

バッファ層を用いたガラス基板上へのビスマス鉄ガーネットの合成

安達信泰・林 一成・木場勇策・太田敏孝

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Synthesis of Bismuth Iron Garnets on Glass Substrates using Buffer Layers

Nobuyasu Adachi, Kazunari Hayashi, Yusaku Kiba, Toshitaka Ota

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Bismuth iron garnet (BIG) films have been synthesized on glass substrates by inserting several kinds of garnet buffer layers. The BIG films had been only grown on single crystal garnet substrates. We compared three kinds of garnet buffer layer from the point of view of the crystallinity, the surface roughness and the magneto-optical (MO) properties. The sintering temperatures of the buffer layer of $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{BiNd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ have been optimized, respectively. Both the lattice mismatch and the surface morphology affect the MO effect and the BIG on $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ has indicated the superior MO property which is almost the same as that for of BIG on GGG single crystal substrate.

Key words: ferrite, bismuth iron garnet, glass substrate, buffer layer, magneto-optical effect

1. はじめに

有機金属分解法 (Metal Organic Decomposition Technique : MOD 法) は、磁気光学イメージング用の磁性ガーネットを作製する薄膜作製法として、広く用いられるようになりつつあり [1]、我々の研究室でも、10 年以上前から用いており、気相法 (スパッタ法 [2-3] やパルスレーザー蒸着法 [4]) にない利点を見出している。この方法を用いた磁気光学イメージングについて、2020 年の日本磁気学会誌に石橋氏によるレビューが掲載されているが、最近では、ガラス基板上にも高濃度 Bi 置換磁性ガーネット薄膜が合成できるまでになっている [1]。もともと、液相エピタキシー (LPE) 法により、光アイソレータとしての磁性ガーネットが開発されたときには、単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長させるために、膜と基板とのミスマッチをどのように制御するかが、高品質な光学薄膜を作製するうえで、重要なキーファクターであった。無色透明な $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG : $a=1.2373$ nm) 基板に、小さなミスマッチで成膜できる $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG : $a=1.2376$ nm) は、マイクロ波デバイスやスピン波デバイスとして今日でも重要な材料であるが、これに Bi を置換することで、磁気光学効果は飛躍的に向上する。そして、置換率に比例して、フェラデー回転は増大し、完全置換である $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG : $a=1.263$ nm) は、磁性ガーネット中で、最も大きな磁気光学効果を示すことで認知されている系である。我々

の研究室では、単結晶基板上に 1 ミクロンの厚膜である BIG を MOD 法で作製し、その磁気特性、磁気光学特性をすでに報告しているが [5]、本論文では、ガラス基板上への BIG の作製に関しての、種々のバッファ層の比較を行ったことを報告する。

BIG は熱的に非平衡であるために 600°C 以上では、分解することが作製するうえでの問題点である。MOD 法が知られる前は、BIG を合成するには、LPE 法を用いるならば、フラックスを探索して、 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で融液を作る、という課題があったが、過冷却状態も含めて、そのような温度領域での融液はいまだに実現されていない。スパッタ法やパルスレーザー蒸着法では、1980 年後半に最初の報告 [3] があって以来、基板を $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱して、酸素雰囲気中で蒸着することで単結晶基板上への成膜は可能になったが、均質な膜の作製が難しい、光学薄膜として使用するには平滑性が劣る、あるいはクラックが入りやすい等の課題があった。また、ゾルゲル法によって Bi 置換 YIG を作製した報告があるが [6]、多結晶として結晶化はできるものの透過性の高い光学薄膜として品質に課題があり、さらにゾルゲル法による BIG 作製については、いまだ報告はない。MOD 法では、有機金属溶液を 1 回あたり $20 \sim 30$ nm のレートでコーティングし、仮アニール後に行程を繰り返せば、1 ミクロン以上の膜の作製は可能であることを BIG において示した [2]。その後、単結晶基板

を用いず、市販の耐熱ガラス基板をもちいて、ガーネット構造を持つバッファー層を導入することで、その上にBIGが結晶化できるようになってきた。いち早く、その可能性を示した Ishibashi らの報告では、Bi 高濃度置換膜の大きな格子定数に合わせるために (BiY₂) Fe₅O₁₂ (BiYIG)、(BiNd₂) Fe₅O₁₂ (BiNdIG) が用いられたが [7-8]、本報告では、それら報告にある BiYIG、BiNdIG 以外に (NdY₂) Fe₅O₁₂ (NdYIG) をバッファー層としての候補に挙げ、それらの上に BIG を結晶化させ、その磁気光学特性からバッファー層としての適性の比較を行った。ガーネットバッファー層上に高濃度 Bi 置換磁性ガーネット薄膜ができることは報告されているが [1]、NdYIG を新たな候補とし、既知のバッファー層も含めて、細かな熱処理条件の違いによる BIG の特性比較の報告例はこれまでされていない。

2. 実験方法

MOD 溶液は高純度化学から市販されているものを利用した。溶媒にはカルボン酸エステルが用いられている。その合成法は 2 段階の反応から生成が行われており、初めの反応は水酸化アンモニウムとカルボン酸を縮合反応させる。次に反応物であるカルボン酸アンモニウム塩の末端炭素原子がラジカルであり、金属硝酸と反応させてカルボン酸金属が生成する。ここで用いられるカルボン酸の炭素数は 3~10 個で、MOD 溶液は数年間安定に保存可能である。溶媒成分の気化、有機物の分解温度については示差熱重量同時測定 (TG-DTA) の結果を元に溶液成分を調べ、有機成分と金属の分解温度を 400℃ と見積もり、仮アニール温度とした。Fig. 1 に各種ガーネット組成に用いる MOD 溶液の DTA の結果を示す。400℃ 前後で発熱ピークが現れ、有機成分が分解していることから 400℃ を仮熱処理温度とした。

2.1 緩衝層の作製手順

バッファー層の作製手順は以下のとおりである。基板には耐熱ガラス (Corning Xg) を用いた。

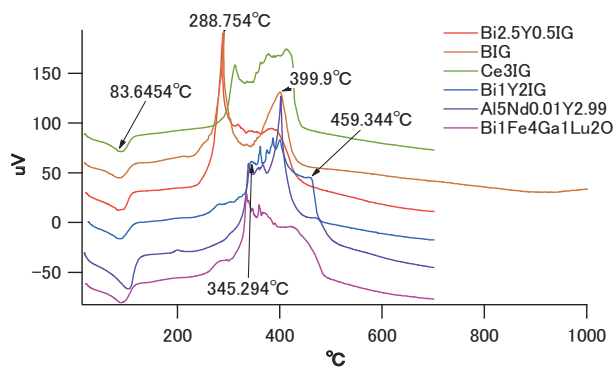


Fig. 1. The DTA curves of metal organic solutions for magnetic garnet.

- ① 基板洗浄 (アセトン (5 分間) → エタノール (5 分間) → 蒸留水 (10 分間)) 後、110℃ で 30 分間乾燥させる。
- ② 3000rpm で MOD 溶液をマイクロピペットを用いて数滴、基板にスピンコートする。
- ③ 110℃ で 30 分間乾燥させ、400℃ で 30 分間仮熱処理を行う。
- ④ ②③の工程を必要な膜厚が得られるまで繰り返し行う。1 回あたりの膜厚は溶液の濃度やスピンコートの回転速度によって異なるが、本研究の条件では約 30 ~ 50 nm であった。
- ⑤ 必要な膜厚が得られた後、600 ~ 800℃ で 3 時間熱処理し、結晶化させる。

バッファー層上に②③の行程を BIG 用の溶液を用いて行い (本報告では 10 回に統一した。)、480℃ で 3 時間熱処理させた。

評価は X 線回折 (XRD) (Rigaku :RINT1000)、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL: 6700FO)、ファラデー回転測定 (JASCO K-250) により行った。

3. 結果と考察

バッファー層を熱処理温度 600~800℃ の間で結晶化させた XRD パターンを Fig. 2-1、2-2、2-3 に示す。どの膜もガーネット構造に由来する多結晶回折ピークが観測された。R. D. Shannon によるイオン半径データによれば [9]、Y³⁺ < Nd³⁺ < Bi³⁺ の順でイオン半径は大きい。そのために、バッファー層の回折ピークは YIG より低角側に現れ、格子定数が大きくなっていることがわかる。また、BiYIG や BiNdIG は 600℃ 以上で結晶化を始め、回折ピーク位置に変化はなく、750℃ でピーク強度が小さくなるように見える。NdYIG は 650℃ では結晶化せず、750℃ で回折ピーク強度がもっとも大きく観測された。一般に Bi が置換されると結晶化温度が下がり、また、

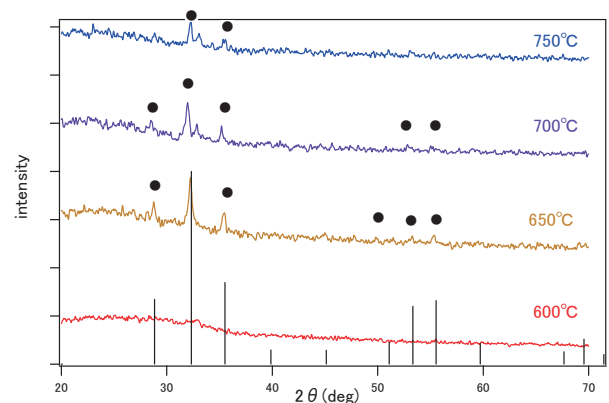


Fig. 2-1. XRD pattern of BiYIG glass. Black vertical bar is the guide to the eye of diffraction peaks from YIG (JCPDS No. 83-1107).

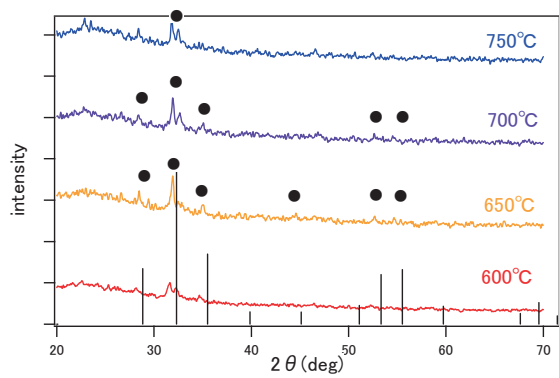


Fig. 2-2. XRD pattern of BiNdIG on glass (10 times coated).

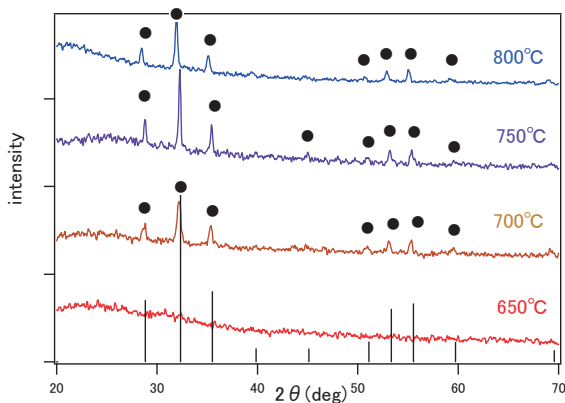


Fig. 2-3. XRD pattern of NdYIG on glass (10 times coated).

高温で分解しやすい傾向がある。NdYIG バッファ層が他の Bi 置換バッファ層よりも高温に結晶化温度があることはそのためと考えられる。以上の結果から、BiYIG と BiNdIG の最適結晶化温度を、650°C、NdYIG では、750°C とした。このことは、後述するようにその上に BIG を結晶化させた際の MO 特性もこの最適化温度を支持する結果となった。また、回折ピーク位置から見積もられるバッファ層の格子定数と BIG の格子定数を Table I に示す。格子ミスマッチの観点から見ると、BiNdIG がもっとも小さなミスマッチを示した。これらの膜の表面微構造画像を Fig. 3(a) - (c) に示す。ナノオーダーまで拡大すると Bi 置換のガーネット膜は、いずれも、ポイドとみられる欠陥が見られ、BiYIG の表面構造に顕著にみられた。BiNdIG は、ポイドは BiYIG に比べて小さいが、細いクラック線が現れている。NdYIG に関

Table I Lattice constants of the BIG and the buffer layers.

	lattice constant / Å
$\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.62
$(\text{BiY}_2)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.50
$(\text{BiNd}_2)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.61
$(\text{NdY}_2)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.54

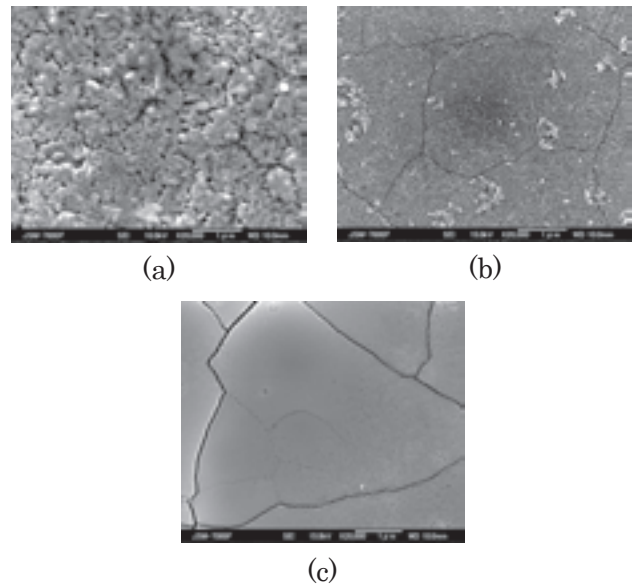


Fig. 3. SEM micrograph of (a) BiYIG (b) BiNdIG and (c) NdYIG buffer layer.

しては、はっきりとしたクラック線が現れたが、表面自体は、滑らかな表面構造になっていることがわかる。バッファ層 10 回コーティングの透過スペクトル (Fig. 4 参照) は、近赤外領域から 600 nm の可視光領域にかけて高い透過性を示し、600 nm 以下では光吸収が大きくなる。可視波長領域では、NdYIG > BiNdIG > BiYIG の順で透過性が高く、nm 以下では、透過性をしめなさい。これは、磁性ガーネット特有の電荷移動遷移による強い光吸収によるものである。波長 850 nm での段差は、光学装置の検出器が切り替わる波長で、段差補正を行わなかったことによる。NdYIG の場合の波打つようなスペクトルは、基板界面と表面での光干渉効果の原因である。

これらのバッファ層の上に BIG を 10 回コーティングし、480°C で結晶化させた膜の XRD パターンを Fig. 5 に示す。どのバッファ層においてもガーネット構造として結晶化し、ガラス基板にも BIG が作製できるこ

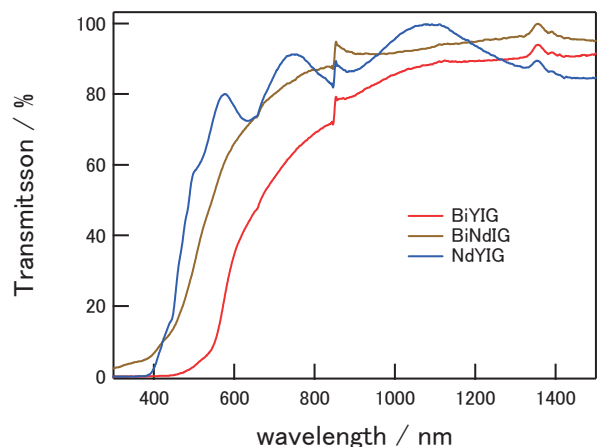


Fig. 4. Transmission spectra of the buffer layers.

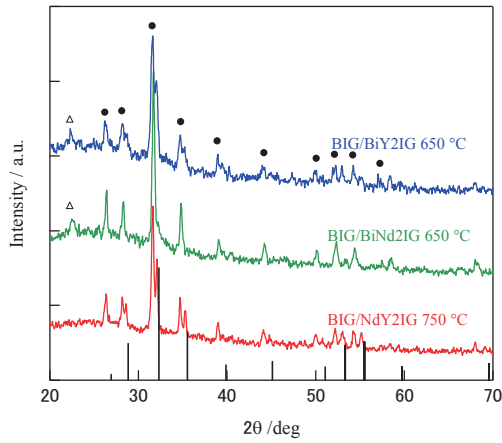
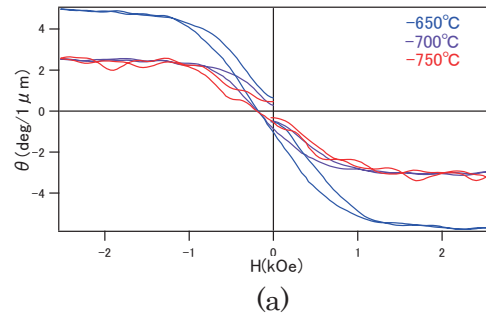


Fig. 5. XRD patterns of BIG with BiYIG, BiNdIG and NdYIG buffer layers on the glass substrates.

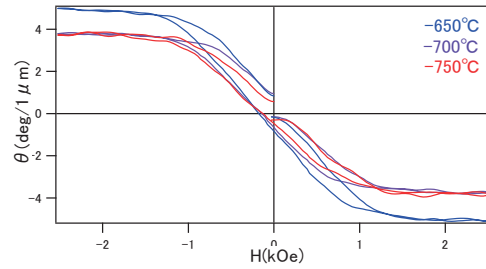
とが明らかになった。BIGの格子定数がバッファーの格子定数よりも大きいために、バッファー層より低角側に回折ピークが現れ、結晶化していることがわかる。Table Iに示したように格子ミスマッチから考えると、BiYIG > NdYIG > BiNdIGの順でミスマッチが小さくなり、BiNdIGがBIGとのミスマッチが最も小さい。格子定数のマッチングからは、BiNdIGが適しているように考えられるが、後述するようにBIGのMO特性を調べると格子定数のみからは結論できないことがわかる。

3種のバッファー層において異なる結晶化温度で作製したバッファー層上に480°Cで作製したBIG膜のファラデーヒステレシス特性をFig. 6(a), (b), (c)に示す。バッファー層上に結晶化したBIGの磁気光学(MO)特性はバッファー層の結晶化温度に依存し、XRDで最適化した温度で作製したバッファー上のBIGが最も大きなファラデー回転を示した。すなわち、650°Cで結晶化させたBiYIG、BiNdIG上のBIGが大きなファラデー回転を示し、750°Cで結晶化させたNdYIG上に作製したBIGが最も大きなファラデー回転を示した。また、3種類のバッファー層上でのBIGの特性を比較すると、Fig. 7に示すように、BIG/NdYIG膜はGGG単結晶基板上に作製したBIGとほぼ同等の特性を示した。格子ミスマッチの最も小さなBiNdIGバッファー層上のBIGよりもNdYIG上のBIGのMO特性が優れていたのは、次のように考えている。

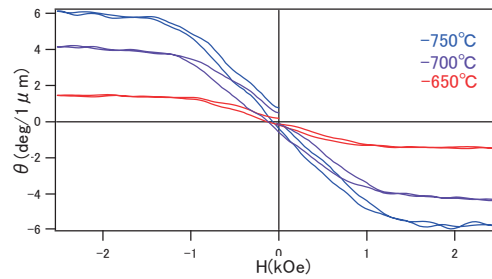
Bi置換系は、SEM像からも観察されるように島状粒成長ができやすく、また、空孔もできやすい傾向がある。もともと、ビスマス単体は、融点が低く揮発性(volatile)があり、酸化ビスマスもセラミックスとしては800°C付近の低温に融点がある。このことが、熱処理過程での空孔のできやすさに影響を与えているのでは、と考えている。一方、NdYIGは、表面SEM画像(Fig. 3(c))をみるとクラックは入っているものの、表面形態はナノオーダーで滑らかで、膜が2次元成長していると考え



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Faraday hysteresis curves of BIG with (a) BiYIG, (b) BiNdIG and (c) NdYIG bufferlayers on glass substrates.

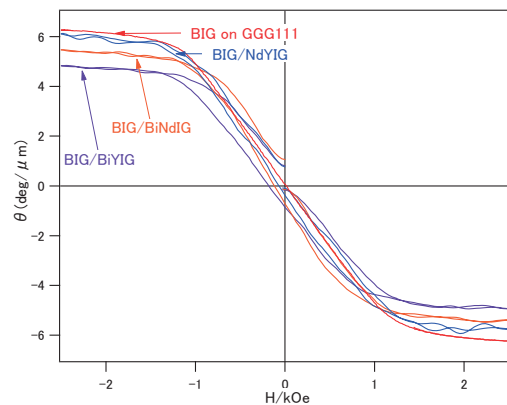


Fig. 7. Faraday hysteresis curves of BIG with (a) BiYIG, (b) BiNdIG and (c) NdYIG bufferlayers on glass substrates.

られる。SEMによる断面微構造(Fig. 8)が示すようにBIG/NdYIG膜の場合、バッファー層はナノスケールで結晶粒界が見られず、その上にBIGが密に結晶化している様子が観察される。BIGの結晶粒は観察されるものの、他のバッファー層上に成長した膜よりも密で結晶性が高いために、もっとも大きなMO効果が得られたと考えられる。BIGのMO特性は、バッファー層と

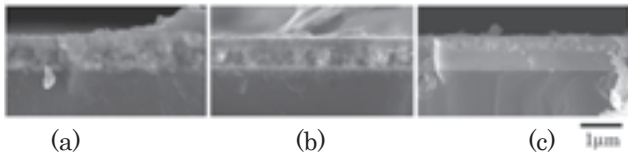


Fig. 8. SEM micrograph of cross section of (a) BIG/BiYIG, (b) BIG/BiNdIG and (c) BIG/NdYIG on glass substrates.

の格子ミスマッチだけでなく、これらの結晶性にも影響していると考えられる。

4. 結論

MOD法により、ガラス基板上へBIGを作製することは、ガーネット構造が熱処理結晶化する結晶をバッファ層として成膜し、その上にBIGをさらに成膜するプロセスで可能となったが、BIGのMO特性は、バッファ層との格子ミスマッチのほかに表面微構造の結晶性にも強く依存する。本論文では、格子ミスマッチが比較的小さく、表面形態が滑らかなNdYIGが、ナノスケールでクラックが形成されるもの優れたバッファ層として、高品質なBIG合成に有用であることが示された。

謝辞 これらの研究で、磁気特性の評価の一部は、自然科学研究機構分子科学研究所の藤原基晴氏、伊木志成子氏他スタッフの方のお世話になりました。ここに感謝いたします。

References

- [1] T. Ishibashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **44**, pp.108-116 (2020)
- [2] T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, T. Takahashi, H. Kotani, H. Yamamoto, *J. Magn. Soc. Jpn.* **11**. Supplement S1, pp.179-182 (1987)
- [3] T. Okuda, T. Katayama, H. Kobayashi, and N. Kobayashi, *Journal of Applied Physics* **67**, pp.4944-4946 (1990).
- [4] S. Kahl, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, K. Kawano, G. Kong, R. A. Chakalov, *Journal of Applied Physics*, **91**, pp.9556-9560 (2002)
- [5] N. ADACHI and T. OTA, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **122** [1] pp.40-43 (2014)
- [6] K. Matsumoto, K. Yamaguchi, A. Ueno, T. Fujii, *IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan* **6** (1) pp.15-22 (1991)
- [7] T. Yoshida, K. Oishi, T. Nishi, T. Ishibashi, *EPJ Web of Conference* (2014) Vol. 75
- [8] G. Lou, T. Kato, S. Iwata, T. Ishibashi, *Opt. Mater. Express* **7**[7], 2248 (2017)
- Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, pp.29-34 (2014)
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **32** (1976) 751-767