

極低温・強磁場下トンネル分光測定によるハーフメタル物質の スピン分極特性の解明

Elucidation of spin polarization characteristics of half-metallic materials by tunneling spectroscopy measurements under very low temperatures and strong magnetic fields

重田 出¹, 桜庭 裕弥², 木村 尚次郎², 小山 佳一¹, 高梨 弘毅², 廣井 政彦¹

¹鹿児島大・理, ²東北大・金研

I. Shigeta¹, Y. Sakuraba², S. Kimura², K. Koyama¹, K. Takanashi² and M. Hiroi¹

¹ Faculty of Science, Kagoshima University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

不揮発・高速・大容量のストレージデバイスとして期待されている磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)に用いられているトンネル型磁気抵抗(TMR)素子の高性能化はユビキタス社会に不可欠な高密度大容量データストレージを可能にする基幹技術として注目されている。高性能な TMR 素子の開発にはスピン分極率の高いハーフメタルを電極として使う必要がある。また、室温で動作させるにはキュリー温度が室温よりも十分に高い必要がある。ハーフメタルとしてよく知られている $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [1]や CrO_2 [2]はいずれもキュリー温度が室温以下で素子応用には適さない。一方、室温より高いキュリー温度をもつ物質として、 $L2_1$ 構造と呼ばれる規則格子を形成するホイスラー合金が知られている[3]。東北大学のグループがトンネル障壁として Al-O を使った Co_2MnSi (CMS)の TMR 素子から見積もったスピン分極率は 2 K で 90%を超えることを報告した[4]。しかし、TMR 比から見積もられるスピン分極率は室温において大きく低下する。したがって、室温において高いスピン分極率を有するハーフメタル物質の開発が求められている。一方、点接触アンドレーエフ反射(PCAR)法に関しては、物質・材料研究機構のグループが様々な Co 基ホイスラー合金についてスピン分極率測定の報告を行っているが、60-65%程度のスピン分極率しか得られておらず[5]、測定方法の違いにより、ホイスラー合金のスピン分極率の値が合致していない。さらに、ホイスラー合金/絶縁体/超伝導体の積層型トンネル接合の磁場中測定によるゼーマン分裂法を利用してスピン分極率を決定したという報告例は未だにない。

そこで本研究では、超伝導体とホイスラー合金の良質なフルエピタキシャル多層膜を作製し、電子ビーム描画装置を用いてナノ接合を作製する。次いで、トンネル分光装置を用いて極低温・強磁場環境下で微分コンダクタンス測定を行うことで、アンドレーエフ反射法[6]とゼーマン分裂法[7]によりホイスラー合金のスピン分極率を決定し、ハーフメタル型ホイスラー合金のスピン分極率特性を解明する。なお、超伝導体材料には、ホイスラー合金 CMS や Co_2FeSi (CFS)と格子整合性が良い NbN を使う。NbN は第二種超伝導体に属し、金属超伝導体の中では高い超伝導転移温度 T_c と上部臨界磁場 B_{c2} をもつという特徴がある。したがって、NbN 薄膜を用いた超伝導体ナノ接合の開発は、スピントロニクス分野

への素子応用の面でも有利である。

2. 実験方法

エピタキシャル薄膜を成膜するために、超高真空マルチスパッタ装置を用いて、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に金属系超伝導体 NbN を成膜し、続けてハーフメタル型ホイスラー合金 CMS または CFS の薄膜を成膜した。NbN 薄膜に関しては、Nb ターゲットを使用して、Ar と N_2 の混合ガス中での反応性スパッタリングにより成膜を行った。多層膜の作製時に NbN と CMS や CFS の接合界面での拡散を防止するために、NbN スパッタリング時には基板加熱をしない成膜条件で最適化を行った。CMS と CFS は基板過熱をせずにスパッタリング成膜後、 $L2_1$ 構造の結晶化を促進させるために 450°C でポストアニールを行った。成膜した NbN 薄膜と、NbN/CMS と NbN/CFS 二層膜が全てエピタキシャル成長していることを確認するために、X 線回折(XRD)および反射高速電子線回折(RHEED)による結晶構造の解析を行った。ただし、成膜した試料の劣化を防ぐために、二層膜の表面に *in situ* にて Au(3nm)のキャップ層を成膜した。以上の手順で作製した二層膜について、電子ビーム描画装置を用いて直径 40 nm~10 μm のピラー加工を行うことによってナノ接合を作製した。

成膜した NbN/CMS と NbN/CFS 構造の二層膜の室温での磁化は、試料振動型磁力計(VSM)を用いて測定した。さらに、これらの二層膜の磁場中電気抵抗率の測定を行うために、超伝導マグネット 20T-SM を使用した。強磁場下での電気抵抗率の測定は、直流四端子法を用いて、磁場 $0 \text{ T} \leq B \leq 17 \text{ T}$ 、温度 $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ の範囲で行った。また、微分コンダクタンスの測定はロックインアンプを用いた交流変調法を用いて行った。

3. 実験結果と考察

昨年度に得た NbN 薄膜の最適な成膜条件を用いて、*in situ* で NbN(100nm)/CMS(5nm)および NbN(100nm)/CFS(5nm)構造のフルエピタキシャル二層膜を成膜した。XRD (2θ および *in-plane*) と RHEED の測定から、 MgO 基板上に NbN と CMS や CFS がエピタキシャル成長していることを確認できた。さらに、室温における NbN(100nm)/CMS(5nm)および NbN(100nm)/CFS(5nm)二層膜の磁化曲線の測定から、5 nm の CMS 薄膜と CFS 薄膜に相当する飽和磁化の値が得られた。さらに、

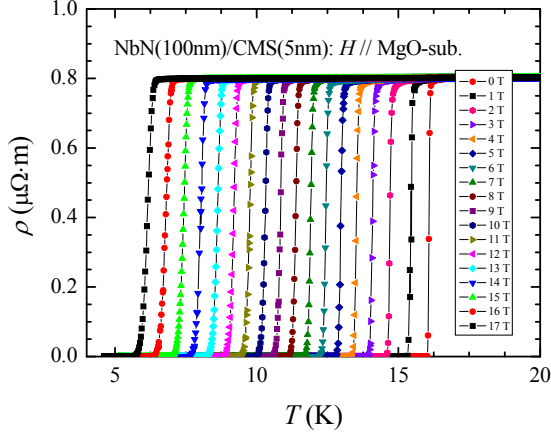


Fig. 1 Electrical resistivity of NbN(100nm)/CMS(5nm) bilayer thin film as a function of magnetic field. The magnetic field is applied parallel to the MgO(001)-substrate.

磁化曲線の振る舞いから CMS と CFS の面内磁気異方性も確認することができた。そこで、超伝導マグネット 20T-SM を用いて $B = 17$ T までの強磁場下において、成膜した二層膜の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性の測定を行った。MgO 基板上に成膜した NbN(100nm)/CMS(5nm) 二層膜に関して、MgO 基板に対して磁場を平行に印加した場合の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性を図 1 に示す。図 1 からわかるように、磁場の増加に伴って T_c が減少しているが、超伝導転移幅 ΔT_c に顕著な変化はなかった。一方、NbN(100nm)/CFS(5nm) 二層膜の電気抵抗率 $\rho(T)$ の磁場依存性を図 3 に示す。CFS の場合も CMS の場合と類似の結果を得ることができた。図 1 と図 2 の結果から、ホイスラー合金 CMS や CFS の結晶化を促進するためにポストアニールを行っても NbN 薄膜の超伝導性はほとんど変化していないことが確認できた。つまり、CMS のスパッタリング後のポストアニールや微細加工の過程において、NbN と CMS の

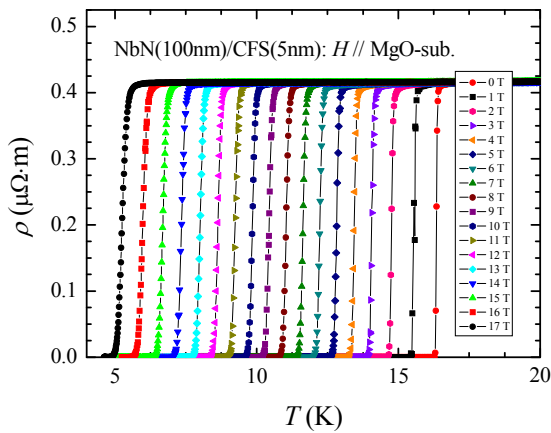


Fig. 2 Electrical resistivity of NbN(100nm)/CFS(5nm) bilayer thin film as a function of magnetic field. The magnetic field is applied parallel to the MgO(001)-substrate.

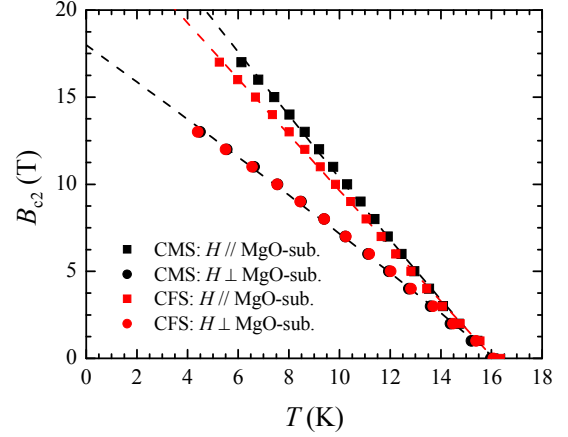


Fig. 3 Upper critical field as a function of temperature. Here, the CMS is the NbN(100nm)/CMS(5nm) bilayer thin film and the CFS is the NbN(100nm)/CFS(5nm) bilayer thin film, respectively.

界面で少なくとも NbN の超伝導性や CMS や CFS の磁性を劣化させるような顕著な拡散は生じていないと考えられる。さらに、図 2 や図 3 の測定と同様に、MgO 基板に対して磁場を平行に印加した場合の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性の測定も行った。

強磁場下での電気抵抗率の測定結果から、成膜した NbN 薄膜の上部臨界磁場 B_{c2} を見積もることができる。NbN(100nm)/CMS(5nm) と NbN(100nm)/CFS(5nm) 二層膜に関して、磁場中での電気抵抗率測定から見積もられた $B_{c2}(T)$ の温度依存性を図 3 示す。ただし、図 3 の破線は次式(1)を用いて求めた。

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha, \quad (1)$$

ここで、 $B_{c2}(0)$ は絶対零度での上部臨界磁場を表す。電気抵抗率 $\rho(T)$ の測定から得られた $B_{c2}(T)$ について、式(1)を使って求められた絶対零度での上部臨界磁場 $B_{c2}(0)$ は、磁場を MgO 基板に平行に印加した場合、NbN(100nm)/CMS(5nm) について $B_{c2}(0) = 28.7$ T、NbN(100nm)/CFS(5nm) について $B_{c2}(0) = 25.7$ T という値が得られた。さらに、MgO 基板に磁場を垂直に印加した場合には、CMS と CFS 共にほぼ同じ $B_{c2}(T)$ の振る舞いを示し、 $B_{c2}(0) = 18.0$ T という値が得られた。 $B_{c2}(T)$ の測定から、MgO 基板に磁場を平行に印加した場合、NbN(100nm)/CFS(5nm) 二層膜の方が NbN(100nm)/CMS(5nm) 二層膜よりも $B_{c2}(0)$ の値が小さいことから、CFS の磁性が CMS よりも NbN の超伝導性を強く抑制していることが示唆されるが、より詳細な議論にはさらなる実験が必要である。以上の結果から、超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS や CFS との二層膜の成膜条件の最適化に成功し、MgO 基板に平行に磁場を印加した場合には B_{c2} の値が 20 T を超える大きな上部臨界磁場を得ることができていることが明らかになった。したがって、ゼーマン分裂法による測定にも適した超伝導薄膜が成膜できたとと言える。

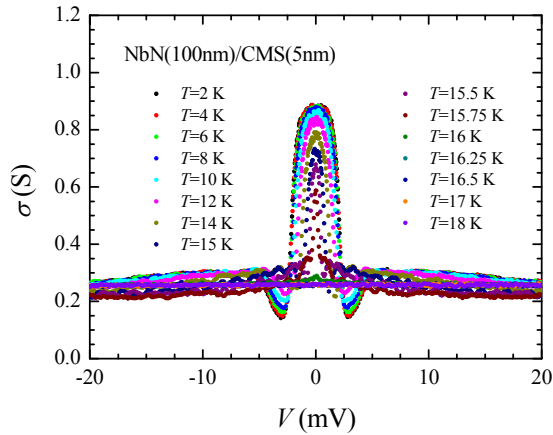


Fig. 4 Differential conductance $\sigma(V)$ of the NbN(100nm)/CMS(5nm) junction. The zero-bias conductance $\sigma(0)$ decreases with the increase of temperature. The structure vanishes at T_c .

次いで、電子ビーム描画装置を用いて、ピラーの直径が 40 nm~10 μ m のナノ接合を作製した。ピラー部分の接合面積が 40 nm の NbN(100nm)/CMS(5nm) ナノ接合の微分コンダクタンス $\sigma(V)$ の温度依存性を図 4 に示す。図 4 から $\sigma(V)$ はゼロバイアスに大きなピークをもつ構造であることが明らかになった。さらに、図 4 からわかるように、温度の上昇と共に T_c 付近でゼロバイアスコンダクタンス $\sigma(0)$ の急激な減少が見られる。また、ピラー部分の接合面積が 60 nm の NbN(100nm)/CFS(5nm) ナノ接合の微分コンダクタンス $\sigma(V)$ の温度依存性を図 5 に示す。NbN の超伝導エネルギーギャップ Δ の位置にピークをもつ構造が得られた。さらに、約 2Δ の位置にディップ構造が現れた。温度を上昇させると、これらの構造は T_c 付近で消失した。さらに、ピラーの面積と微分コンダクタンスの関係については、ピラーの直径を 80 nm と 100 nm へ大きくしていくと、微分コンダクタンスの形状における Δ の位置のピークが徐々に弱くなり、

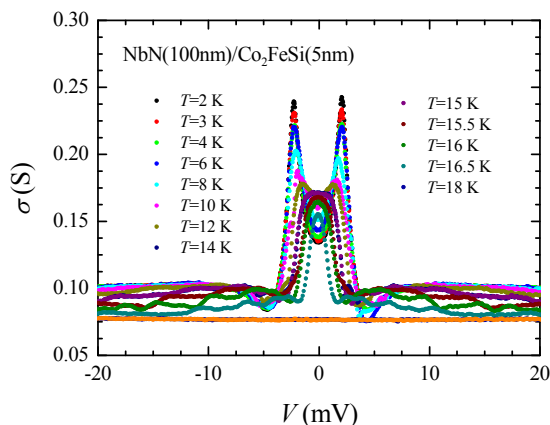


Fig. 5 Differential conductance $\sigma(V)$ of the NbN(100nm)/CFS(5nm) junction. The peak structure changed to ZBCP with the increase of temperature. The structure vanished at T_c , as well as that of Fig. 4.

ZBCP が成長することが明らかになった。ピラー直径 100 nm のナノ接合においては、CMS の場合と同様に CFS でも ZBCP が観測された。CMS と CFS のナノ接合で微分コンダクタンスの形状に違いが現れた原因は、CMS と CFS のスピン分極率の違いに起因しているのではないかと考えられるため、今後の研究により検証する必要がある。さらに、強磁性体と超伝導体の接合界面における近接効果を考えた場合、スピン三重項のクーパー対は強磁性体中では存在しにくい。一方で、クーパー対がスピン三重項の場合にはスピン三重項の場合と比較して長い距離侵入できることが理論でも指摘されている。これまでの理論的研究によって、常伝導状態のコンダクタンス G_n の 2 倍を超える ZBCP は接合界面におけるアンドレーエフ共鳴状態の形成に起因することが明らかになっている。しかしながら、既存の理論的な知見では強磁性体と超伝導体の接合界面ではアンドレーエフ共鳴状態が形成されにくいことも指摘されている。そこで、今後は ZBCP の温度依存性や磁場依存性の測定を行い、ZBCP の起源を明らかにしていく予定である。

4. まとめ

超伝導薄膜 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS や CFS のフルエピタキシャル二層膜の成膜に成功した。強磁場中での電気抵抗率の測定から、これらの二層膜の上部臨界磁場が 20 T を超えることが明らかになり、良質な NbN/CMS と NbN/CFS 二層膜の成膜条件の最適化に成功した。さらに、フルエピタキシャル NbN/CMS 二層膜を用いて、電子ビーム描画装置によるナノ接合化にも成功し、微分コンダクタンスの測定を行った。次年度は強磁場環境下での微分コンダクタンスを測定し、超伝導体とハーフメタル型ホイスラー合金の接合界面で現れる ZBCP の起源を明らかにしていく予定である。

参考文献

- [1] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 233.
- [2] J. S. Parker, S. M. Watts, P. G. Ivanov, and P. Xiong, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 196601.
- [3] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5** (1903) 219.
- [4] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 192508.
- [5] Z. Gercsi, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, K. Hono, M. Kikuchi, N. Tezuka, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 082512.
- [6] 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** (1998) 85.
- [7] D. C. Worledge and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 447.