

ナノサイズアモルファスシリカ微粒子の高圧化における構造変化  
**In situ X-ray diffraction measurements on the structure of nanometer-sized  
amorphous silica particles under high pressure**

内野隆司<sup>a</sup>, 山田朋子<sup>a</sup>, 網干敦子<sup>a</sup>, 稲村泰弘<sup>b</sup>, 片山芳則<sup>b</sup>

T. Uchino<sup>a</sup>, T. Yamada<sup>a</sup>, A. Aboshi<sup>a</sup>, Y. Inamura<sup>b</sup>, and Y. Katayama<sup>b</sup>

<sup>a</sup>神戸大学 <sup>b</sup>原研

Kobe University, JAERI

高圧化におけるナノサイズシリカガラス微粒子の構造変化について、大型放射光施設 SPring-8 の BL14B1 を使って、その場 X 線回折実験を行った。その結果、ナノサイズシリカ微粒子は、バルク状のシリカガラスでは弾性的な変形しか受けない 10GPa 以下の圧力領域でも、永久高密度化を伴う構造変化が観察された。また、ナノサイズシリカ微粒子では、First Sharp Diffraction Peak (FSDP) と呼ばれるガラスの中距離構造をあらわすと考えられている構造因子  $S(Q)$  の low  $Q$  側で観測されるピークの圧力下での強度変化が、シリカガラスで観測される強度変化よりも、より大きいことが明らかとなった。

We carried out *in situ* X-ray diffraction measurements on nanometer-sized amorphous silica particles, fumed silica, with a cubic-anvil-type high-pressure apparatus installed at BL14B1. We measured energy dispersive X-ray diffraction spectra of fumed silica at 8 different scattering angles in the range  $3^\circ < 2\theta < 16^\circ$  at pressures up to 7.4 GPa using white X-rays with energy of 20-170 keV. The diffraction data obtained at each  $2\theta$  were then combined and averaged to form a single structure factor  $S(Q)$ . We found that the first sharp diffraction peak shifts from  $Q \sim 1.52$  to  $1.93 \text{ \AA}^{-1}$  with increasing pressures up to 7.4 GPa, whereas the peak at  $\sim 5.0 \text{ \AA}^{-1}$  shifts to lower values of  $Q$ . Although similar changes in  $S(Q)$  have been shown to occur in normal bulk silica glass under high pressures, we should note that the observed shifts are more obvious than those reported for normal bulk silica glass. Thus, the present results have shown that the structure of nanometer-sized silica particles is more vulnerable to change at elevated pressures as compared with that of normal bulk silica glass.

### 背景と研究目的

Canham[1]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おり、現在、その実用化に向け様々な研究がなされて

いる。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）からも生じているという報告があいついでなされ、発光材料としてのナノサイズシリカ微粒子に対する関心も高ま

っている[2]。しかし、ナノサイズシリコン（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。また、我々は近年、ナノサイズシリカ微粒子が、バルク状シリカガラスとは異なる圧力下での構造変化を示すことを見出した[3]。従って、高圧処理されたナノサイズシリカ微粒子は、通常のシリカガラスおよびシリカ微粒子とは異なる光学特性を示すことが期待される。そこで、本研究では、圧力下でのナノサイズシリカガラス微粒子の構造変化に対するより詳しい知見を得るため、大型放射光施設 SPring-8 の BL14B1 ビームラインを用いて、同試料のその場 X 線回折実験を行ったので報告する。

## 実験

実験には、平均粒径 7 nm のシリカ微粒子を用いた。まず、微粒子表面に吸着している水分を脱離させるため、試料を 1000°C で 2 時間加熱した。同試料を、BL14B1 付属のキュービックアンビルセル中に充填し、大気圧から 7.4 GPa まで圧力を変化させ、加圧過程での X 線回折パターンを室温でその場測定した。回折測定は、エネルギー領域が 20-170 keV の白色 X 線を用い、回折角  $3^\circ < 2\theta < 16^\circ$  の範囲で、エネルギー分散 X 線回折法により行った。得られた X 線回折データを、Funakoshi and Kawamura によって開発されたモンテカルロ法により強度補正を行い、各圧力における試料の構造因子  $S(Q)$  を求めた。

## 結果と考察

図 1 に、その場 X 線観察によって得られた試料の X 線構造因子を示す。約  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  に First sharp diffraction peak (FSDP) と呼ばれるピークが観測

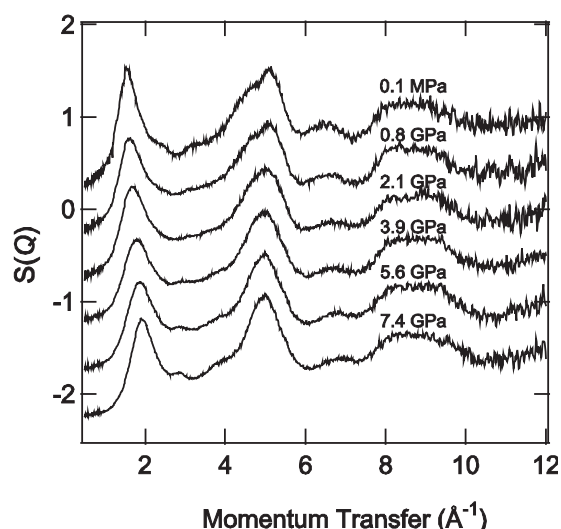


Fig. 1 Pressure dependence of  $S(Q)$  measured for fumed silica between 0.1 MPa and 7.4 GPa.

された。FSDP のピーク位置及び強度は、ガラスの中距離構造秩序を反映したものであると考えられている[4]。バルク状シリカガラスでは、このピーク強度が加圧に従い減少し、かつ高  $Q$  側にシフトすることが報告されている[5]。本実験では、大気圧下の試料に関しては、FSDP のピーク位置はバルク状シリカガラスで観測されたピーク位置と殆ど同じであった。しかし、加圧に伴う FSDP のピーク位置、強度変化はバルクシリカガラスに比べて大きく、その変化は 7.4 GPa で加圧後試料を大気圧下に減圧しても保持された。

この結果は、ナノサイズシリカ微粒子において、7.4 GPa の加圧で永久高密度化を伴う構造変化が誘起されたことを示している。一方、バルク状シリカガラスでは、このような加圧に伴う永久高密度化を誘起するには 10 GPa 以上の圧力を必要とすることが報告されている[6]。従って、本測定結果より、ナノサイズシリカガラスが、バルク状シリカガラスに比べて、加圧下でより塑性的な構造変形をしやすい材料であることが示された。

## 今後の課題

今回見出された実験結果を元に、加圧成形したナノサイズシリカガラス微粒子の発光挙動等を測定し、加圧試料の光学特性と構造との関係を明らかにしたい。

## 参考文献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [2] Y. Glinka et al., *Phys. Rev. B* **62**, 4733 (2000).
- [3] T. Uchino, *Phys. Rev. B* **67**, 092202 (2003).
- [4] S. R. Elliott, *Nature* **354**, 445 (1991).
- [5] C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1387 (1992).
- [6] M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2379 (1984).