超イオン導電体 AgI からの銀細線の成長と電気伝導*

谷城 康真^{*1}・有本明希子^{*2}・高柳 邦夫^{*1}

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年1月11日)

A Silver Fine Wire Grown from an Ionic Conductor, AgI, and its Electric Conductance

Yasumasa TANISHIRO^{*1}, Akiko ARIMOTO^{*2} and Kunio TAKAYANAGI^{*1}

^{*1}Department of Condensed Matter Physics, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Oh-okayama 2-12-1, Meguro-ku, 152-8551 Tokyo

^{*2}Department of Material Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Oh-okayama 2-12-1, Meguro-ku, 152-8551 Tokyo

(Received Nov. 22, 2002, Accepted Jan. 11, 2003)

Long silver fine wires have been successfully produced by approaching or contacting an electrically biased metal tip onto silver sheet covered with silver iodide (AgI) and subsequently retracting the tip. Silver iodide which is an ionic conductor acted as a source of supply of silver atoms even at room temperature. For the diameter of sub-micrometer level, the long wires of tens of micrometer length have been formed. Moreover, nanowires showing conductance quantization have been formed. Conductance measurements of the silver nanowire were performed at a modulation bias voltage, because offset voltage appeared in the silver iodide covered silver sheet sample. This method will be applied in investigating the property of carrier transport in long metal nanowire.

1. はじめに

電気伝導の通路の幅が伝導電子のフェルミ波長程度まで狭くなると、コンダクタンスの量子化が生じる¹⁻⁶⁾. 金属ナノワイヤーの場合、室温においても量子化が実現されることから注目を集めている²⁻⁶⁾. 量子化が生じるためには、キャリアがナノワイヤー内部を弾道的に輸送されることが必要である. 一方、金属ナノワイヤーの長さがキャリアの平均自由行程を超え、内部で散乱が生じるようになると、コンダクタンスにワイヤー長依存性が現れるなど、さまざまな変化が生じると予想される. しかし、金属ナノワイヤーに関する従来の研究報告では、約2 nm 長の金ナノワイヤーに関する計測⁵⁾が最

長で、伝導の様式が変化する兆候は報告されていない.

本論文では、超イオン導電体である沃化銀 (AgI) を銀原子の供給源として用いることで、銀の長い細線を形成、さらに、コンダクタンスが量子化されるような銀ナノワイヤーを形成した結果を示した. また、沃化銀を用いることで生じるオフセット電圧の効果を除き、ナノワイヤーのコンダクタンスを計測する方法を示した.

2. 実験方法

銀の薄板と沃素の粉末をパイレックスガラス管に入れ、ターボ分子ポンプで排気、真空封入後、180°Cに加熱すると、銀の表面が沃化され、1~10 μm 程度の厚さの沃化銀で表面が覆われる. (沃化層の厚さは銀と沃素粉末の重量比により調整した.) 作製した試料の一端の沃化銀の層を取り除き、銀を露出させ、電極とした. 一方、他端に、電圧を印加した金属探針 (Au, Ag, Ni など) を接触、あるいは接近させると、超イオン導電体である沃化銀中を銀イオンが移動、試料表面に銀が析出

* 平成14年10月18日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

^{*2} 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

し、金属探針との間に銀の細線が形成された。相図⁷⁾によれば、沃化銀は147℃以上の α 相(α -AgI)で超イオン伝導が生じるので(電子の伝導度は非常に小さい)、試料温度は室温から200℃の範囲で可変とした。

銀細線の形成および電気計測は、主として、大気中、CCD カメラの観察下で行い、銀細線形成後、超高真空走査型オージェ電子顕微鏡 (Jeol, JAMP7810) を用いて、銀細線の形状観察を行った。超高真空走査型オージェ電子顕微鏡内での銀細線の形成も行った。Fig. 1 にコンダクタンス測定回路の模式図を示す。電圧・電流制御電源を用いて、バイアス印加および通電を行った。電源電圧および銀細線と直列につながれた基準抵抗 (10 k Ω) の両端の電圧を、デジタルデータレコーダー (Nicolet Technologies, OD200) を用いて 0.1 マイクロ秒ごとに測定し、銀細線のコンダクタンスの時間変化を測定した。

3. 実験結果

3.1 沃化銀からの銀細線の成長

表面を沃化した銀試料を大気中で170℃に加熱し、試料に対して約-30 Vにセットした銀探針を接近させると、試料から銀が析出し、探針との間に銀細線が形成された。銀細線を通る電流量を10 μ Aに定電流制御しながら、ピエゾチューブを用いて探針を引き離し、銀細線を成長させた。得られた銀細線の2次電子(SEM)像の例をFig. 2(a)に示す。銀細線作製後の試料搬送や装置の分解能の不足のために、ナノメートル径のワイヤーの観察を行うことはできなかったが、サブマイクロメートル径で、数十マイクロメートルの長さの銀細線(アスペクト比が100倍以上)が観察され、沃化銀から長いワイヤーを形成するのに十分な銀原子の供給が行えることが確認された。

Fig. 2 (b)は、超高真空走査型オージェ電子顕微鏡内

Fig. 2 Secondary electron microscope (SEM) images of silver fine wires. (a) A silver fine wire with a diameter of sub-micrometer and a length of tens of micrometers, which was grown from a sample (silver iodide covered silver sheet) at 170°C in atmosphere. (b) Silver fine wires grown from a sample by passing current of 10 μ A between gold electrode (0.1 mm ϕ wire, right-hand side portion in the figure) and the sample in UHV Auger electron microscope at room temperature. Fine wires (white arrow) were formed between the sample and electrode, and buds (black arrows) appeared at the places distant from the electrode.

で、沃化銀表面と金線（直径0.1 mm）の間に10 μ Aの通電を行った後のSEM像である。白矢印で示すように、金線の切り口（図の右側部分に）の角と沃化銀の表面との接触部に銀細線が成長した。このことから、表面を沃化した銀試料は、室温においても、銀細線形成のための銀原子供給源として機能することが確かめられた。また、図中に黒矢印で示すように、沃化銀表面の、金線と直接接触していない場所からも銀の析出が見られた。電場の効果あるいは試料表面を流れるリーク電子電流の存在が原因と考えられる。

Fig. 3 Evolution of conductance (in the unit of quantum conductance $2e^2/h$) of a silver nanowire formed between a silver sheet and a silver tip during retracting the tip at room temperature. (a) Potential difference evolution between the both ends of the nanowire (V) and conductance trace. (b) Histogram of conductance values made with 50 different conductance trace curves.

3.2 銀ナノワイヤーのコンダクタンス

3.2.1 銀—銀探針

沃化銀から成長させた銀細線のコンダクタンスを測定する前に、表面を沃化していない銀試料と銀探針をいったん接触させ、引き離すことにより、形成・引張・破断される銀細線について、図1の回路を用いて、コンダクタンスの時間変化を測定した。電源電圧として、一定電圧 $V_1 = 100$ mV を印加し、基準抵抗 $R = 10$ k Ω の両端の電位差 V_2 を測定し、銀細線の両端の電位差 $V = V_1 - V_2$ と銀細線を通る電流 $I = V_2/R$ を求め、銀細線のコンダクタンス $G = I/V$ を算出した。結果を **Fig. 3(a)** に示す。コンダクタンスが階段状に変化し、量子化コンダクタンスの単位である $1 G_0 (= 2e^2/h = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1})$ のプラトーが続いた後、破断した。量子化コンダクタンスが

Fig. 4 Conductance evolution of a silver nanowire formed between a sample (silver iodide covered silver sheet) and a silver tip during retracting the tip at room temperature. Upper: Power supply voltage ($\tilde{V}_1 = 100$ mV (DC) ± 10 mV (500 kHz)) and potential difference between the both ends of standard resistance ($\tilde{V}_2$). Middle: Potential difference between the both ends of the nanowire ($\tilde{V}$) and offset voltage (V_0) appeared in the sample. Lower: Conductance of the nanowire after rectifying the resistance of silver iodide ($2.5 \text{ k}\Omega$).

現れるような径の細いナノワイヤーが形成されていることが分かる。(a)図のようなトレースを50回測定し、出現したコンダクタンス値をヒストグラムとして整理した結果を **Fig. 3(b)** に示す。 $1 G_0$ や $2 \sim 3 G_0$ にピークが現れた。この結果は、従来の報告⁶⁾と類似している。

3.2.2 沃化銀—銀探針

沃化銀表面に、電圧を印加した銀探針を接近させ、析出した銀により、探針との間に導通が生じると同時に、ピエゾチューブを縮め、金属探針を沃化銀表面から引き離した。銀の析出速度よりも速く探針を引き離すと、銀細線の径が減少し、やがて破断する。(析出速度は試料温度および通電量に依存する。) この過程におけるコンダクタンス変化を測定した。

Fig. 4 に室温での測定結果を示す。沃化銀で覆われた

銀試料の場合、その内部でオフセット電圧 V_0 が生じ、銀細線の両端の電位差を $V = V_1 - V_2 + V_0$ と扱う必要があることが分かった (Fig. 1 参照)。そこで、Fig. 4 上段に示すように、 $\tilde{V}_1$ として 100 mV の DC 成分に振幅 10 mV、周波数 500 kHz の正弦波の変調を加えて測定を行い、 $\tilde{V}_2$ と $\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2$ に含まれる変調成分の振幅比から銀細線のコンダクタンスの算出を試みたところ、銀細線のコンダクタンスが十分大きい初期状態においても、約 2.5 k Ω と大きな抵抗値を示した。これは、銀細線と電氣的に直列に沃化銀が存在するためと考えられる。そこで、銀細線と直列に常に 2.5 k Ω の抵抗が存在するとして、解析を行った。Fig. 4 下段に示すように、階段状に減少するコンダクタンスが計測され、沃化銀を利用した銀細線作製法を用いた場合も、量子化コンダクタンスを示すナノワイヤーが得られることが確かめられた。得られたコンダクタンス値をもとに、ナノワイヤー両端の電位差およびオフセット電圧の値を計算した結果を Fig. 4 中段に示した。オフセット電圧の値が、ナノワイヤーのコンダクタンスが減少し、電流量が減少するにつれて、増加する傾向が見られた。原因を確定するには至っていないが、表面を沃化した銀試料が電池として働くことによりオフセット電圧が生じ、電池の起電力の電流依存性が現れている可能性があり、現在、オフセット電圧の電流値依存性を調べている*。

4. ま と め

超イオン導電体として知られている沃化銀を銀原子の供給源として用いることで、100倍以上のアスペクト比をもつ、サブマイクロメートル径、数十マイクロメートル長の銀細線を形成することができた。さらに、量子化コンダクタンスを示すようなナノワイヤーを形成することができた。沃化銀を用いる場合、電源電圧の他にオフ

セット電圧が発生するが、電源電圧に変調を加えることで、ナノワイヤーのコンダクタンスを求めることができた。

現在作製中の高分解能・超高真空透過型電子顕微鏡に組み込み可能な小型 STM 装置と、本論文の手法を組み合わせると、ナノメートル径の長い銀ナノワイヤーを作製し、長さ、直径、構造を評価した銀ナノワイヤーのコンダクタンス測定が可能になる。コンダクタンスの長さ依存性、弾道的電子伝導の臨界長など、長い銀ナノワイヤーにおける伝導に関する研究を計画している。

謝辞

沃化銀試料の作製法をお教えいただいた大鉢忠教授 (同志社大・工) に感謝いたします。本研究は文部科学省科学研究費補助金 (特別推進研究「量子コンタクト」12002005) の補助を受けています。

〔文 献〕

- 1) B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel and C. T. Foxon: Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 848.
- 2) J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García and V. T. Binh: Phys. Rev. Lett., **71** (1993) 1852.
- 3) J. L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales and P. A. Serena: Surface Sci. Lett., **342** (1995) L1144.
- 4) E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina and M. H. Devoret: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 3535.
- 5) A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait and J. M. van Ruitenbeek: Nature, **395** (1998) 783.
- 6) V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego and D. Ugarte: Phys. Rev., B **65** (2002) 153402.
- 7) T. Ohachi, Kotai-Butsuri (Solid State Physics), **7** (1972) 340 [in Japanese].

* その後、 V_1 と V_2 の電圧測定器で生じていた原点のわずかなズレを補正すると、オフセット電圧は電流に依存せず、一定値であることが分かった。補正がコンダクタンス値に与える影響は、低コンダクタンス領域では無視でき、Fig. 4 下段の図は影響を受けないことが確かめられた。