

X線光電子分光による酸化物ガラスの 電子構造の解明

岡山大学環境理工学部環境物質工学科
*岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻
**岡山大学工学部生物機能工学科
三浦嘉也・難波徳郎・松本修治*・尾坂明義**

Electronic States of Oxide Glasses by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yoshinari Miura, Tokuro Nanba,
Syuji Matsumoto* and Akiyoshi Osaka**

*Department of Environmental Chemistry and Materials,
Faculty of Environmental Science and Technology,
Okayama University*

**The Graduate School of Natural Science and Technology,
Okayama University*

***Department of Bioengineering Science, Faculty of
Engineering, Okayama University*

Abstract

The X-ray photoelectron spectra for oxide glasses were measured by using a monochromatic XPS device. The surface potential of glasses was successfully controlled by a combination of a low energy electron flux and a Ni mesh screen. The chemical shifts of core-level electrons were interpreted by an empirical expression for the basicity concept. A new basicity concept based on estimation of O1s chemical shifts for oxide glasses was proposed. Clear photoelectron spectra near the valence level were obtained and compared with molecular orbital calculations.

1. はじめに

X線光電子分光法(XPS)は、原子の置かれている化学環境、すなわち、化学結合状態、配位子の分極状態および配位状態、電子の局在・非局在、さらには価電子帯の電子状態などの知見を得る手法として広く用いられている¹⁾。特に近年の酸化物高温超伝導体の研究では、XPSは主要な役割を担い、この物質は強い電子相関を示す系でありバンド模型では表現できないこと

を分子軌道計算の助けを借りて明らかにしてきた^{2), 3)}。また、同様の強電子相関系である3d遷移金属酸化物の電子状態を解明するのに、XPSおよび逆光電子分光法が重要な測定手段となり、酸化物をモット・ハバード型と電荷移動型に分類し、金属・絶縁体転移の電子状態の解明が成されてきた⁴⁾。

一方、ガラスへのXPSの適用は、Brücknerらがアルカリ珪酸塩ガラスのO1sシグナルが架橋酸素(BO)と非架橋酸素(NBO)に明瞭に分離できること^{5), 6)}を明らかにして以来、主に酸化物

イオンの化学状態の解明に広く用いられており、その一部は総説としてまとめられている^{1)・3)}。

しかし、既発表の論文を詳細に検討してみると、内殻遷移のシグナルの束縛エネルギーが相対的にしか表示されていなかったり、ピークの半幅幅が異常に広いものがあったり、また化学シフトとガラス組成との相関が不明であったり、さらには同じ組成で測定を行っているのに研究者間で異なった傾向のデータが得られているなど信頼の置ける文献は少ないというのが、ここ7~8年前までの状態であった。これは、ガラスのような電気絶縁体では光電子放出に伴って試料表面の局所電場が不均一となるので、束縛エネルギーを一義的に決定できなくなるためであり、この現象は装置及び測定・評価方法に大きく依存する。また、光電子の放出特性は試料表面の性状および真空度によって大きく変わることにも原因があり、このような点に十分配慮していない測定は信頼性が低いものと考えられる。

しかし、前述の酸化物高温超伝導体の研究を契機にXPSの有用性が再認識されるとともに、電気絶縁物の帯電中和にもさまざまな工夫が凝らされるようになり、また装置も改良されるに及んで、XPSで信頼できる化学結合状態の解明が可能となってきた。さらに、単色化されたX線源を使用すれば価電子帯近傍のスペクトルの測定が可能となるので、分子軌道計算を併用すれば状態密度の詳細な解明ができるようになってきた。

本レビューは、著者らが単色Al-K α X線集光型XPS装置によって得た種々のガラスの内殻電子遷移および価電子遷移挙動に関するデータの内、酸化物ガラスに関するものをまとめたものである。本装置では、帯電中和電子銃と金属メッシュスクリーンの併用により、従前より簡便にガラス材料の帯電中和が可能となったので、最初に帯電中和法について述べ、次いでここ3年余りに得られた研究結果とその考察について報告したい。

2. ガラスのXPS測定について

XPSでは、試料表面をX線で励起して原子核に束縛された電子を真空準位に放出し、その放出された光電子の運動エネルギー(E_K)を測定することで、原子中の各軌道に固有な電子の束縛エネルギー(E_B)を次式により求める。

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (1)$$

ここで、 $h\nu$ は励起X線のエネルギー、 ϕ は装置に固有な仕事関数である。

原子の存在する環境の違い、特に外殻の電荷密度の変化によって、内殻軌道の束縛エネルギーの値が変化することが知られている。この束縛エネルギーの変化は、NMRの場合と同様に、“化学シフト”と呼ばれている。化学シフトを検討することで、内殻電子と価電子の相互作用および固体中の場の力の定量的な解析が可能であり、固体表面の各原子の電荷や化学結合状態(価電子の分極状態や軌道の混成状態)の解析に広く応用できる¹⁾。

一方、単色化されたX線源を用いるとエネルギー分解能および空間分解能のよいXPS測定が可能となり、内殻電子遷移のみならず価電子帯の詳細な状態分析ができる。また、価電子帯から励起された光電子の運動エネルギーは大きくて周辺の場の影響を受けにくいので、自由電子に近い振舞いをするることになり、電子の状態密度の理論計算と直接比較することができる。

単色XPS装置を用いてガラス表面の光電子スペクトルを得る場合、光電子放出後の表面のプラス帯電した電場を制御するためには、帯電中和電子銃(Flood gun)のフィラメント電流と加速電圧を巧みにチューニングして最適の帯電中和条件を得なければならない。Fig. 1に石英ガラス(Corning #7940)の表面を単色Al-K α X線で励起したときのO1s光電子スペクトルを示す¹⁾。Flood gunフィラメント電流が0.31mAのとき、電圧値が2~6eVまでは表面電場の不均一さが解消されておらず、石英ガラスのO1sスペクトルに2種類のピークが見られるが、10eV以上では単一のピークを持ったスペクトルとな

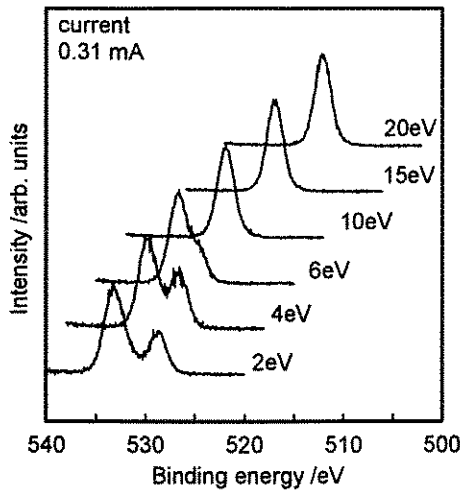


Fig. 1 The effect of a flood gun voltage on O1s photoelectron spectra for SiO₂ glass (Corning #7940).

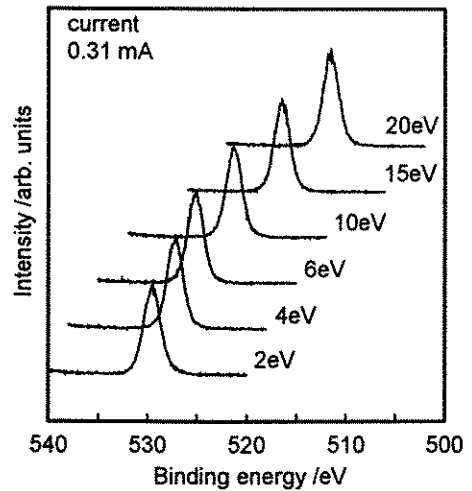


Fig. 2 The effect of the combined use of a flood gun and a Ni-mesh screen on O1s photoelectron spectra for the SiO₂ glass (Corning #7940).

り、十分に帯電が制御されている。また、フィラメント電流値を変化させた場合でもスペクトルの形状は変化するので、Flood gunのみで帯電中和を試みることは条件が非常にクリティカルであり、また、ゴーストピークと真のピークの判別には経験を要する。

本研究ではFlood gunと金属メッシュスクリーンの併用を試みた¹⁰⁾。Fig. 2に示すように、石英ガラスの測定にNi-メッシュスクリーンとFlood gunを併用すると、低加速電圧から広い電圧範囲で単一のピークを得ることができた⁹⁾。このように、Ni-メッシュスクリーンとFlood gunの併用により、簡便に最適な帯電中和条件を得ることが可能である。この他にも真空槽内にArガスを導入し、Ion gunでイオン化することでも十分な効果が得られた¹¹⁾が、実験手順が複雑になることから、以降の測定ではNi-メッシュスクリーンとFlood gunを併用する手法を選択している。

ガラス表面の帯電以外に、測定表面の汚染層の存在も信頼できるデータを得るためには大きな問題である。Fig. 3に一例として30Li₂O・70TeO₂系ガラスのO1sスペクトルを示す¹²⁾。

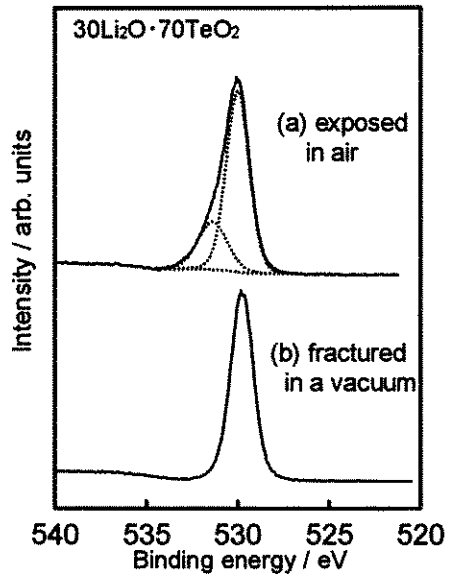


Fig. 3 O1s photoelectron spectra for 30 Li₂O·70TeO₂ glass surfaces exposed in air(a) and fractured in a vacuum (b). Solid lines and dotted lines represent the experimental spectra and resolved Gaussian-Lorentzian components, respectively.

(a)図のスペクトルは大気に晒した表面を、(b)図は超高真空($\approx 1 \times 10^{-9}$ Torr) 中で破断した表面を、それぞれ測定したものであるが、(a)図で見られる約532eVのピークが(b)図では見られない。(a)図で見られる高エネルギー側のピークは Li_2CO_3 のO1sのものであり、大気に晒した表面の測定では炭酸塩(および水酸化物)の存在が無視できないことを示している。石英ガラスではこのことは問題にならないが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物を含むガラスでは帰属を誤る重大な問題になりかねない。これを避けるためにイオンエッチングで汚染層を除去する手法も考えられるが、エッチングによる表面の変質について十分注意する必要がある。以下の報告は、超高真空中で破断して得られた表面の測定結果である。

また、「絶縁体のスペクトルの束縛エネルギーの絶対値をどのように決定するか?」ということが、単色XPSだけでなく、光電子分光法での一般的な問題点となる¹⁾。導電体および半導体では式(1)から束縛エネルギーの絶対値が規定されるが、絶縁体の場合、帯電とその中和の過程で真空準位が分からなくなってしまうため、内部標準が必要になってくる。基準の決め方に

は種々の試みがあるが、我々は超高真空中でAu薄膜の清浄表面上に数時間かけて数原子層の厚みで堆積した炭化水素のC1s 束縛エネルギーとガラスの破断面上に数原子層堆積した炭化水素のC1s 束縛エネルギーが同じ値であるとして、この時のC1sを内部標準に採用した¹³⁾。

3. 酸化ガラスの内殻光電子スペクトル

1) SiO_2 系および B_2O_3 系ガラスについて

Na_2O - SiO_2 系ガラスのO1s光電子スペクトル測定の結果を Fig. 4(a)に示す¹³⁾。石英ガラス(Corning #7940, (a)図における $x=0$ の資料)のO1sスペクトルの半幅幅は1.43eVであり、これは我々が知る限り最も高分解能な結果である^{6), 14)-18)}。 Na_2O - SiO_2 系ガラスでは、NBOの電子の電荷密度は、共有結合性の強いBOの電荷密度に比べて高いので、(a)図のようにNBOのO1sは、BOのそれよりも束縛エネルギーが低エネルギー側に現れるためBOピークとは明瞭に分離される。これはBrücknerらの先駆的な研究^{5), 6)}以来、一般的に受け入れられていることである。また、 Na_2O 含有量の増加とともにBOとNBOのO1sのみならずSi2pとNa1sの束縛エネルギーも変化の程度は異なるものの、共に

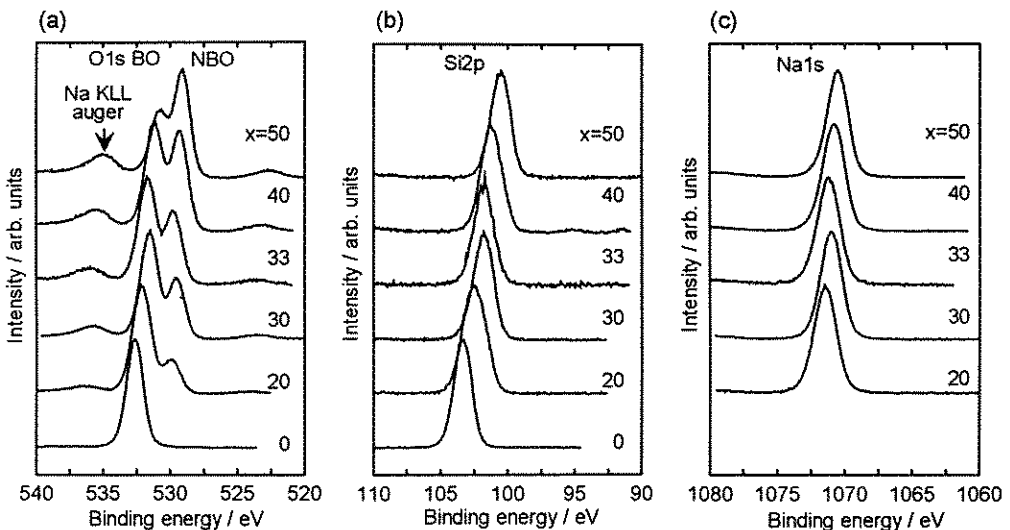


Fig. 4 O1s(a), Si2p(b) and Na1s (c) photo-electron spectra for the $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

低エネルギー側へのシフトが見られる (Fig. 4(b)および(c))。このことから、XPSの化学シフトとガラス組成・構造の関係が定量的に表現されることが期待できる^(19), 20)。

Fig. 5に $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.5, 1$)系混合アルカリガラスのO1sスペクトルを示す²¹⁾。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス ($x=1$)のBOとNBOとのO1sエネルギー差に比べてアルカリ金属のイオン半径の大きな $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x=0$)ガラスの場合のエネルギー差の方が大きくなっている。アルカリ金属酸化物を二種類混合したガラス系では、NBOは末端アルカリ金属種の違いにより二種類存在することが予想された。しかし、 $x=0.5$ のO1sスペクトルから判るように、NBOに帰属される低エネルギー側の成分は対称性が良く半価幅の狭い単一のピークであり、二種類に分離することは困難であった。Li-Csの混合比率によってNBOは化学シフトし、そのシフトは組成による加和則が見られたが、いずれの場合も単一成分と考えられる半価幅であった。この現象の意味することについては現在検討中であるが、酸化物イオンの電子の非局在性を示唆しているのかも知れない。

Fig. 6(a)には $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの、また(b)図に $40\text{R}_2\text{O} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ or Cs)ガラスのO1sスペクトルを示す²²⁾。 Na_2O を添加したとき、 Na_2O (36mol%までは

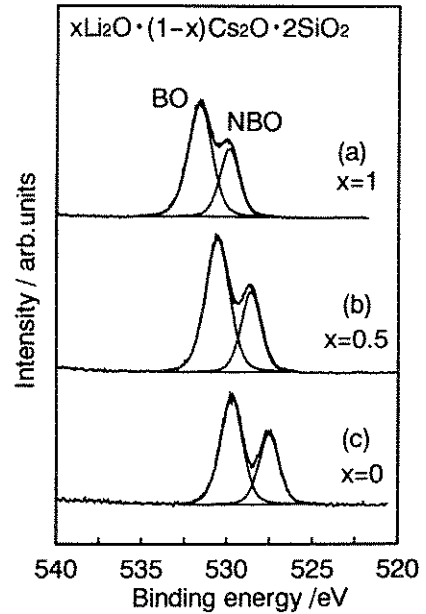


Fig. 5 O1s photoelectron spectra for $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses.

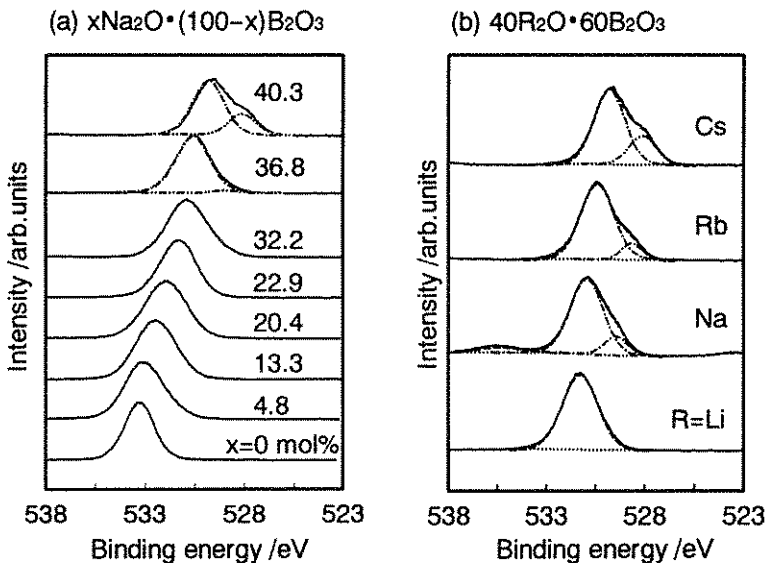


Fig. 6 O1s photoelectron spectra for $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses (a) and $40\text{R}_2\text{O} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ or Cs) (b).

01sシグナルが一本のピークに帰属できるので、この組成範囲ではNBOが生成していないか、あるいは生成していても検出限界以下である。Na₂O(36mol%ではNa₂Oの増加に伴いNBOの分率が急激に多くなっていく。Na₂Oの濃度が低いところではNa⁺イオンは[BO_{4/2}]⁻グループの電荷補償イオンとして働き、濃度が高い領域になるとNBOが生成し始める。また、(b)図に示すようにR₂O濃度が同じ場合、イオン半径の大きなアルカリカチオンほど多くのNBOを生成させており、硬い塩基である[BO_{4/2}]⁻には硬い酸Li⁺イオンが配位し、一方、柔らかい塩基であるBO_{2/2}O⁻には柔らかい酸、例えばCs⁺イオンが配位し易くなっていると考えられる²³⁾。

2) 重金属酸化物系ガラスについて

Fig. 7にLi₂O-TeO₂系ガラスの01s光電子スペクトルを示す¹²⁾。ピークの半価幅は狭く(≈1.5eV)、また対称性もよいのでこの系の酸化物イオンの電子状態はXPS的には同じであると考えられる。このピークはLi₂O含有量の増加に伴い、低束縛エネルギー側へシフトした。

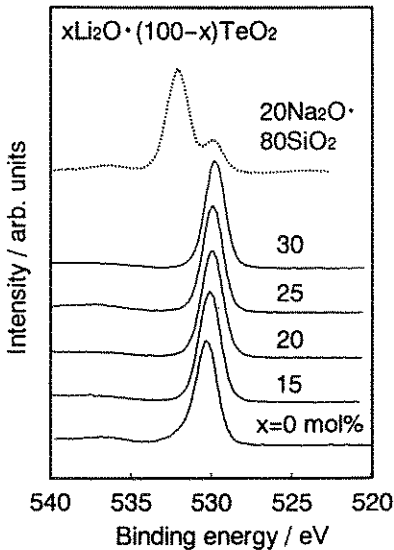


Fig. 7 01s photoelectron spectra for $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{TeO}_2$ glasses together with 01s spectrum of $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ glass (dotted line).

テルライトガラスへのアルカリ酸化物添加により、TeO₄三方両錘から構成されるガラスネットワークの一部が切断され、NBOが形成されると同時にTeO₃三方錘への構造変化が起きることがラマン分光法より明らかになっている²⁴⁾ので、ガラス中にはBO(Te-O-Te)およびNBO(Te-O-Li)がともに存在している。従って、01s光電子スペクトルにおいて対称性の良いピークのみが観測されるのは、テルライトガラス中のBOおよびNBO間で、外殻電子密度が平均化されているためと考えられる¹²⁾。内野らは、非経験的分子軌道計算によりアルカリテルライトガラスの電子構造を解析して、NBO上の電子は非局在化され、酸素上の電子密度の平均化が起こっていることを明らかにしている²⁵⁾。

Fig. 8に種々の二成分系テルライトガラスの01s化学シフトを示す²⁶⁾。アルカリ酸化物含有量増加に伴う01sピークの低エネルギー側への化学シフトは、酸化物イオン上の外殻電子密度の増加を反映している。一方、いわゆるネットワークフォーマーであるB₂O₃およびP₂O₅を添加した場合は逆の傾向を示している。P₂O₅-TeO₂系ガラスにおいて、P₂O₅添加に伴いTeの酸素配位数が増加することが示唆されている²⁷⁾。Te周辺の局所構造

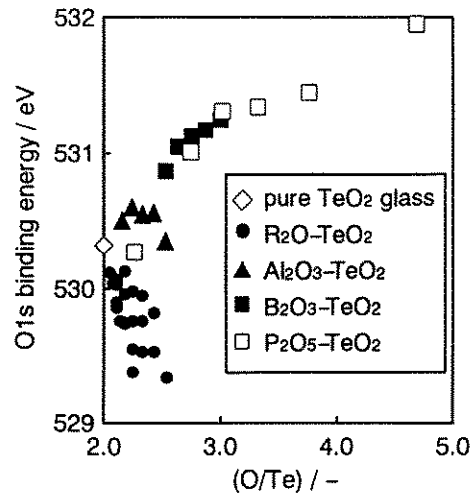


Fig. 8 01s binding energies plotted against O/Te ratio for various binary tellurite glasses.

は酸化物イオン上の外殻電子密度に強く影響されるものと考えられ²⁸⁾、DV-X α 分子軌道計算によると(TeO₃)²⁻クラスターのHOMO近傍の分子軌道では反結合性軌道の寄与が大きいので、アルカリ酸化物から供与された電子がこの分子軌道に入っていくためには反結合性のより少ないTeO₃構造を選択的に選ぶことになり、TeO₄ → TeO₃の構造変化が起こると考えられる²⁹⁾。一方、P₂O₅-TeO₂系ガラスの場合、酸化物イオン上の電子は起分極力の大きなPに供与されるためにTe-O間の電子密度は低下し、その結果反結合性軌道の寄与が低下し、Teの酸素配位数が増加したものと解釈できる。

Fig. 9にLi₂O-Bi₂O₃系ガラスのO1sスペクトルの組成依存性を示す²⁹⁾。この場合もTeO₂系と同様に対称性の良い半価幅の狭いピークが得られており、BO、NBOに関係なく酸化物イオンの電子状態はXPS的には同一であることを意味している。また、O1s束縛エネルギーは528~528.5eVと他のガラス系と比べて低エネルギーであり、酸化物イオンの電子密度は大きい。また、O1sピークはLi₂O含有量の増加に伴い高エネルギー側へシフトしており、SiO₂系ガラスなどとは逆の傾向である。このことはLi⁺イオンの起分極力が大きいのでLi-O

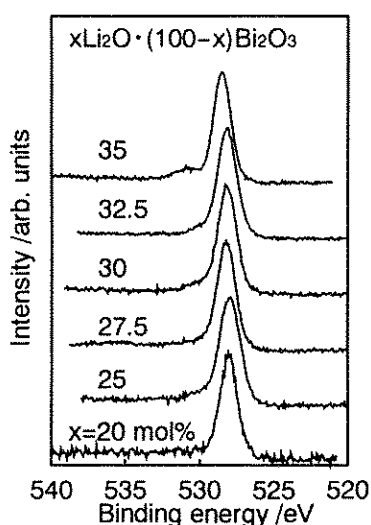


Fig. 9 O1s photoelectron spectra for $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses.

結合が部分的に共有結合的になり、ガラス網目を繋げる役割を担っていることを示している。このことはアルカリ金属酸化物とBi₂O₃との二成分系ではLi₂O-Bi₂O₃系のみが唯一ガラス化することと一致している。

4. ガラス中の酸化物イオンの塩基度の規定に関する新規な試みについて

化学結合に直接寄与するのは外殻電子(価電子)であり、外殻電子の状態変化、すなわち化学結合状態の変化は原子核と内殻電子の静電相互作用にも影響を与え、結果的に内殻電子の束縛エネルギー変化(化学シフト)として観測される。XPSで観測される化学シフトを定量的に説明しようとする試みはこれまでに数多くなされてきた。その中でも最もよく用いられてきたものとして、式(2)で表現されるcharge potential model³⁰⁾が挙げられる。

$$\Delta E_A = kq_A + V_A + I \quad (2)$$

ここで、 ΔE_A は着目している原子Aの化学シフト、右辺の第1項は原子Aの内部ポテンシャルで、 k は内殻電子と価電子の反発に相当する換算定数、 q は原子の有効電荷である。また、第2項 V_A は原子間相互作用によるポテンシャル、第3項 I は束縛エネルギーの基準値を表す定数である。 V_A は点電荷近似では、

$$V_A = \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

で与えられ、固体の場合、マードルングポテンシャルと関連付けられる。ここで、 R_{AB} は原子対A-Bの核間距離である。このように、化学シフトは原子の電子状態、分子構造などに関する情報を含むものであるといえる。

Lewis塩基度はある原子(イオン)上の負電荷が周囲の原子に対してどの程度供与されるかを表す尺度であり、有効(負)電荷と対応付けて考えることができる。

光学測定により求められる塩基度³¹⁾が紫外光を透過しない物質系に対しては適用できないのに対して、XPSはあらゆる物質系に適用可能

である。先の式(2)で示したように内殻準位の化学シフトもまた有効電荷の関数として表現できる。これより酸塩基度と化学シフトの間に強い相関関係が成り立つのであろうことは想像に難くない。

川副³²⁾は、蛍光X線の化学シフトをDuffyら³¹⁾の与えた光学的塩基度 Λ に対してプロットし、両者の間に相関関係が成り立つことを報告している。 Λ は物質の組成と電気陰性度から直接計算することが可能であり、物質中の酸化物イオンの塩基度の平均値を与える。そこで、我々が実測した種々のアルカリ2成分系酸化物ガラスのO1s束縛エネルギー E_B (O1s)を Λ に対してプロットしてみた(Fig. 10)。ここでは E_B (O1s)としてBOとNBOの平均値(面積重心)を用いた。図よりSiO₂系、B₂O₃系およびGeO₂系ガラスでは、 Λ と E_B (O1s)の間に良好な直線関係が認められるとともに1本の直線を中心とする領域に測定点が集中している。しかしTeO₂系では直線関係は成り立っているものの、上記3系ガラスとは大きく異なる領域に測定点が位置している。P₂O₅系ガラスに至っては直線関係すら認められない。

塩基度の計算方法としては酸化物イオンの分極率を用いる方法^{33), 34)}やイオンの電荷と半径を用いる方法³⁵⁾などがある。これらの方法

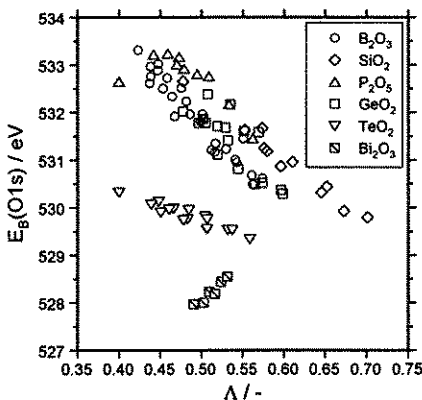


Fig. 10 Relations between O1s binding energy E_B (O1s) and macroscopic optical basicity Λ for various binary alkali oxide glasses.

で計算した塩基度と E_B (O1s)の関係も検討したが、先に示した電気陰性度を用いて算出した光学的塩基度が最も良好な相関関係を示していた。

XPSから求めた E_B (O1s)が酸化物イオンの塩基度の新たな指標として利用可能であることはおそらく間違いないであろう。簡単な計算方法で、それも組成から直接 E_B (O1s)を見積もることができれば塩基度としての応用の幅が広がるであろう。文献^{31), 35)}の塩基度は組成から直接計算できるが、XPSの E_B (O1s)とは1:1の対応関係が認められない。Charge potential model³⁶⁾では構造が与えられている必要がある。Charge parameter、 q_p と呼ばれる有効電荷を用いる方法³⁷⁾もあるが、これは最近接原子間の移動電荷量を電気陰性度差から見積もるというもので、ガラスのように共有結合とイオン結合が混在する物質系に対しては適用不可能と思われる。Jolly³⁸⁾は“化学シフトは各結合原子に固有なパラメータの和で表現できる”という考え方を示した。そこで我々は次のような式を考えた。

$$E_B = \sum_i c_i p_i + \text{const.} \quad (4)$$

ここで、 c_i は*i*種原子の組成(原子比)、 p_i は単位パラメータあるいは化学シフトパラメータとでも呼ぶべきエネルギーを表現するパラメータで最小二乗法により決定した。得られたパラメータ p をTable 1に、一方、計算により求めた E_B (O1s)と種々の2成分系ガラスの実測値の対応関係をFig. 11に示した。非常に単純な考え方であるにもかかわらず、P₂O₅系を除くアルカリ2成分系ガラスの実測値をよく

Table 1 Chemical shift parameter, p used for the estimation (eq. (4)) of the O1s binding energy.

<i>i</i>	O	Li	Na	K	B	
p_i	543.353	522.643	519.029	517.005	517.492	
<i>i</i>	Si	P	Ge	Te	Bi	Const.
p_i	512.204	512.985	510.097	505.355	504.880	0.0

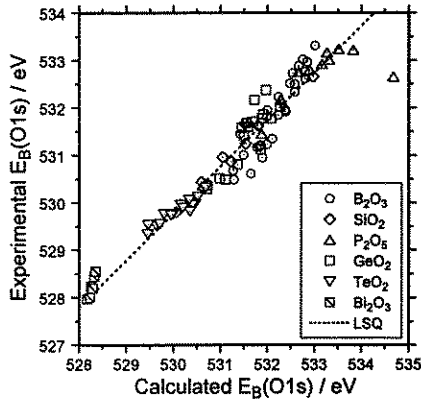


Fig. 11 Relations between experimental O1s binding energy and calculated O1s binding energy for various binary alkali oxide glasses. LSQ line is obtained by the least square calculation.

を除くアルカリ 2 成分系ガラスの実測値をよく表現できている。しかし、 PbO-SiO_2 系のように式(4)が全く適用できないガラス系もある。これらの系を包含する修正案を用意する前に、より多くの標本点を収集することの方が現時点では重要と我々は考えている。

5. 酸化物ガラスの価電子帯の電子状態について

Fig. 12にDV- $X\alpha$ 分子軌道計算によって得られた $(\text{B}_2\text{O}_3)_n^{6-}$ クラスター(ボロキソールリングを含む)の価電子帯近傍の計算XPSスペクトル(破線)と実測で得られた B_2O_3 単成分ガラスのXPSスペクトル(実線)を示す。両者にはきわめて良好な一致が見られる。価電子帯は主に $02p$ で形成されており、浅い方から $02p$ 孤立電子対、 $02p\text{-B}2p$ の混成、 $02p\text{-B}2s$ および $\text{-B}2p$ の混成であることが明らかになった²²⁾。

Fig. 13に $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2$ 系ガラスの価電子帯のXPSスペクトルを示す¹²⁾。 Li_2O 含有量の増加に伴い、 $2\sim 18\text{eV}$ 付近のスペクトルの形状が $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶 (TeO_3 三方両錘)から次第に Li_2TeO_3 結晶 (TeO_3 三方錘)のものに類似していくことが分かる。 $(\text{Te}_5\text{O}_{15})^{12-}$ (TeO_5 五量体)および $(\text{TeO}_3)^{2-}$ のクラスターに対してDV- $X\alpha$ 分子軌道計算より求めたスペク

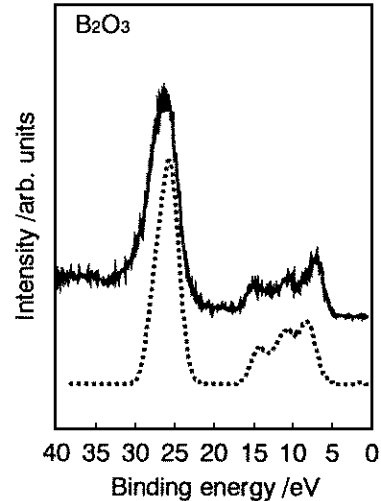


Fig. 12 Valence band spectra for B_2O_3 glass. Solid and dotted lines represent the experimental spectrum and the calculated one, respectively.

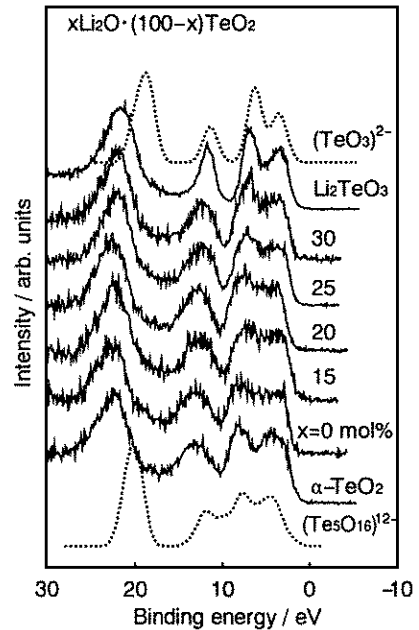


Fig. 13 Valence band spectra for the glasses and crystals in the system $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2$. Solid and dotted lines represent the experimental spectra and the calculated ones, respectively.

トル(破線)と実測価電子帯スペクトルは比較的良好一致を示したことから、ガラスに関する実測価電子帯スペクトルの形状変化は、テルライト系ガラスの局所構造変化を反映したものであることが明らかとなった³⁷⁾。

6. おわりに

以上、我々がここ4年足らずの間に行ってきた酸化ガラスのXPSの測定結果をまとめてみた。電子状態などの解析にXPSが最適であるとの認識は従来より広くあったが、電気絶縁体の帯電補正の困難さ故にデータのばらつきが大きく、文字通り眉に唾して文献を吟味するというのがXPSに関するデータへの接し方であった。激しい時は測定中に数十Vもエネルギー値が飛ぶという話も聞く。我々も当初は帯電補正およびスペクトルの解釈に関して試行錯誤の連続であったが、金属メッシュスクリーンと帯電中和銃を併用すれば再現性よく測定できるようになってきた。この方法が唯一最良の方法であるとは思わないが、少し熟練すれば誰にでも簡便に再現性あるデータが得られる点を考えると優れた方法であると考えている。XPSの束縛エネルギーを評価する場合、一番問題になるのは、エネルギーの基準の決め方であろう。我々は真空槽内でガラス表面に降り積もった炭化水素のC1sを金基準に換算した値を基準としたが、厳密に言えばガラス組成が異なれば電気双極子と炭素との相互作用が異なり基準が動く可能性を否定できない。しかし、炭化水素の層が厚くなればこの影響は少なくなり、基準として十分使用可能と考えられる。

また、ピークを多成分に分離して、例えば、ホウ珪酸ガラスのBOをB(3)-O-Si、B(4)-O-Si、B(3)-O-B(4)等に割り振る文献も散見される。我々もホウ珪酸ガラスのXPS測定を試みているが、現在のところBO(のみならずNBOにも)にはいろんな結合状態が想定されるもののXPS的には区別できないとの結果を得ている。これは酸化物イオンの電子はある程度非局在化して

おり、重金属酸化ガラス程ではないにしてもnext nearest neighbor付近まで広がっているのではないかと考えているが、詳細は今後の課題である。装置の分解能を勘案の上、分子軌道計算の結果を参考に結論を出す必要があろう。O1s化学シフトと酸化物イオンのLewis塩基度の相関についても詳細に検討してみる価値がある。そのようなプロセスを通じてガラスの電子構造の多様性が明らかになり、ガラスの化学設計が可能になるのではないかと考えている。

謝辞

TeO₂系およびBi₂O₃系ガラスのデータは、それぞれ本学大学院自然科学研究科の姫井裕助および陳丹平両君のデータを引用した。

また、本研究の一部分は(財)日本板硝子材料工学助成会の助成(第16回)で遂行された。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 例えば、"Practical Surface Analysis (2nd ed.)" vol. 1, (ed. by D.Briggs and M.P.Seah), (John Wiley & Sons Ltd., 1990). 固体表面分析 I (大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編著), (講談社サイエンティフィック, 1995).
- 2) 総説としては、藤森淳, パリティ, 3 (1988) 54.
- 3) 高橋隆, 固体物理, 29 (1994) 743.
- 4) 総説としては、藤森淳, 固体物理, 25 (1990) 941.
- 5) R. Brückner, H. U. Chun and H. Goretzki, Glas-techn. Ber., 49 (1976) 211.
- 6) R. Brückner, H. U. Chun and H. Goretzki, Glas-techn. Ber., 51 (1978) 1.
- 7) 作花濟夫, ガラス非晶質の科学 (内田老鶴圃, 1983), pp.175-181.
- 8) C.G.Pantano, "Experimental Techniques of Glass Science"(ed. by C.J.Simmons and O. H. El-Bayoumi), (The Amer. Ceram. Soc., 1993).
- 9) 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 第16回表面科学講演大会講演要旨集 (1996, 東京) 28.

- 10) C. E. Bryson III, *Surface Science*, 189/190 (1987) 50.
- 11) 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 表面科学, 投稿中.
- 12) Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 13) S.Matsumoto, Y.Miura, T.Nanba and A.Osaka, *Proc. XVII International Congress on Glass*, 3 (1995, Beijing) 72.
- 14) J.S.Jen and M.R.Kalinowski, *J. Non-Cryst. Solids*, 38/39 (1980) 21.
- 15) B.M.J.Smets and D.M.Krol, *Phys. Chem. Glasses*, 25 (1984) 113.
- 16) D.S.Goldman, *Phys. Chem. Glasses*, 27 (1986) 128.
- 17) D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel and P. Gütlich, *J. Non-Cryst. Solids*, 126 (1990) 111.
- 18) D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel and P. Gütlich, *J. Non-Cryst. Solids*, 159 (1993) 187.
- 19) 矢野哲司, 瀬川浩代, 柴田修一, 山根正之, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1996, 東京) 107.
- 20) 姫井裕助, 松本修治, 村上千重紀, 井上真也, 難波徳郎, 三浦嘉也, 尾坂明義, 第34回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1996, 京都) 190.
- 21) 大場康英, 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 日本化学会第71秋季年会講演予稿集 (1996, 福岡), 5P1a 35.
- 22) S. Matsumoto, Y. Miura, C. Murakami and T. Nanba, *Proc. 2nd Intern. Conf. on Borate Glasses, Crystals & Melts*, (1996, Abingdon, UK), in press.
- 23) G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos and M.A. Karakassides, *Phys. Chem. Glasses*, 31 (1990), 109.
- 24) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and M. Tonokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 144 (1992) 128.
- 25) 内野隆司, 横尾俊信, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1996, 横浜) 519.
- 26) 姫井裕助, 難波徳郎, 三浦嘉也, 尾坂明義, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1996, 横浜) 81.
- 27) 持田統雄, 関谷隆夫, 大塚淳, 殿川衛, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96 (1988) 973.
- 28) S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue and A. Nukui, *Pys. Rev.*, B51 (1995) 919.
- 29) 村田泰章, 陳丹平, 難波徳郎, 三浦嘉也, 第37回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集 (1996, 大阪) 119.
- 30) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, "ESCA applied to free molecules", (North-Holland Publ. Co., Amsterdam and London, 1969) pp.104-109.
- 31) J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, 21 (1976) 373.
- 32) H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids*, 42 (1980) 281.
- 33) J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, 30 (1989) 1.
- 34) V. Dimitrov and S. Sakka, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996)1736.
- 35) K. Morinaga, H. Yoshida and H. Takebe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 3113.
- 36) W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3260.
- 37) Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, 投稿準備中.