

酸化物ガラス中の $\text{Sn}^{(2+)}/\text{Sn}^{(4+)}$ Redox平衡

升田, 裕久
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

福元, 嘉彦
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : キヤノン (株)

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17267>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (2), pp.173-179, 1992-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :



酸化物ガラス中の $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ Redox 平衡

升 田 裕 久*・福 元 嘉 彦**・森 永 健 次*

(平成4年5月29日 受理)

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ Redox Equilibrium in the Oxide Glasses

Hirohisa MASUDA*, Yoshihiko FUKUMOTO** and Kenji MORINAGA*

The valency and morphology of tin ion doped in various oxide glasses have been studied. Determination of the ratio $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ in compounds and glasses have been done by measuring chemical shift of $\text{SnL}\beta_2$ spectrum with a high resolution X-Ray spectrometer. When the melting temperature, oxygen partial pressure of atmosphere, and content of tin ion are fixed, the ratio $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ in various oxide glasses can be related with "pO" values calculated from the oxygen ion potential in glassy state. There are two types in the redox equilibrium of the cation. One is called R-type in which the proportion of the redox ion in the higher valency state decreases with increasing the oxygen potential, the other is called O-type in which it increases. In results, redox equilibrium of the tin ion doped 10 mol% in oxide glass shows both type and the region can be divided by the value of pO. It shows R-type when the value of pO is lower than 0.3 and in which tin ion exists as cations. On the other hand, it shows O-type when the value of pO is higher than 0.3 which is caused by the formation of complex anion species such as SnO_3^{2-} or SnO_4^{4-} .

1. 緒 言

酸化物ガラス中の遷移金属酸化物の Redox は、ガラスの着色の問題として古くから研究されてきた。最近、機能性材料として、遷移金属酸化物を含む非晶質材料が増加し、その Redox が材料の特性を左右する因子¹⁾として重要となり、これらの問題に対する系統的な研究が強く望まれている。

SnO_2 はそのエネルギーが 3.6eV の n 型半導体であり、ガスセンサーや透明電極材料 (ITO) として、非晶質材料の重要な成分である。Sn イオンはこれら非晶質材料中では、温度および酸素分圧はもちろん、共存する酸化物の種類や量によって、II 価と IV 価の状態をとることが報告されている^{1)~4)}。しかし共存する酸化物の種類、量と Redox 平衡式の関係について系統的、定量的な研究例はない。

本研究ではまずガラス中の Sn イオンの原子価を、高分解能型蛍光 X 線分析装置により定量的に求めることを検討した。さらに共存する酸化物の種類と量を、酸素イオン活量の考え方から求めた pO 値で表示し、

Sn イオンの原子価のガラス組成による変化を整理し考察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

ガラス作製用試薬として、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物は特級炭酸塩、 SiO_2 は特級試薬の無水ケイ酸、 B_2O_3 は特級試薬の三酸化二ホウ素を、 P_2O_5 には特級のリン酸 (H_3PO_4) をそれぞれ用いた。Sn イオンとしては SnO の特級試薬を用いた。所定の組成に試薬を秤量し、アルミナルツボを用いて設定した溶解条件で溶解、空冷しガラス試料とした。

2.2 溶解条件の設定

ガラス中の金属 (M) イオンの原子価を左右する因子として、溶解温度 T、溶解時の酸素分圧 P_{O_2} 、金属イオンの量 C_M およびマトリックスとしてのガラス組成 C_g がある⁵⁾。

$$M^{n+}/M^{m+} = f(T, P_{\text{O}_2}, C_M, C_g) \quad (1)$$

本研究の目的は M^{n+}/M^{m+} と C_g の関係を系統的に求めることである。そのため T、 P_{O_2} 、 C_M はほぼ一

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程 (現在 キヤノン株)

定とした。即ち T は 1400°C 、特に P_2O_5 、 B_2O_3 の多い組成は揮発を防ぐため 1100°C とした。 P_{O_2} は 0.21atm (空気)、 C_{M} は SnO $10\text{mol}\%$ 一定とした。溶融時間は Sn^{2+} からスタートし、平衡状態が達成されるに十分な 1 時間とした⁶⁾。

2.3 蛍光 X 線による原子価の決定法

蛍光 X 線のケミカルシフトから Sn イオンの原子価を決定するため、蛍光 X 線装置として二結晶式高分解能型装置 (理学電機製) を用いた。測定試料としては粒径 $150\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、直径 5cm 、厚さ 2mm のペレットに成形したものを用いた。測定の条件を Table 1 に示す。

ケミカルシフトは、蛍光 X 線スペクトルの最大強度の $2/3$ 強度の midpoint を計算機により求め、決定した。さらに、分光結晶の温度変化および装置の機械的ズレの補正を行うため、測定試料の前後に基準物質として金属 Sn の測定を行った。

Table 1 Conditions for the measurement of chemical shift of $\text{SnL}\beta_2$.

$\text{SnL}\beta_2$	
X-ray tube	Cr (50kV, 40mA)
Analyzing crystal	Ge $\times 2$
Detector	PR Gas, Proportional counter
Width of step scan	$0.001^\circ (10/10000^\circ)$
Storing time interval	40 s/channel

3. 結 果

3.1 化合物中の $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフト

Fig. 1 に金属 Sn ($\beta\text{-Sn}$) と SnO および SnO_2 の $\text{SnL}\beta_2$ のスペクトルの測定結果を示す。 $\text{SnL}\beta_2$ にはそれぞれの原子価に従って明確なケミカルシフトを示すことが認められる。

Table 2 に $\beta\text{-Sn}$ の $\text{SnL}\beta_2$ を基準とし、原子価が既知である各種スズ化合物のケミカルシフトを示す。表から明らかなように、 SnO 、 SnF_2 などの Sn^{2+} の $\text{SnL}\beta_2$ は基準の $\beta\text{-Sn}$ のそれに比べて配位子による変化はあるものの $0.1\sim 0.2\text{eV}$ ほど高エネルギー側へシフトし、 SnO_2 、 SnCl_4 などの Sn^{4+} の $\text{SnL}\beta_2$ は基準より $0.1\sim 0.2\text{eV}$ ほど低エネルギー側へシフトしている。異なる化合物でも同じ原子価状態であれば、ほぼ同じ位置にケミカルシフトする結果となった。

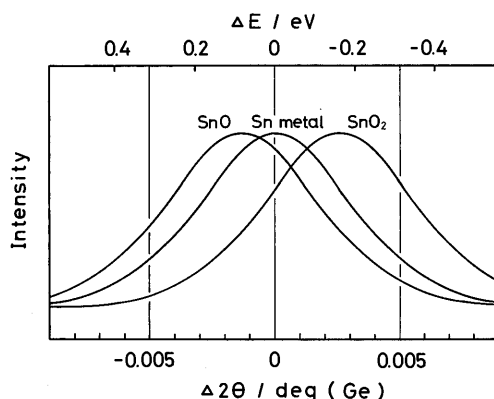


Fig. 1 $\text{SnL}\beta_2$ spectrum of Sn -metal, SnO , and SnO_2 .

Table 2 The chemical shift of $\text{SnL}\beta_2$ in various compounds.

	$\Delta E / \text{eV}$				
	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2
SnO					
SnF_2					
SnCl_2					
SnBr_2					
SnI_2					
Sn metal		$\leftarrow \text{Sn}^{4+}$			$\text{Sn}^{2+} \rightarrow$
SnO_2					
PbSnO_3					
CaSnOSiO_4					
SnCl_4					

本実験ではケミカルシフトの基準物質として $\beta\text{-Sn}$ を選んだ。通常金属の原子価は 0 価とされているが、この考え方は他元素との化学反応、とりわけ酸化還元反応が関与する場合にのみ有効であり、X 線スペクトルの解釈に際して金属の原子価を 0 価と考えるのは必ずしも妥当ではない。また X 線スペクトル以外にもメスバウアー効果において、鉄やスズの金属状態を 0 価としたのでは不合理であることがわかっており、理論的に $\beta\text{-Sn}$ の平均原子価は 2.56 ⁷⁾ とされている。

以上の結果より、 Sn 化合物においては、 Sn^{2+} の蛍光 X 線のピーク位置は $\beta\text{-Sn}$ より 0.2eV 高エネルギー側へ、 Sn^{4+} のものは 0.2eV 低エネルギー側へシフトすることが明らかとなった。また、 $\beta\text{-Sn}$ 平均原子価を 2.56 とすれば、 $\text{SnL}\beta_2$ のピーク位置により、 Sn^{2+} と Sn^{4+} の存在割合を決定できるものと考えられる。

3.2 酸化物系ガラス中の $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフト

Fig. 2 に SiO_2 系ガラス中の $\text{SnL}\beta_2$ のスペクトルのプロファイルを示す。図から明らかなように、ガラス組成の違いによりガラス中の $\text{SnL}\beta_2$ はシフトしており、これら2種類のガラスにおける Sn イオンは異なった原子価状態にあると予想される。

ガラス中の Sn イオンの原子価状態を推定するにあたって、 Sn の原子価が既知の Sn 酸化物結晶のケミカルシフトを基準とする、いわゆる指紋法を採用した。蛍光X線のケミカルシフトは short range order の化学結合状態を反映するため、ガラスと結晶の大きな相違点である long range order の構造の違いの影響は無視できる⁸⁾。また、配位子はどちらも O^{2-} イオンであり、第2隣接原子からの影響はイオン半径の大きい O^{2-} イオンに遮蔽されほぼ無視できると考えられる。従って、ガラスと結晶の化学結合状態は異なるものの、 SnO と SnO_2 の $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフトの測定結果を基に酸化物系ガラス中の Sn イオンの原子価状態を推定することが可能である。

Table 3 に $\beta\text{-Sn}$ の $\text{SnL}\beta_2$ を基準とした SiO_2 系ガラス、 P_2O_5 系ガラスおよび B_2O_3 系ガラスにおける $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフトの測定結果を示す。表から明らかなように、いずれのガラス系の試料についても組成の違いにより明確なシフトが観察された。また、ケミカルシフトの範囲は SnO と SnO_2 のシフト位置の間にあり、2/3強度幅も標準試薬のそれよりも大きくなっていたことから、これらのガラスの中では

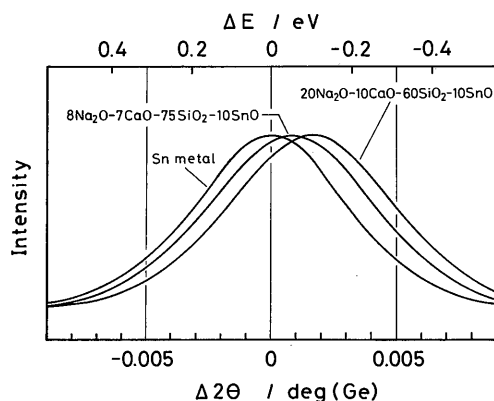


Fig. 2 $\text{SnL}\beta_2$ spectrum of tin ion in the silicate glasses.

Table 3 The chemical shift of $\text{SnL}\beta_2$ in various glasses.

	$\Delta E / \text{eV}$
Sn-metal	
SnO	
SnO_2	
$8\text{Na}_2\text{O} - 7\text{CaO} - 75\text{SiO}_2 - 10\text{SnO}$	
$12\text{Na}_2\text{O} - 6\text{CaO} - 72\text{SiO}_2 - 10\text{SnO}$	
$15\text{Na}_2\text{O} - 5\text{CaO} - 60\text{SiO}_2 - 10\text{SnO}$	
$20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CaO} - 60\text{SiO}_2 - 10\text{SnO}$	
$25\text{CaO} - 65\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{SnO}$	
$7\text{Na}_2\text{O} - 20\text{CaO} - 63\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{SnO}$	
$10\text{Na}_2\text{O} - 20\text{CaO} - 60\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{SnO}$	
$24\text{Na}_2\text{O} - 9\text{CaO} - 57\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{SnO}$	
$4\text{Na}_2\text{O} - 13\text{CaO} - 73\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SnO}$	
$8\text{Na}_2\text{O} - 12\text{CaO} - 70\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SnO}$	
$17\text{Na}_2\text{O} - 5\text{CaO} - 66\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SnO}$	
$22\text{Na}_2\text{O} - 2\text{CaO} - 66\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SnO}$	

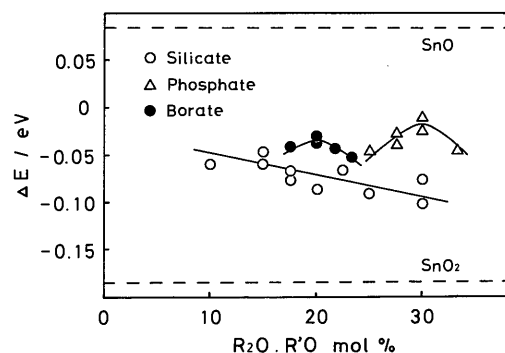


Fig. 3 Relation between the chemical shift of $\text{SnL}\beta_2$ and glass compositions.

Sn^{2+} と Sn^{4+} が共存しているものと推定される。

Fig. 3 にそれぞれのガラス系のガラス組成と、 $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフトとの関係を示した。 SiO_2 系ガラス中の $\text{SnL}\beta_2$ は、修飾酸化物 R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ の添加に伴い、直線的に低エネルギー側 (Sn^{4+}) ヘシフトしている。一方、 P_2O_5 系および B_2O_3 系ガラスにおけるケミカルシフトは、 R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ の添加に伴い、一端高エネルギー側 (Sn^{2+}) ヘシフトした後、再び低エネルギー側 (Sn^{4+}) ヘシフトしている。このように酸化物系ガラスにおける $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフトはガラス形成酸化物の違いだけでなく、ガラスの組成によっても異なる結果となった。

3.3 ガラス中の $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の定量

Sn の状態分析用検量線として SnO と SnO_2 を混合

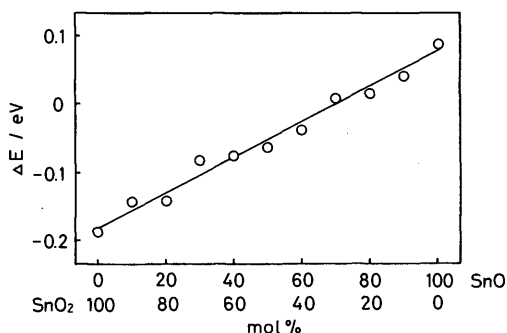


Fig. 4 The calibration line for the determination of the ratio $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.

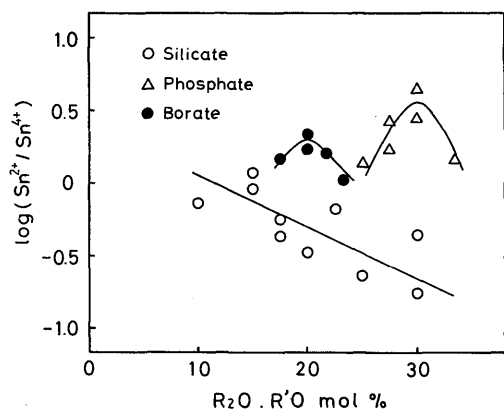


Fig. 5 Relation between $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ratio and glass compositions.

し、 Sn^{2+} と Sn^{4+} の比を変えた試料のケミカルシフトの結果を Fig. 4 に示す。SnL β_2 のケミカルシフトと、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の比の間には良好な直線関係が得られた。X線スペクトルのケミカルシフトから、いくつかの原子価状態のものが混在しているときのそれぞれの分別定量を行う方法については^{2, 3}の報告がある⁹⁾。今回のSnの状態分析の場合、Snの原子価状態がⅡ価とⅣ価の2種類であることと、Fig. 4 に示したようにSnL β_2 のケミカルシフトがSnのⅡ価とⅣ価の相対的存在量に対して一次の関係であることから、SnL β_2 のケミカルシフト量より、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の定量が可能であると考えられる。以下ではガラス中のSnイオンの定量的な状態分析には、Fig. 4 の検量線を使用した。

Fig. 5 に、Fig. 3 の結果から求めた $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ と R_2O および $\text{R}'\text{O}$ mol% との関係を示す。SiO₂ 系ガラ

ス中のSnイオンでは修飾酸化物の添加に伴い直線的に Sn^{4+} の量が増加しており、P₂O₅ および B₂O₃ 系ガラスにおけるSnイオンでは修飾酸化物の増加とともに、一端 Sn^{2+} の量が多くなり、さらに修飾酸化物を添加すると Sn^{4+} の量が増加する結果となった。

4. 考 察

4.1 酸化物ガラス中の酸素イオン活量の推定値 (pO)

酸化物系ガラス中の遷移金属イオンの原子価は(1)式に示した4つの因子によって決定される。本研究では、熔融温度、酸素分圧およびSnイオンの量をほぼ一定とし、Snイオンが置かれた場としてのマトリックスガラス組成 (C_g) とSnイオンの原子価の関係を求めた。

Redox に影響を与えるのはマトリックスガラス組成の潜在的酸化還元能力、すなわち塩基度である¹⁰⁾。従来ガラスの塩基度は CaO/SiO_2 のような (塩基性酸化物含有量)/(酸性酸化物含有量) の比として表示されていたが、多様化した酸化物系ガラスではその意味を失くしていった。

Frohberg ら^{11)~13)} は熔融酸素酸塩やガラスの共通イオンである酸素イオンの活量 ($a_{\text{O}^{2-}}$) を用いて、水溶液のpHに対応させた次式のpOを新しい塩基度表示として提案した。

$$\text{pO} \equiv -\log a_{\text{O}^{2-}}$$

しかし、この $a_{\text{O}^{2-}}$ を電気化学的に測定することは不可能でコンセプトの提案にすぎなかった。その後Duffy ら¹⁴⁾ は分光学的にこの活量を求める原理と手法を提案し、測定値とともに電気陰性度を用いた計算値を併記して報告している。この報告は $a_{\text{O}^{2-}}$ を実測できる点で注目を集めたが、測定できるガラスの組成、および計算値も電気陰性度を用いたため計算できるガラスの組成に範囲があり、一般化されなかった。

ここでは陽イオンと酸素イオンの結合力の目安を、イオン半径と電荷で計算し、酸素イオン活量(塩基度)の尺度とすることを提案し、本研究結果を整理するパラメータpO値とした。酸化物の陽イオン-酸素イオン間引力は次のように与えられる。

$$A_i = \frac{Z_i \times 2}{(r_i + 1.40)^2} \quad (2)$$

ここで, r_i , Z_i は陽イオンの半径と電荷, 1.40と2は酸素イオンの半径と電荷である. A_i の逆数は, 酸化物の酸素イオンの供給能力 pO' と評価できる.

$$pO' = \frac{1}{A_i} \quad (3)$$

ガラスなどのように多成分系の場合は, 陽イオンのモル分率 n_i を用いて次のように拡張できる.

$$pO' = \sum \frac{n_i}{A_i} \quad (4)$$

次に $SiO_2 = 0$, $CaO = 1$ と規格化を行ったものが pO 値である.

$$\begin{aligned} pO &= \frac{pO' - 1/A_{SiO_2}}{1/A_{CaO} - 1/A_{SiO_2}} \\ &= \frac{pO' - 0.405}{1.023} \end{aligned} \quad (5)$$

4.2 Sn の原子価状態と pO 値

Fig. 6 に各酸化物ガラスマトリクスの pO 値と, $SnL\beta_2$ のケミカルシフトの関係を示した. pO 値の計算に用いたイオン半径の値は, Pauling¹⁵⁾ のイオン半径である. また, pO 値の計算には SnO の成分は加えていない. このように pO 値をパラメータに用いると, ガラスの系によらず酸化物系ガラスにおける $SnL\beta_2$ のケミカルシフトの全体的な傾向を見いだすことができる. **Fig. 6** における P_2O_5 系ガラスのケミカルシフトは, 他のガラス系よりもわずかに高エネルギー側に観察される. これは P_2O_5 系ガラスにおける $AlK\alpha$ ケミカルシフト¹⁶⁾ と同じ傾向であり, Sn に配位して

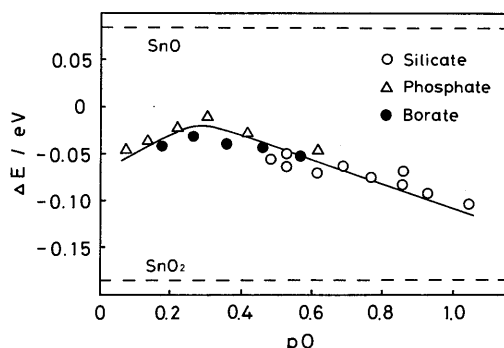


Fig. 6 Relation between the chemical shift of $SnL\beta_2$ and the parameter pO -values.

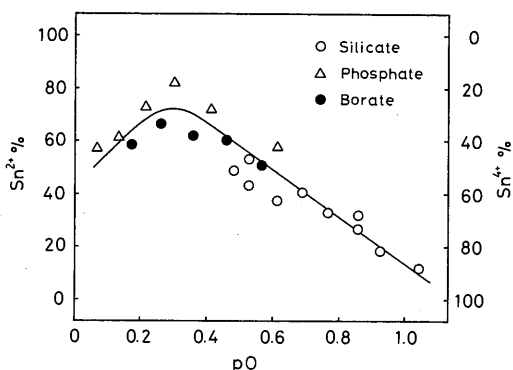


Fig. 7 Relation between the valence state of tin ion and the parameter pO -values.

いる PO_4^{3-} グループのPの影響を受け, $Sn-O$ の結合がイオン性を増すためだと考えられる.

Sn の原子価状態と pO 値の関係を **Fig. 7** に示す. 図に示すように, ガラスの系, 組成によらず酸化物系ガラスにおける Sn イオンの原子価状態が理解できる. すなわち, pO 値が小さく酸性が強いガラスに添加された Sn については, II 価とIV 価がほぼ等しい割合となっており, pO 値が大きくなるに従い Sn^{2+} の量が増加し, pO 値が0.3を示すガラスで Sn^{2+} の量は最大となり, およそ70%の Sn がII 価で存在している. さらに pO 値が大きくなると Sn^{4+} の量が増加し, pO 値が0.5のガラスでは Sn^{2+} と Sn^{4+} がほぼ等量存在し, pO 値が1.0前後の塩基性が強いガラス中では Sn^{4+} の存在が支配的になっている.

4.3 Sn イオンの状態

酸化物系ガラスを構成する酸化物の中には, 酸性, 塩基性および両性酸化物がある. 酸性酸化物を形成する陽イオンは Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+} などのイオン半径が小さく, 酸素との共有結合性が強いものである. 塩基性酸化物を形成する陽イオンは Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} などのイオン半径が大きく酸素とのイオン結合性が強いものである. 両性酸化物を形成する Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} などはイオン半径が上述の両者の中間の値をもち, 塩基性の強い系においては $Fe_2O_5^{4-}$, AlO_2^- , TiO_4^{4-} などの酸素錯陰イオンを形成し, 酸性の強い系においては Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} などの陽イオンとして挙動する. イオン半径から推定して, Sn^{2+} は塩基性酸化物を形成する陽イオンであり, 一方, Sn^{4+} は両性酸化物を形成する陽イオンであり, ガラス中にお

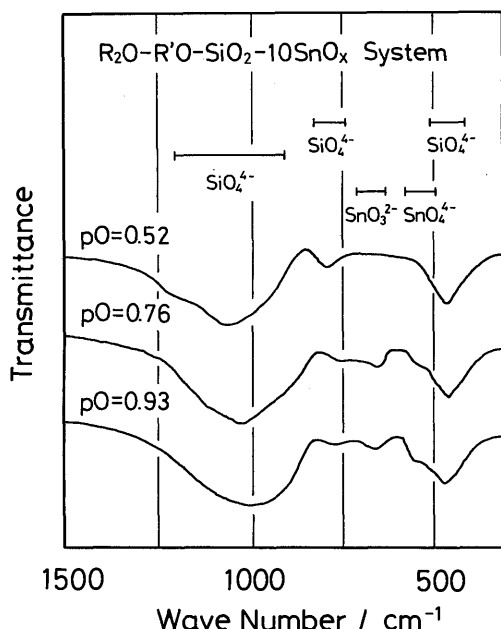


Fig. 8 Infrared absorption spectra of silicate glasses containing Sn-ion.

いては Sn^{4+} の陽イオン, あるいは SnO_3^{2-} , SnO_4^{4-} の酸素錯陰イオンの形態で存在しうる。

Fig. 8 に pO 値が 0.5 より大きい 3 種類の SiO_2 系ガラス ($pO = 0.52, 0.76$ および 0.93) について, IR スペクトルの測定結果を示す。 650cm^{-1} , 560cm^{-1} の吸収はそれぞれ SnO_3^{2-} , SnO_4^{4-} に対応しており, これらのガラスにおける Sn^{4+} は上記の錯陰イオンを形成している。また, ガラスマトリクスの塩基度 pO が高くなるに従い, SnO_4^{4-} の吸収が大きくなっている。つまり, 塩基度が高くなり Sn^{4+} への O^{2-} の供給が大きくなるため, SnO_3^{2-} より配位数が多い SnO_4^{4-} の錯陰イオンを形成すると考えられる。一方, pO 値が 0.3 以下の酸性の強いガラスの IR スペクトルには Sn-O の吸収は認められなかった。従って, この領域のガラス中の Sn は酸素イオンと結合しておらず, Sn^{2+} , Sn^{4+} の陽イオンとして存在していると推定される。

4.4 ガラス中の Sn イオンの Redox 平衡式

一般にガラス中に少量添加された遷移金属酸化物の Redox 平衡には, 酸素イオン活量の増大にともない金属イオンが低原子価陽イオンとなる R 型と, 酸素イオ

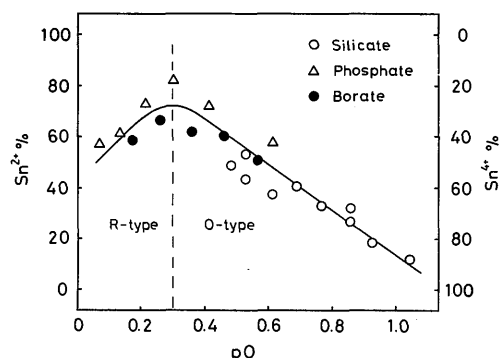
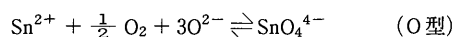
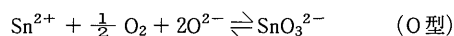
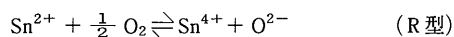


Fig. 9 Relation between the redox type of tin ion and the parameter pO -values.

ン活量の増大にともない金属イオンが酸素錯陰イオンを形成し高原子価となる O 型の 2 つの Redox 平衡式がある。O 型, R 型のいずれをとるかはガラスの塩基度による高原子価イオンの状態によって左右される。本実験の結果より, 酸化物系ガラスにおける Sn イオンの Redox 平衡は Fig. 9 に示すように, pO 値が 0.3 以下のガラスマトリクスの酸性が強い領域では, Sn イオンは O^{2-} 活量の増大にともない低原子価の陽イオンとなることから R 型の Redox 平衡式に従い, その形態は IR スペクトルの結果から Sn^{2+} および Sn^{4+} の陽イオンであると推定できる。一方, pO 値が 0.3 以上の領域ではガラスの塩基度が高くなるに従い Sn^{4+} の量が増大することから, O 型の Redox 平衡が成立し, IR スペクトルの結果から Sn^{4+} は O^{2-} を 3 配位あるいは 4 配位した, SnO_3^{2-} または SnO_4^{4-} の錯陰イオンを形成していると推定できる。以上の考察を総括すると, 酸化物系ガラス中の Sn イオンの Redox 平衡式は次式のように決定できる。



5. 結 言

酸化物系ガラスにおける Sn イオンの原子価状態とその形態を検討した。二結晶式高分解能型蛍光 X 線分

析装置を用い、 $\text{SnL}\beta_2$ のケミカルシフトの測定から、指紋法によって化合物およびガラス中のSnイオンの原子価状態を推定することができた。酸化物系ガラス中のSnイオンの原子価状態をマトリクスガラスの組成パラメータpO値で整理することが可能であった。その結果、ガラス中に10mol%添加されたSnイオンのRedox平衡は、pO値が0.3以下のガラスではR型、0.3以上のガラスではO型であることがわかる。

参 考 文 献

- 1) 萩原 覚, 衣川清重, 窯業協会誌, **90**, 157 (1982).
- 2) D. A. Stephenson and N. J. Binkowski, J. Non-Cryst. Solids, **19**, 87 (1975).
- 3) S. M. Budd, J. Non-Cryst. Solids, **19**, 55 (1975).
- 4) Sitek, J., Silikaty, **25**, 243 (1981).
- 5) 作花済夫編, ガラスの事典, 朝倉書店, (1985), p. 402.
- 6) A. H. Muir, Jr. et al., ed., "Mössbauer Effect Data Index 1958-1965", Interscience Publ., N. Y. (1966), p. 126.
- 7) L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", Cornell University Press, (1960).
- 8) 池田弘幸, 村山康幸, 大岡泰人, 森永健次, 柳ヶ瀬勉, 日本金属学会誌, **47**, 1063 (1983).
- 9) 合志陽一, "高分解能蛍光X線分析法による状態分析の研究", 東京大学学位論文, (1977), p. 102.
- 10) 川副博司, 細野秀雄, 金澤孝文, 窯業協会誌, **87**, 7 (1979).
- 11) W. B. Jensen, Chem. Rev., **78**, 1 (1978).
- 12) T. Forland and M. Tashiro, Glass Ind., **37**, 381, 399, 402, (1956).
- 13) M. G. Froberg, Kapoor, Stahl and Eisen, **91**, 182 (1971).
- 14) J. A. Duffy and M. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, **21**, 373 (1976).
- 15) 柳田博明, 電子材料セラミックス, 技報堂出版, (1975), p. 7.
- 16) R. Wardle and G. W. Bringley, Am. Mineral., **56**, 2123 (1971).