

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420277

研究課題名(和文) ナノ構造の導入によって機能を高めた光磁気材料の開発

研究課題名(英文) Development and evaluation of magntooptical materials introducing nano structures

研究代表者

内田 裕久 (Uchida, Hironaga)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30271000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： ナノ構造を材料に導入することによって、その材料が本来持っている機能をさらに高めることができる。周期的配列構造を持つAu粒子と磁性ガーネット複合構造体では、プラズモン共鳴が複数現れ、それぞれの共鳴波長でファラデー回転角が増大する。本研究では、このような構造体を作製し、それらの光学および磁気光学特性について実験とFDTD法によるシミュレーションにより光学応答について明らかにした。

構造体の光分布を高分解能で観察するため、無開口プローブを用いる近接場光学顕微鏡(SNOM)の開発を行った。また微細構造を持つ磁気光学構造体を開発するためにレーザー描画装置を開発した。

研究成果の概要(英文)： Introducing nano-structure can enhance an original function of a material. Composite structures with periodically arranged Au particles and magnetic garnet show several absorption bands excited by surface plasmon resonances in their transmissivity spectra, and they enhanced Faraday rotation angles at these wavelengths of plasmon resonance. By experiments and FDTD simulations, we examined the optical and magneto-optical properties of the structures. In order to observe optical distribution with high resolution around the Au particles, we fabricated a scanning near-field microscope using an aperture-less probe. In addition, we developed a laser lithography system to fabricate fine pattern.

研究分野：電気電子材料

キーワード：磁気光学効果 プラズモン共鳴 Au粒子 磁性ガーネット FDTD 周期配列

## 1. 研究開始当初の背景

透明な磁性体である磁性ガーネットのバルク材料は、光通信における光アイソレータの中で利用されているが、薄膜では回転角を大きくすることが難しい。そのため周期構造を導入することで、薄膜でも大きな回転角を得ることができる磁性フォトニック結晶[M. Inoue, H. Uchida, et al., *IEICE Trans. Electron*, E91-C 1630 (2008).]が開発された。これは光の波長ほどの誘電体の周期構造を持ち、光の干渉効果によってフォトニックバンドギャップの中の局在モードで、高い透過率と大きなファラデー回転角を発現する。

申請者らは動作原理が異なるが、Au ナノ粒子を磁性ガーネットの中に埋め込んだ試料では、表面プラズモン共鳴を利用して磁気光学効果を増大させることができることを見出した。Au ナノ粒子はスパッタ法で成膜した Au 薄膜を加熱することで作製し、成膜と加熱を繰り返すことでナノ粒子のサイズや数密度を変えることができる。それらのナノ粒子の上から磁性ガーネットを成膜することで複合ナノ構造体となる。透過率スペクトルにおいて、約 600nm 付近で局在型表面プラズモン共鳴の励起による光吸収があり、同波長でファラデー回転角を 20 倍ほど増大させることができる[H. Uchida, et. al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol. 44, 064014-1-7 (2011)].

表面プラズモン共鳴による磁気光学効果の増大については、光波長以下の直径を持つ周期的な孔を設けた金属強磁性体に光を入射すると見かけ上透過率が増大し、大きな磁気光学効果が現れること[V. I. Belotelov, et al., *J. Mag. Mag. Mat.* 300, e260 (2006)], Fe 核/誘電体膜/Ag 外被膜から成るナノオニオン構造[M. Abe, et al., *Phys. Rev. B* 70, 23, 235103 (2004)]により表面プラズモン共鳴によって大きなカー回転角が得られるという結果が計算により得られている。実際に実験で得られている報告としては、Au/YIG のグラニュー膜でのカー回転角の変化[S. Tomita et al., *Phys. Rev. Lett.* 96,167402 (2006)], Au/[Co/Pt]<sub>n</sub>/Au のサンドイッチ構造アレイでのカー回転角の増大[G. X. Du, et al, *J. Appl. Phys.* 107, 09A928 (2010)]などがある。

## 2. 研究の目的

本研究ではプラズモン共鳴を利用して磁気光学効果を大きくするために、Au 粒子直径、周期、配列を制御した構造体を作製する。これにより物理的な現象が明瞭に現れることが期待できる。作製したプラズモニック構造体の光学および磁気光学応答、偏光状態の解析、近接場光学顕微鏡 SNOM を開発して観察を行い、構造との関係を明らかにする。複素屈折率を用いて、磁気光学効果増大に適

する構造をマトリクスアプローチ法などのシミュレーションによって求め、磁気光学効果増大とそれを制御するための方法を検討する。

また本研究では、ナノスケール構造を持つ磁気光学材料を作る方法を開発すること、本研究では幾つかの方法を試みる。ここではレーザ描画装置を開発して、それにより構造の開発を試みる。

## 3. 研究の方法

磁気光学プラズモニック構造体は、電子線描画装置を用いて、石英基板上に周期的に配列させた柱状 Au を作製し、それを電気炉によって 1000°C で加熱することによって球の粒子を作製し、その上にビスマス置換型イットリウム鉄ガーネット Bi:YIG を成膜することにより作製した。本研究では、作製した正方配列をした Au ナノ粒子と磁性ガーネット (Bi:YIG) との複合構造体について、周期と粒径を変えた試料の透過率スペクトルを測定し、時間領域差分法 (FDTD 法) を用いて、磁気光学プラズモニック構造体の Au ナノ粒子の周期と粒径を変えたときの透過率スペクトルと電界分布を求めた。本研究では、透過率や電界分布などの光学応答を FDTD Solutions (Lumerical Solutions Inc.) によって求めた。

## 4. 研究成果

### 4-1. 磁気光学プラズモニック構造体の開発と光学応答

図 1(a) と (b) に、粒径が 109nm と 103nm のやや大きな Au ナノ粒子が正方配列した試料の SEM 像を示す。これらの大きな粒径の Au ナノ粒子と Bi:YIG との複合構造体の透過率とファラデー回転スペクトルを図 2 に示す。大きな粒径の試料では、複数のプラズモン共鳴による光吸収バンドが現れ、同波長でファラデー回転角が増大している。図 2(a) に示す透過率スペクトルから、長波長側にある大きな光吸収バンドは、周期が 200nm, 300nm, 400nm と大きくなるにつれて長波長側へ移動しているのが分かる。短い波長側にある吸収バンドについては、周期 200nm の試料では吸収バンドの数は 2 個であり、周期 300nm

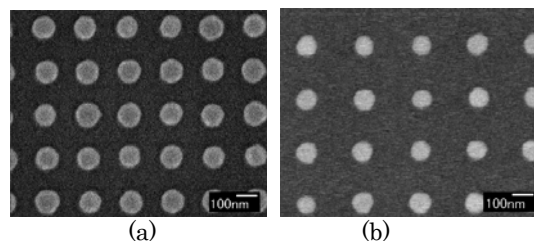


図 1 大きな粒径を持つ正方配列 Au ナノ粒子の SEM 像. (a) 周期 p 200 nm, 粒径 d 109 nm, (b) p 300 nm, d 103 nm.

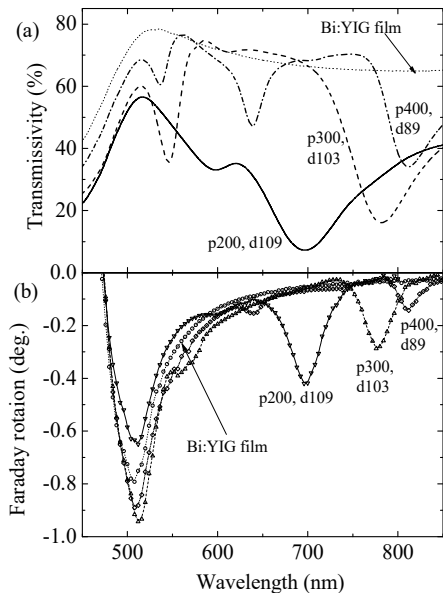


図2 正方配列したやや大きなAuナノ粒子(図1)の上に磁性ガーネットBi:YIGを110nm成膜して作製したプラズモニック構造体の透過率スペクトルとファラデー回転スペクトル. 図中で,周期をp, 粒径をdで表す. 比較のためBi:YIG単層膜のスペクトルを示す.

と400nmの試料では吸収バンドが3個ある. この理由は実験結果からだけでは求めることができないため, 後で述べるFDTD法によるシミュレーションを行った.

実験結果では, 大きなAuナノ粒子では複数のプラズモン共鳴吸収バンド(図2)が現れるが, 小さなAuナノ粒子では1個の吸収バンドだけが現れた. このような数の違いが生じる境があるのか, そして複数の吸収バンドが現れた構造では, それぞれの吸収バンドの移動にはどのような規則があるものなのかが明らかになっていない. そこでFDTD法を用いて, Au粒子の粒径を100nmと固定し, 周期を変えて求めた透過率スペクトルを図3に示す. 最も長波長に現れる吸収バンドNo.1は, 周期が増加するにつれてほぼ線形に長波長側へ移動している. しかし, より短い波長で現れる吸収バンドのNo.2は波長による変化は小さい. その他にもNo.3, No.4, No.5のように周期とともに長波長側にシフトする吸収バンドがある.

図4に, 大きな粒径100nmのときの構造体の透過率スペクトルの等高線図を示す. ほぼ垂直な曲線No.2があり, そして曲線No.1とNo.3~No.6の周波数とともに変化する吸収バンドがある. 長い波長の範囲では, 線形ではないが, No.1の周期250~600nmの範囲ではほぼ線形の関係があり, その傾きは0.98nm(波長)/nm(周期)である. またNo.2の吸収バンドの曲線は, No.1, No.3, No.5の吸収バンドの曲線と交差しているが, そこでは大きな光の吸収が起こっている. 例えば, 曲線No.1と曲線No.2が交差する位置, つまり波長780nm, 周期160nm付近の比較的広い範囲

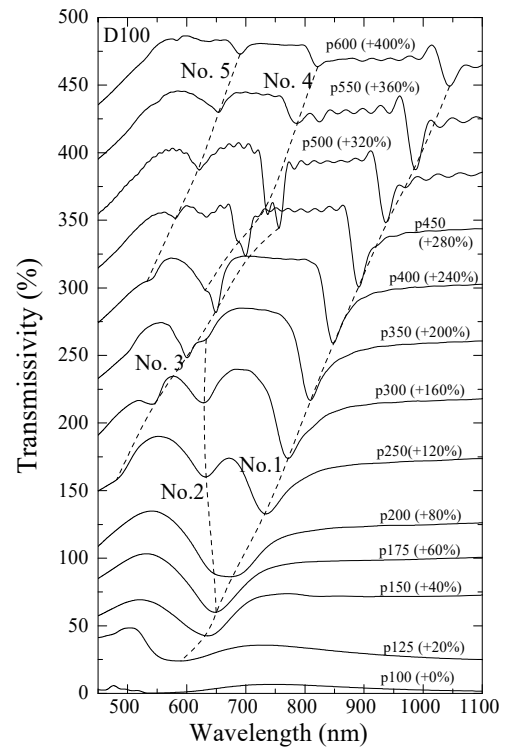


図3 FDTD法によって求めた, 正方配列したAuナノ粒子を含む構造体の透過率スペクトルの周期依存性. 粒径をd100nmとし, 周期pを変えた. グラフが重ならないように, 本来の透過率にカッコで示すオフセット分を加えている. 同じ種類の吸収バンドに番号を付け, 点線で結んでいる.

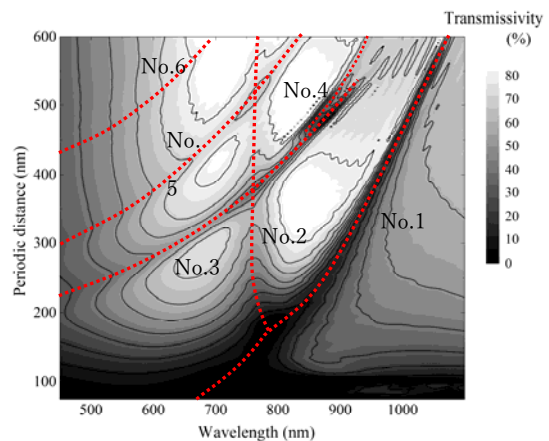


図4 FDTD法で求めた, 波長と周期に依存する透過率の等高線図. Auナノ粒子の粒径を100nmとし, 周期を変化させた. 図7と同じプラズモン吸収バンドに番号付けをしている.

で大きな光吸収が起こる。このような吸収バンドが重なる位置は複数あり、どの位置でも吸収バンドが大きくなっている。また、プラズモニック構造体の周期によって、吸収バンドの数が異なることが実験では観察されていたが、この現象も等高線図から理解することができる。例えば、周期 170nm では、吸収バンドは 1 個であるが、250nm では 2 個あると言える。波長 500nm 以下では Bi:YIG の光吸収が大きくなるため、小さな吸収バンドの No. 3 を見分けることが難しくなる。さらに周期 300nm では、No. 1, No. 2, No. 3 の 3 つの吸収バンドが透過率スペクトル上に見えることになる。これにより実験で得られた透過率スペクトルにおいて、周期によって吸収バンドの数が変わることも理解できる。

#### 4-2. レーザ描画装置の開発

本研究では微細構造を作るための手段としてレーザ描画装置の開発を行った。この装置は、オートフォーカス機構を備え、線幅 2  $\mu\text{m}$  以下で任意のパターンを広範囲で作製することができるものを目指している。フォトマスクを使用することなしにパターンを作製することはコストの面で利点がある。

図 5 (a) は、動作試験のために作製したメタマテリアルのスプリットリング共振器を想定して作製した微細パターンであり、(b) はその拡大図である。基準電圧を 4.3 V にしたときの結果であり、描かれた線幅は 3.8  $\mu\text{m}$  とほぼ一定であった。この基準電圧のとき、最小の線幅を得ることができた。焦点が合った位置で最小の線幅が得られることになるが、基準電圧を変えることで焦点をずらし、線幅を変えることができる。波長 405nm の光を用いているため、光の回折限界を考えると、もう少し細い線幅を描くことも可能ではあるが、レーザ光の質、絞りの最適化などの改善が必要になると考えられる。

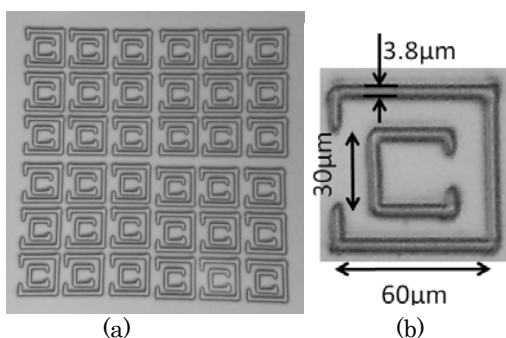


図 5 スプリットリング共振器を想定したフォトレジストのパターン、(b) 拡大図。基準電圧 4.3V

#### 4-3. 無開口プローブを用いる近接場光学顕微鏡 (SNOM) の開発

本研究では、プラズモニック構造体の磁気

光学効果が増大する機構を実験により明らかにするため、Au 粒子周辺の電界分布を観察することができる近接場光学顕微鏡

(Scanning Near field Optical Microscope : SNOM) を用いる。これまでに我々が開発した SNOM はガラスファイバーの先端に金属膜の微小穴がある開口プローブを用いる方式であった。しかし分解能がプローブ先端の開口の大きさで決まり、プラズモニック構造体については、十分な分解能を得ることが難しかったため、無開口プローブを用いることができる SNOM へと改造を開始した。このように高分解能の観察ができる SNOM を用いて、Au ナノ粒子の周辺で発生する近接場を測定し、この試料で起こっている現象について考察を行うことが目的である。曲率半径が小さな AFM カンチレバーの先の探針をチューニングフォークに取り付ける方式の検討を行った。AFM カンチレバーは先端の形が決まっており、材料も選択できる。したがって、より高い分解能の像の観察が期待できる。

図 6 は、この無開口プローブを用いたときのトポグラフ (高低差) 像である。この像は、AFM 像と同じものであり、直径が 500 nm のホールが周期 1  $\mu\text{m}$  で配列した試料となっていることがわかる。SEM においても同様の像が観察されていることを確認した。今後の展望として今回開発した無開口プローブ作製法を用いて、トポグラフ像だけでなく、光強度像の測定を行い、プラズモニック構造体の観察と評価を行う。

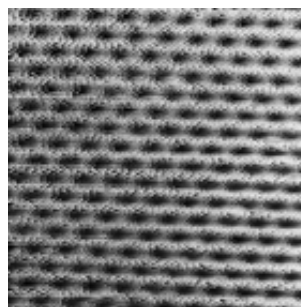


図 6 の微細孔 (ホール) が周期 1 $\mu\text{m}$  で配列した Si 構造体

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 3 件)

1) N. Honda, T. Tsuchiya, S. Saito, H. Uchida, and K. Yamakawa, "Low Temperature Deposition of Co/Pt Film with High Perpendicular Magnetic Anisotropy by Layer Stacking Sputtering", IEEE Transactions on Magnetics, Vol.50, No. 11, 3203104-1-4 (2014).

- 2) 内田裕久, 3.4 近接場光学顕微鏡, 電気学会技術報告書 第 1304 号, 34-37, ナノスケール磁性材料の新機能性の評価と応用調査専門委員会編, (2014).
- 3) 内田裕久, 光磁気工学 — 光磁気の基礎と応用 — 第 37 回日本磁気学会サマースクールテキスト, 27-36 (2014). 7/8
- 4) 土屋垂穂, 本多直樹, 内田裕久, 齋藤伸, 日向慎太郎, “室温作製 Co/Pt 積層膜の磁気特性の積層構造依存性”, 信学技報, Vol.114, No.355, MR2014-38, 59-64 (2014).
- 5) 大木敬介, 大槻健也, 佐藤丈敏, 佐藤春彦, A.A. Fedyanin, 齋藤伸, 内田裕久, 井上光輝, “FDTD 法による磁気光学プラズモン構造体の光学応答の検討”, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-14-191, 15-19 (2014).
- 6) 佐藤春彦, 水野翔太, 齋藤伸, 赤羽浩一, 内田裕久, “反強磁性的層間結合多層膜の光学応答に現れるスピン依存散乱の効果”, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-14-198, 51-55 (2014).
- 7) A. V. Chetvertukhin, A. I. Musorin, T. V. Dolgova, H. Uchida, M. Inoue, A.A. Fedyanin, “Transverse magneto-optical Kerr effect in 2D gold-garnet nanogratings”, J. Magn. Magn. Mater, vol. 383, 110-113 (2015).
- 8) 大木敬介, 佐藤春彦, 磯谷亮介, 齋藤伸, 内田裕久, 井上光輝, “FDTD 法による Au/Bi:YIG 周期構造体における透過率スペクトルと電界分布の検討”, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-15-072, 7-11 (2015).
- 9) 佐藤春彦, 齋藤伸, 水野翔太, 赤羽浩一, 内田裕久, “反強磁性的層間結合を有する Co/Ru 多層膜のマグネトリフラクティブ効果”, 電気学会論文誌 A, vol136, No.4, 174-179 (2016).
- 10) R. Morimoto, T. Goto, J. Pritchard, H. Takagi, Y. Nakamura, P. B. Lim, H. Uchida, M. Mina, T. Taira, M. Inoue, Magnetic domains driving a Q-switched laser, Scientific Reports, 6, 38679 (2016).
- 11) 内田裕久, 大木敬介, 齋藤伸, Andrey A. Fedyanin, 後藤太一, 高木宏幸, 中村雄一, リム パンボイ, 井上光輝, “磁気光学プラズモン構造体における光学および磁気光学効果”, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-16-101, 37-42 (2016).
- 12) 吉本拓矢, 後藤太一, 高木宏幸, 中村雄一, 内田裕久, 井上光輝, “セリウム置換イットリウム鉄ガーネットを用いた近赤外波長域用 磁性フォトニック結晶の形成に関する研究”, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会資料, ED2016-20, pp.35-38 (2016).
- 13) A. Elsukova, N. Akiyama, T. Goto, H. Takagi, Y. Nakamura, H. Uchida, M. Inoue, “Towards fabrication of multiferroic magneto-optical spatial light modulator with magnetostrictive nano-pillars embedded in piezoelectric matrix”, 電気学会マグネティックス研究会資料 MAG-16-100, pp.33-36, (2016).
- 14) 坂野瑛彦, 後藤太一, 吉本拓矢, 金澤直輝, 島田馨, 高木宏幸, 中村雄一, 内田裕久, ロスキャロライン, 井上光輝, 薄膜イットリウム鉄ガーネット導波路のスピン波伝搬特性, 電気学会マグネティックス研究会資料 MAG-17-37, 45-48 (2017).
- その他 9 件
- [学会発表] (計 38 件)
- 1) H. Uchida, S. Saito, A. A. Fedyanin, M. Inoue, “Enhancement of Faraday Effect in Au/Garnet Composite Structures”, MISM 2014, Moscow State University, Russia (2014/6/30)招待講演.
- 2) 内田裕久, “プラズモン共鳴による磁気光学効果の増大”, 電気学会ナノスケール磁性体の新物性と新機能性の応用調査専門委員会, 東京(2014/03/31). 招待講演
- 3) H. Uchida, S. Saito, A. A. Fedyanin, M. Inoue, “Enhancement of Faraday Effect in Au/Garnet Composite Structures”, MISM 2014, Moscow State University, Russia (2014/6/30) 招待講演
- 4) H. Uchida, S. Saito, M. Inoue, “Enhancement of magneto-optical effect assisted by surface plasmon resonance”, The 21th Symposium of MSJ Optical Functional Magnetic Devices and Materials, Technical trend of light function magnetic material and the device, Penang, Malaysia (2014/7/11).
- 5) 本多直樹, 土屋垂穂, 内田裕久, “室温作製原子層積層スパッタ堆積 Co/Pt 膜の磁気特性”, 2014 年度・第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2pA-9 (2014/9/2), 横浜, 慶応大学.
- 6) 齋藤伸, 水野翔太, 赤羽浩一, 佐藤春彦, 内田裕久, “Co/Ru 多層膜の光学応答に現れる

スピン依存散乱の効果”, 2014 年度・第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2pC-10 (2014/9/2), 慶応大学.

7) 内田裕久, 光磁気工学 – 光磁気の基礎と応用 –, 日本磁気学会 サマースクール, 東京(2015/7/24). 依頼公演

8) 内田裕久, “光磁気の基礎と最近の応用”, 第 2 回知能エレクトロニクス・テクノフォーラム, 東北工業大学, 依頼講演 (2015/10/17).

9) H. Uchida, A. A. Fedyanin, Magneto-optical nanostructures for 3D display, holography memory and ultrafast optical switching, Anniversary Scientific Session «Progress and Trends in Science and Technology» To Commemorate 10 Years of Partnership Between RFBR and JSPS, (2015/10/21) Moscow State University, Russia. 招待講演

10) 内田裕久, 齊藤伸, 井上光輝, “ナノ構造を持つ磁性体による光の制御”, 第 23 回日本磁気学会光機能磁性材料・デバイス専門研究会「スピンおよびナノ構造の最新技術と応用」, 東京 中央大学駿河台記念館 (2015/03/18). 招待講演

11) H. Uchida, K. Ooki, H. Sato, S. Saito, Y. Mizutani, R. Isogai, M. Inoue, “Optical and Magneto-Optical Responses on Plasmonic Composite Structures with Squarely Arranged Gold Particles and Magnetic Garnet”, MORIS 2015, Penang, Malaysia (2015/12/1)

12) 佐藤春彦, 水野翔太, 齊藤伸, 赤羽浩一, 内田裕久, “Co/Ru 多層膜のマグネトリアクティブ効果の積層構造依存性“, 平成 27 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, YS-13-D13 (2015/2/28) 口頭. 郡山, 日本大学

13) 大木敬介, 大槻健也, 佐藤丈敏, 佐藤春彦, Andrey A. Fedyanin, 齊藤伸, 内田裕久, 井上光輝, “FDTD 法を用いた磁気光学正方配列構造体の光学応答の研究”, 平成 27 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, YS-13-F12 (2015/2/28) 口頭. 郡山, 日本大学

14) 前川雄哉, 内田裕久, “レーザ描画装置の開発と描画性能の評価”, 平成 27 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, YS-13-P22 (2015/2/28) ポスター. 郡山, 日本大学

15) 内田裕久, 大木敬介, 佐藤春彦, 磯谷亮介, 齊藤伸, 井上光輝, “Au/Bi: YIG 周期構造体の光学および磁気光学応答”, 第 39 回日本磁気学会学術講演会, 8pB-3 (2015/9/8). 名古屋大学

16) H. Uchida, K. Ooki, S. Saito, T. Goto, H. Takagi, Y. Nakamura, P. B. Lim and M. Inoue, “Optical and Magneto-Optical Properties in Bi:YIG/Au Plasmonic Composite Structures”, Baikral International Conference, Magnetic Materials. New Technologies BICMM-2016, Listvyanka, Russia (2016/8/23). 招待講演 Plenary Talk

17) 大木敬介, 佐藤春彦, 日向慎太郎, 齊藤伸, 内田裕久, 井上光輝, “FDTD 法を用いた Au/Bi:YIG 周期配列構造体における光学応答の研究”, 平成 28 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, YS-14-C10 (2016/3/1) 口頭. 郡山, 日本大学

18) 内田裕久, “磁気工学プラズモニック構造体における磁気光学効果”, 第 17 回九州・山口・沖縄磁気セミナー, (2016/5/29) 口頭, 久米島町, イーフ情報プラザ

19) M. Inoue, Y. Nakamura, H. Takagi, T. Goto, P. B. Lim and H. Uchida, Artificial Magnetic Lattices and Their Optical and High Frequency Applications, 第 40 回日本磁気学会学術講演会 シンポジウム, 06 p C-4, pp.117-118 (2016/8/6) 金沢大

その他 19 件

[図書] (計 1 件)

1) 内田裕久, 井上光輝, “5.4.5 機能素子”, 磁気便覧, 日本磁気学会編, 丸善出版 678-688 (2016).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.spin.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 裕久 (UCHIDA, Hironaga)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 30271000