルギーの放射線を低エネルギーの光子に変換する蛍光体材料であり、石油探索や医療機器、セキュリティなど様々な用途で利用されている[1]。シンチレータは用途に応じて、高い発光量や高い密度、低い残光、短い寿命、高い放射線耐性などの様々な要素を必要とする。これまでのシンチレータの研究開発は、高い発光量のために単結晶シンチレータが主流であったが、成形加工や大型化の容易などの利点から近年ガラスシンチレータに着目した研究が活発に行われている。これまでにホウ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラス等の放射線応答性が評価されており、Ce³⁺を添加した 34Li₂O–5MgO–10Al₂O₃–51SiO₂ ガラスが中性子検出用のガラスシンチレータとして実用化された。

本研究では、新たなシンチレータガラス材料として、ビスマスガリウムガラスに着目した。ビスマスガラスや一般的なガラスであるホウ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスと比較して高い実行原子番号を示すため、高エネルギーの X 線やガンマ線に対して高い検出効率が期待できる。さらに、格子振動エネルギーも上記のガラス材料よりも低いことが報告されているため、低格子振動エネルギーによる無輻射遷移速度の減少により、光励起や放射線励起の際に高い発光量を示す可能性がある[2]。本研究では、Eu₂O₃ を添加した 5K₂O–70Bi₂O₃–25Ga₂O₃ ガラスを熔融法により新たに作製し、その発光及びシンチレーション特性を調べた。

【実験方法】原料である K₂CO₃ (99.9%)、Bi₂O₃ (99.9%)、Ga₂O₃ (99.99%)、Eu₂O₃ (99.99%) を混合後、混合物をプラチナるつぼに入れて、電気炉で 1200°C で 30 分保存した。その後、熔融した混合物をカーボン板に流し込みことで(5K₂O–(70-x)Bi₂O₃–25Ga₂O₃–xEu₂O₃, x=0–1)ガラス材料を得た。得られたガラス試料について、ガラス転移温度(T_g)や結晶化温度(T_x)の測定を示唆熱分析により行った。さらに、発光特性を調べるために、発光スペクトルの測定を行った。加えてシンチレーション特性を調べるために、X 線励起時のシンチレーションスペクトル及びアフターグロープロファイルの測定を行った。

【実験結果】図 1 に作製したガラス試料の外観を示す。作製したガラス試料の重さと厚さは、それぞれ 1.2 g 及び 1.5 mm であった。サンプルの色は黄色であった。

表 1 に示唆熱分析により得られた T_g 、 T_x 及び熱安定性 $\Delta T = T_x - T_g$ を示す。 T_g が作製したすべての試料で得られたため、作製した試料がガラスであることを確認した。さらに ΔT から、Eu₂O₃ 濃度増加により熱安定性が少し増加することがわかった。

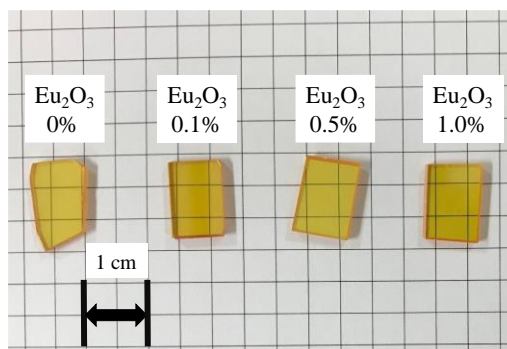


図 1 サンプルの外観。

表 1 ガラス転移温度及び結晶化温度。

	Eu ₂ O ₃ 0%	Eu ₂ O ₃ 0.1%	Eu ₂ O ₃ 0.5%	Eu ₂ O ₃ 1.0%
$T_g/^\circ\text{C}$	353	354	353	355
$T_x/^\circ\text{C}$	443	458	454	464
$\Delta T = (T_x - T_g)/^\circ\text{C}$	89	103	101	109

キーワード：シンチレータ、放射線、ガラス

図 2 に、540 nm の光励起時の発光スペクトルを示す。580 nm、595 nm、615 nm、650 nm、705 nm において発光ピークが観測された。これらの発光ピークは Eu^{3+} の 4f-4f 遷移 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$)) に由来する。 Eu_2O_3 濃度の増加により、発光量は増加した。量子収率を調べたところ、0%、0.1%、0.5%、1.0% Eu_2O_3 試料の量子収率はそれぞれ 0, 0, 0.02, 0.03 であった。

図 3 に、X 線励起時のシンチレーションスペクトルを示す。595 nm 及び 615 nm において、シンチレーションピークが観測された。これらのピークは Eu^{3+} の 4f-4f 遷移 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 2, 3$)) に由来する。発光ピークと同様に、 Eu_2O_3 濃度の増加により、シンチレーション発光量は増加した。放射線励起時の発光量は、ロビンスのモデルにより、放射線励起時に形成した励起電子のエネルギー移動効率や発光中心の量子収率に比例し、さらにバンドギャップに反比例することが知られている。図 2 及び図 3 から、作製したガラスの放射線励起時の発光量は主に発光中心である Eu^{3+} の量子収率に依存することが推察された。

図 4 に、X 線励起時のアフターグロープロフィールを示す。

アフターグローレベル(A)を以下のように定義した。

$$A [\%] = 100 \times (I_B - I_{BG}) / (I_A - I_{BG})$$

I_A は X 線励起中の平均強度、 I_B は X 線停止後 20 ms 後の平均強度、 I_{BG} はバックグラウンド平均強度である。得られたアフターグローレベルは、620 ppm (0% Eu_2O_3)、660 ppm (0.1% Eu_2O_3)、330 ppm (0.5% Eu_2O_3)、590 ppm (1.0% Eu_2O_3) であった。得られたアフターグローレベルは TI 添加 CsI と同等であった[3]。

【まとめ】本研究では、 Eu^{3+} を添加したビスマスガリウムガラスの発光及びシンチレーション特性を調べた。発光特性及びシンチレーション特性を調べたところ、 Eu^{3+} 由来の 4f-4f 遷移由来の発光ピークが観測された。光励起時及び X 線励起時の発光量に相関関係があることがわかった。

さらにアフターグローレベルは、市販品の TI 添加 CsI と同等であった。これらの結果から、当該ビスマスガリウムガラスがシンチレータとして高いポテンシャルを有することがわかった。

文 献

- [1] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative Study of Ceramic and Single Crystal Ce:GAGG Scintillator, Opt. Mater. vol. 35, pp. 2480–2485, 2013.
- [2] S. Q. Man, E. Y. B. Pun, P. S. Chung, Praseodymium-doped Alkali Bismuth Gallate Glasses, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 17, pp. 23–27, 2000.
- [3] T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama, K. Mori, Development of X-ray-induced Afterglow Characterization System, Appl. Phys. Exp. vol. 7 pp. 062401, 2014.

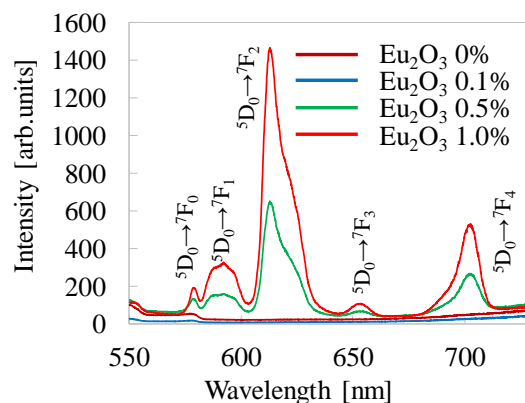


図 2 540 nm 光励起下の発光スペクトル。

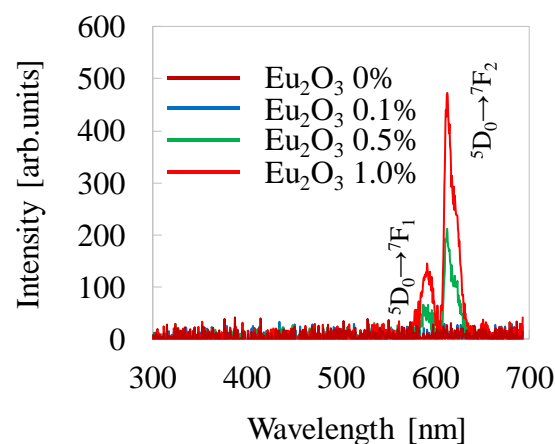


図 3 X 線励起シンチレーションスペクトル。

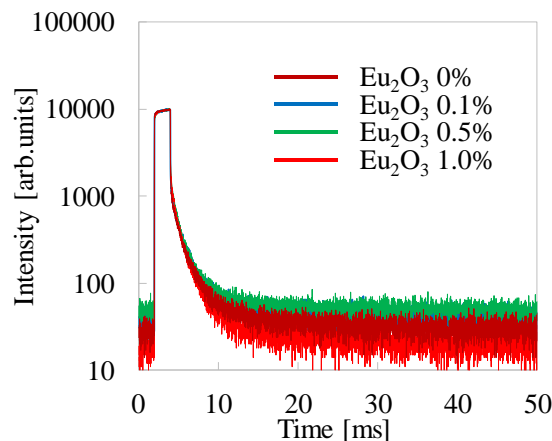


図 4 アフターグロープロフィール。

単粒子診断法と情報科学を用いた新蛍光体開発

武田隆史

物質・材料研究機構

はじめに 蛍光体はディスプレイや照明など用途に適した発光特性が必要であり、特性向上や新たな用途展開に向けた研究開発が盛んに進められている。本講演では新蛍光体を効率的に探索できる単粒子診断法と、単粒子診断法に情報科学を組み合わせた新蛍光体開発について説明する。

発光中心型の蛍光体では、励起波長、発光波長、発光線幅などの発光特性は、 Eu^{2+} や Ce^{3+} など発光中心周りの構造、組成の影響を強く受けるため、発光中心をドーブする蛍光体母体にどのような物質を用いるかが重要である。蛍光体母体を既知物質ではなく新物質とする場合は、新物質探索から始める必要があり難易度が高いものの、飛躍的に優れた発光特性を有する可能性がある。単一相が生成する原料組成比で適切な合成条件を用いると単一相の粉末が合成できるが、探索の段階では目的組成自体が不明であるため、多くの相が含まれる混合相として合成される。しかし、生成物中の1粒子に注目すると、単一相であり単結晶である。単粒子診断法^{1,2}とはこの1粒子に注目するものである。

単粒子診断法の流れを図1に示す。様々な原料組成比で合成した試料を紫外線照射下で観察したものであり、様々な色の発光が確認できる。この中のひとつ1つから試料を取り出し、紫外線を照射しながら顕微鏡で観察したものが図1(b)である。試料全体では発光は1種類に見えるが、顕微鏡で観察すると発光色、大きさ、形の異なる様々な発光粒子が観察できる。発光色の違いは発光中心周りの異なる配位環境、すなわち異なる結晶構造、異なる物質であることを意味している。蛍光体の場合は外見で判断可能であるため、選別を比較的容易に行うことができる。これら発光色、大きさ、形を参考にして粒子のピックアップを行い、単結晶X線構造解析、EDSなどによる組成分析から、新物質、新蛍光体であるかの判断を行う。発光特性も微小粒子1個で調べる。発光特性には様々な項目があるが、励起スペクトル、発光スペクトル、発光の温度変化、量子効率、蛍光寿命が重要である。1粒子からの発光強度は微弱なため顕微分光を用いる。

単粒子診断法は多相の粉末生成物から新蛍光体粒子を見つけ出す手法であるが、粉末生成物に含まれる粒子は、出発物と容器との反応、意図しない不純物の混入など特殊な場合を除くと、出発元素の組み合わせのいずれかである。全くの新物質の場合、どのような組成が合成に適しているか分からない。原料の組成比に影響を受けるため、相図を作成するような地道な実験が必要となる。成分数の増加とともに難しくなり4成分系を超えると飛躍的に難易度が増す。限られた時間と予算で実現する場合には、何らかの指針が必用となる。

また、蛍光体開発では応用に適した目的の発光特性がある。見つかった新蛍光体の中から適した発光特性を持つものを選び出すことが考えられるが、目的の発光特性を持つ粒子がある保証はない。目的の発光特性を持つ新蛍光体を積極的に見つける手法が必用になる。そこで現在、高速実験である単粒子診断法と情報科学の連携による研究開発を進めている。図2に研究の概念図を示す。まずデータ収集から始まる。データベース構築は手間のかかる工程ではあるが、化学組成、結晶構造、発光特性のデータベース作成が重要である。

キーワード：蛍光体、単粒子診断法、情報科学

蛍光体の場合は発光スペクトルは基本的にどの文献にも掲載されており、数値化が必要ではあるが取得は比較的容易である。発光の温度変化など蛍光体によっては文献に掲載されていない発光特性もある。この場合は実際に実験で求める必要があり時間を要する。得られたデータベースを用いて、ある目的特性 Y のモデルを構築する。記述子 x は化学組成由来や結晶構造由来や物性値由来など様々なものが考えられる。作成されたモデルを用いて、目的特性の高い候補物質を抽出する。候補物質の抽出は既知物質から考えられるが、同型置換などで広げることができる。次に候補物質の合成を行う。既知物質であっても合成が難しく特性評価が可能なまで高純度化することが困難な場合がある。この場合は、先ほどの高速実験である単粒子診断により評価する。1粒子でも目的物質があれば良い。実験結果を学習しモデル更新にフィードバックする。このサイクルを繰り返すことでモデルの精度が向上し、新蛍光体発見につながる

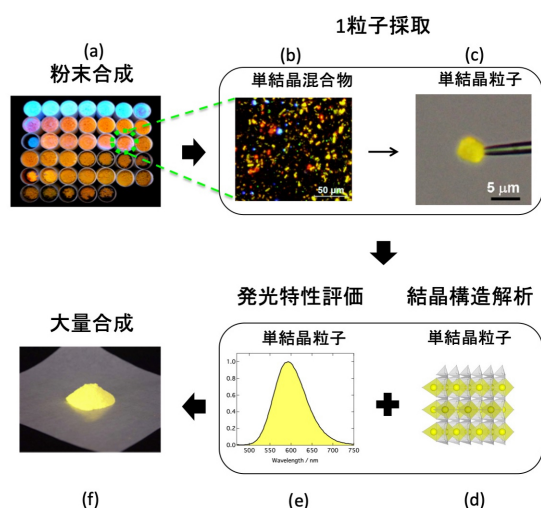


図1 単粒子診断法による新蛍光体開発の流れ

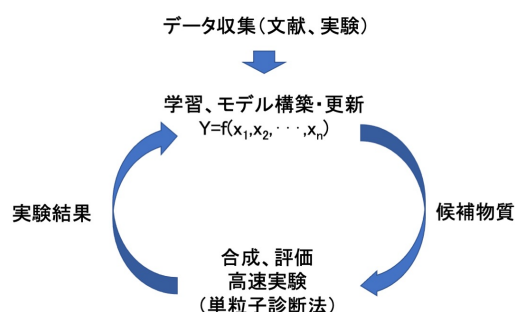


図2 単粒子診断法と情報科学の連携による新蛍光体開発の概念図

まとめ

高速実験である単粒子診断法と情報科学を用いた新蛍光体開発について説明した。8K 液晶 TV やレーザー照明用の蛍光体、さらには近年注目されている赤外発光蛍光体などにも適用可能であり、今後この手法により、多くの使える蛍光体の開発が進むと考えられる。

本研究は JST-CREST 「実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新」 グラント番号 JPMJCR19J2 の助成の下に行われたものである

文献

- [1] N. Hirosaki, T. Takeda, S. Funahashi, and R. Xie, Discovery of New Nitridosilicate Phosphors for Solid State Lighting by the Single-Particle-Diagnosis Approach, *Chem. Mat.*, 26, pp.4280-4288 (2014).
- [2] T. Takeda, N. Hirosaki, S. Funahashi, and R. Xie, Narrow-Band Green-Emitting Phosphor $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ with High Thermal Stability Discovered by a Single Particle Diagnosis Approach, *Chem. Mat.*, 27, pp.5892-5898 (2015).

セラミックス波長変換部材の開発

— 高出力化する励起光源への対応 —

福本 彰太郎

日本電気硝子株式会社 研究開発本部

はじめに

近年、照明分野において高輝度・高出力化が進んでいる。これらの高出力用途向けの光源の一つに黄色蛍光体+青色固体光源による波長変換方式のものがある。一般にこの方式において黄色蛍光体には YAG 蛍光体粒子が用いられ、これを保持するマトリックスとしては樹脂やガラスが存在する。その他にもマトリックスがない多結晶セラミックス品 (YAG セラミックスなど) がある。これら波長変換部材では、高出力励起光を照射した際に波長変換に伴う発熱 (ストークスシフトロス) により部材の温度が上昇する。このため、部材自体の耐熱性が必要とされ、高出力が必要とされる用途ではガラス封止品や多結晶セラミックス品が用いられている。また、波長変換部材の温度上昇に伴い、蛍光体の発光強度が低下 (温度消光) することも課題とされている。このため、耐熱性だけでなく放熱性も重要となっている。ガラス封止品の熱伝導率は数 $W/m \cdot K$ 程度と低く、高出力励起光源用の波長変換部材としては放熱性が課題となる。

本報告では、熱伝導率の高い金属酸化物をマトリックスとしたセラミックス波長変換部材を作製し、実際に青色レーザーを励起光源として光を照射した際の波長変換部材の表面温度と出射光の光束値・色度の変化について従来のガラス封止品と比較した結果について報告する。

実験

熱伝導率の高い金属酸化物を選定し、黄色蛍光体粒子 (YAG) を金属酸化物で封止したセラミックス波長変換部材を作製した。ガラス封止品およびセラミックス波長変換部材を板形状とし、それぞれの一方の面から青色レーザー光を照射して他方から出射させた。光源出力を変えながら出射面側の波長変換部材表面温度、出射光の光束値と色度を測定した。

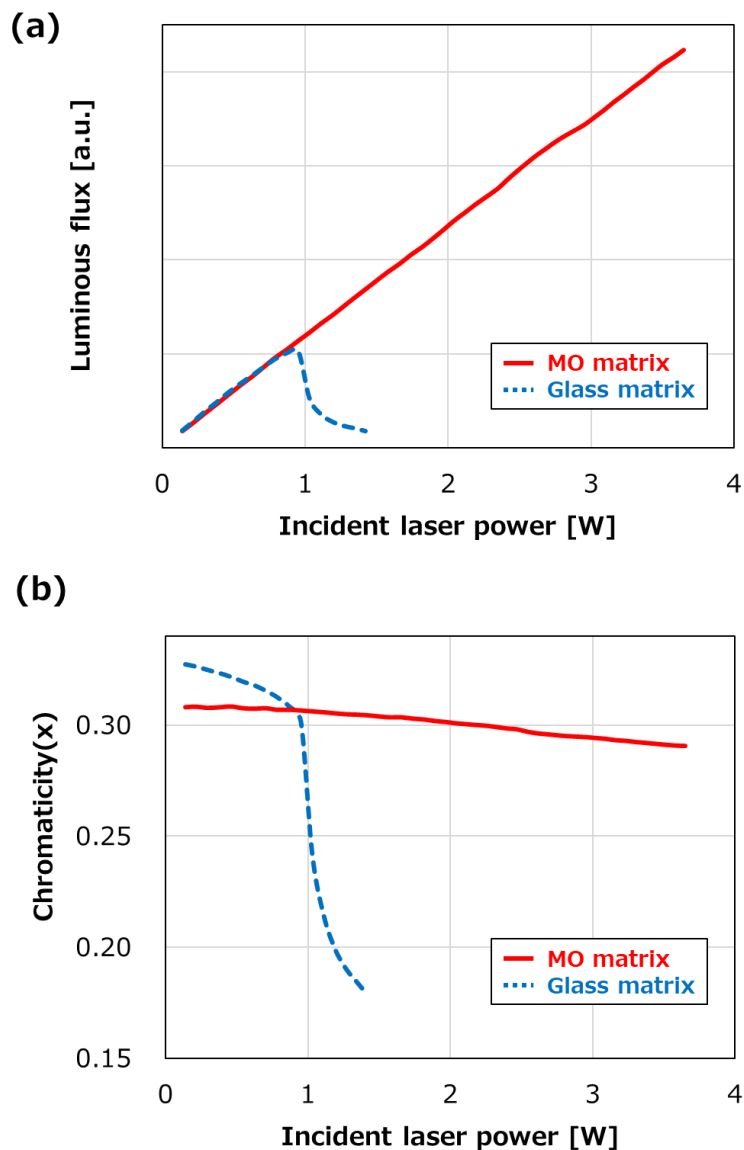
結果と考察

各光源出力での出射面側の波長変換部材表面温度を Table 1、光源出力に対する光束値・色度の変化を Figure 1 に示す。

Table 1. Incident laser power vs. Surface temperature of emission side

Incident laser power	0.5 W	1.0 W	2.5 W
MO matrix	30 °C	37 °C	63 °C
Glass matrix	64 °C	124 °C	-

キーワード：波長変換部材、高出力照明、蛍光体



ガラス封止品では光源出力 1.0 W にて出射面側の表面温度が 120°C を超え、さらに出力を上げたところで光束値が線形から外れ温度消光した。一方、今回作製したセラミックス波長変換部材は光源出力 2.5 W での表面温度が 63°C と抑制できており、光源出力に対する光束値の線形性が維持された。

また、ガラス封止品では光束値の線形性が失われた光源出力 1.0 W 以上において色度が急激に低下した。一方で、セラミックス波長変換部材では急激な低下は見られず、光源出力の変化に対する色度の変化が小さい。

まとめ

熱伝導率の高い金属酸化物をマトリックスとするセラミックス波長変換部材を作製した。本部材は十分な放熱性により波長変換時の温度上昇を抑制でき、高出力励起光を照射した際にも蛍光体の温度消光がなく、ガラス封止品に対し 3 倍以上の高い光源出力でも発光効率を維持できる。

真空準位基準束縛エネルギー図を利用した ランタニドイオン添加白色長残光蛍光体の開発

上田純平¹、宮野隼¹、許健¹、Pieter Dorenbos²、田部勢津久¹

¹京都大学大学院人間・環境学研究科 ²Delft University of Technology

はじめに 通常の蛍光体は、励起源が遮断されるとその発光は直ちに減衰・消失し、その蛍光寿命は長いものでもミリ秒の時間スケールであるが、長残光蛍光体は励起源を遮断後も数秒から十数時間といった長時間発光し続ける性質をもつ。この特異的な性質は、外部からの光エネルギーを材料が吸収し、材料内に生成した電子またはホールを、一時的に内因性欠陥や外因性欠陥がトラップすることを起源にもつ。トラップされた電子またはホールが、室温における熱エネルギーにより、長い時間をかけて徐々に開放され、発光中心と再結合することにより残光現象を示す。ランタニドイオンは、一般に3価の価数状態を採り、4f-4fや4f-5d遷移による吸収・発光を示す。一方で、いくつかのランタニドイオンは2価や4価の価数状態も安定に存在でき、3価からの価数変化により、電子トラップやホールトラップとしても働く。このキャリアトラップ深さは化合物により変化するが、ランタニドイオンの真空準位基準束縛エネルギー図を利用することで、このトラップ深さの予測が可能であり、近年では長残光蛍光体の設計・開発が可能となってきた。

これまでに多くの長残光蛍光体が開発されてきたが、そのほとんどはEu²⁺やCe³⁺を添加した酸化物蛍光体で、その残光色は青色～緑色である。白色残光は、光の3原色を有しており、様々な応用が期待できるが、その報告例は少ない。我々は、キャリアトラップが可能で、白色発光の遷移を有し、高い蓄光効率を実現するために高い吸収断面積を有する吸収遷移をもつという条件のもと、Pr³⁺とTb³⁺を長残光中心として選択した。Pr³⁺とTb³⁺は可視域に4f-4f発光を有し、酸化物ホストにおいて深紫外域に4f-5d許容遷移による強い吸収をもつ。なお、4f-5d蓄光波長の長波長化のために、ホストとして結晶場強度の強いガーネット結晶を候補材料として選択した。ガーネット結晶は、A₃B₂C₃O₁₂の組成式を有し、3つの異なるカチオンサイトを有し、様々なカチオンで置換可能なため、広い固溶領域を示す。これらA、B、Cカチオンの組み合わせを変化させることで、そのホストの電子構造は大きく変化する。4f-5d吸収による蓄光を実現するためには、5d準位が伝導帯内に位置する、または、伝導帯下端直下に位置する組成を選択する必要がある。これらの条件を満たし、さらにホスト選択による新たな機能を長残光蛍光体に付与するために、高い磁気モーメントを有するGdを組成にもつ常磁性Gd₃Ga₅O₁₂(GGG)を選択した。GGGホストにおいては、Pr³⁺やTb³⁺の4f-5d吸収により蓄光が可能で、またPr³⁺とTb³⁺は深いホールトラップになり、Eu³⁺が良い電子トラップになることが図1の真空準位基準束縛エネルギー(Vacuum referred binding energy, VRBE)図から予測される。本研究では、GGG:Pr³⁺-Tb³⁺-Eu³⁺を作製し、予想通り強く長い白色長残光を示すことを明らかにし、GGGの常磁性の特徴により長残光粉末を水中でNd-Fe-B磁石により引き付けることが可能であることをデモンストレーションとして示した[1]。

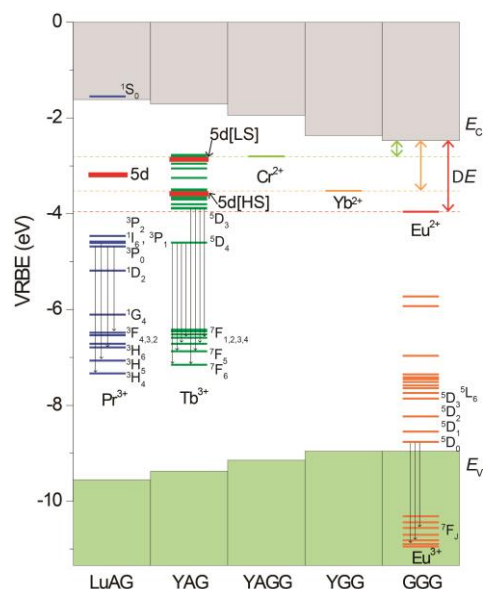


図1. 種々のガーネットにおける
VRBE ダイアグラム

結果と議論 図 2a,b に TL グロー曲線を示す。Tb³⁺または Pr³⁺単独添加 GGG においては、非常に弱い TL グローピークのみが観測されたが、Eu³⁺を共添加することにより新たな TL グローピークが形成され、その強度も著しく増加した。図 2c に残光の様子と残光の色度座標を示す。GGG:Tb-Eu においては Tb³⁺の ⁵D_{3,4}→⁷F_J 遷移による青色残光、GGG:Pr-Eu においては ³P_J→³H_J 赤色の強い温白色残光を示した。また Tb と Pr を両方添加した GGG:Pr-Tb-Eu においては、それぞれの遷移の足し合わせにより、冷白色残光を示した。図 2d,e,f において、蓄光した GGG:Pr-Tb-Eu 白色残光蛍光体粉末を水に分散させ、石英セルの外壁面の磁石の有無における残光の様子を示している。蛍光体粉末が磁石に引き寄せられ、壁が白色に残光していることが分かる。なお、図 2g の残光減衰曲線から磁石の影響による残光強度の変化はないことが確認された。

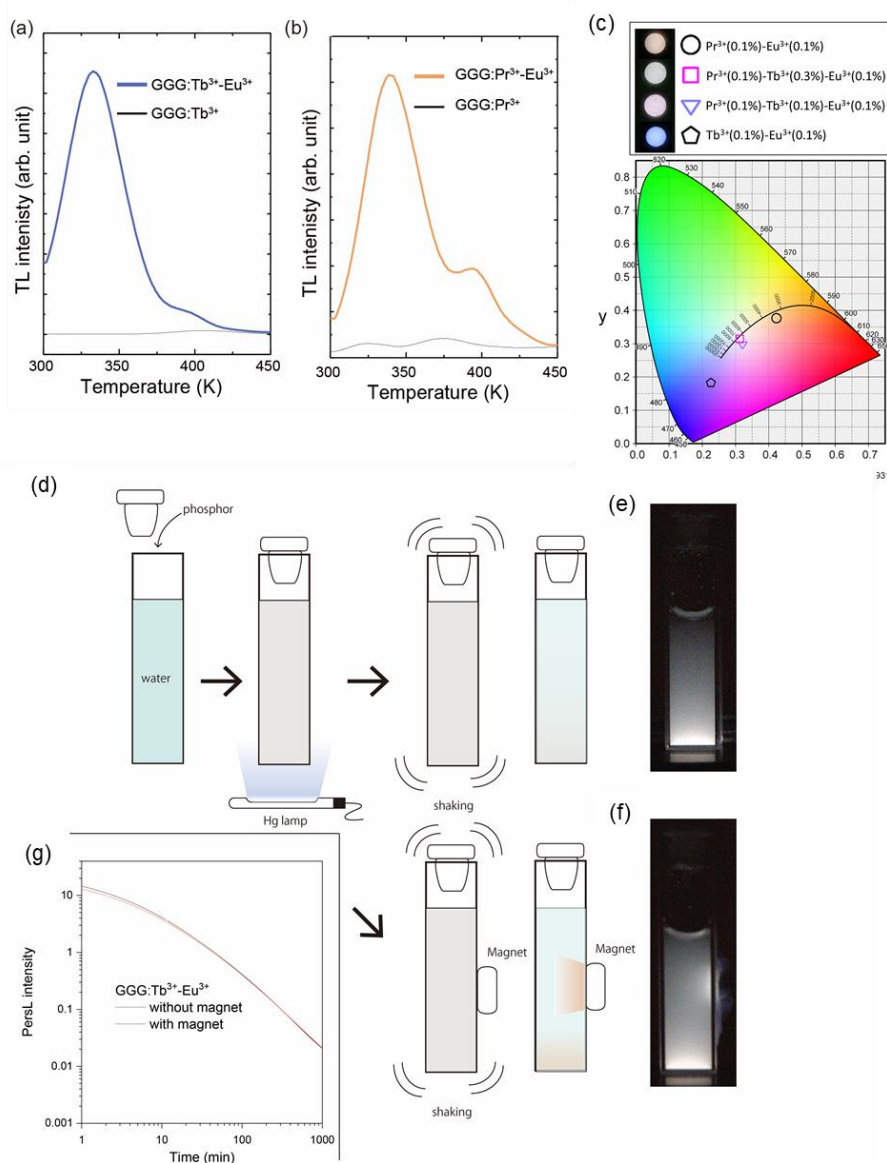


図 2. (a), (b) 熱ルミネッセンスグロー曲線、(c) 残光の様子と色度座標、(d) 水中における白色長残光蛍光体粉末の磁石による凝集の実験概要図、(e), (f) 磁石の有無における白色長残光の様子、(g) 磁石の有無における長残光減衰曲線 [1]

文 献

- [1] J. Ueda, S. Miyano, J. Xu, P. Dorenbos and S. Tanabe, 2000102, 2021, in Press, <https://doi.org/10.1002/adpr.202000102>

ゾルーゲル法を利用した

Eu ドープ Si-Al-O-N ガラスの作製と発光特性評価

○渡邊 俊祐^{1,2},大沢 祐太^{1,2}, 町田 慎悟¹, 勝又 健一¹, 中西 貴之², 安盛 敦雄¹, 瀬川 浩代^{1,2}, 大橋 直樹²東京理科大学大学院基礎工¹, 物質・材料研究機構²

【研究背景】

発光性酸窒化物ガラスは、機械特性、化学的耐久性などが優れたガラスを有する発光材料として期待されている。発光材料の発光中心イオンには f-d 遷移発光の Eu^{2+} が用いられることが多く、 Eu^{2+} 周囲の配位環境によって発光波長が変化することが知られている[1]。これまでに、ガラス粉末に窒化ケイ素と発光イオンである酸化ユウロピウムを混合して熔融法で作製する酸窒化物ガラスの研究が進められてきた[2]。 Eu 濃度の変化によって発光波長が長波長側にシフトすることが報告されている[3]が、熔融温度が高く作製が難しいことや、組成均一性などの課題が残されている。一方、ゾルーゲル法を用いて作製したゲルをアンモニア雰囲気中で焼成することにより酸窒化物ガラスが低温で作製できることが知られている[4]ものの、発光性の酸窒化物ガラスについての検討はほとんどされていない。本研究では、ゾルーゲル法を用いて Eu イオンを溶解し、アンモニア焼成より Eu ドープ Si-Al-O-N ガラスの作製し、その発光特性を明らかにすることを目的とした。Al 添加量や窒素含有割合を変えることで Eu 周囲の配位環境を制御し、組成の違いが発光特性に及ぼす影響について検討を行った。

【実験方法】

テトラエトキシシラン(TEOS)、EtOH、水、硝酸を 1h 室温攪拌し、アルミニウム-sec-ブトキシドを加えて 70°C、15 min の還流後、硝酸ユウロピウム六水和物、EtOH、水、硝酸を加え 30 min 攪拌した。出発組成のモル比 $\text{TEOS}:\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}=(1-x):x:1:4:0.011:y$ ($x=0.005, 0.01, 0.05, 0.1, y=0.005, 0.05$)となるように調製した。 Eu 濃度 $y=0.005$ の試料に関して、12 日間恒温乾燥機での大気乾燥によってキセロゲルを得た。 $(x, y)=(0.01, 0.005), (0.1, 0.05)$ の試料は 50°C でゲル化させた後、 CO_2 を用いた超臨界乾燥によって細孔径の大きいエアロゲルを得た。それぞれのゲルは、 NH_3 雰囲気中(300 mL/min)で 12 時間窒化焼成を行った。キセロゲルは焼成温度を 1000°C で固定し Al 濃度の異なる試料を作製し、エアロゲルは 800, 900, 1000°C とし窒素含有量の異なる試料を作製した。作製したサンプルを以下では $(1-x)\text{Si}-x\text{Al}-\text{O}-\text{N};y\text{Eu}$ と記載する。

得られた試料は粉碎し、XRF による組成分析、XAFS による Eu 価数評価、発光スペクトル測定を行った。

【結果および考察】

Al 濃度が異なる試料の発光スペクトルを Fig.1 に示す。すべてのサンプルから Eu^{2+} イオンに起因するブロードな発光が確認され、 Eu^{3+} に起因するシャープな発光は確認されなかった。 $x=0-0.05$ の範囲では Al 濃度が増加するにつれて発光強度が増加し、 $x=0.05$ では $x=0$ の発光ピークの約 22 倍の強度を示した。 $x=0.1$ では少し強度が低下した。また、Al 濃度の増加に伴って発光波長の短波長シフトが観測された。また、励起波長 300 nm における内部量子効率率は、 $x=0.005$ が 47%であったが $x=0.01, 0.05, 0.1$ の試料では約 80%となり高効率な酸窒化物ガラスが得られた試料の XANES スペクトルを Fig.2 に示す。標準試料の Eu_2O_3 は Eu^{3+} のピーク、 EuCl_2 は Eu^{2+} のピークを示す。 $x=0.005$ の試料は、すべての Eu イオンが還元せず 2 価と 3 価の

キーワード：ゾルーゲル法、酸窒化物ガラス、蛍光体

状態が混在していた。一方で、 $x=0.01$ 以上の試料はすべての Eu イオンが 2 価へ還元されていることが分かる。Eu²⁺への還元は、高温でのアンモニアガスによるものの他に、ガラスネットワーク中の Al は AlO₄ で導入されると考えられ、電荷補償のため Eu³⁺が Eu²⁺に還元されたものと推測される。そのため Al 添加量が増えると Eu²⁺の割合が増加し、発光強度の向上が起こったと考えられる。また、ガラス中の Si が Al に置換されると、酸素との結合距離が大きくなりガラスネットワーク内の空間が広がる。Eu²⁺イオンとアニオンの結合距離が大きくなり、結晶場が弱くなった影響で発光波長が長波長になったと考えられる。

発光強度が優れてかつ高効率だった $(x, y)=0.01:0.005$ 試料と、濃度を 10 倍にした $(x, y)=0.1:0.05$ 試料に関して、焼成温度を変化させることで窒素含有量が異なる試料を作製した。それぞれの窒素含有量は Al や Eu 濃度に依存することなく、焼成温度が高くなるにつれて多く導入され、7–21 at% 含有された。また、それぞれの発光スペクトルを Fig.3 に示す。 $(x, y)=0.01:0.005$ 試料は窒素含有量の増加に伴って発光波長が 10 nm 程度長波長シフトした。一方で、 $(x, y)=0.1:0.05$ 試料では波長シフトは確認できなかったものの $(x, y)=0.01:0.005$ 試料に比べると発光強度が増加した。同じ温度で窒化した場合には窒素濃度は y に依存せず同程度含まれていることから、Eu²⁺イオン周囲に配位する窒化物イオンの量が $(x, y)=0.01:0.005$ 試料の方が多し。窒化物イオンは、酸化物イオンよりも共有結合性が高いため、金属–窒素結合長が短くなる。このため電子雲膨張効果により 5d 軌道が低エネルギー側にシフトし、発光波長が長波長になったと考えられる。Fig.1 に示すように、Eu 濃度を $y=0.005$ で固定したときは Al 濃度が $x=0.1$ で濃度消光が起こったが、Eu 濃度を $y=0.05$ とした場合にはサンプル中に Eu が多くあるため Al 濃度が $x=0.1$ でも Eu²⁺に還元されることで、発光中心イオンが増え、結果的に発光強度が増大したと考えられる。 $y=0.05$ では波長シフトは起こらなかったのは、Eu が多いため窒素濃度の効果が小さかったためと推測され、より多くの窒素が導入されると長波長シフトが起こるものと思われる。

【結論】

本研究は、Al 濃度と窒化量が異なる酸窒化物ガラスの作製を行い、Eu²⁺周囲の配位環境を変化させたときの発光特性評価を行った。Al 濃度を増加すると Eu²⁺への還元が進み、発光強度が増加し、発光波長は短波長シフトした。また、Eu イオンに対して一定以上の窒素が導入されると発光波長は長波長シフトした。

文 献

- [1] K. Toda, *Optical Society of Japan*, 2009, **38**, pp.132-137
- [2] H. T. Hintzen *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, pp.2237-2238
- [3] Y. Sato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, pp.7756-7759
- [4] C. J. Brinker *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, pp.760-761

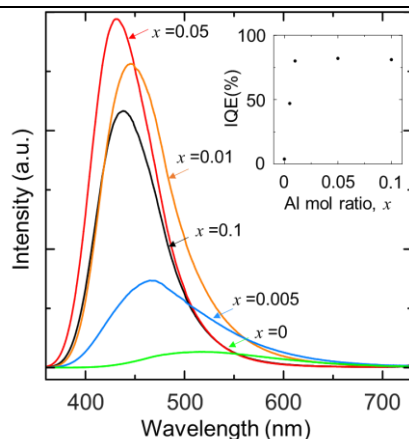


Fig.1 (1-x)Si-xAl-O-N: 0.005Eu
ガラスの PL スペクトル (Ex:288 nm)
 x と内部量子効率の関係 (挿入図)

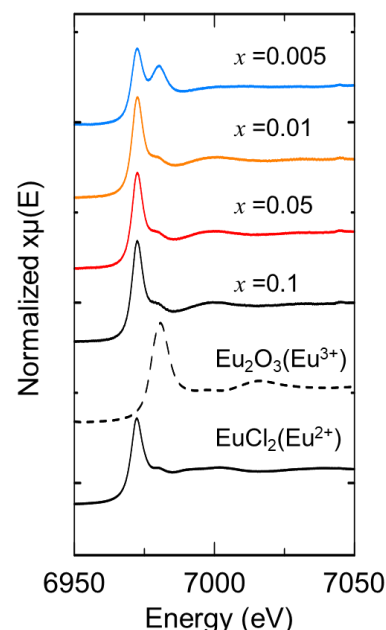


Fig.2 (1-x)Si-xAl-O-N: 0.005Eu
ガラスの XANES スペクトル

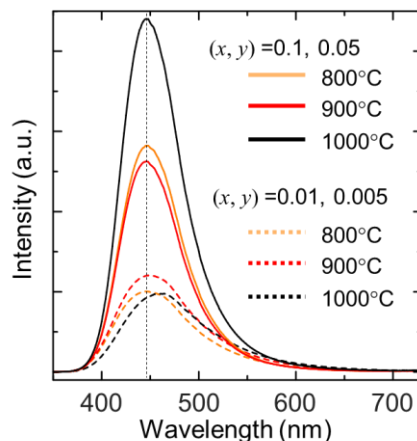


Fig.3 (1-x)Si-xAl-O-N: yEu
ガラスの PL スペクトル

準リアルタイム放射線計測の為の輝尽蛍光体の検討

○岡田豪¹、柳田健之²、南戸秀仁¹

1. 金沢工業大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学

はじめに 近年、生涯でがん罹患する確率は男女共に 50% にのぼり、様々ながん治療法の開発が進んでいる。放射線治療もそのうちのひとつであり、ここ数年の間においても放射線治療装置の性能は目覚ましく向上している。一方で、臓器の移動などで照射対象となる患部の位置と治療計画時の位置との間にずれが生じたり治療中においても移動するなどから、しばしば実際に患部に照射された線量と計画時の線量との間に誤差が生まれる事が問題視されている。この事から、リアルタイムで線量をモニタリングする技術開発が急務とされており、図 1 に示す様な計測系の開発が国内外における研究グループにより精力的に進められている[1]。多くの先行研究では、その入手のしやすさから線量計素子として BaFBr:Eu 輝尽蛍光体が採用されている。図 2 に示す様に、輝尽蛍光体では放射線エネルギーが電荷の捕獲として蓄積され、刺激光を与える事によりそのエネルギー（線量）に比例した強度の光が出力される。この時の光を輝尽蛍光（optically-stimulated luminescence: OSL）と呼ぶ。BaFBr:Eu を線量計として採用

している上記プロトタイプでは、①生体等価性が低いため、放射線エネルギーに対する応答の依存性が強く、散乱放射線の影響による計測誤差が大きい、および②放射線との相互作用が強いため、CT 等の診断画像中にアーティファクトの影として写り、患部の形状が精密に捉えられず、精密な治療計画の妨げとなる、といった問題が存在し、その問題解決が急務とされている。上記問題は、検出素子として用いる OSL 材料が主に重元素から構成している事が主要な要因であり、このような理由から本研究では NaCl:Eu²⁺に着目し、その OSL 特性について検討を行った。

実験 本研究で用いた NaCl:Eu²⁺単結晶は、垂直ブリッジマン法により作製した。出発原料となる NaCl（99.9%、高純度化学研究所）および EuCl₃粉末（99.9%、高純度化学研究所）をそれぞれ 99.7:0.3 の割合で混合したものを、一晩の間 500°C の真空中で加熱する事により脱水し、石英管に封じたアンブルを作製した。次に、同アンブルをブリッジマン結晶育成炉（オリジナル）に仕込み、電気炉中心温度を 900°C、引き下げ速度を 10 mm/h として結晶育成を行った。ここで、炉内の温度勾配は 2.0 °C/mm である。作製したサンプルの OSL 特性評価は、放射線源として X 線管（XRB80N, Spellman）、光源としてキセノンランプ（LAX-C100, 朝日分光）および光検出器として光電子増倍管（H11890-01, 浜松ホトニクス）を用いた。また、サンプルはセラミックヒーター（WALN-3H, 坂口電熱）上に設置し、熱による影響についても検討を行った。

結果・考察 図 3 に PL 発光・励起スペクトルおよび OSL 発光・刺激スペクトルを示す。波長 340 nm で励

キーワード：NaCl:Eu²⁺、輝尽蛍光（OSL）、ビルドアップ、時間分解、準リアルタイム線量計測

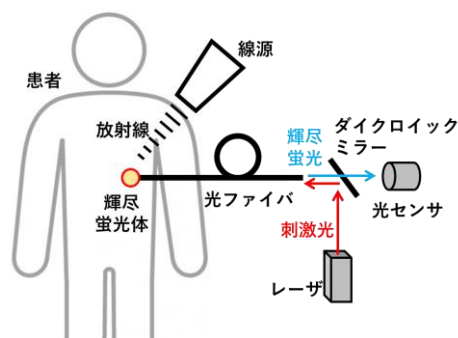


図 1 放射線治療のためのリアルタイム線量計の概略図

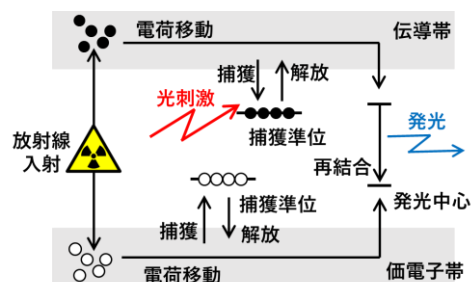


図 2 輝尽蛍光現象モデル

起した時、およそ 430 nm を中心とした発光がみられ、その励起スペクトルは 300 nm 以下および 300–400 nm の範囲でブロードなバンド構造を持つ事がわかる。同特性は先行研究による NaCl:Eu²⁺の PL 特性と一致している事から、目的とする材料が得られたといえる。一方、OSL 発光スペクトルの特徴は PL と酷似する事から、Eu²⁺が発光中心として機能していると考えられる。さらに、その刺激スペクトルは 450 nm 以下から 550 nm 付近にかけたバンドとしてみられる。これは NaCl 結晶中の F センターによる吸収バンド[2]と同じスペクトル領域に存在する事から、NaCl:Eu²⁺中の F センターとして捕獲された電子が光により刺激・再結合する事により OSL 現象が発現したと考えられる。

図 4 に放射線繰り返し計測を行った時の OSL 減衰曲線を示す。図から確認できる様に、繰り返し回数に伴って曲線が右側にシフトしており、その積算発光強度（すなわち一般的に定義される OSL 応答値）は繰り返し回数と共に増加する。言い換えると OSL 応答値の再現性が低く、信頼性の高い線量計測を行う事が困難である。一方、同減衰曲線は時定数を 0.6、6.4 および 120.5 s とする 3 つの自然対数曲線の和で近似する事ができるが、これら 3 つの要素に分解した時のそれぞれの強度を挿入図に示す。ここで、同図に示す I_1 、 I_2 および I_3 はそれぞれ時定数を 0.6、6.4 および 120.5 s とする減衰曲線の振幅を各要素の平均値で正規化したものである。図からわかるように、繰り返し回数と共に増加しているのは I_2 のみであり、その他の要素の発光強度は一定であった。この事により、 I_2 を除いた OSL シグナルのみを採用すれば、繰り返し線量計測を行う事が可能と考えられる。

まとめ 本研究では放射線治療に用いる準リアルタイム線量計として NaCl:Eu²⁺単結晶を作製し、その OSL 特性評価を行った。OSL 応答値を発光強度の時間積算値とした場合は繰り返し計測回数に依存して増加し、線量計としての再現性が低いが、減衰曲線の時間分解を行う事により再現性が向上される事が認められた。発表では、熱ルミネッセンスの解析と共に上記現象の考察を行う。

文 献

- [1] R. Yada, K. Maenaka, S. Miyamoto, G. Okada, A. Sasakura, M. Ashida, M. Adachi, T. Sato, T. Wang, H. Akasaka, N. Mukumoto, Y. Shimizu, R. Sasaki, Real-time in vivo dosimetry system based on an optical fiber-coupled micro-sized photostimulable phosphor for stereotactic body radiation therapy, *Med. Phys.* 0 (2020) 1–15. doi:10.1002/mp.14383.
- [2] E. Cruz-Zaragoza, M. Barboza-Flores, V. Chernov, R. Meléndrez, B.S. Ramos, A. Negrón-Mendoza, J.M. Hernández, H. Murrieta, Optical absorption and thermoluminescence in single NaCl: Cu crystals exposed to ⁶⁰Co and UV light, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 119 (2006) 102–105. doi:10.1093/rpd/nci612.

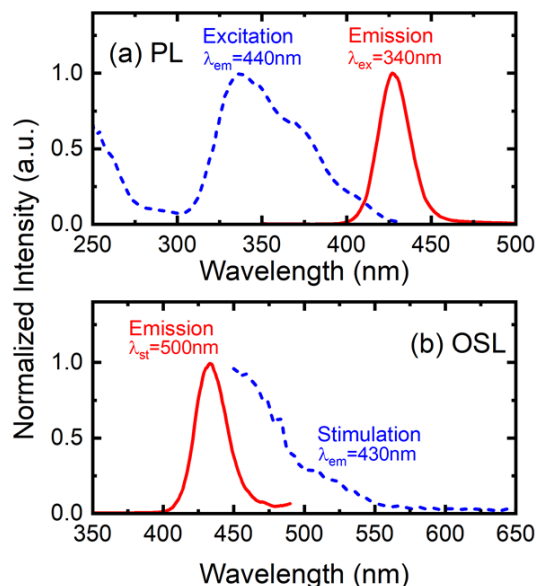


図 3 PL および OSL スペクトル

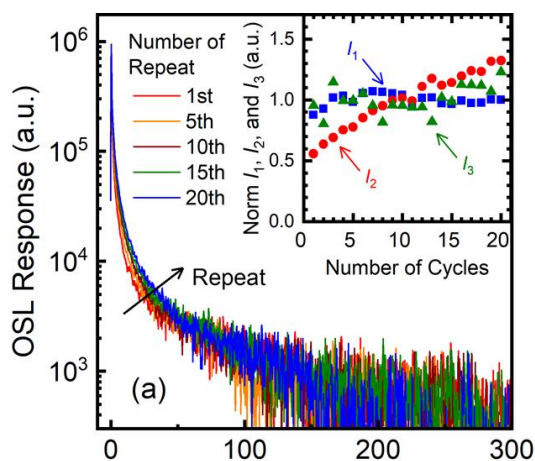


図 4 繰り返し計測時の OSL 減衰曲線および時間分解強度の比較