

イオン照射による固体内金属ナノ領域改質制御と機能性材料開発

Control of metal nano-region modification in solids by ion irradiation and development of functional materials

堀 史説¹⁾ 松尾 駿之介¹⁾ 田中 龍太郎¹⁾ 松井 利之¹⁾ 岩瀬 彰宏¹⁾
山本 春也²⁾ 田口 富嗣²⁾ 田口 昇³⁾ 田中 慎吾³⁾

Fuminobu HORI Shunnosuke MATSUO Ryutaro TANAKA Toshiyuki MATSUI

Akihiro IWASE Shunya YAMAMOT Tomitsugu TAGUCHI Noboru TAGUCHI Shingo TANAKA

¹⁾大阪公立大学 ²⁾量子科学技術研究開発機構 ³⁾産業技術総合研究所

(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。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。これまで、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 と Co イオンを順番に透明な SiO₂ ガラスに照射することで複合粒子の合成に成功した。今回、イオンの照射順序によって生成する複合体の状態や特性の違いについて評価検討を行った。

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

金属ナノ粒子は、量子サイズ効果等により、バルク金属とは異なる新機能を持つ可能性がある。金属ナノ粒子は、その特性が形状・構造・合金状態等によって大きく変化することから、導電材、磁性材料、発光材料、触媒材料等の用途で幅広く使用され、近年注目を集めている¹⁾。本研究では、金属ナノ粒子の合成方法の一つとしてイオン注入法を用いた。イオン注入法とは、加速したイオンビームを照射し、固体内に粒子添加を行う方法である。この手法の特徴は、イオン種、加速電圧、注入量、照射順序等の制御パラメータが多い点と室温処理でも熱的非平衡構造体の合成が可能である点が挙げられる。これまでの研究では、アモルファス SiO₂ 中において通常では全く固溶しない Ag-Ni 系金属の二重イオン照射による合金化に成功しており、二重イオン照射によって SiO₂ 中に形成されたナノ粒子は照射順序によって異なる粒子を形成することも判明した。現在は触媒効果などが期待される Ag と Co の2元系複合化²⁾を目指し、これまで Co-Ag の照射順で複合化に成功した³⁾。この2元系も通常常温では全く固溶しない。本研究では、これまで述べた研究成果を踏まえ、Ag と Co のイオン照射の照射順序を入れ替えた際の生成粒子の違いについて評価検討した。

2. 実施方法

ターゲット材は 5mm×5mm×1mm の高純度アモルファス SiO₂ ガラスを用いた。この SiO₂ に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イオン注入のための照射を行った。照射エネルギーは注入後のイオンの堆積深さが等しくなるように TRIM にて堆積深さを計算することで Ag は 380 keV、Co は 200 keV に固定し、照射順 Co, Ag に対し逆の照射順 Ag, Co の順番での照射を行なった。(以下、Ag→C 照射試料を AgCo、Co→Ag 照射試料を CoAg と表記) 照射量は Ag を 6×10¹⁶ /cm²、Co を 6×10¹⁶ /cm² それぞれ照射した。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 1 に Ag, Co のみのイオン照射および AgCo, CoAg 照射試料の UV-vis 測定結果を示す。Co のみ照射試料

は吸収ピークが現れず表面プラズモン吸収(SPA)が生じるほどの集合体を形成していない。Agのみ照射は400nm付近にAg粒子生成に起因するSPAが、550nm付近にはAg粒子同士が接触することにより現れる[]吸収ピークが現れた。CoAg試料またはAgCo試料にはいずれも400nm付近にAg粒子のSPAとみられる吸収が現れたが、それぞれのSPA分布もAgのみとも一致しなかった。これは、形成された粒子は単純なAg粒子ではなく、基本構造はAgであるがCo粒子内に関与した複合化し、しかも照射順に依存して状態も異なっていると考えられる。図2はAgCo試料とCoAg試料のCo吸収端によるXAFS測定結果を示す。Coバルク金属については2.2Å付近にCo-Co結合を示す配位が観測された。これを指標に見ると、Co-Agで顕著な第一配位のCo-Coの結合の数に比べAgCoの方が少ないことがわかる。さらに図3にSTEM-EDXによるEDSマッピング画像をそれぞれ示す。CoAgではAg内にCoが取り込まれた明らかに複合体が確認できるが、AgCoではAg粒子とCoの分布には明確な相関は見られない。したがって、Coの照射のみではCoは拡散が起こりにくいため集合しにくいため、Coを先に注入すると後に注入したAgの拡散集合にCo拡散も誘起されてAg粒子内に集合するが、Agを先に照射した場合は後から注入したCoは先に生成したAg粒子内部に照射時に停止した位置付近での短範囲のみの拡散によるCo原子同士の結合のみがAg粒子内にとどまった状態であると考えられる。

以上の結果から、生成粒子の状態は照射順に強い依存性があり、照射中に注入された原子の拡散が起こりにくいイオンを先に注入し、後から拡散の顕著なイオンを注入すると先に注入した原子拡散が誘起され、逆の順序で注入すると拡散しにくい原子は少ない数ではあるが、先に形成した粒子内に比較的分散した状態で複合化することがわかった。

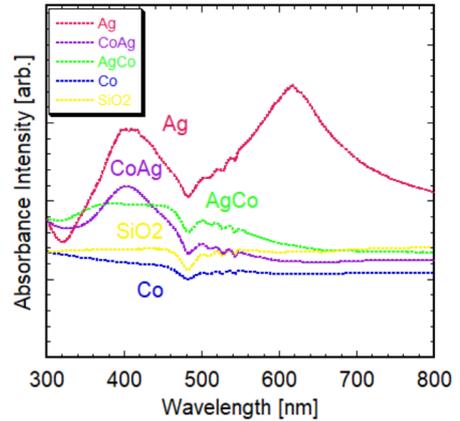


図1 SiO₂にAgCo, CoAg, Ag及びCo照射した試料の吸光度測定結果

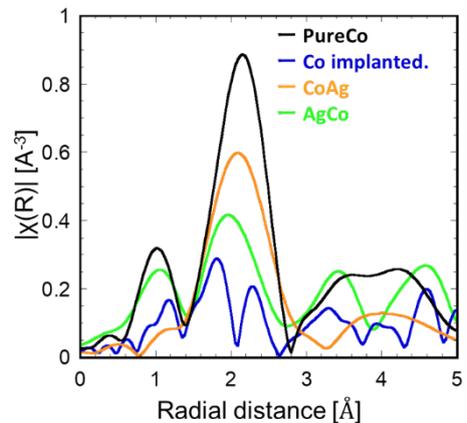


図2 SiO₂にAgCo, CoAg及びCo照射した試料のCo吸収端XAFSの結果

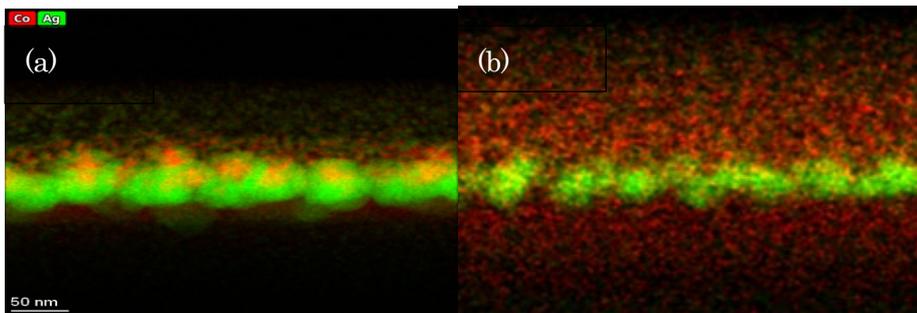


図3 SiO₂に対し照射順序を入れ替えてCo, Agイオンを照射注入して生成した微粒子のSTEM-EDX分布像 (a) Co→Ag, (b) Ag→Co.

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 Instrument and Methods in Physics Research B 549(2024) 165278.