

専攻名	物性・分子工学専攻
学籍番号	201330147
学生氏名	山田 浩平
学位名	博士（工学）
指導教員	木塚 徳志

博士論文題目 ジルコニウムとモリブデンナノメートル接点の構造と物性

1. 背景

1.1 金属ナノメートル接点と金属原子ワイヤー

ナノメートルスケールまで微細化した金属接点（金属ナノ接点）は、次世代を担うことが期待されている最小のナノ構造である。原子ワイヤーはこのナノ接点の最小断面を鎖状に並んだ原子で繋ぐ最も細い配線である。こうした金属のナノ接点や原子ワイヤーは、ナノメートルサイズの針状金属の先端同士を接触させ、もしくは接触させて形成した接点を引き伸ばして作製されている。つまり、これらは機械的変形によって作製され、その変形の過程の解明と制御がナノ接点研究における礎になっている。

粗大粒金属の変形は、転位運動を介在としたすべりによって生じる。このすべりは接点幅が数ナノメートル程度の大きさの接点までは観察されるが、接点幅がそれより小さくなると、同じすべりでも転位は導入されなくなる。これは同時すべりと呼ばれている。例えば、原子数個分の最小断面幅のナノ接点に転位を導入すると、接点の歪みは十パーセント以上になり、金属結晶の弾性限界を超える。このため、金属ナノ接点では、転位は入らないか、入ってもすぐ表面に消えてしまい、応力がかかったときに無転位の同時すべりが生じる。ナノ接点よりもさらに小さな構造である原子ワイヤーは、このナノ接点をさらに引き伸ばして作製される。この金属結晶の単位格子よりも小さな構造における変形は、もはや転位論はもちろん、すべり自体の概念を適用することができない。原子ワイヤーは、接点最小部両側の領域から、原子が一つずつ引き出されて形成される。こうした変形の結果形成されるナノ接点と原子ワイヤーのサイズは電子の平均自由行程程度かそれ以下であるため、バルク金属とは異なってくる。特にナノ接点に関する電気伝導は、バリスティック伝導を前提としたコンダクタンスの量子化に関連させて議論されている。したがって、機械的な変形の過程と機構だけでなく、形成された特異な構造の電気伝導も、ナノ接点と原子ワイヤーの中核的な研究対象になっている。

1.2 ナノ接点の電気伝導

金属ナノ接点の電気伝導特性が注目されるようになったのは、半導体のヘテロ界面に形成された2次元電子ガスに現れるコンダクタンスの量子化に関連された研究が始まってからである。コンダクタンスの量子化は、電子の伝導経路長が電子の平均自由行程程度より短くなって伝導がバリスティックになり、さらに伝導領域の幅が狭くなって伝導チャンネル数が数えられるまで減少するときに生じる。この量子化の単位は $2e^2/h$ ($= G_0$, e は電子の素電荷、 h は Planck 定数) である。金属の場合、電子の平均自由行程が短いため、このコンダクタンスの量子化を観測するためには、接点長さが電子の平均自由行程と同程度まで短くなり、伝導領域が数原子幅になったナノメートルサイズの接点が必要であると考えられた。この方針の下に始められた金属ナノ接点の研究では、当初、貴金属、ニオブ (Nb)、およびニッケル (Ni) などの素材が選ばれた。これらのナノ接点を引き伸ばして細くし、破断させる直前に、数 G_0 のコンダクタンスのプラトーが観察された。特に、金 (Au) のナノ接点やナトリウム (Na) のナノ接点では、 G_0 の整数倍のコンダクタンス値のステップが高頻度に観察された。こうした量子化を統計的に調べるために、多数のコンダクタンストレースを積算した

ヒストグラムが作成された。金ナノ接点のコンダクタンスヒストグラムには、 G_0 の整数倍にピークが現れた。この結果は、金属ナノ接点においてもコンダクタンスの量子化が現れることを期待させ、金属ナノ接点研究が活性化する契機となった。しかし、その後、様々な金属種のナノ接点のコンダクタンスが測定されたが、多くの金属種で量子化の特徴は現れなかった。これらの結果からコンダクタンスの量子化は自由電子近似を適用しやすい貴金属やナトリウムのナノ接点で発現すると考えられた。つまり、金属ナノ接点の電気伝導を大きく分類すると、コンダクタンスの量子化を示す材料種とそうでない材料種で分けることができる。金属ナノ接点は、この両方を調べて、系統的な解釈ができるようになる。

1.3 ナノ接点の研究手法

ナノ接点研究の萌芽期から、ナノ接点のコンダクタンスを測定する手法として、走査型トンネル顕微鏡の探針を金属表面に接触させて引き離す方法（走査トンネル顕微鏡法）と、基板に固定した金属細線を屈曲させて破断する方法（機械的制御破壊接点法）が採用されてきた。これらの手法では、ナノ接点を再現性よく作製し、超高真空中で低温から常温までの温度範囲で、コンダクタンスを信頼性高く評価することができる。しかし、その反面、これらの方法では、ナノ接点の構造を直接観察することはできない。このため、形成されるナノ接点の大きさや構造を、コンダクタンス値から推測するしかなかった。典型的な例は、コンダクタンスが量子化する金属ナノ接点の場合である。量子単位 G_0 の整数倍のコンダクタンスとそれに対応するナノ接点の最小断面は Landauer 式と Sharvin 式から求められた。この場合、コンダクタンス値が $1G_0$ 、 $2G_0$ 、...、 NG_0 であるとき、ナノ接点の最小断面は、それぞれ 1 原子、2 原子、...、 N 原子分になると予想された。また、コンダクタンスの量子化を示さない金属ナノ接点の場合、ナノ接点の構造は、Landauer 式と Sharvin 式から単純に予想することはできないため、コンダクタンスからナノ接点構造を求めるためには第一原理計算を初めとする厳密な計算をしなければならない。つまり、コンダクタンスの量子化を示さない金属ナノ接点の場合では、ナノ接点の構造を測定されたコンダクタンスの値だけからは決めることはできないことになる。こうした問題を解決するために、ナノ接点の構造を直接観察でき、コンダクタンスとの関係を調べることができる「その場高分解能透過型電子顕微鏡法」が開発された。この手法を用いた Au ナノ接点の観察では、前述のコンダクタンス値が $1G_0$ 、 $2G_0$ 、...、 NG_0 のとき、ナノ接点の最小断面が 1 原子、2 原子、...、 N 原子分になるという単純な対応関係は成立しないことが示された。この手法によって、ナノ接点の構造・電気伝導を同時に観察する重要性が示された。

1.4 ナノ接点研究に用いられてきた金属

金属ナノ接点の変形機構の一般性と、コンダクタンス量子化を調べるために様々な金属について研究されてきた。その中でコンダクタンスが量子化したと解釈できるのは Au、銀 (Ag)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、および Na のナノ接点だけである。一方で量子化を示さないと報告がある金属ナノ接点は、前述の Nb と Ni の他に多数の金属種について報告されている。量子化を示さないナノ接点では、構造を直接観察できるその場高分解能透過型電子顕微鏡法が開発されてから、構造の研究が進められるようになった。この手法によって、既述の Au 以外に Ag、Cu、Pt、Pd、Al、Ir、および Rh のナノ接点や原子ワイヤーの構造が観察された。構造観察の対象のほとんどが面心立方構造の金属であり、他の結晶構造をもつナノ接点や原子ワイヤーは研究報告自体が少なく、変形機構や構造と電気伝導特性の関係についてわかっていないことが多い。

1.5 電圧印加時のナノ接点構造ダイナミクス

コンダクタンスの測定のために印加される電圧値を変化させると、コンダクタンスヒストグラムの形状は変化する。高電圧を印加すると、機械的作用の他に、エレクトロマイグレーションやジュール熱による原子拡散が生じ、これらはナノ接点の変形と破断の原因になる。

2. 本研究の目的

現在のナノ接点研究では、変形機構、構造と電気伝導特性の対応関係、および印加電圧によるナノ接点構造への影響が問題になっている。従来、研究は面心立方構造の金属のナノ接点に集中していた。このため、本研究では、その場高分解能透過型電子顕微鏡法を用いて、コンダクタンスの量子化を示さない Mo ナノ接点、および未だ研究報告のない Zr ナノ接点を選択し、金属ナノ接点や原子ワイヤーの構造と電気伝導、および原子ワイヤー形成の電圧依存性から形成するときの条件と機構を明らかにすることを目的とした。

3. 方法

3.1 試料作製

Ag の実験では、薄板試料と表面をスパッタリング法により Ag の薄膜を堆積させた原子間力顕微鏡用のシリコンカンチレバーを、Mo と Zr の実験では 2 枚の薄板試料を用意した。薄板試料には純度 99.98、99.5、99.2% の Ag、Mo、および Zr それぞれの金属箔から短冊状試料を切り出し、その片端を鋭角に切り出した。ナノ接点を作製するためには薄い試料が必要であるため、精密試料研磨装置 MA-150（ムサシノ電子）の試料ホルダーに付属する試料台を 4 種類設計した。薄板試料先端を数十 μm 以下の幅に微細化させることができた。この研磨の後、試料先端をアルゴンイオンミリングにより 10 nm 程度まで薄くした。

3.2 その場高分解能透過型電子顕微鏡法

用意した同金属種の 2 つの試料を透過型電子顕微鏡内に挿入し、直接観察しながらピエゾ駆動により金属ナノチップを接触させてナノ接点を作製した。接点間に電圧を印加しながらこのナノ接点を引っ張り変形させ、破断までの過程をその場観察した。観察と同時にコンダクタンスを測定した。試料室内の温度は室温で、圧力は 10^{-5} Pa であった。

4. 結果・考察

4.1 Zr ナノ接点の引っ張りによる構造変化とコンダクタンス

観察された Zr ナノ接点の引っ張り変形によると、最初、傾角粒界で六方最密構造の典型的なすべり系 $(0001)\text{--}[2\bar{1}\bar{1}0]$ に相当する粒界すべりが生じ、接点は微細化した。この後、引っ張り力に作用する方向に接点が伸び、最小断面部の結晶性は崩れて塑性流動的に変形（ある特定の面に応力集中することなく原子集団が拡散的に移動して変形）した。その結果、ナノ接点の最小断面幅はさらに微細化し、最終的に接点は破断した。面心立方構造である Au、Ag、および Pd のナノ接点や、六方最密構造である Zn のナノ接点を引っ張り変形させると、それぞれの主すべり系 $\{111\}\text{--}\langle 110 \rangle$ と $(0001)\text{--}[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、に沿ってすべりが生じ、ナノ接点が微細化する。本研究で観察した前半の変形は、貴金属や Zn のナノ接点の変形様式と同様であるが、後半の変形は、これらのすべりとは異なる塑性流動的な変形様式である。塑性流動的な変形においても、すべり変形と同様に、弾性歪みの蓄積と解放が繰り返される。弾性歪みの蓄積と解放の各周期の中で、歪みが解放された後、緩和した比較的安定な構造が形成される。しかし、すべりが主すべり系と同じ方向に続くと、すべり面を境にして接点両側の領域が引っ張り方向を軸として回転し、回転軸と逆方向に逸れていくために、ずれによる復元力によってすべりが抑制される。面心立方構造であれば、その後、他の主すべり系に沿ったすべり変形が生じてナノ接点が微細化する。六方最密構造の Zr の主すべり系の数は 3 であり、面心立方構造の主すべり系の数 12 に対して少ない。このため、前述のように Zr ナノ接点の変形ですべりが抑制された後、六方最密構造の主すべり系とではない方向に引っ張り力が作用すると主すべり系にそったすべりは起きない。接点幅が数ナノメートル以下のナノ接点では、すべりが起きるときにも、転位を介在としないすべり、つまり同時すべりが起きる。このとき同時すべりの臨界剪断応力に匹敵する大きな応力が作用する。本観察のようにナノ接点が歪むと、すべりが生じる面ができない。したがって、こうしたときには、同時すべりすら起きなくなる。このようなときには、引っ張り方向に、同時すべりと同等な、もしくはそれ以上の応力がかかり、原子が液

体状に拡散して変形する。つまり本研究で観察された塑性流動的な変形は、こうした接点部の格子歪みと微細化によって生じたと考えられる。すなわち、Zr ナノ接点では、変形当初はすべり機構によって低い剪断応力で変形が進行したが、その後ですべりが抑制されると、変形機構が塑性流動的な変形に遷移したと考えられる。

Zr ナノ接点の引っ張り変形過程で作成したコンダクタンスヒストグラムには $0.5G_0$ を中心とした幅が $0.4G_0$ 程度の幅広い第 1 ピークと $1.8G_0$ に小さなピークが現れている。これらのピークは G_0 の整数倍の位置には対応せず、コンダクタンスの量子化は観察されていない。観察された $0.5G_0$ のコンダクタンスを示した Zr ナノ接点の接点最小断面部の幅は 1~5 原子に分布し、原子幅が減少すると頻度が高くなった。特に 1 原子幅のナノ接点の比率は 49 % を占めた。

破断前の 1~5 原子幅の接点は、変形後半で生じた塑性流動的な変形の結果形成され、このとき測定された $1.8G_0$ 以下のコンダクタンス値が得られた。また、トレースがプラトーを示すとき、その特定のコンダクタンス値を示す構造が安定であると考えられる。塑性流動的な変形では構造が不規則に変動し、最小断面部の面積と構造の変化に規則性は見いだせない。このためコンダクタンスヒストグラムのピークの特徴は量子化のように規則的にはならなかったと考えられる。Au、Ag、Cu、および Al 以外の多くのナノ接点のコンダクタンスヒストグラムでは、コンダクタンスの量子化の特徴が現れず、幅の広い 1 つのピークが観察されているものがある。こうしたコンダクタンスヒストグラムの特徴は、変形後半で観察されたような、主すべり系に沿ったすべりではなく、塑性流動的な変形様式によるものかもしれない。

4.1 Mo ナノ接点の引っ張りによる構造変化とコンダクタンス

観察された Mo ナノ接点を引っ張り変形によると、貴金属ナノ接点で観察される明確な格子面すべりではなく、結晶性が崩れた原子配列の塑性流動的な変形が生じて微細化した。こうした塑性流動的な変形においても、すべり変形と同様に、弾性歪みの蓄積と解放が繰り返される。弾性歪みの蓄積と解放の各周期の中で、歪みが解放された後、緩和した比較的安定な構造が形成される。各周期の弾性歪みの量は、ヤング率が低いほど大きくなる。ヤング率が比較的低い面心立方構造金属である Au、Ag、Pd などに対して (~121 GPa)、Mo のヤング率は高い (329 GPa)。このため、面心立方金属のナノ接点では、弾性変形している時間が長く、主すべり系に沿ったすべりが生じやすくなる。これに対して、Mo ナノ接点ではこうしたすべりが生じにくいために塑性流動的な変形が起きたと考えられる。

Mo ナノ接点の引っ張り変形過程で作成したコンダクタンスヒストグラムにおいて、そのピークは G_0 の整数倍の位置ではない非周期的な位置である $1.8G_0$ 、 $3.6G_0$ 、および $4.4G_0$ に現れている。つまり Mo ナノ接点では、コンダクタンスの量子化は示されていない。 $1.8G_0$ の第 1 ピークは破断直前に引っ張り応力が緩和され、比較的安定したときに形成される構造に対応し、具体的には 3~7 原子幅の接点であった。

塑性流動的な変形はすべりと異なるため、ナノ接点の引っ張り変形中に現れる比較的安定な構造の最小断面部の面積や構造の変化に規則性は現れない。いくつかの非周期的なコンダクタンスヒストグラムのピークは、ナノ接点の引っ張り変形で現れるこの不規則な比較的安定な構造に対応する。以上のことから、塑性流動的な変形で接点が伸びるときのコンダクタンスヒストグラムには、コンダクタンスの量子化のような周期性は見られなくなると考えられる。

4.3 原子ワイヤー形成の電圧依存性

本研究では、Mo ナノ接点を引っ張りながら電圧 0~150 mV を印加している間、Mo 原子ワイヤーの平均的な形成確率は 5 % であった。ナノ接点を動かさずに印加電圧を 200 mV まで増加させたが原子ワイヤーの形成は観察されなかった。このとき、エレクトロマイグレーション現象は観察されず、破断後のナノチップ形状が変化しなかった。一方で、Ag ナノ接点に対して同様な研究を行った結果、原子ワイヤーが形成された 13 mV 以下の電圧と、原子ワイヤーが形成されなかった 20 mV 以上の電圧で、構造変化への印加電圧の影響が異な

るといえる。電圧 0~13 mV を印加した Ag ナノ接点の引っ張り変形では、Ag 原子ワイヤーの形成が観察され、破断後のナノチップ形状に変化はなかった。電圧 20~44 mV を印加した Ag ナノ接点の引っ張り変形では、原子ワイヤーの形成は観察されず、破断した。破断後のナノチップの表面には、原子が移動して形状が収縮するように変化する様子が観察された。印加電圧 0~13 mV では、機械的な原子の引き出しとエレクトロマイグレーションによる原子の押し出しの効果が原子ワイヤーの形成に寄与したと考えられる。印加電圧 20~44 mV では、破断後のナノチップ形状の収縮から、ジュール熱の増加による原子拡散が高まり、その結果原子ワイヤーの形成が観察されなかったと考えられる。Mo 原子ワイヤーでは、破断後のナノチップ形状に変化は見られず、ジュール熱による原子拡散が生じたとは考えにくい。また、エレクトロマイグレーション現象も観察されていない。したがって、Mo 原子ワイヤーの形成には機械的な引っ張りによる原子間張力が中心的な役割を担ったと考えられる。Mo と Ag の融点はそれぞれ 2896 K と 1234 K で、ヤング率はそれぞれ 329 GPa と 83 GPa である。融点とヤング率が高い Mo では、Ag に比較して、加熱や外力に対して結合が切れにくく変形が生じにくい。Mo 原子ワイヤーと Ag 原子ワイヤーの形成確率にみられる傾向の違いはこういった融点とヤング率の違いが影響を与えていると考えられる。

5. まとめ

本研究では、Zr と Mo のナノ接点および原子ワイヤーに注目し、その場高分解能透過型電子顕微鏡法を用いて、その変形過程を観察し、構造と電気伝導特性を調べた。Zr および Mo のナノ接点の変形過程では、すべり変形ではなく、ある特定の面に応力集中することなく原子集団が拡散的に移動する塑性流動的変形が観察された。Zr ナノ接点では進行したすべりによって生じたずれに対する復元力と少ないすべり系の数からすべりが抑制され、Mo ナノ接点ではヤング率の高さから弾性変形する時間が短くすべり系に沿ったすべりが生じにくいために塑性流動的変形が生じたと考えられる。こういった塑性流動的変形によって形成される安定構造の不規則性は、コンダクタンスヒストグラムのピーク位置の非周期性の原因と考えられる。さらにそのヒストグラムの第 1 ピークは、従来単原子接点に対応すると解釈されたが、必ずしも単原子接点に対応するとは限らないことがわかった。電圧印加による原子ワイヤー形成の機構には機械的な引っ張りによる原子間張力が強く寄与することがわかった。