

粒子線複合照射による非平衡反応を利用した金属ナノ粒子合成制御と機能性創出

Synthetic control of new functional metal nanomaterials using non-equilibrium reactions by multiple particles irradiation

堀 史説¹⁾ 山田 智子¹⁾ 大林 浩也¹⁾ 盛国 祐太¹⁾ 松井 利之¹⁾

岩瀬 彰宏¹⁾²⁾ 千星 聡³⁾ 田口 昇⁴⁾ 田中 慎吾⁴⁾

Fuminobu HORI Tomoko YAMADA Hiroya OBAYASHI Yuta MORIKUNI Toshiyuki MATSUI

Akihiro IWASE Satoshi SEMBOSHI Noboru TAGUCHI Shingo TANAKA

¹⁾大阪府立大学 ²⁾若狭湾エネルギー研究所 ³⁾東北大学金研 ⁴⁾産総研

（概要）

ナノサイズのドメインからなる構造体の合成制御の方法として固体ターゲットにイオン照射することによるイオン照射がある。本研究ではイオン照射によるイオンの注入を異なる元素や照射条件の組み合わせによって複合的に行うことによって複合化したナノ構造体の合成制御を行っている。今回、特に互いに固溶しにくい元素の組み合わせで触媒活性や光学特性など機能性デバイスとしても注目されている Ag-Ni 系の組み合わせの合成を行い、Ag と Ni のイオン照射の順序を入れ替えることによっていずれも複合粒子が生成するが、その微細構造や光学特性について違いが生じることを見出した。

キーワード：複合ナノ粒子、非平衡、微細構造、光学特性

1. 目的

資源の少ない日本では希少金属の使用率を抑え、かつ高機能化した材料が求められている。ナノサイズのドメインからなる構造体はバルクと異なり特異な状態を示す場合があるが、これは配置の周期性の低さから量子効果と呼ばれる電子状態に特異な状態を示すためである。これに加えナノサイズの構造体はその形や複合化などによってもさらに特異な性質が現れる場合もある。ナノ粒子の合成法の1つとして固体へのイオン照射が挙げられる。固体へのイオン照射では、照射時にイオンとして注入されるイオンの堆積と同時に局所的な高エネルギー状態が生じ、その後極めて短時間でエネルギーが分散するため非平衡状態のままの凍結が起こる場合がある。この現象を利用することで従来生成困難な非平衡状態のナノ構造体合成が可能であると考えられる。しかし、各種照射条件と生成粒子の状態の関係は複雑であり統一的な解明がまだなされていない。中でも、複数のイオンを注入した場合の合成ナノ粒子の形状や構造を精密に制御するのは難しい。そのため、本研究ではイオン照射で固体内に直接複数の異なる金属イオンを注入し、ナノ粒子の複合化とその制御に関する知見を得ることを目的とし、生成粒子の状態や特性について評価を行なっている。今回、特に固溶しにくい元素の組み合わせで触媒活性や光学特性など機能性デバイスとしても注目している Ag-Ni 系の組み合わせの合成を行った。複合化制御パラメータの一つとして着目しているのが異種イオンの照射順である。同一試料に対し各イオン照射注入の順序を入れ替えることで生成する複合粒子の微細構造およびその特性との関連性についてほとんどわかっていない。本年度は特に照射順序に起因する微細な局所構造の違いについて解析を行なった結果を報告する。

2. 実施方法

照射ターゲット材として透明な SiO₂ 高純度アモルファスガラスを使用し、量子科学技術研究開発機構高崎研究所 TIARA のイオン注入器にて注入後のイオンの堆積深さが等しくなるようにエネルギーを調整し 380 keV の Ag と 200 keV の Ni イオンを同一ターゲットに対して室温で順番に照射を行なった。照射量は Ag を 6×10^{16} /cm²、Ni を 1×10^{17} /cm² それぞれ照射した。単イオン照射試料に加え、照射順序の影響を調べるためこれらの照射順序を入れ替えた試料を作成した。イオン照射後の試料に関して光吸収測定 (UV-vis)、微小角 X 線回折 (GIXD)、分析電子顕微鏡 (TEM-EDX) 観察、高エネルギー加速器研究機構 BL27 にて Ni-K 吸収端による X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。

3. 結果及び考察、今後の展開等

図1は、各照射順でAgとNiを注入後のSiO₂の垂直透過光による光吸収スペクトルである。AgとNiをそれぞれ同じエネルギーで同比率の原子数を注入しているにもかかわらず、吸収スペクトルに違いが見られた。この違いについて、X線回折ではいずれも面心立方構造のAgに近い位置に回折ピークが現れるが、その位置が完全には一致していなかった。そこで局所構造を比較したのが図2のX線吸収微細構造測定（EXAFS）のスペクトルである。この図から第一配位に該当するNi-Ni原子の結合数がNiのみ注入して合成したナノ粒子に比べいずれの照射でもNi-Ni結合が減少し、さらに照射順を入れ替えたことによって異なっていることがわかる。すなわち、Niを先に注入した方がNi-Ni結合が多く、逆ではNi-Ni結合数が少ない状態になっている。すなわち、これはAgを先に注入するとNi-Ni結合が減っていることから生成した構造体の一部が合金化し、そのため格子面間隔にズレが生じたと考えられる。各照射順で合成したナノ粒子の分析電子顕微鏡写真を図3に示す。いずれの照射順でも同じ深さにナノ粒子が生成しているが、粒径分布と複合状態に明らかに違いが見られる。Niを先に注入した場合は、比較的粒径が均一Niを中心、NiがAgが覆うコアシェル粒子が生成している。一方、Agを先に注入した場合、粒径がやや不均一でNiとAgとがやや混合し表面にAg粒が覆っていた。これはXAFSの結果とも対応しており、Ni, Ag順で生成したコアシェルではNi-Ni結合が多く、一方のAg, Niの順番で注入した場合Ni-Ni結合が少ないのは、NiがAgと混合した状態で合金化したためと考えられる。このような違いはAgとNiの拡散速度の差が原因ではないかと考えられる。今後、各元素の拡散の違いと照射順の形成過程への影響をモデル化することで、合成粒子制御と特性制御に繋がる可能性が期待できる。

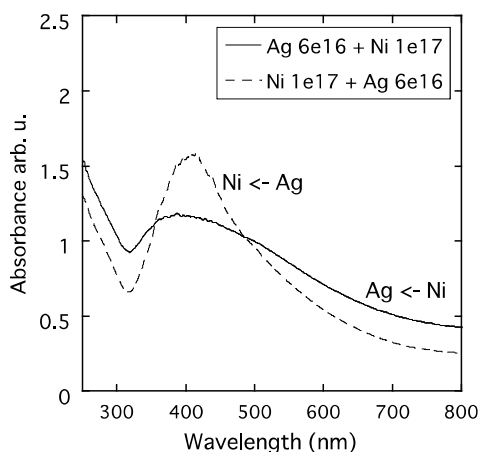


図1 Ni, Ag イオン照射した SiO₂ の光吸収スペクトル

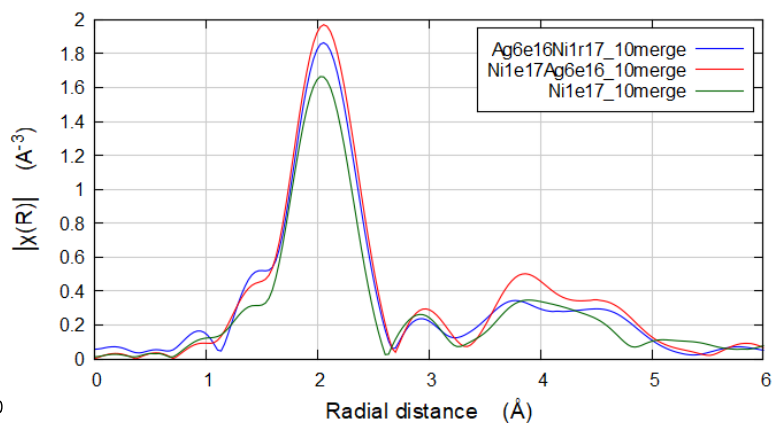


図2 Ni, Ag イオン照射した SiO₂ の Ni 吸収端による EXAFS 測定結果

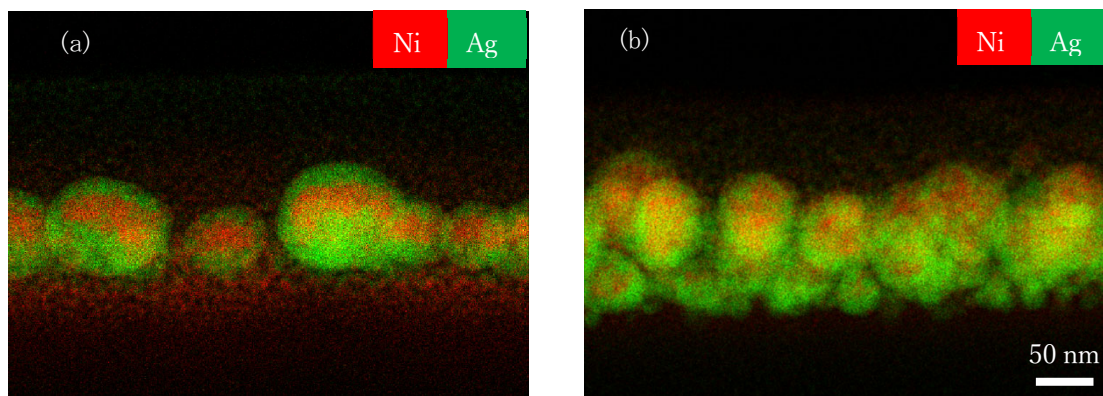


図3 各イオン照射順で生成したナノ粒子の電子顕微鏡 EDS 像 (a) 照射順 Ni, Ag、(b) Ag, Ni

謝辞

本研究は量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の TIARA 施設供用により実施されました。施設のスタッフの皆様に感謝致します。