

[平成 28 年度 博士論文]

磁気カイラルメタ分子の作製と 電磁波応答および電気伝導特性

見玉 俊之

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科 量子物性科学研究室

指導教員 柳 久雄 教授

提出日 平成 29 年 3 月 3 日

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 メタマテリアル	2
1.3 対称性の破れと電磁波応答	3
1.3.1 空間反転対称性の破れ	4
1.3.2 時間反転対称性の破れ	7
1.3.3 磁気カイラル効果	8
1.4 応力誘起自己巻上げ法	10
1.5 磁気共鳴	14
1.5.1 スピンの歳差運動	14
1.5.2 スピン波共鳴と強磁性共鳴	16
1.5.3 形状磁気異方性がもたらす共鳴磁場への影響	17
1.6 本研究の目的	19
1.7 本論文の構成	20
第2章 コバルト磁気カイラルメタ分子アレイの作製と強磁性共鳴	22
2.1 はじめに	22
2.2 コバルトカイラルメタ分子アレイの作製	23
2.3 キャビティを用いた角度分解FMR測定法	27
2.4 角度分解FMR測定結果	28
2.5 考察	33
2.6 まとめ	37
第3章 単一パーマロイ磁気カイラルメタ分子の強磁性共鳴	38
3.1 はじめに	38

第0章

3.2	Py カイラルメタ分子の作製	40
3.3	実験方法	42
3.4	実験結果	45
3.4.1	Py カイラルメタ分子 10 個の AGM 測定	45
3.4.2	角度分解キャビティ FMR 測定	46
3.4.3	周波数掃引 CPW-FMR 測定	50
3.5	考察	52
3.5.1	磁化曲線から予想されるメタ分子の磁化配置	52
3.5.2	Py 薄膜における Kittel モードの FMR	55
3.5.3	Py カイラルメタ分子の角度依存性	55
3.5.4	Py カイラルメタ分子の g 値、飽和磁場、ギルバート減衰定数	57
3.5.5	角度分解 FMR の解析計算	61
3.5.6	マイクロマグネティクス計算	64
3.6	まとめ	68
第4章	単一パーマロイ磁気カイラルメタ分子のマイクロ波分光	70
4.1	はじめに	70
4.2	試料作製・実験手法	71
4.3	実験結果	73
4.3.1	Py カイラルメタ分子の CPW-FMR 測定結果	73
4.3.2	Py リングの CPW-FMR 測定結果	74
4.4	考察	75
4.4.1	各共鳴の起源について	75
4.4.2	非相反伝搬現象について	81
4.5	磁気カイラル効果の観測	82
4.6	まとめ	87
第5章	コバルトカイラルメタ分子の電気伝導特性	89
5.1	はじめに	89
5.2	V 字短冊の巻上げによるメタ分子の作製	90
5.3	実験手法	92

第0章

5.4	測定結果	92
5.5	考察	105
5.6	まとめ	107
第6章	結論	109
6.1	本論文の総括	109
6.2	今後の展望	111
6.2.1	メタ分子の微小化	111
6.2.2	テラヘルツ領域での測定	112
	謝辞	120

第1章 序論

1.1 はじめに

歴史の教科書を開いてみる。歴史区分には、人類に大きな影響を与えたモノの名前が用いられていることが分かる。身の回りの物を割ったり削ったりしていた「石器時代」、金属の精錬が可能となった「青銅器時代」「鉄器時代」。これを当てはめるならば、20世紀は「電子の時代」と呼ぶことが出来るであろう。そして21世紀は「光の時代」になると呼ばれ始めて久しい。つまり今日では光つまり電磁波を操る、または電磁波で操ることが極めて重要な技術となっており、基礎および応用物理分野での興味は絶えない。

物質の光学特性は、その物質の屈折率と呼ばれるパラメータで決められる。この屈折率を制御するために、これまでは物質を構成する分子構造や結晶構造の操作が主に行われてきた。一方で近年では、このような物質そのものの特性を制御することに加えて、物質のマクロな構造に起因する特性を活かすことで、新たな光学特性を生み出す道が開かれつつある。

電磁波の波長よりも小さな人工構造は、通常の方法での「分子」として考えることが出来る。このような人工構造をメタマテリアルと呼び、これを用いれば、通常は同時に存在しない二つの特性を共存させることが出来る。本研究では、メタマテリアルを用いて、常温かつ低磁場では通常存在しない時空の対称性を破った物質の実現を目指す。本章では、まず本研究の基礎となるメタマテリアルについて述べる。また時空の対称性の破れにより生じる電磁波の応答と、磁性体での共鳴現象についても述べてゆく。さらに微小三次元構造の作製に用いる、応力誘起自己巻上げ法の原理について述べる。最後に本論文の構成について述べる。

1.2 メタマテリアル

「メタ (meta-)」とは、「～を超えて」、といった意味を持つ接頭語である。つまりメタマテリアルとは「物質を超えた物質」、言い換えれば天然の材料では通常見られない特性をもつ人工物質のことを指す。メタマテリアルは微小な人工構造の集合体である。この微小な人工構造が電磁波の波長よりも十分小さいとき、電磁波には構造は認識することが出来ない。つまり、その構造が誘起する特性を有する媒質があるように電磁波に錯覚させることができ、有効媒質近似で考えることが出来る。これは、波長よりも十分小さな分子や原子が形に電磁波が応答するのではなく、その分子や原子の特性を有する媒質に対して、光が応答することと同様に捉えることができる。そこで、このような電磁波の波長よりも小さな人工構造を、通常物質での分子に相当するメタ分子と呼ぶ。

物質の電磁気応答は、Maxwell 方程式で記述できる。その中で、物質の電磁気応答を司るパラメータは透磁率 (μ) と誘電率 (ε) である。 μ は磁場に対する巨視的応答を意味し、 ε は電場に対する巨視的応答を意味する。この二つから得られる、物性値は屈折率 (n)

$$n = \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu}, \quad (1.1)$$

である。例えば、 n が実数である場合、電磁波はその物質を透過することになる (ex. ガラス)。一方で、 n が虚数であれば、電磁波は反射したり、減衰したりする (ex. 金属)。特に興味深いのが、 n が負の値をとる場合である。原理上、電磁波の屈折方向が、正の n を持つ屈折方面と逆になることになる。ただし、これまで μ と ε は同時に負の値を取ることはない、と考えられてきた。これは、物質の μ と ε が負の値を示す周波数帯が大きく異なっているためである。通常、 μ が負の値をとるのはマイクロ波領域での磁氣的応答によるもので、 ε が負の値をとるのは可視光前後の領域での電氣的応答によるものである。そのため自然界の物質では、この両者が共存することは無いとされてきた。この定説を打ち破ったのが、メタマテリアルである。

最も有名なメタマテリアルは、メタ分子として C 字型の分割リング共振器を用いたものである [1,2]。分割リング共振器に電磁波が入射すると、磁場が分割リングを貫くとき、電磁誘導により、分割リング内の電子はリングに沿って振動することになる。電子が分割リングを移動する、つまり環状電流が流れることになる。これは電気回路で

考える LC 共振と同様の状態だといえる。そして、環状電流によって分割リング内に、入射磁場とは反平行に磁場が誘起される。これは環状電流による構造的磁気共鳴と捉えることができ、その結果、透磁率 μ が負の値を示す。つまり、通常では磁性体でしか起こり得ない磁気共鳴を人工構造を用いて、非磁性金属で起こすことが可能となる。この共鳴周波数は、分割リングの大きさに依存するため、原理上は可視光領域で負の μ を生じさせることも可能となる。当初の分割リング共振器は、ミリメートルサイズであり、マイクロ波帯にて負の μ を実現している [1,3]。

また、金属のワイヤーを並べた構造では、マイクロ波帯で擬似的な電気プラズマと考えることができ、負の ε を生じることが分かってきた [1,4]。そこで、分割リング共振器と金属ワイヤーを交互に並べ、マイクロ波から見て、負の μ と ε を有する材料を実現した [1,5,6]。このような負の n を持つ媒質では、集光限界を超えた完全レンズ [7] や隠れ蓑 [6] が期待できる。ここで重要なのが、分割リング共振器と金属ワイヤーは、マイクロ波の波長よりも十分小さい、ということである。つまり、マイクロ波からは、分割リングやワイヤーといった構造の形は認識できずに、有効媒質近似として負の μ と ε を有する物質がそこにあるように見えているのである。その後メタマテリアルの発展は、如何に小さな分割リング共振器を作り、応答周波数帯を可視光域にシフトさせるかに注目が置かれてきた。また構造を精度良く作製し、 μ と ε を設計どおりに自在に操る技術も発達してきた。しかしながら、メタマテリアルのコンセプトに回帰すれば、メタマテリアルには μ と ε の制御に留まらない汎用性を秘めている。

そのコンセプトとは、二つの特性を異なる構造に分担し、共に並べることで、各特性を同時に有する物質を生み出すことである。従来は、この二つの特性が負の μ と ε であった。過去に我々の研究室では、この二つの特性に「可視光吸収特性」と「空間反転対称性の破れ」を適応し、可視光領域での円偏光二色性を実現してきた [8,9]。本研究では、これら二つの特性に、「時間反転対称性の破れ」と、「空間反転対称性の破れ」を埋め込み、二つの対称性が同時に破れた系の実現に取り組む。

1.3 対称性の破れと電磁波応答

電磁波に対する物性において、対称性の破れは非常に重要なパラメータのひとつである。本節では、空間反転対称性の破れと、時間反転対称性の破れについて説明して

ゆき、この二つの対称性が同時に破れている系で起こるとされている、磁気カイラル効果についても述べる。

1.3.1 空間反転対称性の破れ

ある物体の鏡像対象がもとの物体と一致しないとき、空間反転対称性が破れているという。例えば、図 1.1(a) に示すようならせん構造を考えると、その鏡像対称体は (b) のようになり、鏡像対象前後でこれらは一致しない。このような性質はカイラリティ（化学の分野ではキラリティと呼ばれることが多い）と呼ばれる。我々の身の回りには、このような構造が散見でき、例えば、今キーボードを打っている両手の関係もそうである。

物質の空間反転対称性が破れている場合、光学活性といった電磁波の偏光面を回転させる現象が引き起こされる。1811 年にフランスの物理学者 F. J. Arago は直線偏光した光が水晶板を光学軸に沿って伝搬するとき、その振動面が連続的に回転することを発見した。これを今日では旋光性と呼んでおり、直線偏光の入射平面波の電場 $\mathbf{E}$ を回転する物質はすべて光学的に活性であるといわれる。

光学活性（旋光性）の正確な現象理解は少し複雑で、実際には量子力学的な解釈が必要である [10]。しかし、計算はしなくても現象過程の定性的な記述は可能である。ここでは簡単化したモデルで現象理解を試みる。実際にはこのようになっている必要はないが、代表的な鏡像対称性が破れている例として、図 1.2(a) に示すような螺旋状の分子を仮定する。このらせん軸に電場 $\mathbf{E}_i$ が平行に入射されたとする。このとき電場はらせん中の電子を上下に運動させる。そこで軸に平行な時間変化する電気双極子モー

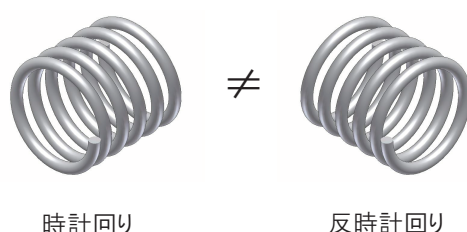


図 1.1: 空間反転対称性が破れた構造とその鏡像対称構造

メント $p(t)$ が生じる。さらに、実際は電子はらせんに沿って動くので、コイルに電流が流れているときと同様に考えられ、振動する磁気双極子モーメント $m(t)$ を生じる。これら二つの振動している双極子が入射してくる電磁波を散乱し、電気双極子からは電場 $\mathbf{E}_p$ が、磁気双極子からは $\mathbf{E}_m$ が放射される。これらの合成電場を $\mathbf{E}_s$ とすると、最終的に透過する光の電場の振動面は $\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s$ となる。らせんの巻く向きが反対であれば $p(t)$ と $m(t)$ が反対方向を向き、振動面は逆方向に回転する [11,12]。この螺旋モデルでの説明は決して乱暴な例ではなく、長さ 1 cm で径が 0.5 cm の互いに絶縁されている多数の銅のらせんに、直線偏光した 3 cm のマイクロ波を入射すると偏光面が回転することを I. Tinoco 等が 1957 年に報告している [13]。

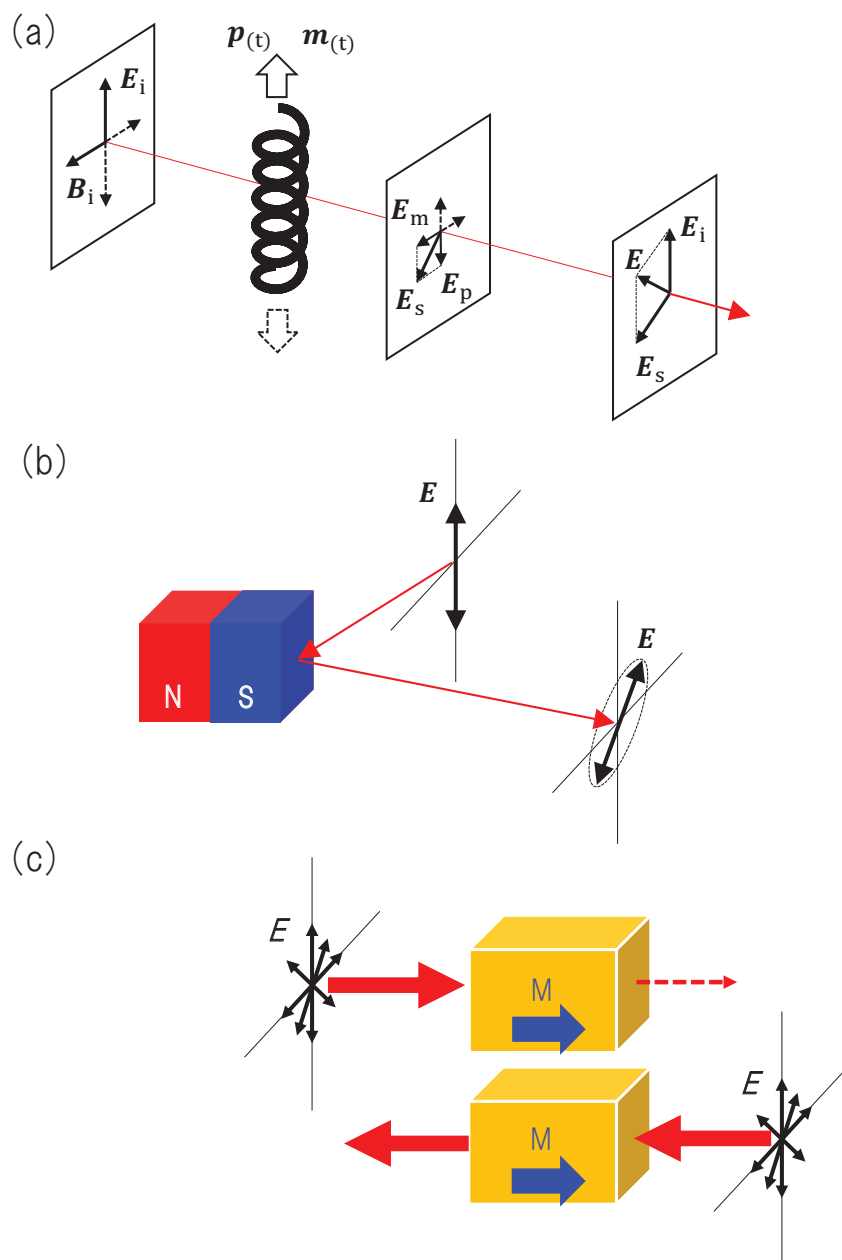


図 1.2: (a) 光学活性、(b) 磁気光学効果、(c) 磁気カイラル効果

また直線偏光の偏光面の回転は左右円偏光に対する物質の応答の違いからも考えることができる。直線偏光の電界ベクトルの軌跡は振幅と回転速度が等しい左右円偏光の合成として表すことができる。直線偏光がカイラル物質を透過したとき、もし透過後の光の左円偏光が右円偏光よりも位相が進んでいた（左円偏光に対する屈折率が右円偏光に対するそれよりも大きいということ。誘電率テンソルを使った詳しい計算は [14] 参照。）とすると、これらを合成した電界ベクトルの軌跡は直線偏光から傾いたものとなる。これが旋光性である。またこのとき左右円偏光の振幅に差が生じたとき、透過した左右円偏光の合成波は楕円偏光となる。これが円（偏光）二色性である。光学活性な媒質ではこれら旋光性と円二色性が同時に起こる。この円二色性を利用してたんぱく質の構造の推定などカイラル物質の測定に用いられている。

1.3.2 時間反転対称性の破れ

時間に依存した変化がある場合、それを逆再生したときに、異なる経路を経て変化する状態を時間反転対称性が破れていると呼ぶ。例えば、磁化した磁性体内部を電子が進行する場合を考える。進行する電子は磁性体内部ではローレンツ力を受けるため、その進行方向が変化する（図 1.3(a)）。磁性体に進入し進行方向が変化した後、逆再生する（図 1.3(b)）。すると電子は辿ってきた経路の方向に進行しようとするが、ローレンツ力を受けて異なる経路へと進行してゆく。このように、磁化した磁性体では時間反転対称性が破れている。

時間反転対称性が破れている場合、磁気光学効果といった電磁波の偏光面を回転させる現象を引き起こす。図 1.2(b) に示す磁気 Kerr 効果はその代表である。磁化した磁性体に偏光した電磁波を入射すると、その反射光は偏光面が回転する。これは、誘電率テンソルの非対角項の存在に起因する [14]。光学活性と同様に考えて、左右円偏光の合成波である直線偏光の偏光面が回転しているので、反射光は楕円偏光となり、磁気円二色性と呼ばれる。

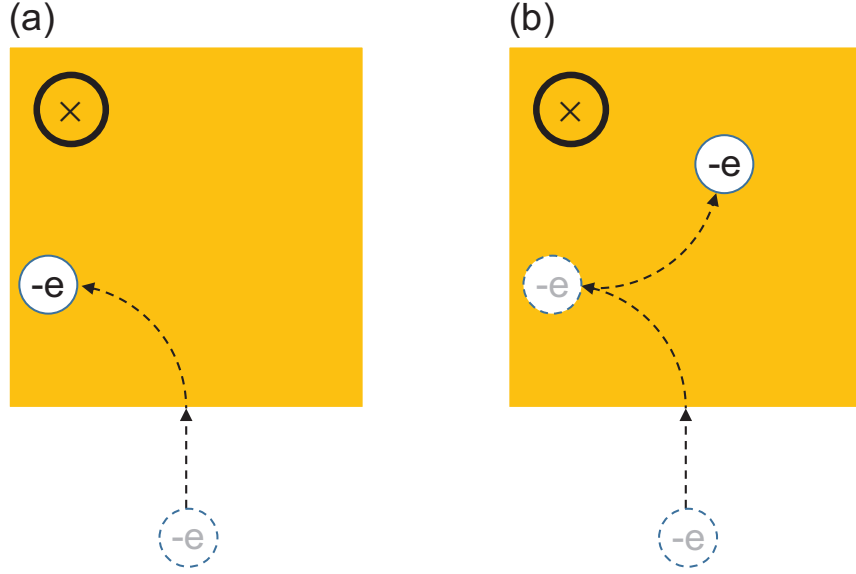


図 1.3: 時間反転操作をしたときの磁場中の電子の挙動

1.3.3 磁気カイラル効果

空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている場合、図 1.2(c) に示すように電磁波の偏光に無依存な非相反伝播現象が期待される。これは磁気カイラル効果 [15–19] と呼ばれている。磁気カイラル効果の特徴は、これまで述べてきた光学活性や磁気光学効果とは異なり、電磁波の偏光に無依存である点である。また磁場は、電磁波の伝播方向と（反）平行に印加する必要がある、磁化の方向で電磁波の透過方向を制御できる利点も有する。

カイラリティを有し、かつ磁性体である媒質に電磁波が伝播する場合を考える。対角成分を持つテンソルであるカイラルパラメーターとして ξ 、透磁率のテンソルとして $\hat{\mu}$ 、磁気光学パラメータとして κ を定義する。電束密度 $\vec{D}$ と磁束密度 $\vec{B}$ は、電場 $\vec{E}$ と磁場 $\vec{H}$ を用いて、

$$\vec{D} = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E} - i \frac{\xi}{c} \vec{H}, \vec{B} = \mu_0 \hat{\mu} \vec{H} - i \frac{\xi}{c} \vec{E}, \quad (1.2)$$

と記述できる [20]。本研究ではマイクロ波領域の実験なので $\hat{\epsilon} = \epsilon$ 、つまりスカラー量

となる。印加磁場の方向が z 軸と定義すると、 $\hat{\mu}$ は

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu & -i\kappa & 0 \\ i\kappa & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

と書ける。式 1.2 と式 1.3 を、平面波 $\vec{k} = (0, 0, k)$ と共鳴周波数 ω での Maxwell 方程式に代入し、分散関係 $\omega = c|\vec{k}|/n$ のもとで展開し、整理すると、

$$\frac{\omega}{c} \simeq \frac{|k|}{\sqrt{\epsilon}\sqrt{\mu}} \mp \frac{|k|\kappa}{2\mu\sqrt{\epsilon}\sqrt{\mu}} \mp \frac{k\xi}{\epsilon\mu} - \frac{k\xi\kappa}{\epsilon\mu^2}, \quad (1.4)$$

という分散関係が得られる。カイラルパラメータ ξ は対角成分を持つテンソル量なので、一方向のみを考えるならばスカラー量として捉えても問題は無い。ここで $\mp$ は円偏光の右回りと左回りを意味している。式 1.4 はマイクロ波領域において成り立つ。可視光領域などの短波長域では、透磁率の代わりに誘電率テンソルの非対角項を用いれば、良く似た形の式が求められるであろう。

式 1.4 の右辺は 4 つの項から成り立っている。第 1 項は対称性が破れていない系での通常の分散を表す部分、第 2 項は磁場の存在による時間反転対称性が破れたことに起因する項で磁気光学効果を表している。第 3 項は空間反転対称性の破れを引き起こすカイラリティの存在を意味する項で、光学活性を表している部分である。そして最後の項が、 ξ と κ の積を含む磁気カイラル効果を表す分散の項である。第 2 項と第 3 項を見てみると、 $\mp$ の符号が付いているので、磁気光学効果と光学活性は偏光に依存していることが分かる。第 3 項には k があることから、電磁波の入射方向に依存して左右円偏光の吸収度が異なることが分かる。一方で第 2 項では $|k|$ となっているので電磁波の入射方向には依存していない。

磁気カイラル効果である第 4 項に注目する。まず $\mp$ の符号が付いていないので、偏光には依存しないことが分かる。また k によって符号は $+$ と $-$ が反転するので、電磁波の伝播方向によって強度が反転する、つまり非相反伝播することが分かる。磁気カイラル効果はカイラリティによる共鳴、つまり光学活性や磁気的な共鳴によって増大する。

このように、磁気カイラル効果は無偏光の電磁波に対し、非相反性を示す稀有な現

象である。この効果が実用化されれば、新たな原理を利用した、小型でスイッチング可能なアイソレータ（マジックミラー）[21] や、電磁波に対する人工的なゲージ場 [22,23] の創成に繋がると期待されている。しかしながら、天然の物質を用いて空間反転対称性と時間反転対称性を同時に破ることは、非常に困難である。これまでに、天然のカイラル分子に数テスラといった高磁場を印加して、ようやく確認されてきた [18]。また電場で磁場を、あるいは磁場で電場を誘起することが出来るマルチフェロイック材料における極低温での実験で、観測されている [24]。

先に述べたように、メタマテリアルを用いて、磁性とカイラリティを分担させれば、常温でかつ低磁場での実現が期待できる。過去に、強磁性体であるフェライトの棒に銅線を巻きつけてコイル状にした複合体メタ分子で、常温、低磁場での磁気カイラル効果がマイクロ波領域で観測されている [25]。このメタ分子では、15 mm のフェライトロッドに磁性を、銅のコイルにカイラリティを分担させて、それらを電磁波の波長よりも十分小さい構造にすることで、磁性とカイラリティが共存した媒質であるようにマイクロ波に錯覚させている。より高周波帯での磁気カイラル効果を発現させるためには、メタ分子の微小化が必要不可欠である。しかしながら、このフェライトに銅線を巻きつける構造では、これ以上の微小化は困難である。そこで、本研究では強磁性金属で直接カイラル構造作製することを試みる。

1.4 応力誘起自己巻上げ法

カイラル構造は三次元構造であるため、フォトリソグラフィーやエッチングといった通常の微細加工装置を用いたトップダウンの手法では作製が困難である。そこで本研究では薄膜応力を利用した自己組織化手法を利用する。

通常の蒸着やスパッタリング技術で形成される薄膜は、その結晶性において非常に多くの構造欠陥を含んでいる。薄膜が形成される過程において気相から飛来する原子は、表面上を移動しながら固定化されるが、多くの場合十分に安定な位置まで到着しないうちに固定される。このように次々に固定されていく表面拡散原子が、最終的に安定な位置にまで到達できないことによりひずみをもたらし、内部応力を生じる。

堆積が進み、バルク状態ではとれないような原子間隔で並べられた原子は、単位面積当たりのひずみエネルギーが増大して不安定になる。物質の堆積がさらに進むと、

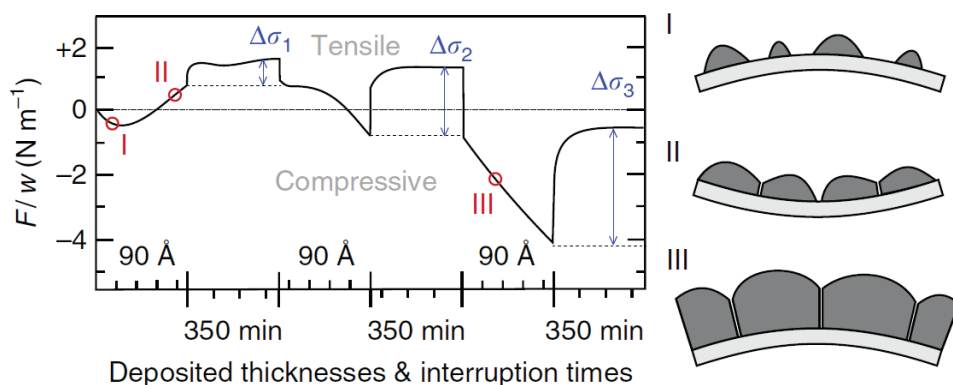


図 1.4: 薄膜応力と膜厚の関係 [26]

連続的に薄膜が成長する段階になり、膜厚方向に非対称な構造が形成されるため内部応力が増大する。蒸発温度の高い膜材料ほど大きな内部応力を生じがちで、貴金属など高い充填率をもつ結晶構造の材料は引っ張り性の内部応力を示す傾向があり、逆に充填率が低い場合は圧縮性の内部応力を示しやすい。基板に生じる変形で膜面が凹むような場合、薄膜の構成単位（結晶粒）が互いに引っ張り合うような作用をしておりこの状態を引っ張り性（tensile）、逆に膜面が凸になるような作用を圧縮性（compressive）という。内部応力の大きさは薄膜材料や成膜条件によるが、真空蒸着でも 10^8 Pa 程度の応力は容易に発生するし、スパッタ膜では 10^9 Pa を超すことも珍しくない。

図 1.4 に銅の膜厚と内部応力の関係を示す [26]。膜厚が大きくなり、島状成長した薄膜が結合してゆく過程で、薄膜応力が変化していることがわかる。堆積量が増すにつれてひずみエネルギーが大きくなり、ある限界を超えると、膜にクラックが生じたり、基板から剥離したりする。通常は内部応力を小さくすることが求められるが、この応力を利用して、薄膜を自発的に巻き上げる手法が応力誘起自己巻上げ法である。

応力誘起自己巻上げ法の工程はシンプルである。図 1.5(a) に示すように基板にあらかじめ犠牲層をパターンニングし、その上から応力を誘起する薄膜を成膜する。成膜後に、(b) 犠牲層をエッチングすると犠牲層上部の薄膜は基板から剥離し、内部応力のため巻き上がる。犠牲層として、ゲルマニウム（Ge）層やガリウムヒ素（GaAs）層が良く用いられるが、もっとも簡易な犠牲層は、フォトレジストである。フォトレジスト

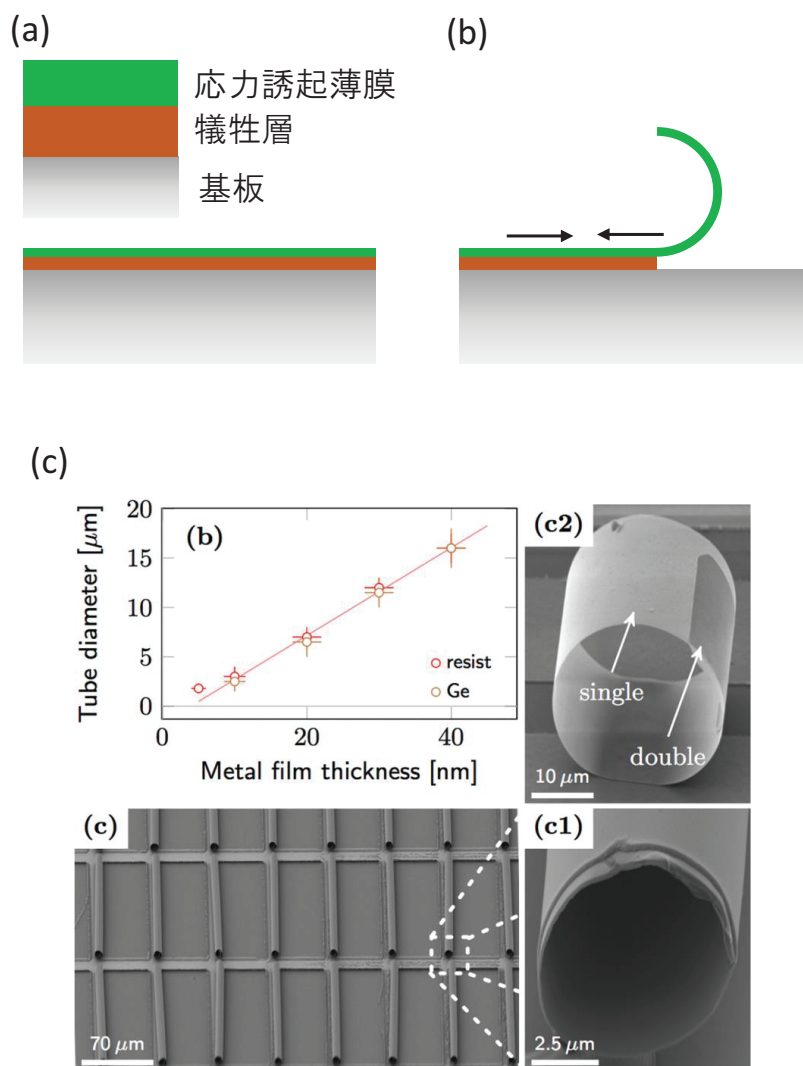


図 1.5: 薄膜単層を巻き上げる応力誘起自己巻上げ法 [27](reproduced with permission, copyright (Wiley Online Library))

はパターンニングも容易で、レジストのリムーバー溶媒に浸けるだけで、除去することが可能である。図 1.5(C) に示すように、レジストを犠牲層にして、金属薄膜単層を巻き上げ、マイクロチューブを作製した報告もされている [27]。

このように薄膜単層を巻き上げることで、微小な構造の作製は可能であるが、レジストを除去した後、乾燥させる工程で、臨界点での乾燥が必要となる。これは、薄膜単層では非常にもろく、乾燥時の表面張力で構造が壊れてしまうためである。これを

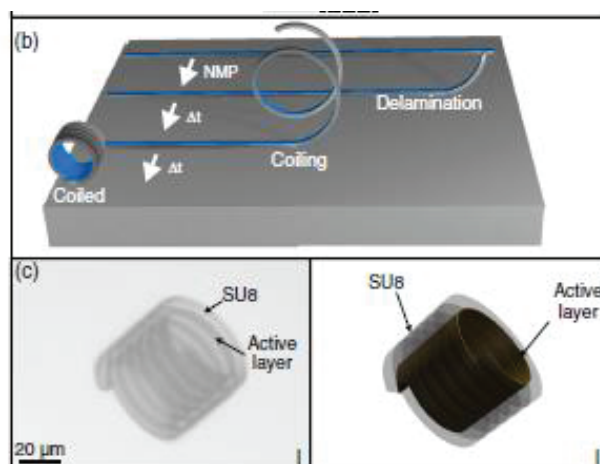


図 1.6: 薄膜とレジスト SU8 の二層膜を巻き上げる応力誘起自己巻上げ法 [28](reproduced with permission, copyright (American Physical Society))

防ぐために、薄膜単層ではなく、レジストごと巻き上げる手法がある [28]。図 1.6 に示すようにレジストに SU8 を短冊状にパターンニングする。その後、薄膜を成膜し、SU8 のリムーバーである N メチル 2 ピロリドン (NMP) に浸ける。このとき、SU8 は NMP に溶けるのではなく、NMP を吸収して膨張し、基板から剥離する。SU8 の上面には応力を誘起する薄膜が付いているので、基板から剥離した SU8 と薄膜からなる短冊は巻き上がる。短冊のアスペクト比が大きいとカイラル構造が作製される。SU8 は通常数 μm の膜厚があり、薄膜単層と比べて構造が安定しているため、空気中の自然乾燥でも構造が保たれる。

図 1.6 に示すように、Smith 等によって強磁性金属のマイクロカイラル構造は報告されている。しかしながら、彼等の手法のままではカイラル構造のカイラリティを制御する手段は無く、電磁気学的な応答も一切触れられていない。最終的に本研究では、カイラリティに依存した応答を示す、磁気カイラル効果の観測を試みる。そのため本研究では、カイラリティの制御が可能な作製手法を開発に取り組む。磁気カイラル効果の発現において、強磁性金属の磁気共鳴が重要であることは既に述べたとおりである。さらに言えば、このような微小な強磁性金属のカイラル構造における磁気特性の解明は、スキルミオンなどに見られるカイラルスピントクスチャとの比較で非常に興味深い [29–31]。そこで次節からは、強磁性金属に見られる磁気共鳴について説明して

ゆく。

1.5 磁気共鳴

磁気的な共鳴は、通常、電磁波の交流磁場とスピンの歳差運動が相互作用すること起因する。ここではまず、スピンの運動方程式であるランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式について述べる。これを用いれば、スピンを任意に配置したモデルでの、歳差運動を解析的に解くことができる。その後、磁気共鳴の内、スピン波共鳴とその一種である強磁性共鳴について説明し、形状異方性を考慮した Kittel モードの強磁性共鳴について説明してゆく。

1.5.1 スピンの歳差運動

軌道角運動量を $\mathbf{l}$ 、スピン角運動量を $\mathbf{s}$ とすると、 $\mathbf{l}$ と $\mathbf{s}$ による磁気双極子モーメント $\mathbf{m}_l$ および $\mathbf{m}_{spin}$ は

$$\mathbf{m}_l = -\frac{\mu_0 e}{2m_e} \mathbf{l} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{m}_{spin} = -2\frac{\mu_0 e}{2m_e} \mathbf{s} \quad (1.6)$$

と与えられ、式 1.5, 1.6 をまとめて表現すると

$$\mathbf{m} = -g \frac{\mu_0 e}{2m_e} \mathbf{j} = -\gamma \mathbf{j} \quad (1.7)$$

となる [32]。 g は g 値と呼ばれる。電子がスピンと軌道運動のどちらか片方しか持たない場合は、 $\mathbf{j}$ は $\mathbf{l}$ もしくは $\mathbf{s}$ である。このとき g はスピンに対しては 2、軌道運動に対しては 1 の値をとる。電子がスピンと軌道運動の両方を有する場合は、 $\mathbf{j}$ は $\mathbf{l}$ と $\mathbf{s}$ の合成の角運動量となる。この場合 g は 1 から 2 の値をとる。また角運動量と磁気モーメントを結びつける比例定数 $\frac{\mu_0 e}{2m_e} g$ はジャイロ磁気定数と呼ばれ γ で表される。

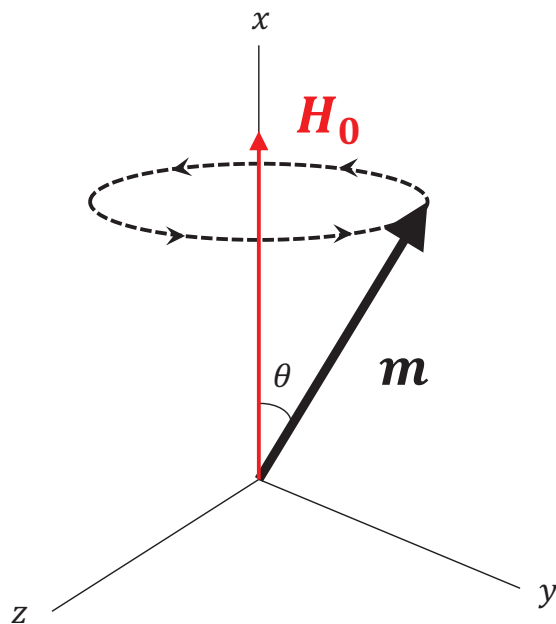


図 1.7: 磁気モーメントの歳差運動

ここに図 1.7 のように z 方向に静磁場 $\mathbf{H}_0$ を加えると、磁気モーメント $\mathbf{m}$ に $\mathbf{m} \times \mathbf{H}_0$ のトルクが働く。トルクが働いている回転体では、その角運動量の時間変化はトルクに等しいので、

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0 \quad (1.8)$$

となり、式 1.7 を用いれば

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0 \quad (1.9)$$

と表すことができる。これは磁気モーメント $\mathbf{m}$ が図 1.7 のように z 軸を中心に歳差運動していることを表しており、その回転の周波数 ω は

$$\omega = -\gamma H_0 \quad (1.10)$$

となる。スピンの運動方程式は式 1.9 に緩和項を付けて

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\alpha}{m}\mathbf{m} \times \left(\frac{d\mathbf{m}}{dt}\right) \quad (1.11)$$

と表せ、ランダウ・リフシッツ・ギルバート方程式 (Landau-Lifshitz-Gilbert equation: LLG equation) と呼ばれる。ここで $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ は有効磁場を表しており、スピンが実際に感じる磁場の大きさを意味している [33, 34]。後に述べるが、有効磁場は外部磁場とは一致しないことの方が多い。式 1.11 第 2 項は磁気モーメントを有効磁場の方向に向けようとする緩和項であり歳差運動による円軌道を縮小させる方向に作用する。そのため、静磁場を印加してしばらくすると磁気モーメントは静磁場の方向に向き、歳差運動は止まってしまう。しかし、ここで式 1.11 第 2 項の大きさに相当する電磁波を入射すると、緩和項の影響がなくなり、定常的に歳差運動が続く。これは式 1.10 でいえば、歳差運動の周波数 ω が入射電磁波の振動磁場の周波数に一致するときを意味している。または、周波数が一定の場合は、その周波数から式 1.10 で求められる磁場 (共鳴磁場) に有効磁場が相当するときを意味している。この状態を電磁波とスピンの相互作用している状態で磁気共鳴と呼ぶ。

1.5.2 スピン波共鳴と強磁性共鳴

スピンの歳差運動が共鳴周波数に相当する電磁波を吸収することがわかった。これまでは孤立系のスピンを考えていたが、強磁性体におけるスピン集団の歳差運動の振る舞いから共鳴を見てみる。簡単のためにスピンの一次元的に並んでいるモデルを仮定する。一次元に並んだスピンは同一方向を向いている。ここに磁場を印加し、たとえば一つのスピンが歳差運動し始めたとする。すると、図 1.8(a) のように、歳差運動は隣り合ったスピンの伝わっていく。これはスピン間に交換相互作用が働いているためである。簡単に言うならスピン間がばねで繋がれていると考えて差し支えない。このとき両隣のスピンは歳差運動の位相は異なる。そのためスピンの先端をつなげた曲線は波になっており、この波 (スピン波) が定常状態と成るとき、入射する電磁波との共鳴が生じる。これをスピン波共鳴 (spinwave resonance) と呼ぶ。またスピン波の波数が 0 の場合、つまり歳差運動の位相が一様であるときの共鳴を Kittel モードの強

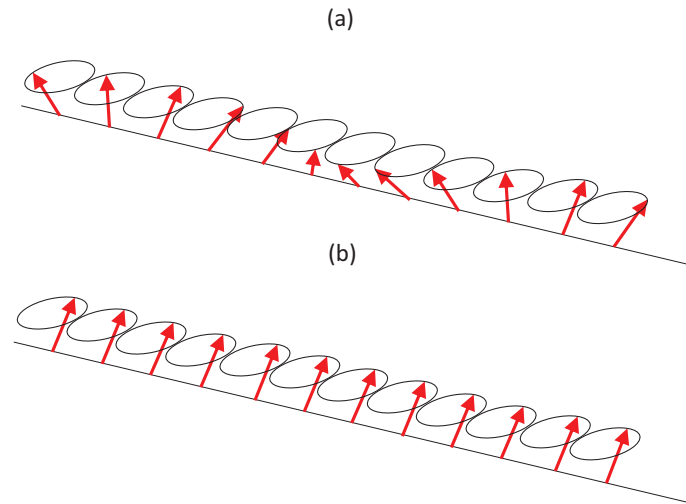


図 1.8: (a) スピン波共鳴と (b) 強磁性共鳴。

磁性共鳴（FMR, 図 1.8(b)）と呼ぶ [35]。

1.5.3 形状磁気異方性をもたらす共鳴磁場への影響

1.5.1 節で述べたように共鳴磁場 H_{res} は以下の式で表される。

$$\omega = -\gamma H_{\text{res}} \quad (1.12)$$

つまり有効磁場 $H_{\text{eff}} = H_{\text{res}}$ となったとき共鳴が生じる。 H_{eff} は印加（外部）磁場 H_{ex} と内部磁場 H_{int} の和である。

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} + H_{\text{int}} \quad (1.13)$$

すなわち、内部磁場 H_{int} が大きければ、小さな印加磁場 H_{ex} で共鳴磁場 H_{eff} に達することがわかる。逆に内部磁場が小さければ、大きな磁場を印加しないと共鳴磁場には達しないことがわかる。この内部磁場の大きさは一般に磁気異方性の大きさで決まる。

磁気異方性のうち、形状磁気異方性について述べる。形状磁気異方性の正確な理解には磁気双極子と磁気双極子の集団相互作用のよって発生する双極子磁場について理解する必要があるが、ここでは現象論的に扱って説明してゆく。微小磁場中に磁性体

が存在している系を仮定する。磁性体の磁化 M と微小磁場 H の関係は、 $M = \mu H$ で与えられる。 μ は透磁率である。ここで磁束密度を B とすると

$$B = M + H = (\mu + 1) H \quad (1.14)$$

となる。透磁率 μ が十分大きいと仮定すると、磁性体と真空の界面で磁束が界面に垂直な場合、磁束密度の連続性が補償されるので磁性体と真空 ($\mu = 0$) に対する界面式は

$$(\mu + 1) H = H, \quad (1.15)$$

となる。磁場 H は十分小さいので式 1.15 が成り立つためには $\mu \ll 1$ がでなくてははいけない。しかしこれは透磁率 μ が十分大きいという仮定に反するため左辺の補正が必要となる。そこで式 1.15 を

$$(\mu + 1) H - N_d M = H, \quad (1.16)$$

のように変形して、磁束密度 B の連続性を保証する。この意味するところは、磁化と逆向きの仮想磁場が存在するとし、 $-N_d M$ を反磁場、 N_d を反磁場係数を呼ぶ。このような仮想系を用いて磁性体の形状が共鳴磁場に及ぼす影響を考えよう。

磁性体に働く磁場がなす仕事は $MH/2$ である。よって磁性体と真空の界面における反磁場の仕事は単位面積当たり $N_d \mu^2 H^2 / 2$ となる。つまり、磁束が界面に垂直である面積が大きいほどエネルギーの損が大きいことを示している。一方、磁束が界面に平行な場合、境界条件は H の連続性を満足する。この時、磁性体内部の磁場は $1/\mu$ 倍されている [34] ので微小磁場に対して磁場の連続性を満足している。そのため磁場のなす仕事は 0 になる。以上のように有界な磁性体では磁化が表面に垂直になる面積が小さいほどエネルギーは安定になることがわかる。たとえば、球のような形状だと磁化はどの方向であっても表面と垂直になる面積は一定なので反磁場のなす仕事は方向に依存しない。一方、薄膜のような構造だと面内方向に磁化を向ける方が反磁場のなす仕事が小さく、方向依存性があることがわかる。これが形状磁気異方性である。

回転楕円体の磁性体を仮定し、直交座標系の x 、 y 、 z 軸をとると、Kittel mode の FMR の一般型は、

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [\mu_0 H_0 + (N_y - N_z) \mu_0 M_{\text{eff}}] [\mu_0 H_0 + (N_x - N_z) \mu_0 M_{\text{eff}}], \quad (1.17)$$

として表せる [35]。球の場合には、 $N_x = N_y = N_z$ であり、形状異方性が無い。従って、式 1.17 は $\omega_0 = \gamma B_0$ となる。

試料が薄膜の場合で、磁場の印加方向が薄膜に垂直である場合、 $N_x = N_y = 0$ 、 $N_z = 1$ であるので、式 1.17 は

$$\omega_0 = \gamma(\mu_0 H_0 - \mu_0 M_{\text{eff}}), \quad (1.18)$$

となる。また、薄膜に平行に磁場が印加されているならば、 $N_x = N_z = 0$ 、 $N_y = 1$ となるので、式 1.17 は

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{B_0(\mu_0 H_0 + \mu_0 M_{\text{eff}})}, \quad (1.19)$$

となる。

また、磁場が薄膜に対して、角度 Θ_H で斜めに印加されている場合には、Kittel の式は以下のように記述できる [36]。

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = (\mu_0 H_0 + \mu_0 M_{\text{eff}} \cos 2\Theta_H)(\mu_0 H_0 - \mu_0 M_{\text{eff}} \sin^2 \Theta_H), \quad (1.20)$$

式 3.4 において、 $\Theta_H = 0^\circ$ とすれば式 1.17 が、 $\Theta_H = 90^\circ$ とすれば式 1.18 と一致することが分かる。ただしこの式は印加磁場の方向と磁気モーメントの方向が一致する仮定のもと得られる近似式である。実際には印加磁場の方向と磁気モーメントの方向は一致しないので、より正確には、

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = [\mu_0 H_0 \cos(\Theta_H - \Theta_M) + \mu_0 M_{\text{eff}} \cos 2\Theta_M] [\mu_0 H_0 \cos(\Theta_H - \Theta_M) - \mu_0 M_{\text{eff}} \sin^2 \Theta_M], \quad (1.21)$$

と記述される [36]。ここで Θ_H が印加磁場の角度、 Θ_M が実際に磁気モーメントが向く角度である。

1.6 本研究の目的

本論文では、磁性とカイラリティが共存したメタマテリアルを作製し、その電磁気応答を詳細に調べることを目的とする。メタマテリアルを用いた磁気カイラル効果の観測はすでに報告されているが [25]、より高周波帯での応答を目指すためにメタ分子

の小型化が必要不可欠である。過去の報告でのメタ分子の構造は、フェライトロッドに銅線を巻きつけたものである。つまりこのメタ分子では、フェライトに磁性を、銅のカイラルにカイラリティを担わせている。しかしながら、このような二つの構造を組み合わせた構造では、メタ分子の微小化は困難である。そこで、新たなメタ分子として、強磁性金属のカイラル構造を用いる。このメタ分子では、強磁性金属で直接カイラル構造を形成することで、物質に磁性を、その物質自身のマクロな構造にカイラリティを担わせる。

カイラル構造は、原理上、三次元の構造が必須である。本研究では、応力誘起自己巻上げ法という自己組織化手法を利用して、マイクロスケールで強磁性金属のカイラル構造を作製する。ここで重要なのが、作製するカイラルメタ分子のカイラリティの制御が可能な作製手法を確立することである。またメタマテリアルにおいて、メタ分子をどのようにして配列させるかが問題となる。そこで作製したメタ分子を基板に配列させる手法も同時に開発する。

次に作製したカイラルメタ分子におけるマイクロ波応答から、磁気共鳴を詳細に調べる。磁気カイラル効果の観測へ向けて、磁気共鳴特性を詳細に明らかにすることは重要である。またこのようなミクロな螺旋磁性金属は、螺旋磁性体やスキルミオンとの比較からも興味深い。加えて、マルチフェロイック材料を人工構造を用いて模倣するといった、新たな研究にも繋がりをうる。最終的には作製したメタ分子を用いて、磁気カイラル効果の直接観測を試みる。

1.7 本論文の構成

第2章では、強磁性金属の短冊を薄膜応力を利用して、自発的に巻上げる手法を確立する。これまで直線であった短冊のパターニングを改良することで、磁気カイラルメタ分子のカイラリティの制御を試みる。それに加えて、巻上げ後の複数のメタ分子を自動的に基板に配列して固定させることを試みる。作製した磁気カイラルメタ分子アレイを、マイクロ波キャビティに入れ、X-バンドでの磁場掃引FMR測定を行う。さらに、外部磁場の印加方向を角度分解することで、詳細な角度依存性を調べ、磁気カイラルメタ分子での特徴的な共鳴を明らかにする。

第3章では、単一の磁気カイラルメタ分子に対し、磁気共鳴測定とシミュレーション

を行う。巻き上げる短冊のパターニングにさらに改良を加え、カイラリティが制御されたメタ分子が基板から離れるようにする。そのメタ分子1つを選び、基板上に固定することで、単一メタ分子のみが固定された基板試料を実現する。

単一メタ分子に対して、キャビティを用いた角度分解FMR測定、平行伝送線路 (CPW) を用いたFMR測定を行う。CPW-FMRの結果から、磁気パラメータの算出を行う。得られた磁気パラメータを用いた Kittel の式での計算から、角度分解FMRの結果を議論する。さらに、螺旋状に磁気モーメントが配列したモデルをたて、各磁気モーメントの運動方程式である LLG 方程式を解析し、実験結果を議論する。

第4章では、CPW上に単一の磁気カイラルメタ分子を配置しFMR測定を行い、さらにマイクロ波の非相反伝播現象も調べる。まずは、磁気カイラル効果が起こらないように、磁場とマイクロ波の伝播方向を垂直にした系で実験を行う。この実験では、CPWのシグナル線の中央にメタ分子を配置したときと、端に配置したときでの測定を行い比較する。また、このようにCPWに非対称にメタ分子を配置した場合の、マイクロ波の非相反伝播特性を調べる。これらの結果を総合し、メタ分子のマイクロ波応答を明らかにしてゆく。

最後に、磁気カイラル効果の直接観測を目指し、磁場の方向とマイクロ波の伝播方向を平行にしてCPW-FMR測定を行う。メタ分子はシグナル線の中央に配置する。得られた透過スペクトルの方向差分を計算し、FMR周波数での透過強度の変化を調べる。

第5章では、電流に対する磁気カイラル効果の実験的観測を試みる。これまでは電磁波に対する磁気カイラル効果を念頭に進めてきた。ここでは電磁波と電子のアナロジーから、電流に対する磁気カイラル効果、つまり電流を流す方向に依存した電気抵抗の変化を調べる。電気抵抗測定のため、第2章で用いた基板固定された磁気カイラルメタ分子を用いる。メタ分子は三次元でマイクロサイズであるので、ナノプローブを用いた4端子電気抵抗測定を行う。得られた電気電圧特性から抵抗を算出し、その方向依存性を明らかにする。

第6章では、ここまでの章の総括と今後の展望を述べる。

第2章 コバルト磁気カイラルメタ分子 アレイの作製と強磁性共鳴

2.1 はじめに

対称性の破れは基礎物理学のみならず応用の分野としても興味深い。カイラル構造では空間反転対称性が破れており、その対称性の破れが光学活性といった電磁波の偏光面を回転させる現象を引き起こす。また、磁性体中では時間反転対称性が破れている。そのため、磁気光学効果といった、こちらも電磁波の偏光を回転させる現象を引き起こす。これら二つの対称性が同時に破れている系、言い換えれば磁性とカイラリティが共存するような系では、磁気カイラル効果といった電磁波の偏光に無依存な非相反伝播現象が生じる。磁気カイラル効果は光アイソレータに代表される電磁波の一方方向素子への応用が期待できるほか、電磁波に対する人工的ゲージ場の創成といった観点からも興味深い [17, 25]。しかしながら通常の方法を用いて、常温かつ低磁場で磁性とカイラリティを共存させることは難しい。ところがメタマテリアルを用いることでこのような系を実現することが可能となる。

メタマテリアルとは電磁波の波長よりも十分小さな人工構造（メタ分子/メタ原子）の集合体を指す [6]。磁性とカイラリティを共存させたメタ分子として、過去にフェライトロッドに銅線を巻きつけたミリメートルサイズの構造が報告されている。Tomita 等はこのメタ分子を用いてマイクロ波領域で室温かつ低磁場での磁気カイラル効果の観測に成功している。より高周波帯での観測へ向けては、メタ分子の微小化が必要である。そこで、鏡磁性金属を直接カイラル構造に形成した物を、新しいメタ分子として用いる。この強磁性金属カイラル構造では物質に磁性を、マクロな構造にカイラリティを担わせることが期待できる。

ミクロな領域では、トポロジカルスピントクスチャと呼ばれるような特殊なスピン配列が報告されている [29–31]。このような特殊なスピン配列をもつ材料は、スピン波を

利用するスピントロニクスへの応用の観点から非常に興味深い [37–39]。しかしながら、この特殊なスピン配列を実現するためには、低温での特別な結晶構造が必要という技術的な問題が存在する。強磁性金属カイラルメタ分子では類似の系をマクロな構造で模倣できる可能性もあり、基礎物理的な観点からも興味深い構造であるといえる。

カイラル構造は原理上、三次元構造が必要である。しかし微小なカイラル構造を、フォトリソグラフィーやエッチング、集束イオンビーム加工といったトップダウンの作製法のみを用いて作製することは困難である。そこで応力誘起自己巻上げ法 [40,41] と呼ばれる、自己組織化手法を活用する。本手法を用いた強磁性金属カイラル構造の作製は、すでに Simith 等によって報告されている [28]。しかしながら Simith 等は、マイクロマシンとしての応用を念頭に磁場を印加したときのメタ分子の挙動に注目しており、電磁波応答は依然手付かずのままである。また Smith 等は、カイラル構造のカイラリティの制御には成功していない。さらにはカイラル構造が溶中に分散してしまう問題も残っている。

本章では磁性とカイラリティが共存した磁気カイラルメタ分子の微小化を目指し、強磁性金属であるコバルト (Co) のカイラル構造 (Co カイラルメタ分子) の作製について述べる。作製工程に改良を加えることで、これまで不可能であったカイラリティの制御に成功した。また、メタ分子が基板に配列して固定されたアレイ試料の作製も同時に成功した。作製した Co カイラルメタ分子アレイ試料に対して、キャビティを用いた角度分解強磁性共鳴 (FMR) 測定を行った。FMR 測定の結果、角度依存を示さない特異な共鳴が示唆された。しかしながら詳細な共鳴起源の議論へは、メタ分子以外の磁性残留膜の存在が問題となった。

2.2 コバルトカイラルメタ分子アレイの作製

図 2.1 にコバルトカイラルメタ分子アレイの作製手法を示す。応力誘起自己巻上げ法を用いたカイラルメタ分子作製は大きく分けて 3 つの工程に分類される。フォトリジスト SU8 の短冊パターンニング (図 2.1(a))、金属膜の成膜 (図 2.1(b)–(d))、SU8 と金属二層膜から成る短冊の剥離と巻き上げ (図 2.1(e)) である。本研究では、コバルトカイラルメタ分子のカイラリティの制御と、メタ分子の基板固定を実現するため、第一および第二ステップを改良した。図 2.1(a) に示すように、SU8 の短冊は直線ではなく

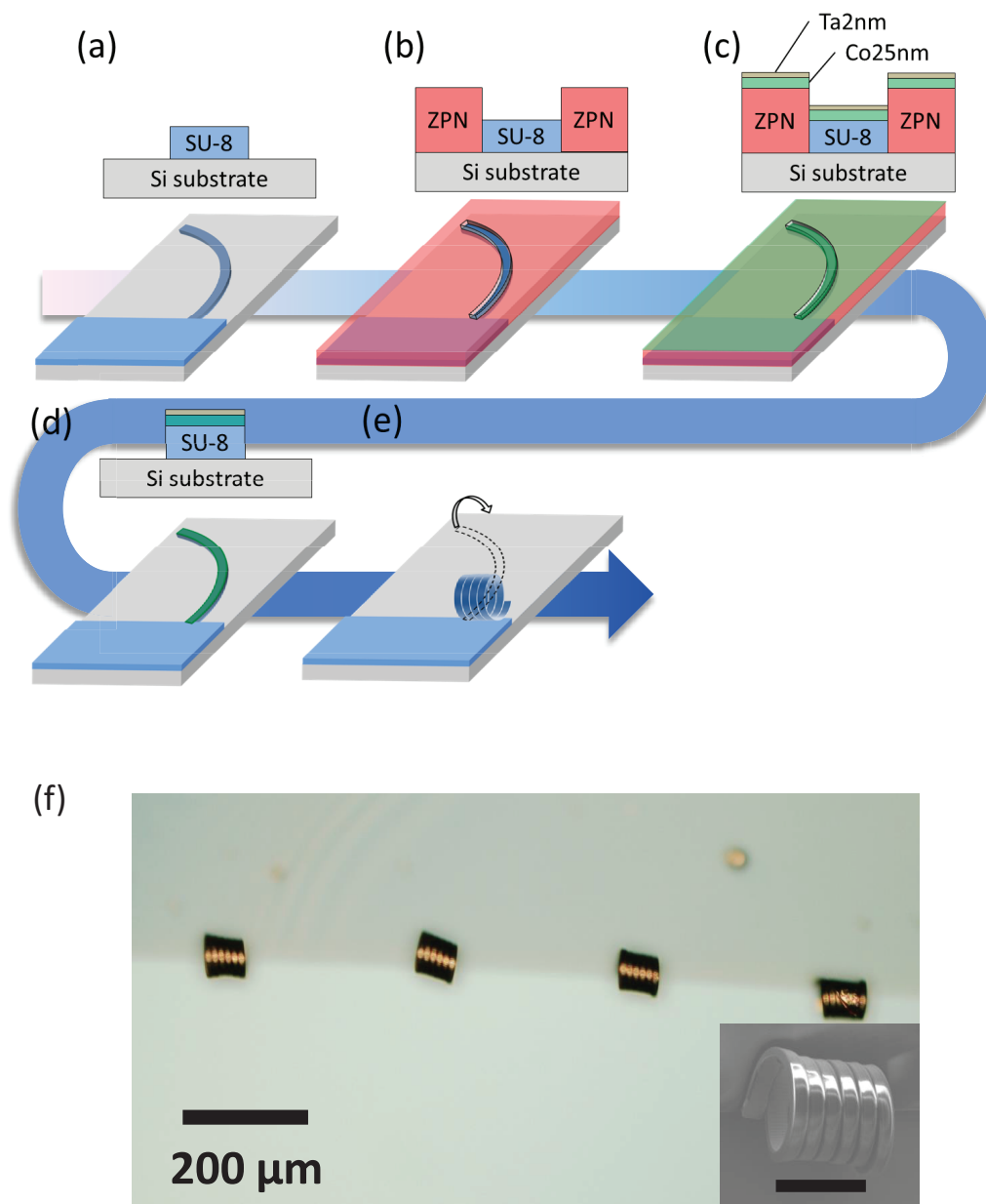


図 2.1: 磁気カイラルメタ分子アレイ作製工程。(a) フォトリソグラフィ法によるレジスト SU8 のパターンニング。(b) レジスト ZPN のパターンニング。(c) マグネトロンスパッタリングによる Co とタンタル (Ta) の成膜。(d) ZPN のリフトオフ。(e) N-メチル-2-ピロリドンによる SU8 の剥離と自己巻上げ。(f) Co カイラルメタ分子アレイの光学顕微鏡像。

曲率を持った形状を採用している。これにより短冊の巻き上げ方向を制御することが可能となる。またSU8短冊の一端をパッド部分に接続すること（図2.1(a)）に加えて、二段階目のレジストパターニングと磁性膜の成膜（図2.1(b)(c)）、さらにリフトオフ工程（図2.1(d)）によって、SU8短冊上部のみに選択的に磁性膜の成膜を行った。これにより、巻き上がった短冊が基板に固定され、アレイ試料の作製が可能となる。

作製条件の詳細は以下に示す通りである。厚膜フォトレジストSU8 3005（Nippon Kayaku, Tokyo, Japan）をシリコン基板に8000 rpmで30秒間スピンコートし、95°Cで2分間プリベイクする。SU8の膜厚は約5 μm *である。フォトリソグラフィ法により、幅が9 μm で長さが1.1 mmの曲率を持った短冊の一端が、大きなパッド部分に接続した形状にパターニングを行う。露光時間は20秒である。その後、65°Cで1分、95°Cで3分のポストベイクを行う。ベイク後に乳酸エチルで60秒間、現像処理を行い、イソプロパノールでリンスを行い、シリコン基板上に短冊パターニングされたSU8を得る（図2.1(a)）。次にSU8とは異なるフォトレジストZPN 1150-90（Zeon, Tokyo, Japan）をSU8と同様のプロセスを経てパターニングする。スピンコートを5000 rpmで30秒、プリベイクを105°Cで1分、露光を5秒、ポストベイクを105°Cで1分、現像をSD-1（Tokuyama, Tokyo, Japan）で1分、純水で洗浄を30秒とする。SU8とZPNのフォトリソグラフィ条件を表2.1と表2.2にまとめる。

ZPNはSU8短冊上部のみ穴が空いたようなパターニングである（図2.1(b)）。そのため、磁性薄膜をSU8短冊上にのみ選択的に成膜することが出来る。マグネトロンスパッタリング法を用いて、アルゴンガス圧 4.2×10^{-3} Torrの下、25 nm厚さのCoを

表 2.1: アレイ用SU8短冊の作製条件

Process	Condition
Spin coat	6000 rpm, 30 second
Pre-bake	95 °C, 2 minutes
Exposure	20 second
Post-bake	65 °C, 1 minutes and 95 °C, 3 minutes
Development	Ethyl lactate, 1 minutes
Rinse	2-propanol, 1 minutes

*2014年作製当初は膜厚5 μm であったが、2016年に同条件で作製した膜厚は7.5 μm であった。レジストの粘性が経年により上がったものと考えられる。

表 2.2: アレイ用 ZPN 短冊の作製条件

Process	Condition
Spin coat	3000 rpm, 30 second
Pre-bake	95 °C, 1.5 minutes
Exposure	5 second
Post-bake	95 °C, 3 minutes
Development	Tokuso SD-1, 1 minutes
Rinse	Pure water, 1 minutes

成膜する（図 2.1(c)）。Co の酸化防止のため、Co 薄膜上部にタンタル（Ta）2 nm を成膜する。Co と Ta の成膜速度は共に 0.05 nms^{-1} である。成膜後の基板をトクソー SD-1(TOKUYAMA, JAPAN) に浸すと、ZPN は溶解する。その結果、Co/Ta 膜が SU8 短冊上にのみ成膜された試料が得られる（図 2.1(d)）。最後に N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に基板を浸けると、Co/Ta が成膜された SU8 短冊は基板から剥離し、Co/Ta 膜の内部応力のために自発的に巻き上がり、カイラル構造が形成される。このとき、短冊の一端はパッド部分に固定されているので、形成されたカイラル構造は基板上に固定されて配列し、アレイ試料が得られる。

図 2.1(f) に作製したコバルトカイラルメタ分子アレイの光学顕微鏡像を示す。カイラルメタ分子が基板上に整列して固定されていることがわかる。カイラルメタ分子の直径はおおよそ $50 \mu\text{m}$ である。メタ分子の直径は磁性薄膜の内部応力の大きさと、SU8 の弾性力の大きさに依存することが予想される [42]。つまり、磁性薄膜の膜厚や成膜条件、または SU8 のフォトリソグラフィ条件を制御することで原理上は直径をコントロールすることができる。本研究で作製に成功した Co カイラルメタ分子の最小の直径は $50 \mu\text{m}$ である。メタ分子間の距離は約 $300 \mu\text{m}$ である。挿入図はメタ分子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像であり、時計回りに 6 回転巻いていることが分かる。この結果は、曲率を有する短冊が曲線の外側に向かって巻き上がりやすいことを示唆している。短冊に曲率を持たせることで、全体の約 70 % のコイルのカイラリティを揃えることに成功した。本手法は SU8 と金属薄膜の二層膜から構成されており、その結果微小構造作製に通常必要である臨界点での乾燥工程を用いないといった利点を含む。この簡便な手法は磁性材料のみならず、原理的には応力を誘起するものであれば材料を問わない。Smith 等 [43] は金 (Au) や SiO_2 、 TiO_x 、Cu/Pt 多層膜に誘起される応力を利

用している。著者等も、Co以外にもパーマロイ (Py) や銀 (Ag)、銅 (Cu)、Fe/Pt 多層膜でのカイラル構造の作製に成功している。

2.3 キャビティを用いた角度分解FMR測定法

図 2.2 にキャビティを用いた角度分解 FMR 測定系を示す。測定には電子スピン共鳴 (ESR) 装置 (JEOL JES-FA 100) を利用したマイクロ波は 9.8 GHz の X-バンドを用いた。測定は室温下で行った。試料は TE_{011} キャビティ中心に取り付けた。キャビティ内のマイクロ波による交流磁場 (H_{ac}) は、キャビティ中心で z 軸方向を向いている。外部磁場 (H_{ext}) は電磁石を用いて交流磁場と垂直になる様に x 軸方向に印加する。 H_{ext} を 0 mT から 500 mT まで掃引することで、磁場掃引でのマイクロ波の吸収スペクトルを得た。試料を取り付けた棒を回転させるごとに測定を行い、角度分解スペクト

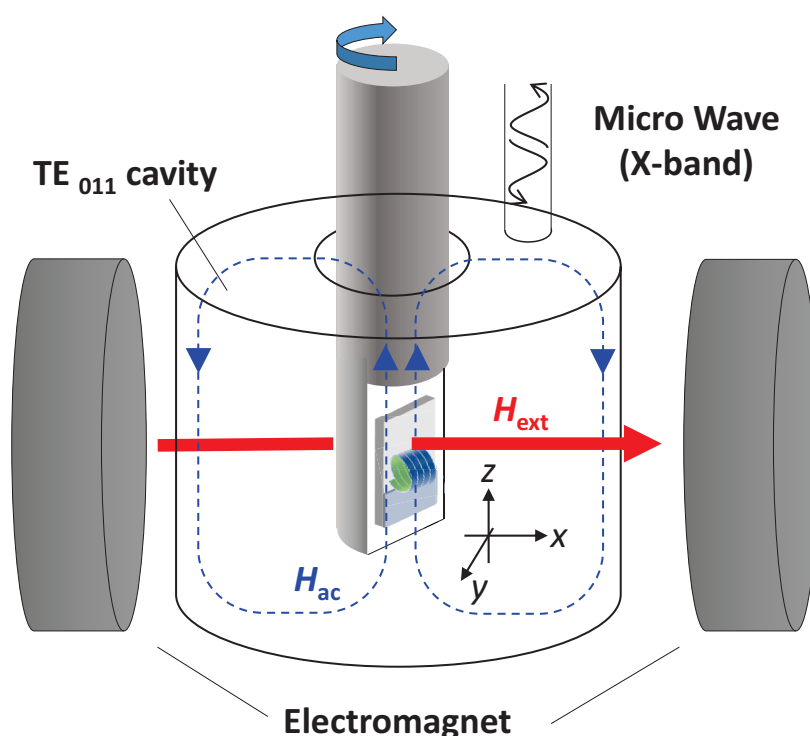


図 2.2: キャビティを用いた角度分解 FMR 測定系の概略図。外部磁場は電磁石で印加し、試料を固定した棒をキャビティ内で回転させることで、磁場の方向に対する角度分解測定を行う。

ルを得た。マイクロ波のパワーは1 mW、0 mT から 500 mT までの掃引時間 (sweep time) を 30 秒、磁場振動幅 (modulation width) を 1 mT、信号増幅 (amplitude) を 40 とした。

2.4 角度分解FMR測定結果

シリコン基板に 25 nm の Co を成膜した試料の角度分解スペクトルを図 2.3 に示す。外部磁場 (H_{ext}) を x - y 面内で 15° 回転させるごとに測定を行った。図 2.3(a) に示すように、外部磁場の試料に対する角度 (θ_H) は、 x 軸に平行な場合、つまり薄膜面内に印加しているときを 0° とした。キャビティ内のマイクロ波による交流磁場は常に y 軸と平行、つまり外部磁場 (H_{ext}) と垂直になっている。図 2.3(b) に -90° から 90° の間で角度分解FMR スペクトルを示す。 θ_H が -90° のときには共鳴信号は見えないが、 θ_H が -75° になると 181 mT に共鳴が現れる。 θ_H が -60° に増大すると 108 mT に共鳴がシフトする。その後 θ_H が増大するにつれて共鳴は低磁場にシフトし、 $\theta_H = 0^\circ$ で最小値の 61 mT をとる。 θ_H が 0° から 90° にかけては共鳴は高磁場シフトし、 90° では再び測定範囲内には現れなくなる。

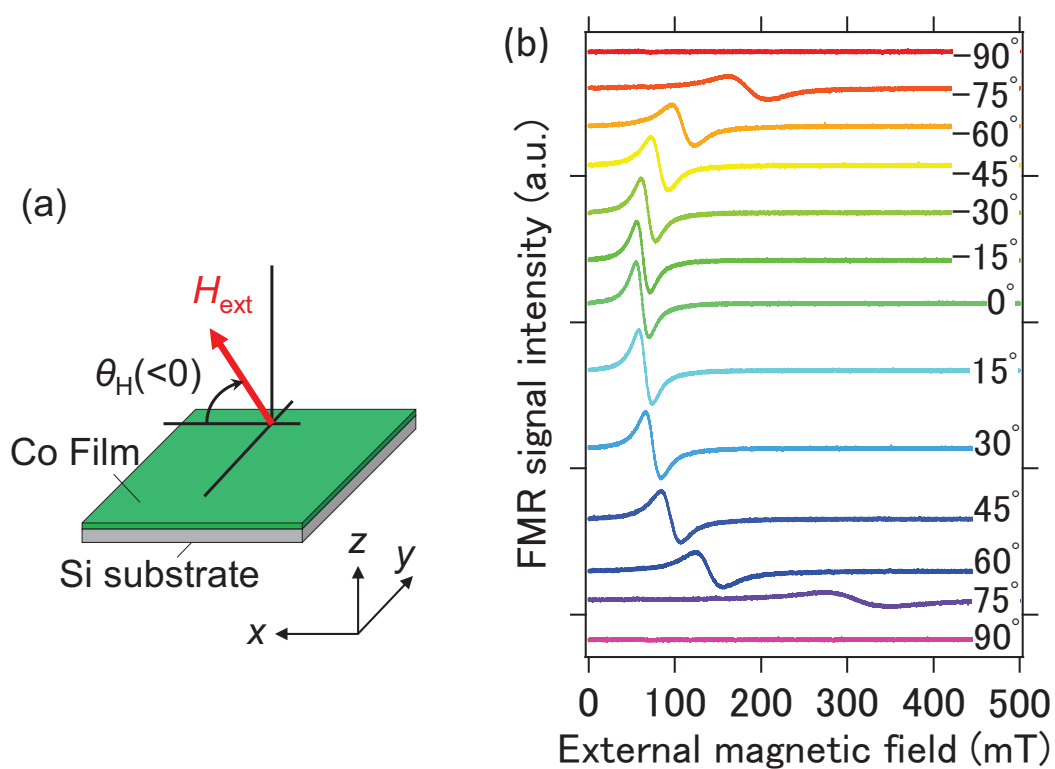


図 2.3: (a)Co 薄膜に対する外部磁場 H_{ext} の角度の定義。薄膜面内方向が $\theta_H = 0^\circ$ 、薄膜面直方向が $\theta_H = 90^\circ$ としている。(b) キャビティを用いた角度分解 FMR 測定の結果。縦軸は信号強度の微分値を表している。

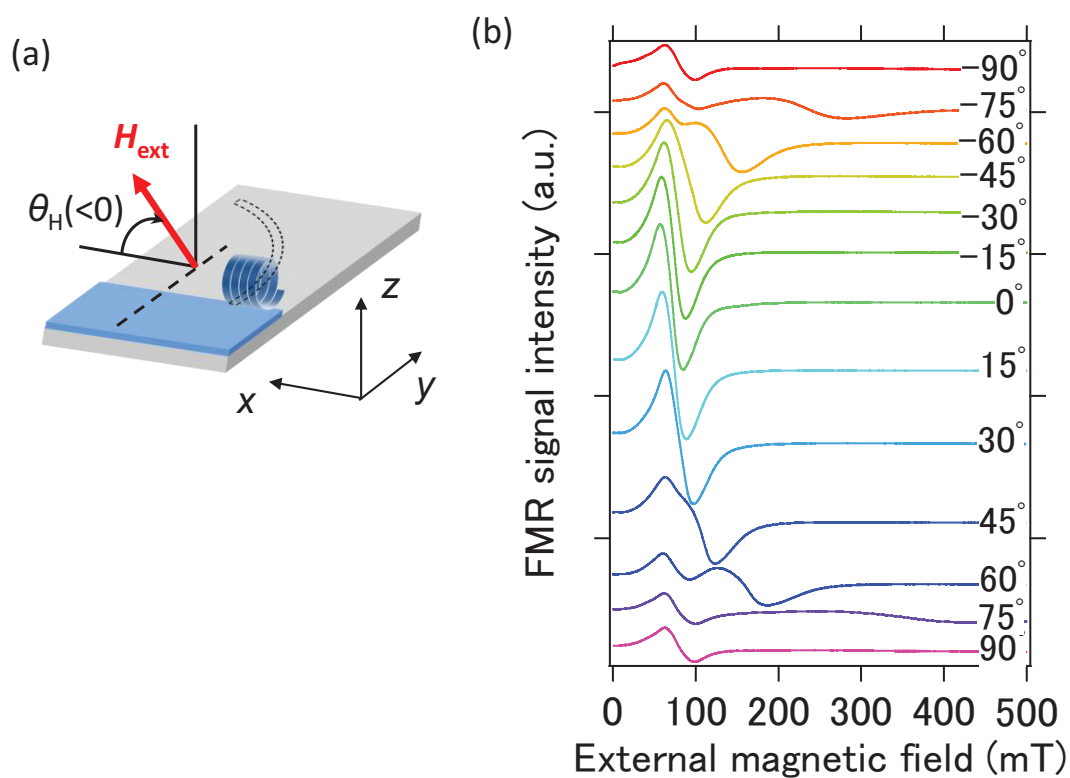


図 2.4: (a) 図 2.1(f) に示した Co カイラルメタ分子アレイ (CMM array A) に対する外部磁場 H_{ext} の角度の定義。カイラル軸に平行な場合を $\theta_H = 0^\circ$ 、カイラル軸に垂直場合を $\theta_H = 90^\circ$ としている。(b) CMM array A におけるキャビティを用いた角度分解 FMR 測定の結果。

図2.4に図2.1(f)に示したコバルトカイラルメタ分子アレイの角度分解FMR測定結果を示す。この試料をCMM array Aと呼ぶ。(a)に示すように外部磁場 (H_{ext}) は x - z 面内で回転させて角度分解した。 θ_H が 0° で x 軸と平行、つまりカイラル軸と平行になっており、 θ_H が $\pm 90^\circ$ で z 軸と平行、つまりカイラル軸と垂直になっている。基板上には12個のコバルトカイラルメタ分子がカイラル軸を x 軸に揃えて基板固定されている。マイクロ波の交流磁場は y 軸に平行で、常に外部磁場 (H_{ext}) と垂直になっている。図2.4(b)に、カイラルメタ分子アレイの -90° から 90° の間で角度分解FMRスペクトルを示す。 θ_H が -90° のとき、共鳴信号が60 mT付近に見られる。この共鳴は θ_H が増大しても、常に60 mT付近に現われることが分かる。 θ_H が -75° になると、182 mTにブロードな共鳴も現れる。60 mTに見られた共鳴とは大きく異なり、この182 mTのブロードな共鳴は θ_H が増大すると低磁場方向に大きくシフトする振る舞いを見せる。 θ_H が 0° になる、つまり外部磁場がカイラル軸と平行になると、ブロードな共鳴は60 mT付近に見られた共鳴と重なる。さらに θ_H が 75° まで増大するにつれて、高磁場方向にシフトしていく様子が見られる。

図2.5にはCMM array Aとは異なるアレイ試料の測定結果を示す。この試料をCMM array Bと呼ぶ。この試料の光学顕微鏡像を図2.5(a)に示す。基板上には17個のカイラルメタ分子が固定されている。短冊幅と長さ、固定されたメタ分子同士の間隔はCMM array Aと同じである。ただしカイラル構造の巻き数は3巻きであり、そのため直径はCMM array Aよりも大きく、約100 μm である。また巻き上げ前の短冊をCMM array Aと比べて逆方向に曲げているため、カイラリティも逆転しての反時計方向となっている。 x - z 面内で角度分解を行い、 θ_H はCMM array Aと同様にカイラル軸と平行に印加した場合を 0° 、カイラル軸に垂直な場合を $\pm 90^\circ$ とした。角度分解FMRスペクトルを図2.5(b)に示す。カイラリティや直径の違いに関わらず、CMM array BにおいてもCMM array Aと同様に2種類に分類できる共鳴が確認できる。 θ_H が -90° のとき、22 mTと60 mTに共鳴信号が見られる。この共鳴は θ_H が増大しても共鳴磁場はほとんど移動しない。一方で、 θ_H が -75° の場合に130 mTに共鳴が現れる。この共鳴は θ_H の大きさに依存して大きくシフトしている。

図2.6にCMM array Bの巻き上げ前の短冊試料の測定結果を示す。図2.6(a)(b)に見られるように、Coは曲率をもつ短冊状にパターンニングされている。基板上には32本のCo短冊が固定されている。巻き上げ前の短冊試料では、外部磁場 θ_H の大きさに依

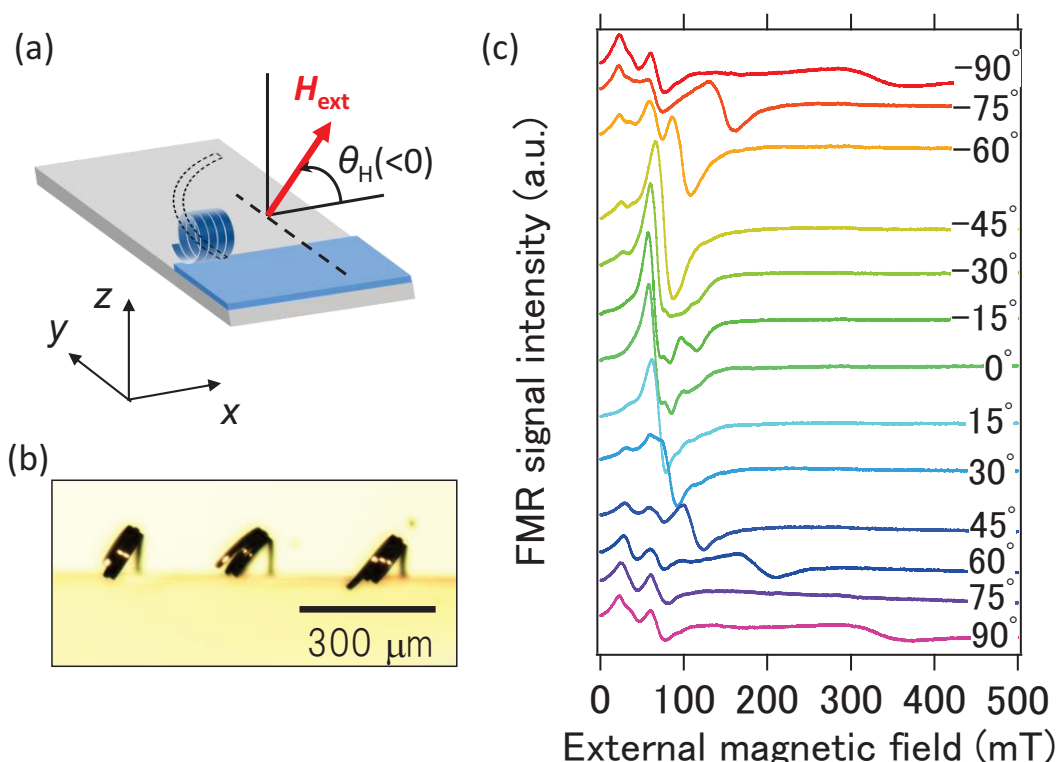


図 2.5: (a)Co カイラルメタ分子アレイ (CMM array B) に対する外部磁場 H_{ext} の角度の定義。(b)CMM array B の光学顕微鏡像。(c)CMM array B におけるキャビティを用いた角度分解 FMR 測定の結果。

存してシフトする共鳴が支配的である。 θ_H が -90° から -60° に、または 45° から 90° に変化するとき、微弱な共鳴が 60 mT に現れている。この共鳴磁場は外部磁場 θ_H の大きさに依存しない。外部磁場の印加角度に依存しない 60 mT の共鳴は試料の巻き上げ前後で共に観測されている。しかしながら、高磁場側に現れるシフトする共鳴と比較した信号強度比は、巻き上げ後に著しく増大していることが分かる。さらに、22 mT の共鳴は短冊の巻き上げ後のみ出現している。この 22 mT に現れる共鳴はカイラル軸に対する外部磁場の角度に依存せず、等方的でありコバルトカイラルメタ分子に特異な共鳴であるといえる。

図 2.7 には CMM array B の y - z 面内での角度分解 FMR スペクトルを示す。このとき外部磁場は、カイラル軸に常に垂直に印加されている。基板面内に磁場を印加した場合を $\phi_H = 0^\circ$ 、垂直な場合を $\pm 90^\circ$ とした。 $\phi_H = -90^\circ$ のとき、22 mT、60 mT、300

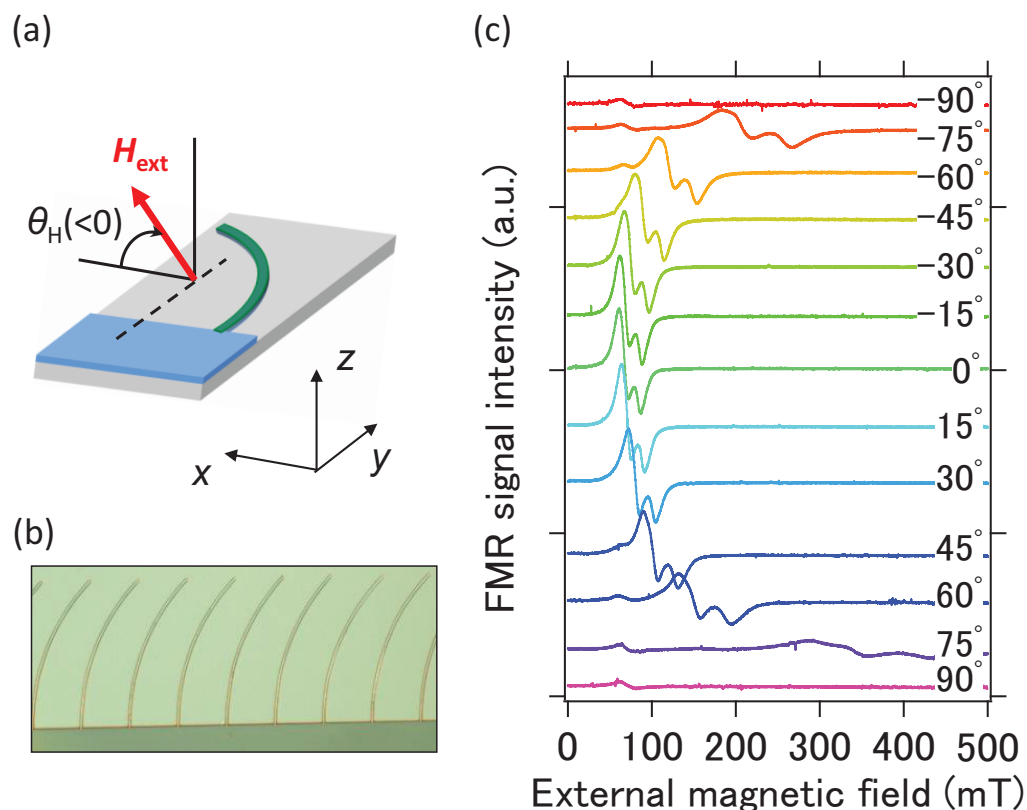


図 2.6: (a)CMM array B 形成前の Co 短冊に対する外部磁場 H_{ext} の角度の定義。(b)Co 短冊の光学顕微鏡像。(c)Co 短冊におけるキャビティを用いた角度分解 FMR 測定の結果。

mT に共鳴が現れる。22 mT と 60 mT の共鳴は磁場の角度が変化してもほとんどシフトしない。一方で、300 mT の共鳴は ϕ_H が 75° になると、120 mT 付近にまで低磁場シフトする。 ϕ_H の更なる増加に伴い低磁場シフトをし続け、 ϕ_H が -30° では 22 mT の共鳴と重なる。さらに ϕ_H を増大させると ϕ_H が 45° 付近で 22 mT の共鳴から分離し、高磁場側へとシフトしていく。

2.5 考察

Co 薄膜試料において、外部磁場の印加角度に依存してシフトする共鳴が観測された (図 2.3(b))。この共鳴信号は、スピンの一斉歳差運動である Kittel モードの FMR に起因している [35]。シフトの振る舞いは、強磁性金属の形状異方性から生じる反磁

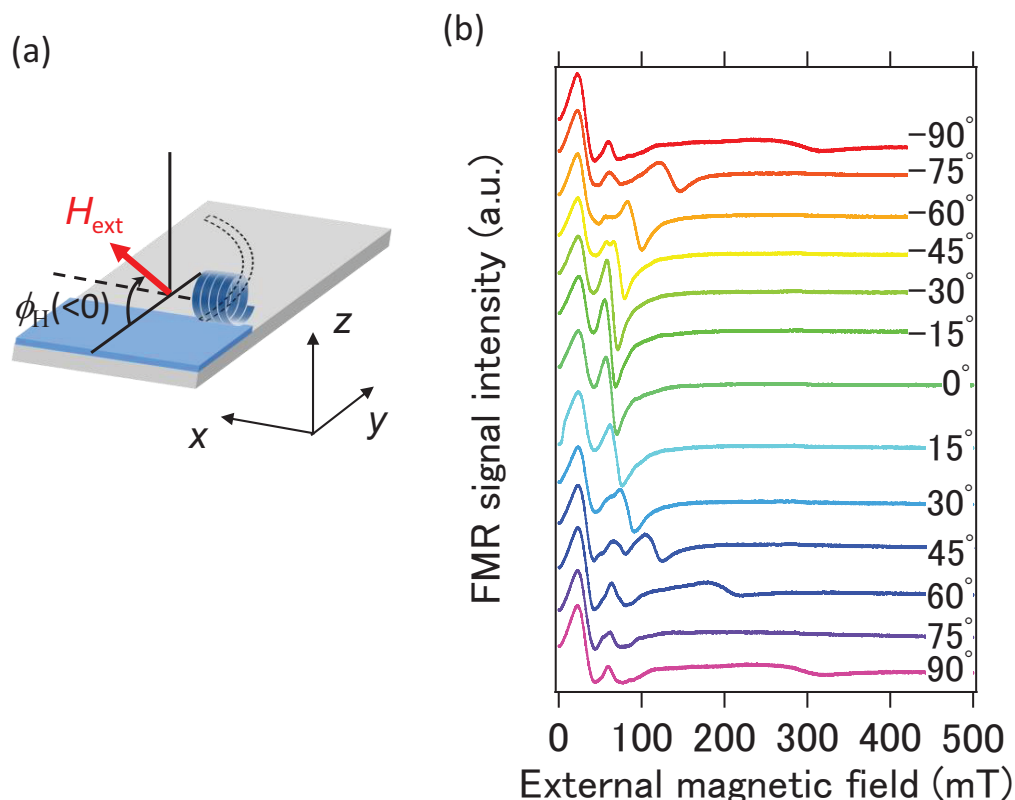


図 2.7: (a)CMM array B に対する外部磁場 H_{ext} の角度 ϕ_H の定義。(b)CMM array B におけるキャビティを用いた角度分解 FMR 測定の結果

場の効果で説明される。Co 薄膜面に垂直に外部磁場が印加されている場合、つまり図 2.3(b) において θ_H が $\pm 90^\circ$ の場合、形状異方性による反磁場が大きくなり Kittel モードの FMR が高磁場に励起される。一方で、外部磁場の印加方向が Co 薄膜面内へと変化するにつれて、つまり θ_H が 0° に近づくにつれて、形状異方性による反磁場が小さくなり、Kittel モードの FMR は低磁場にシフトする。

Co カイラルメタ分子と短冊における外部磁場の角度と共鳴磁場の関係を図 2.8 にまとめる。図 2.5(b) で示した角度 $\theta_H = -75^\circ$ における FMR スペクトルを図 2.8(a) に再掲する。通常 ESR 装置で得られるスペクトルは吸収強度の微分値に相当する。そのため共鳴磁場の算出は、微分型の FMR スペクトルを積分した後、信号のピーク位置で取ることが最も望ましい。しかし、今回の共鳴信号の強度は非常に小さく複数が重なり合っているため、微分型の FMR スペクトルでの信号のピーク位置を共鳴磁場とした。

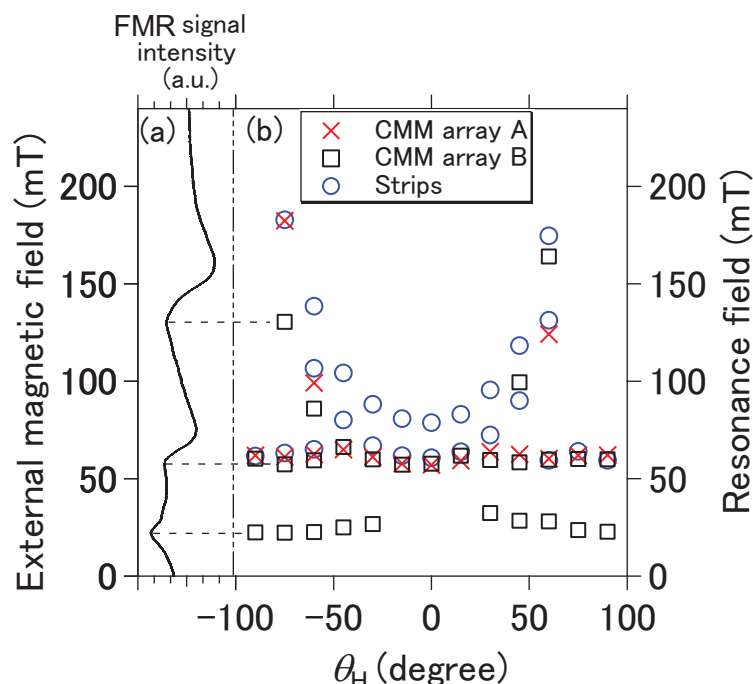


図 2.8: CMM array A、CMM array B、Co 短冊試料での、磁場の印加角度 θ_H に対する共鳴磁場。(a) には図 2.5(b) で示した角度 $\theta_H = -75^\circ$ における FMR スペクトルを再掲する。各共鳴磁場は、(a) に示すようにスペクトルのピーク位置で見積もっている。

各共鳴磁場は図 2.4(b) で示したスペクトルから見積もった。赤の $\times$ は CMM array A の共鳴磁場を示している。巻き上げ後の CMM array B の共鳴磁場は黒の $\square$ に対応している。共鳴磁場は図 2.5(b) の FMR スペクトルから見積もった。青の $\circ$ は、図 2.6(b) から見積もった巻き上げ前の Co 短冊の共鳴磁場を表している。

外部磁場の印加角度 θ_H が -75° から 0° に変化するにつれて低磁場方向にシフトし、 θ_H が 0° から 60° へ変化するにつれて高磁場方向にシフトする共鳴がすべての試料において存在している。これらのシフトの振る舞いは、図 2.3(b) で示した Co 薄膜試料に現れる Kittel モードの FMR の振る舞いと一致しており、それに起因したものであると予想できる。Co 短冊試料 ($\circ$) では、この Kittel モードの FMR に付随した共鳴が高磁場側に現れている。この共鳴は Co 薄膜試料や巻き上げ後の試料では検出されていない。Jorzick 等 [44] は、短冊のエッジで磁場が不均一となっていることによるスピン波の局在モードが、Kittel モードよりも高磁場側に現れることを主張しており、これが本測定でも得られた共鳴に起因していると考えられる。もしくは短冊が曲がっている

ことにより、異方性磁場の場所依存性が生じて、Kittel モードの分裂を引き起こしていると考えられる。

図 2.8(b) には、外部磁場の印加角度 θ_H に共鳴磁場がほとんど依存しない共鳴が 22 mT と 60 mT に確認できる。Co 薄膜面内に磁場を印加した場合の Kittel モードの FMR も 60 mT に現れる。すなわち、Co カイラルメタ分子においても薄膜面内に磁場が印加されて、Kittel モードの FMR が生じていると予想できる。 θ_H が 0° の場合は比較的分かりやすい。この場合、外部磁場はカイラル軸に平行になっている。つまり Co カイラルメタ分子を形成する Co 短冊の薄膜面と外部磁場が平行となっている。したがって、CMM array A と CMM array B で θ_H が 0° の場合に現れる共鳴は Kittel モードの FMR である。

一方、 θ_H が 0° 以外の場合は少し複雑になる。Co カイラルメタ分子は三次元構造なので、メタ分子の 2 つの側面は θ_H の値に依らず常に外部磁場と平行になっている。これらの 2 つの側面では θ_H の値に依らずに、外部磁場が Co 薄膜面内に平行に印加された場合の Kittel モードの FMR が励起され、60 mT に共鳴が生じると予想できる。そしてこれら 2 つの側面以外の部分では θ_H が 0° でない場合、外部磁場が Co 短冊の薄膜面に平行ではなくなる。その結果、薄膜面内に斜めに磁場を印加した場合の Kittel モードの FMR を考える必要がある。この場合、外部磁場が薄膜面に垂直になるにつれて形状異方性による反磁場の影響が大きくなり、Kittel モードの FMR の共鳴磁場は高磁場にシフトしてゆく。

CMM array B にのみ現れた 22 mT の共鳴は、Co 薄膜に平行に磁場を印加したときに 60 mT に出現する Kittel モードの FMR よりも低磁場に現れている。この場合は波数 $k \neq 0$ のスピン波共鳴を考えることが有効である。薄膜内ではスピン波の共鳴が複数生じ、それは Kittel mode の FMR よりも低磁場側に現れることが知られている [35]。さらにはこれらのスピン波同士での干渉などの相互作用も起こり得る。例えば、三次元の強磁性金属ロール構造の外周に沿って伝播するスピン波が、各層間を介して干渉することが Mendach 等によって報告されている [45–47]。こういった Kittel モードの FMR 以外の共鳴が 22 mT の共鳴に寄与していると予想される。

より詳細な議論へ進むことは以下の結果から不可能である。Co カイラル構造はカイラル軸に対して対称的な構造をしている。そのため、図 2.7 で示した角度分解の面では等方的な構造とみなすことが出来る。すなわち ϕ_H には依存しない共鳴信号が得られ

ること予想できる。しかしながら、図 2.7 を見ると基板平行に磁場を印加したときに ($\phi_H = 0^\circ$) 低磁場に、基板に垂直に磁場を印加したときに ($\phi_H = \pm 90^\circ$) 高磁場に共鳴が現われている。この結果は、基板上に Co カイラルメタ分子以外の磁性体の存在を示唆している。つまり、本試料での磁気共鳴測定では Co カイラルメタ分子と磁性残留膜との信号が混在している。Co カイラルメタ分子の共鳴現象を解明するためには、メタ分子と磁性残留膜の信号分離が必要不可欠だといえる。

2.6 まとめ

薄膜応力を利用した応力誘起自己巻上げ法で Co 短冊を巻き上げ、Co カイラルメタ分子アレイを作製した。短冊を直線ではなく、曲率を持つ形状にすることで巻き上げ方向を制御した。さらに短冊の一端をパッド部分に接続し固定端とすること、二段階のフォトリソグラフィを採用することで、メタ分子が同一方向を向いて基板固定されたアレイ試料の作製に成功した。本章で示したカイラル構造の作製法は、通常の応力誘起自己巻上げ法を用いた微小構造作製に必要な臨界点での乾燥工程が不要で、極めて簡便な手法で汎用性が高い。本研究では強磁性金属を巻き上げる物質に採用したが、薄膜応力を誘起する物質であればその限りではない。非磁性金属である金や銀、鉄とプラチナの多層膜での巻き上げが可能であることも確認している。非磁性金属でのカイラル構造アレイはテラヘルツ帯での偏光素子としても期待が出来るし、微小なカイラルアンテナへの応用も考えられる。

作製した Co カイラルメタ分子アレイに対し、キャビティを用いた角度分解 FMR 測定を行ったところ、印加磁場の角度に共鳴磁場が依存しない二つの共鳴が低磁場領域に現れた。そのうち 60 mT に現れる共鳴は Co カイラルメタ分子での Kittel モードの FMR であり、22 mT に出現する共鳴はスピン波の共鳴であると予想された。しかしながら、カイラル軸に垂直な面内での角度分解 FMR 測定の結果から、本測定で用いた基板上には Co カイラルメタ分子以外の Co 残留膜が存在することがわかった。そのため共鳴起源の解明には至らなかった。試料作製工程で Co のリフトオフが完全に出来ていないことによって磁性残留膜が基板上に存在していると思われる。より詳細な議論のためには、メタ分子のみからの信号を分離することが重要となる。

第3章 単一パーマロイ磁気カイラルメ タ分子の強磁性共鳴

3.1 はじめに

固体物理学において対称性の破れは興味深い電磁波応答を示す [11]。例えば、空間反転対称性の破れは光学活性を示すことが知られているし、時間反転対称性の破れは磁気光学効果をもたらす。特に、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている場合、磁気カイラル効果 [15–19] といった偏光に無依存な方向複屈折が生じる。この方向複屈折はマジックミラーのような一方向透過素子 [21] や電磁波に対する人工的なゲージ場 [22, 23] を実現しうる現象として非常に重要である。

第2章では、人工構造であるメタマテリアルを用いた磁気カイラル効果の観測を目指して、強磁性金属のカイラル構造の作製に取り組んだ。その結果、強磁性金属であるコバルトの短冊を自発的に巻き上げることで、Co カイラルメタ分子の作製に成功した。さらに、カイラリティが制御されたメタ分子を基板上に配列し、基板に固定することにも成功した。このようなアレイ試料は、多数のメタ分子からなるメタマテリアルを作製するにあたり重要な技術となる。しかしながら、キャビティを用いた角度分解 FMR 測定から、基板上にはメタ分子以外の磁性残留膜が存在していることが明らかとなった。この磁性残留膜の存在が、Co カイラルメタ分子の共鳴現象解明への障壁となっていた。磁性残留膜は、二段階のフォトリソグラフィーを行うことによって生じていることが予想される。

通常、複数の試料を同時に測定すると、信号には試料の不均一性などに起因する信号にブロードニングが生じる。これを除去するためには、単一のもの測定することが常套手段である。例えばナノ粒子の特性を明らかにしたい場合、その凝集体を測定しては現象解明は難しい。そこで単一のナノ粒子を調べることが行われる。過去に著者は単一粒子での発光を詳細に調査し、発光増強現象を解明することに成功してい

る [48]。メタマテリアルではその特性を保持した最小の構成要素がメタ分子である。すなわち、前述した単一ナノ粒子での測定は単一メタ分子での測定に相当する。メタマテリアル（メタ分子アレイ試料）の共鳴特性を解明するに当たり、単一メタ分子での測定が突破口となる。このような単一メタ分子での測定は、メタマテリアル研究の試行錯誤段階において強力な推進力を生み出すと期待される。

メタ分子の共鳴現象の解明において、磁性材料の変更も有効である。実験系においてはより単純な系での測定が望ましい。第2章では、磁性材料にCoを用いた。Coは、単一原子からなる強磁性体の中では比較的保磁力の大きなものに分類される。保磁力の大きな磁性体の場合、磁化構造の初期条件に依存した共鳴信号が検出されることがあり、共鳴が複雑になる。軟磁性金属を用いることで、このような共鳴を除外することが可能となる。

そこで本章では、メタ分子の作製手法を改良し、磁性残留膜が存在せず、軟磁性金属の単一メタ分子が固定された系の実現を目指した。軟磁性金属としてはパーマロイ ($\text{Fe}_{21.5}\text{Ni}_{78.5}$, Py) を用いた。二段階のフォトリソグラフィーを用いない新たな手法にて、応力誘起自己巻き上げ法でPy短冊からメタ分子を作製した。作製したPyカイラルメタ分子一つを新たな基板に移しグリースで固定した。Pyカイラルメタ分子の磁化測定を行い、巻き上げ後もPyの軟磁性が保たれていることを確認した。その後、単一Pyカイラルメタ分子でのキャビティを用いた角度分解FMR測定を行ったところ、磁性残留膜の存在しない理想的な試料が準備できていることが明らかとなった。また、角度分解FMR測定から、メタ分子では外部磁場の角度に共鳴磁場が依存するものと依存しないものが励起されていることが分かった。得られた実験結果の解析的な議論へ向けて、周波数掃引での測定が可能な平行伝送線路 (CPW)-FMR測定を行い、Kittelの式を用いて簡単なモデルでの解析を行った。さらに、より実際の系に近い系として磁気モーメントをカイラル状に配置し、その運動方程式を解くことで共鳴時のスピンドイナミクスを明らかにした。これらの解析の結果、メタ分子のカイラル軸に外部磁場が平行に印加されている場合、すべての磁化が外部磁場方向に整列する hollow-bar 型配置であることが明らかとなった。また、外部磁場がカイラル軸に斜めに入射しているときには、メタ分子の各部分によって共鳴状態が異なり、複数の共鳴が励起され得ることを実験と計算の両方から明らかにした。

3.2 Py カイラルメタ分子の作製

図3.1にPy カイラルメタ分子の作製手法の概略図を示す。フォトレジストであるSU8 3005（日本化薬）をシリコン基板上に6000 rpmでスピコートする。SU8の膜厚は5 μm となる。露光装置を用いてS字の反転形状をした短冊にSU8をパターンニングする（図3.1(a)）。短冊長は1.1 mmで短冊幅は9 μm である。ここでは第2章のようにSU8のパッド部分への接続は行っていない。短冊パターンニング後、マグネトロンスパッタリング装置を用いて強磁性金属であるPyを60 nm成膜する（図3.1(b)）。スパッタリング中のアルゴンガス圧は 4.2×10^{-3} Torrである。x線反射測定から見積もった成膜レートは0.1 nm/secである。成膜後の試料をNメチル2ピロリドン（NMP）に浸し、短冊を基板から剥離する。剥離した短冊はPyの薄膜応力のため自発的に巻き上がり、Pyカイラルメタ分子が作製される（図3.1(c)）。最後にメタ分子を新しい基板に移し、グリースで固定する（図3.1(d)）。

図3.1(b)から(c)の工程でメタ分子がNMP中に分散しないように基板上に残した光学顕微鏡像が(e)、NMP中に分散させたものが(d)である。(e)は空気中で自然乾燥させた後の試料である。この乾燥後のメタ分子にピンセットの先端を近づけると、メタ分子が静電引力によりピンセットの先端に吸着する。このとき、メタ分子に力は加えていないので破壊されることは無い。メタ分子をピンセットに付着させたままグリースにメタ分子を乗せると、メタ分子がグリースに付着する力がピンセットとの静電引力よりも大きいので、メタ分子はグリースに固定される*。グリースに固定後のメタ分子の光学顕微鏡像を図3.1(g)に示す。直径50 μm 程度で、Py短冊が6回転巻いていることが分かる。

*グリースに固定後、実体顕微鏡で観察しながらメタ分子の方向を変更することは可能である。また、外部磁場を印加したときに、メタ分子が移動しないようにグリースに少し埋め込むようにした方が良い。

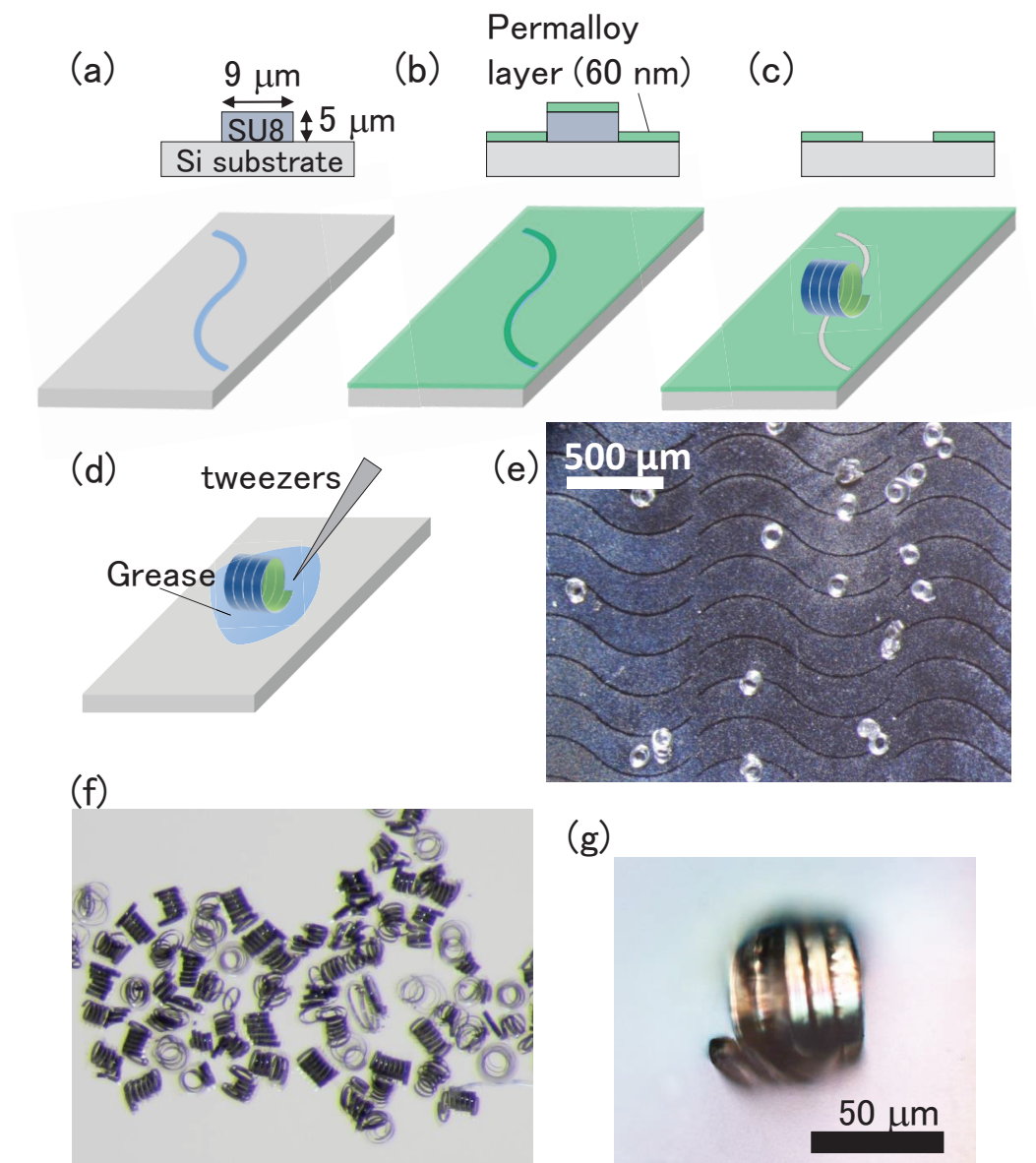


図 3.1: (a)-(d) 応力誘起自己巻上げ法による Py カイラルメタ分子の作製手法概略図。
(e)-(g) Py カイラルメタ分子の光学顕微鏡像。

前回の作製手法では、二段階のフォトリソグラフィーとリフトオフ工程が必要なので、基板上の磁性残留膜が問題となった。本手法では、そのような複雑な工程を簡略化しており、基板上への磁性残留膜の混入を避けられる。またS字の反転型の短冊が巻き上がり、図3.1(g)のような、時計回りのコイルが作製されている。これより、前回同様に短冊は曲線の外側へ向かって巻き上がることが再確認できる。S字の、またはS字の反転型の短冊を用いることで、メタ分子のカイラリティの制御が可能であることが確かめられた。

3.3 実験方法

本章では、作製したPyカイラルメタ分子に対し、磁化測定、キャビティを用いた角度分解FMR測定、CPW-FMR測定を行う。磁化測定には、振動試料型磁力計 (VSM) が一般的である。しかしながらPyカイラルメタ分子一つ当たりの磁性体の体積は $6.1 \times 10^{-16} \text{ m}^3$ と非常に小さく、VSMでは検出が困難である。そこで磁化測定には交番磁界勾配型磁力計 (AGM; Lake Shore PMC MicroMag 2900) を用いた。AGMではVSMとは異なり、試料の振動をピエゾ素子で検出する。図3.2に装置外略図を示す。試料はピエゾ素子と石英棒で繋がれている。外部磁場を電磁石で x 軸方向印加してゆくと、試料は磁化されてゆく。このとき、電磁石による外部磁場に加えて、勾配をもつ磁場を交流で y 軸方向に振動させながら加える。すると試料の磁化状態に依存して、磁場勾配を感じ、 z 軸方向に振動しピエゾ素子で検出されることになる。測定は室温下で行った。まず3 mm角の石英基板をトルエンで十分に洗浄し磁化測定を行った。これをバックグラウンドとして、Pyカイラルメタ分子が固定された試料での測定結果との差分を取ることで、メタ分子の磁化曲線とした。AGMを用いた測定は名古屋大学未来材料システム研究所岩田研究室にて行った。

キャビティを用いた角度分解FMR測定には、電子スピン共鳴装置 (ESR, JEOL JES-FA 100) を用いた。装置概略図と詳細は第2章2節の実験方法に記す通りである。ただし、第2章とは異なり、単一のPyカイラルメタ分子での測定を行う。そのため、マイクロ波のパワーを1 mW、0 mTから500 mTまでの掃引時間 (sweep time) を900秒、磁場振動幅 (modulation width) を2 mT、信号増幅 (amplitude) を700とした*。測

*代表的な条件である。明確な共鳴信号が得られれば十分なので掃引時間はもっと短くて良いかもしれ

定には TE_{011} キャビティを用いて、9.8 GHz の x バンドのマイクロ波の吸収スペクトルを磁場を掃引して得た。

CPW-FMR 測定では、ベクトルネットワークアナライザをマイクロ波の波源に用いている。そのため外部磁場の大きさをかえるごとに周波数掃引での測定が可能となり、キャビティを用いた FMR 測定と比べて得られる情報が多い。ただし、角度分解測定が出来ない、感度がキャビティを用いたものと比べて悪いといった欠点がある。

CPW-FMR 測定系の概略図を図 3.3 に示す。石英基板上の CPW は、一本のシグナル線とそれを挟み込む二本のグラウンド線から構成されている。線路はフォトリソグラフィとリフトオフを経て作製した。線路は基板側から順に、クロム (10 nm) / 金 (500 nm) となっている。シグナル線の幅は $82\ \mu\text{m}$ で、長さは 1 mm である。シグナル線とグラウンド線の間隔は $9\ \mu\text{m}$ である。マイクロ波はベクトルネットワークアナライザ (VNA) からシグナル線に沿って伝播する。マイクロ波の交流磁場 (H_{ac}) は図 3.3 の x

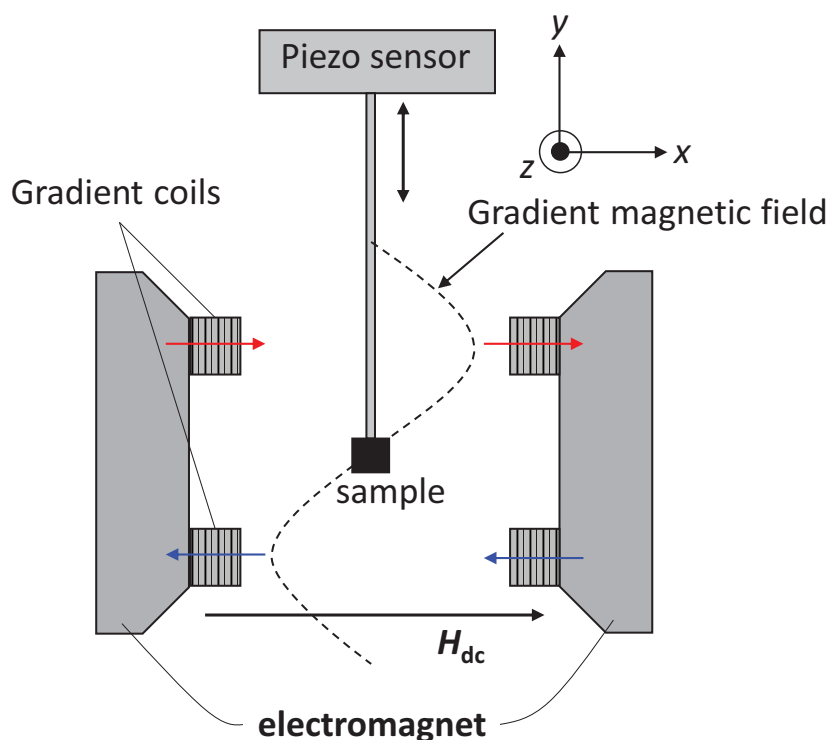


図 3.2: AGM 測定系

れない。

軸に平行である。外部磁場は基板に垂直、つまり z 軸に平行に印加する。マイクロ波の透過強度は S パラメータで得られる。外部磁場の大きさを変えるごとに周波数を 1 GHz から 40 GHz まで掃引してスペクトルの取得を行った。

ポート 1 からポート 2 (ポート 2 からポート 1) へ伝播するマイクロ波の透過強度は S_{21} (S_{12}) で得られる。単一の Py メタ分子による信号強度は非常に小さいので、磁場を印加していない状態で得たスペクトルをバックグラウンドとして差し引き、Py カイラルメタ分子の透過スペクトル $\Delta|S_{21}|$ とした。

$$\Delta|S_{21}| = |S_{21}^{\text{raw}}| - |S_{21}^{\text{bg}}|, \quad (3.1)$$

ここで S_{21}^{raw} は磁場を印加した状態の S_{21} であり、 S_{21}^{bg} は無磁場下での S_{21} である。 S_{21}^{bg} は各 S_{21}^{raw} の測定直前に毎回取得した。CPW の作製および CPW-FMR 測定は東北大学多元物質科学研究所北上研究室にて行った。

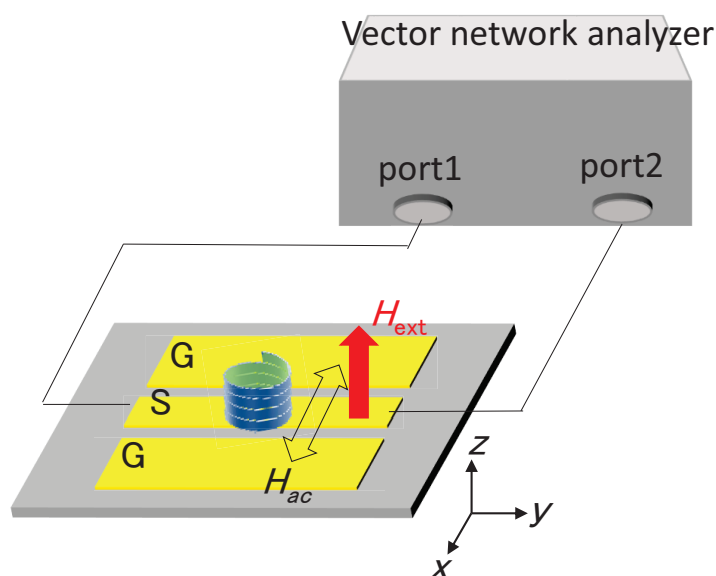


図 3.3: CPW-FMR 測定系

3.4 実験結果

3.4.1 Py カイラルメタ分子 10 個の AGM 測定

メタ分子一つの磁化は非常に小さいため、メタ分子を 10 個を石英基板上にグリッドで固定した試料について AGM での磁化測定を行った。図 3.4 挿入図に 10 個の Py カイラルメタ分子が固定された試料の光学顕微鏡像を示す。Py カイラルメタ分子のカイラル軸は z 軸と平行になるように固定されている。10 個のメタ分子における直径の平均は $43.47 \mu\text{m}$ で標準偏差は $6.76 \mu\text{m}$ である。メタ分子同士の間隔は最も近くて $100 \mu\text{m}$ であるのでメタ分子間の相互作用は考えない。

まず 10 個のメタ分子における磁化の大きさが単位 emu で得られる。ここから単位体積当たりの磁化の大きさである emu/cc を計算する。このままでは CGS ガウス単位系なので SI 単位系のテスラ (T) へと換算する*。emu/cc の A/m への換算係数 10^3 である。A/m から T への換算は μ_0 を乗じればよく、

$$M[\text{T}] = M[\text{emu/cc}] \times 10^3 \times \mu_0, \quad (3.2)$$

となる。ここで μ_0 は真空の透磁率 ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$) である。また磁化曲線の横軸となる外部磁場の大きさ (H_{dc}) も CGS 単位系であるエルステッド (Oe) からテスラ (T) への変換が必要である。Oe から A/m の換算係数は $10^3/4\pi$ で、さらに A/m から T への換算係数は μ_0 である。すなわち、

$$H[\text{T}] = H[\text{Oe}] \times 10^3/4\pi \times \mu_0, \quad (3.3)$$

とすればよい**。

図 3.4 に 10 個のメタ分子での磁化測定の結果を示す。外部磁場の大きさ $\mu_0 H_{\text{ext}}$ (mT) に対し、磁化の大きさ $\mu_0 M$ (mT) をプロットしている。印加磁場がカイラル軸に平行な場合 ($\mu_0 H_{\text{ext}} \parallel z$ 軸) の磁化曲線を赤線で、カイラル軸に垂直な場合 ($\mu_0 H_{\text{ext}} \parallel x$ 軸) の磁化曲線を黒線で示す。磁場がカイラル軸に平行な場合、数 mT の磁場を印加すれ

*SI 単位系が推奨されているので本論文ではこちらに統一する。

**磁性の単位はいろいろあって少しめんどろ。[49] のような本に体系的にまとめられているので、そのつど参照した方があんしん。

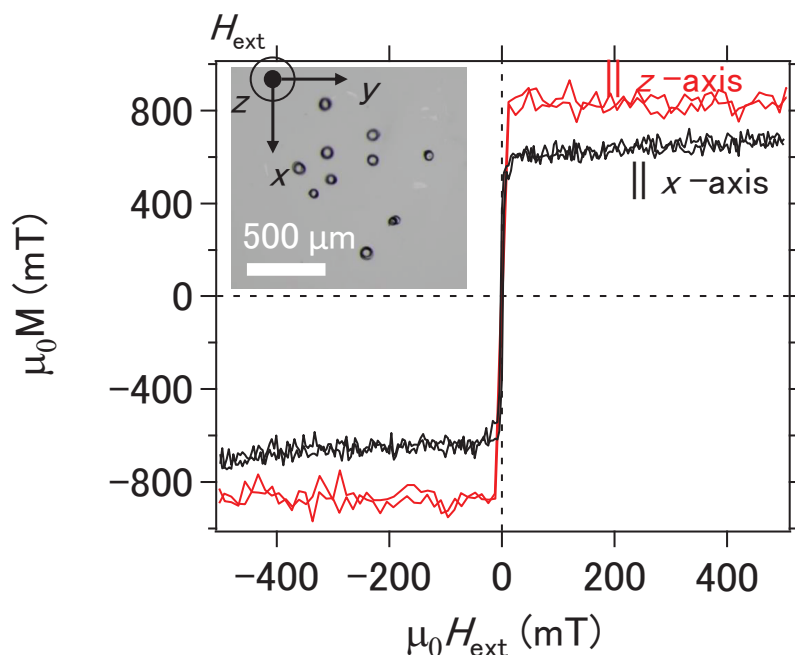


図 3.4: AGM 測定での Py カイラルメタ分子 10 個から得られた磁化曲線

ばメタ分子の磁化は飽和することが分かる。一方で磁場がカイラル軸に垂直な場合は、数 mT で磁気モーメントの方向が揃い飽和する成分と、外部磁場を 500 mT 印加しても飽和しない成分が混在していることが分かる。カイラル軸に平行に磁場を印加した場合の磁化曲線から見積もった飽和磁化の大きさ $\mu_0 M_s$ は 850 mT である。この値は Py 薄膜の飽和磁化の文献値 1.05 T [50] と比べて少し小さな値となっている。また保磁力が小さく、一般的な Py の軟磁性をよく反映している。

3.4.2 角度分解キャビティ FMR 測定

図 3.5 に膜厚 60 nm の Py 薄膜における角度分解 FMR 測定の結果を示す。(a) に示すように外部磁場が薄膜面内に印加されている場合を $\theta_H = 0^\circ$ 、薄膜に垂直に印加されている場合を $\theta_H = 90^\circ$ と定義する。(b) に各角度での FMR スペクトルを示す。 θ_H が -75° のとき、245 mT 付近に共鳴信号が観測できる。 θ_H が 0° まで増加するにつれて、共鳴信号は低磁場方向にシフトしていき、 $\theta_H = 0^\circ$ では 105 mT 付近に共鳴が現れる。

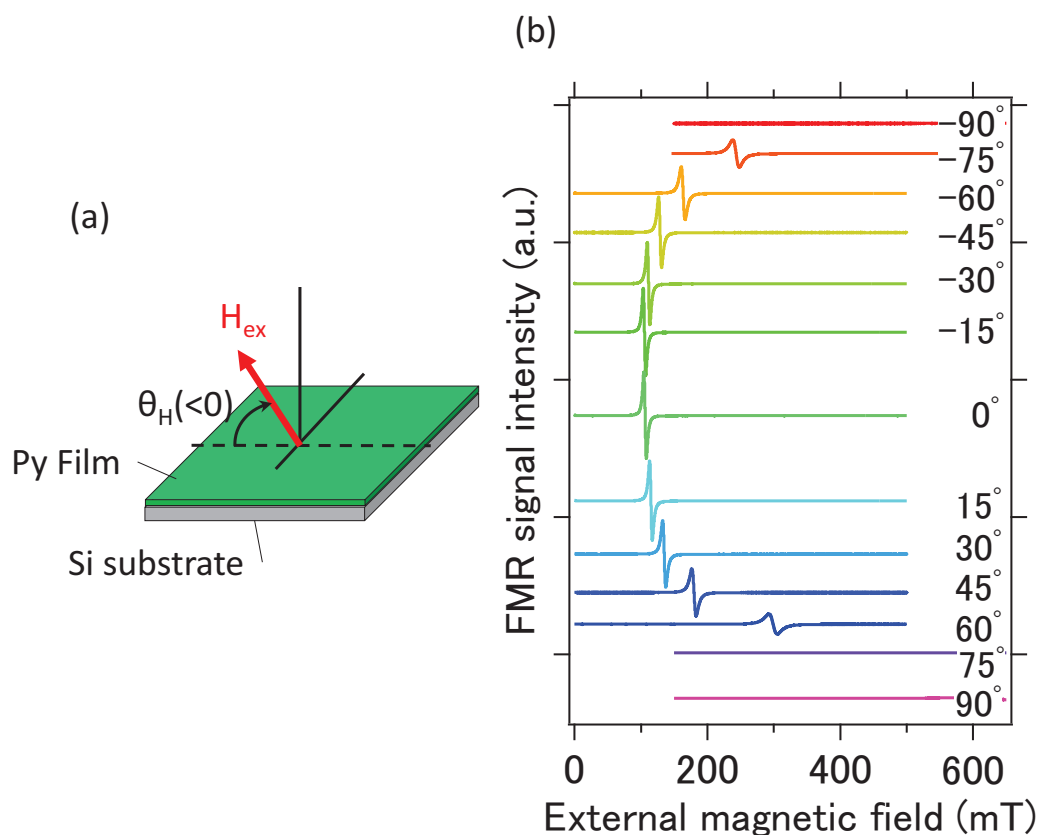


図 3.5: Py 薄膜試料における角度分解 FMR 測定結果。 (a) 印加磁場の入射角度 θ_H の定義。 (b) FMR スペクトルの角度依存性。

さらに θ_H が増大すると、共鳴信号は高磁場方向にシフトし、 $\theta_H = 75^\circ$ で測定範囲外へと消失する。

10 個の Py カイラルメタ分子を石英基板上に固定した試料の角度分解 FMR 測定結果を図 3.6 に示す。この試料は AGM 測定を行ったものと同じである。(a) に測定試料の光学顕微鏡像を示す。(b) に示すように外部磁場 H_{ext} がメタ分子のカイラル軸に平行な場合を $\theta_H = 0^\circ$ または 180° と定義した。 H_{ext} がメタ分子のカイラル軸に垂直な場合は $\theta_H = 90^\circ$ である。 x - z 面内で角度分解して測定を行った。(c) に $\theta_H = 0^\circ$ から 180° までの FMR スペクトルを、(d) には $\theta_H = 45^\circ$ から 135° までを拡大した FMR スペクトルを示す。

(c) より、 $\theta_H = 0^\circ$ では 106 mT に共鳴信号が見える。この共鳴は θ_H が増大するにつれて信号強度は小さくなり、若干の低磁場シフトを見せ、 $\theta_H = 75^\circ$ では最低磁場の 97 mT に共鳴が現れる。 θ_H の更なる増加に伴って、高磁場方向に若干のシフトを見せ、強度も増大してゆく。 $\theta_H = 180^\circ$ では再び 106 mT に共鳴信号が現れる。

一方で θ_H が 15° になると、106 mT に現れる共鳴より高磁場側に共鳴が現れ始める。この共鳴は θ_H の増大に伴って高磁場側に大きくシフトしてゆく。さらに (d) を見ると、 θ_H が 45° になると、信号の分裂も確認できる。これらの共鳴はさらに高磁場側へとシフトしてゆき、 $\theta_H = 90^\circ$ では測定範囲外に消える。そして $\theta_H = 120^\circ$ になると再び出現し始め、低磁場側へとシフトしてゆき、 $\theta_H = 180^\circ$ で 106 mT の共鳴と交わる。

図 3.4 と 3.6 で測定した後、10 個の Py カイラルメタ分子から 1 つのメタ分子を取り出し、新たな Si 基板にグリースで固定した。この試料の光学顕微鏡像は図 3.1(g) に対応する。まず第 2 章で問題となった磁性残留膜が存在していないことを確かめるため、Py カイラルメタ分子に対し等方的な面内での角度分解測定を行う。図 3.7(a) に示すように外部磁場 H_{ext} は常にカイラル軸に垂直になっている。 x - y 面内で印加磁場の入射方向を変化させ、測定を行った。図 3.7(b) に角度分解 FMR スペクトルを示す。 ϕ_H に依存した共鳴信号は観測されていないことが分かる。 $\phi_H = 0^\circ$ で 94 mT に観測される共鳴信号は、 ϕ_H が増大してもその共鳴磁場と信号強度は変化しない。100 mT から 150 mT の領域に不明瞭な信号らしきものは確認できるが、94 mT の共鳴と比べ非常に弱く無視できる。第 2 章の図 2.7 では ϕ_H に依存する共鳴が観測されたことと比較して、この結果は基板上にメタ分子以外の残留膜が存在していないことを明らかにしている。

次にメタ分子に対し、等方的でない面内で角度分解測定を行った。試料は図 3.7 で用いたものと同一のものである。図 3.8(a) に示すようにカイラル軸を z 軸とし、 z - x 面で印加磁場の方向を変化させ、角度分解測定を行った。(b) に $\theta_H = 0^\circ$ から 180° までの FMR スペクトルを、(c) には $\theta_H = 45^\circ$ から 135° までを拡大した FMR スペクトルを示す。 $\theta_H = 0^\circ$ では 106 mT に共鳴信号が見える。 θ_H が増大するにつれて、106 mT に見られる共鳴の信号強度は低下し、若干の低磁場シフトを見せる。 θ_H が 75° に達すると 97 mT に共鳴が出現する。更なる θ_H の増大に伴い、再び信号強度が大きくなり、高磁場方向に若干シフトし、 $\theta_H = 165^\circ$ で 106 mT に到達する。

一方で θ_H の増大に伴い、106 mT の共鳴の高磁場側に複数の共鳴が生じていることがわかる。 θ_H が 15° になると、117 mT と 134 mT に低強度の共鳴信号が現れる。106

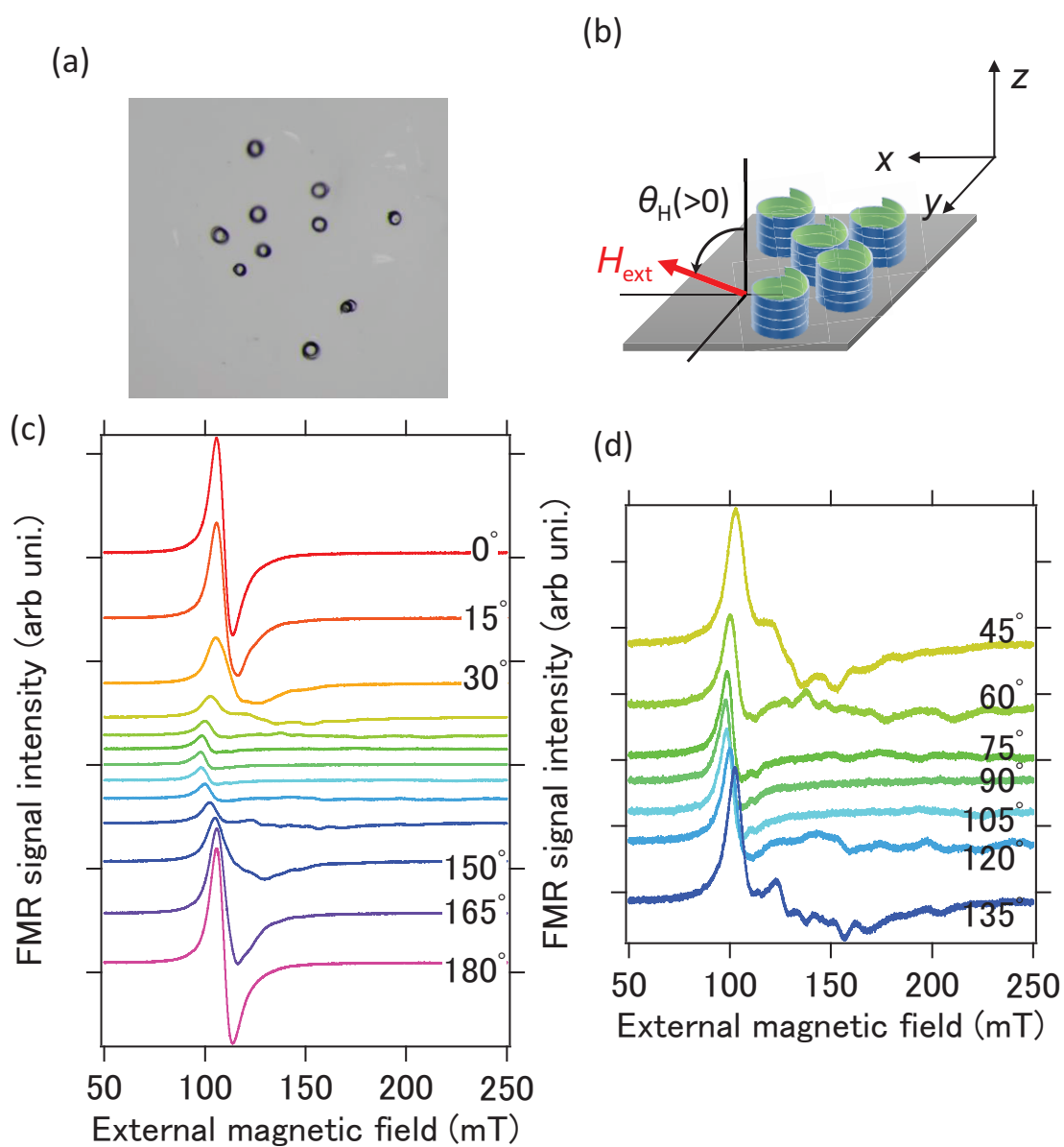


図 3.6: Py カイラルメタ分子 10 個（AGM 測定に用いた試料と同じ試料）での角度分解 FMR 測定結果。(a) 測定試料の光学顕微鏡像。(b) 印加磁場の入射角度 θ_H の定義。(c) $\theta_H = 0^\circ$ から 180° までの FMR スペクトルの角度依存性。(d)(c) での $\theta_H = 45^\circ$ から 135° の領域を拡大したもの。

mT に励起される共鳴とは対照的に、これらの共鳴は高磁場側へと大きなシフトを見せる。(c) より、 θ_H が 30° では 114 mT、136 mT と 170 mT に強度の小さな共鳴が現れ

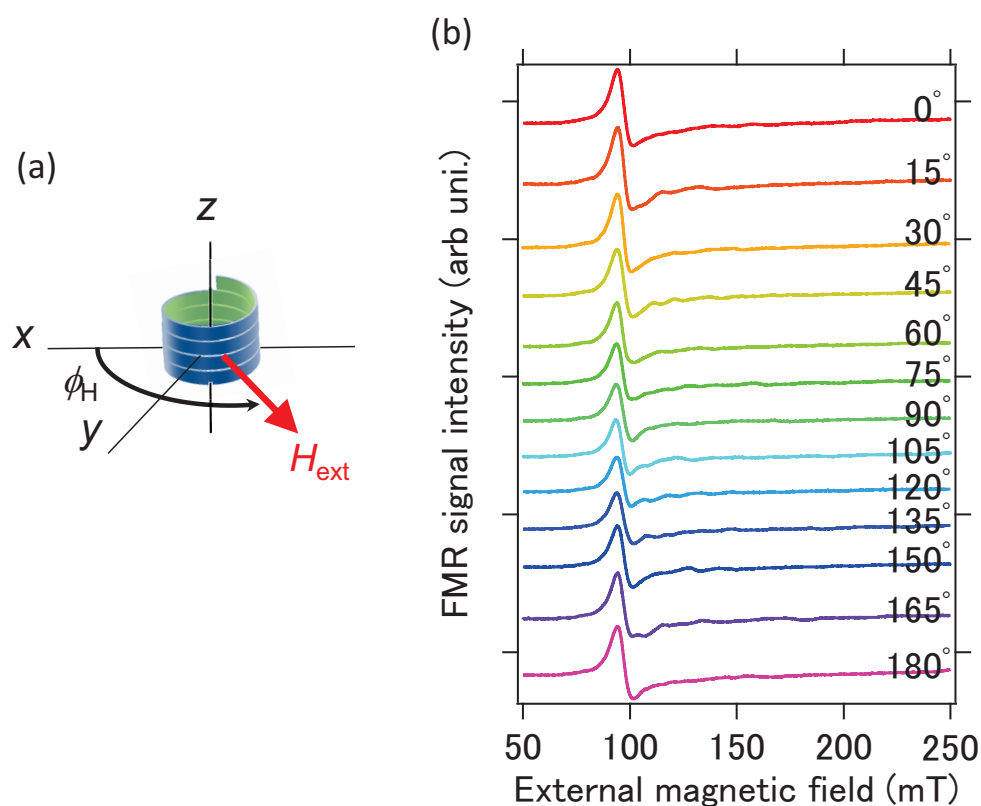


図 3.7: 単一 Py カイラルメタ分子における角度分解 FMR 測定結果。(a) 印加磁場の入射角度 ϕ_H の定義。(b) $\phi_H = 0^\circ$ から 180° までの FMR スペクトルの角度依存性。

る。これらの微弱な共鳴信号は高磁場側にシフトしてゆき、 θ_H が 60° から 90° の領域では測定範囲限度を超えるため現れなくなる。 $\theta_H = 120^\circ$ で 136 mT、152 mT、161 mT そして 190 mT に再び共鳴が観測され始める。これらの共鳴は低磁場方向にシフトしてゆき、 $\theta_H = 165^\circ$ で 106 mT の共鳴と交わる。

3.4.3 周波数掃引 CPW-FMR 測定

図 3.1(f) のように NMP 中に分指している Py カイラルメタ分子から、一つだけマイクロピペットで吸い取り、CPW 上に滴下した。その後、筆の毛などを用いてメタ分子をシグナル線上に移動させ、空気中で自然乾燥させ、単一メタ分子が CPW 上に配置

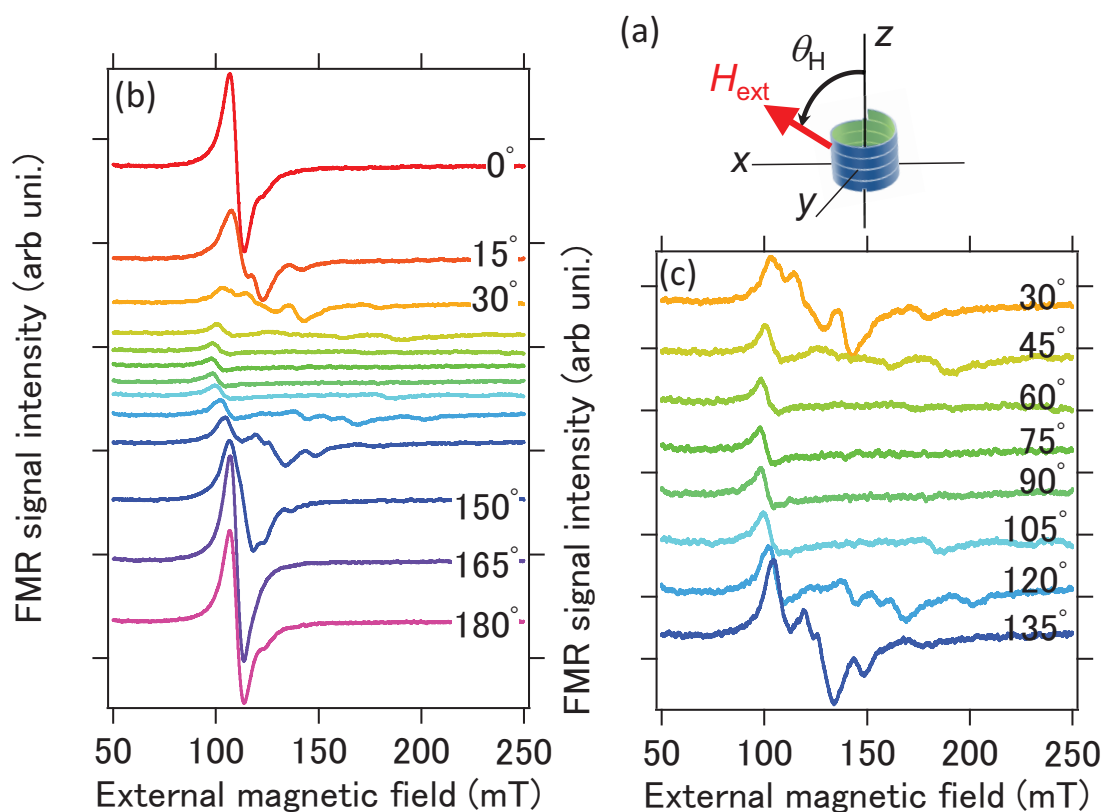


図 3.8: 単一 Py カイラルメタ分子における角度分解 FMR 測定結果。(a) 印加磁場の入射角度 θ_H の定義。(b) $\theta_H = 0^\circ$ から 180° までの FMR スペクトルの角度依存性。(c) $\theta_H = 30^\circ$ から 135° の領域を拡大したもの。

された試料を準備した。図 3.9(a) に CPW 上に配置されたメタ分子の光学顕微鏡像を示す。CPW のシグナル線 (S) の中心にカイラル軸を基板に垂直にしてメタ分子が配置されている。(b) に単一 Py カイラルメタ分子の CPW-FMR 測定結果を示す。外部磁場 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の大きさが 100 mT のときに、10 GHz 付近にて共鳴ディップが確認できる。この共鳴ディップは $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の増大につれて高周波にシフトしてゆき、800 mT では 33 GHz に観測される。(c) には対照試料として作製した Py 短冊の光学顕微鏡像を示す。短冊の幅は $9\ \mu\text{m}$ で長さが $700\ \mu\text{m}$ 、膜厚は 60 nm である。短冊状への加工はフォトリソグラフィとリフトオフの手法を用いた。シグナル線の端に短冊をパターンニングして

いるのは、信号強度が大きく得られたためである*。(d)にPy短冊試料の測定結果を示す。Py短冊試料では $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が薄膜に面直に印加されている。そのため、形状異方性から生じる反磁場の影響で、1 GHz~40 GHzの領域でFMR信号を得るためには1050 mT以上の高磁場が必要となる。1050 mTで5 GHz付近に見られる共鳴は、 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の増大に伴い高周波シフトを見せ、1350 mTでは14 GHz付近に現れる。

3.5 考察

まずAGMでの磁化測定から静磁場下での磁化配置について考えてゆく。次にPy薄膜での角度分解FMR測定における角度依存性から、形状異方性のある試料でのKittelモードのFMRを説明する。そしてPyカイラルメタ分子で得られた共鳴について議論を行ってゆく。メタ分子での共鳴を解析的な計算から議論するために、メタ分子の実効的な g 値や飽和磁場をCPW-FMRの測定結果から算出する。最終的にはメタ分子の共鳴状態を可視化し、その磁化構造について述べてゆく。

3.5.1 磁化曲線から予想されるメタ分子の磁化配置

図3.4の結果から、Pyカイラルメタ分子のカイラル軸に外部磁場が平行である場合、保磁力が1.5 mTと非常に小さいことを示した。第2章で用いたCoの保磁力は5 mT程度であることが分かっているので、期待通りの軟磁性のメタ分子が作製されているといえる。また、このような配置で磁化が飽和すると、図3.10(a)や(c)に示すようなHollow-bar型の磁化配置となっているといえる。一方で、外部磁場がカイラル軸に垂直になっている場合では測定範囲内では飽和していない。このときの磁化構造としては図3.10(c)に示すようなonion型が予想できる。Pyマイクロチューブやナノリングにおいて、onion型の磁化配置を取りうることが報告されている[45,51]。このような磁化配置はあくまで静磁場下で予想されるものであり、共鳴時の状態を保証するものではない。

また無磁場下での磁化配置も短冊の形状異方性を考慮すれば予想することが出来る。通常、短冊形状のPyは長軸方向に磁化容易軸をもつ。そのため外部磁場が印加

*原因は不明だが、実験の経験則としてはシグナル線の端に配置した場合に高いSN比が得られることが分かっている

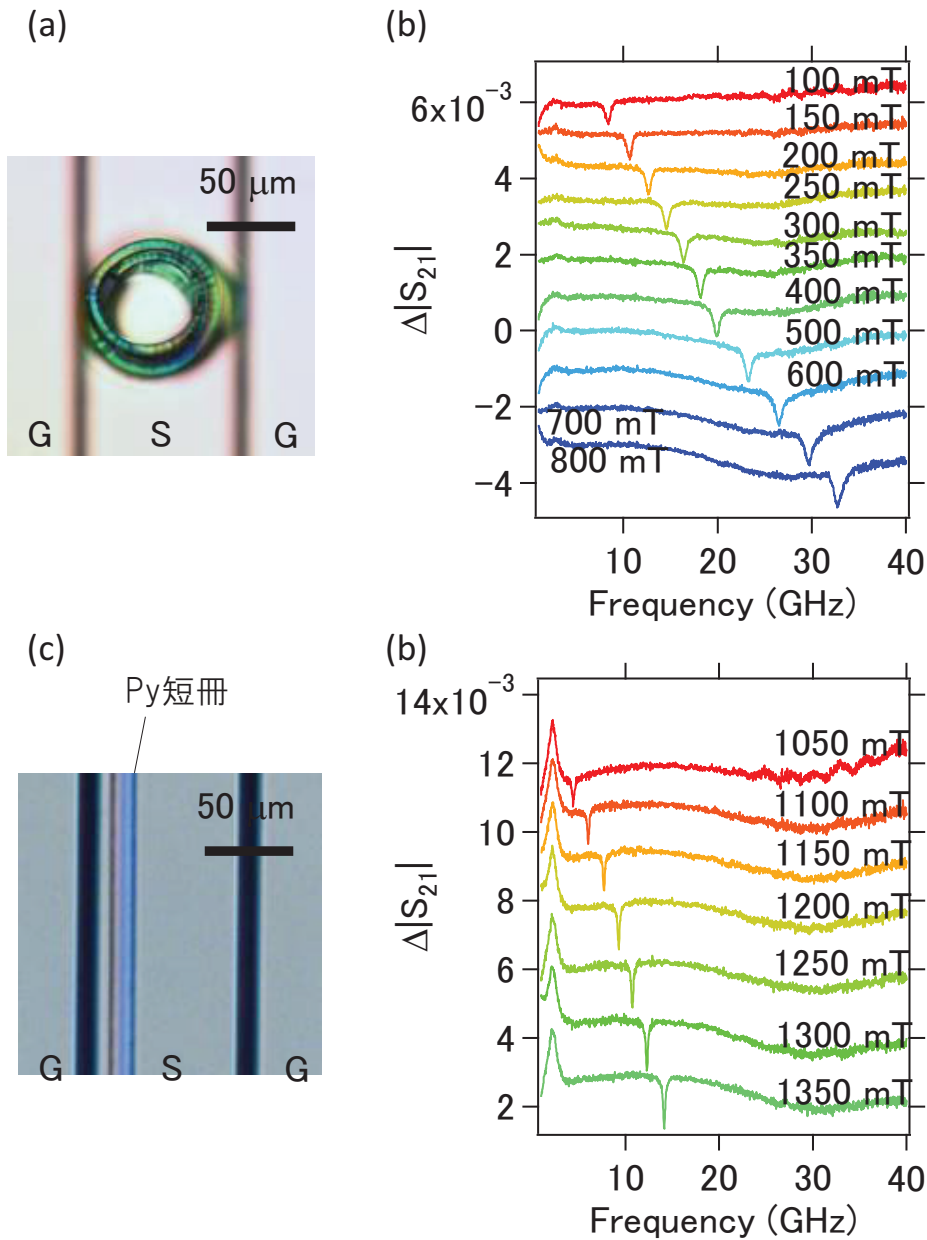


図 3.9: (a)CPW 上に配置された単一 Py カイラルメタ分子の光学顕微鏡像。(b) 単一 Py カイラルメタ分子における CPW-FMR 測定結果。(c)CPW 上にパターンニングされた Py 短冊試料の光学顕微鏡像。(d)Py 短冊試料における CPW-FMR 測定結果。

されていない場合での、保磁力による磁化構造としては、短冊の長軸方向を向いている corkscrew 型 [28] であることが予想される。事実、軟磁性金属である Py [27, 52] や Ni [53] のマイクロチューブ構造において、外部磁場なしの状態では、らせん状の軸構造

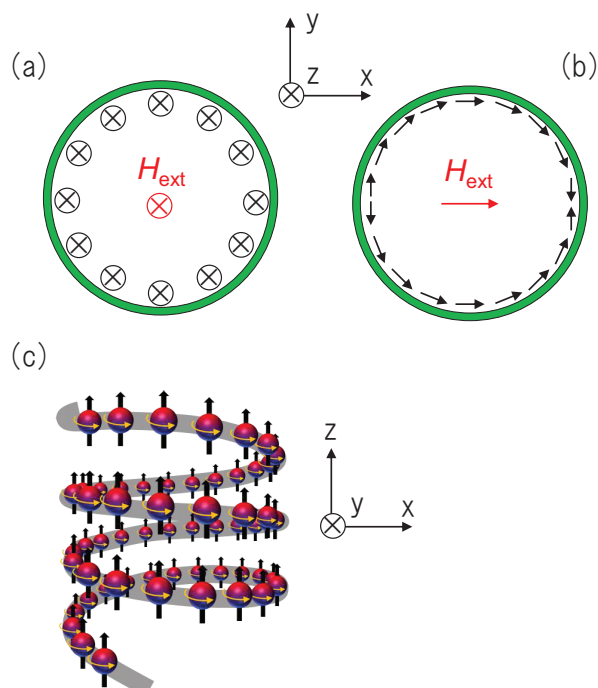


図 3.10: (a), (c) 外部磁場がカイラル軸に平行で、飽和している場合に予想される磁化構造。hollow-bar 型。(b) 外部磁場がカイラル軸に垂直で、飽和していない場合に予想される磁化構造。onion 型。

が報告されている。無磁場下での corkscrew 型の磁化配置から、カイラル軸平行に磁場を印加したときに現れる hollow-bar 型の磁化配置への転移は磁性体の保磁力に依存する。Py 薄膜では保持力が 1.5 mT 程度なので、これ以上の磁場を印加すれば corkscrew 型から hollow-bar 型へと変化するはずである。

磁気カイラル効果を強く観測するためには FMR と光学活性を利用することが重要である。さらにメタ分子の磁化が電磁波と平行に配置していることも求められる。つまり静磁場下での磁化配置のみならず、共鳴状態での磁化配置の情報を得ることが必要となる。そこで角度分解 FMR 測定から共鳴時での磁気モーメントの状態を明らかにしてゆく。

3.5.2 Py 薄膜における Kittel モードの FMR

図 3.5 には膜厚 60 nm の Py 薄膜における FMR スペクトルの印加磁場の角度依存性を示した。薄膜面内に磁場が印加されている場合に 105 mT 付近の低磁場に共鳴が観測され、磁場が薄膜に垂直に向くにつれて高磁場方向に大きくシフトした。これは形状異方性に依る反磁場の影響を受けた Kittel モードの FMR である。式 1.13 で示したように、磁性体が実際に感じる有効磁場は反磁場の影響を大きく受ける。この反磁場は形状異方性によって主に生じ、磁場の印加方向で大きく変化することが分かっている。磁場が薄膜面内方向を向いている場合、反磁場は小さくなり、式 1.13 より共鳴磁場は小さくなる。一方で磁場が薄膜に垂直に向くにつれて反磁場は増大し、共鳴磁場が大きくなる。薄膜のように単純な系では一つの共鳴のみが観測され、それが Kittel モードの FMR であることが分かった。この薄膜における Kittel モードの FMR をもとに Py カイラルメタ分子の結果を議論する。

3.5.3 Py カイラルメタ分子の角度依存性

図 3.7 では、単一メタ分子の等方的な面内において角度分解測定を行った。メタ分子の端を無視すれば、理想的には角度依存性を示さない信号が期待される。実験結果から、印加磁場の角度には依存しない等方的な信号が得られた。すなわち、試料の作製法を改良した本章では、基板上にメタ分子以外の磁性残留膜の混入を防ぐことに成功したといえる。

図 3.6 に 10 個の Py カイラルメタ分子の、図 3.8 には単一の Py カイラルメタ分子の FMR スペクトルの角度依存性を示した。信号の振る舞いは 10 個のメタ分子でも単一のメタ分子でも大きな違いは見られない。ただし単一のメタ分子では、複数のメタ分子で結果よりもよりシャープな信号が得られている。つまり単一のメタ分子を測定することで、メタ分子の不均一性に起因する信号のブロードニングを取り除くことが出来たと言える。以降は単一メタ分子での結果を議論してゆく。

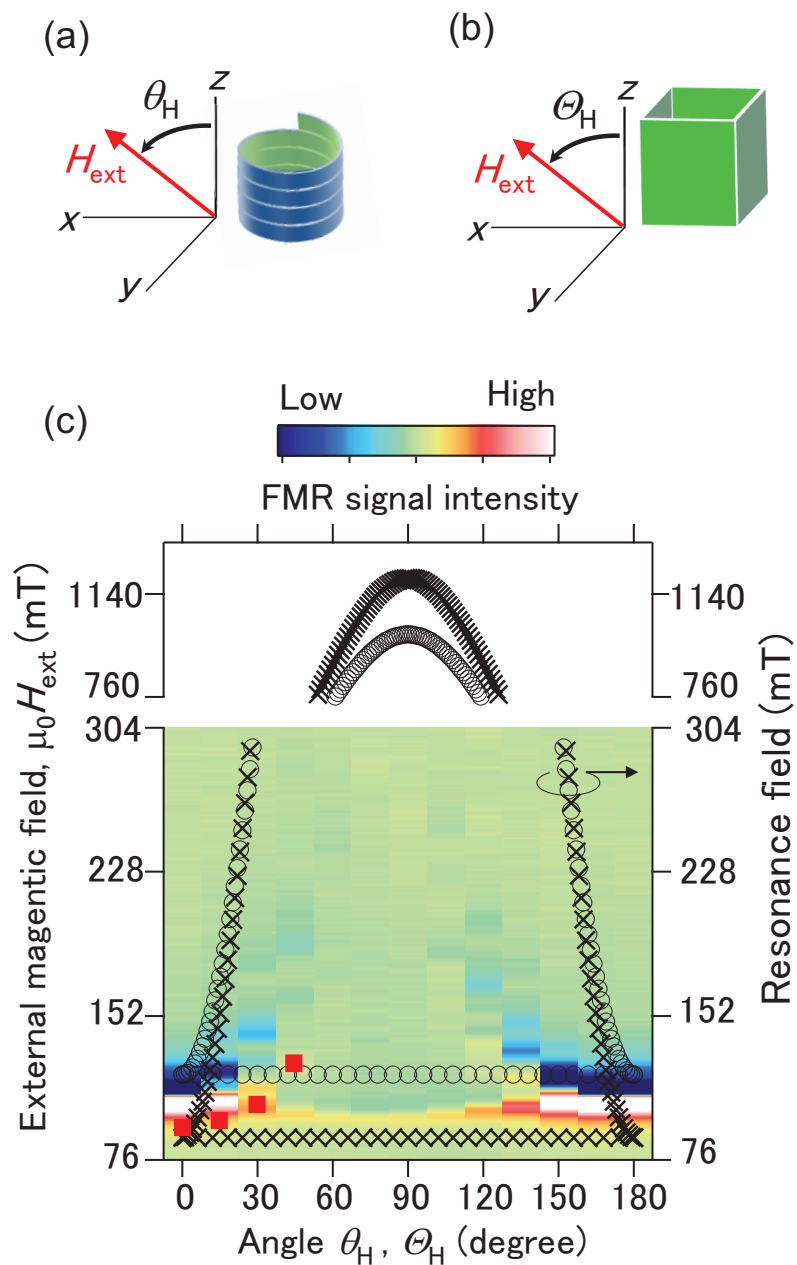


図 3.11: (a) 角度分解 FMR 測定でのメタ分子に対する磁場入射角度 θ_H の定義。(b) 解析計算に用いるモデルと磁場入射角度 Θ_H の定義。(c) メタ分子での角度分解 FMR 測定結果のカラープロット。○と×は(b)のモデルにおける Kittel の式から求めた共鳴磁場。赤色の■は、LLG 方程式を直接解いて求めた共鳴磁場の計算値。

図 3.11(c) のカラープロットは図 3.8 から得られた実験値を表している。横軸は印加磁場の入射角度 θ_H 、左側縦軸が外部磁場の大きさ、白色と青色がそれぞれ信号強度の大小を表している。入射角度 θ_H での定義は (a) に示す通りである。Py カイラルメタ分子で得られた二種類の共鳴がこのカラープロットからもはっきりと見て取れる。 θ_H が 0° から 180° まで変化しても、常に 100 mT 付近に共鳴が観測されていることが分かる（白色または赤色の部分）。一方、 θ_H が 90° に近づくにつれて高磁場方向に大きくシフトする共鳴の存在も確認できる（青色の部分）。実験で得られたメタ分子における FMR 特性の解明には Kittel の式を用いた解析的な再現が有効である。そのためには磁性体の特性を決める実効的な g 値や飽和磁場などを求める必要がある。これらの値は CPW-FMR の実験結果から見積もることが可能である。

3.5.4 Py カイラルメタ分子の g 値、飽和磁場、ギルバート減衰定数

図 3.9 で得られた透過スペクトルから共鳴周波数 f_0 と半値全幅（FWHM）を見積もってゆく。 $\Delta|S_{21}|^2$ スペクトルの共鳴ディップをローレンツ関数でフィッティングする。フィッティングには最小二乗法を用いた。そこから f_0 と Δf と標準偏差としての誤差が得られた。外部磁場の大きさ $\mu_0 H_{\text{ext}}$ 対するメタ分子の f_0 を図 3.12(a) に $\bigcirc$ で示す。標準偏差による誤差はグラフのスケールに対し十分に小さいため表示されていない。

この共鳴の最も有力な起源は、磁性体中のスピン集団の一斉歳差運動である Kittel モードの FMR [35] である。そこで、図 3.12(a) の f_0 のプロットを Kittel の式を用いてフィッティングを行った。外部磁場 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が強磁性薄膜に対して角度 Θ_H で斜めに印加されている場合を仮定する（図 3.13）。ここで実験で用いた外部磁場の入射角度 θ_H と区別するため、 Θ_H を用いる。

Kittel の式は、

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = (\mu_0 H_0 + \mu_0 M_{\text{eff}} \cos 2\Theta_H)(\mu_0 H_0 - \mu_0 M_{\text{eff}} \sin^2 \Theta_H), \quad (3.4)$$

と表せる [36]。ここで $\omega_0 = 2\pi f_0$ は共鳴各周波数、 $\gamma = g_{\text{eff}}(\mu_B/\hbar)$ はジャイロ定数、 $\mu_0 H_0$ は共鳴磁場、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ は表面や界面等で生じる異方性 [54] を含めた実効的な飽和磁場である。 g_{eff} は実効的な g 値である。式 (3.4) において、 $\Theta_H = 0^\circ$ と 180° は $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が薄膜

面に平行に、 $\theta_H = 90^\circ$ は薄膜面に垂直に印加されている。

CPW – FMR 測定では外部磁場 $\mu_0 H_0$ は CPW に垂直に、つまり CPW 上のメタ分子

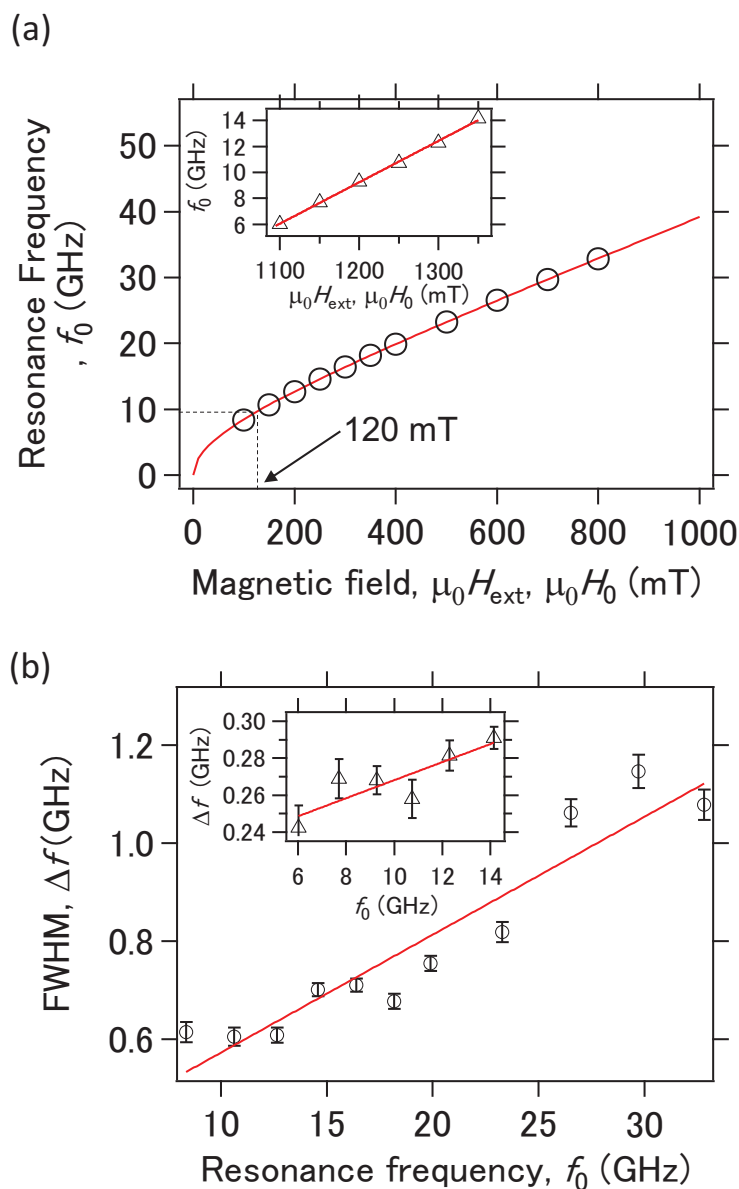


図 3.12: (a)CPW-FMR で得られた Py カイラルメタ分子における共鳴周波数と外部磁場の関係。赤の実線は Kittel の式を用いたフィッティングを表す。挿入図は Py 短冊試料での結果を表す。(b) 共鳴周波数に対する信号の半値全幅の変化。半値全幅は $\Delta|S_{21}|^2$ をローレンツ関数でフィッティングすることで得た。誤差は標準偏差を表す。挿入図は Py 短冊試料での結果を表す。

のカイラル軸には平行に印加されている（図 3.9）。この場合、Py カイラルメタ分子内の Py 薄膜に対して平行に外部磁場が印加されていると考えられる。これは式 (3.4) において、 $\theta_H = 0^\circ$ の場合に相当する。従って $\theta_H = 0^\circ$ を式 (3.4) に代入して、

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \mu_0^2 H_0 (H_0 + M_{\text{eff}}), \quad (3.5)$$

といった Kittel の式が得られる。この式を用いて、図 3.12(a) の f_0 をフィッティングした。

図 3.12(a) の赤色実線が式 3.5 を用いたフィッティング線である。フィッティングの結果、 g_{eff} の値として 2.1590 ± 0.0082 、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ の値として 681.77 ± 9.01 mT が得られた。各誤差は標準偏差を意味している。CPW-FMR の測定結果から得られた $\mu_0 M_{\text{eff}}$ の値 681.77 ± 9.01 mT は図 3.4 での AGM 測定で得られた飽和磁場の値 850 mT よりも小さくなっている。AGM で求めた 10 個のメタ分子の平均値よりも、実際に単一のメタ分子での共鳴測定で得られた飽和磁場の値のほうが、単一メタ分子の共鳴現象を再現するには適切だと考えられる。従って、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ の値として以降は 681.77 ± 9.01 mT を採用する。キャビティ FMR 測定での 9.8 GHz における共鳴磁場を図 3.12(a) のフィッティングカーブから見積もると 120 mT である（図の破線）。見積もられた共鳴磁場の値 120 mT は、図 3.8 におけるキャビティ FMR 測定で $\theta_H = 0$ のときに得られた値 106 mT とよく一致している。これは CPW-FMR 測定とキャビティ FMR 測定の両者において Kittel mode の FMR が観測されていることを示している。

Py 短冊試料での $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対する f_0 を図 3.12(a) の挿入図に Δ で示す。 f_0 と Δf は $\Delta|S_{21}|^2$ スペクトルの共鳴ディップをローレンツ関数でフィッティングすることで得た。

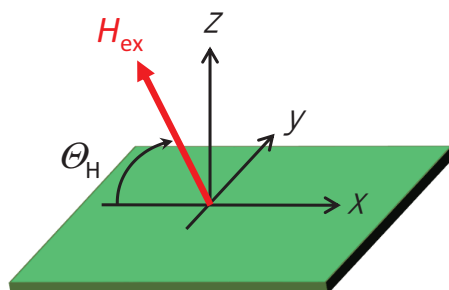


図 3.13: 磁性薄膜に斜めに磁場を印加した計算モデル。

CPW-FMR 測定では、 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ は CPW に垂直に印加されている。つまり Py 短冊の薄膜面に垂直に磁場が印加されていることになる (図 3.9)。すなわち図 3.13 では $\Theta_H = 90^\circ$ の場合を考えればよい。この場合、式 3.4 は、

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \mu_0^2 (H_0 - M_{\text{eff}})^2. \quad (3.6)$$

と書き換えられる。図 3.12(a) 挿入図での赤色の実線が式 (3.6) を用いたフィッティングラインである。フィッティングの結果、 g_{eff} と $\mu_0 M_{\text{eff}}$ はそれぞれ 2.2800 と 910.45 mT といった値が得られた。 g_{eff} と $\mu_0 M_{\text{eff}}$ は Py カイラルメタ分子のそれらと比べて大きくなっている。

図 3.12(b) はフィッティングから得られた Py カイラルメタ分子の Δf と f_0 の関係を表している。挿入図は Py 短冊試料の結果に対応する。各図においてエラーバーはローレンツ関数を用いたフィッティングで得られた標準偏差を意味している。実効的なギルバート減衰定数 α_{eff} は以下の式から求められる。

$$\Delta f = 2\alpha_{\text{eff}} f_0 + \Delta f^{\text{ext}}, \quad (3.7)$$

ここで、 Δf^{ext} は、Py 薄膜内での欠陥や異方性の分散による外因的な半値全幅の増大を表している [55,56]。赤色の実線は式 3.7 を用いたフィッティングを表している。フィッティングの結果、Py カイラルメタ分子と Py 短冊の α_{eff} はそれぞれ 0.0120 ± 0.0014 と 0.0024 ± 0.0007 であった。また Py カイラルメタ分子と Py 短冊の Δf^{ext} はそれぞれ 0.3316 ± 0.0589 と 0.2192 ± 0.0155 であった。 α_{eff} と Δf^{ext} は Py カイラルメタ分子で増大していることが分かる。

CPW-FMR 測定で得られた各パラメータを表 3.1 にまとめる。表 3.1 から Py カイラルメタ分子では Py 短冊試料と比べて、 g_{eff} と $\mu_0 M_{\text{eff}}$ が小さく、 α_{eff} と Δf^{ext} が大きくなっていることが分かる。 g_{eff} の減少の確かな原因は現時点では不明である。 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ の減少は、SU8 上の Py 薄膜における、表面や界面での飽和していないスピンによる異方性によるものだと考えられる。また Py 表面に見られる飽和していないスピンは、Shaw 等 [57] が報告しているように g_{eff} を減少させる可能性がある。Py カイラルメタ分子と Py 短冊での g_{eff} の変化は、CPW-FMR 測定で使用可能な周波数帯と磁場の大きさが制限されていることにも起因しているかもしれない。すなわち、より広範囲の領域での

表 3.1: 図 3.12(a) と (b) に示したフィッティングから得られた各磁気パラメータ

	Py metamolecule	Py strip
g_{eff}	2.1590 ± 0.0082	2.2800
$\mu_0 M_{\text{eff}}$ (mT)	681.77 ± 9.01	910.45
α_{eff}	0.0120 ± 0.0014	0.0024 ± 0.0007
Δf^{ext} (GHz)	0.3316 ± 0.0589	0.2192 ± 0.0155

測定が可能となれば、より正確な g_{eff} と $\mu_0 M_{\text{eff}}$ の値が得られると予想される。

その他の g_{eff} の減少の理由としては、マイクロ波による振動磁場が不均一であることが上げられる。しかし、以下に述べるような理由からこの不均一性の原因は除外できる。図 3.14 に CPW 周囲の振動磁場成分を計算した結果を示す。この結果から、CPW の信号線に垂直な成分 (H_{ac}^z) と平行な成分 (H_{ac}^x) は空間的に不均一であることが分かる。しかしながら H_{ac}^z は、外部磁場の印加方向と平行であり、FMR を励起する成分とはなりえない。従って、 H_{ac}^z の空間的不均一性は FMR の結果、例えば共鳴周波数 f_0 には影響し得ない。さらに H_{ac}^x の大きさは 0.05 mT 以下と十分に小さいため、 H_{ac}^x の空間的不均一性は f_0 に影響することはない。以上の議論から、 g_{eff} の減少の原因として不均質な振動磁場は考えにくい。不均一な振動磁場は g_{eff} には影響しないが、FMR スペクトルの半値全幅 Δf には影響する可能性がある。例えば、磁化の不均一性に起因する two-magnon scattering による Δf の変化が予想される [55, 56]。さらには、磁歪による異方性 [58, 59] や磁性体表面および界面での異方性 [57] による異方性分散、または薄膜の巻上げによる応力や亀裂や欠陥が磁化の不均一性を引き起こし、その結果 Δf^{ext} の増大が起こることもある。

3.5.5 角度分解 FMR の解析計算

フィッティングで得られたパラメータを用いて、Py カイラルメタ分子の角度分解 FMR の実験値を解析的な再現を試みる。まず簡単のために、Py カイラルメタ分子を図 3.11(b) のように 4 枚の Py 薄膜で構成される四角柱にモデル化する。(b) に示すように x - z 面内で角度分解する。このとき四角柱モデルにおいて x - z 面に平行な二面では、

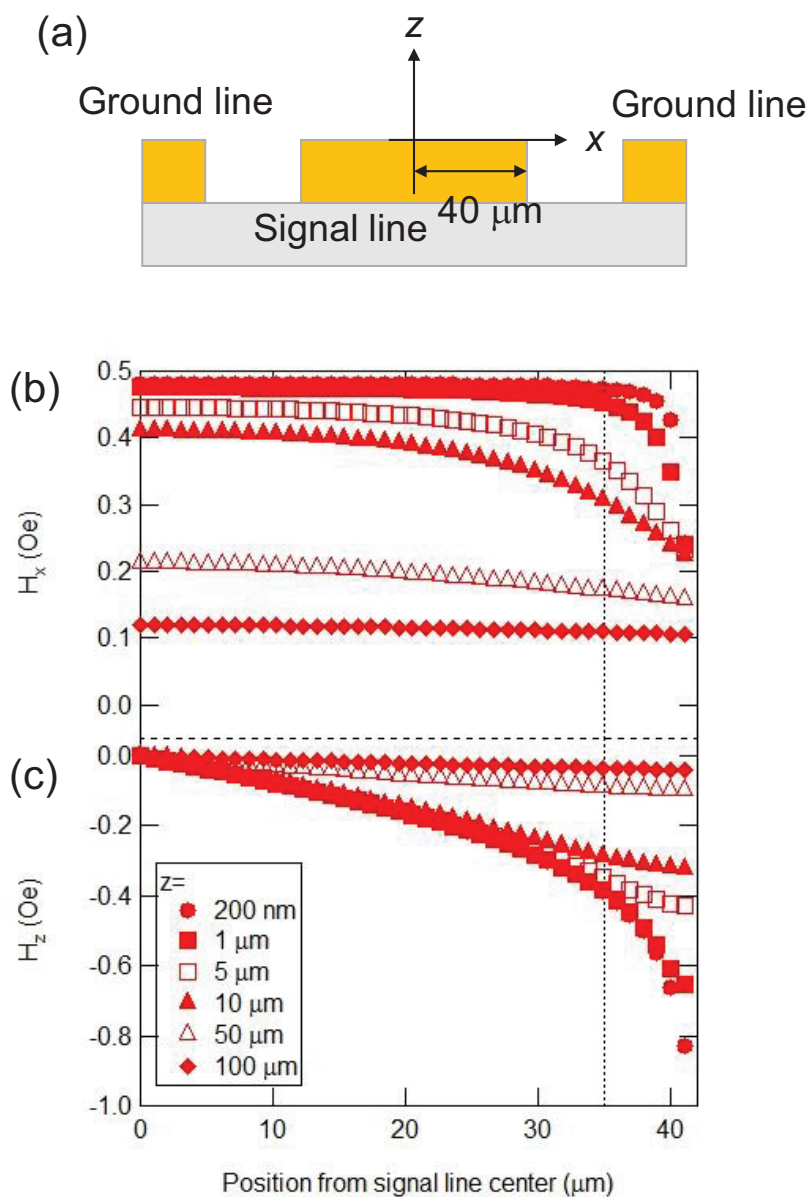


図 3.14: CPW を伝播するマイクロ波の磁場強度の計算値。

θ_H の値に依らず磁場は薄膜面に対し常に平行となる。一方で y - z 面に平行な二面では、 θ_H が 90° になるにつれて、薄膜面に対し磁場の方向が垂直となる。

式 (3.4) を用いて四角柱モデルでの Kittel モードの FMR の共鳴磁場を計算する。CPW-FMR の測定から見積もられた Py メタ分子での $g_{\text{eff}} = 2.16$ と、 $\mu_0 M_{\text{eff}} = 681\text{ mT}$ を用いた計算結果を図 3.11(c) に $\bigcirc$ で示す。横軸が四角柱モデルにおける磁場の入射

角度 θ_H 、右側縦軸が共鳴磁場の計算値を表している。 $\theta_H = 0^\circ$ のとき、共鳴磁場の計算結果は 121 mT である。 θ_H が増大すると高磁場方向に大きくシフトしてゆくものと、121 mT に留まるものと 2 つの共鳴磁場が得られている。 θ_H に値のよらず常に 121 mT に現れる共鳴は x - z 面に平行な二面で生じる共鳴である。大きくシフトする共鳴は $\theta_H = 90^\circ$ で最大共鳴磁場の 994 mT を示す。その後さらに θ_H が増大するにつれて低磁場方向にシフトし、 $\theta_H = 180^\circ$ では 121 mT に再帰する。これらの大きくシフトする共鳴は y - z 面に平行な二面で計算された値である。

$\times$ は Py 短冊試料の CPW-FMR 測定結果から得られた g_{eff} 値と、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ を用いて計算した共鳴磁場である。 $\theta_H = 0^\circ$ のとき、共鳴磁場の計算結果は 88 mT である。この値は、Py カイラルメタ分子の θ_H で得られた実験値 106 mT よりも小さく、計算値 121 mT よりも大きくなっている。 $\theta_H = 90^\circ$ では最大の共鳴磁場 1203 mT を示し、これは Py カイラルメタ分子の g_{eff} 値と、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ を用いて計算した場合の 994 mT よりも大きくなっている。

実験で得られた外部磁場の角度に依存して共鳴磁場がシフトする共鳴とシフトしない共鳴が、定性的に再現されていることが分かる。また、Py カイラルメタ分子の g_{eff} 値と、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ を用いた計算結果がより実験値に近い値を示している。これらの結果から、Py カイラルメタ分子でも磁場に対して常に平行となる部分とそうでない部分での共鳴を考える。

$\theta_H = 0^\circ$ または 180° のとき、外部磁場は Py カイラルメタ分子のすべての部分に一樣に印加されている。図 3.4 に示す磁化曲線から、この外部磁場の方向では Py カイラルメタ分子は容易に磁化されることが分かる。従って、Py カイラルメタ分子は単一の磁区構造をとり、その結果、 $\theta_H = 0^\circ$ および 180° では 106 mT に Kittel mode の FMR のみが励起される。一方で外部磁場がカイラル軸に斜めに印加されている場合 ($0^\circ < \theta_H < 180^\circ$)、図 3.11 は 2 つのタイプの共鳴が存在していることを示している。1 つはすべての印加角度で 100 mT 付近に現れ、微小に共鳴周波数がシフトするもので、他方は θ_H が 180° に近づくにつれて大きな高周波シフトを見せるものである。例えば、 $\theta_H = 15^\circ$ のときに 117 mT と 134 mT に現れる共鳴は θ_H の増大に伴い高周波方向にシフトしていく。 $\theta_H = 15^\circ$ の場合を考えると、挿入図に示すように x - z 平面に平行なメタ分子の 2 つの部分では、薄膜内方向に磁場が印加されている。この二つの部分では、 θ_H が変化しても外部磁場は常に薄膜面内に印加される。すでに述べたように、磁場が薄

膜面内を向いている場合、Py 薄膜の磁化の方向は外部磁場の方向に従い、容易に飽和する。そのため薄膜面内に磁場が印加されて時と同様に、100 mT 付近に Kittel mode の FMR が励起される。一方で、この2つの部分以外の x - z に平行では無い箇所では、外部磁場の印加方向は Py カイラルメタ分子の Py 薄膜に平行ではなくなる。これらの部分から生じる Kittel mode の FMR は形状異方性に起因する反磁場の影響を受けて、高周波側に励起される。これが、高周波側に大きくシフトする共鳴の起源である。

θ_H にほとんど依存しない 100 mT 付近に現れる共鳴は、 θ_H が 90° に近づくにつれて、106 mT から 97 mT まで微小なシフトを見せた。この微小なシフトは、Py カイラルメタ分子を形成する Py 短冊の形状異方性を考えることで説明が付く。 $\theta_H = 0^\circ$ のとき、Py 短冊は短冊の幅方向に磁化される。一方で $\theta_H = 90^\circ$ の場合は、幅の長さとは比べて十分に長い短冊の長軸方向に磁化され、これは短冊の磁化容易軸である。このことが Kittel モードの FMR を 106 mT から 97 mT まで微妙にシフトさせる原因である。本章で観測された微小なシフトは、基板上から Py 薄膜の残留膜を無くし、さらに単一の Py カイラルメタ分子からの FMR 信号を調べることでこそ明らかとなったといえる。

簡単な空洞四角柱モデルを用いた Kittel の式での解析によって定性的に実験結果を再現することには成功した。しかしながら、今回用いたモデルと実際のカイラル構造では形状の差が大きく、メタ分子で実際に部分的な共鳴が起こり得るのかどうか疑問が残る。そこでよりメタ分子に近いモデルとして、磁気モーメントをカイラル状に配置し、その運動方程式である Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式を直接解くことを試みる。このようなマイクロマグネティクス計算により、磁気モーメントが各部分でどのように運動しているか可視化することが出来る。磁気モーメントの歳差運動がすなわち磁気共鳴であるので、これを可視化できることは実際の系で何が起きているか調べる有効な手法である。さらには、歳差運動の様子から共鳴磁場も見積もることが可能である。

3.5.6 マイクロマグネティクス計算

図 3.15(a) に新しく立てたモデルイメージを示す。実験で用いた Py カイラル構造と同じ様に、幅 $9\ \mu\text{m}$ で厚さ 60 nm の短冊が5周巻いたカイラル構造をモデル化した。カイラル構造の直径は $50\ \mu\text{m}$ であり、カイラルピッチは $10\ \mu\text{m}$ である。モデル化した短

冊を $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ のメッシュで切る。厚さ方向は1メッシュ、1周当たりでは52メッシュとなる。メッシュ中心に $800\ \text{emu/cc}$ の磁気モーメントを配置する。マイクロ波の周波数は $9.0\ \text{GHz}$ 、 α_{eff} は 0.01 とした。磁気モーメント間の交換結合強度は $10^{-6}\ \text{erg/cm}$ 、温度は $0\ \text{K}$ とした。印加磁場は z - y 面内で回転させ、カイラル軸に平行な場合を $\theta_H = 0^\circ$ とした。磁場の大きさと θ_H を変化させながら、磁気モーメントの運動方程式である LLG 方程式を直接解いた。

すべての磁気モーメントが z 軸に揃っている状態を初期状態とする。 θ_H は 0° の場合を考える。外部磁場とマイクロ波の加え始めから $1\ \text{psec}$ ごとに磁気モーメントの各成分の大きさを図 3.15(b) から (d) に示す。表示する磁気モーメントは (a) に示す S1 のセル内のものであり、最も x 座標が小さい部分に相当する。(b) には x 軸方向の磁気モーメントの大きさの時間に対する変化を示す。上から順に外部磁場が $105\ \text{mT}$ 、 $94\ \text{mT}$ 、 $88\ \text{mT}$ の場合の x 成分の時間変化を表している。 $105\ \text{mT}$ や $88\ \text{mT}$ のとき、 x 成分の振幅は一度大きく振れ、その後小さくなってゆく。 $94\ \text{mT}$ では振幅が大きくなり定常的に継続されていることが分かる。これは、 $\theta_H = 0^\circ$ では外部磁場が $94\ \text{mT}$ で最も強く共鳴していることを示している。(c) は磁気モーメントの y 成分、(d) は z 成分に対応している。 x 成分と同様、 $94\ \text{mT}$ で定常的に運動していることが分かる。これらの結果から共鳴磁場は $94\ \text{mT}$ と求められる。

同様の計算を θ_H が 15° 、 30° 、 45° の場合も行った。カイラル状に配置したすべての磁気モーメントの運動方程式を解き、各時刻での磁気モーメントの方向を表示することで磁気モーメントのダイナミクスを可視化することに成功した。図 3.16 に、マイクロ波入射から $39\ \text{nsec}$ 後に見られる共鳴状態での磁気モーメントのスナップショットを示す。(a) が $\theta_H = 0^\circ$ で外部磁場の大きさが $94\ \text{mT}$ 、(b) が $\theta_H = 15^\circ$ で外部磁場の大きさが $97.5\ \text{mT}$ 、(c) が $\theta_H = 45^\circ$ で外部磁場の大きさが $132\ \text{mT}$ の場合に対応する。それぞれの磁気モーメントの向きによって色分けされており、 z 軸に平行な場合は赤色で y 軸に平行になるにつれて緑色に変化する。また底面と側面の磁気モーメントの状態を拡大したものをそれぞれのスナップショット右側に図示している。外部磁場がカイラル軸に平行な (a) ではすべての磁気モーメントが一様な方向を向いていることが分かる。つまり、カイラル軸に平行に磁場を印加した場合には、図 3.10 で示した hollow-bar 型の磁化配置 [28] を保ちながらすべてのスピが一斉に歳差運動していることが分かる。

図 3.16(b) では、底面と側面では磁気モーメントの振る舞いが一様ではなくなってく

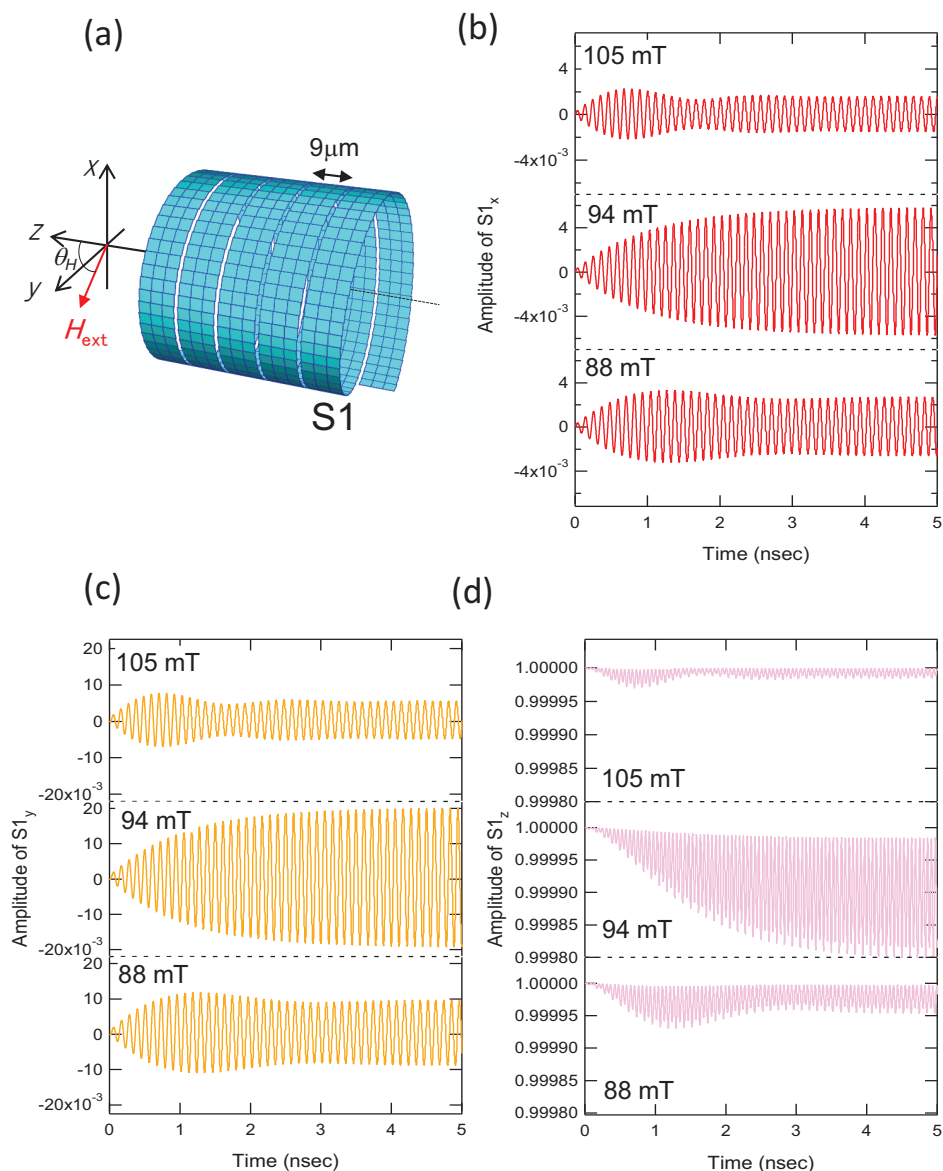


図 3.15: (a)LLG 計算に用いたモデル図。LLG 計算から得た磁気モーメントの (b) x 成分、(c) y 成分、(d) z 成分の時間変化。

る。底面の磁気モーメントは z 軸から大きくは傾かないが、側面の磁気モーメントは底面のものよりも大きく傾いて運動していることが分かる。これは $\theta_H = 45^\circ$ の (c) ではより顕著に見られ、明らかに底面と側面で磁気モーメントの振る舞いに差が生じている。このことはメタ分子の部分によって共鳴状態が異なることを示唆しており、Kittel の式での解析解での予想を支持するものである。

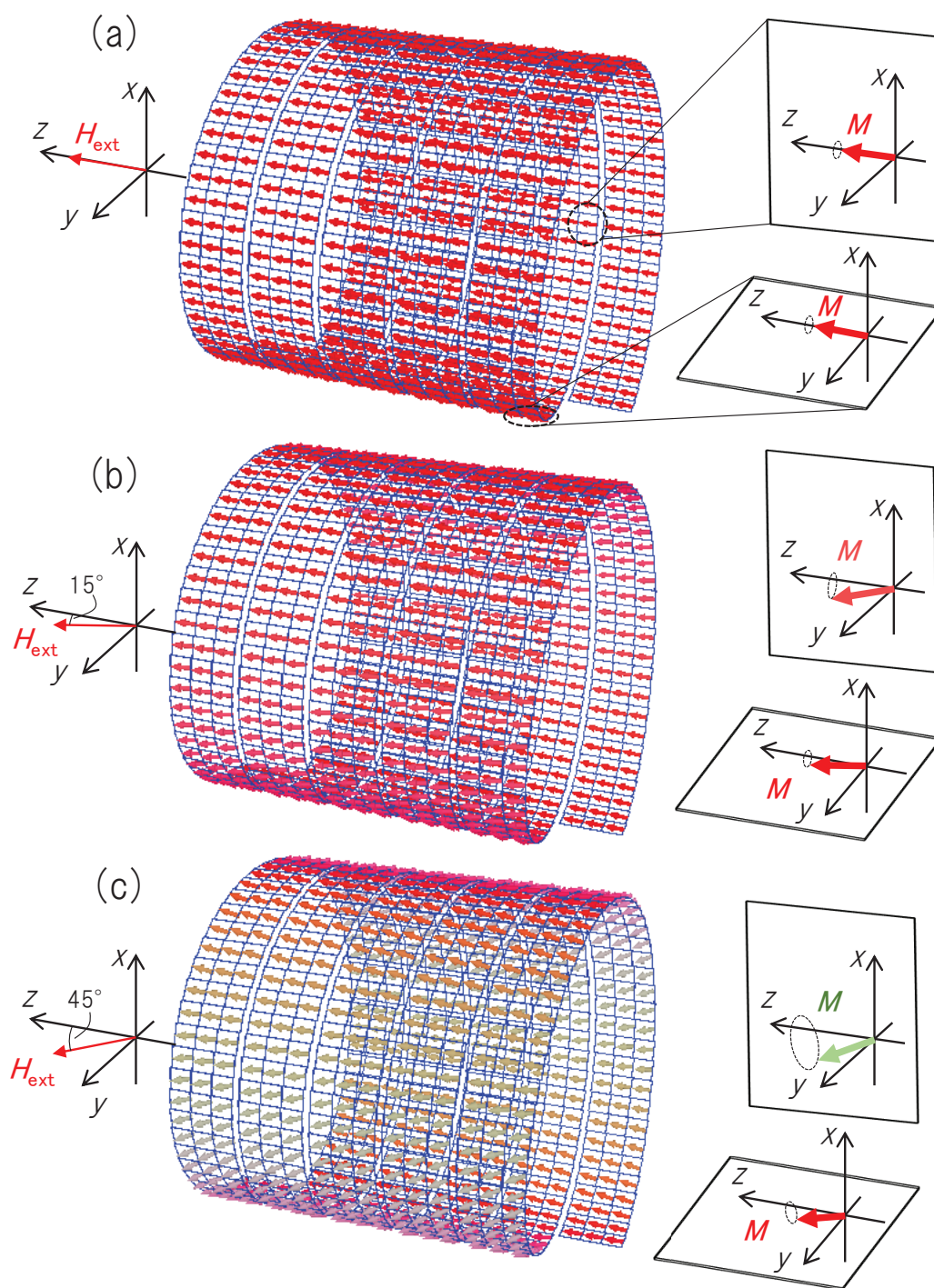


図 3.16: (a) $\theta_H = 0^\circ$ で外部磁場の大きさが 94 mT、(b) $\theta_H = 15^\circ$ で外部磁場の大きさが 97.5 mT、(c) $\theta_H = 45^\circ$ で外部磁場の大きさが 132 mT の場合のスナップショット。

図 3.15 に示した S1 のセルにおける共鳴磁場を図 3.11(c) に赤色の ■ で示す。角度 θ_H が增大するにつれて、共鳴磁場が高磁場側へシフトしていることが分かる。Kittel の式を用いた解析計算では、4 枚の薄膜から構成される不連続な空洞四角柱を考えた。今回マイクロマグネティクス計算で得られた共鳴磁場がシフトしているのは、薄膜が連続的に繋がって曲がっていることに関係していると考えられる。磁気モーメントが連続的に繋がって曲がっているため、底面のセルの両隣りさらにはもっと離れたセルとの結合が関与していると思われる。実験結果をより正確に再現するためには、磁気モーメントの結合定数、その他パラメータや初期条件の再考が必要となるだろう。

マイクロマグネティクス計算からは、シフトする共鳴の分裂を再現するに至らなかった。この分裂について原因を考える。磁場がカイラル軸に斜めに入射している場合、図 3.4 の結果から磁化は飽和せず、不均一な磁化配置を取っていることが予想される。また図 3.16 の結果からも、そういった不均一な磁化配置の元で共鳴していることが分かる。このような未飽和な磁化配置では、磁性薄膜のリング構造 [51] やチューブ構造 [45] において局所的な磁気共鳴が生じることが報告されている。また Py のチューブ構造で見られるスピン波の Whispering gallery モードといった干渉が生じる [46]。このような未飽和な磁化配置で生じる局所的な磁気共鳴やスピン波の干渉が、今回の実験で得られた共鳴の分裂に関係していると考えられる。

3.6 まとめ

本章では、単一の Py カイラルメタ分子に対してキャビティを用いた角度分解 FMR 測定を行い、得られた共鳴について解析的およびマイクロマグネティクス計算を用いて議論した。応力誘起自己巻上げ法を用いた新たな作製手法を開発し、残留膜の無い Py カイラルメタ分子試料を作製した。単一 Py カイラルメタ分子での角度分解 FMR 測定から 2 つのタイプの Kittel モードの FMR が確認された。1 つは 100 mT 付近でわずかにシフトを示すもので、他方は外部磁場がカイラル軸に垂直になるにつれて高磁場方向への大きなシフトを示した。Py カイラルメタ分子の CPW-FMR 測定結果から g_{eff} や $\mu_0 M_{\text{eff}}$ を見積り、単純なモデルでの Kittel の式を用いた解析計算を行った。さらに磁気モーメントをカイラル状に配置した系で LLG 方程式を直接解いた。それらの結果、Py カイラルメタ分子で観測された 2 つの共鳴モードは、メタ分子が三次元構造で

あるために各部分での共鳴状態が異なることが原因であると分かった。メタ分子で観測された共鳴信号の分裂は不均一な磁化状態での局在的な共鳴やスピン波の干渉に起因していると考えられた。

本章で行った角度分解 FMR 測定の結果、外部磁場がカイラル軸に平行である場合、磁化構造は hollow-bar 型であることが明らかとなった。またこの場合において、最も強度の大きな FMR 信号が得られた。外部磁場がカイラル軸に垂直である場合には、onion 型の磁化配置が予想された。この場合に観測される FMR 強度は小さかった。磁気カイラル効果を観測するためには電磁波の伝播方向と平行な磁化配置が求められる。さらに、磁気カイラル効果は FMR によって信号強度が増大されることも分かっている。信号強度に差はあるものの、現時点では hollow-bar 型と onion 型の両者の磁化配置で FMR が励起できているため、いずれの磁化配置でも磁気カイラル効果の観測が期待できる。次章からは実際にマイクロ波の伝播方向に依存した非相反伝播特性について調べてゆく。

第4章 単一パーマロイ磁気カイラルメ タ分子のマイクロ波分光

4.1 はじめに

強磁性金属のカイラル構造-強磁性カイラルメタ分子-ではカイラリティと磁性が共存していると期待でき、その結果磁気カイラル効果と呼ばれる非相反な電磁場の伝播現象が起こり得る。既に第3章で、基板上にメタ分子以外の磁性体が存在しない試料の作製には成功している。そして単一 Py カイラルメタ分子における磁気共鳴現象をキャビティを用いた角度分解 FMR 測定で詳細に調べてきた。その結果カイラル軸に外部磁場が平行な場合には hollow-bar 型の磁化配置を取ることが明らかとなった。また外部磁場がカイラル軸に垂直な場合は、onion 型の磁化配置を取ることが予想された。

キャビティを用いた測定では、電磁波の伝播方向が定義できないため非相反伝播特性を評価することが出来ない。また第3章では CPW を用いた測定も行っているが、実効的 g 値や飽和磁場を見積もることに留まり、単一メタ分子の詳細な分光測定は行っていない。そこで本章では、単一 Py カイラルメタ分子での詳細なマイクロ波分光測定を行う。磁気カイラル効果の観測へ向けて、まずは磁気カイラル効果以外の特性を調べることが重要である。そこで、マイクロ波の伝播方向と外部磁場の方向が垂直になるような系で測定を行う。この測定では、CPW 上のメタ分子の位置を変化させて伝播特性の評価を行った。また各配置にて、マイクロ波の伝播方向を反転させ、非相反透過現象についても調べた。

Py カイラルメタ分子が CPW のシグナル線の中央に配置されている場合、Kittel モードの FMR のみが観測された。一方で、メタ分子がシグナル線の端に配置されている場合には、Kittel モードの FMR に加えて二つの共鳴が観測された。一つは Kittel モードの高周波側に付随するスピン波共鳴と思われるもので、他方は磁場の大きさに依存せず常に 7.8 GHz に現れる特異な共鳴である。さらにシグナルラインの端に配置され

たメタ分子では、エッジガイドモードに起因する非相反なマイクロ波透過現象がFMR周波数域に確認できた。

最後に磁場とマイクロ波の伝播方向を平行にし、磁気カイラル効果の観測を試みた。シグナル線中央にメタ分子を配置し、エッジガイドモードによる非相反特性の発現を排除した。メタ分子を3つの向きで配置し測定を行った。カイラル軸に垂直に磁場を印加した配置において、微弱な非相反伝播特性が観測された。これは磁気カイラル効果がPyカイラルメタ分子で直接観測できている可能性が高い。本実験はマイクロメーターサイズのメタ分子を用いて、磁気カイラル効果をミリ波領域で観測することに繋がる第一歩だといえる。

4.2 試料作製・実験手法

Pyカイラルメタ分子は、前章に倣い応力誘起自己巻上げ法を用いて作製した [60]。レジストSU8をフォトリソグラフィ法で短冊状にパターンニングし、その上にPyを60 nm成膜した。短冊高さ、幅、長さはそれぞれ、8 μm , 9 μm , 1.1 mmである。成膜後の試料をNメチル2ピロリドンに浸すと、Pyが成膜されたSU8短冊が基板から剥離し、薄膜応力のため自発的に巻きあがる。作製したPyメタ分子はNMP中に分散させる。マイクロピペットでPyカイラルメタ分子1個を含んだNMPを吸い取り、CPW基板上に滴下する。滴下後、メタ分子の位置を筆の毛1本で任意の場所まで移動させ、ドラフト中で空気中で乾燥させる。図4.1にCPW基板に配置後のメタ分子の断面図を示す。

CPWは石英基板にフォトリソグラフィとリフトオフの手法を用いてパターンニングした。CPWは3本の線から構成されており、中心にはマイクロ波が伝播するシグナル線(S)、そしてシグナル線を挟み込むような2本のグラウンド線(G)から成る。シグナル線の幅は82 μm で長さは1000 μm である。シグナル線とグラウンド線のギャップは9 μm である。線路の材質は基板側から、クロム(5 nm)/金(500 nm)である。クロムは石英基板との密着性の向上、及び平坦性の確保のため使用している。

図4.1に示すように、Pyカイラルメタ分子はカイラル軸を基板に垂直に、つまり z 軸に平行に配置した。メタ分子の内側にのみPyは成膜されているので、この配置ではシグナル線とグラウンド線が導通することは無い。シグナル線に対するメタ分子の位置は、シグナル線の中心とカイラル軸の距離を d として表す。CPWの両端は、それぞれ

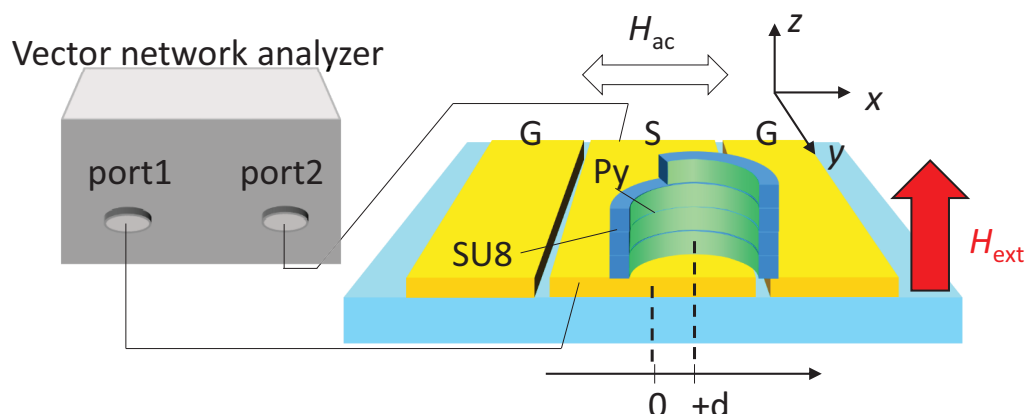


図 4.1: CPW-FMR 測定系の概略図。CPW にカイラル軸を垂直に (z 軸に平行に) 配置した Py カイラルメタ分子の断面図も示す。CPW 上のメタ分子の位置は、シグナル線とメタ分子のカイラル軸との距離 d で表す。図の右側を d の正の領域とする。外部磁場 H_{ext} は CPW に垂直に、 z 軸に平行に印加する。

ベクトルネットワークアナライザ (VNA; Agilent E8363C) のポート 1 とポート 2 に 3 端子プローバーを用いて繋げる。図 4.1 のように、マイクロ波がポート 1 から伝播していく場合、シグナル線の右側が d の正の領域、シグナル線の左側が負の領域と定義する。電磁石による外部磁場 (H_{ext}) は z 軸すなわちメタ分子のカイラル軸に平行に印加する。この場合、メタ分子内の Py 薄膜に平行に磁場が印加されていることになる。

ベクトルネットワークアナライザの掃引周波数は 1 GHz から 40 GHz である。シグナルラインを伝播するマイクロ波により、 x 軸に平行な交流磁場が発生する。交流磁場の方向は電磁石による外部磁場の方向と垂直の関係になっており、FMR を励起することが可能となる。シグナル線を伝播するマイクロ波の透過スペクトルを室温下で測定した。ポート 1 (ポート 2) からポート 2 (ポート 1) へのマイクロ波の透過強度は S パラメータである S_{21} (S_{12}) で得られる。 S_{21} と S_{12} は一度の測定で同時に得ることが可能である。

マイクロ波の交流磁場によって FMR が励起されると、マイクロ波の吸収として検出される。その吸収は S_{21} (S_{12}) スペクトルのディップとして現れる。しかしながら、Py カイラルメタ分子 1 個による吸収は非常に小さく、そのままでは確認することがで

きない。そこで共鳴信号を明確に得るために、以下のように $\Delta|S_{21}|$ を計算した。

$$\Delta|S_{21}| = |S_{21}^{\text{raw}}| - |S_{21}^{\text{bg}}|, \quad (4.1)$$

ここで S_{21}^{raw} は磁場が印加された状態での S_{21} 、 S_{21}^{bg} は磁場を印加していないときの S_{21} である。 S_{21}^{bg} は S_{21}^{raw} を測定する毎に取得を行った。 $\Delta|S_{12}|$ も同様の計算で得た。

4.3 実験結果

4.3.1 Py カイラルメタ分子の CPW-FMR 測定結果

図 4.2(a) にシグナル線の中心に配置された ($d = 0 \mu\text{m}$) Py カイラルメタ分子の光学顕微鏡像を示す。メタ分子の直径はおよそ $60 \mu\text{m}$ である。各外部磁場の大きさ H_{ext} における $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを図 4.2(b) に示す。 H_{ext} が 100 mT のとき、吸収ディップが 8.41 GHz に現れる。 H_{ext} が増大するにつれて吸収ディップは高周波方向にシフトしてゆく。最終的に $H_{\text{ext}}=800$ mT において 32.7 GHz にディップは現れる。(c) にはマイクロ波の透過方向を変えた時の差分スペクトル ($\Delta|S_{21}| - \Delta|S_{12}|$) を示す。高周波領域に小さなフリンジが見えるものの、 $\Delta|S_{21}| - \Delta|S_{12}|$ スペクトルには信号は現れない。つまり、 $\Delta|S_{21}|$ と $\Delta|S_{12}|$ はよく一致しているといえる。

図 4.2(d) にはシグナル線の端に Py カイラルメタ分子を配置した場合 ($d = 60 \mu\text{m}$) の光学顕微鏡像を示す。図 4.2(e) はこの配置における $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを示す。シグナルラインの中央に配置した場合 ($d = 0 \mu\text{m}$) には Kittal mode の FMR のみが観測されたのに対し、3つの共鳴が確認できる。 $\mu_0 H_{\text{ext}} = 100$ mT の場合を見てみると、第1が 7.8 GHz に見られる共鳴、第2は 8.68 GHz に現れる共鳴、最後は 12.1 GHz に現れる共鳴である。 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が増大するにつれて、第2と第3の共鳴は高周波側へとシフトしてゆき、 $\mu_0 H_{\text{ext}} = 600$ mT では 26.5 GHz と 29.3 GHz に達する。これとは対照的に、 $\mu_0 H_{\text{ext}} = 100$ mT のときに 7.8 GHz に現れた1つ目の共鳴は $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が増大しても共鳴周波数が変化しなかった。また図 4.2(f) に示すように、シグナル線の端に配置 ($d = 60 \mu\text{m}$) したメタ分子では、マイクロ波の透過方向に依存した非相反性が発現した。非相反性が見られる信号形状は分散型であった。 S_{21}^{bg} と S_{12}^{bg} の差分からはこのような非相反信号は一切得られなかった。

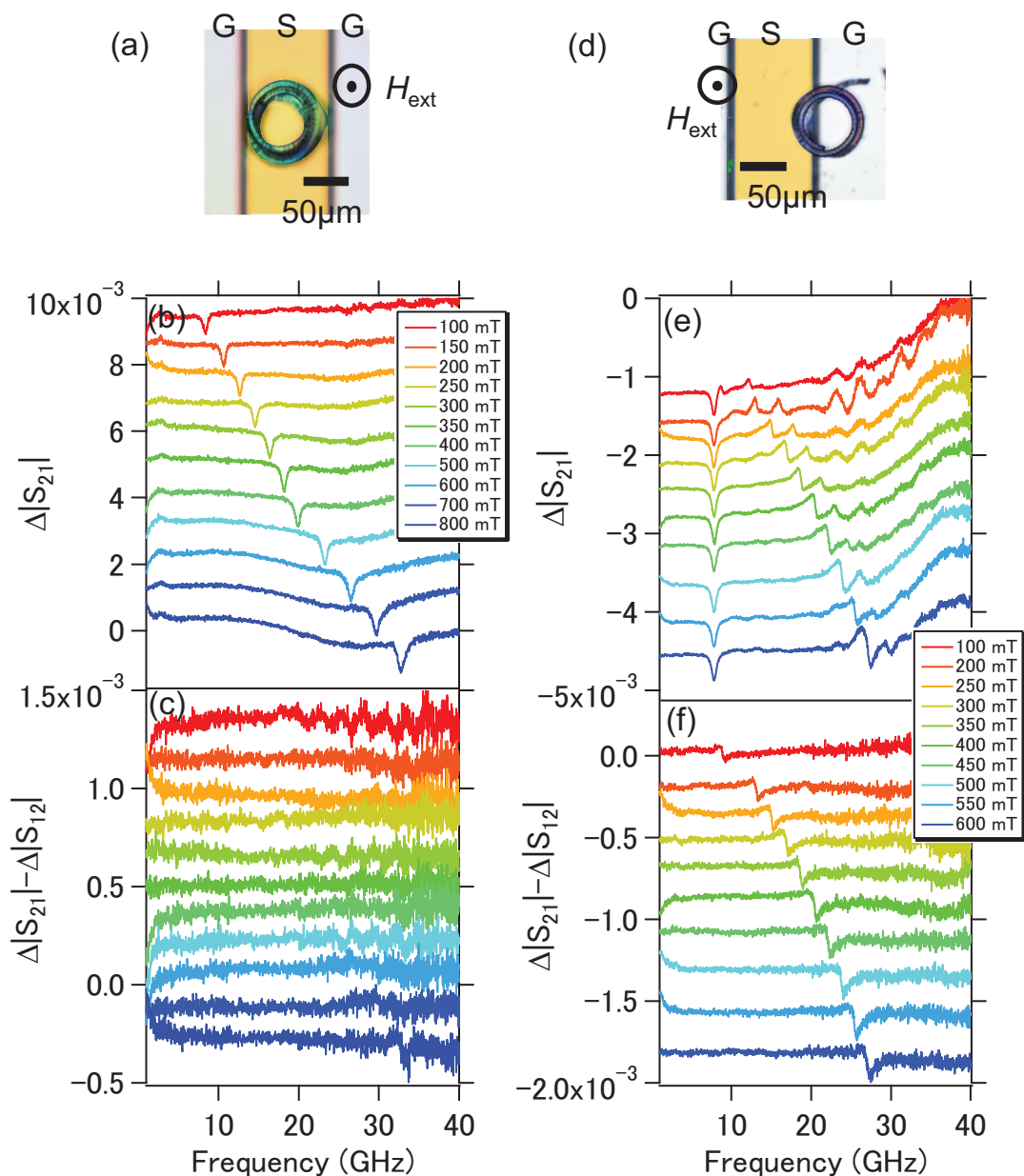


図 4.2: (a)-(c) シグナル線 (s) の中央にメタ分子を配置した ($d=0 \mu\text{m}$) 試料の CPW-FMR 測定結果。(a) 光学顕微鏡像。(b) 各外部磁場を印加したとき透過スペクトル。(c) マイクロ波の伝播方向を反転させたときの、差分スペクトル。(d)-(f) シグナル線 (s) の端にメタ分子を配置した ($d=60 \mu\text{m}$) 試料の CPW-FMR 測定結果。

4.3.2 Py リングの CPW-FMR 測定結果

対照試料として 5 つの Py リングをフォトリソグラフィとリフトオフ手法を用いて CPW 上にパターニングした。図 4.3(a) と (d) にはシグナル線との距離 $d = 0$ and -20

μm の Py リングの光学顕微鏡像を示す。ここではリングの中心とシグナル線の中心との距離を d とした。リングの内径と外径はそれぞれ、 $60\ \mu\text{m}$ と $80\ \mu\text{m}$ である。Py の膜厚は $60\ \text{nm}$ である。シグナル線とグランド線の導通を防ぐため、CPW と Py の間に絶縁層として SiO_2 層を挟んでいる。

$d = 0$ と $-20\ \mu\text{m}$ の Py リングの $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを図 4.3(b) と (e) に示す。両方の試料で $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が $1000\ \text{mT}$ のときにおおよそ $4.0\ \text{GHz}$ に共鳴ディップが確認できる。図 4.3(c) と (f) はシグナル線の中心、または端に配置した Py リング試料の $\Delta|S_{21}| - \Delta|S_{12}|$ を表している。図 4.3(c) では信号は観測されていないが、図 4.3(f) では非相反信号が得られている。非相反信号の形状は、図 4.2(f) に示した Py カイラル構造の結果と同様に分散型であるが、そのピーク位置とディップ位置は反転している。信号の形状は反転しているが、Py カイラルメタ分子と Py リングの両方で非相反信号が観測された。

4.4 考察

4.4.1 各共鳴の起源について

図 4.4 には、図 4.2(b) で観測されたディップの周波数を $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対してプロットしている (○)。この共鳴の最も有望な起源は、Py 薄膜内のスピンの一斉歳差運動である Kittel モードの FMR である。図 4.4 の黒の実線は、強磁性薄膜に平行に磁場を印加した場合の Kittel の式 [36, 60] を用いたフィッティングに相当する。フィッティングの結果から g_{eff} が 2.1590 ± 0.0082 、 $\mu_0 M_{\text{eff}}$ が $681.77 \pm 9.01\ \text{mT}$ という値が得られた [60]。これらのフィッティング値は、Py 薄膜の値として適当であるので、図 4.2(b) で得られたディップは Kittel モードの FMR であると分かる。

図 4.4 の青色の × は、図 4.2(e) に示したシグナルラインの端に配置した Py カイラルメタ分子の共鳴周波数を $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対してプロットしたものである。 $7.8\ \text{GHz}$ に現われる第 1 の共鳴の共鳴周波数は $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に無依存であることがはっきりと分かる。対照的に、第 2、第 3 の共鳴の共鳴周波数は $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の増大に依存して、高周波領域にシフトしていく。第 2 の共鳴の周波数は、Kittel モードの FMR を表す黒の実線とよく一致している。第 3 の共鳴の周波数は Kittel モードのそれよりも高周波側に現れている。Kittel モードよりも高磁場側に付随する共鳴として、波数がゼロではないスピン波の共鳴が

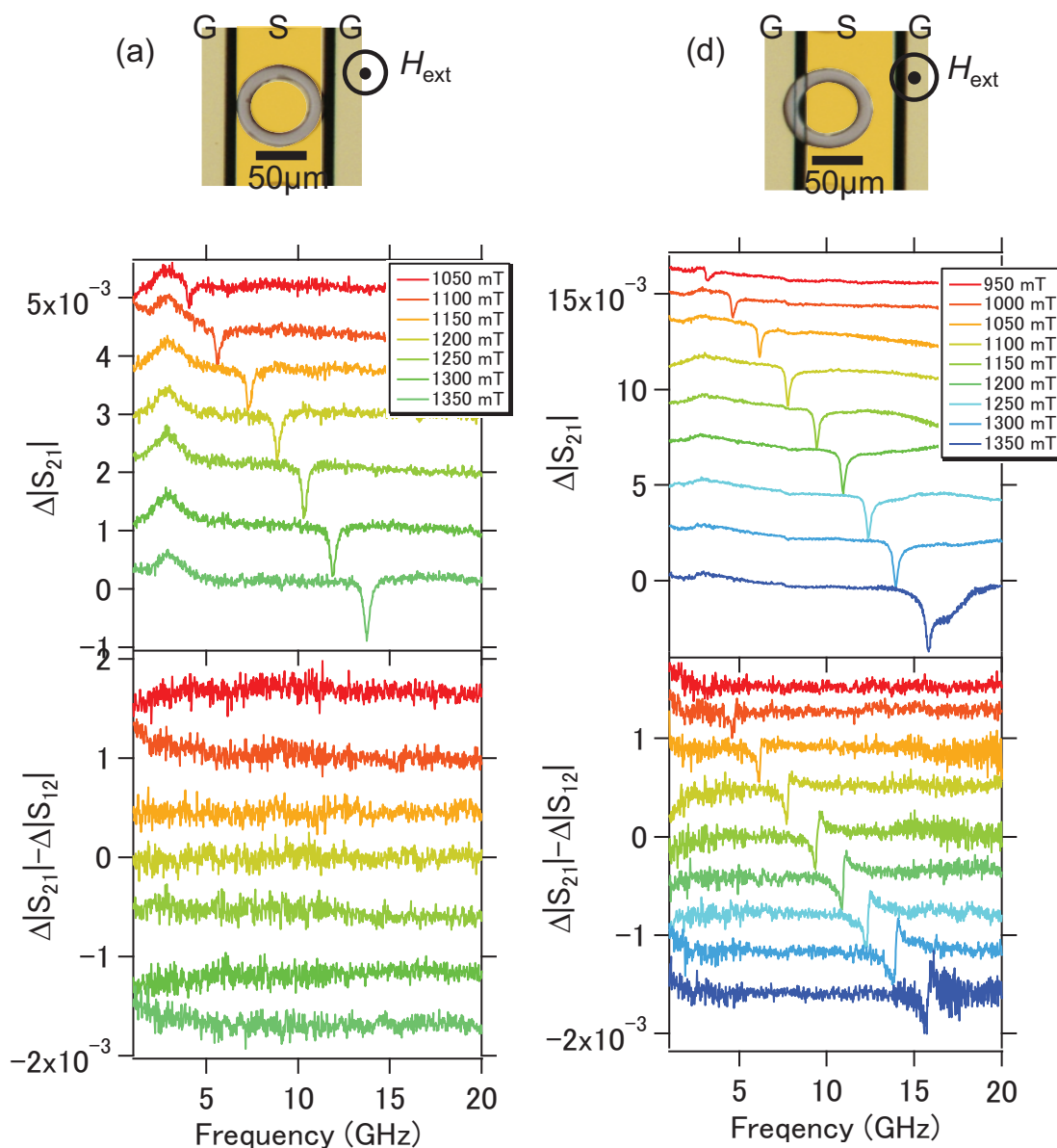


図 4.3: (a)-(c) シグナル線 (s) の中央に Py リング試料を配置した ($d=0 \mu\text{m}$) 試料の CPW-FMR 測定結果。(a) 光学顕微鏡像。(b) 各外部磁場を印加したとき透過スペクトル。(c) マイクロ波の伝播方向を反転させたときの、差分スペクトル。(d)-(f) シグナル線 (s) の端に Py リング試料を配置した ($d=-20 \mu\text{m}$) 試料の CPW-FMR 測定結果。

考えられる。今回の実験系では Py 短冊の長軸方向に端数 k ベクトルをもつスピン波共鳴が予想できる。

図 4.4 の挿入図では、黒く塗りつぶした丸 (●) と赤色の四角 (□) は、図 4.3(b) と

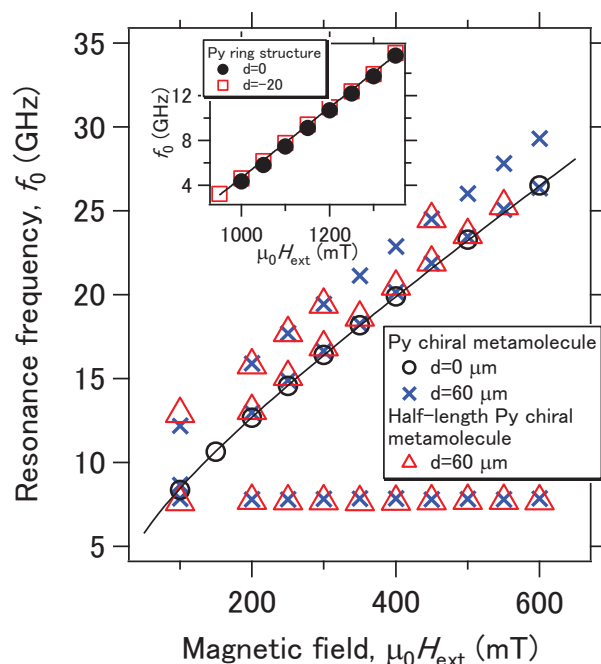


図 4.4: CPW-FMR から得られた Py カイラルメタ分子での磁場に対する共鳴周波数の関係。○は $d=0 \mu\text{m}$ の試料、×は $d=60 \mu\text{m}$ の試料の結果を表す。△は長さ 0.5 mm の Py 短冊を巻き上げて作製したメタ分子を ×は $d=60 \mu\text{m}$ に配置したときの結果を表す。実線は Kittel の式を用いたフィッティングを表す。挿入図は Py リング試料の結果を表す。

(e) で示した Py リングの共鳴周波数を表す。黒の実線は、薄膜に面直に磁場を印加した場合の Kittel の式を用いたフィッティングである。Py リングの $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対する共鳴周波数は、Kittel の式でよくフィッティングできている。Py リング試料では、外部磁場 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ は Py 薄膜に垂直に印加されているため、形状異方性による反磁場の影響を受け、FMR を励起する条件に達するためには、大きな外部磁場の大きさ必要となる。印加磁場の大きさが Py カイラルメタ分子のものより大きくなっているのはこの形状異方性に起因する。

一般的に、Kittel モードの FMR やスピン波共鳴といった磁気共鳴の共鳴周波数は磁場の大きさに依存する。にもかかわらず青色のクロスで示す第 1 の共鳴は、その共鳴周波数は磁場の大きさ $\mu_0 H_{\text{ext}}$ が変化しても 7.8 GHz で一定である。共鳴周波数と外部磁場の大きさの間に関係がないことから、この 7.8 GHz の現れる共鳴の起源は磁気共

鳴といった類のものではなさそうである。磁気共鳴以外の共鳴現象の可能性として、まず非磁性金属の短冊で生じるアンテナ共鳴が挙げられる。しかしながら、この可能性は以下の2つの理由から除外される。まず第1に、アンテナ長は通常はマイクロ波の波長と同等であることが求められるのに対し、7.8 GHzの共鳴は真空中の波長にして約38 mmであり、これはメタ分子のPy短冊長1.1 mmと比べて非常に大きい値である。第2の理由は、式(4.1)で求めた $\Delta|S_{21}|$ の定義を考えればよい。もし、7.8 GHzの共鳴が磁気共鳴にその起源を持たず、非磁性金属でのアンテナ共鳴によって生じているとすれば、磁場を印加していない S_{21}^{bg} スペクトルにもディップは現れることになる。このディップは磁場を印加した S_{21}^{raw} スペクトルにも現れるのだから、差分を計算した $\Delta|S_{21}|$ スペクトルには7.8 GHzに共鳴のディップは現れることはない。従って、7.8 GHzに見られる第1の共鳴は磁氣的に生じていることは明らかである。

図4.5は7.8 GHzの共鳴が磁氣的に生じている主張を後押しする結果である。図4.5(a)には、-15 mTから5 mTまでの非常に小さな $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対する $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを表している。ただし、ここでの $\Delta|S_{21}|$ の計算では、 S_{21}^{bg} として $\mu_0 H_{\text{ext}}=700$ mTのときの S_{21} スペクトルを用いている。従って、信号が見えないことは700 mTの場合と同強度の共鳴が7.8 GHzに生じていることを意味している。また信号がピークで現れることは、ある磁場での7.8 GHzの共鳴の強度が、700 mTでの7.8 GHzの共鳴の強度よりも小さくなっていることを意味している。図4.5(a)から、外部磁場が変化しても共鳴周波数は7.8 GHzから変化していないが、信号強度は変化していることが分かる。また、ピーク強度は $\mu_0 H_{\text{ext}} = -5$ mTのときに最大値をとっている。ピーク強度が最大値を取るということは、7.8 GHzの共鳴強度が最も弱くなっていることを意味している。

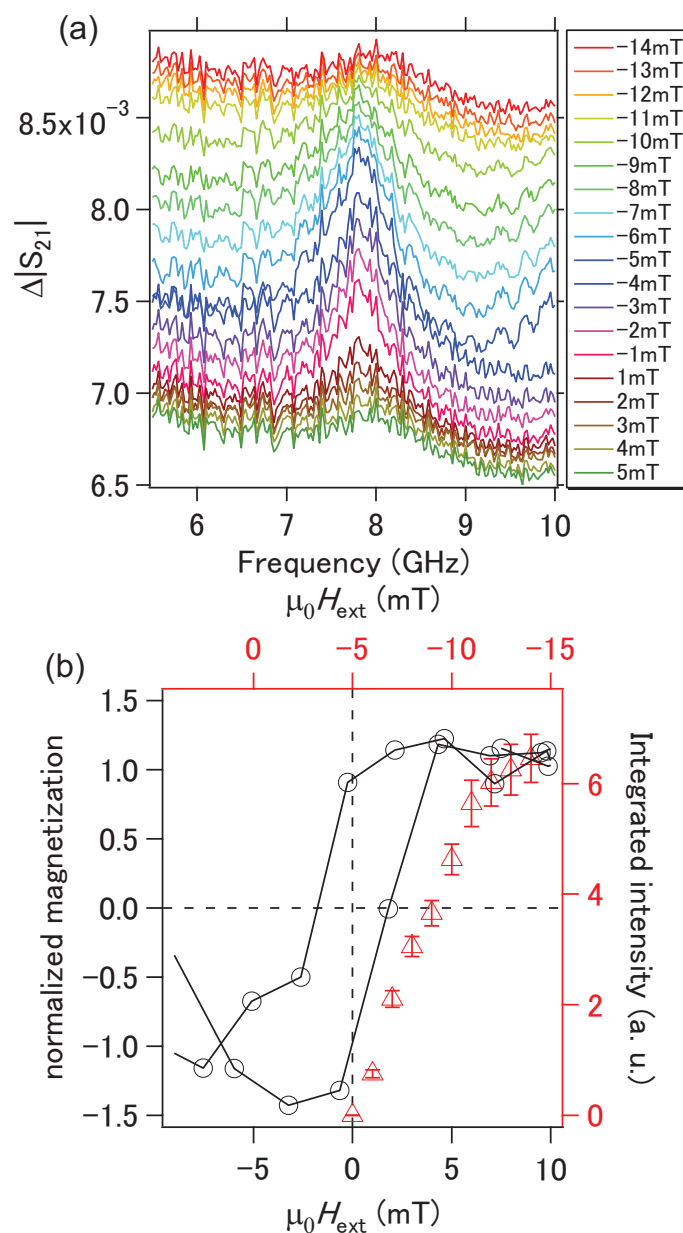


図 4.5: (a) -14 mT から 5 mT の間での 7.8 GHz に現われる共鳴の変化。ただし、この図では 700 mT での S_{21} をバックグラウンドとして S_{21}^{bg} に用いた。(b) Py 薄膜の外部磁場に対する磁化の大きさを $\bigcirc$ で表す。外部磁場に対する 7.8 GHz の共鳴の積分強度を赤色の $\triangle$ で示す。積分強度は (a) で得られたスペクトルをローレンツ関数でフィッティングすることによって得た。また、磁場が -5 mT の積分強度で規格化している。

-5 mT のときの 7.8 GHz の信号強度を基準として、各磁場での共鳴をローレンツ関数でフィッティングして積分強度を求めた。求めた積分強度を $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対して図 4.5(b) に Δ で示す。エラーバーは標準偏差を表している。 $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の増大につれて、積分強度も増大していることが分かる。図 4.5(b) には 60 nm の Py 薄膜試料の磁化曲線もプロットしている（黒色 $\bigcirc$ ）。磁化曲線は振動型磁力計を用いて測定した。CPW-FMR 測定に用いた電磁石の残留磁場はおおよそ 5 mT であることが分かっているので、積分強度のプロットに対応する $\mu_0 H_{\text{ext}}$ の -5 mT を、Py 薄膜の磁化曲線における $\mu_0 H_{\text{ext}}$ のゼロと成るように補正している。積分強度の $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対する変化と、Py 薄膜の磁化の $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対する変化は非常によく似ていることが分かる。

これらの結果から、7.8 GHz の共鳴の考え得る起源として、Py 短冊での磁氣的に誘起されるアンテナ共鳴が予想できる。外部磁場の増大によって、メタ分子内の Py 短冊の透磁率が増大する。屈折率は透磁率の平方根と、誘電率の平方根の積で求められるので、外部磁場が増大すると屈折率も増大することになる。物質の実効的光学的距離は実際の距離と屈折率の積で求められる。従って 1.1 mm の長さの Py 短冊が磁化によって実効的光学距離が変化し、マイクロ波の 38 mm の波長に相当する可能性が考えられる。

この可能性を確かめるために、0.5 mm の長さの Py 短冊から構成される Py カイラルメタ分子を対照試料として作製して CPW-FMR 測定を行った。これまでの試料では、Py 短冊の長さは 1.1 mm であったので、この試料に用いた Py 短冊の長さはおおよそ半分になっている。作製したメタ分子はシグナルラインの端に配置した。1.1 mm の短冊から作製したメタ分子と同様に、3 つの共鳴信号が観測された。図 4.4 にその共鳴周波数を赤色の Δ で $\mu_0 H_{\text{ext}}$ に対してプロットしている。赤色の Δ は、1.1 mm の Py 短冊から作製した元々のメタ分子で観測された共鳴位置 ($\times$) と非常によく一致している。特に、第 1 の共鳴はの共鳴周波数は、両方の資料で 7.8 GHz に一定である。従って、非磁性金属でのアンテナ共鳴と磁氣的に誘起されるアンテナ共鳴は 7.8 GHz の共鳴の起源としては除外される。

シグナル線を伝播するマイクロ波の交流磁場は、 $d=0 \mu\text{m}$ の地点では y 軸に平行となっている。しかし第 3 章の図 3.14 に示すように CPW のシグナル線の端にいくと、カイラル軸に平行な z 軸に平行な成分を持ち始める。この交流磁場の成分は、カイラルメタ分子を貫くように振動している。このことにより、分割リング共振器 [2] に見られ

のようなLC共鳴が起こる可能性がある。しかしながら、CPWのシグナル線の端に配置されたPyリングではKittelモードのFMRのみが観測された(図4.3)。従ってシグナル線の端にあり、かつ、三次元のカイラル構造であることが7.8 GHzの第1の共鳴には必要不可欠であると推論できる。励起される共鳴周波数が一定であるということは、Pyカイラルメタ分子内では実効的磁場が一定になっているとも考えられる。より詳細な共鳴メカニズムは現時点では未解決である。

4.4.2 非相反伝搬現象について

図4.2(f)と図4.3(f)の結果から、Pyカイラルメタ分子であっても、Pyリング試料であってもKittelモードのFMRにおいて、非相反信号が検出されていることがわかる。非相反信号は、Pyカイラルメタ分子で見られたスピン波共鳴と考えられるものでは検出されていないこともわかる。CPW上に、非対称に磁性体を配置した場合に、マイクロ波の非相反伝搬特性が生じることはいくつか報告されている。本測定で得られた非相反特性はマイクロ波のエッジガイドモード [61] と呼ばれる現象に起因していると考えられる。磁化した磁性体がCPW線路付近に存在する場合、シグナル線を伝搬するマイクロ波はその伝搬方向に依存してシグナル線の片側に集中する。これをエッジガイドモードと呼ぶ。この現象を利用して、例えばシグナル線とグラウンド線のギャップにのみNiナノワイヤを配置して非相反伝搬現象を得た報告 [62] がある。また、Niナノワイヤの長さに変化を持たせてCPW下部に配置することで、非相反性を得た報告 [63] も存在している。磁性体を非対称に配置するのみならず、シグナル線の形状を非対称にすることでも非相反性は得られている。Ueda等はシグナル線の片側にスタブ形状を作ることによってエッジガイドモードを利用した非相反性を生み出している [64]。今回の測定の場合を考える。Pyカイラルメタ分子や、Pyリング試料がシグナル線の端に存在する場合、エッジガイドモードによってマイクロ波はシグナル線の片側に集中する。マイクロ波の集中する側にPy試料が存在する場合、マイクロ波が感じる磁性体の量は多くなる。一方で、その反対方向にマイクロ波が伝搬するとき、マイクロ波が集中するシグナル線の片側には、Py試料が少なく、マイクロ波が感じる磁性体の量も少なくなる。その結果、マイクロ波が伝搬する方向によって、吸収に差が生じ、非相反伝搬特性として検出されることになる。磁性体の形状ではなく、シグナル線に対す

る配置のみが非相反性発現の鍵となっているのはこのためである。また、本実験の配置では、外部磁場がマイクロ波の伝搬方向に垂直に印加されており、磁気カイラル効果ではないことは明らかである。

4.5 磁気カイラル効果の観測

これまでの外部磁場とマイクロ波の伝搬方向が垂直な系で、磁気カイラル効果以外の非相反性としてエッジガイドモードに起因するものが観測された。この結果から、エッジガイドモードによる非相反性を取り除くためにはシグナル線中央にメタ分子を配置することが必要であることが分かった。本節では磁気カイラル効果を観測するため、外部磁場をシグナル線に平行に、つまりマイクロ波の伝搬方向に平行に印加して非相反性を調べる。また本測定で用いた電磁石は市販品ではないため、最大印加磁場が400 mTと小さくなっている。まず、膜厚60 nmのPy薄膜をCPW基板上に配置し、測定を行った。外部磁場は薄膜面内に印加されている。各磁場での $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを図4.6(a)に示す。外部磁場が14.2 mTの場合、3.03 GHzに共鳴ディップが観測されている。このディップは外部磁場の増大につれて、高周波側にシフトしてゆき、40.6 mTでは5.14 GHzにディップが現れる。今回用いた電磁石では、電流値がゼロの場合にも、残留磁場としておおよそ10 mTの磁場が生じることが分かっている。そのため、 S_{21}^{bg} には、外部磁場が10 mTでの共鳴ディップが含まれている。この S_{21}^{bg} をバックグラウンドとして S_{21}^{raw} から差分を取っているため、2.5 GHzにピークが現れている。図4.6(b)には、Py薄膜試料の方向差分スペクトルを示す。非相反性は検出されていないことがわかる。

図4.7にPyカイラルメタ分子の向きを変えて測定した結果を示す。(a)ではカイラル軸がシグナル線とほぼ平行にしてメタ分子が配置されている。この試料をメタ分子1と呼ぶ。また外部磁場はシグナル線と平行に印加している。この場合、第4章で示したようにメタ分子に磁化配置はHollow-bar型となることが期待できる。図4.7(b)には各磁場における $\Delta|S_{21}|$ スペクトルを示す。25.9 mTではノイズが大きいため共鳴ディップが見えていないが、28.3 mTでは3.8 GHzにディップが現れている。このディップは磁場が大きくなるにつれて、高周波方向にシフトしてゆき、最終的には40.6 mTで4.7 GHzに現われる。(c)には方向差分スペクトルを示す。非相反性は検出されていない。

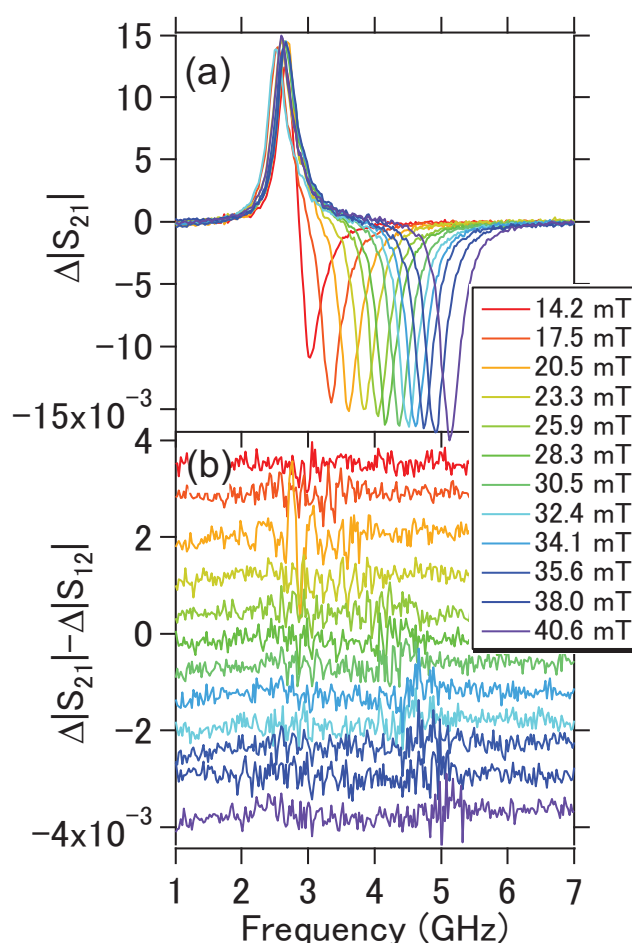


図 4.6: Py 薄膜における面内磁場 CPW-FMR 測定結果。(a) 各外部磁場における透過スペクトル。(b) 透過強度の方向差分スペクトル。

図 4.7(d) ではカイラル軸がシグナル線と垂直になるようにカイラルメタ分子を配置した。この試料をメタ分子 2 と呼ぶ。この配置では、マイクロ波の交流磁場がカイラル軸と平行となっている。(e) で 25.9 mT で 4.89 GHz に現われるディップは、磁場の増大に伴って高周波側にシフトしてゆく。また 3.8 GHz 付近に現われているピークは、図 4.6(a) で現われたピークと同じように残留磁場で共鳴に起因していると考えられる。図 4.7(f) に示すように、非相反性は確認できない。

図 4.7(g) ではカイラル軸がシグナル線と外部磁場の両方に垂直となるように配置した。この試料をメタ分子 3 と呼ぶ。(h) で 3.6 GHz と 4.9 GHz に大きなピークとディップ

が確認できる。このピークとディップは磁場の大きさが変化しても動かないため、FMRではないと考えられる。外部磁場が 40.6 mT で 5.5 GHz に見られるディップは磁場の変化で現れなくなるので FMR である可能性がある。(i) の方向差分スペクトルから 35.6 mT で 5.0 GHz 付近に見られるピークは、40.6 mT で 5.6 GHz 付近にまでシフトしていることが分かる。この二つの信号が見られた周波数を (h) で確認してみると、40.6 mT の 5.5 GHz に見られる FMR と一致している。また (h) での 5.0 GHz 付近は、FMR ではない大きなディップが存在し、この中に FMR の信号が埋もれていることが予想される。今回の測定系ではメタ分子はシグナル線中央に配置されており、磁気カイラル効果以外の非相反性が生じる可能性を除外していた。すなわちここで得られた、非相反信号は磁気カイラル効果である可能性が高い。

図 4.7(g) 以外の配置で磁気カイラル効果が得られなかった原因について考察する。まず (a) の場合はカイラル軸に平行に磁場が印加されている。したがって hollow-bar 型の磁化配置をとり FMR 信号強度も大きいことが期待できる。しかしこの場合、マイクロ波の電場または磁場がカイラル構造を貫くことはない。第 1 章の図 1.2(a) で説明したように、電場もしくは磁場がカイラル軸と平行となり、カイラル構造を貫くことにより光学活性が生じる。すなわちマイクロ波の電場または磁場がカイラル構造を貫かない限り、マイクロ波から見て空間反転対称性は破れていないと言える。そのため磁気カイラル効果が起こることはない。

図 4.7(d) の場合、マイクロ波の交流磁場がカイラル構造を貫くので空間反転対称性は破れているとみなせる。FMR に起因するマイクロ波の吸収も観測されている。しかしながら磁気カイラル効果は観測されなかった。原因の一つとして信号線路とメタ分子の Py との距離が離れていることが挙げられる。今回作製した Py メタ分子は外側に SU8 の層を有している。この SU8 の膜厚はおよそ 5 μm である。さらにメタ分子の直径は 60 μm 程度である。第 3 章の図 3.14 から、信号線路から 50 μm 離れるとマイクロ波の強度が半分以下になることが分かっている。これは線路上に何も乗っていない状態なので、メタ分子が配置されればさらに小さくなることが予想される。したがってこのメタ分子の配置では、カイラル構造一周分の Py からの FMR を観測でき来ておらず、一部分のみの FMR 信号を観測していることになる。そのため磁気カイラル効果が観測できない結果となった。

では最後に図 4.7(g) の配置を考えてみる。この配置ではマイクロ波の交流磁場では

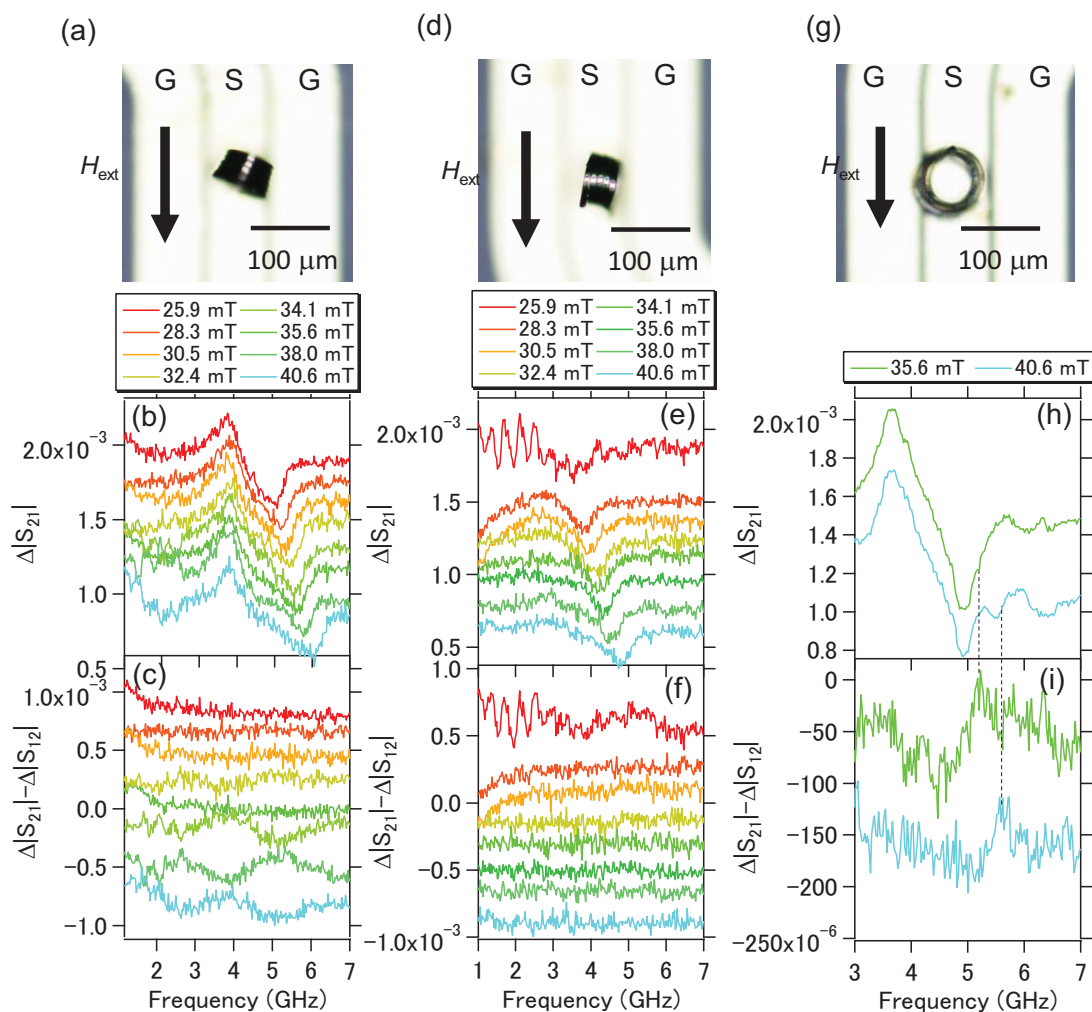


図 4.7: Py カイラルメタ分子における面内印加磁場での CPW-FMR 測定結果。(a)(d)(g) 試料の光学顕微鏡像。(b)(e)(h) 透過スペクトル (c)(f)(i) マイクロ波透過強度の方向差分スペクトル。

なく、電場がカイラル構造を貫くことになる。つまり空間反転対称性は破れているとみなせる。またこの配置では、メタ分子の Py 薄膜とシグナル線の距離が極めて近接している。さらにカイラル構造の一周分がシグナル線から高さ $10 \mu\text{m}$ 以内に収まっている。以上のように、磁気カイラル効果が生じる条件は満たしているといえる。

各試料での測定で得られた共鳴が FMR であることを確かめるために、Kittel の式でのフィッティングを試みる。磁場に対する共鳴周波数を、図 4.8(a) に、半値全幅の値を図 4.8(b) に示す。これらの値は、図 4.6 と図 4.7 で得られたスペクトルをローレンツ関

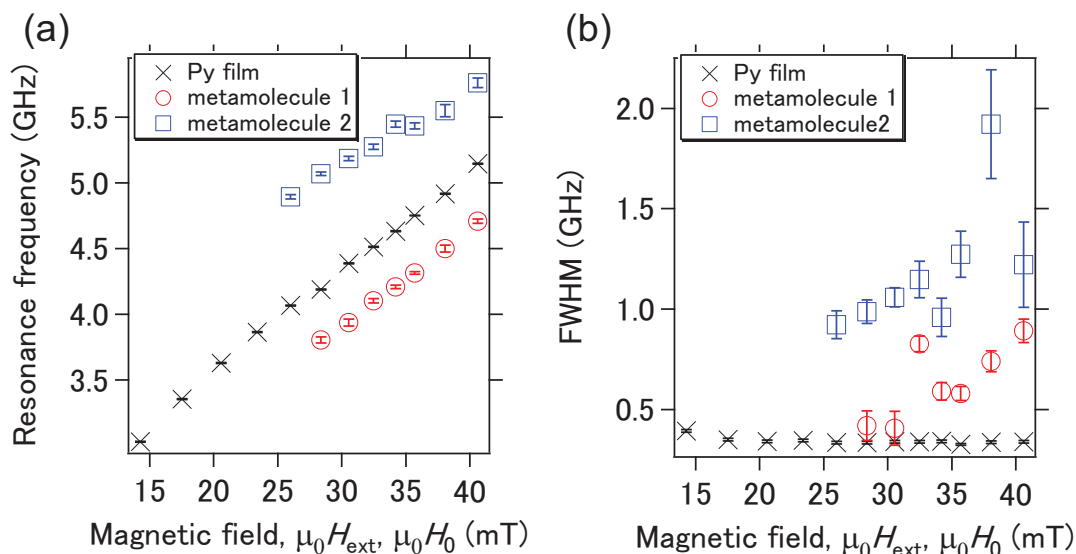


図 4.8: (a) 外部磁場に対する共鳴周波数。(b) 外部磁場に対する半値全幅。metamolecule 1 は図 4.7(a) のメタ分子、metamolecule 2 は図 4.7(d) のメタ分子の結果を表す。

数でフィッティングすることで求めた。エラーバーは、フィッティングで求められた標準偏差を意味している。図 4.8(a) を見てみると、メタ分子 1 の共鳴周波数は Py 薄膜のそれよりも低周波側に、メタ分子 2 の共鳴周波数は Py 薄膜のそれよりも高周波側に生じていることが分かる。これらの共鳴の起源は Kittel mode の FMR だと推察されるが、測定磁場範囲が狭いため、Kittel の式を用いたフィッティングから有意な値を算出することが出来なかった。そのため、ここでは定性的な考察に留めておく。(b) の結果から、Py 薄膜の半値全幅を基準に考えると、メタ分子 1 とメタ分子 2 の両方で半値全幅が増大している。メタ分子では薄膜が湾曲していること、磁化が不均一であることに起因する信号のブロードニングが生じていると予想できる。その不均一性はメタ分子 2 のほうが大きいことも分かる。メタ分子 1 では外部磁場はカイラル軸にほぼ平行に印加されており、メタ分子内の Py 薄膜にほぼ一様な角度で印加されている。一方で、メタ分子 2 では、外部磁場の印加方向とカイラル軸が垂直の関係にあり、メタ分子内の Py 薄膜に印加する磁場の角度が場所によって異なる。その結果、メタ分子内の箇所によって共鳴する周波数がわずかに異なり、共鳴ディップの半値全幅が増大していると考えられる。

4.6 まとめ

本章では、単一のPyカイラルメタ分子に対し、CPWを用いたマイクロ波分光測定を行った。まず、メタ分子のカイラル軸をCPW基板に垂直に配置し、外部磁場をマイクロ波の伝播方向に垂直に印加している系における結果について述べた。この系では磁気カイラル効果は発現せず、それ以外の非相反性について調べることが出来る。メタ分子がCPWのシグナル線中心に配置されている場合、KittelモードのFMRのみが観測された。一方で、メタ分子をシグナル線の端に配置した場合には、KittelモードのFMRに加えて、2つの共鳴が観測された。一つはKittelモードのFMRの高周波側に波数がゼロではないスピン波共鳴であり、もう1つは外部磁場の大きさに共鳴周波数が依存しない7.8 GHzに現われる共鳴である。7.8 GHzの共鳴は、アンテナ共鳴ではなく磁氣的に生じていることが分かっているが、その詳細を突き止めるには至らなかった。この共鳴起源が解明され応用化が進めば、磁性体を用いているにも関わらず、応答周波数が磁場の大きさに依存しない新しいスイッチング素子の開発に繋がると期待される。

メタ分子をシグナル線の端に配置した場合には、マイクロ波の伝播方向に依存した方向非相反特性がKittel modeのFMRにおいてのみ観測された。この非相反性はエッジガイドモードに起因することが分かった。これらの結果からCPWを用いて磁気カイラル効果の発現を確かめるためには、メタ分子をシグナル線の中央に配置し、エッジガイドモードに起因する非相反性を除外する必要があることが分かる。

次に、メタ分子のカイラル軸がCPWと平行となるように配置し、外部磁場をCPWのシグナル線と平行に印加されている系での結果を述べた。この系では、磁気カイラル効果の発現が期待できる。メタ分子の向きを3パターン変えて測定を行った結果、カイラル軸を外部磁場とシグナル線とともに平行にした場合に非相反信号が得られた。メタ分子はシグナル線中央に配置しており、エッジガイドモードは生じ無いので、この非相反信号は磁気カイラル効果によるものだと考えられる。

本測定にて、Pyカイラルメタ分子にて初めて磁気カイラル効果と期待できる信号が観測された。今回得られた非相反信号が磁気カイラル効果によるものだと確定するためには、カイラリティを反転さる、あるいは磁場の方向を反転させたときに非相反信号も反転することを確認できればよい。しかし今回得られた信号強度は非常に小さいの

で、まずは信号強度を増大させることが始めに成すべきことであろう。そのためには、単一ではなく多数のメタ分子を線路上に並べることが、第一に挙げられる。ただし、線路の長さの制限から配置できるメタ分子の数は5個程度である。その他の方法としては、CPWではなく導波管を用いた測定がある。導波管であれば、マイクロ波が線路に局在しているCPWでの測定とは異なり、メタ分子のサイズは大きな問題にならないと考えられる。またメタ分子をサブミクロンスケールにまでダウンサイジングすることも考えられる。この場合、線路とメタ分子の距離が近づくのでより大きな信号強度が得られる可能性がある。

第5章 コバルトカイラルメタ分子の電気伝導特性

5.1 はじめに

今日のエレクトロニクスにおいて、電流の方向を制御する整流素子である半導体ダイオードは欠かすことのできないものである。これまでのダイオードは半導体のpn接合を利用してきた。近年のエレクトロニクスの進歩のため、あらゆる素子の微小化が必要とされている。しかしながら、pn接合を用いたダイオードでは微小化の限界が迫っている。そこで、本章では磁気カイラル効果といった新たな効果を利用したダイオードの可能性を検討した。

時間反転対称性と空間反転対称性を同時に破った系では、磁気カイラル効果といった電磁波の偏光に無依存な非相反伝播現象が期待される [15–19]。これまでの章では、このような二つの対称性を同時に破った系を実現するため、強磁性金属のカイラル構造—磁気カイラルメタ分子—を作製し、その諸特性を明らかにしてきた [60,65]。磁気カイラル効果は電磁波のみならず、電流に対しても起こり得ることが唱えられている。これは電磁波と電子のアナロジーとして興味深い。磁気カイラル効果を利用したダイオードでは、原理上、外部から磁場を加えることで電流の整流方向を制御することも可能となる。またpn接合なしにこのような整流素子が実現されれば、応用先は幅広く期待できる。しかしながら、天然の物質を用いる限り、二つの対称性を同時に破ることは容易ではない。そこで、我々が用いてきた磁気カイラルメタ分子を活用する。

これまで天然のカイラル有機材料に高磁場を印加したもの [66] や、非磁性金属のビスマスにねじった構造 [67] に高磁場を印加したもので、電流に対する磁気カイラル効果が観測されてきた。これらの材料は磁性体ではないため、磁気カイラル効果の発現には常に高磁場を印加しておく必要がある。一方、我々が用いるメタ分子は強磁性金属を用いているため、印加する磁場は小さく済む。さらに、強磁性金属の保磁力を

利用すれば、磁場を一度印加すれば磁化が継続するので、常に磁場を印加する必要も無い。今回、磁気カイラルメタ分子の電気伝導特性を調べるため、新たにV字の短冊を作製し、応力誘起自己巻上げ法で巻き上げた。V字の短冊が巻き上がることで一度に右巻きと左巻きのカイラル構造が作製できる。作製した磁気カイラルメタ分子はミクロンメートルサイズであるので、ナノプローブを用いた4端子電気伝導測定を行った。磁気カイラルメタ分子では、磁化方向に電流の方向が平行か反平行かで、抵抗の方向非相反性が確認された。

5.2 V字短冊の巻上げによるメタ分子の作製

図5.1に今回用いた磁気カイラルメタ分子の作製手法を示す。カイラルメタ分子の作製には、これまで同様、応力誘起自己巻上げ法を用いる。まず、(a)シリコン基板にレジストSU8をフォトリソグラフィ法を用いてV字の短冊状にパターンニングする。SU8の膜厚は5 μm である。短冊の両端は大きなパッド部分に接続している。その後、(b)マグネトロンスパッタリングを用いて、コバルト (Co) を 50 nm、その上から酸化防止膜としてタンタル (Ta) を 10 nm 成膜する。成膜後の試料に電磁石を用いて 100 mT の磁場を図5.1(b)に示した方向に印加し、Coを磁化した。短冊の形状異方性のため、磁場を印加したあとは、無磁場下でも磁化方向は短冊の長軸方向に揃うと期待できる。したがって、図5.1(b)の挿入図の矢印の方向に揃っている。Nメチル2ピロリドン (NMP) に浸すと、SU8がNMPを吸収して膨張し、シリコン基板から剥離する。すると、図5.1(c)(d)に示すようにCo薄膜が誘起する応力のため、短冊は自発的に巻き上がり、Coカイラルメタ分子が作製される。短冊の両端がパッド部分に接続されているため、メタ分子形成後もシリコン基板から離れることなく、基板に固定される。また、今回はV字の短冊を用いたので、時計回りと反時計回りのメタ分子がV字の頂点を境に一度に、かつ接続して作製することが可能となる。さらに、これまでのS字短冊では不可能であったメタ分子のピッチを、V字の角度を変化させることで制御することが出来る。今回はV字の中心角を60度としている。巻上げ後の試料は、NMPから取り出し、可能な限りNMPを吸い取った後、空气中で乾燥させた。

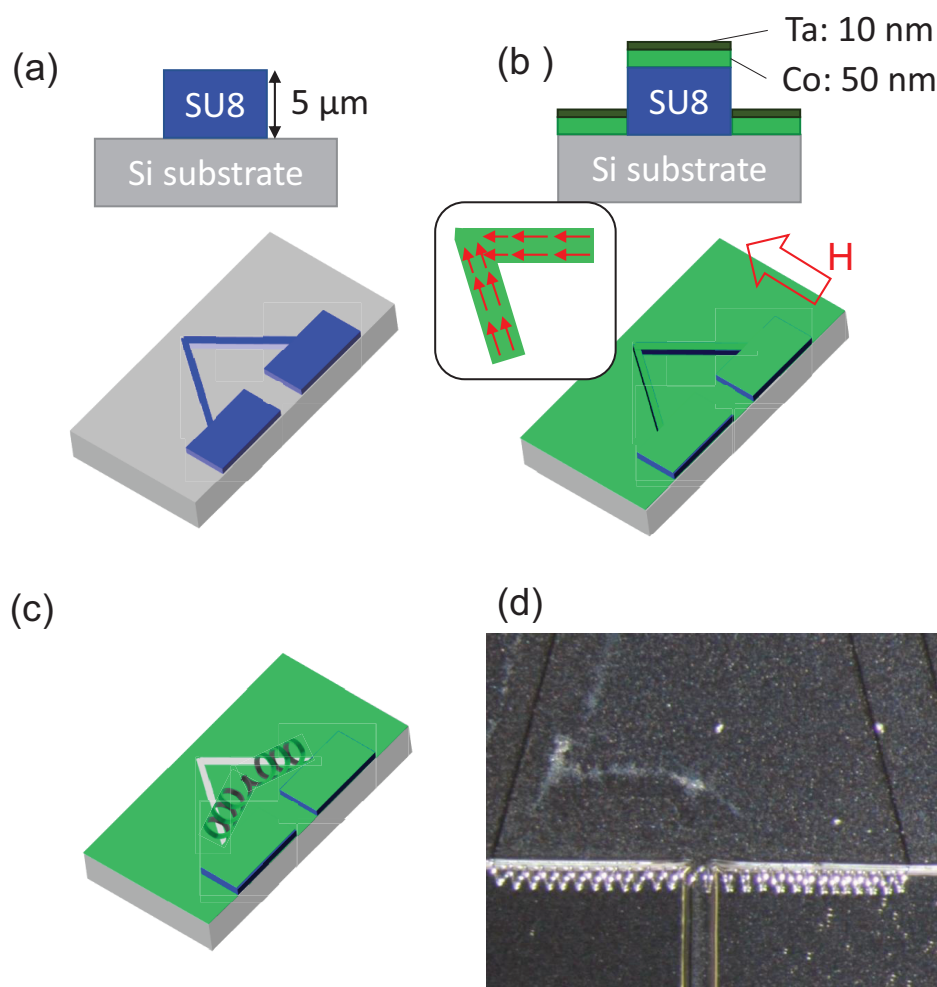


図 5.1: V字型短冊を用いた、応力誘起自己巻上げ法でのコバルトカイラルメタ分子作製手法 (a) フォトリソグラフィ法による、シリコン基板上へのSU8のV字型短冊パターンニング。(b) マグネトロンスパッタリング装置でのCoとTaの成膜。成膜後に図中の矢印の方向に電磁石で500 mTの磁場を印加し、Co短冊を飽和させる。(c) NMPに浸け短冊を巻き上げる。(e) 巻上げ後の光学顕微鏡像。

5.3 実験手法

作製した試料をナノプローブ装置（日立 NE4000）を用いて、電気伝導測定を行った。今回のメタ分子のような微小な三次元の試料では、プローブの接触抵抗が測定値に対して大きくなることが予想される。そこで、ナノプローブを4本使用し、4端子電気伝導測定を行った。測定は室温下で行い、電流を $0.1 \mu\text{A}$ から $20 \mu\text{A}$ まで掃引させたときの電圧を測定した。測定結果から、電流に対する抵抗値を計算した。また電流を流す方向を反転させて同様の測定を行った。

5.4 測定結果

図 5.2 に膜厚 50 nm の Co 薄膜をシリコン基板上に成膜した試料の磁化曲線を示す。測定には振動試料型磁力計（VSM）を用いた。○ が薄膜面内に磁場を印加した場合、□ が薄膜垂直に磁場を印加した場合に対応する。挿入図は横軸の表示磁場の範囲を -15 mT から 15 mT に変えたものである。磁場が薄膜面内に印加されている場合、10 mT でほとんど飽和していることが分かる。また Co 薄膜の保磁力はおおよそ 5 mT である。一方で、薄膜垂直に磁場を印加すると、Co 薄膜が飽和するためには 2000 mT 程度の磁場が必要であることがわかる。以上の結果から、Co 薄膜面内に飽和させるためには 10 mT 以上の磁場を印加すれば良いと言える。また磁場の印加なしでも保磁力が 5 mT の範囲で磁化は保たれることが分かる。Co カイラルメタ分子でも同様に考えることができ、巻き上げ前に磁場を印加して飽和させておけば、無磁場下でも磁化は揃っていると期待できる。

図 5.3 に右巻きの Co カイラルメタ分子における電気伝導特性の測定結果を示す。図 5.3(a) はプローブをコンタクトした状態の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。それぞれのプローブを A～D と名付け、例えば、電流をプローブ A からプローブ D に流した場合のプローブ B とプローブ C 間の電圧値を V_{AD} 、電流値を I_{AD} とする。またその場合の計算した抵抗値を R_{AD} とする。

$$V_{AD} = I_{AD} \times R_{AD} \quad (5.1)$$

図 5.1(b) で示したように、今試料では巻き上げ前に V 字の頂点に向かって磁化するよ

うに磁場を印加している。磁性体の短冊では長軸方向に磁化を向けたほうが安定であるので、巻上げ後もその磁化の向きを保っていると予想できる。つまりメタ分子の磁化方向はプローブ A からプローブ D の方向に、短冊の長軸方向に沿っており、corkscrew 型 [28] の磁化配置をとっていると考えられる。したがって、 I_{AD} の方向と平行に磁化されているといえる。

図 5.3(b) に、プローブ A からプローブ D（プローブ D からプローブ A）に電流を流した場合のプローブ B-C 間の電流電圧特性と、そこから見積もった抵抗値を示す。電流掃引幅は 1 から 10 μA である。赤色が測定した電圧値、青色が計算した抵抗値を表している。それぞれ○がプローブ A から D に電流を流した場合、×がプローブ D から A に電流を流した場合に対応する。電流と電圧の関係を全体的に見ると、電流を流

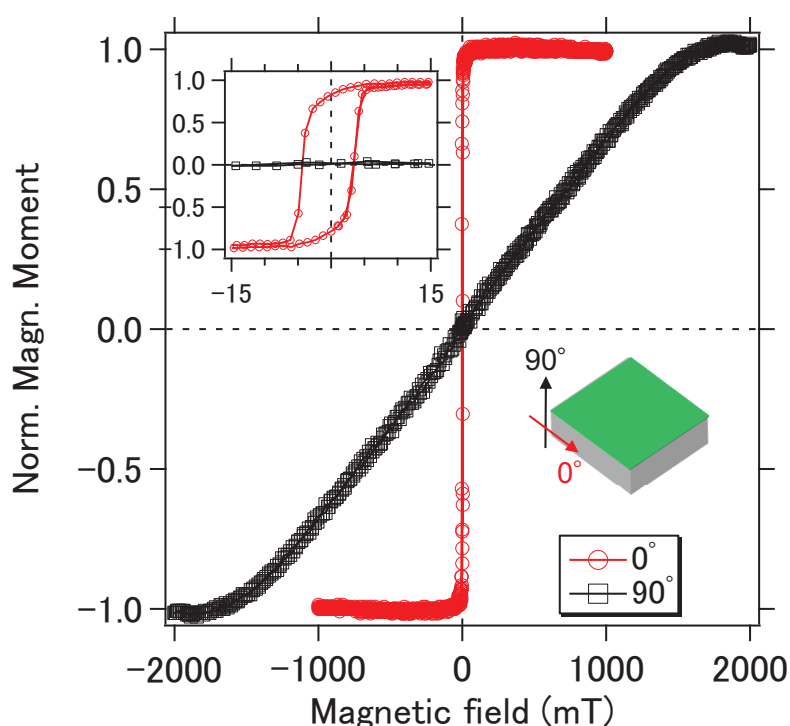


図 5.2: 膜厚 50nm の Co 薄膜での磁化曲線。赤色の○が薄膜面内に磁場を印加したとき (0°) の磁場に対する磁化率、黒色の□が薄膜面直に磁場を印加したとき (90°) の磁場に対する磁化率。挿入図は横軸を -15 mT から 15 mT のスケールで拡大したものを表す。

す方向に依存せず、オームの法則に従って線形に変化しているように見える。しかし、オームの法則から見積もった抵抗値の関係を青色の○と×に注目して比較すると、5 μA 以下の低電流領域で抵抗に異方性が生じていることが分かる。1 μA から 10 μA の領域での抵抗値の平均値 R_{AD}^{1-10} は $641.61 \pm 2.19 \mu\Omega$ である。また R_{DA}^{1-10} は $639.74 \pm 2.21 \mu\Omega$ である。誤差は標準偏差を意味している。Co 薄膜の磁化方向に平行に電流を流したときに抵抗値が増大して、磁化方向に反平行に電流を流したときに抵抗値が現象していることが分かる。

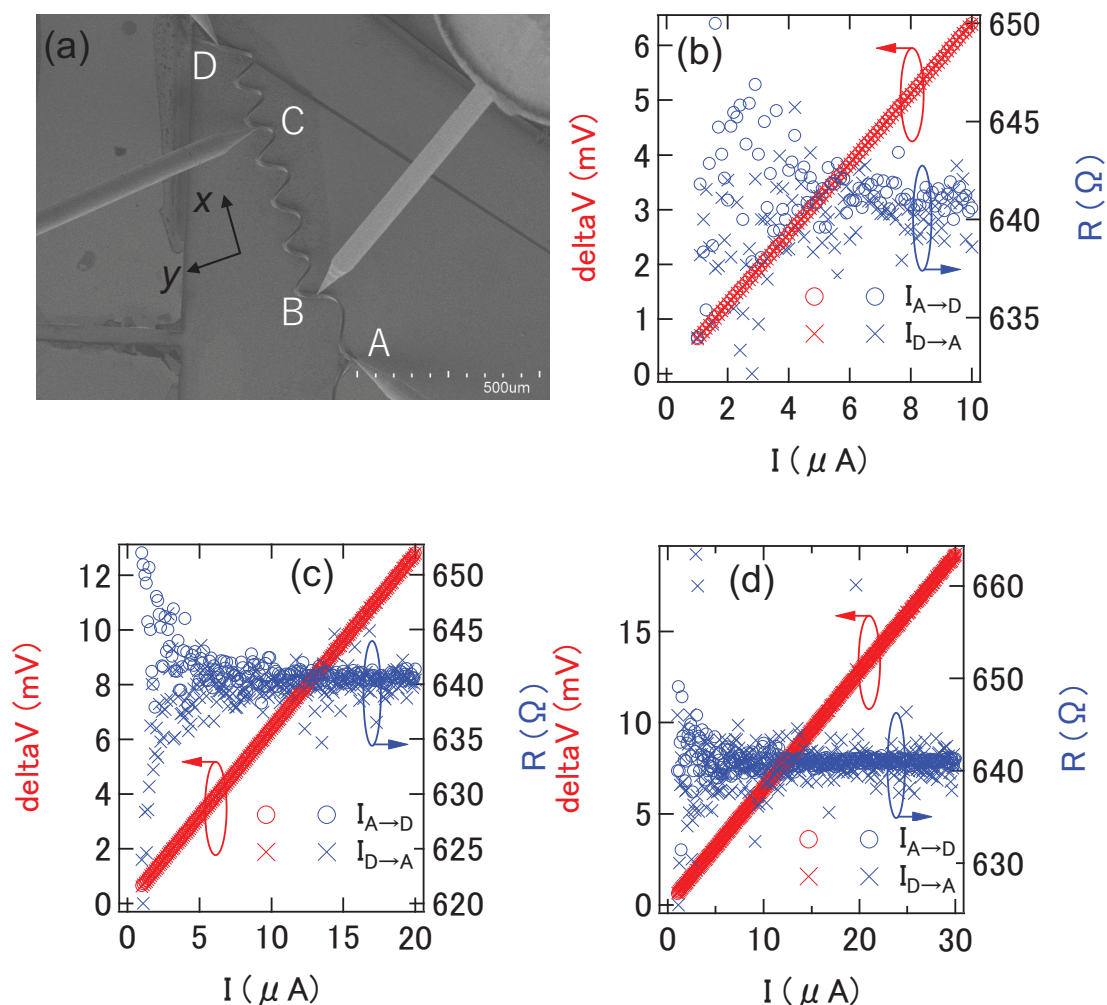


図 5.3: 右巻きの Co カイラルメタ分子における 4 端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A~D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を $1\mu A$ から $10\mu A$ まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\bigcirc$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\bigcirc$ と $\times$ で表す。 $\bigcirc$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を $1\mu A$ から $20\mu A$ に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を $1\mu A$ から $30\mu A$ に変えた測定結果。

表 5.1: 右巻きコバルトカイラルメタ分子における $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ である。各測定において、プローブをコンタクトしたまま測定条件のみを変化させている。

	抵抗値 [Ω]
R_{AD}^{1-10}	641.61 ± 2.19
R_{DA}^{1-10}	639.74 ± 2.21
R_{AD}^{1-20}	642.31 ± 2.84
R_{DA}^{1-20}	638.08 ± 3.98
R_{AD}^{1-30}	641.34 ± 2.12
R_{DA}^{1-30}	640.09 ± 4.70

電流の掃引幅を $1\ \mu\text{A}$ から $20\ \mu\text{A}$ に変えて測定した結果を図 5.3(c) に示す。 $5\ \mu\text{A}$ 以下の領域で抵抗値に異方性が存在していることがはっきりと見て取れる。図 5.3(d) には電流の掃引幅を $1\ \mu\text{A}$ から $30\ \mu\text{A}$ に変えて測定した結果を示す。電流の掃引幅に依らず、 $5\ \mu\text{A}$ 以下の低電流領域で、電流の流す方向に依存した抵抗の変化が確認できる。各測定における $10\ \mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.1 にまとめる。

図 5.4 には左巻きの Co カイラルメタ分子における電気伝導特性測定の結果を示す。図 5.4(a) に測定したメタ分子の SEM 像を示す。予想されるメタ分子の磁化配置はプローブ A からプローブ B に向かう corkscrew 型 [28] 配置である。図 5.4(b) にプローブ A からプローブ D (プローブ D からプローブ A) へ電流を流した場合のプローブ B-C 間の電流電圧特性と、そこから見積もった抵抗値を示す。電流掃引幅は 1 から $10\ \mu\text{A}$ である。赤色が測定した電圧値、青色が計算した抵抗値を表している。それぞれ $\bigcirc$ がプローブ A から D に電流を流した場合、 $\times$ がプローブ D から A に電流を流した場合に対応する。オームの法則から見積もった抵抗値の関係を青色の $\bigcirc$ と $\times$ に注目して比較する。 $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の領域での抵抗値の平均値 R_{AD}^{1-10} は $415.39 \pm 2.23\ \mu\Omega$ である。また R_{DA}^{1-10} は $416.33 \pm 1.276\ \mu\Omega$ である。誤差は標準偏差を意味している。

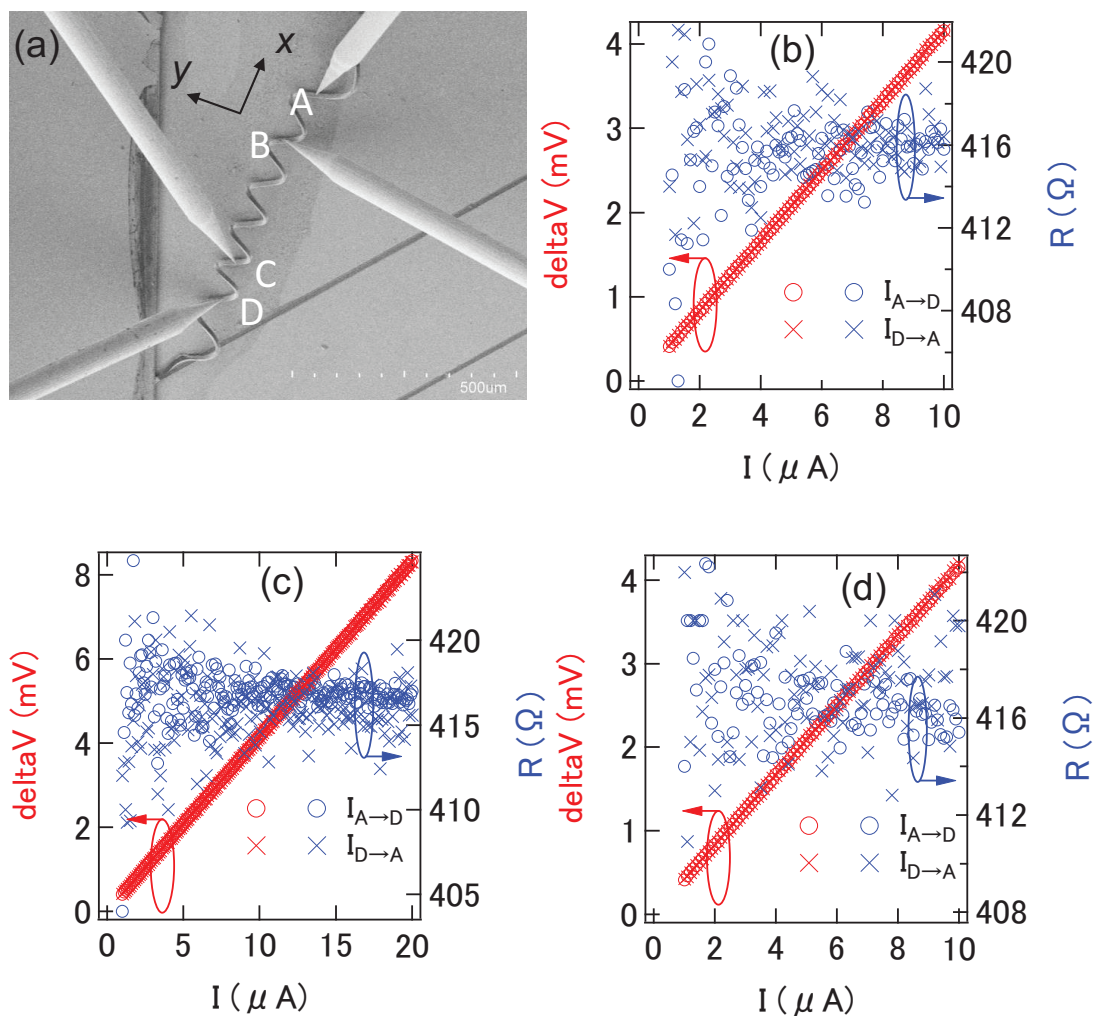


図 5.4: 左巻きの Co カイラルメタ分子における 4 端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A~D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を 1 μA から 10 μA まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\circ$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\circ$ と $\times$ で表す。 $\circ$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を 1 μA から 20 μA に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を 1 μA から 10 μA に変えて再測定した結果。

表 5.2: 左巻きコバルトカイラルメタ分子における $1\mu\text{A}$ から $10\mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\mu\text{A}$ から $10\mu\text{A}$ である。 R' は電流掃引幅が $1\mu\text{A}$ から $10\mu\text{A}$ での再測定の結果を表している。

	抵抗値 [Ω]
R_{AD}^{1-10}	415.39 ± 2.23
R_{DA}^{1-10}	416.33 ± 1.76
R_{AD}^{1-20}	417.01 ± 2.16
R_{DA}^{1-20}	415.64 ± 2.56
$R_{AD}^{'1-10}$	416.81 ± 1.60
$R_{DA}^{'1-10}$	417.18 ± 2.10

図 5.3 で示した右巻きの Co カイラルメタ分子の結果とは大きく異なり、電流の流れる方向に依存した抵抗値の有意な差は見られない。電流の掃引幅を $1\mu\text{A}$ から $20\mu\text{A}$ に変えて測定した結果を図 5.4(c) に、電流の掃引幅を $1\mu\text{A}$ から $10\mu\text{A}$ に変えて再測定した結果を図 5.4(d) に示す。また各測定における $10\mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.2 にまとめる。掃引幅を変えても抵抗の異方性は表れていないことが分かる。

図 5.5 には巻き上げ前の Co 短冊における測定結果を示す。各プローブが短冊にコンタクトした状態は図 5.5(a) のようになっており、短冊の磁化の方向は I_{AD} と平行になっている。プローブ B-C 間の距離は $408\mu\text{m}$ である。図 5.5(b) にプローブ A からプローブ D (プローブ D からプローブ A) の電流を流した場合のプローブ B-C 間の電流電圧特性と、そこから見積もった抵抗値を示す。電流掃引幅は 1 から $10\mu\text{A}$ である。赤色が測定した電圧値、青色が計算した抵抗値を表している。それぞれ○がプローブ A から D に電流を流した場合、×がプローブ D から A に電流を流した場合に対応する。 $5\mu\text{A}$ 以下の低電流領域で、電流の流す方向に依存した抵抗の変化が確認できる。抵抗値の平均値 R_{AD}^{1-10} は $120.15 \pm 2.52\mu\Omega$ である。また R_{DA}^{1-10} は $116.70 \pm 1.69\mu\Omega$ である。

電流の掃引幅を $1\mu\text{A}$ から $20\mu\text{A}$ に変えて測定した結果を図 5.5(c) に、電流の掃引幅を $1\mu\text{A}$ から $10\mu\text{A}$ に変えて再測定した結果を図 5.5(d) に示す。また各測定における $10\mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.3 にまとめる。電流の掃引幅に依らず、磁化

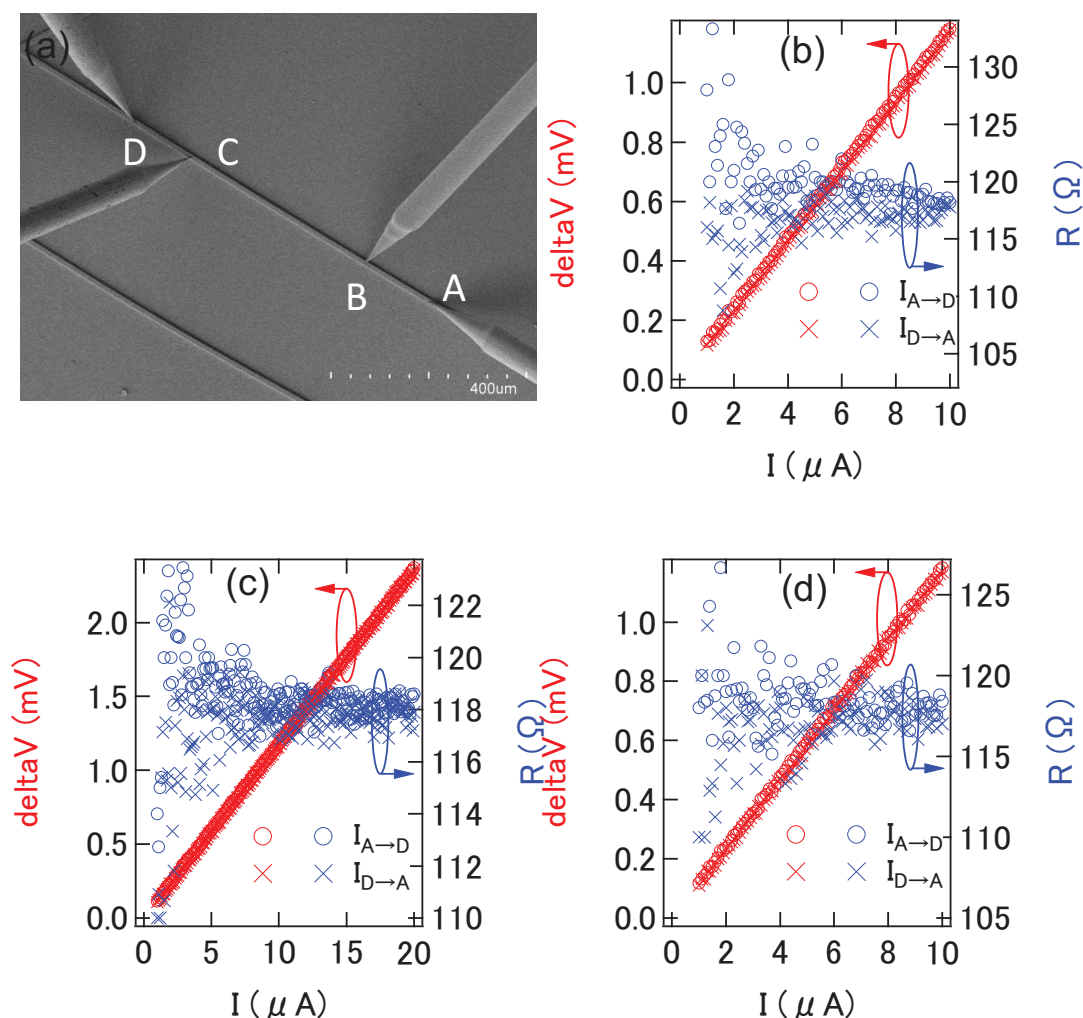


図 5.5: 巻き上げ前の Co 短冊における 4 端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A～D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を 1 μA から 10 μA まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\bigcirc$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\bigcirc$ と $\times$ で表す。 $\bigcirc$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を 1 μA から 20 μA に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を 1 μA から 10 μA に変えて再測定した結果。

方向に平行に電流を流したときに抵抗値は増大し、磁化方向に反平行に電流を流したときに抵抗値が減少している。これは、右巻きの Co カイラルメタ分子に見られた抵抗の異方性と類似している。

表 5.3: 巻き上げ前の Co 短冊における $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ である。R' は電流掃引幅が $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ での再測定の結果を表している。

	抵抗値 [Ω]
R_{AD}^{1-10}	120.15 ± 2.52
R_{DA}^{1-10}	116.70 ± 1.69
R_{AD}^{1-20}	119.04 ± 1.74
R_{DA}^{1-20}	117.08 ± 2.02
$R_{AD}'^{1-10}$	118.57 ± 1.61
$R_{DA}'^{1-10}$	116.82 ± 1.97

対照試料として、非磁性金属の銀を用いてカイラルメタ分子を作製し、同様の測定を行った。右巻きの銀カイラルメタ分子の測定結果を図 5.6 に、得られた $10\ \mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.4 にまとめる。非磁性金属の銀では、 $5\ \mu\text{A}$ 以下の低電流領域で抵抗値は安定せずにはばらつくが、電流の流れる方向に依存した変化は見られない。左巻きの銀カイラルメタ分子の測定結果を図 5.7 に、得られた $10\ \mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.5 にまとめる。図 5.7(b) において低電流領域での抵抗値の変化に注目してみると、電流をプローブ A からプローブ D に流した場合の抵抗値が大きく、その逆に流した場合の抵抗値が小さくなっているように見える。しかし抵抗の平均値 R_{AD}^{1-10} は $33.070 \pm 1.20\ \mu\Omega$ であるのに対し、 R_{DA}^{1-10} は $34.428 \pm 1.53\ \mu\Omega$ であり、ほとんど有意な差はないことがわかる。その他の電流掃引幅においても有意な抵抗の差はほとんど見られない。銀の短冊における測定結果を図 5.8 に、得られた $10\ \mu\text{A}$ 以下の領域での抵抗値の平均値を表 5.6 にまとめる。銀の短冊試料でも、低電流領域に抵抗値のばらつきが確認でき、プローブ A からプローブ B に電流を流したときに抵抗が増大しているように見えるが、表 5.6 にまとめた平均抵抗値を見ると有意な差はほとんどないことが分かる。

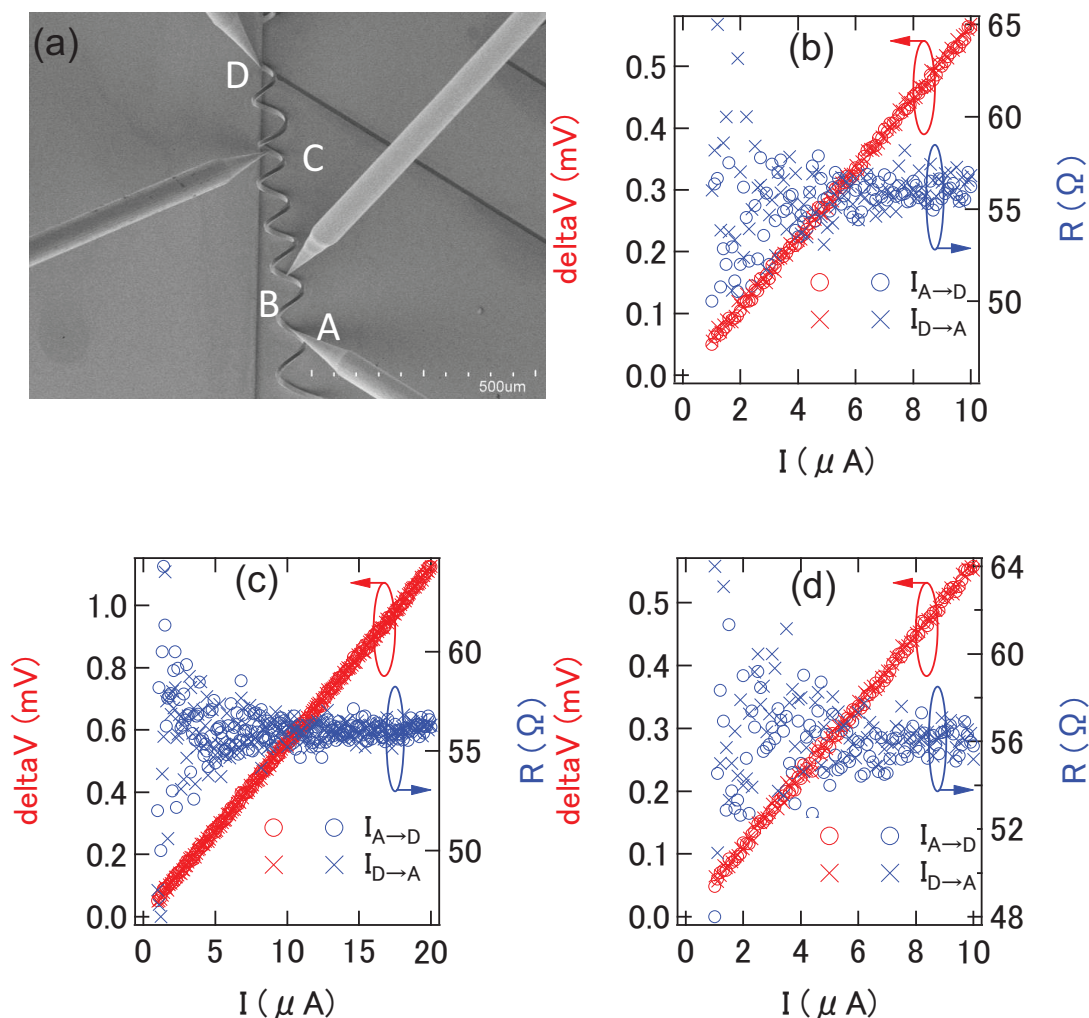


図 5.6: 右巻きの銀カイラルメタ分子における4端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A~D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を 1 μA から 10 μA まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\bigcirc$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\bigcirc$ と $\times$ で表す。 $\bigcirc$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を 1 μA から 20 μA に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を 1 μA から 10 μA に変えて再測定した結果。

表 5.4: 右巻き Ag カイラルメタ分子における $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ である。

R' は電流掃引幅が $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ での再測定の結果を表している。

	抵抗値 [Ω]
R_{AD}^{1-10}	55.261 ± 1.71
R_{DA}^{1-10}	55.944 ± 1.99
R_{AD}^{1-20}	56.255 ± 1.87
R_{DA}^{1-20}	55.704 ± 2.20
$R_{AD}^{'1-10}$	55.799 ± 1.71
$R_{DA}^{'1-10}$	56.438 ± 1.91

表 5.5: 左巻き Ag カイラルメタ分子における $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ である。

R' は電流掃引幅が $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ での再測定の結果を表している。

	抵抗値 [Ω]
R_{AD}^{1-10}	33.070 ± 1.20
R_{DA}^{1-10}	34.428 ± 1.53
R_{AD}^{1-20}	32.099 ± 1.99
R_{DA}^{1-20}	34.588 ± 2.29
$R_{AD}^{'1-10}$	32.171 ± 2.05
$R_{DA}^{'1-10}$	34.496 ± 1.77

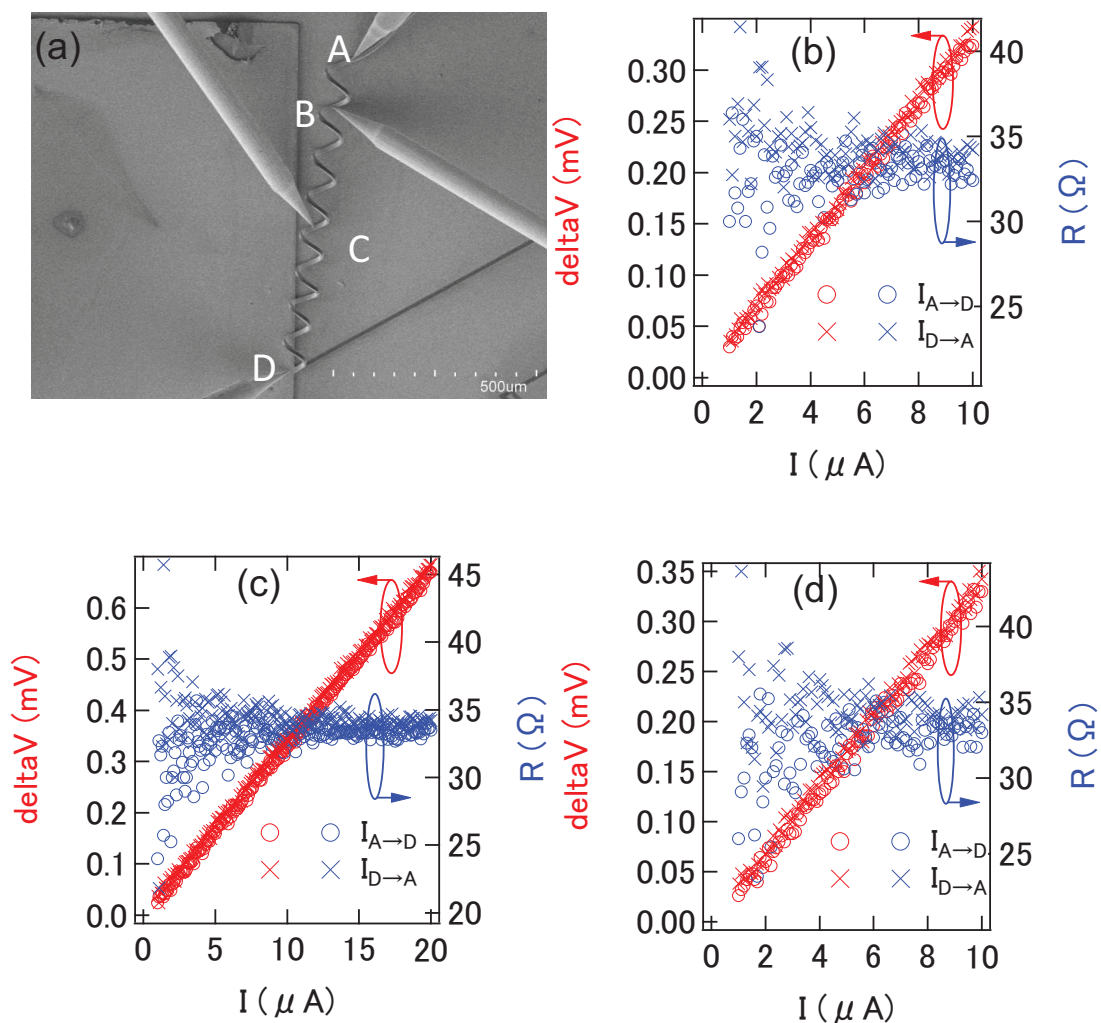


図 5.7: 左巻きの銀カイラルメタ分子における4端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A~D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を $1 \mu\text{A}$ から $10 \mu\text{A}$ まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\bigcirc$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\bigcirc$ と $\times$ で表す。 $\bigcirc$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を $1 \mu\text{A}$ から $20 \mu\text{A}$ に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を $1 \mu\text{A}$ から $10 \mu\text{A}$ に変えて再測定した結果。

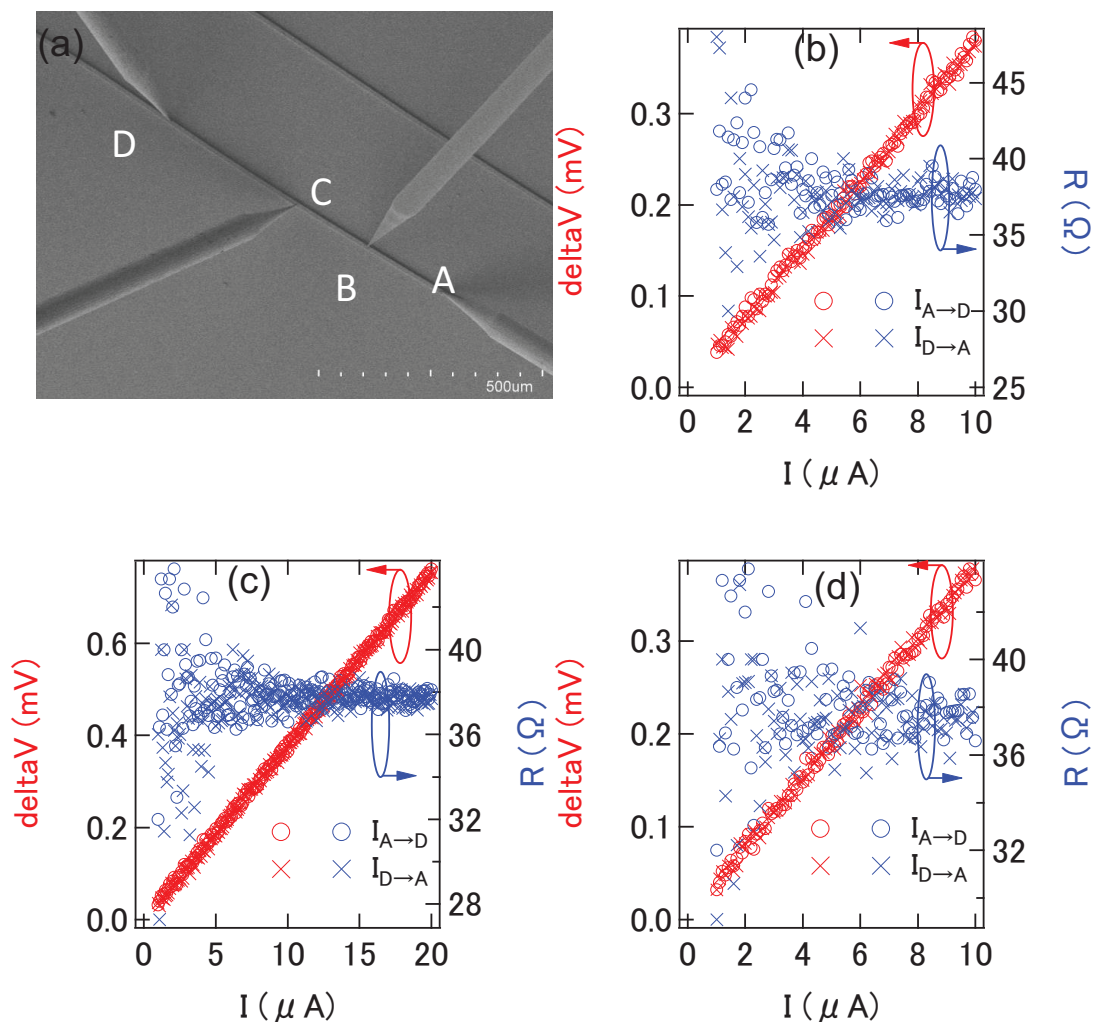


図 5.8: 巻き上げ前の銀短冊における 4 端子電気伝導測定結果。(a) プローブ A～D をコンタクトした状態の SEM 像。磁化はプローブ A からプローブ D に向かって corkscrew 配置で並んでいると考えられる。(b) 電流を 1 μA から 10 μA まで掃引した時の、プローブ B-C 間での電圧の変化を赤色の $\bigcirc$ と $\times$ で、抵抗の変化を青色の $\bigcirc$ と $\times$ で表す。 $\bigcirc$ はプローブ A からプローブ D に向かって電流を流した場合の、 $\times$ は電流の向きを反転させた場合の結果を表す。(c) 電流の掃引幅を 1 μA から 20 μA に変えた測定結果。(d) 電流の掃引幅を 1 μA から 10 μA に変えて再測定した結果。

表 5.6: 巻き上げ前の Ag 短冊における $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ の範囲での電気抵抗平均値。誤差は標準偏差を意味する。下部の添え字は電流の流す方向を、上部の添え字は測定時における電流の掃引幅を表している。例えば、 R_{AD}^{1-10} であれば、電流はプローブ A から D に向かって流し、測定時の電流掃引幅は $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ である。R' は電流掃引幅が $1\ \mu\text{A}$ から $10\ \mu\text{A}$ での再測定の結果を表している。各測定において、プローブをコンタクトしたまま測定条件のみを変化させている。

抵抗値 [Ω]	
R_{AD}^{1-10}	38.318 ± 1.74
R_{DA}^{1-10}	37.635 ± 2.29
R_{AD}^{1-20}	38.111 ± 1.89
R_{DA}^{1-20}	37.012 ± 2.09
$R_{AD}'^{1-10}$	37.269 ± 2.11
$R_{DA}'^{1-10}$	37.975 ± 1.33

5.5 考察

コバルト、銀、タンタルの電気抵抗率は順に、 $5.81 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$ 、 $1.59 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$ 、 $13.1 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$ である [68]。プローブは短冊の上部、つまりタンタルに接地しているが、タンタルの抵抗率が Co や銀に比べて大きいので、電流の大部分は Co や銀を流れると考えられる。ここでは簡単化のため、すべての電流が Co もしくは銀を流れていると仮定する。Co 短冊での測定におけるプローブ B-C 間の距離は $408\ \mu\text{m}$ である。短冊の幅は $9\ \mu\text{m}$ で膜厚は $50\ \text{nm}$ である。図 5.5(b) の電流値が $20\ \mu\text{A}$ 付近の抵抗値は約 $118\ \Omega$ である。抵抗率を $\rho[\Omega\text{m}]$ とすると、抵抗値 R は

$$R = \rho \times \frac{L}{A}, \quad (5.2)$$

で表される。ここで L は物体の長さ [m]、 A は断面積 [m^2] を表す。実験値から抵抗率を計算すると、 $13.0 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$ である。また銀の短冊試料では、実験抵抗値が $37\ \Omega$ 、プローブ B-C 間の距離は $179\ \mu\text{m}$ 、短冊幅が $9\ \mu\text{m}$ 、膜厚が $35\ \text{nm}$ なので、求められる抵抗率は $2.85 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$ である。コバルトと銀の両者において、実験から求めた抵抗率は文献値のおおよそ倍になっている。これは、実際にはタンタルにも少量の電流

が流れていることや、薄膜内の欠陥によるものだと考えられる。

図 5.5 の結果から、Co 短冊では電流を流す方向が Co 短冊の磁化の向きと平行な場合に電気抵抗値が大きくなり、電流を流す方向が Co 短冊の磁化の向きと反平行な場合に電気抵抗値が小さくなっている。一方で、銀の短冊では $10\ \mu\text{A}$ 以下の低電流領域において、抵抗値のばらつきが確認できるが、電流の方向に依存した応答は見られない。これらの結果から、明らかに磁性体の磁化の向きが電気抵抗に影響していることがわかる。まず、磁性体の抵抗変化として第一に考えられるものは、異方性磁気抵抗効果 (AMR) である。これは、強磁性体の磁化方向と電流が流れる方向との“相対角度 θ ” に依存して電気抵抗が変化する現象としてよく知られている。今回の短冊試料では、磁化の方向は電流を流す方向に依存せず一定であると考えられる。電流が磁化の方向と平行である場合、つまり今回の測定では電流がプローブ A からプローブ D に向かって流れているとき、 θ は 0° である。電流の方向が反転すると、 θ は 180° となるが、これは AMR においては θ は 0° と等価であるので抵抗変化は生じない。AMR が関与しているとすれば、Co 短冊の磁化構造が変化していることが考えられる。通常の磁気抵抗効果では、磁場を印加し始めて磁化が飽和するまでの間、つまり磁区が磁場方向に配列する磁化過程で抵抗が急激に変化する。つまり何らかの影響で、Co 短冊の磁区が揃っている状態と揃っていない状態が電流の方向に依存して生み出されれば、抵抗の方向依存性は生じる可能性がある。細線を流れる電流での電磁誘導により誘起される誘導磁場が寄与しているのかもしれない。

Co カイラルメタ分子では、右巻きの試料で電流の方向に依存した抵抗の変化が観測された。この電気抵抗の変化は巻上げ前の短冊試料で見られたものとよく似ていた。一方で左巻きのメタ分子では抵抗の有意な変化は見られなかった。これらの結果から、短冊で見られた電気抵抗の非相反性が、右巻きカイラルメタ分子では保存され、左巻きカイラルメタ分子では打ち消されているといえる。短冊からカイラル状に構造を変化することで、電磁誘導により生じる誘導磁場も変化する。図 5.3(a) に示すような右巻きカイラル構造では、プローブ A からプローブ D の向きに電流を流したとき、 $+x$ 軸方向へカイラル軸上に誘導磁場が誘起される。電流の向きを反転させると、 $-x$ 軸へ方向へカイラル軸上に誘導磁場が誘起される。

左巻きカイラル構造では、図 5.4(a) でのプローブ A からプローブ D に電流を流したとき、右巻きカイラルメタ分子とは反対に、 $-x$ 軸方向へカイラル軸上に誘導磁場が誘

起される。電流の向きを反転させると、誘導磁場の方向も反転し、 $+x$ 軸方向へカイラル軸上に誘導磁場が誘起される。このようにメタ分子のカイラリティに依存して、誘起される磁場の方向は変化する。まとめると、電流の流れる方向へ誘導磁場が生じる場合、電気抵抗の非相反性は保たれる。一方で、電流の流れる方向と反対側へ誘導磁場が生じる場合、電気抵抗に非相反性は打ち消される。今回得られた抵抗の非相反性は磁気カイラル効果ではないといえる。もし磁気カイラル効果が寄与していれば、カイラリティの違いによって電気抵抗の変化の方向が反転するはずである。

これまで議論してきたような電流誘起、もしくは電流によって生じた磁化構造の変化のみが電気抵抗の変化の原因だとするならば、電流の大きな領域で大きな抵抗変化が現れそうである。しかしながら、低電流領域でしか電気抵抗の変化は観測されなかった。これは、低電流領域での過渡的な応答が影響していることも考えられる。例えば、金属表面には通常薄い酸化膜が生じる。このとき、薄膜上面にプローブをコンタクトしていると、ある電圧を印加するまで電子が注入されにくく、高電圧を印加したときと異なる電気抵抗が観測されるかもしれない。

5.6 まとめ

本章では、V字型短冊を巻き上げることで右巻きと左巻きが接続したコバルトカイラルメタ分子を作製し、4端子電気抵抗測定を行った。これまで不可能であったカイラル構造のピッチを、V字の角度を変化させることで制御することが可能となった。比較的保持力の大きなコバルトを磁性材料として用いることで、無磁場下での磁化配置を保存することを試みた。非磁性金属である銀の短冊とコバルト短冊の結果の比較から、コバルト短冊では磁化方向に対して平行に電流を流した場合、 $10\mu\text{A}$ 以下の領域で電気抵抗が増大することが明らかとなった。電流の向きを磁化方向と反平行にすると $10\mu\text{A}$ 以下の領域では電気抵抗は減少した。非磁性金属である銀では、短冊でもカイラルメタ分子でも電気抵抗の方向依存性は観測されなかった。一方、コバルトカイラルメタ分子では、右巻きの場合のみ、コバルト短冊で見られたような電気抵抗の非相反性が観測された。

今回の測定では、電流に対する磁気カイラル効果は確認できなかった。磁気カイラル効果を引き起こす条件は、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れているこ

とである。この2つに関係した原因が考えられる。まず、電子から見て空間反転対称性が破れていない可能性がある。今回実験で用いたコバルトカイラルメタ分子は、その直径が約 $80\mu\text{m}$ である。我々が、地球の曲率を感じる事が無いように、メタ分子を流れる電子がカイラリティを感じるにはマイクロメータサイズは巨大すぎると言える。

次に、時間反転対称性である。時間反転対称性を破るには、磁性があれば、つまり磁化させていけば良い。今回は無磁場下で磁性が保たれるよう、軟磁性金属のパーマロイよりは大きな保磁力が期待できるコバルトを用いている。コバルト薄膜の保磁力は、磁化測定の結果から約 5 mT である。つまり 5 mT 以上の磁場が印加されれば、飽和した磁化の配列は乱れることになる。今回の測定では、微小な構造の電気伝導を調べられる、ナノプローブ測定装置を用いた。この装置では、プローブのコンタクト位置を合わせるために、SEMを用いる。SEMでは、電子銃から放出された電子線を、電子レンズにより生じる磁場で収束させている。試料ステージにおけるこの電子レンズでの磁場が、コバルトの磁化に影響を与える可能性がある。つまり、メタ分子の磁化方向は保たれておらず、電子に対して時間反転対称性が破れていない可能性がある。

これらの原因を排除するためには、より微小なメタ分子を作製すること、保磁力の大きな強磁性金属を用いることが必要となる。メタ分子の更なる微小化は、応力誘起自己巻上げ法を用いれば、原理上は可能である。本論文でのメタ分子の作製には、磁性薄膜とレジストであるSU8の2層から成る短冊を巻き上げている。SU8の膜厚は $5\mu\text{m}$ と非常に分厚く、その弾性応力のため、巻き上がる短冊の直径が大きくなる。つまり、SU8を除いた磁性薄膜のみでの作製が出来れば、メタ分子の微小化は十分可能である。近年では、強磁性薄膜単層のパッドを巻き上げて、直径数 μm のチューブの作製に成功した報告もある [27]。保磁力の大きな磁性体を用いる以外の手法としては、電気伝導測定中に外部から磁場を印加することも挙げられる。

第6章 結論

6.1 本論文の総括

本論文での目的は大きく分けて2つあった。一つは、強磁性金属を直接カイラル形状に加工することである。これを実現するため、応力誘起自己巻上げ法を活用した。これまで報告されていない、短冊に曲率を持たせるといった手法で、短冊の巻き上げ方向を制御しカイラリティの制御されたメタ分子の作製法を確立した。さらに、通常の物質でのバルクに相当するメタマテリアルをつくる時に求められる、メタ分子の配列制御にも成功した。本論文第2章で確立した二段階のフォトリソグラフィと特殊なパターンニングを利用した手法を用いれば、メタ分子を配列させて基板に固定することが可能となる。また、基板固定されていないメタ分子の作製においても、短冊をS字に加工し、巻き上げ方向を制御することに成功した。さらに、V字の短冊を巻き上げることで、右巻きと左巻きのカイラル構造が接続した構造を一度に作製することに成功した。このV字の中心角を制御することで、これまで不可能であったカイラル構造のピッチの制御が出来ることも明らかになった。

本研究で大きく発展させた応力誘起自己巻上げ法は、磁性金属以外にも適応が可能である。例えば、非磁性金属の金や銀、さらに金属ではないSiO₂の巻上げも可能である。またマイクロメートルサイズのカイラル構造は、本研究で注目している磁気カイラル効果のみならず、例えば、微小カイラルアンテナやテラヘルツ帯での偏光素子としても有効である。

本論文では、通常の応力誘起自己巻上げ法での犠牲層にSU8を用いている。SU8は極めて安定した高分子であり、溶媒に溶解することはほとんど無い。したがって、基板から除去する場合は、NMPを吸収させ膨張させ、剥離させる。そのため、本研究で作製したカイラル構造はSU8と金属薄膜の二層から形成されている。このSU8の存在のため、単層での応力誘起自己巻上げ法では必須の、臨界点での乾燥工程が必要ない。

SU8は分厚く安定しているので、自然乾燥での表面張力で構造が破壊されることを防ぐ役割を担っている。

以上のように、本研究では非常に簡便な応力誘起自己巻上げ法を改良し、強磁性金属のカイラル構造の作製に成功した。本研究で作製に成功したカイラル構造の直径は最小で $50\ \mu\text{m}$ である。したがって非磁性金属のカイラル構造を作製し、直径が数十 μm のフェライトロッドを挿すことでも不可能ではないが、そのためには熟練した技術が必要となるだろう。

二つ目の目的は、強磁性カイラルメタ分子に対して、電磁波応答と磁気特性を調べ、磁気カイラル効果の観測につなげることであった。作製に成功した磁気カイラルメタ分子に対し、キャビティを用いたFMR測定とCPWを用いたFMR測定を行った。これらの結果から、カイラルメタ分子の磁気パラメータや、特異な共鳴の存在を明らかにした。カイラルメタ分子をモデル化し、LLG方程式を直接解いた結果から、外部磁場の角度に対する磁化構造が示唆された。本研究で用いたような、微小なカイラル構造での磁気モーメントの振る舞いは、螺旋磁性体やスキルミオンなどに見られるカイラルスピントクスチャとの比較で非常に興味深い。このような特殊なスピントクスチャは例えば、電場で磁場を（磁場で電場を）誘起するマルチフェロイック材料と呼ばれる低温での特殊な結晶構造で見られる。つまり、人工構造を用いてマルチフェロイック材料を生み出すことに繋がるかもしれない。また、カイラル構造でのスピン波の伝播を実験的に進めることが出来れば、スピン波のベリ一位相と絡めた研究に繋がると期待される。

CPW-FMR測定では、エッジガイドモードが生じない実験系で非相反性を観測することに成功した。これは磁気カイラル効果によるものである可能性が高い。より詳細に調べるためには、信号強度の増大が不可欠である。そのためには、線路上のメタ分子の数を増やすことやメタ分子の微小化が有効である。またCPWを用いずに導波管を用いた測定では、メタ分子のすべてにマイクロ波が照射されるため磁気カイラル効果が観測できる期待が持てる。

磁気カイラルメタ分子の電気伝導測定から、磁性金属では電流を流す方向に依存して電気抵抗が変化することが明らかになった。しかしながら、カイラリティを反転させても電気抵抗の変化が反転しなかったので、磁気カイラル効果に依存したものではないと考えられる。電流に対する磁気カイラル効果では無かったが、電気抵抗の変化

にはカイラリティが寄与していることが実験的に示された。

電流に対する磁気カイラル効果が得られなかったことの原因は、まず第一にメタ分子が大きいことである。電磁波と電子を対応させて磁気カイラル効果を考えると、メタ分子を流れる電子がカイラリティを感じるということが重要であると考えられる。しかし、メタ分子の直径は $60\ \mu\text{m}$ 程度と電子に対して巨大である。そのほかの原因として、磁化の方向が保たれていないことが挙げられる。今回は磁性金属として Co を用いた。Co は軟磁性では無いもののその保磁力は約 $5\ \text{mT}$ と大きくはない。したがって、少しの磁場例えば、電子顕微鏡内部の電子レンズからの漏れ磁場を受けて磁化の方向が変化する可能性がある。つまり、電流が流れる方向に平行または反平行に磁化が向いていなかったことが予想される。電流に対する磁気カイラル効果を観測するためには、メタ分子を劇的に微小化させるか、磁場を印加しながらの測定が求められる。

6.2 今後の展望

最後に、これまで何度か述べてきたメタ分子の微小化についての所見と THz 帯での測定について述べる。過去に著者が少し試みたが、時間の都合上行えなかったテーマである。簡単ではないが、時間をかければ達成可能であると考えているので将来これらが達成されることを祈っている。

6.2.1 メタ分子の微小化

本論文では応力誘起自己巻上げ法を用いて、レジスト SU8 と磁性薄膜からなる短冊を巻き上げてカイラルメタ分子を作製した。巻き上げには、磁性薄膜の内部応力が支配的に働いている。一方で SU8 の膜厚は数 μm と非常に厚く、これを曲げるときには大きな弾性力が働いている。すなわち、SU8 の無い、磁性薄膜単層からなる短冊を巻き上げてメタ分子を作製すれば、その直径を格段に小さくすることが可能となる。

具体的には、SU8 の代わりに、有機溶媒に溶解するフォトレジストを用いればよい。例えば、フォトレジスト AZ5218 で短冊をパターンニングし、Py を成膜する。その試料をアセトンに浸せば、短冊下部のレジストは溶解し、Py 薄膜短冊は基板から剥離する。剥離した Py 薄膜は、自身の内部応力を解放するため巻き上がる。

さらに重要な点は、薄膜の内部応力を増大させることである。内部応力は成膜条件によって大きく変化するが、単層では限界がある。そこで、格子間隔の不一致により生じるひずみを利用する手法がある。巻き上がらせたい材料の下に、格子間隔が不一致となる二層膜を成膜しておき、その二層膜により誘起させる応力で巻き上げる手法である [69]。ただし、注意すべきは、これらの手法で作製した微小構造は、非常に脆いため、臨界点での乾燥工程が必須である。

6.2.2 テラヘルツ領域での測定

本研究では、磁気共鳴を利用して磁気カイラル効果を得ようとした。一方、カイラルメタ分子はマイクロメートルサイズなので、テラヘルツ領域に構造共鳴をもつことが期待できる。空間反転対称性の破れた構造での、構造共鳴、つまり光学活性を利用して磁気カイラル効果を発現させることも原理上は可能である。テラヘルツ領域では、メタ分子を固定する透過率の高い材料は限られてくる。例えばパラフィンやシリコンはテラヘルツから見て透明なので、使いやすい。乾燥させたカイラルメタ分子をパラフィン中に分散させて固められるところまでは、実験済みである。またテラヘルツでの実験で、問題となるのが、信号強度の確保である。テラヘルツの光路に出来るだけ多くのメタ分子を配置する必要が求められる。また、光学活性を効率よく引き起こすためには、テラヘルツ光の伝播方向に対して、カイラル軸を垂直にする必要もある。

テラヘルツ光の波長に比べてメタ分子は十分に小さい。そのためテラヘルツ領域での実験では、本論文で述べたメタ分子の大きさの問題はクリアできる。

参考文献

- [1] D. R. Smith, S. Schultz, P. Markos, and C. M. Soukoulis. Determination of Effective Permittivity and Permeability of Metamaterials from Reflection and Transmission Coefficients. *Phys. Rev. B*, Vol. 65, pp. 1–5, 2001.
- [2] N. Katsarakis, T. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, and C. M. Soukoulis. Electric coupling to the magnetic resonance of split ring resonators. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 15, pp. 2943–2945, 2004.
- [3] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 314, No. 5801, pp. 977–980, 2006.
- [4] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs. Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, pp. 4773–4776, Jun 1996.
- [5] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. Experimental verification of a negative index of refraction. *Science*, Vol. 292, No. 5514, pp. 77–79, 2001.
- [6] D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. K. Wiltshire. Metamaterials and negative refractive index. *Science*, Vol. 305, No. 5685, pp. 788–792, 2004.
- [7] J. B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, No. 18, pp. 3966–3969, 2000.
- [8] Mime K., Satoshi T., Kei S., Kiyotaka S., Hisao Y., Ichiro Y., and Yukiharu U. Chiral meta-molecules consisting of gold nanoparticles and genetically engineered tobacco mosaic virus. *Opt. Express*, Vol. 20, No. 22, pp. 24856–24863, Oct 2012.

- [9] S. Tomita, Y. Kosaka, H. Yanagi, and K. Sawada. Chiral meta-interface: Polarity reversal of ellipticity through double layers consisting of transparent chiral and absorptive achiral media. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 041404, Jan 2013.
- [10] S. F. Mason. Optical activity and molecular dissymmetry. *Contemp. Phys.*, Vol. 9, No. 3, pp. 239–256, 1968.
- [11] E. Hecht. *Optics*. Person Education, Boston, Massachusetts, 2013.
- [12] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, 第 Vol. 1 卷. Addison-Wesley, 1964.
- [13] I. Tinoco and M. P. Freeman. The optical activity of oriented copper helices. i. experimental. *J. Phys. Chem.*, Vol. 61, No. 9, pp. 1196–1200, 1957.
- [14] 佐藤勝昭. 光と磁気. 朝倉書店, 初版, 1988.
- [15] L. D. Barron and J. Vrbancich. Magneto-chiral birefringence and dichroism. *Mol. Phys.*, Vol. 51, No. 3, pp. 715–730, 1984.
- [16] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature*, Vol. 390, No. 6659, pp. 493–494, 1997.
- [17] P. Kleindienst and G. H. Wagnière. Interferometric detection of magnetochiral birefringence. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 288, No. 1, pp. 89–97, 1998.
- [18] M. Vallet, R. Ghosh, A. Le Floch, T. Ruchon, F. Bretenaker, and J. Y. Thepot. Observation of magnetochiral birefringence. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 18, p. 183003, 2001.
- [19] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, and M. Verdaguer. Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets. *Nat. mat.*, Vol. 7, No. 9, pp. 729–734, 2008.
- [20] O. N. Singh and A. Lakhtakia. *Electromagnetic Fields in Unconventional Materials and Structures*. Wiley-Interscience, 2004.

- [21] I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Rõm, and U. Nagel. One-way transparency of four-coloured spin-wave excitations in multiferroic materials. *Nat. Commun.*, Vol. 5, p. 3203, 2014.
- [22] N. Sawada, K. and Nagaosa. Optical magnetoelectric effect in multiferroic materials: Evidence for a lorentz force acting on a ray of light. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 23, p. 237402, 2005.
- [23] K. Fang, Z. Yu, and S. Fan. Realizing effective magnetic field for photons by controlling the phase of dynamic modulation. *Nat. Photonics*, Vol. 6, No. 11, pp. 782–787, 2012.
- [24] Y. Okamura, F. Kagawa, S. Seki, M. Kubota, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Microwave Magnetochiral Dichroism in the Chiral-Lattice Magnet Cu₂OSeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 197202, No. May, pp. 1–5, 2015.
- [25] S. Tomita, K. Sawada, A. Porokhnyuk, and T. Ueda. Direct Observation of Magnetochiral Effects through a Single Metamolecule in Microwave Regions. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 113, No. 23, p. 235501, 2014.
- [26] A. Saedi and M. J. Rost. Thermodynamics of deposition flux-dependent intrinsic film stress. *Nat. Commun.*, Vol. 7, p. 10733, 2016.
- [27] R. Streubel, J. Lee, D. Makarov, M. Y. Im, D. Karnaushenko, L. Han, R. Schäfer, P. Fischer, S. K. Kim, and O. G. Schmidt. Magnetic microstructure of rolled-up single-layer ferromagnetic nanomembranes. *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 2, pp. 316–323, 2014.
- [28] E. J. Smith, D. Makarov, S. Sanchez, V. Fomin, and O. G. Schmidt. Magnetic Microhelix Coil Structures. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, No. 9, p. 097204, aug 2011.
- [29] J. Kishine, I. V. Proskurin, and A. S. Ovchinnikov. Tuning magnetotransport through a magnetic kink crystal in a chiral helimagnet. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, No. 1, p. 017205, 2011.

- [30] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature*, Vol. 465, No. 7300, pp. 901–904, jun 2010.
- [31] S. Bordacs, I. Kezsmarki, D. Szaller, L. Demko, N. Kida, H. Murakawa, Y. Onose, R. Shimano, T. Room, U. Nagel, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura. Chirality of Matter Shows Up via Spin Excitations. *Nat. Phys.*, Vol. 8, No. 10, pp. 734–738, 2012.
- [32] 近角聡信. 強磁性体の物理（上）. 裳華房, 1978.
- [33] 阿部英太郎. マイクロ波. 東京大学出版, 1983.
- [34] 三俣千春. 磁気工学の解析法. 共立出版, 2013.
- [35] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 第7th版, 1995.
- [36] Y. Ajiro, H. Yamazaki, Kawaguchi K., H. Nobuyoshi, and T. Shinjo. Ferromagnetic resonance of Fe/Mg Multilayer Films with Artificial Superstructure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 58, No. 9, pp. 3339–3346, 1989.
- [37] J. P. Park and P. A. Crowell. Interactions of spin waves with a magnetic vortex. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 16, p. 167201, 2005.
- [38] M. Mochizuki and N. Nagaosa. Theoretically predicted picosecond optical switching of spin chirality in multiferroics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, No. 14, p. 147202, 2010.
- [39] V. K. Dugaev, P. Bruno, B. Canals, and C. Lacroix. Berry phase of magnons in textured ferromagnets. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, No. 2, p. 024456, 2005.
- [40] V. Y. Prinz, V. A. Seleznev, A. K. Gutakovsky, A. V. Chehovskiy, V. V. Preobrazenskii, M. A. Putyato, and T. A. Gavrilova. Free-standing and overgrown InGaAs / GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. *Physica E*, Vol. 6, pp. 828–831, 2000.
- [41] M. Huang, F. Cavallo, F. Liu, and M. G. Lagally. Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes. *Nanoscale*, Vol. 3, No. 1, pp. 96–120, jan 2011.

- [42] C. Müller, M. S. Khatrı, C. Deneke, S. Fähler, Y. F. Mei, E. Bermúdez Ureña, and O. G. Schmidt. Tuning magnetic properties by roll-up of Au/Co/Au films into microtubes. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, No. 10, p. 102510, 2009.
- [43] E. J. Smith, D. Makarov, and O. G. Schmidt. Polymer delamination: towards unique three-dimensional microstructures. *Soft Matter*, Vol. 7, No. 24, p. 11309, 2011.
- [44] J. Jorzick, S. O. Demokritov, B. Hillebrands, M. Bailleul, C. Fermon, K. Y. Guslienko, A. N. Slavin, D. V. Berkov, and N. L. Gorn. Spin wave wells in nonellipsoidal micrometer size magnetic elements. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, No. 4, p. 047204, 2002.
- [45] S. Mendach, J. Podbielski, J. Topp, W. Hansen, and D. Heitmann. Spin-wave confinement in rolled-up ferromagnetic tubes. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, No. 26, p. 262501, 2008.
- [46] F. Balhorn, S. Mansfeld, A. Krohn, J. Topp, W. Hansen, D. Heitmann, and S. Mendach. Spin-Wave Interference in Three-Dimensional Rolled-Up Ferromagnetic Microtubes. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, No. 3, p. 037205, jan 2010.
- [47] F. Balhorn, S. Jeni, W. Hansen, D. Heitmann, and S. Mendach. Axial and azimuthal spin-wave eigenmodes in rolled-up permalloy stripes. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, No. 22, p. 222402, 2012.
- [48] Toshiyuki Kodama, Minoru Fujii, Taishi Nakano, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi. Enhancement of upconversion luminescence of Er and Yb co-doped Y₂O₃ nanoparticle by Ag half-shell. *Optical Materials*, Vol. 35, No. 12, pp. 2394–2399, 2013.
- [49] 高梨弘毅. 磁気工学入門. 共立出版株式会社, 第2版, 2010.
- [50] J. P. Nibarger, R. Lopusnik, Z. Celinski, and T. J. Silva. Variation of magnetization and the Landé g factor with thickness in Ni-Fe films. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, pp. 93–95, 2003.
- [51] F. Giesen, J. Podbielski, and D. Grundler. Mode localization transition in ferromagnetic microscopic rings. *Phys. Rev. B*, Vol. 76, No. 1, p. 014431, jul 2007.

- [52] R. Streubel, L. Han, F. Kronast, A. A. Ünal, O. G. Schmidt, and D. Makarov. Imaging of buried 3D magnetic rolled-up nanomembranes. *Nano Lett.*, Vol. 14, No. 7, pp. 3981–3986, 2014.
- [53] R. Streubel, F. Kronast, P. Fischer, D. Parkinson, O. G. Schmidt, and D. Makarov. Retrieving spin textures on curved magnetic thin films with full-field soft X-ray microscopies. *Nat. Commun.*, Vol. 6, p. 7612, 2015.
- [54] J. M. Shaw, H. T. Nembach, and T. J. Silva. Determination of spin pumping as a source of linewidth in sputtered Co 90Fe 10/Pd multilayers by use of broadband ferromagnetic resonance spectroscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 85, No. 5, pp. 1–10, 2012.
- [55] C. E. Patton, C. H. Wilts, and F. B. Humphrey. Relaxation processes for ferromagnetic resonance in thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, No. 3, pp. 1358–1359, 1967.
- [56] B. Heinrich, J. F. Cochran, and R. Hasegawa. FMR linebroadening in metals due to two-magnon scattering. *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, No. 8, pp. 3690–3692, 1985.
- [57] J. M. Shaw, H. T. Nembach, T. J. Silva, and C. T. Boone. Precise determination of the spectroscopic g -factor by use of broadband ferromagnetic resonance spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, Vol. 114, No. 24, p. 243906, 2013.
- [58] C. Y. Hung, M. Mao, S. Funada, T. Schneider, L. Miloslavsky, M. Miller, C. Qian, and H. C. Tong. Magnetic properties of ultrathin NiFe and CoFe films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 9, p. 6618, 2000.
- [59] N. Pérez, M. Melzer, D. Makarov, O. Ueberschär, R. Ecke, S. E. Schulz, and O. G. Schmidt. High-performance giant magnetoresistive sensorics on flexible Si membranes. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 106, No. 16, p. 153501, 2015.
- [60] T. Kodama, S. Tomita, T. Kato, D. Oshima, S. Iwata, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, N. Hosoi, and H. Yanagi. Ferromagnetic Resonance of a Single

- Magnetochiral Metamolecule of Permalloy. *Phys. Rev. Appl.*, Vol. 6, No. 2, p. 024016, 2016.
- [61] M. E. Hines. Reciprocal and nonreciprocal modes of propagation in ferrite stripline and microstrip devices. *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.*, Vol. 19, No. 5, pp. 442–451, May 1971.
- [62] B. K. Kuanr, V. Veerakumar, R. Marson, S. R. Mishra, R. E. Camley, and Z. Celinski. Nonreciprocal microwave devices based on magnetic nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, No. 20, p. 202505, 2009.
- [63] J. De La Torre Medina, J. Spiegel, M. Darques, L. Piraux, and I. Huynen. Differential phase shift in nonreciprocal microstrip lines on magnetic nanowired substrates. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, No. 7, p. 072508, 2010.
- [64] T. Ueda and M. Akiyama. Nonreciprocal Phase-Shift Composite Right / Left Handed Microstrip Lines. *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 45, No. 10, pp. 4203–4206, 2009.
- [65] T. Kodama, S. Tomita, N. Hosoi, and H. Yanagi. Fabrication and ferromagnetic resonance of cobalt chiral meta-molecule arrays. *Appl. Phys. A*, Vol. 122, No. 1, p. 41, 2016.
- [66] Flavia Pop, Pascale Auban-Senzier, Enric Canadell, Geert L J a Rikken, and Narcis Avarvari. Electrical magnetochiral anisotropy in a bulk chiral molecular conductor. *Nat. Commun.*, Vol. 5, No. May, p. 3757, 2014.
- [67] G L Rikken, J Fölling, and P Wyder. Electrical magnetochiral anisotropy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 23, p. 236602, 2001.
- [68] 国立天文台編. 理科年表. 丸善出版, 2016.
- [69] J. Zang, M. Huang, and F. Liu. Mechanism for Nanotube Formation from Self-Bending Nanofilms Driven by Atomic-Scale Surface-Stress Imbalance. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, No. 14, p. 146102, apr 2007.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究の機会と指針を与えてくださり、暖かくそして厳しくご指導していただいた本学物質創成科学研究科柳久雄教授、香月准教授に深く感謝致します。また、鋭い御指南とアドバイス、励ましのお言葉をいただいた石墨淳助教、富田知志助教に深く感謝致します。本研究で使用したマグネトロンスパッタリング装置を快く使用させてくださり、磁気物性の深い知識を与えた下さった細糸信好准教授に心より感謝いたします。副指導教員として五年の間、時に厳しく、暖かくご指導いただいた太田淳教授に心より感謝いたします。また、CPW-FMR測定でお世話になりました東北大学の北上修教授、岡本聡准教授、菊池伸明助教に感謝いたします。メタ分子の磁化測定でお世話になりました名古屋大学の岩田聡教授、加藤剛志准教授、大島大輝助教に感謝いたします。本研究において実りある議論をさせて頂いた、理化学権所 SPring8 の澤田桂博士、福岡大学の中山和之助教に感謝いたします。マイクロマグネティックス計算で大変お世話になりました物質材料研究機構の三俣千春博士に感謝いたします。

装置の使用法、その解釈にいたるまでお世話になりました技術職員の皆様に感謝いたします。生意気の若輩者であった私を受け入れて下さった諸先輩方に感謝いたします。研究討論への参加、および人間形成の場を与えてくださった博士課程水野齊氏、Jennifer T. damasco Ty 氏に感謝致します。協調性を学ばせて頂いた同修士および博士課程の皆様に感謝いたします。