アンドレーフ反射による強磁性体接合界面のスピン分極率測定

Measurements of the Spin Polarization of Ferromagnetic Materials at Junction Interfaces

by Andreev Reflection

今枝和正・浅野秀文・伊藤正康・杉山幹人・小塚規史・松井正顯

名古屋大学大学院工学研究科，名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

K. Imaeda, H. Asano, M. Ito, M. Sugiyama, N. Koduka, and M. Matsui

Department of Crystalline Material Science, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

We report studies on Andreev reflection measurements of ferromagnetic materials at junction interfaces using AlN/NbN junctions. We found that the junction resistance R can be controlled by varying the thickness and growth temperature of an AlN interlayer. The spin polarization of Co was determined to be $P_{Co} = 0.44$ from theoretical fitting of the conductance data for these junctions. The behavior of P_{Co} and the dimensionless barrier parameter Z depending on the junction resistance R is discussed.

Key words: Andreev reflection, spin polarization, NbN, AlN, superconducting junction, dimensionless barrier parameter Z

1. はじめに

スピンエレクトロニクスにおける重要な課題として、ハーフメタル等の各種磁性体の表面・界面スピン分極率の制御が挙げられる。スピン分極率の電気的測定手法には、アンドレーフ反射¹⁾、準粒子のゼーマン分裂²⁾、TMR 効果³⁾を利用する方法がある。現在、強磁性体のスピン分極率測定に最も多く用いられているのは、アンドレーフ反射を利用したポイントコンタクト法⁴⁾である。しかしながら、この方法により測定可能な部分は試料の表面部分のみである。そこで、我々は素子応用の際に重要な強磁性体接合界面のスピン分極率を測定することを考えた。接合界面のスピン分極率の測定を行う場合には、準粒子のゼーマン分裂、TMR 効果を利用した方法が採られている。しかし、これらの方法では材料面に制限があり、技術面においても困難を要する。そこで、他の2つの方法よりも厳しい条件を必要としない、接合法によるアンドレーフ反射を利用することにした。実際にアンドレーフ反射を利用した接合を作製し、表面処理により形成した絶縁層(Cr_2O_3)を中間層として強磁性 CrO_2 界面のスピン分極率を測定した報告例⁵⁾がある。様々なハーフメタルの測定が可能となるように、今回は汎用性の高いものとするを目的とし、超伝導部分には比較的 T_c が高く (16 K)、化学的に安定で表面が良好な NbN⁶⁻⁸⁾を用いた。そして、接合抵抗、無次元バリアパラメーター Z を制御するための中間層として、NbN との良好な界面形成が期待できる AlN を用いた。この接合から得られた結果に BTK 理論⁹⁾に基づいたフィッティングを行い、Co のスピン分極率を解析した。

2. 実験方法

接合を作製するにあたって、3 層膜を形成する NbN, AlN それぞれの単層膜の評価を行った。構造解析は XRD と XPS により解析した。NbN, AlN 薄膜は N_2 を含むガス中での rf マグネトロンスパッタリング法で成膜した。NbN 薄膜の成膜条件はガス圧を 0.5 Pa、ガス組成を $Ar + X\% N_2$ ($0 \sim 100\%$)、堆積レートを 100 nm/min、基板温度を 200 ~ 600 の範囲で変化させた。AlN 薄膜の成膜条件はガス圧を 1 Pa、ガス組成を 100 % N_2 、堆積レートを 3 nm/min、基板温度を室温 ~ 300 の範囲で変化させた。今回、測定対象となる強磁性体を上部電極した場合と、下部電極にした場合の2種類の接合を作製した。基板には熱酸化膜付 Si を用い、NbN を下部電極とする時は膜厚を 100 nm、上部電極とする時は 50 nm とした。中間層 AlN は膜厚を 0 ~ 6 nm の範囲で変化させた。今回、測定を行った金属は強磁性体の Co, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ である。また、非磁性体の Cu はスピン分極率 P が 0 なので、フィッティングをする際に無次元バリアパラメーター Z について解析するための目安とするためである。それぞれの膜厚は、下部電極とする時は 100 nm、上部電極とする時は 50 nm とした。接合の加工にはフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用い、接合面積 30×30 , 50×50 , $100 \times 100 \mu m^2$ のものを作製した。測定は、I - V 測定、R - T 測定を直流四端子法で、4.2 K でのコンダクタンス測定をロックイン法で行った。そして、得られたコンダクタンス曲線にフィッティング¹⁰⁾を行いスピン分極率 P を得た。フィッティングパラメーターにはスピン分極率 P 、無次元バリアパラメーター Z 、超伝導ギャップ、温度 T があり、 P, Z の値を操作することでフィッティングを行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 NbN 及び AlN 薄膜の作製と評価

3.1.1 NbN 単層膜

まず、NbN 薄膜の成膜条件を検討した。スパッタガスを $Ar + 10\% N_2$ とし、基板温度を変えて成膜した試料の電気抵抗 - 温度曲線を Fig.1 に示す。基板温度が高いほど T_c は高くなる傾向にあり、600 で成膜したものではバルクに近い値 (16 K) となった。また、スパッタガスの N_2 濃度を変えた場合、15 % で $T_c = 11.6$ K、20 % で $T_c = 10.4$ K となり、30 % を超える N_2 濃度で成膜した試料では超伝導転移を示さなかった。そして、XRD 測定をしたところ、基板温度が室温の時ににおいてはほとんどピークが見られなかったが、基板温度を上げて

Fig. 1 Resistivity versus temperature T curves for NbN films deposited at various temperatures.

いくにつれ NbN(200)のピークが見られるようになり、そのピークの強度も基板温度が高くなるにつれ大きくなった。格子定数は 4.334 であった。

Ar + 10 % N₂ で成膜した NbN 膜と Ar のみで成膜した Nb 膜についての XPS 測定による N 1s と Nb 3d の光電子スペクトルのピークをそれぞれ Fig.2(a),(b) に示す。Fig.2(a) から NbN 膜では N 1s ピークが見られ、NbN が得られていることが分かる。さらに、もとの N 1s の結合エネルギーよりも低エネルギー側、つまり NbN 側にシフトしているのがわかる。Fig.2(b) の一番右のピークは Nb 3d_{5/2} のピークである。このピークに注目すると NbN バルクの結合エネルギー (203.8 eV) に近づいている。つまり、もとの Nb 3d のピークが 202.5 eV のところにあるため、NbN が生成したことによってケミカルシフトを起こしていることがわかる¹¹⁾。また、XPS による組成分析の結果、Nb と N の組成比は N₂ 濃度 10 % で成膜した

Fig. 2 XPS spectra of NbN and Nb films. (a) N 1s peak. (b) Nb 3d peak.

Fig. 3 XPS spectrum of Al 2p for an NbN

試料ではほぼ 1 : 1 であった。これらの結果より接合に用いる NbN 薄膜の作製は、Ar + 10 % N₂ の条件で行うこととした。

3.1.2 AlN 単層膜

次に、中間層に用いる AlN 薄膜の成膜条件を検討した。AlN 薄膜も NbN 薄膜と同様、基板温度を変えて成膜した試料を XRD と XPS で構造解析した。XRD 測定の結果から、どの成膜条件の試料も AlN が (100) に配向しており、結晶構造は六方晶で格子定数は 3.135 であることがわかった。Fig.3 に AlN 膜における Al 2p の光電子スペクトルのピークを示す。Al 2p のピークが AlN の値にシフトしており¹²⁾ AlN が生成していることがわかる。また、光電子スペクトルのピークより組成分析を行った。どの試料も N が欠損しており、化学量論的な比率である 1 : 1 からずれていた。

以上の結果を踏まえ、接合形成時の基板温度として、NbN 薄膜においては、基板温度を上げることによって T_c は上昇するが、基板温度が高すぎる場合には、下部電極薄膜に熱的影響を及ぼす可能性があるため、できるだけ低温 (200 ~ 250) で NbN, AlN 薄膜を成膜することとした。

3.2 接合の作製と評価

3.2.1 AlN 中間層のない Co/NbN 接合

上で述べてきたように、接合を形成する薄膜の条件出しを行ってきたが、初めに中間層を挟まない接合を作製した。この接合の R - T 測定では超伝導転移 (T_c = 14 K) を示したが、4.2 K における I - V 曲線は直線となり、超伝導ギャップは観測されなかった。この I - V 曲線から抵抗値を読み取ると上部電極部分の Co の抵抗値 (0.2) と一致した。接合全体の抵抗値 R は、接合界面の抵抗 R_J、Co の電極 (面内) 抵抗 R_{Co}、NbN の電極 (面内) 抵抗 R_{NbN} の和によって決められる。よって R_{Co} >> R_J の場合には、NbN が超伝導となる 4.2 K における R は R_{Co} の値を示すことになり、超伝導ギャップのない I - V 曲線になったためと考えられる。Cu を電極とした場合も同じ結果となった。そこで、Co、Cu 薄膜と NbN 薄膜の間に中間層として絶縁体である AlN 薄膜を挟むことによって R_J を制御することとした。

3.2.2 中間層 AlN を用いた接合

初めに、中間層無しの接合同様、下部電極を NbN とし、上部電極を Co、Cu にしたものを作製した。ここで、界面特

Fig. 4 Results for a Co/AlN/NbN junction. (The fitting using the modified BTK model is denoted by a solid line.) (a) Resistance versus temperature curve. (b) Normalized conductance curve.

性を制御するために中間層 AlN の成膜温度を変えて接合を作製した。

AlN の成膜温度 200 K の時の電気抵抗の温度依存性、及び 4.2 K でのコンダクタンス測定の結果をそれぞれ Fig 4(a),(b) に示す。接合抵抗 R は 400 Ω 以下になった。また、超伝導転移、超伝導ギャップも確認できる。よって、コンダクタンス測定の結果からフィッティングを行った結果、Co の接合でスピン分極率 $P=0.4$ 、無次元バリアパラメーター $Z = 0.16$ となった(今までにポイントコンタクト法で報告されている Co のスピン分極率は $P=0.42$)。Cu の接合の方でも同様に、スピン分極率 P を 0 としてフィッティングを行った。一方、AlN の成膜温度を 250 K で成膜し膜厚を変化させ、下部電極の NbN も温度を上げて成膜したところ、Co 接合及び Cu 接合のいずれにおいても電気抵抗測定において超伝導転移がまったく見られず、これらの接合の特徴として接合抵抗が 400 $\sim$ 1600 Ω となっていた。コンダクタンス測定、 $I-V$ 曲線においても超伝導ギャップが見られず、アンドレーフ反射は観測されなかった。

Fig 4(a) で示した電気抵抗の結果から、超伝導転移がシャープではなくなだらかに転移が完了しているのがわかる。つまり T_c の分布が考えられ、フィッティングパラメーターの超伝導ギャップを Δ_1 , Δ_2 としてフィッティングを行った。実際に Nb 等によるポイントコンタクト法において、2 つの超伝導ギャップでフィッティングが行われている¹⁰⁾。Co の接合も Cu の接合も、AlN の膜厚によって規格化抵抗 RA/A は接合面積の値が上下していた。また、AlN を 250 K で成膜した

Fig. 5 Normalized conductances for an NbN/AlN/Co junction.

接合の結果も考慮すると、AlN の成膜条件(成膜温度、膜厚)によって接合抵抗を制御できることになる。今回は、AlN の成膜温度は 200 K とし、膜厚を変化させて接合抵抗を制御した。

次の段階として、NbN を上部電極に、Co, Cu を下部電極にした、逆構造の接合を作製した。逆構造を作製する目的というのは、高温、酸素雰囲気で作製するハーフメタルのスピン分極率を測定することを考えているためである。よって、NbN を上部電極とした接合でも測定できる必要がある。逆構造における NbN, AlN 薄膜の成膜条件も同じとし、接合を作製した。そして、この逆構造においても超伝導転移、超伝導ギャップが確認できる接合を作製した。また、この逆構造では、Co, Cu/AlN/NbN の構造で現れた超伝導ギャップよりも大きくなる傾向にあった(Fig.5)。Fig.5 の(a), (b)のフィッティングにおいて、(a)は 2 つのギャップ、(b)は 1 つのギャップで行っている。

中間層 AlN を挿入することによってアンドレーフ反射が観測された理由として以下のようなことが考えられる。まず 1 つは、膜厚が薄いことにより、平均自由行程よりも小さな寸法のピンホール¹³⁾の存在である。もう一つは、AlN の組成が 1:1 ではない不完全な状態であったことにより、AlN の絶縁性が不完全である可能性が考えられる。そのため、トンネル伝導を示さず、アンドレーフ反射が起きている。

今回の接合の超伝導ギャップは、NbN が下部電極となる場合には 1.0 mV $\sim$ 2.0 mV、上部電極となる場合には 2.0 mV $\sim$ 3.5 mV となっていた。また、接合抵抗が大きいものは Z も大きくなり、 P は下がる傾向であった。

3.2.3 接合抵抗とスピン分極率 P , バリア強さ Z

NbN が上部電極の場合の接合も, 下部電極の場合の接合も AIN の成膜条件によって接合抵抗は左右された。膜厚が薄い場合には接合抵抗は小さく, 膜厚が厚い場合には接合抵抗が大きくなる傾向にあった。また, 成膜温度を上げることもによって接合抵抗は大きくなった。先に接合抵抗, 規格化抵抗 (RA) が大きい時にはアンドレーフ反射を示さないと述べたが, そのような場合の $I-V$ 曲線はトンネル伝導で見られる形をしていた。つまり, 接合抵抗, RA が大きい接合では, トンネル伝導が起きている可能性がある。もしくは, アンドレーフ反射とトンネル伝導が同時に生じていて, トンネル伝導が支配的になっているためと考えている。

ここで, 測定で得られた接合抵抗と無次元バリアパラメータ Z との関係を Fig.6 に示す。接合抵抗の小さい接合では, Z は小さい値を取った。そして, 接合抵抗が大きくなるにつれて Z も大きくなる傾向にあった。先に少し述べたが, 接合抵抗が 400 以上の高抵抗試料ではコンダクタンス曲線のフィッティングは不十分であった。これは, トンネル的成分が含まれているためと考えられる。よって Fig.6 で 400 以上の領域の接合はトンネル伝導が支配的であると考えられる。また, Fig.6 から分かるようにフィッティングにより得られたスピン分極率 P は Z の増加につれて減少する傾向にあった。また, スピン分極率が Z の増加とともに減少することは, 以前, ポイントコンタクト法において報告されている¹²⁾。 P と Z の関係を外挿し, 低抵抗付近の Co のスピン分極率 P_{Co} 0.44 となった。

Co , Cu の結果を踏まえ, ハーフメタル $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) を下部電極とした NbN/AIN/LSMO 接合を作製した。この接合を測定したところ, 電気抵抗測定において超伝導転移が見られた。しかし, $I-V$ 曲線がアンドレーフ反射というよりややトンネル的な傾向が見られた。この接合の接合抵抗は, 390 と比較的高い値であり, この抵抗値は Fig.6 の Co の時の抵抗値の境界領域に相当している。すなわち LSMO において, アンドレーフ反射が生じるための条件として, 界面特性及び接合抵抗の制御が重要と考えられる。

Fig. 6 Barrier strength Z () and spin polarization P () plotted against junction resistance R for Co junctions with junction areas of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

4. まとめ

本研究では, 超伝導 NbN 薄膜と中間層に AIN 薄膜を用いて超伝導接合を作製し, スピン分極率を測定した。すなわち, アンドレーフ反射を利用する超伝導接合 (AIN/NbN) において, コンダクタンス曲線を BTK フィッティングすることでスピン分極率を得られることを明らかにした。その際に重要なのは接合抵抗であり, トンネル伝導を示さない低い値の場合に アンドレーフ反射を示し, フィッティングによりスピン分極率を求めることができた。

今回 Co の接合においては, 中間層を成膜することでフィッティングのできる接合を作製し, 接合界面におけるスピン分極率として, $P_{\text{Co}} = 0.44$ を得た。

References

- 1) A. F. Andreev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **46** 1823 (1964).
- 2) D. C. Worledge and T. H. Geballe, Phys. Rev. B **62**, 447 (2000)
- 3) J. M. De Teresa, A. Barthelémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaures, Phys. Rev. Lett. **82** 4288 (1999)
- 4) R. J. Soulen, 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** 85 (1998)
- 5) J. S. Parker, S. M. Watts, P. G. Ivanov and P. Xiong, Phys. Rev. Lett. **88** 196601 (2002)
- 6) A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, H. Terai and Z. Wang, J. Appl. Phys. **92** 7369 (2002)
- 7) S. Thakoor, J. L. Lamb, A. P. Thakoor and S. K. Khanna, J. Appl. Phys. **58** 4643 (1985)
- 8) E. J. Cukauskas, W. L. Carter and S. B. Qadri, J. Appl. Phys. **57** 2538 (1985)
- 9) G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25** 4515 (1982)
- 10) G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang and C. L. Chien, Phys. Rev. B **63** 104510 (2001)
- 11) G. Jouve, C. Seveac and S. Cantacuzene, Thin Solid Films **287** 146 (1996)
- 12) A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F. F. Castillon, M. H. Farias and E. Andrade, Diamond and Related Materials **12** 1315 (2003)
- 13) B. J. Jönsson-Åkerman, R. Escudero, C. Leighton, S. Kim, and Ivan K. Schuller, Appl. Phys. Lett. **77** 1870 (2000)

2004 年 10 月 20 日受理, 2005 年 2 月 8 日採録