

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 9 月 30 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820326

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子層構造の誘電モデルと発色現象の相関

研究課題名(英文) Correlation of color phenomena in metal surface and dielectric function

## 研究代表者

海老澤 瑞枝 (Ebisawa, Mizue)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第1部光音技術グループ・主任研究員

研究者番号：00510893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子層のユニークな発色現象の解明のために、材料の光学的・電気的特性を計測し最適な誘電関数の検討を行った。特に本研究では銀基板上の硫化銀薄膜層に注目し、発色面の誘電関数に加えて、光電センサとしての可能性を提案した。誘電関数モデルでは、薄膜干渉モデルとDrude-Lorentzモデルを実験値と比較した。さらに充分硫化した硫化銀層では、光透過性をもつ程度の極薄い膜であっても、可視光に対して内部光電効果を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the optical and electrical properties and considered the appropriate dielectric function for elucidating unique color phenomena in metal surface. In particular, we attended to sulfurizing of silver, application as a photoconductive sensor has been proposed in addition to the dielectric function model of the color layer. Reacting silver substrate and thin film with sulfide, we measured the optical properties and vilified the validity of the application of the thin-interference equation and Drude-Lorentz model. Moreover, we demonstrated photoconductivity of the sulfide silver nano-layer with transparency.

研究分野：光計測，機械システム，光物性

キーワード：金属物性 ナノ材料 解析・評価 光物性

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルオーダの微細構造や薄膜構造をもつ金属面は、電子系と結合しやすく、電場増強を利用したプラズモンセンサへの応用が盛んに行われている。また、金属ナノ構造面では、光と電子の相互作用によってバルクとは異なる発色が生じ、この発色現象は古くから色材として利用されてきた。このような特殊な光学的特性と表面の特性の関係を明らかにすることは、発色メカニズムの解明のみならず、金属ナノ構造が形成された表面に共鳴吸収、散乱および電子輸送といった光・電子的な機能を期待する EL 照明や太陽電池、フラットパネルディスプレイなどの電子デバイス分野に役立つものと期待できる。

現在、物質表面の特性を評価する有効な光学的手法として、分光エリプソメトリが広く用いられている。この手法は、物質からの反射光の偏光状態を測定し、得られた検出信号から誘電関数を用いたデータ解析を介して、物質表面の光学特性や膜厚、表面粗さ、化学変化などを調べる間接的手法である。そのため、表面に応じた誘電関数が不可欠であり、関数を決定する誘電モデルの構築が極めて重要となる。

2. 研究の目的

金属微粒子層構造における発色現象のメカニズム解明と表面の光・電子的な機能の評価に用いる誘電関数の導出には、表面の分極状態を表す誘電モデルが不可欠である。そのため本研究では、発色層である金属微粒子層構造の誘電モデルを構築することを目的とする。

特に本研究では、銀および硫化銀の発色現象および電子的特性について検討した。

(1) 銀および硫化銀層の光学特性の定量化および誘電モデルの検討

硫化の進行による発色の変化の要因として、膜厚の増大以外に光学定数の変化の可能性があるため、透明基板上に硫化銀薄膜を作製し、その光学特性および硫化度合の定量化のために電気的特性を計測した。

(2) 硫化銀薄膜の光学特性と光導電性の検討

さらに、(2)の過程において硫化銀薄膜の光電センサとしての可能性が見出されたため、その基礎特性を評価した。

(3) 硫化銀薄膜の光電センサとしての基礎促成評価

(4) さらに、基板の影響を除いた銀微粒子の光学特性を調べる過程で、表面プラズモン共鳴による銀微粒子の凝集現象を見出し、その光学特性について検討した。

3. 研究の方法

(1) 発色銀面(硫化銀層をもつ銀基板)について、薄膜干渉モデルと Drude-Lorentz モデルを用いた解析から得た分光反射率と実験値と比較し、光学モデルの検討を行った。分光反射率測定はモノクロメータにより分光し

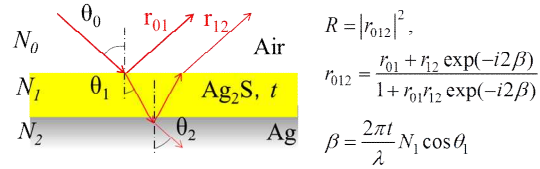


図1 薄膜干渉モデル

た光を試料に照射し、検出器(PMT, InGaAs)で反射光を検出した。

薄膜干渉モデルでは、銀基板上に均一な硫化銀層が1層あると仮定し、フレネルの式か

ら振幅反射率を求めた。薄膜干渉モデルの各界面における反射光と検出光となる振幅反射率の関係を図1に示す。

Drude-Lorentz モデルでは、銀基板表面と硫化銀層を均一な物質と仮定し、双極子密度  $N$ 、共鳴吸収周波数  $\omega_0$ 、散乱緩和時間  $t$  を変数として、物質の電子状態を複素誘電率で表す。

$$\epsilon' + i\epsilon'' = \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + 1/\tau_d^2} - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau_l^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_p^2/\tau_d}{\omega(\omega^2 + 1/\tau_d^2)} + \frac{\omega_p^2\omega/\tau_l}{(\omega^2 - \omega_0^2) + \omega^2/\tau_l^2} \right]$$

ここで、 $\omega$ は入射電場周波数とし、 $\omega_p$ は双極子密度  $N$  を変数にもつプラズマ周波数とする。解析時にモデルの初期値として用いた銀の物性値は、文献値を元に ( $N, \omega_0$ ) = ( $5.86 \times 10^{28} \text{m}^{-3}, 8.97 \times 10^{15} \text{rad/s}$ ) とした。複素誘電率より光学定数を算出し、フレネルの式から分光反射率を求め、実験値と比較した。

(2) ガラス基板上に作製した、同一膜厚の銀および進行度合いの異なる硫化銀薄膜の分光透過率・反射率測定を行った。また、硫化銀の硫化進行度合は抵抗および光電効果によって定量化した。光電効果計測時の実験の配置を図2に示す。この光学系は、バルクの硫化銀における光電効果が見出されたときと同様の構成である。硫化銀薄膜を白熱電球で加熱し、表面の抵抗値と温度を計測した。

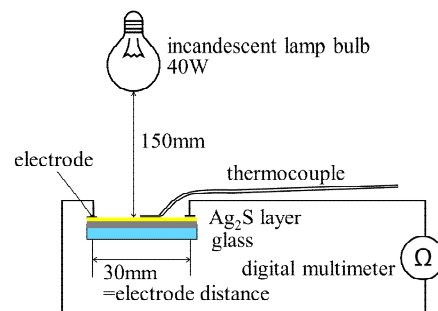


図2 硫化銀薄膜の光電効果の実験配置

(3) 図2の白熱灯照射時の硫化銀膜の電気的特性の変化には、光照射による効果と温度上

昇による効果が混在している。そこで、それぞれの効果を独立に検証するために、硫化銀膜に白色 LED をパルス照射したときの抵抗値の変化と光照射せずに硫化銀膜を加熱したときの抵抗値の変化を計測した。

白色 LED に印加する矩形電圧信号の振幅およびデューティ比を変化させ、光照射の ON/OFF に応じた硫化銀膜の抵抗の変化を検出した。さらに、光を照射せず暗室環境下においてホットプレートで硫化銀膜を加熱し、温度変化による抵抗値の変化も計測した。白色 LED 照射時の実験の配置を図 3 に示す。

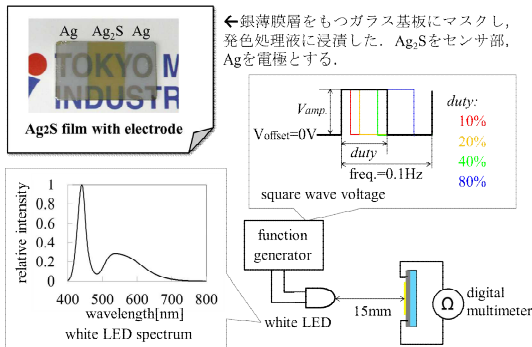


図 3 光に対する硫化銀薄膜の電気的特性の実験配置

(4) 分散した銀微粒子(粒径 10-30nm, イオン交換水希釈,  $5 \times 10^{-4}$ wt%) にプラズモン共鳴吸収波長の光 ( $\lambda_p: 405\text{nm}$ ,  $500 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{nm})$ ) を照射し、誘起された双極子相互作用による凝集の促進及び制御を試みた。

#### 4. 研究成果

(1) 各モデルから計算した反射率を実線、実

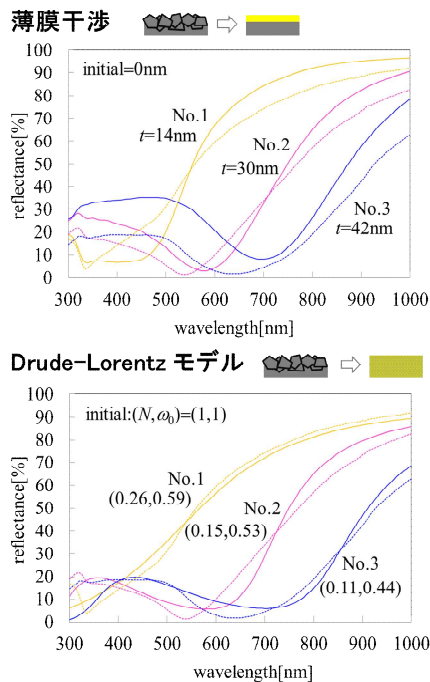


図 4 各モデルから得た反射率と実験値の比較

験結果を破線でグラフに示す。モデルから解析による反射率を求める際には、入射角は実験と同じ 5 度とし、変数は実験値とモデル式の差の二乗和が最小となる値を採用した。このとき発色銀面の各試料(No.1, 2, 3)のモデル式の寄与率は、薄膜干渉(0.98, 0.97, 0.93), Drude-Lorentz モデル(0.98, 0.97, 0.92)とであった。薄膜干渉モデルでは、光学定数は不変とし膜厚のみの変化を仮定した。一方、Drude-Lorentz モデルでは、硫化の進行に対し双極子密度と共鳴吸収周波数の低下を仮定すると実測値と傾向が一致した。

(2) ガラス基板上に銀鏡塗装によって成膜した厚さ 20nm の銀薄膜(膜厚はエリプソメータにて解析)を脱脂後に水で 3% に希釈した多硫化カルシウム溶液(40°C)に浸漬し、硫化させた。硫化度合は浸漬時間で変化させた。銀と硫化度合の異なる硫化銀の光学特性を図 5 に示す。実線は透過率、点線は反射率を表す。銀(赤)については厚さ 20nm とした解析結果(黒)も併せて記載する。硫化銀については、Ag<sub>2</sub>S(1) に比べ硫化が進行したものを Ag<sub>2</sub>S(2) とした。これらの結果から、それぞれの光電効果を図 6 に示す。硫化度合による電気的特性の差異に対して、光学特性の差異は小さいが、透過率は硫化によって短波長域で低下し長波長域での増加することから、硫化の進行にともなって短波長域の吸収が増加したと言える。

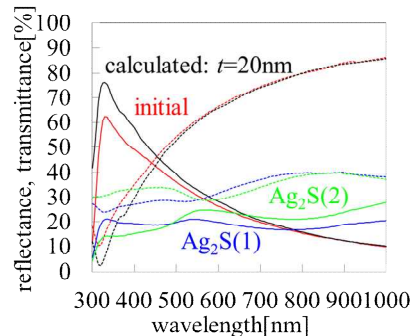


図 5 ガラス基板上的の銀および硫化銀薄膜の光学特性

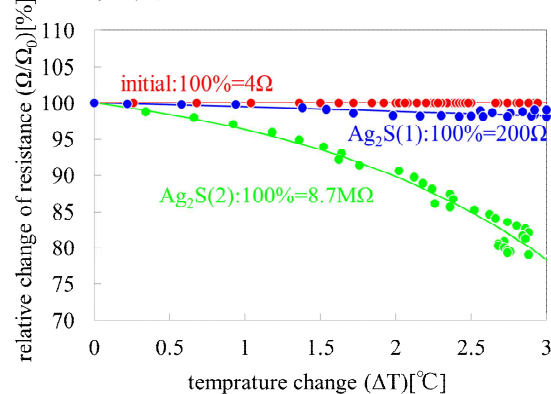


図 6 ガラス基板上的の銀および硫化銀の光電特性

(3)図 7 に白色 LED パルス照射時の硫化銀薄膜の内部光電特性を示す。横軸は時間、縦軸は初期状態に対する抵抗値の比である。

白色 LED 照射中の硫化銀膜の表面温度は±0.1℃のばらつきが生じたが、温度変化に対する抵抗の変化(5%/℃)と比較して白色光パルス照射の実験から得られた抵抗値の変化は充分大きい。

これより、光照射による効果のみを検出しており、硫化銀の抵抗値の変化は、光照射および温度変化の独立な作用によって生じていると考えられる。これらの実験より、硫化銀薄膜への光・熱照射に対する導電性の変化は、可視光の吸収によって価電帯から伝導体に励起されキャリアが増加する内部光電効果と熱励起によるキャリアの増加によると考えられる。

(4)表面プラズモン共鳴波長を含む光を照射し、照射時間およびエネルギーに応じて銀微粒子が凝集し、15分ほどで2、3個、30分では十数個の微粒子が凝集することを確認した。これによって、初期の銀微粒子が分散した状態での表面プラズモン共鳴波長 410nm の吸収が減少し、520nm 付近の吸収が増加した。また、散乱透過率はピーク波長が照射時間の

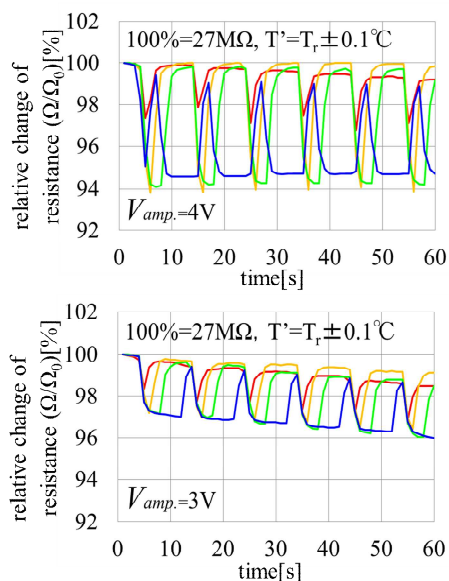


図 7 可視光照射に対する硫化銀薄膜の抵抗値の変化

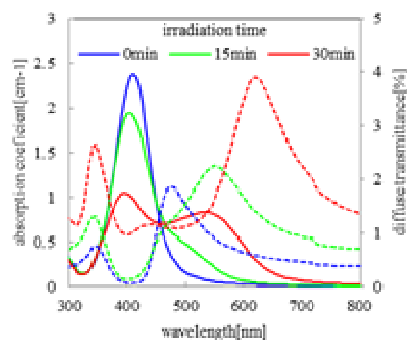


図 8 光照射によって凝集した銀微粒子分散液の光学特性

増加にともなってレッドシフトを起こすことを実験から確認した(図 8)。凝集体の概形を楕円球と仮定して Lorentz 場における分極を計算し、そこから得られる光学特性の計算結果と実験結果を比較し、凝集は等方的に進むのではなく異方的である可能性を示した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

(1) 海老澤瑞枝、横田浩之、銀の発色現象と光電センサ応用への試み、Optics & Photonics Japan 2013、2013. 11. 14、奈良県新公会堂

(2) 海老澤瑞枝、山口隆志、寺西義一、磯田和貴、プラズモンによる銀コロイドの凝集制御と光学特性、応用物理学会秋季学術講演会、2015. 9. 13、名古屋国際会議場

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称：微粒子凝集制御装置、微粒子凝集体生成方法、および微粒子凝集体

発明者：海老澤瑞枝、山口隆志、寺西義一、磯田和貴

番号：特願 2015-168867

出願年月日：2015年8月28日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

海老澤 瑞枝 (EBISAWA MIZUE)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発第一部光音技術グループ

主任研究員

研究者番号：00510893

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし