

異端もまたよし 3. シリカ系ガラス中の不完全構造

東京工業大学名誉教授

川 副 博 司

Heretic? I don't mind. 3. Structural imperfections in silica based glasses

Hiroshi Kawazoe

Emeritus Prof., Tokyo Institute of Technology

1. 私は1978年から85年までの8年間に、約50報の論文(院生6人との共著)を書いた。それらの大部分で金澤教授も共著者となっているが、実際の研究活動に対する同氏の寄与はない。この事は学科内では周知のことであり、そのような事態は何よりも無風平穏を尊ぶ学内生活文化の中では扱いに困る問題になりつつあった。大変有難い事に丁度その時、東工大の無機材料工学科が救いの手を差しのべてくれた。この移籍にあたっては、東工大の山根正之先生、木村脩七先生及び故郷野輝雄先生、また都立大の飛田満彦先生のお世話になった。多謝の極み、1984年の事である。東工大においても、都立大時代と同様有為な学生諸氏に助けられた。

2. 1983年頃の事だったと思う。私は、光ファイバ中の欠陥に関する研究への協力を要請された。通信用ファイバの実地敷設試験の過程で1.4 μm 帯に伝送損失のピークが成長してくる事が見出され、緊急の対策が必要とされたためである。この問題はNTTをはじめとするファイバ製造会社の研究者の精力的な実験により、被覆外部から侵入した水素との反応によって生成したGe(Si)-OHの倍音吸収である事が明ら

かにされ、技術的にはハーメチックシールを施すという対応で解決された。大学の役割は、OHの生成反応の解明、線引き及び放射線誘起欠陥の構造決定、などであった。この課題に関してはGriscom等NRLの研究者が先行している事もあり、私は当初気が進まなかった。しかし重要な技術開発には協力すべきと思い直した。着手1年目にこれを担当したのは渡邊氏(前出; M1)であり、2年目以降は瀬瀬(博士課程学生)氏が引き継いだ。

3. 最初にGeに関連する欠陥について触れる。周知のように光ファイバのコア部分には、10%程度のGe(初期にはPも)が添加されている。Ge-OはSi-Oに比較すると弱結合部分であり、欠陥の原因になりやすい。光ファイバは、直径数cmのプリフォームロッドを約1/1000の太さに延伸して作製される。この線引き工程で全てのSi-O及びGe-O結合は切断、再結合を繰り返し経験する。その結果、線引きの速度や温度によってはファイバ中に結合欠陥が残存する事になる。先ず、線引き誘起欠陥の構造決定研究について紹介する。この欠陥についてはNRLのグループが先に構造モデルを提案していたが、欠陥濃度が低いためシグナル強度が小さく、且つ構造決定に必須である超微細構造が検出されていないため、その帰属は信頼

性に乏しいものであった。

4. 我々のアプローチは以下の通り。まずもってシグナル強度を大きくしなければならない。そこで、Geを30%に高濃度化したVADファイバを作製した。図1はそのファイバを200本束ねた試料のXバンドESRスペクトルである(*J.de Phys.ColloqueC8,Suppl.12* 46 C8-651(1985); *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 61 345(1986); *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 425 (1986))。スペクトルの全体像(A)には、 α 、 β 、 γ とラベルした三つの吸収が見られる。 γ は、それが現れるg値から不純物のMo、あるいはCrによると帰属されていた。このうち後二者(β 及び γ)の帰属を行う。(B)の(a)は β 吸収の拡大図で

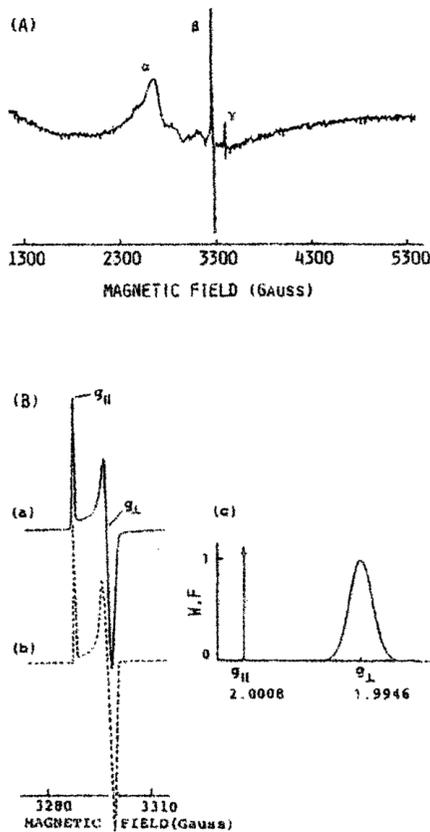


図1 (A) Ge 30 mol%を含むシリカファイバーの線引き誘起欠陥のXバンドESRスペクトル。(B) β シグナルの拡大 (a) 及び計算スペクトル (b)。(C) は計算に用いられた g_{\parallel} 値と g_{\perp} 値の分布

あり、軸対称性gテンソルによる線形を示している。この吸収は、核スピンをもたないGe同位体上の欠陥であると考えておく。(b)は(c)に示したgテンソルの主値 (g_{\parallel} 及び g_{\perp}) とその分布を用いて計算によって得られたスペクトルである。(a)と(b)はよく一致している。この操作でgテンソルの主値とその分布が決められたことになる。

5. ついで、 ^{73}Ge 同位体 (核スピン $I=9/2$, 天然存在比 7.6%) による超微細構造の検出・解析に進む。図2に中央部分の拡大図を示した。ここで、図1の β 吸収((A)のb))はオフスケールとなっている。 ^{73}Ge による超微細構造の吸収は、 β 吸収の高磁場側及び低磁場側に10本に分裂して弱く現れる筈である。 γ 吸収(図2の(A)中のc))はその1本である

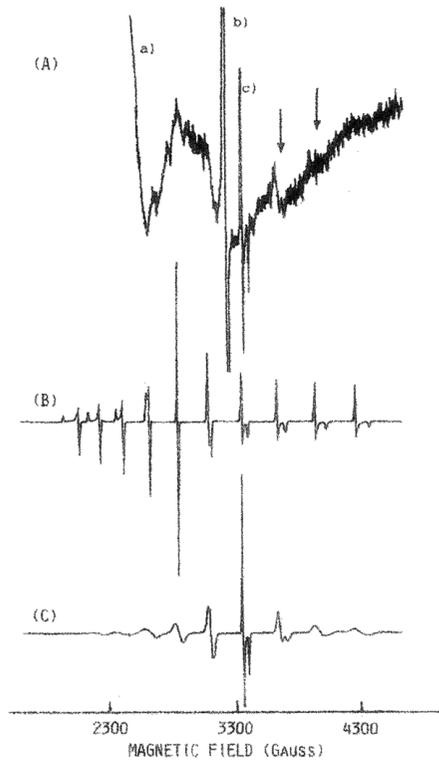


図2 図1に示したスペクトルの解析図 (A)は図1のスペクトルを拡大したもの。(A) = a, b) = β , c) = γ 。(B)は ^{73}Ge ($I=9/2$)による超微細構造の計算スペクトル(多結晶)。(C)は構造分布を導入して計算したスペクトル

う。それでは残りの9本はどこにあるのか。この検出には理論の助けを必要とする。図2(B)は、4項で説明した方法で確定されたgテンソルの主値及び適当に選んだ超微細結合常数Aとを用いて計算されたスペクトルである。ついでC)は、さらにAに対しガラスであるが故の構造分布を導入して得られた計算スペクトルである。ここではAテンソル主値の分布を導入する理論的背景については触れない。(A)と(C)を注意深く見比べると判るように、実測スペクトルには⁷³Geによる超微細構造の吸収線がはっきりと含まれている。特にMoあるいはCrに関係しているとされた吸収C)は、実は超微細構造線の1本である事が明らかとなった。このような手法で決定された超微細結合テンソルの主値から、この欠陥はGe上のE'センター(O₃≡Ge[•])である事が確定された。放射線照射によって生成するセンターに関しては、同様の手法により、酸素4配位Ge上に電子がトラップされた電子捕獲中心((GeO₄)[•])であることを明らかにした。これらの結果の発表以降、我々の提案した欠陥構造がこの世界の定説となった。

6. シリカガラス中のGeに関連した欠陥についての研究を進めている間に、私は「手伝い」意識からの脱却を迫られた。それは以下の事情による。光ファイバ及びプリフォームは、超高純度のSiCl₄及びGeCl₄の酸水素炎による加水分解法で製造されている。従ってこれらは、Cl及びOH以外の不純物を殆ど含まない超高純度材料である。そのため、極微量の欠陥などがガラスの諸性質に与える影響を実証的に研究できる素材だったのである。この視点を一般化する。合成シリカガラスは、上述の不純物以外に気体分子を含む多種多様な添加物を選択的に導入できる基材であるため、結晶半導体と同様な精度での固体物理学的研究を行い得る魅力的な材料の筈である。私はこれらをシリカ系ガラス中の不完全構造と呼んだ。不完全構造とは、SiO₂からなる理想的なランダムネットワーク

構造からの、化学的並びに物理的偏奇、ズレを意味する。このような視点からの研究は、単に基礎科学領域からだけではなく、光ファイバ以外のハイテク業界、Si半導体絶縁膜及びエキシマーリソグラフィ用レンズ、マスクなど、からも強く要望されていた。この意識からの研究は、纈纈氏から栗津氏(博士課程学生)に引き継がれた。

7. 本欄は、我々の研究結果を逐一紹介するところではない。結果の大要のみを視覚的に示すとしてしよう。図3は、様々な作成条件で合成された後、種々の処理を受けたシリカガラス材料に対して、実験的に存在が確認された不完全構造を模式的に示したものである(K. Awazu, Thesis, Tokyo Inst. Tech. 1991)。H, H₂, O₂, O₃, Cl₂, F₂, H₂Oなどの気体分子種, Si-H, Si-Cl, Si-F, Si-OH, Si-O-O-Siなどの異結合, O₂=Si:, Si-Si, Si-Si-Siなどの還元種やシリコンクラスター, Si-O-O[•], Si-O-Si, O₃≡

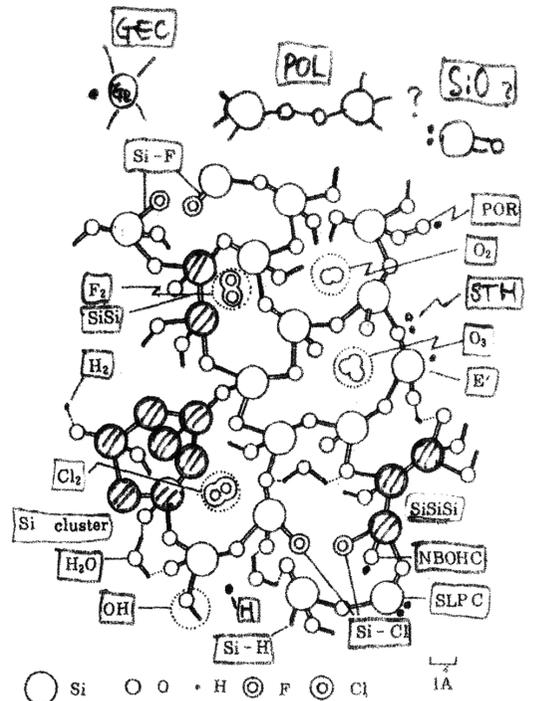


図3 シリカガラス中に存在する各種不完全構造の模式図

Si·, Si-O·などのラジカル類等, 実に多様な化学種が含まれることが分かる。勿論これらの濃度は高くとも 1000 ppm 程度であるが, 物理的及び化学的刺激に対してはこれら不安定種が応答する結果, 材料自体の機能はこれらの不完全構造種によって支配されることになる。

8. この研究を進める過程での諸経験は, 後の研究の展開に大きな影響を与えることになった。前項で紹介した不完全構造, 特に気体分子種の identification に於いては, 真空紫外域の光吸収測定が決定的な役割を演じた。これらの測定は分子研 UVSOR の共同利用ビームラインを用いて行われたが, 実はこの時点まで, 我々は SOR はおろか超高真空系にも触れたことがなかったため, 最初の測定では大いに戸惑い技官諸氏に笑われた。私はここで, 超高真空系機器の取り扱いのイロハを学んだだけでなく, 15 本程ある他のビームラインで行われている実験を野次馬的にのぞき込み, 角度分解光電子分光などをはじめとする多くの解析技術を学ぶことができた。

9. 分子研でのもう一つの有意な経験は, 優れた基礎科学研究者達との近接遭遇である。分子研では, 週に 2,3 回程度の頻度で何らかの研究

会が開かれていた。私は測定作業を栗津氏に押し付け, これらの研究会に頻繁に顔を出し議論に参加していた。分子研研究者の大部分は孤立分子系を研究対象としている。私の対象である酸化物バルク無機非晶質と比べればはるかに単純な物質系である。しかしながら, そうであるが故に彼らの研究は精緻であり正確であり, そして美しい。私は, 叶わぬとは知りつつも, 複雑系であるシリカガラスに対しても同様に精緻な記述ができる研究を努力目標として考えていた。このような関係の中で, 東工大における栗津氏の博士論文発表会の直前 (1991 年) に, 彼の研究を主題にした研究会を開いてもらうことができた。この研究会の参加者の中にはガラスの研究者は一人もいなかったにもかかわらず, 私の知る限り最も有意な議論を経験できた機会であった。今でも鮮明に思い出すことができる楽しい経験である。

10. 私は 70 歳を迎えたとき, 研究に関する資料をすべて棄却した。そのため本稿では不鮮明な図を用いなければならなかった。読者のご寛恕をお願いする。次号では, アモルファス半導体に関する研究のドタバタ劇を紹介する。