

シリカガラスの構造緩和と光物性

豊田工業大学

齋藤 和也・生嶋 明

Structural Relaxations and Optical Properties in Silica Glass

Kazuya Saito, Akira J. Ikushima

Toyota Technological Institute

1. はじめに

シリカガラスは、近赤外域の優れた透明性や広い紫外透過波長域をもつが、これらの光学的特性をどこまで良くすることができるかということは、代替可能な他のガラス材料を探ることが困難であることから応用上重要な問題である。ガラスの物性は、ガラス形成過程と密接に結びついており、結晶材料とは全く別の視点から材料物性の研究を行う必要がある。我々は、ガラスの形成過程で本質的な役割を担う構造緩和を詳しく調べることで、シリカガラスの光物性やその他の諸特性を改善することを目指して研究を行っている。

2. 構造緩和

液体は、温度や圧力の変化によって非平衡状態になったとき、熱平衡状態に戻るよう構造がすぐに変化する。しかし、液体の温度が下がり過冷却液体の状態になると、熱平衡に向かうスピードはだんだんと遅くなる。これは、主に温度の低下とともに粘性が増し、構造変化が起こり難くなることによる。この熱平衡状態に向

かう過程での、ゆっくりとした構造変化を“構造緩和”という。温度がさらに下がり、この構造緩和にかかる時間が非常に長くなって、我々の観測時間のスケールではもはや構造変化が認められなくなったとき、過冷却液体は固体的な性質を示すようになる。この温度がガラス転移温度である。

この様子は、図1のように原子配置に対する自由エネルギーの温度変化を模式的に描くとイメージしやすい¹⁾。結晶化が起こらない程度のスピードで融点 T_m 以下の温度に冷却した場合でも、 T_m 近傍では構造緩和は十分追従し、系は(準)熱平衡状態にある(図中Cの状態)。しかし、さらに温度が下がると構造緩和時間が長くなるため、構造緩和が冷却に追従しきれず、ついにはガラス構造は非平衡状態にとどま

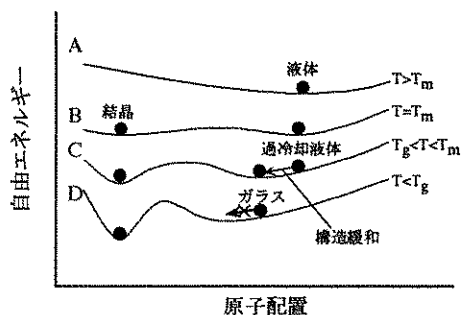


図1 構造緩和に伴う自由エネルギー vs. 原子配置の変化。

〒468-8511 名古屋市天白区久方2-12-1
TEL 052-809-1882(直)
FAX 052-809-1882

ることになる（図中Dの状態）。したがって、ガラス中の構造緩和がどの程度進んでいるかによって、ガラスの物性は大きく異なることになる。

3. ガラス構造の無秩序性と光物性

構造緩和の過程でガラス構造がどのように変化し、その結果、どのように物性が変化するのであろうか。その変化は2つに分けて考えることができる。

- ① 平均的な構造が変化し、密度や屈折率といったマクロな量が変化する。
- ② 構造の無秩序性(不規則性)が変化する。
この結果、透明性を決定する主要因の光散乱強度や、紫外吸収端の位置および傾きなどが変化する。

Si-O-Siの結合角の統計分布を例にして説明すると、上記の2つの変化は、構造緩和に伴って平均的な角度（図2でピーク位置に対応する）と分布幅の変化が同時に起こることである。ここで、分布幅は無秩序性の一つの指標となっている。一般に無秩序性は、構造緩和が進んで低温の熱平衡状態に近づけば近づくほど小さくなり、ガラス構造はより均質な状態に向かう*。無秩序性の小さいガラスは、光散乱強度が小さいことから透明性が良く、また4章で詳しく説明するように紫外透過波長域も広い。したがって、これらの特性を良くするためには、構造緩和をいかに促進させるかということが重要な問題となるわけである。また、無秩序性の度合いは、当然ながらガラスに含まれる欠陥量や光誘起欠陥生成にも大きな影響を与えるはずである。欠陥制御技術は、フォトニクスガラス材料にとって重要なキーテクノロジーの1つであり、この点からもガラス形成過程にお

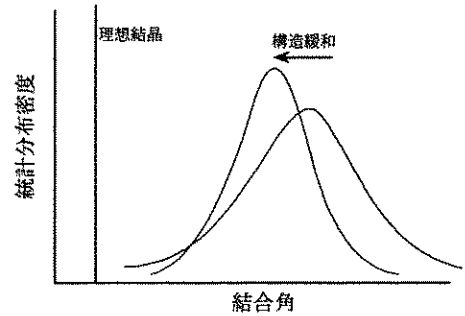


図2 構造緩和に伴う結合角の統計分布密度の変化。ただしこの図では、シリカガラスの過冷却液体の特殊性（密度が極大値をもつこと）は考慮していない。

ける無秩序性の変化を詳細に調べ、その制御法を模索することは重要であると考えている。

我々は、まず光散乱測定と赤外吸収測定を用いた研究を行ったが、これらの結果に関しては、すでにいくつかの解説も書いているので、紙面の都合上詳述しない。詳細は文献2およびそこに記載されている文献をご参照いただきたい。結果を簡単にまとめると、以下のようになる。

- ① 光散乱強度は、密度揺らぎの平均二乗に比例する。密度揺らぎはまさに無秩序性の指標の一つであり、先に述べた結合角や、結合長の分布幅などと密接な関係があることはもちろんである。我々は高温での光散乱測定を行って、密度揺らぎがガラス転移点で凍結される様子を明確に観測した。また、OHなどの不純物によってガラス転移点近傍での構造緩和が劇的に変わることを明らかにした。
- ② $2,260\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの位置がSi-O-Siの平均結合角の変化とともにシフトすることから、構造緩和に伴うガラスの平均構造（言葉を変えれば仮想温度）の変化を調べることができる。残念なことに、結合角の分布幅が平均構造の変化に伴って変化する様子を調べることができるほどの精度はこの方法にはないが、平均構

* “fragile”ガラス³⁾では、特定の相関長をもつ密度揺らぎがガラス転移点近傍で増大する現象も報告されている⁴⁾。しかし、“strong”ガラス³⁾であるシリカガラスでは、このような特異な相関長をもつ密度揺らぎの増大は観測されない。

造の変化から構造緩和時間とその活性化エネルギーを定量化することができる。測定の結果、主構造緩和が確かに粘性流動に支配されていること、さらにOHなどの不純物を含むガラスでは副構造緩和が存在すること、を明らかにした。

これらの結果は、シリカガラスのガラス転移の様相を初めて明らかにしたものである。また、ガラスの無秩序性を制御することで、光散乱強度などの光物性が制御可能なことを示している。次章では最近研究を進めている真空紫外分光測定について詳しく述べる。

4. 紫外基礎吸収端

構造の無秩序性がバンド端近傍の電子状態にどのような形で表れるかは、光学的測定などによってアモルファス半導体で詳しく研究され、その物性的特徴の解釈が試みられている^{1),5)~7)}。しかし、主に気相凍結法で作られるアモルファス半導体では、ガラス転移過程で電子状態がどのように変化し、その結果基礎吸収端がどのように変化するかといったことは、非常に興味あることにも拘わらず全く調べられていない。この点、シリカガラスは非常に広い温度領域で安定な過冷却状態が存在するため、このような研究を行うには最適である。また物理的興味だけに留まらず、光リソグラフィ光源の短波長化が進み、F₂エキシマレーザー（発振波長：157 nm）の可能性が盛んに検討されている現在、シリカガラスの基礎吸収端がどのような要因で決まっているかを明らかにして、どのように基礎吸収端を制御することが可能なかを模索することは、応用上も重要なことである。

4.1 無秩序性と紫外基礎吸収端

構造の乱れた非晶質と乱れが全く無い理想結晶の電子構造の差違を、図3に模式的に示す。非晶質での特徴は、一つはバンド間のギャップが狭くなることであり、もう一つはバンド裾に局在した状態が存在することである（もちろん

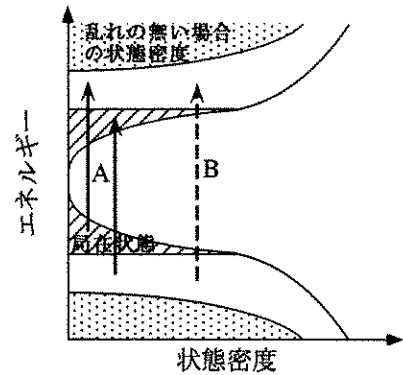


図3 非晶質の電子状態。矢印AおよびBは、それぞれ Urbach 領域および Tauc 領域の光学的電子遷移を示す。

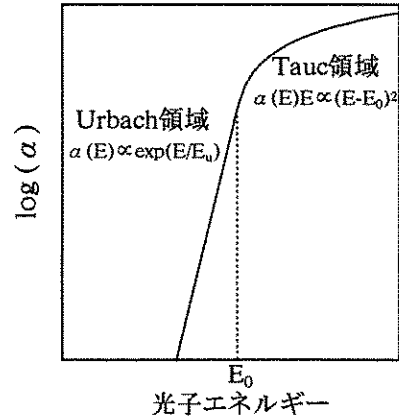


図4 非晶質の紫外基礎吸収端。

非晶質では電子の波数ベクトルKがよい量子数ではなく、したがってE=E(K)分散関係も定義しようがない点は当然の違だが、ここでは状態密度の違いだけに注目している。

このような電子構造を反映して、非晶質の紫外吸収端は図4のような2つの領域に分けて考えることができる。Urbach 領域は局在したバンド裾状態と広がったバンド間の光学的電子遷移に基づき、Tauc 領域は広がった荷電子帯と伝導帯間の遷移に基づくと考えられている。それぞれの領域は図中に示した関数でよく表すことができ、Urbach テイルエネルギー E_U と光学的エネルギーギャップ E₀ が各領域を特徴

づける量となっている。 E_U と E_0 は無秩序性が変われば変化する量であり、無秩序性の変化を示すよい指標となる。ただし、ここで熱振動によっても無秩序性が変化することに気をつけなければならない。光散乱の場合は、レーリー成分とドップラーシフトを伴うブリュアン成分に分離することで熱振動成分とそれ以外の無秩序性の寄与を分けて測定することができるが、光吸収ではそのような違いを簡単に識別することができないからである。熱振動成分を分けて非晶質中に凍結した構造の乱れを評価するために、以下の式が理論的に導かれ、アモルファス半導体などではよく合うことが確かめられている^{5),7)}。

$$E_U(T) = \frac{\hbar\omega_0}{\sigma_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1} \right) + \frac{X\hbar\omega_0}{2\sigma_0} \quad (1)$$

左辺の () で括った第 1 項が熱振動による寄与、第 2 項が凍結した構造の乱れによる寄与を表す。ここで、 $\hbar\omega_0$ は実効的な Einstein 温度である。凍結した乱れの大きさの指標は、零点振動の寄与に対して規格化した X という量で表している。 σ_0 は定数である。同様に E_0 に関しても

$$E_0(T) = E_0^0 - L_0\hbar\omega_0 \times \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1} \right) + \frac{XL_0\hbar\omega_0}{2} \quad (2)$$

の式が与えられている^{6),7)}。 E_0^0 は乱れの全くない場合の光学ギャップを表し、 L_0 は定数である (零点振動による寄与はあらわには表れないので、() 内第 1 項は文献では E_0^0 に含まれた形にしてある)。実験で求めた E_U または E_0 の温度変化をこれらの関係式でフィッティングすれば、各寄与を分離することができるわけである。ここで、 X は定数として扱われているが、この量はガラス転移点以上では温度変化を示し、低温領域で決めたフィッティングラインからデータが外れてくるはずである。これは、

ガラス転移点以下で、凍結していた構造の乱れが増大しはじめるからである。我々は、低温領域での測定で各寄与を分離するだけでなく、高温領域の測定を行い^{8),9)}、無秩序性の凍結過程が紫外吸収端の変化にどのように現れるかを調べた。

4.2 真空紫外分光測定

バルク試料で紫外吸収端の透過測定をする場合、表面反射も吸収端で急増することに注意する必要がある。我々は、厚さの異なる試料の透過吸収測定を行うことにより、正確な内部吸収と反射率を求めた⁹⁾。室温での測定例を図 5 に示す。試料は OH 濃度 10 ppm 以下の天然熔融シリカガラスを用いた。○が厚さの異なる試料の測定結果、●が補正を行った結果 (すなわち本来の内部吸収) である。厚い試料では、表面反射の影響が少なくほぼ内部吸収と一致するが、Urbach 端の傾きを決めるには短波長側のデータが測定できない。薄い試料では、より短波長側のデータは取れるが、表面反射の影響を大きく受けて Urbach 端の傾きが本来のものから大きくずれてしまうことがわかる。補正後のデータより E_U (図中実線の傾き) を求めると 0.075 eV となる。また、Tauc 領域の吸収測定ができないので E_0 は直接決めることができない

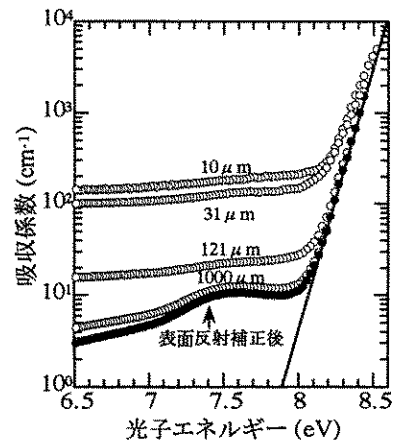


図 5 シリカガラスの内部吸収係数と反射補正を施さない場合の各厚さ試料の吸収係数。

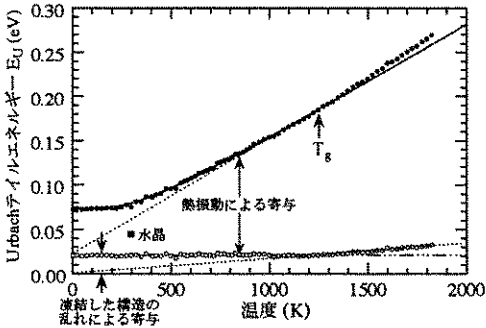


図6 シリカガラスの Urbach テイルエネルギー E_U の温度依存性。

いが、薄膜試料や反射測定などから E_0 の吸収係数がほぼ $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ であることがわかっている¹⁰⁾、ここではこの値をもつ光エネルギーを E_0 として解析を行った。図6と図7に E_U と E_0 の温度変化を●で示すが、どちらも非常に大きな温度依存性を示すことがわかる。図中に 1200 K 以下でのデータのフィッティングを実線で示すが、 E_U では非常によく合っている。また、不確かさが残る E_0 でも、 E_U と同じフィッティングパラメーターの値を用いてかなりよい一致が得られる。このフィッティングの結果より、熱振動による無秩序性の寄与を E_U と E_0 の値から差し引くと、図中に○で示すようになる。

以上の結果より明らかになったことをまとめると、

- ① X の値は非常に小さく、室温で約 0.3 である。これは、 E_U や E_0 の決定要因として、熱振動による無秩序性が大きな割合を占めていることを示している。ちなみに非晶質シリコンでは X は室温で 8 前後の値をとることが報告されており⁷⁾、この場合には凍結した構造の乱れの寄与が非常に大きい。すなわち、シリカガラスは非晶質シリコンなどに比べて結晶に近い構造であると言えることができる。SiO₂ の結晶である水晶で E_U や E_0 (室温での値を図中に■で示してある) を測定したところ、確かに

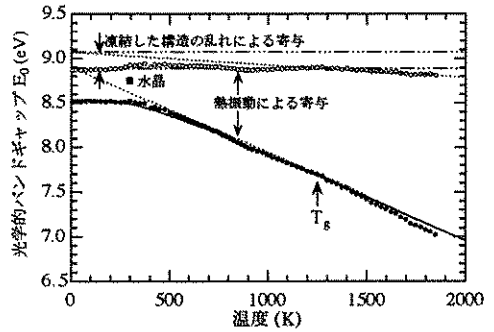


図7 シリカガラスのと光学的エネルギーギャップ E_0 の温度依存性。

その値はシリカガラスの値から凍結した構造の乱れによる寄与を差し引いた値にほぼ一致する。

- ② ガラス転移点での紫外吸収端の変化を初めて明らかにした。その変化量は大きくはないが、構造の乱れが凍結することを反映して、ガラス転移点以下で一定になることが明らかに見てとれる。この結果は、構造緩和を進めることが出来れば、紫外透過波長域がさらに広いシリカガラスができることを示している (X 値が小さいため、光散乱ほどの劇的な減少は望めそうにないが)。

4. おわりに

我々は、ガラス形成過程に物理のメスを入れることによって、シリカガラスの構造制御とその特性向上を目指して研究を行っている。今までの研究では構造緩和を制御することを主眼において研究を続けてきたが、何とか他の手段でガラスの無秩序性を自由に制御できる方法はないものであろうか。そうなれば、結晶により近い特性を持つシリカガラスの開発が可能になるのだが。いずれにせよ、構造が決定している結晶とは異なり、ガラス材料は夢多い材料であると感している。

参考文献

- 1) 田中一宜, 丸山英一, 嶋田壽一, 岡本博明 “アモルファスシリコン” オーム社.
- 2) 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” 9.8章 リアライズ社.
- 3) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **102** (1988) 205.
- 4) 例えば, T. Kanaya, A. Patkowski, E. W. Fischer, J. Seils and K. Kaji, *Acta Polym.* **45**, (1994) 137.
- 5) G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 1480.
- 6) P. B. Allen and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B23** (1981) 1495.
- 7) S. Yamasaki, *Philos. Mag.* **B56** (1987) 79.
- 8) K. Saito and A. J. Ikushima, *J. Non-Cryst. Solids*, (1999) in press.
- 9) K. Saito and A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.* submitted.
- 10) S. R. Elliott, “Physics of Amorphous Materials” (Longman Scientific & Technical, 1990) p. 441