特

# ガラス中に含まれる微量不純物評価への XANES スペクトル測定の適用

<sup>1</sup>佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター,<sup>2</sup>九州大学シンクロトロン光利用研究センター <sup>3</sup>日本電気硝子(㈱),<sup>4</sup>高輝度光科学研究センター 岡島敏浩<sup>1,2</sup>,西田晋作<sup>3</sup>,中根慎護<sup>3</sup>,梅咲則正<sup>4</sup>

## XANES spectra measurements for the analysis of impurities in glass

Toshihiro Okajima<sup>1,2</sup>, Shinsaku Nishida<sup>3</sup>, Shingo Nakane<sup>3</sup>, Norimasa Umesaki<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kyushu Synchrotron Light Research Center, <sup>2</sup> Research Center for Synchrotron Light Applications, Kyushu Univ. <sup>3</sup> Nippon Electric Glass Co., Ltd., <sup>4</sup> Japan Synchrotron Light Research Center

1. はじめに

ガラスは一般的に、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)や 酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のような網目形成物質を主 成分とし、求められる特性に応じて酸化ナトリ ウム(Na<sub>2</sub>O)、酸化マグネシウム(MgO)、な どの種々の修飾酸化物を副成分として含有す る。ガラスの製造は各種原料を調合してこれを 溶融し、所望の形状に成型して徐冷するという 工程が一般的だが、この際、原料や製造工程経 由でガラスに鉄(Fe)が不純物として混入す る。Feの混入はガラスの可視光透過率を低下 させて意図しないガラスの着色の原因となるた め、フラットパネルディスプレイに用いるガラ ス基板や太陽電池用カバーガラスなど高い可視 光透過率が求められるガラスでは大きな問題と なる。一方で、意図的にガラスを着色するため

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7 TEL 0942-83-5017 FAX 0942-83-5196 E-mail:okajima@saga-ls.jp に,古くから遷移金属元素を添加することも行 われている。添加成分の種類や量を調整するこ とで色調が調整されたガラスも存在し,食器や 装飾品など幅広く用いられ,我々の生活に欠か せないものとなっている。しかしながら,この ような着色元素のガラス中での存在形態及び着 色のメカニズムについては不明なことが多い。

例えば、Feの不純物による着色現象につい ても古くから議論になっている。Danielson<sup>1)</sup>や Ehrt ら<sup>21</sup>は、着色のメカニズムとして、Fe イ オンのまわりの酸素の配位構造が6配位か ら、4配位になることで着色すると提案してい る。また、Elvers ら<sup>31</sup>はクラスタリングしてい るFe イオンがガラスの中で存在していること を指摘している。加えて、古くから可視光吸収 スペクトルの変化から、着色は Fe の価数の変 化にも対応するとされている。

我々はこのようなガラス中に取り込まれてい る不純物元素の化学状態, すなわち価数や立体 構造と着色などの物性との相関を調べるため に, X線吸収分光 (XAS) 法の一種である



図 1 クロム酸カリウム (K₂CrO₄) から得られた Cr K-edge 領域の XAFS スペクトル

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, X線吸収端近傍構造)スペクトルの測定 とその理論的な解釈に取り組んでいる。試料に 入射するX線のエネルギー(又は波長)を変 えながら、X線の透過率を測って行くと、図1 のようなスペクトルを測定することができる。 図1は試料にクロム酸カリウム(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)を 用い. Cr K吸収端近傍での吸収スペクトルを 示している。X線のエネルギーが6keV近傍 で吸収スペクトルが不連続になっているが、こ の不連続は1s(K殻)電子の吸収に対応し、 このことからK吸収端と呼ばれている。この K吸収端のエネルギーは元素固有であり、例え ば、Cr. Mn, Feなどの場合、その値はおお  $\downarrow \neq Cr : 6 \text{ keV}$ . Mn : 6.5 keV. Fe : 7.1 keV となっている。X線吸収スペクトルは、吸収端 より50 eV程度高エネルギー領域までを XANES *‡tk* NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure. 吸収端近傍 X 線吸 収微細構造)と呼び、それ以上の広範囲にわた るエネルギー領域のスペクトルを EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure.広 域 X 線吸収微細構造)と呼んでいる。EXAFS スペクトルの解析からは、吸収元素周りに存在 する元素の配位数や原子までの距離などを求め ることができる。X線吸収スペクトルの測定 は、X線回折のように結晶の周期性は必要でな

いことから、ガラスや触媒などの非晶質物質に も広く応用されている。しかし、EXAFS スペ クトルの解析には、数100 eV 以上の幅広い領 域を測る必要があり,多くの元素が入った試料 では吸収端のエネルギー位置が近く, 解析に必 要な十分なエネルギー領域を測定することがで きず、また、スペクトル解析の特徴として吸収 端から離れるに従い、スペクトルの強度を何十 倍、何百倍にまで拡大したスペクトルを取扱う ことから、信号対ノイズ (S/N) 比の高いデー タを取得する必要があるが,不純物元素の場 合、もともとの信号強度が弱いこともあり、解 析に耐えうるデータを取得するのは非常に難し い。さらに、一部の測定方法を除いて、基本的 に EXAFS スペクトルの解析からは、1次元情 報しか得られず、後述するような立体構造に関 する情報は得られない。

このような背景もあり,我々は XANES ス ペクトルの測定と解析に注目し,ガラス中の不 純物の状態解析への応用を行っている。以下の 章では,まず XANES スペクトルの特徴とそ こから得られる情報について紹介する。加え て,スペクトルの解釈を定量的に行うためには 理論的なアプローチも必要であり,現在我々が 行っている第一原理計算を用いた XANES ス ペクトルの解釈への取り組みについても紹介す る。

#### 2. XANES スペクトルの特徴と測定

XANES スペクトルは先にも示したように, 吸収端近傍に現れるスペクトルを示している。 図2は,図1で示したスペクトルのうち吸収端 近傍を拡大したもの,すなわち K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の Cr K-edge XANES スペクトルを示している。比 較のために酸化クロム (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のスペクトル (破線)も一緒に示す。クロム酸カリウム中の Cr 原子は4個の酸素原子によって囲まれた四 面体構造 (tetrahedron)をしており,価数は 6価である。一方,酸化クロムでは,Cr 原子 は6個の酸素原子で囲まれた八面体構造 (octa-



Photon energy / eV

図2 クロム酸カリウム(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)のCr K-edge近 傍のXANESスペクトル(実線)。比較のため に酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のスペクトル(破線) も一緒に示す。前者のCr 原子は4個のO原子 に囲まれ、後者は6個のO原子に囲まれてい る。

hedron)をしており、価数は3価である。 XANES スペクトルの形状は両者の間で大きく 違っている。クロム酸カリウムのスペクトルで は、6005 eV 付近からスペクトルの立ち上がり が見られ.酸化クロムの場合では6000 eV 付近 から立ち上がっている。一般的にこの立ち上が りのエネルギーは価数の大きさに比例すること が知られており4.5), 化合物中の元素の価数を判 定するのに役立っている。一方、クロム酸カリ ウムの場合はこのスペクトルの立ち上がりより 低エネルギー側に鋭いピークが観察されてい る。この領域をプレエッジ、そしてピークをプ レピークと呼び、その形状は吸収元素周りの立 体構造を反映している。八面体構造の酸化ク ロムではCr原子周りの対称性はO<sub>4</sub>に近いの に対し、4面体構造のクロム酸カリウムではTa である。T<sub>4</sub>対称の場合は、O<sub>4</sub>対称のような反 転対称性を持たないため、p 軌道と d 軌道の混 成が起こり、プリエッジ領域のピーク強度が強 くなるとされている。余談ではあるが. K 吸収 端近傍のプレピークを1s→3dと帰属した文献 等も見かけられるが、X線の吸収過程は電気双 極子遷移が主であり、この電子遷移の選択則か ら考えると, 始状態が s 軌道の場合, d 軌道へ の遷移は禁制となりX線の吸収は起こらな い"。一方,対称性により p 軌道と d 軌道の混 成が起こった場合には、これに伴う X 線の吸 収が起こるが、あくまでも p 軌道への遷移であ る。電気双極子遷移以外でも電気四重極子遷移 が起こる場合もあるが、その強度は大変弱く、 一部の例外を除いてはほとんど観測されること はない。

このような X 線吸収スペクトルの測定は通 常放射光施設を利用する。国内には幾つかの放 射光施設が建設され、利用されているが、 SAGA-LS や SPring-8 で利用できる<sup>8)</sup>。 X 線吸 収スペクトルは、試料前後に置いた検出器で試 料に入射する前の X 線(入射 X 線)の強度と 試料を透過した後の X 線(透過 X 線)の強度 を測定し、入射 X 線強度(I<sub>0</sub>)と透過 X 線(I) とは以下のような関係がある。この式から線吸 収係数(ut)を求めることで求められる。

 $I = I_0 exp (-\mu t)$ 

 $\mu t = -\ln (I/I_0)$ 

ここでtは試料の厚みである。このようにし て, 試料透過前後の X 線強度を求める方法 (透 過法)により測定された吸収スペクトルは測定 原理にもっとも忠実である。しかし、重元素を 含んでいるために試料を X 線が透過しない場 合や薄膜試料の場合などでは、X線が物質に吸 収されたときにおこる様々な現象を利用するこ ともできる。X線によって1s軌道(K殻)の 電子を励起した場合、その軌道に空孔が生成す る(図3)。この系は不安定なため、安定化し ようとし, 価電子帯の電子が落ち込む。この 時、系全体のエネルギーが余る。そのエネル ギーを近くの電子に与えた場合。特定のエネル ギーを持った電子が物質から放出される。この 電子をオージェ電子と呼んでいる。オージェ電 子の他にも光電子などが放出される。一方、余 ったエネルギーは光子として放出される場合も ある。この光子のことを蛍光 X 線と呼んでい る。これらの強度は X 線の吸収強度に比例し、



基底状態

励起状態(内殻空孔)

図3 内殻空孔効果の説明 基底状態(左図)にX線が入射すると内殻軌道(ここでは1s軌道)に空孔が発 生(右図)する。

前者の電子を検出する手法を電子収量法,後者 の蛍光 X 線を検出するものを蛍光 X 線収量法 と呼んでいる。通常両方の過程が同時に起こる ことが多いが,原子番号が 30 程度より小さい 場合はオージェ電子を放出する割合が多く,超 えた場合は蛍光 X 線を放出する割合が多くな る<sup>9)</sup>。このことから,C,N,Oなどの軽元素の 測定では電子収量法が主であり,一方,金属元 素等の測定では蛍光 X 線収量法が主となる。

### 3. XANES スペクトルの計算

この章では、第一原理計算を用いた XANES スペクトルの計算方法と計算例について示す。 第一原理計算は、実験パラメータの導入やモデ ル化などを必要とせず、量子力学の基本原理か ら電子状態などの物質の性質を非経験的に計算 するものである。計算機の性能向上と低価格化 によって,実験研究者がその実験結果を理論的 に説明するためにも用いられるようになり、新 物質の物性の予測または既存物質の物性の理解 や予測する手段として欠くことのできない研究 手法となっている。X 線吸収の分野において も、物質の電子状態や配位構造などを反映する XANES スペクトルの微細構造の理解に用いら れている<sup>10)</sup>。第一原理計算には多くの種類が存 在するが、我々はその中でバンド計算の一種で ある Wien2k<sup>11)</sup>を用いて様々な材料への適用を

行ってきた<sup>12,13</sup>。バンド計算は周期的境界条件 のもとで計算を行うため,第2章で述べたX 線照射により内殻に生じた空孔の効果(内殻空 孔効果)を考慮する必要があるため,内殻空孔 を導入した原子間の相互作用を無視できるくら いに離す必要がある。このことから100原子か ら200原子程度のスーパーセルを用いるバンド 計算を行う必要がある。最近のパーソナルコン ピュータの発達により,このような大規模な計 算も可能になった。

図4はチタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>) のCa K-edge XANES スペクトルおよび第一原理計 算により求められた理論スペクトルである。実 験で得られたスペクトルの微細構造が理論計算 でよく再現されている。XANES スペクトルの 計算には、内殻空孔効果を取り入れてある。実 際の計算では、Caの1s軌道の電子を1個抜 き取り, 価電子帯にその電子を加え, 自己無頓 着場の計算を行い、電子構造を求める。次に、 X線の吸収は電気双極子遷移の様相が強いこと から、1s軌道から空軌道への電子双極子遷移 の遷移確率を計算する。励起エネルギーは、内 設空孔効果を考慮していない基底状態と、考慮 した励起状態とで系の全エネルギーを求め、両 者のエネルギーの差から求める。計算結果を実 験結果に合わせるよう,計算で求められた励起 エネルギーから 15.8 eV ほどエネルギーを引い



図4 チタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>)のCa K-edge XANESスペクトル。上図:実験で得られたス ペクトル。下図:計算で得られたスペクトル

ている。図5に酸化鉄(ヘマタイト,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の測定と計算で得られたFe K-edge XANES スペクトルの比較を示す。図4のスペクトル同 様,プレエッジ領域を含めて実験スペクトルの 細かな構造を計算スペクトルが再現している。 計算はスピンの状態も考慮した計算を行った。 図6に最低空準位付近のp軌道とd軌道の状態 密度を示す。この付近のd軌道の状態密度が非 常に強いため,その強度を20分の1にして表 示している。このようにp軌道の準位とd軌道 の準位が重なって現れていることから,プレエ ッジ領域に観察される小さなピークは,p-d軌 道混成が起こったために現れたことがわかる。

# ガラス中の Fe イオンの状態に関す る検討

ここでは最近我々が行っているガラス中に微 量に存在する Fe イオンがガラスの着色に与え る影響について進めている研究について簡単に 紹介する。

第1章で紹介したように, Fe によるガラス



図5 酸化鉄 (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) から得られた Fe K-edge XANES スペクトル(実線)と計算で得られた スペクトル(破線)。計算スペクトルは、スピ ン状態を考慮した計算(一点鎖線,二点鎖線) を行い、それらを足し合わせている。



図6 Feの3d軌道(一点鎖線,二点鎖線),4p軌道 (実線,破線)の部分状態密度。d軌道の状態密 度は大きいため,強度を1/20に縮めている。 フェルミ準位近傍(E=0)で4p軌道と3d軌 道の混成が起こっていることがわかる。

の着色メカニズムについての説明は色々なされ ている。この着色に関与するFeの濃度は500 ppm 程度かそれよりも低い濃度である。図7 は微量のFeイオンを含むガラスにTiイオン を添加した場合と、しない場合との着色の様子 を比較したものである。Tiイオンを加えるこ とにより透明だったガラスが茶色に着色してい る。この時Feイオンの濃度は500 ppmであっ た。Feイオンが極端に少ない場合では、Tiイ オン添加の有無によりガラスの透明性に変化は



図7 Ti 添加の有無によるガラスの着色の変化 ガラス中の Fe の濃度は 500 ppm, Ti の濃度は 5% である。

起こらない。

Fe イオンによる着色変化の原因として、Fe イオンの価数が3価のまま6配位から4配位に 変化する<sup>1,2)</sup>。Feイオンの価数が変化する、Fe イオンがクラスター化する<sup>3</sup>.が挙げられる。 配位数の6配位から4配位への変化であれば、 第3章で述べたようにプレエッジ領域のスペク トル形状が大きく変化し、価数が変化すると XANES スペクトルの立ち上がりのエネルギー 位置が変化すると予想される。また、クラス ター化すると隣り合うイオンが大きく変化する と考えられ XANES スペクトルの形状も変化 することが予想されるため、これらの変化は XANES スペクトルの測定を行えば容易に検出 できると考えられる。図8はTiイオン添加の 有無による Fe K-edge XANES スペクトルを 示したものである。また、価数の比較を行うた めに,標準試料の FeO および α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペ クトルも一緒に示す。Fe イオンの価数はぞれ ぞれ2価と3価である。Tiイオン添加の有無 により XANES スペクトルの形状に大きな変 化は見られていない。このことは Fe イオン周 りの配位している酸素原子の対称性(立体配 置)に変化がほとんど起こっていないことを示 している。また, Fe イオンの価数であるが, XANES スペクトルの立ち上がり領域は2価の FeO と3 価の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間にあることから、2 価から3価の間の中間状態にあると考えられ、 Tiの有無による大きな変化は認められない。



図8 図7で示したガラスのFe K-edge XANESス ペクトル 比較のため標準試料(FeO, *a*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のスペク トルも一緒に示している。

現在このような実験事実を説明するために, Fe イオンと Ti イオンとが共存した時にガラス が着色する機構について構造のモデル化やその 構造を用いた XANES スペクトルの予測を行 い,これらの比較から,ガラス中にわずかに存 在する Fe イオンの役割を明らかにするための 研究を行っている。

## 5. まとめ

現在我々は、立体構造を含む局所構造の変化 に大変敏感な XANES スペクトルの測定と得 られたスペクトルの微細構造の理論的な意味づ けから、ガラスに特有な物性の解明に挑戦して いる。本報告では Fe イオンの濃度が低く.ガ ラス等の非晶質の構造研究等で広く用いられて いる EXAFS スペクトルの測定の困難さと立体 構造情報の欠如、という欠点をカバーするため の XANES スペクトルの測定を行う意義につ いて示した。そして最後に、途中経過ではある が. ガラス中で Fe イオンと Ti イオンとが共 存した場合の着色機構について Fe K-edge XANES スペクトル測定から、これらのスペク トル形状の変化はこれまでに報告された着色メ カニズムでは説明のできないことを示した。現 在. これらイオンの共存状態での着色メカニズ ムについて、実験で得られた XANES スペク

トル,特にプレエッジ領域のスペクトル形状の 変化を説明可能な,局所構造モデルの検討を第 一原理計算を用いて行っている。

各地で放射光施設の建設が進み,実験室並の 実験環境が整備された現在においては, XANESスペクトルの測定は化学結合状態の研 究のために非常に有用な手段となっている。し かし,その解析の多くは指紋照合的な解析がほ とんどである。今回紹介した XANESスペク トル測定と第一原理計算を組み合わせた計測解 析手法は,発展途上の解析手法であるが,ガラ スの着色などの従来説明できなかった現象の 他,ドーパントなど微量不純物が関与する様々 な物性を電子状態のレベルから説明することを 可能にする魅力的な構造解析法である。

#### 参考文献

- P. S. Danielson, J. W. H. Schereurs, J. Non-Cryst. Solids, 38&39 (1980), 177–182.
- D. Ehrt, M. Leister, A. Matthai, Phys. Chem. Glasses, 42 (3) (2001), 231–239.
- 3) A. Elvers, W. Weissmann, Glass Science and Tech-

nol., 74 (2001), 32-38

- T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Neisius, J. Cat., 210 (1) (2002), 67–83.
- 5) P. Weightman, M. Davies, and P. T. Andrews, Phys. Rev. B 30 (10) (1984), 5596–5610.
- F. Farges, G. R. Brown Jr, J. J. Rehr, Geochim. Cosmochim., 60 (16) (1996) 3023–3038.
- 7)例えば、小出昭一郎、"量子力学(Ⅱ)"、基礎物理学 選書5B 第13章光子とその放出・吸収
- 8) SAGA-LS http://www.saga-ls.jp/SPring-8 http://www.spring 8. or.jp/ja/
- K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", edited by C. L. HedbergPhysical Electronics, Inc. Minnesota, USA. M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. data 8 (2) (1979), 307–327.
- 10) I. Tanaka, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, J. Am. Ceram. Soc., 88 (8) (2005), 2013–2029.
- 11) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvascka, J. Luitz, WIEN 2 k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- T. Okajima, T. Yamamoto, M. Kunisu, S. Yoshioka, I. Tanaka, N. Umesaki, Jpn. J. Appl. Phys., 45, (2006), 7028–7031.
- 13) T. Okajima, K. Yasukawa, N. Umesaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 180, (2010), 53–57.