

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 10 日現在

機関番号：81406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390091

研究課題名(和文) 磁性ナノプラズモニック結晶による磁気光学増強効果と高感度バイオセンサの開発

研究課題名(英文) Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic nanostructures for chemical and biological 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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：垂直磁気特性を有する磁性積層膜における磁気光学キャビティ効果を利用することで、通常の単層膜に比較して約200倍に達する巨大磁気光学性能を実現することに成功した。水素ガスセンサとしての実用化を目的として、地域企業との共同研究に発展させることができた。また、磁性ナノ構造体で見出した特異な磁気光学現象が、貴金属微粒子の局在プラズモン共鳴に起因した磁気光学的な位相反転によることを明らかとした。磁性プラズモン共鳴を利用した新たなバイオ化学センサの実現可能性を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Magneto-optical (MO) properties of perpendicular magnetic nanostructures were investigated for chemical and biological sensing applications under polar Kerr measurement conditions. Magnetic stacked films with a MO cavity effect indicated a giant Kerr rotation angle of approximately 20 degrees. The films were desirable in chemical sensing applications because the MO cavity was sensitive to the optical conditions of the film surface. The films with Pd surface layer displayed a distinct MO response to hydrogen gas at ambient temperature in real time. Moreover, the magnetic nanostructures with noble metal fine grains exhibited a polarization reversal on Kerr rotation. The Kerr loop of the nanostructures depended on the external environment also. These MO behaviors on the nanostructures are attributed to the influence of localized surface plasmon polaritons excited at the noble metal fine grains.

研究分野：光磁気物性

キーワード：磁気光学 磁性プラズモニクス バイオ化学センサ プラズモン 垂直磁気 磁性ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

表面プラズモン共鳴の代表的な応用分野の一つであるバイオセンサは、金属薄膜で励起されたプラズモンの共鳴条件が、表面物質の有無に敏感であることを利用して、タンパク質やDNAなどのバイオ分子を検出する(岡本他, プラズモニクス, 講談社, 2010)。共鳴角あるいは反射率の変化を検出する簡便な手法においても、数~数十 pg/mm²程度の高い検出精度が実現可能である。さらに、ヘテロダイン法による位相差検出や、検光子を回転させる偏光解析法などにより、信号光に変調を付与することで2桁程度の分解精度の改善が可能である。しかしながら、高額な光学部品や機械的機構が必要なことから、装置の簡便化や高速測定といった点で改善が求められている。

また、プラズモンセンサの感度を向上させる新たな手法として、磁気光学効果の利用が提案されている。国外での先駆的な研究においては、数倍程度のS/N比の向上が報告されている(*D. Regatos 他, Appl. Phys. Lett.* **108**, p.054502, 2010 & *Opt. Exp.* **19**, p.8336, 2011)。比較的簡便な手法ではあるが、磁性薄膜の磁化を制御する励磁コイルを新たに必要とすることから考えて、さらなる性能向上が不可欠である。

これに対して研究代表者はこれまで、空間光変調素子や光アイソレータなど光学デバイスの高性能化を目的として、垂直磁化ナノ構造体の光磁気物性に関する研究を行ってきた。その成果として、微細加工技術を活用した二次元周期構造を有する磁性フォトリソグラフィ結晶の作製と磁気光学性能の評価、遷移金属/貴金属積層膜におけるプラズマ共鳴による磁気光学効果の増大、さらに、反強磁性結合積層ナノ構造体を用いた磁気光学干渉効果の発現などを見出してきた。特に、これまで困難であった、Ag薄膜とCo系磁性膜との積層膜において、良好な磁気特性を実現するとともに、紫外領域でのプラズマ共鳴に起因した大きな磁気光学性能を得ることに成功している。一般に、プラズモンセンサでは、検出素子にAuあるいはAg薄膜が用いられるため、本研究成果の活用することで、高性能バイオ化学センサの実現が期待できる。

さらに、金属の自由電子と光との相互作用である表面プラズモン共鳴は、バイオセンサなど応用面だけでなく、学術的にも高い関心を集めている。例えば、貴金属ナノ周期構造体では、局在プラズモンモードの共鳴結合現象によって、大きな光増強効果が理論的に提案されている(*K. Sakai 他, J. Appl. Phys.* **114**, p.24306, 2013)。これに対して、研究代表者は、光学特性に係る基礎的な理論計算に留まることなく、プラズモン共鳴の光磁気物性への影響に関して、実験的な検証にも取り組んでいる。Ag微粒子を含有する垂直磁化ナノ構造体では、磁気光学効果の異常な増大現象を見出していた。低磁場での磁化の減少

にもかかわらず、磁気光学効果が2倍以上に増大しており、非常に興味深い現象である。材料の微細構造に強く依存することから、局在プラズモン共鳴による影響と推察しているが、その物理現象は解明できていなかった。

本研究課題は、研究代表者が、これまで確立してきた垂直磁化ナノ構造体の磁気光学効果に係る様々な基盤技術を活用/発展させることで、磁性ナノプラズモニクスという新たな学術分野への展開を目的としたものであり、高い先駆性と独創性を有する研究内容と言える。上述のような新たな物理現象の解明とともに、その成果は、高感度バイオ化学センサを初めとした、新たな高性能光学デバイスの実現にも繋がるものであり、学術ならびに産業両面から高い意義を有する研究成果が期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、遷移金属-貴金属ナノ構造体を用いることで、磁性ナノプラズモニクスに係る新たな学術分野の開拓を目的とした。垂直磁気特性を有する積層膜あるいはナノ微粒子で見出していた磁気光学効果の増強および特異な物理現象を活用することで、新たな高性能磁気光学デバイスの開発を目指すものである。特に、プラズモン共鳴を利用した既存の製品に比較して2桁以上の検出感度を有する新たな高感度バイオ化学センサの実現を最終的な目標としており、学術ならびに産業両面において高い先駆性と独創性を有する研究内容と言える。

3. 研究の方法

本研究では、磁性ナノ構造体における磁気光学増強効果を利用することで、既存の製品に比較して2桁以上の検出感度の向上を可能とする新たな高感度バイオ化学センサの開発を最終目標としている。以下の3項目を検討項目として設定して研究開発を実施した。

- (1) 高性能磁気光学材料の研究
垂直磁化積層膜における磁気光学キャビティ効果を利用した性能向上
- (2) 磁性ナノプラズモニクスの研究
垂直磁化ナノ構造体の光磁気物性に対する局在プラズモンの影響
- (3) 磁気光学式バイオ化学センサの開発
磁気光学効果を利用した高性能バイオ化学センサの提案

なお、「(2) 磁性ナノプラズモニクスの研究」では当初、微細加工技術を活用した磁性ナノプラズモニク結晶の作製と、理論計算による光学設計の確立を図る予定であったが、残念ながら、取り組むことはできなかった。これは、「(1) 高性能磁気光学材料の研究」での検討において、磁気光学キャビティ効果によって非常に大きな磁気光学性能を実現することができ、本研究課題での最終的な目標である高性能バイオ化学センサの開発に注力したためである。

4. 研究成果

(1) 高性能磁気光学材料の研究

本研究での最終的な目標である高性能バイオ化学センサの実現には、大きな磁気光学性能と良好な垂直磁気特性を有する「高性能磁気光学材料」の開発が不可欠である。そこで、ハードディスクの高密度磁気記録媒体として利用されている CoPt 垂直磁化膜に対して、可視光領域で高い反射率を有する Ag を組み合わせることで、材料開発を試みた。これまでの検討により、Ag 下地層の上に CoPt 磁性膜を成膜する場合、積層界面に薄い Al 添加 ZnO(AZO)層の挿入が、垂直磁気特性の改善ならびに紫外領域での大きな磁気光学性能の実現に対して有効であることを見出していた。しかし、バイオ化学センサでは、可視光領域での利用が見込まれる。そこで本検討課題では、磁気光学特性の AZO 界面層の厚さ依存性について検討を行った。その結果、膜表面の CoPt 磁性層の厚さを 5 nm 程度にした状態で、AZO 界面層を、入射光波長の 1/4 程度に設定することで、図 1 に示すように、通常の単層膜に比較して、約 200 倍の非常に大きな磁気光学性能(偏光角)を得ることに成功した。本現象は、AZO 界面層が、誘電体光干渉層として働き、磁気光学的な共鳴(キャビティ)効果が発現するためである。これまで、磁性積層膜では、光学的な多重反射によって、偏光角が増大することが知られていたが、この場合の偏光角は、共鳴波長で最大値を取る単純なシングルピークを示す。これに対して、本研究で見出した磁気光学キャビティ効果では、共鳴波長で偏光角の符号が急峻に変化する。このとき、近傍波長では、多重反射に比べても約 2 倍の偏光角を得ることができる。さらに、磁気光学キャビティ効果は、積層膜の表面状態に非常に敏感であり、後述のように、高感度バイオ化学センサとしての利用が期待できる(論文を参照)。

さらに、AZO 界面層は、磁気光学性能の向上に加えて、CoPt 磁性膜の垂直磁気特性の改善に対しても有効であるが、そのメカニズムについては十分には解明できていなかった。

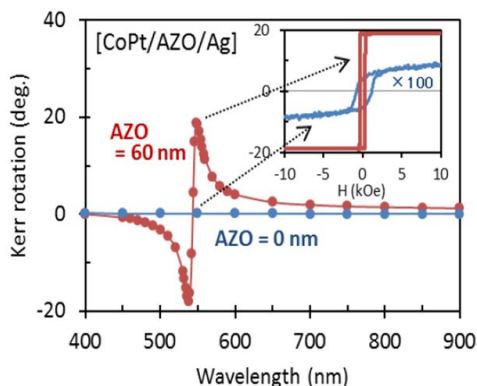


図 1 CoPt/Ag 積層膜の磁気光学特性に対する AZO 界面層の効果。AZO 層を挿入することで、良好な垂直磁気特性と、通常の単層膜に比較して約 200 倍に達する巨大磁気光学性能が実現できている。

そこで、大型放射光施設での高エネルギー光電子分光を利用した電子状態解析(SPring-8, 課題番号:2016A1226)、および、透過型電子顕微鏡あるいは X 線回折による結晶構造に関する詳細な解析を行った。その結果、CoPt 磁性膜の垂直磁気特性に対しては、hcp(001)結晶配向における積層欠陥の低減(図 2)、ならびに、CoPt 膜表面の極わずかな酸化処理が有効であることが分かった。本件に関しては、磁気特性の更なる改善を目的として、材料開発を現在も進めている。界面/表面状態と垂直磁気特性との関係を明らかにするため、平成 29 年度後期の SPring-8 一般課題(軟 X 線磁気円二色性測定)に応募しており、CoPt/Ag 積層膜における垂直磁気異方性の発現機構の解明を目指している。また、磁気光学効果を利用したバイオ化学センサでは、消費電力の観点から、良好な垂直磁気特性とともに、飽和磁場の低減が不可欠である。これに対して最近、表面/界面を高精度に制御した状態で、CoPt 層を 1.5 nm 以下の極薄状態とすることで、図 3 に示すように、飽和磁場を 2 桁程度、大きく低減可能であることを見出し、課題解決の糸口が見つかった状況である。平成 29 年度採択の科研費・基盤 C(17K05087)においても、主要な検討課題の一つとして、引き続き研究開発を進めている。

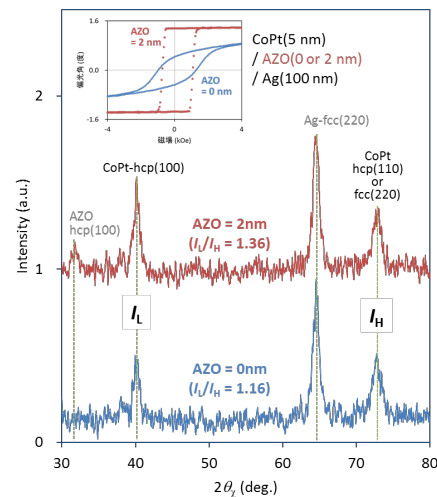


図 2 CoPt/Ag 積層膜の結晶構造に対する AZO 界面層の効果。AZO(2 nm)を挿入することで、hcp-CoPt 層中の原子積層欠陥の抑制が確認できた。

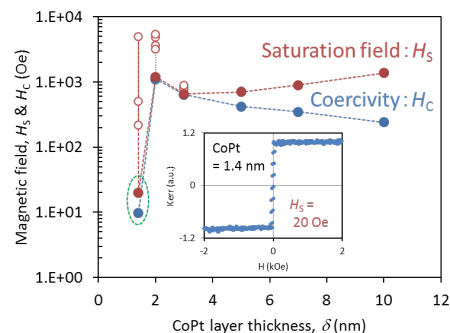


図 3 CoPt/AZO/Ag 積層膜の垂直磁気特性。CoPt 層を 1.5 nm 以下の極薄状態とすることで、飽和磁場は 2 桁程度、急激に減少する。

(2) 磁性ナノプラズモニック結晶の研究

本検討項目では、微細加工技術を活用した磁性ナノプラズモニック結晶の作製と、理論計算による光学設計の確立を図る予定であったが、残念ながら、取り組むことはできなかった。これは、前述の「(1)高性能磁気光学材料の研究」での課題検討により、磁性積層膜において、磁気光学キャビティ効果を用いることで非常に大きな磁気光学性能を実現することができ、これを用いた新たなバイオ化学センサの開発に注力したためである。一方、申請時に垂直磁化ナノ構造体において見出していた、磁気光学効果の異常な増大現象に関しては、その物理現象を解明することに成功した(論文, を参照)。

図3に、AgおよびAuの熱凝集により作製したCoPtナノ構造体の表面形状観察(SEM像)および極 Kerr 測定の結果を示す。どちらの試料も、Ru下地層上に作製しており、飽和磁場に比べて小さな磁場で、磁気光学効果(偏光角)が最大となっているのが分かる。本現象については、これまでの検討により、試料の表面形態に強く依存することが確認できていた。一方、CoPt-AgとCoPt-Auは、図4に示すように、どちらも50-100 nm程度と同様の微粒子形状であるにもかかわらず、偏光角の増大が発現する波長と、増大の割合は、両試料で異なっている。本現象を解明するため、CoPt-Agナノ構造体に対して、近接場光を用いた局所領域の磁気光学測定(群馬大・保坂研究室)を行った。その結果、CoPt磁性層は、Ru下地層と貴金属微粒子上の2つの領域に磁気的に分離しており、それぞれが異なった保磁力を有し、独立に磁気光学効果を発現している様子が観測された。その際、微粒子上に形成されたCoPt層の磁気光学特性は、通常とは逆の極性であることが確認できた。すなわち、低磁場における磁気光学効果の増大は、磁気光学極性の反転現象に起因し、下地層と微粒子上のCoPt層の磁化が反平行状態となったときに発現することが分かった。

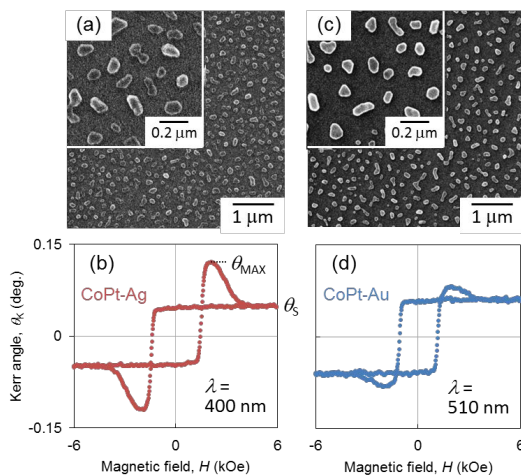


図4 CoPt-AgおよびCoPt-Auナノ構造体の表面形状観察(SEM像)と極 Kerr 測定。低磁場での偏光角の増大現象は、異なる波長で発現している。

異常な磁気光学特性の発現機構に対するモデル図を、図5(a), (b)に示す。CoPt磁性層の磁気光学効果は、以下の式で示される下地層での偏光角(θ_{matrix})、および、微粒子での偏光角(θ_{grain})の合成によって与えられる。

$$\theta_{\text{matrix}} = (\theta_{\text{MAX}} + \theta_{\text{S}}) / 2 = \{(\theta_{\text{matrix}} + \theta_{\text{grain}}) + (\theta_{\text{matrix}} - \theta_{\text{grain}})\}, \quad (1)$$

$$\theta_{\text{grain}} = (\theta_{\text{MAX}} - \theta_{\text{S}}) / 2 = \{(\theta_{\text{matrix}} + \theta_{\text{grain}}) - (\theta_{\text{matrix}} - \theta_{\text{grain}})\}, \quad (2)$$

ここで、 θ_{MAX} と θ_{S} は、それぞれ、偏光角の最大値および飽和磁化状態での値である。図5(c), (d)に、CoPt-AgおよびCoPt-Auに対する、 θ_{matrix} と θ_{grain} の波長依存性を示す。Ru下地層上に形成されたCoPt磁性層の偏光角(θ_{matrix})は、どちらの試料においても、波長が短くなるにつれて、単調に増加しており、その値も同程度である。これに対して、貴金属微粒子上に形成されたCoPt層の偏光角(θ_{grain})の波長依存性は、大きく異なっている。CoPt-Agでは、波長:345 nm近傍において、偏光角がプラスからマイナスに変化している。一方、CoPt-Auでは、約510 nmで負の最大値となるシングルピークを示している。 θ_{grain} が負の値、つまり貴金属微粒子上に形成されたCoPtの磁気光学特性が逆極性となる波長領域において、低磁場で偏光角が増大する磁気光学効果の異常が発現する。これらの波長領域は、一般に、AgおよびAuのナノ粒子において、局在プラズモン共鳴が発現する波長と対応している。したがって、CoPt磁性層の磁気光学極性の反転現象が、貴金属微粒子の局在プラズモンに起因することが分かった。局在プラズモン共鳴による磁気光学極性の反転現象に関しては、すでにNi磁性微粒子上において報告されていた(V. Bonanni 他, *Nano Lett.* 11, p.5333, 2011)。一方、本研究は、非磁性微粒子で発生した局在プラズモンが、近接する磁性体の磁気光学極性を反転させることを示した、初めての報告例である。後述のように現在、本現象のバイオ化学センサへの応用に係る研究開発を進めている。

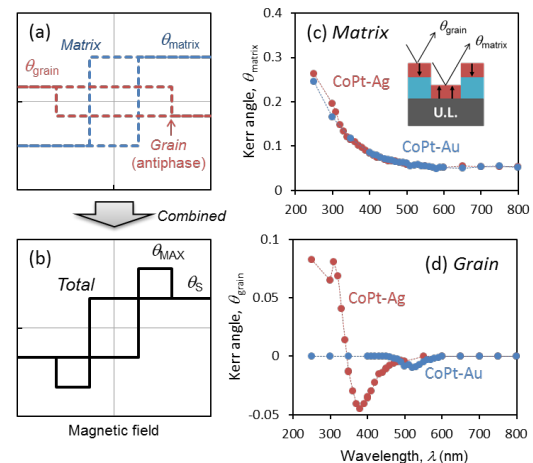
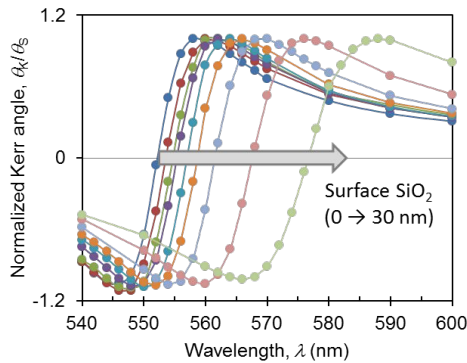


図5 磁気光学極性の反転現象に関するモデル図(a), (b)、ならびに、下地層および微粒子上に形成されたCoPt磁性層の偏光角スペクトル(c), (d)。

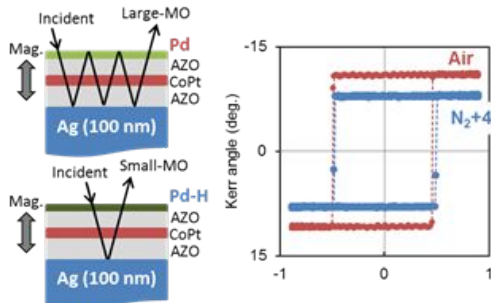
(3) バイオ化学センサの高感度化の実現

本研究課題では、磁気光学効果を利用した高性能バイオ化学センサの実現を最終的な目標としており、本検討項目は、特に重要である。前述のように、垂直磁気特性を有する磁性積層膜および磁性ナノ構造体では、大きな磁気光学性能や特異な光磁気物性を見出すことに成功しており、バイオ化学センサへの応用について検討を行った。

磁性積層膜で見出した磁気光学キャビティ効果は、通常の単層膜に比較して約200倍に達する磁気光学性能が得られるとともに、積層膜の表面状態に非常に敏感である。これは光学的な共鳴条件の変化に起因するものであり、大きな磁気光学性能を得るためには、最表面のCoPt層に対しては、0.5 nm以下の精度での作製が求められる。逆に、本現象を活用することで、高い検出感度を有するバイオ化学センサが実現可能となる。図5は、磁気光学キャビティ効果を用いた、表面付着物の有無ならびに水素ガスの検知実験の結果を示している。表面付着物の検出では、図1で示した[CoPt/AZO/Ag]積層膜を用いており、付着物質として、薄い酸化物薄膜を表面に形成した。図6(a)は、SiO₂表面層による磁気光学プロファイルの変化を示しており、膜厚の増加にともなって、偏光角の符号が変わる磁気光学共鳴波長が、長波長側にシフトしていく様子が確認できる。さらに、磁気光学特性の波長依存性に関しては、表面物質の屈折率にも依存し、SiO₂($n=1.4$)に比較して、より大きな屈折率を持つAZO($n=2.0$)の方が共鳴波長のシフト量は大きくなっていった。磁気光学



(a) 表面酸化層による磁気光学特性の変化



(b) 水素ガスによる磁気光学特性の変化

図6 CoPt積層膜における磁気光学キャビティ効果の化学センサへの応用例。表面付着物(a)および水素ガス(b)の検知実験。

キャビティ効果により、表面付着物の量(厚さ)ならびに種類(屈折率)を検知することが可能である。図6(a)からは、SiO₂に対する共鳴波長の変化は約0.5 nm/nmと見積もられ、高い検出感度を確認することができた。

さらに、積層膜の表面に予め、検知物質との反応層を形成しておくことで、様々な化学センサが実現可能である。図6(b)は、Pd表面層を用いた水素ガス検知の結果であり、膜構造は、[Pd/AZO/CoPt/AZO/Ag]としている。窒素と4%水素との混合ガスの導入にともなって、約3度の偏光角の変化を確認することができた。これは、CoPt単層膜の約30倍に相当する。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に関しては、地元企業との共同研究にも発展しており、特許の共同出願を行うなど、実用化に向けた取り組みを進めている(産業財産権を参照)。

一方、磁性ナノ構造体における局在プラズモン共鳴による磁気光学極性の反転現象に関しても、化学センサへの応用について検討した。図5(d)で示した微粒子上に形成されたCoPt磁性層の偏光角(θ_{grain})は、測定環境(屈折率)に強く依存する一方、Ru下地層での偏光角(θ_{matrix})は、外部環境によって大きな違いは見られなかった。図7は、大気中およびエタノール中で測定したCoPt-Agナノ構造体の極Kerr測定の結果である。エタノール中では、微粒子での偏光角(θ_{grain})の増強ならびにピーク波長の長波長側へのシフトが確認できる。Agナノ粒子の局在プラズモン共鳴による光学吸収は、外部環境に依存することが知られている。本現象も局在プラズモンの共鳴条件が変化したこと起因すると考えられる。一般に、外部環境の変動に対する局在プラズモン共鳴の応答は、表面プラズモン共鳴に比べて小さく、バイオ化学センサとしての実用化には至っていない。これに対して、磁性ナノ構造体の極Kerr特性は、図7に示すように、外部環境によって大きく変化する。さらに、偏光角は、光源の出力変動など測定光の強度に依存せず、また、磁化反転機構との同期検出を用いることで、安定した検出が可能である。局在プラズモンと磁気光学効果とを組み合わせることで、高性能バイオ化学センサが実現可能と考えている。

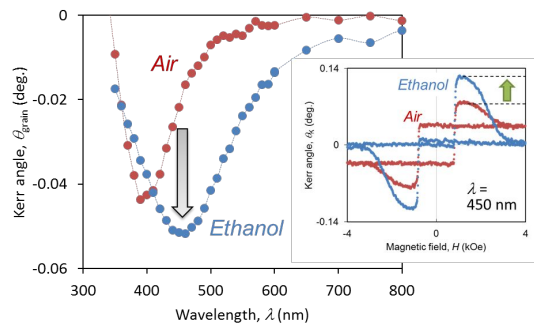


図7 CoPt-Agナノ構造体の大気中およびエタノール中での磁気光学特性。測定環境(屈折率)によって、極Ker曲線は大きく異なっている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

H. Yamane, K. Takeda and M. Kobayashi, Magneto-Optical Enhancement and Chemical Sensing Applications of Perpendicular Magnetic CoPt/Ag Stacked Structures with a ZnO Intermediate Layer, Materials Transactions, The Japan Institute of Metals, 査読有, Vol.57, No.6, 2016, pp.892-897, DOI:M2015395

H. Yamane, K. Takeda and M. Kobayashi, Fabrication and magneto-optical properties of perpendicular magnetic CoPt nanostructures formed by surface agglomeration of Ag, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.54, 2015, pp.06FJ09-1-7, DOI:10.7567

H. Yamane, K. Takeda and M. Kobayashi, Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic CoPt-Ag nanostructures with ZnO intermediate thin layers, Applied Physics Letters, 査読有, Vol.106, No.5, 2015, pp.052409-1-4, DOI:10.1063

H. Yamane and M. Kobayashi, Magnetic Properties of Antiferromagnetic Coupled Co-Pt Stacked Films with Two-Dimensional Array Structures, Materials Transactions, The Japan Institute of Metals, 査読有, Vol.55, No.9, 2014, pp.1372-1376, DOI:M2014150

〔学会発表〕(計7件)

山根治起, 伊佐地育圭, 武田啓輔, 小林政信, [CoPt/AZO/Ag]積層膜の垂直磁気特性と膜構造, 2017年春季 応用物理学会学術講演会, 2017年3月14日, 14p-P10-26, パシフィコ横浜

H. Yamane, Y. Yamasaki, K. Sumiyoshi, and K. Shigemura, Magneto-optical cavity effect on perpendicular magnetic multilayers for hydrogen gas sensing application, The 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2016年11月10日, 10P-7-21, ANA クラウンプラザホテル京都

山根治起, 山崎裕, 住吉研, 重村幸治, 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, 2016年秋季 応用物理学会講演会, 2016年9月14日, 14a-PZ-7, 新潟朱鷺メッセ

H. Yamane, K. Takeda, and M. Kobayashi, Magneto-plasmonics on perpendicular magnetic CoPt nanostructures formed by surface agglomeration of Ag and Au, The 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2015年11月6日, 6P-7-43, 富山国際会議場
山根治起, 武田啓輔, 小林政信, CoPt-Ag

垂直磁化ナノ構造体の磁気光学特性, 2015年春期 日本金属学会講演大会 2015年3月18日, P96, 東京大学

H. Yamane, K. Takeda, and M. Kobayashi, Fabrication and magneto-optical properties of perpendicular magnetic CoPt nanostructures formed by surface agglomeration of Ag, The 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014年11月6日, 6P-7-43, ヒルトン福岡シーホーク
山根治起, 小林政信, [CoPt/AZO/Ag]積層膜の磁気光学特性と化学センサへの応用, 2014年秋季 応用物理学会講演会, 2014年9月18日, 18p-PA1-14, 北海道大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 光検知式水素ガスセンサ
発明者: 山根治起、高橋慎吾、山崎裕
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2016-55934 号
出願年月日:
国内外の別: 国内

名称: 光学式化学センサ
発明者: 山根治起
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2014-179031 号
出願年月日:
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

小林 政信 (Kobayashi, Masanobu)
武田 啓輔 (Takeda, Keisuke)