

高性能磁気転写膜用 Bi 置換ガーネットのガラス基板上への 作製と最適バッファ層の探索

Preparation of Bi-substituted garnet of high performance magnetic transfer films on glass substrates using optimal buffer layers by MOD method

神戸市立工業高等専門学校 電子工学科 准教授 西 敬生
Department of Electronics, Kobe City College of Technology, Takao Nishi

1. はじめに

$Y_3Fe_5O_{12}$ (Yttrium Iron Garnet, 以下 YIG) は、ガーネット構造を組む酸化物磁性体であり、可視光域において透過率が高く、大きな磁気光学効果を示す物質として古くから研究が行われてきた。なかでも、Yttrium を Bismuth で置換した Bi-YIG ($Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$) は、その Bi 置換量 X に比例して磁気光学特性が大幅に向上することが知られている¹⁾。この Bi-YIG は、光アイソレータや磁気転写膜、磁気光学空間光変調器への応用²⁻⁴⁾に加え、近年では磁性体に温度勾配を与えると電子のスピン流が生成されるスピントラック効果を利用した熱電発電にも YIG が用いられ⁵⁾、有機金属熱分解 (Metal-Organic Decomposition : 以下 MOD) 法により作製した Bi-YIG を用い、熱源に塗布して熱電発電を行うコーティング剤の開発⁶⁾も行われている。

より大きな磁気特性を得るために、完全に Bi 置換した $Bi_3Fe_5O_{12}$ (以下 BIG) の作製が望まれるが、BIG が非平衡相であるため Bi と Fe のみではガーネット構造を組まず、作製が困難とされてきた。これまでの報告でも、同じガーネット構造である GGG (Gadolinium Gallium Garnet) などの単結晶基板でなければ、結晶薄膜が得られないことが報告されている⁷⁾。Bi-YIG、BIG の作製には、これまで様々な方法が採られてきた。ガラス基板上の作製に限っても、レーザーアブレーション法⁸⁾、イオンビームスパッタ (IBS) 法⁹⁾、RF スパッタ法¹⁰⁾、ゾルゲル法¹¹⁾ などがある。しかし、大掛かり

な装置が必要なこと、BIG のみの単相膜が得られないことや膜の平坦性が悪いこと、ゾルゲル法においては溶液の安定性が悪いことが問題であった。これに対し MOD 法では、これらの問題の解決が期待でき、GGG 基板上に BIG を作製した場合、サブミクロンサイズの空間分解能を持つ磁気転写膜の実現も報告されている²⁾。

これまでに当研究室では BIG を安価なガラス基板上へ作製するために、バッファ層として低置換 Bi-YIG を用いることを提案し、ガラス基板上へ作製してきた¹²⁾。用いるバッファ層の格子定数を変化させた場合に、より磁気光学特性が向上する可能性があることや、BIG の比較的低い結晶化温度に合わせてバッファ層も結晶化温度を下げることであればより安価な青板ガラス基板の使用も考えられる。そこで本研究はバッファ層として他のガーネット結晶を用い、結晶性や磁性、磁気光学特性などが BIG の特性にどのような影響を与えるかについて評価したので報告する。

2. 実験方法

本研究でのガーネット薄膜の製膜には高純度化学研究所製の MOD 溶液を使用した。用いた溶液はバッファ層用として Bi-YIG (X=1.0, 1.5) に BiFeY-03、NGG に GaNd-03、EGG に SYM-ER01 および Ga-05 を調合したもの、GSGG に GaGdSc-025 を使用した。また、 $Bi_3Fe_5O_{12}$ の作製には BiFe-03 を用いた。基板はコーニング製イーグル XG ガラス (長さ 18

mm × 幅 13 mm × 厚さ 0.7 mm) と石英ガラス (長さ 18 mm × 幅 13 mm × 厚さ 1 mm) とした。また大面積の基板にはイーグル XG ガラス (長さ 100 mm × 幅 100 mm × 厚さ 1.0 mm) を用いた。

バッファ層である Bi-YIG (X=1.0)、NGG、EGG、GSGG の作製には、MOD 溶液をディップコーターで塗布し、これをホットプレートで乾燥させ、電気炉で仮焼成および本焼成した。本焼成温度は Bi-YIG は 700 °C、GSGG は 700-850 °C、EGG は 700-800 °C、NGG は 700-900 °C とした。得られた薄膜の上に Bi₃Fe₅O₁₂ を積層した。作製手順はバッファ層と同様だが、仮焼成・本焼成条件においては仮焼成を省き、本焼成を一層毎に 490 °C で 30 min 行った。それを 5 層重ねた後、再度 490 °C で 3 h 焼成した。

得られた試料は、XRD 測定で結晶構造や異相の有無、磁気光学スペクトル装置でファラデー回転スペクトル、赤外・可視分光光度計により透過率を測定した。

3. 実験結果

3.1 様々なバッファ層の作製

バッファ層に Bi-YIG ではなく、同じガーネット構造を持つ他の結晶を用いた場合に BIG の結晶性や磁気光学特性への影響を評価するため、GSGG、EGG、NGG の MOD による結晶化温度を探る実験を行った。本焼成温度を変化させた場合、得られた薄膜の XRD 測定を行った結果、GSGG は 800 °C まではアモルファスであるが、850 °C でガーネット構造を示すピークが現れ、EGG は 800 °C で結晶化され、NGG は、800 ~ 850 °C で焼成した場合にガーネットのピークに加え、Nd₂O₃¹³⁾ によるピークが現れた。NGG の場合にさらに温度を上昇させ、900 °C で本焼成したときにガーネットを示すパターンが支配的になったが、Nd₂O₃ によるピークも確認された。

3.2 様々なバッファ層上への BIG 薄膜の作製

3.1 で作製したバッファ層上へ BIG を積層した。バッファ層は GSGG、EGG は 1 層で、

NGG については 1, 2, 4 層の 3 種類を作製した。試料の XRD パターンを Fig. 1 ~ 3 に示す。

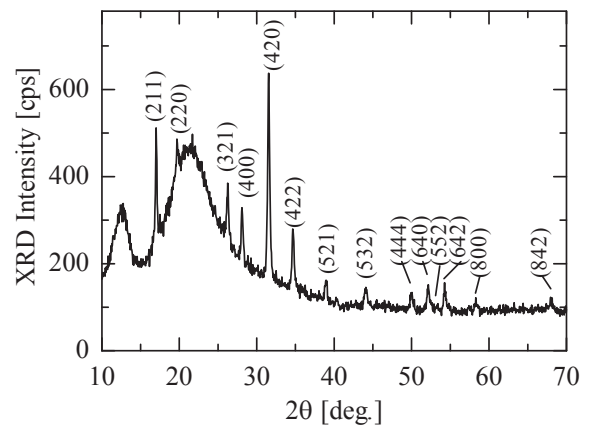


Fig. 1 GSGG バッファ上の BIG 薄膜の XRD パターン

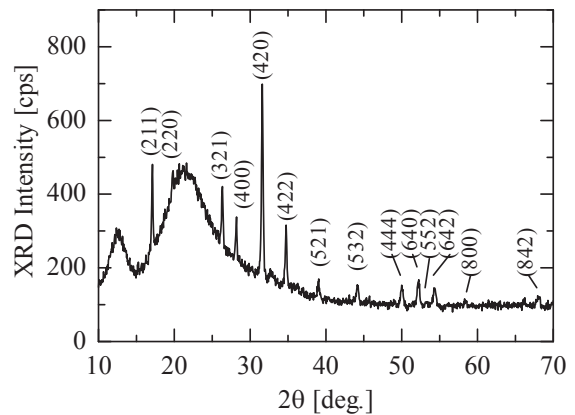
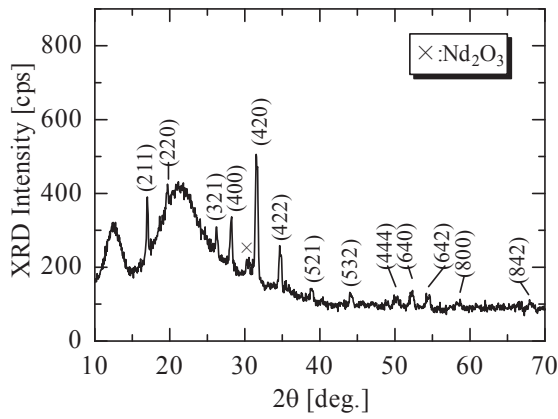


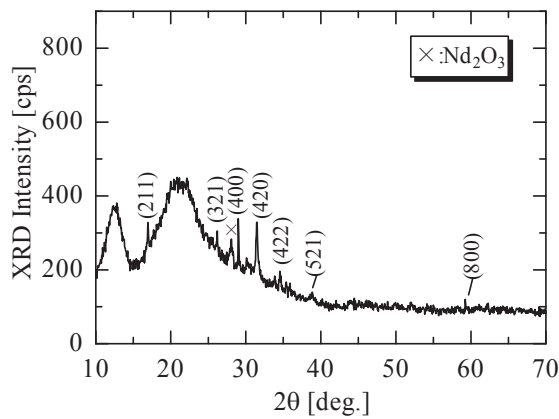
Fig. 2 EGG バッファ上の BIG 薄膜の XRD パターン

Fig. 1 および Fig. 2 の GSGG および EGG バッファ層を用いた場合は、どちらも単相の BIG が作製できた。どちらの場合も Bi-YIG をバッファ層にした時¹²⁾ と比べ、結晶性の向上を示す XRD パターンが得られた。

一方で、NGG バッファ層の場合は、他のバッファ層と異なり 1 層ではバッファ層としての役割を果たせず BIG が結晶化されなかったが Fig. 3 (a)、(b) のように 2, 4 層と増やすと BIG が結晶化し、結晶量も増大していく結果となった。ここまでの結果より、NGG は比較的ガーネット構造を組みにくく、仮に組んだとしても単相 NGG が得られ難くバッファ層として層数が必要であることが分かったため、BIG



(a) NGGが4層のとき



(b) NGGが2層のとき

Fig. 3 NGG バッファ上の BIG 薄膜の XRD パターン

のバッファ層としては適さないと結論付けた。

ここで、バッファ層の格子定数、また積層された BIG の格子定数、格子不整合度について、Table 1 にまとめる。Bi-YIG の格子定数は過去の報告¹²⁾より、その他は XRD パターンの 642 回折ピークより計算した。Table 1 より、格子不整合率の大きいものでも BIG の格子定数が小さくなることはなく、結晶性良く薄膜が形成されたことが分かった。

Table 1 バッファ層と BIG の格子不整合率

バッファ層 格子定数 [Å]		BIG 格子定数 [Å]	格子 不整合率 f [%]
Bi-YIG (X=1)	12.47 ¹⁴⁾	12.62	1.203
GSGG	12.51	12.65	1.119
NGG	12.57	12.62	0.3977
EGG	12.28	12.65	3.013

3.3 磁気光学測定による評価

Fig. 4 は、異なるバッファ層上に作製した BIG の、ファラデー回転スペクトル、透過率および性能指数を表している。いずれのスペクトルも形状が過去の報告と一致していることから、BIG が作製できていることが確認できた。ファラデー回転角は波長が 450 nm 付近で最大となっているが、透過率を考慮して Bi 置換ガーネットは通常 500 nm 付近で使用される。つまり負のピーク値が重要となるため、これら 4 つの試料のファラデー回転角のピーク値を Table 2 に示す。これらの値はいずれも、異相のあったこれまでの Bi-YIG をバッファ層に用いた試料における 3.52 deg/μm¹²⁾ を大きく上回っている。バッファ層を変えた場合、540 nm 付近の特性は GSGG が最も特性が良く、続いて

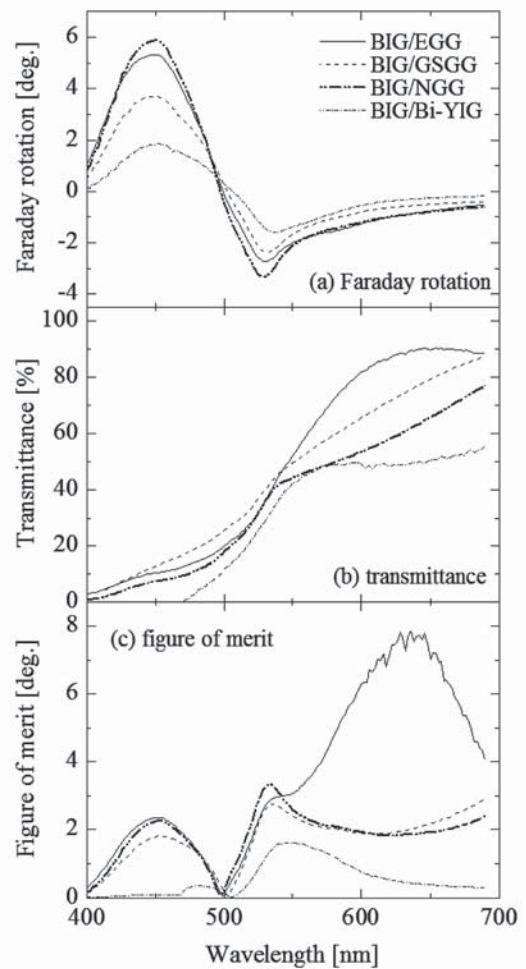


Fig. 4 異なるバッファ層上に作製した BIG 薄膜のファラデー回転スペクトル、透過率、性能指数

EGG、Bi-YIG、NGG となった。このことは 3.2 での結晶性の評価結果と同様となっており、ガラス基板上での多結晶ガーネット成長においては、最大の格子不整合率である EGG-BIG での

Table 2 ファラデー回転角の最大値

試料	ピーク波長 [nm]	回転角 [deg.]	回転角 [deg/μm]
BIG/Bi-YIG	540	-2.381	-8.657
BIG/GSGG	538	-3.321	-12.08
BIG/EGG	540	-2.725	-9.909
BIG/NGG	546	-1.591	-5.786

3 % 程度ではさほど大きな問題とならないと思われる。ただし、Bi-YIG バッファ層の場合は、Bi 置換したことによって結晶成長が阻害され、バッファ層自体の結晶量が低下した結果であることも考えられる。

Bi 置換ガーネットの特性を表すのに用いられる性能指数 (Figure of merit) はファラデー回転角 θ_F [deg/μm] と吸収係数 α [μm^{-1}] により

$$\text{Figure of merit} = \frac{|\theta_F|}{\alpha} \quad [\text{deg.}] \quad (1.1)$$

と表わされる。540 nm の波長で最も特性が良いのは GSGG で、続いて EGG、Bi-YIG、NGG となることがわかった。性能指数が最大を示す波長はファラデー回転角の最大波長よりも若干短波長側にシフトしていることが分かった。また EGG において 550 nm より長い波長帯で非常に大きな性能指数を示すことが明らかになった。赤色のレーザーは数多くあるため、新たな応用が期待できる。

Fig. 5 は、ファラデー回転角の印加磁場依存性を測定したものである。測定光の波長 λ は、バッファ層が Bi-YIG で 520 nm、GSGG で 515 nm、EGG で 530 nm、NGG で 536 nm であった。いずれもヒステリシスループがみられ、形状が矩形でないことから容易磁化方向は面内であることが分かる。しかし、過去に報告した Bi-YIG¹²⁾ に比べ、ループの開きが大きくなっている。この現象は $\text{Gd}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$ をバッファ層

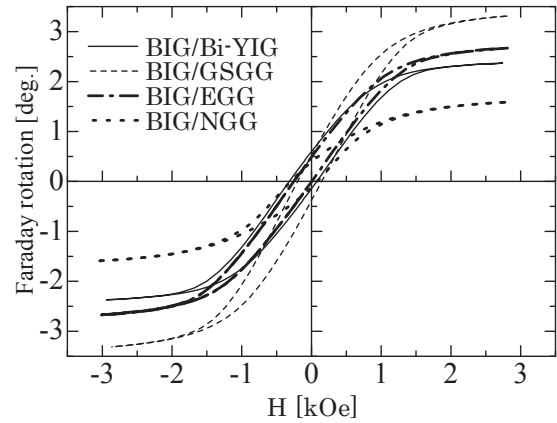


Fig. 5 BIG/Bi-YIG ($\lambda = 530$ nm)、BIG/GSGG ($\lambda = 528$ nm)、BIG/EGG ($\lambda = 530$ nm)、BIG/NGG ($\lambda = 536$ nm) のファラデー回転角の印加磁場依存性

として MOD 法によりガラス基板上に作製した $\text{Bi}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ¹⁴⁾ においても見られている。原因としては、この試料が無配向多結晶膜であることに起因する結晶磁気異方性であると考えられ、Bi 置換量の増加とともにループが開く傾向にある。これは磁気転写膜へ応用する場合には改善しなければならない点である。ただし、BIG をさらに積層していくとループの開きが相殺され、小さくなる可能性があるため、今後の研究で明らかにしていきたい。

4. まとめ

MOD 法によりガラス基板上へ BIG 薄膜を作製するため、様々なバッファ層を検討した結果、Bi-YIG だけでなく、GSGG や EGG、NGG といったガーネット多結晶薄膜がバッファ層として BIG を結晶化できることがわかった。結晶性や磁気特性において GSGG や EGG が優れており、GSGG が最も大きな回転角を 540 nm 付近で示し、EGG は 550 nm 以降の長波長領域で大きな性能指数を示すことがわかった。またバッファ層と BIG との格子不整合率よりもバッファ層の結晶性の高さの方が BIG 薄膜の結晶性や磁気特性に大きな影響を与えることがわかった。今後、大面積化するにあたり、広い面積で結晶性のいい膜を得るための条件を探索することが重要であると考えられる。

謝辞

研究に関して多大な助言を頂きました、長岡技術科学大学の石橋隆幸准教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) S. Sugano, N. Kojima: *Magneto-optics*, Springer, p. 154 (1999).
- 2) T. Kosaka, et al.: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **35** (2011).
- 3) 長岡技術科学大学 物質・材料系 石橋隆幸研究室 Web ページ: “ISHIBASHI Laboratory”, <http://mst.nagaokaut.ac.jp/~t_bashi/ISHIBASHI_LAB/Research.html> (2014年4月1日アクセス)。
- 4) 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 井上光輝研究室 Web ページ: “LASER (Inoue Lab.)”, <<http://www.spin.ee.tut.ac.jp/research.html>> (2014年4月1日アクセス)。
- 5) Y. Kajiwara, et al.: *Nature* **464**, 262 (2010).
- 6) A. Kirihara, et al.: *Nature Materials* **11**, 686 (2012).

- 7) K. Satoh, et al.: *J. Magn. Soc. Jpn*, **14**, 642 (1990).
- 8) H. Kidoh, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4094 (1994).
- 9) T. Okuda, et al.: *J. Phys. IV France*, **07**, C1-707 (1997).
- 10) M. Gomi, et al.: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3888 (1985).
- 11) Y. ZHANG, et al.: *J. Mater. Sci. Technol.*, **20**, 66 (2004).
- 12) S. Ikehara, et al.: *J. Magn. Soc. Jpn*, **36**, 169 (2012).
- 13) H. Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 1903 (1975).
- 14) T. Kobayashi, et al.: *Extended Abstract of The Japan Society of Applied Physics, The 72nd Autumn Meeting* (2011).

研究成果発表

- 1) 吉田和彦, 西敬生, 石橋隆幸, 第37回日本磁気学会学術講演会, 4pA-1, (2013).
- 2) K. Yoshida, T. Kobayashi, S. Ikehara, T. Nishi, T. Ishibashi, *Joint European Magnetic Symposia 2013*, TU-90, (2013)