

# ガラス中に含まれる微量不純物評価への XANES スペクトル測定の実用

<sup>1</sup>佐賀県立九州シンクロトン光研究センター, <sup>2</sup>九州大学シンクロトン光利用研究センター  
<sup>3</sup>日本電気硝子(株), <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 ( $\text{SiO}_2$ ) や酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、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熔融し、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

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>2)</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>3)</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) 法の一つである

〒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

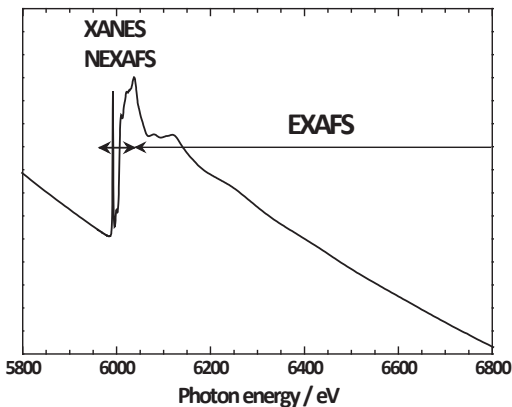


図1 クロム酸カリウム ( $K_2CrO_4$ ) から得られたCr K-edge 領域のXAFSスペクトル

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 ( $K_2CrO_4$ ) 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6 keV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: 6 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または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  $K_2CrO_4$  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 ( $Cr_2O_3$ ) 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-

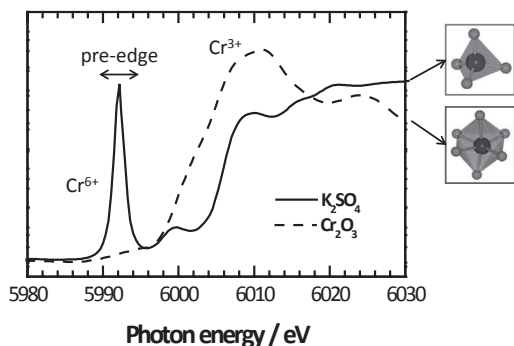


図2 クロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) のCr K-edge 近傍のXANESスペクトル(実線)。比較のために酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) のスペクトル(破線)も一緒に示す。前者のCr原子は4個のO原子に囲まれ、後者は6個のO原子に囲まれている。

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<sup>4,5)</sup>、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<sup>6)</sup>。八面体構造の酸化クロムではCr原子周りの対称性は $O_h$ に近いのに対し、四面体構造のクロム酸カリウムでは $T_d$ である。 $T_d$ 対称の場合は、 $O_h$ 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 $1s \rightarrow 3d$ 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<sup>7)</sup>。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( $I_0$ )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( $\mu t$ )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、

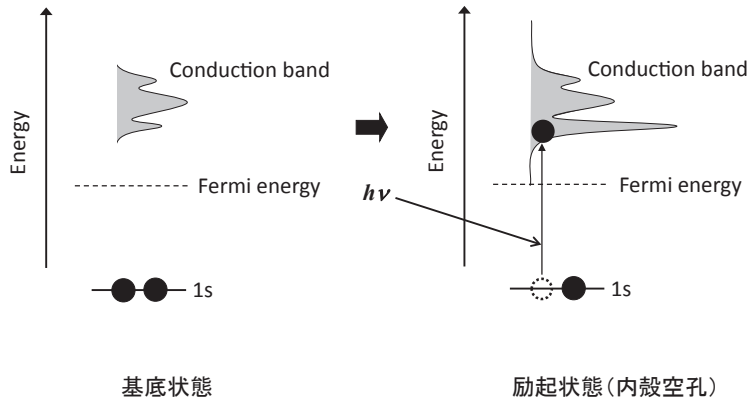


図3 内殻空孔効果の説明

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、量子力学の基本原則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 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 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、内殻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

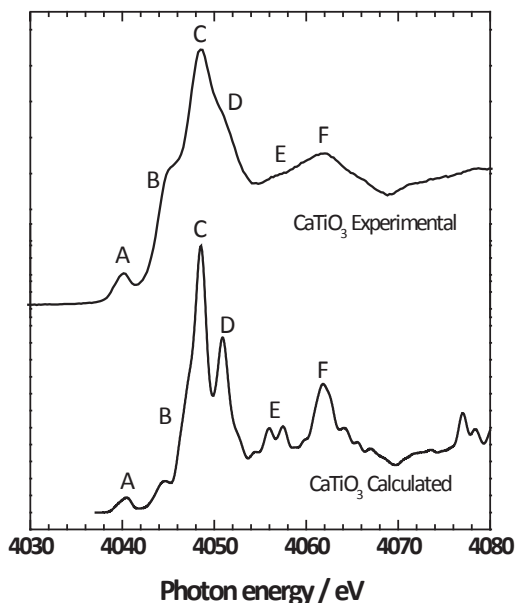


図4 チタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>) のCa K-edge XANES スペクトル。上図：実験で得られたスペクトル。下図：計算で得られたスペクトル

ている。図5に酸化鉄(ヘマタイト,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )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。

#### 4. 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

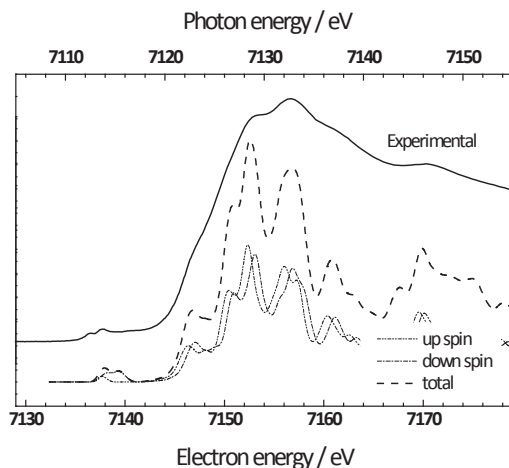


図5 酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) から得られたFe K-edge XANES スペクトル (実線) と計算で得られたスペクトル (破線)。計算スペクトルは、スピン状態を考慮した計算 (一点鎖線, 二点鎖線) を行い、それらを足し合わせている。

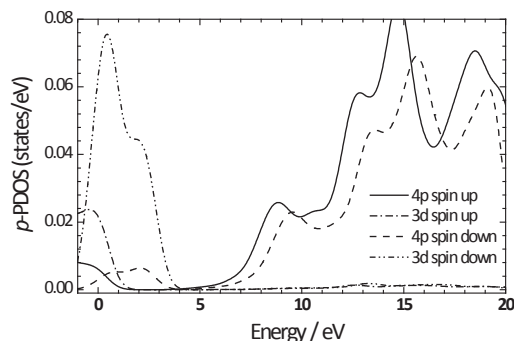


図6 Feの3d軌道 (一点鎖線, 二点鎖線), 4p軌道 (実線, 破線) の部分状態密度。d軌道の状態密度は大きいため、強度を1/20に縮めている。フェルミ準位近傍 (E=0) で4p軌道と3d軌道の混成が起こっていることがわかる。

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



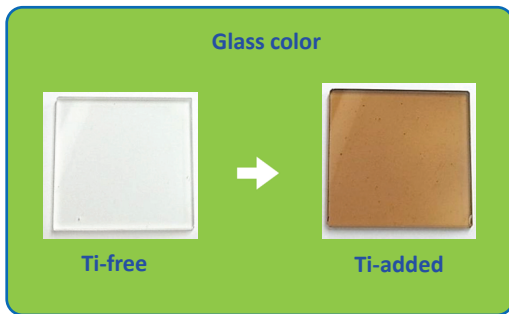


図7 Ti添加の有無によるガラスの着色の変化  
ガラス中のFeの濃度は500 ppm, Tiの濃度は5%である。

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と、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 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペクトルも一緒に示す。Feイオンの価数はそれぞれ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。

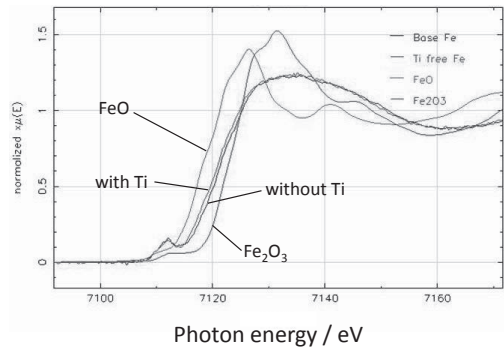


図8 図7で示したガラスのFe K-edge XANESスペクトル  
比較のため標準試料(FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のスペクトルも一緒に示している。

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來說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

- 1) P. S. Danielson, J. W. H. Schereurs, *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39 (1980), 177-182.
- 2) D. Ehrhart, M. Leister, A. Matthai, *Phys. Chem. Glasses*, 42 (3) (2001), 231-239.
- 3) A. Elvers, W. Weissmann, *Glass Science and Technology*, 74 (2001), 32-38
- 4) 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.
- 6) 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.spring8.or.jp/ja/>
- 9) 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. Hedberg Physical 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 2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- 12) 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.