

酸化物ガラスにドーブされたスズの XAFS 解析

X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Tin in Oxide Glass

産総研¹, JASRI², 名工大³ ○正井博和¹, 伊奈稔哲², 壬生攻³

AIST¹, JASRI², Nagoya Inst. Technol.³, ○Hirokazu Masai¹, Toshiaki Ina², Ko Mibu³

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

【諸言】

ガラスの機能性に際しては、構成カチオンの局所状態を知ることが重要である。スズカチオンは、安定原子価である 4 価(Sn^{4+})と準安定状態である 2 価(Sn^{2+})をとり、準安定状態の Sn^{2+} は、 ns^2 型発光中心として、ガラス中においても高い発光効率を示すことが報告されている[1]。一般に、スズの価数を定量的に測定する方法としては ^{119}Sn メスバウアー分光測定が挙げられるが、組成によってはメスバウアー分光測定が困難な組成[2]があり、この場合は放射光施設を利用した X-ray absorption fine structure (XAFS) 測定がその定量性を評価しうる代替手法であるといえる。これまでに、我々のグループも含めて、Sn XAFS 測定、特に吸収端近傍の X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) 測定による価数の議論がなされているが、その妥当性に関しては詳細に検討されていない。我々は、 ^{119}Sn メスバウアー分光測定を用いてスズ元素の価数評価を行い、同時に、Sn K 端 XANES、および、L 端 XANES 測定を行うことにより、XANES を用いた価数の評価の妥当性に関して議論をおこなった[3]。

【実験手法】

母ガラスの基本組成を $60\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ (ZP) および、 $60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$ (ZB) (mol%) に設定し、熔融急冷法により試料を作製した。ZP ガラスの場合、ZnO および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 800°C で 3 時間仮焼後、 1SnO (mol%) あるいは $0.5\text{SnO}-0.5\text{SnO}_2$ (mol%) を混合し、大気中、あるいは Ar 雰囲気中 1100°C で 30 分間熔融し、透明なガラスを得た。ZB ガラスの場合は、ZnO、 B_2O_3 、そして、 1SnO (mol%) あるいは $0.5\text{SnO}-0.5\text{SnO}_2$ (mol%) を混合し、同様の条件にて透明なガラスを得た。得られたガラスの熱物性値は DTA を用いて評価した。得られた試料に対して、Sn K 端、および L_{II} 端 XAFS を SPring-8 BL01B1 ビームラインで測定した。また、 ^{119}Sn メスバウアー分光測定は、透過法により実施し、 $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ 比を算出した。

【結果と考察】

得られたガラスの Sn K 端 XANES 測定では、作製条件に依存した明瞭な吸収端エネルギーの差異が確認できなかった。図 1 には、異なる条件で作製した Sn 含有 ZP ガラスの Sn L_{II} 端 XANES スペクトルを示す。右図のように、作製条件、つまり、Sn の価数に依存した明瞭な変化が L_{II} 端 XANES スペクトルにおいては確認された。同様の変化は Sn 含有 ZB ガラスにおいても確認され、 L_{II} 端 XANES 測定の有用性が明らかになった。 ^{119}Sn メスバウアー分光スペクトル、及び、Sn XANES スペクトルを用いた Sn の価数に関する議論は、当日報告する。

【謝辞】

^{119}Sn メスバウアー分光測定は、文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] H. Masai, *et al. Appl. Phys. Express* **3**, 082102 (2010).
- [2] H. Masai, *et al. Sci. Rep.* **3**, 03541 (2013).
- [3] H. Masai, *et al. Sci. Rep.* **8**, 415 (2018).

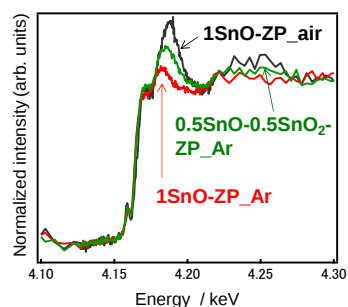


Fig. 1 Sn L_{II} -edge XANES spectra of Sn-doped $60\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ (ZP) glasses prepared in different conditions.