九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

液晶鋳型ー水熱処理法による低次元量子閉じ込め構造酸化物半導体の合成と光物性

大瀧, 倫卓
九州大学大学院総合理工学研究科物質科学部門

三宅, こずえ
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

https://doi.org/10.15017/16613

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (4), pp.359-364, 2001-03. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

九州大学大学院総合理工学報告
第22巻 第4号 359 - 364頁 平成13年 3 月

Engineering Sciences Reports, Kyushu University
(KYUSHU DAIGAKU SOGORIKOGAKU HOKOKU)
Vol. 22, No. 4 pp. 359 - 364 MAR. 2001

液晶鋳型—水熱処理法による低次元量子閉じ込め構造酸化物半導体の合成と光物性

大 瀧 倫 卓*・三 宅 こずえ**

(平成12年11月29日 受理)

Synthesis and Optical Properties of Low-Dimensional Quantum-Confined Oxide Semiconductors by Liquid Crystal Templating-Hydrothermal Technique

Michitaka OHTAKI and Kozue MIYAKE

Oxide semiconductors with MCM-50—like layered structures are synthesized by liquid crystal templating followed by hydrothermal treatment. The band gap energy of hydrothermal-treated lamellar TiO_2 shows a substantial blue shift of $\Delta E_g = 0.31$eV. The thickness of the 2-dimensional TiO_2 sheets estimated from ΔE_g by using Blus' equation describing the quantum-confinement effect agrees within a factor of 1.5 with that determined from TEM observation. A new photoluminescence peak appears at *ca.* 380nm, being in good accordance with the wider band gap energy of the lamellar TiO_2. Lamellar Fe_2O_3 and Bi_2O_3 show sharp absorption peaks at the lower energy of the absorption edges, suggesting exciton absorption observable at room temperature.

1. 緒　　言

金属酸化物である TiO_2 や ZnO は，紫外光や短波長の可視光に応答するワイドギャップ半導体として光触媒や湿式太陽電池などに広く用いられており，なかでも TiO_2 の光触媒作用は，殺菌・防汚・汚染除去の分野で既に実用化されている．一方，これらの半導体を nm オーダーまで微細化すると，エネルギー準位の離散化や電子—正孔対の封じ込めなどの量子力学的な効果が無視できなくなるため，バルクの同一物質とは著しく異なる物性を示すようになることが知られている．このような，いわゆる量子サイズ効果は，超微粒子や薄膜・人工超格子（それぞれ0次元，2次元の量子構造に対応する）などについて広く研究されているが，それらの多くは物質合成の過程で超高真空などの清浄雰囲気や大型の特殊装置を必要とする．

ところが自然界では，このような nm サイズの構造が，しばしば自発的にかつ高度な秩序を持って生成する．例えば脂質や界面活性剤などの両親媒性分子の多くは，相界面や溶液中で，ミセルやベシクル，二分子膜といった nm サイズの分子集合体を自己組織的に形成する．

これらの分子集合体は，高濃度条件下ではさらに空間的に規則配列して液晶相を形成するため，これを鋳型に用いて「nm サイズの型抜き」をすることにより，高度に規則化した量子サイズの細孔構造を持つ物質を大気圧下・常温付近の溶液中で合成することができる．

最も著名なものは，米国 Mobil 社が1992年に発表した MCM-41 と呼ばれるシリカ/シリケートで，円筒状ミセルが最密充填した液晶相の分散媒中でシリカなどの酸化物骨格を析出させることにより，孔径数 nm の円筒状一次元細孔が六方対称に配列した，いわば原子レベルのハニカム構造骨格を持つメソ多孔体が得られる．六方晶の空間規則性を持つ MCM-41 以外にも，合成条件によって立方晶相の MCM-48 や二次元層状構造の MCM-50 などが生成する[1)2)]．

これらのメソ多孔質酸化物の骨格を形成している酸化物部分の厚さは1nm のオーダーであり，これは量子サイズ効果が発現する領域に十分入っている．しかし，このような極めて薄くかつ高い空間規則性を持つ構造を半導体で形成した場合に何が起こるかは，全く知られていないと言ってよい．

界面活性剤ミセルを鋳型として得られる種々のメソ多孔質酸化物のうち，特に lamella 構造を持つ MCM-50 やその類似体は，厚さ 1nm 程度の2次元酸化物層が界面活性剤二分子膜と交互に積層した自己組織的な超格子とみなせる．我々は界面活性剤の二分子膜層状ミセルを鋳型として MCM-50 アナログである約 40Å 周期の層状酸化チタン複合体を合成し，水熱処理によって層状構造を崩壊させることなくその酸化物骨格を結晶化させることに成功した[3)]．本研究では，この MCM-50 類似結晶性層状酸化チタンが，短波長の可視

*物質科学部門
**物質理工学専攻修士課程

光に応答する半導体光触媒として機能するだけでなく，吸収端の顕著なブルーシフトなど，量子閉じ込め構造に起因すると考えられる量子効果を示すことを見出し，さらに酸化鉄，酸化ビスマスなど他の金属酸化物についても MCM-50 類似の層状量子構造半導体の合成を検討した．

2．実　　験

鋳型となる層状ミセルを形成するための界面活性剤としては，親水基としてリン酸基を持つアニオン性界面活性剤であるドデシルリン酸ナトリウム $C_{12}H_{25}PO_4H\cdot Na$ ($C_{12}PO$) を用いた．酸化チタンの原料としては $TiCl_4$ を，酸化鉄および酸化ビスマスの原料としてはそれぞれ $Fe(NO_3)_3$ および $Bi(NO_3)_3$ を，いずれも水溶液として用いた．$C_{12}PO$ 水溶液と金属源水溶液を室温で混合すると，速やかに沈澱が生じた．ここにアンモニア水を滴下して pH を 7 ～ 8 に調整した後，一昼夜室温で撹拌し，固体生成物を遠心分離により分離・洗浄して風乾した．水熱条件での後処理には，テフロン製内筒と撹拌羽根を備えたステンレス製オートクレーブを用い，純水中に生成物を再懸濁して密閉自然加圧条件で100～180℃，12～30時間程度加熱した．

紫外可視拡散反射スペクトルは室温で，フォトルミネセンス（PL）スペクトルは励起光波長 280nm で室温および液体窒素温度において測定した．

3．結 果 と 考 察

生成物のX線回折パターンには，層状ミセルを鋳型として生成するメソ多孔質酸化物の lamella 相（MCM-50）に特徴的な（*h*00）回折線が現れた．層状酸化チタンについて $C_{12}PO$：$TiCl_4$ ＝ 1：1，pH＝7 の条件における XRD パターンを **Fig. 1** に示す．水熱処理前の層状構造の(100)面間隔は，**Fig. 1**(**a**) から37.7Å と求められた．C_{12} アルキル鎖が伸びきった状態の $C_{12}PO$ 分子の長さは18Å で，上記の面間隔はこのほぼ二倍に相当することから，分子軸をやや傾けた $C_{12}PO$ の二分子膜が酸化チタンシートと交互に積層する形で層状構造が形成されていると考えられる．

この層状酸化チタン複合体を120℃の水熱条件下で24時間処理すると，**Fig. 1**(**b**) のように面間隔は不変のまま XRD の回折線が顕著に鋭くなる．IR スペクトルにも $C_{12}PO$ に帰属される吸収がそのまま保持されており，水熱処理前から変化していないので，酸化物層間の界面活性剤二分子膜鋳型は120℃の水熱処理後もそのまま残っていると考えられる．しかし，150℃の水熱処理ではピーク強度が減少して XRD パターンはブロードになり，180℃ではピークは全て消失した．

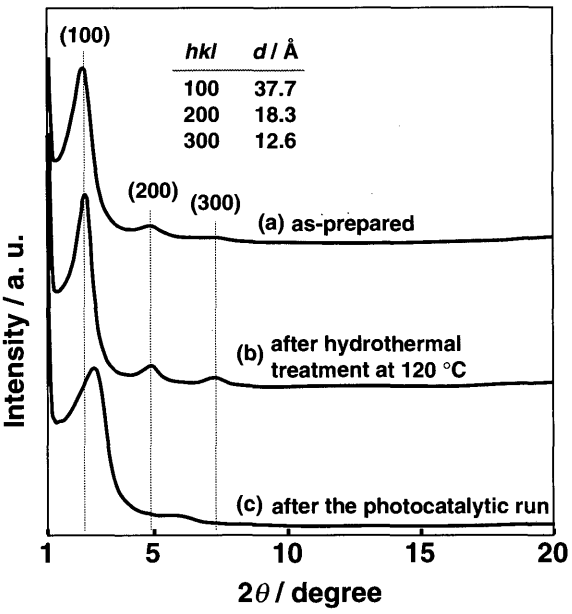

Fig. 1　Powder XRD profiles of (a) as-prepared lamellar TiO_2, (b) after hydrothermal treatment at 120℃, and (c) after a photocatalytic run.

150℃，180℃で水熱処理した後の液面には油状物質が浮遊していたこと，(100)面間隔は120℃まではほぼ等しいにも関わらず150℃では大幅に減少していることから，高温の水熱処理によって界面活性剤が熱的に分解し，層状構造が崩壊すると考えられる．

120℃で水熱処理した試料の TEM 観察では明瞭な層状構造が観察され，酸化物骨格の厚みは約 1 nm と見積もられた．電子線回折パターンは多数の小さな輝点から成る Debye-Scherrer 環を示し，これが rutile 型 TiO_2 の粉末X線回折パターンと良く対応することから，120℃の水熱処理により，層間に $C_{12}PO$ 二分子膜を挟んだ lamella 構造を保ったまま，酸化チタン骨格が rutile 型に結晶化していることが示唆される．低温相の anatase 型ではなく高温安定相である rutile 型が生成する理由は不明だが，室温付近で rutile 型が優先生成するという同様の例は，コロイド状 TiO_2 や TiO_2 ゾルに関していくつか報告されている[4)-6)]．

水熱処理後の試料を純水中に懸濁して光照射すると 320nm ≦ λ ≦ 450nm の波長域の光に応答して CO_2 が発生する[3)]．系内に存在する炭素源は唯一の有機種である $C_{12}PO$ のみであることから，酸化チタン層間の $C_{12}PO$ が光触媒的に酸化分解されていることが明らかになった．**Fig. 1**(**c**) は光触媒反応を行った後の試料の XRD パターンで，回折ピークが広がって高角側にシフトしており，層間の二分子膜鋳型の分解により面間隔が減少し規則性も低下していることが明らかである．

量子閉じ込め構造の生成による物性の変化として期

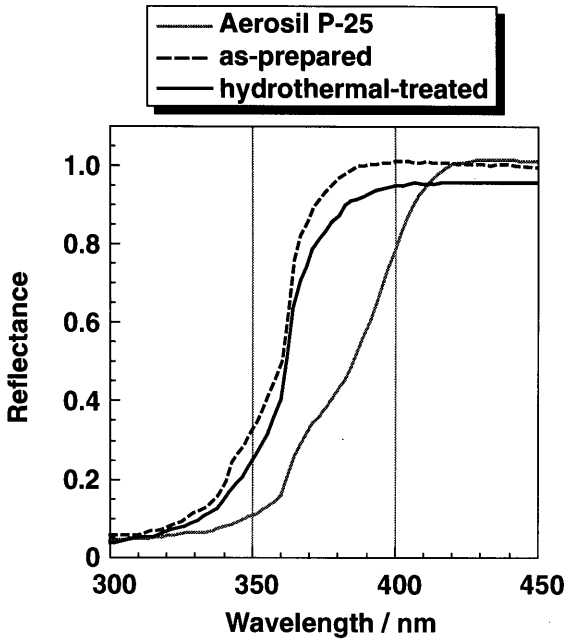

Fig. 2　Diffuse reflectance UV spectra of lamellar TiO_2 prepared by liquid crystal templating.

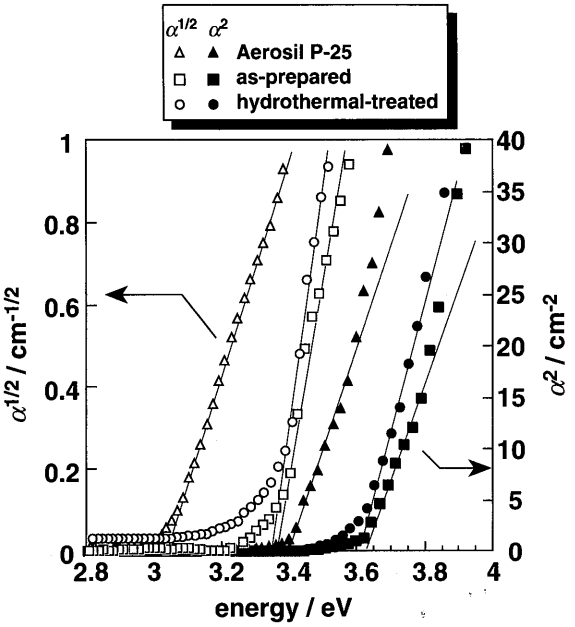

Fig. 3　The Tauc plotting of optical absorption of lamellar TiO_2 assuming indirect ($\alpha^{1/2}$) and direct (α^2) interband transitions.

待されるものの一つは，光学吸収スペクトルの変化である．バルクの結晶性酸化チタンである Aerosil P-25 と，水熱処理前後の層状酸化チタン試料の紫外可視拡散反射スペクトルを **Fig. 2** に示す．縦軸の反射率は透過スペクトルの透過率（T%）に対応する．層状酸化チタンでは明らかに吸収端がブルーシフトしており，バンドギャップの増大が示唆される．

拡散反射スペクトルから得られた反射率を Kubelka-Munk 変換により吸光度 α に変換し，バンドギャップエネルギーを求めた．**Fig. 3** に示すように，直接遷移を仮定したプロット（closed symbols）は，バルクの酸化チタン（P-25）では3.4eV，層状酸化チタンでは3.6eV で明瞭な折れ曲がりを見せており，これより低エネルギー側の裾は，間接遷移を仮定したバンド間基礎吸収の理論式で極めて良好にフィットできる（open symbols）．一方，折れ曲がりより高エネルギー側の強い吸収は直接遷移を仮定した理論式に良く合致しており，間接遷移によるバンド端とそれより高エネルギー側での直接遷移という間接遷移型半導体のバンド構造を良く反映したものとなっている．酸化チタンの基礎吸収端の最も低エネルギー側の光学吸収は間接遷移に帰属されており[7]，以上の実験結果はこれによく対応している．

いずれのプロットでも，層状酸化チタンにはバルク結晶試料に比べて大幅なブルーシフトが観察されており，さらにバンドのエッジがより急峻になっているのも特徴である．P-25 試料をバルクの基準とすると，間接バンドギャップエネルギーは0.30～0.32eV 増大している．

超微粒子について報告されている Brus の式[8]を用いて，このバンドギャップの増大 ΔE_g からサイズ効果を見積もった．計算にはエキシトンの有効質量 μ（$1/\mu = 1/m^*_e + 1/m^*_h$，$m^*_e$ と m^*_h はそれぞれ電子と正孔の有効質量）が必要だが，電子については酸化チタン中の有効質量は文献により 5 ～13m_e（m_e は電子の静止質量）とまちまちで，さらに正孔の有効質量については殆ど報告例がない．そこで，実験的に $\mu = 1.63m_e$ と求められた例[5]があることから，今回は $\mu = 2m_e$ と仮定して計算した．水熱処理前と後の平均値 $\Delta E_g = 0.31$eV から算出される超微粒子のサイズは粒子直径にして1.5nm であり，粒子の直径は酸化チタン層でいえば厚みに相当すると考えると，この計算値は電子顕微鏡観察から得られた酸化物層の厚さ 1 nm の約1.5倍に当たる．Brus の式が一次近似的なものであることを考慮すると，非常に良い一致が得られており，2 次元層状構造による量子閉じ込め効果に起因するバンドギャップの増大が裏付けられた．また，直接バンドギャップよりも間接バンドギャップのシフト量が大きいことの原因としては，量子サイズ効果によるエネルギー準位の離散化のために Bernstein-Moss シフトが増大したことなどが示唆される．

さらに試料の PL 発光スペクトルを測定したところ，**Fig. 4** に示すように室温および 77K における層状酸化チタンの PL スペクトルには，380nm 付近にバルクの結晶性酸化チタンには見られない新たな発光成分が

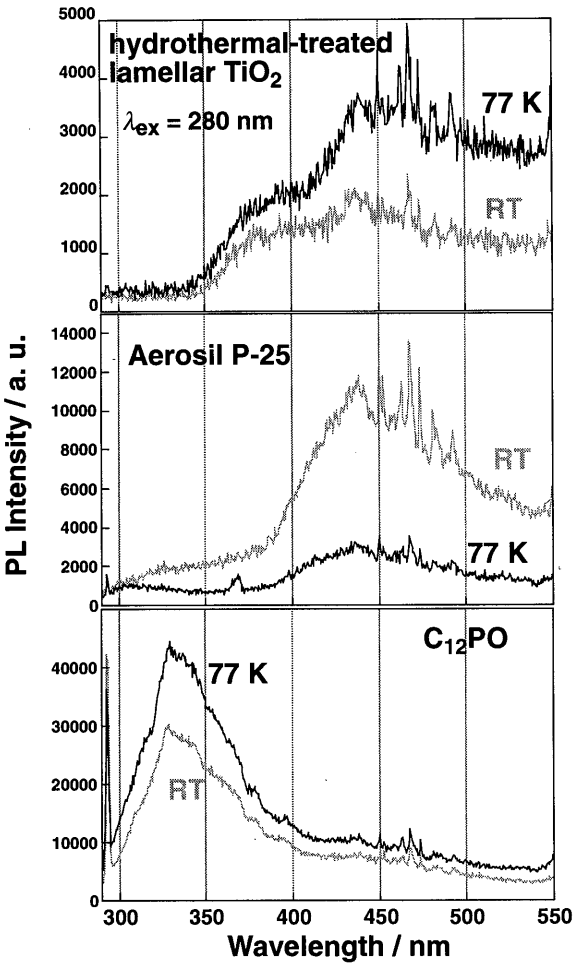

Fig. 4　Photoluminescence (PL) spectra of hydrothermal-treated lamellar TiO_2 and bulk TiO_2 (Aerosil P-25). The spectra of the surfactant (bulk) are also shown.

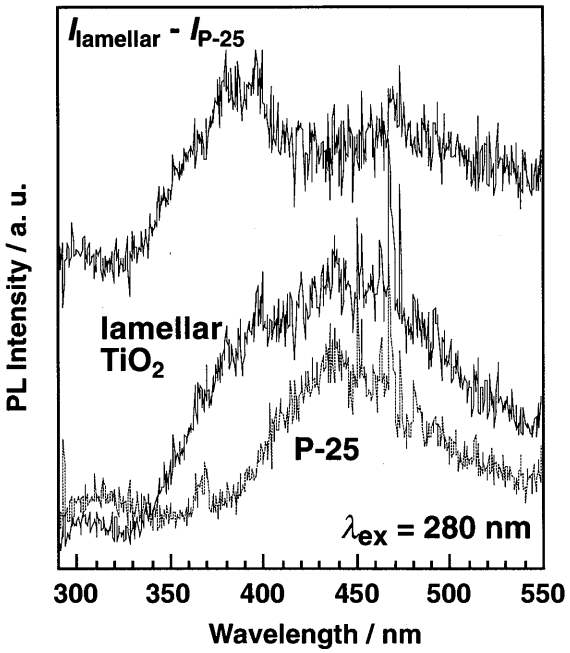

Fig. 5　Photoluminescence (PL) spectra of hydrothermal-treated lamellar TiO_2 and bulk TiO_2 (Aerosil P-25) measured at 77K. The difference spectrum is also shown.

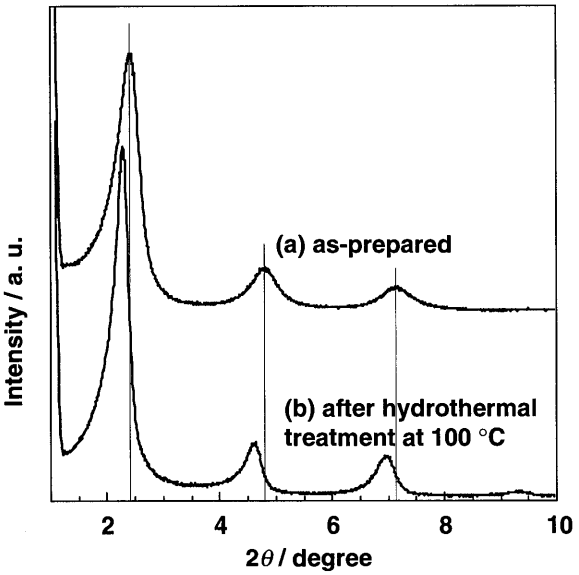

Fig. 6　Powder XRD profiles of (a) as-prepared lamellar Fe_2O_3, and (b) after hydrothermal treatment at 100℃.

出現した．界面活性剤の $C_{12}PO$ 粉末を単独で測定してもこの波長域には発光ピークはなく，さらにこの発光成分の位置は層状酸化チタンの短波長シフトした吸収端に良く対応している．

Fig. 5 には77K における層状酸化チタンとバルク酸化チタンの差 PL スペクトルを示す．380nm 付近の新たな発光ピークが明瞭に観察される．通常，間接遷移半導体ではバンド間遷移による吸収端からの発光は禁制であるためほとんど観察されない．しかし，間接遷移型半導体を 1 ～ 2 nm 程度まで超微粒子化すると，不確定性による波数のぼけのために直接遷移に近づくことが知られており，同様の量子効果によって吸収端に対応する位置にバンド間遷移による発光が出現した可能性もある．

もう一つ興味深いことは，$C_{12}PO$ 単独で観察される 330nm 付近の強い PL ピークが層状酸化チタンでは完全に消失していることで，IR 測定などから試料中には多量の $C_{12}PO$ が存在することが確認されているから，$C_{12}PO$ 分子の集合状態が通常の結晶固体状態とは大きく異なっていることが強く示唆される．

酸化チタンよりもバンドギャップの狭い酸化物半導体として，酸化鉄および酸化ビスマスについても同様に層状構造半導体の合成を試みた．**Fig. 6** に，得られた層状酸化鉄の水熱処理前後の XRD パターンを示す．MCM-50 類似の lamella 相酸化物に特有の (h00) 回折線が明瞭に観察される．100℃の水熱処理後では

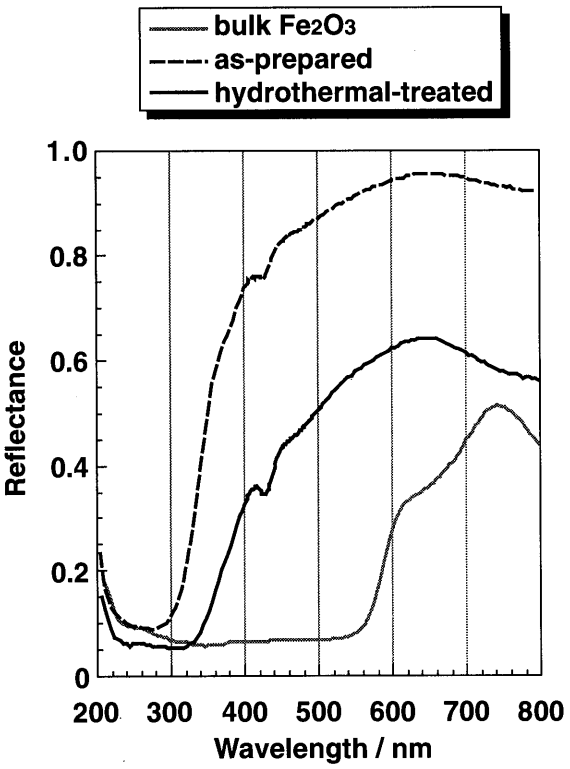

Fig. 7　Diffuse reflectance UV spectra of lamellar Fe_2O_3 prepared by liquid crystal templating.

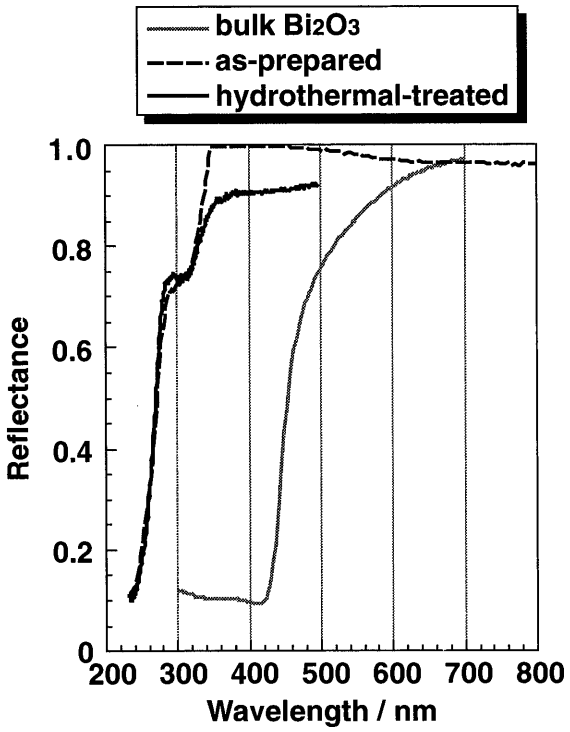

Fig. 8　Diffuse reflectance UV spectra of lamellar Bi_2O_3 prepared by liquid crystal templating.

ピーク位置がやや低角側にシフトするとともに，回折線が顕著に鋭くなり，新たに（400）ピークまで認められる．通常，界面活性剤鋳型が崩壊する場合には，面間隔が減少してピーク位置は高角側にシフトするので，これらの結果は，水熱処理により酸化チタンの場合と同様に酸化物層の結晶性の向上や空間規則性の改善が進行していることを示唆している．鉄の価数は求めていないが，原料が Fe^{3+} であること，試料が濃い褐色を呈することから，Fe_2O_3 に対応すると考えている．

得られた層状酸化鉄の紫外可視拡散反射スペクトルを **Fig. 7** に示す．バルクの Fe_2O_3 の吸収端は 580nm（2.14eV）付近に観察されるが，層状酸化鉄の吸収端は360～380nm付近まで大幅にブルーシフトしており，量子閉じ込め効果により大きな ΔE_g が現れたものと考えられる．さらに，吸収端の低エネルギー側に鋭い吸収ピークが出現しており，バルク試料には見られなかった励起子吸収の存在が強く示唆される．室温で励起子吸収が観測されるのは超微粒子などの量子閉じ込め構造に特徴的である．

Fig. 8 には，同様に合成した層状酸化ビスマスの核酸反射スペクトルを示す．やはりバルク試料に比べて吸収端が大幅に短波長シフトしており，さらに吸収端の低エネルギー側に鋭いショルダーが現れている．

これらの系についてはまだ知見が十分ではないが，界面活性剤が自己組織的に形成する液晶鋳型と水熱処理によって，層状酸化チタンと同様に低次元量子閉じ込め構造を有する酸化物半導体が生成したものと考えられる．

バルクで半導体となる遷移金属酸化物を用いて MCM-41 類縁体を合成する試みはいくつか検討されているが，その骨格が実際に半導体としての性質を示した例は過去にない．また，界面活性剤ミセルを鋳型として得られるメソ多孔体の酸化物骨格は，特殊な例外を除くと全てアモルファスで，結晶化の成功例もほとんどない．本研究で合成した層状酸化物半導体は，酸化物層の内部構造や結晶化の方位関係と層状構造の関連など不明な点がまだ多い．光触媒活性も現時点では層間で鋳型となっている界面活性剤を光分解するにとどまっているが，例えば酸化チタンでは厚みがわずか 1nm（rutile 構造の c 軸長の 3 倍強！）という 2 次元的な半導体が自然界の力だけで生成することは極めて興味深く，層間修飾などによる新たな機能性の付与なども期待される．

5．ま　と　め

1）オングストロームオーダーの低次元量子構造半導体を自己組織的に形成させる試みとして，界面活性剤の二分子膜を構造誘導分子集合体とする液晶鋳型法により，TiO_2，Fe_2O_3，Bi_2O_3 などの金属酸化物半導体

を骨格成分とする MCM-50 類似の層状メソ構造酸化物を合成した.

2）生成した層状メソ構造酸化物はいずれも lamella 相に帰属される積層周期約40Åの（*h*00）回折線を示し，酸化チタンと酸化鉄については100～120℃の水熱処理により回折線の先鋭化が観察された.

3）生成物の拡散反射スペクトルには，光学吸収端の大きな短波長シフトが観察された．水熱処理後の層状酸化チタンの PL スペクトルには380nm 付近に新たな発光ピークが観察された．また，層状酸化鉄と層状酸化ビスマスの吸収スペクトルには，吸収端の長波長側に鋭いピークが現れ，励起子吸収の存在が示唆される.

6．謝　　辞

粉末X線回折および紫外可視拡散反射スペクトルの測定については，物質科学部門（物質理工学専攻）の江口浩一教授のご好意により装置を借用させて頂きました．PL スペクトルの測定は，物質科学部門（量子プロセス理工学専攻）の筒井哲夫教授と藤田克彦助手のご好意とご協力を得て行いました．また，本研究の一部は平成10年度「総理工奨励研究費」ならびに平成11・12年度文部省科学研究費補助金「奨励研究（A）」の交付を受けて行われました．ここに記して謝意を表します.

文　　献

1) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
2) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
3) H. Fujii, M. Ohtaki, K. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6832 (1998).
4) M. Ampo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305 (1987).
5) C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196 (1988).
6) H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4833 (1989).
7) K. Vos, *J. Phys. C*, **10**, 3917 (1977).
8) L.E. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555 (1986).