

## 合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御

### － クラスターからの物質合成をめざして －

隅山兼治（名古屋工業大学材料工学科 教授）

#### はじめに

物質の特性がナノサイズ\*の領域の原子配列で決定されることが認識されつつあり、物質の構造や組織をナノサイズで制御した新機能物質も見出されている。原子・分子あるいは巨視的物質（アボガドロ数に相当する個数の原子の集合）に比べ、ナノサイズの物質・領域は未開拓であり、今まさに、ナノテクノロジーとして様々な取り組みが始まっている。我々は、構成原子数が 100–10,000 個からなるクラスターに注目し、「サイズの揃ったクラスターの大量合成、サイズ特有の性質の探索、クラスターを素材とした物質創製・応用」をめざした。

研究チームは、合成方法（気相法と溶液法）、実験（機能性と評価法）と理論を考慮して、金属・合金クラスター、半導体・酸化物クラスター、理論・シミュレーションの 3 グループで構成した。各グループ固有の研究は、毎年 2 回の研究会で発表、相互評価し、グループ間での共同研究も実施した。具体的な研究を進めるに際して、次のような課題を掲げた。

- (1) 生成効率、汎用性の高いクラスターの生成・堆積方法の開発、
- (2) クラスターサイズの単分散化と選別、
- (3) 微小クラスターにおけるマジックナンバーの観測、
- (4) クラスターの安定性、機能性、形成過程の理論解析、シミュレーション、
- (5) クラスター表面の安定化、
- (6) 多成分クラスターの組成・構造制御、
- (7) クラスターのサイズに適合した評価方法の開発・改良、
- (8) 特異な構造、機能を有するクラスターおよびクラスター集合体の探索、
- (9) クラスターのランダムあるいは規則的配列、
- (10) クラスターならびにクラスター集合体の応用・実用化。

研究を三段跳びに例えると、最初 1 年半のホップでは 1) 2) 3)、次の 2 年間のステップでは 4) 5) 6) 7)、最後の 1 年半のジャンプでは 8) 9) 10) の課題に挑戦した。主な研究成果は以下の通りである。

#### 主な研究成果

##### A. 金属合金クラスターグループ

##### 1. クラスター気相合成装置の設計・製作と単分散サイズクラスターの作製

プラズマ・ガス中凝縮クラスター堆積（PGC）装置を試作し、平均サイズ  $d = 5 - 13 \text{ nm}$  の範囲で単分散の遷移金属クラスターの作製に成功した。ガス中蒸発法で得られる微粒子 ( $d > 10 \text{ nm}$ ) とレーザー蒸発法で得られるマイクロクラスター ( $d < 1 \text{ nm}$ ) を橋渡しするサイズのクラスターが堆積可能となった。飛行中の質量分析、基板担持状態の透過電子顕微鏡（TEM）観察によれば、クラスターは  $d \geq 5 \text{ nm}$  ではサイズ不変であるが、 $d < 5 \text{ nm}$  では基板上で合体する。

\* 1nm [ナノメートル] は 1mm の 100 万分の 1 の長さ。

## 2. Co クラスターの堆積・集合過程と超常磁性/強磁性転移の臨界サイズ評価

PGC 装置で発生させた単分散サイズ Co クラスターを基板上にはほぼ孤立堆積させたとき、室温での超常磁性/強磁性転移が  $d=8$  nm 付近で生じ、理論的予測と一致する。個々の強磁性クラスターが磁気記録単位となれば、現在より 3 桁以上記録密度が向上することを示唆している。クラスターの基板上でのランダムなネットワーク形成過程はパーコレーションとして解析でき、基板温度  $100^{\circ}\text{C}$  以上でクラスターの接触、 $300^{\circ}\text{C}$  以上でクラスター界面で接合が生じる。

## 3. クラスター安定化とコア・シェルクラスター集合体のトンネル現象

Co クラスターを形成後その表面に酸化膜を形成し不働態化した。電子顕微鏡観察、電気抵抗測定によれば、Co コアの表面に均一厚さの CoO シェルが形成され、CoO の厚さは酸素ガス導入量に依存する。この Co/CoO コア・シェルクラスター集合体は、低温で顕著なトンネル型磁気抵抗効果を示す。電気伝導度の温度変化において、高温での熱活性化過程と低温でのクーロンブロッケード型過程とのクロスオーバーが理論的に予想される  $70$  K で生じる。更に、一方向磁気異方性に加えて、Co と CoO 界面におけるランダムネスにより一軸磁気異方性が増強される。磁化緩和過程は、高温での熱型から低温での巨視的量子トンネル型へと約  $8$  K でクロスオーバーする。半導体・酸化物クラスターグループの協力を得て、トンネル顕微分光の観測を試みた。クーロンブロッケード効果は検出されたが、高ノイズのため、十分な再現性は得られなかった。

## 4. マイクロクラスターのマジックナンバー検出

レーザー蒸発クラスター源を用いて発生させた遷移金属 (Fe, Ti, Nb, Ta) 自由クラスターの質量分析によれば、原子数 7, 13, 15 のマジックナンバーが存在する。また、冷却用 He ガスに  $\text{O}_2$  ガスを混合して作成した遷移金属酸化物クラスター M-O (M=Fe, Co, Ni) において、化学組成比  $\text{M}_{13}\text{O}_8$  のマジックナンバーが観測される。理論グループの分子軌道計算によれば、M クラスター表面に O が付着した、いわば最小サイズの不働態 (ステンレス) であると推定される。

## 5. 合金クラスターの合成、クラスターの構造・磁性評価

- 2種の金属ターゲットを配置した PGC 装置により作製した  $d=5-10$  nm の合金クラスターの組成分布は、化合物形成型 Co-Al で最も狭く、規則相形成型 Co-Pt でやや広がり、均一固溶体型 Co-Pd で一層広がり、非固溶型 Nb-Ag で二山分布する。ナノ結晶材料の基礎であるナノ合金学としての展開が期待される。
- Co クラスターの X 線磁気円二色性の観測によれば、バルク状態と比べ、スピン磁気モーメントは僅かに減少するが、軌道磁気モーメントは著しく減少する。また、短波長域での磁気光学効果が増強される。
- ナノクラスターと原子状気化金属を同時堆積したクラスター分散物質は、両者の配合比を調節することにより軟磁性特性を示す。
- 先端に貴金属を蒸着させた W チップの FEM、局所電流-電圧測定により、原子レベルの曲率半径を有するナノチップが作製できることを確認した。

## B. 半導体・酸化物クラスターグループ

### 1. 半導体クラスターにおけるサイズの均一化、選別と配列

- エマルジョン法と界面活性剤の利用により、空間と時間が制限された溶液中での化学反応が進行し、 $1$  nm 以下の各種クラスターが生成可能である。また、

界面活性剤の種類や量により、粒子のサイズのみならず形状も制御でき、例えば、数 nm の球形や棒状の  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbNO}_3$  微粒子の生成が可能である。

b) 展開液を調整し、化学的相互作用を制御すると、物理的効果を主体とするサイズ選別が可能である。更に、液体クロマトグラフ法のカラム剤の選択、展開液やカラムと微粒子の相互作用を調整して、化学的サイズ選別が可能である。

c) 分子数 13、19、33 という極微小で安定な II-VI 族半導体  $\text{CdSe}$  クラスターの作製に初めて成功した。これらの安定構造は、バルクとは異なり、サイズの同定と同時に大量合成も可能であることを示唆している。

## 2. 酸化物クラスターのサイズ制御と配列、構造、異常物性

a) 数 nm サイズの  $\text{CeO}_2$  微粒子の透過電子顕微鏡、光電子分光測定によれば、表面 1 層の Ce が 3 価となる（内部の Ce は 4 価）。この表面での価数状態の変化が、クラスターの安定化、光学吸収端のブルーシフトを誘起することを、実験的に初めて明らかにし、理論グループの第一原理計算により検証した。

b) ナノメータサイズの磁性酸化物クラスターを作製するために、低温溶液中の反応を制御し、4–10 nm の範囲で単分散サイズのフェライト系磁性体微粒子を作製し、磁化曲線をサイズの関数として解析した。また、界面活性剤で安定化してクロマトグラフ法でサイズ選別すると、ファンデルワールス力で規則配列し、微粒子間の磁氣的相互作用で磁化が出現する。

## 3. クラスターと固体表面の反応機構の解析と機能物質創製

炭素クラスター  $\text{C}_{60}$  をシリコン表面に蒸着させて加熱すると、クラスターと基板間における特有の化学反応が進行し、良質な  $\text{SiC}$  膜（宇宙線に強い半導体素材の候補）が作製できる。特にシリコン(111)表面基板において成長する  $\text{SiC}$  膜は界面に数原子層のバッファー層が出来るために格子の不整合が解消される。断面 TEM 観察によれば、CVD 法に比べて完全性の高い結晶が形成される。

## 4. クラスターならびにクラスター集合体の応用

II-VI 族半導体クラスター集合体において、極めて効率の良い光電気化学触媒反応を観測した。 $\text{H}_2\text{S}$  中の  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$  微粒子に光を照射すると、 $d \approx 10$  nm の  $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$  微粒子が形成される。 $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}$  微粒子集合体を更に光照射すると、 $\text{H}_2\text{S}$  電解液が分解し、極めて高効率で水素ガスを発生する。即ち、公害物質である硫化水素の分解とクリーンエネルギー源である水素の高収率生成が同時に達成できることがわかった。現在、最適化のためのミニプラントを試作し、実用化に向けた研究を行っている。

## 5. クラスター表面構造・機能の評価方法の開発

真空中あるいは液体中に置かれたクラスターからのトンネル発光を測定する装置を制作して、 $d \approx 10$  nm の  $\text{Au}$  微粒子からの発光強度のスペクトル分布を測定した。その結果スペクトルおよび強度の観測から微粒子の局所的電子状態の量子形状効果が解析可能であることがわかった。また、この装置を用いた  $\text{Co}$  微粒子の局所的な磁気円 2 色性と磁気特性の観測に挑戦している。

## C. 理論・シミュレーショングループ

### 1. 生成過程の動的シミュレーション

2次元モンテカルロ直接法により、金属原子が他の金属原子、冷却用希ガス原子、装置の壁と衝突しながらマイクロクラスターへと成長する過程ならびに、

基板上での構造緩和過程を動的にシミュレートした。成長過程においては、原子間の相互作用、原子密度、流速、温度、冷却用ガス圧、装置の物理的大きさなどの因子が複雑に影響するが、各因子の寄与が分別できた。また、充填率、薄膜の形状が、クラスター堆積速度の影響を受けることを指摘した。

## 2. マジック数の発現理由

第一原理バンド計算により、Cu、Ti、Fe、 $M_nO_m$  ( $M=Fe,Co,Ni$ ) の最安定構造と全エネルギーを算定した。金属・合金クラスターグループで観測している金属や酸化物自由クラスターのマジックナンバーの存在を検証するとともに、その磁気状態を予測した。また、 $Al_nH_x$  について、 $n=1$  から 13 と幅広い範囲で計算を行い、マジックナンバーとその最安定構造を明らかにした。更に、Al クラスターに吸着可能な H の数を予測した。

## 3. 鉄系マイクロクラスターの磁気特性の理論的予測

鉄系マイクロクラスターの磁気モーメントや磁気異方性はバルクより大きくなる。磁気異方性を算定するタイトバインディング LDA+U モデルにより、有限温度での磁化の値を求め、実測のキュリー点を再現した。

## 4. GW 近似計算

第一原理 GW 近似計算コードに、新しくプラズモン・ポール・モデルを付加した。Na クラスター、Li クラスターの準粒子エネルギーの絶対値評価ができ、イオン化ポテンシャル、電子親和力の実験値の再現に成功した。

## おわりに

本研究を通して、単分散サイズのクラスターが効率よく作製できるようになったこと、特定サイズのクラスターが安定であること、サイズの揃ったクラスター集合体の磁性、電気伝導性、光学特性のサイズ依存性や温度変化などサイズ特有の機能性が明快になり、クラスター集合体の物質科学的な基礎と応用への基盤が確立された。特に、II-VI 族半導体の複合クラスター集合体は、エネルギー・環境の観点で重要な光触媒化学反応（高効率水素発生）を示し、実用的に有望である。これらクラスターおよびその集合体の研究成果を公開するとともに世界的視野で研究討論するため、この分野に関連した最先端の外国人研究者 10 名を招待し、平成 13 年 6 月 9、10 の両日、名古屋で International Symposium on Cluster Assembled Materials を開催した。参加者数が 105 名で、本研究チームメンバーの研究発表は元より海外からも、ユニークな研究成果が紹介され、活発な討論が交わされた。材料科学におけるクラスター集合体の重要性と将来性を確信するとともに、今後とも、互いに特徴ある研究成果を公表し合う小規模国際シンポジウムを開催しようという機運も生まれた。21 世紀初頭の重点研究の 1 つにナノテクノロジーが挙げられているが、我々は、この 5 年間に培ってきたクラスターに関する科学的・技術的基盤に立脚し、その発展に貢献したいと考えている。

最後に、この 5 年間、本研究を進めるに当たり、ご支援戴いた科学技術振興事業団、「極限環境状態における現象」筑波事務所の皆様、研究統括、領域アドバイザー各位ならびに各研究機関の事務局各位に、研究チームを代表して心より感謝いたします。