

ゾルーゲル法による発光・着色ガラスおよびガラスセラミックスの創製

真田 智衛

二酸化ゲルマニウム (GeO_2) 系ガラスは、代表的なガラスである二酸化ケイ素 (SiO_2) 系ガラスに比べてフォノンエネルギーが低く赤外透過性に優れているため、希土類イオンによる発光など光学特性において向上が期待される。遷移金属である Mn^{2+} イオンは、母体材料の種類や配位状態により、発光色が変化することが知られている。本研究では、優れた発光材料を得ることを目的として、 Mn^{2+} イオンを含有させた GeO_2 系ガラスおよびガラスセラミックスをゾルーゲル法により作製し、それらの光学特性について検討した。また有機金属化合物であるフェロセンを SiO_2 ゲルに添加することにより着色ガラスを作製した。

254 nmの紫外光励起により、 Mn^{2+} イオン含有 ZnO-GeO_2 ガラスおよびガラスセラミックスにおいて、535 nmにピークを持つ強い緑色発光が観測され、特にガラスセラミックスでは高輝度の発光が認められた。蛍光・励起スペクトル、電子スピン共鳴およびX線回折の結果から、この発光は、 Zn_2GeO_4 多結晶中の四面体サイトに存在する Mn^{2+} イオンの ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 遷移により発現し、まず Zn_2GeO_4 多結晶が励起光を吸収して、それが発光中心である Mn^{2+} イオンへエネルギー移動した結果生じることがわかった。一方、365 nm励起により、 Mn^{2+} イオン含有 ZnO-GeO_2 ガラスセラミックスはこの緑色発光を示したが、 Mn^{2+} イオン含有 ZnO-SiO_2 ガラスセラミックスは示さなかった。したがって、前者には後者と比べて低エネルギー励起により発光するという優位性がある。

Mn^{2+} イオン含有 MgO-GeO_2 ガラスおよびガラスセラミックスにおいて、254 nmの紫外光励起により665 nmにピークを持つ赤色発光が観測され、特にガラスセラミックスでは高輝度の発光が観測された。この発光は MgGeO_3 多結晶中の八面体サイトに存在する Mn^{2+} イオンの ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ 遷移によることがわかった。この赤色発光の波長は、実用化されている Eu^{3+} イオンによる赤色発光 (612 nm) よりも長波長であるため、赤色純度の高い発光体としての応用が期待される。

フェロセンを添加してゾルーゲル法により作製した SiO_2 ゼルでは、ゾルから湿潤ゲル、乾燥ゲル、ガラスへと変化する過程で、試料の色が橙色から青色に変化した。この変化は乾燥が進むにつれてフェロセンがフェロセニウムイオンへ酸化されることで生じることがわかった。