

陽電子消滅法によるシリカガラスの空隙の観測

Observation of Void in Silica Glass Network Structure using Positron Annihilation Spectroscopy

小野 円佳*・藤浪 真紀**・伊藤 節郎*

Madoka Ono*, Masanori Fujinami**, and Setsuro Ito*

ガラスの比重、屈折率、ヤング率などのマクロな物性は、ガラス物性の加成性に基づいて予測できる部分が多い。この予測は、組成によりガラスの物性が一義的に決まることを前提としたものである。しかしながら実際は、組成によってガラスの構造は決まらないので、ガラス構造を知ることが真の物性を知る上で重要となる。我々は、ガラスが原子配列構造（ネットワーク）と空隙（ネットワークの隙間の原子が存在しない部分）の組み合わせから成ると捉えて、従来不明であった空隙を観測し、物性と構造との関係を調べている。本稿では、ガラスの空隙の観測方法として陽電子寿命測定法の紹介と、この測定法の適用例としてシリカガラスの空隙を調査した結果を述べる。シリカガラス中には同方法で観測される直径約0.5 nmの空隙がネットワークの隙間に存在すること、ガラスの冷却開始温度を低くして凍結温度（仮想温度）を下げると、その空隙が小さくなることが分かった。また、この空隙の縮小がシリカガラスの光散乱の減少に寄与していることが分かり、空隙サイズの制御が新しいガラスの開発に極めて重要であることが示唆された。

Macroscopic properties of glass, for example, density, refractive index, and Young's modulus can be estimated by calculation based on the glass composition with an assumption that the properties are unambiguously determined by the composition. However, glass property depends on not only composition but also structure, because the structure is not exactly uniquely determined by the composition. By considering voids in glass network, which are not exactly known, as the counter part of atomic network structure, we try to observe void in glass network structure and find out its relationship with glass properties. In this report, we will introduce positron annihilation spectroscopy (PAS) for the observation of voids in glass. As an example of the application of PAS, we report the observation of void in silica glass network. PAS-observed void whose size was approximately 0.5 nm in diameter existed in silica glass network, and they were found to decrease the size when the fictive temperature (freezing temperature of the glass network), T_f , was lowered. It was found that the decrease in the optical scattering in silica glass by lowering T_f is attributable to the shrinkage of the voids. The result in silica glass indicates that controlling void structure is very important for development of new glass.

*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所

**千葉大学大学院工学研究科

1. 緒言

物質の特性を左右する要因に組成と構造がある。ガラスでは諸特性に組成の加性が成り立つ場合が多いため、これまでに蓄積された膨大なデータを用いて、ガラスの組成からその特性をある程度まで予測することが可能である。一方で、ガラスの構造はランダムで、制御が難しいとされてきた。ただし構造を調べる試みはこれまで多く行われており、X線などの高エネルギー線を含む電磁波を用いた光学的手法によってガラスの原子配列構造が観測・解析されてきた。ここで、シリカガラス中の原子が構成する空間と、原子が存在しない空間の割合を考えてみる。シリカガラスの密度が約2.2 g/cm³、SiO₂が1 mol当たり約60 gであることを考えると、SiO₂は1 cm³中に2.2×10²²個程度存在する。SiとOのイオン半径として、Shannon等の値^[1]を引用すると、0.34 Åと1.27 Åであることから、これらの体積を単純にかけ合わせると、1 cm³中の原子の占める体積は0.38 cm³と見積もられる。これは、シリカガラスにおいて、体積の6割以上が、原子のない、ただの空間から構成されていることを示している。ガラスの特性を理解する際に、体積の大部分を占める空間部分の理解が有用な可能性があるが、原子配列構造に比べて観測方法が限られていることから、これまでほとんど研究が行われていなかった。たとえば、放射光X線回折と中性子回折の結果をととも満たすガラスの原子配列構造を基に、空隙部分の可視化や解析が試みられている^[2]が、直接空隙を計測しているわけではない。また、別な方法として、希ガスの溶解度からガラス中のガスの溶解サイトの密度を求めてガスが侵入することのできるサイト数を直接検知するという手法がある。例えばシリカガラス中ではヘリウムを含有出来るサイトが2.3×10²¹個/cm³と推測されている^[3]。しかし、この方法ではプローブ用の気体原子(分子)の大きさが離散的で限られているため、それぞれのサイズの空隙の密度変化は求められても、空隙サイズの変化に対する感度が限られていた。これに対して、最近、陽電子消滅法を用いて、様々な材料の空隙サイズを調べる試みが行われている。

本稿では、陽電子消滅法の原理や方法、各種材料への適用例を紹介する。後述するように、陽電子は金属不純物やアルカリ金属などの陽イオンの影響を受けやすいため、測定結果の解釈が難しい場合がある。そこで我々は、不純物の含有量がppb以下の極めて純度の高い合成シリカガラス(AGC旭硝子製)を対象として、空隙サイズの温度依存性を、陽電子消滅法を用いて詳しく調べたので、これを紹介する。

2. 陽電子消滅計測法;Positron Annihilation Spectroscopy: PAS^[4]

2.1 原理

すべての素粒子は反粒子をもち、陽電子(ポジトロン)は電子の反粒子である。電子と陽電子が衝突すると対消滅が起こり、 γ 線が発生する。陽電子消滅法は、この γ 線を検出して陽電子の寿命を測定し、寿命から物質の性質を調べる手法である。陽電子の寿命を測定するには、通常²²Naを線源として用いる。²²Naは陽電子と同時に1.27 MeVの γ 線を放出するため、この γ 線の検出時刻を陽電子発生時刻とし、陽電子が消滅する際の511 keVの消滅 γ 線をとらえて消滅時刻を知り、寿命を測定する。陽電子の一部は電子と結合してポジトロニウム(Ps: positronium)と呼ばれる電子-陽電子対を形成する場合がある。Psの陽電子と電子が互いに反平行なスピンをもつパラ-Ps(*p*-Ps)と、平行なオルソ-Ps(*o*-Ps)が存在し、基本的に3:1の割合で生成する。Psの真空中における寿命は*p*-Psで125 ps、*o*-Psで142 nsとなるが、*o*-Psが物質中の電子と*p*-Psを形成して消滅(ピックオフ消滅)する場合に寿命が数百psから数nsと顕著に短くなる。このため、空隙中に捕獲された*o*-Psの陽電子が、空隙表面の電子とピックオフ消滅する際の寿命を測定することにより、空隙の大きさを見積もることが可能となる。この方法を陽電子消滅寿命測定(PALS: positron annihilation lifetime spectroscopy)と呼ぶ。

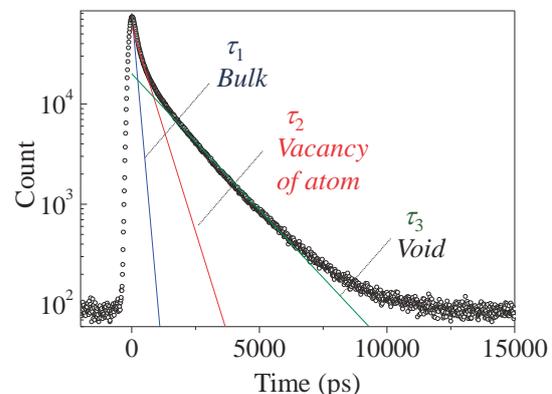


Fig1. Positron lifetime spectra for silica glass and its deconvoluted lifetime components. τ_1 through τ_3 in the figure show the shape of the deconvoluted components of $\exp(-t/\tau_i)$, where $\tau_i = \tau_1$ through τ_3 .

Fig.1に例としてシリカガラスにおける陽電子消滅寿命スペクトルを示す。Fig.1のスペクトルは、3種類の寿命成分 $\tau_1 \sim 150$ ps(青線)、 $\tau_2 \sim 530$ ps(赤線)、 $\tau_3 \sim 1600$ ps(緑線)の減衰成分の和と装置関数の畳み込み積分によってフィッティングが可能であった。Fig.1中の直線は、フィッティングから得られた寿命成分を描いたもので、観測された寿命スペクトル(中抜き点)に異なる傾きの成分として表れている。

τ_1 は先に述べた*p*-Psの寿命に相当する。 τ_2 は陽電子

が原子空孔（原子の抜けた孔）に捕獲され、電子密度が低いため長寿命となった成分（125-500 ps程度）に相当する。そして、 τ_3 は o -Psがサブnm程度の空隙で周囲の原子の電子とピックアップ消滅して現れた寿命成分（1ns程度以上）に対応する。 τ_3 の値から空隙半径 R を算出する計算式として、Tao-Eldrupモデルが用いられることが多い^[5]。このモデルでは、空隙を半径 R_0 の球形の井戸型ポテンシャル、ポテンシャル壁における電子層の厚さを ΔR として、Psの寿命の値が式(1)；

$$\frac{1}{\tau_3} = 2 \times \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right] \quad (1)$$

となることを使って、 R を求める。ただし、 $R = R_0 - \Delta R$ であり、既知のゼオライトなどの結果を再現するように $\Delta R = 0.1656$ nmを代入して用いられる。なお、 $\tau_1 \sim \tau_3$ の寿命成分の割合をそれぞれ I_1, I_2, I_3 と表し、 $I_1 + I_2 + I_3 = 1$ を満たすように寿命スペクトルの成分の数値解析が行われる。

ここで、Psは大きい空隙により長く存在する（捕獲されやすい）ことから、観測される τ_3 の値は全体の空隙の大きさの平均値ではなく、大きい方の空隙のサイズを反映すると考えられている。また、 I_3 はPs形成割合を示しているが、この割合は物質の構造や組成に依存する。このため、 I_3 が空隙の数を反映すると考えることはできない。また、金属不純物が存在する場合は、 τ_3 の値が真値より小さくなることが報告されている^[6]。陽電子消滅法は、非破壊検査であり、物質の空隙への感度が高く優れた手法であるが、上述したように陽電子およびPsの挙動に特徴があるため、これをよく理解して解釈を行うことが必要である。

2.2 測定方法

PALS法では、たとえば²²NaCl溶液をカプトンフィルムに滴下し、乾燥して線源として用いる。線源の強度を調整し、約 10^{-6} 秒ごとに陽電子が一つ生成され、最長142 nsの寿命の陽電子が存在したとしても前後の生成消滅時刻が被らないような条件下で計測を行う。線源を包んだカプトンフィルムを測定対象の試料（2枚）の間に挟み、2台の検出器を用いて生成、消滅 γ 線を計測する。生成と消滅の際に生じた γ 線の検出時刻の差を寿命として積算し、解析を行う。

2.3 各種材料の構造解析への適用例

前節で説明したPALSを用いて、ゼオライトなどの結晶性多孔質体^[7]や、低誘電率薄膜（Low-k膜）^[8]などの測定が多く行われている。他にも、ガラス転移現象が比較的低温で起きるポリマーについて、温度を室温から350℃付近まで変えた時の o -Psの寿命をin situで測定し、温度の上昇に伴う o -Psの長寿命化（即ち空隙の増大）を観測した例がある^[9]。これらのポリ

マーでは、空隙の膨張傾向と、体積膨張率の温度依存性が良く一致することが示されている。

ガラスでは、例えば種々の市販されたガラスの空隙サイズが調べられており、 τ_3 がSiO₂の分率に依存すると報告されている^[10]。アルカリシリケートガラスを対象としてアルカリ金属酸化物のモル分率を数～40 mol%の範囲で変化させると、原子の種類によらずモル分率に比例して空隙サイズが小さくなるという報告もある^[10,11]。このことは、アルカリシリケートガラスではアルカリ金属原子が占有する空隙以外の空隙のサイズが類似していることを示唆している。

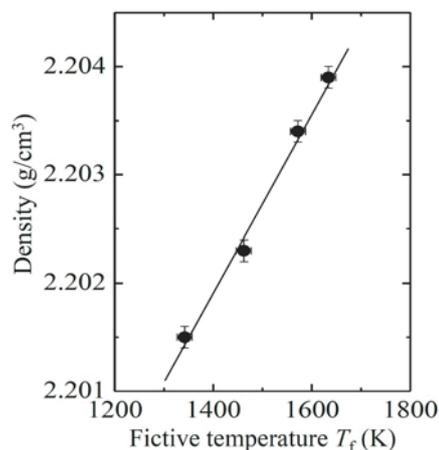


Fig.2 Density of silica glass versus fictive temperature (T_f).

3. シリカガラスにおける空隙^[12]

3.1 空隙サイズの仮想温度依存性

高純度のシリカガラスであれば不純物による影響を懸念せずに、陽電子消滅測定の結果を比較できる。通常我々が手にするシリカガラスは、構造凍結温度（仮想温度）が1000~1400 °Cの温度範囲のものであるが、仮想温度の高いシリカガラスほど密度が高いことが知られている。密度が高い、つまり構造の密なシリカガラスでは、空隙サイズも小さくなるのだろうか。我々はシリカガラスを1000~1400 °Cの範囲の温度で構造緩和時間より十分に長い時間保持し、急冷することで、仮想温度の異なるシリカガラスを作成した。各試料の正確な仮想温度 T_f は、2260 cm^{-1} 付近の赤外スペクトルの吸収ピーク位置から文献^[13]に基づいて算出した。Fig.2は、これらのガラスサンプルについて、アルキメデス法によりガラスの密度を測定し、仮想温度 T_f に対してプロットしたものである。前述したように、仮想温度の上昇に伴い、ガラスの密度が増加した。そこで、各仮想温度のガラスを平板状に加工し、PALS法を用いて陽電子の寿命を測定した。寿命スペクトルを分析プログラム、POSITRONFIT EXTENDED^[14]を用いて分析し、 $\tau_1 \sim \tau_3$ 成分と各寿命成分の割合 $I_1 \sim I_3$ を求めた。

Fig.3に、これらの値の仮想温度依存性を示す。短寿命成分 τ_1 と τ_2 、及び $I_1 \sim I_3$ は仮想温度に依存せず一定となった。シリカガラスに電子線照射を行うなどにより構造欠陥や非架橋酸素が生じると、 I_2 の値が増加し、 I_3 の値が減少することが知られている^[15]が、今回仮想温度が変化しても I_i ($i=1,2,3$) が一定であったことから、仮想温度の変化によってこれらの生成は起き

ていないことが示唆される。式 (1) を用いて τ_3 から空隙サイズを計算すると、半径 $R \sim 0.25$ nm程度となった。この値はShannonのイオン半径 (K^+ で0.16 nm、 Na^+ で0.11 nm程度) に比べて十分に大きい値であることから、シリカガラスのネットワークにはアルカリ金属イオンが通りぬけることのできる空隙が存在すると推測される。

Fig.3(a)に示したように、 τ_3 の値は仮想温度が高いほど大きくなった。即ち、仮想温度が高く、密度が高いガラスほど、PALSで観測される空隙のサイズも大きいことがわかった。これらの結果を加味して、シリカガラスの仮想温度による原子配列構造と空隙をFig.4に模式的に描いた。Fig.4の左図は低い仮想温度、右図は高い仮想温度の状態のシリカガラスを描いたもので、左より右で全体の体積が小さくなり、構造全体が高密度化する様子を示した(図では濃淡で密度を表現した)。今回のPALSによる観測から、仮想温度の上昇により大きい空隙が拡大したと考えられる。この空隙サイズの拡大に伴って、原子配列構造の部分は、全体積の収縮から推測される以上に高密度化していると推測される。シリカガラスのネットワーク構造において、仮想温度の上昇に伴い、5、6員環以上の大きいリング構造が3、4員環のような小さいリング構造に組み変わることが知られており^[16]、今回推測された原子配列構造の高密度化に寄与していると考えられる。結局、密度の高い部分がより高密度となり、もともと大きなサイズの空隙が存在する密度の低い部分がより低密度になることで、密度差が増大し、密度分布はより不均質になるだろう。これは、仮想温度の上昇に伴い、今回PALSで測定された直径0.5 nm程度の大きさをもつ密度の低い部分とその部分からなる密度の揺らぎが増大することを示唆している。

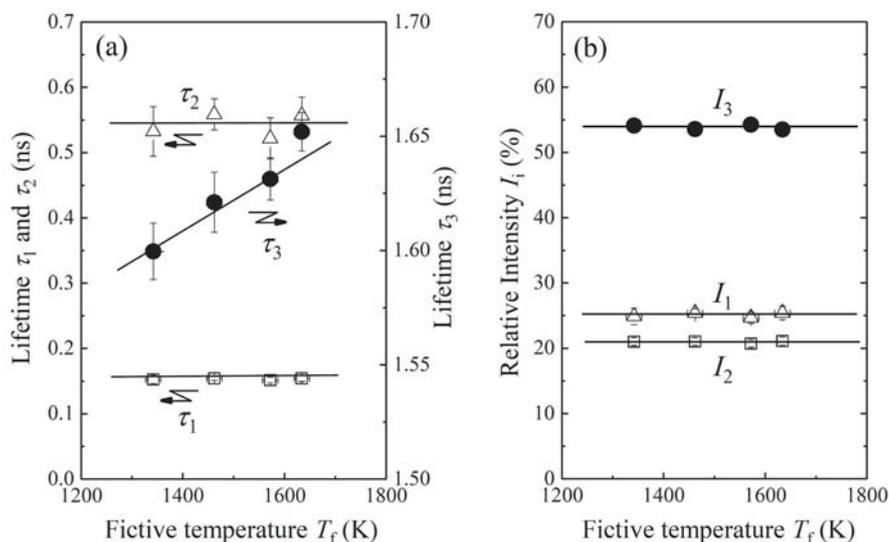


Fig.3. The fictive temperature dependence of (a) positron lifetime parameters, τ_1 to τ_3 , and (b) the relative intensity parameters, I_1 to I_3 , obtained by deconvolution of the lifetime spectra of the PALS measurement^[12]

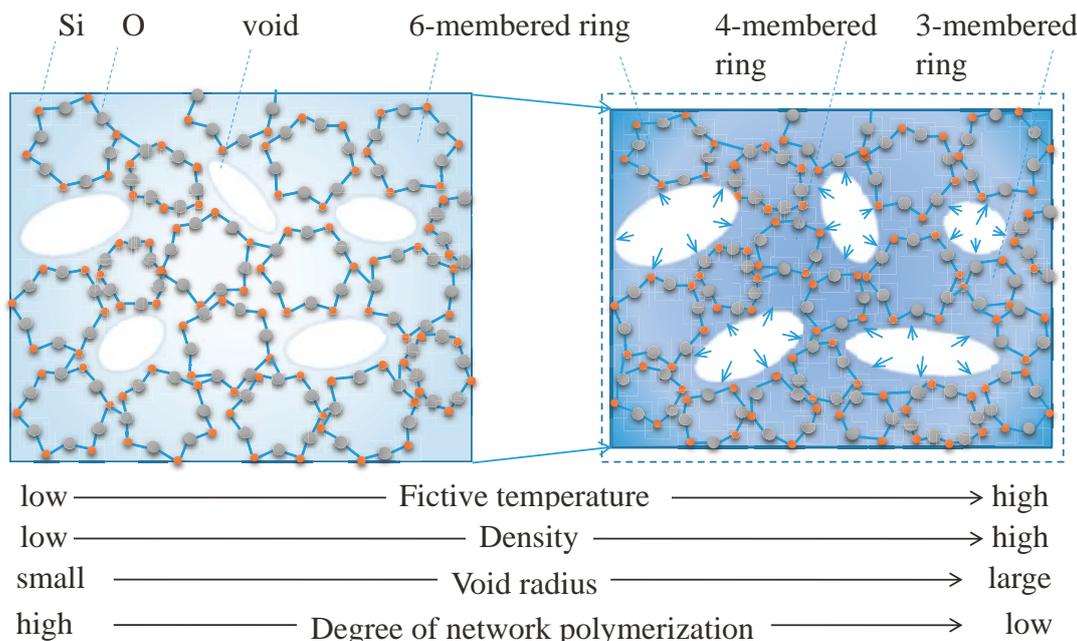


Fig.4 A schematic of the network rings smaller than 6 members (polygons) and voids in silica glass at low and high T_f . Voids are expressed as open circles. When T_f increases, the PALS-observable voids expand, while networks become dense by rearrangement of 6-membered rings into 3- or 4-membered rings. The total density is higher at higher T_f . Such rearrangement and densification show the degree of network polymerization decreases at higher T_f .

3.2 シリカガラスの空隙と光学的散乱係数

シリカガラスはこれまで、光伝送用ファイバーの伝送媒体として多く利用されており、伝送損失の低減のための研究が非常に多く行われてきている^[17]。これまでに、伝送損失の8割以上がレイリー散乱によるものであり、レイリー散乱係数 R_D [dB/km/ μm^{-4}]の値は、 $R_D = 4.0 \times 10^{-4} T_f$ (2) と書き表されることが経験的に知られている^[18]。式(2)の係数は経験的に求められた値だが、熱力学的に、シリカガラスの密度揺らぎをガラスの凍結温度を用いて表すと式(2)に示された R_D と T_f の線形関係、及び $T_f = T_g$ となるところで R_D が一定値になることが説明できる。このことから、シリカガラスにおけるレイリー散乱は密度揺らぎによって生じていると考えられている^[19]。前章で述べたようにシリカガラスの密度揺らぎがPALSで観測される空隙と原子配列構造という形で観測されているのであれば、空隙のサイズがレイリー散乱係数と定量的に関係しているはずである。そこで、シリカガラス中に存在する空隙が散乱体として働くと仮定して、直径を $D=2r$ 、単位体積あたりの散乱体の数を N 、散乱体の屈折率を n と表して、波長 λ の光に対するレイリー散乱係数 R_{SP} [m^{-1}]の式

$$R_{SP} = \frac{2}{3} \pi^5 N \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (3)$$

と式(2)が一致するかどうかを検討した。測定された各仮想温度におけるシリカガラスの空隙(散乱体)の直径 D の6乗を計算し、仮想温度の値に対してプロットしたところ、**Fig.5**となった。 D^6 [nm^6]は T_f に対し

て直線でフィッティングすることが可能であり、式は $D^6 = 6.4 \times 10^{-6} T_f + 8.3 \times 10^{-3}$ (4) となった。式(4)を式(3)に代入すると、陽電子寿命測定法で観測した空隙によってレイリー散乱係数 R_{SP} が決まるとした場合の R_{SP} の仮想温度依存性の式が得られた。さらに、式(3)に散乱体の屈折率をガラスマトリックスの屈折率との比 $n = 1/n_M$ (ただし、マトリックスの屈折率を $n_M = 1.46$ とした)、及びガラスマトリックスにおける波長、 $\lambda = \lambda_0/n_M$ を代入して、このうちの T_f に依存する部分が式(2)の R_D と等しいとしたところ、 $N = 3.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を得た。

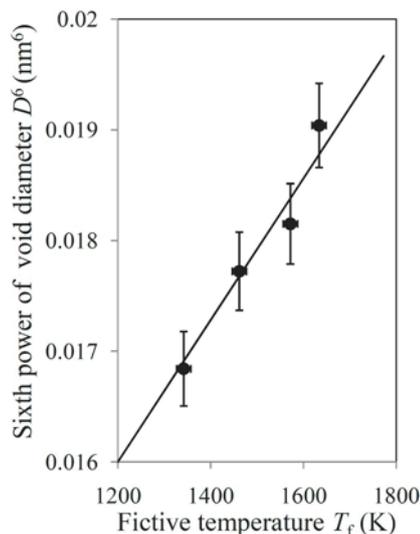


Fig.5 Sixth power of the void diameter (D^6) versus T_f . The plots are fitted well by a linear function^[12].

このNの値は、ガスの溶解度から推定されているアルゴン径（半径 $r=0.17\text{nm}$ ）のサイズの空隙数密度 $N = 1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と整合性の良い値となった^[3]。このNの値を用いて、空隙を散乱体と仮定したときの散乱式 (3) の仮想温度に依存する成分が、経験的に得られている散乱式 (2) と一致するという事は、シリカガラスのレイリー散乱が、陽電子寿命法で測定された空隙を散乱体と考える描像で説明されることを示している。これまでにSaitoらは小角X線散乱測定法を用いて密度揺らぎのサイズの測定を試みたが、ピークは観測されず、密度揺らぎは存在してもサイズが測定限界である1 nm以下であると結論している^[20]。今回測定した空隙のサイズは直径でせいぜい0.5 nmであることから、小角X線散乱の結果と矛盾がない。

ここまで述べてきたように、シリカガラスの空隙サイズの T 依存性を調べたことで、陽電子消滅法により観測される0.5 nm程度の空隙がシリカガラスにおけるレイリー散乱の散乱体として振る舞うことが示唆された。ここで、式 (3) からわかるようにレイリー散乱係数は直径の6乗に比例するため、大きい空隙の寄与度が高い。一方前章で述べたように、Psは選択的に大きい空隙を観測する傾向がある。ということは、陽電子で観測できる空隙が小さくなれば、レイリー散乱係数のきわめて小さいガラスとなる可能性がある。そこで、大きい空隙を小さくする方法に関して、示唆的な研究を紹介する。いずれも分子動力学計算によって得られたガラス構造から、空隙サイズの分布をもとめたものである。Itoらは、室温にてシリカガラスに一軸応力を印加した状態を、分子動力学計算を用いてシミュレーションした^[21]。その結果、圧縮応力下では、シリカガラスの空隙分布のうち、大きいサイズの空隙の方が先に小さくなるという結果が得られた。また、M.Gueretteらは、 T_g 付近の高温（1100 °C）で圧力を印加したシリカガラスと低温（27 °C）でシリカガラスに圧力を印加した場合で構造が異なっており、高温で圧力を印加したシリカガラスでは、0.5 nm程度の大きい空隙のピークが消滅し、空隙分布が0.4 nm程度以下に狭まることを分子動力学計算によって導いている^[22]。シリカガラスのレイリー散乱強度はこれまで、製造工程の冷却速度の低下による抑制が唯一の方法であり、その程度は下限に到達したと考えられている。もし冷却速度によらない方法で0.5 nm程度の大きい空隙を縮小し散乱を抑制することがファイバー製造において実現できれば、産業的なインパクトが大きい。

4. おわりに

ガラスの空隙を観測する方法として、陽電子消滅法を紹介し、シリカガラスにおける研究例を詳しく述べた。ガラスの力や熱による変形、破壊、イオン拡散、緩和現象など、空隙がその特性に大きな影響を及ぼすケースは多いと考えられる。ガラスの組成による特性の違いは高い精度で予測できるようになっていくこと

が予想されるが、ガラスの空隙の観測や制御を行うことによって、予測の範囲を超えた特性を示すガラスの開発が可能となることを期待している。

謝辞

陽電子計測に関して、千葉大学大学院工学研究科 原憲太氏にお世話になりました。感謝いたします。

—参考文献—

- [1] R. D. Shanonn *et al.* Acta Cryst. B25 925 (1969)
- [2] S. Kohara *et al.* PNAS 108 14780 (2011)
- [3] J. F. Shackelford, J. Non-Cryst. Solids 253 231 (1999)
- [4] 陽電子計測の科学 日本アイソトープ協会
ISBN:978-4-89073-069-8
- [5] S. J. Tao, J. Chem Phys. 56 5499 (1972); M. Eldrup *et al.* Chem Phys. 63 51 (1982)
- [6] K. Inoue *et al.* J. Appl. Phys. 115, 204903 (2014)
- [7] Y. Ito *et al.* Appl. Phys. A 45 193 (1988)
- [8] T. Ohdaira *et al.* Materials Science Forum 334 445 (2004)
- [9] K. Hagiwara *et al.* Rad. Phys. Chem. 58 525 (2000)
- [10] Y. Sasaki *et al.* Rad. Phys. Chem. 68 569 (2003)
- [11] 小野ほか, 2D01 セラミクス基礎討論会2011年
- [12] M. Ono *et al.* Appl. Phys. Lett. 101 164103 (2012)
- [13] K.M. Davis and M.Tomozawa J. Non-Cryst. Sol. 201 177 (1996)
- [14] Kirkegaard and M. Eldrup, Comput. Phys. Commun. 7 401 (1974)
- [15] A. Uedono *et al.* J. Phys.Matter. 6 8669 (1994)
- [16] A. E. Geissberger and F.L. Galeener, Phys. Rev. B 28 3266 (1983)
- [17] M. Lancry *et al.* Prog. Mat. Sci. 57 63 (2012), and references therein.
- [18] K. Saito *et al.* Appl. Phys. Lett. 83 5175 (2003)
- [19] K. Saito *et al.* J. Appl. Phys. 81 7129 (1997)
- [20] T. Watanabe *et al.* J. Appl. Phys. 95 2432 (2004)
- [21] S. Ito *et al.* J. Non-Cryst. Solids 358 3453 (2012)
- [22] M. Guerette Sci. Rep. 5 15343 (2015)