

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⁾ 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⁾ 八巻 徹也²⁾

Fuminobu HORI Ryutaro TANAKA Toshiyuki MATSUI

Akihiro IWASE Shunya YAMAMOT Tomitsugu TAGUCHI Tetsuya YAMAKI

¹⁾大阪公立大学 ²⁾QST**(概要)**

ナノサイズレベルの金属粒子は光学的、磁氣的、化学的特性などバルクと異なる特性を有する。これらの特性を誘引するためにサイズ、形状、合金化とその複合状態などを制御することが新しい機能性材料の創成に繋がる。その方法として固体ターゲットに対するイオン注入法である。この方法では、高密度のエネルギーとイオンを同時に材料に注入し、条件によっては非平衡状態の凍結によって準安定な特異な状態の粒子合成制御が可能である。本研究では板材の SiO₂に室温では固溶しない Ag-Co 系において、Ag イオンと Co イオンを順次注入することで複合化したナノ粒子の合成に成功しており、本年度はこれらのイオンの注入エネルギーを変えることで生成する複合体の状態や構造、および光学特性について評価した。その結果、同じ照射順でも注入エネルギーが異なることで生成した構造体の状態に違いが見られた。

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、発光特性、光吸収特性、磁気特性、触媒活性などの点で多くの魅力的な性質を有している。これらの特性は、粒子のサイズ、形状、化学組成(合金系)、およびバルク材料には現れない複雑な電子状態に由来し、これを量子サイズ効果(久保効果)と呼ぶ^[1]。イオン注入法は、固体中に異種原子を注入する手法の一つであり、高密度のエネルギーとイオンを同時に注入する手法である。一般的に、イオンビームを固体に照射注入するだけではナノ粒子は生成しない。しかし、SiO₂に Ag イオンを注入すると照射中に拡散集合が起こりナノ粒子を形成することがわかっている。この点に注目し我々の研究では、室温で非固溶な Ag-Co 系において各イオンを順次照射することにより複合ナノ粒子の合成を試みてきた。結果として、それぞれのイオンの照射順序によっても異なる状態の複合体が合成されることがわかっている^[2]。本研究ではこれらの Ag および Co イオンの SiO₂ 基盤への順次照射注入によって生成する複合粒子の形態、構造、ならびに光学特性について注入するイオンのエネルギー依存性について評価考察を行なった。

2. 実施方法

非晶質 SiO₂ガラス基板(5mmx5mmx1mm)に対し、量子科学技術研究開発機構高崎の加速器施設 TIARA のイオン注入装置を用いて室温にてエネルギーをパラメータとして条件 1 (Ag: 380 keV, Co: 200 keV)と、より低いエネルギーを照射条件とした条件 2 (Ag: 70 keV, Co: 30 keV)にて二重イオン注入を行った。照射順序は 2 通りとし Ag イオンを先に照射しその後 Co イオンを照射した試料[Ag, Co] (以下、照射順を括弧内の表記順で示し、エネルギーの高い方の条件 1 を H, エネルギーの低い条件 2 を L で表記する) と、Co イオンを先に照射し、その後 Ag イオンを照射した試料[Co, Ag]を作製した。各イオンの照射量はいずれも 6×10^{16} ions/cm² とした。照射した試料について、紫外可視吸収分光(UV-vis)、X 線回折(XRD)、高エネルギー加速器研究機構にて X 線光電子分光(XPS)および X 線吸収微細構造解析(XAFS)による微細構造及び特性評価を行った。

3. 結果及び考察

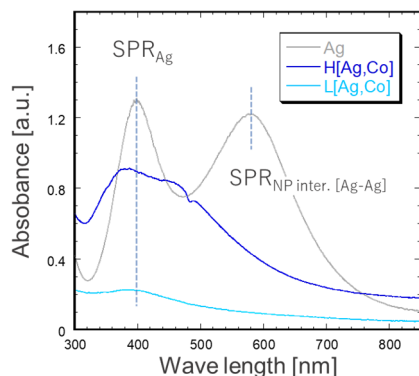


Fig.1 UV-vis spectra of SiO₂ with H[Ag], H[Ag, Co], and L[Ag, Co] irradiation.

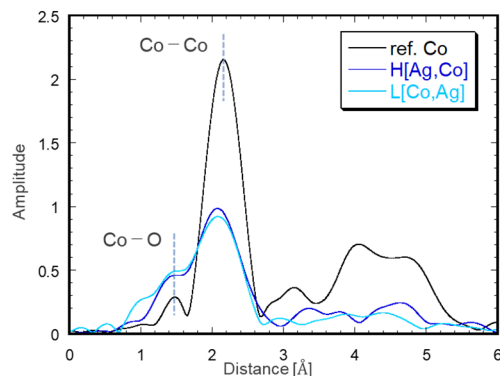


Fig.2 XAFS spectra of bulk Co, SiO₂ with H[Ag, Co] and L[Ag, Co] irradiation.

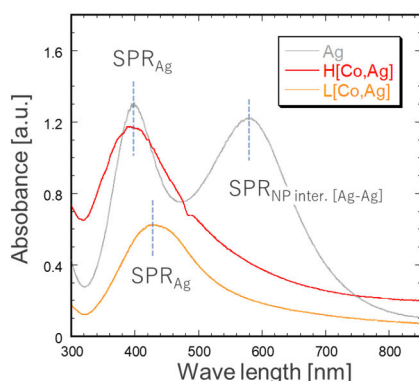


Fig.3 UV-vis spectra of SiO₂ with H[Ag], H[Co, Ag] and L[Co, Ag] irradiation.

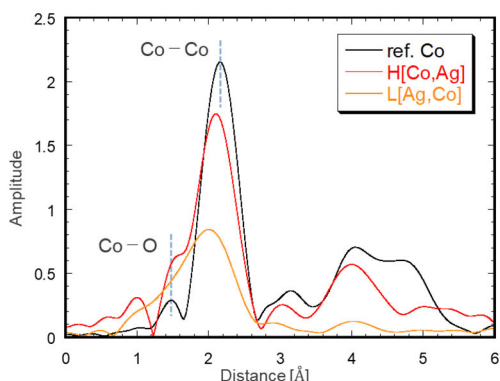


Fig.4 XAFS spectra of bulk Co, SiO₂ with H[Co, Ag] and L[Co, Ag] irradiation.

Fig.1 に Ag 単体注入と注入順[Ag, Co]でのエネルギーの異なる試料の吸光度スペクトルの比較を示す。H[Ag, Co]試料では 400nm 付近の Ag ナノ粒子の表面プラズモン(SPR)の分布に広がりが見られ、Ag 単体照射試料で見られる 600nm 付近のナノ粒子間の相互作用^[1]に起因する吸収(NP inter.[Ag-Ag])は確認されなかったが、500nm に強度の低い吸収の肩が確認できる。一方 L[Ag, Co]では全体の吸光度が小さいが 400nm 付近の Ag の SPR が見られるがそれ以外の特徴的な吸収は確認できなかった。この注入順では、注入エネルギーには関係なく Ag 粒子間の相互作用は見られなかったことから、Co によって Ag ナノ粒子間の SPR が阻害されたことが考えられる。さらに、低エネルギー注入では全く相互作用が確認できない程粒子の成長が小さくなった可能性も考えられる。すなわち、注入エネルギーが注入後の原子の拡散長にも影響している可能性がある。Fig.2 にこれらの同じ試料の Co-K 吸収端による XAFS スペクトルを示す。2.2Å 付近の Co-Co 結合を示す第 1 配位ピークは注入エネルギーによって大きな差が見られず Co 主体の構造には影響していなかった。Fig.3 は注入順[Co, Ag]の吸光度スペクトルを示す。H[Co, Ag]では 400nm 付近の Ag 単体ナノ粒子に由来する SPR が見られたが、いずれも相互作用の吸収 NP inter.[Ag-Ag]は確認できなかった。L[Co, Ag]では Ag ナノ粒子と考えられる SPR が見られるがわずかに長波長側にシフトした。これはエネルギーによる粒子サイズによる影響が考えられる。またこの注入順でもエネルギーに関係なく粒子間の相互作用は確認できず、複合化に伴う粒子の特性に大きな影響がないことが確認された。Fig.4 に[Co, Ag]の Co-K 吸収端における XAFS スペクトルを示す。この照射順では逆照射順と異なり低エネルギーの方が Co-Co 結合の第 1 配位強度が低くなった。これは、注入エネルギーによる Co 原子同士が結合できるほどの拡散が、エネルギーが低い場合には起こらないことを示唆している。以上の結果より、照射順と異なるエネルギー注入で合成する複合体合成において、次のことが示された。Ag-Co 複合ナノ粒子の合成において粒子構造にはエネルギー依存性は起こりにくい、粒径成長に影響することなどがわかった。

4. 引用(参照)文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 17, 6, (1962) 975.
- [2] S. Matsuo et al., Nucl. Inst. Meth. B, 225 (2024) 165506.
- [3] T. Yamada, K. Fukuda, et. al., *Nanotechnology*, 31, (2020) 455706.