

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560785

研究課題名(和文) コア・シェル型クラスターの作製方法と表面・界面効果による機能発現に関する研究

研究課題名(英文) Study on synthesis method for core-shell type cluster and novel functions by the surface and interface effects

研究代表者

日原 岳彦 (Hihara, Takehiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：気相合成法によりSn/Si及びAg/Si複合ナノ粒子の作製と電子輸送現象に関する研究を行った。雰囲気制御しながらSn/Si複合粒子を作製した結果、残留気体が、粒子の表面エネルギーに影響を及ぼし、成長した粒子の形態、構造に影響を与えることが明らかとなった。また、Sn/Si複合粒子堆積膜は、エキシトン機構により超伝導転移温度が上昇し、ナノ粒子間ネットワークの伝導に起因して臨界磁場が増加することを見出した。Ag/Si複合粒子堆積膜の電気伝導特性は、金属-半導体転移により、特定の組成で電気抵抗が大きく変化し、さらにホール係数がAgナノ粒子堆積膜に比べて転移点近傍でおよそ20倍増大することが観測された。

研究成果の概要(英文)：Sn/Si and Ag/Si composite nanoparticle assembled films were prepared by a plasma-gas-condensation cluster beam deposition apparatus. Transmission electron microscope images indicated that individual nanoparticles have composite morphologies. Their electrical resistivity exhibits the onset of superconducting transition below 6.1 K (for 12at%Si). The increased TC is attributable to exciton-type superconductivity. The superconducting critical magnetic fields, H_c , were also measured and found to be higher than the critical magnetic field of the bulk Sn. The electrical conductivity of Ag/Si nanoparticle assembled films obeys a power law of the Ag concentration p_{Ag} . The dramatic change at around $p_{Ag} = p_c$ indicates that the percolation of Ag nanoparticles takes place at the threshold value p_c . Moreover, we found that the Hall-coefficient $|RH|$ at $T = 5$ K of Ag/Si nanoparticle assembled film with the closest p_{Ag} to p_c is 20 times higher than that of the bulk Ag.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・組織制御工学

キーワード：複合ナノ粒子 超伝導 燃料電池 触媒 パーコレーション

1. 研究開始当初の背景

ナノ尺度で構造や組成を制御した材料は、均質材料にはみられないサイズ・界面効果に起因する新規機能性が発現する可能性が高く、世界的に注目を浴びている。いわゆ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。それゆえ申請者等は、ナノサイズの微粒子・クラスターから材料を合成するメソスコピック的手法に着目し研究を実施してきた。

ナノ尺度物質として、わが国は、久保亮五教授の超微粒子の理論、上田良二教授のガス中蒸発法で作製した超微粒子の実験で世界をリードした。そして林主税博士等の超微粒子の応用研究が展開され、プリント配線、高機能ペーストへと実用化がなされている。また、粉末・粉体工学的な応用・実用研究開発も盛んである。国外でも、ガス中蒸発法で作製した遷移金属合金微粒子の磁気的評価 (G. C. Hadjipanayis・デラウェア大学・アメリカ、S. Mørup・デンマーク工科大学、デンマークなど) が報告されているが、どれもサイズ単分散微粒子を使用しておらず、サイズに準拠した飛躍的な性質は得られていない。一方、本研究のナノ粒子に関連して、ヨーロッパに端を発するマイクロクラスターの研究をベースに、気相合成クラスターの材料工学への応用研究が、リヨン大学 (フランス)、ミラノ大学 (イタリア)、ネブラスカ大学 (アメリカ) などで研究が進められている。特に、クラスターの形成過程はミラノ大学のグループ、集合過程はリヨン大学のグループで研究がなされている。

一方、クラスターと界面の相互作用に注目したいいくつかの基礎・応用研究成果では、基

板上に金属蒸気を堆積する初期段階で形成される基板との濡れ性の強いクラスターが点在した島状膜の上に他の金属蒸気を堆積させると、元のクラスターのサイズが小さいほど急速な合金化が生じることが判明している (藤田、森、保田等 (大阪大学))。また、気相合成した後で基板にソフトランディングした濡れ性の弱い合金粒子については、フランスのグループ、竹尾、古賀等 (産業技術融合領域研究所) および我々のグループの実験があり、クラスター中に形成された構造と平衡状態図の間に大まかな相関性があることが報告されている。更に、我々のグループでこれまでの研究で開発した 2 源クラスター生成装置を用いた実験によれば、Co と Si のクラスターを気相中で衝突させると、Co/Si コアシェル複合粒子が作製できることを見いだしている。このようなナノサイズの合金形成過程はナノテクノロジーにおける物質創製の観点から重要なテーマであると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、スパッタリング蒸発と希ガス中凝縮を連続的に行う気相合成プロセスの「プラズマ・ガス凝縮法」を用いて二元系合金ナノ粒子を作製し、個々の粒子の結晶構造、化学組成および組織について、透過電子顕微鏡やX線回折により詳細に分析する。粒子サイズ毎に得られた情報から、二元系合金ナノ粒子の相図を作成し、バルクの二元系平衡状態図との差異を考察しながら、コアシェル粒子やバイメタル粒子などの複合粒子の設計指針を確立することを第一の研究目的とする。また、粒子の複合化により新たに発現した機能性を合成プロセスにフィードバックすることで、気相合成プロセスの最適化を図りながら新規機能材料への応用を検討することを第二の研究目的とする。

3. 研究の方法

プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置（図1）により、全率固溶系、二相分離系、金属間化合物を形成する系で分類しながら合金ナノ粒子を作製する。気相合成法は急冷過程であるため、作製した粒子は非平衡状態にあると考えられる。これらの粒子は赤外線加熱炉で熱処理を加えると平衡状態に近づく。このとき、個々の粒子の結晶構造、化学組成、組織を詳細に電子顕微鏡などで観察し、ナノ領域における合金状態図のサイズ依存性について考察を行う。

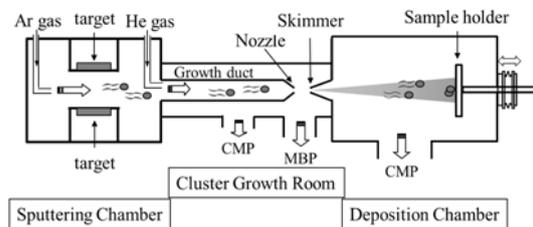


図1 プラズマ・ガス凝縮法クラスター堆積装置の模式図.

この様に作製した合金粒子、複合粒子の電気的性質や磁氣的性質などの物理的性質、ならびに、固体高分子形燃料電池の電極触媒に適用し、その出力特性を測定することで新規触媒材料の探索を実施する。

4. 研究成果

(1) 複合ナノ粒子の超伝導特性と電子輸送現象

本研究では、気相合成法によるコアシェル型

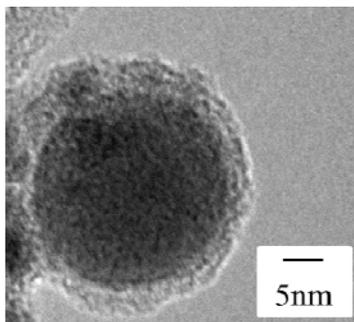


図2 Sn/Si コアシェル粒子のTEM 明視野像.

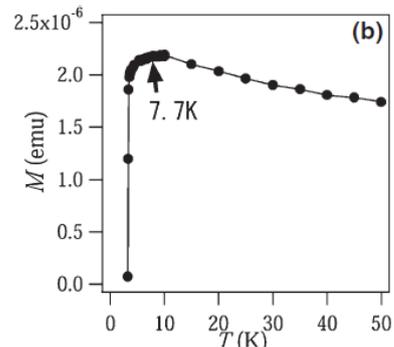
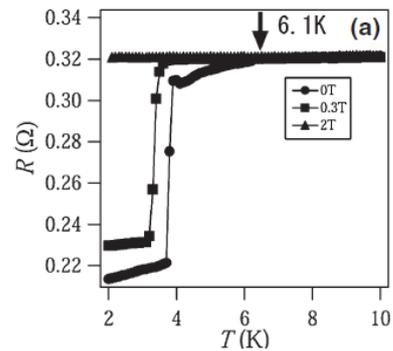


図3 (a) $\text{Sn}_{0.88}/\text{Si}_{0.12}$ コアシェル粒子集合膜の各磁場中における電気抵抗の温度変化. (b) $\text{Sn}_{0.91}/\text{Si}_{0.09}$ コアシェル粒子集合膜の $H=100$ Oe 磁場中における磁化の温度変化.

ならびにバイメタル型の Sn/Si 及び Ag/Si 複合ナノ粒子の作製と電子輸送現象に関する研究を実施した。

まず、対向配置のターゲットを用いて作製した Sn/Si コアシェル粒子の構造と電気伝導特性について述べる。TEM、ナノビーム EDX、電子線回折像、XRD パターンによる分析の結果から、作製されたコアシェル粒子は図2に示すように Sn コア、Si シェルのコアシェル粒子である。続いて、Sn/Si コアシェル粒子集合膜の超伝導特性を測定し、その結果を図3に示した。 $\text{Sn}_{0.88}/\text{Si}_{0.12}$ コアシェル粒子集合膜の電気抵抗の温度変化と $\text{Sn}_{0.91}/\text{Si}_{0.09}$ コアシェル粒子集合膜の磁化の温度変化を測定すると、 $T = 6.1 \sim 7.7$ K 程度の温度から超伝導に起因した変化が見られた。Sn の超伝導転移温度が $T_c = 3.7$ K であることから、Sn とは異なる高い転移温度が得られることが分かった。この原因として、金属-半導体界面に現れるエキシトン超伝導が発現し、超伝導転移温度が増大した可能性を指摘した。次

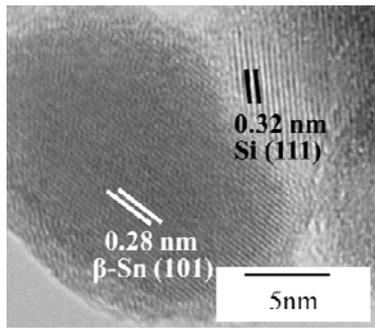


図4 Sn/Si バイメタル粒子のTEM明視野像.

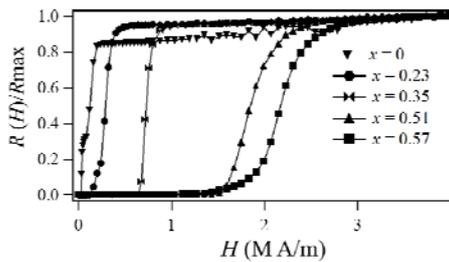


図5 $\text{Sn}_{1-x}/\text{Si}_x$ バイメタル粒子集合膜の $T=2\text{K}$ における電気抵抗の磁場変化.

に、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ コアシェル粒子の各 Si 組成における電気抵抗率の温度変化を測定したところ、 $0.20 < x < 0.29$ の Si 組成範囲で金属半導体転移を起こし、電気抵抗率が大幅に変化する結果を得た。この変化は、Si シェルの被覆が不完全な $x < 0.22$ の組成範囲では Sn コアを介した金属的な伝導が支配し、Si シェルの被覆がほぼ 100%となる $0.28 < x$ の組成範囲では Si シェルを媒介とする半導体的な伝導が支配することに起因している。

雰囲気制御により Sn/Si バイメタル複合粒子を作製し、その構造と電気伝導特性を明らかにした。TEM、ナノビーム EDX、電子線回折像による分析の結果から、作製したナノ粒子は図4に示すように、1つのナノ粒子の中に単体の Sn と Si の二層から成るバイメタル粒子である。本実験では、スパッタチャンバーの到達真空度が $8 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の装置を使用しており、到達真空度 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の装置と異なる。残留気体分子が生成するナノ構造に影響を与えることが明らかとなった。次に、粒子を加速して堆積させた Sn/Si バイメタル粒子集合膜の臨界磁場は、図5に示すように bulk Sn

に比べ大幅に増大することが明らかとなった。この臨界磁場の増大について、導伝性の粒子がフラクタル的に配列した Sn/Si バイメタル粒子集合膜の特異な導伝性が原因であることを明らかにした。また、臨界磁場は磁場印加角度に依存せず、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚い集合膜でも大きな臨界磁場を保持することが示された。超伝導マグネット材料などへの応用が期待できる。次に、充填率が異なる Sn/Si バイメタル粒子集合膜の電気伝導特性を測定したところ、金属半導体転移の閾値が粒子の充填率に依存することが明らかとなり、初めてパーコレーション理論から予測される結果と矛盾しないことを示した。

気相合成法で作製した Ag/Si バイメタル粒子の構造と電気伝導特性を明らかにした。TEM、STEM-EDX、電子線回折像による分析の結果から、作製したナノ粒子は単体の Ag と Si の二層から成るバイメタル粒子であることを示した。次に、Ag/Si バイメタル粒子集合膜の電気伝導特性を各組成の試料について測定したところ、Sn/Si 複合ナノ粒子集合膜の結果と同様、金属半導体転移により特定の Si 組成で電気抵抗率が大きく変化する結

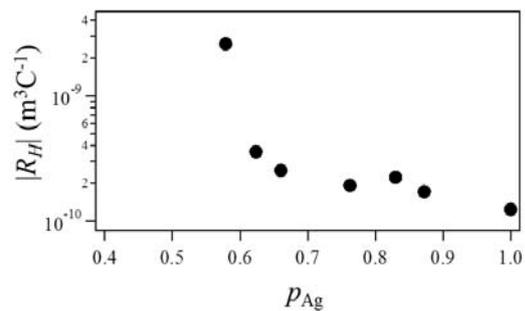


図6 Ag/Si バイメタル粒子集合膜における Ag 体積分率 p_{Ag} に対するホール係数の変化.

果を得た。また、Ag/Si バイメタル粒子集合膜のホール係数を Si 組成の異なる試料で測定したところ、図6に示すように、金属半導体転移点近傍において Ag ナノ粒子集合膜に比べ 20 倍にも達するホール係数の増大が観測され、パーコレーション理論に基づく考察

を行った。

以上、本研究は、気相合成プロセスにおける成長空間の雰囲気制御により、複合ナノ粒子の形態を制御できる可能性を示した。また、Sn/Si 及び Ag/Si 複合ナノ粒子の電子輸送現象に関する研究を行い、Sn/Si 複合ナノ粒子ではエキシトン機構により超伝導転移温度が上昇すること、また、ナノ粒子間ネットワークの伝導に起因して臨界磁場が増大することを見出した。さらに、Ag/Si 複合ナノ粒子ではパーコレーション閾値近傍でホール係数が増大することを発見した。新規超伝導材料や高感度磁界センサーへの展開が期待できる成果である。

(2) 合金クラスターの触媒機能

本研究では、プラズマ・ガス凝縮法により Ni 基合金、及び Co 基合金クラスターを作製し、その構造を評価しながら、固体高分子形燃料電池の電極触媒としての応用の可能性を検討した。複合ターゲットを用いて、Ni-M (M=Co, Cu, Ag, Zn) 合金クラスターと Co-M (M=Cu, Ti) 合金クラスターを作製し、クラスターサイズ、組成分布等を透過電子顕微鏡で観察した。各合金試料は、その状態図の系により分類することができる。Ni-Cu と Ni-Co クラスターは全率固溶系、Ni-Ag と Co-Cu は非固溶系、Ni-Zn と Co-Ti は金属間化合物系である。これらの合金クラスターをカーボンペーパー上に堆積し、電極触媒としてアノード極に用いた燃料電池の出力特性評価を行った。

作製した合金クラスター触媒は、Ni-Ag と Co-Ti を除き、単体クラスターよりも出力特性が向上した。一方、Ni-Ag は良好な出力特性を示さなかった。Ag が持つ水素活性の低さに起因すると思われる。アモルファス相を形成した Co-Ti クラスターは各単体クラスターよりも出力特性が低下した。作製した合金試料の出力特性を比較すると金属間化合物系

の Ni-Zn が最もよい結果を示した。図 8 に示

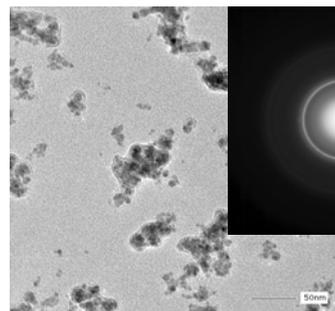


図8 Ni-ZnクラスターのTEM明視野像と電子線回折像。

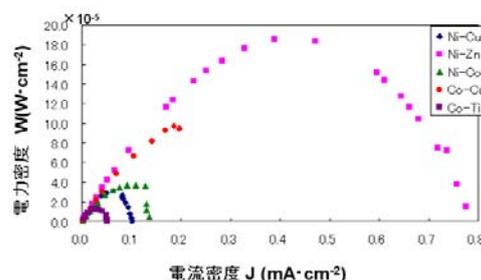


図9 合金クラスターを電極触媒に用いた燃料電池料の出力特性。

した電子線回折像から、 $L1_0$ 構造の NiZn ($\beta 1$) 化合物相と Zn を固溶した fcc-Ni が存在することが確認できた。金属間化合物相の存在が、触媒特性向上の一因であると考えられる。その他の試料も含めて出力特性について比較すると、図 9 に示すように金属間化合物系 (Ni-Zn) > 非固溶系 (Co-Cu) > 全率固溶系 (Ni-Cu, Ni-Co) となり、状態図の系に対応して触媒性能が変化するという結果になった。Ni-Zn ナノクラスターにおける触媒機能の組成依存性では、45at.%Ni が最も優れ、最大電力密度 $2.8\text{mW}/\text{cm}^2$ が得られた。さらに、Pt を 11at.% 添加した Ni-Zn-Pt では、最大電力密度が $16.7\text{mW}/\text{cm}^2$ を示した。Pt の微量添加により燃料電池の出力が約 6 倍増加する結果となった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計12件)

① Y. Kurokawa, T. Hihara, I. Ichinose, Critical field of two-dimensional superconducting $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ bimetallic composite cluster assembled films with energetic cluster impact deposition, Journal of Applied Physics, 査読有, vol.113 (2013) 174302 1-4

② M. Subramanian, K. Senthilkumar, M. Tanemura, T. Soga, T. Hihara, Raman Spectra and Magnetic Property Analysis of Nd-Doped ZnO Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.52 (2013) 01AC14 1-3

③ K. Sumiyama, S. Sawa, D.L.Peng, Y. Kurokawa, T. Yamabuchi, T. Hihara, Magnetic Properties of Cluster/Thin-Film Laminated Hybrids of Fe-Pt and Fe-Co Alloys, 査読有, Vol. 53 (2013) 1563-1570

④ Y. Kurokawa, T. Hihara, K. Sumiyama, Electrical Resistivity and Morphology of $\text{Sn}_x\text{Si}_{1-x}$ Core-Shell Cluster Network Prepared by a Plasma-Gas Condensation Cluster Source, Mater. Trans., 査読有, Vol. 53 (2012) 1929-1932

⑤ Y. Kurokawa, T. Hihara, I. Ichinose, K. Sumiyama, Possibility of Exciton Mediated Superconductivity in Nano-Sized Sn/Si Core-Shell Clusters: A Process Technology towards Heterogeneous Material in Nano-Scale, JPN. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.51, (2012) 070207 1-3

[学会発表] (計41件)

① 黒川雄一郎, 日原岳彦, Ag/Si 複合ナノ粒子集合膜における弱局在効果, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年03月27日-3月30日, 東海大学

② 黒田哲史, 日原岳彦, Au-Zn 合金クラスターの作製と燃料電池電極触媒特性の評価, 日本金属学会 第153回秋季講演大会, 2013年9月17日-9月19日, 金沢大学

③ 黒川雄一郎, 日原岳彦, 金属-半導体バイメタルクラスター堆積膜のランダムネットワークにおける電気伝導, ナノ学会 第11回大会, 2013年6月6日-6月8日, 東京工業大学

④ Y. Kurokawa, T. Hihara, K. Sumiyama, Critical field of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ composite cluster prepared by a plasma-gas-condensation used hard-landing method, ISPlasma2013, 2013年1月28日-2月1日, 名古屋大学

⑤ 風呂谷晃太, 日原岳彦, Ni-Zn 合金クラスターの作製と燃料電池電極触媒特性の評価, 日本金属学会 2012年秋期大会, 2012年9月17日-9月19日, 愛媛大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日原 岳彦 (HIHARA, Takehiko)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60324480