

令和元年6月19日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06273

研究課題名（和文）厳密制御した局在表面プラズモン共鳴型磁気プラズモニック材料：磁気センサへの展開

研究課題名（英文）Magnetic plasmonic materials based on precisely controlled localized-plasmon resonance: development of magnetic sensors

研究代表者

安川 雪子 (YASUKAWA, Yukiko)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10458995

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）：磁気Kerr効果を示すTbFeCo垂直磁化膜を用いてTbFeCoプラズモニック材料の開発を目的とした研究を行った。TbFeCoプラズモニック材料を将来的にセンサに応用するには、磁気Kerr効果の飛躍的な増大が必須である。そこでこれを実現するためTbFeCo膜とAuナノ粒子の複合材料を作製した。粒子径、粒子間隔、結晶配向を極めて厳密に制御したAuナノ粒子自己組織化構造の形成技術確立した。これを下地層としてTbFeCo膜を成膜して極Kerr効果を測定した。その結果、TbFeCo膜と比較し、同じ膜厚でAuナノ粒子を複合した材料ではKerr回転角の約3倍の増大に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は厳密制御した局在表面プラズモン共鳴を主軸とし、垂直磁気異方性を有する磁性薄膜の磁気光学効果（極Kerr効果）の数十倍の増幅を狙った研究である。すなわち本研究はこれまで基礎研究が主流であった局在表面プラズモン共鳴現象の工学的な応用を目指した研究であり、これが可能となれば我々が工学的に利用可能な物理現象が増えることになる。また局在表面プラズモン共鳴現象と磁気的性質の相関を狙う本研究は、光（電場）と磁気との相互作用を利用したデバイスの開発にむけた基盤的な研究を確立する。

研究成果の概要（英文）： In this study, we aimed a development of TbFeCo plasmonic materials using TbFeCo magnetic thin film, which exhibits perpendicular magnetic anisotropy and magnetic Kerr effect as well. For the application of the present materials to high sensitive sensors in future, an outstanding enhancement of magnetic Kerr effect of the materials is essential. In order to achieve the Kerr enhancement, TbFeCo film and Au nanoparticles were combined. We formed self-organized Au nanoparticles with precisely controlled particle diameters, intervals, and crystal orientation of the particles. The self-organized Au nanoparticles were utilized as an underlayer of TbFeCo film, and the polar Kerr effect of the specimen was measured. The Kerr rotation angle was three times higher for a specimen consisting of TbFeCo/Au nanoparticles than that of TbFeCo. This enhancement would be due to the enhancement of electric fields in the vicinity of Au nanoparticles by an excitation of localized-surface plasmon resonance.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：磁気光学効果 垂直磁化膜 局在表面プラズモン共鳴

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全世界で生産されるデジタル情報の容量、「デジタルユニバース」が爆発的に増加し続けている今日、デジタルユニバースは~8.6 ゼタ(~ 8.6×10^{21})バイトを超え人類は「ビッグデータ」時代に入りました。ビッグデータ時代では、我々はセンサから得られる莫大な情報に支えられている。これはセンサ市場が4兆円超と巨大で、2020年までに年間1兆個のセンサの生産が見込まれていることから裏付けられる。一方、工業排水中の有害磁性物質が大きな環境問題になっており、水中の有害磁性物質から生じる微弱磁界を検出可能な高感度センサの開発が社会的に強く要求されている。従来のセンサ類では検出不可能な水中の微弱磁気信号をセンシング可能なセンサの開発は未解決の重要課題である。

以上の背景より、磁気光学(MO)効果、とりわけ磁気光学 Kerr 効果(MOKE)を利用した新奇センサ材料の開発を本研究は目的とする。開発する MOKE 型センサは、光の偏向角の相違から有害磁性物質の有無を検出し、光・電磁波・ケミカル・バイオ・機械・物理等のセンサ類と比較して1桁以上優れた検出感度の実現を目標値とする。MOKE 物質の中でも、希土類-鉄族非晶質系合金の TbFeCo 薄膜は優れた垂直磁気異方性を示し、Kerr 回転角(θ_K)が0.3~0.45°と大きく MO 記録材料として実用されてきた。MOKE 型超高感度センサの開発には、材料が十分大きな θ_K を示す必要がある。一方、金属粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用した MO 効果の増大がこれまでに報告されており、金属粒子と MO 薄膜を複合した材料の研究が行われてきた。Au 粒子と MO 効果を示す磁性ガーネット薄膜材料では、Au 粒子が励起する LSPR によるガーネット薄膜のファラデー回転角の増大が報告された。しかし従来研究では金属粒子がランダムに MO 薄膜に分散しており、このランダムな分散が原因で、LSPR による効率的な電場増強効果が見られない問題点がある。従って単層の MO 薄膜と比較し、MO 薄膜/金属粒子から構成される複合材料の MO 効果の増大は、せいぜい数倍から十数倍程度で頭打ちとなり、デバイス化が実現していない。

2. 研究の目的

本研究では、MO 効果の1種である MOKE を示す TbFeCo 垂直磁化膜を用いた「TbFeCo プラズモニック材料」を開発する。この材料を、現在環境問題となっている工業排水中の有害磁性物質から生じる微弱磁界検出用の超高感度センサの開発へと将来的に繋げ、水質の精密な計測から豊かな水質環境を社会にもたらす。

MO 効果を基盤としたセンサの実現には、基盤材料の MO 効果を飛躍的に増大させることがキーテクノロジーとなる。そこで TbFeCo 中に貴金属粒子を複合することで、(1)粒子の LSPR 波長において、粒子に発生する近接場と周囲の TbFeCo を強固に結合させ MO 効果を増大する。また強い光の局在状態により MO 効果の増大をアシストするために(2)TbFeCo と誘電薄膜等の多層膜を作製し、(3)この多層膜をナノ構造体に加工する。具体的には Au ナノ粒子を極めて周期的に規則配列する代表者らの独自開発技術を用いて、Au ナノ粒子の高秩序化に起因する巨大 LSPR を励起し TbFeCo の MO 効果を増大させる(1)を主軸とする。本研究では、(1)~(3)の重畳から TbFeCo 単層膜の0.3~0.45°の θ_K を $\pm 10^\circ$ 超に飛躍的に増大した材料を実現する。この材料を基盤として、現在未達成のナノテスラレベルの磁界感度、ミリメートルレベルの空間分解能を持つ最高感度のセンサの開発ならびにこのセンサを用いた水質の精密計測を将来的には目指す。 $\theta_K > \pm 10^\circ$ の TbFeCo プラズモニック材料の開発は、センサ分野の革新的なブレイクスルーとなる。

3. 研究の方法

本研究は優れた垂直磁気異方性の TbFeCo 薄膜および絶縁薄膜を成膜するため、ターボ分子ポンプと RF 電源を現有のスパッタ装置に附帯して実験を行う。Si₃N₄ 薄膜(透明保護膜)/TbFeCo 薄膜(MOKE)/Au 粒子(LSPR で MOKE を増強)/ZnO 薄膜(透明誘電膜)/Al 薄膜(反射膜)/基板で構成される多層膜の TbFeCo プラズモニック材料を開発し、超高感度センサを開発するための基盤技術に展開する。

(1) 組成・構造と MOKE

TbFeCo は希土類元素(Tb)と遷移金属元素(Fe および Co)の組成比により磁気特性が劇的に変化する。従って TbFeCo の組成による MOKE の劇的な変化も予測され、本研究では TbFeCo の組成や、スピンと 4f 電子の軌道相互作用の違いによる θ_K の変化を明らかにする。また粒径/配列周期を変化させた Au 粒子を TbFeCo に複合し、Au 粒子が励起する LSPR の電場増強作用が MOKE に及ぼす影響について、 θ_K を測定して定量的に明らかにする。この多層膜材料を電子線ビームリソグラフィで加工し、キャビティ構造を作製して θ_K を測定する。

(2) シミュレーションによる材料設計

Au 粒子によって励起される LSPR が MOKE に及ぼす影響をシミュレーションする。電磁場解析(FDTD)法により、Au 粒子の粒径と配列周期をパラメータとした際に、大きな近接場を発生する Au 粒子の条件を確立する。これを材料開発の指針とする。

(3) 多層膜構造の設計と作製

本研究では Si₃N₄(TbFeCo 保護膜・光透過)/TbFeCo(MOKE)/Au 粒子(LSPR で MOKE を増強)/ZnO(Au 粒子の配列周期制御・光透過)/Al(光を反射)/基板から構成される多層膜を作製する。Tb は非常に酸化されやすく、Tb の酸化により TbFeCo の磁気特性が著しく劣

化する。従って TbFeCo には適切な保護膜が必須である。本研究では、高透明で光を透過する Si_3N_4 等を保護膜として検討する。また ZnO を Au 粒子の下地層として利用する。六方晶構造の ZnO を下地とすることで、ZnO の三重点に選択的に Au 粒子の形成を促進できる。その結果、Au 粒子の配列を厳密に人為制御できる。代表者の現有するスパッタ装置には DC 電源が設置されているが、ここで提案する多層膜の絶縁性薄膜 Si_3N_4 と ZnO は RF スパッタ法で成膜する。そこで平成 28 年度中に RF 電源を備品として購入し、これを現有装置に附帯する。現有装置に DC 電源と RF 電源が設置され、多層膜の作製が可能となる。

4 . 研究成果

本研究の前半期間では $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{TbFeCo}$ 保護膜・光透過) / $\text{TbFeCo}(\text{MOKE})$ / Au 粒子(LSPR で MOKE を増強) / Si 基板の構造を有するプラズモニック材料を作製し、その磁気特性、磁区構造および MOKE を評価した。具体的には TbFeCo 磁性膜の下地層を、Au 薄膜、Au ナノ粒子および下地無しとした際の MOKE を比較した。印加磁場に対する θ_k の変化(θ_k -H ヒステリシス曲線)は、 TbFeCo 磁性膜の下地構造に大きく依存し、ヒステリシス曲線は下地構造によって顕著な差異を示した。しかしながらゼロ磁場における θ_k の値、すなわち θ_f を比較したところ、下地構造による θ_f の明瞭な違いが見られなかったため MOKE に下地構造の効果を十分に反映できていないと考えた。そこで次に同じ $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{TbFeCo}$ 保護膜・光透過) / $\text{TbFeCo}(\text{MOKE})$ / Au 粒子(LSPR で MOKE を増強) / Si 基板構造において、 TbFeCo 磁性膜の膜厚を 5 nm から 50 nm に変化させた際の MOKE を評価した。その結果、膜厚が 10 nm の際に最大の θ_f を得ることができた。 TbFeCo 磁性膜の膜厚が 10 nm で、Au 下地層の無い場合と下地層が Au ナノ粒子の場合を比較すると、入射光波長 450 nm 以上において、Au ナノ粒子複合材料の方が優れた θ_f を示すことが明らかとなった。特に入射光波長が 800 nm から 850 nm において、Au 下地層が Au ナノ粒子の材料では、下地層が無い場合と比較して θ_f が 2 倍に増大した。以上の結果より、MOKE に及ぼす Au ナノ粒子の効果を実証することができた。

しかしながら当初の目標値である $\theta_k > \pm 10^\circ$ の TbFeCo プラズモニック材料の開発には至らなかったため、研究の後半期間では $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{TbFeCo}$ 保護膜・光透過) / $\text{TbFeCo}(\text{MOKE})$ / Si_3N_4 (プラズモン伝搬層) / Au 粒子(LSPR で MOKE を増強) / Si_3N_4 (Au 粒子の配列周期制御・光透過) / ガラス基板の構造を有するプラズモニック材料を作製し、同様の検討を行った。その際、光はガラス基板側から入射して MOKE を評価した。その結果、先の構造を有するプラズモニック材料よりもさらに 1.5 倍の θ_f の増大に成功した。今後は積層構造の設計によりさらなる MOKE の増大を期待でき、これは θ_k ならびに θ_f の増大につながるも期待できる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

- (1) “Correlation between the Effective Amounts of Elements in TbFeCo Thin Films and Their Magnetic Properties”, Ryosuke Hara, Haruki Yamane, Yasuyoshi Isaji, Masanobu Kobayashi, Akimitsu Morisako, Xiaoxi Liu and Yukiko Yasukawa, Materials Transactions, **60**, pp. 718-725 (2019). 査読有
- (2) “ TbFeCo 薄膜における有効元素量と磁気物性の相関”, 原 亮介, 山根治起, 伊佐地育圭, 小林政信, 森迫昭光, 劉 小晰, 安川雪子, 日本金属学会誌, **82**, pp. 140-146 (2018). 査読有

[学会発表](計 31 件)

主な学会発表

- (1) “Modification of Magnetic Properties in Nanomagnetic Materials through Metal Particles”, Yukiko Yasukawa, International Invitational Symposium on Nanomaterials and Nanocomposites: Processing, Synthesis & Applications, Silicon Valley, United States, 2018 April, **Invited**.
- (2) “Innovation of Magnetic Properties using Au Nanoparticles”, Yukiko Yasukawa, NanoWorld Conference 2018, San Francisco, United States, 2018 April, **Invited**.
- (3) “Correlation between Magnetic Physical Properties and Underlayer Structures in TbFeCo ”, Yukiko Yasukawa, Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Hawaii Meeting 2018, Honolulu, United States, 2018 April, **Invited**.
- (4) “Modification of Physical Properties in TbFeCo Thin Films by Localized Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles”, Yukiko Yasukawa, Asia Pacific Society for Materials Research 2017 Annual Meeting, Sapporo, Japan, 2017 July, **Invited**.
- (5) “ TbFeCo Magnetic Thin Films/Self-Organized Au Nanoparticles for the Application of Magnetic Sensors”, Yukiko Yasukawa, Bit's 6th Annual World Congress of Advanced Materials-2017, Xi'an, China, 2017 June, **Invited**.
- (6) “Effects of Au nanoparticles on physical properties of magnetic TbFeCo thin films”, Yukiko Yasukawa, 2017 EMN Meeting on Nanoparticles, San Sebastian, Spain, 2017 May, **Invited**.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：小林 政信

ローマ字氏名：KOBAYASHI, Masanobu

所属研究機関名：千葉工業大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 70296325

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山根 治起

ローマ字氏名：YAMANE, Haruki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。