水素雰囲気中の Pd/Co/Pd 三層膜の磁気特性

Magnetic Properties of Pd/Co/Pd Trilayers in Hydrogen Gas Atmosphere

岡本 聡・西山 勝哉・北上 修・島田 寛

東北大学科学計測研究所、宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

S. Okamoto, K. Nishiyama, O. Kitakami and Y. Shimada

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577

(2000 年 10 月 3 日受理、2001 年 1 月 24 日採録)

We studied the effect of hydrogenation on the magnetic properties of Pd/Co/Pd (111) trilayers. Hydrogen gas pressure P_H was varied from 1.3 to 3 atm. In this range of P_H , the Pd layer transformed to the β Pd-H phase. Induced magnetization at the interface of Co and Pd decreased in a hydrogen gas atmosphere, but its value did not reach zero. This means that the magnetic polarization of β Pd-H at the interface of Co remains. The perpendicular magnetic anisotropy is enhanced at $P_H = 1.3$ atm due to the large increase in magnetic surface anisotropy of Co. Sequential increase of P_H led to a monotonic decrease in magnetic anisotropy.

Key words: hydrogenation, lattice expansion, magnetic anisotropy, ultra-thin film, Co/Pd

1. はじめに

ある種の遷移金属や合金は多量の水素を固溶し、その物性を大きく変化させることが知られている。水素化に伴い、数パーセントにも及ぶ大きな格子膨張が引き起こされ、また水素—金属原子間での電荷移動により電子状態そのものも変化する。このような効果を用いて磁性を制御しようとする試みが近年いくつかなされており、界面磁性の変化 (Pd/Ni 微粒子)¹⁾、層間結合 (Fe/V 多層膜)²⁾、伝導特性の変化 (Co/La 多層膜)³⁾、Curie 温度の変化 (LaFeSi 合金)⁴⁾ などが報告されている。

超薄膜の磁性は表面構造、歪み、界面元素による近接効果などに敏感なため、磁性超薄膜と水素吸蔵金属とを組合せることにより、水素化に伴う様々な変化を強く反映し、従来予想されなかったような磁気特性発現が期待できる。

本研究では、水素吸蔵金属と磁性超薄膜からなる最も単純な系として Pd/Co/Pd 三層膜を選び、水素化の影響について検討を行った。Pd は室温で大量の水素を固溶し、バルク状態では原子数比 x ($= H/Pd$) ≥ 0.6 で β 単相となる。それに伴い、格子膨張は最大で 5% ($x=1$) にも達し、その場合の磁化率は x の増加にしたがって減少し、 β 単相状態 ($x \geq 0.6$) でゼロとなることが知られている。⁵⁾ しかしながら、 β 単相状態となる x は試料状態に依存し、超微粒子や薄膜などでは $x \approx 0.5 \sim 0.4$ にまで低下することが報告されている。^{1,6)} 一方、Pd/Co 界面では、強磁性 Co による近接効果をうけて界面 Pd に磁気分極が引き起こされ、膜面垂直方向に強い磁気異方性 (表面磁気異方性) が誘起される。⁷⁾ 本論文では、水

素化による Pd の格子膨張ならびに磁化率の低下が Co 超薄膜の磁性にどのような影響を及ぼすのかについて、水素雰囲気中での磁化ならびに磁気異方性測定を行い検討した結果について報告する。

2. 実験方法

試料は HF 処理した Si (100) 基板上に室温にてスパッタビーム法を用いて作製した。⁸⁾ 試料構成は Pd (50 Å) / Co (d Å) / Pd (200 Å) である。Co および Pd の堆積速度はそれぞれ 3 Å/min, 26 Å/min である。試料は非常に強い (111) 配向膜であることを X 線回折および反射型高エネルギー電子線回折 (RHEED) により確認している。磁化は最大印加磁場 15 kOe で振動試料型磁力計 (VSM) により測定し、磁気異方性は Purcell ら⁹⁾ と同様の光学配置を用いた磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 測定により得られた磁化曲線を一般化した Sucksmith-Tompson の方法¹⁰⁾ を用いて評価した。MOKE 測定時の最大印加磁場は 7.8 kOe である。電気抵抗は四端子法により測定した。磁化、磁気異方性および電気抵抗はいずれも水素雰囲気中にて室温で測定を行った。試料は石英管中に入れてロータリーポンプで内部を真空引きし、水素導入前の各値を測定した後、水素を 1.3 ~ 3 atm の圧力範囲で導入した。所定の水素圧力 P_H に保ち 30 分以上経過した後各測定を行い、連続的に $P_H = 3$ atm まで加圧した後、再び真空引きを行い測定を行った。磁化測定に関しては $P_H = 2$ atm 一定の下で測定を行った。構造解析は水素雰囲気中で行うことが出来なかったため、X 線回折により水素導入前と導入後についてのみ行った。

3. 実験結果

3-1. 電気抵抗

Pd の水素化の様子を電気抵抗を用いて評価した。比較のために三層膜試料と全 Pd 膜厚が等しい Pd 単層膜 (250 Å) を作製し、同様に評価した結果を Fig. 1 (a) に示す。縦軸は水素導入前の値で規格化 ($R/R(P_H=0 \text{ atm})$) している。両者はほぼ同様の傾向を示し、 $P_H = 1.3$ atm の時点で電気抵抗は導入前に比べて著しく増加し、その後は P_H の増加に対しほぼ一定値をとっており、飽和しているように見える。このことから本研究での P_H 範囲では、全領域にて Pd は水素化しており β 単相状態になっていると判断できる。水素化後、真空引きすることにより電気抵抗は再び減少し、水素化前に近い値に戻ることから、水素は速やかに脱離している。 β 相領

Fig. 1 Normalized resistance of Pd/Co/Pd and Pd films: (a) as a function of P_H and (b) $\log P_H$. In (a) and (b), the values are normalized by $R(P_H = 0)$ and $R(P_H = 1.3)$, respectively. Open circle and triangle indicate values before hydrogenation and after dehydrogenation.

域での水素濃度は $\log P_H$ に比例することが報告されており、¹⁾ Fig. 1 (b) に水素雰囲気中での電気抵抗の変化を $\log P_H$ に対して示す。縦軸は $(R/R(P_H = 1.3 \text{ atm}))$ である。三層膜試料ならびに単層膜試料とともに同一直線上にあり、最大で 0.3 % の増加が見られている。本結果からだけでは実際の水素濃度は不明であるが、この領域において水素濃度は $\log P_H$ に対して単調に増加していることが分かる。

3-2. 磁化

Pd/Co 界面では既に述べたように、強磁性 Co による近接効果をうけて界面 Pd に磁気分極が誘起されることにより、Co 膜厚当りで算出した磁化の値はバルク Co の値に比べて著しく増加する。界面 Pd の分極による磁化の増分を表面磁化成分として表すと、Co 膜厚当りの磁化は次式で表される。

$$M = M_V + M_S / d. \quad (1)$$

ここで M_V および M_S はそれぞれ磁化の体積成分と表面成分である。Fig. 2 (a) に三層膜試料の Co 膜厚 d を 15 ~ 115 Å まで変化させた場合の磁化の変化について示す。尚、図中の (●, ■) は水素化前の値であり、一連の試料の内 (■) で示した試料についてのみ水素化の実験を行った。 d の減少に伴い M は (1) 式に従って $1/d$ で増加する傾向を示す。水素化前の M_S をフィッティングより見積もると $2.0 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^2$ であり、これまでの報告に一致している。¹¹⁾ 水素化により M は減少し、脱水素後は再び元の値に戻っているが、水素化による M の減少が M_S の減少によるものと考え、 M_V は一定であるとする、 M_S の減少分は次式で与えられる。

Fig. 2 Magnetization of Pd/Co/Pd as a function of Co thickness d . (a) Magnetization of before and after hydrogenation and after dehydrogenation. Open, solid, and gray squares indicate values of samples used for hydrogenation. The dotted line indicates the fitting result before hydrogenation. (b) Difference in surface magnetization before and after hydrogenation.

$$\Delta M \cdot d = (M^{\text{before}} - M^{\text{after}}) d. \quad (2)$$

ここで M^{before} および M^{after} は水素化前後の磁化である。Fig. 2 (b) に示すように、 $\Delta M \cdot d$ は d によらずほぼ一定値をとっていることから、上記仮定が成り立っていることが分かり、その値は $0.8 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^2$ と見積もられた。この結果から、水素化後の M_S は $1.2 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^2$ である。Pd 被覆 Ni 微粒子の研究において¹⁾、水素化後 (β 相) の界面 Pd の磁気分極がほとんど消失しているとの仮定がなされていたが、本系では大きな磁気分極を保持していることが分かった。またこの値を用いて体積磁化成分を見積もると水素化前後ならびに脱水素後ともにバルク Co の値 (1420 emu/cm^3) にほぼ一致する値となった。

3-3. 磁気異方性

磁気異方性は磁化の場合と同様に、磁気異方性の体積成分 K_V ならびに表面成分 K_S を用いて次式で表される。⁷⁾

$$K = K_V^{\text{eff}} + 2K_S / d. \quad (3)$$

ここで K_V^{eff} は反磁界成分を含めた体積成分であり、また磁気異方性定数には $\sin^2 \theta$ の係数である 2 次成分ならびにその高次成分があるが、ここでは 2 次成分のみを扱い、膜面垂直方向を正とした。尚、体積成分 K_V について、ここでの評価は超薄膜領域であり、本来の体積異方性とは異なる可能性があるが、便宜上、 K_V と表示することを最初に断っておく。Fig. 3 に水素化前後ならびに脱水素後の $K \cdot d$ の d ($3 \text{ Å} \leq d \leq 5.3 \text{ Å}$) に対する変化を示す。測定した d の範囲ではいずれの場合でも垂直磁化膜となっている。水素化後 ($P_H = 1.3 \text{ atm}$) では全般に垂直磁気異方性の著しい増大がみられ

ており、特に $d = 3 \text{ \AA}$ では $3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ にも達する。いずれの場合においても良い直線関係が得られていることから、その挙動が (3) 式に従っていることが分かり、フィッティングにより K_V^{eff} および K_S をそれぞれ決定した。Fig. 4 に K_V^{eff} および K_S の $\log P_H$ 依存性を示す。水素化前では K_V^{eff} ($-1.2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$)、 K_S (0.43 erg/cm^2) であった。ところが水素化直後 ($P_H = 1.3 \text{ atm}$) において、両者の絶対値はともに水素化前に比べて非常に大きな値となり、特に K_S は 0.88 erg/cm^2 と極めて大きな値となった。その後、 P_H の増加に伴いほぼ直線的に減少する傾向を示す。脱水素後の状態では K_V^{eff} が水素化前の値に戻るのに対して、 K_S は 0.62 erg/cm^2 と水素

Fig. 3 $K \cdot d$ of Pd/Co/Pd as a function of Co thickness d . The solid, dotted, and broken lines are the linear fitting results before and after hydrogenation and after dehydrogenation.

Fig. 4 K_V^{eff} and K_S of Pd/Co/Pd as a function of $\log P_H$. Open circle and square indicate values before hydrogenation and after dehydrogenation.

化前に比べて 42% も大きな値であった。

3-4. X線回折

水素化前と脱水素後の X 線回折パターンの変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は通常の $\theta/2\theta$ scan の結果であり、両者ともに強い (111) 配向をしているが、脱水素後において回折強度が約 2 倍に増加することが確認された。さらにロッキングカーブの半値幅は 6.90° から 4.32° へと向上している。このような水素化に伴う配向性および結晶性の向上は "cold annealing agent" として Nb 薄膜でも確認されている。¹²⁾ またこのときの回折ピーク位置は高角側にシフトしており、[111] 方向 (膜面垂直方向) に収縮していることが分かった。この場合の構造変化をさらに詳しく調べるために、X 線の入射面に対して試料を傾けて測定した Pd (200) および Pd (220) 面からの回折ピークを Fig. 4 (b), (c) に示す。これらの結果から (111) 面間隔 d_{111} と (111) 面内の原子間隔 a_{111} を見積もると、水素化前はそれぞれ $d_{111} = 2.24 \text{ \AA}$ 、 $a_{111} = 2.75 \text{ \AA}$ であり、バルク Pd の値に両者とも誤差範囲内で一致しているが、脱水素後は $d_{111} = 2.22 \text{ \AA}$ 、 $a_{111} = 2.76 \text{ \AA}$ となり、[111] 方向に約 1% の収縮がみられており、面内では僅かに広がっているがバルク値にはほぼ一致していることが分かった。

4. 考察

まず水素化後の表面磁化成分 M_s について考察を行ってみる。 β 相は磁化率がゼロとなるため、水素化後では $M_s \approx 0$ となると予想されたが、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^2$ という大きな値 (水素化前に比べて 60 % の大きさ) が観測された。 β 相単相となるときの水素濃度 x は Pd 膜厚や基板との付着強度に依存するため、本研究で得られた β 相の水素濃度が磁化率ゼロとなる値 ($x \approx 0.6$) よりも小さくなり、大きな磁気分極が保持されている可能性が考えられる。しかしながら、Pd 膜厚が $310 \text{ \AA}$ と本研究に近い場合において β 相単

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Pd/Co/Pd. Solid and dotted lines indicate before hydrogenation and after dehydrogenation. (a) is a conventional $\theta/2\theta$ scan of Pd (111), and (b) and (c) are $\theta/2\theta$ scans at tilt angles for Pd (200) and (220).

相となるときの水素濃度 x は 0.4 程度が報告されており,⁵⁾ たとえ $x \approx 0.4$ としても磁化率ゼロとなる $x \approx 0.6$ に対して約 70% に達しており, このような大きな磁気分極を誘起するとは考え難い. 次の可能性としては Co 自体の水素化ということであるが, バンド計算では水素化によりモーメントは低下することが示されており,¹³⁾ M_S が正の値であること, ならびに M_V がバレル値に一致するという今回の結果に相反する. 以上のことから, 水素化後における大きな M_S の原因は, β 相が界面 Co との軌道の混じりによる電子状態そのものの変化による可能性が示唆される.

次に磁気異方性の挙動について考えてみる. 今回の実験で得られた磁気異方性の挙動は, $d=3\sim5.3\text{Å}$ という超薄膜領域での結果であることを考慮すると, 水素化に伴う界面での格子膨張や電荷移動を含めて電子状態の変化を強く反映したものと考えられる. まず $P_H=1.3\text{ atm}$ での水素化における K_V^{eff} , K_S の絶対値の著しい増大は, 水素化による大きな格子膨張の影響が支配要因と思われるが, その後 $\log P_H$ に対してほぼ直線的に減少する傾向が観られるため, この領域では Fig. 1 (b) で示したように水素濃度の単調な増加に関連付けられる. つまり界面 Pd の水素濃度増加による電子状態の変化を反映した結果と言える. しかしながら, これ以上の議論は今回の結果からだけでは無理であり, 水素化後の膜面内での格子膨張の様子や水素濃度の定量化などの詳細な検討を今後進めていく必要がある. また脱水素後の K_S が水素化前に比べて著しく増大しているのは, 結晶配向性の向上が主因ではあるが, それに伴って観測された[111]方向の歪みの効果も K_S 増大に大きく寄与している可能性もある.

5. まとめ

Pd/Co/Pd 三層膜を作製し, 水素化が磁気特性に及ぼす影響について検討した結果, 以下のことが分かった.

(1) 水素圧力 $P_H=1.3\sim3\text{ atm}$ の範囲では Pd は β 単相となっており, このときの水素濃度は $\log P_H$ に比例しているものとみられる. また水素は真空引きにより速やかに脱離する.

(2) 水素化に伴って界面 Pd の磁気分極は低下するものの, ゼロとはならず, Pd は水素化により β 相になっているにも拘わらず大きな磁気分極が保持されている.

(3) 水素化に伴い垂直磁気異方性の著しい増大がみられ, これは K_S の増大に因るものである. $P_H=1.3\text{ atm}$ の水素化において K_V^{eff} , K_S の絶対値はともに最大をとり, その後 $\log P_H$ に対して単調に減少する.

(4) 脱水素後の試料では著しい結晶配向性の向上が確認され, それに伴って K_S も水素化前に比べて 42% もの増大が認められる.

謝 辞 本研究は未来開拓学術研究推進事業 (No 97R144701) の援助を受けて行われた.

文 献

- 1) T. Manago, H. Miyajima, Y. Otani, and E. Akiba: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 831 (1997).
- 2) D. Laberge, C. Sutter, H. Zabel, and B. Hjörvarsson: *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**, 238 (1999).
- 3) 鎌田康寛, 高間大輔, 阪口将也, 山本雅彦: 第 24 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p.298 (2000).
- 4) 藤枝 俊, 藤田麻哉, 深道和明, 山崎仁丈, 飯島嘉明: 第 24 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p.383 (2000).
- 5) H. C. Jamieson, and F. D. Manchester: *J. Phys. F*, **2**, 323 (1972).
- 6) M. W. Lee, and R. Glosser: *J. Appl. Phys.*, **57**, 5236 (1985).
- 7) P. F. Carcia, A. D. Meinhalt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178 (1985).
- 8) 島田 寛, 岡本 聡, 北上 修: 日本金属学会会報 あたりあ, **36**, 1017 (1997).
- 9) S. T. Purcell, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, W. B. Zeper, and W. Hoving: *J. Magn. Magn. Mater.*, **113**, 257 (1992).
- 10) S. Okamoto, K. Nishiyama, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Magn. Magn. Mater.* に投稿中.
- 11) B. N. Engel, C. D. England, R. V. Leeuwen, M. Nakada, and C. M. Falco: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5643 (1991).
- 12) P. M. Reimer, H. Zabel, C. P. Flynn, and J. A. Dura: *Phys. Rev. B*, **45**, 11426 (1992).
- 13) D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos: *Phys. Rev. B*, **49**, 12801 (1994).