

マグネトミートロニクス極薄光学素子に向けた有機金属分解法による非熱平衡磁性ガーネット薄膜の形成プロセスの確立

日本大学 理工学部 電子工学科

芦澤 好人

1. はじめに

高屈折率誘電体ミーム共振器中の多重極子モードなどを活用するミートロニクスの研究が、光損失を抑制しつつ高い光増強を実現可能であることから注目を集めている。磁気機能も有する高屈折率誘電磁性体によるミーム共振を用いることで、これまで光アイソレータの最大の課題であった薄膜化を実現できる可能性があり、種々の波長においてそれぞれ良好な磁気光学特性を示す誘電磁性薄膜材料を実現することが課題である。これらの良好な磁気光学特性を示す誘電磁性体は、磁界分布を可視化する磁気光学イメージングプレートや、表面プラズモンの励起条件が外部磁界で変化する磁気表面プラズモン効果^{1,2)}の増大においても重要である。

$Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) に代表される希土類鉄ガーネット (RIG) 相は、大きな磁気ファラデー効果を示す透光性材料であるため、アイソレータ材料として用いられているが、さらなる磁気光学特性の増大のためには、バルクでは形成報告のない組成領域の RIG 相の検討が必要である。バルクでは YIG を宿主材料にして Y の一部を Bi や Ce などで置換することで材料探査が行われてきたが、Y のイオン半径と置換する Bi や Ce などのイオン半径差が大きいため置換量に限界があった³⁾。一方、薄膜においては可視光で大きな磁気光学効果を示す $Bi_3Fe_5O_{12}$ (BIG) 相などの非平衡相が容易に形成可能になった⁴⁻⁷⁾。そのため、BIG 相を宿主とすることでイオン半径の大きなイオン種も置換が容易になってきた。

バルクでは形成できない組成域の RIG 相を形成可能で、かつ、真空を用いない簡便な薄膜作製手法として有機金属分解 (Metal-Organic Decomposition: MOD) 法が注目を集めている。MOD 法では、図 1 に示すように材料となる有機金属を含む溶液をスピコートで成膜し、大気中で加熱することで最終的に非晶質相から結晶相を成長させる。熱平衡時の成長に近いと考えられるが $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) 単結晶基板などを用いることにより固相エピタキシャル成長を利用することで BIG 相などの非平衡相が形成されており、そのメカニズムの詳細は明らかではない。より大きな磁気光学特性を示す非平衡 RIG 薄膜を作製するためには、MOD 法における RIG 相の非晶質相から結晶相への固相エピタキシャル成長過程を明らかにすることが重要である。

そこで本研究では、MOD 法における薄膜形成過程の解明を目的とする。

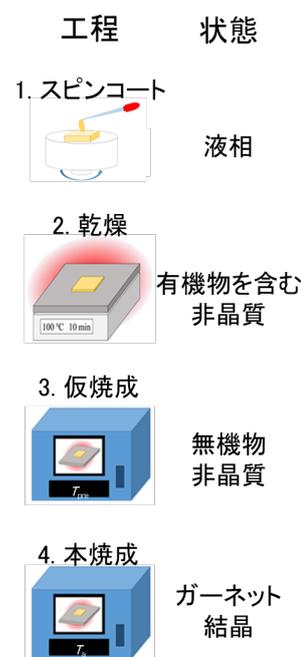


図 1 有機金属分解法

2. Ce 置換ビスマス鉄ガーネット薄膜の作製

赤外領域で大きな磁気光学効果を示す Ce 置換磁性ガーネットの形成について、バルクでは YIG 相を宿主材料として検討が行われてきた。しかし Ce^{3+} イオンのイオン半径が大きいことを考慮すると、薄膜の場合には格子定数の大きい BIG 相を宿主とするほうが高濃度置換が可能になると考えられる。そこで、Bi を Ce で置換する $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の作製を検討した。

異なる焼成温度 T_a で本焼成を行った $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜 ($x = 0.1, 0.5, 1$) の X 線回折プロファイルを図 2 に示す。Ce 置換量 $x = 0.1$ の $\text{Bi}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜においては、 $T_a = 450^\circ\text{C}$ ではガーネット相からの回折線は観測されず、 $T_a = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ で明瞭に回折線が観測され、 $T_a = 650^\circ\text{C}$ においてもわずかに回折線が観測されている。Ce 置換量 $x = 0.5$ の $\text{Bi}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜においては、 $T_a = 500^\circ\text{C}$ で回折線は観測されるものの強度は弱く、 $T_a = 600^\circ\text{C}$ で最大強度を示した。 $T_a = 650^\circ\text{C}$ では回折線は観測されなかった。Ce 置換量 $x = 1$ の $\text{Bi}_2\text{Ce}_1\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜においては、 $T_a = 600^\circ\text{C}$ においてわずかに回折線は観測されているのみであった。

$\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 相 ($x = 0.1, 0.5, 1$) が形成した条件を図 3 に示す。BIG 相についても併せて示している。BIG 相の形成される本焼成温度は $490\text{--}550^\circ\text{C}$ に限定されていた。Bi を Ce で $x = 0.1$ だけ置換することにより、形成される本焼成温度が 650°C まで拡大しており、 $x = 0.1$ の微量置換がガーネット相を安定化させていることがわかる。しかし、Ce 置換量が $x = 0.5$ に増加すると、形成本焼成温度領域は $500\text{--}600^\circ\text{C}$ に減少し、 $x = 1$ ではさらにガーネット相の形成が困難になっていることがわかる。

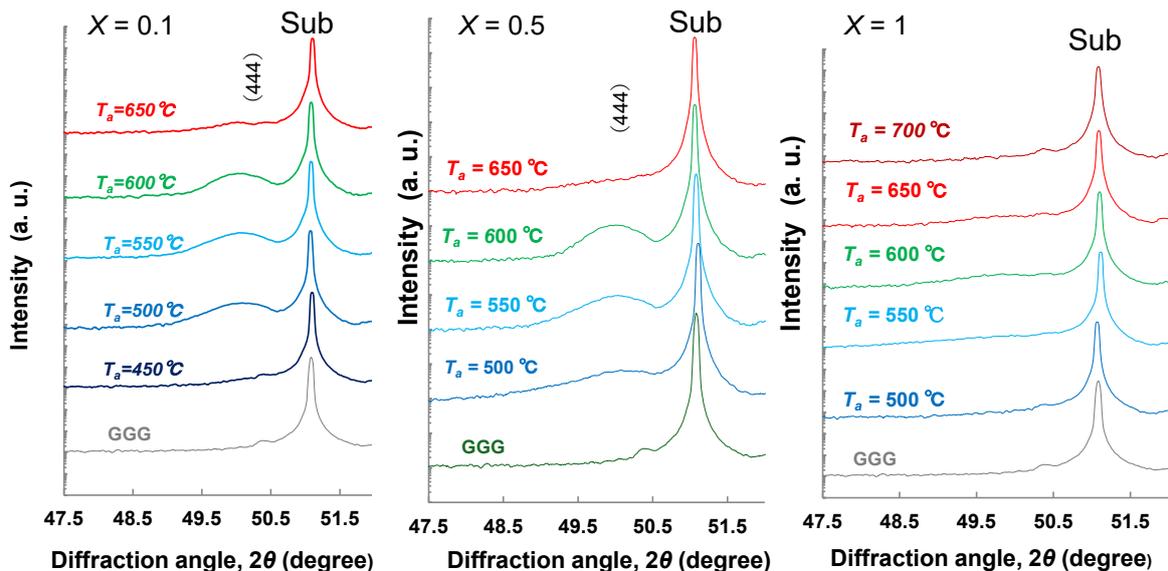


図 2 異なる焼成温度 T_a で本焼成を行った $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜 ($x = 0.1, 0.5, 1$) の X 線回折プロファイル

3. 結晶成長過程のその場観察

通常の結晶構造解析は室温で行われるため、高温時にどのように結晶化、エピタキシャル成長が進行しているのかが明確でない。また、基板と薄膜との熱膨張係数差から、高温と室温とで薄膜にかかる応力には大きな差異が発生することが想定される。高温で形成したガーネット相が室温に冷却される過程で応力がかかり相変化した結果、室温でガーネット相を確認できない可能性等を排除できない。そこで、温度可変 XRD 法を用いて、MOD 法における非熱平衡磁性ガーネット相の成長・形成過程を明らかにすることを目的に、直接構造変化を観測した。構造解析には、Rigaku 製 X 線回折装置 SmartLab 9kW 及び Anton Paar 製高温ユニット DHS1100 を用いた。

400°Cで仮焼成した MOD 薄膜について、室温、500°C加熱中、及び、500°C昇温後冷却時の室温においてそれぞれ測定した XRD プロファイルを図 4 に示す。仮焼成直後の室温測定においては、GGG 単結晶基板以外の回折線は観測されない。一方、500°Cに昇温中の測定においては、BIG(444)面からの回折線が $2\theta = 49.6^\circ$ 近傍に明瞭に観測された。これは 500°Cにおいて結晶化が進行したことを示している。その後、温度を下げた室温で行った測定においては、 50.1° 近傍に BIG(444)面からの回折線が観測された。この室温での回折線位置から算出した BIG 相の格子定数は 12.62 \AA であり、文献値と良い一致を示している。500°Cにおいて結晶化した BIG 相は降温により収縮して室温での結晶を形成していることが確認された。なお、500°C及び 27°Cにおいて算出した線熱膨張係数は $\alpha = 20.0 \times 10^{-6} \text{ [1/K]}$ であった。

続いて、BIG 相の形成過程を観測するために、500°Cに到達後の経過時間に対して測定を行った。図 5 にその X 線回折プロファイルを示す。500°C到達時点の $t = 0$ 分において、すでに BIG(444)面に起因する回折線が観測されている。3 分経過時には回折角は低角側にシフトし、回折線強度が増大している。3 分から 180 分までにおいては、変化は小さいが、強度は緩やかに減少し、回折角は低角側にシフトしている。このことから、非晶質相からの結晶化は本焼成中に徐々に進行するのではなく、500°Cより低いと予想される本焼成初期の BIG 相の相転移温度において一斉に結晶化が起こり、その後は時間経過とともに結晶粒成長が促進していることが明らかになった。

$T = 500^\circ\text{C}$ における焼成時間に対する BIG(444)面からの回折線強度を図 6 に示す。回折線強度は 3 分までは急激に上昇し、その後 15 分程度まで緩やかに上昇した後に極大をとり、その後緩やかに減少している。 $T = 500^\circ\text{C}$ における格子定数 a を焼成時間に対して図 7 に示す。格子定数 a は、3 分まで急激に増加し、その後は焼成時間の経過とともに緩やかに増加、150 分以上において増加率が低下している。

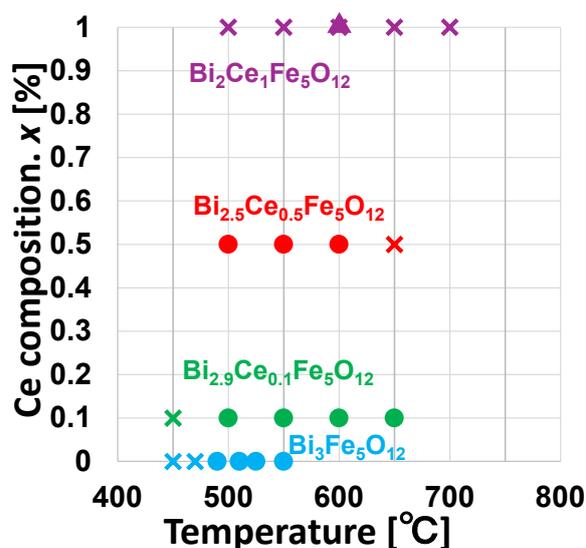


図 3 $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜 ($x = 0, 0.1, 0.5, 1$) の形成能

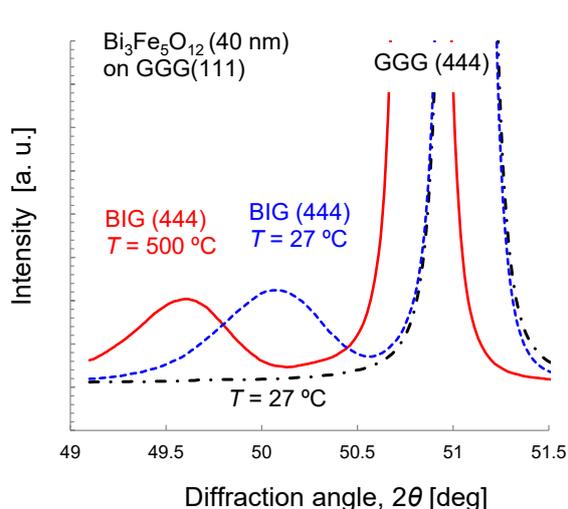


図 4 結晶化前後の X 線回折プロファイル

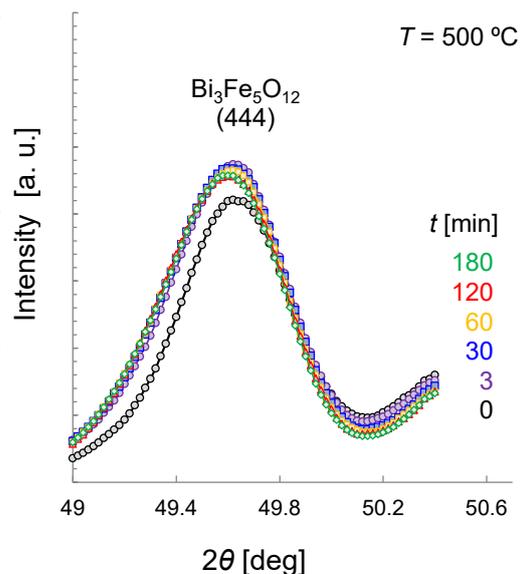


図 5 BIG 相の結晶化過程

以上のことから、バルクでは形成できない熱平衡相である BIG 相は、MOD 法において GGG 基板によるガーネット構造の原子配列ポテンシャルのアシストを受けて、3 分もしくはそれ以下の短時間の結晶化温度において形成され、その後熱安定な構造へと緩和していくことがわかる。したがって、Ce 置換 BIG 相など BIG 相よりもさらに形成が困難なガーネット相においては、結晶化温度において過渡的な短時間のガーネット相形成が重要で、構造を維持するためには本焼成時間を短くすることで熱安定状態におけるガーネット相の崩壊を抑制することが重要になると推察される

4. まとめ

本研究では、有機金属分解 (MOD) 法における磁性ガーネット薄膜の形成過程の解明を目的に、 $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 相 ($x = 0, 0.1, 0.5, 1$) の作製、及び結晶化過程の直接観測を行った。

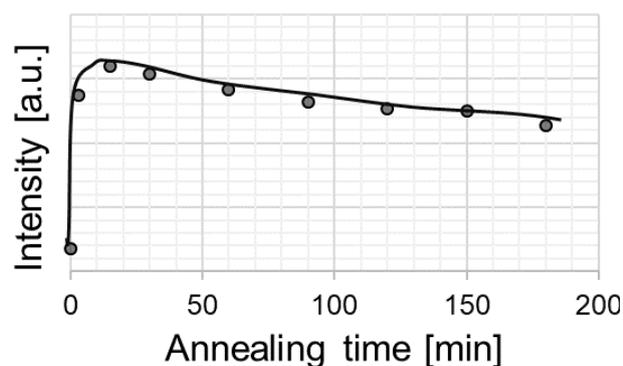


図 6 $T = 500^\circ\text{C}$ における BIG(444)面からの回折線強度の焼成時間依存性

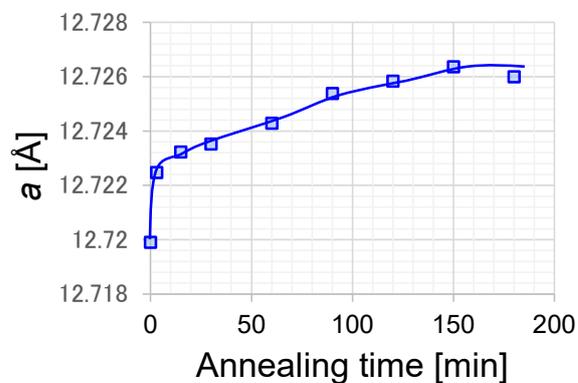


図 7 $T = 500^\circ\text{C}$ における BIG 相の格子定数の焼成時間依存性

その結果、Ce 置換量 $x = 0.5$ までの $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 相の作製に成功した。Ce 置換量のさらなる増加に向けて、 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) 薄膜の結晶成長過程を高温 X 線回折法により観察したところ、非晶質相から結晶質相への相変態は結晶化温度において高々3分以内のごく短時間で一齐に発生し、その後同一の温度で保持することで熱安定な状態に変化していくことが明らかになった。このことは、Ce 置換量の増加など、非熱平衡相を形成するためには、3分以下程度の短時間での結晶化が重要になることを示唆した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) J. B González-Díaz, et al.: Phys. Rev. B, 76, 153402 (2007).
- 2) K. Narushima, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 55, 07MC05 (2016).
- 3) T. Okuda, et al.: J. Appl. Phys., 67, 4944 (1990).
- 4) A. Kehlberger, et al: Phys. Rev. Lett., 4, 014008 (2015).
- 5) N. Adachi, et al.: J. Appl. Phys., 88, 2734 (2000).
- 6) E. Popova, et al.: Appl. Phys. Lett., 110, 142404 (2017).
- 7) S. Ikehara, et al.: J. Magn. Soc. Jpn., 36, 169 (2012).