

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14084

研究課題名(和文) アークプラズマ蒸着法を用いたサブナノ磁石の創出と二次元配列制御

研究課題名(英文) Creation of subnano magnet and arrangement in two dimensions by using arc plasma deposition

研究代表者

井田 由美 (IDA, Yumi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：10792278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：サブナノ粒子の磁気特性は、構造解析が困難であるため詳細に調査されていない。研究課題では、微細にサイズ制御した酸化鉄サブナノ粒子(SIOPs)の調整方法を開発し、構造と磁気特性を明らかにする。酸素ガスを流入したアークプラズマ蒸着(APD)法を用いてカーボン担体上にSIOPsの調整し、適切な担体を探索した。また、SIOPsの構造特性は、酸素欠損を含む γ -Fe₂O₃に類似したサブナノ粒子の形成を明らかにした。このAPD法は、粒子の保護基として用いる有機化合物による著しい凝集や不純物の汚染を防ぎ、非加熱処理で均一な結晶性サブナノオーダー粒子を提供する簡便な手法である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1 nm程度の粒径をもつサブナノ粒子は、極低温における磁気挙動にバルクとは異なる特異的な性質が現れると期待されているが、未知な部分が多く容易に単純化できるものではない。しかし、このような複雑な系は自然界の大部分を占めているため、メゾスコピックな系を明らかにすることで、新しい物質系を開拓する。したがって、一度に大量合成ができ、煩雑な処理を必要としない方法でスクリーニングできることが望ましい。ここでは、簡便で利便性のよい準安定構造をもつサブナノ粒子の作製法について提案する。

研究成果の概要(英文)：Magnetic properties of Subnanoparticles have still unexplored due to the difficult structural analysis. A challenging issue is to develop a preparation method for subnano iron oxide particles (SIOPs) with fine size control and to determine the dependence of magnetic properties on the morphology and crystallinity of the magnetic particles. We reported a developed synthetic method to prepare SIOPs on carbon supports using pulsed arc plasma deposition (APD) in flowing oxygen gas, which clarified the finely-controlled formation of SIOPs on graphene nanosheets. Structural characterization of the SIOPs revealed the formation of crystalline γ -Fe₂O₃ subnanoparticles with oxygen deficiency. The pulsed APD method for SIOPs is the first simple and convenient technique to not only prevent significant aggregation and contamination by organic compounds and avoid the need for thermal pretreatment but also provide uniform crystalline subnano-order particles.

研究分野：分子磁性

キーワード：酸化鉄ナノ粒子 グラフェン アークプラズマ蒸着 磁性

1. 研究開始当初の背景

磁性ナノ粒子は、磁気記録媒体や高周波領域に対応した小型アンテナ、ドラッグデリバリー、温熱治療など、エンジニアリングからバイオテクノロジーまで多岐にわたって様々な分野で応用が期待されている。これらの磁性ナノ粒子は数 nm から数百 nm の粒径であり、サイズ効果によって、磁気特性も変化する。さらに、1 nm 付近のサブナノ領域はエネルギー準位が離散化するため、量子効果が発現する。粒子を構成する「原子数」や「構造」に応じて化学的、磁氣的性質が顕著に変化すると予想され、「サブナノ粒子を新しい基本単位として、サブナノ粒子固有の構造や磁気特性の解明は、新たな機能性物質の創出に繋がる」と着想に至った。

一般的なナノ粒子の作製方法として、均一な粒径で高分散分布ができる液相法と不純物混入が少ない気相法の2種類ある。液相法において粒径の小さなナノ粒子は、保護配位子や溶媒和分子などに覆われている。このようなナノ粒子の周囲環境では、磁気特性に大きく影響するため、サブナノ粒子の本質を明らかにするのは困難である。

本研究では、不純物の混入が少ない気相法で均一な粒径、高分散分布、大量試料合成を達成することができるアークプラズマ蒸着法に注目した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「アークプラズマ蒸着法を用いたサブナノ粒子 (サブナノ磁石) の創製法の確立と、サブナノ粒子固有の磁気特性を明らかにすること」である。

アークプラズマ蒸着 (Arc Plasma Deposition; APD) 法は、パルス的にアーク放電させた金属イオンを担体に攪拌しながら蒸着させる。特徴として、放電回数を増加すると粒径が増大するため、少ない放電回数によって1 nm 前後の粒径制御が可能である。また、プラズマのイオン化率が高いため、担体上に緻密で密着性の高い粒子を作製できる。そして、サブナノ粒子の磁気特性は、その構造とも密接に関与しているため、構造も解明する必要がある。

3. 研究の方法

(1) アークプラズマ蒸着法を用いたサブナノ粒子 (サブナノ磁石) の創製法の確立

粒径1 nm 前後に制御した酸化鉄サブナノ粒子を作製するために、アークプラズマ蒸着 (APD) 法を用いて3種類のカーボン担体 (ケッチェンブラック、酸化グラフェン、グラフェンナノプレートレット) 上に蒸着した。ここでは、蒸着時に過剰な酸素ガスを流入し、酸化鉄サブナノ粒子を作製した。酸化鉄サブナノ粒子の蒸着量を ICP-AES にて定量し、粒径と分散制御の状態を HAADF-STEM で観察した。

(2) サブナノ粒子固有の磁気特性を明らかにすること

酸化鉄の組成及び構造を明らかにするために、XPS、XAFS、メスバウアー測定を試みた。磁気特性を調べるために、SQUID 磁束計を用いて極低温の1.9 K で磁化曲線を測定した。その得られた磁気パラメータと粒子サイズ及び構造から相関関係について考察した。

4. 研究成果

(1) アークプラズマ蒸着法を用いたサブナノ粒子 (サブナノ磁石) の創製法の確立

粒径制御には、担持量を調整する必要がある。ICP-AES の結果から、3種類のカーボン担体に担持 (蒸着) した量をショット数に対してプロットすると、おおよそ同じ傾きをもつ比例関係にあることが分かった。

粒径1 nm 前後の酸化鉄サブナノ粒子を高分散に蒸着することができるカーボン担体は、グラフェン類縁体である酸化グラフェンであるということが分かった (図1)。また、グラフェン類縁体であるグラフェンナノプレートレットも同様に高分散に粒子が蒸着することを確認している。一方、ケッチェンブラックでは担体の端に凝集体があることが確認された。

蒸着量の関係からほぼ同様な傾きをもつものにも関わらず、ケッチェンブラックでは凝集体が形成しやすいのは、担体の形状に起因すると考えられる。ケッチェンブラックは、多孔性をもつ三次元的な構造体である。一方、酸化グラフェンやグラフェンナノプレートレットはグラフェン類縁体であり、平滑性をもつ二次元的な構造体である。

酸化鉄が担体に蒸着する際、カーボン担体上を滑り隣接する酸化鉄粒子に吸着されると考えられる。ケッチェンブラックは、担体表面に凹凸があるため、酸化鉄が滑り落ちて担体の縁に集合し凝集したと予想される。一方、グラフェン類縁体は二次元的な構造であるため、ケッチェンブラックより表面の凹凸が少ないことから酸化鉄は滑りにくく、蒸着箇所付近に留まる確率が高いと思われる。

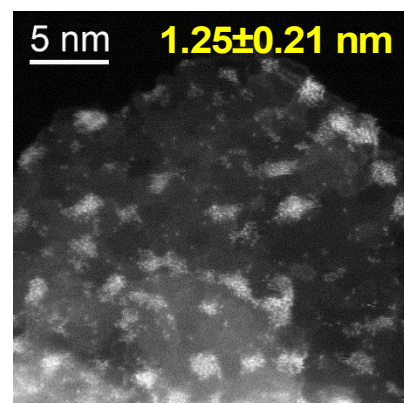


図1 酸化グラフェンに蒸着した酸化鉄サブナノ粒子のSTEM像

(2) サブナノ粒子固有の磁気特性を明らかにすること

これら 3 種のカーボン担体に担持した酸化鉄サブナノ粒子は、XPS 測定により Fe_2O_3 の組成であることが分かった。しかしながら、 Fe_2O_3 の組成は準安定構造を複数もつため、相の構造までは特定できない。そこで、グラフェンナノプレートレットに担持した酸化鉄サブナノ粒子を用いて XAFS 測定及びメスバウアー測定から相の構造推定を行った。

これらの結果から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に類似した構造であることが明らかになった。一般的に、5 nm 以下の粒子の構造はアモルファス構造になると知られている。グラフェンナノプレートレットに蒸着した酸化鉄サブナノ粒子の粒径は < 2 nm でありアモルファス挙動を示す領域である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、酸素欠損構造を含み、Fe イオンは八面体サイトを 2 つ、四面体サイトを 1 つもつ。そのため、四面体サイトは分子あたり 3 割程度含まれる。XAFS 測定において、作製した酸化鉄サブナノ粒子の四面体サイトは 7 割弱含まれており、また Fe-O 距離は市販の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ よりも長いことを示した。メスバウアー測定では、既知である粒径 6.5 nm の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と比べると、300 K での異性体シフトの値は近似していた。さらに、10 K では磁気成分（秩序状態）が現れてくるが、常磁性成分（無秩序状態）の残留も確認した。

磁気特性について、グラフェンナノプレートレットの蒸着した酸化鉄サブナノ粒子を用いて粒径と磁気パラメータ（飽和磁化 M_s と保磁力 H_c ）の相関を調査した（図 2）。粒径と飽和磁化の相関では、粒径が小さくなるにつれて飽和磁化も減少した。この減少は、一般的なナノ粒子と同じ傾向である。一方、粒径と保磁力の相関では、粒径に対する依存性は確認されなかった。文献では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径が小さくなるほど、保磁力も増加すると報告されている。その理由は、表面のスピンキャンティング（乱雑さ）が影響しているからである。つまり、粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなり、ランダム配向したスピンの凍結する。

ナノ粒子の保磁力の大きさは、コア内部のスピンの凍結したスピンの磁気的相互作用の大きさに依存する。作製した酸化鉄サブナノ粒子の保磁力は、既知の同程度の粒径のものよりも小さい値を示した。これは、表面の凍結したスピンの割合が既知のものよりも低く、高い結晶性をもつことが示唆される。高い結晶性については、結晶性の高い同程度の粒径の酸化鉄粒子の飽和磁化とほぼ一致した。

アークプラズマ蒸着（APD）法で作製した酸化鉄サブナノ粒子は、アニーリングなしで $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような準安定構造をもつ粒子を簡便に作製できることを実証した。

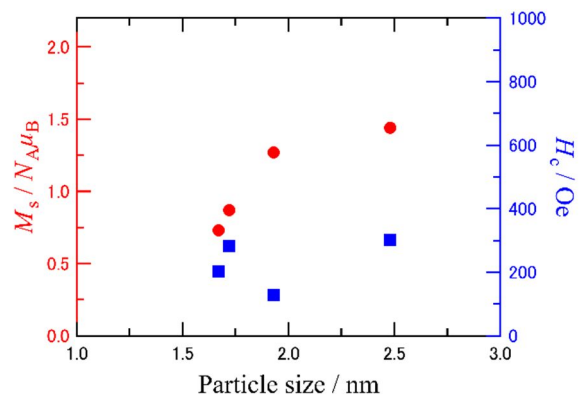


図 2 グラフェンナノプレートレットに蒸着した酸化鉄サブナノ粒子の粒径と磁気パラメータの相関

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井田 由美, 田邊 真, 山元 公寿
2. 発表標題 アークプラズマ蒸着法を用いた極微細扁平酸化鉄ナノ粒子の磁気特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井田 由美, 田邊 真, 山元 公寿
2. 発表標題 酸化鉄磁性クラスターの構造依存による磁気挙動変化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考