

シリカガラスの構造無秩序性と構造緩和

豊田工業大学

齋藤 和也・垣内田 洋・生嶋 明

Structural Disorder and Structural Relaxations in Silica Glass

Kazuya Saito, Hiroshi Kakiuchida, Akira J. Ikushima

Toyota Technological Institute

1. はじめに

ガラス構造を特徴づける無秩序性は、ガラスの物性を決定する重要な要素でもある。我々は、フォトニクスの基幹材料であるシリカガラスの高性能&高機能化を目指して、構造無秩序性と光物性の相関を定量的に評価し、その知見をもとに無秩序性制御法の探索に取り組んでいる(表1参照)。ガラス構造の無秩序性はガラス形成過程で決定されるため、構造無秩序性を詳しく調べるには、ガラス転移点近傍の構造緩和過程を調べることが必須となる。

2. ガラス形成過程における構造無秩序性の変化

ガラス中に凍結した密度揺らぎは、ガラス構造の無秩序性の程度を表す非常に良い指標の1つであるので、ガラス形成過程における密度揺らぎの変化について考えてみる。

一般に、液体の密度揺らぎの平均二乗 $\langle |\delta\rho(q)|^2 \rangle$ には次の関係式が成り立つ¹⁾。

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle |\delta\rho(q)|^2 \rangle \propto \beta_T k_B T \quad (1)$$

これは、密度揺らぎの波長が原子間の相互作用より十分長い場合(すなわち波数 q が十分小さい場合)には、密度揺らぎの平均二乗はミクロな液体構造を反映するような q 依存性を示さず、等温圧縮率 β_T と熱エネルギー $k_B T$ に比例することを示している。言い換えれば、光の波数のような十分小さな q の領域においては、液体中の密度揺らぎは特異な相関長をもたず、どの波長の揺らぎを見ても同じ程度であるということである。この関係式を、ガラス形成物質の過冷却液体状態にも適用できるならば、ガラス中には凍結した温度に比例した大きさの密度揺らぎが残ることになる。このようなガラス形成過程における密度揺らぎの変化を図1(a)に模式的に示す。この場合、構造緩和を進め、より低い仮想温度をもったガラスを作れば、そのガラスの構造無秩序性の程度を小さくすることができる。

ところが、多くのガラス形成物質にはこのような考え方が当てはまらないことがわかっている。これは、図1(b)に示すように、一相系のガラスであっても固有の相関長(～数十～数百nm)をもつ長距離密度揺らぎがガラス転移点近傍で増大し、非常に大きな不均一領域がガラ

表1 フロンティア材料研究室におけるシリカガラスの研究の枠組み

無秩序性と光物性の相関の定量的評価		無秩序性の制御による光学特性および光機能性の向上
無秩序性の指標	光物性	
密度の不均一	→ 光散乱強度 (透明性)	→ 光ファイバ (通信用 & 紫外線パワー伝送用) の低損失化
電子構造のアンダーソン局在	→ 吸収端の位置や傾き	→ 光リソグラフィ用シリカガラスの真空紫外透過波長域の拡大
	→ 電子/ホール捕獲サイトの準位や濃度 ・ 光誘起欠陥生成 ・ 空間電場形成	→ 欠陥制御技術 ・ UVファイバの紫外線耐性の向上 ・ 光デバイスの光感受性 (屈折率変化、2次非線形性発現等) の増大とその寿命の向上

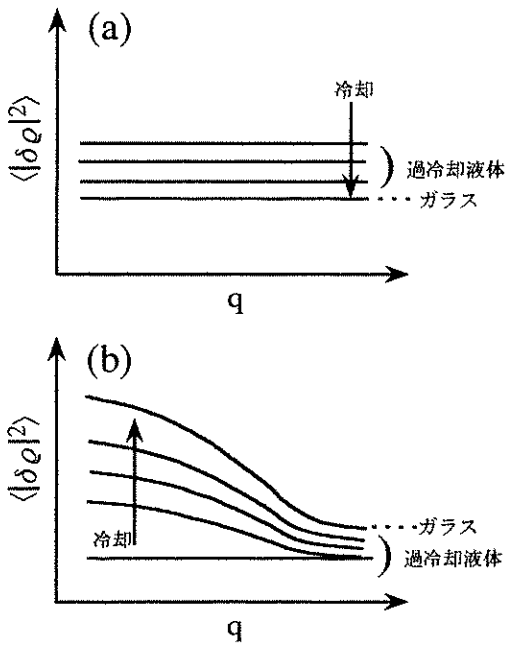


図1 密度揺らぎの波数依存性

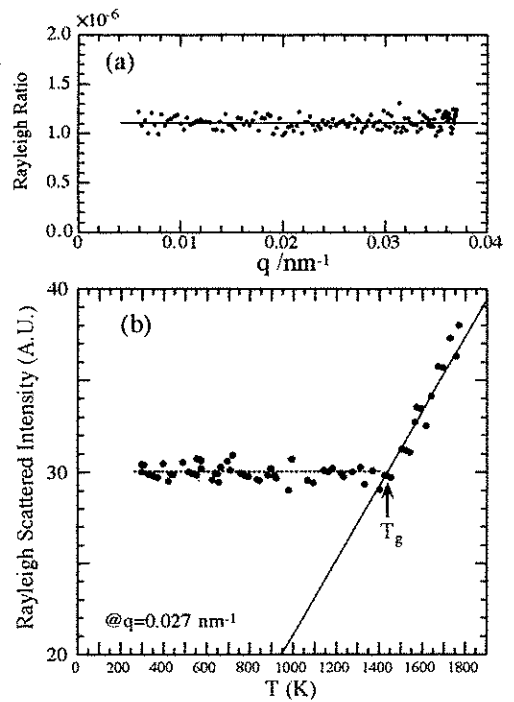


図2 シリカガラスのレーリー散乱の(a)波数依存性と(b)温度依存性

ス中に残存するという実験結果が報告されているからである。長距離密度揺らぎの存在は、PMMA などの高分子系ガラス形成物質で最初に見出されたが²⁾、近年 Fisher ら³⁾により多くの低分子系ガラス形成物質でも存在することが明らかにされている。この原因は現在のところ明らかではないが、Fischer らがこの長距離密度揺らぎがガラス形成物質に普遍的であろうことを指摘したため、多くの研究者の注目を集め、複雑系物理の1つのトピックスとなって

いる。この長距離密度揺らぎの存在は、ガラスの物性を制御する上で重要な意味をもつ。構造緩和を進め無秩序性の小さなガラスを作ったつもりが、逆に無秩序性が増したガラスを作ってしまうことにもなりかねないからである。

3. 構造無秩序性の波数依存性と温度依存性

散乱法は、空間スケールを散乱ベクトル q ($|q|=q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$:ここで θ は散乱角、 λ は散乱媒質中の光の波長で屈折率 n と真空中の光の波長 λ_0 を用いて λ_0/n である。) でプローブするので、密度揺らぎの q 依存性を調べるのに良い方法である。例えば、488 nm の Ar イオンレーザーを使った場合、シリカガラスでは約 150 nm~1100 nm の空間スケールの揺らぎを調べることができる。

図 2(a) はシリカガラスのレーリー比 (レーリー散乱強度/入射光強度) の測定例である。製造法の異なる試料、OH 濃度の異なる試料など多くの試料の測定を行ったが、いずれもここに示すように q 依存性は全く示さなかった⁴⁾ (ただし、気泡等が残る試料では気泡等のサイズに関係した q 依存性が見られるので注意が必要である)。これらの結果は、シリカガラス中に凍結した密度揺らぎが上記の空間スケールではどれも同じ程度であり、多くのガラス形成物質で観測されるような固有の相関長をもつ長距離密度揺らぎの凍結は起こっていないことを示している。

また、図 2(b) は散乱角 90 度 ($q=0.027\text{ nm}^{-1}$) におけるレーリー散乱強度の温度依存性を示したものである⁵⁾。この結果は、シリカの過冷却液体においては、密度揺らぎの平均二乗は (1) 式に示したように温度に比例して減少し、ガラス中には凍結した温度に比例した密度揺らぎだけが残存することを示している。

以上の実験結果は、構造緩和の進み具合がシリカガラスの無秩序性の程度を制御するパラメーターになることを示しており、シリカガラスの物性制御を行う上で重要な知見である。

4. 構造無秩序性の時間依存性 (構造緩和過程)

前節で、無秩序性の波数依存性と温度依存性について述べたが、ガラス形成時の無秩序性の時間変化 (すなわち構造緩和過程) を調べることも重要である。我々は、光散乱^{5),6)}、誘電分散⁷⁾、赤外吸収^{8),9)}などの方法を用いて研究を行ってきた。ここでは要点となる実験結果と、最近の研究成果について述べる。

図 3(a) は、OH や Cl などの不純物濃度が低いシリカガラスの構造緩和挙動であり⁸⁾、 2260 cm^{-1} 付近の赤外吸収ピーク位置の変化¹⁰⁾より求めた結果である。普通のガラス形成物質と異なり、緩和は単一指数関数で表すことができる。これは、シリカガラスが極めて均一な構造をもち緩和時間にも分布がないことを示している。構造緩和時間はアレニウス則に従い、活性化エネルギーの値は粘性の活性化エネルギーとよく一致する。これは、この緩和過程が粘性流動に起因した α 緩和であることを示している。

一方、OH などの不純物が多くなると、緩和挙動は単一指数関数からはずれてくる⁸⁾。一例として、図 3(b) に OH を 900 ppm 含むシリカ

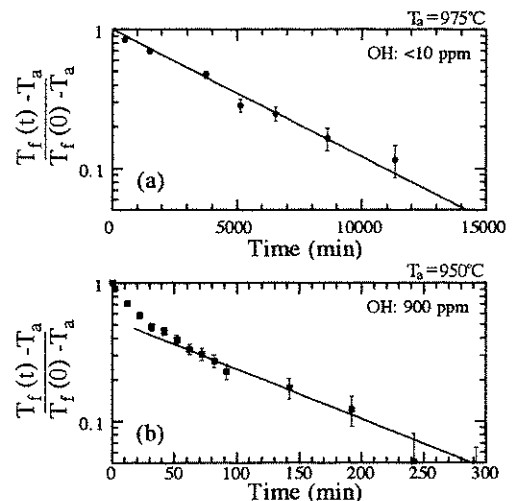


図 3 シリカガラスの構造緩和挙動

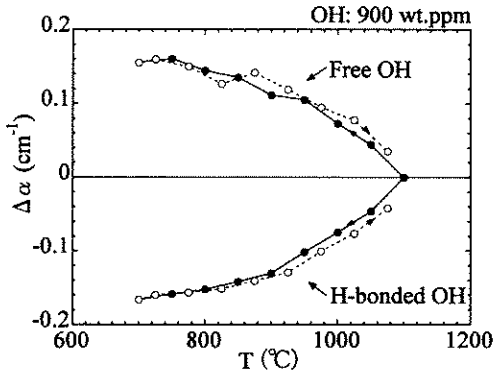


図4 赤外吸収の変化で捕らえた free OH \rightleftharpoons H-bonded OH の温度変化

ガラスの結果を示す。このような単一指数関数からのずれは、緩和時間に分布が生じたためと一般には解釈され、拡張指数関数を用いた解析がよく行なわれるが、詳しい分析をしてみると α 緩和以外のもう1つの緩和過程（副緩和と呼んでいる）の存在が見えてくる⁸⁾。

最近、我々はOH周辺の局所構造緩和を選択的に、平均的な構造緩和と分離して調べる方法を確立し、この副緩和の起因がOH周辺の局所構造変化によることを明らかにした¹¹⁾。この方法は、シリカガラスの仮想温度と free OH \rightleftharpoons H-bonded OH の変化の相関を利用したものである。OHの伸縮振動に由来する 3600 cm^{-1} 付近の赤外吸収ピークの形状変化から局所構造の変化を調べた研究例は少なくないが¹²⁾、仮想温度との相関は赤外吸収の変化が極めて小さいために測定例がなく、測定精度を上げることににより初めて実現できた方法である（図4参照）。図5は、 2260 cm^{-1} 付近の赤外吸収ピーク位置の変化より導出した平均構造の緩和挙動と、 3600 cm^{-1} 付近の赤外吸収のピーク形状の変化から導出したOH周辺の局所構造緩和挙動を示す。OH濃度によらず、明らかにOH周辺の構造緩和が平均構造の緩和より進んでいることがわかる。

このように、不純物を含むシリカガラスでは、構造緩和と時間の異なる2つの緩和過程が

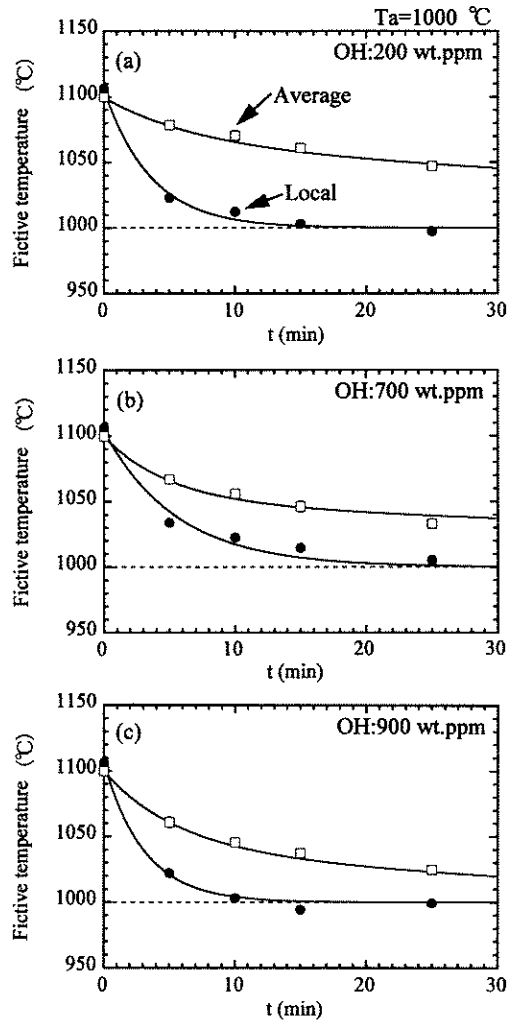


図5 シリカガラスにおけるOH周辺の局所構造および平均構造の緩和挙動

存在する。1つは粘性流動による長距離にわたる協同的な緩和過程、もう1つは不純物周辺の局所的な緩和過程である。局所的な構造変化に由来する副緩和の存在は、従来、粘性の値から考えられていたアニーリングの下限温度よりもさらに低温でアニーリングが可能を示しており、物性制御に役立てることができる。

5. おわりに

シリカガラスの構造無秩序性の波数依存性と

温度依存性を調べた結果、少なくとも光の波長と同程度の空間スケールにおいては非常に均一に無秩序であるということが出来る。多くのガラス形成物質 (“fragile” ガラス¹³⁾) では、一相系のガラスであっても、長距離密度揺らぎの凍結などに見られるように固有の不均一領域が存在する。シリカガラスがこのような不均一領域をもたないのは、“strong” ガラス¹³⁾であるが故と推測される。

また、構造緩和過程を調べると、不純物を含まないシリカガラスは極めて均一な緩和時間をもつことがわかる。これも、“fragile” ガラスでは一般に見られないことである。しかしシリカガラスにおいても、不純物を含む場合には、粘性流動による緩和過程の他に局所的な構造緩和が発生する。この不純物の効果は、光散乱を用いた構造無秩序性の波数依存性の測定では現れてこないが、X線領域まで波長を短くすることにより局所構造緩和を特徴づける相関距離のようなものが見えてくる可能性があると考えている。

シリカガラスの不純物効果は、“strong” ガラスが示す物性が“fragile” ガラスの特徴をもつようになる初期過程を見ていると考えられ、今後、“strong” ガラスから“fragile” ガラスへと研究を進展させることは面白い。最近では、液晶用のガラスなどでも構造緩和の制御が要求されるようになってきており、ここで紹介した研究を“fragile” ガラスへとつなげることは、

実用上も意義あることだと考えている。

参考文献

- 1) 例えば, J. Berne and R. Pecora, “Dynamic Light Scattering”, (Robert E. Krieger Publishing Co., 1990) Chapter 10.
- 2) P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 518.
- 3) E. W. Fischer, *Physica*, A201 (1993) 183; T. Kanaya, et al., *Acta Polymer*, 45 (1994) 137.
- 4) K. Saito, H. Kakiuchida and A. J. Ikushima, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted.
- 5) K. Saito, A. J. Ikushima, T. Ito and A. Itoh, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 7129.
- 6) K. Saito, H. Kakiuchida and A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 3107.
- 7) H. Kakiuchida, K. Saito and A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999) 5983.
- 8) K. Saito and A. J. Ikushima, in *AIP Conference Proceedings of the 8th Tohwa University International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems at Fukuoka*, (1999) 507.
- 9) 斎藤和也, 垣内田洋, 生嶋 明, “非晶質シリカ材料応用ハンドブック” (リアライズ社, 1999年) 9. 8章.
- 10) A. Agarwal, K. M. Davis and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 185 (1995) 191.
- 11) H. Kakiuchida, K. Saito and A. J. Ikushima, *Phys. Rev.*, submitted.
- 12) 例えば, Y. Morimoto, S. Nozawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 4066.
- 13) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 102 (1988) 205.