

**Mn 添加 Li<sub>2</sub>O–ZnO–GeO<sub>2</sub> 系ガラスの結晶化時間による発光色の変化**  
**Variation in emission color of Mn-doped Li<sub>2</sub>O–ZnO–GeO<sub>2</sub> glass subjected to**  
**different crystallization durations**

東北大院工 °星野 愛信, 高橋 儀宏, 寺門 信明, 藤原 巧

Tohoku Univ., °Yoshinobu Hoshino, Yoshihiro Takahashi, Nobuaki Terakado and Takumi Fujiwara

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

【緒言】 Mn のイオン半径は、それぞれ同原子価を有する Zn<sup>2+</sup>および Ge<sup>4+</sup>のそれと近いことから容易に置換し、その結果、結晶場中において *d-d* 遷移に基づく橙～緑色 (Mn<sup>2+</sup>) および赤色 (Mn<sup>4+</sup>) の発光が観察される。これまでに Li<sub>2</sub>O–ZnO–GeO<sub>2</sub> 系ガラスにおいて、ZnO<sub>4</sub> 構造を有する Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 相と GeO<sub>6</sub> 構造を有する Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相のナノ結晶共析出が報告されている。[1] 本研究では、様々な発光波長を有する発光材料創製を目的とし、Mn ドープ Li<sub>2</sub>O–ZnO–GeO<sub>2</sub> 系結晶化ガラスにおける結晶化および発光挙動の熱処理時間依存性を調査した。

【実験方法】 15Li<sub>2</sub>O–15ZnO–70GeO<sub>2</sub>–0.1MnO<sub>2</sub> 組成の前駆体ガラスを白金坩堝による熔融急冷法により合成した (熔融条件: 1300°C, 30 min)。得られたガラス試料は除歪の後、結晶化ピーク温度付近 (568°C) で熱処理時間 30–90 min (10 min 刻み) の条件により結晶化試料を得た。ガラスおよび結晶化試料は X 線回折 (XRD) 分析および蛍光分光光度計などを用い評価した。

【結果および考察】 様々な熱処理時間でガラスを結晶化した結果、全ての試料において Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 相と Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相が析出し、熱処理時間による結晶化挙動の顕著な変化は XRD パターンからは確認されなかった。また各種波長の紫外線 (UV) 照射下において可視光発光を視認した (Fig. 1)。例えば、波長 365 nm の UV 下においては熱処理時間の延長に伴い、発光色が橙色から黄緑色へと変化した。Li<sub>2</sub>O–ZnO–GeO<sub>2</sub> 系ガラスは分相を経て、先に Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ナノ結晶が析出し、その後 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> ナノ結晶が形成する。[2] Mn 添加により前者は赤色 (6 配位 Mn<sup>4+</sup>)、後者は緑色 (4 配位 Mn<sup>2+</sup>) に発光し、さらに前駆体ガラス (結晶化前) は橙色発光することから、発光の色調変化は析出結晶相と残存ガラス相との加色混合の結果であることが推察される。

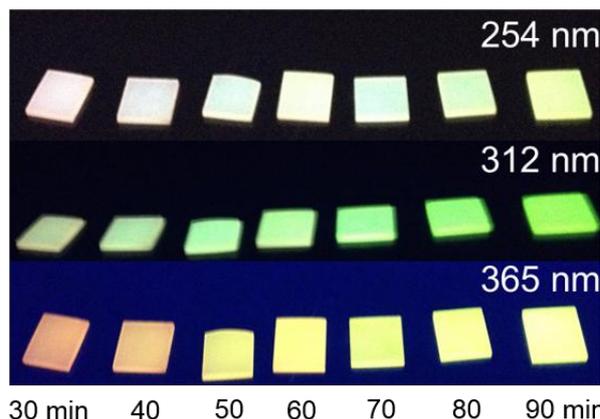


Fig. 1. Photoluminescence of the studied glass-ceramics obtained by different heat-treatment durations under UV light at 254 nm, 312 nm and 365 nm.

[1] Y. Takahashi, M. Ando, K. Iwasaki, H. Masai, T. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **97**, 071906 (2010).

[2] Y. Takahashi, J. Kunitomo, T. Miyazaki, M. Osada, T. Fujiwara, J. Appl. Phys. **114**, 033512 (2013).