

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	銀超微粒子含有シリカ微小球の作製
Title(English)	
著者(和文)	柴田修一, 青木 賢一, 矢野哲司, 山根正之
Authors(English)	SHUICHI SHIBATA, Kenichi Aoki, Tetsuji Yano, masayuki yamane
出典(和文)	第38回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, Vol. , No. , pp. 72-73
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 72-73
発行日 / Pub. date	1997,

(東京工業大学) ○柴田修一、青木賢一、矢野哲司、山根正之

1. はじめに 金属超微粒子を含有するガラスは高い3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を示すことから光スイッチ等の応用をめざした研究が行われ^[1]、現在 $\chi^{(3)}=10^{-7}$ esuの値が得られている^[2]。またゾルーゲル法により金属超微粒子を含有する材料の研究も活発化してきている^[3]。しかし、実用的な光スイッチには桁違いに大きな $\chi^{(3)}$ が望ましいため、材料面から高い $\chi^{(3)}$ を実現する努力とともに、光学素子としての性能向上も考慮すべき段階に到っている。一方、光共振器に非線形媒体を閉じ込め、光スイッチ機能を実現する試みが行われており、ファブリペロー型において200~400 kW/cm²の光強度で半導体微粒子添加ガラスの光双安定性が報告されている^[4]。さらにQ値(Quality factor)の大きな球状光共振器では、mW~ μ W程度で光双安定が実現できるとの推定もなされている^[5]。

本報告では、金属超微粒子と球状光共振器との機能の結合をめざし、ゾルーゲル法によりマイクロメートルサイズのSiO₂球状微粒子に銀超微粒子を添加することを試みた。

2. 実験 球状光共振器のQ値は粒径に大きく依存する^[6]。このため波長サイズ~数ミクロンサイズまでの粒径の制御をめざし、(1) Stöber法を基本とする超微粒子含有・SiO₂微粒子の作製、(2) 市販のSiO₂微小球の表面に超微粒子含有・SiO₂膜を形成する2種類の方法を検討した。第1の方法：アンモニア水と2-プロパノールの混合溶液にAgNO₃を溶解し、これにSi(OC₂H₅)₄ (TEOS)を添加し攪拌する。銀イオンはアンモニアと錯イオン[Ag(NH₃)₂]⁺を形成しSiO₂微粒子に含有される。純水中の透析により余分なイオンやアルコールを除去した後、4℃においてNaBH₄水溶液により銀イオンの還元を行い、銀超微粒子を析出させた。第2の方法：市販のSiO₂微小球(粒径3~7 μ m, 宇部日東化成製)に第1の方法と同様な手順により銀錯イオンを含有するSiO₂薄膜を形成し、NaBH₄水溶液により還元して銀超微粒子を析出させた。微粒子の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。超微粒子析出の確認は、マッチング液に微粒子を懸濁させ可視・紫外分光によりプラズマ吸収(波長約420 nm)を測定することにより行った。

3. 結果と考察 図1に第1の方法により作製した銀超微粒子含有・SiO₂微粒子(内部を見るため粒径0.12 μ mの微粒子を選択観察している)のTEM写真を示す。微粒子内部に2~6 nmサイズの銀超微粒子が観察された。またプラズマ光吸収からも銀超微粒子の形成が確認された。微粒子形成機構は、プラスに荷電した色素添加の場合^[7]と同様に、基本的にはプラスの銀錯イオンとマイナスのSiO₂1次粒子の会合による。この方法で得られるSiO₂微粒子の粒径は大きくても1 μ m程度である。

Q値の大きな微小球は第2の方法により作製した。膜形成には添加するTEOSと微小球のモル比が重要な要因となる。図2に粒径3.24 μ mの微小球を用い、SiO₂膜を形成した時の粒径変化を示す。実線は添加したTEOSがすべて有効に膜形成に寄与した時の粒

径変化であり、黒丸は実験値である。モル比が0.1以下で膜が形成されるが、それ以上では別な微小な微粒子が形成されることがSEM写真により確認された。また、出発微小球の表面がSi-OH基に被われていることが銀超微粒子添加に必要であることも判明した。Ag/SiO₂のモル比を変化させた時の、銀超微粒子含有膜被覆・SiO₂微小球の紫外・可視吸収スペクトルを図3に示す。銀イオンの添加量が増えるに従い吸収ピークが大きくなり、微粒子径も増大していることが見て取れる。

4. まとめ 本報告では、ゾルゲル法を中心とした手法により、球状光共振器中に銀超微粒子を添加した形態の光学素子の実現できることを明らかにした。

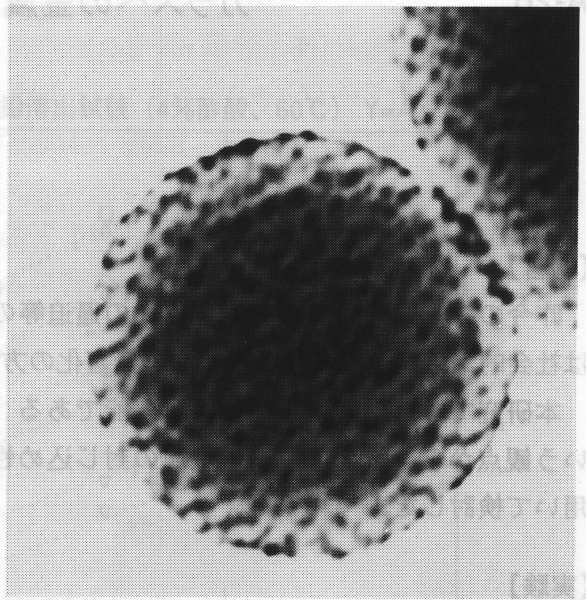


図1 銀超微粒子含有・SiO₂微粒子のTEM写真

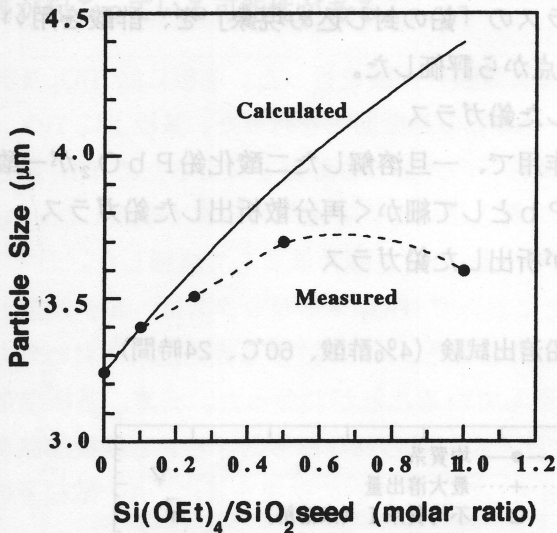


図2 SiO₂膜形成による粒径変化

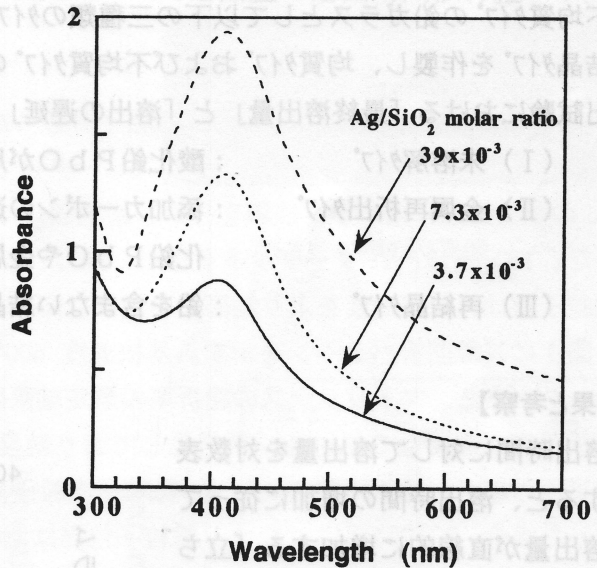


図3 銀超微粒子/SiO₂膜を形成した微小球の紫外可視スペクトル

参考文献

- [1] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzains, J. Opt. Soc. Am., B3, 1647(1986).
- [2] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi et al., J. Opt. Soc. Am. B1 1, 1236(1994).
- [3] J. M. F. Navarro and M. A. Villegas, Glastech. Ber., 6 5, 32 (1991).
- [4] J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, Opt. Lett., 1 2, 832 (1987).
- [5] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky and V. S. Ilchenko, Phys. Lett., A, 1 3 7, 393 (1989).
- [6] P. W. Barber and R. K. Chang, "Optical Effects Associated With Small Particles", (World Scientific, Singapore, 1988).
- [7] S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano and M. Yamane, J. Sol-Gel Sci. & Tech., 1 0(3), 1 (1997).