Co^{2+}含有ホウ酸塩ガラス融液の可視光吸収スペクトル

（滋賀県立大学）○守本将・吉田智・松岡純、（秋田大学）菅原透

Absorption spectra of Co^{2+}-doped sodium borate glass melts / T. Morimoto, S. Yoshida, J. Matsuoka (Univ. Shiga Pref.), T. Sugawara (Akita Univ.) / Absorption spectra of Co^{2+}-doped sodium borate glasses were measured by labo-made high temperature visible spectrophotometer in the range from 300 to 1200 K. Below the glass transition temperature, peak heights of absorption bands attributed to octahedral or tetrahedral Co^{2+} were slightly decreased with increasing the temperature. This change should be due to the change in Co^{2+}-ligands equilibrium interatomic distance. On the other hand, above the glass transition temperature, peak height of absorption band attributed to tetrahedral Co^{2+} were rapidly increased with increasing temperature. This change should be due to the change of the coordination environment around Co^{2+}.
問合先：matsuoka.j@mat.usp.ac.jp

【緒言】

高温での光吸収はガラス溶融炉内における輻射熱伝達の評価やガラス融液中の遷移金属イオン周りの配位環境の変化の評価といった点から、重要な物性である。本研究では、配位環境によってガラスが異なった色を呈する Co^{2+}と、構造に関する研究[1][2]が盛んに行われているアルカリホウ酸塩ガラスとの組み合わせに注目し、Co^{2+}含有ホウ酸塩ガラスおよび融液の光吸収スペクトルの温度依存性および組成依存性の測定より、Co^{2+}周りの局所構造の変化を評価することを目的とした。

【実験方法】

Co^{2+}含有ホウ酸塩ガラス($0.003CoO\text{-}0.997(xNa_2O\text{-}(1\text{-}x)B_2O_3)$, ($x$ = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30)を溶融法で作製した後、成形および鏡面研磨したものを測定試料とした。光吸収スペクトルの測定には本研究室で作製した高温分光光度計を用いた[3]。その略図を Fig. 1 に示す。測定波数域は 10000 – 25000 cm^{-1} (波長 1000 – 400 nm)であり、測定は室温(300 K)からガラス転移温度(T_g)までの低温域と、T_g から 1200 K までの高温域に分けて行った。低温域では平板状試料を用いて 300 K から連続的に昇温しながら測定し、高温域ではサファイアセルを用いて 1200 K から連続的に降温しながら測定した。なお、高温の電気炉および試料からは輻射光が生じるが、ロックインアンプによりチョッパーを用いた測定システムにより輻射光の影響を除去している。

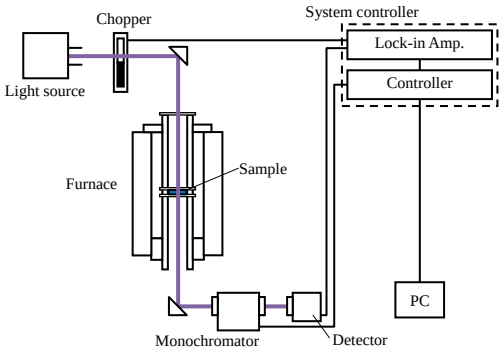

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental arrangement used for high temperature visible absorption spectroscopy.

【結果と考察】

Co^{2+}含有ホウ酸塩ガラスの高温光吸収スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。20000 cm^{-1} 付近に見られる吸収は八面体配位サイトに存在する Co^{2+}に帰属され、15000 – 18000 cm^{-1} 付近に見られる吸収は四面体配位サイトに存在する Co^{2+}による吸収に帰属される[4]。温度上昇に伴い、ピークトップは低波数側へ僅かにシフトした。また、吸収強度は T_g 以下の低温域ではわずかに減少する傾向を示したが、T_g 以上の高温域では増加する傾向へ転じた。特に 15000 – 18000 cm^{-1} 付近に存在する吸収帯の吸収強度の増加が顕著である。このような温度依存性は Cu^{2+}をドープしたホウ酸塩ガラスの場合[3]とは全く異なっている。

T_g 以下の低温域では、ガラスのネットワーク構造は凍結されたままであることから、光吸収スペクトルの変化は温度上昇に伴う熱振動の増加および Co^{2+}–配位子間の平衡原子間距離の増加を反映したものと考えられる。一方、T_g 以上の高温域では四面体配位サイトに存在する Co^{2+}に起因する吸収帯の急激な増加が確認できることから、高温域における光吸収スペクトルの変化は Co^{2+}周りの配位環境の 6 配位から 4 配位への変化を反映したものと考えられる。

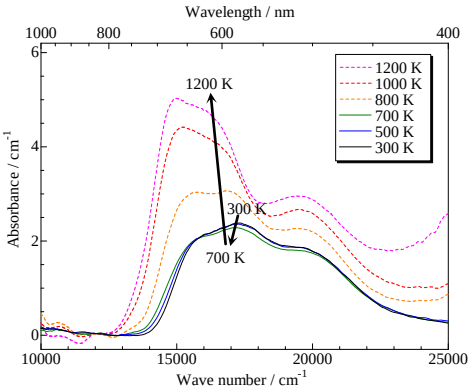

Fig. 2 Absorption spectra of Co^{2+} doped $20Na_2O\text{-}80B_2O_3$ glass as a function of temperature.

【参考文献】

[1] T. Yano et al., *J. Non-Cryst. Solids* **321** (2003) 147-156
[2] W. L. Konijnendijk et al., *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) 307–331
[3] J. Matsuoka et al., *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 255-258
[4] A. Terczyńska-Madej et al., *Opt. Mater.* **33** (2011) 1984-1988