

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14137

研究課題名(和文)水素によるPd系合金薄膜の膜改質・磁気特性制御

研究課題名(英文) Film structure evolution and magnetic property improvement of Pd alloy film by hydrogen

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、水素によりパラジウム(Pd)系合金薄膜の膜改質・磁気特性制御を目指す取り組みであり、実験と理論の両側面から研究を実施した。その結果、薄膜の水素吸蔵特性は、膜中の応力・欠陥量と密接に関係しており、また、水素化-脱水素化過程を通して、薄膜の結晶性は向上すると判明した。更に、水素は、磁気異方性や磁歪などの磁気特性も制御でき得ると判り、また、その詳細調査を通して、本合金系における磁歪の起源を明らかにすることもできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素脆化に代表されるよう、水素は、従来、金属に対しては「有害」な元素であるとされてきた。しかし、薄膜状態の金属に対しては、必ずしも有害ではなく、寧ろ、膜中の欠陥量や応力、更には、磁気特性をも制御でき得る「有用」な元素であると判明した。水素は、軌道磁気モーメントに関連する磁気特性、即ち、磁気異方性や磁歪などに対して大きな影響力を有していた。これら知見は、水素社会の実現、並びに、金属薄膜の高性能/高機能化に役立つものである。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the hydrogen-induced film structure evolution and magnetic property enhancement in palladium (Pd)-based alloy films. The experimental and theoretical results revealed that the hydrogenation properties of the films are sensitive to the stress and defects in the films. Also, the crystallinity of the films can be improved by hydrogen absorption and subsequent desorption. Furthermore, magnetic properties, such as magnetic anisotropy and magnetostriction, of the films can be controlled by hydrogen. The detailed study revealed that the hydrogen affects the orbital magnetic moment of magnetized Pd, which is the origin of large magnetostriction in these alloys.

研究分野：薄膜工学

キーワード：水素吸蔵合金 磁性薄膜 パラジウム 磁歪 磁気異方性 応力 欠陥 磁気弾性効果

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

近年、情報通信技術 (ICT) や IoT 技術の発展に伴い、膨大なデータが日々生産されている。また、今後も「スマートシティ」や「Society 5.0」の始動と共に、データ量の増大が見込まれる。そのため、データを保存するハードディスクドライブ (HDD) や今後実用化が見込まれるスピントルク磁気メモリ (STT-MRAM) に代表される磁気記録装置の高密度化は急務である。垂直磁気記録方式は、高密度記録を可能にするものであるが、更なる発展に向け、より大きな垂直磁気異方性を有する薄膜が求められている。現在、磁性金属と白金族金属との規則化合金は、大きな結晶磁気異方性を有するので、最も期待されている材料である。しかし、薄膜作製直後のいわゆる as deposited 状態では、結晶性が悪く、また、規則化の程度も低く実用に耐えない。したがって、熱処理に代表される膜改質プロセスが必要となる。しかし、熱処理は高温を用いるため、熱応力による膜の多層構造の崩壊、膜剥離・ヒロック、基板反りなどの副作用をもたらす。よって、HDD や STT-MRAM への応用は非現実的である。そのため、熱処理に代わる新しい膜改質プロセスが求められている。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、こうした状況を鑑み、革新的な膜改質方法として“水素処理プロセス”を新しく提案することを目的とする。具体的には、パラジウム (Pd) と磁性金属 (M = 鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)) の合金を Pd-M として、次に示すプロセス

『 Pd-M 合金薄膜 水素化 水素化 Pd-M 合金薄膜 脱水素化 Pd-M 合金薄膜 』

により、Pd-M 合金薄膜を膜改質し、それにより良好な磁気特性を得ることを試みる。本プロセスの特徴は、室温で実施できるという点であり、従来法より優れている。更に、本プロセスで使用する水素は気相として導入可能であるため、既存の薄膜作製装置への適用が容易であり、膜改質プロセスの基盤的技術に成り得ると考えられる。

(2) 上に記載したプロセスの実現に向け、Pd-M 合金薄膜の磁気特性、特に、磁気異方性やその起源、並びに、磁歪定数などについて詳細に調査することも本研究の目的とする。これは、どの程度の結晶性やどのような応力状態にすれば垂直磁気異方性が得られるのか、また、表面界の効果はどのくらいであるのかなど情報が不足しているためである。また、膜中の応力や欠陥量は、水素吸蔵特性に大きな影響力を有していると知られているため、定量的にこれらを評価し、最適な水素処理プロセスに向けて、最低限必要となる要件や、水素処理に適する膜構造なども明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 水素処理プロセスによる Pd-M 合金薄膜の膜改質・磁気特性制御の実証に先立ち、Pd-M 合金薄膜の磁気特性、例えば、磁気異方性や磁歪定数などについて、また、表面界の効果や膜中の応力・欠陥量がそれら磁気特性に与える影響について調査し、磁気異方性の起源を明らかにする。薄膜の水素吸蔵特性についても、同様に詳細を調査し、水素処理プロセスが実施可能な合金組成の範囲やその他必要条件などを明らかにする。なお、膜中の応力・欠陥量を定量的に評価するために、X線回折法の応用手法であり、信頼性が高いと知られている X線応力測定法、並びに、Williamson-Hall 法を用いる。

(2) 次に、水素処理プロセスによる Pd-M 合金薄膜の膜改質・磁気特性制御を実証するべく、先の(1)にて事前に調査しておいた最適な合金組成や膜構造、水素処理条件の下で実験を行う。その際、水素処理前後での諸特性の比較に加え、その場測定技術により、薄膜の水素吸蔵量と磁気特性の関係性などの詳細をその場観察する。これらを通して、水素処理の効果を比較可能な形で定量的に評価する。

(3) 更に、Pd-M 合金、並びに、その水素化物の電子状態計算を、Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) 法により行い、上記の(1)と(2)で得られた実験結果との比較を通して、水素処理プロセスによる Pd-M 合金薄膜の磁気特性制御のメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) Pd-M 合金薄膜の磁気特性を調査したところ、本合金系における磁気異方性の主たる起源は、表面効果と磁気弾性効果 (逆磁歪効果) の2つであると判明した。磁気異方性エネルギーの観点から、その大小関係を定量的に評価したところ、膜厚: 数十 nm 程度、かつ、膜中応力: GPa 程度の条件では、磁気弾性効果 >> 表面効果であった。そして、表面界効果を除去した磁気異方性エネルギーは、膜中の応力に対し線形関係を示した (図 1)。傾きから磁歪定数を算出したところ、大きな負の値であり、既報のバルク値とおおむね一致することを確認した。したがって、磁気弾性効果が優位となる条件下においては、膜中応力により磁気異方性を完全にコントロールすることが可能である、特に、磁歪定数が負であるため、引張応力の時に垂直磁気異方性が得られると判明した。したがって、水素化により一旦、格子膨張させ、その後、脱水素化により格子収縮

させることで引張応力を導入し、それにより、垂直磁気異方性を発現させることができる、即ち、水素処理による磁気特性制御は可能と判明した。更に、膜中の欠陥量が磁気特性に与える影響を調査したところ、飽和磁化は、欠陥量に対し負の線形関係を示すと判明した。次に、Pd-M 合金薄膜の水素吸蔵特性を調査したところ、膜中の応力は、金属格子中における水素の安定性を決定し、水素は、引張応力時に、格子中でより安定化されると判明した。また、膜中の欠陥量は、少ないほど、水素吸蔵は抑制されると明らかになった。そのため、成膜時に導入される膜中の欠陥量の制御が、水素処理プロセスの成否を決める重要な因子であると判った（図2）。

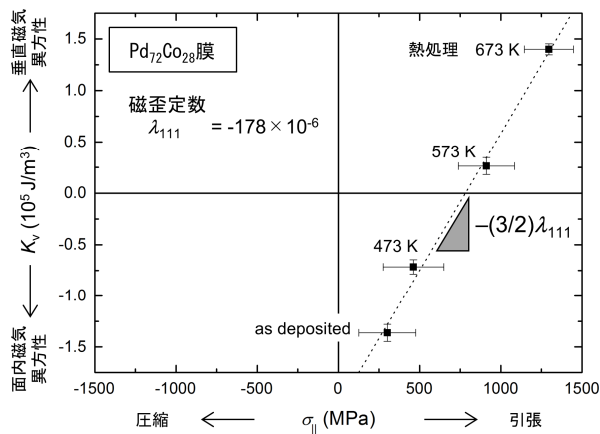


図1 Pd-Co 合金薄膜中の応力($\sigma_{||}$)と磁気異方性エネルギー(K_u)の関係(参考文献)

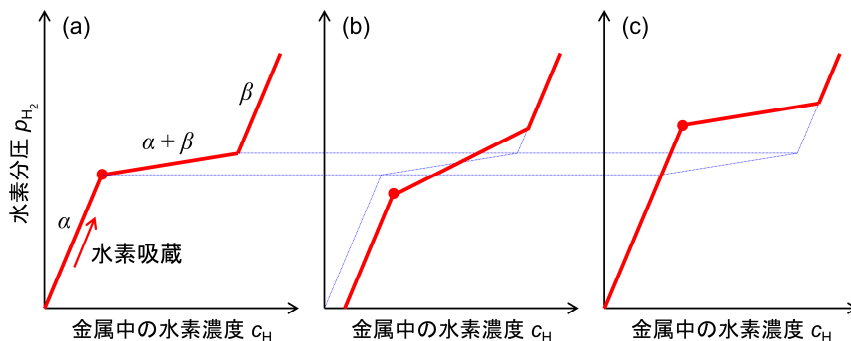


図2 Pd-Co 合金薄膜中の応力と欠陥量が水素吸蔵特性に与える影響(参考文献)

(a) 初期状態、(b) 引張応力、(c) 欠陥量減少

(2) 水素による Pd-M 合金薄膜の膜改質・磁気特性制御を実証するべく、Pd-M 薄膜を実際に水素化・脱水素化させたところ、水素化に伴う膨張により薄膜は基板から剥離してしまう傾向にあると判明した。そのため、薄膜の基板密着性を高めるべく薄膜/基板間へ下地層を導入し、更に、必要以上の水素吸収を抑制するために合金組成の最適化を行った。その結果、剥離せずに水素処理できる条件の探索に成功し、水素処理前後での諸特性を比較した。また、その場測定法により、水素による磁気特性の変化を、詳細に調査した(図3)。水素は、特に、磁気異方性に対して大きな影響力を有していた。それ故に、磁気異方性に関連する透磁率や異方性磁気抵抗効果などの諸特性も、水素の影響を大きく受けると判明した。これらは、当初、水素化により誘起される応力によるものと考えていたが、詳細に異方性エネルギーを見積もったところ、それだけでは、観察された変化の全てを説明できないと分った。したがって、水素は、応力のみならず、欠陥や後に述べる電子状態変化により、磁気特性を変化させていた。したがって、水素処理プロセスの詳細は、膜中の応力・欠陥量、薄膜の水素吸蔵特性・電子状態などが絡み合っており非常に複雑であると分った。しかしながら、水素による Pd-M 合金薄膜の膜改質・磁気特性制御は可能であり、特に、磁気異方性などを制御可能と判明した。

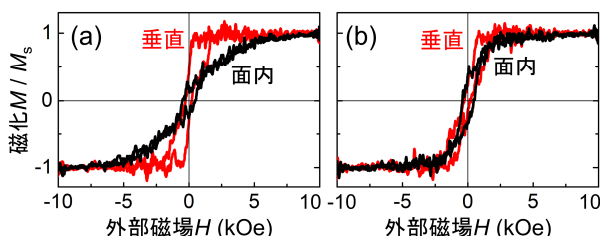


図3 水素による Pd-Co 合金薄膜の磁気特性の変化(参考文献)

(a) 真空中、(b) 水素中

(3) KKR-CPA 法による電子状態計算の結果、Pd-M 合金 (M = Co, Ni) においては、単体 (純金属) では磁化しない Pd が合金化により異常磁化しており、そして、Pd の 4d 電子と M の 3d 電子とが軌道磁気モーメントを介して擬双極子相互作用していると判明した。この相互作用は、大きな磁気弾性結合を誘起し、その結果、(1)において確認されたような大きな磁歪定数へ至っていると明らかとなった。これが、膜中の応力により磁気異方性を制御でき得る原因であった。また、水素化後の電子状態との比較から、水素は、Pd の異常磁化を低下させる方向の元素であると判明し、この低下が擬双極子相互作用の抑制、更には、磁歪定数や磁気異方性の低減へと至るものと考えられる。したがって、水素は、水素固溶による電子状態変化 (以下、直接的効果と呼ぶことにする) と、並びに、固溶や脱離する際に生じる応力や欠陥などによる効果 (以下、間接的効果) これら 2 つの直接的/間接的効果によって、薄膜の磁気特性を変化させていると判明した。

(4) 本研究を通して、超高真空中での使用に適し、かつ、冷却装置が不要となる自然冷却式マグネトロンスパッタガンを考案するに至った (図 4)。本スパッタガンは、冷却装置や冷媒配管が不要のため、スパッタ成膜装置の設計自由度を高める技術である。その他、合金薄膜の組成と膜中の応力とを簡便に推定する X 線応力測定手法も発明した。本方法は、組成測定が困難な極薄膜において威力を発揮する手法であり、現在、解析ソフトへの実装を検討している。

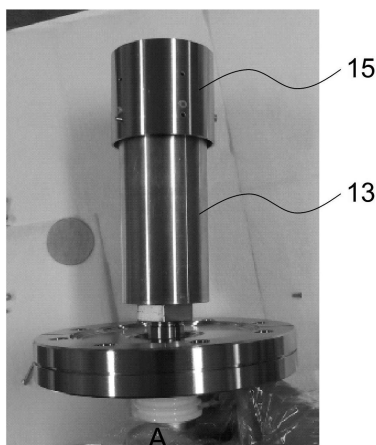


図 4 考案した自然冷却式マグネトロンスパッタガン (参考文献)

<引用文献>

Takashi Harumoto, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Controllable magnetic anisotropy and magnetostriction constant in palladium cobalt alloy films: Effects of composition, thickness, and stress, Journal of Applied Physics, vol. 126, 2019, 83906. (selected as Editor's pick articles)

Takashi Harumoto, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Effects of stress and defects on hydrogenation and magnetic properties in (111) fiber-textured palladium cobalt alloy films, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, 2020, 11662-11674.

Takashi Harumoto, Yoshio Nakamura, Ji Shi, Correlation among hydrogenation, magnetoelastic coupling, magnetic anisotropy, and magnetoresistance in magnetostrictive, hydrogen-absorbing palladium-cobalt alloy films for hydrogen sensing, International Journal of Hydrogen Energy, submitted.

春本高志、史蹟、中村吉男、マグネトロンスパッタガン及びマグネトロンスパッタ薄膜作製装置、特願 2018-50765.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Harumoto Takashi, Shi Ji, Nakamura Yoshio	4. 巻 45
2. 論文標題 Effects of stress and defects on hydrogenation and magnetic properties in (111) fiber-textured palladium cobalt alloy films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 11662 ~ 11674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.02.118	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 -
1. 著者名 Harumoto Takashi, Shi Ji, Nakamura Yoshio	4. 巻 61
2. 論文標題 Self-Consistent Diffraction Stress Analysis Method for Estimating Stress, Strain-Free Lattice Parameter and Composition of Solid Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1922 ~ 1929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Harumoto Takashi, Shi Ji, Nakamura Yoshio, Takahashi Akira	4. 巻 118
2. 論文標題 Origin of large magnetostriction in palladium cobalt and palladium nickel alloys: Strong pseudo-dipole interactions between palladium-cobalt and palladium-nickel atomic pairs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 102401 ~ 102401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0038011	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 -
1. 著者名 Takashi Harumoto, Ji Shi, Yoshio Nakamura	4. 巻 126
2. 論文標題 Controllable magnetic anisotropy and magnetostriction constant in palladium cobalt alloy films: Effects of composition, thickness, and stress	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 83906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5111649	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 -

1. 著者名 春本高志	4. 巻 57
2. 論文標題 薄膜における水素化過程と水素による膜改質	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 までりあ	6. 最初と最後の頁 387-391
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.57.387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計10件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Kawakami Monji, Harumoto Takashi, Nakamura Yoshio, Shi Ji
2. 発表標題 Enhanced alloying of Co/Pd bilayer films by hydrogen-induced diffusion promotion
3. 学会等名 31th Symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春本高志、史蹟、中村吉男
2. 発表標題 薄膜中の欠陥量が水素吸蔵特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春本高志
2. 発表標題 冷却水を必要としないマグネトロンスパッタカソード
3. 学会等名 JST新技術説明会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春本高志、史蹟、中村吉男
2. 発表標題 セルフコンシステントX線応力測定法による合金薄膜の応力・組成同時解析
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Harumoto, Ji Shi, Yoshio Nakamura
2. 発表標題 Stress-controlled magnetic anisotropy in palladium cobalt alloy films
3. 学会等名 31st Symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春本高志、史蹟、中村吉男
2. 発表標題 冷却装置不要の自然冷却式マグネトロンスパッタガンの開発
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春本高志、史蹟、中村吉男
2. 発表標題 薄膜水素化物形成に及ぼす真空熱処理の効果
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Harumoto, Ji Shi and Yoshio Nakamura
2. 発表標題 Film structure evolution during cyclic hydrogen loading on Palladium thin films
3. 学会等名 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春本高志、中村吉男、史蹟
2. 発表標題 PdCo合金薄膜の磁気特性：磁歪の逆効果による垂直磁気異方性誘起
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春本高志
2. 発表標題 薄膜における水素化：異方的格子膨張と膜中圧縮応力
3. 学会等名 日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会第5回
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 X線回折装置による格子面間隔の測定結果を解析する方法、装置およびプログラム	発明者 春本高志、史蹟、中村吉男	権利者 東京工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、2020-046321	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------