

ゾル・ゲル法による半導体微結晶 ドーパガラスの作製

愛知工業大学 野上 正行

Preparation of small size semiconductors-doped glasses by the sol-gel process

Masayuki Nogami
Aichi Institute of Technology

1. はじめに

光の電場が弱いと物質の屈折率や吸光係数は光の強度に依存しないが、電場が強くなると入射光の強度の2乗(2次)や3乗(3次)に依存する、いわゆる非線形応答がみられるようになる。最近のパワーの大きなレーザー光の出現によって、2次以上の非線形応答を示す材料が見直されるようになってきた。そこでは入射した光でもって、光そのものを制御することができるので、光の波長変換、スイッチング、メモリーなどの新しい光素子の開発を可能としており、さらに光のもつ高速性をいかすことで、エレクトロニクス、フォト・エレクトロニクスから新しいフォトニクスの時代が始まろうとしているとも言われている。

ガラスは、その優れた透明性、成型性から各種光学ガラスとして利用されているが、最近まで非線形材料として取り上げられたことがなかった。JainとLindが1983年に、光学フィルターとして使用されているガラスで 10^{-9} ~ 10^{-8} esu程度の高い第3次非線形感受率を示すと報告して以来、この種のガラスが大いに注目されるようになった。このガラスは、II-VI族化合物半導体であるCdSとCdSeの混晶が10nm程度の大きさでマトリックス中に分散したものであり、ガラス溶融時に微量のCdS、S、Seを添加してガラスにした後、500~700°Cで再加熱することで、上記結晶を析出させて作られている。このガラスの非線形性は未

だ十分大きなものでないが、結晶量を多くしたり、結晶径を最適化することで、非線形感受率のより高いガラスになると考えられている。このこととガラスの優れた透明性や環境に対する高い安定性とからもガラスの応用性が高く、材料開発が大いに期待されている。

化合物半導体をドーパしたガラスは、原料を一旦高温に加熱して融体とした後に冷却して作る溶融法の他に、最近では気相法や液相法によっても作られるようになってきた。これらの方法のうち、溶融法と気相法については、既に本誌でも解説されているのでここでは省略する。液相法は、液体状態でガラスの骨格構造を形成した後、固化させることでガラスを得ようとするもので、ゾル・ゲル法ともよばれている。

本稿では液相法による半導体微粒子分散体の作製例として、液体をマトリックスとするコロイドの調整と、有機ポリマー、ゼオライト及び多孔質ガラス内への微粒子分散方法についての研究例を簡単に紹介した後、最近、我々が研究しているゾル・ゲル法による半導体微粒子ドーパガラスの作製について述べる。なお、半導体の種類についても種々のものが試みられているが、上記作製法の比較を行う意味から、ここではCdSに限ることにする。

2. 半導体コロイドの作製

水、アルコールを溶媒にして、半導体結晶をコロイド状に分散させるもので、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ の希薄溶液に H_2S ガスを導入する方法と、溶液中で $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ と Na_2S を反応させる方法とがある。

安定化剤として 1×10^{-2} モルの $(\text{NaPO}_3)_6$ を入れた中性溶液 100 ml に 5×10^{-4} モルの $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を溶解させた後、 H_2S ガスを流すと溶液の色が黄色になり、 CdS 結晶が生成したことがわかる¹⁾。また後者の例としては、メタノール中に 3.65×10^{-4} モルの $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ を 1×10^{-2} モルの $(\text{NaPO}_3)_6$ とともに入れ 0°C に冷却し、その温度で Na_2S を 4.4×10^{-3} モルゆっくりと注入する。5 nm のポアサイズのろ紙でろ過すると、 1.75×10^{-4} モルの CdS を含んだ溶液が得られる。5 nm 程度の立方晶 CdS 結晶が生成するが、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ の濃度や反応温度を変えることで、20 nm より大きな粒子のものでもできるとされている²⁾。

得られたコロイド溶液の光吸収スペクトルをFig. 1に示す。図には CdS 単結晶の計算値も合せて示されており、それと比較すると、粒径が5 nm のコロイドの吸収端は約 140 nm 程短波長側にシフトしているのがわかる。また発光スペクトルも測定されており、それからも量子サイズ効果が確認されている。ただコロイド溶液については溶液の安定性に問題があり、結晶表面の状態に経年変

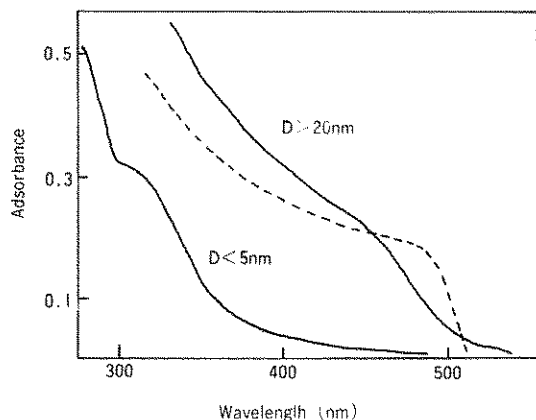


Fig. 1 Absorption spectra of CdS colloids ($1.75 \times 10^{-4}\text{M}$) in acetonitrile. Dotted line represents calculated from single crystal data²⁾.

化がみられている。

3. 半導体ドーブポリマーの作製

Wang らは $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の希薄溶液にNafion フィルムを浸し、 Cd イオンのイオン交換を行った後、 H_2S ガスにさらすと CdS 結晶が生成することを報告している³⁾。3~20 nm の立方晶 CdS 結晶で、6 nm より小さい結晶でバンドギャップにブルーシフトが認められた。Fig. 2に光吸収スペクトルの測定結果を示す。シフト量は50~100 meV で、その粒径依存性から量子サイズ効果が確認されている。

4. ゼオライト、多孔質ガラスへの半導体分散

多孔体の孔に CdS 微結晶を分散させる方法もいくつかある。

Wang らはゼオライト- CdS 系について報告している⁴⁾。ゼオライトは分子ふるいと言われているように、孔径がよくそろっているのでマトリックスとして利用できる。0.5 nm と 1.3 nm の孔径をもつゼオライト・Y、10 g を 1 l の水でスラリー化し、硝酸で pH 5 に調整する。 Cd イオンでイオン交換した後、ろ別し、 400°C で乾燥して粉末を得る。それを H_2S ガスにさらすと、 CdS 結晶が析

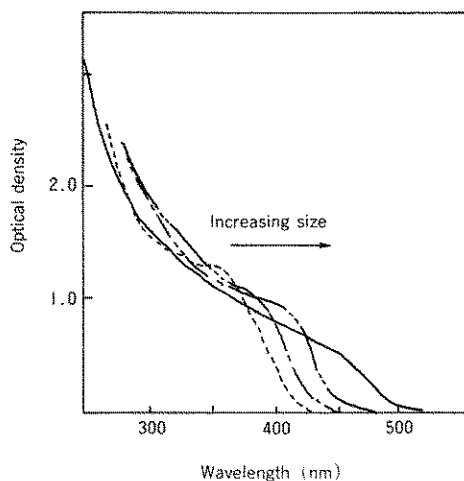


Fig. 2 Absorption spectra of CdS clusters in Nafion film. The rightmost-reaching curve represents clusters with an average diameter of ~ 4 nm³⁾.

出し、うすい黄色に着色する。Fig. 3 は光吸収スペクトルである。CdS のバルク結晶より非常に大きなブルーシフトを示している。最も短波長側のもは、ソーダライトケージ内にとり込まれた $(\text{CdS})_4$ のクラスターに帰属している。ゼオライトのよくそろった孔構造を利用することで粒径の均一な半導体ドーパ材が得られる可能性がある。

Vycor[®]タイプの多孔質ガラスもマトリックスとして用いられる。ガラスを研究している者にとってはなじみやすい素材であろう。

多孔質ガラスを真空乾燥して、水を取り除いた後、 5×10^{-2} モルの CdCl_2 溶液に浸し、細孔表面に Cd 塩を担持する。その後 0.1 モルの $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 溶液に浸すと CdS が生成してガラスが黄色に変化する。このようにして作ったガラスの光吸収スペクトルの吸収端エネルギーは 2.4 eV で、バルクのそれとほとんど変わらなかった。ガラスの細孔径は 4 nm であることから、生成した CdS 結晶は穴に沿って成長しているものと考えられており⁹⁾、ドーパ量が多すぎた結果によるものであろう。多孔質ガラスの孔径とドーパ量との関係については、最近、松岡らによって検討されている⁹⁾。細孔径 2 nm の多孔質ガラスを用いて、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ と $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$ のメタノール溶液に浸して

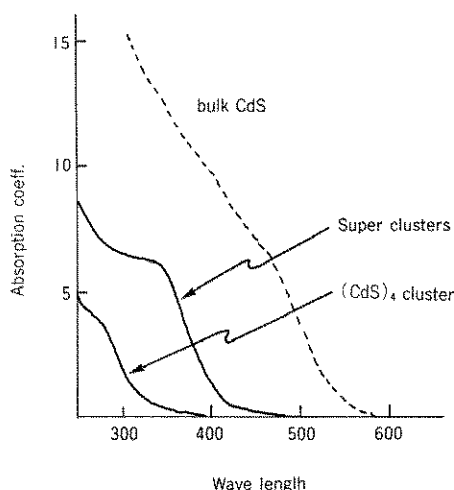


Fig. 3 Absorption spectra of bulk CdS and CdS clusters in Zeolite⁹⁾.

作ったもので量子サイズ効果がみられている。

5. ソル・ゲル法による半導体ドーパガラスの作製

ゾル・ゲル法は新しいガラスの作製法として、今までに数多くの研究が行われてきた。この方法によれば溶融法のように高温での溶融状態を経ずに、ガラスが作られることから、融点が高すぎるために溶融法では得られなかった組成や、あるいは高温での分解や蒸発のためにドーパできない成分を含んだガラスをも比較的低温で作ることができると期待できる。

我々は、このような製造上の特徴をいかして、各種半導体微結晶をドーパしたガラスが作れるものと考えて研究を進めてきた^{7,8)}。以下に CdS 結晶ドーパシリカガラスの作製法について述べる。

原料には $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ を用いた。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 以外の Si アルコキシドも使えるし、Cd 源には硝酸塩や CdI_2 のようなハロゲン化物を使うこともできる。製造工程を Fig. 4

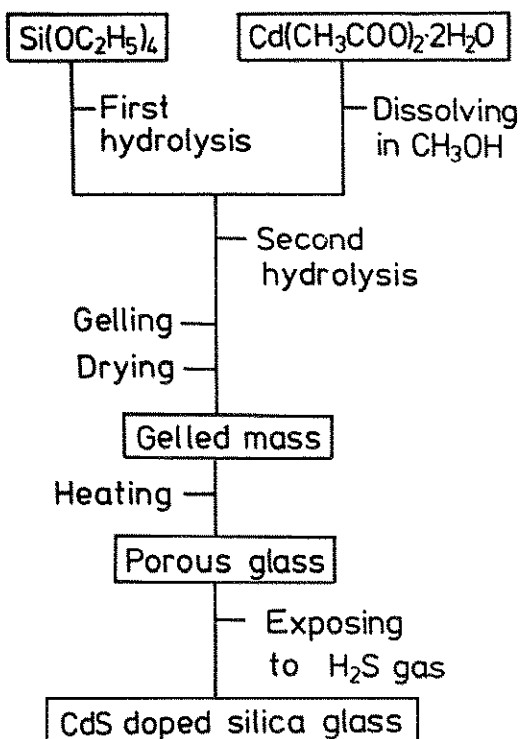


Fig. 4 Schematic representation of the sol-gel process employed.

に示す。操作の基本は通常のゾル・ゲル法と同じである。

先づ、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解を行う。水の量は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と等モル量とし、触媒には HCl を用いた。メタノールに溶解した $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え、1時間かく拌した後、第2回目の加水分解を行う。水の量は始めの量の4倍とし、触媒に NH_4OH を用いた。溶液は無色透明で、別の容器に移し、室内に放置しておくと2～3日で固

化する。十分に乾燥後、加熱してガラスにする。加熱にともなうゲルの変化は、今までに報告されているゲルのそれと本質的に同じである。一例として、加熱温度とBET式で求めた比表面積の関係をFig. 5に示す。ゲルの比表面積は温度の上昇とともに、一旦増加した後減少し、 900°C 付近で無孔化ガラスになる。500～700°Cで加熱したものについて、その細孔径分布を求めたところ、約3 nmにピークをもつ比較的分布の狭いものであったことから、このような温度で加熱してできたガラスは Cd^{2+} イオンを網目内に含んだ微細なシリカ粒子の集合体であると考えられる。なお 900°C 付近での無孔化は焼結反応によるもので、比較的狭い温度範囲で終了する。

得られたガラスは多孔質であるが、無色透明である。ガラスの H_2S ガスとの反応は H_2S ガスを吹き付けるだけでもよいが、容器に入れ真空排気した後に、 H_2S ガスを導入する方法を用いている。 H_2S ガスを入れると、短時間のうちにガラスが黄色に変化して、 CdS が生成したことが予想できる。

CdS 結晶の生成は、X線回折実験や電子顕微鏡観察から調べた。

Fig. 6に、加熱しただけのガラス (Fig. 6の(a)) と H_2S ガスと反応させたもの (Fig. 6の(b)) の

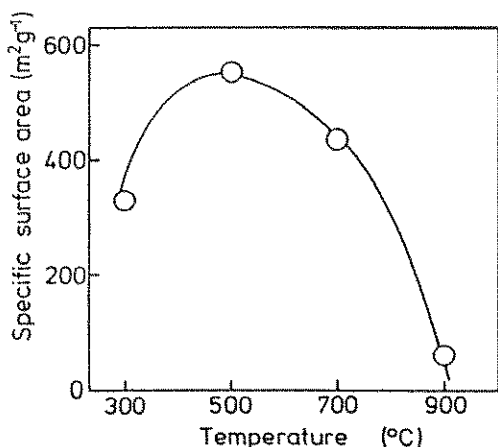


Fig. 5 Specific surface area of the gel heated for 2h at various temperatures.

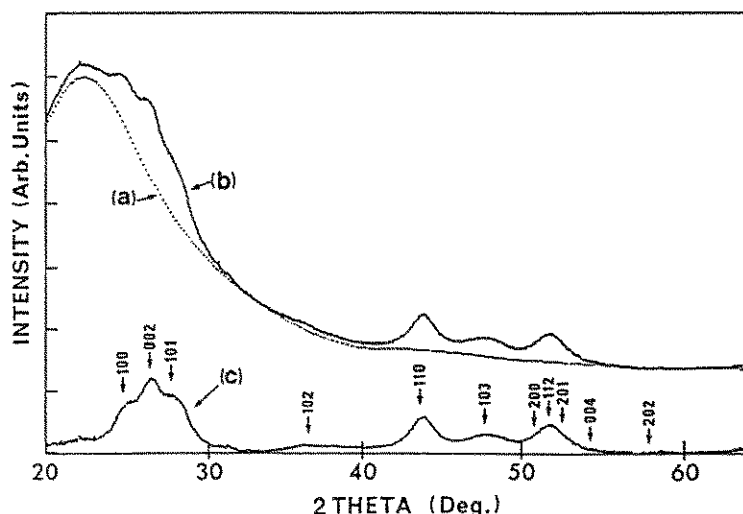


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of glasses heated for 2h at 500°C (a), followed by reacting with H_2S gas for 20h at room temperature (b) and the corrected Debye-Scherer pattern (c). The numbers in (c) are the indices of hexagonal CdS crystal.

XRD パターンを示す。500°C で加熱したものはガラス特有のハローパターンを示すだけで非晶質であることがわかる。一方、 H_2S と反応させたものは、強度は小さく、ブロードではあるが、25~28, 43, 48 および 52° 付近に回折線が現われている。この結晶の構造とサイズを評価するために、カーブ (a) をバックグラウンドとしてカーブ (b) から差し引いた、Fig. 6 の (c) がそれである。ピークがより明瞭になり、それぞれのピークは図に示してあるように、六方晶 CdS 結晶で指数付けすることができた。格子定数は $a=0.4118\text{ nm}$, $c=0.6735\text{ nm}$ となり、バルク結晶のそれ ($a=0.4150\text{ nm}$, $c=0.6738\text{ nm}$) とほぼ同じであった。ピークの広がりから結晶サイズを求めることができる。Fig. 6 の (c) を見てわかるように、それぞれのピークは幅が広く、重なり合っている。そこでピークの分離を行い、それぞれについて Scherrer の式から結晶子径を求めたところ、5.8~6.1 nm となった。

Fig. 7 に、この試料の電子顕微鏡写真を示す。球状粒子がみられ、その電子線回折からも CdS 結晶であることが確認された。粒径も、Scherrer 式から求めたものに近い。

ガラスには微細な孔があり、導入された H_2S ガスは、ガラス微粒子の表面や内部の Cd イオンと反応して CdS 結晶が生成する。そして、その生成は H_2S ガスのガラス中への拡散が反応律速であろうと考えられている。ガラスは多孔質であるためにガスの浸入速度が早く、また、粒子径も小さい (約 5 nm) ために、ガスの粒子内への拡散時間

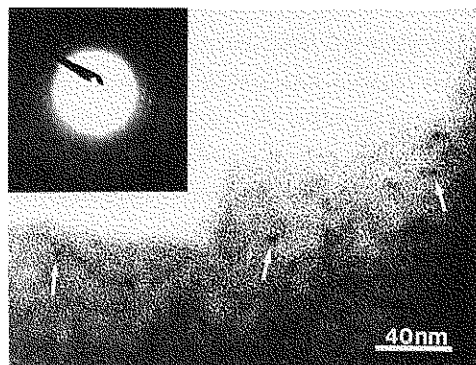


Fig. 7 Transmission electron micrograph of glass reacted with H_2S gas.

も短かく、それだけ CdS の生成速度が早く、ガラス全体にわたって CdS が生成することになる。

このようにして作られた CdS 結晶をドーブしたガラスの量子サイズ効果は光吸収スペクトルの測定から調べられた。いくつかのガラスの吸収スペクトルを Fig. 8 に示す。CdS バルク結晶の吸収端は約 2.4 eV であるので、それと比較して、いずれの試料とも高エネルギー側にシフトしているのがわかる。

ゲルのガラス化温度、 H_2S ガスとの反応温度、時間を変えてガラスを調製し、それぞれについて吸収端エネルギーと結晶径を求めた。反応温度を高くすると、結晶径の大きな CdS 結晶になり、その吸収端エネルギーは小さくなることがわかった。いくつかの条件で作ったガラスの吸収端エネルギーを結晶径の 2 乗の逆数でプロットしたのが Fig. 9 である。両者の間にはほぼ直線関係がみられたことから、量子サイズ効果があらわれているのがわかる。

以上のことから、ゾル・ゲル法によって CdS 微結晶をドーブしたガラスを簡単に作れることがわかった。この方法は組成的な制約をほとんど受けることがないので、作製上の応用が広いといえよ

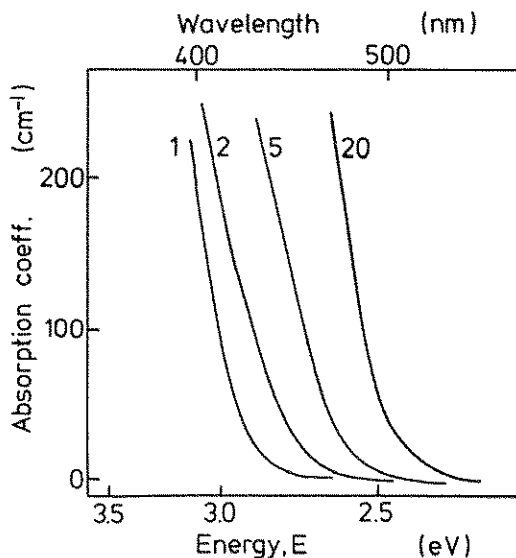


Fig. 8 Absorption spectra of glasses heated for 2hr at 500°C and reacted with H_2S gas for 1, 2, 5 and 20h at room temperature.

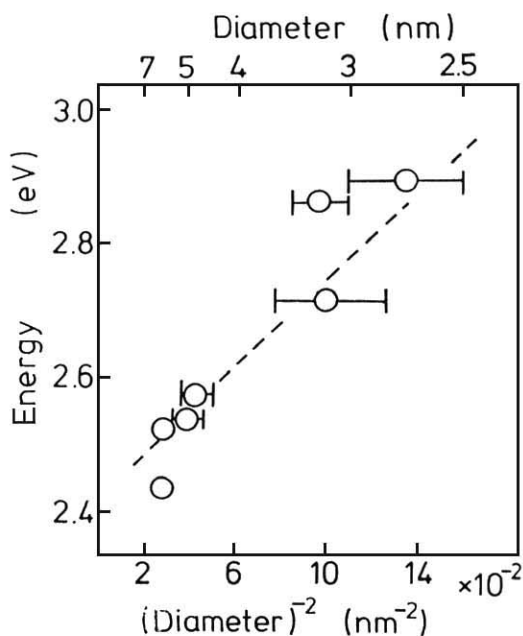


Fig. 9 The relationship between the absorption edge and the reciprocal square size of CdS crystals.

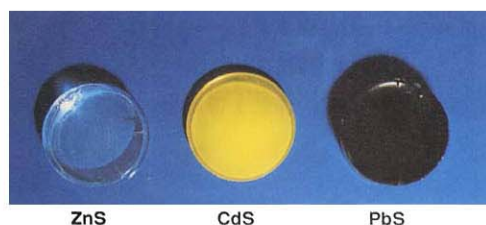


Fig. 10 Photograph of ZnS, CdS or PbS doped silica glass prepared by the sol-gel process.

う。事実、CdS に関しては、20 %程度までガラス中にドーピングすることができ、またマトリックスの組成も変えることができる。さらにドーピングできる結晶も多様である。Fig. 10 は上記の手法で作った ZnS, CdS, PbS 微結晶をドーピングしたガラスの写真である。いずれのガラスとも量子サイズ効果が認められ、紫外から赤外までの広い波長域がカバーできることが確認されている。このようにいろいろな結晶をドーピングできることが、ゾル・ゲル法の最大の特徴であるともいえ、我々もそのような観点から研究を進めている。

参考文献

- 1) D. Duonghong et al., J. Am. Chem. Soc., **104**, 2977~85 (1982).
- 2) A. J. Nozik et al., J. Phys. Chem., **89**, 397~99 (1985).
- 3) Y. Wang and W. Mahler, Opt. Communication, **61**, 233~36 (1987).
- 4) Y. Wang et al., J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 808~13 (1989).
- 5) J. Kuczynski and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **89**, 2720~22 (1985).
- 6) 松岡 純 他; 第 30 回ガラス討論会要旨集, p. 110~11 (1989).
- 7) M. Nogami et al., J. Non-cryst. Solids **122**, 101~6 (1990).
- 8) M. Nogami et al., J. Am. Ceramic Soc. **73**, 2097-99 (1990).

〔筆者紹介〕



野上 正行 (のがみ まさゆき)
 昭和48年 名古屋工大修士課程修了
 昭和49年 大阪工業技術試験所
 昭和62年 愛知工業大学助教授、工学博士

〔連絡先〕

〒470-03 愛知県豊田市八草町八千草 1247
 愛知工業大学応用化学教室
 TEL 0565-48-8121

Abstract

Recently, there has been a significant increase of interest in small size semiconductor particles which show the large third-ordered nonlinearity. We applied successfully the sol-gel process to the preparation of small-size CdS-doped silica glasses, with a significant quantum size effect. Gels prepared through the hydrolysis of a complex solution of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were heated at 500°C , then reacted with H_2S gas to form fine, hexagonal, CdS-microcrystal doped glasses. The optical absorption edge is blue shifted by $\sim 0.4\text{ eV}$ compared with the bulk absorption value of CdS crystal.