

気相生成した金属ナノ粒子の磁気測定

(慶大理工¹、JST-CREST²) O杉山 彰教¹、田口 洋介¹、三井 正明¹、中嶋 敦^{1,2}

【序】直径が数から数百 nm 程度の金属ナノ粒子は、バルクや原子とは大きく異なる物理的、化学的性質を示すことが知られている。例えば、気相中のニッケルナノ粒子の磁気モーメントが、粒径の減少に伴い振動しながら次第に増大することが報告されている[1]。こうした金属ナノ粒子が示す磁気特性の理解は、原子とバルクの間領域に関する基礎的な知見を与えるだけでなく、記憶媒体などへの応用上の観点からも重要である。これまでの金属ナノ粒子の磁気特性に関する研究は、主に配位子を含む複合系に対して行われてきたが、表面が清浄な金属ナノ粒子が本来有する磁気特性を精密に評価した研究例は少ない。そこで本研究では、レーザー蒸発法によって真空中に生成させた清浄なニッケルナノ粒子を低圧電気移動分級法 (LP-DMA) を用いて粒径選別し[2]、大気暴露させることなくブロッキング温度、保磁力といった磁氣的性質を評価することを目指した。

【実験】円盤状ニッケルディスクに Nd^{3+} : YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm, 50 mJ/pulse, 30 Hz) を集光してナノ粒子を生成させ、LP-DMA を用いて 3–7 nm 程度のナノ粒子負イオンを選別した。選別したナノ粒子を SEM 用導電性カーボンテープ上に 1.5–6 時間蒸着し、石英チューブ内に封入した。このようにして作製した清浄な粒径選別ニッケルナノ粒子試料を 300 K から 2 K までゼロ磁場下で冷却 (ZFC) し、その後 300 K まで昇温し、続いて 100 Oe 磁場印加下で 300 K から 2 K まで冷却 (FC) しながら磁化の温度依存性 (ZFC/FC 曲線) を超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計を用いて測定した。さらに 300, 130, 60, 5, 2 K の各温度において、–5,000 から 5,000 Oe の範囲で磁化の磁場依存性を測定した。また、実際に作製した粒径選別ニッケルナノ粒子を透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) を用いて観測し、蒸着後のナノ形状・粒径分布および凝集状態についての評価を行った。

【結果と考察】図 1 に、SQUID 測定時と同一の条件で作製したニッケルナノ粒子の TEM 像を示す。その画像から蒸着後のナノ粒子は、基板上で凝集した構造体 (2 次粒子) を形成していることが分かった。

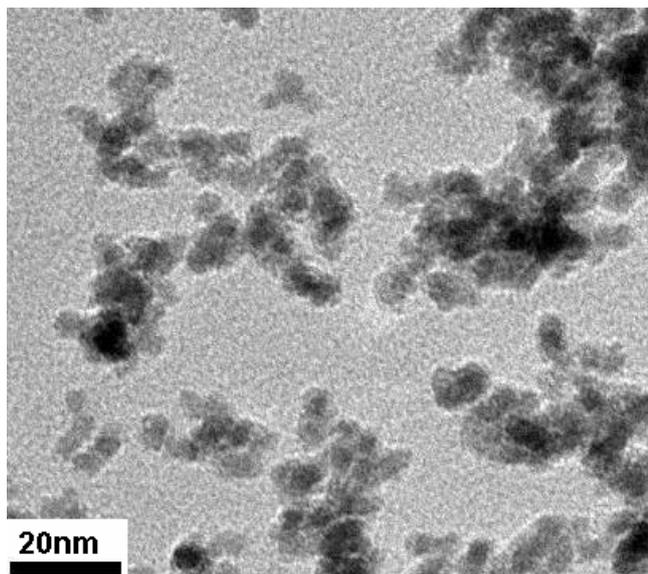


図 1 生成したニッケルナノ粒子の TEM 画像

図 2 に、このニッケルナノ粒子試料の磁化の温度依存性（ZFC/FC 曲線）を示す。120 K 付近から ZFC 磁化と FC 磁化の値に差が現れはじめ、より低温になるに連れてその差が大きくなっていく様子が観測された。このことから本研究で作製したニッケルナノ粒子試料のブロッキング温度が約 120 K であることが分かった。

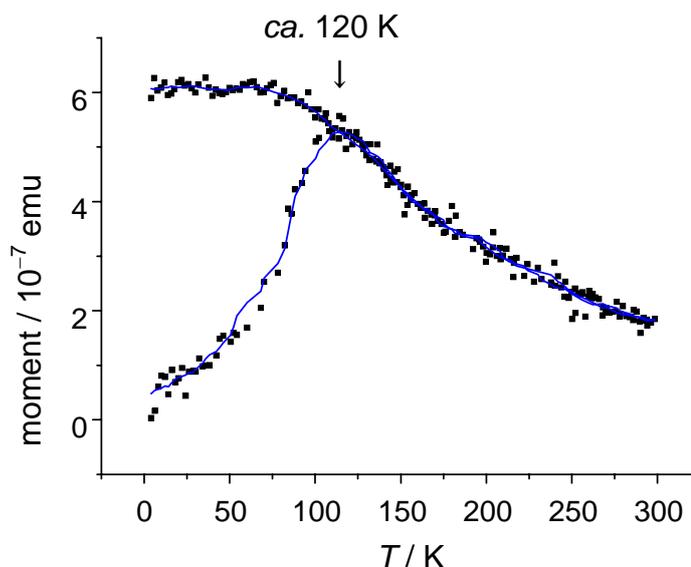


図 2 ニッケルナノ粒子の ZFC/FC 曲線
(印可磁場: 100 Oe)

過去の研究から、液相合成によって作製された配位子保護ニッケルナノ粒子の場合では、粒径 10–15 nm ではブロッキング温度が、配位子や測定条件により異なるが

80–115 K 程度であることが分かっている[3, 4]。本実験で作製した配位子フリーの清浄ナノ粒子試料に対して得られたブロッキング温度 (120 K) は、1 次粒子の粒径 (粒径 3–7 nm) が小さいにも関わらず、配位子保護ニッケルナノ粒子のブロッキング温度と比べて高温領域に存在する。一般に配位子には、局所的に磁気モーメントを低減させる効果があることが知られていることから、本研究のブロッキング温度の高温化は、配位子除去の効果であると考えられる。ただし、本試料の蒸着状態では、図 1 に示したように、ニッケルナノ粒子間の強い相互作用 (凝集) によって、2 次粒子が多数生じており、ブロッキング温度にもこの 2 次粒子の磁気特性が含まれている可能性を検討する必要があると考えている。

以上に示したように、本研究では、気相生成した配位子を持たないナノ粒子を粒径選別した上で蒸着し、大気暴露させることなく SQUID を用いて磁気特性を評価する手法を確立した。現在、作製したナノ粒子の粒径分散や蒸着後の凝集状態を制御しながら、1 次粒子、2 次粒子の凝集状態を区別して磁気特性を評価することを目指して方法論の高度化を進めている。

1. I. M. L. Billas, A. Châteain and W. A. de Heer, *Science* **265**, 1682-1684 (1994).; S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1141 (1996).
2. Y. Naono, S. Kawabata, S. H. Huh and A. Nakajima, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 209-215 (2006).; S. Kawabata, Y. Naono, Y. Taguchi, S. H. Huh and A. Nakajima, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6690-6696 (2007).
3. Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta and S. Gao, *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 218-222 (2005).
4. X. -C. Sun and X. -L. Dong, *Mater. Res. Bull.*, **37**, 991 (2002).