

スズリン酸塩ガラス中に添加した銅イオンの化学状態分析

小西智也¹、釜野勝¹、上原信知¹、和田敬広²、宇尾基弘²

¹ 阿南高専、² 東京医科歯科大

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 Sn²⁺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、Sn²⁺による発光が減少し、近紫外 LED で可能な 365 nm 付近の励起により、550 nm 付近を中心とする新たな発光帯が現れた。この新たな発光の要因を探ることにより、次世代の白色 LED への応用が期待される。本研究では、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 および Sn の化学状態分析を行った。

スズ亜鉛リン酸塩ガラス 5SnO-55ZnO-40P₂O₅ (mol%) (SZP)、および CuO を外割りで 0.5 mol% (SZP0.5Cu)、2.0 mol% (SZP2.0Cu)添加したガラス試料を、熔融急冷法(1200℃/60 min)により作製した。得られた試料の XANES スペクトルを測定した。Cu K 端については、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。Sn K 端については、KEK PF-AR NW-10A(6 GeV, 50 mA)において、試料を粉末状にして透過法により測定した。

CuO 添加量が増加するにつれて、Sn K 端が高エネルギー側へシフトした。標準試料を用いてフィッティングした結果、ガラス中の Sn は 2 価の状態が支配的であるが、CuO 添加により、2 価の割合が減少することがわかった。一方、Cu はガラス中で 1 価の状態が支配的であることがわかった。2 価の状態に添加された Cu は、Sn²⁺によって還元されたものと考えられ、新たな発光中心の生成に関与している可能性が示唆された。



スズリン酸塩ガラス中に添加した銅イオンの化学状態分析

阿南工業高等専門学校
東京医科歯科大学

○小西 智也・釜野 勝・上原 知知
和田 敬広・宇尾 基弘

白色LEDの演色性と改善

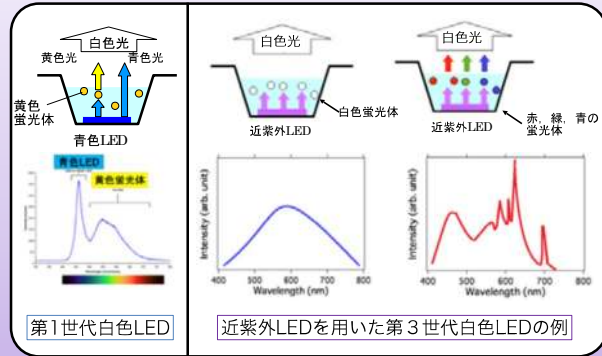
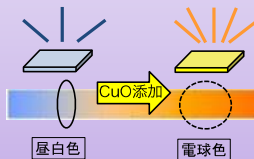
近年、白色LEDは照明等に幅広く利用されている。既存の白色LEDは青色の発光線幅が狭く、赤色域の発光が弱いために演色性に乏しい発光となる。演色性を改善するために、**近紫外LED励起**による白色蛍光体が注目される。

白色蛍光ガラス：スズリン酸塩ガラス

無色透明 ・ ガラス化しやすい ・ 低軟化点 ~ 250°C
紫外線励起下において、Sn²⁺による430 nm付近を中心とする線幅の広い白色蛍光発光。しかし、**365 nmの近紫外LED励起による発光強度が弱い**。
→用途に応じた発光強度の向上と長波長側への発光色調の変更が望まれる。

研究目的

- 微量のCuOを添加することで…
- ◆近紫外LED励起による発光強度の向上
 - ◆長波長側の発光強度が増大
- CuO添加による発光変化の要因と発光中心の生成過程について明らかにする。



スズリン酸塩ガラスの作製

試料の組成

- ◆ 5SnO-55ZnO-40P₂O₅ (SZP)
- ◆ 40SnO-30ZnO-30P₂O₅

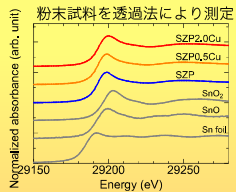
CuO添加量：0, 0.5, 1.0, 2.0 (mol%)

熔融急冷法

出発原料：(NH₄)₂HPO₄, ZnO, SnO, CuO
熔融：大気中 1200°C 60分 アルミナ坩堝
急冷：ステンレスブロックによる挟み込み

XANESスペクトル

5SnO-55ZnO-40P₂O₅ + x CuO

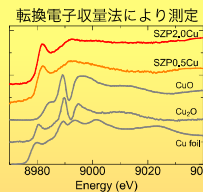


Normalized Sn K-edge XANES spectra
@KEP PF-AR NW-10A (6 GeV, 50 mA)

カーブフィッティングによる
Sn²⁺/Sn⁴⁺推定値

CuO	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	R
0	95	5	0.032
0.5	90	10	0.032
2.0	65	35	0.029

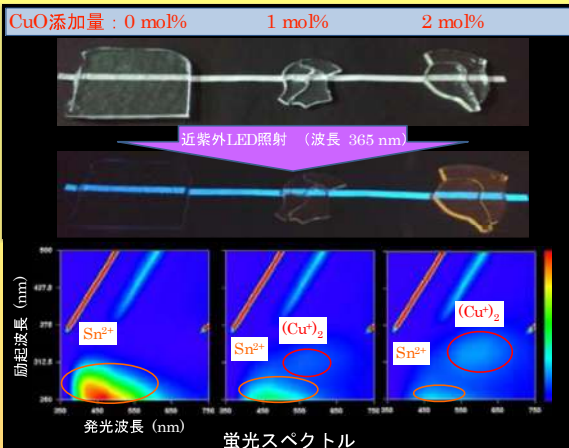
バルク試料を



Normalized Cu K-edge XANES spectra
@SAGA-LS BL11 (1.4 GeV, 225 mA)

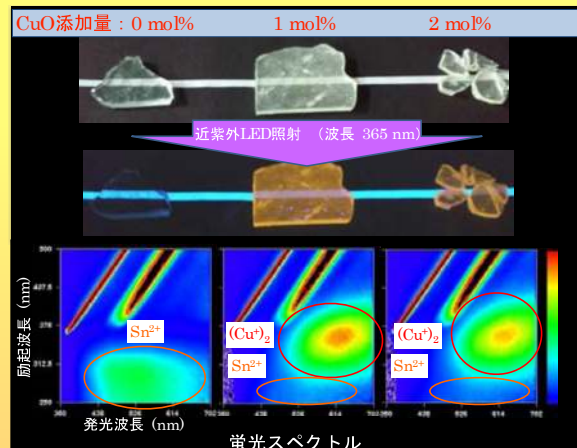
試料外観と蛍光スペクトル

5SnO-55ZnO-40P₂O₅ + x CuO



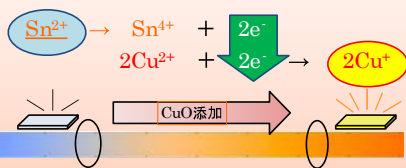
(Cu⁺)₂クラスター：CuZr₂(PO₄)₃；P. Boutinaud et al., J. Phys. Condens. Matter **4** 3031 (1992).

40SnO-30ZnO-30P₂O₅ + x CuO



アルカリポロシリケートガラス：A. Yasumori et al., J. Electrochem. Soc. **159** J143 (2012).

生成メカニズム



まとめ

- ◆ Cu²⁺の添加量が増えるにつれてSn²⁺減少・Sn⁴⁺増加。
- ◆ ガラス中でCuは1価であると考えられるが、XANESスペクトルの形状はCu₂O、CuOいずれとも異なる。
- ◆ Sn²⁺によってCu²⁺が還元されCu⁺に関連した発光中心が生成したと考えられる。