

# 透明ゲル材料への超短パルスレーザー照射による 屈折率変化誘起と新規磁気光学デバイスへの展開

静岡大学 学術院工学領域 中嶋聖介

## Irradiation Effect of Transparent Xerogels with Ultrashort Pulse Laser and Application for Novel Magneto-optical Devices

Seisuke Nakashima  
Shizuoka University

近年、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ことから、光配線や光回路に関する研究が注目されている。つまり、内部に種々のナノ微粒子を分散させた光導波路を作製することで、導波型デバイスとして様々な機能を発現することが期待されている。本研究では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ微粒子を分散させたシリカキセロゲルをゾルゲル法により作製し、フェムト秒レーザー照射による導波路形成を試みた。照射領域の屈折率が変化し、光導波路として動作することが確認された。さらに、伝搬光に対して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た。磁性ナノ微粒子のドーピング濃度と飽和回転角の間に相関があることがわかった。一方、Ag イオンを共ドーピングした試料に関して、ファラデー効果のプラズモン増強を試みたが、明確な効果は確認できなかった。

A variety of functional NPs, such as metal, semiconductor, dye molecules, and magnetic nanoparticles (NPs) were combined with optical waveguide structures, suggesting that novel and micro-sized active waveguide devices can be realized.<sup>[1]</sup> In particular, waveguide structures containing magnetic NPs exhibit magneto-optical Faraday effect.<sup>[2]</sup> In this paper, waveguide structures were fabricated by using fs laser inside transparent silica xerogels doped with magnetite NPs. Water-soluble magnetite NPs were used to prepare silica xerogels. After annealing process at 150 °C, femtosecond-laser beam was focused inside the xerogels to fabricate optical waveguide structures. The laser pulses were focused inside the samples through the bottom glass, and horizontally scanned. In the irradiated area, refractive-index changes were observed. Evaluation of Faraday rotation angles was performed for the propagated light and ferromagnetic saturation behaviors were observed in different concentrations of magnetite NPs.

### 1. はじめに

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する。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、導波型デバイスに向けたプロセス技術の検討を行った。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広く応用されている。光導波路と組み合わせることができれば、超小型の磁気センサや導波型アイソレーターが実現する可能性がある。一方、可視光域で高い磁気光学活性を示す物質の多くは大きな吸収係数もつため、既知の物質を用いて高効率な素子を作製することが困難である。そこで、本研究の目的として、可視域において高いファラデー効果をもつ磁性ナノ粒子と透過率の高いキセロゲルを組み合わせることで、性能指数に優れた自由度の高い複合ナノ材料を創り出すことを目指す。さらに、分散した磁性ナノ微粒子と金属ナノ微粒子を複合化させることで、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の増強効果が期待できる。LSPRは金属ナノ微粒子に光を照射するとき、表面近傍の局在領域に光の振動数に対応した電子の集団振動励起現象である。ラマン散乱を始め様々な光学物性が増強されることが知られているが、磁気光学効果を増強する試みについても先行研究がいくつか報告されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子とAgイオンを同時に分散させたシリカキセロゲルについても作製し、フェムト秒レーザー照射による導波路形成を試みた。導波路を伝播させた光が受けるファラデー効果について評価を行い、プラズモニック光導波型ファラデー材料の実現可能性について検討した。

## 2. 実験方法

1M HCl に溶解させた 10mmol の FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、及び 5mmol の FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O を混合した溶液に、Tetramethylammonium 水溶液を滴下することで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子の分散水溶液を作製した(共沈法)。この分散水溶液を所望の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。これに対して、H<sub>2</sub>O に 0.05~0.5mol% の AgNO<sub>3</sub> を溶解させた水溶液を出発溶液に加えることで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Ag<sup>+</sup> の両方を分散させたキセロゲル試料についても作製を行った。続いて、これらの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。磁化の磁場依存性、吸光度測定、及び磁気光学効果であるファラデー回転角測定を行った。プローブ光源として 488nm の CW レーザー光を用い、Auto-Balanced Photoreceiver (Newport, Nirvana2007) を用いて旋光角の評価を行った。

## 3. 結果と考察

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子を分散させたキセロゲルを作製した。室温における磁化、及びファラデー回転角の磁場依存性では、フェリ磁性的な応答が観測され、質量濃度に比例した飽和磁化と飽和回転角が得られた(図 1)。このことより、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 800nm、パルス幅 150 fs、繰返し周波数:76MHz)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、バブルやクラックの発生が生じない導波路を作製することに成

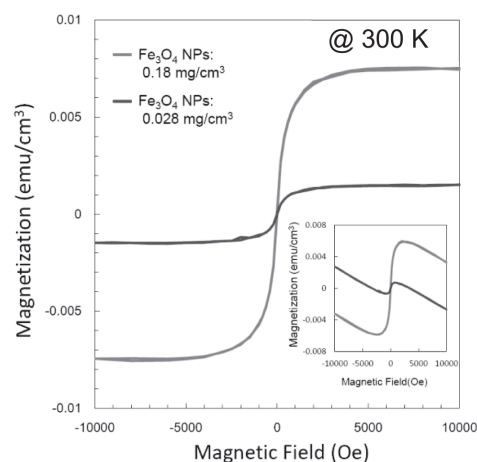


図 1 濃度の異なる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子をドーピングしたキセロゲル試料の室温における磁化の磁場依存性

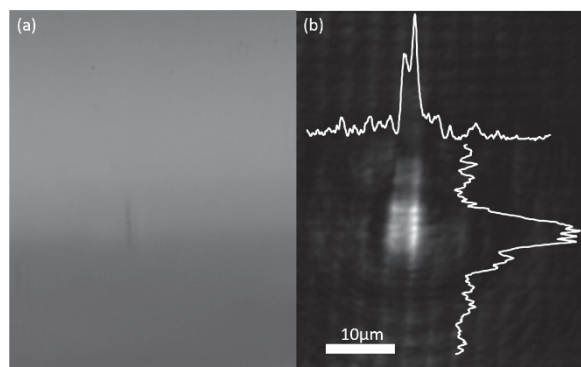


図2 キセロゲル試料内に描画した光導波路の(a)断面観察像と(b)導波光の近接場イメージ

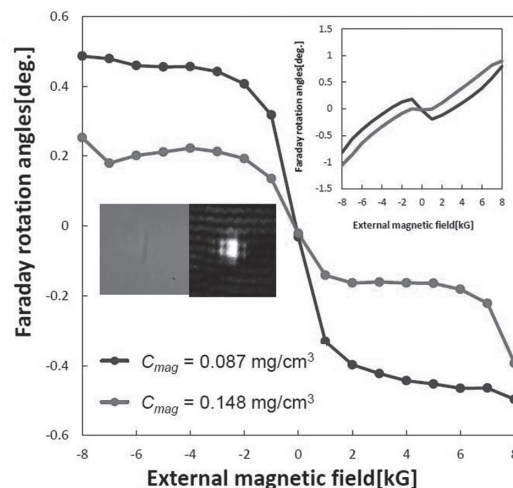


図3 伝搬光のファラデー回転角磁場依存性

功した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の質量濃度が $0.17 \text{ mg/cm}^3$ の溶液を用いたキセロゲル試料内部に作製した導波路の顕微鏡観察像を図2(a)に示す。描画条件は $4.6 \text{ nJ/pulse}$ 、走査速度 $150 \mu\text{m/s}$ として、出射側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2(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、オートバランスレーザを用いて偏光回転角を測定した。図3に示すように、磁場の増加に対して回転角の飽和がみられ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ微粒粒子に由来するフェリ磁性的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の測定値と同等であった。すなわち、ナノ粒子の質量濃度の増加に対して飽和回転角の増加が確認された。

続いて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ微粒粒子と $\text{Ag}^+$ を分散させたキセロゲル試料を作製した。 $\text{Ag}^+$ の仕込み濃度が $0.2 \text{ mol\%}$ のゲル試料において、 $150^\circ\text{C}$ にて $3 \text{ h}$ の保持時間の熱処理を行うと、 $430 \text{ nm}$ 付近に $\text{Ag}$ ナノ微粒粒子のLSPRに起因する吸収ピークが現れた。種々の $\text{Ag}$ 濃度において作製した試料に対するファラデー回転角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を示した(図4)。析出する $\text{Ag}$ ナノ微粒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(波長 $780 \text{ nm}$ 、パルス幅 $220 \text{ fs}$ 、繰返し周波数: $1 \text{ kHz}$ )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。これは光導波路内部における $\text{Ag}$ ナノ微粒粒子のLSPR吸収が強く起こったため、光の伝搬が起こらなかったと考えられる。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。

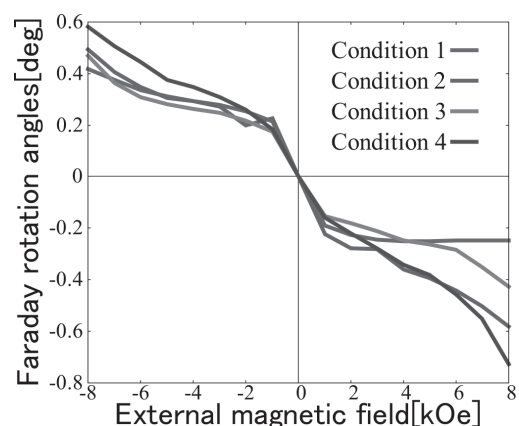


図4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ微粒粒子と $\text{Ag}$ イオンをドーブしたキセロゲル試料におけるファラデー回転角の磁場依存性

#### 4. 結論

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ微粒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。SQUIDを

用いた磁化測定、及び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。この試料内部へのフェムト秒レーザー照射を行ったところ、屈折率変化が誘起された光導波路を作製することに成功した。さらに、導波光のファラデー回転角の評価を行ったところ、フェリ磁性的な飽和回転角をもつことがわかり、磁性ナノ微粒子のドーピング濃度に応じた値を示すことを確認した。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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、或いはレーザー照射により  $\text{Ag}$  ナノ微粒子の析出を試みた。熱処理を行った試料では、ファラデー回転角のプラズモン増強を確認することができたが、フェムト秒レーザー照射を用いて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. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 成果論文

- 1) Seisuke Nakashima, Ryohei Okabe, Koji Sugioka, and Akihiro Ishida  
“Fabrication of magneto-optical waveguides inside transparent silica xerogels containing ferrimagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles”  
*Optics Express*, **26**, 31898-31907 (2018).
- 2) Seisuke Nakashima, Tomoya Tanaka, Akihiro Ishida, and Kohki Mukai  
“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).