Encapsulation of Fe Particles in Carbon Cages using Both Surface Wave Plasma and Arc Discharge Techniques

D. Sugimori, Y. Nakayama, J. Fujita, T. Yamauchi*, Y. Fujiwara*, and M. Jimbo

Daido Institute of Technology, Takiharuru 10-3, Minami-ku, Nagoya 457-8530, Japan

*Mie University, Kurima-machiya-cho 1577, Tsu 514-8507, Japan

Fine Fe particles encapsulated in carbon cages were synthesized by employing both arc and surface wave plasma discharge techniques. The size of synthesized nanocapsules ranged from several 10s nm to 10 μ m in diameter, which was approximately one order of magnitude larger than that of nanocapsules synthesized by the arc discharge method. The transmission electron micrographs revealed that the Fe particles were encapsulated in graphite shells. The selected-area electron diffraction patterns indicated that the Fe particles were single crystals. The fraction of α -Fe, g-Fe and Fe₃C components in the nanocapsules synthesized under the total gas pressure of 1.0 kPa were estimated to be 83, 6, 11 wt%, respectively.

Key words: carbon nanocapsule, surface wave plasma, single crystal

表面波プラズマとアーク放電を用いた Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルの合成とその磁気特性

杉森大祐・中山洋輔・藤田順治・山内俊和*・藤原裕司*・神保睦子

大同工業大学, 名古屋市南区滝春町 10-3 (〒457-8530)

*三重大大学, 三重県津市栗真町屋町 1577 (〒514-8507)

1. はじめに

アーク放電により LnC₂ の微粒子を内包したカーボンナノカプセルの合成が報告されて以降^{1,2)}, 様々な金属微粒子内包カーボンナノカプセルが合成され, その特性が研究されてきた. 特に磁性金属微粒子を内包したカーボンナノカプセルは, 磁気テープなど磁気記録材料への応用を念頭において, 精力的にその磁気特性や構造の研究がなされている^{3,5)}. また, 近年では高周波での利用を前提として, Ni 微粒子内包カーボンナノカプセルの GHz 領域での透磁率などの研究も行われており⁶⁾, 今後, 磁性金属微粒子内包カーボンナノカプセルの応用分野がさらに広がっていくことが期待できる.

現在までに報告されているカーボンナノカプセルの多くは炭素電極間でのアーク放電法により合成されており, その粒径は数 nm から数 100nm 程度である. この方法で合成されるナノカプセルには金属微粒子とともに炭化物微粒子も内包される. これは, 通常のアーク放電法では, 金属材料を埋め込んだ炭素電極を陽極として, 炭素と金属を同時に蒸発させてナノカプセルを合成しているためであると考えられる. 特に Fe を内包させた場合, Fe₃C 微粒子を内包したカーボンナノカプセルが合成される割合が大きくなる. Hihara らは, 500-600 Torr の He ガス圧下でアーク放電法により Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルを合成した場合, α -Fe, Fe₃C の含有量はそれぞれ 60 %, 20 % であると報告している⁴⁾. また, Masuda らは 5 気圧の He 中で同様に Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルを合成した場合, α -Fe, Fe₃C の含有量はそれぞれ 45 wt%, 30 wt% であると報告している⁵⁾.

今回, 我々は炭化物微粒子の形成をおさえて, より多くの金属微粒子を合成するために, アーク放電法で用いられる金属 - カーボン複合陽極を用いず, 金属電極間のアーク放電および表面波プ

ラズマを利用する方法で, Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルを合成し, その構造および磁気特性を評価したので報告する.

2. 実験方法

本実験で使用したカーボンナノカプセルの合成装置の概略図を Fig. 1 に示す. チャンバの上部石英ガラス窓より 2.45 GHz のマイクロ波が導入できるようになっている. また, アーク放電に用いた Fe 電極の純度は 99.9 % である. 具体的な Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルの合成手順は以下の通りである.

- (1) ロータリーポンプにより, 5 Pa 以下まで排気.
- (2) チャンバ内圧力が 0.5 kPa になるまで Ar ガスを導入.
- (3) マイクロ波 (200 W) により表面波プラズマを生成.
- (4) CH₄ ガス (20 sccm) を導入し, Ar + CH₄ プラズマを生成.
- (5) Ar + CH₄ ガス圧 (P_{total}) をメインバルブにより調整.
- (6) Fe 電極間のアーク放電により, Fe を蒸発.

本実験では P_{total} を 0.6 から 1.5 kPa まで変化させた. また, アーク放電電流 (I_{arc}) は 0.5 A とした.

Fig.1 Schematic of the synthesizing reactor.

この方法では、Fe 電極から蒸発した Fe が微粒子化し、Ar + CH₄ プラズマ中で Fe 微粒子表面がカーボンで覆われることによって、Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルが合成されると考えられる。合成された Fe 微粒子内包カーボンナノカプセルは、アモルファスカーボンなどの不純物とともに、チャンバ内壁、石英窓、Fe 電極、セラミック皿上に煤状の物質として堆積する。本実験では、Fe 電極の下に設置されたセラミック皿上に堆積したものについて、構造および磁気特性の評価を行った。構造の解析には透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD) およびラマン分光法を使用した。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。

3. 結果および考察

Fig. 2に $P_{total}=1.0$ kPa で合成されたナノカプセルのTEM像を示す。Fig. 2(a)から、Fe 微粒子がカーボンの殻に覆われていることがわかる。また、矢印の位置に空洞が存在していることが分かる。本実験においては、このような空洞を持ったナノカプセルが多数確認されている。Fig. 2(b)はカーボン殻の拡大像である。層状の構造が確認出来ることから、カーボン殻は微粒子表面にほぼ平行なグラファイト層で構成されていることがわかる。これらのグラファイト層には、矢印で示されている部分のように、欠陥や湾曲している部分が多数存在しており、ファセットの発達度が低いことがわかる。これは、比較的低い温度でグラファイト化が進行したためであると推察される。

Fig. 2 TEM micrographs of a carbon nanocapsule synthesized under $P_{total}=1.0$ kPa and $I_{arc}=0.5$ A.

Fig. 3 Selected area diffraction pattern of a carbon nanocapsule synthesized under $P_{total}=1.0$ kPa and $I_{arc}=0.5$ A.

Fig. 4 Raman spectrum.

ナノカプセルに内包されている微粒子の結晶構造を確認するために、制限視野回折の測定を行った。結果を Fig. 3 に示す。測定したナノカプセルは Fig. 2 と同じく $P_{total}=1.0$ kPa で合成されたものである。中心付近にグラファイトからの回折リングが観測されているが、それ以外は明瞭なスポットパターンであり、この微粒子が単結晶であることを示している。また、それぞれの回折スポットは α -Fe(110), (200), (1-10)面に対応しており、このナノカプセルに内包されている微粒子が bcc 構造をとっていることがわかる。

Fig. 4 はセラミック皿上の堆積物のラマン散乱スペクトルであり、合成条件は $P_{total}=1.0$ kPa である。1590 cm⁻¹ 付近にグラファイトに由来する G-band が確認でき、1350 cm⁻¹ 付近には D-band も同程度の強度で確認できている。このため、合成された堆積物にはグラファイト層で構成されているナノカプセルとともにアモルファスカーボンなどの不純物が含まれていることがわかる。

合成時のガス圧がナノカプセルの構造にあたる影響を検討するため、 P_{total} を変化させてナノカプセルを合成し、SEM 像の観察を行った。ナノカプセルの粒径は不均一であり、多くは数 10 nm 程度から数 100 nm 程度であったが、一部、非常に大きな粒径のナノカプセルが観測された。Fig. 5(a), (b), (c) は $P_{total}=1.5, 1.0, 0.6$ kPa で合成されたナノカプセルの SEM 像であり、確認できたナノカプセルの中で最大の粒径のものを含む写真である。ガス圧が高くなるにつれて、ナノカプセルの最大の粒径は増加しており、 $P_{total}=1.5$ kPa では 7 μ m 程度となっている。ガス圧が増加することで、アーク放電により蒸発した Fe の拡散が押さえられ、より大きな微粒子が成長しやすくなって、このようなガス圧依存を示すのではないかと考えている。この結果はガス圧によって平均

(a) $P_{total} = 1.5$ [kPa]

(b) $P_{total} = 1.0$ [kPa]

(c) $P_{total} = 0.6$ [kPa]

Fig. 5 SEM micrographs.

粒径を制御できる可能性を示しており、また、通常のアーク放電法では得られないような、粒径数 μm の非常に大きなカプセルの合成も可能であることも示している。

次に、 P_{total} を変化させて合成したナノカプセルの XRD パターンを Fig. 6 に示す。どのガス圧でも α -Fe と γ -Fe に起因するピークが観測されている。アーク放電法で作製された微粒子では急冷効果により γ -Fe が得られることが知られており、本合成方法でもアーク放電法と同様に微粒子の急冷過程が含まれていると思われる。アーク放電法による実験では、合成時の He ガス圧が高くなるにつれて、高温相である γ -Fe の合成割合が高くなると報告されている⁵⁾。本実験でも、Fig. 6 のように、合成時のガス圧によって α -Fe と γ -Fe の合成比が変化しているように見える。しかしながら、現在のところの ' P_{total} による α -Fe、 γ -Fe 合成比の制御' が出来るという明確な実験結果は得られていない。

$P_{total} = 1.5, 1.0$ kPa で合成された微粒子の室温での磁化曲線を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a)はそれぞれの磁化曲線である。どちらも、5 kOe の印加磁界では磁化が飽和していないことがわかる。5 kOe

Fig. 6 XRD patterns of nanocapsules.

Fig. 7 Comparison of hysteresis loops.

Fig. 8 Temperature dependence of magnetization for nanocapsules synthesized under $P_{total} = 1.0$ kPa.

での磁化はそれぞれ約 11 emu/g, 88 emu/g であり, $P_{total} = 1.0$ kPa で合成された微粒子が大きな磁化の値を示している。これは XRD の実験結果からも分かるように, $P_{total} = 1.5$ kPa で合成された微粒子の多くが γ -Fe であり, α -Fe 微粒子が非常に少ないことに起因する。Fig. 7 (b) は磁化曲線の特徴を確認するために, 5 kOe での磁化で規格化した図である。保磁力はほぼ同じであるが, $P_{total} = 1.5$ kPa の微粒子の磁化曲線の傾きは大きく, また, 若干ではあるが残留磁化も大きな値を示し, より強磁性的な傾向を示している。SEM 観察の結果は, P_{total} が高くなるに従って, 合成される微粒子の粒径が大きくなる傾向を示している。この結果を考慮すると, $P_{total} = 1.5$ kPa で合成された微粒子には, $P_{total} = 1.0$ kPa で合成された微粒子よりも, 数は少ないが大きな α -Fe 微粒子が含まれている確率が高いと考えられる。したがって, Fig. 7(b) に示されている磁化曲線の形状の違いは, 合成された微粒子の粒径の違いを反映していると考えている。

Fig. 8 に $P_{total} = 1.0$ kPa で合成された試料の磁化の温度特性を示す。この試料は Fig. 7 に示されている磁化曲線の試料とは別に作製したものであるため, 室温での磁化の値が違っている。この時に印加した磁界は 10 kOe である。昇温過程, 降温過程ともに, 約 200°C で磁化変化の傾向が変わっており, α -Fe 以外の磁性体の温度特性を反映したものであると考えられる。このような傾向はアーク放電法で作製されたナノカプセルでも確認されており^{4,5)}, Fe_3C のキュリー温度が 210°C であることから, Fe_3C 微粒子の磁気特性を反映した結果であると結論されている。したがって, この結果も同様に Fe_3C 微粒子の影響であると考えている。降温過程では約 600°C 以下になると, 昇温時よりも大きな磁化を示すようになり, 室温での磁化も昇温前よりも大きな値を示している。これは合成直後は γ -Fe であった微粒子が昇温過程で α -Fe に相変化を起こしたためであると考えられる。室温付近まで降温後, 再度昇温過程での磁化を測定した結果, 1 回目の降温過程とほぼ同じ温度プロファイルで磁化が変化することを確認した。

この磁化の温度特性の結果から, α -Fe, γ -Fe, Fe_3C の合成直後の含有率をおおまかに見積もると, それぞれ 83 wt%, 6 wt%, 11 wt% となった。ここで, α -Fe および Fe_3C の室温での磁化はそ

れぞれ 218 emu/g⁷⁾, 135 emu/g⁸⁾ であると仮定した。また, γ -Fe 微粒子は磁化 0 emu/g の常磁性体であると仮定した⁹⁻¹⁰⁾。本実験で合成された微粒子における α -Fe に対する Fe_3C の含有量の比は 0.13 であり, 他の報告^{4,5)} に比べて非常に小さい値であった。このことは, 本合成方法では, 炭化物の生成割合を低く押さえた α -Fe 微粒子の合成が可能であることを示している。

4. まとめ

表面波プラズマとアーク放電を利用して, Fe 内包カーボンナノカプセルを合成することが出来た。合成されたカーボンナノカプセルでは, カーボン殻はグラファイト層で構成されており, 内包された Fe 微粒子は単結晶であることが TEM 像の観察より確認できた。ナノカプセルの粒径は数 10 nm から 10 μm 程度まで分布していた。また, 合成時のガス圧を増加させると, 得られるナノカプセルの最大粒径が増加する傾向にあることがわかった。

$P_{total} = 1.5$ kPa で合成したナノカプセルの磁化の値は $P_{total} = 1.0$ kPa で合成したものより小さな値を示した。また, 磁化曲線の形状は $P_{total} = 1.5$ kPa で合成した方がより強磁性的な特徴を示していた。この結果は, $P_{total} = 1.5$ kPa で合成された微粒子には, $P_{total} = 1.0$ kPa で合成された微粒子よりも, 数は少ないが大きな α -Fe 微粒子が含まれているためであると考えている。

磁化の温度特性の結果を用いて, α -Fe および Fe_3C 微粒子の含有量を見積もったところ, それぞれ 83, 11 wt% であった。 α -Fe 微粒子に対する Fe_3C 微粒子の割合は他の報告に比べて小さく, 今回用いた方法により, Fe_3C 微粒子の生成を押さえて, α -Fe 微粒子の合成が可能であることが示された。

References

- 1) R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, and S. Subramoney: *Science*, **259**, 346 (1993).
- 2) M. Tomita, Y. Saito, and T. Hayashi: *Jnp. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993).
- 3) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina: *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 379 (1993).
- 4) T. Hihara, H. Onodera, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Saito, T. Yoshikawa, and M. Okuda: *Jnp. J. Appl. Phys.*, **33**, L24 (1994).
- 5) M. Masuda, K. Maeda, T. Kobayashi, S. Shiomi, Y. Fujiwara, and Y. Saito: *Jnp. J. Appl. Phys.*, **39**, L773 (2000).
- 6) X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, and J. P. Lei: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 053115 (2006).
- 7) R. Bozorth: *Ferromagnetism*, p.867 (D. van Nostrand, New York, 1951).
- 8) R. S. Tebble and D. J. Craik: *Magnetic Materials*, p.90 (Wiley - Interscience, London, 1969).
- 9) S. Chikazumi, K. Ohta, K. Adachi, N. Tsuya and Y. Ishikawa: *Handbook of Magnetic Materials* (in Japanese), p.391 (Asakura Shoten, Tokyo, 1975).
- 10) N. Saegusa, and M. Kusunoki: *Jnp. J. Appl. Phys.*, **29**, 876 (1990).

2007 年 10 月 4 日受理, 2007 年 12 月 4 日再受理, 2008 年 2 月 14 日採録