

2011B1949

BL14B2

Bi ドープリン酸塩ガラス中での Bi 周りの配位構造解析 Coordination Structure around Bi Ion in Bi-doped Phosphate Glasses

角野 広平^a, 藤本 靖^b, 山添 誠司^c, 山下 直人^d, 山田 研二^e, 梅咲 則正^f, 大淵 博宣^f
Kohei Kadono^a, Yasushi Fujimoto^b, Seiji Yamazoe^c, Naoto Yamashita^d, Kenji Yamada^e,
Norimasa Umesaki^f, Hironori Ofuchi^f

^a京都工芸繊維大学, ^b大阪大学, ^c龍谷大学, ^d五鈴精工硝子(株),
^e(特定非営利活動法人)レーザー技術推進センター, ^f(公財)高輝度光科学研究センター
^aKyoto Institute of Technology, ^bOsaka University, ^cRyukoku University, ^dIsuzu Glass Co. Ltd.,
^ePromotion center for Laser Technology, ^fJASRI

Bi(ビスマス)をドープしたガラスにおける可視光励起による近赤外域での発光の原因を調査するために、Bi ドープリン酸塩ガラスについて、Bi L_{III} 吸収端での XAFS 測定を行った。また、比較のため、Bi ドープソーダ石灰ガラスについても測定を行った。XANES は、Bi 濃度や熔融雰囲気の違いによって強さが異なってもほぼ同じで、Bi₂O₃ 結晶に近い形状を示した、また Bi ドープソーダ石灰ガラスも同じ XANES であった。一方、EXAFS はリン酸塩ガラスとソーダ石灰ガラスは異なり、後者の方が前者に比べ、Bi₂O₃ に近いスペクトルを示した。

キーワード： Bi ドープリン酸塩ガラス、XAFS、蛍光法、配位環境、近赤外発光

背景と研究目的：

2001年にFujimotoらにより、Biを少量含むシリカガラスにおいて1.3 μm帯を中心とする300 nm以上の広帯域で強い発光が見出されて以来^[1]、この波長帯での広帯域、高効率光アンプへの応用を念頭にBiをドープした様々なガラス系の発光特性に関する研究が行われてきた^[2]。一方、Biにおける発光中心に関する研究も、XAFSやESRなどの分光学的な分析手段を用いて検討がなされてきたが、十分には特定されていない。例えば、FujimotoはBiドープシリカガラスの発光中心について6配位のBi⁵⁺であると報告しているが^[3]、Mengらによれば、Biドープアルミノリン酸ガラスにおける発光中心について、低原子価のビスマス、すなわちBi⁺やビスマスクラスタである可能性が高いと報告している^[4]。

我々はこれまで、レーザー用ガラスとして多く用いられてきたリン酸塩系を中心に、ガラス組成と、Biに由来する吸収、蛍光などの分光特性との関係を調査してきた。そのなかで、ある特定の組成のBiドープリン酸塩ガラスにおいて、Biドープシリカガラスと同様に可視域に吸収が観察される(450 nm, 700 nm付近)こと、さらに、500~800 nmの範囲での励起により波長1.15~1.3 μmの近赤外域において蛍光が観察されることが明らかになった。また、蛍光強度は、Biドープシリカガラスの半分程度であった。一方、Biドープソーダ石灰ガラスでは蛍光は観察されなかった。

そこで、本研究では、Biの濃度および熔融雰囲気を変化させ作製したBiドープリン酸塩ガラスについて、Biイオンの酸化状態や配位環境などをX線吸収スペクトルで調査し、これによって得られるBiイオンのガラス中での化学的な存在状態に関する情報と、Biの濃度、作製条件およびBiによる吸収、発光特性との関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

実験：

ベースガラスは60P₂O₅・8.5Al₂O₃・3.5B₂O₃・26CaO・2K₂O(mol%)とし、これに外割でBi₂O₃を0.1, 0.3, 1.0, 3.0 mol%ドープしたガラスを作製した。Biのドープ量を変化させた理由は、発光に資するBiの化学種の割合が、熔融条件だけではなく濃度にも依存すると考えたからである。

ガラスの作製は、P₂O₅, Al₂O₃, B₂O₃, CaCO₃, K₂CO₃を原料として、1350°Cで1.5時間熔融し、融液を室温まで急冷し作製した。原料として用いるリン酸(P₂O₅)の一部をリン酸二水素アンモニウム(H₂NH₄PO₄)に置き換えることによって熔融雰囲気の還元性を調整した。Bi₂O₃のドープ量が同じの試料についてそれぞれ還元雰囲気の異なる2種類のガラスを作製した。得られたガラスは、約10×10×5 mm³の板状に成形し、各面を光学研磨して測定用試料とした。また、比較のため、

Bi ドープソーダ石灰ガラス(74SiO₂・16Na₂O・10CaO・1Bi₂O₃)も作製した。Bi₂O₃を3 mol%含む試料については、粉末試料も作製した。表 1 に作製した Bi ドープリン酸塩ガラスの外観を示す。H₂NH₄PO₄添加量が同じ(0.4 mol%)試料(すなわち同程度の還元雰囲気中で熔融)で比較すると Bi₂O₃ ドープ量が多いほど着色の濃いガラスが得られた。また、同じ Bi₂O₃ ドープ量で比較した場合、より強い還元雰囲気中で熔融したガラスほど着色は濃い。

XAFS 測定は、SPring-8 BL14B2 で Si(111)分光結晶を用い、Bi L_{III} 吸収端について行った。測定は、上記のガラス試料および標準試料として、Bi 金属、Bi₂O₃、NaBiO₃ の粉末試料について行った。粉末試料(標準結晶試料、および Bi₂O₃ を 3 mol%含むリン酸塩ガラス粉末)は、適切な濃度になるように窒化ホウ素粉末と混合し、ペレット成形した。ペレットについては、透過法で、板状ガラス試料については、19 素子 Ge 半導体検出器を用いて蛍光法で測定を行った。

また、申請段階では、低温での近赤外域蛍光特性との対応を念頭に、1 試料について低温での測定を計画していた。しかし、蛍光特性のデータがまだ得られておらず、また、もともと構造における不均一性が大きいアモルファス状態である試料の低温測定の意義についても再検討した結果、今回は行わなかった。

表 1. 作製したガラスとその外観.

ベースガラスの組成は 60P₂O₅・8.5Al₂O₃・3.5B₂O₃・26CaO・2K₂O (mol%)^{a)}.

H ₂ NH ₄ PO ₄ 量 ^{c)} (mol%)	Bi ₂ O ₃ ドープ量 ^{b)} (mol%)			
	0.1	0.3	1.0	3.0
0				
0.1				
0.4				
0.8				
1.2				

a) 課題申請段階では、ベースガラスの組成を 60P₂O₅・14Al₂O₃・26CaO としたが、実際に分光測定(吸収、蛍光スペクトル、蛍光寿命測定)を行っていたガラスについて X 線吸収スペクトルも測定する方が適切と判断し、今回は、申請段階の組成とは少し異なるが、上記組成のベースガラスを用いた。なお、リン酸塩ガラス中のネットワーク形成において B₂O₃ と Al₂O₃ は近似的には同様の役割を担うと期待される。すなわち、O₃ - P⁵⁺ - O - T³⁺ - O₃ (T = Al or B) のように Al, B はいずれも 4 配位となり、PO₄ 四面体の電荷を補償しネットワークを安定化すると考えられる。また、今回用いたベースガラス組成は実用のリン酸塩ガラス組成にも近い。

b) 外割でドープした Bi₂O₃ 量。

c) ガラス作製時に P₂O₅ の一部を H₂NH₄PO₄ に置き換えて原料に添加した量。H₂NH₄PO₄ が増加すると還元雰囲気が強くなる。H₂NH₄PO₄ 添加量は、0.4 mol% を基準とし、Bi₂O₃ 1 mol% ドープのガラス(表中□)に比べて着色が濃い場合(Bi₂O₃ ドープ量が 3 mol% のガラス)は、添加量を減少し、薄い場合(Bi₂O₃ ドープ量が 0.1, 0.3 mol% のガラス)は、添加量を増加した。それは、これまでの蛍光スペクトル測定におけるガラスの着色と蛍光強度の関係から、□の程度の着色を有するガラスが強い蛍光を示すことが分かっていることによる。

結果と考察：

図 1 に、Bi₂O₃、Bi 金属、NaBiO₃ および Bi ドープリン酸塩ガラス、ソーダ石灰ガラスの Bi L_{III} 端 XANES スペクトルを示す。Bi₂O₃、Bi 金属、NaBiO₃ はそれぞれ特徴的なスペクトルを示した。

一方、Bi ドープガラスは、リン酸塩ガラス、ソーダ石灰ガラスいずれも、また、リン酸塩ガラスにおいては Bi₂O₃ のドープ量に関わらず、ほぼ同様のスペクトル形状を示した。図にはすべてのスペクトルを示していないが、同じドープ量で熔融雰囲気異なるリン酸塩ガラス(図中 e と f)

もそれぞれほぼ同様のスペクトルを示した。これらのスペクトルは、標準結晶の中では、 Bi_2O_3 結晶のスペクトルに最も近い。

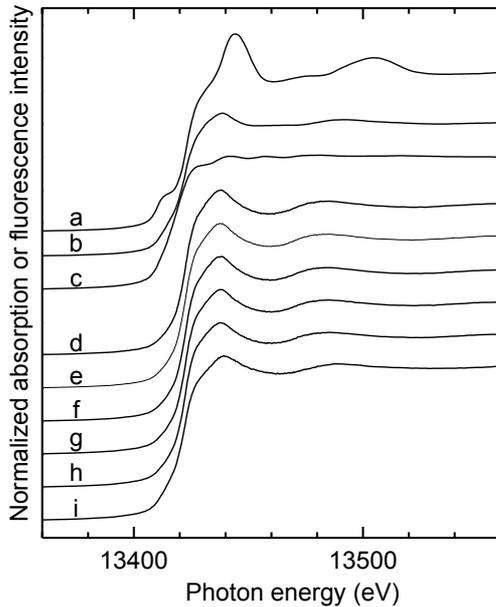


図 1. 結晶 (a: NaBiO_3 , b: Bi_2O_3 , c: Bi metal powder) および、Bi ドープガラス (d: 0.1 (0.4), e: 0.3 (0.8), f: 0.3 (0.4), g: 1.0 (0.4), and h: 3.0 (0.4) mol% Bi-doped phosphate glasses (()内の数字は $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ 添加量(図 2, 3 のキャプションも同じ)), i: 1.0 mol% Bi-doped soda-lime silicate glass) の Bi L_{III} 吸収端での XANES. 結晶は透過法にて、ガラスは蛍光法にて測定. f に比べ e のガラスはより強い還元雰囲気中で溶融されている.

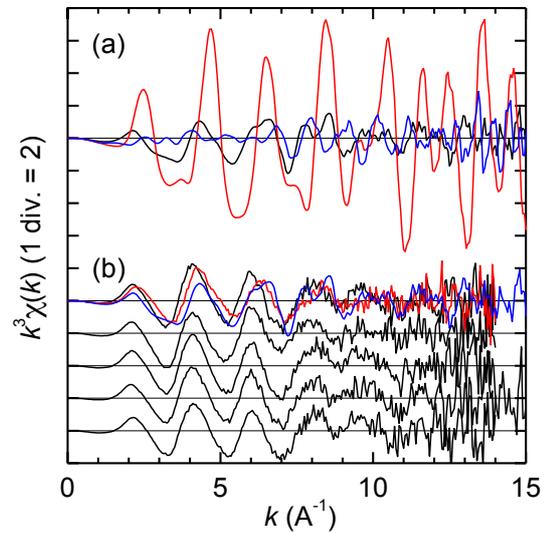


図 2. (a) 結晶 (— : NaBiO_3 , — : Bi_2O_3 , — : Bi metal powder) および、(b) Bi ドープガラス (— : 上段より、0.1 (0.4), 0.3 (0.8), 0.3 (0.4), 1.0 (0.4), 3.0 (0.4) mol% Bi-doped phosphate glasses, 上段 — 1.0 mol% Bi-doped soda-lime silicate glass, 上段 — Bi_2O_3 結晶) の Bi L_{III} 吸収端での EXAFS 振動スペクトル ($k^3\chi(k)$). 結晶は透過法にて、ガラスは蛍光法にて測定.

図 2 に図 1 で示した試料の Bi L_{III} 端 EXAFS ($k^3\chi(k)$) 振動スペクトルを示す。 Bi_2O_3 ドープリン酸塩ガラスは、いずれもほぼ同じ EXAFS を示した。また、(b)の最上段の 3 つのスペクトルを比較すると、Bi ドープソーダ石灰ガラスは、Bi ドープリン酸塩ガラスと似たスペクトルを示したが、周期は Bi_2O_3 結晶に近いことが分かる。

図 3 に図 2 をフーリエ変換した RSF (Radial structure function) を示す。なお、フーリエ変換の範囲は、 NaBiO_3 結晶、Bi 金属に対しては、それぞれ $2\sim 18 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $2\sim 17 \text{ \AA}^{-1}$ 、 Bi_2O_3 結晶、Bi ドープガラスに対しては $3\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ である。(a)の Bi 金属の RSF における 3 \AA 付近のピークは Bi-Bi による。 NaBiO_3 、 Bi_2O_3 結晶における 1.7 \AA 付近のピークは Bi-O に帰属される。 Bi_2O_3 結晶では、短距離側にショルダーが観察された。 Bi_2O_3 結晶 ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) では、概ね Bi に対して 2.2 \AA と $2.5\sim 2.6 \text{ \AA}$ の 2 種類の結合距離で酸素が配位していることから^[5]、この 2 つが区別されている可能性があるが、今後、フーリエ変換の範囲も含めて慎重に検討する必要がある。また、 3.5 \AA 付近にもピークが見られるが、これは第 2 配位圏にある Bi および酸化物に帰属される。一方、 NaBiO_3 結晶では、 Bi_2O_3 に比べて大きなピークを示し、また、 3.1 \AA 付近にもピークが見られた。(b)の Bi ドープガラスの RSF に見られる 1 \AA 以下でのピークはゴーストである。Bi ドープリン酸塩ガラスでは、 1.66 \AA 付近にピークが観察された。これは、 Bi_2O_3 や NaBiO_3 におけるピークに比べやや短い。ソーダ石灰ガラスではさらに短くなり 1.60 \AA となった。

Bi_2O_3 結晶、リン酸塩ガラス、およびソーダ石灰ガラスについて、 Bi_2O_3 結晶では $1.013\sim 2.117 \text{ \AA}$ の範囲で、ガラスでは、 $0.921\sim 2.209 \text{ \AA}$ の範囲でフィルターをかけ逆フーリエ変換を行い、 $k^3\chi(k)$ を得た。図 4 に得られた $k^3\chi(k)$ に対して、 $3\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でカーブフィッティングを行った結果

の例を示す。Bi₂O₃ 結晶は、1-shell モデルでフィッティングした。また、位相シフトと後方散乱振幅は、FEFF8.2 を用いて Bi₂O₃ 結晶モデルについて行った計算値を用いた。表 2 にフィッティングで得た構造パラメータを示す。リン酸塩ガラス中では、Bi-O の結合距離は、Bi₂O₃ 結晶のそれよりも長くなり、また、ソーダ石灰ガラス中では短くなった。Bi₂O₃ 結晶とリン酸塩ガラス中での結合距離が、図 3 で示した RSF のピーク位置と逆になったのは、Bi₂O₃ 結晶について 1-shell モデルでフィッティングしたためであると考えられる。Bi₂O₃ 結晶について、配位数が小さく出ている点、またガラスにおいてもその可能性がある点については、検討を行っている。

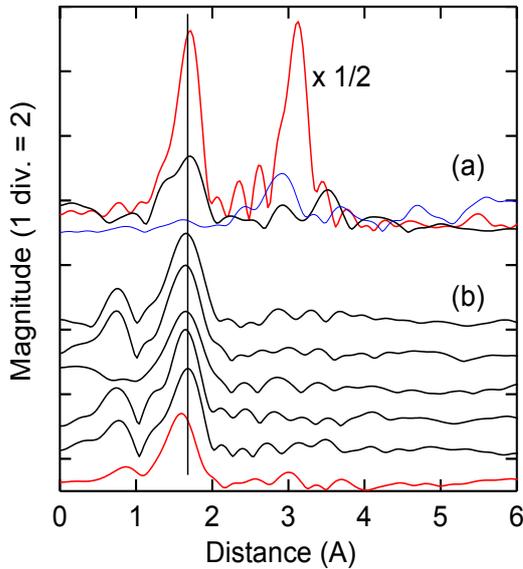


図 3. (a) 結晶 (— : NaBiO₃, — : Bi₂O₃, — : Bi metal powder) および、(b) Bi ドープリン酸塩ガラス (上段より、0.1 (0.4), 0.3 (0.8), 0.3 (0.4), 1.0 (0.4), 3.0 (0.4) mol% Bi-doped phosphate glasses, — 最下段 1.0 mol% Bi-doped soda-lime silicate glass) の Bi L_{III} 吸収端での RSF (Radial structure function).

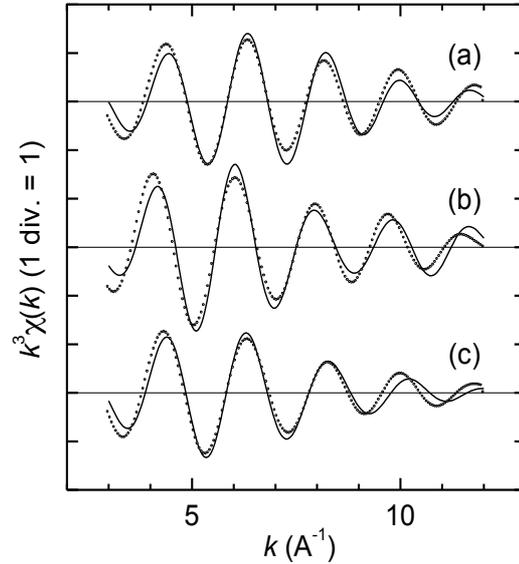


図 4. カーブフィッティング結果(例) (a) Bi₂O₃ 結晶 (b) Bi ドープリン酸塩ガラス (Bi₂O₃ ドープ量 1.0 mol%, H₂NH₄PO₄ 添加量 0.4 mol%) (c) Bi ドープソーダ石灰ガラス. 実線 : 実験値、点線 : フィッティング.

表 2. カーブフィッティングの結果

試料	配位数	結合距離(Å)	デバヤーワラー因子(Å)	ΔE (eV)
Bi ₂ O ₃ 結晶	1.4	2.135	0.066	- 4.741
Bi ドープリン酸塩ガラス	0.1 ^{a)} 0.4 ^{b)}	2.2	0.083	-11.037
	0.3 0.8	2.1	0.092	-10.744
	0.3 0.4	2.2	0.084	-13.323
	1.0 0.4	2.1	0.082	- 13.321
	3.0 0.4	1.8	2.169	0.075
Bi ドープソーダ石灰ガラス	1.7	2.115	0.090	- 8.169

a) Bi₂O₃ 添加量 (mol%)

b) H₂NH₄PO₄ 添加量 (mol%)

表 2 および図 1 の XANES スペクトルより、リン酸塩ガラス中での Bi の配位環境は Bi₂O₃ ドープ量、熔融条件の違いによらず大きな差は認められず、ソーダ石灰ガラス中の Bi の配位環境とともに、Bi₂O₃ に近いと考えられる。また、Bi-O の結合距離は、リン酸塩ガラス中の方が、ソーダ石灰ガラス中に比べてやや長い。このような距離の違いに対する原因として、それぞれのガラス

を構成するネットワーク構造の違いが考えられる。ソーダ石灰ガラスは、 SiO_4 四面体が頂点を共有したネットワーク構造を形成しており、そこに Na_2O や CaO などのガラス修飾酸化物が導入されることによって非架橋酸素が形成され、それに伴って随所にネットワークが切断された構造を持つことはよく知られている。

一方、本研究で調査したリン酸塩ガラス(より正確にはアルミノボロリン酸塩ガラス)では、リン酸が $\text{O} = \text{PO}_3^-$ を単位としてネットワークを形成しており、 Al_2O_3 や B_2O_3 は既に述べたように $\text{O} = \text{P}$ 二重結合を開裂して PO_4 四面体と頂点を共有することにより四面体ネットワークを形成すると考えられる。また CaO や K_2O はケイ酸塩ガラスにおけるガラス修飾剤と同様に非架橋酸素を形成すると考えられる。このようなガラスネットワークを考えたとき、第 1 近似としてガラス形成酸化物に対するガラス修飾酸化物の割合が重要となる。本研究で用いたソーダ石灰ガラスでは、74 mol% の SiO_2 に対して 26 mol% の (CaO , Na_2O) が含まれる。一方、リン酸塩ガラスでは、72 mol% の (P_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3) に対して 28 mol% の (CaO , K_2O) が含まれることになる。 P_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 はいずれもカチオンが 2 つ含まれているので、ガラス修飾酸化物の割合はソーダ石灰ガラスに比べて約 1/2 になる。ガラス修飾酸化物が多いほどネットワーク構造のフレキシビリティは大きくなる。もしこのようなガラスネットワークに Bi が導入された場合、フレキシビリティが大きいネットワーク(ここではソーダ石灰ガラス)に導入された方がより O^{2-} を引きつけやすいと考えられる。このことも Bi-O 結合距離の違いの原因になっていると考えられる。

今後の課題：

今回の測定では、リン酸塩ガラスにおいて Bi のドーピング量や溶融雰囲気を変化させて作製し、着色が大きく異なるいくつかのガラスを作製した。これらのガラスは、近赤外域での発光強度も異なることが分かっている。しかし、これまでの解析では、XANES、EXAFS とともに大きな違いは認められなかった。このことは、発光や着色の原因となる Bi と XAFS で観察しているリン酸塩ガラス中に存在している大部分の Bi が異なることを示唆している。一方、Bi ドープソーダ石灰ガラスはリン酸塩ガラスと異なった XAFS を示し、さらに蛍光は観察されない。このことより、ガラス組成が異なれば Bi の配位環境も異なり、このことが発光特性にも影響を与えていることは示唆される。

今後の課題として、より低濃度の Bi ドープリン酸塩ガラスにおいて十分な還元雰囲気で溶融することにより、発光に資する Bi の割合を増加することができれば、XAFS スペクトルにおいても違いが検出できる可能性を検討する必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] Y. Fujimoto, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [3B], L279 (2001).
- [2] 例えば、V. V. Dvoyrin, O. I. Medvedkov, V. M. Mashinsky, A. A. Umnikov, A. N. Guryanov and E. M. Dianov, *Opt. Exp.*, **16** (21), 16971.
- [3] Y. Fujimoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 581 (2010).
- [4] X. Meng, J. Qiu, M. Peng, D. Chen, Q. Zhao, X. Jiang and C. Zhu, *Opt. Exp.*, **13** (5), 1628.
- [5] H. A. Harwig, Z. Anorg. Allg. Chem., **444**, 151 (1978).

© JASRI

(Received: May 7, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)