

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 10 月 26 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05015

研究課題名（和文）磁性ナノ微粒子分散キセロゲルを用いた光導波型ファラデー材料の創製と評価

研究課題名（英文）Fabrication and Evaluation of waveguide-type Faraday materials using magnetic nanoparticle-dispersed xerogels

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、光導波路型磁気光学素子の構築に向けて高効率な磁気光学材料を創発することである。それに向けた様々な取り組みに関して以下のような成果を得た。金属ナノアレイ構造をもつプラズモニック基板に酸化磁性薄膜を堆積し、ファラデー効果の試料角度依存性測定において、アレイ周期の回折条件を満たす特定の角度において回折角の増強が生じることを示した。また、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Auコアシェル微粒子とAg<sup>+</sup>イオンを共ドーブしたキセロゲルにレーザー照射を行い、Agナノ微粒子を誘起し局在プラズモン共鳴波長の制御を試みた。以上の成果より、導波型マイクロ磁気光学デバイスに適した材料選択の自由度が拡大すると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光導波路型磁気光学素子の構築に向けて高効率な磁気光学材料の創発を目指した。そのための取り組みとして、金属ナノアレイ構造と酸化磁性薄膜の複合材料において、ファラデー効果の特異なプラズモン増強を実現した。また、コアシェルナノ微粒子に対してフェムト秒レーザー照射を用いてAgナノ微粒子をコアシェル粒子表面に形成させることで、プラズモン共鳴が起こる波長を制御できる知見を得た。以上の成果より、導波型とファラデー素子が組み合わせられた新しいデバイスを開発する技術を進展させることにつながると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to create highly efficient magneto-optic materials for the construction of optical waveguide magneto-optic devices. The following results were obtained with respect to various efforts toward this goal. We deposited magnetic oxide thin films on plasmonic substrates with metal nanoarray structures and showed that the rotation angle enhancement occurs at specific angles satisfying the diffraction condition of array periodicity in the sample angle dependence measurement of the Faraday effect. We also attempted to control the wavelength of localized plasmon resonance by inducing Ag nanoparticles by laser irradiation of a xerogel co-doped with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au core-shell particles and Ag<sup>+</sup> ions. These results are expected to expand the degree of freedom in material selection suitable for waveguide-type micro magneto-optical devices.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ファラデー効果 磁気光学効果 局在表面プラズモン共鳴 キセロゲル フェムト秒レーザー ナノアレイ

## 1. 研究開始当初の背景

近年、光配線や光回路に関する研究が活発に行われており、将来的に既存の電子回路に代替する高性能かつ高機能な情報処理が実現すると期待されている。現在でもすでに、関連技術として基板間光インターフェースが開発されており、電子回路に発光素子や光ファイバーを実装することで基板間的高速情報伝送が可能である。今後は、光学素子の高機能化や高性能化に加え、さらなる小型化が喫緊の課題となっている。これを解決する方策として、ファイバー等の光導波路素子に機能を付与する試みが検討されており、様々な機能をもつ導波型デバイスが光回路において重要な役割を果たすと予想できる。これに対して、種々の機能性ナノ微粒子として金属ナノ微粒子や半導体ナノ微粒子である量子ドット、そして色素分子などの吸収体を光導波路と組み合わせた研究が報告されている。これらはプラズモニック素子や単一光子源、マイクロレーザーなどの超小型発光素子などアクティブ導波路デバイスとして用いられる可能性がある。このような状況を踏まえて本研究では、磁気光学特性を示す磁性ナノ微粒子に着目し、これを内包する導波型素子の創製に取り組むこととした。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応用されている。磁性ナノ微粒子を内包する光導波路型のファラデー材料が実現されれば、超小型の各種センサや導波型アイソレーターが実現する。

現在、情報通信に用いられている光源は赤外光である。長距離を進む必要のある光通信分野においては最適の選択であるが、基板上の超小型光回路においては光の閉じ込め程度が重要となる。すなわち、より短波の可視光は光の閉じ込め効果が強いいため、素子の小型化において有利となる。ところが、可視青色領域で動作するファラデー材料は知見が少ない。従って、これらの波長域で有効な材料を創製することは学術的、応用的に意義がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ゾルゲル法により作製した強磁性ナノ微粒子分散キセロゲルに、フェムト秒レーザープロセスを用いた光導波路形成を行い、高い性能指数の導波路型ファラデー材料を作製することである。その際、金属ナノ構造による局在表面プラズモン増強を利用し、導波路ファラデー特性の高効率化を目指す。

可視光領域において高いファラデー効果をもつ酸化物磁性ナノ粒子と透過率の高いキセロゲル(乾燥ゲル体)を組み合わせることで、性能指数に優れた自由度の高いナノ複合材料の創製を目指す。光導波路を含む複雑な光回路を微細な電子回路基板上に密着させて作製することを想定すると、作製温度が高温であるガラスを母体材料として用いることは難しい。これに対して、シリコンアルコキシドのゾルゲル法により作製されるシリカキセロゲルは、簡便且つ低温での合成が可能な無機材料であり、透過性や強度にも優れている。このような理由から、光導波路型素子の母体材料としてシリカキセロゲルを用いることとした。

高効率な導波型ファラデー材料を実現するには、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す金属ナノ構造との複合化が有効な場合がある。LSPRは金属ナノ微粒子に特定の振動数の光が入射される際、表面近傍の局在領域に電子の集団振動が励起される現象であり、周辺の電場強度が大きく増強される。先行研究では磁気光学効果の増強が報告されているが、そのメカニズムは十分に理解されていない。本研究では、光導波路内部、或いは近接領域の金属ナノ構造を利用して、可視域におけるファラデー効果の増強の有効性について検証する。

## 3. 研究の方法

プラズモニックアレイを用いたファラデー効果のプラズモン増強に関する実験の詳細は以下の通りである。アレイはナノインプリント法と反応性イオンエッチングによりシリカガラス基板上に作製した。続いてアレイ基板上に強磁性相として、Fe膜、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ微粒子分散キセロゲル、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜をそれぞれ作製した。金属Fe膜は電子線蒸着法を用いて作製し、ナノ微粒子分散キセロゲルについては、共沈法により作製したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ微粒子を分散させたゾルゲル膜を用いた。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜はPulsed Laser Deposition (PLD)法を用いて基板上に作製している(基板温度: 30~550°C, 光源: Nd:YAGレーザー, 波長: 355nm, Frequency: 10Hz, 成膜時間: 2~40min, Pulse energy: 50mJ, 酸素分圧: 1.0×10<sup>-1</sup>Pa)。得られた各試料に対して、光吸収スペクトル、及びファラデー回転角の試料角度依存性を評価した。測定装置はAuto-Balanced Photoreceiver (Newport, Nirvana2007)を用いた旋光角計測とした。

ナノ微粒子を分散したキセロゲルに関する実験は以下の通りである。共沈法を用いて作製したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ微粒子をTMAOH水溶液に分散させ、HAuCl<sub>4</sub>、及びNH<sub>2</sub>・HCl溶液を10min間隔で計5回加えることで、Au層のコーティングを行った。得られたAu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>コアシェル粒子及びAgイオンを共添加したキセロゲルをゾルゲル法により作製した。また、共沈法により作製したZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ナノ微粒子を蒸留水に分散させた。これをTetraethoxysilaneを用いたゾルゲル溶液に用いることで、透光性を有する乾燥ゲルを作製した。さらに大気雰囲気下450°Cの高温乾燥処理を行うことでZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ナノ微粒子分散キセロゲルを得た。

上記の各種キセロゲルに対して、オシレーター型のフェムト秒レーザー( $\lambda$ : 800 nm, 繰り返し周波数: 76 MHz, Pulse width: 150 fs)を用いて内部へ集光照射を行った。照射部に対して波長 488 nm の CW レーザーを光源としてロックインアンプを用いたファラデー効果測定を行い、レーザー照射前後における旋光角の評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4(1) プラズモニックアレイを用いたファラデー効果の増強現象

Fe 膜を蒸着したプラズモニックアレイ(周期 400nm)に対して、光吸収スペクトルの試料角度依存性を測定した。光を試料に垂直入射する角度を  $0^\circ$  とし、試料の角度を変化させながら光吸収測定を行った。ディップが現れる波長付近において強くファラデー回転角が増強されると考えられる。波長 488nm の CW レーザー光源を用いて、試料角度を変化させながらファラデー回転角を測定した結果を図 1 に示す。試料角度  $27^\circ$  において回転角の負のピークが確認され、強磁性体である Fe 膜の負方向の回転が、プラズモニックアレイ構造により増強されたものと考えられる。

続いて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子を分散させたキセロゲル試料に関する検討を行った。プラズモニックアレイを作製した基板上に、ナノ微粒子を分散した水溶液を用いて、ゾルゲル法によりキセロゲル膜を作製した。得られた試料における光吸収スペクトルでは Fe 膜試料同様にディップが確認され、試料角度の増加に伴い共鳴波長が長波長側へのシフトが観測された。本試料では波長 633nm の半導体レーザー光源を選択し磁気光学効果測定を行い、その結果を図 2 に示す。試料角度  $24^\circ$  においてファラデー回転角の正のピークを観測したことから、今回プラズモニックアレイによって増強されたのは基板、及びゲルの反磁性に起因する正符号の回転であると考えられる。強磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子はゲル中に分散しているため、プラズモニックアレイに接触しておらず、ゲルの反磁性成分の増強が支配的となった可能性が高い。プラズモニックアレイ付近に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子を担持させた試料を作製できれば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子の強磁性的な負の回転を選択的に増強できると考えられるので、今後の課題としたい。

続いて、PLD 法を用いて作製したランダムスピネル型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜とプラズモニックアレイの複合化について検討した。今回選択した条件で作製した  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜は室温でも高い磁化を示し、フェリ磁性的なファラデー効果を示すことを確認した。また、 $800^\circ\text{C}$  の熱処理を行うことで、磁化が減少し、反強磁性的な温度依存性を示したことから、ランダムスピネル型構造をとる  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜であることがわかった。

プラズモニックアレイを作製した基板上に  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜を 40 分間堆積した試料に対して光吸収測定を行ったところ、吸収スペクトルにディップは確認されなかった。これは膜厚が大きいため回折モードが埋もれてしまったためであると考え、堆積時間を短縮したところ、明瞭なディップ、及び共鳴波長のシフトを確認した(図 3)。周期 300nm のアレイ上に 2 分間堆積した  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜試料に対して、ファラデー回転角の試料傾斜角度依存性の測定結果を図 4 に示す。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜単体(アレイなし)では、試料角度に依存しない負のファラデー回転が観測された。これに対して、

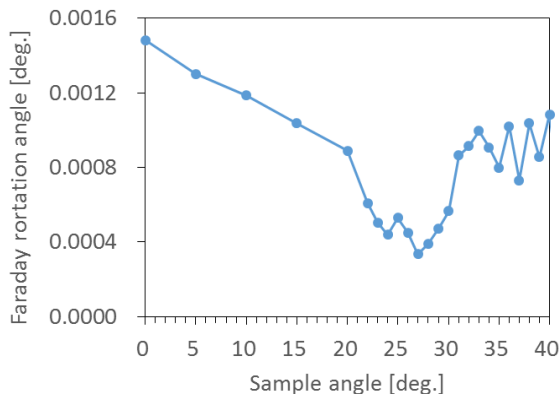


Fig.1 Sample tilt angle dependence of Faraday rotation angle for the Fe thin film sputtered on plasmonic array.

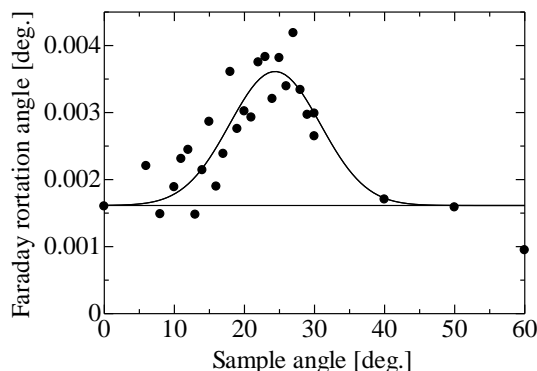


Fig.2 Sample tilt angle dependence of Faraday rotation angle for the xerogel with dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared on plasmon array.

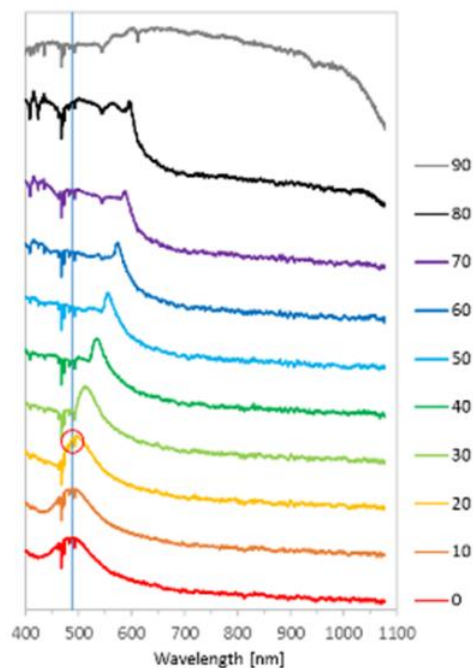


Fig.3 Optical absorption spectras of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thin film deposited on plasmonic array substrate for different sample tilt angles.

アレイ上の  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜では、試料角度  $12^\circ$  において負の増強ピークが確認された。吸光スペクトルから共鳴が起こると予想される角度は  $20^\circ$  付近であるため、完全には一致していないが、プラズモニックアレイ構造によって  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜のファラデー効果が増強されたことを示す優位な結果であると考えられる。

4(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  コアシェル微粒子と  $\text{Ag}^+$  イオンを共ドーブしたキセロゲルへのフェムト秒レーザー照射効果

共沈法により作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子の粉末 XRD から、スピネル型構造単相であることを確認した。Au コーティング前後におけるナノ微粒子の磁場依存性を評価したところ、フェリ磁性的な磁化曲線を観測した。コアシェル粒子分散溶液、及びコアシェル粒子を添加したキセロゲルの光吸収スペクトルのいずれにも、Au の局在表面プラズモン共鳴に帰属される吸収ピークが観測され、キセロゲルにコアシェルナノ粒子が分散していることを確認した。観測された共鳴波長は、溶液中およびキセロゲル中において異なるピーク位置を示したが、両者の屈折率の差に起因すると考えられる。

コアシェル粒子の濃度を固定し、種々の濃度で  $\text{Ag}^+$  イオンを共添加して作製したキセロゲルに対してファラデー効果測定を行った。 $\text{Ag}^+$  濃度が 0.1 mol% 以下の試料では、 $\text{Ag}^+$  非添加の試料と同等の回転角を示し、 $\text{Ag}^+$  の添加がキセロゲル試料のファラデー効果に影響しないことが確認された。一方、 $\text{Ag}^+$  濃度 0.3 mol% 以上のキセロゲル試料では、回転角が正に増大し、還元及び凝集の結果生じた Ag ナノ微粒子がゲル由来の反磁性的な正符号のファラデー効果を増強したと考えられる。光吸収スペクトル測定においても Ag ナノ微粒子の析出を示唆する結果が得られた。そのため、 $\text{Ag}^+$  イオンの共添加濃度を 0.1 mol% と決定した。

コアシェル粒子、及び  $\text{Ag}^+$  共添加キセロゲル試料に対して、再生増幅型のレーザー照射を試料表面から  $50\ \mu\text{m}$  内部の位置に行った。パルスエネルギー  $0.3\ \mu\text{J}$  以上、走査速度  $500\ \mu\text{m/s}$  以下の条件において明確な屈折率変化を確認した。非照射領域と照射領域のファラデー回転角を測定し比較したところ、回転角度は正符号の増加が観測され、キセロゲルの反磁性的なファラデー効果が増強したことを示している。再生増幅型フェムト秒レーザーは熱の影響が小さく、Ag 原子の拡散が起こりくいいため、コアシェル粒子から離れた位置の Ag ナノ微粒子が多数を占めることが原因であると考えられる。

続いて、繰り返し周波数の高いオシレーター型フェムト秒レーザーを用いて同様の実験を行ったところ、パルスエネルギー  $3.6\ \text{nJ}$  以上、走査速度  $100\ \mu\text{m/s}$  以下において明瞭な屈折率変化を確認した。照射前後における光吸収スペクトルの変化を図 5 に示す。非照射領域における共鳴波長は  $545\ \text{nm}$  であったが、照射領域では  $491\ \text{nm}$  に大きな吸収ピークが観測され、フェムト秒レーザー照射によって Ag ナノ微粒子が析出したことを示唆している。コアシェル粒子表面に付加的に Ag 相が析出した場合、ファラデー効果のプラズモン増強ピークもシフトすると考えられる。これを確認するために、波長  $488\ \text{nm}$  の CW レーザーを用いてファラデー効果測

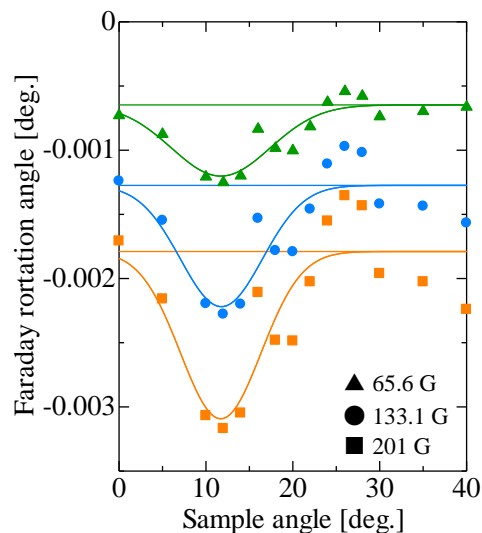


Fig. 4 Faraday rotation angles of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thin film deposited on plasmonic array as a function of sample tilt angles.

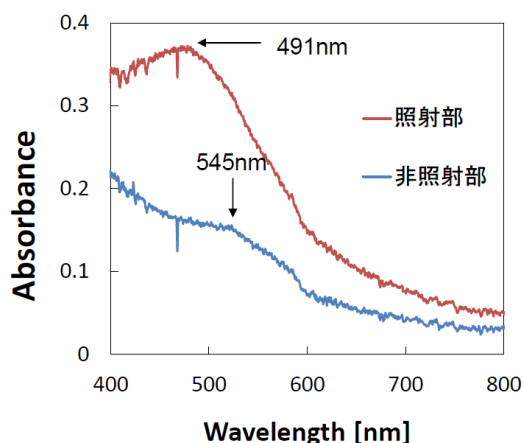


Fig. 5 Absorption spectra for xerogels doped with  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  core-shell particles and  $\text{Ag}^+$  before and after femtosecond-laser irradiation.

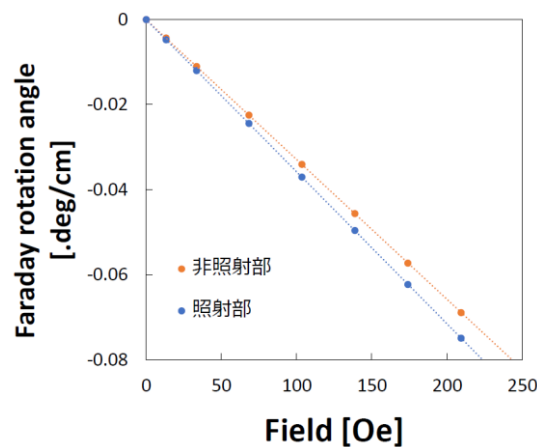


Fig. 6 Faraday rotation angles for xerogels doped with  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  core-shell particles and  $\text{Ag}^+$  before and after femtosecond-laser irradiation.

定を行ったところ、照射領域における回転角は非照射領域のそれより負の増加が見られ、その変化の割合は 5.4%であった (図 6)。この回転角の増強は、ファラデー回転角の波長分散スペクトルに現れるピーク波長がシフトしたために生じたと考えられる。さらに、表面からの深さを 50,100,200 $\mu\text{m}$  の 3 層に照射実験を行い、全ての層で同程度の屈折率変化が得られた。3 層照射試料では、8.7%の変化が観測され、1 層照射に比べて Ag 粒子が表面に形成されたコアシェル粒子が増加した可能性が高いと考えられる。以上の結果より、フェムト秒レーザー照射により、光導波路として機能する屈折率変化とコアシェル粒子表面への Ag 相析出を同時に達成することができた。今後、及び導波路型ファラデー素子への応用を念頭に置いた光導波路の評価を行う必要がある。

#### 4(3) まとめ

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  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。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子と  $\text{Ag}^+$  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0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 平野 和弥, 水谷 梨乃, 前田 明人, 村井 俊介, 中嶋 聖介
2. 発表標題 Alナノシリンドーアレイを利用したファラデー効果のプラズモン増強
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seisuke Nakashima, Susumu Nomura, Akito Maeda, Rino Mizutani, Akihiro Ishida
2. 発表標題 Room temperature space-selective precipitation of silver nanoparticles using femtosecond laser inside transparent silica xerogels
3. 学会等名 The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 諭紀雄, 中嶋 聖介
2. 発表標題 ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ナノ微粒子をドーブしたキセロゲルへのレーザー照射による磁性変化誘起
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村 進, 中嶋 聖介
2. 発表標題 Tb <sup>3+</sup> ドーブキセロゲルへのAgナノ微粒子析出によるファラデー効果増強現象
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村 諭紀雄, 中嶋 聖介
2. 発表標題 ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ナノ微粒子をドーブしたキセロゲルへの レーザー照射による磁性変化誘起
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野村 進, 水谷 梨乃, 中嶋 聖介
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射の単一プロセスによるシリカキセロゲル内部へのAgナノ微粒子析出
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中嶋 聖介
2. 発表標題 導波路型ファラデー材料に向けたナノ磁性体のフェムト秒レーザープロセス
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会 第41回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋聖介
2. 発表標題 導波路型ファラデー材料に向けたナノ磁性体の超短パルスレーザープロセッシング
3. 学会等名 令和元年度 第1回先端光加工プロジェクト 公開セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋聖介
2. 発表標題 磁性ナノ微粒子を分散させたシリカセロゲル内部への磁気光学ファラデー導波路の作製
3. 学会等名 第92回レーザー加工学会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水谷 梨乃, 野村 進, 中嶋 聖介
2. 発表標題 フェムト秒レーザーを用いたシリカセロゲル内部へのAgナノ微粒子の析出
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuo Kishi, Masakazu Aoyagi, Seisuke Nakashima, Nobuhiro Matsushita, and Tetsuji Yano
2. 発表標題 Optical and magnetic properties of Tb203-Al203 glass and glass-ceramic microspheres prepared by In-Flight melting
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	村井 俊介  (Murai Shunsuke)  (20378805)	京都大学・工学研究科・助教   (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------