Selective Crystallization of Magnetic Garnet Films on Bragg Mirrors by Laser Annealing

Yuta Suzuki, Taichi Goto, Yu Eto, Hiroyuki Takagi, Pang Boey Lim, Alexander V. Baryshev*,
and Mitsuteru Inoue

Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

*Electronics-Inspired Interdisciplinary Research Institute, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

One of realization of magnetophotonic crystals (MPCs) has a microcavity structure where a thin magnetic garnet film–bismuth-substituted yttrium iron garnet (Bi:YIG)–is sandwiched between two Bragg mirrors (BM)s made of Ta_2O_5 and SiO_2 . For MPCs fabricated by sputtering, annealing of as-sputtered Bi:YIG films is essential for garnet crystallization. However, Ta_2O_5 is also crystallized at garnet crystallization temperatures, when utilizing a conventional annealing in an electric furnace. Ta_2O_5 crystallization worsens optical parameters of BMs and consequently properties of an MPC. To overcome this problem, we selectively annealed as-sputtered Bi:YIG/BM samples by a high power laser. Experiments showed that Bi:YIG can be crystallized while keeping Ta_2O_5 in the amorphous state; this was confirmed by the transmission electron microscopy.

Keywords: magnetophotonic crystal, laser annealing, Bragg mirror, magneto-optical garnet, spatial light modulator

レーザ熱処理を用いた誘電体ミラー上の磁性ガーネット薄膜の選択的結晶化

鈴木祐太・後藤太一・江藤優・高木宏幸・Pang Boey Lim・Alexander V. Baryshev*・井上光輝

豊橋技術科学大学, 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 (〒441-8580)

*豊橋技術科学大学, エレクトロニクス先端融合研究所, 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 (〒441-8580)

1. はじめに

磁性フォトニック結晶 (Magnetophotonic crystal: MPC) は、可視光域において大きな磁気光学 (Magneto-optical: MO) 効果と高い透過率を同時に示すことから、磁気光学空間光変調器 (Magneto-optical spatial light modulator: MOSLM) 等への応用が期待されている¹⁻⁶。一般的な MPC は数百ナノメートルの膜厚の磁性ガーネット薄膜を Ta_2O_5 や SiO_2 などの屈折率の異なる誘電体層を交互に積層した誘電体ミラー (Bragg mirror: BM) で挟んだキャビティ構造をもつ^{6,8}。可視光域で大きな MO 効果をもつ磁性ガーネット膜としてビスマス置換イットリウム鉄ガーネット (Bi:YIG) が知られており^{9,10}、MPC にも Bi:YIG が使われることが多い。この Bi:YIG はスパッタ法や有機金属分解法などを用いて形成され、いずれも結晶化する目的で 600~800 °C 程度の高温

の熱処理を必要としている¹¹⁻¹⁴。特に、電気炉を用いた急速熱処理法 (以下、電気炉熱処理という) では、750 °C で約 20 分間以上の熱処理が必要である^{13,15}。しかし、高温の電気炉熱処理は下部 BM 中の Ta_2O_5 層をも結晶化させ、光散乱を生じることが最近分かった¹⁶。Bi:YIG よりも相対的に薄い Ta_2O_5 層の結晶化の影響の方が大きい理由は、詳しくは明らかになっていないが、結晶化前後の屈折率変化が大きいと考えられている。この光散乱は、MPC を MOSLM のような 2 次元画像を表示するデバイスのディスプレイとして使用する際に、各ピクセル内部での明るさが不均一になり性能劣化の原因となる。本研究は、上述した課題を、レーザを用いた熱処理 (以下、レーザ熱処理という) によって解決したものである。

Figure 1 に MPC を構成する材料の光吸収係数スペクトルを示す。Bi:YIG の波長 532 nm における光吸収係数は Ta_2O_5 と SiO_2 のものよりも遙かに大きい。このことから、この波長のレーザを BM 上の Bi:YIG に照射すると、 Ta_2O_5 層は光を吸収せず、Bi:YIG

Fig. 1 Absorption coefficient spectra of components in MPCs.

Fig. 2 (a) Sketch of laser-annealing system. (b) Optical microscopic surface image of the sample annealed by laser. The gray area (0.6 mm width line) was annealed by laser-annealing system.

だけが選択的に光を吸収し、加熱され、結晶化すると期待できる。

本稿では、最初に合成石英基板上にて Bi:YIG を形成可能なレーザー熱処理条件について述べる。次に当該条件を用いた BM 上の Bi:YIG の形成方法、及び試料の評価結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 レーザを用いた Bi:YIG の熱処理方法

大きなファラデー回転角を有する Bi:YIG 薄膜が得られるレーザー熱処理条件を探索した。Bi_{1.0}Y_{2.5}Fe₅O_x の焼結体ターゲットを用いて、高周波マグネトロンスパッタ法により厚さ 1.0 μm の膜を合成石英基板上に堆積することで試料を形成した。成膜は投入電力 100 W、10 mTorr の Ar ガス雰囲気中で行い、基板温度は室温とした。堆積した膜は非晶質であり、大気中でレーザー光を照射することによって結晶化させた。試料構造は Glass substrate/Bi:YIG と記述できる。

Figure 2 にレーザー熱処理装置の概略図を示す。装置には発振波長 532 nm、出力 320 mW、CW 発振のレーザー (Coherent, Verdi-2W) を用いた。レーザーの強度分布は、ガウシアン分布であった。レーザー光の試料表面でのパワー密度 p はスポットサイズを変化することで、27 ~ 136 W/cm² の範囲で調節した。スポットサイズはレンズと試料間距離を変化させて 300 ~ 600 μm の範囲で変化させた。試料は 3 軸の自動ステージ上に固定し、レーザー光を照射しながら走査速度 $sd = 10 \sim 500 \mu\text{m/s}$ で走査し、ライン状に結晶化熱処理を行った。

試料の評価は、X 線回折装置 (RINT2500, Cu-K α 線源) による結晶構造の同定、回転検光子法を用いた波長可変型磁気光学特性測定装置 (Neo Ark, BHM600VIR-FKR-TU) によるファラデー回転角の測定を行った。比較の為に電気炉熱処理により結晶化させた Bi:YIG 薄膜のファラデー回転角の大きさも測定した。電気炉熱処理の条件は、温度 500 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間とし、大気中で行った。

2.2 誘電体ミラー上の Bi:YIG の選択的熱処理方法

厚さ 0.7 mm の SGGG ((GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂) 基板上に 4 ペアの Ta₂O₅ 層と SiO₂ 層からなる誘電体ミラー (Ta₂O₅/SiO₂)⁴ を電子ビーム蒸着法によって形成し、その上に高周波マグネトロンスパッタ法により Bi:YIG 薄膜を形成した。Ta₂O₅、SiO₂、Bi:YIG の膜厚はそれぞれ、59, 90, 870 nm であった。試料構造は SGGG substrate/(Ta₂O₅/SiO₂)⁴/Bi:YIG と記述できる。当該試料の Bi:YIG 層を電気炉熱処理とレーザー熱処理を用いて結晶化させた。電気炉熱処理は 750 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間行い、レーザー熱処理はパワー密度 $p = 101 \text{ W/cm}^2$ 、走査速度 $sd = 40 \mu\text{m/s}$ で行った。

試料の評価は、光学顕微鏡による表面観察、試料各層の断面 TEM 像と電子回折パターンの撮影、レーザー磁気光学顕微鏡¹⁷⁾を用いたカー回転角の測定を行った。

3. 実験結果

3.1 レーザを用いた Bi:YIG の熱処理の結果

Figure 3 に、レーザーの走査速度 sd を変化してレーザー熱処理した試料 Glass substrate/Bi:YIG のファラデー回転角を示す。このと

Fig. 3 Faraday rotation angle at wavelength $\lambda = 532$ nm of samples –Glass substrate/Bi:YIG– annealed by laser with several scan speed sd . Power density p was 53 W/cm^2 .

Fig. 4 Faraday rotation angle at wavelength $\lambda = 532$ nm of samples –Glass substrate/Bi:YIG– annealed by laser with several power density p . Scan speed sd was $40 \mu\text{m/s}$.

Fig. 5 Faraday rotation angel at wavelength $\lambda = 532$ nm of samples –Glass substrate/Bi:YIG– annealed by electric furnace at several temperature for 20 minutes.

Fig. 6 XRD patterns of samples –Glass substrate/Bi:YIG– annealed by laser with several power density p . Scan speed sd was $40 \mu\text{m/s}$. The triangles show the powder diffraction pattern of Bi:YIG.

Fig. 7 Faraday rotation loop versus applied field of samples –Glass substrate/Bi:YIG–. The magnetic field was applied to films perpendicularly.

Fig. 8 Cross-sectional TEM images of samples –SGGG substrate/(Ta₂O₅/SiO₂)₄/Bi:YIG– annealed by electric furnace (750 °C, 20 minutes) (a), and laser ($sd = 40 \mu\text{m/s}$, $p = 101 \text{ W/cm}^2$) (e). The electron diffraction patterns of each layers are shown in (b), (c), (d), (f), (g) and (h).

きレーザパワー密度 p は 53 W/cm^2 とした。走査速度 sd が $40 \mu\text{m/s}$ のとき最も大きなファラデー回転角 $-3.4 \text{ deg}/\mu\text{m}$ を示した。このときの走査速度 $sd = 40 \mu\text{m/s}$ を用いて、レーザパワー密度 p を変化してレーザ熱処理した試料のファラデー回転角を測定した (Figure 4)。パワー密度 $40 \sim 100 \text{ W/cm}^2$ のとき $-2.7 \sim -3.3 \text{ deg}/\mu\text{m}$ の比較的大きなファラデー回転角が得られた。これは、同構造をもつ試料を電気炉熱処理したときと同程度の値 (Figure 5) であり、レーザ熱処理で Bi:YIG を形成可能であることを示している。実際に、レーザ熱処理した試料の X 線回折パターン (Figure 6) を見ると、レーザのパワー密度 p が 39 W/cm^2 のときは回折ピークが見られず非晶質であるのに対し、パワー密度が $40, 53 \text{ W/cm}^2$ の

ときは結晶化していることが分かる。

一方、パワー密度が 136 W/cm^2 と大きい場合は、試料は結晶化していない。このことから、Figure 3, 4 において、走査速度が遅すぎるか、パワー密度が大きすぎた場合にファラデー回転角が減少しているのは、試料が、ガーネット相が安定な温度以上に加熱され、ガーネット構造が得られなかったと考える。

Figure 7 からレーザ熱処理した Bi:YIG は、飽和磁界約 1 kOe の強磁性特性をもつことが分かる。これは電気炉熱処理を用いて形成したガーネット薄膜の、多結晶粒が磁氣的に僅かに結合したモデルが示す、保磁力と共にファラデー回転角が増加する磁化過程¹⁸⁾とよく一致する。

Fig. 9 Optical microscopic surface images of samples – SGGG substrate/(Ta₂O₅/SiO₂)⁴/Bi:YIG– annealed by electric furnace (750 °C, 20 minutes) (a) and laser ($sd = 40\mu\text{m/s}$, $p = 101\text{ W/cm}^2$) (b).

Fig. 10 In-plane distribution of Kerr rotation angle of the sample –SGGG substrate/(Ta₂O₅/SiO₂)⁴/Bi:YIG– annealed by laser ($sd = 40\mu\text{m/s}$, $p = 101\text{ W/cm}^2$).

合成石英基板上的 Bi:YIG は、走査速度 sd が $40\mu\text{m/s}$ 、パワー密度 p が $40 \sim 100\text{ W/cm}^2$ のレーザ熱処理によって結晶化し、電気炉熱処理を用いた時と同程度のファラデー回転角を示した。以上より、レーザ熱処理を用いても電気炉熱処理を用いた時と同程度の MO 効果を有する Bi:YIG が形成可能であることが分かった。

3.2 誘電体ミラー上の Bi:YIG の選択的熱処理の結果

Figure 8 に、電気炉とレーザで熱処理した試料 SGGG substrate/(Ta₂O₅/SiO₂)⁴/Bi:YIG の断面 TEM 像と各層の電子線回折パターンを示す。電気炉熱処理した試料の Bi:YIG 層と Ta₂O₅ 層では回折点が見られ、これらの層が熱処理によって結晶化していることが分かる。一方で、レーザ熱処理した試料は Bi:YIG 層だけが回折点を示し、Ta₂O₅ 層はハローを示し、非晶質であることが分かる。熱処理後の試料の波長 532 nm におけるファラデー回転角を測定すると、電気炉で熱処理した試料は $-2.8\text{ deg}/\mu\text{m}$ 、レーザ熱処理した試料は $-2.1\text{ deg}/\mu\text{m}$ であった。以上より、レーザ熱処理を用いることで BM 中の Ta₂O₅ を結晶化させることなく、BM 上の Bi:YIG を選択的に結晶化できたと考えられる。

レーザ熱処理を用いた時には、BM 中の Ta₂O₅ が結晶化していないことから、光散乱が抑えられていると考えられる。この点を確認する目的で、光学顕微鏡で熱処理後の試料表面を観察した (Figure 9)。膜面から光を入射し、反射光を CCD カメラによって撮影した。電気炉熱処理した試料では Ta₂O₅ の結晶化による光散乱 (Fig. 9 (a)中の白い斑点) が見られるが、レーザで熱処理した試料のレーザ照射を行った部分 (Fig. 9 (b)中の白い帯状領域) では見られない。レーザ熱処理を用いることで、下部 BM 中の Ta₂O₅ の結晶化に伴う光散乱の発生が抑えられたと考えられる。

ここで、Figure 9 (b)中のレーザ熱処理した部分としていない部分の境界が明瞭でないことが認められる。これは、レーザの面内の強度分布がガウシアン分布をしており、膜の面内方向に温度分布が生じ、Bi:YIG の粒径、及び結晶性に分布が生じた為と考えられる。実際に、反射型のレーザ磁気光学顕微鏡を用いて、Figure 9 (b)中に示した x 軸に沿って、カー回転角を測定した (Figure 10)。試料のレーザ熱処理した部分としていない部分の境界に勾配が見られることから温度分布によって粒成長の様子が変化していると考えられる。今後、有限要素法を用いてレーザ熱処理時の膜内温度分布、粒成長の様子、及び MO 効果に与える影響を詳しく解析する予定である。

4. まとめ

MPC を構成する材料のうち Bi:YIG だけが光吸収する波長 532 nm の連続発振レーザを用いて、BM 上の Bi:YIG 薄膜の選択的結晶化熱処理を行った。以下の結果を得た。

- (1) 合成石英基板上に厚さ $1.0\mu\text{m}$ の Bi:YIG 薄膜を堆積した試料にて、レーザ熱処理条件を探索した。その結果、走査速度 $40\mu\text{m/s}$ 、パワー密度 $40 \sim 100\text{ W/cm}^2$ でレーザ熱処理することで試料は結晶化し、電気炉熱処理を用いた時と同程度のファラデー回転角を示すことが分かった。
- (2) BM 上の Bi:YIG 薄膜のレーザ熱処理を行った。その結果、BM 中の Ta₂O₅ は熱処理後も結晶化せず、且つ、BM 上の Bi:YIG 膜は電気炉熱処理を用いた時と同程度のファラデー回転角を示すことが分かった。

本稿の実験結果は、レーザ熱処理を用いて下部 BM 中の Ta₂O₅ の結晶化による散乱損失を伴わずに MPC が形成可能であることを示すものといえる。今後は、レーザ熱処理を用いた MPC、及び

MOSLM の作製を行う予定である。

References

- 1) M. Inoue, R. Fujikawa, A. V. Baryshev, A. Khanikaev, P. B. Lim, H. Uchida, O. Aktsipetrov, A. Fedyanin, T. Murzina and A. Granovsky: *J. Phys. D*, **39**, R151 (2006).
- 2) T. Goto, H. Sato, A. Kume, H. Takagi and M. Inoue: *J. Appl. Phys.*, **109**, (2011).
- 3) W. E. Ross, D. Psaltis and R. H. Anderson: *Opt. Eng.*, **22**, 485 (1983).
- 4) A. M. Grishin and S. I. Khartsev: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **32**, 140 (2008).
- 5) A. M. Merzlikin, A. P. Vinogradov, A. V. Dorofeenko, M. Inoue, M. Levy and A. B. Granovsky: *Physica B*, **394**, 277 (2007).
- 6) M. Inoue, K. Arai, T. Fujii and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6768 (1998).
- 7) T. Goto and M. Inoue: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A913 (2012).
- 8) Y. Haga, T. Goto, A. V. Baryshev and M. Inoue: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **36**, 54 (2012).
- 9) S. Wittekoek, T. J. A. Popma, J. M. Robertson and P. F. Bongers: *Phys. Rev. B*, **12**, 2777 (1975).
- 10) S. Wittekoek and T. J. A. Popma: *J. Appl. Phys.*, **44**, 5560 (1973).
- 11) S. Kahl, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, K. Kawano, G. Kong, R. A. Chakalov and J. S. Abell: *J. Appl. Phys.*, **91**, 9556 (2002).
- 12) T. Ishibashi, A. Mizusawa, M. Nagai, S. Shimizu and K. Sato: *J. Appl. Phys.*, **97**, 013516 (2005).
- 13) T. Goto, A. V. Dorofeenko, A. M. Merzlikin, A. V. Baryshev, A. P. Vinogradov, M. Inoue, A. A. Lisyansky and A. B. Granovsky: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 113902 (2008).
- 14) T. Ishibashi, T. Kawata, T. H. Johansen, J. He, N. Harada and K. Sato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **32**, 150 (2008).
- 15) T. Goto, A. V. Baryshev, K. Tobinaga and M. Inoue: *J. Appl. Phys.*, **107**, 09A946 (2010).
- 16) H. Takagi, J. Kim, K. H. Chung, S. Mito, H. Umezawa and M. Inoue: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **33**, 525 (2009).
- 17) T. Mano, S. Mito, T. Kato, H. Takagi, J. Kim, P. B. Lim, B. Alexander and M. Inoue: *Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A*, **130**, 636 (2010).
- 18) S. Mito, H. Sakurai, H. Takagi, A. V. Baryshev and M. Inoue: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A519 (2012).

2011年11月3日受理, 2012年3月6日再受理, 2012年3月16日採録