

酸化物ガラス中の Mn^{2+} の局所構造Local structure around Mn^{2+} in oxide glasses

和田 憲幸^a, 片山 真祥^b, 眞田 智衛^c, 小堤 和彦^c, 小島 一男^c
 Noriyuki Wada^a, Misaki Katayama^b, Tomoe Sanada^c, Kazuhiko Ozutsumi^c, Kazuo Kojima^c

^a 鈴鹿工業高等専門学校材料工学科, ^b 立命館大学 SR センター, ^c 立命館大学生命科学部

^a Department of Materials Science and Engineering, Suzuka National College of Technology, ^b The SR Center, Ritsumeikan University, ^c College of Life Science, Ritsumeikan University

70B₂O₃-30M₂O-10MnO および 60SiO₂-40M₂O-10MnO ガラス(M: Li, Na および K)では, M⁺のイオン半径が増加するほど増加した. 70B₂O₃-30M'O-10MnO および 60SiO₂-20M₂O-20M'O-10MnO ガラス(M': Ca, Zn, Sr および Ba)では, Mn-O 結合距離は, M²⁺のイオン半径が増加するほど減少する傾向にあった. 60P₂O₅-35M₂O-5Al₂O₃-10MnO ガラスでは, Mn-O 結合距離は M⁺の置換によって変化しなかった. 60P₂O₅-35M'O-5Al₂O₃-10MnO ガラスでは, M²⁺のイオン半径が増加するほど増加した.

In 70B₂O₃-30M₂O-10MnO and 60SiO₂-40M₂O-10MnO glasses (M: Li, Na and K), the Mn-O bond length tended to increase with increasing of M⁺ ionic radius. In 70B₂O₃-30M'O-10MnO and 60SiO₂-20M₂O-20M'O-10MnO glasses (M': Ca, Zn, Sr, and Ba), the Mn-O bond length tended to decrease with increasing of the M²⁺ ionic radius. In 60P₂O₅-35M₂O-5Al₂O₃-10MnO glasses, the Mn-O bond length was not changed by substitution of M⁺. In 60P₂O₅-35M'O-5Al₂O₃-10MnO glasses, the Mn-O bond length increased with increasing of M²⁺ ionic radius.

Keywords: Mn, XAFS, borate glass, silicate glass, phosphate glass

背景と研究目的: 我々は, Mn²⁺含有ホウ酸塩, ケイ酸塩, リン酸塩, ゲルマン酸塩, テルル酸塩およびアンチモン酸塩系ガラスを熔融急冷法で作製し, Mn²⁺の発光特性を調査している. その結果, テルル酸塩およびアンチモン酸塩ガラス中ではMn²⁺の ⁴T_{1g}→⁶A_{1g}遷移の赤色発光が確認できない. ホウ酸塩, ケイ酸塩およびゲルマン酸塩ガラスでは, 1 mol%以下のMnOの添加で, Mn²⁺の赤色発光が見られ, リン酸塩ガラスでは, 10 mol%のMnOの添加で, 著しく強いMn²⁺の赤色発光が見られる. また, Mn²⁺の発光波長は 600~650 nm(橙~赤色)に変化する. これらの変化は, Mn²⁺の外殻にある 3d電子の遷移によって発光が起こるため, Mn-O結合距離によって影響される. Mn²⁺含有リン酸塩ガラスについては, 別のテーマで詳しく調査しているので, この研究では, 1 価および 2 価の金属酸化物(MO: Li₂O, Na₂O, K₂O, M'O: CaO, ZnO, SrO, BaO)を成分としたホウ酸塩, ケイ酸塩およびリン酸塩ガラス中のMn²⁺のK吸収端のX線吸収スペクトルを測定し, XAFSスペクトルを解析することでMn-O結合距離を調査した.

実験: 熔融急冷法によって作製した 70B₂O₃-30M₂O-10MnO (BM), 70B₂O₃-30M'O-10MnO (BM'), 60SiO₂-40M₂O-10MnO (SiM), 60SiO₂-20M₂O-20M'O-10MnO (SiMM'), 60P₂O₅-35M₂O-5Al₂O₃-10MnO (PM) および 60P₂O₅-35M'O-5Al₂O₃-10MnO (PM') ガラス (M₂O: Li₂O, Na₂O および K₂O, M'O: CaO, ZnO, SrO および BaO)を平面となるように研磨し, XAFSスペクトル測定用試料とした. これらのXAFSスペクトルを, 立命館大学SRセンターBL-3のXAFSを用いて, MnのK吸収端近傍の6.0~7.6 keVを蛍光法によって測定した. また, 標準試料のMnO, MnAl₂O₄(正スピネル), MnFe₂O₄(逆スピネル)を両面テープに塗布して測定試料とし, 同様にXAFSスペクトルを測定した. これらのXAFSスペクトルの解析は, AthenaおよびArtemis(© Bruce Ravel)を用いて行った.

結果、および、考察: Fig. 1 (a), (b)および (c)にMnのK吸収端のXAFSスペクトルより求めた動径構造関数|F(r)|を示す. ホウ酸塩, ケイ酸塩およびリン酸塩ガラスでは, Mn-Oの相関だけが 100-220 pmに出現し, ガラスの組成

によって変化した。酸素 8 面体配位した Mn^{2+} を有する MnO および $MnFe_2O_4$ 、酸素 4 面体配位した Mn^{2+} を有する $MnAl_2O_4$ においても、100-220 pm に Mn-O の相関が確認され、 Mn^{2+} の配位数によって大きく変化しなかった。そ

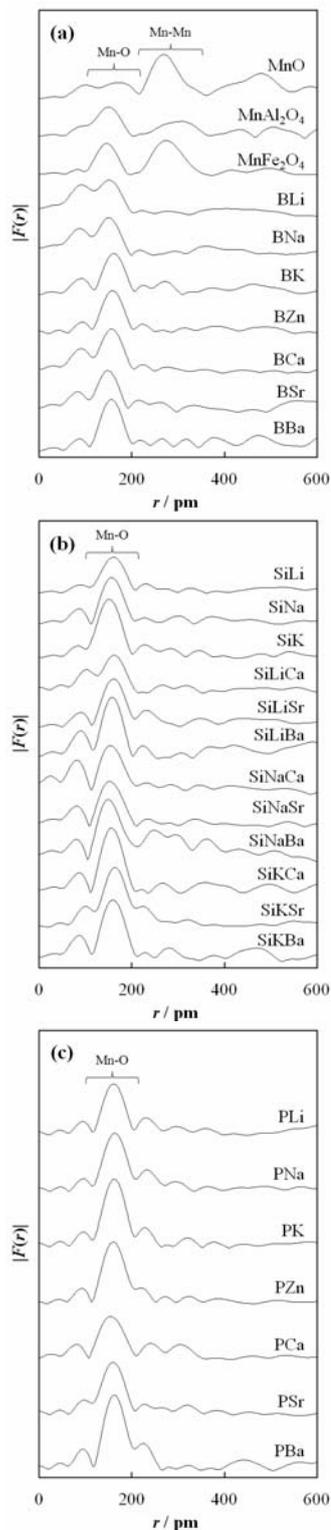


Fig. 1. Radial structure functions, $|F(r)|$ s, for Mn K-edge of (a) MnO , $MnAl_2O_4$, $MnFe_2O_4$, and borate glasses, (b) silicate glasses, and (c) phosphate glasses.

こで、これらのガラスでは、 Mn^{2+} の赤色蛍光が出現することから、 Mn^{2+} が酸素 8 面体配位されていると仮定し、 MnO の非経験的多重散乱計算コードを用いて、 $Mn-O$ の結合距離 r_{Mn-O} を解析した。 MnO 、ホウ酸塩、ケイ酸塩およびリン酸塩これらの解析結果を Table 1 に示す。これらの解析より求めた MnO の r_{Mn-O} は MnO の $Mn-O$ 結合距離とよく一致した[1]。BM および SiM ガラスでは、BK および SiK ガラスの r_{Mn-O} は著しく大きくなった。また、BM' および SiMM' ガラスでは、 M^{2+} のイオン半径が Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Ba^{2+} の順に増加すると減少する傾向にあった。PM ガラスでは r_{Mn-O} は大きく変化せず、PM' ガラスでは r_{Mn-O} は M^{2+} のイオン半径が Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Ba^{2+} の順に増加すると 206~211 pm に増加した。

Table 1. Mn-O bond length of octahedrally coordinated Mn^{2+} ions in oxide glasses.

Sample name	r_{Mn-O} / pm
MnO	218
BLi	202
BNa	202
BK	210
BZn	208
BCa	207
BSr	202
BBa	205
SiLi	209
SiNa	205
SiK	214
SiLiCa	211
SiLiSr	209
SiLiBa	206
SiNaCa	206
SiNaSr	205
SiNaBa	203
SiKCa	204
SiKSr	207
SiKBa	206
PLi	212
PNa	213
PK	211
PZn	206
PCa	208
PSr	210
PBa	211

文 献

[1] A. V. Soldatov, A. P. Kovtun, A. Bianconi, *Physica B* **208&209** (1995) 771-772.

論文・学会等発表 (予定)

検討中