

研究生活を振り返って（その2）

岡山大学名誉教授

三浦 嘉也

Looking back on my research activities for 50 years (part 2)

MIURA Yoshinari

Emeritus professor of Okayama university

5-2. XPS によるガラスの O1s 化学シフトの測定とその評価^{4,5)}

5-2-1. XPS が導入できた経緯

1994年に岡山大学の特別設備としてXPSを導入することができ研究の幅が大きく広がった。当時は全学で利用できる共同機器センターは整備されておらず、研究室が個々に要求書を書き学内調整を経て文部省に要求するシステムであった。学部で要求順位1位になりその学部が学内でトップの順位でないと文部省へ要求できないことになる。当時幸いにも工学部が要求順位1位であり、我々の要求がテーブルに乗ることになった。しかし採択されない状態が7年ほど続いた。毎年毎年膨大な要求書を根気よく提出し続けた甲斐があつてか、94年に1億数千万円の予算を獲得することができ、X線光電子分光装置と走査型分析電子顕微鏡を導入することになった。

XPSの機種選定では尾坂明義先生と二人で迷いに迷ったがSSI製のS-probe ESCAに決めた。また幸いなことに維持管理費が付いた。予

算の約2%の維持管理費が最初の5年間、その後の5年間は1%が頂けたので光熱水費に充当でき、フィラメント交換などのメンテナンスも十全に行うことができた。装置を置く部屋も数年前に建設された大学院研究科棟の無機材料化学系大講座の実験室を前もって設計していたのですんなりと設置することができた (Fig.1. S-probe ESCAの外観)。

これらの装置は建て前は全学共同利用の機器であったが、外部からの測定依頼はほとんどなく、無機材料系研究室でほぼ独占的に使用することができた。ただ教職員は専属的に装置をオペレートする時間を確保できなかったので、大学院学生がもっぱら装置の運転を行った。松本修治君は導入時M1であったが、研究テーマを

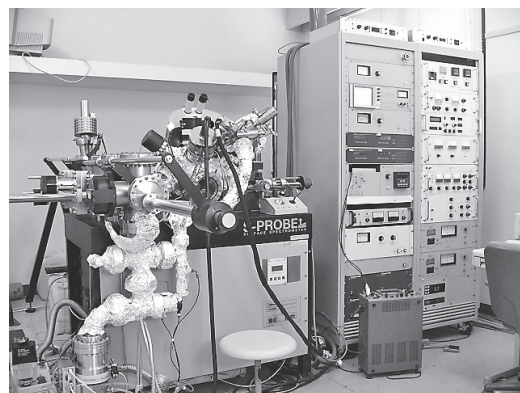


Fig.1. S-probe ESCA の外観

〒 678-1232

兵庫県赤穂郡上郡町竹万 1155 (自宅)

TEL/FAX 0791-52-2760

E-mail: miura_y@bloom.ocn.ne.jp

急遽変更して XPS 研究と装置の維持管理に積極的に参加してくれた。一口に維持管理と言っても大変なことであり、常に高真空を維持しておかなければならないので、もし落雷で停電になろうものなら何をおいても駆けつけて真空系をブロックするなど大変な労苦を進んで行ってくれた。その後博士課程に進学しさらに測定技術を磨くことになる。松本君の一級上の姫井裕助君も博士課程に進学し、テルライト系ガラスの XPS 測定を行った。また陳丹平君はビスマス系酸化ガラスの物性と XPS 測定を、草野秀樹君と札幌誠司君は、それぞれ、ナトリウムほう珪酸塩ガラスとアルカリ土類ほう珪酸塩ガラスの XPS 測定を行った。赤澤稔生君は $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスの XPS 測定を行った。内地留学で来ていた新居浜高専の朝日太郎先生はガラス中の硫黄の存在状態を XPS で調べた。記憶が曖昧であるが 90 年代後半になって、大学院生に対して研究活動に代償を支給する制度ができ、研究に注力することに幾ばくかの助けになった。

得られた測定結果を学生、難波徳郎先生および崎田真一先生（保健環境センター（当時））を加えたミーティングで議論するとともに学会発表や学術論文作成の手順を決めた。

5-2-2. 電気絶縁体の測定に対する工夫

ガラスの XPS 研究にはすでに Brückner らの先駆的な研究があり、アルカリ珪酸塩ガラスの O1s シグナルは架橋酸素（BO）と非架橋酸素（NBO）に分離されることが明らかになっていた^{6,7)}ので、測定はそんなには難しくないのだろうと高をくくっていた。

しかし、本装置は励起源に単色 Al-K α X 線を使っているので試料表面の帯電中和の最適条件を見つけるのに手間取った。帯電中和電子銃（flood gun）の電流値と加速電圧の調整だけで帯電中和するのはクリティカルで不安定であった。SSI 社の技術者が開発した試料直上にアースした Ni メッシュスクリーンを置き、その上から flood gun を当てれば帯電中和が容易に行

え、ゴーストピークのない再現性のあるシグナルが得られるようになった。スクリーンの線径は $20\text{ }\mu\text{m}$ ϕ で網のスペーシングは $350\text{ }\mu\text{m}$ 角である。このスクリーンを外部操作で試料の 1mm 上に置き、flood gun を当てれば Ni 金属から出た電子が試料表面の不均一なプラス帯電を中和することになり、しかも Ni のシグナルは測定されない設計になっている。

他方、ガラスのような絶縁体では電子の束縛エネルギーの絶対値を決めることができないので内部標準が必要になる。ここで採用した基準の決め方は、 $7 \times 10^8\text{ Pa}$ 程度の超高真空中に存在する拡散ポンプ由来の炭化水素が、試料表面上に数原子層堆積したものの C1s の束縛エネルギーを 284.6eV とする方法であり、この値を基準にして各元素の束縛エネルギーの値を決定した。

もう一つ重要な前処理は、ガラス試料を大気にさらさずに測定台に設置することである。アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを含むガラスを大気にさらすと、表面は容易に炭酸塩や水酸化物の層に覆われてしまい、ガラス本来の情報は覆い隠されてしまう。このことでは苦い思い出がある。大気にさらした $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラスの O1s シグナルには高エネルギー側にショルダーが現れるが、これをガラス本来の情報と思い込み 1995 年に北京で開かれた第 17 回 ICG で間違った考察を発表してしまった⁸⁾。

その後、高真空の前処理室に外部から操作できるハンマーを取付け、棒状ガラス試料を水平面が出るようなたたき折るように改修した。単色 X 線源は $250\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の短冊状に集光されているので、 $3 \sim 4\text{mm}$ ϕ 程度の棒状ガラスを作れば良いことになる。Fig.2. にテルライト系ガラスを例にとり、真空破断した試料と大気にさらした試料の O1s シグナルを対比した⁹⁾。真空破断した場合は対称性が良く半価幅の狭いピークが得れたが、大気にさらした試料では高エネルギー側に炭酸塩のシグナルがショルダー状に現れている。なおアルカリ金属を含むにもか

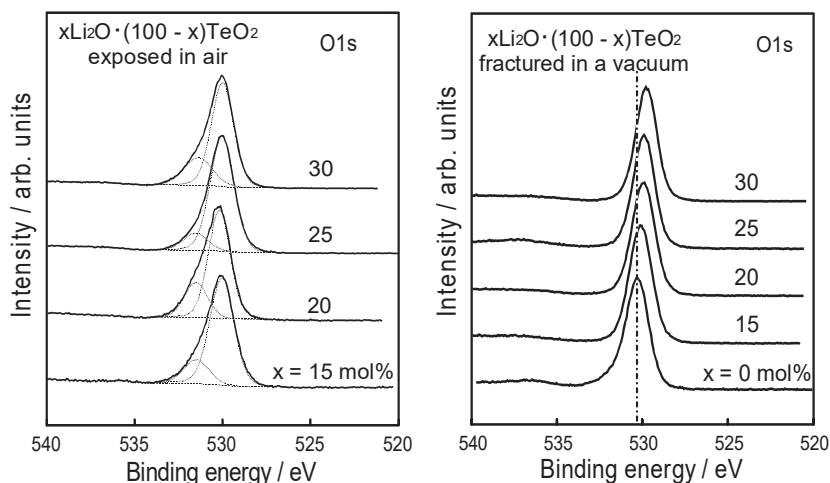


Fig.2. 真空破断したガラスと大気にさらしたガラスの O1s シグナルの比較 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスを例にして)⁸⁾

ならず NBO のシグナルが現れないのは、ビスマス系酸化ガラスでも観察されており、重金属系酸化ガラス特有の現象であり別途考察した。

最適な測定条件が確立したので数々の酸化ガラスの測定を手分けして行った。典型ガラスの例として、Fig.3. に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスの O1s, Si2p および Na1s シグナルの組成依存性を示す¹⁰⁾。Na₂O 0% の O1s シグナルは Corning #7940 石英ガラスのものであり、その半価幅は 1.43eV と狭く高分解能な結果となっている。O1s 束縛

エネルギーは 532.7eV である。

Na_2O を加えていくと O1s シグナルは BO と NBO に分かれてくる。また高エネルギー側に Na のオージェシグナルが現れる。BO ピークと NBO ピークの面積比はほぼ組成比どおりであった。BO と NBO の O1s 束縛エネルギーはいずれも低エネルギー側に移って行く。このことは酸化物イオンの最外殻電子密度が高くなり、酸化物イオンの電子供与性が増えることを意味しており、塩基性が増すことになる。Si2p および Na1s も同様に低エネルギー側に遷移している

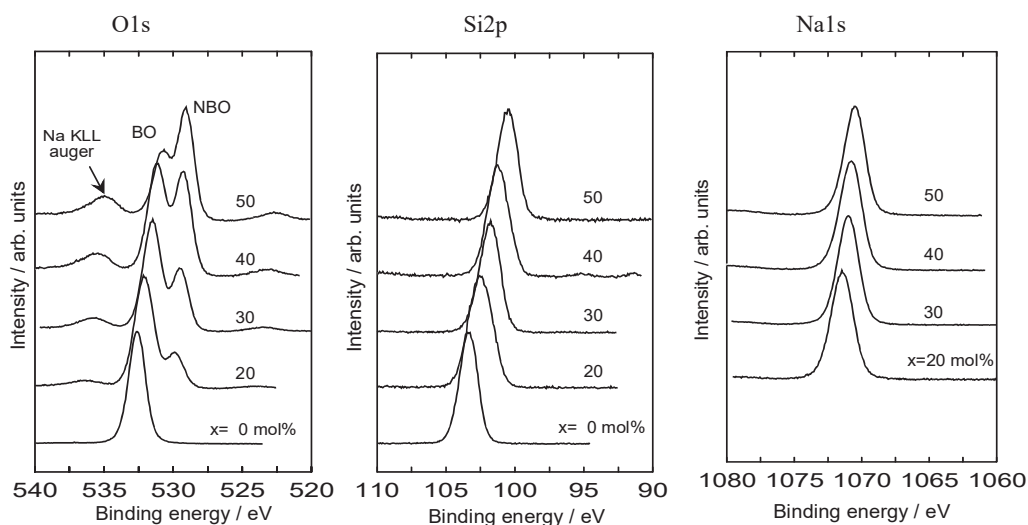


Fig.3. $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 系酸化ガラスの、それぞれ、O1s, Si2p, Na1s シグナル¹⁰⁾

が、これは NBO の電子が Si および Na に逆供与されていることを意味している。

5-2-3. 研究成果の要約

① $R_2O \cdot 2SiO_2$ においてアルカリ金属イオン種 R を Li, Na, K, Rb, Cs に変えた場合、R のイオン半径が大きくなるに従い BO1s, NBO1s はともに低エネルギーシフトした¹⁰⁾。

② $\{(1-y) Li_2O \cdot yCs_2O\} \cdot 2SiO_2$ 混合アルカリガラスの BO と NBO はアルカリ混合比 y が大きくなると低エネルギーシフトするが、それぞれの O1s 成分はそれ以上分けられない単一の成分であった。このことから $Si-O^--Li^+$ と $Si-O^--Cs^+$ は独立して存在しているのではなく、互いに相關しながらアルカリ金属イオンの混合比に応じて空間的に平均化されていると示唆された¹⁰⁾。

③ O1s シグナルの面積重心平均値は組成から計算される光学塩基度と密接な相関があり、O1s 化学シフトがガラスの Lewis 塩基度と対応していることを明らかにした¹⁰⁾。

難波先生は典型酸化物ガラスのみならず重金属酸化物ガラスについて、O1s 化学シフトとガラスの計算光学塩基度の関係を系統的かつ網羅的に調べ、O1s 化学シフトと酸化物ガラスの塩基度を関係づける最適関数を提案した¹¹⁾。

④ アルカリほう酸塩 2 成分ガラスの O1s シグナルには高アルカリ域で NBO 成分が観察された。 $40R_2O \cdot 60B_2O_3$ の O1s には $R=Li$ では NBO は現れないが、Na, Rb, Cs へとカチオンが柔らかな酸になるほど、その順で柔らかい塩基である NBO 成分が増えてくる⁴⁾。

⑤ 網目形成酸化物が 2 種類存在するほう珪酸塩ガラスのアルカリ酸化物の分配のされ方を NBO 生成割合と塩基度の関係から検討した。 $RNa_2O \cdot B_2O_3 \cdot KSiO_2$ の O1s シグナルの解析によると、K が小さくガラスが酸性である系では R が増えるとほう素の 4 配位化が優先的に起こるが、K が大きくガラスが塩基的になった系では R が増えるとほう素の 4 配位化と Si への NBO 生成が競合的に起こる。さらに R が増えると 3 配位ほう素に NBO が配位し始める。こ

のアルカリ分配の機序は、オキシアニオングループの塩基度が均等化するというモデルで説明できた^{12, 13, 14)}。

アルミノシリケートガラスの O1s は、2 つの BO 成分（高エネルギー側が Si-O-Si、低エネルギー側が Al-O-Si）とひとつの NBO 成分から構成されている¹⁵⁾。 $(1-x) Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$ では x の増加とともに O1s と Na1s はともに高エネルギーシフトした。O と Na の電子密度は小さくなりイオン結合性が増すことになる。

Si, B, Al, Te などが酸化物ガラス中で配位数を変える現象は、配位子としての酸化物イオンの電子供与性すなわち塩基度によってクリティカルに変化し、塩基度が小さいと配位数は大きくなると統一的に解釈できた。

⑥ TeO_2 , Bi_2O_3 など重金属酸化物を含むガラスでは、修飾酸化物を加えても O1s スペクトルは BO, NBO に分離されず、一つのピークであったことおよび束縛エネルギーは典型ガラスに比べてはるかに低エネルギー側にシフトしていることから、酸化物イオン上の電子は非局在化しており、酸化物イオンの電子密度は平均化しかつ高密度であることが分かった^{9, 16)}。この酸化物イオン電子の非局在には Te および Bi 原子の孤立電子対が大きく寄与している考えられた。

⑦ XPS によって酸化物ガラスの価電子帯スペクトルを再現良く測定できた。DV-X α 分子軌道計算によるオキシアニオンクラスターの計算価電子帯スペクトルと実測スペクトルとの対比を行い、価電子帯の電子構造を解明した⁴⁾。

5-2-4. その後の経過

94 年に XPS 装置が導入されてから 2004 年ころまでの約 10 年間は維持費が付いていたので研究は順調に進んだが、だんだんとメンテナンスに手がかかるようになり、運転資金もままならない状況になり、残念ながら研究は先細りになってきた。

XPS 測定のような基礎研究は大学でしかできない研究であるが、資金面で遂行が困難になる状況は大学全般で進んでいるのではないかと

推察する。

私は2007年に定年退職した際、正の遺産と負の遺産がともに詰まったバトンを難波教授に渡した。

6. あとがき

1967年から2007年までを中心にほぼ40年余の研究を振り返った。実験装置や分析機器は、マニュアル制御であったものがコンピューターで制御され測定もデータ処理も高精度なものに変わっていった。60年代の学術講演会は図表を手書きした大きな模造紙を用いて説明したものである。それがブルーフィルムをプロジェクターで映す方式に変わり、次いでOHP方式へと変わり、さらにpower pointになり動画をも映写できるようになった。いまではon line学会も可能となった。コンピューターによる通信も考えられないほど進化した。

AIが進歩して特定の学術分野で文献をチェックしたり論文作成や翻訳を手助けしてくれるようになり始めており、その完成度が人間と並ぶのもそんなに遠い将来のことではないと思われる。AIがさらに賢くなると人間と協調して研究の構想を練り、飛躍的なアイデアを提案してくれるような時代が来るかもしれない。若い人たちの独創的な研究力に期待したい。

文献

- 4) 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 尾坂明義, X線光電子分光による酸化物ガラスの電子構造の解明, *NEW GLASS*, **12**, 50-60 (1997).
- 5) 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 姫井裕助, X線光電子分光による酸化物ガラスの電子状態の解明, X線分析の進歩, **29**, 165-189 (1998).
- 6) R.Brückner, H.-U.Chun and H.Goretzki, *Glastechn.Ber.*, **49**, 211 (1976).
- 7) R.Brückner, H.-U.Chun and H.Goretzki, *Glastechn.Ber.*, **51**, 1 (1978).
- 8) Y.Himei, T.Nanba and Y.Miura, Electronic States of Tellurite Glasses Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Proc. of 17th Intern.Congress on Glass*, **2**, 250-255 (1995).
- 9) Y.Himei, Y.Miura, T.Nanba and A.Osaka, X-ray Photoelectron Spectroscopy of Alkali Tellurite Glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **211**, 64-71 (1997).
- 10) 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, アルカリ珪酸塩ガラスのX線光電子スペクトル, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 415-421 (1998).
- 11) T.Nanba, Y.Miura and S.Sakida, Consideration on the correlation between basicity of oxide glasses and O1s chemical shift in XPS, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 44-50 (2005).
- 12) Y.Miura, H.Kusano, T.Nanba and S.Matsumoto, X-ray photoelectron spectroscopy of sodium borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **290**, 1-14 (2001).
- 13) T.Nanba and Y.Miura, Alkali Distribution in Borosilicate Glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **44**, 244-248 (2003).
- 14) 三浦嘉也, 難波徳郎, 酸化物ガラスの塩基度から見えるもの, *NEW GLASS*, **15**, 41-47 (2000).
- 15) Y.Miura, S.Matsumoto, T.Nanba and T.Akazawa, X-ray photoelectron spectroscopy of sodium aluminosilicate glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **41**, 24-31 (2000).
- 16) 三浦嘉也, 陳丹平, 色の変わるガラス「重金属酸化物ガラスの光学的性質」, *NEW GLASS*, **10**, 22-28 (1995).