

令和 2 年 4 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04844

研究課題名（和文）非線形光学プローブによる室温人工マルチフェロイック物質の開拓と新機能創出

研究課題名（英文）Development of room temperature artificial multiferroic materials using nonlinear optical probes

研究代表者

松原 正和 (Matsubara, Masakazu)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50450648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光の波長以下の大きさのナノ空間を人工的に設計・制御することで、多機能性と室温動作を兼ね備える室温人工マルチフェロイック物質を開発し、そこで発現する新しい原理の非線形光学機能の開拓を目的に研究を行った。その結果、ありふれた室温強磁性体に人工的な非反転対称構造を導入することで、光照射によるゼロバイアスの光電流（スピン偏極電流）の生成・制御、スピンの渦による光第二高調波発生や新原理の太陽電池機能などが発現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、電気と磁気を兼ね備えるマルチフェロイック物質をメタマテリアルのパラダイムのもと人工的に実現することで、材料開発の新たな設計指針を見出しつつ、そこで発現する電気・磁気両対応型の非線形光学機能を開拓した。これにより、光科学、物性科学、ナノ構造・材料科学の分野を横断的かつ重層的に集積・発展させる次世代のナノテクノロジーに向けた新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In this research, we created room temperature artificial multiferroic materials by controlling a nano-space smaller than the wavelength of light, and examined a novel nonlinear optical effects. As a result, we found that by introducing artificial noncentrosymmetric nanostructures into conventional room temperature ferromagnets, ultrafast zero-bias photocurrents (spin-polarized photocurrents) were generated by the irradiation of fs laser beam. In addition, we found novel principles for light wavelength conversion and solar cell by inversion-broken spin arrangements.

研究分野：光物性

キーワード：マルチフェロイック物質 メタマテリアル 非線形光学効果 光第二高調波発生 光ガルバノ効果 スピン流

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。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、物質中の電気と磁気の結合による新奇な現象が注目を集めている。その舞台は、強誘電性 (ferro-electric) ・強磁性 (ferro-magnetic) が共存するマルチフェロイック物質 (multi-ferroics) と呼ばれる特殊な化合物であり、電場 (磁場) による磁化 (電気分極) の制御、非相反光学応答 (光を入射する方向により光学応答が異なる効果) など、新規な電気・磁気・光機能が数多く報告されている。これらは低消費電力メモリデバイスへの応用や、画期的な機能を持った (光) エレクトロニクスへの展開可能性から、現在、より大きな応答を示すマルチフェロイック物質の実現とさらなる新機能の創出を目指した激しい研究競争が行われている。しかしながら、対象となる物質は多くの場合、化学的に合成されるもので、思ったように設計できないという問題があり、また、室温動作や弱外場 (電場・磁場など) による制御に関しても高い壁がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、これらの問題を解決しさらなる新機能の創出を目指し、マルチフェロイック物質を原子・分子よりは十分に大きく、光の波長よりも小さな構造を持つサブ波長人工物質 (メタマテリアル) で人工的に実現する。これにより、マルチフェロイック物質を舞台に予測・観測されてきた革新的な電気・磁気・光機能を導入したメタマテリアル (人工マルチフェロイック物質) の創製が可能になり、室温動作かつ弱外場応答する革新的な機能の創出が期待される。

### 3. 研究の方法

本研究は3年間において、室温で動作する様々な人工マルチフェロイック物質をデザイン・作製・評価し、これらにおける新規な非線形光学効果を検出・実証することを目的とし、そのために、以下の「4. 研究成果」で述べる実験を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 室温人工マルチフェロイック物質のデザイン・作製・評価

室温強磁性体 (例えば、パーマロイ  $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ 、Co/Pt 多層膜など) に人工的な空間反転対称性の破れを導入することで、室温動作・弱磁場応答可能な人工マルチフェロイック物質をデザイン・作製した。群論を用いた対称性の考察により、対象となる非線形光学応答が発現する磁気・空間構造を設計した。試料作製は、研究室で所有するイオンビームスパッタ装置、イオンビームエッチング装置などを用いて行い、それ以外の微細加工は東北大学西澤潤一記念研究センターにある共用装置 (電子線描画装置) を利用した。作製した試料の評価を研究室で所有する原子間力顕微鏡 (AFM) 等で行い、ほぼ設計通りの構造を作製することに成功した。

#### (2) 非線形光学測定系の構築

人工マルチフェロイック物質における新規な非線形光学機能を検証するため、角周波数  $\omega$  の光が  $2\omega$  の光に変換される光第二高調波発生 (SHG) とゼロバイアスの直流電流 (スピン流) に変換される光ガルバノ効果を測定できるシステムを構築した。波長 800 nm、繰返し周波数 80 MHz (イメージング測定の場合は 1 kHz)、パルス幅 100 fs のチタンサファイアレーザーを光源として用い、試料から発生する波長 400 nm の光を光電子増倍管 (イメージング測定の場合は高感度 CCD カメラ) で検出することで SHG 測定を行った。一方、試料両端に発生するゼロバイアス光電流を検出することで光ガルバノ効果の測定を行った。これにより、透過・反射配置での SHG 測定、SHG・光ガルバノ効果の磁場依存性 (最大磁場  $\pm 200$  mT) の測定、SHG・光ガルバノ効果の偏光解析、SHG イメージングなどが可能になった。

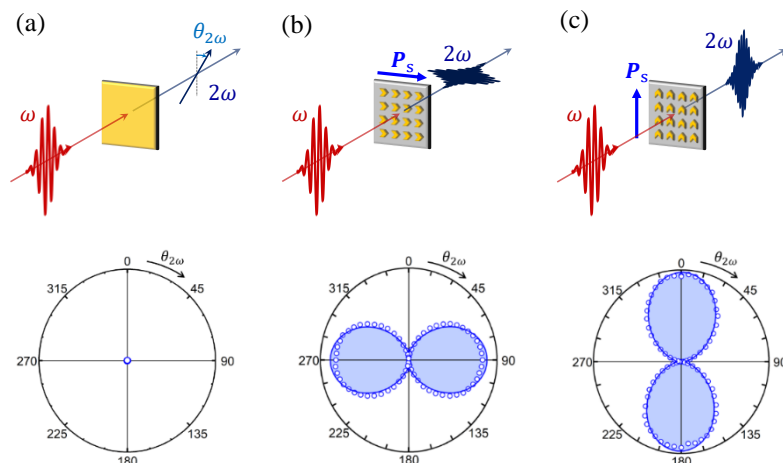


図1 垂直入射における SHG の偏光依存性の測定。(a) 金の薄膜。(b) 横向きの矢印を人工的に導入した金のメタマテリアル。(c) 上向き矢印を人工的に導入した金のメタマテリアル。(b),(c) ではナノ構造の対称性を反映した SHG シグナルが得られる。

#### (3) 非反転対称性の破れの導入による SHG の制御

まず、本研究で提案する「人工的な空間反転対称性の破れ」により 2 次の非線形光学効果が生じることを明らかにするため、空間反転対称性を持つ非磁性金属 (金) の薄膜に空間反転対称性

の破れを導入した試料を作製し、「人工的な空間反転対称性の破れ」による SHG の検出を行った。人工構造を持たない通常の金の薄膜では SHG が生じないのに対し (図 1(a))、「人工的な空間反転対称性の破れ」の導入により、明瞭な SHG シグナルが観測された (図 1(b))。また、得られた SHG シグナルの偏光解析を行い、群論を用いた対称性の予想と一致する結果が得られた。

さらに、このような SHG の偏光選択則を応用することで、人工的なドメイン構造を SHG イメージングによって明らかにした (図 2)。

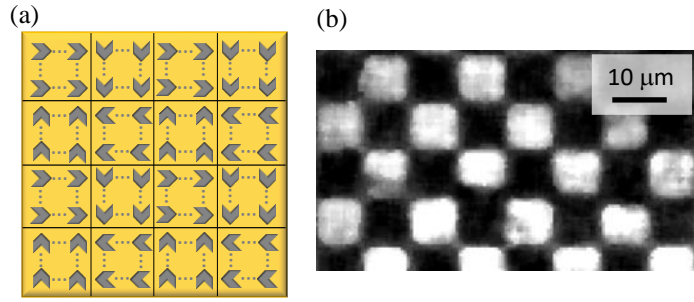


図 2 人工構造を用いたドメインエンジニアリング。(a) 人工ドメインのデザイン。(b) SHG イメージングの結果。SHG の偏光選択則の利用により、異なるドメインを区別することができる。

#### (4) 室温人工マルチフェロイック物質における SHG・光ガルバノ効果の観測

マルチフェロイック機能を創出する電子スピン配列の 1 つである、空間反転対称性と時間反転対称性を共に破る磁気トロイダルモーメント ( $\mathbf{T} \propto \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{s}_i)$ ): 図 3(a) による SHG・光ガルバノ効果の観測を行った。

室温強磁性体であるパーマロイ ( $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ ) を使い、1 辺の長さが数百ナノメートルの正三角形で人工的に 3 回回転対称構造を導入した試料を作製した (図 3(b))。このようなナノ磁性体においては、電子スピンの渦 (磁気渦: 磁気トロイダルモーメントと等価) が室温で安定に発現し、室温人工マルチフェロイック物質と見なすことができる。また、このような形状のナノ磁性体においては、 $x$  方向の外部磁場スイープによってゼロ磁場付近で磁気渦が生成し、外部磁場スイープにより磁気渦の回転方向を制御できることが知られている。磁気渦の回転方向が制御できるということは、磁気トロイダルモーメントの符号を制御できるということになる。マイクロマグネティックシミュレーションを用いた磁気状態の見積もりにより、それを実際に確かめた。

実験ではまず、入射光と出射 SHG 光をともに直線偏光にし、偏光角が入射と出射で同じになるようにして一回転させるところ、人工構造の 3 回回転対称性を反映する SHG シグナルが得られた (図 4(a))。次に、磁気トロイダルモーメントによる SHG を調べるため、詳細な磁場依存性の測定を行った (図 4(b),(c))。入射光と出射 SHG 光の偏光を適切に選択することにより、試料の磁化に由来する SHG (図 4(b)) や磁気トロイダルモーメントに由来する SHG (図 4(c)) を分離検出することが可能となる。特に、左円偏光 (LCP) 入射に対する右円偏光 (RCP) の SHG 測定では、磁気トロイダルモーメントの正負を反映し、磁場を正から負にスイープした時と負から正にスイープした時で SHG 強度に明瞭な違いが現れた (図 4(c))。これらの SHG シグナルの振

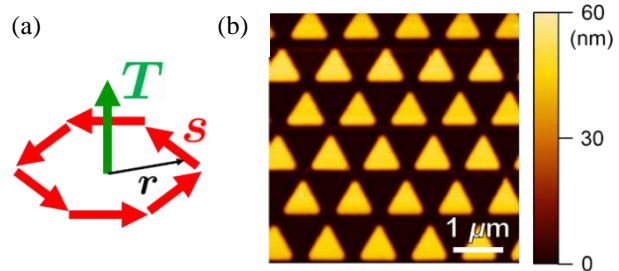


図 3 (a) 磁気トロイダルモーメントの模式図。(b) パーマロイを用いた室温人工マルチフェロイック物質の AFM 像。

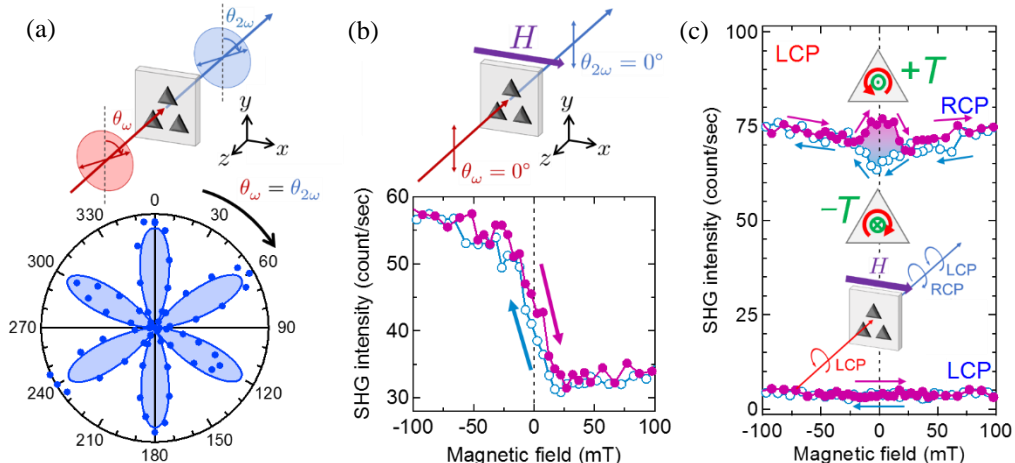


図 4 室温人工マルチフェロイック物質における SHG 測定。(a) 偏光依存性。(b) 直線偏光に対する磁場依存性。(c) 円偏光に対する磁場依存性。

る舞いは、群論を用いた磁気対称性の考察と一致しており、ナノ磁性体中に発生した磁気トロイダルモーメントによる光波長変換機能を証明するものである。

また同様に、磁気トロイダルモーメントによる光ガルバノ効果の観測に成功した。これらの結果は、SHG と光ガルバノ効果が「空間反転対称性の破れ」と「時間反転対称性の破れ」の両者に敏感であり、そのため、これらがマルチフェロイック機能の強力な計測・評価技術となりうることを示している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Aoyama, S. Imaizumi, T. Togashi, Y. Sato, K. Hashizume, Y. Nambu, Y. Hirata, M. Matsubara, and K. Ohgushi	4. 巻 99
2. 論文標題 Polar state induced by block-type lattice distortions in BaFe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> with quasi-one-dimensional ladder structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 241109/1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.241109">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.241109</a>	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 松原正和	4. 巻 88
2. 論文標題 光パルス照射による高速磁気制御	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 475-479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.11470/oubutsu.88.7_475">https://doi.org/10.11470/oubutsu.88.7_475</a>	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 松原正和, 加藤剛志	4. 巻 13
2. 論文標題 非反転対称磁性体の作製と新規スピン光機能の探索	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 NanotechJapan Bulletin	6. 最初と最後の頁 ???
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Masakazu Matsubara	4. 巻 9
2. 論文標題 Ultrafast optical control of magnetic interactions in carrier-density-controlled ferromagnetic semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 948/1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/app9050948	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 重藤真人, 小林隆嗣, 高田悠太, 加藤剛志, 大島大輝, 岩田聡, 松原正和
2. 発表標題 磁性体メタマテリアルを用いたスピン偏極電流の光操作
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関根大輝, 佐藤佳史, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 光第二高調波発生を用いたメソスケール渦状スピン配列の検出
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本孟, 坂倉輝俊, 木村宏之, 野田幸男, 岸本俊二, 佐賀山基, 松原正和, 関根大輝, 壁谷典幸, 落合明
2. 発表標題 岡山県布賀鉦山に産出する逸見石における非極性 - 極性構造相転移と二次元反強磁性
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関根大輝, 佐藤佳史, 松原正和
2. 発表標題 光第二高調波発生を用いた人工ナノ物質中の奇パリティ多極子の検出
3. 学会等名 J-Physics : 多極子伝導系の物理令和元年度領域全体会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masakazu Matsubara
2. 発表標題 Domain dynamics in multiferroics
3. 学会等名 2nd International Conference on Magnetism and Magnetic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林隆嗣, 櫻木俊輔, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 磁気光ガルバノ効果による磁気渦の検出
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関根大輝, 佐藤佳史, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 光第二高調波発生を用いた人工ナノ物質中の多極子秩序の検出
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原正和
2. 発表標題 非線形光学効果を用いた機能性物質の研究
3. 学会等名 第14回森田記念賞受賞記念講演 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大島大輝, 加藤剛志, 小林隆嗣, 佐藤佳史, 松原正和
2. 発表標題 非空間反転対称磁性体の作製と新規スピン光機能の探索
3. 学会等名 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム利用成果発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤佳史, 櫻木俊輔, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 光第二高調波発生による磁性体ナノ構造中のトロイダルモーメントの検出
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林隆嗣, 加藤剛志, 岩田聡, 松原正和
2. 発表標題 磁性体人工ナノ構造における磁気光ガルバノ効果の観測と空間マッピング
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林隆嗣, 富樫拓也, 日置友智, 齊藤英治, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 非磁性金属メタマテリアル/YIG積層膜における磁気応答光電流の観測
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 江見知俊, 青山拓也, 今泉聖司, 富樫拓也, 佐藤佳史, 松原正和, 大串研也
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた反強磁性体BaMn2As2における第二高調波発生
3. 学会等名 第3回「固体化学フォーラム」研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今泉聖司, 青山拓也, 富樫拓也, 佐藤佳史, 松原正和, 大串研也
2. 発表標題 第二高調波発生を用いた梯子型鉄系化合物BaFe2Se3における極性構造の探索
3. 学会等名 第3回「固体化学フォーラム」研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江見知俊, 青山拓也, 今泉聖司, 富樫拓也, 佐藤佳史, 松原正和, 大串研也
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた反強磁性体BaMn2As2における第二高調波発生
3. 学会等名 J-Physics : 多極子伝導系の物理平成30年度領域全体会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原正和
2. 発表標題 電場・磁場・光によるマルチフェロイック物質の制御と実空間観察
3. 学会等名 日本磁気学会 第64回スピンエレクトロニクス専門研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masakazu Matsubara
2. 発表標題 Electric, magnetic, and optical control of multiferroics
3. 学会等名 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今泉聖司, 青山拓也, 富樫拓也, 佐藤佳史, 松原正和, 大串研也
2. 発表標題 第二高調波発生を用いた梯子型鉄系化合物BaFe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> における極性構造の探索
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masakazu Matsubara
2. 発表標題 Real space observation of multiferroic domain control in spin-driven ferroelectrics
3. 学会等名 EMN Meeting on Ultrafast 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松原正和
2. 発表標題 マルチフェロイックドメインの外場制御と非線形光学イメージング
3. 学会等名 応用物理学会 量子エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤佳史, 櫻木俊輔, 富樫拓也, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 磁気的な第二高調波発生による磁性体ナノ構造中のトロイダルモーメントの検出
3. 学会等名 東北大学大学院理学研究科・生命科学研究科理学・生命科学2研究科合同シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤佳史, 櫻木俊輔, 富樫拓也, 石原照也, 松原正和
2. 発表標題 光第二高調波発生による磁性体ナノ構造中のトロイダルモーメントの検出
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩田健吾, 矢野春菜, 松原正和, 中川勝, 石原照也
2. 発表標題 非対称ユニットセルをもったAIプラズモニック結晶スラブの光誘起起電力
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林隆嗣, 富樫拓也, 加藤剛志, 岩田聡, 松原正和
2. 発表標題 磁性体人工ナノ構造を用いた磁気光ガルバノ効果の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原正和
2. 発表標題 酸化物磁性体における機能性ドメインの観察と光制御
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会 第12回 (2018年) 日本物理学会若手奨励賞 (領域3) 受賞記念講演 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江見知俊, 青山拓也, 今泉聖司, 富樫拓也, 佐藤佳史, 松原正和, 大串研也
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた反強磁性体BaMn2As2における第二高調波発生
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ <a href="http://sspp.phys.tohoku.ac.jp/matsubara">http://sspp.phys.tohoku.ac.jp/matsubara</a>
---

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