

ナノポーラス金の電気伝導と磁気抵抗

Electrical conductivity and magnetoresistance of nanoporous gold

東北大・WPI 藤田 武志*, L. H. Qian, 陳 明偉
日本大学・文理 岡田 宏成*

東北大・金属材料研究所 小山 佳一, 渡辺 和雄, 前川 禎通

T. Fujita¹, L. H. Qian¹, M. W. Chen¹, H. Okada², K. Koyama³, K. Watanabe³, S. Maekawa³

¹ WPI-AIMR, Tohoku University

² Department of Physics, Nihon University

³ IMR, Tohoku University

*Equal contribution

1. はじめに

先端機能性材料のなかで中学、高校の実験室でも作ることができるのが、ナノポーラス“金”である。炉などの特別な実験設備は何も必要がなく、市販の金銀箔と酸を購入すれば誰でも作ることができる。手に入れやすいからこそ科学・化学・バイオ分野などの専門分野の垣根をまたがって研究が行われており、大きな可能性と潜在性を秘めている。

ナノポーラス金属の作製方法として、電解液中で合金中の元素のみを溶出する方法、いわゆる脱成分腐食 (Dealloying) が用いられる。例えば、金銀固溶体合金を濃硝酸液の中に入れるだけで、銀原子が選択的に溶出し、残った金原子がサブミクロン以下のスポンジ形状となり、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する多孔質構造体となる。表面腐食による装飾技法によってできた金が多孔質化 (ポーラス化) していることを最初に指摘したのは Forty であり 1979 年に Nature に報告した[1]。しかし、ISI によればこの論文は 2000 年まで 3 回しか引用されておらず、当時はあまり注目されなかったようである。しかし 2001 年に Erlebacher らが、孔サイズがナノメートルサイズのナノポーラス化のメカニズムをモンテカルロシミュレーションを用いて、スピノーダル分解による相分離メカニズムを提唱したこと[2]、そして 2004 年には装飾用として売られている市販の金銀箔を用いて、容易にナノ多孔質金箔を作製できること[3]を指摘したことがきっかけになり、急激にこの分野での研究が加速した。

我々はナノポーラス金に注目し研究を行ってきており、ナノポア生成メカニズム、ラマン分光特性、3次元構造を明らかにしてきた。本研究では大きな可能性を秘めた脱成分腐食によるナノポーラス金の電気伝導機構について系統的な研究を行った[4]。

2. 実験方法

厚さ約 100nm のナノポーラス金は、70%硝酸を用いて銀 50wt.% 金 50wt.% 合金薄膜を脱腐食することで作製した。このシンプルな化学腐食プロセスは、銀原子の選択腐食をおこし、残った金原子の自己集合によりナノポーラス構造が形成される。腐食時間 (5分, 30分, 6時間) を変えることで、金リガメントサイズを変えることができ、3つの異なる試料を作製した。走査電子顕微鏡と電

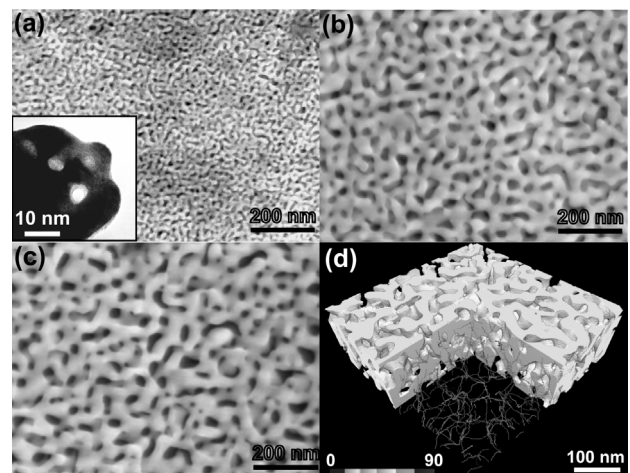


Fig. 1. Scanning electron microscope images of nanoporous gold (NPG) with average pore sizes of (a) 14, (b) 35, and (c) 47 nm. The inset in Fig. 1(a) shows a TEM micrograph of the nanoporous sample. (d) 3D structure of the 14 nm sample imaged by electron tomography. A part of the 3D image is shown as the skeletal network of gold ligaments.

子顕微鏡による組織観察と電気抵抗測定を行った。電気抵抗率は、直流4端子法で測定を行った。温度は³He 冷凍機を使用して 0.5K から 300K の条件で測定した。

3. 実験結果と考察

図1(a-c)は孔サイズを変えた3つのナノポーラス金のSEM像とTEM像を示す。図1(d)には電子線トモグラフィによって可視化した3D構造を示す。金のリガメントが3次的にランダムに絡まっているのが分かる。ただ金のリガメントに切れ目はなく、一繋がりになっている。

次にそれぞれ3つの試料について、電気抵抗を測定した。図2にその結果をしめす。比較のために金のバルク材の電気抵抗の結果を示している。この比較からバルク金の電気抵抗の傾きがほぼ同じであり、典型的な伝導金属の挙動を示していることが分かった。金リガメントが平均 14nm, 35nm, 47nm の試料のそれぞれの ρ_0 は 87.1, 35.7, and 28.8 $\text{nm}\Omega$ であった。

次に伝導電子の平均自由行程 l について、バルク金属のデータ $\rho_0 l = 0.96 \text{ f}\Omega\text{m}^2$ より計算したところ、14nm,

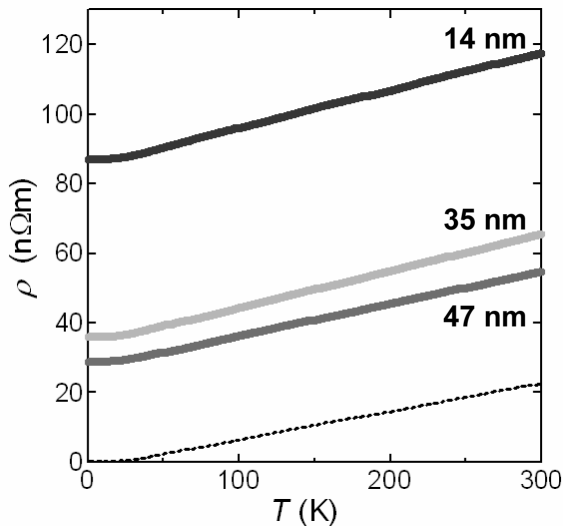


Fig. 2. Temperature dependence of the zero field electrical resistivity of NPG with various nanopore sizes. Three respective profiles represent the results measured from the samples with the average nanopore (or gold ligament) sizes of 14, 35, and 47 nm, respectively. The dotted line represents the data of bulk gold.

35nm, 47nm の試料についてそれぞれ約 11, 27, 33 nm であることがわかった。この値はそれぞれの平均リガメントサイズとほぼ等しい結果となった。つまり銀の不純物による電気抵抗の上昇というよりも、ナノメートルサイズの金のリガメントによる電子散乱による所が大きい。

図3(a),(b)に金リガメントサイズが47nmと14nmの試料の磁気抵抗の結果を示す。ここで、14nmのものは磁気抵抗が0.1%しか示していないことがわかる。この値はこれまで報告されている金の磁気抵抗とくらべて極めて小さい値である。また図3(b)より磁気抵抗と外部磁場の2乗が線形の関係にあることが分かる。このことから、磁場による電子のサイクロトロン運動により磁気抵抗が増加しているのが分かる。バルク金のサイクロトロン半径は約500nmであるので、金リガメントのサイズはこの値に比べてかなり小さい。このことから、ナノレベルの金の伝導通路によりサイクロトロン運動できずに磁気抵抗をほとんど示していないことがわかった。

図4に Kohler プロットを示す。図4(a)は金リガメントが47nmのものを種々の温度で整理したものである。それぞれの結果が重なっていることが分かる。また、4.2Kに温度を固定し、異なる金リガメントで整理したものを図4(b)に示す。これも計算結果がそれぞれ重なっている事が分かる。つまり、金リガメントのサイズが異なっても電子状態が同じであるということが分かった。

4. まとめ

脱成分腐食により異なる金リガメントのサイズのナノポーラス金を作製した。電気抵抗の結果より、典型的な伝導金属であることがわかった。磁場抵抗の結果より、ナノレベルの金の伝導経路によって極めて小さな磁気

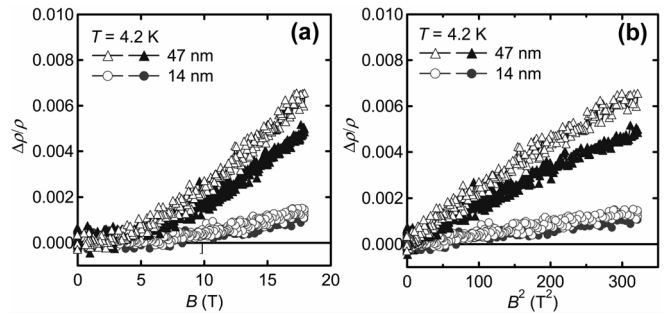


Fig.3. Magnetoresistance of NPG.

(a) Magnetoresistance effects of 14 and 47 nm NPG at 4.2 K. (b) B^2 dependence of magnetoresistance at 4.2 K. The open and solid symbols show the transverse and longitudinal magnetoresistance, respectively.

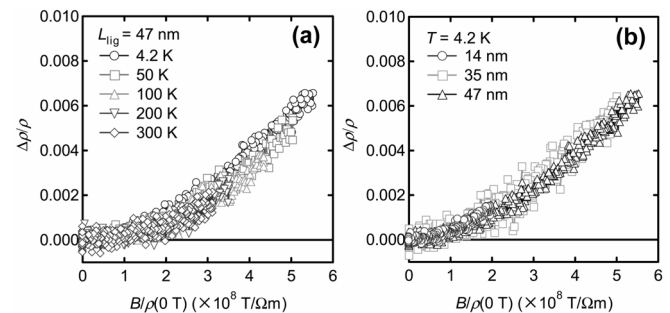


Fig. 4. Kohler' plotting of NPG.

(a) Kohler' plottings of 47 nm nanoporous sample at various temperatures. (b) Kohler' plottings of 14 nm, 35 nm and 47 nm nanoporous samples at 4.2 K.

抵抗しか示さないことが分かった。この磁気抵抗値はこれまで報告されている金属の磁気抵抗値よりも小さい。Kohler プロットで種々の温度、金リガメントのサイズで整理したところ、どれも一致する結果となった。すなわち、電子状態は金リガメントによらず同じであることが分かった。

これらの結果をまとめると、ナノポーラス金は伝導金属であるが、ナノスケールの金リガメントによる形状幾何学的無秩序(Topological disorder)によって、電子サイクロトロン運動が極めて抑制された金属であるということがわかった。

参考文献

- [1] A. J. Forty, Nature 282 (1979) 597-598.
- [2] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, and K. Sieradzki, Nature **410** (2001) 450-453.
- [3] Y. Ding, Y. J. Kim, and J. Erlebacher, Adv. Mater. **16** (2004) 1897-1900.
- [4] T. Fujita, H. Okada, K. Koyama, K. Watanabe, S. Maekawa, M. W. Chen, Phy. Rev. Lett, **101** (2008) 166601.