

ゾル-ゲル法で成膜した金属ナノ粒子分散誘電体薄膜の光学特性と機能性材料への応用

Optical properties of dielectric films dispersed with metal nanoparticles synthesized by sol-gel method and applications to functional materials

東海大学 工学部 光・画像工学科¹

○若木守明¹, 横山 英佐¹

◦Moriaki Wakaki¹ and Eisuke Yokoyama¹

Department of Optical and Imaging Science & Technology, Tokai University¹,

Abstract Composite films dispersed with metal nanoparticles within dielectric matrices are synthesized by a sol-gel method. Surface plasmon resonance (SPR) absorption spectra of metal nanoparticles are analyzed using the Maxwell-Garnett model and the correlation between particle parameters such as size, shape and dielectric constant of the matrix, and theoretical model are discussed. Several applications as optically functional materials are introduced.

1. はじめに

ナノメートルサイズに関する研究は近年のナノテクノロジーの発展に伴って注目されている分野である。物質はナノメートルサイズまで微小化することで、反応性・活性度の増大、量子力学的効果の発現をもたらす。金属ナノ粒子の場合では、金属の表面プラズモンモードと光電場との相互作用による表面プラズモン共鳴(SPR)を有し、光機能性材料への応用が期待できる。金属ナノ粒子の光機能性材料への応用に際しては、目的とする光学デバイスに応じた光学物性を有するナノ粒子を設計・作製する必要がある。しかし、ナノ粒子のパラメータと光学物性の因果関係に関して未だ明確には解明されていないのが現状である。

本研究では、以下の目的で研究を行っている。①ゾル-ゲル法での本複合膜作製条件の確立。②表面プラズモン吸収の評価および解析。③金属ナノ粒子・誘電体複合薄膜に対する理論計算モデルの確立。④金属ナノ粒子のサイズ・形状等の各種パラメータ及び誘電体（光学材料）のパラメータと光学物性との相関を明らかにする。⑤複合系の特徴を生かした機能性材料としての応用の開拓。

2. 誘電体（光学材料）マトリックス中 Au, Ag ナノ粒子分散複合膜形成

Au および Ag ナノ粒子分散系の光物性研究において、マトリック材料は酸化物を中心とした光学材料が光学デバイス応用に選定される。光学材料を特徴付けるパラメータとして可視領域の誘電率が挙げられる。(Fig.1) 幅広い誘電率を持つ材料を選択し、金属ナノ粒子表面プラズモン共鳴のマトリックスによる挙動を研究している。

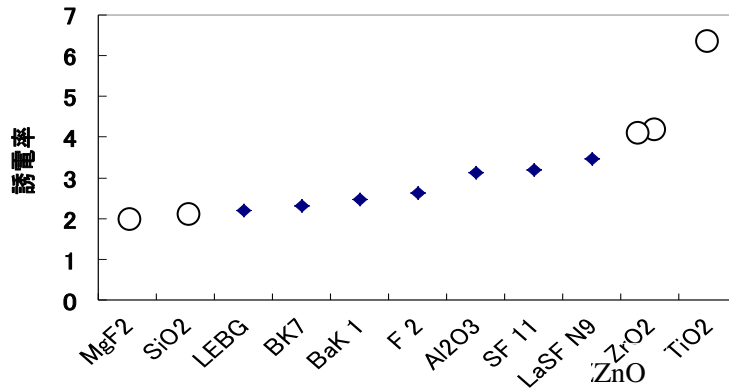


Fig.1 Dielectric constants of various optical materials in visible region. Open circles show the materials fabricated by sol-gel method in this study.

Au, Ag ナノ粒子分散複合膜を、ゾルーゲル法を用いて成膜した。ゾルーゲル法の出発溶液はマトリックスの金属アルコキシド溶液に対し、Ag または Au コロイド溶液を種々の割合で加えナノ粒子濃度の異なるゾル溶液を作製した。作製したゾル溶液に対しディップコーティング法を用いて膜形成し、100 ~500°Cの温度範囲で焼成を行った。ナノ粒子パラメータはXRD, TEM 測定を用いて解析した。(Fig.2) 薄膜の光学物性は分光光度計を用いて測定し、有効媒質近似理論による解析を行った。有効媒質近似理論として Maxwell-Garnett モデルと Bruggeman モデルを用い、各モデルの本材料系への適用性の検討を行った¹⁾。

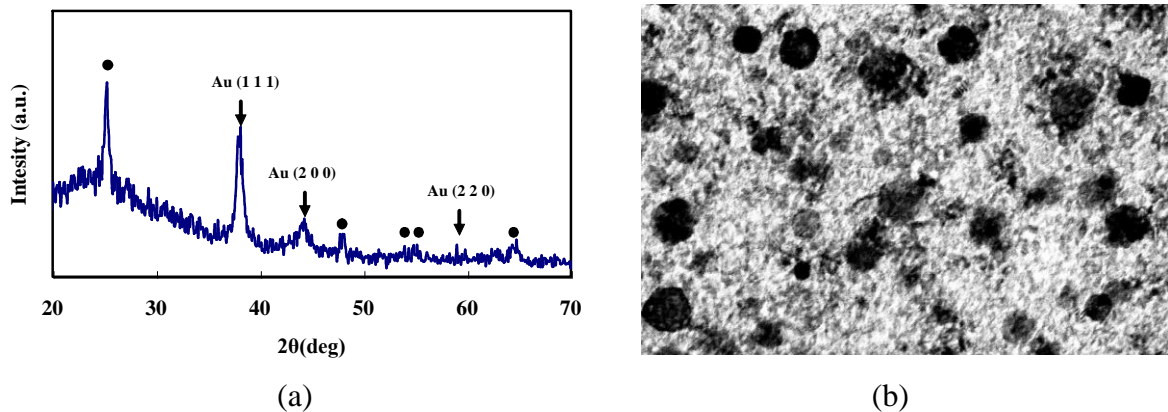


Fig. 2 (a) XRD pattern of the TiO₂ film dispersed with Au nanoparticles annealed at 500 C. The solid circles indicate the anatase phase of TiO₂. (b) TEM image of Au-TiO₂ film.³⁾

3. 表面プラズモン共鳴(SPR)スペクトル評価

各種誘電体マトリックス中で Au, Ag ナノ粒子による SPR 吸収を観測した。ピーク波長は、粒子のサイズ、形状及びマトリックスの誘電率を考慮した Maxwell-Garnett モデルに良い一致を示した。ZnO 中に分散した Au, Ag ナノ粒子の SPR 吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトル形状に関しては粒子形状の分布を考慮し再現可能なことを示唆した。(Fig. 4, Fig. 5)

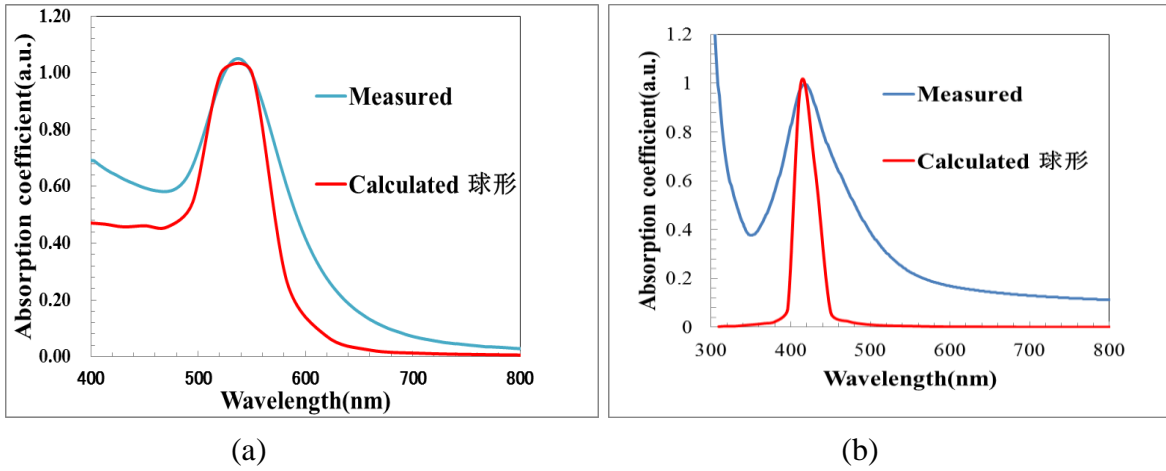


Fig. 3 SPR spectra of Au-ZnO (a) and Ag-ZnO (b) composite films. Calculated spectra using Maxwell-Garnett model assuming spherical nanoparticles are also shown.

4. 金属ナノ粒子のサイズ・形状パラメータ及び誘電体（光学材料）パラメータと SPR 吸収スペクトルとの相関

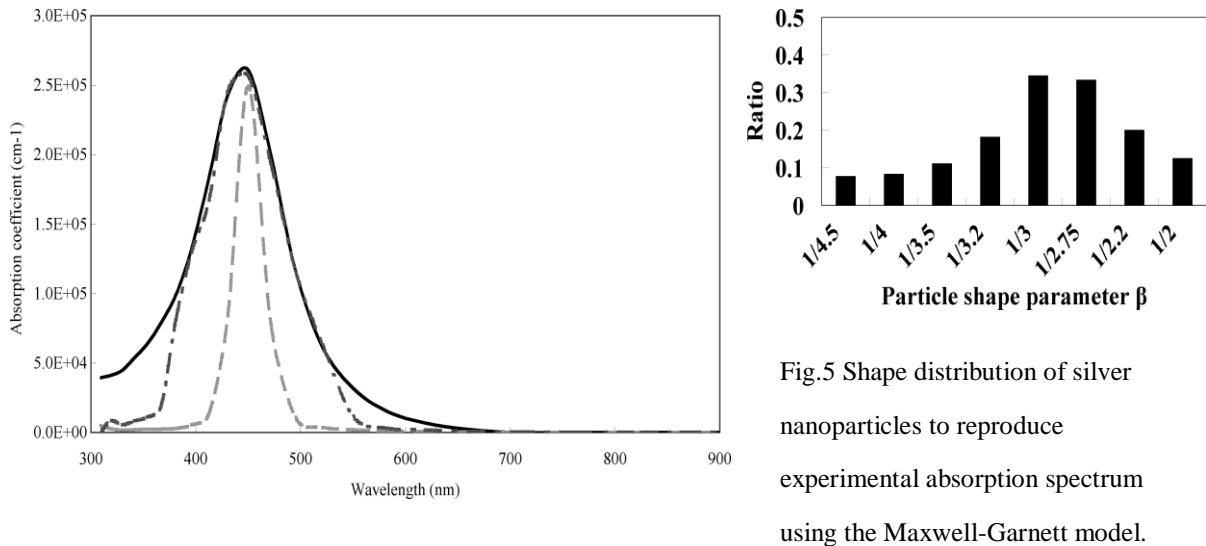


Fig. 4 Experimental absorption spectrum for ZrO_2 -Ag composite at 20 mol% of Ag (solid curve) fitted by the Maxwell-Garnett model (dashed curve) and the proposed model with optimized parameter value of β (dash-dotted curve).

Ag-ZrO₂ 薄膜の SPR 吸収の実験結果(Fig.4)に対して Maxwell-Garnett モデルによる光学吸収スペクトルのシミュレーションを通じて求めた粒子形状分布を Fig.5 に示す. TEM 観察から求めた粒子形状分とほぼ一致する結果を得た²⁾.

Ag-ZrO₂ 複合膜において, 金属ナノ粒子の体積分率が変化した場合の Maxwell-Garnett モデルの適用範囲の検討を行った結果, Ag 濃度 60mol%程度まで適用可能であることを確認した. それ以上の組成に対しては, Bruggeman モデルに移行する傾向が得られたが, 中間領域に対しては新たな Mixing モデルが求められる.

5. 光機能性材料への応用

これら複合材料の、機能性材料としての応用を幾つか試みている。その一つとして、代表的な光触媒材料である、 TiO_2 膜がソルーゲル法でアナターゼ構造が得られることに着目し、金属ナノ粒子による光触媒効果の増強が得られるかを研究した結果、紫外線領域照射では 5.1 倍近くの向上が見られ、可視光照射でも、1.6 倍程度の増強効果が得られた³⁾。ナノ粒子による光散乱によるフォトンの閉じ込め効果が作用していると考えられる。

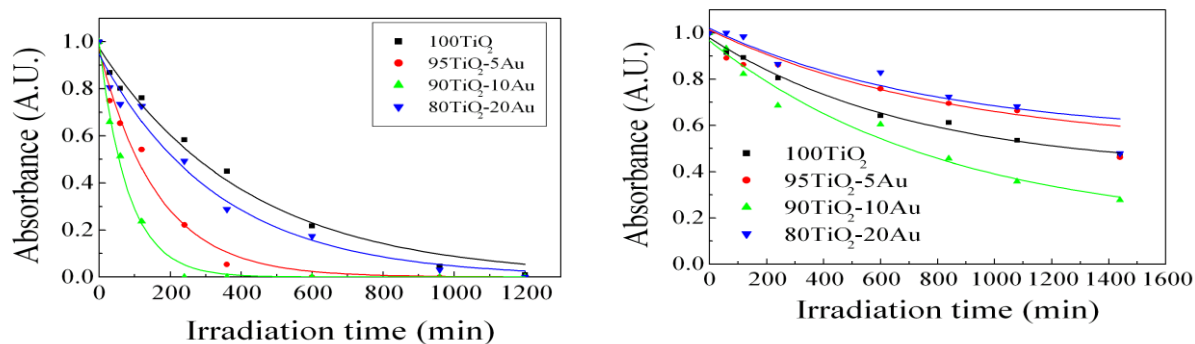


Fig.6 Irradiation time dependences of absorption intensities of stearic acid for the films with TiO_2 :Au compositions of 100:0, 95:5, 90:10 and 80:20 for UV irradiation (a) and for visible irradiation (b), where the absorption intensities before irradiation are normalized as unity. Solid curves are the best fitted exponential curves for each composition to evaluate degradation rates which define photocatalytic activities.

この他に、プラズモン吸収による着色を利用した、LIFT (Laser Induced Forward Transfer) 効果の研究も行っている⁴⁾。金属ナノ粒子を表面に配列した SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) チップの開発も試みている。

6. 結論

各種の誘電体をマトリックとした金属ナノ粒子分散複合系をソルーゲル法で試作し、SPR 吸収スペクトルを評価した。Maxwell-Garnett 理論計算により吸収スペクトルシミュレーションを行い、粒子パラメータと光学物性の因果関係を明らかにした。スペクトル解析から粒子パラメータが算出可能となり、粒子の設計、作製が可能になることを示した。金属ナノ粒子による光学的挙動を利用した、光機能性材料の幾つかの応用例を示した。

参考文献

- 1) E. Yokoyama, H. Sakata and M. Wakaki, *J. Mater. Res.* **24**, 2541 (2009).
- 2) M. Wakaki and E. Yokoyama, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **19**, 835 (2010).
- 3) M. Wakaki and E. Yokoyama, *Proc. of SPIE* **8173**, 8173G-1 (2011).
- 4) H. Sakata, S. Chakraborty, E. Yokoyama, and M. Wakaki, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 114104-1 (2005).