

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K04152

研究課題名（和文）水素による磁気相関の可逆スイッチングに立脚した新奇スピントロニクス素子の実証

研究課題名（英文）Development of switchable spintronics device based on the change in the magnetic exchange interaction by hydrogen gas

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水素吸蔵合金であるVを非磁性層に用いたFe/V磁性多層膜を作成し、その磁気抵抗の水素濃度依存性を調べた。V層1.8 nmのFe/V多層膜では、窒素雰囲気下では磁気抵抗に巨大磁気抵抗効果が見られた。一方で窒素-水素混合ガスの下では、巨大磁気抵抗効果が水素濃度に対して急激に減少し、水素濃度4%程度で消失した。V膜厚を2.4nmに変えると、窒素雰囲気下では巨大磁気抵抗効果は見られないが、水素濃度0.2%程度で巨大磁気抵抗効果が表れた。これらの振る舞いは、V層が水素化した際の電子構造の変化が主に影響していることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性多層膜への水素導入による物性制御は、水素センサや水素によるスイッチングの素子としての利用が期待できる。しかし、これまで水素吸蔵合金の電磁気特性や水素吸収放出を利用したデバイス構築といった研究報告例は少ない。水素吸収と物性変化の相関関係とその原因を調べることは水素吸蔵合金の学理を追求するのに重要であり、また上記したセンサやスイッチング阻止の開発につながると考えている。

研究成果の概要（英文）：The magnetic multilayer using nonmagnetic hydrogen absorbing metal was constructed and its magnetoresistance under various nitrogen and hydrogen gas mixture were investigated. The Fe/V multilayer with V thickness of 1.8 nm showed a giant magnetoresistance under the nitrogen atmosphere, while the giant magnetoresistance decreased with increasing hydrogen concentration in nitrogen atmosphere. The Fe/V multilayer with V thickness of 2.4 nm under nitrogen atmosphere did not show the giant magnetoresistance, which appeared under hydrogen concentration above 0.2%. It was concluded that this behavior was related to the difference in the electronic structure between V metal and V hydride.

研究分野：材料科学

キーワード：磁性多層膜 水素 磁気抵抗 水素化物

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

数ナノメートルオーダーの強磁性薄膜と非磁性薄膜を交互に積層した磁性多層膜において、磁場印加により電気抵抗率が100%以上も減少する巨大磁気抵抗(GMR)効果をはじめとした、スピンと電気伝導とが強く関連するスピントロニクスに関する研究開発が盛んにおこなわれている。スピントロニクスでは、外部パラメータによる強磁性層のスピン制御が重要であり、過去には磁場制御が主であったが、近年は他の外部因子(機械的、熱的、電氣的、etc)によるスピン制御が可能となっており、より多様な研究が展開されている。

磁性多層膜に見られるGMR効果の発現には、非磁性層を挟んで隣り合う強磁性層間のスピンの働く交換相互作用の制御、そして非磁性/強磁性界面での電子散乱の大きさが重要となる。交換相互作用は非磁性層の厚さに強く依存し、膜厚により強磁性相関と反強磁性相関が交互に現れることがよく知られている。一方界面での電子散乱は、強磁性層の磁気特性(磁化の大きさ、磁気異方性、etc)や非磁性層と強磁性層の電子構造の整合性が重要となる。

膜厚や電子構造を任意に操作可能な材料として、水素吸蔵合金に着目した。水素吸蔵合金は、合金中に多量の水素を可逆的に吸蔵・放出可能な材料であり、その水素吸蔵に伴い結晶格子が膨張する。つまり、非磁性層に水素吸蔵合金を用いることで水素により交換相互作用が制御できる。言い換えれば、水素により反強磁性—強磁性相関を可逆スイッチングできる。実際、1997年にFe/Nb多層膜を用い、Nbの水素吸収により交換相互作用が反強磁性的から強磁性的に変化することが示された[1]。水素吸蔵合金の利用は2000年前後にいくつか報告されているが[2]、水素による交換相互作用の制御とGMRの関係を調査した報告はない。

磁気交換相互作用が制御できれば、非磁性層に水素吸蔵合金を用いた磁性多層膜に現れるGMR効果についても水素吸収・放出によるコントロールが可能ではないかと考えた。GMRの発現には電子構造の調整も重要であり、水素吸蔵合金の材料選択や合金化により強磁性層に影響を与えずに対応できる。更には合金中の水素量コントロールによっても電子構造制御が可能である。吸収された水素は電子ドナーの役割を果たし、結果任意にフェルミレベルをコントロールできるからである。つまり、水素吸蔵合金と強磁性層の組み合わせの探索により、磁性多層膜にGMR効果を発現させることは十分期待でき、さらにGMR効果を水素により制御可能なことが示唆される。これは、水素吸収放出により可逆的に電気抵抗が大きく変化する、つまり水素による可逆スイッチングが可能な素子の構築につながる。

2. 研究の目的

本研究では、「非磁性層に水素吸蔵合金を用いた磁性多層膜の構築と、水素吸収放出による電気抵抗の可逆スイッチングの実証」を目的とする。磁性多層膜において、磁氣的交換相互作用の制御と、界面での電子散乱増大を目指した電子構造の調整を、水素吸蔵合金により行う。

3. 研究の方法

上記の目的に対する検証のため、本研究では、強磁性層の磁化の平行—反平行の水素制御の実証、および材料構造の最適化を行った。詳細を以下に示した。

I) 磁気相関制御のために非磁性層に水素吸蔵合金を利用した磁性多層膜の構築

強磁性層としてFe、水素吸蔵合金を利用する非磁性層としてVを用いた多層膜を構築した。多層膜の製膜には電子ビーム蒸着装置を用いた。またスピンバルブ素子として利用するための反強磁性層としてNiOを検討した。NiOの製膜にはスパッタリング装置を用いた。構築した磁性多層膜および薄膜は、X線回折法及びX線反射法による構造解析を行った。

II) 磁性多層膜への水素暴露に伴う磁気抵抗の変化とその材料構造依存

作成した素子は既設の磁場中電気抵抗測定装置で、電気抵抗の水素濃度依存性、磁気抵抗及びその水素暴露下での変化を詳細に調べた。また、水素暴露のON/OFFによる繰返し特性を調べ、実際に水素によるスイッチング素子としての機能を果たせるかを検証した。これらの結果からGMRが水素吸収放出により制御可能か、また非磁性層の水素吸収による膜厚変化とGMRの大きさの関連から水素によるGMR制御の要因を考察した。

4. 研究成果

申請より文献調査を進めた結果、Fe/Nb多層膜より格子の整合性が良く、Fe層間の磁氣的交換相互作用および巨大磁気抵抗効果の発現が確認されているFe/V多層膜[3]を対象として進めることとした。

初めに、基板の選択を行うため、quartz、Al₂O₃(0001)、MgO(100)の三種を選び、それぞれにFe(0.8 nm)/V(1.8 nm)/Fe(0.8 nm)/V(1.8 nm)/Fe(0.8 nm)/Pd(2.0 nm)といった3枚のFe層がV層を挟んだ多層膜を作成した。なお最表面に蒸着したPd層は、表面でのH₂分子解離触媒及び表面酸化防止膜としての機能を果たしている。X線回折にて結晶構造を確認すると、MgO基板上に作成したFe/V多層膜では体心立方格子の(020)に起因する回折ピークが僅かに見られた、一方でAl₂O₃およびquartz基板上に作成したFe/V多層膜では、多層膜に起因するとみられる回折ピーク

クは確認できなかった。作成した試料の磁気抵抗を N_2 雰囲気下で測定した結果を図 1 に示す。MgO 基板の Fe/V 多層膜では、 ± 150 mT 程度の範囲において比抵抗が明確に大きくなっており、Fe 層の磁化方向に由来する GMR 効果が見られた。一方 Al_2O_3 基板や quartz 基板の Fe/V 多層膜では、 ± 30 mT 付近の比抵抗が僅かに大きくなった。磁場の掃引方向に対してヒステリシスを示すことから、これらの多層膜では、Fe 層の間の磁気相関が弱く Fe 層全体の磁化に対応した磁気抵抗が見られると考えられる。結果、本研究では目的となる GMR 効果が明瞭に確認できる MgO 基板を使用することとした。

MgO 基板上的 Fe/V 多層膜について、電気抵抗の気相 H_2 濃度依存性を図 2 に示す。25 nm 程度の V 薄膜の H_2 濃度依存性を合わせて示した。Fe/V 薄膜の電気抵抗は水素濃度 0% から 0.2% の変化で大きく増加し、 H_2 を 10% まで徐々に増加させるに従い緩やかに増加した。水素吸収過程での電気抵抗変化を見ると、極低 H_2 濃度での電気抵抗も単調増加であることが示唆された。一方、V 薄膜単体では低濃度側で最大を示した後、 H_2 濃度増加に従い緩やかに減少した。この振る舞いの違いは V 層の薄膜化により水素化物相形成に必要な H_2 平衡圧が高圧力側にシフトした結果であると考えている。過去の報告[4]では、V 層厚さが 2.1 nm の Fe/V 多層膜では、4 nm 以上の厚さの V 層と比べ、水素化物形成の H_2 平衡圧が高くなり、電気抵抗の H_2 濃度依存性に極小点が見られなくなった、とある。電気抵抗測定に用いた Fe/V 多層膜の V 厚さは 1.8 nm であり、 H_2 濃度増加に伴う抵抗変化の傾向は、過去の報告と一致する。また、電気抵抗測定の H_2 濃度依存性より V 水素化物の組成を推量した。25 nm の V 単層膜がバルクの V 金属と同じ水素化挙動を示すと仮定すると、V 単層膜での極低 H_2 濃度に見られる抵抗値の極大は V-H 相図でのスピノーダル線に対応し、 H_2 濃度が高い側の極小点は V 層が完全に水素化物となった組成に対応すると考えられる。より H_2 高濃度側のもう一つの極大は、 $VH_{0.5}$ が形成される H_2 濃度であると考えられる。これらの点と、V 層の薄膜化による H_2 平衡圧の上昇を合わせると、今回作成した Fe/V 多層膜の水素化では、スピノーダル分解を起こす領域が狭いあるいは消失しており、また電気抵抗の変曲点となる H_2 濃度 0.2-0.5% で $VH_{0.5}$ が形成されていると考えられる。

磁気抵抗の H_2 濃度依存性を図 3 に示す。 H_2 濃度 0% で見られた ± 200 mT で見られる抵抗増大を特徴とする GMR 効果は、 H_2 濃度を 0.2% とすると大きく縮小する。より H_2 濃度を高くするに伴い GMR 効果による抵抗増大は小さくなり、 H_2 濃度 4% 以上で完全に消失した。この H_2 濃度に対する GMR 効果の変化は H_2 濃度に対して可逆であった、つまり V 層の水素化が磁気抵抗変化の要因であると分かった。GMR 効果の大きさが変化する要因として、V 水素化による V 層の膜厚増加と V 金属と V 水素化物の電子構造の違い、の 2 点が考えられる。二つの要因のどちらが大きく影響しているかを検討するため、V 層の膜厚を 1.2 nm、1.5 nm、1.6 nm、2.4 nm とした Fe/V 多層膜をそれぞれ作成し、その磁気抵抗の H_2 濃度依存性を調べた。V 層 1.2 nm 及び 1.5 nm の Fe/V 多層膜では、 H_2 濃度 0% でも GMR 効果は見られず、 H_2 濃度 10% でも同様に GMR 効果は見られなかった。V 層 1.6 nm の Fe/V 多層膜は、V 層 1.8 nm と同様に、 H_2 濃度 0% では磁気抵抗の増大が見られたが、 H_2 濃度を高くしていくと、磁気抵抗変化は消失した。V 層 2.4 nm の Fe/V 多層膜では、 H_2 濃度 0% では GMR 効果は見られないが、 H_2 濃度 0.1% 程度で磁気抵抗の増大が見られ

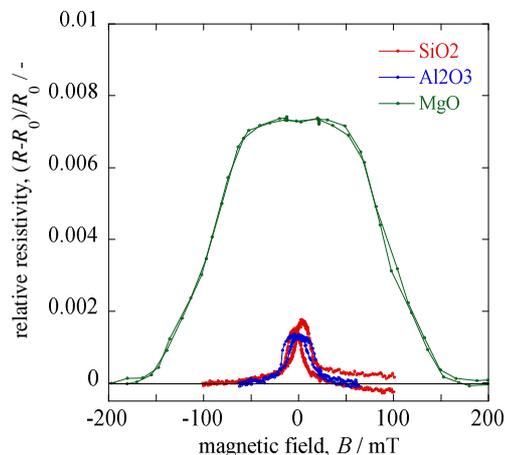


図 1 異なる基板 (SiO_2 (赤)、 Al_2O_3 (青)、MgO(緑)) 上に作成した Fe/V 多層膜の磁気抵抗

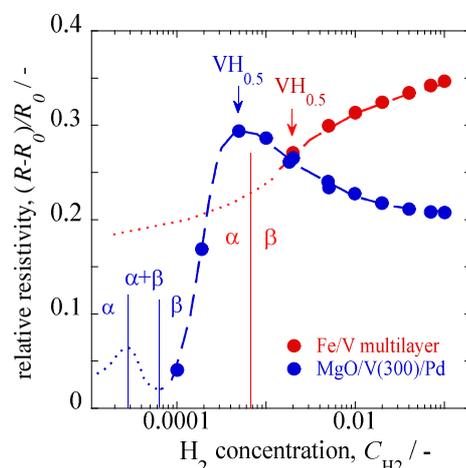


図 2 Fe/V 多層膜(赤)および V 単層膜(青)の電気抵抗の水素濃度依存性、点線は水素吸収過程の電気抵抗変化より推測される変化を示す

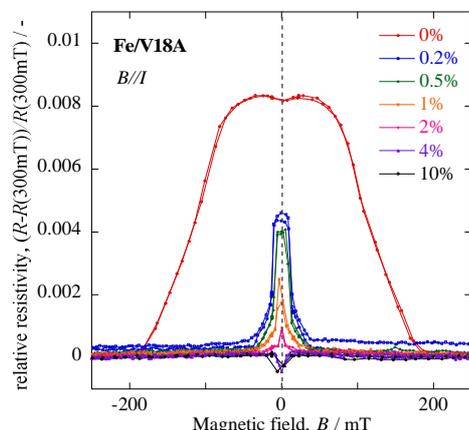


図 3 Fe/V(1.8nm)多層膜の磁気抵抗の水素濃度依存性

るようになり、 H_2 濃度 10%では再び磁気抵抗の増大は見られなくなった。 H_2 濃度から考えると、この V 層 2.4 nm では V 水素化物を形成することで GMR 効果が見られるようになった、つまり水素により GMR 効果を誘起できた、といえる。これら H_2 による GMR 変化の可逆性を検討したところ、水素吸収放出のヒステリシスが見られた、つまり V 膜中の水素濃度に対して可逆性があることが知られた。GMR 効果の大きさと V 膜厚の関係を図 4 に示す。図 4 には過去の論文[3]より読み取った Fe 層間の交換相互作用の大きさを合わせて示した。これを見ると、GMR 効果が表れる V 層厚さは交換相互作用係数が負となる V 層厚さと重なる、つまり H_2 濃度 0%での GMR 効果の大きさは V 層の厚さで説明できる。一方で、V 水素化物を形成する領域では GMR 効果の大きさは V 水素化物層の厚さで説明できず、磁気交換相互作用の周期を変えることで説明が可能であった。つまり V 水素化により発現した GMR 効果は、V 層の厚さの変化によって交換相互作用が変化することよりも、V 水素化物の電子構造が V 金属と比べ異なることで交換相互作用変化の周期が変わったことが主に影響している、といえる。

スピナル形成に必要な反強磁性層として、スパッタリング法による NiO の作成を試みた。ターゲットに NiO、あるいは Ni 金属を用いて反応性スパッタリングによる薄膜調製を試みたが、X 線回折からは回折ピークは得られなかった。空気中での加熱を行うことで NiO への結晶化が見られたことから、今回調製した NiO 薄膜は O が欠損したアモルファスであると推察された。ただし加熱による結晶化で、表面の凹凸も大きくなっていった。今回は、表面には H_2 吸収のための Pd が必要であることから、反強磁性層である NiO は多層膜の下側に作らなくてはならないが、凹凸が大きいと多層膜がうまく形成できない懸念があり、またアモルファス NiO では反強磁性層として機能しないと考えられる。結局、NiO を用いたスピナル構造の形成は断念した。

本研究のまとめとして、 H_2 導入により GMR 効果が発現する Fe/V 多層膜を見出し、GMR 効果発現の起源が V および V 水素化物の電子構造変化に起因することを示した。これより、水素吸収時の抵抗変化を増幅することが可能であることを示した。ただし、この増幅効果は巨大磁気抵抗効果の大きさに依存し、Fe/V 多層膜の場合はせいぜい 1%程度しかない。今後より大きな巨大磁気抵抗効果を示すような水素吸蔵合金を利用した磁性多層膜の探索を行うことで、実用可能なデバイス構築につながると考えられる。

参考文献

- [1] F. Klöse et al., Physical Review Letters 78 (1997) 1150.
- [2] Y. Kamada et al., Transactions of the Magnetics Society of Japan 29 (2002) 69.
- [3] A. Broddefalk et al., Physical Review B 65 (2002) 214430.
- [4] W. Huang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 11609.

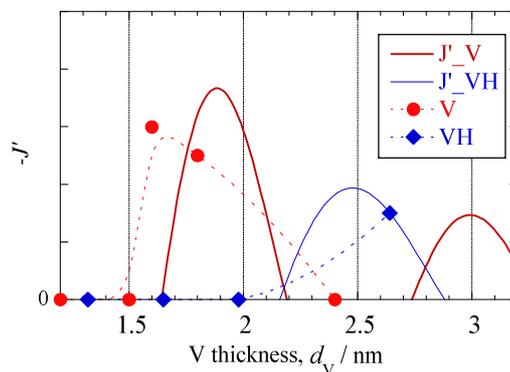


図 4 V 層の厚さが異なる Fe/V 多層膜について水素化前(赤)および水素化後(青)の磁気抵抗の大きさの V 層膜厚依存性。赤の実線は過去の報告より得た交換相互作用の大きさ、青は今回の実験より推察した V 水素化物での交換相互作用の大きさを示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akamaru Satoshi, Godo Naoki, Koshimoto Sakie	4. 巻 13
2. 論文標題 Magnetoresistance in Pd-Co/Cu/Pd-Co trilayer under hydrogen-nitrogen gas mixture	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095119-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0161802	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 S. Akamaru, H. Yamamoto, M. Hara	4. 巻 47
2. 論文標題 Anomalous Hall effect of PdCo alloy thin films to detect low hydrogen concentration in air	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 7491-7498
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2021.12.085	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 赤丸 悟士、三宅 恭右
2. 発表標題 Fe/V多層膜の電気抵抗に対するV膜水素化の影響
3. 学会等名 日本金属学会2024春期（第174回講演大会）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 赤丸 悟士、神門 直樹、越元 咲江
2. 発表標題 PdCo/Cu/PdCo薄膜の水素混合気体中での磁気抵抗
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演（第171回）大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三宅 恭右、赤丸 悟士
2. 発表標題 水素-窒素混合ガス雰囲気下でのFe/V多層膜の磁気抵抗
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023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
---------	---------