

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560832

研究課題名(和文) ビスマスナノプレートの磁気的および電気的特性に関する研究

研究課題名(英文) Investigation of magnetic and electric properties of bismuth nanoplate

研究代表者

北村 直之 (KITAMURA, NAOYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・上級主任研究員

研究者番号：10356884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ビスマスの磁気的・電気的特性のサイズ効果を調べるために、ポリオール法を用いた粒子形状およびサイズの揃ったビスマスナノ粒子の合成の条件を調査した。微量のビスマスナノ粒子の異方性磁化率を測定するために、動的な粒子の配向挙動を光学的に観察する装置の開発を行った。板状および球状ナノ粒子の異方性磁化率を精度よく測定することに成功した。異方性磁化率は粒子形状ではなくc軸の長さに対して単調に増加することが分かった。PMMA中に磁気配向させ固化したナノプレート複合体は光学定数の差異に起因する偏光透過率差と複屈折を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To investigate the size and shape effects of magnetic and electric properties for bismuth nanoparticles, thermal and time conditions and the additives were optimized in the polyol process. We have developed an apparatus that allows observation of the transient rotational motion of the fine particles under high magnetic field in order to determine the anisotropic magnetic susceptibilities. The susceptibility was determined with accuracy for both the nano-plates and nano-spheres and was found to increase monotonically with the particle size along c-axis. A PMMA composite, in which bismuth nano-plates or spheres were dispersed and magnetically oriented, showed large difference between transmittances for two polarized lights and also large birefringence due to difference in their optical constants.

研究分野：材料工学

キーワード：ビスマス ナノプレート 異方性磁化率 光学的異方性 複屈折

1. 研究開始当初の背景

金属ビスマスは大きな磁気抵抗と磁気異方性を有する半金属であり、熱電材料を初めとする電子デバイスや光デバイスへの利用が期待される基本物質である。特に金属の中でも最も大きな値を示す磁気異方性や、電磁気的特性の解明は、ビスマス微粒子やナノワイヤの配向配列を利用した新規デバイスの展開に向けて必要不可欠である。バルク結晶のビスマスの電気的・磁気的性質は古くから知られおり、近年では、ナノワイヤの電気的特性が、直径の減少とともに約 50nm を境として半金属から半導体へと変化することが Dresselhaus らによって明らかにされてきた。一方で、磁気的性質については、液体中に分散されたミクロンオーダーの粉碎粒子の強磁場中での配向挙動から異方性磁化率の解析が試みられている。しかしながら、特にサブミクロン以下のサイズの粒子では、結晶性や形状の整った粒子合成に課題があること、また、有効な電気的・磁気的性質の評価方法が確立されておらずそれらの詳細に調べるには至っていない。近年米国を中心として盛んになったビスマスナノ粒子の合成のなかで、我々の用いるポリオール法を用いたビスマスナノ粒子の合成方法は添加剤の種類と量を調整することにより、サイズのそろった球状、板状およびロッド状の粒子を合成できる可能性を秘めていることが分かった。このような背景から、形状やサイズが整ったビスマスナノ粒子の合成し、これら粒子が強磁場中で配向する挙動を静的および動的に観測することで磁気的性質を解明すること、ならびに、粒子を磁場中で配向固定化することによって得られる複合体の光学特性から電気的性質を解明することが先端的で実践的な手法であると着想した。

2. 研究の目的

一般的な異方性反磁性粒子であるカーボンナノファイバの異方性磁化率は、申請者の行った粘性流体中に分散した粒子による X 線回折強度の磁場依存性の実験的測定と粒子配向の統計的シミュレーション解析によって明らかにしている[N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. (2011)]。さらに、微粒子を磁場中で透明性ポリマー中に固定化することにより集団的に配向した粒子の状態を作り出し、複合体自身の光学透過測定や偏光依存性により粒子の異方性を観察している。制御性に優れたポリオール法により形状ならびにサ

イズの整ったビスマスナノ粒子を合成することができれば、その粒子を磁場中で集団的に配向させ、その挙動や特性を観測することができることに着目し、電子デバイスや光デバイスのために基礎的物性となる磁氣的・電気的特性を明らかにすることを研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究提案においては、ビスマスナノプレートを作成し、その磁気的および電気的特性を詳細に調べるために、ポリオール法におけるビスマス粒子の形成過程に対する合成条件ならびに添加剤の影響の解明、磁場中偏光透過率測定を用いたビスマスナノ粒子の異方性磁化率の測定とその検証、および透明ポリマー中に配向固定化したビスマス粒子の光学的異方性測定から電気的異方性の評価の3つの項目から詳細に調べた。

ポリオール法におけるビスマス粒子の形成過程に対する合成条件ならびに添加剤の影響の解明

ビスマスナノ粒子・ワイヤーの作製にはビスマス無機塩を出発原料とするポリオール合成が主として用いられている[Y. Chen, Mater. Lett. (2007)など]。本研究ではエチレングリコールを溶媒とし、NaOH とともにポリビニルピロリドン(PVP)を添加しこれを加熱・還流させることでビスマスイオンを還元して金属ビスマスを成長させる手法を採用する。温度・加熱時間ならびに添加剤 NaOH や酸化還元を調整する FeCl₃ や水や酸素などの不純物の影響を系統的に調べる。成長速度や異方性成長への要因を明らかにすることで、均一なナノプレートの合成を目指した。

磁場中偏光透過率測定を用いたビスマスナノ粒子の異方性磁化率の測定とその検証

異方性磁化率の解析は、合成した種々のナノプレートをシリコンオイルに分散させて磁場中での配向挙動を観察することから行う。バルク体の磁化率は $\chi_{//} = -1.32 \times 10^{-4}$, $\chi_{\perp} = -1.79 \times 10^{-4}$ [Otake et al., J. Phys. Soc. Jpn. (1980)]であり、ナノプレートの形状が六方晶系の構造を反映しているため、プレート面が磁場方向に垂直になるように配向する。配向状態の観察には、動的な偏光透過率を測定する装置を新たに開発する。本手法では微量の試料でも有効に測定できる長所がある。本手法の有効性を示すために、強磁場中 X 線回折を用い

て、静的な c 面方向の回折ピーク強度の磁場依存性を調べ、統計的シミュレーションを用いて解析することで、新規の測定手法との整合性を確認する。で合成したビスマスナノ粒子の異方性磁化率の形状ならびにサイズ依存性を明らかにする。

透明ポリマー中に配向固化したビスマス粒子の光学的異方性測定による電気的性質の評価

先の研究項目で注目したように粒子が偏光透過率に異方性を持つことから、板状ならびに球状粒子を分散させた透明複合体を粒子が完全に配向する強磁場中で作製する。得られた透明複合体の可視域から近赤外域での光学異方性スペクトルを測定することで、電気的(誘電的)性質を明らかにする。媒体は可視から近赤外まで透明な PMMA を使用する。メチルメタアクリレートにナノプレートを分散し、ガラスセルに封入後電磁石中で重合固化させナノプレート-PMMA 複合体を作製する。実際に作製された複合体中のナノプレートの配列をモデルとして厳密結合波 (Rigorous Coupled Wave Analysis, RCWA) 解析を用い、偏光透過スペクトルを計算する。計算結果と実測した光学特性より誘電率の異方性を調査する。

4. 研究成果

ポリオール法におけるビスマス粒子の形成過程に対する合成条件ならびに添加剤の影響の解明

還流の処理温度および処理時間については、190 以上の処理温度、1 時間以上の保持時間で安定性の高い粒子が形成され、それ以下では精製中に粒子が再溶解してしまうことが分かった。添加剤としての NaOH は初期のビスマスイオンの水酸化とポリオール分解時に発生する酸との反応に必要な等量以上の添加が必要であった。粒子形成に際して PVP は、それ自身が還元剤として働くとともに、ビスマス原子の凝集を妨げる律則剤として働くことが分かった。PVP 等の添加剤の調整により直径 100-800nm の粒子径分布の小さい球状粒子を作製することに成功した。一方、 Fe^{3+} の標準電位は Bi^{3+} のそれと異なることから、一旦形成されるビスマスナノ粒子を再酸化させる。この酸化作用は結晶の c 面に強く表れることを初めて明らかにした。異方性形状の生成と凝集速度にはバランスがあり、 $FeCl_3$ 他の添加剤量を調整することにより、

40-50%の板状粒子の生成率を 70-80%まで上昇させることに成功した。さらに、精製後の沈降分離により 90%程度の分率で板状粒子(ナノプレート)合成に成功した。

磁場中偏光透過率測定を用いたビスマスナノ粒子の異方性磁化率の測定とその検証

シリコンオイル中でのビスマス粒子の磁気配向運動を光学的に観察する測定装置の開発を行った。全様は Fig.1 のようになり、一度磁場中で配向した粒子を試料セルごと瞬時に回転させる。粒子の光学的異方性により偏光透過率は回転により変化するが、その後の粒子の再配向運動により元の透過率に回復する。粘性流体中の球ならびに板状粒子の磁気トルクによる回転運動方程式を解く

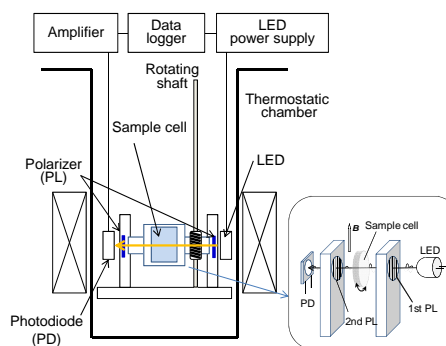


Fig.1 光学的手法による磁気異方性測定装置

ことによって、配向緩和時間から異方性磁化率を算出する手段を初めて確立した。試験的に得られた直径 370nm の球状粒子の値は、 $\Delta\chi=3.9 \times 10^{-5}$ となり、X 線回折ピーク強度の磁場依存性から計算された値 3.6×10^{-5} と一致し、新しく開発された実験手法の有効性が示された。本手法により種々の直径の球状粒子ならびに板状粒子の異方性磁化率を測定した。異方性磁化率は粒子の Fig.2 のように形状ではなく c 軸方向の長さに対して依存性

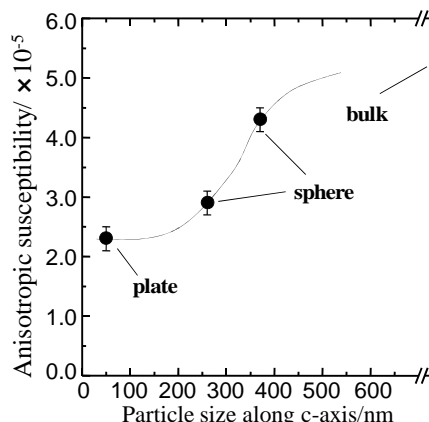


Fig. 2 異方性磁化率の c 軸長さ依存性

があることを初めて明らかにした。異方性磁化率はc軸方向の長さの減少に対して単調に減少する傾向にあった。粒子サイズの減少とともに金属から半導体に連続的に変わることと関係すると考えられるが、その機構を解明するには至らなかった。理論的なモデルの構築も含めて現象を解明することが今後の課題である。

透明ポリマー中に配向固化したビスマス粒子の光学的異方性測定による電氣的性質の評価

ほぼ完全に配向が完了している 8T の強磁場下においてビスマス粒子を分散させた PMMA 透明複合体を作製した。の実験でも推測されたように複合体の偏光透過率はc軸方向とそれに垂直な方向で差異が現れた。粒子1個当たりの透過率差は 400nm 球状粒子では 0.03%、800nm-50nm 厚さのナノプレートでは 0.2%であった。バルク体では可視領域では 1.4 倍の屈折率の異方性が報告されており、RCWA 計算による 400nm 球状粒子の透過率差は 0.008%程度となり、球状・板状両粒子において、大きな誘電率の異方性が存在す可能性が示唆された。さらに、この複合体には複屈折性を有することが分かった。粒子1個当たりの複屈折性は同等の光路長が見込まれるバルク体薄膜の複屈折の 50 分の 1 しかなく、透過特性と相反する結果が得られた。伝導体キャリア数変化に伴う吸収係数の変化と屈折率変化がことなることが原因と予想されるが、厳密な光学定数のサイズ効果の機構は理論的研究の課題であると考えられる。このようにビスマスナノ粒子が配向分散された透明複合体は、種々の光学機能を有しているため、その製法とともに特許申請を行った。

本研究では、ビスマスナノプレートは球状粒子とともにサイズ減少によって異方性磁化率が低下することを明らかにした。粒子を配向分散した透明複合体を作製することによって、粒子の偏光透過特性の異方性増大と複屈折性の存在を明らかにすることを明らかにした。理論的アプローチによりこれらのサイズ効果の全容が明らかになるものと期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. Naoyuki Kitamura, Naoki Hirao, Kohki Takahashi, Hiroaki Uchiyama, Hiromitsu Kozuka, 査読有, Effect of additives on the formation of bismuth nanoparticles by polyol process, J. Ceram. Soc. Jpn. 122 (2014) 917-919.
2. Kenji Matsumoto, Fumiko Kimura, Guangjie Song, Shuhei Yamane, Hiroaki Kikuchi, Tatsuya Tanaka, Shingo Higuchi, Naoyuki Kitamura, Tsunehisa Kimura, 査読有, Crystal system determination from X-ray diffraction of magnetically oriented microcrystal suspensions, Crystal Growth and Design 14 (2014) 6486-6491.
3. Naoyuki Kitamura, Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Kohei Fukumi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, 査読無, Bismuth nano-particle dispersed organic composite for optical components, Proc. SPIE, Vol.8621 (2013) 862105/1-8.
4. Naoyuki Kitamura, Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, 査読有, Magnetic orientation of bismuth nano-particles in a transparent medium, "Innovative processing and manufacturing of advanced ceramics and composites II: Ceramics Transaction Vol.243, (2014) pp.109-116.
5. Kohei Fukumi, Naoyuki Kitamura, Junji Nishii, 査読有, Browning of bismuth borate glass by heat treatment under vacuum, J. Ceram. Soc. Jpn. 120 (2012) 599-602.
6. Naoyuki Kitamura, Kohei Fukumi, 査読有, Relationship between absorption edge and local structure around bismuth ions in bismuth-containing ternary phosphate and borate glasses, J. Ceram. Soc. Jpn. 121 (2013) 355-360.

[学会発表](計17件)

1. 平尾直樹, 北村直之, 福味幸平, 内山弘章, 幸塚広光, "ポリオール法によるビスマスナノ粒子の作製と磁気特性", 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015.3.18, 岡山大学.
2. 北村直之, 平尾直樹, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, 内山弘章, 幸塚広光, "異方性金属ナノ粒子の配列を利用した複屈折性コンポジット", The 25th Meeting on Glasses for Photonics 2015, 2015.1.30, 日本未来科学館.
3. 平尾直樹, 北村直之, 福味幸平, 内山弘章, 幸塚広光, "ビスマスナノ粒子のポリオール合成とその特性", 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2014.7.24, 大阪府立大学.
4. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, "ビスマスナノ粒子のポリオール合成と磁気異方性", 第 55 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2014.11.13,

- 東京工業大学.
5. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “ビスマスナノ粒子の磁気異方性の光学的測定”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014.9.18, 北海道大学.
 6. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “ビスマスナノ粒子の配向挙動の光学的観察”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014.9.9, 鹿児島大学.
 7. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “ビスマスナノ粒子の配向挙動の光学的観察”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.20, 青山学院大学.
 8. 北村直之, 平尾直樹, 福味幸平, 内山弘章, 幸塚広光, “ポリオール法による板状ビスマス粒子の作製”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014.3.19, 慶応義塾大学.
 9. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “磁場中で作製した板状ビスマス粒子分散複合体の光学異方性”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.18, 同志社大学.
 10. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “球状および板状ビスマスナノ粒子を分散した複合体の光学特性”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013.9.4, 信州大学.
 11. Naoyuki Kitamura, Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, “Optical properties of bismuth nanoplates embedded polymer composite”, 7th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, 2013.6.20, Yokohama.
 12. Naoyuki Kitamura, Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, “Magnetic orientation of bismuth nano-particles in transparent medium”, 10th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology, 2013.6.4, San Diego.
 13. Naoyuki Kitamura, Kohki Takahashi, Kohei Fukumi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, “Bismuth nano-particle dispersed organic composite for optical components”, Photonics West 2013, 2013.2.5, San Francisco.
 14. Naoyuki Kitamura, Kohei Fukumi, Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji, Kazuo Watanabe, “Orientation of bismuth nanospheres under high magnetic field”, The 2nd International Conference of AUMS, 2012.10.3, Nara.
 15. 北村直之, 高橋弘紀, 茂木巖, 福味幸平, 淡路智, 渡辺和雄, “ビスマスナノ粒子含有有機複合体におけるビスマスの磁気配向と特性”, 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2012.10.26, 北海道大学.

16. 北村直之, 福味幸平, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “強磁場下における球状ビスマスナノ粒子の配向”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012.9.21, 名古屋大学.
17. 北村直之, 福味幸平, 高橋弘紀, 茂木巖, 淡路智, 渡辺和雄, “強磁場下における球状ビスマスナノ粒子の配向現象”, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012.9.13, 愛媛大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 1 件)

名称: ビスマス粒子を含む複合体及びその製造方法
発明者: 北村直之
権利者: 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2012-184076
出願年月日: 平成 24 年 8 月 23 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
北村直之 (NAOYUKI KITAMURA)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・上級主任研究員
研究者番号: 10356884
- (2) 研究分担者
福味幸平 (KOHEI FUKUMI)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員
研究者番号: 80357897
- (3) 連携研究者
高橋弘紀 (KOHKI TAKAHASHI)
東北大学金属材料研究所・附属強磁場超伝導材料研究センター・助教
研究者番号: 60321981