

# 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<sup>1</sup>, 桜庭 裕弥<sup>2</sup>, 木村 尚次郎<sup>2</sup>, 小山 佳一<sup>1</sup>, 高梨 弘毅<sup>2</sup>, 廣井 政彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>鹿児島大・理, <sup>2</sup>東北大・金研

I. Shigeta<sup>1</sup>, Y. Sakuraba<sup>2</sup>, S. Kimura<sup>2</sup>, K. Koyama<sup>1</sup>, K. Takanashi<sup>2</sup> and M. Hiroi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, Kagoshima University

<sup>2</sup> 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  $\text{CrO}_2$  [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  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (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  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  や  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  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

金属系超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS の薄膜は、エピタキシャルな膜を成膜するために  $\text{MgO}(001)$  基板上に、超高真空マルチスパッタ装置を用いて成膜した。NbN 薄膜の成膜に関しては、Nb ターゲットを使用して、Ar と  $\text{N}_2$  の混合ガス中での反応性スパッタリングにより行った。多層膜作製時に NbN と CMS の界面での拡散を防止するため、NbN スパッタリング時には基板加熱をしない成膜条件を検討した。CMS は基板過熱をせずにスパッタリング成膜後、CMS の結晶化を促進させるためにスパッタ後に  $450^\circ\text{C}$  でポストアニール処理を行った。成膜した NbN 薄膜と NbN/CMS 多層膜がエピタキシャル成長していることを確認するために、X 線回折および RHEED による結晶構造の解析を行った。以上の手順で作製した多層膜について、電子ビーム描画装置を用いて  $40\text{ nm}\times 40\text{ nm}\sim 400\text{ nm}\times 400\text{ nm}$  サイズのナノ接合を作製した。

成膜した NbN/CMS 多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。NbN 膜と NbN/CMS 多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 15T-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  $0\text{ T}\leq B\leq 14.5\text{ T}$ 、温度  $4.2\text{ K}\leq T\leq 300\text{ K}$  の範囲で行なった。また、微分コンダクタンスの測定は交流変調法を用いて行った。

## 3. 実験結果と考察

スパッタリング中の  $\text{N}_2$  ガス流量を変化させて成膜した NbN 薄膜の X 線回折の実験結果から、NbN 薄膜が  $\text{MgO}$  基板上にエピタキシャル成長していることが確認できた。そこで、それらの NbN 薄膜の電気抵抗率の測定を行った。 $\text{N}_2$  ガス流量を変化させて成膜した NbN の電気抵抗率  $\rho(T)$  の温度変化を図 1 に示す。図 1 からわかるように、 $\text{N}_2$  ガス流量の大きさに依存して、 $\rho(T)$  と超伝導転移温度  $T_c$  が系統的に変化していることがわかる。そして、 $\text{N}_2$  ガス流量の減少と共に  $T_c$  が増加し、 $\text{N}_2$  ガス流量が 5.9%のときに NbN の最大の  $T_{c0} = 16.0\text{ K}$  となり、NbN 薄膜の成膜条件の最適化に成功した。NbN 薄

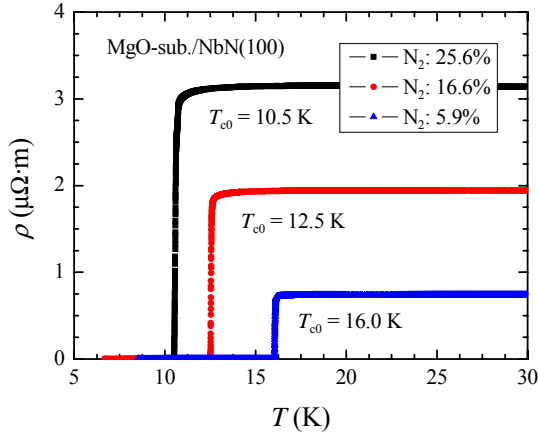


Fig. 1 Resistivity of the NbN(100nm) thin films as a function of temperature. Each of resistivity represents dependence of the quantity of N<sub>2</sub> gas flow.

膜の最適な成膜条件を得ることができたので、*in situ* で NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) 構造の多層膜を成膜した。X 線回折と RHEED の測定から、MgO 基板の上に NbN と CMS がエピタキシャル成長していることを確認した。さらに、室温における NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) 多層膜の磁化曲線の測定から、ほぼ 5 nm の CMS 薄膜に相当する飽和磁化の値が得られた。そこで、超伝導マグネット 15T-SM を用いて  $B = 14.5$  T までの強磁場下において、成膜した薄膜の電気抵抗率の温度依存性の測定を行った。 $T_{c0} = 16.0$  K の試料#1: NbN(100nm) 薄膜に関して、磁場を MgO 基板に対して垂直に印加した場合の電気抵抗率  $\rho(T)$  の温度依存性を図 2 に示す。図 2 からわかるように、磁場の増加に伴い、 $T_c$  が減少すると共に、超伝導転移幅  $\Delta T_c$  が徐々に広がっていることがわかる。一方、試料#2: NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) 構造の多層膜の電気抵抗率の磁場依存性を図 3 に示す。CMS を積層し、ポストアニール処理を行っても NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) 多層膜の超伝導転移温度はほとん

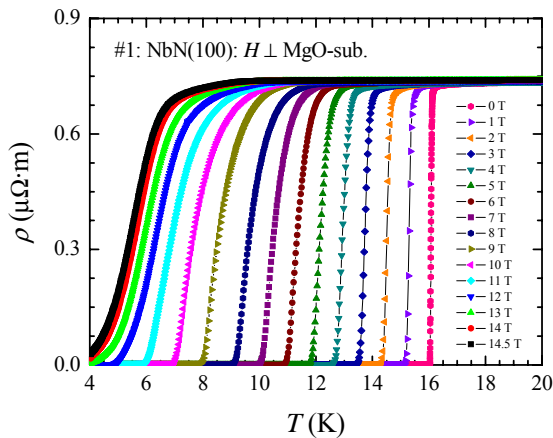


Fig. 2 Resistivity of #1: NbN(100nm) thin film as a function of magnetic field. The magnetic field is applied perpendicular to the MgO(100)-substrate.

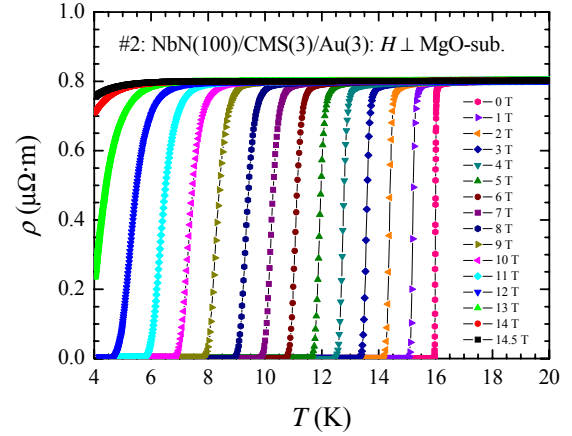


Fig. 3 Resistivity of #2: NbN(100nm)/CMS(3nm)/Au(3nm) thin film as a function of magnetic field. The magnetic field is applied perpendicular to the MgO(100)-substrate.

ど変化せず、 $T_{c0} = 16.0$  K であった。磁場を増加させると  $T_c$  は減少するが、 $\Delta T_c$  の値は試料#1 ほど大きく変化しなかった。この振る舞いは、超伝導体膜 NbN の上部に接している強磁性膜 CMS の影響に起因していると考えられるが、より詳細な議論には更なる実験が必要である。図 2 や図 3 と同様にして、磁場を MgO 基板に対して平行に印加した場合の試料#1 と#2 の電気抵抗率  $\rho(T)$  の温度依存性も測定した。

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。試料#1 と#2 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 4 に示す。また、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、

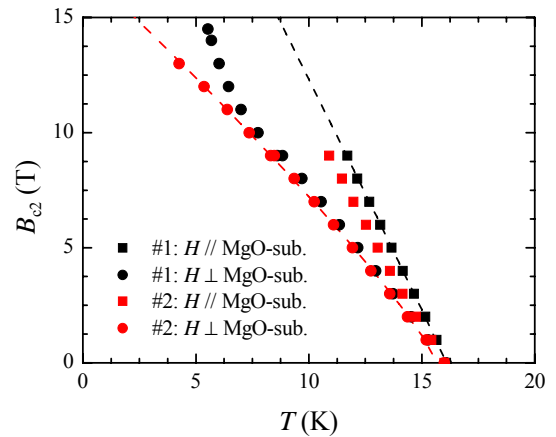


Fig. 4 Upper critical field as a function of temperature. Here, the sample #1 is the NbN(100nm) thin film and the sample #2 is the NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) thin film, respectively.

式(1)を使った求められた絶対零度での上部臨界磁場  $B_{c2}(0)$  は、試料#1 ( $H \parallel \text{MgO-sub.}$ ) について  $B_{c2}(0) = 31.8$  T, 試料#2 ( $H \perp \text{MgO-sub.}$ ) について  $B_{c2}(0) = 17.2$  T という値であった。ただし、試料#1 ( $H \perp \text{MgO-sub.}$ ) の  $B_{c2}(T)$  が高磁場領域で式(1)からずれる振る舞いがみられるが、今後検討すべき課題である。以上の結果から、今回成膜した NbN 薄膜に関して、 $T_c$  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 30 T を超える大きな上部臨界磁場を得ることができた。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。

次いで、電子ビーム描画装置を用いて、 $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$  のアンドレーエフ反射用ナノ接合を作製した。接合面積が  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$  の接合抵抗の温度変化を図 5 に示す。NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) の接合抵抗を測定しているため、超伝導転移温度以下でも約  $1 \Omega$  の抵抗が残っているが  $T_c = 16.0$  K と見積もることができた。このナノ接合の  $T_c$  の値を、NbN(100nm)薄膜や NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) 多層膜の  $T_c$  の値と比較することによって、CMS 薄膜を積層後にも 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 の界面で少なくとも NbN の超伝導性や CMS 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。最後に、微分コンダクタンス  $\sigma(V)$  の温度依存性を図 6 に示す。図 6 から  $\sigma(V)$  はゼロバイアスに大きなピークをもつ構造をもつことが明らかになった。さらに、図 6 において、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  $\sigma(0)$  の急激な減少がみられる。しかし、スピン分極率が高いハーフメタル型ホイスラー合金 CMS と超伝導体 NbN の接合の場合、理論的には超伝導ギャップ  $\Delta_0$  の内側で  $\sigma(V)$  の大きな減少が予想されるが、それとは逆の結果となった。現在、この実験結果を解釈するためのモデルを検討中である。

今後は、本年度得られた成果を元に素子特性の改

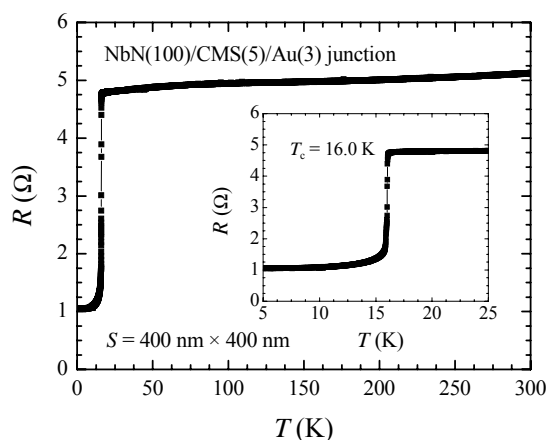


Fig. 5 Junction resistance of the NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) junction as a function of temperature.

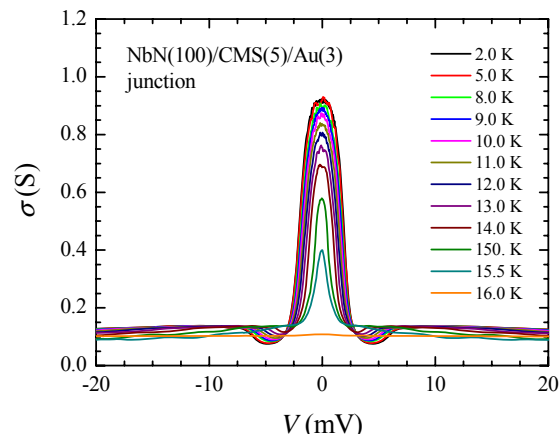


Fig. 6 Differential conductance  $\sigma(V)$  of the NbN(100nm)/CMS(5nm)/Au(3nm) junction. The zero-bias conductance  $\sigma(0)$  decreases with the increase of temperature. The structure vanishes at  $T_c$ .

善を行うことで、拡張 Blonder-Tinkham-Klapwijk モデルによる解析からスピン分極率を決定できると考えられる。さらに、CMS 以外のハーフメタル型ホイスラー合金についても同様の研究を進めながら、強磁場環境下でのスピン分極率特性の研究に取り組む予定である。

#### 4. まとめ

超伝導薄膜 NbN の作製条件の最適化により、超伝導転移温度  $T_c = 16$  K のエピタキシャル成長させた NbN 超伝導薄膜の成膜に成功した。強磁場中の電気抵抗率測定から上部臨界磁場  $B_{c2} = 31.8$  T と見積もることができ、良質な NbN 超伝導薄膜の最適化に成功した。さらに、エピタキシャル NbN/CMS 多層膜を作製し、電子ビーム描画装置による素子化にも成功し、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、ハーフメタル型ホイスラー合金のスピン分極率特性の研究を進めていく予定である。

#### 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.