

MnO-P₂O₅ ガラスにおける発光特性

Luminescent Properties of MnO-P₂O₅ Glasses

産総研¹, 奈良先端大²

○正井博和¹, 加藤匠², 中内大介², 柳田健之²

AIST¹, NAIST² ○Hirokazu Masai¹, Takumi Kato², Daisuke Nakauchi², and Takayuki Yanagida²

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

【諸言】

酸化ガラスは欠陥発光を除き、一般には発光効率が低いため、賦活剤をドーピングした材料設計が行われている。賦活剤は、一般には発光カチオン間でのエネルギー回遊に伴う濃度消光を防ぐために、最大でも全体の数 mol%程度で添加する場合がほとんどである。一方で、結晶においては、Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) のように特別に賦活剤を添加することなく、それ自体で発光を示す材料もある。インヴァートガラスに代表されるように、リン酸塩ガラスでは遷移金属を大量に含有することができるため、一般的な酸化ガラスとは異なる特異的な物性を発現する。

本研究では、発光中心として、Mn²⁺に注目した。遷移金属酸化物の中で MnO は中間酸化物に分類されるが、大気雰囲気における溶融において価数の変化が生じやすいことから、あまりガラス系として報告がなされていない。本研究では、MnO-P₂O₅ ガラスにおける発光特性を複数の解析手法を用いて調査した。

【実験】

雰囲気制御炉を用いて Ar 雰囲気中、Pt 坩堝を用いて 1100°C での溶融急冷法により xMnO-(100-x)P₂O₅ (xMP) ガラスを作製した。出発原料は、MnO、NH₄H₂PO₄ を選択した。得られたガラスに対して、ガラス転移温度、光吸収、蛍光 (PL)、PL 内部量子収率、X 線励起シンチレーション等の測定をおこなった。一方で、SPring-8 BL01B1 にて Mn K 端 XAFS 測定を実施した。

【結果】

xMP ガラスにおいては、ほぼ全てが Mn²⁺ であることが Mn K 端 XAFS 測定より確認された。Mn を高濃度に含有しているにも関わらず、吸収端は 300 nm より低波長側に存在する (図 1)。過去の MnO-60ZnO-40P₂O₅ 系ガラスにおける光吸収特性と比較すると [1]、リン酸塩ユニットがリン酸鎖 (Q²) ユニットであり、Mn²⁺ が均一に分散していることが深紫外領域における吸収端の起因であると考えられる。これらの試料における PL 内部量子収率は、約 5% 以下であった。図 2 は、xMP ガラスに 1 Gy の X 線を照射して得られた発光スペクトルである。材料中における Mn²⁺ 濃度が高いにも関わらず、明瞭な発光が確認される。他の光学・発光特性については、当日紹介する。

【参考文献】

[1] H. Masai et al. *Sens. Mater.* **33**, 2155 (2021).

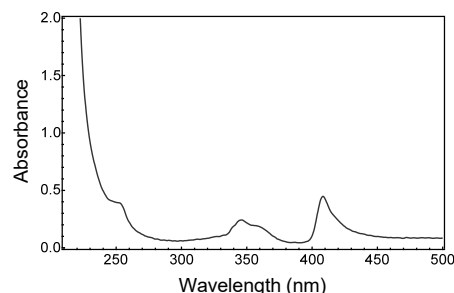


Fig. 1 Optical absorption spectra of 50MP glasses at room temperature.

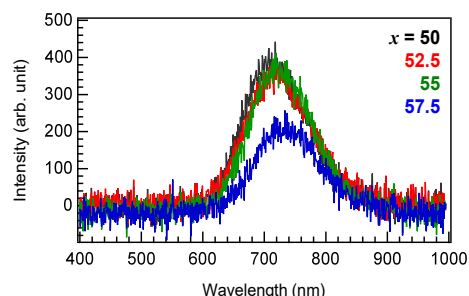


Fig. 2 X-ray induced scintillation spectra of xMP glasses obtained by 1 Gy irradiation.