

リン酸塩ガラス中の Mn^{2+} の局所構造 **Mn^{2+} local structure in phosphate 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

Mn^{2+} 含有リン酸ガラス中の Mn の K 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを測定した。 Mn^{2+} が酸素 8 面体配位しているとして、Mn-O 距離を解析した。(65-x) P_2O_5 -35ZnO-x Al_2O_3 -10MnO ガラス(x = 0~10 mol%), Mn-O 結合距離は、僅かな Al_2O_3 の添加で 213 to 207 pm に減少した。(100-y) P_2O_5 -yZnO-10MnO ガラス(y = 20~60 mol%)では、Mn-O 結合距離は y に依存して変化した。65 P_2O_5 -35ZnO-zMnO ガラス(z = 0.5~20 mol%)では、Mn-O 結合距離は、z = 10 のときに 213 pm で最大となった。

Mn K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of Mn^{2+} -doped phosphate glasses were measured. Assuming that Mn^{2+} ions were octahedrally coordinated with 6 oxide ions, the Mn-O bond length was obtained by analyzing the XAFS spectra. In (65-x) P_2O_5 -35ZnO-x Al_2O_3 -10MnO glasses (x = 0~10 mol%), the Mn-O bond length decreased from 213 to 207 pm because of the small addition of Al_2O_3 . In (100-y) P_2O_5 -yZnO-10MnO glasses (y = 20~60 mol%), the Mn-O bond length changed depending on y. In 60 P_2O_5 -35Zn-zMnO glasses (z = 0.5~20 mol%), the Mn-O bond length was a maximum of 213 pm at z = 10.

Keywords: Mn, XAFS, phosphate glass, alumina

背景と研究目的: 我々は、リン酸塩ガラスにおいて、8 面体配位した Mn^{2+} の 3d-3d($T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$)遷移により、強い赤色蛍光を発現することを確認している。その中でも、 P_2O_5 -ZnO- Al_2O_3 ガラス中において、 Mn^{2+} の赤色発光の強度が強くなることを確認している。 MnO や Al_2O_3 の添加量によって Mn^{2+} の赤色発光の強度が変化する原因は、 Mn^{2+} 間の距離が変化してエネルギー移動(交差緩和)の起こり易さにある。この交差緩和の起こり易さは、 MnO や Al_2O_3 の添加量によって Mn^{2+} の分散状態と凝集状態が異なるため、凝集状態により Mn-O の結合距離が変化することから、交差緩和の起こり易さを検討できる。また、 Mn^{2+} の発光特性の変化は、 Mn^{2+} の外殻にある 3d 電子の遷移(3d-3d遷移)によって発光が起こるため、局所構造によって影響される。そこで、リン酸塩ガラス中の Mn^{2+} の赤色発光特性の原因を明らかにするために、Mn の K 吸収端の X 線微細構造(XAFS)スペクトルを測定し、Mn-O 結合距離の解析を行った。

実験: 熔融急冷法によって作製した (65-x) P_2O_5 -35ZnO-x Al_2O_3 -10MnO ガラス(x = 0~10), (100-y) P_2O_5 -yZnO-10MnO ガラス(y = 20~60)および 60 P_2O_5 -35Zn-zMnO ガラス(z = 0.5~20)を平面となるように研磨し、XAFS スペクトル測定試料とした。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、6.0~7.5 keV (Mn K 吸収端 6.5 keV 近傍)の範囲を蛍光法によって測定した。また、標準試料の MnO , $MnAl_2O_4$ および $MnFe_2O_4$ 粉末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、(65-x) P_2O_5 -35ZnO-x Al_2O_3 -10MnO, (100-y) P_2O_5 -yZnO-10MnO, 60 P_2O_5 -35Zn-zMnO ガラスおよび標準試料 MnO , $MnAl_2O_4$ および $MnFe_2O_4$ の動径構造関数 $|F(r)|$ を示す。酸素 8 面体配位した Mn^{2+} だけを含む MnO (NaCl 型結晶) および $MnFe_2O_4$ (逆スピネル型結晶) およ

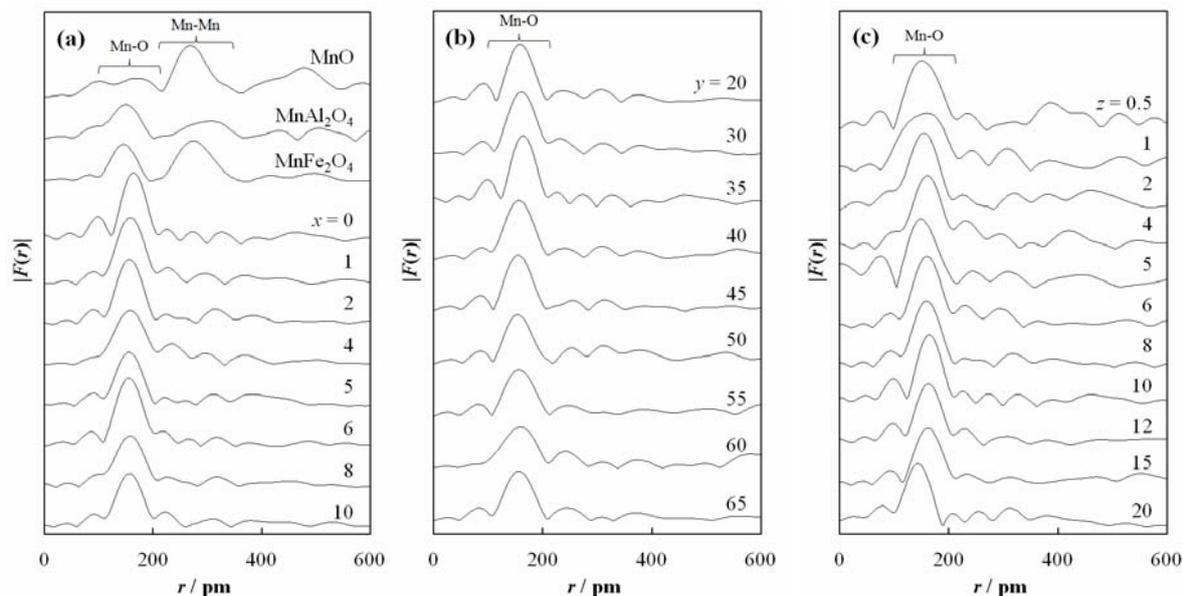


Fig. 1. Radial structure functions, $|F(r)|$ s, for Mn K-edge of (a) MnO, MnAl_2O_4 , and MnFe_2O_4 , and $(65-x)\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{MnO}$ glasses, (b) $(100-y)\text{P}_2\text{O}_5-y\text{ZnO}-10\text{MnO}$ glasses, and (c) $65\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-z\text{MnO}$ glasses.

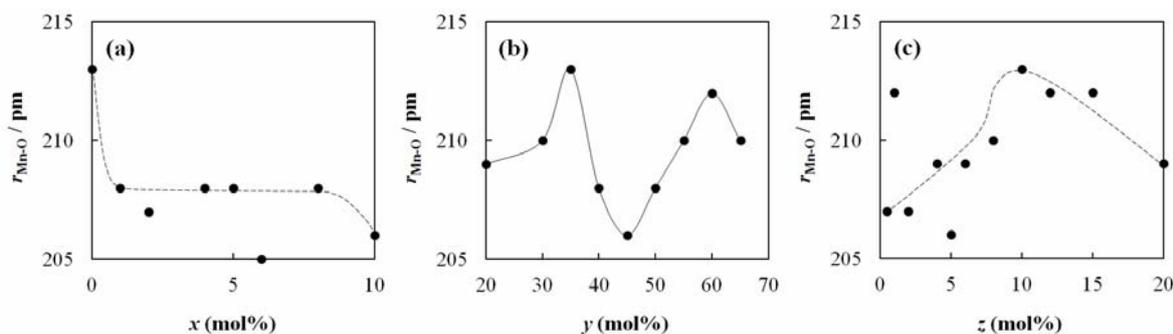


Fig. 2. Mn-O bond length, $r_{\text{Mn-O}}$ of octahedrally coordinated Mn^{2+} ions in (a) $(65-x)\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{MnO}$, (b) $(100-y)\text{P}_2\text{O}_5-y\text{ZnO}-10\text{MnO}$, and (c) $65\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-z\text{MnO}$ glasses.

び酸素 4 面体配位した Mn^{2+} だけからなる MnAl_2O_4 (正スピネル型結晶) は, Mn-O および Mn-Mn の相関が, それぞれ 95-220 および 220-370 pm に出現した. 全てのリン酸塩ガラスでは, Mn-O の相関だけが 100-220 pm に出現し, ホストガラスの組成 (x および y) および MnO の添加量 (z) によって変化した. 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 面体配位していると仮定し, MnO の非経験的多重散乱計算コードを用いて Mn-O 結合距離 $r_{\text{Mn-O}}$ を解析した. Fig. 2 (a), (b) および (c) に, それぞれ, $r_{\text{Mn-O}}$ と x , y および z との関係を示す. $(65-x)\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{MnO}$ ガラスでは, $r_{\text{Mn-O}}$ は $x=0$ のとき 213 pm に, $x=1\sim 8$ のとき約 207 pm になった. Al_2O_3 の添加によって $r_{\text{Mn-O}}$ が著しく変化したことから, Al_2O_3 の添加の有無で Mn^{2+} の溶解サイトが異なっていると考えられる. また, $x=10$ では, $r_{\text{Mn-O}}$ は

206 pm まで減少した. これは, ガラス化範囲の限界近傍に近づくために, Mn^{2+} の溶解サイトが変化したと考えられる. であることから, $(100-y)\text{P}_2\text{O}_5-y\text{ZnO}-10\text{MnO}$ ガラスでは, $r_{\text{Mn-O}}$ は, $y=35$ および 60 のときに極大値の 213 および 212 pm になり, $y=55$ のときに最小値の 206 pm になった. ZnO は中間酸化物であり, Zn^{2+} は y の変化によって酸素 4 面体配位と 8 面体配位に変化する. これにより, $r_{\text{Mn-O}}$ が変化したと考えられる. $65\text{P}_2\text{O}_5-35\text{ZnO}-z\text{MnO}$ ガラスでは, $r_{\text{Mn-O}}$ は, $z=10$ で最大を示し, Mn^{2+} の赤色蛍光の最大強度と一致した.

文献

[1] M. Kawano, H. Takebe, M. Kuwabara, *Optical Materials*, **32** (2009) 277-280.

論文・学会等発表 (予定)

検討中