

# 様々なバッファ層を持つ $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜のガラス基板上への作製と磁気光学的評価

池原 成拓\* 西 敬生\*\* 石橋 隆幸\*\*\*

## Magneto-optical characterization and preparation of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films using various buffer layers grown on glass substrates

Shigehiro IKEHARA\* Takao NISHI\*\* Takayuki ISHIBASHI\*\*\*

### ABSTRACT

Bismuth Iron Garnet (BIG) thin films using various composition buffer layers grown on glass substrates has prepared by MOD method. The structural and magneto-optical properties of these BIG thin films on various buffer layers which are Bi-YIG, GSGG, EGG, NGG, and MgO were studied. Crystal structure of the garnet phase was only obtained on the buffer layer with garnet structure. The Faraday rotations of BIG thin films on a GSGG buffer layer were  $12.08 \text{ deg}/\mu\text{m}$  at a wavelength of 538 nm. It was observed that figure of merit in BIG thin film on EGG buffer layer is larger than that on GSGG buffer layer in the long wavelength region of 550-700 nm.

*Keywords* : Bismuth iron garnet, metal organic decomposition, Faraday effect, magnet-optical characterization

### 1. はじめに

$\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (RIG)で表される希土類磁性ガーネットの R を Bi で置換すると、置換量に比例して磁気光学特性が大きく向上する<sup>(1)</sup>ことが知られており、光アイソレータの小型化に役立ち、磁気転写膜や磁気光学空間光変調器<sup>(2)</sup>などへの応用も期待されている。

Bi 置換 Yttrium Iron Garnet (Bi-YIG), Bismuth Iron Garnet (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<sup>(3)</sup>、イオンビームスパッタ(IFS)法<sup>(4)</sup>、RFスパッタ法<sup>(5)</sup>、ゾルゲル法<sup>(6)</sup>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。これに対し希土類や Fe の有機金属化合物を有機溶媒に溶かした液体原料を基板に塗布して薄膜作製を行う、有機金属塗布分解(MOD)法は、これらの問題を解決できるだけでなく、得られる結晶粒子のサイズを反映したサブミクロンサイズの空間分解能

を持つ磁気転写が実現できることが報告される<sup>(7)</sup>など、磁気光学デバイスとの相性がいいことが知られている。

BIG は非熱平衡相であるため、ガーネット結晶上でのみ作製される。近年我々は低コスト・大面積化を目的とし、MOD 法を用いたガラス基板上への BIG 薄膜作製に関して研究を行ってきた。これまでに、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)を Bi 置換した Bi-YIG 薄膜をバッファ層とすれば、BIG の結晶化が可能であることを報告した<sup>(8)</sup>。本研究ではこのバッファ層を、様々な組成のガーネットやその他の物質にした時に、BIG が得られるかどうかや、結晶性の比較、磁気光学特性の違いについて評価したので報告する。

### 2. 実験方法

バッファ層および BIG は、MOD 法により作製した。今回使用したバッファ層は、ガーネット構造を持つものの中から  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (以下 Bi-YIG),  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (以下 GSGG),  $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (以下 EGG),  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (以下 NGG)を、ガーネット構造ではないものからは MgO を選んだ。MgO 結晶系が立方晶で、格子定数の 3 倍が BIG のそれと近いことから選んだ。用いた MOD 原料溶液はシメトリックス製(品名に SYM-が付くもの)と高純度化学研究所製(品名に SYM-が付かないもの)で、Bi-YIG に BiFeY-03, NGG に

\* 2013 年専攻科修了

\*\* 電子工学科 教授

\*\*\* 長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 教授

GaNd-03, EGG に SYM-ER01 および Ga-05 を調合したものを, GSGG に GaGdSc-025, MgO に SYM-MG05 を使用した. 基板はコーニング製イーグル XG ガラス(18 mm×13 mm×0.7 mm)ならびに石英ガラス(18 mm×13 mm×1 mm)とした. 基板の有機洗浄は 15 min の紫外線照射により行った. 原料溶液をディップコーターまたはスピナーで塗布した. これをホットプレートで乾燥し, 電気炉で仮焼成および本焼成を行った. 仮焼成は 450°C で 30 min, 本焼成は 700~950°C で 120 min という条件でガーネット構造が得られる温度を探索した. この中でガーネット構造が得られた Bi-YIG, GSGG, NGG, EGG と, 結晶化が認められた MgO をバッファ層として, BIG の積層を試みた. BIG の原料溶液には高純度化学研究所製 BiFe-03 を用いた. 塗布はディップコーターで引き上げ速度を 1.0 mm/s, 乾燥を 130°C で 15 min, 本焼成は 490°C で 15 min という工程を繰り返して 5 層積層した. 得られた試料は, XRD 測定, ファラデー回転スペクトル, 赤外・可視分光光度計により評価した.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 バッファ層の本焼成温度と XRD 測定結果

バッファ層となる Bi-YIG は本焼成温度が 700°C 以上でガーネット構造の XRD パターンが現れる. また GSGG の場合は, 800°C まではアモルファスだが, 850°C でガーネット構造を示すピークが現れた. EGG は 800°C で結晶化される. NGG では, 800~850°C で焼成した場合にガーネットのピークに加え,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  によるピークが現れガーネットによるピークの強度を上回った. 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,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  によるピークも確認された. MgO については, 700°C で顕著なピークが確認された.

#### 3.2 バッファ層上への BIG 薄膜の積層

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 Bi-YIG, GSGG, EGG, MgO は 1 層であり, 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 から Fig. 3 に示す. Fig. 1(a) から (c) の XRD パターンが示すように単相の BIG の結晶化が確認された. Fig. 1(a) の BIG/Bi-YIG と比べ, (b), (c) の GSGG および EGG バッファ層を用いた方が全体的なピーク強度の増加が見られた. また EGG バッファ層の場合, 最大強度の(420)回折線の FWHM が 0.223 deg. であり, GSGG の 0.290 deg. や Bi-YIG の 0.262 deg. よりも狭くなった. しかし(420)回折線の積分強度では Bi-YIG が 98.3 deg.·cps, EGG が 109.3 deg.·cps であるのに対して, GSGG は 125.3 deg.·cps であることから, 結晶量においては GSGG をバッファ層に用いた場合が最も多い BIG が得られることがわかった. 一方で NGG バッファ層の場合は, 他と異なり 1 層では BIG が結晶化されなかった. Fig. 2(a), (b) に示すように 2, 4 層と層

数を増やすと BIG が結晶化し, 結晶量も増大していく結果となった. また異相である  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と思われるピーク (×印) も見られた. ここまでの結果より, NGG は今回用いた溶液で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, バッファ層としては層数が必要であることが分かった. 最後に, MgO バッファ層の場合には, Fig. 3 に示すように BIG が結晶化しなかった. バッファ層に用いる結晶にはガーネット構造を持つことが必要と考えられる.

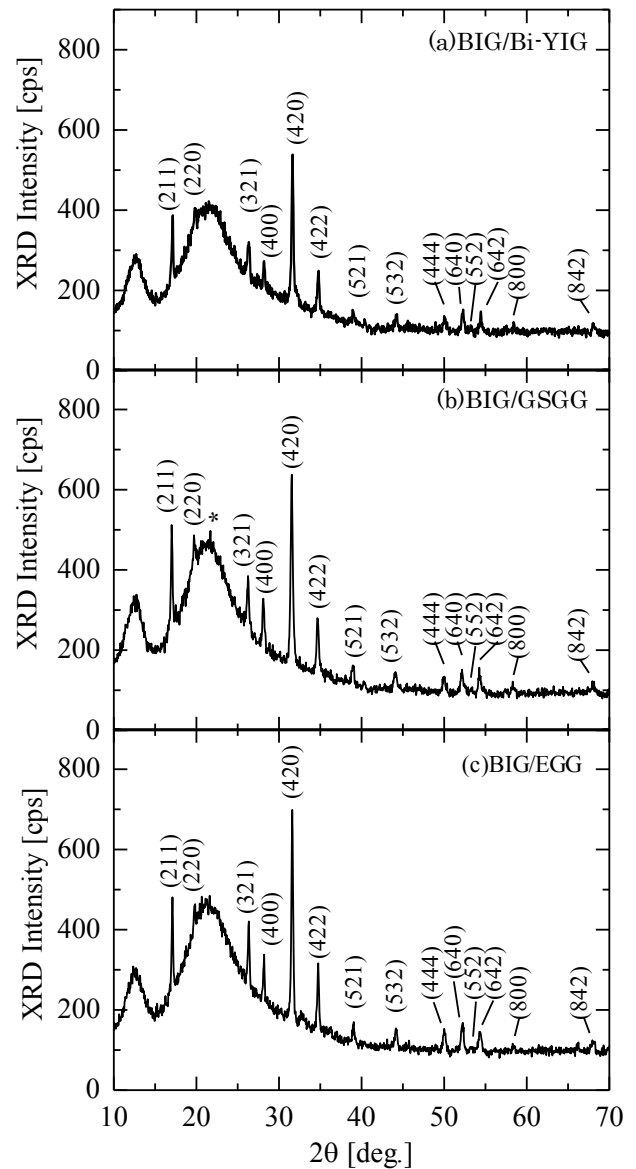


Fig. 1 異なるバッファ層上の BIG の XRD 測定結果; (a)Bi-YIG, (b)GSGG, (c)EGG がバッファ層.

バッファ層の格子定数, 積層された BIG の格子定数, 格子不整合度について Table 1 にまとめた. Bi-YIG の格子定数は過去の報告<sup>6)</sup>より, その他は Fig. 1(b), (c), 2(b)の(642)回折ピークより計算した. Table 1 から, 格子不整合度の大きいものでも BIG の格子定数が大きく, XRD パターンにおいて結晶性の良さがみられる. 一般

にエピタキシャル成長では格子不整合度が小さくなれば結晶性が向上されるが、今回は反対の結果となった。

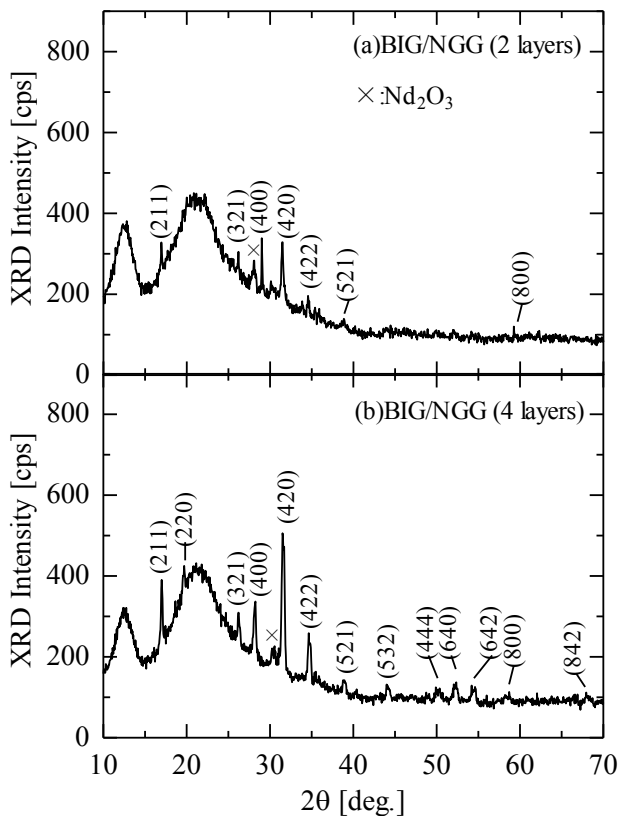


Fig. 2 NGG バッファ層上の BIG の XRD 測定結果; (a)バッファ層が 2 層, (b)4 層の場合.

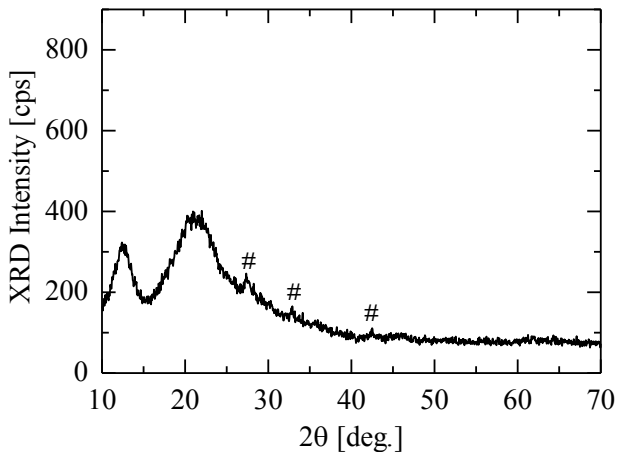


Fig. 3 MgO をバッファ層とした場合の XRD 測定結果

Table 1 バッファ層と BIG の格子不整合度

バッファ層格子定数 [Å]	BIG 格子定数 [Å]	格子不整合度 f [%]	
Bi-YIG	12.47	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

### 3.2 ファラデー効果の測定

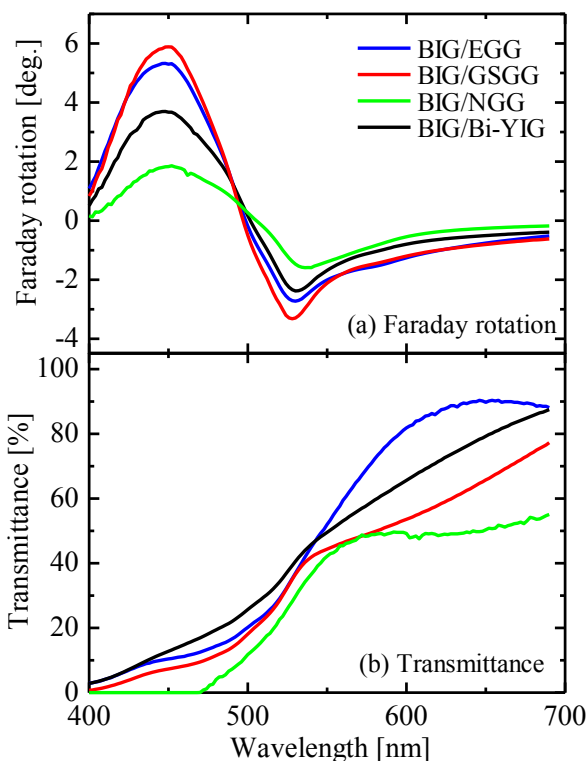


Fig. 4 異なるバッファ層上の BIG の(a)ファラデー回転角スペクトルおよび(b)透過率スペクトル測定結果.

得られた試料の磁気光学特性の評価を行った。Fig. 4 は異なるバッファ層上に作製した BIG のファラデー回転角と透過率の測定結果である。いずれのスペクトルも形状が過去の報告<sup>(8)</sup>と一致したため、BIG の特性が得られていることがわかった。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。また分光エリプソメトリ測定により、膜厚が 1 層あたり約 55 nm であったことをもとに単位膜厚あたりの回転角を算出した結果も示す。バッファ層の違いによる比較では、GSGG が最も特性が良く、続いて EGG, Bi-YIG, NGG となった。これは 3.2 で述べた結晶性や結晶量と強く関係している。ガラス基板上での多結晶ガーネット成長では、EGG と BIG の 3% 程度の格子不整合度では大きな影響を及ぼさないと推察される。

次に、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)をファラデー回転角  $\theta_F$  [deg/μm]と吸収係数  $\alpha$  [μm<sup>-1</sup>]を用い、以下の(1)式

$$\text{Figure of merit} = \frac{|\theta_F|}{\alpha} \text{ [deg.]} \quad (1)$$

で表したとき、得られた試料の性能指数の計算結果を Fig. 5 に示す。530 nm 付近で最も高い数値となったの

が GSGG で、続いて EGG, Bi-YIG, NGG となった。しかし 550~700 nm の長波長領域では EGG で顕著な性能指数の増大が確認された。

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.]	1 $\mu\text{m}$ あたりの回転角 [deg/ $\mu\text{m}$ ]
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

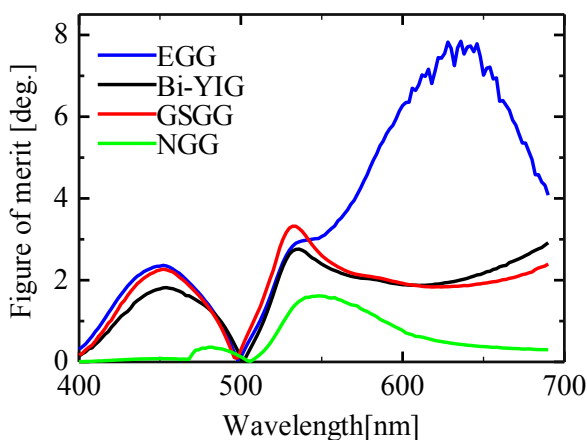


Fig. 5 各バッファ層上に作製した BIG の性能指数

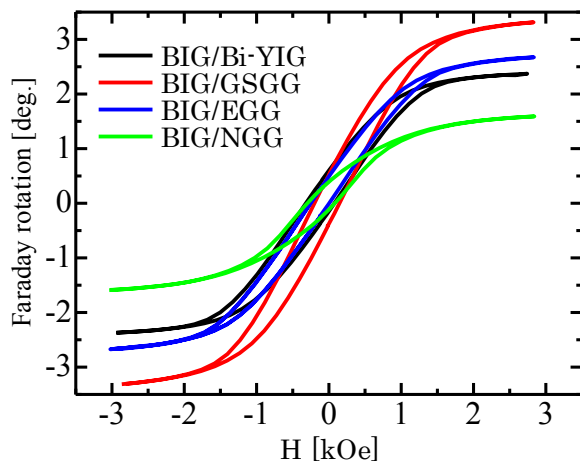


Fig. 6 ファラデー回転角の印加磁場依存性

Fig. 6 は、それぞれの試料の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 $\lambda$ は、BIG/Bi-YIG が 520 nm, BIG/GSGG が 515 nm, BIG/EGG が 530 nm, BIG/NGG が 536 nm である。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。過去に報告した Bi-YIG<sup>(8)</sup>に比べ、ループの開きが大きい。これは

Gd<sub>2</sub>BiFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>をバッファ層として MOD 法によりガラス基板上に作製した Bi<sub>2.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>においても見られる<sup>(9)</sup>。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。ループの開きは、保磁力が大きくなることを表すため、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。

#### 4. まとめ

MOD 法を用いて様々なバッファ層上に BIG 薄膜を作製し、その結晶性や磁気特性について評価した。ガーネット構造を有するバッファ層上では BIG の結晶化が確認されたが、MgO のような別の結晶構造では確認できなかった。試みた様々なバッファ層の中で GSGG がバッファ層の場合、波長 538 nm において 12.08 deg/ $\mu\text{m}$  と大きなファラデー回転角が得られた。550 nm 以上の波長域では、EGG がバッファ層の場合に大きな性能指数を示した。

#### 参考文献

- (1) S. Sugano, et al.: Magneto-optics, Springer, p. 154, 1999.
- (2) 長岡技術科学大学 光・磁性材料工学研究室 Web ページ: <[http://mst.nagaokaut.ac.jp/~t\\_bashi/](http://mst.nagaokaut.ac.jp/~t_bashi/)>, 2018 年 10 月 25 日閲覧.
- (3) H. Kidoh, et al.: "Magneto-Optical Characteristics of Bi-substituted Rare-Earth Iron Garnet Films Prepared by Laser Ablation", J. Appl. Phys., vol. 33, p. 4094, 1994.
- (4) T. Okuda, et al.: "In Situ Growth of polycrystalline Bismuth-iron-Garnet Films on Quartz Glass Substrate", J. Phys. IV France, 07, C1-707, 1997.
- (5) M. Gomi, et al.: "rf sputtering of highly Bi-substituted garnet films on glass substrates for magneto-optic memory", J. Appl. Phys., vol. 57, p. 3888, 1985.
- (6) Y. ZHANG, et al.: "Characterization of Bi-substituted Dysprosium Iron Garnet Films Prepared by Sol-gel Process", J. Mater. Sci. Technol., vol.20, p. 66, 2004.
- (7) T. Kosaka, et al.: "Preparation and Characterization of Y<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Films for Magneto-optical Indicator Films By Metal Organic Decomposition", J. Magn. Soc. Jpn., vol. 35, p. 194 (2011).
- (8) S. Ikehara, et al.: "Preparation and Characterization of Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Thin Films Grown on Glass Substrates by MOD Method", J. Magn. Soc. Jpn., vol. 36, p. 169, 2012.
- (9) T. Kobayashi, et al.: Preparation and characterization of Y<sub>0.5</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films for magneto-optical indicator films on glass substrates, Extended Abstract of The Japan Society of Applied Physics, The 72nd Autumn Meeting, 2011.