スパッタリング法による磁性体酸化物薄膜の形成

Preparation of magnetic oxide films by sputtering method

今川尊雄・成重真治・華園雅信

日立日立研究所，茨城県日立市久慈町 4026 (〒319-12)

T. Imagawa, S. Narishige, and M. Hanazono

Hitachi Res. Lab., Hitachi, Ltd., 4026 Kuji-cho, Hitachi, 319-12

Crystal structures and magnetic properties have been studied for magnetic oxide films prepared by a bias sputtering using garnet targets deposited on SiO_2 , GGG and sapphire substrates. The sputtered films were amorphous and those annealed at 700°C were crystallized. The films, which were sputtered at zero bias, were poly-crystalline garnet structures on any substrates. When bias voltage was applied during sputtering, single-crystalline garnet films were formed on GGG substrates and oriented orthoferrite films were grown on sapphire substrates.

1. 緒 言

Bi 置換磁性ガーネット膜はファラデー効果が大きいことから，磁気光学素子，光磁気記録媒体などへの応用が検討されている．従来，磁性ガーネット膜は液相エピタキシャル法で多く作製されている¹⁾．液相エピタキシャル法でガーネット膜を作製する場合，基板としては結晶系の同じガーネット系材料を用いる必要がある．また，膜と基板の格子定数差の小さい膜組成とする必要がある．一方，スパッタリング法を用いれば結晶系の異なる基板上でもガーネット膜の形成が可能であり²⁾，膜組成の制約も少ないと考えられる．そこで本研究では GGG (ガドニウム・ガリウム・ガーネット) およびガーネットと結晶系の異なる基板上にスパッタリング法を用いて膜を形成し，成長した膜の結晶構造，格子定数，膜組成および磁気特性を調べた．また，スパッタリング方式としてバイアススパッタリング法を用い，バイアス電位と成長した膜の構造との関係も検討した．

2. 実験方法

用いたターゲットは，文献³⁾ により磁歪正と考えられる $(\text{BiSmEr})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ および磁歪負と考えられる $(\text{BiYDy})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ の 2 種類である．ここで In はガーネットのキュリー温度低下に伴う磁化の減少を補う目的で添加した．基板には，無定形の SiO_2 ，ガーネット構造の GGG および六方晶のサファイアを用いた．各基板の熱膨張係数はそれぞれ $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ， $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である．GGG は (111)，(110)

および (100)，サファイアは $(1\bar{1}02)$ ， $(11\bar{2}0)$ および (0001) 単結晶基板を用いた．

スパッタリング方式は，バイアス印加可能なマグネトロノ型高周波スパッタリングである．バイアス電位は $0 \sim -250 \text{ V}$ の範囲で変えて実験した．ターゲットは，直径 102 mm，厚さ 5 mm の焼結体ガーネットを用いた．Table 1 にスパッタリング条件を示す．

膜の結晶構造は X 線回折および反射型高速電子線回折 (RHEED) で調べた．膜の磁気特性は振動試料型磁力計で，膜組成は誘導結合プラズマ発光分光分析法で調べた．

3. 実験結果

3.1 SiO_2 基板上の膜

スパッタリングしたままの膜を X 線回折で調べた結果，いずれの膜とも非晶質であった． SiO_2 基板上にスパッタリングした膜を $300 \sim 800^\circ\text{C}$ で 2 時間大気中熱処理

Table 1 Sputtering conditions.

Target	$(\text{BiSmEr})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ $(\text{BiYDy})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$
RFpower	$2 \times 10^4 \text{ W/m}^2$
Sputtering gas	Ar and Ar+10% O_2 , 2.7 Pa
Bias voltage	$0 \sim -250 \text{ V}$
Substrate temperature	Water cooled
Substrate	SiO_2 GGG (111), (110), (100) Sapphire $(1\bar{1}02)$, $(11\bar{2}0)$, (0001)
Film thickness	$0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$

Fig. 1 X-ray diffraction profiles of films deposited on GGG substrates. (hkl)* represents the miller index of garnet film. $(\text{BiSmEr})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ target, (111) GGG substrate and $700^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$ annealed.

した結果、 700°C 以上で多結晶ガーネット膜となった。以下の実験結果は、すべて $700^\circ\text{C} \times 2$ 時間熱処理したものである。

SiO_2 基板上的膜にはクラックが生じた。これは膜と基板の熱膨張係数差による熱応力のためと考えられる。バイアス電位などのスパッタリング条件を変更しても、 SiO_2 基板上的膜のクラックは防止できなかった。一方、GGG、サファイア基板上的膜にはクラックは生じなかった。以下、熱処理してもクラックなどが発生しない GGG、サファイア基板上に形成した膜の結果を示す。

3.2 GGG 基板上的膜

Fig. 1 にターゲットとして $(\text{BiSmEr})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ を使い、GGG (111) 基板上にスパッタリングし、熱処理した膜の X 線回折パターンを示す。図中、GGG (444) は基板の回折線である。a) は Ar のみで、バイアスなしでスパッタリングしたものであり、b) は $\text{Ar}+10\%\text{O}_2$ でバイアスなしでスパッタリングしたものの、c) は $\text{Ar}+10\%\text{O}_2$ で -200 V のバイアス電位を印加してスパッタリングしたものである。図より、Ar のみバイアスなしでスパッタリングした膜は多結晶ガーネットが成長していることが分かる。 $\text{Ar}+10\%\text{O}_2$ でスパッタリングした膜は基板と同じ方位の配向性が強くなっている。さらに、 $\text{Ar}+10\%\text{O}_2$ でバイアスを印加してスパッタリングした膜は、基板と同じ方位の (444) 回折線のみであった。また、Fig. 1 b), c) の (444)* 回折線に注目すると、

バイアス印加した膜の (444)* 回折線はより低角側にシフトしている。このことは、バイアススパッタリング後結晶化した膜は、バイアスなしでスパッタリングした膜に比べ格子定数が大きくなったことを示す。Fig. 1 c) の条件で形成した膜を RHEED で調べた結果、単結晶であった。

Fig. 2 にスパッタリング時のバイアス電位と結晶化した膜の格子定数の関係を示す。図中白色、半分白および黒印は、方位がそれぞれ (111), (110), (100) である GGG 基板上に成長した膜の結果を表す。なお、 50 V 以上のバイアス電位を印加してスパッタリングした膜は、基板と同じ方位の回折線のみであった。Fig. 2 より、バイアス電位の増加に伴い膜の格子定数は増大し、いずれの組成の膜とも 1.256 nm まで増加している。GGG 基板上に液相エピタキシャル法で形成した磁性ガーネット膜は、基板との格子定数差が 0.0015 nm 以上になると割れが発生する⁴⁾。Fig. 2 に示すようにバイアススパッタリング法で形成した膜は、基板と最大で 0.018 nm 格子定数差があっても割れは生じなかった。

得られた膜の膜面垂直方向および膜面内方向のヒステリシス曲線を測定し、それぞれの角型比から異方性を判定した。その結果、いずれの膜も面内方向の角型比が膜面垂直方向より大きく、垂直磁気異方性はないことが分かった。

3.3 サファイア基板上的膜

Fig. 3 は、方位 (1102), (1120), (0001) のサファイア基板上に $(\text{BiYDy})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ を $\text{Ar}+10\%\text{O}_2$ ガス、バイアス電位 -200 V でスパッタリング後熱処理した膜の X 線回折パターンである。膜の結晶構造をオルソフェライトとすれば、膜の回折線は図中の * 印のように指数付けされる。また、サファイア基板上に成長した膜はオルソフェライト特有の赤褐色であった。このことから、

Fig. 2 Bias voltage dependence of the lattice constants of garnet films.

Fig. 3 X-ray diffraction profiles of films deposited on sapphire substrates. (hkl)* represents the miller index of orthoferrite films. $(\text{BiYDy})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ target, Ar+10% O_2 , $V_b = -200$ V, and $700^\circ\text{C} \times 2$ h anneal.

サファイア基板の上にバイアススパッタリング後結晶化した膜はオルソフェライトと考えられる。また、オルソフェライトはサファイア基板の方位によって決まる特定の方位の膜のみが成長していることが分かる。

次にスパッタリング時のバイアス電位と結晶化した膜の結晶構造の関係を Table 2 に示す。バイアス電位 0 V では各方位の基板の膜とも多結晶ガーネットであった。バイアス電位 -100 , -150 V では多結晶ガーネットあるいはオルソフェライトであり、再現性がなかった。バイアス電位 -200 , -250 V で形成した膜はオルソフェライト単相であった。オルソフェライト膜とサファイア基板の整合関係は、それぞれ $(110)/(1\bar{1}02)$, $(011)/(0001)$, $(112)/(11\bar{2}0)$ であった。バイアス電位 -200 , -250 V で形成したオルソフェライトの格子定数は、それぞれ $a=0.5253$, $b=0.5527$, $c=0.7618$ nm および $a=0.5285$, $b=0.5547$, $c=0.7653$ nm であった。

Fig. 4 SEM micrograph (a) and RHEED pattern (b) of film deposited on sapphire substrate. $(\text{BiSmEr})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ target, Ar+10% O_2 , $V_b = -200$ V and $700^\circ\text{C} \times 2$ h anneal.

Table 2 Crystal structures of the films deposited on sapphire substrates. $(\text{BiYDy})_3(\text{FeIn})_5\text{O}_{12}$ target, Ar+10% O_2 , $700^\circ\text{C} \times 2$ h anneal.

Substrate orientation	Bias voltage (-V)			
	0	100, 150	200, 250	
$(1\bar{1}02)$		PG	OR	(110)
(0001)	PG	or	OR	(011)
$(11\bar{2}0)$		OR	OR	(112)

PG: poly-crystalline garnet, OR: poly-crystalline orthoferrite, OR (hkl): orthoferrite orientation (hkl)

た。バイアス電位の増加に伴いオルソフェライト膜の格子定数も増加していた。

Fig. 4 にオルソフェライト膜の表面 SEM 写真と RHEED パターンを示す。膜表面は不均一であった。また、RHEED パターンからオルソフェライトは多結晶配向膜であることが分かる。

オルソフェライトの磁化は 0.01 T 以下と小さく⁶⁾ 本実験で作製したオルソフェライト膜の角型比などの磁気特性は評価できなかった。なお、バイアス電位 0 V でサファイア基板上に成長した多結晶ガーネット膜も、GGG 基板との膜と同様に垂直磁気異方性は認められなかった。

4. 検 討

GGG 基板上にバイアススパッタリング後結晶化したガーネット膜はバイアス電位の増加により格子定数が増大した。この原因を考察するため膜組成を分析した。Fig. 5 はガーネットの C 位置イオンである希土類イオン

Fig. 5 Bias voltage dependence of film composition.

の和と, A, D位置イオンである Fe および In イオンの和の比 P をバイアス電立に対しプロットしたものである。バイアス電位の増加に伴い, P の値は低下している。なお, In 量はバイアス電位によって変化していなかった。バイアス印加による P の値の低下は, Fe イオンのない空格子の多いガーネット膜が成長したことを示す。A, D位置から Fe イオンが減少することにより, Fe イオンを囲む酸素多面体が膨張し格子定数が増加したのと考えられる。

サファイア基板上に $-200, -250$ V でバイアススパッタリング後結晶化した膜はターゲットおよび基板の結晶構造とは異なるオルソフェライトであった。成長したオルソフェライトの方位を推定する。サファイアの Al とオルソフェライトの Fe が整合するものとする。サファイアの Al 間距離を a_{Al} , オルソフェライトの Fe 間距離を a_{Fe} とした時, 整合面内の 2 方向で

$$\left| \frac{ma_{Al} - na_{Fe}}{ma_{Al}} \right| \leq 0.05 \quad (m, n \text{ は整数})$$

を満足する場合⁶⁾, 膜と基板の方位関係は次のとおりである。

(110)/(1 $\bar{1}$ 02) では $[\bar{1}10]//[1\bar{1}01]$ かつ $[001]//[11\bar{2}0]$,
(112)/(1 $\bar{1}$ 20) では $[1\bar{1}0]//[1100]$ かつ $[11\bar{1}]/[0001]$,
(011)/(0001) では $[100]//[1\bar{1}00]$ かつ $[011]//[11\bar{2}0]$ である。

GGG 基板, サファイア基板上にバイアス電位 $-200 \sim -250$ V でスパッタリングした膜は, 700°C の熱処理により非晶質から単結晶ガーネット膜および配向性オルソフェライト膜が成長する。この結晶化が基板と膜の界面から起こるのか, 非晶質膜自体の何らかの微視的構造も影響しているか調べるため, バイアス電位を途中で変えてスパッタリングした。すなわち, Table 3 に示すよう

Table 3 Crystal structures of the double layered films deposited on GGG and sapphire substrates. (BiYDy)₃(FeIn)₅O₁₂ target, Ar+10% O₂, and $700^{\circ}\text{C} \times 2$ h anneal.

Bias voltage	GGG	Sapphire
$V_b = 0$ v $V_b = -200$ v Substrate	PG SG GGG	PG Sapphire

PG: poly-crystalline garnet, SG: single-crystalline garnet

に下層をバイアス電位 -200 V で厚さ $0.3 \mu\text{m}$ スパッタリングし, その後バイアスなしで上層を $0.4 \mu\text{m}$ スパッタリングした。結晶化した膜の構造は, GGG 基板ではバイアス印加で作製した下層のみ単結晶となった。上層は, 下地が単結晶ガーネットであるにもかかわらず多結晶ガーネットであった。一方サファイア基板上の膜は多結晶ガーネットが成長した。この結果から, バイアススパッタリングした非晶質膜は単結晶ガーネットあるいは配向性オルソフェライトになり易いが, バイアスなしでスパッタリングした非晶質膜は多結晶ガーネットになりやすいことが分かった。

5. 結 言

ガーネット構造のターゲットを用いて, SiO₂, GGG およびサファイア基板上へバイアススパッタリングし, 熱処理により結晶化した膜の構造と磁気特性を調べ以下のことが明らかになった。

SiO₂ 基板上では多結晶ガーネットが成長した。GGG 基板上ではバイアスなしでスパッタリングした非晶質膜は多結晶ガーネットが成長したが, バイアス電位 -50 V 以上では単結晶ガーネット膜が成長した。また, バイアス電位の増加に伴い, 単結晶ガーネット膜の格子定数は増大した。サファイア基板上ではバイアスなしで多結晶ガーネット, バイアス $-100, -150$ V で多結晶ガーネットまたはオルソフェライトが成長し, バイアス $-200, -250$ V ではオルソフェライトが成長した。また, 多結晶ガーネット膜, 単結晶ガーネット膜とも垂直磁気異方性は認められなかった。

最後に, 研究の進行に当たり有用な助言をしていただいた東邦大学・品川公成助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) G. B. Scott, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, 292, (1974).
- 2) J. E. Mee, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-5**, 717, (1969).
- 3) Landolt-Bernstein: *Zahlenwerte und Funktionen III 2a*, Springer (1970).
- 4) 飯田, 他: 「磁気バブル」; 丸善, (1977).
- 5) A. H. Bobeck: *Bell Syst. Tech. J.*, 1901 (1967).
- 6) 伊藤, 他: 「結晶成長」, コロナ社, p. 93 (1976).

1984 年 12 月 14 日受理, 1985 年 1 月 16 日採録