

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04745

研究課題名（和文）水素による巨大磁気抵抗効果のコントロールを可能にする新たな磁性多層膜の開発

研究課題名（英文）Development of hydrogen controllabel GMR multilayer

研究代表者

赤丸 悟士（Akamaru, Satoshi）

富山大学・学術研究部理学系・助教

研究者番号：10420324

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：PdCo合金を強磁性層に利用した磁性多層膜を作成し、その多層膜の磁気抵抗効果および水素雰囲気下での磁気抵抗効果について調べた。PdCo中のCo濃度および構造の最適化を行うことで、巨大磁気抵抗効果が発現することが分かった。またPdCo層が水素吸収することでPdCo層の磁化が減少し、その結果巨大磁気抵抗効果の大きさが減少した。つまり水素によりGMR効果を制御することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨大磁気抵抗効果を外部因子により制御できることは、大きな抵抗変化を水素センサに利用できる可能性がある。また巨大磁気抵抗効果が応用されている産業においても、素子の改良・改善につながる可能性がある。また、水素吸蔵合金の電子物性分野への応用といった視点から、今後学術的に新たな展開が広がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：PdCo/Cu magnetic multilayer was constructed and its magnetoresistance under nitrogen and hydrogen gas mixture were measured. The multilayer showed giant magnetoresistance (GMR) effect after adjusting Co concentration and structure in PdCo. The GMR effect was reduced under the nitrogen and hydrogen gas mixture, because the absorbed hydrogen in PdCo reduced its magnetization. The GMR effect could be adjusted by changing the hydrogen concentration in gas mixture.

研究分野：機能性材料学

キーワード：パラジウム合金 磁性多層膜 巨大磁気抵抗効果 水素吸蔵合金

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Cu や Cr などの非磁性薄膜層と Co や Fe などの強磁性薄膜層を交互に積層した磁性多層膜は、強磁性層間の磁化配列（強磁性的 or 反強磁性的）により、面内あるいは面垂直方向の磁気抵抗が倍以上に異なる巨大磁気抵抗（GMR）効果を示す場合がある。この GMR 効果の大きさは、強磁性層界面での磁気散乱や強磁性層間の磁気相関の大きさ、非磁性層の膜厚、強磁性層の電子構造との整合性、などで決まる。つまり、多層膜の構造設計（膜厚、利用元素、磁性）段階で GMR 効果の大きさが調整される。

磁性多層膜に現れる GMR 効果を調整する方法の一つとして、水素吸収材料を磁性多層膜に組み込む研究が行われてきた。一例として、Pd/Co 多層膜があげられる。非磁性層である Pd に水素を吸収させることでその膜厚を変え、多層膜の電磁気特性を変化させる試みである。しかし、磁性多層膜特有の物性である GMR 効果は Pd/Co 多層膜では小さくなく、その水素によるコントロールもほとんど報告されていない。つまり、非磁性層である Pd の膜厚の水素制御のみでは、磁性多層膜特有の物性である GMR 効果のコントロールは困難であった。

Pd/Co 多層膜での GMR 効果が小さいのは、非磁性層である Pd 自身の電子構造が一因であると指摘されている。しかし、Pd は水素吸収能が非常に高く、Pd を他の水素吸収材料に変えるのは困難である。一方、GMR 効果は磁性多層膜中の強磁性層の磁気特性にも大きな影響をうける、との報告がなされている。そこで、非磁性層ではなく、強磁性層に Pd 合金を利用し、その磁性を水素によりコントロールすることで磁性多層膜における GMR 効果が制御できるのでは、と考えた。

強磁性を示す Pd 基合金としては、PdFe、PdCo、PdNi などが知られていた。近年、これら強磁性 Pd 基合金のうち PdCo の磁性が水素吸収により大きく変化することを見出した。PdCo を強磁性層に用いることで、非磁性層に Pd 以外の適切な金属を選択でき、且つ水素に反応する多層膜が構築でき、GMR 効果の発現や水素による制御が期待できる。しかし、これまでに強磁性層への水素吸収材料の適用は報告例がなかった。

2. 研究の目的

磁性多層膜の強磁性層に、Pd 基強磁性水素吸収合金である PdCo を用いて、水素吸収能をもち、かつ GMR 効果を発現する磁性多層膜を作成する。その磁性多層膜について水素応答特性を調べ、GMR 効果が水素によりコントロールできることを示す。本研究の進展により、「磁場」と同じように「水素」により特異物性をスイッチングできる全く新しい磁性多層膜の創出が期待できる

3. 研究の方法

これまでに GMR 効果が観測されている Co/Cu 多層膜をベースとして、強磁性層である Co を PdCo に置き換えた PdCo/Cu 磁性多層膜を作成し、その構造および電気・磁気特性、特に GMR 効果を調べた。そのうえで、水素吸収による GMR 効果の大きさの制御を試みた。様々な構造、環境での測定を行い、その結果から水素による GMR 効果のコントロールに必要な磁性多層膜の設計指針を得た。以下に、研究内容を項目ごとに記す。

・装置の構築

本研究では、水素濃度を制御した雰囲気下での磁気抵抗測定が必要となる。そこで、1 T の磁界を発生できる電磁石に、水素吸収放出下での電気抵抗測定を行える装置を組み込むことで、1 atm までの水素分圧と 1 T までの磁界の両方のパラメータを自由に制御できる磁気抵抗測定装置を構築した。装置構築後、PdCo 単層膜の水素分圧下での磁気抵抗やホール効果測定を通して、装置の検証を行った。

・多層膜の作成と磁場中電気抵抗測定

PdCo/Cu 磁性多層膜の作成は、電子ビーム蒸着装置で行った。Co 濃度 30-40at% の PdCo 合金をアーク溶解にて作成し蒸着源とした。基板に溶融石英あるいは Al_2O_3 (0001) を用いて PdCo/Cu 磁性多層膜を積層した。作成した多層膜は X 線構造解析、X 線反射法で、結晶化の程度や膜厚、PdCo の組成について分析した。

作成した PdCo/Cu 多層膜について、磁場中電気抵抗測定を行い、GMR 効果の有無を調べた。GMR 効果が観測されたのち、水素雰囲気下での抵抗測定から水素による抵抗変化について調べ、GMR の水素濃度依存性に関する知見を得た。

・強磁性層の材料 (PdFe) の評価

GMR 効果は強磁性その磁化の大きさと関連があることから、より大きな磁化を持つ材料が好ましい。そこで PdCo への Fe 添加により磁化を大きくすることを試みた。バルクの PdCoFe 合金を作成し、その磁化率と水素吸収特性を評価することで、磁性多層膜への適用可能性について検討した。

・三層膜の作成と磁気抵抗

多層膜による GMR 効果が観測できたのち、この GMR 効果の最適化を試みた。多層膜より作成が容易な三層膜 (PdCo/Cu/PdCo) を用いて、その構造 (膜厚、結晶化度、Co 濃度、等) の最適化を試みた。また水素吸収との関連についても調べた。

以上の研究、およびこれまでに行った PdCo の磁化の水素応答についての研究結果を通して、磁性多層膜の強磁性層である PdCo の水素吸収による磁気モーメント縮小と、GMR 効果との関連をしめした。

4. 研究成果

・装置の構築

本測定のため、測定雰囲気制御できる測定系を構築した。電磁石のホールピースの間に石英管の密封セルを配置し、セル内を任意のガスで通気できるようにした。通気するガスの量や濃度はマスフローコントローラにて管理した。セル中には、磁気抵抗及びホール電圧測定用端子を導入し、セル内のガスの均一化及び置換の加速を期待して、ガス導入口を試料近くに配置した。

本装置の評価として、PdCo 薄膜のホール効果測定を行った。PdCo 薄膜はその磁化に起因する異常ホール効果を示す。ホール電圧測定では、磁気履歴に相似な形状が得られ、水素導入とともに値が減少した。水素吸収により磁化が減少する PdCo の特徴を反映しており、過去の報告とも同じ傾向を示した。これより測定時の水素濃度制御が連続的に可能であることを確認した。

・多層膜の作成と磁場中電気抵抗測定

PdCo/Cu 多層膜を電子ビーム蒸着により作成した。蒸着した PdCo の組成は、 $Pd_{0.8}Co_{0.2}$ とした。石英基板上に、PdCo (2.0 nm) と Cu (1.5 nm) を交互に 5 層ずつ積層した多層膜を作成し、磁気抵抗を測定すると、磁場の増加に対し抵抗が減少したことから、水素影響を検討した。多層膜に対して 4.3 kOe の磁場を永久磁石により印加した場合と、磁場を印加しない場合において、 H_2 ガスを 4% 混合した N_2 ガスに曝した際の抵抗変化を図 1 に示す。縦軸は測定値から N_2 ガス中での抵抗値を引いた値を示した。100 sec において N_2 ガスから $N_2 + H_2$ 混合ガスに換えると、抵抗が上昇し一定値に達した。その飽和値は、無磁場に対して 4.3 kOe の磁場中のほうが小さくなった。PdCo が水素を吸収すると抵抗値が増加することから、全体の振る舞いは PdCo の水素吸収によると考えられる。また、PdCo の磁化に関連した抵抗変化が、水素吸収による磁化の減少で抑えられたことから、全体として無磁場の時と比べ変化が大きくなったと考えられた。

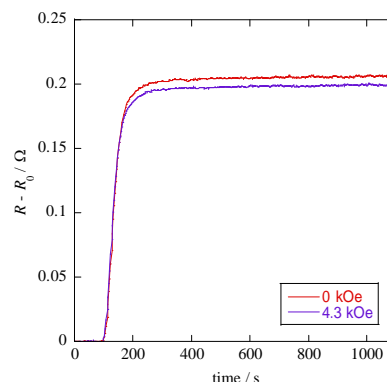


図1 (Cu1.5nm_Pd20%Co2nm)水素応答の磁場影響

・強磁性層の材料 (PdFe) の評価

PdCo/Cu 多層膜の磁気抵抗の水素に対する振る舞いは、予測した通りの結果となったが、その変化量が小さい。この変化を大きくするには、水素吸収量に対する磁化変化をより大きくすることが望ましい。そこで磁化の増加を狙い PdCoFe 合金の水素吸収特性と磁化特性について調べた。 $Pd_{0.9}(Co_{1-x}Fe_x)_{0.1}$ の組成について、 $x=0.25, 0.5, 1.0$ について水素吸収特性と磁化率変化の関係を調べた。水素吸収の圧力組成等温線 (図 2) より、プラトー圧は、 $x=0.25$ は PdCo とほぼ変わらないが、これ以上の Fe 添加では PdCo と比べ上昇した。つまり PdCo に Fe を添加すると、 H_2 濃度が同じ場合に吸収できる H_2 量が減少する。また室温での磁化率を PCT 曲線とともに測定した結果、測定した水素平衡圧力全体で Fe の添加量が多くなるにしたがい小さくなった。以上より PdCo への Fe 添加は、磁化の水素応答をより小さくすることとなり、材料としては不適であった。

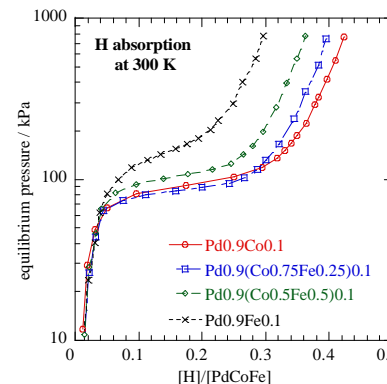


図2 $Pd_{0.9}(Co_{1-x}Fe_x)_{0.1}$ の水素吸収時の圧力組成等温線

・三層膜の作成と磁気抵抗

多層膜での磁場中電気抵抗での水素応答の違いは PdCo/Cu 界面での磁気散乱に起因した GMR 効果であると考えられる。界面での磁気散乱を確認するため、PdCo(5nm)/Cu(5nm)/PdCo(5nm)をいくつか異なる Co 濃度で石英基板上に作成し、その磁気抵抗を調べた。一例を図 3 に示す。磁場の極を変えて測定することで、PdCo の磁気ヒステリシスに起因した磁化変化に対応した左右対称の抵抗極大が表れており、これを界面での磁気散乱に伴う GMR 効果が表れているとみなした。この抵抗極大の値は、PdCo の Co 濃度が 30% より大きい場合に観測されたが、Co 濃度 30% 以上では、 H_2 をほとんど吸収せず、 H_2 による GMR 効果の変化、つまりは抵抗極大値の変化、は見られなかった。GMR 効果が観測できる Co 濃度では、X 線回折による回折ピークが見られ、膜の結晶化との相関が示唆されたことから、Co 濃度が 20-30% 程度の PdCo 薄膜の三層膜の基板に Al_2O_3 (0001) を用いて結晶化した膜を得ることができた。この膜の磁気抵抗では、図 3 に見られるような抵抗極大を示す GMR 効果が見られた。この三層膜に H_2 を晒すと、気相の H_2 濃度の増加に従い全体の抵抗値は増加するが、抵抗極大のピークの大きさは減少した。PdCo が水素を吸収することによる抵抗増加が起きる一方で、PdCo の磁化が減少することによる磁気散乱の減少が起こっていると考えられる。つまり、 H_2 により GMR 効果の大きさを制御できることを確かめた。

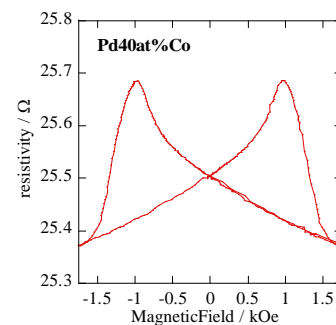


図3 PdCo(5nm)/Cu(5nm)/PdCo(5nm)/quartz の磁気抵抗

以上の結果より、結晶化した PdCo/Cu 多層膜を用いることで、巨大磁気抵抗効果を発現させ、さらには一定磁場のもとにおいて水素吸収による抵抗変化を増幅することが可能であることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akamaru Satoshi, Kimura Akihiro, Hara Masanori, Nishimura Katsuhiko, Abe Takayuki	4. 巻 484
2. 論文標題 Hydrogenation effect on magnetic properties of Pd-Co alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 8~13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2019.03.121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本晴也、赤丸悟士
2. 発表標題 Pd/PdCo及びCu/PdCo薄膜の異常ホール効果と水素応答
3. 学会等名 日本金属学会第166回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤丸悟士、山本晴也
2. 発表標題 強磁性Pd基合金薄膜のホール効果と水素検出素子への応用
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤丸悟士、山本晴也、鈴木佑弥、原正憲
2. 発表標題 PdCo薄膜の異常ホール効果とその水素応答
3. 学会等名 日本金属学会 2019年春季（第164回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木佑弥、山本晴也、赤丸悟士、原正憲
2. 発表標題 PdCo合金薄膜の水素吸収/放出時の電気抵抗変化に及ぼす磁場の影響
3. 学会等名 第163回 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本晴也、鈴木佑弥、赤丸悟士、原正憲
2. 発表標題 PdCo合金へのAgまたはFe添加による磁気特性の水素反応
3. 学会等名 第163回 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関