

| | |
|-----------|--|
| 氏名 | やくしじ けい 薬師寺 啓 |
| 授与学位 | 博士(工学) |
| 学位授与年月日 | 平成13年3月26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 | 微細加工したグラニューラー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 |
| 指導教官 | 東北大学教授 平賀 賢二 |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 平賀 賢二 東北大学教授 猪俣 浩一郎 東北大学教授 宮崎 照宣 東北大学教授 高梨 弘毅 |

論文内容要旨

第1章 序論

金属や半導体をメゾスコピック系のサイズにすると、バリスティック伝導や伝導度の量子化、単電子トンネリング(single electron tunneling: SET)などの、特徴的な伝導現象が現れる。磁性体をメゾスコピックなサイズにした場合は、メゾスコピック系の伝導に加えスピンの自由度の関与により、新奇な磁気伝導現象の発現が期待される。これらの現象はスピンエレクトロニクス材料開発の観点からも注目される。本研究ではSETの強磁性体における振る舞い、すなわちスピン依存トンネリングとSETの重畳による“スピン依存単電子トンネリング(スピン依存SET)”を調べた。これまでのスピン依存SETに関する研究としては、クーロンブロッケイド領域における漏れ電流の影響により、トンネル磁気抵抗(TMR)が増大する報告が何件かされているものの、未だにSETに特徴的な電荷の量子化が本質的に反映された、クーロンブロッケイドやクーロン階段のスピン依存性については明らかにされていない。一方理論研究では、TMRがバイアス電圧の増減に対して振動現象を示すなど、興味深いスピン依存SETの現象が予測されている。

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(以下、グラニューラー薄膜と略)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する。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では、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。

本研究の目的は以下の通りである。グラニューラー薄膜中としてCoAlOグラニューラー薄膜(以下、CoAlOと略)を選択し、CoAlO中のトンネリングパスを微細加工によって制限した試料を作製する。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。

第2章 実験方法

試料は構造の異なる3種類を作製した。第1には、CoAlOを直接、集束イオンビーム(focused ion beam : 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”、第2には、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を埋め込んだ“ナノブリッジ構造試料”、第3には、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膜面垂直方向に電流を流せるようにした、“微小CPP(current-perpendicular-to-planeの略)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エッチングによる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。

CoAlOは、ターゲットに $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}$ 合金を用い、酸素反応スパッタにより成膜した。NbZrSi、Co、およびCoAlはスパッタにより成膜した。微細加工はFIB装置を用い、FIBエッチングにより行った。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。

磁気伝導特性の測定は直流2端子法(一部試料は直流4端子法)により行った。ナノブリッジ構造試料および微小CPP構造試料の電気抵抗は低温において非常に大きくなるため、試料を流れる電流は微小となる。高抵抗試料に流れる微小電流を精度良く測定するためにエレクトロメータを用いた電流測定を行った。磁化測定はSQUID磁束計を用いて行い、組成分析は、CoAlOをラザフォード後方散乱分光法、NbZrSiをエネルギー分散型X線分光法により行った。

第3章 CoAlO グラニューラー薄膜の電気的及び磁氣的性質

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。この $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の微細加工を施さない通常の薄膜状態の電気的性質として比抵抗の温度依存性や磁気抵抗曲線を、磁氣的性質として磁化曲線と磁化の温度変化を測定し、グラニューラー系に特徴的な磁気伝導特性が発現することがわかった。

第4章 グラニューラー細線の作製とその磁気伝導特性

グラニューラー細線試料を作製し、磁気伝導特性に与えるトンネリングパス制限の効果について調べた。グラニューラー細線は $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 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作製した。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について電流電圧特性($I-V_b$ 特性)およびTMRのバイアス電圧依存性の測定を行った結果、 $I-V_b$ 特性、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。また $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜にイオンビームを直接照射して加工したことによるアニール効果あるいはイオン損傷効果が生じることがわかった。

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

イオン照射効果を防ぎながら、細線試料よりさらにトンネリングパスを制限する目的でナノブリッジ構造試料(以下、ナノブリッジ試料と略)を作製した。ナノブリッジ試料は、FIB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 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜を埋め込む順序で作製した。試料の模式図を図1に示す。試料作製時にはナノブリッジ部分以外の伝導を防ぐため、ギャップ周辺にトレンチを形成した。試料のサイズは厚さ(t)を7.5 nmと固定し、幅(w)を60~700 nm、長さ(l)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、 I - V_b 特性およびTMRのバイアス電圧依存性の測定を行った。

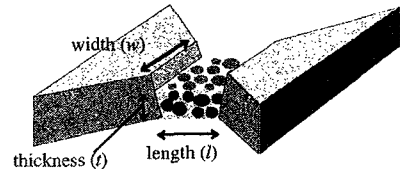


図1 ナノブリッジ構造試料模式図。

4.2 Kにおける I - V_b 特性の一例として $w = 60$ nm、 $l = 30$ nm、 $t = 7.5$ nmのナノブリッジ試料の測定結果を図2に示す。図中には試料の電極パターン形成時のイオン走査顕微鏡像を示す。この試料では-1.5 Vから+1.5 Vまでリニアな I - V_b 特性を示す領域が存在することがわかった。この領域は電子のトンネリングが禁止されている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、電流の流れは始めるしきい値電圧(V_{th})は1.5 Vである。その他の全ての試料においても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。これは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寄与が I - V_b 特性へ顕著に現れたためであると考えられる。

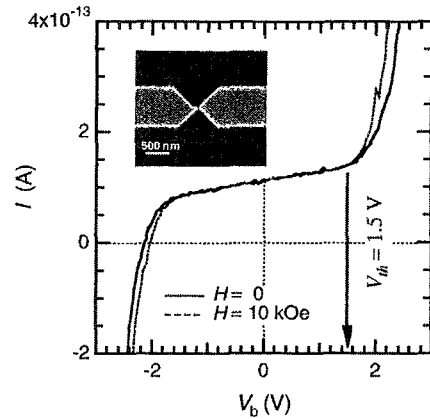


図2 $w = 60$ nm、 $l = 30$ nm、 $t = 7.5$ nm 試料の4.2Kにおける電流電圧特性。

$H = 0$ および $H = 10$ kOeの I - V_b 特性よりTMRのバイアス電圧依存性を求めた。一例として $w = 60$ nm、 $l = 30$ nm、 $t = 7.5$ nmのナノブリッジ試料の測定結果を図3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(15%程度)を大きく上回った。その他の全ての試料とも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。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

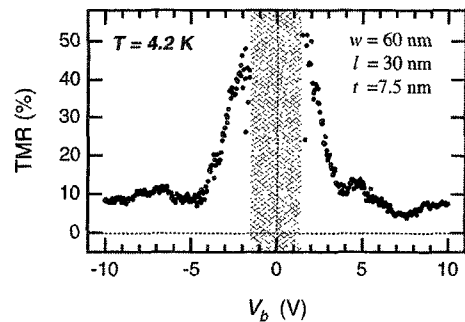


図3 $w = 60$ nm、 $l = 30$ nm、 $t = 7.5$ nm 試料の4.2KにおけるTMRのバイアス電圧依存性。網掛け部分はクーロンブロッケイド領域を示す。

あることを示唆している。次にこのTMRの増大について理論的考察を行った。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し、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する結果が得られた。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。またこの理論考察により、スピン依存SETでは V_{th} における I - V_b 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。

第6章 微小 CPP 構造試料の作製とその磁気伝導特性

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微小 CPP 構造試料を作製した。CPP 構造の特徴としては、積層構造のためクーロン階段が発現するのに必要なボトルネック層の挿入が容易であることが挙げられる。電極には非磁性体の NbZrSi、あるいは強磁性体の Co を用いた。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。

Co (15 nm) / Al_2O_3 (2 nm) / $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ (15 nm) / CoAl (50 nm) 試料の、4.2Kにおける $I-V_b$ 特性および TMR のバイアス電圧依存性を調べた結果、 $I-V_b$ 特性には図4に示すように、約 20 mV 周期の明瞭なクーロン階段が現れた。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。

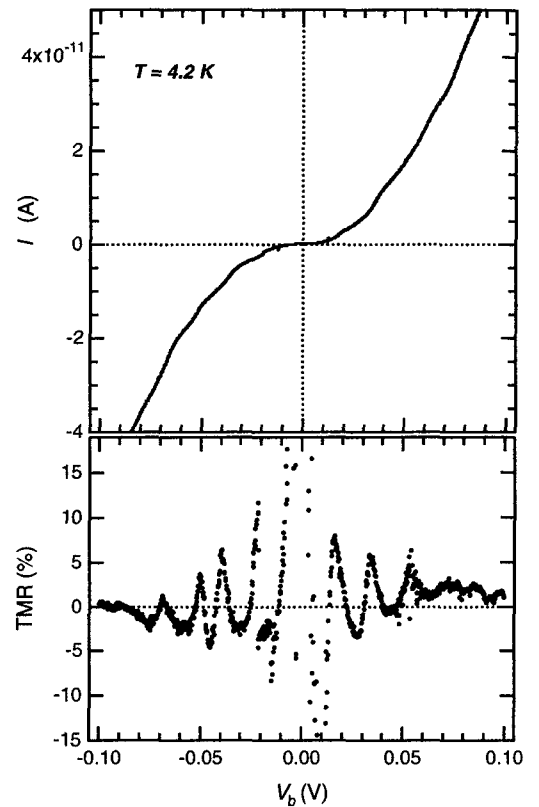


図4 Co/AlO/CoAlO/CoAl試料の4.2Kにおける電流電圧特性およびTMRのバイアス電圧依存性。

第7章 総括

微細加工を利用してCoAlOグラニューラー薄膜中のトンネリングパスを制限することによって、SETが発現する試料の作製に成功した。そしてスピン依存トンネリングとSETの重畳に起因した次の新現象を見出した。すなわち、ナノブリッジ試料においてはクーロンしきい値直上におけるTMRの増大現象を見出し、微小 CPP 構造試料においてはクーロン階段の周期を振動周期とするTMRの振動現象を見出した。

論文審査結果の要旨

スピン依存トンネル伝導による磁気抵抗 (TMR) 効果は、次世代の磁気ヘッドや磁気メモリへの応用が期待され、研究が活発化している。系が微小化し、電子のトンネルに伴う帯電エネルギーの効果が伝導に影響を及ぼすようになった場合の TMR の振る舞いを明らかにすることは、今後のエレクトロニクス素子のさらなる微小化や新奇な TMR 特性の探索という観点から重要である。著者は、グラニューラ構造薄膜中の金属微粒子が大きな帯電エネルギーを有することに着目し、微細加工技術を利用してグラニューラ構造薄膜の伝導経路を制限することにより、微粒子帯電効果による単電子トンネリングを観測することに成功し、そのときの TMR の振る舞いを明らかにした。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全編 7 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、グラニューラ構造薄膜の作製方法、微細加工方法および磁気抵抗と磁化の測定方法について述べている。

第 3 章では、微細加工を施さない通常の CoAlO グラニューラ薄膜の電気伝導特性と磁気特性を述べている。

第 4 章では、集束イオンビーム (FIB) エッチングにより直接微細加工することによって細線化した CoAlO グラニューラ薄膜の磁気伝導特性を述べている。FIB による直接加工では、イオン照射の効果により TMR 特性が劣化することが示されている。

第 5 章では、グラニューラ構造薄膜を直接微細加工することなしに伝導経路を制限する方法として、FIB により作製されたナノギャップを有する電極パターン上に CoAlO グラニューラ薄膜を蒸着したナノブリッジ構造試料を提案し、その作製プロセスと磁気伝導特性について述べている。ナノブリッジ構造試料の電流-電圧 (I - V) 特性にはクーロンブロッケイドによる明瞭な閾値電圧が観測され、閾値電圧近傍で TMR が顕著な増大を示すことを見出している。また、その TMR の増大が 3 重接合モデルを用いたオーソドックス理論によって説明できることを示している。

第 6 章では、上下電極間に CoAlO グラニューラ薄膜をサンドイッチし、電流を膜面垂直方向に流せるようにした CPP (Current-Perpendicular-to-Plane) 構造試料の作製プロセスと磁気伝導特性について述べている。CPP 構造試料の I - V 特性には明瞭なクーロン階段が出現し、TMR はクーロン階段の周期にしたがって振動的な振る舞いを示すことを見出している。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、微細加工を利用してグラニューラ構造薄膜の伝導経路を制限することにより、スピンに依存した単電子トンネリングの観測に成功し、TMR の増大や振動といった素子応用の可能性を有する重要な現象を見出したもので、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。