

## ゾルゲル法で作製した遷移元素酸化物-シリカ系 コーティング膜の光吸収

山本雄二・牧田研介・神谷寛一\*・作花済夫\*

( セントラル硝子(株) 松阪研究所  
\* 三重大学 工学部 工業化学科 )

光吸収スペクトルを測定することによって、ゾルゲル法で作製した遷移元素酸化物-シリカ系コーティング膜中の遷移元素の原子価並びに配位状態を調べ、Schultz によって火炎加水分解法を用いて高温で作られたシリカガラス中の遷移元素イオンの挙動と比較した。得られた結果を以下に示す。

(1) 均質なコーティング膜が得られる遷移元素酸化物の上限の濃度は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で 10 mol%,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  で 20 mol%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  で 45 mol%,  $\text{CoO}$  で 45 mol%,  $\text{NiO}$  で 55 mol%,  $\text{CuO}$  で 45 mol% であり、この濃度における厚さ 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  のコーティング膜の 555 nm (人の視感度が最大となる波長) の透過率は、Cr で 81%, Mn で 68%, Fe で 63%, Co でほぼ 0%, Ni で 59%, Cu で 95% であった。

(2) 遷移元素イオンのコーティング膜中での原子価及び配位状態のほとんどは、高温で作られた  $\text{SiO}_2$  ガラス中での原子価及び配位状態と同じであることが分った。しかし一つの遷移元素についてある原子価あるいは配位状態の占める割合(濃度)は、高温で作られたものと同一ではなかった。コーティング膜中でクロムは 6 配位の  $\text{Cr}^{3+}$ 、マンガンは 6 配位の  $\text{Mn}^{3+}$ 、鉄は 6 配位の  $\text{Fe}^{3+}$ 、コバルトは 4 配位の  $\text{Co}^{2+}$ 、ニッケルは 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ 、銅は 6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  として存在することが分った。

(1982 年 9 月 3 日受付)

### Optical Absorption of Transition Element Oxide-Silica Coating Films Prepared by Sol-Gel Method

Yuji YAMAMOTO, Kensuke MAKITA, Kanichi KAMIYA\* and Sumio SAKKA\*

( Matsuzaka Research Center, Central Glass Co., Ltd.  
Meiwa-cho, Taki-gun, Mie 515-03  
\* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University )

The valence and coordination of the transition element in the transition element oxide-silica coating films prepared by sol-gel method were examined by measuring the optical absorption spectra and compared with those found in the silica glass containing a transition element oxide prepared by Schultz by flame-hydrolysis at high temperatures. The following results were obtained:

(1) The maximum possible content of a transition element oxide for obtaining homogeneous film was 10 mol% for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 20 mol% for  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 45 mol% for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 45 mol% for  $\text{CoO}$ , 55 mol% for  $\text{NiO}$  and 45 mol% for  $\text{CuO}$ . The optical transmittance at 555 nm of the homogeneously colored 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  thick films with strongest absorption was 81% for Cr, 68% for Mn, 63% for Fe, almost 0% for Co, 59% for Ni and 95% for Cu.

(2) The valence and coordination of a transition element in the films were similar to those found in silica glass prepared at high temperatures. However, the concentration of a transition element showing a certain valence and coordination was not equal to that found in silica glass prepared at high temperatures. It was found that chromium is present as  $\text{Cr}^{3+}$  in octahedral site, manganese as  $\text{Mn}^{3+}$  in octahedral site, iron as  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral site, cobalt as  $\text{Co}^{2+}$  in tetrahedral site, nickel as  $\text{Ni}^{2+}$  in octahedral site and copper as  $\text{Cu}^{2+}$  in octahedral site.

[Received September 3, 1982]

**Key-words :** Coloration, Coating film, Silica film, Silica glass, Transition element, Metal alkoxide, Low temperature synthesis, Optical absorption spectra

## 1. 緒 言

ガラスは遷移元素によって着色するが、その着色（吸収スペクトル）は遷移元素イオンの種類、原子価及び配位状態によって変化する<sup>1),2)</sup>。Schultz<sup>3)</sup>は種々の遷移元素を含む着色シリカガラスを火炎加水分解法によって高温で作製し、その光吸収スペクトルに基づいて遷移元素イオンの原子価及び配位状態を調べた。牧島ら<sup>4)</sup>は遷移元素を含むシリカガラスをゾルゲル法で作製し、その光吸収を測定した。ただし彼らの測定では遷移元素の濃度は0.01~0.5 wt% で小さく、また吸収スペクトルはMnとCoについてしか示されていない。Schröder<sup>5)</sup>は種々の遷移元素酸化物を含むシリカガラスコーティング膜をゾルゲル法で作製したが、遷移元素の添加量や吸収スペクトル及び原子価や配位状態については報告していない。一般にゾルゲル法によれば、低温でガラス膜によるコーティングができる。また熔融法でガラス化することが困難な組成もガラスにでき、熔融法によるよりもはるかに多量の遷移元素を含む着色ガラスを作ることができると期待される。しかしこれまでの報告では、どのくらい多量の遷移元素を含ませることが可能かは明らかにされていない。

本研究の目的は、ガラス基板をゾルゲル法で作った着色薄膜でコーティングすることによって、ガラスの着色に関する基礎的知見を得ることである。そのため種々の遷移金属を種々の濃度で含むコーティング膜の吸収スペクトルを測定することによって、遷移元素イオンの原子価及び配位状態を調べ、高温で作られたシリカガラス中の遷移元素イオンの状態と比較した。

## 2. 実験方法

コーティング膜は、溶液の調製、溶液の基板への塗布、塗布後の乾燥と加熱の3段階の過程によって作製した。

溶液は、シリコンテトラエトキシドにエタノール(95%)、蒸留水及び塩酸を加え30分以上かくはんして均質な溶液とし、その後これに遷移元素の硝酸塩を加えてよくかくはんして完全に溶解させて調製した。遷移元素の硝酸塩として、特級試薬のCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O及びCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>Oを使用した。溶液中の遷移元素の濃度は、酸化物に換算して5 mol% から膜の形成が不可能になる組成まで5 mol% おきに増加させた。それらの溶液のうち、遷移元素濃度が10 mol%, 20 mol%, 30 mol% のものの調合組成、硝酸塩の量及び酸化物換算組成を表1に示す。ただしCoの場合

は5 mol% の増減によってスペクトルが著しく変化するので、5 mol% おきに変化したものを記した。

コーティング用基板は、ソーダ石灰シリカガラス製の顕微鏡用スライドガラスを用いた。基板を溶液に浸漬した後、定速モーターを用いて2.8 mm/s の速度で垂直に引き上げ、室内に約1分間放置して膜を乾燥させた。その後500°C で1時間加熱し、炉外で放冷した。

光吸収スペクトルは、Varian社製Cary 14型分光光度計により、コーティングしていないスライドガラスを参照試料として測定した。測定波長域は300~1600 nm, 波長走査速度は1 nm/s とした。

コーティング膜の膜厚は、小坂研究所製SE-3B型万能表面形状測定器を用いて測定した。バランスをとった触針を試料表面に走査させ、その際の針の揺れを電気信号に変える方法を採用している。求めた膜厚は表1に示した。

次式により吸収スペクトルの吸光度及び膜厚から、各波長における実用吸光係数A (Practical absorptivity)<sup>6)</sup>を計算した。

$$A = \log(I_{0\lambda}/I_{\lambda})/t \cdot C \quad (1)$$

ここでI<sub>0λ</sub>は波長λでの着色剤を含まない場合の透過率、Cは遷移元素酸化物の重量%, tはコーティング膜の厚さ(cm)である。モル吸光係数は計算に必要なコーティング膜の密度が測定できなかったため使用しなかった。Aは単位重量%当たりの吸収を表しており、各コーティング膜のAを求めることによって、同一の着色酸化物にいての吸収が比較できる。またコーティング膜の着色の程度を比較するために、人の視感度が最大と

**Table 1.** Composition of starting solution for colored coating films.

Coloring element	No.	Oxide composition (mol%)	Salt used		Film thickness (μm)
			Formula	Quantity (g)	
Cr	Cr10	10Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·90SiO <sub>2</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	6.4	0.35
	Cr20	20Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·80SiO <sub>2</sub>		14.4	0.30
Mn	Mn10	10Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·90SiO <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.6	0.24
	Mn20	20Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·80SiO <sub>2</sub>		10.3	0.37
	Mn30	30Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·70SiO <sub>2</sub>		17.7	0.36
Fe	Fe10	10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·90SiO <sub>2</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	6.5	0.32
	Fe20	20Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·80SiO <sub>2</sub>		14.5	0.36
	Fe30	30Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·70SiO <sub>2</sub>		25.0	0.50
Co	Co10	10CoO·90SiO <sub>2</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.3	0.25
	Co15	15CoO·85SiO <sub>2</sub>		3.7	0.30
	Co20	20CoO·80SiO <sub>2</sub>		5.2	0.30
	Co25	25CoO·75SiO <sub>2</sub>		7.0	0.24
	Co30	30CoO·70SiO <sub>2</sub>		9.0	0.20
Ni	Ni10	10NiO·90SiO <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.3	0.34
	Ni20	20NiO·80SiO <sub>2</sub>		5.2	0.34
	Ni30	30NiO·70SiO <sub>2</sub>		9.0	0.40
Cu	Cu10	10CuO·90SiO <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.9	0.43
	Cu20	20CuO·80SiO <sub>2</sub>		4.3	0.60
	Cu30	30CuO·70SiO <sub>2</sub>		7.4	0.52

The solutions were composed of 15g Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 24g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (95%), 10g H<sub>2</sub>O, 0.2g HCl (35%) and a salt.

なる 555 nm の透過率を調べた。

3. 実験結果

図2~7にコーティング膜の吸収スペクトルを示す。

図の縦軸には、(1)式で示される着色酸化物 1 wt% 当たりの吸収を表す実用吸光係数がとってある。また図には、火炎加水分解法によってシリカガラスについて Schultz が測定した吸収スペクトル<sup>3)</sup>を破線で示した。表2~7には吸収スペクトルに認められる吸収ピークの波長と、文献<sup>1)</sup>に基づくピークの帰属を示す。以下遷移元素酸化物の種類ごとに結果を述べる。

3.1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 膜

吸収スペクトルを図1に示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度が 10 mol% 以下の場合には膜は透明で淡黄緑色を呈し、650 nm, 410 nm 及び 370 nm 付近に吸収ピークが認められ

Table 2. Optical absorption due to chromium.

Absorbing species and related transitions <sup>5</sup>	Cr in coating film		Cr in fused silica <sup>3)</sup> (0.012 wt%)	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> in solution <sup>1)</sup>	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>
	Mol% of Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 20			
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
Cr <sup>3+</sup> in octahedral site					
<sup>4</sup> I <sub>2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>5</sub>	660	650	625	575	
<sup>4</sup> I <sub>4</sub> (F)	410	410	460	410	
Cr <sup>2+</sup> in octahedral site					
<sup>5</sup> I <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>					719
Unidentified	370	370			

Table 3. Optical absorption due to manganese.

Absorbing species and related transitions	Mn in coating film		Mn in fused silica <sup>3)</sup> (0.12 wt%)	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> in solution <sup>1)</sup>	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>
	Mol% of Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 20 30			
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
Mn <sup>3+</sup> in octahedral site					
<sup>6</sup> I <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	470	470 500	460	476	
Mn <sup>2+</sup> in complex of octahedral and tetrahedral sites					
<sup>6</sup> I <sub>1</sub> → <sup>4</sup> I <sub>3</sub> (D)			330		336

Table 4. Optical absorption due to iron.

Absorbing species and related transitions	Fe in coating film			Fe in fused silica <sup>3)</sup> (0.28 wt%)	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> in solution <sup>1)</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>
	Mol% of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 20 30				
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
Fe <sup>3+</sup> in octahedral site						
<sup>6</sup> I <sub>1</sub> → <sup>4</sup> I <sub>4</sub> (G)	810	850 810		793		
Fe <sup>2+</sup> in tetrahedral site						
<sup>5</sup> I <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>			1100		961	
Unidentified	1350	1550 1300	850	1700		

Table 5. Optical absorption due to cobalt.

Absorbing species and related transitions	Co in coating film			Co in fused silica <sup>3)</sup> (0.13 wt%)	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>	Co <sup>2+</sup> in ZnO crystal <sup>1)</sup>
	Mol% of CoO	10 20 30				
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
Co <sup>2+</sup> in octahedral site						
<sup>4</sup> I <sub>4</sub> → <sup>4</sup> I <sub>5</sub>					1234	
→ <sup>2</sup> I <sub>3</sub>					885	
→ <sup>4</sup> I <sub>2</sub>			610		625	
→ <sup>4</sup> I <sub>4</sub> (P)			515		515	488
					465	
Co <sup>2+</sup> in tetrahedral site						
<sup>4</sup> I <sub>2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>5</sub>				1700		
→ <sup>4</sup> I <sub>4</sub> (F)	1500	1500 1500	1230	1250 1300		1720
						1488
						1351
→ <sup>4</sup> I <sub>4</sub> (P)	650	650 —	575	600 —	685	650
	510	500 —				608
						557
Unidentified	—	— 750				
	380	400 440				

Table 6. Optical absorption due to nickel.

Absorbing species and related transitions	Ni in coating film			Ni in fused silica <sup>3)</sup> (0.40 wt%)	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>
	Mol% of NiO	10 20 30			
	(nm)	(nm)	(nm)		
Ni <sup>2+</sup> in octahedral site					
<sup>3</sup> I <sub>2</sub> → <sup>3</sup> I <sub>5</sub>	1400	1300 1600			1176
→ <sup>3</sup> I <sub>4</sub>	710	720 730			741
→ <sup>1</sup> I <sub>3</sub>	560	560 560			649
→ <sup>3</sup> I <sub>4</sub> (P)	450	470 400	410		395
Ni <sup>2+</sup> in tetrahedral site					
<sup>3</sup> I <sub>4</sub> → <sup>3</sup> I <sub>4</sub> (P)				650	525
					730
Unidentified					

Table 7. Optical absorption due to copper.

Absorbing species and related transitions	Cu in coating film			Cu in fused silica <sup>3)</sup> (0.10 wt%)	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> in solution <sup>1)</sup>
	Mol% of CuO	10 20 30			
	(nm)	(nm)	(nm)		
Cu <sup>2+</sup> in octahedral site					
<sup>2</sup> I <sub>3</sub> → <sup>2</sup> I <sub>5</sub>	790	790 780			794
Cu <sup>+</sup>				Strong U.V. absorption	
Unidentified	410	500 470			

る。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度が高くなるにつれて近紫外域の吸収が強くなり、測定領域全体にわたって着色酸化物の単位濃度当たりの吸収すなわち実用吸光係数が大きくなる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が 15 mol% 以上になると小さい褐色のはん点が生じ、コーティング膜は次第に不透明になった。均質でむらのない膜ができたもののうち、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が最も多い 10 mol% の膜の 555 nm の波長における透過率は 81% であった。

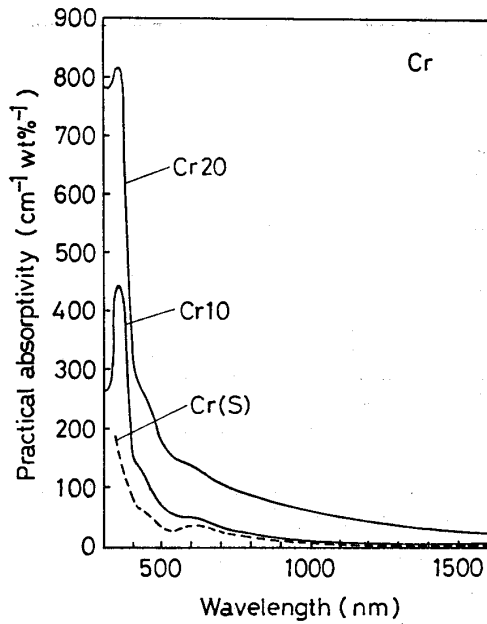


Fig. 1. Optical absorption spectra of chromium containing film.

Cr 10 : 10  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{SiO}_2$

Cr 20 : 20  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 80 \text{SiO}_2$

Cr(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>

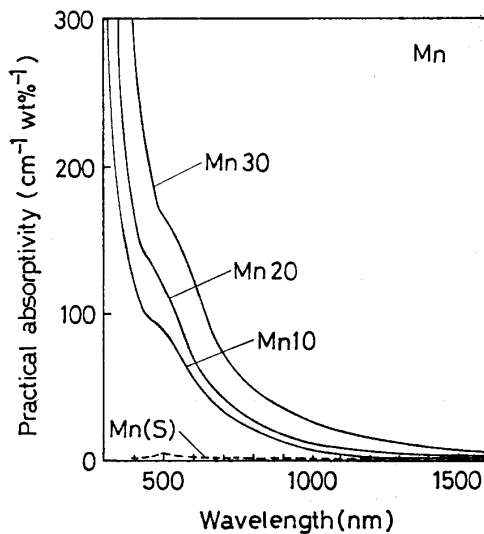


Fig. 2. Optical absorption spectra of manganese containing film.

Mn 10 : 10  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{SiO}_2$

Mn 20 : 20  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 80 \text{SiO}_2$

Mn 30 : 30  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{SiO}_2$

Mn(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>

### 3.2 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 膜

吸収スペクトルを図2に示す。膜は透明で淡い赤紫色を帯びた褐色を呈した。紫外部にある大きな吸収のすそが可視部にまで大きく張り出し、またそのショルダーである500 nm付近にも吸収ピークが認められる。Mnの含有量が増すにつれて測定波長域全体にわたって実用吸光係数が増大するが、これは紫外部の吸収が大きくなることと、500 nm付近の吸収が次第に強くなり、そのすそが500 nmより高波長域全体に広がっていくためであ

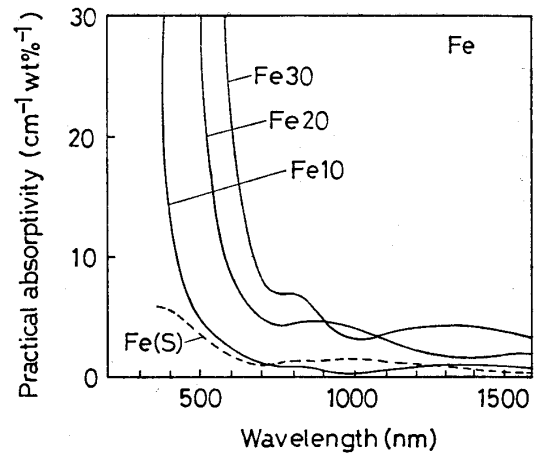


Fig. 3. Optical absorption spectra of iron containing film.

Fe 10 : 10  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 90 \text{SiO}_2$

Fe 20 : 20  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80 \text{SiO}_2$

Fe 30 : 30  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{SiO}_2$

Fe(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>

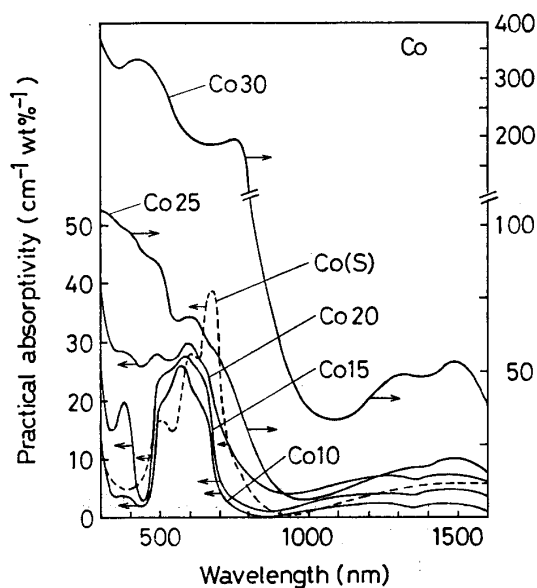
る。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が25 mol%を越すと小さなはん点が生じ、膜は次第に不透明になった。均質でむらのない膜ができたもののうち、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が最も多い20 mol%の膜の555 nmの透過率は68%であった。

### 3.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 膜

吸収スペクトルを図3に示す。膜は透明で橙色を呈した。800 nm付近及び1300~1500 nmにそれぞれ広い吸収がある。また近紫外部に大きな吸収が認められ、この吸収はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が増すにつれて大きくなり、可視部及び近赤外部にまで大きく張り出している。すなわち近赤外部では、Feの添加量が大きくなるにつれて実用吸光係数が大きくなる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が45 mol%まではむらのない均質な膜が得られたが、50 mol%以上になると細かいき裂が生じ、更に添加量が増すと膜の一部がこのき裂に沿ってはく離した。むらのない膜ができたもののうちFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が最も多い45 mol%のもの555 nmの透過率は63%であった。

### 3.4 $\text{CoO-SiO}_2$ 膜

図4に吸収スペクトルを示す。縦軸にとった実用吸光係数は、CoO含有量が10 mol%、15 mol%、20 mol%については左側、25 mol%、30 mol%については右側の目盛りで描いてある。膜はCoO含有量が5~15 mol%の場合は透明な淡青色を呈し、20 mol%以上になると次第に褐色を帯びて青褐色から黒褐色に変化し、更に40 mol%以上になると可視光の透過がほとんど0の膜となった。CoO含有量が20 mol%以下の膜では約400 nm、約500 nm、約580 nm、約650 nm、1200~1250 nm及び1400~1450 nmに計六つのピークが認められる。これに対し25 mol%以上の膜では750 nmに強い吸収が現れ、更に紫外部の吸収も大きくなるため前記の各ピークが明りようでなくなり400 nmと750 nmの吸収



**Fig. 4.** Optical absorption spectra of cobalt containing film.

Co 10 : 10 CoO·90 SiO<sub>2</sub>  
 Co 15 : 15 CoO·85 SiO<sub>2</sub>  
 Co 20 : 20 CoO·80 SiO<sub>2</sub>  
 Co 25 : 25 CoO·75 SiO<sub>2</sub>  
 Co 30 : 30 CoO·70 SiO<sub>2</sub>  
 Co(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>

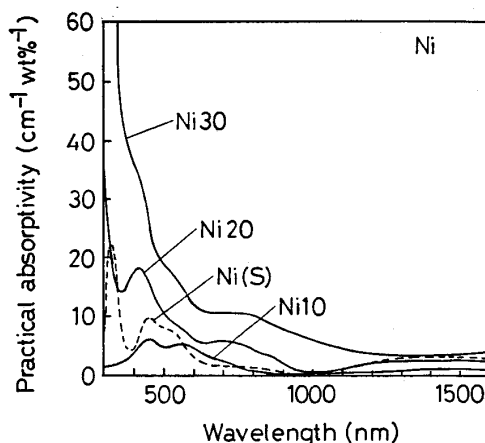
だけが認められるようになって、測定波長域全体にわたって実用吸光係数が大きくなっている。CoO含有量が45 mol%までは均質でむらのない膜が得られたが、50 mol%以上になると膜の表面にしわが生じ傷が付きやすかった。CoO含有量が最も多くむらのない膜が得られた45 mol%のものの555 nmの透過率は前記のようにほぼ0%であった。なお35 mol%の膜は反射率が約30%と特に高く、ハーフミラー状を呈した。

### 3.5 NiO-SiO<sub>2</sub> 膜

図5に吸収スペクトルを示す。膜は透明で黄色味を帯びた淡い赤褐色(青銅色)を呈した。400~470 nm, 560 nm, 720 nm 付近及び1300~1600 nmにそれぞれ一つずつ計四つの吸収ピークが認められる。NiOの含有量が増すと、紫外部のすそが大きくなり測定領域全体の実用吸光係数が大きくなる。30 mol%以上の膜は、次第に黒褐色を呈した。55 mol%まで均質でむらのない膜が得られたが、60 mol%以上になると膜にはん点が生じ不透明に濁った。55 mol%の膜の555 nmの透過率は59%であった。

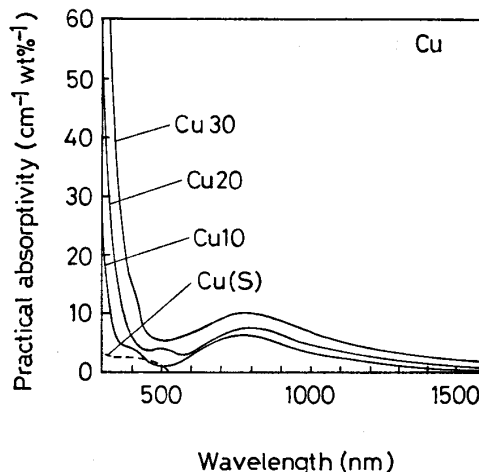
### 3.6 CuO-SiO<sub>2</sub> 膜

図6に吸収スペクトルを示す。膜は透明で淡緑色を呈した。400~500 nmと790 nm付近とに吸収ピークが認められる。近紫外部の吸収ピークのすそは、CuO含有量が増すにつれて長波長側に移動した。CuO含有量が45 mol%までは均質でむらのない膜が得られたが、50 mol%以上になると膜の表面にナイフなどで簡単に削



**Fig. 5.** Optical absorption spectra of nickel containing film.

Ni 10 : 10 NiO·90 SiO<sub>2</sub>  
 Ni 20 : 20 NiO·80 SiO<sub>2</sub>  
 Ni 30 : 30 NiO·70 SiO<sub>2</sub>  
 Ni(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>



**Fig. 6.** Optical absorption spectra of copper containing film.

Cu 10 : 10 CuO·90 SiO<sub>2</sub>  
 Cu 20 : 20 CuO·80 SiO<sub>2</sub>  
 Cu 30 : 30 CuO·70 SiO<sub>2</sub>  
 Cu(S) : Schultz's data<sup>9)</sup>

りとすることができる黒色不透明の析出物を生じた。45 mol%の膜の555 nmの透過率は95%であった。

## 4. 考 察

### 4.1 着色について

各コーティング膜の性状は、遷移元素の添加量がある程度以上になると大きく変化した。すなわち、膜に微小なはん点やひび割れが生じたり、あるいは色調が大きく変化したりした。このように膜が暗化したり劣化したりする原因は、加えた遷移元素によってそれぞれ異なり必ずしも同一であるとは言えないが、原因の一つに遷移金属酸化物の析出が考えられる。

前記のような、均質でむらのない膜ができたもののう

ち最も多量の遷移元素を添加することができた組成における 555 nm の透過率や、表 1 に示したように得られた膜の厚さが 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  で極めて薄いことを考えると、比較的濃い着色が得られたと言える。なお、より濃い着色を得るには、コーティングを繰り返して膜厚を厚くすれば良い。

## 4.2 イオンの原子価及び配位状態

### (a) クロム

650 nm 付近及び 410 nm 付近の吸収ピークは、水溶液中の Cr イオンの吸収スペクトル<sup>1)</sup>と比較すると、それぞれ 6 配位の Cr<sup>3+</sup> イオンの  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_1$  遷移及び  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(F)$  遷移に対応しており (表 2), ガラス中に 6 配位の Cr<sup>3+</sup> イオンがあることが分る。着色及び吸収ピークの位置は、火炎加水分解法で作製したシリカガラス中の Cr<sup>3+</sup> イオンの吸収<sup>2)</sup>と似ている。コーティング溶液やゲル中では Cr イオンは最初青紫を呈しており、500°C の加熱によって黄緑色に変化していることから、この加熱によってシリカガラス構造中に Cr が入り込むと考えられる。

### (b) マンガン

一般に Mn<sup>3+</sup> はガラス中で 450~500 nm に  ${}^6T_3 \rightarrow {}^5T_2$  遷移による単一の吸収ピークを持っており 6 配位をとる<sup>1)</sup>。その位置はガラスの組成によって若干変化するが、シリカガラス中では 460 nm 付近である<sup>3), 6)</sup>。本実験では 500 nm 付近にピークのある非対称の広い吸収帯がある。これは 460 nm より若干長波長側に寄っているが、ほかに吸収ピークは認められていないので、6 配位の Mn<sup>3+</sup> によるものと考えられる。

Mn<sup>2+</sup> の吸収ピークは、330 nm あるいは 430 nm にあるとされている<sup>7)</sup>。本実験で認められた紫外域から可視域を覆う大きな吸収は、Mn<sup>2+</sup> による吸収のすそとも考えられるが明らかでない。

本測定で得られた Mn<sup>3+</sup> の吸収の強度は、火炎加水分解法で作製されたシリカガラスと比べて極めて大きい。このことは、金属アルコキシドを出発原料として作製したシリカガラスでは、火炎加水分解法で作製したものよりも多くの割合の Mn が Mn<sup>3+</sup> として存在することを示している。このことは、一般にガラス中の遷移元素は、ガラスを低温で作った方が酸化数の大きい状態 (高原子価) になるという事実<sup>8)</sup> から説明できる。火炎加水分解法では高温なので、Mn は大部分 Mn<sup>2+</sup> としてガラス中に溶解込み、ゾルゲル法では低温なので、Mn<sup>3+</sup> としてより多く存在するわけである。

### (c) 鉄

近紫外域の強い吸収は、火炎加水分解法で作製したシリカガラスや高アルカリケイ酸塩ガラスでも認められており<sup>9)</sup>、4 配位の Fe<sup>3+</sup> の電荷移動吸収帯によるものとされている<sup>1)</sup>。しかし本実験の吸収で近紫外域の吸収は

それらよりはるかに大きく、すそが可視域にまで張り出し、また Fe の添加量が増すにつれて強くなっているの、電荷移動吸収帯以外の原因も考えられる。

800 nm の吸収ピークは、火炎加水分解法で作製したシリカガラスで 850 nm にみられる Fe<sup>3+</sup> の吸収ピークに対応するものと思われる。このピークは、作製に高温を要するアルミノケイ酸塩ガラス<sup>9)</sup>では認められていない。Fe は通常ガラス中で Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>2+</sup> の二通りの原子価をとるが、本実験では加熱を電気炉で比較的低温 (500°C) で行ったことから、Mn の場合と同様 Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>2+</sup> の平衡は高原子価の Fe<sup>3+</sup> 側に片寄っていると考えられる。この吸収は水溶液中の Fe イオンの吸収<sup>1)</sup>と比較すると、6 配位の Fe<sup>3+</sup> の  ${}^6T_1 \rightarrow {}^4T_4(G)$  遷移によるものと考えられる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 30 mol% 含むコーティング膜の吸収スペクトルには、1300~1500 nm に広く弱い吸収帯が認められるが、Fe の添加量がこれ以下の場合には、この吸収帯が明りようではない。アルミノケイ酸塩ガラスやソーダ石灰ガラスの場合にも 1000 nm 付近に広い吸収帯が認められており、金ら<sup>9)</sup>はこれを 1000 nm より長波長側にピークを有する Fe<sup>2+</sup> の吸収のすそであるとしているが、本実験で認められたものがこれと同一のものであるかどうかは明確ではない。

### (d) コバルト

CoO 添加量が 20 mol% 以下の場合に認められる 500 nm, 580 nm, 650 nm 付近のピークは、ゾルゲル法で作製した Co を含むシリカガラス円板についても報告されている。牧島ら<sup>10)</sup>はこの三つのピークを SiO<sub>2</sub> 構造中の 4 配位の Co イオンによると考えている。一方火炎加水分解法で作製した Co を含むシリカガラス中にもほぼ同じ波長に三つの吸収ピークが認められているが、Schultz<sup>9)</sup>はこれらのうち最も長波長側のものを 4 配位の Co<sup>2+</sup> によるとしている。

通常 6 配位の Co<sup>2+</sup> の示す吸収スペクトルには、 ${}^4T_4 \rightarrow {}^4T_1$  遷移、 ${}^4T_4 \rightarrow {}^4T_2$  遷移及び  ${}^4T_4 \rightarrow {}^4T_4(P)$  遷移による吸収があり、このうち  ${}^4T_4 \rightarrow {}^4T_4(P)$  遷移は三つのピークに分れている。配位のひずみが小さい水溶液中では、これらの遷移に基づくピークはそれぞれ 1234 nm, 625 nm 及び 515 nm, 488 nm, 465 nm に認められている<sup>1)</sup>。これに対し 4 配位の Co<sup>2+</sup> の示す吸収スペクトルには、 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_1$  遷移、 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(F)$  遷移及び  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(P)$  遷移に基づく吸収ピークがあり、例えば ZnO 結晶中<sup>1)</sup>では、 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(F)$  遷移に基づく三つのピークが 1200~1800 nm に、 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(P)$  遷移に基づき同様に三つに分れたピークが 550~650 nm に認められている。

このように 6 配位の Co<sup>2+</sup> と 4 配位の Co<sup>2+</sup> では配位のエネルギーがごくわずかに異なっていないために互いに似た吸収スペクトルを示すが、4 配位の場合は 6 配

位の場合に比べ、可視域の三つに分れたピークがより長波長側にあり<sup>1)</sup>、また 1200 nm 以上の長波長側にも三つに分れた一連のピークが存在するという特徴がある。本実験で得られた吸収スペクトルは、可視域において水溶液中の 4 配位の  $\text{Co}^{2+}$  の場合とほぼ同じ位置に三つのピークがあり、また 1200 nm 以上に連続したなだらかな二つのピークがあつて、これは  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(F)$  遷移による三つに分れたピークのうち低波長側の二つと認められるので、コーティング膜中で  $\text{Co}^{2+}$  は 4 配位で存在すると考えられる。

370 nm 及び 750 nm に認められる吸収ピークは、牧島ら<sup>10)</sup>や Schultz<sup>8)</sup> によって報告されておらず、また Co を含む他の組成のガラスでも見いだされていない。この二つの吸収ピークについては、CoO 添加量が 25 mol% を越し吸収のすそが前記可視域の三つのピークを完全に覆いつくすようになると青色が全く消えて黒褐色の膜となることや、本実験の Co の濃度が極めて高いことから、Co イオンに基づくものでなく、例えば析出した Co の酸化物によるものでないかと考えられるが明確ではない。

#### (e) ニッケル

四つのピークのうち NiO の添加量が増すにつれて急激に強さが増す 400~470 nm の吸収は、他の多くの Ni を含有するガラスに認められており<sup>2)</sup>、6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$  によるとされている。他の 560 nm, 720 nm, 1300~1600 nm の三つの吸収はブロードで明りようではないが、作花、西雪<sup>11)</sup>の報告を参考にすると、すべて 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$  に起因していると考えられる。また Ni イオンはコーティング溶液中では緑色を呈しており、加熱後に茶褐色を呈することから、ゾルゲル法で作製したコーティング膜においても、火炎加水分解法で作製したガラスと同様に、Ni イオンはガラス構造中に入り込み 6 配位をとると考えられる。ただし火炎加水分解法で作製したシリカガラス中では、 $\text{Ni}^{2+}$  の一部は 4 配位でも存在する<sup>8)</sup>。すなわち 500~650 nm に互いに強度が同程度の吸収ピークが存在し 4 配位とされている。このことは同じシリカ系ガラスであっても、ゾルゲル法と火炎加水分解法のように作製法の違いによって Ni イオンの周りの配位状態が異なることを示している。

#### (f) 銅

790 nm 付近の強い吸収ピークは、他の Cu を含むガラスの多くに認められており<sup>2)</sup>、6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  の  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2T_1$  遷移に起因している。しかし火炎加水分解法で作製された Cu を含むシリカガラスではこの吸収が認められておらず、紫外部にのみ大きな吸収が存在する。Schultz<sup>8)</sup> は、これはシリカガラス中で Cu が 2 価ではなく 1 価で存在しているためであるとしている。この場合も先の Mn の場合と同様、火炎加水分解法では高温

を用いるため低原子価の  $\text{Cu}^+$  が安定であり、ゾルゲル法では高温まで加熱しないので高原子価の  $\text{Cu}^{2+}$  が安定であると考えられる。

またアルコキシドを出発原料とした本実験では、400~500 nm に弱い吸収が認められているが、このバンドは  $\text{Cu}^{2+}$  の基底状態の Jahn-Teller 分裂に起因するとされている。

以上に示した各吸収スペクトルには、多少の差はあるが遷移元素酸化物の添加量の増加に伴う近紫外域の急激な吸収の増加に起因して単位重量 % 当たりの吸収を示す実用吸光係数に見掛け上の濃度依存性が認められる。

この近紫外域の吸収の急激な増加は、過剰に添加された遷移元素酸化物がコロイドとして析出し、これが近紫外域に見掛け上の吸収の急激な増加を与えているものと思われるが明確ではない。

## 5. 総 括

金属アルコキシドを出発原料とし、浸漬法によってガラス基板上に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系、 $\text{CoO}$ - $\text{SiO}_2$  系、 $\text{NiO}$ - $\text{SiO}_2$  系、 $\text{CuO}$ - $\text{SiO}_2$  系の着色コーティング膜を作製し、光吸収を測定して遷移元素イオンの状態を検討し次の結果を得た。

(1)  $\text{SiO}_2$  と 10 mol% までの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、20 mol% までの  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、45 mol% までの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、45 mol% までの  $\text{CoO}$ 、55 mol% までの  $\text{NiO}$  又は 45 mol% までの  $\text{CuO}$  とからなる均質でむらのないコーティング膜を得た。各系で遷移元素酸化物の含有量が最大のものの 555 nm の透過率は、81% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ )、68% ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ )、63% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ )、0% ( $\text{CoO}$ - $\text{SiO}_2$ )、59% ( $\text{NiO}$ - $\text{SiO}_2$ )、95% ( $\text{CuO}$ - $\text{SiO}_2$ ) であった。

(2) 吸収スペクトルから、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu はコーティング膜中それぞれ 6 配位の  $\text{Cr}^{3+}$ 、6 配位の  $\text{Mn}^{3+}$ 、6 配位の  $\text{Fe}^{3+}$ 、4 配位の  $\text{Co}^{2+}$ 、6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ 、6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  として存在することが分った。

(3) 各コーティング膜のうち、Cr 及び Mn を含む膜の原子価及び配位数は、火炎加水分解法で作製した Cr 及び Mn を含むシリカガラスについて得られている結果と似ており、500°C までの加熱で作製したシリカガラスも高温で作ったガラスと似た構造をとることが分った。また Fe, Ni, Cu を含む膜では、高アルカリケイ酸塩ガラス<sup>9)</sup>で従来得られている結果と似ており、アルカリを多量に含むガラスと同様、平衡が高原子価側に片寄ることが分った。

## 文 献

- 1) T. Bates, "Modern Aspect of the Vitreous State, Vol. 2", Ed. by J.D. Mackenzie, Butterworths, London (1962) p. 195-254.
- 2) C.R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, 3, 189-202 (1962).

- 3) P.C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 309-13 (1974).
- 4) 牧島亮男, 下平高次郎, 公開特許公報, 昭 57-11845.
- 5) H. Schröder, "Physics of Thin Films, Vol. 5", Ed. by G. Hass and R.E. Thun, Academic Press, New York (1964) p. 87-141.
- 6) 牧島亮男, 赤野八寿雄, 下平高次郎, 昭和 55 年窯業協会年会講演要旨集 (横浜) p. 169.
- 7) C.R. Bamford, "Color Generation and Controls in Glasses", Elsevier Scientific Publishing Company (1977).
- 8) 作花濟夫, 神谷寛一, 松下和正, 城 卓雄, 窯協, **84**, 397-403 (1976).
- 9) 金 炳勲, 牧島亮男, 境野照雄, 窯協, **87**, 467-74 (1977).
- 10) 牧島亮男, 赤野八寿雄, 下平高次郎, 第 8 回窯業協会基礎討論会講演要旨集 (東京) p. 17.
- 11) 作花濟夫, 西雪敏紀, 窯協, **88**, 151-58 (1980).

## 論文・Paper

## メリライト型希土類化合物の構造と磁性

越智康雄・森川日出貴・丸茂文幸・野崎浩司\*

(東京工業大学 工業材料研究所)  
\* 無機材質研究所

希土類を層間を含む一連のメリライト型化合物  $\text{Ln}_2\text{GeBe}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) を合成した。粉末 X 線回折図形から、これらの化合物はすべてメリライトと同形であり、空間群  $P4_2m$  に属することが明らかとなった。Cu  $K\alpha$  線を用いて粉末 X 線回折図形の強度をステップ走査法 ( $15^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , ステップ幅:  $0.05^\circ$ ) で測定し、プロファイル解析法によりこれらの化合物の結晶構造を解析した。c 軸の長さは層間にある希土類イオンのランタノイド収縮に対応して短くなる。また a 軸の長さもランタノイド収縮に対応して  $\text{Be}_2\text{O}_7$  4 面体グループが小さくなるために短くなる。本研究で解析したメリライト型化合物の層間の 8 配位席は他の同形化合物と比べてひずみが小さい。希土類を含む化合物は低温で特徴的な磁性を示すことが多いが、これらの化合物は 4.8 K まで磁気相転移を示さなかった。

(1982 年 9 月 30 日受付)

Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Compounds  
in the Melilite Group

Yasuo OCHI, Hideki MORIKAWA, Fumiyuki MARUMO and Hiroshi NOZAKI\*

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)  
4259, Nagatsuta Midori-ku, Yokohama-shi 227

\* National Institute for Research in Inorganic Materials

A series of new rare earth compounds  $\text{Ln}_2\text{GeBe}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$  and  $\text{Er}$ ) have been synthesized. With Cu  $K\alpha$  radiations, 1701 powder X-ray diffraction data were collected for each of these compounds by a step scan method with a step interval of  $0.05^\circ$  in  $2\theta$ , and the structure analysis of the compounds was carried out by the powder pattern fitting method. Atomic coordinates and isotropic temperature factors were determined by using the least-squares program PFLS-M. The crystals have tetragonal melilite structures composed of layers of  $\text{GeO}_4$  and  $\text{BeO}_4$  tetrahedra parallel to (001) and rare earth ions connecting the layers along the c-axis. The c-value decreased with decrease in the ionic radius of the rare earth ions between the layers, showing a typical lanthanoid contraction. The a-axis which is parallel to layers also contacted, since the size of the  $\text{Be}_2\text{O}_7$  double pyramids became smaller with decreasing ionic radius of the rare earth ions. Comparing eight-fold coordination sites at interlayers in the present compounds with other melilites, the former was less distorted than the latter. Though the rare earth compounds usually show the magnetic transitions at low temperatures, the present compounds showed paramagnetism down to 4.8 K.

[Received September 30, 1982]