

「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

(名古屋工業大学工学部 教授)

「合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御」

1. 研究実施の概要

本研究課題では、気相、コロイド双方の立場から、サイズの揃ったナノ尺度クラスターを大量合成するための技術を確立し、作製した金属・合金クラスターや酸化物・半導体クラスターならびにその集合体における特有の非平衡構造や特異な機能性の発見に挑戦する。また、クラスター形成過程についてのシミュレーションや構造・物性に関する理論的な解釈を行う。これらの結果を総合して、クラスター集合体の創製、新機能材料の開発、他分野への応用の可能性を探ることをめざしている。

2. 研究実施内容

プロジェクトチームは、金属合金クラスターグループ、半導体・酸化物クラスターグループ、理論・シミュレーショングループと3つのグループで構成され、最初は各グループの研究経緯、実験装置ならびにソフトウェアの準備状況、個々の興味に力点を置いて研究がスタートした。毎年2回の研究会、日頃の研究討論、試料作製と評価を通しての協力関係、情報交換により、実質的な共同研究体制もできてきた。メンバー各位の弛まない努力と工夫、新しいアイデアと技術の結集、実験結果と解析、研究計画へのフィードバック、軌道修正を積み重ねることにより、目標や輪郭が明確になったと考えている。

(1) ねらい

スタート時点から1998年までの研究を通して、段階的に目標を定めることが重要であることを再確認した。そこで、プロジェクトの目標を次ぎのような課題に分けて、研究に取り組むこととした。

- 1) クラスターサイズの単分散化(均一化、選別)
- 2) 生成効率、汎用性の高いクラスター堆積法の開発
- 3) 微小クラスターにおけるマジック数
- 4) クラスター形成過程のシミュレーションおよび、クラスターの安定性や機能性についての理論的解析
- 5) クラスター表面の安定化(融合・2次成長制御、表面被覆)

- 6) 多成分クラスターの組成・構造制御
- 7) クラスターのランダムあるいは規則的配列と集合化
- 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
- 9) クラスターならびにクラスター集合体の他分野への応用

上記課題の進捗状況は各グループにより相違はあるが、1年目の予備的な実験や計算、装置設計・試作、2年目のクラスター作製法や評価装置の最適化により、課題の1) - 3) が大まかに達成された。3年目には、課題4) - 6) に関して相当の進展がみられ、いよいよ課題7) - 9) に着手しつつある。尚、これまでの研究成果は、国際的な学術雑誌上に公表するとともに、特許申請している。以下にグループ毎の研究成果を概観する。

(2) 研究実施方法体制、分担、実施状態と結果

A. 金属合金クラスターグループ

このグループでは、主として気相法を用いて単分散サイズの金属合金クラスターを生成するとともにそれらを基板上に堆積したクラスター集合体の構造と機能評価に関する研究を行っている。

1) 実施状態・結果

主な研究成果は次の通りである。

a) クラスターサイズの単分散化

質量分析した自由クラスターのサイズと透過電子顕微鏡による担持クラスターサイズを比較し、両者の間に良好な相関性が観測され、自由クラスターのサイズが基板担持後も保持されることが判明した。

b) 生成効率、汎用性の高いクラスター堆積法の開発

生成効率、汎用性の高いプラズマ・ガス中凝縮クラスター源の試作を行っている。

c) 微小クラスターにおけるマジック数

蒸発した金属気体冷却用のHeガスにO₂ガスを混合させることにより作成した遷移金属酸化物クラスター TM-O (TM=Fe、Co、Ni等) において、TM₁₃O₈ の化学組成比を有するマジック数が観測された。理論グループにおける分子軌道法による結合エネルギーの計算結果でもマジック数クラスターが周辺サイズのクラスターに比べて最も安定であることが判明した。

d) クラスター表面の安定化

サイズの揃ったCoクラスターの表面を酸化させたCo/CoOコア・シェルクラスターの集合体につき、詳細な実験の結果、堆積室へのO₂ガス流量を調節することにより、CoOの膜厚を制御できること、他の遷移金属 (Ti、Cr) クラスターについても酸化被膜層形成による表面の安定化が可能であることが

明らかになった。

e) 多成分クラスターの組成・構造制御

スパッタ室内に2種の金属ターゲットを配置したプラズマ・ガス中凝集クラスター堆積装置により、合金クラスターを発生させて基板上に堆積させた。5-10nmサイズの合金クラスターにおいては、バルク合金の平衡状態図を反映した合金相が形成されており、クラスター間の組成分布をチェックすると、化合物形成型Co-Al合金が最も狭く、規則相形成型Co-Pt金ではやや広がり、非固溶型Nb-Ag合金では二山状に分布するなど、合金クラスターを作製するための基礎的知見が明らかになりつつある。

f) クラスターのランダムあるいは規則的配列と集合化

クラスターのランダム堆積に続き、規則的配列・集合化を実現させるため、基板の選択、基板加熱させてクラスターを堆積させる実験を開始している。

g) 特異な構造や機能を有するクラスターおよび集合体の探索

i) Co/CoOコア・シェルクラスター集合体において、トンネル型電気伝導・磁気抵抗効果、クーロンブロック効果を観測されたが、更に、磁気緩和現象を詳細に測定することにより、温度の一次に比例する古典的な熱活性型磁気緩和から温度に依存しない量子トンネル型緩和へのクロスオーバーが約8Kで生じることが判明した。強磁性Coと反強磁性CoOシェルの界面での強い交換磁気異方性のため、一方向異方性と共に一軸異方性が増強され、約10nmとかなり大きいコアサイズのクラスターでも極低温より高い8Kで量子トンネル効果が観測できたと考えられる。

ii) 半導体・酸化物クラスターグループの協力を得て、プラズマガス中凝集クラスター堆積装置にトンネル顕微分光装置(STM、STS)を接続させ、基板担持金属クラスターの形状、電子状態の測定を開始している。

B. 半導体・酸化物クラスターグループ

このグループは、ナノメータスケールにおける物質の自己組織化を利用したクラスターの生成を研究課題とした。具体的には、溶液中でクラスターを生成・選別することにより、サイズ制御、安定化、大量合成という3つの課題に取り組んだ。

1) 実施状態・結果

a) クラスターサイズの均一化と選別

i) 逆ミセル法により、平均直径1.3nm、バラツキが3%のCdSe微粒子を作製した。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、良質な微粒子を作製する条件を明らかにした。

ii) 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

ムと微粒子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を考案した。

b) 生成効率の高いクラスター堆積法を用いたクラスター規則的配列・集合化溶液中で微粒子を作製する場合、生成量は溶液の体積で決まり、回収率をほぼ100%にすることが可能である。この微粒子を界面活性剤で安定化してサイズをクロマトグラフ等で単一化すると、ファンデルワールス力により規則正しく配列する。この現象を電子顕微鏡観察で確認した。

c) クラスター表面の被覆・安定化

直径数nmのCeO₂微粒子の表面を電子顕微鏡、光電子分光で詳細に解析した。その結果、表面1層の酸素の価数が内部に比べて1つ少ない3価状態になると、全体として安定化することがわかった。このような表面電荷状態の変化による安定化が光学基礎吸収端のブルーシフトを誘起することを、酸化物クラスターにおいて始めて明らかにした。

d) 特異な構造や機能を有するクラスターおよび集合体の探索

i) 溶液中の化学反応で微粒子を生成する際、サーファクタントを導入すると成長中の粒子表面に吸着して反応を制限したり停止させることが可能である。したがって、サーファクタントの種類や導入量を変化させ、粒子のサイズのみならず形状も制御できる。この方法で、数nmの球形や棒状のPbI₂、PbNO₃微粒子を生成することに成功した。

ii) 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、直径10nm程度の金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。尚、この装置を用いた磁気円二色性の測定により、ナノメートル尺度の局所的磁気特性が解析できる。

e) クラスターならびにクラスター集合体の他分野への応用

i) II-VI族化合物半導体クラスターの光機能に着目し、微粒子の非線形現象の観測、光エネルギー変換効果の解析を行っている。特に、ZnO-ZnS系微粒子において、極めて高効率の光電気化学反応が生じ、水が分解することを観測した。即ち、ZnOをNa₂S中で光照射すると、光化学反応により直径10 nm程度のZnS微粒子が生成する。このZnS微粒子表面において、極めて高い効率で水素が発生する。

ii) 炭素クラスター C₆₀をシリコン表面に蒸着させて加熱することにより、クラスターと基板間における特有の化学反応が進行して極めて良質のSiC膜を作製することができた。SiCは宇宙線に強い半導体素材の有力候補であ

る。特にシリコン(111)表面基板において成長するSiC膜は界面に数原子層のバッファ層が出来るために格子の不整合が解消される。このためCVD等の他の成膜法で得られるものより完全性の高い結晶が成長することを断面透過電子顕微鏡像の観察で明らかにした。

C. 理論・シミュレーショングループ

本グループでは、(1)ねらいの項で掲げた課題4)の観点から、実験的に観測が困難であるクラスター生成過程の動的シミュレーションに基づき、いわゆるマジック数の発現理由、バルク固体と異なる物性値の算定などを系統的に取り扱い、実験グループとの相補的共同研究を行ってきた。

1) 実施状態・結果

a) 生成過程の動的シミュレーション

モンテカルロ直接法により、マイクロクラスター生成装置中で、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た。この過程は、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に依存し複雑であるが、その各々の影響をシミュレーション計算により明らかにすることができた。

b) マジック数の発現理由

マイクロクラスターにおいて、特定サイズ(質量数)のものがその周辺サイズのものに比べて極めて安定性が高くなり、いわゆるマジック数として、実験的にも多数観測されている。第一原理バンド計算により、Cu、Ti、Fe、FenOm、TinOm等の最安定構造と全エネルギーを算定し、マジック数クラスターの存在を確認するとともに、その磁気状態を予測した。

c) 各種物性値の算定

鉄系マイクロクラスターの持つ磁性を算定し、磁気モーメントや磁気異方性などは一般的にバルクより大きくなることを確認した。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、実験のキュリー点を再現した。第一原理GW近似計算コードを作成し、Naクラスターのイオン化ポテンシャルやバンドギャップの絶対値を評価することを可能にした。

D. 研究評価グループ

1) 実施状態・結果

研究会に出席し、研究討論すると共にクラスターの研究動向についてアドバイスをした。

E . 研究事務

1) 実施状態・結果

研究事務をした。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Preparation and Magnetic Properties of Oxide-Coated Monodisperse Co Cluster Assembly D.L.Peng,K.Sumiyama,S.Yamamuro,T.Hihara and T.J.Konno.Phys.Stat.Sol.(a),172 (1999) 209-216.

Characteristic Tunnel-Type Conductivity and Magnetoresistance in a CoO-Coated Monodisperse Co Cluster Assembly D.L.Peng,K.Sumiyama,S.Yamamuro,T.Hihara and T.J.Konno. Appl.Phy.Lett,74 (1999) 76-78.

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),17 2 (1999) 397-405.

Characteristic Transport Properties of CoO-Coated Monodisperse Co ClusterAssemblies D. L.Peng, K.Sumiyama, T.J.Konno,T.Hihara and S.Yamamuro. Phys.Rev.,B60 (1999) 2093 - 2100.

Magic Numbers in Transition Metal (Fe,Ti,Zr,Nb and Ta) Clusters Observed by Time-of-Flight Mass Spectrometry M.Sakurai,K.Wakoh,K.Sumiyama and K.Suzuki. J.Chem.Phys,111 (1999) 235-238.

Time-of-flight High-Mass Spectrometer Observation of Large Size Nb Clusters toward Assembling of Size Controlled Clusters. T.Hihara and K.Sumiyama J.Vacuum Science and Technology,B 17 (1999) 1923-1929.

Monodispersed Cr Cluster Formation by Plasma-Gas-Condensation. S. Yamamuro, K. Sumiyama and K. Suzuki J. Appl. Phys,85 (1999) 483-489.

Geometrical and Electrical Percolation in Nanometre-Sized Co-Cluster Assemblies S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Hihara and K. Suzuki. J. Phys.: Condens. Matter,11 (1999) 3247-3257.

Size-Dependent Nonuniversal Conductivity in Nanometer-Size Co Cluster Assemblies S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Hihara and K. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn (1999) 28-31.

Morphological and Magnetic Characteristics of Monodispersed Co-Cluster Assemblies S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Kamiyama and K. Suzuki J. Appl. Phys, 86 (1999) 5726-5732.

Preferential Formation of Fe₁₃O₈ Clusters in a Reactive Laser Vaporization Cluster Source M.Sakurai,K.Sumiyama,Q.Sun and Y.Kawazoe. J.Phys.Soc Jpn, 68 (1999) 3497-3499.

Enhancement of Magnetic Coercivity and Macroscopic Quantum Tunneling in

Monodispersed Co/CoO Cluster Assemblies D.L.Peng,K.Sumiyama,T.Hihara and S.Yamamuro Appl.Phys.Lett, 75 (1999) 3856-3858.

磁性クラスター 今野豊彦、彭棟梁、隅山兼治 バウンダリー, 15(9) (1999) 2-6.
Coクラスターの2次元堆積・集合化過程における電氣的・磁氣的パーコレーション 山室佐益、日原岳彦、隅山兼治、鈴木謙爾 日本金属学会誌, 63 (1999) 1117-1120.

Perpendicular Magnetic Anisotropy of Fe-Cr-N Nanocrystalline Films
D.L.Peng,K.Sumiyama,Z.J.Wang,H.Onodera and K.Suzuki 日本応用磁気学会誌, 23 (1999) 552-554.

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

X-Ray Diffraction and X-Ray Photoelectron Spectra of Fe-Cr-N Films Deposited by DCReactive Sputtering D.L.Peng, K.Sumiyama, M.Oku,T.J.Konno, K.Wagatsuma and K.Suzuki Mater.Sci, 34 (1999) 4623 - 4628.

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

Electron Diffraction Study on the Long-Range-Ordered Metastable Fe-Nd-B Phase
T.J.Konno,M.Uehara,S.Hirosawa,K.Sumiyama and K.Suzuki Phil.Mag, A79 (1999) 2413-2436.

Preparation of Fe/Ag Granular Films by Low Energy Cluster Deposition H.Hamakake and K.Ishii. IEEE Transaction on Magnetics, 35 (1999) 3457-3459.

Magnetic Phase Diagram of Fe-SiO₂ Granular Thin Films F.Itoh, O.Morizono, H.Sakurai, H.Oike, Y.Shimodaira, Y.Moriya, M.Fujimoto J.Man & .Man.Mat., 198-199 (1999) 207-209.

X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Pd/Co Multilayer System H.Sakurai,F.Itoh, Y.Okabe, H.Oike and H.Hashimoto. J.Man & .Man.Mat, 198-199 (1999) 662-664.

Magnetic Properties of Fe/Ho Multilayered Films F.Itoh, T.Shiraishi, H.Sakurai and H.Oike. Proceedings of the 2nd Magneto-Electronics International Symposium, (1999) 49-52.

Effects of the Number of Layers on Magneto-Optical and Magnetic Properties of Pd/Co Multilayers H.Sakurai, H.Hayashi and F.Itoh. Proceedings of the 2nd Magneto-Electronics International Symposium, (1999) 363-366.

X-ray Magnetic Circular Dichroism of Fe-SiO₂ Granular System
M.Fujimoto,F.Itoh,H.Sakurai,K.Sendo,T.Kato and H.Oike. Photon Factory Activity

Report, 16 (1999) 141.

クラスター堆積法によるFeナノクリスタル膜作成の可能性 濱欠裕貴、石井清
電気学会マグネテイクス研究会資料 MAG-99-81 (1999) 1-5

Effects of Substrate Temperature on the Structure of Fe/Ag Granular Films Prepared by
Cluster Deposition H.Hamakake,M.Inaba,M.Wakairo and K.Ishii Proc.of 2nd Magneto-
Electronics International Symposium, (1999) 419-422

Structure and Magnetic Properties of Hexagonal-Close-Packed Co Films Deposited by
Low Energy Sputtering K.Ishii,T.Naka and T.Ohba. IEEE Transaction on Magnetics, 35
(1999) 3019-3021.

Structural Study on Monosize CeO_{2-x} Nano-Particles
S.Tunekawa,R.Sivamohan,S.Ito,A.Kasuya and T.Fukuda. NanoStructured Materials, 11
(1999) 141-147.

Ultraviolet Absorption Spectra of CeO₂ Nano-Particles
S.Tunekawa,R.Sivamohan,T.Ohsuna,A.Kasuya,H.Takahashi and K.Tohji. Materials
Science Forum, 315-317 (1999) 439-445.

Synthesis,Structure and Field Emission of Carbon Nanotubes
Y.Saito,R.Mizushima,T.Tanaka,K.Tohji,K.Uchida,M.Yumura and S.Uemura. Fullerene
Science and Technology 7 (1999) 653-664.

Ambient-Temperature Synthesis of Metal-Bearing Ferrites : How and Why?
Perez,K.Tohji and Y.Umetsu. J.Alloys and Compounds 290 (1999) 129-136.

Selective Formation of C₂₀ Cluster Ions by Field Evaporation form Carbon Nanotubes
K.Hata,M.Ariff,K.Tohji and Y.Saito. Chem.Phy.Lett, 308 (1999) 343-346.

Characterization by STM and Electrical Conductivity of Single-Walled Carbon
Nanotubes

Y.Maruyama,T.Takase,M.Yoshida,K.Kogure,K.Suzuki,K.Tohji,H.Takahashi,A.Kasuya
and Y.Nishina Fullerene Science and Technology, 7 (1999) 211-221.

Resonant Raman Scattering from Single-Walled Nanotubes of Small Diameters
K.Tohji,M.Sugano,A.Kasuya,Y.Nishina,Y.Saito and H.Takahashi. Appl.Sur.Sci, 144-
145 (1999) 657-662.

Extraction of Exotic Fullerenes and Purification of Single-Walled Nanotubes
K.Tohji,H.Takahashi,K.Shinoda,A.Kasuya and Y.Nishina. Fullerene Science and
Technology, 7 (1999) 665-679.

Adsorption and Thermal Reaction of C₇₀ on Si (111) -(7 × 7) and Si (100) - (2 × 1)
Surfaces : Comparison with C₆₀ T.Wakita,K.Sakamoto,A.Kasuya,Y.Nishina and S.Suto.
Appl.Surface Science, 144-145 (1999) 653-656.

Interaction of C60 with Si (111) 7×7 and Si (100) 2×1 Surfaces Studied by STM, PES and HREELS : Annealing Effect

S.Suto, K.Sakamoto, D.Kondo, T.Wakita, A.Kimura, A.Kakizaki, C-W.Hu and A.Kasuya . Surface Science, 438 (1999) 242-247.

Bonding Nature of C60 Adsorbed on Si (111) 7×7 and Si (100) 2×1 Surface Studied by HREELS and PES S.Suto, K.Sakamoto, D.Kondo, T.Wakita, A.Kimura and A.Kakizaki. Surface Science, 427-428 (1999) 85-90.

STM Induced Photon Emission at the Liquid-Solid Interface R.Nishitani and A.Kasuya. Surface Science, 433-435 (1999) 283-287.

Fe-B電析膜のキャラクタライゼーションと磁気特性 藤田直幸・井上光輝、伊崎昌伸、荒井賢一、田路和幸、藤井壽崇 日本応用磁気学会誌, 23 (1999) 1197-1200.

Atomistic Theory of the Critical Field for Intrinsic Spin Reversal in Transition Metals L.Zhou, Y.Hashi, Q.Sun, J.Yu, D.Wang and Y.Kawazoe. Phy.Rwv, B59 (1999) 1028-1035.

Quantum Approach for Magnetic Multilayers at Finite Temperatures

L.Zhou, L.Hu, Z.Lin, Y.Kawazoe and R.Tao. Phys.Rev, B.57 (1999) 7863-7869.

Geometry and Electronic Structure of Magic Iron Oxide Clusters Q.Wang, Q.Sun, M.Sakurai, J.Z.Yu, B.L.Gu, K.Sumiyama and Y.Kawazoe. Phys.Rev, B59 (1999) 12672 - 12677.

Quantum Method for Calculating the Coercivities of Transition-Metal Magnetic Systems

L.Zhou, Q.Sun, J.T.Wang, J.Z.Yu and Y.Kawazoe. J.Mag.Soc.Jan, 23 (1999) 412-414.

Unified Spin-Wave Theory for Quantum Spin Systems with Single-Ion Anisotropies

L.Zhou and Y.Kawazoe J.Phy A, 32 (1999) 6687-6704.

Orbital Correlation and Magnetocrystalline Anisotropy in One-Dimensional Transition-Metal Systems L.Zhou D.Wang and Y.Kawazoe. Phy.Rev.B60 (1999) 9545-9549.