

| | | | |
|----------|---|---------|----------|
| 氏名 | まつ 松 | おか 岡 | じゅん 純 |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学) | | |
| 学位記番号 | 論工博第3335号 | | |
| 学位授与の日付 | 平成10年3月23日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項該当 | | |
| 学位論文題目 | STUDIES ON SOL-GEL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF GOLD MICROCRYSTAL-DOPED OXIDE FILMS (金微結晶をドーブした酸化物膜のゾルーゲル法による作製と物性に関する研究) | | |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 曾我直弘 | 教授 小久保正 | 教授 横尾俊信 |

論文内容の要旨

本論文は、金微粒子含有ガラスおよびセラミックス薄膜をゾルーゲル法により作製することを目的として、酸化物ゲル中に金微粒子を導入する方策を検討するとともに、得られた膜の光吸収ならびに非線形光学特性を究明した成果をまとめたもので、緒言、6章および総括からなっている。

緒言では、本研究の背景と目的が要約されている。

第1章では、金微粒子をドーブしたシリカガラス膜を、 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とテトラエチルオルソシリケート (TEOS) を原料としてゾルーゲル法を用いて浸漬法により作製する方法と、得られたシリカ膜中の金微粒子の状態と吸収スペクトルの変化を調べた結果を述べている。ゲル膜を 600°C まで加熱処理することによりシリカガラスでは最高の Au/Si 比0.04を含む膜の作製に成功している。Au/Si 比0.01の膜には0.7 nm と3.0 nm 径の2種類の金微粒子が存在し、前者は安定な Au_{55} クラスタ径に相当するものであり、後者は光吸収スペクトル曲線の半値幅から得られる径と一致すること、この膜をさらに 900°C から 1000°C に加熱すると吸収ピークが移動し、時間と共にその幅が狭くなるのは微粒子が不規則な形から球状になり、時間と共にその径が増大するためであることを明らかにしている。

第2章では、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と TEOS を用いてゾルーゲル法で作製したシリカガラス膜中の金微粒子量を増加させる方策として、浸漬液に NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を添加した結果を述べている。金微粒子含有量は硝酸塩の添加量に比例し、また陽イオン原子価が高いほど増加することを見だし、これをゲル表面に吸着される陽イオンによりシリカゲル表面と AuCl_4^- イオン間のクーロン斥力が低減されることで説明している。

第3章では、ゾルーゲル法により得られた金微粒子含有シリカガラス膜の非線形光学特性をナノ秒およびピコ秒レーザーパルスにより調べた結果を述べている。Au/Si 比0.01のシリカ膜の三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ はナノ秒パルスでは 7.7×10^{-9} esu という高い値を示したが、これから計算される金微結晶の $\chi_m^{(3)}$ の値はイオン注入法やスパッタ法から得られる値とほぼ同じであること、 1000°C まで加熱すると $\chi^{(3)}$ は半分到低下し、 $\chi_m^{(3)}$ は溶融法によるガラスを再加熱して得られる値と同じになることを見だししている。また、ピコ秒パルスで得られる $\chi^{(3)}$ の値から上記の 7.7×10^{-9} esu の値の60~80%は光吸収励起による温度上昇によるものであって、微結晶の形状によってマトリックスへの熱拡散が異なるために差が生じることを明らかにしている。

第4章では、 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および Na_2PdCl_4 を用いて、金、パラジウムおよびこれらの合金の微粒子を含むシリカ膜の作製を試みた結果を述べている。 NaAuCl_4 を含む浸漬液からは 300°C の加熱処理で金微粒子が生じるが、 Na_2PdCl_4 を含む液からは 600°C までは塩化物が、それ以上では酸化物が生じ金属微粒子は得られないこと、両者を含む液からは 600°C 以下で金属微粒子が生成し、その径は熱処理温度の上昇や Pd/(Au+Pd) 比の増加とともに減少することを見だし、その吸収スペクトルの中には金微粒子と同様のプラズモン吸収成分が認められるため、 600°C 以下で PdCl_2 に覆われた金微粒子がまず生成し、 700°C 以上の熱処理によって Au-Pd 金微粒子が生成することを明らかにしている。

第5章では、シリカ膜以外の酸化物膜中に金微粒子をドーピングする方法を検討した結果を述べている。金微結晶の最大含有量はアルミナ膜で12.6体積%となるが、ゲル膜中に含ませうる金微粒子の最大量はマトリックスとなる酸化物の等電点(PZC)と関係し、浸漬液中の余剰の HAuCl_4 は酸化物膜の表面に金微粒子となって析出するが、これはPZCの高い酸化ゲルほど正の電荷を持ち易いため、その内部に負に帯電した AuCl_4^- イオンや金微粒子を保持できることによると説明している。

第6章では、予め作製した酸化物ゲル膜を NaAuCl_4 水溶液に浸漬後、加熱処理することによって金微結晶含有酸化膜を作製する方法を検討した結果について述べている。 TiO_2 膜や Al_2O_3 膜には金微粒子を導入できるが、 SiO_2 膜や ZrO_2 膜には導入できないことを明らかにし、これをマトリックスとなる酸化物の等電点(PZC)および水溶液中の酸化物表面の電荷の違いによって説明している。さらに、水溶液中の NaAuCl_4 濃度の増加は膜中の金微結晶量の減少をもたらすこと、ゲル膜を金コロイド水溶液に浸漬しても金微粒子ドーピング酸化膜は得られないことを明らかにしている。

総括では、本研究で得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、フォトニクス用材料として有用な非線形光学特性を示す金微粒子含有ガラスおよびセラミックス薄膜をゾルーゲル法により作製することを目的として、酸化物ゲル中に金微粒子を導入する方策を検討し、得られた膜の光吸収ならびに非線形特性を追求した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 塩化金酸ナトリウムとテトラエチルオルソシリケートを原料とするゾルーゲル法を用いて、浸漬法で作製したシリカゲル膜を 600°C に加熱処理することにより、他の方法では得られなかった高い Au/Si 比の膜の作製に成功し、膜中には非線形光学特性を誘起するために適切な大きさの金微粒子が存在することを明らかにしている。

2. Au/Si 比0.01の金微粒子含有シリカガラス膜は 7.7×10^{-9} esu という高い三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を示し、これから計算される金微結晶の $\chi_m^{(3)}$ の値はイオン注入やスパッタ法を用いて作製したガラス膜と同等であるが、 1000°C に加熱すると $\chi^{(3)}$ は半減し、熔融法により作製したガラスと同等の $\chi_m^{(3)}$ 値となることを明らかにしている。

3. 金と他の金属との合金微粒子を含有するシリカガラス膜を作製するために、浸漬液に NaAuCl_4 と共に Na_2PdCl_4 を含ませ、得られた膜を 600°C 以下で加熱し、 PdCl_2 で覆われた金微粒子を生成させた後、 700°C 以上で熱処理することで Au-Pd 合金粒子を生成させることにより目的を達成できることを示している。

4. ゾルーゲル法を用いて酸化物膜中に金微粒子をドーピングする際に生じる、酸化物膜表面への金微粒子の偏析がマトリックスとなる酸化物の等電点と関係することを明らかにするとともに、その原因を考察してチタニア、アルミナ、シリカ、ジルコニアの酸化膜への金微粒子導入の難易度を明らかにし、酸化膜としては最高の12.6体積%の金微粒子を含むアルミナ膜の作製に成功している。

以上、要するに本論文はゾルーゲル法によって酸化物ガラスおよびセラミックス薄膜に金微粒子を導入する方法を確立すると共に、優れた非線形光学特性を示す膜の作製に成功したものであって、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。