

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13942

研究課題名(和文) 磁性ガーネットの酸素欠損濃度と磁気異方性の電氣的制御の研究

研究課題名(英文) Research on Electrical Control of the Concentration of Oxygen Deficiency and Magnetic Anisotropy of the Magnetic Garnet

研究代表者

清水 大雅 (Shimizu, Hiromasa)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：磁気光学空間光変調器における表示素子用材料として、磁性ガーネットを取り上げ、その磁気異方性や電気抵抗を製膜時の酸素添加の有無によって制御することに成功した。また4端子法を用いて、磁性ガーネット薄膜のホール効果と抵抗を測定したところ、印加磁場の絶対値が大きくなる(5 kG以上)とホール抵抗が2～4桁減少した。ホール抵抗の減少は、抵抗の減少に伴って観測された。本現象は磁場印加に伴う抵抗変化現象であり、今後上記抵抗変化現象を利用して空間光変調器への応用を検討する。

研究成果の概要(英文)：We have observed the change of the magnetic anisotropy and resistivity of magnetic garnet thin films for displaying element towards magneto-optical spatial light modulators (MOSLM). We have measured the hall resistance and resistivity of the films by using the four probe method, and observed decrease of the hall resistivity (1/100~1/10000). This phenomena coexisted with the change of the resistivity. This is a magnetic field induced resistivity change, and will be applied to MOSLM.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：強磁性体 磁気光学効果 異種基板への製膜 磁気異方性 空間光変調器

1. 研究開始当初の背景

強磁性体はN極とS極の向き(磁化)を保つ性質 = 不揮発性を持っている。強磁性体もつ不揮発性はハードディスクや磁気ランダムアクセスメモリに応用されている。磁化を反転するには、通常コイルに電流を流して外部から磁界を印加する必要があるが、大きな電流を必要とし、効率が悪い。外部磁界によらない磁化反転方式として、強磁性金属におけるスピン注入磁化反転(M. Tsoi et al., Phys. Rev. Lett. 80, 4281 (1998))や電圧印加磁化反転(Y. Shioda et al., Appl. Phys. Express, 2, 063001 (2009))が報告されている。強磁性金属の新しい磁化反転方式は磁気ランダムアクセスメモリへの応用の観点から現在も活発に研究されている。本研究では強磁性体としてフェリ磁性の絶縁体である磁性ガーネットに着目する。磁性ガーネットの中で一般的なイットリウム鉄ガーネット(YIG)は $Y_3Fe_5O_{12}$ ($3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$)の組成をもつ。5個のFeイオンのうち3個のFeイオンのスピンの向きが上向きに、2個のFeイオンのスピンの向きが下向きに揃い、差し引き1個のFeイオンのスピン磁気モーメントが担うフェリ磁性を示す。YIGは可視光から近赤外光にかけて大きな磁気光学効果と光透過率を示す。磁気光学効果の一種であるファラデー効果は光の透過時に磁化の大きさに応じて偏光面が回転する現象であり、光アイソレータや空間光変調器に応用されている(K. H. Chung et al., J. Magn. Soc. Jpn., 32, 114 (2008).)。磁性ガーネットの磁化をコイルを使わずに反転することができれば、高速・高効率・高精細な空間光変調器を実現できると考えられるが、研究例は少ない。

2. 研究の目的

高効率な磁気記録方式の観点から、外部磁界によらない磁性体の磁化反転の実現が求められている。これまで強磁性金属の磁化を電流や電圧の印加によって反転する研究が実証されてきた。本研究では絶縁性のフェリ磁性体で磁気光学効果が大きく、磁化反転による空間光変調器へ応用可能な磁性ガーネットに着目する。「磁性ガーネットの酸素欠損濃度と磁気異方性の電氣的制御の研究」を研究課題とし、磁性ガーネットを還元性の強い金属と接触させ、通電時の酸化還元反応による酸素欠損濃度の変化と抵抗変化現象を通じて、磁性ガーネットの磁気異方性を電氣的に制御することを目的とする。本研究により高効率、高速な磁化反転と高精細の空間光変調器への応用を目指す。

3. 研究の方法

本研究は研究課題である「磁性ガーネットの酸素欠損濃度と磁気異方性の電氣的制御」を実現するために、磁性ガーネット薄膜の製膜、抵抗変化現象の観測のための電極の形成、磁性ガーネットの電気抵抗の測定と

抵抗変化現象の観測、磁性ガーネットの電圧誘起磁化反転の実証することを主眼とする。上記の研究項目を実現するために以下の通り研究を行った。

【磁性ガーネット試料の作製】

抵抗変化現象や磁気異方性を制御する対象となる磁性ガーネット薄膜を製膜した。空間光変調器への応用を見据えると、薄膜に垂直方向に磁化しやすい垂直磁気異方性をもつ磁性ガーネットが望ましい。したがって、非磁性のガーネット基板(GGG 基板)上にガドリニウム鉄ガーネット($GdIG$, $Gd_3Fe_5O_{12}$)薄膜を製膜した。Gdの一部をBiで置換すると磁気光学効果が増大することが知られており、Bi置換量を変えた試料を製膜した。GdIG薄膜はスパッタリング法、および、有機金属分解法(Metal Organic Decomposition; MOD法)によって製膜した。同時に磁気光学効果の大きい磁性ガーネットとして知られるCe置換イットリウム鉄ガーネット($Ce:YIG$, $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$)薄膜をスパッタリング法によって製膜した。

【抵抗変化現象観測のための電極の形成】

磁性ガーネット薄膜において抵抗変化現象を実現するため、還元性の金属として一般的なTiを電極として製膜した。磁性ガーネットの抵抗率は $10^{10} \sim 10^{12} \Omega cm$ と高い。電極間距離を $1 \sim 10 \mu m$ とした素子構造を電子ビーム描画装置とリフトオフにより製膜した。

【磁性ガーネットの電気抵抗の測定】

電流電圧特性を測定し、電極を形成した直後の電気抵抗を測定した。電気抵抗の電極構造依存性により、磁性ガーネットの抵抗率を明らかにした。

【磁性ガーネットの抵抗変化現象の観測】

磁性ガーネット試料にフォーミングと呼ばれる徐々に電圧を印加するプロセスを施し、抵抗変化現象における二つの準安定状態(高抵抗状態 / 低抵抗状態)のうち、高抵抗状態を実現すべく電気伝導特性を測定した。高抵抗状態の試料に電圧を印加し、高抵抗状態と低抵抗状態の二つの準安定状態間の抵抗変化現象を起こすことを目標とした。電極間距離を変化させた試料を評価し、抵抗変化現象の実現を目指した。またTi電極を作製後に不活性化ガス中で熱処理を施し、Ti / 磁性ガーネット間の密着性や接触抵抗を改善し、抵抗の低減と抵抗変化現象の実現を目指した。

【磁性ガーネットの電圧誘起磁化反転の実証】

磁性ガーネット薄膜の抵抗変化現象と磁気光学効果の測定系のセットアップを組み合わせ、試料に電圧を印加しながらファラデー回転角、ホール効果を測定し、低抵抗状態

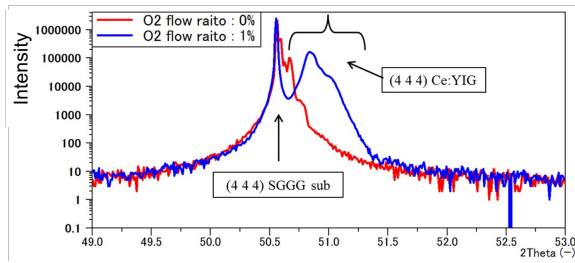


図1 Ce:YIG 試料の X 線回折測定結果

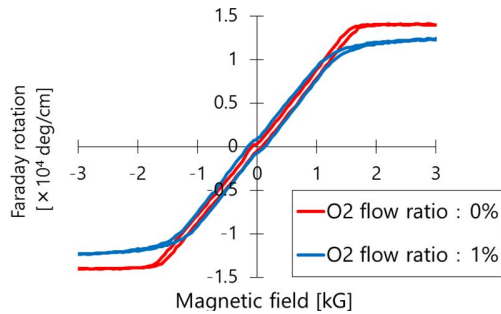


図2 Ce:YIG 試料の波長 600nm におけるファラデー回転角の磁場依存性。磁界は試料面に垂直方向に印加。室温にて測定。

と高抵抗状態における磁化特性、特に、磁化を反転させるのに必要な磁界の大きさである保磁力、及び、残留磁化の大きさを評価した。電圧を印加する前後における磁化特性の変化を観測し、磁性ガーネットの電圧誘起磁化反転を実証することを目指した。

4. 研究成果

Bi 置換 GdIG、Ce 置換 YIG、Ce 無置換 YIG のうち、電気伝導特性の測定に成功した Ce:YIG、YIG の製膜について紹介する。非磁性の単結晶ガーネット基板である (1 1 1) SGGG 基板上にマグネトロンスパッタにより Ce:YIG 薄膜を製膜した。ターゲットには $Ce_{0.6}Y_{2.4}Fe_5O_x$ セラミックターゲットを用い、入射電力 50 W、スパッタ時圧力 8 Pa とした。

純 Ar ガス 10 sccm、Ar ガスに O_2 が 1% 含有されたガス 10 sccm の 2 つのガス流量条件のもとで作製した。製膜時の基板温度は 600 °C とした。試料は黄緑～茶色に着色していた。図 1 に X 線回折測定結果を示す。X 線回折測定結果より試料は単結晶であることがわかる。Ce:YIG には Ce_2O_3 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 の 3 種類の酸化物が含まれ、酸素欠損の影響が Ce、Y、Fe の酸化過程に及ぼす影響は明らかではない。そこで、別途 Ce を含まない YIG をマグネトロンスパッタにより製膜した。Ce:YIG の製膜と同様に、純 Ar ガス 10 sccm、Ar ガスに O_2 が 1% 含有されたガス 10 sccm の 2 つのガス流量条件のもとで作製した。

作製した試料について光学遅延変調法を用いて、磁気光学効果を測定した。図 2 に波長 600 nm におけるファラデー回転角の磁場依存性の測定結果を示す。図 2 から、Ce:YIG、YIG とともに試料面に垂直方向に磁化するのに必要な磁界が酸素流量比の低い試料、

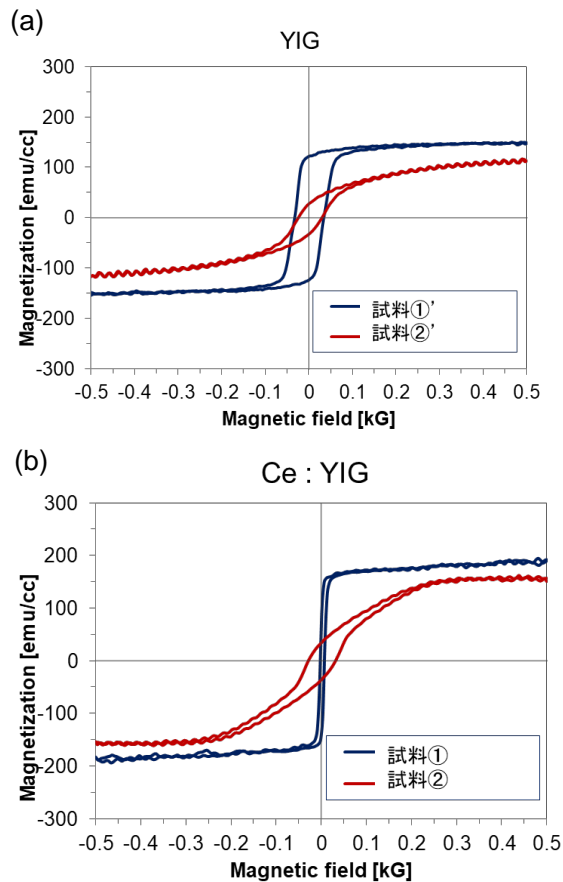


図3 (a) YIG, (b) Ce:YIG 試料の磁化特性の測定結果

で大きいことがわかった。試料、
' に対して基板面内に磁界を印加したときの磁化特性の測定結果を図 3 に示す。磁性ガーネット中の Fe^{3+} は 5 つの d 軌道を電子が占有するため、特定の方向に磁化しやすい磁気異方性は示さない。しかしながら、酸素を加えずに製膜した試料、' では、' に比べて磁化が面内に向きやすい性質を示した。同じ傾向は Ce:YIG、YIG とともに見られる。製膜時に酸素を導入しなかった試料、' では結晶中に酸素欠損が生じて結晶格子が歪み、あるいは、キャリアが余分に発生し、Fe イオンの 3+ の一部の価数が 2+ に変わり、面内磁気異方性が現れたと考えられる。また、ファラデー回転角は製膜時の酸素流量比が小さい試料、' が大きくなった。これは、Fe イオンの磁気モーメントの総和が酸素欠損により大きくなったことが一因と考えられる。

酸素欠損が生じたのであれば、試料の電気抵抗が増減するとの予測のもと、作製した試料の電気抵抗を測定した。試料上に電子線描画と電極金属の蒸着・リフトオフにより電極 (Ti 10 nm / Au 50 nm) を作製した。描電極の形状は $300 \times 300 \mu m^2$ の正方形とし、電極間距離を 1, 5, 10, 15 μm の 4 種類とした。図 4 に各試料の I-V 特性の測定結果を示す。図 4 より Ce:YIG 試料 は試料 と比較すると約 25 倍大きな電流が流れることが分かる。これは Ce:YIG 試料 中に酸素欠損が生じて Fe,

Ce イオンの価数が変わり不純物準位が形成され、ホッピング伝導により電流が流れやすくなったためであると考えられる。YIG 試料では電気抵抗の変化はより顕著であり、酸素を添加せずに製膜した試料①では、mA オーダーの電流が流れて導電性が現れ、②と比較して抵抗率が7桁違う結果となった。製膜時の酸素添加の影響はCeを含まないYIG試料の方がより顕著である。

以上の実験結果より、磁性ガーネットの磁気異方性や電気抵抗を製膜時の酸素添加の有無によって制御することに成功した。

上記で述べた電気抵抗の評価は2端子法によるものである。2端子法により測定された抵抗値には、磁性ガーネット薄膜-電極金属間での接触抵抗の影響が含まれている可能性があり、正確に抵抗率を評価できていないという問題がある。そこで、4端子法(Van der Pauw 法)を用いて試料の電気的特性を評価した。4端子法による測定では、抵抗率と同時に Hall 効果も測定でき、試料のキャリア密度を推定できる。キャリア密度の値と製膜時

の O_2 流量比の違いによる試料の磁気異方性、電気的な特性の関連を定量的に評価できると考えた。電極作製には、メタルマスクによる電子線蒸着を用いた。メタルマスクには、一辺の長さを 3 mm とした正方形の 4 つの頂点に、直径 0.6 mm の円形の穴を開けた銅板を使用した。Ti 50 nm / Au 300 nm を蒸着し、電極とした。作製した試料をプリント基板にマウントし、4 つの電極からワイヤボンディングによりアルミ線をボンディングし、電磁石により磁場を印加した状態での IV 特性の評価を可能とした。

酸素流量比0%で製膜したYIG薄膜の抵抗率の評価のための IV 特性を測定した。印加電流 0.1 nA ~ 10 μ A で室温にて測定を行った。IV 特性に線形性が見られる 50 μ A 時点での抵抗値をもとに YIG 薄膜の抵抗率を算出した結果、 $0.70 \cdot m$ となった。図 5 に YIG 薄膜の Hall 電圧、端子間電圧(抵抗に比例)の磁場依存性を示す。印加磁場は -10 ~ 10 kG、印加電流は 0.1, 1, 10 μ A とした。図 5 より、印加磁場の絶対値が大きくなる(5 kG 以上)とホール抵抗が 2~4 桁減少した。ホール抵抗の減少は、抵抗の減少(約半分)に伴って見られた。ホール抵抗の減少は印加電流の増加に伴って起きやすくなるという傾向が確認された。本現象は磁場印加に伴う抵抗変化現象であり、ホール電圧に 2~4 桁の変化が現れることが特徴的である。図 2 で示すファラデー回転角の磁場依存性の測定結果と比較すると、試料の磁化に比例するファラデー回転角が飽和する磁場の大きさと、ホール電圧・抵抗が変化する磁場の大きさが異なることがわかる。抵抗スイッチング現象と磁場印加の関連については、金属・ハイブリッド材料における現象が報告されている(秋永他応用物理 70 巻第 3 号 p313-316)。磁性ガーネット薄膜本体における現象というよりも、電極金属と磁性ガーネットの界面における抵抗の変化を観測している可能性がある。今後もメカニズムを考察し、学会発表していきたい。

また、酸素流量比を 1% で製膜した YIG および Ce:YIG 試料についても同様の測定を行ったが、電圧を観測することができず測定を行うことができなかった。これは、試料の抵抗値が酸素流量比 0% で製膜した YIG 試料に比べ非常に高かったために現れる電圧が非常に小さくなってしまったことが考えられる。

今後、金属酸化物の一部に見られる抵抗変化現象と、抵抗変化時の金属イオンの価数の変化を、磁性ガーネットへ応用することで、1 磁性ガーネット試料において抵抗変化現象と磁化反転を組み合わせた磁気異方性の制御を通じた光変調素子や空間光変調器への応用を目指す。磁性ガーネット試料の磁気異方性を利用する本研究の手法は、画素の小型化、アレイ化に適しており、立体像再生のための空間光変調器実現のための基盤となり得る。

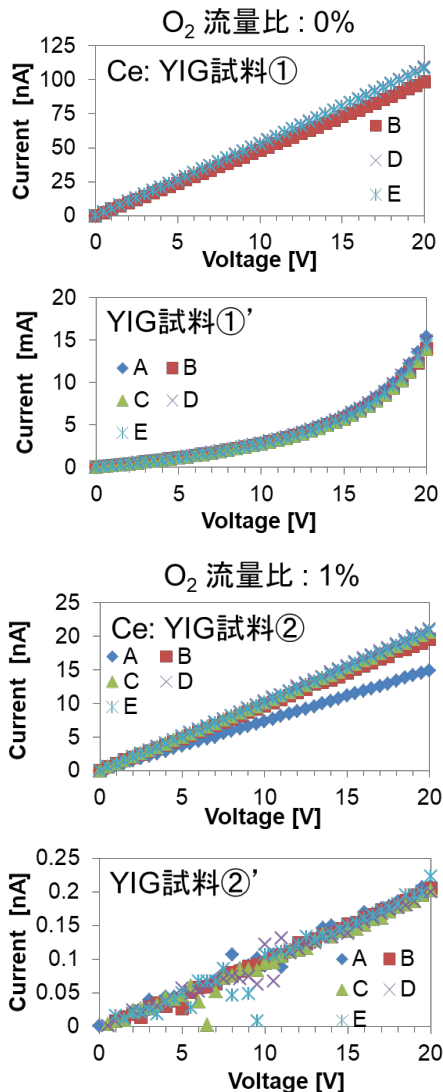


図 4 YIG, Ce:YIG 試料の電気伝導特性の測定結果

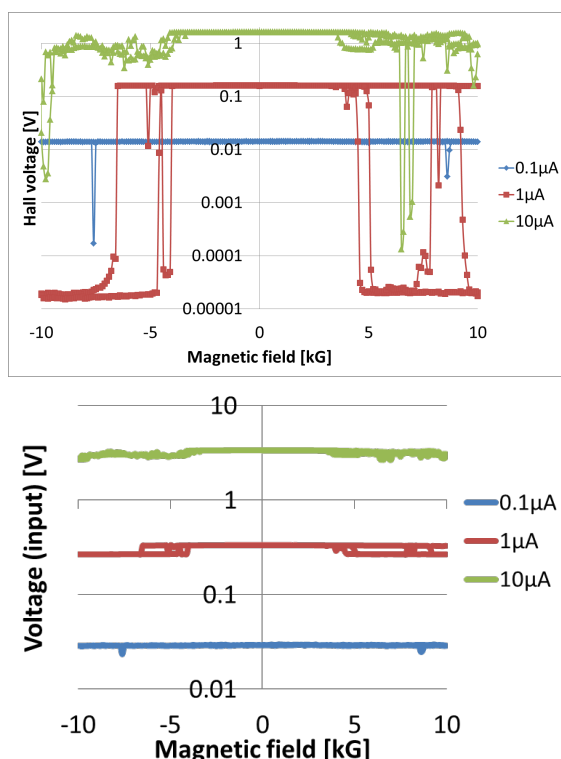


図 5 Hall 電圧(上)と端子間電圧(抵抗、下)の磁場依存性の測定結果

また、磁性ガーネット試料の製膜方法として、単結晶基板上へのマグネトロンスパッタを取り上げてきた。非晶質で安価のガラス基板を含む、多種多様な基板上に磁性ガーネット試料を製膜することができれば、製造コストの点で有利である。そこで有機金属堆積法(Metal Organic Decomposition Method)を用いてピスマス置換ガドリニウム鉄ガーネット薄膜やピスマス置換イットリウム鉄ガーネット薄膜を単結晶基板やガラス基板上に製膜してきた。磁性ガーネットがガラス基板上で結晶化するための温度の最適化や Bi 置換量を制御し、単結晶基板上に製膜した単結晶磁性ガーネット試料と比較して 70~80% のファラデー回転角を示す多結晶磁性ガーネット試料の製膜に成功している[雑誌論文 -]。本製膜手法は電子・光デバイスの基板である Si 基板上にも適用可能であり、画像表示デバイスのみならず、光通信デバイス用途にも適用可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

清水大雅 「磁性ガーネット薄膜の新規磁化反転方式の開発と空間光変調器への応用」技術情報誌 TELECOM FRONTIER 2017 年 11 月号 97 ページ 査読無
Danish A. Wahid, Toshiyuki Morioka, Hiromasa Shimizu, "Preparation of Bi₂Gd₁Fe₅O₁₂ magnetic garnet films

showing Faraday rotation of 36.3 deg./μm on glass substrates by metal organic decomposition method", IEICE Electronics Express, **13** 20161011 (2016). DOI: 10.1587/elex.13.20161011 査読有

D. A. Wahid, J. Sato, M. Hosoda, and H. Shimizu, "Preparation and Characterization of Bi substituted gadolinium iron garnet Bi_xGd_{3-x}Fe₅O₁₂ films with x = 1 to 2.5 by Enhanced Metal Organic Decomposition method", Journal of the Magnetics Society of Japan, **40** (2016). DOI: 10.3379/msjmag.1605R007 査読有

D. A. Wahid, T. Hattori, J. Sato, and H. Shimizu, "Preparation and Characterization of Bi substituted gadolinium iron garnet Films by Metal Organic Decomposition and their Dependence on Annealing Gases", Journal of the Magnetics Society of Japan, **39** 100 (2015). DOI: 10.3379/msjmag.1504R007 査読有

[学会発表](計 15 件)

上北崇弘, 太田雅也, 森岡俊行, 河原正美, 佐村剛, 清水大雅, 「有機金属分解法による Si 導波路側壁への Bi_{2.5} 置換 Bi:YIG 薄膜の製膜と評価」2018 年春季第 65 回 応用物理学関係連合講演会 2018 年 3 月

清水大雅, 「シリコン・ガラス基板上への磁性ガーネットの製膜と集積光アイソレータへの応用」2017 年電子情報通信学会ソサイエティ大会(招待講演) 2017 年 9 月

清水大雅, 「フォトニクスとスピン・磁性」2017 年秋季 第 78 回 応用物理学学会 学術講演会(招待講演) 2017 年 9 月

上北崇弘, 森岡俊行, 清水大雅, 「有機金属堆積法によるガラス基板上への Bi_{2.5} 置換 YIG 薄膜の作製と評価」2017 年秋季第 78 回 応用物理学学会 学術講演会 2017 年 9 月

森岡俊行, 清水大雅, 「有機金属分解法による Si 基板上への Bi 置換 YIG 薄膜の製膜と通信波長帯におけるファラデー回転角の評価」2017 年秋季第 78 回 応用物理学学会 学術講演会 2017 年 9 月

太田雅也, 清水大雅, 「側壁に磁性ガーネット薄膜を配置した Si 細線導波路における非相反位相変化の解析」2017 年春季第 64 回 応用物理学関係連合講演会 2017 年 3 月

Toshiyuki MORIOKA, Masashi HOSODA, and Hiromasa SHIMIZU "Faraday Rotation Spectra of Bi-substituted YIG Thin Films with thinner YIG buffer layer on Glass Substrates by Metal Organic

Decomposition Method” 2017 年春季 第 64 回 応用物理学関係連合講演会 2017 年 3 月

遊部健斗, 阿部拓真, 清水大雅, 「磁性ガーネットの電気的特性と製膜条件の関連性」 2017 年春季 第 64 回 応用物理学関係連合講演会 2017 年 3 月

D. A. Wahid, T. Morioka, and H. Shimizu, “Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Films on Glass and Silicon Substrates by Metal Organic Decomposition Method for Photonic Integrated Circuits” The 2016 International conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2016) 2016 年 9 月

阿部拓真, 遊部健斗, 清水大雅 「Ce 置換 YIG 薄膜の磁気光学効果・光吸収特性と製膜時の酸素流量比の関連性の評価」 2016 年秋季第 77 回応用物理学学会学術講演会 2016 年 9 月

D. A. Wahid, T. Morioka, and H. Shimizu “Preparation and Characterization of Bi substituted gadolinium iron garnet (Bi:GdIG) on glass substrates by MOD method with GdIG buffer layer” ,2016 年秋季第 77 回応用物理学学会学術講演会 2016 年 9 月

D. A. Wahid, J. Sato, M. Hosoda, and H. Shimizu “Preparation and Characterization of Bi substituted gadolinium iron garnet with high Bi substitution on glass substrates by Enhanced Metal Organic Decomposition method” 第 18 回結晶成長国際会議 (ICCGE-18) 2016 年 8 月

Danish Abdul Wahid, Jo Sato, Masashi Hosoda, and Hiromasa Shimizu “Preparation and Characterization of Bi substituted gadolinium iron garnet ($\text{Bi}_x\text{Gd}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films with $x = 1$ to 2.5 by Enhanced Metal Organic Decomposition method” 2016 年春季 第 65 回 応用物理学関係連合講演会 2016 年 3 月

細田 昌志、佐藤 謙、ダニシュ アブドゥルワヒド、清水 大雅 「有機金属堆積法によるガラスおよびシリコン基板上への $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の作製と評価」 2016 年春季 第 65 回 応用物理学関係連合講演会 2016 年 3 月

佐藤謙、Danish Abdul Wahid、細田昌志、清水大雅 「MOD 原液の混合によるガドリニウム鉄ガーネット薄膜の作製と評価」 2015 年電子情報通信学会ソサイエティ大会 2015 年 9 月

〔その他〕

ホームページ等

研究代表者ホームページ：

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/profile.html>

雑誌論文リスト：

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/theses1.html>

招待講演・学会発表リスト：

http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/meeting_achieve1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 大雅 (SHIMIZU, Hiromasa)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50345170