

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14372

研究課題名(和文) 磁気異方性の变化を利用した新型エネルギー変換薄膜材料

研究課題名(英文) Development of New Energy Harvesting Thin Film Materials Utilizing Effect of Magnetic Easy Axis Switching

研究代表者

史 蹟 (SHI, JI)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：70293123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はCoPt/AlN多層膜の歪みと磁気異方性の関係を利用し、振動エネルギーから電気エネルギーへ変換する材料と技術を確立する研究である。その第一歩、外部応力の効果を確かめるため、Pd膜をCoPt/AlN多層膜の表面に堆積する、Pd膜に水素吸蔵させる、また、フレキシブル基板上に製膜し、機械的にベンディングするなどの方法で外部応力を印加する試みをした。その結果、外部応力の効果で多層膜の磁化容易軸が垂直方向から面内方向に変わることが確認できた。この結果より、適切な基板材料を使い、利用する振動によって、膜と基板同時に弾性変形し、容易軸の切り替えてエネルギー変換の可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：In this work, we try to establish a new energy harvesting technique by utilizing the effect that the magnetization easy axis of CoPt/AlN multilayers can be change from in-plane direction to perpendicular direction by changing the sign of elastic strain inside the CoPt layers. We tried several methods to introduce elastic strain externally to the CoPt layers, which include deposition of an extra Pd layer, hydrogen absorbing of the Pd layer, or using flexible substrate materials that can be bent mechanically. The results have shown that by introducing strain to the CoPt/AlN multilayer, we definitely can switch the magnetic easy axis from perpendicular direction to in-plane direction. This opens the possibility of using such material as an energy harvesting material that transfers vibration energy into electricity.

研究分野：Metal physics, Magnetic thin films

キーワード：磁気異方性 磁気弾性効果 エネルギー変換 応力・歪み測定

1. 研究開始当初の背景

研究代表者の以前の研究で、磁性金属(合金)と窒化物や酸化物の多層膜の磁気異方性には、金属層の応力状態が決定的な影響を与えることを明らかにした。その1例として、CoPt/AlN 多層膜の磁気異方性が、熱処理による金属層の内部応力状態の変化で、強い面内磁気異方性から強い垂直磁気異方性まで変化することが挙げられる。つまり、金属層の応力状態を変化させることで、多層膜の磁化容易軸を制御することができる。この変化によって、同じ外部磁場で特定な方向(例えば面内方向)に単位体積に対して磁束が大きく変化する。薄膜の場合、適切な基板材料を用い、このような応力状態の変化は振動などの外部作用により引き起こすことが十分考えられる。本研究はこのような効果を利用して、振動エネルギーを電気エネルギーに変換する材料と技術の確立を目指す。

2. 研究の目的

本研究はこれまで磁性ナノヘテロ構造の研究結果を発展し、新型エネルギーハーベスティング材料と技術の確立を目的としている。磁性多層膜の磁気異方性が外部応力によって変化するよう多層膜を作製し、バイアス磁場中で磁場方向の磁束変化を利用して振動エネルギーを電気エネルギーに変換する材料・技術を研究する予定である。

3. 研究の方法

外部応力の薄膜の磁気異方性の影響を明らかにすることを中心に研究を展開した。これまでの研究結果から、CoPt/AlN 多層膜に対して、外部応力と磁気異方性が線形的な関係になっていることが期待できる。つまり、面内圧縮応力と面内磁気異方性、面内引っ張り応力と垂直磁気異方性とそれぞれ対応し、また、一定範囲内において応力と異方性エネルギーが線形関係になっている。外部応力と薄膜の磁気異方性の関係は本研究の大変重要な基礎部分であり、まずはこの関係を明らかにする。

具体的に3種類のCoPt/AlN多層膜を対象に研究を展開する。つまり、1)作成したままの面内圧縮応力のかかっている試料。2)熱処理して応力はほぼ緩和されていた試料。3)高い温度で熱処理した面内引っ張り応力のかかっている試料。外部応力は基板の弾性変形によって導入し、応力の大きさは基板の変形量から計算する。

実験の方法は以下のようなものである。

試料の作成：これまでと同じ方法でCoPt/AlN多層膜を作成する。具体的に2対の対向陰極の装備したマグネトロンスパッタ装置を用いて、CoPtとAlN交互に堆積して多層膜を作成する。

基板材料：本研究は基板を変形させ、薄膜

に応力を導入する必要があるので、極薄の石英基板、フレキシブル有機材料基板および金属の基板を使うことにする。いくつかの厚さの基板を使って実験する予定である。

磁性測定：本研究では、まず振動型磁力計の試料ホルダーを改造し、試料に応力を導入できるようにする。

内部応力の効果が明らかであるので、均一な外部応力を導入できれば、薄膜の磁気異方性がコントロールできると考えている。応力の導入方法は現在2つを考えている。1つは薄い石英ガラス基板を使い、膜の表面か基板の裏面に比較的厚いPdの薄膜を成膜し、Pd膜の内部応力で基板を変形させ、基板上に製膜したCoPt/AlN多層膜に外部応力を導入する。さらに、Pdは水素吸蔵できるので、異なる吸蔵量で応力を変化させることを試みた。もう1つはフレキシブル基板上に製膜し、機械的にベンディングする方法も試みた。

4. 研究成果

本研究の重要なポイントはいくつかの基板上で作製したCoPt/AlN薄膜に外部応力をかけること、その外部応力を評価すること、外部応力と磁気違法性の関係を明らかにすること、最終的に周期的な外部応力によってエネルギーを変換することである。

(1) CoPt/AlN多層膜に外部応力の印加およびその効果

異なる厚さの石英基板上に製膜したCoPt/AlN多層膜のX線回折の結果を図1に示す。CoPt層の厚さは2.5nmで、AlN層の厚さは10nmである。トータルで10周期を堆積したFCC構造のCoPt膜が[111]配向して成長していることがわかる。さらに、500で熱処理した試料はCoPtの111ピークが低角度側にシフトし、超格子の反射ピークが観察され、CoPt層に引っ張り応力が導入された、界面も平滑になったことがわかる。

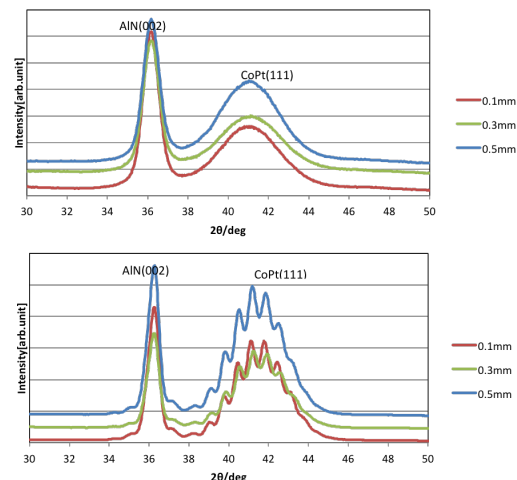


図1. CoPt/AlN多層膜のX線回折結果
上：熱処理前，下：熱処理後

それに伴って直の容易軸が面内方向から膜面と垂直方向に変わることが確認できた。

このような薄膜の表面にさらに 48 nm の Pd 膜を製膜した。図 2 に Pd 膜を製膜した前後の磁化曲線で、磁化容易軸が垂直方向から面内方向に変わったことがわかった。この変化について、CoPt/AlN 多層膜表面に Pd 膜が堆積され、Pd 膜内の圧縮応力により CoPt/AlN 多層膜と基板が湾曲され、結果的に CoPt/AlN 多層膜の面内に圧縮応力がかけられ、磁気異方性が面内から垂直方向に変わった。この結果は外部応力が確かに CoPt/AlN 多層膜の磁気異方性を変化させることができると示している。

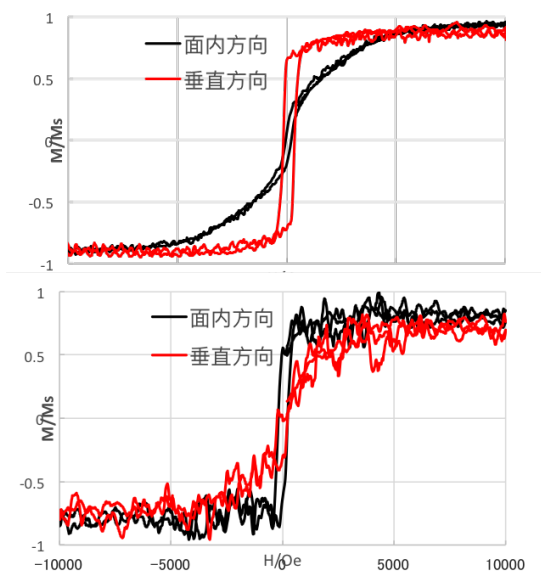


図 2 . CoPt/AlN 多層膜の磁化曲線
上: Pd 膜なし, 下: Pd 膜あり

一方水素吸蔵については、Pd膜の格子定数が変わりますが、磁気異方性への影響は見られなかった。水素吸蔵によってPd格子変形のメカニズムについて調べ明らかにした。

薄膜は基板に拘束、面垂直方向には自由に格子伸縮可能であるが、面内方向への伸縮は制限される。よって、格子の変形に異方性がある。そこで、Pd (111) 配向薄膜の水素化・脱水素化時における格子伸縮をその場 XRD 法により実際に観察し、更に、菱面体格子ひずみ解析法、および、X線応力解析法により詳細に調査し、Pd格子変形の

水素化の初期段階 (α 相) における格子伸縮は、面垂直方向に限られており、極めて高い異方性を示していた (図 3)。しかし、その後の水素化物 (β 相) 形成段階では、異方性は低下した。この異方的な格子伸縮を定量的に評価したところ、水素組成依存性が明らかとなり、更に、基板拘束効果の低下と膜中応

力の緩和が、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態中に同時に起きていると判明した。

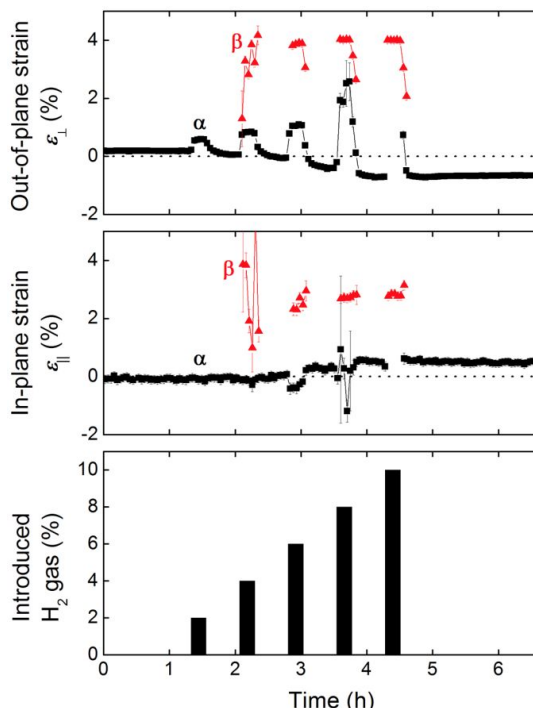


図 3 . Pd (111) 配向薄膜の水素吸蔵における格子変形

以上のように、Pd 薄膜が水素を吸蔵するとき格子の変形は主に垂直方向に起こるので、今回の実験では CoPt/AlN 多層膜に応力・歪みを導入することができなかった。

それから、フレキシブル基板上に製膜し、機械的にベンディングする方法も試みたが、今回の実験でうまくいかなかった。その理由は基板材料と膜材料の剛性が大きく異なり、膜が弾性変形の状態が維持できないことである。

以上のように本研究はいくつかの方法を考え、CoPt/AlN 多層膜に応力・歪み導入する試みをした。適切に外部応力を導入することで磁気異方性が確かに変化することを確認できた。つまり、本研究で考えたエネルギー変換の可能性を確認できた。そのために、基板材料の選択は重要な課題になることがわかった。つまり、利用する振動の力で弾性変形できること、かつ膜の弾性変形が維持できる剛性が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1) Tenghua Gao, Takashi Harumoto, Song Zhang, Tong Tu, Lianmeng Zhang, Yoshio Nakamura, Ji Shi, NiO Spacer Mediated Anisotropy in $L1_0$ -FePt/NiO/Al-Fept

Trilayer Structures, Physical Review B, 査読有, 95 (2017) 134406-1-8.
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.134406

(2) Harumoto Takashi, Ohnishi Yusuke, Nishio Keishi, Ishiguro Takashi, Shi Ji, Nakamura Yoshio, In-situ X-ray diffraction study of hydrogen absorption and desorption processes in Pd thin films: Hydrogen composition dependent anisotropic expansion and its quantitative description, AIP Advances, 査読有, 7 (2017) 065108.
DOI: 10.1063/1.4986214

(3) Harumoto Takashi, Suzuki Yuichi, Shi Ji, Nakamura Yoshio, X-ray diffraction study on a (111)-textured palladium thin film under hydrogen loading and unloading: film structure evolution and its mechanism, Journal of Applied Crystallography, 査読有, 50 (2017) 1478-1489.
DOI: 10.1107/S1600576717012638

(4) Caesario Petrus, Harumoto Takashi, Nakamura Yoshio, Shi Ji, Effect of nitrogen incorporation on the ordering transformation of CoPt in CoPt/TiN bilayer films, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, 443 (2017) 22-28.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.07.038

〔学会発表〕(計 6 件)

(1) Takashi Harumoto, Takashi Ishiguro, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Rhombohedral distortion analysis on Pd(111) films under hydrogen loading, IUCr 2017 Congress (2017).

(2) Takashi Harumoto, Ji Shi and Yoshio Nakamura, Film structure evolution during metal-metal hydride phase transformation: in-situ diffraction study on (111) textured Pd films, PCOS 2017 (2017).

(3) 春本高志, 水素化におけるPd(111)配向薄膜の異方的格子伸縮とその定量評価, 日本金属学会2017年秋期講演大会.

(4) 加藤広基, 春本高志, 史蹟, 中村吉男, スパッタリング法により作製したPt膜中の混入ガス放出過程 高温その場XRD 観察, 日本金属学会2017年秋期講演大会.

(5) Caesario Petrus, Harumoto Takashi, Nakamura Yoshio, Shi Ji, Nitrogen Enhanced Ordering Transformation of CoPt in CoPt/TiN Bilayer Films, 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (2017).

(6) Hangxian Gao, Takashi Harumoto, Yoshio Nakamura, Ji Shi, Perpendicular Magnetic

anisotropy and Room Temperature Perpendicular exchange bias in CoNi/(Co,Ni)O multilayers, Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (2017).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者
史蹟 (SHI, Ji)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号: 70293123

(2) 研究分担者
春本 高志 (HARUMOTO Takashi)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号: 80632611

(3) 連携研究者
()

研究者番号:

(4) 研究協力者
()