

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ナノ粒子含有 / 有機・無機ハイブリッド材料
Title(English)	
著者(和文)	柴田修一
Authors(English)	SHUICHI SHIBATA
出典(和文)	日本ゾル-ゲル学会第4回セミナー [ゾルーゲル法と最新ナノテクノロジー], , , p. 7-28
Citation(English)	, , , p. 7-28
発行日 / Pub. date	2007, 5

ナノ粒子含有／有機・無機ハイブリッド材料 東京工業大学 柴田修一

本講演の構成は、以下の 4 つの項目からなる。

1. なぜナノ粒子なのか？
2. 金属ナノ粒子含有ガラス
3. ゴルーゲル法による金属ナノ粒子含有ハイブリッド材料
4. ゴルーゲル法による半導体ナノ粒子含有／光共振用微小球

1. 講演導入部である。なぜ「ナノ粒子」に関心をもつのかを明らかにしたい。
(1)非線形光学効果として「ナノ粒子添加材料」をとらえ、1980-1990 年代にかけて、半導体ナノ粒子 ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$)、金属ナノ粒子(Ag や Au)を添加したガラス材料が活発に研究され、3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の増大 (最大で $\chi^{(3)}=10^{-6}\text{-}10^{-7}\text{esu}$) が実現された[1] ことを述べる。しかし、この後、これらの材料が非線形光学デバイス (光スイッチや光メモリー) として使用されることはなく、研究自体も一時沈静化したように見受けられる。ある程度の $\chi^{(3)}$ の増大が得られたとはいえ、機能化に重要な「光双安定性」を与えるためには、数百 kW-数十 kW/mm² の光パワーが必要であることを考えると、不思議なことではない。では、どのようにすれば、数 mW のパワー (半導体レーザー) でもこのような現象を起こすことが可能なのだろうか。光共振構造によりこれが可能との予測がなされている[2]。

(2)光通信の研究者は、やがてすべての電子回路(LSI)は光回路に置き換わるのではないかと夢見ていた。しかし、現在 MOS FET のゲート長は数十 nm に達し、一方、光回路は依然として波長以上の大きさ ($\lambda > 1\mu\text{m}(1000\text{nm})$) が必要である。両者のサイズは少なくとも 100 倍異なり、その共存や接続は容易ではない。1980 年代、金属と誘電体の境界において光と電子の共鳴状態 (表面プラズモン) が誘起されることが注目され、2000 年になってこれをナノサイズで活用すると、サブミクロンの寸法の微小光回路が構成できるとの期待が生まれてきた。これが「プラズモニクス」(PLASMONICS)と呼ばれる分野 [3] であり、ここに金属ナノ構造 (ナノ粒子) が新しく生きていく道が生じる。

このような将来構想を基にして、本講演は、ガラスやハイブリッド材料に固定化されたナノ粒子の安定性 (特に光安定性) に関して発表者の研究例を紹介する。ナノ粒子は想像していたよりもはるかに不安定である。応用に際して最も配慮すべき事柄の一つになるに違いない。

2. 発表者の研究例(1)

1993 年、銀を高濃度に含むリン酸塩ガラスをイオン照射して Ag ナノ粒子を析出させる研究を実施した[4]。このとき不思議な現象に気がついた。通常の光環境下で、数週間放置すると、せっかく生じたプラズマ吸収（波長 420nm）が消失するのである。なぜこのようなことが起きるのか。また、どのようなときにこの現象は回避できるのかについて簡単に紹介する[5]。

3. 発表者の研究例(2)

ガラスで生じた現象は、特殊なのだろうか。有機・無機ハイブリッド材料に Ag ナノ粒子と Au ナノ粒子を含有させ、ガラスと同様の現象、ナノ粒子の消失が生じることを見いだした[6]。さらにこれらのナノ粒子の温度処理による変化、Ag ナノ粒子と Au ナノ粒子との違い等を述べ、考察として、金属クラスターに近いサイズの粒子が共存するときに、このような不安定性が生じやすいことを主張していく。

4. 発表者の研究例(3)

半導体ナノ粒子（CdSe/ZnS）を、マイクロメータサイズの光共振用微小球に添加し、レーザー光により励起実験を行った。ほぼ、光共振からレーザー発振に至るものの、数分から数十分、数十 mW のレーザー光励起により発光が急激に減少することを経験した。他の種類の半導体ナノ粒子（ZnO）を試みているが、得られた結果は決して楽観できない状況にあることを告げている。

ステンドグラスの例を引くまでもなく、金属ナノ粒子は遥か昔に（紀元前 4 世紀!?) その存在を知られていた。今後も、その応用分野は広がるものと期待されるが、「安定な状態も不安定な状態も取りうること」に注意すべき段階に至っている。将来、展望が大きく広がる観点から実現してほしい基礎技術は、(a) クラスターサイズのナノ粒子においても、光励起に耐えうる安定性を確保する（金属のレーザーが実現する）、(b) 安定性を確保しながら、サイズや形状が自在に制御できる（光メモリー）ことである。

参考文献

- [1] M. Yamane, Y. Asahara, “Glasses for Photonics”, Cambridge University Press, 2000.
- [2] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, V. S. Ilchenko, Phys. Lett.,A, 137, 393 (1989).
- [3] H. A. Atwater, Sci. Am..” The Promise of PLASMONICS”, 38 (2007).
- [4] N. Kitazawa, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1245 (1994).

- [5] S. Shibata, Proceedings, The 3rd DIM-CISEM Joint Seminar, aug. 6-7, 1998.
- [6] S. Shibata, K. Miyajima, Y. Kimura, T. Yano, J. Sol-Gel Sci. & Techn. **31**, 123 (2004).

金属ナノ粒子に関する文献 [5]、[6]は本概要のあとに掲載した。また、今回は詳しくは述べないが、ナノ粒子と関連する光共振用微小球関連の報告を参考のため、以下に示す。

- [7] S. Shibata, K. Aoki, T. Yano, M. Yamane, “Preparation of Silica Microspheres Containing Ag Nanoparticles”, J. Sol-Gel Sci. & Techn. 11, 279 (1998).
- [8] Y. Arai, T. Yano, S. Shibata, “Gold Nanoparticle–Doped Microspheres of Optical Cavity Structure”, XX International Congress on Glass, O-14-015, Kyoto (2004).
- [9] S. Shibata, S. Ashida, H. Segawa, T. Yano, “Coated Microsphere as Spherical Cavity Raman Laser”, J. Sol-Gel Sci. & Techn. **40**, 379 (2006).
- [10] 矢野、柴田「単一微粒子からなる球状光共振器」、セラミックス **41**, 336(2006).