

ナノ結晶ドーピングによるシリカガラスの光機能化 Photofunctionalization of silica glasses by doping with nanocrystals



梶原 浩一
KAJIHARA Koichi

熔融せずにガラスを作製できるため、発光中心をはじめとする光機能元素のまわりの構造を精密制御できることが期待される液相合成法によって、シリカガラスを光機能化することを目指した。試料作製時間の長さや乾燥時の亀裂の発生という液相合成法の大きな難点を克服可能なうえ、従来多用されていた乾燥制御剤やアルコールをはじめとする添加物も必要としない、バルクシリカガラスの新しい合成法を開発した。さらに、フッ素ドーピングによる脱水や、代表的な発光イオンである希土類イオンのドーピングとその配位環境の制御に取り組み、希土類フッ化物ナノ結晶の析出したシリカガラスや、高濃度の希土類イオンが均一分散したシリカガラスを得る方法を開発した。

Optical functionalization of silica glasses was explored by employing solution phase synthesis, aiming at precise control of local structure around optically active elements like photoluminescent centers. A new synthetic route of bulk silica glasses has been developed: this method can avoid the long processing time as well as fracture during drying and sintering, and does not need additives such as drying control chemical additives (DCCAs). Then, dehydration by fluorine doping as well as doping by rare earth ions and control of their coordination environment were examined. Methods to prepare monolithic transparent silica glasses containing fluoride nanocrystals and silica glasses doped by rare earth ions homogeneously at high concentrations have been successfully developed.

研究の背景と目的

優れた光機能性材料を作製するには、光機能を担う元素や構造のまわりの原子配列を制御することが必要である。シリカガラスは、赤外域から深紫外域(波長 ~ 300 nm 以下)にわたる広い透明領域と高い透明性、高い化学的安定性と機械的強度を併せ持つ優れたガラスである。しかし、現在主流の熔融法や気相合成法では、合成温度が高く、また合成中に化学結合もばらばらとなるため、シリカガラス中での機能元素の環境の積極的かつ精密な構造制御は困難なことが予想される。

ゾル-ゲル法をはじめとする液相合成法では、熔融温度より数百度低温での焼結でシリカガラスが得られる[1,2]。ゆえに、溶液中でうまく機能元素を化学修飾できれば、その構造を維持したままガラス中に埋め込める可能性があ

首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域 准教授

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Associate Professor
E-mail : kkaji@tmu.ac.jp

る。しかし、液相合成法では、試料の乾燥や焼結時に亀裂が入りやすく、またこれを避けるために試料作製に長時間を要するという課題のため、近年バルクシリカガラスの合成法としてはあまり注目されていなかった。

本研究では、上記課題を克服すること、および溶液中で機能元素を化学修飾することで機能元素の局所構造制御を制御することを目標に、ゾル-ゲル法を用いて、光機能化されたシリカガラスを得る方法の開発に取り組んだ。

研究経過

まず、亀裂が入りやすく、かつ試料作製に時間を要するというゾル-ゲル法の課題を克服可能な方法の探索に注力した。このアプローチとして、筆者らが研究開始直前に見出していた、溶液の混合を2回に分けることでゲルの細孔径を大きくし、亀裂の原因となる乾燥時の表面張力を低減させる方法[3]を用い、最適条件の探索と再現性の向上に取り組んだ。あわせて、発光効率を低下させる大きな原因となる SiOH 基を、フッ素ドーピングによって除くことが可能かどうか調べた。

次いで、このガラスをベースに希土類イオンをはじめとする光機能性ドーパントを添加する手法を開発した。希土類イオンが溶液中で容易にフッ化物イオンと化合する性質に着目し、希土類フッ化物ナノ結晶ドーピングシリカの作製に取り組んだ。また、希土類イオンをドーピングすると SiO₂ の結晶相の析出が促進されてガラスが不透明になったり、希土類イオンが凝集して発光効率が低下したりしやすいことが知られていたが、これを防ぐ方法を探した。

研究成果及び考察

溶液の混合を2回に分けることで、各混合後の反応を異なった pH で行うことができる。1回目の混合時に、弱酸性下でケイ素源であるテトラエトキシシラン (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) を当量以下の水と反応させると、一部のエトキシ基が加水分解されずに残る。続いて、加水分解によって生じた SiOH 基同士の重縮合をエトキシ基の加水分解の遅い中性付近で行うと、表面にエトキシ基の残った疎水的なシリカ重合体が生じ、溶媒相との間で相分離 (スピノーダル分解) を起こす。この結果、マクロ細孔をもつため乾燥時に亀裂の入りにくい多孔質ゲルが得られる。Raman 分光法によってこの予想が正しいことを証明した (図 1)。また、組成と反応温度を制御し、多孔質ゲルが得られる条件を明確化した[4]。

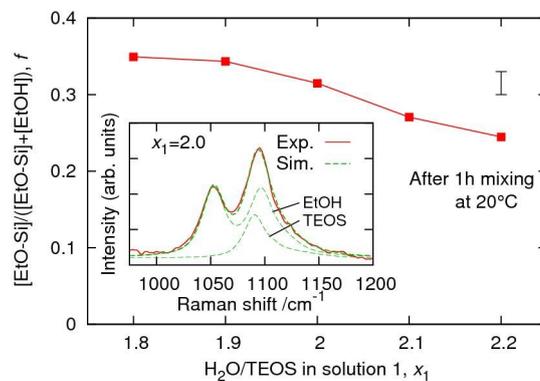


図 1. 1 回目の混合での H₂O/TEOS 比と、Si に結合した残留エトキシ基の割合の関係。~1100 cm⁻¹ 付近の Raman 帯を、TEOS とエタノールのスペクトルを標準スペクトルとしてピーク分解して求めた。相分離は、残留エトキシ基分率の大きい H₂O/TEOS < 2.0 で観察される。挿入図はピーク分解の例。

Fig. 1. Dependence on H₂O/TEOS ratio in solution after the 1st mixing of the fraction of ethoxy groups attached to silicon, calculated by least-squares fitting of the Raman band at ~1100 cm⁻¹ with a linear combination of the Raman bands of TEOS and ethanol. The phase separation occurs at H₂O/TEOS < 2.0, at which the fraction of residual ethoxy groups becomes large. Inset shows an example of the peak fitting

当初、2 回目の混合時に再現性良く溶液を中性化するため、2 回目に加える溶液に 1 回目に加えた酸に対して過剰の酢酸アンモニウムを溶解しておくことで、酢酸緩衝系を構成していた。しかし、酢酸の pK_a は 4.8 と、加水分

解が最も遅くなる pH=7 より離れているため、溶液を中性化するには添加量を増やす必要があった (TEOS に対して 1 mol% 程度)。ここで、アミン類の pK_a が塩基性領域から酸性領域の間で大きく変化しうることに着目し、中性付近に pK_a をもつイミダゾールやエチレンジアミンのような塩基を用いることで、中和用添加剤の量を大幅に減らすことを見出した。エチレンジアミンを用いた場合、必要な酸とエチレンジアミンの分量は TEOS に対して 0.2 mol % と非常に少ない。このように、シンプルな組成の溶液から、2 日程度の乾燥で再現性良く多孔質ゲルが得られることが示された (図 2) [5]。

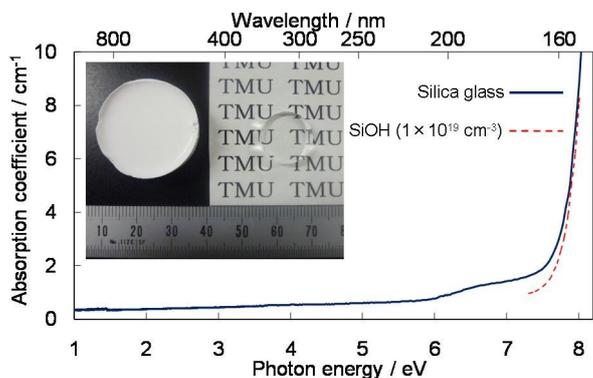


図 2. エチレンジアミン添加系にて、TEOS 5.2 g を用いて作製したシリカガラスの吸収スペクトル。挿入図は測定に用いたシリカガラスおよび同じ条件で作製したシリカゲルの写真。

Fig. 2. Absorption spectrum of a silica glass sample prepared from the ethylenediamine system using 5.2 g of TEOS. Inset shows photograph of the glass sample and a dried gel prepared at the same condition.

ゾル-ゲル法では反応溶液に水を添加するため、得られたガラス中に SiOH 基が残留しやすいが、SiOH 基は、O-H 結合のフォノンエネルギーが大きいため、希土類イオンなどの発光イオンの発光効率を著しく低下させることが知られている。シリカガラスへのフッ素ドーピングは SiOH 基の除去に有効なことが知られており、またゾル-ゲル法でも、反応溶液にフッ酸を添加すると SiOH 基の濃度が減少することが知られていた [6] が、どの程度まで SiOH 基を除けるかは明らかではなかった。本研究では、Si に対して 10 mol% の割合で HF を添加して得たゲルの焼結によって、SiOH 基濃度が $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 1 \text{ wtppm}$) と、気相合成法によるシリカガラスにほぼ匹敵する低 SiOH 基濃度のフッ素ドーピングシリカガラスが得られることを示した (図 3)。また、フッ化物イオンの作用によりゲルの細孔径が大きくなるので、ゲルの乾燥が容易になることもこの方法の利点である。

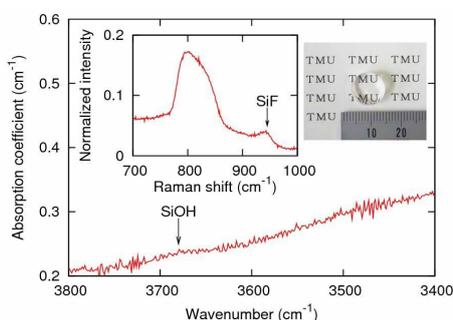


図 3. ゾル-ゲル法によって得られたフッ素ドーピングシリカガラスの赤外光吸収スペクトルと Raman スペクトル、および写真。SiOH 基濃度は $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、そのピークはほとんど検出できない。

Fig. 3. Infrared absorption spectrum, Raman spectrum, and photograph of a sol-gel derived fluorine-doped silica glass. The concentration of SiOH groups in this sample was as low as $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and the peak is very small.

フッ化物は、酸化物に比べてフォノンエネルギーが小さい。ゆえに希土類イオンをフッ化物中に包接できれば、非輻射遷移による発光効率の低下を大きく抑えることができる。希土類イオンは、溶液中でフッ化物イオンと容易に化合することに着目し、希土類イオンとフッ酸を含む溶液から得たゲルを焼結することで、希土類フッ化物ナノ結晶を含む透明シリカガラスを得ることに成功した。この方法の利点は、溶液にフッ酸を添加するためゲルの細孔径が大きくなり乾燥が容易になることである。従来報告されている、希土類トリフルオロ酢酸錯体の熱分解を利用した合成法では試料の作製に数週間を要していた[7,8]が、本手法により合成時間を大幅(～1/5)に短縮することに成功した。このガラスに発光イオンである Er^{3+} イオンをドープすることにより、赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン蛍光体を作製することができた(図4)。この結果より、 Er^{3+} イオンが LaF_3 ナノ結晶中に包接できたこと、この材料が発光イオンの発光効率を向上させるのに有効であることが示された。

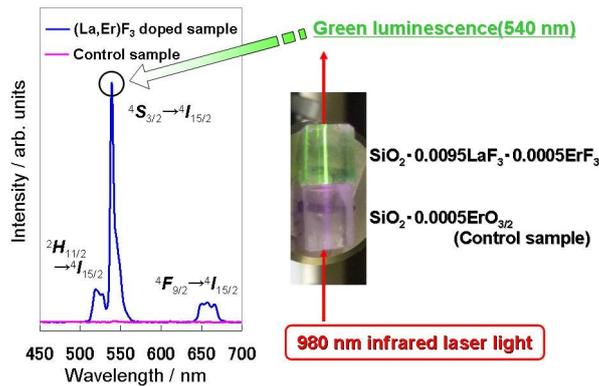


図 4. $(\text{La,Er})\text{F}_3$ ナノ結晶を含むシリカガラスでの赤外レーザー光励起による緑色アップコンバージョン蛍光。同じ濃度の Er^{3+} イオンをドープした LaF_3 ナノ結晶を含まない試料では蛍光が観察されない(紫色の光跡はデジタルカメラに検出された赤外光)ことから、 LaF_3 ナノ結晶への包接によって、 Er^{3+} イオンの非輻射遷移が抑制され、通常は起こりにくい二光子励起が実現できたことがわかる。

Fig. 4. Green upconversion photoluminescence of a silica glass doped with $(\text{La,Er})\text{F}_3$ nanocrystals under infrared laser light illumination. The photoluminescence is not observed in a LaF_3 -free sample doped with Er^{3+} ions at the same concentration (the violet-colored optical path corresponds to infrared light detected by digital camera), indicating that the nonradiative transitions are greatly suppressed by incorporation of Er^{3+} ions in LaF_3 nanocrystals and therefore two-photon excitation, which is usually difficult, is realized.

シリカガラスは、希土類イオンの溶解度が小さく、希土類イオンの凝集や、希土類イオンを核とした SiO_2 結晶の析出を起こして失透しやすい。ゆえに、エルビウムドープ光ファイバーアンプなどのシリカガラスベースの光デバイスでは、希土類イオンの濃度は比較的小さく、おおむね 0.1 mol%程度以下に抑えられている。本研究では、希土類イオンのドープ法を工夫することで、 1000°C 以上で完全焼結を行った後でも透明性を失わずに希土類イオンの高濃度ドープを行うことに成功した(図 5,6)。現在希土類イオンを 2 mol%含む試料が得られている。このような高濃度ドープを行っても、発光強度は希土類イオン濃度とともに増大していることから、希土類イオンは良好に分散していることが示唆される。



図 5. Tb³⁺イオンを Si に対して 0.1, 0.5, 1, 2 mol%(Tb₂O₃ 酸化物の重量分率で表すとそれぞれ 0.3, 1.4, 2.7, 5.3%)含むシリカガラスの水銀蛍光灯照射下での緑色発光. 発光強度は Tb³⁺濃度に伴って単調増大していることから, Tb³⁺イオンは良好に分散しており, 凝集による濃度消光の影響は小さいことが示唆される.

Fig. 5. Green photoluminescence of silica glasses doped by Tb³⁺ ions with Tb³⁺ to Si ratio of 0.1, 0.5, 1, and 2% (0.3, 1.4, 2.7, and 5.3% in Tb₂O₃ weight fractions, respectively) observed with mercury fluorescent lamp illumination. Photoluminescence intensity increases monotonically with an increase in the concentration of Tb³⁺ ions, suggesting that the dispersion of Tb³⁺ ions is good and the influence of concentration quenching due to the aggregation of Tb³⁺ ions is small.

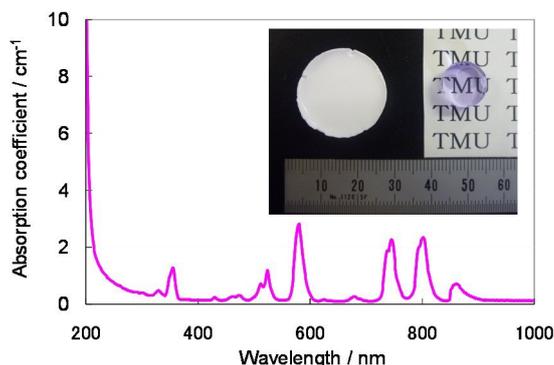


図 6. Nd³⁺イオンを Si に対して 1 mol%含む前駆体乾燥ゲルとシリカガラスの写真および光吸収スペクトル.

Fig. 6. Photograph of a dried precursor silica gel and a glass doped by Nd³⁺ ions with Nd³⁺ to Si ratio of 1%, and optical absorption spectrum of the glass.

今後の展望

シリカガラスは、赤外から深紫外域にわたる広い透明領域、優れた透明性、高い機械的強度と化学的安定性を有するため、普通のガラスが不透明になる紫外波長領域の光学材料や、光照射に対する高い耐久性が求められるレーザー用光学材料、非線形光学材料、高い透明性の必要なファイバー用材料などとして有望である。

本研究者らの開発した、溶液混合を 2 回に分けて多孔質ゲルを得る方法は、ケイ素源であるケイ素アルコキシドと反応剤である水のみを主成分とするシンプルな方法である。細孔径を増大させるために従来必要とされてきた極性有機溶媒や高分子、高濃度の酸などが不要であり、さらに乾燥時の亀裂の発生を抑えるための乾燥制御剤や溶媒として多用されていたアルコールも必要としない。ゆえに、試薬の使用量を削減しつつ、シリカガラスの作製に要する時間を短縮可能な、今後有望な方法である。

また、添加剤としてフッ素を用い、反応経路を工夫することで、SiOH基の除去や、代表的な発光元素である希土類イオンの局所構造制御が行えることを示した。また、添加剤を適切に選択することで、希土類イオンの配位環境を変調できる例が見出されつつある。今後、機能元素の配位環境と光学特性との関係を明らかにし、それをもとに機能元素の配位環境を制御することで、高効率発光体やレーザー媒体などの高機能光学デバイスが実現できることが期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、御支援を賜りました財団法人旭硝子財団に深く感謝致します。

本研究は、首都大学東京金村研究室の学生である桑谷俊伍君、前花亮平君、永山修平君との共同研究の成果です。また、金村聖志先生には多くの支援ならびに有益な議論を頂きました。ここに記して感謝致します。

引用文献

- [1] 作花 濟夫, 1988. ゼル-ゲル法の科学, アグネ承風社
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer, 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York
- [3] K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, 2009. *Chem. Commun.* **2009**, 2580-2582
- [4] K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana and K. Kanamura, 2009. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1470-1476
- [5] S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kajihara and K. Kanamura, *Chem. Lett.*, accepted for publication
- [6] K. Nassau, E. M. Rabinovich, A. E. Miller and P. K. Gallagher, 1986. *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 78-85
- [7] A. Biswas, G. S. Maciel, C. S. Friend and P. N. Preasad, 2003. *J. Non-Cryst. Solids*, **316**, 393-397
- [8] A. C. Yanes, J. J. Velazquez, J. del-Castillo, J. Mendez-Ramos and V. D. Rodriguez, 2009. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51**, 4-9

本助成研究にかかわる成果

〔論文発表〕

1. K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana and K. Kanamura, 2009. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1470-1476
2. S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kajihara and K. Kanamura, *Chem. Lett.*, in press

〔口頭/ポスター発表〕

1. 桑谷, 前花, 梶原, 金村. 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム. 愛媛大学, 2009.9.17.
2. 前花, 桑谷, 梶原, 金村. 第 48 回セラミックス基礎科学討論会. 沖縄コンベンションセンター, 2010.1.12.
3. 桑谷, 前花, 梶原, 金村. 日本セラミックス協会 2010 年年会. 東京農工大学, 2010.3.22.
4. 永山, 梶原, 金村. 日本セラミックス協会 2010 年年会. 東京農工大学, 2010.3.24.