

## 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創製をめざして -

隅山兼治（名古屋工業大学材料工学科教授）

### はじめに

「物質を細かく分割していくと、その性質がどのように変化するか」という、素朴で興味ある課題があります。室温で液体の水銀粒子を細かくした場合の分光学的実験によれば、直径が1mmの1,000,000分の1（1ナノメートル）程度になると、金属から絶縁体に遷移します。ナノ尺度の大きさの物質は構成原子の数が数十個からの数千個程度となることからクラスター（原子集団）と呼ばれ、水銀の例のように、肉眼で識別できるサイズとは異なる性質や構造を示します。私たちは、ナノ尺度でサイズの揃った（単分散サイズの）クラスターを作り、それを素材として新しい物質を創製しようと考えました。研究チームは、クラスターをキーワードとして、金属・合金と半導体・酸化物を扱う2つのグループと理論・シミュレーショングループの連携を横糸、/気相（気化蒸発）法とコロイド（溶液）法の併用、クラスター生成や選別、機能性評価法の開発を縦糸として構成されています。各メンバーのアイデアと技術を結集し、実験と解析、シミュレーション、計画へのフィードバックを積み重ねてきました。

研究の進捗状況を三段跳びに例えますと、初めの1年半のホップでは、1) クラスターサイズの単分散化、2) 生成効率、汎用性の高いクラスター堆積法の開発、3) 微小クラスターのマジック数観測等に取り組みました。次ぎの2年のステップでは、4) クラスター形成過程のシミュレーション、クラスターの安定性や機能性についての理論解析、5) クラスター表面の安定化、6) 多成分クラスターの組成・構造制御等が可能になってきました。最後1年半のジャンプでは、7) クラスターのランダムあるいは規則配列、8) 特異な構造や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などに目標を絞り込むと同時に、9) クラスターやクラスター集合体の応用への展望を見出せるよう期しています。ここでは、代表的な研究成果を紹介いたします。

### クラスターおよびクラスター集合体の作製

#### a. 金属・合金クラスター（気相法：図1参照）

成膜法として普及しているスパッタリング法による金属の気化と、希ガスによる冷却・凝縮プロセスからなるプラズマ・ガス中凝縮クラスター堆積装置を試作しました。アーク放電防止、プロセスの最適化を行い、平均直径 $d=5-13$  nmの範囲で単分散遷移金属クラスターが作製できるようになりました。この

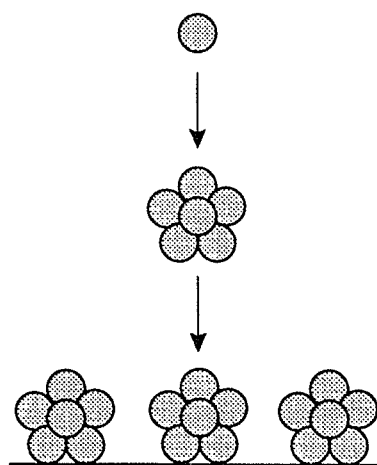


図1 気相法クラスター合成

サイズは、従来ガス中蒸発法で作製されていた超微粒子 ( $d > 10 \text{ nm}$ ) と、レーザー蒸発法などで発生した自由クラスター ( $d < 2 \text{ nm}$ ) の間を橋渡しする領域に位置し、清浄雰囲気でのクラスター堆積の基礎ができました。

#### b. 半導体・酸化物クラスター (コロイド・溶液法：図2参照)

逆ミセル法により、 $d = 1 - 3 \text{ nm}$ 、バラツキ3%のCdSeクラスターが作製できました。発光・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ってきました。更に、液体クロマトグラフ法において、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、サイズ選別機能を高める方法が見出されました。

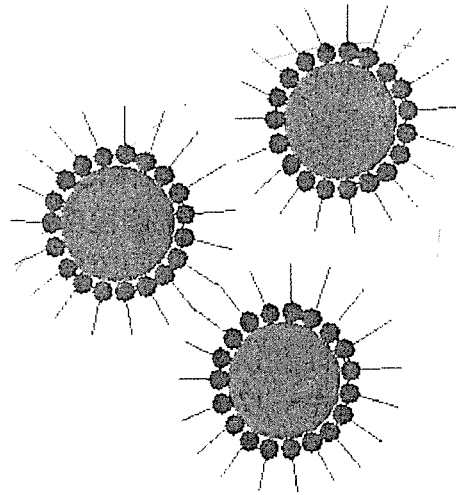


図2 逆ミセル内でのクラスター形成

#### c. 理論・シミュレーション

2次元モンテカルロ直接法により、クラスター生成装置の中で、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、一方向に移動し成長していく過程を動的にシミュレートしました。この過程には、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等の因子が複雑に寄与しています。本シミュレーションにより、各因子の影響を個別に議論できるようになりました。また、第一原理計算により、本プロジェクトの気相法で作製したCu、Ti、Fe、 $\text{Fe}_n\text{O}_m$ 、 $\text{Ti}_n\text{O}_m$ クラスターにおいて観測されているマジック数の安定性を検証するとともに、その磁気状態を予測しました。

### クラスターおよびクラスター集合体の基礎的性質と応用

#### a. 金属・合金クラスター

単分散サイズのCoクラスターを基板上に堆積する過程で、クラスター間の電氣的・磁氣的・幾何学的な相互作用が発現する様相を観測しました。クラスター間の直接の繋がりが殆ど無い状態で、室温における超常磁性/強磁性転移が $d = 8 \text{ nm}$ 付近で生じることが実測されました。コンピューターの機能向上の一翼を担う磁気記録媒体の高密度化が急速に進み、現在、記録単位が $100 \text{ nm}$ 以下になりつつあります。本研究の結果は、Co単体での最小記録単位が約 $8 \text{ nm}$ であることを示しています。クラスター集合体においては、クラスター間の磁氣的結合が通常析出粒子間の場合より弱く、合金化により磁気異方性を高めると、強磁性限界サイズは更に小さくなる可能性があります。尚、Coクラスター集合体について、高輝度X線源を用いた磁気円二色性の測定によるCoの電子状態、磁気状態の研究が進行中です。

金属クラスターはサイズが小さくなるに伴い、表面原子層の融解温度が低下します。クラスターを集合化させる際に、融合・合体を制御し、初期サイズを維持するには、高融点材料で被覆するなど、表面を安定化させる必要があります。簡便に、Coクラスターの表面を酸化させると、単分散サイズのCoコア表面に均一な厚さのCoOシェルが形成されることが透過電子顕微鏡観察で確認されました。Co/CoOコア・シェルクラスター集合体は、電気伝導度の温度変化が、半導体CoOシェルを通しての高温のホッピング伝導から、Coコアの微小サイズに起因する低温のクーロンブロッケード型のトンネル伝導へ、理論的に予想される約80

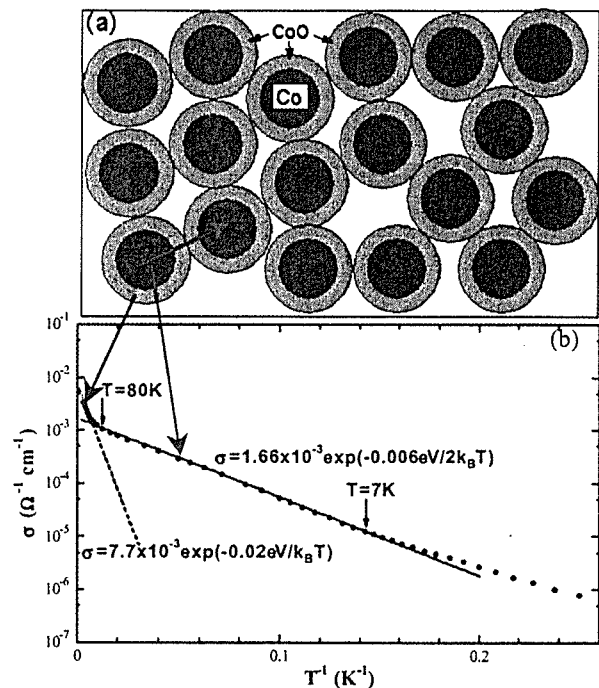


図3 Co/CoOコア・シェルクラスターの模式図と電気伝導度の温度変化

Kで遷移します(図3参照)。また、低温で著しいトンネル型の磁気抵抗効果(磁場による電気抵抗変化)を示し、微小な磁気センサーやガスセンサーへの応用の可能性を秘めています。更に、微小な強磁性Coコアと反強磁性CoOの交換結合により、一方向異方性のみならず一軸磁気異方性が増強され、逆向き磁化方向の縮退に起因する巨視的量子トンネル型緩和が約8 Kで生じます。

#### b. 半導体・酸化物クラスター

クラスターを界面活性剤で安定化した後、クロマトグラフでサイズを単一化し基板上に堆積させると、規則配列することが電子顕微鏡観察で確認されました。また、溶液中化学反応でクラスターを生成する際、界面活性剤の種類や導入量を変化させて、成長中のクラスター表面への吸着量を変化させると、クラスターのサイズのみならず形状も制御でき、サイズ数nmの球形あるいは棒状PbI<sub>2</sub>、PbNO<sub>3</sub>クラスターが合成できました。

炭素クラスターC<sub>60</sub>をシリコン表面に蒸着し加熱しますと、クラスターと基板間で特有の化学反応が進行し、極めて良質のSiC膜が形成されました。特に、シリコン(111)表面基板に成長する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、CVD等他の成膜法に比べてより完全な結晶が得られることを断面透過電子顕微鏡観察で確認しました。SiCは宇宙線に強い半導体材料の有力候補であり、このプロセスは注目されます。

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試作し、直径約10 nmの金クラスターからの発光強度のスペクトル分布

を測定しました。スペクトルの形状や強度からクラスターの局所的電子状態の量子形状効果が解析できることがわかりました。また、この装置を用いた磁気円二色性測定により、ナノ尺度の局所的磁気特性が解析できると期待されます。

### c. 硫化物半導体ナノクラスターの光触媒効果（水素ガス発生）

光触媒を用い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ました。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ます。私たちは硫化物に着目し、硫化水素を分解して水素を得る新しい物質系や過程の開拓を行ってきました。その結果、CdSやZnS等II-VI族半導体の硫化水素分解効率が高いこと、特に、酸化物による水の分解に比べ触媒効果が極めて安定であることを見出しました。硫化水素は、工業界が化石燃料や鉱石をエネルギー資源とする限り、発生する有害物質であり、無害化法の開発は急務で

す。今回見出した過程は環境修復型の太陽光利用のクリーンエネルギー生成法と言えましょう。優れた触媒作用の微視的機構として、(1) 光照射による触媒半導体内の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の関与する電気化学反応等が挙げられます。(1)については、金属/半導体や半導体/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んでいます(図4はヘテロ接合構造の例)。(2)についても、これまで行ってきたクラスターのサイズ・形状制御を活用し、詳細な実験を行っています。特に、光照射によるCdSe表面反応、photo etching効果は安定な触媒表面を得る過程として重要であると考えられます。

### おわりに

電子・磁気材料の集積度や機能性をより向上させるために、高度に制御された熱処理による過飽和固溶体からの微細析出物形成や、薄膜作製技術と精密微細加工技術の組合せによるナノ尺度の物質合成について、研究が盛んに行われています。私たちは、“クラスターからの物質合成”が第3の高機能性物質合成法となるよう、一層研究に精進したいと思っています。

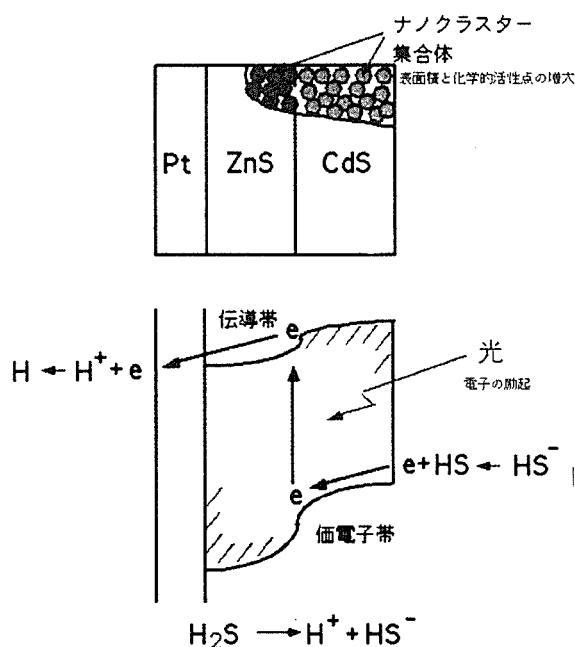


図4 金属/異種半導体3層構造による高効率水素発生の原理図