

原子クラスターによる新物質創製

Materials Synthesis with Atom Clusters

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00305)

プロジェクトリーダー

森 博太郎 大阪大学超高压電子顕微鏡センター・教授

コアメンバー

柳田 祥三 大阪大学大学院工学研究科・教授

山本 恵一 神戸大学工学部・教授

林 真至 神戸大学工学部・教授



1. 研究目的

原子が数千から数万個程度集合した物質、原子クラスターはバルクな物質にはみられない特異な物性を示すことが知られている。本研究プロジェクトでは、こうした原子クラスターによる新物質創製の基礎的知見を得る目的で、次の四つの観点から研究を行った。

- (1) 原子クラスターにおける合金化(森)
- (2) マイクロ波照射による無機化合物クラスターの新規合成(柳田)
- (3) ナノ発光体の合成(柳田)
- (4) 原子クラスター分散膜の作製と電子輸送特性(山本、林)

2. 研究成果概要

2.1 原子クラスターにおける合金相形成のその場観察

原子クラスターにおける特異な合金化ならびに相平衡を電子顕微鏡によるその場観察法によって調べ、以下の点を明らかにした^{1,2)}。

(1) 原子クラスターにおいてはバルク固体に比べて著しく急速な合金化が生じる。この急速合金化はある臨界サイズ以下の原子クラスターでのみ生じる。また、生成熱が負で大きな系ほど急速合金化は生じやすい。(2) サイズが 20nm 程度以上の合金クラスターにおいては、基本的にはバルク物質と同一の相平衡が現れる。しかし、サイズが 7~8nm 程度以下になると、特異な相平衡が現れる。具体的には 固溶体ならびに化合物の固溶限が著しく増大するとともに、バルクの共晶組成近傍においてアモルファスに類似した構造が出現する。このアモルファスに類似した構造は熱的に安定であり、系のサイズ低下にともなって融点がガラス遷移点以下にまで大幅に降下したために現れると考えられる。こうしたアモルファスに類似した構造の例を図 1 に示す。写真(a)は粒径約 6nm の一つの純金のクラスターを示す。内部には 5 回対称の多重双晶がみとめられる。写真(a)の左上に見られるのは、金クラスターを保持するためのグラファイトの支持膜の一部である。写真(b)~(h)はこの金クラスターに錫を連続的に蒸着したときに見られる変化を示している。写真(a)に見られる金クラスター中の格子縞は、錫原子の合金化とともに次第に湾曲しかつ不連続となる

(写真(b)~(c))これは結晶が著しく歪むことを示している。さらに錫の量を増してゆくと、こうした組織の細分化は一層進行し(写真(d)(e)) 遂にはアモルファスに類似した構造にまで変化する(写真(f))。しかし、さらに錫の蒸着を続けると、写真(g)(h)に見られるようにクラスター全体にわたって格子縞が現れ、AuSn 結晶へと変化したことがわかる。

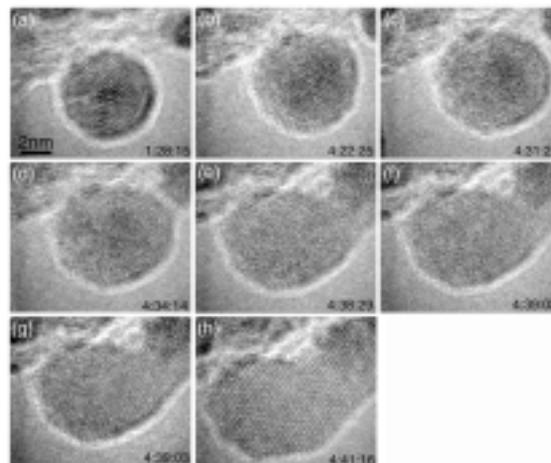


図 1 金クラスター中への錫原子の合金化と合金相の形成。電子顕微鏡によるその場観察

2.2 マイクロ波照射による無機化合物クラスターの新規合成

マイクロ波(MW)照射下で原子クラスターを調製し、条件を制御することにより、粒径および粒径分布を精密に制御することが可能であることを実証した³⁾。

ガラス容器内のエチレングリコール(2 ml)に安定剤としてポリビニルピロリドンおよび塩化白金酸を溶解し、水酸化ニッケルを分散した。これを攪拌しながら MW 照射すると、5 分以内に 423 K まで上昇し、分散液の色は灰色へと変化した。このコロイド溶液の TEM 観察において、立方形をした粒子が凝集していることが確認された。粒径は、7nm に中心を有し、4-12 nm の分布を示した。MW 照射時間と強度によって 1nm 刻みの粒径制御が可能である。

2.3 ナノ発光体の合成

ゼオライトの分子サイズの細孔が有する低

振動の骨格と分子の閉込め効果は、希土類発光中心のホストとして最適である。ナノサイズのゼオライトを容器(ナノボトル)として、溶媒、プラスチック中に透明に分散すれば、無機化合物を分子環境としたナノ複合機能物が合成できる((図2参照)。本研究では、ゼオライト細孔内のネオジウムイオンの近赤外発光を初めて捉えた⁴⁾。この技術を展開することにより、発光材料の1)発光波長、2)色純度、3)発光強度を自在に制御することが可能となり、すべての発光色を自在に発生できる。

このナノ発光機能材料は、従来のCRTや蛍光管を新しいディスプレイ、照明装置で置き換えることを可能とし、また21世紀型光通信、光コンピュータの基礎要素技術を提供する。

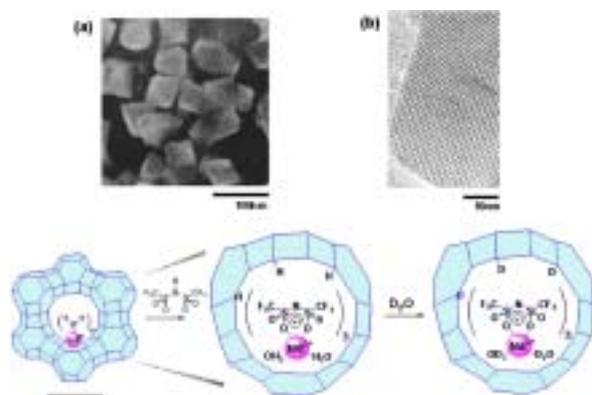


図2 ナノゼオライト細孔内に合成したネオジウム錯体。写真(a)ナノサイズゼオライト、写真(b)その高分解能電子顕微鏡像

2.4 原子クラスター分散膜の作製と電子輸送特性

種々の半導体クラスター、及び金属クラスターを固体マトリックスに埋め込んだ薄膜を作製し、電気伝導測定を行った結果、単一電子輸送現象(クーロンブロック、クーロンステアケース)を観測することに成功した⁵⁾。とりわけ、図3に示したナイロン11薄膜に金クラスターを埋め込んだ膜では、図4にみられるように100Kといった高い温度でも、電流-電圧特性にはっきりと階段構造が見られる⁵⁾。観測結果は、簡単な単一電子輸送シミュレーションの結果でうまく再現される。このような、やわらかい有機の薄膜に無機の金クラスターが埋め込まれたハイブリッド膜は、応用の可能性が高く、新規な電子デバイスの開発の可能性を示唆している。

3. 結論

本研究をとおして、孤立した原子クラスターにおける相平衡の特徴を明らかにした。また、原子クラスターの新しい生成プロセスを開発することに成功した。さらに、新規なナノ発光体や原子クラスター分散膜の合成に成

功するとともに、その特性を明らかにし、応用への展開に道を拓いた。

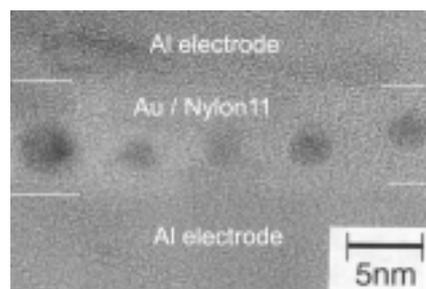


図3 ナイロン11膜に埋め込まれた金クラスターの高分解能電子顕微鏡写真

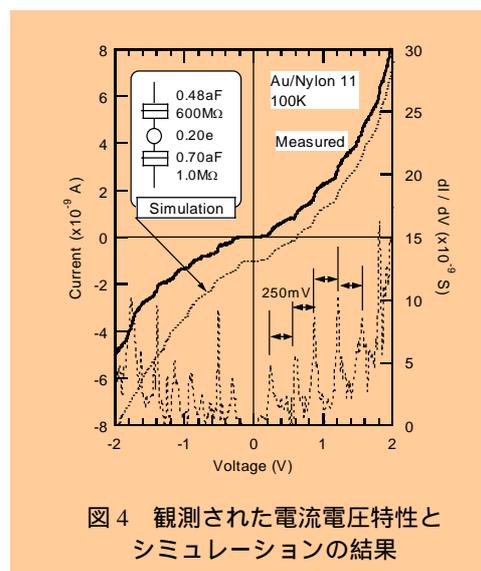


図4 観測された電流電圧特性とシミュレーションの結果

主な発表論文

- (1) H.Mori and H.Yasuda : "Alloy phase formation in nm-sized Au-Sn particles," Scripta Mater., **44** (2001) 1987-1991
- (2) H.Yasuda, K.Mitsuishi and H.Mori : "Particle-size dependence of phase stability and amorphouslike phase formation in nm-sized Au-Su alloy particles," Phys. Rev. **B64** (2001) 094101-1-6
- (3) Y.Wada, H.Kuramoto, T.Sakata, H.Mori, T.Sumida, T.Kitamura and S.Yanagida : "Preparation of nano-sized nickel metal particles by microwave irradiation," Chemistry Letters, (1999) 607-608.
- (4) Y.Wada, T.Okubo, M.Ryo, T.Nakazawa, Y.Hasegawa and S.Yanagida : "High efficiency near-IR emission of Nd(III) based on low-vibrational environment in cages of nanosized zeolites," J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 8583-8584.
- (5) Y.Inoue, M.Fujii, M.Inata, S.Hayashi, K.Yamamoto, K.Akamatsu and S.Deki : "Single-electron tunneling effects in thin Nylon 11 films containing gold nanoparticles," Thin Solid Films, **372** (2000) 169-172.