

コバルト酸ランタン微粒子・薄膜のゾル-ゲル法による合成

丸山 耕一・分銅 諒*・中西 慎太郎**・山口 仁志***

Synthesis of Sol-gel Lanthanum cobaltite Powders and Films

Koh-ichi MARUYAMA, Ryo BUNDO*, Shintaro NAKANISHI** and Hitoshi YAMAGUCHI***

(平成23年11月25日受理)

Nanostructured lanthanum cobaltite powders and films were fabricated by a sol-gel method. Both lanthanum and cobalt salts were solved into water and ethylene glycol, respectively. The obtained powders were observed as a purity phase of amorphous or nano-sized particles by XRD. Unexpected phases were found by measurements of the mass and the density, and the ratios of the unexpected phases to the purity one determined the density of the particles. The thickness of films was also calculated by their density and the mass of each metal element.

1. 緒言

希土類-遷移金属化合物やその酸化物は、永久磁石や磁気記憶の材料として、幅広く使用されている。近年、稀有金属にかわる代替材料による従来と同様かこれ以上の機能性の発現が社会的に要請されている。ガドリニウムやサマリウムなどの希土類元素と、鉄やコバルトなどの遷移金属の化合物や酸化物が、磁気デバイス等に用いられ、垂直磁気異方性や巨大磁歪特性が発現することはよく知られている。ランタンは稀有金属であることに違いないが、ガドリニウムなどの他の希土類元素に比べ安価ではある。コバルト酸ランタンは、キュリー点が室温よりも低いいため常温では常磁性を示す。しかしながら、この物質に応力を加えると強磁性転移することが知られている。^[1]

本研究室では、磁歪効果に基づく常磁性-強磁性転移現象を応用した情報記憶素子の開発を行っている。^[2] これまでに、熔融塩を用いた電析によってランタンコバルト化合物の低温合成^[3]や、エチレングリコール溶媒による遷移金属の酸化物のゾル-ゲル合成^{[4], [5], [6]}を行い、磁歪材料の低温合成法を検討してきた。本研究は、これまでに得た知見を融合して、ゾル-ゲル法によるコバルト酸ランタン微粒

子の合成法と、スピンコーティング法による同薄膜の合成法を確立することを目的とする。質量と密度の測定により相の定量分析を行い、水溶媒^[7]とエチレングリコール溶媒との比較も行った。

2. 実験方法

硝酸ランタン(Ⅲ)六水和物、硝酸コバルト(Ⅱ)水和物、クエン酸を含む水溶液を用いた既存のランタン酸コバルト微粒子の合成法^[7]がある。今回は、この方法に加えて、エチレングリコール(沸点197℃)を溶媒とする溶液での検討を行った。この方法では、硝酸成分が123℃で蒸発することと、溶液の粘性が水溶媒よりも高いことが特色である。

微粒子合成には、溶媒にランタンイオンを0.25mol/L、コバルトイオンを0.25mol/L、錯化剤としてクエン酸を0.50mol/L加えた溶液を用いた。水溶媒では、乾燥機の中で120℃で充分乾燥させた後、できた粉末状の前駆体を400℃に続き600℃で焼成した。エチレングリコール溶媒では、マントルヒーターやホットプレートを用いて加熱したが、120℃より高い温度で沈殿が発生するとともに、150℃程度で急激な発熱反応が生じる。この反応が終焉したのちに、190℃程度で保持すると、粉末状の前駆体となる。その後は、電気炉を用いて220℃で24時間以上充分加熱させ、さらに400℃と600℃で焼成した。これらの微粒子試料の合成のフローチャートをFig. 1に示す。

* 秋田高専卒業生

** 秋田高専専攻科生

***物質・材料研究機構 元素戦略センター

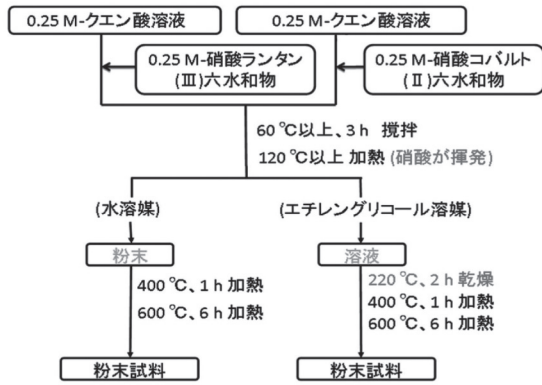


Fig.1 LaCoO₃微粒子合成のフローチャート

合成した微粒子試料の特性を以下の方法で調べた。両溶媒で得られた微粒子試料の結晶相を、X線回折によって同定した。磁化特性を量子干渉磁束計(SQUID)により測定した。両溶媒で得られた微粒子試料の組成比を、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)法による質量分析から算出した。試料の密度測定にはピクノメータを使用した。

密度測定の原理を簡単に述べる。下記の4種類の質量を精秤する。 m_1 (:空のピクノメータ), m_2 (:水を満杯まで入れたピクノメータ), m_3 (:粉末試料のみを入れたピクノメータ), m_4 (:試料を入れたあと水を充満させたピクノメータ)の質量である。このうち、水で充満したピクノメータの測定手順は、ピクノメータに水を半分ほどまで入れ脱気し、さらに水を満杯まで加えまた脱気し、その後、蓋をし、30°Cのウォーターバスに20分間浸し、水気をよくとり重量を測定することで測定精度を高めた。密度 ρ_T は質量の測定値と30°Cの水の密度 ρ_H とから、(eq.1)を用いて計算する。

$$\rho_T = \frac{m_3 - m_1}{\rho_H \times (m_2 - m_3)} \dots (eq.1)$$

スピコート法による薄膜合成では、水溶媒とエチレングリコール溶媒ともに、粉末試料を合成するのと同様な溶液を用いるが、120°C以上で加熱する前の試料溶液を使用し、これを3000rpmで回転するシリコンウエハー((100)面)基板上に1ml滴下する方法とした。水溶媒では、溶液100mlに対してグリセリン3mlを加えて粘度を高めた。溶液の滴下後、2分経過した際に基板の回転を停止し、この試料を所定の温度(水溶媒:120°C→400°C→600°C, エチレングリコール溶媒:220°C→400°C→600°C)で焼成する。試料溶液の滴下から最終の焼成までの一連の操作を繰り返すことで、膜厚の異なる薄膜試

料を合成した。この合成のフローチャートをFig.2に示す。薄膜試料の厚みは、分光偏光解析法による方法と、測定した密度とICP-AESの質量分析から算出する方法とで評価した。

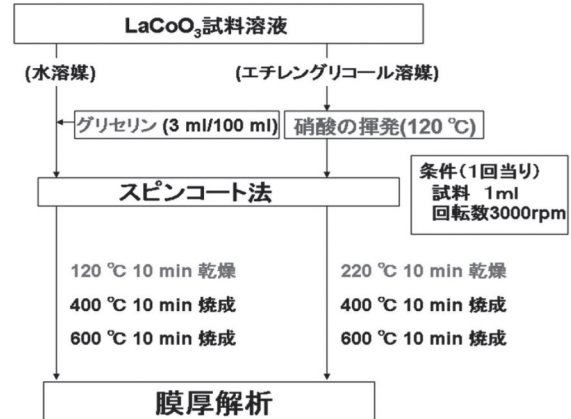


Fig.2 LaCoO₃薄膜合成のフローチャート

3. 結果及び考察

3.1 微粒子試料の結晶構造

ゾル-ゲル法により作製した微粒子試料のXRD曲線をFig.3に示す。Fig.3の下側のXRD曲線は水溶媒により、上側はエチレングリコール溶媒により合成した微粒子試料の結果である。Fig.3の○の位置は、ランタン酸コバルト相のピーク位置である。どちらの溶媒でも、この相のピークしか出現していないことから、同相が単相で得られることが分かつ

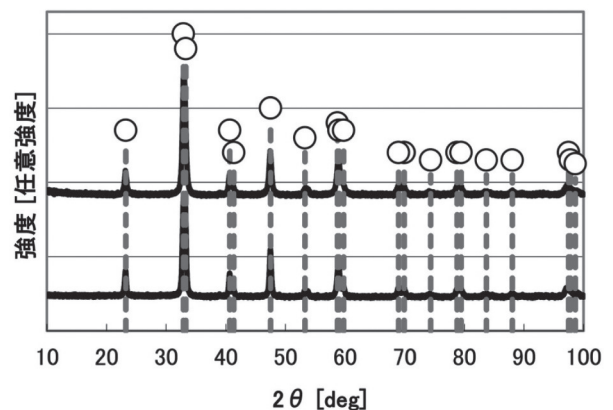


Fig.3 水溶媒(下の曲線)とエチレングリコール溶媒(上の曲線)の微粒子試料のXRD曲線。なお、○は、コバルト酸ランタン(LaCoO₃)相のピーク位置を示す。

た。

得られた結晶相の平均粒径と歪みを、(eq. 2)を用いる Williamson Hall plot法により解析した。

$$\beta \cos \theta = \frac{\Delta d}{d} \sin \theta + \frac{0.9 \lambda}{D} \dots (eq. 2)$$

ここで、 β はピークの半値幅、 θ はピークの角度、 λ はX線の波長、 D は粒径、 $\Delta d/d$ は歪みである。強度の強いピークを選定して、解析を行った。得られた結果を Table 1 に示す。エチレングリコール溶媒の方がより細かい粒子を合成することが出来ることがわかった。

Table 1 両溶媒の微粒子試料の平均粒径と格子歪

| 溶媒種 | 粒径[nm] | 格子歪み[%] |
|-----------|--------|---------|
| 水 | 20.5 | 0.214 |
| エチレングリコール | 17.9 | 0.505 |

3.2 コバルト酸ランタンの磁化曲線

水溶媒で合成したコバルト酸ランタンの微粒子試料の磁化曲線を 2K から 200K で測定した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の左軸は一般的な磁化の大きさ、右軸は Co/g 当たり に換算した磁化の大きさを表し、50K 以上では、超常磁性的な挙動、あるいは常磁性的な挙動を示す。20K 以下では、超常磁性的な挙動に強磁性的な挙動が含まれていた。

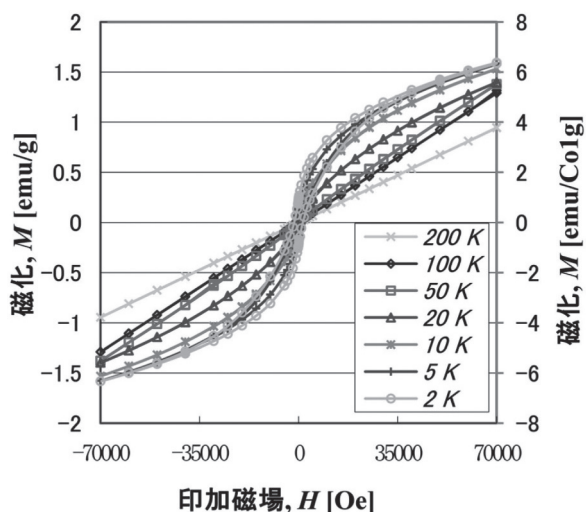


Fig. 4 水溶媒の微粒子試料の磁化曲線

3.3 微粒子試料の組成

両溶媒から合成した微粒子粉末試料の組成を ICP-AES の測定値から解析した。被検試料の重量

をあらかじめ測れば、測定された La, Co の重量とから、試料が La, Co, O の 3 元素で構成されていると考えることで、各成分の重量%がわかる。さらには、この値を La, Co, O の at% に換算し、La のそれを 1 としたときの at% 比を、Table 2 に示す。水溶媒とエチレングリコール溶媒のいずれを用いた場合にも、化学量論的組成 ($\text{La}_1\text{Co}_1\text{O}_3$) に比べると、La と Co の含有量比はほぼ 1 : 1 となり自然であるが、O の含有量は、大きい値をとっていることがわかる。Figure 3 に示した XRD プロファイルからは、コバルト酸ランタンの単相だけが得られたので、本合成で得られたナノ微粒子は、非量論的に酸素が含有しているか、コバルト酸ランタン以外の化合物が微量に混在していると考えられる。

Table 2 両溶媒の微粒子の組成 (at%)

| 溶媒種 | La | Co | (O) |
|-----------|----|------|------|
| 水 | 1 | 0.99 | 3.44 |
| エチレングリコール | 1 | 0.98 | 3.21 |

3.4 微粒子試料内の不純物の同定

これまで、Fig. 3 や Table 2 で示した水溶媒とエチレングリコール溶媒の結果において、前者の結果に比べ後者の結果には、再現性が得られにくかった。これは、後者の合成プロセスにおいて、合成条件を厳しく制御する必要があることを意味する。600℃ の焼成後に、コバルト酸ランタン相以外の相が存在するエチレングリコール溶媒から合成した試料の XRD 曲線を Fig. 5 に示す。比較のため、220℃ および 400℃ における焼成過程後の粉末状試料の XRD 曲線を Fig. 5 にあわせて示す。200℃ で焼成した試料には、ランタンオキシカーボネイト ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 相、酸化コバルト (Co_3O_4) 相の存在が明確であり、400℃ では、その存在が不明瞭になるものの、600℃ でコバルト酸ランタン相が成長してくるが、これ以外にも、より低温で存在した相も残存するケースがあることが示された。

硝酸成分を蒸発させる過程での焼成条件の異なる実験を行った。実験条件の違いを Table 3 に整理した。エチレングリコール溶媒の場合、この溶媒の沸点 (約 197℃) 以下の 130℃ 程度に加熱すると、激しい発熱反応が起こり、温度が急激に上昇するため、硝酸 (沸点、約 120℃) の蒸発のさせ方に工夫がいる。また、この加熱条件 (温度、加熱様式) によって、コバルト酸ランタン以外の不純物の量やその有無が異なることが実験的にはわかっているが、再現

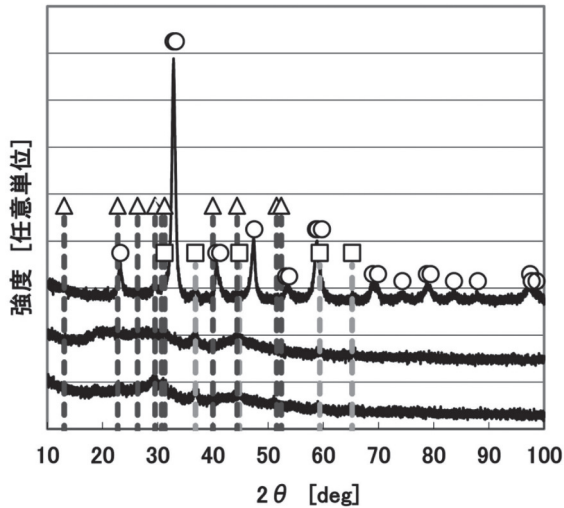


Fig. 5 エチレングリコール溶媒から合成した、コバルト酸ランタン相以外の相が存在する試料（600℃焼成試料，上側）と，この合成過程の220℃焼成試料（下側），400℃焼成試料（中側）のXRDプロファイル。○：コバルト酸ランタン（LaCoO₃），△：ランタンオキシカーボネイト（La₂O₂CO₃），□：酸化コバルト（Co₃O₄）。

Table 3 試料の作成条件とLaCoO₃相のmol比（解析結果）

| 溶媒種 | 加熱条件 | | | x |
|--------|------------|------|--------|------|
| | 120℃以上 | 220℃ | 400℃以上 | |
| 水 | ①：24h | | ④ | 10.3 |
| エチレングリ | ②：1h | | ④ | 3.20 |
| | ②：1h | | ④ | 4.95 |
| | ②：1h | | ⑤ | 4.55 |
| コール | ②：1h | 2h | ④ | 1.81 |
| | ②：1h | 2h | ⑤ | 2.17 |
| | ③：2h | 2h | ④ | 25.0 |
| | ②：1h→①：24h | 2h | ④ | 2.99 |

- 注①：乾燥機（室を120℃に保持）での加熱
- ②：ビーカー中で加熱（スターラーで攪拌）
- ③：マントルヒーターで加熱
- ④：電気炉中，400℃（1h）焼成後，室温まで放冷後600℃（6h）焼成

性を得るまでの確認が困難であった。このため，不純物の出現の原因は特定できていない。

3.5 密度測定

今回合成した試料において，XRDプロファイルからはコバルト酸ランタン相であるが，組成分析からは酸素の含有量が過多である結果を，微量の不純物層の存在を仮定して考察してみることにする。ここで，コバルト酸ランタン(A)相以外の不純物相は，

ランタンオキシカーボネイト(B)相，酸化コバルト(C)相とし，これら3種の化合物は，試料に依らずに同じ組成と同じ密度をもった相と考え，含有量が異なるというモデルとした。これらの含有量をmol比で表現すると，A相：B相：C相=x：3：2であることは容易にわかる。

このmol比xは，ICP-AESから得られるLa，Co，これら以外のそれぞれの重量%から求めることができる。La，Co，O，Cの分子量をそれぞれM_{La}，M_{Co}，M_O，M_Cとし，粉末試料に含まれるLaとCoの重量をそれぞれm₁，m₂とし，OとCの重量の和をm₃とすると，既出のA相，B相，C相のmol比を考えることで，下記の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
 m_1 &= n'(x+6) \times M_{La} \\
 m_2 &= n'(x+6) \times M_{Co} \\
 m_3 &= n' \{ (3x+23) \times M_O + 3 \times M_C \} \\
 &\dots (eq.s 3)
 \end{aligned}$$

ここで，n'は，La，Co，O，Cの総mol数に関する量であり，n'=1/(5x+41)である。このとき，La，Co以外の元素の重量%(w)はxの関数となることだが，下記の関係式，(eq. 4) から分かる。

$$\begin{aligned}
 w &= \frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \\
 &= \frac{(3x+23) \times M_O + 3 \times M_C}{(x+6)(M_{La} + M_{Co}) + (3x+23) \times M_O + 3 \times M_C} \\
 &\dots (eq. 4)
 \end{aligned}$$

ここでは，実験値wと4元素の分子量とからxを求め，Table 3に記す。XRDプロファイルからはコバルト酸ランタン相の単相で得られた試料（Table 3中，太字の作成条件）に関しては，x=10.3，25.0と大きく，他の2相が確認できる試料では，x=1.8～5と小さな値という，妥当な解析結果が得られたといえる。

測定した各試料の密度ρ_Tを，A相，B相，C相の各相の密度をそれぞれρ_A，ρ_B，ρ_Cとし，各相の分子量をそれぞれM_A，M_B，M_Cとすれば，先に求めたxを含めた以下の関係式，(eq. 5)を得る。

$$\begin{aligned}
 \rho_T &= \frac{1}{\frac{xM_A}{\rho_A(xM_A+3M_B+2M_C)} + \frac{3M_B}{\rho_B(xM_A+3M_B+2M_C)} + \frac{2M_C}{\rho_C(xM_A+3M_B+2M_C)}} \\
 &\dots (eq. 5)
 \end{aligned}$$

(eq. 5)は，未知変数(ρ_A，ρ_B，ρ_C)の数が多いため，非線形二乗法によるパラメータ決定が困難であった。そこで，不純物の密度をρ_{im}とすることで，

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{xM_A}{\rho_A(xM_A + 3M_B + 2M_C)} + \frac{3M_B + 2M_C}{\rho_{im}(xM_A + 3M_B + 2M_C)}} \dots (eq. 6)$$

を得て、解析ソフトOriginによって (ρ_A , ρ_{im}) を決定した。 $\rho_A = 5.5 \pm 0.2$ [g/cm³] であった。(eq. 6) によって試料の密度とコバルト酸ランタン相の mol 比でフィッティングした結果を Fig. 6 に示す。

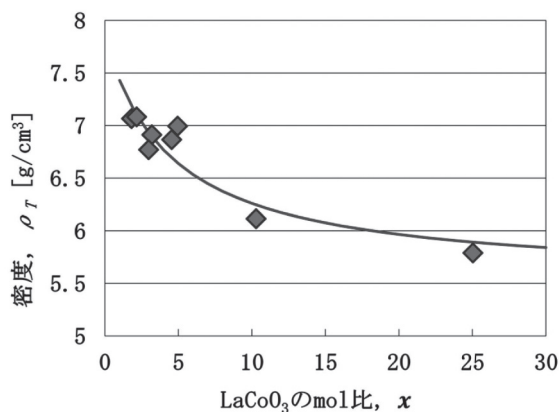


Fig. 6 各試料の密度と、これに含まれるコバルト酸ランタン相の mol 比 (x) との関係

3.6 薄膜の膜厚算出

両溶媒から合成した薄膜試料の膜厚を 2 種類の方法で算出した。ICP-AES で分析した重量と解析した LaCoO₃ の密度から算出した値と、偏光解析法により解析した値である。スピコート回数で膜厚を制御した試料の算出結果を Fig. 7 に示す。この結果から、エチレングリコール溶媒の方がより厚い膜を作ることが出来ることがわかった。これは両溶媒の

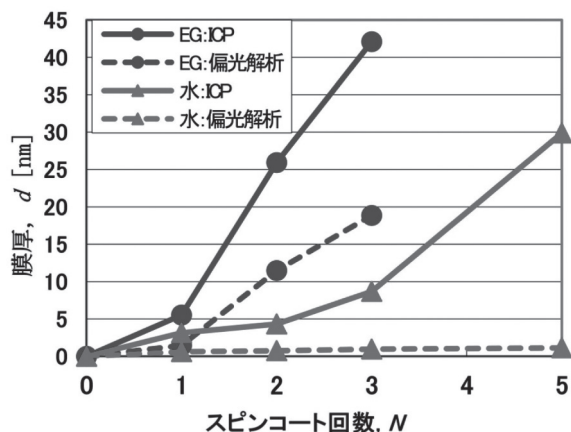


Fig. 7 薄膜試料の膜厚評価

粘度を反映した結果だと推測される。なお、今回の偏光解析では、Si ウエハ上に酸化層、薄膜層を仮定したモデルを採用したが、2つの算出法での膜厚値が一致していないことから、混合相の存在や界面や表面の形状 (ラフネス) 等を考慮したモデルへの改善が必要であることが示唆された。

4. 結論と課題

本研究では、水溶媒とエチレングリコール溶媒によるコバルト酸ランタンの微粒子と薄膜試料の合成を試みた。

微粒子には、XRD プロファイルからは所期の LaCoO₃ 単相の存在が確認されたが、密度測定の結果から、実際にはランタンオキシカーボネイトと酸化コバルトの各相が少量含まれている可能性が示された。合成法により LaCoO₃ 相の純度は異なるものの、 5.5 ± 0.2 [g/cm³] で得られた。

薄膜試料では、密度の金属元素の質量から算出した膜厚と、Si ウエハ上に光学的に平滑な膜が形成されていると仮定した偏光解析による算出値と一致しなかった。膜が混合相である可能性を支持するが、モデルの改善が必要である。

5. 謝辞

本研究は、秋田高専学科横断型プロジェクト研究 (2007年~2010年, 研究代表者:丸山耕一, 課題名:『ハイブリッド型情報記憶デバイスの創造にかかわる基礎研究』) の研究支援金を活用して進めました。SQUID 測定は、自然科学研究機構分子科学研究所機器センターの共同利用制度を活用しました。偏光解析装置 (大塚電子製, FE-50S) は、平成20年度教育基盤設備充実支援経費 (高専機構) により導入されたものを活用しました。

本研究は、秋田高専物質工学科卒業生、中山浩太君 (現 東北大学博士前期課程学生), 横山浩夢君 (現 (株) 三洋化成勤務), 高桑和之君 (現 JX ホールディングス (株) 勤務) の卒業研究の成果に基づいて行いました。秋田高専人文科学系准教授、桑本裕二博士には、英文要旨の校正にご助力いただきました。諸氏に対して、ここに記して感謝の意を表します。

6. 参考文献

[1] D. Fuchs, C. Pinta, *et.al.*, "Ferromagnetic order

- in epitaxially strained LaCoO_3 thin films”, *Phys. Rev.* **B75** (2007) 144402-1-5
- [2] 科学研究費補助金研究成果報告書（基盤研究(B), 2008-2010, 20310079)
- [3] 中西慎太郎, “La-Co合金磁性薄膜の電気化学的合成”, 秋田高専物質工学科卒業論文集2009年
- [4] 中山浩太, “ Fe^{3+} - TiO_2 ナノ構造の制御とその特性に関する研究”, 秋田高専物質工学科卒業論文集2007年
- [5] 横山浩夢, “ $\text{M}(=\text{Co}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ナノ構造の合成”, 秋田高専物質工学科卒業論文集2007年
- [6] 高桑和之, “ Fe^{3+} - TiO_2 の合成とその構造”, 秋田高専物質工学科卒業論文集2008年
- [7] L. Predoana, B. Malic, *et.al.*, “Characterization of LaCoO_3 powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid”, *J. Euro. Cer. Soc.* **27** (2007) 4407-4411