

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560640

研究課題名（和文） 室温動作の单電子デバイス開発を指向した TEM/STM による
单電子トンネル現象研究

研究課題名（英文） Study on single electron tunneling by means of TEM/STM
to develop single electron devices operated at room temperature

研究代表者

有田 正志 (ARITA MASASHI)

北海道大学・大学院情報科学研究所・准教授

研究者番号：20222755

研究成果の概要：

省エネデバイスとして注目されている单電子デバイスの室温動作確認を念頭に、ピエゾ素子搭載型透過電子顕微鏡ホルダー（TEM/STM ホルダー）およびその制御システムを開発した。先端 10nm 程度の先鋒電極間に数個のナノ粒子を挟み、その電気伝導特性を評価したところ低バイアス領域においてほとんど電流が流れないクーロンブロック（CB）を観測できた。これは单電子トンネル現象（SET）に特徴的な現象である。数 nm のナノ粒子を用いて室温動作 SET デバイスの得られることを実験的に示すことができたといえる。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2006 年度	2,000,000	0	2,000,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総 計	3,500,000	450,000	3,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ物性、電子顕微鏡、その場観察、单電子トンネル伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、透過電子顕微鏡（TEM）外からの試料操作、TEM 外への（像以外の）信号取り出し等の「TEM その場観察」が盛んに行なわれている。例えば環境セルを用いた反応の動的研究、電流測定ホルダーを用いた磁場印加時の抵抗変化研究、ピエゾ素子搭載型試料ホルダー（TEM/STM ホルダー）を用いた研究など興味深い報告がある。これらは TEM を構造観察の道具としてのみでなく、電気特性や力学特性等の評価システムとして用いるものである。これまでに種々の TEM/STM ホルダーが

開発され、量子コンダクタンス、破壊・変形などの研究が行われてきた。本テーマもこの範疇の研究であり、ナノ粒子を流れるナノアンペア ($10^{-9} \text{A} = \text{nA}$) オーダーの電流計測に注目している。

一方、電子デバイスの分野においては、省電力性、高集積性、高機能性の観点から单電子トンネル（SET）が研究されている。SET デバイスは、1 個または複数個の单電子島と呼ばれる小粒子が電極とトンネル的に又は容量的に結合した物である。電子 1 個 1 個の移動を制御しようとする单電子伝導に関する

基本特性の実験的検証が、種々の回路を用いてなされているが、室温動作のためにはサイズをナノメートル級にする必要がある。いずれにしても粒子を介したトンネル特性はサイズや分散性、配置など幾何学的要件に左右される。従ってトンネル伝導計測と TEM 観察との同時実験は、幾何学的要素と SET 特性、ひいてはナノスケールの物理現象との直接対比に繋がり、意義深い。しかしながら、そのような研究例はほとんどない。

2. 研究の目的

3 年間の研究の目的を以下の様に定めた。

- (1) 単電子トンネル特性評価に不可欠なナノ電流計測が可能な TEM/STM 装置を開発し、市販の装置での使用を可能にする。特殊仕様の透過電子顕微鏡でなく市販装置に装着可能なシステムを開発する事によりナノデバイス研究の拡大を図る。
- (2) 場所選択をした SET 特性を評価することにより、省電力室温動作金属単電子デバイスの動作を実験的に検証する。

3. 研究の方法

本研究においては図 1 に示すように、TEM 内部においてナノ粒子膜で覆われた微小電極を設置し、これに別な微小電極を接触させてナノ粒子を介したトンネル電流を計測する。これらを実現する実験システムは市販されておらず、研究の前半は装置作製およびその性能評価に当てられた。

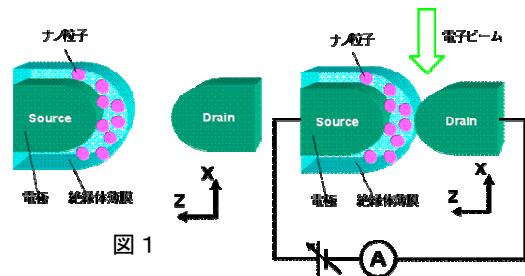
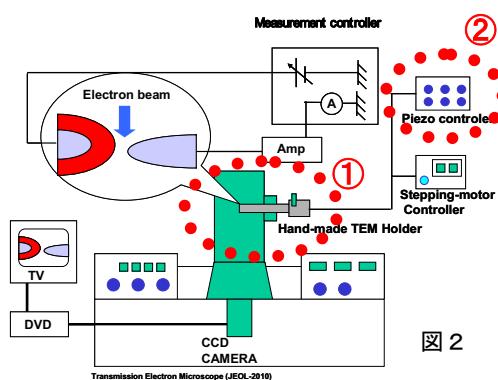


図 1



Transmission Electron Microscope (JEOL-2010)

実験システムの全体図を図 2 に示す。市販の TEM (JEM-2010, JEOL 製) に①TEM/STM 特殊試料ホルダー、②ピエゾ駆動システム、および電気特性評価システム、画像観察用ビ

デオシステムが取り付けられている。本研究では①、②の部分の開発を重点的に行う。

研究期間の中盤においては、このシステムを用いた単電子伝導計測を行う。これに必要な試料作成技術の改良も行う。

後半においては得られたデータの解析、公表に重点をおいた研究を展開する。また、他分野への応用（具体的には次世代メモリーとして注目されている抵抗変化型メモリー、ReRAM）も行ったが、これについては紙面制限の関係からここでは割愛する。

4. 研究成果

(1) TEM/STM ホルダーの開発

作製した TEM/STM ホルダーを図 1 (b) に示す。これには 3 つのマイクロメータが内蔵されており、微小電極の三次元粗動 ($\mu\text{m}-\text{mm}$) を機械的に行なうことができる。粗動機構の上にはチューブ型ピエゾ素子(外形: $\phi 4.0 \text{ mm}$, 内径: $\phi 3.0 \text{ mm}$, 長さ: 25 mm, 材質: C-82)が搭載されている。±100 V の電圧印加により振れ幅が軸平行(z)方向: 1.3 μm , 軸垂直(x, y)方向: 20 μm の微動を担う。電圧-距離特性は z: 150 mV/nm および x, y: 10 mV/nm であり、0.1 nm の位置制御が可能である。

今回の実験では、電極プローブ (Tip) にナノ粒子系を蒸着した物を試料 (Sub.) とする。図の Source 位置に Sub を固定し、これに対向して Tip をピエゾ素子にとりつける。いずれもホルダー本体からは電気的に絶縁されている。これらは同軸ケーブルを用いてプリアンプおよび測定用電源に繋がっており、nA オーダーの電圧-電流 (I-V) 曲線の評価に用いられる。このホルダーでは 3 つめのピエゾ素子が設置されているが、こちらは比較的大きな電流測定に用いられる。これら 2 つのピエゾ素子は一つの粗動機構の上に設置されている。機械的な粗動機構であるために Tip が Sub 対して例えば 0.2 nm/s 程度でドリフトするが、I-V 測定は 10 ms 以下の間に終了するので、特に問題とはならない。

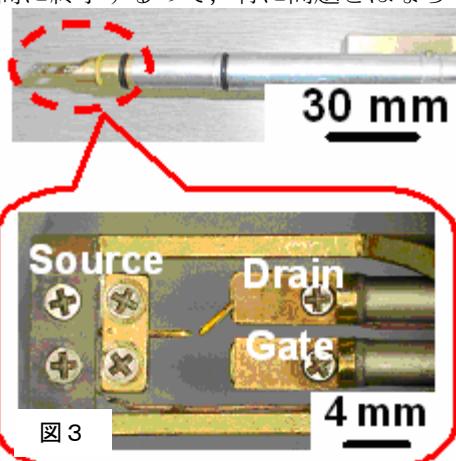
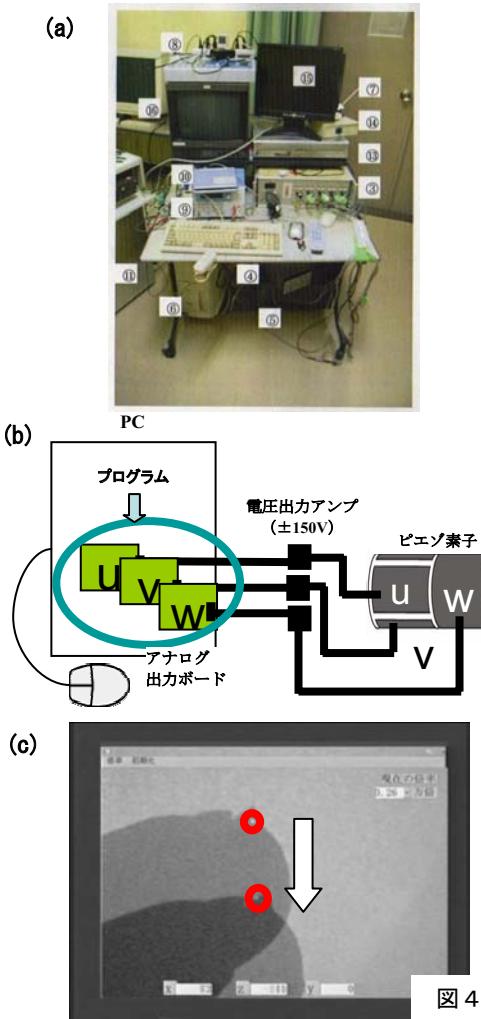


図 3
(2) ピエゾ制御システムの開発

作製したシステム装置を図 4 (a) に示す。これは DA ボード (チャンネル間絶縁, 16bit) を供えた PC, ピエゾ電源 (出力 $\pm 150V$, 5CH), モニター, ビデオミキサーなどから構成されている。TEM/STM ホルダーのピエゾ素子は 5 つの + 電極と 1 つの - 電極をもっており、これらに印加する電圧を調整することで伸縮および横方向の変位を制御する (図 4 (b))。この制御はトンネル電流測定用電極プローブの位置制御をになっており、本測定実験の技術的な最重要課題である。

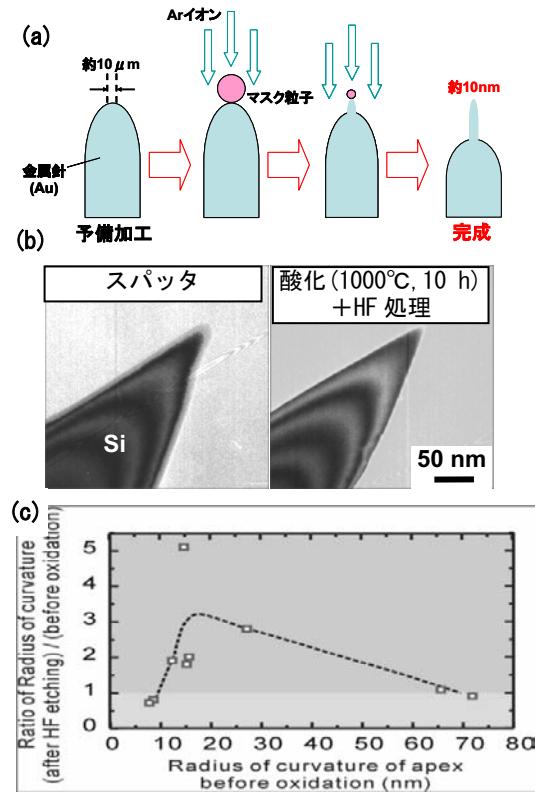
ピエゾ電源の制御には DA ボード 2 チャンネルを用いて 17bit として使用した。この場合、ピエゾ電圧出力ステップは 2.3mV であり、上記ピエゾ素子の場合 0.2nm 以下に相当する。また使用した電源ノイズはその 1/10 以下である。全ての電極を同時に制御するために Visual Basic.NET を用いたソフトウェアの開発を行った。PC 上でマウスを動かした偏差を入力として取り込むことにより出力電圧を制御し、TEM 映像を見ながらのマウス操作でプローブ電極の位置制御が可能になった。操作性向上により実験効率は極めて改善した。動作中の CCD 画像例を図 4 (c) に示す。



(3) ナノ電極作製法の開発

ナノ粒子系の伝導測定には、先鋭な電極プローブが必要である。ここでは、過去に開発したイオンシャドー法 (図 5 (a), スパッタ速度の遅いダイヤモンド粉末をマスク材とする Ar+スパッタ) によりプローブを作製した。使用した電極材は Au であり、先端サイズは 20 nm 以下である。

このプロセスでは材料によっては表面の荒れや変質が生じる場合がある。特に Si の場合にはそれが顕著である。これに対する対処法についても研究を行った。図 5 (b) 左にイオンシャドーによる Si プローブを示す。表面にアモルファス層が形成されている。これに熱酸化 + HF エッチングを施すと清浄な表面で、しかも場合によっては 10nm 以下の微小先端の得られることがわかった。それらを図 5 (c) にまとめる。イニシャルサイズが 10nm 程度の場合に HF エッチングにより先鋭化することがわかる。



(4) ナノ領域の伝導計測例

① 絶縁体薄膜のトンネル伝導

平均膜厚 2 nm の MgO 層を用いてトンネル障壁高さを評価した。作成試料を図 6 に示す。TEM の電子ビームによる再結晶のため多少荒れた表面をもつが、設計通りの膜が得られている。また 002 格子縞が観察されており、結晶相であることがわかる。この試料に対して、ほぼ [001] 方向から Au-tip を接触させ I-V 曲線を測定した。結果を図 7 に示す。まず

Au-tip を MgO 表面に接触させた (図 7 (a)). Au-tip には接触による歪コントラストが認識できる。接触位置が紙面の前後方向に多少ずれているため誤差はあるが、約 10nm^2 の接觸面積 (S) であると評価できる。対応する I-V 曲線 (図 7 (d)) は非線形な特性を示し、また $V_b=0.5\text{ V}$ における電流は 0.45 nA であった。その後 Au-tip を引き離す方向に移動し、 S を約 1.2 nm^2 にした (図 7 (b))。その電流値は $V_b = 0.5\text{ V}$ において $I = 0.2\text{ nA}$ であった (図 7 (e))。図 7 (c) では Au-tip が試料から完全に離れており、図 7 (d), (e) に比べて十分に小さいバックグラウンド電流が測定された (図 7 (f))。

トンネル障壁高さ (ϕ) を評価するために、Simmons の式を用いて I-V 曲線を解析した。 S が MgO 膜厚に比べて小さいので必ずしもこの式に合致した条件ではないが、少なくとも大まかな評価はできるだろう。

$$I = \frac{S}{t} \cdot \left(\frac{e}{h} \right)^2 \cdot \sqrt{2m\phi} \cdot \exp(-D\sqrt{\phi}) \quad (1)$$

$$\left\{ V_b + \left(\frac{D^2 e^2}{96\phi} - \frac{De^2}{32\phi\sqrt{\phi}} \right) \cdot V_b^3 \right\}$$

$$D = 4\pi \cdot \sqrt{2m} / h \quad (2)$$

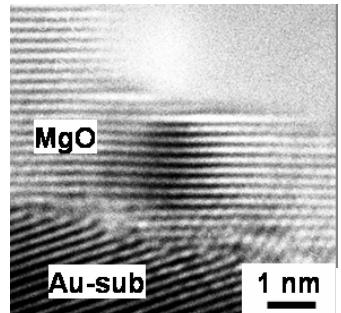


図 6

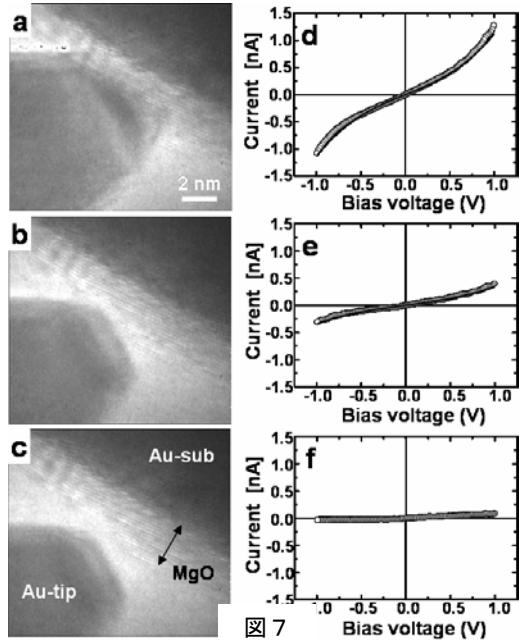


図 7

(I : 電流, S : 接触面積, t : 障壁厚さ, ϕ : 障壁高さ, V_b : バイアス電圧, e : 素電荷, m : 電子質量, h : プランク定数)

TEM で評価した S の値を用いた最小自乗近似を図 7 (d), (e) に対して行なったところ、いずれに対しても $\phi \sim 1.4\text{ eV}$ が得られた。この値は蒸着膜の質により変化しうるが、通常のトンネル接合における報告例と合致する。

他の絶縁体である SrF₂ では $\phi \sim 2.5\text{ eV}$ との報告がある。SrF₂ のバンドギャップは 11.25 eV であり、MgO のそれ (7.3 eV) よりも大きい。また SrF₂ を母相とする Fe-SrF₂ グラニュラー膜の電気抵抗は Fe-MgO よりも 2 枠程度大きい。これらを踏まえると、ここで得た値は納得のいくものだと言えるだろう。

②ナノ粒子系の単電子伝導

詳細な検討を行なうためには、単純なナノ粒子配置の試料が必要である。そのためには MgO (2nm)/Fe (1nm)/MgO (2nm) 三層膜を作製した (図 8 (a))。図 8 (b) の高分解能像からは Fe 層がナノ粒子で構成されていることが、また図 8 (c) の平面 TEM 写真からは粒子サイズ約 2 nm の分散粒子膜であることがわかる。この三層膜はナノ粒子層を介した 2 重トンネル接合になっており、粒子サイズが nm スケールであるために室温で CB が観測されるはずである。

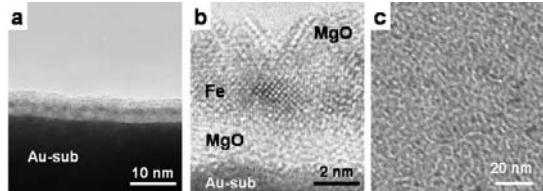


図 8

結果を図 9 に示す。Au-sub, Au-tip 間に観察される暗いコントラストは MgO 層に挟まれた Fe 粒子に対応する。まず図 9 (a)において Au-tip を試料に押しつけた。接触は矢印で示す箇所 ($S \sim 13\text{ nm}^2$) で生じているものと見える。この領域には数個程度のナノ粒子が存在する。もしこれが過小評価であるとしても、粒子数は 30 個程度以下である。対応する I-V 曲線はトンネル伝導に特徴的な非線形なカーブになっている (図 9 (c) の曲線(a))。この非線形性が单層 MgO のそれよりも強いので、Fe 粒子を挟んだ効果であるといえる。次に、図 9 (b) に示すように Au-tip を試料から引き離す方向に移動した。 S が 7 nm^2 程度に減少し、電流値は減少した (図 9 (c) の曲線(b))。図 9 (c) の曲線(a), (b) における電流はそれぞれ $0.8, 0.25\text{ nA}$ ($V_b = 1\text{ V}$) であった。最終的に Au-tip を離すと、図 9 (c) の Background レベルになった。これらから微分コンダクタンスを計算して図 9 (d) にまとめた。曲線(a),

(b) では、それぞれ $V_b = -0.1 \sim +0.05$ V より $-0.25 \sim +0.1$ V における値がほぼゼロである。粒子数をかなり制限したことにより、このように明瞭な CB が観測されと考えられる。また、曲線(b)においては低バイアス領域での電流が測定限界程度 (~ 3 pA) であるため、CB 領域を広く評価したと思われる。よって $V_{th} \sim 0.1$ V 程度であるといえる。TEM 像から見積もった粒子直径 (2 nm) および MgO 比誘電率の文献値 (9.65) を用いると、静電容量は 1.1 aF となる。上記と同様に V_{th} を見積もると 0.07 V となり、実験値とほぼ同程度であった。

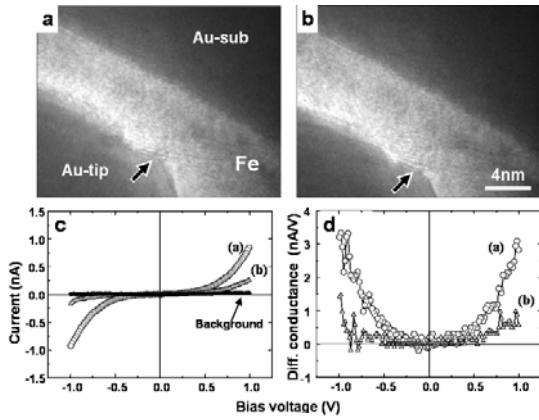


図 9

以上のことから、本研究において TEM/ STM による観測した電気特性は单電子トンネル現象である。数 nm サイズの金属ナノ粒子数個を電極間に埋め込むことができれば、室温において動作する单電子デバイスが得られることを実験的に示すことができたと言えるだろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 20 件)

- 1) M. Jo, ..., M. Arita(3), ..., Y. Takahashi(8), ...: Silicon nanodot-array device with multiple gates, Materials Science in Semiconductor Processing, (2009), doi:10.1016/j.mssp.2008.12.001, 査読有
- 2) 曹民圭, ..., 有田正志(3), ..., 高橋庸夫(5) : Si 細線に作製したダブルドット单電子トランジスタの特性,信学技報,ED-2008-233, 53-58 (2009), 査読無
- 3) 有田正志, ..., 高橋庸夫(5) : 透過電子顕微鏡内におけるナノ領域のトネル伝導計測(解説), 顕微鏡, 43, 181-187 (2008), 査読有
- 4) M. Arita, ..., Y. Takahashi(4): Tunnel current measurement of MgO and MgO/Fe/MgO nanoregions during TEM observation, Superlattices and Microstructures, 44, 633-640 (2008).

査読有

- 5) M. Arita, ..., Y. Takahashi(5), ...: Microstructure and electric property of MgO/Fe/MgO tri-layer films forming a nano-granular system, Micro-electronic Engineering, 27, 2445-2450 (2008), 査読有
- 6) H. Hosoya, M. Arita, ..., Y. Takahashi(7), ...: Single-electron transistor properties of Fe-SrF₂ granular films, Materials Science and Engineering: B, 147, 100-104 (2008), 査読有
- 7) M. Arita, H. Hosoya, Y. Takahashi, and J.-B. Choi: Magnetoresistance of Fe-SrF₂ single-electron devices with a current-in-plane geometry, Superlattices and Microstructures, 44, 449-456 (2008), 査読有
- 8) 高橋庸夫: 单電子デバイスを用いた Si 集積回路(最近の展望), 応用物理, 77 (3), 281-285, (2008), 査読有
- 9) 開澤拓弥, ..., 有田正志(3), ..., 高橋庸夫(8) : Si ナノドットアレイを用いた 2 出力单電子デバイスの半加算器動作, 信学技報, ED2007-250, 69-73 (2008), 査読無
- 10) S. Hakamata, ..., M. Arita(6), ...: Improved tunnel magnetoresistance characteristics of magnetic tunnel junctions with a Heusler alloy thin film of Co₂MnGe and a MgO tunnel barrier, J. Appl. Phys., 101, 09J513 (2007), 査読有
- 11) 開澤拓弥, 有田正志, ..., 高橋庸夫(6) : Si ナノドットアレイを用いた多入力单電子デバイス, 信学技報, 106, 35-40 (2007), 査読無
- 12) M. Arita, ..., Y. Takahashi(4): Conductance measurement of nanoscale regions with in situ transmission electron microscopy, Mater. Sci. Eng. C, 26, 776-781 (2006), 査読有
- 13) M. Arita, ..., Y. Takahashi(4): Tunnel conductance through one or a few Fe particles embedded in an MgO matrix, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 1946-1949 (2006), 査読有
- 14) H. Hosoya, M. Arita, ..., Y. Takahashi(4), ...: Structural and electromagnetic characterizations of Fe-SrF₂ granular films, J. Phys. D: Appl. Phys., 39, 5103-5108 (2006), 査読有
- 15) H. Hosoya, M. Arita, ..., Y. Takahashi(4): Epitaxial growth of Fe nanodots on SrF₂/Si (111), Mater. Sci. Eng. C, 26, 1146-1150 (2006), 査読有
- 16) T. Kaizawa, ..., M. Arita(3), Y. Takahashi(4), ...: Multifunctional device using a nanodot array, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 5317-5321 (2006), 査読有
他の関連雑誌論文: 4 件

〔学会発表〕(計 55 件)

- 1) 藤井孝史, ..., 有田正志(5), 高橋庸夫(6) : TEM 内同時観察における Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ の I-V ヒステリシス特性, 春季応用物理学会, 3/31, 筑波大 (2009)
- 2) 若杉恭平, ..., 有田正志(4), 高橋庸夫(5) : 单層

- Fe ナノドット薄膜を用いたナノ構造の作成,応用物理学会講演会,4/1,筑波大(2009)
- 3) 曹民圭,...,有田正志(3),高橋庸夫(4) : Si 細線に作製したダブルドット単電子トランジスタの特性, 電気学会全国大会, 3/19, 北大, 札幌 (2009)
 - 4) Y. Takahashi,...,M. Arita(3),...: Novel- Functional Single-Electron Device Using Nanodot Array with Multiple Inputs and Outputs, IUMRS-ICA 2008, Dec.9-13, Nagoya (2008)
 - 5) 藤井孝史....有田正志(5),高橋庸夫(6) : 透過型電子顕微鏡による $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ のその場観察,応用物理学会講演会,9/2,中部大, (2008)
 - 6) T. Kaizawa, M. Arita,...,Y. Takahashi(7): Full adder operation based on Si nanodot array device, IEEE Silicon Nanoelec. Work., June 15-16, Honolulu, USA (2008).
 - 7) K. Wakasugi,..., M.Arita(4), Y. Takahashi(5),..: Electric conduction of single layered Fe nanodot films, E-MRS, May 26-30, Strasbourg, France (2008).
 - 8) M. Jo,...,M. Arita(3),...,Y. Takahashi (8),...: Silicon nanodot-array device with multiple gates, E-MRS, May 26-30, Strasbourg, France (2008).
 - 9) 笹川芳晃....有田正志(4),高橋庸夫(5) : ハーマイ薄膜における磁化方向と磁気抵抗曲線の直接同時観察, 日本顕微鏡学会講演会,5/21, 京都国際会館 (2008)
 - 10) 若杉恭平,...,有田正志(4),高橋庸夫(5) : 単層 Fe ナノドット薄膜の成膜温度と膜構造および電気伝導特性,応用物理学会講演会,3/27, 日大 (2008)
 - 11) 高橋庸夫 : 単電子デバイスとその場計測の重要性,学振ナノプローブテクノロジー第 167 委員会, 第 48 回研究会,11/19-20,ウェルティイ金沢 (2007)
 - 12) 有田正志....高橋庸夫(5) : Si 探針の熱酸化プロセスによる尖鋭化,日本金属学会講演会,9/19,岐阜大 (2007)
 - 13) 太田幸一,...,有田正志(5),高橋庸夫(6) : MgO 層に挟まれた単層 Fe 島状極薄膜の膜構造と磁気抵抗効果,応用磁気学会講演会,9/13, 学習院大 (2007)
 - 14) M. Arita....Y. Takahashi(4): Tunnel current measurement of MgO nano-regions during TEM observation, E-MRS, May 28, Strasbourg, France (2007).
 - 15) H. Hosoya,... M. Arita(5), Y. Takahashi(6) ...: Magnetoresistance of Fe-SrF₂ single electron transistors, E-MRS, May 29, Strasbourg, France (2007)
 - 16) 有田正志....高橋庸夫(5) : TEM を用いたナノ領域のトンネル伝導計測,日本顕微鏡学会講演会,5/22,朱鷺メッセ,新潟 (2007)
 - 17) 有田正志,...,高橋庸夫(4) : TEM/STM を用いた MgO ナノ領域のトンネル伝導測定,日本金属学会講演会,3/29,千葉工大 (2007)
 - 18) 大窪洋平,...,有田正志(3),高橋庸夫(4) : TEM/STM を用いた MgO ナノ領域のトンネル特性評価,応用物理学会講演会,3/29,青学大 (2007)
 - 19) 有田正志....高橋庸夫(5) : 熱酸化プロセスによる Si 尖鋭探針の作製, 日本金属学会北海道支部講演会,1/26,室蘭工大 (2007)
 - 20) 大窪洋平,...,有田正志(3),高橋庸夫(4) : TEM/STM を用いた MgO ナノ領域のトンネル特性評価,応用物理学会北海道支部講演会,1/12,北見工大 (2007)
 - 21) T. Kaizawa, M. Arita,...,Y. Takahashi(7): Single-electron device using Si nanodot array and multi-input gates, 8th Int. Conf. Solid-State Integ.-Cir. Tech., Oct. 23-26, Shanghai, China (2006).
 - 22) 有田正志....高橋庸夫(4) : 帯状パーマロイ薄膜パターンにおける磁気抵抗効果の TEM 内その場計測,日本金属学会講演会,9/18,新潟大,新潟 (2006) .
 - 23) 細谷裕之,...,有田正志(5),高橋庸夫(6) : Fe ナノドットを用いた単電子トランジスタの特性評価, 日本応用磁気学会講演会,9/12,島根大 (2006).
 - 24) 大窪洋平,...,有田正志(3),高橋庸夫(4) : TEM での金属微粒子伝導計測を目的とした試料ホルダーの作製,応用物理学会講演会,8/30,立命大 (2006) .
 - 25) M. Arita, K. Sueoka(5), Y. Takahashi(6): Preparation of substrates for simultaneous experiments of electric measurements and transmission electron microscopy on metallic thin films, E-MRS, May 31 , Nice (2006).
 - 26) H. Nishio, ..., M. Arita(4), Y. Takahashi(5),..., Single-Electron Tunneling and Random Telegraph Signals in Fe-MgO Granular Films, E-MRS, June 1, Nice (2006).
 - 27) H. Hosoya....M. Arita(4), Y. Takahashi(5): Single-electron transistor properties of Fe nanodot arrays, E-MRS, June 1, Nice (2006).
- 他の関連発表 : 28 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 正志 (ARITA MASASHI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授
研究者番号 : 20222755

(2) 研究分担者

高橋 庸夫 (TAKAHASHI YASUO)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号 : 90374610

末岡 和久 (SUEOKA KAZUHISA)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号 : 60250479

柴山 環樹 (SHIBAYAMA TAMAKI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授
研究者番号 : 10241564

(3) 連携研究者

該当者なし