亜鉛リン酸塩ガラスにおける Mn^{2+} の構造と発光特性

Structure and emission property of Mn^{2+} in zinc phosphate glasses

産総研[1]，奈良先端大[2]，JASRI[3]，千葉大[4]，立命館大[5] ○正井 博和[1]，岡田 豪[2]，大渕 博宣[3]，
尾原 幸治[3]，大窪 貴洋[4]，是枝 聡肇[5]，藤井 康裕[5]，河口 範明[2]，柳田 健之[2]

AIST[1], NAIST[2], JASRI[3], Chiba Univ.[4], Ritsumeikan Univ.[5]

○Hirokazu Masai[1], Go Okada[2], Hironori Ofuchi[3], Koji Ohara[3], Takahiro Ohkubo[4],
Akitoshi Koreeda[5], Yasuhiro Fujii[5], Noriaki Kawaguchi[2], and Takayuki Yanagida[2]

E-mail: hirokazu.masai@aist.go.jp

【諸言】

融液を急冷して得られるガラス中には、ランダムネットワーク構造に由来する多様な準安定構造が存在する。このようなガラスに発光中心をドープした場合、ドープした濃度に応じてガラス構造や発光特性が変化するため、光学部材の設計にはそれらの理解が必要である。

本研究では、亜鉛リン酸塩ガラスにおける Mn^{2+} 発光中心の構造、および、発光特性を調査した。$ZnO\text{-}P_2O_5$ ガラスは、Sn^{2+} などの発光中心のホスト材料として報告がなされているだけでなく[1]、種々の解析方法によってその 3 次元構造が詳細に報告されている[2]。これまでに、Sn^{2+} と共添加したガラスの発光特性は報告されているが[3]、Mn^{2+} ドープ試料において、構造と物性とを関連付けて議論した研究は行われていないといってもよい。本研究では、溶融法を用いて作製された Mn ドープ $ZnO\text{-}P_2O_5$ ガラスに対して、構造や発光特性を評価し、その発光機構を議論する。

【実験】

Ar 雰囲気中、Pt 坩堝を用いて 1100°C での溶融急冷法によりガラスを作製した。出発原料は、MnO、ZnO、$(NH_4)H_2PO_4$ を選択した。得られたガラスに対して、光吸収測定、蛍光測定、発光寿命測定、蛍光量子収率等をおこなった。構造評価として、^{31}P MAS NMR やブリルアン散乱、ラマン散乱測定をおこなった。また、SPring-8 BL04B2 で高エネルギーXRD を、同 BL14B2 で Mn Kedge XAFS 測定を実施した。一方で、X 線を照射することによって、試料のシンチレーション特性等を評価した。

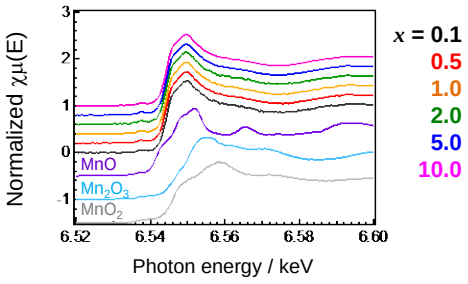

Fig. 1 Mn K-edge XANES spectra of *x*MnO- $ZnO\text{-}P_2O_5$ glasses along with those of MnO, Mn_2O_3, and MnO_2.

【結果】

溶融法で作製した Mn ドープ $ZnO\text{-}P_2O_5$ ガラスは、MnO 量の増加とともに、無色から淡桃色への着色が確認された。図 1 に、Mn 濃度の異なるガラスにおける Mn K 端 XANES スペクトルを示す。これらのスペクトル形状の一致により、ガラス中における Mn^{2+} の局所構造はほぼ類似であるといえる。図 2 は室温での Mn^{2+} 発光の減衰曲線である。濃度の上昇により濃度消光が確認される。他の構造、物性データについては、当日発表する。

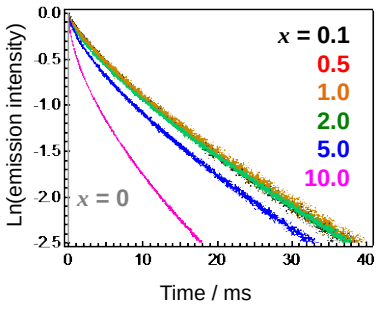

Fig. 2 Emission decay curves of *x*MnO-ZnO-P_2O_5 glasses. The excitation and monitored wavenumbers (wavelengths) are 29,400 cm^{-1} (340 nm) and 15,870 cm^{-1} (630 nm), respectively.

【参考文献】

[1] H. Masai, *et al. Appl. Phys. Express* **3,** 082102 (2010).
[2] Y. Onodera, *et al. Nat. Commun.* **8,** 15449 (2017).
[3] H. Masai, *et al. Opt. Mater. Express* **5,** 617 (2015).

© 2018年 応用物理学会