

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246110

研究課題名（和文）金属・半導体クラスターの複合・集積過程の解明とナノ構造制御の最適化

研究課題名（英文）Studies on composite- and assemble-processes of metal and semiconductor clusters and their nanostructures

研究代表者

隅山 兼治 (Sumiyama Kenji)

名古屋工業大学・工学研究科・プロジェクト研究員

研究者番号：70101243

研究成果の概要（和文）：透過電子顕微鏡用スローキャン CCD カメラを更新しクラスターの解像度を向上させるとともに、パルスマイクロプラズマクラスター源を導入し広範な種類のクラスターが作製可能となった。それらの技術を基に、異種クラスターを複合化させたときの接触・接合状態の解明、磁性や触媒特性に及ぼす影響、イオン化クラスターを強制堆積した高密度集合膜の軟磁気特性向上など、高機能クラスター集合体創製に向けて重要な基礎的知見を得た。

研究成果の概要（英文）：A new slow scan CCD camera was installed in the transmission electron microscope to improve the resolution of cluster images and a pulse micro-plasma cluster source was introduced to prepare several kinds of clusters. We studied characteristics of contact interfaces between different metal clusters and their effects on magnetic, electric, and catalytic properties. We also observed excellent magnetic properties in dense cluster assembled films, etc. These basic results are very useful to obtain highly functional cluster assembled materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,100,000	6,930,000	30,030,000
2009年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
年度			
年度			
総計	35,200,000	10,560,000	45,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノプロセス、ナノ粒子複合化、ナノ粒子高密度化

1. 研究開始当初の背景

構造や組成をナノ尺度制御した材料は、均質材料にはみられないサイズ・界面効果に起因する異常物性が発現する可能性が高く、世界的に注目を浴びている。ナノ尺度制御材料は、巨視的な過飽和固溶体の熱処理による微粒子析出など生産性の高いトップダウンの方法、原子・分子から組み立てる薄膜・多層膜形成とその微細加工など精度の高いボトムアップの方法があり、それ

ぞれ急速な進歩を遂げているが、前者は温度制御、後者は複雑なプロセスが不可欠である。申請者等は、ナノサイズのクラスターから材料を合成するメソスコピックの方法に着目してきた。

2. 研究の目的

数千から数万個の原子で構成されるナノメートルサイズのクラスターと、アボガドロ数 (6×10^{23} 個) に相当する原子数で構成され

ている通常のバルク材料との間のギャップは途方もなく大きく、クラスターの大量合成とサイズ制御とは二律背反の関係にある。クラスターから材料を作製するプロセスをブレイクスルーさせるには、少量のクラスターを効率良く集合化させることが重要な課題である。本計画では、これまでの申請者等の研究において未解決であった(1)クラスターの接触・接合状態の様相、(2)コアシェル構造形成と物性の相関性、(3)強制堆積による組織・密度制御と構造、特性の変化を統一的に理解し、高機能複合材料を創製する基盤を確立する。

(1) クラスターの接触・接合状態の解明

気相中で合成されたクラスターを基板上に堆積させると、時間経過にともないその個数が増加し、先ず相互接触して2次元ネットワークを形成し、引き続いて3次元集合体を形成する。これまで、CoやFeなど単体金属クラスターの堆積過程について電気抵抗のその場測定、各堆積段階の試料について透過電子顕微鏡観察を行い、クラスター同士が緩やかに繋がったパーコレーションとして解析した。本計画では、基板温度や種類を制御しつつ、金属と半導体クラスターを同時堆積させ、異種クラスター複合状態の組織、多段階パーコレーションの特徴を明らかにする。特に、3次元パーコレーション閾値における強磁性、電気伝導性の特異性、複合機能性発現について検討する。

(2) コアシェル構造形成と物性の相関性

Co、FeとSi、Alクラスターを同時堆積するとCoやFeをコア、SiやAlをシェルとした複合クラスターが得られ、FeとNiの場合は合金クラスターが得られることを見出している。本計画では、様々な複合状態の形成、コアシェル構造の成因を解明する。また、コアシェル形成とパーコレーション現象との相関性(時間変化の差異など)の解明、コアとシェルそれぞれの電気・磁気特性を複合させる際の構造最適化を試みる。

(3) 強制堆積による組織・密度制御と構造、特性の変化

イオン化したクラスターをバイアス基板上に強制堆積すると、高密度クラスター集合体得られる。また、バイアス電圧とともに保磁力が急激に減少、飽和磁化は増加し、Feクラスター間に強磁性交換相互作用が発現していると考えられる。本計画では、隣接するクラスターの高分解能透過電子顕微鏡像

の観察、磁気力顕微鏡による磁区観察を行い、クラスター界面の構造と物性との相関性を明らかにする。また、クラスターを高密度堆積させたときのパーコレーションについても議論する。

3. 研究の方法

(1) クラスターの接触・接合状態の解明

金属、半導体2種類のクラスターの混合比を変化させた集合体を基板上に形成し、電気的性質を測定して、3次元パーコレーションをその場観察する。また、異種クラスターの接触・接合界面の変化を、透過電子顕微鏡観測により明らかにする。

(2) コアシェル構造形成と物性の相関性

クラスターの複合化やコアシェル形成の要因として、クラスター構成元素の酸素親和力、表面エネルギー、基板上での移動度(融点あるいは凝集エネルギー)に着目する。コアシェルを形成するFeとSi、合金を形成するFeとNi代表例として、クラスターを同時堆積させる。基板温度や堆積室の酸素分圧の変化に対して、形成される複合クラスターの組織や構造を観察する。

これらの試料について、磁氣的・電気的性質を測定する。また、透過電子顕微鏡に付設されているエネルギー分散型X線分析装置を用い、隣接するクラスター界面でのFeとSiならびにFeとNiの組成分布を測定し、相分離度、合金化度を調べる。また、コアとシェルそれぞれの電気的・磁気的特性を維持しつつ複合化させるための構造、組織、それを実現するための最適作製プロセスを見出す。

(3) 強制堆積による組織・密度制御と構造、特性の変化

高密度堆積させたときのクラスターのパーコレーションは通常の堆積の場合と異なると考え、総合的な解析を行い、複合クラスターの組織・構造と電気的、磁気的つながりの相関性を調べる。

電圧印加基板上にイオン化したFeとCo(またはNi)クラスターを同時に強制堆積させる際、クラスター衝突時期を変化させる(気相中または基板上で行う)。作製したクラスター集合体を、透過電子顕微鏡や走査電子顕微鏡により観測する。界面の組織や構造解析により、界面拡散、両者の合金化度を明らかにする。SQUID磁力計による作製試料の磁化曲線と熱磁気曲線測定、4端子法による電気抵抗の温度変化測定、メスパワーースペ

クトル測定を行う。

4 プローブ電気伝導測定装置の磁気力検出機能を用いて、クラスター集合体の微視的磁区構造を観測し、クラスターの配列、充填率と磁区形成、磁性クラスター間の磁気的相互作用の相関性を調べる。

Fe、Fe-Co、Fe-Ni など強磁性クラスター高密度集合体は、クラスターが高飽和磁化を維持しつつ、クラスター界面の伝導電子散乱により高い電気抵抗を示すことが判明した。更に、高周波透磁率計を用いた高密度クラスター集合体の透磁率の周波数依存性測定により、高機能軟磁性材料が作製可能であることが判明した。

4. 研究成果

我々のグループでは、ナノサイズの金属クラスターからの物質創製を目指し研究を行ってきた。本計画においては、これまで未解決であった (1) クラスターの接触・接合状態の様相、(2) コアシェル構造形成と物性の相関性、(3) 強制堆積による組織・密度制御と構造、特性の変化を統一的に理解するとともに、高機能複合材料を創製するための基盤を確立した。以下に本研究課題の進捗の経緯と得られた成果を記す。

① 透過電子顕微鏡の整備

冷却機能、ピクセルの劣化により、像が不鮮明になっていたスロースキャン CCD カメラを更新し、隣接するクラスター界面の格子像やマイクロ電子回折を高効率で観測できるようにした。

② パルスマイクロプラズマクラスター (PMCS) 源

既存のプラズマガス凝縮クラスター源の改良を行うとともに、PMCS (イタリアのミラノ大学で開発) を導入し、クラスターを高効率合成するための条件を調べた。Au や Ni クラスターを作製し、サイズ単分散性、生成量についての最適条件を見出すとともに、触媒特性を調べた。プラズマガス凝縮装置 (従来から使用) に比べて、ターゲットが 2 桁程度小さくても、構造、生成量とも同程度にクラスターが得られることを確認した。

③ 異種クラスター複合体の微細構造

単体金属クラスター堆積過程の電気抵抗のその場測定、透過電子顕微鏡観察をベースに、金属 (Fe) と半導体 (Si) クラスターを同時堆積させ、異種クラスター複合状態の組織 (図 1)、多段階パーコレーションの特徴

を明らかにした。また、飛行中ならびに基板上で衝突した Fe と Si クラスターについて、高分解能透過電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡、X 線回折、メスbauer効果の測定を行い、界面ならびにクラスター内部の構造、組織を明らかにした。

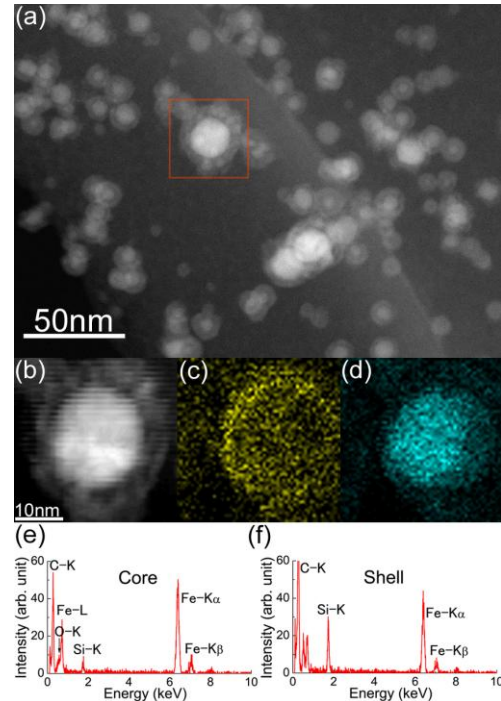


図1 FeとSiクラスターを同時堆積させた複合体の走査型透過電子顕微鏡像。(a)クラスター集合体、(b)(a)の四角で囲んだ粒子、(c)と(f)Si-K線の像と強度、(d)と(e)Fe-K線の像と強度。

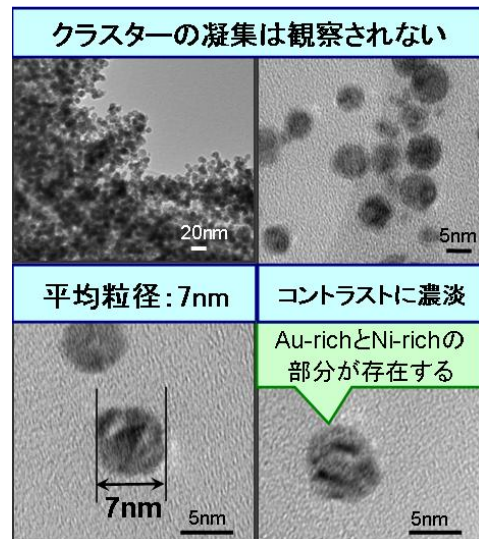


図2 Au-45at.%Ni ナノ合金クラスターの透過電子顕微鏡像。

また、プラズマガス凝縮法で粒径 10 nm 以下の Cr ならびに Ni ナノクラスター複合堆積膜を作製した。400°Cの低温熱処理により凝

集・合金化が生じ、Crの構造が非平衡のA15構造から安定なbcc構造に変化した。これらを鉄鋼材料表面に堆積させると、クラスターの表面の融点降下により低温で合金化し、また耐候性に優れている。工業的に優れた表面ステンレス化法となる可能性がある。

次に、Auの合金化による触媒特性向上を期待して、Au-Fe, Au-Ni, Au-Co合金薄膜をヘリコンスパッタリング法で作製し、負極（アノード）に用いた固体高分子形燃料電池の出力電力測定を行い、単一金属薄膜と性能を比較した。Niが最も出力電力密度が高く、Au-24at.%Niで最大電力密度が $2.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。しかし、同じ条件で作製した薄膜のPt触媒と比較すると、出力電力密度は約47%小さかった。

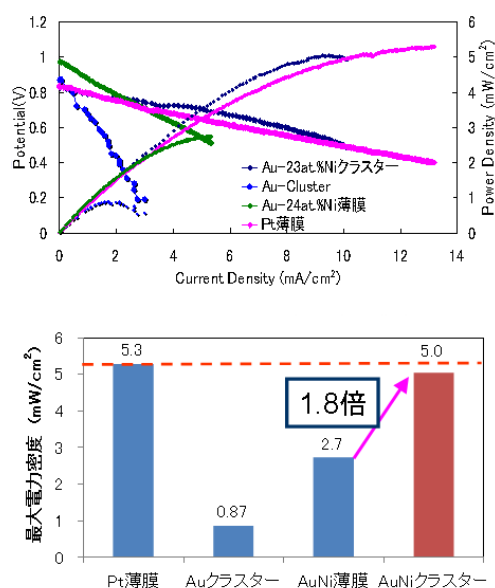


図3 Au-Ni合金クラスターを固体高分子形燃料電池のアノード電極触媒として用いたときの出力電流-電圧曲線ならびに電力-電圧曲線と最大電力密度の比較図。

更に、2源プラズマガス凝縮法クラスター堆積装置により、平均粒子サイズ約7nmのAu-Ni合金粒子を作製した。透過電子顕微鏡像（図2）によれば、1個の粒子内にAu高濃度の領域とNi高濃度の領域が存在する。その固体高分子形燃料電池出力電力値は、図3に示すように、ナノ粒子化によりAu-24at.%Ni薄膜と比較して出力電力密度が約1.8倍に向上している（薄膜のPt触媒とほぼ同程度の出力電力密度）。Au-Ni粒子の触媒耐久試験によれば、試料作製から11日目まで時間経過とともに触媒性能が向上し、その後はほぼ一定となった。燃料電池の電極反応が促進される3相（電解質

／触媒／反応ガス）界面が増加することを示唆している。耐久試験中は試料と電解質膜に圧力をかけて測定しており、触媒との接触面積が時間とともに拡大し触媒特性が向上したと考えられる。耐久試験で性能が向上したAu-Niクラスターの最大出力電力はPt参照薄膜の約2倍で、Au系合金試料中で最も良い性能を示した。

④ コアシェル構造形成と物性の相関性

平衡状態図が2相分離型の合金のクラスターにおいて、コアシェル積層構造が実現されると考え、プラズマガス凝縮クラスター堆積装置を用い、エキシトン型超伝導の可能性のあるSn/p-Siコアシェル型クラスターを作製した。透過電子顕微鏡の像観察、電子回折によれば、粒子の中央と表面でコントラスト差がありコアシェル型クラスターが形成され、 β -スズ構造である。電気伝導性は、Si組成の増加に伴い金属から半導体に変化し、金属的な試料ではbulk Snの超伝導転移温度3.7Kよりも高い温度で超伝導に転移する。p-Siのホールを媒介とする電子間相関によるエキシトン型超伝導により転移温度が上昇したと推察される。この結果は、バルクでは実現不可能な機能を、ナノレベルのヘテロ構造により実現できることを示唆している。

⑤ 合金クラスターの高密度集積

合金クラスターの高密度集積による高機能軟磁性材料開発に向けた合金組成や表面酸化制御、金属クラスターの表面酸化や異種クラスター衝突時期制御によるコアシェル組織形成の様相の観察、異種クラスターを同時堆積させたときの界面状態について電子顕微鏡観察を中心に研究した。Fe-Co合金クラスターの酸化度を制御しながら高密度堆積（充填率約80%）した試料について、高周波磁気特性を測定した。高周波数3GHz領域でも透磁率約100の特性が得られた。また、Fe-Co-Ni3元合金クラスターを高密度堆積した薄膜は、飽和磁束密度 $1.3 \text{ Wb}/\text{m}^2$ 、保磁力80 A/m、周波数2.4 GHzで透磁率200~400という優れた高周波磁気特性を示す。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計27件）

- ① K. Sumiyama, R. Katoh, S. Kadowaki, T. Hihara,
Fe-Si Core/Si Shell Clusters Prepared

- by Double Glow Discharge Sources,
J. Nanoparticle. Res. 査読有 12 (2010) 2589 - 2596.
- ② N. Tanaka, K. Sumiyama, R. Katoh, T. Hihara, K. Sato, T. J. Konno, K. Mibu, Core-Shell Formation and Juxtaposition in Fe and Si Hybrid Clusters Prepared by Controlling the Collision Stages, *Mater. Trans.* 査読有 51 (2010) 1990 - 1996.
- ③ D. L. Peng, W. Wang, Y. Chen, K. Sumiyama, T. Hihara, High Frequency Characteristics of Soft Magnetic Fe-O Alloy Thin Films Fabricated by Helicon Plasma Sputtering, *J. Alloys & Comp.* 査読有 469 (2009) 20 - 23.
- ④ D. L. Peng, Y. Chen, H. She, R. Katoh, K. Sumiyama, Preparation and Magnetic Characteristics of Size-Monodispersed Fe-Co Alloy Cluster Assemblies, *J. Alloys & Comp.* 査読有 469 (2009) 276 - 281.
- ⑤ K. Sumiyama, A. Monden, R. Katoh, N. Tanaka, D. L. Peng, T. Hihara, Fe/Ni Cluster Hybrid Materials Produced by Double Glow Discharge Sources, *Mat. Trans.* 査読有 50 (2009) 516 - 522.
- ⑥ N. Tanaka, S. Sarkar, K. Sumiyama, D. L. Peng, T. Hihara, Core/Shell Morphology in Ti Clusters Prepared by Plasma Gas Condensation and Post Annealing, *Mat. Trans.* 査読有 50 (2009) 523 - 527.
- ⑦ K. Kumagai, T. Yamabuchi, D. L. Peng, K. Sumiyama, R. Katoh, T. Hihara, High Frequency Magnetic Properties of Dense Fe₂₂Ni₇₈ Cluster Assembled Films, *Mat. Trans.* 査読有 50 (2009) 664 - 670.
- ⑧ N. Shinohara, R. Katoh, K. Sumiyama, Electrical Percolation during Codeposition of Fe and Si Clusters by a Dual Source PGCCD System, *Mater. Trans.* 査読有 49 (2008) 693 - 697.
- ⑨ S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Kamiyama, Shape-Induced Simple Cubic Arrangement in Three-Dimensional Nanocube Self-Assemblies, *Appl. Phys. Lett.* 査読有 92 (2008) 113108 1 - 3.
- ⑩ D. L. Peng, H. She, Y. Chen, G. H. Yue, R. Katoh, K. Sumiyama, Preparation and Magnetic Properties of Size-Monodispersed Fe-Co Alloy Nanoclusters, *Proc. I. E. E. E. Int. Nanoelectronics Conf.* 査読有 (2008) 1062 - 1065.
- ⑪ S. Sawa, N. Tanaka, R. Katoh, K. Sumiyama, Ti and Ni Cluster Composites Prepared by a Dual Source Plasma Gas Condensation Cluster Deposition System, *Mater. Trans.* 査読有 49 (2008) 1219 - 1222.
- ⑫ R. Katoh, K. Nonaka, K. Sumiyama, D. L. Peng, T. Hihara, Morphology and Magnetic Properties of Fe and Al Nanocomposites Prepared with Single and Double-Glow-Discharge Sources, *Mater. Trans.* 査読有 49 (2008) 1062 - 1065.
- [学会発表] (計 55 件)
- ① Y. Kurokawa, T. Hihara, K. Sumiyama, Exciton-type Superconductivity of Si-coated Sn Clusters Fabricated by a Plasma-Gas-Condensation, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2011年3月9日, Nagoya Institute of Technology (Nagoya).
- ② 熊谷直也, 丹羽明彦, 日原岳彦, 隅山兼治 バルス・マイクロプラズマ・クラスター源による Ni 及び Au クラスターの作製, 日本金属学会 2010 秋期大会 (第 147 回), 2010年9月25日, 北海道大学 (札幌).
- ③ 黒川雄一郎, 日原岳彦, 隅山兼治 プラズマ・ガス凝縮法による Sn/Si コアシェルクラスターのサイズ制御と物性評価, 日本金属学会 2010 秋期大会 (第 147 回), 2010年9月25日, 北海道大学 (札幌).
- ④ K. Sumiyama, N. Tanaka, R. Katoh, T. Hihara, K. Sato, T. J. Konno, K. Mibu Fe-Si Core/Si Shell Clusters prepared by Collisions of Fe and Si Clusters in a Plasma-Gas-Condensation System,

- 7th International Conference on Fine Particle Magnetism, 2010年6月22日, Uppsala University (Uppsala, Sweden).
- ⑤ K. Sumiyama, N. Shinohara, R. Katoh, T. Hihara,
Electrical and Magnetic Properties at around the Percolation Composition of Fe and Si Cluster Composites, 7th International Conference on Fine Particle Magnetism, 2010年6月23日, Uppsala University (Uppsala, Sweden).
- ⑥ 隅山兼治, 田中齐景, 門脇聡, 加藤亮二, 日原岳彦,
Fe/Si コアシェルクラスターの合成と構造・組織観察,
ナノ学会第8回大会, 2010年5月15日, 自然科学研究機構分子科学研究所(岡崎).
- ⑦ K. Sumiyama, N. Tanaka, S. Kadowaki, R. Katoh, T. Hihara,
Fe-Si Core/Si Shell Clusters Prepared by Collisions of Fe and Si Clusters in a Plasma-Gas-Condensation System, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2010年3月8日, 名城大学(名古屋).
- ⑧ 日原岳彦, 隅山兼治,
気相法による合金クラスターの生成と組成制御・機能評価,
日本金属学会2010年春期大会(第146回), 2010年3月29日, 筑波大学(つくば).
- ⑨ 隅山兼治, 田中齐景, 加藤亮二, 壬生攻
Fe/Ni クラスター複合膜の組織・構造解析,
ナノ学会第7回大会, 2009年5月9日, 東京大学(東京).
- ⑩ 川口広志, 日原岳彦,
Pt クラスターのパーコレーション過程とキャリア移動度,
日本金属学会2009年秋期大会(第145回), 2009年9月17日, 京都大学(京都).
- ⑪ 黒川雄一郎, 日原岳彦, 隅山兼治,
プラズマ・ガス凝縮法による Sn/Si クラスターの作製と物性評価,
日本金属学会2009年秋期大会(第145回), 2009年9月17日, 京都大学(京都).
- ⑫ 熊谷建吾, 鈴木康仁, 彭棟梁, 隅山兼治,
高密度 FeNiCo クラスター集合体の磁気特性,
第32回日本磁気学会学術講演会,
2008年9月12日, 東北学院大学(多賀城).
- ⑬ 森田孝宏, 井上翔吾, 日原岳彦, 山田正明, 隅山兼治, 吉成修
プラズマ・ガス凝縮法による Ni 基合金ク

ラスターの作製と電極触媒特性の評価,
日本金属学会2008年秋期大会,
2008年9月24日, 熊本大学(熊本).

- ⑭ N. Shinohara, R. Katoh, K. Sumiyama,
Electric and Magnetic Properties at around The Percolation Composition of Fe and Si Cluster Composite Assemblies, The International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), 2008年12月9日, Nagoya Congress Center (Nagoya).
- ⑮ N. Tanaka, K. Sumiyama, R. Katoh, K. Mibu,
Structure of Iron/Nickel Cluster Composites Prepared by Double Grow Discharge Sources, The International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), 2008年12月11日, Nagoya Congress Center (Nagoya).

[図書] (計2件)

- ① 日原岳彦
安心・安全・信頼のための抗菌材料, HACCP 対応抗菌環境福祉材料開発研究会編, 米田出版(2010) 87-98.
- ② 山室佐益, 隅山兼治 (分担執筆),
ナノ粒子の創製と応用展開 第2巻 ナノ粒子の合成と機能化 1. 金属クラスター(ナノ粒子)合成法—気相法, 米澤徹編集, フロンティア出版(2008) 9-16.

[その他]

<http://ss.mse.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

隅山 兼治 (Sumiyama Kenji)
名古屋工業大学・工学研究科・プロジェクト研究員
研究者番号: 70101243

(2) 研究分担者

日原 岳彦 (Hihara Takehiko)
名古屋工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 60324480