

共沈法による Bi 置換 YIG 微粒子の合成と塗布型 MO 膜への応用

Preparation of Bi-Substituted YIG Particles by Coprecipitation for MO Coating Films

河合紀和・平野輝美*・河野芳之・小室栄樹・並河 建・山崎陽太郎

東京工業大学総合理工学研究科, 横浜市緑区長津田町 4259 (☎226)

*凸版印刷株式会社総合研究所, 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-5 (☎345)

N. Kawai, T. Hirano,* Y. Kawano, E. Komuro, T. Namikawa, and Y. Yamazaki

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226*Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd., 4-2-3 Takonodai-minami, Sugito-machi,
Kitakatsushika-gun, Saitama 345

Fine garnet particles of $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{1.4}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ were prepared by coprecipitation and annealing processes for use in the coating of MO films. The conditions of the coprecipitation and annealing were optimized with respect to the magneto-optical properties of the coated films. The annealed Bi-YIG particles were finely ground to about 50 nm in diameter by using a ball mill, and were mixed with cyclohexanone and epoxy binder, and were coated by using a spin coater at 1,000 rpm. A maximum Faraday rotation of $\pm 2^\circ$ at 520 nm was obtained with the coated film. The prepared MO coated film was used to display a magnetic field pattern.

Key words: Bi-YIG, coprecipitation, Faraday rotation, coated film, particle, magneto-optical device

1. はじめに

Bi 置換鉄ガーネット薄膜は、光磁気ディスクを始め、各種の磁気光学デバイスへの応用が期待され、多くの研究がなされている。しかし、成膜法の主流であるスパッタ法では高温熱処理による結晶化工程を必要とするため、基板として 600°C 以上の高温に耐える無機のガラスや結晶材料が必要であり、安価なプラスチック基板を使うことは困難である。この問題は、ガーネット微粒子を透明バインダーを用いて塗布し成膜するコー

ティング法¹⁾を用いて避けることが可能である。

本研究では、まず、共沈および熱処理法^{2)~4)}により、高濃度に Bi を置換した YIG 微粒子を合成する際の、最適な pH 条件および熱処理条件について調べる。次に、作製した Bi 置換 YIG 微粒子を原料として、塗布膜を試作し、その磁気光学特性を調べる。

2. 実験方法

試料は、Fig. 1 に示す共沈および熱処理法により作製した。微粒子は、所定の組成となるように Bi, Y, および Fe の各硝酸塩を溶解した水溶液を、アンモニア水と混合することにより、共沈殿物を作製した。混合は、室温で、所定の pH で行った。共沈殿物は、遠心分離機を用いてろ過後、水洗し、 100°C 1.5 h 乾燥後、所定の条件で熱処理を行った。得られた微粒子は、ICP による組成分析、VSM による磁気測定、X 線回折による結晶相の同定を行った。

Bi 置換 YIG 微粒子塗布膜は、以下の方法で作製した。まず、ガーネット微粒子とエポキシ樹脂およびシクロヘキサノンを混合し、ミルを用いて粉碎混合した後、スピコンターを用いてコーニング 7059 ガラス基板上に塗布した。塗布膜厚は、スピコンターの回転数により調整した。

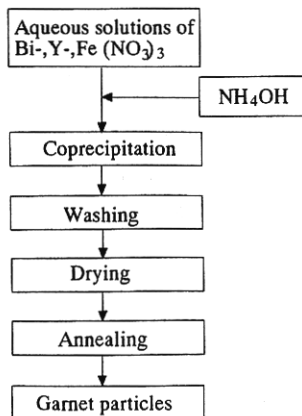


Fig. 1 Process of coprecipitation and annealing for preparing sample particles used in the experiments.

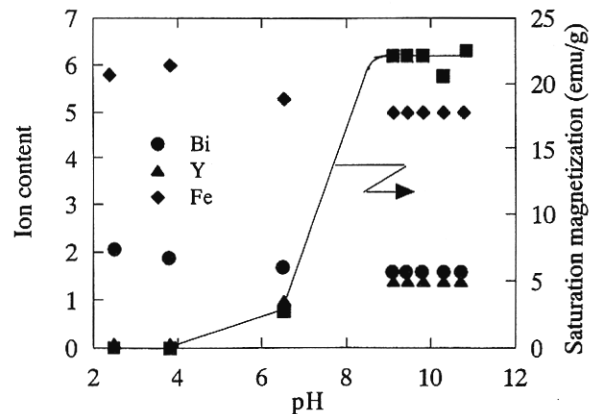


Fig. 2 Ion content and saturation magnetization of the particles as a function of the pH of the solution.

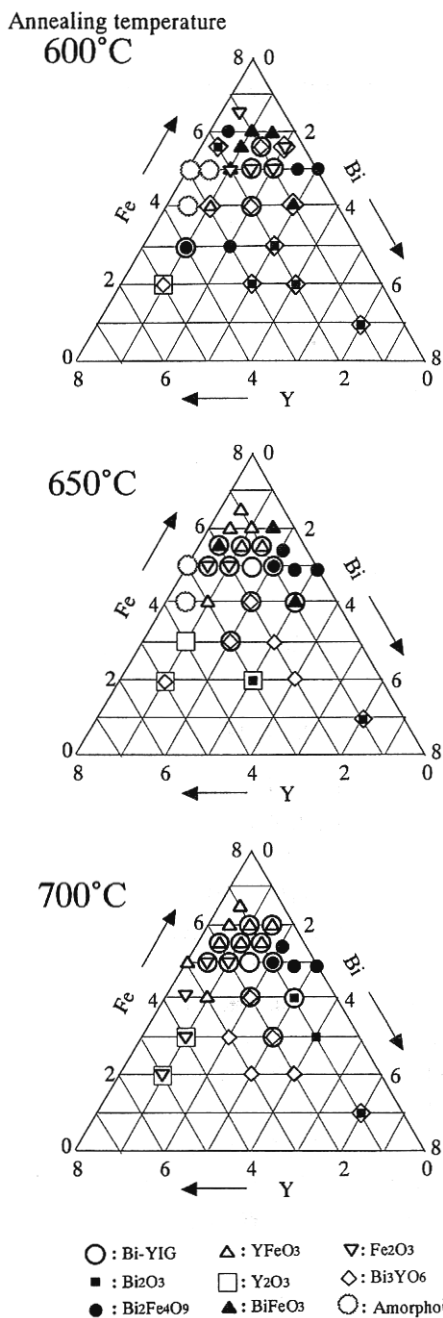


Fig. 3 Composition dependence of crystal phases in the coprecipitated and annealed particles.

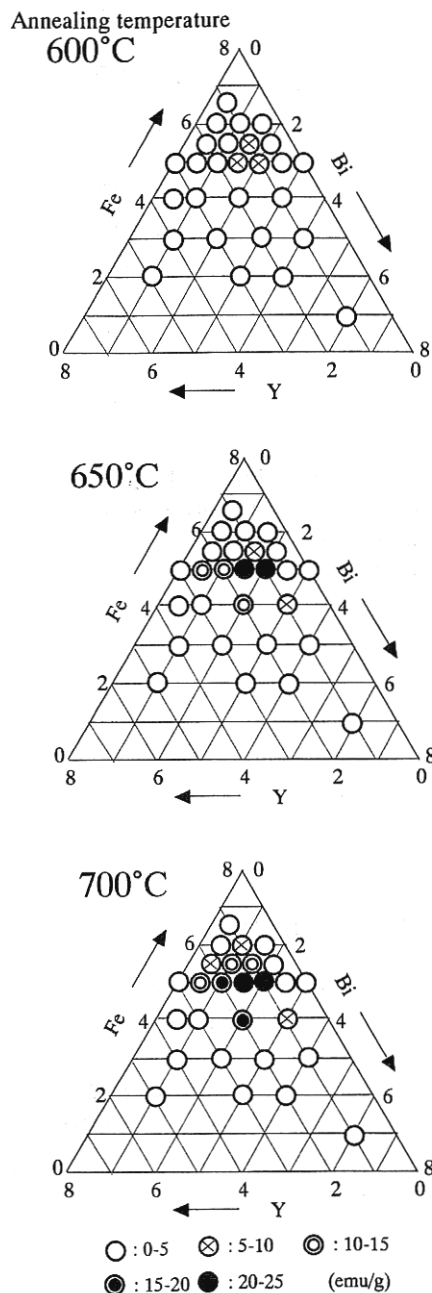


Fig. 4 Saturation magnetization of the annealed particles for Bi, Y, and Fe contents.

3. 実験結果および考察

3.1 共沈条件

生成微粒子組成に大きな影響を与える共沈時の pH について検討を行った。

Fig. 2 は、各 pH における生成微粒子の組成と飽和磁化を示している。硝酸塩水溶液に加える塩基としては、アルカリイオンの残留を避けるためアンモニア水¹⁾を用い、その濃度によって pH の調整を行った。なお、この時の熱処理条件は、生成微粒子が十分ガーネット相となる 700°C 1 時間とした。原料水溶

液の組成は、Bi:Y:Fe=1.6:1.4:5.0 とした。

図より、pH=8.7 以上で共沈を行うと、生成微粒子の組成は原料水溶液の組成と一致し、飽和磁化についても、ほぼ一定の値が得られることを確認した。これより低い pH で共沈を行うと、生成微粒子の組成がずれる。特に、Y に関しては、pH の低下とともに生成物中の濃度が著しく減少した。

以上のことから、本実験ではガーネット微粒子の合成条件として共沈時の pH を 10 とした。

3.2 熱処理条件

Fig. 3 は、各熱処理温度で合成した微粒子の、Bi, Y, および



Feの組成と生成結晶相との関係を示す。なお、同図では、原料水溶液組成における、Bi, Y, およびFeの組成を、それらの和が8となるように表した。ガーネット結晶の化学量論組成は図においてFeの組成が5の水平線に対応する。

図より、600°Cでは、化学量論組成である(Bi+Y):Feが3:5の領域から外れるとBi₃YO₆相の生成が顕著である。熱処理条件が700°Cの場合はFeの組成が5.5以上でYFeO₃相が、Feの組成が3.0以下では主としてBi₃YO₆相が生成し、これらがFeの濃度により大きな影響を受けることを確認した。さらに、白丸で示したガーネット結晶相を含む領域は、熱処理温度が600°Cでは小さいが、650°C, 700°Cでは広がっていることがわかる。また、ガーネット単相領域は、600°Cでは認められなかったが、650°Cおよび700°Cでは、化学量論組成領域のBi置換x=1.5の領域を中心に確認した。

Fig. 4は、各熱処理温度で合成した微粒子の組成と飽和磁化との関係を示す。図より、熱処理温度が600°Cの場合は、磁性を持つ微粒子が得られる領域が小さく、それらの飽和磁化も、5 emu/gとかなり小さい。一方、650°C, 700°Cにおいては、磁性を示す領域は広がり、それらの飽和磁化も化学量論組成領域を中心に20 emu/gと比較的大きな値を示した。

Fig. 5は、組成をBi:Y:Fe=1.6:1.4:5.0としたときの、熱処理時間が1時間および4時間における、熱処理温度と飽和磁化との関係を示している。図より、熱処理温度が600°Cでは、生成物の磁化は十分ではなく、十分安定にガーネット相を生成させるためには、650°C以上の熱処理が必要であることが予想される。また、図より、700°C以上では、熱処理時間による飽和磁化の変化は、ほとんど認められなかった。

Fig. 6は、熱処理温度と生成微粒子の粒径との関係を示したものである。粒径はTEMにより求めた。熱処理温度が、650°C以上で、粒径の急速な増大が認められた。特に、700°Cの場合は、650°Cに比べ、粒子は約2倍の大きさに成長し、焼結が進んでいるものも多く見られた。このことから、粒子が粗大化しないためには、650°C以下で熱処理を行う必要があることがわかる。

以下の各点を考慮して、十分な飽和磁化を有し、さらに、粒

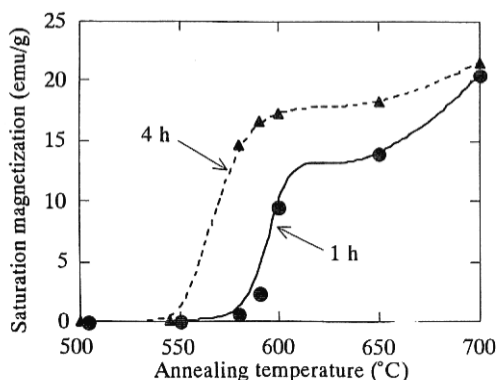


Fig. 5 Saturation magnetization of the prepared particles of Bi_{1.6}Y_{1.4}Fe₅O₁₂ as a function of the annealing temperature for various annealing times.

径が粗大化しない塗布用ガーネット微粒子を得るための熱処理条件として、650°C 1時間が適当であることが推定された。

4. 塗布膜の作製と磁気光学特性

塗布膜の作製は以下のように行った。ガーネット微粒子を1 g秤量し、0.33 gのエポキシ系バインダーおよび20 gの溶剤シクロヘキサノンと混合した。ボールミルを用いて20時間粉碎混合した後スピナーで塗布した。スピナーの回転数は1,000 rpmとした。塗布膜の厚さは2 μmであった。また、SEMによる観察から、粒子の分散が良好であることを確認した。原料水溶液組成をBi:Y:Fe=1.6:1.4:5.0とし、650°C 1時間熱処理して得られたガーネット微粒子を塗布原料として用いた。X線回折により、ガーネット単相であることを確認した。

Fig. 7に塗布膜のファラデー回転角と波長との関係を示す。塗布膜は500 nmから600 nmの可視波長領域で比較的大きなファラデー回転を示し、520 nmで最大値として2.2°が得られた。

Fig. 8に反射光によるMOコントラストの観察装置を示す。

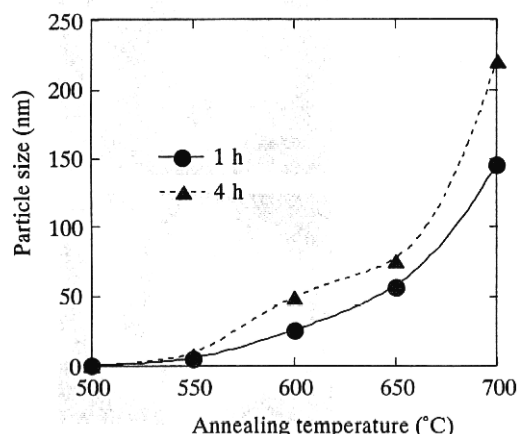


Fig. 6 Particle size as a function of the annealing temperature for various annealing times.

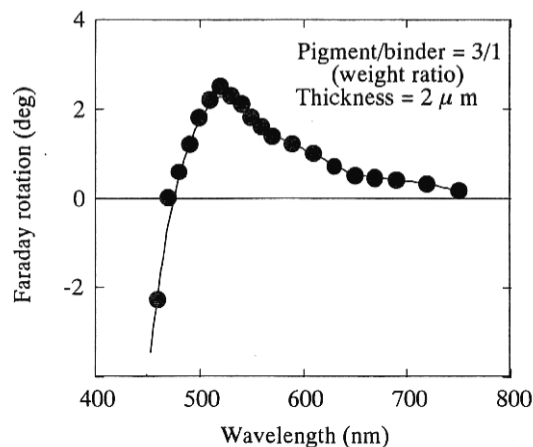


Fig. 7 Faraday rotation spectrum of the coated film.

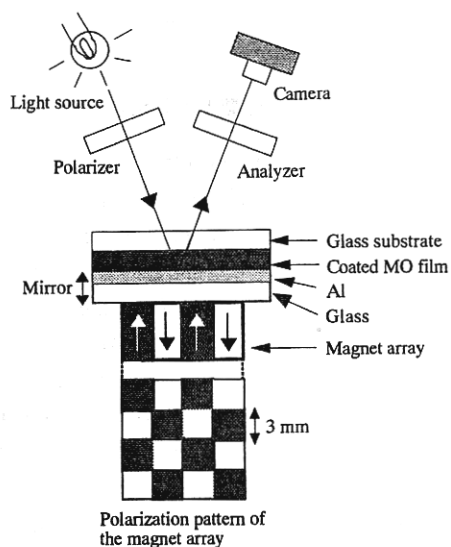


Fig. 8 Optical system for reading out the magnetic pattern by using the coated film.

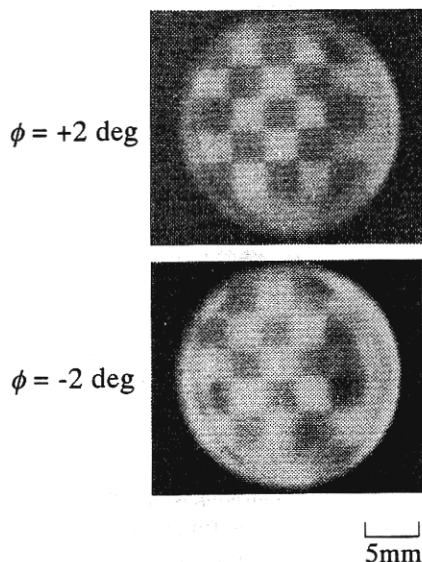


Fig. 9 MO contrasts observed by using the coated film, where ϕ is the angle of the analyzer.

磁石を市松状に並べた上に鏡を置き、その上に塗布膜を置いた。Fig. 9 に同装置を用いて読み出した磁界パターンを示す。図は通常の写真フィルムを使って記録したものである。アナライザをクロスニコルの位置から $+2^\circ$ および -2° 回転させ、コントラストが明らかに反転していることを確認した。

以上の結果より、塗布膜を用いて可視光により磁界パターンを読み出せることが確認できた。

結 論

共沈と熱処理を組み合わせることにより、Bi を高濃度で置換した鉄ガーネット微粒子を合成し、これを塗布した膜を試作した。

(1) 共沈および熱処理における最適条件として、pH が 8.7 以上、熱処理温度が 650°C および熱処理時間 1 時間を得た。この条件で合成した微粒子は、原料水溶液組成と生成粒子の組成が一致し、生成粒子はガーネット相からなる。また、粒径が粗大化しないため、塗布膜用原料として適することが明らかとなった。

(2) 上記微粒子を塗布した膜は、可視波長領域で比較的大きなファラデー回転を示した。また、可視波長の反射光で磁化パターンが読み出せたことから、この膜は視覚情報の磁気記録システムの要素として使えると思われる。

文 献

- 1) M. Gomi and M. Abe: Proc. Magneto-Optical Recording Int. Symp., Tokyo, 1991; *J. Magn. Soc. Jpn.*, 15 (Suppl. S1), 227 (1991).
- 2) M. Gomi, Serada and M. Abe: Proc. of The Sixth Int. Conf. on Ferrites, Tokyo, 1992, p. 999 (The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Tokyo, 1992).
- 3) T. Fujimoto, Y. Kumura, M. Gomi, M. Abe: Proc. Magneto-Optical Recording Int. Symp., Tokyo, 1991; *J. Magn. Soc. Jpn.*, 15 (Suppl. S1), 263 (1991).
- 4) 河合紀和, 平野輝美, 小室栄樹, 並河 建, 山崎陽太郎: 電気化学, 62, 348 (1994).

1994 年 10 月 11 日受理, 1995 年 1 月 20 日採録