

シリカガラスの構造と物性および真性欠陥過程

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域

梶原 浩一

Structure, properties, and intrinsic defect processes in silica glass

Koichi Kajihara

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

1. はじめに

シリカガラスは、典型元素のSiとOからなる単純な組成（組成 SiO_2 ）のガラスである。優れた透明性、良好な熱・機械的・誘電的特性、高い化学的耐久性など、実用ガラスとして魅力的な性質に恵まれているため、古くから良く研究されており、文献の量も膨大である¹⁻³⁾。また、その用途も、光学材料をはじめとして、炉材、構造材料、容器類、絶縁材料など多岐にわたっている。最近の研究は、透明性に優れた高純度合成シリカガラスの入手が容易になったこともあり、光学材料・特性に関するものが多いように感じられる。

本稿では、放射線や強い光にさらされたシリカガラスにみられる欠陥過程について述べる。なかでも、シリカガラス固有の不純物によらな

い真性欠陥過程に話題を絞って紹介させて頂く。

2. シリカガラスの構造

理想的なシリカガラスは、基本単位である SiO_4 四面体が頂点の酸素を共有することで三次元的な網目を形成したものであり、Si-O結合のみで構成されている。しかし、同様の構造をもつが SiO_4 四面体の配置が規則的な SiO_2 の結晶（例えば α -石英）とは異なり、 SiO_4 四面体の配置が不規則なシリカガラスでは、ガラス網目に無理が生じ、歪が蓄積されている。この歪の実体は、結合長や結合角の安定状態からのずれであるが、この結果として、シリカガラスでは、Si-O-Si結合角が広い分布をもっている⁴⁾。一方、例えば α -石英は、Si-O-Si結合角がすべて等しく、このような構造の乱雑さ由来する歪はもたない。

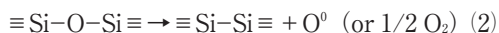
理想的なシリカガラスに最も近いのは、蒸留精製したシラン化合物の気相酸化によって得られる、金属元素・多価の非金属元素をほとんど

〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1
TEL 042-677-2827
FAX 042-677-2827
E-mail: kkaiji@tmu.ac.jp

含まない高純度合成シリカガラスである。ただし、これらにも、原料や処理ガスに由来する水素・ハロゲン (F, Cl) や、合成時の酸素の過不足による酸素欠乏型欠陥 (Si-Si 結合など)・酸素過剰型欠陥 (格子間 O₂ など) がしばしば残留している。しかしながら、合成条件をうまく調節することで、理想状態に近いシリカガラスも作製されるようになってきている。特に興味深いのは、不純物としての性質をほとんど示さない F を含むフッ素ドープシリカガラスであろう。ドープされた F が形成する Si-F 結合は、Si-O 結合よりも結合力が大きく、シリカガラスのバンドギャップ中にも光吸収を示さないうえ⁵⁻⁷⁾、放射線照射による原子状 F の生成も確認されていない⁸⁾。さらに、SiF 結合はガラス網目を切断して網目の自由度を増大させるため、歪も蓄積されにくい⁹⁾。このため、フッ素ドープシリカガラスは、化学量論性が良い場合にはほぼ理想的なシリカガラスとして扱うことができる。ただし、フッ素ドープ量が最適値 (~10¹⁹-10²⁰ cm⁻³ 程度) を超えると、照射耐性は低下するようである^{8,10,11)}。

3. シリカガラスにおける真性欠陥過程

照射損傷 (照射による透過率の低下や屈折率変化) は、点欠陥 (色中心) とよばれる、Si-O 結合以外の構造が生じることが原因で起こる。シリカガラスでの不純物に由来しない欠陥形成過程 (真性欠陥過程) は、シリカガラス網目を形成する Si-O-Si 構造の破壊によるものであり、以下のふたつが主なものとして知られている。



式(1)は、Si-O 結合の切断によるダングリングボンド対の形成である。生じるダングリングボンド対が光吸収や電子常磁性共鳴 (EPR) によって容易に検出できるため、古くから良く研究されてきた。一方、式(2)は、比較的最近、1990年代になって実証された過程¹²⁻¹⁵⁾で、正規

位置のアニオン (酸素) が、アニオン欠陥を残して格子間位置に移動したものであり、非晶質での Frenkel 欠陥の形成ともみなせる。主な真性欠陥形成過程が式(1)と(2)のどちらであるかは、式(2)があまり注目されていなかったこともあり、これまで不明であった。しかし、非晶質での真性欠陥過程の特徴を知るうえで興味深い課題である。

近年、化学量論性の良いフッ素ドープシリカガラスが入手できるようになったこと、および格子間 O₂ の高感度測定法が開発されたこと¹⁴⁾ (格子間 O⁰ の検出法は現在も知られていない) により、この課題に取り組む条件が揃った。高エネルギー電磁波である γ 線によって、物理衝突による原子のはじき出しを伴うことなく試料を高密度電子励起し、式(1)、(2)によって生じた欠陥をすべて定量した (図1) ところ、化学量論性の良いフッ素ドープシリカガラスでは、式(2)の効率が式(1)よりも大きいこと、照射初期、式(2)による欠陥の濃度は照射線量に比例するのに対し式(1)では比例しないこと、が明らかとなった^{16,17)}。これらは、シリカガラスでも、本質的な過程は Frenkel 対の形成であることを示唆する。さらに、シリカガラスにおけるガラス網目の歪は、低温で熱処理すると緩和されることが知られているが、900°C で熱処理した試料では、1400°C で熱処理した試料に比べ、式(1)、式(2)ともに抑制されることが分かった。すなわち、Frenkel 対の形成は、結晶の性質を受け継いだ過程であるものの、ガラス網目に歪があればより起こりやすいことが見出された。

4. 照射によるシリカガラスの密度変化

シリカガラスの密度変化は、照射・吸収線量が増大するにつれて顕著になる。シリカガラス網目を非選択的に励起する放射線やイオンビームのような高エネルギーの励起源を用いると、励起エネルギーが圧倒的多数の結合である Si-O 結合に分配されるため、不純物が含まれていても真性欠陥過程が支配的になる。その結果、

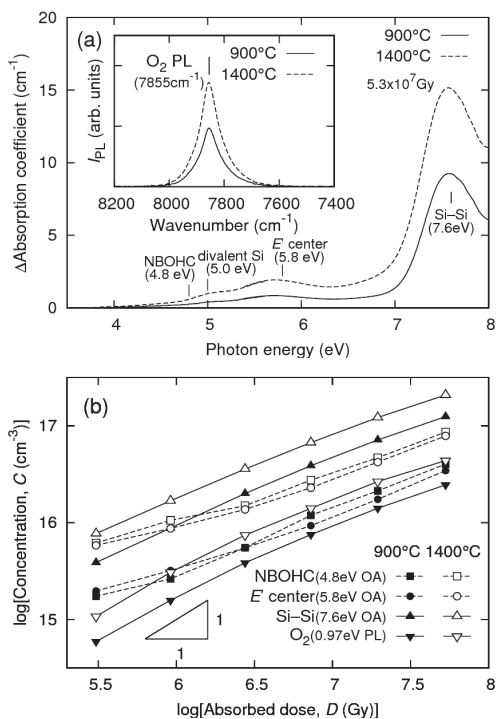


図1 (a) フッ素ドーブシリカガラスにおける⁶⁰Co γ 線を照射による光吸収スペクトルの変化と格子間 O_2 の発光スペクトル(挿入図)¹⁷⁾。照射前に900°Cまたは1400°Cで熱処理しているが、後者の方がガラス網目中に歪んだ結合が多い。(b)酸素ダングリングボンド(NBOHC, $\equiv SiO^\bullet$), シリコンダングリングボンド(E'中心, $\equiv Si^\bullet$), Si-Si結合, 格子間 O_2 の濃度の⁶⁰Co γ 線吸収線量依存性¹⁷⁾。Si-Si結合が全照射線量域で最多の欠陥である。格子間 O_2 の濃度がSi-Si基の濃度と比べて小さいのは、酸素原子2個からなることと、一部二量化しない酸素原子があるためである。

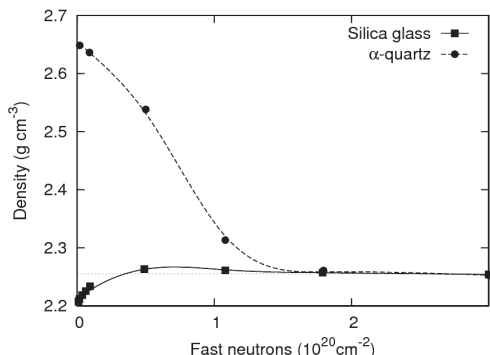


図2 高速中性子線照射によるシリカガラスと α -石英の密度変化(データは文献²¹⁾から引用)

多くのシリカガラスは収縮(高密度化)する。ただし、SiOH基や格子間 H_2 を多く含むシリカガラスの場合、励起源の種類と照射条件によっては膨張(低密度化)することがある^{18, 19)}。密度変化の素過程は、主に式(2)のFrenkel欠陥対の形成であると予想されているが、このみでは一般に高密度化を十分説明できない。一方、高密度化は平均Si-O-Si結合角の減少と良く対応する²⁰⁾ことが知られているが、この結果は、欠陥形成を伴ったガラス網目の変形と組み換えが高密度化の原因であることを示唆している。

高速中性子線やイオンビームのような励起効率の良い線源を用いると、シリカガラスは平衡状態($\sim 2.26 \text{ g cm}^{-3}$)まで $\sim 3\%$ 高密度化される(図2)^{20, 21)}。興味深いことに、高速中性子線を照射した α -石英は非晶質化しながら逆に膨張し、最終的に $\sim 2.26 \text{ g cm}^{-3}$ になる。高線量の中性子線照射によって、初期構造にかかわらず、同様の高密度化したシリカガラスが生成していることが示唆される。近年、シリカガラスにフェムト秒レーザーを照射することで、このような高密度化とそれによる屈折率変化を瞬間的に起こせることが明らかとなった^{22, 23)}。

5. おわりに

現在最も理想的なシリカガラスに近いと考えられる高純度合成シリカガラスの構造的特徴と、それらで観察される真性欠陥過程についてまとめた。基礎的側面の強い内容であるが、耐放射線ファイバーや光リソグラフィ用シリカガラスの照射耐性を向上させるうえでも有用であると思われる。

参考文献

- 1) 窯業協会編, 特集「シリカ」, セラミックス, 第20号第4巻(1985)
- 2) シリカガラス研究会編, シリカガラスデータブック, ニューガラスフォーラム(1990)
- 3) 川副博司他編, 非晶質シリカ材料応用ハンドブック, リアライズ理工センター(1999)

- 4) R. L. Mozzi, D. E. Warren, *J. Appl. Cryst.* 2, 164 (1969)
- 5) K. Awazu, H. Kawazoe, K. Muta, *J. Appl. Phys.* 69, 4183 (1991)
- 6) M. Kyoto, Y. Ogawa, S. Ishikawa, Y. Ishiguro, *J. Mater. Sci.* 28, 2738 (1993)
- 7) L. Skuja, K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346, 328 (2004)
- 8) K. Arai, H. Imai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, *Phys. Rev. B* 45, 10818 (1992)
- 9) H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara, M. Hirano, *Phys. Rev. Lett.* 87, 177501 (2001)
- 10) K. Sanada, N. Shamoto, K. Inada, *J. Non-Cryst. Solids* 179, 339 (1994)
- 11) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Mater. Sci. Eng. B* 161, 95 (2009)
- 12) T. E. Tsai, D. L. Griscom, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2517 (1991)
- 13) H. Hosono, H. Kawazoe, N. Matsunami, *Phys. Rev. Lett.* 80, 317 (1998)
- 14) L. Skuja, B. Güttler, D. Schiel, A. R. Silin, *J. Appl. Phys.* 83, 6106 (1998)
- 15) M. A. Stevens-Kalceff, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3137 (2000)
- 16) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Chem. Lett.* 36, 266 (2007)
- 17) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Phys. Rev. B* 78, 094201 (2008)
- 18) J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.* 50, 3702 (1979)
- 19) C. M. Smith, N. F. Borrelli, J. J. Price, D. C. Allan, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2452 (2001)
- 20) R. A. B. Devine, *J. Non-Cryst. Solids* 152, 50 (1993)
- 21) W. Primak, *Phys. Rev.* 100, 1240 (1958)
- 22) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, *Opt. Lett.* 21, 1729 (1996)
- 23) H. Hosono, K. Kawamura, S. Matsuishi, M. Hirano, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 191, 89 (2002)