

粒径選別された Ag ナノ粒子の化学形態分析

(中央大院・理工¹, 中央大・理工²) 金田秀治¹, 関信², 田中秀樹^{1,2}

【序】ナノ領域の大きさにまで細分化された物質 (ナノ粒子) においては、その物理的・化学的性質は粒径や化学的形態の影響を顕著に受けるため、これらの特徴を選別・同定することが重要である。しかし、通常ナノ粒子は幅広い粒径分布を伴って生成されるため、こうした要素を制御して研究を行うのは困難であった。そこで本研究では、気相蒸発法によって生成された Ag ナノ粒子について、電気移動度分析器 (DMA) による粒径選別を行い、粒径選別された Ag ナノ粒子の化学的状態について X 線光電子分光法 (XPS) による分析を試みた。

【実験】石英管中に設置したアルミナ製燃焼ポート上に粒状の Ag 金属を置き、電気炉によって加熱し蒸気化した。こうして生成された Ag 蒸気を N₂ 気体流によってイオン化室に導入し、²⁴¹Am によってイオン化した。生成された Ag ナノ粒子を DMA によって粒径選別し、選別されたナノ粒子をファラデーカップによってイオン電流として検出した。なお、粒子発生部および DMA 部の圧力は、排気用真空ポンプの直前に設置したバタフライバルブによって制御した。また、DMA によって粒径選別された Ag ナノ粒子について、200 V の電圧を印加した Si 基板に静電捕集を行い、得られた試料の XPS 測定も行った。得られた XPS スペクトルについては、Si 2p ピーク (99.6 eV [1]) を参照ピークとして校正を行った。

【結果と考察】Ag 金属の蒸発温度を 1040 とし圧力を 270 hPa に設定した際に生成された Ag ナノ粒子の粒径分布を図 1(a) に示す。観測されたイオンの相対強度は粒径の増加に対して、3 nm 付近から立ち上がり、その後急速に増大し、6 nm 付近で最大値を示した後、急速に減少する傾向を示している。生成された Ag ナノ粒子のうち、8 nm のものを DMA によって粒径選別し Si 基板の上に静電捕集した。こうして得られた試料について XPS による Ag 3d スペクトル測定を行ったところ、368.2 eV にピークを持つ分布が観測された。このピーク値は Ag 金属のピーク値 (368.2 eV [2]) と同一であることから、こうして得られた Ag ナノ粒子は、酸化などの影響を受けていない Ag 金属と同様の電子状態にあると考えられる。なお同様の傾向は、Si 基板の上に捕集後、大気下、暗所にて 1 週間保存した後の試料においても観測された。

一方、N₂ 雰囲気にかえて空気雰囲気下にて生成された Ag ナノ粒子の粒径分布を図 1(b) に示す。観測されたイオンの相対強度は粒径の増加に対して、4 nm 付近から立ち上がり、その後やや緩やかに増大し、8 nm 付近で最大値を示した後、やや緩やかに減少する傾向を示している。こうした粒径分布の変化は、Ag ナノ粒子の生成過程において何らかの変化が起こったことを示唆していると考えられる。そこで、生成された Ag ナノ粒子のうち、やはり 8 nm のものを DMA によって粒径選別し Si 基板の上に静電捕集した。こうして得られた試料について XPS による Ag 3d スペクトル測定を行ったところ、368.2 eV のピークの他に、367.8 eV 付近にもピークが観測された。この結

合エネルギーの化学シフトは Ag_2O 由来の化学シフトとよく一致していた。そこで、 $\text{O } 1s$ スペクトルについても測定を行ったところ N_2 雰囲気下で生成された試料においては観測されなかったピークが新たに観測された。このピークの化学シフトはやはり Ag_2O 由来の化学シフトとよく一致していた。これらの結果から、空気雰囲気下においては Ag_2O を含有する Ag ナノ粒子の生成が起こっているものと推測される。

以上の結果から、(1) N_2 雰囲気下で生成された Ag ナノ粒子については大気下での暴露によっても容易には酸化されなかった点、(2) 空気雰囲気下で生成された Ag ナノ粒子については Ag_2O 含有ナノ粒子の生成が観測された点、(3) Ag_2O は100 以上の高温下では生成しないことが知られている点、を考慮すると、こうした変化は Ag ナノ粒子の凝集過程もしくはイオン化過程において起こったものと推測される。

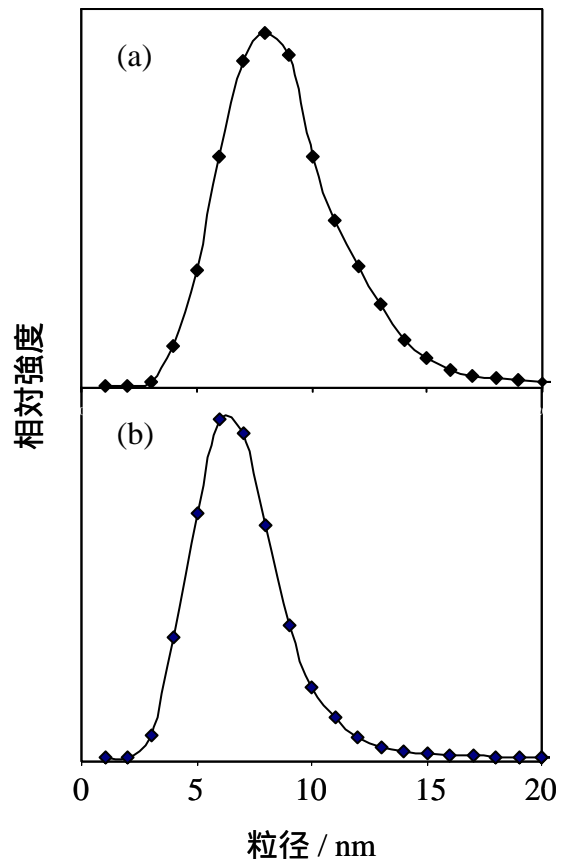


図1. 生成された Ag ナノ粒子の粒径分布。(a) N_2 雰囲気下にて生成、(b)空気雰囲気下にて生成。

[1] G.M. Ingo *et al*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**,3048 (1989).

[2] V. I. Bukhtiyarov *et al*, *Phys. Rev. B* **67**, 235422 (2003).