

ナノ領域における特異現象の解明と新物質の創製

木村 勇気

物質がナノメートルサイズになると、新しい結晶構造の出現や低温度での拡散、拡散方向の変化等のバルクの性質からは予想できない特異な現象が現われる。最近話題のナノチューブやフラーレンもナノ物質であり、その特殊な性質が注目され生成法や物性の解明が盛んに行われている。この他に、一般には知られていないが、カルビンと呼ばれる一次元鎖の構造を持つカーボンの同素体があり、その特殊な結合から物性に興味を持たれ、次の話題の物質として注目されている。

本研究では、非晶質カーボン膜に白色の放射光を照射することで、カルビン結晶が生成されることを高分解能電子顕微鏡観察を用いて見出した。このカルビン結晶の成長は、放射光によるグラファイト微結晶の選択的励起の結果であることが分かり、20 nmサイズまで成長した丸い α 相が100 nm程度の細長い ($\alpha+\beta$) 相に相転移することを明らかにし、その結晶学的な方位関係を決めた。

一方、デバイスの細密化にともない、ナノ領域での融点降下や拡散の問題がクローズアップされてきたことから、ナノ領域での特異現象の解明に対して関心が高まりつつある。数nmオーダーの金属クラスターに異種金属を蒸着するとバルクでは考えられない急速な合金化を起こす現象がある。これは、これまで金属特有の現象であるとみなされていた。そこで、アルカリハライド結晶において類似の実験を行うことで、ナノ領域における共通の現象であることを明らかにした。

2種類のアルカリハライドを非晶質薄膜上に逐次蒸着することで、200 nmサイズ以下のクラスターにおいて室温で自発的に混晶が作られることを見出した。この現象は、自発合金化に比べると二桁大きいサイズで起こることを示しており、物質系において異なることを端的に示す結果となった。様々な組み合わせについて実験を行ない、イオン結晶の混晶化は同種のイオン間のイオン半径が近く、さらに異種イオン間のイオン半径比が68%以上のときに起こることを見出した。また、NaCl型とCsCl型構造の組み合わせにおいてもNaCl型構造をもった混晶が作られることを見出し、構造の安定性の問題としても議論した。さらに、4つのイオン種すべてが異なる組み合わせにおいては、常に同じ組成比で2つの混晶相が作られたが、いずれの場合においても混晶が作られるための条件は、「すべてのイオン半径が近いこと」であるということを見出した。