ゾル・ゲル法による Bi 置換 YIG の作製と磁気特性

Preparation of Bi-Substituted YIG Garnets by Sol-Gel Synthesis and Their Magnetic Properties

松本幸治・山口一弘・上野晃史・藤井壽崇

豊橋技術科学大学, 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1 (〒440)

K. Matsumoto, K. Yamaguchi, A. Ueno and T. Fujii

Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibari-ga-oka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 440

Bi, Al substituted YIG was synthesized by sol-gel method using a solution of yttrium, iron, bismuth and aluminum nitrates dissolved in ethylene glycol. Films were fabricated by spin-coating a gel solution onto glass substrates. Film thickness was controlled by repetitive spin-coating several times. Coated films were subjected to heat treatment in air at 700°C for 4 hours to obtain YIG crystal. Magnetization of the films with $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ lies in the film plane. The films magnetized normal to the film plane were obtained at a composition of $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$, but magnetization tends to incline toward the film plane with increasing film thickness. This may be explained in terms of stress due to substrate constraint: Stress relief becomes remarkable as thickness increases by repetitive spin-coating. This can be, to a great extent, eliminated by heat treatment after each spin coating process. Magneto-optical Faraday rotation of the films are shown in comparison with both heat treatments.

Key words: Bi-YIG, spin-coating, sol-gel method, Faraday-effect

1. ま え が き

ゾル・ゲル法はガラスやセラミックスなどの低温合成法として知られている技術である。我々は以前にこの手法を用いて、300°C以下の低温で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜を作製できることを報告した^{1), 2)}。最近では、Tanaka らによって Fe_3O_4 薄膜の作製が行われており³⁾、ゾル・ゲル法が鉄系強磁性酸化物薄膜の合成に非常に有効であることが示されている。しかしながら、希土類鉄ガーネット薄膜の作製の報告はこれまでなく、また、この粉末の低温合成も成功していないのが現状である^{4), 5)}。そこで本報では大きな磁気光学効果をもち光波制御素子として用いられている外、光磁気記録媒体としても有望視されている Bi 置換 YIG の粉末と薄膜を作製することを試みた。特に作製条件による膜質や磁気及び磁気光学特性に及ぼす効果について検討を行った。

2. 試料作製法

出発原料には、YIG 成分のイットリウム、鉄およびイットリウムを部分的に置換するビスマス、鉄を部分的に置換するアルミニウムの各硝酸塩を用い、所定の化学量論組成になるように秤量した後エチレングリコールに溶解した。エチレングリコールに対する硝酸鉄の量は 20~30 wt% である。この溶液を 80°C で一定に保ちながら窒素雰囲気中で攪拌すると次第にゲル化する。ゲル化反応は、Bi 置換量の増大とともに激しくなる傾向を示した。

粉末はロータリー・エバキュエータで真空乾燥して得られる。一方、薄膜は適当な粘度のゲルを Corning #7059 ガラス基板の上にスピコートし、引き続いて恒温槽およびホットプレート上で 50°C, 110°C, 320°C でそれぞれ 10 分間乾燥して作製した。一回のスピコートで形成される膜厚はスピナーの回転数によって制御できるが(最大約 0.3 μm)、クラック発生を防ぐために約 0.1 μm にした。厚膜を得るには、この操作を繰り返すことによって行った。今回作製した薄膜の最大膜厚は 1.2 μm であった。このようにして得られる試料は非晶質であるため、大気中 600°C~700°C で熱処理を行い結晶化

Fig. 1 Magnetic moment vs. calcination temperature for $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ powders, where Bi content x is chosen as parameter. The arrows are moment calculated by molecular field theory.

Fig. 2 Variation of X-ray diffraction patterns with Bi content x for $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ powders annealed at 900°C for 5 hours.

Fig. 3 Variations of lattice constant and Curie point as a function of Bi content x . Large dashed line and short dashed line are calculated ones from the ionic radii and the molecular field theory by Hansen *et al.*⁶⁾, respectively.

させた。

3. 実験結果

3.1 粉体の特性

Fig. 1 は 300°C から 1000°C の温度で 5 時間熱処理を施した試料の室温での磁化 M (最大印加磁界 15 kOe) を振動試料型磁力計で測定した結果を示す。300°C から 500°C における磁化の出現は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ によるものであり、500°C から 700°C にかけての磁化の減少は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 変態によることが X 線回折の結果から分かった。ここで、YIG 組成をもつ粉体 ($x=0$) の 400°C における磁化の値は約 10 emu/g であり、この組成に含まれる鉄がすべて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を形成すると仮定したときの磁化の値 50 emu/g の約 20% に過ぎない。これは、X 線回折及びメスバウアースペクトルの測定からアモルファス状態の非磁性の鉄酸化物クラスターや 100 Å 以下の粒径の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微結晶が存在するためであることが分かった。700°C 以上に昇温すると急激に磁化は増大するが、これはガーネット相の出現に対応してい

Fig. 4 Crystallographic phases as a function of Bi content and annealing temperature of $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ films.

Fig. 5 Trace of surface roughness of $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{3.8}Al_{1.2}O_{12}$ films annealed at 700°C with various thicknesses. The film thickness was changed by repeating number of spin-coating.

る。図中の矢印は分子場理論から評価した Bi 置換ガーネットの磁化の値を示す⁶⁾。 $x=0$ と 1 ではこれらと一致しているが、 $x=2$ では 1000°C で熱処理した試料でも 50% 程度の磁化しか示さない。Fig. 2 はビスマス置換量 x ($x=0, 1, 2, 3$), 900°C で 5 時間熱処理をした粉体の X 線回折結果を示す。 $x=0$ と 1 では単相のガーネット結晶が形成されるがそれ以上では $Bi_2Fe_4O_9$ などの異相の結晶が析出している。これらは、Fig. 1 で示した磁化の低下に対応している。 $x=3$ ではガーネット相は現れなかった。これらの試料のガーネット相の格子定数とキュリー点を Fig. 3 に示す。計算値は、Hansen らによって報告されたものである⁶⁾。 $x \leq 1$ では、実験値は計算値に良く一致しているが、 $x > 1$ では計算値から徐々にずれる。この図から $x=2$ における Bi の置換量は約 1.3 と見積ることができる。また、Fig. 2 中の $x=0$ の粉体の粒径は TEM 像の観察から約 700 Å であった。

3.2 薄膜の特性

次にゲルを Corning #7059 ガラス基板上にスピコートして薄膜を形成した。Fig. 4 は Bi 置換量 x に対する熱処理温度と結晶化の変化を示す。結晶化は、X 線回折と M_s の値から評価した。 x が 0.5~2.0 の範囲にお

Fig. 6 Saturation magnetization and coercive force vs. film thickness of $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ films annealed at 700°C for 4 hours.

いて 600°C から 700°C の熱処理温度でガーネット相が得られ、Bi 置換量の増加とともに結晶化温度は低下することが分かる。この結晶化ダイアグラムは、熱分解法のそれとほぼ一致している⁷⁾。なお、薄膜の Bi 置換量が Fig. 3 で示した粉体の場合に比べて増加し、更に結晶化温度が低下する。この原因は、両者の結晶化過程が異なっていることによると考えられる。すなわち薄膜では 600°C 以下の熱処理温度では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ といった結晶の析出がなくアモルファス状態を維持し、直接ガーネット相が形成される。膜組成は、EPMA 分析の結果、原料組成比と $\pm 3\%$ 以内で一致しており、本手法が組成制御に優れていることが分かる。膜厚 0.2 μm の $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ 膜を結晶化させ、基板からはく離して撮影した TEM 像から薄膜の結晶粒径は約 100 Å と小さく、光磁気記録媒体として好都合といえよう。Fig. 5 (a)~(c) は膜厚の異なる $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ 膜の表面状態を触針法で測定した例を示す。(a) および (b) の表面粗さは約 100 Å であり、平滑な表面といえる。しかし、(c) のように厚膜化すると表面が粗れてくることが分かる。

Bi 置換 YIG 薄膜の磁化は面内にあるが、Fe を部分的に Al で置換して飽和磁化の大きさを制御することによって垂直磁化膜が得られる。このことは五味らによって詳細に調べられており⁶⁾、膜と基板の熱膨張率の差によって応力が働き磁歪の逆効果で垂直異方性を生じることによると考えられている。そこでまず、 $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ($y=0.4, 0.8, 1.2$) 膜について検討を行った。 $y=0.4, 0.8$ では磁化膜面内にあるが、 $y=1.2$ では垂直磁化膜となった。そこで、以下 $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ 組成について以下の実験を行った。

Fig. 6 は、700°C で 4 時間熱処理後の飽和磁化 M_s と保磁力 H_c の膜厚依存性を示す。 M_s はほぼ一定値 (33 emu/cc) であるが、すでに報告されている単結晶の値 (38 emu/cc)⁹⁾ より約 13% 小さい。これは膜内にアモル

Fig. 7 $(M_r/M_s)_\perp/(M_r/M_s)_\parallel$ and $(M_r/M_s)_\perp$ vs. film thickness of $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ films annealed at two different temperatures for 4 hours.

ファス相やミクロな空孔が存在するためであろう¹⁰⁾。 H_c は膜厚の増大とともに減少する傾向にある。また Fig. 7 に示すように角形比 $(M_r/M_s)_\perp/(M_r/M_s)_\parallel$ (以下、Squareness ratio, S を用いる) や $(M_r/M_s)_\perp$ も膜厚の増加に対して減少している。特に、熱処理温度 650°C では 0.6 μm 以上の膜厚では $S < 1$ となり面内方向に容易軸をもつことになる。これらの量は一意的に決まるものではないが、膜厚の増加と共に減少する原因として、膜表面の粗れや基板から離れた表層部分が基板の拘束から受ける応力の寄与が小さくなること (以下「応力の緩和」) などが考えられる。しかし Fig. 5(c) に示したように表面の粗さはスパッタ法によって作製される膜と同程度であり¹¹⁾、前者の可能性は低い。Fig. 7 において $(M_r/M_s)_\perp$ の減少する割合は熱処理温度 650°C の方が 700°C に比べて大きく、基板と膜の間に働く応力の大きさに対応しており、実験結果は後者を支持しているといえる。このような応力の緩和は熱分解法などスピコート法で作製される薄膜において観察されており¹²⁾、スパッタ膜に比べて密度や剛性率が低いことによって顕著に現れたと思われる。Fig. 8 に Fig. 6 の試料のファラデー回転角を示す (—○—)。ファラデー回転角の膜厚依存性は小さいが、 M_s と同様に報告値より若干小さい値であった。

3.3 磁気特性の改善

上述のような応力の緩和は、垂直磁化膜の厚膜化を困難にし、また大きなファラデー回転角 ($\propto$ 膜厚) を得るためには都合の悪いことである。このため、応力の緩和を抑制する一つの試みとして、スピコートごとに結晶化させて薄膜を作製した。この実験に先だち、熱処理を 4 時間以上した場合 (最高 15 時間) でも磁気特性に大きな変化がないことを確認した。これは、先に塗布された部分ほど長時間熱処理を受けるからである。

スピコートごとに結晶化させた膜の M_s は膜厚に関係なく約 32 emu/cc であり、前節の結果とほぼ同じ値

Fig. 8 Faraday rotation of $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ films vs. film thickness. The films were annealed at 700°C for 4 hours, where annealing was done after the completion of repetitive spin-coating (—○—) and after each spin-coating (—●—).

を示した。しかし、保磁力と角形比 $(M_r/M_s)_\perp$ は Fig. 9 に示すように $0.4\mu\text{m}$ まで増加している。またこの時の $H_{c\perp}$ は約 180 Oe であり、前節の同じ膜厚の $H_{c\perp}$ に比べて約 1.5 倍になっていると共に角形比も改善されている。これら薄膜のファラデー回転角を Fig. 8 に (—●—) で示す。ここで、膜内での多重干渉によると思われる θ_F の大きな脈動がみられる。特に、 $0.3\mu\text{m}$ 付近の回転角は $1.9\text{ deg}/\mu\text{m}$ にも達し (前節の約 1.6 倍) エンハンス効果が生じたためであると考えられる。

スピコートごとに結晶化することで磁気および磁気光学効果が大きく改善される原因として、前節で作製した薄膜と膜構造が異なることが予想される。伊藤ら¹³⁾が熱分解法で磁性/非磁性 2 層膜を作製する際に各層を結晶化させて層間の拡散を防止していることに対応させると、本作製方法によって、磁性/磁性多層膜が形成された可能性がある。また、多重干渉が増大する原因として膜面内にガーネット相とは異なる屈折率や反射率を示す部分 (例えば層間の界面) などがあると思われる。しかし、現在のところ十分な結論を出すには至っておらず、今後の検討課題といえる。

4. ま と め

ゾル・ゲル法を用いて Bi 置換 YIG 粉体ならびに薄膜を作製した。YIG 粉末は約 800°C (固相反応の合成温度 1450°C に比べて 650°C も低温) で合成でき、その粒径は約 $700\text{ \AA}$ であった。また粉末におけるイットリウムの Bi 置換限界量は約 1.3 と見積られた。

ガラス基板上にスピコートによって形成した薄膜の Bi 置換量と結晶化温度の関係を明らかにした。結晶化温度は 650°C 前後であるが、Bi 置換量の増大に伴い低下することが分かった。また、膜組成は出発原料組成と一

Fig. 9 Coercive force and $(M_r/M_s)_\perp$ vs. film thickness of $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ films. The films were annealed at 700°C for 4 hours after each spin-coating.

致し、結晶粒は約 $100\text{ \AA}$ であり、膜表面は平滑であることが分かった。膜と基板の熱膨張率の差によって垂直磁化膜が得られる $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ 組成について膜厚の増加に伴い角形比や保磁力が低下することを明らかにし、さらにその改善方法の一つとしてスピコートごとに結晶化することを試みた。この方法によって保磁力及び角形比は膜厚 $0.4\mu\text{m}$ まで増加し、ファラデー回転角は多重干渉が顕著に現れて、 $0.3\mu\text{m}$ の薄膜で $1.9\text{ (deg}/\mu\text{m})$ の大きな回転角のものが得られた。

以上のようにゾル・ゲル法が多成分系の強磁性鉄酸化物粉体の低温合成や薄膜の作製にも有用な手段であることが分かった。

本研究の一部は平成元年度文部省科学研究補助金一般研究 (B) の援助を受けて行ったものである。

文 献

- 1) 山口一弘, 他: 日本応用磁気学会誌, **12**, 343 (1988).
- 2) N. Takahashi et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L244 (1989).
- 3) K. Tanaka et al.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 83 (1989).
- 4) D. Roy et al.: *J. Mater. Sci.*, **20**, 157 (1985).
- 5) V. K. S. Narayanan et al.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 281 (1987).
- 6) P. Hansen et al.: *Phys. Rev. B*, **27**, 6608 (1983).
- 7) 前戸邦也, 他: 日本応用磁気学会誌, **10**, 213 (1986).
- 8) 五味 学, 他: 日本応用磁気学会誌, **10**, 217 (1986).
- 9) P. Hansen et al.: *J. Appl. Phys.*, **55**, 1052 (1984).
- 10) J. Cho et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2069 (1988).
- 11) M. Gomi et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2967 (1987).
- 12) T. Mizuno et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1236 (1986).
- 13) 伊藤彰義, 他: 第 10 回応用磁気学会学術講演概要集, p. 31 (1986).

1990 年 1 月 8 日受理, 1990 年 3 月 13 日採録