

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760544

研究課題名(和文) 3次元強磁性 - プラズモニクナノ構造の創製と高効率磁気光学材料への展開

研究課題名(英文) Fabrication 3-dimensional ferromagnetic-plasmonic nanostructures and the application as high-efficiency magneto-optical materials

研究代表者

中嶋 聖介 (Nakashima, Seisuke)

横浜国立大学・工学研究院・研究教員

研究者番号：40462709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：Feイオン及びプラズモン金属をドーブしたガラスにおいてフェムト秒レーザーを照射し熱処理を行った試料の光学特性、磁気特性、磁気光学特性を調べた。Feイオンのみをドーブした試料では明確な磁化の増加がみられたが、光吸収スペクトルには変化がなく磁気光学効果も示さなかった。これに対して、AuイオンやAlをFeイオンと共ドーブしたガラス試料では、レーザー照射によって照射領域に局在表面プラズモン共鳴吸収を示す金属ナノ微粒子の形成が誘起され、ファラデー回転角が共鳴波長においてピークを観測した。照射条件や熱処理の条件に依存してピークがシフトすることから、磁気光学効果とのカップリングが起こっていることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Optical, magnetic, and magneto-optical properties have been investigated for the a-Fe₂₀₃-doped transparent glasses irradiated with an infrared femtosecond laser and subsequently annealed. The values of the saturation magnetization at room temperature for the irradiated glasses were increased compared with the as-prepared samples, which is due to the precipitation of the ferrimagnetic ferrite nanoparticles (NPs). By adding further dopants as precursors of plasmonic metals, Au or Al NPs were space-selectively precipitated together with the ferrite NPs in a confined region after irradiation and thermal annealing. In the case of the glass codoped with Al, magneto-optical Faraday effect was enhanced and exhibited a negative distinct peak ascribed to a coupling between the ferrimagnetism of ferrite NPs and the localized surface plasmon resonance of Al NPs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：磁気光学効果 プラズモニクス 超短パルスレーザー

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ磁気光学デバイスや超高密度磁気記録、さらにそれらを集積した磁気MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)などの微小強磁性体デバイスに対する関心が高まっている。これらを実現するためには、強磁性体の高精度な微細加工、或いはナノ構造を有する強磁性体の作製が必要であり、現在のところ主にフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィは縮小投影によりナノメートルオーダーの高い加工解像度を実現できる一方で、多段階工程、かつ平面露光過程であるため、原理的に単一工程での3次元微細加工を行うことは困難である。よって、デバイスの微細化や複雑化に対応可能な、高効率かつ自由度の高い新しい磁性体ナノ構造化技術を模索することが求められている。

2. 研究の目的

申請者は遷移金属磁性イオンをドープしたガラス内部に超短パルスレーザーを集光照射することで強磁性ナノ微粒子を局所領域に析出させ、3次元的な強磁性構造を形成する新規手法の開発に先駆的に取り組んできた。具体的には、 Fe^{3+} イオンをドープしたシリカ系ガラス試料を溶融法により作製し、その内部にフェムト秒レーザーパルスを集光照射した。これに所定の温度で熱処理を加えることにより、照射部の局所領域において磁気特性の変化、すなわち磁化の増大現象を初めて誘起させることに成功した。高強度レーザーの集光照射により、焦点近傍において多光子吸収が起こり、一部のFeイオンの還元反応と、生じた熱勾配の結果起きる拡散現象、およびFeリッチ相における結晶核の生成が順次引き起こされる。その後、熱処理を加えることにより、スピネル型強磁性ナノ微粒子が成長すると考えられる。現在のところ、この手法を用いることで、局所領域における磁化の値を12倍程度増大させることに成功しているが、今のところ具体的なデバイス応用に適用可能な特性発現には到達していない。従来の超短パルスレーザー誘起現象として広く知られているのは、Au、或いはAgナノ微粒子の局所析出に関する研究成果である。Au、Agイオンをドープしたガラス内部にフェムト秒レーザーを集光照射すると、光還元反応と凝集によるAu、Agナノ微粒子析出が起こる。これらの金属ナノ微粒子表面には特殊な電場モードである局在表面プラズモンポラリトンが生じ、可視光との共鳴吸収を起こすことで、ラマン散乱などが増強されることが知られている。現在、プラズモニクナノ構造を表面にもつ磁性体薄膜やコロイド作製法によって得られたコアシェル構造において、局在表面プラズモン共鳴によるファラデー効果などの磁気光学効果増大現象が観測されているが、その効果は非常に小さく、

また立体構造を形成させることも原理上困難である。そこで、本研究では先述した磁性イオンドープガラスにAu、Ag等の金属イオンを共ドープし、これにレーザー照射を行うことで、強磁性ナノ微粒子及び金属ナノ微粒子を近接析出させたナノ構造の作製を試みる。フェムト秒レーザーを用いて、複数種のナノ微粒子を個別に析出させる技術はこれまでに報告されていないが、レーザー照射条件及び熱処理条件の最適化により十分に実現可能であると考えられる。もし、所望のナノ構造を高密度に、且つ3次元局所領域に分布させることができれば、より強くファラデー効果が増大されると期待され、これを観測するために、光導波型マイクロファラデー効果測定系を立ち上げ、評価を行う。

3. 研究の方法

レーザー照射を行う透明材料としてアルカリ酸化物を含むシリカ系ガラスを採用する。ホストガラスの基本組成を $70SiO_2-20Na_2O-10CaO$ とし、種々の金属酸化物をドープした。まず磁気モーメントを有するFeイオンを導入するために Fe_2O_3 (室温では磁気モーメントの小さい反強磁性)を全てのガラス試料共通に用いた。さらに、可視光領域でプラズモン共鳴を示す可能性のある金属としてAuイオン($HAuCl_4$)やAlを様々な組み合わせで共ドープした。各粉末試料を十分に乳鉢で混合し、白金るつぼを用いて1550で溶融した。溶融時間は60分とし、ステンレス板上に流し出し急冷することでガラス化させた。Auイオンを含む試料については、高温の炉内では還元状態になっているが、炉から取り出す際大気中の酸素を取り込んでAuが酸化する。一度の溶融急冷では十分な酸素と結合しなかったため、Auドープガラスについては再度白金るつぼでの再溶融をすることで透明なガラス試料を得た。これら各種ガラス試料のドープ量を表1に示す。これに高強度超短パルスレーザー照射による材料内部の任意空間への強磁性物質の析出を試みた。

試料内部にフェムト秒レーザー光を集光照射し、種々の温度で熱処理を行った。実験にはClark-MXR社製CPA-2000($\lambda=775\text{ nm}$, 繰返し周波数1kHz)のフェムト秒レーザーを用いた。また、Nikon製対物レンズX20($NA=0.43$)を用いて鏡面研磨した上面より1000 μm 降下した内部領域にレーザーを集光照射し、上面と平行に走査した。走査速度は500~1000 $\mu\text{m/s}$ とし、パルスエネルギーについても20~100 $\mu\text{J/pulse}$ の範囲で変化させた。レーザー照射を行った試料を400~550にて熱処理を行った。これらの試料の各プロセス毎に光吸収スペクトル、磁気測定、磁気光学測定(ファラデー効果)を行い、それらの変化を調べた。

4. 研究成果

Fe₂O₃およびAlをドープしたガラスサンプルを作製した。これらの試料を厚さ3mm程度にカットし、両面を研磨することで光に対する応答を調べた。As-prepared、レーザー照射後、そして熱処理後の光吸収スペクトルを図1(a)に示す。As-preparedの試料は概ね可視光(380-700nm)における大きな吸収はみられない。これに対して、レーザー照射を行った試料では、350-600 nmの範囲において吸収が見られ、目視でも照射領域には灰褐色の着色がみられた。さらに熱処理を行った試料では400nm付近に比較的強い吸収が現れた。これらは、文献よりFeイオン由来の吸収でないことは明らかであることから、金属イオンが光還元反応により単体となり、熱処理によって凝集し金属Alナノ微粒子が形成したものであると考えられる。熱処理温度を変化させた場合、現れる吸収ピークの変化を調べたものを図1(b)に示す。温度が高くなるにつれて長波側にシフトがみられる。これは熱処理により、Al粒子の粒径が増大し、プラズモン共鳴吸収波長が変化したためと考えられる。さらに、挿入図には通常の条件として走査速度1000 μm/s、パルスエネルギー20 μJ/pulseのピークに対して、速度を低くする、またはパルスエネルギーを高くすることで短波長側にシフトした。これは、低速度での走査或いは高エネルギーパルスの結果、生成した結晶核の数が相対的に増加したため、熱処理による粒成長が小さく抑えられたと考えられる。

次に各試料の磁気特性として室温における磁気モーメントの磁場依存性を調べた。レーザー照射及び熱処理の前後において得られた磁気モーメントの値の差分をとりプロットしたものを図2に示す。比較として、熱処理のみを行った試料との差分値もプロットした(黒プロット)。熱処理のみを行った試料では僅かに磁化が増大していることがわかるが、熱処理温度に対する依存性は認められない。一方、レーザー照射及び熱処理を行った場合、明らかな磁化増加が観測された。熱処理時間を増加すると、磁化も大きく増加した。この磁化増大については、Feイオンのみをドープした試料においても観測され、増加の割合は概ね同程度であることがわかった。このことは磁気特性の変化にAlの存在は大きな依存性がないことを示しており、Feイオンのみが原因であると考えられる。現在のところ、以下のような定性的な解釈が可能である。フェムト秒レーザー照射において、照射領域付近では光還元反応によるFe²⁺の生成が起こる可能性があり、また同時にレーザー加熱により熱分布が生じる。この時、僅かではあるが、各元素はその拡散係数に応じて元素拡散を経験する。その結果、集光部分付近にFeイオンの高濃度領域が生じると考えられ、熱処理を加えた際、Fe²⁺の存在下で熱

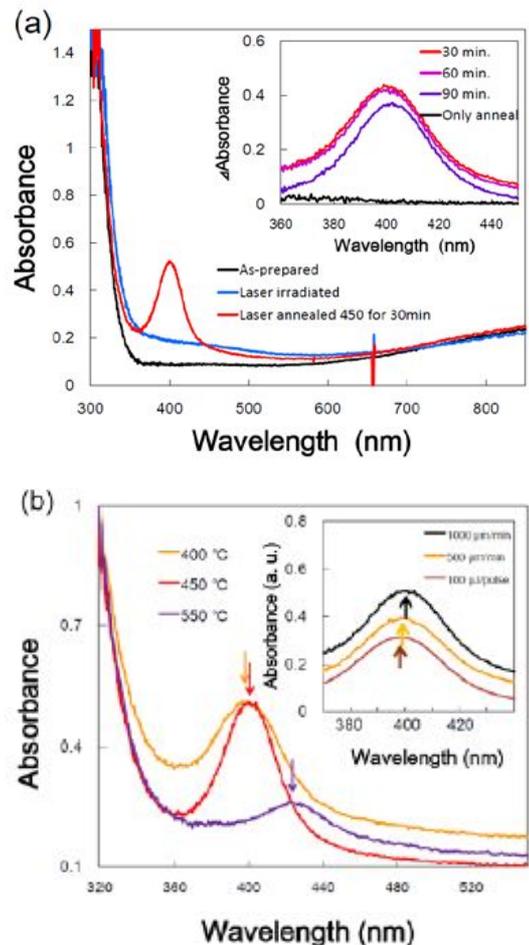


図1 (a) Al および Fe₂O₃ ドープガラスの As-prepared、レーザー照射後、熱処理後の吸収スペクトル。(b) 各熱処理温度、レーザー照射条件に対する吸収ピークの変化。

力学的に安定なフェリ磁性 Magnetite (Fe₃O₄) 微粒子が析出すると推測される。

磁気光学特性であるファラデー効果測定を行った。この測定においても、レーザー照射および熱処理前後で得られた各波長における偏光の回転角の差分をとり、スペクトル

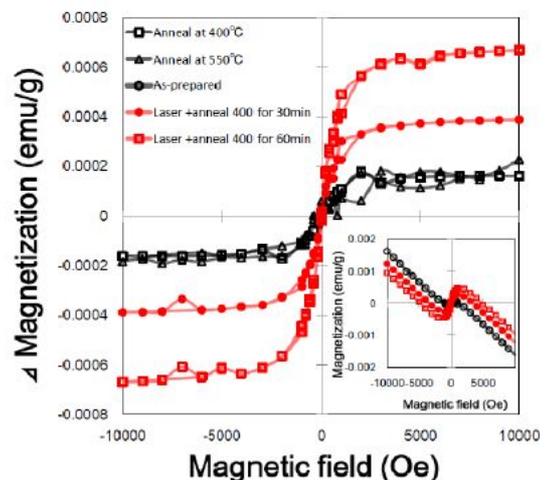


図2. Al および Fe₂O₃ ドープガラスにおけるレーザー照射および熱処理後と As-prepared の磁化曲線の差分。挿入図は各生データ。

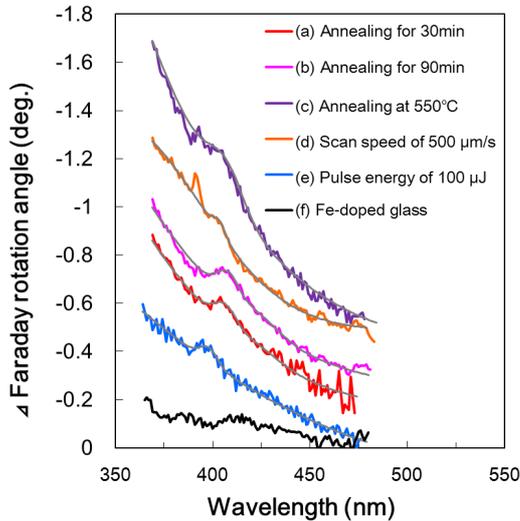


図 3 . Al および Fe_2O_3 ドープガラスにおけるレーザー照射および熱処理後と As-prepared のファラデー回転角の差分スペクトル.

として表した (図 3)。まず、 Fe_2O_3 をドープした試料では、光吸収の差分スペクトルにおいても吸収がみられない結果を反映して、ファラデー回転角の増大は観測されなかった (黒スペクトル)。これに対して、 Fe_2O_3 および Al を共ドープした試料では、400 nm 付近の比較的鋭い共鳴ピークの存在が確認された (赤スペクトル)。吸収スペクトルのピーク波長とも一致することから、局在表面プラズモン吸収がファラデー回転角の増大に寄与したものと考えられる。さらに、熱処理時間、レーザーの走査速度、パルスエネルギーなどの条件を変えた場合にもこれらのピークは存在しており、シフトが観測された。より高温や長時間の熱処理に対してはレッドシフトが、高いレーザーフルエンスや低走査速度条件ではブルーシフトが観測された。従って、局在表面プラズモンとファラデー効果の間に直接的なカップリングが存在していることを実証することに成功したといえる。

また、透過電子顕微鏡による微視的構造観察でも、ナノ微粒子ナノコンポジットの析出を直接確認しているが、元素マッピングなどによる複合粒子の物質同定には至っていない。

Fe_2O_3 及び HAuCl_4 を共ドープしたガラス試料についても同様の実験を行った。顕著な結果を得ることができた、基本のガラスの組成を僅かに SiO_2 リッチに変化させた (74.5 SiO_2 -17 Na_2O -8.5 CaO) 場合の実験結果を示す。予備実験では、450 nm において 90 min 及び 550 nm において 30 min の 2 段階処理をおこなうことが経験的に有効であることがわかったため、これを採用した。図 4 に同試料のレーザー照射及び熱処理試料と As-prepared 試料との光吸収及び磁気光学効果の差分スペクトルを示す。光吸収スペクトルからは、510 nm 付近に明瞭なピークがみられ、Au ナノ微粒子の析出に起因する局在表面

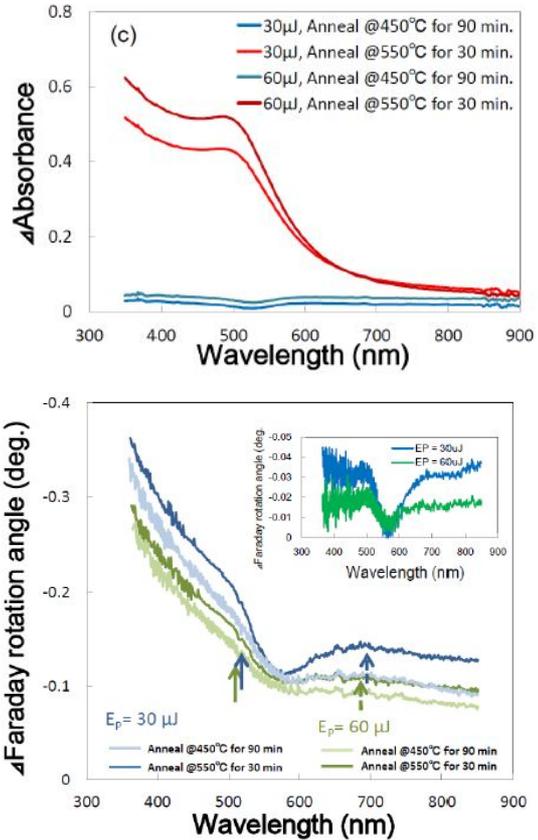


図 4 . Al および Fe_2O_3 ドープガラスにおけるレーザー照射および熱処理後と As-prepared のファラデー回転角の差分スペクトル.

プラズモン共鳴吸収であると考えられる。さらに、ファラデー差分スペクトルをみると、同じ 510 nm の位置にブロードが増強が観測された。回転角の増分が負であることから、フェリ磁性 Fe 酸化物ナノ粒子によるファラデー効果が局在表面プラズモンによる増強を受けたと考えられる。

以上の成果により磁気光学デバイスのプラズモン増強に関する新しい展開が期待され、高効率な高速光変調素子、や高密度記録媒体などへの応用の実現に向けて寄与すると考えられる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsumi Midorikawa, and Kohki Mukai *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, in press (2014).

2) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsuhisa Tanaka, Katsumi Midorikawa, and Kohki Mukai *Applied Physics B*, **113**, 451-456 (2013). (査読有)

DOI: 10.1007/s00340-013-5489-z

3) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsumi Midorikawa, and Kohki Mukai *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **110**, 765-769 (2013). (査読有)

DOI: 10.1007/s00339-012-7150-9

4) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsuhisa Tanaka, Masahiro Shimizu, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, Katsumi Midorikawa, and Kohki Mukai
Optics Express, **20**, 28191-28199 (2012). (査読有)

DOI: 10.1364/OE.20.028191

5) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsumi Midorikawa, and Kohki Mukai
Journal of Laser Micro/Nanoengineering, **7**, 212-216 (2012). (査読有)

DOI: 10.2961/jlmn/2012.02.0015

[学会発表] (計 9 件)

1) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsuhisa Tanaka, Katsumi Midorikawa, Kohki Mukai
“Plasmonic Enhancement of Magneto-optical Effect in Metal-ion-doped Glasses using Femtosecond Laser Irradiation”

『 12th International Conference on Laser Ablation (COLA2013) 』

Ischia, Italy (October 2013).

2) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsumi Midorikawa, Kohki Mukai
“Plasmonic modification of Faraday effect in metal-ion-doped glasses irradiated with femtosecond laser”

『 The 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP2013) 』

Niigata, Japan (July 2013).

3) **Seisuke Nakashima**, Koji Sugioka, Katsumi Midorikawa, Kohki Mukai
“Spatially selective modification of magneto-optical properties and nanostructures in Fe³⁺- and Al-doped transparent glasses by using femtosecond laser irradiation”

『 8th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA8) 』

Rochester, NY, USA (August 2012).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 聖介 (Nakashima Seisuke)

横浜国立大学・工学研究院・研究教員

研究者番号 : 40462709