

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及び非線形光学特性

橋本典嗣^{*,**}・橋本忠範^{**}・那須弘行^{**}・神谷寛一^{**}

^{*}三重県科学技術振興センター工業研究部窯業研究室, 510-0805 三重県四日市市東阿倉川 788

^{**}三重大学工学部分子素材工学科, 514-8507 三重県津市上浜町 1515

Preparation of Silver Thin Films Consisting of Nano-Sized Particles by the Evaporation-Condensation Method and Its Linear and Nonlinear Optical Properties

Noritsugu HASHIMOTO,^{*,**} Tadanori HASHIMOTO,^{**} Hiroyuki NASU^{**} and Kanichi KAMIYA^{**}

^{*}Ceramics Laboratory, Industrial Research Division, Mie Prefectural Science and Technology Promotion Center, 788, Higashiakuragawa, Yokkaichi-shi, Mie 510-0805

^{**}Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, 1515, Kamihama-cho, Tsu-shi, Mie 514-8507

Silver particles generated by the evaporation-condensation method were deposited to form a film on a silica glass substrate. The films thus obtained consist of nano-sized silver particles. Nonlinear refractive index, γ and nonlinear absorption coefficient, β determined by using Z-scan technique were both negative, while γ in the literatures for the silver particles-dispersed-glass composites was positive. The absolute value of γ for the as-deposited samples was increased as absorption peak wavelength due to surface plasmon resonance became close to the laser wavelength used in the measurement. The particle size (D) dependence, especially D^{-3} dependence of γ was clearly observed for the films which were prepared at different particle generation temperatures and annealed at 170°C, and consisted of particles of 26 to 46 nm in size. This dependence was explained in terms of the quantum confinement effect.

[Received May 12, 2003; Accepted February 5, 2004]

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

1. 緒言

近年, 大きな非線形光学効果をもつ材料は, 光スイッチなどの光学デバイスへの応用の観点から注目されている。その中で, 表面プラズモン共鳴 (SPR) による特有の光吸収をもち, ステンドグラスなどに古くから利用されている金, 銀や銅などの貴金属微粒子を分散させたガラスは, 非線形応答が高速 (数 ps)¹⁾ であることから応用への期待度は大きい。これまでに金属微粒子分散ガラスについて熔融急冷法^{1)~3)} やイオン注入法⁴⁾ によるバルク体, 及びスパッタリング法⁵⁾ やゾル-ゲル法^{6)~8)} による薄膜の調製が報告されている。そして, それらのいくつかについて非線形光学特性が測定され, 計算により間接的に金属微粒子の非線形光学特性が見積もられている^{2)~4), 8)}。しかし, 金属微粒子自体について, 非線形光学特性が評価された報告例はない。これを知ることは, 金属微粒子/ガラス複合体の非線形光学材料としての今後の展開のために必要であると考えられる。

ナノサイズの微粒子を作製する方法に, 蒸発凝縮法や化学反応法などの気相法がある。蒸発凝縮法は, 金属を高温でガス化し, その後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エアロゾル粒子を発生させる方法である。この方法の特長は, ガス化した状態から粒子を発生させるため, コンタミネーションが抑えられ, 高純度ナノサイズ粒子が得られること, 及び粒子を基板上に沈着させることによって, 孤立したナノサイズ粒子からなる薄膜を作製できることである。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なされ, 粒子の動力学的特性の評価が行われている^{9)~12)}。

本研究では, 蒸発凝縮法を用い, 粒子発生条件を変えることで種々のサイズの粒子を基板上に沈着させることにより薄膜を

作製した。得られた薄膜について, 線形光学特性及び 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, 銀微粒子自体の γ 及び β を評価し, その粒径依存性について検討した。

2. 実験方法

薄膜作製装置の概略図を図 1 に示す。既報⁹⁾ に従い内径 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。このようにして発生させた銀粒子を沈着装置内の基板に沈着させることで成膜した。沈着装置は, 銀粒子が基板に対してほぼ垂直に衝突するように設計されており, 粒子は基板の中心付近に沈着する。実験条件は, 粒子発生温度 (電気炉の操作温度) を 900~975°C とし, 窒素 (純度 99.99% 以上, 流量 $q_a = 5 \text{ L min}^{-1}$) をキャリアガスとして用いた。基板には, およそ 20 × 20 mm にカットした厚さ 1 mm のシリカガラスを用いた。沈着時間は粒子の基

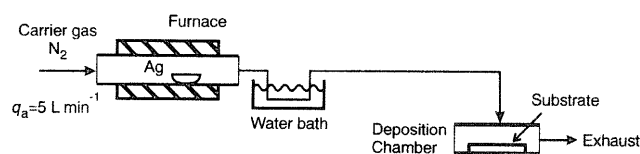


Fig. 1. Experimental set-up for depositing Ag particles on a substrate by the evaporation-condensation method.

板への沈着量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 hとした。また光学特性と膜の微細構造について詳細な検討を行うため、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 hとし、沈着する銀の量が多い試料も作製した。このようにして得られた試料のいくつかを170°Cでアニールした。

得られた膜について、X線回折装置(XRD; 理学電機製, RINT 2500, Cu K α 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及び粒径の測定を行った。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。更に分光光度計(島津製作所製, UV-3100)による200~800 nmの波長範囲の光吸収スペクトル測定及びZ-scan法による三次的非線形光学効果のパラメーターである γ 及び β の測定を行った。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)の第二高調波(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。このときのレーザーの入射光強度は、標準試料として二硫化炭素(CS₂; ナカライテスク製, 試薬特級)を用いて規格化した。装置及び測定法の詳細は別報¹³⁾に記載されている。

3. 実験結果

3.1 銀微粒子膜の微細構造

得られた膜は透明で薄い黄色から赤紫色に着色していたが、170°Cでアニールすることによってすべて黄色に変化した。アニールした膜を含め、すべての膜は容易に基板から拭き取られた。このことから、銀粒子はガラス基板に固着しておらず、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。XRDパターンの一例として粒子発生温度950°C, 沈着時間3 hの薄膜について $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ の範囲で測定されたものを図2に示す。回折ピークは銀に帰属され、170°Cでアニールするとそのピークの強度が大きくなっていることが分かる。

粒子発生温度900°C, 沈着時間4 h及び粒子発生温度950°C, 沈着時間3 hの試料膜表面のAFM像をそれぞれ図3(a), (b)に示す。AFM像から、膜はナノサイズ粒子で構成されており、粒子発生温度の上昇に伴い沈着粒子の径が大きくなっていることが分かる。図4にAFM像(図3(b))から得られる銀微粒子の粒径分布を示す。これから求められる平均粒径は18 nmであった。同じ膜試料についてのXRDパターン(図2)から

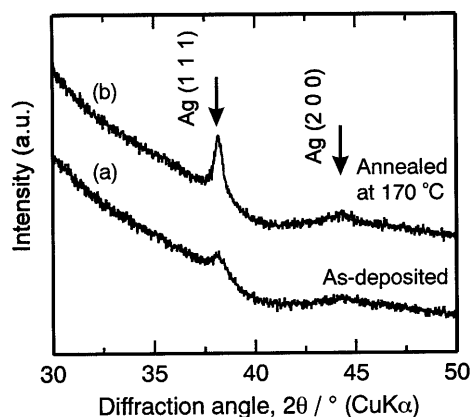
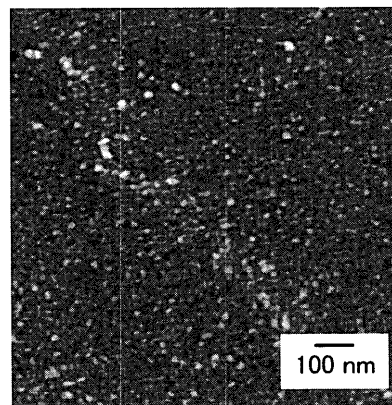


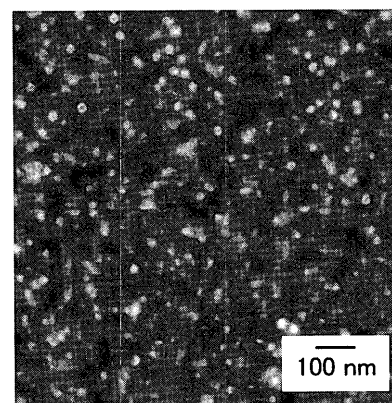
Fig. 2. XRD patterns of Ag particles deposited on SiO₂ glass substrates. (a) as-deposited and (b) annealed at 170°C.

Scherrerの式を用いて計算した結晶子サイズは15 nmであった。このようにAFM観察とXRDパターンから得られた結晶子サイズはほぼ一致したので、以後の非線形光学特性の評価における粒径はX線回折により決定した結晶子サイズ(D)を用いた。

膜厚を決定するためのFE-SEM観察結果の一例として、粒子発生温度950°C, 沈着時間3 hで作製し、170°Cでアニールした銀薄膜の断面像を図5に示す。図5からも膜がナノサイズの



(a) Generation at 900°C, deposition for 4 h.



(b) Generation at 950°C, deposition for 3 h.

Fig. 3. AFM topographies of Ag particles generated at (a) 900 and (b) 950°C, and deposited on a Si substrate.

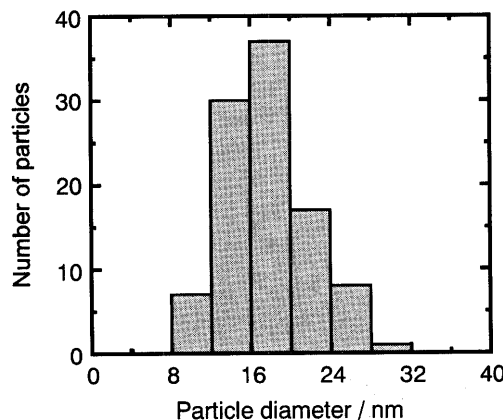


Fig. 4. Size distribution of Ag particles generated at 950°C and deposited for 3 h.

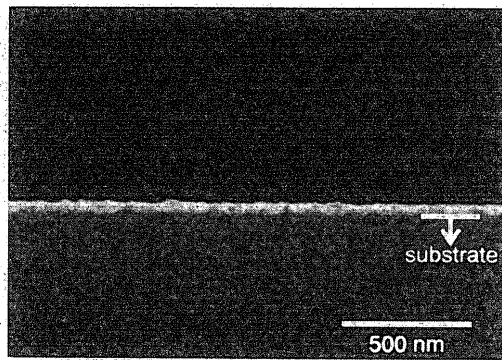


Fig. 5. SEM image for cross-section of Ag particles generated at 950°C, deposited on a SiO₂ glass substrate for 3 h and annealed at 170°C.

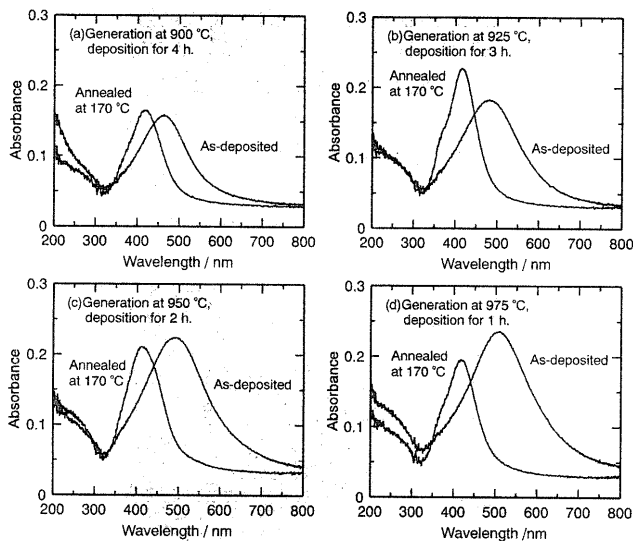


Fig. 6. Optical absorption spectra for Ag particles generated at (a) 900, (b) 925, (c) 950 and (d) 975°C, and deposited on a SiO₂ glass substrate.

粒子で構成されていることが確認できる。他のものを含め今回短時間の沈着時間で作製した試料は、膜厚がほぼ150 nmであり、アニールすることによって100 nm程度にまで膜厚が減少した。

3.2 線形光学特性

粒子発生温度を900~975°Cと変化させて、短時間の沈着によって作製した膜の200~800 nmの波長範囲の光吸収スペクトルを図6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、SPR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。また粒子発生温度の異なる膜を170°Cでアニールすると、吸収ピークは短波長側へシフトし、同時にその形状も鋭くなった。しかし、アニールを行った膜の吸収ピーク波長は、粒子発生温度にかかわらずすべて410 nm付近であり、ほぼ一定であった。

3.3 Z-scan 法によって求めた非線形光学特性

非線形光学特性 γ と β を求めるための Z-scan 測定結果の一例として、粒子発生温度900°C、沈着時間4 hで作製した試料の Z-scan 透過率曲線を図7に示す。ここで図7(a)はアパーチャー

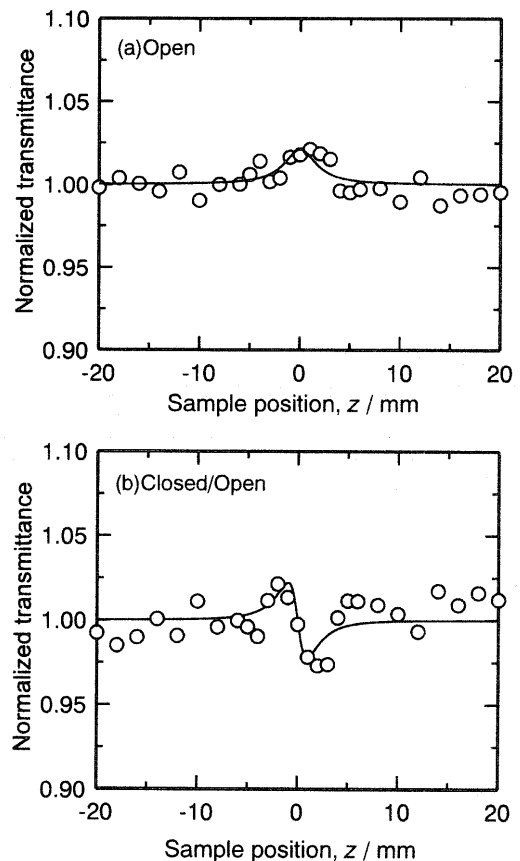


Fig. 7. Z-scan transmittance curves of Ag particles generated at 900°C and deposited on a SiO₂ glass substrate for 4 h.

を挿入していない条件で測定した透過率曲線であり、図7(b)はアパーチャーを挿入して測定した透過率を、図7(a)の透過率で除したものである。図中の実線は実験結果に理論曲線¹³⁾をフィッティングさせたものである。図7(a)から分かるように、アパーチャーを挿入していない場合、透過率は焦点付近で極大を示した。これは β が負、すなわち飽和吸収であることを示している。また図7(b)から、透過率は焦点 ($z=0$) 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。従来、いくつかの銀微粒子/ガラス複合体について、 γ 及び β が正であることが報告されている^{2),3)}が、今回作製したすべての試料の γ 及び β は負であった。

先に記したように作製した試料の光吸収スペクトルは、作製条件やアニールによって大きく変化した。そこで、SPRによる吸収ピーク波長をパラメーターとして、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8(a)に、 β については図8(b)に示す。沈着したままの試料の γ 及び β は、試料の吸収ピーク波長が、Z-scan法で使用したレーザーの波長である532 nmに近づくにつれて負が大きくなった。アニール後の試料については、図8(a)に見られるように吸収ピーク波長がすべて410 nm付近にあるにもかかわらず γ に違いが見られた。これに対し、アニール後の試料の β はほぼ一定の値となった。

170°Cでアニールした銀粒子の γ の違いをより詳しく調べるために、粒子発生温度900, 925, 950, 975°Cで粒子沈着時間をそれぞれ6, 4.5, 3, 1.5 hと長くして沈着量を多くし、その後170°Cでアニールし膜を作製した。これらの膜についてXRD測定により結晶子サイズ (D) を求め、Z-scan法により γ 及び β を決

定した。その結果を表1に示す。表中の γ 及び β は膜厚で規格化されたものである。粒径は沈着した状態では、前述のように粒子発生温度が高いほど大きかったが、アニールした後は粒子発生温度が高いほど小さくなっている。

図9に D と γ の関係を示す。図中の実線は $\gamma = a/D^3 + b$ (a, b : フィッティングパラメーター) に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 の絶対値は、図8と比較して全体的に大きく、また D が小さくなるにつれても大きくなっている。更に図より、 γ の大きさは、 D^{-3} 則でよく表されていることが分かる。今回作製した試料の中では、粒径が最も小さい $D = 26$ nmの試

料で、 γ の絶対値は $\gamma = -7.37 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ と最も大きくなった。

4. 考 察

4.1 銀粒子膜の微細構造

既報⁹⁾のように、本法で発生させる微粒子の大きさは、粒子発生後、粒子を帯電させ、その電気移動度の違いから求めることができる。このようにして求まる銀の粒径は数 nm のオーダーであり、粒子発生温度の上昇に伴い大きくなった。これに対し、一例として示した図3のAFM結果に見られる銀粒子の粒径は非常に大きい。これは、発生した銀粒子が基板上で凝集したためであると考えられる。また粒子発生温度の上昇に伴う粒径の増大は、温度上昇に伴い発生する粒子の数(又は数密度)が増え、粒子発生後から基板に沈着するまでの間の気相中での衝突確率が増大し、それが更に基板上で凝集するためと考えられる。

図2に示す沈着したままの試料のXRDパターンは、弱い回折ピークを示しているが、全体的にはブロードである。このことは、沈着したままの銀粒子膜には、弱い回折ピークの半値幅から求まる径に相当する粒子も含まれているが、膜を構成する粒子の大部分はかなり小さいことを示唆している。つまり、沈着したままの粒子は、図10に模式的に示すように、微細な一次粒子が凝集した粗な構造をもつ二次粒子であると推察される。そしてこのような二次粒子は170°Cのアニールによって、XRDで求まる大きさに相当する、一つの結晶粒子に成長したと考えられる。

表1に示したように、アニールした膜における銀の粒径と粒

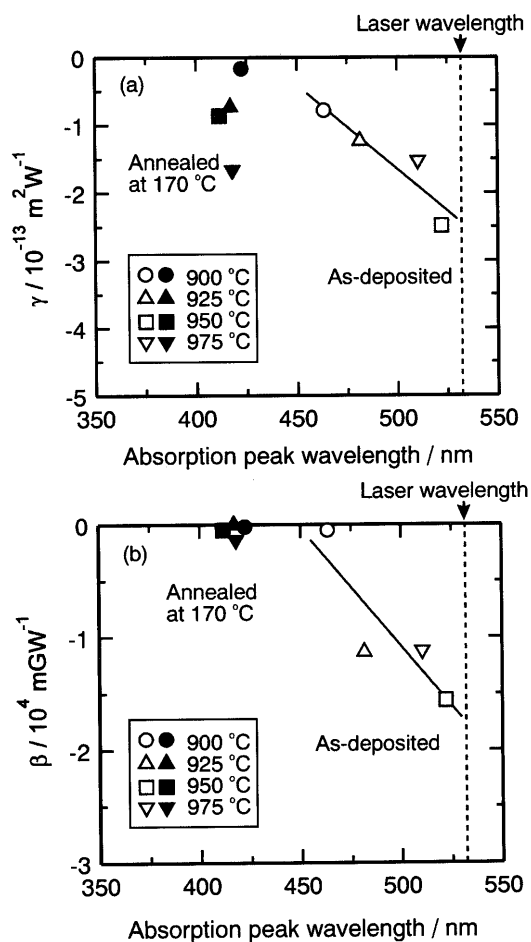


Fig. 8. Relationship between absorption peak wavelength and nonlinear optical properties measured by Z-scan technique for Ag particles.

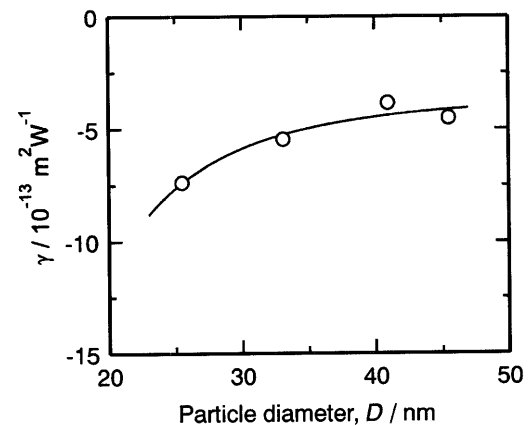


Fig. 9. Size dependence of nonlinear refractive index for Ag particles deposited on a SiO₂ glass substrate, and annealed at 170°C.

Table 1. Nonlinear Optical Properties of Annealed Ag Particles Measured by Z-scan Technique

Particle generating temperature, / °C	Particle deposition time, / h	Particle diameter, D / nm	Nonlinear refractive index, $\gamma / \text{m}^2 \text{ W}^{-1}$	Nonlinear absorption coefficient, β / mGW^{-1}
900	6	46	-4.5×10^{-13}	-6.1×10^3
925	4.5	41	-3.9×10^{-13}	-1.3×10^4
950	3	33	-5.5×10^{-13}	-5.0×10^3
975	1.5	26	-7.4×10^{-13}	-2.0×10^4

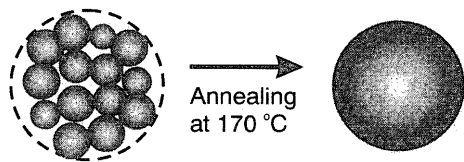


Fig. 10. Schematic illustration of micro-structure of the as-deposited Ag particles and its change on annealing at 170°C.

子発生温度の関係は、沈着したままの膜の場合とは異なり、発生温度が高いほど粒径は小さくなった。これは、粒子発生温度が高いほど、粒子発生速度が増すため粒子間の衝突確率が大きくなり、その結果、二次粒子はより粗な凝集構造をもつようになり、アニールによる粒成長はするものの、体積収縮が大きくなったためではないかと推察される。粒子発生温度とアニール後の粒径の関係は、本研究の目的（非線形光学特性に及ぼす粒径依存性の把握）遂行に対して影響を及ぼすことはないが、より詳細な微細構造観察によって解明されるべき課題である。

4.2 線形光学特性

光吸収スペクトルにおける SPR による吸収ピークは粒子発生温度の上昇、すなわち粒径の増大に伴い長波長側へシフトした。この結果は Emory ら¹⁴⁾の報告と一致する。しかし、アニールを行った試料では、アニール前と比べて粒径が大きくなっているにも関わらず、吸収ピークは大きく短波長側へシフトした。したがって、この挙動を粒径変化で説明することはできない。また SPR による吸収には粒子を取り巻くマトリックスが影響し、マトリックスの誘電率（屈折率）が大きいほど、SPR による吸収ピークは長波長側へシフトすることが知られている¹⁵⁾。しかし、アニールにより基板と反応してシリカ成分に囲まれる状態（例えば埋入される）になるならば、シリカの誘電率の影響を受けることになるが、アニールした状態でも銀粒子は容易に拭き取れることから、粒子は依然として基板と点接触しているにすぎず、SPR による吸収波長の変化を粒子とガラス基板との関係で説明することは困難である。しかし、先に示した仮説的な膜構成粒子の微細構造を基にし、更に凝集体の空隙にはキャリアーガスとして用いた窒素が液体に近い状態で高密度に吸着されていると考え、SPR による吸収ピークの変化を以下のように説明することが可能である。つまり、沈着したままの粒子の SPR による吸収は、一次粒子に吸着した液状窒素の大きい屈折率のため長波長側に見られ、アニールによる凝集体の単一粒子化によって窒素は放逐され、マトリックスが屈折率の小さい空気に変化する。そのため SPR による吸収ピークは短波長側へとシフトすると思われる。しかし、著者らはこの推論を実証するに至っていない。

4.3 非線形光学特性

図 8 に見られるように、アニールを行っていない試料では、吸収ピーク波長が Z-scan 法に使用したレーザーの波長である 532 nm に近付くにつれて γ 及び β の絶対値が大きくなった。これは SPR の寄与によるもの²⁾であり、吸収ピーク波長とレーザー波長との関係で単純に説明できる。したがって図 8 の結果を用いて銀粒子の非線形光学特性の本質を論じることはできない。

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 9 の結果は、図 8(a) の結果に比べて γ が大きいことを示している。 γ は試料厚さに対して規格化されているので、これは、膜内の粒子密度が大きくなったためであると考えられ

る。また、これらの試料はすべて 410 nm 付近に吸収ピークがあり、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、SPR の非線形光学効果への寄与をほとんど受けていない。それにもかかわらず γ の違いが見られたのは、粒径の違いによる本質的なものであると思われる。

銀微粒子の非線形光学効果は、量子サイズ効果の寄与によって発現することが報告されている¹⁶⁾。これには伝導体内でのバンド内励起、価電子帯から伝導体へのバンド間励起及び熱電子による寄与がある。バンド内及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 以下の場合に寄与するため、本研究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。この場合、 γ は D^{-3} に比例することが理論的に示されており¹⁶⁾、今回の測定結果も、図 9 の実線で示す理論曲線とよく一致し、 γ に D^{-3} 依存性があることが確かめられた。

また従来、銀微粒子/シリカガラス複合体について、正の γ が報告されているのに対し、本研究では負の γ が得られた。銀粒子はガラス基板と点接触しているにすぎないと考えられるので、その影響は小さく、本実験で得られた γ の符号は銀粒子自体のものであるとすることができる。複合体中の銀粒子では、周囲のマトリックスの影響、あるいはシリカガラスの正の γ によって銀粒子の負の値が相殺されているかも知れない。 γ の符号については、本実験で得られた銀粒子膜を誘電率の異なるマトリックスに浸漬した状態で測定するなどして、更に検討する必要があると思われる。

以上のように、今回得られた γ は、マトリックスの影響をほとんど受けずに測定された銀微粒子自体のものであり、初めてその符号と大きさ及び粒径依存性が明らかにされた。

5. 総 括

蒸発凝縮法によって銀微粒子を発生させ、それ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、その線形光学特性及び Z-scan 法による非線形光学特性 γ （非線形屈折率）と β （非線形吸収係数）の評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 蒸発凝縮法で作製した沈着したままの膜試料の γ 及び β は、表面プラズモン共鳴 (SPR) による吸収の影響を受け、SPR 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、ともに負が大きくなった。

(2) アニール後の試料では、SPR による吸収が 410 nm 付近に見られた。そのため SPR の影響を受けない Z-scan 測定が可能となり、銀粒子自体の本来の γ 及び β が負であることが初めて明らかとなった。

(3) アニール後の試料の γ には、量子サイズ効果を起源とする粒径 (D^{-3}) 依存性が見られた。

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。

References

- 1) Hamanaka, Y., Nakamura, A., Omi, S., Fatti, N. D., Vallée, F. and Flytzanis, C., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 1712-1714 (1999).
- 2) Uchida, K., Kaneko, S., Omi, S., Hata, C., Tanji, H., Asahara, Y., Ikushima, A. J., Tokizaki, T. and Nakamura, A., *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 11, pp. 1236-1243 (1994).
- 3) Hamanaka, Y., Hayashi, N., Nakamura, A. and Omi, S., *J.*

- Lumin.*, Vol. 87–89, pp. 859–861 (2000).
- 4) Williams, E. K., Ila, D., Darwish, A., Poker, D. B., Sarkisov, S. S., Curley, M. J., Wang, J. C., Svetchnikov, V. L. and Zandbergen, H. W., *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 148, pp. 1074–1078 (1999).
 - 5) Rizzo, A., Tagliente, M. A., Alvisi, M. and Scaglione, S., *Thin Solid Films*, Vol. 396, pp. 29–35 (2001).
 - 6) De, G., Licciulli, A., Massaro, C., Tapfer, L., Catalano, M., Battaglin, G., Meneghini, C. and Mazzoldi, P., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 194, pp. 225–234 (1996).
 - 7) Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L. and Vasanelli, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, pp. 2385–2393 (2000).
 - 8) Matsuoka, J., Mizutani, R., Kaneko, S., Nasu, H., Kamiya, K., Kadono, K., Sakaguchi, T. and Miya, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 53–58 (1993).
 - 9) Ichitsubo, H., Hashimoto, T., Alonso, M. and Kousaka, Y., *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 119–127 (1996).
 - 10) Alonso, M., Kousaka, Y., Hashimoto, T. and Hashimoto, N., *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 471–480 (1997).
 - 11) Alonso, M., Kousaka, Y., Nomura, T., Hashimoto, N. and Hashimoto, T., *J. Aerosol Sci.*, Vol. 28, pp. 1479–1490 (1997).
 - 12) Alonso, M., Kousaka, Y., Hashimoto, T. and Hashimoto, N., *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 985–994 (1998).
 - 13) Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J. and Van Stryland, E. W., *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 26, pp. 760–769 (1990).
 - 14) Emory, S. R., Haskins, W. E. and Nie, S., *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, pp. 8009–8010 (1998).
 - 15) Mie, G., *Ann. Phys.*, Vol. 25, pp. 377–445 (1908).
 - 16) Yamane, M. and Asahara, Y., “Glasses for Photonics,” Cambridge University Press (2000) pp. 216–217.