

ガラスマトリクスの塩基度とクロムイオンの化学状態との相関性

環境材料基礎化学講座 環境無機化学研究室 10-441 森岡 仁

<緒言>

ガラス中の Cr^{4+} イオンはその発光帯域が $1.2\sim 1.6\mu\text{m}$ と光通信に使われている帯域をカバーしており、かつ幅が広いので、将来の光通信デバイスへの応用が期待されている。しかし、ガラス中での Cr イオンの原子価が単一でなく、 Cr^{4+} イオンの存在割合が少ないことが問題になり高性能化が図れていないのが現状である。これまで、 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 などの典型網目形成酸化物 (Network former: NWF) を主成分としたガラス中の Cr イオンの価数についてはすでに詳しく研究されており¹⁾、多くのガラス系中で Cr イオンは Cr^{3+} - Cr^{6+} イオン対が redox 平衡状態にあることが分かっている。 Cr^{4+} イオンはアルミネート、ガレート、アルミノシリケート系ガラスにのみ確認されているが、単独ではなく Cr^{3+} - Cr^{6+} イオン対と共に存在している。一方、重金属酸化物含有ガラスは波長分割多重 (Wavelength division multiplexing: WDM) 通信におけるホスト材料として期待されており、かつ典型 NWF を主成分としたガラスに比べ高い塩基度を有するが、添加された Cr イオンの原子価状態についての報告は少なく、特異な配位子場を提供する可能性を有している。

本研究では重金属酸化物含有ガラスの中から、我々の研究グループで既に WDM 通信のホスト材料として研究が行われ、種々の物性が解明されている WO_3 - TeO_2 系、 Bi_2O_3 - TeO_2 - B_2O_3 系、および Bi_2O_3 - B_2O_3 系を選択し、それぞれのガラスに添加された Cr イオンの光学特性を光吸収スペクトルで評価し、 Cr イオンの化学状態についてガラスマトリクスの塩基度との相関性を評価、検討した。

<実験方法>

ガラス組成は以下の系 A~C とした。

系 A : $x\text{WO}_3 \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($x=10, 15, 20, 25 \text{ mol}\%$)

系 B : $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (60-x)\text{TeO}_2 \cdot 40\text{BO}_{1.5}$ ($x=0, 15, 30, 45, 60 \text{ cat}\%$, $x=60$ は系 C の $x=60$ と同組成)

系 C : $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=30, 40, 50, 60 \text{ mol}\%$)

上記の組成比になるように、原料試薬 (WO_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 , B_2O_3) を 10g 秤量後、均一になるよう約 15 分間混合し、金坩堝を用いて電気炉内で 30~40 分熔融し、ガラス融液が十分に清澄したところで銅板に流し出し、プレス急冷を行った。急冷後はガラス転移点付近で保持された電気炉にすばやく移し、徐冷を行った。光学特性用に 0.05mol% の Cr_2O_3 を加えた試料も同様に作製した (系 A', B', C' と表記)。得られた試料は、厚さ約

1.40mm になるよう両面鏡面研磨を行い、光学測定に備えた。また、 Cr_2O_3 を加えていないホストガラスは X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い、 $\text{O}1s$ 束縛エネルギー (E_B) 値からガラスマトリクスの塩基度を評価した。

<結果と考察>

1. 光吸収スペクトル

Fig. 1 に各ガラスの光吸収スペクトルを示す。0.05mol% の Cr_2O_3 を加えた WO_3 - TeO_2 系および Bi_2O_3 - TeO_2 - B_2O_3 系 (系 A' および系 B') ガラスでは Cr^{3+} イオンに帰属される 650nm 付近の ${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移による吸収、および 460nm 付近の ${}^4\text{T}_1 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移による吸収が強く、3 価以外の Cr イオンが存在するとは考え難い。

一方、 Bi_2O_3 - B_2O_3 2 成分

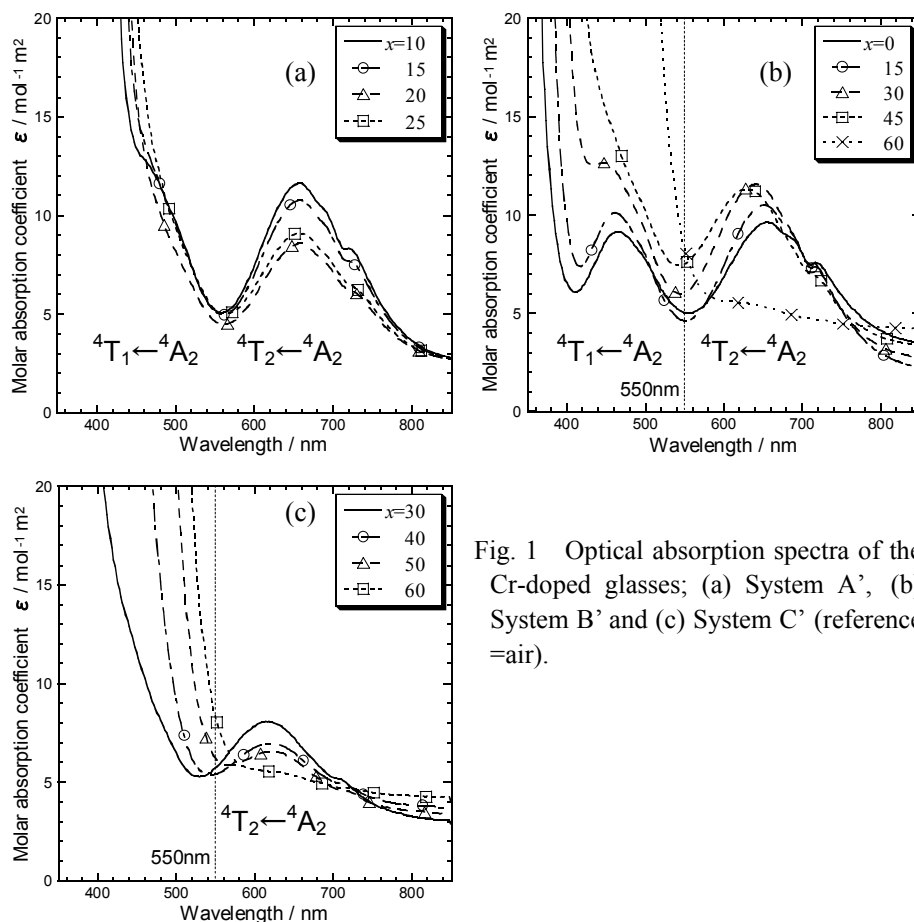


Fig. 1 Optical absorption spectra of the Cr -doped glasses; (a) System A', (b) System B' and (c) System C' (reference =air).

系ガラス(系 C')では Bi_2O_3 含有量の増加に伴い、吸収スペクトルは大きく変化し、吸収端は約 420 から 540nm 付近に移動した。図には示していないがホストガラスによる基礎吸収端は Bi_2O_3 含有量の増加に伴い約 360 から 410nm にシフトするので、少なくとも 400nm より長波長側の吸収はホストガラスによるものではない。一方、 Cr^{6+} イオンの電荷移動遷移による吸収は一般に紫外域($\sim 360\text{nm}$)であり、また Cr^{4+} イオンの吸収は 600 から 1000nm に及ぶとの報告がある¹⁾ことを勘案すると、系 C'での Cr^{3+} イオン以外の Cr イオンはこれらとは異なる状態になっていると考えられる。また、過去に Cr イオン含有 PbO-SiO_2 系ガラスで同様なスペクトルが報告されており、不純物として混入している鉄の影響であるという考察がなされている²⁾。しかし、ホストガラスに微量の鉄(Fe_2O_3 : $\sim 0.02\text{mol}\%$)を加えた試料の吸収スペクトルには有意な変化は見られなかった。そのため、550nm 付近での急激な吸収の立ち上がりは鉄などの不純物の影響ではなく、Cr イオンの存在状態を反映したものと考えられる。

2. X 線光電子分光

Fig. 2 に XPS 測定によって得られた各ガラスにおける O1s の E_B 値を WO_3 , Bi_2O_3 含有量に対してプロットした。シリカガラスの E_B 値は 532.6eV で、本系重金属ガラスの E_B 値はそれよりもはるかに小さい。これは、相対的に重金属酸化物系ガラスマトリクスの塩基度が高いことを表している。

次に $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ ガラス系³⁾との比較を行った。Fig. 3 に Cr^{3+} イオンの ${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移による吸収のエネルギーを各ガラスの E_B 値に対しプロットした。この遷移のエネルギーは配位子場分裂パラメータ $10Dq$ を与え、次式により Cr^{3+} イオン周りの配位子場の強さを表している。

$$D = k_1 \frac{Ze}{a^5}, \quad q = k_2 er^4$$

$\left\{ \begin{array}{l} Ze: \text{配位子の電荷の絶対値} \quad e: \text{金属イオンの電荷} \\ k_1, k_2: \text{定数} (>0) \quad a: \text{金属と点電荷の距離} \quad r: \text{動径波動関数} \end{array} \right.$

Fig. 3 より系 C を除いて、 $10Dq$ は E_B 値の減少、すなわち塩基度の増加に伴い増加した。これは、ガラスマトリクスの塩基度が増加することにより、酸化物イオンの電荷(形式電荷)が大きくなるため $10Dq$ が増大したと考えられる。また、 $E_B > 530.6\text{eV}$ の領域では $10Dq$ の変化の度合いが大きい。これは、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスで NBO の割合が 50% を越える E_B 値に相当し、ガラス中の Cr イオンに電子密度の大きな非架橋酸素(Non-bridging oxygen: NBO)が選択的に配位することによって由来すると考えられる。また、 B_2O_3 含有 2 成分系ガラスでは NWF であるホウ素の配位数変化による Cr-O 間距離の増減が大きいので、 $10Dq$ の変化が単調増加ではなくとも考えられる。

3. 電子スピン共鳴

Fig. 1(c)の吸収スペクトルはゾル-ゲル法を用いて作製された Cr_2O_3 含有 SiO_2 ガラスの吸収スペクトル⁴⁾に酷似している。そこでは ESR 測定により Cr^{5+} イオンによるものと帰属している。そこで、ESR 測定による Cr イオンの価数の評価を試みた。しかし、Cr イオンの d 電子が非局在化のため Cr^{5+} イオンに特徴的なシグナルは現れなかったため、Cr イオンの価数を特定することはできていない。

<結言>

- 系 C を除いてガラス中の Cr^{3+} イオンはガラスマトリクスの塩基度の変化によらず Cr^{3+} - Cr^{6+} イオン対の redox 平衡を保持し、他の原子価状態には変わらなかった
- 系 C においていくらかの Cr イオンは 3, 4, 6 価のいずれでもない特異な原子価状態で存在することが示唆されたが、価数の特定には至らなかった

<参考文献>

- 1) T. Murata et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **220** (1997) 139-146.
- 2) 境野ら, 窯業協会誌, **70** (1962) 95-102.
- 3) 藤田俊輔, 岡山大学大学院工学研究科 修士学位論文 (1997).
- 4) K. Tanaka et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991) 1095-1097.

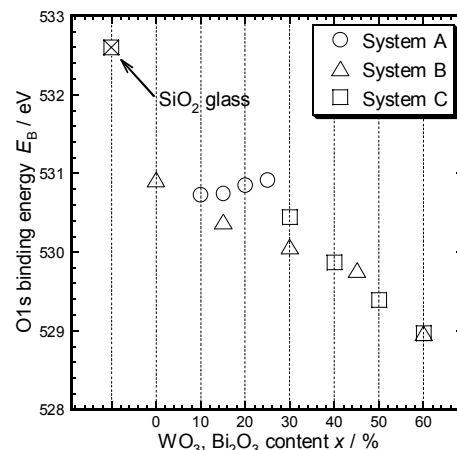


Fig. 2 Correlation between glass composition and O1s binding energy (E_B) for the Cr-free glasses. ○: System A, △: System B, □: System C and ×: SiO_2 glass.

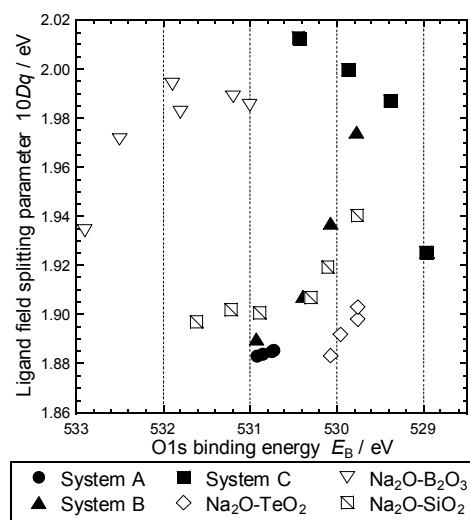


Fig. 3 Correlation between O1s binding energy (E_B) and ligand field splitting parameter ($10Dq$). ●: System A, ▲: System B, ■: System C, ◇: $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ glass, ▽: $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glass and □: $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glass.