ゾル-ゲル法で作製した CdS 微結晶ドーパガラスの CdS 結晶生成

野上正行・山田敬子・渡部みちえ・長坂克巳

愛知工業大学応用化学科, 470-03 豊田市八草町八千草 1247

Formation of CdS Crystals in Small-Sized CdS-Doped Glasses Prepared by the Sol-Gel Process

Masayuki NOGAMI, Keiko YAMADA, Michie WATABE and Katsumi NAGASAKA

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yakusa Toyota-shi 470-03

[Received February 7, 1991; Accepted April 19, 1991]

Glasses doped with small sized-CdS crystals with a significant quantum size effect were prepared by the sol-gel process. Gels synthesized 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° to 700°C , then allowed to react with H_2S gas to form silica glasses doped with fine CdS microcrystals. The formation of CdS crystals was controlled by diffusion of H_2S gas into the porous glass and the diffusion coefficient was from 10^{-18} to $10^{-16}\text{cm}^2/\text{s}$ at 100° to 200°C as determined from the measurement of weight gain of glass. The size of CdS microcrystals increased with heat-treatment time, reaching 2 to 6 nm in diameter, which was dependent on the heat-treatment temperature and CdO content in glass. The optical absorption edge exhibited a blue shift compared to that of a bulk CdS crystal and its energy shift was reciprocally proportional to the square of the crystal size. In the photoluminescence spectra, two peaks were observed at 2.0 and 2.5 eV, the intensity of which at 2.0 eV decreased as the heat-treatment time was increased. It was considered that the emission at 2.0 eV, pronounced at low temperature of 77 K, was due to the carrier recombination via the deep level due to oxygen impurity in CdS crystals.

Key-words : Microcrystal, CdS, Doped glass, Quantum size effect, Sol-gel process

1. 緒 言

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半導体微結晶を析出させたガラスはフィルターガラスとして使われているが、最近、このガラスで高い3次の非線形特性を示すことが報告¹⁾されて以来、非線形光学ガラスとして注目され、活発な研究がなされるようになってきた。このようなガラスは透明なマトリックス中に数 nm 程度の大きさの結晶が分散したもので、ガラスを加熱して結晶化させることで作られている^{2)~7)}。半導体微結晶をガラスマトリックスの中に閉じ込める方法としては、ガラスの結晶化法のほかに、スパッタリング法によるガラス薄膜化^{8),9)}や多孔質ガラスの細孔への担持¹⁰⁾などがある。

一方、著者らは、ゾル-ゲル法を利用して CdS, PbS, ZnS などの半導体微結晶をドーパしたガラスの作製法を提案した^{11)~14)}。この方法はゾル-ゲル法によって金属酸化

物を含んだガラスを作った後、 H_2S ガスと反応させて硫化物結晶を析出させようとするもので、実際に 2~10 nm の大きさの結晶が分散したガラスを作ることができた。得られたガラス中に閉じ込められた微細な結晶によって大きな量子サイズ効果を示すことが確認されている。

本研究では、硫化物のうち CdS 結晶について、ガラスと H_2S ガスとの反応による CdS 結晶の生成とその成長過程を明らかにすることを目的にして、CdS 結晶の生成と成長に及ぼすガラス化条件、 H_2S ガスとの反応条件の影響について検討した。また、作製したガラスの発光スペクトルの測定から、CdS 結晶の状態についても考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 ガラスの作製と H_2S ガスとの反応

ガラス組成は酸化物に換算して、1.8, 4.4及び8.9 wt% の CdO を含む CdO-SiO₂ 二成分系とし、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。まず、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 1 モルに対して 1:1:0.0027 モルの H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及び HCl の混合溶液で $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加水分解した後、 CH_3OH に溶解した $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え、室温で1時間かくはんした。その後、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 1 モルに対して 4:1:0.011 モルの H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及び NH_4OH の混合溶液で加水分解した後、ポリスチレンシャーレに移し、室内に放置した。約1週間乾燥して得られた0.1~1 mm のゲル板を所定温度まで $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で加熱し、その温度で2時間保持してガラス板を作った。

H_2S ガスとの反応は、ガラス試料をガラス管に入れ真空排気した後、1気圧の H_2S ガス中で行った。

2.2 性質の測定

H_2S ガスとの反応による CdS 結晶の生成過程を調べるために、 H_2S ガス中での重量変化を測定した。500°Cあるいは700°Cで加熱して作った4.4及び8.9 wt% CdO 含有ガラス約1.0 g を $100^\circ\sim 200^\circ\text{C}$ の温度に保たれたガラス管内に入れ、天秤につり下げた。ガラス管を真空排気した後、同じ温度に加熱した H_2S ガスを導入し、一定時間ごとに、ガラスの重量を0.1 mg の精度で測定した。ガラス管内に空気が混入しないように、 H_2S ガスを約10 ml/min の速

度で流した。

光吸収スペクトルと発光スペクトルの測定には、0.1～1 mm 程度の厚さのガラス板を使い、日本分光製の分光光度計 (U-Best 50) と分光蛍光光度計 (FP-777) を用いた。低温での測定にはオックスフォード社製クライオスタット (DN1704) を使用した。

X 線回折実験にはリガク製 X 線回折装置 (RAD-C) を用い、 $2\theta=40^\circ\sim50^\circ$ の範囲を 0.04° 間隔で 50 秒間のステップスキャンで測定した。

3. 結果と考察

3.1 ゲルの加熱に伴う性質の変化

乾燥して得られたゲルは無色透明で、X 線的に非晶質であった。ゲルの加熱によるガラスへの変化は、通常のゾル-ゲル法で作られるシリカゲルのそれと本質的に同じであり、低温での脱水を伴うシラノール基の重合反応と 1000°C 付近での焼結反応とによって無孔化ガラスになる。無孔化ガラスになる温度は CdO 含有量の増加とともに低くなる傾向があり、8.9 wt% CdO 含有ガラスで約 800°C であった。得られたガラスは無色透明で、いかなる結晶の析出も認められなかった。

無孔化温度より低い温度で加熱したものは多孔質で、無孔化ガラスに比べて水分をやや多く含んでいる。また、比表面積や細孔容積も温度の上昇とともに徐々に減少していくが、ガラスの骨格構造は無孔化したものとほとんど差がないといえる。表 1 にいくつかの温度で加熱して作ったガラスの比表面積、細孔容積、平均細孔径の値を示す。

3.2 H_2S との反応による CdS 結晶の生成

ガラスを H_2S ガスにさらすと、ガラスの色は短時間のうちに黄色に変化し、しかも、その着色はガラス内部まで均一に起こっていた。このような黄着色は、ガラス中の CdO と H_2S との反応によって六方晶 CdS 結晶が生成したことによるものであることが確認されている^{11)~13)}。

CdO が CdS に変化すれば試料の重量が増加するので、重量変化の測定から CdS の生成過程を調べることができる。 500°C で加熱した 4.4 及び 8.9 wt% CdO 含有ガラスを $100^\circ\text{C}\sim200^\circ\text{C}$ で H_2S ガスと反応させたときの重量増加率の変化を図 1 に示す。重量増加速度は反応温度が高いものほど大きく、また、いずれも数分から数十分の間で、ほぼ一定の値に達している。

反応温度は 100°C より高いので水の凝縮はなく、測定された重量増加はガラス中 CdO の CdS への変化だけによる

Fig. 1. Weight gain of glasses containing 4.4 (A) and 8.9 (B) % CdO reacted with H_2S gas at 100° to 200°C .

ものと考えることができる。また重量増加率が一定に達したときの値 (4.4 及び 8.9 wt% CdO 含有ガラスで、それぞれ約 0.55% と 1.2%) はガラス中のすべての CdO が CdS に変化したとして計算した値 (それぞれ 0.6% 及び 1.1%) に近かったことから、本実験のように、 H_2S との反応では、ガラス中の CdO がほぼすべて CdS に変化しているものとみなせる。

高温で加熱して完全に無孔化したガラスでは、 H_2S ガスにさらしても、このような重量変化や着色現象がほとんどみられなかったことから、CdS の生成は、ガラス細孔中に導入した H_2S と細孔表面やガラス基質内のカドミウムイオンとの反応によるものと考えることができる。しかも実験では H_2S ガスの導入前に真空排気しているので H_2S の細孔中への流入は早く、図 1 にみられる CdS 生成に要する時間はガラス基質内への H_2S の移動速度に支配されると考えられる。

ゾル-ゲル法で作られるゲルの構造は金属アルコキシドの加水分解条件とりわけ水の量と触媒の種類の影響を受ける。本実験のように多量の水とアンモニアを触媒にした反応で得られたゲルは球状粒子からできているとみなされている^{15),16)}。拡散物質の球体 (半径: r) 内への拡散に伴う重量増加率 (M_t/M_∞) は次式で与えられている¹⁷⁾。

$$M_t/M_\infty = 1 - 6/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 \exp \{(-Dn^2\pi^2 t)/r^2\} \quad (1)$$

ここで D 及び t はそれぞれ、拡散係数と時間である。(1) 式の M_t/M_∞ と t の関係は数値的に解かれており¹⁸⁾、実験値をフィティングさせることで拡散係数を求めることができる。図 1 の結果は (1) 式によくフィティングし、それから算出した拡散係数の値を表 1 に示す。計算では、ガラ

Table 1. Porous characteristics of glasses containing 4.4 and 8.9% CdO and diffusion coefficient of H_2S in the glass.

CdO (wt%)	Heating temperature ($^\circ\text{C}$)	Specific Surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	Pore radius (nm)	Particle radius (nm)	Diffusion coefficient ($\times 10^{-18} \text{cm}^2/\text{s}$)		
						100°C	150°C	200°C
4.4	500	554	0.357	1.9	2.46	5.33	20.1	170
4.4	700	435	0.324	2.2	3.13	4.21	11.4	114
8.9	500	554	0.357	2.0	2.46	6.13	57.6	75.3

スは球粒子からできているとして比表面積(S)と密度(d)の値から球の大きさを見積った($r=3/Sd$ で、表1に示してある)。拡散係数の値は、測定温度範囲内では $10^{-18} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ で、反応温度の高いものほど大きくなっている。また、その値はガラス中への H_2O の拡散について得られている値¹⁹⁾に近く、かつ、 H_2O と H_2S 分子の大きさなどの類似性を考慮すると、CdSの生成はガラス内への H_2S の拡散によるものと考えてよいであろう。

3.3 量子サイズ効果とCdS微結晶の成長

生成したCdS結晶は、その後の反応時間の経過とともに大きくなっていくことが観察された。CdS結晶の大きさは、電子顕微鏡観察のほかに、X線回折実験での回折ピークの広がりや光吸収スペクトルの吸収端エネルギーの測定からも求めることができる。

図2及び図3に、 H_2S との反応温度や反応時間を変えて作ったいくつかのガラスの光吸収スペクトルを示す。いずれも黄色波長領域に、CdS結晶による吸収がみられる。スペクトルの吸収端エネルギー(吸収の立ち上がり部分のカーブを、吸光度=0に内挿した値)は、いずれもバルク状CdS結晶の吸収端エネルギー値($\sim 2.35 \text{ eV}$)より大きいことから、ガラス中に生成しているCdS結晶は微細であるといえる。そして H_2S と長時間あるいは高温で反応させたものほど、吸収端が低エネルギー側へシフトしていることから、CdS結晶粒子が大きくなっているものと予想される。ただ、吸収スペクトルには、閉じ込め効果による明瞭な吸収ピークがみられず、吸収端より短波長側に吸収の肩がみられるだけであった。CdSの濃度が高いこともあるが、生成したCdS結晶の大きさに大きなばらつきがあり、そのためにピークがみられなくなったと思われる。

Fig. 2. Optical absorption spectra of glasses containing 1.8% CdO reacted with H_2S gas for various hours shown at 100° to 250°C.

図3に示した試料のいくつかを粉碎してX線回折(XRD)パターンの測定を行った。いずれもガラスのハローパターンをバックグラウンドとし、その上に、 $2\theta=24^\circ$, 26° , 28° , 43° 及び 48° に非常にブロードであるが回折ピークがみられ、ピーク解析から六方晶CdS結晶が析出していることがわかった^{11)~13)}。CdS結晶の大きさは回折ピークの広がりから見積ることができ、バックグラウンドが比較的平坦で、回折強度が大きい $2\theta=43^\circ$ 付近のピークから求めることにした。図4に H_2S といくつかの条件で反応させたガラスのXRDパターンを示す。図中の値は前報^{11)~13)}と同様に回折ピークの半価幅とScherrer式から求めたも

Fig. 3. Optical absorption spectra of glasses containing 4.4% CdO reacted with H_2S gas for various hours shown at 100° to 250°C.

Fig. 4. XRD patterns of glasses containing 4.4% CdO reacted with H_2S gas under conditions shown. The crystal size shown was calculated using Scherrer's equation.

のである。

上記のようにして求めた吸収端エネルギーと結晶半径の2乗の逆数との関係を図5に示す。両者の間には、よい直線関係がみられ、いわゆる量子サイズ効果があらわれていることがわかる。析出した CdS 結晶の大きさから、電子と正孔が独立に閉じ込められたいわゆるバンド励起が生じているものと考えられるが、直線の傾きはバンド励起の理論式から求められる値よりかなり小さい。このようなずれは、本実験結果のほか、吸収端エネルギーをバンドギャップエネルギーとしてプロットしたときにもみられており²⁰⁾、量子閉じ込め効果を詳細に議論するためには粒子径とバンドギャップエネルギーの値を正確に求める必要がある。しかし、図5の結果を利用すれば、試料を粉碎してX線回折パターンを測定しなくても吸収端を測定するだけで CdS 結晶のサイズを求めることが可能である。このようにして図2及び図3の吸収端エネルギーから求めた CdS 結晶径と H₂S との反応時間の関係をプロットしたのが図6である。H₂S と反応して生成した CdS 結晶は時間とともに大きくなっていき、一定の大きさに達している。成長機構を考察するために、 $r=Kt^{1/n}$ 式での $\log r$ vs $\log t$ プロットを試みた。両者の間には直線関係がみられたが、 n の値は4~6となった。この値は通常のガラスでの結晶成長で得られている値 ($n=2$ あるいは3) より大きく、現時点では成長を支配する因子を決めることができなかった。H₂S と長時間反応させて一定値に達したときの結晶の大きさと反応温度との関係を図7に示す。温度の上昇とともに結晶は大きくなり、250°Cで5~6 nmの大きさになった。そして CdO 量の多いものほど大きな CdS 結晶になる傾向があった。以上のような実験結果から、ゾル-ゲル法を利用して作製した CdS 結晶の大きさは H₂S ガスとの反応条件に依存し、それらを調節することで結晶の大きさの制御が可能であることがわかった。

3.4 CdS 微結晶ドーパガラスの発光スペクトル

生成した CdS 結晶について、発光スペクトルの測定を行った。図8に、200°CでH₂Sと反応させて作ったガラスの発光スペクトルを示す。反応時間が短いと、2.0 eV に発光ピークをもつスペクトルを示すだけであるのに対し、長時間反応させたものでは、2.5 eV にも発光ピークがみら

Fig. 5. The relationship between the absorption edge energy and the reciprocal square of CdS crystal radius.

Fig. 6. Growth of CdS crystal precipitated in glasses containing 1.8(A) and 4.4(B) % CdO. Crystal size was calculated using the relation of Fig. 5 from the absorption edge energy.

Fig. 7. CdS crystal size obtained by reaction with H₂S gas for a long time at 100° to 250°C.

Fig. 8. Photoluminescence spectra of glasses containing 1.8% CdO, measured at room temperature, after being reacted with H₂S gas at 200°C for 1 and 25 h.

Fig. 9. Photoluminescence spectra of glasses containing 1.8% CdO, measured at 77 and 293 K, after being reacted with H_2S gas for 5 h at 200°C.

れている。他の温度で反応させた試料についても、同様なスペクトルの変化を示した。 H_2S と高温で、長時間反応させたものほど、CdS 結晶が大きくなるために、ピークのエネルギー値は低エネルギー側にシフトしていた。高エネルギー側の発光ピークの位置は光吸収スペクトルの吸収端エネルギーの値に近い。一方、低エネルギー側の発光は、CdS 結晶の表面からの発光あるいは結晶中の欠陥や不純物の存在によるものとされている^{21), 22)}。

発光起源を検討するために、 H_2S と 200°C で 5 時間反応させて作ったガラスについて、測定温度を変えて発光スペクトルを測定した。結果を図 9 に示す。高エネルギー側の発光強度は、温度が変化してもあまり変化しないのに対し、低エネルギー側のそれは、77 K で著しく大きくなっていった。このようなスペクトルの変化から、低エネルギー側での発光をもたらすエネルギーレベルは、伝導帯の下にあり、そのエネルギーレベルにある電子は温度の上昇とともに伝導帯への励起が活発になるために、そこからの発光強度は小さくなっていくものと思われる。このことは、この低エネルギー側の発光寿命が nsec より長いと測定されている²³⁾ ことから示唆される。また、長時間反応させて、2.5 eV にのみ発光ピークをもつようになったガラスでも空気中で加熱すると、CdS が酸化されることがみられた²³⁾。そして、それに伴って再び、2.0 eV にも大きな発光がみられるようになることも観測されており、このような結果とも合わせて、低エネルギー側の発光は CdS 結晶中の硫黄の欠陥とりわけ酸素の侵入によるものと考えられることができる。

4. 総 括

ゾル-ゲル法によって CdO を 8.9 wt% まで含んだ CdO- SiO_2 系ガラスを作り、 H_2S ガスと反応させることで CdS 微結晶をドーブしたガラスを作製した。ゲルを加熱して作った多孔質ガラス中のカドミウムイオンは H_2S と反応して

CdS が生成するが、その生成は H_2S のガラス粒子内への拡散に支配されると考えた。その拡散係数は 100°C~200°C の範囲で 10^{-18} ~ 10^{-16} cm^2/s であった。生成した CdS 結晶は反応時間の経過とともに大きくなり、250°C で 5~6 nm になった。光吸収スペクトルでの吸収端エネルギーは結晶径の 2 乗の逆数に比例して大きくなり、量子サイズ効果が認められた。CdS 結晶は 2.5 eV と 2.0 eV にピークをもつ発光スペクトルを示し、 H_2S との反応時間が長くなるとともに、2.5 eV の発光強度は増加するのに対し、2.0 eV のそれは減少していった。また、2.0 eV の発光強度は測定温度の低下とともに著しく大きくなっていった。これらのことから、2.0 eV の発光は CdS 結晶中の硫黄格子点の酸素置換による欠陥によって生じたレベルからの遷移によるものと考えた。

文 献

- 1) R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647-53 (1983).
- 2) A. I. Ekimov, A. L. Efros and A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.*, **56**, 921-24 (1985).
- 3) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399-409 (1987).
- 4) Y. Fuyu and J. M. Parker, *Mater. Lett.*, **6**, 233-37 (1988).
- 5) B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, *Phys. Rev.*, **37**, 10838-45 (1988).
- 6) T. Arai, H. Fujimura, I. Umez, T. Ogawa and A. Fujii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 484-89 (1989).
- 7) H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, S. Omi and Y. Asahara, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1519-21 (1989).
- 8) H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L862-64 (1989).
- 9) B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1218-24 (1990).
- 10) J. Kuczyński and J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2720-22 (1985).
- 11) M. Nogami, K. Nagasaka and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2097-99 (1990).
- 12) M. Nogami, K. Nagasaka and M. Takata, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 101-06 (1990).
- 13) M. Nogami, M. Watabe and K. Nagasaka, *Proceeding of SPIE, Sol-Gel Optics*, **1328**, 119-24 (1990).
- 14) M. Nogami, K. Nagasaka and K. Kotani, *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 87-92 (1990).
- 15) M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 191-201 (1980).
- 16) C. J. Brinker, W. D. Drotning and G. W. Scherer, "Better Ceramics through Chemistry", North-Holland (1984) pp. 25-32.
- 17) J. Crank, "Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford Press (1975) pp. 89-103.
- 18) G. Berthier, *J. Chem. Phys.*, **49**, 527-34 (1952).
- 19) M. Nogami and M. Tomozawa, *Phys. Chem. Glasses*, **25**, 82-85 (1984).
- 20) H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, S. Omi and Y. Asahara, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1519-21 (1989).
- 21) A. Fojtik, H. Weller, U. Koch and A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 969-77 (1984).
- 22) Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988-94 (1988).
- 23) 野上正行, 未発表データ。