

シリカガラス中の点欠陥の電子構造： 分子軌道計算からのアプローチ

京都大学 化学研究所

内野 隆司

Structure and electronic properties of point defects in silica glass:
A molecular orbital study

Takashi Uchino

Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. はじめに

ガラスは、その光学的均質性、透明性より、工芸品、窓ガラスから光学レンズに至るまで、長年にわたり様々な用途で使用されてきた。さらにガラス材料は、大容量長距離光通信、高密度光記録、及び光スイッチングといった21世紀のフォトニクス分野を支える基幹材料としても注目されており、その役割は近年益々広がりつつある。

しかし、通信用光ファイバーなどの光伝送材料としてガラスを使用する際、ガラスの透明性、均質性は極限にまで追求される。ガラス構造の不均一性、特に欠陥中心は、ガラスのバンドギャップ内に局在したエネルギー準位を形成し、その結果、ガラスの光学材料としての性能を大きく変化させるからである。また一方、そのような欠陥による局在準位を逆に利用して、新たな機能をガラスに付加させる試みもなされている。いずれにせよ、欠陥に代表される構造

の不均一性が、ガラスの電子構造及び光励起過程に対しどのような影響を及ぼすかを理解することは、ガラスの物性を制御する上で、また、新たな光機能を有するガラス材料を設計する上で不可欠であろう。

ガラス中の点欠陥に関する研究は、実験、理論の両面から、これまで数多くなされてきた。しかし、一般にガラスは構造の無秩序性ゆえに、その構造を実験的に決定するのは容易ではない。このことは、ガラス中の欠陥構造についても当てはまる。従って、得られた実験結果を合理的に解釈し、かつ、欠陥種をも含めたガラス構造に関するより良い知見を得るには、何らかのシミュレーションや理論計算が有用となる場合が多い。

以上の観点に立ち、我々の研究グループではここ数年の間、分子軌道理論に基づく計算化学的手法を用いて、ガラス構造、特にガラス中の欠陥構造および電子状態に関する研究を行ってきた。その結果我々は、ガラスの欠陥構造とその光誘起反応に関して、いくつかの新しいモデルを提唱するに至った。本稿では、特に、 SiO_2 系ガラスの欠陥構造に的を絞り、最近得られた

結果の一部を紹介する。

2. E'中心

SiO₂ガラス中のE'中心は、これまで最も数多く研究されてきたガラス中の点欠陥の一つであろう¹⁾。E'中心とは、不対電子を有する3配位常磁性シリコンの総称で、その局所構造の違いから様々なタイプのE'中心が存在することが電子スピン共鳴スペクトル(ESR)等の実験結果から明らかになっている。中でもE_g'と呼ばれるE'中心は、SiO₂ガラス中に最も多く存在する常磁性欠陥であり、その構造、熱的安定性、光吸収挙動など、様々な角度から研究がなされている。

SiO₂ガラス中に観測されるE_g'は、a-石英中に観測されるE₁'と呼ばれる常磁性中心と類似のESRシグナルを示すことから、これら二つの欠陥種は同じ局所構造を有すると考えられてきた²⁾。a-石英中のE₁'は、図1aに示すように、結晶格子中の酸素欠陥サイトがホールトラップにより非対称に緩和することにより生じると考えられている³⁾。すなわち、E₁'は、正に帯電した反磁性3配位シリコンと、常磁性3配位シリコンからなる複合体と見なすことができる。そこで、同様の構造モデルがSiO₂ガラス中のE_g'についても適用され、その妥当性は殆ど疑う余地のないものとしてこれまで取り扱われてきた¹⁾。

しかし、SiO₂ガラス中のE_g'がa-石英のE₁'と類似の構造(図1a)をとると考えると、つじつまの合わない実験結果がいくつか存在する。例えば、アニーリングに伴うE_g'の構造変化である。SiO₂ガラスを室温から加熱すると、200°C付近からE_g'の濃度が減少し始め、その減少に呼応して、peroxy radicalと呼ばれる常磁性欠陥の濃度が増大することが知られている²⁾。この実験結果は、ガラスネットワーク中を熱拡散する酸素分子がアニーリング過程でE_g'に捕獲され、その結果、E_g'がperoxy radi-

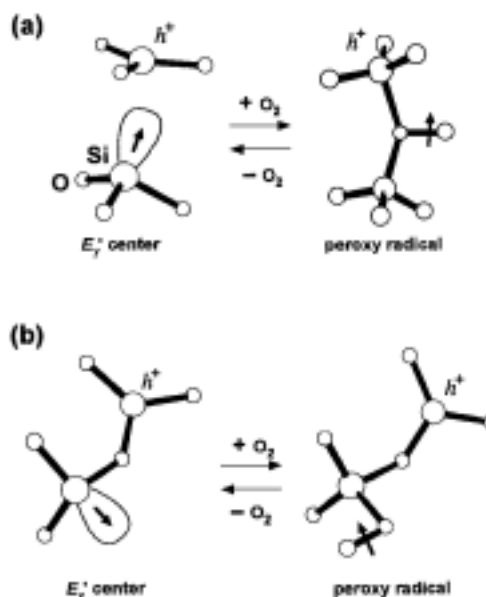


図1 E_g'中心の酸素分子との反応機構
(a)従来のモデル (b)新しいモデル

calに変化することを示している⁴⁾。E_g'が図1a左の構造をとるとすると、酸素分子はもとあった酸素欠陥を埋める形で捕獲されるはずであるので、この反応により生成したperoxy radical中の不対電子は、隣り合う二つのシリコンと相互作用するはずであろう(図1a右参照)。ところが、実験的には、peroxy radical中の不対電子は一つのシリコンとしか相互作用してないことが明らかになっている⁵⁾。従って、実験結果を再現しようとするとき、図1aの隣り合うシリコン原子は、互いに約6 Å以上も離れるような過程を考えなければならない⁶⁾。しかし、200°C程度の加熱により、SiO₂ガラス中のシリコンがこのような長距離移動をするとは考えにくい。以上の結果は、E_g'が図1aとは異なる構造を有する可能性のあることを示唆している(ただし、a-石英中ではこのようなperoxy radicalは観測されないため、以上の議論はa-石英中のE'のモデルをも否定するものではない)。

そこで、我々は、peroxy radicalの生成機構をも説明可能な、新しいE_g'のモデルを提唱し

た⁷⁾ (図 1b 参照)。このモデルでも E_g' は、正に帯電した反磁性 3 配位シリコンと、常磁性 3 配位シリコンからなる複合体であると考えられる。しかし、これら 2 つの 3 配位シリコンは、共通の酸素を共有している点で従来のモデルとは構造的に異なる。このモデルによると、酸素の捕獲により形成された peroxy radical は、酸素分子が直接結合したシリコン核とのみ相互作用するものと推察される。

E_g' と peroxy radical に関して提案した新しい構造モデルの妥当性を検証するために、我々は、これら欠陥構造を模擬したクラスターに関する分子軌道計算を行った。図 2 に用いたクラスターの一例を示す。計算は密度汎関数法の一つである B3LYP レベルで行い、基底関数には 6-31G(d) を用いた。クラスターの末端は電荷補償のため水素原子を付与した。計算の結果、 E_g' 、peroxy radical いずれの構造的特徴も、それぞれの欠陥構造を模擬したクラスター中で再現されることが明らかとなった。特に、 E_g' のモデルで得られた超微細結合定数の計算値は 44.4 mT となり、実測値 (42 mT) とほぼ符合する値が得られた。また、peroxy radical 中の不対電子は、先の推察どおり酸素分子が直接結合した 3 配位シリコン核とのみ相互作用することも確認された。

さらに、我々は、今回提唱した E_g' のモデルを用いると、 E_g' が switching oxide trapp として働くメカニズム⁸⁾、 E' 中心の一種である E_b' の生成機構⁹⁾、 E_g' が電子捕獲により再結合する過程で 2.8 eV の光を発光するメカニズム⁸⁾、さらに E_g' の前駆体である中性酸素欠陥の 5 eV 付近の光吸収挙動¹⁰⁾ 等、従来のモデルでは説明することが困難であった諸現象をも合理的に説明できることを示した。以上の結果より、 SiO_2 ガラス中には a-石英中には見られない、ガラス特有の欠陥構造が存在し、これら欠陥構造が、 SiO_2 ガラスや (次に述べる) $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスに見られる様々な光誘起現象と関わっていることが予想される。

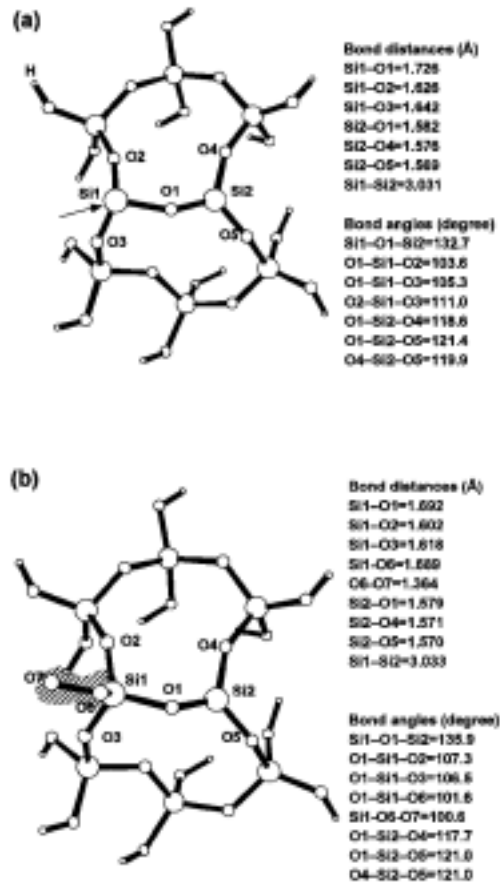


図 2 B3LYP/6-31G(d) レベルで最適化したクラスターモデル

(a) E_g' のモデル (矢印の原子が常磁性シリコン) ; (b) peroxy radical のモデル (斜線部が付加した酸素分子)

3. $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスの光誘起屈折率変化

1970 年代後半に発見されたファイバー回折格子¹¹⁾ は、1990 年代に入り波長分割多重 (WDM) 伝送方式における波長分離フィルターとして実用化に向けた研究が大きく進展した。ファイバー回折格子の形成は、光照射に伴う $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスの屈折率上昇効果を利用したものである。しかし、ファイバー回折格子の形成機構は未知の点が多く、まだその全貌が明らかになったとは言い難い¹²⁾。

GeO₂-SiO₂ ガラスの光誘起屈折率変化は、いくつかの素反応が関わる複雑な光化学反応に由来すると考えられている。その中でも、約 5 eV に光吸収帯を持つ 2 配位 Ge(Ge²⁺) が関わる光化学反応がファイバー回折格子の形成過程に寄与していることが示唆されている。実験的には、照射に伴い Ge²⁺ が Ge E' 中心（先に述べた E' において、Si が Ge に置き換わったもの）に変換することが確認されている¹³⁾。しかし、その変換機構の詳細は不明である。

そこで、我々は、GeO₂-SiO₂ ガラス中の Ge²⁺ 欠陥を模擬したクラスターを用い、その欠陥構造がイオン化の過程で、どのような構造変化を引き起こすのかについて、分子軌道計算に基づき解析した¹⁴⁾。図 3 に本研究で用いたクラスターの一例を示す。図 2 のクラスターと同様に、末端原子は水素原子を付与し電荷補償をしている。ここで、図 3a は、Ge²⁺ 欠陥を模擬した中性クラスターで、このクラスターから電子を一つ取り去った後の構造変化（電子励起に伴う完全イオン化を想定）を B3LYP/6-311G (d) レベルで計算した。構造最適化の結果、Ge²⁺ 欠陥を模擬したクラスターは、図 3b の中間状態を経て最終的に図 3c に示す構造に変化することがわかった。図 3c の構造中には、先に 2 でのべた E_g' と類似の常磁性欠陥構造が現れていることがわかる。この欠陥に対する超微細結合定数の計算値は、22.6 mT となり、Ge E' の実測値 (23.8 mT) をほぼ再現した。すなわち、本計算結果により、Ge²⁺ 欠陥がイオン化により Ge E' 中心に変換しうることが理論的に裏付けられた。さらに興味深い点は、Ge E' 中心の生成過程で、4 員環という小さな環構造が形成されることである。照射に伴うファイバー回折格子の形成過程で実際に 3, 4 員環という小さな環構造が形成されることは実験的にも確認されており¹⁵⁾、この構造変化が光誘起高密度化（高屈折率化）の（ひとつの）起源であるとも考えられている¹²⁾。量子化学計算に基づき、Ge²⁺ の Ge E' 中心への変換過

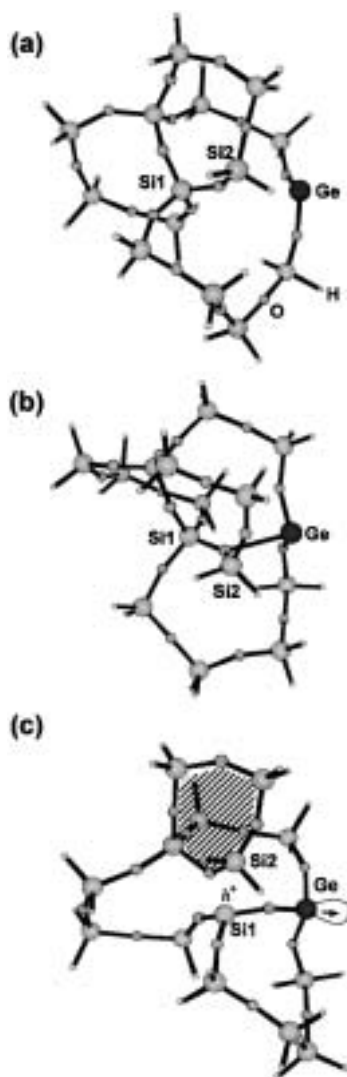


図 3 B3LYP/6-311G(d)レベルで最適化したクラスターモデル
(a) 2 配位 Ge モデル (全電荷 0); (b) 中間状態; (c) Ge E_g' のモデル (全電荷 +1) 斜線部が新たにできた 4 員環構造

程と、高密度化につながる小さな環構造の形成過程を同時に示したのは筆者の知る限り本研究が初めてである。

4. おわりに

以上、最近の研究結果を中心に、SiO₂ 系ガラ

スの欠陥構造を模擬したクラスター計算の例について紹介した。さらに我々は、 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス中での電子トラップのメカニズム¹⁶⁾、 SiO_2 ガラス中における Si^{2+} 欠陥から中性酸素欠陥への変換機構¹⁷⁾、及び E' 中心の一種である E_a' の構造モデル¹⁸⁾ などについても既に報告している。ガラス中の欠陥構造は、その電子状態が比較的局在化しているため、本研究で用いた比較的小さなクラスター計算でも、現実の系で起こっている現象をかなりの程度まで再現できるものと期待できる。また、光誘起構造変化は、 SiO_2 系ガラスのみならず、構造柔軟性を有するアモルファス物質一般に観測される普遍的な現象である。我々は、本手法がカルコゲナイドガラスの光黒化現象 (photodarkening eSect) の解明にも有益な指針を与えることを報告した¹⁹⁾。しかし、バルク状態も含めガラスの電子構造に対する理解はまだ不十分である。今後、ガラスの微細加工技術が進展するにつれ、原子レベルでのガラス (欠陥) 構造、およびその電子状態に関する理解は、今まで以上に不可欠なものとなるであろう。局在電子状態の計算を得意とする分子軌道計算は、これからさらにその有用性を増してゆくものと期待される。

本研究は、京都大学化学研究所横尾研究室において行われたものである。研究にあたり、多くの助言、示唆を頂いた横尾俊信教授、共同研究者の高橋雅英助手、姫井裕助助手、市井健太郎君、ならびに同研究室の学部、大学院生諸氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide, edited by R. A. B. De-

- vine, J.-P. Duraud and E. Dooryhée (Wiley, Chichester, 2000).
- 2) D. L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991).
- 3) A. H. Edwards, W. B. Fowler and F. J. Feigl, Phys. Rev. B 37, 9000 (1988).
- 4) L. Zhang, V. A. Mashkov and R. G. Leisure, Phys. Rev. Lett. 74, 1605 (1995).
- 5) D. L. Griscom and E. J. Friebele, Phys. Rev. B 24, 4896 (1981).
- 6) A. H. Edwards and W. B. Fowler, Phys. Rev. B 26, 6649 (1982).
- 7) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. Lett. 86, 4560 (2001).
- 8) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. B 64, 081310 (R) (2001).
- 9) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. Lett. 86, 5522 (2001).
- 10) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. B 62, 2983 (2000).
- 11) K. O. Hill et al., Appl. Phys. Lett. 32, 647 (1978).
- 12) A. Othonos and K. Kalli, Fiber Bragg Gratings (Artech House, Norwood, 1999).
- 13) 西井準治, セラミックス 36, 63 (2001).
- 14) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. Lett. 84, 1475 (2000); Phys. Rev. B 62, 15303 (2000).
- 15) E. M. Dianov et al., Opt. Lett. 22, 1754 (1997).
- 16) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Appl. Phys. Lett. 79, 359 (2001).
- 17) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Phys. Rev. Lett. 86, 1777 (2001).
- 18) T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Appl. Phys. Lett. 78, 2730 (2001).
- 19) T. Uchino, D. C. Clary and S. R. Elliott, Phys. Rev. Lett. 85, 3305 (2000).