

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)	要約
Type(English)	Outline

2018 年 3 月

博士学位論文（工学） 要約

論文題目：Microstructures and Magnetic Properties of Bottom-Up Solution-Processed Two-Dimensional Ferrite Nanostructures
(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)

著者： 亀井 雄樹

所属： 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 物質電子化学専攻

指導教員：松下 伸広（物質電子化学専攻、物質科学専攻）

・Chapter-1 “Background and Objective of This Study”

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、その章構成を示した(Fig. 1)。

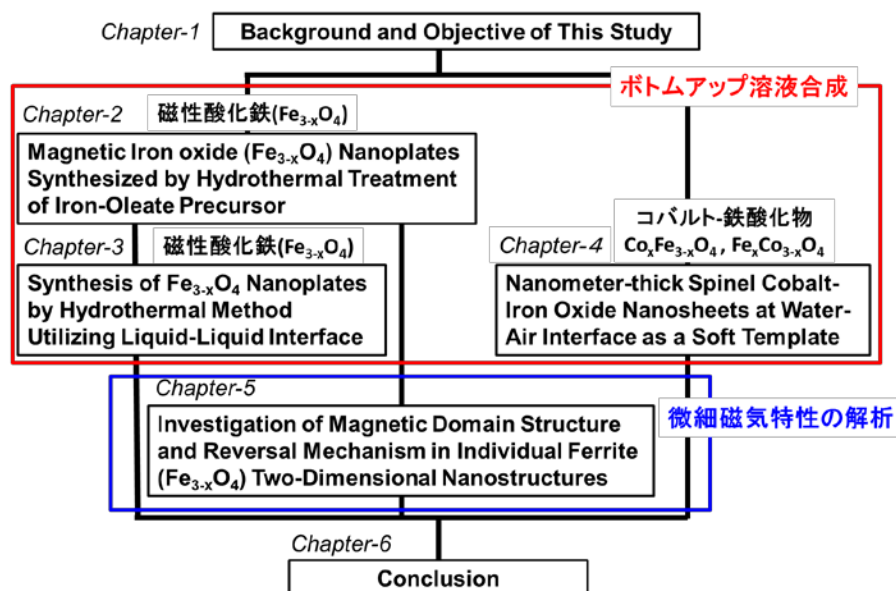


Fig. 1. Flow chart of this thesis.

•Chapter-2 “Magnetic Iron Oxide ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) Nanoplates Synthesized by Hydrothermal Treatment of Iron-Oleate Precursor”

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(Fig. 2), 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 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 単結晶ナノプレートの作製に成功した(Fig. 3(a)-(c)). 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 2 次元ナノ構造体の報告は前例がない. この様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になった理由は, 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.

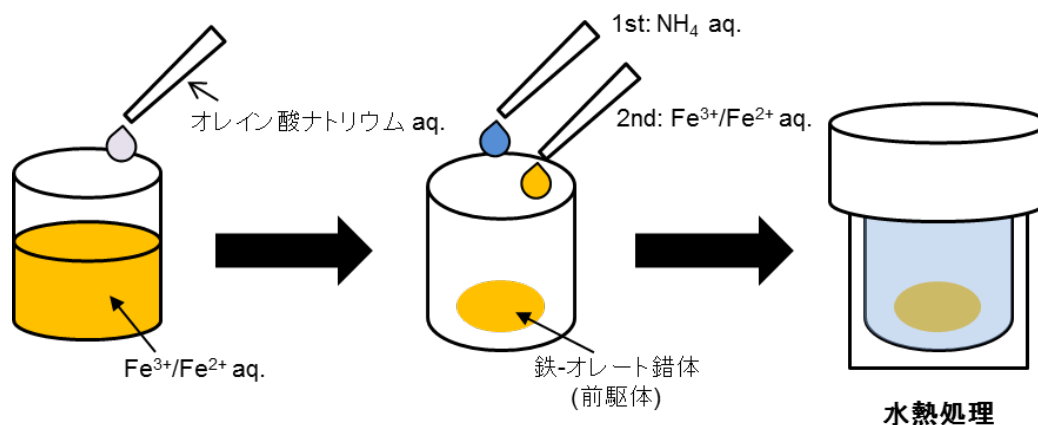


Fig. 2. Schematic illustration for the synthesis of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor.

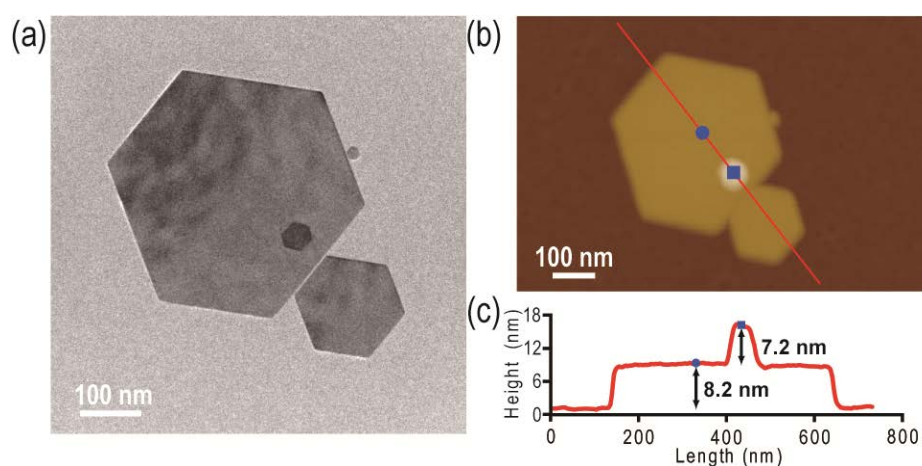


Fig. 3. (a) TEM image and (b) corresponding AFM topographic image of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor. (c) Height profile along the red line marked in (b).

1. Yuuki Kamei, Kenichi Wakayama, Yuki Makinose, Yasushi Endo, Nobuhiro Matsushita, Syntheses of iron oxide nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor and their magnetization reversal, *Materials Science and Engineering B*, 223 (2017) 70-75.

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 次元ナノフェライト構造体の作製を行った。具体的には、水とシクロヘキサンからなる液-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 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ナノプレートを作製し(Fig. 4)、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 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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、 $\sim 2 \mu\text{m}$ といった大きな面方向サイズをもつ $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ナノプレートが作製可能であること(Fig. 5(a), (b))、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 次元構造体に作製し得ることを述べた。

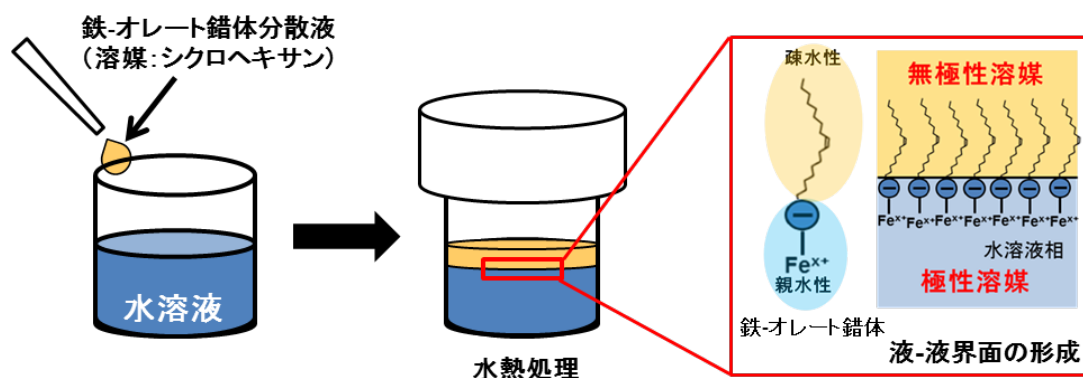


Fig. 4. Schematic illustration for the synthesis of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates by hydrothermal method utilizing liquid-liquid interface.

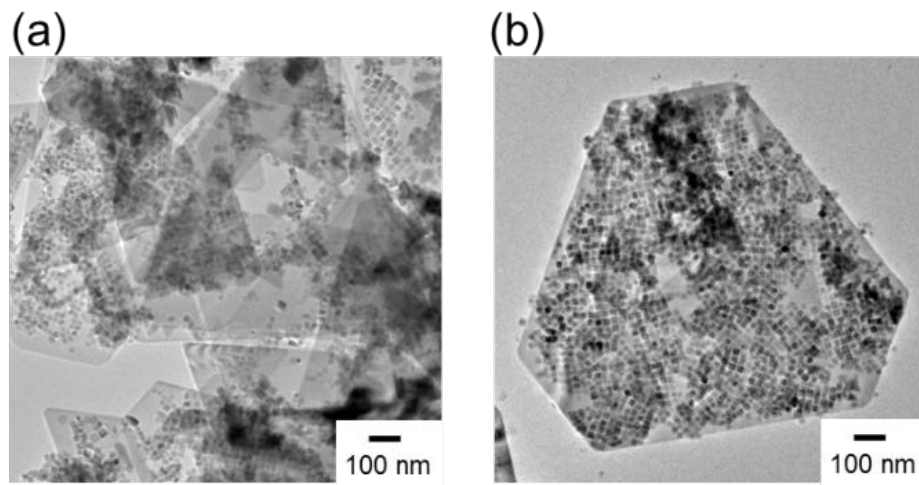


Fig. 5. (a) (b) TEM images of the $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplates by hydrothermal method utilizing liquid-liquid interface.

[Chapter-3 に関連した投稿論文]

1. 亀井 雄樹, 若山 健一, 岸 哲生, 矢野 哲司, 松下 伸広, “鉄-オレート錯体を用いた大型磁性酸化鉄ナノシート合成の検討” J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 64, 7 (2017) 372-377.

• Chapter 4 “Nanometer-Thick Spinel Cobalt-Iron Oxide Nanosheets at Water-Air Interface”

Chapter-4 では、界面活性剤を気-液界面に配向させ、これを 2 次元のソフトテンプレートとして用いた溶液法により Co-Fe 酸化物ナノシートの作製を行った。同プロセスでは 0.8~2.0 nm という極薄の厚み Co-Fe 酸化物ナノシートの形成に成功した。2 種類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を有する 2 次元ナノ構造体の作製は初の例である。

• Chapter 5 “Study toward Magnetic Domain Configuration and Reversal Mechanism in Isolated Two-Dimensional Single Crystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoplates”

Chapter-5 では、Chapter-2 で作製した $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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(MFM)を用いて調査した。 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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、残留磁化状態では単磁区構造であること、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、 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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(Fig. 6 (a)-(h)). さらにこれらの実験的な結果は LLG 方程式に基づいたマ

イクロマグネティックスシミュレーションによる計算結果(Fig. 6 (g))に反映するものとなった。本研究で得られた $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 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。

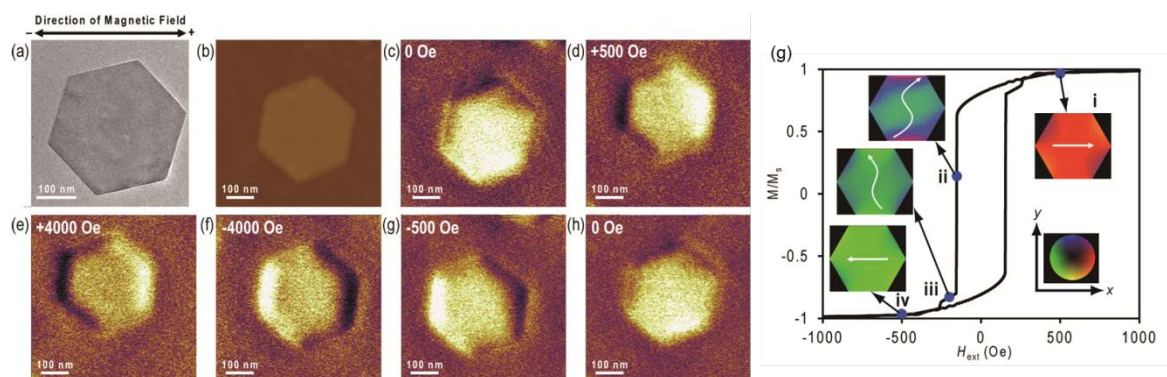


Fig. 6. Magnetic switching behavior of an isolated $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplate. (a) TEM image, and corresponding (b) AFM and (c)–(h) MFM images at different in-plane external magnetic fields (H_{ext}). The measurement sequence of the MFM images is (c) through to (h). (g) Simulated magnetic hysteresis loop of a single $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoplate. The insets (i)–(iv) shows the magnetic domain configurations at different (H_{ext}).

[Chapter-5 に関連した投稿論文]

1. Yuuki Kamei, Kenichi Wakayama, Yuki Makinose, Yasushi Endo, Nobuhiro Matsushita, Syntheses of iron oxide nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor and their magnetization reversal, *Materials Science and Engineering B*, 223 (2017) 70-75.

・Chapter-6: Conclusion

Chapter-6 では、では、本研究で得られた結果と議論を総括した。