

令和元年6月20日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18234

研究課題名(和文)高周期化ナノ構造薄膜のマルチフェロイック特性と光機能性材料への応用

研究課題名(英文)Fabrication and application of multiferroic nano-structural thin film

研究代表者

中嶋 聖介(Nakashima, Seisuke)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：40462709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：多相型マルチフェロイック材料の作製に向けて、磁性相である亜鉛フェライトの組成を最適化するために、非化学量論組成の薄膜を作製したところ、量論組成と同等のファラデー回転角を示し、より高い性能指数を示すことがわかった。磁気光学特性を示す磁性ナノ微粒子上に着目し、導波路型デバイスの材料検討を行った。酸化鉄ナノ微粒子を分散させたシリカキセロゲルを作製し、フェムト秒レーザー照射による導波路形成を行った。得られた導波路の伝播光に対するファラデー効果測定では、ナノ微粒子の重量体積濃度に応じた飽和回転角を観測した。本研究成果から、導波路型マイクロ磁気光学デバイスの実現が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ナノ磁性体と光導波路の複合材料に関する研究を行った。これまでにない導波路型の磁気光学デバイスを実現する先駆的な研究であり、将来的に光回路などに組み込み可能な偏光制御素子を製造するために重要な知見が得られた。今後、プラズモン材料との組み合わせにより、ファラデー効果のさらなる増強が見込め、高効率化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Non-stoichiometric ZnFe₂O₄ thin films were prepared on sapphire substrates using pulse laser deposition. Faraday rotation angles for Zn-rich thin films as large as that for a stoichiometric film were obtained, leading to higher figure of merit Faraday rotation. Transparent composite materials of Fe₃O₄ nanoparticles and silica xerogels have been prepared by sol-gel reaction using aminosilane. Faraday rotation angles as a function of external magnetic field clearly indicate that the ferromagnetic nanoparticles were stably dispersed in the xerogel matrices. By the irradiation with a femtosecond laser beam, waveguide structures accompanied with refractive-index changes were created inside the xerogel samples. Propagation of laser beam with the wavelength of 488 nm was clearly observed. Micro-Faraday rotation angles were successfully measured for the propagated light, suggesting ferrimagnetic responses due to Fe₃O₄ nanoparticles in waveguide structures.

研究分野：無機材料物性

キーワード：ファラデー効果 磁性ナノ構造 マルチフェロイック材料 レーザープロセス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電性、強磁性などの性質を併せ持つマルチフェロイック(多強性)材料は、分極構造と磁気秩序を同時に有し、両者に相関をもたせることで電場による磁気分極の制御、或いは磁場による電気分極の制御が可能である。将来的には、既存のデバイスにおける(エネルギー変換プロセスを省くという点での)省エネルギー化や(機構の単純化による)小型化につながると期待されている。

近年の研究では新規マルチフェロイック材料の創出と、より高効率な電気磁気効果の発現に力が注がれており、その結果多くの基礎的な現象が解明されてきたが、光学的性質を積極的に応用する研究は殆ど実施されていない。そこで、研究代表者はマルチフェロイック材料を構成する磁性相が磁気光学効果をもつとき、電気的な信号による磁気光学効果の応答制御も可能になるのではないかと考えた。つまり、本研究では、優れた磁気光学特性を有する物質をマルチフェロイック材料として選択することで、光の偏光特性を電氣的に制御可能な新しい機能材料を開発することを目指すこととした。

一方、偏光制御デバイスの別の可能性として、磁気光学効果を示す導波路構造に関する研究にも取り組んだ。近年、光配線や光回路に関する研究が注目されており、特定の機能をもつ光導波路デバイスが重要な役割を果たすと期待されている。例えば、内部に種々のナノ微粒子を分散させた光導波路は、導波型デバイスとして様々な機能を発現し、様々な導波路型デバイスの実現が期待できる。そこで、研究代表者は磁気光学特性を示す磁性ナノ微粒子を選択することで、以下のような導波型偏光デバイスの実現につながる材料開発に取り組んだ。磁気光学効果であるファラデー効果は、磁性体中の透過光における偏光回転現象であり、光アイソレーターを始め磁界センサや電流センサなどに広く応用されている。光導波路と組み合わせることで、既存の回路にも組み込み可能なマイクロセンサやマイクロアイソレーターの開発が可能となる。

2. 研究の目的

高い磁気光学効果を示す強磁性体をマルチフェロイック材料に採用することで、光の偏光特性を電氣的に制御可能な多相型の周期的ナノ構造薄膜を PLD 法により作製することを目的とした。また、強磁性相として Fe_3O_4 やランダムスピネル型構造の ZnFe_2O_4 相を用い、 BaTiO_3 などの強誘電体相との分相ナノ構造化を目指す。これに先立ち、 ZnFe_2O_4 の化学量論比を変えて作製した ZnFe_2O_4 薄膜の磁気光学ファラデー効果の調査にも取り組む。

一方、導波路型ファラデー材料に関する研究では、 Fe_3O_4 ナノ微粒子を分散させたシリカキセロゲル作製し、フェムト秒レーザー照射による導波路形成を目的とした。作製した光導波路の伝播光に対してファラデー効果を評価し、導波型マイクロ磁気光学デバイスの実現を目指した。

3. 研究の方法

PLD 法では、ターゲット組成と作製される薄膜の組成とのずれが小さいことが知られている。今回は $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 48:52, 50:50, 51:49, 53:47$ の 4 種のターゲット組成に対して、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sapphire) 基板上に薄膜作製を行った。各試料の組成で秤量、混合した全量 3g の原料粉末をダイスをを用いて加圧(35MPa)成形し、1100 で焼結した。アブレーション光源としては、Spectra Physics 社製の GCR-150 を用い、出力の高い 2 倍波(532nm)を用いた。チャンパー内の酸素分圧は $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ Pa とし、基板温度を 300~500 に保ち薄膜試料を作製した。

上記のターゲットを用いた場合、 $\text{Zn}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = -0.04, 0, 0.02, 0.06$) となる非化学量論組成の亜鉛フェライト薄膜が作製されると考えられる($x=0$ は量論組成)。作製した薄膜を評価するため、X 線回折(XRD)測定による結晶構造の同定、原子間力顕微鏡(AFM)観察による膜厚測定、吸光度測定、磁気光学効果であるファラデー回転角測定を行った。本測定において、光源として 488nm の CW レーザー光を用い、Auto-Balanced Photoreceiver (Newport, Nirvana2007) を用いて旋光角を検出した。

磁気光学導波路に関する取り組みについては以下の通りである。1M HCl に溶解した 10mmol の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、及び 5mmol の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合した溶液に、Tetramethylammonium 水溶液を滴下することで、 Fe_3O_4 ナノ微粒子の分散水溶液を作製した(共沈法)。この分散水溶液を各濃度で希釈したものを、3-Aminopropyltriethoxysilane と混合した後、室温で 20 時間攪拌した。この溶液にエタノールと酸触媒を加え出発溶液とし、ゲル化反応を進めた。十分に乾燥させた試料に 150 の熱処理を行うことで、粒子の凝集が起きていないキセロゲル試料を作製した。続いて、 H_2O に 0.05~0.5 mol% の AgNO_3 を溶解させた水溶液を反応溶液に加えることで、 Fe_3O_4 と Ag^+ の両方を分散させたキセロゲル試料を作製した。得られた試料内部にフェムト秒レーザー照射による導波路描画を試み、導波路構造の評価を行った他、吸光度測定、磁気光学効果であるファラデー回転角測定を行った。光導波路を伝搬した偏光の回転角についても上記のマイクロファラデー効果測定装置を用いることで評価を行った。

4. 研究成果

4.1.1. XRD 測定による評価

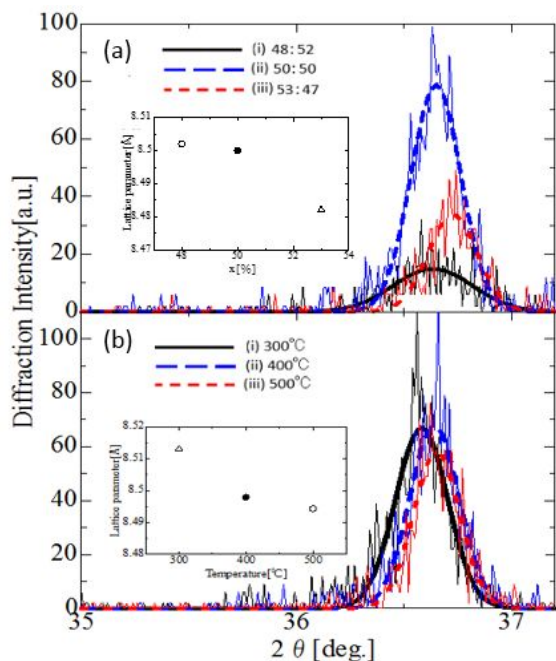


Fig.1 (a) XRD patterns for $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ ($x=-0.04, 0, 0.06$) thin film. (b) XRD patterns for thin films prepared at the substrate temperatures of 300, 400, and 500 °C.

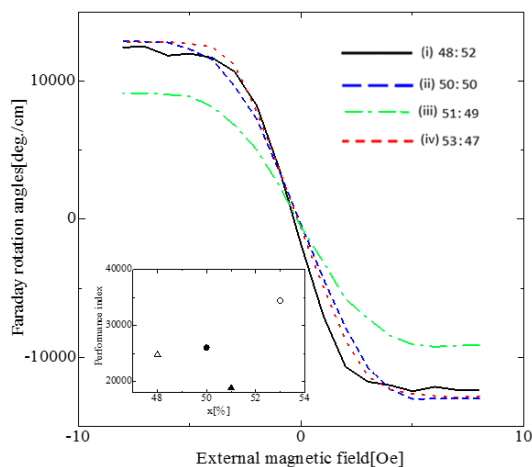


Fig.2 Faraday rotation angles as a function of external magnetic field for $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ ($x=-0.04, 0, 0.02, 0.06$) thin films.

考えられる回折ピークが得られた。このことから、これらの範囲における非化学量論組成においてもスピネル型亜鉛フェライトがエピタキシャル成長することがわかった。Zn 組成の増加、或いは減少のいずれの変化に対してもピーク強度が著しく低下することから、スピネル型構造が安定的に得られる組成幅はそれ程大きくないと予測される。挿入図は各組成に対する見かけの格子定数の変化を示しており、Zn 組成が増加するほど薄膜面外方向の格子面間隔は減少することがわかった。これは Fe に比べ Zn のイオン半径が大きく、薄膜の面内方向の格子が膨張した結果、面外方向への膨張歪が緩和されたためであると考えられる。図 1(b)はターゲット組成を $53ZnO \cdot 47Fe_2O_3$ とした場合に、異なる基板温度に対して作製した薄膜の測定結果である。各基板温度に対する見かけの格子定数の変化を挿入図に示す。基板温度が高いほど格子面間隔は減少し、安定相 $ZnFe_2O_4$ の文献値に近づくことがわかった。低温の成長では薄膜中に格子間原子が入り込むなどして、膨張歪が生じたものと考えられる。

4.1.2. 吸光度測定による評価

作製した薄膜の吸光度測定を行い、波長 488nm における吸光係数を求めた。予想通り、Zn 組成の割合が大きい $53ZnO \cdot 47Fe_2O_3$ のターゲットを用いて作製した薄膜 ($x=0.06$) が最も小さい吸光係数を示すことが確認された。

4.1.3. ファラデー効果測定による評価

異なる組成比の試料に対するファラデー効果測定の結果を図 2 に示す。基板温度は 400 °C、酸素分圧は 1×10^{-1} Pa とした。どの試料も文献値に匹敵する高いファラデー回転角が得られた。これにより、今回の PLD 薄膜試料では、文献のスputta 薄膜試料と同程度の無秩序カチオン分布が実現しており、室温において高い磁化を示すと考えられる。さらに、 $x=0.06$ の試料において化学量論組成 ($x=0$) とほぼ同じ回転角を示す結果が得られた。これは吸光係数を考慮した場合、Zn リッチ組成試料がより大きな性能指数をもつことを意味しており、非常に興味深い。実験前の予測として、 $x=0$ と 0.06 の試料では含まれる Fe 原子数が異なるため、仮に完全なランダム配列が実現するとした場合、A、B サイトを占める Fe の個数の差がファラデー回転角(或いは磁化)の差となって現れると考えていた。ところが、予測に反して二つの組成の回転角はほぼ同程度であるため、ランダム配列の程度は両試料で異なると推測される。例えば、完全にランダムな配列に対してわずかに A サイトにおける Fe の割合が高い場合、A-B サイト間の超交換相互作用が支配的である限り、完全にランダムな場合よりも高い磁化を示すことになる。なぜ Zn リッチ組成においてランダム分布が抑えられるかの明確な理由は不明であるため、熱処理などの工程を加えてより詳細に検討する必要がある。熱処理を施すとランダムなカチオン分布は安定相である正スピネル型構造の配置 ($Zn(A), Fe(B)$) へと徐々に変化することが知られている。従って、熱処理を行った場合にファラデー回転角がどのように変化するかを調べることで、ある程度分布を予測できると考えられる。一方、 $x=-0.04$ の組成においては、飽和ファラデー回転角が僅かに低くなることがわかった。Fe リッチ組成では、Zn リッチ組成に比べて構成元素が過多となる傾向が生じると考えられる。その結果、余剰のイオンが格子間サイトに入るなどして、超交換相互作用の強さに影響を与えたと考えられる。

4.1.4. 磁気光学効果の性能指数

ファラデー効果の性能指数は測定で得られた飽和ファラデー回転角を吸収係数で除することで簡易的に求めた。 $x=0.06$ の試料において化学量論組成 ($x=0$) に比べて高い指数が得られた。

4.2.1. キセロゲル内部への光導波路形成

Fe_3O_4 ナノ微粒子を分散させたキセロゲルの作製を行った。室温における磁化、及びファラデー回転角の磁場依存性を測定したところ、フェリ磁性的な応答が観測され、 Fe_3O_4 ナノ微粒子の重量/体積濃度に比例した飽和磁化と飽和回転角が得られた。従って、 Fe_3O_4 ナノ微粒子がキセロゲル中に均一に分散していることがわかった。フェムト秒レーザー（波長 800 nm、パルス幅 150 fs、繰返し周波数:76 MHz）を用いて、キセロゲル試料内部への導波路描画を試みた。最適なパルスエネルギー、及び走査速度を選択することで、パブルやクラックが殆ど発生しない導波路を作製することができた。 Fe_3O_4 の質量濃度が 0.148 mg/cm^3 の溶液を用いて作製したキセロゲル試料において、試料内部に描画した導波路の顕微鏡観察像を図 3(a)に示す。描画条件は 4.6 nJ/pulse 、走査速度 $150 \mu\text{m/s}$ であり、照射側と反対の端面における導波光観察では明確な導波モードが観察された（図 3(b)）。観察された導波光を偏光ビームスプリッターにより分波し、オートバランスレシーバーを用いて偏光回転角の評価を行った。図 4 に示すように、磁場の増加に対して回転角が飽和しており、 Fe_3O_4 ナノ微粒子に由来するフェリ磁性的な応答であると考えられる。また、得られた飽和回転角は導波路を描画していない領域における測定値と一致し、ナノ粒子の重量/体積濃度に応じて飽和回転角が増加することが確認された。

4.2.2. Ag 共ドーピングにおける増強効果

続いて、 Fe_3O_4 ナノ微粒子と Ag^+ を分散させたキセロゲル試料を作製した。 Ag^+ の仕込み濃度が 0.2 mol\% のゲル試料において、150 にて 3h の保持時間の熱処理を行うと、430 nm 付近に Ag ナノ微粒子の LSPR に起因する吸収ピークが現れた。各種条件で作製した試料に対するファラデー回転の磁場依存性を測定したところ、試料によって異なる回転角が観測された（図 5）。析出する Ag ナノ微粒子が増加するほど、大きな回転角が得られることから、ファラデー回転角のプラズモン増強が観測されたと考えられる。

この試料に対して、フェムト秒レーザー（前述のオシレーター型レーザーに加え、再生増幅型の高出力レーザーを使用：波長 780 nm、パルス幅 220 fs、繰返し周波数:1 kHz）を用いてキセロゲル内部への導波路描画を試みたが、端面から伝播光を確認することができなかった。これは Ag ナノ微粒子の LSPR 吸収によりクラックが生じた結果、導波光が散乱されたためと考えられる。今後、詳細を検討すると共に、より幅広い条件でのフェムト秒レーザー照射を行う必要がある。

4.2.3. まとめ

Fe_3O_4 ナノ微粒子を分散させた透光性の高いシリカキセロゲルを作製した。ファラデー回転角測定ではフェリ磁性的な磁気光学応答を観測した。この試料に対してフェムト秒レーザー照射を行うことにより、導波路状の屈折率変化を誘起させることに成功し、さらに導波光のファラデー回転角の評価を行った。 Fe_3O_4 ナノ微粒子と Ag^+ を同時に分散させたキセロゲルを作製し、熱処理により Ag ナノ微粒子を析出させた。この試料では、ファラ

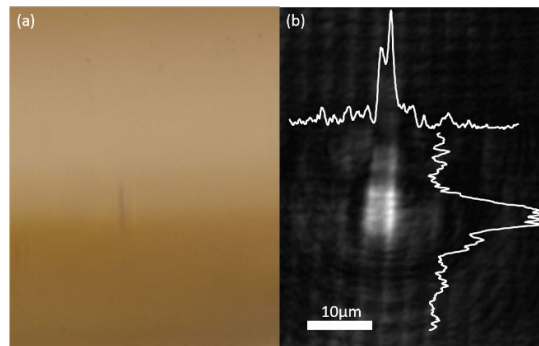


Fig.3 A transverse image of the waveguide and a near-field image of propagating light.

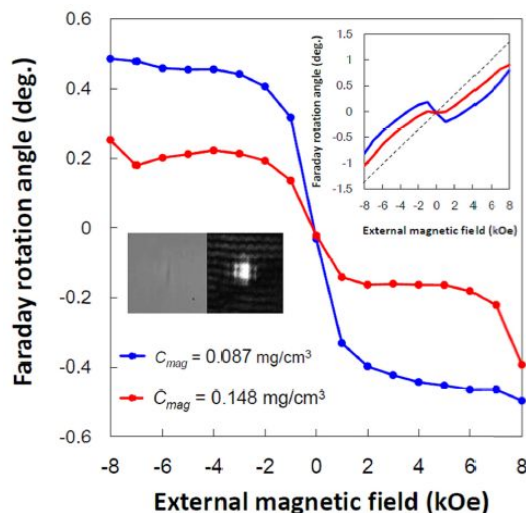


Fig. 4 Magnetic field dependence of Faraday rotation angle for light propagating through the low-loss waveguide fabricated inside xerogels containing Fe_3O_4 NPs at concentrations of 0.087 and 0.148 mg/cm^3 .

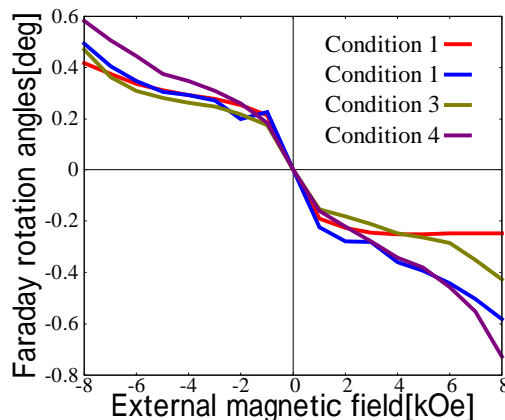


Fig.5 Faraday rotation angles of propagating light measured for xerogel doped with Fe_3O_4 nanoparticles.

デー回転角のプラズモン増強を確認したが、フェムト秒レーザー照射によって作製した光導波路に関しては、伝播光を確認することができなかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) Seisuke Nakashima, Ryohei Okabe, Koji Sugioka, and Akihiro Ishida (査読有り)
“Fabrication of magneto-optical waveguides inside transparent silica xerogels containing ferrimagnetic Fe₃O₄ nanoparticles”
Optics Express, 26, 31898-31907 (2018).
DOI 10.1364/OE.26.031898
- 2) Akihiro Ishida, Kazuma Naruse, Seisuke Nakashima, and Yasushi Takano (査読有り)
“Interband absorption in PbTe/PbSnTe-based type-II superlattice”
Applied Physics Letters, 113, 072103-1-4 (2018).
- 3) Akihiro Ishida, Hoang Thi Xuan Thaoa, Seisuke Nakashima, Hidenari Yamamoto, Mamoru Ishikiriyama (査読有り)
“Thermoelectric properties of PbTe films and PbTe-based superlattices”
Materials Today: Proceedings, 5 10187-10194 (2018).
DOI 10.1063/1.5042764
- 4) Seisuke Nakashima, Tomoya Tanaka, Akihiro Ishida, and Kohki Mukai (査読有り)
“Fabrication of optical waveguides inside transparent silica xerogels containing PbS quantum dots using a femtosecond laser”
Applied Physics A; Materials Science & Processing, 123, 723-728 (2017).
DOI 10.1007/s00339-017-1349-8
- 5) Akihiro Ishida, and Seisuke Nakashima (査読有り)
“PbSrS/PbS mid-infrared short-cavity edge-emitting laser on Si substrate”
Applied Physics Letters, 111, 161104-1 – 161104-3 (2017).
DOI 10.1007/s00339-017-1349-8

〔学会発表〕(計 14 件)

- 1) Seisuke Nakashima, Ryohei Okabe, Rino Mizutani, Koji Sugioka, and Akihiro Ishida,
“Magneto-optical Faraday effect of waveguide structures fabricated inside silica xerogels containing magnetic nanoparticles”,
『11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA11) 』, Vilnius, Lithuania (September 2018).
- 2) Seisuke Nakashima, Ryohei Okabe, Rino Mizutani, and Akihiro Ishida,
“Magneto-optical Faraday effect of waveguide structures fabricated inside silica xerogels containing Fe₃O₄ nanoparticles“,
International conference on Glass (ICG Annual meeting 2018), Yokohama, Japan (September 2018).
- 3) Seisuke Nakashima, Ryohei Okabe, Katsuhisa Tanaka, Koji Sugioka, Akihiro Ishida
「Magneto-optical properties of waveguide-like structure containing magnetic nanoparticles composite」
『15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017)』
Kyoto, Japan (August 2017).

他 11 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nmm.eng.shizuoka.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。