

2013A1801

BL14B2

## XAFS を用いた $V_2O_5$ - $M_xO_y$ 系ガラスの構造解析 X-ray Absorption Fine Structure Analysis on $V_2O_5$ - $M_xO_y$ System Glass

青柳 拓也<sup>a</sup>, 児玉 一宗<sup>a</sup>, 小野寺 大剛<sup>a</sup>, 高松 大郊<sup>a</sup>, 小原 真司<sup>b</sup>  
Takuya Aoyagi<sup>a</sup>, Motomune Kodama<sup>a</sup>, Taigo Onodera<sup>a</sup>, Daiko Takamatsu<sup>a</sup>, Shinji Kohara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)日立製作所日立研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Hitachi, Ltd., Hitachi Research Laboratory, <sup>b</sup>JASRI.

$V_2O_5$ - $M_xO_y$ ( $M=P, Te, Pb, Ba$ )二元系ガラスや、これに  $Ag_2O$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $WO_3$  などを添加した三元系ガラスの構造解析を目的として、V 元素周囲の局所構造を SPring-8/BL14B2 の XAFS 測定装置にて評価した。V-K 吸収端の低エネルギー側に現れるプリエッジのピーク強度より、 $TeO_2$  や  $PbO$  を添加したガラスでは  $V_2O_5$  結晶の 5 配位と比較して配位数が減少している可能性が示唆された。また、 $Ag_2O$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $WO_3$  の添加はいずれもプリエッジのピーク強度を増加させることから、配位数もしくは対称性に影響を与えることが分かった。

キーワード： V系ガラス、ガラス構造解析、XAFS、XANES

### 背景と研究目的：

$V_2O_5$  系のガラスは、低融点性に加えて半導体特性も有する特殊な酸化物ガラスである。これまでに、その低融点性を活かして電子部品(水晶振動子、MEMS、IC セラミックパッケージ等)を気密に封止できる鉛フリーの低温気密封止材料としての研究が行われ、既に実用化されている<sup>[1,2]</sup>。

また、本ガラスは添加元素によって大きく物性も変化することが報告されているが<sup>[1]</sup>、そのガラス構造に関しては明らかでない部分が多い。そこで本研究では、添加元素によるガラス構造変化と耐湿性、熱安定性等の特性変化を明らかにすることを目指し、XAFS 測定、高エネルギーX線回折、中性子回折及び逆モンテカルロモデリングを併用してガラス構造の解析を実施する。本報告では、 $V_2O_5$ - $M_xO_y$ 、( $M=P, Te, Pb, Ba$ )二元系ガラスや、これに  $Ag_2O$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $WO_3$  などを添加した三元系ガラスについて、添加元素による V 元素周囲の局所構造の差異を XAFS で評価した。

### 実験：

二元系ガラスの原料として  $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$ 、 $TeO_2$ 、 $PbO$ 、 $BaCO_3$  を使い、 $50V_2O_5$ - $50M_xO_y$  ( $M=P, Te, Pb, Ba$ ) ガラスを熔融急冷法にて作製した。また、三元系ガラスの原料として  $Ag_2O$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $WO_3$  を用いて  $40V_2O_5$ - $40TeO_2$ - $20Ag_2O$ 、 $45V_2O_5$ - $30P_2O_5$ - $25Sb_2O_3$ 、 $35V_2O_5$ - $25P_2O_5$ - $40WO_3$  ガラスを同様に作製した。

作製したガラスを粒径 5  $\mu m$  以下になるまで乾式ジェットミルを用いて粉砕を行い、BN 粉末と混ぜてペレット化した。作製したペレットを、SPring-8/BL14B2 にて V-K 吸収端 XAFS を透過法のクイックスキャンにて室温で測定した。二結晶分光には、Si(111)を用いた。測定は 1 測定につき約 5 分の測定を 3 回繰り返し、スペクトルを積算した。また、比較材として  $V_2O_5$ 、 $V_2O_4$  の測定も行った。

### 結果および考察：

作製した二元系ガラスの V-K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。吸収スペクトルの規格化は、XANES 領域よりも十分高エネルギー側(5628-6353 eV)で行った。このとき、 $50V_2O_5$ - $50BaO$  ガラスについては測定したもの

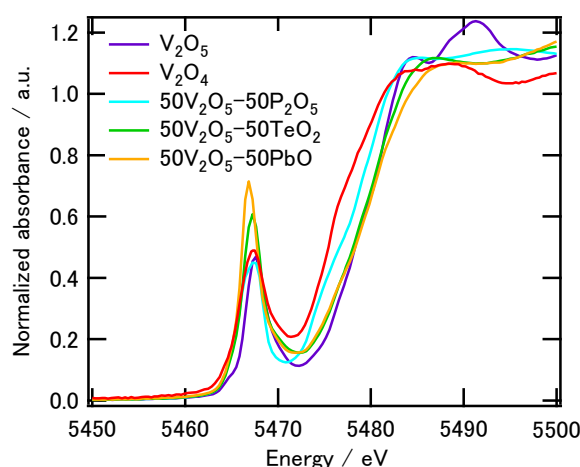


Fig. 1 作製した二元系ガラスの XANES スペクトル

の、Ba-L 吸収端のエネルギーが近いことから規格化することができなかった。測定した XANES スペクトルからは、5467 eV 付近に強いプリエッジピークが観察された。このピークは、V 3d と O 2p の軌道から形成される混成軌道への遷移であることが提案されている<sup>[3-5]</sup>。プリエッジピークは、d 電子数の数や対称性でも影響を受けるが、V におけるプリエッジピーク強度は、配位数で大きく変化することが報告されている<sup>[6]</sup>。

Table 1 に Fig. 1 より読み取ったプリエッジピーク強度の値を示す。これより、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 50 mol% 添加した場合のピーク強度は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の値と大差がないが、TeO<sub>2</sub> や PbO を添加した場合にはプリエッジのピーク強度が大きく増加していることが分かる。

文献値[6]によると、5 配位(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)や 6 配位(MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)に比べて、4 配位である NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> や Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のプリエッジピーク強度は、0.2 程度大きくなることが報告されている。本研究における TeO<sub>2</sub> や PbO を添加したガラスのプリエッジピーク強度も V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単体と比較して 0.2 前後大きくなっていった。ガラス中においては、定まった配位数を取らず、配位数の異なるものが混在している可能性が考えられるが、TeO<sub>2</sub> や PbO を添加したガラスでは、V の配位数は 5 配位の VO<sub>5</sub> ユニットよりも、4 配位の VO<sub>4</sub> ユニットが増えているものと推察される。

Fig. 2 には、k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトルを、Fig. 3 にはそのフーリエ変換後の動径構造関数を示す。このとき、フーリエ変換は k = 3.0-12.0 Å<sup>-1</sup> の領域で計算した。Fig. 3 において、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> では 1.5 Å 近傍と、2.6 Å 近傍に強いピークが観察された。FEFF6L を用いた計算によって、1.5 Å 近傍のピークは V-O による散乱、2.6 Å 近傍のピークは主に V-V による散乱に起因することを確認した。

作製したガラスにおいては、2.0 Å 以下に V-O の第一配位圏のピークが主に観察された。V-O に起因するピークは、いずれのガラスも V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> よりも短距離側にシフトしていることから、ガラス中における V-O 結合距離は結晶の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> よりも短くなっていることが推察される。

三元系ガラスの V-K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 4 に示す。また、Fig. 4 より読み取ったプリエッジのピーク強度を Table 2 に記載した。これより、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスに Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や WO<sub>3</sub> を添加した場合には、プリエッジのピーク強度が大きくなることが分かった。また、同様に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> ガラスに Ag<sub>2</sub>O を添加した場合にもプリエッジのピーク強度は大きくなっていった。

以上より、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O の添加は、配位数が小さい VO<sub>4</sub> ユニットの増加させる可能性や

Table 1 Fig. 1 のプリエッジピーク強度

|  | ピーク強度 |
|--|-------|
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                    | 0.47  |
| V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                    | 0.49  |
| 50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.45  |
| 50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50TeO <sub>2</sub>              | 0.61  |
| 50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50PbO                           | 0.71  |
| 文献値[6]V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | 0.55  |
| 文献値[6]MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                            | 0.59  |
| 文献値[6]NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>                            | 0.76  |
| 文献値[6]Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>              | 0.76  |

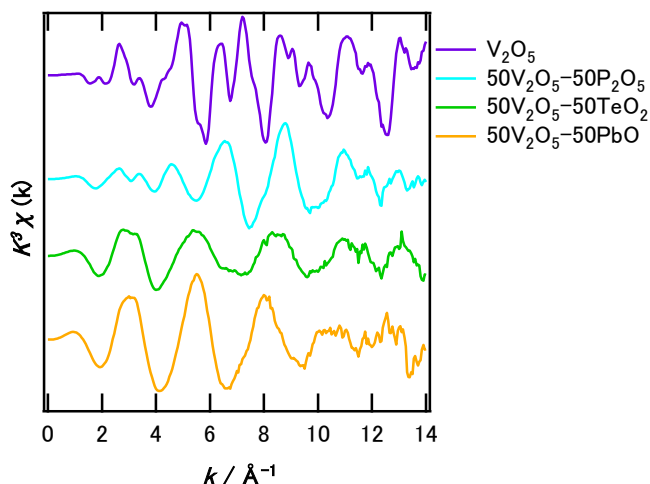


Fig. 2 k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトル

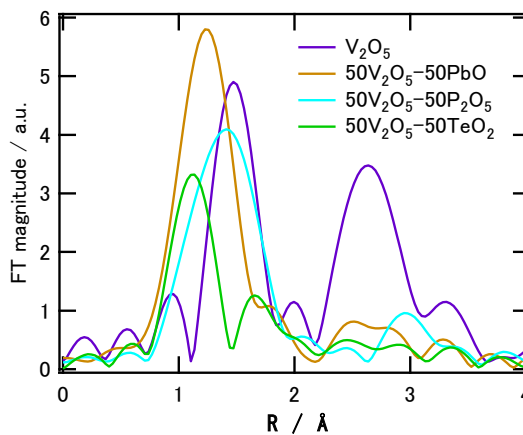


Fig. 3 作製したガラスの動径構造関数 (k<sup>3</sup>-weighted)

ユニットの対称性に変化を与える可能性が考えられるが、現状では判断できず、高エネルギーX線回折や逆モンテカルロモデリングなどの結果と合わせて考慮する必要がある。

今後の課題：

今後は、高エネルギーX線回折や中性子回折等で得られたデータを基に比較しながら、詳細なVの微細構造（配位数等）や全体のガラス構造について解析を進めていく。

参考文献：

- [1] T. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 088002 (2011).
- [2] T. Naito, *J. Ceram. Soc. Japan.* **100**, 685 (1992).
- [3] T. D. Tullius et al, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5670 (1980).
- [4] J. Wong, *Phys. Rev. B.* **30**, 5596 (1984).
- [5] T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **84**, 2987 (1988).
- [6] S. Yoshida, *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*. Chapter 8.2, 304 (1996).

©JASRI

(Received: February 20, 2014; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015; Published: July 21, 2015)

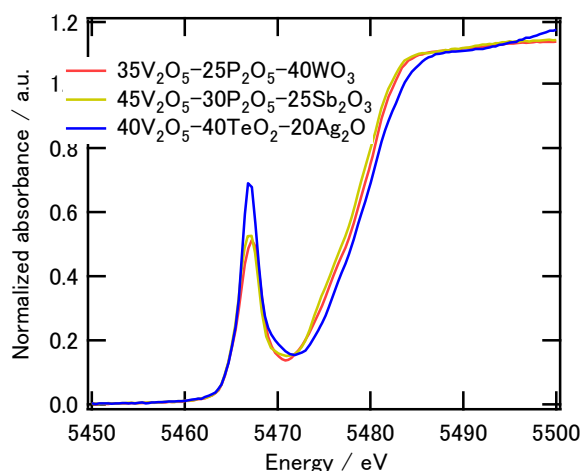


Fig. 4 三元系ガラスのXANESスペクトル

Table 2 Fig. 4 のプリエッジピーク強度

|  | ピーク強度 |
|--|-------|
| 35V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -25P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40WO <sub>3</sub>                | 0.51  |
| 45V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -25Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.53  |
| 40V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40TeO <sub>2</sub> -20Ag <sub>2</sub> O                           | 0.69  |