

非弾性電子トンネル分光法 (IETS) を用いた強磁性体/絶縁体界面の解析

Analysis of the Interlayers in a Ferromagnet/Insulator Junction
by Inelastic Electron-Tunneling Spectroscopy

村井純一郎・安藤康夫・手束展規・宮崎照宣

東北大学工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-8579)

J. Murai, Y. Ando, N. Tezuka, and T. Miyazaki

Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki,
Aoba-ku, Sendai 980-8579

Inelastic electron-tunneling spectroscopy (IETS) has been used to investigate the vibrational spectrum in Al/Al₂O₃/Co/Al tunneling junctions with various Co thicknesses (d_{Co}). A zero-bias anomaly was observed in the conductance curve of the junction with d_{Co} of 2 Å, and decreased with increasing d_{Co} . The IET spectra of these junctions showed strong negative peaks at 4 mV, corresponding to the zero-bias anomaly, while phonon spectra were observed for the junction with $d_{\text{Co}} \geq 10$ Å. The peak position was different from that of Al/Al₂O₃/Al. After annealing of the junction with d_{Co} of 2 Å at 250°C for one hour, the zero-bias anomaly decreased and the phonon spectrum appeared.

Key words: IETS, interface, tunneling magnetoresistance, conductance curve, magnetic impurity, zero-bias anomaly, annealing effect

1. はじめに

強磁性トンネル接合 (強磁性体/絶縁体/強磁性体) は室温で大きな磁気抵抗比 (TMR 比) を示す¹⁾ことから, 再生磁気ヘッド, 磁気メモリーなどのセンサ素子としての応用が期待されている。しかしながら, トンネル接合の抵抗および TMR 比は接合の作製条件, とりわけ薄い絶縁体の作製条件に強く依存し, しかもそれらの値は大きくばらついている。その原因として絶縁体自身の構造および強磁性体と絶縁体の界面構造が接合ごとに微妙に異なることが考えられるが明らかではない。また, 接合の抵抗, TMR 比は印加電圧および温度にも強く依存し, その原因として絶縁体中または界面の磁性不純物もしくはマグノンの効果によると理論的に指摘されている^{2),3)}。このようにトンネル接合において強磁性体と絶縁体との界面構造はその電磁気的性質に大きな影響を与えると考えられるが, 1~2 原子層の構造および電子状態など界面状態を詳細に評価する方法がないため, 接合界面と TMR 比との関連について実験的に調べた報告はない。

我々は強磁性体/絶縁体の界面状態を調べる手段として非弾性電子トンネル分光法 (IETS) に着目した。これは 1966 年に Jacklevic らにより提案された手法⁴⁾で, 伝導特性より界面状態を直接調べることができるユニークな測定法である。

本報告では, 接合界面における磁性不純物が伝導特性に及ぼす影響を明らかにするためにトンネル接合界面に種々の膜厚の

Co を挿入した Al/Al₂O₃/Co/Al 接合について自作した IETS 装置を用いて伝導特性を調べた。また, 熱処理を行うことにより界面状態を意図的に変化させた接合のコンダクタンス特性, IETS を調べた。

2. 非弾性電子トンネル分光法 (IETS)

初めに IETS の原理^{5),6)}について簡単に述べる。Fig. 1 にトンネル接合における伝導特性の模式図を示す。絶縁体もしくは金属/絶縁体界面において, エネルギー $\hbar\omega (=eV_0)$ を失って電子が非弾性的にトンネルする過程が存在すると, I - V 特性は (a) に示すように V_0 を境に電流が変化する。しかし電流値の変化は 1% 以下と非常に小さいためにこれより V_0 を特定することは困難である。そこで (b) 図のようにコンダクタンス特性 dI/dV または (c) 図のように d^2I/dV^2 の変化をとることにより, V_0 でのステップ状の変化またはピークを観測し, そのエネルギーの値から非弾性過程を議論する。特にこの d^2I/dV^2 - V のピークは, 非弾性励起モードの分布と対応するために非

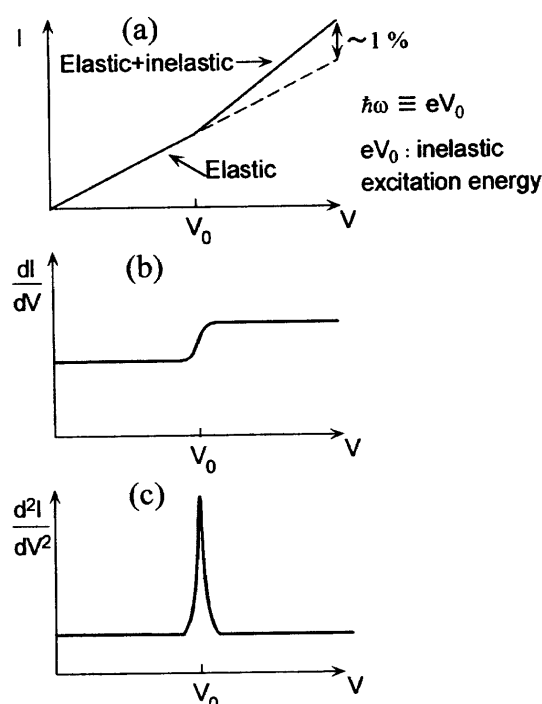


Fig. 1 Schematic illustration of (a) an I - V curve, (b) a dI/dV - V curve, and (c) an IET spectrum.

弾性電子トンネル(IET) スペクトルと呼ぶ。ところが、 d^2I/dV^2 の変化を直接、しかも精度良く得られる回路を構成するのは非常に困難である。しかし、コンダクタンスの変化が小さい電圧領域では、以下の近似式が成り立つ。

$$\frac{d^2V}{dI^2} \cong -\left(\frac{dI}{dV}\right)^{-3} \cdot \frac{d^2I}{dV^2}. \quad (1)$$

したがって d^2V/dI^2 の変化を測定することにより、IET スペクトルを得ることができ、これを直接測定する方法として変調法³が知られている。Fig. 2 に本研究用に製作した非弾性電子トンネル分光測定回路を示す。直流バイアス電圧に弱い交流モジュレーション電圧を畳重し、1f および 2f 周波数成分をロックインアンプで測定することでコンダクタンス特性、ならびに IET スペクトルを得る。微小電圧を検出可能とするため、各種フィルターの挿入、回路ボックスへの一点アースなどの工夫を行っている。

3. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法を用い、ガラス基板 / Al(500 Å) / Al₂O₃ / Co(d_{Co} Å) / Al(500 Å): d_{Co} = 0, 2, 5, 10, 20, 500 のトンネル接合を作製した。ここで d_{Co} = 500 Å の接合では最上部に Al を付けていない。到達真空度は 2×10^{-6} Torr 以下である。Al および Co 成膜時の Ar 圧と投入電力はそれぞれ 0.2 Pa, 4.4 W/cm² および 0.6 Pa, 1.1 W/cm² であり、この時の成膜速度はそれぞれ 8.2 および 2.5 Å/s である。第一層目の Al を形成した後、湿度 10% 以下の恒温槽中でその表面を 60°C, 24 h 自然酸化させることにより絶縁層を形成した。熱処理は 4×10^{-6} Torr 以下の真空中で 250°C, 1 時間行った。なお、昇降速度は 100°C/h である。

I-V 特性は直流四端子法で行った。コンダクタンスおよび IETS 測定時のモジュレーション電圧は 4 mV である。すべての測定は 4.2 K で行った。

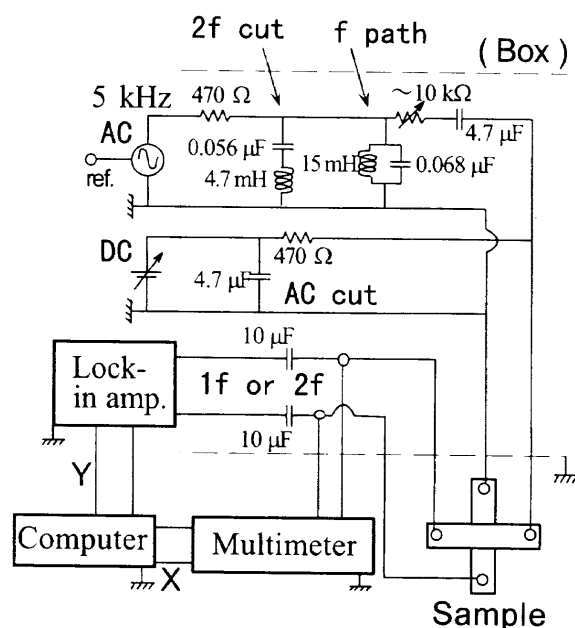


Fig. 2 Electric circuit used for the dI/dV -V and IETS measurements.

4. 実験結果および考察

4.1 Co の膜厚依存性

Fig. 3 に Al/Al₂O₃/Co(d_{Co} = 0~500 Å)/Al 接合のコンダクタンス特性を示す。この場合、下部電極から上部電極の方向へ電流を流す方向を正にとってある。ほとんどの試料において、印加電圧の方向に対して非対称が見られる。これは両電極のバリアの高さが異なるために生じると考えられる。また、100~200 mV には、傾きの変化あるいは不明瞭ながらステップ状の構造が確認できる。約 30 mV 以下のゼロバイアス近傍に着目すると明瞭なピークの変化が見られる。 d_{Co} = 2~20 Å の試料においては正のピークが観測され、 d_{Co} の増加とともにその強度は徐々に小さくなる傾向にある。一方、 d_{Co} = 0 および 500 Å の試料においてはわずかに負のピークが観察される。このようなゼロバイアス近傍のコンダクタンスの変化は Zero-bias-anomaly と呼ばれ、これまでいくつかのトンネル接合について報告されている^{7,8}。Shen ら⁹は Ta/Ta-oxide/Al 接合において、コンダクタンス特性に正のピークを観測し、界面に存在する磁性不純物によりトンネル電子が散乱されるという Appelbaum のモデル¹⁰に基づき議論を行っている。 d_{Co} = 2~20 Å に見られる正のピークはこれと同様なもので、接合界面の Co が磁性不純物として働いたものと解釈される。一方、 d_{Co} = 0 および 500 Å で見られる負のピークは絶縁層中の不純物粒子によるキャパシタンスの効果¹¹、あるいは接合界面における磁性電極のマグノン^{2,3}などが考えられる。

さらに詳しい非弾性励起モードを観測するために、IETS を測定した。Fig. 4(a) に Al/Al₂O₃/Co(d_{Co} = 0~500 Å)/Al 接合の IET スペクトルを示す。また、Co をスパッタ法と EB 蒸着で作製したそれぞれについて示してある。 d_{Co} = 0 Å では 27, 33 および 120 mV 付近にピークが見られる。このようなスペクトルはこれまでも同じ構成の接合に対して報告されてお

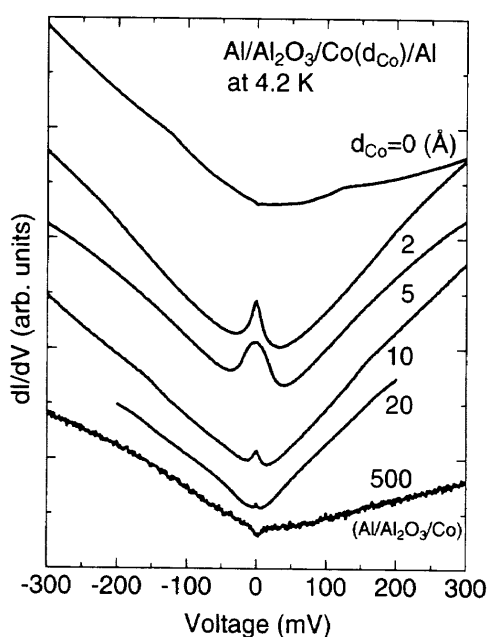


Fig. 3 dI/dV -V curves of Al/Al₂O₃/Co(d_{Co} Å)/Al junctions.

り¹²⁾, それぞれ Al-phonon および Al-O 縦光学 (LO) mode に帰属される。これに対して, $d_{\text{Co}}=2\sim 20\text{\AA}$ の IET スペクトルは $d_{\text{Co}}=0\text{\AA}$ のそれと大きく異なる。すなわち, コンダクタンス特性における正の Zero-bias-anomaly に対応した強い負のピークが 4mV 付近に見られる。一方, $d_{\text{Co}}=0\text{\AA}$ に見られたフォノンスペクトルは不明瞭である。しかし, $d_{\text{Co}}>10\text{\AA}$ では, $d_{\text{Co}}=0\text{\AA}$ のピーク位置よりも高バイアス側に新たなスペクトルが観測されている。このピークの帰属は現在のところ, 定かではないが, Al-Co-O の複合酸化物のフォノンによる可能性がある。さらに $d_{\text{Co}}=500\text{\AA}$ (sputtered) の場合は, 5 mV 付近でコンダクタンス特性における負の Zero-bias-anomaly に対応した正のピークを示し, フォノン構造はほとんど観測されない。一方, $d_{\text{Co}}=500\text{\AA}$ (EB evaporated) では Al-phonon, Al-O LO mode のピークが $d_{\text{Co}}=0\text{\AA}$ とほぼ同じ位置に観測されている。この結果は, 同じ構成の試料であっても作製方法に依存して界面構造が変化しており, それを反映してスペクトルが変化することを示している。

Fig. 4(b) に Al/Al₂O₃/Co ($d_{\text{Co}}=0\sim 20\text{\AA}$)/Al 接合の低バイアスにおける IET スペクトルの拡大図を示す。図中には, このピーク位置を Co の厚さに対してプロットした図を併せて示してある。○および●はそれぞれ正および負にバイアスを印加したときに得られたピーク位置である。 $d_{\text{Co}}=2, 5\text{\AA}$ では 4~6 mV の位置にピークがあるが, d_{Co} の増加とともに 2~4 mV へピークがシフトすることがわかる。

Appelbaum は磁性不純物による散乱を取り入れたトンネルコンダクタンスを計算し, バイアス電圧に依存する項を

$$G = -CT_J^2 J \rho^A \rho^B (\rho^A + \rho^B) S(S+1) \ln \left[\frac{|eV| + kT}{E_0} \right] \quad (2)$$

と求めた¹⁰⁾。ここで C は定数, T_J はスピンの依存したトンネルリングのマトリックスエレメント, J は交換相互作用エネルギー, ρ^A, ρ^B は両電極の状態密度, S は局在スピン量子数, E_0 はカットオフエネルギーである。すなわち, コンダクタンスのゼロバイアス近傍でのピーク強度が d_{Co} の増加に伴って減少するのは, 局在スピンの数が減少することに加え, S および T_J が変化していることが考えられる。これらを分離するためにはスペクトルの磁場依存性をとる必要がある。一方, IET スペクトルの低バイアスにおけるピーク位置は大まかにスピン間のコヒーレンス長さに比例する⁸⁾。すなわち d_{Co} の増加とともにスピンの局在性が失われ, ピーク位置が低バイアス側にシフトしたものと考えられる。これに対してフォノンによるピークは, 原子間のボンドの数が強度に, その励起エネルギーが位置に反映される。すなわち $d_{\text{Co}}<10\text{\AA}$ の場合, 均一な Al-O および Co-O ボンドが形成されていないため, その励起エネルギーが分散し, スペクトルが不明瞭になったものと解釈される。

4.2 熱処理の効果

前節の結果に見るように, コンダクタンス特性および IET スペクトルは界面における不純物の構造に敏感である。そこで, $d_{\text{Co}}=2\text{\AA}$ の試料の熱処理を行い, 界面状態を意図的に変化させた。Fig. 5 は熱処理前後の Al/Al₂O₃/Co(2Å)/Al のコンダクタンス特性を示す。熱処理前に見られた磁性不純物による Zero-bias-anomaly は, 250℃で熱処理を行うと小さくなる。

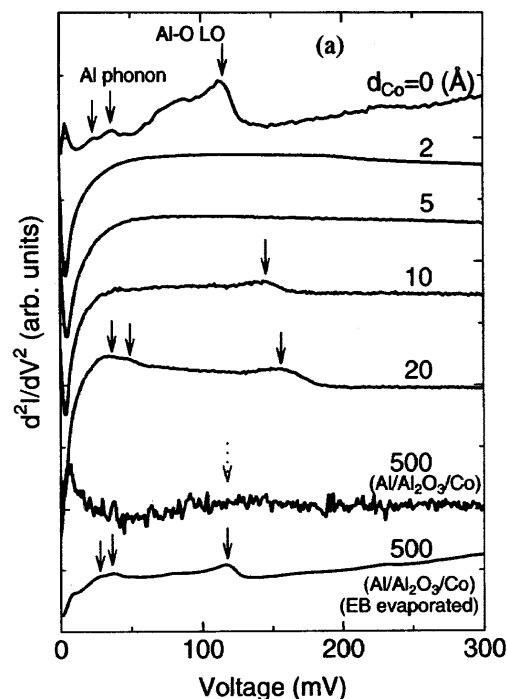


Fig. 4(a) IET spectra of Al/Al₂O₃/Co(d_{Co} Å)/Al junctions.

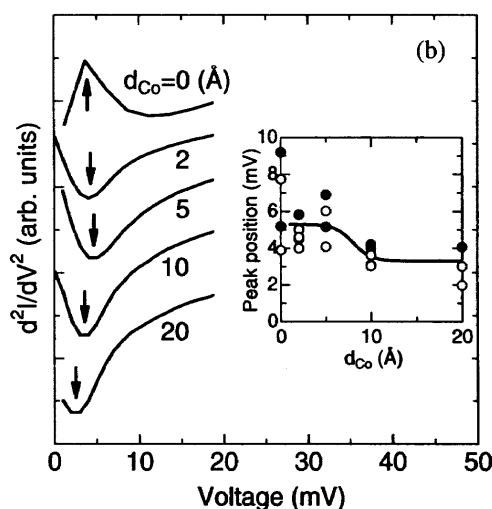


Fig. 4(b) Magnified view of the IET spectra. The inset shows the peak position of the zero-bias anomaly as a function of d_{Co} .

Fig. 6 は同試料の IET スペクトルを示す。熱処理により, 低バイアスにおける Zero-bias-anomaly のピーク強度は減少する。一方, 50 mV, 170 mV にはフォノン励起に対応した二つの大きなピークが現れる。これは Al-phonon, Al-O LO mode の位置と異なり, むしろ $d_{\text{Co}}=20\text{\AA}$ の IET スペクトルのそれとほぼ同じ位置である。これは熱処理により Co が凝集し, 均一な Al-Co-O の複合酸化物が生成したためであると考えられる。この検証には, d_{Co} を変化させた試料においてスペクトルの熱処理温度依存性を詳細に調べる必要がある。

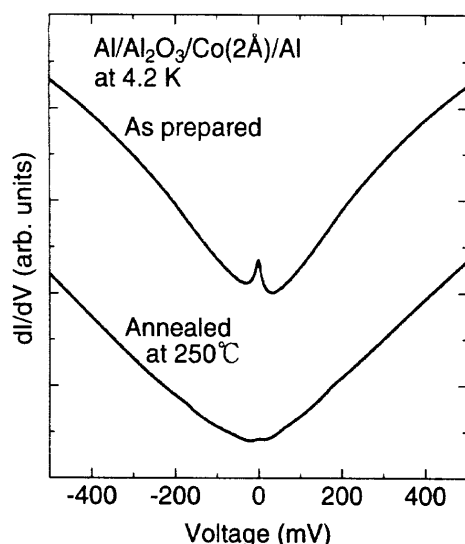


Fig. 5 dI/dV - V curves of $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}(2\text{\AA})/\text{Al}$ junctions both as prepared and after annealing at 250°C for one hour.

5. ま と め

Co の厚さを変化させた $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Al}$ トンネル接合を作製し、伝導特性を調べた。Co の膜厚が $2\text{\AA}$ の場合に磁性不純物による Zero-bias-anomaly がコンダクタンス特性に現れた。それに対応して IET スペクトルには 4mV 付近に強い負のピークを示し、フォノンスペクトルは見られなかった。Co の膜厚の増加に従い Zero-bias-anomaly は小さくなり、IET スペクトルにはフォノンによるピークが現れた。しかし、そのピーク位置は $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 接合のそれとは異なった。また、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}(2\text{\AA})/\text{Al}$ 接合を 250°C で熱処理を行うと、Co 膜厚の増加に伴うスペクトルの変化と同様に Zero-bias-anomaly は小さくなり、IET スペクトルではフォノン構造が現れた。このように、IETS は接合界面の状態の変化を敏感に捉える有効な手段であり、今後の TMR 比の印加電圧依存性および温度依存性の解明に役立つと思われる。

謝 辞 本研究は旭硝子財団および三菱財団の両研究助成、新エネルギー産業技術開発機構 (NEDO) 委託業務、および同

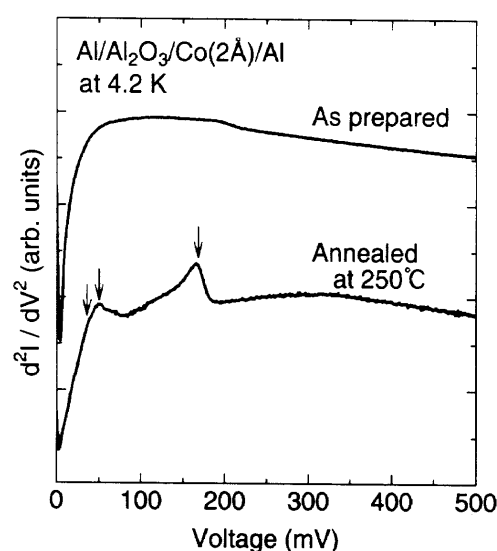


Fig. 6 IET spectra of $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}(2\text{\AA})/\text{Al}$ junctions both as prepared and after annealing at 250°C for one hour.

国際共同研究助成、科学研究費補助金 (基盤研究 08405001 および重点領域研究「微小領域の磁性と伝導」09236101)、および情報ストレージ研究推進機構 (SRC) 研究助成により行っている。

文 献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 2) J. Inoue and T. Maekawa: submitted to *Phys. Rev.*
- 3) S. Zhang and P. M. Levy: to be published.
- 4) R. C. Jacklevic and J. Lambe: *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1139 (1966).
- 5) A. B. Dargis: *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 46 (1981).
- 6) Paul. K. Hansma: *Phys. Rep.*, **30C**, 145 (1977).
- 7) F. Mezei: *Solid State Commun.*, **7**, 771 (1969).
- 8) N. Kroo and Zs. Szentirmay: *Phys. Lett. A*, **32A**, 543 (1970).
- 9) L. Y. L. Shen and J. M. Rowell: *Phys. Rev.*, **165**, 566 (1968).
- 10) J. Appelbaum: *Phys. Rev.*, **154**, 633 (1967).
- 11) H. R. Zeller and I. Giaever: *Phys. Rev.*, **181**, 789 (1969).
- 12) J. C. Lau and R. V. Coleman: *Phys. Rev. B*, **24**, 2985 (1981).

1997 年 10 月 28 日受理、1998 年 2 月 2 日採録