Measurement of the Interfacial Spin Polarization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Film by Andreev Reflection

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

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

To develop a new versatile technique for determining the interfacial spin polarization of ferromagnetic materials, we examined Andreev reflection measurements by using superconducting NbN junctions. In this article, we report measurements and analysis of spin polarization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film at the interface. We found that the spin polarization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film strongly depends on the cooling condition of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film after deposition. The maximum spin polarization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film was 0.77 ± 0.02 .

Key words: Andreev reflection, spin polarization, NbN junction, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, dimensionless barrier parameter Z

アンドレーフ反射による $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 界面スピン分極率の測定

今枝和正・伊藤正康・杉山幹人・浅野秀文・松井正顕

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)

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解析・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。その中でもアンドレーフ反射と準粒子のゼーマン分裂においては直接測定が可能である。しかし、準粒子のゼーマン分裂を利用する場合には、最適な絶縁層の選択が必要となる。よって現在、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(PCAR)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、我々は接合界面のスピン分極率の測定法として、アンドレーフ反射を利用した接合法による測定を試みている。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。また、以前、我々の研究グループは NbN 接合法を用いた Co の界面スピン分極率の解析について報告している⁶⁾。NbN は比較的 T_c が高く (16 K)、化学的に安定であるため^{7,8)}、超伝導体部分に NbN を用いた接合法は、汎用性の高いことが期待できる。そこで、ハーフメタル薄膜における接合法の適用を試みることにした。今回の実験では酸化物ハーフメタルとしてスピン分極率がよく研究されている $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (以下 LSMO) を用いた。この NbN/LSMO 接合から得られた実験結果を基に、理論フィッティングを行い、LSMO のスピン分極率を解析した。また、LSMO の作製条件によるスピン分極率の変化についても調べた。

2. 実験方法

薄膜及び積層膜は dc マグネトロンスパッタリング法を用いて MgO 基板上に作製した。まず、下部電極層として LSMO 薄膜を、基板温度 600 °C で 100 nm 製膜した^{11),12)}。製膜後の冷却において LSMO 界面状態を制御するために、

O_2 分圧を 0.1 ~ 50 Torr で変化させた。その後、別チャンバーへ移し (大気曝露)、上部電極層として NbN 薄膜を Ar + 12 % N_2 混合ガス中、室温で 50 nm 製膜した (超伝導転移温度 $T_c = 11.4$ K)。接合の加工にはフォトリソグラフィと Ar イオンミリングを用い、接合面積 $20 \times 20 \sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の接合を作製した。特性評価は、電流 - 電圧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交流変調法で行った。そして、得られたコンダクタンス曲線に対して、スピン分極を考慮した BTK 理論に基づいたフィッティング^{10),13)}を行いスピン分極率 P を解析した。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 Δ があり、 P 、 Z 、 Δ の値を操作することでフィッティングを行い、 P を導出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 NbN/LSMO 接合のアンドレーフ反射測定とフィッティングによる解析

超伝導体として用いた NbN における作製条件による特性の変化については以前報告している⁶⁾。今回、下部電極層 LSMO 膜への熱的影響を極力避けるために NbN は室温で製膜している。今回作製した試料の代表的な NbN/LSMO 接合の 4.2 K におけるコンダクタンス測定とそのフィッティング結果を Fig.1 に示す。Fig.1 のコンダクタンス曲線において、明瞭な超伝導ギャップが確認でき、アンドレーフ反射を示している。超伝導ギャップは準粒子トンネルにおいても確認できるが、準粒子トンネルの場合には、コンダクタンス曲線において、超伝導ギャップの位置に高いピークが見られる⁹⁾。よって、Fig.1 はアンドレーフ反射が支配的なスペクトルであると言える。また、フィッティング結果より LSMO のスピン分極率 $P=0.67$ 、無次元バリアパラメーター $Z=0.2$ となった。フィッティング上において、 P と Z には相関関係がある。そこで、コンダクタンス曲線へのフィッティング精度を検討した。 P が高い範囲 (> 0.5) では Z の変化によるフィッティング曲線の変化は非常に小さい。よって、フィッティングによる誤差は小さいと考えら

Fig. 1 Conductance for a NbN/LSMO junction at 4.2 K. The fitting curve using the modified BTK model is denoted by a solid line.

れ, Fig.1 で示した試料においては, $P=0.67 \pm 0.01$, $Z=0.2 \pm 0.03$ である.

ここで, NbN 接合法で得られた LSMO のスピン分極率の精度について考察する. 今回作製した試料の中でアンドレーフ反射を示し, フィッティングが適応できた接合は 10 個であった. それらのフィッティングにより得られた Z は 0.1 ~ 0.39 の範囲となった. そして, P は Z に依存せず様々な値となっている. 一般的に接合法の場合には, 1 つの試料に対して測定は 1 箇所である. それに対して, PCAR 法の場合には, 超伝導針と試料との接触状態, 接触位置により Z を変化させ試料の P_0 ($Z=0$ における P) を得ている. 従来の LSMO の PCAR 法における報告¹⁴⁾により, $Z \neq 0$ では見かけ上の P であるが, Z が小さい領域 ($Z < 0.4$) の場合には P_0 と大きな相違はないことがわかっている. 即ち, 今回の試料において Z はその小さい領域内にあり, P の測定誤差は ± 0.02 と考えられる. しかし, 接合法の場合には, PCAR 法で見られるような P の Z 依存性はほとんどないという報告もされており¹⁵⁾, 今回の結果は接合法であり, この傾向を支持する結果となっている.

ここで, 今回作製した接合の伝導機構について考察する. 前回の報告した Co/NbN 接合では, 接合全体の抵抗値 R が

Fig. 2 Resistivity (ρ) versus temperature (T) curve for LSMO films cooled at various oxygen partial pressures.

Table 1 Characteristics of LSMO films prepared under various cooling conditions.

Cooling atmosphere	Lattice parameter ($\text{\AA}$)	Saturation magnetization (77K) (emu/cc)	Resistivity (4.2 K) ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
O ₂ 50 Torr	3.894	563	0.63
O ₂ 0.1 Torr	3.884	586	0.51
Ar 1 Torr	3.889	585	0.76

0.2 Ω となり, Co の電極抵抗 R_{Co} (0.2 Ω) と一致した. つまり, 接合抵抗 $R_J \ll R_{\text{Co}}$ であったためにアンドレーフ反射が測定結果に反映されなかった. そこで, 中間層として絶縁体の AlN 薄膜を挟むことにより接合抵抗を上昇させ, アンドレーフ反射の観測に成功した⁹⁾. また, Co, Cu などの通常金属の場合にも, 接合面積を小さく (直径 3 ~ 10 nm) する事で $R_J \gg R_{\text{Co,Cu}}$ とし, 測定に成功した報告例¹⁶⁾もある. しかし, 今回の NbN/LSMO 接合は前回と同じ接合面積 ($20 \times 20 \sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$) で, 数十 Ω の接合抵抗が生じ, アンドレーフ反射を観測した. これは, LSMO は酸化物で界面敏感であり, 通常金属の場合とは本質的に異なるためである. また, NbN の堆積により界面抵抗が生じた可能性も考えられる. そのため, 試料によっては接合抵抗が高くなり, アンドレーフ反射よりもトンネル伝導が支配的となり, BTK フィッティングが不適応であった. このような試料は, $|\Delta|$ 以上で電圧とともにコンダクタンスが上昇していく傾向にあった.

3.2 LSMO 界面の酸素分圧 (冷却時) によるスピン分極率変化

LSMO 薄膜の作製条件について検討を行った. 酸化物薄膜作製において重要なパラメータには, 製膜時の酸素分圧, 製膜温度, 冷却時の酸素分圧が挙げられる. 今回, 製膜温度, 製膜時の酸素分圧においては, 最適条件を選んだ^{11),12)}. 冷却条件を変化させ特性評価を行った結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2 は製膜後の冷却時の酸素分圧を 0.1 Torr, 50 Torr として作製した LSMO の比抵抗の温度依存性を示している. また, 酸素分圧 0.1 Torr 以下の制御は困難であるため, 酸素は導入せず, 定量的ではないが酸素分圧は製膜後のままとし, 代わりに Ar を導入し全圧を 1 Torr とすることで冷却を行った. 全ての試料が LSMO においてよく見られる温度変化を示している. また, 室温付近 (キュリー温度付近) において多少の違いは見られるが, Table 1 にも示したように 4.2 K における比抵抗に大きな違いはない. また, 飽和磁化, 格子定数においてもほとんど変化は見られなかった. 即ち, 冷却条件による LSMO 薄膜のパルク特性の変化はほとんどないと考えられる.

次に, NbN 超伝導接合によるアンドレーフ反射を用いて, 冷却条件による LSMO の界面状態の変化, また, それに対するスピン分極率の変化を解析した. 冷却時の酸素分圧によるスピン分極率の変化について検討するため, 冷却時の雰囲気を変化させたコンダクタンス結果を Fig. 3 に示す. 冷却時の酸素分圧によってギ

Fig. 3 Normalized conductance curves at 4.2 K for NbN/LSMO junctions prepared under various LSMO cooling conditions.

Table 2 Fitting parameters for NbN/LSMO junctions prepared under various LSMO cooling conditions.

Cooling atmosphere	Spin polarization P	Barrier parameter Z	Superconducting gap (meV)
O ₂ 50 Torr	0.36	0.29	0.3, 0.5
O ₂ 1 Torr	0.67	0.19	1.7
O ₂ 0.1 Torr	0.77	0.16	0.9
Ar 1 Torr	0.5	0.3	1.7

チャップ内のコンダクタンスが大きく変化しており、界面スピンの分極率が変化した事が考えられる。それぞれのフィッティングパラメーターについては Table2 に示す。先程述べたように、これらの Z は、 $P=P_0$ と考えられる領域であり、冷却条件によって界面スピンの分極率が変化していると考えてよい。Z とはバリア強度であり、界面の状態、界面バリアを表す。つまり、 $Z=0$ とはオーミックな接触を示し、界面バリアがない状態であり、 $Z \neq 0$ とは界面バリアが生じた状態である。よって、Z が大きいほど界面での電子散乱確率が高くなり、スピンの分極率の見かけ上の低下が生じるのである。上部電極層の NbN はすべて同条件で製膜しており、NbN 薄膜としての T_c 、 Δ はすべて同程度であると考えられる。しかし、NbN/LSMO 接合におけるコンダクタンス結果のフィッティングより求めた Δ は試料間で違い (0.5 ~ 1.8 meV) が見られた。これは、NbN 接合界面における、超伝導 proximity 効果のためだと考えられる。O₂ 50 Torr の試料においては多重ギャップを想定したフィッティング¹³⁾をしている。

冷却時の酸素分圧とフィッティングにより求めた P との関係を図 4 に示す。図 4 より P がある値でピークを持ち、高酸素側に向かうにつれて低下していることがわかる。こ

Fig. 4 Spin polarization P plotted against oxygen partial pressure during the LSMO cooling process. An inverted triangle is cooled by a low oxygen partial pressure. (see text)

の原因として、高酸素分圧下であることによって LSMO 界面のキャリア濃度が変化した事による影響が考えられる。逆三角のデータ点は Ar を導入して全圧 1 Torr とし冷却した試料である (定量的ではないが酸素分圧はさらに低いため、図中に矢印で示した)。以前、我々の研究グループにおいて、冷却条件を変化させることで LSMO トンネル接合特性に変化が見られた。これは今回の冷却条件によって界面状態が変化した結果と一致している。

LSMO は理論的予測においてスピン分極率 $P = 1$ と報告されている。しかし、これまでの実験報告によると、超伝導体を用いた準粒子のゼーマン分裂や PCAR 法によるスピン分極率測定では、LSMO のスピン分極率 P は 0.7 ~ 0.8 程度である。また、今回の NbN 接合法においても、最大で $P = 0.77 \pm 0.02$ という結果であった。この低下の原因として、試料の質、表面・界面の効果などさまざまな要因が考えられる。さらには測定手法による影響も予想される。また、試料表面・界面の劣化の影響を判断するために、In-situ 製膜による界面の作製も試みる必要がある。今回、汎用性の高い接合法とするために超伝導体に NbN を用いて LSMO の界面スピンの分極率の解析を行ったが、今後、他のハーフメタルへの応用が考えられる。

4. まとめ

本研究では、超伝導 NbN 薄膜を用いて超伝導接合を作製し、LSMO の界面スピンの分極率を得た (最大で $P = 0.77 \pm 0.02$)。即ち、NbN 接合法により得られたコンダクタンス曲線に BTK フィッティングする事でスピンの分極率を得られる事を明らかにした。また、製膜後の冷却条件に依存した LSMO のスピンの分極率の変化を評価することができた。そして、LSMO の冷却条件によって、そのスピンの分極率はピークを持ち、冷却雰囲気を高酸素分圧とする事で界面スピンの分極率が大幅に低下することがわかった。

以上の結果より、NbN 接合法は界面状態の変化を捉えたスピンの分極率の測定ができることがわかった。よって、この方法を用いる事で他のハーフメタルの界面スピンの分極率

の測定も可能となると考えられる。

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究(B)17360020）の支援を得て行った。

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. Barthelemy, 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) K. Imaeda, H. Asano, M. Ito, M. Sugiyama, N. Koduka, and M. Matsui, J. Magn. Soc. Jap **29** 442 (2005)
- 7) A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, H. Terai and Z. Wang, J. Appl. Phys **92** 7369 (2002)
- 8) S. Thakoor, J. L. Lamb, A. P. Thakoor and S. K. Khanna, J. Appl. Phys **58** 4643 (1985)
- 9) E. J. Cukauskas, W. L. Carter and S. B. Qadri, J. Appl. Phys **57** 2538 (1985)
- 10) G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25** 4515 (1982)
- 11) M. Sugiyama, J. Hayakawa, K. Ito, H. Asano, M. Matsui, A. Sakuma, and M. Ichimura, J. Magn. Soc. Jpn, **25** 795 (2001)
- 12) M. Sugiyama, H. Tanabe, H. Asano, and M. Matsui, J. Magn. Soc. Jpn, **28** 565 (2004)
- 13) G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang and C. L. Chien, Phys. Rev. B **63** 104510 (2001)
- 14) Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66** 012410 (2002)
- 15) J. G. Braden, J. S. Parker, and P. Xiong, Phys. Rev. Lett **91** 056602-1 (2003)
- 16) S. K. Upadhyay, A. Palanisami, R. N. Louie, and R. A. Buhrman, Phys. Rev. Lett **81** 3247 (1998)

2004 年 10 月 19 日受理, 2005 年 3 月 6 日採録