<Paper>

# 有機金属分解法を用いて作製した Bi:YIG/Pt 素子の スピンゼーベック電圧に及ぼす熱処理の効果

# Annealing effect on spin Seebeck voltage of Bi:YIG/Pt device made by metal organic decomposition method

高橋優太<sup>†</sup>・高瀬つぎ子・山口克彦 福島大学共生システム理工学研究科,福島県福島市金谷川1(〒960-1296)

Y. Takahashi<sup>†</sup>, T. Takase, and K. Yamaguchi

Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima Univ., 1 Kanayagawa, Fukushima city, Fukushima 960-1296, Japan

The relationship between the spin Seebeck voltage and the annealing temperature for Bi-YIG/Pt device samples made by using the metal organic decomposition method was systematically investigated. It was found that the spin Seebeck voltage was maximized when the annealing temperature was 600°C. The annealing temperature dependence of the spin Seebeck voltage is considered to result from the electrical conductivity associated with the crystallinity and the surface structure of Pt thin film.

Keywords: spin Seebeck voltage, annealing temperature, Bi:YIG/Pt device, metal organic decomposition method, Pt thin film

#### 1. はじめに

イットリウム鉄ガーネット(YIG)やビスマス置換イットリウム 鉄ガーネット(Bi:YIG)などの磁性絶縁体と、白金(Pt)などの金属 膜の二層から構成される「スピンゼーベック素子」は、スピン流 を用いた熱電変換として、近年注目されている<sup>1)</sup>.スピンゼーベッ ク素子の実用化に向け、熱電変換による出力を向上させる一つの 方法として、「素子の大面積化<sup>2)</sup>」がある.なお、YIG はダンピン グ定数が小さく、スピン流を長距離伝搬できる性質<sup>3)</sup>を有し、特 にY<sup>3+</sup>の一部をBi<sup>3+</sup>に置換した場合、YIG に比べてスピン流生成 効率が向上する<sup>4)</sup>とされている.

従来,磁性絶縁体として,バルク5)や基板上に成膜した単結晶 薄膜6)が用いられてきた. その単結晶薄膜の成膜法として、液相 エピタキシー法7), パルスレーザー堆積法8) などがある. これら の手法を用いて大面積の素子を作製する場合、成膜面積の制限や 作製コストの面でいくつかの課題が存在した. それに対して, 有 機金属分解(Metal Organic Decomposition: MOD)法<sup>9)</sup>は,空気 雰囲気下でアモルファス基板上に簡単な手順で成膜でき、大面積 化かつ安価に応用可能な手法である. ただし、バルクや単結晶薄 膜を用いた素子に比べ、スピンゼーベック効果により生じる電圧 (スピンゼーベック電圧)が低くなってしまう. バルクの YIG 多結 晶を用いた素子で、熱処理を施すことによりスピンゼーベック電 圧を向上させた報告<sup>10)</sup> があることから, MOD 法を用いて作製し た素子に対しても、有効となる可能性がある. そこで本研究では、 MOD 法を用いて作製した Bi:YIG/Pt 素子の熱処理がスピンゼー ベック電圧に及ぼす効果を系統的に調べ、最適な熱処理温度を検 討した.

## 2. 実験手法

# 2.1 Bi:YIG/Pt 素子試料の作製

Bi-YIG 薄膜は、(株)高純度化学研究所製 BiFeY-03(1/5/2)の MOD 溶液を用いて成膜した. MOD 溶液の組成は Bi-Y-Fe=1:2: 5,有機金属化合物の濃度は 3% である. 基板は、長さ 13 mm,幅 7 mm,厚さ 0.45 mmの石英ガラスとした. Bi-YIG 薄膜の成膜は、 以下の手順で行った.まず、スピンコート法により、MOD 溶液を 均一に塗布した. ここでスピンコートの条件は500 rpm, 5秒, その後,3000 rpm,30秒とした.次に,有機溶媒を除去するため の乾燥を150°C,5分間行った.さらに,有機金属化合物を分解し, 金属酸化物の前駆体にするための仮焼成を550°C,5分間行った. ここで,スピンコート法による塗布,乾燥,仮焼成の工程を10回 繰り返し,Bi:YIG 薄膜の厚さを約400 nm とした.そして,結晶 化させるための本焼成を700°C,5時間行い,Bi:YIG 薄膜を成膜 した.その上に,イオンスパッタ装置(HITACHI;E-1045形)を用 いて,Pt 薄膜をスパッタリング法により積層した.ここでスパッ タの条件は,Ar・10 Pa,15 mA,90秒で行い,膜厚を約10 nm とした.

最後に,一定の熱処理温度 Ta で1時間, Bi:YIG/Pt 素子に熱処 理を施した.ここで, Ta は 300°C から 700°C まで,50°C 毎とし た. 熱処理温度 Ta を 300°C で作製した Bi:YIG/Pt 素子試料を

"sample -300"のように"試料-熱処理温度"と表記する.上述の Bi:YIG/Pt 素子試料の一連の作製手順・条件を Fig. 1 に示す. なお,空気雰囲気下で Bi:YIG 薄膜の成膜, Bi:YIG/Pt 素子の熱処 理を行った.



Fig. 1 Process and conditions for fabricating Bi-YIG/Pt device samples.



Fig. 2 Experimental system for measuring spin Seebeck voltage of samples.



### 2.2 試料のスピンゼーベック電圧の測定と物性評価

試料のスピンゼーベック電圧の測定を以下の手順で行った.ま ず,試料の両端に銀ペーストで電極を取り付けた.そして,試料 の下に小型セラミックヒーター(ミスミ; MMCPH-20-10)を設置 し,試料の面直方向に温度勾配を発生させた.ここで,アルメル クロメル熱電対により,試料の上部と底部の二点間の温度勾配を 測定した.磁場は試料の面内方向にヘルムホルツコイル(Hayama; HHC-15V-300)を用いて印加した.このとき,磁場と温度勾配に それぞれ垂直な試料の電極間に生じる電位差をスピンゼーベック 電圧として,ナノボルト/マイクロオームメータ(KEYSIGHT; 34420A)を用いて測定した.上述のスピンゼーベック電圧の測定 のための実験系を Fig.2 に示す.

また,Bi-YIG薄膜,及びBi-YIG/Pt素子試料の物性評価として, 試料振動型磁力計(VSM,玉川製作所;TM-VSM1015-CRO-T型) を用いた磁化の磁場依存性の測定,X線回折装置(XRD,リガク; RINT-UltimaIII)を用いたX線回折パターンの測定,走査型電子 顕微鏡(SEM,HITACHI;SU8000形)を用いた表面構造の観察を 行った.







Fig. 5 Surface structure of Bi:YIG thin film by SEM.

## 3. 実験結果及び考察

# 3.1 MOD 法を用いて成膜した Bi: YIG 薄膜の物性評価

Bi-YIG 薄膜の磁化の磁場依存性を Fig.3 に示す. ここで、磁場 は Bi-YIG 薄膜の面内方向に印加した. Bi-YIG 薄膜の長さを 13 mm,幅を 7 mm,厚さを 400 nm としたとき、磁化の値は約 40 emu/cm<sup>3</sup>となった.なお、同様の手法を用いて成膜された Bi-YIG 薄膜の磁化の値は、約 60 emu/cm<sup>3</sup>と報告<sup>9)</sup>されており、ガラス 基板の組成や成膜工程における温度等が異なるが、ほぼ同様の結 果であると考えられる.

Bi-YIG 薄膜のX線回折パターンをFig.4に示す. Fig.4の解析 より、格子定数は12.46 Åと算出された.この値は、Bi-YIGの格 子定数と一致し、Bi-YIG 薄膜が成膜されたことが確認された.

Bi-YIG 薄膜表面の SEM 像を Fig.5 に示す. Fig.5 より,数百 nm の微結晶で構成される多結晶構造であることが観察された.また,複数の微結晶を取り囲むようにクラックも確認された.

#### 3.2 試料のスピンゼーベック電圧の磁場依存性

温度勾配 Δ T を 3°C とし, sample 300 から sample 700 までの全 ての試料のスピンゼーベック電圧を測定した. 各々の試料のスピ ンゼーベック電圧の磁場依存性を Fig.6 に示す. スピンゼーベック 電圧は sample 300 を最小に, 熱処理温度が高くなるにつれ, 向上



Fig. 6 Applied magnetic field H dependence of spin Seebeck voltage  $V_{SSE}$  of samples annealed at various temperatures.



magnetometer.

し、sample-600 で最大となることが分かった.しかし、sample -700 は絶縁状態となり、スピンゼーベック電圧は確認されなかった.スピンゼーベック電圧に差が生じた要因について、以下で物性評価により検討した.

# 3.3 試料の磁化と電気抵抗値とスピンゼーベック電圧の関係

VSM を用いて, sample 300 から sample 700 までの全ての試料の磁化の磁場依存性を測定した.ここで,磁場は試料の面内方向に印加した.sample 300, sample 600, sample 700 の磁化の磁場依存性を Fig.7 に示す.また,各々の試料の 200 Oe 印加したときの磁化を Fig.8 (a)に示す.これより,どの熱処理温度 Ta においても,磁化は大きく変化しないことが分かった.したがって,Bi YIG/Pt 素子の熱処理により,Bi YIG 薄膜の飽和磁化,保磁力に関する磁気特性に大きな変化はなかったと考えられる.

また,各々の試料の電気抵抗値と200 Oe 印加したときのスピン ゼーベック電圧を Fig.8 (b)に示す. sample-300 から sample-600 までの範囲においては,熱処理温度 Ta が高くなるにつれ,電気抵 抗値が低下し,スピンゼーベック電圧が向上することが分かった.



Fig. 8 (a) Magnetization M of samples annealed at various temperatures, when magnetic field H (=200 Oe) was applied. (b) Resistance R of samples annealed at various temperatures and, spin Seebeck voltage  $V_{SSE}$ , when magnetic field H (=200 Oe) was applied.

しかし, sample-700 では、電気抵抗値が無限大となり、スピンゼ ーベック電圧が確認されなかった.

### 3.4 試料のX線回折パターン

XRD を用いて, sample-300, sample-600, sample-700のX 線回折パターンを測定した.各々の試料のX線回折パターンをFig. 9に示す. どの熱処理温度 Taにおいても, Bi:YIG のピークは大 きく変化しないことが分かった.しかし, 熱処理温度 Taが高くな るにつれ, 20=約40°,約46°,約68°に存在するPt のピークが 大きくなり, sample-700で最大となることが分かった.また, 20 =約46°に存在するPt のピークから, Scherrer の式を用いて,結 晶子サイズの算出を行った.その結果, sample-300は12.11 nm, sample-600は18.17 nm, sample-700は30.52 nm と算出され, 熱処理温度 Taが高くなるにつれ,結晶子サイズが大きくなってい ることが確認された.したがって, Bi:YIG/Pt 素子の熱処理により, Bi:YIG 薄膜の結晶性は変化しなかったが, 熱処理温度 Taが高く なるにつれ, Pt 薄膜の結晶性が向上したと考えられる.

# 3.5 試料の表面構造

SEM を用いて, sample-400, sample-500, sample-600, sample -700 の表面構造を観察した. 各々の試料表面の SEM 像を Fig. 10 に示す. sample-400, sample-500 は、異なる粒径の Pt 薄膜が観察され、 Sample-600 は、同粒径の Pt 薄膜が観察された. そして、それらが連なった迷路状構造が形成されていることも観察された. sample-700 は、粒径がさらに大きくなるが、それらが完全に分離した島状構造が観察された、したがって、Bi:YIG/Pt 素子の熱処理 温度 Taが 700°C のとき、Pt 薄膜が完全に分離した島状構造が形成されたと考えられる.

## 3.6 考察

Bi-YIG/Pt 素子の熱処理温度 Ta を 300°C から 700°C まで変化 させ、作製した試料の物性評価の結果を以下にまとめる.



Fig. 9 X-ray diffraction patterns of samples annealed at 300, 600 and 700°C by XRD.

磁化の磁場依存性の測定の結果,BiYIG 薄膜の飽和磁化,保磁 力に関する磁気特性は変化しなかった.また,X線回折パターン の測定の結果,熱処理温度  $T_a$ が高くなるにつれ,Pt 薄膜の結晶 性の向上が確認され,それに伴い試料の電気抵抗値が小さくなっ た.しかし,熱処理温度  $T_a$ が700°C のとき,試料は絶縁状態と なり,表面構造の観察の結果,Pt 薄膜が完全に分離した島状構造 が形成されていることが観察された.

スピンゼーベック電圧の向上の要因として、熱処理温度 Taの上 昇による Pt 薄膜の結晶性の向上、それに伴う電気抵抗値の減少が 考えられる.しかし、熱処理温度 Taには上限があり、Pt 薄膜が 完全に分離した島状構造が形成されていると電気伝導性が保たれ ず、スピンゼーベック電圧が確認されないと考えられる.したが って、本論文で述べた手法により作製された Bi-YIG/Pt 素子の最 適な熱処理温度 Ta は 600°C であると考えられる.

#### 4. まとめ

MOD 法を用いて作製した B:YIG/Pt 素子の熱処理がスピンゼ ーベック電圧に及ぼす効果を系統的に調べた結果,最適な熱処理 温度 Taは 600°C であることが明らかとなった.このとき,Pt 薄 膜の結晶性が向上し,それに伴い電気抵抗値が減少することが確 認された.これが,スピンゼーベック電圧が向上した要因である と考えられる.



Fig. 10 Surface structure of samples annealed at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700°C by SEM.

#### References

- K. Uchida, H. Adachi, T. Kikkawa, A. Kirihara, M. Ishida, S. Yorozu, S. Maekawa, and E. Saitoh: *Proc. IEEE* 104, 1946-1973 (2016).
- 2) A. Kirihara, K. Uchida, Y. Kajiwara, M. Ishida, Y. Nakamura, T. Manako, E. Saitoh, and S. Yorozu: *Nature Materials*, **11**, 686-689 (2012).
- 3) T. Schneider, A. A. Serga, B. Leven, and B. Hillebrands: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 022505 (2008).
- Tohoku University, K. Uchida, and E. Saitoh: Tokugan2014-522583(in Japanese), 2014-1-3.
- K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, and E. Saitoh: *Appl. Phys. Lett.*, 97, 172505 (2010).
- 6) K. Uchida, J. Xiao, H. Adachi, J. Ohe, S. Takahashi, J. Ieda, T. Ota, Y. Kajiwara, H. Umezawa, H. Kawai, G. E. W. Bauer, S. Maekawa, and E. Saitoh: *Nature Materials*, 9, 894-897 (2010).
- 7) M. Huang, and Z. C. Xu: Thin Solid Films, 450, 324-328 (2004).
- 8) H. Hayashi, S. Iwata, N. J. Vasa, T. Yoshitake, K. Ueda, S. Yokohama, S. Higuchi, H. Takeshita, and M. Nakahara: *Appl. Surface. Science*, **197-198**, 463-466 (2002).
- 9) T. Ishibashi, A. Mizusawa, M. Nagai, S. Shimizu, and K. Sato: J. Appl. Phys., 97, 013516 (2005).
- 10) Y. Saiga, K. Mizunuma, Y. Kono, J. C. Ryu, H. Ono, M. Kohda, and E. Okuno: *Appl. Phys. Express*, 7, 093001 (2014).

#### 2019年10月31日受理, 2020年1月6日再受理, 2020年1月21日採録