

	ちば	じゅん	
氏名	千	葉	淳
授与学位	博士	(工学)	
学位授与年月日	平成12年	3月	23日
学位授与の根拠法規	学位規則	第4条	第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科	(博士課程)	材料物性学専攻
学位論文題目	グラニューラー構造薄膜のスピン依存単一電子トンネル伝導に関する研究		
指導教官	東北大学教授	藤森 啓安	
論文審査委員	主査	東北大学教授 藤森 啓安	東北大学教授 川添 良幸
		東北大学教授 須藤 健	東北大学助教授 高梨 弘毅

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

磁性金属-非金属グラニューラー構造薄膜はトンネル型巨大磁気抵抗効果 (TMR) を示すことで知られ、絶縁体マトリックス中に磁性金属微粒子が分散する構造を持ち、金属微粒子間の電気伝導は絶縁体マトリックスを介しての電子のトンネル効果によるものである。室温で 10%以上の TMR を出現する Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の電気伝導機構についてはスピン依存トンネル伝導と Co 微粒子の帯電効果 (クーロンブロッケイド) とが重畳して起こっていると考えられる。しかし、これまでの通常の電気抵抗測定などで調べられた伝導現象は粒径や粒間距離の分布した多粒子系であることから、様々な微粒子間の伝導が平均化された情報しか得られていない。クーロンブロッケイドがスピン依存トンネル伝導に及ぼす影響を明らかにするためには、平均化された情報ではなく個々の微粒子間の単一電子トンネルを直接的に評価することが必要である。そこで原子スケールの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡 (STM) を用い、特定の Co 微粒子の上に探針を立て、そこでトンネル電流電圧 (I-V) 特性を測定すれば、個々の微粒子間の単一電子トンネルを直接的に評価することができる。

本研究では、STM を用いることによって磁性金属-非金属グラニューラー構造薄膜における単一電子トンネル伝導を観測し、個々の微粒子間の単一電子トンネル伝導に対するスピン分極の効果を明らかにし、将来のスピン制御単一電子デバイス開発への基礎的知見を得ることを目的として、次のことを行った。まず膜厚および組成の異なる Co-Al-O グラニューラー構造薄膜を作製し、STM によりその構造を評価し、I-V 特性の測定 (走査トンネル分光: STS) により、単一電子トンネルを観測した。次に金属微粒子として磁性金属を用いたことによる効果が現れているかどうかを調べるため、Co 以外の磁性金属として Fe を選び、また非磁性金属として Cu と Ta を選び、それぞれの金属-非金属グラニューラー構造薄膜を作製し、STM による構造評価と I-V 特性の測定を行い、Co-Al-O 薄膜で得られた結果と比較し、単一電子トンネル伝導にスピンがどのように関与しているのかについて考察した。

## 第2章 実験方法

Co-Al-O、Fe-Al-O、Cu-Al-O、Ta-Al-O 薄膜はいずれも rf スパッタ法を用いて作製した。特に Co-Al-O 薄膜については、組成を  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  に固定し膜厚を 10 nm、100 nm、1  $\mu\text{m}$  としたもの、および膜厚を 1  $\mu\text{m}$  に固定し、組成を  $\text{Co}_{31}\text{Al}_{24}\text{O}_{45}$ 、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 、 $\text{Co}_{48}\text{Al}_{21}\text{O}_{31}$ 、 $\text{Co}_{63}\text{Al}_{17}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Co}_{71}\text{Al}_{14}\text{O}_{15}$  としたものを作製した。それらの試料の組成分析はラザフォード後方散乱分光法 (RBS) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で評価した。電気抵抗の測定は直流 4 端子法、磁化測定は SQUID 磁束計を用いて行った。構造解析は高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて行った。STM による測定は Pt 探針を用い、室温、高真空中 ( $\sim 10^{-8}$  Torr) で行った。なお、STM 像の観察モードは定電流モードで行った。

## 第3章 Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の STM 像および I-V 特性の膜厚及び組成依存性

本章では Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の基礎物性測定の結果を示した後、STM 像観察、および I-V 特性の測定の膜厚及び組成依存性の実験結果を示し、結果についての考察を行った。

$\text{Co}_{31}\text{Al}_{24}\text{O}_{45}$ 、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  および  $\text{Co}_{48}\text{Al}_{21}\text{O}_{31}$  の組成の試料では、電気抵抗率  $\rho$  の温度変化において  $\log \rho$  vs.  $T^{-1/2}$  が直線関係を示し、伝導にはトンネル効果が支配的な役割を果たしていることがわかった。また、磁気抵抗測定の結果はいずれも室温で大きな TMR が得られた。これらの試料の STM 像には、粒径数 nm 程度の Co 微粒子が Al 酸化物マトリックス中に分散するグラニューラー構造が見られ、HRTEM 観察の結果と良い一致を示した。Fig. 1 に膜厚 10 nm の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  薄膜の STM 像を示す。一方、Co 濃度が高い  $\text{Co}_{63}\text{Al}_{17}\text{O}_{20}$  および  $\text{Co}_{71}\text{Al}_{14}\text{O}_{15}$  の組成の試料では、 $\rho$  は温度とともに増大し、伝導は金属的であることがわかった。これらの試料の STM 像では、大きな結晶粒が観測されるのみで、Co 微粒子は見られなかった。

トンネル伝導を示す組成領域の Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の STM 像では、組成の違いによって Co 微粒子の粒径が変化し、Co 濃度が高くなると粒径は大きくなり、Co 濃度が低くなると粒径は小さくなることがわかった。また、STM 像には、膜厚による有為な差は見られなかった。

トンネル伝導を示す組成領域の Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の I-V 特性には、ゼロバイアス電圧付近にトンネル電流がほとんど流れないクーロンブロッケイド領域が存在し、あるバイアス電圧を閾値としてトンネル電流が流れ始め、バイアス電圧の増加に伴いトンネル電流が単一周期で階段状に変化した。Fig. 2 に膜厚 10 nm の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  薄膜の I-V 特性を示す。この階段の周期は、数 nm の金属微粒子が帯電したときの静電エネルギーにほぼ対応している。また Fig. 3 に示すように Co 微粒子の粒径が大きいときに階段周期は小さく、粒径が小さいときに階段周期は大きくなり、周期は粒径にほぼ反比例した。I-V 特性に見られる階段構造は、Co 微粒子の帯電効果によるクーロン階段であると考えられ

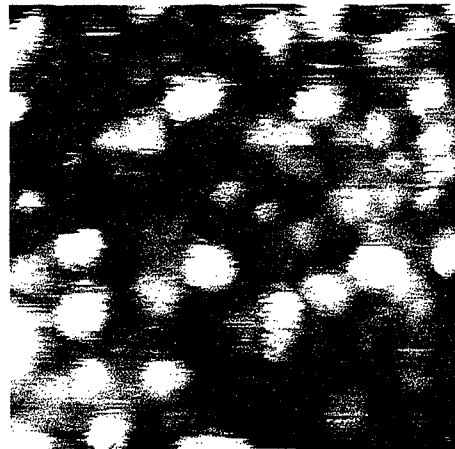


Fig. 1 膜厚 10 nm の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  の STM 像.

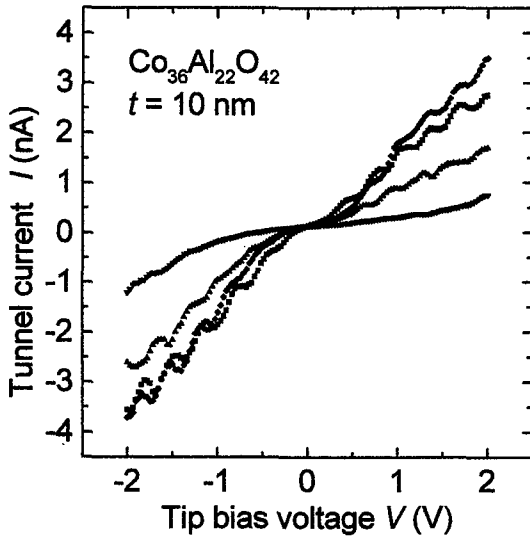


Fig. 2 膜厚 10 nm の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  の電流電圧特性. 複数の曲線はそれぞれ探針の高さ, または x-y 方向の位置の異なるもの.

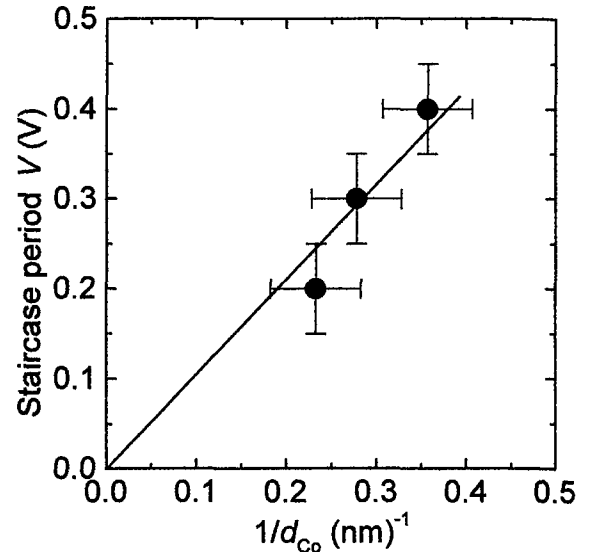


Fig. 3 Co 微粒子の平均粒径の逆数と I-V 特性における階段周期の関係.

る。したがって、Co-Al-O グラニューラー構造薄膜では、STM を用いることにより室温でも明瞭に単一電子トンネルが観測されることがわかった。

クーロン階段は膜厚の大小に関わらず出現した。例として Fig. 4 に厚さ  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  薄膜の I-V 特性を示す。膜厚 10 nm (Fig. 1) と同様のクーロン階段が見られる。クーロン階段の周期が単一であり、かつ膜厚に関わらず観測されるのは、STM 探針と試料表面の Co 微粒子の間の抵抗が試料内部の Co 微粒子間の抵抗に比べて大きく、ボトルネックになっているので、ボトルネックにおける静電容量のみでクーロン階段の周期は決められているからであると考えられる。また、そのボトルネックが非常に狭隘で、抵抗比が 3 桁程度もあるために、室温でもクーロン階段はぼやけずに観測されるものと考えられる。ただし、膜厚が大きい場合は薄い場合に比べ、クーロンプロケイドのバイアス電圧閾値が高バイアス電圧側にシフトする傾向が見られる。このことは、膜厚が大きいほど、より多数の微小接合を有する配列となり、薄膜内部での実効的な静電容量が小さくなるためであると考えられる。

膜厚が 10 nm の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  薄膜の I-V 特性は、3 重接合を想定した等価回路モデルを用いて、適当なトンネル抵抗値と静電容量を仮定した標準理論による計算結果と、ほぼ良い一致が見られた。ただし、実験結果の I-V 特性にはクーロン階段に負の微分コンダクタンスが見られるのに対し、スピンの効果を取り入れない計算では負の微分コンダクタンスは再現されない。

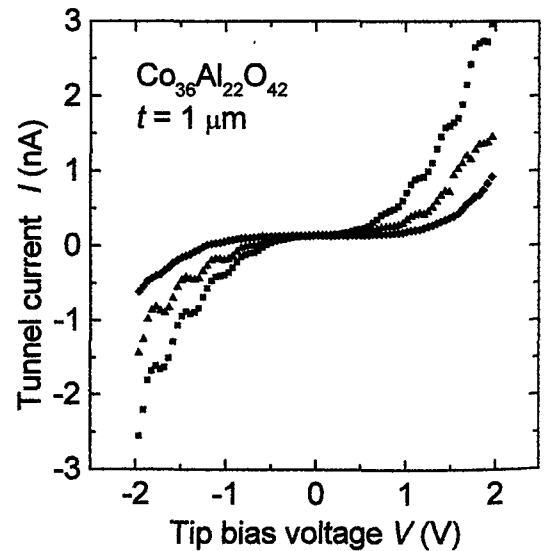


Fig. 4 膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$  の電流電圧特性. 複数の曲線はそれぞれ探針の高さ, または x-y 方向の位置の異なるもの.

#### 第4章 X-Al-O (X = Fe, Cu, Ta) グラニューラー構造薄膜の STM 像および I-V 特性

本章では Co-Al-O グラニューラー構造薄膜の I-V 特性に現れた負の微分コンダクタンスがスピニに  
関与した現象であるかどうかを調べるために Fe-Al-O、Cu-Al-O および Ta-Al-O グラニューラー構造薄  
膜の STM 像観察、および I-V 特性の測定の実験結果を示し、結果についての考察を行った。

Co-Al-O グラニューラー構造薄膜と同様に、磁性金属微粒子を用いた Fe-Al-O グラニューラー構造薄膜、  
および非磁性金属微粒子を用いた Cu-Al-O および Ta-Al-O グラニューラー構造薄膜を作製し、STM 像

から数 nm の金属微粒子が Al 酸化物マトリックス中  
に分散したグラニューラー構造が形成されていること  
を確認した。Fe-Al-O、Cu-Al-O および Ta-Al-O グラ  
ニューラー構造薄膜の I-V 特性には、Co-Al-O グラニ  
ューラー構造薄膜の場合と同様に、クーロン階段が出現した。しかし、磁性金属を用いた Co-Al-O および  
Fe-Al-O グラニューラー構造薄膜のクーロン階段には負  
の微分コンダクタンスが出現するのに対し、非磁性  
金属を用いた Cu-Al-O および Ta-Al-O グラニューラー  
構造薄膜のクーロン階段には負の微分コンダクタン  
スは見られなかった。例として Fig. 5 に  $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{27}\text{O}_{43}$   
薄膜の I-V 特性を示す。このことから、クーロン階  
段に現れる負の微分コンダクタンスは、スピニに関  
与した効果であることが示唆される。特に、スピニ  
分極した電子のトンネルによるスピニ蓄積効果に起  
因する可能性が考えられる。

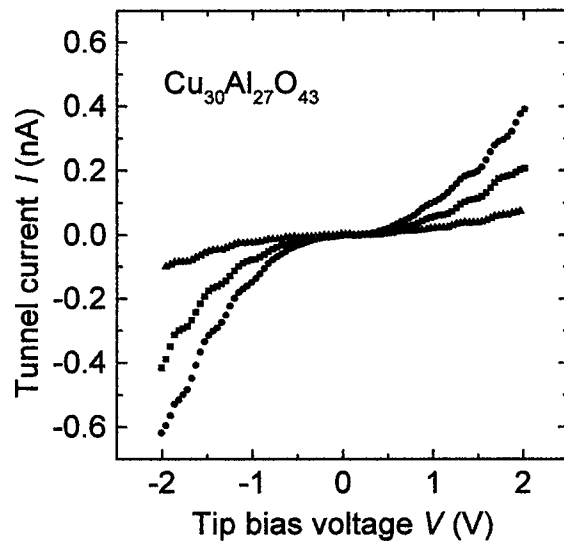


Fig. 5  $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{27}\text{O}_{43}$  の電流電圧特性。  
複数の曲線はそれぞれ探針の高さ、または  
x-y 方向の位置の異なるもの。

#### 第5章 総括

本章では本研究で得られた成果をまとめて総括とした。

## 審査結果の要旨

電子1個1個を制御する究極のエレクトロニクスデバイスとして単一電子デバイスが注目され、室温で動作する単一電子デバイスの開発が求められている。磁性金属における伝導電子のスピン分極が、単一電子トンネル伝導にどのような影響を及ぼすかを調べることは、電子が有するスピンという自由度を利用して動作制御を行う単一電子デバイスの開発のために重要な基礎的知見を与えるものである。著者は、絶縁体マトリックス中に金属微粒子が分散するグラニューラー構造薄膜において、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、室温で単一電子トンネル伝導を直接的に測定することに成功し、微粒子として磁性金属を用いた場合と非磁性金属を用いた場合とで異なる振る舞いを見出した。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全文5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、試料の作製方法およびSTMによる測定方法について述べている。

第3章では、Co-Al-Oグラニューラー構造薄膜のSTM像の観察および電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性の測定結果を述べている。STM像では、平均粒径数nmのCo粒子がAl酸化物マトリックス中に分散した構造が見られ、透過電子顕微鏡による観察結果と一致することが示されている。また、STM像は試料の組成によって変化し、Co濃度が低いほどCo粒子の粒径が小さいことを見出している。 $I$ - $V$ 特性の測定では、電圧の増加とともに電流が階段状に変化することを室温で見出し、Co粒子が帯電したときの静電エネルギーの計算や階段周期の粒径依存性から、それが単一電子トンネルに起因するクーロン階段であることを示している。グラニューラー構造薄膜において室温で明瞭に単一電子トンネルが観測されたのは初めてであり、本研究の重要な結果である。さらに、等価回路を用いたモデル計算によって、 $I$ - $V$ 特性がよく再現されることを示している。

第4章では、磁性金属を用いたCo-Al-OおよびFe-Al-Oグラニューラー構造薄膜と非磁性金属を用いたCu-Al-OおよびTa-Al-Oグラニューラー構造薄膜の $I$ - $V$ 特性の比較を行っている。磁性金属を用いた場合には、 $I$ - $V$ 特性のクーロン階段において、電圧増加とともに電流が減少する、すなわち負の微分コンダクタンスを示す部分が階段周期と同期して現れるが、非磁性金属を用いた場合には現れないことを見出し、負の微分コンダクタンスが磁性金属のスピン分極の効果であるという観点で考察を行っている。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、グラニューラー構造薄膜において室温で単一電子トンネルの観測に成功し、微粒子に磁性金属を用いたことによるスピン分極の効果の発現を示唆したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。