

論文

Al₂O₃ 粒子表面に形成した Ni ナノ粒子の形態及び磁気特性の熱処理効果

赤丸悟士、田口 明、阿部孝之

富山大学水素同位体科学研究センター、930-8555 富山市五福 3190

Annealing Effect to Morphology and Magnetic Properties of Ni Nanoparticles

Deposited on the Surface of Al₂O₃ Particles

Satoshi Akamaru, Akira Taguchi, and Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 26, 2008; Accepted February 23, 2009)

Abstracts

Ni nanoparticles were deposited on Al₂O₃ particles with a diameter of 0.3 μm by the barrel sputtering technique, and analyzed the prepared samples by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The XRD pattern of the prepared sample did not show any diffraction peak assigned to the Ni metal. On the other hand, both Ni metal and NiO peaks appeared clearly in the XRD pattern of a sample annealed at 873 K for 3 hours. From TEM observations, it was confirmed that the morphology of Ni deposited on Al₂O₃ particles was not a thin film but nanoparticles with diameters of 2 nm to 20 nm and that the Ni particles partially crystallized. After annealing, Ni particles were aggregated and the average diameter became 24.2 nm. The results of TEM observation were consistent with the results of XRD measurements. The magnetic properties of Ni nanoparticles deposited on Al₂O₃ particles were also examined. The prepared samples showed superparamagnetism, which is one of the characteristic behaviors of magnetic nanoparticles. An exchange-bias effect was also observed, and the effect was reduced by annealing. The magnetic behaviors are explained by the core-Ni shell-NiO structure, which results from the creation of a passivative oxide layer on the Ni nanoparticles in air.

1. 緒言

バレルスパッタリング法は、ミクロンサイズの粒子表面に多様な金属、合金或いは酸化物を修飾できる手法として、近年様々な基礎・応用研究が行われている。本法の大きな特徴の一つとして、粒子表面に修飾する材料の形態を、薄膜状または微粒子状のどちらかに任意に選択できることが挙げられる。薄膜形態での修飾に関しては、これまで微粒子表面上に様々な金属、合金、酸化物の修飾を試みており、その修飾条件や修飾形態の詳細な検討が行われている[1-4]。一方で、微粒子形態での修飾についても、Pt、Auなどの貴金属及びその合金において検討されている[5,6]。しかし、貴金属以外の金属は、現時点では殆ど検討が行われておらず、またその形態や酸化等の詳細も把握されていない。そこで本報告では、遷移金属の微粒子修飾を試みるべく、Niを例にとりバレルスパッタリング法により粉体粒子表面へのNi微粒子修飾を行う。調製した粉体について、TEM観察、X線回折及び磁気特性の測定より、Ni修飾形態、粒径及び構造の分析を行う。加えて、これらの構造や特性が熱処理によりどのように変化するかを調べる。

2. 実験手法

試料の調製は、多角バレルスパッタリング装置により行った。真空容器内に取り付けられている多角バレル（ここでは10角バレルを使用）内に平均粒径300 nmの α - Al_2O_3 を1 g投入した。多角バレルは回転若しくは振り子動作させることが可能となっており、その動作により中に投入した粉体が攪拌される。バレルを回転させながらバレル回転軸に沿って配置されているターゲット材料をスパッタリングすることで、個々の微粒子表面全面への修飾が可能となっている。尚、今回スパッタリング時に粉体の攪拌効率を上げるため、 Al_2O_3 微粒子担体と一緒に、2本の六角棒（長さ95 mm、直径6 mmおよび4 mm）をバレル内に導入した。今回、ターゲットにはNi（99.9%、豊島製作所）を用いた。修飾条件の変化によりナノ粒子状あるいは薄膜状の形態を選択することが可能となっており、今回の試料調製条件として、RF出力100W、スパッタリング時間2時間とした。以降、この試料をNi/ Al_2O_3 試料と記す。蛍光X線測定より求めたNi/ Al_2O_3 試料のNi担持量は、 Al_2O_3 微粒子担体に対して1.4wt%であった。また、Ni/ Al_2O_3 試料の一部は、赤外イメージ炉を用いて、Arガスを流しながら873 Kで3時間の加熱を行った。この試料をHT-Ni/ Al_2O_3 試料と記す。

XRD測定は、 $2\theta=40^\circ\sim 65^\circ$ の範囲で行った。TEM観察は200 kVの加速電圧により行った。TEM観察用の試料は、エタノール中にNi/ Al_2O_3 試料を分散させた溶液を、Cuグリッド上に滴下した後、真空乾燥することにより得た。磁化測定は、5 Kから300 Kの温度領域、-1 Tから1 Tの磁場領域にて測定した。磁化の温度依存性については、試料をゼロ磁場中で5 Kまで冷却した後、磁場を0.01 T印加して昇温過程にて測定したもの（以降この測定をZFCと呼ぶ）と、300 Kにて磁場0.01 Tを印加した後、降温過程にて測定したもの（以降、この測定をFCと呼ぶ）の2種類の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1. 粒子表面に修飾したNiの形態観察

Al₂O₃粒子表面に修飾したNiの形態を調べるため、それぞれの試料についてTEM観察を行った。Ni未修飾であるAl₂O₃単体のTEM像をFig. 1(a)に、Ni/Al₂O₃試料のTEM像をFig. 1(b)に、HT-Ni/Al₂O₃試料のTEM像をFig. 1(c)にそれぞれ示した。Al₂O₃単体粒子の表面は微細な凹凸はなく、特徴的なコントラストも見えない。一方、Ni/Al₂O₃試料には、その表面に直径2 nm~20 nmの黒い斑点が修飾されていた。EDS測定より、これらの黒い斑点はNiより構成されたナノ粒子であると判った。観察できたNiナノ粒子は、粒径数nm程度の小さな粒子については半球に近い形状をしており、粒径が10 nm以上の比較的大きな粒子は角があり台形に近い形状をしていた(一例をFig. 1(b)内に矢印で示した)。つまり、比較的大きなNiナノ粒子に関しては結晶化していると推測される。HT-Ni/Al₂O₃試料では、粒径数十nm程度のNi粒子がAl₂O₃粒子表面に幾つか付着しており、Ni/Al₂O₃試料で見られたような粒径のNiナノ粒子は殆ど観測されなかった。Ni/Al₂O₃試料及びHT-Ni/Al₂O₃試料について、観察されたNi粒子の粒径(粒子の最も長い方向の径)を測定して集計した結果をFig. 1(b)及び(c)の下段に示した。Ni/Al₂O₃試料のNi粒子の粒径分布は6-8 nmを中心とした幅の

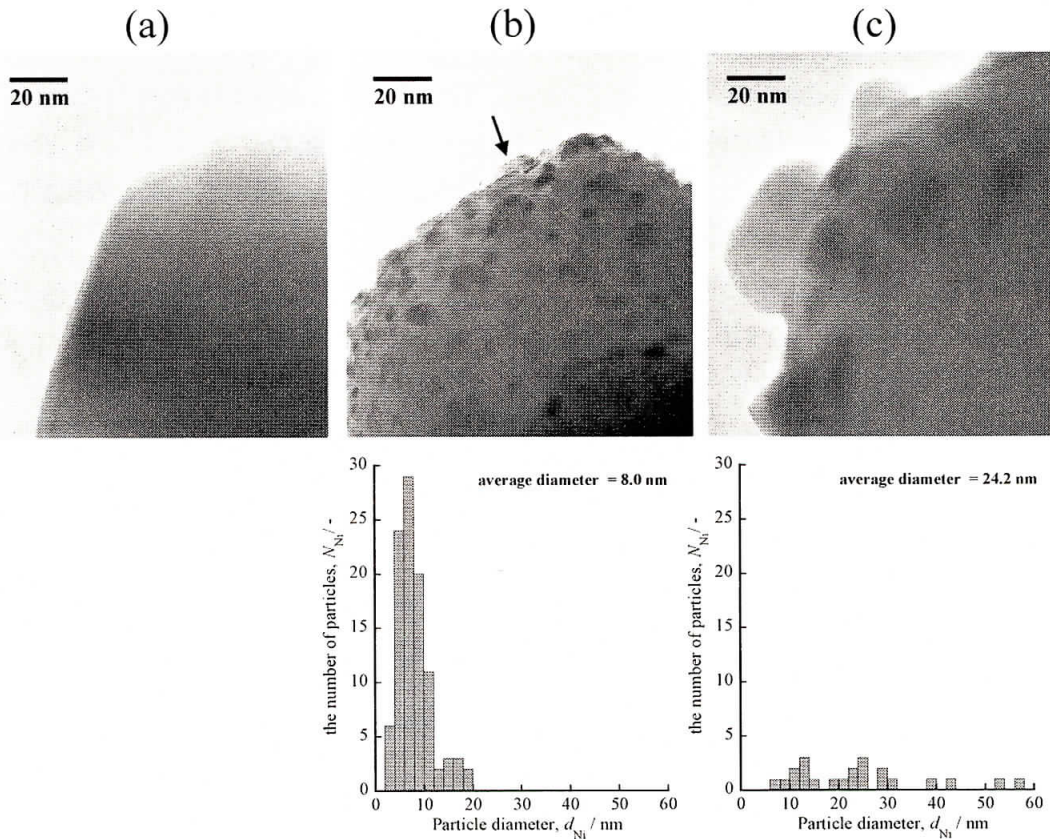


Figure 1 TEM photograph of (a) Al₂O₃ particle, (b) Ni/Al₂O₃ before annealing, and (c) Ni/Al₂O₃ after annealing at 873 K for 3 h. Lower rows show the distribution of diameter in Ni particles deposited on the Al₂O₃ surface.

狭いピークを示し、ピーク位置より長径側にわずかに裾を持つ形状をしている。計算した Ni 粒子の平均粒径は 8.0 nm であり、その内の 8 割以上が 10 nm 以下の粒径であった。一方、HT-Ni/Al₂O₃ 試料で観察された Ni 粒子の粒径分布を見ると、5 nm から 60 nm 近くまで幅広い分布をしており、その平均粒径は 24.2 nm と加熱前と比較してかなり大きな値を示した。以上の結果は、修飾時の Ni ナノ粒子が加熱処理により凝集し粒成長が起こった結果であると考えられる。

修飾された Ni 粒子について、その構造を調べるために XRD 測定を行った。Fig. 2(a)に HT-Ni/Al₂O₃ 試料、Fig. 2(b)に Ni/Al₂O₃ 試料、及び Fig. 2(c)に Ni を修飾していない Al₂O₃ の XRD パターンを示した。Fig. 2(a)、(b)および(c)の XRD パターンには同じように、*で印をつけた明瞭なピークが確認できる。以前に報告されているデータ[7]と比較することで、これは α -Al₂O₃による回折ピークであるとわかる。Fig. 2(b)に示した Ni/Al₂O₃ 試料の XRD パターンには、上に挙げた α -Al₂O₃以外の回折ピークは確認できない。しかし、Ni/Al₂O₃ 試料の XRD パターンを Fig.2(c)の Al₂O₃単体のそれと詳細に比較すると、Ni/Al₂O₃ 試料の XRD パターンにおいて、Al₂O₃単体の XRD パターンと比べて、 $2\theta=45^\circ$ 付近がわずかに隆起していることが確認できる。過去の測定データとの比較[8,9]より、 $2\theta=45^\circ$ 付近には金属 Ni の 111 回折線が現れることから、この隆起が金属 Ni の回折線であると考えられる。TEM 観察の結果を合わせると、回折線が非常にブロードであるのは Ni/Al₂O₃ 試料の Ni がナノ粒子として修飾されているためであると考えられる。次に、Fig. 2(a)の HT-Ni/Al₂O₃ 試料の XRD パターンを Fig. 2(c)の Al₂O₃単体のそれと比較すると、HT-Ni/Al₂O₃ 試料のパターンには $2\theta=45^\circ$ 及び 65° にピーク、加えて 52° に大きな隆起が確認できる。過去の測定データとの比較[8,9]より、 $2\theta=45^\circ$ のピーク及び 52° の隆起

は金属 Ni の 111 及び 200 回折線、 $2\theta=65^\circ$ のピークは NiO の 220 回折線であると判る。つまり、HT-Ni/Al₂O₃ 試料に修飾されている Ni は、金属 Ni に加えて NiO が存在するとわかった。HT-Ni/Al₂O₃ 試料で金属 Ni の回折線が明瞭に観察できるようになったのは、TEM 観察の結果と合わせて考えると、加熱により修飾した Ni が凝集したためであると考えられる。一方、HT-Ni/Al₂O₃ 試料で現れた NiO の回折線は、Ar 雰囲気中の加熱であるため加熱中の酸化はわずかであると考えられることから、元々 Ni ナ

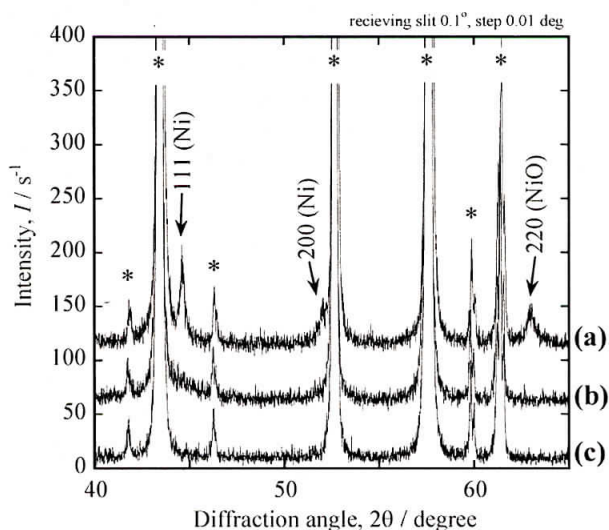


Figure 2 The XRD pattern of (a) Ni/Al₂O₃ after annealing at 873 K for 3 h, (b) Ni/Al₂O₃ before annealing, and (c) Al₂O₃ powder.

ノ粒子の表面が大気により酸化しており、加熱による Ni ナノ粒子の凝集により大気酸化による NiO が析出した結果であると推察される。Ni/Al₂O₃ 試料の X 線回折パターンには NiO の回折線が見られないが、Ni ナノ粒子の粒径が小さいために観測が困難であったのだろうと考えている。

以上より、バレルスパッタリング法により修飾した Ni は粒径数ナノメートルのナノ粒子として修飾されており、その Ni ナノ粒子は 873 K での熱処理により容易に凝集することが明らかとなった。また、Ni ナノ粒子は一部が大気により酸化していることが示唆された。

3-2. Ni ナノ粒子の磁気特性

Fig. 3(a)に Ni/Al₂O₃ 試料、Fig. 3(b)に HT-Ni/Al₂O₃ 試料の磁化の温度依存性を示す。なお、Cu セル単体の磁化は、 $B=0.01$ T で -7.5×10^{-10} Am² と測定値に比べ非常に小さな値であること、また Al₂O₃ 単体の磁化も Cu セルと同程度の値であることより、今回の測定に関しては両者の磁化を無視できる、つまり本測定で得られた磁化は修飾した Ni のみに起因すると考えた。Fig. 3(a)に示した Ni/Al₂O₃ 試料の磁化は、FC 過程での測定では温度上昇に伴い磁化が緩やかに単調減少するが、ZFC 過程では温度上昇に伴い磁化が大きくなり、200K 辺りでピークを示す。200 K 以上の温度では、温度上昇に伴い次第に FC での磁化の値に近づく。これは、典型的な超常磁性体の振る舞いである。超常磁性は磁性ナノ粒子で一般的に観察される現象であり、このことから Ni/Al₂O₃ 試料に修飾した Ni 粒子がナノ粒子の形態であることが判る。一方で、Ni 粒子の平均粒径が遥かに大きい HT-Ni/Al₂O₃ 試料に対して磁化の温度依存性を同様に測定すると (Fig. 3(b))、ZFC 過程での磁化は温度上昇に対して緩やかに単調増加するのみであり、Ni/Al₂O₃ 試料の測定で現れたピーク構造は見られなかった。これは強磁性体であるバルクの金属 Ni に近い挙動である。つまり、HT-Ni/Al₂O₃ 試料では

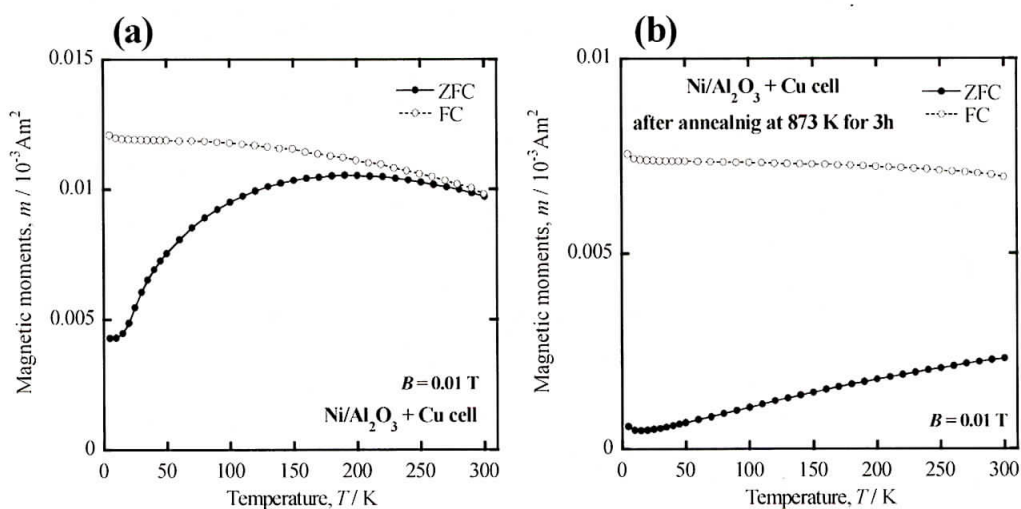


Figure 3 Temperature dependence of magnetic moments of (a) Ni/Al₂O₃ before annealing and (b) Ni/Al₂O₃ after annealing sample. The open and closed circles show the measurement results in the zero-field cooling process and in the field cooling process, respectively.

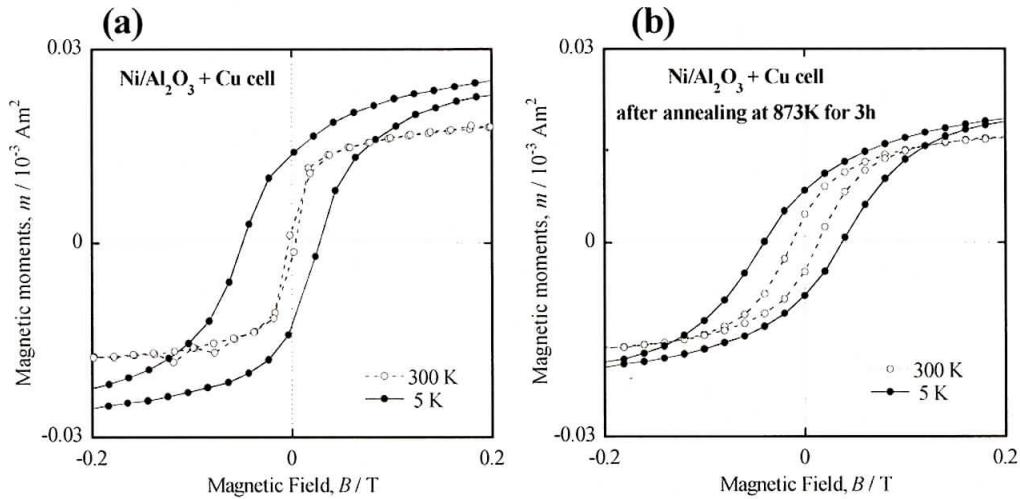


Figure 4 Magnetic field dependence of magnetic moments of (a) Ni/Al₂O₃ before annealing and (b) Ni/Al₂O₃ after annealing sample. The open and closed circles show the measurement results at the temperature of 300 K and 5 K, respectively.

加熱によるナノ粒子の凝集及び粒成長により、超常磁性が消失したと考えられる。また、磁化の値が ZFC 過程と FC 過程で大きく異なるが、これは FC 過程の測定前に行った磁化の磁場依存性測定時の残留磁化の影響であり、300 K においても磁気ヒステリシスが現れることが原因である。この事からも HT-Ni/Al₂O₃ 試料では 300 K での超常磁性が消失し、金属 Ni の強磁性が保たれていることが伺える。

Fig. 4(a), (b)に Ni/Al₂O₃ 試料及び HT-Ni/Al₂O₃ 試料の磁化の磁場依存性の測定結果をそれぞれ示す。見易さのため、Fig. 4 ではゼロ磁場近傍を拡大して示している。300 K での測定結果に注目すると、HT-Ni/Al₂O₃ 試料では強磁性体に特徴的な磁気ヒステリシスが明瞭に観測できるが、Ni/Al₂O₃ 試料ではその磁気ヒステリシスが殆ど観測できない。これは、300 K で超常磁性を示す Ni ナノ粒子が、加熱により粒成長しバルク Ni で見られる強磁性を示すようになった結果であり、上述した磁化の温度依存性より得られた結果と一致する。一方で、5 K での測定結果を見ると、Ni/Al₂O₃ 試料、HT-Ni/Al₂O₃ 試料共に、300 K と比較して大きなヒステリシスが見られる。各試料の 5 K での保磁力は、HT-Ni/Al₂O₃ 試料ではプラスとマイナスの磁場方向で等しく 0.037 T となるが、Ni/Al₂O₃ 試料では磁場の正負により異なった値を示す。これは、ヒステリシスの中心が磁場 0 の点に対して約-0.01T シフトしているためである。このヒステリシスの中心がずれる現象は、他の磁性ナノ粒子で見られるのと同様に exchange bias 効果によるものと考えられる[10]。この効果は、強磁性ナノ粒子の表面に反強磁性層或いはアモルファス層が形成されることで発生すると説明されている。今回調製した Ni ナノ粒子は、表面が反強磁性体である NiO で覆われていることが示唆されていることから、この表面の NiO と核となる Ni の相互作用により exchange bias 効果が生じていると理解できる。言い換えれば、Ni ナノ粒子表面の酸化層の存在が、磁化測定により

確認されたとと言える。尚、HT-Ni/Al₂O₃ 試料の磁化測定において exchange bias 効果が見られないのは、凝集した金属 Ni の粒径が大きいため、その強磁性がより安定し、結果として exchange bias 効果が観測できなくなったためであろうと推察している。

以上の結果より、Ni/Al₂O₃ 試料に修飾した Ni ナノ粒子の磁気特性は、磁性ナノ粒子に特徴的な超常磁性を示し、また表面酸化層の存在を反映したと考えられる exchange bias 効果が現れた。つまり、Ni ナノ粒子は NiO に覆われた構造をしていることが磁化測定より確認できた。但し、その NiO 層の厚さや構造については、今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

バレルスパッタリング法により調製した Ni/Al₂O₃ 試料の Ni の形態について XRD、TEM により観察した。修飾した Ni は粒径数 nm のナノ粒子として Al₂O₃ 粒子表面に修飾されており、加熱により大きく凝集することがわかった。また Ni ナノ粒子の磁気特性の測定結果は、Ni ナノ粒子表面の酸化層 (NiO) の存在を考慮することでよく説明できることがわかった。

参考文献

- [1] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, *J. Alloy. Compd.* **377** (2004) 194.
- [2] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, *J. Nucl. Mater.* **320** (2003) 265.
- [3] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, *J. Alloy. Compd.* **441** (2007) 162.
- [4] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- [5] H. Yamamoto, K. Hirakawa, T. Abe, *Materials Letters* **62** (2008) 2118.
- [6] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [7] JCPDS card No 46-1212.
- [8] JCPDS card No 04-0850.
- [9] JCPDS card No 71-1179.
- [10] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz M. D. Baró, *Physics Reports* **422** (2005) 65.