

フッホウ酸系 BaF₂ 透明ナノ結晶化ガラスの創製と蛍光特性

Photoluminescence and Synthesis of Transparent Fluoroborate Glass-Ceramics with BaF₂ Nanocrystals

産総研¹, °篠崎 健二¹, 小仲 凌太¹, 赤井 智子¹

AIST¹, °Kenji Shinozaki¹, Ryota Konaka¹, Tomoko Akai¹

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

フッ化物ナノ結晶の析出した透明結晶化ガラスは、ガラスの高い透明性と自在な成形性を保持したまま、フッ化物結晶の優れた発光特性が得られることから注目を集めてきた。一方で、透明なフッ化物ナノ結晶化ガラスとしては、Pb 系、Cd 系を除くと、基本的にアルミノ珪酸塩からなることから、熔融温度が高く、フッ化物の揮発やそれにより脈理が発生しやすいなどの問題がある。一方で、フッホウ酸ガラスは熔融温度が低く、フッ化物の脱離がしにくい組成もあり、shinozakiらは BaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおいてフッ素がほとんど脱離しないことや、希土類イオンの添加により極めて高い発光量子効率を示すことを報告した[1]。しかし、粘性の低いホウ酸塩をベースとすると、分相の形成や結晶成長の抑制が困難などの問題があり、透明性の高いフッ化物ナノ結晶化ガラスは報告されていない。本研究では、ZnO 添加による効果に注目し、低熔融温度のホウ酸塩をベースとしたフッ化物ナノ結晶化ガラスの開発とその蛍光特性の評価に取り組んだ。

(33.3-x/3)BaF₂-xZnO-(66.7-2x/3)B₂O₃ および 30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃ (mol%) と、これらに Er₂O₃ を添加した組成を検討した。BaF₂, ZnO, B₂O₃, Er₂O₃ 原料を秤量混合したバッチを、白金ルツボに入れ、950°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。

x=0-50 の範囲でガラスが得られた。また、x=40, 50 および 30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃ ガラスを結晶化温度 T_p で熱処理した試料では、XRD より立方晶の BaF₂ が析出したことがわかった。シェラー式より粒径を見積もると、いずれの試料も 10 nm 程度のサイズの BaF₂ ナノ結晶である。30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃ ガラスを T_p+40°C で熱処理した試料の外観写真および TEM 像を Fig. 1 に示す。透明性の高いナノ結晶化ガラスが得られ、析出結晶の粒径も 10 nm 以下である。30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃ ガラスおよび熱処理結晶化試料の 808 nm cw レーザー励起のアップコンバージョン発光スペクトルを Fig. 2 に示す。ガラスではほとんどアップコンバージョンを示さないのに対し、結晶化により BaF₂ の低フォノンエネルギーに由来して、緑色のアップコンバージョン発光を示した。

Reference: [1] K. Shinozaki et al. Opt. Mater. 36 (8), 1384 (2014).

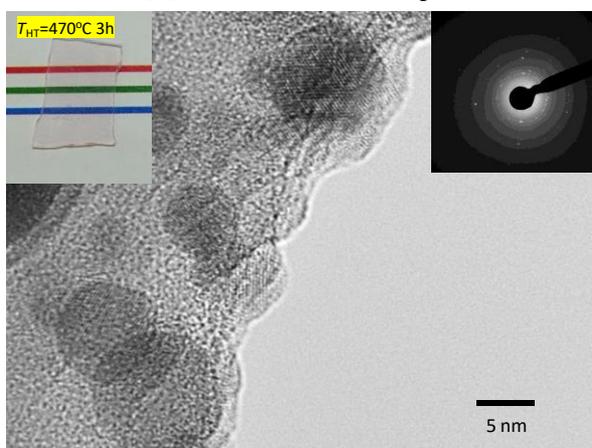


Fig. 1. Sample appearance and TEM image of heat-treated glass with the composition of 1Er₂O₃-30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃.

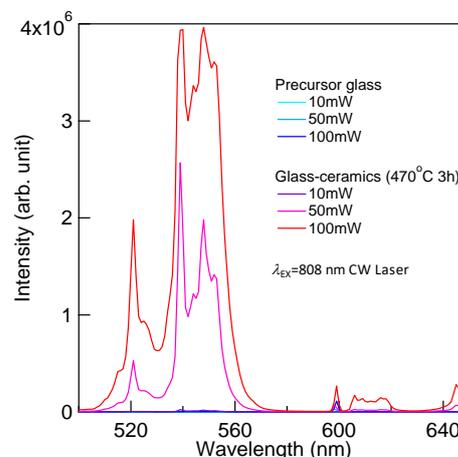


Fig. 2. Up-conversion luminescence of 1Er₂O₃-30BaF₂-30ZnO-40B₂O₃ glass and glass-ceramics.