

ナノサイズシリカ微粒子から作製した シリカガラスの構造と発光特性

神戸大学 理学部化学科

内野 隆 司

Structure and Photoluminescence Properties of Silica Glass Prepared from Nanometer-Sized Silica Particles

Takashi Uchino

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University

1. はじめに

二酸化ケイ素 (SiO_2 , シリカとも呼ばれる) は、もっとも代表的なガラス形成酸化物として知られている。 SiO_2 をほぼ 100 パーセント含有するシリカガラスの基本構成ユニットは SiO_4 四面体であり、それらは、頂点を共有してランダムな 3 次元ネットワーク構造を形成している。このネットワークの構成単位である SiO_4 四面体は、ガラス、結晶中をとらず、ほぼ正四面体に近い構造をとっていると考えられている。また、二つの SiO_4 四面体間の Si-O-Si 結合角の作るポテンシャルエネルギー曲面は非常に浅いことが知られている¹⁾。したがって、シリカ骨格は、非常に硬い rigid な SiO_4 四面体の部分と、それらをつなげるやわらかい flexible な接点とからなっていると考えることができる。すなわち、四面体間をつなぐ Si-O-Si 結合角の柔軟性が、ランダムなガラスネットワー

ク構造の存在を可能にしているといえる。このようなシリカ骨格の電子構造は、その基本構成ユニットである SiO_4 四面体の電子構造によってほぼ決定される。したがって、同じ構造ユニットを骨格に持つシリカ結晶とシリカガラスの電子構造は非常に類似しており、その結果、関係する光学特性に関しても類似点が多い。

しかし、欠陥レベルにまでさかのぼると、シリカ結晶とシリカガラスとは構造や結合形態に差が現れてくる。すなわち、シリカガラス中には、シリカ結晶には観測されていない、ガラス特有の欠陥構造の存在することが知られている²⁾。特にシリカガラス表面には、そのようなガラス特有の欠陥構造が多数存在すると考えられている³⁾。結晶と異なり、周期的並進対称性という構造的束縛のない (シリカ) ガラス表面は、ガラス特有の欠陥構造の宝庫といえる。また、シリカの微粒子を用いた場合、焼結過程において粒界にバルクには見られない欠陥構造が誘起される可能性がある。

我々は、そのようなシリカガラス表面特有の欠陥構造に注目し、その欠陥構造の電子励起過程に起因する発光現象について一連の研究を

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1
神戸大学理学部化学科
TEL 078-803-5681
FAX 078-803-5681
E-mail: uchino@kobe-u.ac.jp

行っている。これまで、シリカガラス表面に関しては、加熱に伴う表面水酸基の脱水縮合反応について数多く研究がなされてきた。しかし、その発光挙動については近年、いくつかの研究例^{4),5)}が報告されているものの、まだ未知の点が多い。本稿では、フェームドシリカとよばれる、ナノメートルサイズのアモルファスシリカ微粒子に注目し、最近見出した同材料の透明化を伴う特異な焼結挙動、及びそれに伴って出現する可視発光現象について紹介する⁶⁾。

2. ナノサイズシリカ微粒子 (フェームドシリカ)の構造

本研究で取り上げる、フェームドシリカは、 SiCl_4 を酸素、水素炎中で燃焼させて得られるアモルファスシリカ微粉末である。フェームドシリカは、燃焼温度を制御することで、一次粒子径を数ナノメートルから数十ナノメートルまで変えることができる。一次粒子の真密度はバルクのシリカガラスと同様、 2.20 g/cm^3 であり、粒子ひとつひとつは緻密な凝集体である⁷⁾。実際の物質中では、これら一次粒子がさらに凝集して、数~数10 ミクロンオーダーの二次粒子を形成している。フェームドシリカは、 SiCl_4 を原料とすることから、非常に高純度のアモルファスシリカ微粒子であり、工業的にはシリコーンラバーやペンキなどの増粘剤や補強剤等幅広い用途で利用されている。

フェームドシリカなどのナノメートルサイズのアモルファスシリカ微粒子も、 SiO_4 四面体をシリカ骨格の基本構造とする点においては、バルクシリカガラスおよびシリカ結晶と変わりはない。しかし、フェームドシリカは比表面積が数百 m^2/g と非常に大きいため、先に述べた表面由来の欠陥構造が多数存在すると考えられる。また、我々の最近の研究により、(1)フェームドシリカの骨格は、バルクシリカガラスに比べて SiO_4 四面体が3つ、または4つ連結してできた環構造(それぞれ、3員環、4員環とよ

ぶ)に富むこと⁸⁾、(2)数 GPa の高圧処理で、常温でも透明なバルク体を作製することができること⁹⁾、など、微粒子特有の構造的特徴、および物性を示すことが明らかとなった。特に、(2)はフェームドシリカの高い表面反応性を示す結果として興味深い。

3. ナノサイズシリカ微粒子の固相反応

微粒子の一般的特徴として、固相反応により焼結体を作製することができる、という点が挙げられる。フェームドシリカについてもこれまで、フェームドシリカをいったん溶媒中に分散させたゾルを使い、ゾル-ゲル固相反応を経て比較的低温で高純度のシリカガラスバルク体を得る技術が報告されている¹⁰⁾。しかし、ゾルを経る事なしに、固相反応のみでシリカガラスのバルク体を作製する技術については、これまで報告はなかった。

そこで、我々は、2. で述べたフェームドシリカの高い表面反応性に注目し、固相反応のみでバルク体を作製することを試みた。固相反応では、微粒子表面の結合は完全には緩和しないと考えられるので、表面由来の欠陥構造は保持したまま、バルク体を作製できる可能性がある。さらには、固相反応過程で粒子界面でひずみが生じ、新たな欠陥構造を誘起できる可能性がある。

以上の観点から、プレス成形したフェームドシリカをできる限り低温で固相焼結し、バルク体を形成する条件を探索した。その結果、大気中約 1000°C 、100 時間以上焼結することで、試料の緻密化、透明化(600 nm における透過率が80%以上)の起こることがわかった(図1参照)。得られた透明試料の密度はバルクシリカガラスと同じく 2.20 g/cm^3 であり、また、そのラマンスペクトルもバルクシリカガラスのものと同様であった(図2参照)。このことより、本焼結操作によりマクロには緻密なバルク体が形成されていることがわかった。

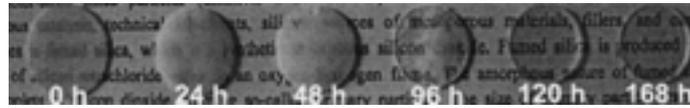


図1 プレス成形したフェュードシリカの焼結（焼結温度：980℃）にともなう試料形状の時間変化の様子。

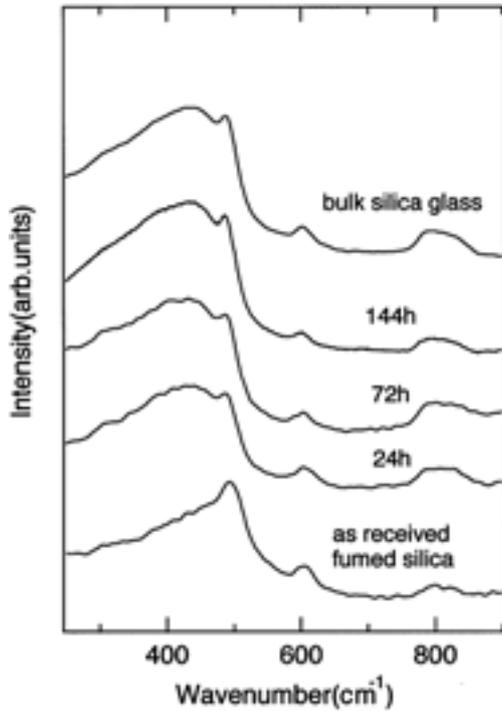


図2 プレス成形フェュードシリカ試料の焼結時間の違いによるラマンスペクトルの変化。焼結温度 980℃。

焼結温度を上げると、透明化までの時間は短縮されるが、1300℃以上の加熱では、試料表面にシリカの結晶（ α -cristobalite）が析出し、透明な試料は得られなかった。これまで、多孔質シリカを透明化させるには一般にヘリウム雰囲気中、真空雰囲気中などの条件が必要であったが^{10),11)}、本試料では大気中焼結で透明化がおこるといふ点がこれまでのシリカ多孔体と異なる点である。

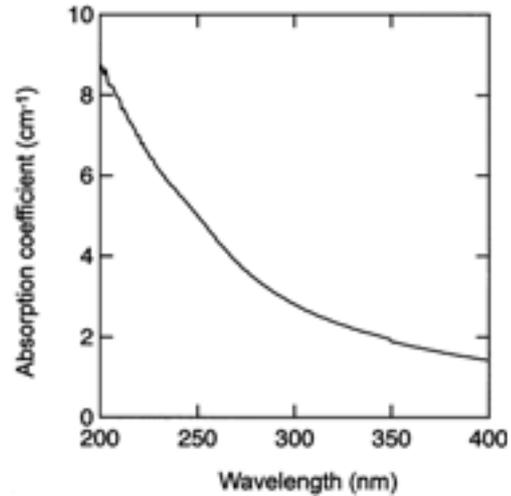


図3 プレス成形フェュードシリカから作製した透明シリカガラス（980℃、168時間焼結）の可視-紫外吸収スペクトル。

4. シリカ微粒子の固相焼結により作製した透明シリカガラスの光学特性

(1) 可視紫外透過スペクトル

先に述べたように、ここで得られた透明シリカガラスは、マクロには緻密なバルク構造を形成していると考えられる。しかし、本焼成温度は1000℃程度と、低いため、微粒子表面に起因する欠陥構造が完全に緩和していないと予想される。また、焼成過程で粒界に新たな欠陥構造が誘起されている可能性もある。そこで、これら欠陥構造に起因する吸収バンドが紫外域に存在するかどうかを確かめるため、得られた透明試料の透過スペクトルを測定した（図3参照）。図3に示すように、本試料は300 nm付近から短波長側に弱い吸収のあることがわかった。従って、本試料には欠陥に起因すると予想

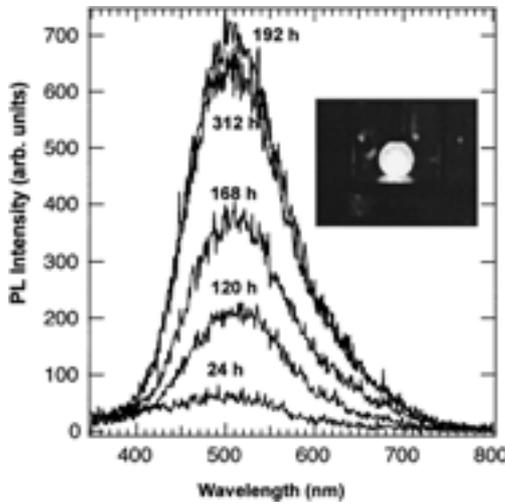


図4 プレス成形フェームドシリカ試料の焼結時間の違いによる発光スペクトルの変化。焼結温度980°C。励起波長228 nm。写真は、紫外励起による試料の発光の様子を示す。

される吸収帯がバンドギャップ内に中間準位を形成し、その結果、300 nmより短波長側で図3に示す光吸収バンドを生み出していることが示唆された。

(2) 発光スペクトル

本透明シリカガラスは300 nm以下に吸収帯を持つことがわかったので、この吸収帯を励起することで発光が観測される可能性がある。そこで、キセノンランプを光源として、試料からの発光スペクトルを200~300 nmの励起波長域で測定した。その結果、510 nm付近に中心波長をもつ、幅広い発光スペクトルが観測された(図4参照)。この発光スペクトルは、300~600 nmにまでおよぶ幅の広いもので、図4に示すように肉眼では白色に発光しているように見える。実験の結果、この発光スペクトルは次のような特徴を持つことがわかった。

① 励起波長(200~300 nm)によらず、発光スペクトルのピーク位置、形状は殆ど変わらない。

② 発光強度は、試料の加熱時間に伴って増大する。一方、試料が透明化した後は顕著な発

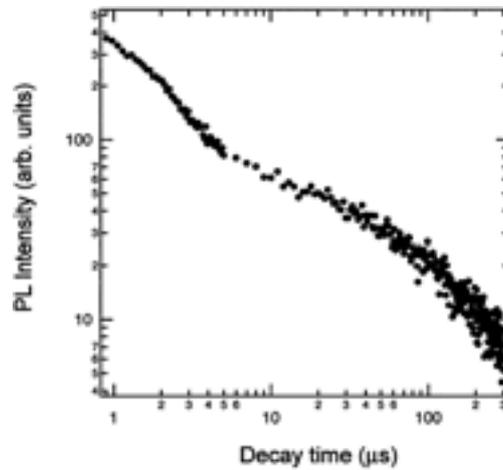


図5 プレス成形フェームドシリカから作製した透明シリカガラス(980°C, 168時間焼結)の510 nmにおける発光強度の時間変化。

光強度の増大は見られない。

③ 発光特性は、試料を大気中に数ヶ月さらしていても殆ど変化しない。

以上述べたような発光スペクトルの特徴は、これまでバルクシリカガラスで報告された発光挙動にはみられないものである¹²⁾。従って、微粒子表面、およびその固相焼結の過程で新たに生成した発光中心が本試料の発光現象に寄与しているものと考えられる。

そこで、この発光現象のより詳細な情報を得るため、時間分解発光測定ならびに低温での発光測定を行った。時間分解発光測定は、励起光源としてパルス幅8 nsのパルスNd:YAGレーザーの4倍波(266 nm)を、検出器にはgated imaging array CCDを用いた。

図5に、980°C, 168時間焼成して得た透明シリカガラスの510 nmにおける発光ピークの減衰過程を示す。図5に示すように、発光の減衰過程は、5 μ秒以下の短寿命成分と、数十μ秒以上の長寿命成分の二つの成分からなることがわかった。また、短寿命成分は、時間に対して発光強度がほぼ指数関数的に減少するのに対

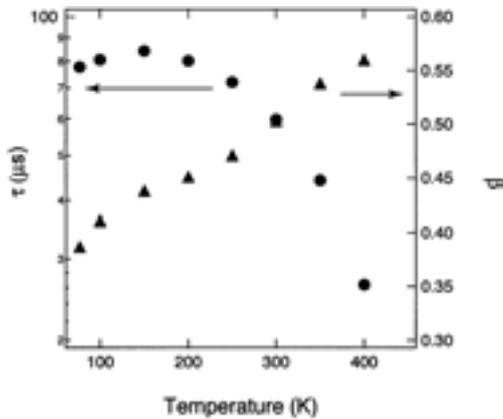


図6 プレス成形フェュードシリカから作製した透明シリカガラス (980°C, 168 時間焼結) の τ , β パラメーターの測定温度依存性。

し、長寿命成分は単純な指数関数型で減衰せず、いわゆる伸張型指数関数といわれる $I = A \exp(-t/\tau)^\beta$ という関数でその減衰過程が記述できることがわかった。このような伸張型指数関数で緩和過程が表されるのは、緩和の寿命 τ が単一ではなく幅広く分布していることを意味している。 β は、寿命の分布の幅を表すパラメーターで、 $\beta=1$ の場合が単分散、すなわち、通常の指数関数型緩和に相当し、その値が小さくなるほど寿命の分布幅が広いことを意味する。

発光の減衰過程が温度によってどのような影響を受けるのかを調べるために、発光スペクトルを液体窒素温度 (77 K) から 400 K の温度域で測定した。図 6 は伸張型指数関数でフィッティングした β , τ パラメーターの温度依存性を示す。図 6 に示すように、 β は温度の上昇と共に単調に増加する一方、 τ は約 200 K を境に温度の上昇と共に減少することがわかった。

5. 発光メカニズム

4. で示したように、本発光過程は、短寿命成分と、長寿命成分とからなり、長寿命成分の減衰は、伸張型指数関数で記述できることがわ

かった。このような発光挙動 (短寿命成分と、伸張型指数関数で記述できる長寿命成分とからなる発光現象) は、これまでアモルファス物質のバンド間遷移に伴う光励起キャリアー (電子, 正孔) の拡散, 再結合による発光過程で観測されている現象である¹³⁾。したがって、本発光過程も紫外線励起により生成した電子, 正孔対の再結合による発光と考えられる。

シリカガラスについてはこのような電子-正孔対の再結合に伴う発光は、電子線照射¹⁴⁾、または 9 eV 以上のエネルギーを持つ真空紫外光照射¹⁵⁾によるバンド間遷移を利用した過程でしか報告されていない。通常、このようなバンド間遷移によってしか生じない光励起電子, 正孔およびその再結合が、なぜ本材料では 5 eV (~250 nm) 程度のエネルギーの紫外光励起で観測されたのであろうか。

これまでの研究から、バンド間遷移によって生成した電子と正孔は、Si-O 結合中の Si と O にそれぞれ自己捕獲され、その結果、Si-O 結合が非常に伸びた状態を形成すると考えられている^{16),17)}。それでは、ガラスネットワーク中にもともと、このような Si-O 結合が非常に伸びた結合状態が存在し、かつ、その状態がバンド間に中間的なエネルギー準位を形成していたならば、どうなるであろうか。そのような、伸びた結合にあずかる電子は、容易に伝導帯に励起され、光励起キャリアー (電子, 正孔) を形成するであろう。このようにして生成した電子, 正孔の一部はその場で自己捕獲され再結合し発光するであろう。この過程に起因する発光が、指数関数型減衰を示す、短い発光成分であると考えられる。一方、自己捕獲後、再結合を免れた電子, 正孔はネットワーク中を拡散するが、いずれは、電子と正孔が出会い、その結果、寿命の長い (かつ拡散過程を反映した寿命分布の広い) 発光に寄与するであろう。このような過程を考えると、これまでに述べた発光過程が矛盾なく説明できる。実際、図 6 に示したような β が温度の上昇と共に単調に増加す

る現象は、ポーラスシリコンにおいて伝導キャリアが伝導帯内でトラップ準位による捕獲と放出を繰り返しながら拡散する場合に観測されており¹⁸⁾、この結果は本モデルとも矛盾しない。すなわち、我々は、非常に伸びた Si-O 結合状態が、微粒子の焼結過程で生成し、その結合にあずかる電子が、5 eV (～250 nm) 程度のエネルギーの紫外線により励起され、その結果生じた電子、正孔の拡散、再結合が、今回見出した白色発光の原因ではないかと考えている。

6. おわりに

これまで述べた事項を以下に箇条書きにまとめる。(1)ナノメートルサイズの高純度アモルファスシリカであるフュームドシリカを固相焼結することにより、透明なバルクシリカガラスを作製することができた。(2)得られたシリカガラスは 5 eV (～250 nm) 程度のエネルギーをもつ紫外線励起により白色発光した。(3)この白色発光は、固相焼結過程で生成した欠陥準位が関与する光励起過程、およびそれによって生じたキャリアの拡散、再結合によるものと推察される。

以上述べた結果は、これまでバンドギャップの狭いアモルファス半導体でもに観測されてきた光励起キャリアの生成、拡散、再結合という過程が、ワイドバンドギャップを有するシリカガラスにおいても中間準位からの励起を利用することで観測されたという点で、興味ある現象である。シリカガラスの光学特性、発光特性については、これまで膨大な研究の蓄積があるが、本結果は、その微細構造を制御することでシリカガラスと言えどもまだまだ新しい物性を見出すことのできる可能性があることを示している。これを契機に、シリカガラスに秘められた未知の光物性、電子物性をさらに開拓してゆきたい。

参考文献

- 1) L. Stixrude, in *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, Edited by R. A. B. Devine, J.-P. Duraud and E. Dooryhée (Wiley, Chichester, 2000) pp. 69–103.
- 2) D. L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 923 (1991).
- 3) V. A. Radtsig, *Kinet. Katal.* **40**, 693 (1999).
- 4) A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, F. Raga and A. Serpi, *J. Non-Cryst. Solids* **322**, 95 (2003).
- 5) Y. D. Glinka, S.-H. Lin and Y.-T. Chen, *Phys. Rev. B* **62**, 4733 (2000).
- 6) T. Uchino and T. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1164 (2004).
- 7) C. C. Liu and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5103 (1996).
- 8) T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita and K. Aoki, *Phys. Rev. B* **69**, 155409 (2004).
- 9) T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, M. Takano, S. Kohara, M. Takahashi and T. Yoko, *Phys. Rev. B* **67**, 092292 (2003).
- 10) E. M. Rabinovich *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 155 (1884); E. M. Rabinovich, *J. Mat. Sci.* **20**, 4259 (1985).
- 11) G. W. Scherer and J. C. Luong, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 163 (1984).
- 12) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- 13) L. Pavesi and M. Ceschini, *Phys. Rev. B* **48**, 17625 (1993).
- 14) K. Tanimura, C. Itoh and N. Itoh, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **21**, 1869 (1988).
- 15) A. N. Trukhin, *J. Non-Cryst. Solids* **149**, 32 (1992).
- 16) A. J. Fisher, W. Hayes and A. M. Stoneham, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2667 (1990).
- 17) A. Shluger and E. Stefanovich, *Phys. Rev. B* **42**, 9664 (1990).
- 18) G. Pfister and H. Scher, *Adv. Phys.* **27**, 747 (1978).