

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和5年度秀でた利用成果

# 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

東北大学 松原 正和  
 名古屋大学 本田 杏奈, 大島 大輝, 加藤 剛志



左から 松原 正和, 本田 杏奈, 大島 大輝, 加藤 剛志

## 1. はじめに

物質の構成要素の1つである電子は、マイナス符号の電荷を持っているだけでなく、小さな磁気の性質（スピン）を持っている。近年、電子が持つ電荷の自由度に加えてスピン（磁気）の自由度を積極的に利用する「スピントロニクス」が、電気・磁気デバイスの新しい駆動原理の創出や省エネルギー化技術の観点から注目を集め、これらに関する研究が世界的規模で進められている。スピントロニクス機能の多くは、電流のスピン版である「スピン流（スピン角運動量の流れ）」によって駆動される（図1）。スピン流を用いれば、超低損失な不揮発性磁気メモリや量子情報伝送が実現可能になると期待されており、

スピン流の革新的な生成・制御技術の開発が急務となっている。

一方、近年の微細加工技術の進歩によるナノテクノロジーの発展は、ナノメートルスケールの微小な空間制御が新機能の創出や新たな物性の開拓、量子状態の制御に重要であることを明らかにした。とりわけ、光科学、ナノ構造・材料科学の分野において、光の波長よりも小さな構造を持つサブ波長人工物質の作製により、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。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ナノ空

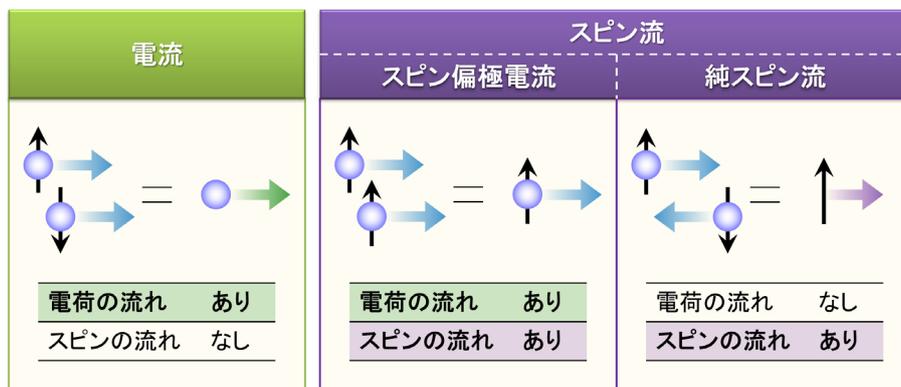


図1 電流とスピン流。(左) 電流：電荷は流れるが、スピンは流れない。(中央) スピン偏極電流：電荷もスピンもどちらも流れる。(右) 純スピン流：電荷は流れないが、スピンは流れる。

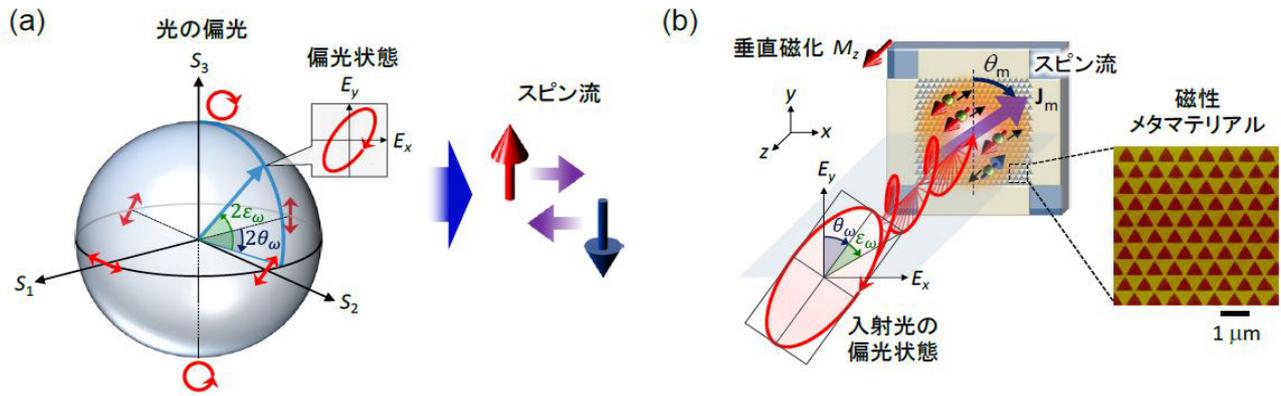


図2 研究の概念図。(a) 光の偏光状態を表すポアンカレ球。光の任意の偏光状態は、ポアンカレ球上のある1点に対応する。赤道上の点はすべて直線偏光、北極と南極は左右円偏光、それ以外の点は楕円偏光に対応する。経度によって偏光方向 $\theta_\omega$ を表し、緯度によって楕円率角 $\varepsilon_\omega$ を表すことで、光の任意の偏光状態を表すことができる。(b) ナノ空間の対称性を人工操作した磁性メタマテリアルを用い、非接触かつバイアス印加無しで、光の偏光自由度（偏光方向 $\theta_\omega$ 、楕円率角 $\varepsilon_\omega$ ）の利用によりスピンの伝播方向 $\theta_m$ や大きさ $|J_m|$ を超高速で完全制御する。

間の制御により、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新奇な光－物質機能は、これまでの常識を根本から覆す物性開拓の観点から大きな注目を集めている。しかしながら、次世代の革新的新機能を持つデバイス等の開発には、これらの機能を凌駕する分野横断型の新技術の開発が必要不可欠である。

本研究では、従来に無い全く新しい原理により、「室温かつバイアス印加無し（ゼロバイアス）で、照射する光の偏光状態によりスピンの伝播方向や大きさを超高速で完全制御する新規スピン光機能を開拓する」ことを目指した（図2）。これが実現できれば、スピンの生成・制御手法の選択肢が広がり、次世代スピントロニクスデバイス設計の自由度が飛躍的に向上すると期待される。そのためのキーワードが、タイトルにある「非空間反転対称磁性体」であり、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業、および、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業を利用し、利用者が実施機関担当者に非空間反転対称磁性体の人工的な実現（磁性メタマテリアルの作製）を要望するところから研究がスタートした [1]。

## 2. 光スピン流制御に向けた磁性メタマテリアルのデザイン

今回、光による非接触かつ超高速のスピンの生成・制御を実現するために、光と物質の非線形相互作用に由来する光ガルバノ効果に着目した。光ガルバノ効果とは、物質に光を照射した際に、外部電場を印加しなくても（ゼロバイアスで）方向性を持つ直流の光電流が発生する現象のことである。これは、2次の非線形光学効果の一種として捉えることができ、式で表すと

$$J_i = \beta_{ijk}(0; \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k^*(\omega) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $E_j(\omega)$  と  $E_k^*(\omega) = E_k(-\omega)$  はそれぞれ  $j$  方向と  $k$  方向に偏光した光電場を表しており、物質の応答係数  $\beta_{ijk}$  を通じて  $i$  方向に流れる光電流  $J_i$  が発生する [2]。ただし、この現象が起こるためには物質に対称性の要件が必要で、それが「非空間反転対称性」、つまり、空間反転対称性が破れている必要がある。

この光電流にスピンの自由度を付与することができれば、光によりスピン流（以後、スピン偏極電流も含む）を生成・制御することが可能になると期待される。応答係数  $\beta_{ijk}$  は3階の極性テンソルであり、 $3 \times 3 \times 3 = 27$  個のテンソル成分のうち、どの成分がゼロになり、どの成分が非ゼロになるかは物質の対称性によって決定される。群論を用いた（磁気）対称性の考察から、3回回転対称性と垂直磁化を同時に持つ特殊な物質がスピン流の完全光制御に適していることが分かった [1]。3回回転対称性とは、ある軸のまわりに3分の1回転（120°回転）すると元の状態に戻る性質のことである。一般に、物質に磁気秩序が生じると対称性が変化するが、垂直磁化のもとでは垂直磁化に平行な軸まわりの3回回転対称性は変化しない。このような特殊な対称性を持つ物質に偏光方向 $\theta_\omega$ 、楕円率角 $\varepsilon_\omega$ の光を照射すると、前述の光ガルバノ効果（実際には、物質の磁気対称性を考慮した磁気光ガルバノ効果）により誘起されるスピン偏極光電流の伝播方向 $\theta_m$ 、および、大きさ $|J_m|$ はそれぞれ

$$\theta_m = -2\theta_\omega \mp 90^\circ \quad (2)$$

$$|J_m| = |\beta_{ijk}| \cos 2\varepsilon_\omega \quad (3)$$

となることが予想される。つまり、スピン偏極光電流の伝播方向 $\theta_m$ と大きさ $|J_m|$ は、入射光の偏光方向 $\theta_\omega$ と楕円率角 $\varepsilon_\omega$ により独立かつ自在に制御できることが期待される（図2）。式(2)における $\mp$ は、垂直磁化の反転によって符号が変化することを意味しており、磁化の向きを反転すると伝播方向 $\theta_m$ が180°変わる、つまり、反転することになる。この性質は、磁気光ガルバノ効果が時間反転操作によって符号を変える特徴を反映している。



### 3. 磁性メタマテリアルの作製と評価

上記原理を実証するために、実施機関である名古屋大学に、3 回回転対称性かつ垂直磁化を持つ「非空間反転対称磁性体」の人工的な実現を要望するところから研究がスタートした。そして、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業、および、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラを活用し、ユーザーと実施機関担当者という関係で、「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」に向けた共同研究がはじまった。具体的には、ナノテクノロジーを用いた「物質の対称性の人工操作」により、スピン偏極光電流を完全制御する新原理の開拓を目指し、まず、3 回回転対称性かつ垂直磁化を持つ非空間反転対称磁性体としての磁性メタマテリアルの作製と評価に取り掛かった。

磁性メタマテリアルの母材に対するユーザーからの要望は、i) 垂直磁化を持つ強磁性体であること、ii) 強磁性転移温度は室温以上であること、iii) 実験の都合上、保磁力が 100mT 程度以下であること、iv) 空間反転対称性を有する等方的な結晶構造を有していること、v) 通常的环境中で安定であること、など多岐に渡る。これらの要望を満たす物質として、名古屋大学からコバルト (Co) と白金 (Pt) から成る Co/Pt 強磁性金属多層膜の提案があった。Co/Pt 多層膜は Co と Pt の層厚により磁気特性の制御が可能であり、本研究で必要となる大きな垂直磁気異方性 (膜法線方向に磁化が向きやすい性質) [3] と保磁力の条件を両立することが可能である。また、Co と Pt は比較的耐食性の高い材料であり [4]、微細加工後も磁気特性の劣化が少なく、電気抵抗も低い。

図 3 (a) に Co/Pt 多層膜の断面模式図を、また、図 3 (b) に超高真空多元マグネトロンスパッタ装置により作製した Co/Pt 多層膜の磁化曲線を示す。1cm × 1cm の大きさの石英ガラス (SiO<sub>2</sub>) を基板として、膜構成は基板側から SiN(5)/Pt(2)/[Pt(0.9)/Co(0.5)]<sub>5</sub>/Pt(2) (カッコ内は層厚で単位は nm) である。石英ガラスは洗浄後、真空チャンバ内にて熱陰極型イオン銃により Ar イオンエッチングによるクリーニングを行っている。SiN 層は Pt 層の密着

性を上げるための下地層、Pt 下地層は Co/Pt 多層膜の垂直磁気異方性を向上させるために用いた。Co/Pt の垂直磁気異方性は異種金属が近接することによる界面異方性に起因し、積層周期を薄くすることで大きくなる [5]。図 3 (b) に示すように、作製した Co/Pt 多層膜の膜法線方向の残留磁化は Co 層厚当りの飽和磁化 (1510emu/cc) と等しく、角形性の良い磁化曲線が得られている。膜面内方向では直線上の磁化曲線となり、異方性分散 (膜内で局所領域ごとに異方性の大きさと方向に不均一が生じること) の小さな膜となっていることが確認される。Co/Pt 多層膜の保磁力は Co と Pt の層厚比により制御され、Co 層厚を厚くすると保磁力は小さくなる。今回作製した Co/Pt 多層膜は約 50mT の保磁力を持つ強磁性ヒステリシスを示し、100mT 程度以下という要件を満たしている (図 3 (b))。

次に、電子線露光や Ar イオンによる物理エッチングを用いて、Co/Pt 多層膜に微細加工を施し、人工的な 3 回回転対称性を導入した。適当なエッチングガスがない Co/Pt 多層膜のエッチングは物理エッチングに頼らざるを得ず、一般にエッチング後の残レジストの剥離が難しい。今回は光による計測のため、残レジストを極力なくす必要があり、アッシングという手法をとった。しかし、アッシングは試料の磁気特性の劣化を招くことが多く、条件の調整が難しい。そこで、耐食性の良い Co/Pt 多層膜を用いることで、アッシング耐性も比較的高く、アッシングパワー、圧力、時間などの調整により、レジスト残渣なく、磁気特性も良好な試料を作製することができた。例として、RIE エッチング装置にて O<sub>2</sub> プラズマを生成し、RF パワー 50W、圧力 1Pa でアッシングした後の磁性メタマテリアルの原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す (図 4)。一辺が 480nm の正三角形の穴 (周期 558nm) を三角格子状に描画することで、3 回回転対称性と垂直磁化を同時に持つ「対称性を人工操作」した磁性メタマテリアルを実現した。保護膜の Pt (2nm) で多層膜を保護することで、酸素プラズマによる試料ダメージを極力抑えた。アッシング前後で試料の磁気特性に変化はなく、磁気特性の劣化のない良好な試料を作製することができた。図 5 は微細加工後の試料全景を示す光学顕微鏡写真である。

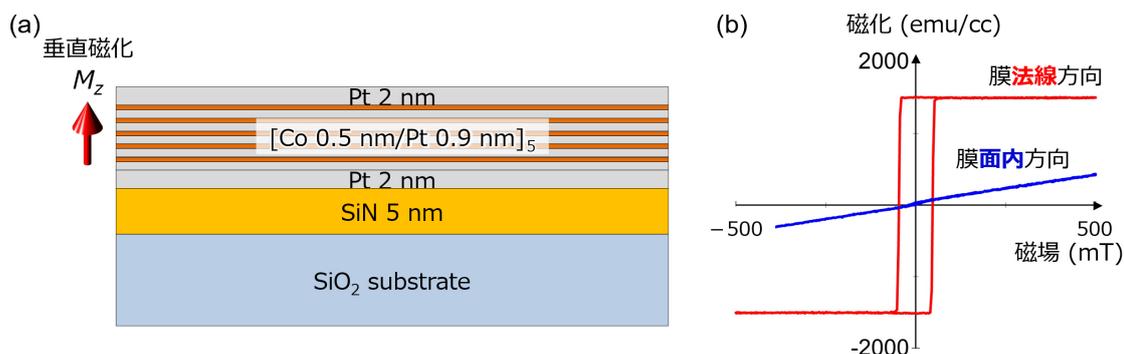


図 3 (a) Co/Pt 多層膜の断面模式図. (b) Co/Pt 多層膜の膜法線方向、および、膜面内方向の磁化曲線。

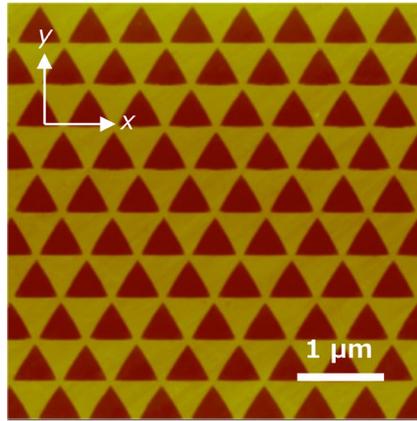


図4 Co/Pt多層膜に人工的な3回回転対称性を導入した磁性メタマテリアルのAFM像。

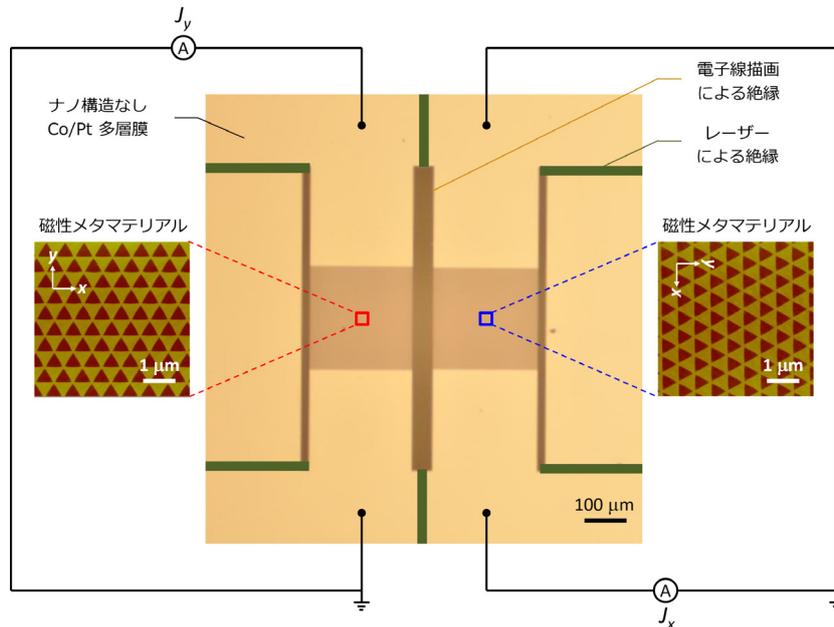


図5 スピン偏極光電流測定用に作製した、Co/Pt多層膜をベースとした磁性メタマテリアルデバイスの光学顕微鏡像。

磁性メタマテリアルは  $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$  の領域（2ヶ所でそれぞれ三角形の向きが  $90^\circ$  異なる）に作製し、 $x$  方向および  $y$  方向に流れるスピン偏極光電流を独立に検出するため、電流パスを制限する加工（中央の縦の3本の線、および、レーザーによる絶縁）を施した。

#### 4. 光スピン流制御の実証

本研究では、フェムト秒チタンサファイアレーザー（中心波長：800nm，パルス幅： $\sim 100\text{fs}$ ，繰り返し周波数：80MHz）を用いて、作製した磁性メタマテリアルの光スピン流制御の実証実験を行った。レーザー光は光チョッパーで 1kHz 程度の周波数に落とし、試料（磁性メタマテリアル）を励起した。レーザーのスポットの大きさはサンプル上で直径約  $250\mu\text{m}$  で、これは人工構造を描画した領域の大きさと同程度である。試料の上下・左右方向に

取り付けられた電極間に流れる電流をそれぞれロックインアンプで検出することにより、誘起されるスピン偏極光電流の大きさと方向を測定した（図6（a））。

今回作製した磁性メタマテリアルに光パルスを照射したところ、i) バイアス印加なしで高速のスピン偏極光電流が流れる〔超高速応答機能〕（図6（b））、ii) スピン偏極光電流の伝搬方向を磁性メタマテリアルの垂直磁化の向きにより反転できる〔磁気スイッチ機能〕（図6（c））、iii) 光パルスの偏光方向  $\theta_0$  を変えると、スピン偏極光電流を意図する方向に伝搬させることができる〔伝搬方向制御機能〕（図6（d））、iv) 光パルスの楕円率角  $\varepsilon_0$  を変えると、スピン偏極光電流の大きさを制御できる〔強度制御機能〕（図6（e））、ことなどが明らかになった。これらの振る舞いは、人工的に操作された対称性（磁気点群  $3m'$ ）に基づく予測（式（2）、（3））と完全に一致し、これにより、スピン偏極光電流を完全制御する革新的な光スピントロニクス機能の基礎原理を開拓した。

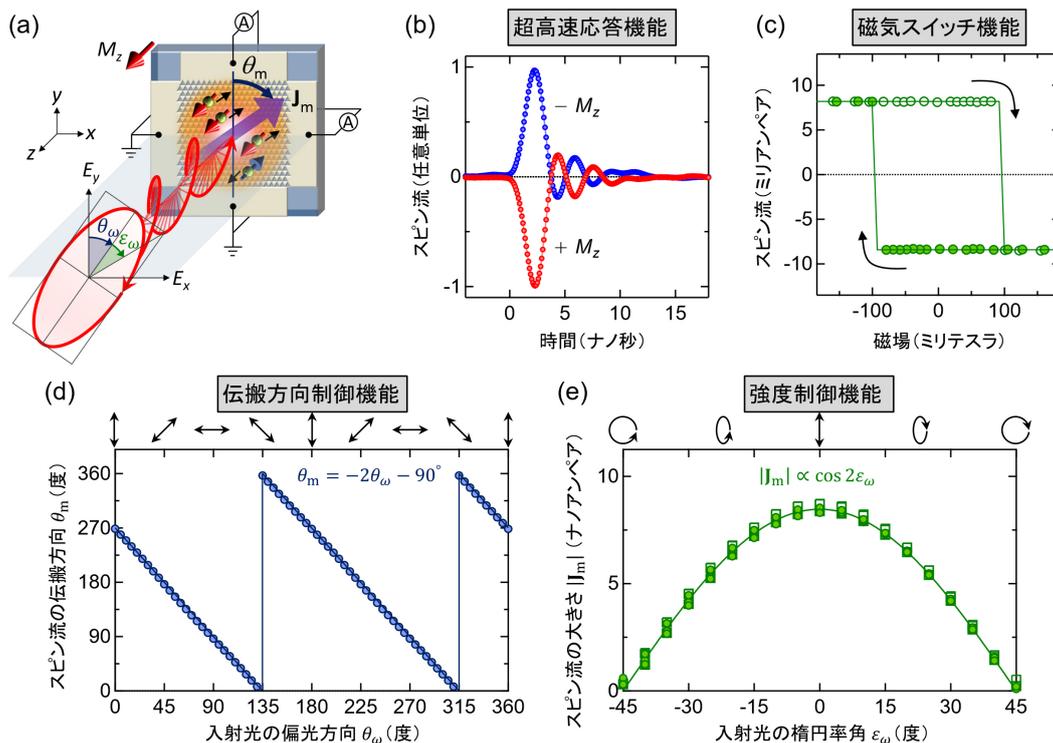


図6 磁性メタマテリアルを用いた、スピン偏極光電流の完全制御の実現。(a) 実験配置。(b) 超高速応答機能：光パルスの照射により、瞬時にスピン偏極光電流が流れる。スピン偏極光電流の流れる方向は、垂直磁化  $M_z$  の反転により向きが反転する（使用した装置の時間分解能により制限されているが、実際にはナノ秒よりはるかに高速な応答の実現が期待されている）。(c) 磁気スイッチ機能：外部磁場により磁性メタマテリアルの垂直磁化の向きを反転すると、スピン偏極光電流の伝搬方向が反転する。つまり、スピン偏極光電流が磁気と直接結合し、磁気によりスイッチできる。(d) 伝搬方向制御機能：光パルスの偏光方向  $\theta_\omega$  により、スピン偏極光電流の伝搬方向  $\theta_m$  を自在に制御できる ( $\theta_m = -2\theta_\omega - 90^\circ$ )。 (e) 強度制御機能：光パルスの楕円率  $\epsilon_\omega$  により、スピン偏極光電流の大きさ  $|J_m|$  を自在に制御できる ( $|J_m| \propto \cos 2\epsilon_\omega$ )。実験では、波長 800nm、パルス幅 100fs、繰り返し周波数 80MHz のレーザー光を照射し、スピン偏極光電流を生成している。そのため、スピンの流れ（スピン流）を電荷の流れ（電流）として検出することができる。

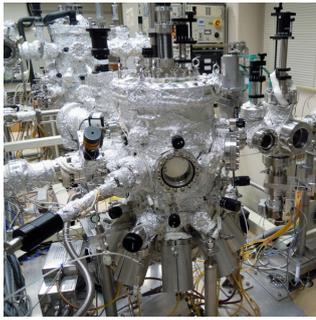
## 5. 実施機関で利用した主な装置

本研究では、ユーザーから要望のあった磁性メタマテリアルを実現するために、名古屋大学の技術代行にて次の装置を利用した。図7 (a) - (f) に各装置の外観を示す。(a) Co/Pt 多層膜を成膜するための超高真空多元スパッタ装置「8元マグネトロンスパッタ装置」、(b) 光の波長以下の微細レジスト構造を形成するための「電子線描画装置」、(c) レジスト構造を Co/Pt 多層膜に転写するための「ECR-SIMS エッチング装置」、(d) 残レジストを除去するための「RIE エッチング装置」、(e) Co/Pt 多層膜の磁気特性を評価するための「磁気特性評価システム」、(f) 加工後の表面形状を観測するための「原子間力顕微鏡」。これらの装置を活用し、ユーザーから要望のあった磁性メタマテリアルの作製と評価を行った [6]。試料の磁気特性の調整やアッシングダメージの調整など苦労もあったが、ユーザーが求める試料を作製することができ、磁性メタマテリアルを用いた光スピン流制御の実現という成果に結びついた。

## 6. おわりに

本稿では、非空間反転対称磁性体を人工的に実現し、新規なスピン光機能を探る研究について紹介した。今回、スピントロニクス技術の根幹をなすスピン流の生成・制御に対して、メタマテリアルのアイデアを導入することで、元々の物質では不可能だった新規な光スピントロニクス機能の創出が可能となり、光の任意の偏光情報をスピン流（スピン偏極光電流）に転写できることが明らかになった [1][7]。また、本稿では触れなかったが、ドイツ・レーゲンスブルク大学のグループとの共同研究により、テラヘルツレーザー（周波数  $2.54 \times 10^{12}$  Hz）の照射によるスピン偏極光電流の生成にも成功した [8]。これは磁性メタマテリアルを用いた光スピントロニクス機能の超広帯域動作を示唆するものであり、「スピンラチェット効果」と名付けられた偏光状態に依存しない光スピン流生成機構の存在も明らかになった。

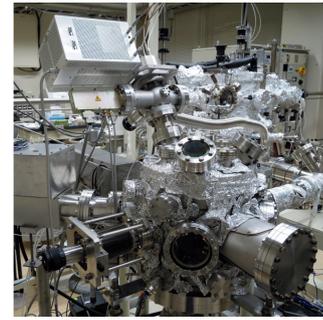
スピン流の生成・制御は、革新的スピントロニクス機能を実現するための中心的課題である。これまで、スピ



(a) 8元マグネトロンスパッタ装置



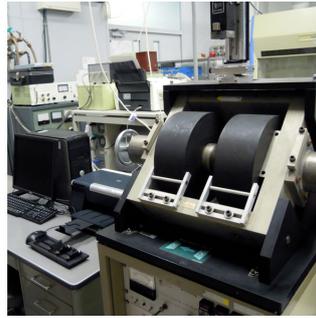
(b) 電子線描画装置



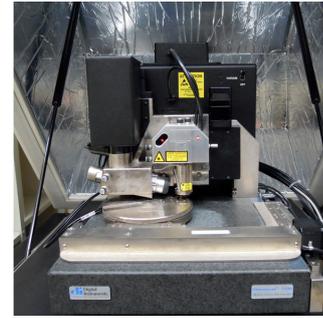
(c) ECR-SIMS エッチング装置



(d) RIE エッチング装置



(e) 磁気特性評価システム



(f) 原子間力顕微鏡

図7 磁性メタマテリアルの作製および評価のために使用した主な装置。(a) 8元マグネトロンスパッタ装置, (b) 電子線描画装置, (c) ECR-SIMS エッチング装置, (d) RIE エッチング装置, (e) 磁気特性評価システム, (f) 原子間力顕微鏡。

ン流の生成・制御手法として、電流・熱・音波・光・マイクロ波・機械的振動などが知られているが、室温かつ超高速で、伝搬方向や大きさを完全制御できるのは本手法のみである。今回の研究で得られた結果は、ナノテクノロジーを用いた「物質の対称性の人工操作」により、スピン流の生成・制御において多くの既存物質をも機能化する普遍的な新原理・新機能を開拓するモデルとなるものであり、次世代のスピンエレクトロニクスデバイス設計の自由度を飛躍的に向上させると期待される。今後、より大きな効果を発現させるための微細構造や磁気特性など様々な検討を進めることで、基礎研究だけでなく工学的応用への道が拓かれるものと期待される。

## 7. 謝辞

本研究は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ [課題番号: JPMXP1222NU0226, JPMXP1223NU0201], および、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 [課題番号: F-17-NU-0108, F-18-NU-0098, F-19-NU-0103, F-20-NU-0006, F-21-NU-0046] の支援を受けて実施されました。また、本研究の一部は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金・基盤研究 (A) [課題番号: 21H04649], 挑戦的研究 (萌芽) [課題番号: 22K18962], 若手研究 (A) [課題番号: 17H04844], 挑戦的萌芽研究 [課題番号: 16K13658],

科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ [課題番号: JPMJPR23H9] の助成を受けて行われました。ここに深くお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. Matsubara, T. Kobayashi, H. Watanabe, Y. Yanase, S. Iwata, T. Kato, "Polarization-controlled tunable directional spin-driven photocurrents in a magnetic metamaterial with threefold rotational symmetry" *Nature Commun.* **13**, 6708 (2022).
- [2] B. I. Sturman, and V. M. Fridkin, "The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials", (Gordon and Breach Science Publishers, 1992).
- [3] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Garcia, "Evaporated Co/Pt layered structures for magneto-optical recording", *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3764 (1989).
- [4] S. Hashimoto, Y. Ochiai, K. Aso, "Ultrathin Co/Pt and Co/Pd multilayered films as magneto-optical recording materials", *J. Appl. Phys.*, **67**, 2136 (1990).
- [5] 加藤剛志, 「磁性金属/非磁性金属界面の垂直磁気異方性」スピンエレクトロニクスハンドブック p. 216 (2023).

[6] 松原正和, 加藤剛志, 「非反転対称磁性体の作製と新規スピン光機能の探索」NanotechJapan Bulletin Vol. 13, No. 1, < 第 32 回 >, 1-5 (2020).

[7] 松原正和, 加藤剛志, 「磁気メタマテリアル, スピン流制御装置及びスピン流制御方法」, (基礎出願番号: 特願 2021-08127, 国際出願番号: 18/559,624).

[8] M. Hild, L. E. Golub, A. Fuhrmann, M. Otteneder, M.

Kronseder, M. Matsubara, T. Kobayashi, D. Oshima, A. Honda, T. Kato, J. Wunderlich, C. Back, and S. D. Ganichev, "Terahertz spin ratchet effect in magnetic metamaterials" Phys. Rev. B **107**, 155419 (2023).

(東北大学 松原 正和)



**【お問い合わせ】**  
名古屋大学 次世代バイオマテリアル拠点  
☎ 052-789-4664  
E-mail [arim-support@nanobio.nagoya-u.ac.jp](mailto:arim-support@nanobio.nagoya-u.ac.jp)

ホームページ  
<https://nls.mirai.nagoya-u.ac.jp/nextgenbiomater/>