

博士學位論文

論文題目 微細加工したグラニラー構造
薄膜におけるスピン依存トンネル
伝導のクーロンブロック

提出者 東北大学大学院工学研究科

材料物性学 専攻

学籍番号 98TD6312

氏名 薬師奇啓

指 導 教 官	平賀賢二 教授
研究指導教官	
審 査 委 員 (○印は主査)	○ <u>平賀賢二</u> 教授 1 <u>猪俣浩一郎</u> 教授 2 <u>宮崎照宜</u> 教授 3 <u>高梨弘毅</u> 教授 4 _____ 教授

備考(1) 外国人留学生は、国籍を記入すること。

(2) 履歴事項は、大学入学から年次にしたがって記入すること。

①

博士学位論文
[東北大学大学院工学研究科]

微細加工したグラニューラ構造薄膜における
スピン依存トンネル伝導とクーロンブロッケイド

薬師寺 啓
材料物性学専攻 98TD6312

18 / Jan. / 2001

第1章	序論	
1-1	はじめに	1
1-2	スピン依存トンネリング	3
1-3	単電子トンネリング	4
1-4	金属-非金属グラニューラー構造薄膜	6
1-5	スピン依存単電子トンネリング	9
1-6	研究目的	11
第2章	実験方法	
2-1	試料構造	24
2-2	成膜方法および微細加工方法	24
2-2-1	薄膜成膜方法	
2-2-2	微細加工方法	
2-3	伝導特性及び磁気抵抗測定の測定	27
2-3-1	直流4端子法による伝導及び磁気抵抗特性の測定	
2-3-2	直流2端子法による伝導及び磁気抵抗特性の測定	
2-4	磁化測定	30
2-5	組成分析	30
第3章	CoAlOグラニューラー薄膜の電気的および磁氣的性質	
3-1	緒言	41
3-2	電気伝導特性及び磁気特性	41
第4章	グラニューラー細線の作製とその磁気伝導特性	
4-1	緒言	52
4-2	グラニューラー細線作製プロセス	52
4-3	電気伝導特性および磁気伝導特性	53
4-4	小括	55
第5章	ナノブリッジ構造試料の作製とその磁気伝導特性	
5-1	緒言	62
5-2	ナノブリッジ構造試料作製プロセス	62
5-3	電流電圧特性	64
5-4	磁気抵抗 (TMR) のバイアス電圧依存性	67
5-5	理論計算との比較	70
5-6	小括	73
第6章	微小CPP構造試料の作製とその磁気伝導特性	
6-1	緒言	91
6-2	微小CPP構造試料作製プロセス	92
6-3	非磁性電極を用いた微小CPP構造の電流電圧特性および磁気伝導特性	93
6-4	磁性電極を用いた微小CPP構造の電流電圧特性および磁気伝導特性	94
6-5	小括	96
第7章	総括	109

第1章 序論

1-1 はじめに

現在、世界中でスピントロニクスに関する研究が盛んに行われている。旧来のエレクトロニクスでは、電子のもつ2つの自由度—電荷とスピン—のうち電荷がもたらす電氣的機能だけを利用している。それに対しスピントロニクスでは電荷とスピンの両者の自由度を融合させ、スピン依存伝導やスピンインジェクションといった新奇な現象を利用することが試みられており、新しいデバイスの開発が期待される。また基礎物性研究の観点からも興味深い研究領域である。

物質に磁場を印加したときに電気伝導や熱伝導が変化する現象に関しては古くから研究が行われてきた。強磁性体における異方性磁気抵抗効果 (AMR) や金属、半導体におけるホール効果として幅広く知られている。しかし磁気抵抗 (MR) やホール抵抗の変化率は非常に小さく、デバイス化する上での制約となっていた。そのなか、薄膜作製技術の著しい進展に伴い 15 年ほど前より磁性体において交換相互作用が及ぶ範囲や金属のフェルミ波長の程度のスケール、つまり原子サイズレベルでの人工積層制御薄膜の作製が可能となり、非常に良好な MR 特性が発現するようになった。その先駆けが 1988 年の Fe/Cr 人工格子における巨大磁気抵抗効果 (GMR) の発見である¹。その室温での MR 比はパーマロイ系 AMR の 2 倍以上の 10 数%に達する大きな値であった。その後の研究で Fe/Cr 以外にも様々な金属人工格子系において GMR が確認され、また GMR はスピン依存散乱と呼ばれるスピン依存伝導現象を起源とすることが明らかとなった²。現在までに金属人工格子系の GMR による高 MR 比を利用して様々なデバイスが開発されている。なかでもスピバルブ膜を用いた高密度磁気記録ヘッドはすでに実用化されており、高 MR 比がもたらす高 S/N 比により記録容量の高集積化が実現した。

1995 年、金属と絶縁体の組み合わせである Fe/Al₂O₃/Fe 強磁性トンネル接合^{3,4}において、またほぼ同時期に、同じく金属と絶縁体の組み合わせである Co-Al-O グラニューラー薄膜⁵においても GMR が発現することが見出された。これらの系における GMR はスピン依存散乱による GMR とは異なり、スピン依存トンネリングを起源とする^{6,7,8}。通常、スピン依存トンネリングによる GMR を TMR (tunnel magnetoresistance) と呼ぶ。強磁性トンネル接合における TMR 特性は接合構造の適正化とともに現在も向上し続けており、現在では金属人工格子の GMR を凌ぐ 40%以上の MR 比が室温で得られている。TMR 素子を利用した応用デバイスの例としては、スピバルブヘッドよりさらに高性能の次世代磁気ヘッド (TMR ヘッド)、不揮発性や高速応答性、高集積性を利点と

する磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)、高感度磁気センサー、などが挙げられる。MRAM は現行の最高水準の特性を持つ MR 比 40%以上の TMR 素子を用いることで実用化の目処が見えており、開発競争が激化している⁹⁻¹³。このような TMR を利用したデバイスの開発は現在の磁気ストレージ技術の進展を担っており、スピントロニクスにおける一大テーマとなっている。

ここ数年のスピントロニクスの MR に関する分野においては、(1) 既知のスピンドependent伝導を利用し素子構造を適正化することでさらなる高 MR 比を追究する試み、(2) 磁性体の微細加工などによりスピンドependent伝導を他の機能と融合させ MR 特性の向上を図ったり新奇機能を探索する試み^{14,15}、(3) 素子の高 MR 比を保持したまま抵抗値や耐熱性を改善する試み^{16,17}、など多岐に及ぶ研究が行われている。(2) の具体的な試みの一つとして、メゾスコピック系^{18,19,20,21,22} とよばれるマクロとミクロの中間のサイズの系における伝導とスピンの融合による新奇機能の探索が挙げられる。メゾスコピック系の大きさは、現象に対する特性長より小さく原子スケールより大きい。例えばバリスティック伝導が現れる系の大きさであれば、おおよそ電子の平均自由行程より小さいサイズであり、金属薄膜では数 10nm 以下である。近年の微細加工技術の著しい進展や、走査トンネル顕微鏡などを用いたナノ構造制御技術の発展がメゾスコピック系試料の作製を可能にした。このような系での伝導では、しばしば粒子の波動性と粒子性という相反する性質が、様々な現象にそれぞれ特徴的な形をとって姿を現すことが明らかにされている。

このようなメゾスコピック系に特徴的な伝導現象にスピンの自由度が重畳した場合、どのような新奇機能や磁気伝導現象が現れるか非常に興味深い。本研究ではメゾスコピック系における特徴的な伝導現象である単電子トンネリング(SET)とスピンドependentトンネリングを重畳させることに着目した。電荷の量子化に基づいて起こる SET は、その現象自身がメゾスコピック系の伝導の本質的な物理的内容を含んでいるだけでなく、SET 素子の電極に超伝導体や半導体を用いた場合、それらに特徴的な伝導機構が融合することによって新奇な伝導現象を示すことが知られている。しかしながら強磁性体を用いた SET 素子に現れる伝導、つまり SET とスピンドependentトンネリングの重畳した現象についてはほとんど明らかにされていない。また、単電子トランジスタや単電子論理回路を利用した SET デバイスにスピンドependentトンネリングに基づく TMR の機能が付加されることにより、多機能化、高集積化、低消費電力化が期待されるなど、応用の観点からも意義深い研究である。

1-2 スピン依存トンネリング

TMR は金属-非金属グラニュー合金や強磁性トンネル接合において発現する。電子がトンネルする際、上向きスピンと下向きスピンのトンネル確率が強磁性体のフェルミレベルにおける状態密度の分極に起因して異なり、磁化状態に応じたコンダクタンスの差異が現れる。この伝導現象がスピン依存トンネリングによる TMR である。以下に TMR の一般論について述べる。

まず図 1-1 に示すような厚さが 1 nm 程度の絶縁層を L および R 金属層でサンドイッチした 3 層構造のコンダクタンス G を考える。このときスピン角運動量がトンネル過程において保存されることを仮定すると、コンダクタンス G は、

$$G \propto \sum_{\sigma} D_{L\sigma}(\epsilon_F) D_{R\sigma}(\epsilon_F) \quad (1-1)$$

となる。ここで $D_{L\sigma}(\epsilon_F)$ 、 $D_{R\sigma}(\epsilon_F)$ は σ スピン電子 ($\sigma = \uparrow$ or \downarrow) の L、R 金属層中における、フェルミ準位での状態密度を表す。もし L、R ともに常磁性金属であれば、上向きスピンの電子がトンネルしても下向きスピンの電子がトンネルしてもトンネル確率は等しい。これは常磁性金属が上下スピンのフェルミ面における状態密度に差がない、すなわち分極していないためである。

L、R に異なる強磁性金属を用い、L、R に保磁力差をつけゼロ磁場において両磁性層の磁化が互いに反平行状態となることを仮定する。図 1-2(a)(b) のような磁性層の磁化が平行と反平行の場合のコンダクタンスを考えると以下のように表すことができる。すなわち、磁化が互いに平行な場合のコンダクタンス G_P は、

$$G_P \propto (D_{L+} D_{R+} + D_{L-} D_{R-}) \quad (1-2)$$

と表され、反平行の場合のコンダクタンス G_{AP} は、

$$G_{AP} \propto (D_{L+} D_{R-} + D_{L-} D_{R+}) \quad (1-3)$$

と表される。ここで D_{L+} は金属層 L の majority スピンをもつ電子の状態密度、 D_{R-} は金属 R の minority スピンをもつ電子の状態密度を表す。従って磁化が平行の時と反平行の時とではコンダクタンスの差 ΔG は

$$\Delta G = G_P - G_{AP} = (D_{L+} - D_{L-})(D_{R+} - D_{R-}) \quad (1-4)$$

となる。TMR を磁化が平行状態における抵抗値 R_P を基準にしたときの抵抗値の変化率、すなわち $\Delta R / R_P$ と定義すると、TMR は $\Delta R / R_P = (\Delta G)^{-1} / G_P^{-1}$ と表すことができる。従って各強磁性層の状態密度の分極率 $P = (D_{\uparrow} - D_{\downarrow}) / (D_{\uparrow} + D_{\downarrow})$ を用いると、TMR は

$$\frac{(\Delta G)^{-1}}{G_P^{-1}} = \frac{G_P}{G_P - G_{AP}} = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R} \quad (1-5)$$

と表される。以上のように TMR の理論値は分極率で与えられることがわかる。例えば両強磁性層を Co とした場合、Co の分極率を 43%²³ とすると TMR の理論値は 45% となる。

(1-5)までに導かれた計算は、もっとも単純なモデルを用い電子のスピン向きがトンネルする過程において変化しないことを仮定しているが、実際作製された強磁性トンネル接合の TMR は絶縁層の厚さや障壁高さ、界面の凹凸など構造に非常に敏感であることが知られている。その原因として、まず絶縁層を挟んだ両強磁性層の波動関数がつながると仮定した場合、有効的な分極率が絶縁層の障壁高さに依存して低くなることが考えられている²⁴。さらに、トンネル電子がトンネルする過程で絶縁層内の磁性不純物散乱や界面におけるマグノンの非弾性散乱を受けるとスピンの向きが保存されないことも考えられている。最近の理論研究では、界面や絶縁層内の電子状態が TMR に影響するという報告もされている^{25,26}。

1-3 単電子トンネリング

前項で述べた電子のトンネル現象は、電子の波動関数が障壁を越えて反対側へ浸み出すという波動性に基いている。トンネル接合のサイズを次第に小さくしていくと、トンネル現象は電荷の量子化という粒子性に支配されるようになり、電子の波動性と粒子性の二重性が現れる。このときのトンネル現象を単電子トンネリング(single electron tunneling - SET)²⁷ といい、メゾスコピック系の伝導現象の一つとして知られている。

SET は、電子一個のトンネリングの前後で変化した接合の静電エネルギーが背景の熱揺らぎ $k_B T$ に対して無視できないような状態で起こる。電子一個分の静電エネルギーの変化は接合の静電容量 C を用いて $E_c = e^2/2C$ と表される。 E_c は帯電エネルギーと呼ばれる。 C は接合のサイズに依存するため、接合サイズを小さくするほど E_c は大きくなる。例えば接合面積が $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ 、絶縁体の厚さが 1 nm のトンネル接合の場合、 C の大きさは 10^{-15} F 程度となり E_c は約 1 K と計算される。SET を観測するための第一の条件は以下のように表される。

$$E_c = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (1-6)$$

(1-6)式を満たすような接合でも絶縁体の抵抗は量子抵抗 $R_k = h/e^2 \cong 25.8 \text{ k}\Omega$ (h : プランク定数)よりも高くなければならない。量子抵抗は、逆トンネリングによる接合電荷の緩和時定数とエネルギーとの不確定性から導かれるエネルギーの揺らぎ h/RC と帯電エネルギー $E_c = e^2/2C$ が等しいときの R 、すなわちクーロンブロッケイドが消滅するトンネル抵抗である^{28,29}。絶縁体の抵抗すなわちトンネル抵抗 R_t が量子抵抗よりも遙かに低い場合は、自由電子の波動関数が絶縁体を越えて広がるため金属的な伝導が支配的となる。またトンネル抵抗が量子抵抗と同等程度の大きさであると

きはトンネル効果による伝導が支配的となるものの、高次のトンネリングが接合電荷の揺らぎの原因となり SET の伝導現象に漏れ電流として表れる。高次のトンネリングを抑制するためにはトンネル抵抗の値を量子抵抗より十分に大きくすればよい。これらのことから SET を観測するための第二の条件が以下のように導かれる。

$$R_t \gg R_k \cong 25.8k\Omega \quad (1-7)$$

従って、(1-6)および(1-7)式を満たした場合に SET の観測が期待される。

次に SET による具体的な伝導現象について述べる。 $k_B T \ll E_c$ となるような温度において図 1-3 に示すような微小トンネル接合に外部電源からバイアス電流あるいはバイアス電圧を印加できるような系を考える。トンネル前の接合の静電エネルギー $Q^2/2C$ は、電子が 1 個トンネルした後は e だけ変化して $(Q-e)^2/2C$ となる。トンネル前後で変化した静電エネルギーは

$$\Delta E = \frac{(Q-e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = \frac{e}{C} \left(\frac{e}{2} - Q \right) \quad (1-8)$$

となる。従って $|Q| < e/2$ である限りトンネリングが禁止される。これをクーロンブロッケイドという。また $V = Q/C$ であること及び(1-6)式を用いると(1-8)式は

$$\Delta E = E_c - eV \quad (1-9)$$

となる。これは、接合にバイアス電圧 V を印加し V を増大させていったとき、 $|V| < E_c/e$ ($= e/2C$) の領域ではクーロンブロッケイドによりまったく電流の流れない状態が現れることを意味する。それ以上においては

$$I = R_t \left(V - \frac{e}{2C} \right) \quad (1-10)$$

に従った電流電圧特性を示す。このときの電流電圧特性を模式的に表すと図 1-4 のようになる。

ここまで SET について図 1-3 のような単一接合モデルを考えたが、単一接合では SET がリード線の浮遊容量など外部電磁場モードの影響を受けやすいため、通常 SET の研究には、図 1-5(a)に示すような電極間に孤立した電極を配置した多重接合を用いる。さらに単電子トランジスタでは図 1-5(b)に示すように孤立電極にゲートを付加し、孤立電極のケミカルポテンシャルの操作により伝導を制御する方法が採られる。図 1-5(a)(b)において各トンネル抵抗が量子抵抗よりも大きいと仮定すると、孤立電極の電荷は外部電磁場環境の揺らぎの影響をほとんど受けなためより離散性が顕著となる。このように多重接合における SET は外部電磁場環境の影響や量子揺らぎを無視することができるため、伝導現象を解析する際にはトンネル効果とフェルミ分布以外は古典的に扱うモデルの理論（オーソドックス理論）を用いることができる。

多重接合における SET の伝導現象では、単一接合同様に $|V| < E_c / e (= e / 2C)$ の領域においてクーロンブロッケイドが発現する。それ以上においては次のような振る舞いを示す。図 1-5(a)の R_1 と R_2 が等しい場合は図 1-6(a)に示すようにクーロンブロッケイドが破れると電流電圧特性はリニアに変化していく。ところが、 R_1 と R_2 にトンネル抵抗のアンバランス、すなわちコンダクタンスのボトルネックが付加された場合の電流電圧特性には、図 1-6(b)に示すように孤立電極の電荷の量子化に伴ってコンダクタンスがステップ状に変化するクーロン階段が発現する。クーロン階段は e / C の周期で変化し電荷の量子化が伝導にそのまま反映している。これは SET の伝導現象のなかでも非常に特徴的な振る舞いであるといえる。

電子一個単位で電流や電荷を人工制御できる SET の伝導現象やそれがもたらす新しい機能は、全く新しいデバイスを創造するのに大いに役立つことが期待されている。しかしながら現在までのところではその振る舞いの確認は液体ヘリウム温度以下など低温に限られている例が多い。それは SET 接合のサイズを小さくすることの技術的な難しさに起因している。SET が起こる条件は $k_B T \ll E_c$ であることを述べたが、デバイス化の際に期待される室温など高温における動作を実現するには、孤立電極や接合のサイズを小さくすることで相応に E_c を大きくする必要がある。例えば室温程度の E_c を得るためには、孤立粒子の場合には直径が 5 nm 以下、平行平板接合の場合には絶縁層 1 nm のとき 6 nm × 6 nm 以下の接合面積である必要がある（いずれの場合も絶縁層の比誘電率を 10 として計算した）。現在の半導体微細加工技術を担う電子ビームリソグラフィや集束イオンビームは、加工時の自由度は大きいものの解像度の限界は 50 nm 程度であり、 E_c の大きな SET 接合を作製する上での直接的な加工手段とはなり得ない。10 nm 以下の微細構造を実現するためには、微小粒子の自己組織化あるいは走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡による 1 原子レベルでの原子制御方法といった、他のアプローチを用いることが必要である。

1-4 金属-非金属グラニューラー構造薄膜

本研究では SET が発現する系として金属-非金属グラニューラー構造薄膜に注目した。本節では金属-非金属グラニューラー構造薄膜の構造や伝導について述べる。

金属-非金属グラニューラー構造薄膜は、図 1-7(a)に模式的に示すように絶縁相マトリックス中に金属粒子が微細に分散した構造を有する。金属粒子はその直径が数 nm であり、それぞれの粒子は互いに約 1 nm ずつ隔てて存在している^{30,31}。粒子の微小さに起因して微粒子帯電効果（クーロンブロッケイド）が伝導に関与すると考えられている。孤立粒子として E_c を計算すると温度に換算して数 1000 K にも及ぶ。ただし一つの粒子は周りのいくつかの粒子に囲まれているため実効的な E_c はそれより小さくなる。また粒径分布に起因して E_c も分布する。しかしながら、その平均的

な大きさは室温を超えるほど大きい。従って金属-非金属グラニューラー構造薄膜は SET の伝導現象が室温で発現しうる自己組織化した微小構造であるといえる。図 1-7(b)には典型的な金属-非金属グラニューラー構造薄膜として Al-O 絶縁体マトリックス中に Co 粒子が分散した構造を有する CoAlO 薄膜の高分解能電子顕微鏡像(HREM 像)を示す。

金属-非金属グラニューラー構造薄膜は複合ターゲットのスパッタによりごく簡単に成膜することができる。また絶縁体と金属の交互蒸着や交互スパッタによっても作製することができるが、その方法により作製された薄膜は、区別して不連続交互積層膜と呼ばれることがある。これまでの研究では金属粒子が Ag、Au などの非磁性金属や Fe、Co、Ni、CoPt などの磁性金属、絶縁体が Al-O、Si-O、Mg-O、Hf-O などの酸化物系や CaF₂、MgF₂ などのフッ化物系などが扱われてきている³²⁻³⁷。

この系の伝導に関する研究は 1970 年代に Abeles らによってなされている^{38,39,40,41}。Abeles らは Ni-SiO₂ グラニューラー構造薄膜において、電気抵抗(ρ)の温度(T)依存性が次式で表されることを見出した。

$$\log \rho \propto \alpha \cdot T^{-n} \quad , \quad n = \frac{1}{2} \quad (1-11)$$

ここで α は定数である。この温度依存性は半導体の熱励起による伝導 ($n = 1$) や、variable range hopping による伝導 ($n = 1/4$) とも異なっており、グラニューラー系のトンネル伝導に特徴的な振る舞いである。彼らは金属-非金属グラニューラー系の電気伝導に関して、

- (1) 金属粒子間の電子のトンネル効果
- (2) 微粒子帯電効果 (クーロンブロッケイド)
- (3) 金属粒子の粒径分布

を考えることによって(1-11)式の関係を導いた。これらの条件によるメカニズムの解釈は次の通りである。金属-非金属グラニューラー構造薄膜は粒径分布を持つことが知られているが、単位体積あたり占める金属粒子の体積割合は一定であることから、粒子の直径(d)と粒子間距離(s)の関係(s/d)は一定である。つまり、 E_c の小さい (d の大きな) 粒子の周りは s が大きく、 E_c が大きい (d の小さな) 粒子の周りは s が小さい。全ての粒子の帯電効果が無視できるほど高い温度では s の小さな小粒径の粒子へのトンネリングが起きやすいが、温度が低くなるにつれ小粒径の粒子へのトンネリングはクーロンブロッケイドによって制限されるため、トンネル抵抗が高くとともエネルギー損失が相対的に少ない、大粒径の粒子間のトンネリングが支配的になる。このように温度によってトンネリングパスが空間的に変化することが、(1-11)式で $n = 1/2$ を与える特徴的な関係をもたらす。

ところで、伝導に寄与しうる大きな粒子がクーロンブロッケイドの効いた小さな粒子で囲まれるようになったとき、大きな粒子に存在する電子は終状態が得られないためトンネルができなく

なることが考えられる。しかしながら、電子のトンネリングは少し離れた別の大きな粒子の存在を考えれば、高次のトンネリング(co-tunneling)によって可能となる。広い粒径分布を有する金属-非金属グラニューラー系では co-tunneling が起きることが期待される。最近になって co-tunneling が金属-非金属グラニューラー系の伝導現象に大きな影響を及ぼすことが高橋ら⁴²により指摘された。co-tunneling は前項で述べたように、トンネル抵抗(R_t)が量子抵抗(R_q)に比べてそれほど大きくない ($R_t / R_q < 10$ の程度) ような障壁を持つ SET 接合において、漏れ電流として観測される量子力学に基づいた現象である。co-tunneling によると、最初の大きい粒子の電子 1 個が小さい粒子へトンネルすると同時に、小さい粒子の電子 1 個が次の大きい粒子へのトンネリングする、という小さい粒子のエネルギー的損得のないような 2 個の電子の同時トンネリングが可能となり、クーロンブロッケイドの効いた粒子を経たトンネリングパスが実現する。このとき co-tunneling の生じた区間のトンネル抵抗は区間に存在するトンネル抵抗の積で与えられ、トンネル抵抗の和で与えられる sequential tunneling とは異なる。この抵抗の違いが co-tunneling による伝導への寄与として現れる。 E_c の 1/10 程度の低温では sequential tunneling に比べて co-tunneling による伝導が支配的となる。

金属粒子に磁性体を用いた場合、金属-非金属グラニューラー構造薄膜ではスピン依存トンネリングによる TMR が発現する。この系においてクーロンブロッケイドが TMR へ影響を与えないと仮定した場合の TMR の発現メカニズムについて述べる。強磁性トンネル接合における TMR の発現メカニズムでは磁性層の磁化の平行、反平行のみを考えればよかったのに対し、金属-非金属グラニューラー構造薄膜においては個々の粒子が超常磁性的に振る舞うため、磁場に対する磁化の相対角度の考慮を必要とする。隣り合った金属粒子の磁化が平行及び反平行の時のコンダクタンス G_p 、 G_{AP} は、強磁性トンネル接合同じく(1-2)式(1-3)式から求められ、それぞれ $G_p \propto D_+^2 + D_-^2$ 、 $G_{AP} \propto 2D_+D_-$ となる。中間角度 θ (磁化の相対角度) においては、ある向きのスピン電子が同じ向きのスピン状態にトンネルするとは限らず、上向きスピン電子が上向きスピン状態と下向きスピン状態にトンネルする確率と下向きスピン電子が上向きスピン状態と下向きスピン状態にトンネルする確率の計 4 つのトンネル過程を考えなければならない。それぞれのトンネル確率の和からコンダクタンス G_θ を求めると座標変換によって、

$$G_\theta \propto G_p \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + G_{AP} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1-12)$$

と表される。また、常に $G_{AP} < G_\theta < G_p$ が成り立つ。井上らは、各粒子の磁化ベクトルの分布が独立であるとして $\cos \theta$ の平均を相対磁化 $m = M / M_s$ の 2 乗で表し、任意の m に対して TMR が以下の理論式に従うことを導いた⁴³。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{m^2 P}{1+m^2 P^2} \quad (1-13)$$

磁場の大きさを無限大にしたとき、 $m \rightarrow 1$ となるので TMR は $P^2/(1+P^2)$ となる。これは金属-非金属グラニューラー系における TMR の飽和値を示すが、強磁性トンネル接合の値のちょうど半分となっている。これはゼロ磁場において、金属粒子は超常磁性的な振る舞いをすることから磁化の向きは反平行とはならず、無秩序な方向を向いていることに起因する。

(1-13)式によると磁性金属に Co を用いた場合、 $P = 43\%$ より TMR の理論値は 15.5%となる。これはクーロンブロッケイドの影響を考えない場合の理論値である。クーロンブロッケイドの影響を加味した場合、TMR はこの値を大きく超えることが明らかとなっている。例えば Co-Al-O グラニューラー薄膜の TMR の温度依存性を測定すると 4.2 K において 18.5%である⁴⁴。この低温における TMR の増大現象は、co-tunneling による機構を用いることで定性的な説明が可能である^{45,46}。図 1-5(a)に示すような二重接合のモデルにおいて増大のメカニズムを考える。sequential tunneling の場合、全体のトンネル抵抗 R は独立な抵抗の和として $R_{12} = R_1 + R_2$ と表され、co-tunneling の場合は 2 つの抵抗の積として $R_{12} \propto R_1 R_2$ と表されることを前に述べた。簡単のため無次元化し、さらに $R_1 = R_2 = R$ とすると、sequential tunneling の場合は $R_{12} = 2R$ 、co-tunneling の場合は $R_{12} = R^2$ である。それぞれにおける TMR ($\Delta\rho / \rho$) を計算すると以下の通りになる。まず sequential tunneling の場合、

$$\Delta R_{12} = (R + \Delta R)_{12} - R_{12} = 2(R + \Delta R) - 2R = 2\Delta R \quad (1-14)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta R_{12}}{R_{12}} = \frac{2\Delta R}{2R} = \frac{\Delta R}{R} \quad (1-15)$$

となる。一方 co-tunneling の場合は、

$$\Delta R_{12} = (R + \Delta R)_{12} - R_{12} = (R + \Delta R)^2 - R^2 \cong 2R\Delta R \quad (1-16)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta R_{12}}{R_{12}} = \frac{2R\Delta R}{R^2} = 2 \frac{\Delta R}{R} \quad (1-17)$$

となる。以上より 2 重接合の場合、抵抗 R_{12} の違いから sequential tunneling 時と比べて co-tunneling 時は TMR が 2 倍に増大することが計算により導かれる。

1-5 スピン依存単電子トンネリング

スピン依存単電子トンネリング (スピン依存 SET) に関する実験面での研究は、前述の金属-非金属グラニューラー構造薄膜における研究^{47,48}の他に、大野らによる微小な Ni/NiO/Co 多重接合にお

ける研究^{49,50,51}、中島らによる CoPt ナノ粒子層を介した二重トンネル接合における研究^{52,53}、Guéron らによる針状 Al 電極から Co ナノ粒子へのトンネリングの研究⁵⁴、が主なものとして挙げられ、それぞれの研究が興味深い現象を観測している。大野らの研究では、接合面積が $0.01 \mu\text{m}^2$ 程度、 E_c が 0.5 K 程度の微小トンネル多重接合の TMR を測定し、4.2 K で 4% であった TMR が 20 mK では 40% に増大することを見出した。また SET に伴う明瞭なクーロン振動とそのゲート電圧依存性を明らかにしている。接合のトンネル抵抗は 35 k Ω 程度と量子抵抗より僅かに大きい程度であることから、TMR の増大は co-tunneling と sequential tunneling の間の過渡現象に基づくものと解釈される⁵⁵。Brückl らは接合面積が $0.02 \mu\text{m}^2$ 程度の NiFe/Al₂O₃/Co 微小トンネル多重接合において TMR の増大を見出し、co-tunneling による増大であると結んだ⁵⁶。中島らは、CoPt ナノ粒子を介した二重トンネル接合において TMR の振動現象を観測した。振動周期は数 mV であり共鳴トンネリングによる振動の可能性が強いが SET の振動である可能性もあり、まだその原因に不明な点が多い。Guéron らの研究は微小粒子の離散準位に基づく共鳴トンネリングによるコンダクタンスの変化や TMR の振動を観測した。以上のように得られた知見は重要であるが、電荷や電流の量子化が本質的に反映されるクーロンブロッケイドやクーロン階段のスピ依存性については、未だに明らかにされていない。

一方、理論面での研究ではスピ依存 SET が特徴的な伝導現象をもたらすことが予測されている。Barna's らは孤立粒子を中間に配した強磁性 2 重接合 SET モデルにおいて、孤立粒子の電荷の離散化に起因して TMR が振動することを導いた^{57,58}。この振動現象は SET にともなう電流電圧特性の非線形性（クーロン階段）が磁場の印加によって変化することに起因し、TMR の振動周期はクーロン階段の周期と一致する。また離散準位に基づく共鳴トンネリングを加味すると TMR の振動に小さな振幅の振動が重畳することが予測されている⁵⁹。Majumdar らは Barna's らと同様のモデルにおいて計算を行い、TMR の振動現象に加えて振動周期の各ピークにおいて TMR が増大することを導いた⁶⁰。Barna's らはその後の論文において孤立粒子が非磁性金属の場合にも TMR が振動する事を導いた⁶¹。これは非磁性孤立粒子内のスピ緩和時間がトンネル時間に対して無視できるとき、スピンの蓄積効果 (spin accumulation) により僅かに分極することを計算に取り入れた結果で得られた。Brataas らは孤立粒子も強磁性である強磁性 2 重接合 SET モデルにスピ蓄積の効果を計算に取り入れ、TMR の振動と増大を導いた⁶²。以上が SET による伝導現象 — 特にクーロン階段 — のスピ依存性についての理論研究である。前述の金属-非金属グラニューラー構造薄膜における TMR の増大を説明した co-tunneling による TMR の増大機構は、高橋ら⁶³のほか Wang らのグループ^{64,65}によって報告がなされている。

1-6 本研究の目的

前節までに述べてきたように、スピン依存トンネリングは電荷とスピンの二つの自由度が融合されたことによって生まれた伝導現象であり、一方、単電子トンネリング(SET)は系の大きさを非常に小さくすることで発現する、マクロスコピックなトンネル接合には見られない特徴的な伝導現象である。スピン依存トンネリングと単電子トンネリングの重畳したスピン依存単電子トンネリング(スピン依存 SET)では、電荷の量子化がスピン依存トンネリングに影響することにより、TMR の増大やバイアス電圧に対する振動を示すことが理論的に予測されている。しかしながら、基礎物理と応用の両面からの重要性にもかかわらず、実験面では電荷の量子化を伴うスピン依存伝導現象については全く明らかにされておらず、その解明が待たれている。

本研究では、スピン依存 SET を調べるために金属-非金属グラニューラー構造薄膜(グラニューラー薄膜)に着目した。グラニューラー薄膜は直径数 nm の金属粒子が絶縁体マトリックス中に微細に分散した構造を有しており、粒子の帯電エネルギー E_c の大きさは室温を超えるほど大きい。また金属粒子に磁性体を用いることでスピン依存トンネリングによる TMR が発現する。薄膜内には非常に多くの粒子が存在しているため、通常のマクロスコピックサイズの試料での測定時には、それら粒子による無数のトンネリングパスと E_c の分布により SET は平均化されてしまうが、微細加工などによりトンネリングパスを制限した場合には特定の粒子間の SET を際立たせることができると考えられる。実際に走査トンネル顕微鏡(STM)の tip の先端から、グラニューラー薄膜表面にある一つの粒子へ電流を流す実験では、室温の電流電圧特性に図 1-8 に示すクーロン階段が発現している^{66,67,68}。また、非磁性 SET の研究では、微細加工により作製した電極のギャップに自己組織化微小粒子を分散して配置させた構造の作製例がいくつか報告されており、パスを制限することでクーロンブロッケイド領域やクーロン階段が発現することが明らかにされている⁶⁹⁻⁷⁴。グラニューラー薄膜を用いた場合でもトンネリングパスの制限によって SET が観測されることが期待される。

本研究は、グラニューラー薄膜中のトンネリングパスを微細加工によって制限することにより、スピン依存トンネリングと SET の重畳した現象を調べることを目的とする。具体的には以下のことを行う。電極とグラニューラー薄膜から構成され、トンネリングパスの制限のために電極間の微小なギャップに CoAlO を埋め込んだ構造の試料を作製する。グラニューラー薄膜としては、これまでの研究でその伝導特性と磁気抵抗特性がよく調べられている CoAlO 系を用いる。微細加工の手段としては集束イオンビーム(FIB)によるエッチングの方法を用いる。FIB エッチングはビーム径が公称値で最小 7 nm と非常に小さく、他の微細加工プロセスでは困難な粒子数個分程度のサイズの超微細な加工が可能であり、トンネリングパスを制限するために非常に有用な手段であると考えられるものである。作製した試料の電気伝導特性および磁気抵抗特性を測定し、それぞれの特性に与えるトンネリングパスの制限の効果について調べる。得られた結果を踏まえて試料の構造の

適正化を図る。TMR の振る舞いに与えるトンネリングパス制限の効果については理論計算との比較を行い、スピン依存 SET のメカニズムについての考察を行う。

なお、現在までにスピン依存 SET に関する実験面で現象の把握が進んでいないのは、強磁性金属を用いた SET 接合の作製が難しいためであると考えられる。本研究において試料の作製に成功すれば、基礎物理の知見を多く与えることが期待されるとともに、単電子トランジスタや単電子論理回路などの SET の現象に基づく機能に TMR の機能を付加したハイブリッドデバイスの基本構造へ設計指針を与えることが期待される。

参考文献

- ¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- ² S. Zhang, P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **72**, 5315 (1993).
- ³ T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, L231 (1995).
- ⁴ J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- ⁵ H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, *Mat. Sci. Eng.* **B31**, 219 (1995) 219.
- ⁶ S. Maekawa and U. Gafvert, *IEEE Trans. Magn.* **18**, 707 (1982).
- ⁷ J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- ⁸ J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- ⁹ S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- ¹⁰ W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, D. M. C. Nicholson, A. B. Oparin, and J. M. MacLaren, *J. Appl. Phys.* **85**, 5834 (1999).
- ¹¹ S. Cardoso, V. Gehanno, R. Ferreira, and P. P. Freitas, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 2952 (1999).
- ¹² K. Inomata, Y. Saito, K. Nakajima, and M. Sagoi, *J. Appl. Phys.* **87**, 6064 (2000).
- ¹³ J.-G. Zhu, Y. Zheng, and G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.* **87**, 6668 (2000).
- ¹⁴ T. Ono, H. Miyajima, K. Shigeto, K. Mibu, N. Hosoi, and T. Shinjyo, *J. Appl. Phys.* **85**, 6181 (1999).
- ¹⁵ N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2923 (1999).
- ¹⁶ 日本応用磁気学会研究会資料
- ¹⁷ 柘植久尚ら、*日本応用磁気学会誌*、**23**, 12 (1999).
- ¹⁸ 川畑有郷、川村清編、「メゾスコピック系」(物理学論文集Ⅲ)、日本物理学会 (1994).
- ¹⁹ 「電子の波動性と粒子性」(科学セミナーテキスト)、日本物理学会 (1997).
- ²⁰ 福山秀敏編、「メゾスコピック系の物理」、丸善 (1996).
- ²¹ 田沼静一、家泰弘責任編集、「メゾスコピック伝導」、共立出版 (1999).
- ²² 「量子輸送現象における新展開」、*固体物理*、**34(5)** (1999).
- ²³ R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
- ²⁴ J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- ²⁵ 伊藤博介、井上順一郎、*日本応用磁気学会誌*、**24**, 583 (2000).
- ²⁶ 伊藤博介、内藤康幸、井上順一郎、*日本応用磁気学会誌*、**24**, 587 (2000).
- ²⁷ H. Grabert and M. H. Devoret (Eds.), *Single Charge Tunneling*, NATO ASI Series, Vol. 294, Plenum Press, New York, (1992).
- ²⁸ C. J. Adkins, *Philosophical Magazine* **37**, 1285 (1977).
- ²⁹ D. V. Averin and K. K. Likharev, "Mesoscopic Phenomena in Solid" Eds B. L. Aletshuler, P. A. Lee and R.

-
- A. Webb Elsevier, Amsterdam, p. 173 (1991).
- ³⁰ M. Ohnuma, E. Abe, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.* **82**, 5646 (1997).
- ³¹ M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J. S. Pedersen, S. Mitani, and H. Fujimori, *Mat Sci. Forum* **307**, 171 (1999).
- ³² J. L. Gittleman, Y. Goldstein and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
- ³³ S. Barzilai, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **23**, 1809 (1981).
- ³⁴ A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
- ³⁵ T. Furubayashi and I. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **79**, 6258 (1996).
- ³⁶ S. Honda, T. Okada, and M. Nawate, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 153 (1997).
- ³⁷ Y. H. Huang, J. H. Hsu, and J. W. Chen, *IEEE Trans. Magn.* **33**, 3556 (1997).
- ³⁸ P. Sheng and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 34 (1973).
- ³⁹ P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- ⁴⁰ B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
- ⁴¹ J.S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- ⁴² S. Takahashi and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1758 (1998).
- ⁴³ J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- ⁴⁴ 薬師寺啓、修士論文 (1997).
- ⁴⁵ S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2799 (1998).
- ⁴⁶ S. Takahashi and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1758 (1998).
- ⁴⁷ S. Mitani, K. Takanashi, K. Yakushiji, and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.* **83**, 6524 (1998).
- ⁴⁸ S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2799 (1998).
- ⁴⁹ K. Ono, H. Shimada, S. Kobayashi, and Y. Ootuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3449 (1996).
- ⁵⁰ K. Ono, H. Shimada, S. Kobayashi, and Y. Ootuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2369 (1996).
- ⁵¹ K. Ono, H. Shimada, and Y. Ootuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1261 (1997).
- ⁵² 中島健太郎、齊藤好昭、中村新一、猪俣浩一郎、日本応用磁気学会誌、**24**, 575 (2000).
- ⁵³ K. Nakajima, Y. Saito, S. Nakamura, and K. Inomata, *IEEE Trans. Magn.* to be appear in.
- ⁵⁴ S. Guérom, M. M. Deshmukh, E. B. Myers, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4148 (1999).
- ⁵⁵ S. Iwabuchi, T. Tanamoto, and R. Kitawaki, *Physica B* **249-251**, 276 (1998).
- ⁵⁶ H. Brückl, G. Reiss, H. Vinzelberg, M. Bertram, I. Mönch, and J. Schumann, *Phys. Rev. B* **58**, R8893 (1998).
- ⁵⁷ J. Barna's and A. Fert, *Europhys. Lett.* **44**, 85 (1998).
- ⁵⁸ J. Barna's and A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1058 (1998).
- ⁵⁹ . Martinek, J. Barna's, G. Michalek, B.R. Bulka, A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, L1 (1999).
- ⁶⁰ K. Majumdar and S. Hershfield, *Phys. Rev. B* **57**, 11521 (1998).
- ⁶¹ J. Barna's and A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, L391 (1999).

-
- ⁶² A. Brataas, Yu. V. Nazarov, J. Inoue, and G. E. Bauer, *Phys. Rev. B* **59**, 93 (1999).
- ⁶³ S. Takahashi and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1758 (1998).
- ⁶⁴ X. H. Wang and A. Brataas, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5138 (1999).
- ⁶⁵ C. Karlsson and X. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3618 (2000).
- ⁶⁶ 千葉淳、三谷誠司、高梨弘毅、藤森啓安、*日本応用磁気学会誌*、**82**、23 (1999).
- ⁶⁷ H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Phys. Rev. B* **61**, 46 (2000).
- ⁶⁸ K. Takanashi, S. Mitani, J. Chiba, and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.* **87**, 6331 (2000).
- ⁶⁹ W. Chen, H. Ahmed, and K. Nakazato, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3383 (1995).
- ⁷⁰ T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, and B. F. G. Johnson, *J. Appl. Phys.* **82**, 696 (1997).
- ⁷¹ T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, and F. G. Johnson, *J. Appl. Phys.* **82**, 696 (1997).
- ⁷² A. S. Cordan, A. Goltzené, Y. Hervé, M. Mejias, C. Vieu, and H. Launois, *J. Appl. Phys.* **84**, 3756 (1998).
- ⁷³ H.-O. Müller, M. Boero, J. K. Vincent, J. C. Inkson, H. Mizuta, and P. A. Mulheran, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1634 (1999).
- ⁷⁴ E. M. Ford and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 421 (1999).

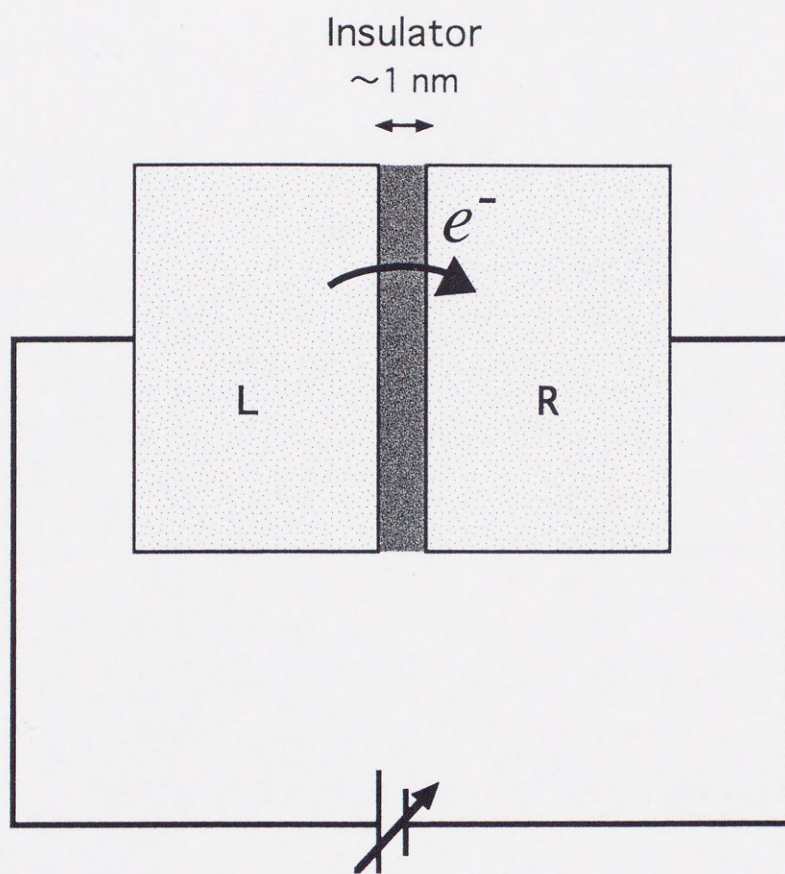
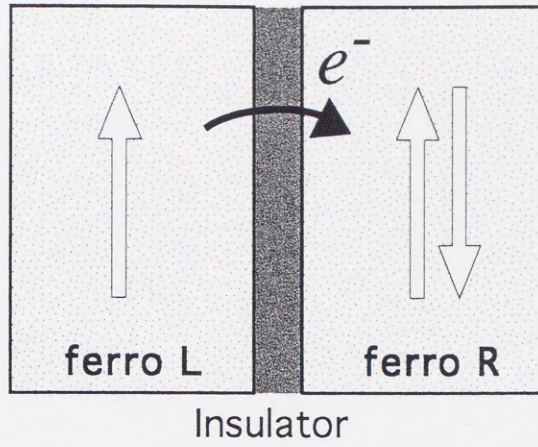
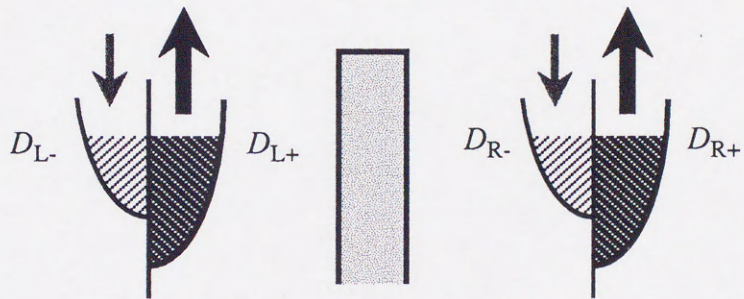


図1-1 トンネル接合の模式図



Parallel
 $G_P \propto (D_{L+}D_{R+} + D_{L-}D_{R-})$



Anti-Parallel
 $G_{AP} \propto (D_{L+}D_{R-} + D_{L-}D_{R+})$

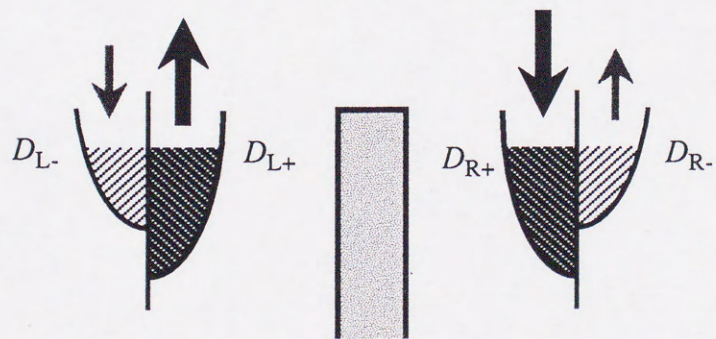


図1-2 強磁性トンネル接合の模式図及び各磁化状態におけるコンダクタンスの説明図

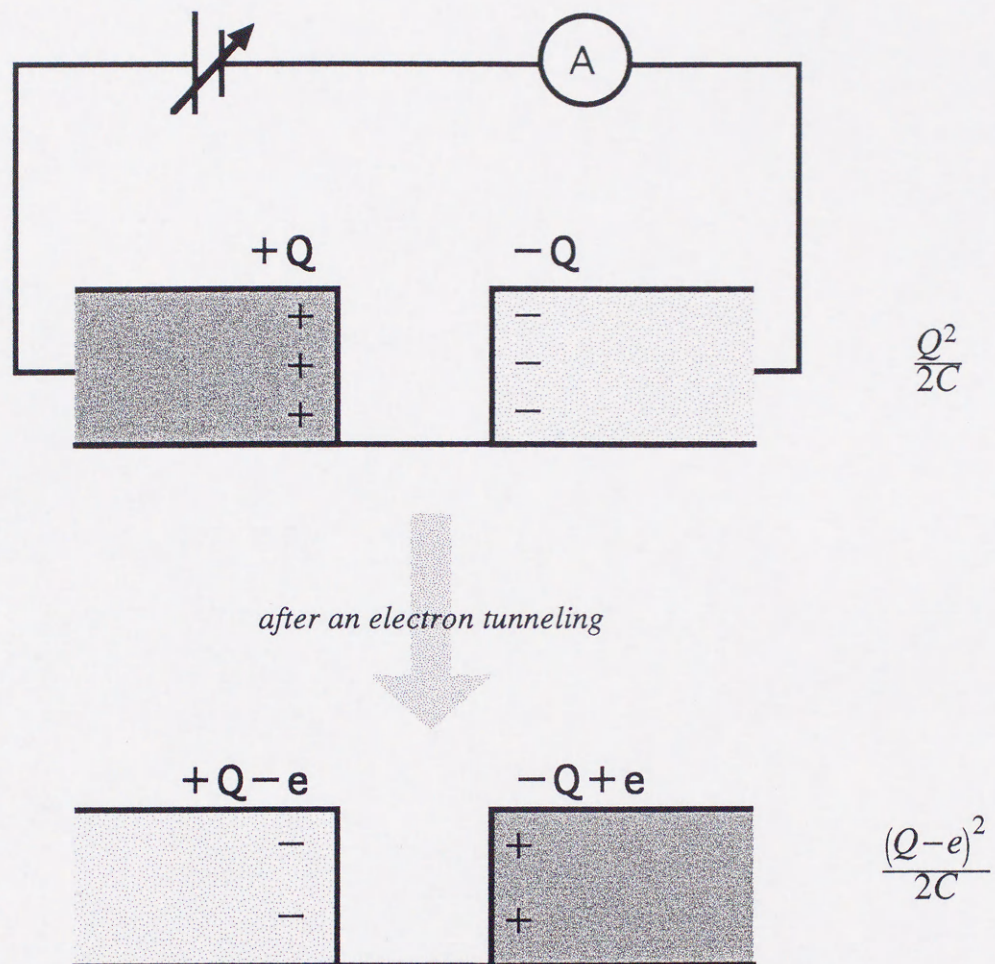


図1-3 微小単一接合の模式図および $k_B T \ll E_C$ において電子1個のトンネリング前後で変化した静電エネルギーの説明図

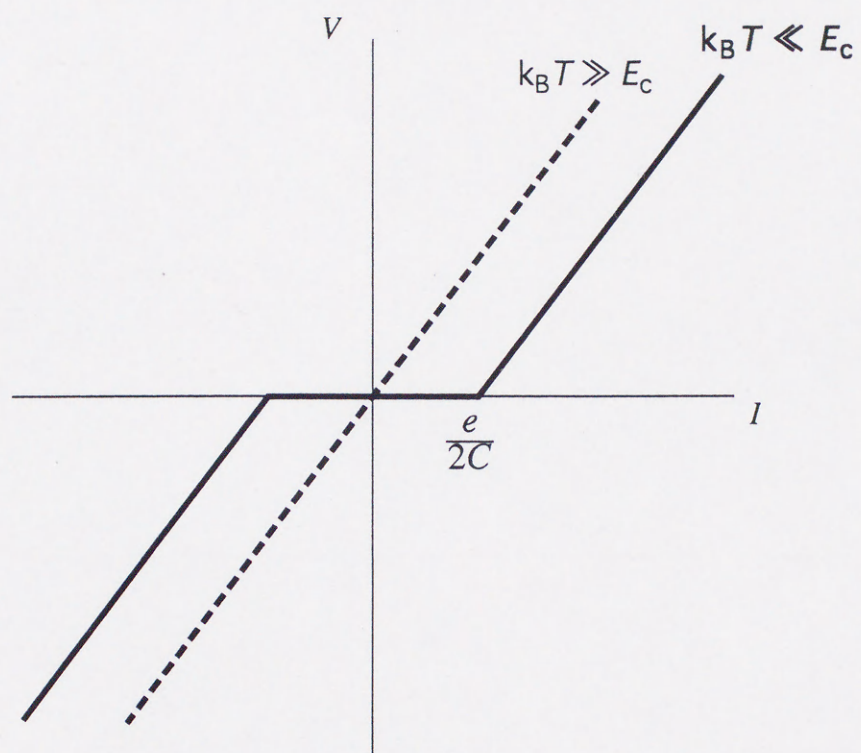
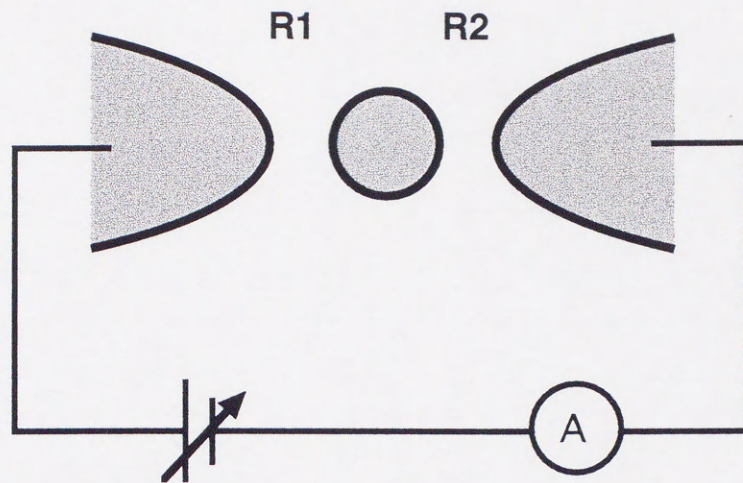


図1-4 微小単一接合における電流電圧特性
 $k_B T \ll E_c$ の場合 (実線) クーロンブロッケイド領域が現れる

(a)



(b)

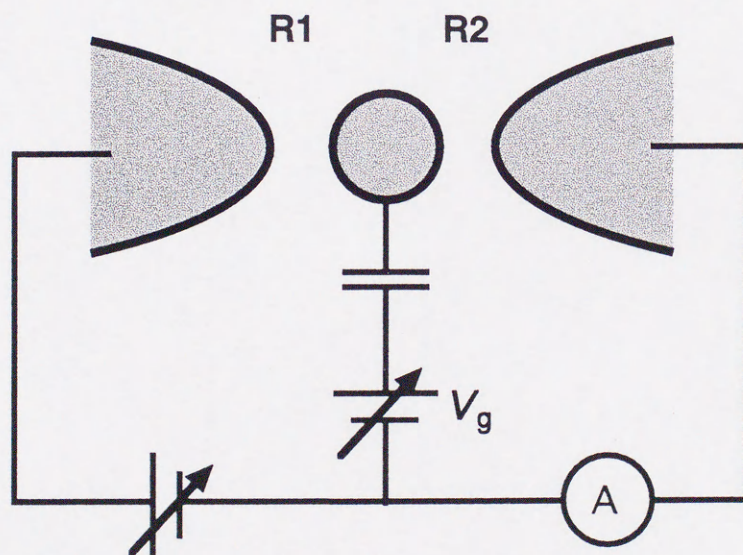
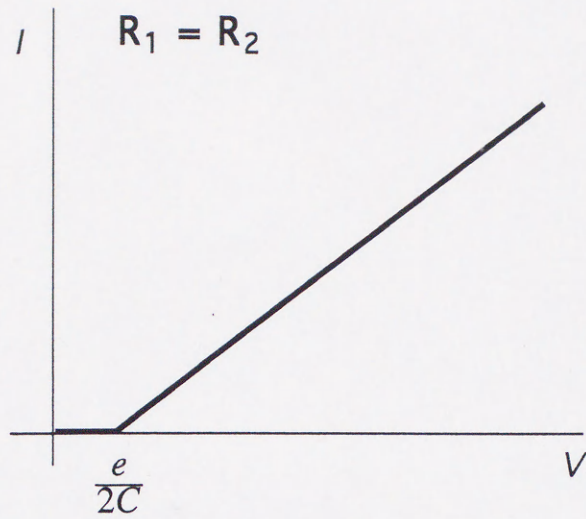


図1-5 (a)電極間に孤立電極を配した2重SET接合の模式図
(b)ゲート電極を付加し孤立電極の電位を操作できるようにした場合

(a)



(b)

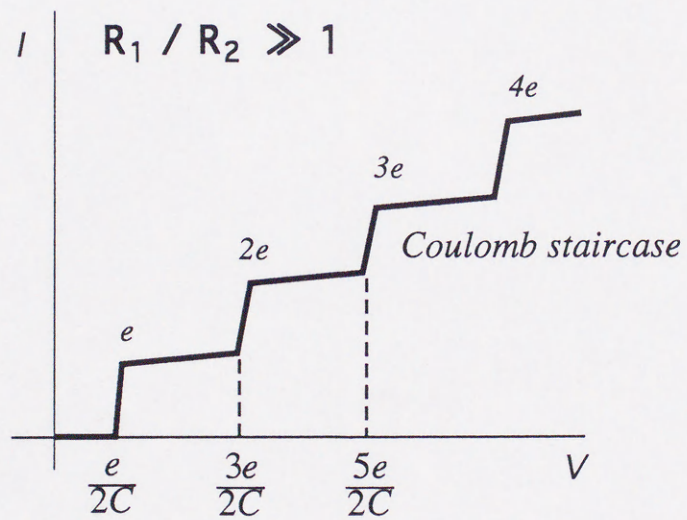


図1-6 2重SET接合における電流電圧特性
(a)コンダクタンスのボトルネックが無い場合
(b)ボトルネックが付加された場合

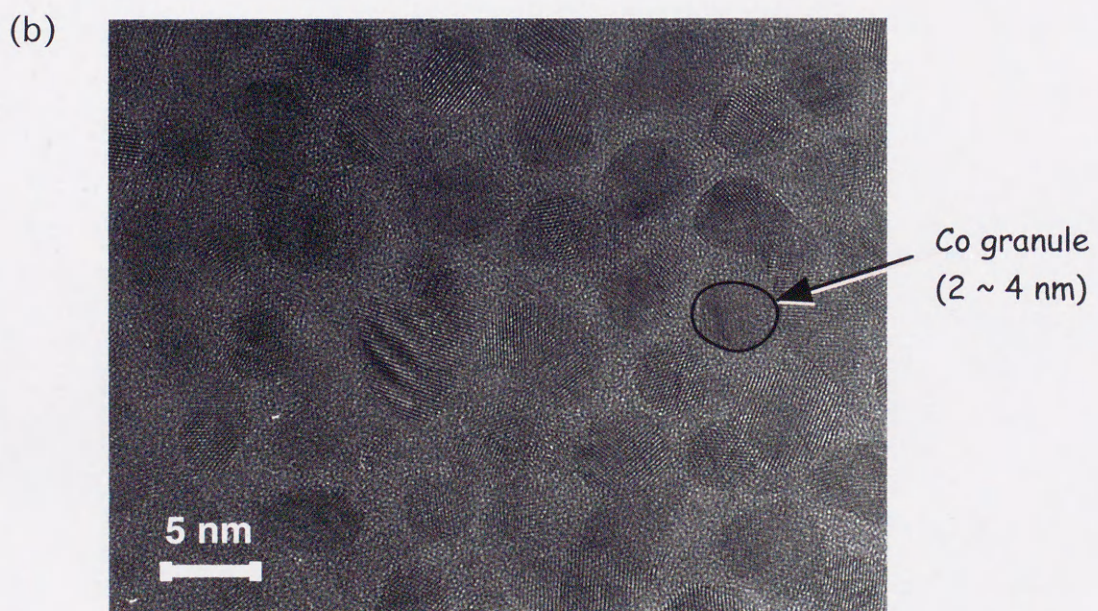
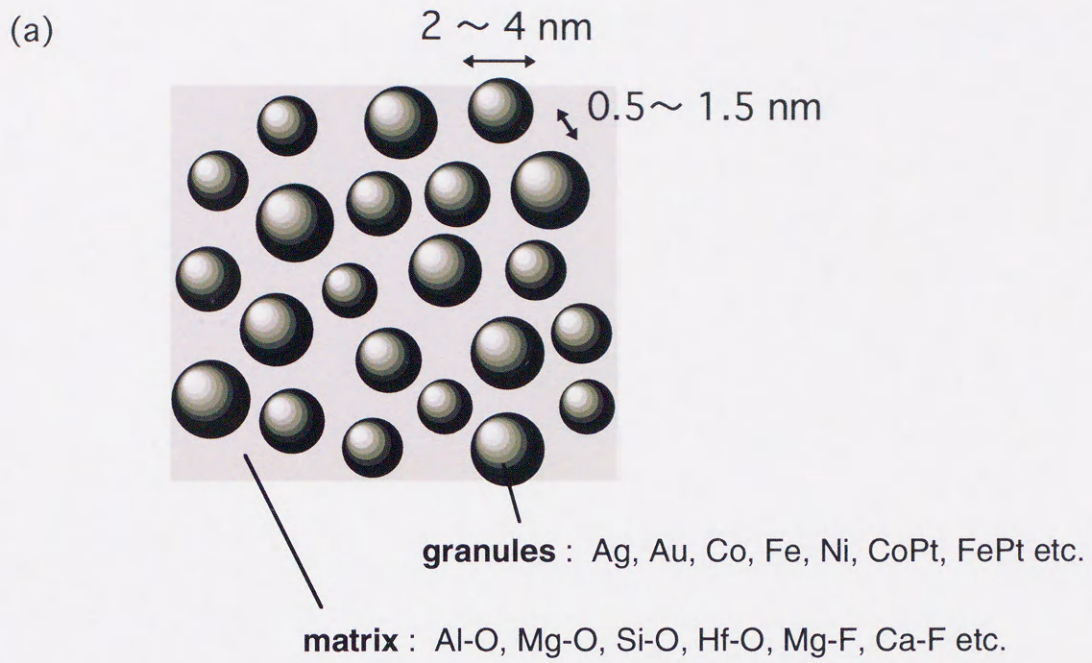


図1-7 (a)金属-非金属グラニューラー構造薄膜の模式図
(b)CoAlO薄膜の高分解能電子顕微鏡 (HREM) 像

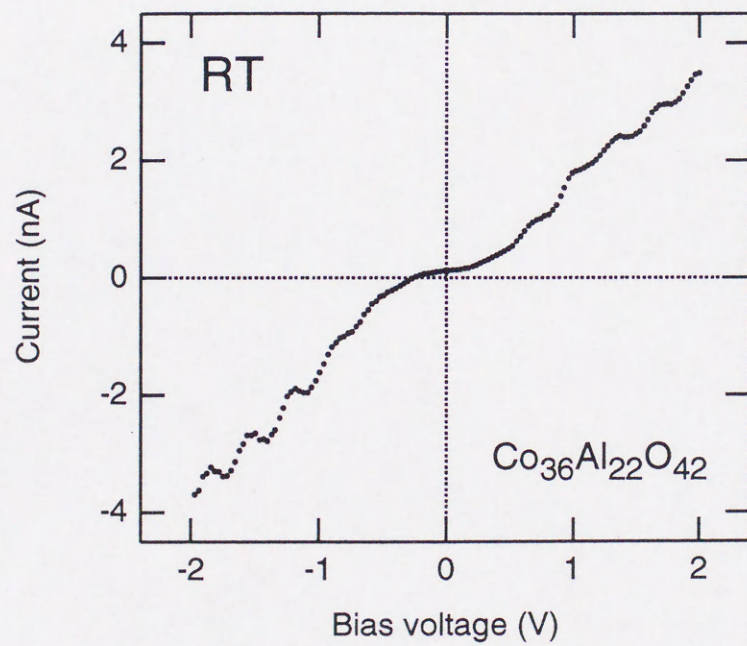
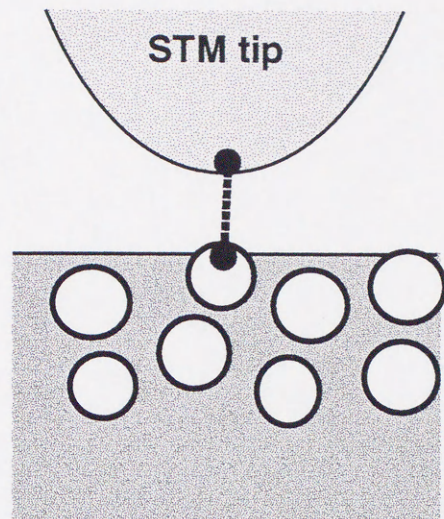


図1-8 CoAlO 薄膜においてSTMを用いて測定した電流電圧特性 (室温)

第2章 実験方法

2-1 試料構造

試料の基本構造はソース・ドレイン電極間に CoAlO 薄膜を配置した構造とし、CoAlO 薄膜においてトンネリングパスが制限されるように、集束イオンビーム(FIB)による微細加工を施した。試料は構造の異なる 3 種類を作製した。1 種類目は CoAlO に直接 FIB によって細線状に微細加工した“グラニューラー細線試料”、2 種類目は先の尖った電極同士を狭いギャップを隔てて突き合わせ、そのギャップに CoAlO 薄膜を埋め込んだ“ナノブリッジ構造試料”、3 種類目は微小な接合面積を有する電極/CoAlO/電極の 3 層サンドイッチ構造とした“微小 CPP 構造試料”、である。各構造における電極には NbZrSi を用いた。NbZrSi 薄膜はアモルファス合金であるため FIB による加工の際に加工性が良好である。なお微小 CPP 構造では一部試料に於いて電極に Co および CoAl を用いた。また微小 CPP 構造試料では、絶縁層として Al_2O_3 を用いた。本章では電極、CoAlO 薄膜および絶縁層の各薄膜の成膜方法と FIB 装置の概要、そして伝導特性、磁気抵抗特性、磁化特性の測定方法および組成分析方法について述べる。個々の試料の作製プロセスについては、グラニューラー細線試料は第 4 章、ナノブリッジ構造試料は第 5 章、微小 CPP 構造試料は第 6 章において述べる。

2-2 成膜方法および微細加工方法

2-2-1 薄膜成膜方法

CoAlO 薄膜は rf マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製: MUE-800C1) を用いて成膜した。装置の概要図を図 2-1 に示す。真空排気装置には排気速度 800 l/sec のターボ分子ポンプ(TMP)を用いている。成膜室内の到達真空度は約 8 時間排気で 3×10^{-7} Torr 程度である。ベーキングは特に行っていない。真空度の読みはイオンゲージにより行った。

成膜時の条件は以下の通りである。ターゲットには $Co_{75}Al_{25}$ 合金を用い、酸素混合 Ar ガスを導入し酸素反応スパッタを行った。ガスラインは純 Ar ガス導入ラインの他に $Ar+20\%O_2$ 混合ガスの導入ラインのあわせて 2 系統を設けた。混合ガス中の酸素の混合比を調整することにより膜組成の制御が可能である。各導入ラインの途中にはマスフローコントローラ(Mass flow controller: MFC)があり、目的の酸素の混合比となるように各 MFC の設定値を決めた。この MFC ではガスの流量を 0.1 sccm を最小単位として、0~10.0 sccm の範囲で制御できる。成膜時の流量は 2 系統あわせて 10 sccm とした。CoAlO 薄膜の特徴として、比抵抗のガス中酸素混合比への依存性が図 2-2 に示す

ような幅広いプラトー領域を持つことが知られており、ターゲット条件が同一の場合では多少酸素混合比が変化しても膜組成にはほとんど影響は表れない。従って成膜された CoAlO 薄膜の膜組成の再現性は良好である。スパッタは、到達真空度 3×10^{-7} Torr 以下において、高周波投入電力 100 W、スパッタガス圧 1 mTorr、ターゲット基板間距離 105 mm の条件下で行った。スパッタガス圧はゲートバルブの開度により調整した。スパッタ時の基板は水冷した。

NbZrSi 薄膜は rf マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製: PP-800C) を用いて成膜した。装置の概要を図 2-3 に示す。PP-800C は試料取り出し部に O リングを用い、真空排気装置には排気速度 210 l/sec の TMP を用いている。成膜室内の到達真空度は約 6 時間排気で 3×10^{-7} Torr 程度である。ベーキングは特に行っていない。真空度の読みはイオンゲージにより行った。ターゲットは、Nb ターゲット上に 10 mm \times 10 mm の Zr および Si チップを置いた複合ターゲットとした。スパッタガスは純 Ar とした。到達真空度 3×10^{-7} Torr 以下において、ゲートバルブ全開時のスパッタガス圧が 1 mTorr となるように MFC でガス流量を調整し、高周波投入電力 100 W、ターゲット基板間距離 75 mm の条件でスパッタした。スパッタ時の基板は水冷した。

Co 薄膜は超高真空 rf マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製) を用いて成膜した。超高真空装置のためメインチャンバーの他に予備室を有する。試料ははじめ取り出し口より予備室に導入され、 5×10^{-5} Pa 程度まで真空排気した後に搬送棒でメインチャンバーへ送られる。メインチャンバーの真空度は常時 5×10^{-10} Torr 以下に保たれている。予備室の真空排気装置は排気速度 50 l/sec の TMP であり、メインチャンバーへ試料を搬送可能な上記真空度まで 2 時間程度で達する。メインチャンバーの真空排気には排気速度 1050 l/sec の TMP が用いられている。チタンゲッターポンプも備えている。ベーキングはターゲット交換時などメインチャンバーを大気開放したとき以外の通常時は行わない。真空度の読みはイオンゲージとダイヤフラムゲージによって行った。スパッタはガス圧 1 mTorr、高周波投入電力 150 W、の条件で行った。スパッタガスは純 Ar とした。ガス圧 1 mTorr は MFC でガス流量を 14 sccm に調整することで得た。スパッタ時に基板を 10 rpm の速度で回転させた。成膜した Co 薄膜は通常は多結晶であり結晶配向性は基板表面の状態に敏感である。膜表面の平坦性の改善を期待して基板に熱酸化 Si 基板を用い成膜前に熱処理を施した。熱処理は 450°C で 30 分行った。昇温、降温速度は 20°C/min である。熱処理後、基板温度モニターの表示温度が室温 (約 24°C) に戻って 4 時間以上経過後スパッタした。

CoAl 薄膜は、CoAlO と同装置においてスパッタガスを純 Ar とした以外は CoAlO と同条件にてスパッタ成膜した。

Al₂O₃ 薄膜は rf マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC 社製: PP-800C) を用いて成膜した。装置の概要は 2-2-2 項で述べたとおりである。到達真空度 3×10^{-7} Torr 以下において、ゲートバルブ全開時のスパッタガス圧が 1 mTorr となるように MFC でガス流量を調整し、高周波投入電力 100 W、ターゲット基板間距離 75 mm の条件でスパッタした。スパッタ時の基板は水冷した。

2-2-2 微細加工方法

微細加工はセイコーインスツルメンツ社製集束イオンビーム(focused ion beam : FIB)装置 SMI-9200 を用い、FIB エッチングにより行った。装置の概略を図 2-4 に示す。イオン光学系は、液体金属 Ga イオン源、コンデンサーレンズ、対物レンズ、アパーチャ（可動絞り）からなる。Ga⁺イオンビームの加速電圧は 30 kV である。先端の尖ったイオン源から引き出された Ga⁺イオンビームは静電レンズ群によって集束され、集束イオンビームとなって試料室の試料表面を走査する。このとき試料表面ではイオンビームによるスパッタエッチング現象が起きる。また金属ガス銃を装置に加え、ガスを試料に吹き付けつつ FIB を照射すると、その照射範囲に選択的に金属膜が形成される。これを FIB-CVD(chemical vapor deposition)という。本研究で用いた FIB 装置では W(CO)₆ 源による W 膜の形成ができる。FIB 装置の特徴として、リソグラフィ工程が不要な微細加工とその際のドライエッチング、そしてビーム径の微小さに基づく 10nm 以下の超微細加工が可能であることが挙げられる。また装置には 2 次電子検出器がついており、2 次電子像（イオン顕微鏡像：SIM(scanning ion microscopy)像）によるエッチング部分およびデポジション部分のその場観察をすることができる。イオン源はイオンポンプにより、試料室は TMP により真空排気される。試料室の真空度が 5×10^{-7} Torr 以下において FIB エッチングおよび FIB-CVD を行う。

ビーム径はアパーチャ（5 段階：0～4）とプローブ電流により決定される。アパーチャを絞るほどビーム径は小さくなる。プローブ電流は高(HI)と低(LO)が選択できる。アパーチャが同じ時、電流モード（current mode）が LO の方がエッチングレートは低く、ビーム径も小さい。アパーチャを最も絞り、電流モードが LO のとき（Ap.4, LO）、この装置の最小ビーム径 7 nm が得られる。このように、アパーチャと電流モードの組み合わせで荒削りから仕上げ加工まで段階を経た加工をすることができる。アパーチャと電流モードの組み合わせによるビーム径の一覧を表 2-1 に示す。FIB のビーム強度分布はスポットの中心部ではガウス分布をし、ピーク強度の数 10 分の 1 以下の強度になる周辺部では指数関数分布をしている。加工設計領域を超えた近傍においてもビームによるイオン損傷や熱損傷を受ける。

表 2-1 アパーチャと電流モードの組み合わせによるプローブ電流とビーム径

Aperture	Current mode	Probe current	Beam diameter
4	LO	1.0 pA	7 nm
3	LO	3.6 pA	18 nm
3	HI	80.0 pA	46 nm
2	HI	320.0 pA	54 nm
1	HI	1.3 nA	92 nm
0	HI	3.8 nA	320 nm

2-3 伝導特性および磁気抵抗特性の測定

2-3-1 直流 4 端子法による伝導特性および磁気抵抗特性の測定

微細加工前の CoAlO 薄膜試料およびグラニューラ細線試料の伝導特性および磁気抵抗特性は直流 4 端子法により測定した。装置の概要は以下の通りである。電源には直流電流/バイアス電圧を発生させることができる R6142 (ADVANTEST 社製) を用いた。バイアス電圧は ± 12 V の印加が可能である。電圧計にはマルチメータ HP34401A (HEWLETT PACKARD 社製) を用いた。電流の測定は測定系に直列に $1 \text{ k}\Omega$ の標準抵抗を接続し、標準抵抗の両端にかかる電圧の参照により行った。その電圧測定にはナノボルトメータ HP34420A (HEWLETT PACKARD 社製) を用いた。HP34420A の電圧分解能は最大 10^{-10} V (0.1 nV) である。精度の高い電圧測定を行うためには積分時間を多くとる方法が有効である。積分 A/D コンバータにおいて積分技法を用いると入力の直流信号に伴う電源ノイズ (ノーマルモードノイズ) を排除することができる。積分時間は電源周波数 (50 Hz) を基準とした NPLC (Number of Power Line Cycles) と呼ばれるパラメータで指定できる。例えば NPLC = 25 ならば積分時間は 0.5 秒 (= 25 / 50) である。測定時はシグナル/ノーマルモードノイズ比が公称 105 dB 以上得られる NPLC = 100 とした。HP34420A は $1 \text{ k}\Omega$ の標準抵抗と組み合わせ、電流の最大分解能 10^{-13} A (0.1 pA) の測定が可能である。このとき有効数字 4 桁をとると実効的には 1 nA 程度を限界とする測定レベルが得られる。以上の測定装置は GPIB ラインを介して PC9801 の BASIC プログラムにより制御した。

磁気抵抗特性 (TMR) の測定は、電磁石により $\pm 12 \text{ kOe}$ の磁場を印加し上記の測定装置を用いて行った。磁場の大きさはホールセンサーの電圧を換算表にて換算して求めた。TMR は磁化の向きがランダム状態すなわちゼロ磁場の抵抗値 ρ_0 を基準とし、抵抗値の変化 $\Delta\rho$ を ρ_0 で割った値 $\Delta\rho/\rho_0$ と定義とした。

室温以外の温度における測定は、77 K および 4.2 K において行った。前者は液体窒素、後者は液体ヘリウムの中へ試料を浸すことにより目的の温度を得た。

2-3-2 直流 2 端子法による伝導特性および磁気抵抗特性の測定

ナノブリッジ構造試料および微小 CPP 構造試料の測定は直流 2 端子法¹ により行った。これらの試料の測定を行った温度は主に 4.2 K である。第 1 章の(1-10)式によると金属-非金属グラニューラ一構造薄膜の比抵抗は強い温度依存性を示し、4.2 K では非常に高い抵抗値となることが示唆される。例として、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ の比抵抗の温度依存性 (第 3 章にて詳細を述べる) から 4.2 K における比抵抗を求めると $10^{14} \mu\Omega\text{cm}$ 程度と見積もられる。この値から、例えば幅 100 nm、高さ 100 nm、長さ 100 nm の試料の抵抗値を求めると $10^{13} \Omega$ ($10 \text{ T}\Omega$) 以上の値となる。この抵抗値における電流は微小である。1 V のバイアス電圧印加時にはわずか 10^{-13} A (0.1 pA) しか電流が流れず、直流 4 端子

法の測定装置では精度の良い測定が全くできない。

このような高抵抗低電流試料の測定に際しては、電流が微小であるためノイズの低減が重要であり、また試料抵抗が基板と同等程度になることから漏れ電流への対策が求められる。このような試料測定時の悪影響は、対策を施した直流 2 端子法を用いることで相当のレベルまで軽減することができる。本研究では電流測定装置としてエレクトロメータ 6514 (KEITHLEY)を用い、図 2-5 に示すようなノイズの影響を考慮した設計の測定系において測定を行った。図 2-5(a)は測定系の概略を示す。(b)はその測定系の等価回路を示す。測定は主に 4.2 K において行ったため、試料及び試料室をガラスデュワーに汲んだ液体ヘリウム中に浸した。試料棒先端に試料室があり、その内部は図 2-6 に示すように試料ステージと端子、および試料棒へ延びるケーブルが配されている。試料室から延びるケーブルは試料棒内部を通り、試料棒上部端子から 2 系統のケーブルによって KEITHLEY6514 およびバイアス電圧電源 R6142 に接続される。KEITHLEY6514 および R6142 は PC と GPIB ケーブルを介して接続され、PC からの遠隔操作と PC へのデータ送信がなされる。

次に高抵抗低電流測定において精度良く測定するために非常に重要なノイズ対策について述べる。ノイズには、測定室のあらゆる物質と試料との間に発生する浮遊容量、電灯線やアースを伝わるショットノイズやコモンモードノイズ、蛍光灯やコンピュータなどから空間を伝わって試料へ届く電磁波など、非常に多くの因子が考えられる。これらの影響を全て排除することは無理だが対策を講じることにより低減させることができる。まず、KEITHLEY6514 には端子が 3 つあり、端子は入力 HI、LO およびシャシーグラウンドである。電流測定はこれら端子からの低雑音 3 重同軸ケーブルを接続して行う。HI、LO はエレクトロメータの入力電圧端子である。シャシーグラウンドは HI、LO の電位の基準電位であり、3 重同軸ケーブルの一番外側の層を伝わり内部の HI、LO 同軸ケーブルをシールドするとともに、それらに常に安定した基準電位を与える。シャシーグラウンド電位はほぼアースの電位と同じであるが、基準電位を得るために直接アース接地しないのは、アース電位が他の機器と共用されることにより多くのノイズを含むためである。電源 (ADVANTEST R6142)から試料棒上部の端子までは同軸ケーブルを用いることで、外部電磁場環境によるノイズを抑えた。同軸ケーブルおよび 3 重同軸ケーブルは金属製アングルに固定させることでアングルとの静電容量を一定にし、アングル以外の物質と浮遊した静電容量を生じさせないようにした。

試料棒上部端子より試料ホルダまでは間隙をできるだけ少なくした金属シールドシャシーで覆い、外部からの電磁波の影響を抑えた。シャシーは KEITHLEY6514 のシャシーグラウンド端子から 3 重同軸ケーブルの最外層を伝って接続され、シャシー内部から 3 重同軸ケーブル内の入力 HI、LO ケーブルを経て KEITHLEY6514 に至るまで、全て等しく安定したシャシーグラウンド電位を基準とするようにした。試料棒上部端子から試料ステージまでは、全てのケーブルを間隙が無くシャシーと等電位である管状の試料棒内部に通した。

試料ステージ付近について述べる。模式図を図 2-6(a)に示す。試料ステージは銅を用いてプレート状のものを作製し、試料棒に絶縁体をアダプターとして取り付けた。従って、試料棒、シャーシからは電氣的に宙に浮いている。接続ターミナルはステージ上には設けず、絶縁体アダプター上に設置した。ステージ全体は図 2-6(b)に示すようなねじ込み式のカバーに覆われ、一体化したシャーシにシールドされる。通常、電磁波シールドは完全に密閉するような構造でなければならないが、本研究では試料を液体ヘリウムへ直接浸す必要があるため図のような導波管を設けた。導波管の長さを l cm、直径を d cm としたとき、遮蔽周波数 f は $f = 2.7 \times 10^9 / d$ Hz、導波管内の減衰率 s は $s = 32 \times l / d$ dB と表される²。作製した導波管の寸法は $l = 1.5$ cm、 $d = 0.3$ cm であり、 $f = 9 \times 10^9$ Hz、 $s = 160$ dB となる。減衰率が非常に大きいためノイズの侵入による影響はほとんどないと考えられる。

エレクトロメータの基本回路を図 2-7 に示す³。エレクトロメータを用いると、内部抵抗による電圧降下 (voltage burden : V_{burden}) の影響や絶縁体基板などを流れる漏れ電流 (シャント電流) の影響を小さくすることができる。まず voltage burden による電流値の誤差について述べる。例えば、バイアス電圧が 1V、試料抵抗が 50k Ω の場合の電流値を測定するときを考える。もし V_{burden} がゼロならば電流値は $1 \text{ V} / 50 \text{ k}\Omega$ から 20 μA である。ところが、一般のデジタルマルチメータの測定に用いられるシャント方式では V_{burden} が例えば 200 mV と大きい。この場合電流値は $(1 \text{ V} - 0.2 \text{ V}) / 50 \text{ k}\Omega$ より 16 μA となり 20% の誤差 (burden error) を生じる。一方、エレクトロメータでは図 2-7 に示したフィードバック方式を用いており、 V_{burden} はエレクトロメータの出力電圧 (最大で 200 mV ないし 2 V) をアンプのゲイン ($10^4 \sim 10^6$) で割った値なので、mV 以下のオーダーとなる (KEITHLEY 6514 の場合は $< 2 \text{ mV}$)。KEITHLEY 6514 ではさらに図 2-7 に示したように V_{burden} をキャンセルするための V_{offset} が設定されており、常に $V_{\text{burden}} - V_{\text{offset}}$ が 10 μV 以下に保たれる。このとき、バイアス電圧が 1 V、試料抵抗が 50 k Ω の電流値は $(1 \text{ V} - 0.00001 \text{ V}) / 50 \text{ k}\Omega$ より 19.9998 μA となり誤差は 0.001% 以下にとどまり、実際の値に非常に近い精度の良い測定ができる。

次に基板へのシャント電流による電流値の誤差について述べる。例えば、抵抗が R 、基板の抵抗 R_L が $10^{10} \Omega$ (10 G Ω) の試料においてバイアス電圧を 10 V 印加し、電流測定する場合を考える。まず図 2-8(a)に示すような単純な直流 2 端子法では、10 V のバイアス電圧が試料 R と基板 R_L に並列にかかるため、エレクトロメータで検出される電流値 I は試料を流れる電流 I_R および基板を流れる電流 I_L の和 $I_R + I_L$ となる。 $I_L = 10 \text{ V} / 10 \text{ G}\Omega = 0.1 \text{ nA}$ であるから、 $I = I_R + 0.1 \text{ nA}$ となる。一方、図 2-8(b)に示すようにエレクトロメータの LO 端子を試料ステージと等電位とした測定系では、シャント電流の影響を低く抑えることができる。前述の通りエレクトロメータはフィードバック回路を用いることによって HI-LO 間の電圧 (V_{burden}) は 2 mV 以下に抑えられているため、端子から基板 (抵抗 $R_L = 10 \text{ G}\Omega$) を伝わってステージに漏洩する電流 I_L は、 $I_L = 2 \text{ mV} / 10 \text{ G}\Omega = 0.2 \text{ pA}$ と、ほとんど無視できるようになる。ステージから再び試料端子へ戻っていく電流 $I_G = 10 \text{ V} / 10 \text{ G}\Omega =$

0.1 nA も考えられるが、このときの抵抗 R_G はエレクトロメータと並列に配置されていると見なすことができるので、エレクトロメータに検出されない。

以上のノイズ対策と KEITHLEY 6514 の高精度電流測定原理により、本研究では最大測定感度 10^{-16} A (100 aA)で 10^{-13} A (100 fA)以下の電流測定が可能である。電流電圧特性の測定に際しては、バイアス電圧のスイープ範囲を予め決めておき、最初に負の最大設定バイアス電圧を印加して測定開始とともに正方向へスイープをはじめ、各バイアス電圧における電流値を KEITHLEY 6514 で読み取るサイクルと、正の最大設定バイアス電圧を終点とした。正方向へのスイープと逆方向（負の方向）へのスイープでは、ほぼ同じ結果が得られることを確認した。各バイアス電圧においては、バイアス電圧が落ち着くまで約 0.5 秒待ちその後 6 回測定した。6 回のうち最初の読みとりは捨て、5 回の平均値を電流値として出力した。積分時間は NPLC 値で 1 から 3 程度と KEITHLEY 6514 で最大測定感度が得られる値とし、測定間隔は 0.1 秒と比較的長くとった。

磁気抵抗(TMR)は、磁化の向きがランダム状態すなわちゼロ磁場の抵抗値 $R_{H=0}$ を基準とし、抵抗値の変化 $\Delta R = R_{H=0} - R_{H=10kOe}$ を $R_{H=0}$ で割った値と定義とし、無磁場中の電流電圧特性と $H = 10$ kOe の磁場印加時の電流電圧特性から見積もった。それぞれの電流電圧特性は、ゼロバイアスにおいて熱起電力やケーブル内の摩擦電流発生による電流のオフセットが不可避であり、グラフソフト上で両電流電圧特性におけるオフセット電流を見積もり、データから差し引いた上で TMR を計算した。TMR を電流 (I) 電圧 (V_b) 特性から求める場合、以下の式を用いた。

$$\text{TMR} = \frac{R_{H=0} - R_{H=10kOe}}{R_{H=0}} = \frac{\frac{V_b}{I_{H=0}} - \frac{V_b}{I_{H=10kOe}}}{\frac{V_b}{I_{H=0}}} = \frac{I_{H=10kOe} - I_{H=0}}{I_{H=10kOe}} \quad (2-1)$$

2-4 磁化測定

試料の磁化測定は超伝導量子干渉型磁力計(Superconducting Quantum Interference Device : SQUID) (QUANTUM DESIGN 社製 : MPMSr2)を用いて行った。なおこの装置は、高周波 SQUID (rf SQUID) を用いている。概略図を図 2-9 に示す。SQUID は超伝導リングとジョセフソン接合(JJ)を組み合わせて作られている。ジョセフソン接合は超伝導素子で作られたトンネル接合である。JJ に流れる電流は接合を横切る磁束に応じて正弦波的な関数で表すことができる。この関数は磁束量子(2×10^{-15} Wb)を周期として変化しているため、JJ を用いて磁化の検出器を作れば、他の方法では検出不可能な極微小磁束の検出が可能となる。この JJ を超伝導リングの途中に設けることで、リング中を貫く磁束の大きさを電流変化として検出できるようにしたのが SQUID である⁴。測定感度の面からは dc SQUID が優れているが、接合の特性を揃えなければならないという技術的な難し

さがあるために、rf SQUID が用いられることが多い。

2-5 組成分析

作製した CoAlO 薄膜についてラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS)⁵による組成分析を行った。組成分析用の試料として、Glassy Carbon (東海カーボン社 GC-20 灰分 0.2%) 上に 200~250 nm 成膜したものを別途に評価用の試料として、同条件にて作製した。RBS 法は固体物質の表面及びそこから数 μm の深さまでの化学組成と、その深さ分布や表面構造を非破壊的にかつ短時間のうちに調べるのに有効な測定法である。この方法は高エネルギーイオンビーム (核子当たり数 keV~MeV) を媒質に入射するが、その原理は弾性散乱によるエネルギー損失によって質量分析 (元素同定) を行い、非弾性散乱 (イオン-媒質電子の相互作用) によるエネルギー損失により深さの情報を得ることにある。これらの情報は全て後方散乱イオンのエネルギースペクトルの解析より得られる。また組成比についてもこのスペクトルの高さ及び幅を評価することにより情報を得ることができる。本論文に示す CoAlO 薄膜はスパッタ時の酸素混合比が 2.0% の条件で作製した 1 種類のみであり、組成は RBS 法により決定した。分析の結果、組成は 36at% Co、22at% Al、42at% O ($\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$) である。

NbZrSi 薄膜は、一般に EDS 法と呼ばれるエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive method in X-ray Spectroscopy)⁶により組成分析を行った。EDS 法では、電子顕微鏡装置等において高エネルギーの電子線を固体試料に衝突させることにより放射された固体の構成元素の特性 X 線を、エネルギー分解能の良い半導体検出器で分光することにより組成分析を行う。本研究で用いた NbZrSi 薄膜の組成は EDS 法により決定した。分析の結果、組成は 65at% Nb、15at% Zr、20at% Si ($\text{Nb}_{65}\text{Zr}_{15}\text{Si}_{20}$) である。

参考文献

- ¹ 西野治 責任編集、「電気計測」、共立出版、第 6 章 253 (1969).
- ² 岡村旭夫、「解析ノイズ・メカニズム」、CQ 出版社 (1987).
- ³ KEITHLEY 6514 説明書
- ⁴ 大塚泰一郎、「超伝導の世界」、講談社 (1987).
- ⁵ 藤森啓安、新庄輝也、山本良一、前川禎通、松井正顕編、「金属人工格子」、アグネ、第 4 章 313 (1995).
- ⁶ 東京大学物性研究所編、「物性科学事典」、東京書籍.

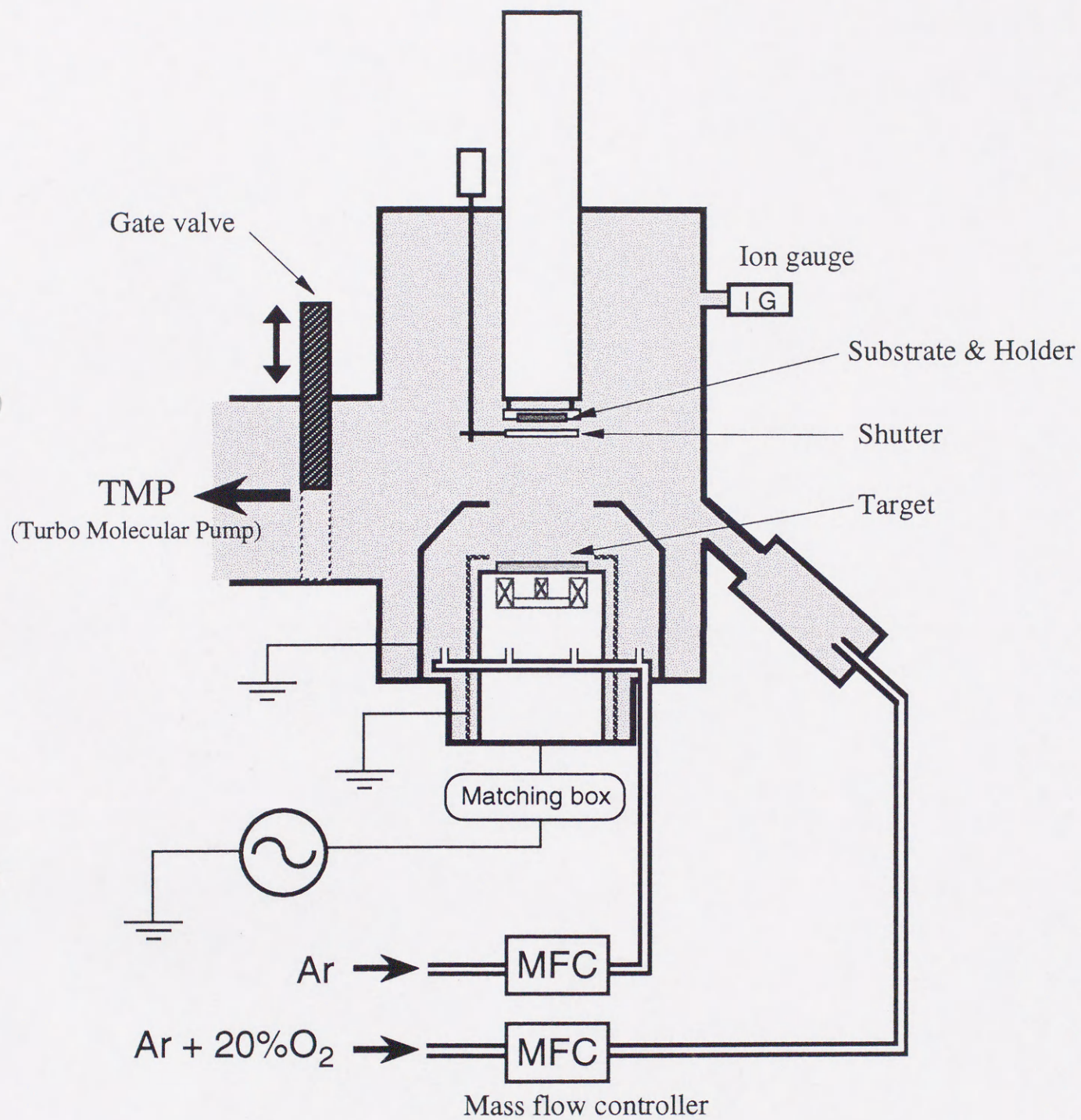


図2-1 rfマグネトロンスパッタ装置 (ULVAC MUE-800C1)概要図

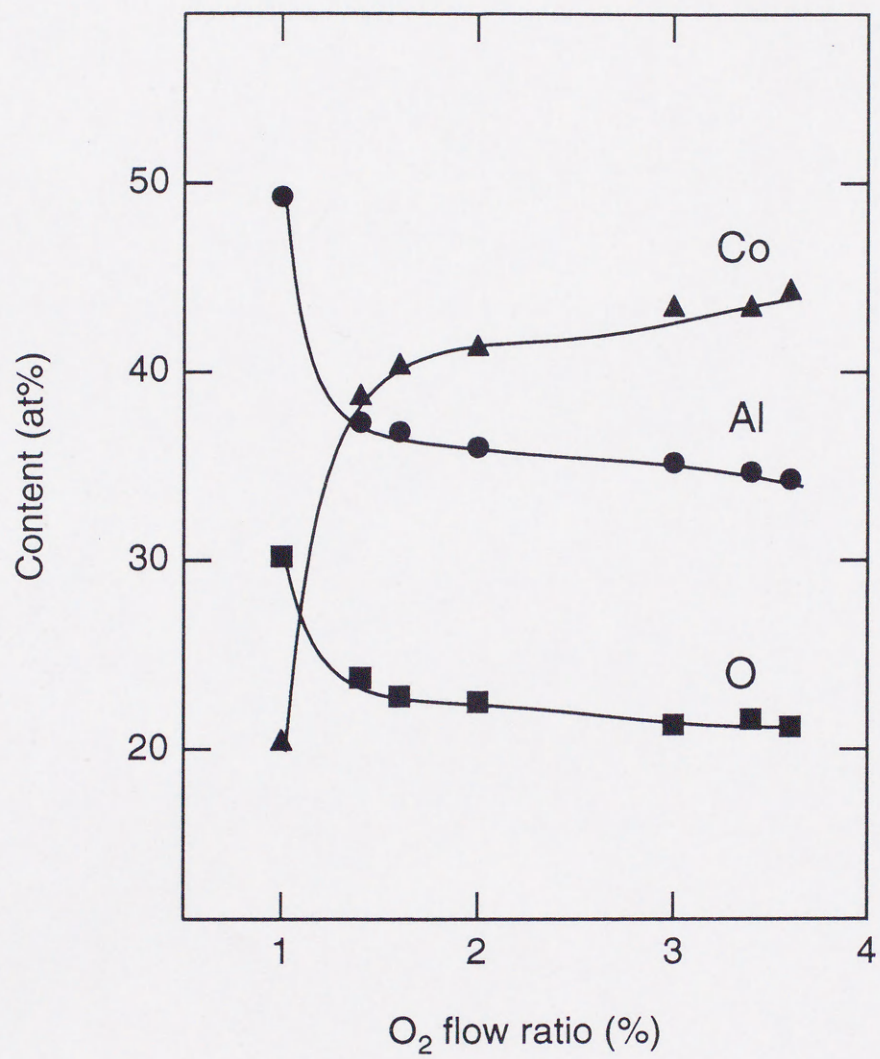


図2-2 CoAlO薄膜中各組成のスputタガス中酸素ガス混合比への依存性

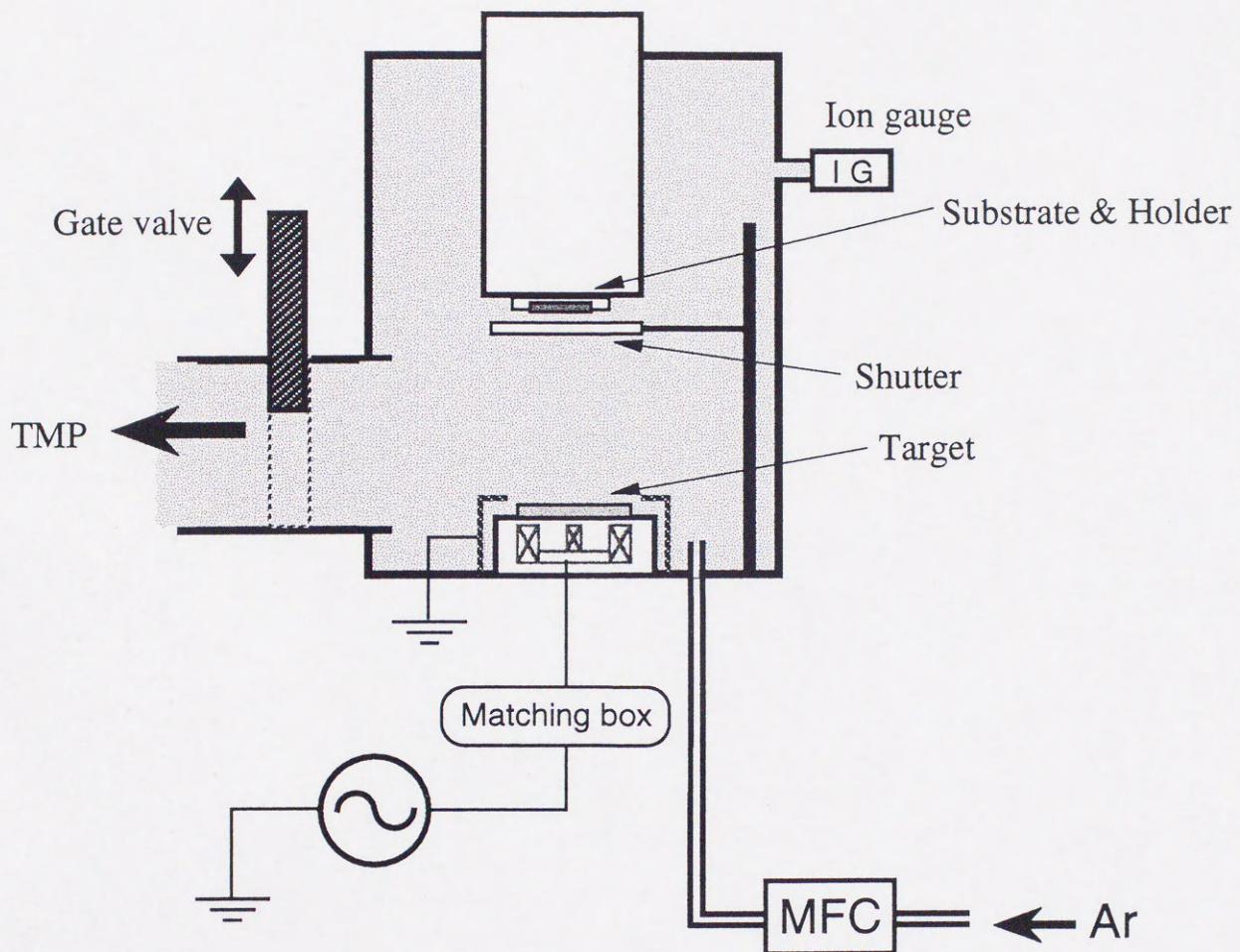


図2-3 rfマグネトロンスパッタ装置 (ULVAC PP-800C)概要図

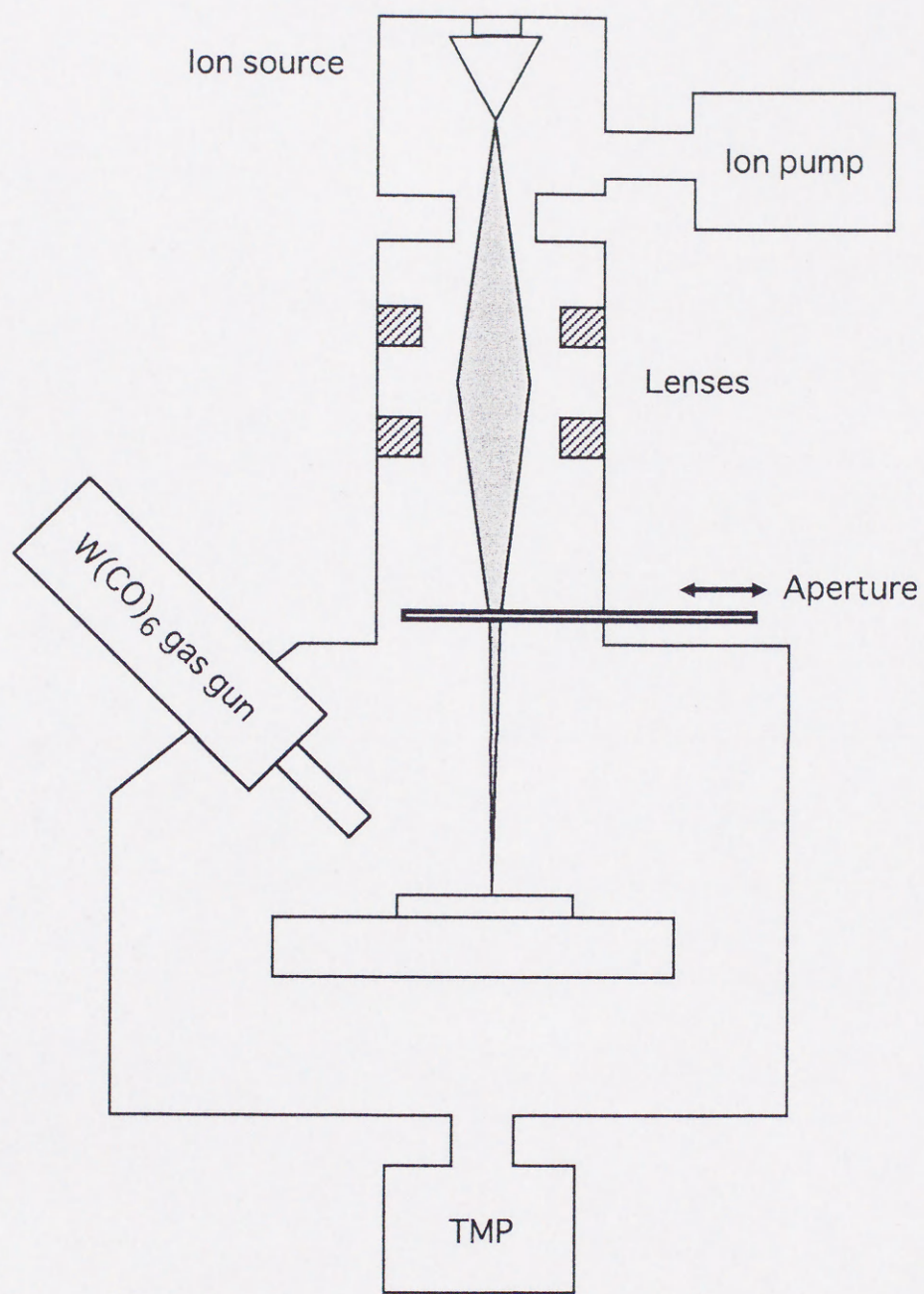


図2-4 集束イオンビーム装置 (セイコーインスツルメンツ SMI-9200)
概要図

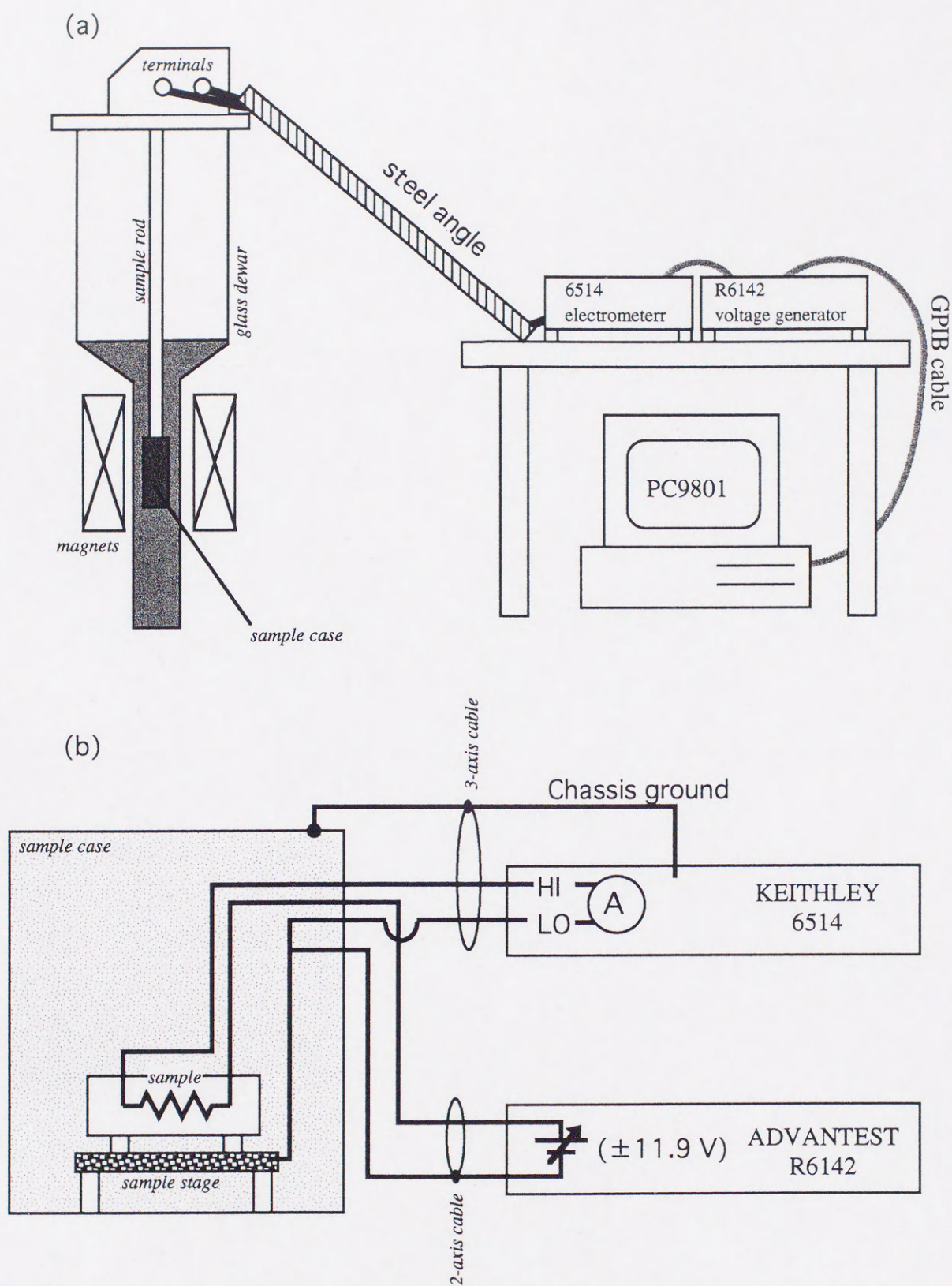


図2-5 (a)直流2端子法による伝導特性および磁気抵抗特性の測定系概略図。(b)測定系の等価回路図

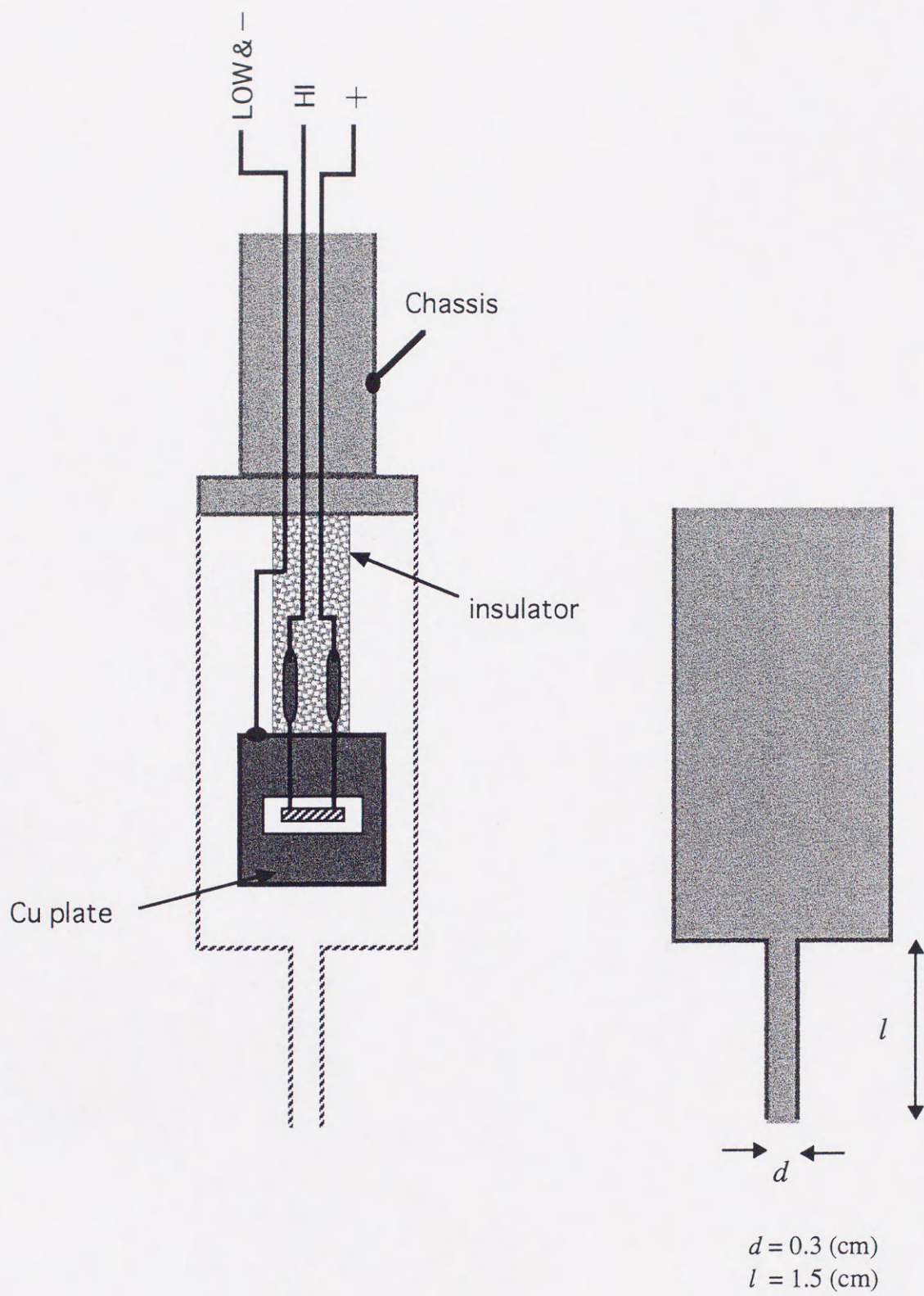


図2-6 (a) 試料ステージ付近模式図、(b) 導波管付きシールドカバー

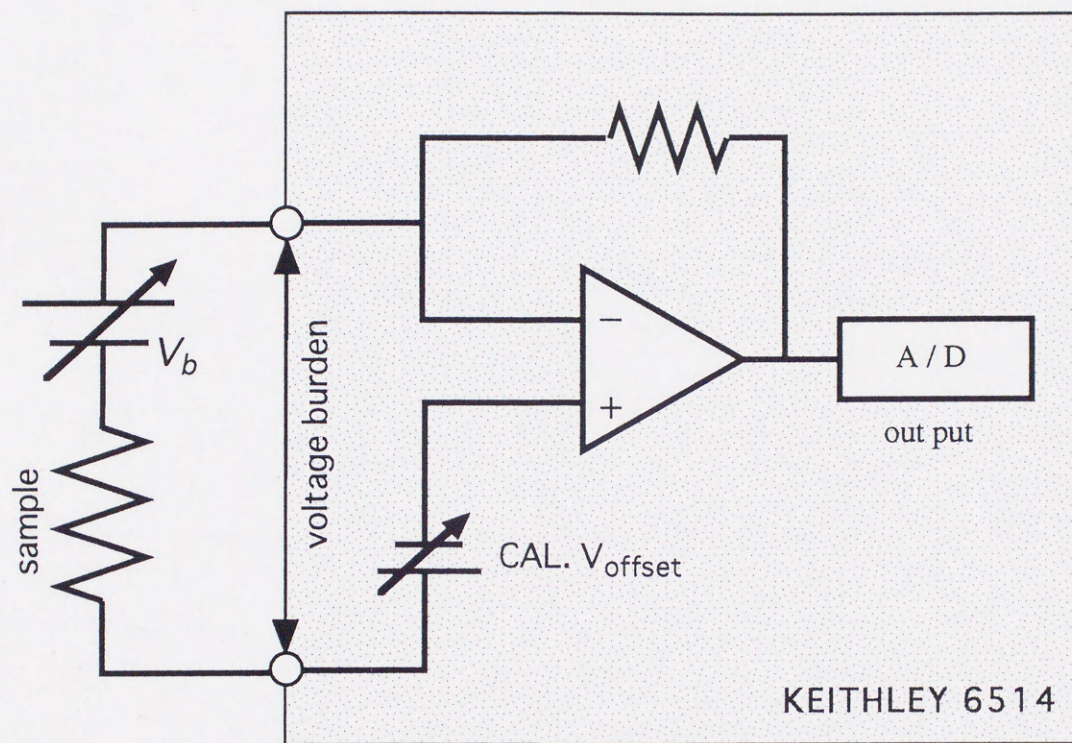
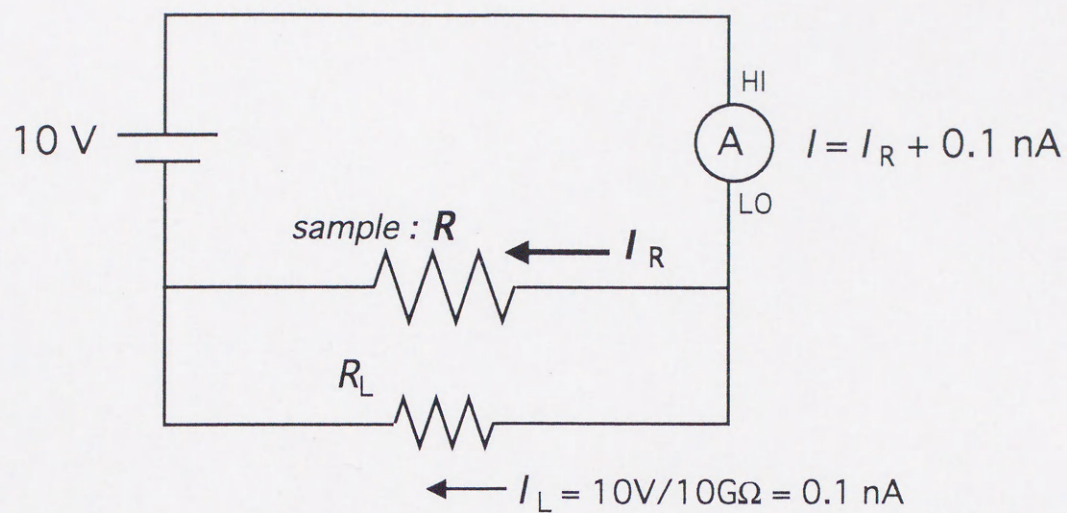


図2-7 エレクトロメータの基本回路図。CAL. V_{offset} はKEITHKEY 6514に設定されている。

(a)



(b)

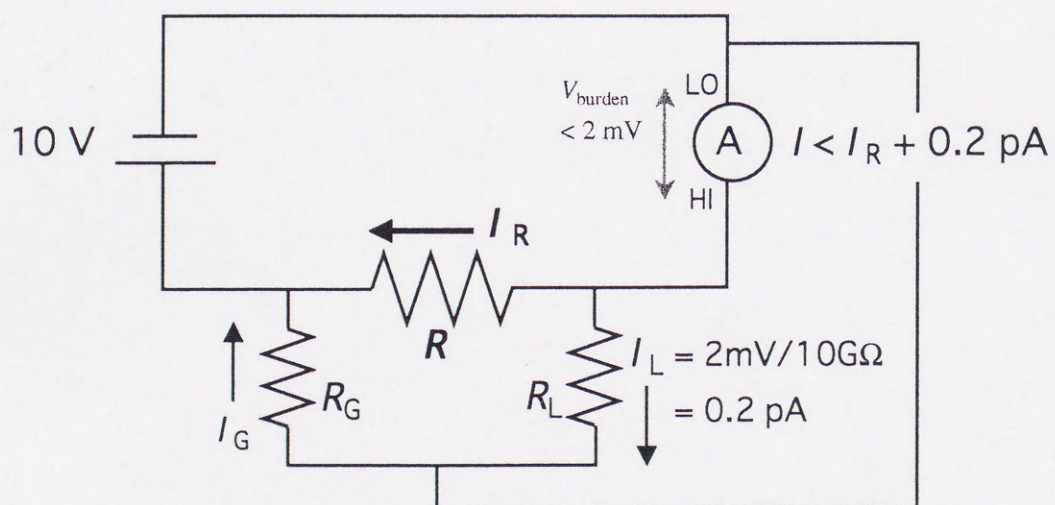


図2-8 (a)単純な直流2端子法による測定系の回路図
(b)本研究における直流2端子法による測定系の回路図

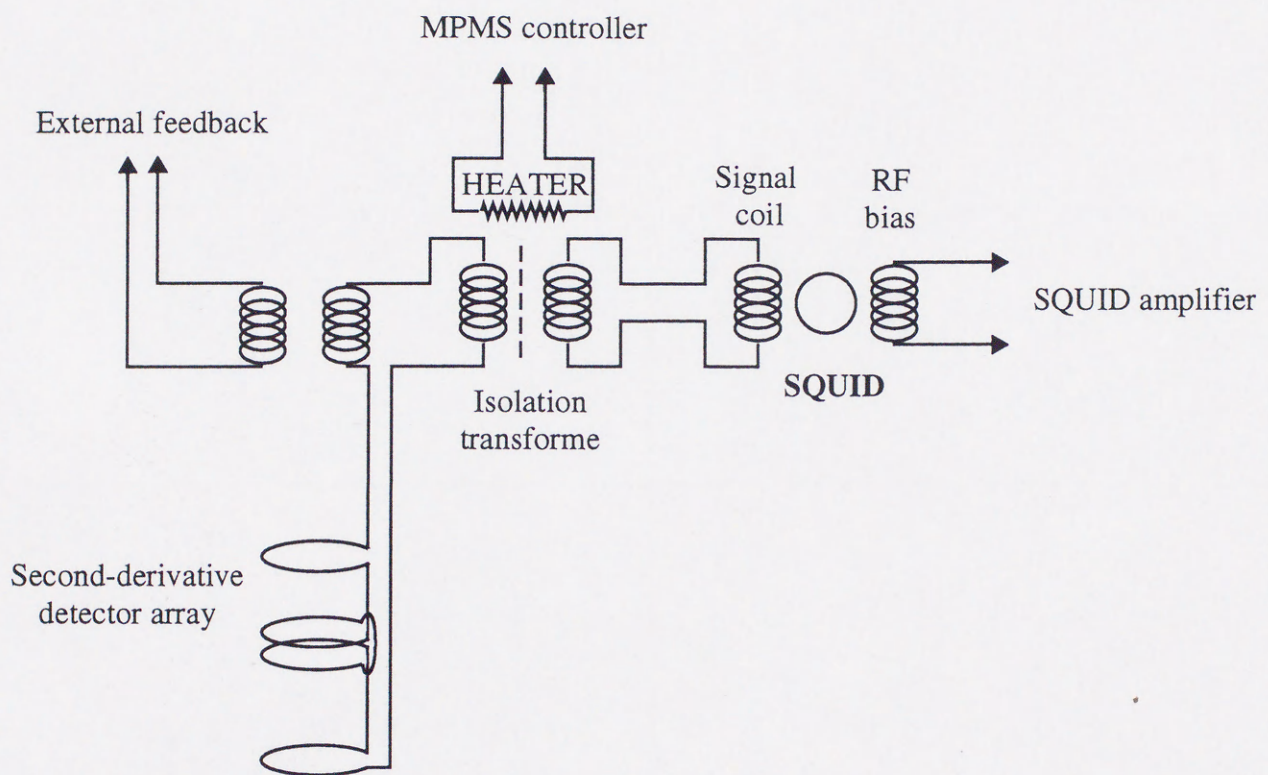


图2-9 SQUID装置概要图

第3章

CoAlO グラニューラー薄膜の電氣的性質および磁氣的性質

3-1 緒言

本研究では、金属-非金属グラニューラー構造薄膜として $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜を用いた。 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜は図 3-1 に示す TMR の組成依存性からわかるように、これまでの研究で扱われてきた CoAlO 薄膜の中でも TMR が大きな薄膜である¹。本章ではこの $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の電氣的性質および磁氣的性質について述べる。また、グラニューラー薄膜に微細加工を施しトンネリングパスを制限した場合、微細加工しない通常のグラニューラー薄膜とは異なった磁気伝導特性が発現することが期待されるため、基準となる通常の薄膜の磁気伝導特性を把握する。

3-2 電気伝導特性および磁気特性

比抵抗 ρ の温度変化を図 3-2(a)に示す。 ρ は温度の減少とともに大きく増大することが分かる。縦軸に $\log \rho$ 、横軸には $T^{-1/2}$ をとった場合の両者の関係を図 3-2(b)に示す。この関係では測定を行った温度範囲において良い直線関係を示すことが分かった。この比例関係は、金属粒子間における電子のトンネル効果と粒子の帯電効果および粒径分布を考えたモデルにおける伝導メカニズムに従うことが Sheng らによって導かれている²。この直線の傾きの大きさから帯電効果の情報が与えられ、次に示す関係式を満たす Tunnel Activation Energy (C)というパラメータとして得ることができる。

$$\log \rho \propto 2 \sqrt{\frac{C}{k_B T}} \quad (3-1)$$

比例関係の傾きより $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ の C を見積もったところ、約 37 meV (~ 420 K)となった。通常の CoAlO 薄膜中には膨大な数の Co 粒子が分布しており、また粒子の粒径は後述の通り分布している。従ってこの薄膜での帯電エネルギー(E_c)として特定の粒子の E_c を用いることは無意味であるため、 C の値を平均的な値の目安として用いる。ゆえに $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜では 420 K 以下で帯電効果が伝導に影響を及ぼすことが期待される。

図 3-3(a)に $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の 4.5K および 295 K における印加磁場に対する磁化の変化 (磁化曲

線)を示す。磁化曲線は 295 K において超常磁性的振る舞いを示した。4.5 K では磁化は低磁場で急峻に立ち上がり飽和性がよい。一方 295 K では 50 kOe の高磁場でも飽和していない。4.5 K では約 700 Oe の保磁力を生じ、磁化曲線はヒステリシスを示した。磁化の温度変化を図 3-3(b)に示す。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場中冷却を示し、磁場中冷却時の印加磁場は 20 Oe である。ZFC のピーク温度は約 35 K であり、平均的な粒径をもつ Co 粒子のブロッキング温度に近い温度であると考えられる。その温度以上では磁化がキュリー則に従って温度変化することから超常磁性状態にあることがわかる。超常磁性の系では磁化はランジュヴァン関数に従うことが知られている。そこで磁化曲線をランジュヴァン関数によりフィッティングし粒径および粒径分布に関する解析を行った。一般に常磁性体の単位体積当たりの磁化 M は、体積中の N 個の原子がそれぞれ磁気モーメント μ を有しているとき、外部磁場 H の関数として次のように表される。

$$M = N\mu L(\alpha) = N\mu \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right), \quad \alpha = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (3-2)$$

$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$ はランジュヴァン関数と呼ばれる。解析では、(3-2)式を完全球形で直径 d の Co 粒子 1 つに対しての関係式として扱った。1 つの粒子の扱いなので $\alpha = \mu H/k_B T$ における μ の値として、一つの粒子の持つ磁気モーメントを用いなければならない。(3-2)式の α を 1 つの Co 粒子あたりの磁気モーメント m_{granule} に書き換えると、fcc Co の単位体積あたりの飽和磁化 $M_{\text{Co}} = 1430 \text{ emu/cc}^3$ を用いて、

$$m_{\text{granule}} = \left\{ M_{\text{Co}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right\} \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right),$$

$$\alpha = \frac{M_{\text{Co}} H}{k_B T} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \quad (3-3)$$

と表すことができる。(3-3)式は一つの Co 粒子の解析に対応するが、広い粒径分布を持つ CoAlO 薄膜の磁化曲線の解析のためには d に粒径分布を取り入れることが必要である。そこで Co 粒子の粒径分布が log-normal distribution (対数正規分布) に従うと仮定し、log-normal distribution function (LNDF)⁴ を用いた。log-normal distribution は直径数 nm の粒子の粒径分布に良く従うことから、コロイド粒子などの粒径分布の解析に用いられた例がある^{5,6}。LNDF は相乗標準偏差 σ 、粒径 d 、粒径の median (中央値) d_m を用い、

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left\{ -\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right\} \quad (3-4)$$

と表される。Co 粒子集合体 (単位体積当たりの粒子数 n) の粒径分布が LNDF で表される分布に

従うとき、この集合体の磁化 M は、

$$M = \sum_{i=1}^n \left\{ M_{Co} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_i}{2} \right)^3 f(d_i) L(\alpha_i) \right\},$$

$$\alpha_i = \frac{M_{Co} H}{k_B T} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_i}{2} \right)^3 \quad (3-5)$$

と表すことができる。以上の式を用いて磁化曲線を解析した。具体的には、(3-4)に示した σ および d_m をパラメータとし、(3-5)式を実験の磁化曲線にフィッティングさせた。図3-4(b)は $\sigma=1.20$ 、 $d_m=2.22$ nmのときの粒径分布である。この粒径分布により図3-4(a)に実線で示した磁化曲線が得られ、295 K および 200 K の磁化曲線と非常に良く一致した。なお図では磁化を飽和磁化で規格化したうえで H/T の関数として表した。この解析で得られた粒径分布から平均粒径は 2.45 nm と計算された。磁化曲線をランジュヴァン関数へフィッティングすることにより得られた粒径分布は HREM 像から見積もった粒径分布を良く再現している。HREM 像から見積もった粒径分布⁷ を図3-4(c)に示す。母数が少ないため大まかな分布であるが図3-4(b)と似た形の分布を表している。平均粒径は 2.23 nm と見積もられ、磁化曲線の解析から得られた粒径分布の平均粒径 2.45 nm と非常に近い値である。この比較から LNDF を仮定し磁化曲線解析により得られた粒径分布は、実際の $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ 薄膜の粒径分布に近いことが分かる。TEM 像から粒径分布を見積もる場合は母数が少ないため大雑把な分布しか得ることができないが、磁化曲線解析の方法を用いることによって粒径分布についての詳細な情報を得ることができる。

次に、図3-5に(a)室温および(b)4.2 Kにおける磁気抵抗(MR)曲線を示す。MRの値は室温で10.5%、4.2 Kで18.5%となった。4.2 Kでは磁化曲線の保磁力に対応して ± 700 Oe程度のところにピークが現れている。4.2 KにおけるMRの値は分極率から期待される15.5%より大きい。これは前章で述べたとおり co-tunneling による増大効果に起因すると考えられている。金属-非金属グラニューラー構造薄膜におけるMRの値は磁性粒子の磁化の相対角度に依存して変化する。また超常磁性的に磁性粒子の磁化の方向に相関がなければ、磁化のランダム配列に起因して

$$MR \propto \left(\frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (3-6)$$

の関係式が成り立つことが報告されている⁸。295 Kにおける磁化曲線から磁化の2乗である $(M/M_s)^2$ を求め、MR曲線との比較を行った。図3-5(c)に比較の結果を示す。横軸の磁場印加範囲を ± 10 kOe程度の範囲に拡大し低磁場領域の対応関係を見ると、両者は非常に良く対応していることが分かる。従って $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ 薄膜ではMRが磁化の相対角度に依存して変化する金属-非金属グラニューラー構造薄膜特有のMRが発現することが分かった。相対角度に依存してMRが変化する

ことおよび伝導が電子のトンネル効果により生じていることを併せて考えると、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜における MR は他の金属-非金属グラニューラー構造薄膜と同様にスピン依存トンネル伝導によるトンネル型巨大磁気抵抗効果(TMR)であることがわかる。

図 3-6(a)に 4.2 K における電流電圧特性を示す。電流電圧特性はゼロ磁場において測定した結果について示した。印加したバイアス電圧の大きさは最大で 0.6 V であるが、これは電極間に印加した値である。これを電極間に存在する Co 粒子数で割ると 2 mV 程度であり、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の C 値 37 meV と比べると非常に小さい。従って測定したバイアス電圧の領域ではほとんどの粒子にクーロンブロッケイドが効いていると考えられるが、電流電圧特性にはゼロバイアス電圧近傍の平坦部は現れず非線形性を示している。この電流電圧特性の非線形性は co-tunneling のバイアス電圧依存性に起因して現れていると示唆される。図 3-6(b)に MR のバイアス電圧依存性を示す。MR はそれぞれのバイアス電圧において磁場 (± 6.8 kOe) をスイープしたときの抵抗の変化率からゼロ磁場の抵抗値を基準として求めた。このバイアス電圧の領域ではほとんど MR の値に変化はなく一定である。これまでに co-tunneling が生じているバイアス電圧の領域では、バイアス電圧を増減させても MR の増大機構には影響を及ぼしにくいことが既に明らかにされており^{9,10,11}、図 3-6(b)の MR のバイアス電圧依存性は以前の研究と合致した結果であるといえる。

参考文献

- ¹ 薬師寺啓、修士論文 (1997).
- ² P. Sheng and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 34 (1973).
- ² P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- ² B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
- ² J.S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- ³ 近角聰信、太田恵造、安達健吾、津屋昇、石川義和編、「磁性体ハンドブック」、朝倉書店 (1975).
- ⁴ R. v. Helmolt, J. Wecker, and K. Samwer, *Phys. Stat. Sol. (b)***182**, K25 (1994).
- ⁵ C. G. Granquist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- ⁶ R. W. Chantrell, J. Popplewell, and S. W. Charles, *IEEE Trans. Magn.* **14**, 975 (1978).
- ⁷ K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, J-G. Ha, and H. Fujimori, *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 75 (2000).
- ⁸ J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- ⁹ S. Mitani, K. Takanashi, K. Yakushiji, and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.* **83**, 6524 (1998).
- ¹⁰ S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2799 (1998).
- ¹¹ 薬師寺啓、三谷誠司、高梨弘毅、藤森啓安、*日本応用磁気学会誌*、**11**、577 (1998).

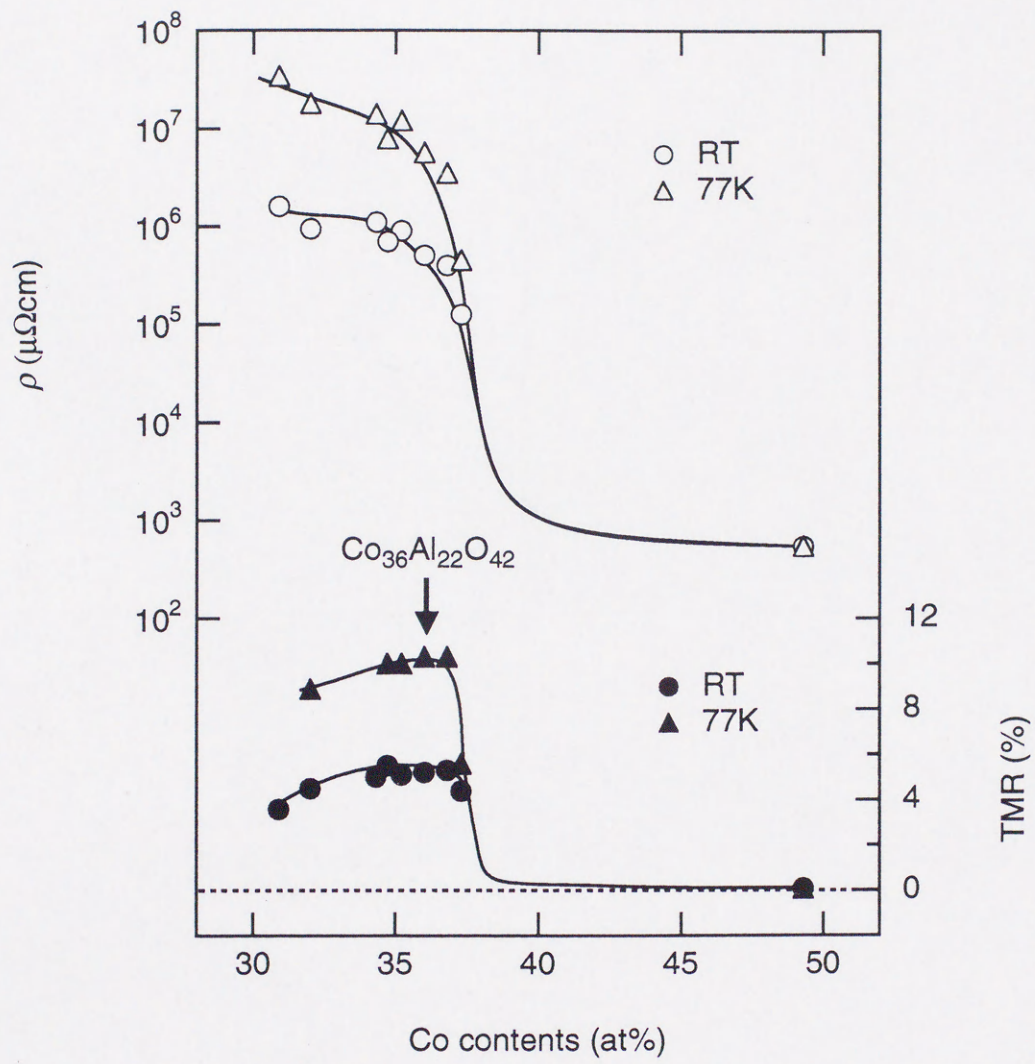


図3-1 CoAlO薄膜における比抵抗及びTMRの組成依存性

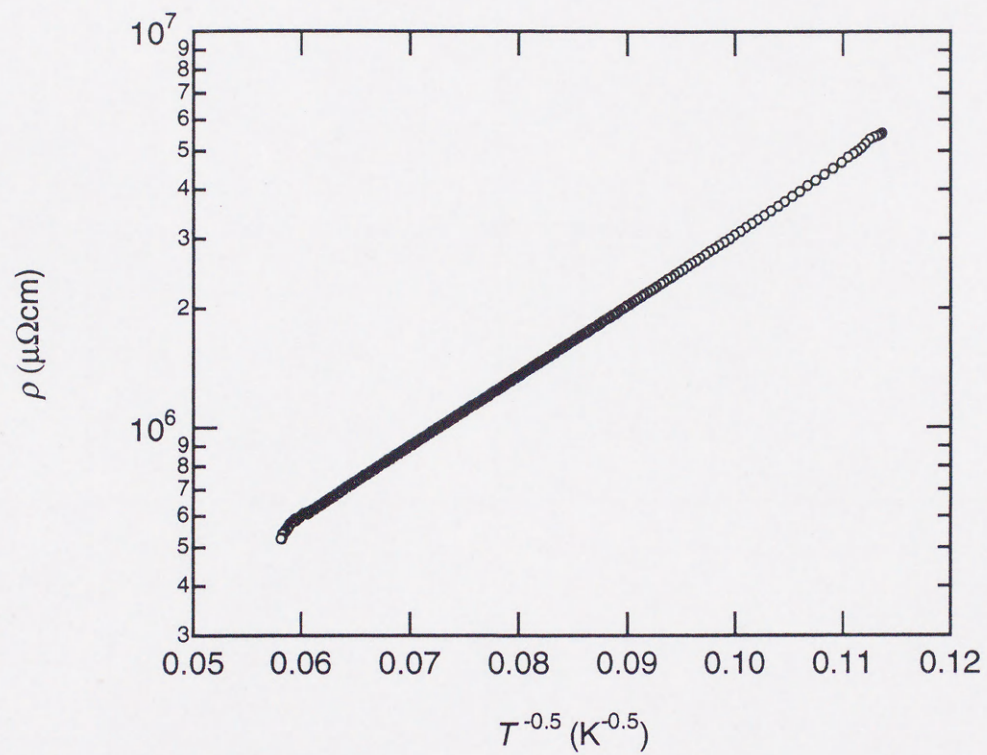


図3-2 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の比抵抗の温度依存性

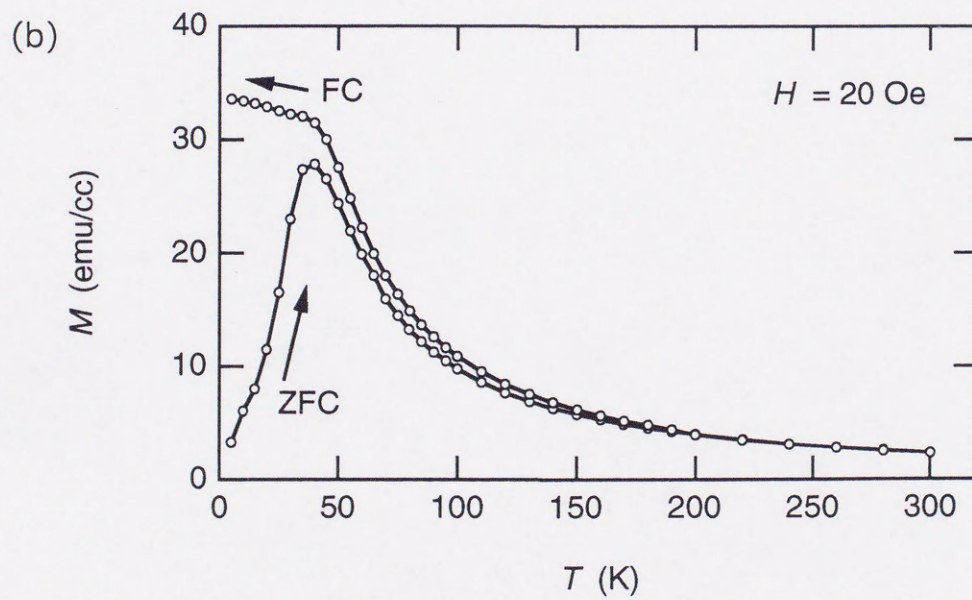
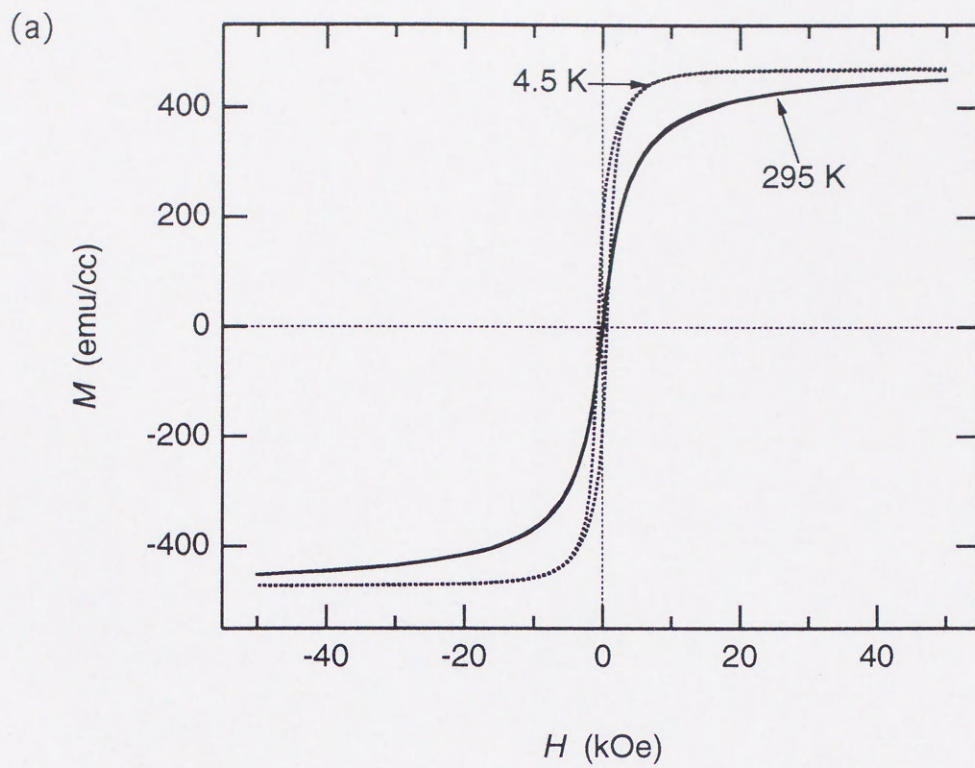


図3-3 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の磁氣的性質
(a)磁化曲線、(b)磁化の温度依存性

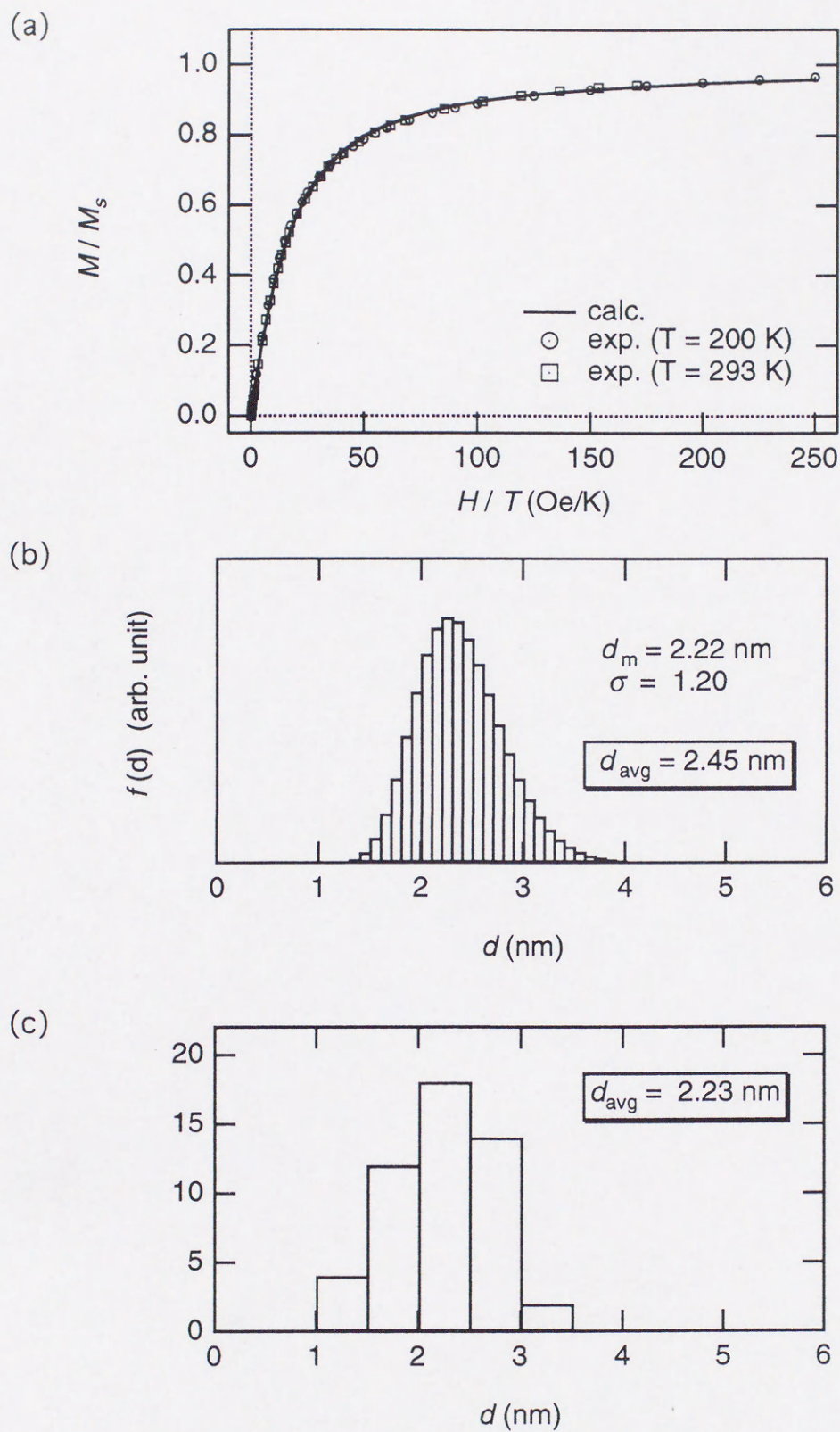


図3-4 (a)磁化曲線のランジュヴァン関数によるフィッティングの結果
 (b)フィッティングの際に仮定したlog-normal分布に従う粒径分布
 (c)図3-1のHREM像から見積もった粒径分布

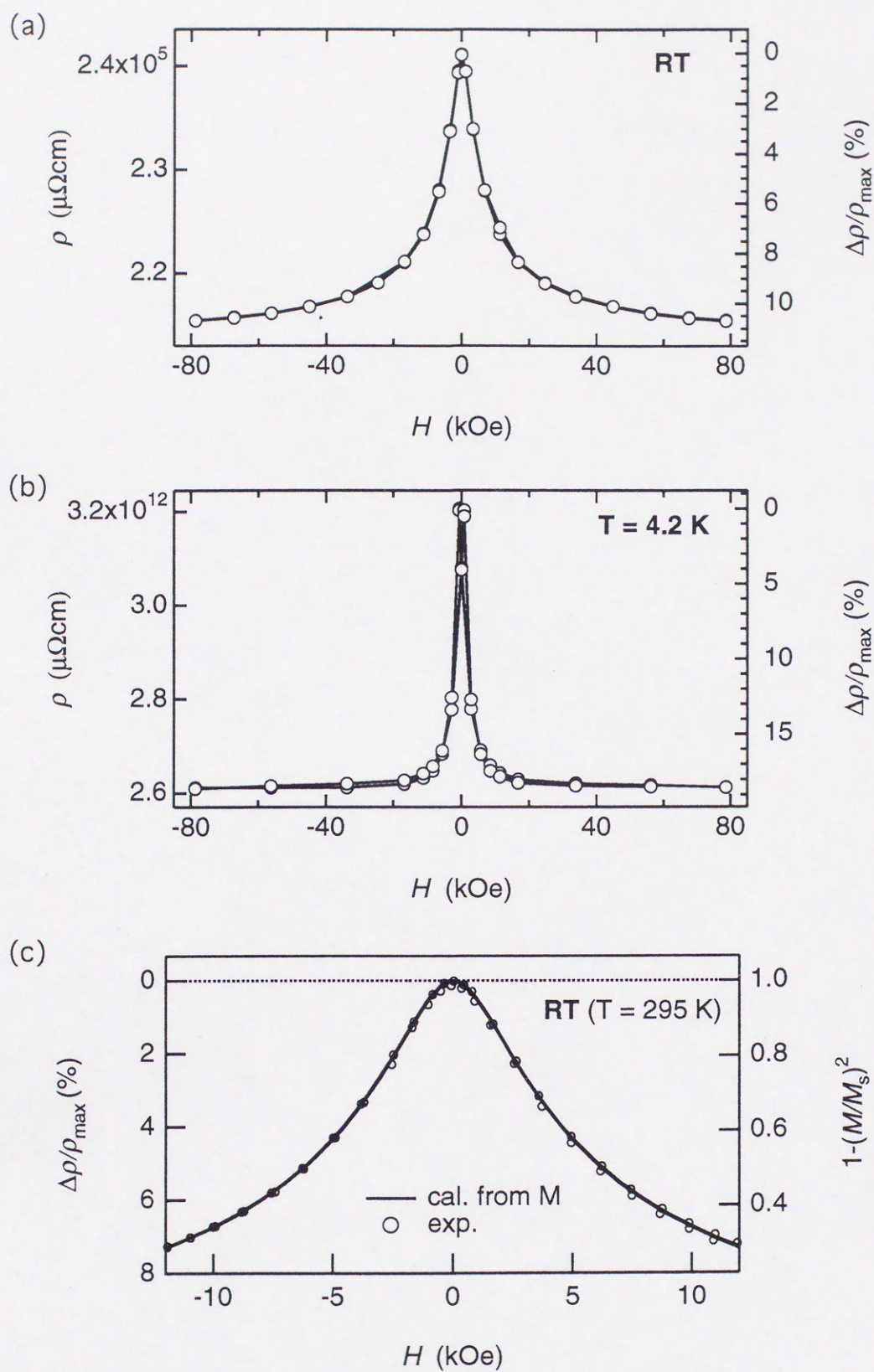


図3-5 磁気抵抗(MR)曲線 (a)室温、(b)4.2 K
(c)MR曲線と磁化の2乗とのフィッティングの結果

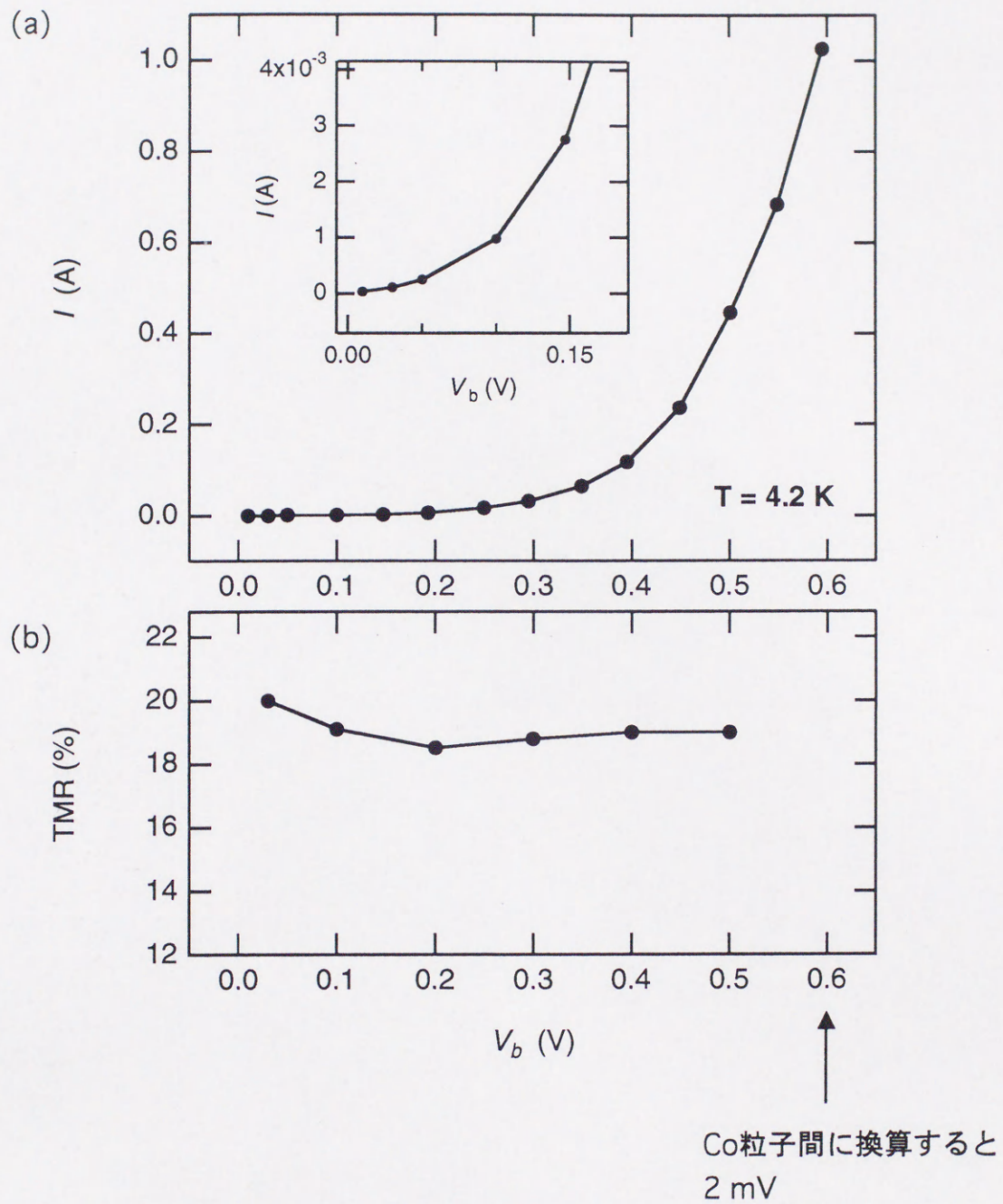


図3-6 (a) $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の4.2 Kにおける電流電圧特性。低バイアス電圧領域の拡大図を図中に示す。(b)TMRのバイアス電圧依存性

第4章 グラニューラー細線の作製とその磁気伝導特性

4-1 緒言

トンネリングパスが3次元に無数のネットワークを組む金属-非金属グラニューラー構造薄膜においてスピン依存単電子トンネル伝導を観測するためには、トンネリングパスを制限することが必要である。本章ではトンネリングパスを制限するために、グラニューラー薄膜に集束イオンビーム(FIB)によって直接微細加工を施し細線化した試料を作製した。以下のプロセスに従って作製された試料をグラニューラー細線と呼ぶ。作製したグラニューラー細線において電流電圧特性および磁気抵抗特性を調べ、磁気伝導特性に与える微細化の効果について調べた。

4-2 グラニューラー細線作製プロセス

電極には NbZrSi アモルファス金属薄膜を用いた。CoAlO 薄膜の組成は $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ である。基板には#7059 ガラス基板を用いた。

はじめに基板上に図 4-1(a)に示すように NbZrSi を十字になるように成膜した。このとき4枚のカバーガラスを僅かずつずらして配置したものをマスクとした。カバーガラスは基板上に真空グリースで密着させた。十字電極の太さは約 0.5 mm である。NbZrSi の厚さは 100 nm であるが、マスクの高さがある程度高いために端の部分ではこれより薄くなり、電極断面はかまぼこ型の膜厚分布を示す。次に十字電極のクロス部分の中心付近に図 4-1(b)に示すようなパターンをアパーチャ3、電流 LO (Ap3-LO) の FIB エッチングにより形成した。さらに G の部分に Ap3-LO で図 4-1(c)の溝を形成した。溝の幅は 600 nm 深さは 200 nm である。最終的にはこの溝部分にグラニューラー細線が形成され、パターンは図 4-1(c)に記した電圧端子と電流端子となる。

次に CoAlO 薄膜を 100 nm 成膜した。NbZrSi 電極成膜の際に使用したマスクを継続して使用した。CoAlO 薄膜成膜後、基板からカバーガラスと真空グリースを除去した。その後以下のような FIB エッチングにて試料を作製した。まず先の行程でパターンニングした場所に FIB の走査範囲を移動させ、図 4-1(b)のパターン上をパターンの通りに Ap3-LO にて再びエッチングした。G 部分はある程度の範囲が残るようにした。次に図 4-2(a)に示すように、クロス部分から延びた4方向を4つの端子とするために十字方向から45度回転させた4方向へ Ap1-HI にて溝を形成した。溝の幅は約 10 μm とし、深さは絶縁性を確実にするために 500 nm 程度とした。最後に図 4-2(b)に示すよう

に、G部分に残ったCoAlO薄膜を細線状になるようにAp3-LOにてエッチングした。

図4-3に作製したグラニューラー細線試料の2次電子像(走査イオン顕微鏡像:SIM像)を示す。像は基板面から30度ステージを傾斜させた状態で得た鳥瞰像である。CoAlO薄膜が全面に渡って覆った状態から加工した試料であるため、図中のNbZrSiと示した部分は下がNbZrSi層、上がCoAlO層の2層構造となっている。薄暗い部分は断面を、完全に黒い部分は基板表面を表している。CoAlO細線部分はコントラストの差が得られないので図にガイドを示した。基板表面に所々加工に伴う白く光った部分が見られるが、これは基板までエッチングした際に加工断面が急峻な場合に見られるものであり、薄膜の再付着によるものではないものと解釈している。SIM像に示した細線試料の長さは600nm、高さおよび幅はいずれも100nmであった。サブミクロンサイズの加工にも関わらずNbZrSiおよびCoAlOのエッチング端部の形状は非常にはっきりとして直線的である。いずれの薄膜とも加工性が非常に良好であったためであると考えられる。加工性の良さは、CoAlO薄膜がアモルファス Al_2O_3 マトリックスとナノスケールのCo粒子により構成される非常に微細な構造、NbZrSi薄膜がアモルファス構造であることに起因すると考えられる。

4-3 電気伝導特性および磁気伝導特性

図4-4に長さ600nm、高さ100nm、幅100nmのサイズの細線試料の室温における測定の結果を示す。上図が電流電圧特性($I-V_0$ 特性)、下図がTMRのバイアス電圧依存性である。TMRの値は各測定点において磁場を ± 6.8 kOeまでスイープしたときの抵抗変化率より、ゼロ磁場の抵抗値を基準にして求めた。バイアス電圧の値は端子間にかかる値で表した。 $I-V_0$ 特性に着目するとバイアス電圧の変化に対して電流はほとんどリニアに変化していることがわかった。TMRのバイアス電圧依存性はほとんど一定であった。このときTMRの値は5%程度であり、微細加工前の $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ 薄膜(通常膜)における測定結果とほとんど同じ値である。次に77Kにおける測定結果を図4-5に示す。室温の測定では1.5Vまでのバイアス電圧の範囲、77Kでは9.0V程度までのバイアス電圧の範囲で測定を行った。 $I-V_0$ 特性は非線形であることがわかった。しかし、低バイアスにおけるクーロンプロケイド領域やクーロン階段は見られなかった。TMRのバイアス電圧依存性は室温の時と同様に一定であることがわかった。8.0V付近からはTMRは減少しはじめることがわかった。TMRのバイアス電圧依存性が一定を示す区間におけるTMRの値は7%弱であるが、これは通常膜で測定した値が10%弱であるのと比べると、かなり小さな値である。

図4-6に各バイアス電圧におけるMR曲線の測定結果を示す。実線で表したのが通常膜のMR曲線を示しているが、(a)室温(b)77Kともに細線試料のMR曲線は実線から大きくずれているのがわかる。細線試料のMR曲線の特徴として、通常膜よりも低磁場の変化率が急であり平均粒径の

大きなグラニューラー薄膜に似た振る舞いを示していることが挙げられる。また室温の 6.8 kOe における TMR の値を比べると細線試料と通常膜でほとんど同じであるが、MR 曲線の飽和性を考慮すると、細線試料の TMR の飽和値は通常膜の値を大きく下回ると考えられる。この傾向は 77K ではより顕著に現れており、細線試料の 6.8 kOe の TMR 値は通常膜を大きく下回っている。まず MR 曲線の低磁場における変化率が大きくなったことは、Co 粒子の粒径が粗大化したためであると考えられる。その原因としてはイオンビームの照射によるアニール効果の可能性が考えられる。また、TMR 飽和値が減少する振る舞いについては CoAlO 薄膜のアニーリングの実験¹ において見出されており、さらにアニール後には比抵抗が大きくなることも報告されている。本研究のグラニューラー細線の 77 K における比抵抗を $I-V_0$ 特性と細線のサイズより算出すると、ゼロバイアス近傍で 5×10^7 ($\mu\Omega\text{cm}$) となり通常膜より約一桁大きな比抵抗であることがわかる。このことから細線試料はアニール効果が生じているものと推察される。

FIB のビーム強度分布はスポットの中心部ではガウス分布をし、ピーク強度の数 10 分の 1 以下の強度になる周辺部では指数関数分布をしている²。従って、加工範囲を越えた部分までイオンビームの照射を受ける可能性は十分にあり得る。細線試料のように幅が 100 nm 程度しか残らないようなエッチングでは、残された細線部分全体がイオンビーム照射の影響を受ける可能性は高い。イオンビーム照射により熱的エネルギーが与えられて Co 粒子が粗大化したことが、アニール効果に似た影響として細線試料の磁気伝導特性に現れたと推察される。また細線部分はイオンビーム照射に伴うイオン損傷を受けた可能性も考えられる。

グラニューラー細線試料では $I-V_0$ 特性や TMR のバイアス電圧依存性に、単電子トンネリングおよびスピン依存単電子トンネル伝導に類する現象は現れなかった。イオンビームの照射による Co 粒子の粗大化により帯電エネルギーが小さくなったことも原因の一つに考えられる。しかしながらその一番の原因はグラニューラー細線のサイズが Co 粒子の大きさに比べてまだ大きすぎるためであると考えられる。図 3-4 で示したとおり、通常膜の HREM 像の観察および磁化曲線の Langevin 関数によるフィッティングの結果から見積もられた Co 粒子の平均粒径は約 2.5 nm である。Co 粒子同士が約 1 nm 隔てて分散していることを仮定したとき、作製した細線試料の断面積 100×100 nm² に存在する Co 粒子の数は 800 個程度と見積もられる。つまり単純に考えれば細線内には 800 のトンネリングパスが並列に存在していることになる。さらに細線の長さ 600 nm には 170 個程度の Co 粒子が直列に配列していると思なすことができ、細線全体では伝導に寄与する粒子が多すぎるため単電子トンネリングは平均化されてしまっていると考えられる。

4.2 K におけるグラニューラー細線の測定は、試料を流れる電流値が小さくなりすぎたため数 nA 程度を分解能の限界とする測定システムにおいては不可能であった。4.2 K における CoAlO の比抵抗は 77 K より 10^6 倍以上も大きいため、試料を流れる電流は数 fA のオーダーになることが予想される。

4-4 小括

本章ではトンネリングパスを制限するために、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜に直接集束イオンビーム(FIB)エッチングを施すことにより長さ 600 nm、高さ 100 nm、幅 100 nm のサイズのグラニューラー細線試料を作製した。

- [1] 室温と 77 K において電流電圧特性および TMR のバイアス電圧依存性を測定した。77 K では 9.0 V までのバイアス電圧の範囲において電流電圧特性は非線形であった。また TMR はバイアス電圧に対してほとんど一定であった。電流電圧特性および TMR のバイアス電圧依存性ともに、単電子トンネリングおよびスピン依存単電子トンネル伝導に起因した現象は現れなかった。これは細線のサイズが Co 粒子の大きさに比べて大きく、トンネリングパスを十分に制限するに至らなかったためであると考えられる。
- [2] $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜をイオンビームにより直接加工したことにより、MR 曲線の低磁場における抵抗値の変化率が大きくなった。また TMR の飽和値は微細加工しない通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜より小さくなることがわかった。これらの原因として、イオン照射によるアニール効果あるいはイオン損傷効果が $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜に生じたためであると考えられる。これらの効果を防ぐためグラニューラー薄膜を直接加工しない方法によりトンネリングパスを制限することが必要である。

参考文献

-
- ¹ J.-G. Ha, S. Mitani, K. Takanashi and H. Fujimori, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 79 (1999).
 - ² 曾根純一編、「ナノ構造作製技術の基礎」、丸善 (1996).

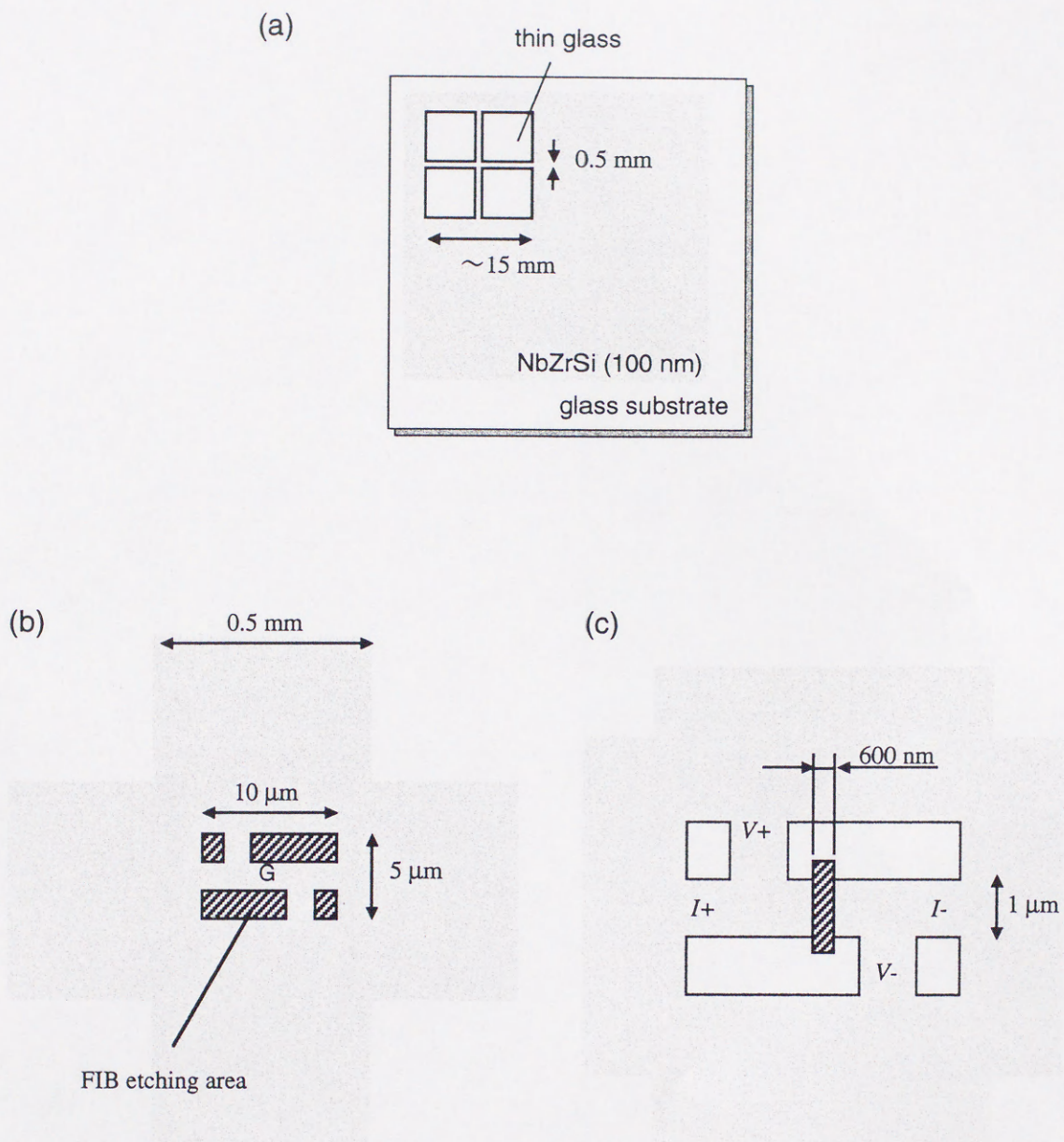
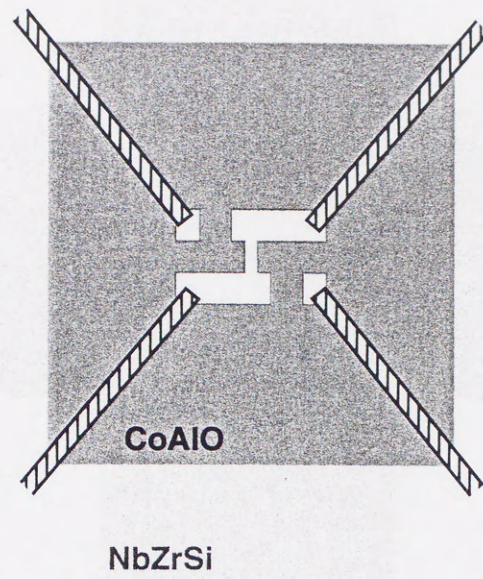


図4-1 グラニューラー細線試料作製プロセス ~その1

(a)



(b)

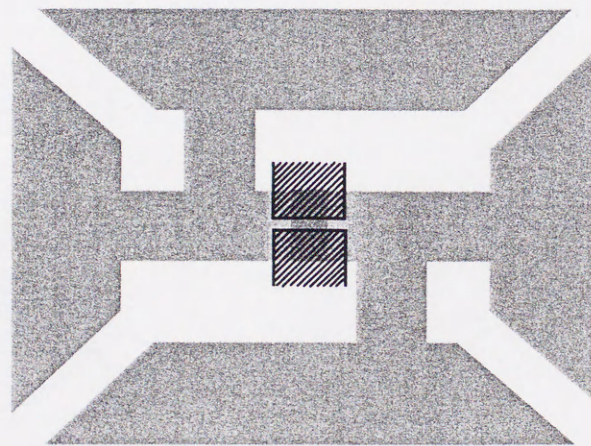


図4-2 グラニューラー細線試料作製プロセス ~その2

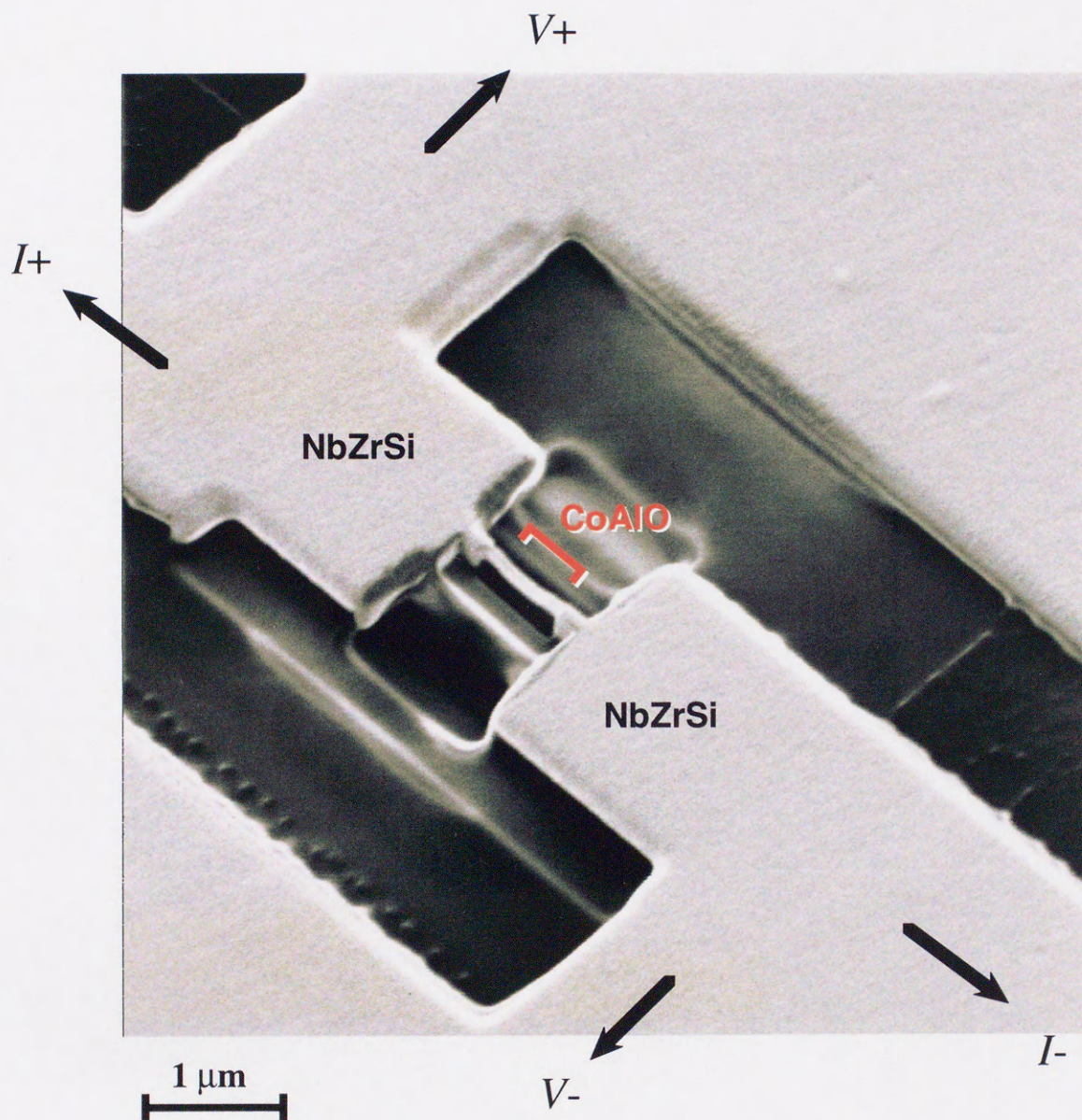


図4-3 グラニューラー細線試料（長さ600 nm、高さ100 nm、幅100 nm）の走査イオン顕微鏡像（2次電子像）

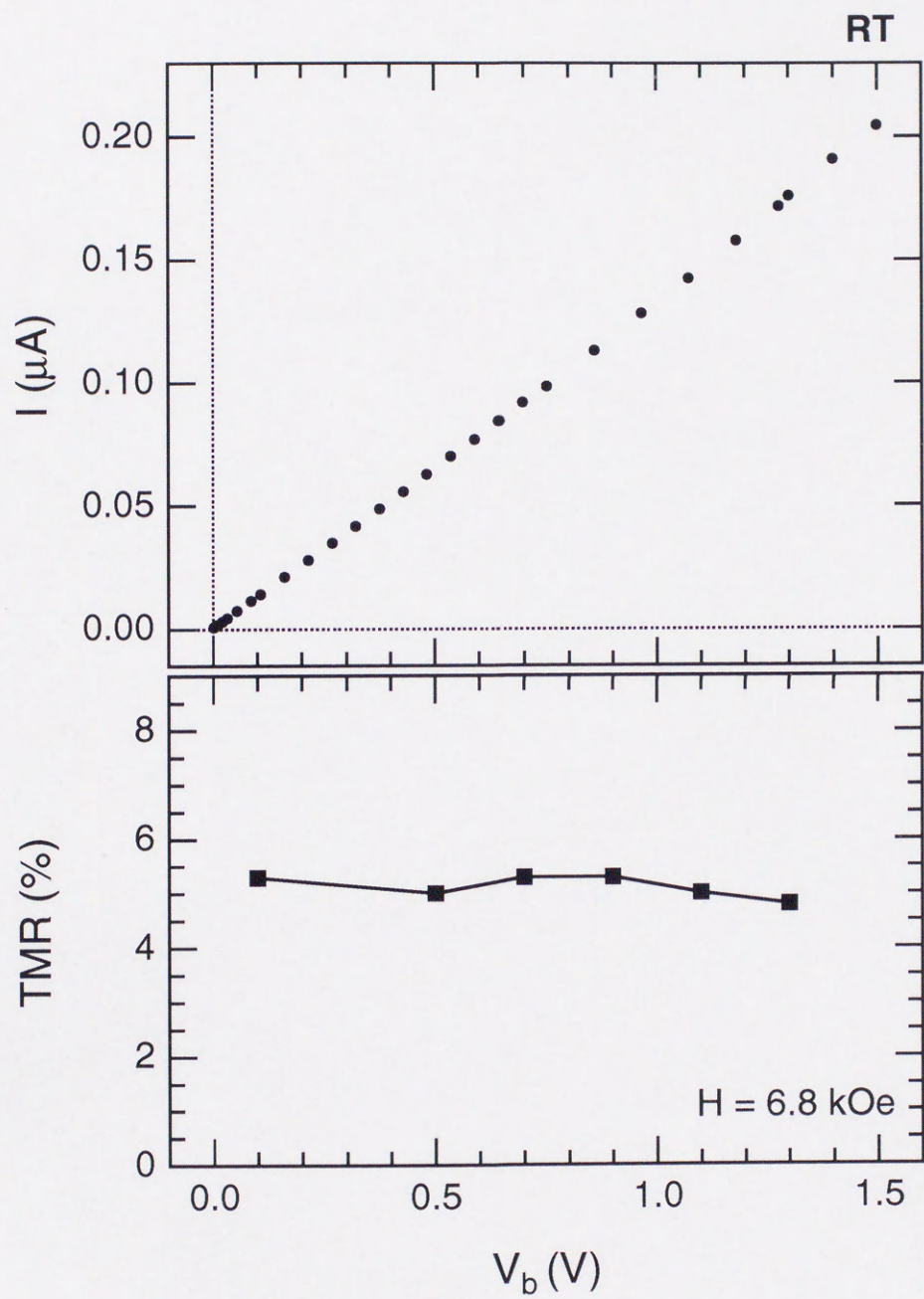


図4-4 グラニューラー細線試料（長さ600 nm、高さ100 nm、幅100 nm）の室温における電流電圧特性およびTMRのバイアス電圧依存性。

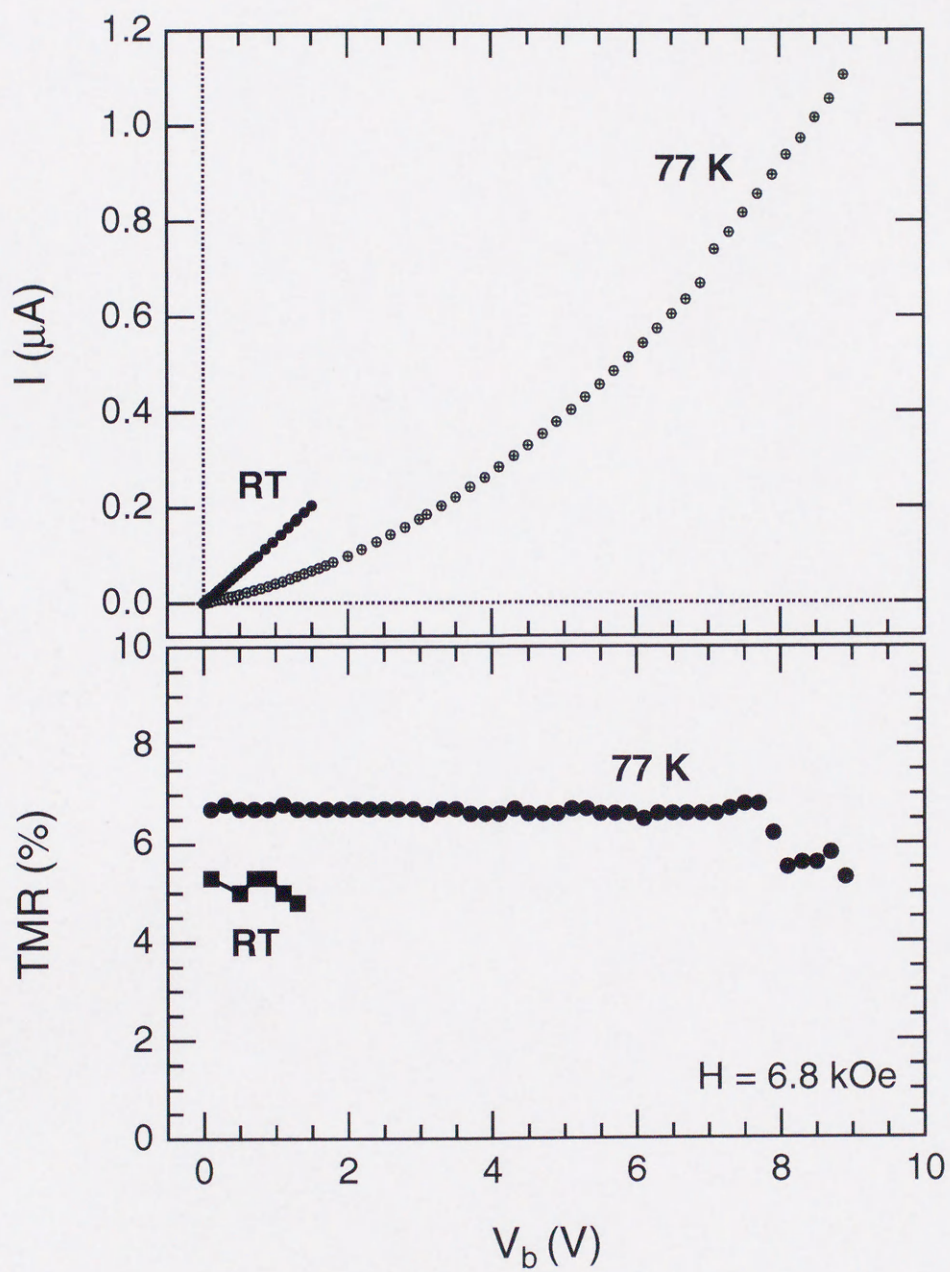
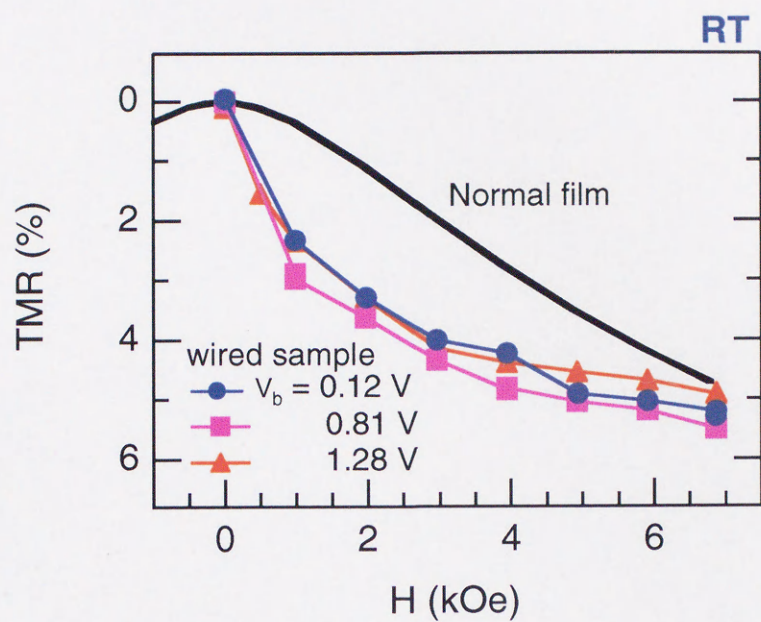


図4-5 グラニューラー細線試料（長さ600 nm、高さ100 nm、幅100 nm）の77Kにおける電流電圧特性およびTMRのバイアス電圧依存性。参考のために室温の結果もあわせて示す。

(a)



(b)

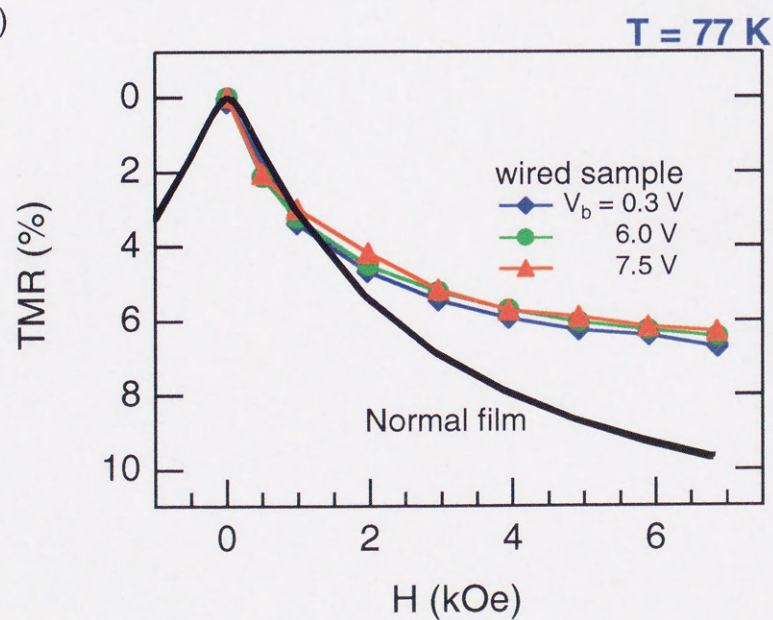


図4-6 グラニューラー細線試料 (長さ600 nm、高さ100 nm、幅100 nm) の各バイアス電圧における (a)室温、(b)77 K で測定したMR曲線

第5章

ナノブリッジ構造試料の作製とその磁気伝導特性

5-1 緒言

前章で作製したグラニューラー細線試料は、直接 CoAlO 薄膜を FIB エッチングすることにより作製した。ところが作製した試料の磁気伝導特性には、イオン照射やイオン損傷によると推察される影響が表れた。本章ではイオンビームによる CoAlO 薄膜の膜質の変化を防ぐため、CoAlO 薄膜に直接 FIB を照射しないプロセスによりトンネリングパスを制限した試料を作製した。そのため、まず先端を尖らせた電極同士を突き合わせた電極パターンを作製し、次にそのギャップに CoAlO 薄膜を埋め込む順序のプロセスとした。この試料をナノブリッジ構造試料（以下ナノブリッジと略）と名付け、その磁気伝導特性の測定を通じてトンネリングパスを制限した効果について調べた。試料の模式図を図 5-1 に示す。この試料は CoAlO 薄膜へのイオン照射やイオン損傷を防ぐことができるだけでなく、グラニューラー細線に比べて幅(w)、厚さ(t)、長さ(l)ともに小さくすることができる。接合断面積 ($w \times t$) 内には Co 粒子が数 10 個程度しか存在しないため、伝導にトンネリングパス制限の効果が現れやすいと考えられる。

5-2 ナノブリッジ構造試料作製プロセス

電極には FIB エッチングによる加工性が良好な NbZrSi を用い、単純な 1 本線状（帯状）の電極とした。グラニューラー細線で用いた十字電極としなかったのは、高抵抗微小電流を測定するために測定方法としてエレクトロメータを用いた直流 2 端子法を前提としているためである（第 2 章参照）。はじめに、#7059 ガラス基板上にスライドガラスを真空グリースで密着させ、0.4 mm 程度ずつ隔てて配置することによりマスクとし、1 本線状の NbZrSi 電極を成膜した。このとき NbZrSi の厚さは 12 nm とした。電極の長さは 15 mm 程度である。成膜後、スライドガラスを剥がしエタノール洗浄によって真空グリースを除去した。

次に先端を尖らせた電極同士を突き合わせた電極パターンを作製するため、成膜した NbZrSi を FIB エッチングにより微細加工した。そのプロセスについて以下に述べる。まず成膜直後は 0.4 mm 程度の幅である電極を以下エッチングプロセスにより細くした。(1) 一番エッチングレートが速くビーム径の大きい Ap.0-HI のビームを用いたエッチングにより、図 5-2 に示すように 10 μm 程度の幅（エッチング部分の長さは 30 μm 程度）にまで細くした。(2) 中程度のビーム径の

Ap.2-LO のビームにより、図 5-3(a)に示すように 2.5 μm 程度となるようにエッチングした。(3) 同じく Ap.2-LO で幅 1 μm 程度となるようにエッチングした。残された電極部分の周辺を拡大すると図 5-3(b)に示すような形状となる。次に“トレンチ”と呼ばれる深い壕を図 5-4 に示すようにギャップ周辺に形成した。トレンチはギャップ部分以外にトンネリングパスができるのを防ぐ目的で形成した。トレンチの幅は約 60 nm、深さは約 200 nm であり、幅に対する深さのアスペクト比が高くなるように設計した。イオンビームは Ap.2-LO を用いた。このような間口が小さく高アスペクト比の溝や穴の底部には、その後にスパッタ成膜してもスパッタ粒子が到達しないという性質がある。

図 5-4 に示したトレンチを作製した後、ビーム径の小さい Ap.3-LO のビームを用いたエッチングにより電極幅を図 5-5(a)に示すようにさらに細くした。このときの電極幅でナノブリッジ構造の幅(w)がほぼ決定される。つづいてこのエッチングエリアに沿って図 5-5(b)に示すようなトレンチを Ap.3-LO を用い形成した。このトレンチの形成にともなって B 部分の電極幅はトレンチ形成前より若干細くなり、最終的な w が決まる。

電極エッチングプロセスの最後にギャップを形成した。ギャップ形成時にはビーム径が 18 nm の Ap.3-LO を用いたためギャップ長さの最小値は 20 nm 弱となる。なおギャップ長さはナノブリッジの長さ(l)に相当する。以上のプロセスにより電極パターンが出来上がる。本研究で作製した試料の電極パターンの例を図 5-6(a)(b)の SIM 像に示す。(b)はギャップ付近を拡大した SIM 像である。電極周囲の白く光っている部分は基板表面に対して斜度のついた部分であり、おそらく電極端部のなまりを表していると思われる。黒い部分は基板表面を表す。しかしながら基板表面に斜度がついた部分も平坦部に比べて若干のコントラストがつくため、トレンチの存在を像の中で見分けることができる。図 5-6(a)においてギャップから遠い部分の電極端部がシャープでなくギザギザになっているが、これはこれらの部分で用いたイオンビームが Ap.0-HI でありビーム径が 320 nm と大きいこと、またビーム走査の重なりが少ないことに起因する。

図 5-6 はギャップ形成前にできるだけ w を小さくし、また l もかなり小さくした試料(試料 B1)の SIM 像である。この程度のサイズになると w に対して電極端部のなまり部分が大きくなるため正確なサイズの見積もりが非常に難しく、その値にはある程度の誤差を生じる。図 5-6(b)よりこの試料の w 、 l はそれぞれ約 60 nm および約 30 nm と見積もった。誤差は ± 10 nm 程度である。作製したナノブリッジのサイズ一覧を表 5-1 に示した。なお表 5-1 ではそれぞれの試料の電極パターンの SIM 像、試料の電流電圧特性($I-V_b$)および TMR のバイアス電圧依存性($\text{TMR}-V_b$)の測定結果を記した図の番号もあわせて載せた。

一連のエッチングプロセスを経た試料に、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜をスパッタにより成膜した。測定時の端子をつける部分周辺、つまり 15 mm ほどの長さの電極の両端から 5 mm ずつほどの範囲はマスキングにより $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜が成膜されないようにした。ナノブリッジの厚さ(t)は $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄

膜の膜厚に相当する。あらかじめ形成しておいたトレンチの底部には $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜が入り込んでいないことを SIM 像で確認した。

表 5-1 作製したナノブリッジのサイズ、およびそれらの結果を記した図番号。

試料	width (w)	length (l)	thickness (t)	SIM image	I - V_0	TMR- V_0
B1	60 nm	30 nm	7.5 nm	図 5-6	図 5-7	図 5-11
B2	700 nm	70 nm	7.5 nm	図 5-8		図 5-13
B3	400 nm	50 nm	7.5 nm	図 5-9		図 5-12
B4	100 nm	30 nm	7.5 nm	図 5-10		図 5-13

5-3 電流電圧特性

表 5-1 に記した B1 から B4 までの 4 つの試料について、電流電圧特性(I - V_0 特性)を 4.2 K において測定した。まず図 5-6(a)(b)に示した試料 B1 の結果を図 5-7 に示す。図中の青線が $H = 0$ 、赤線が $H = 10$ kOe における I - V_0 特性である。バイアス電圧を -10 V から +10 V までスイープし、図 5-7(a)に示すような結果を得た。 I - V_0 特性は非線形であり低バイアス領域ではクーロンブロッケイドが起きているように見えるが、その境界はこの図からははっきりしない。また図 3-6(a)に示した微細加工しない通常の金属-非金属グラニューラー構造薄膜の 4.2 K における I - V_0 特性と同じように見える。しかしながら低バイアス領域を拡大すると、図 5-7(b)に示すとおり -1.5 V から +1.5 V までリニアな I - V_0 特性を示す領域が存在することがわかった。この領域の I - V_0 特性には磁場依存性がなく、ゼロ磁場測定および磁場印加測定の I - V_0 特性がほぼ一致している。このような磁場に依存しないリニアな特性はナノブリッジ部分に生じる co-tunneling のような伝導ではなく、図 5-7(b)に緑色の破線で示したような特性を持つ基板への漏洩電流によるものであると考えられる。 I - V_0 特性の結果から漏洩電流の寄与を差し引くと -1.5 V から +1.5 V までの領域は完全な平坦領域となることから、この領域はクーロンブロッケイドが生じ電子のトンネリングが禁止されている領域 (クーロンブロッケイド領域) であると推察される。クーロンブロッケイドが破れ電流の流れはじめるしきい値電圧(V_{th})は 1.5 V である。なお、ゼロバイアスにおける電流のオフセットは、主に測定系のケーブルと端子に発生する熱起電力によるものであり不可避であるが、その値は一定であると考えられ I - V_0 特性へ影響を及ぼすことは無いと考えられる。

他の試料 (B2、B3、B4) の I - V_0 特性をそれぞれ図 5-8、図 5-9、図 5-10 に示す。いずれの試料とも低バイアス領域に明瞭なクーロンブロッケイド領域とそれにとまなう V_{th} が存在することがわかった。試料のサイズと V_{th} との関係は、大まかな傾向となるが、試料サイズが小さくなるほど V_{th}

が大きくなることがわかった。特に w が小さいほど V_{th} が大きくなる傾向がある。微細加工しない $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜では図 3-6(a)に示したように V_{th} が全く見られない。クーロン階段はいずれのナノブリッジ試料でも見られなかった。

以上の結果を踏まえ、微細加工によって I - V_0 特性に V_{th} が明瞭に現れた要因と V_{th} の数値の妥当性について考察する。まず、微細加工を施さない通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の 4.2K における I - V_0 特性で V_{th} がはっきりと現れない理由は、薄膜中の粒径分布に基づく帯電エネルギー(E_c)の分布と co-tunneling の寄与のためであると考えられる。通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の伝導測定をする際、測定端子間には膨大な数の Co 粒子が存在するため、一对の隣接した Co 粒子からなる一つのトンネル接合にはほとんどバイアス電圧はかからない。また図 3-4(b)の粒径分布に倣うと粒径 3.6 nm ($E_c \sim 30$ meV) 以下の粒子の存在確率が約 99%となり、ゼロバイアス近傍では 4.2 K においてクーロンブロッケイドが起きるはずである。しかしながら図 3-6(a)の I - V_0 特性は E_c に満たないような小さなバイアス電圧の領域でも co-tunneling による非線形な特性を示す。またクーロンブロッケイドが破れるほどバイアス電圧を印加すると sequential tunneling による電子のトンネリング割合が増えるが、co-tunneling から sequential tunneling へのトンネル割合の変化が連続的であるため V_{th} のようなはっきりとした境界は現れない。クーロンブロッケイド領域において co-tunneling が生じないような場合でも、粒子間のクーロンブロッケイドの破れは多数の並列したトンネリングパスによって平均化されるため、端子間測定においては観測されづらい。つまり様々なトンネリングパスの V_{th} が分布することにより測定端子間の I - V_0 特性には明瞭な V_{th} が観測されない。

一方、ナノブリッジの I - V_0 特性には明瞭な V_{th} が観測されている。まず試料 B1($w = 60$ nm、 $l = 30$ nm、 $t = 7.5$ nm)にどの程度の Co 粒子が存在するかを見積もると、平均粒径が 2.5 nm、平均粒子間隔が 1.0 nm とした場合、 w 方向には 17 個、 l 方向には 9 個、 t 方向には 2 個となり、断面積($w \times l$)には 34 個程度、ナノブリッジ全体($w \times l \times t$)では 300 個程度となる。通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の測定端子間に比べるとナノブリッジの電極間に存在する粒子数は非常に少ないものの、電極間には可能なトンネリングパスが多数存在している。ところで、一般的に 1 次元の SET 多重接合の V_{th} は多重接合に含まれる全ての接合の静電容量の合成値により決まる。電極間に直列に 9 個の粒子が配列し 10 の接合が存在する場合、電極間の合成静電容量 C はそれぞれの接合の静電容量 $C_1 \dots C_{10}$ を用い、 $1/C = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots + 1/C_{10}$ と表される。つまり V_{th} は 10 個の接合の $E_c (=e^2/2C)$ の足し合わせの値となる。このことを考慮すると、ナノブリッジでは、様々なトンネリングパスの中でパス中の E_c の合計がもっとも小さくなるようなパスが、 I - V_0 特性の V_{th} を決定すると思われる。つまりそのようなパスは電極間の接合数になるべく少なく、かつ E_c の小さな接合(あるいは粒子)を経由することが必要である。ナノブリッジでは微細加工によってパスの形成が制限されているため、おそらく V_{th} を決定するために競合するトンネリングパスの数は少ないであろう。これが通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜ともっとも異なる、微細加工試料に特徴的な点である。また競合数

が少ないことで各々のパスに対する V_{th} の分布は離散化され、 I - V_b 特性に V_{th} が際立って現れたと考えられる。

I - V_b 特性において V_{th} が明瞭な観測された要因として、co-tunneling の寄与がほとんどないこともナノブリッジの特徴として挙げられる。クーロンブロッケイド領域で co-tunneling が生じないためには、トンネリングパスの途中にトンネル抵抗が量子抵抗に比べて非常に高い接合を含んでいることが必要である。以下の計算により一对の隣接粒子からなる 1 つのトンネル接合におけるトンネル抵抗の値を見積もった。試料 B1 の I - V_b 特性よりクーロンブロッケイドがほとんどの粒子で解けていると考えられる $V_b = 10$ V において、電流値 (5 nA) から抵抗値を見積もると 2×10^9 (Ω) となる。ナノブリッジの断面積 ($w \times l$) には 34 個程度の粒子が存在することから、電極間には並列に 34 本のトンネリングパスが存在すると見なすことができる。それぞれのパスの抵抗がほとんど同じとすると、1 本当たりの抵抗値は 2×10^9 Ω の 34 倍の 6×10^{10} Ω 程度の値となる。1 つの接合当たりの抵抗値は 6×10^{10} (Ω) を 1 本のトンネリングパス中の接合数で割ることにより、 6×10^9 Ω 程度の値を見積もられる。量子抵抗は 25.8 k Ω であるから個々のトンネル接合の抵抗値は量子抵抗より 10^4 倍以上大きな値となる。全ての接合のトンネル抵抗がこれほど高い値であるとは考えにくい、高抵抗の接合がナノブリッジ中に多数存在している可能性が考えられる。通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜では高抵抗接合を迂回すれば co-tunneling によってパスを形成することが可能であるが、パス数の制限されたナノブリッジでは高抵抗接合を経由することが不可避であったと示唆される。このことからクーロンブロッケイド領域において co-tunneling が起きなかったと考えられる。B2、B3、B4 試料の I - V_b 特性においてもそれぞれ明瞭な V_{th} が観測されているため、ナノブリッジ内の粒子間に co-tunneling はほとんど生じていないと考えられる。

次に V_{th} の値の妥当性について考察する。試料 B1 の V_{th} は 1.5 V であった。 V_{th} がトンネリングパスに含まれる E_c の合計であるとする、電極間に 10 の接合が存在する場合、接合 1 つ当たりの E_c は平均 150 meV と見積もられる。通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜では Tunnel Activation Energy (C) の値が約 37 meV であり、 $C \equiv s \cdot \sqrt{2m^* \phi / \hbar^2} \cdot E_c$ ($\hbar = h/2\pi$, ϕ : バリア高さ, m^* : 電子の有効質量, s : バリア厚さ) の関係から適当な数値 ($\phi = 1.0$ eV, $m^* = m = 9.101 \times 10^{-31}$ kg, $s = 0.7$ nm) を用いると、 E_c は 10 meV 程度と算出される。従ってナノブリッジの 1 接合当たりの E_c (~ 150 meV) は通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の E_c (~ 10 meV) より 10 倍以上も大きな値となる。ナノブリッジで接合の E_c が大きくなる理由として次のことが考えられる。(1) V_{th} を与えるトンネリングパスは E_c の小さな接合 (あるいは粒子) を選択すると考えられるが、微細加工によってパスが制限されているためパスの途中に非常に大きな E_c の接合 (あるいは粒子) を経由せざるを得ない場合が生じる。そのような大きな E_c を幾つか経由すると、パス中に存在する接合の E_c の和で与えられる V_{th} もそれだけ大きくなる。(2) ナノブリッジ内の粒子のほとんど全ては、表面に存在するかあるいは基板と接している。従ってナノブリッジ内の粒子の E_c は、空間的に他の粒子に囲まれた場合を想定した

通常薄膜の E_c より大きな値となる。(3) NbZrSi 電極表面が酸化し、酸化被膜の分だけ電極-最近接粒子間距離が広がり接合の E_c が大きくなる。

ナノブリッジではいずれの試料に於いても $I-V_0$ 特性に明瞭なクーロン階段は現れなかった。しかしながら、グラニューラ薄膜では粒径が幅広く分布しているとともにトンネル抵抗を決定する粒子間距離も分布しており、電極間に存在する接合にはある程度のトンネル抵抗のアンバランスつまりコンダクタンスのボトルネックがついていることが期待されることから、実際は $I-V_0$ 特性にクーロン階段が重畳していると考えられる。ただしクーロン階段が $I-V_0$ 特性に明瞭に現れるためにはトンネル抵抗のアンバランスが数倍以上なくてはならないので、測定した $I-V_0$ 特性に重畳しているクーロン階段は非常に弱い可能性が考えられる。また、パス同士で階段を打ち消し合っている可能性も考えられる。

ナノブリッジの $I-V_0$ 特性の測定は 77 K や室温では不可能であった。これは前節のプロセスの説明で触れたように、ナノブリッジより 30 μm 程度離れた場所ではトレンチを形成しておらず、温度が上がることで抵抗の下がった「余計な」CoAlO 薄膜における伝導が生じるためである。これらの場所では、電極間距離は 20 μm 程度でありナノブリッジの l に比べて 1000 倍も長く、隣接 Co 粒子間に印加されるバイアス電圧の大きさは 1 mV 以下と非常に小さい。この大きさ程度のバイアス電圧では 4.2 K においてはクーロンブロックド領域にあり、co-tunneling が生じていたとしても、1 mV 程度の非常に低いバイアス電圧領域では電流値はほとんど無視できるほど小さい。つまり、4.2K ではナノブリッジ部分以外の場所における CoAlO 薄膜の伝導はほとんど無視できる。ところが 77 K のような温度では、クーロンブロックドの効いていない粒子が多いためゼロバイアス近傍でも $I-V_0$ 特性はリニアに近い特性を示す。従ってトレンチを形成していない場所における伝導が支配的となり、ナノブリッジ部分の伝導を覆い隠してしまう。

5-4 磁気抵抗 (TMR) のバイアス電圧依存性

TMR のバイアス電圧 (V_b) 依存性は、第 2 章(2-1)式を用い $H = 0$ と $H = 10$ kOe における $I-V_0$ 特性から求めた。TMR 計算の際は V_h 以下のクーロンブロックド領域に見られたリニアな成分は補正しなかった。ゼロバイアス電圧におけるオフセット電流は $I-V_0$ 曲線がゼロ点を通るように曲線全体をシフトさせることで排除した。

まず、試料 B1 の TMR の V_b 依存性を図 5-11(b)に示す。高バイアス電圧では 8~9%程度であった TMR が ± 5 V 程度より低バイアス電圧側で大きく増大することがわかった。TMR の増大は V_p で示した V_h (~1.5 V)より少し高いバイアス電圧 ($V_p \sim 2.3$ V)においてピークをもつ。 V_p 以下では

急速に TMR は減少し、 V_{th} でほとんどゼロとなる。 V_{th} 以下のクーロンブロッケイド領域では電流値が微小であるため電流のわずかなふらつき (< 15 fA 程度) が TMR の見積りを難しくしている。 $I-V_0$ 特性では $H = 0$ と $H = 10$ kOe の両特性はほとんど一致しており、TMR はおそらくゼロであると示唆される。 V_p において TMR 値は 30% 以上の値が得られた。通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の 4.2K における TMR 値が 18.5% であることから、試料 B1 の TMR はその値を大きく上回っている。TMR の V_0 依存性の形はバイアス電圧の極性で非対称となっている。また振動的な振る舞いを示しているように見える。

次に、試料 B3 の TMR の V_0 依存性を図 5-12(b) に示す。B3 は V_{th} が 0.7 V と作製した試料の中では比較的 V_{th} が小さい試料である。この試料では $H = 0$ と $H = 10$ kOe における $I-V_0$ 特性を 2 回ずつ測定し、それぞれにおいて TMR の V_0 依存性を調べた。図 5-12(b) にはそれぞれ測定順番の早いほうから #1 と #2 と分類した。図 5-12(a) は TMR の V_0 依存性 #1 の元となった $I-V_0$ 特性を示す。#1 に #2 とともに、高バイアス電圧で 9~10% 程度であった TMR が低バイアス電圧では B1 試料と同じように大きく増大する振る舞いが見られた。ただし、バイアス電圧のマイナス側では #1 と #2 の再現性が非常に悪く、#1 では -2 V 付近が V_p であるのに対し、#2 では -2 V 付近から増大がはじまり V_p が V_{th} とほとんど一致している。バイアス電圧のプラス側に限れば、TMR の V_0 依存性の再現性は非常に良い。このプラス側だけに着目すると、+2 V 付近から TMR が増大し始め V_p が V_{th} とほとんど一致することがわかった。 V_p における TMR の値は 30% 以上の値が得られた。

その他の試料 (B2、B4) についても TMR の V_0 依存性を調べた。それぞれの試料について 2 回ずつ測定した結果を図 5-13(a)、(b) に示す。試料 B1 や B3 に見られた低バイアス電圧における TMR の増大はこれらの試料においても確認された。また TMR の V_0 依存性の形はバイアス電圧の極性による非対称性を示した。個々の試料に着目すると、試料 B2 ($V_{th} = 0.4$ V) では ± 2 V 付近から TMR が増大し始め、 V_p はバイアス電圧のプラス側で 0.8 V であった。TMR の最大値は 29% 程度であった。試料 B4 ($V_{th} = 1.5$ V) では ± 5 V 付近から TMR が増大し始め、 V_p はバイアス電圧のプラス側で 2.7 V であった。TMR の最大値は 34% 程度であった。

以上、4 つの試料の結果より、 V_{th} の大きな試料ほど V_p も大きくなる傾向があることがわかった。この傾向は TMR の増大が V_{th} 、つまりクーロンブロッケイドの影響による現象であることを示唆している。 $I-V_0$ 特性の測定結果ではトンネリングパスを制限するほど V_{th} が大きくなる傾向が見られたことを考慮すると、TMR の増大は微細加工によるトンネリングパスの制限に起因した現象であると推察される。

ところで試料 B3 は V_p と V_{th} がほぼ同一であったが、それ以外の試料においては V_p の値は V_{th} より少し大きな値であった。 V_{th} 直上のような低バイアス電圧領域では、電流値が微小であるため基板への漏洩電流の大きさが試料を流れる電流と同等程度になり、 $I-V_0$ 特性から見積もられる TMR 値に誤差が生じる。漏洩電流の寄与を除去した $I-V_0$ 特性から TMR を見積もった場合は、TMR の

値がより大きくなるとともに V_p が低バイアス電圧側へシフトすることが示唆される。そこで、それぞれの試料の $I-V_0$ 特性から漏洩電流によると考えられるリニアな成分を除去し、TMR の再見積をした。試料 B1 を例にして、図 5-14(a)のようにリニアな成分を取り除いた場合の補正後の TMR の V_0 依存性を図 5-14(b)の赤いマークで示す。この補正によって低バイアス電圧になるほど TMR は補正前（黒いマーク）よりさらに大きな値となることがわかった。また V_p はほとんど V_{th} に一致することがわかった。他の試料でも同様に基板漏洩電流を補正したうえで TMR を見積もった。 V_p は V_{th} に近づいていることを確認したが、ノイズが大きいため V_p と V_{th} が一致するかどうかわからなかった。しかしながらこれらの結果により TMR の増大は V_{th} に関係している現象であることが分かった。

作製した全ての試料に於いて TMR の V_0 依存性の形がバイアス電圧の極性で非対称であることがわかった。強磁性トンネル接合でも TMR の V_0 依存性の形に非対称性が見られる場合があり、詳細は不明な点が多いもののトンネルバリアの形が対称形でないことが原因の一つであると考えられている。トンネルバリアの形は界面の乱れや絶縁層のクオリティに依存する。金属-非金属グラニューラー構造薄膜は球状の粒子の集合体であり、個々の微小接合は平行平板型の接合でなく曲面を界面とする接合である。一对の粒子間接合における電子のトンネリングはトンネルバリアの厚さが一番薄いところで起こるため、その局所的な部分のバリアの形がそのまま伝導へ影響を与えやすいと考えられる。ナノブリッジにおける TMR の V_0 依存性の測定では、低バイアス電圧で強い非対称性が見られた。この非対称性はまさに一对のトンネル接合が顕著となるような状態、つまり電極間のパス数が非常に限られた状態を反映した結果であると考えられる。一方、高バイアス電圧では TMR の値はほぼ一定であり V_0 依存性の形にバイアス電圧の極性による差異が生じなかった。これは電圧印加によってほとんどの粒子のクーロンプロケイドが破れ、ナノブリッジ中に全体的にトンネリングパスが形成された結果、個々のトンネル接合の非対称性が平均化されたためであると解釈できる。

低バイアス電圧における TMR の V_0 依存性には、非対称性や増大、振動的振る舞いと特異な現象が現れている。極性による非対称性はトンネルバリアの形の非対称性による説明が可能だが、振動的な振る舞いや増大は別の機構を考える必要がある。TMR の V_0 依存性が振動する場合、(1) Barna's らが予測しているようなクーロン階段の周期にともなう振動と (2) Co 粒子の準位の離散化による共鳴トンネリングにともなう振動、の二つの可能性が考えられる。ナノブリッジ構造試料の TMR の V_0 依存性の振動的な振る舞いは、定まった周期を示さずまた再現性の得られる部分と得られない部分があるため現状では本質的な振動現象の根拠に乏しい。しかしながら上記二つの機構の可能性を考えた場合、振動的振る舞いによる TMR の V_0 依存性の凹凸は不定ながら数 100mV から数 V の間隔で見られる場合が多いため、クーロン階段の周期にともなう振動である可能性が高い。もし振動現象がクーロン階段に伴うものであれば、その振動周期は電極間の複数の

トンネリングパスにおける TMR 振動の振動周期の重ね合わせにより、不定の周期となる可能性も考えられる。その場合、複数のトンネリングパスのクーロン階段の重ね合わせによって、 $I-V_0$ 特性の測定結果にクーロン階段が現れないことも考えられる。一方、離散準位を介した共鳴トンネリングを振動の起源とする場合、直径 2~3 nm 程度の Co 粒子の離散準位は数 mV 程度と見積もられ、この振動周期をもってナノブリッジの実験結果を説明するのは難しいと考えられる。TMR の増大のメカニズムについては次節で詳しく述べる。

5-5 理論計算との比較

ナノブリッジの TMR の V_0 依存性において TMR が増大することがわかった。TMR の増大は V_{th} でピークを示すことから SET の効果によって起きている可能性が示唆される。微細加工しない通常の $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ 薄膜ではクーロンブロッケイド領域における co-tunneling の寄与によって TMR が増大することが既に明らかになっている。しかしながらナノブリッジの $I-V_0$ 特性にはクーロンブロッケイド領域に co-tunneling の寄与が現れなかった。また隣接粒子間のトンネル抵抗は量子抵抗の 10^4 倍程度も大きい値に見積もられることから、ナノブリッジでは co-tunneling は生じにくいと考えられる。従って co-tunneling 以外の SET の効果による TMR の増大機構を考える必要がある。本節では、クーロンブロッケイドにともなう $I-V_0$ 特性の非線形性の磁場依存性を考え、ナノブリッジにおける TMR の増大の説明を試みた。

計算モデルは図 5-15(a)に示すような非磁性電極間に孤立した微小な 2 つの強磁性粒子を配置した、3 重トンネル接合モデルとした。このモデルはナノブリッジ構造における磁気伝導現象を調べるための最も簡単な構造であり、電極間の粒子数は実際のナノブリッジ構造試料におけるより少ないが、TMR の起源となる磁性粒子-磁性粒子間のトンネリングを含んでいる。理論計算は SET のオーソドックス理論を適用して行った。

3 つのトンネル接合ではそれぞれ SET が生じている。接合に定バイアス電圧の印加を想定した場合、電子 1 個のトンネリングやその逆方向のトンネリングによりチャージが増減するため、接合の状態は刻一刻と変化している。このとき定常的なトンネル電流はチャージの増減の相殺（釣り合い）によって与えられると考えられる。接合のチャージ状態は状態確率として表されることを用いると、定常的なトンネル電流は詳細釣り合いの式(detailed balance equation)が成立するときの状態確率と電子のトンネル確率との積によって与えられる。詳細釣り合いの式は状態確率が変化しない状態、つまり状態確率の時間微分がゼロであることを表す。状態確率を $p = (\dots, p(\{n_i\}_\alpha, \dots))^T = p(\{n_i\}_\alpha)$ 、遷移行列を \mathbf{M} とすると、詳細釣り合いの式は、

$$\dot{p} = \mathbf{M}p = 0 \quad (5-1)$$

と表される。ここで \mathbf{M} は電子が 1 個トンネルする前と後とで変化する接合のチャージ状態 $\{n_i\}_\alpha$ の遷移を表す行列である。 α はチャージ状態を表す指数であり、 n_i は余剰電子の数を表す。例えば \mathbf{M} は、始状態から終状態の別のチャージ状態 $\{n_i\}_\beta$ へのトンネル確率 Γ を行列要素として含む。(5-1)式によって決まる状態確率 $p(\{n_i\}_\alpha)$ を用いると、 k 番目の接合におけるトンネル電流は、

$$I_k = e \sum_{\alpha} p(\{n_i\}_\alpha) [\Gamma_k^+(\{n_i\}_\alpha) - \Gamma_k^-(\{n_i\}_\alpha)] \quad (5-2)$$

と与えられる。 $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha)$ は始状態のチャージ状態が $\{n_i\}_\alpha$ であるときの k 番目の接合における順(逆)方向の電子のトンネル確率を表し、帯電効果を反映して $\{n_i\}_\alpha$ によって変化する。またトンネル抵抗 R_k と $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha) \propto 1/R_k$ の関係を有する。

次に各接合における電流の磁場依存性について考える。非磁性電極-磁性粒子間におけるトンネル確率 $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha)$ は、電極が非磁性であるため磁場に依存しない。磁性粒子-磁性粒子間の $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha)$ は磁場依存性を示し TMR が発現する。そして磁性粒子-磁性粒子間の電子のトンネリングに対応する \mathbf{M} の行列要素にはこの $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha)$ が含まれるため、 \mathbf{M} も磁場依存性を示す。 \mathbf{M} が変化すると詳細釣り合いの式 $\mathbf{M}\mathbf{p}=0$ を成り立たせるために $p(\{n_i\}_\alpha)$ が変化する。クーロンブロッケイドが破れるバイアス電圧の近傍では、チャージ状態 (n_i) が電子 1 個分あるいはゼロであることから考慮すべき $\{n_i\}_\alpha$ は少なく、行列 \mathbf{M} のディメンジョンは低い。 \mathbf{M} のディメンジョンが低い場合に $\mathbf{M}\mathbf{p}=0$ を成り立たせるためには $p(\{n_i\}_\alpha)$ が大きく変化しなければならない。従って、系に磁場を印加すると、磁性粒子-磁性粒子間の TMR によるトンネル確率 $\Gamma_k^{+(-)}(\{n_i\}_\alpha)$ の増加に加えて、磁気抵抗効果が発現しない非磁性電極-磁性粒子間のトンネル確率にまで影響が及ぶ。特に \mathbf{M} のディメンジョンの低い V_{th} 直上で変化が顕著になることが示唆される。トンネル確率の増加による電流の増加は系全体に波及し、TMR の増大をもたらす。以上のような理論によりナノブリッジ構造試料における V_{th} 直上の TMR 増大を定性的に説明することができる。

つづいて上記理論の定量性について検証するため、試料 B1 の TMR の V_0 依存性を理論計算により説明することを試みた。まず B1 のサイズより電極間に存在する実効的な並列トンネリングパスの数を 20 とし、図 5-15(a) に示した 3 重接合の 20 並列モデルを考えた。図 5-15(a) の等価回路である図 5-15(b) に、計算で用いたトンネル抵抗と静電容量について記した。非磁性電極-磁性粒子間のトンネル抵抗 R_{ep} を $2R$ 、静電容量 C_{ep} を $2C$ 、磁性粒子-磁性粒子間のトンネル抵抗 R_{pp} を $R (= R_{ep} / 2)$ 、静電容量 C_{pp} を C とした。 C については試料 B1 の V_{th} を再現するために $C = 5 \times 10^{-20}$ (F) の数値を用いた。また粒径分布を考慮しトンネル抵抗および静電容量に分布を取り入れ、 $R_{ep} = (1 \pm \delta)\bar{R}_{ep}$ 、 $R_{pp} = (1 \pm \delta)\bar{R}_{pp}$ 、 $C_{ep} = (1 \pm \delta)\bar{C}_{ep}$ 、 $C_{pp} = (1 \pm \delta)\bar{C}_{pp}$ とした。 δ は分布を表し、 $\delta < 0.1$ とした。磁性粒子-磁性粒子間の TMR の算出には $\bar{R}_{pp} = (\bar{R}_{ep} / 2) \cdot (1 + P^2) / (1 - P^2)$ の式を用いた。 C_0 の分極率 P には 0.42 を用いた。

計算結果を図 5-16 に示す。(a) が $I-V_0$ 特性、(b) が TMR の V_0 依存性である。TMR の V_0 依存性の計算結果は試料 B1 の実験結果と良く一致することが分かった。なお計算結果には $I-V_0$ 特性の弱い

クーロン階段の周期に従って僅かな振動現象が導かれている。

オーソドックス理論による TMR の増大現象および振動現象のメカニズムについて、改めて図を用いて説明する。図 5-17 に 3 重接合のモデルを示す。このモデルでは $H = 0$ における非磁性電極-Co 電極間の抵抗 R_{ep} と Co 粒子間の抵抗 R_{pp} の関係を $R_{ep} / R_{pp} > 1$ とし、非磁性電極-Co 電極間をボトルネックとなるような抵抗のアンバランスがある場合を考える。まず、(A)に示すような Co 粒子の磁化状態が反平行の場合、非磁性電極-Co 電極間の抵抗と Co 粒子間の抵抗の比は $R_{ep} : R_{pp}$ である。抵抗のアンバランスがあるため $I-V_0$ 特性には青線で示すような非線形な $I-V_0$ 特性（クーロン階段）が現れる。次に(B)に示すような Co 粒子の磁化状態が平行の場合、粒子間に 20% の TMR が発現したとすると Co 粒子間の抵抗は R_{pp} から $0.8 R_{pp}$ に変化する。Co 粒子間の抵抗が減少したため、非磁性電極-Co 電極間の抵抗の比は $R_{ep} : 0.8 R_{pp}$ となり抵抗のアンバランスが強まる。その結果 $I-V_0$ 特性の非線形性は一層強まり、 V_{th} からの電流の立ち上がりが急峻となる。(A)と(B)の $I-V_0$ 特性から TMR ($= \Delta I / I_p$)を見積もると、TMR が増大することがわかる。この増大は V_{th} の電流の立ち上がりの部分で最大となり、電子数 1 の状態に近づくに連れ増大は弱まる。このような非線形性の強まる部分は電子数が 1 から 2 への過渡領域でも現れ、TMR はその部分においても増大する。すなわち増大現象はクーロン階段の周期に従って現れることから TMR のバイアス電圧依存性は振動現象を示す。なお図では TMR の高温極限值、つまりクーロンブロッケイドが効いていないときの値を灰色の線で示した。以上のように、オーソドックス理論による計算では、 V_{th} における $I-V_0$ 特性の立ち上がり部分の非線形性が磁場印加によって顕著になることで TMR の増大現象および振動現象がもたらされる。

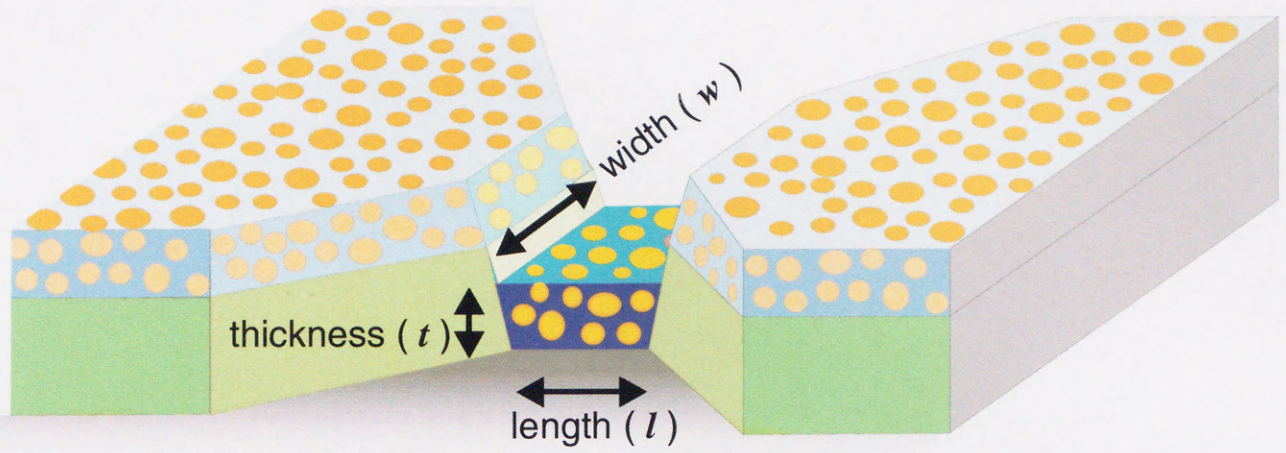
以上のようなオーソドックス理論による定性的・定量的な説明から、ナノブリッジ構造試料における TMR の増大は SET の効果によってもたらされたと解釈するのが妥当であると考えられる。

5-6 小括

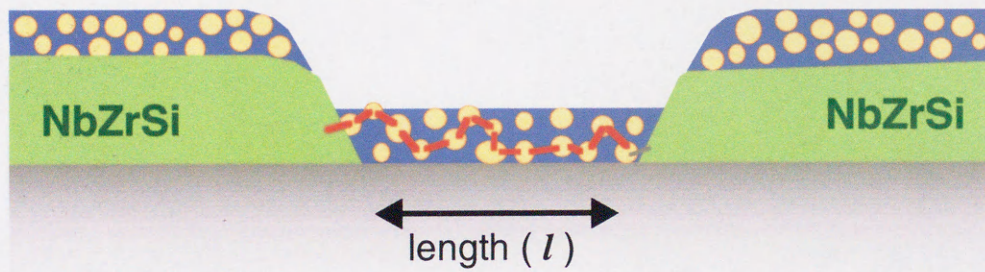
集束イオンビームを用いたエッチングにより先端を尖らせた電極同士を狭いギャップを隔てて突き合わせた電極パターンを形成し、ギャップに $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜を埋め込むことでグラニューラーナノブリッジ構造試料（ナノブリッジ）を作製した。このときナノブリッジ部分以外における伝導を防ぐためギャップ周辺にトレンチを形成した。ナノブリッジのサイズは厚さを 7.5 nm と固定し、幅を 60~700 nm、長さを 30~70 nm と変化させた。サイズの異なる幾つかの試料について、4.2 K における電流電圧特性 (I - V_0 特性) および TMR のバイアス電圧依存性の測定を行い以下の知見を得た。

- [1] ナノブリッジ構造としたことで、 I - V_0 特性に明瞭なクーロンブロッケイド領域とクーロンしきい値 (V_{th}) が観測された。その理由として、微細加工によってトンネリングパスが制限され、特定粒子間におけるクーロンブロッケイドの伝導への寄与が I - V_0 特性へ顕著に現れたこと、トンネル抵抗が量子抵抗より数桁大きいこと、 co-tunneling の寄与がほとんどないこと、が考えられる。またトンネリングパスの制限により、パスに含まれる接合の帯電エネルギー (E_c) の大きさが、通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜から期待される E_c より数倍大きくなったと考えられる。
- [2] TMR のバイアス電圧依存性の測定では、TMR がバイアス電圧の減少とともに増大し V_{th} 直上においてピークを示すことを発見した。TMR の値は 30% を超える大きな値であり、Co の分極率から期待される理論値を大きく上回った。TMR の増大は、そのピークとなる電圧が V_{th} に依存することからクーロンブロッケイドに起因した現象であると推察される。
- [3] 非磁性電極間に 2 個の Co 粒子を配置した SET 3 重接合モデルにオーソドックス理論を適用することで TMR の増大を定性的、定量的に説明した。この理論計算により V_{th} における I - V_0 特性の立ち上がり部分の非線形性が磁場印加によって顕著になり TMR が増大する事が導かれた。また具体的な数値を用いて TMR のバイアス電圧依存性について計算したところ、実験結果と良く一致する結果が得られた。したがって、TMR の増大は微細加工によるトンネリングパスの制限によって、粒子間の SET が伝導に顕著に現れたためにもたらされた現象であると考えられる。
- [4] I - V_0 特性には明瞭なクーロン階段が現れなかった。従ってクーロン階段に基づく TMR の振動現象に関する知見は得られなかった。

bird view of the granular nanobridge



side view of the granular nanobridge



width (w) : 60 - 700 nm
length (l) : 30 - 70 nm
thickness (t) : 7.5 nm

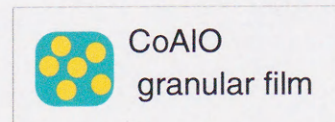
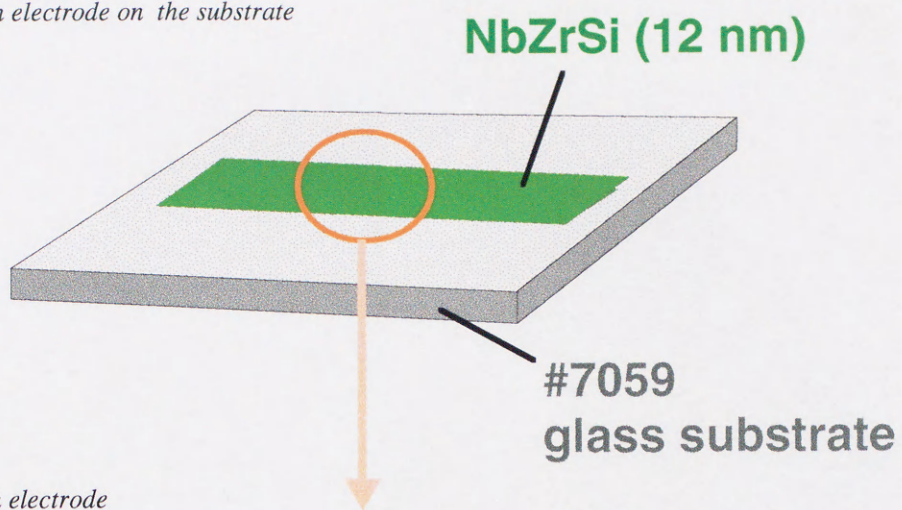


図5-1 グラニューラーナノブリッジ構造試料の模式図

bird view of an electrode on the substrate



top view of an electrode

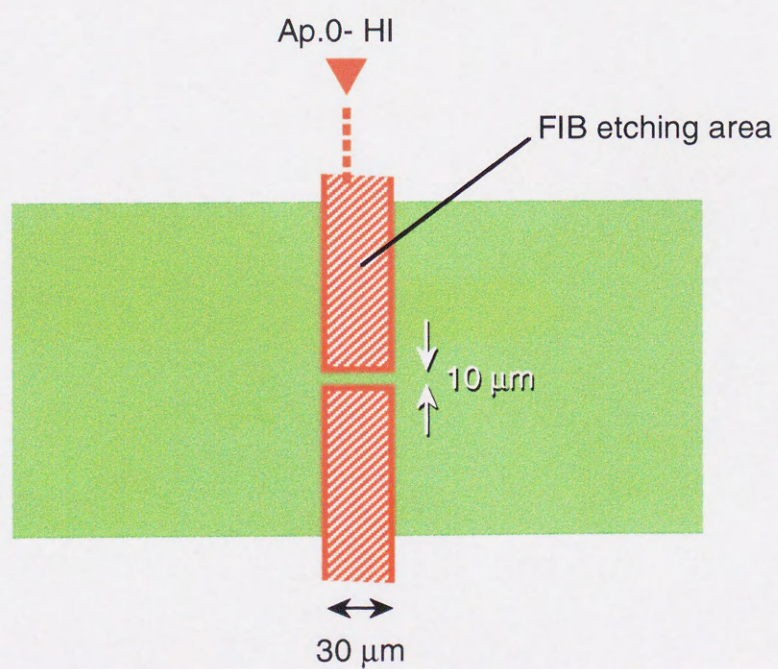
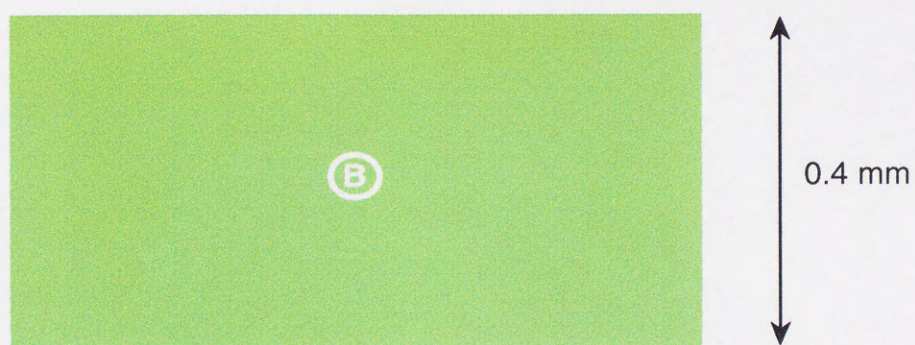


図5-2 電極加工プロセス～その1

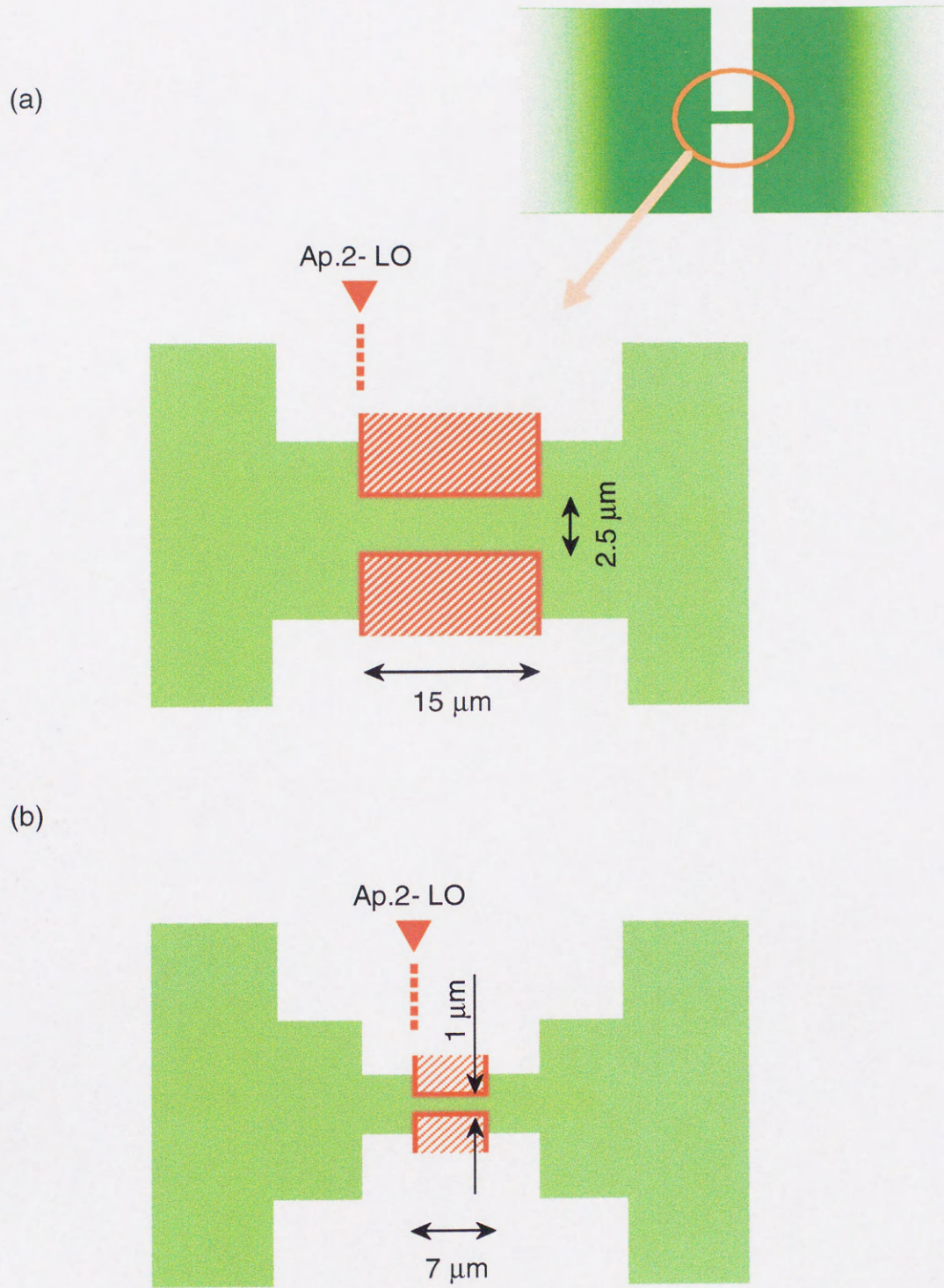


図5-3 (a)電極加工プロセス～その2
 (b)電極加工プロセス～その3

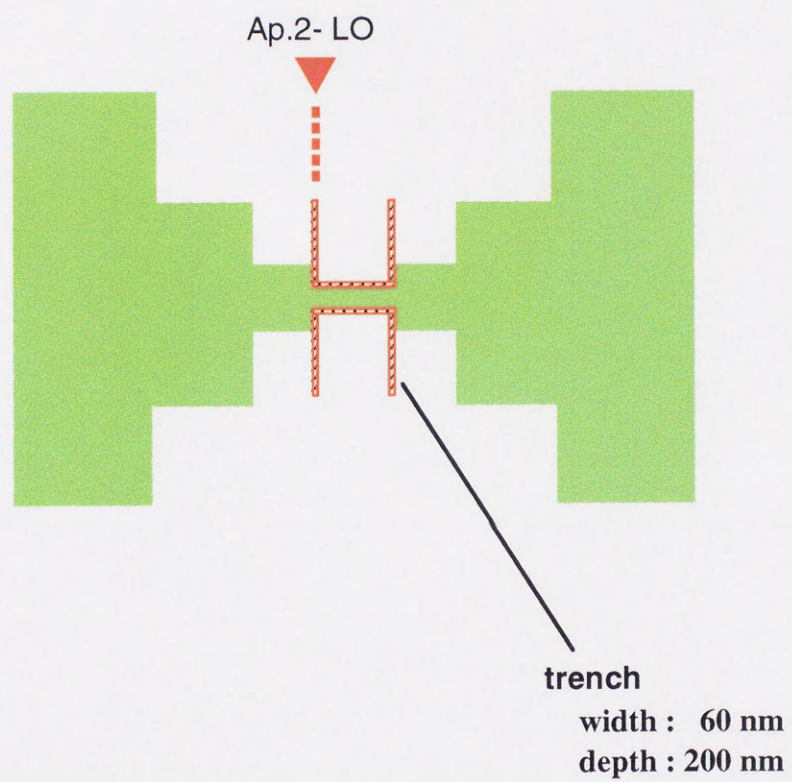
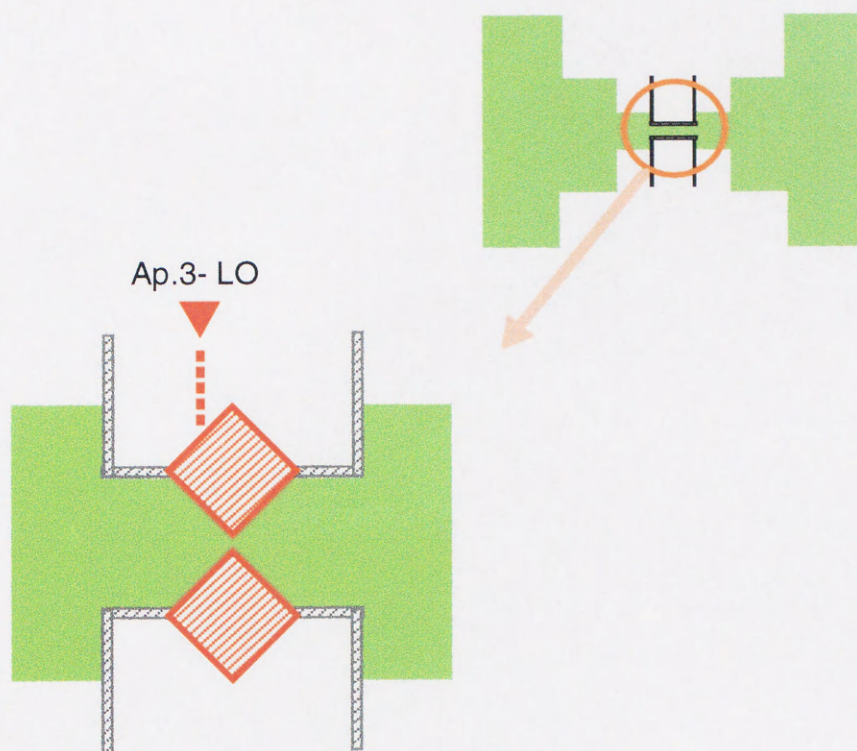


図5-4 電極加工プロセス～その4：トレンチの形成

(a)



(b)

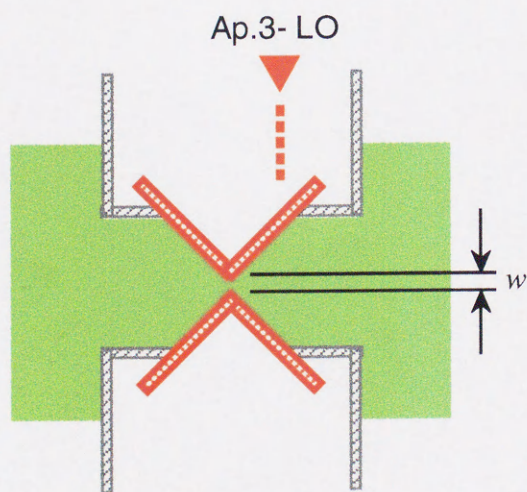
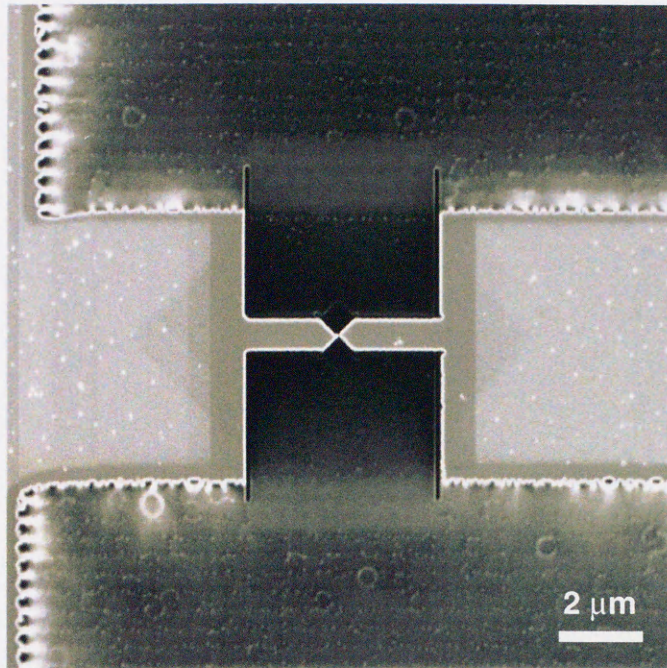
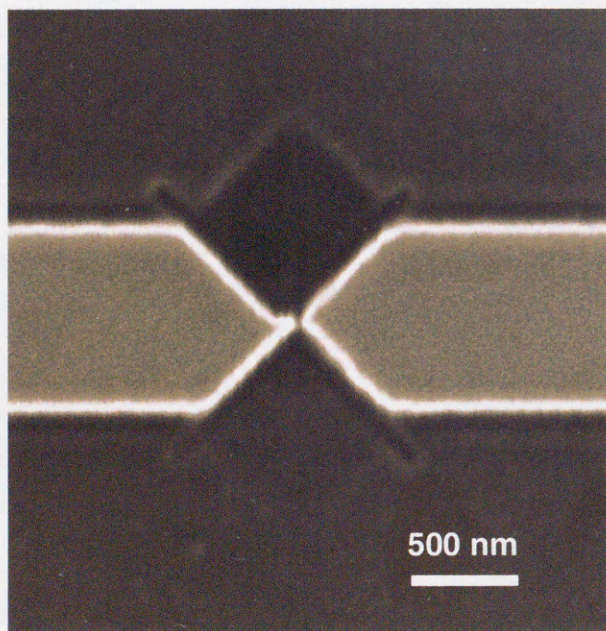


図5-5 (a)電極加工プロセス～その5
(b)電極加工プロセス～その6 : w の決定

(a)



(b)



$l = 30 \text{ nm}$
 $w = 60 \text{ nm}$

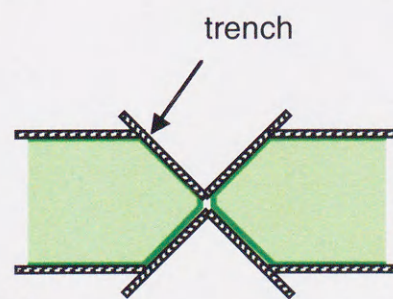


図5-6 電極加工プロセスを経た試料のSIM像 (sample : B1)
(a)ギャップ周辺の像、(b)ギャップ部分を拡大した像

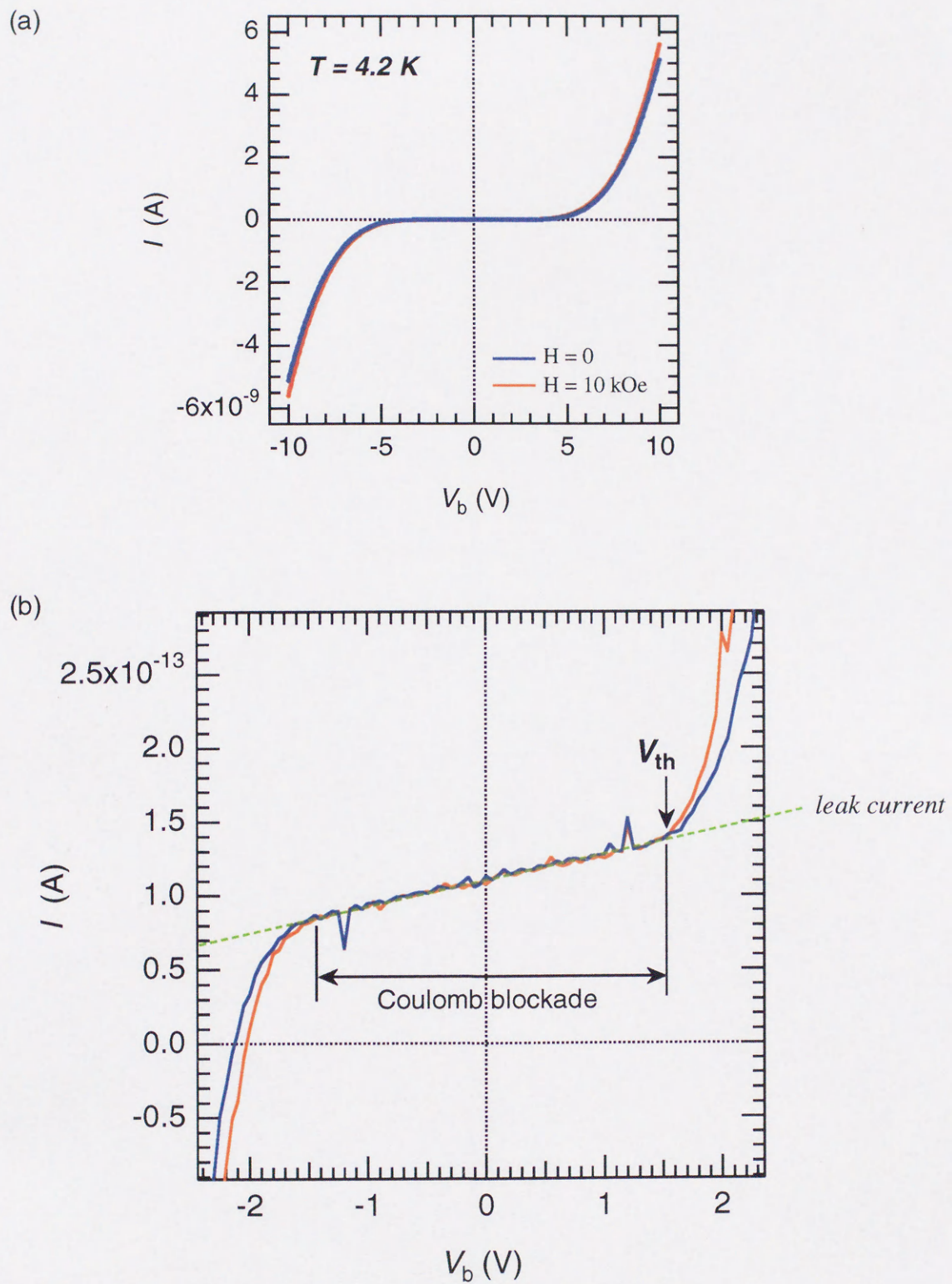


図5-7 グラニューラーナノブリッジ構造試料 (sample : B1) の(a)4.2 Kにおける電流電圧特性、(b)低バイアス領域の拡大図

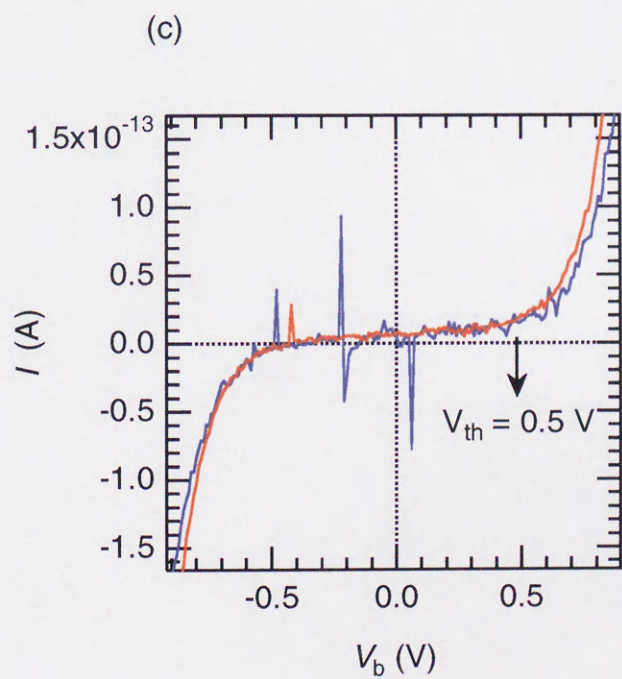
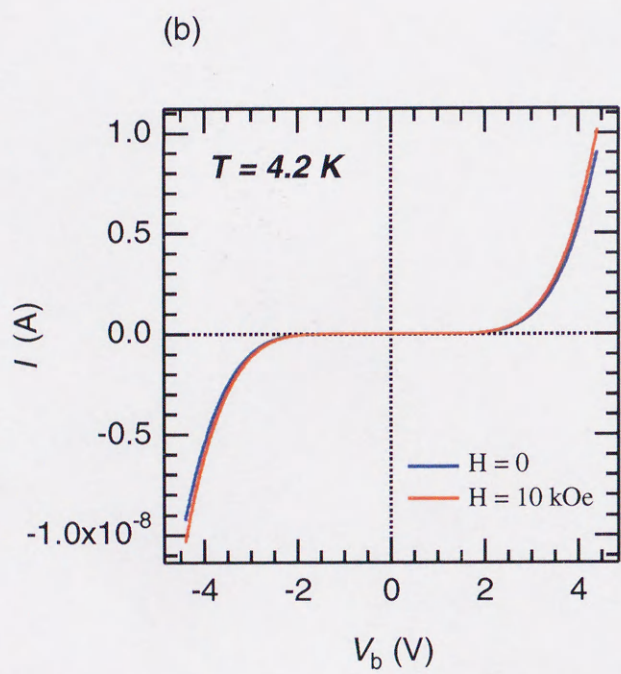
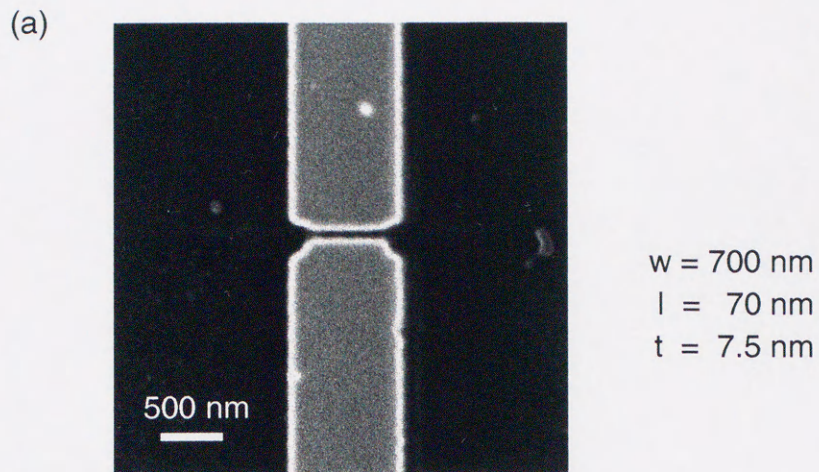
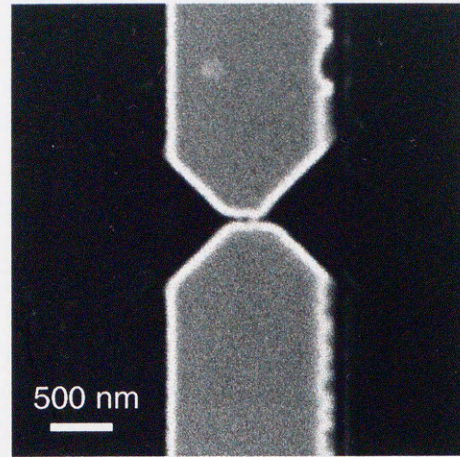


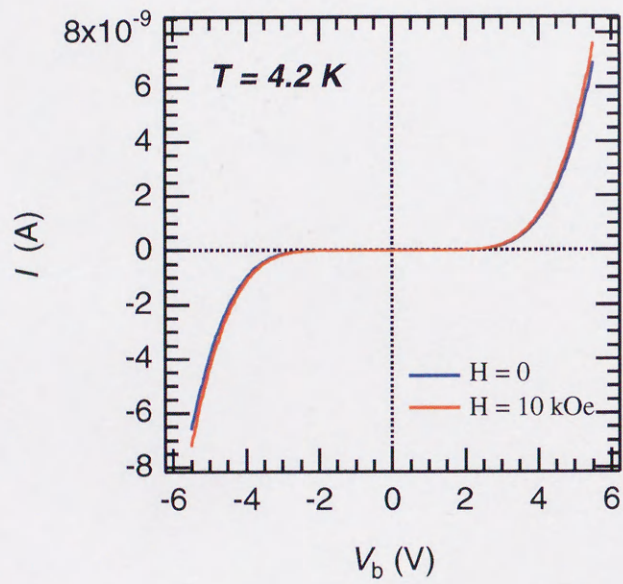
図5-8 グラニューラーナノブリッジ構造試料 (sample : B2) の(a)SIM像、
 (b)4.2 Kにおける電流電圧特性、(c)低バイアス領域の拡大図

(a)



$w = 400 \text{ nm}$
 $l = 50 \text{ nm}$
 $t = 7.5 \text{ nm}$

(b)



(c)

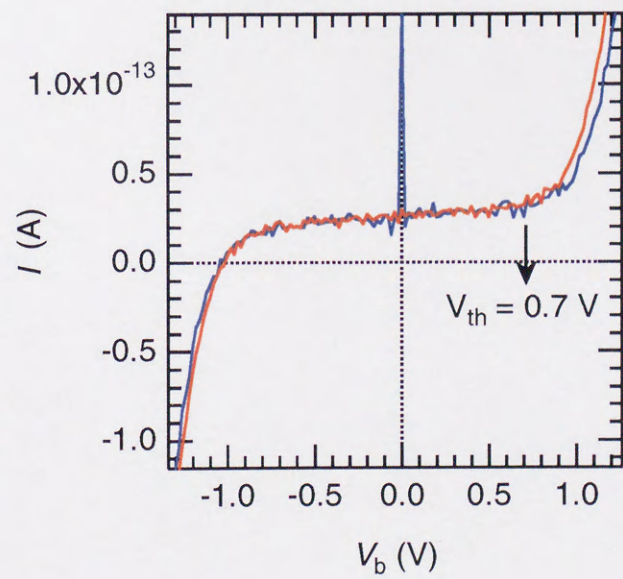
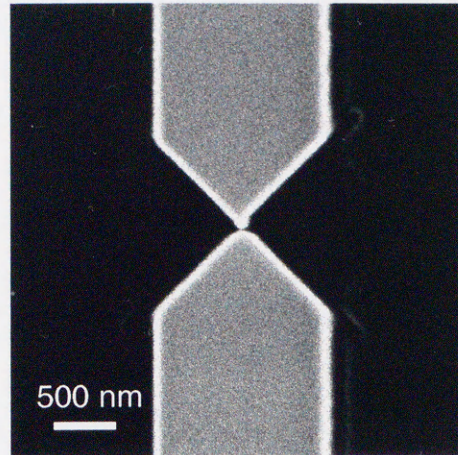


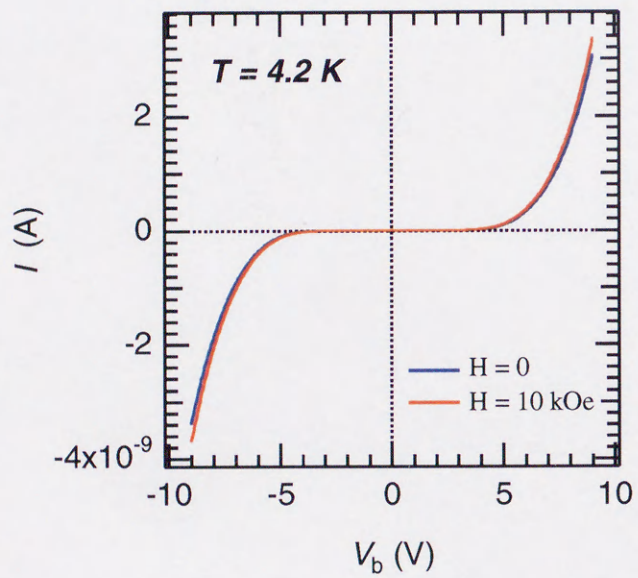
図5-9 グラニューラーナノブリッジ構造試料 (sample : B3) の(a)SIM像、
(b)4.2 Kにおける電流電圧特性、(c)低バイアス領域の拡大図

(a)



$w = 100 \text{ nm}$
 $l = 30 \text{ nm}$
 $t = 7.5 \text{ nm}$

(b)



(c)

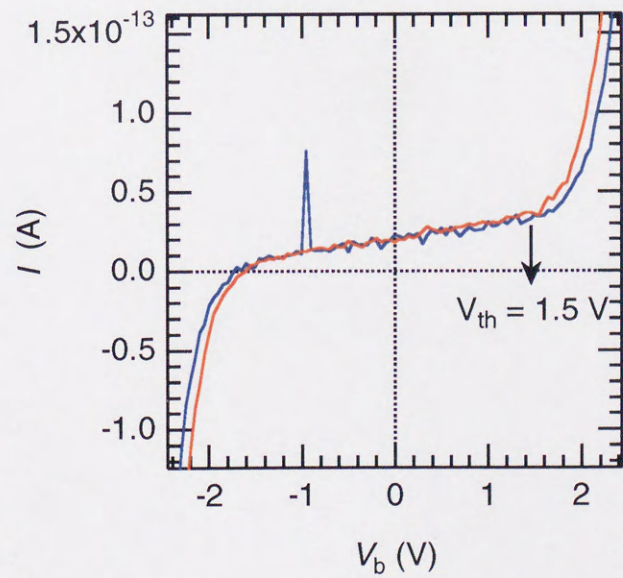


図5-10 グラニューラナノブリッジ構造試料 (sample: B4) の(a)SIM像、
(b)4.2 Kにおける電流電圧特性、(c)低バイアス領域の拡大図

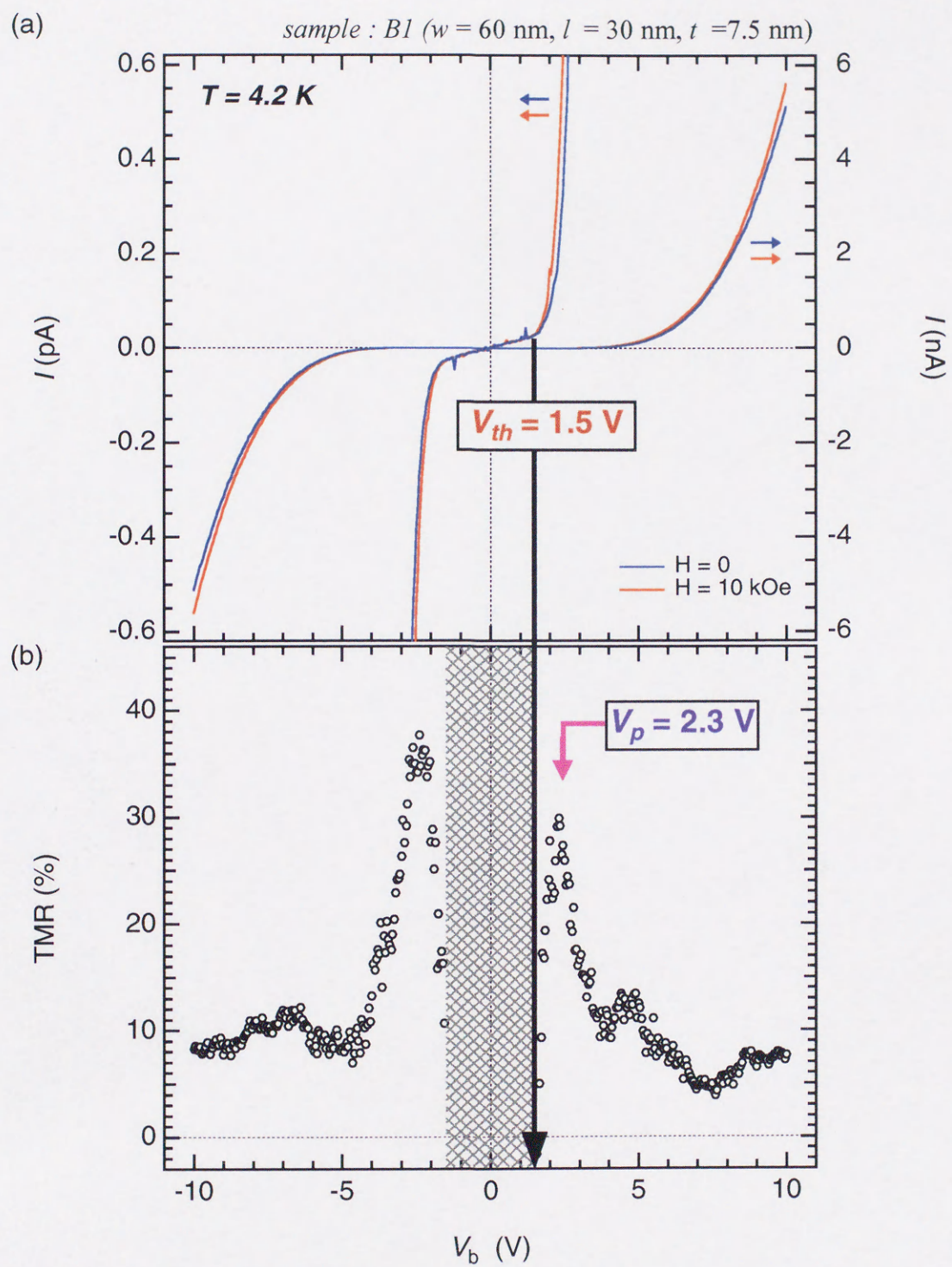


図5-11 グラニューラーナノブリッジ構造試料 (sample : B1) の4.2 Kにおける
(a)電流電圧特性、(b)TMRのバイアス電圧依存性

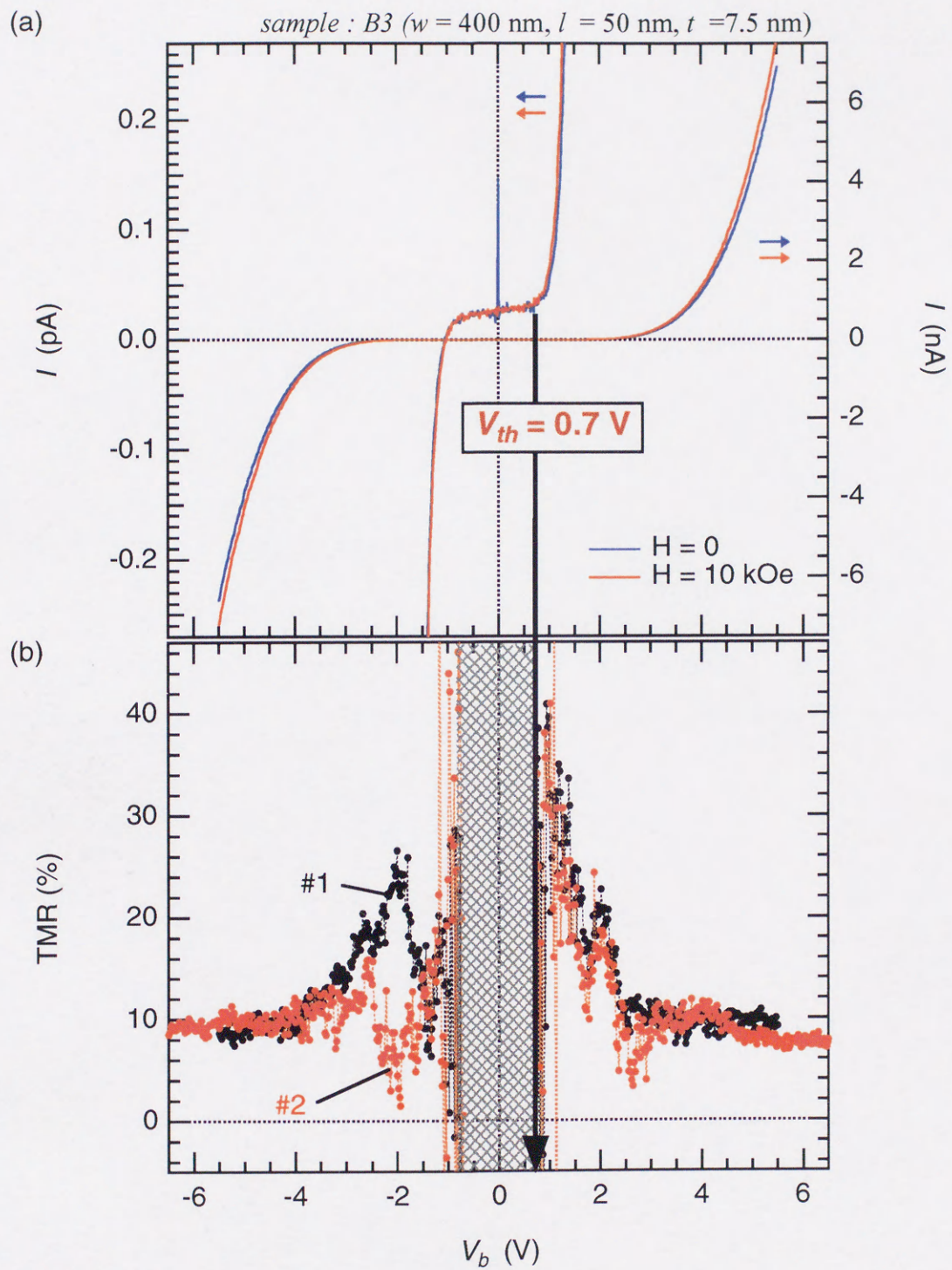


図5-12 グラニューラーナノブリッジ構造試料 (sample : B3) の4.2 Kにおける
(a)電流電圧特性、(b)TMRのバイアス電圧依存性

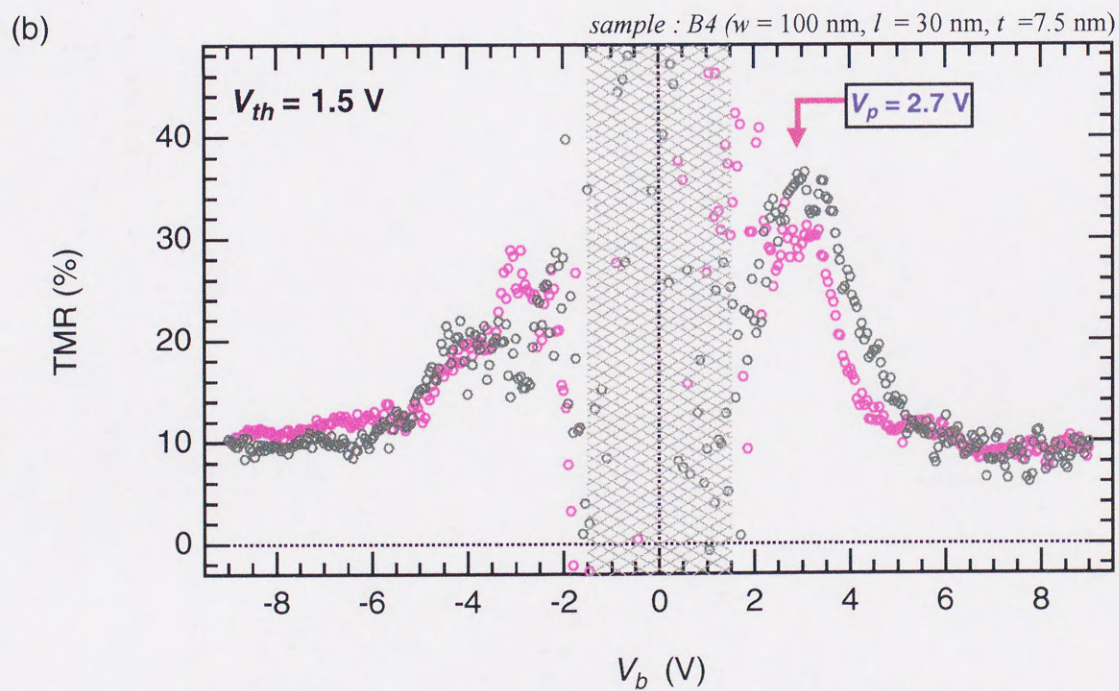
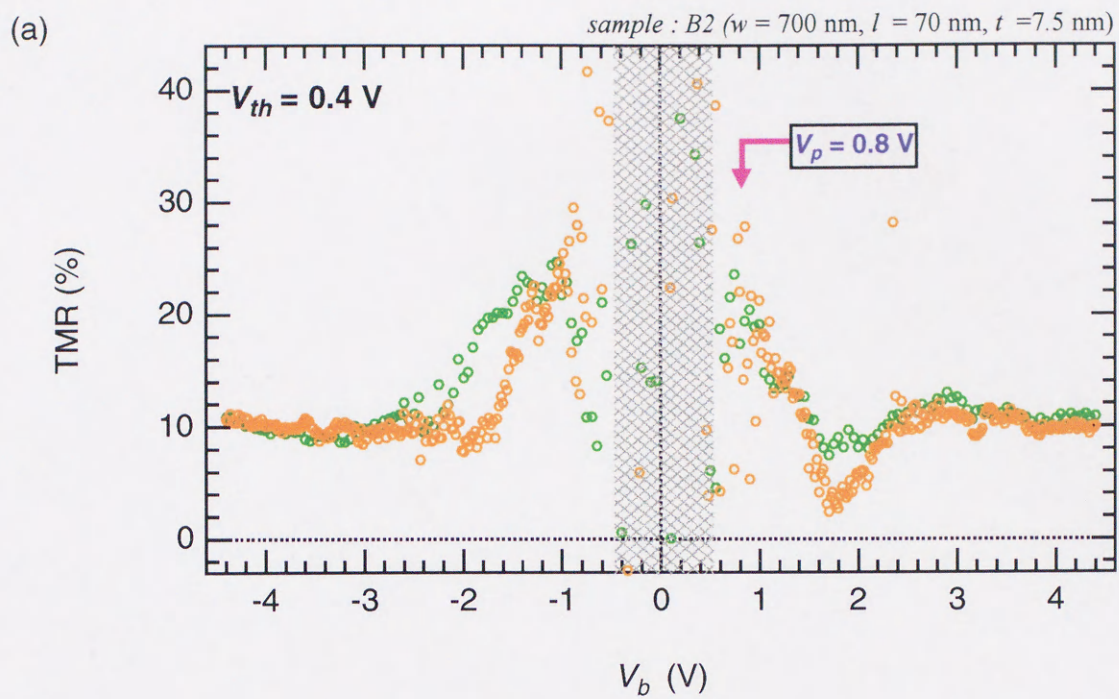


図5-13 グラニューラーナノブリッジ構造試料の4.2 KにおけるTMRのバイアス電圧依存性。(a)試料B2、(b)試料B4。いずれの試料もTMRの見積もりを2回ずつ行った。網掛け部分はクーロンブロック領域を示す。

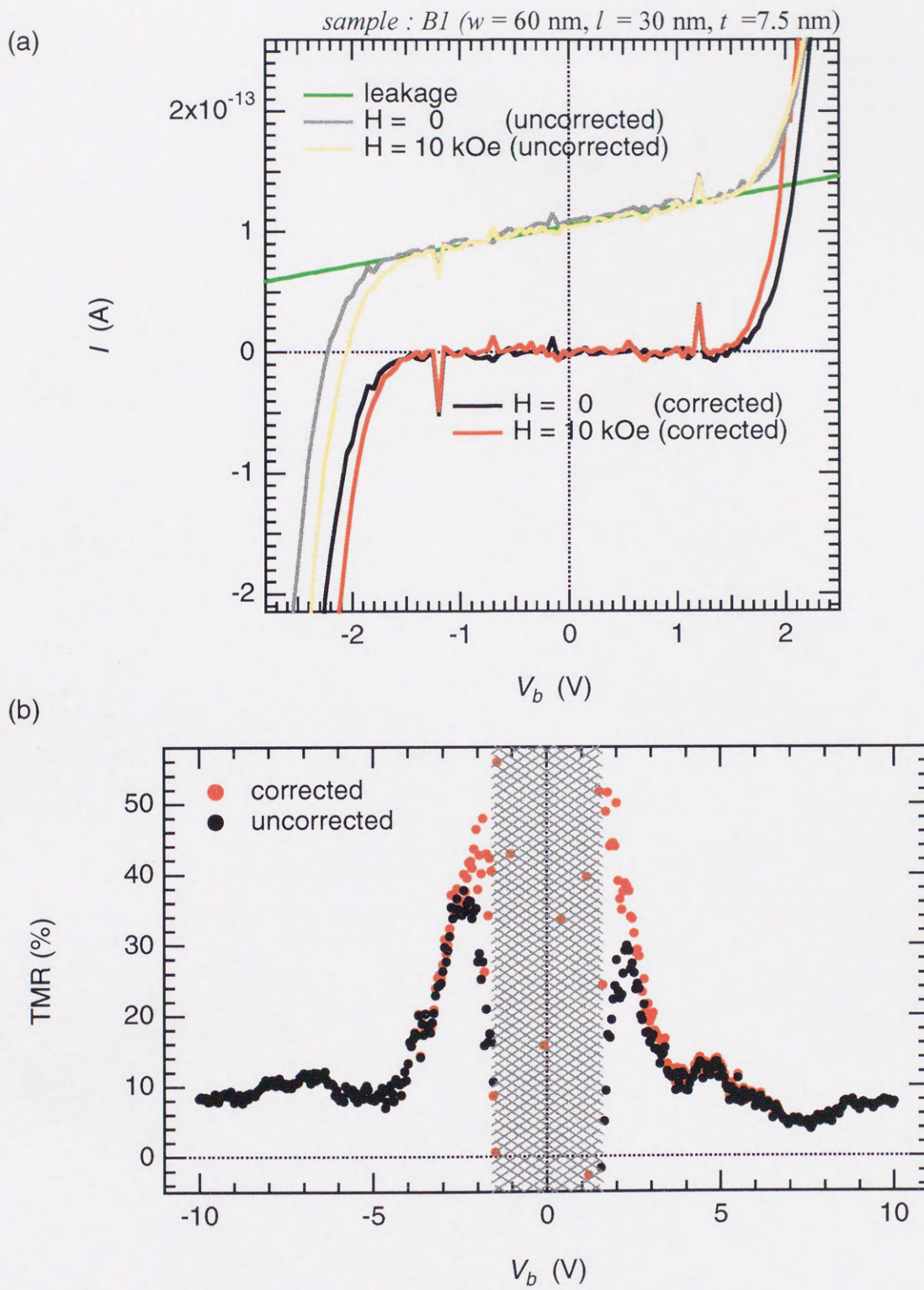
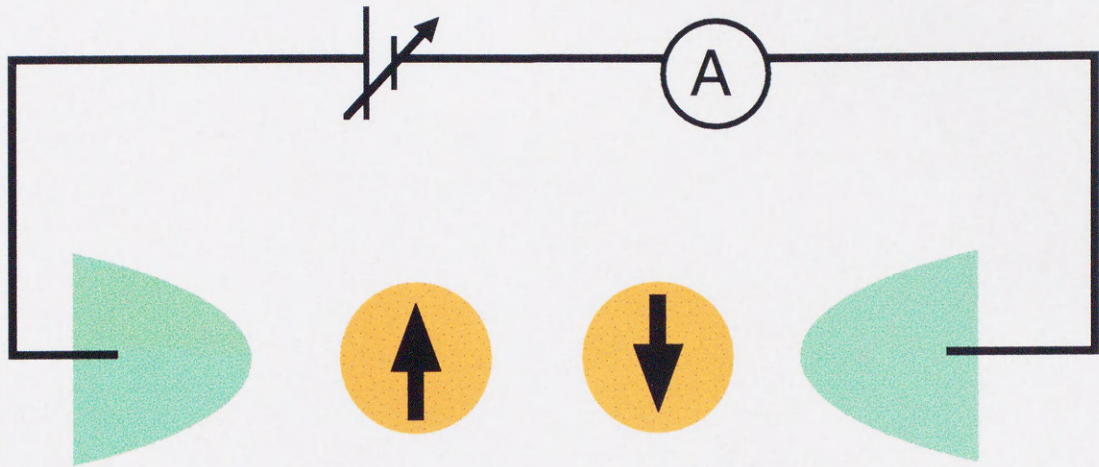


図5-14 (a)ナノブリッジ試料B1において基板への漏洩電流を補正した場合の I - V_b 特性。(b)補正後のTMRのバイアス電圧依存性。

(a)



(b)

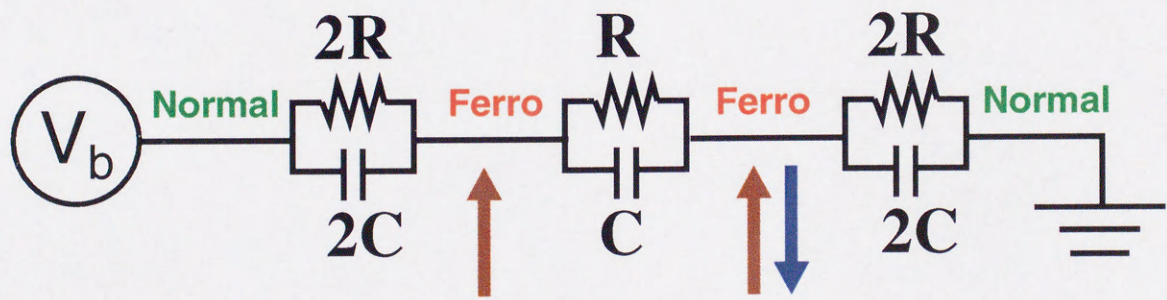


図5-15 (a)オーソドックス理論による計算を行う際に用いた3重SET接合モデル図、および(b)その等価回路

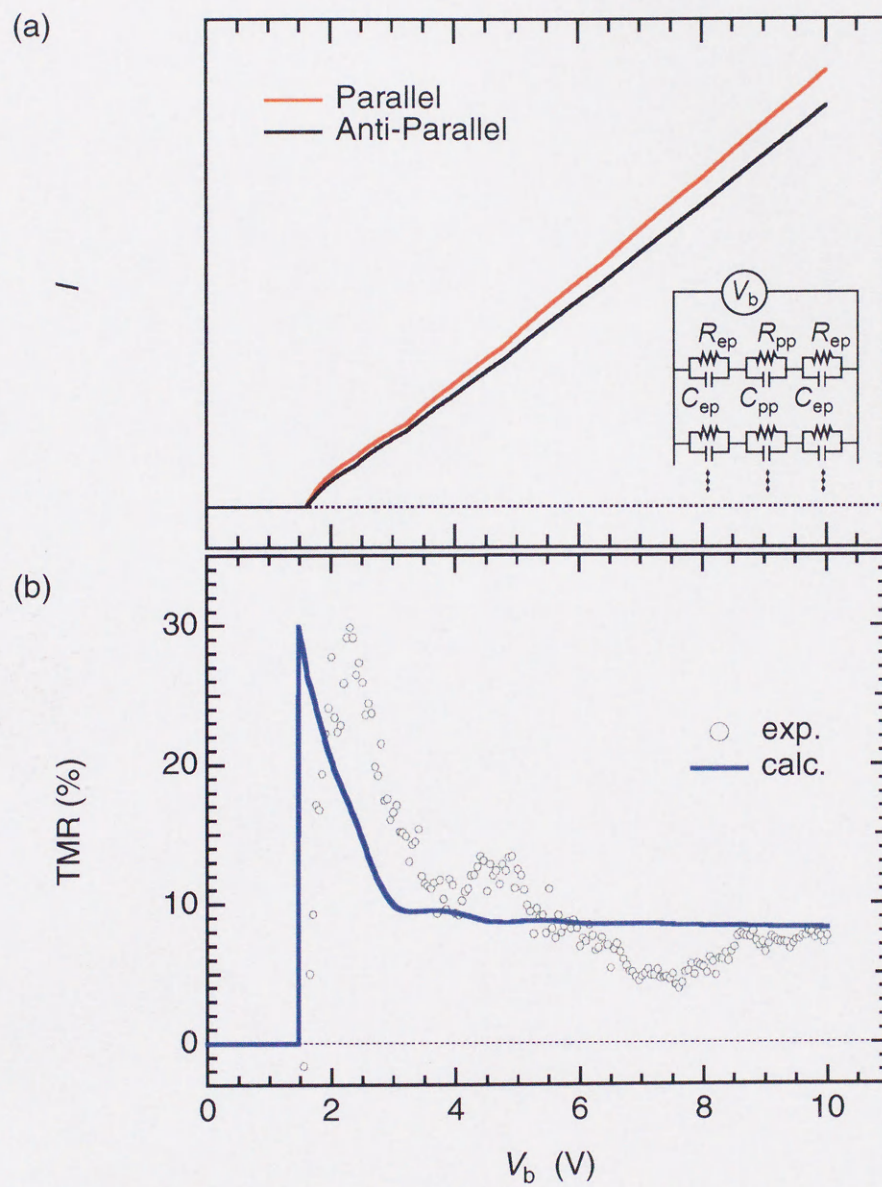


図5-16 オードックス理論による計算結果
 (a)電流電圧特性、(b)TMRのバイアス電圧依存性

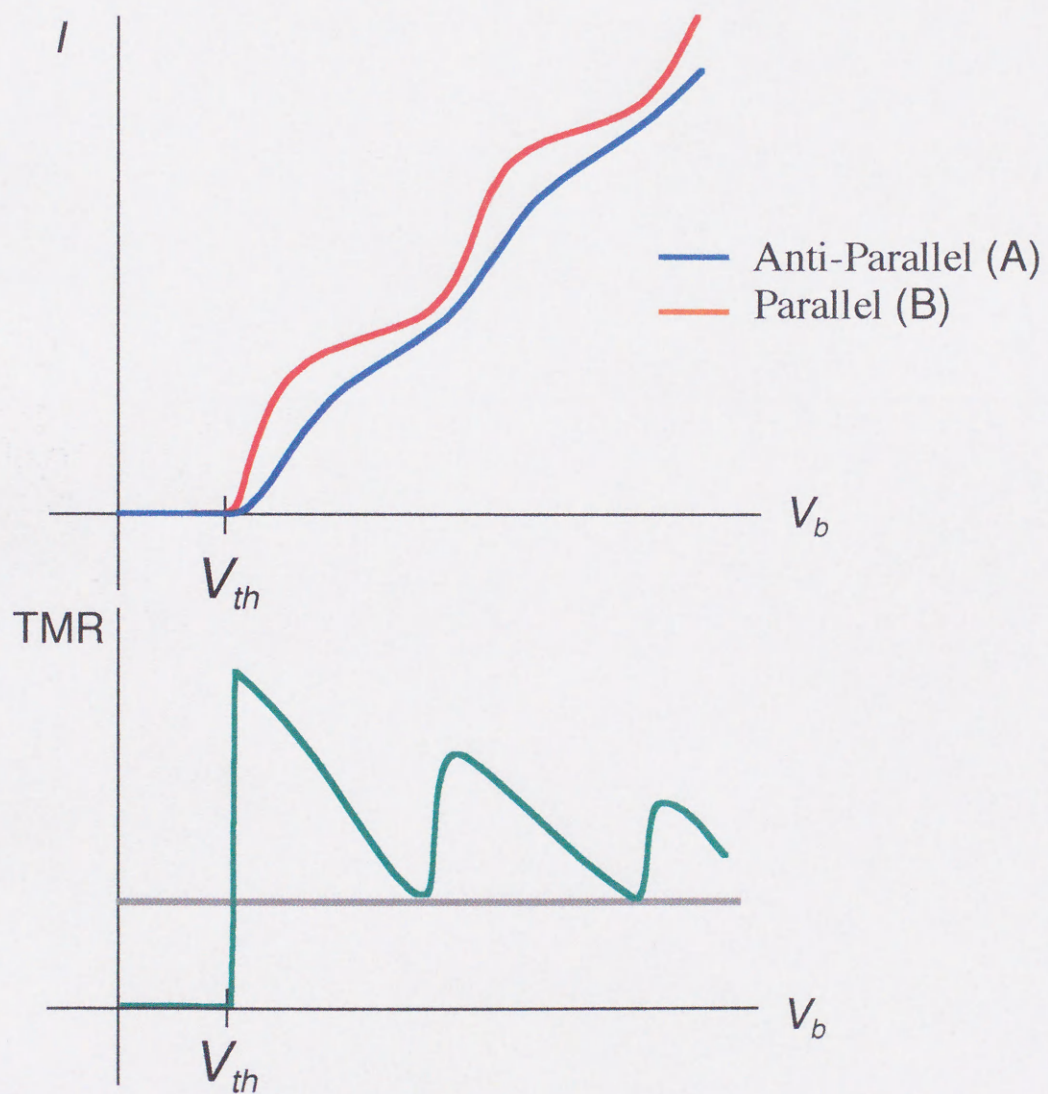
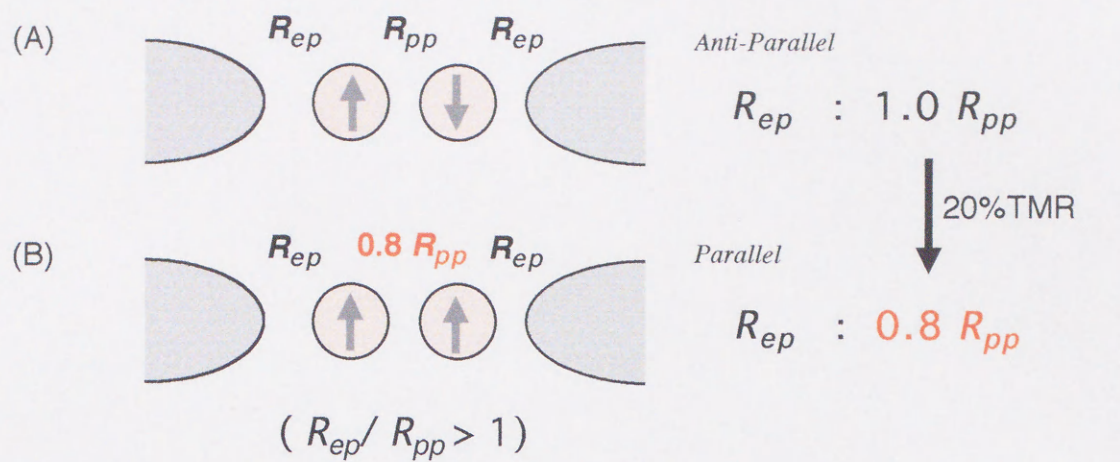


図5-17 ナノブリッジ試料におけるTMRの増大機構の概念図。
 磁場を印加すると粒子間のTMR発現によって電流電圧特性の非線形性が強
 まり（灰色線は分極率から期待されるTMR値を示す）、TMRが増大する。

第 6 章 微小 CPP 構造試料の作製とその磁気伝導特性

6-1 緒言

本章では SET と TMR との関係をさらに明らかにするために、クーロン階段の発現が期待される CPP (current perpendicular to plane) 構造の試料を作製し、その磁気伝導特性を調べた。前章のナノブリッジ構造試料 (ナノブリッジ) では電流電圧特性 (I - V_0 特性) に明瞭なクーロンブロッケイド領域とクーロンしきい値 (V_{th}) が現れたが、クーロン階段は現れなかった。クーロン階段が I - V_0 特性に現れるためには、多重接合のどこかに他の接合に比べてトンネル抵抗の大きな接合、いわゆるボトルネックが含まれなければならない。グラニューラ薄膜では粒径が幅広く分布しているとともにトンネル抵抗を決定する粒子間距離も分布している。従ってナノブリッジでも電極間に存在する 10 個程度の接合のどこかのトンネル抵抗が他より高くなっていることが期待され、 I - V_0 特性にクーロン階段が重畳していると考えられるが、横置き構造のナノブリッジではボトルネックの制御が困難であり、 I - V_0 特性に観測されるほどの明瞭なクーロン階段にならなかったと考えられる。さまざまな理論研究で予測されているようなクーロン階段の周期にともなった TMR 振動など、クーロン階段の発現にともなうスピン依存トンネル伝導の振る舞いを調べるためには、明瞭なクーロン階段が発現するような試料を用いなければならない。 I - V_0 特性においてクーロン階段がより明瞭に現れるためには、意図的にボトルネック部分のトンネル抵抗を他の接合の抵抗に比べて 1 桁程度以上は大きくする必要があると考えられる。本章では横置き構造のナノブリッジに替え、ボトルネックを付加・制御しやすい積層構造を選択した。試料は図 6-1 に示すように、微小なコンタクトウィンドウ内を膜面垂直方向に流れる電流を測定するような構造としたことから、微小 CPP 構造試料 (以下、CPP 試料に略す) と名付ける。

上下電極間に非磁性ナノ粒子を含む絶縁層をサンドイッチした積層構造において、接合面積が 0.01 mm^2 程度と非常に大きくてもクーロン階段が発現することが過去に報告されている^{1,2,3,4}。 0.01 mm^2 には直径 $2\sim 4 \text{ nm}$ の粒子が 10^7 個以上存在する。報告では、それほど大きな接合面積であっても、帯電エネルギー (E_c) の大小によって膨大な数のパスの中から 2、3 のパスのみに伝導が制限され、下部電極とグラニューラ層の間に挿入した薄い絶縁体層がボトルネックとなりクーロン階段が発現した、と解析されている。CPP 試料においても、同様の機構で I - V_0 特性にクーロン階段が現れることを期待した。伝導となりうる候補のパスが多い場合は、十分低温では一番 E_c の小さなパスが選択されると考えられる。さらに CPP 試料ではコンタクトウィンドウの面積を微小なサイズとすることでパスの数を少なくし、クーロン階段の平均化が避けられることを期待した。

6-2 試料作製プロセス

電極には非磁性体の NbZrSi あるいは強磁性体の Co を用いた。完成した試料断面の模式図を図 6-1(a)(b)に示す。(a)が電極に NbZrSi を用いた場合の構造を、(b)が電極に Co を用いた構造を示す。電極に Co を用いた試料では、Co 層と $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 層との間にボトルネックを付加するための Al_2O_3 層を挿入した。接合面積は下部電極の直上に成膜した絶縁層に形成したコンタクトウィンドウの面積によっておおよそ与えられる。図 6-1(c)には測定系を含めた試料の上部から見た模式図を示す。

まず電極に NbZrSi を用いた場合のプロセスについて述べる。基板は #7059 ガラス基板を用いた。図 6-2(a)に示すように基板上にカバーガラスを真空グリースで密着させることにより電極マスクとし、基板上に長さ 15 mm 程度、幅 0.3 mm 程度の帯状の下部電極を数本、50 nm の厚さにスパッタ成膜した。下部電極成膜後、基板からカバーガラスと真空グリースを除去した。次に絶縁層として Al_2O_3 を 40 nm スパッタ成膜した。なお、成膜前に下部電極の端部（最終的に測定端子となる）に絶縁層が成膜されないようにマスキングした。絶縁層 Al_2O_3 を成膜後の基板を模式的に図 6-2(b)に示す。次に下部電極終端部分（図 6-2(b)に点線で示した）から約 200 μm の部分にコンタクトウィンドウを形成した。コンタクトウィンドウは、図 6-3(a)に示すように下部電極 NbZrSi が現れるところまで Ap.3-LO のビームによりエッチングし、形成した。形成直後の SIM 像を図 6-3(b)に示す。この試料ではウィンドウサイズを $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ とした。黒い部分が Al_2O_3 表面を、白い部分が下部電極 NbZrSi を表す。FIB エッチングでウィンドウ形成の際、 Al_2O_3 を掘り進めていきどの時点で下部電極が現れたかの判断方法については、加工部分をその場観測しながら Al_2O_3 のエッチング時の色（明るい灰色）が NbZrSi の色（暗い灰色）に変化した瞬間を下部電極表面が露出した瞬間であると判断した。次に、図 6-4(a)に示すように適当な大きさに切り出したガラス基板でマスキングし $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 組成の CoAlO グラニューラー薄膜を 12 nm 成膜した。最後に上部電極として NbZrSi を 30 nm 成膜した。このときも継続して $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 成膜時のマスクを用いた。図 6-4(b)に示したように成膜される。

次に電極に Co を用いた場合のプロセスについて述べる。基板には、基板表面の均質性と平坦性を考慮し熱酸化 Si (Si / SiO_2 1000 nm)基板を用いた。ガラス基板上に Co/ Al_2O_3 /Co の 3 層膜を成膜した場合、 Al_2O_3 層をある程度厚くしても上下電極間の絶縁性はほとんどの試料で保たれなかったためである。おそらく Co 薄膜の膜表面がかなり粗くなり、その上に成膜した Al_2O_3 表面に多くの孔が形成されたことが原因として考えられる。そこで基板に熱酸化 Si を用いることで Co 表面の平坦性の改善を期待した。さらに成膜前には基板熱処理を行い、基板表面に付着している水分や汚れをできるだけ排除した。まず熱処理後の $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 熱酸化 Si 基板上に、下部電極の Co を超高真空中 ($< 5 \times 10^{-10}$ Torr) で 15 nm あるいは 25 nm の厚さに成膜した。次に Al_2O_3 を 20 nm あるいは 40 nm の厚さに成膜した。FIB エッチングでコンタクトウィンドウを形成する作業は NbZrSi 電

極の試料と同じである。ウインドウ形成後、下部電極と $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 層との間にボトルネックを付加するための Al_2O_3 を 1~2 nm 程度成膜し、その上に $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ を 15 nm あるいは 20 nm 成膜した。 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ を成膜した後、試料はチャンバーから取り出さずにそのまま引き続いて上部電極 CoAl を 50 nm 成膜した。 CoAl は CoAlO 成膜時と同じターゲットを用い、スパッタガス中の酸素混合比を 0% にすることにより得ることができる。

6-3 非磁性電極を用いた微小 CPP 構造試料の電流電圧特性および磁気伝導特性

NbZrSi (15 nm) / Al_2O_3 (40 nm) に $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ のコンタクトウインドウを形成して作製した NbZrSi (15 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (12 nm) / NbZrSi (30 nm) 試料 (試料 D1) の I - V_b 特性を図 6-6(a)(b) に示す。図 6-6(a) には 4.2 K および 77 K の結果を示した。77 K の I - V_b 特性は非線形であるもののゼロバイアス付近にはっきりと定義できるクーロンブロック領域は見られなかった。4.2 K の I - V_b 特性ではナノブリッジと似た形の非線形な特性が得られた。 I - V_b 特性の低バイアス電圧領域を図 6-6(b) に示すように拡大すると、ゼロバイアス周辺に電流の全く流れないクーロンブロック領域および V_h が現れ、 V_h 直上ではクーロン階段と思われる周期的なステップが I - V_b 特性に現れることを確認した。また、4.2 K の I - V_b 特性は図 6-6(a) ではバイアス電圧の極性でほぼ対称形に見えるが、図 6-6(b) で拡大した I - V_b 特性では、バイアス電圧のマイナス側ではクーロン階段が明瞭に現れるがプラス側では不明瞭な非対称性がみられた。

試料 D1 は上下電極間に CoAlO 層をサンドイッチしただけの簡単な構造であり、特にボトルネックを付加するための絶縁層は挿入していない。それでも I - V_b 特性にクーロン階段が現れたのは、コンダクタンスのボトルネックとなるようなトンネル抵抗の高い部分がどこかに存在していたと考えられる。ボトルネックの原因として試料 D1 のコンタクトウインドウの形成時、下部電極の上にエッチングされきれなかった Al_2O_3 が残っていたことが考えられる。エッチングは Al_2O_3 と NbZrSi のコントラストの違いを目安に行ったが、画面上でコントラストが Al_2O_3 から NbZrSi へ切り替わったと判断した時点では完全に Al_2O_3 が除去しきれしていない可能性がある。そこでコンタクトウインドウの形成時のエッチング深さを D1 試料より 35% 深くした試料 D2 を作製し、 I - V_b 特性を調べたところ、図 6-7(a) および (b) に示すように低バイアス部分の V_h やクーロン階段は現れなかった。この D2 の結果より D1 において I - V_b 特性に V_h とクーロン階段が現れたのは、下部電極 NbZrSi 直上にエッチングされずに残った Al_2O_3 がボトルネックを形成したことによるものと推察される。

D1 においてクーロン階段の周期を調べるため、電子数が 0, 1, 2 と離散的に変化する際の I - V_b 特性における電流の立ち上がり部分に図 6-6(b) に示したように矢印を記した。その周期は約 15 mV

と見積もられた。 V_{th} はバイアス電圧のプラス側で 16 mV、マイナス側で 10 mV と見積もられた。 $I-V_0$ 特性は数 mV ほどプラスのバイアス電圧側にオフセットしていると考えられる。クーロン階段による $I-V_0$ 特性の凹凸はバイアス電圧の増加とともに小さくなり、図 6-6(a)に示すような高バイアス電圧領域では消滅している。これは伝導に寄与するパス数が次第に増えていったためであると推察される。

D1 のコンタクトウィンドウの面積は直径 2.5 nm の Co 粒子が 10^5 個以上存在するほど非常に大きい、それでも $I-V_0$ 特性の低バイアス電圧領域にクーロンブロッケイド領域やクーロン階段が現れた。これらの現象が現れたのは、(1) 低バイアス電圧では、トンネリングパス中の接合の合成静電容量 C_{total} ($1/C_{total} = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots$) が一番大きくなるようなパス、すなわち接合の $E_c (= e^2/2C)$ の足し合わせの値が一番小さくなるようなパスが伝導に寄与し、特定 Co 粒子間に SET が生じたこと、(2) 下部電極 NbZrSi 直上にエッチングされずに残った Al_2O_3 がボトルネックを形成したことにより、ボトルネックの抵抗が量子抵抗より遙かに大きく co-tunneling の寄与が小さいこと、(3) ボトルネック層の厚さ t が厚くなるほど下部電極と Co 粒子の間の接合の $C (\propto 1/t)$ が小さくなり、4.2 K において SET が観測されるのに十分な E_c が確保されていること、によると考えられる。

本節の最後に TMR のバイアス電圧依存性の結果について述べる。D1 の $I-V_0$ 特性を $H = 10$ kOe で測定した結果を図 6-8(a)(b)に示す。(b)は(a)の低バイアス電圧部分を拡大した。 $H = 10$ kOe の $I-V_0$ 特性はほとんど $H = 0$ と同じ結果となった。これはトンネリングパスが非常に制限されている低バイアス電圧領域から多数のパスが形成される高バイアス電圧領域まで全測定領域で得られた結果である。すなわち $I-V_0$ 特性は磁場により変化せず TMR が発現しない。この原因として、先に述べたようにボトルネックとなる部分が TMR の発現しない非磁性電極と磁性粒子の間にあるためであると考えられる。ボトルネックとなる部分のトンネル抵抗はパス中の他の接合のトンネル抵抗より十分に大きいため、他の接合で TMR が発現している場合でも、パス全体の TMR による抵抗変化率はほとんどゼロとなる。

6-3 磁性電極を用いた微小 CPP 構造試料の電流電圧特性および磁気伝導特性

次に電極に Co を用いた CPP 試料を作製した。電極を強磁性体とした場合、ボトルネックが電極と粒子の間に形成されても TMR が発現することが期待される。Co (15 nm) / Al_2O_3 (40 nm) に $0.5 \times 0.5 \mu m^2$ のコンタクトウィンドウを形成して作製した Co (15 nm) / Al_2O_3 (2 nm) / $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ (15 nm) / CoAl (50 nm) 試料 (試料 D3) の 4.2 K における $I-V_0$ 特性を図 6-9(a)に示す。D3 では下部 Co 電極と $Co_{36}Al_{22}O_{42}$ 層との間にボトルネックを形成するための Al_2O_3 を 2 nm 成膜した。 $I-V_0$ 特性は

$H = 0$ および $H = 10$ kOe について 2 回ずつ測定し、それぞれ 1 回目に測定した特性を #1, 2 回目を #2 と示した。いずれの特性においてもクーロン階段が現れることがわかった。これらの $I-V_0$ 特性から TMR を見積もり、TMR のバイアス電圧依存性として図 6-9(b)に示した。#1, #2 のいずれの結果においても TMR は振動的な振る舞いを示すことがわかった。バイアス電圧の極性が負の場合には再現性が得られなかったものの、極性が正の場合はほぼ同じ周期で TMR の振動的振る舞いが再現された。高バイアス電圧における TMR の値は 1% 程度と非常に小さかった。

TMR の振動的な振る舞いを詳しく調べるために、 $I-V_0$ 特性 #1 から $I-V_0$ 特性の変化率を表す dI/dV 特性を求め TMR のバイアス電圧依存性との関係について調べた。図 6-10(a)に #1 の TMR のバイアス電圧依存性を再掲し、(b)に dI/dV 特性を示した。 dI/dV 特性に現れるピークはクーロン階段の周期に対応しており、その周期は約 20 mV であることがわかった。(a)に示した TMR の振動的振る舞いとクーロン階段との対応関係を調べたところ、TMR のピークはクーロン階段の周期に従って現れることがわかった。 dI/dV 特性のピーク位置を図 6-10(b)のように破線で示し $H = 0$ と $H = 10$ kOe のピーク位置を比べると、 $H = 10$ kOe では全てのピークとも $H = 0$ より V_0 軸上で -2 mV ほどずれていることがわかった。すなわち、TMR のピークおよび振動的振る舞いは、磁場印加による $I-V_0$ 特性のずれによって現れた可能性が示唆される。

オーソドックス理論によると TMR の増大および振動現象は、 $I-V_0$ 特性の磁場印加による非線形の変化によりもたらされ、クーロン階段の周期に従ってピークが現れる。CPP 試料における TMR の振動もクーロン階段の周期に従って表れており、SET のスピン依存性を示す結果であると期待される。現時点では、バイアス電圧の極性が負の場合には再現性が得られなかったこと、試料作製の歩留まりが非常に低く唯一の試料においてしか測定できていないこと、により得られた情報が少ないためメカニズムの解明には至っていない。

6-4 小括

クーロン階段が $I-V_0$ 特性に発現しやすい構造として、上下電極間に CoAlO 層をサンドイッチし微小 CPP 構造試料 (CPP 試料) を作製した。上下電極の接合面積となるコンタクトウィンドウのサイズは $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ 程度とし、CoAlO 層の厚さすなわち電極間距離は 12 nm から 20 nm 程度とした。4.2 K における電流電圧特性 ($I-V_0$ 特性) および TMR のバイアス電圧依存性の測定を行い以下の知見を得た。

[1] NbZrSi (15 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (12 nm) / NbZrSi (30 nm) 試料では下部電極直上にエッチングされ残った Al_2O_3 がボトルネックとなり、4.2 K において明瞭な V_{th} およびクーロン階段が発現した。クーロン階段の周期は約 15 mV であった。電極間に無数に存在するパスの中から一番小さい E_c のパスが選択され、そのパス内の特定の粒子間に SET が生じクーロン階段が発現した可能性が考えられる。このときボトルネック層の存在により、4.2 K において SET が観測されるのに十分な E_c 及び、量子抵抗より遙かに大きいトンネル抵抗が与えられたと推察される。 $I-V_0$ 特性は磁場により変化せず TMR が発現しないという結果が導かれた。ボトルネックとなる部分が TMR の発現しない非磁性電極と磁性粒子の間にある可能性が原因として考えられる。

[2] 強磁性下部電極と CoAlO 層との間に意図的にボトルネック層を挿入した、Co (15 nm) / Al_2O_3 (2 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (15 nm) / CoAl (50 nm) 試料を作製した。 $I-V_0$ 特性にはクーロン階段が発現した。階段の周期は、約 20 mV であった。TMR はクーロン階段の周期に従って振動的な振る舞いを示した。TMR の振動的振る舞いは SET のスピン依存性を示す結果であると期待されるが、現時点では得られた情報が少ないためメカニズムの解明には至っていない。

参考文献

- ¹ J. B. Barner and S. T. Ruggiero, Phys Rev. Lett. 59, 807 (1987).
- ² M. Fujii, T. Kita, S. Hayashi, and K. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8669 (1997).
- ³ M. Fujii, T. Kita, K. Yamamoto, and S. Hayashi, Superlattice and Microstructures **23**, 173 (1998).
- ⁴ Y. Inoue, A. Tanaka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, J. Appl. Phys. **86**, 3199 (1999).

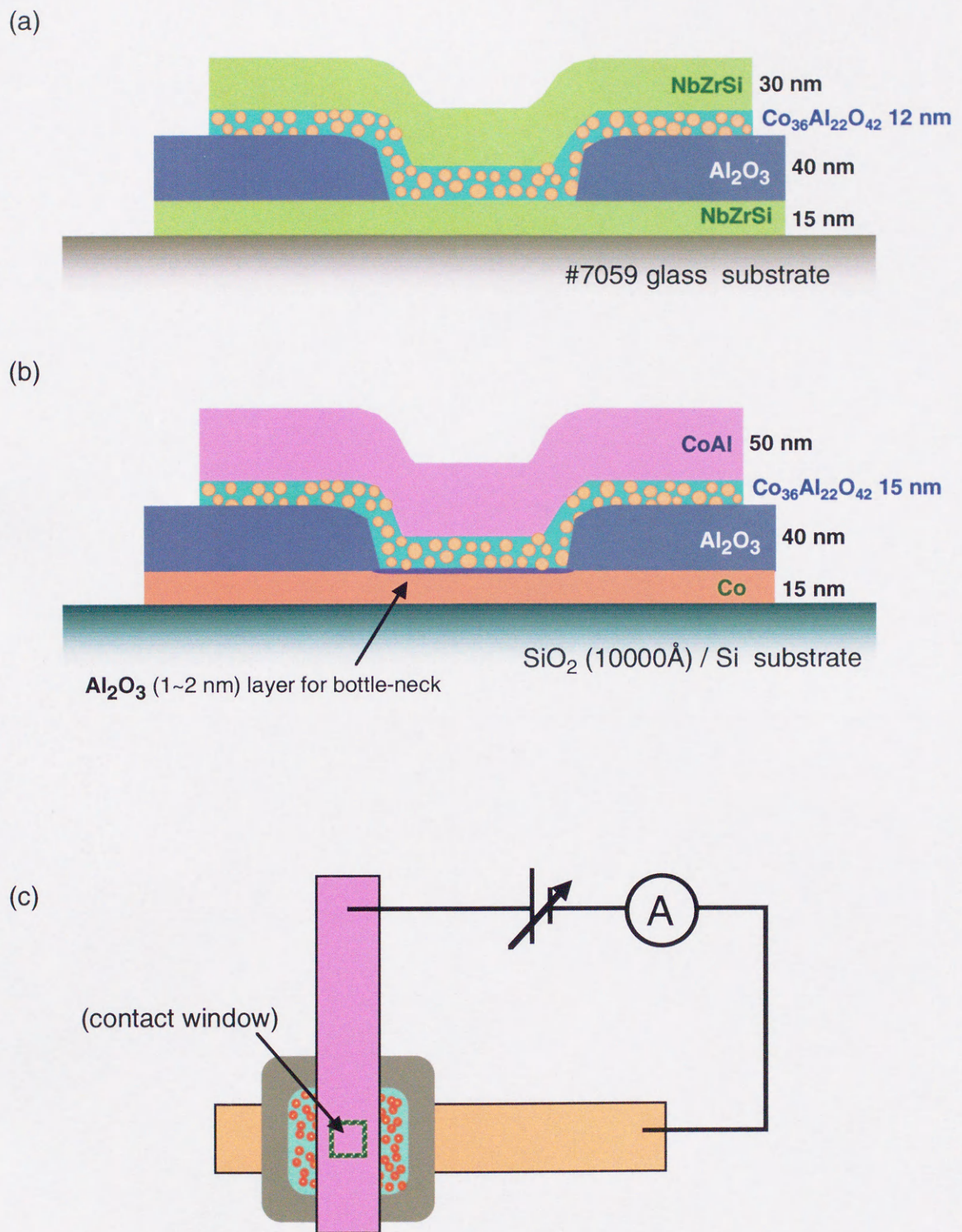


図6-1 微小CPP試料 (CPP試料) の完成図
 (a)NbZrSi電極を用いた試料、(b)Co電極を用いた試料、
 (c)グラニューラーCPPを上から見た図

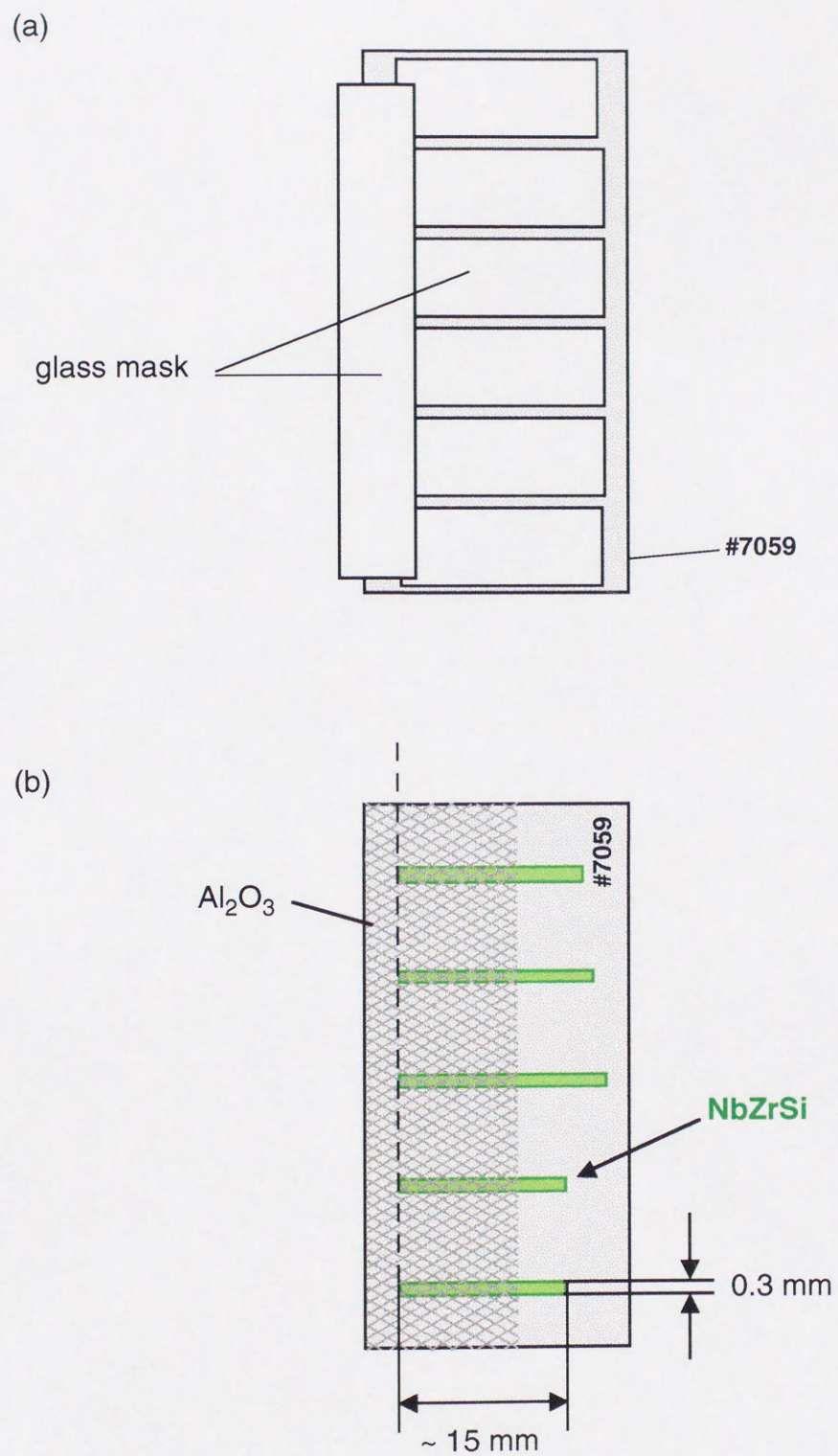


図6-2 NbZrSi電極を用いたCPP試料作製プロセス
 (a)ガラス基板上にカバーガラスを真空グリースで密着させマスクとした。(b)下部電極および Al_2O_3 層成膜後の試料図。

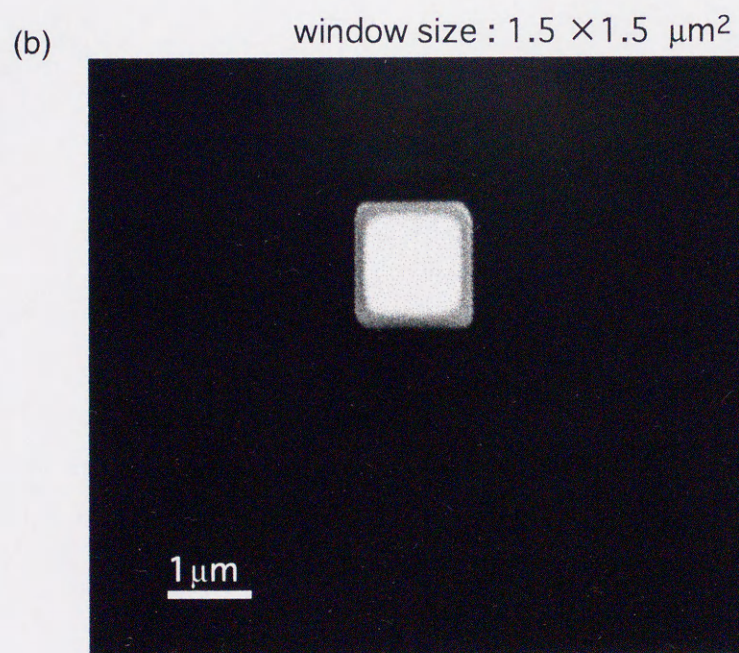
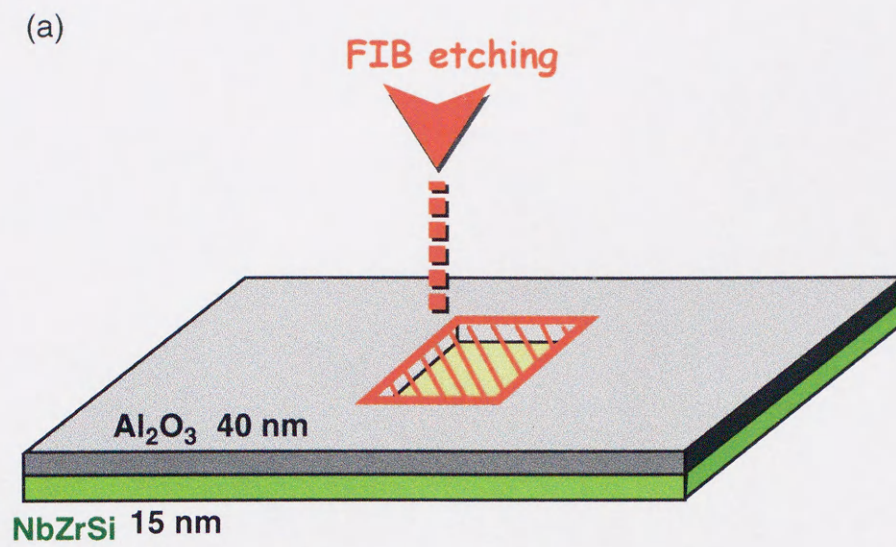


図6-3 FIBエッチングによるコンタクトウィンドウの形成概要

(a)ウィンドウ形成の模式図

(b)ウィンドウ形成直後のSIM像（白い部分が下部電極表面を表す）

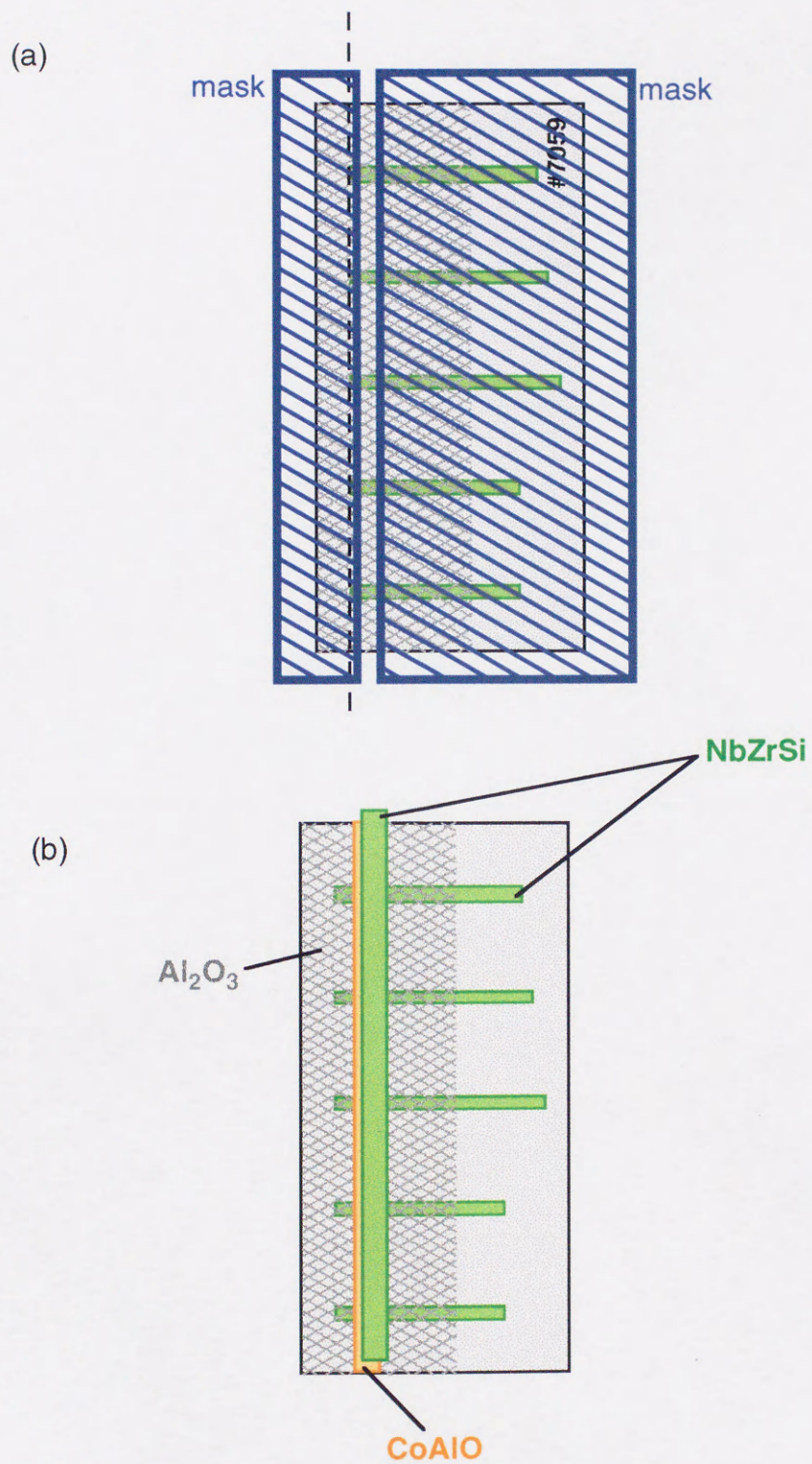
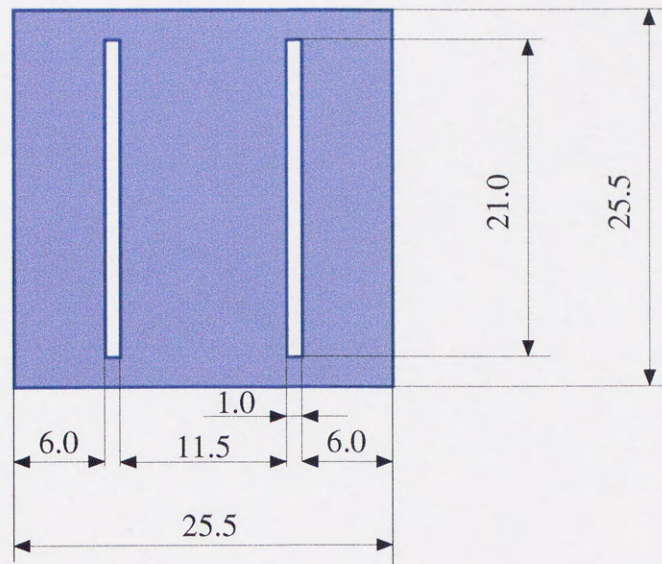


図6-4 NbZrSi電極を用いたCPP試料作製プロセス
 (a)青い網目模様で示したマスクを配置した図
 (b)CoAlO層および上部NbZrSi電極を成膜した後の試料図

(a)



(b)

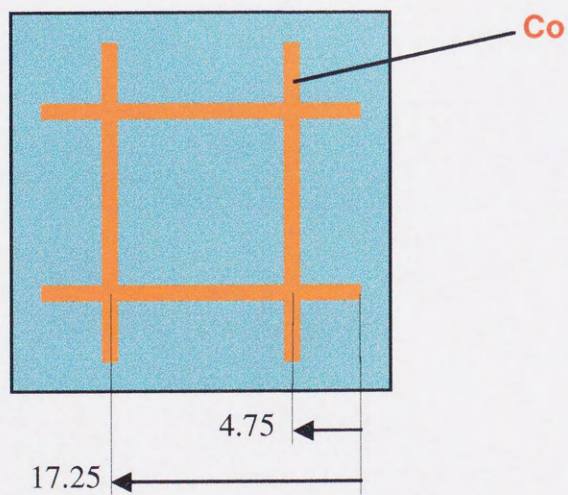


図6-5 (a)Co電極を用いたグラニューラーCPP作製時に用いたSUS製マスク
(b)基板上的上部電極および下部電極の位置の説明図
数値は下部電極端部からの電極クロス部分中心までの距離を表す

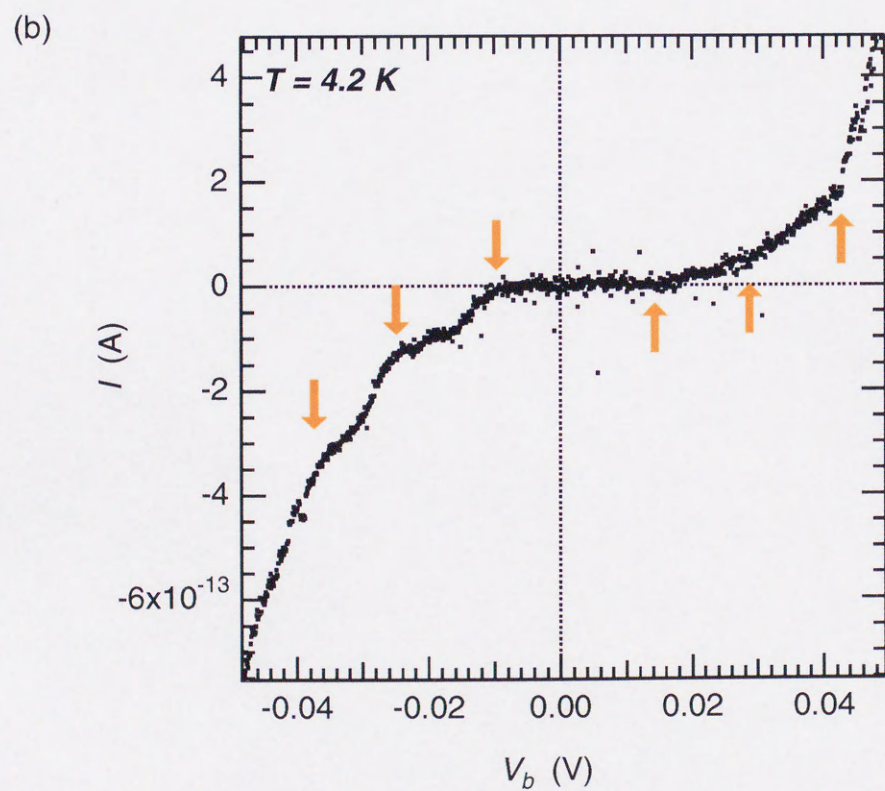
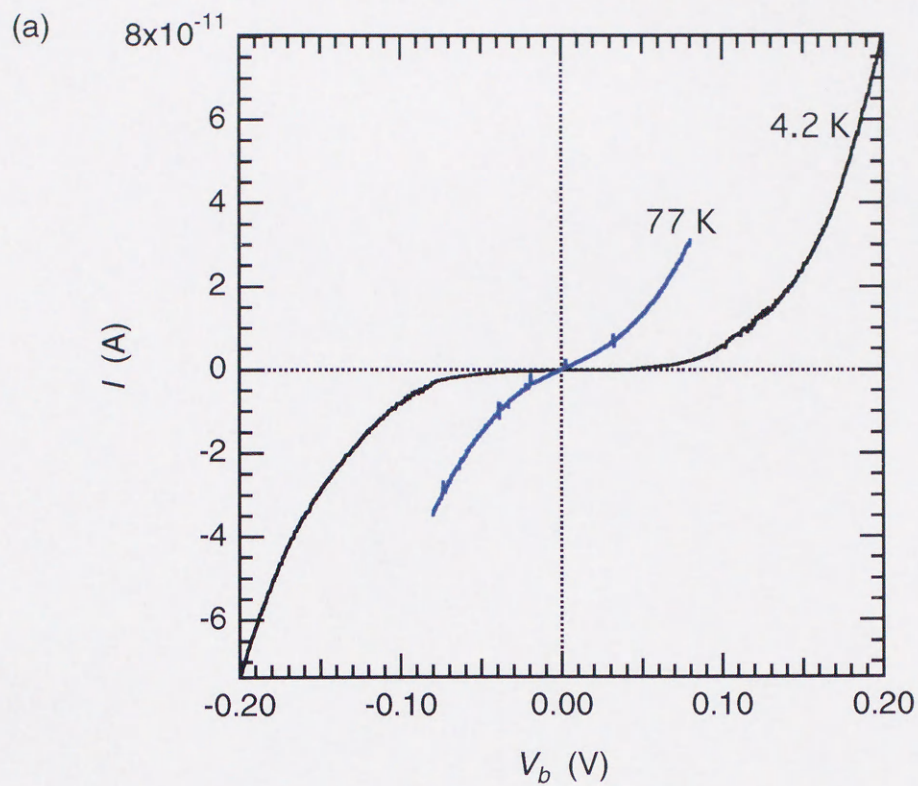


図6-6 CPP試料（試料D1）のゼロ磁場、4.2 Kにおける電流電圧特性
 (a)測定全領域における特性（青線は77 Kにおける結果を示す）
 (b)低バイアス電圧領域の拡大図（矢印はクーロン階段の周期を示す）

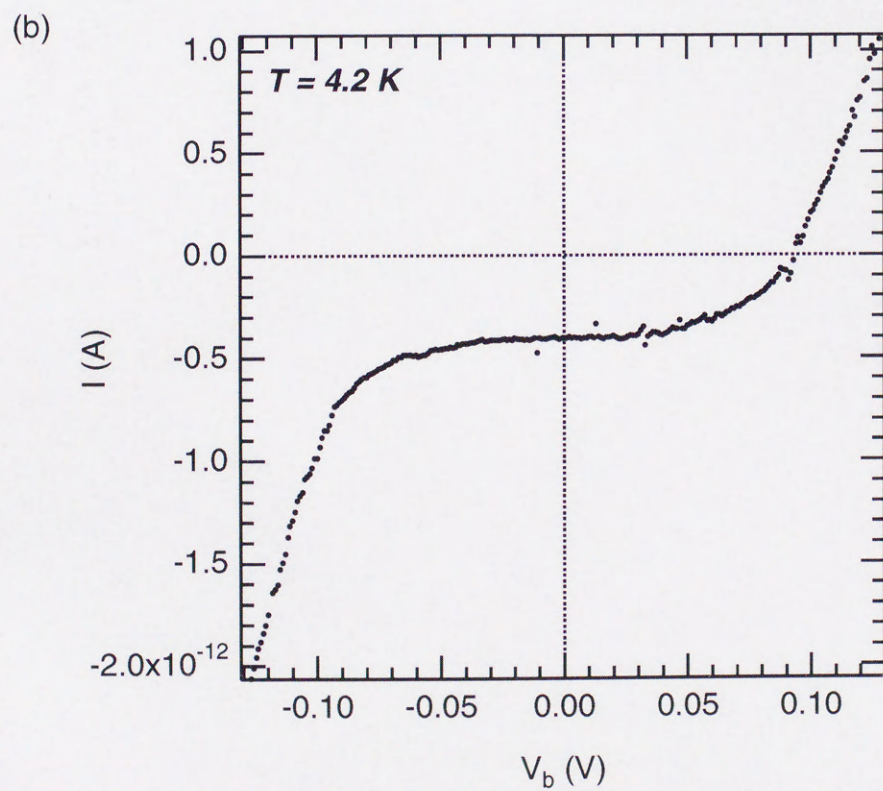
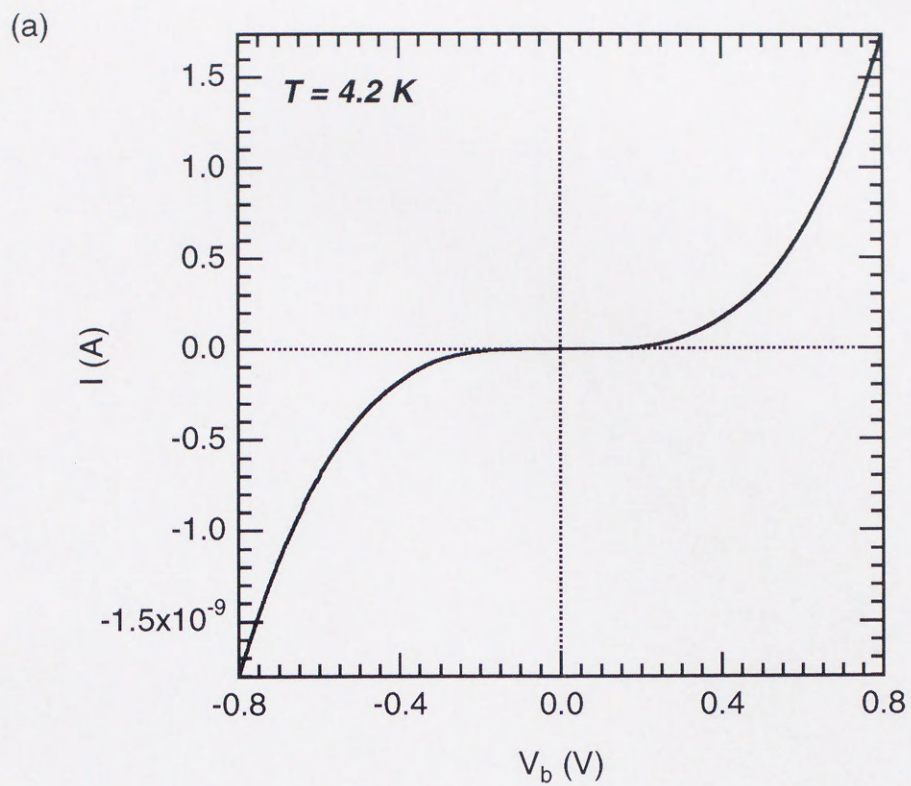


図6-7 CPP試料（試料D2）のゼロ磁場、4.2 Kにおける電流電圧特性
 (a)測定全領域における特性、(b)低バイアス電圧領域の拡大図

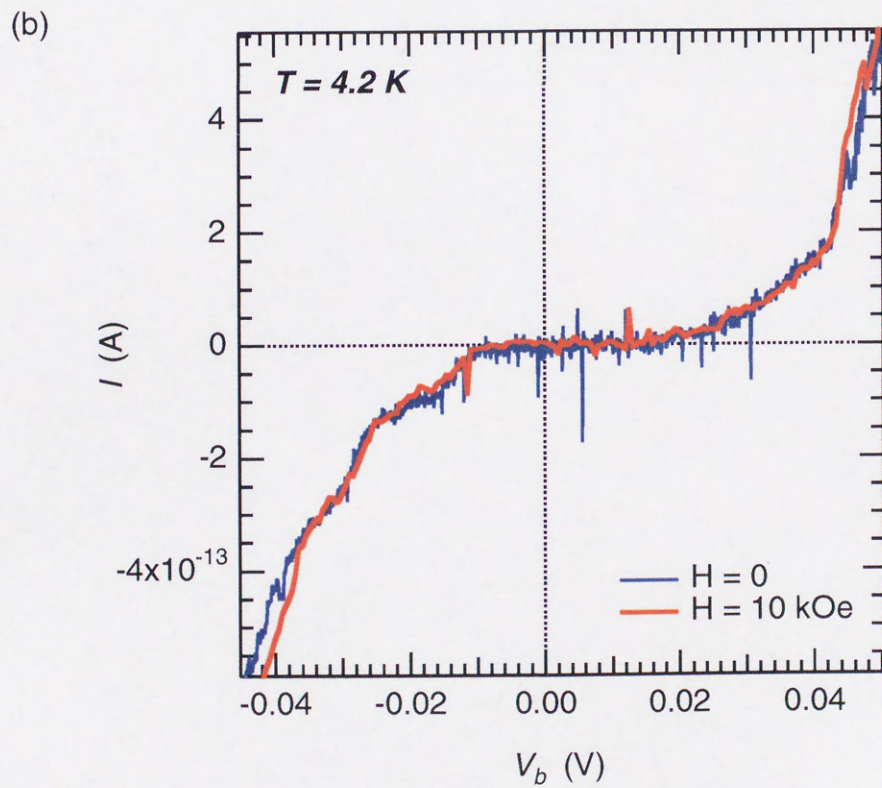
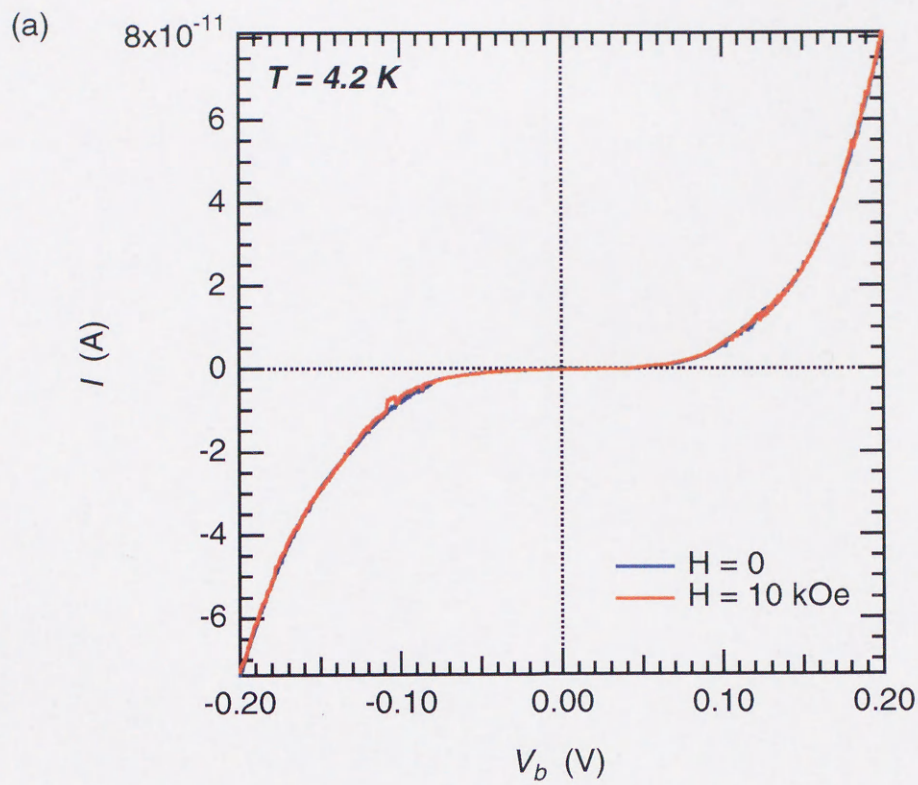


図6-8 CPP試料（試料D2）の4.2 Kにおける電流電圧特性
 青線が $H = 0$ 、赤線が $H = 10 \text{ kOe}$ における特性を示す
 (a)測定全領域における特性、(b)低バイアス電圧領域の拡大図

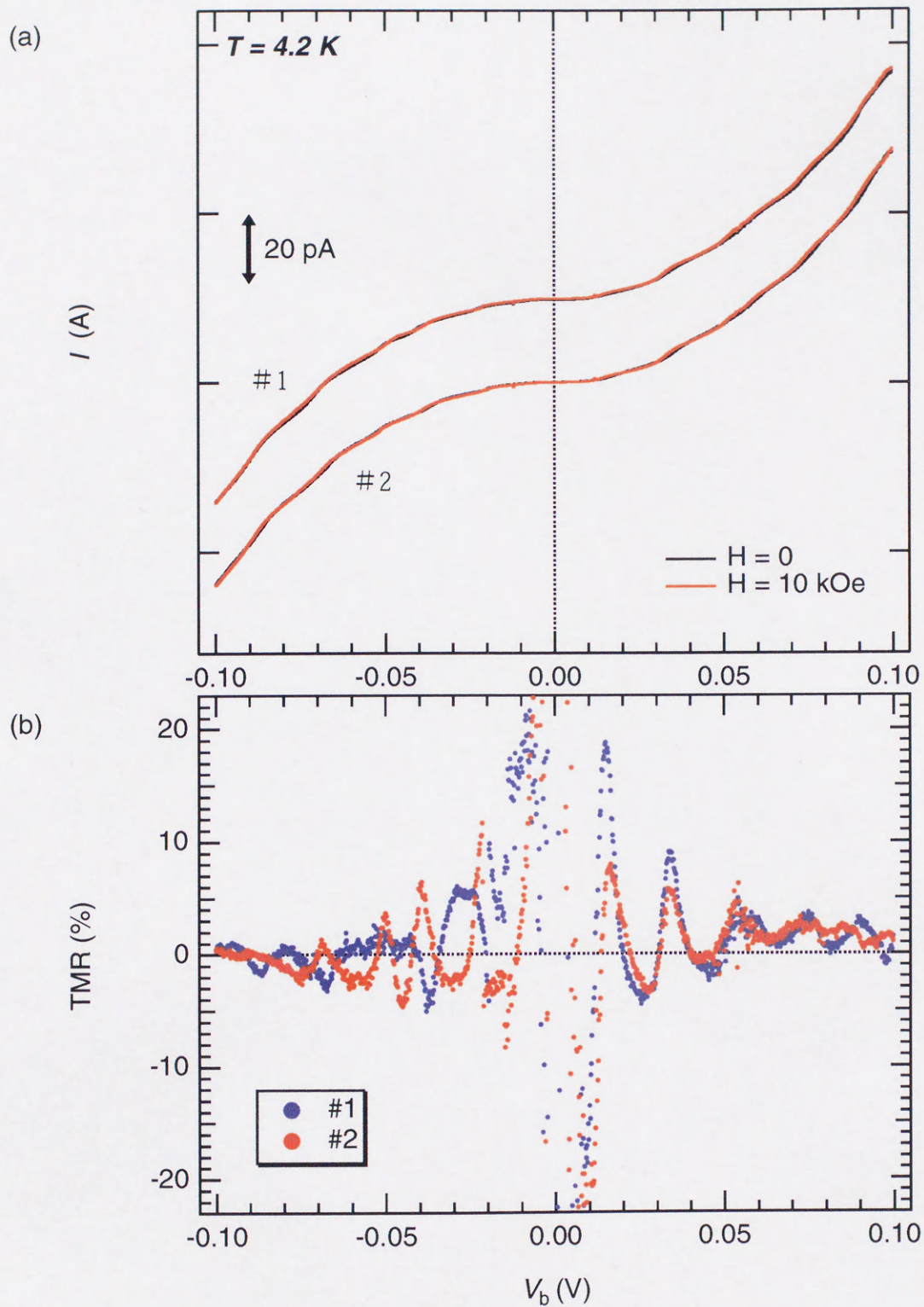


図6-9 (a)CPP試料(試料D3)の4.2 Kにおける電流電圧特性。黒線が $H = 0$ 、赤線が $H = 10 \text{ kOe}$ における特性を示す。(b)電流電圧特性から求めたTMRのバイアス電圧依存性。TMRのピークを矢印で示した。

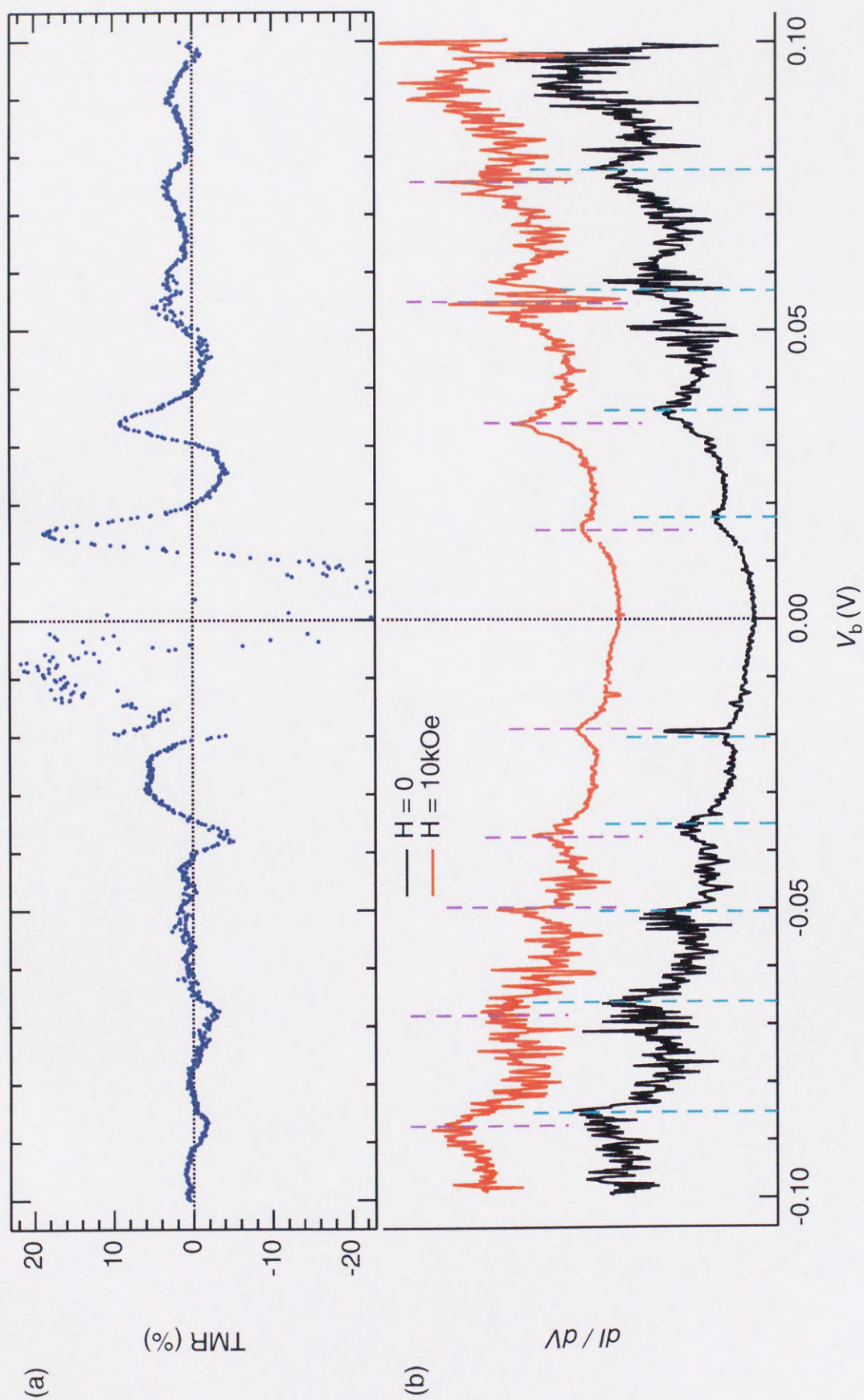


図6-10 (a)CPP試料 (試料D3) の#1の電流電圧特性から求めたTMRのバイアス電圧依存性。
 (b) #1の電流電圧特性から求めた電流電圧特性の微分 (dI/dV) 特性。

第7章 総括

単電子トンネリング(SET)とスピン依存トンネリングとの重畳した伝導現象を調べる目的で、CoAlO グラニューラー薄膜中のトンネリングパスを制限した構造の試料として、グラニューラー細線試料、ナノブリッジ構造試料、微小 CPP 構造試料を作製し、磁気伝導特性へ与えるトンネリングパス制限の効果について調べた。ナノブリッジ構造試料の 4.2 K における測定では、トンネリングパスの制限により粒子間の SET が伝導に顕著に現れ、トンネル磁気抵抗(TMR)が増大するという新奇な現象を見出した。

グラニューラー細線試料

- [1] $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜へ FIB を直接照射することにより長さ 600 nm、高さ 100 nm、幅 100 nm のサイズのグラニューラー細線試料を作製した。
- [2] 室温と 77 K において電流電圧特性および TMR のバイアス電圧依存性を測定したが、単電子トンネリング現象は現れなかった。これは細線のサイズが Co 粒子の大きさに比べて大きく、トンネリングパスを制限するに至らなかったためであると考えられる。
- [3] イオンビームにより直接加工した $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ グラニューラー細線試料では、MR 曲線の低磁場における抵抗値の変化率が大きくなった。また TMR の飽和値は微細加工しない通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜より小さくなることがわかった。これはアニール効果あるいはイオン損傷効果の影響が原因として考えられる。

ナノブリッジ構造試料

- [4] FIB エッチングにより先端を尖らせた電極同士を狭いギャップを隔てて突き合わせた電極パターンを形成し、ギャップに $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜を埋め込むことでグラニューラーナノブリッジ構造試料(ナノブリッジ)を作製した。このときナノブリッジ部分以外における伝導を防ぐためギャップ周辺にトレンチを形成した。ナノブリッジの

サイズは厚さを 7.5 nm と固定し、幅を 60~700 nm、長さを 30~70 nm と変化させた。

- [5] サイズの異なる幾つかの試料について 4.2 K において電流電圧特性 (I - V_0 特性) を測定し、全ての試料において明瞭なクーロンブロッケイド領域とクーロンしきい値 (V_{th}) が現れた。その原因として、微細加工によってトンネリングパスが制限され、特定粒子間におけるクーロンブロッケイドの伝導への寄与が I - V_0 特性へ顕著に現れたこと、トンネル抵抗が量子抵抗より数桁大きいため co-tunneling の寄与がほとんどないこと、が考えられる。またトンネリングパスの制限により、伝導に寄与する接合の帯電エネルギー(E_c)の大きさが、通常の $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜における平均的な E_c より数倍大きくなったと考えられる。
- [6] TMR のバイアス電圧依存性の測定では、全ての試料において TMR がバイアス電圧の減少とともに増大し V_{th} 直上においてピークを示すことを発見した。TMR の値は 30%を超える大きな値であり、Co の分極率から期待される値を大きく上回った。ピークを示すバイアス電圧は V_{th} に依存した。このことは、TMR の増大がクーロンブロッケイドに起因した現象であることを示唆している。
- [7] 非磁性電極間に 2 個の Co 粒子を配置した SET 3 重接合モデルにオーソドックス理論を適用することで TMR の増大を定量的に説明した。スピン依存 SET では、 V_{th} における I - V_0 特性の立ち上がり部分の非線形性が磁場印加によって顕著になり TMR の増大をもたらすことがわかった。また具体的な数値を用いて TMR のバイアス電圧依存性について計算したところ実験結果とよく一致した。この一致は、微細加工によるトンネリングパスの制限によって粒子間の SET が伝導に顕著に現れ、TMR の増大が生じるという解釈を支持するものである。

微小 CPP 構造試料

- [8] クーロン階段が発現しやすいと期待される構造として、上下電極間に CoAlO 層をサンドイッチした微小 CPP 構造試料 (CPP 試料) を作製した。上下電極の接合面積となるコンタクトウィンドウのサイズは $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2 \sim 1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ 程度とし、CoAlO 層の厚さは 12 nm から 15 nm とした。

- [9] NbZrSi (15 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (12 nm) / NbZrSi (30 nm) 試料では 4.2 K において明瞭な V_{th} およびクーロン階段が発現したが、 $I-V_0$ 特性は磁場により変化せず TMR は発現しなかった。非磁性電極と磁性粒子の間にエッチングされなかった Al_2O_3 が残り、それがボトルネックとなったために TMR が発現しなかったものと考えられる。
- [10] 強磁性下部電極と CoAlO 層との間に意図的にボトルネック層を挿入した、Co (15 nm) / Al_2O_3 (2 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (15 nm) / CoAl (50 nm) 試料では、 $I-V_0$ 特性に約 20 mV 周期の明瞭なクーロン階段が現れた。この結果は、ナノブリッジ構造よりもボトルネックを付加しやすい CPP 構造の方がクーロン階段を観測するには適した構造であることを示している。また、この試料では TMR が発現し、クーロン階段の周期に従って振動的な振る舞いを示した。TMR の振動的振る舞いは SET のスピン依存性を示す結果であると期待される。

謝 辞

本研究を行うに際し、ご指導ご鞭撻を賜った東北大学金属材料研究所 平賀賢二教授に感謝します。昨年まで指導教官としてご指導ご鞭撻を賜りました電気磁気材料研究所 研究統括 藤森啓安先生に感謝します。

また、多くのご助言をいただきました東北大学金属材料研究所 高梨弘毅教授、東北大学大学院工学研究科 宮崎照宣教授、東北大学大学院工学研究科 猪俣浩一郎教授に感謝します。東北大学大学院工学研究科 深道和明教授、岡田益男教授には論文審査中間審査に際しご助言いただいたことに感謝します。

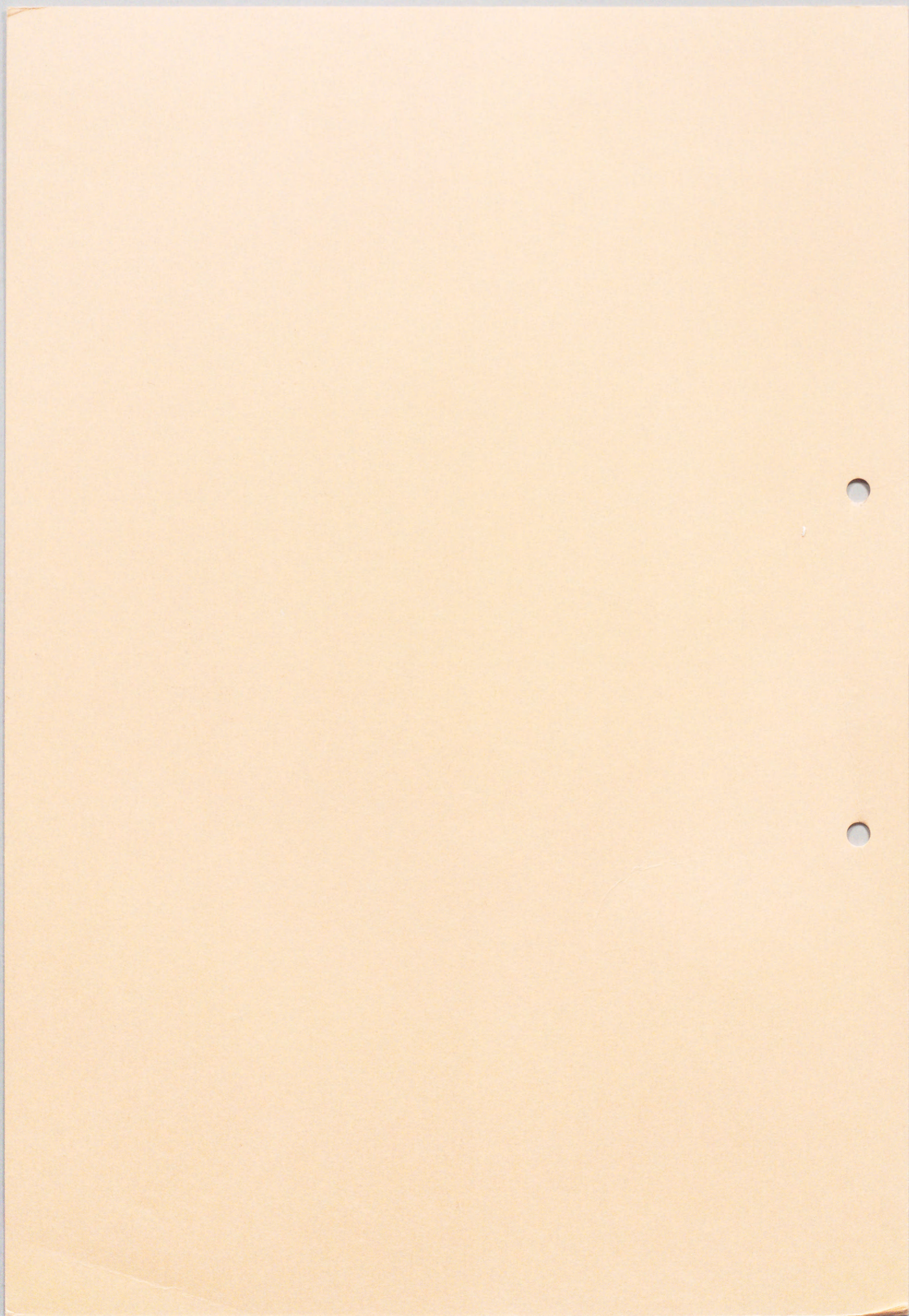
本研究における実験の遂行にあたり、熱心にご指導いただいた東北大学金属材料研究所 三谷誠司助手に感謝します。

東北大学金属材料研究所 前川禎通教授、高橋三郎助手、東北大学大学院情報科学研究科 今村裕志助手とは、共同研究者として理論的観点からの有益な議論をいただきましたことに感謝します。東京大学物性研究所 勝本信吾助教授には実験上の技術的なご助言をいただきましたことに感謝します。

RBS 組成分析にご協力下さった東北大学金属材料研究所 永田晋二助手に感謝します。EDS 組成分析にご協力下さった電気磁気材料研究所 大沼繁弘博士、李希宰博士に感謝します。金属材料技術研究所 宝野和博博士、大沼正人博士には TEM 構造解析においてご協力いただいたことに感謝します。

東北大学金属材料研究所 磁性材料研究部門のスタッフである、小尾俣久助手、鳴敏之助手、阿部美和子秘書、現学生の氷見清和氏、名倉秀明氏、そして OB の皆さんには 5 年間の間に様々な面から支えていただきましたことに感謝します。

筆者は、1997 年 6 月から同年 10 月まで東北大学金属材料研究所リサーチアシスタント、1998 年 1 月から 2001 年 3 月まで日本学術振興会特別研究員として経済的な支援を受けた。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

