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^{†††}

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1117-1120
Papers from JIM Spring Meeting (1999)

Electrical and Magnetic Percolations in a Two-Dimensional Assembling Process of Cobalt Clusters

Saeki Yamamuro^{††}, Takehiko Hihara^{††},
Kenji Sumiyama and Kenji Suzuki^{†††}

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

We have deposited monodispersed Co clusters on substrates using a plasma-gas-condensation-type cluster deposition system. We have studied their two-dimensional assembling process by transmission electron microscopy, *in situ* electrical conductivity and magnetization measurements in terms of the percolation theory. The electrical conductivity measurement indicates that the critical thickness and conductivity critical exponent depend strongly on the cluster size. The soft-percolation model, which takes into account the wide distribution of connectivity between clusters, is a candidate model to explain this nonuniversality. The critical coverage of clusters (0.63) is much higher than the predicted one (0.45) irrespective of d , due mainly to the partial overlapping of deposited clusters, and partly to an attractive interaction between clusters. The magnetic properties evolve at around and/or below geometrical and electrical percolation thresholds for all the samples.

(Received April 28, 1999)

Keywords: *plasma-gas-condensation, cobalt cluster, cluster deposition, cluster-assembling process, percolation, transmission electron microscopy, electrical conductivity, magnetization*

I. 緒 言

従来の冶金学的手法あるいはリソグラフィの加工限界を超えた新しいナノ構造制御法として、物質の機能発現の基本単位である微小クラスターを、2次元もしくは3次的に集合・複合化する方法が挙げられる⁽¹⁾。この方法によれば、構成要素であるクラスター自身の特性ばかりでなく、それらの集合形態も独立に制御できるため、より高度なナノ構造複合体の構築が可能になる。

気相中で生成されたクラスターを集合化する最も有効な方法は、基板上への制御堆積である。通常、クラスター間には種々の相互作用が存在するため、マクロな物性は個々のクラスターの特性はもとより、それらの集合形態にも強く依存すると考えられる。しかし、これまでのクラスターの研究は主

に物性・構造のサイズ依存性についてなされ⁽²⁾、クラスターの集合・分散状態が物質の機能性に与える影響についてはあまり関心が払われてこなかった。しかし、クラスターからの物質創成を試みる場合、それらの集合形態と機能性の関係を明らかにすることが重要になる。

クラスターを単純に堆積・集合化する場合、堆積過程の進行とともにクラスターは相互に接触・凝集して、巨視的なネットワークを形成する。このような過程は、構成要素間のつながりが系全体に広がるパーコレーション現象と一致する⁽³⁾。パーコレーション過程では、つながりが系全体におよぶかどうかにより系の振舞いは大きく異なり、特にパーコレーション閾値近傍で臨界的な挙動を示す。このパーコレーションの概念を用いることにより、クラスターの集合・分散状態の変化にともなう物性の変化を定量的に議論することが可能になる。

本稿では、基板上にランダムに堆積されたCoクラスターが2次的に集合化する過程において、その集合形態、電気伝導および磁氣的性質の変化をパーコレーションの観点から調べた結果について報告する。

† 1999年3月30日日本金属学会春期大会において発表

†† 科学技術振興事業団(CREST of Japan Science and Technology Corporation)

††† 特殊無機材料研究所(Advanced Institute of Materials Research)

II. 実験方法

Co クラスターの生成および堆積には、スパッタリング法とガス中凝縮法を組合わせたプラズマ・ガス中凝縮クラスター堆積装置を用いた。本装置では、通常の成膜時に比べ高い圧力(約 100~400 Pa)の低希ガス雰囲気中で試料ターゲットをスパッタリングすることより発生した金属蒸気を、希ガスとの衝突で冷却・凝縮させることにより、クラスターを発生させる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本実験では、雰囲気ガスとして導入した Ar/He 混合ガスの流量比を変えて生成した単分散 Co クラスター(平均粒径 $d=6\sim 13$ nm, d に対する標準偏差は 10% 以下)を用いた。

TEM マイクログリッド上に堆積した Co クラスターが集合化していく過程を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、幾何学的パーコレーション過程を調べた。また、予め電極対を蒸着したポリイミド基板上に Co クラスターを堆積しながら、同時に直流疑似 4 端子法(定電流: 15 μ A)により電気伝導度のその場測定を行い、電気的パーコレーション過程を調べた。磁気的性質の変化については、SQUID 磁束計を用いて、磁化測定(最大磁場: 4 MA/m)を行った。なお、磁化測定用の試料については、試料酸化を軽減するため、クラスター堆積後に堆積室内に設置したヘリコンスパッタ装置を用いてカーボン被覆を行った。Co クラスターの堆積量は、堆積室内に設置した水晶振動子型膜厚計により平均堆積膜厚 t として測定した。

III. 実験結果

Fig. 1 に、TEM マイクログリッドに $d=6$ nm の Co クラスターを堆積した場合の TEM 写真の一部を示す。 $t=1$ nm の場合には、接触しているクラスターが部分的に存在するものの、比較的良好に孤立分散している。 $t=4$ nm になると、クラスター同士のつながりはほぼ TEM の観察領域全体($350\text{ nm} \times 350\text{ nm}$)に及んでおり、幾何学的パーコレーションがこの堆積量近傍で完了していることを示している。なお、クラスター集合過程において、個々のクラスターの形状は良好に保持されている。

画像解析によりクラスター同士のつながり方を詳しく調べ、最大のクラスターネットワークの大きさを t に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。図より、クラスターネットワークがある膜厚から急激に成長している様子が確認される。この急激に成長し始める膜厚が幾何学的パーコレーションの臨界膜厚 t_{cg} に対応すると考えられ、 $d=6, 8.5, 13$ nm の各粒径において $t_{cg}=3.5 \pm 0.5, 4.0 \pm 1.0, 6.0 \pm 1.0$ nm と見積もられた。

Fig. 3 に、 $d=6$ nm の Co クラスターをポリイミド基板上に堆積した場合の電気伝導度 σ のその場測定結果を示す。 $t \leq 4$ nm では、電気的つながりが系全体に広がっていない不

Fig. 1 TEM images of Co clusters with the mean cluster diameters, $d=6$ nm on TEM microgrids as a function of the average deposition thickness, t .

Fig. 2 Maximum Co-cluster-network size estimated by TEM for $d=6, 8.5$ and 13 nm as a function of t .

Fig. 3 Electrical conductivity, σ , versus t during the assembling process of Co clusters with $d=6$ nm on a polyimide film substrate.

連続膜成長領域に対応するため、 $\sigma \sim 0$ である。一方、 $t \geq 8$ nm では σ は t に比例して増加しており、クラスターが基板表面上を埋め尽くした後の連続膜成長領域に対応する。図中の破線は $t \geq 8$ nm の領域から外挿した直線であり、 $4 \leq t \leq 8$ nm の領域において測定結果とのずれが観察される。この領域がパーコレーション領域に対応し、堆積の進行とともに伝導経路が急激に増加するため、 σ が指数関数的に増加してい

る。

パージコレーション領域において、指数則 $\sigma \propto (t - t_{ce})^\mu$ よりフィッティングを行い、電氣的パージコレーションの臨界膜厚 t_{ce} と臨界指数 μ を求めた結果を Fig. 4(a), (b) に示す。図より、 t_{ce} と μ は共に顕著なサイズ依存性を示し、 d の増大とともに増加している。なお、 $d=6, 8.5, 13$ nm の各粒径において $t_{ce}=4.4 \pm 0.1, 5.4 \pm 0.2, 10.1 \pm 0.9$ nm である。一方、電氣的パージコレーション閾値において堆積クラスターが基板上を占める割合(臨界占有面積率 p_c)は、 d に殆ど依存せず約 0.63 となり (Fig. 4(c))、通常の 2 次元パージコレーションの場合 ($p_c \sim 0.45$)⁽⁶⁾ と比べてかなり大きな値を示した。クラスター同士の部分的な重なり⁽⁷⁾、あるいはクラスター間相互作用に起因する不均一な分散状態⁽⁸⁾が、この主因として考えられる。

Fig. 5 に、ポリイミド基板上に堆積した $d=6$ nm の Co クラスターの室温での磁化測定結果を示す。クラスター同士がお互いに孤立した状態である $t=1$ nm では、磁化曲線はヒステリシスを示さず、超常磁性的に振舞う。しかし、 $t=3$ nm では保磁力が明瞭に確認され、堆積の進行とともに超常

磁性から強磁性状態へと転移する。一方、 $d=8.5, 13$ nm の場合は、 $t=1$ nm において既にヒステリシスを示し、強磁性的な振舞いを示す。

上記の磁化測定から得られた保磁力 H_c を t に対してプロットした図を Fig. 6 に示す。いずれの粒径の試料においても、 H_c は堆積初期段階 ($t \leq 4$ nm) において急激に増加した後飽和しており、クラスターが集合化することにより新たな磁気異方性が付与されていることを示している。この磁気異方性の起原としては、磁気双極子相互作用による有効磁気体積の増加⁽⁹⁾あるいはクラスターの鎖状配列(ネットワーク構造)による形状磁気異方性⁽¹⁰⁾が考えられる。なお、 H_c の飽和値は d の増大とともに大きくなり、 $d=6, 8.5, 13$ nm の各試料について $H_c=7, 15, 28$ kA/m である。また、 d が大きい程 H_c は早く飽和する。

Fig. 4 (a) Critical thicknesses of geometrical and electrical percolations, t_{cg} and t_{ce} , (b) critical exponent, μ , and (c) critical coverage, p_c , for Co cluster assemblies.

Fig. 5 Normalized magnetization curves for Co clusters with $d=6$ nm deposited on polyimide substrates as a function of t .

Fig. 6 Magnetic coercivity, H_c , at 300 K for Co cluster assemblies as a function of t .

IV. 考 察

通常のパークレーション理論では、 μ は系の次元性のみに依存する次元不変量であり(ユニバーサリティー)、2次元パークレーションの場合には $\mu=1.1\sim 1.3$ の一定値になることが示されている⁽¹¹⁾。しかし、本実験の場合には、 $d=6\text{ nm}$ では $\mu=1.1$ となり理論値と一致するものの、 $d=13\text{ nm}$ では $\mu\sim 1.8$ となり3次元パークレーションの理論値($\mu=1.9\sim 2.1$)に近づく。TEM観察から d によらず2次元的な集合過程が保持されていることが確認でき、上述した結果は本試料においてユニバーサリティーが破られていることを示している。

上記の結果を説明するモデルとして、連続系のパークレーションに関するソフト・パークレーション・モデルが挙げられる⁽¹²⁾。本モデルにおいては、伝導電子の粒子間を飛び移る確率が距離に依存すると仮定されている。この場合、要素間のつながりの強度分布が広がるにしたがい μ が大きくなるが、 p_c は変化しないことが報告されている⁽¹²⁾。このような振舞いは、本実験結果と定性的に一致し、クラスター間の電気的つながりも不均一であることを示唆している。

強磁性クラスターが集合化する場合、クラスター間の幾何学的あるいは電気的つながりが系全体に広がるとともに、磁気双極子相互作用に代表される磁氣的つながりも同時に成長する。したがって、このような過程もまたパークレーション現象(磁氣的パークレーション)として取り扱うことが可能である。同様な現象は希薄磁性合金において観察されており、非磁性マトリックス中に固溶した強磁性原子間において、交換相互作用によるつながりが系全体に広がる組成で常磁性/強磁性転移が生じる⁽³⁾。今回の実験では、上述した様な磁気転移は $d=6\text{ nm}$ のCoクラスターの集合過程において観察されており、超常磁性から強磁性状態へと転移する臨界膜厚 t_{cm} は $2\sim 3\text{ nm}$ と見積もることができる。また、堆積初期段階で H_c が急増・飽和する際の膜厚は、幾何学的および電気的パークレーションの臨界膜厚よりも小さい。以上の結果は、磁氣的パークレーションが幾何学的および電気的パークレーションに先駆けて生じることを示している。

磁氣的パークレーションがより早く生じることは、磁気双極子相互作用が幾何学的および電気的つながりに比べて長距離まで作用することに起因する。また、TEM観察からも明らかのように、幾何学的および電気的パークレーションが生じる以前にも、局所的に幾つかのクラスター同士が凝集・接触している領域が存在する。このような場合、磁気双極子相互作用が強くなるため、クラスターネットワークが部分的に強磁性状態として振舞うことも考えられる。この様に、磁氣的パークレーションはより局所的な領域で達成される可能性が高い。

また、Fig. 6に示したクラスターの占有(充填)率に対する H_c の変化は、通常の磁性グラニューラー薄膜の場合と異なる。

一般的に、スパッタリング法等により作製された磁性グラニューラー薄膜では、磁性原子濃度が幾何学的あるいは電気的パークレーション閾値を越えると、 H_c がバルク値と同程度まで急減することが知られている⁽¹³⁾。この原因として、磁化過程がパークレーション閾値の前後において、回転磁化から磁壁移動へと変化することが指摘されている⁽¹⁴⁾。一方、本実験ではクラスターを十分厚く堆積した後も H_c は減少しない。 $d=6\sim 13\text{ nm}$ のクラスターを基板上にソフトランディング堆積した試料では、クラスター同士が相互に接触・凝集した後も個々のクラスター形状が保持されており、単磁区微粒子のように回転磁化機構が支配的であることを示唆している。

V. 結 言

プラズマ・ガス中凝縮クラスター堆積装置を用いて生成した単分散Coクラスターを、基板上にランダム堆積して集合化する過程をパークレーションの観点から調べた。電気的パークレーションでは、次元不変量として考えられている臨界指数がクラスターサイズに依存し、通常の2次元パークレーション理論におけるスケーリング則が破れていることが分かった。また、磁氣的性質の変化は、幾何学的および電気的パークレーションよりも早い段階において完了し、クラスター集合体の磁氣的性質は堆積初期段階におけるクラスター同士の局所的結合によりほぼ決定されることが明らかになった。

本研究に際して、九州大学の小田垣 孝教授には実験データの解釈にあたり、パークレーションの観点から有益な御助言を頂きましたことをここに記し、感謝の意を表します。なお、本研究は文部省科学研究費：創成的基礎研究ならびに科学技術振興事業団：戦略的基礎研究の下に行ったものです。

文 献

- (1) S. Yamamuro, M. Sakurai, K. Sumiyama and K. Suzuki: *Supramol. Sci.*, **5**(1998), 239.
- (2) P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard and J. Lerme: *Int. J. Mod. Phys.*, **B9**(1995), 339.
- (3) 小田垣 孝著：パークレーションの科学，蒙華房，(1993)。
- (4) S. Yamamuro, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 483.
- (5) S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Hihara and K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**(1999), 28.
- (6) H. Scher and R. Zallen: *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 3759.
- (7) V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick: *Adv. Phys.*, **20**(1971), 325.
- (8) L. J. Duckers and R.G. Ross: *Phys. Lett.*, **49A**(1978), 361; L. J. Duckers: *Phys. Lett.*, **67A**(1978), 93.
- (9) S. Mørup: *Hyp. Int.*, **90**(1994), 171.
- (10) I. S. Jacobs and C. P. Bean: *Phys. Rev.*, **100**(1955), 1060.
- (11) K. Yoshida: *Materia Japan*, **33**(1994), 133.
- (12) Y. Wachi, T. Odagaki and A. Puri: *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 13412.
- (13) C. L. Chien: *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 5267.
- (14) J. Hong, E. Kay and S. X. Wang: *IEEE Trans. Mag.*, **32**(1996), 4475.