

「極限環境状態における現象」

平成 8 年度採択研究代表者

隅山 兼治

(東北大学金属材料研究所 助教授)

「合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御」

1. 研究実施概要

我々は、直径 10 nm (約 3 万原子数) 以下でサイズの揃ったクラスターを集合化した新機能物質の創製をめざしている。具体的には、クラスターの、1) サイズ均一化と選別、2) 表面安定化による融合制御、3)マジック数、4) ランダムあるいは規則配列、5) 特異な構造や機能を有する集合体の探索、6) 他分野への応用を課題としている。

これまでの研究を通して、課題 1) 2) 3)はほぼ達成された。特に平成 10 年度には、気相合成クラスター集合体において、強磁性の熱揺らぎが顕著となる臨界サイズ、ユニークな電気伝導特性、顕著な磁気光学効果、遷移金属酸化物クラスターにおけるマジック数の存在等が明らかになった。また、液相合成半導体・酸化物クラスターにおいて、量子サイズ効果に起因する光学吸収の青色シフトが観測され、表面反応制御により球状ならびに 4 角形や 6 角形断面の繊維状 PbI_2 クラスターが作製できた。

今後、より精密なサイズ制御、質量分析・選別を行うとともに、課題 4) 5)を中心に 6)も視野に入れ、研究を発展させたい。

2. 研究実施内容

本プロジェクトでは、「サイズ約 10nm 以下のクラスターが、バルク固体から原子・分子への電子状態遷移に伴う異常物性を示す可能性が高く (久保効果)、物質の構造安定性や物性の発現機構を解明する鍵を握る」との認識に立ち、「クラスターサイズを揃えて効率よく作製する気相法と溶液法の開発、クラスター集合体の特異な物性や新機能性の探索、他分野への応用」を目標にしている。

平成 10 年度の主な研究成果は次の通りである。気相法の立場からは、試作したプラズマ・ガス中凝縮クラスター堆積装置を用いて作製したサイズ約 2 - 15 nm の範囲で単分散性の高いクラスターについて、クラスター生成機構の解明、単磁区 Co 粒子が超常磁性から強磁性へ遷移する臨界サイズ、 CoO/Co 層状クラスター 3 次元集合体のユニークな電気伝導・磁気抵抗特性 (図 1)、 Co クラスター集合体の磁

気光学効果の増強などを明らかにした。更に、質量分析法により、数十原子数の遷移金属酸化物クラスターにおけるマジック数、約1万原子数の自由クラスターと基板堆積クラスターのサイズ分布の相関性を明らかにした。

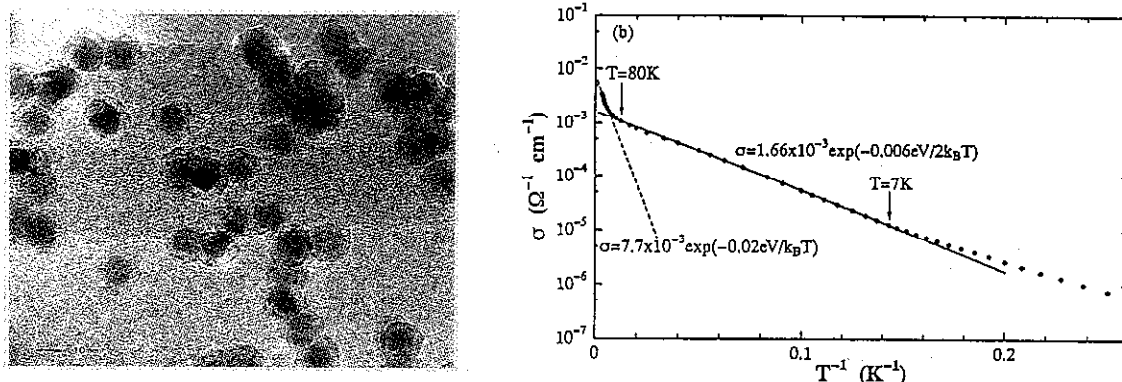


図1 CoO被覆Coクラスターの集合体の(a)電子顕微鏡写真と(b)トンネル型電気伝導

溶液法の立場からは、エマルジョン法の適用と界面活性剤の導入により、クラスター成長の空間・時間制限、表面不活性化、凝集抑制を図り、サイズ10 nm以下1 nmまでのクラスターの大量合成を実現した。また、液体クロマトグラフィーのカラム充填材の種類、移動層である溶媒の混合比等のパラメーターを制御して、数nmサイズの半導体(CdSe, CdS)、酸化物(CeO₂)のクラスターを分離し、量子サイズ効果に起因する光学吸収の青色シフトなどの特性を観測した。更に、層状半導体PbI₂クラスター合成時の界面活性剤の種類や濃度を調整して表面の反応を制御することにより、球形クラスターのみならず断面が正方形、六角形の棒状試料などナノ尺度の形状制御も可能であることを明らかにした(図2)。

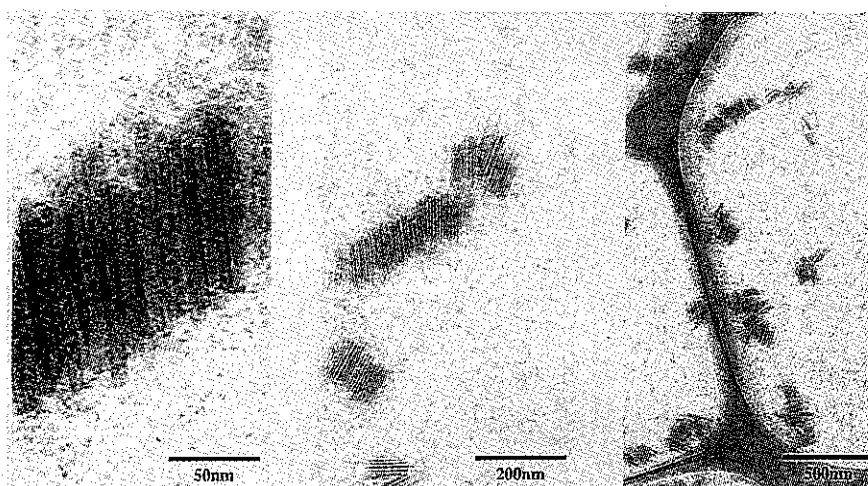


図2 エマルジョン法で作製したPbI₂クラスターの電子顕微鏡写真

(PbI₂のが層状の異方的結晶であるために、反応条件によりチューブ状に成長した集合体が形成される)。

理論的には、ボルツマン方程式の確率解法に基づくクラスター形成過程の解析により、クラスターサイズの分布は、発生源からノズルまでの蒸発粒子の飛行距離、外壁の温度、ガス混合比等の因子に支配されることが判明した(図3)。また、異方性定数の異なる強磁性クラスター集合体の磁気多値記録特性、2次元クラスターが3次元クラスターに比べて高保磁力を示すこと、LSDA法にOrbital Polarizationを考慮すると低次元物質の磁気異方性が予測できるなど、クラスター集合体の設計指針を提示した。

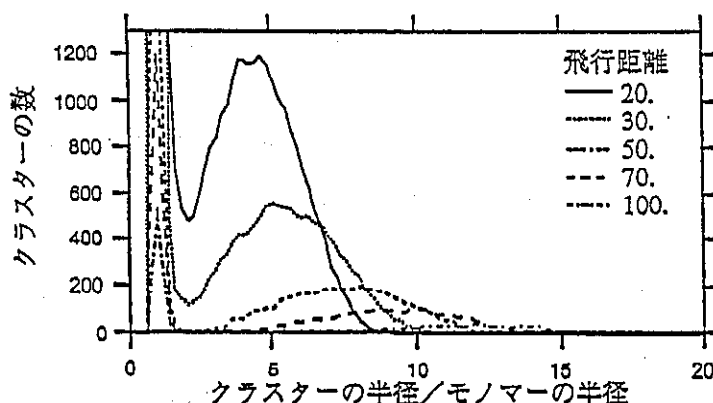


図3 クラスターサイズ分布の飛行距離依存性のシミュレーション

プロジェクトの後半の2年間においては、気相法、溶液法によるクラスター形成の統一的な理解、接合・融合界面の様相と機能性に及ぼす影響、トンネル分光を利用した担持クラスターならびにクラスター集合体の構造、物性の観測をベースに、磁性、誘電性、光特性を複合化した高機能クラスター集合体の創製に挑戦する。更に、発展的研究として、クラスター集合体の力学的特性の解明、生化学、医学への応用についても検討したい。

3. 主な研究成果発表(論文発表)

- Nanometric Cr Cluster Formation by Plasma-Gas-Aggregation,
S.Yamamuro, M.Sakurai, T.J.Konno, K.Sumiyama and K.Suzuki,
AIP Conference Proceedings 416 (1998) 491-494.
- Magic Numbers in Fe clusters Produced by Laser Vaporization Source,
M.Sakurai, K.Watanabe, K.Sumiyama, K.Suzuki
J.Phys.Soc.Jpn., 67 (1998) 2571-2573.
- Magnetic Viscosity of Fine Maghemite Clusters Prepared by Electrochemical Method,
H.Liu, T.Hihara, K.Sumiyama, K.Suzuki,

- Phys.Stat.Sol.(a), 169 (1998) 153-160.
- Formation and Size Control of a Ni Cluster by Plasma Gas Condensation,
T.Hihara and K.Sumiyama,
J.Appl.Phys., 84 (1998) 5270-5276.
- 金属クラスター集合体の創製をめざして,
隅山兼治、日原岳彦、山室佐益、櫻井雅樹、今野豊彦、若生公郎、鈴木謙爾
金属 (アグネ) 68 (1998) 13-19.
- Cr Cluster Deposition by Plasma-Gas-Condensation Method,
S.Yamamuro, K.Sumiyama, M.Sakurai and K.Suzuki,
Supramolecular Sci. 5 (1998) 239 - 245 .
- Monodispersed Cr cluster Formation by Plasma-Gas-Condensation,
S.Yamamuro, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Appl.Phys., 85 (1999) 483-489
- Size-Dependent Nonuniversal Conductivity in Nanometer-Size Co
Cluster Assemblies,
S.Yamamuro, K.Sumiyama, T.Hihara and K.Suzuki,
J.Phys.Soc.Jpn.68(1999)28-31
- Characteristic Tunnel-Type Conductivity and Magnetoresistance in
A CoO-Coated
Monodispersive Co Cluster Assembly,
D.L.Peng, K.Sumiyama, S.Yamamuro, T.Hihara and T.J.Konno,
Appl.Phys.Lett.74 (1999) 76-78
- Geometrical, Electrical and Magnetic Percolation in Nanometre-Sized
Co-Cluster Assemblies,
S.Yamamuro, K.Sumiyama, T.Hihara and K.Suzuki,
J.Phys.Cond.Mat.11 (1999) 3247-3257
- Preparation and Magnetic Properties of Oxide-Coated Monodispersive
Co Cluster Assembly,
D.L.Peng, K.Sumiyama, S.Yamamuro, T.Hihara and T.J.Konno,
Phys.Stat.Sol.(a) 172 (1999) 209-215
- Study on Co-Cr Alloy Cluster Assembling Process by Magneto-Optical
Kerr Effect,
T.Hihara, K.Sumiyama, T.J.Konno and K.Wakoh,
Phys.Stat.Sol.(a).172 (1999) 397-405
- Size Distribution of γ - and α -Fe Complex Clusters in Fe/Cu Granular Film

- Deposited by Cluster Beam Technique,
T.Hihara, K.Sumiyama, Y.Wang, T.Kamiyama, K.Wakoh and K.Suzuki,
J.Phys.Soc.Jpn. 67 (1998) 599-603.
- Low-Temperature Magnetic Properties of Al-Pd-Mn-B Quasicrystalline Alloys,
D.L.Peng, K.Sumiyama, K.Suzuki, A.Inoue, Y.Yokoyama, K.Fukaura and H.Sunada
J.Magn.& Magn.Mat., 184 (1998) 319-329.
- Structure of Fe-Cr-N Nanocrystalline Films with the Perpendicular Magnetic Anisotropy,
D.L.Peng, T.J.Konno, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Non-Cryst.Solids, 232-234 (1998) 169-174.
- Thermomagnetic Behaviors of Fe-Cr-N Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy,
D.L.Peng, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Alloys Comp. 265 (1998) 49-55.
- Effect of Cr Doping on Crystallization Behavior of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B Nanocomposite Permanent Magnetis,
M.Uehara, T.J.Konno, H.Kanekiyo, S.Hirosawa, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Magn.& Magn.Mat., 177-181 (1998) 997-998.
- Effect of Nb Addition on the Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Melt-Spun Fe-Rich Fe-Nd-B Ribbons,
T.J.Konno, M.Uehara, S.Hirosawa, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Alloys Comp. 268 (1998) 278-284.
- Structure and Magnetic Properties of Cobalt-Carbon Granular Thin Films Preparing by Co-Sputtering,
K.Shoji, T.J.Konno, K.Sumiyama and K.Suzuki,
Advanced Materials-4 (1998) 311-313.
- Small-Angle Neutron Scattering Study of Sputter-Deposited Fe₃₀Cu₇₀ Thin Films,
T.J.Konno, D.Li, T.Otomo, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Phys.Soc.Jpn. 67 (1998) 1498-1499.
- Electron Diffraction Study on a Long-Range Ordered Metastable Fe-Nd-B Phase,

T.J.Konno, M.Uehara, S.Hirosawa, K.Sumiyama and K.Suzuki,
Electron Microscopy 1998 (1998) 393-394.

○Perpendicular Magnetic Anisotropy of Fe-Cr-N Nanocrystalline Films,
D.L.Peng, K.Sumiyama, Z.J.Wang, H.Onodera and K.Suzuki,
J.Mag.Soc.Jpn. 23 (1999) 552-554

○Structure and Magnetic Properties of Co-Sputtered Co-C Thin Films,
T.J.Konno, K.Shoji, K.Sumiyama and K.Suzuki,
J.Magn.Magn.Mat.195 (1999) 9-18

他 13 件