

知ってますか??



雑学講座

寸法効果・メゾ触媒

ナノテクノロジー随想

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3 TEL/086-279-6011

昨今ナノテクノロジーの旗が振られている。果たしてこの領域に宝の山があるのか？ 付加価値率の高い新技術と新製品が発掘され得るのか？ ある興味が動機となって、私なりに頭の中を整理してみたいとなった。従って、網羅的ではなく偏った整理である。

ナノ = 10^{-9} であるが、ここでは長さの単位 nm の略である。原子や低分子は、サブナノ (<nm) の寸法であって波動性のミクロの世界に属する。ミクロン (μm) 寸法を越す固体はマクロの世界に属し波動性はあらわには表に出ない。ナノはミクロとマクロの間、メゾ寸法に落ち着く。これは単なる中途半端な領域に過ぎないのか？ ミクロにもマクロにもないメゾ固有の新機能を生み出し得るのか？

波動性の機能

辺の長さが a_1, a_2, a_3 の箱の中に閉じ込められた 1 粒子、つまり 3 次元の深いポテンシャル井戸の中にある 1 粒子を考える。波動方程式の境界条件を満たす解から決まるエネルギー

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \quad (1)$$

は、箱の寸法が小さいと大きくなる。0 でない整数 n_1, n_2, n_3 が大きくて、基底状態よりも高いエネルギーが E と $E + dE$ の間にある状態の数 $dN(E)$ は、箱の体積 $V = a_1 a_2 a_3$ に比例する。箱が小さいと状態密度も小さくなる。これら教科書にある議論は極めて単純化したケースであるが、波動性は諸物性に寸法依存性を与える。

閉じ込めないで電子の波を通過させるとき、電極間の試料のコンダクタンス G が量子化されることを R.Landauer が導出した (1957 年)。すなわち透過率を T とするとき G は

$$G = \frac{2e^2}{h} T \quad (2)$$

のように与えられる。

1959 年に R.Feynman は「極微の世界の遙かなる可能性」と題する講演で、化学的に不安定なようには原子を並べられないが、物理法則は原子を 1 個ずつ操作・制御する可能性を否定していないことを指摘した。

1961 年に久保亮五は超微粒子の理論を提唱した。10nm の金属微粒子では伝導電子のエネルギー準位の差が、He 温度では熱エネルギー $k_B T$ よりも大きく、微粒子から電子 1 個を取ったり与えたりするための仕事は $k_B T$ よりも著しく大きくなる。これがマクロ粒子とは著しく異なる性質をもたらす (久保効果)。とくに伝導電子数の偶奇に依存する磁化率は興味深い。

1987 年に、階段状に変わる電気伝導度が観測され R.Landauer の予言が実証された。1999 年には窒化硅素のナノスケールの橋を通る熱の流れが量子化された熱伝導度を与えることが発見された。

他の電極と電氣的に緩く結合させたナノ導体 (クーロンアイランド) の静電容量が小さいので、数個の電子の注入が大きな帯電電位をうみスイッチオフ状態をもたらす (クーロンブロック)。これは、1985 年に実証された。

これらの例に見られるように、メゾ世界 (量子ドット) には新しい現象・機能が存在することは確かである。しかし、理論が実証されるまでに長年を要し、実用デバイス化は遅い。メゾチップの作成とマクロ世界との接続に解決されるべき技術課題が山積している。例えば、カーボンナノチューブはどのようにしてデバイスに取り入れられるのか？ 一方、分子動力学シミュレーションで扱える原子数は増しつつある。計算物理学がナノテクノロジーの進歩を後押しするであろう。

ナノスケールの寸法効果・特性寸法

メゾスケール固有ではないが、粒径の減少は格子定数の増加、融点の低下をもたらす。ナノ粉末は高強度のセラミックス、金属の作成に利用されている。

強磁性体結晶を微粒化すると、単磁区構造をとり残留磁化と保磁力が大きくなる。磁気メモリを支える技術となっている。

厚みが nm 域にある薄膜の機能の利用例が先行している。ある機能が特定の寸法以下で発現する寸法効果は興味深い。薄膜面を分断すれば 0 次元電子系つまり量子ドットがつくられる。

バイポーラトランジスタではエミッターとコレクターに挟まれたベースの厚さは注入されたキャリアの拡散距離より短いこと、ユニポーラトランジスタではゲート電圧で制御されるチャネル巾は デバイ長さ より短いことが必須である。

金属線を細くあるいは金属薄膜を薄くすると、断面積当りの抵抗が増すことは以前から知られていた。電子が平均自由行程を走らないうちに壁（界面）に衝突し散乱されるためである。これは電子を鏡面反射させる壁（ポテンシャル障壁）では起こらない。実効平均自由行程が増すためである。

MOS 反転層あるいは GaAs/AlGaAs ヘテロ構造などでポテンシャルの幅が平均自由行程よりも狭くなった 2 次元の箱の電子は離散的なエネルギー値をとる。磁場下での導電率の周期的振動およびホ - ル伝導度の量子化が起こる。普遍定数 e^2/h は電気抵抗の精密測定に利用できる。

1988 年になって、電子のスピンに依存した界面散乱を利用した巨大磁気抵抗 (GMR) 効果が、非磁性膜を磁性膜で挟んだ人工格子膜で見い出された。磁性膜の磁化の相対的な向きに依存する 平均自由行程 が電気抵抗に反映される。

エサキダイオードや SQUID(超伝導量子干渉素子) は トンネル距離 を特性寸法とするデバイスである。トンネル磁気抵抗 (TMR) を利用するデバイスは、電子スピンに依存したトンネル確率を磁化で制御し電気抵抗に反映させる。まずは 100Gb/in^2 超の磁気記録の読み出しセンサに使われようとしている。

この TMR 効果は GMR とともに磁気記録媒体としても利用可能である。これは現在の DRAM に代わる MRAM を実現させる。その種々の性能は DRAM にまさることが予測されている。容量の増した MRAM が IC メモリとして、既存の各種不揮発メモリディスクに代わるならば機械的可動部が不要になる。

スピニクス (スピンエレクトロニクス) の進歩の速度は驚異的である。“Sugar Cube” メモリに全図書館の活字情報を埋め込むのはナノテクノロジーを象徴する分かりやすい表現ではあるが、データベース利用だけでは物足りない。もっと前向きで創造的な未来像が描かれないか？ 一例として通訳機を考えよう。“国家” が残存する条件下での現段階のグロ - パリゼ - ションは、

支配・被支配の歪みを生む。諸民族が自前の文化と言語を大切にしながら、互いに融和を図りつつ新地球文化を創造する上で通訳機は有益である。

分子性触媒とナノテクノロジー

コロイド粒子は直径が $1\sim 500\text{nm}$ 範囲にあり自然界とくに生体物質 (にかわ, デンプン, タンパク質等) に多くの例が見られる。近年ナノ粒子作成にミセルなどの会合コロイドを利用する試みもある。ゾル (媒質に分散したコロイド) が、ゾル-ゲル法として、光ファイバー製造過程に貢献したのは最近のことである。

均一反応系 (例えば水に溶けた媒質同士の反応) と同じ相にある (水に溶けている) 触媒は均一相触媒とよばれる。この触媒は概してサブナノの大きさである。気相や液相の反応系に添加した固体触媒は不均一相触媒とよばれる。通常この固体触媒はミクロン以上の大きさである。

金属超微粒子などのコロイド触媒や、タンパク質を本体とする生体内反応の触媒 (酵素) は、均一相触媒と不均一相触媒の中間の大きさをもつ。この メゾ触媒 は主要なナノテクと考えられる。

一般に、反応分子あるいは反応中間体は触媒上の活性中心に吸着または配位して分子内の結合を弱めるか解離する。その結果、反応の活性化エネルギーが、分子と分子が直接反応するときに比べて、下がるので反応速度が著しく増す。このとき活性中心の電子状態、中心間距離と方位が特定されるならば、特定の化学構造をもつ物質に対する特定の化学反応が選択的に加速される。その活性中心が特定されるには、活性中心を担持する物質が特定の構造をもたねばならない。それに該当する担体は分子である。

光学異性体の一方を選択的に不斉合成させた野依触媒は分子触媒である。生体内に千種以上あって体温で働く酵素は、そのタンパク質分子上の特定の位置に活性中心をもつ。酵素は反応の選択性と効率がきわめて高い触媒である。

タンパク質は 20 種のアミノ酸数千個がペプチド結合した分子であるが、そのアミノ酸の生成と配列は遺伝子 DNA の塩基配列によって決まる。途中に手の込んだ鋳型による転写過程があるが、結局 DNA は恐ろしく選択性の高い触媒である。しかし、化学的に最も安定な配列が選ばれるルールの例外ではない。その限りにおいて、エピタクシ - , DNA チップセンサ、幹細胞による組織再生もナノテクの同類であろう。