

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079211

研究課題名（和文） ナノプローブ加工技術を用いたナノイオニクス素子の開発

研究課題名（英文） Development of nanoionics devices by using nanoprobe engineering technique

研究代表者

寺部 一弥 (TERABE KAZUYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：60370300

研究成果の概要：ナノスケールでのイオンの移動を制御することによって生じるナノ現象の探索とそれを利用した新規ナノデバイスの開発を目指した。初めに、多孔質アルミナをテンプレートに用いた電気化学堆積法によりイオン伝導体ナノワイヤ結晶の作製技術を開発した。次に、ナノプローブ技術を用いて電気的特性やナノ構造の評価を行い、ユニークなナノ現象を見出した。このナノワイヤ結晶の応用展開として高密度ナノスイッチ素子および原子付与のためのナノプローブを開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	11,900,000	0	11,900,000
2005年度	12,900,000	0	12,900,000
2006年度	12,300,000	0	12,300,000
2007年度	9,600,000	0	9,600,000
2008年度	7,200,000	0	7,200,000
総計	53,900,000	0	53,900,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：ナノイオニクス、ナノワイヤ、近接場顕微鏡、ラマン分光、原子スイッチ、原子操作、固体電解質、ナノプローブ

1. 研究開始当初の背景

ナノスケール（原子サイズを含む）での極微細構造を使って材料の新たな機能を引き出そうとする研究は、半導体材料を用いたデバイスやセンサ開発分野ではすでに世界中で盛んに行われている。これに対して、イオン伝導体材料を用いたデバイスやセンサ開発分野では、ナノスケールでの研究が未だに十分に行われていない。もしナノスケールでイオン伝導体結晶や電極を構築して、イオン伝導体/電極のナノ界面でのイオ

ンや電子のやり取りを制御することが出来れば、このユニークな性質を活かした新たなナノイオニクスデバイスやセンサの創製が期待される。例えば、イオンと電子が結晶内を移動する混合伝導体上にナノ量子ドット電極を構築して、混合伝導体とナノ電極との間での個々のイオンや電子のやり取りに伴う電気的特性の変化を利用したナノデバイスの創製が可能である。個々のイオンの出入りは、外部からの電界印加によって制御することが可能である。これまでに、

個々の電子の移動を利用したデバイスとして、半導体材料の量子ドットを利用した単電子トランジスタが提案されている。イオンの移動する速度は電子と比べると遅いが、数ナノメートル程度のイオンの移動を利用したナノイオニクスデバイスでも十分に高速で動作する。また、僅かなサンプル量のイオン（ガス）濃度差でもイオンが移動して電気的性質の変化が起こるので、この性質を利用した高感度の高温ナノオニクスガスセンサなどの応用も可能である。このようなナノヘテロ界面でのイオンや電子のやり取りを利用したナノデバイスや高温ナノセンサは、従来の性能をはるかに上回る性能を示す次世代の電子部品や高温ナノ計測の手段となる可能性を持っている。

2. 研究の目的

本研究では、ナノスケールでイオンの移動を制御することによって生じるナノイオニクス現象の探索とそれを利用した新規なナノイオニクスデバイスの開発を目指す。そのために、下記の(1)(2)(3)の実験課題を行う。

(1) 種々のイオン伝導体（混合伝導体を含む）のナノ結晶、特にナノワイヤ結晶を作製するための開発研究を行う。

(2) ナノプローブ技術などを利用して、作製したイオン伝導体ナノワイヤのユニークなナノ特性やナノ構造を探索および評価する。

(3) イオン伝導体ナノワイヤを用いた応用展開として、走査型プローブ顕微鏡の探針にナノワイヤを用いて、ナノ結晶の探針先から金属イオンを基板上に連続的に付与することによって金属原子からなるナノ細線やナノドットを効率的に構築する技術を開発する。更に、イオン伝導体ナノワイヤ・アレイ構造を利用した新規なナノイオニクスデバイスの開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 銀または銅イオンと電子が結晶内を伝導する混合伝導体である硫化銀 (Ag_2S) および硫化銅 (Cu_2S)、純粋な銀または銅イオン伝導体であるヨウ化銅 (CuI) 等のイオン伝導体ナノワイヤを作製した。これらイオン伝導体ナノワイヤの作製は、ナノサイズの孔を有する多孔質アルミナをテンプレートに利用した電気化学堆積法によって行った。はじめに、

様々なナノサイズを有する多孔質アルミナを陽極酸化法により作製した。次に、自己配列化した 30~200 nm の多孔を有するアルミナテンプレート内に銀または銅をプレーティングした後、多孔内に充填した銀または銅の一部を硫化処理することによってアルミナテンプレート内に充填した $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 、 Ag/AgI 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ 、 Cu/CuI のナノワイヤ・アレイを得た。また、一本一本のナノワイヤは、テンプレートである多孔質アルミナをアルカリ水溶液で溶解した後、ナノワイヤをテンプレートから取り出すことによって得た。

(2) ナノワイヤおよびナノワイヤアレイの電気的特性は、プローブ電極を用いた半導体評価システムを利用した電流-電圧特性測定などによって評価した。また、イオン伝導体のナノ構造は、ナノプローブ法による光学特性評価により行った。測定には OMICRON 製 Twin SNOM をベースにして、独自に高感度分光測定用に改良を加えた近接場分光システム（ラマン分光、反射測定を含む）および顕微鏡ラマン分光を使用した。励起光源には、Ar-Kr 波長可変レーザーあるいは He-Cd レーザーを使用し、光ファイバプローブを介した分光器、APD 検出器により、反射、ラマン測定の複合評価を行った。

(3) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ ナノワイヤを充填したアルミナテンプレートからフォーカスイオンビーム装置を用いた切り取り出した一本の $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ ナノワイヤを先端に貼り付けた銀針を走査トンネル顕微鏡の探針として用いた。この探針に適切な電圧を印加してトンネル電流を流すことにより、探針からシリコン基板上へ銀原子を連続的に付与することを試みた。また、多孔質アルミナ中に充填した $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 、 Ag/AgI 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ 、 Cu/CuI のナノワイヤの電流-電圧特性を基にして高密度抵抗変化型ナノスイッチ素子への展開を検討した。

4. 研究成果

(1) 図 1 は、陽極酸化法によって作製した多孔質アルミナおよび電気化学堆積法によって多孔質アルミナ内に作製した Ag/AgI ナノワイヤの走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。 Ag/AgI ナノワイヤは、多孔質アルミナの大部分の孔内に充填されていた。 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ 、 Cu/CuI ナノワイヤについても同じ手法によって作製することができた。図 2 は、多孔質アルミナテンプレートをアルカリ水溶液で溶解・除去して取り出した $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ ナノワイヤの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。ナノワ

イヤのサイズは、多孔質アルミナの孔サイズと一致していた。また、図中に示す電子回折像の結果から、作製したAg/Ag₂Sナノワイヤは単結晶状のAgとAg₂Sの部分から構成されていることが明らかになった。また、Ag/Ag₂Sの接合界面は緻密で連続的であることもTEM観察から明らかになった。以上のことから、本手法によって高品質なイオン伝導体ナノワイヤの作製が可能になった。

(2) 多孔質アルミナテンプレート内に作製したAg/Ag₂Sナノワイヤの局所構造を顕微ラマン分光および近接場ラマン分光法によって調べた。図3は、多孔質アルミナの表面における近接場反射像である。図中の明るい箇所は、孔内に充填した直径100 nmのAg/Ag₂SナノワイヤのAg₂S部分に対応する。この明るい反射像では外周の暗い部分（B領域）と内部の明るい部分（A領域）のコントラストが

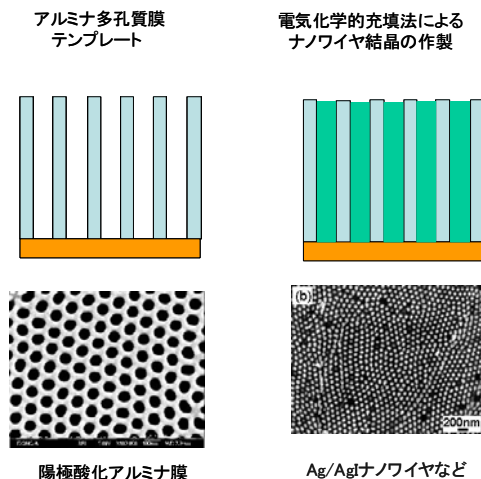


図1 作製した多孔質アルミナとそこに充填したイオン伝導体ナノワイヤのSEM写真およびその概略図

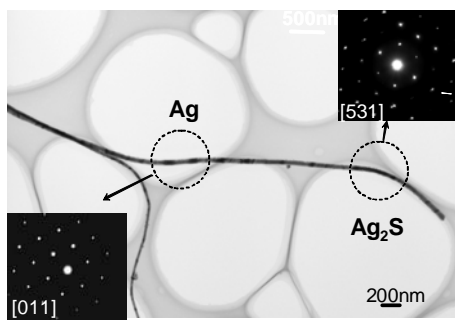


図2 アルミナテンプレートを除去して取り出したAg/Ag₂SナノワイヤのTEM写真

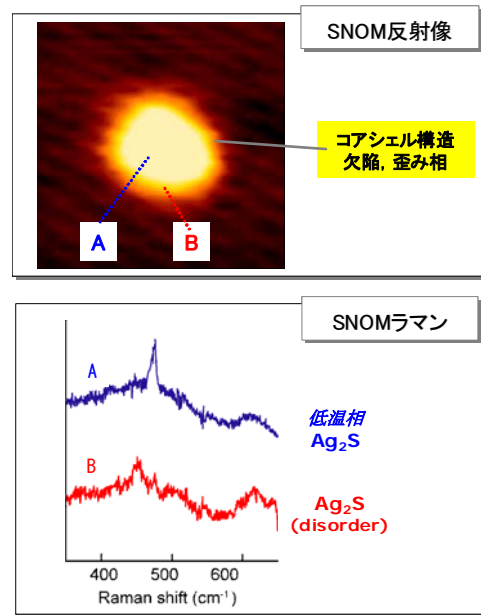


図3 多孔質アルミナ内に作製したAg₂Sナノワイヤの近接場反射像およびラマンスペクトル

認められた。これらAとBの領域における近接場ラマンスペクトルを下図に示す。内部のA領域からは、室温で安定なAg₂S低温相に対応するピークが認められたが、外周のB領域ではブロードスペクトルしか得られなかった。このことから、多孔質アルミナ内に作製したAg₂Sナノワイヤは、コアシェル構造をしており、コア部分のAg₂S低温相構造とシェル部分の乱れたAg₂S構造によって構成されていることが明らかになった。シェル部分の厚さは20 nm程度であった。そのため、さらにサイズの小さな直径50 nmのAg₂Sナノワイヤは、大部分がシェル部分で構成されており、明確なAg₂S低温相に対応するラマンスペクトルを示さなかった。

次に、Ag/Ag₂Sナノワイヤ構造に及ぼすアルミナテンプレートの影響を調べた。図4は、アルミナテンプレート内およびアルミナテンプレート除去後の直径50 nmのAg/Ag₂Sナノワイヤのラマンスペクトルである。前述のように、アルミナテンプレート内の直径50 nmのAg₂Sナノワイヤは大部分が乱れた構造のシェル部分から構成されているため、ブロードなスペクトルしか得られなかった。一方、アルミナテンプレートを除去したAg₂Sナノワイヤからは、Ag₂S低温相構造に対応するピークが得られた。このことから、Ag₂Sナノワイヤはアルミナテンプレート内では孔壁からのストレスを受けて乱れた構造（シェル構造部分）をしているが、アルミナテンプレートを除去することによりストレスが開放されて

Ag₂S低温構造に変化することがわかった。

図5は、多孔質アルミナテンプレート内に作製したAg/Ag₂Sナノワイヤの電流-電圧特性を示す。測定に使用したプローブの直径が約30 μmであるため、約10⁵個のナノワイヤ・アレイの電流-電圧特性を測定している。ナノワイヤは、0.25 V付近で高抵抗 (Off状態) から低抵抗 (On状態) のスイッチが生じ、-0.5 V付近で低抵抗から高抵抗へスイッチした。この抵抗スイッチ現象は、図中の概略図に示すように、正の極性の電圧をプローブ電極に印加することにより、銀電極からAg₂S内へ銀イオンが固溶して、さらにこの銀イオンの還元反応によってAg₂S内に銀の架橋が形成される。この銀架橋の形成により抵抗値が著しく減少すると考えられる。一方、負の極性の電圧をプローブに印加することにより、形成した銀架橋が酸化されて銀イオンとなり、この銀イオンは銀電極上で析出する。この銀架橋の酸化反応によって架橋は切断されるため、低抵抗から高抵抗に変化すると考えら

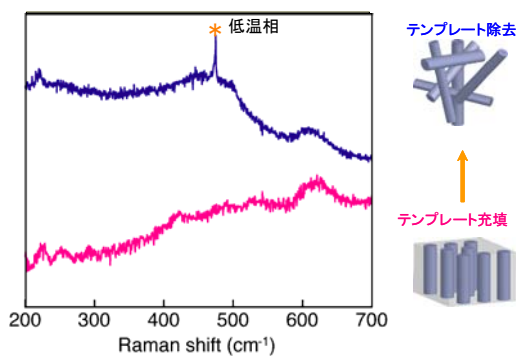


図4 Ag₂Sナノワイヤ構造に及ぼすアルミナテンプレートの影響

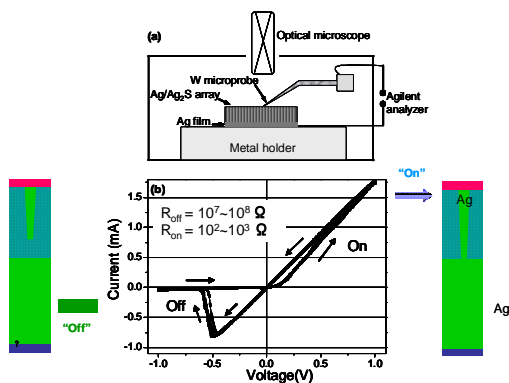


図5 多孔質アルミナテンプレート内に作製したAg/Ag₂Sナノワイヤの電流と電圧特性

れる。また、純イオン伝導体であるAg/AgIのインピーダンス測定から、ナノワイヤ化することによって銀のイオン伝導度がバルクのイオン伝導度と比べて3桁ほど上昇することが明らかとなった。

(3) 図6は、フォーカスイオンビームによるAg₂Sナノワイヤの走査型トンネル顕微鏡探針の作製手順と作成した探針の走査型電子顕微鏡写真である。初めに、Ag/Ag₂Sナノワイヤを充填した多孔質アルミナをフォーカスイオンビームによって小片に切り出した。この小片を銀探針の先端にマニピュレータを用いて接着した後、さらにフォーカスイオンビームによって一本のAg/Ag₂Sナノワイヤに切り出した。作製したAg/Ag₂Sナノワイヤを走査型トンネル顕微鏡の探針に用いて、適切な電圧の印加とトンネル電流を流すことによって、シリコン基板上にAg/Ag₂S探針から銀原子を基板上に付与できるかどうか調べた。図7

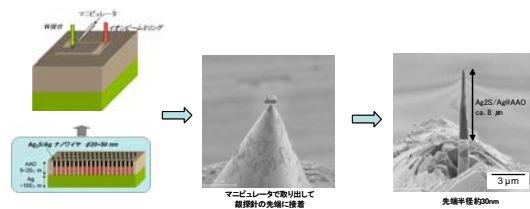


図6 トンネル顕微鏡の探針として銀針上に作成した一本のAg₂Sナノワイヤ

は、パルス電圧を印加しながら探針を走査した後の表面像である。図に示すように、直径が3 nm、高さが0.25 nm程度の銀ドットを連続的に作製することができた。このことから、Ag/Ag₂Sナノワイヤは銀のナノドットやナノワイヤなどのナノ構造を作製するためのナノプローブとしての応用が可能となった。また、Ag/Ag₂Sを充填した多孔質アルミナは、電圧のスイープ印加による抵抗スイッチングが観測されることより、集積化高密度スイッチ素子の開発への応用展開も可能であることが明らかとなった。

以上の結果より、イオン伝導体のナノ構造 (ナノワイヤ構造) を利用することにより、ユニークなナノ構造やナノイオニクス現象の発現が生じることが見出した。更に、Ag/Ag₂Sなどのイオン伝導体ナノワイヤを利用によって新規のナノイオニクスデバイスの開発が可能であることを示した。今後は、イオン伝導体ナノ構造における局所的なイオン移動を制御する技術の更なる向上、およ

びその技術を基盤としたナノイオニクスデバイスの実用化開発研究と新規機能探索が重要である。

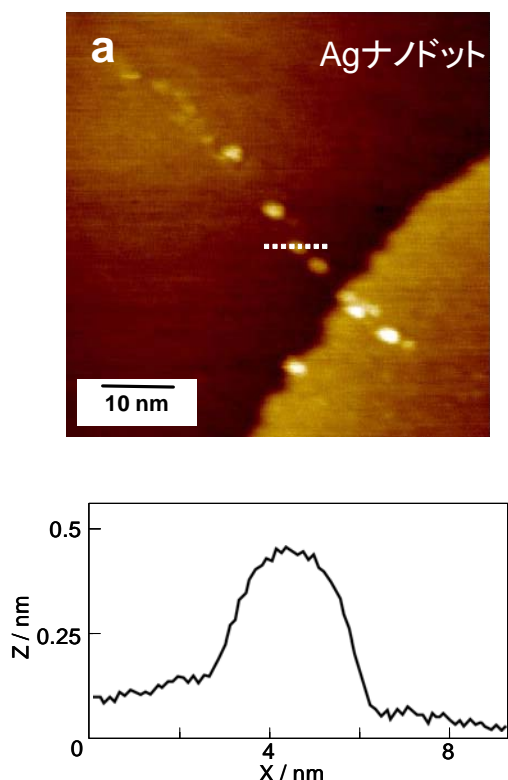


図 7 Ag/Ag₂S ナノワイヤを利用したトンネル顕微鏡の探針からの銀イオンの連続的な付与によって作製した銀原子のナノドットとその断面プロファイル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, Resistance Switching in Anodic Oxidized Amorphous TiO₂ Films, Appl., Phys., Express., 査読有, Vol.1 (2008) 064002-1-064002-3
- ② K. Terabe, T. Hasegawa, C. H. Liang, M. Aono, Control of local ion transport to create unique functional nanodevices based on ionic conductors, Sci., Tech., Adv., Mater., 査読有, Vol.8 (2007) 536-542
- ③ C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, N. Iyi, Anomalous phase transition

and ionic conductivity of AgI nanowire grown using porous alumina template, J. Appl., Phys., 査読有, Vol.102 (2007) 124308-1-124308-5

- ④ C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, Resistance switching of an individual Ag₂S/Ag nanowire heterostructure, Nanotechnology, 査読有, Vol.18 (2007) 485202-1-485202-5
- ⑤ C. H. Liang, K. Terabe, T. Tsuruoka, M. Osada, T. Hasegawa, M. Aono, AgI/Ag Heterojunction Nanowire: Facile Electrochemical Synthesis, Photoluminescence and Enhanced Ionic Conductivity, Adv., Funct., Mater., 査読有, Vol.17 (2007) 1466-1472
- ⑥ 寺部一弥, 長谷川剛, 中山知信, 青野正和, 原子スイッチー原子 (イオン) の移動を利用したナノデバイス, 表面科学, 査読有, 27 卷 (2006) 232-238
- ⑦ C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, Template synthesis of M/M₂S (M = Ag, Cu) hetero-nanowires by electrochemical technique, Solid State Ionics, 査読有, Vol.177 (2006) 2527-2531
- ⑧ C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, Formation of metastable silver nanowire of hexagonal structure and their structure transformation under electron beam irradiation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.45 (2006) 6046-6048
- ⑨ C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, R. Negishi, T. Tamura, M. Aono, Ionic Electronic Conductor Nano structures: Template Confined Growth and Nonlinear Electrical Transport, Small, 査読有, Vol.1 (2005) 971-975

[学会発表] (計 17 件)

- ① K. Terabe, Control of local ion transport to develop unique functional nanoionics devices, ECI Nonstoichiometric compound, 2009 年 3 月 13 日, Jeju Korea
- ② K. Terabe, Synthesis and characterization of ionic conductor nanowires for unique nanoionics devices, MANA International Symposium 2009, 2009 年 2 月 26 日, Tsukuba
- ③ M. Osada, K. Terabe, C.H.Liang, T. Hasegawa, Nanoscale characterization of defect structures on Ag₂S/Ag nanowires, 214th Electrochemical Society Meeting,

- 2008年10月17日, Honolulu USA
- ④ K. Terabe, C.H.Liang, M. Osada, T. Tsuruoka, N. Iyi, T. Hasegawa, Ionic conductivity and phase transition behaviors of AgI/Ag nanowire array grown in porous alumina template, 214th Electrochemical Society Meeting, 2008年10月17日, Honolulu USA
 - ⑤ K. Terabe, T. Hasegawa, T. Sakamoto, M. Aono, Atomic switch nano device using the transfer of ions in solids, ISIAMOE-2, 2008年7月8日, Shanghai China
 - ⑥ C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, Resistance switching and nanoscale characterization of Ag/Cu based chalcogenide heterostructure, 第7回 界面ナノアーキテクニクス研究センター, 2007年12月13日, つくば
 - ⑦ 梁 長浩, 寺部一弥, 長田 実, 長谷川 剛, ソフトリソグラフィーによるイオン伝導体ナノドットアレイの作製, 第33回固体イオニクス討論会, 2007年11月8日, 名古屋国際会議場
 - ⑧ 長田 実, 寺部一弥, 梁 長浩, 長谷川 剛, テンプレート法により作製したイオン伝導体ナノ結晶の局所構造評価, 第33回固体イオニクス討論会, 2007年11月7日, 名古屋国際会議場
 - ⑨ 寺部一弥, 長谷川 剛, 中山知信, 青野正和, 原子スイッチ: イオン(原子)の移動を利用したナノデバイス, 第27回表面科学講演大会, 2007年11月3日, 東京大学駒場キャンパス
 - ⑩ C. H. Liang, K. Terabe, N. Iyi, M. Osada, T. Hasegawa, temperature dependent phase transition and ionic conductivity of AgI nanowire, 16th International Conference on Solid State Ionics, 2007年7月4日, Shanghai China
 - ⑪ 寺部一弥, 多孔質アルミナを利用したAg/AgIナノワイヤの作製, 第32回固体イオニクス討論会, 2006年11月28日, 九州大学
 - ⑫ 長田 実, 近接場ラマン分光法によるイオン伝導体ナノ結晶の評価, 第32回固体イオニクス討論会, 2006年11月28日, 九州大学
 - ⑬ K. Terabe, Atomic switch-nano electron device using the transfer of atoms(ions), 第16回池谷コンファレンス 持続可能社会のための材料生産技術, 2006年11月16日, 東大駒場キャンパス

- ⑭ 寺部一弥, 固体電気化学的現象を利用したナノ電子デバイスの開発, 電気化学会 固体科学の新しい指針を探る研究会, 2006年6月6日, 東工大
- ⑮ 寺部一弥, イオン(原子)の動きを利用する新しいナノ電子デバイス, 第15回インテリジェント材料・システムシンポジウム, 未踏科学技術協会, 2006年3月15日, 日本科学未来館
- ⑯ 寺部一弥, 機能性無機材料を用いたナノデバイスの開発, 第3回ナノクリスタルセラミックス研究会, 日本セラミック協会電子材料部会, 2006年3月14日, 東大駒場キャンパス
- ⑰ 寺部一弥, アルミナテンプレートを利用したAg/Ag₂Sナノワイヤの作製, 第31回固体イオニクス討論会, 2005年11月29日, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター

[図書] (計 1件)

- ① 寺部一弥, 長田 実, 長谷川剛, シーエムシー出版, ナノイオニクス: 最新技術の展望, (2008) 268-276

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺部 一弥 (TERABE KAZUYA)
独立行政法人物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクニクス研究拠点・
MANA 研究者
研究者番号: 60370300

(2) 研究分担者

長谷川 剛 (HASEGAWA TSUYOSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクニクス研究拠点・
MANA 主任研究者
研究者番号: 50354345

長田 実 (OSADA MINORU)
独立行政法人物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクニクス研究拠点・
MANA 研究者
研究者番号: 10312258

(3) 連携研究者

なし

研究協力者

梁 長浩 (LIANG CHANGHAO)
独立行政法人物質・材料研究機構・
ナノマテリアル研究所・特別研究員