反応性イオンビームスパッタ法による Bi-Fe 系酸化物膜形成に及ぼす 基板の効果

Effect of Substrate Material on Growth of Bi-Fe-Oxide Films by Reactive Ion Beam Sputtering

佐藤健二*・奥田高士・山元 洋*・小野寺秀樹**・中道一郎**

電子技術総合研究所, つくば市梅園 1-1-4 (☎305)

*明治大学工学部, 川崎市多摩区東三田 1-1-1 (☎214)

**日本工業大学工学部, 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1 (☎345)

K. Satoh*, T. Okuda, H. Yamamoto*, H. Onodera** and I. Nakamichi**

Electrotechnical Laboratory, 1-4, Umezono 1-chome, Tsukuba 305

*Faculty of Engng., Meiji Univ., 1-1, Higashimita 1-chome, Tama-ku, Kawasaki 214

**Faculty of Engng., Nippon Inst. of Tech., 4-1, Gakusendai, Miyashiro-machi, Minami Saitama, Saitama 345

Nonthermoequilibrium garnet $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ is obtainable by direct epitaxial growth onto a single crystalline garnet substrate *via* vapor phase. Using a reactive ion beam sputtering technique and a target composed of $3\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $5\text{Fe}_2\text{O}_3$ in molar ratio, variation of crystalline phase with substrate material was widely investigated. The substrate materials examined were fused quartz, sintered alumina, and single crystals of MgO , SrTiO_3 , MgAl_2O_4 and $\text{Gd}_3(\text{ScGa})_5\text{O}_{12}$. The substrate temperatures examined were room temperature, 480 and 540°C. The garnet phase did not occur on the substrates except for the single crystalline garnet. Thermoequilibrium phases, BiFeO_3 and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, were only formed on the alumina substrate. A new nonthermoequilibrium oxide composed of $\text{Bi}:\text{Fe}=3:5$ in molar ratio was formed on the fused quartz, MgO , SrTiO_3 and MgAl_2O_4 substrates by crystallizing during deposition. The oxide was revealed to be antiferromagnetic at room temperature.

Key words: reactive ion beam sputtering, crystallization during deposition, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system, nonthermoequilibrium oxide, antiferromagnet

1. はじめに

近赤外光領域で高い磁気光学性能を示す Bi 置換磁性ガーネットは高性能磁気光学材料として注目されている。我々は、反応性イオンビームスパッタ (RIBS) 法により、熱平衡相としては存在しない $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット (BIG) が合成できることを報告した¹⁾。BIG は気相からの直接エピタキシャル成長によってしか得られていない。BIG の格子定数は $12.624\text{\AA}$ と大きいので、格子整合の必要性から単結晶ガーネット基板の格子定数も大きいこ

とが求められる。しかし、格子定数の大きい単結晶ガーネット基板の使用は入手が困難であること、基板サイズに限られること、その上高価であることなどから磁気光学材料としての用途を限定する。そこで他の基板材料を用いた場合のガーネット相形成の可能性について検討した。

RIBS 法によって得られる Bi-Fe 系酸化物結晶相と基板材料との関係を調べた結果、ガーネット基板以外ではガーネット相が得られないこと、石英ガラス基板上には $\text{Bi}:\text{Fe}=3:5$ の組成をもち反強磁性を示す非熱平衡新物質が生じることが分かった。

2. 実験方法

RIBS 法は Ar などの不活性ガスイオンビームを堆積させたい物質の組成元素からなるターゲットに照射し、ターゲットからスパッタされた物質を基板上に堆積させる。基板付近に反応性ガスあるいはイオンを供給し、堆積物と反応させて化合物膜を形成する²⁾。

我々が用いたターゲットは組成比が $3\text{Bi}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表される焼結体である。焼結体は 900°C 、6 時間焼成

Table 1 Substrate materials and structures

Substrate Material	Structure	remarks
a-SiO ₂	amorphous	fused quartz
Sintered Alumina	poly crystal	for IC use
Gd ₃ (ScGa) ₅ O ₁₂ (111)	single crystal	a ₀ =12.569 Å
SrTiO ₃ (100)	single crystal	a ₀ =3.9051 Å
MgO(100)	single crystal	a ₀ =4.213 Å
MgAl ₂ O ₄ (100)	single crystal	a ₀ =8.0831 Å

し、粉碎と焼結を2回繰り返して形成した。基板温度は室温、480℃、および540℃とした。膜作製に及ぼす基板の影響を調べるため非晶質、多結晶、単結晶と構造の異なる基板を用いた。非晶質基板には石英ガラスを、多結晶基板にはIC基板用多結晶アルミナ（以下ではアルミナ基板と呼ぶ）を用いた。単結晶基板には格子定数の異なる MgAl_2O_4 、 MgO 、 SrTiO_3 （以下ではそれぞれ MgAl_2O_4 、 MgO 、 SrTiO_3 基板と呼ぶ）を用いた。面方位はいずれも(100)である。Table 1 に実験に使用した基板の種類とそれぞれの特徴を示す。室温での膜形成には石英ガラス基板を使用し、熱処理結晶化法により得られる結晶相と堆積中結晶化法で得られる結晶相とを比較した。熱処理は空気中で行い、熱処理温度は450、500、600、650 および 750℃とし、熱処理時間は1時間とした。作製した膜はX線回折、磁化測定、内部転換電子メスbauerアスペクトル(CEMS)測定、ICP法による組成分析により評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に基板温度 $T_s=540^\circ\text{C}$ で作製した膜のX線回折パターンを示す。基板による回折ピークは●印で示してある。Fig. 1(a) にBIGの回折ピーク位置を示す。各回折ピーク位置は格子定数を12.624Å (BIG単結晶膜の測定値)として計算で求めた。その理由はBIGが単結晶膜としてのみ得られ、多結晶としては得られていないからである。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では BiFeO_3 と $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ だけが安定な化合物であることが知られている³⁾。Fig. 1(g), (h)に固相反応させて得た BiFeO_3 と $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 多結晶粉末試料のX線回折パターンを示す。これらはKoizumiらの報告^{4),5)}とよく一致している。石英ガラス、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 SrTiO_3 、アルミナの各基板上に堆積させた膜のX線回折パターンとは異なり、BIG相は生じていないことが分かる。

アルミナ基板上の膜 Fig. 1(f) には、 BiFeO_3 の多結晶パターンがよく現れており…ほぼ BiFeO_3 単相であると判断される。

SrTiO_3 および MgAl_2O_4 の(100)基板上の膜ではエピタキシャル成長を思わせる回折線が観測された。これらのピーク位置が BiFeO_3 の(100), (200)に近いことから(100)配向 BiFeO_3 が形成されていると考えることもできる。

石英ガラス基板上の膜のX線折線は強度が強く、数が少ないことから、強い配向性を持っていると考えられる。回折線は、 BiFeO_3 の(100), (200), (300)に対応づけられるもの以外は既知の物質のどれにも同定できない。

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of the films on a-SiO₂ (b), MgO (c), MgAl₂O₄ (d), SrTiO₃ (e) and α-Al₂O₃ (f). Diffraction peak positions expected for Bi₃Fe₅O₁₂ (a). Powder patterns of BiFeO₃ (g) and Bi₂Fe₄O₉ (h). Closed circles denote diffraction peaks of substrates.

石英ガラス基板上とMgO基板上の膜の回折パターン (Fig. 1(b), (c)) は Fig. 1(c) の $2\theta=31.6^\circ$ と 32.5° のピークを除けばよい一致を示していることから、両者は同じ結晶相から成ると考えられる。この化合物が単相であると考えた場合を未知相Iと呼ぶことにする。未知相Iのすべてのピークは面心立方構造として指数付けすることができ、その格子定数は13.15Åとなる。また、膜の組成をICP発光分析法により分析するとBi:Fe=3:5であることが分かった。一方、これらの膜は(100)配向 BiFeO_3 を含む混相と考えることもできる。

この化合物が熱平衡相酸化物であるかどうかを確かめるため、室温で石英ガラス基板上に堆積させた膜を空気中で熱処理して得られる結晶相を調べた。室温で形成し

Fig. 2 X-Ray diffraction pattern of the post-annealed film on a-SiO₂ substrate.

た膜は非晶質状態であった。450℃の熱処理では結晶相は生じなかった。550℃で熱処理した膜はX線回折により、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ が主相で BiFeO_3 相が混じっていることが分かった。同様に 600℃で熱処理した膜のX線回折パターンを Fig. 2 に示す。この回折パターンは $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の多結晶パターンと一致している。すなわち BiFeO_3 相が消失し、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 単相に変わっている。これらのことから熱平衡の手法では上述の未知相 I は形成されないことが分かる。

次に基板温度 480°C で作製した未知相 I の膜も同様に空气中で熱処理を行った。

550℃で熱処理した膜では480℃のスパッタ膜との変化は現れなかった。600℃で熱処理した膜では未知相Iがなくなり BiFeO_3 と $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の多結晶パターンが現れた。これらのことから石英ガラス基板上の膜と MgO 基板上に作製された化合物はBiとFeの非熱平衡相酸化物であると考えられる。

Fig. 3 に石英ガラス基板上と MgAl_2O_4 基板上の膜について室温で測定した CEMS スペクトルを示す。これらの結果はどちらの膜とも室温で磁氣的にオーダーしていること、二種類の鉄サイトを持つことを示している。Table 2 に室温で測定した内部磁場の値および BIG などの内部磁場の値⁶⁾を示す。内部磁場の値は石英ガラス基板上の膜では 491 kOe と 516 kOe であり、 MgAl_2O_4 基板上の膜では 493 kOe と 517 kOe とほぼ同じ値を示し、Fe サイトの数の比率は共に 2:3 であった。内部磁場の値は BIG や $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ とは異なるのでそれらの相は生じていないことが分かる。しかし、 BiFeO_3 の値とは非常に近い。

先に述べたように、 MgAl_2O_4 基板上の膜の X 線回折パターンは (100) 方向にエピタキシャル成長した

Fig. 3 CEMS spectra of the films on a-SiO₂ and MgAl₂O₄.

Table 2 Room temperature CEMS data for the films on a-SiO₂, MgAl₂O₄ and Gd₃(ScGa)₅O₁₂. Literature data for BiFeO₃ (room temperature)⁶⁾ and Bi₂Fe₄O₉ (77 K)⁷⁾ are presented.

Substrate Material	Internal Field (kOe)	Intensity Ratio
a-SiO ₂	491 516	2:3
MgAl ₂ O ₄	493 517	2:3
Gd ₂ (ScGa) ₂ O ₇	429 (octa) 497 (tetra)	3:5
BiFeO ₃ (T _m =645K)	493 (octa)	80% (octa) : 20% (tetra)
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (T _m =264K)	445 (tetra) 485 (octa)	1:1

BiFeO₃ によるものと解釈することができる。しかし、BiFeO₃ が一種類の鉄サイトしか持たないのに対し、MgAl₂O₄ 基板上的の膜は二種類の鉄サイトを持つ。各サイトの内部磁場の値およびサイト数の比率が石英ガラス基板上的のものと一致する。これらの結果から MgAl₂O₄ 基板上的の膜は BiFeO₃ のエピタキシャル成長膜ではなく、石英ガラス基板上に成長した未知相 I がエピタキシャル成長したものだと考えられる。

Fig. 4 に石英ガラス基板上の膜の磁化 M_s の温度依存性を示す。測定は 1 T の外部磁界を印加して行った。 M_s は非常に小さく極低温から室温まで誤差の範囲内で一定の値であることが分かった。このことから石英ガラス基

Fig. 4 Temperature dependence of magnetization of the film on a-SiO₂ substrate.

板上に作製された膜は室温以上にネール点をもつ反強磁性体であると考えられる。

石英ガラス基板上の膜の物質相の最終的な同定には電子回折などによる微視的領域の構造解析が必要であると考えている。

4. ま と め

RIBS 法により Bi₃Fe₅O₁₂ 膜作成に及ぼす基板上的の影響について検討した結果、以下のことが分かった。

(1) ガーネット基板以外を用いた場合、BIG は形成されなかった。この結果は基板の構造が堆積膜の結晶構造の安定化に大きく寄与しており、特に非熱平衡相の合成の場合に重要であることを示している。

(2) IC 用多結晶アルミナ基板を用いた場合は、熱平衡相である BiFeO₃ が形成された。

(3) 石英ガラス基板、MgO 基板、MgAl₂O₄ 基板、SrTiO₃ 基板を用いると Bi-Fe 系の非熱平衡相新物質が形成された。MgAl₂O₄ および SrTiO₃ 基板の場合エピタキシャル成長がみられる。組成（モル比）は Bi:Fe=3:5 である。磁気的には室温以上にネール点をもつ反強磁性体である。鉄サイトは二種類あり、その内部磁場は 491 kOe と 516 kOe である。

謝 辞 CEMS 測定および解析をしていただきました京都大学化学研究所の高野幹夫助教授ならびに大学院生の藤井達生氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 奥田高士, 腰塚直己, 林 邦彦, 谷口敬明, 佐藤健二, 山元 洋: 第 11 回日本応用磁気学会学術講演会概要集, p. 132 (1987); T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, H. Taniguchi, K. Satoh and H. Yamamoto: *IEEE Trans. J. Magn. Jpn.*, **3**, 483 (1988).
- 2) T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, T. Takahashi, T. Kotani and H. Yamamoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **11**, 179 (1987).
- 3) H. Koizumi, N. Niizeki and T. Ikeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **3**, 495 (1964).
- 4) G. D. Achenbach, W. J. James and R. Gerson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 437 (1967).
- 5) N. Niizeki and M. Wachi: *Z. Krist.*, **127**, 173 (1968).
- 6) V. G. Bhide and M. S. Multani: *Solid State Commun.*, **3**, 271 (1965).
- 7) V. A. Bokov, G. V. Norikov, V. A. Trukhtanov and S. I. Yushchuk: *Sov. Phys. Solid State*, **11**, 2324 (1970).

1990 年 1 月 9 日受理, 1990 年 3 月 13 日採録