The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	金属ナノサイズ接合の電気化学的な形成とコンダクタンスの量子化
Author(s)	村越, 敬; 中戸, 義禮
Citation	大阪大学低温センターだより. 2001, 114, p. 3-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9714
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

金属ナノサイズ接合の電気化学的な形成とコンダクタンスの量子化

基礎工学研究科　村越　敬、中戸 義禮（内線6237）
E-mail: kei @chem.es.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

近年、ナノサイズ領域の構造形成に対する興味が高まってきている。特に原子レベル(数Å)から現在の量産加工の限界サイズ(100nm 以下)の領域については新しい手法が必要であるとされている。また、物質がこの程度のサイズとなってくると、種々の量子的な効果が物性に反映されるようになってきて、形状を変えることで物性を制御できるようになる。筆者らの研究室では、おもに電気化学的なアプローチにより半導体や金属などの固体表面に数 nm から数十 nm のサイズ領域の構造を形成する試みを行い、新しい物性の発現・制御をめざしている[1]。最近になって溶液内での金属細線の溶解・析出といった古典的な手法によっても、注意深くその反応を制御することにより原子数層レベルでのナノ接合構造制御が可能となり、その結果、ナノ構造特有のコンダクタンスの量子化現象が観測できることがわかってきた。

2．一般的な量子化コンダクタンスの発現例

溶液内での系を説明するまえに、このコンダクタンスの量子化現象について一般的な例を紹介する。電子伝達の場が電子の平均自由行程（l_e）より小さくなると、電子は不純物による散乱を受けずにその場を透過できるようになる。このとき電子は散乱をうけずに弾道的に振る舞うことからこの状態をバリスティックな状態という。理想的なバリスティックな系では伝導特性は導体の形状により決定され、物質内部における不純物などによる散乱などの確率的プロセスにより特性が揺らぐことがない。とくに電子伝導過程においてサイズの微細化と同時に伝導に関与する電子準位が限定されてくると、その微細構造における電子伝導度は、物質によらずある一定の値をとるようになる。これがコンダクタンスの量子化*である。一般的な金属において電子の平均自由行程 l_e は、数10nm 程度なので微細加工技術でコンダクタンスの量子化が発現するような構造を安定に形成するのは困難である。しかし、少々荒っぽいことをすれば瞬間的にではあるがナノ構造を形成し、現象を観測することは可能である。図１は、Au 基板に Au 細線を接触させた後にマイクロメーターを使って引き上げた際に観測される基板と細線の間を流れる電流の時間変化である。接触を切断すると当然電流はゼロになるが、その直前の経時変化にそれほど明確ではないが階段状の構造が見られる。この電流値から系のコンダクタンスを計算し、ヒストグラムをとるとある特定の値のところで出現頻度が上がっていることがわかる。その値は特に小さいとこ

＊この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

ろで量子化コンダクタンス単位の整数倍と一致することから、上記なような手法でも ms 以下のオーダーで瞬間的にナノ接合が形成され量子化コンダクタンスが観測されていることがわかる。図1においては、コンダクタンスの大きな値のところで必ずしも値は整数値になっていないが、比較的規則正しく出現頻度が増減していることが示されている。この様な金属探針と表面で点接触を形成する実験系については、別の研究者らによって接合の原子レベルの構造[2]や電子伝達挙動[3]が詳細に超高真空中にてすでに調べられており、原子数が数個以下からなるナノ接合が形成され、その接合構造変化がコンダクタンス値に敏感に反映されることが確かめられている。しかし、このようにして形成されるナノ接合であるが、任意のコンダクタンス値を一定にとるように長時間にわたって構造を維持することは一般的には困難である。

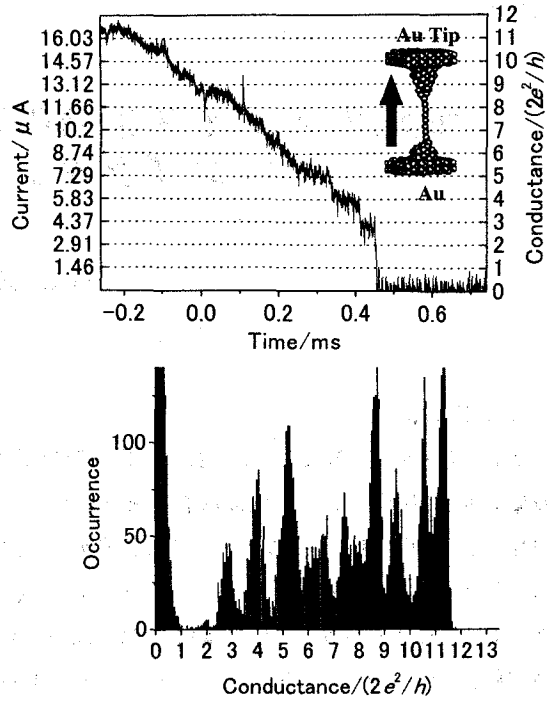

図1　Au 探針と Au 基板を接触後、機械的に引き離す際に観測される Au 探針と Au 基板間を流れる電流の経時変化．下図はそのヒストグラム．

3．電気化学的なナノ接合形成

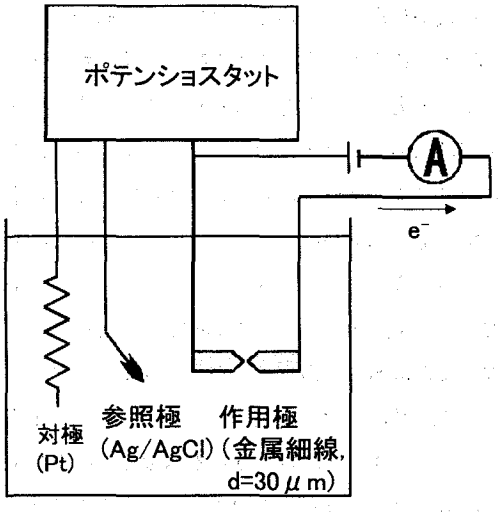

図2　Cu 細線溶解の際に用いた電気化学セル．電解質溶液は、1mM Cu_2SO_4＋0.2MH_2SO_4．

金属は電解質溶液中にて電気化学的に電位を変化させることにより溶解・析出を制御することが可能である。実験では図2に示したセルを用いて金属細線の電気化学的な電位制御を行った。これは通常の3電極の電気化学測定系*を用いて作用極の付近に他の測定系を付け加えただけのものである。図3には Cu 細線（直径30μm）を作用極として電気化学電位を走査させた際に観測される電流－電位曲線を示した。電位を正にすると Cu の溶解に伴う酸化電流が観測され、電位を負にすると逆に溶液内の Cu^{2+} イオンが還元され細線表面に Cu 金属が析出し、還元電流が観測される。これより電極の電気化学電位を変化させることにより Cu 細線の溶解・Cu 金属の析出速度を制御できることがわかる。この溶解あるいは析出反応を行いながら Cu 細線両端に外部電源によりバイアス電

圧(20mV程度)を印加して、細線内を流れる電流を測定することを行った。ちょっとややこしいが、以下の記述はこの細線内を流れる電流のことで、上記の電気化学過程における溶解・析出に起因する酸化還元電流のことではないことを留意されたい。Cu 細線を絶縁テープによりガラス基板上に固定して、約0.2－0.3mm程度のみ電解質溶液に触れるようにした。まずこの細線に正の電位を印加して溶解させると図4に示すように露出部分が細くなる。この際にこの細線に流れる電流を記録していると図5(a)のようになる。すなわち溶解が進行するとあるところで断線して電流が流れなくなる。この断線の後、細線に逆に負の電気化学電位を印加すると Cu 金属が析出し、再び接触が回復して図5(b)に示すように電流値が増大する。このとき溶解における断線（電流がゼロになる）直前、あるいは析出における接触回復（電流がゼロから増える）直後の電流変化を拡大して示すと変化は時間に対し連続的ではなく、階段状に変化していることがわかった（図5(c)、(d)）。特に溶解過程では断線直前に定常値を比較的安定に保持することがわかった。この電流値から接合のコンダクタンスを算出し、量子化コンダクタンスの単位値と比較すると、この溶解における断線直前の定常値は量子化コンダクタンス単位とよい一致を示した（図6）。これは電気化学系において細線を溶解する際にも、機械的接合制御の場合と同様に数原子程度からなるナノサイズの点接合が形成されていることを示唆している。また電気化学電位の制御により反応速度が規制されているために比較的長い時間この点接合構造が維持されることが実験より明らかとなった。

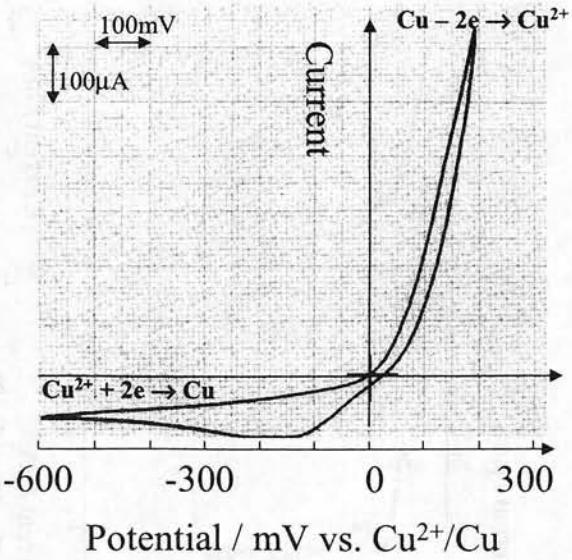

図3　Cu 細線のサイクリックボルタモグラム.

上記の現象は、溶液内においてナノ構造が維持されるという点でそれ自身が興味深い現象であるが、我々にとっては界面の反応や原子・分子レベルの反応が電流測定という割と「簡単な」手法で検知できるという点でも魅力を感じている。溶液内の電極表面では、溶媒分子、反応基質（上記の場合は Cu^{2+} イオン）、電解質イオンがそれぞれ固体表面原子にある特定の配向をもって相互作用していると考えられている。そして電極に電位を印加するとその場に 10^7V/cmオーダーの強力な静電場が生じて電子移動反応が分子の配向変化を伴ってダイナミックに進行する。これらの反応過程の分光的な検討は、検出対象が単分子層

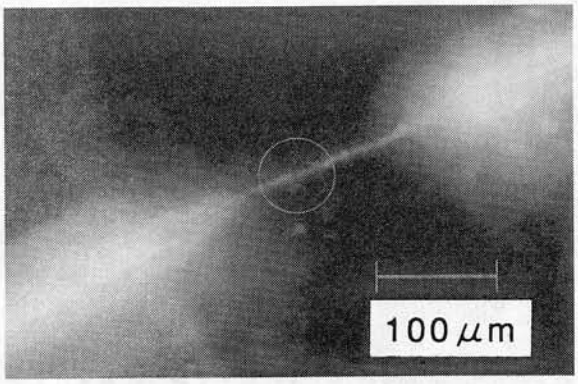

図4　溶解した Cu 細線の光学顕微鏡写真.

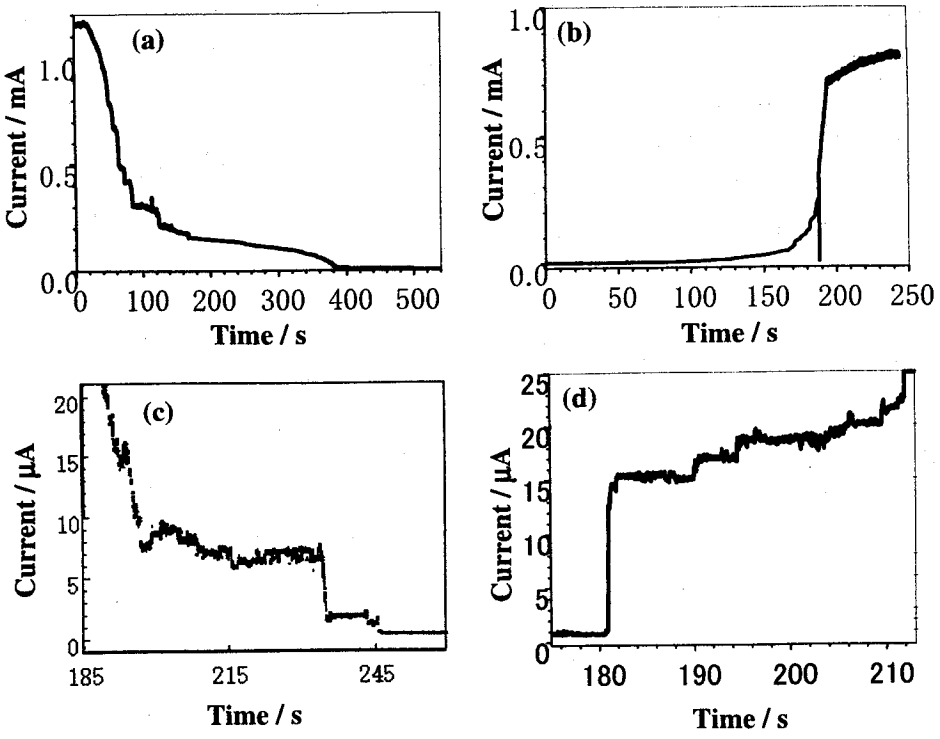

図5　Cu 細線の溶解(a),(c)、Cu の還元析出(b),(d)の際に観測される電流の経時変化.

レベルしかないので比較的困難であり、高感度な装置が必要となってくる。しかし、上記系においては点接触部分のおそらく原子数個が関与する反応の様子が μA オーダーの通常の電流計で観測されていると考えることができる。コンダクタンスの変化を検討することにより非常に敏感に点接触部分の構造を推察することが可能となり、電気化学界面の情報が得られる。例えば、上記の溶解・析出過程を比較すると溶解過程では比較的段階を追ってゆるやかに電流値が変化しているが、析出過程では電流変化が非常に大きいことがわかる。これは、金属の溶解・析出における金属と電解質溶液界面での反応過程を反映していると思われる。一般的に Cu の析出には電極表面に吸着している電解質アニオンの配列変化や中間体として Cu_2O が関与することなどが知られている。おそらくこれらの過程が上記のナノ細線形成における時間依存性に影響を与えていると思われる。我々は、上記の溶解・析出過程における量子化コンダクタンス発現の時間依存性とコンダクタンス値が、電解質アニオンに依存することを見い出して現在検討を

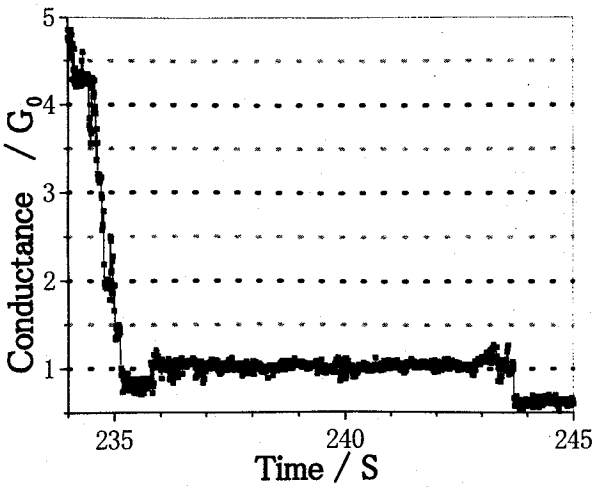

図6　Cu 細線が溶解により断線する際に観測される電流の経時変化.

続けている。

上記の手法は、比較的簡便にナノ接合、ナノギャップを形成可能と言う点でも応用が期待できる。実際我々は同様の手法でAu細線を溶解し、形成されたナノギャップに種々の異種金属を析出してコンダクタンスの量子化現象を発現させることにも成功している。図7にはAuナノギャップにAgを析出させた例を示した。先のCuの場合と同様に量子化コンダクタンスの単位値を発現させることが可能で、この系では数千秒のオーダーでその状態が安定に保持されることがわかる。現在、種々の金属を用いて検討を行っている。この他、無機ナノ粒子や機能性分子を選択的にナノギャップに固定することを試みている。

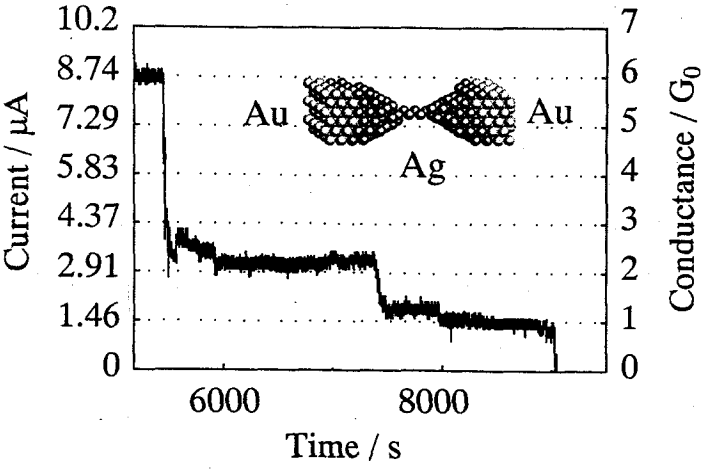

図7　Auナノギャップに電析してAg点接触が溶解により断線する際に観測される電流の経時変化.

4．今後について

以上、通常の電気化学測定装置とビーカーならびに金属細線を用いるだけで比較的簡便にナノ点接合構造を形成することが可能となることを示した。さらにナノ構造特有の量子化現象を発現・制御させることができることを示した。まだすぐにデバイス形成などに用いることは困難であるが、接合が溶液内で安定に保持されること、外部から接合の電気化学電位を制御できること、などの特徴は種々のナノ構造形成技術へ適用されてゆく可能性を感じさせる。コンダクタンスの量子化現象は、実験的に見いだされて10年以上経過した[4]が、その金属接合の構造が明らかとなったのは比較的最近である[2,3]。上記の電気化学的手法に基づく溶液内でのナノ接合形成については、リソグラフィーによって形成したマイクロ電極[5]や電気化学走査型トンネル顕微鏡[6]を用いた実験も他のグループによってすすめられているが、溶液内ナノ構造の実体については全く不明なままである。今後は、現象を応用することと溶液内でのナノ接合構造の特徴を明らかにすることを同時に進めていきたいと考えている。

5．謝　辞

最後になりましたが、上記の実験を実際に行った博士研究員の李晶沢さんと学部4年生（現修士1年）の山田悠介君に感謝致します。本文中では「簡便に」とか「安定に」と記したナノ接合ですが、実際には5階にある実験室の振動や廊下を歩く人の足音にも影響される微妙な実験であり、それにめげず、息を詰めて長時間にわたって何回もトライして上記の結果が得られたことを申し添えておきます。

参考文献

1. a) "Formation of Linearly Arrayed Structure of Gold Nanoparticles On Gold Single Crystal Surfaces", K. Murakoshi; Y. Nakato, *Adv. Mater.*, **12**, (2000) 791-795. b) "Nano-Sized Structures on Atomic-Flat Semiconductor and Metal Surfaces, Formed by Chemical and Electrochemical Methods", Y. Nakato; K. Murakoshi; A. Imanishi; K. Morisawa, *Electrochemistry*, **68**, (2000) 556-561. c) "Selective Formation of Nano-Holes with the (100)-Face Walls by Photoetching of n-TiO_2 (Rutile) Electrodes, Accompanied by Increases in Water-Oxidation Photocurrent", A. Tsujiko; T. Kisumi; Y. Magari; K. Murakoshi; Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 4873-4879.
2. "Atomic process of point contact in gold studied by time-resolvedhigh-resolution transmission electron microscopy", T. Kizuka, *Phys. Rev. Left.*, **81**, (1998) 4448-51.
3. "Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms", H. Ohnishi; Y. Kondo; K. Takayanagi, *Nature*, **395**, (1998) 780-3.
4. "Quantized Conductance of Point Contancs in a Two-Dimensional Electron Gas", B. J. van Wees; H. v. Houten; C. W. J. Beenakar; J. G. Williamson; L. P. Kouwenhoven; D. van der Marel; C. T. foxon, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, (1988) 848-850.
5. "Controlled Fabrication of Metalic Electrdoes with Atom Separation", A. F. Morpurgo; C. M. Marcus; D. B. Robinson, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999) 2084-2086.
6. a) "Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution", C. Z. Li; N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, (1998) 894-6. b) "Fractional conductance quantization in metallic nanoconstrictions under electrochemical potential control", C. Shu; C. Z. Li; H. X. He; A. Bogozi; J. S. Bunch; N. J. Tao, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000) 5196-9.

用語説明

コンダクタンスの量子化

半導体や金属などで、電流が流れるところを非常に小さい領域に限定した場合に、その両端のコンダクタンスが$2e^2/h$の整数倍に量子化される現象。

3電極による電気化学測定

作用極の絶対的な電位を規定するために、作用極の溶液内での電気化学的電位を参照電極を基準にして測定しながら酸化還元反応を作用電極上で進行させる。このとき電流は、作用極と対極間にのみ流れるようにしてあり、参照極には流れない。