

種結晶を用いた高濃度 Bi 置換 YIG 微粒子の作製

Preparing of Highly Bi-Substituted YIG Particles by Using Seed Crystals

河合紀和・平野輝美*・河野芳之・並河 建・山崎陽太郎

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 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, 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, Takanodai-minami, Sugito-machi,
Kitakatsushika-gun, Saitama 345

A process of coprecipitation and annealing for preparing Bi-substituted YIG particles is studied. A small amount of fine garnet crystallites of $\text{Bi}_{1.8}\text{Y}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ were dispersed as seed crystals in a nitrate aqueous solution and a coprecipitation reaction occurred at room temperature. The coprecipitate was annealed in air at 700°C for 1 hour. It was found that garnet particles were formed in a coprecipitate containing a large number of Bi ions, but were not formed without the use of seed crystallites. An increase in the Bi content of the prepared garnet particles was confirmed by the increase in the lattice constant of the particles.

Key words: Bi-YIG, coprecipitation, particle, seed crystal, lattice constant

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, 基板として高温に耐える材料が必要であり, 生産性が高いプラスチック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を用いることにより避けることが可能である。Bi 置換 YIG 微粒子は, 従来水溶液中で作製した共沈殿物を熱処理することにより作製されている¹⁾。以後, この作製法を共沈法と呼ぶ。

現在この方法で作製されたガーネット微粒子の Bi 置換量の上限は, 1.8 と報告されている²⁾。しかし, 磁気光学デバイスへ

の応用をさらに広げるためには, より高濃度に Bi を置換したガーネット下地層を用いることにより, 高濃度に Bi を置換した膜がエピタキシャル成長により得られることが知られている³⁾。

そこで, 本研究では, この手法を微粒子合成プロセスに導入し, 高濃度に Bi を置換したガーネット微粒子の作製を試みた。

2. 実験方法

Fig. 1 に種結晶の作製方法を示す。組成は, Bi:Y:Fe の比が 1.8:1.2:5 とした。熱処理条件は, 結晶相が十分成長する 650°C 4 時間とした。得られた種結晶の X 線回折を測定し, ほぼ, ガーネット結晶単相であること, および ICP 分析により組成が $\text{Bi}_{1.8}\text{Y}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ であることを確認した。

種結晶を用いた共沈による Bi 置換 YIG 微粒子の作製方法を以下に示す。 $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$) の組成を持つ各硝酸塩水溶液を作製し, 種結晶を混合分散させた後, アンモニア水を加え, 共沈殿物を作製した。アンモニア水添加量は, 共沈後の, pH が 10.0 となるように設定した。得られた共沈殿物は, 遠心分離機を用いてろ過後, アルカリ成分を除くため, 蒸留水で洗浄し, 100°C で 1.5 時間乾燥後, 空气中で 700°C 1 時間熱処理を行い, 測定試料とした。

3. 結果と考察

Fig. 2 に試料の室温における飽和磁化と原料溶液中の Bi 濃

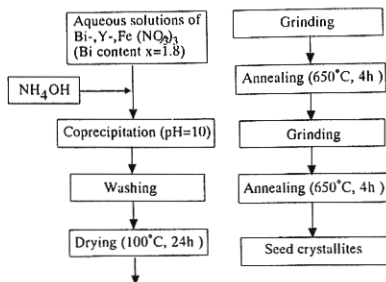


Fig. 1 Process for preparing of seed crystals.

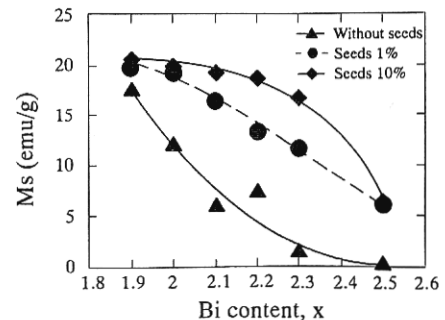


Fig. 2 Saturation magnetization of prepared particles as a function of Bi content in the aqueous solutions.

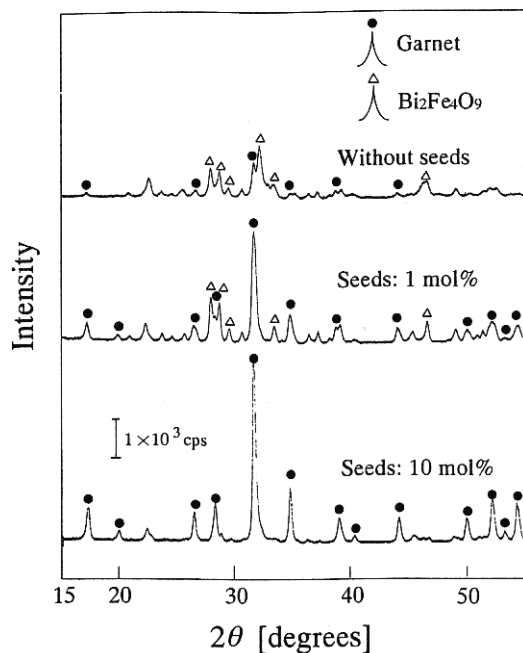


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of seeded and unseeded samples prepared from a solution of $x=2.3$.

度 x との関係を示す。試料は焼成したままのものであり、磁気選別は行っていない。同図には種結晶を添加しない場合の結果も示す。種結晶の添加量は、生成微粒子のモル数に対する種結晶のモル数の割合で表した。 $x=2.3$ の場合は、種結晶を添加しなかった試料では飽和磁化がほとんど認められなかったのに対し、添加したものは 12 emu/g 以上の大きな値が得られた。Bi 濃度の増加につれて飽和磁化が減少しているのは主に副次相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ および Bi_2O_3 の生成によるものと考えられる。次に、この結果を X 線回折結果から検討した。

Fig. 3 に $x=2.3$ の原料溶液を用い種結晶を 1 および 10% 添加し作製した試料の X 線回折結果を示す。種結晶を添加しなかった場合はガーネットの回折ピークはごくわずかしか認められなかったが、種結晶の添加量が増えるにつれて、同回折ピークは増大し、10% 添加した試料では大部分がガーネットのピークとなった。

この結果は、アモルファス状態の共沈殿物からガーネット微粒子が生成する際に、種結晶の存在により結晶化が促進されたことを裏付けている。その結果、通常ではガーネット結晶が生成しない Bi 濃度が高い領域においても、同結晶が生成したと思われる。

このようにして生成したガーネット微粒子の Bi 置換量を調べるために、試料に内部標準として Si 粉末を混合し、X 線回折を行い格子定数の精密測定を行った。

Table 1 Results of X-ray diffraction measurement of seeded samples

Bi content of solution: x	Lattice constant (\AA)	
	Seeds: 1%	Seeds: 10%
2.0	12.490	12.495
2.1	12.510	12.523
2.2	12.523	12.535
2.3	12.517	12.542

Lattice constant of seed crystals ($x = 1.8$): 12.490 \AA

Table 1 に原料溶液の Bi 濃度と試料の格子定数との関係を示す。試料の格子定数は、置換度が 2.2 および 2.3 においては、種結晶の添加量が増えるにつれて、格子定数も増大していることが確認され最大 12.542 \AA が得られた。この値は、熱平衡相 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の取りうる最大値⁴⁾ とほぼ一致しており興味を持たれる。

4. まとめ

現在高濃度に Bi を置換したガーネット薄膜の作製において下地層を用いる方法が試みられているが、本研究ではこの考えを塗布型 MO 膜用の微粒子作製に適用した。その結果、Gellar ら⁵⁾ により報告された Bi 置換度と格子定数との関係を用いて、今回得られた格子定数の最大値より Bi 置換度を求めると 1.98 となり、高濃度 Bi 置換微粒子が得られることを確認した。

本報告においては、熱処理温度が 700°C の場合を検討したが、より低い熱処理温度でこの方法を用いることにより、より高濃度に Bi を置換したガーネット微粒子を得ることが可能であると思われる。また、種結晶表面と共沈殿物との接触面積を増大するために、種結晶をより小さく粉砕することも有効であると考えられる。

文 献

- 1) T. Fujimoto, Y. Kumura, M. Gomi, and M. Abe: Proc. Magneto-Optical Recording Int. Symp., Tokyo, 1991, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **15** (Suppl. S1), 263 (1991).
- 2) 河野孝史, 久村祐史, 五味 学, 阿部正紀: 日本応用磁気学会学術講演概要集, **16**, 421 (1992).
- 3) T. Okuda, T. Katayama, K. Satoh, and H. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4580 (1991).
- 4) G. P. Espinosa: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2344 (1962).
- 5) S. Gellar, H. J. Williams, G. P. Espinosa, R. C. Sherwood, and M. A. Gilleo: *Appl. Phys. Lett.*, **3**, 21 (1963).

1995 年 1 月 24 日受理, 1995 年 3 月 15 日採録