

球状ビスマスナノ粒子の磁気配向

Magnetic orientation of bismuth nano-spheres under high magnetic field

産総研 北村直之, 福味幸平
東北大・金研 高橋弘紀, 茂木 巖, 淡路 智, 渡辺和雄

N. Kitamura¹, K. Fukumi¹, K. Takahashi², I. Mogi², S. Awaji², K. Watanabe²

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

近年、高分子やカーボンナノチューブなどの大きな磁気異方性を有する物質の磁気配向現象が盛んに研究されている[1-2]。磁気異方性を有する導電性粒子を母材中で配向・固定させることができれば、電気的・光学的異方性を利用した光学素子、磁気センサー、導電膜などへの展開が期待できる。磁気異方性を有する粒子の中でも、金属ビスマスは大きな磁気異方性を有する金属であり、近年、ナノ粒子やナノベルトなど多彩な形状の粒子が作製されている[3]。我々は、ナノベルトの作製に成功した Wang らの polyol 合成[3]を参考にして、球状や板状ナノ粒子の合成に成功している。しかしながら、このようなビスマスナノ粒子は結晶状態であることが確認されているものの、その磁気特性が報告されていない。数 100nm オーダーのビスマス粒子であれば、室温中において数 T の磁場下で配向状態が観測されることが考えられる[4]。本研究では、粘性媒体中に分散させた球状ビスマスナノ粒子の XRD パターンを強磁場中で観察し、ナノ粒子の配向状態を観察した。

2. 実験方法

ビスマスナノ粒子は、Wang らの合成方法と同様に塩化ビスマス(BiCl_3)をエチレングリコール中で加熱することにより作製した。テンプレートにはポリビニルピロリドン (PVP)を用いた。得られた金属ビスマスの SEM 写真を Fig.1 に示す。粒子径 $350 \pm 50\text{nm}$ の球状粒子が得られていることがわかった。結晶性についての確認は行っていないが、配向時の XRD ピーク強度変化の様子から単

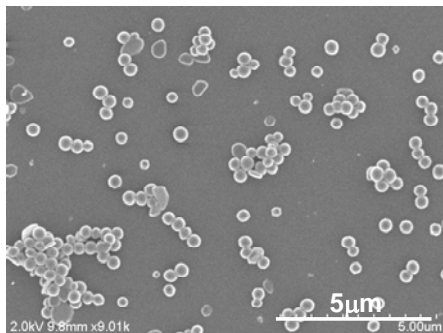


Fig.1 High resolution SEM images of bismuth nano-particles having a sphere-shape, which were prepared by the polyol process described in ref. 3.

結晶であると考えている。約 40mg のナノ粒子は約 0.1Pa・s のシリコンオイル 1ml 中に超音波を用いて分散させた。ナノ粒子の配向状態の観察は強磁場中での XRD が測定可能な CSSM-5T を利用して行った。Fig.2 中の挿入図に示した PMMA 製の液体用セル(厚さ約 1mm)を作製し、液体試料をシリンジで注入した。X 線の入射面はポリイミドフィルムを用いた。Fig.2 に示す配置で XRD パターン($\text{Cu-K}\alpha$)を取った。5T までの磁場を鉛直上方に印加し、室温での測定を行った。

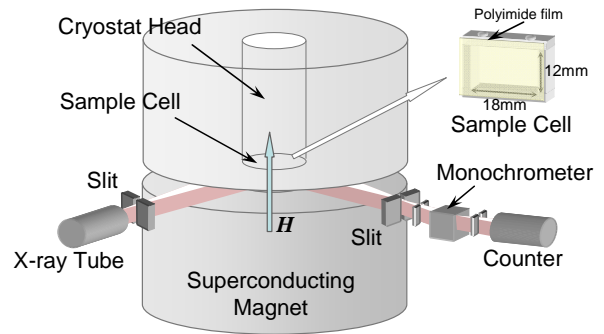


Fig.2 Schematic diagram of XRD measurement under high magnetic field equipped with a plastic cell for liquid sample.

3. 実験結果と考察

Fig.3 に 0T および 5T で観察された XRD パターンを示す。小角側に見られるブロードなパターンはセルの材料のアクリル樹脂と媒質のシリコンオイルによるものと考えられる。すべてのピークは六方晶系のビスマスに同定

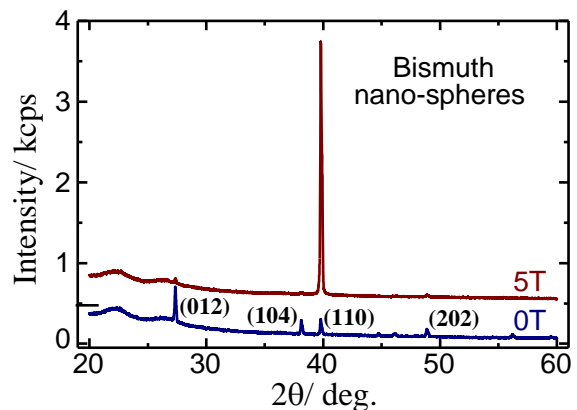


Fig.3 XRD patterns of bismuth nano-spheres in silicone oil measured under 0T and 5T.

された。図中に示した(104)ピークは 5T では消衰し、(110)ピーク強度が増加した。2 $\theta=40^\circ$ 近傍の XRD パターンを得るために最短で 30sec 要する。最も低い 0.1T に励磁した直後から数回の測定を行ってもピーク強度の時間依存性は見られなかった。従って、磁気トルクによる運動は測定時には完了していると言える。

(104)および(110)ピークの面積強度の磁場依存性を Fig.4 に示す。(104)ピークと(110)ピークはそれぞれ、0T と 5T の時の強度で規格化した。(104)ピークは約 1T で消衰した。一方、(110)ピークは 4T までは強度が増加

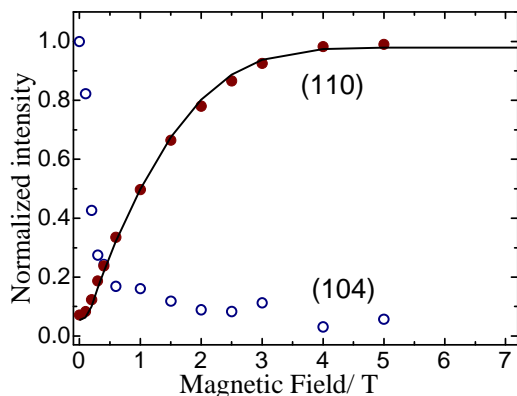


Fig.4 Dependence of the intensity of the (104) and (110) peaks of the XRD pattern on magnetic field for bismuth nano-spheres in silicone oil. A solid line represents a simulation curve with $\Delta\chi=1.4\times 10^{-5}$.

し、5T では強度変化がかなり小さくなった。

XRD のピーク強度は粒子の配向秩序がランダムの場合でもゼロにならない。c 軸(容易軸)方向に配向した粒子はピークを与える可能性があるが、(110)面が回転方向にずれている粒子は回折ピークを与えない。容易軸が磁場方向から傾いた場合でも(110)面が回折条件に合致する方向を向けばピークを与える。そこで、X 線の入射方向((110)回折ピーク)に対して容易軸が垂直になる粒子の分布確率 $P(\xi, H)d\xi$ (容易軸と磁場方向のなす角度 ξ)を計算し、(110)ピーク強度のシミュレーションを行った。計算では、回折を与える許容範囲として全値半幅 $\Delta\phi$ [deg]を導入している。これは、スリット幅や結晶性などの実験的要因を含むパラメータと解釈できる。最小二乗法で(110)ピーク強度データにフィッティングを行った(5T 時の配向度を 0.99 と仮定)結果を Fig.4 中に実線で示す。シミュレーションの結果は Fig.4 中に実線で示され、実験結果を良く再現している。異方性磁化率は $\Delta\chi=3.6\times 10^{-5}$ と計算され、文献[4]で示された値やバルク値の 5.3×10^{-5} と近い値となった。しかしながら、 $\Delta\phi$ の最適値は約 0.8[deg]であり、(110)回折ピークの幅約 0.2[deg]よりも大きい値となった。また、0T 近傍の計算強度が実際よりも小さい値となった。

4. まとめ

ビスマス球状ナノ粒子の磁気配を XRD の直接観察により確認した。0T 近傍の回折強度計算と実験値との差異や半値幅 $\Delta\phi$ に差異が残っているため、異方性磁化率の正確な解析は今後の課題である。現在、板状粒子やロッド状粒子においても測定を行なう予定である。球状粒子は粘性媒質中でも短時間で回転が終了するが、板状・ロッド状粒子では配向の時間依存性が観察できるかもしれない。

参考文献

- [1] M. Fujiwara et al., J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 2627.
- [2] S. Mamada et al., Polymer Prep. Jpn., **51** (2002) 726.
- [3] Y. Wang and K. S. Kim, Nanotechnology **19** (2008) 265303.
- [4] T. Kohama and K. Iwai, J. Phys.: Conf. Ser. **156** (2009) 012003.