総説

ナノ化によって材料に何が期待されるか*

(株)豊田中央研究所 上垣外修己

Osami Kamigaito : What Can Be Improved by Nanometer Composites?

Significance of the constitutional size in the composites having the constitution of nanometer size (Nano-Composites) was emphasized. Every Nano-Composite should have two critical values, the upper limit and the lower limit, for the dimension of the constitution to possess the distinguishable property as Nano-Composite. The critical values depend on the property expected for the composite. The values were estimated or re-viewed on various basis which are thought to be useful for each property, such as catalytic activity, magnetism, optical property as well as mechanical one. For examples: The range of the binding force acting across the surface of solids was estimated from the surface free energy and the ideal strength, which gives the critical value in general expression for the constitutional dimension and also for one basic aspect of catalytic activity. The values are about 7 nm(Si_3N_4), 4 nm(SiC), 4 nm(Al), 2 nm(Fe), 2 nm(W) and 3 nm(Pt). The value is very small for oxides, 0.5 nm(Al_2O_3) and 0.4 nm(MgO) probably due to screening effect on the surface. As to magnetic properties, 100 nm for super paramagnetism's occurrence and 20 nm for making the originally hard magnetic material soft one. Optically, the value is about 50 nm for reflective index change. Mechanically, it is about 100 nm for strengthening or restricting dislocation movement. Some improved properties, which could be expected or have been realized, are described in the relation with the critical values.

(Received February 4, 1991)

§ 1 緒言

均質な材料の持つ利点を伸ばし、その欠点を除去する目的で多くのマクロ的複合材料が考案され幾つかの材料は期待通りの性能を示し、実用的にも重要な材料としてその地位を確立している。

複合材料のこのような成功は、究極的には組織を徹底的に微細化して複合材としての特性を極限にまで高めようとする研究に発展して来ている。一方でまた均質系の持つ優れた挙動の研究結果からは“不均質が均一に分散した系”に高い期待が寄せられ、結果としては超微細組織を持つ複合材料に多くの分野からの注目が集められる事になって来ている。高分子分野においてはモレキュラーコンポジット、ハイブリッド材料、金属・セラミックス分野ではナノ複合材料と呼ばれるものがそれである。本稿ではこれらをまとめてナノ複合材料と呼ぶことにする。

ナノ複合材料に多くの期待が寄せられているのは上に述べた通りであるが、その実体には不明確な点が多いように見受けられる。例えば、単に組織寸法をナノメートルにすればナノ複合材料と呼び得るのか、即ち、ナノメートル組織は従来の複合材料と真に質的に異なりうるのか等に関して明確な理由が示されていないように見受けられる。この事は逆に、ナノ複合材に対する期待を不明確にし、良くも悪くも不当な評価をナノ複合材に与えることにもなり兼ねないものと考えられる。

本稿では、ナノ複合組織の寸法がどの程度になればナノ複合材料と呼びうるようになるか(臨界寸法)、その材料にどの程度の性能が期待できるか等をできるだけ明らかにし、最近のこの分野での成果の実例などについて簡単に紹介したい。

§ 2 ナノ複合材料の構造的特徴

ナノ複合材料が実現したと仮定すると、この材料には構造的に組織の寸法の上限、下限の二つが存在することがわかる。

すなわち、A、B二つの相から成る複合材料を考えたとき、組織の寸法が充分に大きければ、これは通常の意味での複合材料(マクロ複合材料)である。組織を微細化して行くとA、B両相の界面が増加し、これと共にA相の内部にある原子とB相の内部にある原子とが直接の相互作用を始め、二つの相は構造的にはA相、B相としての特徴を有しながら、結合特性的には両相の中間的ないし複合的な性格を具備するようになる。さらに、組織が微細化すれば、A相を構成する原子とB相を構成する原子とが交互に配置される構造、すなわち、安定ないし

Fig.1 Critical sizes for Nano-Composite in the relationships among various composites(A+B) and Compound(A·B).

*粉体粉末冶金協会平成2年度秋季大会特別講演

は不安定な化合物あるいは固溶体と化する(図1)。

ナノ複合材料と呼び得る材料は、上の説明で、A、B両相がそれぞれの構造を維持しながら直接の相互作用を通じて、特性的にA、B相単独の存在におけるとは異なった状態にあるか、あるいはA、B相単独の存在下で存在する協力現象が、A、B両相の相互作用を通じて消失するかの状態にある材料と考えられる。

このように考えると、ナノ複合材料の組織はA、B両相の相互作用が少なくとも一相の内部に及び始める値を上限とし、A、B構成原子が化合物を形成し始める値を下限とする二つの臨界寸法を持つことがわかる。これがナノ複合材料の一つの構造的特徴である。もう一つの特徴は先に述べたように界面が増加し、界面に存在するA、B両相の原子数が増加し、かつ界面エネルギーが系全体の中で大きな割合を占める事である。界面の立場で言えば界面相(界面と言える空間内にある相)に属する原子の数が全体の50%を越すような組織寸法がナノ複合材料の臨界寸法の上限と考えられる。また、界面エネルギーの立場で言えば、界面相の持つ過剰エネルギーが化合物或いは固溶体生成エネルギー、或いは系全体のエネルギーのような組織寸法がナノ複合材料の臨界寸法の上限に対応しよう。

§3 ナノ複合材料における臨界寸法

前章に述べたナノ複合材料の特徴的寸法は対象とする材料、特性によって異なる。これについて以下にやや詳しく述べる。

3・1 表面自由エネルギー(材料内の結合力の到達距離)の立場から

A、B両相の間の相互作用から臨界寸法を考えるにも、界面相の原子数から臨界寸法を考えるにも原子間で働く力の到達距離 L_r を知ることが必要である。

L_r は表面自由エネルギー γ_s と理想強度 σ_{id} の比から求められる。すなわち、 γ_s は固体をある平面で分割して、生ずる二つの固体を無限大の距離にまで引き離すときに生ずる仕事 W を二つの新生表面の全表面積 $2S$ で除した値($=W/2S$)で与えられる。

ところで、上に述べた仕事は、分離される二つの面の間に働く力 F を分離開始点 y_0 から無限大までの距離まで積分すればよいので、 F を二面間の距離 y の関数として、 $F(y)$ と書くと $F(y_0)$ は固体の破断が生ずる時、単位面積当りに働く力、即ち理想破断応力 σ_{id} である。 $F(y)$ を指数関数で近似し、 F が σ_{id} の e^{-2} 倍になる距離を L_r と考えると、 L_r は次式で与えられる¹⁾。

$$L_r = 4\gamma_s / \sigma_{id} \quad (1)$$

σ_{id} は種々の方法によって近似されるが、原子間に働く力は、原子の周りの電子分布が一定であれば、原子間の距離のみの関数で運動状態には無関係であること、理

想破断歪みはその固体の融点、昇華点などにおける膨張量より大きくはないと言う結論などを利用した近似によってかなり精度よく与えられ、次式で計算される^{2), 3)}。

$$\sigma_{id}(T) \geq 3 \int_T^T \{\alpha E / (1 - 2\mu)\} dT \quad (2)$$

ここに $\sigma_{id}(T)$ は温度 T における理想強度、 T_x は固体の融点または昇華点、 α 、 μ 、 E はそれぞれ固体の熱膨張率、ポアソン比、弾性率である。(5)の精度は室温のウイスカ強度との比較で $\pm 20\%$ 以下の誤差内である。

(1)、(2)から γ_s の測定値を用いて、各種材料の L_r が計算される。主要な材料についての L_r は表1に示される通りで、酸化物では0.1nm以下、炭化物・窒化物では0.5nm程度、金属では0.2-0.4nm程度である。酸化物で L_r が異常に小さいのは、 σ_{id} に比し γ_s が小さいためであり、これは二面の分離により表面近傍で電子分布の再配列が生じ電場を遮蔽する効果が生ずるためと理解され、固体内部では金属並みないし窒化物並みの L_r の値になっていると推定される。表1の L_r の値は関数 $F(y)$ の選び方にももちろん依存するが、 $F(y)$ を直線で近似しても全く同一であり、現実の値と大差ないと推定される。また、 γ_s の測定値には比較的大きな誤差が含まれるが、表1の計算に用いられている γ_s の値は原子化熱と配位数から推定した値にほぼ近く、この誤差もそれほど大きくはないと推定される。即ち表1の L_r は実際の値をかなりよく近似しているものと考えられる。

さて、表1の L_r を基にしてナノ複合材料の臨界寸法の上限 L_c を推定すると、以下の値を得る。すなわち、結合の到達距離は L_r であるので、無限厚さの固体の表面層の厚さは L_r と推定される。 L_r の厚さの表面層内では、結合力はほとんど固体内部から働き、 L_r より深い部分に働く力がその周囲からほぼ均等に由来するのと大きく異なるからである。それゆえ、複合材料が積層膜のように無限平板的である場合には、一つの相内で表面層

Table 1 Force Range and Some Critical Sizes for Various Material.

Mat.	Force Range (L_r) (nm)	Critical Size(nm)	
		for Particle ($L_c=4L_r$)	for Dispersoid ($L_{cs}=7L_r$)
MgO	0.05	0.2(2)	0.4(3)
Al ₂ O ₃	0.07	0.3(2)	0.5(3)
SiC	0.4	1.5	3
Si ₃ N ₄	0.7-1	3-4	5-7
Al	0.3-0.6	1-2	2-4
Si	0.9	4	6
Fe	0.2	1	2
Co	0.2	1	2
Ni	0.2	1	2
Cu	0.3	1	2
Rh	0.2	1	2
Pd	0.2	1	2
Ag	0.2	1	2
W	0.2	1	2
Pt	0.4	2	3
Au	0.2	1	2

と見られる部分の体積が50%以上を占める時マクロ複合材(マクロ積層膜)と異なる特性が現われると考えると、積層構造に対する臨界寸法 L_{cl} は、

$$L_{cl} \approx 4 L_r \text{ (積層構造)} \quad (3)$$

で与えられる。

また、A、B二相が粒状に分散している系では、表面層の占める体積が全体の50%を越す時マクロ複合材料と異なる特性を有すると考えると、その臨界寸法上限値 L_{ck} は、

$$L_{ck} \approx 1/2 L_r \quad (4)$$

となる。

さらに、触媒作用のように、表面積が重要な系にあっては、粒子の表面上の一点Gから半径 L_r の半球を取って考えるとき、この半球内に固体の含まれない部分が生ずるような位置Dが必ず存在するので、このような部分の面積が全表面積の50%を越すとき、この系の特性がマクロ組織の特性と異なると考えると、その臨界寸法の上限 L_{cs} は、分散相が立方体として、次式で与えられる。

$$L_{cs} \approx 7 L_r \text{ (立方体分散相)} \quad (5)$$

各種の L_c の値を種々の材料について表1に示した。表中()内の数値は酸化物中の L_r が金属中の値とほぼ同程度と推定して与えた値である。

表1に示すように、ナノ複合材料の臨界寸法の上限は0.5 nm~5 nmで、結合力が主役をなすような特性においては、これ以下の組織でなければ、ナノ化の効果は余り期待できないと考えられる。

3・2 線形力学特性、特に弾性率から

A相中にB相が分散した複合材料において、A、B各々の相の弾性率 E_A 、 E_B が $E_B \gg E_A$ である時は、線形力学の立場からこの複合材料に下記の形のスケーリング則が成り立つ⁴⁾。すなわち、

$$E(\phi, n\ell, w) \equiv E(\phi, \ell, n^{3-n}w) \quad (6)$$

ここに E は複合材料の弾性率、 ϕ は複合材料中の分散相の並び方、 ℓ は分散相の代表的寸法(長さ、半径 etc)、 w は分散相全体の量(重量または体積)、 D は分散相の形状の次元(一次元的であれば $D=1$ 、平板: $D=2$ 、三次元: $D=3$)である。また、(9)において分散相は寸法が変わっても形は相似形であると仮定されている。

(9)によれば如何なる形状の分散相においても、如何に寸法を小さくしても、これに対応する特性(弾性率)の複合材料をマクロ的寸法の複合材中の分散相の量を増減することによって作りうる。すなわち、ナノ効果は生じない。特に三次元的形状の分散相においては寸法効果は全く生じないことを(9)は示している。

(9)はしかしながらマトリクスが全く均質な連続体であることを仮定している。それゆえ、連続体の仮定が成り立たなくなる寸法がナノ効果の現われる臨界寸法と考えられる。具体的には前節の L_{cl} 、 L_{cc} 、 L_{ck} などがこの場合にも適用される。またマトリクスがポリマである場合には、分散相の大きさがポリマを構成する高分子の大きさより小さくなると、応力の伝達に寸法効果が生じなくなると推定されるので、この構成要素たる高分子の寸法 L_p が臨界寸法 L_{ce} となると考えられる。すなわち、

$$\begin{aligned} L_{ce} &\approx L_{cl}, L_{ck}, L_{cc} \\ L_{ce} &\approx L_p \sim 10 \text{ nm (ポリマ)} \end{aligned} \quad (7)$$

また、複合体の構成粒子の粒径が100 nm以下になると、外力の下で一様に変形するとされているので⁵⁾、強度がマクロ的複合材料のそれより画期的に上昇し始める臨界寸法 L_{cd} は、

$$L_{cd} \approx 100 \text{ nm} \quad (8)$$

と考えられる。

3・3 磁気的特性から

強磁性は多数の原子の協力現象であることが古くから知られており、Fe、Coなどでは粒子がコロイド的になると超常磁性に変わることが知られている⁶⁾。その粒径は20~50 nmとされている。この点から考えて、強磁性に関するナノ複合材料臨界寸法 L_{cm} は、

$$L_{cm} \approx 100 \text{ nm} \quad (9)$$

としてよいであろう。

磁気的性質に関する他の重要な特性は抗磁力 H_c である。 H_c は磁壁の移動の易さで定まり、磁壁移動に対する抵抗は磁性体内の析出物、空孔などの欠陥と静磁エネルギーとされている。析出物等の寸法、間隔は組織寸法に大略比例し、通常組織が小さくなるほど抵抗が増大し、 H_c が高くなる。孤立微粒子でも H_c と粒径はマクロな磁性体と類似の関係にある。そして微粒子系では粒径が磁壁の厚さ程度(10 nm)で最大になり、1 nmでは $H_c \approx 0$ となることが知られている。マクロな磁性体においても、析出物等の寸法が20 nm以下では磁壁の持つエネルギーが静磁エネルギーを上回ると推定されているので⁷⁾組織寸法が磁壁の厚さ d_w 以下になれば、磁壁内に存在する欠陥の数は磁壁の位置にほとんど無関係となり、磁壁移動に対する抵抗は激減すると推定される⁸⁾。即ち、

$$L_{ch} \leq d_w \quad (10)$$

は一つの臨界寸法である。 d_w は20 nm(MnSb)~100 nm(Fe)とされているので⁹⁾、

$$L_{ch} \approx 20 \text{ nm} \quad (11)$$

が H_c に対する臨界寸法としてよいであろう。

強誘電性も協力現象であることが知られており、ドメイン寸法等から考えて、ナノ複合材料の臨界寸法 L_{CF} は強磁性同様、次のように推定される。

$$L_{CF} \approx 100 \text{ nm} \sim 1 \text{ } \mu\text{m} \quad (12)$$

3・5 光学的特性

光との相互作用で考えると、複合材料の組織寸法の臨界値 L_{CO} は光の波長程度と考えられる。すなわち、

$$L_{CO} \approx \lambda / 3 \pi \sim \lambda \approx 100 \text{ nm} \quad (13)$$

(13)における $\lambda / 3 \pi$ は全反射条件における光の侵入深さであり¹⁰⁾、 L_{CO} を厳しく見積もれば、この程度となろう。 L_{CO} では反射率も変わり始めると考えられる。

また、THG（三次光学効果）に関しては粒径が100 nm程度になるとこの効果が生ずるとされており¹¹⁾この点でも、次のように考えられる。

$$L_{CO} \approx 50 \text{ nm (THG)} \quad (14)$$

3・6 結晶核の立場から

A相が粒状でB相中に分散する複合材料においては、A相の寸法が結晶核に近づくと、A相は結晶としての安定性を失ない始めると考えられる。すなわち、結晶核より小さな分散相を持つ複合材料はマクロな複合より高い励起状態にあり、特性が異なると推定される。この立場では結晶核の寸法がナノ複合材料の臨界寸法の上限 L_{CN} を与える。

結晶核の寸法 γ^* は、A相とB相の間の界面エネルギー $\gamma_{A,B}$ 、A相がB相中に一様に分散している状態から結晶として核出する時の単位体積当たりの自由エネルギー変化 ΔF_v から与えられ¹²⁾、これを用いて、

$$L_{CN} \approx \gamma^* = -2 \gamma_{A,B} / \Delta F_v \approx 0.5 \text{ nm} \quad (15)$$

3・7 界面層中の原子数から

前章で述べたように、界面層中の原子数もナノ複合材料の特徴的な数である。この数が粒子内部の数の50%を上回る粒径を臨界寸法 L_{CB} とすると、表面層を原子層一層とし、粒子を球形、あるいは立方体として、 L_{CB} は次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} L_{CB} &\approx 1.2 \text{ nm (球状分散相)} \\ L_{CB} &\approx 0.7 \text{ nm (立方体状分散相)} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

(16)は結合力の到達距離が極めて小さい場合には正しいが、実際は(4)、(5)が臨界寸法としてより正しい評価を与えられとされる。

3・8 界面エネルギーから

界面エネルギーが系のエネルギーの50%を越すような組織の寸法も既に述べたように、ナノ複合材料の一つの臨界寸法 L_{CG} を与えるが、この値は本質的に結晶核の寸法と同一である。すなわち、

$$L_{CG} = L_{CN} \approx 0.5 \text{ nm} \quad (17)$$

また、系のエネルギーとして界面エネルギーを除いて考えれば上記の値は2倍となる。何れにしても、 L_{CG} は、

$$L_{CG} \approx 0.5 \sim 1 \text{ nm} \quad (18)$$

と見ることができる。

(17)、(18)は通常 γ_{AB} が ΔF_{AB} に比して極めて小さい系、すなわち分散相と母相が化学的には不活性に近い系を対象として適用される。しかし複合材料にあつては分散相と母相とは必ずしも不活性ではなく、見掛け上 γ_{AB} は極めて大となり、平衡論的にはA、B両相は化合物A・Bへと移行する。実際には分散相、母相が持つポテンシャル障壁のため、化合物への移行は臨界温度以下では阻止されている。しかし、完全に接触したA、B両相の特定な結晶面では障壁は低く、分散相と母相とは界面の一部で少なくとも原子層一層の化合物を生じていると考えられる。このような場合、この化合物層の両側の未反応A、B相には相互に力が作用し、化合しようとする傾向が生ずる。この力 f を一般化($-\Delta F_{AB}/x$, x :化合物を生ずるために移動する距離)から求めると、 $\Delta F_{AB} = 5 \text{ kcal/mole}$ 、 $x = 0.1 \text{ nm}$ 、A相、B相の原子間距離 $= 0.1 \text{ nm}$ として、 $f \approx 2.3 \text{ GPa}$ となる。通常材料の理想強度が10～20 GPaであることを考えると、応力的には化合物層—原子層を介して、分散相と母相が接すれば、この系は高温でない限り安定になると考えられる。このような考えでは、化合物層を分散相の一部と考えれば、分散相の下限値 L_{om} は、

$$L_{om} \approx 0.5 \text{ nm} \quad (19)$$

と推定される。化合物層—原子層を介したA、B両相に働く力は、力の到達距離の立場から判断して、理想強度の1/2以下に低下しており、この立場からも(19)が妥当な値と考えられる。

3・9 量子力学的効果から

単純化された系で考えると、系のエネルギー単位 ε は系の寸法の自乗に逆比例し次の形で与えられる¹³⁾。

$$\varepsilon = (\hbar^2 / 2 m_0) (2 \pi / L)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (20)$$

ここに m_0 、 $\hbar$ 、 L 、 n_i はそれぞれ電子の質量、プランクの常数、系の寸法、整数(1、2、...)である。量子力学的効果におけるナノ寸法効果は、種々の立場から論じられるが、その一つは系のエネルギー単位間の差が系

の格子の熱振動エネルギーより大きくなる時に生ずるとする立場であろう。このような系では、熱振動との相互作用を介しての直接な遷移は生じ難くなり、マクロ複合材料とは異なった特性が生ずると考えられるからである。

格子の熱振動エネルギーは約 $3/2 kT$ で与えられるので、エネルギー単位の差がこれを越すのは、系の寸法 L が次式の臨界値 L_{cq} より小さくなった時である。

$$L_{cq} \approx 3 \text{ nm} \quad (\text{室温近傍}) \quad (21)$$

上の近似は単純なモデルによっているが、バンドエネルギーのやや詳しい計算結果でも、励起エネルギーがマクロな系のバンドギャップエネルギーから大きく変化し始める粒子径は、 ZnO で $3 \text{ nm}^{(14)}$ 、 CdS で $5 \text{ nm}^{(14)}$ 、 $InSb$ で $10 \text{ nm}^{(14)}$ 、 PbS で $4 \text{ nm}^{(15)}$ とされている。また、微粒子に閉じ込められた励起子の有効ボーア半径⁽¹⁶⁾は $CuCl$ で約 0.7 nm 、 $GaAs$ で 1.4 nm 程度とされ、粒子径がこれの2倍以下であれば量子効果が著しいので、量子光学的な臨界寸法 L_{cop} は、

$$L_{cop} \approx 5 \text{ nm} \quad (22)$$

以上をまとめると、ナノ寸法効果が生ずると期待される臨界寸法の上限および系の安定を与える下限は表2に示す如く、大略 $50 \text{ nm} - 0.5 \text{ nm}$ と推定される。すなわち、ナノ複合材料の生成領域は寸法的に極めて小さな範囲に制限されると言える。

§4 ナノ化によって期待される効果

前章で述べた条件が満足されたと仮定した時、予想される効果として以下のものが挙げられる。またすでに実現しているものもある。

Table 2 Critical Size for Various Structure, Property and Controlling Factor in Nano-Composites.

Structure, Property & Controlling Factor		Critical Size (nm)		Remarks
		Upper Limit (Lc)	Lower Limit (Lcm)	
Fine Particle		4-6		Including Catalyst
Layered Membrane		1		Thickness of single layer
Composites	Young's Modulus	5-10	0.5	Including high temp. strength
	Fracture Stress	100		
	Ferromagnetism	100		Ferro $\Rightarrow$ Superpara
	Coercive Force	20		Soft Magnetism
	Ferroelectricity	100-1,000		Ferro $\Rightarrow$ Para.
	Quantum Effect	3-5		Thermal activation, Optical
	Optical Prop.	50-100		Reflectivity
		Crystal Embryo	0.5	Total Reflection
Boundary Atoms Controlling		1		Crystalline $\Rightarrow$ Amorphous
Boundary Energy Controlling		0.5-1		

4・1 化学的特性

組織寸法が $1 \sim 10 \text{ nm}$ 以下になると、表面およびその下層の粒子の結合力が表面で混合するようになり、化学的特性で見れば複合材料を形成する諸粒子の平均的化学特性がその表面で実現されると考えられる。また系の構成要素によっては表面を形成する相の化学的特性が著しく変更を受けると予想される。

化学的特性として最も重要な例は触媒作用であろう。触媒作用が触媒の担体の影響を受けることは古くから知られているが、この影響は多くの因子の総合的作用の結果であって、必ずしも下地の結合力が表面に担持されている触媒の化学的作用と重畳して作用しているためとは言い切れない。しかし、最近、化学的作用の重畳を示唆する例が現われている。即ち、従来 Au は不活性と考えられて来たが、最近、 Fe_2O_3 etc 上に $5-100 \text{ nm}$ の微粒子として Au が添着されるようになり、これが CO 、 H_2 に対し、低温 ($-70^\circ C$) で著しい触媒作用を呈することが知られるようになってきた⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。この触媒作用は 30 nm 以下で顕著である、下地酸化物によって、 CO 、 H_2 に対する触媒活性が著しく異なる等の特徴を有し、ナノの寸法効果が多くの点で生じていると推定される。また、 $1-10 \text{ nm}$ の Pd 、 Ni 微粒子上での CO の分解、 C 堆積が粒径に著しく依存していることも知られ⁽²⁰⁾、この材料にもナノ効果が姿を現していると考えられる。もちろん、微粒子の触媒作用等が全て質的に粒径依存している訳ではなく、粒径を小さくしても質的变化がないと想定される結果も極めて多い。

4・2 光学的特性

光学的特性でナノ寸法効果の最も著しい例は三次の光学非線形性 (THG) に見られる。 $CdSxSe_{1-x}$ をドープしたガラスでは、適当な熱処理により粒子径 $1-30 \text{ nm}$ の $CdSxSe_{1-x}$ がガラス中に分散し、このガラスは励起子単位で三次の非線形感受率がバルク材の $4-5$ 桁大きい ($10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ esu}$) ことが知られている^(11, 21, 22)。上の値 $1-30 \text{ nm}$ は CdS Se のボーア半径 ($3-5 \text{ nm}$) と同程度の値で、前章で述べた臨界値に対応している。

光学的には二次の非線形性 (SHG) に対しても、ナノ寸法効果が有効に現われることが期待される。すなわち、SHG に関しては、関係する系の非対称性が重要な役割を担っているが、ナノ複合材料の粒界では非対称ポテンシャル場が作られており、ここに吸着及至閉じ込められた材料は自動的に非対称性を持つと考えられる。非対称性を与える場としてのナノ複合材が目される。

4・3 電磁気的特性

ナノ化によって磁気的には通常強磁性体及び至軟磁性

体が得られると予想されるし、実際にもその例は多い。強磁性におけるナノ効果の顕著な例は積層薄膜（人工格子合金）における垂直磁化であろう。薄膜における垂直磁化の発生は古くから予想されていたが、単原子層程度の厚さのCo等でこれが確認されている²³⁾。また、最近、Fe/Mg交互積層合金でFe層が0.4 nm以下の厚さになると垂直磁化の生ずることが見出され、さらにMn/SbでもMnが単層であれば垂直磁化が認められている²⁴⁻²⁶⁾。また、Co/Pt, Co/Au等でもCoが1.5 nm以下になると垂直磁化が生ずる²⁷⁾。このような特殊な磁性材料は光磁気記録材料として注目されている。なお、上記Mn/Sbでは界面はMnSb構造に近く、またCo/Au, Co/Ptで下地膜厚が垂直磁気異方性に関係し、両相の強い相互作用の存在を示している²⁸⁾。

また、大きな磁気抵抗効果も人工格子合金で認められている。当初Fe/Cr積層膜で認められ^{29, 30)}、最近ではNiFe/Cu/Co/Cu積層膜（各膜厚2.5-5.5 nm）でも認められ³¹⁾、しかも30 G程度の低い外部磁場で大きな磁気抵抗効果が得られている。

また、金属磁性体微粒子を50 nm程度の膜状Al₂O₃で分離することにより、高い飽和磁束密度（～10 kG）と高い電気抵抗（10¹¹ Ω cm）を有する材料も開発されており³²⁾、高周波機器への応用が注目されている。この材料にあつてはAl₂O₃膜が薄いことが重要で、この点でのナノ化が重要な鍵となる。

また、最近、鉄基の超微細結晶軟磁性体が開発されている^{33, 34)}。この材料では組織寸法は10 nmで飽和磁束密度（1-1.5 T）、比透磁率（10⁴-10⁵）共に高くかつH_cが極めて小さい（～0.35 A/m）。組織寸法は先の臨界値L_{cm}（≒10 nm）に近く、ナノ複合材としての特性が現れているのではないかと考えられる。

上記のように電磁気的特性に関しては、ナノ化によりバルク材では得られない特性がすでに得られており、この面での開発が今後一層拡がるものと考えられる。電磁気的特性でナノ複合材料に著しい進展が見られるのは、臨界寸法が比較的大きい点に一因があると考えられる。

4・4 機械的・熱的特性

組織寸法がL_c程度になると、隣接する相同志の相互作用のため両相の中間的な相が出現し、条件によっては弾性率の上昇が見込まれ、高弾性率材料の創製が期待される。マクロ的材料では、 $\alpha \cdot T_m \equiv \text{一定}$ （ α ：熱膨張率、 T_m ：融点）また、 $\alpha \cdot E = C + A T_m + B T_m^2$ （ E ：弾性率、 A, B, C ：常数）³⁵⁾、 $\sigma_{id} \propto T_m$ （ σ_{id} ：理想強度）³⁾が成り立つので、高強度材料＝高融点、高弾性率、低熱膨張材料となり、他材料との接合、複合化

に問題を生ずる。 α の低いこと、 E の大きなことことは原子の周りのポテンシャルの対称性と関連している。ナノ複合材料においては相境界に非対称性ポテンシャルが発生するので、上記の関係は大巾に変更を受け、高弾性率で高膨張の材料等の出現が期待される。

強度について言えば、先に述べたように、100 nm以下になれば高強度の材料が期待される。特にナノ複合材料における高強度化は母相における γ の抑制によって生ずるので耐熱温度も同時に上昇する³⁾。すなわち、耐熱・高強度材料の実現が期待される。

この範疇の材料としては、Al₂O₃/SiC³⁶⁾、MgO/SiC³⁷⁾、Si₃N₄/SiC³⁸⁾の組合せが挙げられよう。分散相SiCの寸法は100 nm程度またはそれ以下で、これによりAl₂O₃、MgOで1400℃まで強度を維持する材料が得られ、またSi₃N₄の高強度化も実現されている。有機/無機の組合せでは天然物に例が見られ、雲丹の殻のカルサイト（微結晶）/蛋白の系では、単純なカルサイトに見られる{104}破面は生ぜず、{331}破面が生ずることが知られており、ナノ複合材における無機/有機の相互作用が暗示されている³⁹⁾。また、ナイロン-6/モンモリロナイト（粘土鉱物；200×200×1 nm³）の系⁴⁰⁾ではナイロン-6の高温弾性率に著しい向上が認められ、無機/有機ナノ複合材料に機械的特性で大きな期待が持たれる。

4・5 その他

前節までに具体的特性について述べたが、ナノ複合材料のもう一つの期待は外部刺激による特性変化にある。すなわち、母相に外部刺激 x （応力、電場 etc）に対して非線形的に変化する特性 ϕ がある場合、 x と同種の刺激 Δu を分散相を介して与えることが可能であれば特性 ϕ は、 $\phi(x) \rightarrow \phi(\Delta u + x)$ 、 ϕ の変化 ϕ' は $\phi'(x) \rightarrow \phi'(\Delta u + x)$ となる。 $\phi'(x) \neq \phi'(\Delta u + x)$ であるので、 ϕ の応答(物性)は Δu によって変化することになる。この複合材がナノ複合材であることが望ましいのはナノ複合材であれば変化が全相にわたって均一である事ナノ分散によって Δu を小さくしうることなどである。

この例の一つを、図2⁴¹⁾に示した。母相はシリコン系ゴムであり、分散相は誘電性液晶である。ゴムに電圧を印加すると、分散相に電界が引き込まれ、分散相間に引力を生じ、分散相間のゴムを圧縮する。この圧縮はポアソン比を介して張力場を電場と垂直な方向に誘起し、この方向に歪みを生ずる。この歪みはゴムの非線形的応力-歪曲線の原点を変え、結果としてゴムの弾性率 G_1 は電界 E によって制御される。電界による分散相の分布変化も G_1 を変えている可能性もある。同種の材料は他にも考えられ、非線形ナノ複合材料に期待が持たれる。

Fig.2 Shear Modulus, G_s , as a function of electric field strength, E , for the rubber having special dispersoids.

§5 結 言

以上にナノ寸法効果の現れる臨界寸法と、ナノ的複合材料が得られたとした時に期待される特性、すでに得られている最近の結果などについて述べた。ナノ複合材料はバラエティに富み、将来の材料と思われるし、臨界寸法も、それぞれ異なる立場から独自の値が定まる性質のものである。これらの点について、一層多くの分野の開拓されることが望まれる。

本稿を草するに当たり、大阪大学名誉教授、近畿大学教授藤田広志先生には多大の教示を頂きました。特に磁壁移動の抵抗については深く教示頂きました。篤くお礼申し上げます。また、豊田中央研究所元広友美氏には光学の特性に関し、兵頭志明氏には化学の特性につき、中村保氏には触媒特性につき多くの教示を頂きました。篤くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 上垣外修己：粉体および粉末冶金37(1990)1096
- 2) O.Kamigaito: J. Mat. Sci. Lett. 7(1988)529
- 3) 上垣外修己：粉体および粉末冶金37(1990)837
- 4) 小岩井明彦、兵頭志明、元広友美、野田正治、上垣外修己：粉体粉末冶金協会講演概要集 (H 2) p. 49
- 5) H.Fujita; "Advanced Mat. I" (Proc. Special Symp. on Advanced Mat. Tokyo(1988)P.35
- 6) W.C.Elmore; Phys. Reo. 54(1938)1092
- 7) 近角聰信： "物質の磁性" (有山、三宅、茅、武藤、小谷、永宮著、共立出版 S35) P.310
- 8) 藤田広志：私信
- 9) 永宮健夫： "物質の磁性" (有山、三宅、茅、武藤、小谷、永宮著、共立出版 S35) P.26
- 10) M.Born and E.Wolf: "Principles of Optics" (Pergamon Press. London, 1959)P.47
- 11) N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland and D.W.Smith: J. Appl. Phys. 61(1987)5399
- 12) W.D.Kingery: "Introduction to Ceramics" (John Wiley & Sons, N.Y.1967)P.294
- 13) 松原武生： "物性 I" (井上、大沢、片山、久保、高木、寺本、戸田、豊田、中嶋、早川、林、松原、丸森編、岩波書店、1973) P.110
- 14) L.Brus; IEEE J. Quantum Elect. QE22(1986)1909
- 15) Y.Wang, A.Suna & W.Mahler; M.R.S. Symp. Proc. 109(1988)187
- 16) 花村栄一：応用物理59(1990)325
- 17) 春田正毅：表面28(1990)333
- 18) M.Haruta, T.Kobayashi, H.Sano & N.Yamada; Chem. Lett 1987(1987)405
- 19) 春田正毅：化学と工業40(1987)306
- 20) D.L.Doeling, H.Poppa, J.T.Dichinson; J. Vac. Sci. and Technol. 18(1981)460
- 21) R.T.Jain and K.C.Lind; J. Opt. Soc. Am. 73(1983)647
- 22) 湯本潤司、浅原慶之：固体物理24(1989)925
- 23) U.Grandmann; J. Mag. & Mag. Mat. 54-57(1986)733
- 24) T.Shinjo, N.Hosoi, K.Kawaguchi, N.Nakayama, T.Takada & Y.Endoh; J. Mag. & Mag. Mat. 54-57('86)737
- 25) F.A.Folkening, B.T.Jonker, J.J.Krebs, N.C.Koon and G.A.Prinz; J. Appl. Phys. 63(1988)3869
- 26) T. Shinjo, N.Nakayama, I.Moritani and Y.Endoh; J. Phys. Soc. Japan. 55(1986)2512
- 27) F.J.A.M.Greidanus, W.B.Zeeper, F.J.A.den Broeder, W.F.Godlieb & P.F.Carcia; Appl. Phys. Lett. 54(1989)2481
- 28) 平塚信之、田口和宏、市川智徳、杉本光男；粉体粉末冶金協会講演概要集(1990、春) P.222
- 29) M.N.Baibich, J.M.Brato, A.Fert, F.Neuven Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Greuzet, A.Friederich & J.Chazelas; Phys. Reo. Lett. 61(1988)2472
- 30) G.Binasch, P.Gruenberg, F.Saurenbach and W.Zinn; Phys. Rev. B39(1989)4828
- 31) T. Shinjo, H.Yamamoto; J. Phys. Soc. Japan 59(90)3061
- 32) 釘宮公一、広田健、里見三男、井上修；粉体および粉末冶金37(1990)333
- 33) Y.Yoshizawa, S.Oguma, K.Yamauchi; J. Appl. Phys. 64(1986)6044
- 34) 吉沢克仁、山内清隆；日本金属学会誌53(1989)241
- 35) O.Kamigaito; J. Mat. Sci. Lett. 10[4](1991) (in peinring)
- 36) K.Niihara and A.Nakahira; Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Mat. Vol.5(1989)P.129
- 37) K.Niihara; Proc. 1st Intren. SAMPE Symp('89)P1120
- 38) K.Niihara and A.Nakahira; Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Mat. Vol.5(1989)P.421
- 39) A.Berman; Nature 331(1988)546
- 40) Y.Fukushima; Clay Min. 23(1988)27
- 41) 志賀亨、太田隆、佐藤紀夫、広瀬美治、岡田茜、倉内紀雄；高分子学会予稿集39(1990)P.1170