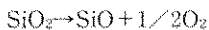


# ガラス中の酸素は怪人20面相?

## その2・酸素欠損とパーオキシ結合

東京工業大学無機材料工学科 川 副 博 司

今回は、主としてシリカ系ガラスを題材とし、ガラス中の酸素欠損とそのフレンケルペアであるパーオキシ結合(—O—O—;PL)についての研究を紹介します。これらはガラス中の不完全構造(広義の構造欠陥)の一種ですが、その生成はガラスの熱分解反応の雰囲気依存性によって規定されます。シリカガラスの熱分解反応式は、



と書かれます。即ち、シリカガラスはSi—O結合が熱解離を受けるような高温(～1800度以上)では、2原子分子のSiOと酸素分子に分解し蒸発してしまいます。反応式から明らかなように雰囲気が還元性になる程熱分解が進行します。また組成がたとえ正確にSiO<sub>2</sub>であったとしても、SiOであらわされる還元体の生成は避けられません。上の式は、い

わば入口と出口だけを表したものですからその途中に実は種々の中間生成物が存在します。酸素欠損とPLとはその一種と見なされます。

まず、酸素欠損に関する実験事実から見てみましょう。図1に、種々の方法で作製されたシリカガラスの真空紫外吸収スペクトルを示します<sup>1)</sup>。VAD法のガラスに対しては7.6eVに強い吸収がみとめられます。これは、構造緩和をおこした酸素欠損、欠損に隣接した2個のケイ素間の直接結合(≡Si—Si≡)に帰属されています。その主たる根拠は、Si—Si結合を含むシラン系分子が同様のエネルギーの吸収帯を持つことです<sup>2)</sup>。図2には、もう少し低エネルギー領域の紫外部の吸収を示します<sup>3)</sup>。サンプルは、VAD法多孔質母材(スート)を1400℃で異なる雰囲気下で焼結して得たシリカガラスです。還

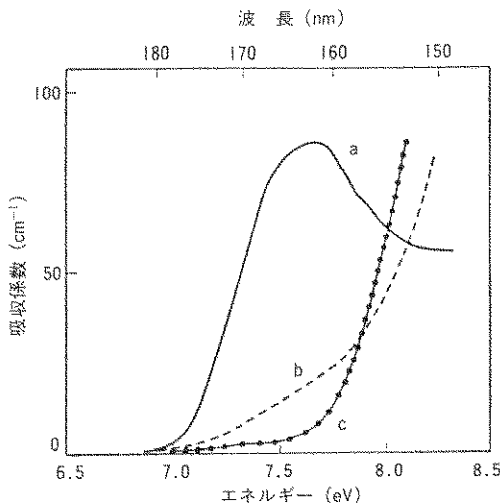


図1 製造履歴の異なる高純度シリカガラスの真空紫外吸収スペクトル<sup>1)</sup>  
a: CVDスート再溶融法、b: プラズマCVD法、c: 火炎加水分解法

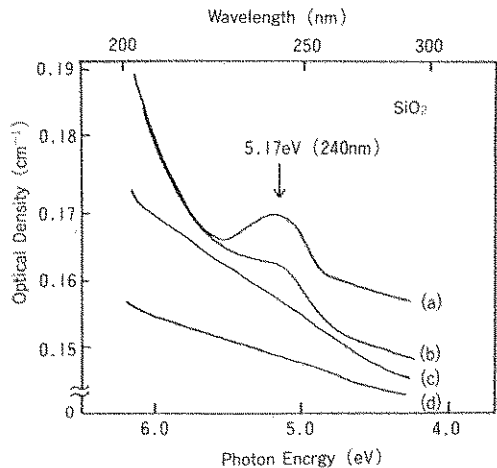


図2 VAD法SiO<sub>2</sub>ガラスの紫外吸収。  
各サンプルの1400℃での焼結雰囲気は、(a) H<sub>2</sub>/He=1/20、(b) H<sub>2</sub>/He=1/50、(c) H<sub>2</sub>/He=1/100、(d) He gasである<sup>2)</sup>。

元性雰囲気下で合成されたガラスでは、強いルミネッセンスが観測されます (4.2eV)。その励起帯は約5.1eVの吸収です。この吸収の原因については諸説あり、現在のところ未確定です。一説によると<sup>4)</sup>、構造緩和前の酸素欠損、 $\equiv\text{Si}-\square-\text{Si}\equiv$ が原因であると考えられています。即ち、構造緩和前後の酸素欠損間に平衡が成立しているというモデルです。この説は、ふたつの状態が共にエネルギー極小である事を前提としていますが、その真偽はさだかではありません。最近、5.1eV帯の吸収は、実は5.06と5.2eVのふたつの吸収帯の重ねあわせであることが明らかにされました<sup>3)</sup>。そのうち一方は、Si (II) (2個のSi) で、他方はSi-Si結合を複数個含むクラスターである可能性が示唆されています。この結合のエネルギーは隣接する原子種に依存していますので、第二近接種を明らかにした帰属が必要であろうと思われれます。

他方PLは、その濃度が低いとき直接的には検出されません。しかし $\gamma$ 線照射によりPLは

$$-\text{O}-\text{O}- \rightarrow -\text{O}-\text{O}\cdot$$

によりperoxy radical (PR) に変化すると考えられており、ESRを用いて検出されています<sup>5)</sup>。興味深いことには、ゾル-ゲル法の焼結段階で、PL濃度が異常に大きいことが報告されています<sup>6)</sup>。

PRの生成は、 $\text{E}'$ と $\text{O}_2$ との反応によっても起きると考えられています。図3に<sup>7)</sup>、 $\text{O}_2$ を含む雰囲気下で焼結されたプリフォームロッドの線引誘起ESRを示します。PRの生成が明らかです。この反応は、 $\equiv\text{Si}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ と書かれます。

酸素の溶解状態は重要な問題ですが、実験的には未だ不明の部分が多くあります。気相中の $\text{O}_2$ と、ガラスあるいは融液中のどのような溶解種とが平衡にあるかが分かっていません。 $-\text{O}^-$  (非架橋酸素)、 $-\text{O}-$  (架橋酸素) 以外に $\text{O}_2$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ などの存在が予想されますが実証はされていません。

PL結合によって生じる光吸収帯は160nmより短波長に存在することが指摘されています<sup>1)</sup>。しかしピーク位置そのものはまだ未確定です。

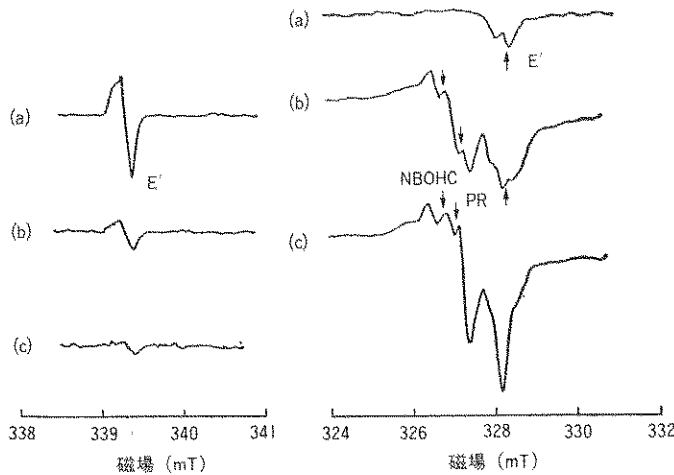


図3 母材作製雰囲気が異なるシリカファインナーのESRスペクトル。脱水・焼結時の酸素流量が(a)0.1/min, (b)0.3 l/min, (c) 0.9l/min  
 $\text{E}'$ 、NBOHC、PRは、それぞれ $\text{E}'$ センター、非架橋酸素上のホールセンター、パーオキシラジカルをあらわす<sup>7)</sup>。

最後に、酸素の溶解平衡を考える際に重要だと思われる点を指摘しておきます。それは、他のp-block元素の酸化物及び酸素酸塩、たとえばGeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、AsO<sub>x</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>など、の同様な反応との化学的整合性です。同様に、硫化物、セレン化物、テルル化物における反応<sup>8)</sup>との比較も重要な条件といえるでしょう。

#### 引用文献

- 1) 細野秀雄、阿部良弘、荒井和雄、今井宏明、今川宏、セラミックス22, 1047 (1987)
- 2) U.Itoh, Y.Toyoshima and H.Omuki, J.Chem. Phys.85,4867 (1986)
- 3) M.Kohketsu, K.Awazu, H.Kawazoe and M.Yamane, Jap. J. Appl. Phys., submitted
- 4) 細野秀雄、阿部良弘、荒井和雄、今井宏明、今川宏、第26回窯業基礎討論会講演要旨集P.245,1988年
- 5) E.J.Friebele, G.H.Sigel, Jr. and D.L.Griscom, Appl. Phys. Lett. 28,516 (1976)
- 6) A.A.Wolf, E.J.Friebele and D.C.Iran, J.Non-Cryst. Solids 71, 345 (1985); G.Kordas, R.A.Weeks and L.C.Klein, ibid 71, 327 (1985)
- 7) Y.Hibino, H.Hanafusa and F.Yamamoto, Electron. Lett., 22, 434 (1986)
- 8) H.Kawazoe, Y.Watanabe and M.Yamane, Phys. Rev. B, 印刷中



#### 〔筆者紹介〕

川副博司(かわぞえ ひろし)

略歴

昭和41年 東京都立大学工業化学  
学科卒業、同年同助  
手

昭和59年 東京工業大学無機材  
科工学科助教授

昭和57年 窯業協会学術賞受賞、  
工学博士