

(様式第 5 号)

## XAFS 測定によるスズリン酸塩ガラスに添加した 遷移金属イオンの化学状態分析 Chemical state analysis of transition metal ions doped in tin phosphate glass using XAFS spectroscopy

小西智也<sup>1)</sup>・和田敬広<sup>2)</sup>・宇尾基弘<sup>2)</sup>

Tomoya Konishi<sup>1)</sup>, Takahiro Wada<sup>2)</sup>, Motohiro Uo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>阿南工業高等専門学校・<sup>2)</sup>東京医科歯科大学

<sup>1)</sup>Anan National College of Technology, <sup>2)</sup>Tokyo Medical and Dental University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

スズリン酸塩ガラスは、260 nm 付近の紫外励起により 500 nm を中心とする Sn<sup>2+</sup> の白色発光を示すことが知られている。このガラスに CuO を添加したところ、Sn<sup>2+</sup> による発光が減少し、新たに 550 nm 付近を中心とする幅広い発光が現れた[1]。この新たな発光の要因を探るため、CuO の添加量を変えて試料を作製し、XAFS 測定により、ガラス中の Cu の化学状態を分析した。その結果、添加した Cu<sup>2+</sup> はガラス中で Cu<sup>+</sup> に還元されていることがわかり、(Cu<sup>+</sup>)<sub>2</sub> 発光中心を形成している可能性が示唆された。

Tin phosphate (5SnO—5ZnO—40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) glass showed a new broad emission band centred at 550 nm by the addition of CuO. To investigate the origin of the new emission band, the chemical states of Cu in the glass were determined by using synchrotron radiation XAFS spectroscopy. It was suggested that the doped Cu<sup>2+</sup> ions were reduced by Sn<sup>2+</sup> ions and formed (Cu<sup>+</sup>)<sub>2</sub> clusters acting as the emission centre.

### 2. 背景と目的

近年開発が進んでいる近紫外 LED と発光線幅の広い白色蛍光体を組み合わせた、いわゆる第 3 世代白色 LED が提案されている。そのような白色蛍光体として、酸化スズを添加したソーダボロシリケートガラスやスズリン酸塩ガラスが報告されているが、最適励起波長は 260 nm 付近であり、近紫外 LED（波長 365 nm）で励起した場合、弱い発光しか得られない。そこで、スズリン酸塩ガラスの最適励起波長を近紫外 LED に合わせるため、CuO を微量添加したところ、約 30 倍の発光強度が得られるとともに、発光中心波長が長波長側へシフトした。これは昼白色の照明を実現する上で有利である。このメカニズムを明らかにして材料設計に役立てるため、まず Cu の化学状態を分析する必要がある。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

5SnO-5ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) (SZP)ガラスにCuOを外割り組成で添加したガラス試料を、熔融急冷法(1200°C/60 min)により作製した (Table 1)。得られた試料のCu K端XANESスペクトルを、SAGA-LS BL11 (1.4 GeV, 225 mA)において、バルク形状のまま転換電子収量法により測定した。

**Table 1 : Sample glasses prepared.**

Notation	Base composition (mol%)	CuO (mol%)
SZP0.5Cu	5SnO-5ZnO-40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5
SZP2.0Cu	5SnO-5ZnO-40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.0

#### 4. 実験結果と考察

Fig. 1 に作製した SZP0.5Cu ガラス試料、SZP2.0Cu ガラス試料、および各種標準試料の Cu K 端 XANES スペクトルを示す。ガラス試料の吸収端エネルギーは  $\text{Cu}_2\text{O}$  に類似しており、ガラス中の Cu は 1 価の状態が支配的であるといえる。しかし、ガラス試料では、吸収スペクトルの形状が標準試料の  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  いずれとも異なっており、Cu はガラス中では結晶質の酸化物とは異なる存在状態であることが考えられる。例えば、 $\text{SnO}$  と  $\text{Cu}_2\text{O}$  を共ドーブしたアルカリボロシリケートガラス中[2]または  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  中[3]において、Cu は  $(\text{Cu}^+)_2$  クラスタを形成していることが報告されている。本ガラスにおいても  $(\text{Cu}^+)_2$  クラスタが発光中心である可能性が示唆された。原料に 2 価の状態で作成した Cu が、ガラス中では 1 価の状態として存在していることから、熔融中に  $\text{Cu}^{2+}$  は還元されたといえる。試薬中の  $\text{NH}_4^+$  は還元剤として働くが、CuO 添加量が増加するにつれて  $\text{Sn}^{2+}$  の割合が減少したことから、 $\text{Sn}^{2+}$  も還元剤として働くことが示唆された。このことは、蛍光スペクトル測定において、CuO 添加量が増加するにつれて  $\text{Sn}^{2+}$  による発光強度が減少した結果を裏付けている[1]。

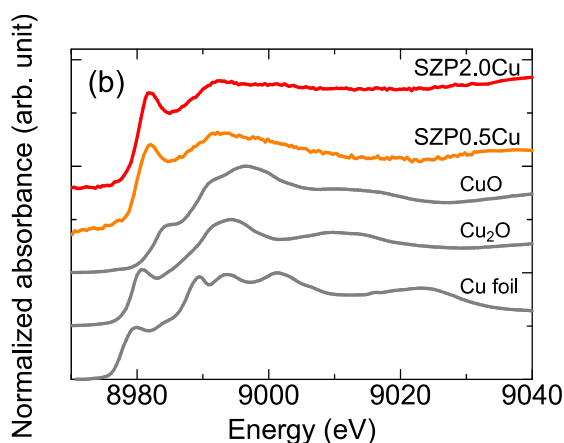


Fig. 1: Normalized Cu K-edge XANES spectra for samples prepared and standard reagents.

#### 5. 今後の課題

本課題における XAFS 測定により、スズリン酸塩ガラス中における Cu が 1 価の状態が存在していることがわかった。今後、同様に Sn の化学状態も明らかにすることにより、 $\text{Cu}^+$  の生成過程についてもより詳細に明らかになると考えられる。さらに、Cu の XAFS 測定において、EXAFS 領域も解析することにより、ガラス中の  $\text{Cu}^+$  の局所構造に関しても有益な知見が得られることが期待され、発光中心として  $(\text{Cu}^+)_2$  クラスタを形成しているかどうか議論できるようになることが期待される。そのため、EXAFS 測定に供する試料の組成や準備方法の最適化を検討していきたいと考えている。

#### 6. 参考文献

- [1] 小西ほか、第 5 3 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会予稿集 A2-1 (2012).
- [2] A. Yasumori, F. Tada, S. Yanagida, T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.* **159** J143 (2012).
- [3] P. Boutinaud, C. Parent, G. Le. Flem, C. Pedrini, B. Moine, *J. Phys: Condens. Matter* **4** 3031 (1992).

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] 小西ほか、第 5 4 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会予稿集 PB-19 (2013).

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

スズリン酸塩ガラス、 $\text{Cu}^+$  イオン、転換電子収量法

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2013 年度実施課題は 2015 年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |         |   |   |
|----------------|---------|---|---|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期:) | 年 | 月 |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期:) | 年 | 月 |