

合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御

－ クラスターの機能性について －

隅山兼治（名古屋工業大学材料工学科教授）

はじめに

物質の構造や組織をナノサイズで制御することにより、新奇な機能性が発現する可能性があり、ナノテクノロジーとして注目されている。本研究では、100－10,000個の原子で構成されるナノサイズのクラスターを素材とした物質合成に着目した。そのために、サイズの揃ったクラスターを大量合成すること、サイズに特有の機能性を見出すと同時に表面原子の増加に起因する不安定性を抑制すること、クラスター集合体の機能性の応用を探ることなどが課題となる。研究チームは、

- A. 気相法による金属・合金クラスターやその集合体の合成、磁性、電気伝導性、高輝度 X 線（放射光源）を利用した構造・電子状態解析のグループ、
- B. 溶液・コロイド法による半導体・酸化物の大量合成、光物性、磁性、表面状態の解析および、ナノサイズに特有の機能評価法開発のグループ、
- C. クラスターの安定性や磁性についての理論解析ならびに、その形成過程のシミュレーションのグループ

で構成した。この 5 年間に、様々なユニークな研究成果を国際的学術雑誌に公表し、特許申請も行ってきた。シンポジウムの講演では、本研究チームの成果全体の概要を述べるので、このポスター発表では、気相法と溶液法で作製したクラスター集合体の機能性の代表例を紹介する。

クラスターおよびクラスター集合体の機能性

a. 気相法で作製した Co/CoO コア・シェルクラスターのトンネル現象

金属クラスターはサイズが小さくなるに伴い、表面原子層の拡散、融解がより低温で生じるので、初期サイズを維持することが難しい。サイズに特有の機能性を有するクラスターの集合体を作製するには、高融点材料で被覆し表面を安定化させ、クラスター堆積時に融合・合体を制御する必要がある。簡便に Co クラスターの表面を酸化させることにより、不働態化させることができた。試料の透過電子顕微鏡観察によれば、単分散サイズの Co コアの表面に均一な厚さの CoO シェルが形成されている。Co/CoO コア・シェルクラスター集合体は、大きなトンネル型の磁気抵抗効果（磁場による電気抵抗の変化）を示す。電気伝導度の温度変化は、高温での半導体 CoO シェルを通してのホッピング伝導機構から、低温での微小な Co コアに起因するクーロンブロック型トンネル伝導機構へと遷移する。実験的に求めた活性化エネルギー、遷移温度は理論値とよく対応しており、この特性は、微小な磁気センサーやガスセンサーとしての応用の可能性を秘めている。また、微小な強磁性 Co コアと反強磁性 CoO シェルの交換結合に起因して、一方向異方性ならびに一軸磁気異方性が增強され、約 8 K 以下で、2つの磁化方向の縮退に起因する巨視的トンネル型緩和が生じる。

更に、レーザー蒸発クラスター堆積装置を用いて、より小さな遷移金属クラスターを発生させ、酸化状態について検討した。質量分析によれば、M-O

(M=Fe,Co,Ni)において、化学組成比 $M_{13}O_8$ 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、中心に1個、第1隣接位置に12個のM原子が配位したfcc構造のクラスター表面に8個のOが付着した構造が最適であることがわかり、最小サイズの不動態を形成していると推定される。

b. 溶液法で作製した半導体ナノクラスターの光触媒効果（水素ガス発生）

溶液中の反応物の化学的相互作用を制御すると、クラスターの物理的サイズ選別が可能である。溶液中に分散したクラスターの集合体をそのまま応用する方法として、光照射したときの光触媒効果が考えられる。太陽光で水を分解し水素ガスを発生させる光化学反応は、本多・藤嶋効果の発見以来、主に酸化物系触媒が用いられてきた。一般に、酸化物のエネルギーギャップは紫外域にあり、可視光で十分な効率を示す物質は限られている。本研究では、 H_2S 溶液中の ZnO 、 CdO 微粒子に光を照射したときに形成される $d \approx 10$ nm の ZnS/CdS 複合クラスター集合体に着目した。太陽光強度に匹敵する光を照射し続けると、 H_2S を分解して効率よく H_2 を発生すること、特に、酸化物による水の分解に比べ触媒反応が極めて安定であることを見出した。 H_2S は、工業界が化石燃料や鉱石をエネルギー資源とする限り、発生する公害物質である。ここで開発したクラスター集合体を用いた反応過程は、環境修復型（ H_2S の分解・無害化）の太陽光利用のクリーンエネルギー生成法である。現在この優れた触媒作用の微視的機構の解析と効率を高めるため、ミニプラントを試作し、実用化、最適化に向けた実験を行っている。光電気化学反応の効率を決める要因として、(1) 光照射による触媒半導体内における電子正孔対の生成と分離、(2) 触媒表面における電子と正孔が関与する電気化学反応などが挙げられる。電子正孔対の生成と分離については、金属/半導体あるいは半導体/半導体接合構造を作り、励起された電子と正孔をより多く分離することを試みている。

更に、逆ミセル法により、平均直径 $1 \sim 3$ nm、サイズ偏差 3%の半導体クラスターが制御合成できるようになった。発光スペクトル、励起スペクトル、発光寿命測定等の光学的評価を行い、良質なクラスターを作製する条件も明らかになりつつある。液体クロマトグラフ法を用いれば（カラム剤の検討、展開液の調整、カラムとクラスターとの相互作用の解析により）、より高精度のサイズ選別が可能である。現在、サイズ選別されたクラスターの表面光化学反応（photo etching 効果など）を解明し、安定な触媒表面を有するクラスターの設計・合成するべく研究を行っている。

おわりに

本研究を通して、ガス中蒸発法や通常の溶液法で得られる微粒子 ($d > 10$ nm) と加熱蒸発法やレーザー蒸発法で得られるマイクロクラスター ($d < 1$ nm) の狭間のサイズを有するクラスターが、気相法および溶液法で合成できるようになった。クラスターサイズの単分散化と選別、表面安定化が可能となり、複合化による多機能性が発現することも見出されつつある。我々は、今後とも、クラスター作製方法の改良・開発、堆積・集合過程の制御、機能評価法の開発に取り組み、クラスターをベースにした材料科学の発展、応用・実用化への展開がなされるよう努力したい。