



希土類添加テルライトガラスの局所構造と発光特性

早川知克, 橋本晴人, 岡亮平
名古屋工業大学 工学専攻 生命応用化学系プログラム

キーワード：テルライトガラス, 希土類イオン添加, EXAFS, 蛍光法

1. 背景と研究目的

テルライト TeO_2 を主成分とするガラスは線形及び非線形屈折率が高く、光機能性を付する希土類イオンを高濃度に添加可能であることから、光機能性材料として注目されている。特に、 TeO_2 - ZnO - Na_2O (TZN) ガラスは Na_2O 成分の持つイオン結合性、そして ZnO 成分のもつ共有結合性の2つの側面を持ち、希土類イオン周りの環境を制御しつつ、高濃度添加が可能な母体材料として良好な特性を有し[1,2]、レーザー材料の Nd^{3+} や太陽光波長変換材料の Tb^{3+} , Yb^{3+} を添加したガラスの開発が期待されている。そこで、本研究では、希土類イオン周囲の酸素配位環境についての知見を得るために、 Nd^{3+} イオンを添加した組成比の異なるガラスを作製し、蛍光法による XAFS 測定を試みる。SN 比の高い EXAFS シグナルを取得し、その FEFF 解析により Nd-O 間距離を評価した。

2. 実験内容

試料は 80TeO_2 - $x\text{ZnO}$ -($20-x$) Na_2O ガラスに 0.5wt% Nd_2O_3 添加した板状ガラス片(~2mm 厚)を使用した。X線光軸に対して45度傾けて試料を配置し、90度方向にある検出器で Nd^{3+} の X線蛍光をモニターした。Nd-K 吸収端を含むエネルギー領域 5.91~6.68keV の XANES および EXAFS 領域を解析し、後者については Demeter パッケージ (Athena、Artemis) により EXAFS 振動波形を取得しフーリエ変換により Nd イオン周りの配位構造を ZnO 濃度の関数として解析した。

3. 結果および考察

XANES データから Nd の価数は3価であることを確認した。Fig.1(a)に ZnO 濃度 10mol%での Nd-EXAFS 振動波形を示す。まず積算時間の検討を行った。EXAFS 領域のデータ1点当たりの積算時間を16secとした場合、波数空間 $6\text{\AA}^{-1}$ 以降の波形にノイズの影響が見られた。これをフーリエ変換すると補正無のデータ (Fig.1(b)参照) で $2\text{\AA}$ 付近に強い相関が現れ、次いで $3.5\text{\AA}$ 付近に弱いピークが見られた。そこで、積算時間を計168secとし EXAFS 振動波形の改善を施したところ、後者の相関は喪失することが分かった。すなわち、Nd 回りの相関はそのガラス試料のアモルファス性により最近接原子との相関のみ検出できることが分かった。Artemis を用いて位相因子を補正したところ、最近接元素である酸素イオンとの相関距離 $R_{\text{Nd-O}}$ は $2.45\sim 2.48\text{\AA}$ に分布し (Fig.1(c)参照)、 ZnO 濃度が低い試料では (イオン性の高い Na_2O リッチな組成) 比較的 Nd-O 距離は短い、 ZnO 濃度が高い意匠では、若干の伸長が観測された。これは共有結合性の高い ZnO に Na_2O が置換されたことにより、 Nd^{3+} イオン周りに配位している酸素イオンの電子供与性が低くなってきたものと考えられる。

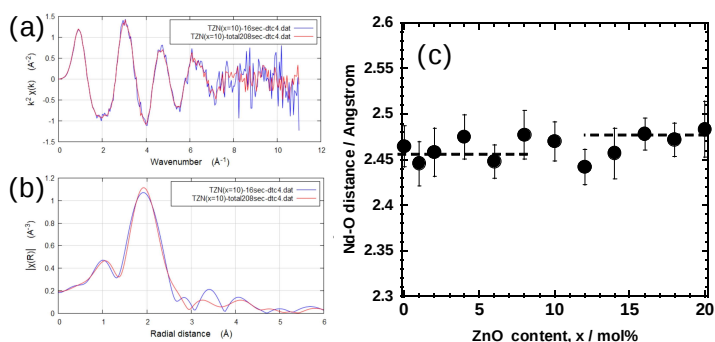


Fig.1 (a) Nd-EXAFS signal and (b) pair distribution function for $x=10$, and (c) ZnO concentration (x) dependence of Nd-O distance Nd^{3+} -doped 80TeO_2 - $x\text{ZnO}$ -($20-x$) Na_2O glass..

いピークが見られた。そこで、積算時間を計168secとし EXAFS 振動波形の改善を施したところ、後者の相関は喪失することが分かった。すなわち、Nd 回りの相関はそのガラス試料のアモルファス性により最近接原子との相関のみ検出できることが分かった。Artemis を用いて位相因子を補正したところ、最近接元素である酸素イオンとの相関距離 $R_{\text{Nd-O}}$ は $2.45\sim 2.48\text{\AA}$ に分布し (Fig.1(c)参照)、 ZnO 濃度が低い試料では (イオン性の高い Na_2O リッチな組成) 比較的 Nd-O 距離は短い、 ZnO 濃度が高い意匠では、若干の伸長が観測された。これは共有結合性の高い ZnO に Na_2O が置換されたことにより、 Nd^{3+} イオン周りに配位している酸素イオンの電子供与性が低くなってきたものと考えられる。

4. 参考文献

1. J. de Clermont-Gallerande, T. Hayakawa, et al., *Phys.Status Solidi (b)* **2022**, 2200065.
2. J. de Clermont-Gallerande, T. Hayakawa, et al., *APL Mater.* **9**, 111111 (2021).