

銀微粒子を分散させた非線形光学材料の開発

橋本典嗣*, 橋本忠範**, 那須弘行**, 神谷寛一**

Development of Nonlinear Optical Materials dispersed with Ultra-fine Silver Particles

by Noritsugu HASHIMOTO, Tadanori HASHIMOTO, Hiroyuki NASU
and Kanichi KAMIYA

Silver aerosol particles generated by the evaporation-condensation method were deposited on a glass substrate. Thin film thus obtained consists of nano-sized silver particles. Absorption spectrum was measured using UV-VIS spectrometer, and nonlinear optical properties were determined by Z-scan technique. Absorption spectrum shows a peak due to surface plasmon resonance, and absorption peak wavelength of as-deposited samples was shifted toward longer wavelength with increasing particle diameter. In the case of annealed samples, absorption peak wavelength was much shorter than that of as-deposited samples. Nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient were negative, and its absolute value for as-deposited samples was increased as absorption peak wavelength became close to the laser wavelength used in the measurement. Nonlinear refractive index for annealed sample was increased with decreasing particle diameter due to quantum confinement effects.

Key words: Ultra-fine silver particle, Z-scan technique, Surface plasmon resonance absorption, Evaporation-condensation method, Third-order nonlinear optical property, Quantum confinement effect

1. 緒言

金、銀や銅などの貴金属微粒子を分散させたガラスは、古くからステンドグラスなどに利用されており、表面プラズモン共鳴による特有の吸収をもつことがよく知られている。また高速応答性(数ps)¹⁾から非線形光学材料としても期待されている。これまでに熔融急冷法²⁾やイオン注入³⁾によるバルクガラス、スパッタ法⁴⁾やゾルゲル法⁵⁾⁷⁾によって金属微粒子を分散させたガラス薄膜の調製がなされている。

ナノサイズの微粒子を作製する方法に蒸発凝縮

法がある。蒸発凝縮法では、高温でガス化した金属を急冷することによって過飽和雰囲気とし、均一核生成によって粒子を発生させる。この方法では、ガス化した状態から粒成長によって粒子を発生させるためコンタミネーションを抑えることができ、ナノサイズ粒子の作製には適した方法である。これまでにこの方法を用いて金属微粒子や半導体微粒子の作製が行われている。またこの方法で膜を作製する場合には、基板上でナノサイズ粒子を成長させるのではなく、ナノサイズ粒子化した後に基板上に沈着させるため、孤立したナノサイズ粒子からなる薄膜を作製できる利点がある。

本研究では、蒸発凝縮法を用いて発生させた銀

* 窯業研究室伊賀分室

** 三重大学工学部

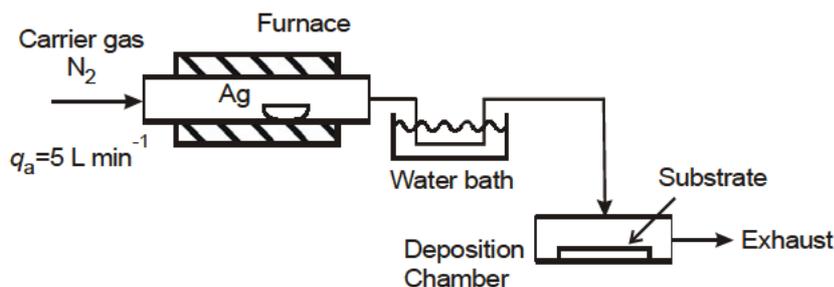


図1 蒸発凝縮法による銀微粒子からなる薄膜の作製装置

微粒子を基板上に沈着させることによってナノサイズ粒子からなる銀薄膜を作製した。得られた薄膜に対して Z-scan 法による非線形屈折率(γ)、非線形吸収係数(β)の測定を行い、量子サイズ効果を起源とする γ の粒径依存性について検討を行った。

2. 実験方法

実験装置の概略図を図1に示す。内径 11 mm のセラミックス製管状電気炉内で顆粒状銀（高純度化学研究所製，純度 99.9%以上）を加熱してガス化し，急冷することによって銀粒子を発生させた。急冷はガス化した銀とキャリアガスが通過する銅管を水冷することによって行った。発生させた銀粒子を沈着装置にて基板上に沈着させることで成膜し試料とした。沈着装置は基板に対して銀粒子が垂直に当たるように設計されており，基板の中心付近に粒子が沈着する。実験条件は，電気炉の操作温度（粒子発生温度）を 900~975 °C，エアロゾル（キャリアガス）流量 $q_a=5 \text{ L min}^{-1}$ とし，そのキャリアガスとして窒素（純度 99.99 % 以上）を用いた。粒子の基板への沈着時間は，沈着粒子個数がほぼ同じになるように 900, 925, 950, 975 °C でそれぞれ 4, 3, 2, 1 時間とした。基板には厚さ 1 mm の SiO_2 ガラスをおよそ $20 \times 20 \text{ mm}$ にカットしたものを用い，一部の試料は電気炉にて 170 °C でアニールを行った。

得られた膜について X 線回折装置 (XRD ; 理学電機製, RINT 2500, $\text{CuK}\alpha$ 線源) による定性分析と結晶子サイズの評価，原子間力顕微鏡 (AFM ; Thermomicroscope 製, Auto Probe CP-R) による膜表面の観察および粒子径の測定を行った。また，電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; 日立製作所製, S-4100) によって膜断面を観察し膜厚を決定した。光学特性の評価には，分光光度計 (島津製作所製, UV-3100) による 200

~800 nm の波長における光吸収スペクトル測定および 3 次の非線形光学効果の 1 つである γ および β を Z-scan 法⁸⁾によって測定した。Z-scan 法の光源には，モードロック Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザー (Spectra Physics 製) の第 2 高調波 (ガウシアンプロファイル, 波長 532 nm, パルス幅 5 ns, 繰り返し速度 10 Hz) を用いた。また，標準試料として二硫化炭素 (CS_2 ; ナカライテクス製, 試薬特級) を用いて，入射光強度を見積もった。

3. 結果と考察

3. 1 銀微粒子膜のキャラクタリゼーション

得られた膜は薄い黄色から赤紫色の透明な膜であり，170 °C でアニールすることによって全て黄色となった。膜は容易に拭取れ，その後透明になることから，ガラス中に銀粒子は溶け込んでおらず，また粒子間の結合の程度は大きくないことが示唆された。粒子発生温度 950 °C，沈着時間 3 時間の薄膜について， $2\theta=30\sim 50^\circ$ の範囲の XRD 測定結果を図2に示す。ピークは全て銀に帰属され，

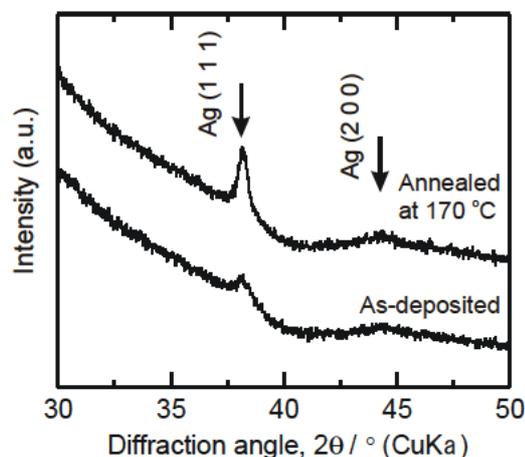
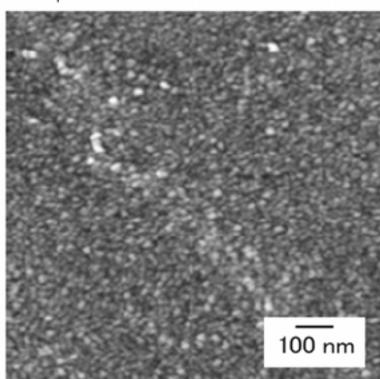


図2 蒸発凝縮法によって作製した薄膜の X 線回折パターン

170 °C でのアニールの後ではピークが強くなった。

次に粒子発生温度 900 °C, 沈着時間 4 時間および粒子発生温度 950 °C, 沈着時間 3 時間の試料についての, AFM による膜表面の観察結果をそれぞれ図 3(a), (b)に示す. AFM 観察結果から, 膜はナノサイズの粒子から構成されていることが分かり, 粒子発生温度の上昇に伴い沈着粒子径が大きくなっていることが分かる.

(a) Particle generating temp.=900 °C, deposited for 4 h.



(b) Particle generating temp.=950 °C, deposited for 3 h.

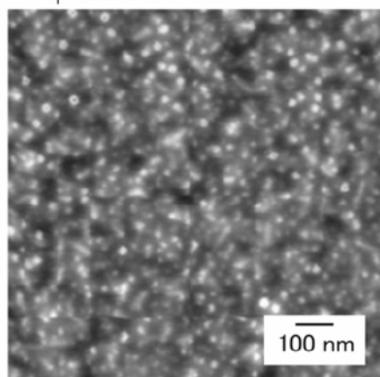


図 3 Si 基板上に沈着させた銀微粒子の AFM 観察結果

図 2 に示す XRD パターンから Scherrer の式を用いて計算した結晶子サイズは 15 nm であり, また図 3 から求めた平均粒径は 18 nm であった. AFM 観察結果と XRD パターンから得られた結晶子サイズはほぼ一致したことから, 以降の光学特性の評価における粒径は X 線回折によって決定した結晶子サイズを用いることとした.

AFM による観察から粒子は発生温度の上昇に伴い粒径が大きくなることが見られた. これは粒子発生用の電気炉温度の上昇に伴い, ガス化する

銀の量が増大したため均一核生成によって発生するクラスタが増え, さらにその後の粒成長によって粒径が大きくなったためであると考えられる.

次に膜の厚さを決定するために断面を FE-SEM によって観察した. 結果の一例を図 4 に示す. 図 4 から膜がナノサイズの粒子で構成されていることが確認できる. 今回作製した試料は, 膜厚がおおよそ 50~150 nm であり, アニールすることによって膜厚の減少がみられた.

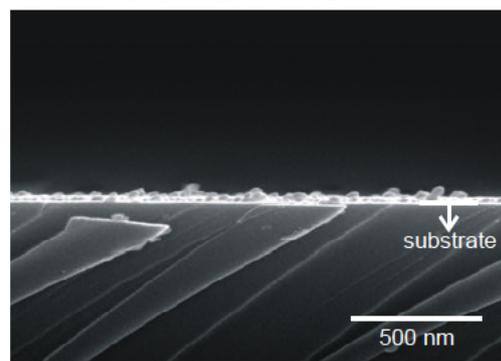


図 4 銀粒子からなる薄膜断面の FE-SEM 観察結果の一例

3. 2 線形光学特性

銀微粒子は表面プラズモン共鳴によって特有の吸収を持つことがよく知られている. この吸収は, 粒子の大きさや形状, 粒子を覆っているマトリックスによって大きな影響を受ける. 粒子発生温度を 900~975 °C と変化させて調製した膜の 200~800 nm における光吸収スペクトルを図 5 に示す. 沈着した状態のままの試料の光吸収スペクトルには, 表面プラズモン共鳴によるブロードな吸収が 500 nm 付近に見られ, その吸収ピーク波長は粒子発生温度の上昇に伴い長波長側へシフトした. またそれぞれの粒子発生温度で調製した膜を 170 °C でアニールした場合, 吸収ピークは大きく短波長側へシフトし, 同時にその形状も鋭くなる傾向が見られた. アニールを行った膜の吸収ピーク波長は全て 410 nm 付近にあり, 粒子発生温度に関わらずほぼ一定となった.

これは, アニールを行うことにより粒成長と膜の緻密化が起これ, 沈着したままの状態と比べて基板の影響を受けるようになったためであると考えられるが, その程度はあまり大きくないものと思われる. またアニールを行ったものは, 粒成長によって粒径が大きくなったため吸収スペクトル

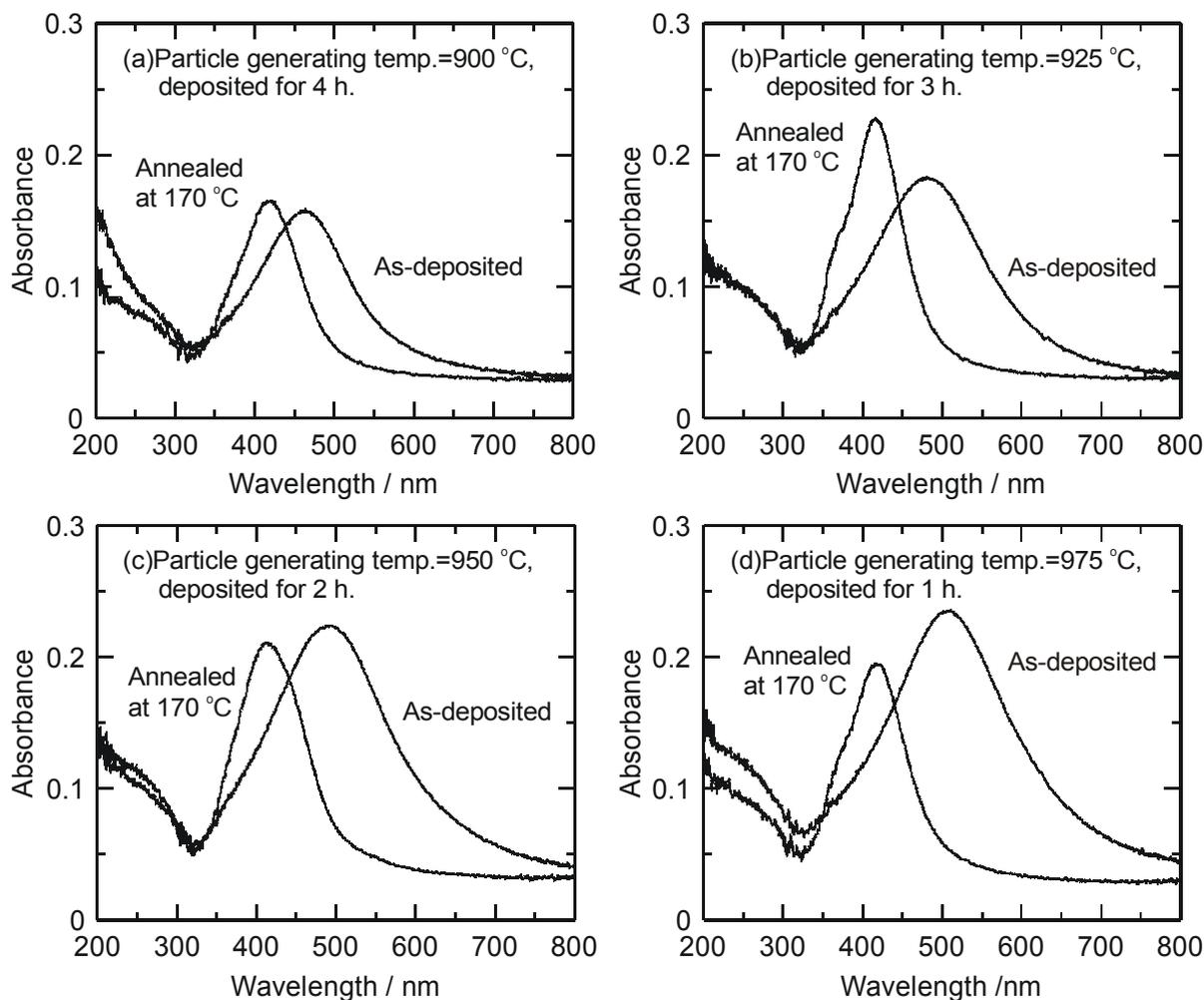


図5 粒子発生温度の違いによる光吸収スペクトルの変化

のピークも鋭くなったと考えられる。

3.3 Z-scan 法による非線形光学特性の評価

非線形光学特性について評価を行うために、 γ と β をZ-scan法によって決定した。結果の一例として、Z-scan透過率曲線を図6に示す。ここで図6(a)はアパーチャーなしの場合の測定結果であり、図6(b)はアパーチャーありをアパーチャーなしの測定結果で割ったものである。また、図中の実線は実験結果に理論線をフィッティングさせたものである。図6(a)から分かるように、アパーチャーなしの場合、透過率は焦点付近で上昇した。これは β が負であり飽和吸収であることを示している。また図6(b)から、透過率は焦点前で大きくなり、焦点後に小さくなる山-谷の形となった。これは γ が負であることを示している。今回作製した試料の γ および β は全て負であった。

作製した試料は、作製条件やアニールすること

によって光吸収スペクトルが大きく変化する。そこで、表面プラズモン共鳴吸収ピーク波長を1つのパラメータとして、吸収ピーク波長に対して非線形光学特性をプロットした。その結果を γ については図7(a)に、 β については図7(b)にそれぞれ示す。アニールを行っていないものはZ-scan法に使用したレーザーの波長である532 nmに試料の吸収ピーク波長が近付くにつれて、その γ および β の絶対値は大きくなった。これは表面プラズモン共鳴の寄与によるものと考えられる。そのため粒径にはあまり依存せず、表面プラズモン共鳴の吸収ピーク波長とレーザーの波長との関係で単純に説明できる。

これに対しアニールを行ったものは、吸収ピーク波長が全て410 nm付近にあるにも関わらず γ に違いが生じた。これらの試料は表面プラズモン共鳴の影響を受けていないと思われるので、アニールを行った試料について γ の粒径依存性について

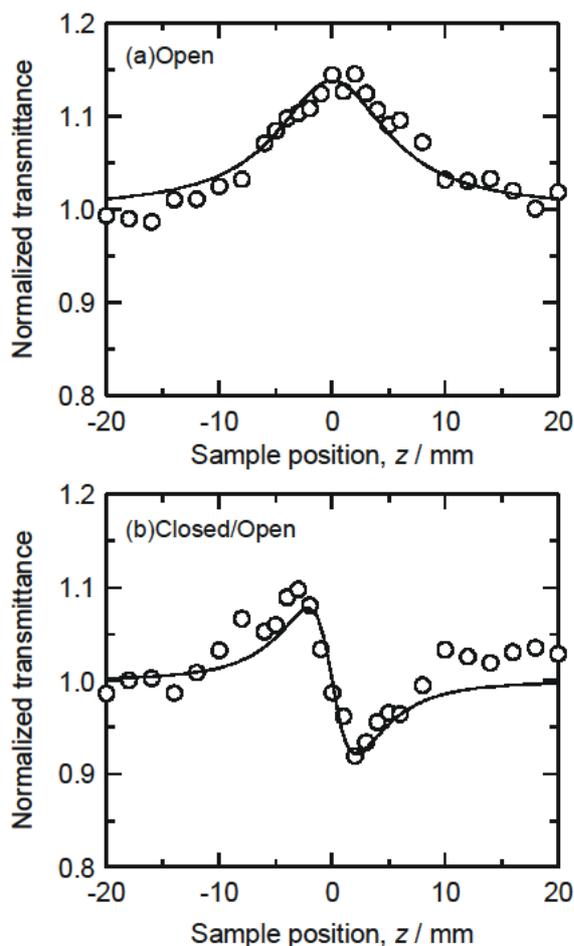


図 6 銀微粒子からなる薄膜の Z-scan 透過率曲線の一例

て検討した. この検討においては XRD 法による結晶子サイズの評価を容易にし, かつ強い Z-scan シグナルを得るため銀粒子の沈着時間を 900, 925, 950, 975 °C で, それぞれ 6, 4.5, 3, 1.5 時間とした. これは図 7 の試料に比べて 1.5 倍の沈着時間である. その後, 沈着膜を 170 °C でアニールした.

図 8 に粒径と γ の関係を示す. 図中の実線は $\gamma = a/D^3 + b$ (D : 粒径, a, b : フィッティングパラメータ) でフィッティングさせたものである. 沈着時間を長くする, すなわち銀の沈着量を多くしたことにより γ は, 図 7 と比較して全体的に大きくなった.

金属微粒子の非線形光学効果は, 表面プラズモン共鳴²⁾および量子サイズ効果の寄与によって発現する⁹⁾. 前者は粒子表面での電子の集団励起によって, 電磁場が大きく変化することによる. また, 後者には伝導体内でのバンド内励起, 価電子

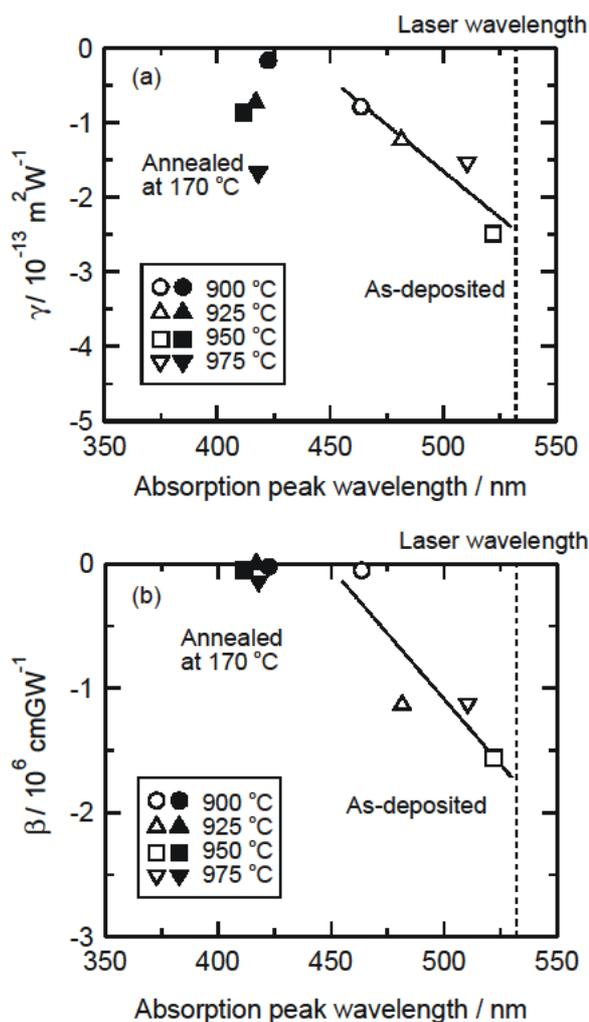


図 7 非線形光学特性と吸収ピーク波長の関係

帯から伝導体へのバンド間励起および熱電子によるものがある. バンド内およびバンド間励起のいずれも量子閉じ込め効果, すなわち粒径の影響を受けるが, バンド間励起は粒径が 2.5 nm 以下の場合に寄与し, また熱電子の寄与は粒径にあまり依存せず, 表面プラズモン共鳴に近い波長でのみ寄与する. そのため本研究の場合, 伝導帯内でのバンド内励起が非線形光学効果へ寄与し, この寄与が粒径に大きく依存しているものと思われる.

銀の沈着量を多くして 170 °C でアニールを行った試料についての図 8 の結果は, 図 7(a)の結果に比べて γ が大きくなった. これは, 膜内の粒子密度が大きくなったためである. またこれらの試料は, 全て 410 nm 付近に吸収ピーク波長があり, この吸収ピーク波長は, 使用したレーザーの波長である 532 nm から大きく離れているため, 表面プラズモン共鳴の非線形光学効果への寄与を受け

ていないと考えられる。

それにも関わらず、 γ に違いが見られたのは、粒径の違いによるためであり、この粒径範囲においてはバンド内励起が γ に寄与しているものと考えられる。バンド内励起は粒径依存性があり、それは D^3 に比例することが理論的に示されている⁹⁾。今回の測定結果も、図8の実線で示す理論線とよく一致したため D^3 依存性があることが分かり、バンド内励起が γ に大きく寄与したものと思われる。

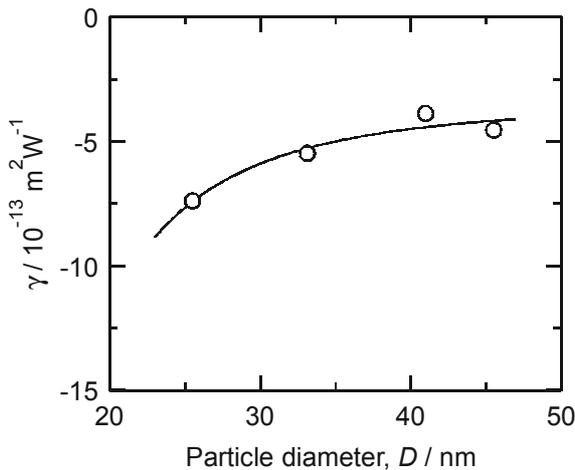


図8 非線形屈折率の粒径依存性

4. 総括

蒸発凝縮法によってナノサイズの銀粒子を発生させて、それを基板の上に沈着させることによってナノサイズ粒子からなる銀薄膜を作製し、その光学特性について評価を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1)蒸発凝縮法で作製した試料は表面プラズモン共鳴による吸収をもち、粒子発生温度が高くなる、すなわち粒径が大きくなるにつれてその吸収ピーク波長が長波長側へシフトした。
- (2)170 °C でアニールを行った試料の吸収ピーク波長は410 nm 付近にあり、そのピークは鋭くなった。アニール前に比べて、基板の影響をより受けた結果であると考えられる。
- (3)Z-scan 法による測定から得られた γ は負であり、 β は飽和吸収を示した。
- (4)アニールを行っていない試料は、その吸収ピーク波長が使用したレーザーの波長である532 nm に近付くにつれて、表面プラズモン共鳴の寄与によって大きくなった。
- (5)アニールを行った試料は量子サイズ効果によ

る粒径依存性が見られ、今回の試料では、最も粒径の小さい粒径26 nm で γ が $-7.37 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ という結果となった。

謝 辞

本研究の一部は、財団法人 岡三加藤文化振興財団の研究助成金により遂行しました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Hamanaka et al.: "Ultra fast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass", Appl. Phys. Lett. Vol.75, p.1712-1714 (1999)
- 2) K. Uchida et al.: "Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles", J. Opt. Soc. Am. B, Vol.11, p.1236-1243 (1994)
- 3) E. K. Williams et al.: "Characterization of silver colloids formed in LiNbO₃ by Ag and O implantation at room and elevated temperature", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol.148, p.1074-1078 (1999)
- 4) A. Rizzo et al.: "Structural and optical properties of silver thin films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, 396, 29-35 (2001)
- 5) G. De et al.: "Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing", J. Non-Cryst. Solids, Vol.194, p.225-234 (1996)
- 6) M. Epifani et al.: "Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ thin films", J. Am. Ceram. Soc., Vol.83, p.2385-2393 (2000)
- 7) J. Matsuoka et al.: "Sol-gel processing and optical nonlinearity of gold colloid-doped silica glass", J. Ceram. Soc. Japan, Vol.101, p.53-58 (1993)
- 8) M. Sheik-Bahae et al.: "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", IEEE J. Quantum Electron, Vol.26, p.760-769 (1990)
- 9) M. Yamane et al.: "Glasses for Photonics", Cambridge University Press, p.216-217 (2000)