

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560845

研究課題名(和文)高極性有機物によるフェライト中のスピン制御

研究課題名(英文)Spin control in ferrite by organic molecules

研究代表者

末松 久幸 (Suematsu, Hisayuki)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30222045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：NiFe₂O₄の有機物吸着による電気的、磁気的特性変化を利用したデバイス作製のため、NiFe₂O₄結晶質ファイバー、バルク体、薄膜を開発し、その有機物吸着前後の物性変化に関する研究を行った。NiFe₂O₄多孔質バルク体において、電気抵抗率温度依存性を1桁以上変化させる酢酸ブチル量は1200μl以上であることが分かった。また、NiFe₂O₄多孔質薄膜において、ギ酸が最大の18.4%の磁化変化を示すことが判明した。これらの電気抵抗率および磁化変化は、NiFe₂O₄粒子表面に吸着した極性分子による電界効果によってキャリアとスピンの量や向きが変化したことにより引き起こされたと考えられた。

研究成果の概要(英文)：Crystalline and porous NiFe₂O₄ fibers, bulks and thin films were developed to investigate their electronic and magnetic property changes upon organic molecule adsorption. In NiFe₂O₄ porous bulks, the amount of butyl acetate to induce an electric resistivity change more than one order of magnitude is 1200ul. In NiFe₂O₄ porous thin films, formic acid adsorption causes 18.4% of magnetization change. These electric and magnetic property changes are caused by a field effect from adsorpted molecules on NiFe₂O₄ grains to change the amount of carriers and the direction of spins.

研究分野：無機材料

キーワード：多孔体 電気抵抗 磁性 有機物吸着

1. 研究開始当初の背景

ニッケルフェライト (NiFe_2O_4) は、通常 p 型の半導体であり、室温付近では 55emu/g の高い飽和磁化と $10^9\Omega\text{cm}$ の低い電気伝導を示す。さらに、塩素などの電気陰性度の高いガス分子が吸着することにより、キャリア密度と電気抵抗率が大きく変わることが知られていた。

代表者らは、 NiFe_2O_4 超微粒子開気孔多孔質焼結体の電気抵抗率が 1-3 桁変化する場合があることを見だし (Suematsu et al., *J. Mater. Res.*, 19(2004) 1011)、これがエステルやアルコールなど、比較的分極の小さな有機物の付着ですら発現すると結論した (Suzuki, Suematsu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 661)。この際、有機物の沸点の違いにより、電気抵抗率温度依存性の極小値が変化し、これにより、分子分別性を有することを見だした。さらに、オレイン酸付着により、粒径変化以外の原因で飽和磁化が 6% 変化することを明らかにした (Kurosawa, Suematsu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 01BE11)。この特徴を活用すれば、 NiFe_2O_4 超微粒子薄膜に有機物の吸脱着を可能にすれば、有機物の分極による電界効果で電気抵抗率変化のみならず、磁性変化も有する特異なデバイスを作製できることを着想した。これらの結果を踏まえ、下記の日標を設定した。

2. 研究の目的

(1) NiFe_2O_4 多孔質薄膜作製法開発

(2) NiFe_2O_4 多孔質薄膜の 1 桁以上の電気抵抗率変化を有する有機物種と量の測定

(3) NiFe_2O_4 超微粒子への有機物吸脱着による電気伝導・磁性変化機構探索

3. 研究の方法

(1) 多孔質 NiFe_2O_4 薄膜、超微粒子、ファイバー作製

スピンコート法による NiFe_2O_4 多孔質薄膜作製

硝酸ニッケル(II)六水和物と硝酸鉄(II)九水和物をクエン酸水溶液に溶解し、これにエチレングリコールを加えて 190 に加熱して重合させた。これを銀基板に滴下し、回転数 2000-8000rpm でスピンコートにより塗布した。これを大気中 410 で脱気し、その後 700-1200 に加熱して結晶化させた。

エレクトロスピンニング法による NiFe_2O_4 ファイバー作製

酢酸ニッケル(II)四水和物と酢酸鉄をポリビニルアルコール水溶液に溶解した。これを 21 ゲージの針を有する注射器から射出した。+15kV のバイアスをかけた Al 金属板の上に Si 単結晶基板を設置し、この上で射出させたファイバーを回収した。これを大気中 600 2 時間加熱することにより結晶化させた。

(2) NiFe_2O_4 多孔質体の電気抵抗率変化

粒径 6nm の市販の NiFe_2O_4 超微粒子を $\phi 20 \times 5\text{mm}$ に成形し、室温大気中 600 1 時間加熱することにより多孔質体を作製した。これに様々な有機物を滴下した。電気抵抗の測定には、電圧計のインピーダンスの影響を受けにくい 2 端子法を利用した。多孔質体の上下面に金スパッタし、この上に銀ペーストで金線を接続した。これを大気中 1 /min で 400 まで昇温することにより電気抵抗を測定した。多孔質体に一定電圧を印加し、その電流を検出限界 10nA の電流計で測定することにより抵抗を算出した。

(3) NiFe_2O_4 多孔質体上の有機物吸着による飽和磁化変化

NiFe_2O_4 超微粒子の有機物吸着による飽和磁化変化

粒径 6nm の市販の NiFe_2O_4 超微粒子 30mg に、炭素数 1-8 のカルボン酸を 25 μl 塗布し、磁束計にて室温で最大印加磁場 18000Oe で磁化を測定した。この際、秤量誤差を少なくするため、測定用試料カプセルに超微粒子を入れて秤量した後カルボン酸を NiFe_2O_4 粒子に滴下・塗布し、その後磁束計に試料を設置した。

NiFe_2O_4 多孔質薄膜の有機物吸着による飽和磁化変化

(1) で作製した多孔質薄膜に、(3) で得た最も大きな磁化変化を発現させたギ酸を塗布した。この後(3)と同様な方法で磁化測定を行った。この際、最初にギ酸塗布前の薄膜の磁化を測定し、測定後の薄膜にギ酸を塗布して再度磁化測定を行うことにより、有機物塗布のみによる磁化変化の寄与を測定した。

4. 研究成果

(1) NiFe_2O_4 多孔質薄膜、超微粒子、ファイバー作製

スピンコート法による NiFe_2O_4 多孔質薄膜作製

Fig.1 に様々な温度で焼成した薄膜の X 線回折図形を示す。すべての試料に基板の Ag のピークが現れているが、700 と 800 で焼成した試料には Ag 以外のピークは現れていない。一方、900 で焼成した試料には NiFe_2O_4 のピークが生じている。ここで、Ag の融点は 961 でありこれ以上の温度での焼成は困難であるため、900 を焼成温度とした。

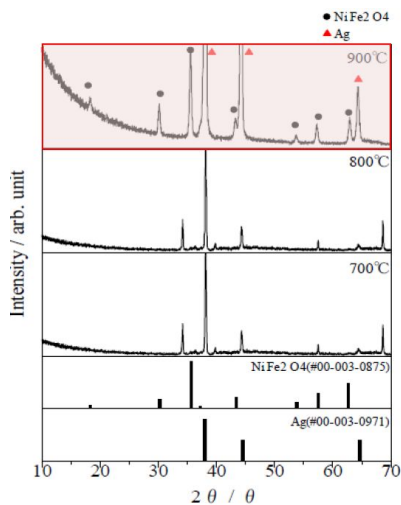
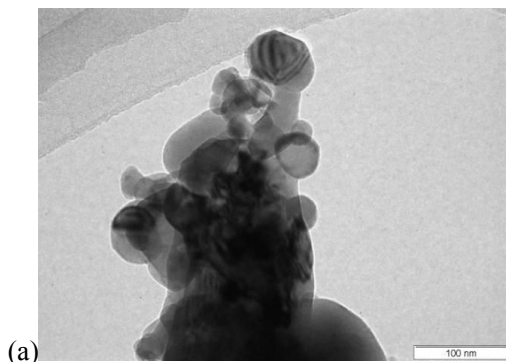
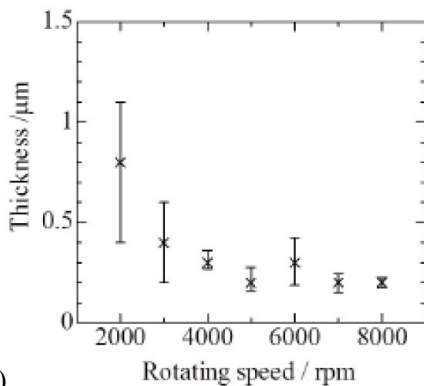


Fig.1 NiFe₂O₄ 多孔体薄膜の X 線回折図形

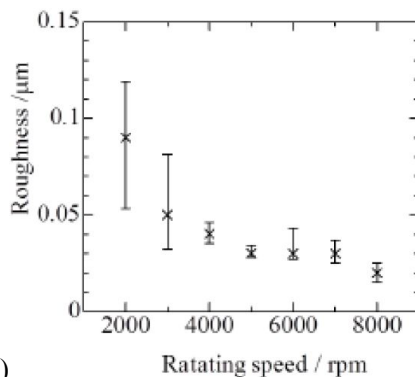
Fig.2(a)にこの薄膜から剥離させた試料の透過型電子顕微鏡明視野像を示す。粒径 20-100nm の結晶化した NiFe₂O₄ が見られた。Fig.2(b)と(c)にスピコート時の回転速度を変化させた際の薄膜の膜厚と表面荒さを示す。これにより、粒径と同程度の荒さを有する結晶化した NiFe₂O₄ 薄膜が作製できたことが判明した。(3-2)ではこの製法で作製した NiFe₂O₄ 多孔質薄膜を使用することとした。



(a)



(b)

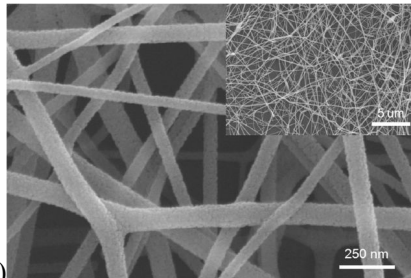


(c)

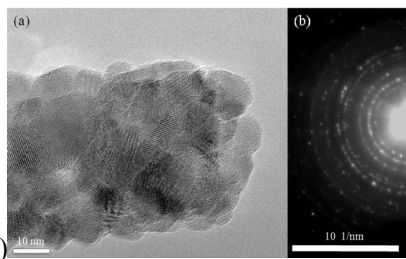
Fig.2 NiFe₂O₄ 多孔体薄膜の(a)透過型電子顕微鏡明視野像、(b)膜厚、(c)表面荒さの回転速度依存性

エレクトロスピンニング法による NiFe₂O₄ ファイバー作製

Fig.3(a)に作製したファイバーの走査型電子顕微鏡像を示す。太さ 50-100nm で長さ 20μm 以上のファイバーが見える。Fig.3(b)にこの透過型電子顕微鏡明視野像を示す。ファイバー先端は直径 10-30nm の粒からなっている。電子回折図形から、これらの粒は結晶化しており、NiFe₂O₄ であることが判明した。



(a)



(b)

Fig. 3 NiFe₂O₄ ファイバーの(a)走査型電子顕微鏡像、(b)透過型電子顕微鏡格子像と電子回折図形

(2) NiFe₂O₄ 多孔質体の電気抵抗率変化

Fig.4 に酢酸ブチルを 200-2000μl 滴下した NiFe₂O₄ 多孔質体の電気抵抗率の温度依存性を示す。190 以下で抵抗率の温度依存性曲線が s 字を描いている場合があるが、これらは低温での電気炉の温度制御の不調による影響と考えられた。さらに昇温すると、300 まで電気抵抗率は単調に減少し、それ以上で抵抗率が急減した。この抵抗率の傾きの変化は、10-80 の温度範囲で続いた。この間の抵抗率減少量は、滴下量 1200μl で 2 桁に

達した。その後、電気抵抗率は上昇に転じた。アルコールでの予備実験から、抵抗率が減少を始める温度が NiFe_2O_4 多孔質体試料表面に吸着した有機物の脱着と考えられている (Suzuki, Suematsu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 661)。これにより、酢酸ブチルでは1桁以上の電気抵抗率変化による有機物検知は $1200\mu\text{l}$ 以上で可能なことが判明した。

NiFe_2O_4 単結晶の電気抵抗率温度依存性の測定結果から、 NiFe_2O_4 の電気伝導はキャリアのホッピングによると考えられている (Whall et al., *Phil. Mag.*, 50 (1984) 689)。有機物吸着によってキャリアの易動度は変化しないと予想でき、実際に測定した活性化エネルギーは有機物有無で 0.38eV から 0.39eV しか変化しないことから、この電気抵抗率変化は極性有機物吸着による電界効果でキャリア密度の差が生じ、これによって引き起こされたと考えられた。

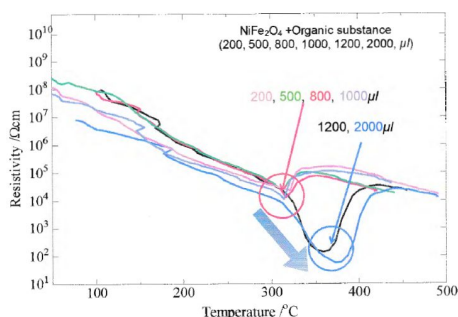


Fig.4 酢酸ブチル塗布 NiFe_2O_4 多孔質体の抵抗率

(3) NiFe_2O_4 多孔質体上の有機物吸着による飽和磁化変化

NiFe_2O_4 超微粒子の有機物吸着による飽和磁化変化

Fig.5 に様々な炭素数 (n) のカルボン酸を塗布した NiFe_2O_4 超微粒子の磁化を示す。有機物なしの試料では、 18000Oe での磁化が 32.6emu/g だったのに対し、 $n=8$ のオクタン酸を塗布した場合、これが 31.8emu/g に低下した。塗布する有機物の炭素数を少なくして行くに従い磁化が減少し、 $n=1$ のギ酸では 30.1emu/g となった。

オレイン酸塗布した NiFe_2O_4 超微粒子の磁化変化は、スピンの偏向または固着によると考えられている (Berkowitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1975) 594)。炭素数の減少は、分子の長さと分極の増加を伴う。よって、 NiFe_2O_4 粒子表面に吸着する分子数増加または吸着分子の電界効果によってスピンの偏向あるいは固着し、磁化が変化すると推察された。

これより、 NiFe_2O_4 の表面吸着によって最大の磁化変化を引き起こすカルボン酸はギ酸であることが判明し、(3) ではこれを NiFe_2O_4 多孔質薄膜に塗布することとした。

NiFe_2O_4 多孔質薄膜の有機物吸着による飽和磁化変化

Fig.6 にギ酸を塗布した NiFe_2O_4 多孔質薄膜の磁化を示す。ギ酸塗布していない試料に比べ、 18.4% の磁化減少を示すことが判明した。

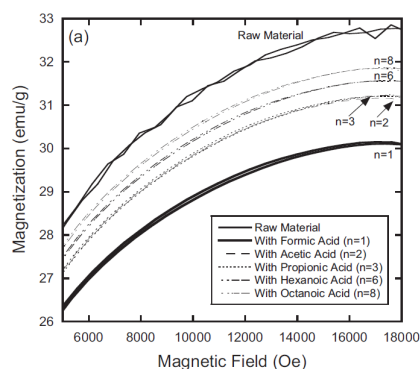


Fig.5 カルボン酸塗布 NiFe_2O_4 超微粒子の磁化

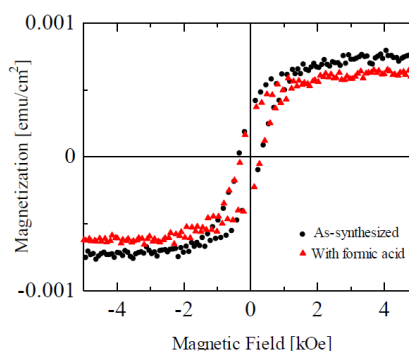


Fig.6 ギ酸塗布 NiFe_2O_4 多孔体薄膜の磁化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. R. Kurosawa, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara, Y.-K. Jeong and K. H. Kim, "Promotion of Grain Growth in NiFe_2O_4 by Annealing with Oleic Acid", *Curr. Appl. Phys.*, 12 (2012) S68-S70.
2. J. Zhang, R. Kurosawa, H. Suematsu, T. Nakayama and S. S. Kim, "Synthesis of Nickel Ferrite Nanofibers via Electrospinning with Iron Acetate as an Iron Precursor", *Metals Mater. Intern.*, 18 (2012) 505-508.
3. R. Kurosawa, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara, S. Satokawa, Y. Yasukawa, and X. Liu, "Variations in the Saturation Magnetization of Nanosized NiFe_2O_4 Particles on Adsorption of Carboxylic Acids", *J. Asian Ceram. Soc.*, 2 (2014) 41-43.

6. 研究組織

(1)研究代表者

末松 久幸 (SUEMATSU, Hisayuki)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30222045