

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007 ~ 2008
 課題番号：19550143
 研究課題名 (和文) 気相合成によって得られる準安定分子の基板上への配列
 研究課題名 (英文) Arrangement of metastable molecules produced in gas phase
 研究代表者 山田 康洋 (YAMADA YASUHIRO)
 東京理科大学・理学部・教授
 研究者番号：20251407

研究成果の概要：

準安定な分子性化合物を気相合成し、基板表面上にその分子構造を保持したまま配列させる手法を開発し、新しい物性を持った固体を得ることを目的とした。気相の炭化ビスマス分子を生成し、その物性評価をおこなった。気相合成によって得られた準安定分子を組成変化させずに固相にとりだすことは困難であったが、固相形成に伴って生じる組成変化や配向を利用することによって配列制御された薄膜を作ることに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
20 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：ナノ材料、超薄膜、分子性固体、複合材料・物性、メゾスコピック

1. 研究開始当初の背景

これまで気相クラスターについては研究が盛んに行われており、クラスターサイズに物性が依存することが示されてきた。このようなサイズ効果はボルツマン分布に従わないような量子効果をはじめとして、電気伝導性、バンドギャップ、磁性、光特性など様々な物性として現れることが明かとなりつつある。水銀クラスターの金属-絶縁体移行やマンガンクラスターの強磁性-反強磁性変化、シリコンクラスターのサイズ依存発光特性、遷移金属のサイズ依存反応特性などはこ

の代表的な例である。しかし、これまでの研究対象は比較的簡単な単一元素クラスターについて行われたものがほとんどである。このようなクラスターでは様々なサイズのクラスターを連続的に生成することができ、サイズ依存性を連続的に評価するには適切な系である一方、非常に不安定であるため、気相あるいは真空中から固相に取り出して実用的な物性を発現させることが困難であり、特にサイズ選別と配列に困難が伴う。

Bi_4 を基板上に配列した電子顕微鏡写真が発表されているが、このように気相での

み安定に存在しえる準安定分子を基板上に配列する試みが始められつつあるものの、成功している例はほとんどない。特に磁性材料や半導体材料として応用が期待される分子の配列は重要な研究対象である。

2. 研究の目的

(1) 気相で安定に存在するクラスター分子を効率よく生成する手法を確立し、選択した分子が可能な限り排他的に生成する条件を見出す。通常は、これらの準安定分子を基板上にそのまま配列すると、分解と再結合によって固相に適した安定構造へと変化してしまう。本研究では基板上に到達する時点での気相分子の並進エネルギーを制御して基板上への付着に伴う構造変化を抑えつつ、さらに準安定分子が規則正しく配列するのに必要なエネルギーを保持した最適条件を見出し、基板上への配列法を確立する。

(2) 基板上での原子・分子の挙動を調べることによって、基板上でのエネルギーや基板表面の形状を制御することにより、配列時の蒸着原子・分子同士の相互作用の程度を操作することが可能となる。過剰なエネルギーを与えると完全な結晶成長をしてしまうので、原子・分子の相互作用が限定的であるような凝集を行うことにより一定の規則性をもった配向を発現することができると考え、このような薄膜生成を行う。

3. 研究の方法

(1) まず、気相クラスター生成装置を制作した。ガス凝集法とレーザーアブレーション法の両方でクラスターを生成し、その気相での組成や安定構造を質量スペクトルから明らかにした。具体的には15族元素を含むの混合ヘテロ原子クラスターを気相合成し、安定に存在する準安定分子を探索した。15族元素と16族元素の組み合わせによる半導体材料では、Bi/S、Bi/Se、Sb/S、Sb/Seの混合系で硫化リン類似の構造をもったクラスターの生成を行った。硫化ビスマスについてはいくつかの新しい分子を見出した。さらに、Bi、Sbについて酸素や炭素を含んだ混合クラスターをつくったが、そのなかでも特に炭化ビスマスクラスターには特異な規則性を持ったものが見いだされたので、これについて詳細に実験条件を検討して、安定構造を見つけた。

気相合成された分子の自身が持つ安定性を利用してサイズ選別し、微小構造を保ったまま固相に取り出す実験を行った。このとき、生成時の分子自体の持つ安定性による質量選別に加えて、単一種類の分子を質量選別する必要があるため、四重極質量選別器を製作し、既設の真空装置と組み合わせて測定を行った。しかし、当初予定していた量のクラス

ターが生成せず、質量スペクトルの測定は可能であるものの、マクロ量を取り出すことは出来なかった。このため、方針を一部分変更し、組成がより単純な系を用いて薄膜生成を行い、配向制御に目的を絞ることにした。

(2) 鉄と鉄化合物の薄膜生成に伴う結晶成長に関する詳細な検討により、薄膜生成機構に関する基本的な知見を得た。鉄は反応性に富むために気相反応で様々な化合物を作り出すことができるために、化学反応の制御として重要なばかりでなく、磁性材料としても重要な物質である。本研究ではメスバウアー分光法を用いて組成や磁気構造について詳細な知見を得た。また、走査型電子顕微鏡やX線回折を用いて形状や結晶構造に関する情報も得て、薄膜生成時の化学変化や配向について基礎的な研究を行った。

4. 研究成果

(1) レーザーイオン化質量分析器を用いて、質量スペクトルからクラスターの安定構造について測定した。物質の探索を主目的として、サイズ選択的に得られる安定構造の生成条件を探った。最初に15族元素(SbとBi)の硫化物の生成を試みたところ、アダマンタン構造をとる Sb_4S_{10} や Bi_4S_{10} の生成がみられた。このほか、いくつかの分子性の安定構造を反映したクラスターを見出した。現有装置では、ガス凝集法によって気相で分子を合成するが、蒸発源となるルツボを複数個備えたものに改造することにより、蒸気圧の差が大きい元素の組み合わせでも、それらの蒸気を効率よく生成することが可能となった。さらに、ハロゲン化亜鉛についても検討し、亜鉛フッ化物クラスターと亜鉛ヨウ化物クラスターでは生成のパターンが全く異なることを見出した。このパターンの違いを分子軌道計算を用いて考察した。これらの、準安定状態のクラスターの探索と並行して、気相合成した準安定分子を、そのままの微小構造を保ったまま固相に取り出す手法について検討した。既設の装置では、構造を簡略化して広い質量範囲のスペクトルを得ることを目的として、レーザーイオン化と飛行時間型質量分析器を組み合わせ用いているが、本研究の対象となる気相合成した分子の収量を優先させて基板上に捕集する目的のために四重極マスフィルターを用いて、質量選別を行うこととした。現有の装置に合致した四重極マスフィルターを設計・製作し、調整を行った。また、薄膜生成条件を検討する目的で鉄の蒸着を行い、磁気構造の配列についてしらべた。

ビスマス蒸気と炭化水素ガスを混合することにより炭素・ビスマスの混合クラスターをつくり、 $Bi_nC_{2n}^+$ の組成を持つクラスターイ

オンが安定に得られることを見出した。これらのクラスターは Bi_3C_6^+ を最小のものとする系列として観測され、さらにnが奇数のものが隣接する偶数のものより安定であるという‘偶奇性’がみられた。さらにこのクラスターの立体構造・電子構造を密度汎関数法により解析し安定性の原因を解明した。

(2) 準安定状態のクラスターの探索と並行して、気相合成した準安定分子を、そのままの微小構造を保ったまま固相に取り出す手法について検討した。薄膜生成条件を検討する目的で鉄の蒸着を行い、磁気構造の配列についてしらべた。鉄薄膜ではメスbauer分光法によって磁気配向に関する情報を直接得ることができる。蒸着時の原子密度と基板上でのエネルギーによって、鉄核スピンの配向方向（面内配向と鉛直配向）を制御できることが明らかとなったので、酸化鉄や炭化鉄などの鉄化合物についても同様な薄膜生成時の配向現象をしらべた。基板上への配列は、気相合成した分子自体の安定性も重要であるが、基板上での拡散や化学反応を制御することによって、配向方向や形態の制御も可能であることが示された。エネルギーを数十 eV 程度にした鉄原子をアルミニウム基板上に蒸着すると、アルミニウム基板の表面形状を反映した鉄薄膜を得ることができた。さらに、このアルミニウム基板に 100 nm 程度のサイズを持った溝を作ると、その溝方向に鉄の磁気が配向し、面内一次元磁気配向をもった鉄薄膜を作ることに成功した。

鉄薄膜の磁気配向は製膜方法によって制御可能であり、抵抗加熱法では垂直磁気配向し、レーザー蒸着法では面内磁気配向することをこれまで明らかにしてきた。これらの結果は鉄原子の内部エネルギーや蒸気密度の差に由来するものと考えられる。本年度はさらに、これら蒸着法の中間の性質をもつアークプラズマガン (APG) を用いた製膜を行い、鉄薄膜の磁気配向をメスbauer分光法により測定した。アルミ基板表面には圧延時にできたナノスケールの溝（深さ約 10 nm、巾約 100 nm）を持つものを使用した。真空中（ 10^{-4} Pa）でアルミ基板（40 μm 厚）上に APG (ULVAC 製, APG-1000) により鉄薄膜を生成し、得られた鉄薄膜を SEM と AFM により観察したところ、その表面はアルミ基板と同様な凹凸が保持されていた。メスbauerスペクトルには一組の α -Fe によるセクステットが観察され、その強度比からほぼ面内に磁気配向していることが分かり、さらに様々な角度で測定することにより溝に沿ってほぼ 1 次元に磁気配向していることが明らかとなった。磁気配向の角度が面外方向と面内方向にそれぞれ正規分布していると仮定して測定

値を全て満足するように角度分布を見積ると、面外方向には標準偏差 18° 、面内方向については標準偏差 31° の分布を持っていることが分かった。一方、アルミ基板表面を化学研磨によって溝をなくした基板を用いて同様の実験を行ったところ上記のような磁気配向はみられず、面内に磁気配向するのみであり、一次元磁気配向は基板表面形状によることが確認された。以上のように、基板面のナノ構造によってその上に蒸着される鉄薄膜の磁気配向を制御できることが明らかとなった。

レーザー蒸着法はレーザーアブレーションによって試料を蒸発して薄膜を作る手法であり、反応ガス雰囲気中での蒸着により化学反応を伴った薄膜生成を行うことができる。我々はこれまでに、ヘマタイトやマグネタイト等の酸化鉄を蒸発源として Al 基板上にレーザー蒸着をすると、酸素脱離のために組成変化がみられることを見出してきた。本研究では、酸化鉄薄膜の組成を制御した材料開発をする目的で、酸素雰囲気下で純鉄をレーザー蒸着して酸化鉄薄膜を生成し、メスbauer分光法による測定を行った。得られた酸化鉄薄膜の組成から薄膜生成機構に関する知見が得られ、気相反応と結晶成長反応の両者が関与することが明らかとなった。さらに、レーザーアブレーションの条件を変えて鉄微粒子（ドロップレット）を含む酸化鉄薄膜を生成し、その性質をしらべた。レーザー照射条件を変化させることにより薄膜内のドロップレットの有無を制御し、その酸素雰囲気下で生成した酸化鉄薄膜の組成をしらべた。ドロップレットを含まない実験条件でレーザー蒸着した場合には、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化鉄微粒子の 3 成分が生成したが、ドロップレットを含んだ蒸気の場合には、これらの他に未反応の α -Fe を含む酸化鉄薄膜が生成した。レーザー蒸着時の気相反応と結晶成長反応を制御することにより、生成する酸化鉄薄膜の組成を制御することが可能であることが示され、さらにドロップレットの有無により、同じ酸素圧力でもレーザー蒸発された鉄原子（鉄粒子）の気相中での反応、鉄蒸気を持つエネルギーの違いにより生成される酸化鉄薄膜の組成が変化し、不均一な層状構造を持つ様々な組成を持った酸化鉄薄膜を生成することができた。これにより新たな磁性材料の製法に関する知見が得られた。

炭化鉄はセメンタイトやオーステナイトなど様々な組成が古くから知られているが、近年カーボンナノチューブ生成の触媒として鉄微粒子や鉄薄膜が有効であることから炭素と鉄の化学状態の微視的研究が再度注目されている。アセチレン雰囲気下で鉄のレーザー蒸着を行うことにより生成した炭化鉄薄膜について、構造をメスbauer分光法

と粉末エックス線回折XRDによって測定し、表面形状を走査型電子顕微鏡SEMにより観察した。アセチレン雰囲気下で鉄をAl基板上にレーザー蒸着して得られる炭化鉄薄膜の組成は、基板温度とアセチレン圧力(1 Pa~130 Pa)によって変化した。レーザーアブレーションによって蒸発した鉄原子は数百eVのエネルギーを持つため、気相でアセチレン分子と衝突・分解し、炭素原子との反応を伴いながら基板上に炭化鉄を生成した。基板温度が298 Kの場合には基板上での結晶成長が十分でなく無定形の炭化物を作りやすいが、基板温度が573 Kの場合は基板から結晶成長に必要なエネルギーを得て十分にアニーリングされ結晶構造をもった炭化鉄薄膜が得られた。アセチレン圧力が高いと炭素を過剰に含んだ炭化鉄が得られ、これは常磁性であった。それに対しアセチレン圧力が低く基板温度が573 Kの場合には、Fe₃Cなどの結晶構造を持った炭化鉄薄膜を生成することができた。

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 7件)

- ①“Spin Orientation of Iron Films Produced by Laser Deposition”, Yasuhiro Yamada and Kentarou Namiki, *Chem. Lett.*, **36(2)**, 294-295 (2007).
- ②“Mössbauer Study of Films Produced by Laser Deposition of Iron Oxides”, D. Yokoyama, K. Namiki, H. Fukasawa, J. Miyazaki, and K. Nomura, and Y. Yamada, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **272**, 631-638 (2007).
- ③“Iron oxide films produced by laser-deposition of iron atoms in oxygen atmosphere”, K. Kouno, H. Katou, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *KURRI-KR*, **130**, 5-8, (2007).
- ④“Reaction and deposition of laser-evaporated iron”, Yasuhiro Yamada, Katuhiro Kouno, Hirokazu Kato and Yoshio Kobayashi, *Hyperfine Interactions*, **182**, 65-75 (2008).
- ⑤“Copper Oxide Particles Produced by Laser Ablation in Water”, Kazuyuki Amikura, Takeshi Kimura, Mika Hamada, Noriko Yokoyama, Jun Miyazaki, and Yasuhiro Yamada, *Applied Surface Science*, **254**, 6976-6982 (2008).
- ⑥“Bismuth carbide cluster ions produced by a gas aggregation source”, Y. Yamada and T. Nakagawa, *International Journal of Mass Spectrometry*, **282**, 123-127 (2009).
- ⑦“Iron films produced by an arc plasma gun”, Y.

Yamada, H. Kato, K. Kouno, H. Yoshida, and Y. Kobayashi, *Hyperfine Interactions*, **191**, 121-127 (2009).

[学会発表] (計 3件)

- ①“Reaction and deposition of laser-evaporated iron”, Yasuhiro Yamada, Katuhiro Kouno, Hirokazu Kato and Yoshio Kobayashi, ICAME07, Kanpur, INDIA, Oct. 15 (2007). (Invited lecture)
- ② “Exotic Chemical Species”, Y. Yamada, SAKURA Workshop, RIKEN, JAPAN, Apr. 3 (2008). (Invited lecture)
- ③ “Iron films produced by an arc plasma gun”, Y. Yamada, H. Kato, K. Kouno, H. Yoshida, and Y. Kobayashi, ISIAME 2008, Budapest, Hungary, Aug. 21 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田康洋 (YAMADA YASUHIRO)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号：20251407

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者