

「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

(名古屋工業大学材料工学科 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

本研究プロジェクトでは、「サイズの揃ったクラスターを沢山作り、ナノメートルサイズに特有の非平衡構造や特異な物性発現の可能性を探るとともに、クラスター集合体の創製、新機能材料を探索する」ことをめざしている。

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で構成され、各グループ独自の研究を実施してきた。同時に、毎年 2 回研究会を開催し、日頃より研究討論に心がけ、試料作製、評価における共同研究、情報交換に努めてきた。研究の進展にともない、段階的に次ぎのような目標を掲げてきた。

- (1) 生成効率、汎用性の高いクラスター堆積方法の開発、
- (2) クラスターサイズの単分散化、
- (3) 微小クラスターにおけるマジックナンバーの観測、
- (4) クラスター形成過程のシミュレーション、クラスター安定性や機能性の理論解析、
- (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、
- (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他分野への応用。

上記目標の内、(1) - (7)が大まかに達成され、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。最終段階として、(8) - (10)に着手しつつある。

### 2. 研究実施内容

本年度の各グループ毎の研究実施内容を概括する。

#### A. 金属・合金クラスターグループ

- (a) クラスターの基板上での堆積、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る。クラスターの基板入射量の増加にともない、パーコレーショ

ンの臨界指数が減少し、クラスターはよりランダムに集合化する。加熱により、クラスターの基板上での移動が促進されるが、基板温度100 以上でクラスターの接触が顕著となり、300 以上でクラスター界面での原子拡散、再結晶が生じる。電子線リソグラフィーで約80nm幅の溝をつけたHOPG、Si基板上にクラスターを堆積すると局所的な1次元配列が生じる。長距離配列を実現するには溝を深く幅を狭くする必要があると推測される。

- (b) レーザー蒸発法で発生した遷移金属クラスターにおいて、M906、M1308などのマジックナンバーが観測され、バルク状態と異なる化学量論組成の酸化物が形成されることを示唆している。分子軌道法計算よれば、ナノ尺度の幾何学的構造安定性と表面酸化の効果がマジックナンバーの主因と考えられる。
- (c) プラズマ・ガス凝縮法で生成し、基板担持したクラスターをトンネル顕微分光学法（低温STM、STS）で観測した。装置設置場所の高ノイズレベルのため、ナノサイズクラスターに期待される単一電子のトンネリングに起因するクーロンブロック効果は観測されなかった。しかし、STMで評価したクラスターの高さは、飛行中のクラスターの質量分析によるサイズ分布測定の結果と良く対応している。
- (d) 基板担持したCoクラスターの高輝度X線源を用いた磁気円二色性測定により、スピンと軌道磁気モーメントが分離された。バルク状態と比べて、スピン磁気モーメントは僅かに減少するのみであるが、軌道磁気モーメントは著しく減少する可能性がある。現在、その原因、実験的再現性を検討している。
- (e) クラスター源で発生したナノクラスターと原子状の気化金属を同時堆積したクラスター分散物質を作製した。クラスター分散物質の磁気特性を測定し、クラスターと気化金属の配合比を調節すると、軟磁性が得られることを見出した。また、過飽和固溶体の低温熱処理による析出現象を利用したグラニューウ物質の組織、磁気特性と比較検討した。
- (f) 極限的微小サイズの電界放出型タングステンエミッターの作製を試みた。FEM像、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チップが作製できたと考えられる。TEM、SEMの倍率レベルでのチップの直接観察により、最適作製条件を検討している。

現時点では、プラズマガス凝縮法による直径3 - 15nmの単分散サイズ金属・合金クラスターの生成・集合化、レーザー蒸発法による直径1 nm以下のクラスター生成が可能である。今後約1年間に、気相法による直径1 - 3 nmの単分散サイズクラスターの大量生成と素機能単位に起因する新機能性を探索する。併せて、直径3 - 15nmの単分散サイズCoやFeの合金クラスターの基礎物性の解明、機能性の高い材料の開発に焦点を絞り研究を進めたいと考えている。

## B．半導体・酸化物クラスターグループ

当グループでは過去4年間ナノメータ尺度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と電子的機能の開拓を行ってきた。クラスター生成法に関して、直径2 nm以下（構成原子数にして100個以下）のクラスターのサイズ制御、安定化と、実用化に必須な大量合成という3つの独立した難問に取り組んだ。その結果、例えばII-VI族半導体のCdSeについて、分子数が13、19、33という極微小で安定なクラスターの作製に成功した。これらの安定構造はバルクとは大きく異なることも明らかになっている。このように、溶液中で微小且つ安定ないわゆるマジッククラスターを同定するとともに大量合成した前例はない。

また、電子的機能に関して、II-VI族半導体のZnS、CdS等、硫化物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。即ち、硫化水素水溶液中に置かれた硫化物クラスターが可視光照射により、公害物質である硫化水素を分解してクリーンエネルギー源である水素ガスを高収率生成できることがわかった。

最終年度においては上記2つの課題に絞って集中的に研究し、成果を纏める予定である。以下に、研究成果の概要を記す。

- (a) エマルジョン法の導入と界面活性剤の利用により、溶液中において空間と時間が制限された化学反応が進行し、1 nm以下までサイズが小さく揃えられた各種クラスターを成長させる方法が確立した。
- (b) 界面活性剤に囲まれて溶液中に分散している微粒子をクロマトグラフの手法によりサイズの単一化に成功した。特に、クロマトグラフに用いるカラム剤と微粒子との相互作用を展開液の選択により制御する方法を考案した。例えば、展開液の調整を行って化学的相互作用を弱めると、物理的効果を主体とするサイズ選別が可能である。
- (c) CdSe微粒子については、質量分析により、13、19、33量体等の極めて安定で、バルク状態とは異なる構造を持つマジッククラスターが形成される。
- (d) 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、低温溶液中での反応制御を試み、4～10 nmの範囲でサイズが揃ったフェライト系磁性体微粒子が作製できた。磁気測定を行い、単一径微粒子に特徴的な磁化曲線をサイズの関数として解析した。また、サイズが揃ったことに起因して、規則配列が生じ、微粒子間の磁氣的相互作用による磁化が出現する。

## C．理論・シミュレーショングループ

本プロジェクトでは、従来実験的に困難とされてきたマイクロクラスター（特に金属マイクロクラスター）の分離・整列を目指している。そのため、理論グループでは、前述の目標(4)の観点から、実験的観察が困難であるクラスターの成長過

程および基板上でのクラスターの緩和過程、いわゆるマジックナンバーの発現理由。また、バルク固体と異なる物性値の算定などをシミュレーションにより系統的に取り扱い、実験グループとの相補的共同研究を行ってきた。以下に、研究成果の概要を記す。

(a) クラスタ堆積過程のシミュレーション

モンテカルロ直接法により、クラスター作製装置内でのクラスター成長過程をシミュレートし、原子密度、冷却用ガス圧、装置の物理的大きさ等によって、クラスターの大きさの分布が影響を受けることがわかった。更に、モンテカルロ法により、クラスターの堆積過程と基板に堆積した原子の拡散によって生じる構造緩和過程についてシミュレートした。充填率による薄膜の形状変化を評価し、クラスター堆積速度により、大きく影響を受けることがわかった。

(b) マジックナンバーの発現機構

多数の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よりも極めて安定であることが、実験的に観測され、これをマジックナンバーと呼んでいる。第一原理計算により、種々のクラスターにおけるマジックナンバーの存在を予測した。特に、 $\text{AlnHx}$ については、 $n = 1$ 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の数も予測した。

(c) 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・モデルをインプリメントし、計算速度の向上を図った。このコードを用いて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を可能とし、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。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

Exchange Anisotropy of Monodispersed Co/CoO Cluster Assemblies.

D.L.Peng, K.Sumiyama and T.Hihara. J.Appl.Phys 39( 2000 )66-69

X-ray Magnetic Circular Dichroism on Co Monodispersive Cluster Assemblies.

H.Sakurai, F.Itoh, K.Takano, S.Yamamuro, K.Sumiyama and T.Hihara. J.Phys.

Condens. Matter 12( 2000 )3451-3460.

Magnetic Properties of Monodispersed Co/CoO Clusters. D.L.Peng, K.Sumiyama,

T.Hihara, S.Yamamuro and T.J.Konno. Phy.Rev B 61( 2000 )3103-3109

Compositional Partition in Ag-Nb Alloy Clusters Produced by a Plasma-Gas-

Condensation . Cluster Source. K.Wakoh, T.Hihara, D.L.Peng and K.Sumiyama.

NanoStructured Materials, 11 ( 1999 )1245-1251

Co/CoOクラスター集合体の保磁力の増強と磁気量子トンネリング効果、隅山兼

治、彭棟梁、日原岳彦、若生公郎、超微粒子とクラスター講演論文集(第4回)  
157-160

プラズマ・ガス中凝縮法による非固溶系Ag-Nbナノクラスターの生成 日原岳彦、  
若生公郎、彭棟梁、隅山兼治 超微粒子とクラスター講演論文集(第4回) 61-62  
遷移金属(Fe,Co,Ni)酸化物自由クラスターのマジックナンバーと電子状態 櫻  
井雅樹、孫強、隅山兼治、川添良幸 超微粒子とクラスター講演論文集(第4回)  
91

The Importance of the Collision of Impinging Atoms to Predeposited Atoms in  
Thin Film Growth on a Cryogenic Substrate. H.Morikawa and F.Iwatsu.  
J.Appl.Phys 39(2000)881-883

Crystallization and Electrical Property Change on the Annealing of Amorphous  
Indium-Oxide and Indium-Tin-Oxide Thin Films. H.Morikawa and M.Fujita.  
Thin Solid Films 359(2000)61-67

On the Grain Boundary Segregation of Sn in Indium-Tin-Oxide Thin Films.  
H.Morikawa,H.Kurata and M.Fujita. Journal of Electron Microscopy 49(特)  
(2000)67-72

Structural and Magnetic Properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films Grown on MgO(001)  
Substrates by Plasma-Assisted MBE L.W.Guo, D.L.Peng, H.Makino, K.Inaba,  
H.J.Ko, K.Sumiyama and T.Yao J.Mag&Mag Materials 213(2000)321-325

Gas-Flow-Sputtering for Vapor Deposition and Cluster Deposition K.Ishii and  
H.Hamakake Pro.of 43rd SVC TrchCon,107-112(2000)

The Relationship between the Reaction Conditions and the Characteristics of  
the Metal-Bearing Ferrites Produced at Ambient Temperature O.J.Perales  
Perez,A.Kasuya,Y.Umetsu and K.Tohji Metals&Materials Society,2000(2000)41-  
50

ORP-Monitored Magnetite Formation from Aqueous Solutions at Low  
Temperatures O.J.Perales Perez and Y.Umetsu Hydrometallurgy 55(2000)35-56

Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation  
technique-structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption  
fine structure. B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka and A. Narayanasamy  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 217(2000)99-105

Exciton-Exciton Scattering in Poly(Di-N-Hexylsilane)Films M.Shimizu, S.Suto,  
A.Yamamoto, T.Goto,A.Kasuya,A.Watanabe and M.Matsuda J.Luminescence 87-  
89(2000)933-935

The Growth Mechanism of SiC Film on a Si(111)(7×7)Surface by C60

Precursor Studied by Photoelectron Spectroscopy K.Sakamoto, D.Kondo, K.Ohno, A.Kimura, A.Kakizaki, S.Suto, W.Uchida and A.Kasuya Jpn.J.Appl.Phys 39 ( 2000 ) 4536-4539

Initial Stage of SiC Film Growth on Si( 111 ) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  and Si( 100 ) $\sqrt{1} \times \sqrt{1}$  Surfaces Using C<sub>60</sub> as a Precursor Studied by STM and HRTEM S.Suto, C.-W.Hu, F.Sato, M.Tanaka, Y.Kasukabe and A.Kasuya Thin Solid Films 369( 2000 ) 265-268

Excitation Dynamics in  $\sigma$ - $\pi$  Conjugated Silylene-Biphenylene Copolymers S.Suto, R.Ono, M.Shimizu, T.Goto, A.Watanabe, M.-C.Fang and M.Matsuda J.Luminescence 87-89( 2000 ) 773-775

Blue Shift in Ultraviolet Absorption Spectra of Monodisperse CeO<sub>2-x</sub> Nanoparticles S.Tunekawa, T.Fukuda and A.Kasuya J.Appl.Phys 87,3 ( 2000 ) 1318-1321

X-ray Photoelectron Spectroscopy of Monodisperse CeO<sub>2-x</sub> Nanoparticles S.Tunekawa, T.Fukuda and A.Kasuya Surface Science 457( 2000 ) 437-440

Origin of Anomalous Lattice expansion in Oxide Nanoparticles S.Tunekawa, K.Ishikawa, Z.-Q.Li, Y.Kawazoe and A.Kasuya Phy.Rev.Lett 85 16( 2000 ) 3440-3443

Origin of the Blue Shift in Ultraviolet Absorption Spectra of Nanocrystalline CeO<sub>2-x</sub> Particles S.Tsunekawa, R.Sahara, Y.Kawazoe and A.Kasuya Materials Transactions JIM, 41, 8( 2000 ) 1104-1107

Spectra Mapping of Scanning Tunneling Microscope-Induced Light from Electrochemically Deposited Ag Films on Au R.Nishitani, A.Kasuya and S.Szuba J.Vac.Sci.Technol.A 18(5) 2482-2485

Electrokinetic Characteristics of Magnetite Produced at Ambient Temperature O.J.Perales Perez Y.Umetsu and H.Sasaki 資源と素材 116( 2000 ) 297-301

60を前駆体とした炭化ケイ素薄膜の成長過程 須藤彰三、坂本一之、脇田高德、佐藤二美、田中通義、粕壁義隆、粕谷厚生 超微粒子とクラスター講演論文集 ( 第 4 回 ) 109-112

Growth Processes of Magnetic Cluster Studied by Direct Simulation Monte Carlo Method H.Mizuseki, Y.Jin, Y.Kawazoe and L.T.Wille J.Appl.Phys 87 9 ( 2000 ) 6561-6563

Geometry and Electronic Structures of Magic Transition-Metal Oxide Clusters M<sub>9</sub>O<sub>6</sub> ( M=Fe, Co, and Ni ) Q.Sun, M.Sakurai, Q.Wang and J.Z.Yu Phy.Rev B 62 ( 2000 ) 8500-8507

Structure of Pb-Intercalated Graphite Onions Formed by Electron Beam Irradiation T.Oku, S.Gunter, K.Suganuma, Q.Sun and Y.Kawazoe Mol.Cryst. and

Liq. Cryst., 340 ( 2000 ) 95-100

Ground State Structures of Neutral and Charged Ti Cluster Containing 2 to 16 Atoms A.Taneda and Y.Kawazoe Mater. Trans. JIM, 41[ 5 ]( 2000 ) 635-638

First-Principles Studies on the Intrinsic Stability of the Magic Fe<sub>13</sub>O<sub>8</sub> Cluster Q.Sun,Q.Wang,K.Parlinski, J.Z.Yu, Y.Hashi,X.G.Gong and Y.Kawazoe Phys. Rev. B, 61 ( 2000 ) 5782-5785

モンテカルロ直接法によるクラスター成長のシュミレーション研究 水関博志、川添良幸 超微粒子とクラスター講演論文集 ( 第 4 回 ) 75-78

第一原理GW近似によるNaクラスターの電子状態計算 石井聡、大野かおる、川添良幸 超微粒子とクラスター講演論文集 ( 第 4 回 ) 83-85

タイトバインディング分子動力学法による 3d遷移金属クラスターの構造と磁性 種田晃人、川添良幸 超微粒子とクラスター講演論文集 ( 第 4 回 ) 87-90

C60へのN原子内包過程の第一原理分子動力学シュミレーション 志賀圭一郎、大野かおる、川添良幸 超微粒子とクラスター講演論文集 ( 第 4 回 ) 143-145

基盤担持CoクラスターおよびCo/CoOクラスターの磁性 隅山兼治、彭棟梁、日原岳彦 Bull.Cluster Sci.Tech 4 1( 2000 ) 10-14

X-ray Magnetic Circular Dichroism at Co L<sub>2,3</sub>Edges on Co Nano-Clusters 桜井浩 Photon Factory Activity Report 17 2000年12月 ( 高エネルギー加速器研究機構 物性構造研究所 放射光研究施設 )

ガスフロースパッタ法とグラニューラ磁性体の合成 石井清 日本応用磁気学会誌 21 ( 2000 ) 1343-1348 トピックス記事

単分散サイズCo/CoOクラスター集合体の電気伝導および磁気緩和における 量子トンネリング 隅山兼治、彭棟梁、日原岳彦 表面 38 9 ( 2000 ) 443-451