Bi 置換ガーネット膜の熱処理による光吸収の低減

Reduction of Optical Absorption in Bi Substituted Garnet Film by Annealing

金子正彦・岡本 勉・玉田仁志・山田敏郎

(株)ソニー中央研究所, 横浜市保土谷区藤塚町 174 (●240)

M. Kaneko, T. Okamoto, H. Tamada, and T. Yamada

Sony Res. Center,

174, Fujitsukacho, Hodogaya-ku, Yokohama, 240

LPE garnet films $(\text{BiLu})_3(\text{FeMgPt})_5\text{O}_{12}$ and $(\text{BiLu})_3(\text{FeAlMgPt})_5\text{O}_{12}$ have been grown using only Bi_2O_3 as a flux. Annealing after growth as well as MgO doping in the melt has been found effective to reduce the optical absorption at $0.8\ \mu\text{m}$ caused by Fe^{2+} in the film.

Optical absorption of both p-type and n-type conduction films is reduced by annealing in the air at 850°C , which means p-type and n-type films are respectively oxidized and reduced in this condition. Various oxygen pressures and annealing temperatures by which films are oxidized or reduced have been determined for n-type and p-type conduction film.

1. はじめに

半導体レーザの発振特性に悪影響を与える戻り光を阻止するために, 光アイソレータが光磁気ディスクシステムや光通信システムでは必要とされている. Bi 置換ガーネットは小型光アイソレータを構成できる材料として盛んに研究開発が行われているが, 光波長 $0.8\ \mu\text{m}$ 帯の実用的な光アイソレータを作る上での問題点は, $0.8\ \mu\text{m}$ 帯の光吸収が大きいと磁気光学的性能指数を下げる, 言い換えると光アイソレータの順方向光損失が増大することである. $0.8\ \mu\text{m}$ 帯の光吸収は次のような原因で生ずると考えられている.

(1) Fe^{3+} による光吸収, 八面体位置の Fe^{3+} の結晶場遷移であることがわかっており¹⁾, なくすことはもちろんできないが, LPE 膜よりもバルク結晶の方が吸収が弱いとされており²⁾, 結晶性の悪さや不純物イオンがあると吸収を増大させるとも考えられる.

(2) Fe^{2+} ³⁾ または Fe^{4+} ⁴⁾ による光吸収, 4 価のイオンおよび酸素空孔によって Fe^{2+} が, 2 価のイオンによって Fe^{4+} が生ずると言われており, とともに光吸収を増大させる. これらの光吸収を減らすのが本論文の目的である.

(3) Pb による光吸収, PbO をフラックスとした場合, Pb の膜中への混入は避けられない. Pb の $0.8\ \mu\text{m}$ 帯光吸収への影響は必ずしも定説がないが, Pb^{2+} と Pb^{4+} が共存すると光吸収が起こるという指摘もある⁵⁾. 我々

は Pb の混入を避けるため, フラックスとして Bi_2O_3 のみを用いるメルトから LPE 膜成長を行っている.

Bi_2O_3 のみをフラックスとした場合, 膜中に微量に混入する Pt^{4+} や LPE 膜には生じやすいと言われる酸素空孔のため Fe^{2+} が発生して光吸収が増大する. Fe^{2+} の発生を抑えるために Ca^{2+} , Mg^{2+} などの 2 価イオンをドーピングする方法を試み, 効果があることを確認した⁶⁾. その後, アニールにより酸素空孔を制御する方法も同様に光吸収を下げる上で有力であることを見いだした. 本論文ではアニール温度, 酸素分圧などの条件が光吸収に及ぼす影響について報告する.

2. 実験方法

本論文に用いた LPE 膜育成のための基本メルト組成は, Bi_2O_3 , Lu_2O_3 , Fe_2O_3 およびこれらに Al_2O_3 を加えた組成の 2 種類である. 2 価イオンとして Mg^{2+} をドーピングするときは

$$R'_6 = \text{MgO} / (2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$$

に従って⁷⁾ MgO を順次追加したメルトで育成した. 膜組成は EPMA で分析した. Bi 置換量は Fe を置換しない膜では ~ 0.84 /分子式, Fe を Al で ~ 0.55 /分子式置換した膜では ~ 1.0 /分子式であった. また Pt は ~ 0.02 /分子式と分析された. Mg は EPMA では検出されなかったが, 代表的試料について SIMS 分析した結果では検出された.

LPE 膜の光吸収は分光光度計で測定した. 膜厚は光

干渉法でも求められるが、精度を上げるため Ar レーザと光偏向器を用いてレーザエッチング法⁸⁾で幅 $\sim 50\mu\text{m}$ 、長さ $400\mu\text{m}$ にわたって基板両側の膜を除去し、段差計 (Tencor Instruments alpha-step 200) で測定することによって求めた。片面あたりの膜厚は $15\sim 20\mu\text{m}$ であり、エッチングに要する時間は ~ 5 分であった。

膜の電気抵抗は YHP 4140 BpA メータで測定した。直流電圧をステップ的に変えたとき、あるいは温度を変えたときの電流値をマイクロコンピュータ (HP 9826) で処理して、電圧-電流あるいは温度の逆数-電流の対数がグラフ化できるので、電気抵抗率あるいは活性化エネルギーが容易に求められる。

膜の熱処理は酸素分圧、アニール温度、時間、徐冷速度をパラメータにして行った。大気、 O_2 、 N_2 、Ar、 H_2 およびそれらの混合ガスを 1 l/min 程度流し、炉の入口および出口をジルコニウム酸素分圧計でモニターした。入口と出口の酸素分圧は2倍以内で一致していたが、データとしては出口での値を用いた。

3. 実験結果

Fig. 1-4 は LPE 膜 $(\text{BiLu})_3(\text{FeMgPt})_5\text{O}_{12}$ の諸特性の Mg^{2+} ドープ量 R_6' 依存性を、アニール前およびアニール後について示したものである。Fig. 1 の $\lambda=810\text{ nm}$ における光吸収係数 α_{810} はアニールする前は $R_6'=1.0\%$ のとき最小になる。これは Mg^{2+} がいないときに Pt^{4+} や酸素空孔のために生じた Fe^{2+} が Mg^{2+} のドープにより減少することを示している。 Mg^{2+} を過剰にドープすると α_{810} は増加するが、これは発生した Fe^{4+} による光吸収と考えられる。 Mg^{2+} ドープとアニールを組み合わせると、 $R_6'=0.6\%$ のとき Mg^{2+} ドープだけのときより小さな α_{810} の最小値が得られる。 $R_6'<1\%$ におけるアニールは Fe^{2+} の一部を酸化して Fe^{3+} に変える効果があり、その結果光吸収が低減することになる。酸化のメカニズムとしては酸素空孔の減少と解釈している。

$\lambda=1,200\text{ nm}$ において Fe^{3+} による光吸収はほとんどないので、Fig. 2 に示したように α_{1200} の最小値は非常に小さくなり、 $R_6'=0.6\%$ のアニール後で 2 cm^{-1} となる。

Fig. 3 に示した電気抵抗率 ρ はアニール前、アニール後ともに、アニール前の光吸収が最小となる $R_6'=1.0\%$ で最大となる。一方測定したゼーベック電圧の符号からは $R_6'<1\%$ では n 型伝導、 $R_6'>1\%$ では p 型伝導と求まった。すなわちアニール前では ρ が最大になるところで α は最小になるが、アニール後では少し n 型伝導に

Fig. 1 Absorption coefficient at $\lambda=810\text{ nm}$ for films $(\text{BiLu})_3(\text{FeMgPt})_5\text{O}_{12}$ as a function of $R_6'=\text{MgO}/(2\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO})$. $\circ$ and $\bullet$ are for as grown films and for annealed films. Typical annealing conditions are 850°C in the air for 2.5 hours and cooling rate of $45^\circ\text{C}/\text{hour}$.

Fig. 2 Absorption coefficient at $\lambda=1,200\text{ nm}$ as a function of R_6' . Films and notations are the same as in Fig. 1.

なったところで α が最小になっている。

この理由を考えるために Fig. 4 の活性化エネルギー E_a の R_6' 依存性をみると、アニール前後ともに $R_6'=1.0\%$ に近づくほど E_a は大きくなっている。n 型膜で

Fig. 3 Electrical resistivity as a function of R_6' . Films and notations are the same as in Fig. 1.

Fig. 4 Activation energy as a function of R_6' . Films and notations are the same as in Fig. 1.

R_6' が 1% に近づくとき ρ が大きくなる原因としては、 Fe^{2+} の量が小さくなる効果よりも E_a が大きくなる効果の方が大きいと思われる。一方光吸収は Fe^{2+} 量のみ依存すると思われるから、 α の最小を与える R_6' と ρ の最大を考える R_6' は必ずしも一致しなくても良いことになる。アニール後の膜については $R_6' \sim 0.6\%$ で Fe^{2+} 量が最小になると解釈できる。

Fig. 5 は $(\text{BiLu})_3(\text{FeAlMgPt})_5\text{O}_{12}$ 膜の α_{810} の R_6'

Fig. 5 Absorption coefficient at $\lambda=810$ nm for films $(\text{BiLu})_3(\text{FeAlMgPt})_5\text{O}_{12}$ as a function of $R_6'=\text{MgO}/(2\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO})$. Annealing conditions are the same as in Fig. 1.

依存性を示したものである。図中 $R_6'=5\%$ の点は Mg^{2+} を過剰にドーピングした試料であり、 Fe^{2+} が大量に発生していると考えられる。アニールすると α_{810} は下がり、 ρ は p 型伝導のままで増大することから、 Fe^{4+} の一部が還元されて Fe^{3+} になったと解釈できる。

Mg^{2+} をドーピングしない膜を大気中でアニールした後の格子定数は、呼吸が減少したアニール温度では $3 \times 10^{-5} \text{Å}$ 減少し、吸収が増加したときは $2 \times 10^{-4} \text{Å}$ を増加していた。これは吸収の増減と酸素空孔の増減とを対応させる考え方を支持するものである⁹⁾。

酸素分圧と温度を広範囲に変えてアニールを行い、光吸収の変化を調べた。Fig. 6 はアニール前に n 型伝導を示す膜のうち、Fig. 2 の $R_6' \leq 0.6\%$ 、Fig. 5 の $R_6' \leq 0.2\%$ についてアニールによって α_{810} が減少した膜は酸化 (● 印)、増加した膜は還元 (× 印) として分類したものである。Fig. 7 は p 型膜 (Fig. 5 の $R_6'=5\%$) について、アニールによって α_{810} が減少したとき還元 (× 印)、増加したとき酸化 (● 印) として示したものである。n 型膜と p 型膜の酸化還元境界線の間にある大気中、 850°C のアニールを考えてみると、LPE 育成 ($T_g=800\sim 820^\circ\text{C}$) より温度が少し高く、徐冷速度がずっと遅いので、n 型膜はアニール温度で酸素空孔はふえるが徐冷とともに低い温度に対応する酸素空孔に減少するため光吸収が減少すると思われる。一方 p 型膜はアニール温度で酸素空孔がふえたまま、以後の徐冷によっても変

Fig. 6 The n-type conduction films $(\text{BiLu})_3\text{-(FeMgPt)}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{BiLu})_3\text{-(FeAlMgPt)}_5\text{O}_{12}$ were annealed under various oxygen pressure and at various temperatures. Annealing time was 2 to 10 hours and cooling rate was 45 to 400°C/hour. α_{810} of the films indicated by ● and × were decreased and increased by annealing, respectively.

Fig. 7 The p-type conduction films $(\text{BiLu})_3\text{-(FeAlMgPt)}_5\text{O}_{12}$ were annealed under similar conditions as in Fig. 6. α_{810} of the films indicated by ● and × were increased and decreased, respectively.

化しないので光吸収が減少すると考えられる。どのような還元雰囲気においても p 型膜が n 型膜に変化することはないことから、これはアニールによって補償組成に近づくことと以後の反応が遅くなるためと解釈している。

4. ま と め

2 価イオンドープとアニールを組み合わせることによって、0.8 μm 帯光吸収を効果的に低減できることがわかった。n 型膜も p 型膜もいずれも 850°C のアニールによって光吸収は低減し、電気抵抗率は増大する。これは n 型膜と p 型膜とは、酸化還元境界を与える酸素分圧、アニール温度が異なるためである。

おわりに膜の組成分析をしていただいた当研究所の川戸、佐藤、谷垣の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) G. B. Scott, D. E. Lacklison and J. L. Page: *Phys. Rev.*, **B10**, 971 (1974).
- 2) 玉城孝彦, 対馬国郎: 日本応用磁気学会誌, **9**, 125 (1985).
- 3) J. F. Dillon, Jr., E. M. Gyorgy and J. P. Remeika: *J. Appl. Phys.*, **41**, 1211 (1970).
- 4) A. Akselrad, R. E. Novak and D. L. Patterson: *AIP Conf. Proc.*, **20**, 370 (1974).
- 5) G. B. Scatt and J. L. Page: *J. Appl. Phys.*, **48**, 1342 (1977).
- 6) M. Kaneko, T. Okamoto, H. Tamada and T. Yamada: *Appl. Phys.*, **A38**, 281 (1980).
- 7) V. H. Roode and J. M. Robertson: *J. Cryst. Growth*, **63**, 105 (1983).
- 8) K. Ando, T. Okuda, Y. Yokoyama and N. Koshizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, Suppl. 22-1, 615 (1983).
- 9) P. K. Larsen and R. Metselaar: *J. Solid State Chem.*, **12**, 253 (1975).

1985 年 12 月 28 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録