

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ボトムアップ型溶液プロセスで作製した フェライト 2 次元ナノ構造体の微細構造と磁気特性
Title(English)	Microstructures and Magnetic Properties of Bottom-Up Solution-Processed Two-Dimensional Ferrite Nanostructures
著者(和文)	亀井雄樹
Author(English)	Yuuki Kamei
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10827号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松下 伸広,川路 均,富田 育義,矢野 哲司,林 智広
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10827号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	亀井 雄樹		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	松下 伸広	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	川路 均	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、ボトムアップ型溶液プロセスを用いたフェライト 2 次元ナノ構造体の合成法の開拓及びそれらの微細構造と磁気特性について記述した。本論文は 6 章から成り、以下に各章毎にその要点を記す。

Chapter-1 では、スピネルフェライトの結晶構造、磁気特性ならびにその応用について概説した後に、その殆どがナノ粒子(0 次元)、針状粒子(1 次元)ならびにバルク体(3 次元)によるものであり、シート状の 2 次元ナノ構造のフェライトは例が少ないことを述べた。磁気異方性の観点から興味深いフェライト 2 次元ナノ構造体を作製可能にするボトムアップ型溶液プロセスの開拓と、作製したフェライトの微細構造・磁気特性の評価が本論文の目的となることを述べた上で、本論文の章構成を示した。

Chapter-2 では、鉄-オレート錯体を前駆体として水熱処理することにより、厚さが 7.0~9.5 nm、面方向サイズが 50-500 nm 程度の(111)面を露出した $Fe_{3-x}O_4$ 単結晶ナノプレートの作製に成功した。磁化曲線の測定により、このナノプレートは強磁性挙動を示し、飽和磁化は 50 emu/g とバルクの約 6 割程度と十分に大きいことも明らかになった。本章で作製に成功した厚みに対する面方向サイズのアスペクト比が 50 を越える Fe_3O_4 あるいは $\gamma-Fe_2O_3$ の 2 次元ナノ構造体の報告は前例がない。このような特異な形状異方性をもつ 2 次元ナノ構造体が形成可能となった理由は、反応系内に界面となるソフトテンプレートが存在するからであり、よりアスペクト比が大きい 2 次元ナノ構造体を合成する場合にも界面の制御が重要になると考えられる。

Chapter-3 では、Chapter-2 での知見を受けて、界面形成プロセスの再構築を行い、これを用いた 2 次元フェライトナノ構造体の作製を行った。具体的には、水とシクロヘキサセンからなる液-液界面に配向した鉄-オレート錯体を水熱処理することにより $Fe_{3-x}O_4$ ナノプレートを作製し、その微細構造や磁気特性の調査を行った。TEM による詳細な観察より、反応初期段階に液-液界面に配向した鉄-オレート錯体中の COO-Fe 間の反応にて(111)面を露出した $Fe_{3-x}O_4$ 結晶核が生成され、それらが二次元方向に配向吸着を繰り返すことでナノプレートが形成されるモデルを提案した。界面を反応場に用いたプロセスにより、 $\sim 2 \mu m$ といった大きな面方向サイズをもつ $Fe_{3-x}O_4$ ナノプレートが作製可能であること、層状の結晶構造を持たない物質も高い形状異方性を有する 2 次元構造体を作製し得ることを述べた。

Chapter-4 では、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} とヘキサメチレンテトラミン(HMT)が溶解した嫌気性条件の水溶液の気-液界面に配向したオレイル硫酸イオンの単分子層をソフトテンプレートとして用いる合成手法によって、Co-Fe 酸化物ナノシートの作製を行った。加熱に伴う HMT の加水分解の促進によって水溶液中の pH が上昇することにより気-液界面の硫酸イオンが強い負電荷を帯び、静電相互作用により Fe^{2+} と Co^{2+} が吸着した後、水酸化物が生成され、温度と pH さらなる上昇に応じて Co-Fe 酸化物ナノシートが気-液界面にて形成される機構を合成プロセスの方針とした。同プロセスでは 0.8~2.0 nm という極薄の厚みに対して、平面サイズが 10 μm を越える Co-Fe 酸化物ナノシートの形成に成功した。2 つの遷移金属からなるスピネル型酸化物において、このような高い形状異方性の 2 次元ナノ構造体の作製は初の例である。さらに実験条件の変化におけるナノシートの構造への影響を検証したところ、出発原料の金属イオン濃度を変化させることで、Co-Fe 酸化物ナノシート中の Co と Fe 組成比を変化させることが可能であることを見出した。

Chapter-5 では、Chapter-2 で作製した $Fe_{3-x}O_4$ ナノプレートの磁区構造と磁化反転機構について磁気力顕微鏡を用いて調査した。 $Fe_{3-x}O_4$ ナノプレートの初期磁化状態は放射状ボルテックスであるものの、単磁区の残留磁化状態となること、孤立したナノプレートはコヒーレントな磁化反転を示すことから、 $Fe_{3-x}O_4$ ナノプレートは等方的に結晶成長したナノ粒子と比べて非常に大きな形状磁気異方性をもつことが判明した。さらにこれらの実験的な結果は LLG 方程式に基づいたマイクロマグネティクスシミュレーションによる計算結果に反映するものとなった。本研究で得られた $Fe_{3-x}O_4$ 2 次元ナノ構造体の微細磁気特性解析から、サブナノオーダーでの形状やサイズの制御が $Fe_{3-x}O_4$ ナノ材料の保磁力やヒステリシス損などのパラメーターに影響することが示唆された。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	亀井 雄樹		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	松下 伸広	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	川路 均	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the bottom-up solution-processed two-dimensional ferrite nanostructures and their microstructures and magnetic properties. It is composed of 6 Chapters in total and the brief summary of each chapters are listed below.

Chapter-1 describes the background and the objective of the thesis. The crystal structure, magnetic properties, applications and synthesis of spinel ferrite nanostructures are given as an outline.

Chapter-2 demonstrates the synthesis of magnetic iron oxide ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) single-crystalline nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate complex. The $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates had ca. 50–500 nm in lateral size and 7.0–9.5 nm in thickness with (111) plane oriented. The aspect ratio of the $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates was ca. 50 and there was no report in which such a pronounced shape anisotropy had attained for two-dimensional Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

Chapter-3 describes a hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates with micrometer-large lateral size was described utilizing liquid-liquid interface. The $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates was mainly 1-2 μm in lateral size. It was suggested the $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates were mainly formed by oriented attachment of the “seeds” nanoparticles. The investigation of the effect of solvent for this solution process suggested that liquid-liquid interface between aqueous solution and non-polar organic solvent plays an important role to synthesize $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates with large lateral size.

Chapter-4 demonstrates the synthesis of spinel cobalt-iron (Co-Fe) oxide nanosheets by anaerobic condition modified ionic layer epitaxy. Co-Fe oxide nanosheets around 0.8 – 2 nm in thickness and over 10 μm in lateral size were obtained. The nanosheets were polycrystalline spinel Co-Fe oxide. It was suggested the nutrient metal ion concentration was one of the key parameters to control the composition of spinel Co-Fe oxide nanosheets.

In Chapter-5, the magnetic domain configuration and magnetic reversal mechanisms of isolated $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates (described in Chapter-2) were investigated by magnetic force microscopy. Single domain was observed in the remnant state. The $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates exhibited single domain in remnant state and much stronger magnetic shape anisotropy than cubic nanoparticles. It was also indicated the magnetization reversal mechanism of the nanoplate was coherent rotation. These experimental observations were supported by micro-magnetic simulations.

In Chapter 6, the thesis has been summarized.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).