メゾ材料の構造と物性およびその設計†

長 村 光 造* 落 合 庄 治 郎** 酒 井 明***

Mesoscopic Materials ; Their Structures, Properties and Material Designing

by

Kozo OSAMURA*, Shojiro OCHIAI** and Akira SAKAI***

Key words : Mesoscopic materials, Pinning effect, Cage effect, Mesoelectronics, STM, Atom manipulation, Surface science, Mesomechanics, Fibre reinforced composite, Fracture mode

1 は じ め に

材料の研究・開発ということでは、最近では従来の素材の単なる改質、性質向上の研究を越えて、飛躍的な機能をもつ新素材の発見や開発が期待されるようになってきている。これまでの材料研究における自然から学び、自然を利用するという立場から、今後は人工的に材料を設計・創製する人工材料の開発が必要になるのではないか。このような新しい材料開発のひとつとしてメゾ材料の研究とメゾスケールでの構造・性質の制御と評価技術の開発が考えられている。本解説では“メゾ材料とは”ということから始め、メゾ事象とその評価および設計・創製の考え方について述べることにする。

2 メゾ材料の概念と分類

一般に原子が集合してある大きさを超えると、原子一個では持たなかった材料特有の性質を示すようになる。このようなミクロとマクロの中間領域をメゾスコピック領域と呼ぶが、超伝導材料、半導体材料、複合材料、磁性材料等の多くの先端材料はメゾスコピックな構造が最適化されると優れた特性が発揮されるようになる。

ところでメゾスコピックな現象あるいは材料という言葉は、最近さまざまな意味あるいは考え方で用いられているようである。それらは①素過程がメゾスコピックな特性長さをもつ巨視的現象、たとえば析出物による転位のピンニングと降伏強度の関係、②メゾスコピックスケールでのみ観測される現象、たとえばジョセフソン効果のように大別できる。しかしこの分類にははっきりした境界があるわけではなく、これらの

事象を内在する材料をすべてメゾスコピックな材料とよぶとかなり広い範囲にまたがるが、それらにはある共通した視点がある。そのひとつはあるメゾ事象の素過程が起こる空間的・時間的スケールが類似していることである。表Ⅰにいくつかの機能とその発現のための特性長さ、および実際の寸法（ここではこれをマジック・サイズと呼ぶ）を示す。ここで特に特性長さ

表Ⅰ メゾ材料の機能と特性長さ
(ここで特性長さに記載された M は極限を与えるスケール)

機 能	特 性 長 さ	マジック・サイズ
<u>ピンニング効果</u>		
超伝導臨界電流密度	ボルテックス格子定数/M	10~100 nm
最大降伏強度	転位芯直径/M	10~30 nm
複合材料の破壊	界面領域厚さ	1~1000 nm
保磁力	ブロッホ磁壁	4~1000 nm
<u>ケージ効果</u>		
Si, Ge の可視発光	有効ボーア半径	4~11 nm
量子箱	有効ボーア半径	4~11 nm
スーパーアトム ²⁶⁾	疑似原子最外殻軌道半径	12~24 nm
K クラスターの強磁性	ケージ直径	1.1 nm
超伝導性フラレン	分子結晶格子定数	1.3~1.5 nm
磁気記録密度	単磁区サイズ	10~50 nm
<u>低次元効果</u>		
表面電子定在波	フェルミ波長	0.3~10 nm
<u>メゾエレクトロニクス</u>		
量子波回折素子	弾性散乱長	≤30 nm
半導体トンネル素子	空乏層厚さ	5~30 nm
単一電子トランジスター	接合面積	10 ² ~30 ² nm ²
ジョセフソン素子	近接減衰距離/M	2~100 nm
<u>モレキュラーマシン</u>		
分子機械	単一分子	10~100 原子

26) 井下 猛, 物理学最前線 24 (共立出版, 1989) 3.

† 原稿受理 平成 6 年 3 月 2 日 Received Mar. 2, 1994

* 京都大学大学院材料工学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

** 正 会 員 京都大学工学部附属メゾ材料研究センター 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Mesoscopic Materials Res. Center, Kyoto Univ. Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

*** 京都大学工学部附属メゾ材料研究センター 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Mesoscopic Materials Res. Center, Kyoto Univ. Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

に M を付したのはその極限を与えるスケールである。具体的な内容については次章で説明するが、多くの機能はマジック・サイズが 100 nm 以下のマイクロスケールで発現していることである。このことに関係するが第二にメゾ事象では性質の揺らぎが顕在化し、ある側面では多体系の量子力学あるいは少数系の統計熱力学といった中間(メゾ)的な特性を示すことである。

一般的な言い方をすれば特性長さに適合する微視的構造をもつ材料は機能を最大限発揮することができる。さまざまな機能について空間構造や電子構造と微細組織および機能の発現様式について整理すると、金属を含めてさまざまな材料で共通点が見られる。我々は以下に説明するようないくつかのカテゴリーに属するメゾ事象を最大限発現するように設計・創製した人工材料を“メゾ材料”と総称している。

3 メゾ事象の素過程と特性長さ

3-1 ピンニング効果

第二種超伝導体中では量子化された磁束線が規則的に配列し三角格子を形成する。外部から電流を作用させると磁束線を動かそうとする力が働き、この力に抗して磁束線が動かない間は超伝導状態が保たれる。たとえば常伝導析出物は磁束線を捕縛する(ピンニングする)作用をする。つまり磁束線は常伝導析出部分に位置したほうが自由エネルギー密度が磁気エネルギー分だけ低下する。ここで半径 R の球状析出物を考え、その大きさはコヒーレンス長さ ξ に対して $R > \xi$ の条件があるとすると、そのエネルギー利得は析出物を磁

束線が貫通する体積 $2\pi R\xi^2$ に比例する。つまりこのポテンシャル U の低い状態に落込んだ磁束線を動かすためには力 $f_F = -dU/dx$ を受けなければならない。析出物の空間分布における粒子間距離が磁束線格子の間隔 (a_c) と同じであると単位体積あたりのピン力は最大となる。実際に用いられている超伝導材料に Nb-Ti 合金があるが、そこでは析出処理により得た微細な α -Ti 相をピンニングサイトとしている。加工熱処理により α -Ti 相をリボン状に幾重にも折り重ね超伝導相と常伝導相が交互に配置する超-常多層構造を実現している。さらにこの構造を人工的に作成し、最大のピン力に一步近づいたのが図 1 に示す人工超-常多層構造である。

金属材料の強度は微視的にみれば転位の運動に対する抵抗力によって決まる。析出物による最大の抵抗力を見積もってみよう。平均距離 L で分布する析出物と線張力 T をもつ転位との相互作用には大別して 2 種類あり、析出物が微細で抵抗力が小さいときには析出物は転位によって切断される。一方、析出物が大きくなると抵抗力が増加し、逆に転位そのものが切断されるいわゆるオロワン機構が働くようになる。析出物の体積分率が一定で粒子の粗大化がおこる状況では、平均粒子径の増加とともに降伏強度は大きくなり、やがて極大に達したあとオロワン機構が働くようになり降伏強度は減少する。図 2 にアルミニウム合金に対しての理論値を示す。体積分率 (V_f)、析出粒子とマトリックスの間の整合ひずみ (ϵ) 量によって降伏強度は大きく変化する。実用材料では 7000 系合金において最も高い降伏強度が実現されている。降伏強度の極限の値は何で決まるであろうか。この理論では整合ひず

図1 Nb/Nb-Ti 積層超伝導線の断面組織。実際にはさらに積層周期は約 15 nm まで加工する(松本他¹⁾)

図2 アルミニウム合金における析出強化による降伏強度の増分 $\Delta\sigma_{yc}$ の体積分率 (V_f) および整合ひずみ (ϵ) 依存性

み量が大きくなり、かつ析出粒子の空間距離が短かくなると、強度は増加する。転位の構造はバーガースベクトルの数倍程度の転位芯とその外側の弾性場に分けられる。そのため弾性的な強度の極限を与える粒子間距離は転位芯直径程度と考えられる。合金中に通常の熱処理により自然に形成させた析出物ではサイズ分布・空間分布があるため理想的な微細構造を実現しにくい。そこで障害物の間隔をより規則的に配列させるためには人工構造を構成するとよいが、実際周期が10 nm以下のCu/Ni積層材ではKohlerが理論的に予測した値に近い非常に高い降伏強度が実現されている。²⁾

上記の2つの例に示されるようなピンニングという概念は種々な物理現象に現れる。たとえば巨視的現象であるが、結晶粒成長における粒界移動、強磁性体におけるブロッホ磁壁移動等があり、これらの現象の素過程には明らかな類似性がある。

3・2 ケージ効果

固体SiやGeは間接遷移型半導体であり、かつ発光しないが、ポーラスSi、Si超微粒子、あるいはSiO₂中に析出させたGe超微粒子では可視発光が観察されるようになる。³⁾ 同時スパッタリングによりSi基板上にGe微粒子をSiO₂膜中に分散させることができる。図3に示すようにさまざまな平均サイズのGe微粒子からのフォトルミネッセンスのスペクトル変化を調べると、サイズが6 nm以下に小さくなるに従い、発光ピークは高エネルギー側、つまりブルーシフトをするとともに発光強度が著しく増加する。およそ10 nm以下のサイズになると量子サイズ閉じこめ効果が有効に働くようになるためであると考えられる。その目安を与えるのが励起子のボーア半径である、Siでは約4 nm、Geでは約11 nmである。

多孔質結晶ゼオライトは骨格に1 nm程度のサイズの細孔が規則正しく並んだ基本構造をもつ。LTAと呼ばれるゼオライトでは β ケージが単純立方構造で並んでおり、その間に内径約1.1 nmの空間(α ケージ)ができる。 α ケージは内径約0.5 nmの窓を共有してつながっている。このLTAに金属カリウムを吸蔵させると α ケージあたり最大7.3個程度のK原子を詰込むことができる。これらK原子の電子状態は α ケージに相当する球形のポテンシャルに閉じこめられた1個の電子クラスターのように振舞い、1s, 1p, 1d…の電子単位が期待される。K原子は4s電子を1個もつが、たとえば3個のK原子がケージにあるときにはクラスターの電子単位で1s²1p¹のようにエネルギーの低い順にバンドを満たす。図4に示すようにK原子を吸蔵した試料の磁化率のK原子数依存性をみると、K原子5個位のとき強磁性が最も顕著になる。これはK原子クラスターの1pバンドにあ

図3 SiO₂薄膜に分散したGe微粒子からのフォトルミネッセンス (前田他⁴⁾)

図4 カリウムを吸蔵したゼオライトの帯磁率の電子濃度依存性 (野末⁵⁾)

る遍歴電子による強磁性の発現と説明されている。⁵⁾

このように何らかの空間的束縛が電子状態に加えられると特異な機能が発現するので、これをケージ効果と呼んだ。C₆₀ フラーレンと呼ばれる切頭正20面体の炭素分子は面心立方構造の分子結晶を形成し、その分子間にアルカリ金属が配置すると超伝導が発現する。K₂C₆₀では面心立方の単位胞の中に12個のカリウム原子が含まれ、図5に示すように臨界温度は約18 K

図5 M_xC₆₀化合物における臨界温度の格子定数依存性 (K. Tanigaki, et al.: Synthetic Metals, 55-57 (1993) 3240.)

となる。なお類似のケージ効果は超伝導性化合物 Rb_xWO_3 においてすでに報告されていた。これらのことは電子構造が適当であれば元素の種類によらず超伝導状態が発現することを示唆している。

しかしさまざまな機能でマジック・サイズに下限がある。磁気記録素子の要素は磁化の方向を外部から制御できる微小な強磁性領域を構成することである。保磁力を高くするためには各粒子を単磁区にする必要がある。Co の場合にはサイズが約 30 nm 以下になると単磁区が安定となるが、実際に Co-Cr 合金薄膜において CP 構造と呼ばれる単磁区粒子の高密度の分散が実現されている⁶⁾。しかしさらに小さくなると熱的に不安定で超常磁性になってしまい磁気記録能は失われる。

3・3 低次元効果

表面あるいは界面は 3 次元の極限あるいは 2 次元の系であるため特異な事象が現れる。その詳細は次の 4 章で述べることにするが、表面活性を利用した例を挙げておきたい。Pd-Ti2 元共析合金を板状に加工し、酸化処理すると表面は Pd/TiO₂ の微細な 2 相組織となるためアンモニア等のガス分子の分解反応の触媒として有効であるが、組織が細かいほど単位面積あたりの活性が大きくなることが報告されている⁷⁾。

1 次元の電子系ではパイエルス転移と関係して電荷密度波 (CDW) やスピン密度波 (SDW) の振舞いに関心が持たれているが、超伝導性や磁気記録性に関連して今後の研究の発展が期待されている。

3・4 メゾエレクトロニクス

金属などの伝導電子系を特徴的づける長さに Fermi 波長 λ_F 、弾性散乱の平均自由行程 L_e 、非弾性散乱の平均自由行程 L_i などがある。たとえば高純度の金の場合これらの長さは、 $\lambda_F \sim 0.5 \text{ nm}$ 、 $L_e \sim 70 \text{ nm}$ 、 $L_i \sim 12 \mu\text{m}$ であり、サブミクロンの構造では、構造の大きさは既に L_i よりも小さくなっている。 L_i は電子が波としての位相情報を失わずに移動する距離を表わしており、系の大きさが L_i 以下になると、系の電子はお互いに干渉することが可能となり、種々の量子干渉現象が出現するようになる。このように L_i よりも小さな試料サイズ L に閉じ込められた電子系はメソスコピック電子系と命名されている。

試料サイズ L が L_i よりも小さいが、 L_e より大きい拡散領域では伝導電子は不純物等により弾性散乱され、さらに散乱波同士が干渉するため、ある条件下では普遍コンダクタンス揺らぎ (UCF) が観測されるようになる。さらに試料サイズが弾性散乱の平均自由行程 L_e よりも小さなバリスティック領域では不純物等による弾性散乱は起こらないため、系に入射した電子波は光波のように指向性をもつようになる。電子の進行

図6 定電圧源に接続された二つのトンネル接合をもつ単一電子トランジスタ

方向にグリッドがあると、そこで回折を起こすことになる。このようなバリスティック伝導を利用して電子波回折トランジスタなどのデバイスの研究が始められている⁸⁾。

トンネル効果とは伝導電子が容器から量子力学的な効果により滲み出す現象である。たとえば一辺が 30 nm 程度の非常に小さい 2 つの導電性電極で薄い絶縁膜をはさんだトンネル接合をつくり、電極間に極微量の一定の電流を流すと、時間とともに振動する電圧が誘起される。これは電子が間欠的に絶縁膜をトンネル効果で通り抜けるため生じる。この現象は“単一電子トンネリング (SET)”と呼ばれ、クーロン・ブロッケードのために起こる現象である。トンネル接合を通して電子 1 個が移動すると、瞬間的に接合の静電容量が増加するので、次の電子がトンネルするためには、 $Q = e/2$ 以上の電荷の蓄積が必要となる。図 6 に 2 つのトンネル接合を直列に並べ両端を定電圧電源に接続した回路を示す。2 つの接合で起きているそれぞれのトンネル事象は、互いに相関関係をもつ。電子 1 つが片方の接合をトンネルする時、もう一方の接合でもほとんど同時に別の電子がトンネルする。しかし図の中間電極に外部から電荷を注入したり除外したりするとこのトンネル電流を制御できる。外部から注入する電荷がゼロか e の整数倍であると、素子はクーロン・ブロッケードにより電流を流さない。一方、電荷が半整数倍であると素子に電流が流れる。このような動作をする素子を“単一電子トランジスタ”と呼ぶ。あたかも究極のトランジスタと呼ぶのにふさわしい。

超伝導電子にたいするトンネル効果がジョセフソン効果である。超伝導電子が絶縁層（常伝導層）に滲み出すと、特に磁気的な原因等がなければ熱的にクーバー対の破壊が起こるまで存在する。有効な滲み出し距離は近接減衰距離と呼ばれる。二つの超伝導体の間には電圧を印加しなくとも、クーバー対の位相に差があ

るとそれを解消するように電流が流れる。超伝導ループにジョセフソン素子を二つ含む超伝導量子干渉素子(SQUID)では、外部磁場によって生じた位相差により回路に流れた電流を検出する。

3・5 モレキュラーマシン

分子レベルでの力学運動は化学反応によって運動エネルギーを供給されるが、その運動の機構はさまざまである。原核生物のべん毛は、その根本にある回転モータによって回転運動するが、真核生物のべん毛は屈曲運動をする⁹⁾。溶液中における細胞体の移動が目的で、2次元平面的な屈曲を根本から先端に向かって伝ばする。この運動では局所的な滑り運動が屈曲運動に変換されている。実際のべん毛では円周上に配列した9本のシングレット微小管の局所的な滑り運動が不均一な屈曲運動に変換されている。このように生体中では器官を構成する一つの分子が単位となり、周辺との相対運動を起こす。このような生体の中での力学運動を人工的に再構成した分子機械の設計の研究が行われている¹⁰⁾。

4 表面とそのSTMによる評価

4・1 STMによる構造評価

STM(走査トンネル顕微鏡)を用いることにより、材料表面の原子配列を直接観察したり電子状態について調べることができる。まずその原理について簡単に述べよう。図7に示すようにSTMは、探針と呼ばれる先の尖った金属の針を試料表面に近づける、という単純な顕微鏡である。探針と試料の間隔が1 nm程度になると、両者が接触していなくても、電子はトンネル効果によって探針-試料間を移動することができるようになる。このため探針-試料間に電圧(バイアス電圧)を加えると、トンネル電子による電流が流れるが、このトンネル電流は探針-試料間の距離に非常に敏感であり、距離の増減に応じて指数関数的に変化する。STMでは、トンネル電流が一定となるように探針の駆動機構にフィードバックを加えながら、探針を表面に沿って走査していく。すると探針は表面から一定の距離を保ちながら、表面の起伏をなぞるように動いていくので、探針の上下動から表面のプロファイルを得ることができる。距離の変化に対するSTMの感度は1ピコメートルに達しており、表面の原子による凹凸を検知することによって、STMにより表面原子を直接「見る」ことが可能になっている。

図7 STMの原理

図8 Si(111) 7×7表面のSTM像。最表面の一個一個の原子がイメージされている

STMを用いて、既に半導体・金属を始めとするさまざまな材料の表面原子像が得られているが、これらは文献に譲るとして、ここではメゾ材料の構造評価におけるSTMの長所・短所について簡単に触れておくことにする。

STMの最大の特徴は、いうまでもなく、表面原子を1個1個観察できる分解能の高さにある。図8のような表面原子像が、表面科学や材料評価の分野に大きなインパクトを与えたことは良く知られている。原子像ほど視覚的ではないので見過ごされやすいが、STMのもう一つの重要な長所は、局所的な電子状態を評価することができる点にある。STMのトンネル電流は、探針-試料間距離に加えて、試料の電子状態にも依存しているので、表面上の各点でトンネル電流の電流-電圧特性を測定すると、試料の局所的な電子状態を知ることができるのである(この手法は、走査トンネル分光(STS)と呼ばれている)。固体物理の教科書に述べられているように、材料の電子的な性質の多くのものは電子の局所状態密度によって決められているので、局所状態密度を原子レベルで決定できるSTSは、その意味では究極の分析法であるともいうことができる。

このような優れた能力を持つSTMをメゾ材料構造評価に応用するときに立ち現れる壁の一つは、観察対象の範囲の狭さにある。表面原子像は最初に半導体で得られ、その後いくつかの半導体・金属・層状化合物などの表面原子が観察されているが、その種類は決して多くはなく、特に合金を始めとする多元材料の評価は十分とはいえない状況にある。このためにSTMは、材料評価のツールとしてよりも、むしろ表面科学の1

手法としての側面が強くなっている。現在でも STM の観察範囲は着実に拡がりつつあり、最近、 TiO_2 や Bi 系高温超伝導体などの酸化物、VC などの炭化物、それに合金についても AuCu, PtNi などの原子像が得られるようになってきている⁽²⁾。しかし構造評価に関しては、STM から派生した原子間力顕微鏡 (AFM) が材料の種類を問わずにその表面原子をイメージする能力を備えており、今後の AFM の発展により、AFM が材料の構造評価の主流になることは確実である。このため STM の応用は、構造評価よりも STS を用いた局所電子状態の評価に重点が移っていくのではないかと考えられる。

STM のメゾ材料評価への応用のもう一つの壁は、視野の狭さにある。原子レベルの観察では、STM の視野は数 100 nm 程度であるが、STM では試料と探針が極めて接近しているために、観察を行いながら試料を広い範囲に移動させることが困難となっている。このために表面に疎らにしか存在していない対象を探し出したり、材料の特定の微細部分を狙って観察したりすることは必ずしも容易ではない。この難点を解決する最良の手法は STM と SEM の結合であり、このような他の顕微鏡との複合化と、試料の大ストローク

高精度移動機構の発展が、STM によるピンポイント高分解能観察のキーポイントとなっている。

4・2 STM による構造創製

材料のメゾ構造を積極的に創製しようとする場合、現在普通に使用できる微細加工の手法の基礎は、電子線リソグラフィである。電子またはイオンビームによる直接描画ではサブミクロンの構造を作製することが可能であるが、オングストローム領域の構造となると、粒子線リソグラフィによる構造創製は困難となってくる。STM は観察手段としてばかりではなく、この微細な領域での加工ツールとしても応用が進められており、既に国内でも原子制御を目指したいくつかの大型プロジェクトが進行中である⁽¹³⁾。

STM による構造創製は大きく 2 種類に分類される。その第一のものは、STM をリソグラフィのツールとして使用し、STM の空間分解能の高さを利用して微細な構造を作り上げる方法である。これには、電子ビームの代りに単純に STM 探針からの電子を用いてレジストを感光させる手法や、探針からの電子で有機金属ガスを分解して探針直下に金属堆積を行う手法などがある。第二の種類の方法は、個々の原子を操作する、より分解能の高い手法である。この中で最も多く用い

図9 Au(111)表面の人工改変。左上の像が改変前の表面像。STMの探針にパルス電圧を加えて表面から原子を除去すると、右上の像のように表面に穴が開くが、その後表面構造は左下→右下の像のように自発的に変化する⁽¹⁴⁾

られる手法は、探針と試料の間にパルス電圧を加え、電圧パルスによって生じる高電界を利用して、試料表面からの原子の引抜き、あるいは探針からの原子の付着を行う方法である。また、探針と吸着原子との間の引力を利用して、吸着原子を表面上でスライドさせる手法も良く知られている。どちらの方法も1個の原子を操作することが可能となっており、分解能の点では既にリミットに達しているといえることができる。

したがって STM によるメゾ構造の創製では、問題は分解能よりはむしろスループットにあるのではなかろうか。原子操作のスピードは当初よりも飛躍的に向上しているが、それでも原子を1個1個操作して、何らかの機能構造を作り上げるには、かなりの時間を必要とする。この点で注目すべき手法は、表面改質のすべてを人工的には行わず、原子操作を表面変化の一種のトリガとして用いることである。図9は STM による金の(111)表面の人工改変の例であり、電圧パルスによって原子を10個程度引抜いた後の表面構造が自発的に変化していく様子を示している。表面はもともと1種の欠陥であり、構造的な不安定性を内在させているので、局所的な原子操作によって、より広い領域にわたる表面の変化を引起くことが可能なのである。この種の実験は最近始められたばかりであるが、今後の発展が注目される研究である。

上記のような広い領域での表面改質とともに、メゾ構造創製の実際上の問題となる点に、創製された構造の「複製」がある。これは LSI の微細加工では、電子ビームで直接描画された微細パターンを紫外線で

図10 Au(111) 表面のステップの STM 像(上)と STS 像(下)。表面電子状態を反映した STS 像では、ステップでの反射によって生じた電子の定在波による縞模様が観察される¹⁵⁾

(縮小) 転写する過程に相当している。原子操作は同一の微細構造を多数創製するには不向きであり、原子

図11 Cu(111) 表面に Fe 原子を並べて作られた円環構造とその内部に生じた電子の定在波の STM 像¹⁶⁾

操作によって創製される構造を、いかにして多数の材料の中に埋込んでいくかは、メゾ材料創製の今後の課題の一つである。MBE や CVD などの現在の手法を用いて、原子操作によって創製された構造を「鋳型」あるいは「触媒」として、新機能材料を創製することが可能であるのかどうか、今後の研究に俟たれるところである。

4・3 メゾスコピック電子現象と STM

現在の微細加工技術によって上記 3 章で述べた試料サイズ L を L_i よりも小さな構造に作り付けることは十分可能であり、また $L_e \sim 11 \mu\text{m}$ にも達する GaAs-AlGaAs 界面の 2 次元電子系では、 L_e より小さな構造も可能である。このためメゾスコピック電子系の現象や、その応用である量子波デバイスの研究は、これまでどちらかといえば STM とは無縁のままに発展してきた。しかし最近になり、STM による電子波の観察が可能になり、両者の関係が緊密になりつつある。図 10 は金の (111) 表面のステップの STM/STS 像であり、¹⁵⁾ 表面電子状態のみをイメージした STS 像では、表面電子がステップで反射されて生じた電子の定在波による縞模様が観測されている。一方、図 11 は、銅の表面に吸着させた鉄原子を、先に述べたスライド法によって操作して作成した円環の STM 像であり、¹⁶⁾ 円環の中にトラップされた表面電子の定在波が直接捉えられている。定在波の観察は個々の電子散乱を空間的に直接示しており、量子干渉効果の研究に貴重な情報を与えるものとなっている。

STM はこれまで原子配列の観察が主であり、このような電子波観察の研究は、まだ始まったばかりである。この分野の今後の発展により、構造評価の項で述べたように、メゾ材料の評価においては、構造評価は AFM、電子状態の評価は STM/STS といった使い分けがよりはっきりするのではないかと考えられる。

5 材料の複合化とメゾメカニクス

上記の 3 章でも少し述べたが微細分散粒子と転位の相互作用やクラックの生成・成長などに見られるように、材料の力学特性を決定する事象はメゾスケール領域で生じる。したがって、強度メンバー材料の開発・高性能化に向けては強さ、じん性、疲労、クリープ等のメカニズムとメゾスケールの微細構造の相関を解明し、最適微細構造を設計・実現する手法を開発することが必要である。そのためには、微細構造の解明からマクロな特性の評価にわたる材料組織学、材料力学、化学、物理学などの広い学問領域を学際的に融合させたメゾメカニクスとも呼ぶべき分野の体系化が期待される。ここでは一方向性繊維強化複合材を例に取ってメゾメカニクスのアプローチの一端を紹介する。

5・1 繊維強化複合材料のメゾスケール

図12 一方向連続繊維強化複合材料の破壊過程で生じるメゾ事象模式図

繊維強化複合材料では、構成材そのものの機械的性質（ヤング率、剛性率、降伏応力、じん性、強さとそのバラツキ、熱膨張率など）、界面状態（接着強さ、界面反応の有無）、幾何学的因子（繊維サイズ・形態とそれらのバラツキ、空間分布状態）、さらに残留応力の有無などが、図 12 に示すように複合材の変形・破壊中に生じる繊維破断、繊維プルアウト、繊維架橋、界面はく離、マトリックスき裂等のメゾ事象の発生・成長に影響する。これらメゾ事象は変形・破壊の進行とともに集積され、その協力現象の結果として複合材全体の特性が決定される。この場合のメゾ事象の長さスケールは、界面およびその近傍のナノメートルスケールから内在欠陥サイズのおおよそサブミクロンから数ミクロン、さらには強化材近傍の応力の乱れに相当する強化材径の数倍から数十倍のミクロン～ミリメートルスケールと広範囲に存在する。

5・2 単繊維複合体の挙動と強さ

まず簡単のため、1本の繊維とそれを取りまく脆い表面層からなる単繊維複合体を考える。表面層は変形初期に破断し、繊維表面にクラックを導入したのと同じ効果を生じる（図 13(a)）。界面接着が強い場合は

図13 もろい表面層が早期破断して (a) クラックが形成された場合の (b) クラックの繊維への進展および (c) モード II 界面はく離によるモード I クラック進展阻止

図14 炭素繊維強さに及ぼすTiCコーティングの影響。HTは高強度型、HMは高弾性型繊維を表す

クラックはモードⅠ的に繊維に進展し(b), 繊維強度は著しく低下する。一方, 界面接着が弱い場合はモードⅡ的なクラック成長で界面ははく離し(c), 繊維強度の低下は抑制される。この問題の記述にはクラックのモードⅠおよびモードⅡの進展問題としてエネルギー解放率の計算等の破壊力学的アプローチが試みられている^{(17),(18)}。

界面接着の強い例として炭素繊維にTiCをコーティングした場合を挙げると, 図14に示すようにTiC層厚さの増加と共に繊維強さは低下する。この例では高強度型と高弾性型の実験結果と解析結果(実線)を示してある。この結果は, 繊維強度を低下させないためには, コーティング厚さを高強度型で10 nm, 高弾性型で30 nm以下のメゾスケールで組織制御するか, あるいはモードⅡの進展を可能にする界面接着強さ制御法の開発が必要であることを示唆している。村上ら⁽²¹⁾は炭素繊維にTiB₂コーティングすると上記メカニズムにより繊維強度は低下するが, 約60 nm厚さのカーボンをアンダーコーティングするとモードⅡの界面ははく離による繊維へのクラック進展阻止が実現され, 繊維強度が上昇し, その結果, 複合材強度は約0.3 GPaから1.2 GPaへと大幅に改善できることを実験的に示した。このようにコーティング層と繊維間のメゾ構造制御を通じて界面接着を最適化することで高強度化を達成することが今後の大きな課題である。

5.3 多繊維複合体の強さと挙動

5.3.1 繊維破断による応力の局所的乱れ 連続多繊維強化複合材では, 弱い繊維の破断が種々の位置で生じる(図15(a))。1個の破断点を取り上げると, 破断繊維は破断点から一定の距離(臨界長さ ℓ_c)内では十分に応力を負担できなくなり, また隣接繊維には高い応力集中(係数 K)が生じている(b)。破断点近傍では, 界面接着強さやマトリックスの力学的性質に依存して, 負荷応力レベルの上昇とともに, マトリックスのせん断弾性・塑性変形, 破壊, 界面のは

図15 多繊維複合材料中で生じるメゾスケール力学事象の集積とモデル化の模式図

(a) 複合材中の繊維の破壊, (b) 隣接繊維の応力分布, (c) 破断繊維の応力分布, (d) 界面接着が強い場合のクラックの横方向への進展(モードⅠ), (e) 界面接着が弱い場合の縦割れ(モードⅡ), (f) 計算機シミュレーションのための複合材のモデル化

く離といった現象が生じるが, それらの解析には有限要素法やシェア・ラグ・アナリシス法が適用されている。繊維破断影響部の大きさは繊維径の数倍から数十倍の長さスケールのメゾ領域にあること, また繊維のヤング率, マトリックスの降伏応力, 接着強さが高いほど, 応力集中は高くなり臨界長さは短くなることなどが明らかにされている。さらに負荷応力レベルが高くなり繊維・マトリックスの破断により比較的大きなクラックが形成された場合には, 界面接着が強いとクラックは横方向に成長しやすい(d)が, 界面接着が弱いとクラック先端で縦割れが生じる(e)などの現象も現れる。

5.3.2 多繊維複合材強さのシミュレーション 複合材中で生じる繊維破断, 界面はく離, クラック形成といったメゾ事象の種類や頻度は界面状態を含む微細構造や構成材の力学的性質等によって変化する。材料全体としての挙動や特性は材料内で統計的に分散して生じた多数のメゾ事象の協力現象で発現する。ミクロなメゾ事象とマクロな力学応答の相関を把握するための手法としては統計法やモンテカルロシミュレーション法が適用されている。これらの手法では図15

図16 (a) Herringら²⁴⁾によって測定された抽出繊維の強度分布と複合材破断時の繊維応力（ハッチ部）の関係（B/AI 複合材）、(b) モンテカルロシミュレーション法で再現された複合材破断時の繊維応力

(f) に模式的に示すように、複合材は臨界長さあるいはその半分の長さを持つ単繊維複合体の集合体として取扱うことが多²³⁾い。

図16(a)にB/AI 複合材の抽出繊維の強さ分布と複合材破断時の繊維応力の関係の一例を示す。この例では弱い繊維の破断は複合材全体の破断を引起こすことなく集積され、負荷応力がハッチでしめす領域で初めて複合材は破断することを示している。このような場合の複合材の破断する繊維応力レベルは(b)に示すように、モンテカルロシミュレーション法でかなり良く再現できる。

ここでは繊維強化複合材料に絞ってメゾメカニクス的アプローチの一端を紹介した。複合材料に限らず、力学材料一般に、メゾ構造とき裂や転位との相互作用等のメゾ力学事象の素過程の解明、素過程の解明をよりミクロなレベルから支える原子レベルでのメゾ構造評価、および多数のメゾ事象の協力現象としてのマクロな力学的挙動の解明が求められる。この分野の進展に期待する。

6 メゾ材料の設計と創製

限られた例であるが、以上に述べたようにメゾスコピック・スケールの事象は、工学の立場からは材料の高機能化に深く結びついている。メゾ材料の設計は種々のメゾ事象の素過程を分析・類型化し、多様な現象の本質を体系化することから始まるといえる。たとえば磁束線と常伝導析出物との相互作用、転位線と析出物の相互作用のように現象は全く異なるが、対象とする微細構造には類似性がある。このことは結晶中に

転位の運動においてピン密度が非常に高くなるとどのような変形を起こすかについて、超伝導におけるピンニング理論の類推から、collective なピンニング力が作用することを予測することができる。このように事象の類型化は多くの示唆を与える。また析出物のような第2相の分散が降伏強度、超伝導、光学特性、電気伝導、磁性等の機能性の発現に結びつくので、各機能ごとの最適微細構造の類似性から2つ以上の機能性をあわせもつ複合機能化したメゾ材料の開発が期待される。同様に束縛条件下における電子状態の一般化はケージ効果に関連するメゾ事象の類似性を検討するのに役立つ。

メゾ材料の設計・創製法に包括的な方法を見いだすのは難しいが、多くの機能においてマジックサイズは約100 nm以下と非常に微細であり、しかも精度よく組織制御することが機能の最適化につながる。メゾ構造の創製法には考え方として自然の力を利用する、人工で形成するという2方法が考えられる。

一般に組織制御を行うということは熱力学的にみれば非平衡な状態を利用することであり、例えばマルテンサイト変態、規則-不規則変態、拡散変態のような旧相から新相への変態過程を制御すること、あるいは非晶質相の結晶化過程の制御に相当する。このようなメゾパターンの創製技術には焼入れ・時効の熱処理、スパッタリング等従来からのさまざまな技術がある。有限温度で自然に形成される構造には、例えば析出物のサイズ分布のようにならず構造的分布（ゆらぎ）がある。このことは機能の最適化にはむしろマイナスになるもので、自然に形成されるメゾ構造の限界を与える。自然を利用する別の側面としてバイオマテリアルのひとつである油脂分子の金属化技術を利用してさまざまな形の金属微粒子の作製が試みられている。²⁵⁾

一方、必要とする構造をたとえばMBE法により人工で構成すれば熱的ゆらぎのないシャープな構造が得られるはずである。事実半導体の分野では一原子層ごとのALEが可能になり自由に構造設計が可能なところまできている。しかし人工構造には熱的な不安定性が増大する。そのため熱的に安定な化学種の組み合わせや構造を調べるのが大切となる。メゾ材料の組織と力学的安定性は5節において基礎的な考え方が述べられている。ジェリーロール法のようなマクロな方法でメゾ構造を創製することが可能であるが、さらにSTMを利用した原子操作により人工構造を設計どおり作り付けることができれば、まさしく原子1個の単位で制御した究極の人工メゾ材料が実現することになる。

7 今後の展望

ある材料のもつ特性を最大限引出すにはどうすれば

よいだろうか。それを解決するのが材料研究のひとつの方向であり、その方向性を具体的な方法論として主張するのが、ここで述べたメゾ材料の研究という枠組みであろう。端的に言えばメゾ材料とは機能を最適化した人工材料ということができる。限られた地球環境のなかで有効に資源を利用することが今後ますます要請されるようになるが、材料の高度な利用のための考え方として必要なことであり、さらにさまざまな機能について微細構造との相関・類似性を解析し、微細構造を設計・制御するという視点から考え直すことは、材料開発に新しい展望を与えるように思われる。

最後に本稿をまとめるにあたり討論頂きました、附属メゾ材料研究センターの北條、諸岡、長谷川の諸先生に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. Matsumoto, Y. Tanaka, K. Yamafuji, K. Funaki, M. Iwakuma and T. Matsushita, IEEE Trans. Appl. Supercond., **3**, 1362 (1993).
- 2) 菊池潮美, 第37回日本学術会議材料研究連合講演会前刷集, 55 (1993).
- 3) 金光義彦, 応用物理, **62**, 994 (1993).
- 4) Y. Maeda, H. Uto, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto, Proc. of Inter. Conf. on Solid State Devices and Materials, 379 (1992) Tsukuba
- 5) 野末泰夫, 日本物理学会誌, **48**, 624 (1993).
- 6) Y. Maeda and M. Asahi, IEEE Trans. Mag., MAG-23, 2061 (1987).
- 7) 小川寿孝, 私信 (1993).
- 8) 石橋幸治, 菅野卓雄, 青柳克信, 応用物理, **63**, 104 (1994).
- 9) 村瀬雅俊, 日本物理学会誌, **48**, 949 (1993).
- 10) K. E. Drexler, Nanosystems (1992) John Wiley & Sons, Inc.
- 11) STMに関する総合文献として以下のものがある.
C. J. Chen, "Introduction to STM (1993) Oxford UP
H. J. Guntherodt and R. Wiesendanger (eds.), "Scanning Tunneling Microscopy I, II, III (1992-1993) Springer
J. A. Stroscio and W. J. Kaiser (eds.), "Scanning Tunneling Microscopy (1993) Academic Press
- 12) M. Schmid, H. Stadler and P. Varga, Phys. Rev. Lett., **70**, 1441 (1993).
- 13) 例えば, 新技術開発事業団「青野原子制御プロジェクト」, 通産省大型プロジェクト「原子分子極限操作技術(アトムテクノロジー)」などがある.
- 14) Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Science, **258**, 1763 (1992).
- 15) Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett., **71**, 1071 (1993).
- 16) M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, Science, **262**, 218 (1993) および Physics Today November, p.17 (1993) 参照.
- 17) S. Ochiai, K. Osamura and K. Honjo, Mater. Sci. Eng., **A154**, 149 (1992).
- 18) S. Ochiai and K. Hojo, Mater. Trans. JIM, **34**, 563 (1993).
- 19) K. Honjo and A. Shindo, J. Mater. Sci., **21**, 2043 (1986).
- 20) D. D. Himbeault, R. A. Varin and K. Piekarski, J. Mater. Sci., **24**, 2746 (1989).
- 21) Y. Murakami, K. Nakao, A. Shindo, K. Honjo and S. Ochiai, Proc. Inter. Symp. on Composite Materials and Structures, p. 1045 (1986).
- 22) 例えば, S. Ochiai, K. Abe and K. Osamura, Z. Metallkd., **76**, 299 (1985).
- 23) 例えば, S. Ochiai and K. Osamura, Met. Trans. **21A**, 971 (1990).
- 24) H. W. Herring, J. L. Lytton and J. H. Steele, Jr., Met. Trans., **4**, 807 (1973).
- 25) G.-M. Chow, M. A. Markowitz and A. Singh, JOM, **45**, 62 (1993).