

(様式第4号)

SiO₂ ガラスにおける O 周りのクラスター構造のメカニズム研究 Mechanism study of cluster structure around the O in SiO₂ glass

藤森 洋行、加藤 幸子
Hiroyuki Fujimori, Sachiko Kato

コバレントマテリアル株式会社
Covalent Materials Corporation

1. 概要

SiO₂ ガラスに TiO₂ を含有させた場合に物性が変わる。この物性変化は結晶構造変化によると考えられる。そこで、TiO₂ を含んだ試料を用いて XAFS 測定をすることにより、分子構造の解明を目指した。試料は TiO₂ を含有させた SiO₂ 及び TiO₂-100% のルチル結晶を用いた。O-K 吸収端の EXAFS 解析により、分子構造がスティショバイト型の可能性が示唆された。

The physical properties change by containing of TiO₂ in SiO₂ glass. This physical properties changed are thought to depend on the crystal structure. Therefore, we will make clear the molecular structure from XAFS experiment, using SiO₂ glass containing TiO₂. The samples are the rutile crystal, and the SiO₂ glass containing TiO₂. The molecular structure is stishovite type from analyzing the O-K absorption at EXAFS experiment.

2. 背景と研究目的：

SiO₂ ガラスに TiO₂ 等を含有させた TiO₂-SiO₂ 系ガラスの研究は古くからなされており、XAFS を用いた TiO₂-SiO₂ 系ガラス中の Ti 周りの分子構造や配位数の解析がなされている¹⁾⁻²⁾。これらの解析では Ti の K 吸収端 4966.4eV の部分のエッジによる XANES 解析やその後方の振動を用いた EXAFS 解析が主であり、その後ほとんど Ti の K 吸収端を用いた解析が行われてきた。

最近の論文では TiO₂-SiO₂ 系ガラス中の配位数解析として Ti の L 吸収端³⁾や O の K 吸収端⁴⁾を用いて解析した論文がでている。

一方、XAFS と同じ情報が微小領域で得られることから TEM-EELS (Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いた局所構造解析も近年行われつつある。EELS は B,C,O,N 等の軽元素では S/N の良い吸収端スペクトルが得られるが重い元素になるにつれて悪化する。そのため、TiO₂-SiO₂ において EELS を用いる場合は Si の L 吸収端、Ti の L 吸収端及び O の K 吸収端での解析が可能となる。EELS は局所的違いが分かるため、分布等を見ることも可能である。しかしながら、スペクトル強度が X-ray による吸収スペクトルに比べ弱く、また平均情報は取りにくい等の問題がある。そこで、今回、まず平

均情報をとるため、放射光利用しての XAFS 測定により SiO₂ ガラス中に Ti をドーブした TiO₂-SiO₂ 系ガラスでの O の周りの最近接原子の配位数、結合状態等 XAFS (XANES、EXAFS) を解析し、O 周りの分子構造の解明を目指した。

3. 実験内容：

試料として TiO₂-100% のルチル単結晶、及び TiO₂ -5.6wt% 含有した SiO₂ ガラスの2種類について実験を行った。ビームラインは BL12 軟X線利用材料分析用を利用。O-K エッジの X-ray 吸収スペクトルとして 520~630eV の範囲を 0.5eV/ch で収集した。元々の試料の形状が板状であったため、これを十分に粉碎した粉碎粉を用意し、カーボンテープに満遍なく薄く載せて測定を実施した。また、解析には WinXAS プログラム⁵⁾ 及び FEFF6⁶⁾ を用いて行った。

4. 結果、および、考察：

Fig.1 に O-K 吸収端の XANES 部分を拡大した XAFS スペクトルを示す。スペクトルを見ると分かるようにルチル単結晶と TiO₂ 含有-SiO₂ ガラスとでは明らかに異なることが分かる。

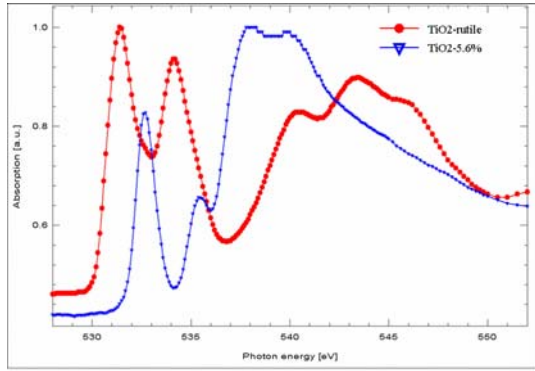


Fig.1 O K-edge X-ray absorption spectra of rutile and TiO₂ (5.6wt%) - SiO₂ glass

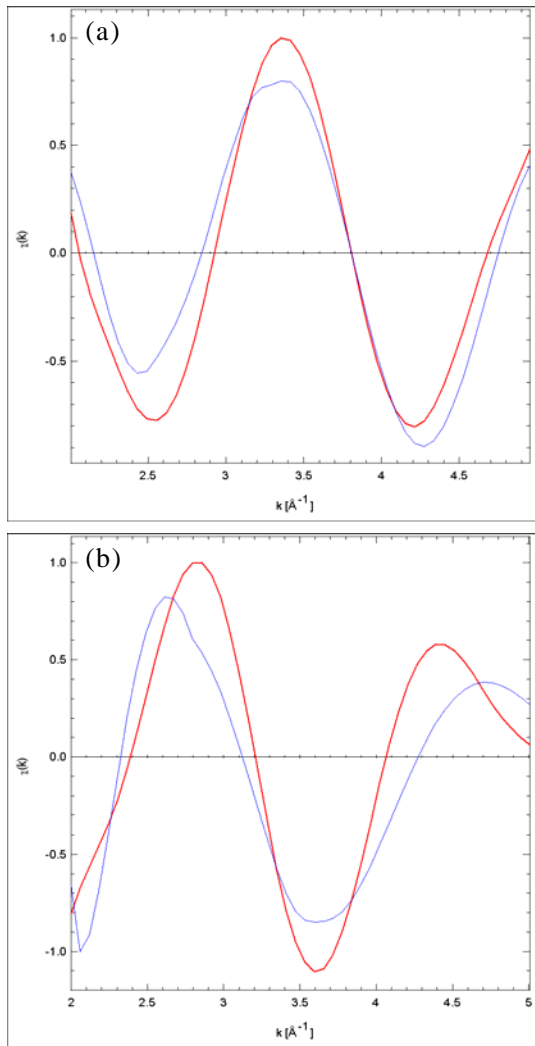


Fig.2 O K-edge EXAFS for (a) rutile and (b) TiO₂ (5.6wt%) - SiO₂ glass. Red line is experimental data and blue line is FEFF fitting data.

この XAFS データの中から、解析によって $k=2\sim 5 \text{ \AA}^{-1}$ の部分を抽出し、FEFF⁶⁾を用いたフィッティングを行った結果を Fig.2 に示す。ルチルに対しては O 周りの Ti が 3 配位をとるかどうかの確認を行った。フィッティングから配位数は確かに 3 で、O-Ti

の原子間結合距離が約 0.2nm でほぼルチルの分子構造であることを確認した。一方、TiO₂-5.6wt% に関しては濃度的に当然 O-Si 結合の方が支配的であるため、O-Si としてフィッティングを行った。結果、約 3 配位で、O-Si の原子間結合距離が約 0.18nm であった。このフィッティングだけでは特定できないが、ルチル型の SiO₂ 構造であるステショバイト分子構造の配位数及び原子間結合距離と同じであった。ただし、今回はデータ収録の都合で $k=2\sim 5 \text{ \AA}^{-1}$ の狭い範囲でのフィッティングとなっているため、解析上で若干問題がある。今後、確認の実験が必要と思われる。

5. 今後の課題 :

今回、TiO₂-SiO₂ ガラスでの O 原子周りからの分子構造解明を目指したが、O 原子周りの解析のみでは分子構造の特定までには至れなかった。この解消のため、Ti-K 吸収端での XAFS 解析や TEM-EELS での O-K 解析等を実施し、TiO₂-SiO₂ ガラス中の分子構造の解明を目指す。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) D. R. Sandstrom, F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Gregor, J. Wong and P. Schultz, *J. Non-Crystalline Solid*, 41(1980) 201-207
- 2) R. B. Gregor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong and P. Schultz, *J. Non-Crystalline Solid*, 55(1983) 27-43
- 3) G. S. Henderson, X. Liu and M. E. Fleet, *Phys. Chem. Minerals*, 29 (2002) 32-42
- 4) G. S. Henderson, X. Liu and M. E. Fleet, *Mineralogical Magazine* 67 (2003) 597-607
- 5) T. Ressler, *J. Synch. Rad.*, 5 (1998) 118
- 6) J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, and R.C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5135 (1991).

8. キーワード

・ XAFS

XAFS とは X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure) の略で、X 線吸収に現れる振動部分での波模様の微細構造はとなりの原子の場所や数や種類などによって決まる。これを数学的に処理すると原子のまわりの局所構造 (配位数、価数、原子の角度等) を調べることができる。