

フェムト秒レーザー照射の単一プロセスによるシリカゲル内部への Ag ナノ粒子析出

Ag nanoparticle precipitation inside silica xerogel using femtosecond laser pulses

静大院工¹, ○野村 進¹, 水谷梨乃¹, 中嶋聖介¹Shizuoka Univ.¹, ○Susumu Nomura¹, Rino Mizutan¹, Seisuke Nakashima¹

E-mail : nakashima.seisuke@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

金属ナノ微粒子に光を照射すると、表面の局在領域に自由電子の集団振動が励起される表面プラズモン共鳴が生じる。様々な光物性を増強させることが可能であり、バイオセンシング技術などに応用されている。このような金属ナノ微粒子を析出させる手法の一つとして、Ag イオンを含むガラス内部へのフェムト秒レーザー照射と熱処理による二段階プロセスが報告されている。本研究室では、熱処理プロセスを省き、レーザー照射のみでナノ微粒子を析出させる方法を検討した。レーザー照射の単一プロセスによってガラス内部への Ag ナノ微粒子の析出が可能となれば、将来的に導波路型プラズモン増強デバイスを作製できると期待される。これまでに Ag イオンドープのシリカキセロゲル内部に低強度・高繰り返し型のオシレーター型フェムト秒レーザー照射を試みたが、熱効果により照射部から離れた領域にも変化が誘起され、局所的性が著しく損なわれることが分かった。そこで本研究では、高強度・低繰り返し型の再生増幅型レーザーを用いて、シリカキセロゲル内部における Ag ナノ微粒子の析出を試みた。

2. 実験方法

Tetraethoxysilane, H₂O, EtOH, 触媒として HNO₃ を加え、30 分攪拌し、そこに AgNO₃ を加えて再び 1 時間攪拌し、室温で数日間ゲル化を行った。Ag イオンのドープ濃度は 0.05~0.4 mol% とした。続いて、100℃~600℃ において高温乾燥を行い、シリカキセロゲル試料を得た。試料内部に再生増幅型のフェムト秒レーザー照射を行い、吸光度測定、XPS 測定、TEM 観察などの評価を行った。

3. 結果と考察

Ag 濃度 0.40 mol%、600℃ の高温乾燥を行ったキセロゲル試料内部に、フェムト秒レーザー照射を行った。照射条件はパルスエネルギー 102 μ J、走査速度 100 μ m/s とした。

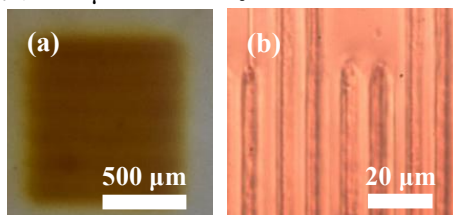


Fig.1. (a) low-magnification and (b) high-magnification observation in the irradiated area

低倍の顕微鏡観察 (Fig.1 (a)) において、照射した領域のみに着色が誘起されたことを確認した。また、Fig.1 (b) の高倍率観察には、焦点近傍の

領域 (線幅、約 9.5 μ m) で明確な屈折率変化がみられた。同試料のレーザー照射領域と非照射領域における二点間の差分スペクトルを Fig.2 に示す。パルスエネルギーの増加に対して、ピークの長波長側へのシフトを観測した。従来の熱処理を行う二段階プロセスの手法では、パルスエネルギーと粒子サイズを反映した局在表面プラズモン共鳴波長には負の相関 (短波長化、すなわち小径化) を示すことが知られている。今回行った単一プロセスのナノ微粒子析出では正の相関がみられ、照射エネルギーが直接、凝集などの粒子成長に関わる、従来とは異なるプロセスであることがわかった。

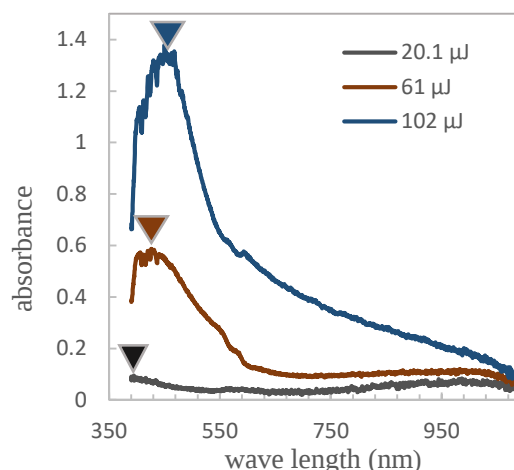


Fig.2. Absorption difference spectrum between irradiated and non-irradiated areas

これらの試料の照射部と非照射部に対し XPS 測定を行った。データ解析を行うことで Ag 及び Ag₂O のピークを確認した。また、Ag 原子に対する 0 価の Ag の割合を算出したところ、照射部における 0 価 Ag 原子の割合は非照射部の約 1.23 倍となることから、Ag⁺イオンから Ag 原子への価数変化が起こったことを示唆している。また、TEM 観察の結果からは粒径 4.4~7.9 nm と見積もられた。文献値サイズ (1~8 nm) に近いことから、これらは Ag ナノ粒子であること示唆している。

4. まとめ

ゾルゲル法により作製した Ag ドープキセロゲルに対してフェムト秒レーザー照射を行うことで局所領域における Ag ナノ微粒子の析出に成功した。吸収スペクトルの結果から、パルスエネルギーと局在表面プラズモン共鳴波長 (粒子サイズ) との間に正の相関がみられた。照射領域における XPS 測定から、Ag⁺イオンから Ag 原子への価数変化を示唆する結果が得られた。