

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イオン照射によるガラスからの銀微粒子析出現象
Title(English)	
著者(和文)	北沢信章
Author(English)	Nobuaki Kitazawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3061号, 授与年月日:1995年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3061号, Conferred date:1995/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成7年度学位論文

イオン照射によるガラス
からの銀微粒子析出現象

東京工業大学大学院
理工学研究科無機材料工学専攻
北沢 信章

【目次】

第1章 緒論

1-1 本研究の背景	1
1-2 既往の研究	9
1-3 本研究の目的	12
1-4 本研究の概要	13

第2章 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの作製

2-1 はじめに	19
2-2 実験方法	21
2-2-1 $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラスの作製	
2-2-2 ガラス化の判定	
2-2-3 ガラスの組成分析	
2-2-4 ガラスの基礎的性質の測定	
(1)ガラスの特性温度の測定	
(2)密度、屈折率測定	
(3)光吸収スペクトル測定	
2-3 実験結果	27
2-3-1 $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系融液のガラス形成と熱的性質	
2-3-2 $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラスの基礎的性質	
2-4 考察	36
2-4-1 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの形成	
2-5 本章のまとめ	41

第3章 イオンビームを照射した銀イオン含有ガラスの光吸収特性

3-1 はじめに	44
3-2 実験方法	46
3-2-1 試料ガラス及びイオン照射用基板ガラスの作製	
3-2-2 イオンビーム照射	
3-2-3 可視-紫外吸収スペクトル測定	
3-3 実験結果	52
3-3-1 プラズマ振動吸収生成に与えるガラス組成の効果	
3-3-2 プラズマ振動吸収生成に与えるイオン照射条件の効果	
3-4 考察	62
3-4-1 イオン照射によるプラズマ振動吸収生成挙動	
3-5 本章のまとめ	72

第4章	イオン照射による銀イオンの還元現象	
4-1	はじめに	74
4-2	実験方法	75
4-2-1	ガラス基板へのイオンビーム照射	
4-2-2	X線光電子スペクトル測定	
4-2-3	2次イオン質量分析	
4-2-4	電子スピン共鳴測定	
4-3	実験結果	79
4-3-1	イオン照射によるガラスの組成変動	
4-3-2	イオン照射領域の電子状態変化	
4-4	考察	95
4-4-1	イオン照射による銀イオンの還元機構	
4-5	本章のまとめ	105
第5章	微粒子析出機構と非線形光学特性	
5-1	はじめに	107
5-2	実験方法	108
5-2-1	ガラス基板へのイオンビーム照射	
5-2-2	透過型電子顕微鏡観察	
5-2-3	非線形光学特性の評価	
5-3	実験結果	113
5-3-1	透過型電子顕微鏡観察による微粒子析出挙動	
5-3-2	縮退4光波混合によるガラスの非線形光学特性	
5-4	考察	126
5-4-1	イオン照射による微粒子析出機構	
5-5	本章のまとめ	133
第6章	総括	
6-1	本研究の総括	135
6-2	今後の課題	139

謝辞

第1章

緒論

- 1-1 本研究の背景
- 1-2 既往の研究
- 1-3 本研究の目的
- 1-4 本研究の概要

1-1 本研究の背景

教会のステンドグラスやフィルターガラスとして古くから実用されてきた着色ガラスは、ガラス中に存在する遷移金属、希土類イオンや半導体、金属超微粒子によって発色することが古くから知られている。特に金赤、銀黄あるいは銅赤ガラスと呼ばれる色ガラスはガラス中に析出したnmオーダーの金属超微粒子のプラズマ振動吸収によって、また、黄色～赤色域のフィルターガラスではII-VI属半導体である $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微結晶のバンド間遷移によって着色する。ところで、ガラスの電気的分極が入射光に対して線形的な応答を示し、屈折率は入射光強度には依存しないという近似は、光強度が弱い場合には成立するが、近年の光強度の強いレーザ光源の出現によりそれまで近似によって無視されてきたガラスの非線形応答に関する様々な研究が行われてきた。その研究の過程上で、1987年にJainとRindら[1]がフィルターガラスとして実用化されている $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半導体超微粒子分散ガラスが当時としては非常に大きな3次非線形感受率を有することを発見して以来、半導体微粒子分散ガラスを代表とする微粒子分散系材料、さらに半導体超格子や有機分子など様々な材料が非線形光学材料として注目され、現在も国内外で精力的に研究が行われている。

そこで、はじめに本節では非線形光学材料の材料特性と期待される応用分野について述べることにする。

ガラスと光電場との相互作用は、電気分極を P 、電場強度を E としたとき以下の一般式で表される[2]。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \quad (1)$$

ここで、 $\chi^{(n)}$ は n 次の感受率を表す。

この式に示すように通常の光強度では $\chi^{(2)}$ 以上の高次の非線形感受率が $\chi^{(1)}$ と比較して充分小さいために近似され、1次の項で示される線形屈折のみが生じる。光強度 E を強くすると近似によって無視されていた2次以上の非線形光学効果が発現する。表1-1に非線形分極によって生じる光学過程を示す[3]。光学的に等方的なガラスの場合、特に3次の非線形光学効果が重要であり、この効果によって第3高調波(THG)発生、位相共役光発生、光誘起屈折率変化等、様々な光学過程が誘起される。中でも、光強度に依存して屈折率が変化する光誘起屈折率変化は、光で光を制御する光コン

ピュータの様な超高速光演算素子への応用が期待されている[4]。

表1-1 線形及び非線形分極によって誘起される光学過程

入射波の 角周波数	発生する電気分極 の周波数	電気感受率	光学過程
(1)線形光学効果			
ω	0	0	真空中の伝播
ω	ω	$\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$	線形分散
(2)2次非線形光学効果			
ω_1, ω_2	$\omega_3 = (\omega_1 + \omega_2)$	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	和周波発生
ω_1	2ω	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	第2高調波発生
(3)3次非線形光学効果			
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	ω_4 ($= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$)	$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	4光波和周波混合
ω	3ω	$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	第3高調波発生
ω_1, ω_2	ω_3, ω_4 ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$)	$\chi^{(3)}(-\omega_3; -\omega_4, \omega_1, \omega_2)$ $\chi^{(3)}(-\omega_4; -\omega_3, \omega_2)$	4光波差周波混合
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$	縮退4光波混合 誘起屈折率変化 光カー効果

図1-1に、ファブリペロー型共振器による $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子分散ガラスの光双安定性評価の光学系及び入射光強度に対する信号光強度変化を示す[5]。図に示したように、入射光強度を増加させると3次非線形光学効果によって光誘起屈折率変化が生じ、その応答速度が25psであることが認められる。

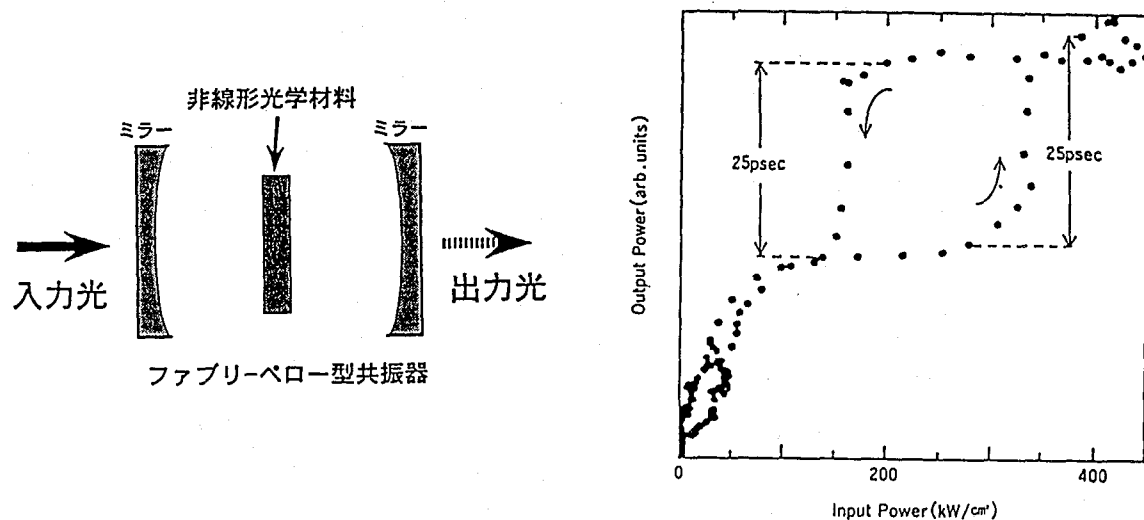


図1-1 ファブリペロー型共振器によるCdSSe微粒子分散ガラスの
光双安定性実験の光学系と出力光強度の入射光強度依存性[5]

図1-2には、3次非線形光学材料の候補材料として検討がなされている金属、半導体微粒子分散ガラス、半導体超格子及び有機分子の3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ とその応答速度の現状性能と光演算素子実現に必要な目標値についてまとめた[6]。これらの材料の特徴として、半導体超格子は、 $\chi^{(3)}$ の値は 10^{-3} esuオーダーと充分実用レベルに到達しているものの、応答速度が $10^3 \sim 10^5$ psオーダーと遅い欠点を併せ持っている。一方、応答速度が $10^{-1} \sim 1$ psと非常に高速な有機分子は $\chi^{(3)}$ の値が非常に低い。これらの中間的な性能を有する材料が微粒子分散系であり、中でも金属微粒子分散ガラスの $\chi^{(3)}$ 値は半導体微粒子分散系よりも低いものの、応答速度は1psオーダーと高速応答性を示すことから、さらに $\chi^{(3)}$ 値を増大させることによって目標性能に到達することが期待される。そこで、金属微粒子分散ガラスを中心に非線形光学効果発現のオリジンや既往の作製方法の特徴、問題点について触れることにする。

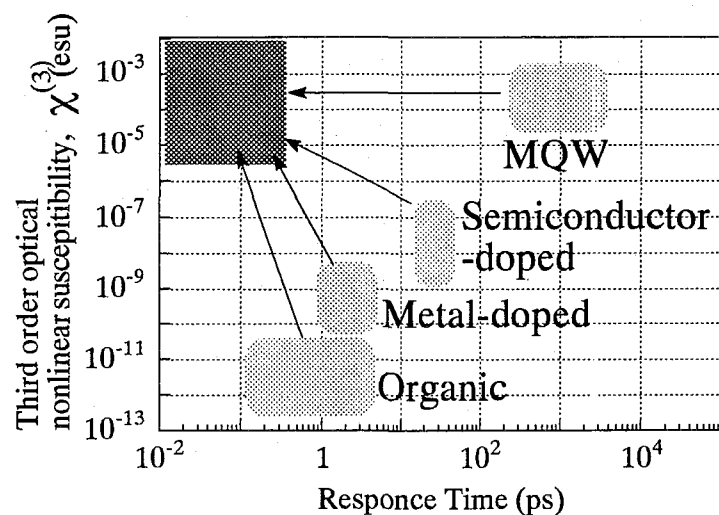


図1-2 微粒子分散ガラス、半導体超格子及び有機分子の非線形感受率ならびに応答速度の現状性能と目標性能[6]

金属微粒子分散ガラスの3次の非線形光学効果は金属がnmオーダーの超微粒子として媒体中に分散すると著しく増大することが知られている。これは金属微粒子の表面プラズマ振動による微粒子への光電場の集中効果[7]によるものと理解されている。単分散の金属微粒子が分散したガラスの3次非線形感受率は、以下の理論式で表される[8]。

$$\chi^{(3)} = p |f_1|^4 \chi_m^{(3)} \quad (2)$$

p : 体積分率

f_1 : 局所電場因子

$\chi_m^{(3)}$: 金属微粒子自身の非線形感受率

$\chi_m^{(3)}$ の値は、D. Richardら[4]、F. Hacheら[8]によって報告されており、銀の場合は $(2\sim 4) \times 10^{-9}$ esu、銅では $\sim 1 \times 10^{-6}$ esuとされている。この式から明らかなように $\chi^{(3)}$ を増大させるには、体積分率 p と局所電場因子 f_1 を増加させることが必要である。

局所電場因子は、以下の式で定義される。

$$f_1 = 3n^2 / (\epsilon_1 + 2n^2) \quad (3)$$

n : 媒体の屈折率

ϵ_1 : 金属微粒子誘電率の実部

この局所電場因子は、以下の金属微粒子のプラズマ振動吸収係数、 K の理論式[9]、

$$K = [18\pi N V n^{3/2} / \lambda] \times [\epsilon_2 / (\epsilon_1 + 2n^2)^2 + \epsilon_2^2] \quad (4)$$

K : 吸収係数(cm^{-1})

N : 粒子濃度

V : 粒子1個あたりの体積

n : 媒体の屈折率

λ : 入射光の波長

ϵ_1 : 金属微粒子の誘電率の実部

ϵ_2 : 金属微粒子の誘電率の虚部

においての右辺第2項分母と同じように、 $\epsilon_1 + 2n^2$ が限りなくゼロに近づく時に f_1 の値が増大することを示唆している。つまり、体積分率が一定の場合に吸収係数 K が最大となるとき、同時に f_1 の値も極大を有すると考えられる。吸収係数、 K の微粒子径依存性は、U. Krebig[10]、G. W. Arnold[11]らによって理論計算及び実験がなされており、銀微粒子の場合には粒子半径がおよそ10nmの場合に K が極大値を取ることが報告されている。従って、単純に $\chi^{(3)}$ 値を増大させるには、粒子半径が10nmの単分散化させた粒子を高濃度に析出させることが必要であると考えられる。また、性能指数、 $\chi^{(3)}/K$ は、(2)式を(4)式で割ることによって、以下の関係が得られる。

$$\chi^{(3)}/K \sim (f_1^2 / \epsilon_2) \chi_m^{(3)} \quad (5)$$

この式からも、性能指数を向上させるには、局所電場因子 f_1 の増大、つまりプラズマ振動吸収係数の増大が必要であることが予測される。従って、金属微粒子分散ガラスの非線形光学効果をより大きく発現させるためには、析出させる微粒子の粒子径及びその分布の制御、微粒子析出量の増大が必要不可欠である。

以上述べたように、金属微粒子分散ガラスの3次非線形感受率を向上させる要因として、(1)微粒子の粒径の最適化、及び(2)微粒子濃度の増大、が挙げられる。従来から作製されてきた熔融-再熱処理法による金属微粒子分散ガラスでは、ガラス融液中への微粒子原料(例えばAu,Ag,Cu)と還元剤(例えばSn,Ce,As)をイオン状態として溶解させる工程、融液の急冷による過飽和状態の金属イオンと還元剤を含有するガラスの形成、そして、再熱処理や紫外線照射による金属イオンと還元剤との反応による金属微粒子の析出、を経由して作製される[10,12]。この方法では、(1)の微粒子の粒径の最適化に関しては、熱処理温度及び時間によって制御される[13-15]が、その成長過程は本質的にLifshitz-Slezovの理論式の体積拡散機構

$$R = (4\alpha Dt / 9)^{1/3} \quad (6)$$

に従うため、ある程度の粒径分布の広がり避けることは困難であると指摘されている[16]。また、(2)の微粒子濃度の増大に関しては、先に述べたように、ガラス融液中に微粒子原料と熱還元剤をイオン状態で溶解させる工程を経由する必要がある。ガラス融液中への金属イオン溶解挙動はガラス融液の組成に大きく依存すること、また、微粒子原料を含有するガラスを過飽和固溶体と見なした場合、経験的に金属イオンの溶解度が高いガラスからは微粒子が析出しにくい傾向があるとされている[17]。従ってこれまでは、マトリックス組成として金属イオンの溶解度が極めて低いシリケート系組成が用いられてきた[10,12-15,17]。もし、このような組成系の融液に溶解度以上の高濃度の金属イオンを添加すれば、融液中に溶解することが不可能な金属イオンは金属銀として沈降、または、 μm オーダーの散乱粒子として分散し[18]、ガラスとしての資質を失ってしまう。つまり、熔融-最熱処理法では、微粒子の粒径は熱処理過程での温度及び時間によってある程度制御が可能であるという特徴を持つ反面、微粒子添加量はガラス融液特性によって大きな制限を受け高密度の微粒子を析出させることが非常に困難であるという欠点を合わせ持っている。例えば代表的なフィルターガラスであるHOYA, Y52-ガラス中に析出した $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子の体積分率は $10^{-2} \sim 3$ 、金微粒子分散ガラスでは、 10^{-6} オーダー[7,8]と極めて小さく、目標性能の最低値である 10^{-6}esu 以上の大きな3次非線形感受率を得ることが困難とされてきた。これらの問題点から微粒子を高濃度に添加することが可能な、新しい方法として金属アルコキシドを用いたゾルゲル法[19]、さらに、スパッタ法[20-22]やイオン

注入[23-25]などのイオンビームプロセスが検討されている。表1-2には、これらの方法によって作製された微粒子分散ガラスの非線形光学特性をまとめた。

表1-2 様々な方法で作製された微粒子分散ガラスの3次非線形光学特性

Dopant	Fabrication Process	$\chi^{(3)}$ (esu)	Switching Time	Ref. No
CdS	Sol-Gel	$\sim 10^{-6}$		[19]
Cu	Sputtering	$\sim 10^{-7}$		[20]
Au	Sputtering	$\sim 10^{-7}$		[21]
CdSe	Sputtering	$\sim 10^{-8}$	$\sim 120\text{ps}$	[22]
Au	Implantation	$\sim 10^{-7}$		[23]
Cu	Implantation	$\sim 10^{-7}$	$<10\text{ps}$	[24]
Sn	Implantation	$\sim 10^{-6}$		[25]
Au	Heat-treatment	$\sim 10^{-11}$	$<1\text{ps}$	[8]
CdSSe	Heat-treatment	$\sim 10^{-9}$	25ps	[5]

これらのプロセスでは粒子径及びその分布に着目した研究例は少ないため、その効果については疑問点が残るが、微粒子が高濃度に析出したことによる3次非線形感受率の大幅な向上が認められる。中でも、貴金属イオン注入によるコロイド形成は、(1)従来の溶融法では実現不可能な高密度の金属微粒子を析出させることが可能であること、(2)原理的に微粒子析出層の薄膜化、導波路化等のデバイス化に優れていること、等の特徴を有している。さらに、このイオンビームプロセスでは、ガラスとイオンビームとの物理的、化学的相互作用によって、ガラス中に多量に溶解し熱的

に還元することが困難な金属イオンの還元現象[26-28]が誘起されるため、これまでマトリックスガラスとして検討がなされていない高濃度に金属イオンを含有するガラスから高密度の金属微粒子が析出する可能性が期待される。しかしながら筆者の知る限り、ガラス中に溶解した金属イオンをイオンビーム照射によって微粒子として析出させる手法は、1994年に報告されたH. Hosonoら[29]、M. Matsutaniら[30]によるプロトンを注入した $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスからのGe及びP微粒子の析出例のみである。従って、イオンビームとガラスとの相互作用によって誘起される金属イオンの還元現象や還元された金属種の成長メカニズムについては十分な理解がなされていなく、3次非線形光学材料を作製する上で非常に重要である微粒子析出挙動を制御する指針は明かとなっていないのが現状である。次節では、イオンビームとガラスとの相互作用によって誘起される様々な現象とイオンビームプロセスによる材料作製についての既往の研究についてまとめた。

1-2 既往の研究

高電場で加速したイオンを固体中に打ち込むイオン注入は、半導体分野における不純物ドーピング法として1950年代から研究が行われてきた。ガラスへのイオン注入は1960年代から研究が開始されているが、その目的は γ 線、X線、電子線あるいは中性子線などの粒子線照射効果の延長として考えられてきた。その後は、イオンビームとガラスとの相互作用についての基礎的な研究やガラス表面の改質を目的とした応用的な研究へと展開され現在に至っている。イオンビーム工学に関する成書としては、J. Rugeら[31]の[*Ion Implantation*]、ガラスへのイオン注入に関する唯一の総説としてP. Mazzoldiら[32]の[*Ion Beam Modification of Insulator*]が挙げられる。以下にイオンビームプロセスを用いたガラス材料の作製に関する既往の研究を示す。

希ガスイオン照射によるガラスの組成変動は主に、ガラスとイオンビームとの物理的な相互作用の解明を目的として1970年代から検討されてきた。G. Battaglinら[26,33]、Yisheng Daiら[27]は、 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-LaF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN)系、 $\text{BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-YbF}_3\text{-ThF}_4\text{-GaF}_3$ (BInZnYbThGa)系の重金属フッ化物ガラスへ加速エネルギー10~100keVで Ar^+ イオンを照射し、イオン照射前後でのガラスの組成変動について、レーザーフォード後方散乱(RBS)やX線光電子分光(XPS)を用いた分光法によって検討している。この場合、イオン照射によってガラスからF(フッ素)の選択的なスパッタリングが生じ、ZBLAN系ガラスでは Zr^{4+} 、 Ba^{2+} イオンが、また、BInZnYbThGa系ガラスでは、 Th^{4+} 、 Ba^{2+} イオンが金属状態に還元されて表面に偏析することを報告している。C. Morantら[34]、J. R. Pittsら[35]、H. M. Naguibら[36]は、単成分系の酸化物結晶やガラスに対して1~10keVの希ガスイオンを照射した場合、ある種の酸化物ではガラス中の酸素の選択スパッタリングによって金属イオンの電子状態が変化し、ガラス内部領域に還元層が形成されることをXPSならびにオージェ電子分光(AES)によって確認した。しかし、これらの還元された金属種の析出状態については、明確になっていない。多成分系ガラスについては、G. Battaglinら[37]、V. Chinellatoら[38]、J. P. Couturesら[39]あるいは、G. W. Arnoldら[40]に代表されるようにアルカリを含有するシリケート系ガラスに関するものが殆どである。これらのガラスからは、ナトリウ

ムの様な軽元素で易移動性イオンが他の成分と比較してスパッタリングされやすいと論じている。

一方、非希ガスイオンを注入した場合の注入イオンとガラスとの化学的相互作用を解明する基礎的研究は1980年代後半から行われてきた。H. Hosonoら[41-44]、G. Whichardら[45]、S. L. Derryberryら[46]は、 SiO_2 ガラスに対して、100keVオーダーで、Li, B, C, N, O, F, Si, P, Ti, Cr, Cu等の各1価陽イオンを注入し、注入イオン種と電子スピン共鳴(ESR)によって検出される常磁性欠陥種との関係について検討している。ガラス中への欠陥生成挙動と注入イオン種の状態には密接な関連性があり、Ti, Cr, B, C等はガラス中の酸素とM-O結合を形成し、欠陥種としてSi-Siホモボンドが生成する。また、電氣的に陰性なFはSi-F結合を形成し、同時にPORが生成する。これらのイオン種は、ガラスと化学的な相互作用が生じると推定されている。一方、N, P, Cu等はガラスとの化学的な相互作用が弱いため、ホモボンドやPORは生成せずに注入イオン種の元素コロイドが形成されるとしている。

イオンビームプロセスを用いた光学材料の作製に関する応用的な研究として、屈折率変化を利用した導波路の形成と元素コロイドの形成による非線形光学材料の作製が挙げられる。

イオン照射によるガラスの屈折率変化は、導波路の形成を目的として検討されてきた。A. P. Townsedら[47]は、 SiO_2 ガラスへのkeV~MeVイオン注入によるガラスの高密度化により、A. B. Faikら[48]、I. K. Naik[19]は、 SiO_2 ガラスへの N^+ イオン注入による Si_2ON_2 や Si_3N_4 等の化合物の生成によって、また、R. F. Haglundら[50]は、 SiO_2 ガラスに Cu^+ イオンを注入すると元素コロイドが析出し、屈折率が上昇することを報告している。逆に、P. Mazzoldiら[51]は、アルカリシリケート系ガラスにイオン照射した場合には、アルカリイオンの選択スパッタリングによって屈折率は減少すると述べている。

金属イオン注入による元素コロイドの析出は、当初は非線形光学材料の作製を目的としたものではなく、G. W. Arnoldら[11,52]によって、リチウムシリケート系ガラスへのAu, Ag注入による Li_2SiO_3 結晶析出の為に核形成剤として研究された。ところが、この方法は通常の溶融法では実現不可能な高密度の金属微粒子を特定の場所に制御して添加することが可能であり、さらに導波路化、薄膜化といったデバイス作

製法として非常に優れているため、1980年代からは非線形光学材料の作製を目的とした研究が非常に多くなされてきた。K. Beckerら[53]、P. Mazzoldiら[54,55]、R. F. Haglundら[24]、H. Hosonoら[56]、R. H. Magruder IIIら[57]は、 SiO_2 ガラスに対して Cu^+ イオンを、K. Fukumiら[23]は Au^+ イオンを注入し、それらのガラスの3次非線形光学特性について検討した。例えば、K. Fukumiら[23]によって作製された金微粒子分散ガラスの3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ は、 10^{-7}esu オーダーであり、通常の熔融法で作製された金微粒子分散ガラスの値($10^{-11}\sim 10^{-12}\text{esu}$)と比較して非常に大きな値を示した。また、Y. Takedaら[25]は、通常は微粒子として析出させることが困難なSn微粒子をイオン注入によってガラス中に析出させ、 10^{-6}esu オーダーの3次非線形感受率を得ている。イオン注入でアモルファスあるいは半導体微粒子を析出させる報告例として、細野ら[58]のP⁺イオン注入によるリンコロイドの、福味ら[59]の Cu^+ と Cl_2^+ イオンの共注入によるCuCl微粒子の析出例が報告されている。特に、リンコロイド分散ガラスは、 10^{-6}esu オーダーの3次非線形感受率を得ている。また、興味深い報告例としてN. Matsutaniら[30]は、BaO- P_2O_5 系ガラスに重水素イオンを注入するとガラス中の P^{5+} が還元されてリンコロイドとして析出することを報告している。

このように、イオン注入の材料科学への展開は盛んに行われ、隔年でイオン注入に関する国際会議 [Ion Beam Modification of Materials(IBM)やRadiation Effects in Insulators(REI)] が開かれている。今後、さらに研究が増加するものと思われる。

1-3 本研究の目的

これまで述べてきたように、イオンビームプロセスによる微粒子分散系材料の作製方法は、従来の溶融-再熱処理法とは異なった新しい微粒子の析出方法である。この方法では、溶融法では非常に困難とされる導波路形状の非線形素子の形成や、ガラス中に多量に溶解し、熱的な手法で還元することが困難な高濃度金属イオン含有ガラスからの高濃度の微粒子の析出が期待される。しかしながら、このようなガラスとイオンビームとの相互作用によって誘起される金属イオンの還元現象や還元された金属の成長メカニズムについては十分な理解がなされてはいない。従って、優れた特性を有する3次非線形光学材料を得るためには、イオンビーム照射による金属イオンの還元、成長機構について明かにし、その機構に基づいて微粒子特性の制御の指針を確立させることが必要である。

そこで、本研究では、共鳴波長域で大きな非線形効果を発現する銀に注目し、(1)従来のシリケート系ガラスよりも100倍以上の高濃度の銀イオンを含有し、かつ化学的耐久性に優れたガラスの作製、(2)得られた高濃度銀イオン含有ガラスとイオンビームとの相互作用と銀イオンの還元機構の解明、及び(3)イオン照射によるガラスからの銀微粒子析出挙動の解明とそれに基づく粒子特性の制御の指針の明確化、を目的として研究を行った。次節では、本研究の概要を示す。

1-4 本研究の概要

第1章[緒論]では、金属、半導体微粒子分散ガラスを中心とした非線形光学材料の材料特性と期待される応用分野について述べ、これまでに報告された微粒子分散ガラスの様々な作製方法について、材料設計上重要である微粒子析出挙動を中心に特徴を明かにした。また、イオンビームプロセスによる材料作製の既往の研究に触れ、最後に本研究の目的について述べた。

第2章[P₂O₅を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの作製]では、化学的耐久性に優れ、高濃度の銀イオンの溶解が期待されるAg₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスのガラス形成と基礎的な性質について検討した。その結果、10~30mol%の銀イオンを含有し、かつ大気中での取り扱いや通常の光学研磨に充分耐え得るガラスが作製可能であった。これらの組成のガラスでは、ガラス形成の容易さ、ならびに結晶析出に対する熱的安定性を示す因子、 $\Delta T = T_x - T_g$ (T_x : 結晶化開始温度、 T_g : ガラス転移温度)は、いずれも200K以上の値を示し、ガラス形成が容易で、熱的に安定なガラスであることが示唆された。

第3章[イオンビームを照射したガラスの光吸収特性]では、銀超微粒子析出に特徴的なプラズマ振動吸収生成に与えるガラス組成及びイオン照射条件について検討し、その吸収特性をMie理論に基づいて解析した。前章で得られたガラス及びこの系にNa₂Oを添加したガラスにN₂⁺イオンを加速エネルギー10~20keVの範囲で照射すると銀超微粒子析出によるプラズマ振動吸収が生成し、その吸収特性はイオン照射量に依存して変化した。従って、高濃度銀イオン含有ガラスにイオンビームを照射するとガラス中の銀イオンが還元され、微粒子として析出することが明らかとなった。様々な条件でイオン照射したガラスの吸収特性をMie理論に基づいて検討した結果、N₂⁺イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} (ions/cm²)照射した、20Ag₂O-20Al₂O₃-60P₂O₅, 15Ag₂O-15Na₂O-10Al₂O₃-60P₂O₅(mol%)ガラスでは、共鳴波長域で大きな非線形効果を発現すると予測される粒子半径が10nmの微粒子が多数析出しているもの

と推察された。

第4章[イオン照射による銀イオンの還元現象]では、イオンビームとガラスとの相互作用について調査し、銀イオンの還元機構と微粒子の析出領域について検討した。照射イオンは、スパッタリングソースとしてガラスと物理的に衝突し、表面からおよそ40nmの領域で組成変動を誘起した。その結果、酸素の選択的な放出と銀の偏析が顕著に観測された。XPSを用いた銀の電子状態の解析から組成変動の生じた領域での銀の電子状態は金属状態に近いことが推察された。従って、イオン照射による銀イオンの還元は、酸素の選択的なスパッタリングによってガラス中に酸素欠乏層が形成される結果、ガラス構成カチオンのなかで易還元性イオンである銀イオンが優先的に還元されたものと推察された。このような、ガラス中の酸素の選択スパッタリング及び金属イオンの還元はガラス構成酸化物の解離エンタルピー、 ΔH_f° の値が有効な指標になることを示した。また、前章の吸収特性と析出層の厚さから見積もった吸収係数、 α は 10^4cm^{-1} オーダーの値を示し、熱処理によって作製されたガラスの値(10^1cm^{-1} オーダー)と比較すると、非常に高濃度に微粒子が析出したことが明らかとなった。

第5章[微粒子析出機構と非線形光学特性]では、イオン照射による微粒子の成長機構の解明とイオン照射ガラスの3次非線形感受率の評価を行った。TEM観察によるとイオン照射量の増大によって、微粒子析出量の増加と粒子径の増大が同時に進行することが観察された。しかしながら、その成長速度はガラス表面層と内部領域では大きく異なっていた。ガラス表面では、析出した微粒子がイオンビームのエネルギーによって表面マイグレーションを起こし、容易に凝集して異常成長することが明らかとなった。一方、ガラス内部では、微粒子の成長が還元された金属銀原子の拡散によって支配されることが推察された。これらの結果から、イオン照射では、高濃度の微粒子を析出させることが可能であるが、微粒子の粒子径制御に関しては、不十分であると考えられた。この問題を解決する指針として、ガラス表面への保護膜の形成による微粒子のマイグレーションの抑制や、より高いイオン電流密度でイオン照射を極めて短時間で行って、微細な核を多量に生成させた後に、熱処理を施す

ことが考えられた。現状のプロセスにおいて、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} (ions/cm²)照射した、15Ag₂O-15Na₂O-10Al₂O₃-60P₂O₅(mol%)ガラスの非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ を評価した結果、共鳴波長域で 10^{-7} esuオーダーと金属微粒子分散ガラスでは非常に大きな値を示したことから、プロセスのさらなる改善によって微粒子成長過程を制御すれば、より非線形感受率が向上することが期待された。

第6章[総括]では、本研究における成果を総括し、今後行われる研究課題を提示した。

参考文献

- [1] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647 (1983).
- [2] E. M. Vogel, M. J. Weber and D. M. Krol, *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 231 (1991).
- [3] 小林、*FIBER*, **45**, 68 (1989).
- [4] R. Ricard, Ph. Roussignol and C. Flytzanis, *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985).
- [5] J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, *Opt. Lett.*, **12**, 832 (1987).
- [6] 伏見、非線形光エレクトロニクス、工業調査会 (1992).
- [7] 中村、応用物理、**59**, 738 (1990).
- [8] F. Hache, D. Richard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.* **B3**, 1647 (1986).
- [9] G. Mie, *Ann. Physik*, **25**, 377 (1908).
- [10] U. Krebig, *Appl. Phys.*, **10**, 255 (1976).
- [11] G. W. Arnold and J. A. Borders, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1488 (1977).
- [12] S. D. Stooky, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949).
- [13] M. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1958).
- [14] 横田、清水、東芝レビュー、**16**, 893 (1961)
- [15] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commum.*, **56**, 921 (1985).
- [16] K. Yata and T. Yamaguchi, *J. Mat. Sci.*, **27**, 101 (1992).
- [17] 化学総説、No.39、無機光化学、pp207、日本化学会編
- [18] 林 和孝、修士論文、東京工業大学、1992年
- [19] 高田 俊洪、博士論文、東京工業大学、1992年
- [20] T. Akai, K. Kadono, H. Yamanaka, T. Sakaguchi, M. Miya and H. Wakabayashi,
Jpn. J. Ceram. Soc., **101**, 105 (1993)
- [21] 若林、角野、山中、赤井、山下、1993年日本セラミックス協会年会講演予稿集、
pp447
- [22] H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, L862
(1989).
- [23] K. Fykumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi and M. Satou,
Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L742 (1991).

- [24] R. F. Haglund Jr, Li Yang, R. H. Magruder III, C. W. White, R. A. Zuhr, Lina Yang, R. Dorsinville and R. R. Alfano, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 493 (1994).
- [25] Y Takeda, T. Hioki, T. Motohiro, S. Noda and T. Kurauchi, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 515 (1994).
- [26] G. Battglin, R. Bertoncello, A. Bosclo-Boscletto, F. Caccavale, J. Lucas, P. Mazzoldi, C. Pledel and P. Polato, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 256 (1990).
- [27] Yisheng Dai, T. Kawaguchi, K. Suzuki, S. Suzuki and K. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 159 (1992).
- [28] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **C81** (1982).
- [29] H. Hosono, N. Matsutani, A. Kubo and T. Ohtuka, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1632 (1994).
- [30] N. Matsutani and H. Hosono, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 525 (1991).
- [31] H. Ryssel and I. Ruge, *Ion Implantation*, (Wiley, 1986)
- [32] G. W. Arnold and P. Mazzoldi (eds.), *Ion Beam Modification of Insulators* (Elsevier, 1987)
- [33] G. Battglin, R. Bertoncello, A. Bosclo-Boscletto, F. Caccavale, P. Mazzoldi and P. Polato, *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 36 (1989).
- [34] C. Morant, J. M. Sanz and L. Galan, *Phys. Rev.*, **B45**, 1391 (1992).
- [35] J. R. Pitts and A. W. Czanderna, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B13**, 245 (1986).
- [36] H. M. Naguib and R. Kelly, *Rad. Effects*, **25**, 1 (1975).
- [37] G. Battaglin, G. Della Mea and G. De. Marchi, *Nucl. Instr. and Meth.* **B7/8**, 517 (1985).
- [38] V. Chinellato, V. Gottardi, S. Lo. Russo, P. Mazzoldi, F. Nicoletti and P. Polato, *Rad. Effects*, **65**, 31 (1982).
- [39] J. P. Coutures, D. Massiot, C. Landron, D. Billard and G. Peraudeau, *Rad. Effect*, **98**, 83 (1986).
- [40] G. W. Arnold, *Rad. Effects*, **98**, 55 (1986).
- [41] H. Hosono, *Nucl. Instr. and Meth.* , **B65**, 357 (1992).
- [42] H. Hosono and R. A. Weeks, *Phys. Rev.*, **B40**, 10543 (1989).
- [43] H. Hosono and H. Imagawa, *Nucl. Instr. and Meth.* , **B91**, 510 (1994).
- [44] H. Hosono, R. A. Weeks, H. Imagawa and R. Zuhr, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 250 (1990).
- [45] G. Whichard, H. Hosono, R. A. Weeks, R. A. Zuhr and R. H. Magruder III, *J. Appl. Phys.*, **67**, 7526 (1990).

- [46] S. L. Derrbery, R. A. Weeks, Robert A. Wrller and M. Mendenhall,
Nucl. Instr. and Meth., **B59/60**, 1320 (1991).
- [47] A. P. Townsend and A. P. Webb, *J. Phys.*, **D9**, 1343 (1976).
- [48] A. B. Faik, P. J. Chandler and P. D. Townsend, *Rad. Effects*, **98**, 233 (1986).
- [49] I. K. Naik, *Appl. Phys.*, **43**, 519 (1983).
- [50] R. F. Haglund Jr, H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr,
J. Non-Cryst. Solids, **130**, 326 (1990).
- [51] P. Mazzoldi and A. Miotello, *Rad. Effects*, **98**, 39 (1986).
- [52] G. W. Arnold, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4466 (1975).
- [53] K. Becker, L. Yang, R. F. Haglund Jr, R. H. Magruder, R. A. Weeks and
R. A. Zuhr, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 1304 (1994).
- [54] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncello and F. Gonella,
Nucl. Instr. and Meth., **B59/60**, 478 (1994).
- [55] P. Mazzoldi, F. Caccavale, E. Cattaruzza, P. Chakraborty, L. Tramontin,
A. Boscolo-Boscoletto, R. Bertoncello, F. Trivillin, G. Battaglin and G. W. Arnold,
Nucl. Instr. and Meth., **B59/60**, 505 (1994).
- [56] H. Hosono, H. Fukushima, Y. Abe, R. A. weeks and R. A. Zhur,
J. Non-Cryst. Solids, **143**, 157 (1992).
- [57] R. H. Magruder III, R. A. Zuhr and R. A. Weeks, *Nucl. Instr. and Meth.*,
B59/60, 1308 (1994).
- [58] 細野、阿部、中村、第33回ガラス及びフォトニクス材料討論会講演予稿集、
1992, pp65
- [59] 福味、茶谷原、北村、赤井、藤井、早川、佐藤、第31回セラミックス基礎科学
討論会講演予稿集、1993, pp136

第2章

P₂O₅を主成分とする高濃度銀イオン 含有ガラスの作製

2-1 はじめに

2-2 実験方法

2-2-1 Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスの作製

2-2-2 ガラス化の判定

2-2-3 ガラスの組成分析

2-2-4 ガラスの基礎的性質の測定

(1)ガラスの特性温度の測定

(2)密度、屈折率測定

(3)光吸収スペクトル測定

2-3 実験結果

2-3-1 Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系融液

のガラス形成と熱的性質

2-3-2 Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスの基礎的性質

2-4 考察

2-4-1 P₂O₅を主成分とする高濃度銀イオン

含有ガラスのガラス形成

2-5 本章のまとめ

2-1 はじめに

第1章で述べたように、金属微粒子分散ガラスの3次非線形感受率を向上させる要因として、(1)微粒子の粒径の最適化、(2)微粒子濃度の増大、が挙げられる。従来から作製されてきた熔融-再熱処理法による金属微粒子分散ガラスでは、ガラス融液中への微粒子原料(例えばAu,Ag,Cu)及び還元剤(例えばSn,Ce,As)をイオン状態として溶解させる工程、融液の急冷による過飽和状態の金属イオンと還元剤を含有したガラスの形成、そして、再熱処理あるいは紫外線照射による金属イオンと還元剤との反応による金属微粒子の析出、を経由して作製される[1,2]。この方法では、(1)の微粒子の粒径の最適化に関しては、熱処理温度及び時間によって制御される[3-5]が、その成長過程は本質的にLifshitz-Slezovの理論式の体積拡散機構に従うため、ある程度の粒径分布の広がりは避けることが不可能であるとされている[6]。また、(2)の微粒子濃度の増大に関しては、経験的に金属イオンの溶解度が高いガラスからは微粒子が析出しにくい傾向がある[7]。従ってこれまでは、マトリックス組成として金属イオンの溶解度が極めて低いシリケート系組成が用いられてきた[1-4,8]。もし、このような組成系の融液に溶解度以上の高濃度の金属イオンを添加すれば、融液中に溶解することが不可能な金属イオンは金属銀として沈降、または、 μm オーダーの散乱粒子として分散し[9]ガラスとしての資質を失ってしまうことが容易に推察される。このような問題点から、熔融過程を経ずに微粒子を高濃度に添加可能なイオン注入[10-13]、スパッタリング法[14,15]等の新しい方法が検討されている。本研究では、過去に幾つか報告されているイオン照射によるガラス中の金属イオンの還元現象[16-19]に注目し、これまで、微粒子分散ガラスのマトリックスとして検討がなされていない高濃度に金属イオンを含有するガラスから高密度の微粒子を析出させることを目的としている。共鳴波長領域で大きな非線形光学効果を発現する金属微粒子として、Au、Ag及びCuが挙げられるが[20-22]、Auイオンはあらゆる組成のガラス融液に対しても高濃度に溶解させることは不可能であり、Cuは+2価状態でガラス中に存在すると紫外域から可視域にわたってブロードな吸収を有するため、高濃度に添加した場合には光透過性が著しく低下することが予想される。そこで、本研究ではガラス組成によっては高濃度に添加することが可能であり、かつ、通常の(+1価状態)イ

オン状態では可視域に吸収を持たないAgイオンをドーパントとして選択した。代表的な網目形成酸化物に対する銀イオンの溶解性をガラス化範囲と見なした場合、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系[23,24]は均質なガラスの作製が不可能であることが知られている。一方で、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ではおよそ25mol%の Ag_2O を[25,26]、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系では60mol%の Ag_2O を[27,28]含有したガラス形成が報告されている。このガラス化範囲から推察すると P_2O_5 系ガラスは極めて高濃度の Ag_2O を添加することが可能であるが、この系の最大の欠点は化学的耐久性、特に雰囲気中の水分に対する耐久性が乏しいことが挙げられる[29]。この耐久性は、アルカリ土類酸化物などの添加によって改善されるが、特に、 Al_2O_3 の添加によって著しく向上することが知られている[30]。そこで、高濃度の Ag_2O を含有し、かつ優れた化学的耐久性を有することが期待される $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系をマトリックス組成として選択した。しかしながら、この系ガラスについては一部の組成域[31]についてしかガラス形成の報告がなされていない。そこで本章では、この P_2O_5 を主成分とするガラスのガラス化範囲について調査し、得られたガラスの熱的特性を中心とした基礎的性質、ならびに Ag_2O の溶解性、及びガラス形成に与える第3成分(Al_2O_3)添加の影響について検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの作製

図2-1に $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの作製方法のフローチャートを示す。出発原料に Ag_2SO_4 (和光純薬(株), 99%)、 AgPO_3 (高純度化学(株), 99%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (和光純薬(株), 試薬特級)、 Al_2O_3 (和光純薬(株), 試薬特級)、 AlPO_4 (関東化学(株)、試薬特級)及び $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (白扇化学, 99.9%)を用いた。これらの原料を目的組成に応じて選択した後、50gのガラスが得られるように秤取り、ガラス製乳鉢でおよそ10分間混合した。表2-1に作製したガラス組成、出発原料及び各原料の秤取量を示す。混合したこれらのガラスバッチを Al_2O_3 製ルツボ(日本化学陶業(株), SSA-S, 容量100cc)に充填し、 Ag_2O 及び P_2O_5 源に Ag_2SO_4 あるいは $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたバッチは原料の分解により生成するガスを除去する目的で、シリコニット発熱体を用いた抵抗加熱型電気炉を用いて 1000°C で約1時間仮焼した。 Ag_2O 及び P_2O_5 源に AgPO_3 , AlPO_4 あるいは $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ を用いたバッチ及びあらかじめ仮焼したバッチを 1000°C に保持したカンタルスーパー発熱体を用いた抵抗加熱型電気炉で大気中、 $1300\sim 1550^\circ\text{C}$ の所定温度で1時間溶融した。その後、融液を高密度カーボン板上に流し出すことによって急冷し、ガラスを得た。得られたガラスは加工及び各種測定までの間、デシケーター中に保存した。

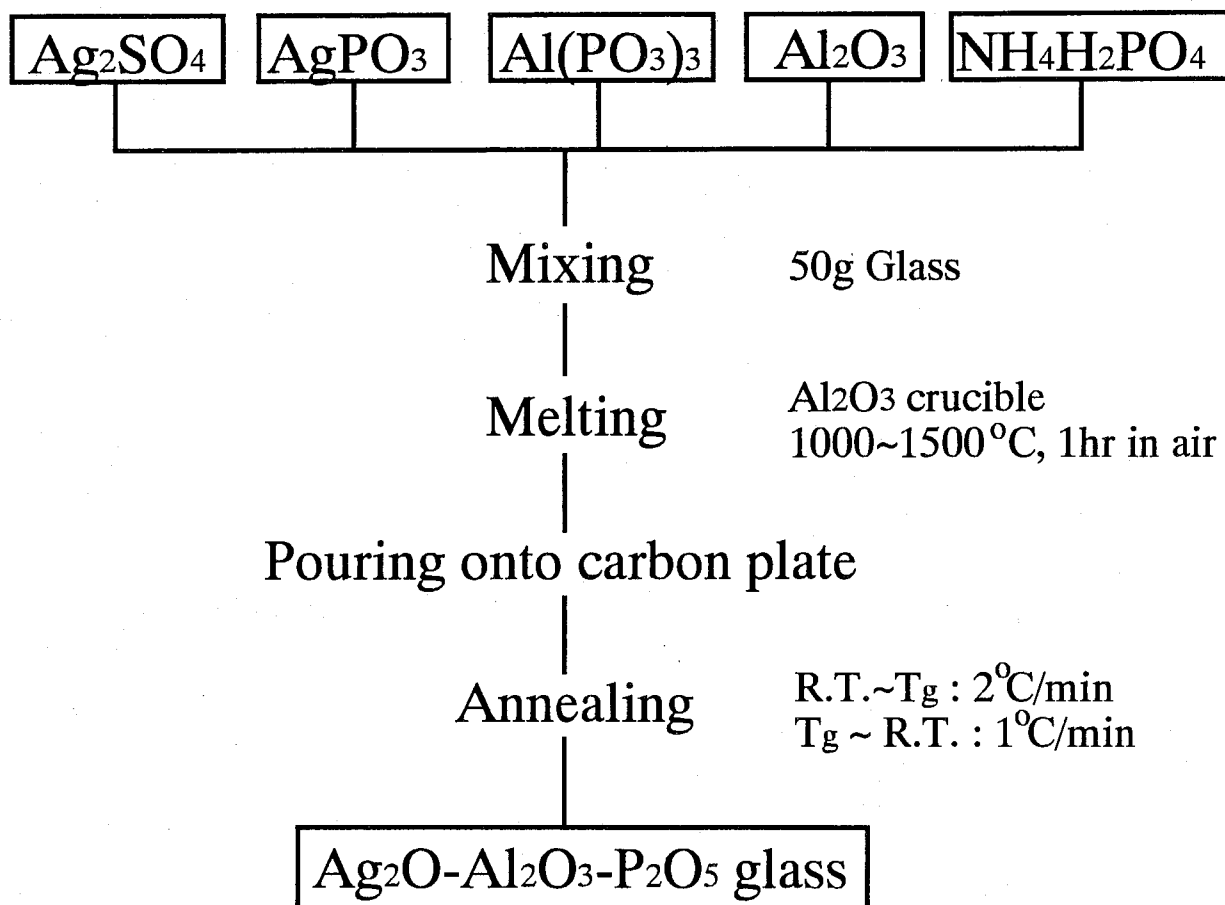


図2-1 Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラス作製方法フローチャート

表2-1 ガラス作製に用いた出発原料及び熔融温度

Composition(mol%)	wt%					
	Ag ₂ SO ₄	AgPO ₃	Al(PO ₃) ₃	AlPO ₄	NH ₂ H ₂ PO ₄	Al ₂ O ₃
10Ag ₂ O-22.5Al ₂ O ₃ -67.5P ₂ O ₅	20.63		79.37			
15Ag ₂ O-21.25Al ₂ O ₃ -63.75P ₂ O ₅	29.43		70.57			
20Ag ₂ O-10Al ₂ O ₃ -70P ₂ O ₅	30.10		25.48		44.41	
20Ag ₂ O-20Al ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅	37.14		62.86			
20Ag ₂ O-25Al ₂ O ₃ -55P ₂ O ₅	37.56		58.34			4.11
20Ag ₂ O-40Al ₂ O ₃ -40P ₂ O ₅	38.99			61.61		
30Ag ₂ O-10Al ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅		69.00	30.99			
40Ag ₂ O-15Al ₂ O ₃ -45P ₂ O ₅	61.2		38.8			

Melting Temperature (°C)	
10Ag ₂ O-22.5Al ₂ O ₃ -67.5P ₂ O ₅	1450
15Ag ₂ O-21.25Al ₂ O ₃ -63.75P ₂ O ₅	1450
20Ag ₂ O-10Al ₂ O ₃ -70P ₂ O ₅	1350
20Ag ₂ O-20Al ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅	1400
20Ag ₂ O-25Al ₂ O ₃ -55P ₂ O ₅	1550
20Ag ₂ O-40Al ₂ O ₃ -40P ₂ O ₅	1550
30Ag ₂ O-10Al ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅	1300
40Ag ₂ O-15Al ₂ O ₃ -45P ₂ O ₅	1450

Composition (mol%)	wt%		Melting Temperature (°C)
	Ag ₂ SO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	
10Ag ₂ O-90P ₂ O ₅	13.09	86.91	800
20Ag ₂ O-80P ₂ O ₅	25.31	74.68	800
50Ag ₂ O-50P ₂ O ₅	57.55	42.55	1000

2-2-2 ガラス化の判定

2-2-1節で得られた試料のガラス化を目視及び粉末X線回折によって判定した。得られた試料を透明、一部失透及び全失透あるいは融液未形成の3種類に分類した。さらに、試料をメノウ製乳鉢で十分に粉碎し、粉末X線回折測定(Powder X-ray Diffraction, マックサイエンス(株)、MXP-3)により析出した結晶相を同定した。透明かつP-XRDでハローパターンのみを示した試料をガラス化したものと判定した。粉末X線回折の測定条件は、励起X線源に波長 $1.54050 \text{ \AA}$ のCuK α 線(40kV, 30mA)を使用し、走査速度 $2.0^\circ/\text{min}$ 、測定角度 $5 \sim 70^\circ$ で、 0.02° ごとに回折線強度を測定した。

2-2-3 ガラスの組成分析

熔融時のガラス成分の揮散及びルツボからの Al_2O_3 のコンタミネーションによるガラスの組成変動が予想されるため、ガラス化した試料についてX線光電子分光法(XPS)によって組成分析を行った。

XPS分析は、表面をダイヤモンドシートで鏡面研磨加工を施した $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ の板状試料を用いて各元素の広帯域の光電子スペクトルとAg3d, Al2p, P2p及びO1s軌道近傍の各光電子スペクトルを測定した。分析はX線光電子分光装置(Perkin Elmer製、PHI5500 ESCA system)を使用し、励起X線源にMgK α (1259.6eV, 300W, 14kV)、分析領域 $0.8 \text{ mm}\phi$ 、測定時の試料表面の帯電を防止するため電子線を照射しながら 10^{-9} torr 台の超高真空度下で行った。

2-2-4 ガラスの基礎的性質の測定

(1) ガラスの特性温度の測定

得られたガラスの各特性温度(ガラス転移点温度, T_g , 及び結晶化開始温度, T_c)について、ガラスの示差熱分析から求めた。示差熱分析は、軽く粉碎した試料破片約35mgを白金製パンに充填し、参照試料に標準 Al_2O_3 (和光純薬(株)、試薬特級)を用いて、大気中、昇温速度 $10^{\circ}C/min$ で室温から $900^{\circ}C$ の温度範囲で測定した。分析装置は、理学電機(株)CN8098C1型示差熱分析装置を使用し、得られた示差熱曲線からガラス転移点温度, T_g , 及び結晶化開始温度, T_c を求めた。

(2) 屈折率及び密度測定

得られたガラスの d 線(587.6nm)における屈折率を測定した。屈折率測定用試料は、以下のように加工研磨して作製した。作製したガラスを、2-2-4節(1)で決定したガラス転移点温度, T_g まで室温から昇温速度 $2^{\circ}C/min$ で加熱、10分間保持後、降温速度 $1^{\circ}C/min$ で室温まで冷却して歪み抜きを行った。歪み抜きを行ったガラスを約 $10 \times 10 \times 5mm$ の直方体状に切り出した後、2面以上を水を溶媒として、#1000～#4000まで湿式で、さらに#4000、#8000及び 1μ のダイヤモンドシートで乾式研磨を行い、直角の鏡面を得た。以上のようにして得られた鏡面研磨加工した直角面を用いて、屈折率 n_d を測定した。測定は、ブルブリッヒ屈折率計(Carleyeiss Jena製PR2)を使用し、光源に水銀ランプ、浸液には安息香酸メチル(和光純薬(株)、試薬1級)を用いた。また、密度の測定は得られた立方体の体積と重量から算出して求めた。

(3) 光吸収スペクトル測定

ガラス組成による光学吸収端(Optical Band Gap)の変化、nmサイズの粒径を有する金属銀の微視的な析出の有無を可視-紫外吸収スペクトル法で検討した。可視-紫外吸収スペクトル測定用試料は以下のように作製した。得られたガラスを、2-2-4節(1)に記した歪み抜き処理を行った後、所定の大きさに切り出し水を溶媒として#1000

～＃4000まで湿式で、さらに＃4000、＃8000及び1 μ のダイヤモンドシートで乾式研磨を行い、大きさ10 x 10 x 0.5mmの板状試料を得た。これらの板状試料について、日本分光(株)UVDEC-610型可視紫外分光光度計を使用し、波長200nm～800nmの範囲を走査速度200nm/min、空気参照で可視－紫外吸収スペクトルを測定した。

赤外領域におけるガラスの吸収を赤外反射スペクトルで検討した。測定用試料は、本節で得られた鏡面研磨加工を施した板状試料を用いた。これらの試料について、フーリエ変換赤外分光光度計(JEOL, JIR-6000)を用いて、波数領域400～1600cm⁻¹の範囲の赤外反射スペクトルを測定した。ガラスの反射率はAlを蒸着したミラーの反射率を100%とした場合の相対反射率として求めた。

2-3 実験結果

2-3-1 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融液のガラス形成と熱的性質

図2-2に目視判定によって決定した $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融液から生成した試料の生成状態を示す。○は透明で均質なガラスが得られたことを表し、●は失透したことを表す。酸化アルミニウムを添加していない $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系について調査した結果、過去の報告例[27,28]と同様に約60mol%までの Ag_2O を含有するガラスの作製が可能であった。しかし、これらの2成分系ガラスは雰囲気中の水分に対する耐久性に非常に乏しく、ガラス作製直後から表面状態は、非常に劣悪であった。出発原料に Ag_2SO_4 及び $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=1/3$ (mol比)の組成系に Ag_2O を添加した組成系では、 Ag_2O 含有量が10~20mol%の間で、透明かつ均質なガラスが得られた。これらのガラスは大気中に数カ月放置しても表面のヤケ、曇等は生成せず、充分実用に耐え得る耐久性を有していた。しかし、 Ag_2O 含有量が25mol%以上の組成系では融液は生成したものの乳濁した生成物が形成された。

Ag_2O 含有量を20mol%と固定した系を基本組成として Al_2O_3 含有量を変化させた組成系では Al_2O_3 含有量が25mol%以上では1600℃に保持しても融液は生成しなかったためガラスは形成されなかった。 Al_2O_3 含有量が20mol%以下では無色透明なガラスが得られたが、 Al_2O_3 含有量が10mol%以下のガラスは、雰囲気中の水分によって表面がベタつく傾向があり、大気中の放置によって表面状態が変化し、曇が生成した。 Ag_2O 含有量が20mol%以上のより高濃度の Ag_2O を含有するガラス組成を探索した結果、出発原料に銀及びアルミニウムのメタリン酸塩($\text{AgPO}_3, \text{Al}(\text{PO}_3)_3$)を用いて、30mol%の Ag_2O を含有する $30\text{Ag}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%)ガラスが得られた。この組成のガラスは、僅かに黄色味を帯びていたものの大気中での取り扱いや、光学研磨にも充分耐え得る耐久性を有していた。しかし、 Al_2O_3 含有量が少ないため、大気中に数カ月放置すると表面状態は変化した。

これらのガラス生成状態の検討結果から、これまでにガラス化範囲の報告例のない $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化範囲が明かとなった。中でも、組成比が、 $10\text{Ag}_2\text{O}-$

22.5Al₂O₃-67.5P₂O₅(以下10Ag₂O-ガラスと記す)、15Ag₂O-21.25Al₂O₃-63.75P₂O₅(以下15Ag₂O-ガラスと記す)、20Ag₂O-20Al₂O₃-60P₂O₅(以下20Ag₂O-ガラスと記す)、及び30Ag₂O-10Al₂O₃-60P₂O₅(以下30Ag₂O-ガラスと記す)は、特に化学的耐久性試験は行っていないものの、大気中での取り扱い等、充分実用に耐え得るガラス系であることが推察された。

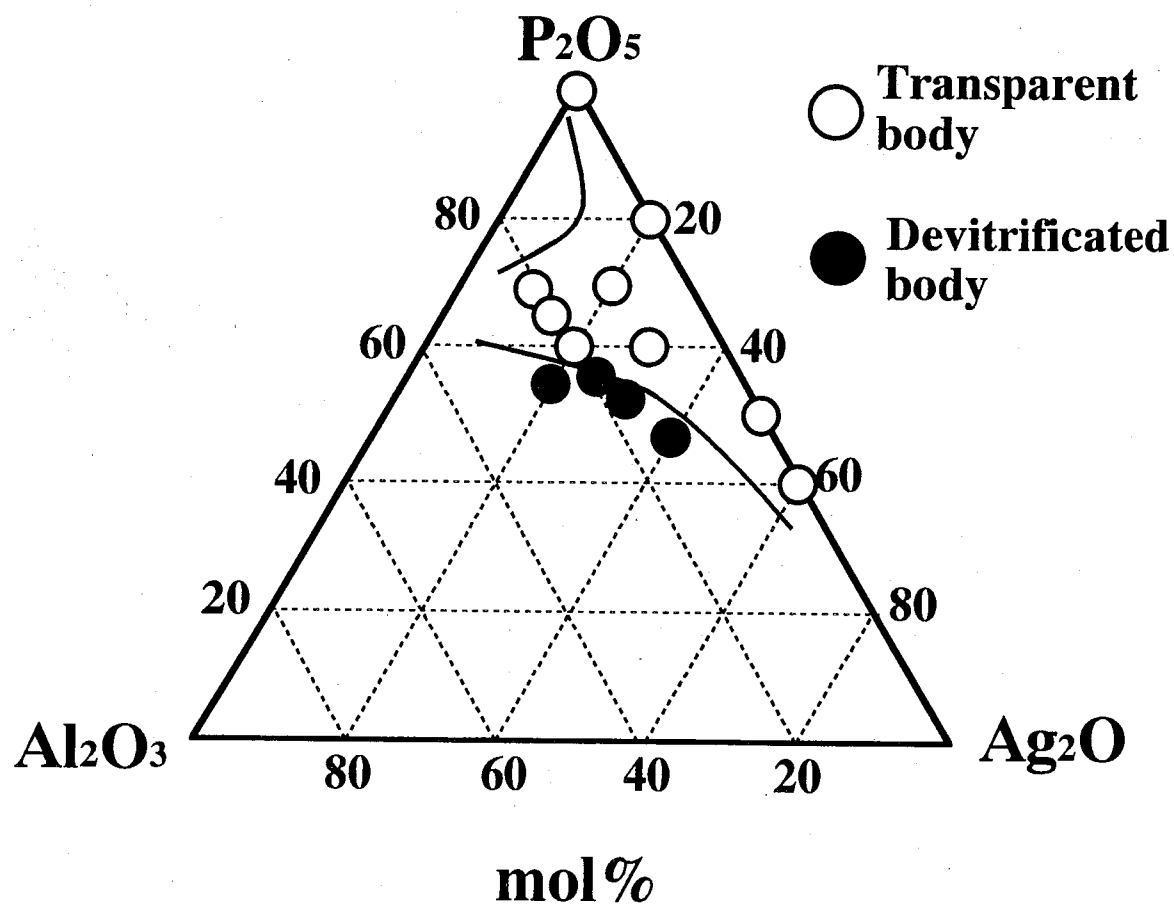


図2-2 目視判定によって決定したAg₂O-Al₂O₃-P₂O₅系融液からのガラス生成状態

表2-2に10Ag₂O-, 15Ag₂O-, 20Ag₂O及び30Ag₂O-ガラスのXPS分析によるガラス組成の分析結果を示す。()の数値は、出発組成を表す。これらのガラスでは、特徴的な組成変動として、ガラス中のAl₂O₃含有量の増加とP₂O₅含有量の減少がいずれの組成系においても観測された。Al₂O₃含有量の増加は、溶融過程中的アルミナ坩堝からのAl₂O₃の混入によるもの、P₂O₅の減少は、雰囲気中への揮発によるものとそれぞれ推察された。Ag₂O含有量は、それぞれ出発組成を反映した値を示した。

表2-2 XPS分析によって求めたガラス組成

Sample ID	Composition(mol%)		
	Ag ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
10Ag ₂ O	11.8 (10.0)	23.6 (22.5)	64.6 (67.5)
15Ag ₂ O	13.5 (15.0)	24.2 (21.25)	62.3 (63.75)
20Ag ₂ O	22.3 (20.0)	23.6 (20.0)	54.0 (60.0)
30Ag ₂ O	31.5 (30.0)	16.3 (10.0)	52.2 (60.0)

() represents batch compositions

これまでに得られた代表的な試料の粉末X線回折図形を図2-3に示す。縦軸は回折強度(cps ; counts per second)、横軸はX線の入射角を表す。無色透明な10Ag₂O, 20Ag₂O-ガラスのXRDパターンは、ハローピーク以外に回折線は観測されず、完全な非晶質体であることが認められた。また、金属銀に帰属される回折線も認められないことから、ガラス中で銀はイオン状態として溶解して存在しているものと考えられた。一方、失透した25Ag₂O-系の試料では、回折角22°付近にAlPO₄に帰属される回折線が存在することから、ガラスの失透原因はAlPO₄結晶の析出による散乱と考えられた。これは、より高濃度のAg₂Oを添加してもガラス融液中への銀イオンの溶解量は限界に達せず、むしろ融液構造の変化によって異なる結晶相の析出が誘起されたものと考えられた。

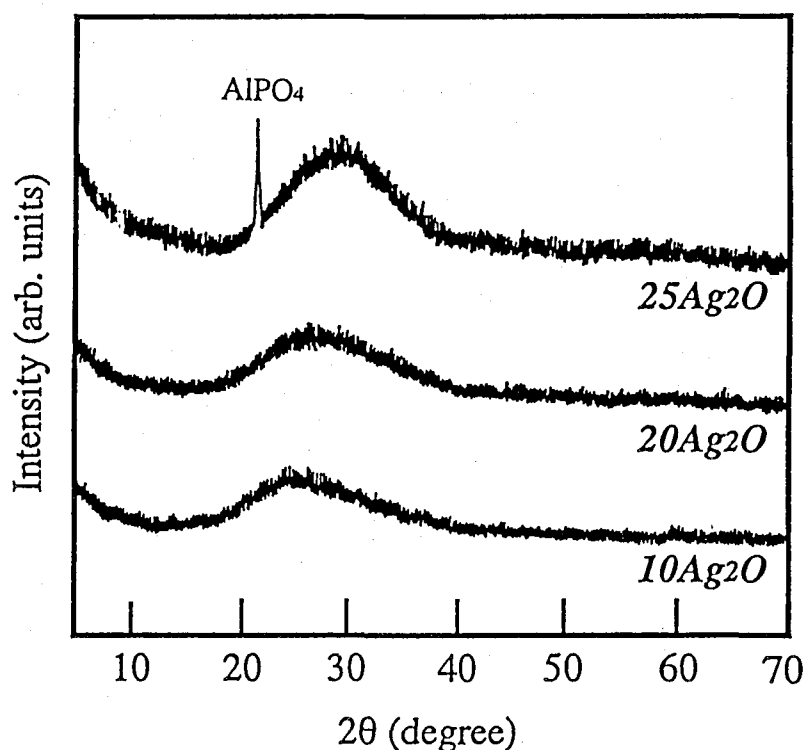


図2-3 Ag₂O含有量の異なる試料の粉末X線回折図形

図2-4に10Ag₂O-, 15Ag₂O-, 20Ag₂O-及び30Ag₂O-ガラスの示差熱曲線を示す。縦軸は発熱及び吸熱ピークを表し、横軸は温度を表す。曲線中に示したT_gは、ガラス転移点温度を、T_xは結晶化開始温度を意味している。これら一連の示差熱曲線からガラス中のAg₂O含有量が増加すると、ガラス転移点温度は連続的に低下した。また、結晶化に対応する発熱ピークに注目すると、ガラス化範囲の境界ライン付近の10Ag₂O-及び20Ag₂O-ガラスでは、結晶化による発熱ピークが700~800℃付近で観測されたが、その強度は非常に弱く、形状もブロードであった。また、15Ag₂O及び30Ag₂O-ガラスでは明確な結晶化による発熱ピークは観測されなかった。

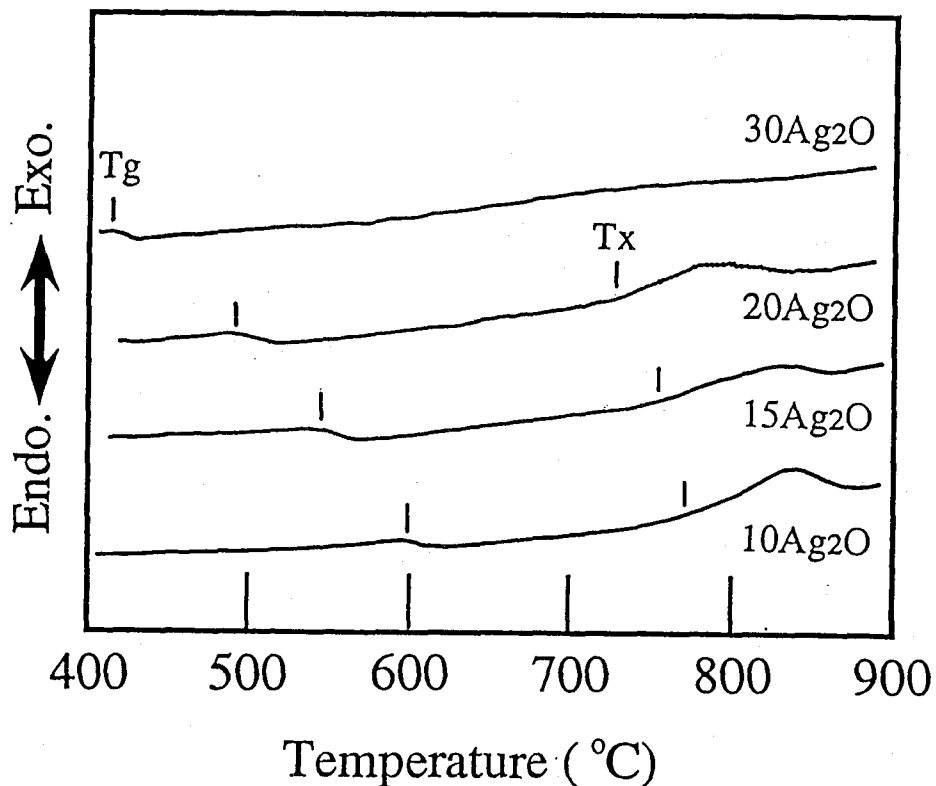


図2-4 Ag₂O含有量の異なるガラスの示差熱曲線
(T_g: ガラス転移温度、T_x: 結晶化開始温度)

図2-5に先の示差熱曲線から求められた各ガラスの T_g , T_x 及び $\Delta T = T_x - T_g$ の Ag_2O 含有量による変化を示す。 Ag_2O 含有量が増加すると T_x 及び T_g は、共に連続的に低下した。温度差 ΔT は、融液からのガラス形成の容易さを示す因子として用いられているが、結晶化による発熱ピークを示した10 Ag_2O -, 15 Ag_2O -及び20 Ag_2O -ガラスでは、いずれも200K程度の値を示した。一般的に $\Delta T > 100K$ 以上ではガラス形成が容易であるといわれ[32]、このガラス系は結晶化ガラスの核形成剤として用いられている銀[2,4,10]を高濃度に含有しているにもかかわらず、ガラス形成が容易であることが示唆された。

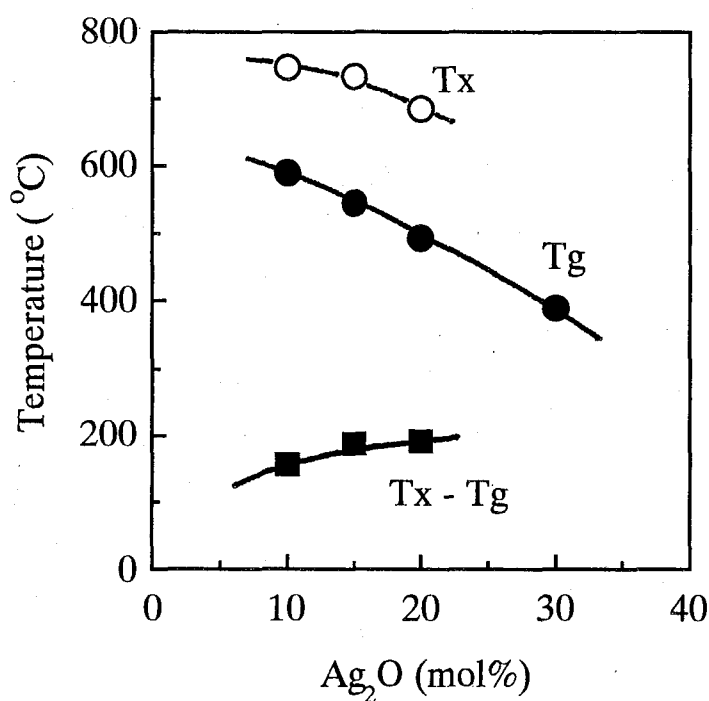


図2-5 示差熱曲線から求めたガラス特性温度の Ag_2O 含有量に対する変化

2-3-2 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの基礎的性質

図2-6に10 Ag_2O -, 20 Ag_2O 及び30 Ag_2O -ガラスの可視-紫外吸収スペクトルを示す。縦軸は吸光度、横軸は波長を表す。試料の厚さは、0.5mmである。いずれの組成のガラスにおいても、対応する光学吸収端から800nmの波長域にかけて吸収帯や散乱は観測されなかった。ガラス中に溶解した銀イオンの一部が熔融冷却過程に還元されて金属銀が生成し、それらがnmオーダーの微粒子として存在する場合、波長400nm付近に吸収帯が生成し[1-4]、また、銀原子と銀イオンとの反応によって Ag_2^+ が生成すると紫外域から可視域に散乱が生じる[33,34]。従って、先に示したXRDの検討結果(図2-4)とあわせて考えると、得られたガラス中では銀はイオン状態として存在し、微視的な金属銀微粒子の析出は生じていないと判断された。また、光学吸収端は Ag_2O 含有量が増加すると長波長側にシフトしたが、これは、 Ag_2O の添加によってネットワークの切断が生じ、非架橋酸素が生成する効果と重金属イオンであるAgイオンの添加による屈折率の上昇による効果と考えられた。

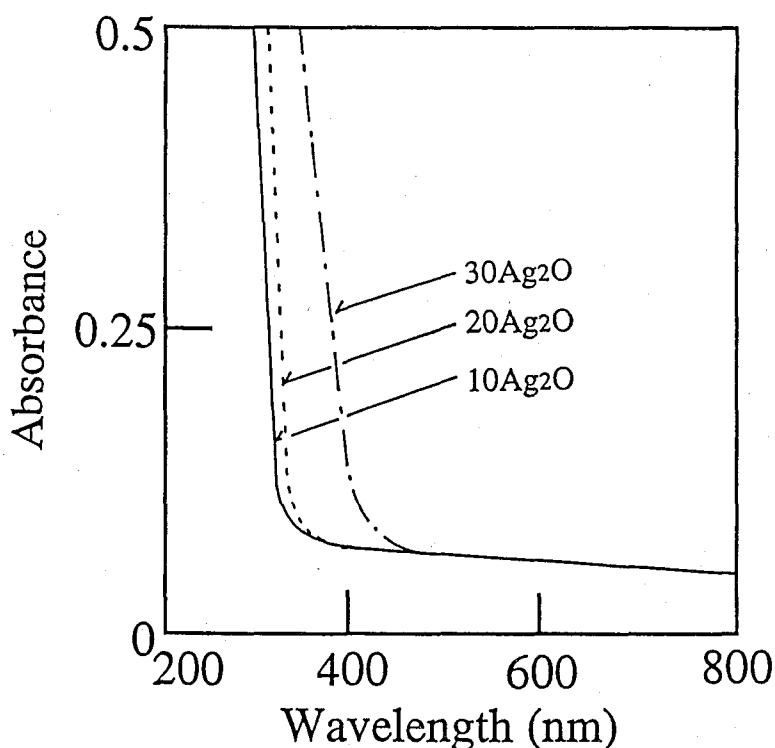


図2-6 Ag_2O 含有量の異なるガラスの可視-紫外吸収スペクトル
(試料厚=0.5mm)

図2-7に10Ag₂O-, 15Ag₂O, 20Ag₂O及び30Ag₂O-ガラスの赤外反射スペクトルを示す。横軸は波数(cm⁻¹)、縦軸は反射率を表す。いずれの組成のガラスにおいても波数が、1260cm⁻¹、1140cm⁻¹、1050cm⁻¹、900cm⁻¹、750cm⁻¹及び470cm⁻¹近傍に反射帯が認められた。1260cm⁻¹の吸収はP=O伸縮振動によるもの、1140cm⁻¹及び750cm⁻¹の吸収は鎖状O-P-OあるいはP-O-Pの振動、1050cm⁻¹の吸収は鎖状リン酸塩の末端部以外のPO₃⁻による振動、900cm⁻¹の吸収は鎖状リン酸塩の末端部のPO₃²⁻の振動にそれぞれ帰属される[27,35,36]。これらの振動モードの中で、特に1260cm⁻¹のP=O伸縮振動と900cm⁻¹の鎖状リン酸塩の末端部のPO₃²⁻の振動の相対強度比が、ガラス中へのAg₂O添加量によって変化した。Ag₂O含有量が10mol%のガラスでは、P=O伸縮振動の強度が、PO₃²⁻の振動強度よりも強いが、Ag₂O含有量が増加するとその相対強度比は逆転した。これは銀の添加によってリン酸鎖のネットワークが切断され、その鎖の長さが短くなっていくことを示唆している。また、このような銀イオンの添加によって非架橋酸素に帰属される吸収が増加する現象はアルカリフォスフェート系ガラスでも観測され[27]、銀イオンがリン酸塩系ガラスではアルカリイオンと同様の挙動を示すことが推察される。これは、銀イオンとアルカリイオンが共存するガラスで混合アルカリ効果が生じる結果からも支持される。

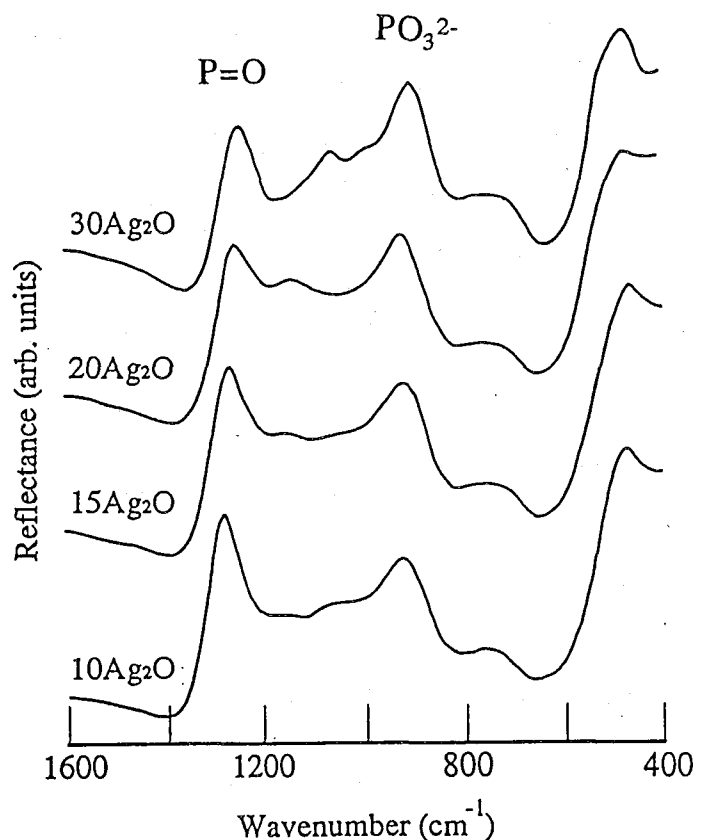


図2-7 Ag₂O含有量の異なるガラスの赤外反射スペクトル

図2-8及び2-9に10Ag₂O-, 15Ag₂O, 20Ag₂O及び30Ag₂O-ガラスのd-線での屈折率変化、密度変化を示す。Ag₂O含有量が増加すると屈折率、密度はともに単調に増加した。この増加は、重金属イオンであるAgイオンによる寄与と推察される。

以上2-3-1、2-3-2節で得られた結果から、次節では、P₂O₅を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスのガラス形成について考察する。

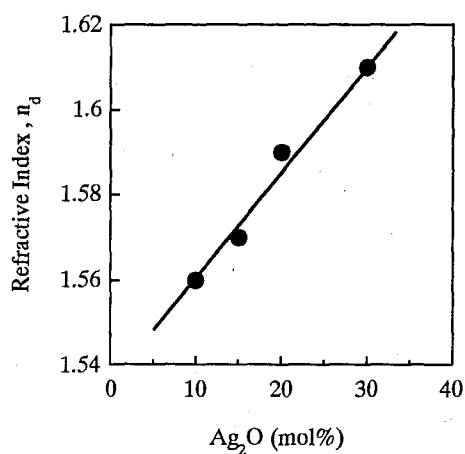


図2-8 Ag₂O含有量に対するガラスの屈折率変化

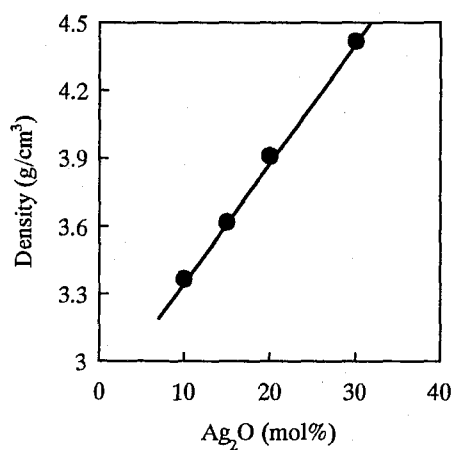


図2-9 Ag₂O含有量に対するガラスの密度変化

2-4 考察

2-4-1 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスのガラス形成

本章では、 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラス $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラスのガラス生成状態、結晶析出傾向について調査し、得られたガラスについて、その熱的性質、構造変化に与える Ag_2O 添加の影響について検討した。本節では、これまでの結果から、 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスのガラス形成について考察する。

まず、これまで得られたガラス生成状態の結果について概説する。図2-2に示した本組成系ガラスのガラス化範囲から、添加可能な Ag_2O 量はガラス中の Al_2O_3 含有量に大きく依存していた。ガラス化範囲から、添加可能な Ag_2O 量を推察すると、 Al_2O_3 を添加していない $Ag_2O-P_2O_5$ 系では約60mol%の Ag_2O を、 Al_2O_3 が5mol%では40mol%(推定値)、10mol%では30mol%、そして、20mol%では20mol%の Ag_2O を添加することが可能であり、 Al_2O_3 含有量が増加すると添加可能な Ag_2O 量は減少することが明かとなった。また、 Al_2O_3/P_2O_5 の比を一定としてガラス化範囲を逸脱する高濃度の Ag_2O を添加して生成した失透試料のX線回折図形からは、金属銀の析出は観測されずに、 $AlPO_4$ 結晶が析出することが明かとなった。これは、より高濃度の Ag_2O を添加しても融液への Ag^+ イオンの溶解量は限界に達せず、むしろ融液構造の変化によるものと推察された。そこで、一般的なリン酸塩系ガラス($R_2O-P_2O_5$)の構造変化とガラス形成の関連性について調査した。リン酸塩系ガラスのガラス形成、構造については、R. Brucknerら[37]数多くの研究者によって検討がなされ、一般化したモデルが提唱されている。図2-10にアルカリ酸化物の含有量の異なる $R_2O-P_2O_5$ 系ガラスのモデル図を示す。純粋な P_2O_5 ガラスでは、P原子は通常の酸化状態が+5価であり、4配位状態をとる。従って、 P_2O_5 ガラスでは、4つの酸素のうち1つはPと2重結合状態をとり、残りの3つの酸素はP-O-Pのネットワークを形成している(図2-10(a))。このようなガラスに R_2O を順次添加していくと、P-O-P結合を有するネットワークは切断

され、分岐点を持つ鎖状構造を形成し、 $50R_2O-50P_2O_5$ 組成では、無限長の鎖状構造を形成する(図2-10(b))。さらに、アルカリ酸化物を添加していくと $R_{2n+2}P_nO_{3n-1}$ の一般式で示されるように鎖の長さは次第に短くなっていき(図2-10(c))、充分なネットワーク構造を形成することが難しくなるためにガラス形成が困難となり結晶化に至る。

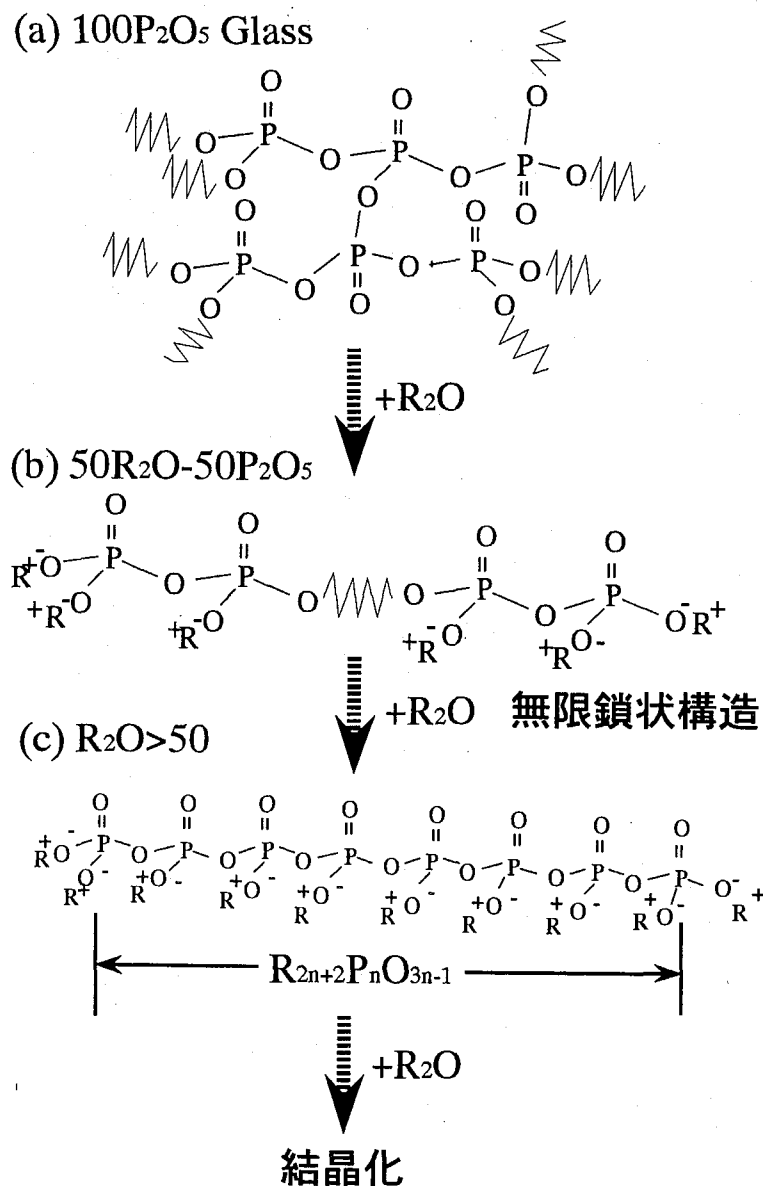


図2-10 R_2O (R: アルカリ元素)添加によるリン酸塩ガラスの構造変化モデル[37]

また、 P_2O_5 に Al_2O_3 を添加したガラス構造については、KreidlとWeyl[30]によって論じられており、図2-11に示したように、 Al^{3+} が構造中で正リン酸アルミニウム($AlPO_4$)の構造を形成することが知られている。これは、 PO_4 4面体におけるP原子の余剰の原子価と AlO_4 4面体におけるAl原子の不足した原子価が、2つの4面体同志でpairを形成することにより相殺されることに起因している。このような網目修飾酸化物(R_2O)及び Al_2O_3 の添加によるリン酸塩系ガラスの構造変化とガラス形成についての既往のモデルを参考にして本組成系のガラスの Ag_2O 添加によるガラス形成について考察する。

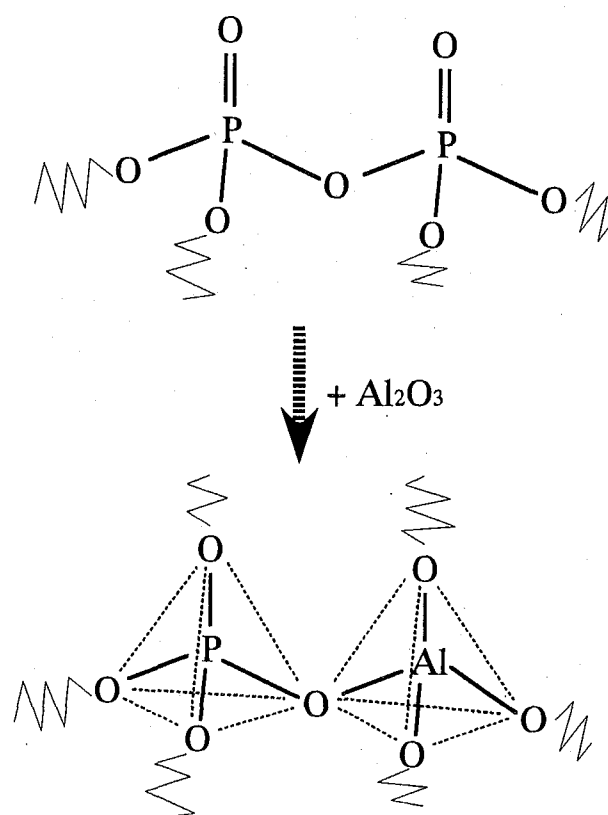


図2-11 Al_2O_3 添加によるAl-O-Pネットワークの形成モデル[30]

Ag₂O添加量に対する結晶化傾向、光学吸収端のシフト、赤外領域の振動変化等の一連の現象から推定された、Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスのAg₂O添加によるガラス形成のモデル図を図2-12に示す。図2-7に示したAg₂O含有量に対するFT-IRスペクトル変化から、Ag₂O含有量が増加するとリン酸のネットワークを形成する鎖の末端部のPO₃²⁻の振動による吸収が他の吸収と比較して相対的に増加することが明らかとなった。赤外吸収からは、Al-O-P、Al-Oに基づく振動を帰属することはできなかったが、Al₂O₃量に対して添加可能なAg₂O量が減少する結果から、ガラス中でAg⁺イオンはリン酸に結合した酸素に優先的に配位して、P-O-Pのネットワークを切断するものと推察される。これは、図2-5に示した示差熱曲線から求めたAg₂O添加量に対するガラス転移点温度の連続的な低下現象、図2-6に示した光学吸収端の長波長側へのシフトと対応している。従って、Ag₂O添加量が増加するとO=PO₃にAg⁺イオンが配位してネットワークの鎖の長さが短くなる結果、ガラス化が困難となり構造中で独立的に存在するAlPO₄類似な構造単位がAlPO₄結晶として析出したものと考えられる。

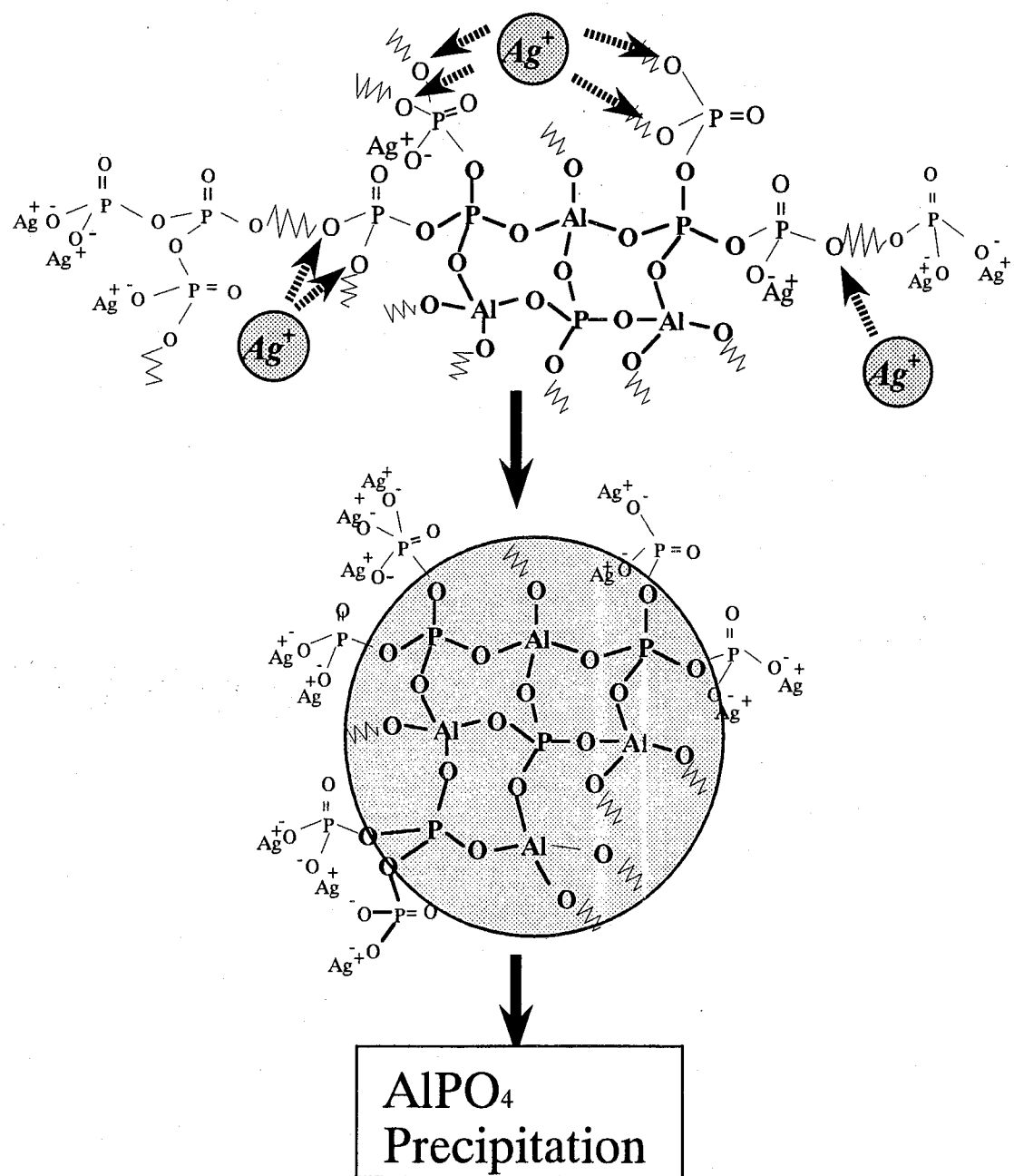


図2-12 Ag_2O 添加による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの構造変化モデル

2-5 本章のまとめ

本章では、 P_2O_5 を主成分とする $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系高濃度銀イオン含有ガラスのガラス生成状態、結晶析出に与える組成の影響について調査し、得られたガラスの熱的性質を中心とした基礎的な性質と構造変化に与える Ag_2O 添加の影響について検討してきた。その結果、以下のことが明かとなった。

(1)これまでに一部の領域しかガラス形成の報告がなされていない $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラスのガラス化範囲を明かにした。

(2)得られたガラスの中で、銀イオンを10~30mol%含有する以下の組成

10 Ag_2O -22.5 Al_2O_3 -67.5 P_2O_5

15 Ag_2O -21.25 Al_2O_3 -63.75 P_2O_5

20 Ag_2O -20 Al_2O_3 -60 P_2O_5

30 Ag_2O -10 Al_2O_3 -60 P_2O_5

は、通常の光学研磨加工や大気中での取り扱いに充分耐え得る耐久性を有し、かつ、結晶化に対する熱的安定性因子($\Delta T=T_x - T_g$)が200K以上と安定なガラスが得られた。

(3)ガラス融液中への添加可能な Ag_2O 量は、ガラス中の Al_2O_3 含有量の増加によって減少したが、これは、添加した銀イオンがP-O-Pのネットワークを形成するリンに結合した酸素に配位してネットワークを切断する結果、融液中で $AlPO_4$ 類似の状態を有する構造が $AlPO_4$ 結晶として析出するためと考えられた。

(4) P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの中で、(2)に記した組成系のガラスがイオンビーム照射用の基板ガラスとして有用であるものと考えられた。

参考文献

- [1] S. D. Stooky, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949).
- [2] U. Kreibig, *Appl. Phys.*, **10**, 255 (1976).
- [3] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara and A. J. Ikushima, *J. Opt. Soc. Am.*, **B11**, 1236 (1994).
- [4] 横田、清水、東芝レビュー、**16**, 893 (1961)
- [5] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commum.*, **56**, 921 (1985).
- [6] K. Yata and T. Yamaguchi, *J. Mat. Sci.*, **27**, 101 (1992).
- [7] 化学総説、No.39、無機光化学、pp207、日本化学会編
- [8] M. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1958).
- [9] 林 和孝、修士論文、東京工業大学、1992年
- [10] G. W. Arnold and J. A. Borders, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1488 (1977).
- [11] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncello and F. Gonella, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B91**, 478 (1994).
- [12] R. F. Haglund, Li Yang, R. H. Magruder III, C. W. White, R. A. Zuhr, Lina Yang, R. Dorsinville and R. R. Alfano, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B91**, 493 (1994).
- [13] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa and M. Satou, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, L742 (1991).
- [14] H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, L862 (1989).
- [15] T. Akai, K. Kadono, H. Yamanaka, T. Sakaguchi, M. Miya and H. Wakabayashi, *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **101**, 105 (1993)
- [16] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *Commum. Am. Ceram. Soc.*, **C81** (1982).
- [17] R. Kelly, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B18**, 388 (1987).
- [18] Y. Dai, T. Kawaguchi, K. Suzuki and K. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 159 (1992).
- [19] G. Battaglin, R. Bertoncello, A. Bosclo-Boscoletto, F. Caccavale, J. Lucas, P. Mazzoldi, C. Pledel and P. Polato, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 256 (1990)
- [20] D. Ricard, Ph. Roussignol and C. Flytanis, *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985).
- [21] J. W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva and C. M. Bowden, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1420 (1989).
- [22] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 1647 (1986).

- [23] E. F. Riebling, *J. Chem. Phys.*, **55**, 804 (1971).
- [24] E. F. Ribling, *J. Mat. Sci.*, **7**, 40 (1972).
- [25] J. L. Piguet and J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 450 (1980).
- [26] E. N. Boulos and N. J. Kredil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 368 (1971).
- [27] R. F. Bartholomeu, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 221 (1972).
- [28] P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris and S. Scotti, *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 97 (1993).
- [29] 山根 正之、はじめてガラスを作る人のために、内田老鶴圃
- [30] N. J. Kreidi and W. A. Weyl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 372 (1941).
- [31] Douglas S. Kindred, *Appl. Opt.*, **29**, 4051 (1990).
- [32] A. Dietzel, *Glastech Ber.*, **22**, 41 (1968).
- [33] A. V. Dmitryuk, S. E. Paramzina, O. Ch. Savvina and O. A. Yashchurzhinskaya, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **66**, 626 (1989).
- [34] A. V. Dmitryuk, A. S. Perminov and O. Ch. Savvina, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **60**, 63 (1986).
- [35] Gan Fuxi, Jiang Yasi and Jiang Fousong, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 263 (1982).
- [36] M. Sammet and R. Bruckner, *Glastech. Ber.*, **60**, 55 (1987).
- [37] R. Bruckner, H. U. Chun, H. Goretyki and M Sammet, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 49 (1980)

第3章

イオンビームを照射した ガラスの光吸収特性

3-1 はじめに

3-2 実験方法

3-2-1 試料ガラス及びイオン照射用基板の作製

3-2-2 イオンビーム照射

3-2-3 可視-紫外吸収スペクトル測定

3-3 実験結果

3-3-1 プラズマ振動吸収生成に与える

ガラス組成の効果

3-3-2 プラズマ振動吸収生成に与える

イオン照射条件の効果

3-4 考察

3-4-1 イオン照射によるプラズマ振動吸収生成挙動

3-5 本章のまとめ

3-1 はじめに

前章では、 P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスのガラス形成と基礎的性質について検討した。その結果、ガラス中へ添加可能な Ag_2O 量は、ガラス中の P_2O_5 含有量に大きく依存することが明かとなった。本研究で作製した $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラスは、銀イオン含有量が10mol%~30mol%と、従来のシリケート系ガラスと比較して100~1000倍の高濃度の Ag_2O を含有し、かつ、大気中での取り扱い、研磨加工に充分耐え得るガラスの形成が可能であった。本研究では、このような高濃度銀イオン含有ガラスに対してイオンビームを照射して、ガラス表面近傍層に高密度の銀超微粒子を析出させ、それを3次非線形光学材料へ応用することを目的としている。既往の研究例から、ガラスあるいは結晶へのkeVオーダーのイオン照射によってガラス中の金属イオンが還元される現象は、 PbO 含有シリケート系ガラス[1]、 ZrF_4 含有重金属フッ化物ガラス[2]等で金属 Pb, Zr の析出が報告され、単成分系酸化物結晶では、 Ag_2O, CuO, PbO 等の重金属酸化物[3,4]において低級酸化物が形成されることが電子状態の解析によって確認されている。しかしながら、これらのイオン照射を施した材料において還元された金属種がどのような状態で存在しているかについての知見は現在のところ得られてはいない。従って、前章で作製された様々な高濃度銀イオン含有ガラスに対してイオン照射を行った場合に、ガラス中の銀イオンが還元されて実際に銀超微粒子として析出するのかという現象の確認と、適切なイオン照射条件、ガラス組成の探索が3次非線形光学材料の設計において検討すべき最初の重要な課題となる。緒論でも述べたが、ガラス中で銀がnmオーダーの超微粒子として存在すると、波長400nm近傍に銀超微粒子の表面プラズマ振動に基づく吸収が生じる[5-7]。この吸収帯の吸収強度、吸収波長及び半値幅といった吸収特性は、銀微粒子の粒径や析出量に依存して変化することが古くから知られている[5-7,8]。これはイオン照射による微粒子析出現象を確認する1つの手法として、プラズマ振動吸収の生成挙動を検討することが有効であることを示唆している。そこで、本章では、前章で作製された様々なガラスに対して、イオン照射条件として以下のパラメータ、

(1)ガラス組成

(2)イオン照射量

(3)加速エネルギー

を変えてイオンビームを照射し、得られたイオン照射ガラスが、(1)実際にプラズマ振動吸収を生じるのか、また、プラズマ振動吸収が生じた場合に、(2)吸収強度、最大吸収波長及び半値幅といった吸収特性変化の挙動に与えるガラス組成及びイオン照射条件の影響、について検討し、最適なイオン照射条件とガラス組成を探索することを本章の目的とした。

3-2 実験方法

3-2-1 試料ガラス及びイオン照射用基板の作製

第2章で、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのガラス化範囲及び基礎的性質について検討した結果、ガラス形成の容易さ、熱的安定性及び研磨加工時の耐久性に優れている以下の組成系のガラスをイオン照射用基板ガラスとして選択した。作製したガラス組成は、以下mol%表示で、 $10\text{Ag}_2\text{O}-22.5\text{Al}_2\text{O}_3-67.5\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $15\text{Ag}_2\text{O}-21.25\text{Al}_2\text{O}_3-63.75\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 、及び $30\text{Ag}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ の4種類である。出発原料、バッチ量及び熔融冷却条件等、ガラス作製条件は全て2-2-1節に従って作製した。また、イオン交換によって導波路を形成した後、イオン照射を行う場合には、銀イオンとアルカリイオンが共存することが予想されるので、本章では、他の研究者によってガラス形成の報告がなされている $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系[9]ガラスを新たに作製した。

図3-1に $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの作製方法のフローチャートを示す。出発原料に Ag_2SO_4 (和光純薬(株), 99%)、 AgPO_3 (高純度化学(株), 99%)、 NaPO_3 (関東化学(株)、試薬特級)及び $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (白扇化学, 99.9%)を用いた。これらの原料を目的組成に応じで選択した後、50gのガラスが得られるように秤取し、ガラス製乳鉢でおよそ10分間混合した。表3-1に作製したガラス組成、出発原料及び各原料の秤取量を示す。混合したこれらのガラスバッチを Al_2O_3 製ルツボ(日本化学陶業(株), SSA-S, 容量100cc)に充填し、あらかじめ 1000°C に保持したカンタルスーパー発熱体を用いた抵抗加熱型電気炉で大気中、 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ で1時間熔融した。その後、融液を高密度カーボン板上に流し出すことによって急冷し、ガラスを得た。

作製したガラスについて、2-2-4節(1)及び(2)に記した方法で特性温度測定と歪み抜き処理を行った。イオン照射用ガラス基板は、歪み抜き処理を行ったガラスについて2-2-5節(2)に記した方法で鏡面研磨を行い、大きさ、 $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ の板状試料を得た。得られたガラス基板は、イオンビーム照射までの間、デシケーター中に保存した。

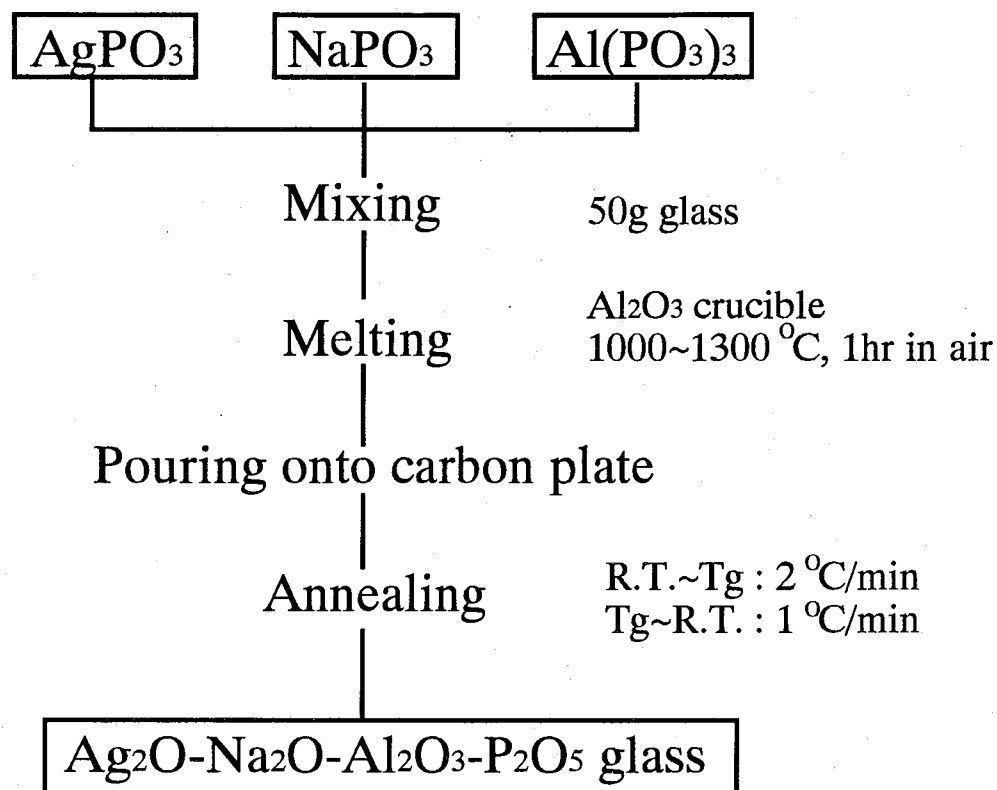


図3-1 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス作製方法フローチャート

表3-1 原料秤取量及び熔融温度

Sample ID	Composition(mol%)	wt %			Melting Temp.(°C)
		AgPO ₃	NaPO ₃	Al(PO ₃) ₃	
15Ag/Na	15Ag ₂ O-15Na ₂ O-10Al ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅	40.21	21.92	37.86	1300
20Ag/Na	20Ag ₂ O-20Na ₂ O-5Al ₂ O ₃ -55P ₂ O ₅	52.69	28.72	18.60	1150

3-2-2 イオンビーム照射

図3-2にイオンビーム照射装置の概略図を示す。本装置は、(株)アルバックによって設計、作製されたプロトタイプの装置である。以下に、本装置の各構成部分について簡単に説明する。試料準備室は真空度を大気圧にした後、基板の搬入及び取り出しを行い、再度超高真空に排気する部分である。試料準備室は、粗引き用のロータリーポンプとターボ分子ポンプによって 10^{-7} torr台の真空度まで排気される。試料搬送室は、イオンポンプによって常時 10^{-8} torr台の超高真空に保持されており、超高真空に排気された試料準備室から基板をイオン照射室まで搬送するラインである。イオン照射室は、基板にイオンビーム照射を行うチャンバーであり、通常はロータリーポンプとターボ分子ポンプによって 10^{-8} torr台の真空度に保持されている。真空度が低下した場合はTi-ゲッターポンプによって再び 10^{-8} torr台の真空度まで排気される。イオン照射機構は、原料ガスを電子サイクロトロン共鳴[10]によってプラズマ化させる放電室、生成したイオンを加速、引き出す加速管、質量数の異なるイオンビームを質量分析する質量分析磁石及びイオン電流を測定するファラデーカップにより構成される。イオンビーム照射ラインはロータリーポンプと2台のクライオポンプによって常時 10^{-8} torr台(イオン照射時は 10^{-6} torr台)に保持されている。イオン照射機構のスペックは、照射イオン種は質量が ^{40}Ar までで、出発原料がガス状態で導入可能であるもの、イオンの加速電圧は最大20keV、引出し電圧は-2keV、イオン電流値は最大 $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。

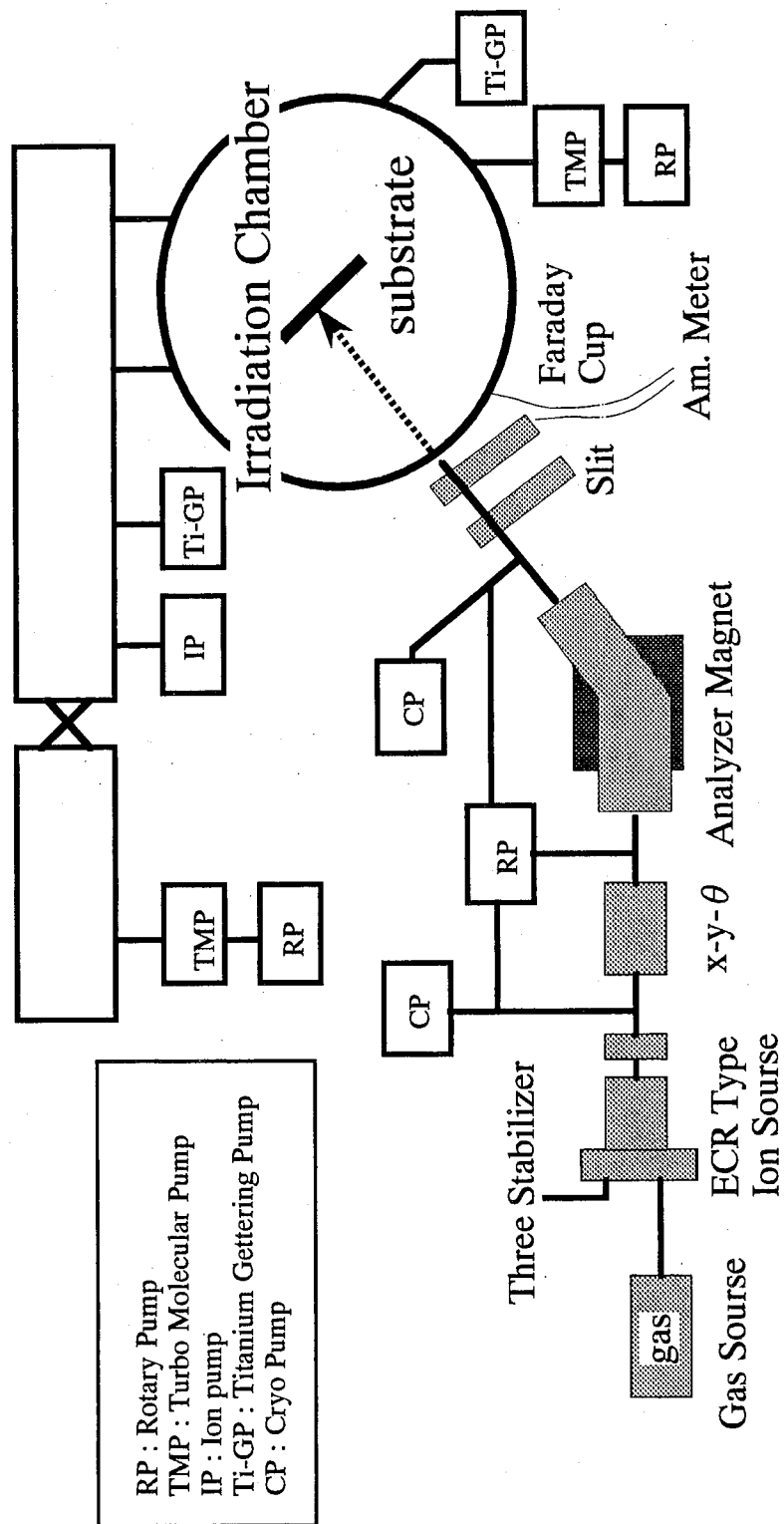


図3-2 イオンビーム照射装置

表3-2にイオン照射条件を示す。3-1-1節で作製した板状試料ガラスに対して、 N_2^+ イオンを加速エネルギー10~20keVで $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ dose(ions/cm²)で室温、 10^{-6} torr台の真空度下でガラス基板に対して垂直に照射した。原料ガスに高純度の N_2 (99.999%)を用いて放電室に流量10sccmで流した。原料ガスは、87.5mTの磁場が印加された放電室に周波数2.45GHzの高周波を出力4.5kWで導入して電子サイクロトロン共鳴を生じさせてイオン化させた。高周波は導波管に設置されたスリースタビライザーを調節することによって進行波4.5kW、反射波が0.01kW以下になるように設定した。生成したプラズマに対して加速電圧20keV、引出し電圧-2keVを印加してイオンを加速及び引き出した。引き出されたイオンを質量分析磁石に電圧を印加することによって望みのイオン種を選択し、8 x 30mmのカーボン製スリットを通過したイオンビームのイオン電流値をファラデーカップで測定した。イオン照射量(ドーズ量)は、以下の式よりイオン照射時間を制御して決定した[10]。

$$N_D = [At / 1.6 \times 10^{-19}C] / S \quad (\text{ions/cm}^2)$$

N_D : ドーズ量(単位面積あたりのイオン数)

S : イオンビーム照射面積(cm²)=スリット面積

t : イオン照射時間(sec)

A : イオン電流値(μ A)

1価のイオンの電気量= $1.6 \times 10^{-19}C$

試料ガラスは基板ホルダーに5mm ϕ のホールが3つあいたMo製マスク、あるいは5mm ϕ のホールが1つあいたAl製マスクと共にねじで固定した。

表3-2 イオンビーム照射条件

Ions	N ₂ ⁺		
Accelated Energy (keV)	12	15	20
Current Density(μ A/cm ²)	30	100	300
Irradiation Dose(ions/cm ²)	$3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18}$		
Substrate Temperature(°C)	Room Temperature		
Pressure(torr)	2×10^{-6}		

3-2-3 可視-紫外吸収スペクトル測定

nmサイズの粒径を有する銀微粒子がガラス中に析出すると波長400nm近傍に銀微粒子による表面プラズマ振動吸収が生じる[5-8]。そこで、イオン照射を行ったガラスについて、銀微粒子の析出挙動を可視-紫外吸収スペクトル法で検討した。測定には、日本分光(株)UVDEC-610型可視紫外分光光度計を使用し、波長200nm～800nmの範囲を走査速度200nm/min、空気参照で可視-紫外吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルから銀微粒子による表面プラズマ振動吸収の最大吸収強度、吸収波長及び半値幅を求めた。

3-3 実験結果

3-3-1 プラズマ振動吸収変化に与えるガラス組成の効果

図3-3に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した、10Ag₂O-、15Ag₂O-、20Ag₂O-及び30Ag₂O-ガラスの可視-紫外吸収スペクトルを示す。各スペクトルにイオン照射量をあわせて示す。母ガラスのスペクトルには、いずれも波長領域が800nmから光学吸収端にかけて吸収帯は認められないが、イオンビームを照射したガラスでは、ガラス中のAg₂O濃度、イオン照射量に対してそれぞれ特徴的なスペクトル変化が観測された。(a)に示した10Ag₂O-ガラスでは、照射量が増加すると波長420nm付近に吸収帯が現れた。この吸収帯は、nmオーダーの金属銀微粒子による表面プラズマ振動吸収に帰属される[5-8]。この吸収帯の最大吸収強度は、照射量が 5×10^{16} doseで極大値を示した。さらに照射量が増加するとこの吸収帯の吸収強度の減少が生じ、可視域から光学吸収端にかけて散乱が生じた。

図3-3(b)~(d)に示した、Ag₂O含有量が15~30mol%のガラスに対してもイオン照射によってプラズマ振動吸収が生成した。照射量に対する吸収帯の変化は、いずれのガラス組成においてもあるイオン照射量で吸収強度は極大値を示した後、減少した。また、ガラス中のAg₂O含有量が増加するとプラズマ振動吸収はより明確に観測されるが、同時にAg₂O含有量が30mol%と非常に高濃度に添加した場合にはプラズマ振動吸収帯がガラスの光学吸収端と重複した。これらのイオン照射によるガラスの吸収特性の変化は、銀イオンを含有するガラスに対してイオン照射を施すことによってガラス中の銀イオンを還元させ、微粒子として析出させることが可能であることを示唆している。

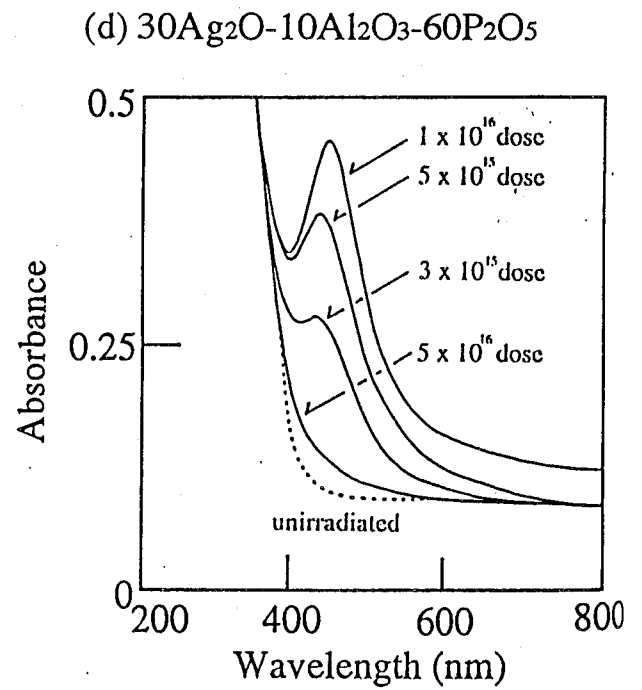
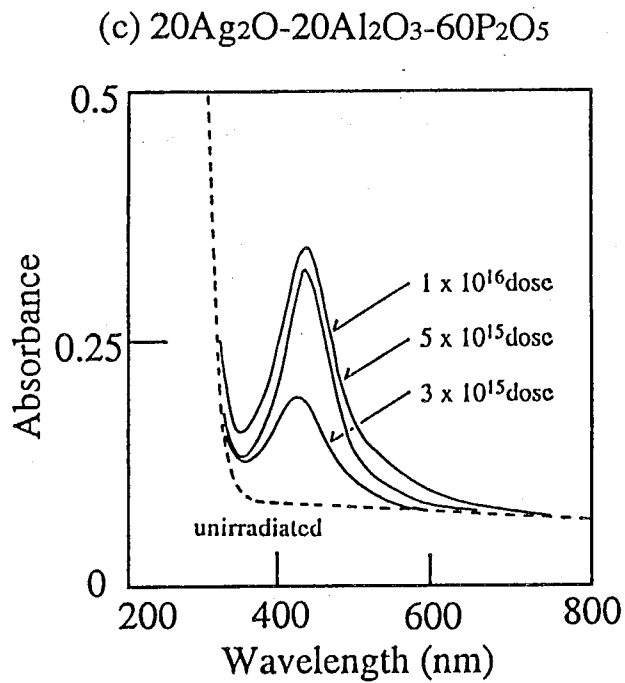
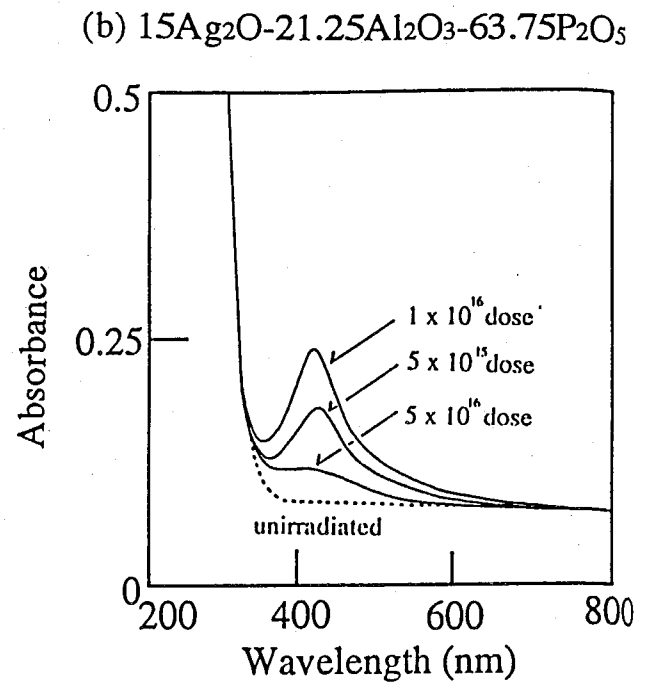
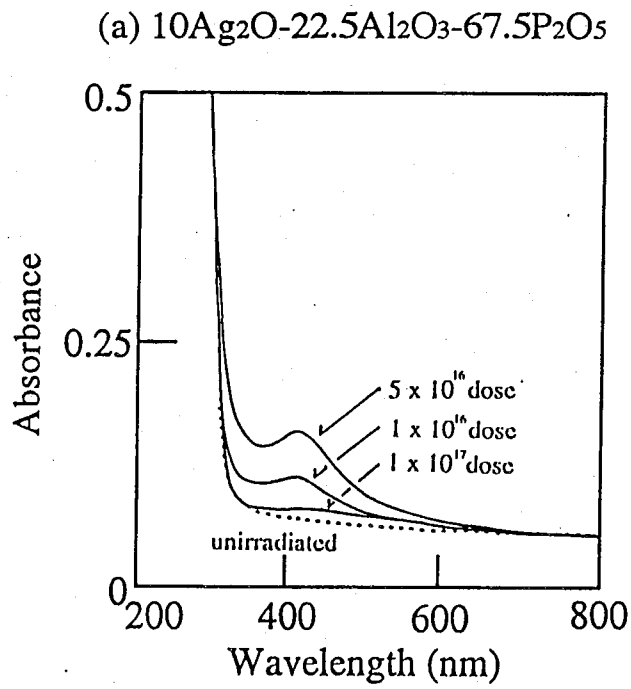


図3-3 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した Ag_2O 含有量の異なるガラスの可視-紫外吸収スペクトル変化

これらの吸収スペクトル変化から銀微粒子の表面プラズマ振動吸収に関して、その最大吸収強度、半値幅及び最大吸収波長をそれぞれ求めた。これらの各パラメータのイオン照射量に対する変化を図3-4に示す。この図より、それぞれのパラメータに対して以下の特徴的な変化が観測された。

各ガラスの吸収強度の極大値及び極大を示したイオン照射量は、10Ag₂O-ガラスでは 5×10^{16} doseで吸光度0.11、15Ag₂O-ガラスでは 2×10^{16} doseで吸光度0.15、20Ag₂O-ガラスでは 1×10^{16} doseで吸光度0.28、そして30Ag₂O-ガラスでは 1×10^{16} doseで吸光度0.33と、ガラス中のAg₂O-含有量が増加すると吸収強度の極大値は増加し、より低いイオン照射量で吸収極大を示した。逆にプラズマ振動吸収が消滅したイオン照射量は、10Ag₂O-ガラスでは 5×10^{17} dose、15Ag₂O-ガラス及び20Ag₂O-ガラスでは 1×10^{17} doseで、そして30Ag₂O-ガラスでは 5×10^{16} doseとAg₂O含有量が多いガラスほど低いイオン照射量で吸収が消滅する傾向を示した。

プラズマ振動吸収の半値幅は、イオン照射量による吸収強度の増加減少挙動に対応した変化を示した。15～30Ag₂Oガラスでは、イオン照射量が 3×10^{15} から 1×10^{16} doseまでの吸収強度が増加する領域で半値幅は狭くなる傾向を示し、その後、吸収強度が減少し始めるイオン照射量領域で再び半値幅は広がった。

プラズマ振動吸収の最大吸収波長は、ガラス中のAg₂O含有量及びイオン照射量に依存した変化を示した。イオン照射量の増加によって、吸収強度が増加する領域での吸収波長の長波長側へのシフトが観測された。また、ガラス中のAg₂O含有量が多いほどプラズマ振動吸収は長波長側に存在した。

これらの現象については後に考察するが、プラズマ振動吸収は微粒子の粒径、その分布及び析出量に依存して変化することが知られている。従って、一連の結果は、ガラス組成とイオン照射量によって銀超微粒子の特性(粒子径、析出量)が変化したことを示唆している。

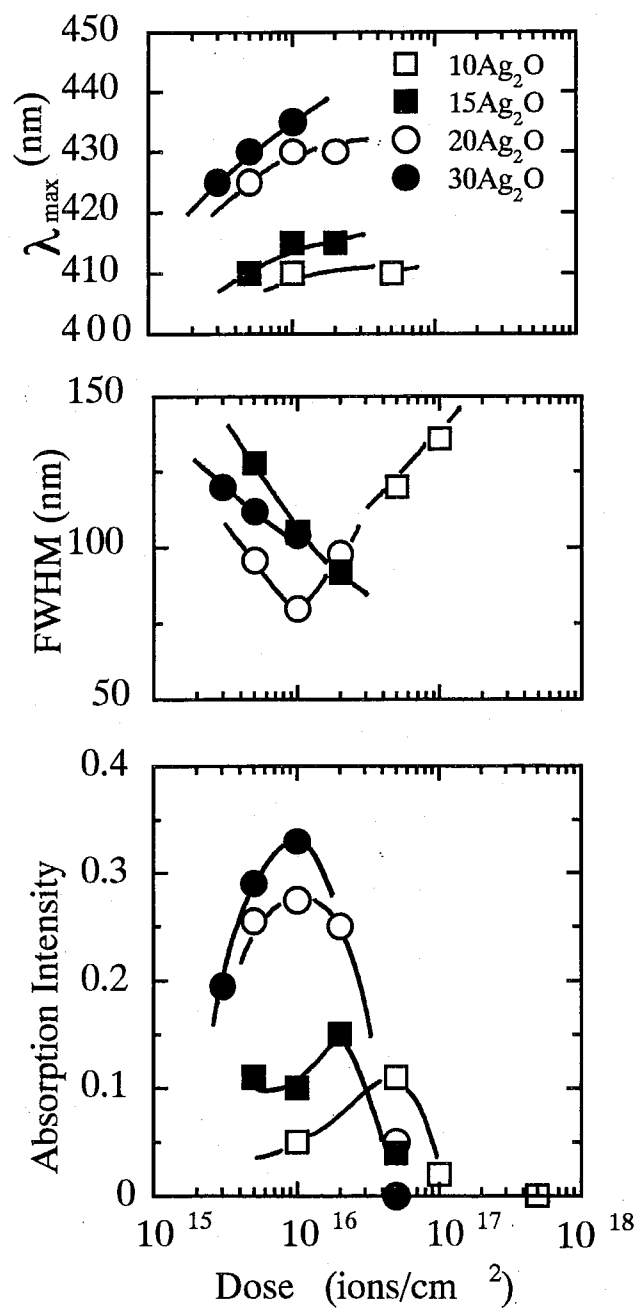


図3-4 プラズマ振動吸収から求めた吸収強度、半値幅及び吸収波長のイオン照射量に対する変化

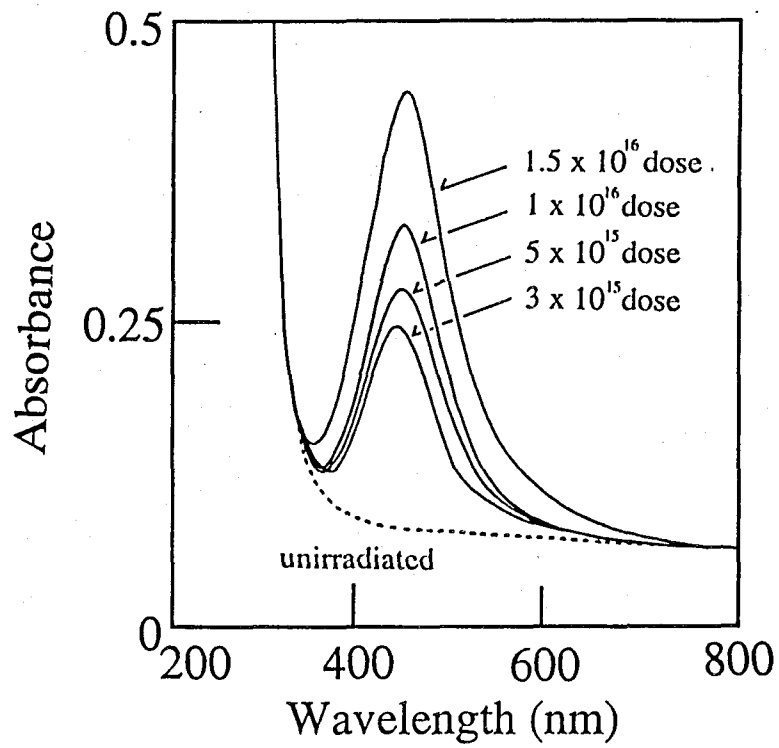
図3-5に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した15Ag/Na-及び20Ag/Na-ガラスの可視-紫外吸収スペクトル変化を示す。図3-3に示した等モル量の Ag_2O を含有するスペクトルと比較すると Na_2O の添加によってプラズマ振動吸収強度が大きく増加し、より明確なプラズマ振動吸収が観測された。この組成のガラスでは、 5×10^{16} dose以上の照射は行っていないが、最大吸収強度は15 Ag_2O -ガラスに比べて15Ag/Na-ガラスでは約2倍に、また、20 Ag_2O -に比べて20Ag/Na-ガラスでは約1.5倍程増加した。また、これらのスペクトル変化から、イオン照射量の増加による最大吸収波長の長波長側へのシフトと半値幅の減少が定性的に観測された。そこで、これらの吸収スペクトル変化から銀微粒子の表面プラズマ振動吸収に対して、その最大吸収強度、半値幅及び最大吸収波長をそれぞれ求めた。これらの各パラメータのイオン照射量に対する変化を図3-6に示す。

最大吸収強度はイオン照射量に対してほぼ直線的な増加傾向を示した。しかし、ガラス中の Ag_2O 含有量による吸収強度は、先に示したアルカリ無添加ガラスの場合と比較すると顕著な増加は認められなかった。

同一イオン照射量での吸収強度に対する Ag_2O 含有量の影響は顕著に認められなかったものの、プラズマ振動吸収の半値幅は Ag_2O 含有量の多い20Ag/Naガラスの方が15Ag/Na-ガラスよりもブロードであった。イオン照射量に対して、半値幅はイオン照射量が増加すると狭くなり、いずれの組成のガラスでもイオン照射量が、 1×10^{16} doseで最小値を示した後、再び増加する傾向を示した。

プラズマ振動吸収の最大吸収波長は、いずれのガラス組成においてもイオン照射量が増加すると長波長側にシフトした。このように、高濃度銀イオン含有ガラスへの Na_2O の添加はプラズマ振動吸収特性、特に吸収強度の増加をもたらすことから、ガラス構成成分の適切な選択によって微粒子特性を制御することが可能であることが示唆された。

(a) $15\text{Ag}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$



(b) $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{P}_2\text{O}_5$

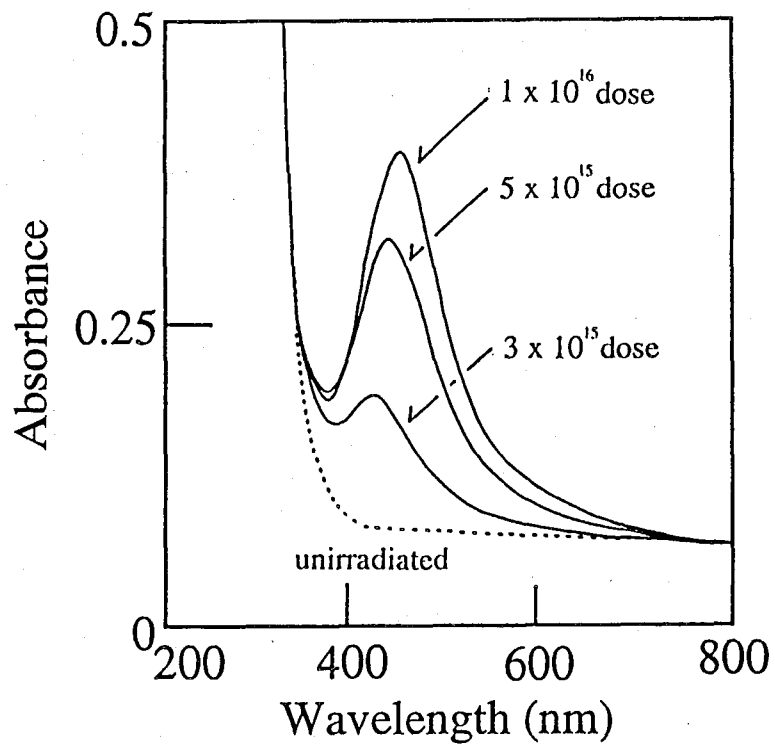


図3-5 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した15Ag/Na, 20Ag/Na-ガラスの可視-紫外吸収スペクトル変化

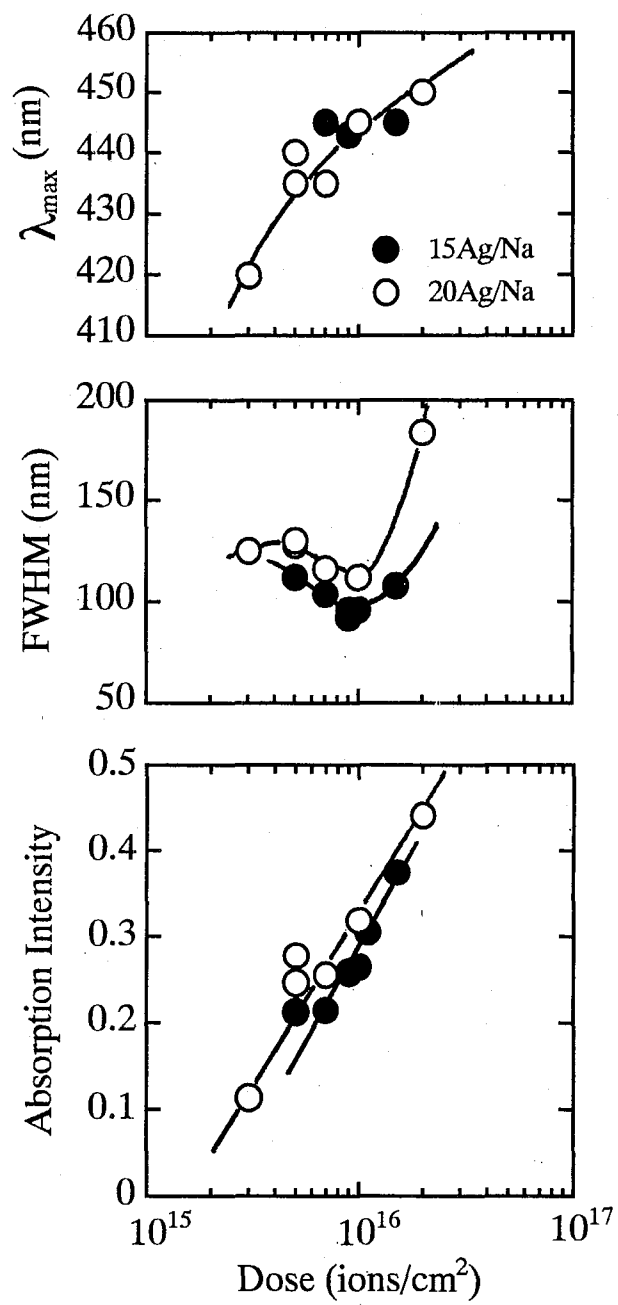


図3-6 プラズマ振動吸収から求めた吸収強度、半値幅及び吸収波長のイオン照射量に対する変化

3-3-2 プラズマ振動吸収生成に与えるイオン照射条件の効果

図3-7に N_2^+ イオンを加速エネルギー12、15及び20keVで照射した、20Ag₂O-ガラスの可視-紫外吸収スペクトルを示す。イオン照射によるプラズマ振動吸収の生成は、イオンビームの加速エネルギーに依存した挙動を示した。イオン照射量に対する吸収強度の増加、減少挙動は加速エネルギーには特に依存しなかったが、吸収強度は加速エネルギーが高い程増加した。一連のスペクトル変化から定性的に判断すると、吸収強度は加速エネルギーが増加すると増加し、半値幅は加速エネルギーが低いほど幅広く、また、最大吸収波長は加速エネルギーが高いと長波長側に現れる傾向を示した。

これらのスペクトルより求めた各ガラスの最大吸収強度、半値幅及び最大吸収波長のイオン照射量による変化を図3-8に示す。最大吸収強度は、いずれの加速エネルギーにおいても、イオン照射量がおよそ 1×10^{16} doseで極大値を示した。その値は、加速エネルギーが12keVで吸光度0.1程度であるが、加速エネルギー15keVでは、約2倍に増加し、さらに20keVでは、加速エネルギーが12keVの場合と比較して3倍に増加した。これは、入射イオンの照射のエネルギーを増加させると、吸収強度の増加がもたらされることを示唆している。本実験では装置条件の制約のため、20keV以上のより高エネルギーでのイオン照射を行うことは不可能であった。従って、加速エネルギーの影響についてはさらなる検討が必要と考えられる。また、照射イオンの加速エネルギーは、吸収強度のみならずプラズマ振動吸収の吸収波長及び半値幅にも影響を及ぼした。吸収波長は照射イオンの加速エネルギーが高いほど長波長側に存在した。また、半値幅は加速エネルギーが低いほど幅広くなる傾向を示した。これら一連の現象は、イオン照射のエネルギーが微粒子特性を制御する要因の1つとして挙げられ、前節の結果とあわせて考えるとガラス組成(Ag₂O含有量、共存元素)、照射量及び照射エネルギーの選択によってプラズマ振動吸収特性の制御が可能であることを示唆している。

以上、イオン照射によるプラズマ振動吸収の生成挙動に与えるガラス組成ならびにイオン照射条件の影響についての結果をまとめた。次節では、これらの現象をMie理論[11]に基づいて考察する。

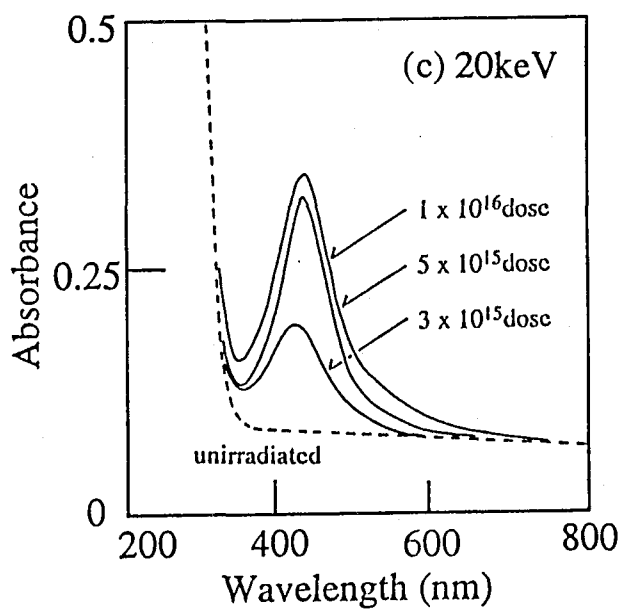
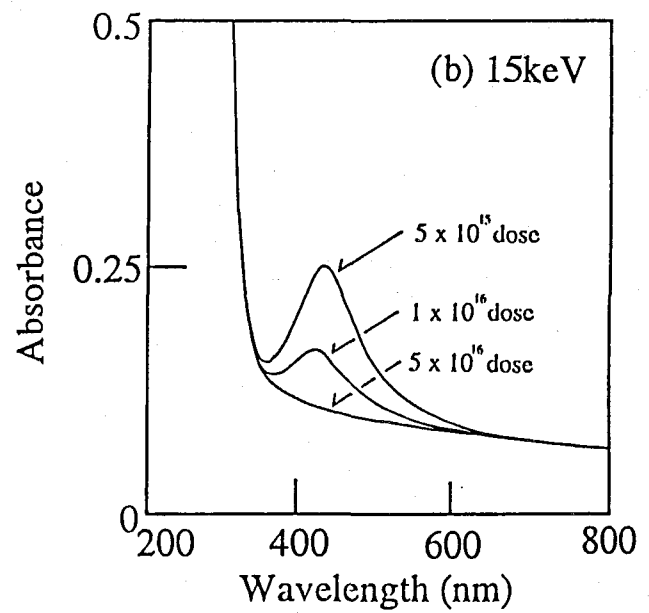
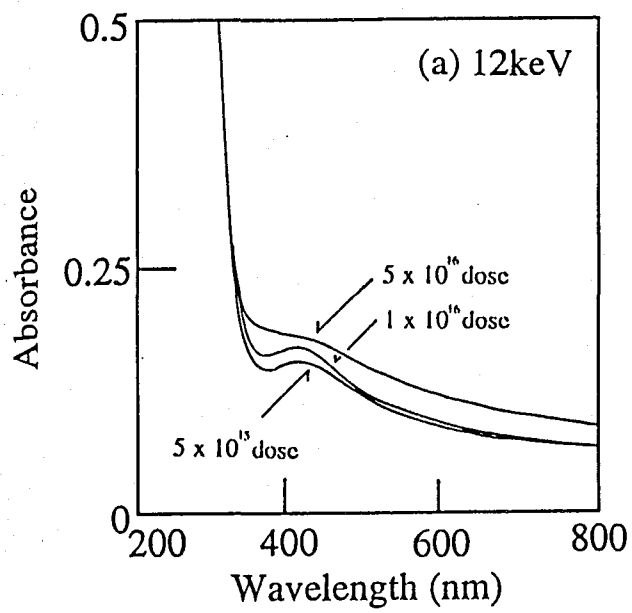


図3-7 N_2^+ イオンを異なる加速エネルギーで照射した20Ag₂O-ガラスの可視-紫外吸収スペクトル変化

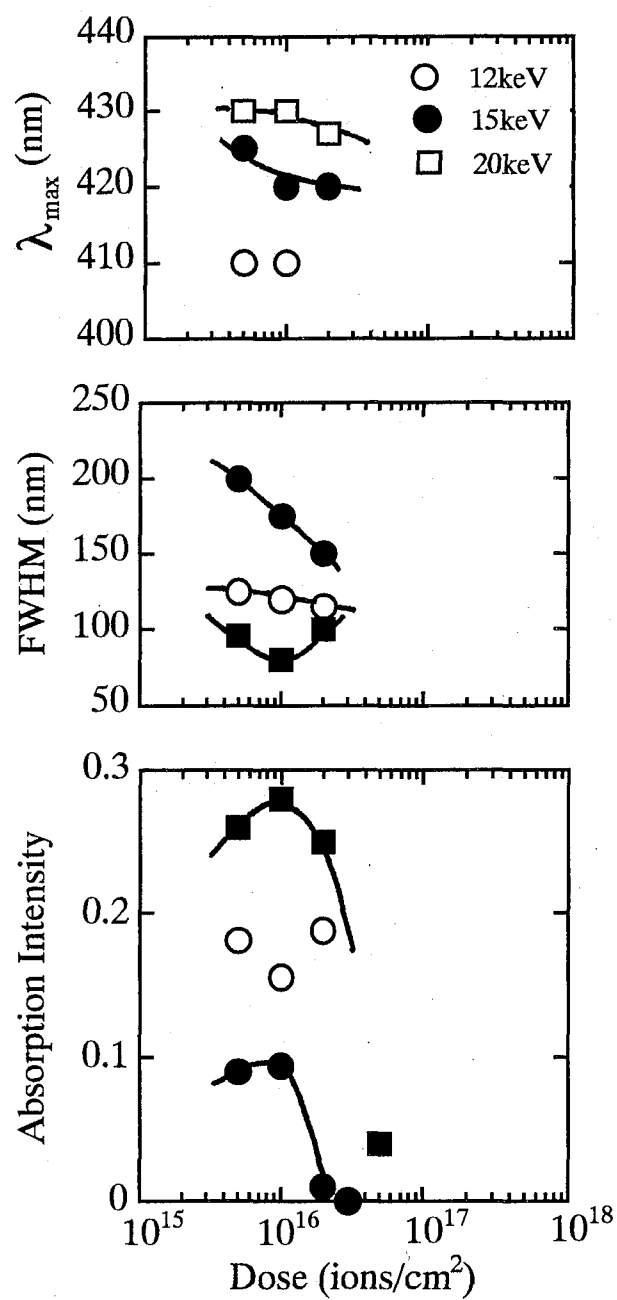


図3-8 プラズマ振動吸収から求めた吸収強度、半値幅及び吸収波長のイオン照射量に対する変化

3-4 考察

3-4-1 イオン照射によるプラズマ振動吸収生成挙動

本章では、 Ag_2O 含有量の異なる $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス、第4成分として Na_2O を添加した $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスに対して N_2^+ イオンを様々な条件で照射し、ガラス組成ならびにイオン照射条件がガラスの吸収特性に与える影響について検討してきた。その結果、イオン照射によって波長400nm近傍に銀超微粒子の析出に基づくプラズマ振動吸収が生じ、その吸収特性はガラス組成ならびにイオン照射量に依存して変化した。このような金属超微粒子による吸収帯の生成は、ステンドガラス[12-14]に代表されるガラス中に微粒子が分散した系、あるいは水溶液中に分散した系[15,16]において古くから研究がなされ、古典電磁気学を適用したMie理論によって解析されている。そこで本節では、イオン照射によるプラズマ振動吸収生成挙動をMie理論に基づいて解析し、非線形光学効果をより有効に発現させるためのイオン照射条件、ガラス組成を確立することを試みた。

はじめに、本章で得られた結果について概説する。同一イオン照射量、ここでは 1×10^{16} doseとする、でのプラズマ振動吸収特性は、図3-4に示したようにガラス中の Ag_2O 含有量が多いほど吸収強度は大きく、その吸収波長は長波長側に位置し、半値幅は狭くなる傾向を示した。イオン照射量が増加すると、図3-4の○で示した20 Ag_2O -ガラスでは、イオン照射量が 1×10^{16} doseまではイオン照射量の増加に伴って吸収強度の増加、吸収波長の長波長側へのシフトが観測され、半値幅は狭くなっていった。その後、イオン照射量の増加によって吸収強度は減少し、半値幅は再び広がる傾向を示した。このような吸収特性の変化に与えるイオン照射量依存性は、図3-6に示した Na_2O を添加したガラスにおいても観測された。同一のガラス組成(20 Ag_2O -ガラス)においてイオンビームの加速エネルギーを変化させた場合には、図3-8に示したように照射イオンの加速エネルギーが高いほど吸収強度は大きく、吸収波長はより長波長に位置し、半値幅は狭くなることが観測された。以下ではこれらの現象をMie理論と比較して考察する。

金属超微粒子のプラズマ振動吸収

図3-9に銀の状態密度のモデル図を示す。横軸は状態密度、 $D(E)$ を縦軸はエネルギーを表す。図中の破線で示した領域は空の、実線は電子で満たされた5sp軌道である。矢印1で示した、5sp軌道間での内部遷移(Intraband Transition)では、フォノンによって容易に生じ、この場合は光の吸収は起こらない。しかしながら、矢印2で示した、銀の4d軌道から5sp軌道への遷移では、より大きなエネルギーを必要とするため、光の吸収が生じる。これらの遷移によって、微粒子中の全ての自由電子の励起が生じる。図3-10に金属微粒子によるプラズマ振動の模式図を示す。光は電場と磁場よりなっているが、微粒子が誘電率の異なる媒体中に添加され、電場 E が印加されたとする。このとき、微粒子は分極し、見かけ状、球形のイオンと電子に分離した状態を取る。イオンと比較して質量が圧倒的に小さい電子は、分極状態をもとの状態に戻そうとする力が働いて、電子の振動が誘起される。この球状の電子の固有振動数と電場の振動数が一致すると、いわゆる共鳴効果が生じ、ある特定の電場(波長の光)が吸収され着色が生じる。このプラズマ振動について以下では、Mie理論を用いて、微粒子特性と吸収特性との関係について最初に検討する。

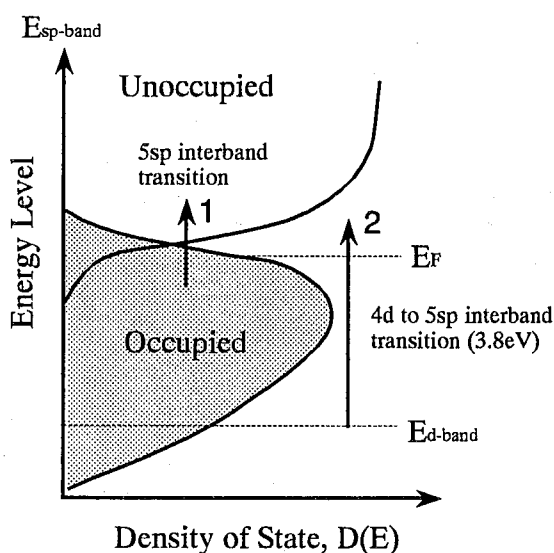


図3-9 銀のエネルギー状態図

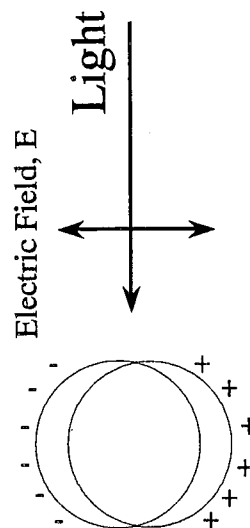


図3-10 銀微粒子のプラズマ振動モデル

Mie理論

Mieは、透明な媒体中に分散した微細な単分散の金属微粒子による光の散乱、吸収について古典電磁気学を適用して解析した[11]。彼は、金属微粒子の粒子径が光の波長に比べて充分小さい場合、金属超微粒子による光吸収係数は以下の式で表されることを示した。

$$K = (6 \pi N V / \lambda) \operatorname{Im} \sum (-1)^v [(a_v - p_v) / 2 \alpha^3] \quad (1)$$

K: 吸収係数

N: 微粒子数

V: 微粒子1個の体積

λ : 媒質中の波長

ここで、微粒子の半径をRとすると、

$$\alpha = 2 \pi R / \lambda \quad (2)$$

である。(1)式中の a_v , p_v は、電磁波の入射によって金属微粒子内に生じた、電氣的(a_v)、磁氣的(p_v)多極子であり、特に、微粒子半径が $R < 50 \text{ nm}$ である場合は、電気双極子 a_1 、電気4重極 a_2 、及び磁気双極子 p_1 のみを考慮した以下の式で、充分近似することが可能である[5,17]。

$$K = (6 \pi N V / \lambda) \operatorname{Im}(-a_1 - a_2 + p_1) \quad (3)$$

さらに、粒子半径がより小さい場合、例えばAg微粒子の場合には粒子半径が $100 \text{ \AA}$ 以下、では金属超微粒子による光吸収係数は電気双極子のみを考慮した以下の式で表される。

$$K=[18\pi NVn^{3/2}/\lambda] \times [\epsilon_2/(\epsilon_1 + 2n^2)^2 + \epsilon_2^2] \quad (4)$$

K: 吸収係数(cm^{-1})

N: 粒子濃度

V: 粒子1個あたりの体積

n: 媒体の屈折率

λ : 入射光の波長

ϵ_1 : 金属微粒子の誘電率の実部

ϵ_2 : 金属微粒子の誘電率の虚部

この式において、変数は入射光の波長、 λ と金属微粒子の誘電率の実部及び虚部、 ϵ_1 、 ϵ_2 である。ところで、この式で示される微粒子の粒子径は半径が100 Å以下であり、バルクの金属中における電子の平均自由行程 l (Mean Free Path)、例えばAgでは $l = 580 \text{ Å}$ [8]と比較して充分短い。従って、微粒子内部での電子の平均自由行程は、微粒子の粒子径を R とした場合、

$$l=R \quad (5)$$

に制限される。この微粒子の粒子径による電子の平均自由行程の制限が、衝突周波数(Collision Frequency、 ω_c)の粒子径依存性を発現させる。この周波数は、以下の式で定義される。

$$\omega_c(R) = \omega_0 + V_f / R \quad (6)$$

ω_0 : バルクの金属の衝突周波数($=V_f/l$)

V_f : 金属中の電子のフェルミ速度

(3)式右辺第2項の V_f/R は、プラズマ振動吸収の半値幅($\Delta W_{1/2}$)を意味し、以下のよう
に粒子径依存性を示す[6,7,18]。

$$\Delta W_{1/2} = V_f / R \quad (7)$$

このような ω_c の粒子径依存性は、金属の光学定数、 n 及び k の変化と関係している。
金属の誘電率、 ϵ は以下の式で示される。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n^2 - k^2) + i(2nk) \quad (8)$$

n: 金属の屈折率

k: 金属の吸収係数

Drudeの式より

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\omega_c) \quad (9)$$

従って、入射光の周波数を ω 、プラズマ振動の周波数を ω_p としたとき、 ε_1 及び ε_2 は、以下の式で示される。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_c^2) \quad (10)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \omega_p^2 \omega_c / \omega(\omega^2 + \omega_c^2) \quad (11)$$

$$\omega_p = (4\pi N e^2 / m)^{1/2} = 1.38 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1} [8] \quad (12)$$

N : Density

e : Charge

m : 伝導電子の有効質量

これらの、単分散の金属微粒子に対するプラズマ振動吸収理論式から、微粒子の粒子径に対する理論的な吸収特性の変化について述べる。本研究で取り扱う銀微粒子の場合、バルク中の電子の平均自由行程、 l は580 Å、フェルミ速度 V_f は 1.4×10^6 m/sec[6,19]である。なお、粒子半径が100 Å以上の場合には、解析が非常に複雑になるため、G. W. Arnold[20]によって計算された値を用いた。(4)式より、プラズマ共鳴が生じる場合には

$$\varepsilon_1 + 2n^2 = 0 \quad (13)$$

であることが容易に推察される。従って、(13)式と(10)式から、最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は、

$$\lambda_{\max} = (2\pi c / \omega_p)(1 + 2n^2)^{1/2} \quad (14)$$

と求められる。(14)式より求めた、粒子半径に対する最大吸収波長の理論値を図3-11に示す。理論計算からは、粒子半径が100 Å以下では、粒子半径増加による吸収波長のシフトは観測されないが、粒子半径が100 Å以上では粒子径の増大によって吸収波長の長波長へのシフトが理論、実測によっても観測される。

図3-12に(7)式から求めた、単分散の銀微粒子によるプラズマ振動吸収の半値幅の粒子径依存性を示す。図より粒子半径が100Åまでは、プラズマ振動吸収の半値幅は減少し、 $R=100\text{Å}$ で極少値を取る。その後は粒子径の増大によって再び広がる傾向を示す。

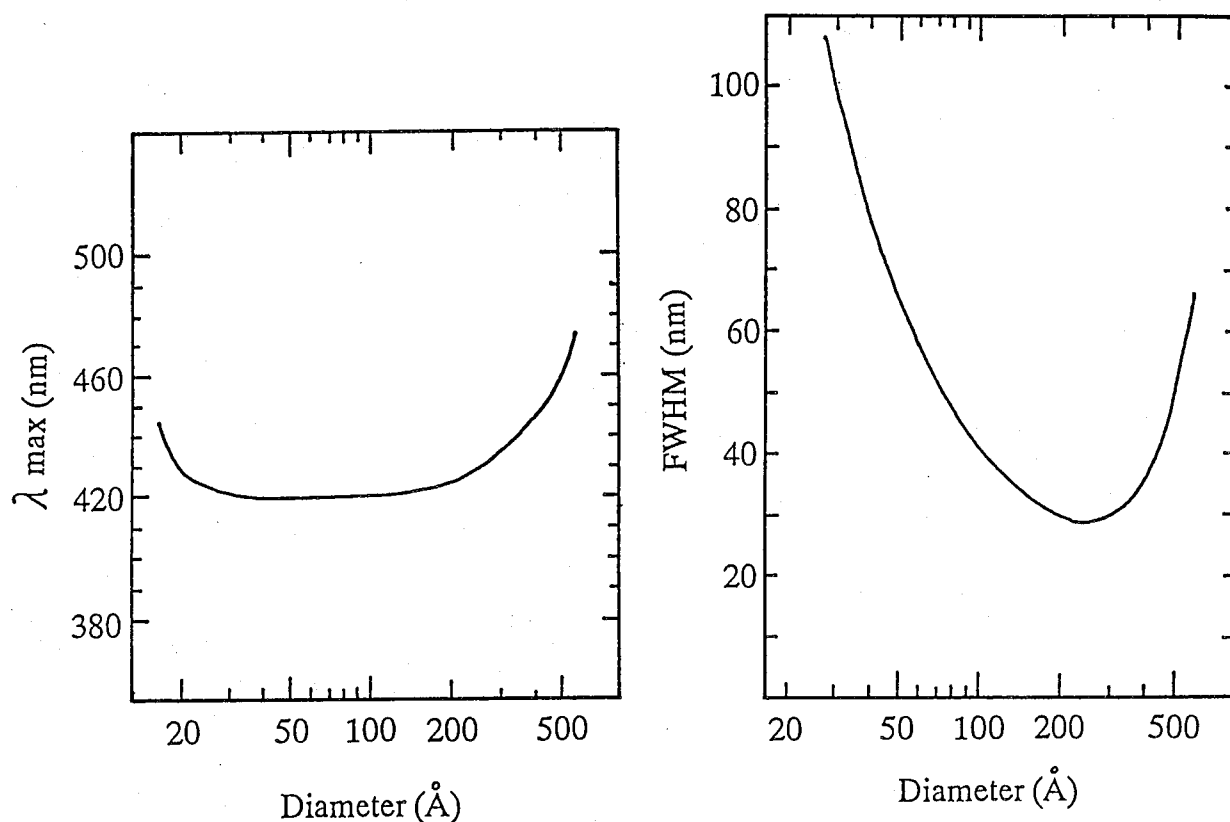


図3-11、12 単分散系の銀微粒子の粒子径に対する最大吸収波長($\lambda_{\max}$)及び半値幅($\Delta W_{1/2}$)変化[13]

吸収係数 K は、(1)式より求められるが、計算が複雑になるため、ここではG. W. Arnoldが計算して求めたスペクトル[20]を用いた。そのプラズマ振動吸収のスペクトル変化の粒子径依存性を図3-12に示す。この図より、粒子半径が100Åまでは、半径の増加によって吸収係数 K の値は増加し、粒子半径が100Åで極大値を取る。さらに半径が増加すると吸収強度は減少していく。以上の微粒子の粒子径変化によるプラズマ振動吸収特性の変化から、

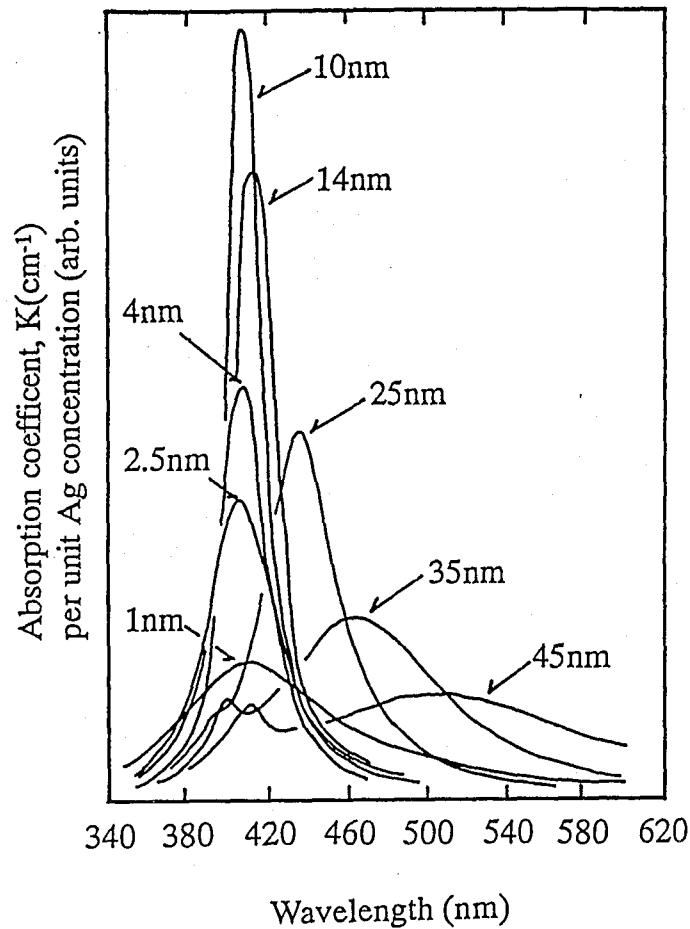


図3-13 単分散系の銀微粒子分散ガラスの粒子径
に対する吸収スペクトル変化[13]

粒子半径 $R < 100 \text{ \AA}$

粒子半径の増大—吸収係数 K の増加、半値幅 $\Delta W_{1/2}$ の減少、波長 λ は一定

$R = 100 \text{ \AA}$

吸収係数の極大及び半値幅の極小

$R > 100 \text{ \AA}$

粒子半径の増大—吸収係数の減少、半値幅の増大、波長の長波長側へのシフト

が、生じることがMie理論より推定される。これらの結果と金属微粒子分散ガラスの3次非線形感受率の理論式を比較して、3次非線形光学効果をより有効に発現させる粒子径について推定し、それより得られた結果とイオン照射ガラスの吸収特性の解析結果から最適なガラス組成、照射条件について以下で述べることにする。

微粒子の粒子径と3次非線形感受率との関係

金属微粒子分散ガラスの3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ は、F.Hacheら[21]によって以下の理論式が提案されている。

$$\chi^{(3)} = p |f_1|^4 \chi_m^{(3)} \quad (15)$$

p : 体積分率

f_1 : 局所電場因子

$\chi_m^{(3)}$: 金属微粒子自身の非線形感受率

$\chi_m^{(3)}$ の値は、D. Richardら[22]、F. Hacheら[21]によって報告されており、銀の場合には、 $(2\sim 4) \times 10^{-9}$ esuとされている。この式から明らかなように $\chi^{(3)}$ を増大させるには、体積分率 p と局所電場因子 f_1 を増加させることが必要である。

局所電場因子は、以下の式で定義される。

$$f_1 = 3n^2 / (\epsilon_1 + 2n^2) \quad (16)$$

ところで、この式の右辺の分母は、(4)式においての右辺第2項分母と同じように、 $\epsilon_1 + 2n^2$ が限りなくゼロに近づく時に f_1 の値が増大することを示唆している。つまり、体積分率が一定の場合に吸収係数 K が最大となるとき、同時に f_1 の値も極大を有すると考えられる。従って、単純に $\chi^{(3)}$ 値を増大させるには、粒子半径を100 Åにすればよいものと考えられる。また、性能指数、 $\chi^{(3)}/\alpha$ は、(14)式を(16)式で割ることによって、以下の関係が得られる。

$$\chi^{(3)}/\alpha \sim (f_1^2 / \epsilon_2) \chi_m^{(3)} \quad (17)$$

この式からも、局所電場因子 f_1 の増大が必要であると考えられる。

イオン照射ガラスのプラズマ振動吸収のMie理論による解析

これまでの理論から、プラズマ振動吸収の吸収係数が極大値を有し、かつ半値幅が最小となる場合に、粒子半径が100 Å程度であり、大きな非線形光学効果を発現することが予想された。図3-3、3-4に示した、Ag₂O含有量の異なるガラスにおいて、イオン照射量の増大による吸収強度の増加減少挙動と半値幅の減少増加挙動、及び波長の長波長側へのシフトが生じているが、これは析出した微粒子の粒成長が生じているためと判断される。特に、イオン照射量が 1×10^{16} doseの20Ag₂O-ガラスでは、吸収強度は極大値を、半値幅は極小値を有している。そこで、先に述べた(7)式に基づいて粒子半径を計算すると、

ピーク波長 $\lambda_{\max}=430\text{nm}$

$\lambda_{\text{left}}=390\text{nm}(=25640\text{cm}^{-1}=3.179\text{eV})$

$\lambda_{\text{right}}=470\text{nm}(=21280\text{cm}^{-1}=2.638\text{eV})$ より

$\Delta W_{1/2}=3.179-2.638=0.541(\text{eV})=1.30 \times 10^{14}\text{Hz}$ ($1\text{eV}=2.148 \times 10^{14}\text{Hz}$)から

$R=1.4 \times 10^{16}(\text{\AA}/\text{sec})/1.31 \times 10^{14}(1/\text{sec})$

$=100\text{\AA}$

と求められ、この条件が適切なイオン照射量であると推察される。但し、この計算はあくまで平均的なものであることを断っておく。

図3-5、3-6に示した、Na₂Oを添加したガラスでもイオン照射量が 1×10^{16} doseで半値幅は極小値を有した。しかし、吸収強度はさらに照射量を増加させた場合でも増加傾向を示した。これは、イオン照射量の増大によって粒子の析出と成長が同時に進行していることが考えられ、特に、イオン照射量が 1×10^{16} dose付近で、粒子半径が100 Åに近い粒子が比較的多く存在していると推察される。さらに照射量を増加させたときには、既に析出した粒子の成長や、新たに析出した粒子の成長等によって、様々な粒子半径を有する粒子が析出するため吸収強度、半値幅の増加及び吸収波長の長波長側へのシフトが生じたものと考えられた。従って、この系のガラスでも非線形光学特性を有効に発現させるイオン照射量はおおよそ 1×10^{16} dose付近と考えられる。析出する微粒子の粒径に与えるイオンビームの加速エネルギーの効果は、図3-7、3-8に示したように、照射イオンの加速エネルギーが高いほど吸収強度は大きく、吸収波長は長波長に位置し、半値幅は狭いことが観測された。そこで、(7)式を用いて、

吸収強度が極大値を示したイオン照射量、 1×10^{16} doseにおける平均粒子半径をそれぞれの加速エネルギーに対して計算すると、

12keV: 4nm, 15keV: 6.5nm, 20keV: 10nm

と、イオンビームのエネルギーが高いほどより大きな粒子が形成されるものと考えられた。

このような、ガラス中の Ag_2O 濃度、イオンビームの加速エネルギーによって粒子特性が変化した理由として、より高濃度の Ag_2O を含有するガラス、高エネルギーのイオン照射条件下においては、イオン照射によって還元される銀イオンの量が多く、そのためにより大きな粒子が形成しやすい環境が生じたためと推定される。なお、このイオン照射による微粒子析出挙動について、第4章では、銀イオンの還元機構について言及し、さらに第5章において、微粒子の成長挙動について微粒子の直接観察によってさらに検討する。

3-4 本章のまとめ

本章では銀イオンを10~30mol%含有する高濃度銀イオンガラスに対して、イオンビームを照射し、銀微粒子の析出によるプラズマ振動吸収の生成挙動に与える(1)ガラス組成、(2)イオン照射量、(3)加速エネルギーの影響、について検討し、得られた結果をMie理論に基づいて解析した。その結果以下のことが明かとなった。

(1)高濃度銀イオン含有ガラスへの12~20keVイオン照射によってガラス中にnmオーダーの銀超微粒子が析出することが、プラズマ振動吸収の生成によって確認された。

(2)イオン照射量が 1×10^{16} doseまでは、ガラス中の Ag_2O 含有量が多いほど、粒子径の大きな粒子が析出する傾向が認められた。中でも、20mol%の Ag_2O を含有するガラスで、 N_2^+ イオンを20keVで 1×10^{16} dose照射したガラス中に析出した微粒子の平均粒径は約10nmと推定された。

(3)銀イオン含有量が同一のガラスに対して Na_2O を添加するとより高濃度の銀微粒子が析出するものと考えられた。また、この組成系のガラスにおいてもイオン照射量が 1×10^{16} dose程度で、粒子半径が10nm程度の銀微粒子が数多く析出したものと推察された。

(4)銀イオン含有量が同一のガラスに対して異なる加速エネルギーでイオンビームを照射した場合には、イオンビームの加速エネルギーが高いほど、粒子半径の大きな微粒子が析出する傾向が生じた。

(5)様々な条件でイオン照射したガラスの吸収特性の検討結果から、イオンビームを20keVで 1×10^{16} dose照射した、以下の組成のガラス

20 Ag_2O -20 Al_2O_3 -60 P_2O_5

15 Ag_2O -15 Na_2O -10 Al_2O_3 -60 P_2O_5

が、共鳴波長域で大きな非線形光学効果を発現するものと考えられた。

参考文献

- [1] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **C81** (1982).
- [2] Y. Dai, T. Kawaguchi, K. Suzuki and K. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 159 (1992).
- [3] R. Kelly, *Surf. Sci.*, **100**, 85 (1980).
- [4] R. Kelly, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B18**, 388 (1987).
- [5] A. E. Hughes and S. C. Jain, *Adv. Phys.*, **28**, 717 (1979).
- [6] R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, **42**, 414 (1964).
- [7] R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2389 (1963).
- [8] U. Kreibig and C. V. Fragstein, *Z. Physik*, **224**, 307 (1969).
- [9] Douglas S. Kindered, *Appl. Opt.*, **29**, 4051 (1990).
- [10] 平尾、新田、三小田、早川、イオン工学の基礎と応用、工業調査会、pp70
- [11] G. Mie, *Ann. Physik*, **25**, 377 (1908).
- [12] S. D. Stooky, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949).
- [13] U. Kreibig, *Appl. Phys.*, **10**, 255 (1976)
- [14] R. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1958).
- [15] S. C. Jain and N. D. Arora, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 1231 (1974).
- [16] A. Henglein, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5457 (1993).
- [17] 横田、清水、東芝レビュー、**16**, 893 (1961).
- [18] A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1765 (1966).
- [19] H. Ehrenreich and H. P. Philipp, *Phys. Rev.*, **128**, 1622 (1962).
- [20] G. W. Arnold and J. A. Borders, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1488 (1977).
- [21] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 1647 (1986).
- [22] D. Ricard, P. Roussignol and C. Flytanis, *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985).

第4章

イオン照射による銀イオンの還元現象

4-1 はじめに

4-2 実験方法

4-2-1 ガラス基板へのイオンビーム照射

4-2-2 X線光電子スペクトル測定

4-2-3 2次イオン質量分析測定

4-2-4 電子スピン共鳴測定

4-3 実験結果

4-3-1 イオン照射によるガラスの組成変動

4-3-2 イオン照射領域の電子状態変化

4-4 考察

4-4-1 イオン照射による銀イオンの還元機構

4-5 本章のまとめ

4-1 はじめに

前章では、銀イオンを10~30mol%含有する $\text{Ag}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスに対して、様々なイオン照射条件でイオンビームを照射し、イオン照射ガラスのプラズマ振動吸収の生成挙動についてMie理論に基づいて検討した。その結果、銀微粒子析出量は、ガラス中の Ag_2O 濃度が高いほど、また、 Ag_2O 濃度が同一のガラス組成では、アルカリ酸化物(Na_2O)の添加によってさらに多く析出することを認めた。プラズマ振動吸収の半値幅、吸収波長の解析から、同一組成のガラスに対してイオンビームを照射した場合には、照射イオンの加速エネルギーが高いほど大きな粒子が析出する傾向が示唆され、さらに、共鳴波長域で高い非線形光学効果を発現すると予測される10nm程度の粒径を有する微粒子は、 Ag_2O 含有量が20mol%、あるいは Na_2O が共存する場合には Ag_2O 含有量が15~20mol%のガラス組成系において、イオン照射量が 1×10^{16} dose程度のイオン照射量で生成しているものと予想された。このように、イオン照射によって高濃度銀イオン含有ガラスからnmオーダーの銀超微粒子が析出することが確認されたが、イオン照射の過程において、ガラス中の銀イオンの還元現象と還元された銀微粒子の析出した領域についての知見は得られていない。そこで、本章では、(1)イオンビームを照射したガラス中での微視的な銀イオンの還元機構をガラスの状態変化と関連つけて明かにすること、(2)イオン照射によって銀微粒子の析出した領域を明かにすること、を目的として検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 ガラス基板へのイオンビーム照射

第3章で、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系及び $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスに対して様々な条件(照射量、加速エネルギー)でイオン照射を行ったところ、銀超微粒子によるプラズマ振動吸収が生成した。その吸収特性の解析から高密度に銀微粒子が析出したことが予測される以下の組成系のガラスをイオン照射用基板ガラスとして選択した。作製したガラス組成は、以下mol%表示で、 $10\text{Ag}_2\text{O}-22.5\text{Al}_2\text{O}_3-67.5\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $15\text{Ag}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 及び $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{P}_2\text{O}_5$ の4種類である。出発原料、バッチ量及び熔融冷却条件等、ガラス作製条件は全て2-2-1節及び3-2-1節をトレースした。作製したガラスについて、2-2-4節(1)及び(2)に記した方法で熱膨張測定と歪み抜き処理を行った。イオン照射用ガラス基板は、歪み抜き処理を行ったガラスについて2-2-4節(2)に記した方法で鏡面研磨を行い、大きさ、 $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ の板状試料を得た。これらの板状試料に対してイオンビームを照射した。表4-1にイオン照射条件を示す。先に述べた板状試料ガラスに対して、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{dose}(\text{ions}/\text{cm}^2)$ 、室温、 10^{-6}torr 台の真空度下でガラス基板に対して垂直に照射した。照射したガラスは以下に述べる様々な測定に用いた。

表4-1 イオンビーム照射条件

Ions	N_2^+
Accelerated Energy (keV)	20
Current Density ($\mu \text{A}/\text{cm}^2$)	300
Irradiation Dose(ions/cm^2)	5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17}
Substrate Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Room Temperature
Pressure(torr)	2×10^{-6}

4-2-2 X線光電子スペクトル測定

20keVイオン照射によるガラス表面及び内部の組成変動、銀の電子状態の変化と数keVオーダーの低エネルギーイオン照射によるガラスの組成変動のin-situ測定をX線光電子スペクトル法で検討した。

イオン照射によるガラス表面の組成変動は、ガラス構成成分の各光電子スペクトルを測定して分析した。分析には、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 5×10^{15} ~ 5×10^{17} dose照射した $10Ag_2O-22.5Al_2O_3-67.5P_2O_5$ 、 $20Ag_2O-20Al_2O_3-60P_2O_5$ 及び $15Ag_2O-15Na_2O-10Al_2O_3-60P_2O_5$ (mol%)ガラスを用いた。

ガラス内部(深さ方向)の組成変化は、 Ar^+ イオンエッチングを併用した深さ方向の濃度プロファイル測定によって分析した。これは、ガラス最表面の各光電子スペクトルを測定して組成分析を行った後、試料表面を Ar^+ イオンで加速エネルギー3keV、1minエッチングして再度各光電子スペクトルを測定する操作を繰り返し行う方法である。分析には、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 5×10^{15} ~ 1×10^{17} dose照射した $20Ag_2O-20Al_2O_3-60P_2O_5$ と $20Ag_2O-20Na_2O-5Al_2O_3-55P_2O_5$ 系(mol%)ガラスを用いた。なお、 Ar^+ イオンのエッチング速度は、Siウエハー上に $1\mu m$ の SiO_2 熱酸化膜を生成させた標準試料の深さ方向の分析結果から4nm/minとした。

ガラス深さ方向の銀の電子状態の変化は、濃度プロファイル測定と同様に Ar^+ イオンエッチングを併用した深さ方向の Ag_{3d} 光電子及び $AgMNN$ オーজেピークのプロファイル測定により検討した。分析には、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose照射した $20Ag_2O-20Na_2O-5Al_2O_3-55P_2O_5$ 系(mol%)ガラス及びその母ガラスを用いた。 $Ag_{3d5/2}$ 光電子ピークの結合エネルギーと $AgMNN$ オーজে電子ピークの運動エネルギーから試料の帯電状態に依存しないオーজেパラメーターを求めた。

これらの分析にはX線光電子分光装置(Perkin Elmer PHI5500 ESCA system)を使用し、励起X線源に $MgK\alpha$ (1259.6eV,14kV,300W)、分析領域 0.8mm ϕ 、測定時の試料表面の帯電を防止するため電子線を照射しながら 10^{-9} torr台(Ar^+ イオンエッチング併用時は 10^{-7} torr台)の超高真空度下で行った。光電子ピーク位置の補正は C_{1s} 軌道の光電子の結合エネルギーが284.6eVとなるように調整した。

4-2-3 2次イオン質量分析測定

数～数10keVオーダーの1次イオンビームを照射したときに放出される2次イオン種の放出挙動とイオン照射によってガラス中に注入された窒素の深さ方向分布を2次イオン質量分析法(SIMS)で検討した。この2次イオン質量分析は、以下の段階を経て測定される。(1)数100eV～数10keVの加速エネルギーで1次イオンビームを固体試料に照射し、スパッタリング現象によって、電子、X線、反射イオンと共に2次イオンや中性粒子を試料表面原子層から放出させ、(2)それらのうち正あるいは負の2次イオンを質量分離し、(3)分離した2次イオンの強度をファラデーカップあるいは2次電子増倍管で検出する、方法である。

母ガラス及びイオン照射ガラスからの2次イオンの放出挙動、ガラス中に注入されたNの深さ方向分布は、表面を1 μ ダイヤモンドシートで鏡面研磨を施した大きさ10 x 10 x 0.5mmの20Ag₂O-20Na₂O-5Al₂O₃-55P₂O₅(mol%)ガラスとN₂⁺イオンを加速エネルギー20keVで5 x 10¹⁵～5 x 10¹⁶dose照射した20Ag₂O-20Na₂O-5Al₂O₃-55P₂O₅(mol%)ガラスを用いた。測定には、イオンマイクロアナライザー装置(CAMECA IMS-4F)を用い、1次イオンとして加速エネルギー15keVのAr⁺イオンをイオン電流10⁻⁷Aで250 μ ϕ の領域に照射した。1次イオンの照射によるガラス表面の帯電を防止するために試料表面にNi製メッシュをのせた。1次イオンの照射によって生成した正の2次イオン種を引出し電圧-4.5kVで引き出して質量分析計で分離し、質量数20から120の間の2次イオンの質量スペクトルを測定し、得られたスペクトルから2次イオン種の同定を行った。深さ方向の2次イオン放出挙動は、Agの正電荷の原子イオン、N₂⁺の正電荷の分子イオンについてエッチング速度25 Å/secで測定した。

4-2-4 電子スピン共鳴測定

イオン照射によるガラス中への常磁性欠陥種の生成挙動を電子スピン共鳴によって検討した。分析には、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ dose照射した $20Ag_2O-20Al_2O_3-60P_2O_5$ 、 $20Ag_2O-20Na_2O-5Al_2O_3-55P_2O_5$ (mol%)ガラスとそれらの母ガラスを用いた。イオン照射量に対する相対的な差を見積もるためにサンプルの大きさを $10 \times 10 \times 5$ mmに統一したガラス基板に5mmφの穴が1つ空いたAl-製マスクをかけ、イオンビームの照射される面積が一定となるようにした。これらのイオン照射ガラス、母ガラスを適度に粉砕して石英ガラス製のESR試料管に充填し、測定に供した。測定には、電子スピン共鳴装置(JEOL, JES-FE-2XG)を用いて、Xバンド、液体窒素温度(77K)で測定した。得られたスペクトルから、イオン照射によって生成した欠陥種を同定した。

4-3 実験結果

4-3-1 イオン照射によるガラスの組成変動

図4-1に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した $10Ag_2O$ -, $20Ag_2O$ -ガラス表面のXPS分析によって求めた各元素濃度のイオン照射量による変化を示す。縦軸は各元素の原子%(atomic %), 横軸はイオン照射量(ドーズ量, ions/cm²)を表す。

母ガラスの分析値は、鏡面研磨加工を施したイオン照射ガラス基板の値を表す。母ガラスの各元素濃度は、いずれの組成においても出発組成と比較すると、P含有量は溶融過程での揮散によって減少し、Al含有量はルツボからの混入によって増加する傾向を示した。また、Ag及びO含有量はそれぞれバッチ組成を反映した値を示した。イオン照射量による各ガラスのカチオン及びアニオン濃度変化について以下の特徴的な変化が認められた。Al含有量はイオン照射量が増加すると単調に増加した。この増加傾向は(a)に示した Ag_2O 含有量の少ない $10Ag_2O$ -ガラスでより顕著に観測された。Ag含有量は(a)に示した $10Ag_2O$ -ガラスではイオン照射量が 5×10^{16} dose迄、(b)に示した $20Ag_2O$ -ガラスでは 1×10^{16} dose迄は僅かに濃度の増加が観測されたが、さらにイオン照射量が増加すると急激な濃度の減少が生じ、最終的にはガラス表面にAgが存在しないことが認められた。また、P含有量は(a)、(b)共にイオン照射量が増加すると僅かに減少する傾向が認められた。また、イオン照射によるアニオン(酸素)含有量も、イオン照射量が増加すると減少した。これらのようにイオン照射によって各構成元素に特徴的な濃度変化が生じたのは、それぞれの元素のスパッタリング挙動に差があったためと推察される。

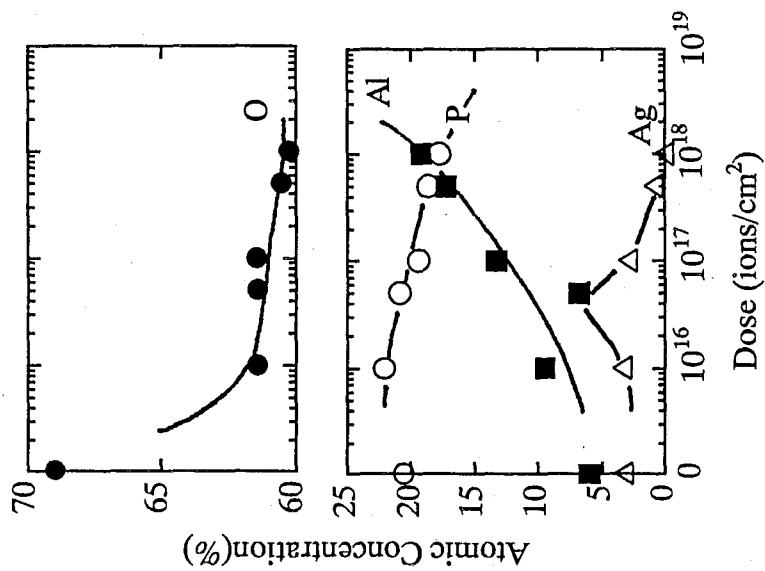


図4-1(a) イオン照射した10Ag₂O-ガラス表面の
各元素濃度のイオン照射量に対する変化

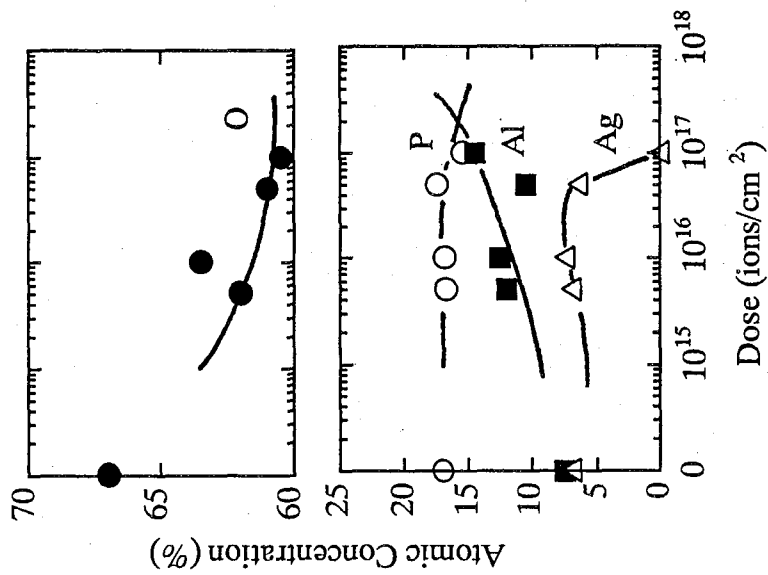


図4-1(b) イオン照射した20Ag₂O-ガラス表面の
各元素濃度のイオン照射量に対する変化

図4-2に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで照射した20Ag/Na-ガラス表面のXPS分析によって求めた各元素濃度のイオン照射量による変化を示す。母ガラスの各元素濃度は、 Na_2O を添加していないガラスと同様に、P含有量は溶融過程での揮散によって減少し、Al含有量はルツボからの混入によって増加する傾向を示した。また、Ag、Na及びO含有量はバッチ組成を反映した値を示した。イオン照射量による各ガラスのカチオン及びアニオン濃度変化について、以下の傾向が認められた。Al含有量はイオン照射量が増加すると増加し、P、Na及びO含有量は減少する傾向が認められた。この傾向は先に示した10Ag₂O-、20Ag₂O-ガラスの場合と同様であった。Ag含有量はアルカリ酸化物を添加していないガラスではイオン照射量が $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ doseの間では濃度が増加し、さらにイオン照射量が増加すると急激な濃度の減少が生じることが観測されたが、本組成系のイオン照射ガラスでは、より顕著にその傾向が観測された。母ガラス表面のAg濃度は約6原子%であったが、イオン照射量が 5×10^{15} doseでは、Ag濃度は極大値を示した。その値は、26原子%と母ガラス表面の濃度と比較して約4倍に増加した。しかしながら、さらにイオン照射量が増加するとAg濃度の減少が生じた。これらの現象は、アルカリ酸化物を添加した場合は、銀がガラス表面層により偏析しやすくなることを示唆している。

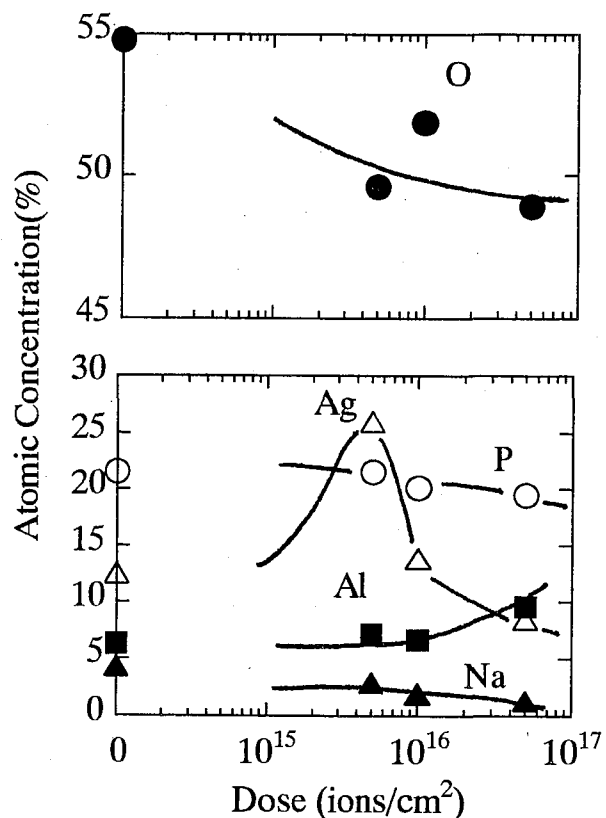


図4-2 イオン照射した20Ag/Na-ガラス表面の各元素濃度のイオン照射量に対する変化

図4-3に代表的なイオン照射ガラスのO1s及びAg3d光電子ワイドスキャンスペクトルの深さ方向変化を示す。縦軸は光電子の結合エネルギーを表し、380eV付近の結合エネルギーに観測されるピークがAg3d5/2光電子、また、530eV付近に観測されるピークはO1s光電子にそれぞれ帰属される。各スペクトルに、3keV Ar⁺イオンによるエッチング時間を示した。そのエッチング速度はSiO₂に対して、約4nm/minである。以下、この値をエッチング速度として用いた。

O1s及びAg3d光電子ピークは、深さ方向でそれぞれ特徴的な強度変化を示した。O1s光電子強度は、エッチング時間の増加によって一旦強度が減少し、その後は再び強度が増加した。特に、エッチング時間が0~5min、深さにして約20nmの領域での光電子強度の減少が顕著に認められた。Ag3d光電子強度は、O1s光電子強度変化と逆の傾向を示した。エッチング時間が増加するとAg3d光電子強度は増加するが、その後は減少して強度が一定となった。光電子強度の増加が観測された領域は、O1s光電子強度の減少領域と同じ約40nmで一致した。これらの深さ方向に対するスペクトル変化はイオン照射によるガラスの組成変動が、ガラス表面のみでなく深さ方向に対しても誘起されていることを示唆している。

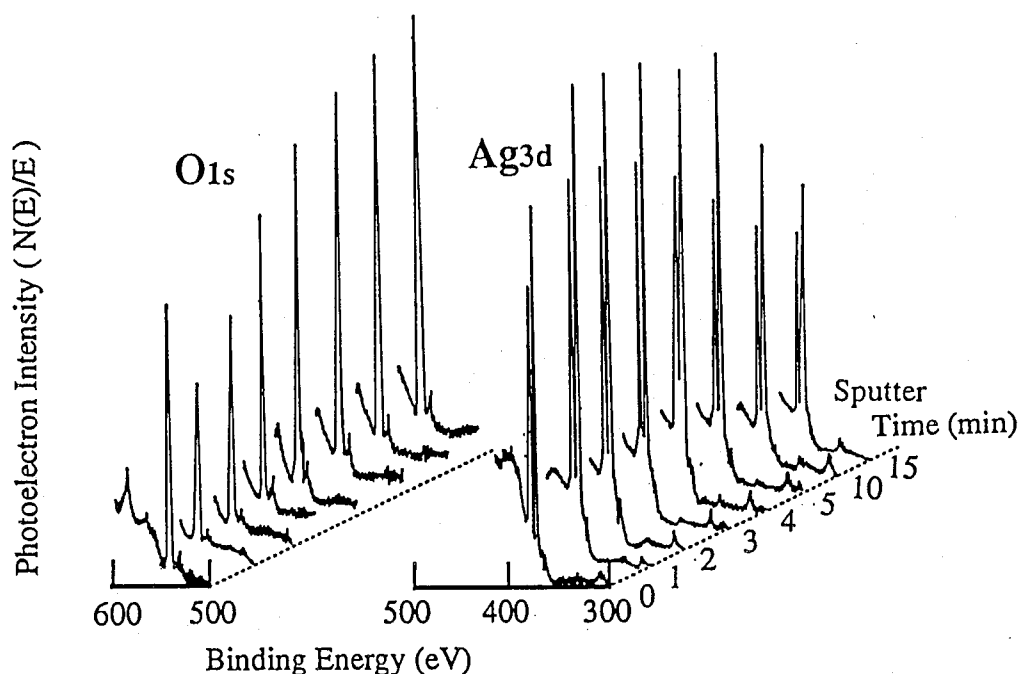


図4-3 N₂⁺イオンを1×10¹⁶dose照射した20Ag/Na-ガラスのAg3d, O1s光電子スペクトルの深さ方向変化

図4-4(a)~(c)にイオン照射量の異なる20Ag₂O-ガラスの各元素濃度の深さ方向変化を示す。縦軸は原子%を表す。横軸は、3keV Ar⁺イオンによるエッチング時間を表す。

(a)に示した母ガラスでは、エッチング時間の増加に対して、ガラス中の各元素濃度は特徴的な濃度変化を示した。ガラス中のAg, P及びOの濃度は、エッチング時間が増加すると減少し、Al濃度は増加する傾向を示した。この傾向は、図4-1に示した20keVでのイオン照射の場合と同じ挙動を示し、ガラス構成成分間で選択スパッタリングが生じていることを示唆している。(b)に示したN₂⁺イオンを1 x 10¹⁶dose照射したガラスでは、図4-1の表面濃度測定の結果、Ag濃度の僅かな増加と酸素濃度の減少が観測されたが、深さ方向に対してもそれぞれの元素は特徴的な濃度変化を示した。ガラス中の銀濃度は、エッチング時間が5min、深さにして約20nmに濃度の極大値を有する凸型のプロファイルを示した。これらの濃度プロファイルより見積もった銀の偏析領域の厚さはおよそ40nmであった。また、ガラス中の酸素濃度は、Agの深さ方向の濃度変化と対応した挙動が観測され銀の偏析した領域での酸素濃度の減少が認められた。エッチング時間が8min、深さにして約30nm以上では酸素濃度は一定値を示した。(c)に示したN₂⁺イオンを1 x 10¹⁷dose照射したガラスでは、表面濃度測定の結果、Agの消滅とAlの増加が顕著に観測されたが、深さ方向に対してもそれぞれの元素は特徴的な濃度変化を示した。ガラス深さ方向の酸素濃度の変化は、(b)に示したイオン照射量が1 x 10¹⁶ doseのガラスと同じく、エッチング時間が0~10min、深さにして約40nmの領域での濃度の減少が観測され、さらに内部領域では酸素濃度は一定値を示した。表面分析の結果から濃度の増加が著しく観測されたAlの濃度は、エッチング時間がおよそ3min、深さにして約10nmに濃度の極大値を有する凸型のプロファイルを示した。逆に、濃度の減少が観測されたPは、Alの偏析した領域で凹型の濃度プロファイルを示した。O、Al及びPの濃度変化が観測された領域の厚さは、いずれも約40nmで一致した。ところが、深さ方向のAg濃度は、30min以上のエッチングを行っても濃度は、0at%と変化は観測されなかった。

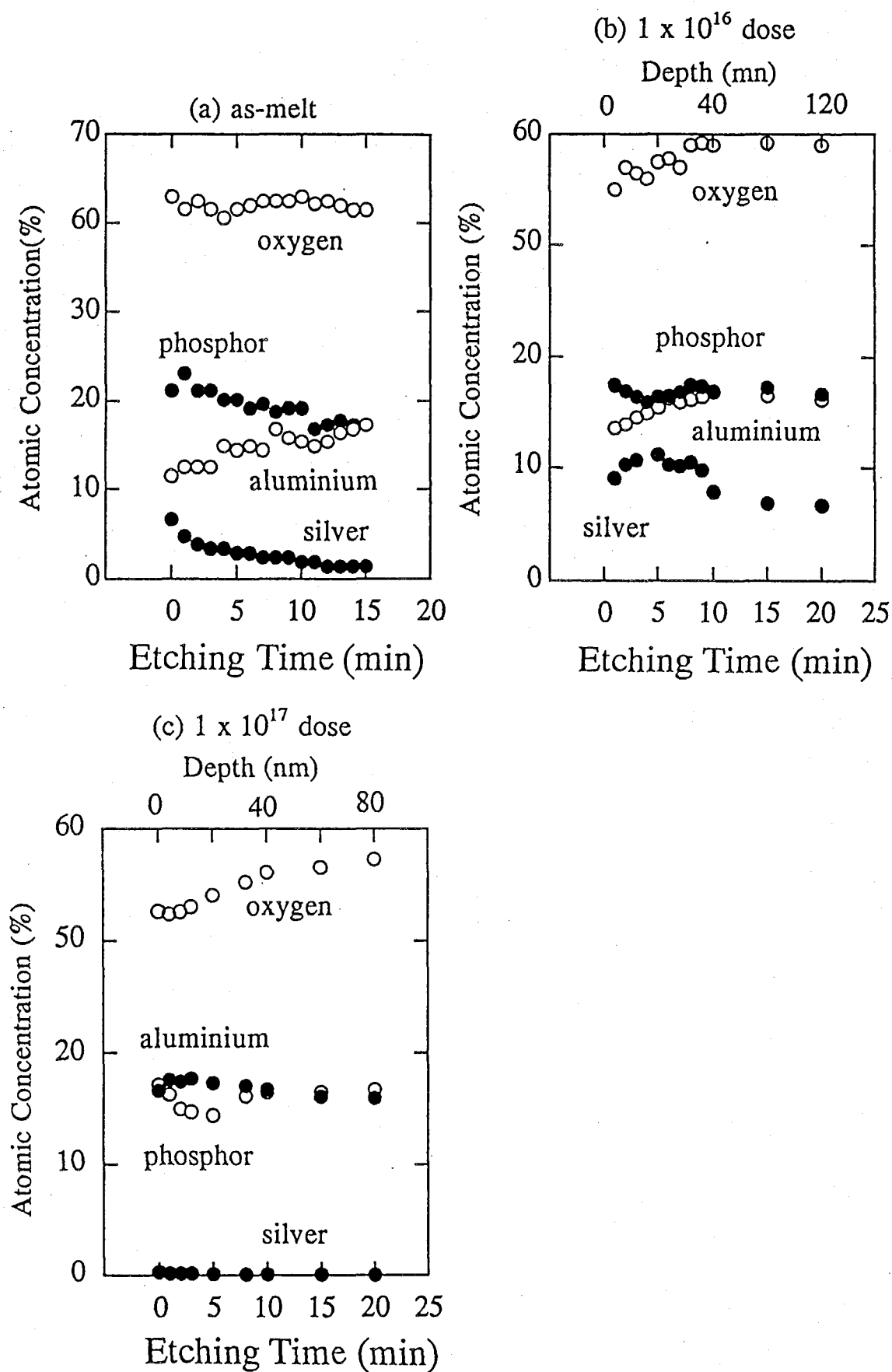


図4-4 イオン照射量の異なる $20\text{Ag}_2\text{O}$ -ガラスの深さ方向の各元素濃度変化

(a)母ガラス、(b) 1×10^{16} dose、(c) 1×10^{17} dose照射

図4-5(a)～(c)にイオン照射量の異なる20Ag/Na-ガラスの各元素濃度の深さ方向変化を示す。(a)に示したNa₂Oを添加した20Ag/Na系母ガラスでは、エッチング時間の増加に対して、P及びAgの濃度は減少傾向を示し、Na及びAlの濃度は増加傾向を示した。また、O濃度に顕著な変化は観測されなかった。一方、(b),(c)に示したイオン照射ガラスでは、図4-2の表面濃度測定の結果、Ag濃度の増加が顕著に観測されたが、深さ方向に対しても各元素は特徴的な濃度変化を示した。ガラス中の銀濃度は、エッチング時間が2.5min、深さにして約10nmに濃度の極大値を有する凸型のプロファイルを示した。これらの濃度プロファイルより見積もった銀の偏析領域の厚さはおおよそ40nmであった。この厚さは、Na₂Oを添加していない20Ag₂O-ガラスと同じであった。しかしながら、Ag₂O含有量が同じである20Ag₂O-ガラスと比較すると銀の偏析濃度はおおよそ20at%と約2倍に増加したことから、Na₂Oの添加によって銀はより偏析しやすくなることが示唆された。また、ガラス中の酸素濃度は、Agの深さ方向の濃度変化と対応した挙動が観測され、銀の偏析した領域での酸素濃度の減少が認められた。エッチング時間が8min、深さにして約30nm以上では酸素濃度は一定値を示した。

これらの測定結果からイオン照射によるガラス組成変動について以下の現象が明らかとなった。Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅系及びAg₂O-Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスにイオンビームを照射すると、各構成元素のスputtering挙動の相違によってガラス表面から深さ約40nmの領域に組成変動が誘起された。イオン照射によって特に影響を受けやすい元素として、酸素と銀が挙げられた。ガラス中の酸素は低イオン照射量でもガラス深さ方向に対して濃度の減少が生じた。一方、銀は、 1×10^{16} dose程度までの低イオン照射量では、表面に偏析したが、さらにイオン照射量が増加すると表面、内部共にスputteringを受けて濃度は著しく減少し、その後消滅した。また、銀はナトリウムが共存するとより表面近傍層の銀濃度の増加をもたらすことが明らかとなった。この様にスputteringを受けやすい元素間でもそのスputtering過程中的挙動に何等かの差があることが推察された。これらの元素とは対照的に、ガラス中のAlは他の元素と比較するとスputteringを受けにくく、ガラス中に残存しやすい傾向が認められた。次節では、これらのイオン照射によって組成変動のもたらされた領域の銀の電子状態について検討した結果を述べる。

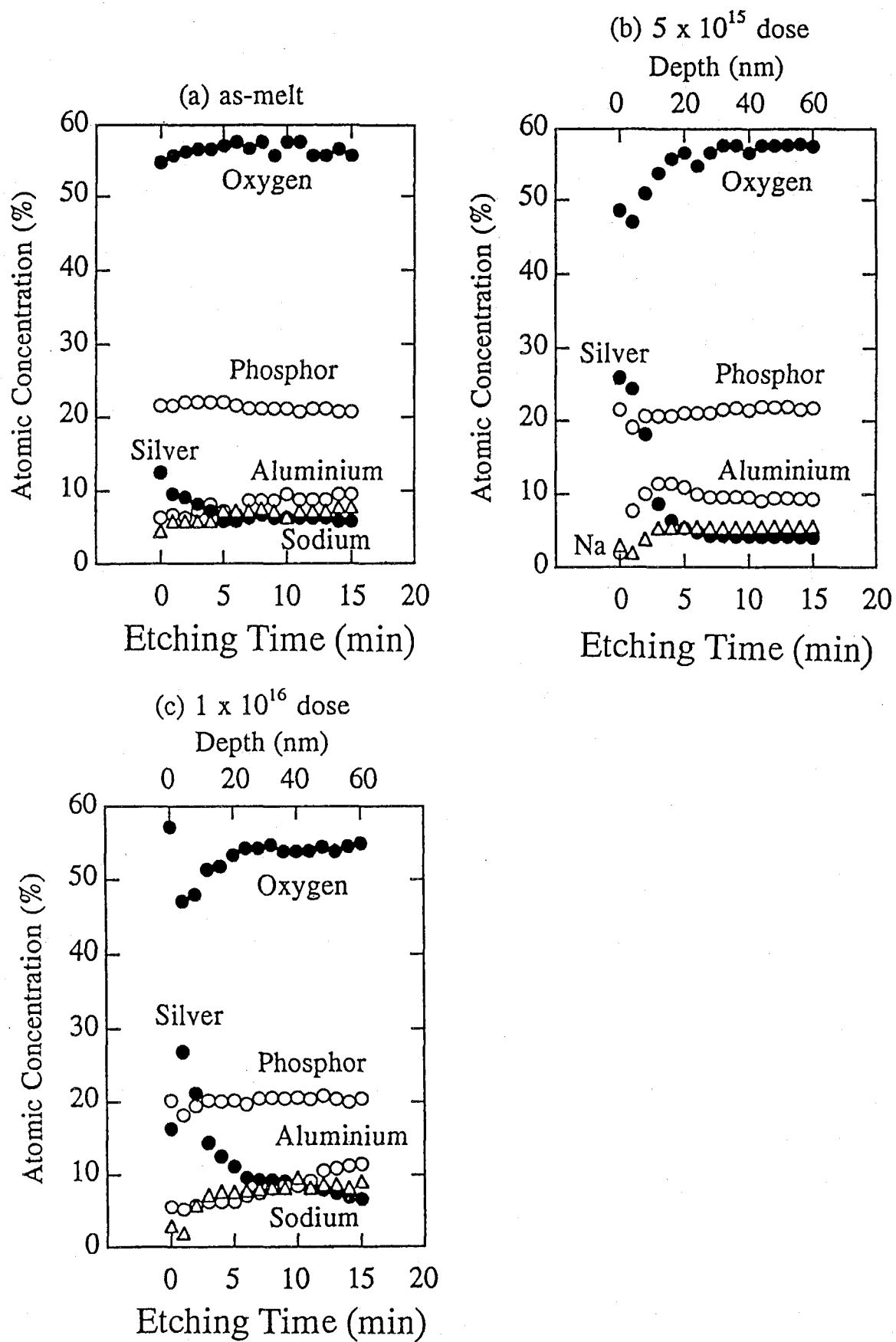


図4-5 イオン照射量の異なる20Ag/Na-ガラスの深さ方向の各元素濃度変化
(a)母ガラス、(b) 5×10^{15} dose、(c) 1×10^{16} dose照射

4-3-2 イオン照射領域の銀の電子状態変化

図4-6に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose照射した20Ag/Naガラスの $Ag3d_{5/2}$ 光電子及びAgMNNオージェ電子のナロースペクトルの深さ方向変化を示す。縦軸はピーク強度を、横軸は結合エネルギーを表す。結合エネルギーが370、375eV近傍の2本のピークは $Ag3d_{5/2}$ 光電子、805~905eVに観測されるピークはAgMNNオージェ電子にそれぞれ対応している。また、各スペクトルには3keV Ar^+ イオンによるエッチング時間を示してある。

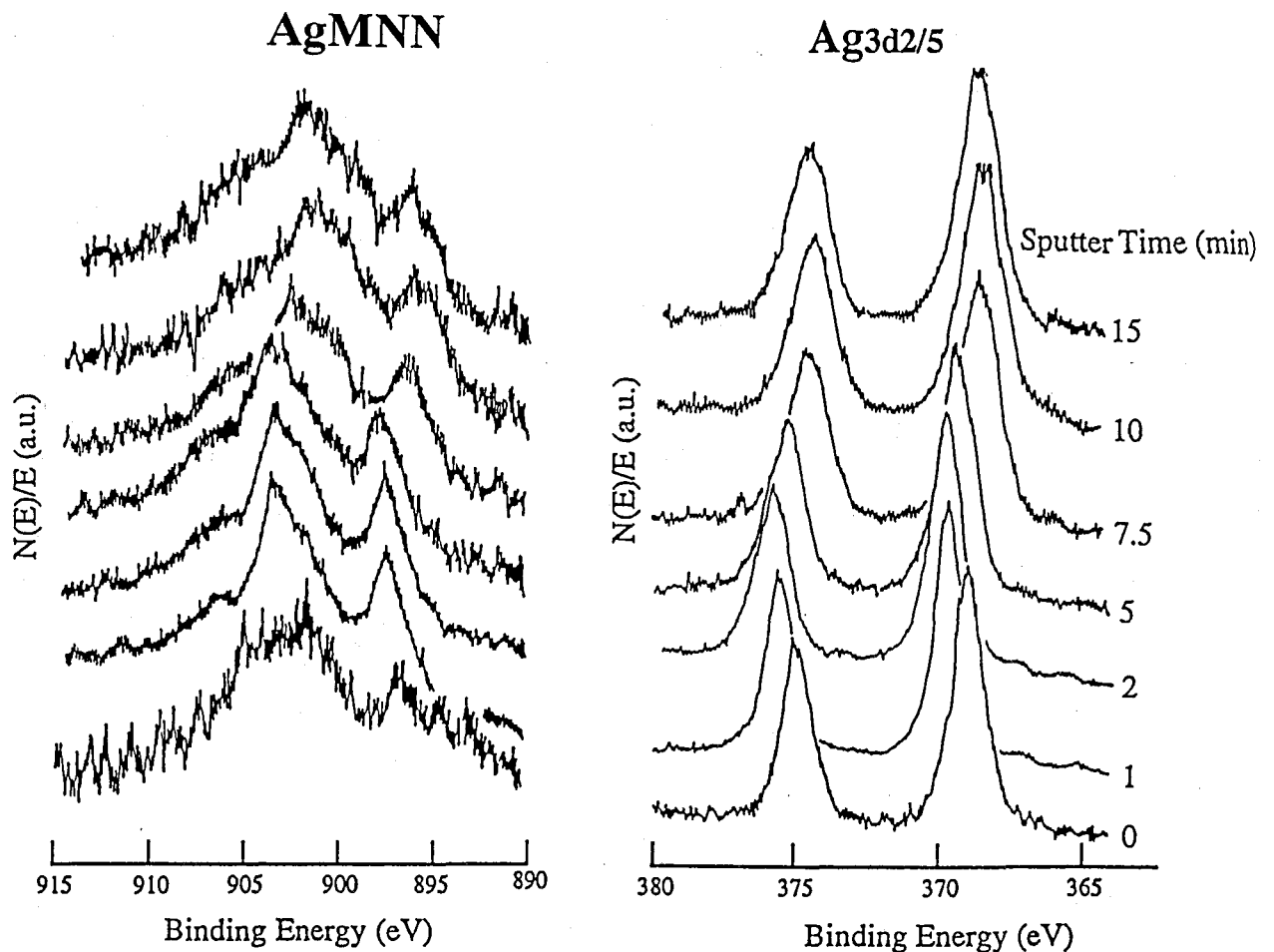


図4-6 N_2^+ イオンを 1×10^{16} dose照射した20Ag/Na-ガラスの $Ag3d$ 光電子及びAgMNNオージェ電子スペクトルの深さ方向変化

深さ方向に対して、それぞれのスペクトルに特徴的な変化が観測された。 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子ピークの結合エネルギーはガラス最表面では約369.0eVであったが、エッチング時間が1～5minの間で結合エネルギーは約1eV高エネルギー側にシフトした。さらにエッチング時間が増加すると、再び低エネルギー側にシフトし、369.0eVで一定値となった。

AgMNN オージェスペクトルも深さ方向の $\text{Ag}3d$ 光電子スペクトルと対応した変化が観測された。特に、エッチング時間が0～5minの間ではスペクトルの形状が金属 Ag の形状に類似していた。また、この領域での運動エネルギーは、897.5eVの値を有し、さらに内部の領域の値(およそ897.0eV)よりもおよそ0.5eV高エネルギー側にシフトしていた。これらの銀の光電子、オージェ電子スペクトルの深さ方向変化は、イオン照射によって銀の存在状態に変化がもたらされたことを示唆している。光電子及びオージェ電子スペクトルからは、電子状態の異なる同一元素の存在比の定量化は非常に困難であるが、定性的な状態については検出が可能である。これらのスペクトル変化から、銀の電子状態を検出する方法として、 $\text{Ag}3d_{5/2}$ の光電子の結合エネルギーと AgMNN オージェ電子の運動エネルギーから求められるオージェパラメータ、 α 、あるいは $\text{Ag}3d_{5/2}$ の光電子ピークの半値幅が知られている[1]。特に、前者は試料の帯電状態に依存しないパラメータであり、金属状態の Ag では726.0eV、イオン状態では723.0～724.0eVで与えられる[1]。また、 $\text{Ag}3d_{5/2}$ の光電子ピークの半値幅は定性的にイオン状態よりも金属状態の方が狭いとされている[1]。そこで、これらのスペクトルから銀のオージェパラメータと半値幅を求め、深さ方向の銀の電子状態を解析した。

図4-7(a), (b)に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose照射した20Ag/Naガラスの $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子ピークの半値幅及び Ag のオージェパラメータの深さ方向変化を示す。同時に母ガラスの分析値もプロットした。横軸は、3keV Ar^+ イオンによるエッチング時間、縦軸は、オージェパラメータと $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子ピークの半値幅をそれぞれ表す。 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子ピークの半値幅は、図4-6に示した $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子スペクトルの370eV付近のピークの深さ方向変化より求めた。 Ag のオージェパラメータ、 α は AgMNN オージェピークの運動エネルギーをKEA、結合エネルギーをBEA、また、 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光電子ピークの運動エネルギーをKEB、結合エネルギーをBEP、励起X線源の

エネルギーを $h\nu$ としたとき、

$$\alpha = KE_A - KE_P = BE_P - BE_A$$

で与えられ、

$$BE_A = h\nu - KE_A$$

であるので、

$$\alpha = h\nu(MgK\alpha) - BE_A + BE_P$$

となる。この式と、図4-6のそれぞれのスペクトルにより求めた。

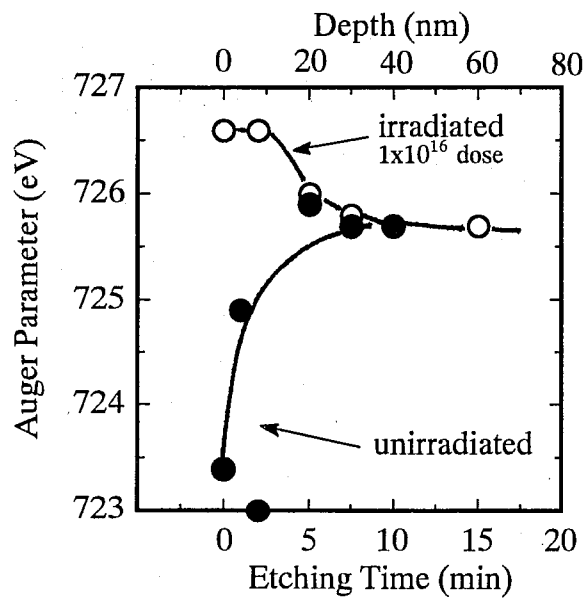


図4-7(a) 母ガラス及びイオン照射ガラスのオージェパラメータの深さ方向変化

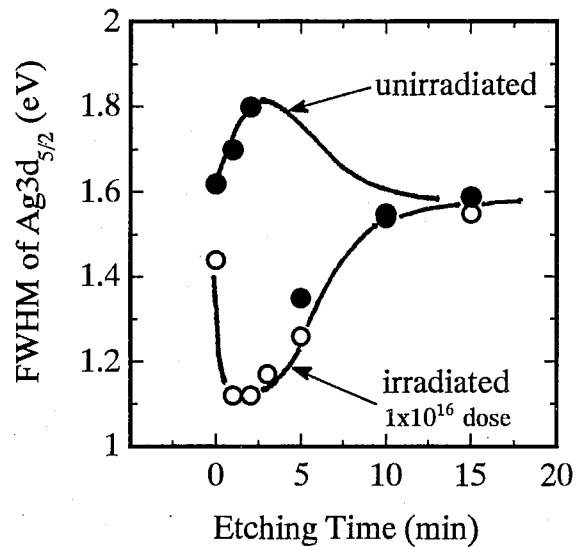


図4-7(b) 母ガラス及びイオン照射ガラスの光電子ピーク半値幅の深さ方向変化

イオン照射ガラス、母ガラスのオージェパラメータ及び光電子ピークの半値幅ともに深さ方向に対して特徴的な変化を示した。イオン照射ガラスのオージェパラメータ、 α はエッチング時間が0～4minの間で726～726.5eVの範囲で変化した。さらにエッチング時間が増加すると、この値は725.5eV迄減少し、その後一定値をとった。母ガラスのオージェパラメータは、ガラス最表面では723.5～724.0eVの範囲で変化した。エッチング時間の増加によってこの値は725.5eV迄増加し、その後一定値を示した。

エッチング時間に対する母ガラス及びイオン照射ガラスのAg_{3d}光電子ピークの半値幅もオージェパラメータ変化の傾向と対応した変化を示した。イオン照射ガラス最表面での半値幅は1.4eVであり、エッチング時間が1～5minのガラス内部領域では 1.1 ± 0.1 eVと狭い値を示した。さらにエッチング時間が増加するとこの値は1.55eV迄増加し、その後は一定値を示した。母ガラスの半値幅はガラス最表面で1.6～1.65eVとイオン照射ガラスよりも大きな値を示した。エッチング時間の増加によってこの値はおよそ1.8eV迄増加したが、さらにエッチング時間が増加すると1.55eVとイオン照射ガラスと同じ値まで減少して、一定となった。

これらの、オージェパラメータと半値幅の深さ方向変化は、イオン照射によってガラス中の銀の電子状態に変化がもたらされたことを示唆している。つまり、表面から深さ約40nmの領域でのオージェパラメータの値(726.0～726.5eV)と 1.1 ± 0.1 eVの狭い半値幅は、銀の電子状態が極めて金属状態に近いことに起因している。従って、4-3-1節の組成変動が生じた領域ではガラス中の銀イオンの還元が生じていることが明かとなった。

これに対して、母ガラスのオージェパラメータと半値幅は、イオンエッチング時間が増加するとそれぞれ増加し、深さ約40nm以上ではイオン照射ガラスと同じ値を示す傾向を示した。しかしながら、ガラス最表面でのオージェパラメータ差は約3eV、そして半値幅差はおよそ0.2eVとイオン照射ガラスと比較して明かな有為差が認められた。これは、エッチング前のガラス中の銀の電子状態がイオン状態であることを示唆している。スパッタリング時間に対してこれらの値が変化したのは、スパッタリング過程に一部の銀イオンが金属銀に還元されたためであると推察される。

図4-8にイオン照射量の異なる15Ag/Naガラスからの Ag^+ 及び N_2^+ 2次イオンの放出量を深さ方向変化を示す。縦軸は、2次イオンの放出量(cps)、横軸はサイクル数を表す。1サイクルは深さに換算するとおよそ2.5nmである。

母ガラスの深さ方向プロファイルでは、 Ag^+ 2次イオンの放出量は、ガラス再表面から内部にわたって 1×10^4 cpsと一定値を示し、変化は生じなかった。一方、イオンビームを照射したガラスからの Ag^+ 及び N_2^+ 2次イオンの放出挙動は深さ方向に対して特徴的な挙動を示した。 Ag^+ 2次イオンの放出量は、ガラス最表面ではイオン照射量が 1×10^{16} doseのガラスでは 1×10^4 cps、また 5×10^{16} doseのガラスでは 5×10^4 cpsであったが、放出量が増加するとこのカウント数は減少し、深さ約13nm(サイクル数で5サイクル)では、それぞれ 1.5×10^3 cps及び 9×10^3 cpsと極小値を示した。さらに、サイクル数が増加すると、再び放出量は増加し、一定値となった。この様な、 Ag^+ 2次イオン放出挙動に特徴的な変化が観測された領域は、約40nmであり、銀の電子状態が極めて金属に近い領域の厚さ、あるいはイオン照射で組成変動が生じた厚さと一致した。

N_2^+ 2次イオンは、いずれのイオン照射量に対しても最表面から深さおよそ50nm迄の間で、放出量が 5×10^3 から 2×10^2 cps迄急激に減少し、その後は一定の値を示した。従って、この領域に一部のイオンが注入されたと考えられる。

イオン照射したガラスのSIMSプロファイルは、 Ag^+ 2次イオンの放出量が母ガラスのプロファイルとは明かに異なっていた。一般的に、金属元素の2次イオン放出挙動は、照射する1次イオン種と共存元素に大きく依存することが知られている[2]。その機構は、現在も明かにされていないが、1次イオン種に Ar^+ イオンを使用した場合は、目的とする金属元素の周囲に酸素が存在すると、2次イオンの発生率が著しく増加する現象が生じる。つまり、金属状態に近い場合には、逆に2次イオンの生成が抑制される。従って、イオン照射ガラスのSIMSプロファイルは、表面から50nmの領域では酸素が非常に少なく、銀が金属状態であることを示唆している。この結果は、先のXPSによる銀の電子状態の変化の結果と対応している。

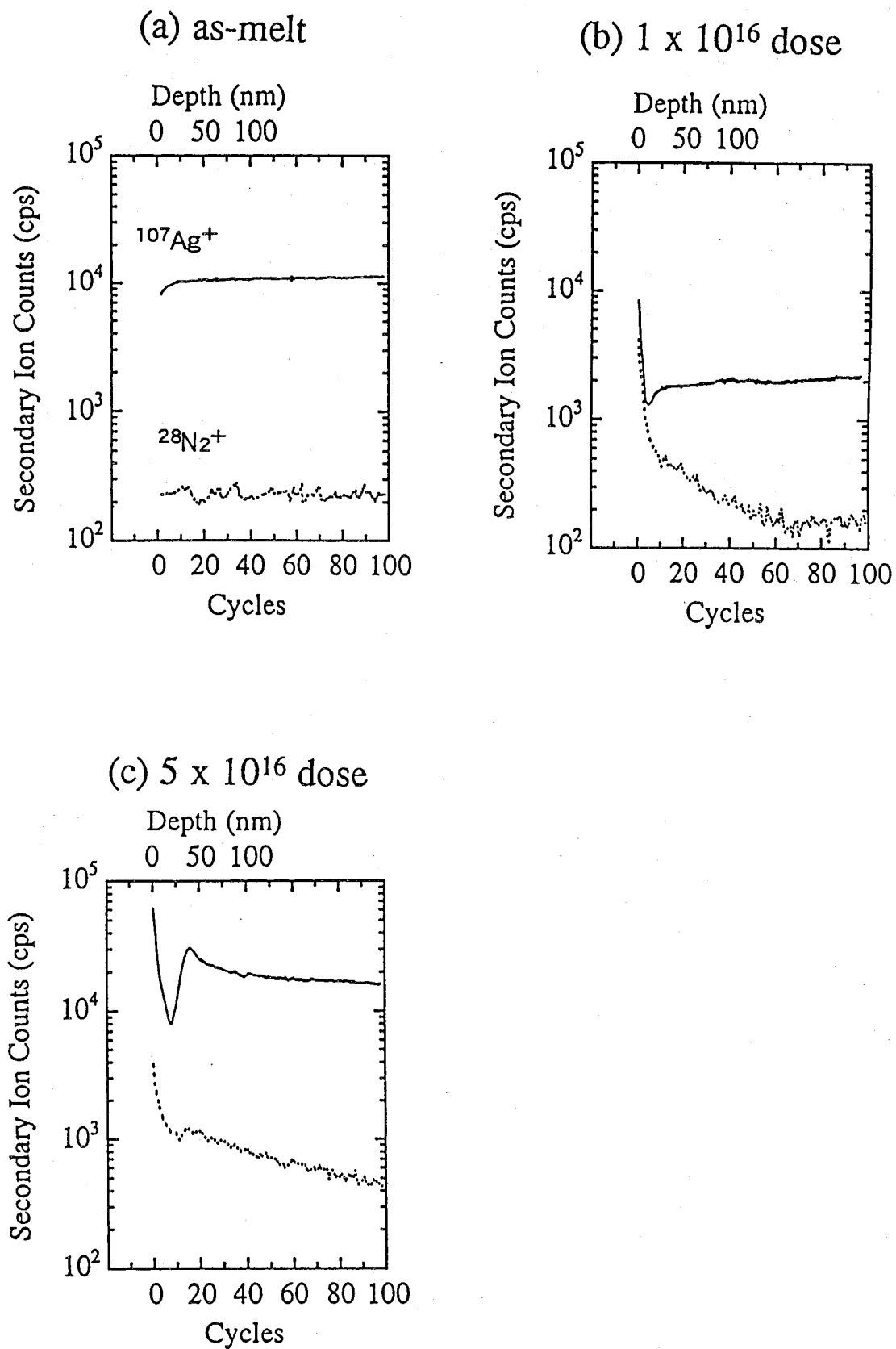


図4-8 イオン照射量の異なる20Ag/Na-ガラスの2次イオン質量スペクトル
(a)母ガラス、(b) 1×10^{16} dose、(c) 5×10^{16} dose照射

図4-9(a), (b)に N_2^+ イオン照射量の異なる $20Ag_2O$ -及び $20Ag/Na$ ガラスの電子スピン共鳴スペクトル変化を示す。図4-9(a)において、母ガラスのスペクトルには3200mT付近に吸収帯が存在するが、これは Ag^2+ あるいは不純物として混入した Cu^{2+} によるものと帰属される[3-5]。この吸収強度はイオン照射量依存性を示さないことから、ガラス形成時において既に生成した欠陥種であると考えられる。一方、イオン照射量の増大によって3300mT付近に、線幅の非常に鋭い吸収が生じた。これは、リンに結合した酸素のホールセンター、POHCに帰属される[6,7]。この吸収強度は、銀微粒子の還元が生じた 1×10^{16} dose程度のイオン照射量では、母ガラスとほぼ同じであることから、このイオン照射量ではPOHCは生成しないか、あるいは生成したとしてもその生成量は極微量であると考えられる。しかしながら、ガラス中の銀イオンが還元され、さらに表面から揮散してイオン照射領域に銀の存在が観測されなかった 1×10^{17} dose以上イオン照射量では、POHCの生成量はイオン照射量に依存して増加している。このような挙動は、図4-9(b)に示した Na_2O を添加したガラスでも観測された。このように、ガラス中に銀が存在する場合には、イオン照射によって明確な欠陥種の生成は観測されなかったが、銀がスパッタリングされ、ガラス中に存在しなくなると酸素のホールセンターが形成されることが認められた。

以上本節では、イオン照射領域の電子状態について検討した。イオン照射によって酸素の選択スパッタリングが生じた約40nmと対応した領域で、銀の電子状態が金属状態に近いことが、XPSを用いたオージェパラメータの解析、ならびにSIMSより明かとなった。また、ガラス中に生成した欠陥種をESRによって検討したところ、銀微粒子の析出が認められたイオン照射量では、特に、明確な欠陥の生成は認められなかったが、イオン照射領域に銀の存在が観測されなかったイオン照射量(1×10^{17} dose以上)では、POHCが生成し、その生成量はイオン照射量に依存して増加した。これら一連の現象と前節の結果から次節では、イオン照射によって誘起された様々な現象について考察し、銀イオンの還元機構について明確にする。

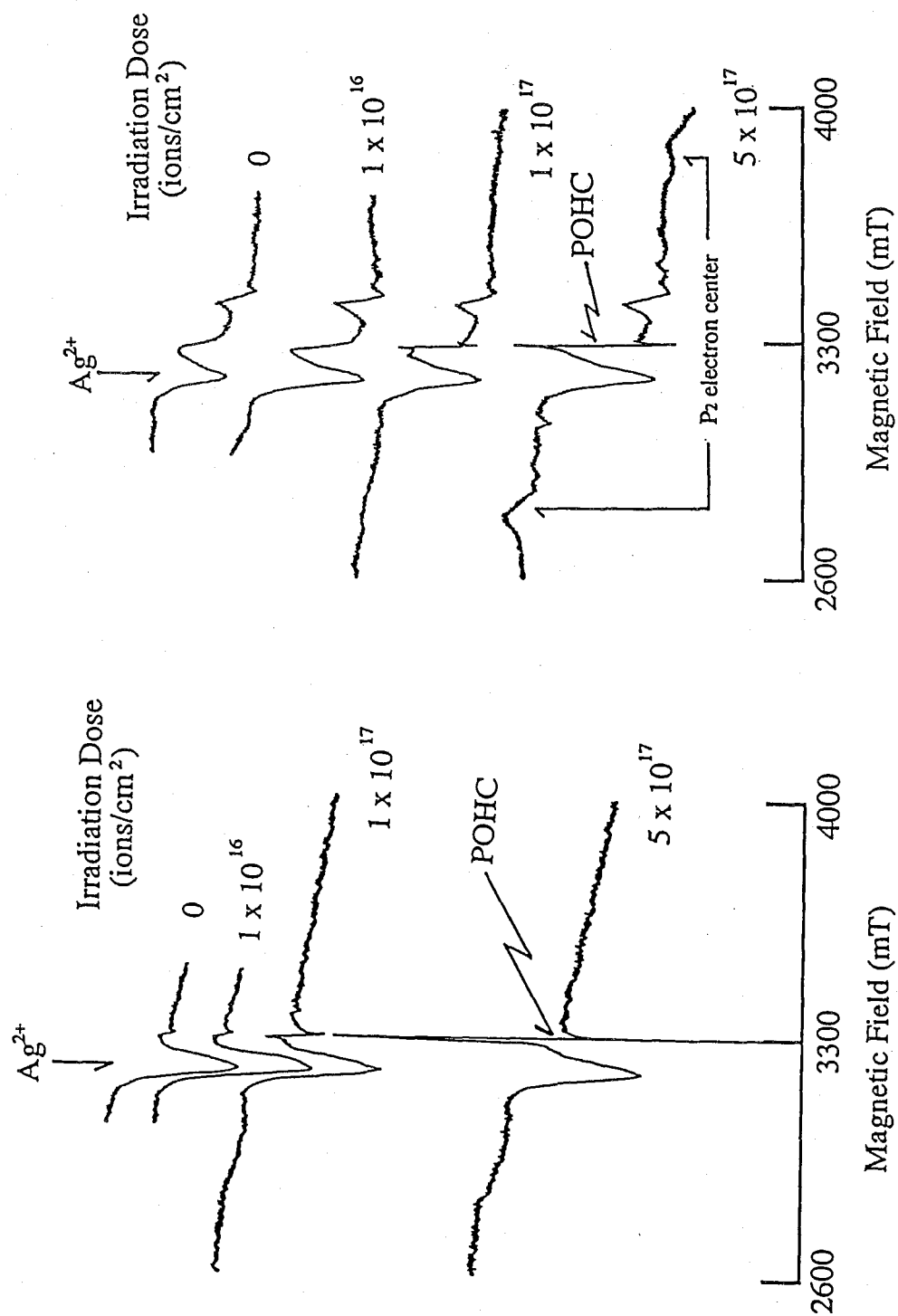


図4-9(a) イオン照射量の異なる $20\text{Ag}_2\text{O}$ -ガラス
の電子スピン共鳴スペクトル

図4-9(b) イオン照射量の異なる $20\text{Ag}/\text{Na}$ -ガラス
の電子スピン共鳴スペクトル

4-4 考察

4-4-1 イオン照射による銀イオンの還元機構

本章では、イオン照射による銀イオンの還元現象を支配する因子と微粒子の析出領域を明らかにすることを目的として、イオン照射領域の組成変動と電子状態の変化について追跡した。それらの結果について概説すると、イオン照射によって銀微粒子によるプラズマ振動吸収が顕著に観測されたイオン照射量($5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose)では、ガラス表面から深さ約40nmの領域で銀の偏析と酸素の濃度減少が観測された。また、この領域では銀の電子状態を反映するオージェパラメータ、 α の解析ならびに2次イオンの放出挙動から銀の電子状態は金属に近いことが分かった。イオン照射量に対する各元素濃度変化、母ガラスの3keVイオンエッチングによるスパッタリング挙動の解析から本組成系のガラスからは、酸素、銀及びリンが選択スパッタリングを受けやすく、アルミニウムはガラス中に残存しやすいことが明らかとなった。ガラス中に生成した欠陥種を電子スピン共鳴から解析したところ、銀微粒子の析出したイオン照射量($5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose)では、欠陥の生成は認められなかったが、ガラス中の銀が消失したイオン照射量($1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17}$ dose)では酸素のホールセンター、POHCが生成し、その生成量はイオン照射量が増加すると増加する傾向を示した。これら一連のイオン照射によって誘起された現象から、イオン照射による銀イオンの還元機構について考察する。

イオンビームと固体との相互作用

イオンビームを固体に照射した場合には、その加速エネルギーによって、膜の形成(入射イオンの付着現象)、構成成分のスパッタリング、あるいは注入現象が生じる。最初に、本研究でのイオン照射条件が、どのような領域にあるかについて説明する。イオン種として N_2^+ を用いたが、これはArやNeと類似して比較的不活性であり、基板とは化学的な相互作用が生じないイオン種であることが一般的に知られている[8-

10]。また、イオンビームの加速エネルギー10~20keVは、いわゆるスパッタリング効率が比較的高く、かつ照射イオンの注入現象も生じる領域である[11]。従って、前節の結果について考える場合、入射イオンと基板ガラスとの物理的な相互作用とスパッタリング、注入現象に着目する必要がある。物理的な相互作用によって入射したイオンビームのエネルギーが失われる機構は、2種類ある。1つは、入射イオンと基板構成成分をそれぞれ剛体球と見なした、原子(イオン)と原子(イオン)との衝突による格子振動やスパッタリングによる核阻止能によるものと、基板構成成分の電子の励起、電離による電子阻止能が挙げられる[12]。そこで、keVオーダーの加速エネルギーでイオンビームを照射した場合の核阻止能及び電子阻止能によるエネルギー損失量について調査した。ここでは、基板としてSi、及びSiO₂、入射イオンとしてN₂⁺のデータがなかったため、Ne、P及びArのデータ[13]を用いた。入射イオンが1μm進むのに失うエネルギーは、核阻止によるものをSn, 電子阻止によるものをSeとした。これらの値の加速エネルギー依存性を図4-10にまとめた。図より、加速エネルギーが20keV付近では、Seに比べてSnが非常に大きいことが分かる。従って、以下の考察では電子励起現象については触れず、スパッタリング現象によって本節の結果を説明することにする。

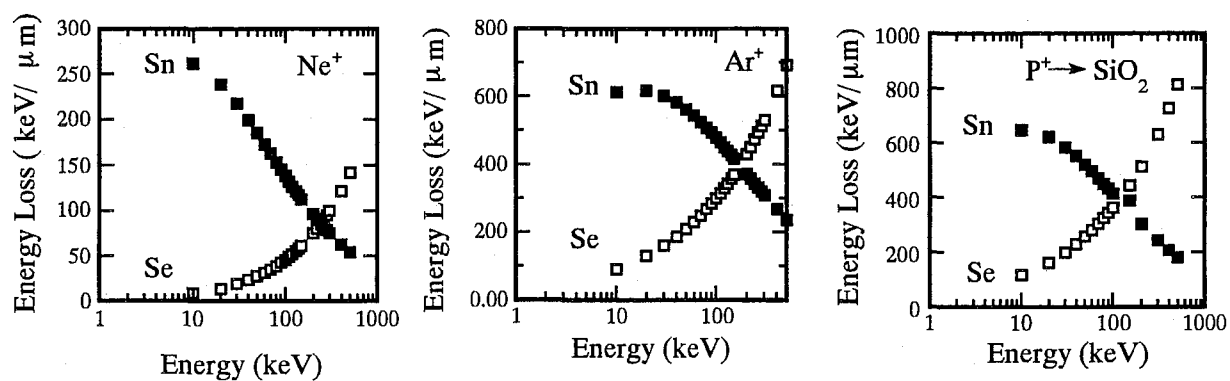


図4-10 Si及びSiO₂に照射したイオンのエネルギー損失
の加速エネルギー依存性[13]

イオン照射による金属イオンの還元性及びスパッタリング性の序列

本研究で用いた P_2O_5 を主成分とするガラスに対して、イオンビームを照射するとガラス中の銀イオンが還元され、超微粒子として析出することはすでに述べた。このようなガラス中の特定金属イオンの還元現象は、 PbO , TiO_2 含有シリケートガラスなどにおいても報告されている[14]。本節では、様々な酸化物が混在し、非晶質状態であるガラスにおいて、イオン照射によってどのような特徴を有する金属イオンが選択的に還元されるのかを明らかにするためその支配因子を熱力学的に考察することを試みた。しかしながら、多成分系ガラスにおける上記の現象は、本例も含めて非常に少ないため、最初に比較的検討がなされている単成分系酸化物(結晶質、非晶質)についての既往の研究例を調査し、その結果から得られる指針が多成分系ガラスに拡張することが可能かどうかについて検討した。

表4-2には、様々な単成分系酸化物に対して、数keVの Ar^+ イオンを照射したときに生じる影響についてまとめた[15]。但し、ここではイオン照射した酸化物中のカチオンの価数変化のみに着目し、欠陥形成などの他の影響については考慮はしていない。この表より、大きく分けて2種類の酸化物が存在する。1つは、イオン照射を施してもカチオンの価数変化が観測されない酸化物種であり、例えば、 $\alpha-Al_2O_3$ 結晶、非晶質の SiO_2 や GeO_2 等が挙げられる。残りは、イオン照射によってカチオンの価数変化が生じ、金属の析出や低級酸化物が形成される酸化物種、例えば、本研究で用いられている Ag_2O やイオン照射によって還元されることが報告されている PbO , TiO_2 等が挙げられる。これらの酸化物種では、単成分系であるため構造も比較的単純であり、照射したイオン種も化学的に不活性な Ar^+ イオンであること、入射イオンと酸化物との相互作用が物理的、かつ剛体球衝突が支配的であることから、イオン照射による価数変化の単純な機構として、酸化物の分解反応



といった反応で、酸素を放出して分解し、還元種が生成するものと予測される。

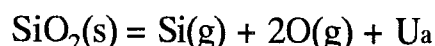
表4-2 数keVオーダーのAr⁺イオン照射による単成分系酸化物の状態変化[15]

Type	Example
no detectable change	α -Al ₂ O ₃ , a-SiO ₂ , a-GeO ₂ , CaO, ZnO, MgO
lower oxide formation by oxygen sputtering	CuO, Ag ₂ O, MoO ₃ , Nb ₂ O ₅ , NiO, PdO, Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , PbO, CdO, ZrO ₂

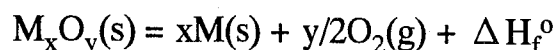
H. M. Naguibら[15]、R. Kelly[16]は、その指標として酸化物の解離エネルギー U_a を用いている。 U_a は以下の式に示すように、酸化物生成のエンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ 、金属の昇華エネルギー U_{subl} 、酸素分子の解離エネルギー U_{diss} としたとき、

$$U_a = -\Delta H_f^\circ + U_{\text{subl}} + U_{\text{diss}}$$

で表される。例えば、SiO₂では

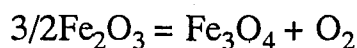
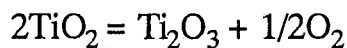


のように全てガス状態で揮散するのに必要なエネルギーとして定義される。しかしながら、イオン照射によって酸化物中に実際に生成するのは、金属原子や低価数の金属イオン種であるので、酸化物の解離エネルギー U_a よりもむしろ以下の反応式で示される酸化物の解離エンタルピー ΔH_f° が、イオン照射による還元現象の指標になるものと予測される。



そこで、表4-2に示した酸化物を中心にして解離エンタルピー ΔH_f° の値を求め、それらの値について図4-11に示した。横軸は、酸化物を構成するカチオンの原子番号、縦軸は298Kにおける酸化物の解離エンタルピー ΔH_f° を表す。図中の○印はイオン照射を行ってもカチオンの価数変化が観測されなかった酸化物種を、●は、金属の析

出や低級酸化物が形成された酸化物種を表す。これらの中で、例えば $\text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等は、分解の途中過程として



等が考えられるので、それらのエンタルピーの値も同時に示した。この図よりイオン照射によって還元種が生成するとされる酸化物種の ΔH_f° の値はいずれも 80kJ/mol 以下である。特に、金属が析出し易い $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{PdO}$ 等の ΔH_f° の値は非常に小さい。逆に、イオン照射を施しても安定であるとされる酸化物種の ΔH_f° の値は、いずれも 100kJ/mol 以上の値を有している。従って、数keVオーダーの単成分系酸化物に対するイオン照射では、その還元性を推定する指標として酸化物の解離エンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ が挙げられると考えられる。

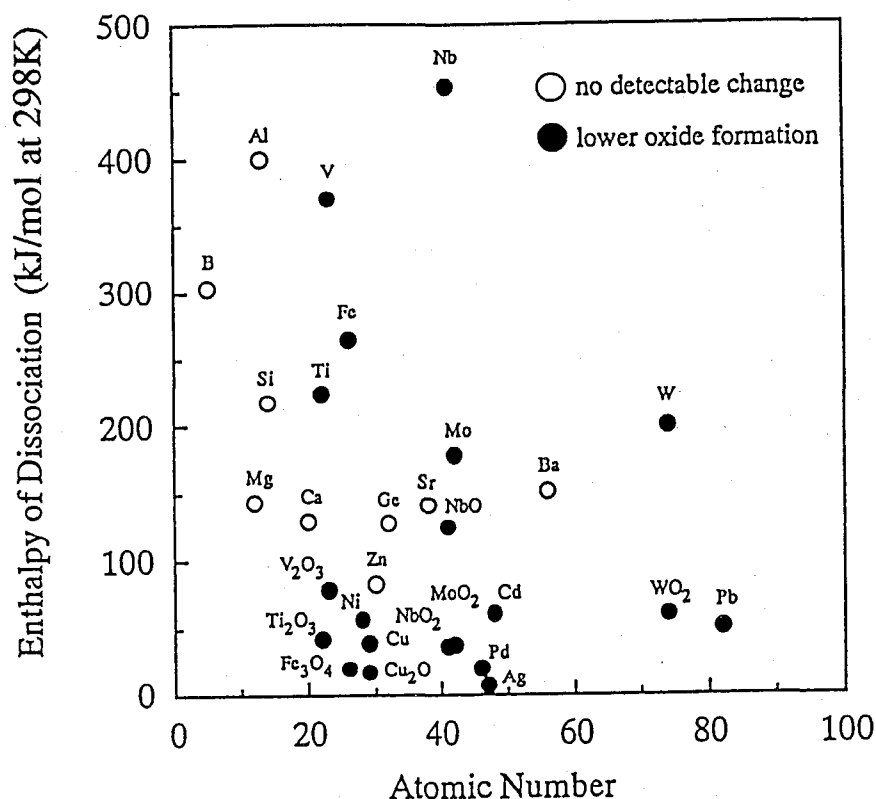


図4-11 298Kにおける酸化物の解離エンタルピー、 ΔH_f°

この指標を多成分系ガラスに対して一般化することを考える場合には、ガラスを形成しているそれぞれの構成酸化物(結晶)のエンタルピーの値の序列が、非晶質状態においても相対的に一致すると仮定する必要がある。この仮定に基づいて、本組成系のガラス構成する各酸化物の酸化物の解離エンタルピー ΔH_f° の序列を比較すると以下のような傾向がある。

$$\text{Ag}_2\text{O}(7.4) < \text{Na}_2\text{O}(99.0) < \text{P}_2\text{O}_5(356.1) < \text{Al}_2\text{O}_3(400.5) \text{ kJ/mol}$$

従って、非常に単純化したモデルであるが、ガラス中での銀イオンの還元現象は、以下の式で示される酸化物の分解によるものと考えられる。



また、この酸化物の解離エンタルピーは、イオン照射によって酸素(アニオン)と金属(カチオン)との結合が切断され、金属が生成し、酸素が酸素分子として放出するのに必要なエンタルピーを意味しているため、この考えを拡張すれば、 ΔH_f° を用いて、スパッタリング傾向を推察することが可能であると考えられる。第2章で、 P_2O_5 に Al_2O_3 を添加すると AlPO_4 構造が形成されることが明かとなっているため、 Ag_2O , Na_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 及び AlPO_4 の ΔH_f° をそれぞれ求めると、以下のようになる。

$$\text{Ag}_2\text{O}(7.4) < \text{Na}_2\text{O}(99.0) < \text{P}_2\text{O}_5(356.1) < \text{Al}_2\text{O}_3(400.5) < \text{AlPO}_4(414.4) \text{ kJ/mol}$$

この序列から、各成分のスパッタリング挙動について推察すると、 ΔH_f° の大きな AlPO_4 はイオン照射によって解離しにくく、逆に、 Ag_2O , Na_2O はイオン照射によって解離して、スパッタリングされやすいことを示唆している。これは、本研究で用いた Ag_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 及び Na_2O を添加したガラスに対してイオン照射を施した場合の組成変動の結果(図4-1~4-5)と対応している。また、既往の研究でも報告されているように、アルカリシリケート系ガラス[17-19]の場合でも SiO_2 に比べて ΔH_f° の小さい R_2O が選択的にスパッタリングされている事実と一致する。 Na_2O を添加したガラスでは、イオン照射によって Ag_2O よりも ΔH_f° の大きな Na_2O がむしろ選択的に放出されているが、これは、 Ag と比較してイオン化エネルギーの小さい Na が入射イオンである N_2^+ の正電荷を受けとって Na^+ イオンとして放出され、 Ag は微粒子を形成したためと考えられる。従って、イオン照射によるスパッタリング挙動についても酸化物の解離エンタルピーがその指標になり得るものと考えられる。

イオン照射領域と微粒子析出量

XPSによる酸素の欠乏層及び銀の偏析層の厚さと銀のオージェパラメータの解析結果(図4-4,5,7)、SIMSによる Ag^+ 及び N_2^+ 2次イオンの放出挙動の検討結果(図4-8)から銀微粒子が析出した領域はおよそ40~50nmと見積もられた。そこで、この結果と第3章で得られた銀微粒子のプラズマ振動吸収の吸収特性から、銀微粒子の析出量について計算した。1例として、第3章、図3-4,5における N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose照射したガラスでは、最大吸収波長 λ_{max} は430nm、吸光度は約0.3、そして半値幅は75nmであった。430nmにおける金属微粒子の誘電率の実部及び虚部の値は、それぞれ $\epsilon_1=7$ 、 $\epsilon_2=0.25$ [20,21]である。また、このガラスの線型屈折率 n_d は1.59(図2-8)である。第3章3-4-1節の(4)式、

$$K = [18\pi NVn^{3/2}/\lambda] \times [\epsilon_2 / (\epsilon_1 + 2n^2)^2 + \epsilon_2^2] \quad (4)$$

K: 吸収係数(cm^{-1})

N: 粒子濃度

V: 粒子1個あたりの体積

n: 媒体の屈折率

λ : 入射光の波長

ϵ_1 : 金属微粒子の誘電率の実部

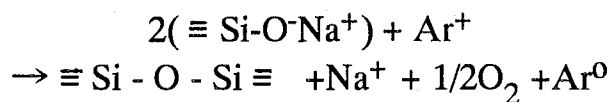
ϵ_2 : 金属微粒子の誘電率の虚部

において、体積分率はNVで表される。そこで、NVを求めると、 $NV=0.07 \pm 0.02$ と求められる。この値は、古くから研究されている溶融-再熱処理による銀微粒子分散ガラスの体積分率の値 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ オーダー[22,23]と比較して $10^3 \sim 10^4$ 倍析出していると推察され、このイオンビームプロセスは、高濃度銀イオン含有ガラスから高濃度の銀微粒子を析出させることが可能であることが示唆された。

イオン照射による銀イオンの還元機構

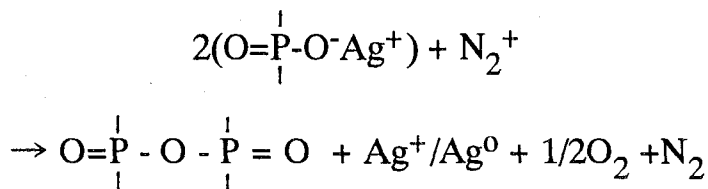
入射イオンの化学的性質、入射イオンとガラス構成成分との相互作用の観点から、銀イオンは、入射イオンと酸素との物理的な剛体球衝突で、酸素が弾きとばされ、酸素分子として放出する。その結果、イオン照射領域に酸素欠乏層が形成されて銀イオンの還元が生じ、微粒子として析出するものと考えられた。ここでは、ガラスの微視的な構造変化と銀イオンの還元機構を関連付けて考察する。図4-9に示したイ

オン照射量に対するESRスペクトル変化からは、銀微粒子の析出が認められるイオン照射量では、スペクトルの線型が母ガラスと殆ど一致していることから、イオン照射による銀イオンの還元と同時に何等な構造緩和が生じているものと考えられる。例えば、アルカリシリケート系ガラスへのkeVオーダーイオン照射では、アルカリイオンと酸素の選択的なスパッタリングが生じることが知られ、その際の電子状態についてXPSによって研究がなされている[18]。R. K. Browら[18]の研究によると、アルカリシリケート系ガラスへの数keVオーダーのイオン照射によって、ガラス中からアルカリイオンが選択的に放出されるのに伴って、非架橋酸素の一部が架橋酸素に変化することがXPSのO1s軌道の光電子スペクトルの解析によって確認されている。彼らは、微視的な構造変化として以下の反応式を提案している。

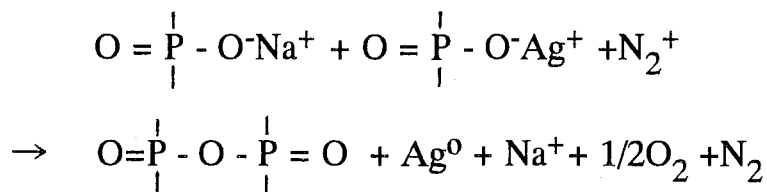


本研究では、イオン照射前後での酸素の電子状態については詳細な検討を行っていないので、あくまで推測になるが、イオン照射によって以下に示した機構によって銀の還元が生じるものと考えられる。

Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅成分系



Ag₂O-Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅系



この反応では、酸化物の解離エンタルピーの小さいAg₂O, Na₂Oがイオン照射によって影響を受けやすいという仮定に基づき、AgあるいはNaが配位している酸素が選択的に酸素分子として放出されること表している。また、スパッタリングによって生成した元素の価数は、第1イオン化エネルギーに依存すると考えられる。その序列は、

Na<Ag<<N, Oであるので、3成分系ガラスではN及びOは分子状(N₂, O₂)として、Agの一部は金属として、残りはイオン状態で放出するものと考えられる。Naを添加すると銀微粒子析出量が増加したが、これは、Agと比較してNaがイオン状態として放出されやすいので、金属として析出する銀量が相対的に増加したためと考えられる。しかしながら、これらの構造変化については、酸素の電子状態についての解析を行い、さらなる検討を要するものと考えられる。

イオン照射量が、 1×10^{17} doseになると、銀微粒子による吸収が消滅し、イオン照射領域には銀の存在が認められないことが観測された。同時に、ESRスペクトルからは、酸素のホールセンター、POHCの生成が観測され、この生成量はイオン照射量の増大によって増加した。これは、先の反応で示した、ガラス中の銀イオンの還元が生じ、非架橋酸素の架橋化が進行している段階が終了した後に、イオン照射を行うと、入射イオンがネットワークを切断し、負電荷を酸素から奪うことによってN₂分子として放出し、酸素のホールセンターが形成されたものと考えられる。これら、一連のイオン照射による銀イオンの還元機構について図4-12にまとめた。

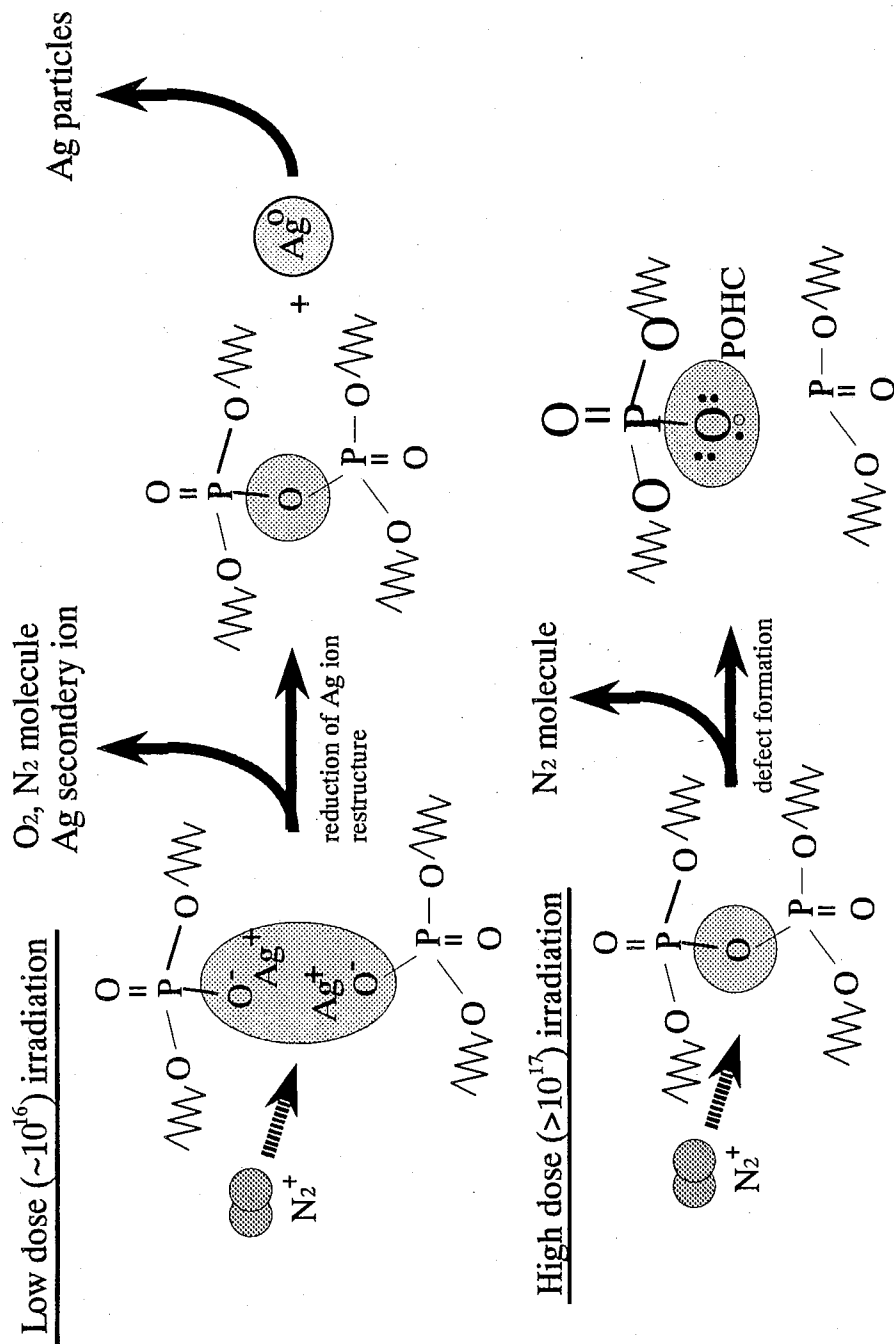


図4-12 イオン照射による銀イオンの還元機構

4-5 本章のまとめ

本章では、(1)イオン照射によるガラス中の銀イオンの還元機構をガラスの構造変化と関連付けて明かにすること、(2)銀微粒子の析出領域、析出量について明かにすること、を目的として様々な分光法によってイオン照射ガラスのキャラクタリゼーションを行った。その結果、以下のことが明かとなった。

(1)本実験のイオンビーム照射条件では、入射イオンとガラス構成成分とは物理的な相互作用が支配し、入射イオンのエネルギーは、電子励起現象よりも剛体球衝突によって失われるものと考えられた。

(2) Ag_2O -(Na_2O)- Al_2O_3 - P_2O_5 系ガラスにイオン照射を行うと表面からおよそ40nmの領域で、銀の還元と酸素濃度の減少が観測された。このようなガラス構成成分の特定金属イオンの還元は、個々の酸化物の解離エンタルピーの序列に従い、 ΔH_f° の最も小さい Ag_2O が金属銀と酸素分子に分解することによって銀の還元が生じるものと推察された。

(3)イオン照射による選択的なスパッタリング現象も個々の酸化物の解離エンタルピーの序列に従い、 ΔH_f° の小さい Ag_2O 、 Na_2O は選択的にガラスから排出され、 ΔH_f° の大きな Al_2O_3 はガラス中に残存しやすいことが分かった。従って、多成分系ガラスへのイオン照射による金属イオンの還元、スパッタリング挙動を推察する指標として、 ΔH_f° が1つの指針になり得るものと考えられた。

(4)微粒子の析出領域から求めた、銀微粒子によるプラズマ振動吸収の吸収係数は、 10^4 オーダー、また、体積分率は 10^{-2} オーダーと見積もられた。この値は、従来報告されている熱処理法によるガラスと比較して100~10000倍程度の高濃度の銀微粒子が析出したものと考えられた。

(5)イオン照射によって銀イオンの還元が生じるイオン照射量では、欠陥の生成が認められなかったが、これは非架橋酸素の架橋化が生じるためと考えられた。しかしながら、さらに高ドーズ照射するとネットワークの切断によって欠陥が生成した。

参考文献

- [1] K. Fukumi, A. Chyayahara, J. Hayakawa and M. Sato, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **201**, 241 (1991).
- [2] 大坪、表面科学、**6**、315 (1991)
- [3] V. M. Syutkin, A. V. Dmitryuk and V. A. Tolkachev, *Soviet. J. Glass. Phys. Chem.*, **17**, 149 (1991).
- [4] A. V. Dmitryuk and N. D. Soloveva, *Soviet. J. Glass. Phys. Chem.*, **15**, 81 (1990).
- [5] R. S. Eachus and M. C. Symmons, *J. Chem. Soc.*, 1329 (1970).
- [6] H. Hosono and Y. Abe, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 217 (1985)
- [7] H. Hosono, Y. Abe and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 261 (1985).
- [8] H. Hosono and H. Imagawa, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B91**, 510 (1994).
- [9] 細野、*New Glass*, **8**, 79 (1993)
- [10] H. Hosono, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B65**, 357 (1992).
- [11] 山田、イオンビームによる薄膜設計、共立出版 (1991)
- [12] 平尾、新田、三小田、早川、イオン工学の基礎と応用、工業調査会 (1992)
- [13] H. Ryssel and I. Ruge, *Ion Implantation*, Wiley (1986).
- [14] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **C81** (1982).
- [15] H. M. Naguib and R. Kelly, *Rad. Effects*, **25**, 1 (1975).
- [16] R. Kelly, *Surf. Sci.*, **100**, 85 (1980).
- [17] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 1 (1988).
- [18] G. Battaglin, G. D. Mea, G. D. Marchi, P. Mazzoldi, A. Miotello, A. Boscolo-Boscoletto and B. Tiveron, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 948 (1987).
- [19] P. Mazzoldi and A. Miotello, *Rad. Effects*, **98**, 39 (1986).
- [20] M. Otter, *Z. Physik*, **161**, 163 (1961).
- [21] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev.*, **B6**, 4370 (1972).
- [22] R. D. Stookey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949).
- [23] R. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1958).

第5章

微粒子析出機構と非線形光学特性

5-1 はじめに

5-2 実験方法

5-2-1 イオン照射用ガラス基板の作製
及びイオンビーム照射

5-2-2 透過型電子顕微鏡観察

5-2-3 非線形光学特性の評価

5-3 実験結果

5-3-1 透過型電子顕微鏡観察による微粒子析出挙動

5-3-2 縮退4光波混合による非線形光学特性

5-4 考察

5-4-1 イオン照射による微粒子析出機構

5-5 本章のまとめ

5-1 はじめに

第3章及び4章では、様々な条件でイオンビームを照射したガラスについて、銀超微粒子の析出に基づくプラズマ振動吸収特性の変化を吸収スペクトル変化によって、ガラス中の銀イオンの還元現象をXPSにより、また、銀超微粒子の析出領域を銀の電子状態の追跡によって明かにした。その結果、加速エネルギー20keVでイオン照射を施した20mol%の Ag_2O を含有するガラス、あるいは15mol%の Ag_2O と Na_2O を含有するガラスにおいて、共鳴波長域で大きな3次非線形感受率が得られると期待される粒径10nm程度の銀超微粒子がおおよそ40nmの領域に高密度に析出していると推察された。この微粒子の析出は、イオン照射によるガラス中の酸素の選択スパッタリングによって銀イオンが還元され、その還元された金属銀の成長によって生じたものと推察された。このイオンビームプロセスでは、銀イオンを高濃度に添加可能なガラス系から高密度の銀超微粒子が析出することは明らかになったが、非線形感受率を向上させる重要なもう1つの要因である、粒子径の制御に関する知見はプラズマ振動吸収の特性変化からしか得られてはいない。この吸収特性からは、いわゆる様々な粒径を有する微粒子に対する平均的な情報のみしか得られず、実際の粒子析出状態、あるいは成長機構については考察することが不可能である。従って、優れた特性を有する非線形光学材料を得るためには、イオン照射による微粒子の析出機構を明かにし、その機構に基づいて微粒子特性の制御の指針を確立させることが必要となる。そこで、本章では、ガラス組成及びイオン照射量の異なるガラスに対して、銀超微粒子析出挙動の直接観察を行って微粒子析出機構を明かにすること、また、現状のプロセスにおいて優れた微粒子特性を有すると考えられるイオン照射ガラスの3次非線形感受率を評価し、今後の材料設計の指針を確立することを目的とした。

5-2 実験方法

5-2-1 ガラス基板へのイオンビーム照射

第3、4章では、イオンビームと高濃度銀イオン含有ガラスとの相互作用によって誘起された現象を光吸収、XPS, SIMS等を用いた分光学的手法で検討した。その結果、イオンビーム照射によってガラス中の酸素の選択スパッタリングが生じて、銀イオンが還元されnmオーダーの超微粒子として約40nmの厚さに高密度に析出することを認めた。本章では基板ガラスとして、 Ag_2O 含有量の異なる $10\text{Ag}_2\text{O}-22.5\text{Al}_2\text{O}_3-62.5\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $15\text{Ag}_2\text{O}-21.25\text{Al}_2\text{O}_3-63.75\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 、及び Na_2O を添加した $15\text{Ag}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%)$ ガラスに対してイオン照射を行い、微粒子成長挙動と非線形光学特性を検討した。ガラスの作製方法は、第2章2-2-2節及び第3章3-2-1節に従い、歪み抜き処理(2-2-4節(1)参照)を行った母ガラスを2-2-4節(2)に従って鏡面研磨加工を施して、イオン照射用基板ガラスを作製した。

イオンビーム照射は、第3章3-2-2節の方法に従って行った。上記の4種類の組成のガラスに対して、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keV、室温、 2×10^{-6} torrの真空度下で $3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ dose 照射した。イオンビームを照射したガラスは以下に述べる様々な測定に用いた。

5-2-2 透過型電子顕微鏡観察

5-2-1節でイオン照射を行ったガラス中に析出した銀微粒子の粒径、形状等の粒子特性、及びイオン照射量に対する微粒子析出成長挙動を透過型電子顕微鏡で観察した。

イオン照射ガラス中に析出した銀微粒子は析出領域が約50nm程度と非常に薄く、析出領域のガラス薄片を直接観察するのは非常に困難である。そこで、抽出レプリ

方法によって銀微粒子を直接観察した。以下に試料調製方法を記す。イオン照射ガラス表面に溶媒として等体積比のエチルエーテル(和光純薬(株)、試薬特級)、と酢酸アミル(和光純薬(株)、試薬特級)を用いた0.5wt%コロジオン(和光純薬(株)、試薬特級)溶液を注射針の先端から約1滴程垂らした後、直ちに試料を垂直にして溶媒を蒸発させて厚さ約0.1 μ m以下のコロジオン膜を形成した。次にエチルセルロース(和光純薬(株)) 0.5wt%トリクロロエチレン(和光純薬(株)、試薬特級)溶液をコロジオン膜上に塗布して約1mmのエトセル膜を形成した。これらの膜を塗布した試料を約50°Cの湯浴中に浸してコロジオン+エトセルの複合膜をガラス表面から剥離させた。その後、複合膜を3mlのトリクロロエチレンで満たしたガラス製ビン中(蓋付き)に浸して室温で24時間攪拌して、エトセル膜を溶解してAg微粒子分散コロジオン膜を得た。これをTEM観察用マイクログリッドにすくってTEM観察試料とした。ガラス内部領域に析出した微粒子については、イオン照射ガラス表面を0.5wt%HF溶液でおよそ5secエッチングするとプラズマ吸収による着色が消滅することから、エッチング速度を10nm/secと大まかに設定し、エッチングをおよそ2秒間した後、上記と同様の操作を行うことによって深さ10~20nmの領域の存在する微粒子についての観察用試料を調製した。

母ガラスの観察試料の調製は、試料ガラスの破片をメノウ製乳鉢で完全な粉状にならないように適度に粉碎し、粉碎物を約1mlの四塩化炭素(和光純薬(株))溶液中に添加して、約30sec超音波照射を施して溶液中に試料を十分に分散させた。分散後、上澄み液をTEM観察用マイクログリッドにすくってグリッド上に付着したガラスの薄片をTEM観察試料とした。

以上の2つの方法で調製したTEM観察試料を(JEOL JEM-100CX)を用いて、電子線の加速電圧100kV、電流値85 μ Aの条件で観察した。イオン照射ガラスは、適当な箇所を倍率50000~100000倍で最低3箇所以上観察、撮影した。母ガラスは適当な試料で像のピント合わせ等の調製を行った後、直ちに別の試料を見つけ倍率50000~100000倍で所定時間経過毎に像を撮影した。ガラス中に析出したAg微粒子の平均粒径及び粒径分布は、撮影した像を100000倍に拡大した後、トレーシングペーパーに約300粒子をトレースし、これを画像解析することによって求めた。

5-2-3 非線形光学特性の評価

イオン照射によって得られた微粒子が分散したガラス薄膜について、3次非線形感受率の評価を行った。非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ は、前方入射型縮退4光波混合によって測定した。図5-1に非線形感受率測定的光学系を示す。まず、測定系の概略を説明する。励起光源として、励起光強度 $3\text{MW}/\text{cm}^2$ 、パルス幅 7ns の窒素レーザを用いた。これをさらに色素レーザによって励起光波長を 450nm 前後に変換した後、ビームスプリッター、プリズムによってレーザ光を2本に分けた。スリットを通過した2本のレーザ光は、透過率調整用フィルターによって、励起光強度を $20\sim 100\text{kW}/\text{cm}^2$ の間の所定強度に変換した後、レンズによって集光し、測定試料位置で交差させた。この場合に測定試料に回折格子が形成され、試料通過度のレーザ光は、2本の透過光と2本の回折光が生じる。これらの光強度を透過率調整用フィルターによって、調整した後、再びレンズによって光路を平行にした後、それぞれの光強度を光電子増倍管で検出する方法を採用した。次に、実際の測定方法について説明する。まず、試料を設置していない状態で2本の励起光のうち1本をスリットによって遮断した状態にする。この状態で励起光強度を光電子増倍管で検出する。このときの強度を I_0 (入射光強度)とする。次に、測定用試料を設置し、試料を透過した励起光強度、 I_t (透過光強度)を求める。さらに、この場合には、1本の励起光しか入射していないため回折光は生成しないが、散乱による迷光が生じるのでその強度を検出する。その強度を I_m (迷光強度)とする。これらの測定が終了した後、スリットによって遮断された1本のビームを解除して、試料に2本のビームを入射させ、光学非線形性の発現によって生成した2本の回折光のうちの1つを検出する。この強度を I_s' (信号光強度)とする。実際の信号光強度は、 $I_s = I_s' - I_m$ で表される。以上測定した I_0 、 I_t 及び I_s から以下の式を用いて、3次の非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ を計算した。

$$\chi^{(3)} = (n^2 c \lambda / 2^8 \pi^3) [\alpha / (1 - T) T^{1/2}] (\eta^{1/2} / I_0)$$

α : 吸収係数(cm^{-1})

T : 透過率(%)

η : 回折効率(= I_s/I_0)

n : 屈折率

c : 光の速度

ここで、試料の屈折率は第2章で求めた値を用いた。また、銀微粒子によるプラズマ振動吸収の吸収係数は、感受率測定時での実測値と第4章で得られた析出領域の厚さ(50nm)を用いて計算した。

測定には、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} doseをガラス両面に照射した、 $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 及び $15\text{Ag}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%)$ ガラスを用いた。

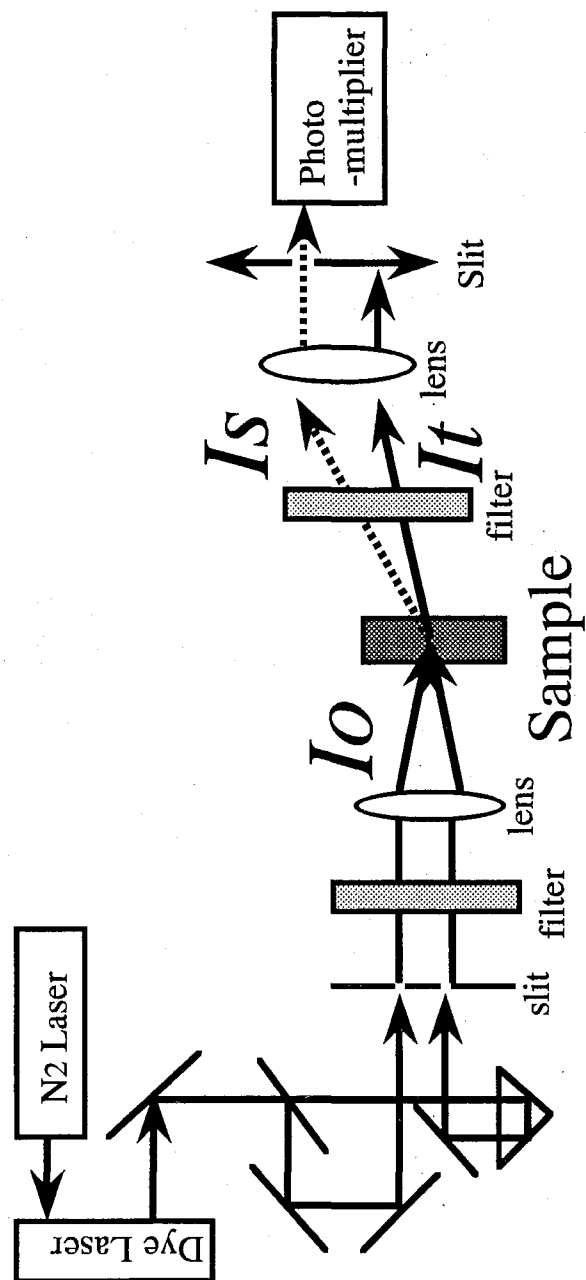


図5-1 前方入射型縮退4光波混合による3次非線形感受率測定的光学系

5-3 実験結果

5-3-1 透過型電子顕微鏡による微粒子析出挙動

イオン照射量による銀超微粒子の析出形態変化

図5-2(a)に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose照射した10Ag₂O-ガラス表面の抽出レプリカ法によるTEM写真を示す。写真中に示したbarは100nmを表す。写真中に観察される黒い斑点が銀微粒子である。これらの写真から、イオン照射量によって析出した銀微粒子の析出数、粒径及びその形状に特徴的な変化が生じた。イオン照射量が 3×10^{15} doseのガラスでは球状の粒子が半径約4nmを中心に析出していた。イオン照射量が 5×10^{15} doseまで増加すると粒子の形状は球形を保持したまま変化は生じないが、その析出数は増加し、また粒子径も増大した。これは、この範囲でのイオン照射量では微粒子析出数の増加と粒成長が同時に進行していることを示唆している。さらに、イオン照射量が 1×10^{16} doseまで増加すると、半径が10nm以上の球状粒子の凝集と融合によって異常成長したものと思われる非球状の粒子が多数観測された。また、これらの異常成長した粒子のほかに半径10nm以下の微小粒子の析出も認められた。

これらのTEM写真から求めた銀超微粒子のイオン照射量に対する粒径分布の変化を図5-2(b)に示す。イオン照射量が 3×10^{15} doseのガラスでは、銀微粒子は半径4nmを中心にして2~10nmの範囲で析出し、それらの平均粒径は3.9nmであった。先に述べたように、イオン照射量が増加すると粒子径は増大したが、イオン照射量が 5×10^{15} doseのガラスでは、銀微粒子は半径5nmを中心にして5~15nmの範囲で析出していた。同時に粒径分布の幅は広がる傾向を示し、平均粒径も3.9nmから6.6nmに増加した。さらにイオン照射量を増加させた 1×10^{16} doseのガラスでは、球状粒子の凝集と融合によって異常成長した非球状の粒子が多数析出したことによって、粒径分布はさらにブロードになり、平均粒径も22.0nmまでに増加した。

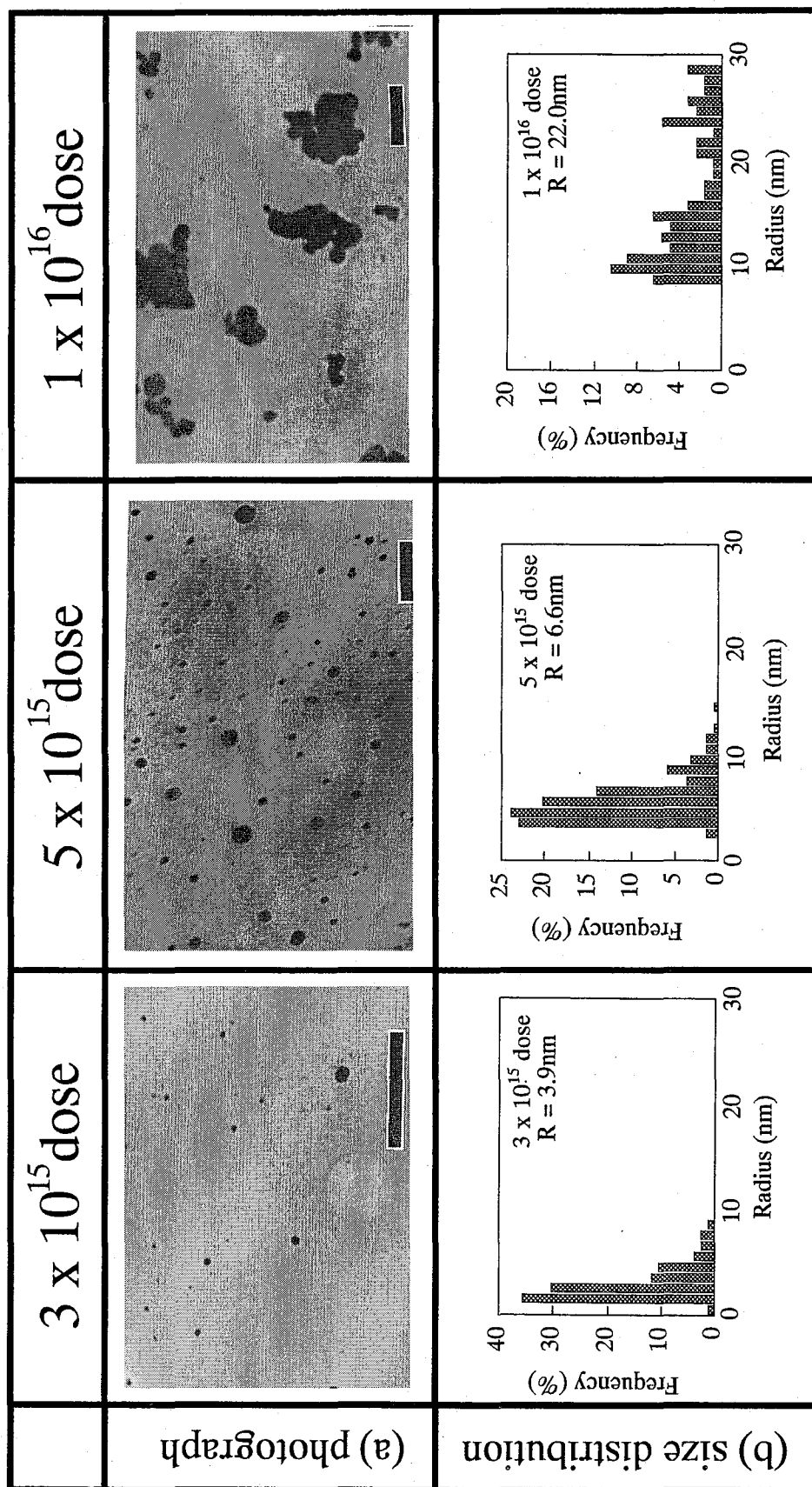


図5-2 イオン照射量の異なる10Ag₂O-ガラス表面に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布
(bar=100nm)

図5-3(a)に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose照射した20Ag₂O-ガラス表面の抽出レプリカ法によるTEM写真を示す。写真中に示したbarは100nmを表す。銀イオン含有量が異なるガラス系においてもイオン照射量に対する微粒子の析出成長挙動は図5-2に示したガラスと定性的に一致していた。つまり、イオン照射量が $3 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{15}$ doseまでの間では、球状の銀微粒子の析出が観測され、その析出数及び粒径がイオン照射量に依存して増加した。さらに、イオン照射量が 1×10^{16} doseまで増加すると、粒子形状はほぼ球形を保持しているものの、一部の箇所においてはそれらの粒子が凝集して異常成長する様子が観察された。但し、その凝集傾向は、先に示した10Ag₂O-ガラスの場合ほど顕著には観測されなかった。図5-3(b)に示したTEM写真から求めた銀超微粒子の粒径分布からもこのような粒子成長挙動に対応した変化が観測された。イオン照射量が増加すると、平均粒径は増加したたが、半径10nm程度の粒子析出数が相対的に増加したため、見かけ状、粒径分布は狭くなった。

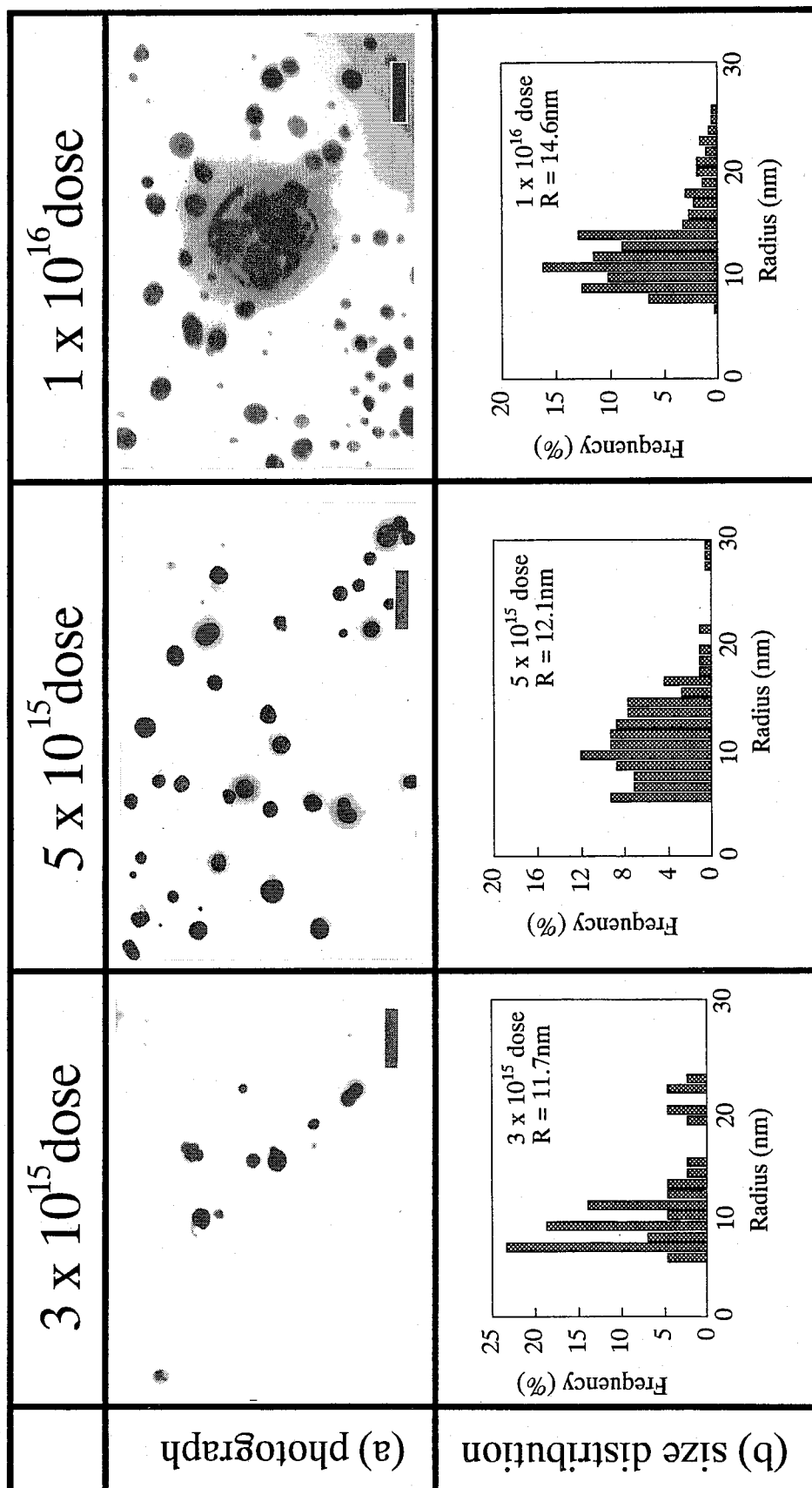


図5-3 イオン照射量の異なる20Ag₂O-ガラス表面に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布 (bar=100nm)

このような、イオン照射量に対する微粒子特性の変化は、 Na_2O を添加したガラス組成でも観測された。図5-4(a), (b)に、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose照射した15Ag/Na-ガラス表面の抽出レプリカ法によるTEM写真とそれに基づく粒径分布を示す。この系のガラスでは、イオン照射量に対する微粒子析出数の増加がより顕著に観測され、その成長が、半径数nm以下の球状粒子の凝集によるものであることが観察された。

以上のように、イオン照射量に対するガラス表面の銀超微粒子の析出状態の観察結果から、いずれの銀イオン含有量に対してもイオン照射量が 5×10^{15} doseまででは、球状粒子の析出量の増加と粒子径の増大が主に観測され、また、イオン照射量の増大に伴って、析出した粒子間の凝集、融合による粒子の異常成長が生じることが明らかとなった。

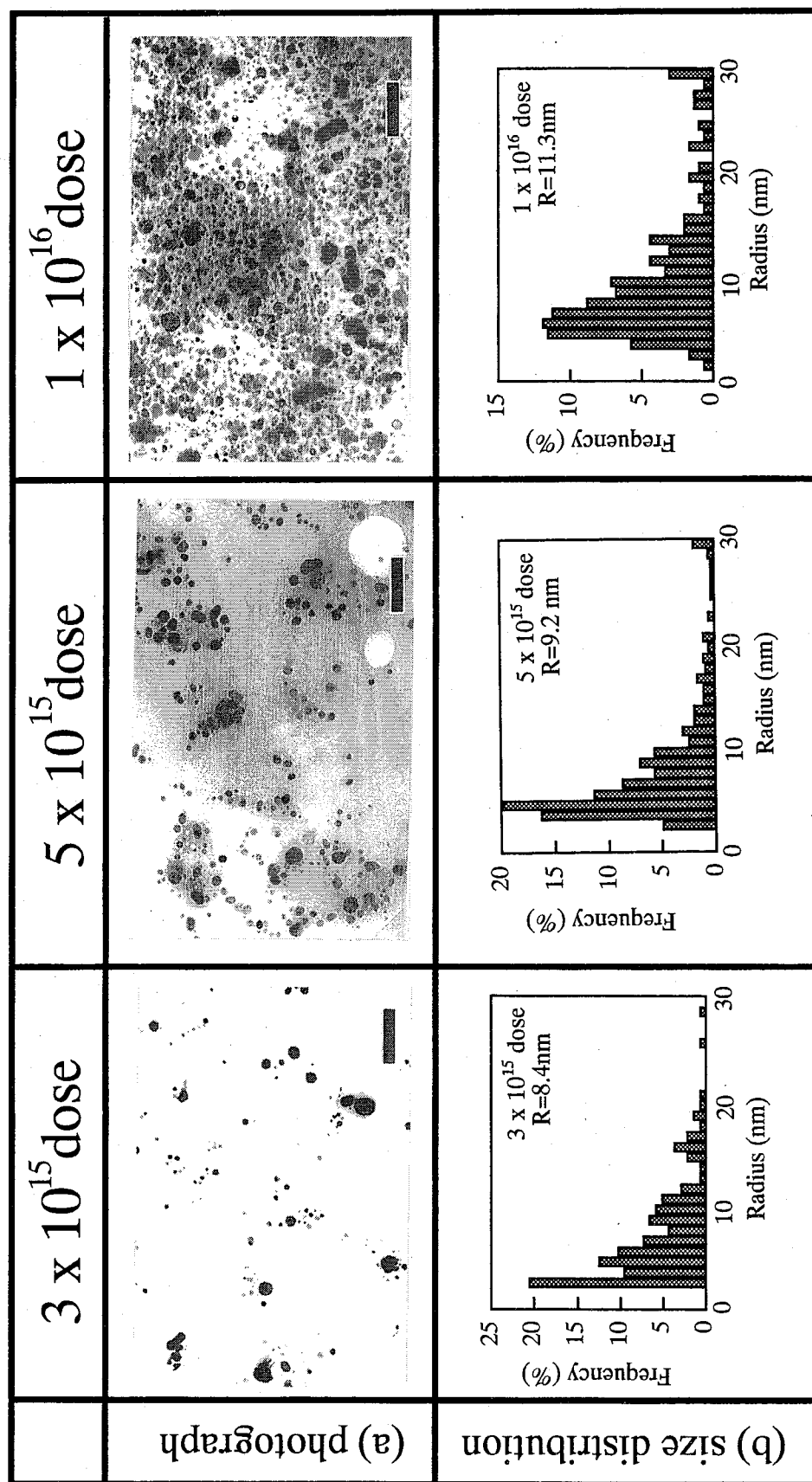


図5-4 イオン照射量の異なる $15\text{Ag}/\text{Na}$ -ガラス表面に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布
($\text{bar}=100\text{nm}$)

銀イオン含有量の異なるガラスの同一イオン照射条件下での微粒子析出状態

図5-5(a), (b)に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 5×10^{15} dose照射した、銀イオン含有量の異なるガラス表面の抽出レプリカ法によるTEM写真とそれに基づく粒径分布、平均粒径変化を示す。写真中に示したbarは100nmを表す。これらの写真から、ガラス中の銀イオン含有量の増加によって析出した銀微粒子の粒径に変化が生じていることが観察された。ガラス中の銀イオン含有量が多いガラスほど、イオン照射量が 5×10^{15} doseである同一照射条件下では、より大きな球状の微粒子が析出していることが、写真より判断される。また、粒径分布からも、ガラス中の銀イオン含有量が多いガラスほど、分布のピークは半径の大きな方にシフトし、平均粒径も増大している。先の検討結果からイオン照射量の増加によって、ガラス最表面に析出した粒子は凝集、融合して異常成長することを述べたが、本結果はガラス中の銀イオン含有量を制御することによって、低イオン照射量で異常成長した粒子を析出させることなく、粒子径の比較的大きな銀微粒子を析出させることが可能であることを示唆している。

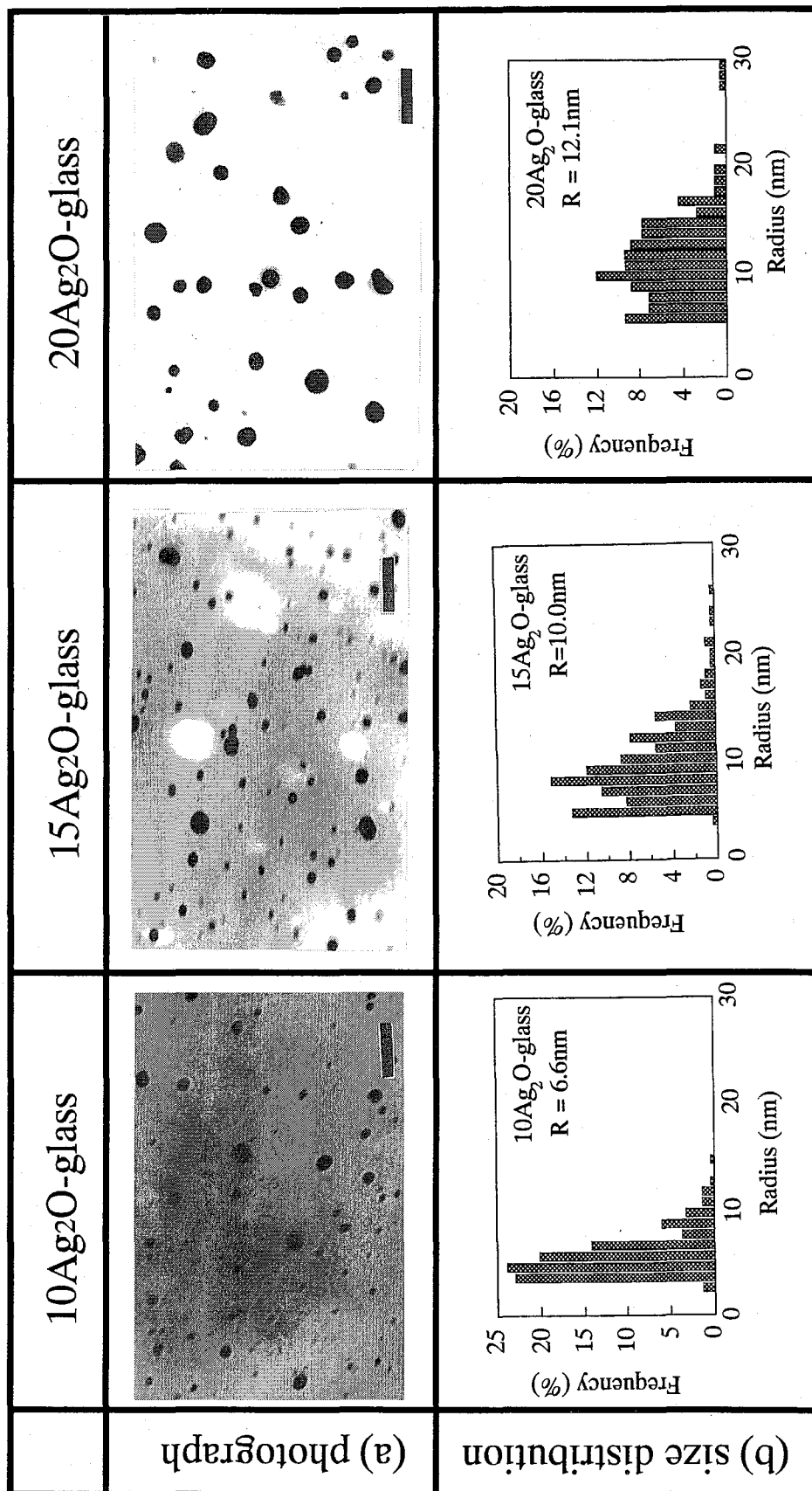


図5-5 N_2^+ イオンを 5×10^{15} dose照射したAg₂O含有量の異なるガラス表面に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布(bar=100nm)

ガラス内部領域の銀超微粒子の析出状態

これまでの、ガラス最表面に析出した銀超微粒子のイオン照射量による成長挙動、ガラス中の銀イオン含有量に対する粒子径変化について調査したが、第4章の銀イオンの電子状態の解析結果から、銀微粒子は表面から深さ約40nmの領域に存在していると考えられた。そこで、ガラス内部領域の銀微粒子のイオン照射量に対する析出状態を調査した。図5-6(a)に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで $3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$ dose照射した $20Ag_2O$ -ガラス表面をフッ酸でエッチングして、抽出レプリカ法によって得られた深さおよそ10~20nmのガラス内部領域に析出した銀超微粒子のTEM写真を示す。写真中に示したbarは100nmを表す。図5-3(a)に示したガラス最表面のTEM写真と比較すると、析出した粒子の粒子径に大きな変化が認められた。イオン照射量が 3×10^{15} doseでは、ガラス最表面に析出した銀微粒子の粒径は、半径およそ12nmでありその分布範囲も5nm~20nmまで幅広く存在していた。しかし、エッチングを施したガラス内部では、析出した銀微粒子の粒径はその殆どが、10nm以下の粒子であった。イオン照射量が 5×10^{15} 、 1×10^{16} doseまで増加すると、微粒子析出量の増加、粒子径の増大が写真より判断されるが、ガラス最表面の場合に生じていた微粒子同志の凝集、融合による異常成長した粒子の析出は認められなかった。これらのTEM写真から求めた粒径分布、平均粒径変化を図5-6(b)に示す。いずれのイオン照射量においても析出した微粒子の粒径は半径3~4nmを中心にして存在していた。また、イオン照射量による平均粒径変化も3.5nmから4.4nmとガラス最表面の場合と比較してその成長速度が非常に遅くなっていると推察された。

また、図5-7に示したように Na_2O を添加したガラスにおいても、ガラス内部領域では、異常成長した粒子は観測されず、表面に比べて平均粒径が小さく、分布幅の狭い粒子特性を示していた。

このように、イオンビームプロセスによるガラスからの銀微粒子析出挙動は、ガラス表面と内部領域では大きく異なることが明かとなった。これまでに述べてきた現象を、第3章で検討した吸収特性の変化、第4章で検討した銀イオンの還元機構とあわせて考察し、イオンビームプロセスによる微粒子成長機構と微粒子特性の制御の指針について5-3節[考察]において述べる。

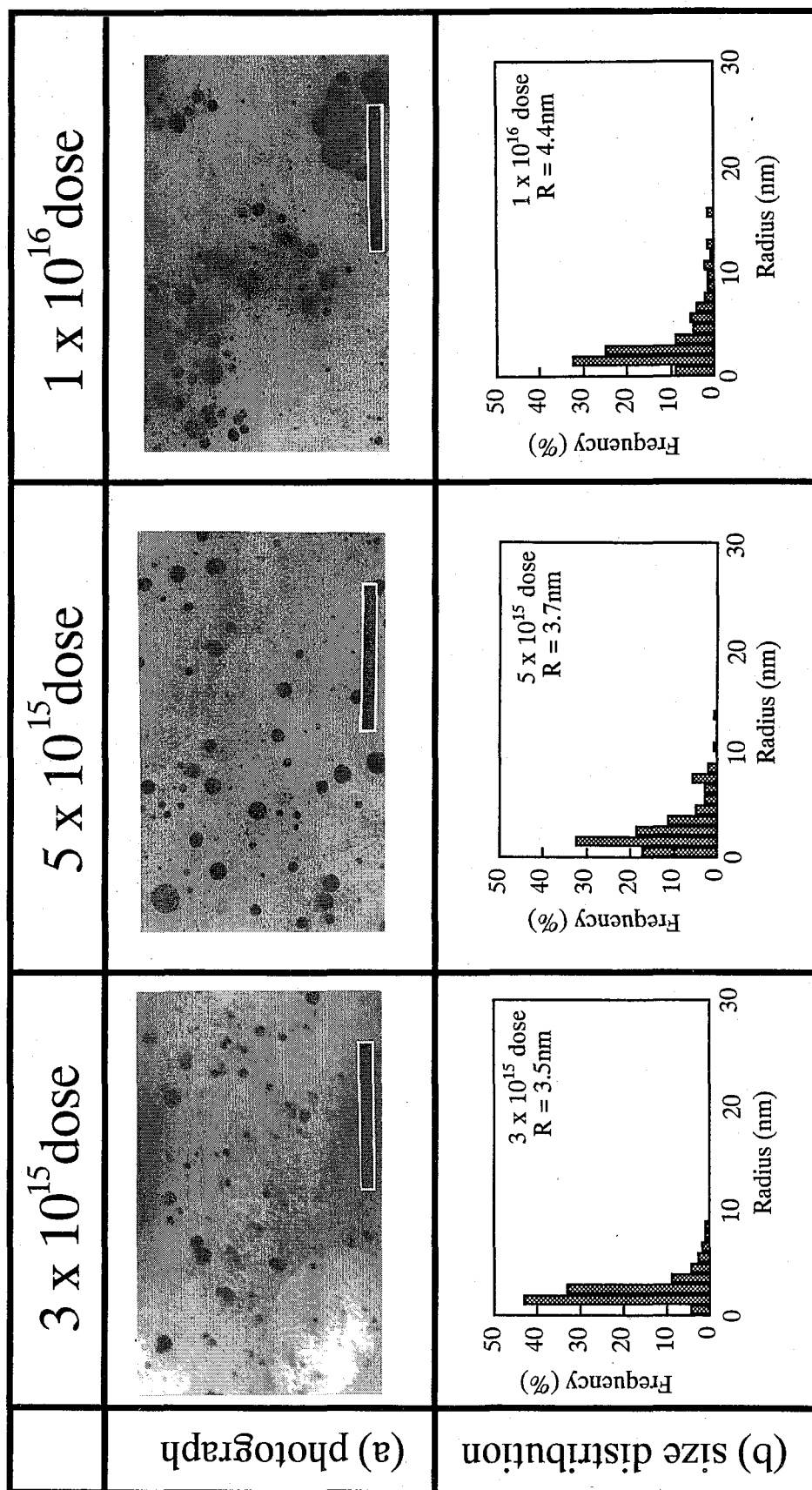


図5-6 イオン照射量の異なる20Ag2O-ガラス内部(深さ10~20nm)に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布(bar=100nm)

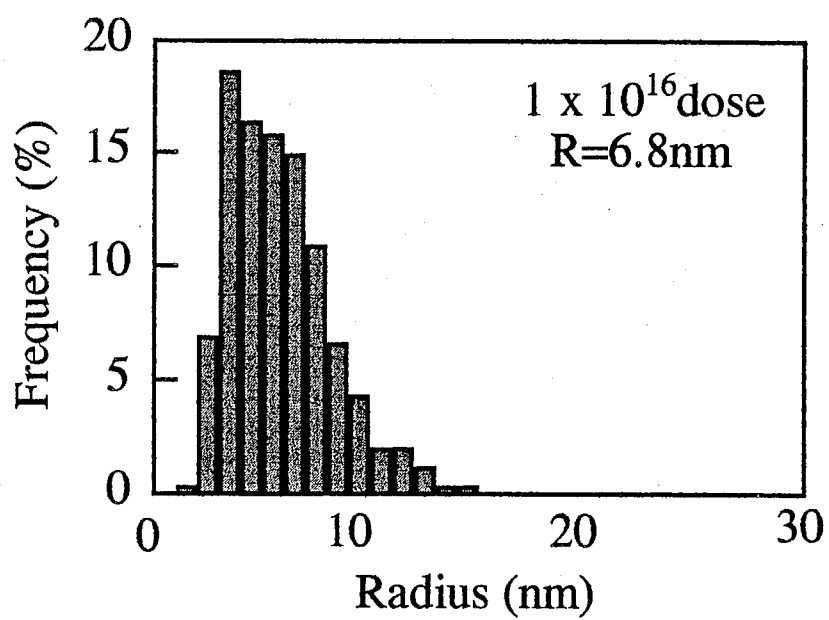
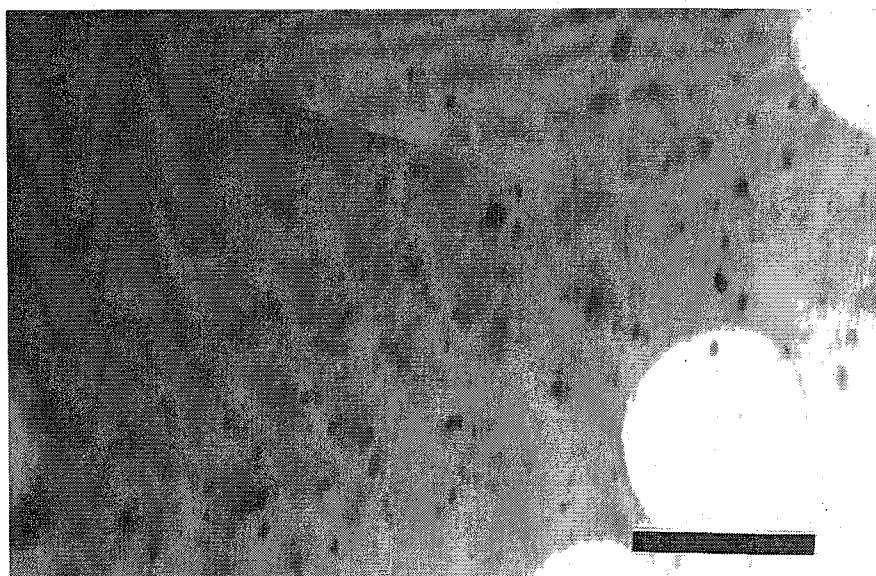


図5-7 N_2^+ イオンを 1×10^{16} dose照射した15Ag/Na-ガラス内部領域(深さ10~20nm)に析出した銀微粒子のTEM像及び粒径分布(bar=100nm)

5-3-2 縮退4光波混合による非線形光学特性

表5-1に N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose両面に照射した、 $20Ag_2O$ 及び $15Ag/Na$ -ガラスの前方入射型縮退4光波混合による3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ の値をまとめた。 Na_2O を添加していない $20Ag_2O$ -ガラスではガラス中に存在した脈理のため散乱光が生じ、非線形感受率を評価することができなかった。そこで、 $15Ag/Na$ -ガラスについて、測定波長440nm、励起光強度を $20 \sim 100 kW/cm^2$ で変化させて評価した。なお、このガラスの最大吸収波長は、450nmである。

表に示したように、励起光強度が $20 kW/cm^2$ では、3次非線形光学効果による回折光強度が非常に微弱であったため、非線形感受率を評価することができなかった。励起光強度を32、40及び $100 kW/cm^2$ と順次強くしていくと、信号光(回折光)が観測された。励起光強度32及び $40 kW/cm^2$ での非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ の値は $(5 \sim 8) \times 10^{-7}$ esuオーダー、性能指数、 $\chi^{(3)}/\alpha$ の値は、およそ 10^{-11} esuオーダーであった。しかしながら、この範囲の光強度のレーザ光を連続して照射すると、ガラスからの散乱光強度が僅かであるが増加し、経時変化が生じた。これらの値は、溶融-熱処理によって古くから作製されているAg、Au微粒子分散ガラスの値、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ esuオーダー[11]と比較すると100～1000倍以上の値を示した。また、この値は、イオン注入で作製されたAu微粒子分散ガラス(10^{-7} esu[2])、近年報告された、高濃度の銀及び銅イオンを含有するガラスから熱処理によって微粒子を分散させたガラスの値、 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ esu[3]と比較しても遜色のない値であった。しかし、励起光強度を $100 kW/cm^2$ にした場合には、経時変化が急激に生じたため、非線形感受率を評価することができなかった。このような、経時変化が生じた理由として、ガラス表面に析出した銀微粒子がレーザ光照射による局所的な加熱によって、粒子特性に変化が生じて散乱光を発生させる原因になったものと推察された。

表5-1 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} dose照射した15Ag/Na-
ガラスの前方入射型縮退4光波混合による3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$

Sample ID	励起光強度 (kW/cm ²)	吸収係数、 α (cm ⁻¹)	非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ (esu)	性能指数、 $\chi^{(3)}/\alpha$ (esu cm)
15Ag/Na- glass	20	信号光強度不足のため評価不能		
	32	6.6×10^4	5.5×10^{-7}	8×10^{-12}
	40	7.6×10^4	8.6×10^{-7}	1.1×10^{-11}
	100	経時変化のため評価不能		

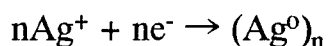
5-4 考察

5-4-1 イオン照射による微粒子析出機構

5-3-1節で検討した微粒子成長挙動のイオン照射量依存性、ガラス組成及び析出領域(ガラス表面、内部)のTEM観察結果から、本節では、イオン照射による微粒子析出機構について考察し、粒子径制御の指針を提案する。最初に、微粒子析出機構が明かとなっている熱処理によって作製されるストライキングガラスの場合について触れ、その機構と比較しながらイオン照射の場合について説明する。

熱処理による微粒子の析出機構[4-6]

従来から作製されてきた着色ガラスでは、ガラス中に極微量(>0.1mol%)程度添加した、Au, Ag, Cuイオンと還元剤(Sn, Ce)をガラス融液にイオン状態として溶解させてガラスを形成する。このガラスを熱処理(ストライキング)すると、以下の一般式で金属微粒子が析出する。



これは、還元剤から n 個の電子を受け取った銀原子が集合して、微粒子が生成することを示している。図5-8には、一般的な熱処理による銀微粒子析出機構を示す。このガラスには、還元剤として Sn^{2+} を含有している。母ガラスを熱処理すると Sn^{2+} から電子が生成し、これが銀イオンにトラップされて、銀原子が生成する。さらにこの銀原子に Ag^+ イオンが拡散して、 Ag_2^+ が生成し、これが、電子を受けとって $(\text{Ag}^0)_2$ に、さらに拡散してきた Ag^+ を引き付けて Ag_3^+ が生成する。このような反応が繰り返し生じることによって最終的に $(\text{Ag}^0)_n$ 微粒子が析出する。これらの反応は、以下の式で示される。

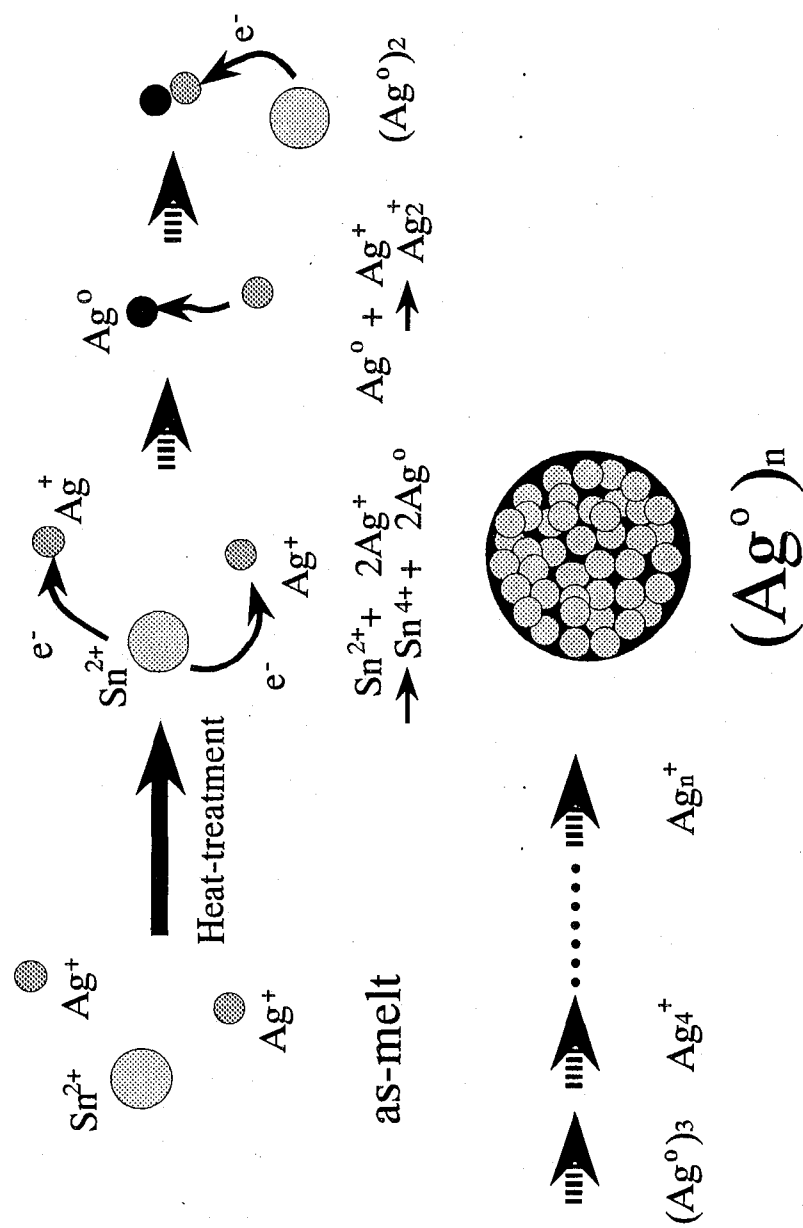
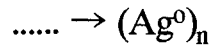
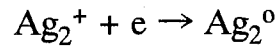
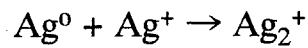
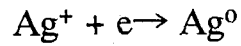


図5-8 熱処理による微粒子の析出機構のモデル[4-6]



このように、微粒子の成長は本質的に Ag^+ イオンの拡散が律速過程であるため、その粒子径変化は、Lifshitz-Slezovの理論式、

$$R = (4\alpha Dt / 9)^{1/3}$$

α : 定数

D : 拡散定数

t : 時間

にしたがって成長する。つまり、微粒子の粒子径は熱処理時間が長いほど、また、その温度が高いほど大きな微粒子が析出することを意味している。しかしながら、その際の粒子径分布は、得られた母ガラスが金属イオンの過飽和固溶体と見なされるので、臨界半径以下の微粒子は再度溶解して、臨界半径以上のより大きな粒子が優先的に成長するOstwald Ripeningが起きる。従って、粒子径を大きく、かつ分布幅を狭めるのは非常に困難とされている。このように、ストライキングによる微粒子の析出は、銀イオンの拡散が微粒子の成長を支配し、その粒子径は熱処理時間の $1/3$ 乗に比例して成長する機構が提案されている。以下では、イオン照射による微粒子成長挙動を熱処理の場合と比較して検討する。

イオン照射ガラスによる微粒子成長機構

図5-2～4に示したようにガラス表面に析出した銀微粒子は、イオン照射量の増大によって、凝集、融合して非球形の異常成長した粒子が形成された。この現象が微粒子の粒子径を制御する上で大きな問題であることは明かである。低イオン照射量($\sim 5 \times 10^{15}$ dose)で析出した半径およそ5nm以下の粒子がガラス表面で凝集する現象は、本質的に拡散現象で説明される。例えば、真空蒸着膜における蒸着物質の表面移動(マイグレーション)については、B. Lewis [7]らによって検討がなされている。吸着原子が表面をマイグレーションして、基板から脱離するまでの平均拡散距離、 λ

は以下の式で示される。

$$l = a_0(v_d/v_0)^{1/2} \exp [(E_a - E_d)/2kT]$$

a_0 : 1拡散飛躍の距離(A)

v_0 : 基板の振動数

v_d : 吸着原子の振動数

E_a : 脱離の活性化エネルギー(eV)

E_d : 拡散の活性化エネルギー(eV)

である。この式から、熱平衡状態での平均拡散距離は、たかだか数～数10Å程度である[8]と計算される。従って、イオン照射におけるガラス表面でのサブミクロンオーダーまで微粒子の成長は、一般的な熱平衡論では説明できない。M. Marivov[9]は、カーボンフィルム上に銀を真空蒸着し、さらに1～10keVのAr⁺イオン照射したときの微粒子の成長状態について議論している。イオンビームを照射しない場合の微粒子は、いずれも10nm以下の球状粒子が観察されるが、イオンビームを照射した場合には、イオンビームのエネルギーが増大すると微粒子はサブミクロンオーダーまで成長し、非球状になる。これは、本実験の現象と極めて類似している。従って、ガラス表面に析出した微粒子は、イオンビームのエネルギーを得ることによって、熱平衡状態では実現不可能な平均拡散距離を有するようになったため、容易にガラス表面上でマイグレーションを起こしたものと考えられる。その結果、凝集、融合が生じて異常成長したものと推察される。このことから、微粒子特性を制御するためには、まず、ガラス表面に微粒子を析出させないことが挙げられる。

一方、ガラス内部では、図5-6、7に示したようにイオン照射量の増大によるマイグレーション粒子の析出は観測されず、かつ、粒子径分布も表面の場合と比較して狭くなる傾向を示した。この理由としては、析出した微粒子同志のマイグレーションがマトリックスの障壁によって抑制されたことが挙げられる。そこで、マイグレーションを考慮せずに、微粒子の成長について考える。ストライキングガラスでは金属イオンの拡散が粒成長を支配することを述べたが、例えば、K.Uchidaら[3]の報告によると50BaO-50P₂O₅-6SnO-4Ag₂O(mol%)ガラスから、平均粒子半径6.8nmの微粒子を析出させるには520℃で10800secの、11nmでは同一温度で28000secのストライキングを施している。一方、図5-7に示したイオン照射ガラスでは、平均粒子半径6.8nmの微粒子は、イオン照射量が1 x 10¹⁶dose、イオン照射時間に換算するとたかだ

か10秒で析出する。ストライキングガラスとイオン照射の場合を比較するのは、ガラス中の Ag_2O 含有量の差や微粒子析出のための処理温度の違い、つまりストライキングガラスではガラス転移点温度、 T_g 近傍であるのに対して、イオン照射では照射領域の仮想温度、 T_f が 10^3K 以上[10]とあまりにも異なるため、両者を並列にして論ずることが妥当であるか疑問が残るが、第4章で述べたように、銀イオンの還元は、酸素の選択スパッタリングによるものであることから還元される銀イオン量はイオン照射量に依存するものと推察される。従って、微粒子の成長機構として、低イオン照射量($\sim 10^{15}\text{dose}$)において還元された銀原子のうち比較的近傍に存在する銀原子同志が、拡散によって微粒子を形成する段階と、さらにイオン照射量の増加によって生成した銀原子が、初期に析出した微粒子の成長に関与する過程、あるいは、新たに還元された銀原子同志で独立した微粒子を形成する過程、を経て成長するものと考えられる。以上述べた、イオン照射による微粒子析出機構のモデルを図5-9に示す。このモデルに従って微粒子が成長する場合、イオン照射量の増大によって微粒子の粒径分布は本質的に広がることが容易に推察される。なぜなら、イオン照射によって還元された銀原子には、微粒子の成長に関与するものと、それ自身が微粒子を形成する場合があるためである。しかしながら、イオン照射量は単位時間あたりの入射イオン数と照射時間との積で表されることから、イオン照射時の電流密度を本実験の場合($\sim 300\mu\text{A}/\text{cm}^2$)よりも大きくし、例えば、 $1 \times 10^{15}\text{dose}$ 程度以下の低照射を行うと、微細な核ともいべき微粒子が多量に生成するものと予測される。その後、イオン電流密度を低下させて、単位時間あたりに生成する銀原子量を少なくし、それらが既に析出した銀微粒子の成長に優先的に関与する条件を見いだせば、粒子径及びその分布の制御が可能であると考えられる。

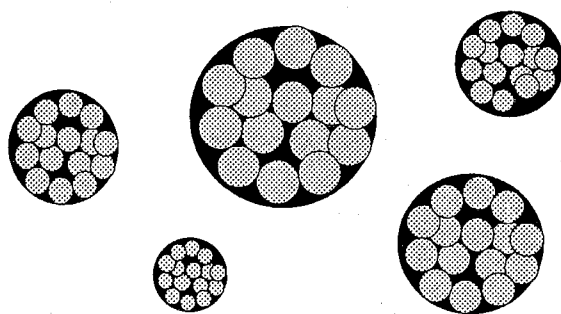
以上、イオン照射による微粒子析出機構について考察した。その結果から、(1)ガラス表面への微粒子の析出の防止、及び(2)微粒子の成長に関与する銀原子生成の抑制、の2点が粒子径制御の指針と考えられた。(1)に関しては、ガラス表面に析出した微粒子を除去する方法、あるいは、非常に薄い保護膜を形成することが対策として挙げられる。また、(2)に関しては、非常に高い電流密度で、現在の条件よりもより短時間で銀イオンを還元させ、微細な核を生成後、イオン電流密度の制御による核の優先的な成長条件の探索が挙げられる。現状では、まだ粒子径制御は充分行われ

ていないものの、非常に高密度の微粒子が析出した効果によって、3次非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ の値が金属微粒子分散ガラスでは非常に高い 10^{-7} esuオーダーを示したことから、先に述べた対策を施すことによって、さらなる非線形特性の向上が期待される。

次章[総括]では、これまでに得られた結果を総括し、今後の研究課題について提示する。

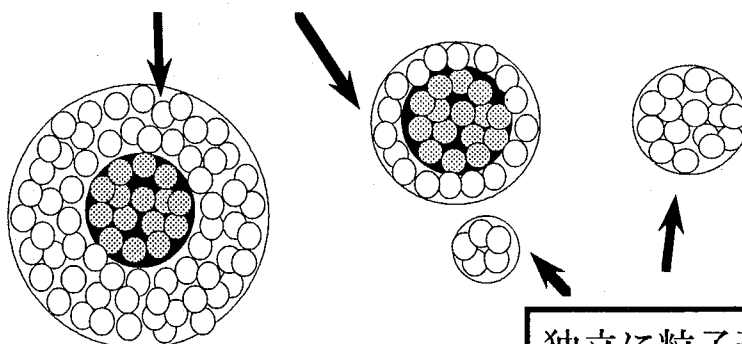
● イオン照射初期($\sim 10^{15}$ dose)で還元された銀原子

近傍に存在する銀原子の拡散で微粒子形成



○ 新たに還元された銀原子

微粒子の成長に関与



独立に粒子形成

図5-9 イオン照射による微粒子析出、成長モデル

5-5 本章のまとめ

本章では、イオン照射による微粒子析出、成長挙動について明かにし、その機構に基づいた粒子径制御の指針を確立すること、また、現状のプロセスにおいて得られたイオン照射ガラスの非線形光学特性の評価を行った。その結果、以下のことが明かとなった。

(1)イオン照射による微粒子の成長は、ガラス表面と内部領域では、その成長速度に大きな差が生じた。ガラス表面では、イオン照射で析出した半径数nm程度の球状微粒子が、イオンビームのエネルギーを得て、表面マイグレーションを起こすために、容易に凝集、融合して、非球状の異常成長した粒子が生成する傾向が生じた。

(2)ガラス内部領域での微粒子の成長は、本質的に還元された銀原子の拡散によって支配されるものと推察された。その過程は、(1)イオン照射初期で還元された銀原子の拡散による微粒子の形成段階を経た後、(2)イオン照射量の増大によって新たに析出した銀原子が、既に析出した微粒子の成長に関与する過程、及び新たに析出した銀原子同士が独立に微粒子を形成する過程、が同時に生じているものと考えられた。

(3)イオン照射による微粒子析出機構を提案し、微粒子の粒子径制御の指針を提案した。

(4)現状のプロセスにおいて得られた、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで

1×10^{16} dose照射した15Ag/Na-ガラスの非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ は、 10^{-7} esuオーダーと非常に大きな値が得られた。

参考文献

- [1] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 1647 (1986).
- [2] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi and M. Sato,
Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L742 (1991).
- [3] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, H. Tanji, Y. Asahara and A. J. Ikushima,
J. Opt. Soc. Am., **B11**, 1236 (1994).
- [4] R. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1958).
- [5] 横田、清水、東芝レビュー、**16**, 893 (1961).
- [6] 化学総説、No.39, 無機光化学、pp207, 日本化学会編
- [7] B. Lewis and J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*,
Academic Press, New York, (1978) pp115
- [8] 山田、イオンビームによる薄膜設計、共立出版
- [9] M. Marinov, *Thin Solid Films*, **46**, 267 (1977).
- [10] 馬場、化学と工業、**42**, 200 (1989).

第6章

総括

6-1 本研究の総括

6-2 今後の課題

6-1 本研究の総括

緒論で述べたように、イオンビームプロセスによる微粒子分散系材料の作製方法は、従来の溶融-再熱処理法とは異なった新しい微粒子の析出方法である。この方法では、溶融法では非常に困難とされる導波路形状の非線形素子の形成や、ガラス中に高濃度に溶解し、熱的な手法で微粒子を析出させることが困難な高濃度金属イオン含有ガラスからの高濃度の微粒子の析出が期待される。しかしながら、ガラスとイオンビームとの相互作用によって誘起される金属イオンの還元現象や還元された金属の成長メカニズムについては十分な理解がなされてはいない。従って、優れた特性を有する3次非線形光学材料を得るためには、イオンビームプロセスによる金属イオンの還元、成長機構について明かにし、その機構に基づいて微粒子特性の制御の指針を確立させることが必要である。

そこで、本研究では、共鳴波長域で大きな非線形効果を発現する銀に注目し、(1)従来のシリケート系ガラスよりも100倍以上の高濃度の銀イオンを含有し、化学的耐久性の優れたガラスの作製、(2)得られた高濃度銀イオン含有ガラスとイオンビームとの相互作用と銀イオンの還元機構の解明、(3)イオン照射によるガラスからの銀微粒子析出挙動の解明とそれに基づく粒子特性の制御の指針の明確化、を目的として研究を行った。以下に本研究で得られた成果を総括する。

第1章[緒論]では、金属、半導体微粒子分散ガラスを中心とした非線形光学材料の材料特性と期待される応用分野について述べ、これまでに報告された微粒子分散ガラスの様々な作製方法について、材料設計上重要である微粒子析出挙動を中心に特徴を明かにした。また、イオンビームプロセスによる材料作製の既往の研究に触れ、最後に本研究の目的について述べた。

第2章[P₂O₅を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの作製]では、化学的耐久性に優れ、高濃度の銀イオンの溶解が期待されるAg₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスのガラス形成と基礎的な性質について検討した。その結果、

(1)これまでに1部の領域しかガラス形成の報告のなされていない $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのガラス化範囲を確定した。

(2)得られたガラスの中で、銀イオンを10~30mol%含有する以下の組成

$10\text{Ag}_2\text{O}-22.5\text{Al}_2\text{O}_3-67.5\text{P}_2\text{O}_5$

$15\text{Ag}_2\text{O}-21.25\text{Al}_2\text{O}_3-63.75\text{P}_2\text{O}_5$

$20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$

$30\text{Ag}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$

は、通常の光学研磨加工や大気中での取り扱いに充分耐え得る耐久性を有し、かつ、結晶化に対する熱的安定性因子($\Delta T=T_x-T_g$)が200K以上と安定なガラスであった。

(3)ガラス融液中への添加可能な Ag_2O 量は、ガラス中の Al_2O_3 含有量の増加によって減少したが、これは、添加した銀イオンがP-O-Pのネットワークを形成するリンに結合した酸素に配位してネットワークを切断する結果、融液中で AlPO_4 類似の状態を有する構造が AlPO_4 結晶として析出するためと考えられた。

(4) P_2O_5 を主成分とする高濃度銀イオン含有ガラスの中で、(2)に記した組成系のガラスがイオンビーム照射用の基板ガラスとして有用であるものと考えられた。

第3章[イオンビームを照射したガラスの光吸収特性]では、銀超微粒子析出によるプラズマ振動吸収生成に与えるガラス組成及びイオン照射条件について検討し、その吸収特性をMie理論に基づいて解析した。その結果、

(1)前章で得られたガラス及びこの系に Na_2O を添加したガラスに N_2^+ イオンを加速エネルギー10~20keVの範囲で照射すると銀超微粒子析出によるプラズマ振動吸収が生成した。

(2)銀微粒子析出に基づく吸収特性はイオン照射量に依存して変化したことから、高濃度銀イオン含有ガラスにイオンビームを照射するとガラス中の銀イオンが還元され、微粒子として析出することが明らかとなった。

(3)ガラス組成、イオン照射量ならびに加速エネルギーなどの様々な条件でイオン照射したガラスの吸収特性をMie理論に基づいて検討した結果、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} (ions/cm²)照射した、 $20\text{Ag}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, $15\text{Ag}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%)ガラスでは、共鳴波長域で大きな非線形光学効果を発現すると予測される粒子半径が10nmの微粒子が多数析出しているものと推察された。

第4章[イオン照射による銀イオンの還元現象]では、イオンビームとガラスとの相互作用について調査し、銀イオンの還元機構と微粒子の析出領域について検討した。その結果、

(1)照射イオンは、スパッタリングソースとしてガラスと物理的に衝突し、表面からおよそ40nmの領域での組成変動を誘起した。特に酸素の選択的な放出と銀の偏析が顕著に観測された。

(2)深さ方向の銀の電子状態の解析から組成変動の生じた領域での銀の電子状態は金属状態に近いことが推察された。

(3)イオン照射による銀イオンの還元は、酸素の選択的なスパッタリングによってガラス中に酸素欠乏層が形成される結果、ガラス構成カチオンのなかで易還元性イオンである銀イオンが優先的に還元されたものと推察された。

(4)ガラス中の酸素の選択スパッタリング及び金属イオンの還元はガラス構成酸化物の解離エンタルピー、 ΔH_f° の値が有効な指標になることを示した。

(5)プラズマ振動吸収スペクトルと析出層の厚さから見積もった吸収係数、 α は 10^4 cm^{-1} オーダーの値を示し、熱処理によって作製されたガラスの値(10^1 cm^{-1} オーダー)と比較すると、非常に高濃度に微粒子が析出したことが明かとなった。

第5章[微粒子析出機構と非線形光学特性]では、イオン照射による微粒子の成長機構の解明とイオン照射ガラスの3次非線形感受率の評価を行った。その結果、

(1)イオン照射量の増大によって、微粒子析出量の増加と粒子径の増大が同時に進行した。

(2)微粒子の成長速度はガラス表面層と内部領域では大きく異なり、ガラス表面では、析出した微粒子がイオンビームのエネルギーによって表面マイグレーションを起こし、容易に凝集して異常成長することが明かとなった。

(3)ガラス内部では、微粒子の成長が還元された金属銀原子の拡散によって支配されることが推察された。

これらの結果から、イオン照射では、高濃度の微粒子を析出させることが可能であるが、微粒子の粒子径制御に関しては、不十分であった。この問題を解決する指針として、ガラス表面への保護膜の形成による微粒子のマイグレーションの抑制や、

より高いイオン電流密度でイオン照射を行い、微細な核を多量に生成させた後にイオン電流密度の制御、あるいは熱的手法で成長させることが挙げられた。

(4)現状のプロセスにおいて、 N_2^+ イオンを加速エネルギー20keVで 1×10^{16} (ions/cm²)照射した、15Ag₂O-15Na₂O-10Al₂O₃-60P₂O₅(mol%)ガラスの非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ を評価した結果、共鳴波長域で 10^{-7} esuオーダーと金属微粒子分散ガラスでは非常に大きな値を示したことから、プロセスのさらなる改善によって微粒子成長機構を制御すれば、より非線形光学特性が向上することが期待された。

第6章[総括]では、本研究における成果を総括し、今後行われる研究課題を提示した。

6-2 今後の課題

本研究で行った、イオン照射によるガラスからnmサイズの微粒子を析出させる方法は、これまでに殆ど検討の行われていない新しい方法である。従って、今後検討すべき課題は、微粒子特性の制御を中心として非常に多く存在する。以下に、今度の課題を記す。

第5章で述べたように、イオン照射による微粒子の析出は、ガラス表面と内部では、その成長速度が大きく異なっていた。ガラス表面におけるマイグレーションによって、微粒子の異常成長が生じるため、これの抑制が必要不可欠である。この抑制方法として、イオン照射後のガラス表面層を除去する、あるいは、ガラス表面に保護膜を形成してイオンビームを照射する、ことが挙げられる。

一方、ガラス内部は、還元された銀原子の拡散が微粒子の成長を支配するが、イオン照射量の増大によって新たに還元された銀原子には、既に析出した微粒子の成長に関与するものと、独立して微粒子を形成するものが存在すると考えられた。これは、一般的に言う核生成と成長がイオン照射量に依存して同時に進行するプロセスであることを示唆している。従って、粒子径を制御するには核生成段階と成長段階を分離することが必要である。この方法として、非常に高密度のイオン電流値でイオン照射を行い、極めて短時間で微細な核を生成させ、その後の成長は熱処理で賄うなどのプロセスの改善が必要であると考えられる。加えて、ガラス組成の効果や照射イオン種の特性、加速エネルギーなどの条件についても同時に検討する必要があるものと考えられる。

以上述べたプロセスの改善によって、微粒子特性の制御が少なくとも、熱処理の場合と同程度に改善されれば、微粒子が高密度に析出した効果による大きな非線形光学効果の発現が期待される。その後、さらに検討すべき点としては、イオン交換によって形成した導波路へのイオン照射によるスイッチング特性の評価などについて検討するべきであると考えられる。

謝辞

本研究は、東京工業大学工学部無機材料工学科において、山根正之教授、柴田修一助教授の御指導のもとに行われたものであります。本研究をまとめるにあたり御指導、御鞭撻を賜りました、山根正之教授、柴田修一助教授に深く感謝致します。

本論文を御審査して頂きました、無機材料工学科、鶴見敬章助教授、安盛敦雄助教授、ならびに、本学工業材料研究所、細野秀雄助教授に深く感謝の意を表します。

実験を進めるにあたり、様々な御便宜、御指導を頂きました無機材料工学科、大門正機教授(XRD測定)、福長脩教授(真空蒸着)、有機材料工学科、石川謙助教授(FT-IR測定)、知能機械システム学科、恩沢忠男教授(TEM観察)、本学、総合理工学研究科電子化学専攻、小田原修助教授(SIMS測定)、研究協力課、大木六郎技官(TEM観察)、ならびに無機材料工学科の各研究室の皆様に深く感謝致します。

私が信州大学工学部ならびに信州大学大学院工学研究科修士課程在籍中から現在に至るまで多大な御指導、御助言を賜りました信州大学工学部物質工学科、田草川信雄教授、北島罔夫助教授(現在、同学教授)、ならびに樽田誠一助手(現在、同学講師)に深く感謝致します。

最後になりましたが、公私に渡り、多くの貴重な御助言、御協力、励まし等を頂きました矢野哲司助手をはじめ、山根、柴田研究室の卒業生、学生の皆様に深く御礼申し上げます。

平成7年6月

北沢 信章

本研究に関する口頭発表

1) Symposium on Role of Interface of Ceramics

March 18(Friday) 1994

Precipitation of Silver Particles in Glass by Ion Irradiation

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

2) 日本セラミックス協会1994年年会

1994年4月5～7日 講演予稿集 p.404～405

イオンビーム照射による銀イオン含有ガラスからの銀微粒子の析出

○北沢信章、矢野哲司、柴田修一、山根正之

3) The 6th Meeting on Glasses for Optoelectronics

1995年1月26日 講演予稿集 p. 5～6

イオン照射によるガラスからの銀微粒子析出現象

○北沢信章、矢野哲司、柴田修一、山根正之

本研究に関する発表論文

1) N. Kitazawa, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane

Precipitation of Silver Particles in Glasses by Ion Irradiation

Jpn. J. Appl. Phys, 33 (1994) L1245-1247

2) N. Kitazawa, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane

Growth of Silver Particles in Glasses by Low Energy Nitrogen Ion Irradiation

投稿準備中