

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600016

研究課題名(和文)局在表面プラズモン共鳴に伴う高周波高電場を用いた磁気異方性制御及び磁気秩序操作

研究課題名(英文)Control of magnetic anisotropy and manipulation of magnetism using high-frequency high electric field due to localized surface plasmon resonance

研究代表者

佐藤 徹哉 (Sato, Tetsuya)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20162448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：Auナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に伴って生じる高周波高電場により強磁性体の磁気異方性制御と磁気異方性変化を通じた磁気秩序操作を目指した。Auナノ構造体が埋め込まれたCoフェライトのファラデー回転角の磁場依存性において保磁力がLSPR波長で顕著に減少した。またマグネタイト粒子/Au粒子混合試料では、LSPR近傍波長のレーザー照射により小さな磁化の変化を観測した。前者はLSPRを用いた磁気異方性制御の可能性を示唆し、後者は磁気異方性変化を通じた磁気秩序操作の可能性を示唆する。

研究成果の概要(英文)：This study aims to control the magnetic anisotropy of ferromagnetic materials and manipulate the magnetic ordering through change in magnetic anisotropy by high-frequency high magnetic field that is generated with localized surface plasmon resonance of nanostructures of Au. In magnetic field dependent Faraday rotation angle of Co ferrite with nanostructures of Au, the coercive force significantly decreased around LSPR wavelength. In the magnetite particles/Au particles mixture sample, small change in magnetization was observed under laser irradiation of wavelength close to the LSPR. The former shows the possible control of magnetic anisotropy using LSPR, and the latter indicates the possible manipulation of magnetic order through the change in magnetic anisotropy.

研究分野：磁気物性工学

キーワード：局在表面プラズモン共鳴 磁気異方性制御 磁気秩序操作 金ナノ構造体 高周波高電場

1. 研究開始当初の背景

電気・光と磁気的自由度の結合により生じる電気磁気・光磁気効果を利用して物質の磁性を制御する手法が多方面から研究されてきた。これらの研究には2つの流れがある。すなわち、(1)磁気異方性などの磁性体に付随する物理量の制御、および(2)物質の磁気秩序の本質的な操作である。これらの制御・操作を室温で実現するために多くの報告がなされてきた。しかし、これらの研究で観測される磁気異方性や磁気秩序の変化は磁性薄膜表面近傍の原子層に限られており、これは実用上大きな制限を与える。これら実用上問題となる点を解消するために、室温で安定な強磁性体の磁性を磁性体全体にわたって変化させる技術の開拓が要求されていた。

2. 研究の目的

室温で安定な強磁性体の磁性を磁性体全体にわたって変化させる技術として、(A)磁性体内部に埋め込まれた金の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に伴い発生する高周波強電場により磁性体のスピン軌道相互作用に摂動を加えて光学的に磁気異方性を制御する技術および(B)強い双極子相互作用を持つ磁性ナノ粒子集合体の磁気秩序を方法(A)を用いて個々の粒子の磁気異方性を変化させることにより操作する技術の開発をめざす。

(A)は、Auナノ構造体のLSPRが生み出す高周波高電場がハミルトニアン $H_{so} = (\hbar/4mc^2)(\nabla V \times p) \cdot \sigma$ で表されるスピン軌道相互作用の電位勾配に影響し、磁性体の磁気異方性を変化させるとの発想によるもので、その変化はAuと接する磁性体内部の広い領域で発現するものと考えられる。

一方、(B)は強い双極子相互作用を持つ磁性ナノ粒子集合体の磁気相転移が双極子相互作用

用エネルギーと磁気異方性エネルギーの比でスケールされることから、LSPRを用いて磁気異方性を変化させることで、磁気相転移を誘導できるとの発想によるものである。

3. 研究の方法

研究は以下の2つの内容から構成される。

(A) Auナノ構造体のLSPRによるCoフェライト膜の磁気異方性制御

(B) LSPRによる磁気異方性変化を利用したFe₃O₄ナノ粒子/Auナノ粒子集合体の磁気秩序操作

(A)では、Auナノ構造体として、粒成長法によりAuナノ粒子、および電子線リソグラフを用いてAuピラーを作製し、その上からCoフェライトを高周波マグネトロンスパッタリングにより堆積させ、熱処理を行うことで結晶性を高めて試料とした。紫外可視分光光度計を用いてAuナノ粒子のLSPRに伴う光吸収が生じる波長を特定したのち、ファラデー効果の波長依存性、および異なる波長で磁場依存性を測定した。また、SQUID磁力計中に光ファイバを挿入してLSPR近傍波長を持つレーザーを照射することで、保磁力を調べ、磁気異方性へのLSPRの影響を検討した。

(B)では、ホットソープ法によりマグネタイト粒子/Auナノ粒子共凝集体を作製した。試料の磁性をSQUID磁力計内に光ファイバを挿入しLSPR近傍波長を持つレーザーを照射して測定した。

4. 研究成果

(A)の結果：

粒成長法で作製したAuナノ粒子を含むCoフェライト薄膜のAFM像を図1(a)に、その透過率スペクトルをAu粒子のみのスペクトルと比較して図1(b)に示す。図1(a)よりAu粒子とCoフェライトが独立に試料内に存在することがわかる。また、図1(b)より、試料のLSPRピークはAu単体のものより長波長

側にずれ、ピーク幅が広くなることがわかる。これは、熱処理段階で Au 粒子の粒径分散が広がったことによると考えられる。

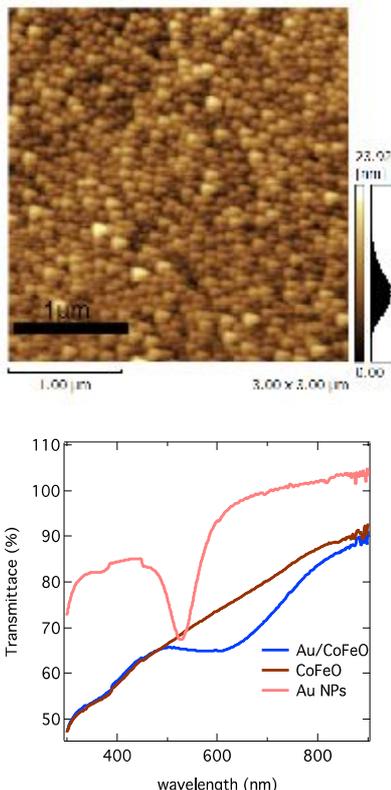


図 1 .(a)Au 粒子を含む Co フェライトの AFM 像と(b)試料および、Au 粒子、Co フェライト単体の透過率スペクトル。

次に Au 粒子を含む Co フェライト薄膜のファラデー効果測定の結果を図 2 に示す。LSPR 波長近傍でファラデー回転角に明確なピークが見られ、LSPR がファラデー効果に影響を及ぼすことがわかる。

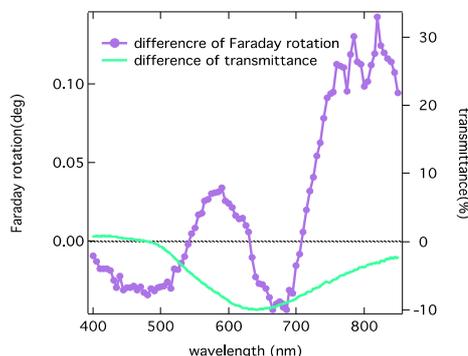


図 2 .Au 粒子を含む Co フェライト薄膜と Au 粒子を含まない Co フェライト薄膜のファラデー回転角の差を透過率スペクトルの比較。

次に、ファラデー回転角の磁場依存性を異なる波長で測定した結果を示す。図 3(a)は Au 粒子を含む Co でライトのデータであり、図 3(b)は Co フェライト単体のデータである。

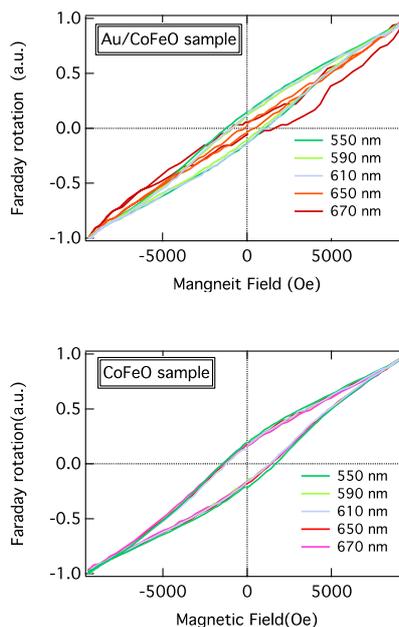


図 3 . (a)Au 粒子を含む Co フェライトおよび (b) Co フェライト単体のファラデー回転角の磁場依存性。

図 3 より、Au を含む Co フェライトのファラデー回転角の磁場依存性は波長に依存することがわかる。これより求められる保磁力の波長依存性を図 4 に示す。

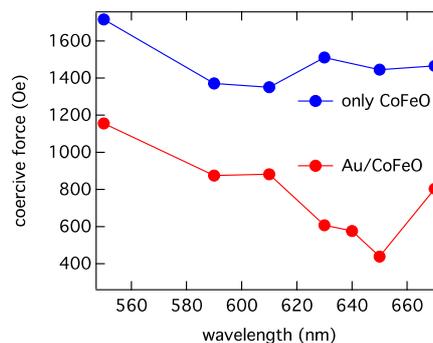


図 4 . ファラデー効果の磁場依存性から求めた Au 粒子を含む Co フェライトと Co フェライト単体の保磁力の波長依存性。

これより、Au 粒子を含む Co フェライトでは保磁力が LSPR 波長近傍で減少することがわ

かる。これは、LSPR が強磁性体の磁気異方に影響を与えることを示唆する。

次に、LSPR 近傍波長を持つ赤色レーザー（波長:650 nm）と LSPR を生じない波長を持つ緑色レーザー（波長:532 nm）を照射して Au 粒子を含む Co フェライトの磁化を測定した（図 5）。赤色レーザー照射時においても保磁力にほとんど変化が見られなかった（なお、装置の問題で磁化が逆方向のヒステリシスを示した）。

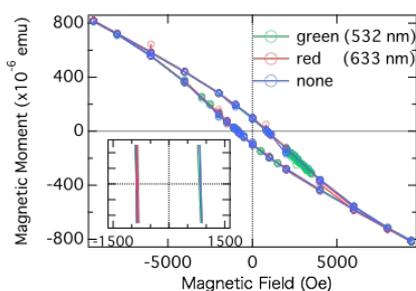


図 5 . 赤色および緑色レーザー照射下、および無照射下で測定した Au 粒子を含む Co フェライトの磁化の磁場依存性。

このようにファラデー効果と磁化測定から求めた保磁力の波長依存性に相違が生じた原因を検討するために、電子線リソグラフを用いて作製した均質な Au ピラーを Co フェライト中に埋め込んだ試料を作製した。この試料においても、磁化測定では LSPR に伴う保磁力の変化は検出されなかった。

以上の結果より LSPR が及ぼす保磁力への影響を検出する上で測定手法の時間スケールが関係する可能性が考えられるが、現段階では確定的な結論を得るには至らなかった。

(B)の結果：

図 6 に示すような Au ナノ粒子とマグネタイトナノ粒子の混合試料を作製した。2 種の粒子が凝集することなく、隣接していることが分かる。この試料の磁化の室温における磁場依存性(図 7)と温度依存性(図 8)を LSPR 近傍波長を持つレーザー照射下で測定した。

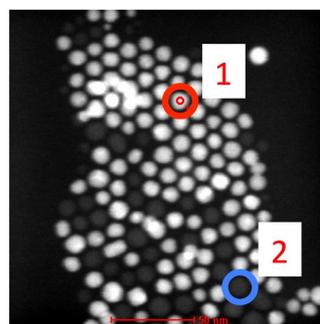


図 6 . Au ナノ粒子/マグネタイトナノ粒子混合試料の TEM 像。

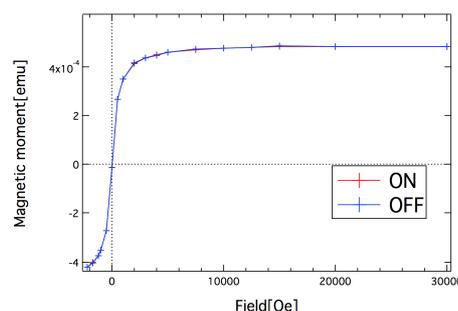


図 7 . レーザー照射下で測定した Au ナノ粒子/マグネタイトナノ粒子混合試料の磁化の磁場依存性。

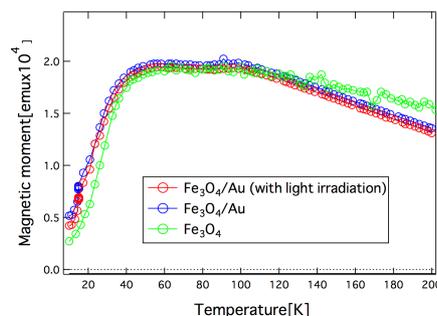


図 8 . レーザー照射下と無照射下で測定した Au ナノ粒子/マグネタイトナノ粒子混合試料の磁化の温度依存性。

磁化の磁場依存性には LSPR に伴う保磁力の変化は観測されなかったが、磁化の温度依存性には、レーザー照射に伴い磁化のわずかな減少がみられた。これは LSPR によるマグネタイト微粒子の磁気異方性変調に伴う集合体の磁気秩序変化を示唆するものである。しかし、現段階ではこの磁化の変化が LSPR に起因するものであることを検証するに至

っていない。

以上の研究を通して、LSPR が磁性体の磁気異方性に影響する可能性を示唆する結果をファラデー効果測定より見出すことができ、さらに磁気異方性変化に起因すると考えられる磁性粒子集合体の磁化変化を検出した。これらはこれまで報告を見ない新規な知見である。しかし、磁気測定からは磁気異方性変化を示す明確な証拠を得るに至らなかった。これは LSPR が発生する高周波電場が周囲の磁性体に与える影響を磁気測定で検出するには強度が十分ではなかった可能性が考えられる。一方、このような高周波電場の磁性体への寄与を検出する際、測定方法の持つ時間スケールが影響する可能性があり、今後研究を進める上で、この問題を考慮する必要がある。

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 1 件)

Ryuju Ssto, Soichiro Ishikawa, Hiroyuki Sato, Tetsuya Sato, "Magnetic order in Au nanoparticles with clean surface", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 393, 2015, pp.209-212,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.072>

[学会発表](計 4 件)

西川翔子、佐藤徹哉、「Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴状態における CoFe₂O₄ マトリックスの磁気異方性評価」、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3 月 19 日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県、仙台市))

佐藤龍、佐藤徹哉、「Au ナノ粒子の局在

表面プラズモン共鳴による磁性ナノ粒子の磁気変調」、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3 月 19 日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県、仙台市))

西川翔子、佐藤徹哉、「内在する Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴下における CoFe₂O₄ マトリックスの磁気異方性評価」、第 39 回日本磁気学会学術講演会(2015 年 9 月 9 日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県、名古屋市))

西川翔子、佐藤徹哉、「内在する Au ナノ結晶の局在表面プラズモン共鳴による CoFe₂O₄ マトリックスの磁気異方性変化」、日本物理学会 2014 年秋季大会(2014 年 9 月 7 日、中部大学春日部キャンパス(愛知県、春日井市))

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

学科および研究室ホームページ

<http://www.appi.keio.ac.jp/>

<http://www.az.appi.keio.ac.jp/satohlab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 徹哉 (SATO TETSUYA)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20162448

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし