

立 S22-18

溶融法およびゾル-ゲル法で作製したガラス、および ガラスセラミックス中における Mn と Eu の XANES 状態分析

XANES studies of Mn in alkali borate glasses and Eu in Mn²⁺ and Eu³⁺ co-doped ZnO-GeO₂ glasses

真田 智衛^a, 秋田 大地^b, 和田 憲幸^c, 小島 一男^d, 片山 真祥^a, 稲田 康宏^d, 小堤 和彦^d
Tomoe Sanada^a, Daichi Akita^b, Noriyuki Wada^c, Kazuo Kojima^b,
Misaki Katayama^a, Yasuhiro Inada^b, Kazuhiko Ozutsumi^b

^a 立命館大学総合理工学研究機構, ^b 立命館大学大学院理工学研究科,
^c 鈴鹿高専材料工学科, ^d 立命館大学生命科学部

^aResearch Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University

^bGraduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Suzuka National College of Technology

^dCollege of life Sciences, Ritsumeikan University

ゾル-ゲル法により作製した Mn²⁺ および Eu³⁺ 含有 ZnO-GeO₂ ガラス・ガラスセラミックスは、紫外光照射下で強い発光を示し、また照射遮断後も長残光を示した。この残光メカニズムを明らかにするためには、試料に含まれている Eu の価数 (Eu³⁺, Eu²⁺) を調べるのが重要である。今回、Eu の L 端の XANES 測定をおこない、この試料中における Eu の価数について調べた。また、Mn⁴⁺ による赤色発光を得ることを目的として、アルカリホウ酸塩ガラスを溶融法で作製し、XANES 測定により Mn の価数を調べた。

Glasses and glass ceramics of ZnO-GeO₂:Mn²⁺,Eu³⁺ prepared by sol-gel method showed strong green luminescence under UV irradiation and long-lasting green afterglow after UV irradiation. Investigation of real Eu valence is important for considering the afterglow mechanism in the samples. Therefore, Eu L-edge XANES measurement was carried out. Mn K-edge XANES measurement was also done to know valences of Mn in alkali borate glasses prepared by melting method to obtain red luminescence of Mn⁴⁺.

Keywords: glass, glass ceramics, luminescence, Eu L-XANES, Mn K-XANES

背景と研究目的:

私たちは、Mn を含有させたガラスおよびガラスセラミックスをゾル-ゲル法によって作製し、その光学特性などについて調査・報告してきた。ZnO と GeO₂ を母体、Mn イオンを発光中心とした試料は、紫外光照射下で Mn²⁺ による強い緑色発光を示した。さらに、この系に Eu イオンを加えた Mn²⁺ および Eu³⁺ 含有 ZnO-GeO₂ ガラス・ガラスセラミックスは、紫外光照射後も発光を持続させ、その残光時間は最長で 180 分間を記録した。この長残光のメカニズムを考察する際には、試料中の Eu の価数を調べるのが重要である。今回は、ZnO-GeO₂ ガラスセラミックス中の Eu の価数を調べることを目的として、Eu の L 端の XANES 測定をおこなった。

Mn²⁺ は、上記の系では緑色の、また MgO-GeO₂ 中では赤色の発光を示すが、Mn⁴⁺ も赤色の発光を示すことが知られている。Mn⁴⁺ の赤色発光は Mn²⁺ のそれよりも長波長側に生じるため、

より色純度の高い赤色発光体を得ることができる。そこで、溶融法によりアルカリホウ酸塩ガラスを作製し、Mn による発光と価数について検討することを目的として、Mn の K 端の XANES 測定をおこなった。

実験:

Mn および Eu 含有 ZnO-GeO₂ 長残光体をゾル-ゲル法により作製し、得られた試料を粉末にして、還元雰囲気下 (Ar:H₂ = 95:5) で熱処理をおこなった。その後、0.04 mm 厚ポリエチレンバッグに密閉し、立命館大学 SR センター BL-3 で蛍光法による Eu L-edge XANES スペクトルの測定をおこなった。

Li₂MnO₃ を Mn 源として、Mn 含有アルカリホウ酸塩ガラス (K₂O-B₂O₃, Li₂O-B₂O₃) を溶融法により作製した。得られたガラスを同様に密閉し、この BL-3 で蛍光法による Mn K-edge XANES スペクトルの測定をおこなった。

結果と考察:

Fig. 1 に Mn および Eu 含有 ZnO-GeO₂ 長残光体の Eu L-edge XANES スペクトルを示す。Eu³⁺および Eu²⁺の標準試料として、化成オプトニクス社の蛍光体の LP-RE1 および LP-B4 を用いた。スペクトル A がその両者の混合試料のスペクトルである。6972 および 6996 eV に Eu²⁺由来の、また 6979 および 7016 eV に Eu³⁺由来のピークが観測された。今回作製した試料中 (B ~ G) において、Eu は Mn の添加濃度に関わらずほぼ全て 3 価の状態で存在していることがわかった。この結果から、本系 (ZnO-GeO₂:Mn²⁺,Eu³⁺) の試料においては、Eu³⁺を含む化合物が残光機構に関与していると考えられる。

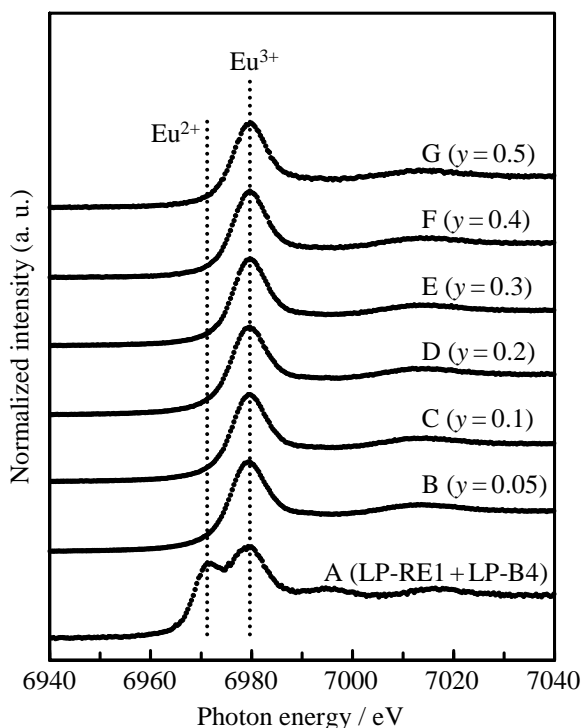


Fig. 1. Eu L-edge XANES spectra of $y\text{MnO}-1.5\text{Eu}_2\text{O}_3-25\text{ZnO}-75\text{GeO}_2$ samples heat treated at 900 °C in a mixed gas of 95 % Ar and 5 % H₂.

Fig. 2 にアルカリホウ酸塩ガラスの Mn K-edge XANES スペクトルを示す。Mn²⁺の参照試料として MnCO₃ (①) を、Mn⁴⁺の参照試料として Li₂MnO₃ (②) をそれぞれ用いた。作製した試料の XANES スペクトル測定の結果、試料中の Li₂MnO₃ の添加濃度および母体中の K₂O もしくは Li₂O 量の割合が増加するにつれて (③→⑦)、Mn⁴⁺ピークの増加する傾向が確認された。また

これらの試料からは、紫外光励起により Mn²⁺以外のものと思われる発光ピーク (580 ~ 600 nm) を観測しており、本測定の結果から、Mn⁴⁺が存在する可能性が高いことがわかった。

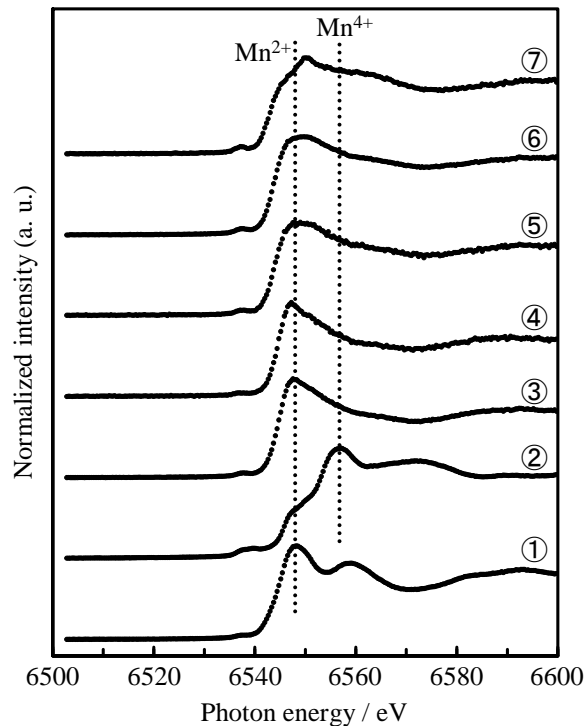


Fig. 2. Mn K-edge XANES spectra of Li₂MnO₃ doped alkali borate glasses; ① MnCO₃, ② Li₂MnO₃, ③ 1Li₂MnO₃-100B₂O₃, ④ 0.1Li₂MnO₃-10Li₂O-90B₂O₃, ⑤ 0.1Li₂MnO₃-30Li₂O-70B₂O₃, ⑥ 1Li₂MnO₃-30Li₂O-70B₂O₃, ⑦ 1Li₂MnO₃-30K₂O-70B₂O₃.

今後の課題:

ZnO-GeO₂:Mn²⁺,Eu³⁺試料中の Eu²⁺がごく微量存在する可能性もあるため、蛍光法でなく表面敏感な電子収量法による測定を検討中である。また、アルカリホウ酸塩ガラスにおいては、アルカリの比率をさらに大きくする、出発物質に KMnO₄ (Mn⁷⁺) を用いることを考えている。さらに、EXAFS 領域までの測定も検討中である。

論文・学会等発表

[1] 秋田大地、眞田智衛、和田憲幸、小島一男、片山真祥、稲田康宏、小堤和彦、“ゾルーゲル法によって作製した Mn²⁺および Eu³⁺を共含有した ZnO-GeO₂ ガラスセラミックスの発光と構造評価”、第 13 回 XAFS 討論会、6P-21 (2010).