

シリカ上に沈着させた銀微粒子の熱処理による 微細構造と光学特性の変化

橋本典嗣* , 山本佳嗣** , 新島聖治*

The Change of the Surface Morphology and Optical Properties During the Heat-Treatment for Silver Films Deposited on Silicas

by Noritsugu HASHIMOTO, Yoshitsugu YAMAMOTO and Seiji NIIJIMA

Nano-sized silver particles generated by the evaporation-condensation method were deposited on the silica glass substrate or sol-gel derived silica film to form films, which were annealed at 100 to 500 °C. The surface morphology and optical absorption spectrum of the films thus obtained were observed. Furthermore, nonlinear optical properties of them were estimated using Z-scan technique. Absorption spectrum exhibited a peak due to localized surface plasmon resonance (LSPR), which was drastically shifted toward shorter wavelength side after annealing at 200 °C accompanying with the changing of the surface morphology. The nonlinear refractive index, γ , of silver films was negative, and its absolute value was decreased with increasing the annealing temperature. The largest contribution of LSPR resulted in the enhancement of γ when annealed at 100 °C.

Key words: Nano-sized silver particle, Surface morphology, Surface plasmon resonance absorption, Evaporation-condensation method, Optical nonlinearity

1 . 緒言

光による情報通信は、高速に大量の情報を送れることから、その実現が望まれている。非線形光学材料は、その光情報通信に不可欠な光スイッチや波長変換素子などの光デバイスへの応用が期待できる興味深い材料である。その中でも、金、銀や銅などの貴金属微粒子を分散させたガラスは、可視光領域において局所場表面プラズモン共鳴 (Localized surface plasmon resonance, LSPR) による特有の光吸収を示し、さらに非線形光学応

答も高速であることから非線形光学材料として期待されている¹⁾。これまでに熔融急冷法²⁾やイオン注入法³⁾による金属微粒子分散バルクガラスの作製や、ゾル-ゲル法⁴⁾⁻⁶⁾やスパッタ法⁷⁾によるガラス薄膜の作製がなされ、それらの線形および非線形光学特性について研究がなされている。これらの材料にとって微粒子の大きさや形状、膜の微細構造による光学特性への影響を知ることは重要である。

蒸発凝縮法は、ナノサイズの金属微粒子を発生させることのできる有用な方法である。そして、これらの金属微粒子を基板上に沈着させることで、

* 窯業研究室材料開発グループ

** 窯業研究室応用技術グループ

ナノサイズ粒子からなる薄膜を作製することができる。これまでに、蒸発凝縮法によって作製した銀薄膜について光学特性の評価が行われている⁸⁾。

本研究では、蒸発凝縮法によって発生させたナノサイズの銀微粒子をシリカガラス基板もしくはシリカゲル膜上に沈着させることで薄膜を作製し、それらを100~500°Cで熱処理し膜表面の微細構造の観察を行った。さらに、膜表面の微細構造に依存する銀微粒子の線形および非線形光学特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 シリカ上に沈着させた銀微粒子の調製

ナノサイズの銀粒子からなる薄膜を蒸発凝縮法によって作製した⁸⁾。基板として、シリカガラスもしくはシリカゲル膜を用いた。シリカゲル膜の調製では、2-メトキシエタノール(CH₃OCH₂CH₂OH)で希釈したテトラエトキシシラン(TEOS)を出発原料とし10分間攪拌を行った。その後、塩酸(HCl)を含んだ蒸留水(H₂O)を加え、さらに2時間攪拌を行いコーティング溶液を得た。このとき、コーティング溶液のモル比をTEOS:CH₃OCH₂CH₂OH:H₂O:HCl=1:10:5:0.05とした。この溶液を用いて、シリカガラス基板上にディップコーティング法によってシリカ薄膜を成膜し、100°Cで5分間乾燥を行った。

蒸発凝縮法による銀微粒子の発生とシリカ上への沈着方法は次のとおりである。顆粒状銀を内径11 mmのセラミックス管内でN₂ガス(5 L min⁻¹)を流しながら950°Cで加熱し、ガス化させた。銀微粒子を発生させるためにこのガスを急冷し、沈着装置内でシリカガラス基板もしくはシリカゲル膜上に沈着させた。このようにして得られた薄膜を電気炉を用いて100~500°Cで5分間加熱した。

2.2 銀薄膜のキャラクタリゼーションと光学特性の評価

銀微粒子の存在を確認するために、得られた試料についてX線回折測定(XRD, CuK α 線源)を行った。次に銀薄膜表面と断面を、それぞれ微細構造と膜厚を確認するために電界放射型走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

光学特性の評価として、分光光度計を用いて波

長200~800 nmの範囲で光吸収スペクトルの測定を行った。さらに銀微粒子の非線形光学特性(非線形屈折率 γ と非線形吸収係数 β)をZ-scan法⁹⁾を用いて測定した。Z-scan法の光源にはQスイッチNd:YAGレーザー(繰り返し速度10 Hz, パルス幅5 ns, 波長532 nm)を用いた。その際、レーザーの入射光強度を見積もるために標準試料として二硫化炭素(CS₂)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 XRD測定

図1(a)と(b)にシリカガラス基板とシリカゲル膜上に沈着させた銀微粒子のX線回折パターンをそれぞれ示す。試料のX線回折パターンは $2\theta=38$ と 44° 付近に2つのピークが見られ、それらは銀の(111)および(200)面(JCPDS 4-783)の回折線と一致した。またシリカガラス基板上に沈着させた銀微粒子のピーク強度は熱処理温度の上昇に伴い大きくなった。このことから100~300°Cでははっきりとしたピークは示さなかったが、基板

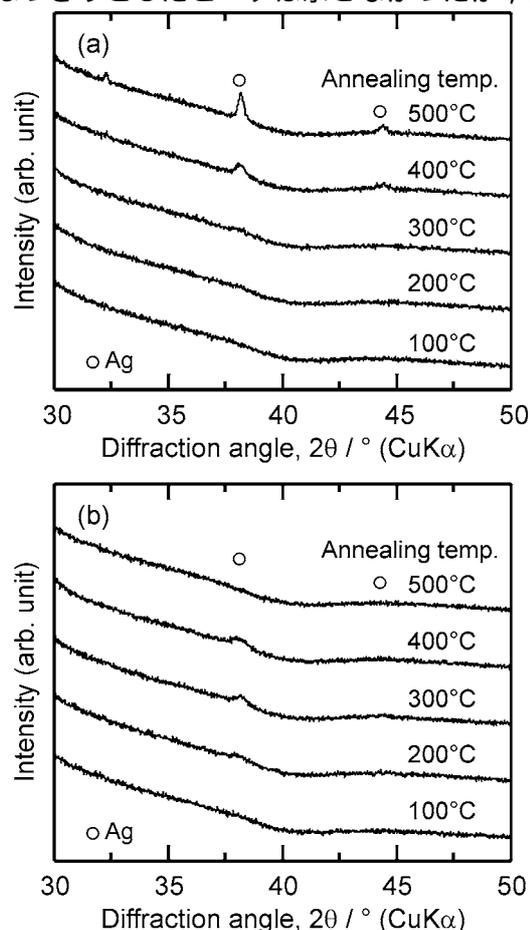


図1 (a)シリカガラス基板および(b)シリカゲル膜上に沈着させた銀微粒子のXRDパターン

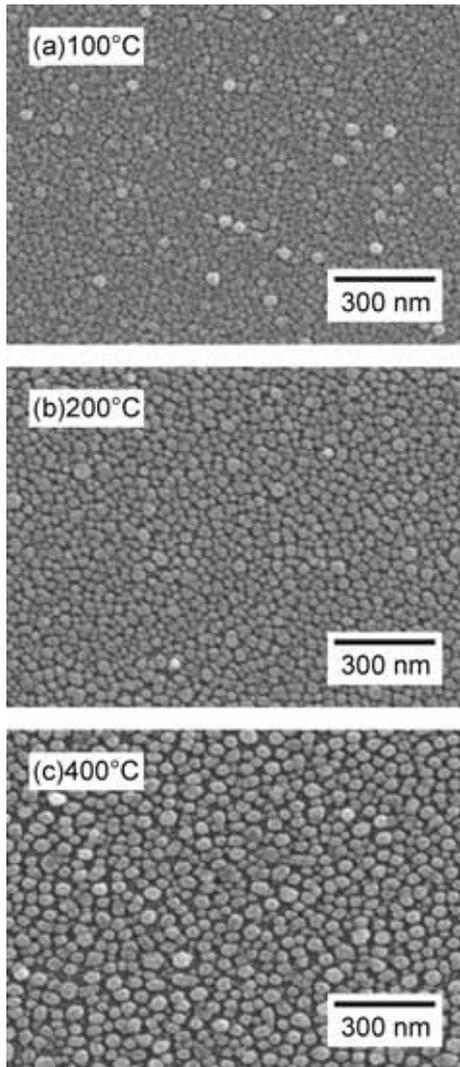


図 2 シリカガラス基板上に沈着させた銀微粒子の熱処理による SEM 像の変化

上に銀微粒子が沈着していることが確認できた。一方、シリカゲル膜の場合、300 °C 以上で熱処理した試料でもはっきりとしたピークは観察されなかった。これは銀微粒子が非常に小さいか、もしくは基板として用いたゲル膜に埋め込まれたためであると考えられる。

3. 2 SEM によって観察した銀薄膜表面の微細構造

シリカガラス基板上に沈着させ、100、200、400 °C で熱処理した銀薄膜表面の SEM 像を図 2 (a)から(c)にそれぞれ示す。図 2 (a)に示すように、100 °C で熱処理した銀微粒子は、基板に沈着させる間にお互いに凝集し、密に沈着していた。これに対し、200 °C で熱処理した銀薄膜の微細構造は、図 2 (b)に示すようにアイランド状の構造となっ

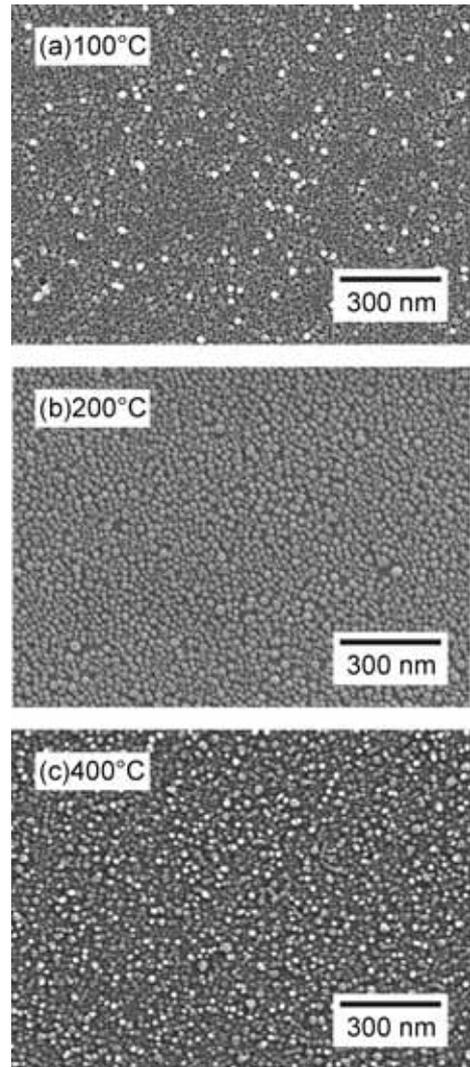


図 3 シリカゲル膜上に沈着させた銀微粒子の熱処理による SEM 像の変化

た。さらに図 2 (c)に示すように、400 °C で熱処理することによってさらに粒成長が起こり、粒径も大きくなると同時に輪郭も明確となることが分かった。

次に図 3 (a)から(c)にシリカゲル膜上に沈着させ、100、200、400 °C で熱処理した銀薄膜表面の SEM 像をそれぞれ示す。銀薄膜の微細構造はシリカガラス基板の場合と同様に密に凝集した状態からアイランド状へ変化した。これらの結果から、図 4 に模式的に示すように 1 つの粒子が周りの粒子とともに成長したため、周囲に空間ができ、結果的にアイランド状の微細構造になったと推察される。

銀微粒子の粒径は 25 ~ 40 nm 程度であった。さらにゲル膜上に沈着させた銀粒子の粒径はシリカ

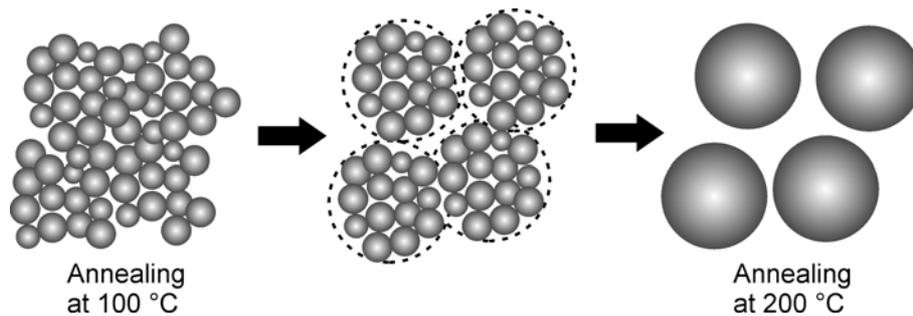


図4 熱処理による微細構造の変化の模式図

ガラス基板上よりも小さくなった。シリカゲル膜上の銀微粒子は、最初の段階でゲル膜にわずかに埋め込まれており、そのため粒子の周りにはゲル膜が存在し、部分的に覆われていると思われる。その結果、ゲル膜が粒成長を抑制するか、もしくはさらに銀粒子がゲル膜に埋め込まれたため、表面での銀粒子の粒径が小さくなったと考えられる。

3.3 銀薄膜の線形光学特性

シリカガラス基板上に銀微粒子を沈着させ、それらを100~500°Cに熱処理した場合の光吸収スペクトルの変化を図5に示す。100°Cで熱処理した銀薄膜の光吸収ピークは500nm付近にあり、そのピークのバンド幅は広がった。これに対し、200°Cで熱処理した銀薄膜の光吸収ピークは大きく短波長側にシフトし、その形状も鋭くなった。また200~500°Cで熱処理したとき、光吸収ピーク波長はほとんど変化しなかった。

この劇的な短波長側へのピークシフトは、200°Cで熱処理したときに観察された銀薄膜表面の微細構造と大きく関係していると考えられる。上述したように、100°Cで熱処理した試料では、

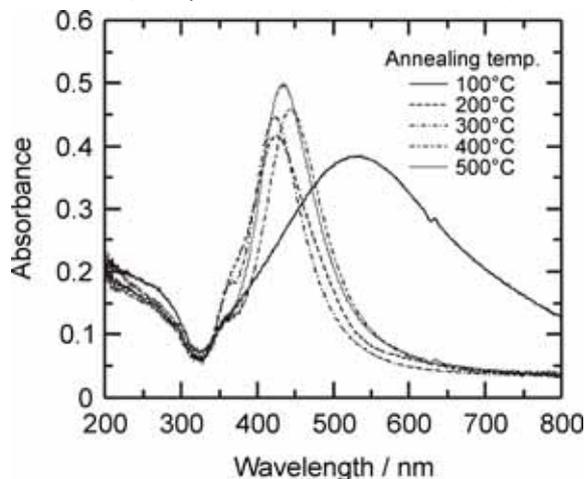


図5 シリカガラス基板上に沈着させた銀微粒子の熱処理による光吸収スペクトルの変化

銀微粒子は基板上に密に沈着し、凝集していた。これに対し、200°Cで熱処理したとき、微細構造はアイランド状に変化した。これまでに、凝集した粒子間の相互作用によって、光吸収ピーク波長のシフトが生じることが報告されており^{11), 12)}、粒子の密な凝集からアイランド状への微細構造の変化による光吸収スペクトルの変化が本研究でも観察された。

図6に銀微粒子のLSPRによる光吸収ピーク波長の熱処理温度による変化を示す。試料を200°Cで熱処理したとき、光吸収ピークは大きく短波長側にシフトし、それ以上の熱処理温度では、粒径の上昇に伴いわずかに長波長側にシフトした。この結果は、他で報告されている結果と一致した^{2), 13), 14)}。

3.4 銀薄膜の非線形光学特性

シリカ上に沈着させた銀微粒子の非線形屈折率 γ の熱処理温度依存性を図7に示す。本研究で得られた γ および β は全て負であった。100°Cで熱処理した銀微粒子の γ の絶対値は最も大きく、200°Cで熱処理することによって減少した。また、200°C以上の温度ではほとんど変化がなかった。

非線形光学特性は、次の2つの効果によって増大する。それらはLSPRによる寄与と量子サイズ効果であり、LSPRによる寄与は、量子サイズ効果によるそれと比較して大きい^{2), 15)}。また、LSPRによる寄与は、入射光がLSPRによる共鳴波長、すなわち光吸収波長に近づくにつれて大きくなり、量子サイズ効果による寄与は、粒径が小さくなるにつれて大きくなることが知られている。

本研究では、100°Cで熱処理した試料のLSPRによる吸収波長(共鳴波長)がZ-scan法で使用したレーザーの波長(532nm)に近いため、その寄与が200°C以上で熱処理した試料に比べ大きくなったと考えられる。その結果、量子サイズ効果に

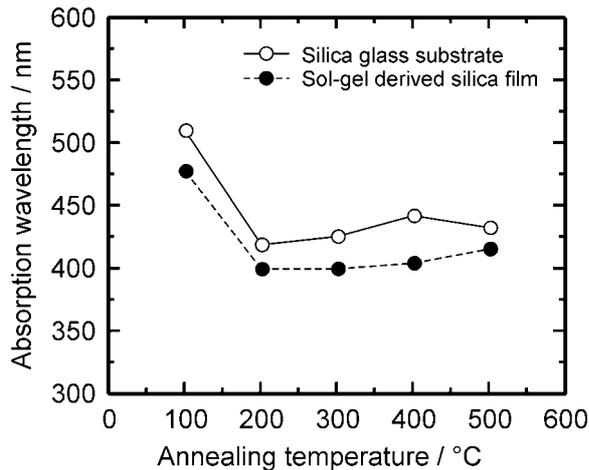


図 6 銀微粒子の光吸収ピーク波長と熱処理温度の関係

よる寄与もあるが、より大きい LSPR の寄与によって 100 °C で熱処理した試料の γ の絶対値が最も大きくなったと考えられる。

次に基板の違いによる γ の変化について検討する。これは特に 100 °C の場合に見られ、光吸収ピーク波長の違いで説明できる。すなわち、シリカガラス基板上に沈着させ 100 °C で熱処理を行った銀微粒子の光吸収ピーク波長は、シリカゲル膜上の銀微粒子の光吸収ピーク波長に比べ、Z-scan 測定波長 (532 nm) より近い。それゆえ、粒径は大きいにもかかわらず、 γ の増大への LSPR の寄与がシリカゲル膜上の銀微粒子よりも大きくなり、その結果、 γ の絶対値がより大きくなったと考えられる。

本研究では、LSPR によって大きな非線形光学特性を得ることができたが、実用化に際してはその光吸収特性が問題となるかも知れない。そのため、さらなる粒子の微細化を図り、量子サイズ効果による非線形光学効果の増大を目指す必要がある。

4. まとめ

ナノサイズの銀微粒子をシリカガラス基板もしくはシリカゲル膜上に沈着させ、熱処理による表面の微細構造の変化、その線形および非線形光学特性への影響について検討を行った。銀薄膜は 200 °C で熱処理を行うことによって銀微粒子の密な凝集からアイランド状への微細構造の変化が生じた。この微細構造の変化に伴い、光吸収ピーク波長の短波長側への大きなシフトが生じた。

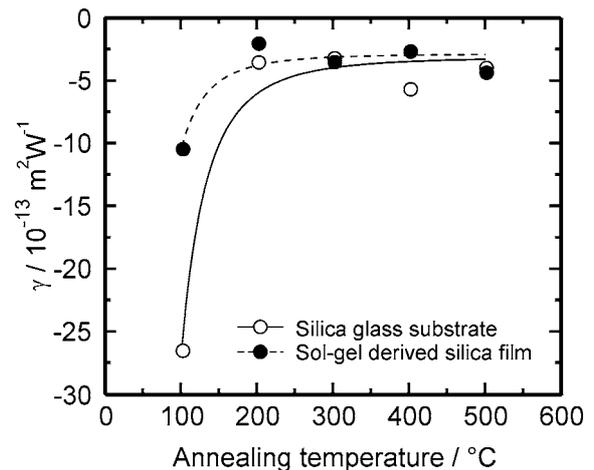


図 7 銀微粒子の非線形屈折率と熱処理温度の関係

参考文献

- 1) Y. Hamanaka et al.: "Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass", Appl. Phys. Lett., 75, p.1712-1714 (1999)
- 2) K. Uchida et al.: "Optical nonlinearities of a concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles" J. Opt. Soc. Am. B, 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 temperatures", Nucl. Instr. and Meth. B, 148, p.1074-1078 (1999)
- 4) G. De et al. "Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing" J. Non-Cryst. Solids, 194 p.225-234 (1996)
- 5) 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., 83, p. 2385-2393 (2000)
- 6) J. Matsuoka et al.: "Sol-gel processing and optical nonlinearity of gold colloid-doped silica glass", J. Ceram. Soc. Japan, 101, p. 53-58 (1993)
- 7) A. Rizzo et al.: "Structural and optical properties of silver thin films deposited by

- RF magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 396, p. 29–35 (2001)
- 8) 橋本典嗣ほか: “蒸発凝縮法によるナノサイズ粒子からなる銀薄膜の作製とその線形および非線形光学特性”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 112, p.204–209 (2004)
- 9) M. Sheik-Bahae et al.: “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”, *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, p. 760–769 (1990)
- 10) G. Mie: “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen”, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 25, p. 377–445 (1908)
- 11) S. Norrman et al.: “Optical properties of discontinuous gold films”, *Phys. Rev. B*, 18, p. 674–695 (1978)
- 12) M. Quinten et al.: “Optical properties of aggregates of small metal particles”, *Surf. Sci.*, 18, p. 557–577 (1986)
- 13) S. R. Emory et al.: “Direct Observation of Size-Dependent Optical Enhancement in Single Metal Nanoparticles”, *J. Am. Chem Soc.*, 120, p. 8009–8010 (1998)
- 14) L. Yang et al.: “Effects of surface resonance state on the plasmon resonance absorption of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized amorphous Si matrix”, *Appl. Phys. Lett.*, 76, p. 1537–1539 (2000)
- 15) F. Hache et al.: “Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3, p. 1647–1655 (1986)