

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	酸化物ガラス中に析出した銀超微粒子の溶解現象
Title(English)	
著者(和文)	野口 尚子, 柴田修一, 矢野哲司, 山根正之
Authors(English)	naoko Noguchi, SHUICHI SHIBATA, Tetsuji Yano, masayuki yamane
出典(和文)	The 10th Meeting on Glasses for Photonics 予稿集, Vol. , No. , pp. 7-8
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 7-8
発行日 / Pub. date	1999,

酸化物ガラス中に析出した銀超微粒子の溶解現象

(東工大) 野口尚子, ○柴田修一, 矢野哲司, 山根正之

Dissolution of Silver Nanoparticles in Oxide Glasses

N. Noguchi, ○S. Shibata, T. Yano and M. Yamane

1. はじめに 金属超微粒子分散ガラスは、高い3次の非線形感受率と高速応答性を示すことから光制御による光スイッチ等への応用が期待されている。著者らも高濃度に銀イオンを含有するリン酸塩系ガラス ($\text{Ag}_2\text{O-RO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Mg, Ca, Ba}$)) を基板に用い、加速エネルギー10~20 KeVの各種イオンを照射すると銀イオンが還元され超微粒子が析出することを明らかにしてきた[1][2]。一方、酸化物ガラス中に析出したナノメータサイズの銀超微粒子が、光があたる通常的环境下で長時間放置することによりふたたび消失することを見出し、紫外線の関与を示唆した[2]。本報告では、なぜこのようにマイルドな条件下で銀超微粒子が溶解するのかの解明をめざし、銀超微粒子溶解過程の追求と要因の検討を行った。

2. 実験 $10\text{Ag}_2\text{O-45MgO-45P}_2\text{O}_5$ ガラスに N_2^+ イオンを室温で照射し銀超微粒子を析出させた。これらサンプルを、そのまま光が当たる状態で長時間放置、またはキセノンランプの光を照射して、プラズマ吸収の経時変化を測定した。さらに、どの波長の光が微粒子析出に有効に働いているのかを明らかにするため、(1)キセノンランプ光を波長フィルターによりカットし特定の波長域の光を選択照射(波長帯: 300nm, 400 nm)、(2)QスイッチNd:YAGパルスレーザーの第2、第3高調波(波長: 532 nm, 355 nm、光強度: $0.02\sim 0.2 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$, 10Hz)を照射して吸光度の変化を測定した。各種サンプルの蛍光測定を行い、 Ag^+ 、 Ag^0 が関与する蛍光スペクトルと微粒子溶解過程との対比を行った。

3. 銀超微粒子によるプラズマ吸収の計算 プラズマ光吸収の変化と銀超微粒子の粒度分布の変化を対応させるため、次のMie理論の式に従い、吸光係数Kの計算とシミュレーションを行った。

$$K = \frac{6\pi N V n_0}{\lambda} \left\{ -\text{Im} \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^v \left(\frac{a_v - p_v}{2\alpha^3} \right) \right\} \dots(1)$$

ここで、N: 微粒子の濃度、V: 微粒子の体積、 n_0 : マトリックスの屈折率、 λ : 波長(nm)、 $\alpha = (2\pi n_0 R)/\lambda$ 、R: 微粒子の半径、 a_v 、 p_v は電氣的、磁氣的多極子の項を表す[3]。計算を簡便に行うため粒度分布は三角形状と仮定し、どのような粒度分布が測定した吸光スペクトルに対応するかをしらべた。

4. 結果 図1にはガラス表面近傍層に銀微粒子が析出したイオン照射サンプルに、そのまま光が当たる状態で放置したときの経時変化を示す。一方、キセノンランプから光照射した場合の経時変化では、波長300nm域で光照射したサンプルでプラズマ吸収の急激な減少が確認された。パルスレーザー光照射では、波長532 nm ($0.2 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$)で実験誤差内でのわずかな減少が、また波長355 nm ($0.15 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$)では、図2に示すようにプラズマ吸収が消失し、 Ag^0 関与の吸収への変化が見られた。

図3には、図1のイオン照射ガラスに対応させた、イオン照射サンプルの計算吸光スペクトルとその微粒子の粒度分布を示す。長波長側は非常によく計算とフィットしているが、短波長側に計算から再現できなかった光吸収が存在する。この光吸収(測定値-計算値)は、波長約380 nmにピークを持ち、 Ag^0 関連の吸収に類似している。さらに図4に示すように、イオン照射前後でのサンプルの蛍光スペクトルでは、照射後、銀微粒子が析出したサンプルから Ag^0 関連の蛍光[4]が観察された。

5. 考察 近年、イオン交換により銀イオンをアルミノシリケートガラスに導入し銀微粒子として析出させたサンプルで、波長532 nmの高強度のパルス光照射 ($0.18 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$)により2光子吸収が生じ、銀超微粒子が消失すること[5]、またこの現象が大容量記憶媒体として利用できるとの報告[6]がなされている。本実験とは、サンプルも異なるため必ずしも同じ現象としては扱えない。実際、光パワーを変化させながら行ったNd:YAGパルスレーザーの照射実験では、波長532 nmでは $0.2 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$ でも、プラズマ吸収の減少は実験誤差内であり、355 nm ($0.15 \text{ J/cm}^2 \text{ pulse}$)で大きな変化 (Ag 微粒子 $\rightarrow \text{Ag}^0$)が見られた。また、自然光や紫外光でのプラズマ吸収の消失が、高光強度のレーザーでしか誘

キーワード: 銀超微粒子、析出・溶解、リン酸塩ガラス、イオン照射、紫外線照射

起されない2光子吸収で説明できないことはもちろんである。照射する光の波長と強度によって、プラズマ吸収の減少機構は異なることが考えられる。この低強度の光照射による微粒子消失の機構解明については、これからの課題であるが、次のようないくつかの示唆的なことがわかっている。(1)ガラス表面近傍の現象である。(2)紫外線によるプラズマ吸収の減少が著しい(3)イオン照射サンプルには、 Ag^0 関連の蛍光が検出され、クラスターに近いサイズの銀が存在している。現在、室温でしかも自然光で起きる現象であることから、クラスターや欠陥を介するなど、低いエネルギーで十分起きる機構を考える必要があるものと推測している。

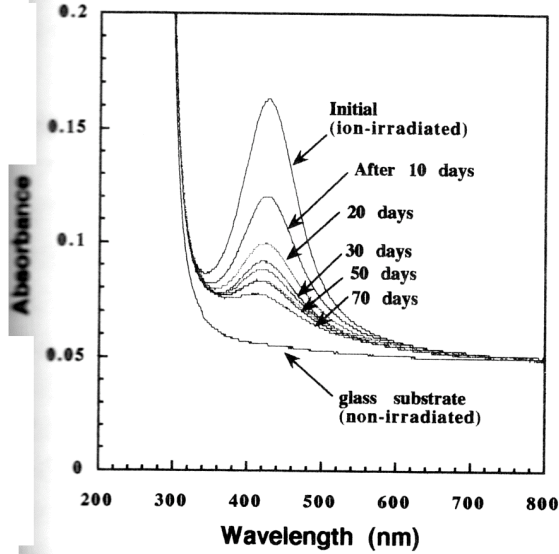


図1 イオン照射ガラスの吸収スペクトル変化 (室温、通常の光環境下)

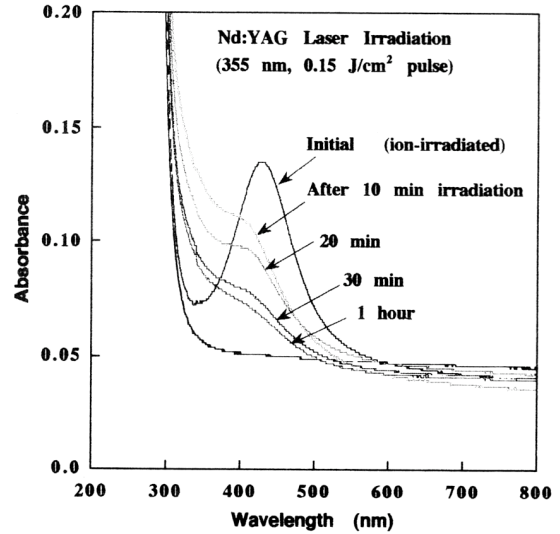


図2 波長355 nm (0.15 J/cm²pulse)パルスレーザー照射による吸収スペクトルの変化

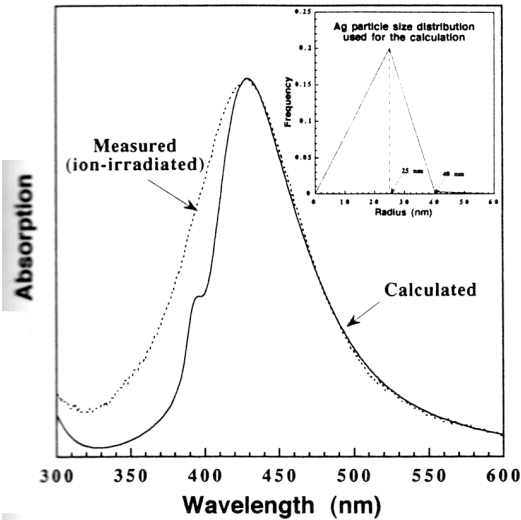


図3 吸収スペクトルの実測値と計算値

(図中には計算に用いた粒度分布も示した)

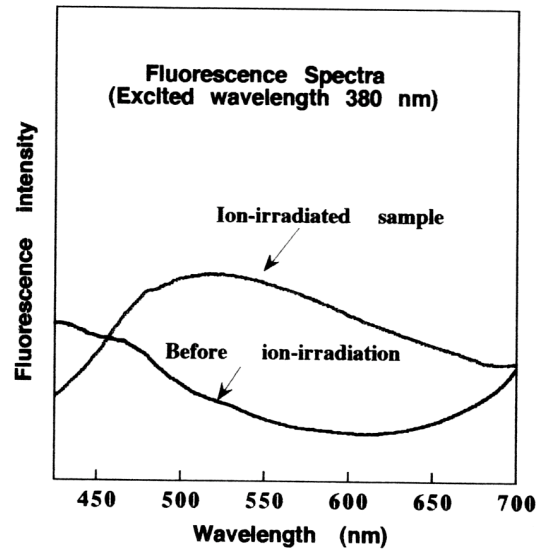


図4 イオン照射前後のサンプルの蛍光スペクトル

参考文献 [1] N. Kitazawa, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 2228 (1996).

[2] 垂水、柴田、矢野、北沢、澤田、山根、The 8th Meeting on Glasses for Optoelectronics, 07, p13 (1997).

柴田、野口、垂水、北沢、矢野、山根、The 9th Meeting on Glasses for Optoelectronics, 11, p22 (1998).

[3] G. W. Arnold and J. A. Borders, J. Appl. Phys., **48**, 1488 (1977).

[4] M. A. Villegas, J. M. F. Navarro, S.E. Paje and J. Llopis, Phys. Chem. Glasses, **37**, 248 (1996).

[5] A. Akella, T. Honda, A. Y. Liu and L. Hesselink, Opt. Lett., **22**, 967 (1997).

[6] X. G. Huang, M. R. Wang, Y. Tsui and C. Wu, J. Appl. Phys., **83**, 3795 (1998).