



## スパッタ法による Bi-YIG 薄膜の作製と熱安定性

平野 輝美<sup>☆1</sup>, 小室 栄樹<sup>☆2</sup>, 保高 弘樹<sup>☆2</sup>  
並河 建<sup>☆2</sup>, 山崎陽太郎<sup>☆2</sup>

<sup>☆1</sup> 凸版印刷株式会社総合研究所, 〒345 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3.

<sup>☆2</sup> 東京工業大学総合理工学研究科, 〒227 横浜市緑区長津田町4259.

## Thermal Properties of Bi-YIG Sputtered Films

Teruyoshi Hirano<sup>☆1</sup>, Eiju Komuro<sup>☆2</sup>, Hiroki Hotaka<sup>☆2</sup>  
Tatsuru Namikawa<sup>☆2</sup> and Yohtaro Yamazaki<sup>☆2</sup>

<sup>☆1</sup> Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd., 4-2-3 Takanodai-minami Sugito-machi, Saitama 345.

<sup>☆2</sup> Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-machi Midori-ku, Yokohama 227.

Received July 20, 1992

Iron garnet thin films containing large amount of Bi were prepared by sputtering method, and their thermal stability has been investigated. Firstly, amorphous oxide films were deposited with targets having the composition of  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 1.5$  and  $2.0$ ), and the films were annealed to form a garnet phase at  $500\sim 1000^\circ\text{C}$  for 4h in air. The  $M_s$  of the Bi containing films began rising at  $600\sim 650^\circ\text{C}$ , and increased with annealing temperature. Then the  $M_s$  decreased above  $800^\circ\text{C}$  and disappeared at about  $900^\circ\text{C}$ . The  $M_s$  of the films with  $x=0.0$  (YIG film) proceeded up at  $700^\circ\text{C}$  and showed a large value over  $100\text{ emu/cm}^3$  at  $1000^\circ\text{C}$ . At the annealing temperatures over  $800^\circ\text{C}$ , non-magnetic crystalline phases were detected with the Bi containing films, and at  $900^\circ\text{C}$  the garnet diffraction peaks were disappeared.

### 1 緒言

鉄イオンが a および d サイトを占有する鉄ガーネットはフェリ磁性を示し可視域から赤外域にかけて良好な透光性を示す強磁性体として古くから知られており、フラックス法による単結晶育成も行われている<sup>1-2)</sup>。また、c サイトに Bi イオンを置換した鉄ガーネット (Bi-YIG) は大きな磁気光学効果を示す材料として知られ<sup>3-4)</sup> 磁気光学効果を利用した次世代の情報処理デバイス材料として期待されている。Bi-YIG 単結晶薄膜は、従来

主に LPE 法により作製され、様々な研究が行われてきた<sup>5-7)</sup>。しかし、LPE 法では大面積の薄膜を作製することや、高濃度に Bi を置換することは困難である。スパッタ法は大面積薄膜を高速で堆積することが可能であり、最近広く利用されている。スパッタ法を用いれば Bi 濃度が組成式として 2 に近い高濃度置換が容易に可能であり、そのため LPE 法よりも大幅に大きなフェラデー回転を示す膜を作ることができる。一般に、スパッタによるガーネット薄膜の作製法では、アモルファ

ス膜を堆積させた後、熱処理を施すことによって結晶化させ飽和磁化  $100\text{emu/cm}^3$  を越える薄膜を作製することができる。本報告では、各種組成の薄膜をスパッタ法により堆積し、様々な温度で熱処理したときの強磁性ガーネット相の成長状態および熱安定性について報告する。

## 2 試料および実験方法

始めに、酸化物原料を所定の組成に混合し、プレス成形したターゲットを用いて、rf スパッタ法により厚さ約  $6000\text{\AA}$  のアモルファス薄膜を作製した。スパッタ条件を Table 1 に示す。

Table 1 Sputtering conditions

Target composition	$\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ( $x=0.0, 1.0, 1.5, 2.0$ )
Sputter gas	Ar, 6.7 Pa
Substrate	$\text{SiO}_2$ glass
Substrate temperature	$400^\circ\text{C}$
rf power density	$2.5\text{ W/cm}^2$
Deposition rate	$3.3\text{ nm/min}$
Target-substrate distance	$40\text{ mm}$

堆積した薄膜の組成は ICP 発光分光分析法により測定した。スパッタに使用したターゲットの組成と得られた薄膜の組成を Table 2 に示す。

Table 2 Film compositions

Sample No.	Target composition	Film composition (f.u.)		
		Bi	Y	Fe
Y-1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-	3.7	4.3
B-1	$\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.4	2.6	5.0
B-2	$\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.0	1.9	5.1
B-3	$\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$	1.7	1.2	5.1

得られた各種組成の薄膜を  $500 - 1000^\circ\text{C}$  の各種温度において 4 h 大気中で熱処理した後、磁気特性および X 線回折により磁性相の生成および崩壊状態を調べた。磁気特性は VSM を用いて、膜厚は DEKTAK 3030 表面粗さ計を用いて測定した。

## 3 実験結果および考察

Fig.1 に各組成のアモルファス薄膜を各種温度で熱処理を行ったときの熱処理温度と飽和磁化の関係を示す。同一の試料について低温から順次熱処理を行い飽和磁化を測定した。

Bi を含まない試料 Y-1 は  $700^\circ\text{C}$  以下で熱処理しても磁化を示さないが、 $800^\circ\text{C}$  以上で熱処理を行うと磁化

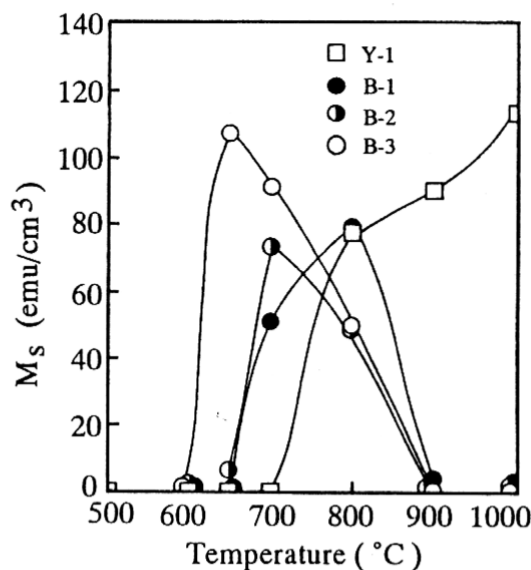


Fig.1 The relations between saturation magnetization and heat treatment temperature.

を示しはじめ、熱処理温度の上昇に伴って  $1000^\circ\text{C}$  まで飽和磁化が増加した。それに対して、Bi を含む薄膜である B-1, B-2, B-3 はより低温での熱処理によって飽和磁化が現れた。それぞれの試料は  $800^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  の熱処理温度で最も大きな飽和磁化を示し、 $900^\circ\text{C}$  以上の高温になると磁化を示さなくなった。B-1, 2, 3 の各アモルファス膜を直接  $900^\circ\text{C}$  で熱処理を行っても磁化を示さなかったことから、磁性相の崩壊は熱処理時間よりも温度に依存すると考えられる。また、一度  $900^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、磁性相が崩壊してしまった薄膜を再び低温で熱処理しても磁化を示すことはなかった。この結果は磁性相の生成・崩壊反応が不可逆に進行していることを示している。

磁化が最大となる熱処理温度は、Bi の量が増えると低くなる傾向を示し、Bi 濃度により熱処理条件の最適値が異なっている。

磁性相の生成・崩壊反応を知るために B-3 を各温度で熱処理したときの試料について X 線回折を行った。その結果を Fig.2 に示す。試料 B-3 は  $600^\circ\text{C}$  以下の温度ではアモルファス状態であるが  $650^\circ\text{C}$ , 4 h の熱処理により結晶化し、磁性をもつ相が生成する。Fig.1 に示した B-3 のカーブより、 $650^\circ\text{C}$  以上の温度では熱処理温度の上昇にともなって、磁性相は非磁性相に変わり  $900^\circ\text{C}$  以上では完全に非磁性相になった。 $650^\circ\text{C}$  における X 線回折は、回折ピークの強度は異なるが YIG と一致した。Fig.1 から明らかなように、Bi を含まない膜は

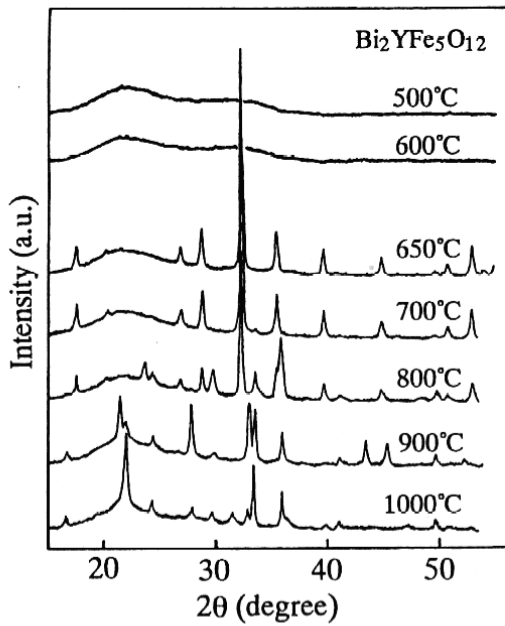


Fig.2 X ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$  film annealed at 500~1000°C for 4h.

900°C以上の温度領域で磁性相が安定に存在し、バルクのYIGにおける結果と一致した。一方高濃度のBiを含む薄膜では、800°C以下の温度で磁性を持ち、YIGと類似したX線回折を示す結晶相が測定されたが、この磁性結晶相はYIGが安定に存在する900°C以上で磁性を持たない酸化物へと分解した。

以上のことから、高濃度にBiを含むアモルファススパッタ膜から生成した磁性相はある温度領域にだけ存在する準安定相であると考えられる。

高濃度にBiを含む薄膜の熱処理による結晶化機構を考察すると、400°Cに加熱した基板上へスパッタによ

り、エネルギーの高い粒子の堆積が行われる過程において、結晶化開始のための活性核が発生し、そこから結晶化が起こると考えることが可能である。準安定磁性相の生成がこのような活性核構造の存在を示唆していると思われる。

#### 4 まとめ

非平衡状態で薄膜を堆積することが可能なスパッタ法を用いて、非晶質の酸化物膜を作り、これを注意深く熱処理することによりBiを大量に置換したガーネット薄膜を作製した。置換量を変えたBiガーネット薄膜の熱処理温度、熱安定性を検討した結果、各置換量に対して、最大の飽和磁化を示す最適熱処理温度が存在し、また高温で熱処理することによってガーネット構造が分解し非磁性相になることが明らかとなった。

#### 文献

- 1) R. C. LeCraw, D. L. Wood, J. F. Dillon, Jr. and J. P. Remeika : *Appl. Phys. Lett.*, **7** (1965) 27.
- 2) S. L. Blank and J. W. Nielsen : *J. Crystal Growth*, **17** (1972) 302.
- 3) H. Takeuchi, S. Ito, I. Mikami and S. Taniguchi : *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 4789.
- 4) J. M. Robertson, S. Wittekoek, Th. J. A. Popma and P. F. Bongers : *Appl. Phys.*, **2** (1973) 219.
- 5) 日比谷孟俊 : *日本応用磁気学会誌*, **9** (1985) 389.
- 6) C. F. Buhner : *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 4500.
- 7) P. Hansen and J. -P. Krumme : *Thin Solid Films*, **114** (1984) 69.