

磁性ガーネット微粒子を用いた フレキシブル磁気光学薄膜の作製と評価

嶋田拓馬、玉村拓也、高野巧光、後藤太一*、橋本良介
(鈴鹿高専、*東北大)

Faraday rotation angle of flexible magneto-optical thin films with magnetic garnet fine particles
Takuma Shimada, Takuya Tamamura, Takumi Takano, Taichi Goto, Ryosuke Hashimoto
(NIT Suzuka College, *Tohoku Univ.)

はじめに

磁性ガーネット薄膜は巨大な磁気光学効果を発現する代表的な磁気光学材料として知られている¹⁾。従来、成膜にはスパッタ法や金属有機化合物分解法などが用いられてきたが、成膜後に 700 度程度で結晶化熱処理を施す必要がある²⁾。従って基板には耐熱性の高い単結晶基板やガラス基板が用いられており、アクリル素材のようなフレキシブル基板上への成膜は困難であった。そこで我々は、予め熱処理を施して結晶化した磁性ガーネット粒子を液中に分散させて、スピコート法を用いることで自在に湾曲する基板上への成膜を行った³⁾。しかし、光散乱の影響により測定に必要な透光性が得られず、磁気光学効果の評価には至っていなかった。本研究は、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット(Bi:YIG)粉体を粉砕して光散乱を抑制し、自在に湾曲する基板上へ塗布した際のファラデー回転角の大きさを評価した結果について報告する。

実験方法

Bi:YIG 粒子 1.0 g と純水 18 mL、有効成分を 10% に調整した界面活性剤 1.0 mL (花王 (株)、poise520)、および粉砕するためのジルコニアビーズ 70 g をジルコニア容器に入れ、遊星ボールミリングを用いて Bi:YIG 粒子を粉砕した。ミリング条件は、回転数 300 rpm、処理時間 10 h、ビーズ径 0.1 mm とした。粉砕後に水性ウレタンニスと有機バインダとして混ぜ合わせ、アクリル基板上にスピコート法を用いて成膜した。成膜条件は、回転数 2000 rpm、加速時間 5 s、回転時間 20 s とした。同条件で 10 回塗布を繰り返し、重ね塗りを行うことで、厚膜化した。この試料の粒径分布、ファラデー回転角を評価した。

実験結果

ミリング後の Bi:YIG 粒子の粒径分布を、ミリング処理時間ごとにレーザ散乱解析法により計測した結果を Fig. 1 に示す。10 時間ミリング処理した結果から、光散乱の抑制が期待できる 200 nm 程度の粒径の微粒子が得られていることが確認できた。作製したフレキシブル磁気光学薄膜のファラデー回転角ループを波長 532 nm にて測定した結果を Fig. 2 に示す。10 層の重ね塗りを施した薄膜のファラデー回転角は約 0.16 度であり、飽和磁界は 2 kOe 程度であった。発表では試料を湾曲させた際の様子についても報告する。

参考文献

- 1) Y. Yoshihara, et.al., Applied Physics Letters, **123**, 112404, (2023).
- 2) R. Hashimoto, et. al., Journal of Applied Physics, **115**, 17A931, (2014)
- 3) R. Hashimoto, et. al., Materials, **15**, 3, 1241, (2022)

謝辞

本研究の一部は東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究により実施されたものである。

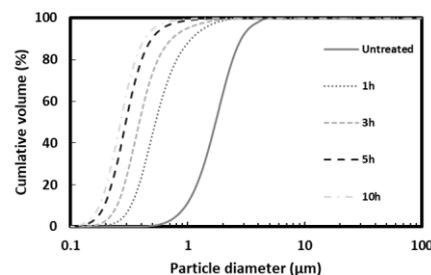


Fig.1 Particle size distribution.

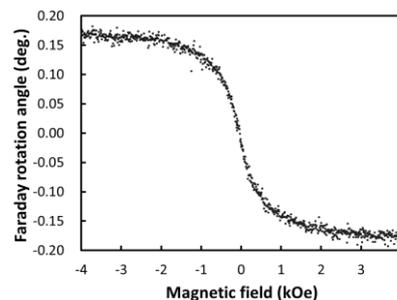


Fig. 2 Faraday rotation loop.

FeCo-BaF/ITO 複合多層薄膜の磁気光学効果

池田 賢司¹, 刘 天際², 太田 泰友³, 岩本 敏^{4,5}, 小林 伸聖¹
 (電磁研¹, 中科院長春光機所², 慶応大学³, 東大先端研⁴, 東大生研⁵)

Magneto-optical effect in FeCo-BaF/ITO multilayer films

Kenji Ikeda¹, Tianji Liu², Yasutomo Ota³, Satoshi Iwamoto^{2,4}, Nobukiyo Kobayashi¹
 (Denjiken¹, CIOMP², Keio Univ.³, RCAST, Univ. of Tokyo⁴, IIS, Univ. of Tokyo⁵)

はじめに

ナノグラニューラー磁性薄膜は、絶縁体等のマトリックス中に磁性金属ナノ粒子を分散させた構造を有しており、多様な物性を示すことで知られている。一方、誘電率がほぼゼロとなるイブシロンニアゼロ (ENZ) 特性は、金属や半導体材料が特定の波長で示す特性として知られており、誘電率変化に伴う非線形光学応答などの興味深い物性を示すことが確認されている。我々のグループでは、ENZ 特性による誘電率対角成分の減少が、磁気光学効果を増強させ¹⁾、一方向性光導波路などのトポロジカル光デバイスの実現に有効であることを見出した²⁾。ナノグラニューラー薄膜が有する大きい磁気光学効果を、ENZ 効果によって増強することが可能となれば、より大きい磁気光学効果を得ることが可能となり、光デバイスへの応用を加速することが期待される。本報告では、高い磁気光学効果を有する薄膜の作製を目的として、ナノグラニューラー薄膜と赤外波長帯域に ENZ 特性を示す ITO 薄膜を交互に積層した薄膜を作製し、FeCo-BaF/ITO 複合多層薄膜の磁気光学効果および光学特性を解析した結果について報告する。

実験方法

ナノグラニューラー薄膜は、BaF₂ 焼結ターゲットと Fe₆₀Co₄₀ 合金ターゲットを Ar ガス雰囲気において成膜、ENZ 層は ITO(Sn 10wt.%)ターゲットを Ar-O₂(1%)の混合ガス雰囲気において成膜し、シャッター開閉時間により各層の膜厚を制御した。成膜は 400°C の加熱雰囲気で行い、膜厚約 300 nm の薄膜を作製した。ITO 層の ENZ 波長を制御するため、成膜後に真空雰囲気中で熱処理(400°C, 1hour)を行った。ファラデー効果の波長依存性は、分光式ファラデー効果測定装置 (NEOARK, BH-501F-SVD)を用いて評価した。薄膜の光透過率は、分光光度計(Shimadzu, UV-3150)を用いて測定した。誘電率は分光エリプソメータ(Horiba, UVISEL-Plus)によって解析した。

実験結果

ENZ 波長を変えて成膜した FeCo-BaF(20nm)/ITO(20nm)複合積層薄膜のファラデー回転スペクトルを Fig.1、ITO 層の誘電率(実数)を Fig.2 に示す。複合積層薄膜の赤外帯域のファラデー回転角は、単一層のナノグラニューラー薄膜に対して大きい値となっており、ITO 層の ENZ 波長の増加に応じてピーク波長が長波長側にシフトしている。ファラデー回転角の増加比率は、ENZ 波長が長くなるほど大きくなり、ENZ 波長が 1270nm の試料において最大の約 2.5 倍となる。ファラデー回転角のピーク波長が ITO 層の ENZ 波長に応じて変化する結果は、ENZ 効果が磁気光学効果の増強に強く関与していることを示唆する。また、複合積層薄膜において磁気光学効果に直接的に寄与するのはナノグラニューラー層のみと考えられることから、ナノグラニューラー層の比率が半分となっていることを考慮すると、ENZ 効果による磁気光学効果の増強は実測結果よりも大きいものと推測される。

謝辞 本研究は JST-CREST, JPMJCR19T1 および JSPS 科研費 23K26371 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) K. Ikeda, T. Liu, Y. Ota, N. Kobayashi, and S. Iwamoto, Adv. Opt. Mater., 12, 2301320 (2024).
- 2) T. Liu, N. Kobayashi, K. Ikeda, Y. Ota, and S. Iwamoto, ACS Photonics, 9 (5), 1621-1626 (2022).

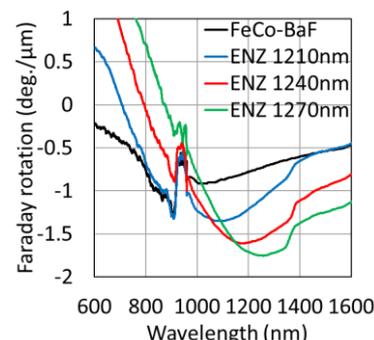


Fig. 1 Faraday spectra of FeCo-BaF/ITO multilayer films

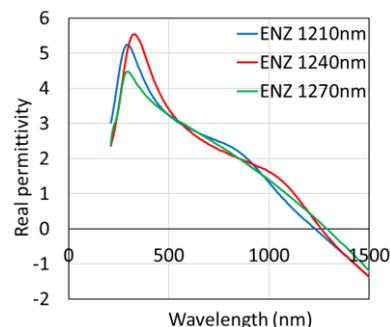


Fig. 2 Real permittivity of ITO layers

種々の光学干渉層厚を有する GdFeCo 薄膜における 磁気円二色性および双対性符号の波長依存性

若林達也¹, 吉川大貴², 塚本新²

(¹ 日本大学大学院理工学研究科, ² 日本大学理工学部)

Wavelength Dependence of Magnetic Circular Dichroism and Duality Sign
in GdFeCo Thin Films with Various Optical Interference Layer Thicknesses

Tatsuya Wakabayashi¹, Hiroki Yoshikawa², Arata Tsukamoto²

(¹ Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ., ² College of Science and Technology, Nihon Univ.)

はじめに 数十フェムト秒程度の円偏光パルスレーザーを照射することで初期磁化状態および入射光のキラリティに対応した磁化状態遷移が可能である偏光依存全光型磁化反転 (Helicity Dependent All-Optical Magnetization Switching : HD-AOS) 現象が発見され, 応用が期待されている. 希土類遷移金属合金系における, HD-AOS 現象の偏光依存性は磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism : MCD) に由来する¹⁾. 本材料の内因的 MCD に基づく左右円偏光に対する吸収エネルギー差は小さいと考えられ, 応用実現のために外的要因により実効的 MCD の増強が必要と考えられる. 本報告では, 実効的な MCD の増大を目的に, 楕円率計測に基づき種々の光学干渉層厚を有する GdFeCo 薄膜における磁気円二色性および双対性符号の波長依存性につき検討を行った.

実験方法 測定試料として, DC・RF Magnetron Sputtering により作製した SiN (t nm) / Gd_{24.0}Fe_{66.5}Co_{9.5} (20 nm) / SiN (5 nm) / glass sub. ($t = 20, 40, 60, 100, 200$) を用いた. また, 既報告の HD-AOS 現象と光学干渉層厚の検討で用いた波長 800 nm²⁾ と波長の近い LASER Diode ($\lambda = 780$ nm), He-Ne LASER ($\lambda = 633$ nm) を光源に用いた. 本報告では, 光弾性変調器 (Photo-Elastic Modulator : PEM) による磁気光学 Kerr, Faraday 計測を行った.

結果 光源波長 $\lambda = 633$ nm, 780 nm で磁気光学 Kerr 効果, Faraday 効果により測定した旋光角 θ および楕円率 η の光学干渉層厚依存性を, Fig. 1, Fig. 2 に示す. 磁気光学 Kerr, Faraday 計測のいずれも $\lambda = 633$ nm, 780 nm で大きく異なる膜厚依存性を示した. 干渉層厚 100 nm 以下では, 反射特性は透過特性に比して強く干渉効果が現れており, 特に Fig. 2 における $\lambda = 780$ nm の η_K は光学干渉層厚 $t = 60 \sim 100$ nm で双対性の符号が反転することを確認した. これは, 既報告の HD-AOS 現象と光学干渉層厚の検討における結果と対応しており²⁾, 実効的な MCD に由来する吸収率差と η の相関を示唆する結果を得た. 一方, $t = 200$ nm では $\lambda = 780$ nm のとき, η_K が再び双対性の符号反転するとともに, η_F は他膜厚と比べて大きく増大することを確認した. これにより, SiN 誘電体層膜厚の増加により光学干渉を用いて実効的な MCD の更なる増大が示唆される.

参考文献

- 1) A. R. Khorsand et al. : *Phys. Rev. Lett.* 108, 127205 (2012).
- 2) H. Yoshikawa et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.* 62 SB1009 (2023).

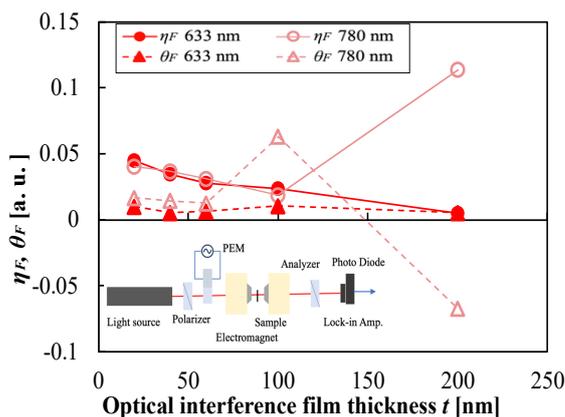


Fig. 1 Optical interference layer thickness dependence of θ and η measured by Faraday effect

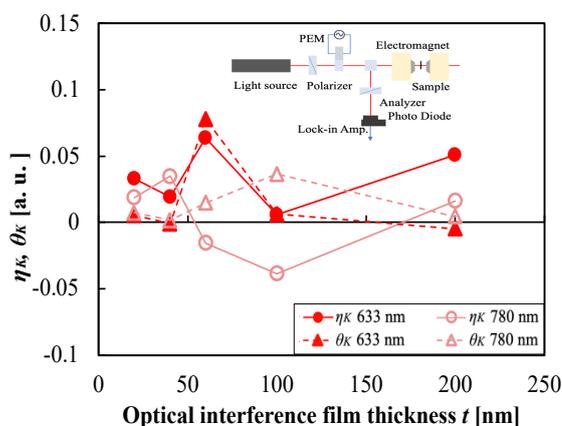


Fig. 2 Optical interference layer thickness dependence of θ and η measured by magneto-optical Kerr effect

Yafet-Kittel 構造による Planar ホール効果と X 線磁気線二色性

小泉 洸生¹、山崎 裕一²、柳原 英人³
(1 東北大学, 2 NIMS, 3 筑波大学,)

Planar Hall effect and X-ray magnetic linear dichroism by Yafet-Kittel Structure

Hiroki Koizumi, Yamasaki Yuichi, and Hideto Yanagihara

(1 Tohoku Univ., 2NIMS, 3 Univ. of Tsukuba)

【背景】

NiCo₂O₄(NCO)は、逆スピネル構造を有したフェリ磁性体で、MgAl₂O₄(001) (MAO)基板上に作製することで正方歪が導入され、室温では垂直磁気異方性、低温では円錐型の磁気異方性を示す[1]。この円錐型の磁気異方性のために、スピネル構造の副格子の1つであるパイロクロア格子において磁気トロイダル四極子秩序が実現しており、これによる磁場に反対称な四極子異常ホール効果が報告されている[2]。さらに intrinsic な Planar ホール効果と考えられる磁場に対称なホール効果も見出されており、もう一つの副格子であるダイヤモンド格子において Yafet-Kittel(YK)構造が実現している可能性が示唆されていた。YK 構造は非共線的なスピン構造の一種で、ダイヤモンド格子においては図 1 のように青色と紫色のイオンが反強磁性的に結合したスピン構造となる [3]。一般的に YK 構造は交換相互作用の競合に起因して実現している。一方で円錐型の磁気異方性では円錐面が磁化容易面となるため、反強磁性的な結合が存在すると図 1 のように円錐面内で反対方向を向いた配置となり YK 構造が安定化すると考えられる。図 1 に示すような YK 構造が実現している場合、(001)面内では反強磁性的な結合となるため、X 線磁気線二色性(XMLD)により検出が可能である。そこで本研究では、NCO 薄膜に対して XMLD 測定を行い、YK 構造が実現しているかを調べた。

【実験】

NCO 薄膜は、MAO(001) 基板上に NiCo(1:2)合金をターゲットとした反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により作製した。作製した試料は、高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリーの BL16A にて磁場中冷却を行い、5K にて XMLD スペクトルの磁場依存性を調べることで、YK 構造が実現しているかを調べた。XMLD 測定は、直線偏光した放射光を膜面垂直方向(NCO[001])から入射し、さらに放射光と平行な方向に磁場を印加しながら行いその磁場依存性を調べた。直線偏光の方向は $\mathbf{E} \parallel \text{NCO}[110]$, $[\bar{1}10]$ とした。

【結果】

図 2 に、Co の L₃ 端における XMLD スペクトルの磁場依存性を示す。XMLD スペクトルが現れていることから、NCO(001)面内に低磁場で反強磁性構造が生じていることを示唆している。加えてこの結果は、電気伝導特性で観測された磁場に対称なホール効果とよく一致していた。NCO 薄膜において Co は、ダイヤモンド格子を占有していることから、この結果は NCO 薄膜において低磁場で円錐型の磁気異方性に起因して YK 構造がダイヤモンド格子で実現していることを示唆している。

参考文献

- [1] H. Koizumi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **104** 014422 (2021).
- [2] H. Koizumi, *et al.*, *Nat. Commun.* **14** 8074 (2023).
- [3] Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* **87** 290 (1952).

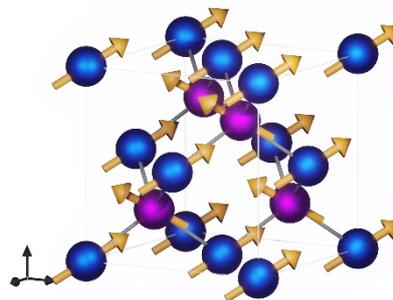


図 1: ダイヤモンド格子と Yafet-Kittel 構造

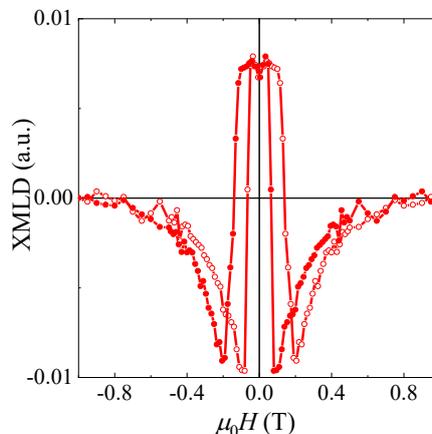


図 2: XMLD の磁場依存性

磁気およびキラル光学応答を示すナノ構造体の円偏光による作製

石田拓也*、澤田直樹、伊藤拓哉、イ スンヒョク、立間 徹*
(東大生研)

Nanostructures Exhibiting Magneto-optical and Chiroptical Responses Prepared
by Circularly Polarized Light

T. Ishida, N. Sawada, T. Ito, S.-H. Lee, T. Tatsuma
(IIS, the Univ. of Tokyo)

はじめに

空間と時間の反転対称性を同時に破ることで、無偏光に対して非相対的な光学応答を示す磁気キラルメタマテリアル¹の開発が進めば、超小型単一素子で光伝搬特性を制御可能な光アイソレータや光サーキュレータ、また非相対性ホログラフィによる高度なデータストレージなど従来の技術とは異なる原理で作動する革新的な光学素子への展開が期待できる。しかし、可視光域で非相対光学効果を示すようなナノスケールの磁気キラル構造体は作製難度が高い。本研究では、無偏光に対する非対称な透過を示す磁気キラルプラズモニックナノ構造体を、我々が報告してきた円偏光によるキラル形状化^{2,4}によりボトムアップ的に作製することを目的とした。

実験方法

ポリエチレンイミンを吸着させたガラス基板上で、 Fe_3O_4 ナノ粒子 (~40 nm) を化学的に成長させた。そこに円偏光を照射し、 Fe_3O_4 の部位選択的な光触媒反応による Ag^+ の還元反応⁴ と、還元析出した Ag 自体の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を介したキラル形状化³ を組み合わせることで、 Fe_3O_4 - Ag 磁気キラル構造体 (Fig. 1a) を作製した。

実験結果

得られた Fe_3O_4 ナノ粒子は、SEM 像から平均粒径 40 ± 8 nm であった。また、磁気円偏光二色性 (MCD) を示した。この粒子に円偏光を照射すると、 Fe_3O_4 ナノ粒子上にのみ Ag が還元析出し、 Fe_3O_4 - Ag ナノ複合体が得られた。 Ag の析出に伴い、LSPR に由来する吸収の増大が見られ、また円偏光二色性 (CD) が観測されるようになり、ナノ構造体がキラリティを有することがわかった

(Fig. 1b,c)。この CD の正負は、照射する円偏光の左右に応じて反転したことから、円偏光がキラル源であることもわかった。また、 Ag の析出後も MCD の強度が概ね保たれた (Fig. 1b,c)。 Fe_3O_4 - Ag ナノ構造体は、キラリティに起因した CD と、磁性に起因した MCD を示したことから、原理的には非相対光学応答の観測が期待できる。

参考文献

- 1) S. Tomita, K. Sawada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 083001 (2018).
- 2) K. Saito, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209–3212 (2018).
- 3) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 061111 (2023).
- 4) Y. Oba, S. H. Lee, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **128**, 827–831 (2024).

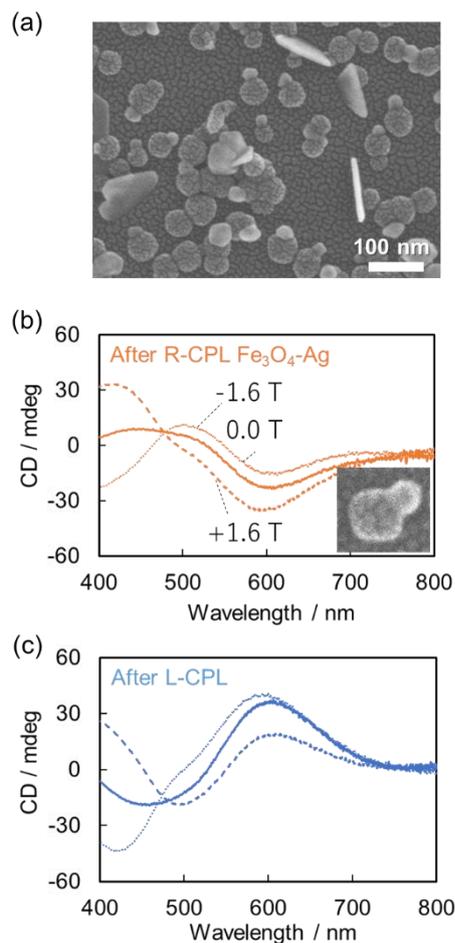


Fig. 1 (a) SEM image and (b, c) CD and MCD spectra of Fe_3O_4 - Ag nanocomposites fabricated by right- or left-CPL.

磁性ナノ構造を導入した磁気光学キャビティの磁気光学特性

劉家祥、安川雪子、*長谷川崇、**山根治起
(千葉工大、*秋田大、**秋田産技センター)

Magneto-optical properties of magneto-optical cavities incorporating magnetic nanostructures

J.Liu, Y.Yasukawa, *T.Hasegawa, **H.Yamane

(Chiba inst. Tech., *Akita Univ., **Akita Ind. Tech. Center)

はじめに 磁気光学 (MO) 効果とプラズモンの相互作用は盛んに研究されている。我々は、CoPt 垂直磁化積層膜で構成された光学干渉 (キャビティ) 素子の理論計算において、MO 効果の上限「Kerr 回転角(θ_K) = $\pm 90^\circ$ 」が実現できることを報告している⁽¹⁾。また、貴金属微粒子に CoPt 膜を成膜した試料では、局在プラズモンに起因する、特異な MO 特性についても報告している⁽²⁾。本研究では、キャビティと貴金属微粒子とを組み合わせ、磁性ナノ構造体の磁気光学物性について調査した。

実験方法 試料は[磁性ナノ構造層/光学干渉層/全反射層]積層膜を基本構造として、マグネトロンスパッタ法によって作製した(Fig. 1)。積層膜は、ガラス基板上にシード層として Al 添加 ZnO (AZO)を 5 nm、全反射層として Ag を 100 nm、光干渉層として AZO を成膜した。キャビティにおけるハーフミラーとして機能する磁性ナノ構造層は、Ag (5.2 nm)を加熱成膜することで粒子化した後、その上に[CoPt (5 nm)/AZO (2 nm)]を成膜することで作製した。光学干渉層の厚さを 0~80 nm まで変化させ、Ag の成膜温度を室温(rt)および 200~500°C まで変化させて試料作製を行った。表面形態は走査電子顕微鏡 (SEM)で観察し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)で、MO 特性は分光式極 Kerr 装置で測定した。

結果及び考察 Fig. 2 に、60 nm の光学干渉層を持ち、Ag を 200°C で加熱成膜した試料の SEM 像を示す。膜構造は[CoPt (5 nm)/AZO (2 nm)/Ag (5.2 nm)/AZO (60 nm)/Ag (100 nm)]である。SEM 像から、Ag が凝縮し、粒子状となっていることがわかる。Fig. 3 に Ag を rt および 200°C で加熱成膜した試料の磁気特性を示す。CoPt を Ag 微粒子上に成膜することで、保磁力が大きくなっている。Fig. 4 に、Ag を 200°C で加熱成膜した試料の、測定波長 506 nm および 540 nm における、規格化した極 Kerr ループを示す。波長 540 nm では VSM と同様のヒステリシス曲線が観測されるのに対して、506 nm では特異な結果となっている。これは、試料が、MO 極性と保磁力が異なる 2 つの領域で構成されていることを示唆している。ここで、磁気キャビティ素子の MO スペクトルは、共鳴波長において極性反転をともなった増大を示し、ハーフミラー層の厚さに敏感である⁽¹⁾。Fig. 2 で示した試料では、磁性ナノ構造層は、Ag 微粒子の有無によって厚さが異なる 2 種類のハーフミラー層として機能すると推測される。この時さらに、2 つの領域では保磁力も異なっており、結果として Fig. 4 で示した特異な Kerr ループが観測されたと考えられる。

参考文献

- (1) 劉 他, 応用物理 2024 春季, 24p-12H-4
- (2) H. Yamane et al., J.Appl.Phys. **124**, 083901 (2018)

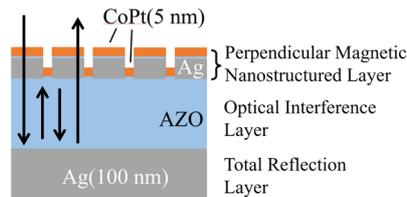


Fig. 1. Schematic diagram of sample structure.

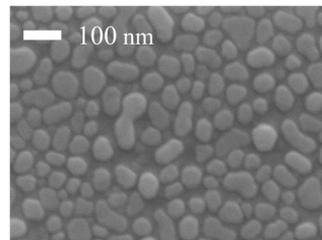


Fig. 2. Surface morphology for MO cavities with nanostructures.

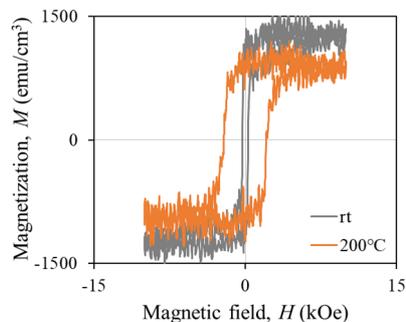


Fig. 3. Measured magnetic properties for rt and 200°C sputtering.

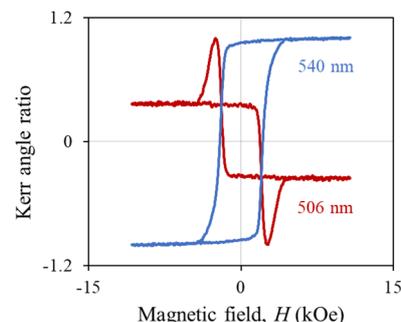


Fig. 4. Measured polar Kerr loops for MO cavities with nanostructures.

回折限界領域に励起した表面プラズモンを用いた 磁気光学応答の顕微計測

松林大揮, 山根治起*, 加野裕

(室蘭工業大学大学院 工学専攻, *秋田県産業技術センター)

Observation of magnetic domains in the diffraction-limited region using focused surface plasmon

Daiki Matsubayashi, Haruki Yamane*, Hiroshi Kano

(Division of Engineering Muroran Institute of Technology, *Akita Industrial Technology Center)

はじめに

金属表面における自由電子の集団的振動運動の量子である表面プラズモン (SP) を、磁性層と金属層で構成された積層膜上に励起すると、磁性層の磁気光学特性を増強することができ、これを利用して磁性層近傍の屈折率を高感度に測定する手法が提案されている¹。本研究では、光の回折限界領域に SP を局在させた集束表面プラズモン (FSP) を励起し、顕微領域における磁気光学特性の測定を試みた。提案する手法により、基板表面近傍の極めて微弱な屈折率分布を高い空間分解能で可視化する顕微鏡の実現が期待できる。

実験方法と実験結果

Fig.1 (a)に、FSP を励起し、磁気光学応答を測定する光学系を示す。この光学系では、磁性層と金属層の積層基板に集束光を照射するが、対物レンズの入射瞳の1点を通る光は、集束光を構成する一つの平面波成分として基板を照明する。平面波成分の中で、p 偏光し、空間周波数が SP の空間周波数 (k_{sp}) と一致する成分によって、クレッチマン配置を構成する金属層の表面に、平面波成分の波動ベクトルに沿った方向へ伝搬する SP が励起される。入射瞳に、Fig. 1(b)に示す、ラジアル偏光を与えると、さまざまな方向へ伝搬する SP が、焦点で強め合うように干渉するため、回折限界に相当するスポットが形成される。Fig. 1(c)には、射出瞳における電場の偏光状態を示す。表面プラズモンを励起できない平面波成分は入射瞳に与えた偏光状態が維持されるが、表面プラズモンの励起効率が高まるにつれ、基板からの反射光の p 偏光成分は顕著な減少を示すと同時に、磁気カー効果による s 偏光成分の増大が生じる。Fig. 1(d)は、射出瞳の電場分布に検光子を作用させた状態を表している。SP の励起条件を満たす平面波成分によって、射出瞳に半径が k_{sp} の円環状の吸収パターンが形成され、この円環に沿った光強度には、偏光の回転角 (θ_K) と楕円率 (η_K) に応じた変化が現れるため、磁気光学応答 $\phi_K = \sqrt{\theta_K^2 + \eta_K^2}$ を求めることができる。 Fig. 2 は coverglass/ZnO(30nm)/Ag(21.3nm)/ZnO(2nm)/CoPt(1.0nm)/Pt(1.5nm)/SiO_x(5nm) の順に成膜し、波長 632.8nm の光を用いて測定した結果である。検光子の偏光方向は 90° に調整してあり、 θ_K は 83°、 η_K は 7° であった。

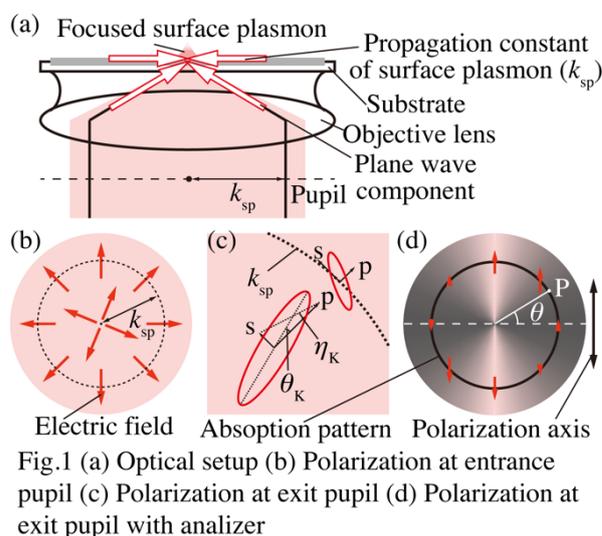


Fig.1 (a) Optical setup (b) Polarization at entrance pupil (c) Polarization at exit pupil (d) Polarization at exit pupil with analyzer

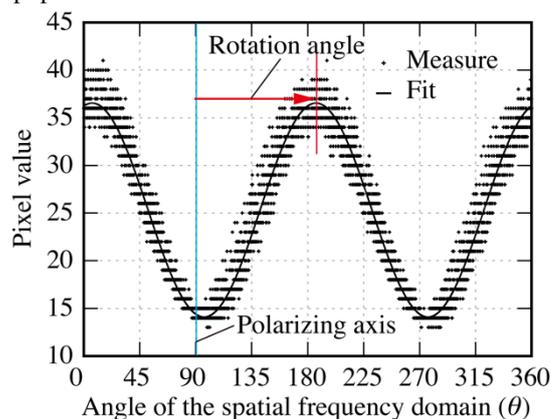


Fig.2 Azimuthal variation of reflected light

参考文献

- 1) H. Yamane, Optics & Photonics Japan, 28pP1 (2023).

窒素源に有機物を用いた磁性窒化金属の簡易合成と磁性

武藤 孝宜、*木田 孝則、*萩原 政幸、本多 善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Simple synthesis method using organic nitrogen sources and magnetic properties of magnetic metal nitrides
Takasumi Muto, *Takanori Kida, *Masayuki Hagiwara, and Zentaro Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

研究背景

窒化金属は半導体から超硬材料まで様々な用途に利用されており、 Fe_{16}N_2 や Mn_4N がレアアースレス磁性材料の観点からも注目されている。既存の窒化金属合成法はアンモニアガスを用いたCVDが主であるが、高温(~600 °C)でのガス圧制御が必要である。我々はこれまでの研究で窒素を含む特定の有機物と金属粉を混合加熱すると、比較的低温(~300 °C)で金属粉の窒素化が進むことを明らかにしており、窒化金属の簡便な合成法として有望である。また、本方法では表面が炭素で被覆された窒化金属粒子が形成されるため、酸化抑制や炭素表面の有機物吸着能を利用した磁気分離材料としての応用も期待される。そこで磁性窒化金属である Mn_4N 等の生成条件を明らかにすることを目的に合成条件の検討及び生成物の磁性調査を行った。

実験方法

金属源には高純度化学製の粒径約1 μm のMnおよびFe粉末を、窒素源にはテトラシアノベンゼン(TCB)、テトラシアノエチレン(TCNE)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などのシアノ基を有する有機物を用いた。金属粉と各種有機物を所定のモル比で混合・プレス成型した後、シリカガラス管に減圧封入(2 Pa)し、電気炉で加熱した。加熱温度、加熱時間、有機原料を合成パラメーターとして検討し、各種反応生成物中に含まれる窒化金属の種類を粉末X線回折(XRD)法で同定し、磁気特性を超伝導量子干渉素子磁束計で計測した。また、粒子形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

実験結果

Mn-有機物反応生成物をXRDで同定したところ、300 °C以下の反応温度では目的の Mn_4N のみが生成した。一方、350 °C以上の反応温度では、 Mn_3N_4 、 Mn_2N 等が生成し、反応温度により窒素化の制御が可能であった。Fig. 1にMnと各種有機原料を300 °C、1週間反応させた生成物のXRDを示す。いずれも Mn_4N のみが生成しており、TCNEおよびTCNQ原料が良好であった。一方、TCBでは原料の残存が認められた。Fig. 2にこれら試料の温度300 Kにおける磁化曲線を示す。低磁場での急激な磁化の立ち上がりはフェリ磁性体である Mn_4N が原因と考えられ、自発磁化値はTCNE試料が最大であった。一方高磁場における磁化の線形増加は残存する原料Mnの磁性を示唆する。Fe粉末の窒素化の結果と合わせて当日詳細を報告する。

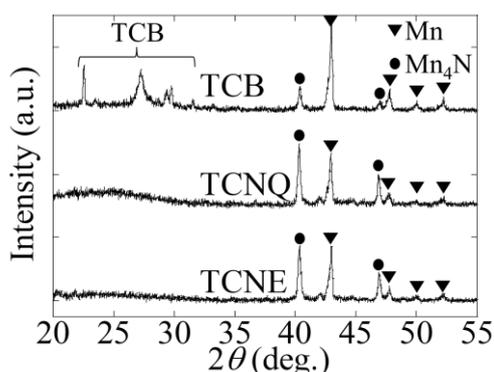


Fig. 1. XRD pattern of the nitrogenation reaction products.

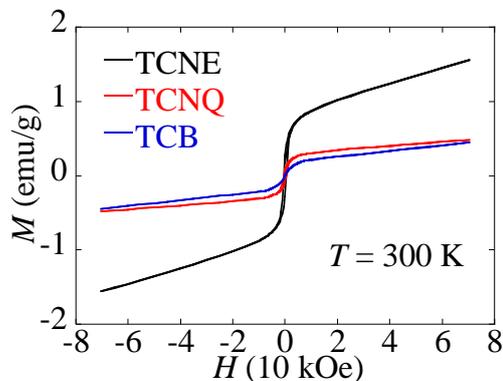


Fig. 2. Magnetization of the nitrogenation reaction products.

二次元ハニカム格子磁石のエピタキシャル製膜

山田 豊和, 石井 榛

(千葉大学大学院工学研究院・物質科学コース)

Epitaxial growth of a two-dimensional honeycomb lattice magnet

Toyo Kazu Yamada and Haruki Ishii

(Chiba Univ., Graduate School of Engineering, Department of Materials Science)

物質表面・界面では空間反転対称性が破れラッシュバ分裂が生じ、また磁性物質による磁場は時間反転対称性も崩す。加えて、二次元ハニカム格子の120度対称性は、磁性原子に磁気スラストレーションを与え、量子スピン液体のような特異な磁気構造を持つ事が示唆される。このような二次元磁気格子は、これまで原子層物質を始め主としてバルク結晶合成で開発されてきた。

我々は、このような二次元量子スピン物質を、基板表面上に有機分子と磁性原子を蒸着し真空エピタキシャル成膜法を用いて実現したい。基板原子、磁性原子、有機分子の三者は融合するのか、それとも分離成長するのか慎重に研究を進めてきた [1-4]。これら技術の確立は超高密度媒体の量産化に向け重要である。

本実験は全て超高真空環境で、温度は低温から室温で実施した。四台の走査トンネル顕微鏡(STM)装置を用いた。基板として原子テラス幅50 nm以上を持つ清浄なCu(111)表面を使用した。

(a) 研究当初、有機素子に広く使用されるフタロシアン分子やポルフィリン分子を用いた。これらに、一個の磁性原子を吸着した。その結果、磁性原子は有機分子内にとれこまれず、分子下で凝集した[1]。単純に、有機分子と磁性原子を吸着しても二次元格子は実現しない事が分かった。

(b) 有機分子で磁性原子を捉えるため“トラップ”機能をもつクラウンエーテル(BrCR)分子を用いた。Cu(111)上でBrCR分子に磁性原子を吸着した。各BrCR分子は磁性原子を数個ずつトラップし磁性ナノ粒子化した。しかし、ハニカム格子にはならなかった [2,3]。

(c) 二次元格子を実現するには、分子や原子同士が表面上で二次元的に結合しなくてはならない。そこで、臭素(Br)を末端に持つ前駆体分子を表面合成し共有結合有機構造体(COF)を作製し活用した。“ウルマン反応”を利用し数十nmサイズの二次元ハニカム格子を完成した。これに磁性原子を吸着した。やはり磁性原子はCOFとは結合せず、格子の穴の中で凝集し均一な大きさ(約1.5 nm)の磁性金属ナノ粒子は作製できた [4]。磁性ナノ粒子のハニカム格子実現への道は拓けた。

(d) 二次元ハニカム格子磁石を実現するには、前駆体分子自身に工夫を凝らす必要がある。一次元有機分子の末端に磁性原子が優先的に吸着する“しかけ”を施した。その結果、基板表面全体に均一に広がる二次元ハニカム格子を作製できた。この格子は、基板原子ステップをまたぐように全表面に広がっていた。

参考文献

- [1] E. Inami, M. Yamaguchi, R. Nemoto, H. Yorimitsu, P. Krueger, and T. K. Yamada, *The Journal of Physical Chemistry C* 124, 3621-3631 (2020).
- [2] T. K. Yamada, R. Nemoto, F. Nishino, T. Hosokai, C.-H. Wang, M. Horie, Y. Hasegawa, S. Kera, and P. Krueger, *Journal of Materials Chemistry C*, 12, 874-883 (2024).
- [3] T. K. Yamada, R. Nemoto, H. Ishii, F. Nishino, Y.-H. Chang, C.-H. Wang, P. Krueger, M. Horie, *Nanoscale Horizons*, 9, 718 (2024).
- [4] T. K. Yamada, S. Kanazawa, K. Fukutani, S. Kera, *The Journal of Physical Chemistry C*, 128, 1477 (2024).

スピントロニクスオーバー化合物の多機能性

中嶋悠人、関根良博、張 中岳、禪野 光、速水真也
(熊本大院先端)

Spin Crossover System with Multifunction

Yuto Nakashima, Yoshihiro Sekine, Zhongyue Zhang, Hikaru Zenno, Shinya Hayami
(Kumamoto Univ.)

Spin crossover (SCO) compounds with multi-functions are attracting attention because of its switching property. We have also investigated photo switching, thermochromism, luminescence, conductivity, gas adsorption, liquid crystal, ferroelectricity, single molecule magnet in SCO systems. Ferroelectrics that display electrically invertible polarization are attractive materials because of their potential for wide-ranging applications. To date, considerable effort has thus been devoted towards developing ferroelectric materials, particularly those comprising organic/inorganic compounds. In these systems, structural dynamics such as atomic displacement and reorientation of polar ions/molecules play a key role in the generation of reversible spontaneous polarization. Although there are many reports concerned with organic/inorganic ferroelectrics, ferroelectrics based on coordination metal complexes have been largely unexplored despite their often unique electronic and spin state properties. In this feature article, we discuss recent progress involving coordination metal complex-based ferroelectrics where the reversible polarization originates not only from structural dynamics (represented by proton transfer, molecular motion, and liquid crystalline behavior) but also from electron dynamics (represented by electron transfer and spin crossover phenomena) occurring at the metal center. Furthermore, unique synergy effects (i.e., magnetoelectric coupling) resulting from the structural and electron dynamics are described. Recently, we also focused on spin qubit behavior as a multi-functional SCO. In this presentation, I would like to discuss on multi-functional SCO.

Cu(II)錯体の $S=1/2$ 系磁気緩和特性

脇坂聖憲¹・山下正廣²

¹千歳科技大・²東北大

$S=1/2$ system magnetic relaxation properties of Cu(II) complexes

Masanori Wakizaka,¹ Masahiro Yamashita²

¹Chitose Institute of Science and Technology, ²Tohoku university

背景

金属有機フレームワーク (MOF) や分子鎖に、単一イオン磁石やスピン量子ビットを組み合わせることで、新しい量子磁性材料およびスピン材料が生み出されると期待される。本研究では、磁性金属イオンをドーピングするフレームワークとして反磁性の MOF を使用した新しい MOF と一次元 Cu(II)錯体鎖を示す (図 1)。

スピンドープ MOF

$S=3/2$ の Co(II)または $S=1/2$ の Cu(II)を、ドーピング量を変えて $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ の MOF にドーピングした。ドーピングされた Co(II)イオンは、ゼロ磁場分裂の正の D 項を持つ単一イオン磁性であり、静磁場下で遅い磁気緩和を示した。^[1]一方、ドーピングされた Cu(II)イオンも、静磁場下で遅い磁気緩和を示した。パルス電子スピン共鳴分光法によって、マイクロ秒を超えるハーンエコー減衰時間と $M_S = \pm 1/2$ スピンサブレベル間のラビ振動を伴うスピンコヒーレンス特性が明らかになった。^[2]

一次元 Cu(II)錯体鎖

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$ ($\text{chxn} = 1\text{R}, 2\text{R}$ -ジアミノシクロヘキサン) からなるハイゼンベルグ型の弱い反強磁性分子鎖を新規合成した。Cu(II)はヨウ化物によって架橋されており、弱い磁気双極子相互作用による反強磁性相互作用 ($J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$) を伴い、静磁場下で磁気緩和を示した。この Cu(II)分子鎖は、一次元状に結合したスピン量子ビットのモデルと考えることができる。これは一次元量子スピン系とスピンドイナミクス系が融合した新しい量子磁性とみなせる。^[3]

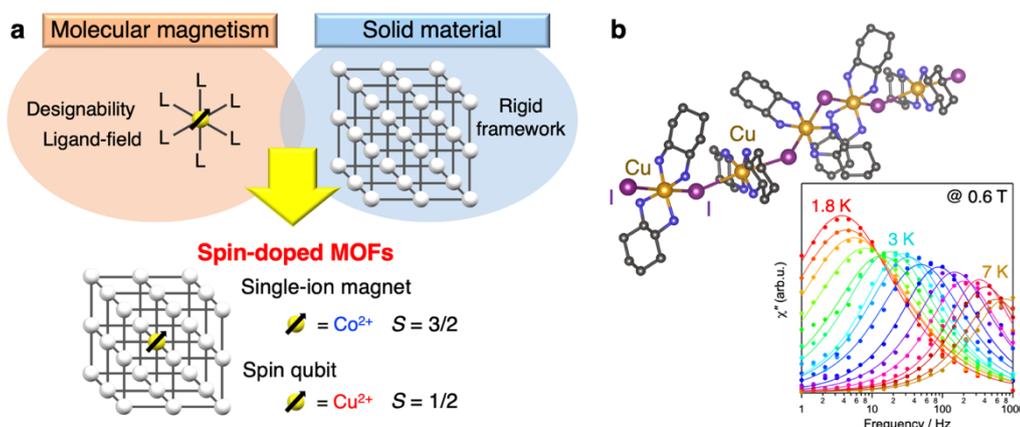


図 1. (a) スピンドープ MOF の概念図と (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$ の遅い磁気緩和。

謝辞

Dr. R. Ishikawa (福岡大)、Dr. H. Tanaka (千歳科技大)、Dr. S. Gupta (東北大)、Dr. M. Arczyński (東北大)、Dr. S. Takaishi (東北大)、Dr. Q. Wan (香港大)、Ms. H. Noro (大阪公大)、Prof. K. Sato (大阪公大) に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Wakizaka, R. Ishikawa, H. Tanaka, S. Gupta, S. Takaishi, M. Yamashita, *Small*, **2023**, *19*, 2301966.
- 2) M. Wakizaka, S. Gupta, Q. Wan, S. Takaishi, H. Noro, K. Sato, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304202.
- 3) M. Wakizaka, M. Arczyński, S. Gupta, S. Takaishi, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 10294.

水素結合を用いたニトロキシラジカル集積体の構築と低次元磁性

吉岡直樹、久富雄大、目見田捷俊、三浦洋平
(慶大理工)

Construction of nitroxyl radical self-assemblies using hydrogen bond and their low-dimensional magnetism

N. Yoshioka, Y. Hisatomi, H. Memida, Y. Miura
(Keio Univ.)

はじめに

有機結晶では、分子設計と結晶設計を階層的に行うことができるため多様な機能発現が期待される。分子磁性研究においては、個々の分子が磁気モーメントの基本単位となるので、分子の配列様式が結晶全体の磁気特性に大きく影響する。

当研究室では、ニトロニルニトロキシド (NN) のプロトンアクセプター性に着目し、NN の 2 位にベンゾイミダゾールを導入した **1** が分子内および分子間の分岐型水素結合により一次元積層カラム構造を形成し、カラム内で一次元強磁性的な相互作用を示すことを見出している。しかし、**1** にメチル基を導入した **2** では互変異性の影響で結晶が得られなかった。本研究では、**1** と同様の強磁性的な一次元積層カラム構造を形成し置換基位置を規定することが可能なインドール環を導入した **3** の 4 つの修飾位置に対してメチル基およびトリフルオロメチル基を導入した一連の誘導体を合成し、磁気特性に及ぼす周辺置換基の効果を議論した (Scheme 1)。

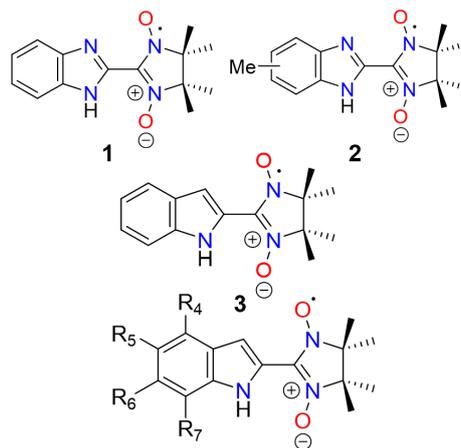
実験方法

溶媒蒸発法により単結晶を作製し X 線構造解析を行い磁気測定の結果と合わせて、結晶構造と磁性の相関を整理した。また、構造解析より得た結晶座標をもとに DFT 計算 (UB3LYP/6-31G(d)) を行い、エネルギー計算から J 値を推定した。

結果

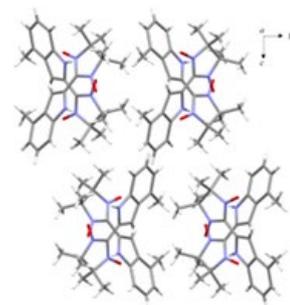
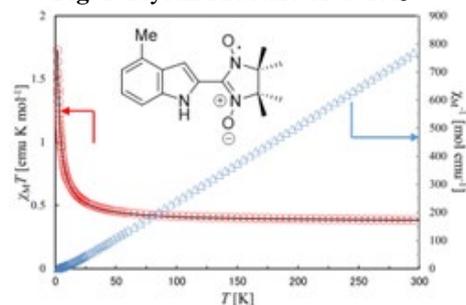
4-CH₃、**6-CH₃**、**6-CF₃**、**7-CH₃**、**7-CF₃** においては、分岐型水素結合により **1**、**3** と同様な一次元積層カラム構造が形成された (Fig. 1)。結晶中の分子間の最接近した二原子は、節である炭素原子とニトロキシル酸素原子であった。磁気測定よりこれらの誘導体では、分子間に強磁性的相互作用が観測された (Fig. 2)。これは NN の SOMO 間の重なり積分が小さくなり、分子間で強磁性的相互作用が発現したためと考察した。 $\chi_M T$ 値の温度依存性は鎖間の分子場を考慮した Heisenberg 一次元強磁性鎖モデルで解析することができた。低温域においては、**6-CH₃** (空間群 *Pbca*) の $\chi_M T$ 値が著しく大きかった。興味深いことに積層カラムの向きが反転した **6-CF₃** (空間群 *Pccn*) では $\chi_M T$ 値の著しい増大は認められず、積層カラム間に弱い反強磁性的な相互作用がはたらいていることが示唆された。

積層カラム構造が形成されなかった誘導体では、分子間に反強磁性的な相互作用がはたらき、分子配列様式が磁気特性に大きく影響していた。



Compound	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
4-CH₃	CH ₃	H	H	H
4-CF₃	CF ₃	H	H	H
5-CH₃	H	CH ₃	H	H
5-CF₃	H	CF ₃	H	H
6-CH₃	H	H	CH ₃	H
6-CF₃	H	H	CF ₃	H
7-CH₃	H	H	H	CH ₃
7-CF₃	H	H	H	CF ₃

Scheme 1

Fig. 1 Crystal structure of **4-CH₃**.Fig. 2 Temperature dependence of $\chi_M T$ and χ_M^{-1} for **4-CH₃** at 1.8~300 K.

金属イオン間電子移動を示す磁気スイッチング分子の創出

関根 良博、福島 陸、速水 真也
(熊本大学)

Construction of Magnetic Switching Molecules Exhibiting Metal-to-Metal Electron Transfers

Yoshihiro Sekine, Riku Fukushima, Shinya Hayami

(Kumamoto University)

はじめに

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答し物性が可逆にスイッチングする機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである。分子性化合物、特に金属錯体は、配位子の分子設計によりスピン状態・酸化還元状態の制御が可能であり、さらに構造的・電子的柔軟性に基づく特異的な外場応答性を示すことから、有用な物質群といえる。^[1,2]我々は先に、シアン化物イオン架橋 Co_2Fe_2 環状四核錯体が、固体状態では温度変化や光照射を外部刺激とした金属イオン間電子移動を示すことを見出した。また、孤立分子 (0次元) である Co_2Fe_2 四核錯体と架橋性プロトドナー分子との反応により、分子の集積構造を制御できることを見出した。^[3]本発表では、 CoFe 二核錯体分子における磁気スイッチング挙動について報告する。

実験結果

単結晶 X 線構造解析の結果、化合物 **1** はシアン化物イオンによって Fe イオンと Co イオンが架橋された二核構造からなることが分かった (図 1a)。化合物 **1** とキラルジカルボン酸を共結晶化させることで得られた化合物 **3** は、 $[\text{CoFe}]$ 二核錯体が水素結合によって擬一次元鎖状に配列することで結晶格子を構築していた。温度可変測定の結果、**3** では配位結合長が変化したことから金属イオンの電子状態およびスピン状態が変化することが示唆された。一方で、**3** と同一の磁性ユニットを有する **1** ではこの変化は観測されなかった。化合物 **3** の磁化率の温度依存測定の結果、室温近傍で磁化率の急激な変化が起こり、ヒステリシス温度を伴いながら常磁性と反磁性を可逆に変換可能であることが明らかとなった。メスバウアー分光法測定の結果、このスピン状態変化は、Fe イオンと Co イオン間での電子移動と Co イオンのスピン転移が協奏的に生じる現象によって引き起こされたものである (図 1b)。また、磁気相転移温度 $T_{1/2}$ は、配位子の化学修飾によって制御可能であり、同形構造で異なるスイッチング分子を合成可能であることが分かった。

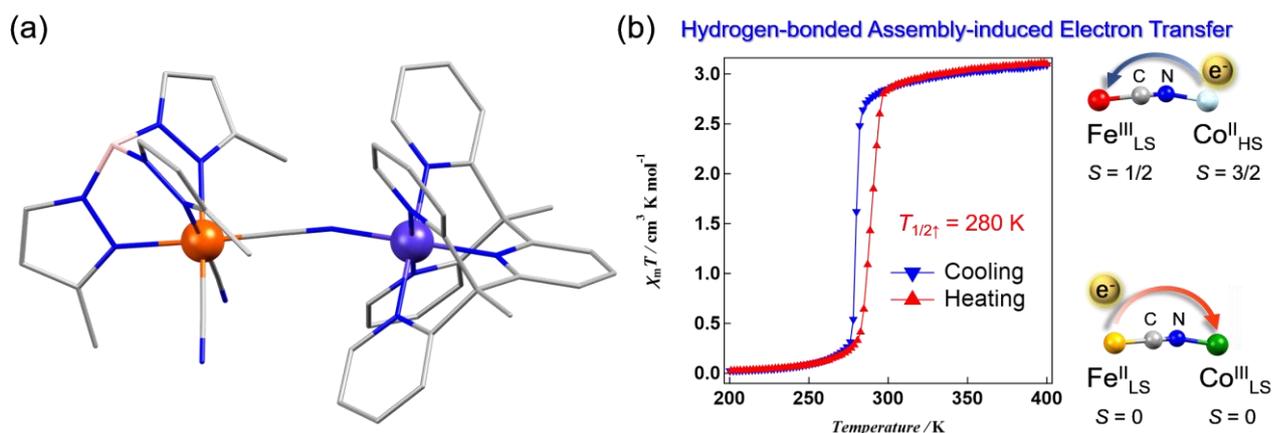


図 1. (a) 化合物 **3** の $[\text{CoFe}]$ コア構造. (b) 化合物 **3** の温度依存磁気測定.

参考文献

- 1) J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12043-12047 (2018).
- 2) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, H. Sato, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Sci.* **11**, 3610-3618 (2020).
- 3) Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 5193-5197 (2017).

Cu-Co フェライト単結晶の磁歪特性

小杉静花¹、久松美佑¹、藤枝俊^{2,3}、寺井智之¹、大石佑治¹、牟田浩明¹、清野智史^{1,2}、中川貴^{1,2}
 (¹大阪大工、²大阪大 OTRI-SPIN、³島根大 先端マテリアル研究開発協創機構)

Magnetostrictive properties of Cu-Co ferrite single crystals

S. Kosugi¹, M. Hisamatsu¹, S. Fujieda^{2,3}, T. Terai¹, Y. Ohishi¹, H. Muta¹, S. Seino^{1,2}, T. Nakagawa^{1,2}

(¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ²OTRI-SPIN, Osaka Univ., ³IAMR&D, Shimane Univ.)

はじめに

最近、我々は立方晶スピネル構造の CoFe_2O_4 の多結晶において、Co の Cu 部分置換により磁歪特性が向上することを明らかにした¹⁾。最適組成である $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の多結晶では、磁歪材料として市販されている Galfenol (Fe-Ga 合金) を凌駕する 511 ppm の最大歪み量が得られる¹⁾。 CoFe_2O_4 の磁歪特性は結晶方位に強く依存し、 $\langle 100 \rangle$ 方向で最も大きな歪み量が報告されている²⁾。したがって、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系 (Cu-Co フェライト) の単結晶における磁歪特性に興味を持たれる。そこで、本研究ではフラックス法により Cu-Co フェライトの単結晶の育成を試み、その歪み量を明らかにすることを目的とする。

実験方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CoO および Cu_2O の粉末試薬を出発原料として使用し、化学組成が $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ になるように秤量した。それらをフラックス ($\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) と共に混合し、白金るつぼに入れ、電気炉 (1350 °C) にて溶解および凝固させた。その後、白金るつぼを硝酸に入れ、フラックスを除去して塊状の Cu-Co フェライト試料を得た。試料の結晶方位の評価には Laue カメラを用いた。また、試料を溶解した溶液の ICP-AES 分析により組成を評価した。磁歪特性の評価は歪みゲージ法で行った。

実験結果

フラックス法により得られた Cu-Co フェライト試料の外観を Fig. 1 に示す。試料の大きさは $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 程度であった。Fig. 1(a) に観察されるように、試料は単結晶の特徴であるファセットを示す。また、Laue 写真により試料が単結晶であることを確認した。さらに、ICP 分析の結果、得られた試料中の Cu、Co および Fe のモル比は、0.3 : 0.6 : 2.1 であった。つまり、歪みが測定可能な大きさの Cu-Co フェライトの単結晶の育成に成功した。

Cu-Co フェライト単結晶試料の $\langle 100 \rangle$ 方向に対する歪み $\Delta L/L$ の測定を行った。測定方向に平行な $\langle 100 \rangle$ 方向に対し、平行および垂直方向に磁場を印加した。印加磁場方向を平行 (H_{\parallel}) から垂直 (H_{\perp}) に変化させた際に得られる最大歪み量 $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ の印加磁場依存性を Fig. 2 に示す。 $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ は 4 kOe 程度で値がほぼ飽和する。また、25 kOe における $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ は、最適組成の Cu-Co フェライトの多結晶の値よりも遥かに大きい 860 ppm に達することが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Kosugi, M. Hisamatsu, Y. Ohishi, H. Muta, S. Seino, T. Nakagawa and S. Fujieda., *Mater. Trans.* **64** (2023) 2014-2017.
- 2) R. M. Bozorth, Elizabeth F. Tilden and Albert J. Williams, *Phys. Rev.*, **99** (1955) 1788-1798.

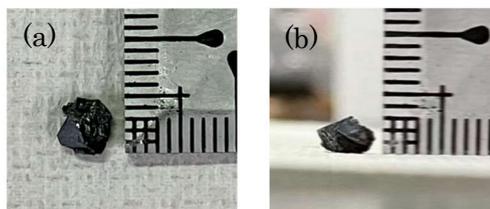


Fig.1 Photographs of the (a) top and (b) side of a Cu-Co ferrite single crystal

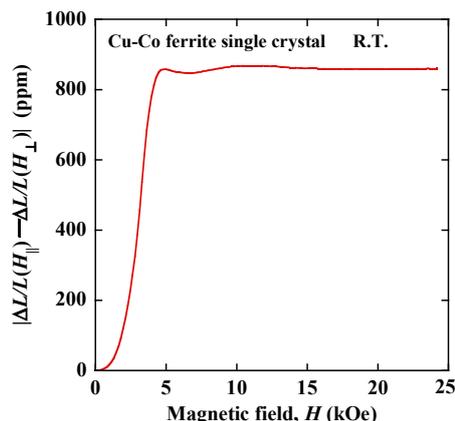


Fig.2 Magnetic field dependence of $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ of the Cu-Co ferrite single crystal.

γ -Fe₂O₃ を含むポーラスシリカガラスの磁性及び光透過特性

佐藤 陽斗、*木田 孝則、*萩原 政幸、本多 善太郎

(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and optical transmission spectra of γ -Fe₂O₃ containing porous silica glass

Akito Sato, *Takanori Kida, *Masayuki Hagiwara, and Zentaro Honda

(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

研究背景

透明磁性体はその磁気光学特性により光アイソレーターなどに用いられているが、その種類は少なく、材料開発が望まれている。磁性体に光透過性を付与する方策としては光透過性マトリックス中に磁性ナノ粒子を分散させる方法が一般的であり、可視光透過性マトリックスには有機ポリマーやゾルゲル法で作製されたポーラスガラスが広く用いられている。ポーラスガラスにはゾルゲルガラスのほかに分相法ガラスがあり、その構造上の特徴である両端貫通した細孔により、溶液への浸漬により容易にイオンを取り込むことが可能である。今回我々は磁性体である γ -Fe₂O₃ を分相法ガラスの細孔内に合成し、磁性と光透過性を併せ持つ材料を得ることを目的とし、目的の性質を持つガラスを得たので報告する。

実験方法

分相法ガラスは平均細孔径 2 nm のシリカ主成分のものを用いた。硝酸鉄の飽和水溶液に直径 3 mm の円柱形状分相法ガラスを 1 日浸漬させ、空气中 50 °C で乾燥後に 400 °C で加熱した。次に環状炉を用いて混合ガス(N₂ 97 %、H₂ 3 %)中 400 °C で加熱後に空气中 240 °C で加熱し、細孔内に γ -Fe₂O₃ を形成した。反応後分相法ガラスの磁気特性を超伝導量子干渉素子磁束計により、可視吸収スペクトルを分光光度計により測定した。

実験結果

γ -Fe₂O₃ を細孔に導入した分相法ガラスは透明感のある褐色を呈し、室温でネオジム磁石に引き寄せられた。その磁気特性を Fig.1 に示す。磁化の立ち上がりは緩やかであり、磁化の温度依存性を測定したところ、超常磁性的な温度依存性を示した。 γ -Fe₂O₃ を細孔に導入したガラスの可視吸収スペクトルを Fig.2 に示す。長波長域で光透過を示し、 γ -Fe₂O₃ 純物質と類似したスペクトル特性であった。ガラス細孔中の γ -Fe₂O₃ が超常磁性を示した原因として平均細孔径が 2 nm と極めて小さいため、 γ -Fe₂O₃ の十分な粒成長が起こらなかったことが考えられる。当日詳細を報告する。

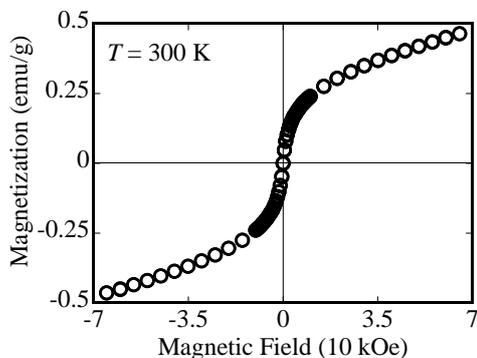


Fig. 1. Magnetization of γ -Fe₂O₃ containing porous glass.

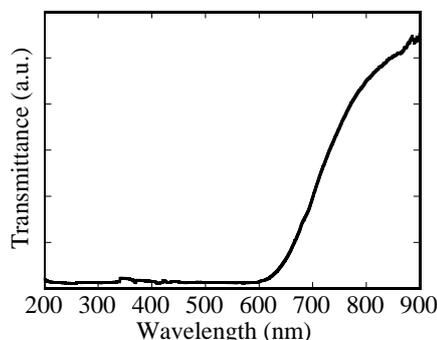


Fig. 2. UV-vis transmission spectra of γ -Fe₂O₃ containing porous glass.