

# 新規な光波長変換特性を有する サブ波長マルチフェロイックガラスの開発

東北大学 大学院理学研究科 松原正和

Development of Sub-Wavelength Multiferroic Glass with Novel Optical Wavelength  
Conversion Characteristics

Masakazu Matsubara  
Graduate School of Science, Tohoku University

光の波長よりも小さな構造を持つサブ波長人工物質に「磁性と誘電性の結合したマルチフェロイック機能」を組み込んだサブ波長マルチフェロイックガラスを開発し、新規な光波長変換機能の検証を行った。その結果、室温強磁性体であるパーマロイ ( $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ ) のナノ構造中に、磁気トロイダルモーメントと呼ばれる空間反転対称性と時間反転対称性を同時に破る渦状の磁気秩序を実現し、それにより光の波長変換(光第二高調波発生: SHG)が起こることが明らかになった。これは空間反転対称性を破る電子スピン配列を用いた高機能光波長変換デバイスの可能性を与えるものである。

In this study, we developed a sub-wavelength multiferroic glass that incorporates a “multiferroic function combining magnetic and dielectric properties” into a sub-wavelength artificial material having a structure smaller than the wavelength of light, and examined a novel light wavelength conversion function. As a result, we created a vortex-like magnetic order, –magnetic toroidal moment– that breaks the space inversion and time reversal symmetries simultaneously, in the nanostructures made of room temperature ferromagnet permalloy ( $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ ), and found that it generates optical second harmonic signal. This provides a new possibility for multifunctional light wavelength conversion by inversion-broken spin arrangements.

## 1. はじめに

近年の微細加工技術の進展により、光の波長よりも小さな構造を持つサブ波長人工物質を作製し、物質固有と考えられてきた光学応答を人工的に制御することが可能となっている。現在、サブ波長人工物質はメタマテリアルと名づけられ、負の屈折、完全レンズ、クローキング(透明マント)など多くの興味深い現象が予測・観測され、応用面でも大きな注目を集めている<sup>[1]</sup>。これらの現象の本質は、注目する光の波長より十分に小さい構造を持つ“機能性有効媒質”の創出により、新奇な光-物質機能を実現できることにある。現在、メタマテリアルを用いた光制御は線形応答の範囲から飛躍し、非線形応答の領域にまで発展してきている<sup>[2]</sup>。このような人工構造を用いて非線形光学効果を制御する新しい技術「非線形メタマテリアル」を用いれば、光第二高調波発生(SHG)などの波長変換効率の劇的な向上や、現代の光エレクトロニクスに欠かせない超高速光変調素子等の大幅な機能強化が

可能になると期待されており、これまでの常識を根本から覆す次世代光デバイス創出の観点から大きな注目を集めている。

本研究では、非線形メタマテリアルに「磁性と誘電性の結合したマルチフェロイック機能」を組み込んだ非線形マルチフェロイックメタマテリアルをガラス基板に作製することで、既存の非線形光学材料には無い機能を有するサブ波長マルチフェロイックガラスの開発と機能検証を行う。特に、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<sup>[3]</sup>によるSHGの創出を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 サブ波長マルチフェロイックガラスのデザイン・作製・評価

微細加工を施した室温強磁性体パーマロイ( $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ )をガラス( $\text{SiO}_2$ )基板に製膜し、電子スピンの渦(磁気渦: 磁気トロイダルモーメント  $T \propto \sum_i (r_i \times s_i)$ )と等価、図1(a)が室温で安定に発現するサブ波長マルチフェロイックガラスを作製した。

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。具体的には、厚さ55 nmのパーマロイ薄膜に1辺700 nmの正三角形で人工的に3回回転対称構造を導入したサンプルを作製し、原子間力顕微鏡(AFM)を用い、設計通りの構造が作製できていることを確かめた(図1(b))。このようなサンプル

では、 $x$ 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されることが報告されており<sup>[4]</sup>、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(図2)。

三角形構造を用いた理由として、(1)空間反転対称性が破れている、(2)外部磁場スイー

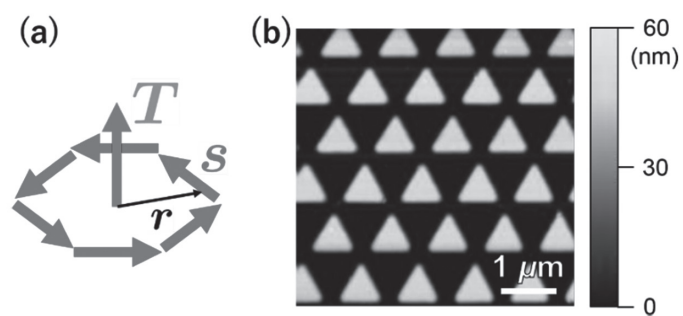


図1 (a) 磁気トロイダルモーメントの模式図。(b)作製したサブ波長マルチフェロイックガラスのAFM像。

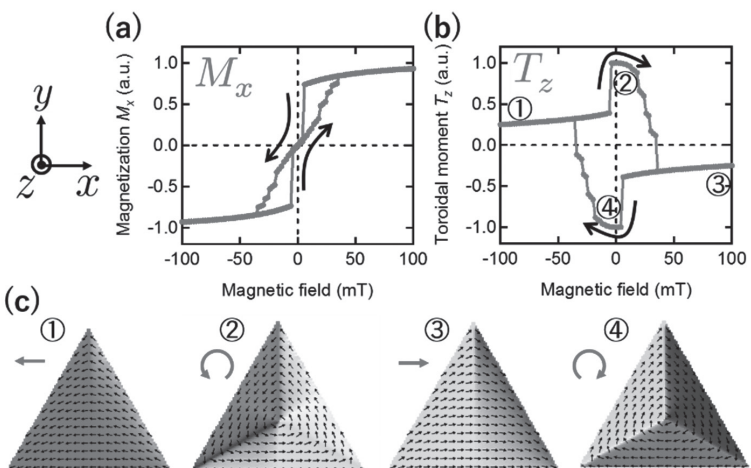


図2 マイクロマグネティックシミュレーションを用いた磁気状態の見積もり。(a)  $x$ 方向の磁化。(b)  $z$ 方向の磁気トロイダルモーメント。(c) ①-④における磁気モーメントの空間分布。②と④で逆向きの磁気渦が生成されている。

プにより磁気渦の回転方向を制御できる、ことが挙げられる。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(図 2(b))。

## 2.2 磁気制御可能なSHG測定系の構築

サブ波長マルチフェロイックガラスにおける新規な光波長変換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 SHG を外部磁場下で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、サンプルから発生する波長 400 nm の SHG 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) で検出した。これにより、透過・反射配置での SHG 測定、SHG の磁場依存性 (最大磁場  $\pm 200$  mT) の測定、SHG の偏光解析、SHG イメージングなどが可能になった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 人工的な非反転対称性の破れの導入によるSHGの制御

まず、本研究で提案する磁気トロイダルモーメントを含有するサブ波長マルチフェロイックガラスによる SHG を検証する前に、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サンプルを作製し、「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 3 (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 3 (b), (c))。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高感度 CCD カメラを用いた SHG イメージングによって明らかにした(図 4)。この原理を用いると、ドメインの人工制御とその検出が可能になり、ドメインエンジニアリングによる新機能の探索に有効な手法となることが期待される。

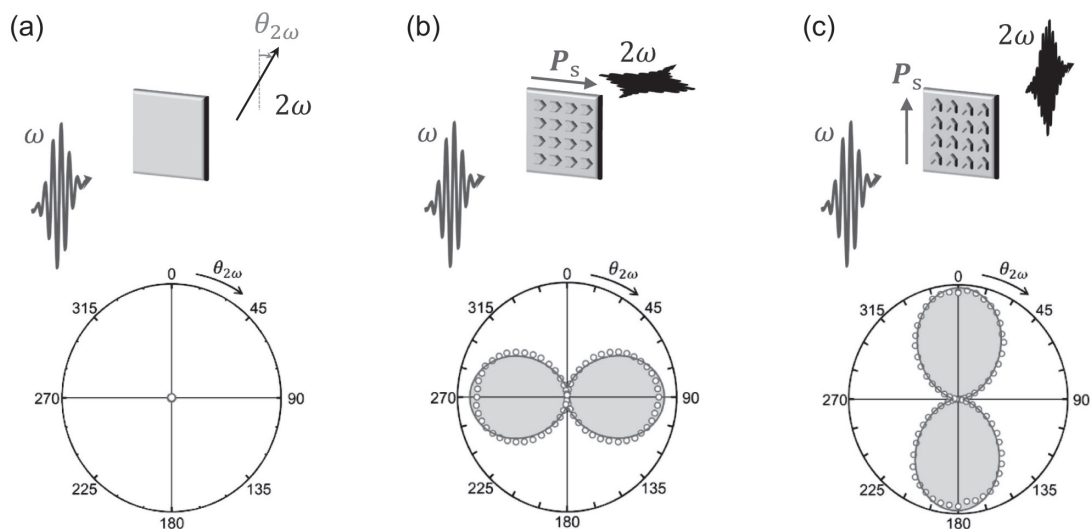


図 3 垂直入射における SHG の偏光依存性の測定。(a)金の薄膜。(b)横向きに矢印を人工的に導入した金のメタマテリアル。(c)上向きに矢印を人工的に導入した金のメタマテリアル。(b), (c)ではナノ構造の対称性を反映した SHG シグナルが得られる。

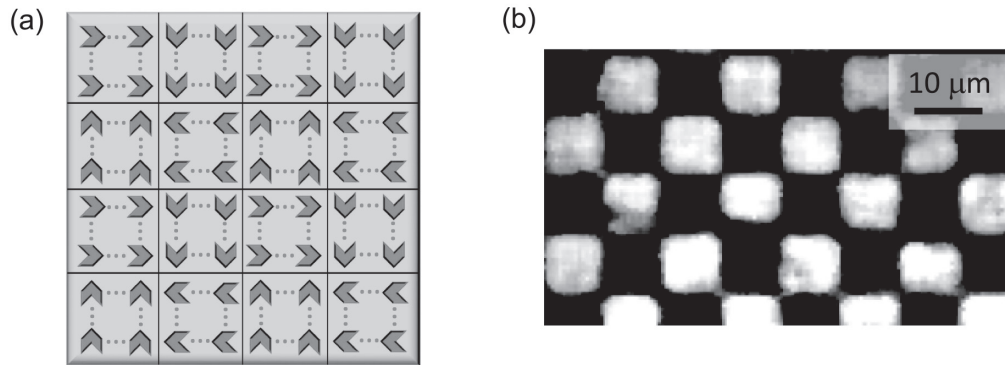


図4 人工構造を用いたドメインエンジニアリング。(a)人工ドメインのデザイン。(b)SHG イメージングの結果。SHGの偏光選択則の利用により、異なるドメインを区別することができる。

### 3.2 サブ波長マルチフェロイックガラスにおけるSHGの創出

まず、サブ波長マルチフェロイックガラスにおける人工構造の対称性を反映するSHGの偏光依存性の測定を行った。入射光と出射SHG光ともに直線偏光であり、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5(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5(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、サンプルの磁化に由来するSHG(図5(b))や磁気トロイダルモーメントに由来するSHG(図5(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5(c))。これらのSHGシグナルの振る舞いは、群論を用いた磁気対称性の考察と一致しており、磁気トロイダルによる光波長変換機能を証明するものである。

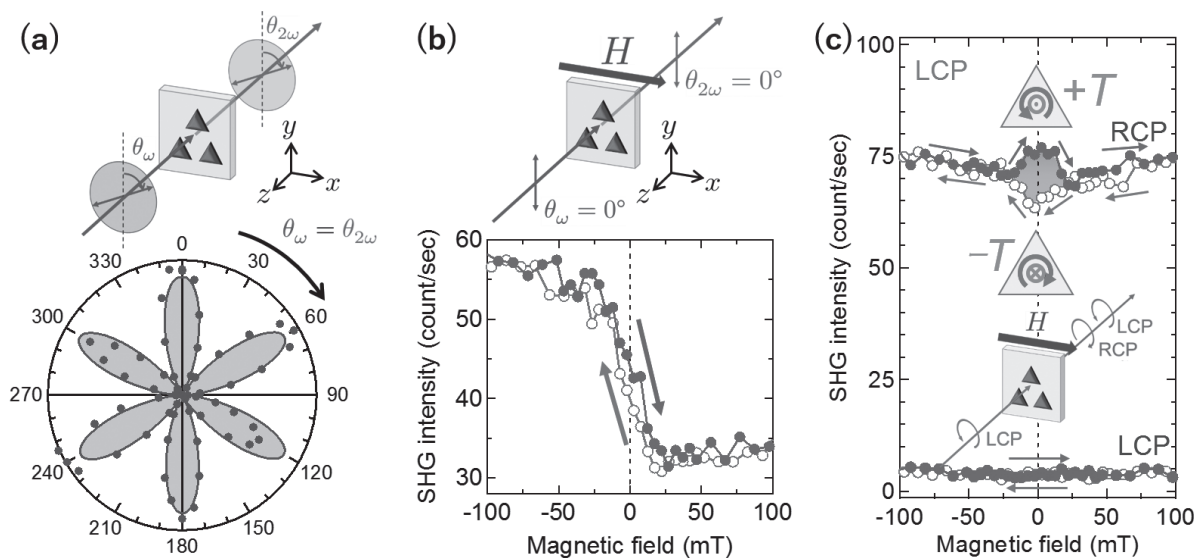


図5 サブ波長マルチフェロイックガラスにおけるSHG測定。(a)偏光依存性。(b)直線偏光における磁場依存性。(c)円偏光における磁場依存性。

#### 4. 結論

本研究では、サブ波長マルチフェロイックガラスを用いた新規な光の波長変換機能の開拓を行った。その結果、パーマロイに人工構造を導入することにより、空間反転対称性と時間反転対称性を同時に破る磁気トロイダルモーメントを室温で実現し、磁気トロイダルモーメントに由来する SHG シグナルを観測することに成功した。これは、マルチフェロイック機能を有する磁気トロイダルモーメントと光の相互作用に由来する新しい非線形磁気光学現象であり、マルチフェロイック機能を室温かつ人工的に実現できることを示すものである。現状、SHG 強度は小さいものの、人工構造の大きさ・周期や最適な物質の選択により、室温で動作する高機能光波長変換デバイス実現の可能性を秘めている。

今回対象とした磁気トロイダルモーメントは、従来の強磁性体を用いたスピントロニクス機能を大幅に超える「反強磁性スピントロニクス」開拓のカギとも指摘されているが<sup>[5, 6]</sup>、マクロには磁化を持たないため、その検出が困難とされている。今回の結果は、空間反転対称性と時間反転対称性の破れの両者に敏感な SHG がその有力なプローブとなりうることを示唆している。

#### 5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり多大なご支援を賜りました公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会に厚く御礼申し上げます。今回の研究助成は、自らの研究グループを立ち上げ始めたばかりの私にとって大変貴重なものであり、また、研究開始当初は予想していなかった新しい発見が数多くありました。ここに深く感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) C. M. Soukoulis and M. Wegener, *Nature Photon.* **5**, 523 (2011).
- 2) M. Kauranen and A. V. Zayats, *Nature Photon.* **6**, 737 (2012).
- 3) 有馬孝尚, マルチフェロイックス(共立出版, 2014)
- 4) S. Yakata, M. Miyata, S. Nonoguchi, H. Wada, and T. Kimura, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222503 (2010).
- 5) P. Wadley, B. Howells, J. Elezny, C. Andrews, V. Hills, R. P. Campion, V. Novak, K. Olejnik, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, S. Y. Martin, T. Wagner, J. Wunderlich, F. Freimuth, Y. Mokrousov, J. Kune, J. S. Chauhan, M. J. Grzybowski, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, and T. Jungwirth, *Science* **351**, 587 (2016).
- 6) H. Watanabe and Y. Yanase, *Phys. Rev. B*, **98**, 220412 (2018).