

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月7日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651088

研究課題名（和文） 高品位光変調デバイス対応ナノ構造体超格子結晶の創生

研究課題名（英文） Development of nano-structured super-lattice hybrid material for highly qualified optical modulation device

研究代表者

小川 智之 (OGAWA TOMOYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50372305

研究成果の概要（和文）：

貴金属材料と磁性材料が直接接触した金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の実現、ならびに、複合ナノ粒子の自己組織化配列粒子膜の作製を通して、光学的変調の可能性について検討した。その結果、6nm程度の粒径を有する金コアナノ粒子を層厚1.8~2.9nmの酸化鉄シェルで覆った複合ナノ粒子の合成に成功し、その粒子膜は表面プラズモン共鳴により580nm近傍で光学吸収が最大となり、最大吸収波長は金ナノ粒子分散溶液に比べレッドシフトしているものの、複合ナノ粒子分散溶液と比べてもほとんど変化はない。以上の結果から、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴現象が近接する材料の誘電率に敏感であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Synthesis of Au core/iron-oxide shell hybrid nanoparticles and fabrication of their self-assembled nanoparticle film have been developed to investigate optical modification of spectra through surface plasmon effect. We successfully synthesized Au core nanoparticle with 6nm in diameter covered by iron-oxide shell with 1.8~2.9nm in thickness. And we could observed the maximum absorption of the spectrum for the hybrid nanoparticle film at 580nm due to surface plasmon resonance, which was unchanged with that of the hybrid nanoparticle dispersion solution although showed a red-shift from that of Au nanoparticle dispersion solution. From this result, the surface plasmon resonance is very sensitive to dielectric constant of adjacent material to Au surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ粒子、超格子、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

光通信に代表される光エレクトロニクス技術の発達が目覚ましく、光ファイバーを用いた通信では、将来的にテラ bit/sec 以上の伝送速度を目指し、電気信号による処理を途中一切行わず情報のやり取りを行うことが可能な超低消費電力型全光型ネットワークの構築が望まれている。全光型ネットワークの実現には、短波長光通信や光多重通信が鍵となる。このため短波長かつ広波長領域に対応

したレーザー・光スイッチ・光アイソレータ・ファイバーなどの小型光回路素子を構築することが重要となる。光アイソレータは磁気光学効果（ファラデー効果）を利用して光回路における S/N 比を向上させる非常に重要な素子である。ファラデー効果は材料によってその使用可能波長及び回転係数が決まるため、小型かつ短波長光通信および光多重通信を実現しうる新規磁気光学材料の開発が必須となっている。従来の磁気光学材

料の研究では磁性半導体やガーネット単結晶を用いた相探査もしくは1次元フォトニック結晶における光局在現象を利用した実効光路長の長距離化に終始しており(E. Takeda et al. *J. Appl. Phys.* 87 6782 (2000)), 波長選択性や小型化に関する根本的な解決には至っていない。以上の経緯を鑑みると、単結晶や薄膜を用いた材料開発には限界があり、従来の概念・手法とは異なる磁気光学材料が切望されている。本申請ではAuナノ構造体と磁気光学物質ナノ粒子のハイブリッド化によるナノ超格子型の新規磁気光学材料を構築する。この系ではAuナノ構造体の周囲に励起される表面プラズモンが磁気光学材料に光強電場を誘起させ、見かけの誘電率が変化し、巨大な磁気光学の発現が期待される。

## 2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本研究では、貴金属材料と磁性を担う材料の二種類の異種ナノ材料を構成要素としたナノ構造体超格子結晶を念頭に、その一例として、貴金属材料と磁性材料が直接接触した貴金属コア/磁性体シェル複合ナノ粒子に着目し、金ナノ粒子をコアとし酸化鉄をシェルとした金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の実現、ならびに、複合ナノ粒子の自己組織化配列粒子膜の作製を通して、光学的変調の可能性について検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 金ナノ粒子の合成

金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴現象は良く知られているものの、粒径が2~3nm程度では共鳴吸収は弱い。そのため、表面プラズモン共鳴現象をより強めるためには、金ナノ粒子の粒径制御技術ならびに大粒径化が必須となる。本研究では、B Brust法を用いてコアとなる金ナノ粒子を得た。本方法の模式図を図.1に示す。まず、水相に金原料を混ぜた後、移相剤添加により非水溶媒に金原料を移相する。その後、界面活性剤および還元剤を添加することで金ナノ粒子を得た。また、移相剤添加中に熱処理を施すことで金ナノ粒子同士が衝突し、粒子同士が融合することにより大粒径化を試みた。

### (2) 酸化鉄シェルの形成

金ナノ粒子に隣接する磁性体の光学・磁気

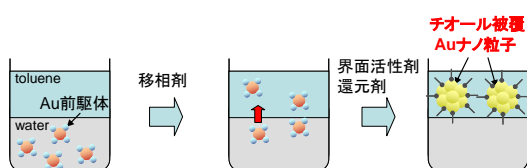


図.1 Brust法の模式図.

光学特性において、表面プラズモン共鳴を最大限に活用するためには、金ナノ粒子表面を均一な厚さの酸化鉄シェルで覆った複合ナノ粒子が必要となる。このため、酸化鉄シェルの形成過程に着目し、緩やかに金ナノ粒子表面に酸化鉄を形成する手法として合成時の圧力に着目し、減圧下における酸化鉄シェル形成を試みた。

前節で得られた金ナノ粒子を界面活性剤と共に溶媒中に再分散させた混合溶液に対し、 $3 \times 10^3$  Paまで減圧した後180°Cまで加熱し、Feペンタカルボニルを注入することで金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子を得た。また、注入するFeペンタカルボニル量を変えることで酸化鉄シェル層厚の制御を試みた。

### (3) 金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子膜の作製

前節までに合成した複合ナノ粒子の分散溶液を用いて、ガラス基板上への浸漬法により粒子膜の作製を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 金コアナノ粒子の合成

図.2に、熱処理時間を0~40分まで系統的に変化させた時の金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真と粒径分布を示す。これより、熱処理時間を増加させることで、粒径は2.0nmから5.8nmまで増加することが分かった。これは熱処理時に、2.0nmの小さい金ナノ粒子同士が融合し、粒径が大きくなったものと考えられる。また、熱処理時間40~80分までは粒径は6nm程度とほとんど変化しなかった。これは、粒子濃度が一定下の粒子分散溶液の熱処理では、粒子同士の融合が進むにつれて粒子濃度は低減し、溶液内で融合する確率が低くなり、結果として、粒子融合がほとんど起こらないためと考えられる。

### (2) 酸化鉄シェルの形成

これまでの我々の酸化鉄ナノ粒子の合成の豊富な知見を踏まえ、本研究では、酸化鉄シェル原料として、Fe(acac)<sub>3</sub>、Feオレート、Feペンタカルボニルを選び、シェル形成温度、原材料量、界面活性剤種、界面活性剤量、溶媒種等をプロセスパラメータとし、シェル層の形成を試みた。その結果、金コア粒子表面にシェルが均一に形成されないことや金ナノ粒子表面に酸化鉄が析出しない、酸化鉄ナノ粒子単体が金ナノ粒子とは別に生成する、などの問題が生じた。これは、反応溶液中に対する原材料の供給速度が速いため、あるいは、酸化鉄の核生成が促進されたためと考えられ、これらを抑制するため、本研究では減圧下におけるシェル層形成を試みた。

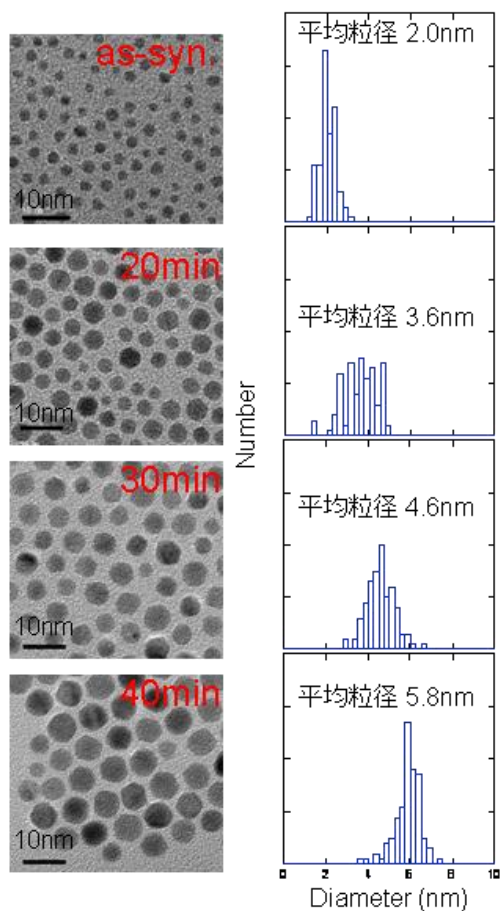


図. 2 熱処理時間を変化させた時の金コアの粒子の TEM 像

図. 3 に、減圧下で合成した金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の TEM 像を示す。比較のため、常圧下で合成した複合ナノ粒子の TEM 像も示す。これより、減圧下で合成した金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子では、均一に酸化鉄シェル層が形成されていることがわかる。これは、減圧下により前駆体の熱分解速度が低減した、あるいは、過飽和限界濃度が上昇したため、熱分解し反応溶液中に溶解した Fe 原子が金コアナノ粒子表面に均一に析出したものと考えられる。また、図. 4 に示すように、注入する Fe ペンタカルボニル量を 2.5 倍にすることで酸化鉄シェル層厚を 1.8 nm から 2.9 nm まで厚膜化することに成功した。

以上で合成した金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の分散溶液の光学吸収スペクトルは図. 5 のようになり、酸化鉄シェル層の厚さによらず、580~590nm 近傍に表面プラズモン共鳴による最大の吸収があることが分かる。金コアナノ粒子単体の最大吸収波長 520nm に比べると 60~70nm 程度レッドシフトしていることが分かり、このレッドシフトは金コアナノ粒子に近接する材料、すなわち、

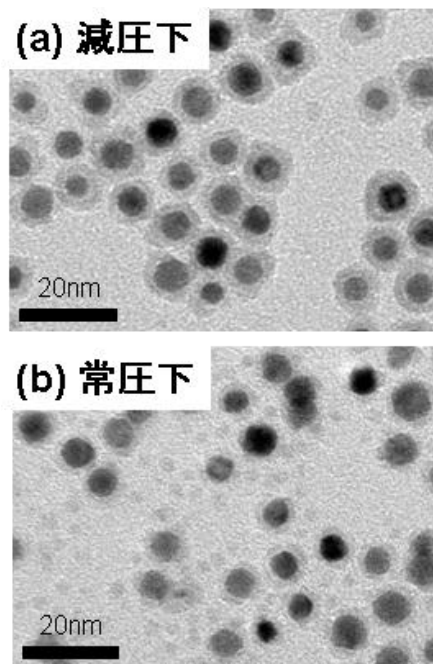


図. 3 (a) 減圧下および (b) 常圧下で合成した金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の TEM 像。

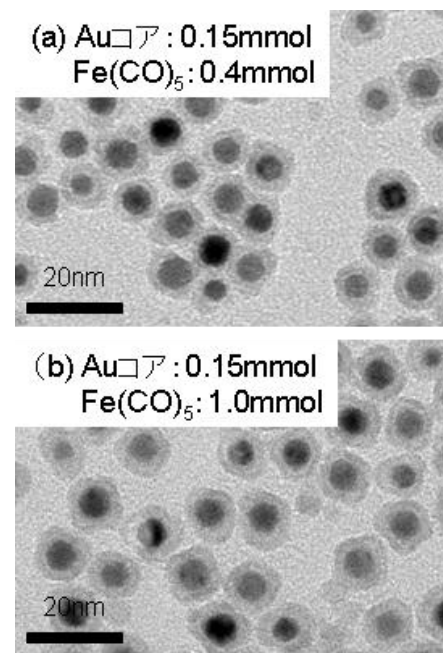


図. 4 Fe ペンタカルボニル量を変化させた時の金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の TEM 像。

界面活性剤、溶媒、あるいは、酸化鉄シェル、間での誘電率の差に起因するものと考えられる。

### (3) 金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子膜の作製

図. 6 に、金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒

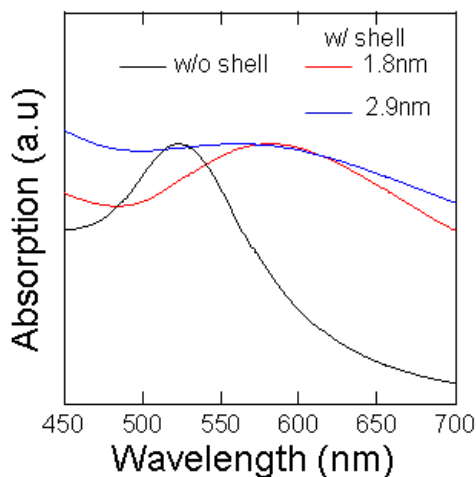


図. 5 金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子の分散溶液の光学吸収スペクトル。

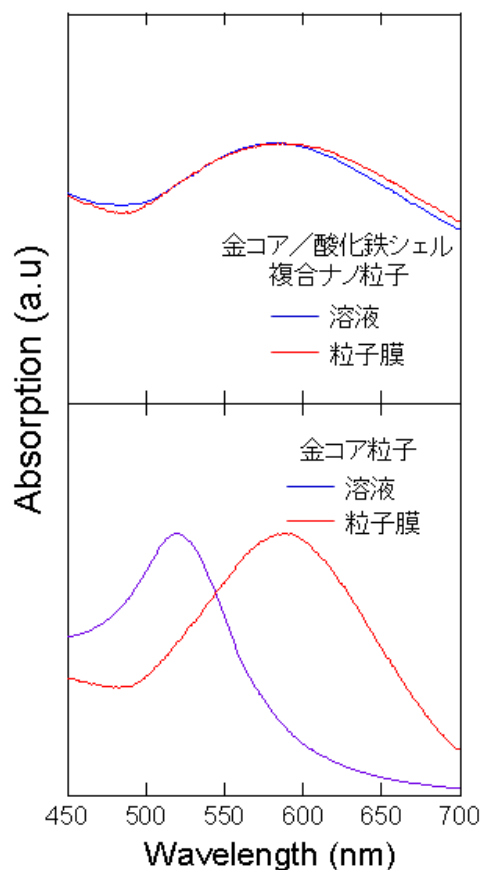


図. 6 金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子膜 (シェル層厚 1.8nm) の光学吸収スペクトル

子膜 (シェル層厚 1.8nm) の光学吸収スペクトルを示す。比較のため、金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子分散溶液、金コアナノ粒子

分散溶液・粒子膜の光学吸収スペクトルも示す。これより、金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子膜では、580nm 近傍に表面プラズモン共鳴による最大吸収が観測されており、これは、金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子分散溶液および金コアナノ粒子膜のほとんど変わらない。これらの結果から、金コア粒子間が酸化鉄シェル層により隔てられ金コア粒子間が十分に離れているため、粒子間で働くプラズモン共鳴の相互作用が無視できるほど小さいことが考えられる。

以上の結果から、金コア/酸化鉄シェル複合ナノ粒子とその粒子膜の作製に成功したものの、金コアナノ粒子間の表面プラズモン共鳴の相互作用を直接的に確認するまでには至らなかった。今後、金コア粒子間の相互作用を積極的に活用するには、さらなる金コア粒子径の増大や、酸化鉄シェル層厚を極薄化する必要がある。

#### 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 5 件)

1. “Coulomb blockade phenomenon in ultra-thin gold nanowires”, Hoël Guerin, Masanori Yoshihira, Hiroaki Kura, Tomoyuki Ogawa, Tetsuya Sato, and Hideyuki Maki, *Journal of Applied Physics*, 査読有, **111**, 054304-1 – 054304-4 (2012). doi: 10.1063/1.3689844
2. “Spin-glasslike behavior of magnetic ordered state originating from strong interparticle magnetostatic interaction in  $\alpha$ -Fe nanoparticle agglomerate”, Kosuke Hiroi, Hiroaki Kura, Tomoyuki Ogawa, Migaku Takahashi and Tetsuya Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **98**, 252505-1-252505-3 (2011). doi:10.1063/1.3602313

[学会発表] (計 5 件)

1. 「強い磁気双極子相互作用を有する強磁性ナノ粒子集合体が示す粒子間磁気配列の磁気イメージング観察」、神林宏明, 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, 日本物理学会第68回年次大会、2013年3月26～29日 (広島)
2. 「強い粒子間磁気双極子相互作用を有する薄膜状粒子集合体の磁性II」、廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, 日本物理学会第68回年次大会、2013年3月26～29日 (広島)
3. 「強い粒子間磁気双極子相互作用を有する薄膜状粒子集合体の磁性」、廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, 日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24～27日 (西宮)

〔図書〕（計 1 件）

1. 小川智之、シーエムシー出版社、「純鉄ナノ粒子の低温化学合成の現状と展望」、機能材料 2013 年 1 月号, Vol.33, No.1, 特集 低温合成による新材料創製 ―異分野横断で見える無機化学の可能性―、2013 年、11-16 ページ

〔産業財産権〕

○出願状況 特になし。  
○取得状況 特になし。

〔その他〕 特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 智之 (OGAWA TOMOYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50372305