

氏名	溝口 義人
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成8年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料物性学専攻
学位論文題目	Spray-ICP法によるFe系酸化物超微粒子および薄膜の合成と諸性質
指導教官	東北大学教授 平井敏雄
論文審査委員	東北大学教授 平井敏雄 東北大学教授 藤森啓安 東北大学教授 平賀賢二

論文内容要旨

第1章 緒言

BaFe₁₂O₁₉やY₃Fe₅O₁₂はフェリ磁性を有し、薄膜化に際して配向や面内応力を制御すると垂直磁化膜となるため、新しい記録方式である高記録密度の光磁気記録用媒体として注目されている。これまでスパッター法や低圧CVD法による合成が報告されているが、これらの方法では減圧にする必要があり、成膜速度は低い。そこで、大気圧下で成膜速度の大きな作製法が開発されれば、これら薄膜の工業化に大きく貢献するものと思われる。

本研究では、金属塩水溶液を超高温高周波誘導プラズマ (Inductively Coupled Plasma, 以後ICPと略す) に噴霧する方法 (Spray-ICP法) により、Ba-Fe-O系およびY-Fe-O系の超微粒子を合成し、その結果を基に、BaFe₁₂O₁₉やY₃Fe₅O₁₂の大気圧下での高速薄膜化について検討するとともに、Spray-ICP法における原料の組成制御の容易さを利用し、BaFe₁₂O₁₉膜について、光磁気特性を向上させるために添加するCoとTiを含んだBaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉膜の作製を試みることを目的とした。さらに、析出過程で生成する希土類元素 (R) -Fe-O系超微粒子について新しい相が見出されたので、これらについても検討した。

本研究では熱源としてAr-ICPを用いた。ICPは多量の気体を消費するという欠点がある。しかし、その発生には電極を必要としないので、直流プラズマで問題となる電極物質による汚染を考慮する必要がなく、超高温での化学反应用熱源として最適である。

Spray-ICP法による合成においては、ICP内部で原料が原子状態まで解離するように、原料液滴の径や供給量、高周波電源の出力を調節する必要がある。超微粒子の生成はICP下部に発生する尾炎部と呼ばれる低温部で進行する。この過程は超高温状態からの急冷過程であるため、準安定相が生成する可能性がある。超微粒子生成について検討することは、薄膜を作製する際の生成相を推定し、成膜条件の最適化を図る上で重要である。

従来、Spray-ICP法を成膜に応用する場合、基板温度の制御が困難であり、複雑な構造を持つ化合物の薄膜は作製できなかった。本研究では、この問題の解決策として酸素-水素炎による基板加熱方法を導入し、BaFe₁₂O₁₉やY₃Fe₅O₁₂薄膜の作製を試みた。この加熱方法は基板を十分高温 (1200℃程度まで) に保持することができ、温度制御も容易である。

以上、本研究の目的は、Spray-ICP法により、Ba-Fe-O系およびY-Fe-O系超微粒子の合成について検討し、BaFe₁₂O₁₉とBaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉やY₃Fe₅O₁₂の大気圧下での高速薄膜化について検討することにある。さらに、析出過程で生成する新物質R-Fe-O系超微粒子の準安定相の同定を行う。

第2章 実験方法

対象とする金属の硝酸塩や酸化物を硝酸溶液に溶解し、超音波噴霧器で1~2 μm の霧状にして、石英製のノズル(直径1.5 mm ϕ)を通し、6 ml/hの供給速度で、Ar-ICP中にArのキャリアガス(1.4 l/min)により送り込む。Ar-ICPは、4 MHz、5 kWで発生させ、Arのシーガス(30 l/min)により安定化している。Ar-ICPの大きさは直径40 mm ϕ 、長さ160 mmであり、ICP下部に生じる尾炎部の長さは500 mm前後であった。酸化物微粒子の合成の場合には、尾炎部をパイレックス管(直径80 mm ϕ 、長さ500 mm)で囲み、パイレックス管下部に接続した静電捕集器により生成した超微粒子を回収した。薄膜の作製の場合には、尾炎部をパイレックス製水冷管(直径140 mm ϕ 、長さ700 mm)で囲み、セラミックスステージ上に保持した基板(10 mm \times 10 mm \times 1 mm)上に薄膜を作製した。基板を加熱する場合には、ステージ裏面から酸素-水素炎で加熱し、基板温度は基板近傍のセラミックスステージを光高温計で測定し基板の温度とした。得られた酸化物超微粒子および薄膜はX線回折、透過型および走査型電子顕微鏡観察、組成分析、メスbauer分光法、磁化率測定により評価した。

第3章 Be-Fe-O系超微粒子の合成および薄膜の作製と薄膜への微量元素添加効果

超微粒子を合成した結果、10~50 nmの六角板状の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒子が得られた。これら六角板状の微粒子の生成は $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ が六方晶系のマグネトプランバイト型構造を持つことに起因する。 Ba-Fe-O 系の化合物には BaFe_2O_4 も存在するが、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ が優先的に生成することは、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 膜が比較的容易に作製できることを示している。

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 膜について、サファイアの(110)基板と(001)基板で成膜を試みた結果、いずれの基板でも垂直磁化膜となるc軸配向した $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 膜が得られた。サファイア(001)基板の膜は(110)基板の膜に比べて配向度が高く、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 膜の作製に適していた。基板の位置、温度、溶液組成を調整することにより、最終的に、化学量論組成の単相膜を得ることができた。得られた膜は基板面に対し垂直方向にc軸、面内方向にa軸が配向しており、膜のa軸とサファイア基板のa軸は30°の角度で交差していた。その一因として、膜の(001)面内の酸素原子配置を30°回転させた配置が基板の(001)面内の酸素原子配置に近いことが挙げられる。膜は磁気異方性を有し、飽和磁化および保磁力の値は、これまでの報告例と同程度の値であった。成膜速度は0.02 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、スパッター法に比較し大気圧下で2~10倍程度の高速で成膜することができた。CoとTiの微量添加効果について検討した結果、スパッター法で得られた膜と同程度の磁気特性を有する $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.6, 0.9$)膜を大気圧下で高速成膜することができた。

第4章 Y-Fe-O系超微粒子の合成および薄膜の作製

Y-Fe-O系超微粒子の合成を行い、10~50 nmの六角板状の準安定相hexagonal-(h-) YFeO_3 微粒子が得られた。これはh- YFeO_3 が優先的に生成しやすく、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の作製には、成膜条件の慎重な制御が必要なることを示唆している。

$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜について、 MgO 、熔融石英、サファイアの各基板を用いて成膜を試みた結果、 MgO 基板では Y_2O_3 相が生成しやすく、熔融石英基板では、基板温度が低い場合にアモルファス相が生成し、基板温度が高い場合にY成分と基板の反応が起き、いずれの基板でも $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 相は生成しなかった。サファイア基板でのみ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相を少量含む $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜が得られた。基板の位置、温度、溶液組成を調整することにより、最終的に、サファイア(001)上に Y_2O_3 を下地相として形成した基板上で、基板面に対し垂直方向に[211]配向した $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜を、スパッター法に比較し2~5倍程度の高速で成膜することができた。しかしながら、面内配向性は認められず、c軸配向した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が少量含まれていた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、サファイアの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同じ結晶構造を有し、格子定数も近いために生成し易いと考えられる。このようにして得られた $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜は磁気異方性を示さなかった。その原因として、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が析出し、膜の面内配向性が十分でないことに加え、サファイア基板の熱膨張率が大きく、膜面内に圧縮応力が働いたことが考えられる。したがって、基板に熱膨張率が小さく膜面内に引張応力を発生させる $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ などを用いれば、磁気異方性が発現する可能性があると考えられる。

第5章 R-Fe-O系超微粒子の合成

h- YFeO_3 の構造の安定性を、Yサイトに入るイオンの大きさと関連付けて検討するために、一連の希土類元素について超微粒子を合成し、その同定を行った。h- YFeO_3 に関する報告は、ダブルアルコキサイドを出発原料とするゾルー

ゲル法による合成の一例しかなく、R-Fe-O系に関しては、h-RFeO₃の合成の報告は全くない。結果として、R=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各微粒子についてh-RFeO₃相が生成することが判明した。それらは、粒径が10~50 nmの六角板状粒子であることから、気-固相反応による結晶成長の初期段階で粒子が凍結されたものであると考えられる。h-RFeO₃はいずれも常磁性を示し、構造中のFeの配位環境に2種類あることがわかった。この構造は、h-YAlO₃（ただしFeの配位環境は1種類）に類似していると思われるが、将来の課題としてh-RFeO₃の構造の最終決定が残されている。

第6章 総括

本研究ではSpray-ICP法により、Ba-Fe-O系とY-Fe-O系の超微粒子の合成および薄膜の作製を試み、以下の結果を得た。

- (1) Ba-Fe-O系について、超微粒子の合成では10~50nmの六角板状のBaFe₁₂O₁₉粒子が生成した。薄膜の作製でもBaFe₁₂O₁₉とBaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉を成膜でき、これらの薄膜はスパッター法で作製した膜と同程度の磁気特性を示し、本方法が大気圧下での高速成膜に有効であることが明らかとなった。
- (2) Y-Fe-O系について、超微粒子の合成では10~50 nmの六角板状の準安定相のh-YFeO₃微粒子が結晶相として生成する傾向があった。薄膜の作製ではY₃Fe₅O₁₂相が得られた。この膜は、磁気異方性を示さなかったが、本方法が大気圧下での高速成膜に有効であることが明らかとなった。
- (3) R-Fe-O系超微粒子については、R=Nd~Luで10~50 nmの六角板状の新物質h-RFeO₃微粒子が生成することが明らかとなった。h-RFeO₃はいずれも常磁性体であり、構造中のFeの配位環境に2種類あることがわかった。

審査結果の要旨

$BaFe_{12}O_{19}$ や $Y_3Fe_5O_{12}$ はフェリ磁性を有し、薄膜化に際して配向や面内応力を制御することによって垂直磁化膜となるため、光磁気記録用媒体として注目されている。これら薄膜の工業化を図る上で、大気圧下で析出速度の大きな成膜法の開発が期待されている。本研究では、金属塩水溶液を超高温高周波誘導プラズマ (Inductively Coupled Plasma, 以後ICPと略す) に噴霧する方法 (Spray-ICP法) により、Ba-Fe-O系およびY-Fe-O系の超微粒子を合成し、その結果をもとに、 $BaFe_{12}O_{19}$ と $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ や $Y_3Fe_5O_{12}$ の大気圧下での高速薄膜化について検討するとともに、析出過程で新たに見出された希土類元素 (R) -Fe-O系超微粒子の準安定相の同定を行ったものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、超微粒子の合成方法および薄膜の作製方法と、生成物質の評価方法について述べている。

第3章では、Ba-Fe-O系について超微粒子の合成および薄膜の作製を試みた結果、超微粒子の合成では10~50 nmの六角板状の $BaFe_{12}O_{19}$ 粒子が生成し、薄膜の作製でも $BaFe_{12}O_{19}$ と $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ を成膜できることを確認している。これらの薄膜は他の成膜法による膜と同程度の磁気特性を示しており、スパッター法に比べ大気圧下で2~10倍の成膜速度 ($0.02 \mu m/min$) を示すことから本方法が大気圧下での高速成膜に有効であることを明らかにしている。

第4章では、Y-Fe-O系について、超微粒子の合成および薄膜の作製を試みた結果、超微粒子の合成では10~50 nmの六角板状の準安定相のh- $YFeO_3$ 微粒子が生成するが、薄膜の作製では $Y_3Fe_5O_{12}$ を主相とする膜が得られることを確認している。この薄膜は、他の成膜法による膜よりも磁気特性が劣り垂直磁化膜にはならなかったが、スパッター法に比べ大気圧下で2~5倍の成膜速度 ($0.1 \mu m/min$) を示した。なお、磁気特性向上のために $Y_3Fe_5O_{12}$ 膜の配向性および面内応力の制御に有効とされる $Gd_3Ga_5O_{12}$ 基板を用いるなどの方法を試みるのが提案されている。

第5章ではR (R=Nd~Lu) -Fe-O系において、10~50 nmの六角板状の新物質h- $RFeO_3$ 微粒子を合成し、さらに、この物質の磁気特性および結晶構造を検討した結果、h- $RFeO_3$ は常磁性体であること、構造中のFeの配位環境に2種類あることなどを明らかにしている。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文はSpray-ICP法により $BaFe_{12}O_{19}$ と $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ や $Y_3Fe_5O_{12}$ の大気圧下での高速薄膜化 ($BaFe_{12}O_{19}$ と $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ は $0.02 \mu m/min$, $Y_3Fe_5O_{12}$ は $0.1 \mu m/min$) に成功し、新物質h- $RFeO_3$ 微粒子の合成とその磁気特性および構造中のFeの配位環境を明らかにした成果をまとめたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。