

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：81406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05087

研究課題名(和文)カイラル磁性ナノ格子による非相対的光学活性の増強とバイオフォトンクスへの展開

研究課題名(英文) Nonreciprocity on magneto-optical chiral nano-array for bio-chemical sensing applications

研究代表者

山根 治起 (Yamane, Haruki)

秋田県産業技術センター・電子光応用開発部・上席研究員

研究者番号：80370237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：磁性積層膜および磁性ナノ格子など磁性ナノ構造体の磁気光学物性ならびにデバイス応用について検討した。磁性積層膜における巨大磁気Kerr効果「磁気光学キャビティ効果」に関しては、バイオ化学センサへの応用を見据えて、磁気光学素子の設計手法を確立するとともに、既存製品に対する有用性を確認した。また、非相対的光学活性に係る新たな物理現象の発現を目的とした2次元周期ナノ構造体では、伝導電子を介した反強磁性結合を利用することで、磁性/非磁性状態が疑似的にアレンジ可能な磁性ナノ格子を構築した。プラズモン近接場と組み合わせることで、高度かつ多彩な偏光制御を可能とする疑似メタマテリアルへと発展させる計画である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性積層膜における巨大磁気Kerr効果「磁気光学キャビティ効果」を利用したバイオ化学センサに関しては、国内学会でポスター講演賞を受賞するとともに、特許を取得して、製品化を目指した取り組みを民間企業と進めている。また、磁性ナノ粒子で見出した特異な物理現象「磁気光学位相反転」に関しては、局在プラズモン共鳴に起因することを明らかにし、国際論文がEditor's Picksに選出されるなど、国内外で高い注目を集める研究成果が得られた。さらに、磁性/非磁性状態が疑似的にアレンジ可能な磁性ナノ格子に関しては、新たな学術領域である「トポロジカルフォトンクス」への展開が期待できる研究成果であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Magneto-optical (MO) properties of magnetic nanostructures such as stacked nano-layers and 2-dimensional nano-arrays were investigated. MO cavity effect on magnetic stacked films indicated a giant MO Kerr rotation angle, and distinct MO responses were observed on the detection of hydrogen gas and on the measurement of chiral molecule (glucose). The MO cavity system is useful for chemical and biological sensing applications. Moreover, 2-dimensional arrays were formed on stacked films consisting of antiferromagnetically coupled (AFC) nano-layers. The AFC based on RKKY interaction presents magnetic or non-magnetic condition at the state of very short range compared with measurement optical wavelength. Pseudo magnetic dot arrays were formed on the AFC stacked films. I think that pseudo meta-materials with high-performance and multifunction are realized by binding of a plasmon near field and a magnetic spin alignment.

研究分野：光工学・光量子科学

キーワード：磁気光学 磁気プラズモン 非相対性 垂直磁気 磁性ナノ構造体 バイオ化学センサ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

微細加工技術の進展にともない、ナノメートルスケールでの微細形状やその周期構造を人工的に付与したフォトニック結晶あるいはメタマテリアルに関する研究が盛んに行われている。光の波長以下の人工構造体では、誘電率と透磁率の自在な制御が可能であり、自然界に存在しない光学材料の人工的な創造は、光学分野における新たな学術領域へと発展している。通常は、円形開口など比較的単純な構造体の周期配列が用いられるが、鏡面对称性を持たない金属カイラル格子に関する先駆的研究も報告されており[1]、カイラリティに起因する旋光性の共鳴増強が得られ、メタマテリアルとフォトニック結晶の両方を活用した人工光学材料といえる。一方、偏光面が回転する旋光性は、磁性体でも発現し、Faraday 効果あるいは磁気 Kerr 効果として知られている[2]。特に近年は、フォトニック結晶あるいはプラズモン共鳴など磁性ナノ構造体における磁気光学効果の増強が注目されている。例えば、磁性酸化物薄膜と非磁性誘電体薄膜とを周期的に積層した二次元磁性フォトニック結晶では、フォトニックバンドギャップ構造における光の局在化に起因して、大きなファラデー効果が得られることが知られている。大きな磁気光学効果は、光磁気記録システム、光情報通信デバイスあるいは光検知式バイオ化学センサなどの性能向上に繋がると期待されている。カイラリティを起源とする構造光学活性が、光の進行方向によって打ち消しあう相反的であるのに対して、磁気光学活性は、進行方向に依存しない非相反的の性質を示す。カイラリティと磁性の両立は、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた系の構築であり、基礎物理の観点からも興味深い研究内容である。

これに対して研究代表者は、磁性積層膜、磁性微粒子、あるいは、2次元周期磁性ナノ格子など磁性ナノ構造体の光磁気物性に係る基礎研究ならびにデバイス応用を進めてきた。垂直磁気異方性を有する強磁性 - 貴金属ナノ粒子では、局在プラズモン共鳴に起因した特異な光磁気物性「磁気光学位相反転」を報告している[3]。また、磁性積層膜では、磁気光学的な干渉(キャビティ)効果を利用することで、通常の数百倍におよぶ巨大な磁気 Kerr 効果を達成している[4]。大きな磁気光学効果を有するこれら磁性ナノ構造体を用いることで、光集積回路における超小型光アイソレータ、超高速空間光変調素子、次世代の高密度光磁気記録媒体あるいは高感度バイオ化学センサなどの実現が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、磁性ナノ構造体におけるこれまでの成果を総合的に活用することで、磁気光学に係る新たな物理現象の発現、ならびに、化学バイオ計測の高性能化に繋がる新たな革新的デバイスの実現を目的として研究を行った。磁性積層膜では、磁気光学キャビティ効果のデバイス展開を図るため、磁気光学素子の設計手法を確立するとともに、各種バイオ化学センサへの応用について検討した。さらに、表面プラズモン共鳴が、垂直磁気光学特性(極 Kerr 効果)に与える影響について明らかにするとともに、水素ガスセンサへの応用の可能性について検討した。磁気光学効果を利用した光検知式センサでは、交流磁場による周期的な磁化反転を用いた同期検出により、検出信号のノイズ低減が可能である。また、磁気光学信号は、測定光の強度変動に影響されないことから、ロバスト性の向上にも有効であり、高性能バイオ化学計測デバイスの実現が期待できる。一方、2次元周期ナノ構造を有する磁性ナノ格子においては、非相反的光学活性に係る新たな物理現象の発現を目的とした研究に取り組んだ。特に、伝導電子を介した反強磁性結合(RKKY 相互作用)を利用することで、波長に比べて十分に短い数 nm の距離でのスピンの打ち消し合いを発生させ、光学的に疑似的な非磁性状態を実現した。光学的カイラリティとスピン制御との融合を図ることで、空間および時間反転対称性に係る新たな物理現象の発現を目的としたものである。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、光磁気物性に係る新たな物理現象の発現のみならず、実際のデバイス展開に繋がる研究成果を得ることを目的として研究を行った。具体的には、(1)磁気光学キャビティ効果とデバイス展開、(2)垂直磁化積層膜における磁気プラズモン共鳴、(3)磁性ナノ格子における非相反光学活性の3項目について検討した。試料の作製には、マグネトロンスパッタ法を用い、電子線リソグラフィおよび Ar イオンミリングを用いた微細加工により磁性ナノ格子を作製した。磁気光学特性は、室温および大気中にて測定を行い、磁気光学効果を利用した水素ガスセンサ、および、カイラル分子(光学活性物質)を高精度に測定することが可能な新規計測デバイスの開発に取り組んだ。本研究は、非相反的光学活性を利用した高感度バイオ化学センサなど化学バイオ計測に係る新たなを基盤技術の確立を最終的な目標とした。

## 4. 研究成果

### (1) 磁気光学キャビティ効果とデバイス展開

#### 磁気光学キャビティ素子の設計

光の波長程度で構成された磁性積層膜では、光干渉により磁気光学性能が増大する。磁性酸化物薄膜と非磁性誘電体薄膜とを周期的に積層した一次元磁性フォトニック結晶では、光の局在化に起因して、大きなファラデー効果が得られる。

これに対して研究代表者は、【表面ハーフミラー層 / 磁気光学干渉層 / 全反射層】積層膜を基本構造とする磁気光学キャビティ素子において、磁気光学性能の増大を報告している。図 1(a) に示すように、測定光の波長が、磁気光学干渉層の光学的な厚さの 4 倍となる共鳴条件で、磁気光学効果の極性が急峻に反転し、近傍波長では、磁性単層膜に比べて、数百倍におよぶ巨大な磁気 Kerr 回転角が得られる。本研究課題では、直線偏光に対するマトリックス法を用いた光学シミュレーションによって、磁気光学キャビティ素子の設計手法を確立した。特に本現象は、ハーフミラー層の光学特性を含めた表面状態の変化に敏感であり、各種バイオ化学センサとして応用が可能である。センサ性能は、測定精度と検知感度によって評価される。一般に、磁気光学特性の測定精度は、反射率:  $R$  および Kerr 回転角:  $\theta_K$  を用いて、 $R \cdot \theta_K$  で与えられることが知られている。同様に、検知感度は、Kerr 回転角の波長依存性:  $\Delta\theta_K$  を用いて、 $R \cdot \Delta\theta_K$  によって評価することができる。図 1(b) は、積層膜および単層膜の性能指数の比較を示しており、磁気光学キャビティ効果の有効性を理論的に確認することができた。

#### 水素ガスセンサへの応用

磁気光学キャビティ効果の水素ガスセンサへの応用について検討した。次世代のエネルギー源として注目されている水素は、爆発の危険性の高い可燃性ガスでもある。接触燃焼式あるいは半導体式といった現在市販の水素ガスセンサは、応答を電気信号としてとらえるため、センサ自体が爆発の火種となる危険性を持っている。一方、光検知式センサでは、水素ガスを実際に検出する検知素子と、光源等を含めた電気部品とが隔離可能なため、防爆対応が容易である。

図 2(a) に示した【表面ハーフミラー層 / 磁気光学干渉層 / 全反射層】積層膜で構成された磁気光学キャビティ素子では、大きな磁気 Kerr 回転角が得られる。さらに、積層膜の磁気光学特性は、表面状態に敏感であり、表面ハーフミラー層での化学反応を利用することで、各種バイオ化学センサへの応用が可能である。本研究では、表面ハーフミラー層に Pd 薄膜を用いることで、水素ガスセンサとしての実現可能性について検討した。図 2(b) は、波長: 658 nm の半導体レーザを用いて実際に、室温での水素ガスの検知実験を行った結果である。大気中での水素の爆発下限濃度(4%)に対して、約  $\pm 25$  度の非常に大きな偏光角の変化が得られている。このとき、水素ガスに対する応答が、測定光の強度に影響されないことも確認した。ロバスト性の向上やノイズ低減が期待できる磁気光学式センサでは、安全かつ安定した検出を特徴とする水素ガスセンサの実現が期待できる。本研究内容に関しては、令和元年度の秋田県・補助事業に採択され、地元企業の技術者と実用化を目指した共同実験を進めている。また、地元新聞「秋田魁新報」で紹介されるなど、地域活性化に繋がる研究成果として期待されている。

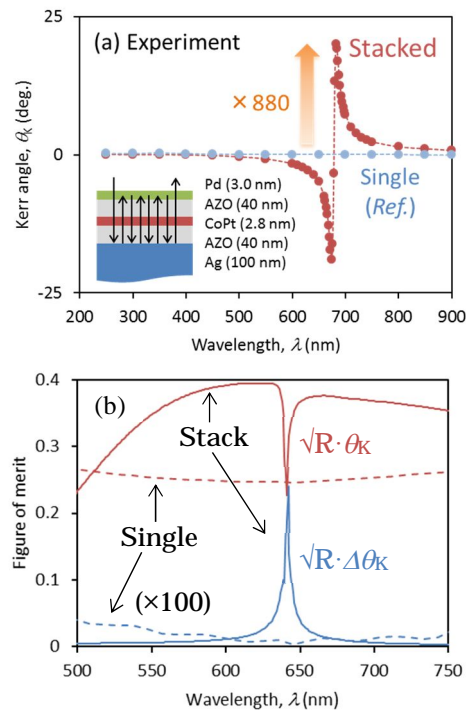


図 1. 磁性積層膜における磁気光学キャビティ効果と性能評価

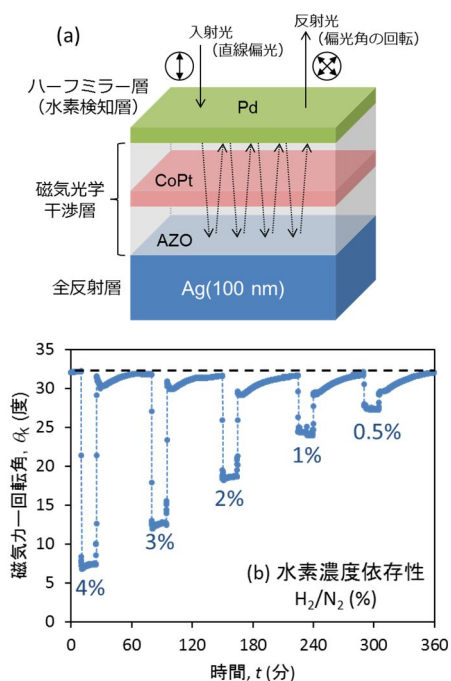


図 2. 磁気光学キャビティ効果を利用した水素ガスセンサの開発

## カイラル分子計測への応用

アミノ酸やグルコースなどのカイラル分子(光学活性物質)に直線偏光を入射すると、偏光面が回転する。この回転角度(旋光度)を測定することで、溶液の濃度などの情報が得られる。旋光度を高精度に測定するため、一般に、磁気ファラデー素子により入射光の偏光を交流変調する方式が用いられる。本研究では、磁気光学キャビティ効果を利用することで、旋光度の新たな計測手法の開発を目的として検討を行った。磁気光学キャビティ素子は、【表面ハーフミラー層/誘電体干渉層/軟磁性反射層】積層膜で構成し、磁気光学特性は、波長:658 nm の半導体レーザーを用いて、交流磁場を膜面内、かつ測定光の入射面に対して直交方向に印加する横カー配置により測定した。横カー効果では、磁性体の磁化方向に応じて反射光の強度が変化する。磁気光学キャビティ効果では、 $\pm 50\%$ 程度の非常に大きな反射光の変化率が得られる。

磁気光学効果は、測定光の強度には依存しないため、入射光の強度を変えても反射光の変化率は一定である。一方、磁気光学キャビティ素子における干渉現象は、入射光の偏光状態に敏感である。図3に示すように、磁気光学特性は、入射光の偏光角に依存して急峻に変化する。偏光角に対する反射光の変動を予め導出しておくことで、旋光度を高精度に測定することが可能である。実際に、グルコース濃度:0.05%が計測可能であることを確認した。本研究内容に関しては、平成30年度応用物理学学会講演会にてPoster Awardを受賞するとともに、特許登録された(特許第6368880号)。消費電力を市販装置の1/100に低減した試作機を開発するなど、民間企業と製品開発を進めている。

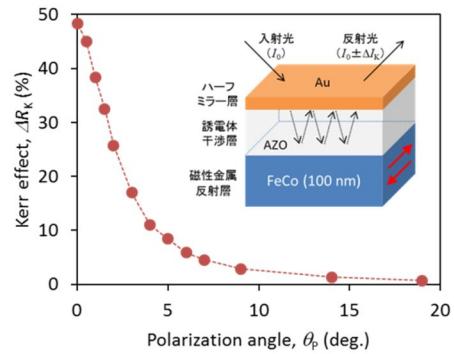


図3. 磁気光学キャビティ効果を利用した旋光度計測手法の開発

## (2)垂直磁化積層膜における磁気プラズモン共鳴

近年、表面プラズモン共鳴による磁気光学効果の増大が注目されている。磁気プラズモン共鳴に関しては、膜面内に磁化容易軸を持つ面内磁化積層膜に関する報告が一般的である。これに対して本研究課題では、垂直磁気特性を有する[CoPt/Ag]積層膜における表面プラズモン共鳴について検討した。膜構成および測定条件など、表面プラズモン共鳴と磁気光学特性(極 Kerr 効果)の関係を明らかにするとともに、化学センサへの応用の可能性についても検討した。

図4(a)に、[CoPt/Ag]積層膜で構成された磁気プラズモン素子の概略図を示す。マグネトロンスパッタ法によってガラス基板上に作製した試料は、イメージジョンオイルによりプリズムと光学結合した。垂直磁気特性の向上を図るため、Ag 貴金属層の上下には ZnO 層を形成した。積層膜の磁気光学特性は、各層の厚さを含めた膜構成、測定光の入射角度などに大きく依存する。特に、表面プラズモン共鳴が発生する条件下では、磁気光学効果の大きな増強が可能である。図4(b)に示すように、反射光が最小となる入射角度において、 $\pm 21.2$ 度の磁気 Kerr 回転角が得られた。この値は、積層膜の表面側から測定した場合での通常の極 Kerr 効果に比べて、約100倍に相当し、表面プラズモン共鳴が磁気光学効果の増強に有効であることを確認した。また、磁気光学特性は、Ag 層の厚さにも非常に敏感であり、1 nm 以下の範囲で、極性が急峻に反転する。さらに、磁気プラズモン共鳴は積層膜の表面状態にも敏感であり、各種化学センサとして利用することが可能である。一例として、積層膜の最表面に Pd 層を形成することで、水素ガスセンサへの応用について検討を行い、室温かつ大気中において、水素/窒素混合ガスの導入にともなう磁気光学ヒステリシス曲線の明瞭な変化を確認することもできた。

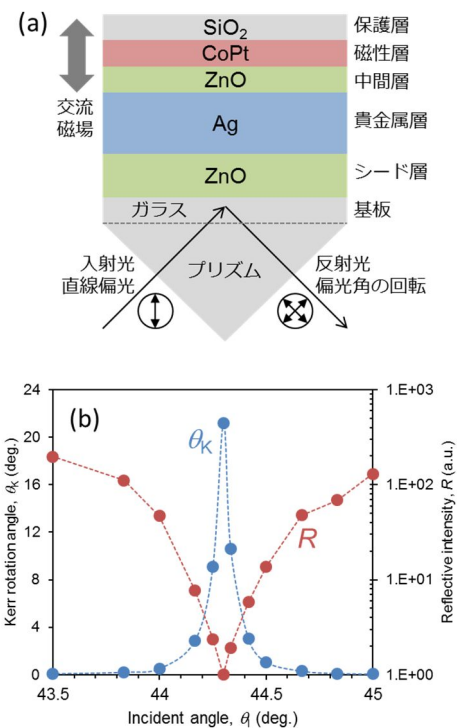


図4. 磁気プラズモン共鳴による磁気光学効果の増強

### (3)磁性ナノ格子における非相反光学活性

非相反的光学活性に係る新たな物理現象の発現を目的として、2次元周期ナノ構造を有する磁性ナノ格子に関する研究を行った。光学的キラリティとスピン制御との融合を図ることで、空間および時間反転対称性に係る新たな物理現象の発現、さらには超高感度のバイオ化学センサなど革新的光デバイスの実現を最終的な目標としたものである。空間反転対称性「キラリティ」に関する研究はこれまで、鏡像対称を持たない円型ナノ構造体などを対象としてきた。しかしごく最近、円形開口などアキラルな構造体でも、キラルな電磁場の発生が報告されている[5]。プラズモン近接場に起因する本現象は、Superchiral Light と呼ばれ、キラル分子センサなどへの応用が期待されている。一方、時間反転対称性に係る磁気光学の研究では一般に、磁性体の磁化方向を制御することで機能性の発現が試みられる。磁性体を消磁した場合、磁化の向きが逆方向の領域(磁区)が形成されるが、その大きさは静磁気的エネルギーに起因し、光の波長と同程度、あるいはそれ以上で、光学的に非磁性状態を形成することは困難である。これに対して本研究では、伝導電子を介した反強磁性結合(RKKY相互作用)を利用することで、波長に比べて十分に短い数 nm の距離でのスピンの打ち消し合いを発生させ、光学的に疑似的な非磁性状態を実現した。さらに微細加工を施すことで、疑似的な磁性ナノ格子の作製を試みた。反強磁性結合型積層膜には、[CoPt(5 nm)/Ru(0.5 nm)/CoPt(10 nm)/Ru(100 nm)]を用いた。残留磁化状態では、上下磁性層の磁化が反平行配列となり、磁気光学効果は消失する。

上記試料に対して、図 5(a)に示すように、上部の CoPt 磁性層のみに、電子線リソグラフィおよび Ar イオンミリングを用いて微細加工を行った。上部層のみにホールパターンを形成することで、疑似的な磁性ドットが構築できる。図 5(b)は、直径:200 nm の疑似磁性ドットアレイの極 Kerr 測定の結果である。加工前には見られなかった残留磁化状態での磁気光学効果が観測できる。一般に、磁性単層膜では、ドットサイズの減少とともに、飽和磁場が急激に増加し、磁化反転には大きな磁場を必要とする。一方、疑似磁気パターンの磁化制御は、下部の CoPt 連続膜の磁化反転によって行われる。デバイス駆動に必要な印加磁場の増大を抑えることが可能であり、光機能デバイスへの応用に対して有利と考えている。本研究内容に関しては、今後、磁性 / 非磁性状態の疑似的アレンジが可能でこれまでにない光共振器の実現を予定している。さらに、プラズモン近接場による局所キラル電磁場を組み込むことで、高度かつ多彩な偏光制御を可能とする疑似メタマテリアルへと発展させる計画である。

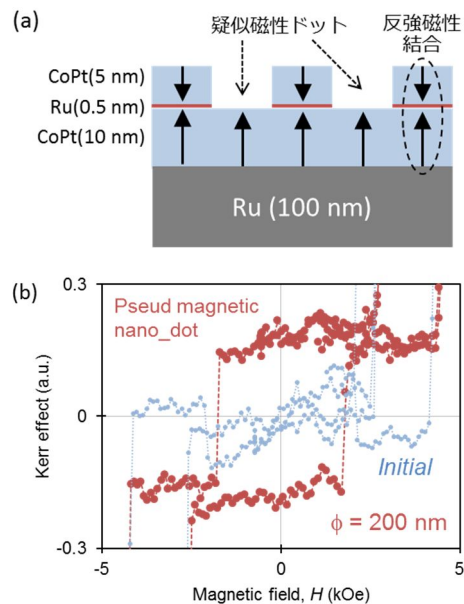


図 5. 反強磁性結合型積層膜による疑似磁性ナノ格子の作製

### <引用文献>

- [1] M. Kuwata-Gonokami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 2005, 227401
- [2] 佐藤勝昭, 光と磁気, 朝倉書店, 2011
- [3] H. Yamane *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 2015, 052409
- [4] H. Yamane *et al.*, Materials Transactions **57**, 2016, 892
- [5] A. Vázquez-Guardado *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 2018, 137601

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山根治起	4. 巻 139
2. 論文標題 磁性積層膜における磁気光学キャビティ効果を利用した水素ガスセンサの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気学会論文誌E	6. 最初と最後の頁 317-322
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejsmas.139.317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yamane, Y. Isaji, K. Takeda Y. Yasukawa and M. Kobayashi	4. 巻 124
2. 論文標題 Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic nanostructures consisting of a CoPt layer and noble-metal grains	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 083901-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5036983	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yamane, Y. Kondo, Y. Isaji, K. Takeda and M. Kobayashi	4. 巻 43
2. 論文標題 Perpendicular Magnetic Properties of [CoPt/AZO/Ag] Multilayered Films for Magneto-Optical Chemical Sensing Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 213-217
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14723/tmrsj.43.213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 山根治起
2. 発表標題 [CoPt/Ag]積層膜における磁気プラズモン共鳴とセンサ応用
3. 学会等名 2020年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山根治起, 安川雪子, 小林政信
2. 発表標題 2次元ナノ構造を有する反強磁性結合型CoPt積層膜の磁気特性
3. 学会等名 2019年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yamane
2. 発表標題 Chemical and biological sensing system using magneto-optical cavity effects on magnetic stacked films
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2019 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根治起, 高橋慎吾, 山川清志, 高橋幸希, 世古暢哉, 住吉研, 重村幸治, 三浦聡
2. 発表標題 磁性積層膜における磁気光学キャビティ効果を利用した水素ガスセンサの開発
3. 学会等名 電気学会 第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根治起, 高橋慎吾, 山川清志, 高橋幸希, 世古暢哉, 住吉研, 重村幸治, 三浦聡
2. 発表標題 磁気光学干渉素子を用いた旋光度計測手法の開発
3. 学会等名 2018年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根治起, 安川雪子, 武田啓輔, 伊佐地育圭, 小林政信
2. 発表標題 CoPt-Agナノ構造体における局在プラズモン共鳴と磁気光学特性
3. 学会等名 第42回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamane and M. Kobayashi
2. 発表標題 Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic nanostructures consisting of CoPt nano-layer and noble-metal nanoparticles
3. 学会等名 2nd World Congress on Nano Science and Nano Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamane
2. 発表標題 Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic nanostructures consisting of CoPt nano-layer and noble-metal nanoparticles
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2018 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamane
2. 発表標題 Magneto-optical Cavity Effect on Perpendicular Magnetic Multilayers for Chemical Sensing Applications
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2017 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年



〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ガス検知装置	発明者 世古暢哉, 山根治起	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-067141	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 旋光度測定装置	発明者 山根治起	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-37602	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 旋光度測定装置	発明者 山根治起	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許6368880	取得年 2018年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

なし
----

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
---------------------------	-----------------------	----