

## フッ素添加ビスマスリン酸塩ガラス中のフッ素の結合状態の解明

## Analysis of local arrangement of fluorine in the fluorine substituted bismuth phosphate glass

北村 直之<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 家路 豊成<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Naoyuki Kitamura<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toyonari Yaji<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>産業技術総合研究所, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: naoyuki.kitamura@aist.go.jp

高屈折率の亜鉛ビスマスリン酸塩ガラスはビスマスの 6s-6p 遷移に起因する黄色の着色が見られる。このガラスのフッ素置換により光学吸収端が高エネルギーシフトし、着色が解消する。ガラス中に導入されたフッ素の配位状態を明らかにするため、F、P の K 吸収端、Zn の L 端、Bi の M 端の XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、フッ素は Bi と Zn に配位し、P には配位しないことがわかった。

Zinc bismuth phosphate glass having high refractive index shows yellowish color due to 6s-6p transition in Bi<sup>3+</sup> ions. Fluorine substitution for oxygen improves its transparency due to high energy shift of the absorption edge. To investigate fluorine coordination to the cations in the glass, F and P K-edge XANES, Zn L-edge XANES and Bi M-edge XANES measurements were performed. As the results, it was found that fluorine ions are coordinated with zinc and bismuth ions but not with phosphorus ions.

**Keywords:** Bismuth phosphate glass, F K-XANES, Zn L-XANES, P K-XANES, Bi M-XANES

## 背景と研究目的

ビスマスを含む亜鉛リン酸塩ガラスは高屈折率・低融点を特徴とする光学ガラスとして期待できる。Bi<sup>3+</sup>イオンの 6s<sup>2</sup>→6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup> 遷移に起因する光学吸収が紫外領域に存在し、周囲からの電子供与の影響を受けることが知られている[1]。バンドギャップは真空紫外領域に存在するが、バンドの裾が可視領域に達することでしばしばガラスが黄色を呈することが光学利用の上で問題となっている[1-2]。我々は、Fig.1 に示すように電子供与の大きな酸素の代わりにフッ素を添加することで、ガラスの着色を低減させることに成功し、Bi<sup>3+</sup>イオンの <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 遷移が高エネルギーシフトしたことを示唆する現象を見出している[2]。しかしながら、添加されたフッ素イオンがガラス中に存在するビスマス、亜鉛、リンのどの元素に結合しているのか、また、いずれにも結合している場合どのような量比で結合しているのかが未だ不明である。このガラス系の吸収帯の高エネルギーシフトの機構を理解するためには、フッ素の結合状態を明らかにすることが必要不可欠である。そこで本研究ではフッ素の周囲との結合状態を明らかにするために、結合状態が既知の亜鉛やビスマスのフッ化物、酸化物ならびにリンの酸化物・酸フッ化物の標準結晶とフッ素置換した亜鉛ビスマスリン酸塩ガラスを対象として、フッ素ならびに亜鉛、リン、ビスマスの XANES を測定し、フッ素の配位状態の解析を行う。

## 実験

フッ素置換亜鉛ビスマスリン酸塩ガラスは、ZnO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を原料として組成が55ZnO-20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>になるように混合し、通常の急冷法により作製した。フッ素置換したガラスは、原料の55mol%のZnOの内10mol%および20mol%をZnF<sub>2</sub>に置き換えて作製した。ガラス中に残留したフッ素量はEPMAによる測定の結果、それぞれ8mol%と12mol%であった。標準試料として、BiF<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnF<sub>2</sub>、KPF<sub>6</sub>、ZnP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を用いた。立命館大学SRセンターBL-10においてFのK端XANES、ZnのL端XANESの測定を、またBL-11においてPのK端XANESとBiのM端XANESの測定を行った。測定モードは蛍光

法と全電子収量(TEY)にて行われた。

### 結果および考察

Fig. 2 にガラス試料と  $\text{ZnF}_2$  および  $\text{ZnP}_2\text{O}_6$  の Zn L<sub>II,III</sub> 吸収端 XANES を示す。フッ素置換とともに、1020-1030 eV の吸収強度が減少していることがわかる。詳細は不明であるがスペクトル形状の変化からフッ素が Zn に配位していることがわかる。一方、Fig.3 にガラス試料と  $\text{BiF}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の Bi M<sub>V</sub> 吸収端 XANES 測定の結果を示す。M<sub>V</sub> 吸収端は標準試料の結果からも明らかのように F と O の配位の差異は小さい。ガラス試料中のフッ素量は酸素に対して少ないのでほとんど変化が見られないうが、2580eV のピーク強度は詳細にみると増加する傾向にあり、フッ素が配位している可能性がある。ガラス試料の P の K 端 XANES にはフッ素置換による変化が全く見られなかった。Fig.4 にガラス試料と  $\text{BiF}_3$  および  $\text{ZnF}_2$  の F K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。ガラス試料の吸収端位置は  $\text{BiF}_3$  の吸収端位置と極めて一致し、Bi に配位していることがうかがえた。 $\text{BiF}_3$ 、 $\text{ZnF}_2$  および  $\text{KPF}_6$  の吸収端構造を用いて重ね合わせによる吸収端構造の最適化を行った結果を同図に示す。 $\text{BiF}_3$ : $\text{ZnF}_2$ : $\text{KPF}_6$  の重み比は 55%:45%:0% となった。定性的ではあるが概ね Bi と Zn に同等に配位し、P には配位していないことが推測された。P に配位していないことは P K 吸収端の変化がなかったことと矛盾しなかった。

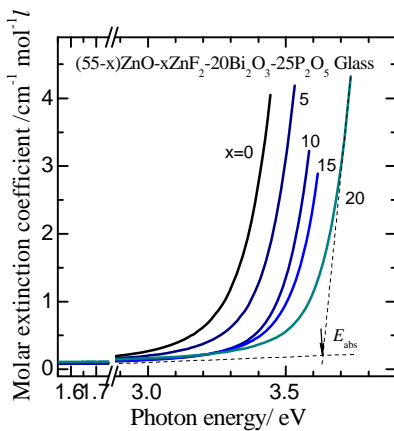


Fig. 1. Absorption spectra of fluorine substituted ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses[3].

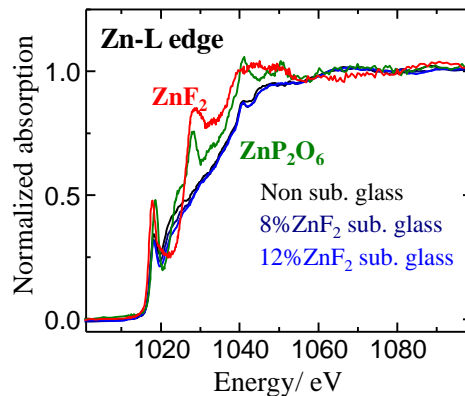


Fig. 2. Observed Bi M<sub>v</sub>-edge XANES Spectra

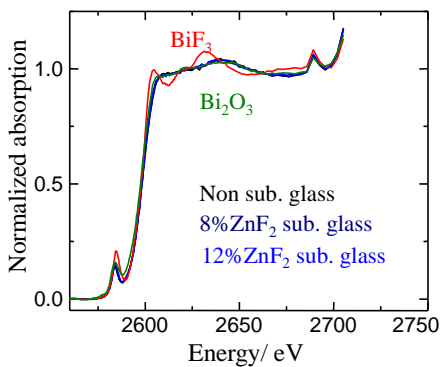


Fig. 3. Observed Zn L<sub>II,III</sub>-edge XANES Spectra

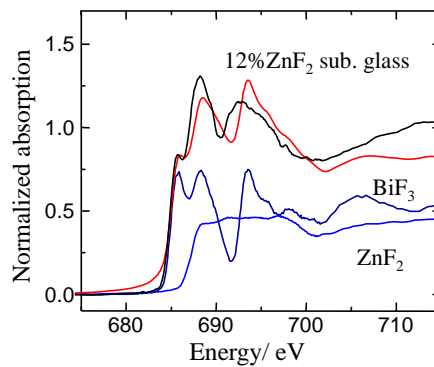


Fig. 4. Observed F K-edge XANES Spectra

### 参考文献

- [1] G. Blasse and A. Bril, J. Chem. Phys. 48 (1968) 217-222
- [2] N. Kitamura *et al.*, Mater. Sci. Eng. B 161 (2009) 91-95.
- [3] N. Kitamura *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 1188-1192.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 北村直之,山中恵介,家路豊成,太田俊明,福味幸平,赤井智子 “ 亜鉛ビスマスリン酸

塩ガラスの構造と光学特性に対するフッ素添加の効果” 第64回応用物理学会春季学術

講演会 講演予稿集 (2017 パシフィコ横浜)

- ・ 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム 2017. 09. 20 (神戸大学)にて口頭発表 (講演番号 2G08)  
予定