解 説

2 源クラスターからの複合・コアシェルクラスター集合体作製

隅山 兼治, 加藤 亮二, 日原 岳彦, 彭 棟梁

名古屋工業大学大学院ながれ領域物質工学専攻, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町.

Composite and Core-Shell Cluster assemblies Prepared with Two Cluster Sources

Kenji Sumiyama, Ryoji Katoh, Takehiko Hihara and Dong-Liang Peng

Department of Materials Science and Engineering, Nagare-College, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555.

Received May 7, 2004

SYNOPSIS

A plasma-gas condensation cluster deposition system with two sources has been applied for preparing Co/Si clusters assemblies. When a separation plate is inserted between two glow-discharge-rooms, a mixture of Co and Si clusters is obtained: small Co clusters are distributed at random, while the Si clusters are aggregated to form large secondary particles. Without a separation plate, on the other hand, core-shell clusters are obtained: a Co core is covered by small Si crystallites. The magnetization measurement at 5 K shows that the magnetic coercive force of Co/Si cluster assemblies is much smaller than that of Co cluster assemblies. Since the Si shell prevents Co cluster surfaces from their oxidation, such core-shell clusters will be used as building blocks for novel nano-structure-controlled materials.

KEY WORDS

plasma-gas-condensation, core-shell cluster, transmission electron microscopy, magnetic property

1 緒 言

近年, ナノサイズ微粒子の構造, 組織, 集合状態を制御することにより, 材料の高性能・複合機能化, 集積度向上が図られている¹⁾. このような微粒子の研究は, 上田等の実験と久保等の理論が先駆けとなり²⁾, 広範かつ系統的な応用研究を経て³⁾, プリント配線や高機能性ペースト等への実用化が急速に進んでいる⁴⁾.

我々のグループでは, より小さいクラスターに着目し⁵⁾, 生成効率, 汎用性の高いプラズマガス中凝縮クラスター堆積装置の開発と^{6,7)}, クラスターサイズの単分散化を行ってきた^{7,8)}. 透過電子顕微鏡と質量分析計を用いたクラスター形成過程の観測に基づき, 単分散サイズのクラスター合成には, 気化原子からクラスター核が生成する空間, 時間を限定し, その後は, 気化原子をクラスター核に凝集させ, 真空度の高い空間に引き出してクラスター同士の衝突を抑制しながら基板上に堆積させることが重要であることを明らかにした⁸⁻¹⁰⁾.

よく知られているように, クラスターは通常の蒸着の際の気化原子と同様に, 基板表面を拡散していく^{5,11)}. クラスターの基板上での集合過程については, 幾何学的, 電気的, 磁気

的な連結・ネットワークがマクロなクラスター堆積領域全体に行き渡るパーコレーション現象として把握することができ, その閾値が識別される^{12,13)}. また, 基板上でクラスター同士のランダムな付着が進行してできるクラスター集合体は, 多孔質体である^{5,14)}. ところが, プラズマガス中凝縮法で生成したクラスターは数十%がイオン化されているので⁹⁾, 高電圧のバイアス基板上に入射させると強制着陸させることができる¹⁵⁾. このようなクラスター集合体は, 高密度な膜となり, 強度や磁気的性質も向上する¹⁶⁾. 基板の温度を高めることによって, クラスターの表面拡散が促進されるが, 同時にクラスター同士の合体・融合が生じ易くなるため, クラスターの初期サイズを維持できない¹⁷⁾.

次に, クラスター集合直前にその表面を酸化させることが, クラスターの安定化に有効であることを提示した. このような酸化膜で覆われたコアシェルクラスターは酸化の進行が抑制されるばかりでなく, 様々な機能が付与される. 例えば, Coのクラスター表面をCoOで被覆したコアシェルクラスター集合体は, 高温におけるCoOシェルのネットワークを通しての半導体的な電気伝導から低温における金属Coコア間のトンネ

ル型のクーロンブロッケード電気伝導へと遷移し、低温で大きな磁気抵抗効果を示す¹⁸⁾。また、強磁性Coコアと反強磁性CoOシェルの間に強い磁気交換相互作用が働き、一方向異方性ならびにランダム磁気異方性が誘起されるとともに¹⁹⁾、磁化の緩和現象において、高温の熱活性型から低温のトンネル型緩和へと遷移する²⁰⁾。クラスターのコアサイズやシェルの厚さが均一であるので、これら2種類の遷移が極めて明瞭に観測される。更に、金属材料学の伝統に従い、合金クラスターを作製すると、機能を向上させることが期待される。例えば、CoやFeクラスターは10nm以下になると、単磁区粒子となるが、室温でも熱揺らぎが大きく、超常磁性を示す¹³⁾。しかし、CoPtやFePtなどの規則合金クラスターにおいては、磁気異方性が顕著となり5nm程度でも室温での強磁性が安定化される²¹⁾。

この考え方を更に発展させ、異種クラスターを同時に発生させ、その堆積過程を制御することにより、更なる機能の向上が期待される。本稿では、この目的のために試作した2源クラスター発生・堆積装置、それにより作製したCoとSiクラスターの堆積例とその磁気的性質について概観する。

2 2源クラスター生成・堆積装置

Fig.1は、2源プラズマ・ガス中凝縮クラスター発生・堆積装置の概略図である²²⁾。2つの原料を気化蒸発させるためのスパッタリング室1Aおよび1B、成長ダクト2、クラスター堆積室3で構成される。スパッタリング室1A、1Bとクラスター堆積室3は成長ダクト2のノズルを通して空間的に繋がっている。スパッタリング室1Aと1Bの間には取り外し可能な仕切り板が挿入可能であり、それぞれの室で発生した蒸気や形成されたクラスターがスパッタリング室で混合するのを防ぐことができる。Arガスは、原材料の気化、気化した原料原子の冷却(Ar原子と衝突して運動エネルギーを失う)、原料原子の凝縮・核生成・成長(気化原子同士が衝突して2原子分子あるいはそれより大きい分子やクラスターへと成長する際に発生する凝集エネルギーの脱離)に寄与するばかりでなく、スパッタリング領域から金属蒸気を引き出し、Ar気流とともに生成したク

Fig.1 A double source plasma-gas-condensation system²²⁾.

ラスターを成長ダクトを通して堆積室へ搬送する役目を担っている。クラスター堆積量は基板の直前の位置に挿入可能な水晶振動子膜厚計により見積もることができる。放電用Arの分圧 P_{Ar} は300–600Pa程度と、通常のスパッタリング成膜の時の $P_{Ar}=0.1-1$ Paと比べて2桁以上高いので、アーク放電を抑制することが大きな課題となる。Fig.1の装置において、スパッタリング室1Aは先に開発された装置⁶⁻⁸⁾と同様DCモードでプラズマを発生させており、金属原料の気化・蒸発を行う。一方、スパッタリング室1Bでは、RFモードでプラズマを発生することができ、絶縁体や半導体原料の気化、クラスター生成が可能であることが特徴である。但し現時点では、上記のような高い P_{Ar} の下で異常放電を発生させることなく高い電力を印加してRFプラズマを維持することが困難ある。したがって、Siクラスター発生用RF投入電力を200W以下に固定し、Coクラスター発生用DC投入電力を100~400Wに変化させて両クラスターの堆積比を調節した。

まず、スパッタリング室1AにDC電力あるいはスパッタリング室1BにRF電力を印加して、CoあるいはSiのいずれかをスパッタ蒸発、クラスターを発生させ、堆積室3の基板ホルダーにセットしたカーボングリッド上に堆積させ、それらの試料を透過電子顕微鏡により観測した。紙面の制約でここでは図示しないが、Coクラスター、Siクラスター双方ともにサイズ単分散性が悪い²²⁾。この理由は、次のように考えられる。先に開発された装置では⁶⁻¹⁰⁾、クラスター成長室から排出されたクラスターは、差動排気により段階的に高真空室へと搬送されて基板上に堆積させていた。一方この装置では、成長ダクトから排出されたクラスターがArガスとともに基板上に衝突するので、クラスターの基板上での移動、基板に軟着陸したクラスターのArガスによる飛散が生じる可能性が高い。そのことを反映して、クラスター堆積状態はビームに対応した点状でなく、堆積毎に不均一である。また、クラスターサイズの分布も広く、基板上でのクラスターの合体・凝集を示唆する対数正規分布を示す。

3 CoとSiクラスターの複合堆積

3.1 CoとSiクラスターの混合堆積と磁性²³⁾

スパッタリング室1Aと1Bの間に仕切り板を挿入して、 $P_{Ar}=300$ Paとし、1A室のDC電力250W、1B室のRF電力150WでCoおよびSiクラスターを発生させ、基板ホルダー上のマイクログリッドに堆積させた。Fig.2はその試料の透過電子顕微鏡(TEM)像である。極端にクラスターが凝集した領域と、小さいクラスターがランダムに堆積した領域が観測される。TEMに取り付けられているエネルギー分散型X線(EDX)分析によれば、広い領域での平均化学組成は94 at.% Coであるのに対して、クラスターが凝集した領域Aの化学組成は4 at.% Co、小さいクラスターが堆積した領域Bの化学組成は91 at.% Coである。Coクラスターの凝集はそれ程顕著でないが、Coクラスターの存在によりSiクラスターの凝集が一層促進されたと推測される。

Fig.2 Bright field TEM images of Co and Si composite clusters prepared by dc and rf glow discharge modes with inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B²³⁾. (a) the TEM image for a higher cluster density region and (b) that for a lower cluster density region, respectively. The average chemical composition of this cluster assembly is 94 at.% Co.

Fig.3 A selected area electron diffraction pattern of of Co/Si composite clusters prepared by dc and rf glow discharge modes with inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B²³⁾. The average chemical composition of the cluster assemblies is 94 at.% Co by EDX analyses.

Fig.3は同様の条件でより多くのクラスターを堆積させた試料(平均化学組成 72 at.% Co)の電子回折図形を示す。fcc回折リングとハローリングが重畳しており、前者はCoクラスター、後者はSiクラスターに対応している。また、僅かながらNaClタイプの回折リングが検出され、CoO相が存在することを示唆している。スパッタリング室1Aと1Bの間に仕切り板を挿入し、高い P_A の条件下で作製しているので、クラスター核生成はスパッタリング室で生じる。そして、成長ダクトにおいて、成長しつつあるCoとSiクラスターが衝突する。Co-Si系平衡状態図において²⁴⁾、Co中には1000 KでSiが12 at.% 固溶し、Si中には1700 KまでCoが殆ど固溶しない。したがって、高い P_A 環境下でほぼ室温に冷却されたCoとSiのクラスター同士は化合物相形成に至らないと推測される。但し、EDX分析時のコンタミネーションのため、CoクラスターとSiのクラスターが重なって存在するのか、或いは両者の界面で合金化が生じているかを判別することができなかった。

Fig.4は、同様の条件でより多くのクラスターを堆積させた試料(平均化学組成 87 at.% Co)の室温および5 Kにおける磁化曲線を示す。磁化は比較的飽和しやすく、保磁力 H_c は300 Kで1.6 kA/m、5 Kで32 kA/mである。SiクラスターがCoクラスターと混在しているが、Coの化学組成が高く、また飛行中にもCoクラスター同士が衝突するので、Coクラスターのネットワークができて多磁区構造をとり、磁壁移動が磁化過程を支配していると予想される。電子回折において反強磁性CoOの存在が僅かに認められたので、それによる交換磁気異方性

Fig.4 Magnetization curves at (a) 300 and (b) 5 K for Co/Si composite cluster assemblies prepared with inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B²³⁾. Its average chemical composition is 87 at.% Co.

や保磁力の増強が観測されるはずであるが^{14,19)}, 5 Kにおいても H_c が小さく Si クラスターと共存することにより Co クラスターの酸化が抑制されたと推測される。

3.2 Co/Si コアシェルクラスター集合体と磁性

スパッタリング室1Aと1Bの間に仕切り板を挿入せず, $P_{Ar} = 300 \text{ Pa}$ とし, 1A室のDC電力250 W, 1B室のRF電力150 Wとして, CoおよびSiクラスターを発生させ, 基板ホルダー上のマイクログリッドに堆積させた。Fig.5はその試料(平均化学組成22 at.% Co)のTEM像である。暗いコントラストのコア領域を明るいコントラストのシェル領域が取り囲む組織が観測される。マイクロビームEDX分析による局所的化学組成は, コア領域Aで45 at.% Co, シェル領域Bで18 at.% Coとなる。Fig.6は同様の条件でより多くのクラスターを堆積させた試料(平均化学組成22 at.% Co)の電子回折図形を示す。Fig.3と類似して, 線幅の広いfcc回折リングとハローリングが重畳しており, 前者はCoコア領域, 後者はSiシェル領域に対応しているが, CoO相に対応する回折リングは検出されない。スパッタリング室1Aと1Bの間に仕切り板が無く, CoおよびSiクラスターの核生成は核生成の段階から衝突をはじめ, 成長ダクトに搬送され成長していく。Co-Si合金系には, 生成エネルギーの大きい金属間化合物が存在するので, 小さなCoとSiのクラスターが衝突すると, 室温でも瞬間的な合金化が生じると予想された²⁵⁾。しかし実際には, Co/Si コアシェルクラスターが形成された。CoとSiの表面エネルギーを比較するとSiの方がCoに比べて1桁小さく²⁶⁾, CoとSiのクラスター核が衝突したとき, SiクラスターがCoクラスターの表面に付着して

Fig.5 Bright field TEM image and energy-dispersive X-ray analyses of Co/Si composite clusters prepared by dc and rf glow discharge modes without inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B²³⁾. The region marked by A is about 45 at.% Co and the one marked by B about 18 at.% Co, whereas the average chemical composition of these cluster assemblies is about 22 at.% Co.

安定化が図られ, Co-Si金属間化合物が形成されなかったと推測される。但し, 先のCoとSiクラスターが混在する場合と同様, EDX分析により局所的な合金化が生じているか否かについては判別できなかった。

Fig.7は, 同様の条件でより多くのクラスターを堆積させた試料(平均化学組成32 at.% Co)の室温および5 Kにおける磁化曲線を示す。いずれの温度においても磁化は飽和しており, H_c は300 Kで2.4 kA/m, 5 Kで40 kA/mである。しかし, Fig.4と比較すると, 飽和し難く, H_c も少し大きい。CoクラスターがSiクラスターにより取り囲まれたコアシェル構造になっており, 反強磁性CoOの影響は見られない^{14,19)}。そのため, Coクラスター間の磁氣的相互作用が弱められ, Coクラスターが単磁区粒子となり300 Kで超常磁性を示し, 5 Kにおいて単磁区粒子の回転による磁気異方性が強調されたと推測される。

4 要 約

クラスター集合体の機能性を向上させるため2源プラズマ・ガス凝縮クラスター生成・堆積装置を試作した。金属クラスターと半導体・絶縁体クラスターの複合化を目指し, スパッタリング用プラズマの一つはDCモード, もう一つはRFモードで作動させることができ, 仕切り板により2つのプラズマで発生した気化原子や生成クラスターの衝突時期(場所)を変化させることができる。この装置を用いて, CoクラスターとSiクラスターを発生・堆積させた試料について, 透過電子顕

Fig.6 A selected area electron diffraction pattern of Co/Si composite clusters deposited on a carbon micro-grid by dc and rf glow discharge modes without inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B²³⁾. The average chemical composition of the cluster assemblies is 37 at.% Co by EDX analyses.

Fig.7 Magnetization curves at (a) 300 and (b) 5 K for Co/Si composite cluster assemblies prepared without inserting the separate plate between two chambers, 1A and 1B. Its average chemical composition is 32 at.% Co²³.

微鏡観察，電子回折ならびにSQUID磁力計による磁化測定を行った。仕切り板を挿入して作製した試料は，CoクラスターとSiクラスターの混在状態となる。一方，仕切り板を挿入せずに作製した試料はCoクラスターがSiクラスターで取り囲まれたコアシェル構造を示す。いずれの試料も300 Kで軟磁性を示す。5 Kにおいても，Coクラスター単独の集合体に比べて保磁力は小さく，反強磁性 CoO の形成が抑制されている。特にコアシェルクラスターの方が表面酸化の抑制効果がより顕著であり，クラスターを部品として集合化させるマテリアルプロセスに応用できると期待される。

謝 辞

本研究は，科学技術振興事業団・戦略的基礎研究「極限環境状態における現象」，愛知・名古屋地区知的クラスター創成事業「ナノテクを利用した環境にやさしいものづくり構想」ならびに名古屋工業大学 21 世紀 COE プログラム「環境調和セラミックス科学の世界拠点」の一環として実施したものである。これまで，ご指導，ご支援戴いた関係各位に深謝する。また，東北大学金属材料研究所の若生公郎技官の技術的支援，本学卒業生の角田航介君の実験的支援に感謝する。

文 献

- 1) A.S.Edelstein and R.C.Cammarata ed.: "Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications", Institute of Physics, (1996).
- 2) R.Uyeda ed.: "Ultrafine Particles", AGNE Technical Center, (1984) (in Japanese).
- 3) The Chemical Society of Japan ed.: "Ultrafine Particles-Science and Applications", Japan Scientific Societies Press, (1985) (in Japanese).
- 4) H.Murakami, M.Hirakawa, Y.Ohtsuka, H.Yamakawa, N.Imazeki, S.Hayashi, T.Suzuki, M.Oda and C.Hayashi: "Spin-on Films for Ultra-Large Scale Integrated Metallization", J. Vac. Sci. Tech., B17(1999)2321-2324.
- 5) P.Mélinon, V.Paillard, V.Dupuis, A.Perez, P.Jensen, A.Hoareau, J.P.Perez, J.Tuaillon, M.Broyer, J.L.Vialle, M.Pellarin, B.Bauguenard and J.Lerme: "From Free Clusters to Cluster-Assembled Materials", Int. J. Mod. Phys., B9(1995)339-397.
- 6) H.Haberland, M.Karrais, M.Mall and Y.Thurner: "Thin Films from Energetic Cluster Impact: A Feasibility Study", J. Vac. Sci. Tech., A10(1992)3266-3271.
- 7) S.Yamamuro, K.Sumiyama, M.Sakurai and K.Suzuki: "Cr Cluster Deposition by Plasma-Gas-Condensation Method", Supramolecular Sci., 5(1998)239-245.
- 8) S.Yamamuro, K.Sumiyama and K.Suzuki: "Monodispersed Cr Cluster Formation by Plasma-Gas-Condensation", J. Appl. Phys., 85(1999)483-489.
- 9) T.Hihara and K.Sumiyama: "Formation and Size Control of a Ni Cluster by Plasma Gas Condensation", J. Appl. Phys., 84 (1998)5270-5276.
- 10) T.Hihara and K.Sumiyama: "Time-of-Flight High-Mass Spectrometer Observation of Large Size Nb Clusters toward Assembling of Size Controlled Clusters", J. Vac. Sci. Tech., B17(1999)1923-1929.
- 11) P.Jensen: "Growth of Nanostructures by Cluster Deposition: Experiments and Simple Models", Rev. Mod. Phys., 71(1999) 1695-1735.
- 12) S.Yamamuro, K.Sumiyama, T.Hihara and K.Suzuki: "Geometrical and Electrical Percolation in Nanometer-Sized Co-Cluster Assemblies", J. Phys. Cond. Mat., 11(1999)3247-3257.
- 13) S.Yamamuro, K.Sumiyama, T.J.Konno and K.Suzuki: "Structural and Magnetic Evolution in Self-Assembling Process of Nanometer-Sized Co Clusters", Mat. Trans. JIM, 40(1999) 1450-1455.
- 14) S.Yamamuro, K.Sumiyama, T.Kamiyama and K.Suzuki: "Morphological and Magnetic Characteristics of Monodispersed Co-Cluster Assemblies", J. Appl. Phys., 86(1999)5726-5732.
- 15) M.Oda: "Formation of Composite and Isolated Ultrafine Particles by Gas Evaporation Method", C.Hayashi ed: "Ultrafine Particles-Creation Science and Technology", Mita Publishing Society,

- (1988)115-132 (in Japanese).
- 16) D.L.Peng, H.Yamada, T.Hihara, T.Uchida and K.Sumiyama: "Dense Fe Films Prepared by Energetic Cluster Deposition", submitted to Appl. Phys. Lett., (2004).
 - 17) D.L.Peng, T.J.Konno, K.Wakoh, T.Hihara and K.Sumiyama: "Co Cluster Coalescence Behavior Observed by Electrical Conduction and Transmission Electron Microscopy", Appl. Phys. Lett., **78**(2001)1535-1527.
 - 18) D.L.Peng, K.Sumiyama, T.J.Konno T.Hihara and S.Yamamuro: "Characteristic Transport Properties of CoO-Coated Monodispersive Co Cluster Assemblies", Phys. Rev., **B60** (1999)2093-2100.
 - 19) D.L.Peng, K.Sumiyama, S.Yamamuro, T.Hihara and T.J.Konno: "Preparation and Magnetic Properties of Oxide-Coated Monodispersive Co Cluster Assembly", Phys. Stat. Sol. (a), **172** (1999)209 – 216.
 - 20) D.L.Peng, K.Sumiyama, T.Hihara, S.Yamamuro and T.J.Konno: "Magnetic Properties of Monodispersed Co/CoO Clusters", Phys. Rev., **B61**(2000)3103-3109.
 - 21) D.L.Peng, T.Hihara and K.Sumiyama: "Formation and Magnetic Properties of Fe-Pt Alloy Clusters by Plasma-Gas Condensation", Appl. Phys. Lett., **83**(2003)350-352.
 - 22) R.Katoh, T.Hihara, D.L.Peng and K.Sumiyama: "Composite Deposition of Co and Si Clusters by RF/DC Plasma-Gas-Condensation", Appl. Phys. Lett., **82**(2003)2688-2690.
 - 23) R.Katoh, K.Sumiyama, T.Hihara and D.L.Peng: "Composite state control and magnetic properties of cobalt and silicon cluster assemblies prepared with double plasma discharge sources", Mat. Trans. JIM, (2004) in press.
 - 24) T.B.Massalski, J.L.Murray, L.H.Bennett, H.Baker and L.Kacprzak: "Binary Alloy Phase Diagrams", Metals Park, Ohio, American Society of Metals, (1986)801.
 - 25) H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda and H.Fujita: "Spontaneous Alloying of Copper into Gold Atom Clusters", Phil. Mag. Lett., **63**(1991)173-178.
 - 26) F.R.de Boer, R.Boom, W.C.Mattens and A.R.Miedema: "Cohesion in Metals-Transition Metal Alloys", North-Holland, Amsterdam, (1988)662.