

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⁾ 松尾 駿之介¹⁾ 森 祐輔¹⁾ 世山 将大¹⁾

松井 利之¹⁾ 岩瀬 彰宏¹⁾ 石川 法人²⁾ 田口 昇⁴⁾ 田中 慎吾⁴⁾

Fuminobu HORI Hiroya ODAYASHI Shouta HIRAYAMA Toshiyuki MATSUI

Akihiro IWASE Norito ISHIKAWA Takeshi WADA Hidemi KATO Noboru TAGUCHI Shingo TANAKA

¹⁾大阪公立大学 ²⁾原子力研究開発機構 ³⁾東北大学金研 ⁴⁾産総研

（概要）

ナノサイズの構造体は単独粉体および固体内領域いずれの場合においても、バルクとは異なる性質を示す場合が多い。そのようなナノ構造体の合成制御法として固体ターゲットにイオン照射しイオンの堆積と拡散により照射中に粒子化できる場合があり、本研究では複数の異なるイオン種と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磁性などで機能性材料としても注目されている Ag-Co 系の組み合わせで各イオンを順番に透明な SiO₂ ガラスに照射することで固体内での複合粒子合成を試み Ag と Co の複合粒子の複合化に成功した。

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

ナノ材料はバルクとは異なりその膨大な比表面積と量子サイズ効果による特異な電子状態の観点から新たな機能性材料として注目されている。特に量子サイズ効果については、離散的なエネルギー準位の形成に伴う電子励起や集団運動により、バルクにはない特異な光吸収や磁性などを生じる場合がある。一般的なナノ材料は、構造体単体が粒子化した粉末として扱うものが多いが、固体内でもマトリクスとは異なる状態のナノ領域を創成することで機能性をバルク材料に付与することが可能である。このようなナノ構造体の特異性はサイズに依存するだけでなく、格子欠陥や内部の歪み、形状、結晶構造、合金状態など様々な要因によっても変化する。粉末のナノ粒子と異なりバルク内でナノ領域を制御した場合、その取り扱いも容易であることからナノ領域制御したバルク材は新しい材料開発に繋がる。粒子線照射は局所的な高密度エネルギーの注入と照射粒子を堆積させることでことができ、注入イオンを構成元素とするナノ構造体の合成も可能である。本研究は固体材料に対し様々な条件でイオン照射を行うことによりイオンの堆積や、照射効果によるマトリクス原子の擾乱などの効果を利用することでナノ領域の制御による新規機能性材料創出を目指している¹⁾。今年度は Ag と Co のナノ複合化を試みた。この2元系は触媒効果などが期待されるが²⁾、図1に示すように室温では固溶しない。そこで2種類のイオンを SiO₂ に照射し固体内生成物の状態と微細構造を評価した³⁾。

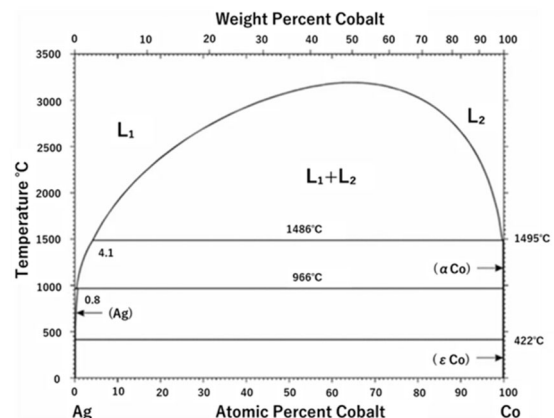


図1 Ag-Co 二元系合金状態図

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 Co イオンを同一ターゲットに対して室温で Co, Ag の順番に

照射を行なった。照射量は Ag を $6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 、Co を $6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 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）、X 線回折（XRD）、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 2 に照射注入後の試料の XRD パターンを示す。Co のみの注入では明確なピークが現れず、Ag イオン注入後に fcc-Ag を示すブラッグピークが観察された。またこのプロファイルには Co のバルクを示すピークは観察されなかった。図 3 に Co→Ag の順番に照射した試料の EDX 元素マッピング像を示す。Co→Ag の順で照射した試料は粒径が約 50nm の主に Ag を主体とした粒子が均一深さに生成し、Co も Ag 粒子位置に偏析しているように見える。図 4 には粒子が主に生成している領域の同一深さ方向に対する各元素の存在割合をグラフ化した。この分布から Co 原子の局在位置が粒子化している Ag の位置と良く対応している。すなわちこの照射順で Co と Ag が複合化したと考えられる。その形成過程は図 5 のように考えらる。Co は Ag とは異なり、Co 単体注入のみで大きな粒子を形成しないが、そこに後から Ag を注入すると Ag の拡散集合過程において Co 原子も集合し Ag 粒子付近に複合化したと考えられる。ただし複合化した Ag と Co は固溶しにくいと相分離した状態になったのではと考えられる。

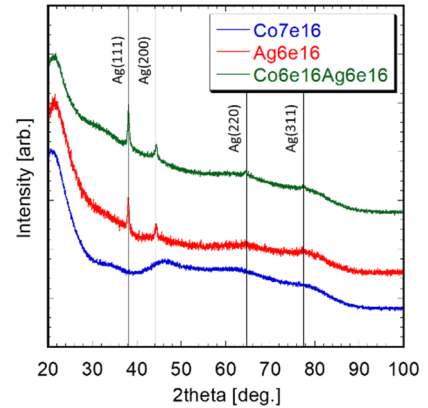


図 2 SiO₂に Co, Ag 順にイオン注入した試料の XRD 回折パターン

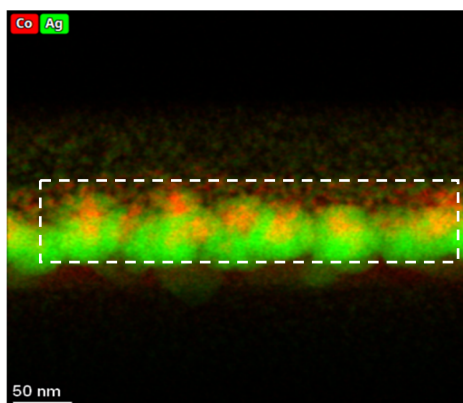


図 3 SiO₂への Co, Ag の順にイオン注入して生成した微粒子の STEM-EDX 分布像

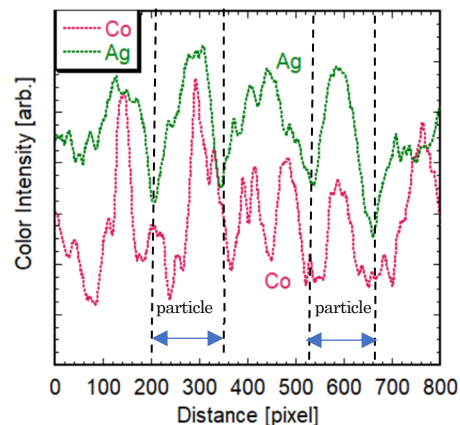


図 4 EDX 分布像の点線部で囲った領域の Ag と Co の濃度分布

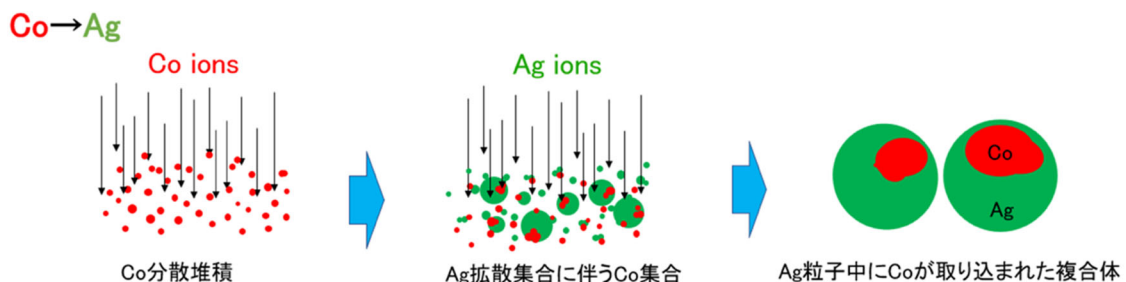


図 2 SiO₂中の Co, Ag イオン注入による生成微粒子の形成過程のモデル図

4. 引用(参照)文献等

- 1) T. Yamada, K. Fukuda, S. Semboshi, Y. Saitoh, H. Amekura, A. Iwase, F. Hori, Nanotechnology 31, (2020) pp.1-12.
- 2) R.J.Kalbasi, A.Khojastegi, ChemistrySelect 3 (2018) 12666–12675.
- 3) S.Matsuo, A.Iwase, T.Matsui, R.Yagura, T.Yamada, N.Taguchi, S.Tanaka, S.Semboshi, F.Hori, Nuclear Instrment and Methods in Physics Research B 549(2024) 165278.