

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
研究期間：2005～2008
課題番号：17206068
研究課題名 (和文) ナノサイズシリカ微粒子を利用した 新規シリカベース可視発光材料の創製
研究課題名 (英文) Synthesis structure and properties of silica-based photoluminescence materials from nanometer-sized silica particles
研究代表者 内野 隆司 (UCHINO TAKASHI) 神戸大学・大学院理学研究科・准教授 研究者番号：50273511

研究成果の概要：アモルファスシリカは、シリコン酸化膜、光ファイバーなど様々な分野で基幹材料として用いられている。しかし、これまで、その微粒子状態の構造や物性については十分に研究されることがなかった。本研究では、粒径が数～数十 nm のアモルファスシリカ微粒子が、バルクや薄膜状態とは異なる興味深い構造、物性を有することを見出した。さらに、本研究では、アモルファスシリカ微粒子特有の構造的特徴について調べると共に、同微粒子及びその焼結体で観測される多彩な可視発光現象について詳細に解析した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2006年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2007年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
総計	31,100,000	9,330,000	40,430,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノ微粒子、発光、シリカ、有機無機複合体

## 1. 研究開始当初の背景

Canham [Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)]によりポーラスシリコンからの発光が1990年に報告されて以来、ポーラスシリコンは新しい発光材料として注目を浴びてきた。また、近年、ポーラスシリコンからの発光は、ナノサイズのシリコンからだけでなく、シリコン酸化膜 (シリカ) から生じているという報告があいついでなされ、発光材料としてのシリコン酸化物 (ポーラスシリカ) に対する関心も高まっている。しかし、ポーラスシリコン (及びシリカ) の発光のメカニズムに関し

てはまだ未知の点が多く、現在のところ十分な材料設計が行われているとは言い難い。一方、申請者らは、シリカガラスの光誘起構造変化、及び光照射とその電子励起過程により誘起される様々な欠陥の電子構造に関する理論的、実験的研究を行ってきた。その結果、シリカガラス中には、結晶中には存在しない非晶質材料特有の欠陥が存在し、これらの欠陥構造が、シリカガラスの光吸収や発光現象に関わっていることを見出した。そこで、本研究では、これらシリカガラスの欠陥構造に関する知見をもとに、(ポーラスシリコンに

変わる) 新たな発光材料としてポーラスシリカをとらえ、その発光挙動を原子レベルで解明、制御する必要があると考え、本研究に着手した。

## 2. 研究の目的

(1) シリカナノ微粒子の発光挙動の特異性は、微粒子そのものの状態よりも、焼結過程でより顕著に現れることから、微粒子の加熱時における界面焼結過程を赤外、ラマン分光法などの手法を用いて明らかにする。

(2) さらに、出発粒径、焼結温度、焼結雰囲気欠陥種の生成及び発光特性にどのような影響を及ぼすのかを系統的に調べ、発光に寄与する欠陥の生成機構を明らかにする。

(3) このように生成された欠陥が、どのような電子励起過程を経て発光に至るのかを、時間分解発光測定および非経験的分子軌道法による量子化学計算などの結果をもとに電子構造の観点から明らかにする。(4) 以上得られた知見をもとに、シリカナノ微粒子及びその焼結体からの発光挙動の全貌を解明し、新しいシリカベース発光材料の材料設計指針を提案する。

## 3. 研究の方法

(1) 波長可変フェムト秒パルスレーザー照射システムの構築

発光挙動の解析には、発光寿命の正確な測定が不可欠である。現在、時間分解発光分光システムで用いている励起光は、現有のナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 4 倍波である 266nm のみである。しかし、キセノンランプを用いた発光励起スペクトルの測定の結果、本試料は 200~400nm にわたる幅広い波長域で励起可能であり、かつ、発光バンドの形状は励起エネルギーに強く依存することがわかっている。また、一連の試料には発光寿命がナノ秒以下の短寿命成分も存在することがわかっているが、現有装置の時間分解能が 10 ナノ秒程度であるので、このような短寿命成分の減衰過程を測定することができない。そこで、本研究課題では、波長可変フェムト秒再生増幅システムを導入し、193~450nm の波長域で発振可能なフェムト秒レーザー照射システムを構築する。得られた発光スペクトルの励起波長依存性およびその時間分解スペクトルを測定し、発光メカニズムの全貌解明に役立つ。

(2) 過渡光伝導測定システムの構築

これまでの予備実験の結果から、本試料からの特異な可視発光現象は、光励起過程の際に生成した伝導キャリアの拡散、再結合に起因することが示唆されている。このような、

光励起キャリアの伝導帯内の拡散過程はミリ秒オーダーの非常に長い発光寿命にいたる場合が多く、また、その発光減衰過程は単純な指数関数型で表されず、いわゆる伸張型指数関数で表される。これまで、バルクのシリカガラスでは、このような光励起キャリアの拡散を示唆する実験結果は報告されていない。もし、光励起キャリアの伝導帯内の拡散が実際に起こっているならば、光励起伝導電流が観測されるはずである。そこで、本研究では、光照射に伴う過渡電流測定システムを構築し、先に述べた発光モデルの検証に役立てたい。具体的には、作製試料面上に、金電極を数百ミクロンのギャップをはさんで蒸着する。電極に、直流電源により高電圧(数百ボルト程度)を印加し、光照射に伴う過渡電流をデジタルオシロスコープにより検出する。光照射には、現有のナノ秒パルス Nd:YAG レーザーを用い、光励起伝導の時間変化を、発光強度の時間変化と対比させて測定する。また本試料の光励起キャリア濃度および移動度は小さいと予想されるので、適宜高速電流アンプにより電流値を増幅させて過渡電流測定を行う。

(3) シリカナノ微粒子の発光挙動の出発粒子径依存性、熱処理温度依存性等の評価

これまでの研究では、出発原料としては、平均粒径が 7 nm のシリカ微粒子のみを用いてきた。また、焼結温度は 1,000°C を用いてきたが、焼結温度の変化による発光強度依存性についてはまだ十分検討していない。また、焼結は大気中のみで行ってきたが、焼結雰囲気によっても発光挙動は変化する可能性がある。したがって、本研究では発光スペクトルおよび発光強度の

①出発シリカ微粒子の粒径依存性、②焼結温度、時間依存性、③焼結雰囲気依存性等、を詳細に調べ、新規シリカベース可視発光材料の材料設計指針の確立に役立てたい。そのためには、発光の量子効率を正確に測定する必要があるが、その技術についても本年度中に確立したい。

(4) シリカナノ微粒子の焼結時におけるミクロ構造変化の観測

焼結過程における発光測定と並行して、焼結時におけるミクロ構造変化についても、赤外分光法、ラマン分光法、高エネルギー X 線回折法を駆使して観測する。さらに、神戸大学機器分析センター所有の透過型電子顕微鏡および X 線光電子分光装置を用いて、焼結過程における表面(電子)構造の変化に関する測定もあわせて行い、微粒子の焼結過程における発光中心の生成機構に関する詳細な構造的知見を得たい。

#### 4. 研究成果

##### (1) アモルファスシリカ微粒子の構造

アモルファスシリカ微粒子の作製法は、液相法と気相法とに大別できる。液相法は、いわゆるゾルゲル法により微粒子を作製する方法である。しかし、液相法で作製されたシリカ微粒子は、一般に多数の水酸基を構造内に有しており、厳密には“シリカゲル微粒子”と表現するほうが適切であろう。現在、我々は、構造内に殆ど水酸基を含まない、気相法により作製されたシリカ微粒子に注目しその構造と物性の研究を行っている。

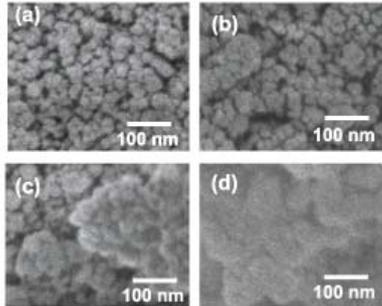


図1 加熱処理後のフュームドシリカの電界放射型走査型電子顕微鏡 (FESEM) 写真。加熱温度は、(a)900, (b)1000, (c)1100, (d)1200°Cで、各温度でそれぞれ 2 時間加熱処理を行った。(a)では、フュームドシリカの一次粒子の輪郭が確認できる。加熱温度が上昇するにつれて、焼結が進行するが、(c)ではまだ粒子的特徴が残っているのがわかる。(d)では、完全に粒子間焼結が進み、もとの一次粒子の輪郭は消滅し、粒径 100nm 程度のより大きな 2 次粒子へと成長している。

気相法では、四塩化ケイ素の酸素、水素炎下での燃焼によりシリカ微粒子が作製される。この方法により、一次粒子径が 7~50nm 程度のシリカ微粒子が作製可能であり、このようにして作製されたアモルファスシリカ微粒子をフュームドシリカと呼ぶ。フュームドシリカの真密度はバルクのシリカガラスと同じ 2.20g/cm<sup>3</sup> である。

フュームドシリカの内部構造を解析する際、シリカネットワーク構造に及ぼす表面水酸基の影響をできるだけ少なくすることが好ましい。従って、試料を適宜加熱し、表面水酸基を脱水縮合させた試料につき、その構造を解析した。図1の(a)~(d)に、種々の温度で加熱処理後のフュームドシリカ (公称値: 一次粒子径 7 nm。一次粒子とは、フュームドシリカを構成する最小の粒子単位のことである) の電界放射型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM) 像を示す。試料を 900~1100°C で加熱後も、粒径 10nm 程度の一次粒子の輪郭が認

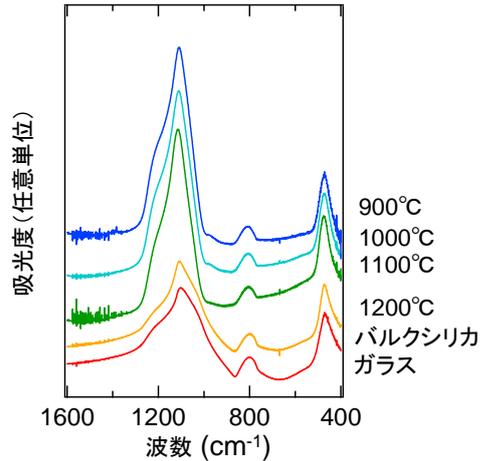


図2 加熱処理後のフュームドシリカの赤外線吸収スペクトル。バルクシリカガラスのスペクトルもあわせて示す。図中に示した加熱温度でそれぞれ 2 時間加熱処理を行った。980cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は、Si-OH 基に由来する吸収で、1100°Cの加熱でほぼ消滅している。1100 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は、Si-O-Si 非対称伸縮振動に由来し、そのバンド幅 (半値全幅約 150cm<sup>-1</sup>) は 1100°Cの加熱までは殆ど変化していない。1200°Cの加熱で、バンドはバルクシリカガラスと同様の幅の広い形状を示し (半値全幅いずれも約 200cm<sup>-1</sup>)、この温度で焼結が完全に進行したことがわかる。

識できる。従って、この温度範囲内の加熱では、微粒子の状態は保持されているものと推察される。しかし、1200°Cで試料を加熱した際は、もはや、もとの一次粒子の輪郭は確認できず、焼結によりさらに大きな二次粒子へと成長したことがわかる。

次に、図2に、図1に対応する加熱試料の赤外吸収スペクトルを示す。

900~1100°Cで加熱した試料のスペクトルに共通する特徴は、バルクシリカガラスのスペクトルに比べ、1100cm<sup>-1</sup> 付近の Si-O-Si 非対称伸縮振動に由来するバンドの幅が狭いことである。一方、1200°C加熱後の試料のスペクトルは、バルクシリカガラスと類似した幅広いバンド形状を有している。低温加熱試料における幅の狭い赤外吸収バンドは、膜厚数 nm のシリコン酸化膜でも同様に観測されていることから、このような狭小なバンド形状は、シリカナノ構造に共通した特徴であると推察される。

図3に、フュームドシリカのラマンスペクトルを示す。900~1100°C加熱試料では、495, 606cm<sup>-1</sup>のいわゆる D1, D2 ピークの強度が、対応するバルクシリカガラスのものに比べて強い。D1, D2 ピークは、それぞれシリカネ

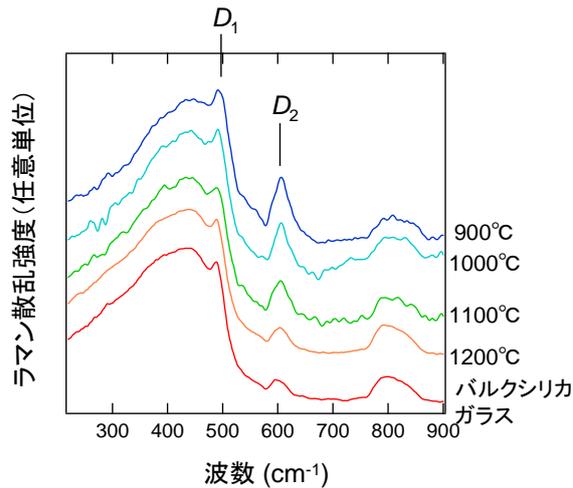


図3 加熱処理後のフュームドシリカのラマンスペクトル。バルクシリカガラスのラマンスペクトルもあわせて示す。図中に示した加熱温度でそれぞれ2時間加熱処理を行った。495, 606 $\text{cm}^{-1}$ にあわられる鋭敏なピーク( $D_1$ ,  $D_2$ ピーク)はそれぞれ, 4, 3員環内の酸素の協調的振動に由来する。加熱温度の上昇に伴い,  $D_1$ ,  $D_2$ ピークの強度は減少し, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 加熱でスペクトル形状は, バルクシリカガラスとほぼ同じものになる。この結果は, フュームドシリカでは, 4, 3員環構造がバルクシリカガラスよりもより多く存在していることを示している。

ットワーク中の4, 3員環構造中の酸素の協調的振動に帰属されている。したがって, フュームドシリカ中には, これら小さな環構造がバルクシリカガラスに比べて数多く存在しているといえる。

それでは, 何故, フュームドシリカはバルクシリカガラスとは異なるネットワーク構造を形成するのであろうか。これまでの研究から, Si-O-Si 結合角のポテンシャル曲面は, 140 $^{\circ}$  付近に極小点を有することがわかっている。しかし, バルクシリカガラスの場合, 140 $^{\circ}$  という安定な結合角だけでネットワーク構築することは困難であり, ネットワーク中には 140 $^{\circ}$  よりも結合角の小さい (又は大きい) 部分が多数生じていると思われる。

一方, 粒径数 10nm の微粒子では, ネットワーク中の構造歪みは表面原子の変位により比較的容易に緩和できると予想される。その結果, 微粒子中のシリカネットワーク中には, 140 $^{\circ}$  に近い Si-O-Si 結合角を有する構造が数多く形成され, これが, 図2に示した狭小なバンド幅となって表れたと推察できる。また, フュームドシリカ中に3, 4員環構造が多いというラマン測定の結果も, 剛直な3, 4員環構造の周辺に本来誘起される構造歪みが, 微粒子では表面原子の再配列により緩

和されるため, 剛直な環構造が存在してもエネルギー的に不利にならない, と考えると理解できる。

結晶では, 系のサイズが小さくなるほど, 表面効果により格子内の歪みは増大する。しかし, アモルファス物質では, 表面は自由に変位可能なので, サイズが小さくなるほどかえって歪みの少ない“理想的なアモルファス構造”に近づくと考えられる。

## (2) フュームドシリカおよびその焼結体の発光現象

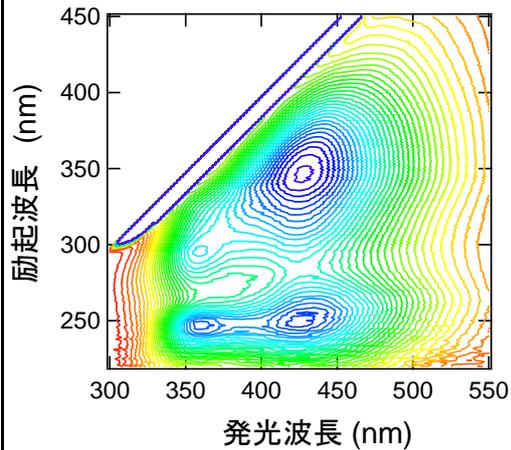


図4 大気中 300 $^{\circ}\text{C}$ , 2時間加熱したフュームドシリカの発光-発光励起スペクトルの等高線図。430nm 付近にピークをもつ幅広い青色発光が, 250 及び 350nm の励起により生じていることがわかる。

### ① フュームドシリカの発光現象

フュームドシリカは, 300 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱処理することで, バルクシリカガラスでは報告されていない青色発光を示すようになる。図4に大気中 300 $^{\circ}\text{C}$ 加熱後のフュームドシリカ (一次粒子径 7 nm) の発光-発光励起スペクトルの等高線図を示す。図4に示すように, 430nm 付近の青色発光が, 250 及び 350nm の紫外光励起により誘起されていることがわかる。また, 300 $^{\circ}\text{C}$ 加熱試料の発光のピーク波長における, 発光減衰過程を測定したところ, ナノ秒オーダーの非指数関数型減衰が観測された (図5参照)。

興味深いことに, フュームドシリカで観測された青色発光と類似した発光挙動が, ポーラスシリコンなどのシリコン微結晶を表面酸化した試料, 及びゾルゲル法により作製されたシリカ微粒子やシリカ多孔体からも観測されている。このことは, シリコン及びシリカの両表面に青色発光を示す類似した欠陥構造が誘起されうることを示唆している。しかし, その起源についてはまだ明らかにな

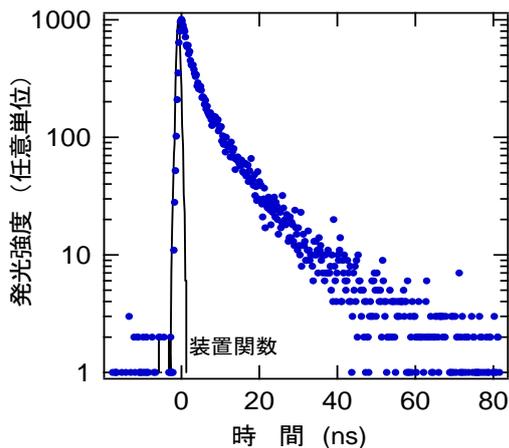


図5 モードロック Ti:sapphire レーザーの 2 倍波 350nm を用いて測定した 300°C 加熱試料の発光強度の時間減衰過程 (観測波長 450nm)。

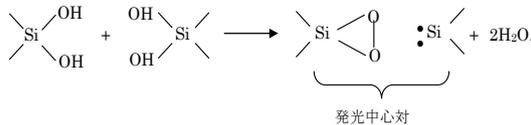


図6 予想されるアモルファスシリカ表面の発光中心生成機構

っていない。

シリコン及びシリカ表面に共通する表面構造は水酸基であり、特にシリカ関連試料では適度な熱処理により発光強度が増加する。そこで、我々は、表面水酸基の脱水縮合過程で発光に寄与する欠陥構造が誘起されると考え、図6に示すような発光中心の形成モデルを提案した。

ここで提案した欠陥対に対して、その励起エネルギーを密度汎関数法を用いた量子化学計算により評価したところ、励起エネルギーの計算値は、実測の発光励起スペクトルのピーク位置 (250, 350nm) とよく一致することがわかった。現在、この構造モデルの妥当性を検証すべく、さらなる研究を遂行中である。

### (3) フュームドシリカ焼結体の発光現象

先に、フュームドシリカの青色発光は 600°C 以上の加熱で殆ど消滅することを述べた。しかし、さらに高温の 1000°C 程度で、フュームドシリカの加圧成形ペレットを 100 時間以上加熱すると、固相焼結反応により試料の収縮、透明化が起こると共に、約 5 eV (約 250nm) の紫外光励起により新たな白色発光が観測されることがわかった。このような発光は、バルクシリカガラス、シリカ微粒子および多

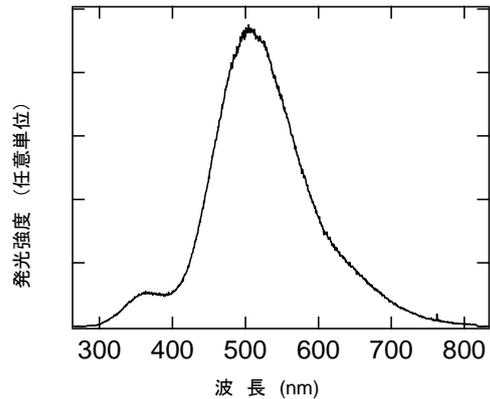


図7フュームドシリカを固相焼結(焼結温度 980°C, 焼結時間 168 時間) することにより作製した透明焼結体の発光スペクトル。励起光源: ナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (266nm)

孔体では見られず、微粒子の固相焼結体特有の発光現象であると考えられる。図7に、980°C, 168 時間焼結により作製した試料の発光スペクトルを示す。

本透明焼結体からの発光は、520nm 付近にピークをもつ幅広い可視発光であり、その時間減衰過程  $I(t)$  は のように、二つの異なる減衰過程の和で記述されることがわかった。この結果は、伸張型指数関数の起源が光励起キャリアの捕獲準位を介した拡散過程であることを示唆している。以下に予想される発光機構を記す。

本焼結体は可視光に対しては、ほぼ透明であるが (600nm における透過率 80% 以上)、マイクロな領域ではまだ、出発一次粒子に由来する界面構造を保持していることがわかった。これは、焼結温度が 980°C と、先に示し

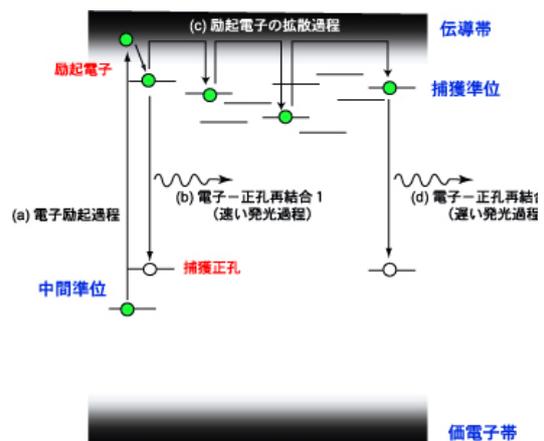


図8 フュームドシリカ透明固相焼結体における予想される発光機構の模式図。

た粒界消失温度である 1200°Cより低いことに由来すると考えられる。我々は、低温における固相焼結では、微粒子間で生成した新たなシロキサン結合が十分に構造緩和できず、その界面歪みに起因する構造が、バンド間に中間的なエネルギー準位を形成すると考え、以下のような発光モデルを提案した。中間準位に存在する電子は、5 eV程度の紫外線照射でも伝導帯に励起され、光励起キャリアー（電子、正孔）を形成する。光励起により生成した電子、正孔の一部はその場で再結合し指数関数的な速い発光現象に寄与する。一方、再結合を免れた電子はネットワーク中を拡散するが、いずれは、電子と正孔が会い、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として表れる。図 8 に提案した発光機構の模式図を示す。

このように、今回見出された発光現象は、これまで禁制帯幅の狭いアモルファス半導体でおもに観測されてきた光励起キャリアーの生成、拡散、再結合という過程が、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ことを示唆している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

1. Y. Nakazaki, K. Fujita, K. Tanaka, and T. Uchino, "Effect of Microscopic Structure and Porosity on the Photoluminescence Properties of Silica Gels," *J. Phys. Chem. C* **112**(29), 10878-10882 (2008). (Refereed)
2. T. Uchino, A. Aboshi, T. Yamada, Y. Inamura and Y. Katayama, "In situ x-ray Diffraction Study of the Size Dependence of Pressure-Induced Structural Transformation in Amorphous Silica Nanoparticles," *Phys. Rev. B* **77**(13), 132201 (4 pages) (2008). (Refereed)
3. N. Sagawa and T. Uchino, "Effect of Annealing on the Visible Photoluminescence Characteristics of Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Silica Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **112**(12), 4581-4589 (2008). (Refereed)
4. K. Sakaguchi and T. Uchino, "Compositional Dependence of Infrared Absorption of Iron-Doped Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **353**(52-54), 4753-4761 (2007). (Refereed)
5. A. Mukai, S. Kohara, and T. Uchino, "Modification of Medium-Range Order in Silica Glass by Ball-Milling: Real- and Reciprocal-Space Structural Correlations for the First Sharp Diffraction Peak," *J. Phys.: Condens. Matter* **19**(45), 455214 (7 pages) (2007).

(Refereed)

6. T. Yamada, M. Nakajima, T. Suemoto, T. Uchino, "Formation and Photoluminescence Characterization of Transparent Silica Glass Prepared by Solid Phase Reaction of Nanometer-Sized Silica Particles," *J. Phys. Chem. C* **111**(35), 12973-12979 (2007). (Refereed)

[学会発表] (計 40 件)

1. 内野隆司「シリコンおよびシリカ微粒子の構造と発光特性 (招待講演)」第 20 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (名古屋工業大学、名古屋市昭和区) 2007. 9/12~9/14
2. T. Uchino, "Structure and Properties of Nanometer-Sized Silica Particles (Invited)" International Workshop on Nanoscale Order in Amorphous and Partially Ordered Solids (Cambridge, UK) 2007.7/9~7/11

[図書] (計 1 件)

1. T. Uchino "Synthesis, Structure and Properties of Nanometer-Sized Silica Particles," in *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, edited by T. Y. Tseng and H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, Los Angeles, CA, 2009) Chapter 40 (22 pages).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 発明者: 内野隆司  
出願人: (財) 新産業創造研究機構  
発明の名称: レーザー発振酸化物結晶の作製方法  
出願日: 2009 年 1 月 7 日  
出願番号: 特願 2 0 0 9 - 0 0 1 9 3 7  
特許権、国内
2. 発明者: 内野隆司, 奥津大輔  
出願人: (財) 新産業創造研究機構  
発明の名称: 波長可変レーザー媒体  
出願日: 2008 年 9 月 1 日  
出願番号: 特願 2 0 0 8 - 2 2 4 0 5 4  
特許権、国内
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
内野 隆司 (UCHINO TAKASHI)  
神戸大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 5 0 2 7 3 5 1 1  
(2) 研究分担者 なし  
(3) 連携研究者 なし