

第5章 LSMO/YBCO 接合のトンネル特性とスピン偏極準粒子注入素子

5.1 研究目的

薄膜作製技術を利用して試料を作製する利点として、異なった材料を積層したヘテロ接合が作製できることがあげれる。超伝導体を用いた接合としては超伝導体/絶縁体/超伝導体 (S/I/S) の積層構造をもったジョセフソン接合があり、SQUIDをはじめとしたデバイス応用の研究が盛んに行われている。ジョセフソン接合以外にも、酸化物超伝導体の発見以後に急速に研究が発展した強相関電子系の酸化物は強誘電体、強磁性体、超伝導体と様々な物性を示すことが分かっており、それらの物質を組み合わせた新機能デバイスの開発も期待されている。これらの強相関電子系酸化物で接合を作製する利点は、それらの酸化物は同じペロブスカイト構造を基本とする結晶構造であることから、格子マッチングの良い物質の選択が可能であり、エピタキシャル成長した接合の作製が可能であることが挙げられる。このことは界面での乱れが接合特性に与える影響を抑えることができ、接合本来の特性を引き出せる可能性をもっている。

超伝導体と他の物質を組み合わせた接合はデバイス応用だけでなく物性研究でも重要な役割を果たしている。例えば、金属系超伝導体の頃から常伝導体/超伝導体 (N/S) 接合ではアンドレーフ反射²¹⁾と言う超伝導体界面特有の現象が見られたり、N/I/S 接合では超伝導エネルギーギャップの測定などに利用されている。N/S 接合に加えて、超伝導と電子のスピンとの関係を研究する方法として、超伝導体と強磁性体の積層膜を使ったスピン偏極トンネル効果の研究が1970年代から行われ来た²²⁾。磁場を印加して強磁性/超伝導 (F/S) 接合のトンネルコンダクタンスを測定することにより強磁性体のスピン偏極率を測定したり、2つの F/S 接合の電圧変化を測定することにより片方の F/S 接合からトンネルにより注入されたスピン偏極した準粒子の緩和時間、拡散距離を測定する実験などが行われ来た²³⁾。また、この F/S 接合はデバイス応用の面でも通常の N/S 接合を利用した3端子デバイス以上の特性が得られるのではないかと期待されている。近年、酸化物超伝導体と強磁性体の積層膜を用いた3端子デバイスであるスピン偏極準粒子注入素子の研究が行われ始め^{4,8)}、ある程度のゲインが得られることから超伝導電流スイッチ素子への応用が期待されている。その様な素子化に向けた研究が進む一方で、酸化物超伝導体と強磁性体の接合については、金属超伝導体の様なスピン依存したトンネルの実験結果は殆ど報告されておらず、酸化物超伝導体中でのスピン偏極した準粒子の振る舞いについては解明されていない。また、酸化物超伝導体ではスピンギャップなど超伝導発現機構とスピンの関係が議論されており^{9,10)}、スピン偏極トンネル効果の研究は新たな知見を与える可能性がある。

本研究では、酸化物超伝導体と酸化物強磁性体によるエピタキシャル成長した F/S 接合を用いて、スピン偏極準粒子注入素子の作製と素子特性の評価、その素子特性に大きく影響を与えると思われる酸化物超伝導体界面付近でのスピン偏極準粒子の振る舞いをトンネルコンダクタンス測定により調べることを目的とした。実験には酸化物超伝導体と同じペロブスカイト構造を基本とし、YBCO と格子マッチングの良い強磁性体であ

る $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) を用いた LSMO/YBCO 接合を使用した。素子特性の測定では、臨界電流 I_C の変化に及ぼすスピン偏極準粒子注入の効果だけを評価するために発熱の影響を取り除くように努めた。スピン偏極準粒子の酸化物超伝導体界面でのトンネル特性の研究では、極低温 ($<150\text{mK}$) で測定することにより熱 ($k_B T$) によるトンネルコンダクタンスのぼやけを取り除き、トンネルコンダクタンスの磁場応答について詳細に調べた。

5. 2 スピン偏極準粒子注入素子

準粒子注入は超伝導体の非平衡超伝導状態を研究する方法として始まった¹¹⁾。非平衡超伝導とは、超伝導体に強いエネルギーを定常的に与え続けることで発生する、平衡状態とは全く異なった超伝導状態である。当初、非平衡状態を作り出す方法としてレーザー照射やマイクロ波照射などによる方法が良く用いられていたが、この方法では注入される準粒子のエネルギーが高すぎるため、緩和過程が複雑になり実験結果の解析が難しくなっていた。その後、注入する準粒子のエネルギーが制御しやすいトンネルによる方法が研究の主流となって来た。理論的研究としては、非平衡状態の準粒子分布をクーパーペアの化学ポテンシャルが平衡状態とは異なる有効化学ポテンシャルを持つと仮定するモデル (μ^* モデル) と、非平衡状態の準粒子分布を環境温度よりも高い有効温度のフェルミ分布関数と仮定するモデル (T^* モデル) がある。この T^* モデルの立場で非平衡状態の準粒子分布を簡単に説明すると次のようになる。ある環境温度にある超伝導体に準粒子を注入すると、超伝導ギャップの上のバンドにある準粒子の数が増え、その環境温度で決まる準粒子と超伝導電子 (クーパーペア) の数の関係が崩れ、超伝導体は非平衡状態になる。(図 5-1) この時、準粒子の数は環境温度よりも高い温度での平衡状態の数になっており、超伝導体は見かけ上、環境温度よりも高い温度状態になっている。このような非平衡状態にある超伝導体では、超伝導ギャップの大きさが変化してしまう。この準粒子注入による超伝導ギャップの変化は、2つのトンネル接合を持った試料で、片方の接合から準粒子を注入し、もう一方の接合で超伝導ギャップを測定する方法により確認されている¹¹⁾。この準粒子注入による超伝導ギャップの変化、それにとまなう超伝導特性の変化を利用するのが準粒子注入素子である。

酸化物超伝導体を用いた準粒子注入素子については、準粒子注入により I_C を変化させ

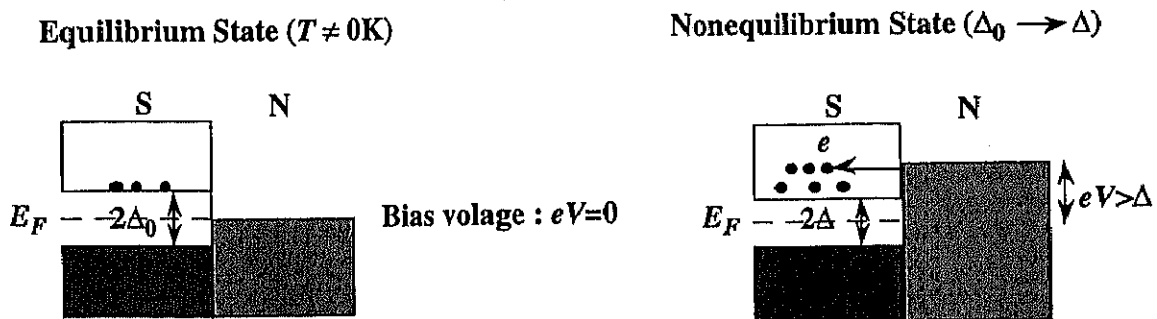


図 5-1. 超伝導体の平行状態と準粒子注入による非平衡状態の概念図。

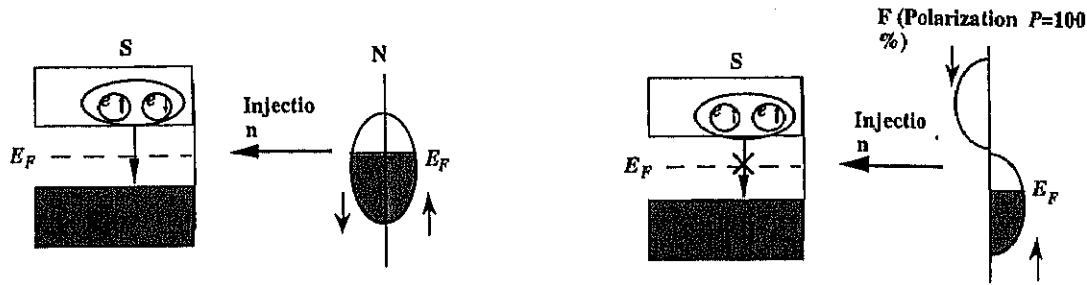


図 5-2. スピン偏極していない準粒子を注入した場合とスピン偏極した場合の相違。

る超伝導電流スイッチの研究が行われて来た^{12,13)}。しかし、それらの素子ではゲインがほとんど得られず実用化は難しい状況であった。ここで素子の特性を決めている要因として準粒子の緩和時間がある。注入された準粒子はある緩和時間でクーパーペアへと結合してしまう。その緩和時間が長ければ、非平衡状態が長時間保持され準粒子注入素子の特性が向上する。そこで、注入する準粒子をアップスピンのみに偏極すれば、クーパーペアはスピンのアップとダウンの電子のペアであるため、注入された準粒子は何らかのスピンの反転を受けるような散乱を受けるまで、クーパーペアを組めなくなり、準粒子の緩和時間が長くなることが予想される。(図 5-2) 金属系超伝導体の場合には、強磁性体から注入したスピン偏極準粒子はスピンの向きを保持したまま数百 μm も拡散するとの報告があり³⁾、このことからスピン偏極準粒子注入素子はスピン偏極していない場合よりも特性が大幅に向上すると期待される。酸化物超伝導体を用いた最初のスピン偏極準粒子注入による I_c の変化は Vas'ko らにより報告された⁴⁾。彼らの実験では、 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (DyBCO) と LSMO の積層膜を作製し、LSMO からスピン偏極した準粒子を注入することにより、スピン偏極していない準粒子を注入した場合よりも大きな I_c の減少を確認している。その後、いくつかのグループの報告では⁵⁷⁾、素子として有効な 1 を越える電流ゲイン (注入電流と変調される臨界電流の割合で定義) が得られていることから、超伝導電流スイッチ素子への実用化の可能性が見えてきた。

5. 3 LSMO/YBCO 接合の作製

本研究では、スピン偏極準粒子注入素子用として LSMO/YBCO、YBCO/LSMO 積層膜 (前者が上、後者が基板側) 及び、LSMO と YBCO の間に SrTiO_3 (STO) を挟んだ LSMO/STO/YBCO、YBCO/STO/LSMO 積層膜を作製した。ここで使用した酸化物強磁性体の LSMO は単斜晶系の結晶構造を有しているが、ペロブスカイト構造の基本ユニットだけを取り出すと軸長が 3.82 \AA の擬似等軸晶系とみなすことが出来る。この軸長は YBCO の a 軸長と同じであり、b 軸長とは 2% 程度の格子ミスマッチである。従って、c 軸方向に積層した場合、比較的良い格子マッチングが得られるため、エピタキシャル性の良い積層膜が作製できることが期待される。また、最近、この LSMO は巨大磁気抵抗

表5-1. YBCO、LSMO及びSTO薄膜の作製条件

	基板温度 (°C)	酸素圧力 (mTorr)	レーザーエネルギー密度 (J/cm ²)
YBCO	750	700	1.5
LSMO	700	500	2
STO	700	500	2

(CMR) 材料として盛んに研究が行われている材料であり、光伝導度の測定からほぼ100%スピン偏極した強磁性体であると言われている¹⁴⁾。一方で、Alとの接合によるトンネルの実験から得られたスピン偏極率は約72%であり¹⁵⁾、光伝導度の測定よりは小さいものの、Co、Fe、Niなどの通常の金属強磁性体に比べ非常に高いスピン偏極率を有している。この高いスピン偏極率と、YBCOとの格子マッチングが良い点から、スピン偏極準粒子注入素子の注入電極材料としては最適な材料であると考えられる。

積層膜はレーザーアブレーション法によりSTO(100)基板上に作製した。それぞれの薄膜の作製条件は表5-1に示した通りである。作製した積層膜はX線回折測定の結果、YBCO、LSMOはともにc軸配向していることが確認され、不純物相からの回折ピークは観測されなかった。LSMO層の特性はSQUIDによる磁化特性から評価し、YBCO層の特性は接合に加工後の抵抗率の温度依存性から評価した。図5-3は、STO基板上に直接製膜したLSMO薄膜とYBCO薄膜上に積層したLSMO薄膜の磁化測定の結果である。測定は磁場0.5Tを薄膜面に平行に印加して測定した。この条件ではYBCO薄膜の磁化は殆ど測定されない。図より、YBCO上に製膜したLSMOの方が強磁性転移温度が高いことが分かる。LSMOは他の酸化物に比べて基板のストレスの影響を受けやすく、その

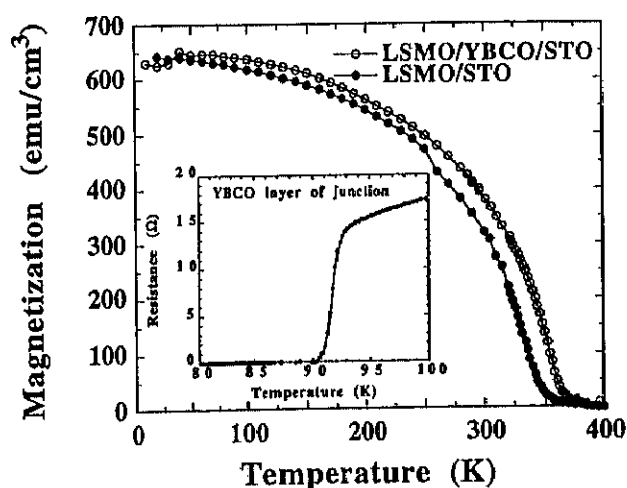


図5-3. LSMO膜とLSMO/YBCO積層膜の磁化の温度依存性。挿入図はLSMO/YBCO積層膜を接合(タイプ2)に加工した後のYBCO層の抵抗の温度変化。

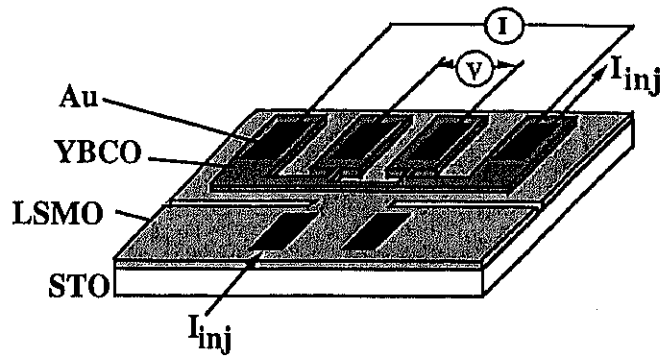
ストレスが緩和する臨界膜厚が厚いことが知られており、そのストレスが特性に大きく影響を与えることが報告されている¹⁶⁾。先に述べた様に c 軸配向の積層膜では LSMO と YBCO は格子ミスマッチが a 軸方向では殆ど無く、b 軸方向で 2% 程度であるのに対し、STO (3.905 Å) とは a、b 軸の両方向に 3% 程度の格子ミスマッチがある。この格子ミスマッチの差が強磁性転移温度に影響を与えているものと思われる。また、低温での飽和磁化率をみると、この値は 100% のスピン偏極率の場合に理論から予想される LSMO の磁化率 ($4\mu_B$; $\sim 670\text{emu/cm}^2$) に近い値であり、LSMO のスピン偏極率は積層構造にしたことにより低下するような現象は見られていない。図 5-3 の挿入図は積層膜を接合に加工した後に測定した YBCO 薄膜の抵抗率の温度依存性である。この結果を見ると、加工後も YBCO 膜は $T_c > 90\text{K}$ を有しており、LSMO 膜を積層したり、接合に加工したりしたことによる超伝導特性の劣化は殆どないと思われる。

作製した接合は図 5-4 に示した 3 タイプで、タイプ 1 と 2 の接合をスピン偏極準粒子素子の特性評価に使用し、タイプ 2 と 3 の接合をトンネル特性の評価に使用した。タイプ 1 の接合の作製手順は次の通りである。まず、STO 基板上に *in-situ* で LSMO を 100nm、STO を 2~10nm、YBCO を 100nm の順に製膜した。作製した積層膜は通常のフォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより、4 端子測定の出来るパターンに加工した。その際に、Ar イオンミリングにより YBCO 層と STO 層だけをエッチングし、LSMO 層を残すように加工した。作製した YBCO のブリッジサイズは幅 50 μm 、長さ 2mm である。次にエキシマレーザーエッチングにより、LSMO 層の一部を取り除き、注入電流が YBCO 層の電圧端子間に集中するように加工した。この素子構造は最初にスピン偏極準粒子注入により酸化物超伝導体の I_c 変化を報告した Vas'ko ら⁴⁾ の試料と基本的に同じ構造である。最後に電極として Au を蒸着した後に、酸素 1atm、温度 400 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間アニールすることにより、電極の接触抵抗を下げた。この処理により、通電による電極での発熱が素子特性の評価 (I - V 特性の測定) には影響を与えない程度の接触抵抗 (0.1 Ω 以下) を得ることができた。

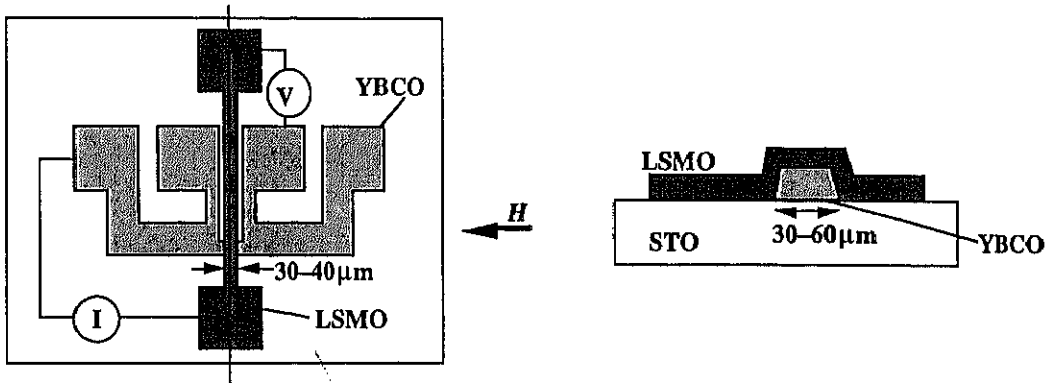
タイプ 2 の接合は、最初に 150nm の YBCO 薄膜を STO 基板上に製膜する。YBCO 薄膜はフォトリソグラフィとリン酸によるエッチングにより、幅 30~60 μm 、長さ 30~100 μm のブリッジに加工した。次に、加工した YBCO 薄膜を再び製膜チャンバーにセットし、酸素 500m Torr 中で LSMO を製膜する温度まで昇温した後、その上に 100nm の LSMO 薄膜を製膜した。作製した積層膜は、そのまま製膜チャンバー内で酸素 1 気圧、温度 400 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間アニールした後に取り出し、さらに別のスパッタチャンバーで Au を 100nm 製膜した。再びフォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより Au/LSMO 層を幅 30~40mm のブリッジに加工することで、クロス・ストリップ型の接合を作製した。この接合も最後に酸素 1 気圧、温度 400 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間アニールを行った。

タイプ 3 の接合は、まず、STO 基板上に *in-situ* で YBCO を 150nm、LSMO を 100nm の順に製膜した後に製膜チャンバーから取り出し、その上に 100nm の Au 膜を積層した。次に、試料を酸素 1 気圧、温度 400 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間アニールした後、フォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより、30 \times 30mm²~40 \times 60mm² の積層型接合を作製した。最後に、層間絶縁用の SiO₂ 膜と上部電極用の Au 膜を製膜した。

タイプ1



タイプ2



タイプ3

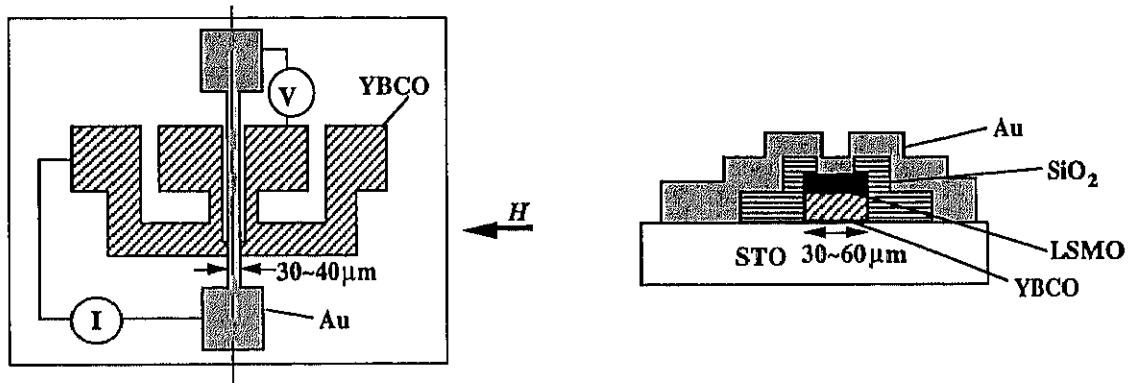


図 5-4. 測定に用いた接合の種類。タイプ1と2はスピン偏極準粒子注入素子の特性評価の測定に使用。タイプ2とタイプ3は磁場中でのトンネル特性の測定に使用。

5. 4 スピン偏極準粒子注入素子の特性評価

酸化物超伝導体の準粒子注入素子の応用としては超伝導電流スイッチ素子が考えられている。そのため、通常、素子の特性評価方法としては準粒子注入電流 (I_{inj}) に対する I_c の変化量 (ΔI_c) を測定し、その比を電流ゲイン ($G = \Delta I_c / I_{inj}$) としている。最初に酸化物超伝導体のスピン偏極準粒子注入による I_c の減少を報告した Vas'ko らの結果では、 G

は40Kで約0.8程度であった⁴⁾。彼らの試料は微細加工を行っていないDyBCO/LSMO積層膜であったが、その後、Dongらによりデバイス形状の微細加工したYBCO/LaAlO₃/Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃積層膜では G が80Kで3.2と言う値を報告している⁵⁾。さらに、LeeらはMn系酸化物ではない通常の金属強磁性体のCoを用いたスピン偏極準粒子注入素子(Co/Au/YBCO)で G が温度を下げると増加し、4.2Kで G が約9の値が得られたと報告している⁷⁾。しかし、ここで問題となってくるのが、ジュール熱の影響である。超伝導体は抵抗がゼロであるので電極の接触抵抗さえ小さくできれば、超伝導状態である限り発熱は殆ど無視できる。一方、注入電極である強磁性体は低温でもある程度の抵抗を有しているため、注入電流を流すことにより発熱しているはずである。特に微細加工を施した試料では抵抗値は大きくなり、注入電流の量によっては注入電極全体から発生する熱による素子の温度上昇は無視できなくなってしまう。さらに、ヘリウムガス中での測定では熱が散逸することが出来ず、温度が低いほど発熱の影響が大きくなると思われる。大きな G を得ているグループの報告⁵⁷⁾では、注入電極と超伝導体の界面抵抗(接合抵抗)からの発熱量を見積もった結果から、発熱による I_c の減少はほとんどないとしているが、注入電極全体からの発熱については全く議論していない。

この様に、今までに報告されている G の値には発熱の効果を含んでいる可能性があるため、本実験では、出来る限り発熱の効果を取り除き、スピン偏極準粒子注入による本来の G を得ることを考えた¹⁷⁾。その方法として、まず測定を液体窒素中で行うことで熱が散逸しやすくした。次に、試料に直接温度計を取り付け、注入電流を流している際の温度上昇を測定した。その後、あらかじめ測定しておいた試料の I_c の温度依存性から、温度上昇による I_c の減少を見積り、その値により測定結果に補正を加えた。この方法でも完全に発熱の効果を取り除くことは出来ない可能性があるが、今までの報告に比べれば、スピン偏極準粒子注入による対破壊効果だけを捉えてた本来のゲインに近い値を得ることができると考えられる。

測定は通常の直流4端子法により I - V 特性を測定し、10 μ m/cmの電圧が発生した時の電流値を I_c として、その I_c の I_{inj} による変化を測定した。実際の測定は超伝導体に I_{inj} を流しながら超伝導体の I_c 測定を行うため、 I_c 測定のために超伝導体に流している電流(I_M)と I_{inj} の和($I_M + I_{inj}$)が、実際に超伝導体を流れている電流になる。従って、通常の I - V 特性から電圧が発生した値を I_c とするとその値には I_{inj} が含まれてしまう。そこで、 I_{inj} を除いた本当の I_c は次のような方法で求めた。まず、 I - V 特性を I のプラス側とマイナス側で測定し、それぞれの側で電圧の発生した電流値の $I_c(+)$ と $I_c(-)$ を求めると、実際の I_c は $I_c = [I_c(+)-I_c(-)]/2$ となる。

まずタイプ1の試料のスピン偏極準粒子注入特性の測定を行った。測定に用いた試料はYBCO/STO/LSMO積層膜である。図5-5はYBCO層の I_c の温度依存性である。YBCO層の膜厚は100nm、線幅は50 μ mであるので、77Kでの I_c は 1.3×10^6 A/cm²になり、加工やLSMOとの積層により I_c の大幅な低下は起きていないと思われる。図5-6は I - V 測定の結果である。この場合には I_{inj} をYBCOのマイナス側電極に流しているため、 I_{inj} が加わる効果で I - V 特性がマイナス側にシフトしている。先程示した方法により求めた I_c の I_{inj} による変化を示したのが図5-7である。しかし、実際には I_{inj} を流すことにより試

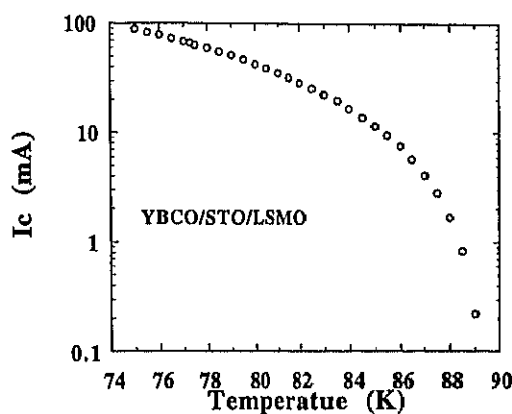


図 5-5. YBCO/STO/LSMO 積層膜を用いたスピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 1) の YBCO 層の I_c の温度変化。

料の温度は上昇しており、試料に取り付けた温度計の温度は I_{inj} に対して図 5-8 に示すような変化をした。この結果と図 5-5 の I_c の温度依存性から温度上昇による I_c の減少を見積り、その値を補正した後の I_c の依存性は図 5-9 の様になった。その結果、 $I_{inj} = 85\text{mA}$ での G は約 0.46 であり、他のグループで報告されているような 1 を越える G は得られなかった。その原因として、タイプ 1 の試料は他のグループの様に素子形状に微細加工していないことが考えられる。微細加工していない Vas'ko ら⁴⁾ の報告でも G が小さいことから、微細加工によりスピン偏極準粒子を YBCO の 1 部に集中して注入することで G が上がる可能性があると考え、次にタイプ 2 の試料のスピン偏極準粒子注入特性の評価を行った。

測定には LSMO と YBCO の接合面の大きさが $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ の試料を用いた。タイプ 2 の試料では LSMO 層の注入電極が幅 $30 \mu\text{m}$ と細く加工してあるために、注入電極全体の抵抗値が温度 100K 以下で $50 \sim 100 \Omega$ 程度になってしまう。そこで注入電極の LSMO 層の上に Au 膜を製膜して注入電極を Au/LSMO 層とすることで、全体の抵抗は数 Ω まで

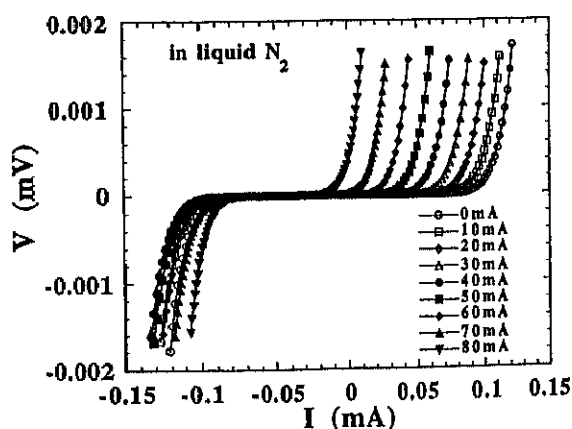


図 5-6. スピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 1) の I - V 測定の結果。

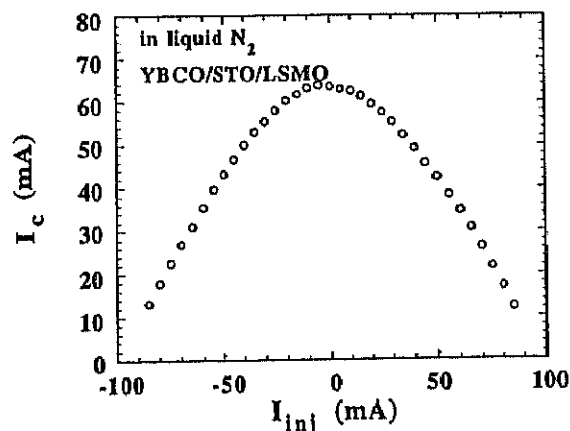


図 5-7. スピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 1) の I_c の I_{inj} による変化 (補正前)。

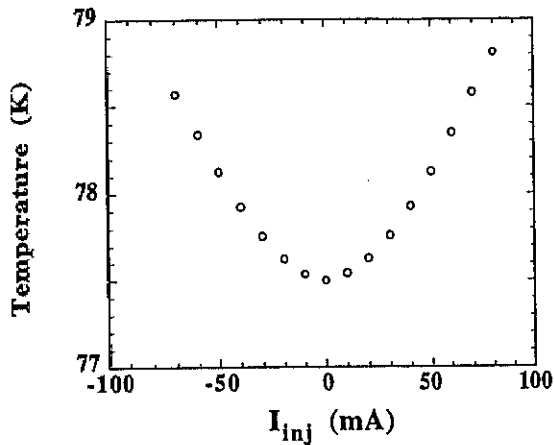


図 5-8. スピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 1) の I_{inj} による温度上昇。

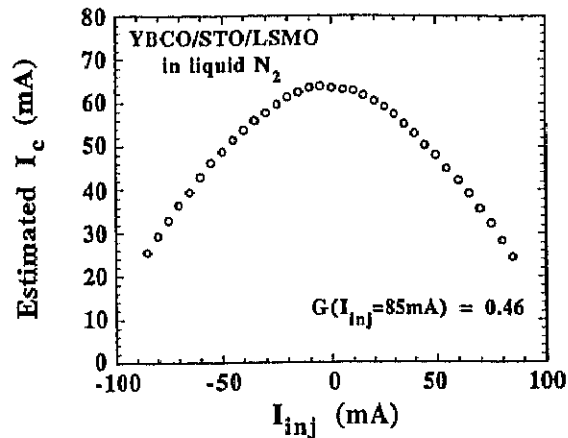


図 5-9. スピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 1) の I_c の I_{inj} による変化 (補正後)。

下げることができた。この抵抗値はタイプ 1 の試料の注入電極の抵抗値と同程度であり、従って、発熱量も同程度になると予想される。注入電極を Au/LSMO 層としたことで、注入電流の殆どは Au 層から LSMO 層の膜厚分の距離だけ LSMO 層を流れた後に YBCO に注入されていると考えられる。このとき、LSMO のキャリア量 ($\sim 10^{28}/m^3$)、低温での電気伝導率 ($\sim 10^6 \Omega m$)、理論計算により求められているアップスピン電子のフェルミ速度 ($\sim 10^5 m/s$)¹⁸⁾ から計算される LSMO 内の電子の平均自由行程は数 nm であることから、Au から LSMO に入った電子は LSMO の膜厚 100nm を通過する間に十分散乱されてスピン偏極された電子が YBCO に注入されていると考えられる。図 5-10 はタイプ 2 の試料の I_c の I_{inj} に対する変化である。測定はタイプ 1 の場合と同様に液体窒素中で行い、発熱に対する補正を行っている。この結果、タイプ 2 の試料の $I_{inj} = 60mA$ での G は約 0.28 であり、 G は予想に反してタイプ 1 の試料より少し小さくなってしまった。

この他にも幾つかの試料の測定を行ったが、液体窒素中での測定では G が 0.5 以下の

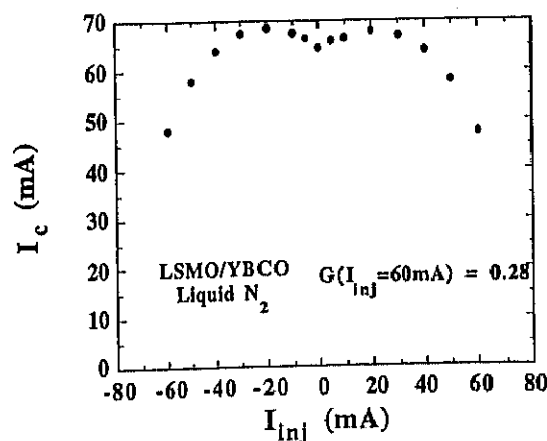


図 5-10. LSMO/YBCO 積層膜を用いたスピン偏極準粒子注入素子 (タイプ 2) の I_c の I_{inj} による変化。

値しか得られず、他のグループが報告しているような1を越える大きな G は得られなかった。

本実験以外にも注入電極全体からの発熱の影響により素子本来の G を過大評価する可能性があると考え、発熱を抑えた条件でスピン偏極準粒子注入素子の特性評価を行った報告例がある。Yehらは、注入電極の発熱を抑えるためにパルス電流により準粒子を注入する方法で、 I_{inj} に対する I_c の変化を測定する実験を行っている⁹⁾。彼女らの報告によれば、温度84.2Kにおいて注入電流を常に流し続けながら測定した場合に、 G が1を越えるような大きな I_c の減少が見られたが、パルス幅200 μ s、パルス間隔200msの条件で注入を行った場合には発熱量が大幅に抑えられ、そのため I_c の変化は大幅に小さくなっている。また、スピン偏極準粒子注入により I_c が減少する効果は温度が下がると小さくなると報告しており、温度が下がると G が大きくなると報告している他のグループの報告^{45,7)}とは異なっている。本実験と彼女らの結果を比較すると、彼女らのYBCO/STO/LSMO積層膜で得られている77K付近の G と、本実験の液体窒素中で得られている G は同程度であることから、本実験で得られた G も、発熱の影響を含まないスピン偏極準粒子注入による対破壊効果だけで決まる素子本来の G の値に近いもの得ていると思われる。

以上の様に、現在までに全く異なった G の値、 G の温度変化が報告がされており、スピン偏極準粒子注入により本当に大きな G が得られるかどうか、現段階では結論が得られていない状況である。この問題を解決するには、スピン偏極準粒子注入による I_c の変化を測定する以外の方法で、スピン偏極準粒子注入が酸化物超伝導体に与える効果や、界面や酸化物超伝導体内でのスピン散乱過程を調べることが必要であると思われる。まず、大きな G が得られないとした場合、その原因としては次のようなことが考えられる。

1. 界面でのスピントリップ散乱により注入されている電子のスピン偏極率が下がっている。
2. 酸化物超伝導体ではスピン緩和時間（拡散距離）と準粒子がクーパーペアへと結合するの緩和時間と同程度である。それ以外にも酸化物超伝導体では電子強相関の効果により、金属超伝導体（BCS超伝導体）では見られなかったスピンと超伝導との関係が存在する可能性がある。これらの可能性について調べる方法として、金属超伝導体で行われて来たようなスピン偏極トンネル特性の測定が考えられる。しかし、今まで酸化物超伝導体ではスピン偏極トンネルの研究はほとんど行われていない。そこで、本実験では注入されている準粒子のスピン偏極率を見積もることなどを目的として、LSMO/YBCO接合の磁場中でのトンネル特性を詳細に調べる研究を行った。

5. 5 LSMO/YBCO接合のトンネル特性

5. 5. 1 ゼロバイアスコンダクタンスピークとスピン偏極率

強磁性体のスピン偏極率を測定する方法として、F/S接合のトンネルコンダクタンスを磁場中で測定する方法がある²¹⁹⁾。この方法は磁場によりバンドがアップスピン状態とダウンスピン状態に分裂するゼーマン効果が、超伝導ギャップ端では顕著に観測出来

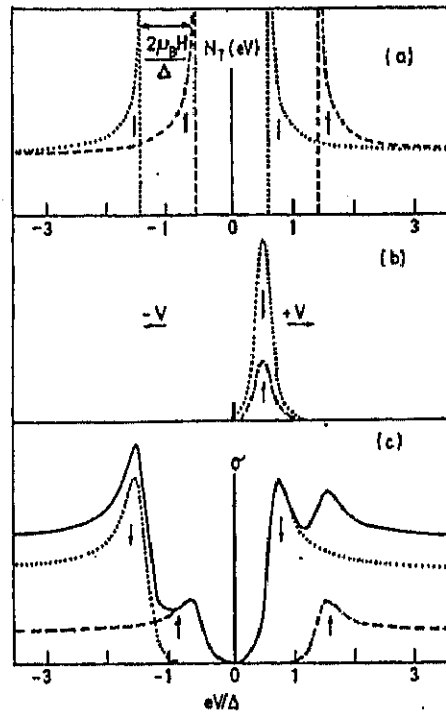


図 5-11. F/S 接合に磁場を印加した時に期待されるゼーマン分裂とトンネルスペクトルの概念図¹⁹⁾。

ることを利用している。分裂したそれぞれの状態にトンネル出来る準粒子は、やはりアップスピン状態のバンドにはアップスピンを持った準粒子が、ダウンスピン状態のバンドにはダウンスピンを持った準粒子がトンネルする。従って、トンネルしてくる先が強磁性体であれば、フェルミ面でのアップスピンとダウンスピン電子の状態密度が異なるため、超伝導体にトンネルするアップスピンとダウンスピンの準粒子の量はその状態密度に対応した分だけ違いが生じる。そのため、図 5-11 に示すようなトンネルコンダクタンスが観測される。このトンネルコンダクタンスに見られるギャップ端の分裂したピークの高さの差がアップスピンとダウンスピンの状態密度の差に対応し、そこからスピン偏極率を求めることができる。界面でのスピン散乱がない場合は、ここで求めたスピン偏極率は強磁性体本来のスピン偏極率であるが、界面でスピン散乱が起こっている場合には強磁性体本来のスピン偏極率ではなく、そこから散乱により減少した分が差し引かれたトンネル準粒子のスピン偏極率に対応する。この方法によりスピン偏極率を求めるためには、トンネルコンダクタンスの超伝導ギャップ構造のギャップ端に明瞭なピークが観測され、端がゼーマン分裂の大きさ ($g\mu_B H$) と比較してある程度急峻である必要がある。従って、超伝導ギャップの構造のゼーマン効果による分裂を観測するためには、熱によるブロードニング ($k_B T$) が $g\mu_B H$ よりも小さい必要がある。磁場 10T では、 $g\mu_B H$ は約 1.2mV ($g=2$ の場合) なので、それに対応する温度は約 13K となり、明確な分裂を見るためにはその温度以下で測定する必要がある。温度以外にも、超伝導体が界面まで良好な超伝導特性を保っているかどうか、トンネルバリアの性質、均質性によっ

でもトンネルコンダクタンスは大きく変化することが予想される。また、スピン-軌道相互作用が強い超伝導体の場合にはギャップ構造の明確な分裂は見られなくなる^{2,19,20)}。

YBCOの積層膜を用いたトンネル接合で報告されているトンネルコンダクタンスを見ると²¹⁻²⁶⁾、ギャップ的構造は観測され、そこから見積もられるギャップの大きさは15~20mVであるが、一般的な超伝導マグネットで得れる磁場範囲で分裂が観測できると予想されるくらいシャープなギャップ構造(ピーク)は観測できていない。実際に、Vas'koらはDyBCO/LBMO接合のトンネルコンダクタンスを磁場中で測定しているが、バックグラウンドコンダクタンスの増加以外には、磁場による明確なギャップ構造の変化は見られていない²⁷⁾。YBCOで金属系超伝導体(BCS超伝導体)の様な明確なギャップ構造が見られないのは接合の品質の問題も含まれているが、それ以外に酸化物超伝導体のペアポテンシャルの対称性がd波であることに起因してトンネルコンダクタンスがBCS超伝導体とは異なった形になっていることが考えられる²⁸⁻³⁰⁾。d波超伝導体では、その異方性を反映して、準粒子がどの結晶軸方向からトンネルするかによってトンネルコンダクタンスの形状が変化することが理論的に示されている。理論によれば、c軸方向ではギャップ構造はV型になり、ab面内の(110)方向からのトンネル成分が含まれる場合にはゼロバイアスコンダクタンスピーク(ZBCP)と呼ばれる特徴的な構造がギャップ内に現れる。このZBCPは準粒子が感じるペアポテンシャルの符号反転による効果で、界面にAndreev Bound State (ABS)が誘起されるためである^{29,30)}。実際、このZBCPは多くのトンネルの実験で観測されている^{21-26,30-32)}。BCS超伝導体の様な明確なギャップ構造の観測が難しい酸化物超伝導体では、従来の様なギャップ端の磁場応答からスピン偏極率を見積もることは難しいが、その一方で、最近、ZBCPの磁場応答からスピン偏極率を見積もれることがKashiwayaらにより理論的に示された³³⁾。ZBCPが観測されるのは酸化物超伝導体の界面にABSが誘起されるためであるため、ZBCPの磁場応答に関しては基本的にはAndreev反射と同じようなモデルで考えることができる。N/S接合のAndreev反射に起因する超伝導ギャップ内のコンダクタンスの増加については、スピン偏極率により大きく変化することが理論的に示されている³⁴⁾。Andreev反射の場合、Nから界面にアップスピンを持った電子が入射すると、ダウンスピンを持ったホールが反射される。ここで、Nがスピン偏極率100%(アップスピン)のFに置き換わると、F内のキャリアは総てアップスピンを有しているので、Andreev反射でダウンスピンをもったホールは反射できなくなる。この事を反映して、スピン偏極率が上がるとAndreev反射は抑制され、ギャップ内のコンダクタンスの増加も抑制される³⁴⁾。この現象は、金属系超伝導体を用いたトンネルの研究で実験的に確かめられている³⁵⁾。これに似た機構により、酸化物超伝導体(d波超伝導体)の界面にABSが誘起されることに起因するZBCPも対向電極をFにすると、そのFのスピン偏極率に応じてZBCPの大きさが変化する³³⁾。図5-12は理論計算により求めたab面内方向のトンネルスペクトルのZBCPのスピン偏極率($P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$; $n_{\uparrow(\downarrow)}$ はフェルミ面でのそれぞれの状態密度)による変化である。この結果より、Pの増加によりZBCPは小さくなることが分かり、ZBCPの大きさからPを見積もることができる可能性がある。

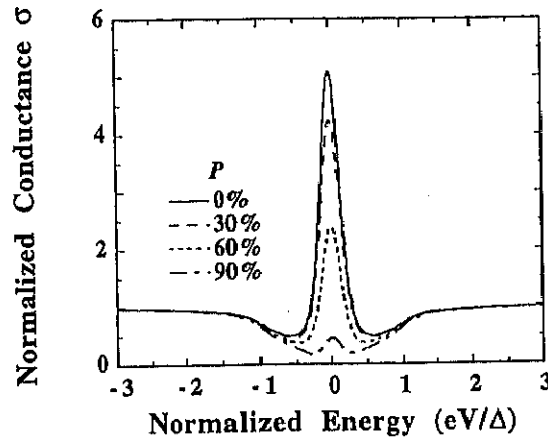


図 5-12. 理論計算により求めた ZBCP のスピン偏極率 (P) による変化。

5. 5. 2 LSMO/YBCO 接合のコンダクタンススペクトル

本実験では、図 5-4 に示したタイプ 2 とタイプ 3 の接合についてトンネルコンダクタンスの測定を行った。タイプ 2 の接合は *ex-situ* での作製に対して、タイプ 3 の接合は *in-situ* で作製しているため、界面の違いにより測定されるトンネルコンダクタンスに違い（接合抵抗の大きさやスペクトル形状の違い）が観測されることが予想されたが、実際の測定結果ではどちらのタイプの接合でも同じようなトンネルコンダクタンスが観測された。

トンネルコンダクタンスは、4 端子法により I - V 特性を測定して、その I - V 特性の差分を計算して求める方法と、4 端子法による I - V 特性測定時に正弦波の電流を重畳させ、その信号をロックインアンプで検出することにより直接的にコンダクタンスを求める方法の 2 通りで行った。後者の測定方法は、主に後で示す極低温での測定の際に用いた。

測定に用いた接合では、LSMO と YBCO の間に特にバリアとなる材料は製膜しなかった。YBCO 薄膜を用いたトンネル接合では、対向電極の金属との間にバリアとなる材料を挟まなくても、界面にネイティブバリアが形成され、接合は N/I/S 接合的になることが報告されている^{21,23-26}。これは、界面の YBCO に酸素欠損層が形成されたり、金属が酸化された層が形成されたりするなど幾つかの原因が考えられている。図 5-13 は LSMO/YBCO 接合のトンネルコンダクタンススペクトルの温度依存性を示したものである。温度を下げて行くと、40K 以下で 15mV 付近にギャップ的な構造（コンダクタンスの減少）と明瞭な ZBCP が観測された。この結果から、本実験に用いたバリア材料を挟んでいない接合にも界面にネイティブバリアが形成されていることが分かった。しかし、この実験に用いた接合は c 軸方向に積層した積層膜であるため、 ab 面内方向のトンネル効果である ZBCP は、本来は c 軸積層膜のトンネルコンダクタンススペクトルには観測されないはずである。その本来観測されない ZBCP が本研究で用いた c 軸配向の接合で観測された原因は以下のようなことで説明できる。

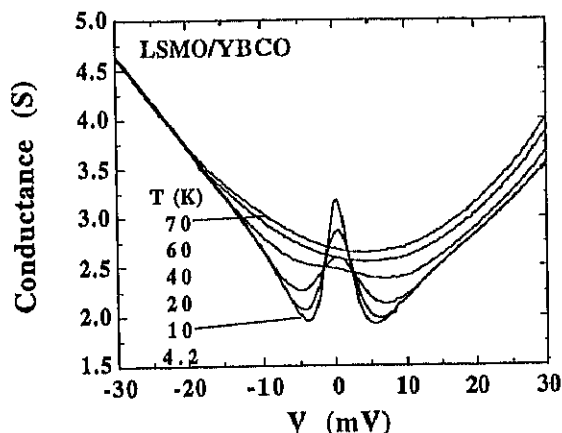


図 5-13. LSMO/YBCO 接合のトンネルコンダクタンススペクトルの温度依存性。

YBCO 薄膜は 3 次元的な島状成長することが良く知られている。そのため、c 軸配向薄膜の表面には YBCO の c 軸長に対応した段差を持つピラミッドのような構造が（または螺旋状構造）が形成される。その様な構造が存在することから、c 軸配向膜の表面にもある程度割合で ab 面が露出してしまうことが予想される。図 5-14 は本実験で用いた接合と同じ条件で作製した c 軸配向 YBCO 薄膜の表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。この AFM 像からも、島状成長していることが分かり、その一つの粒の平均的な大きさは約 $300 \times 300 \text{ nm}^2$ で、高さは $10 \sim 12 \text{ nm}$ ($9 \sim 10$ ユニット) である。この結果から、c 軸配向膜の表面に露出している ab 面の面積は c 面の約 $5 \sim 7\%$ 程度と見積もることができる。この様な c 軸配向薄膜に LSMO を積層した場合には、c 軸方向と同様に ab 面内方向の接合界面が形成されることが予想される。図 5-15 は実験に用いた LSMO/YBCO 接合界面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。この TEM 像から、c 軸方向と ab 面内方向の接合界面が形成されていることがわかる。また、界面に LSMO と YBCO 以外の相が混入しておらず、格子マッチングが良いことを反映した綺麗な界面が形成されていることがわかる。次に、酸化物超伝導体は異方的な物質であり、その異方性 (ξ_{ab}/ξ_c) は YBCO で約 5 である。従って、電子の有効質量の異方性 (m_c/m_{ab} : 電気伝導度の異方性にも対応) は約 25 であり、ab 軸方向への伝導が c 軸方向に比べて約 25 倍起こりやすいことになる。従って、この異方性と露出している界面の割合から c 軸方向の積層膜で作製した接合であっても、ab 軸方向の伝導と c 軸方向の伝導の割合は $1 \sim 1.5 : 1$ 程度と見積もることができ、その事がトンネルスペクトルにも反映されると考えられる。本実験以外にも、c 軸配向積層膜の接合で明瞭な ZBCP が観測されていることから^{23,24)}、綺麗な界面を持つ c 軸配向積層膜の接合で ZBCP が観測されることは理論の予想とは矛盾していないと考えられる。

一方、ZBCP を観測するためであれば (110) 配向 YBCO 膜を使用すれば良いのであるが、c 軸配向 YBCO 薄膜と同程度の T_c を有する特性の良い (110) 配向薄膜を作製すると、c 軸に垂直方向にクラックが生じてしまう。製膜後に薄膜を製膜温度から室温まで温度

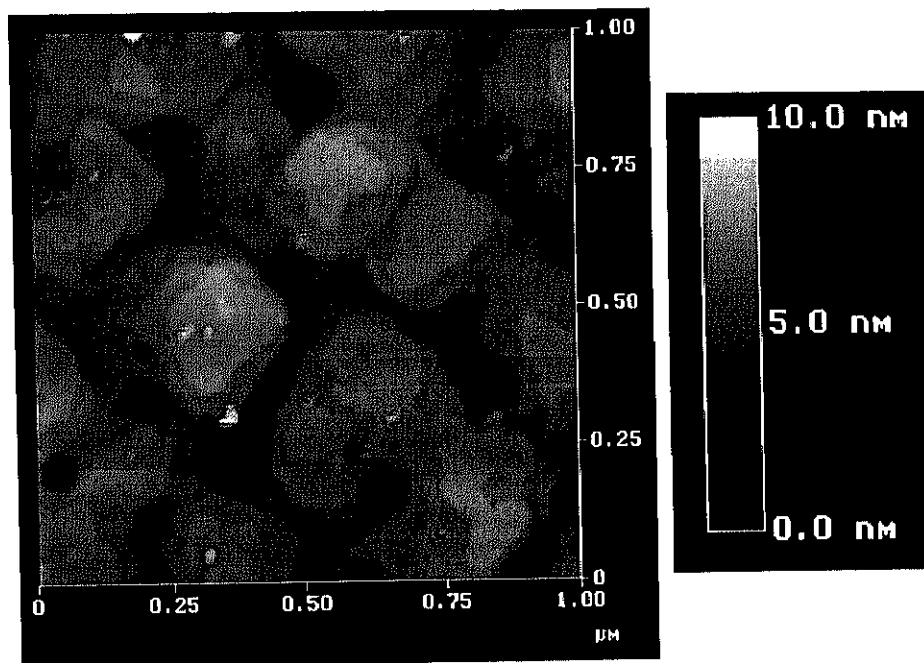


図 5-14. c 軸配向 YBCO 薄膜の表面の AFM 像。

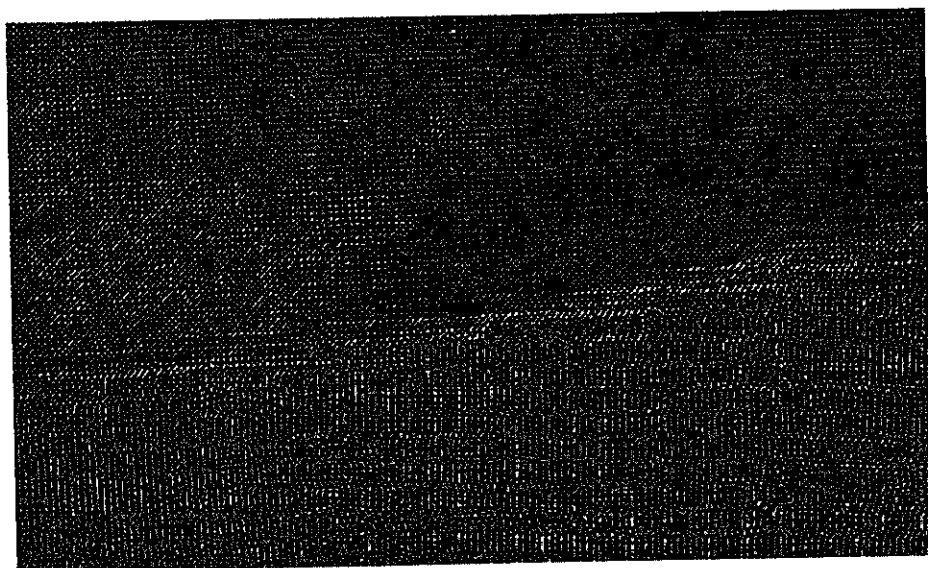


図 5-15. 実験に用いた LSMO/YBCO 接合の界面 TEM 像。上が LSMO 層で下が YBCO 層

を下げる間に、薄膜は酸素を取り込んで正方晶から斜方晶に転移するが、その際に c 軸長は大きく縮んでしまう。その変化が一般的な基板の熱膨張率よりも大きいため、酸素を多く取り込み T_c が高い (110) 配向薄膜を作製するとクラックが生じてしまう。このクラックが生じた膜の上に LSMO 膜を積層すると、クラックが LSMO 膜の結晶性にも影響を与えてしまい、LSMO 膜の輸送特性の磁場依存性が変化する可能性がある。その様なことが起こってしまうと、磁場中でのトンネル特性を測定する際に問題が生じる可能性があるため、本実験では (110) 配向した積層膜は測定に使用しなかった。

図 5-13 にある 4.2K のコンダクタンススペクトルと理論計算とを比較することにより、トンネルしている準粒子の P を求める解析を行った。解析には Kashiwaya らによって示

されている理論式を用いた³³⁾。彼らの論文によれば準粒子の電荷に対するコンダクタンスは

$$\sigma_q = \sigma_{q,\uparrow}(E) + \sigma_{q,\downarrow}(E) \quad (5.1)$$

の形で、アップスピン電子とダウンスピン電子のコンダクタンス $\sigma_{q,\uparrow}(E)$ と $\sigma_{q,\downarrow}(E)$ の和で表される。この $\sigma_{q,\uparrow}(E)$ と $\sigma_{q,\downarrow}(E)$ は

$$\sigma_{q,\uparrow/\downarrow}(E) = \frac{1}{R_N} \times \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta_N \cos\theta_N \delta_{q,\uparrow/\downarrow}(E, \theta_N) P_{\uparrow/\downarrow}(k_{N,\uparrow/\downarrow}) \quad (5.2)$$

で記述される。ここで、 R_N は常伝導状態の抵抗、 θ_N 、 $P_{\uparrow/\downarrow}$ 及び $k_{N,\uparrow/\downarrow}$ は準粒子の界面への入射角度、アップスピン電子 [ダウンスピン電子] のスピン偏極率及びアップスピン電子 [ダウンスピン電子] のフェルミ波数に対応する。ここで $P_{\uparrow/\downarrow}$ は $P_{\uparrow/\downarrow} = n_{\uparrow/\downarrow}/(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$ で表される。 $\delta_{q,\uparrow/\downarrow}(E, \theta_N)$ は θ_N と $k_{N,\uparrow/\downarrow}$ に依存する関数であり、その詳細については参考文献 33) を参照して欲しい。先程示したようにトンネルスペクトルには c 軸方向と ab 面内方向の成分が含まれているため、その成分比によって ZBCP の高さが増える。図 5-16 は $P=30\%$ の場合の理論計算により求めたトンネルスペクトルの c 軸方向と ab 面内方向の成分比に対する変化である。この図から c 軸配向成分が多くなると ZBCP が小さくなるのがわかる。本実験で用いた薄膜では、トンネルスペクトルに含まれる c 軸方向と ab 面内方向の成分比は $1:1 \sim 1.5$ 程度と予想されることから、この成分比と $P=30\%$ を用いて 4.2K での測定結果のフィッティングを行った結果が図 5-17 である。ここで、理論計算と合わせるために、測定結果は超伝導ギャップの外側でコンダクタンスが一定になるように実験結果に見られる電圧に対して線形に増加するバックグラウンドコンダクタンス成分を補正している。挿入図は $P=60\%$ の場合である。この結果

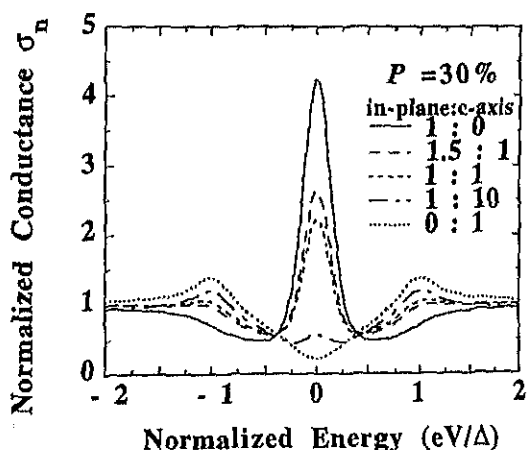


図 5-16. $P=30\%$ の場合に理論計算で求めたトンネルスペクトル (ZBCP) の c 軸方向と ab 面内方向の成分比に対する変化。

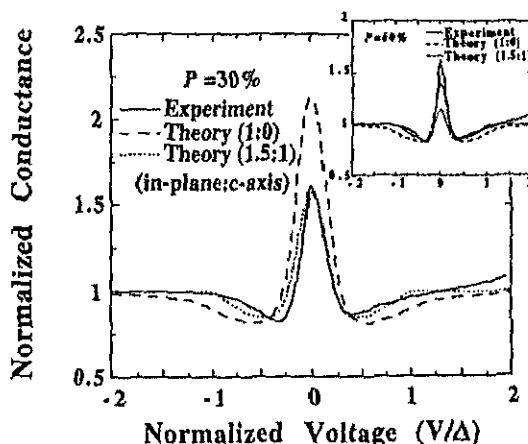


図 5-17. 測定結果 (4.2K) を $P=30\%$ を用いた場合の理論計算によりフィッティングを行った結果。

から、トンネルしている準粒子の P は約 30% であると見積もることができる。この値は、Al と LSMO のトンネルの場合で見積もられているトンネル準粒子の $P=72\%$ ¹⁵⁾ に比べて小さな値である。図 5-3 に示した LSMO/YBCO 積層膜の磁化測定から、LSMO 膜自体のスピンの偏極率は 100% に近い値であることがわかるので、 $P=30\%$ という値はトンネルする際に何らかのスピンの散乱を受けてトンネル準粒子の P が下がってしまったことを意味していると考えられる。この P が減少した原因について考察する前に、理論ではトンネル準粒子の P は ZBCP の磁場応答からも見積もることができることから、次に ZBCP の磁場応答を測定した。

5. 5. 3 ZBCP の磁場応答

金属系超伝導体の様に磁場によるギャップ端のゼーマン分裂を利用して P を求める方法は、シャープなギャップ端構造の観測が難しい YBCO 積層型接合の実験で用いるのは難しい。しかし、ZBCP はギャップ端の構造に比べてはるかにシャープであるため、この ZBCP の磁場応答を詳細に調べれば P を見積もることが可能であると予想される。ZBCP の磁場応答についても Kashiwaya らにより理論的に研究されており、磁場に対して分裂することが予想されている³³⁾。本実験では、LSMO/YBCO 接合の接合面と平行に磁場を印加した場合の、トンネルスペクトルの磁場依存性を測定して、その結果と理論との比較を行った。

図 5-18 は 0~12T の磁場を印加した時のトンネルスペクトルである。まず、磁場を印加することによりバックグランドコンダクタンスが増加していることが分かる。この現象は、DyBCO/LBMO 接合や Al/STO/LSMO 接合の実験でも報告されている^{15,27)}。この結果は、LSMO 界面に強磁性的（又は常磁性的）バリアが形成されていることで説明される^{14,36)}。強磁性的バリアの場合、アップスピンキャリアとダウンスピンキャリアに対するバリアポテンシャルが異なり、その大きさは磁場により変化すると考えられる。磁場を印加した場合に、多数キャリア（アップスピン）のバリアポテンシャルは小さくなり、少数キャリア（ダウンスピン）のバリアポテンシャルは大きくなるため、そのトータルとしてコンダクタンスが増加してしまう³⁵⁾。強磁性絶縁層の効果は金属系超伝導体の Al/EuO や Al/EuS と強磁性体の接合で実験的に調べられ、Spin-Filtering 効果として知られている^{37,38)}。

このバックグランドコンダクタンスの増加を取り除き、ZBCP 近傍の磁場応答を調べるために、総てのトンネルスペクトルを各々の 20mV（超伝導ギャップの外側）のコンダクタンスで規格化した。その結果が図 5-19 である。規格化した結果では、超伝導ギャップの外側は全く磁場に対して変化しないのに対して、ZBCP の中心とその周辺は磁場に対して変化していることが分かる。この変化を詳細に調べるために、磁場を印加した場合の規格化したトンネルスペクトルからゼロ磁場のトンネルスペクトルの差を取ったのが図 5-20 である。この図から、トンネルスペクトルは磁場印加により $V=0$ 付近のスペクトル成分が減少し、その成分が外側に移動していったと思われる。この様な変化は、常磁性金属/YBCO 接合のトンネルスペクトルの磁場変化でも観測されている^{21,23,24)}。そ

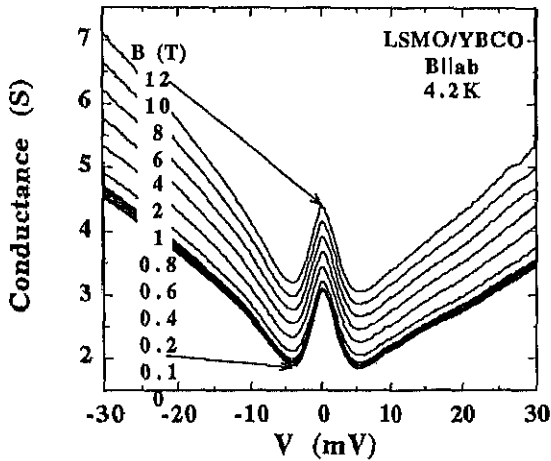


図 5-18. 0~12T の磁場を印加した時のトンネルスペクトル (4.2K)。

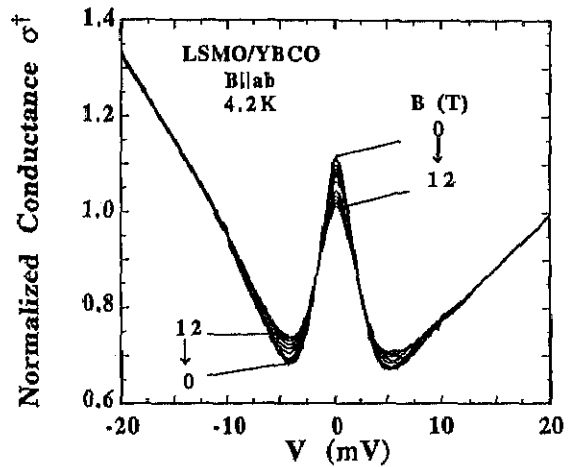


図 5-19. 20mV (超伝導ギャップの外側) のコンダクタンスで規格化したトンネルスペクトル。

これらの報告では、この変化は磁場に対して ZBCP が分裂している傾向を見ていると考えられている^{21,23,24}。ここで常磁性金属/YBCO 接合と LSMO/YBCO 接合の結果を比較すると、常磁性金属/YBCO 接合では対称的にスペクトル成分が移動しているのに対し、本実験の LSMO/YBCO 接合の結果は、図 5-20 にある様に非対称に変化している。これは非対称な分裂が起きていることを示唆している。Kashiwaya らの理論によれば³³、ZBCP の分裂はトンネルする準粒子がスピン偏極している場合は非対称になり、その非対称の大きさは P により変化すると予想されている。彼らの理論式を用いて、スピン偏極している場合 ($P=30\%$) のゼロ磁場と磁場印加した場合のトンネルスペクトルの差を計算した結果が図 5-21 である。挿入図はスピン偏極していない場合 ($P=0\%$) の計算結果である。この計算結果との比較により、この LSMO/YBCO 接合の P は 30% 程度であると

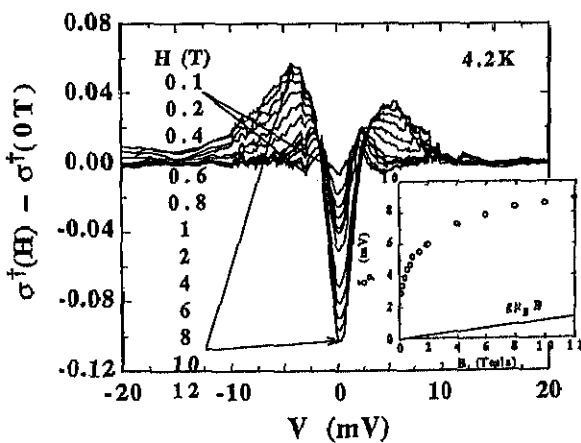


図 5-20. ゼロ磁場と磁場印加した場合の規格化したトンネルスペクトルの差。

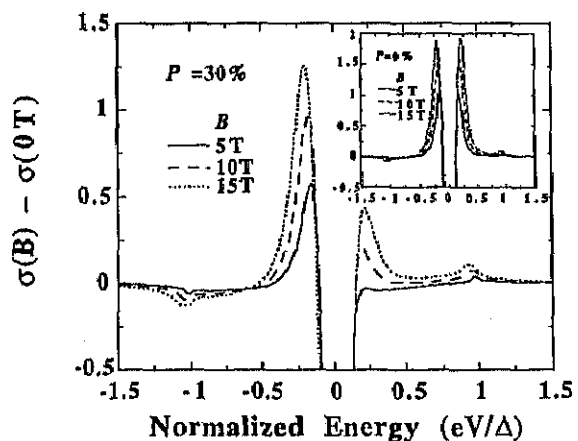


図 5-21. $P=30\%$ の場合に理論計算により求めたゼロ磁場と磁場印加した場合のトンネルスペクトルの差。挿入図は $P=0\%$ の場合。

見積もられる。この接合以外の数個試料についても測定した結果、この非対称の大きさは同程度であることも確認しており、本実験で用いている接合においてトンネルしている準粒子の P は LSMO 膜自体の P よりも大幅に減少していると思われる。

P の減少の原因としては界面の影響が考えられる。先に議論した様に、トンネルスペクトルの磁場依存性において、バックグランドコンダクタンスの増加が見られることから界面に強磁性的（又は常磁性的）なバリアが形成されていると考えられる。このような磁場応答するバリアの存在は、図 5-20 に示した ZBCP の磁場応答の結果において、非対称に反応しているスペクトル成分の応答が磁場に比例していないことから分かる。図 5-20 の挿入図は、ゼロ磁場と磁場印加した場合のトンネルスペクトルの差に見られるプラスバイアス側とマイナスバイアス側の肩のピーク位置の差を磁場に対してプロットしたものである。これは ZBCP が磁場により分裂しているとした場合の、分裂幅の磁場変化を反映していると思われる。この結果を見ると、その差は磁場の低いところで急激に増加し、高磁場での傾きは図中の実線で示したゼーマン分裂により変化すると予想される程度の変化量に近づいている。この変化は強磁性体や常磁性体の M - H 特性に似ている。同様な変化は Al と強磁性体の接合に強磁性絶縁体（半導体）を導入したトンネルの実験でも観測されている^{37,38)}。LSMO 界面に磁場に応答する強磁性的または常磁性的なバリアが形成される原因として、Al/STO/LSMO 接合の実験では界面での酸素欠損の可能性を議論している¹⁵⁾。また、STO/LCMO 超格子や STO/LSMO 超格子の実験でも界面付近では P が減少した磁氣的に乱れた層（スピンキャントした層など）が形成されることを報告している^{39,40)}。本実験で用いた接合の TEM 像でも、STO/LSMO 超格子の TEM 像でも界面に異相が形成されてはいないことは確認されており、そのバリア層の形成は界面の構造変化または相変化によるものではなく、LSMO を積層した場合に本質的に形成されてしまうものであると考えられる。その事から、原因として TEM 等では検出できない界面での酸素欠損、または何らかの原因による界面付近での電子状態の変化が起きていると考えられるが、現段階ではその原因について明確な結論が得られていない。原因は別として、その様な層では P が下がっていることが予想されることから、トンネル準粒子の P の減少はこの層の P を反映しているのか、それともこのバリア層内でのスピン散乱による影響が考えられる。

以上の様な LSMO 界面の効果の他にも、YBCO 界面状態が P の減少に影響を与えていることも予想される。例えば、YBCO 表面では低温において電子強相関の効果によりスピン密度波状態のような磁氣的な状態へと相転移を起こす可能性が理論的に予想されており⁴¹⁾、その様な磁氣的な層によるスピン散乱も考えられる。この事から、LSMO/YBCO 界面状態がより詳細に理解することができれば、トンネル準粒子の P の減少の原因解明、または P を増加させる方法の手がかりを得ることに繋がると期待される。

5-5-4. 極低温での磁場応答

4.2K で測定した LSMO/YBCO 接合のトンネルスペクトルの磁場依存性では、ゼロ磁場と磁場印加した場合のトンネルスペクトルの差に見られる非対称な肩の形成などは、

理論計算とある程度的一致が得られたが、理論と合わない点もある。その一つは、ゼロ磁場と磁場印加した場合のトンネルスペクトルの差において、実験結果では $V=0\text{mV}$ 付近のディップ構造があまり大きくないのに対して、理論計算ではその数倍大きくなっていることで、このことは $V=0\text{mV}$ で明確な分裂が見られないことと関係している可能性がある。この様な相違点もあることから、ZBCPの磁場応答を極低温で詳細に調べる実験を行った。極低温で測定することで、熱によるブロードニングの影響がなくなることでZBCPがシャープになり、4.2Kの測定では観測されなかったZBCPの明確な分裂が観測されることが期待される。

ここで、ZBCPの分裂については、ゼーマン分裂やKashiyawaらの理論³³⁾で示された強磁性的バリアによる効果などのスピン依存した分裂以外に、d波超伝導体の表面には低温で時間反転性の破れた状態 (Broken Time Reversal symmetry: BTRS 状態) である $d+is$ 状態が誘起されることによりZBCPが分裂することが理論的に予想されている^{42,43)}。この状態が誘起されるとZBCPはゼロ磁場でも分離する。実験的には、接合抵抗の大きい金属/YBCO接合において、BTRS状態が誘起されている可能性を示唆するようなゼロ磁場のZBCPの分裂が報告されている^{21,22,25,26)}。その一方で、接合抵抗の小さな金属/YBCO接合や^{23,24)}、STSによるYBCOの測定³⁰⁻³²⁾ではゼロ磁場での明確なZBCPの分裂は観測されておらず、BTRS状態が誘起されているかどうかの問題は現段階では結論が出ていない。この問題についても強磁性体とのF/S接合の磁場依存性を測定することで、BTRS状態が誘起されているかどうか判断できることがKashiyawaらの理論的研究により示されている³³⁾。その理論によれば、BTRS状態の分裂はスピン依存しない分裂に対し、ゼーマン分裂や強磁性的バリアによる分裂はスピン依存した分裂であるため、F/S接合のZBCPの磁場による分裂は、前者では対称的な分裂を示すのに対し、後者は P に対応して非対称になることが示されている³³⁾。LSMO/YBCO接合のトンネルスペクトルの磁場依存性を極低温で測定することは、この様な観点からも有用であると考えられる。

極低温の測定には希釈冷凍機を用い、超伝導マグネットにより発生させた7Tの磁場中、150mK以下の温度で測定を行った。磁場の印加方向は接合面に平行と垂直の2方向について行った。

図5-22は7Kと110mKで測定したZBCP近傍のトンネルスペクトルである。この結

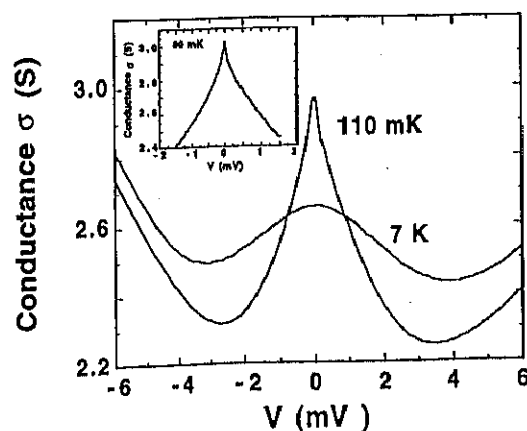


図5-22. 7Kと110mKで測定したZBCP近傍のトンネルスペクトル (ゼロ磁場)。

果から、極低温では ZBCP がシャープになることがわかる。しかし、接合抵抗の大きな金属/YBCO 接合報告されているようなゼロ磁場での ZBCP の分裂は、この測定結果には見られていない。挿入図はさらに低温の 80mK で測定した $|V| < 1.5\text{mV}$ のトンネルスペクトルである。この温度における熱によるブロードニングの効果は $10\mu\text{V}$ 程度であることと、この測定系の測定精度も同様に $10\mu\text{V}$ であるので、この測定結果から、ZBCP は $10\mu\text{V}$ の正確さで $V=0$ に位置する分裂していないシャープなピークであることが分かる。この結果から、この LSMO/YBCO 接合においては、YBCO 表面に BTRS 状態は誘起されていないと結論される。また理論計算において、接合が綺麗な界面を有し、界面近傍まで超伝導性が保持されている接合ではシャープな ZBCP が観測されることが予想されている⁴⁴⁾。図 5-15 の TEM 像が示すように、本実験で用いた接合はエピタキシャル成長した綺麗な界面を有していることから、他の金属/YBCO 接合の実験²¹⁻²⁷⁾とは異なったシャープな ZBCP が観測されたことは、この界面状態を反映していると思われる。このシャープな ZBCP が観測されることは、ZBCP の磁場応答を詳細に調べる点において、LSMO/YBCO 接合の利点であると考えられる。

次に図 5-23 は 150mK において磁場を接合面に垂直 (c 軸に平行) に印加した場合のトンネルスペクトルの磁場応答である。4.2K での結果と同様に、界面に強磁性的 (又は常磁性的) バリアが形成されていることを反映してバックグラウンドコンダクタンスの増加が観測される。また、この結果では、ZBCP の $V=0$ 近傍は磁場に対して応答していないのに対して、ZBCP の裾の付近は磁場に応答してブロードになっていることが分かる。この状況は、図 5-24 に示した規格化したゼロ磁場と 7T のトンネルスペクトルの違いを見ると良く分かる。さらに、磁場に応答していない $V=0$ 近傍の様子を詳しく見るために、 $|V| < 0.4\text{mV}$ のトンネルスペクトルを取り出し、 $V=0\text{mV}$ でのコンダクタンスで規格化した結果が図 5-25 である。この結果を見ると、規格化したトンネルスペクトルは $|V| < 0.2\text{mV}$ で完全に一致しており、ZBCP は $V=0\text{mV}$ 近傍で磁場に対して全く反応していないことを示している。また、図 5-26 は磁場を接合に平行 (ab 面に平行) に印

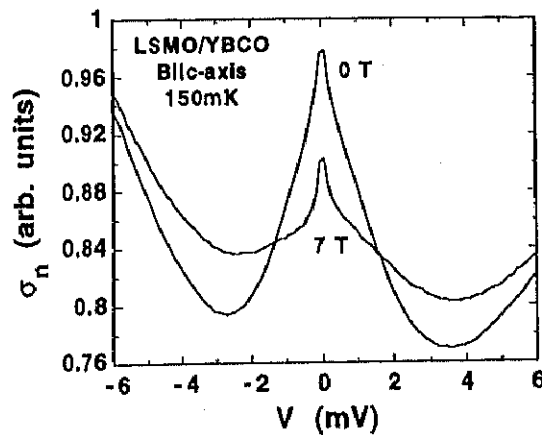
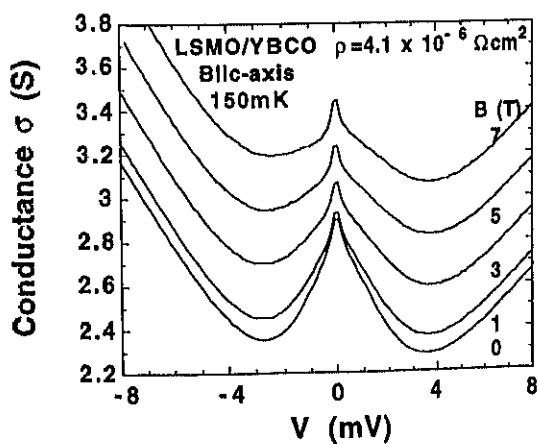


図 5-23. 150mK におけるトンネルスペクトルの磁場応答 (磁場を接合面に垂直 (c 軸に平行) に印加)。

図 5-24. 規格化したゼロ磁場と 7T のトンネルスペクトル。

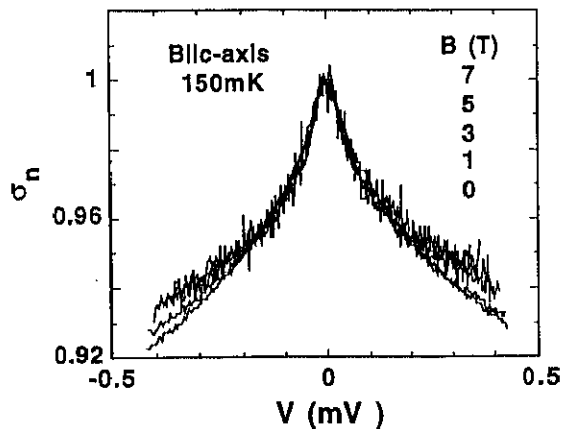


図 5-25. 磁場中で測定した $V < 0.4\text{mV}$ のトンネルスペクトルを $V=0\text{mV}$ のコンダクタンスで規格化した結果。

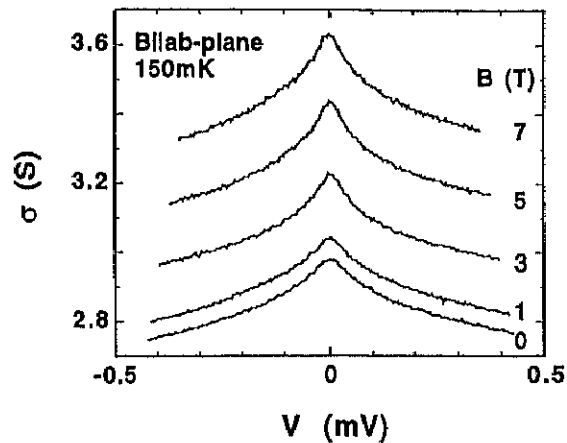


図 5-26. 磁場を接合に平行 (ab 面に平行) に印加した場合の $V < 0.4\text{mV}$ のトンネルスペクトル。

加した場合の $V < 0.4\text{mV}$ のトンネルスペクトルであるが、やはり分裂等は見られず、磁場に対応していないことがわかる。この結果から、 $V=0\text{mV}$ 近傍のトンネルスペクトルが磁場応答しない（ゼーマン分裂を示さない）のは磁場の方向に依存しない現象であることが分かる。以上の結果から、ZBCP は磁場応答を示さない成分と磁場に対応してブロードになる成分の 2 成分から構成されていると考えられる。4.2K での磁場依存性の実験で得られた結果は、この磁場に対応する成分を主に観測していたと思われる。また、磁場に対応しない成分の存在が、磁場に対応する成分の $V=0\text{mV}$ での分裂（ディップ構造）を見えなくしている原因であると考えられる。

この ZBCP に 2 成分が存在する現象が LSMO/YBCO 接合に特有な現象であるのかどうかを確認するために、Ag/YBCO 接合についても極低温、磁場中でトンネルスペクトルを測定した。ここでは (110) 配向 YBCO 薄膜を使用した。この (110) 配向薄膜にはクラックが存在するものの、その上に製膜した Ag は LSMO とは異なってエピタキシャル成長しないためクラックによる結晶性の変化はなく、また磁気抵抗効果を示さないので、トンネルスペクトルに対するクラックの影響はほとんどないと考えられる。測定に用いた接合のサイズは $5 \times 20\mu\text{m}$ である。図 5-27 は 110mK でのトンネルスペクトルの磁場依存である。ゼロ磁場での ZBCP が LSMO/YBCO 薄膜に比べブロードなのは Ag が YBCO 上にエピタキシャル成長していないため、界面が乱れているためと思われる。しかし、この ZBCP のブロードさと接合抵抗の大きさは他のグループの Ag/YBCO 接合で報告されているものと同程度である^{23,24)}。図 5-27 の結果より、この接合に磁場を印加すると ZBCP は減少し、磁場が 3T 以上になると $V=0\text{mV}$ に別のシャープなピークが現れてくることが分かる。また、高磁場で現れるこのシャープなピークもまた磁場に対して反応していない。この結果から、Ag/YBCO 接合のトンネルスペクトルにおいて観測される ZBCP も、磁場により減少する成分（磁場応答する成分）と高磁場で観測された磁場に対応しない成分の 2 成分から構成されていることが分かり、2 成分が存在する現象はト

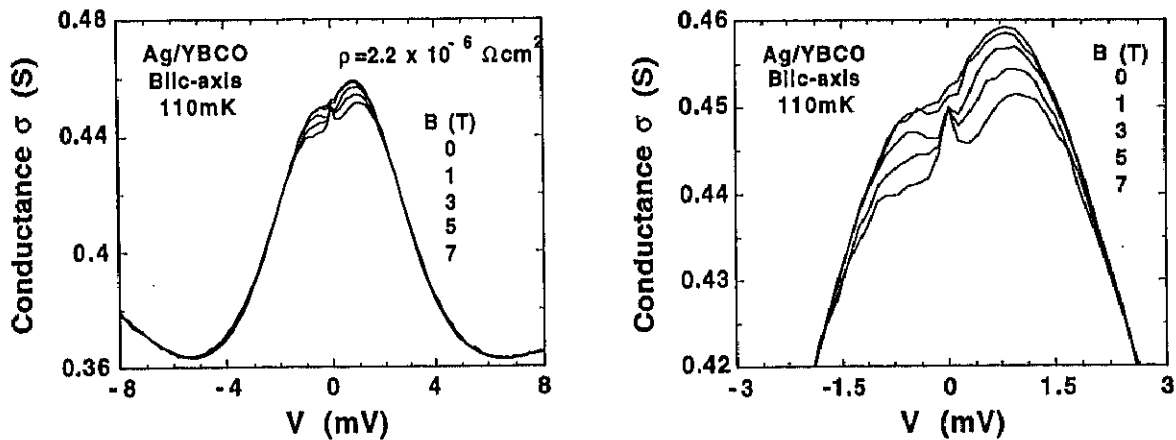


図 5-27. Ag/YBCO 接合の 110mK でのトンネルスペクトルの磁場依存。右図は $V=0$ き近傍の拡大図。

ンネル接合の対向電極の特性ではなく、YBCO表面の特性を反映していることが分かる。しかし、その成分の割合を比べると、LSMO/YBCO 接合では磁場依存しない成分が多かったのに対し、Ag/YBCO 接合では磁場依存する成分の方が多い。この違いが生じている原因は分からないが、接合界面の状況による違いなどが推測される。

この極低温での磁場依存性で観測された 2 成分の ZBCP のうち、磁場応答しない成分は極めて異常な成分である。先に議論したように、理論から d 波超伝導のトンネルスペクトルで観測される ZBCP は界面に ABS が誘起されることに起因している^{29,30)}。この ABS は電子の状態密度に相当すると見なせるので、電子がスピン 1/2 を有している限り磁場に対してゼーマン分裂を起こすはずであることも理論的に予想されている³³⁾。しかし、ZBCP に磁場応答しない成分が存在していると言うことは、この成分に関連する ABS ではスピンの効果が消失した特殊な電子状態になっていると推測される。

超伝導体のトンネルスペクトルで磁場によるゼーマン分裂が見えなくなる原因として、スピン-軌道相互作用があることは以前から議論されている^{2,19,20)}。超伝導体において、スピン-軌道相互作用によりスピンの散乱されるレートは

$$b = \frac{\hbar}{3\Delta\tau_{so}} \quad (5.3)$$

で表される。ここで、 Δ は超伝導ギャップ、 τ_{so} はスピン-軌道散乱時間である。次に、 τ_{so} の逆数は原子番号 Z の 4 乗に比例することが示されている²⁾。この関係を YBCO について見てみると、まず Δ は Al や Nb などの金属超伝導体に比べ桁大きな値であり、 Z についても酸化物超伝導体の電気伝導は CuO_2 面で起きていることを考えると、金属超伝導体とあまり変わらないと思われる。従って、(5.3) 式で表せれるスピン-軌道散乱レートは、YBCO など酸化物超伝導体では金属超伝導体よりも小さな値であり、Al などでは明確なゼーマン分裂が観測されることから、YBCO のスピン-軌道相互作用によるスピン散乱はゼーマン効果を消失させる程ではないと考えられる。

金属超伝導体ではスピン-軌道相互作用以外にもゼーマン分裂が見えなくなるまたは小さくなる事が報告されており、その一つにフェルミ流体論における繰り込みモデルにより説明される効果がある^{45,46)}。このモデルでは、常伝導体の磁化から求まるフェルミ面での状態密度 ($N(x)$) と電子比熱から求まるフェルミ面での状態密度 ($N(y)$) に差がある場合、その比 ($N(y)/N(x)$: ランダウパラメーター又はウィルソン比と呼ばれるもの) に対応して見かけ上の g ファクターが変化するという効果である。しかし、このモデルはフェルミ流体論のモデルであり、電子強相関系の酸化物超伝導体に用いることが可能かどうかは不明である。この様に、超伝導体のゼーマン分裂の消失に関して現在までに議論されている理論では、本実験で観測された ZBCP でのゼーマン分裂の消失の原因を説明することはできない。このことから、本実験で観測された ZBCP が磁場応答する成分と磁場応答しない成分の 2 成分から構成され、磁場応答しない成分でゼーマン分裂が消失していることは、電子強相関物質である YBCO の特殊な表面電子状態を捉えているのではないかと予想される。また、このようなゼーマン分裂を示さない、即ちスピンの効果が消失した表面状態が存在することが、強磁性体と YBCO のトンネル接合で P が小さくなってしまう原因の 1 つである可能性もある。現段階では、その表面状態が誘起される原因等は明らかではないが、本実験で得られた結果は、今後の酸化物超伝導体の表面電子状態を実験的、理論的研究を進めて行く上で重要な知見を与えると思われる。

5. 5 まとめ

本研究では、まず LSMO/YBCO 積層膜を用いたスピン偏極準粒子注入素子の作製と特性評価を行った。本研究で作製したスピン偏極準粒子注入素子においては、発熱の影響を取り除いた後のゲインは 0.5 以下であり、この結果はパルス電流注入により発熱の影響を取り除いてスピン偏極準粒子素子の特性評価を行ったグループの報告とほぼ一致していることが分かった。このことから、本実験で用いた素子特性の評価方法は、発熱の影響を含まない素子本来のゲインに近い値を得るのに有効な方法であると考えられる。

次に、この LSMO/YBCO 接合のトンネル測定において観測された ZBCP の大きさ及び磁場依存性を d 波超伝導体の F/S 接合のトンネル理論を用いて解析することにより、トンネル準粒子のスピン偏極率を見積もることができることを示した。また、トンネル特性の磁場依存性の測定結果から、LSMO/YBCO 界面には強磁性的 (又は常磁性的) バリアが形成されることが明らかになった。接合界面の TEM 観察では界面に LSMO と YBCO 以外の相は見られないことから、このバリア層は大きな組成変化、構造変化を伴わないで形成されたものであることが分かった。この結果から、LSMO や YBCO を接合することにより界面で電子状態が変化し、その電子状態が変化した界面近傍の層がバリアとなっていると推察された。この研究から、LSMO/YBCO 接合のバリア層のように TEM などの手法で同定できないバリアの存在やその特性を調べる方法として、トンネル特性の測定が有効であることが示された。本実験で用いた LSMO/YBCO 接合において、トンネル特性の解析から見積もられるトンネル準粒子のスピン偏極率は約 30% 程度であり、本質的に形成される強磁性的バリアの存在がトンネル準粒子のスピン偏極率をバルクの

スピン偏極率よりも下げている可能性がある。そのことが本研究で作製したスピン偏極準粒子注入素子において、素子として有効な1を越えるゲインが得られない原因と推測される。

LSMO/YBCO 接合と Ag/YBCO 接合の極低温でのトンネルスペクトルの磁場依存性を測定した結果、ZBCP に磁場応答する成分と磁場応答しない成分の2成分が存在することを明らかにした。ZBCP にゼーマン分裂の見られない成分が存在することは、YBCO 表面にスピンの効果が消失したような、今までの理論では説明できない特殊な表面電子状態が誘起されている可能性を示唆している。この結果は、酸化物超伝導体の表面電子状態を解明するための研究を進める上で、重要な知見を与えるものと思われる。

参考文献

- 1) A. F. Andreev, Zh. Éksp. Teor. Fiz. 46, 1823 (1964) [Sov. Phys. JETP 19, 1228 (1964)].
- 2) P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 26, 192 (1971); レビューとして: Phys. Rep. 238, 173 (1994).
- 3) M. Jhonson and R. H. Silsbee, Phys. Rev. Lett. 55, 1790 (1985); Phys. Rev. B 37, 5326 (1988).
- 4) V. A. Vas'ko, V. A. Larkin, P. A. Kraus, K. R. Nikolaev, D. E. Grupp, C. A. Nordman, and A. M Goldman, Phys. Rev. Lett. 78, 1134 (1997).
- 5) Z. W. Dong, R. Ramesh, T. Venkatesan, M. Johnson, Z. Y. Chen, S. P. Pai, V. Talyansky, R. P. Shama, R. Shreekala, C. J. Lobb, and R. L. Greene, Appl. Phys. Lett. 71, 1718 (1997).
- 6) D. Koller, M. S. Osofsky, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, R. J. Soulen, Jr., R. M. Stroud, C. R. Eddy, J. Kim, R. C. Auyeung, J. M. Byers, B. F. Woodfield, G. M. Daly, T. W. Clinton, and M. Johnson, J. Appl. Phys. 83, 6774 (1998).
- 7) K. Lee, W. Wang, I. Iguchi, B. Friedman, T. Ishibashi, and K. Sato, Appl. Phys. Lett. 75, 1149 (1999).
- 8) N.-C. Yeh, R. P. Vasquez, C. C. Fu, A. V. Samoilov, Y. Li, and K. Vakili, Phys. Rev. B 60, 10522 (1999).
- 9) P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
- 10) N. Nagaosa and P. Lee, Phys. Rev. B 43, 1233 (1991).
- 11) 超伝導体の非平衡状態に関するレビューとして: Nonequilibrium Superconductivity, phonons, and Kapitza Boundaries, edited by K. E. Gray (Plenum press, New York, 1981).
- 12) I. Iguchi, K. Nukui, and K. Lee, Phys. Rev. B. 50, 457, (1994); Q. Wang and I. Iguchi, Physica C 228, 393 (1994).
- 13) Y. M. Boguslavskij, K. Joosse, A. G. Sivakov, F. J. G. Rosethuis, G. J. Gerrutsma, and H. Rogalla, Physica C 220, 195 (1994).
- 14) Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, Phys.

- Rev. Lett. 75, 109 (1995); Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 55, 4206 (1997).
- 15) D. C. Worledge and T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 76, 900 (2000).
 - 16) Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 68, 3790 (1999).
 - 17) A. Sawa, T. Shimizu, H. Obara, and H. Yamasaki, Advances in Superconductivity XI, edited by N. Koshizuka and S. Tajima, (Springer, Tokyo, 1999) p. 1159.
 - 18) W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. B 53, 1146 (1996).
 - 19) P. Fulde, Adv. Phys. 22, 667 (1973).
 - 20) R. C. Bruno and B. B. Schwartz, Phys. Rev. B 8, 3161 (1973).
 - 21) J. Lesueur, L. H. Greene, W. L. Feldmann, and A. Inam, Physica C 191, 325 (1992).
 - 22) M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu, and C. A. Mirkin, Phys. Rev. Lett. 79, 277 (1997).
 - 23) S. C. Sanders, S. E. Russek, C. C. Clickner, and J. W. Ekin, Appl. Phys. Lett. 65, 2232 (1994); IEEE Trans. Appl. Supercond. 5, 2404 (1995).
 - 24) J. W. Ekin, Y. Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D. W. Face, M. Eddy, and S. W. Wolf, Phys. Rev. B 56, 13746 (1997).
 - 25) M. Aprili, E. Badica, and L. H. Greene, Phys. Rev. Lett. 83, 4630 (1999).
 - 26) R. Krupke and G. Deutscher, Phys. Rev. Lett. 83, 4634 (1999).
 - 27) V. A. Vas'ko, K. R. Nikolaev, V. A. Larkin, P. A. Kraus, and A. M Goldman, Appl. Phys. Lett. 73, 844 (1998).
 - 28) C. R. Hu, Phys. Rev. Lett. 72, 1526 (1994).
 - 29) Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. 74, 3451 (1995).
 - 30) S. Kashiwaya, Y. Tanaka, H. Takashima, M. Koyanagi, and K. Kajimura, Phys. Rev. B 51, 1350 (1995).
 - 31) L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, H. Ihara, Y. Tanaka, M. Koyanagi, and K. Kajimura, Phys. Rev. B 55, 14757 (1997).
 - 32) J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus, and M. Strasik, Phys. Rev. Lett. 81, 2542 (1998).
 - 33) S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Yoshida, and M. R. Beasley, Phys. Rev. B 60, 3572 (1999).
 - 34) M. J. M. de Jong and C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. 74, 1657 (1995).
 - 35) 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, 85 (1998).
 - 36) A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi, N. Yoshida, and Y. Tanaka, Physica C 339, 287 (2000).
 - 37) X. Hao, J. S. Moodera, and R. Meservey, Phys. Rev. B 42, 8235 (1990).
 - 38) P. M. Tedrow, J. E. Tkaczyk, and A. Kumar, Phys. Rev. Lett. 56, 1746 (1986).

- 39) M.-H. Jo, N. D. Mathur, J. E. Evetts, M. G. Blamire, M. Bibes, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3689 (1999).
- 40) M. Izumi, Y. Ogimoto, T. Manako, M. Kawasaki, and Y. Tokura, preprint.
- 41) C. Honerkamp, K. Wakabayashi, M. Sigrist, cond-mat/9902026.
- 42) M. Matsumoto and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 1703 (1995); *ibid.*, 64, 3384 (1995); *ibid.*, 64, 4867 (1995).
- 43) M. Fogelstrom, D. Rainer, and J. A. Sauls, *Phys. Rev. Lett.* 79, 281 (1997).
- 44) M. B. Walker and P. Pairor, *Phys. Rev. B* 56, 13746 (1997).
- 45) P. M. Tedrow, J. T. Kucera, D. Rainer, and T. P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1637 (1984).
- 46) J. A. X. Alexander, T. P. Orlando, D. Rainer, and P. M. Tedrow, *Phys. Rev. B* 31, 5811 (1985).