## ビスマス系重金属酸化物ガラスの構造と電子状態

## 1. 緒言

酸化鉛(PbO)を含有するガラスは高屈折率、低融 点などの特徴を有するため、クリスタルガラスとして 知られる高級食器の他、光学レンズや電子部品の 封着用はんだガラスなどとして広く用いられてきた。 BiとPbは周期表で隣に位置し、Bi<sup>3+</sup>とPb<sup>2+</sup>イオン は共に6s<sup>2</sup>電子配置をとる。このため両者は共に高 い分極率を示すなど多くの性質に類似性が認めら れるものの,有毒性はPbよりもBiの方がはるかに 低いことが知られている。このため、ビスマス系材 料は鉛代替材料として期待されており、ガラスにつ いても新規組成系の探索が精力的に進められて いる。一方で、その優れた非線形光学特性を生か して高速光スイッチ、高調波発生などの他、波長 多重光通信用広帯域光ファイバーアンプのホスト ガラスとしても期待されている。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は単独ではガラス化しないが他の酸化物 を加えることによってガラス化することが知られてい る。また、ガラス中の Bi イオンは Zachariasen の ガラス形成条件にあてはまらない 5~6 配位という 高い配位数をとっている[1]という報告もあり、ガラ ス構造の面からも以前から興味が持たれている。 Bi イオンは通常 3 価であり、最外殻の 6s<sup>2</sup>電子は 孤立電子対として Bi 上に局在し化学結合には関 与しないことが知られている。この孤立電子対によ りBiOn多面体は歪むとされ、これが Bi 含有ガラス の構造解析を困難にしている原因の一つと考えら れている。そのため実際にはガラス中の Bi イオン の酸素配位数、酸素多面体の結合様式などにつ いてはまだ不明な点が多く、詳細な研究例も少な いのが現状である。

当研究グループでは、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系がアルカリ酸化物との二成分系で唯一ガラス化することを見出し、構造解析の結果 Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶に類似した構造を有している事を明らかにした[2]。Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶ではBi は 3 価と 5 価の混合原子価状態をとるが、上記ガラス中ではBi はすべて 3 価で存在し、酸化物イオン上の正孔や酸素空孔などの構造欠陥が多量に存在することを見出した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系ガラスでは、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はガラス形成酸化物 (Network former : NWF)として作用していると考えられるが、これ以外にも典型的な NWF との組み合わせ

環境無機化学講座 13-126 田渕 弘康

である Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスの構造解析も行った [3]。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系ガラス同様、Bi は 3 価で存在し、 酸素上の正孔も確認されたがその量ははるかに少 ないことが明らかとなった。しかし、ガラス網目の連 結様式など、Bi のガラス形成における構造的な役 割については明確な情報を得ることができなかっ た。

そこで本研究では化学的に安定で配位数変化し にくい典型的ガラス形成酸化物の SiO<sub>2</sub> との二成 分系(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)ガラスを選択し、拡散反射,<sup>29</sup>Si MAS-NMR,赤外吸収のような各種分光法および X線回折法により構造情報を収集し、X 線光電子 分光法により求めた電子状態に関する情報と併せ て、ガラス中での Bi<sup>3+</sup>イオンのガラス形成における 役割を明確にすることを目的とした。

## 2. 実験方法

| ·秤量,混合Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S | SiO <sub>2</sub> 組 | .成…xBi <sub>2</sub> C | ) <sub>3</sub> י |
|--|--------------------|-----------------------|------------------|
| (100-x)SiO2 バッチ                          | 量5g                |                       |                  |
| ·溶融…金坩堝中、                                | 950                | ~ 1010                | `                |
| 10~20min                                 | (x=60,6            | 5)                    |                  |
| 白金坩堝中、                                   | 1050               | ~ 1200                | `                |
| 15~20min                                 | (x=35,4            | 0,50)                 |                  |
| ・冷却 銅板 トプレスの                             | r 水急冷              |                       |                  |

・評価…熱重量分析,拡散反射スペクトル,XPS,
<sup>29</sup>Si MAS-NMR,赤外吸収スペクトル,
X 線回折測定

XPS 測定は Fisons Instruments 製 S-Probe ESCA (SSX-100s)を使用した。高真空中(~10<sup>-8</sup> Pa)で破断 した試料の新鮮表面に単色化した Al-Kα線を照射 した。測定の間、試料表面の上方約 1mm に金属メ ッシュを置き、電子シャワーを浴びせ帯電制御を 行った。<sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定は Varian UNITY INOVA300 FT-NMR を用い、試料に緩和剤と して 0.1mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えた。赤外吸収スペクトル 測定は KBr 錠剤法で行った。X 線回折測定は、 Mo-Kα線を用い、20=4~144°の範囲を 0.2~1°間 隔のステップでスキャンし、各点の積算時間は試 料により 300~500 秒とした。このようにして求めら れたガラスのX 線回折プロファイルはハローピーク となるため、散乱強度を規格化して得られた干渉 関数をフーリエ変換し動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF)を導出することにより、基本単位の統計的分布を見出した。

X 線は電場を伴っており、主として電子で散乱される。この為、本系(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)ガラスにおいては 電子の多い元素であるBi<sup>3+</sup>イオン周辺の情報が選 択的に得られる。

## 結果及び考察

まず本系ガラス中のビスマスの価数を調べるため に本系ガラスとビスマス系結晶の拡散反射スペクトル 測定を行い、その光学吸収端を比較した(Fig.1)。こ れより本系ガラスの光学吸収端は3価のビスマスイオ ンからなる結晶のそれとほぼ同位置にあることから、 本系ガラス中のビスマスイオンはほぼ3価で存在して いることが分かった。また、大気中および窒素雰囲気 中で熱重量変化を測定した結果、明瞭な重量変化 は認められなかった。これより、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系ガラス に多量に存在した酸素上の正孔や酸素空孔は、本 系ガラスには存在しないか存在したとしても検出限界 以下であることが示唆された。



(100-x)SiO<sub>2</sub> glasses and crystals

Fig.2 に XPS 測定による O1s 光電子スペクトルを示 す。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い、低エネルギー側へ 化学シフトが認められる。この理由としては、分極率 の高いBi<sup>3+</sup>イオンがガラス中に入ることによりガラス全 体の O<sup>2-</sup>イオンの分極率が増大したことが挙げられる。 また本系ガラス中に存在する結合様式として Si-O-Si, Si-O-Bi, Bi-O-Bi の 3 種の結合が考えられる。しかし XPS では O1s シグナルは2つの成分にのみ分離可 能であった。この原因として電子雲の広がりが Bi<sup>3+</sup>の 方が大きいことが考えられる。つまり、Bi<sup>3+</sup>周辺の O<sup>2-</sup> イオンの最外殻電子は空の Bi6d 軌道を介して非局 在化するため、Si-O-BiとBi-O-Bi 中の酸素の電子密 度は均等化され XPS では1つの成分として観測され ると考えた。これより、高束縛エネルギー成分を Si-O-Si に,低束縛エネルギー成分を Si-O-Bi およ び Bi-O-Bi 成分にそれぞれ帰属を行った。



また、<sup>29</sup>Si MAS-NMR のスペクトル分離より、重合 度の異なるQ<sub>n</sub>成分の分率を求めた。なお一般に、Q<sub>n</sub> 中のnはSi に配位する架橋酸素(SiOSi)の数を表わ す。さらに下記の式から Si-O-Si 結合割合 (<Si-O-Si><sub>NMR</sub>)を得た。

<Si-O-Si $>_{NMR}=$ [0 × Q<sub>0</sub>+0.5 × Q<sub>1</sub>+1.0 × Q<sub>2</sub>+1.5 × Q<sub>3</sub>+2.0 × Q<sub>4</sub>] × [(100 - x)/(200x)]

Fig.3 に XPS と NMR からそれぞれ求めた Si-O-Si 結合の割合を示す。両者の割合は良い一致を示して おり、ピークの分離・帰属が妥当であることが分かる。



Fig.3. Numerical Fractions of Si-O-Si bonds obtained by XPS and NMR in  $xBi_2O_3 \cdot (100-x)SiO_2$  glasses

Fig.4 に<sup>29</sup>Si MAS-NMR から求めたビスマス系お よび鉛系ガラスにおける種々の結合状態の酸素の 割合を示す。重金属イオンを全て網目修飾体と仮定 した時の Si-O-Si 結合の理論値は曲線で示す通り、 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 40mol%のガラス(O/Si=4.0)において Si-O-Si 結合は存在しないはずである(ref. Fig.4. SiOSi theory curve)が、実験からは 30%程度存在し ていることが分かる。これより低 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成域ですで に BiO<sub>n</sub>多面体がガラスネットワークに参加しているこ とが分かる。また、ガラス化範囲の上限組成において も Si-O-Si 結合が依然として存在していることから、 ガラス形成には Si-O-Si 結合が必須であると考えら れる。従って PbO に比べ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方ガラス形成酸化 物として働きやすいと考えられる。

また、Pb 系では Si-O-Pb 結合が多量に存在する が、Bi 系では Si-O-Bi 結合よりもむしろ Bi-O-Bi 結 合が多量に存在している。この原因としては Pb イ オンは酸素を3または4配位し、互いに頂点共有し て存在しているが、Bi イオンは酸素を6または7配 位して存在しており、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶や Bi 系超伝導体 に見られるような稜共有した2重層状構造をもつこ とが予想されるためである。



Fig.4. Fraction of various bonding types of oxygens in the systems of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and PbO–SiO<sub>2</sub>.

Fig.5 にガラスと各結晶 Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>[4], Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>[5]の赤外吸収スペクトルを示す。本系ガ ラスは 500cm<sup>-1</sup> 付近と 900cm<sup>-1</sup> を中心とした 2 つ吸 収バンドが見られる。α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-quartz およびビス マスシリケート結晶の赤外吸収位置との比較よりガ ラスの吸収ピークを以下のように帰属した。

- 400~550 cm<sup>-1</sup>付近→主に、BiO<sub>6</sub>多面体
- 750~800 cm<sup>-1</sup> 付近→主に、Si-O 対称伸縮振動
- 850~950 cm<sup>-1</sup> 付近→主に、Bi-O-Si 伸縮振動
- 950~1250 cm<sup>-1</sup>付近→主に、Si-O-Si 伸縮振動



glasses and crystals

本系ガラスには Si-O-Si 結合が存在し、ガラスの 900cm<sup>-1</sup>バンドの高波数成分が x の増加に伴い低 波数側にシフトしている事から、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加により Si-O-Si 結合が切断されている事が分かる。この 結果は XPS とNMR より得られた結果を支持するも のであり、赤外吸収スペクトルとラマン散乱スペクト ル測定を用いて Z.Pan 等によって以前報告された 「ビスマスシリケートガラスは SiO4 孤立四面体と BiO<sub>n</sub> 多面体により構成される」という結果[6]に異を 唱えるものである。

またガラスのスペクトルは Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶のスペクト ル形状に類似している事が分かる。3つ存在する ビスマスシリケート結晶のうち、Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶のみ Si-O-Si 結合[(SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chain, Q<sub>2</sub>構造)]が存在する ことから、本系ガラスの短距離構造は Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶 に類似しており、(SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chain 構造と BiO<sub>6</sub> 多面体 が層状に配置した結合様式をとる事が示唆される。

Fig.6 に xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(100-x)SiO<sub>2</sub> ガラスの実測 RDF および各結晶から導出した X 線還元動径分布関 数を示す。結晶構造から導出した計算 RDF より 2.3Å 付近は主に Bi-O 相関のピーク、3.8Å 付近の ピークは主に Bi-Bi 相関によるものであると関連づけた。4Å より遠い領域のピークはブロードであり、 第3近接以遠のガラス構造の秩序性が低いことが分かる。上述した通り、本系ガラスは Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶 に類似した結合様式をとることが予想されるため、 ガラスの第1,2 ピークに対して計算から求めた Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>結晶の RDF とのペアファンクションによるフ ィッテイングを行い、Bi イオン周辺の酸素配位数 N<sub>Bi-O</sub> とビスマス配位数 N<sub>Bi-Bi</sub>を求めた。その結果を Table 1 に示す。

Table1. Coodination number of Bi ion

| Х                  | 35   | 40                               | 50                | 60  |
|--------------------|--|----------------------------------|-------------------|-----|
| N <sub>Bi-O</sub>  | 6.0  | 6.1                              | 6.3               | 6.7 |
| N <sub>Bi-Bi</sub> | 3.7  | 3.8                              | 4.0               | 4.7 |
|                    | Bi <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Bi <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> | $Bi_{12}SiO_{20}$ |     |
| N <sub>Bi-O</sub>  | 6  | 6                                | 7                 |     |
| N <sub>Bi-Bi</sub> | 2.5  | 4                                | 5                 |     |

さらに第1ピークに関してBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に 伴い 2.7Å 付近にブロードなショルダーが成長して いることから、Bi<sup>3+</sup>イオン上に局在する6s<sup>2</sup>孤立電子 対により Bi の作る酸素多面体に歪みが生じ Bi-O 結合距離が多様化していると考えられる。

また、結晶で見られる 5Å 付近のピークは、SiO<sub>4</sub> 四面体あるいは BiO<sub>n</sub> 多面体をはさむ位置に存在 する BiO<sub>n</sub> 多面体間の Bi–Bi 相関に帰属される。一 方、ガラスでは 5Å 付近にこの相関ピークが見られ ない代わりに、第2ピークの 4.5 Å 付近が裾を引い ていることが分かる。この原因として、計算から求め た結晶 RDF の中で 5Å 付近にこの相関ピークがな い Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶や Bi 系超伝導体に見られるような稜 共有した2重層状構造の存在が示唆される。





- Fig.6. X-ray reduced RDF of xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(100–x)SiO<sub>2</sub> glasses (obs.) and crystals (calc.)
- 4. まとめ
- <u>Bi<sup>3+</sup>イオンのガラス形成における役割</u>
  - Bi<sup>3+</sup>イオン周辺の O<sup>2-</sup>イオンの最外殻電子密度 は非常に高く、非局在化しており、Pb 系にくらべ O1s XPS 光電子スペクトルの化学シフトが低エ ネルギー側にシフトしている
  - 低 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成域 BiO<sub>n</sub>多面体がガラスネットワ ーク形成に大きく関与
  - 高 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成域 Si-O-Si 結合が依然として存 在しており、この結合がガラス化には必須
  - PbO に比べ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方がガラス網目形成体に なり易い
- ガラス網目の連結様式
  - Bi<sup>3+</sup>イオンはガラス中で歪んだ BiO<sub>6</sub>, BiO<sub>7</sub> 多面 体を形成し、稜共有して存在
  - (Pb<sup>2+</sup>イオンは PbO<sub>3</sub>, PbO<sub>4</sub> 多面体を形成し、頂点 共有して存在)

短距離構造:

Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>に類似。(SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chain 構造とBiO<sub>6</sub>多面 体が層状に配置した結合様式。

- 中距離構造: RDF の 5Å ピーク(Bi-Bi 相関) 結晶とガラスの相違
- Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>結晶 BiO<sub>6</sub>多面体のジグザグ単層構造 (稜共有少ない)
- ガラス Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶や Bi 系超伝導体に見られる ような2重層状構造の存在が示唆される (稜共有多い)
- 5. 参考文献
  - [1] F.Miyaji, et. al, J. Non-Cryst. Solids, **175** (1994) 211.
  - [2] 渡辺智大:岡山大学大学院自然科研究科 博士論文 (2001)
  - [3] 畑中秀郁:岡山大学大学院自然科研究科 修士論文 (2001)
- [4] A.V. Firsov et al., Sov. Phys. Crystallogr., 29 (1984) 304.
- [5] W. Wojdowski et al., Phys. Stat. Sol., 94[b] (1979) 649.
- [6] Z. Pan et al., J. Non-Cryst. Solids, 171 (1994) 134.