

学 位 論 文 題 名

酸化物ガラス中の金属微粒子の析出と物性に関する研究

学位論文内容の要旨

ガラス中に分散した金属、半導体あるいはイオン結晶の微粒子の物性に関する研究は、光学的な性質を中心に現在まで数多く行われている。金属微粒子に関する研究は、その大半は銀を代表とする貴金属についてであり、卑金属についての研究は少ない。また、ガラス中の還元された金属が、微粒子として析出する過程の詳細な研究も未だ限られている。

本論文では、比較的取扱いが容易なホウ酸ガラスを母ガラスに選び、卑金属であるビスマスおよびこれに対照となる銀を、それぞれナノスケールの微粒子として、サイズを制御して析出させることに成功した。この微粒子の構造と透過電子顕微鏡(TEM)、X線吸収(XAFS)、X線回折、X線小角散乱(SAXS)などにより、酸化物ガラス中での、一価金属銀および多価卑金ビスマスの析出を調べた。またサイズによる物性の変化を明らかにすることを目的としてビスマス微粒子の融解挙動、ビスマス、銀微粒子のプラズモン吸収などを微粒子の半径の関数として測定した。特に、ビスマスについては融解による半金属—金属転移に注目した。

第1章の序論では、これまで行われてきた金属微粒子の研究を概説し、本研究の位置づけを行った。とくにガラスによる微粒子の保護とその物性への影響を調べる研究の特徴について述べた。

第2章では試料の作成方法、とくに熱処理による微粒子の析出方法について述べた。母ガラスの組成は $28\text{Na}_2\text{O}-72\text{B}_2\text{O}_3$ であり、これに目的の金属の酸化物 Ag_2O 、 Bi_2O_3 と還元剤として SnO を加えて $1200\sim 1300\text{K}$ で1時間熔融した後、急冷してガラス化した。この試料中の金属イオン Ag^+ と Bi^{3+} を金属に還元し、熱処理により微粒子として析出させた。母ガラスのガラス転移温度 758K 以下の温度で銀系試料では $2\sim 300$ 時間、ビスマス系試料では $27\sim 300$ 時間熱処理を行った。析出相の構造はX線回折測定から銀では半径が 3nm 以上、ビスマスに関しては 5nm 以上の微粒子では、それぞれ fcc 相および rhombohedral 相であり、バルクと同一の結晶相が析出していることが明らかになった。

第3章では、熱処理した試料中の金属微粒子の析出過程をTEM、SAXS および XAFS によって調べた結果について述べた。本研究ではじめてビスマスをガラス中にナノスケールの微粒子として析出させることに成功した。ビスマス、銀ともに析出微粒子の平均半径は熱処理時間の $1/3$ 乗に比例し、拡散による微粒子成長理論(Lifshitz-Slyozov 理論)と一致した。この結果、ガラス中での銀、ビスマス微粒子の成長は銀あるいはビスマスの拡散過程が支配していることが示された。成長速度の温度依存性からガラス中の金属の拡散の活性化エネルギーを求めた結果は、ビスマスでは 84kJ/mol (ガラス転移温度付近では 154kJ/mol)、銀では 46kJ/mol になった。この値はビスマスがガラスのネットワークの一部に取り込まれる傾向

が銀に比べ大きいことを示している。X 線小角散乱から見積もった析出微粒子の半径は TEM による結果と良く一致した。また微粒子の構造に関して、Ag-K あるいは Bi-L_{III} 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)の測定から微粒子中の最近接金属原子間の距離変化を析出微粒子のサイズの関数に対して調べた。最近接金属原子間距離は、銀、ビスマスそれぞれのバルク金属の金属-原子間距離に比べて短くなっており、また微粒子の粒径が小さくなるほど、短くなることを見出した。

第 4 章、5 章では、ガラス中の金属微粒子の物性の粒子サイズに対する依存性を、熱分析、光学吸収から調べた。

第 4 章ではビスマスの融点の測定結果を述べている。ビスマスの融点は母ガラスのガラス転移温度より低いため、微粒子の融解現象を DSC により容易に調べることができた。また高温 X 線回折により、ビスマス結晶の回折ピークが消失する過程を測定し、DSC から得られる融点とほぼ一致することを確認した。その結果ビスマスの融点は、粒径の逆数に比例してバルクの値から低下していくことが解った。このことは界面エネルギーの寄与として説明できる。この時の微粒子の固相、液相それぞれの微粒子の界面エネルギー差を $255 \times 10^{-3} \text{Jm}^{-2}$ と見積もった。この結果は基板上に蒸着させたビスマス微粒子に関する Allen らの実測値と良く対応している。

第 5 章では金属微粒子の表面プラズモン吸収の微粒子サイズによる変化を調べた。銀の表面プラズモン吸収は可視部にあらわれるが、そのスペクトルの線幅は粒径に比例して増加した。これは粒径によって伝導電子の自由行程が支配されていることを示している。原子間距離の短縮による自由電子の濃度の増加の効果は吸収ピークの粒径依存性には表れないことがわかった。結晶ビスマスは金属で自由電子の数は $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度である。したがって、プラズモン吸収は遠赤外領域にあらわれると期待できる。母ガラス自身による吸収と分離するには困難を伴うが、300 時間熱処理を行った試料については、 $300 \sim 150 \text{cm}^{-1}$ にブロードなプラズモンに帰属可能な吸収による反射率の変化があることを、放射光を用いた遠赤外領域により観測するのに成功した。

第 6 章では金属分散ガラス系の電気伝導度測定を行った。銀微粒子に関しては結晶状態の温度範囲、ビスマスについては微粒子の融点を挟む温度範囲で測定を行った結果について示した。ビスマス系とともに微粒子の融解に伴うバルクの伝導度の変化は観測されなかった。

第 7 章では金属以外の微粒子として、同じ母ガラス中に半導体である硫化ビスマスを析出させた実験の結果および有機物を母相とした中にビスマスを析出させた実験結果について報告した。

第 8 章ではこれまでの研究成果を総括し、本研究で得られた知見を要約した。すなわち、ホウ酸系ガラス中でビスマスあるいは銀を、ナノメートルのスケールの微粒子として、その粒径を制御しつつ析出させる方法を確認した。これらの金属の物性のいくつかは微粒子半径に強く依存し、微粒子とガラスの界面エネルギーの効果、自由電子の散乱長の粒径依存性などが観測された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 市 川 勝

学 位 論 文 題 名

酸化物ガラス中の金属微粒子の析出と物性に関する研究

ガラス中に分散した金属の微粒子の物性の研究は、光学的性質を中心にこれまで数多く行われている。しかし、従来の金属微粒子の研究は、銀を中心とした貴金属を対象とするのがほとんどであり、卑金属の微粒子についての研究は極めて少ない。またガラス中の金属微粒子の析出過程の詳しい研究は、あまり行われていない。著者はこのような状況に注目し、卑金属として低融点のビスマスを選び、それを酸化物ガラス中にナノスケールの微粒子として析出させるのに成功した。また同じ母ガラス中に銀を析出させ、比較の対照とした。これらの析出微粒子の構造とその成長過程を透過電子顕微鏡 (TEM)、X線吸収 (XAFS)、X線小角散乱 (SAXS) などで調べている。また微粒子の表面プラスモン吸収やビスマス微粒子の融点などを粒子半径の関数として測定し、サイズによる効果を調べている。

著者はまず、試料の作成方法、とくに熱処理による微粒子の析出方法について詳細に述べている。母ガラスとしては比較的取り扱いの容易なホウ酸系ガラスを選び、これに目的の金属の酸化物と還元剤としての酸化第一スズを加え、1200～1300 Kで約1時間熔融後、急冷してガラス化した。このガラス試料を、母ガラスのガラス転移温度 (758 K) 以下の種々の温度で、最長300時間まで熱処理することにより、目的の金属を微粒子として析出させた。種々の時間で熱処理を停止した試料をTEMによって観察し、析出した微粒子の平均半径を決定した。その結果、銀、ビスマスともに平均粒子半径が熱処理時間の $1/3$ 乗に比例して増加していることが解った。これはガラス中の過飽和の金属の拡散により粒子が成長していることを示すものである。また粒子の成長速度の温度依存性から、拡散の活性化エネルギーを、銀では46 kJ/mol、ビスマスでは84 kJ/molと求めている。このことから著者はビスマスがより強くガラスのネットワーク構造に取り込まれていると推論している。またTEM観察から求めた粒子の平均半径をSAXSの測定結果から確かめている。X線吸収微細構造 (XAFS) の測定からは、微粒子中の最近接金属間距離が、銀、ビスマスともに微粒子の半径の減少とともに減少することを見い出している。

微粒子の物性のサイズ依存性の一つとして、ビスマスの融解温度を走査熱量計（DSC）により測定し、粒子半径の逆数に比例して融点が低下することを見い出している。ガラス中での観測はこれまでに例がなく、界面エネルギーが融解現象に大きく寄与することを示した。DSCで決めた融点は高温X線回折によって確かめている。この融点の低下は粒子半径が5 nmときは150 Kにもなる。著者の結果は基板上に蒸着させたビスマス微粒子についての従来の観測結果と良く対応している。

著者は次に金属微粒子の表面プラズモンによる吸収のサイズ依存性を調べている。銀の表面プラズモン吸収は可視部に表われるが、その線幅が粒子半径の逆数に比例して増加していることを確かめた。この結果は伝導電子の自由行路が粒子サイズに支配されていることを示すものである。また原子間距離の短縮による電子濃度の増加が吸収ピークのサイズ依存性として、平均半径は6 nm以下の領域に表われていることを示した。一方、結晶ビスマスは半金属であり伝導電子密度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。したがって、その表面プラズモンによる吸収は遠赤外領域に観測されることが期待される。著者は放射光を用いた反射率の測定から、 $300 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ にビスマス微粒子の表面プラズモン吸収に帰属できる変化を観測するの初めて成功した。

さらに著者は、金属微粒子が分散したガラス試料の交流伝導率の測定を行い、母ガラスの性質の変化を調べている。また半導体である硫化ビスマスの析出、あるいは有機物を母相としたビスマス金属の析出などの実験を行い、熱処理法による粒子サイズの制御の応用を試みている。

以上を要約すると、著者は酸化物ガラス中に、従来知られている銀のみならず単金属であるビスマスを微粒子として析出させ、熱処理によりそのサイズを制御する方法を確立した。作成した微粒子の物性をおもに融解現象、表面プラズモン吸収から調べ、界面エネルギーの寄与、サイズ効果などを明かにして、この分野の研究に顕著な貢献をした。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。