イオン打込み YIG 薄膜の光磁気効果 —水素中アニーリング依存性—

Photoinduced Effect on Magnetic Properties of Ion-Implanted YIG Thin Films
—Resonance Field Dependence on Annealing Temperature in Hydrogen Atmosphere—

申 幸秀・佐久間道則・植松健一

早稲田大学理工学部物理学科, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (☎160)

J. S. Shin, M. Sakuma and K. Uematsu

Dept. of Physics, School of Sci. and Engng., Waseda Univ., 4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 160

The photoinduced effect of this study is presented as the decrease ΔH_p of ferromagnetic resonance field of surface spin wave modes in an ion-implanted layer of YIG films during light irradiation. The H_2^+ or He^+ -implanted films are annealed in a hydrogen atmosphere. The results with annealing show various behaviors of ΔH_p caused by implanted and diffused hydrogen, and the formation of large anisotropy in the surface layer of He^+ -implanted films. Proposed models on the changes of chemical reaction between hydrogen and ferrous ion and the origin of the large anisotropy are discussed.

1. はじめに

筆者らは、水素イオン打込み YIG (イットリウム鉄ガーネット) 単結晶薄膜における表面スピン波モード共鳴磁界 H_r が温度 77 K で光照射により ΔH_p だけ減少することを発見し、 H_r 及び ΔH_p の膜厚方向分布の空気中アニーリング温度依存及び ΔH_p の光照射、消光の時間応答の特異性を調べてきた^{1), 2)}。 ΔH_p は光照射による磁気異方性の変化に対応することになるので、光誘導磁気異方性効果と称するのが適当である。ここでは略して光磁気効果と呼ぶ。光磁気効果は、1967 年以来³⁾主として Si ドープの YIG バルクで多くの研究がなされてきた。YIG の Fe^{3+} が Si^{4+} の近傍で Fe^{2+} となり、これが光磁気センターとして働きの光による磁気異方性変化をもたらすと説明されてきた。筆者らの研究では、打ち込まれた水素が YIG 中の酸素を介して、 Fe^{3+} イオンと結合しその Fe^{3+} が Fe^{2+} になると考え、 ΔH_p の膜厚方向の分布から、水素の分布を考察してきた¹⁾。

本論文では、水素イオン打込みまたはヘリウムイオン打込みの YIG 膜に対し水素中アニーリングを行い、水素中アニーリングによって拡散で膜中に入る水素が、打ち込まれた層の磁気的性質にどのように影響するかを、

表面スピン波モード共鳴磁界 H_r 及び光照射による磁界減少 ΔH_p などの測定により調べた結果を述べる。

2. 実験方法

本研究に用いた YIG 薄膜は、液相エピタキシャル法によって (111) 面の GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$) 基板上に成長した。この YIG 薄膜に水素イオンまたはヘリウムイオンを打ち込んだ。水素イオン H_2^+ は膜厚約 5500 Å の膜に 33 keV で 1×10^{16} ions/cm²、ヘリウムイオン He^+ は膜厚約 5000 Å の膜に 33 keV で 1×10^{15} ions/cm² 及び膜厚約 8000 Å の膜に 70 keV で 4×10^{15} ions/cm² それぞれ打ち込んだ。また水素イオンを打ち込んだ試料については SiO_2 をコーティングしたものとコーティングしていないものを用意した。アニーリングは水素雰囲気中で、70~550°C (水素 1.2~2.3 気圧) の温度範囲の定められた温度で 60 分間保持して行った。また比較のため、空气中でアニーリングした試料も用意した。

実験は、周波数 9.2 GHz 帯の ESR 装置を用い、FMR (強磁性共鳴) の測定をした。低温実験は空洞共振器の試料部分を液体窒素に浸した状態で行った。印加磁界は膜面に垂直に加え、イオンを打ち込まれていない層の共鳴磁界 (main と記す) 及び打ち込まれた層の第 1 表面スピン波モード磁界 H_r を測定した。また 77 K の温度では膜面に垂直に磁界をかけておくだけで共鳴磁界の減少 ΔH_0 が生じることがしばしばある。この減少がほぼ収まった後、ハロゲン白色光ランプで試料を照射し、これによる H_r の減少 ΔH_p を測定した。Fig. 1 に、 ΔH_0 , ΔH_p の測定法を示す。 ΔH_0 は (a) に示すように、 H_r の減少分がほぼ一定になるまでの時間 60 分を経過したときの値とする。 ΔH_p は (b) に示すように、その直後から 40 分間光照射をし、加算された測定量から (a) の ΔH_0 を引いた値とする。

Fig. 1 A typical time dependence of ΔH_0 and ΔH_p , where ΔH_p and ΔH_0 are the decrease of ferromagnetic resonance field H_r , with and without light irradiation, respectively.

Fig. 2 For the H_2^+ -implanted films, resonance field H_r vs. annealing temperature T_a in the atmosphere of air and hydrogen, respectively, at 77 K.

3. 実験結果及び考察

3.1 水素イオン打ち込み YIG

Fig. 2 は空気中及び水素中アニーリングをした試料の共鳴磁界 H_r のアニーリング温度 T_a 依存性を示す。25°C における値はアニーリング前の値である。空気中アニーリングのとき、 SiO_2 コーティングの有無により、 H_r の急な減少はそれぞれ約 300°C 及び約 250°C で起こっている。250°C での H_r はコーティングのある膜では、アニーリング前の値に戻っているのに比し、コーティングのない膜ではさらに 0.8 kOe 下がっている。このように SiO_2 コーティングは H_r の保持に効果があ

Fig. 3 For the H_2^+ -implanted films, resonance field decrease (a) ΔH_0 and (b) ΔH_p vs. T_a in air and hydrogen, respectively, at 77 K.

る⁴⁾。一方、水素中アニーリングのときは、コーティングのない膜では 90°C から減少が始まり、その曲線はステップを経て 250°C から急に減る。コーティングのある膜では H_r の曲線のステップは緩やかになる。水素中及び空気中の各アニーリングの H_r への影響をコーティングのない膜で見ると、250°C 以上では前者が後者より明らかに大きい。これは岡田による水素打ち込み磁気バブルガーネット膜の同様な実験結果⁵⁾と定性的に一致している。

Fig. 3 に、 H_r 測定に用いたのと同じ試料について、 ΔH_0 と光磁気効果 ΔH_p との T_a 依存性を示す。ところで、 ΔH_0 の時間変化曲線 (Fig. 1) は [111] 軸に沿って測定のための磁界をかけるだけで、その方向の Fe^{2+} 占有率が増し、一軸異方性が誘起され、 ΔH_0 として測られることが報告されている³⁾。打ち込まれた水素も Fe^{2+} を生じると考えられるので、条件により ΔH_0 が現れる。 ΔH_0 の T_a 依存性は (a) に示すように、空気中と水素中とはアニーリング特性を異にする。一方、 ΔH_p は (b) に示すように、空気中アニーリングでは、150°C から急に減少し、250°C から減り方が緩やかになり、 ΔH_0 の場合と同様 450°C でなくなる。水素中アニーリングでは、 ΔH_p は

Fig. 4 For the He^+ -implanted films, resonance field H_r vs. T_a in hydrogen, at (a) 77 K and (b) room temperature.

低温域でアニーリング温度に敏感であり、約 80°C から急に減少するが、150°C 以上ではほぼ一定値に落ち着く。Fig. 3 の (a), (b) のように、 ΔH_0 と ΔH_p とにはほとんどコーティング効果がない。

3.2 ヘリウムイオン打込み YIG

Fig. 4 は水素中アニーリングにおける H_r の T_a 依存性を示す。(a) は 77 K の結果である。 H_r は約 200°C から急に増大し、250°C 付近で大きいピークを作って 350°C からは緩かに減少している。この傾向は、打込みのときのイオン加速エネルギー及びドーズ量（以下打込み率という）が大きいものは、小さいものに比し顕著である。(b) は室温での結果である。アニーリング前の値に対するピーク値の比、 $\{H_r(T_a) - H_r(\text{as impla})\} / H_r(\text{as impla})$ は、室温に比し 77 K の方が大きい、なお、比較のため、空气中アニーリングをしたものも 77 K で測ったが、 T_a 上昇に対し H_r はアニーリング前の値から単に減少するだけであった。したがって、図の H_r 曲線は水

Fig. 5 For the He^+ -implanted films, field decrease (a) ΔH_0 and (b) ΔH_p vs. T_a in hydrogen, at 77 K.

素拡散の効果によると考えられる。

Fig. 5 は、同じ試料について、 ΔH_0 と ΔH_p との T_a 依存性を示す。 ΔH_0 は (a) のように、120°C 以上で発生し、ピークを作りその後急に低下し、250°C でゼロになる。打込み率が大きい方がピーク値が大きく、幅も狭い。 ΔH_p は、(b) のように、打込み率が大きい試料では 250°C 付近から、またこれが小さいものでは 220°C から、それぞれ急に発生し増大する。前者の ΔH_p 到達値は、後者の約 4 倍で、試料への水素拡散効果がより大きいことを示す。なお、打込み率が大きい場合は、 ΔH_0 が消失しようとするとき、 ΔH_p は急に増加している。

3.3 考察

実験に見られる ΔH_0 , ΔH_p の起因の説明には、打ち込まれた水素 H_{im} , またはアニーリング拡散で入る水素 H_{an} が、それぞれ酸素を介して Fe^{3+} を Fe^{2+} に変えるというモデルが考えられる。後者のモデルは YIG の水素中アニーリングの研究で、OH 赤外吸収及び透磁率の光磁気効果⁶⁾、電気抵抗降下⁷⁾、光吸収増大⁸⁾などに適用されており、前者のモデルは我々の提案による¹⁾。

1) H_2 打込み膜の ΔH_0 , ΔH_p : 空气中アニーリングの場合、Fig. 3(b) のように、 ΔH_p が T_a 150°C で急に低下するのは、水素 H_{im} の結合がこの温度で分解を始め、

Fe^{2+} が Fe^{3+} に戻る過程を反映している。 ΔH_0 (Fig. 3 (a)) を作る Fe^{2+} も同じ結合機構によると考えられ、 ΔH_0 も ΔH_p と類似の T_a 依存を示し、 450°C で消える。 水素中アニーリングの場合、 ΔH_p がわずか 80°C の T_a から急に低下し、また ΔH_0 がほぼ 150°C で消失するのは、拡散の H_{an} によって H_{im} が容易に作用され、 Fe^{2+} との結合が切れるという機構が考えられるが、まだ明らかでない。 引続いての T_a 100°C からは、 H_{an} が Fe^{2+} を作る新たな結合が始まり、 H_{im} のしていた役割を交代するとみられる。 このため ΔH_p は 450°C 以上でもある値が残っている。 しかし、この新たな結合は、Fig. 3(a) に示すように ΔH_0 をもたらさないという特徴がある。

2) He^+ 打込み膜の ΔH_p , ΔH_0 : Fig. 5(b) の打込み率大のときは、 ΔH_p の結果から、拡散による水素 H_{an} が Fe^{2+} を作る反応は T_a 約 200°C で起こることが分かる。 (b) とは挙動が著しく異なる (a) の ΔH_0 も Fe^{2+} の存在による。 これは、 H_{an} の結合による Fe^{2+} 生成の仕方には2種あり、初めの ΔH_0 をもたらす Fe^{2+} 生成機構は不安定で少しの T_a 増加で消失し、次の ΔH_p をもたらす Fe^{2+} 生成の機構は安定であることによると推定される。 同じく水素アニーリングでも、 He^+ , H_2^+ 両打込みを比較して、 ΔH_0 発生に有、無の違いがあるのは、ヘリウムは不活性、水素は活性、また打込みのダメージ環境の相違があることによると考えられる。 H_2^+ 打込みでは、膜厚方向のダメージ分布と ΔH_p 分布との関係が調べられているが¹⁾、さらに ΔH_0 の分布も検討する予定である。

3) H_r と ΔH_p : Fig. 2 で水素中アニーリングの場合、 H_r にコーティング効果が少ないのは、雰囲気水素が1気圧以上、温度約 100°C からは水素が SiO_2 を浸透しやすいからである。 ダメージによる歪が磁歪を通じ H_r に効くことは既に論じてあり、 T_a 増大による歪緩和も起こる^{1), 4), 9)}。 水素中アニーリングの場合、空気中のそれに比し Fig. 2 のように 250°C の H_r が大きい。 前述のようにこの温度では H_{an} による Fe^{2+} 生成が起きている。 このことが H_r 増大に関連しているかと考えられる。 さらに、 He^+ 打込み膜では、Fig. 4 の 250°C での H_r 増大は著しく、Fig. 5(b) の ΔH_p 増大と対応しているので、この温度での Fe^{2+} 生成に関係があるように考えられる。 以上から、 H_{an} が Fe^{2+} を作る反応に伴って、 H_{an} が負の一

軸磁気異方性または磁歪定数の絶対値の増加をもたらしていることを示唆しているようにみえる。 今後定量的検討をする。

4. ま と め

磁気バブルガーネットにイオン打込みされた表面層における異方性磁界の起因は、主として磁歪効果であることが実験的に示されている⁹⁾。 しかし水素効果もあることが指摘されている^{5), 10)}。 我々は本研究で、 H_2^+ または He^+ 打込み YIG 薄膜の水素中アニーリングにより、打込まれた水素及びアニーリングで入る水素の挙動を光磁気効果を通じ調べた。 また同時になされた表面層の異方性磁界の測定から水素拡散の異方性への大きな効果を見だし、この現象を論じた。 以上によってイオン打込み層の水素の作用についての知見を深め、いわゆる水素効果を磁性の現象として明らかにする端緒を得たと考える。

最後に、イオン打込み試料を提供していただいた日立中央研究所第二部の方々及び水素の挙動について有益な議論をいただいた東京理科大学応用化学学科の古谷圭一教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Tsuchiya and K. Uematsu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L357 (1986).
- 2) 申 宰秀, 桜井昭典, 植松健一: 日本応用磁気学会学術講演会概要集, 6aD-1 (1986).
- 3) R. W. Teale and D. W. Temple: *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 904 (1967).
- 4) 井村 亮, 池田 整, 梅崎 宏, 杉田 愼: 電子通信学会全国大会, 1-239 (1983).
- 5) 岡田 修: 日本応用磁気学会誌, **8**, 153 (1984).
- 6) R. Metselaar and M. A. H. Huyberts: *Philips Res. Repts.*, **29**, 453 (1974).
- 7) E. Milani, P. Paroli, B. Antonini and B. Maturi: *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1074 (1983).
- 8) E. Milani and P. Paroli: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2173 (1984).
- 9) T. Takeuchi, N. Ohta and Y. Sugita: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1108 (1984).
- 10) K. Betsui, T. Miyasita, and K. Komenou: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1117 (1984).

1987年12月7日受理, 1988年2月12日採録