

シリカガラスにおける点欠陥Ⅱ

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域

梶原 浩一

Point defects in silica glass II

Koichi Kajihara

Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences,
Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

本稿では、前号と本号の2回にわたり、シリカガラスの点欠陥（以降、単に欠陥と記す）について述べている。本号では、主に欠陥の評価法について解説する。

2. 欠陥の評価法

欠陥の濃度は低いいため、測定法は高感度であるとともに、欠陥に対して選択的であることが望ましい。選択的とは、欠陥以外の部位からは応答がない、もしくは欠陥からの応答のみが容易に抽出できるという意味であり、これにより高感度測定が可能となる。以下に述べる手法はいずれも選択的測定法である。

2.1 紫外・可視吸収法

欠陥による電子遷移を測定する手法である。測定が容易なこと、欠陥の多くはバンドギャップ内に電子遷移を示すこと、定量性に優れることから重要性は高い。一般的な分光器の紫外測定

限界（～200 nm）は酸素分子の紫外吸収端で規定されており、これより短波長域の測定は、光路を排気できる真空紫外分光器を用いるか、光路を窒素置換することで可能となる。

図1に γ 線照射したシリカガラスの照射前後の光吸収スペクトル変化を示す。¹⁾ 波長220 nm（5.64 eV）付近で汎用分光器と真空紫外分光器

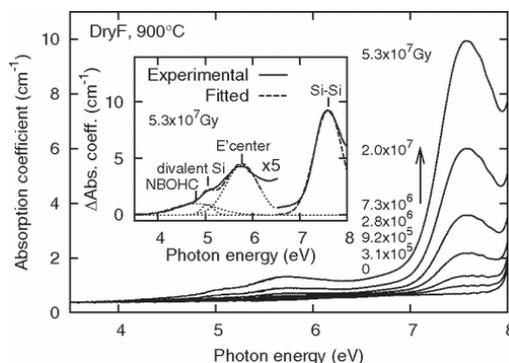


図1 γ 線照射した高純度フッ素ドープ合成シリカガラスの光吸収スペクトルと照射による変化（挿入図）。挿入図のスペクトルはNBOHC¹⁾、二配位Si、E⁻中心、Si-Si結合（酸素欠陥）の光吸収帯の線形結合によって再現された。文献¹⁾から許諾を得て転載。©American Physical Society (2008)

〒192-0397
八王子市南大沢1-1
TEL 042-677-2827
FAX 042-677-2827
E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

¹⁾ NBOHCの光吸収帯は図2のように複数のガウス関数を用いて近似すべきであるが、文献執筆時は信頼できるピークパラメータが得られていなかった。ただし、図1のNBOHCの光吸収は他の欠陥種の光吸収に比べて弱かったため、高エネルギー側の光吸収帯を無視した影響は小さいと考えられる。

表1 シリカガラスの主な真性欠陥の紫外光吸収帯のガウス関数で近似したピークパラメータ¹⁾

名称	ピーク位置 /eV	半値幅 /eV	ピーク吸収断面積 / 10^{-18} cm^2
NBOHC	4.8	1.07	4.9
2 配位 Si	5.05	0.3	47
E' 中心	5.78	0.8	25
Si-Si 結合	7.6	0.7	75

のデータをつなげてある。光吸収係数 α は、表面反射を無視すると、透過率 T 、試料厚さ L と $T = \exp(-\alpha L)$ の関係がある。光吸収帯はしばしば重畳するため、定量には適切なピーク分解が必要である。図1に示した欠陥のピーク位置、ピーク吸収断面積 σ 、半値幅などのピークパラメータを表1に示す。 σ は欠陥種に固有なため、ピーク分解によってピークでの α が分かれば、関係式 $\alpha = N\sigma$ から欠陥濃度 N を定量性良く決定できる。表1に示されていない欠陥の光吸収帯のパラメータは文献^{2,3)}などにまとめられている。ただし、図2に示すNBOHCのように、光吸収帯の記述に複数のピーク関数が必要な欠陥種⁴⁾や、Si-Si結合のように半値幅が仮想温度に依存する欠陥種⁵⁾もあるので注意を要する。

2.2 蛍光法

蛍光を発する欠陥種は少ないが、それらに対しては有力な測定法となる。2.1で述べた光吸収法では、弱い吸収は背景信号となる透過光に埋もれて検出が難しくなるのに対し、蛍光法は、ローパスフィルタなどで励起光を遮断できれば背景信号がなくなるため、光吸収法に比べて検出感度を向上させやすい。シリカガラス中の欠陥では、酸素ダングリングボンド (NBOHC)、二配位 Si、格子間 O_2 分子、格子間 Cl_2 分子などが発光する。

図3にNBOHCの電子構造を示す。⁶⁾ NBOHCの赤色発光は O_{nb} の不対電子軌道 ($n(\text{O}_{\text{nb}})_y, p_y$) から $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ の結合性軌道 ($\sigma(\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}})_z$) への遷移に帰属される。この発光は低温でゼロフォノン線を与えるほど $\text{Si}-\text{O}$ 網目の格子振動との結合が弱い。⁷⁾

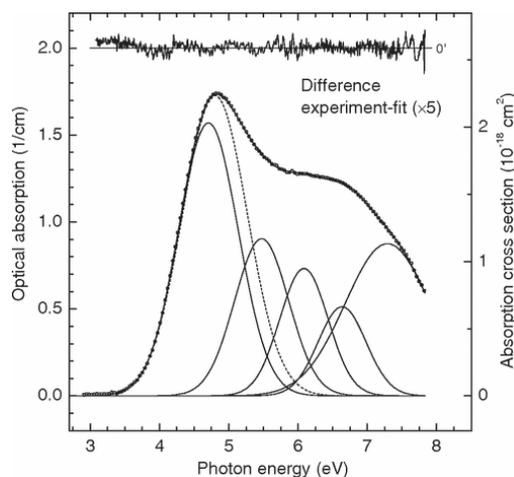


図2 F_2 レーザー照射した含水シリカガラスに形成されたNBOHCの光吸収スペクトルと5本のガウス関数の線形結合による近似スペクトル。実測スペクトルを精度良く再現するため5本のガウス関数を用いたが、その位置に物理的意味はない。点線は表1に示された従来用いられてきた近似曲線。文献⁴⁾から許諾を得て転載。©American Physical Society (2011)

発光は欠陥近傍の振動遷移と結合してフォノンサイドバンドを与えるが、その位置は同位体シフトすることを利用し、 ^{18}O 標識した格子間 O_2 と $\text{Si}-\text{O}$ 網目との酸素交換速度が定量された。⁸⁾

発光寿命 (減衰時定数) は関与する遷移の遷移確率を反映する。シリカガラスとGeまたはSnドープシリカガラスの酸素欠陥は、いずれも励起三重項を始準位としたミリ-マイクロ秒の時定数の青色発光を示し、この順に時定数が小さくなる。この変化はSi, Ge, Snのp軌道のスピン-軌道結合定数の関数として定量的に説明された。⁹⁾ また、偏光測定によって遷移双極子モーメント (軌道) の対称性や方向を決定できるが、前述の青色発光の発光中心はいずれも1種類で、 C_{2v} 対称性を有していることが示され

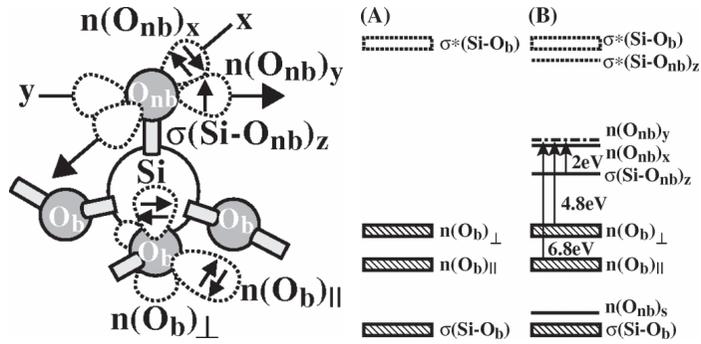


図3 酸素ダングリングボンド (NBOHC) の模式図と電子構造。文献⁶⁾から許諾を得て転載。©American Physical Society (2003)

た。^{9, 10)} このモデルに合致する構造は2配位Si ($-\ddot{\text{Si}}-$) またはT ($-\ddot{\text{T}}-$, T = Ge, Sn) である。単純な酸素欠陥は、Ge または Sn ドープシリカガラスでは $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{T}\equiv$, $\equiv\text{T}-\text{T}\equiv$ の三種類あること、このうちTを含む欠陥種で数が多い方の $\equiv\text{Si}-\text{T}\equiv$ は C_{2v} 対称性を有さないことから実験結果と符合しない。

2.3 赤外分光法, ラマン分光法

いずれも欠陥に固有な結合の振動遷移を測定する手法である。感度は紫外・可視吸収法と同程度かやや悪い。ピーク位置は振動に参与する原子の質量に依存するため、同位体標識はピークを帰属するうえで有力な情報を与える。シリカガラスでは、 ^{18}O ¹¹⁾ または ^{30}Si ¹²⁾ 標識による同位体シフトを調べた研究がある。これらの実験は、 $\sim 606\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークが3員環 ($\text{Si}-\text{O})_3$ の全対称伸縮振動に起因することを決定づけた。また、 $\text{Si}-\text{O}$ 網目の格子振動のピーク位置からシリカガラスの仮想温度が評価できる。¹³⁾

シリカでは、 $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ より長波長の赤外光による透過測定は $\text{Si}-\text{O}$ 網目の格子振動吸収のため困難であるが、反射法を利用できる。反射法は表面敏感であるため、透過法と反射法のデータを比較することで表面付近の情報を抽出できる。この手法により、シリカガラス表面の構造緩和はガラス内部よりも速く進むことが明らかとなった。¹⁴⁾

赤外光をプローブとする赤外分光法と異な

り、励起光と散乱光との波数差 (ラマンシフト) を測定するラマン分光法は、励起光の波長選択の自由度が大きい。特に、励起光としてシリカの透明領域である近赤外・可視・紫外域の光を使用できること、励起光であるレーザー光のコヒーレンスが良いため集光しやすいこと、顕微鏡と併用することで試料表面だけでなく内部も空間分解能良く測定できることは、赤外分光法に対するラマン分光法の大きな利点である。偏光測定も容易であり、振動モードの対称性の解析に利用できる (例えば¹⁵⁾)。

2.4 電子常磁性共鳴 (EPR) 法

磁場 H のもとで分裂した不対電子軌道の準位間で、このエネルギー差 ΔE に一致したマイクロ波 (周波数 ν) が吸収されることを利用する。最も単純な、電子スピンゼーマン相互作用下での単一スピン ($S = 1/2$) 系の共鳴条件は、プランク定数 h とボーア磁子 μ_B を用いて $\Delta E = h\nu = g\mu_B H$ で表される。共鳴を起こすため、一般に周波数掃引に比べて容易な磁場掃引が行われる。共鳴条件における g 値は物質に固有で、スピンの環境に依存するため、構造決定や物質同定に利用できる。

ある電子軌道 (波動関数 ψ) のエネルギー E がシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ から求められることを利用すると、不対電子軌道に影響する因子を \hat{H} にまとめて記述することで、遷移に参与する一連の単位の E が導ける。^{16, 17)} \hat{H}

はスピンハミルトニアンとよばれる。電子スピンゼーマン相互作用による \hat{H} は $\hat{H} = \hat{H}_{EZ} = g\mu_B \hat{S}_z H$ である。 \hat{S}_z はスピン演算子の一種で、 $S = 1/2$ のとき、上向き・下向きスピンの固有関数 ψ_+ 、 ψ_- に対して $\hat{S}_z \psi_{\pm} = \pm 1/2 \psi_{\pm}$ (複号同順) を満たし、 $\hat{H} \psi_{\pm} = E_{\pm} \psi_{\pm} = \pm 1/2 g\mu_B H \psi_{\pm}$ から共鳴条件 $\Delta E = E_+ - E_- = g\mu_B H$ が導ける。 \hat{H} の他の項には、核スピンゼーマン相互作用 \hat{H}_{NZ} 、零磁場分裂 \hat{H}_{ZFS} (電子スピン-電子スピン相互作用 \hat{H}_{SS})、超微細相互作用 \hat{H}_{HF} 、核四極子相互作用 \hat{H}_{NQ} などがある。これらの多くは不對電子との距離と相対方位に関する情報を含むので、欠陥の構造解析に使用できる。また、マイクロ波吸収は、一般に s, p, d 軌道と軌道角運動量が大きくなるほど飽和しにくくなるので、飽和挙動から関与する軌道が推測できる。

図4にケイ素ダングリングボンド (E' 中心) の EPR スペクトルを示す。¹⁸⁾ 近似的に C_{3v} 対称性である E' 中心では、 g テンソルの主値のうち3回回転軸に垂直な g_{xx} と g_{yy} はほぼ縮退して $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ となり、 g_{zz} が $g_{zz} = g_{\parallel}$ となる。図4では、 $I = 0$ の ^{16}O (天然存在比 99.8%) と ^{28}Si (同 92.2%) にかわり、 ^{29}Si (天然存在比 4.7%, $I = 1/2$) と

^{17}O (同 0.04%, $I = 5/2$) の存在比が増やされている。 ^{29}Si 核と ^{17}O 核の超微細結合定数は同程度であるが、不對電子軌道直下の ^{29}Si 核による分裂幅 (42 mT) の方が圧倒的に大きい。

図5に架橋 O の1個が OH 基である E' (OH) 中心 ($=\dot{\text{Si}}\text{OH}$) の EPR スペクトルを示す。¹⁹⁾ X バンドでは ^1H 核 ($I = 1/2$) との超微細相互作用による ~ 0.08 mT の分裂がみられる。この分裂幅は ν に依存しない。一方、電子スピンゼーマン相互作用による共鳴磁場の幅は $h\nu = g\mu_B H$ より ν に比例するため、 ν の大きい Q バンドでは ~ 0.08 mT の分裂は線幅に埋もれて観察できない。このように、異なる ν での測定は解析の参考となる。この系では超微細結合テンソルの主軸は不對電子からみて ^1H 核の方向を向いているが、スペクトルのシミュレーションによってこれが g_{\parallel} 軸とほぼ直交していることが分かり、 $=\dot{\text{Si}}\text{OH}$ の構造が裏付けられた。

酸素ダングリングボンド (NBOHC) の EPR 測定は広く行われている。しかし、ある種の NBOHC は、光吸収と発光は観察されるが EPR で検出できない EPR-silent 状態となることがある。²⁰⁾ このような NBOHC は対称性が高く、

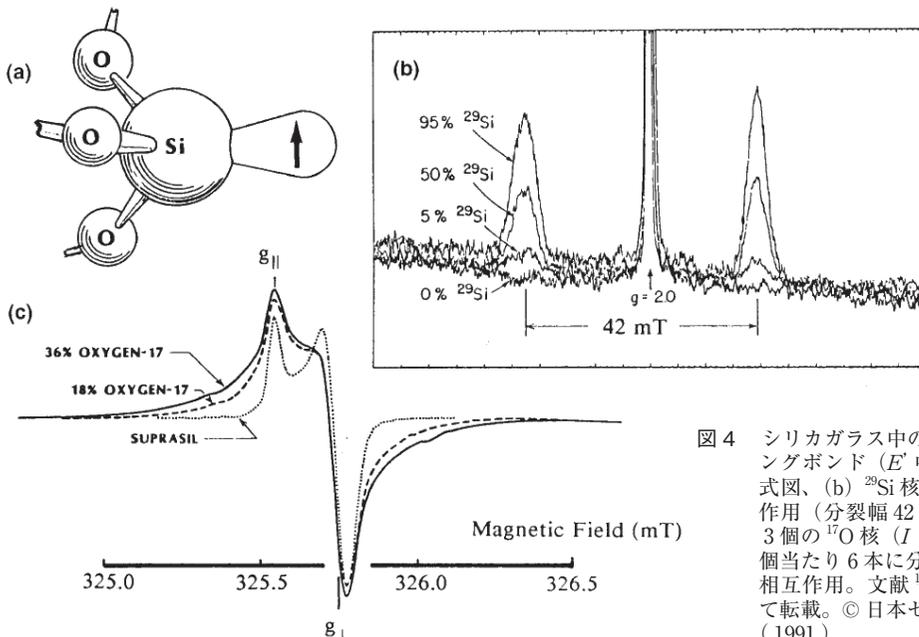


図4 シリカガラス中のケイ素ダングリングボンド (E' 中心) の (a) 模式図、(b) ^{29}Si 核との超微細相互作用 (分裂幅 42 mT)、(c) 最大3個の ^{17}O 核 ($I = 5/2$ 、 ^{17}O 核1個当たり6本に分裂) との超微細相互作用。文献¹⁸⁾ から許諾を得て転載。© 日本セラミックス協会 (1991)

不対電子の存在する p_x 軌道と p_y 軌道が縮退していることが指摘されている。このように、EPRの信号強度と形状は欠陥の環境に敏感に影響されることがあり、定量などの際は注意を要する。

なお、上記の手法のうち EPR 法以外では、光路長の長い光ファイバーを用いることで感度を格段に向上しうる。光ファイバー状の試料での、 $\sim 160\text{K}$ 以下で観察される格子間 Cl_2 分子の近赤外発光の検出によって $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の Cl_2 分子が定量できる可能性が示された。²¹⁾

3. おわりに

2回にわたり、シリカガラス中の点欠陥の種類、濃度、成因、評価法について概説した。紙数の制約もあり、筆者らの成果に関係するものが中心となり、かつ十分な説明ができなかったこと、またシリカガラス以外の欠陥については筆者の浅学のため触れられなかったこと、ご容赦頂ければ幸いです。より詳しい内容に興味のある方は関連書籍^{22, 23)}や総説^{2, 3, 18)}を参照して頂きたい。

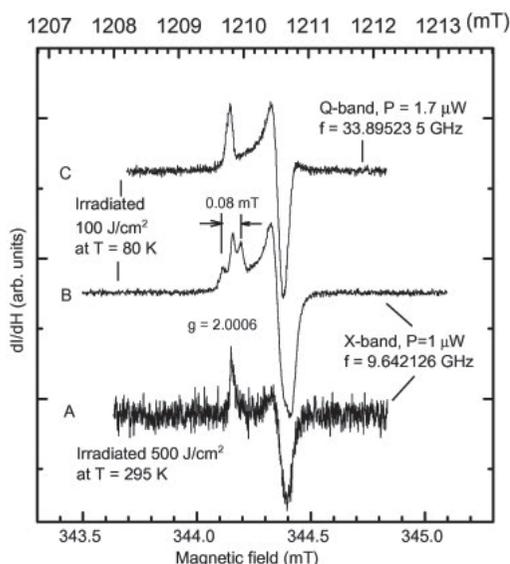


図5 F_2 レーザー照射した含水シリカガラスの室温 EPR スペクトル。室温照射試料（通常の E' 中心）の X バンドスペクトル (A)、液体窒素温度で照射した試料 (E' (OH) 中心) の X バンド (B) および Q バンドスペクトル (C)。文献¹⁹⁾ から許諾を得て転載。©Elsevier (2006)

参考文献

- 1) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Phys. Rev. B 78, 094201 (2008)
- 2) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 239, 16 (1998)
- 3) L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, Proc. SPIE 4347, 155 (2001)
- 4) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, Phys. Rev. B 84, 205206 (2011)
- 5) K. Kajihara, L. Skuja, H. Hosono, AIP Conf. Proc. 1624, 58 (2014)
- 6) T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, Phys. Rev. Lett. 90, 186404 (2003)
- 7) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 179, 51 (1994)
- 8) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Phys. Rev. Lett. 102, 175502 (2009)
- 9) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 149, 77 (1992)
- 10) L. N. Skuja, A. N. Streletsky, A. B. Pakovich, Solid State Commun. 50, 1069 (1984)
- 11) F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen, Jr., Phys. Rev. B 23, 5527 (1981)
- 12) F. L. Galeener, A. E. Geissberger, Phys. Rev. B 27, 6199 (1983)
- 13) A. Agarwal, K. M. Davis, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185, 191 (1995)
- 14) 友澤稔, 応用物理 76, 780 (2007)
- 15) K. Kajihara, S. Matsuiishi, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, J. Phys. Chem. C 111, 14855 (2007)
- 16) 山内淳, 磁気共鳴 - ESR, サイエンス社 (2006)
- 17) A. Schweiger, G. Jeschke, Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance, Oxford University Press, New York (2001)
- 18) D. L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991)
- 19) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, A. Saitoh, H. Hosono, J. Non-Cryst. Solids 352, 2297 (2006)
- 20) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, A. Silins, H. Hosono, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 23, 012016 (2011)
- 21) L. Skuja, K. Kajihara, K. Smits, K. Alps, A. Silins, J. Teteris, Proc. Est. Acad. Sci 66, 455 (2017)
- 22) 非晶質シリカ材料応用ハンドブック, リアライズ社 (1999)
- 23) G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom, Defects in SiO_2 and Related Dielectrics: Science and Technology, Kluwer Academic Publishers (2000)