

# 生分解性ポリマーと酸化鉄からなる複合粒子の発熱特性

岡智絵美、牛丸和乗、堀石七生\*、柘植丈治、北本仁孝  
(東工大、\*べんがらテクノラボ)

Heat generation of composite particles composed of biodegradable polymer and iron oxide  
Chiemi Oka, Kazunori Ushimaru, Nanao Horiishi\*, Takeharu Tsuge, Yoshitaka Kitamoto  
(Tokyo Institute of Technology, \*Bengala Techno Lab.)

## 緒言

磁性ナノ粒子を複合化した薬剤担体は、外部磁場を利用して目的部位までの誘導が可能であることから、標的性を高めた薬剤輸送の担体として期待できる。磁性粒子の中でも、酸化鉄ナノ粒子は生体適合性に優れており、磁気薬剤担体への応用が盛んに研究されている。我々の研究でも、酸化鉄ナノ粒子と生分解性ポリマーとを複合化した、新規磁気薬剤担体の開発を行ってきた<sup>1)</sup>。磁気薬剤担体は磁気誘導だけでなく、交流磁場印加時における発熱を利用した、温熱治療および薬剤放出制御も期待できる。そこで今回は、これまで作製してきた複合粒子の発熱特性について評価を行った結果を報告する。

## 実験方法

既報<sup>1)</sup>に則った方法で作製した、酸化鉄ナノ粒子および複合粒子分散溶液 500  $\mu\text{L}$  を調製し、それぞれの発熱特性および複合化に伴う発熱特性の変化を調べた。交流磁場の発生にコイルを、温度測定に光ファイバー温度計を利用したシステムにより、磁場印加に伴う溶液の温度変化を測定し、それぞれの粒子の発熱を評価した。測定には 2 MHz、3.4 kA/m<sub>rms</sub> の交流磁場を用い、測定時間は 30 min である。

## 実験結果

Fig. 1 に示すのは、平均粒子径 8 nm である酸化鉄ナノ粒子を用いて作製した複合粒子の SEM 画像である。複合粒子は生分解性ポリマー粒子コアの周囲に酸化鉄ナノ粒子が集積したコア-シェル型の構造を有している。発熱測定実験には、この複合粒子、および比較のために複合粒子作製に用いた酸化鉄ナノ粒子の分散溶液を使用した。

30 min の交流磁場印加に伴う温度変化を観察した結果を Fig. 2 に示した。いずれの分散溶液でも明らかな温度上昇が観察された。30 min 後の温度上昇は酸化鉄ナノ粒子 14 K および複合粒子 11 K だった。複合粒子形成に伴う発熱特性変化の要因としては、酸化鉄ナノ粒子間相互作用の大きさの変化および酸化鉄ナノ粒子の自由度の変化が挙げられる。発表では、複合粒子分散溶液中に含まれる酸化鉄ナノ粒子の量を明らかにし、複合粒子形成に伴う発熱特性の変化について調査した結果を報告する。

## 参考文献

- 1) C. Oka, K. Ushimaru, N. Horiishi, T. Tsuge, and Y. Kitamoto, *J. Magn. Magn. Mater.*, **381**, 278 (2015).

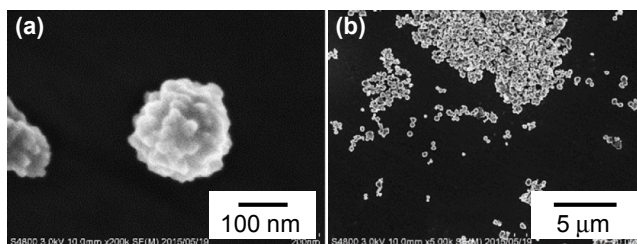


Fig. 1 SEM images of core-shell composite particles (magnification (a)  $\times 200,000$  and (b)  $\times 5,000$ )

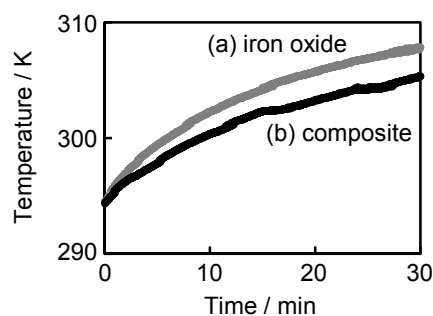


Fig. 2 Temperature changes of suspensions of (a) iron oxide nanoparticles and (b) composite particles in AC magnetic field (2 MHz, 3.4 kA/m<sub>rms</sub>)

# 磁気ハイパーサーミア用発熱体としての 金めっき球体 LSMC ペロブスカイト試料の作製

赤井勇樹, 中川貴, 前田貢太郎, 清野智史, 山本孝夫  
(大阪大学)

Preparation of gold plated LSMC perovskite sphere samples for magnetic hyperthermia  
Y. Akai, T. Nakagawa, K. Maeda, S. Seino, T. A. Yamamoto  
(Osaka University)

## 1. 研究背景

磁気ハイパーサーミアとは、交流磁場によって発熱する発熱体を体内に集積あるいは挿入して、体外からの磁場印可により発熱体周辺のみを選択的に加熱し、がん組織を効果的に殺傷する治療法である。磁気ハイパーサーミア用発熱体に求められる性質として以下の7点等が挙げられる、①発熱温度を正確に制御可能、②患部に集積する発熱体の量を正確に制御可能、③磁場強度に対して発熱特性が不変、④印可磁場の向きに対して発熱特性が不変、⑤体内へ容易に挿入可能、⑥弱磁場でも発熱すること、⑦生体適合性を持つこと。先行研究<sup>[1]</sup>で既に、①～④を満たす $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Cu})\text{O}_3$ を報告した。本研究ではさらに⑤～⑦の条件を満たすため、注射で挿入できる1mm以下の球形 $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Cu})\text{O}_3$ に金をめっきした試料を合成した。金めっきにより、ヒステリシス損失に加え、渦電流損失による発熱も期待でき、金属イオンの溶出も防ぐことができると考えられる。

## 2. 実験

錯体重合法を用いて $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Cu})\text{O}_3$ 粉末試料を作製し、アルギン酸ナトリウムを用いた球状ゲル作製方法により直径1mm以下の球状 $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Cu})\text{O}_3$ 試料を作製した<sup>[1]</sup>。得られた試料の組成と構造をプラズマ発光分光分析、X線回折により評価した。また、球状試料に無電解ニッケルボロンめっきを行った後、金の電解めっきを行った。この球状試料の温度-磁化曲線(DC 500Oe)と交流磁場中での発熱特性を測定した。発熱特性の評価実験では、がん腫瘍に模したPAGゲル(1ml)中に球状試料(300mg)を挿入し、1MHzの交流磁場を印可してゲル内の温度を測定した。また、溶出試験として金めっき球状試料を生理食塩水(37°C)に1週間浸し、溶出した金属イオン量をプラズマ発光分光分析により測定した。

## 3. 結果と考察

プラズマ発光分光分析から、試料の組成は

$\text{La}_{0.685}\text{Sr}_{0.337}\text{Mn}_{0.940}\text{Cu}_{0.038}$ であった。また、温度-磁化曲線からキュリー温度は68°Cであった。球状試料の交流磁場中での発熱特性をFig. 1に示す。金めっき前を破線で、金めっき後を実線で示している。金めっき前の試料は15Oe-rmsではほとんど発熱しなかったのに対し、金めっき後の試料は低磁場でも十分な発熱量が得られた。これは金めっきすることで、磁性体のヒステリシス損失に加えて、金の渦電流損失による発熱が発生したためと考えられる。また、溶出試験では、金属イオンはほとんど溶出しなかった。以上のことから、金めっきにより生体適合性と発熱特性が向上したことが示された。

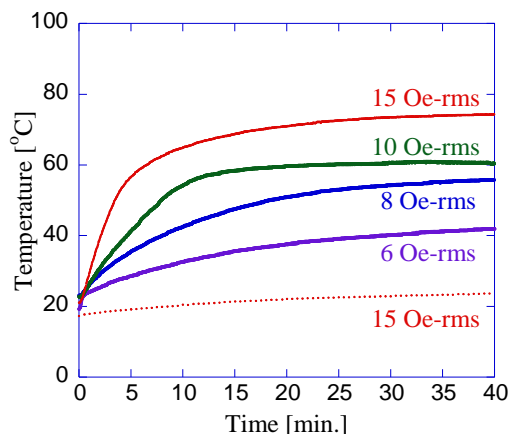


Fig.1 Temperature changes in PAG gel under 1MHz magnetic fields of different strength

## 参考文献

[1] M. Horiki *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 329 (2013) 49-52.

# 金属系磁性粒子を用いた高発熱体の磁気特性と医療等への応用

柴田優花<sup>1</sup> 大多哲史<sup>1</sup> 山田 努<sup>1</sup> 深瀬美紀子<sup>2</sup> 藤田雄一郎<sup>2</sup> 竹村泰司<sup>1</sup>  
 (<sup>1</sup>横浜国立大学 <sup>2</sup>大同特殊鋼株式会社)

Magnetic properties and medical applications of high heating agents using metallic magnetic particles

Y. Shibata<sup>1</sup>, S. Ota<sup>1</sup>, T. Yamada, M. Fukase<sup>2</sup>, Y. Fujita<sup>2</sup>, Y. Takemura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Daido Steel Co., Ltd.

## はじめに

がんの温熱治療（ハイパーサーミア）は、傷跡や副作用等の患者負担が軽微な治療法として期待されている。磁性ナノ粒子は、抗体を結合させることによる腫瘍選択性などの機能化や、注射や点滴等による低侵襲な体内への導入といった利点があり、発熱体として広く研究されている<sup>1)</sup>。しかしながら腫瘍部に集約可能な濃度（重量）の磁性ナノ粒子から温熱治療に十分な発熱を得ることは容易ではなく、高発熱体のさらなる研究開発が求められている。

今回、金属系磁性粒子を作製し、その高発熱特性を含む磁気特性を明らかにしたので報告する。またシート状材料としたときの発熱特性も検討し、ワイヤレスでかつ火気や通電が不要な発熱体として温熱治療以外の用途も期待される。

## 金属系磁性粒子の磁気損失

がん温熱治療に必要な発熱量やそれを実現するための磁性ナノ粒子の磁気特性及び励磁条件が明確になってきているが<sup>2)</sup>、他方、人体サイズの空間分布を維持しつつ、十分な強度及び周波数の磁界を発生させることも容易ではない。そこで30~50 kHz程度と比較的低周波数領域の励磁でも、高い発熱を示す磁性粒子という観点から本研究を報告する。

作製した材料は、Feを含む金属合金の磁性粒子である。種々の粒径をもつ粒子を作製、評価しており、粒径は、1~10 μm程度の範囲である。Fig. 1に磁化曲線の一例を示す。粉末状のサンプル及びそれをシート状に加工したサンプルの直流磁化特性である。両サンプルとも、 $H=4$  kA/m,  $f=50$  kHzの励磁下において25°C程度の発熱が得られた。サンプル形状等が異なるために発熱温度での比較評価は困難であることと、温度測定からSLP (Specific Loss Power) を見積もることの不確かさも指摘されているために<sup>3)</sup>、我々は交流磁化曲線から磁気損失を定量評価している<sup>4)</sup>。磁化曲線からシート状サンプルが粒子状サンプルに対して約2.6倍のSLPを示すことがわかった。低励磁条件で高い発熱が期待されることからバイオ医療応用に限らず、さらにシート状という選択肢も存在することで期待される用途等も報告する。

## 参考文献

- 1) Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003).
- 2) H. Mamiya, B. Jeyadevan: *Sci. Rep.*, **1**, 157 (2011).
- 3) R.R. Wildeboer, P. Southern, Q.A. Pankhurst: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 495003 (2014).
- 4) H. Kobayashi, A. Hirukawa, A. Tomitaka, T. Yamada, M. Jeun, S. Bae, Y. Takemura: *J. Appl. Phys.*, **107**, 09B322 (2010).

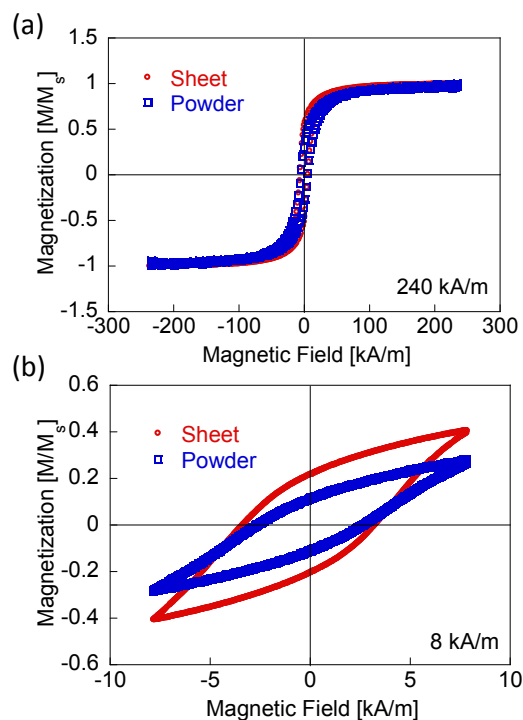


Fig. 1 DC magnetization curves of metallic magnetic particles in powder-state and sheet-state. (a)  $H = 240$  kA/m, (b)  $H = 8$  kA/m.

# 磁気ナノ粒子の粒径分布および溶媒の粘性が 磁気ハイパーサーミアの発熱効率に及ぼす影響

笹山 瑛由、田邊 一博、辻村 尚貴、吉田 敬、圓福 敬二  
(九州大学)

Effect of Size Distribution of Magnetic Nanoparticle and Solvent Viscosity on  
Heating Efficiency for Magnetic Hyperthermia

Teruyoshi Sasayama, Kazuhiro Tanabe, Naotaka Tsujimura, Takashi Yoshida, Keiji Enpuku  
(Kyushu University)

## 1. はじめに

ナノサイズの強磁性体である磁気ナノ粒子の表面に、検査試薬や薬剤等を結合したものは磁気マーカーと呼ばれる。その磁気マーカーを交流磁場で発熱させる、磁気ハイパーサーミアが注目されている。磁気ハイパーサーミアにおける発熱効率は、磁気ナノ粒子の粒径分布に依存するほか、ネール緩和およびブラウン緩和などの緩和時間に依存し、その緩和時間は磁性体のコア粒径や溶液の粘性から影響を受ける。

本研究では、代表的な磁気マーカーである Resovist (富士フィルム RI ファーマ) の他、Resovist より磁気的に分別した MS1 (コア粒径: 21.6 nm)、MS2 (10.7 nm)、MS3 (6.2 nm)<sup>1)</sup> に関して、溶媒を水 (液相)、glycerol (半固相)、gypsum (固相) と変更してヒステリシスループの測定を行い、磁気ナノ粒子の粒径分布および溶媒の粘性が磁気ハイパーサーミアの発熱効率に及ぼす影響について検討を行った。

## 2. 方法<sup>2)</sup>

交流磁場の生成にはリッツ線 ( $\phi$  0.1 mm, 600 本) を 64 回巻いたソレノイドコイル (内径 20 mm, 長さ 40 mm) を用いた。磁化検出には単線 ( $\phi$  0.2 mm) を 9 回巻いた検出コイルを用いた。磁気ナノ粒子により検出コイルに誘起された電圧を A/D コンバータ (NI PXIe-5122, 100 MS/s) にて取得し、その電圧値を積分することで磁化  $M$  を求めた。磁界  $H$  はシャント抵抗 (N4L, HF006) に流れる励磁電流を計測して求めた。

## 3. 結果

図 1 に 10 mT (rms)、20 kHz で励起したときの MS1 のヒステリシスループを示す。液相、半固相、固相の順にループ面積が小さくなっている。図 2 に同条件で MS1、MS2、MS3、Resovist を励起したときの SAR (Specific Absorption Rate) 値を示す。MS1、Resovist、MS2、MS3 の順に、また、液相、半固相、固相の順に SAR 値が減少しており、粒径や溶媒の粘性が発熱効率に対して大きく影響を与えることが確認できた。

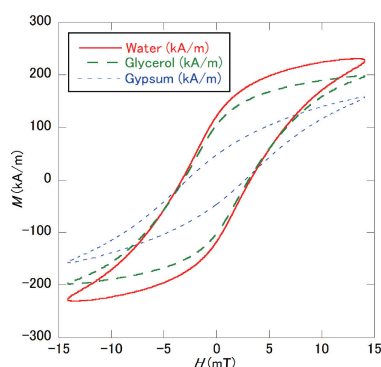


Fig. 1 Hysteresis loop of MS1 at 10 mT (rms).

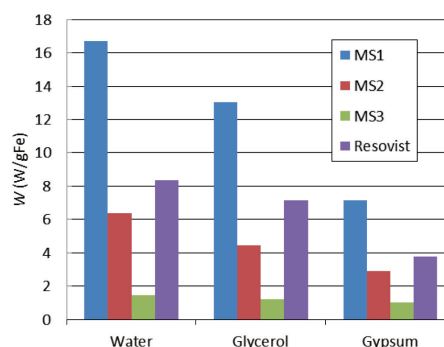


Fig. 2 Effect of viscosity on SAR values for MS1, MS2, MS3, and Resovist at 10 mT (rms).

## 参考文献

- 1) T. Yoshida, N. B. Othman, and K. Enpuku, J. Appl. Phys. 114, 173908 (2013)
- 2) T. Sasayama, T. Yoshida, K. Tanabe, N. Tsujimura, and K. Enpuku, Proc. Intermag 2015

# 磁性ナノ粒子の磁気緩和特性とその液中濃度・粘度依存

北口 了一、大多 哲史、山田 努、竹村 泰司  
(横浜国立大学)

Relaxation time properties of magnetic nanoparticles and their dependences on density and viscosity  
Ryoichi Kitaguchi, Satoshi Ota, Tsutomu Yamada, Yasushi Takemura  
(Yokohama National University)

## はじめに

現在、磁性ナノ粒子を用いたバイオ医療応用に向けた研究が活発に行われている。既に我々は粒子濃度の異なる液中粒子、及び固体中粒子に関して交流磁化測定を行い、発熱効率の濃度依存性に関する研究を報告しているが<sup>[1]</sup>、本研究では液中分散された磁性ナノ粒子について、溶液の粘度および溶液中の粒子濃度が異なる複数のサンプルを用意した。各サンプルについて交流磁化測定を行い、磁気緩和特性及び発熱効率の評価を行った。

## 実験方法

本実験では、市販されている磁性流体（株式会社シグマハイケミカル、M-300、一次粒径  $11 \pm 3$  nm、二次粒径  $52 \pm 15$  nm のマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）を試料として用いた。また、試料、グリセリン、水を任意の比率で混合し同粘度で粒子濃度の違うサンプル、同濃度で溶液粘度の違うサンプルを複数用意し磁気緩和特性の測定、及び濃度・粘度依存特性の測定を行った。印加磁界強度は  $4 \text{ kA/m}$  とし、直流磁化特性は試料振動型磁力計 (VSM) を用いて測定した。交流ヒステリシス曲線は  $300 \text{ Hz}$  -  $300 \text{ kHz}$  で測定を行った。また測定は室温  $25^\circ\text{C}$  のもと行った。

## 実験結果

Fig. 1 に  $5 \text{ kHz}$ 、 $4 \text{ kA/m}$  での濃度依存のヒステリシスループを示す。粒子濃度が高くなるに従い、 $4 \text{ kA/m}$  での磁化の低下が確認できる。

交流磁化測定において、磁性ナノ粒子の発熱量を表す指標として Specific loss power (SLP) というものがある。ここではその SLP を  $H^2f$  で割った Intrinsic loss power (ILP) を発熱効率の指標とし、粒子濃度の異なる液中粒子、及び固体中粒子の発熱効率を検討した (Fig. 2)。濃度が高くなるにつれ ILP が減少し、磁気緩和がピークとなる周波数が減少していることが確認できる。これは粒子間の双極子相互作用により磁気モーメントの回転が抑制されたためと考えられる<sup>[2]</sup>。

この研究を踏まえ、溶液の粘度を変え磁化特性の測定を行い、発熱効率の評価を行った結果についても報告する。

謝辞: 本研究の一部は JSPS 科研費 26289124 の助成を受けたものです。

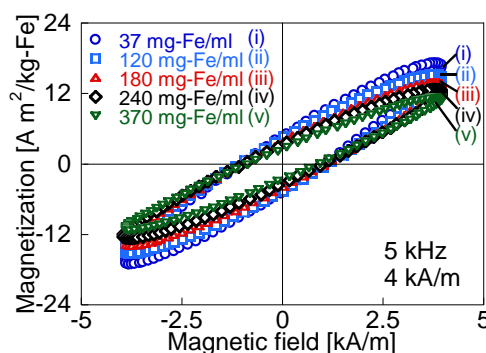


Fig. 1 ヒステリシスループ

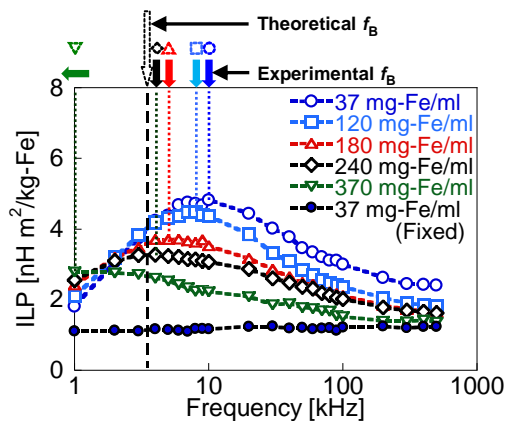


Fig. 2 ILP 周波数特性

## 参考文献

- [1] S. Ota, T. Yamada, and Y. Takemura *J. Appl. Phys.*, **117**, 17D713 (2015)
- [2] D. Serantes, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, and M. Angelakeris, *J. Appl. Phys.* **108**, 073918 (2010)

## Thermodynamics of magnetic suspensions in correlation with temperature dependence of magnetic susceptibility

S. B. Trisnanto<sup>1</sup>, Y. Kitamoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8052, Japan

In a thermodynamic circumstance, single-domain magnetic nanoparticles behave uniquely as they can exhibit superparamagnetism at room temperature, followed by spin-glass-like transition at low temperature. Experimentally, these two behaviors can be easily identified from the absence of hysteresis in the field strength-dependent magnetization curve, and the presence of thermo-remanent magnetization in the temperature-dependent magnetization curve, respectively. Maxwell relation additionally describes that the total entropy of such ferromagnetic system decreases with increasing the applied magnetic field (for a given temperature), and it increases with increasing temperature (for a given magnetic field). Referring to this magneto-caloric effect<sup>1)</sup>, the change of magnetic entropy due to a magnetic field fluctuation is thermodynamically contributable to the temperature rise in magnetic suspension observed during the irradiation of alternating magnetic field. Therefore, understanding thermodynamic processes of dynamically-magnetized magnetic suspension and the corresponding measurable-parameters are of importance in optimizing the heat generation of magnetic nanoparticles used for practical application of magnetic hyperthermia.

The particle movement in fluidic medium, as well as spin fluctuation, is strongly affected by thermal energy in addition to the availability of external magnetic field. For constant magnetic field, increasing temperature will amplify both the random Brownian motions and the spontaneous flipping of magnetic moments, giving rise to a lower magnetization value. A sufficiently-high temperature will completely randomize the magnetic moments so that paramagnetism appears with respect to Bloch's law. Hence, the change of magnetic entropy (i.e. spin entropy) is associable with the temperature-dependent magnetic susceptibility. To investigate the entropy change due to alternating magnetic field, we recorded complex magnetic susceptibility of two types of magnetic suspension containing: sodium  $\alpha$ -olefin sulfonate-coated iron oxide nanoparticles (Specimen 1) and carboxydextran-coated iron oxide nanoparticles (Specimen 2) at 30°C to 50°C under 6.5 Oe rms magnetic fields with frequency of 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, and 1000 kHz. We found in both specimens that the decrease of magnetic susceptibility  $\chi$  in higher temperature was clearly observable at 1 kHz, but increasing frequency of the applied field to 1 MHz resulted in a less temperature-dependence of  $\chi$  (Fig. 1a). Meanwhile, the gradient of magnetic susceptibility upon temperature  $d\chi/dT$  estimated from the linear regression of Fig. 1a further convinces that temperature has a small contribution to the high-frequency relaxation-dynamics in the respective specimens (Fig. 1b). Here, Fig. 1b also means that the change of magnetic entropy is negligible at higher frequency.

### Reference

- 1) N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Phys. Rep., **489** (2010) 89-159.

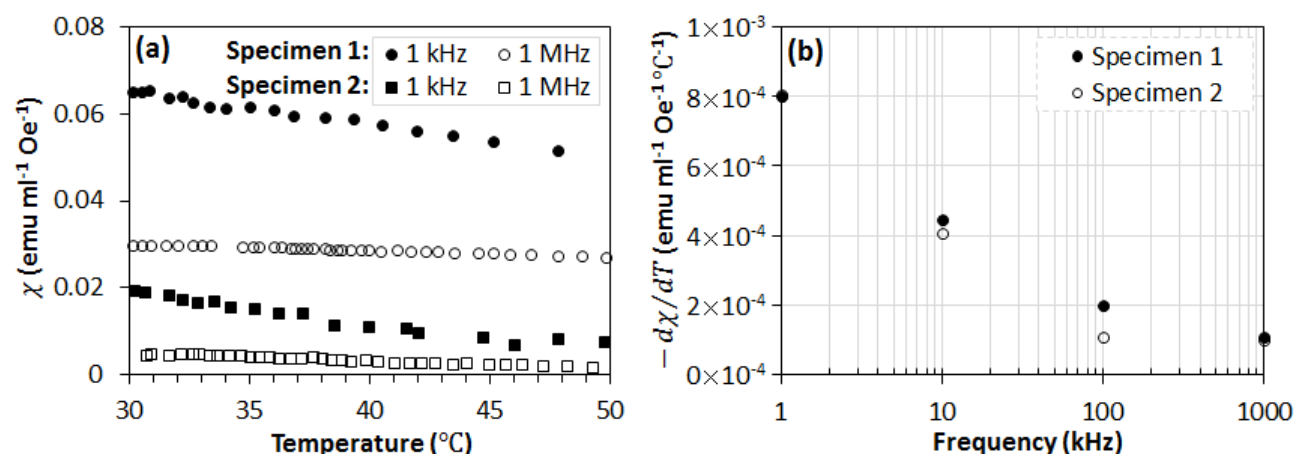


Fig. 1 Measurement result of (a) temperature-dependent magnetic susceptibility and (b) the respective gradient of magnetic susceptibility upon temperature

# 高密度 FePt ナノドットの形成と電子輸送特性の外部磁場依存性

満行優介、牧原克典、加藤剛志、大田晃生、岩田聡、宮崎誠一  
(名大院工)

High-Density Formation of FePt Alloy Nanodots on SiO<sub>2</sub> and Their Electron Transport Properties  
Yusuke Mitsuyuk, Katsunori Makihara, Takeshi Kato, Akio Ohta, Satoshi Iwata, and Seiichi Miyazaki  
(Nagoya Univ.)

## 序論

熱酸化 SiO<sub>2</sub> 薄膜上に形成した耐酸化性の高い極薄金属積層膜をリモート H<sub>2</sub> プラズマ処理 (H<sub>2</sub>-RP) することにより、合金ナノドットを高密度(面密度:  $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ )一括形成できることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、ナノドット化しても室温で強磁性を示す L1<sub>0</sub> 規則合金 FePt に着目し、Pt/Fe 極薄積層膜に外部非加熱で H<sub>2</sub>-RP 処理を施し、金属原子の表面マイグレーションと凝集を促進することで、FePt 合金ナノドットの高密度・一括形成を試みるとともに、形成したナノドットの外部磁場印加時における電子輸送特性を定量評価した。

## 実験方法

p-Si(100)基板を 1000°C ドライ酸化により形成した SiO<sub>2</sub> 膜(膜厚 $\sim 3 \text{nm}$ )上に、電子線蒸着に Fe (1.4 nm) / Pt (1.7 nm) 二層膜を形成した。その後、外部非加熱で、H<sub>2</sub>-RP 処理を行った。磁界中の電子輸送特性は、磁性 CoPtCr コート Si カンチレバー ( $H_c \sim 220 \text{Oe}$ ) を用いて評価した。外部磁場は、試料直下に永久磁石を配置することで、0.5 $\sim$ 4.5 kOe の範囲で変化した。

## 結果および考察

SiO<sub>2</sub> 膜上の Pt/Fe 積層膜に H<sub>2</sub>-RP 処理を施した後の AFM 表面形状像において、ナノドットの形成が認められ、表面形状像から算出した平均ドット高さおよびドット面密度は、それぞれ  $\sim 5.0 \text{nm}$  および  $\sim 5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  であった (Inset in Fig. 1)。また、形成したナノドットの XRD パターンでは、FePt(001) および (002) ピークが明瞭に認められ、L1<sub>0</sub> 相の形成を確認した。Pt 箔で覆った熱電対を用いて、H<sub>2</sub>-RP 処理時の温度変化を測定した結果、Pt 表面が  $\sim 600^\circ \text{C}$  まで加熱されることから、H<sub>2</sub>-RP 処理における加熱によって規則合金化したと解釈できる。形成した FePt 合金ナノドットの面内および面法線方向に外部磁場を印加し、磁化曲線を評価した結果 (Fig. 1)、L1<sub>0</sub>-FePt 相の磁気異方性に起因すると考えられる保磁力が観測され、その値は面内および面法線方向で各々  $\sim 0.31, \sim 0.52 \text{kOe}$  であった。任意ドットの I-V 特性 (Fig. 2) では、無磁場において、Tip バイアス  $-3 \text{V}$  近傍で電流レベルの増大が僅かながら認められた。磁性コート AFM 探針の磁化方向と同一方向の外部磁場 0.5 kOe を印加した場合、無磁場の場合と比べ、顕著な変化は認められないものの、0.6 kOe 印加では、 $-1.5 \text{V}$  で大幅に電流レベルが増大し、0.6 kOe 以上の磁場印加では、顕著な変化は認められなかった。一方、同様の手法で形成した CoPt 合金ナノドットでは、印加磁場の増大に伴い、しきい値電圧が徐々に低減することもわかっている。さらに、FePt 合金ナノドットでは、外部磁場 4.5 kOe 印加後、外部ゼロ磁場下 50 分後においても、4.5 kOe の場合と同じ I-V 特性を示した。さらに、探針磁化方向と逆方向に 0.5 kOe 印加した場合でも、4.5 kOe 印加と同様の I-V 特性を示したが、印加磁場 0.6 kOe では、初期の I-V 特性と同程度の電流レベル・しきい値となった。これらの結果から、探針とドットの磁化方向が平行、反平行の場合で I-V 特性のしきい値電圧が大きく変調されると解釈できる。

## 結論

Fe (1.4 nm) / Pt (1.7 nm) 積層膜への H<sub>2</sub>-RP 照射によって、L1<sub>0</sub>-FePt 合金ドットを面密度  $\sim 4.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  で高密度形成でき、面法線方向の保磁力は  $\sim 0.52 \text{kOe}$  であった。また、外部磁場印加時における FePt 合金ドットの局所電気伝導特性を磁性 AFM 探針を用いて評価した結果、探針と L1<sub>0</sub>-FePt ナノドットの磁化方向に依存した電子輸送変化を室温で観測できた。

## 参考文献

1) K. Makihara et al., Abst. of IC-PLANTS 2012, P-65.

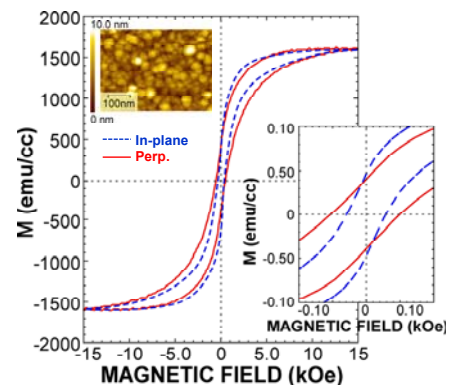


Fig. 1 Hysteresis Loops of FePt-NDs at room temperature. An AFM image of FePt-NDs is also shown in the inset.

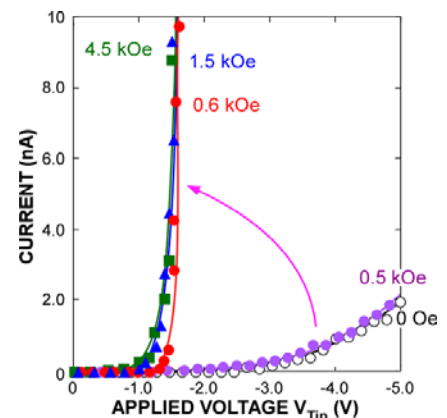


Fig. 2 I-V characteristics of the FePt alloy-NDs with and without magnetic field (0.5 $\sim$ 4.5 kOe) at room temperature.

# 高密度 FePt ナノドットスタック構造の電子輸送特性

満行優介、牧原克典、加藤剛志、大田晃生、岩田聡、宮崎誠一  
(名大院工)

Electron Transport Properties of High Density FePt-NDs Stacked Structures

Yusuke Mitsuyuk, Katsunori Makihara, Takeshi Kato, Akio Ohta, Satoshi Iwata, and Seiichi Miyazaki  
(Nagoya Univ.)

## 序論

熱酸化 SiO<sub>2</sub> 薄膜上に形成した極薄 Pt/Fe 積層膜をリモート H<sub>2</sub> プラズマ(H<sub>2</sub>-RP)処理(外部非加熱)することで、L1<sub>0</sub>規則合金 FePt ナノドットを高密度(面密度: ~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>)一括形成でき、外部磁場印加時における FePt 合金ドットの局所電気伝導特性を磁性 AFM 探針を用いて評価した結果、FePt ナノドットの磁化方向を反映した電子輸送変化が室温で観測できることを明らかにしている。本研究では、初期膜厚を精密制御することで異なるサイズの FePt ナノドットを形成し、その磁化特性を評価するとともに、サイズの異なる FePt ナノドットを極薄 Si 酸化膜を介して二層スタックした構造において、非磁性 AFM 探針を用いて局所電気伝導特性を評価した。

## 実験方法

p-Si(100)基板を 1000°C、2%O<sub>2</sub>dry 酸化により形成した Si 熱酸化膜(膜厚: ~2.0 nm)上に、EB 蒸着により Fe (0.9~3.6 nm) / Pt (1.1~4.4 nm)を膜厚比一定にして積層した。その後、60 MHz 高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度水素プラズマを用いて、Pt/Fe 積層膜表面に外部非加熱で H<sub>2</sub>-RP 処理を施し FePt 合金ナノドットを形成した。サイズの異なる FePt ナノドットの二層スタック構造は、平均高さ 5.1nm の FePt ナノドット形成後、EB 蒸着により SiO<sub>x</sub> 薄膜(~2.0nm)堆積を行い、引き続き、Fe (2.3 nm) / Pt (2.8 nm)積層膜成膜後、H<sub>2</sub>-RP 処理により平均高さ 7.9 nm の FePt ナノドットを形成した。Si 基板裏面には、Al コンタクト層を蒸着形成した。局所電気伝導特性は、非磁性 Rh コート Si カンチレバーを用いて評価した。外部磁場印加では、試料直下に永久磁石を配置し、0.5~4.5 kOe の範囲で磁界を変化させた。

## 結果および考察

いずれの Fe/Pt 二層膜厚においても、FePt ナノドットの形成が認められ、室温で保磁力が認められた。また、室温での保磁力を表面形状像から算出した平均ドット高さでまとめた結果(Fig. 1)から、サイズの増加に伴う保磁力の増大が確認できる。この結果をもとに、保磁力の異なる FePt ナノドットを極薄 SiO<sub>x</sub>層を介した積層構造(上部ドット: H<sub>c⊥</sub> ~ 2.5 kOe、下部ドット: H<sub>c⊥</sub> ~ 0.5 kOe)を形成し、非磁性探針を用いて外部印加磁場中での局所電流-電圧(I-V)特性を評価した(Fig. 2)。初期状態では、Tip バイアス -7.0V 近傍で電流レベルの増大が認められる。これに対し、外部磁場 0.5 および 1.5 kOe 印加した場合は、無磁場に比べ僅かに電流値が減少し(I in Fig. 2)、2.5kOe 以上の磁場を印加した際、大幅な電流レベルの増大・しきい値電圧の低下が認められた(II)。尚、FePt ナノドット単層では、非磁性 AFM 探針を用いた場合、外部磁場有無による I-V 特性の変化は認められない。これらの結果は、I-V 特性が上下のドットの磁化の平行、反平行により大きく変化し、保磁力の小さなドットの磁化状態を制御することで電子輸送の制御が可能であることを示している。

## 結論

異なるサイズの規則化合金 FePt ナノドットの積層構造の局所電気伝導特性を非磁性 AFM 探針を用いて評価した結果、ナノドットの保磁力差を反映した電子輸送変化を室温で観測できた。

## 参考文献

1) R. Fukuoka et al., Abst. of MORIS2013, Omiya, We-P-07.

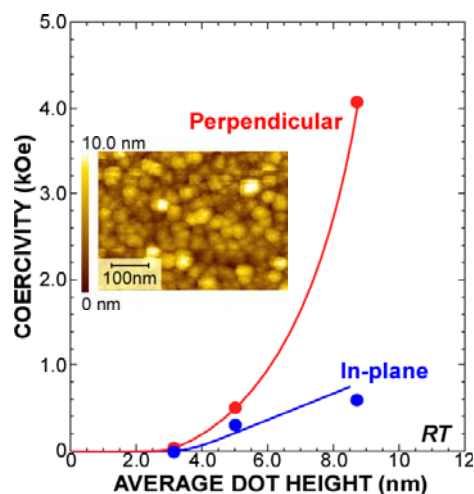


Fig. 1 In-plane and out-of-plane coercivities of FePt-NDs as functions of average dot height. A typical AFM image of FePt-NDs is shown in the inset.

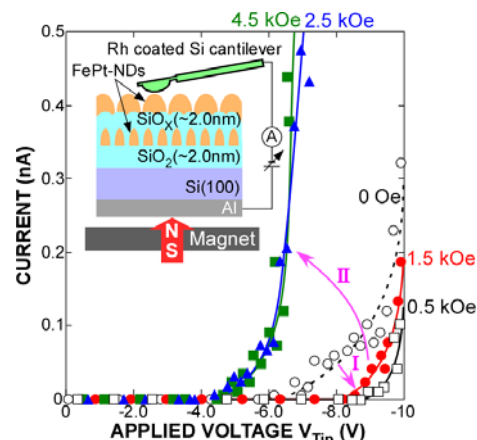


Fig. 2 I-V characteristics of a double stack FePt-NDs sample taken with and without magnetic field (0.5~4.5kOe) at room temperature. Schematic view of an experimental set up for the local I-V measurements is shown in the inset.



擬単結晶 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜の異常ホール効果

鹿原 和樹<sup>1</sup>, 角田 匡清<sup>1</sup>, 古門 聡士<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>東北大, <sup>2</sup>静岡大)

Anomalous Hall effect in pseudo-single-crystal  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N films

K. Kabara<sup>1</sup>, M. Tsunoda<sup>1</sup> and S. Kokado<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>Shizuoka Univ.)

## はじめに

$\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は、面心立方構造の Fe の体心位置に N 原子が侵入した構造であり、Fe と N の電子軌道混成による伝導電子の負のスピンの分極が報告されている[1]。また、この特徴を反映したインバーストンネル磁気抵抗効果[2]、インバース電流誘起磁化反転[3]、及び負の異方性磁気抵抗効果(AMR) [4]が報告されている。特に AMR 効果では 50K 以下の低温で AMR 比が急激に増大し、30K 以下では AMR 曲線に  $\cos 4\theta$ 成分が発現する特異な現象を示している[5]。我々は、AMR 効果と N サイト規則度の関係について調査し、AMR 効果の低温における特異な現象は結晶場効果によるものであると明らかにしてきた[6, 7]。AMR 効果は強磁性体のスピンの軌道相互作用に起因するものであり、異常ホール効果など他の電流磁気効果でも $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の特異な磁気伝導特性を観察できることが予測される。それより本研究では、規則度を変化させた $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜の異常ホール効果について検討を行った。

## 実験方法

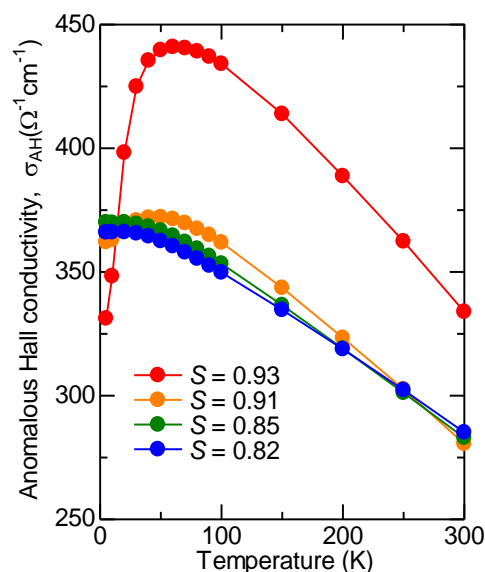
試料の作製にはマグネトロンスパッタ装置を用いて、MgO 単結晶基板上に Fe<sub>4</sub>N(50nm)/Ta(2nm)の膜構成で成膜を行った。Fe<sub>4</sub>N 層は、Ar+25%N<sub>2</sub>の混合ガスによる反応性スパッタ法で形成し、Fe<sub>4</sub>N 層成膜直後に真空装置内で 50~300°C の範囲で温度を変化させた加熱処理を施した。室温まで冷却した後、酸化防止層の Ta を成膜した。結晶性評価は X 線回折法(XRD)により行い、Fe<sub>4</sub>N(100)、Fe<sub>4</sub>N(200)の回折強度比から N サイト規則度(S)を算出した。フォトリソグラフィプロセスとイオンミリングにより、各試料に 0.2mm 幅、7mm 長のホールバーを形成し、異常ホール効果と縦抵抗率の同時測定を直流 4 端子法により行った。

## 実験結果

図には、異常ホール伝導率( $\sigma_{AH} = \rho_{AH} / (\rho_{AH}^2 + \rho_{xx}^2)$ )の測定温度依存性を示す。ここで、 $\rho_{AH}$  は異常ホール抵抗率、 $\rho_{xx}$  は縦抵抗率を表している。S = 0.93 の試料では、測定温度が低下するにつれて増大していた $\sigma_{AH}$  が 50K 以下では急激に減少し、5K では室温における値よりも低くなる現象が起きている。また他の Fe<sub>4</sub>N 試料について見てみると、S = 0.91 の試料でも低温における $\sigma_{AH}$ の減少がわずかに見て取れるが、S = 0.85, 0.82 の試料では低温における $\sigma_{AH}$ の減少はほぼ見られなくなっていることがわかる。本実験結果は、上述した Fe<sub>4</sub>N 薄膜の AMR 効果の低温での特異な現象が、S を低下させた場合に見られなくなっていくこと[6]とよく対応している。すなわち、50K 以下では結晶場分裂による 3d 軌道の縮退解消が顕著となり、軌道角運動量が凍結したことによって、異常ホール伝導率が減少したものと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Kokado *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006)
- [2] K. Sunaga, *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 013917 (2007)
- [3] S. Isogami *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 103002 (2010)
- [4] M. Tsunoda *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 083001 (2009)
- [5] M. Tsunoda *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 113003 (2010)
- [6] K. Kabara, *et al.*, Appl. Phys. Express **7**, 063003 (2014)
- [7] S. Kokado *et al.*, Phys. Status Solidi C **11**, 1026 (2014)



# Mn<sub>4</sub>N 薄膜の異方性磁気抵抗効果と異常ホール効果

鹿原 和樹<sup>1</sup>, 角田 匡清<sup>1</sup>, 古門 聡士<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup> 東北大, <sup>2</sup> 静岡大)

Anisotropic magnetoresistance effect and anomalous Hall effect of Mn<sub>4</sub>N films

K. Kabara<sup>1</sup>, M. Tsunoda<sup>1</sup> and S. Kokado<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>Shizuoka Univ.)

## はじめに

$\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N は fcc Fe と体心位置の N の電子軌道混成により少数スピン電子が主として伝導に寄与し[1]、その結果としてインバーストンネル磁気抵抗 (TMR) 効果[2]、負の異方性磁気抵抗 (AMR) 効果[3]等の特徴的な磁気伝導特性が観測される。 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の類型材料である Mn<sub>4</sub>N は、fcc Mn の体心位置に N が入ることによりフェリ磁性となり低飽和磁化を示す。加えて薄膜においては垂直磁気異方性[4]が報告されていることから、垂直磁化方式強磁性トンネル接合を用いたスピントロニクスデバイスへの応用が期待できる。本研究では、Mn<sub>4</sub>N 薄膜のスピントロニクスデバイス応用に鑑みて、その磁気伝導特性 (AMR 効果及び異常ホール効果) について調査を行った。

## 実験方法

Mn ターゲットを用いて Ar+8%N<sub>2</sub> の混合ガスによる反応性マグネトロンスパッタ法で MgO 基板上に 100 nm の薄膜を堆積させた。N サイト規則度促進を目的として、堆積直後に成膜装置内で 120~390°C の範囲で温度を変化させて加熱処理を施した。冷却後、酸化防止層として Ta を 2nm 成膜した。X 線回折法 (XRD) を用いて結晶性評価を行い、Mn<sub>4</sub>N(110)、Mn<sub>4</sub>N(220) の回折強度比から N サイト規則度 ( $S$ ) を算出した。フォトリソグラフィプロセスとイオンミリングにより、各試料に 0.2mm 幅、7mm 長のホールバーを形成し、直流 4 端子法を用いて AMR 効果及び異常ホール効果の測定を行った。

## 実験結果

Fig.1 の挿入図に  $S=0.94$  の Mn<sub>4</sub>N 薄膜の印加磁場角度に対する抵抗変化率を示す。300K では AMR 曲線は  $\cos 2\theta$  形状であり、その符号は正だが 100K 以下では AMR 比が負に変化するとともに、 $\cos 4\theta$  成分が重畳している。また、Fig.1 は  $S$  を変化させた各試料の AMR 曲線から求めた  $\cos 2\theta$  ( $\cos 4\theta$ ) 成分のフーリエ係数  $C_{20}$  ( $C_{40}$ ) の測定温度依存性を示す。 $S=0.94$  の試料では 100K 程度から  $C_{20}$  が負へ急激に増大し、150K から  $C_{40}$  成分が重畳している。しかし、 $S$  低下に伴ない、 $C_{20}$  の急激な増大と  $C_{40}$  の重畳現象が減衰している。Kokado らによれば  $C_{40}$  の出現は結晶場効果によるものであり[5]、 $S$  低下に伴う  $C_{40}$  の減衰は、Mn<sub>4</sub>N でも Fe<sub>4</sub>N[6] 同様に結晶場効果による AMR の変化が低温で現れたことによると考えられる。Fig.2 に各試料における異常ホール伝導率の温度依存性を示す。 $S=0.94$  では異常ホール伝導率が 150K から急激に減少しているが、 $S$  低下に伴い 150K 以下での急激な減少が消失している。講演では、低温における異常ホール伝導率の急激な減少と結晶場の相関についても議論する。

## 参考文献

- [1] S. Kokado *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006)
- [2] K. Sunaga, *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 013917 (2007)
- [3] M. Tsunoda *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 083001 (2009)
- [4] Y. Yasutomi *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 17A935 (2014)
- [5] S. Kokado *et al.*, Phys. Status Solidi C **11**, 1026 (2014)
- [6] K. Kabara, *et al.*, Appl. Phys. Express **7**, 063003 (2014)

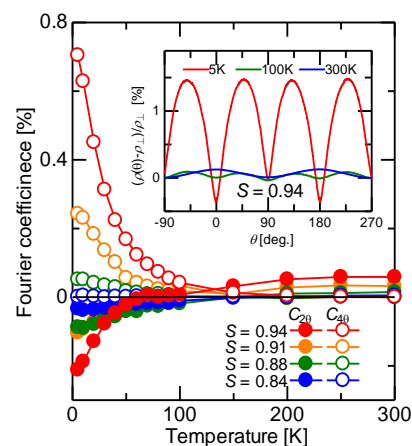


Fig.1 Fourier coefficients for  $C_{20}$  and  $C_{40}$  determined from the AMR curves (inset).

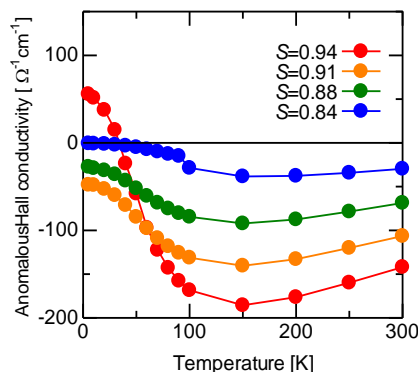


Fig.2 The measurement temperature dependence of anomalous Hall conductivity.

## Improvement of MR output in $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ Heusler alloy based CPP-GMR devices through composition tuning

S. Li, Y. K. Takahashi, Y. Sakuraba, T. Furubayashi, and K. Hono

National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

Many recent investigations have shown that the usage of Heusler alloy is an effective way to enhance the MR output in current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) devices due to its half-metallic nature as predicted by band structure calculations. We have developed highly spin polarized  $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$  full Heusler alloy and achieved large MR output by using it as ferromagnetic electrode in CPP-GMR devices [1]. In our previous study,  $\text{DO}_3$ -disorder was found with annealing temperature ( $T_a$ ) higher than 450 °C in the CoMnGaGe film with the composition of  $\text{Co}_{52.7}\text{Mn}_{25.6}\text{Ga}_{6.1}\text{Ge}_{16.5}$ . The  $\text{DO}_3$ -disorder (Co antics) is thought to decrease the spin polarization of Co-based Heusler alloy based on the band structure calculations [2]. MR output was thus degraded due to the appearance of Co antics in our previously study using CoMnGaGe film. In this work, we report an improvement of MR output in CPP-GMR device by suppressing the Co antics through the composition tuning in CoMnGaGe Heusler alloy.

Epitaxial CoMnGaGe thin films with the composition of  $\text{Co}_{46.4}\text{Mn}_{28.8}\text{Ga}_{7.1}\text{Ge}_{17.7}$  (refer to Mn-rich CMGG) or  $\text{Co}_{52.7}\text{Mn}_{25.6}\text{Ga}_{6.1}\text{Ge}_{16.5}$  (refer to Co-rich CMGG) were prepared by using MgO(100) single crystal substrate in ultra-high vacuum magneto-sputtering system. CPP-GMR devices were fabricate through conventional EB lithography and Ar ion milling process. Anisotropy magneto resistance (AMR) measurement was performed in a physics property measurement system (PPMS) and GMR measurement was performed in the CPP-geometry.

Fig. 1 shows AMR as function of  $T_a$  in Mn-rich CMGG film and Co-rich CMGG films with thickness of 50 nm, deposited on MgO substrate. The amplitude of negative AMR reaches maximum at  $T_a=500$  °C, and then decreases with further increasing  $T_a$ . This can be interpreted by the reduction of spin polarization caused by Co antics at high  $T_a$  in Co-rich CMGG film, which has been discussed in our previous work [3]. On the other hand, AMR in Mn-rich CMGG film shows monotonic relation with  $T_a$  up to 650 °C, which might indicate suppressed Co antics in Mn-rich CMGG film by increasing the concentration of Mn. Fig. 2 shows CPP-GMR output as function of  $T_a$  in Mn-rich CMGG film and Co-rich CMGG films based CPP-GMR devices. The Mn-rich CMGG film based CPP-GMR devices show more robust dependence of  $T_a$ . It is gives strong evidence of suppressed Co antics in CMGG film thus leading to lager spin polarization. The  $\Delta RA$  drops at high  $T_a$  might be due to the chemical diffusion between Mn and Ag in case of Mn-rich CMGG film based CPP-GMR devices.

[1]Y. K. Takahashi et al, J. Appl. Phys. **113**, 1223901 (2013) [2]S. Picozzi et al, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 315215 (2007) [3]Y. Sakuraba et al, Appl. Phys. Lett. **104**, 172407 (2011)

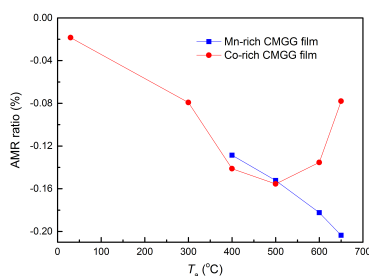


Fig. 1 AMR as function of  $T_a$  in Mn-rich (blue square) and Co-rich CMGG (red circle) films.

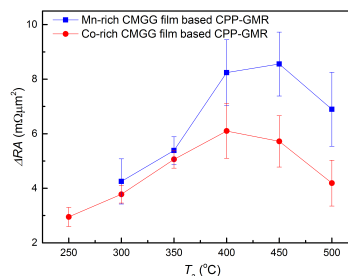


Fig. 2  $\Delta RA$  as function of  $T_a$  in Mn-rich (blue square) and Co-rich CMGG (red circle) films based CPP-GMR devices.

## CPP-GMR devices using $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ full Heusler alloy and a AgZn alloy spacer

NIMS<sup>1</sup>, Univ. Tsukuba<sup>2</sup>, °Ye Du,<sup>1,2</sup> T. Furubayashi,<sup>1</sup> T. Sasaki,<sup>1</sup> Y. Sakuraba,<sup>1</sup> Y. K. Takahashi,<sup>1</sup> K. Hono<sup>1,2</sup>

The current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) devices with a metallic spacer layer have been considered to be promising for read sensors of ultrahigh density hard disk drives (HDDs). Using a Ag spacer layer, the MR ratios have reached over 50% with the resistance-change area product ( $\Delta RA$ ) reaching 9-12  $\text{m}\Omega \mu\text{m}^2$ . However, a room-temperature  $\Delta RA$  of at least 15  $\text{m}\Omega \mu\text{m}^2$  is required to use CPP-GMR as a read sensor for the areal density of over 2 Tbit/in<sup>2</sup>. In this work, we report a very large MR output obtained from the CPP-GMR devices that use CFGG Heusler alloy as ferromagnetic layers combined with an Ag-Zn alloy spacer.

Fully epitaxial multi-layer stacks of Cr(10)/Ag(100)/CFGG(10)/AgZn(5)/CFGG(10)/Ag(5)/Ru(8) (thickness in nm) were deposited onto (001) MgO single-crystalline substrates at room temperature (RT) by ultrahigh vacuum magnetron sputtering with a base pressure lower than  $4 \times 10^{-7}$  Pa. The CFGG and AgZn layers were deposited from alloy targets. The compositions of the deposited films examined by the induced coupled plasma analysis were  $\text{Co}_{47.2}\text{Fe}_{25.9}\text{Ga}_{13.5}\text{Ge}_{13.4}$  and  $\text{Ag}_{50.2}\text{Zn}_{49.8}$  (at%). The top CFGG layer was annealed right after deposition with annealing temperature ( $T_{\text{an}}$ ) ranging from 350°C to 630°C. The samples were fabricated into CPP-GMR devices using electron beam lithography and Ar milling. The area of the pillar was measured by scanning electron microscopy. The microstructure was characterized by transmission electron microscopy (TEM).

Intrinsic MR ratio of 25.6% with  $\Delta RA$  of 10.9  $\text{m}\Omega \mu\text{m}^2$  was obtained in the sample annealed at 350°C and MR ratio of 59.6% with  $\Delta RA$  of 21.5  $\text{m}\Omega \mu\text{m}^2$  in the sample annealed at 630°C (Fig. 1). The structure of AgZn was found to be B2 in the as-deposited state; however, it changes to fcc after annealing at 350°C. At 630°C, Zn diffuses out of the spacer region (Fig. 2). The diffusion of Zn at 630°C improves the degree of ordering in CFGG, thereby enhancing the MR output. This work shows that the CPP-GMR devices with the AgZn spacer layer are promising for readers for high-density HDDs. The method for obtaining high spin polarization by utilizing the diffusion of Zn would be useful not only for CPP-GMR but also for other spintronic applications.

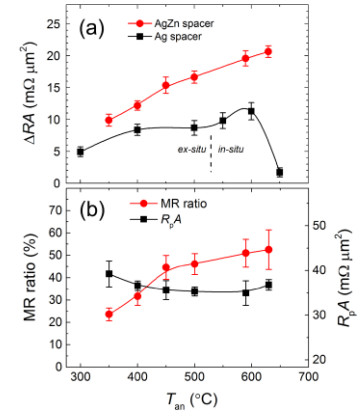


Fig. 1 Annealing temperature dependence of (a)  $\Delta RA$  for AgZn, Ag spacer and (b) MR ratio and intrinsic  $R_p A$  for AgZn spacer.

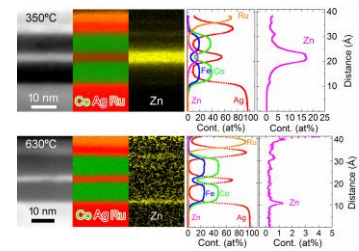


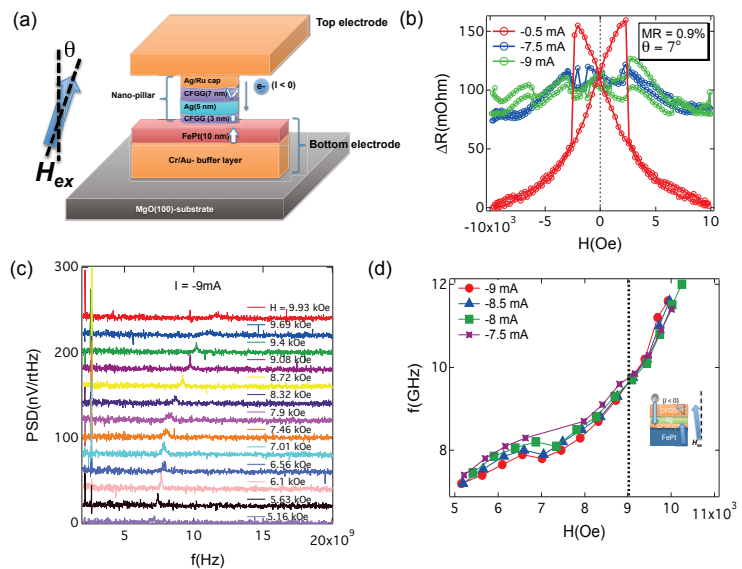
Fig. 2 HAADF-STEM images and EDS mappings for thin film stack of MgO/Cr(10)/Ag(100)/CFGG(10)/AgZn(5)/CFGG(10)/Ag(5)/Ru(8) annealed at 350°C and 630°C.

# Magnetization dynamics in mag-flip spin-torque oscillator with Heusler alloy $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ electrodes for microwave assisted magnetic recording

S. Bosu, H. Sepehri-Amin, Y. Sakuraba, M. Hayashi, and K. Hono

National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan

The main challenges for practical use of microwave assisted magnetic recording (MAMR) for next generation high areal density magnetic recording are development of a mag-flip STO<sup>1)</sup> consisting of the in-plane magnetized field generating layer (FGL) and the perpendicular magnetized spin-injection layer (SIL) that is able to generate a large  $H_{ac}$  from FGL with a frequency over 20 GHz at small bias current density  $J_C < 1.0 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ . Solid understanding of underlying mechanism of the large angle out of plane (OPP) mode uniform precession<sup>2)</sup> is equally essential. In this study we have investigated the oscillation behavior in a mag-flip STO device (Fig. 1(a)) with a 100 nm diameter circular pillar using well established highly spin polarized ferromagnetic Heusler alloy,  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ , for SIL/FGL to reduce  $J_C$ .  $\Delta R-H_{ex}$  curves with  $H_{ex}$  slightly tilted  $\theta \sim 7^\circ$  from the film normal are shown in Fig. 1 (b) for different negative dc bias currents  $I_{dc}$ . When  $|I_{dc}| > 7.5 \text{ mA}$  a sudden jump to the intermediate resistance state at high  $H_{ex}$  region appears in the  $R-H$  curves, indicating excitation of magnetization dynamics by the reflected spin current from the SIL interface. Fig. 1(c) presents detection of rf signal at  $f \sim 12 \text{ GHz}$  with large  $H_{ex}$ . In addition, the frequency systematically decreases with reducing  $H_{ex}$  following Kittle's equation. The rf frequencies as a function of  $H_{ex}$  are also plotted for different  $I_{dc}$  in Fig. 1(d). The blue shift of  $f$  with increasing  $I_{dc}$  at high  $H_{ex}$  region indicates detection of OPP mode STO for the bias current density  $J_C \sim 0.95$  to  $1.15 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ , which is close to the limit of desired  $J_C$  for practical application.



**Fig.1:** (a) Schematic diagram of the nano pillar STO device structure (b)  $\Delta R-H_{ex}$  curves for different  $I_{dc}$ , (c) rf spectra at  $I_{dc} = -9.5 \text{ mA}$  measured under various  $H_{ex}$ , and (d) frequency as a function of  $H_{ext}$  for  $I_{dc} = -7.5 \text{ mA}$  to  $-9 \text{ mA}$  ( $J_C \sim 0.95$  to  $1.15 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$ ).

## References:

- 1) J. Zhu *et al.*, IEEE Trans. Magn. 44, 125 (2008)
- 2) A. Takeo *et al.*, Intermag Conference 2014 (AD-02),

## スピネル障壁層を用いた強磁性トンネル接合膜の作製

佐々木麻季, 角田匡清  
(東北大)

Fabrication of magnetic tunnel junction with spinel barrier layer

Maki Sasaki and Masakiyo Tsunoda  
(Tohoku University)

**はじめに** 現在, MgOを障壁層とした強磁性トンネル接合 (MTJ) 素子が盛んに研究されており, 高い磁気抵抗変化率 (TMR比) が得られている. MTJの磁気ヘッド応用には低い面積抵抗積 (RA) が求められるが, CoFe, Fe, Fe<sub>4</sub>N等の強磁性電極とMgOの結晶格子が大きなミスフィットを持つため, 障壁層の極薄化が困難であった. スピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)はCoFe等の強磁性電極との格子不整合が小さなことからMTJの性能を改善するためにトンネル障壁として近年研究され, これまでに, CoFe/spinel/CoFe-MTJ, Fe/spinel/Fe-MTJ等において100%を超える大きなTMR比が得られている<sup>1-3)</sup>. 我々の研究グループでも, RFスパッタリング法によってスピネル障壁層を形成したMTJで60%を超えるTMR比を得ている<sup>4)</sup>. 本研究では, Sukegawaら<sup>2)</sup>の手法に倣い, スピネル障壁層を自然酸化法で形成したMTJを作製し, そのTMR特性の評価を行った.

**実験方法** CoFe/Mg<sub>22</sub>Al<sub>78</sub>/Oxi/CoFeB-MTJ及びCoFe/Mg/Oxi/CoFeB-MTJを作製した. また, MgとMgAl層の膜厚比を変化させて障壁層の組成の異なるCoFe/(Mg/Mg<sub>22</sub>Al<sub>78</sub>)/Oxi/CoFeB-MTJを作製した. MgO単結晶基板に下部CoFe強磁性層をエピタキシャル成長させ, その上に障壁層を形成した. 障壁層は金属膜を成膜した後, ガス圧3Paの純酸素を用い, 酸化時間を50sから200sの間で変化させて自然酸化を行った. 金属膜の合計膜厚は1.1nmとし, 障壁層形成を1回の酸化もしくは膜厚を分割して複数回の酸化により行った. 作製したMTJの磁気特性評価はVSM, TMR特性はCIPTを用いて測定した.

**実験結果** Fig.1 に作製したMTJの障壁層の組成に対するTMR比をプロットしたものを示す. Mg<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>からMg<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>の付近でTMR比80%程度を確認した. 分割酸化ではMg<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>付近で40%程度を確認した.

Fig.2は, 作製したMTJの障壁層の組成に対するRAをプロットしたものである. RA値は分割酸化を行った場合の方が少し高くなった. これは, 一度の酸化で酸化しきれていなかったものが, 分割酸化により酸化されたためだと考えられる.

現在, Sukegawaらの報告のような大きなTMR比が得られていない. これは障壁層の結晶化が不十分であることが考えられる. 現在, 分割酸化ごとに真空中赤外線加熱を行うことでTMR比の向上を試みており, 講演会当日発表する予定である.

## 参考文献

- 1) H.Sukegawa et al., *Appl.Phys.lett.* **96**, 212505 (2010)
- 2) H.Sukegawa et al., *Appl.Phys.lett.* **105**, 092403 (2014)
- 3) B. S. Tao et al., *Appl.Phys.lett.* **105**, 102407 (2014)
- 4) M.Tsunoda et al., *JAP* **177**, 17D703 (2015).

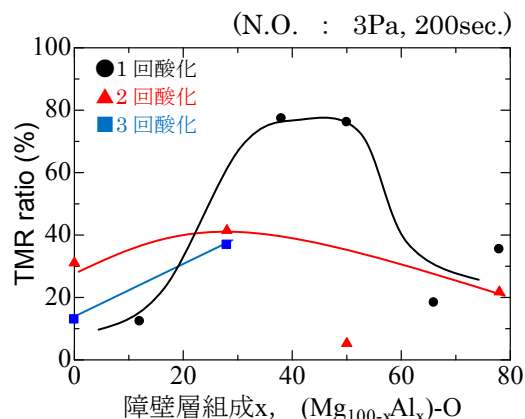


Fig.1 障壁層の組成に対する TMR 比

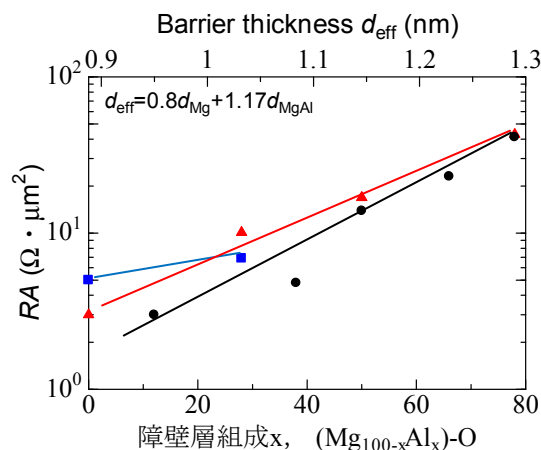


Fig.2 障壁層の組成に対する RA

# (Al,Ti)-N 障壁層を用いた強磁性トンネル接合膜の作製

酒井康貴, 小林宗平, 角田匡清  
(東北大学)

Fabrication of magnetic tunnel junction with (Al,Ti)-N barrier layer

Yasutaka Sakai, Shuhei Kobayashi and Masakiyo Tsunoda  
(Tohoku University)

**はじめに** 強磁性トンネル接合膜(MTJ)素子を高密度 HDD 用の読み取りヘッドに応用するためには, 低接合抵抗( $RA$ ), 高磁気抵抗(MR)比が要求される. 結晶質 MgO を障壁層材料として使用した MTJ の場合には, 成膜直後に真空中加熱を施すことによって MgO 膜厚 0.75 nm で  $RA=1.6 \Omega\mu\text{m}^2$ , MR 比=210% が得られることを我々のグループでは確認している<sup>1)</sup>. しかし, MgO 膜厚 0.7 nm 以下では MR 比が急激に減少するため, 膜厚低減によるさらなる低  $RA$  化は難しく, MgO に代わる新たな障壁層材料の開発が求められている. Zn 添加により MgO のバンドギャップが低下することに着目し, (Mg,Zn)-O を障壁層とした MTJ の報告がされている<sup>2)</sup>が, MgO 障壁層 MTJ に比べて MR 比は低下している<sup>3)</sup>. この原因は Zn の添加により MgO の結晶性が低下し, その結果として  $\Delta_1$  電子のコヒーレントトンネルの効果が低減したためであると考えられる. そこで我々は, 第三元素添加によるトンネル障壁高さ低減効果を非晶質または微結晶障壁層によって確認することを考えた. 我々のグループでは非晶質 Al-N 障壁層 MTJ において MR 比=50%,  $RA=10^4\sim 10^5 \Omega\mu\text{m}^2$ であることを報告している<sup>4)</sup>. また, Ti-N は岩塩型構造の良導体であり, (Al,Ti)-N の結晶構造は Ti 組成 30% 以下では Al-N の結晶構造であるウルツ鉱型構造を保つことが報告されている<sup>5)</sup>. そこで本研究では添加第三元素として Ti を選び(Al,Ti)-N 障壁層 MTJ を作製し, その TMR 特性を評価した.

**実験方法** 試料はマグネトロンスパッタ装置を使用し, 抵抗率測定用(Al,Ti)-N 薄膜, CoFeB/Al-N or (Al,Ti)-N/CoFeB-MTJ を作製した. 抵抗率測定用(Al,Ti)-N 薄膜の形成には Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスを用いた反応性スパッタ法, MTJ の障壁層形成には反応性スパッタ法と Al or (Al,Ti)薄膜成膜後のプラズマ窒化法をそれぞれ用いた. MTJ の TMR 特性は CIPT, 結晶構造解析は XRD, 組成分析は XRF, 磁化過程は VSM をそれぞれ使用して評価を行った.

**実験結果** Fig.1 に(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)-N 薄膜の抵抗率の Ti 濃度(x)依存性を示す. この結果から, (Al,Ti)-N の結晶構造がウルツ鉱型構造を保つ  $x \leq 0.3$  の場合には, Al-N に比べて最大で 2 桁程度の減少が確認できる. また,  $x=0.3$  程度で抵抗率が大きく減少していることは, (Al,Ti)-N の結晶構造が  $x=0.3$  を境にしてウルツ鉱型構造から岩塩型構造に変化したためである. Fig.2(a), (b)には MTJ の  $RA$  および MR 比の Ti 濃度依存性をそれぞれ示す. Fig.2(a)に示した Ti 濃度による  $RA$  の変化は Fig.1 と対応しており, より高 Ti 濃度では  $RA$  のさらなる減少が期待できる. 一方, Fig.2(b)からは Al-N に Ti がわずかに固溶することにより MR 比が激減することが分かる. これは窒化前の Al 薄膜に Ti が固溶することで金属結晶粒が微細化した結果, 粒界での窒化が促進され, 下部電極層まで窒化が進行したことが原因であると考えられる. また, 反応性スパッタ法によって作製した(Al,Ti)-N にプラズマ窒化法を施すことによって MR 比が向上した. これは窒化プロセスを変えることで MR 比が向上することを意味しており, MR 比を維持しつつ低  $RA$  化の実現が期待される.

**参考文献** 1) S. Isogami *et al.*, Appl. Phys. Lett, **93**, 192109 (2008). 2) Y. Uehara *et al.*, J. Magn. Soc. Jpn., **34**, 311 (2010). 3) Y. Kurosaki *et al.*, 35<sup>th</sup> MSJ Annual Meeting. (2011). 4) S. Yoshimura *et al.*, Appl. Phys. Lett, **97**, 10C920 (2005). 5) D. Holec *et al.*, Scripta Materialia, **62**, 349 (2010).

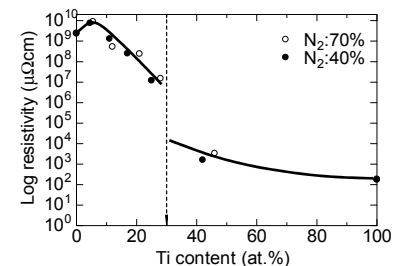


Fig.1 Resistivity of (Al,Ti)-N thin film.

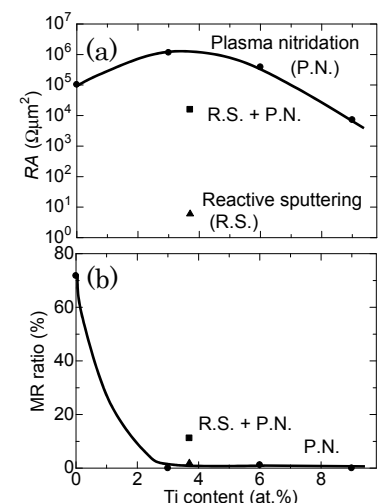


Fig. 2 (a)  $RA$  and (b) MR ratio (Al,Ti)-N barrier MTJs.

# CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた垂直磁化型スピフィルター素子の作製

梶田博樹<sup>1</sup>、柳瀬隆<sup>2</sup>、島田敏宏<sup>2</sup>、長浜太郎<sup>2</sup>  
(北大院総化<sup>1</sup>、北大工<sup>2</sup>)

Fabrication of perpendicular magnetized spin filter junctions using CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

H. Kajita<sup>1</sup>, T. Yanase<sup>2</sup>, T. Shimada<sup>2</sup>, T. Nagahama<sup>2</sup>

(Hokkaido Univ. of Graduate school of Chemical Sciences and Engineering<sup>1</sup>

Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)

## 導入

コバルトフェライト (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) は逆スピネル型構造をとっており、比較的大きな磁気異方性、793K の高いキュリー点、そして絶縁体としてよく知られている。このような特性によってスピフィルターのような応用が期待されている。近年、MgO(100)基板上にエピタキシャル成長した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が垂直磁気異方性を有し、高い保磁力を示したという報告がされている<sup>1)</sup>。L1<sub>0</sub>型 FePt 合金のような垂直磁化膜と組み合わせることで垂直磁化型スピフィルターの作製が可能と考えられる。そこで本実験では CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の垂直磁化過程の改善を行い、垂直磁化型スピフィルターの作製を試みる。

## 実験方法

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は MgO(100)基板上に反応性 MBE 法を用いて作製した。膜構成は MgO(100)基板/ Cr (20 nm)/MgO (2 nm) or Pt (3 or 10 nm)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (t=2-10 nm)/MgO (2 nm)とした。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 層は 4×10<sup>-4</sup> Pa の酸素ラジカル雰囲気下、300°C で Co と Fe の同時二元蒸着のより行った。このとき、リニアシャッターを用いてウェッジ状にした。蒸着後、4×10<sup>-4</sup> Pa の酸素ラジカル雰囲気下で様々な温度(300°C、450°C、600°C)でアニールを行った。エピタキシャル成長は RHEED により、薄膜の表面形状は AFM により確認した。磁気特性は室温において光学磁気カー効果 (MOKE) を用いて測定した。

## 結果

Pt 上に蒸着し 450°C アニールした CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の RHEED 像を図 1 に示す。明瞭なストリークパターンが得られ、エピタキシャル成長していることが確認できた。AFM より平均面粗さは 0.21 nm で平坦性が良いことが分かった。図 2 に CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁気ヒステリシス曲線を示す。磁場は薄膜に対して垂直に印加した。ヒステリシス曲線より明白な垂直磁化が確認された。面内に印加した場合はヒステリシスが確認されなかった。これより作製した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は垂直磁気異方性を有していることが示唆される。MgO 上に蒸着した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に比べ Pt 上に蒸着した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の方が大きな保磁力を示し、角形比もよくなっていることがわかる。このことから Pt 層を挿入することにより CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の垂直磁化過程が改善していることが予想される。また、垂直磁化型スピフィルター素子を作製し、性能を評価する。

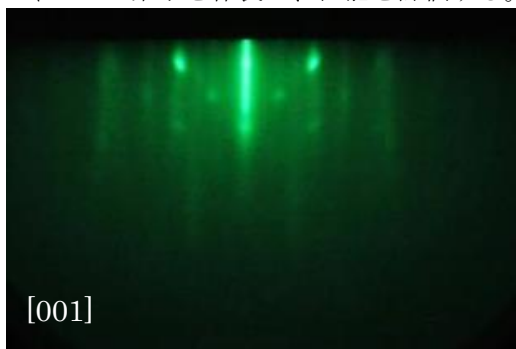


図 1. Pt 上に蒸着した 450°C アニールした CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の RHEED 像

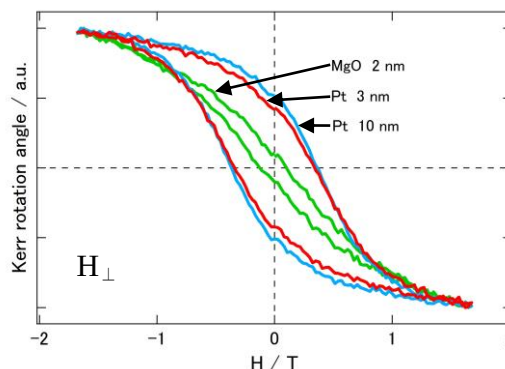


図 2. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(t=10 nm)の MOKE 曲線

## 参考文献

- 1) H. Yanagihara *et al.*, J. Apply. Phys. **115**, 17A719 (2014).



# 超薄 $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル積層構造 を用いた垂直磁化膜の作製

介川裕章、J. P. Hadorn、大久保忠勝、宝野和博、三谷誠司  
(物材機構)

Fabrication of perpendicular magnetization films using an ultrathin  $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  epitaxial stack  
H. Sukegawa, J. P. Hadorn, T. Ohkubo, K. Hono, and S. Mitani  
(NIMS)

## はじめに

酸化物層と強磁性層との界面に誘起される強い垂直磁気異方性を利用した垂直磁化膜構造が近年大きな注目を集めている。特にスピン注入書込型磁気ランダムアクセスメモリ (STT-MRAM) への応用にむけて、高いトンネル磁気抵抗 (TMR) 比が得られる  $\text{MgO}$  バリアと  $\text{CoFeB}$  を組み合わせた構造が盛んに研究されている<sup>1)</sup>。また、強磁性体層として  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  (CFA) 合金<sup>3)</sup>を用いることによっても  $\text{MgO}$  との界面に大きな垂直磁気異方性が誘起されることが報告されている。一方、これらの強磁性体と  $\text{MgO}$  との間には3~4%程度の格子不整合が存在するため、これらの界面においてミスフィット転位や格子ひずみの導入によって構造が乱されうるといった問題がある。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ をベースとするバリアは、MTJのバリア層として高いTMR比が得られることに加え<sup>4)</sup>、 $\text{MgO}$ に比べ強磁性体との格子不整合を小さくできることから、より理想的な界面構造の作製が期待でき垂直磁気異方性をさらに向上できる可能性を秘めている。本研究ではエピタキシャルCFA超薄膜と $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 薄膜を積層させることにより大きな垂直磁気異方性が得られたことを報告する。

## 実験方法

多層膜構造はマグネトロンスパッタ装置を用いて作製し、主な膜構造として  $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板上にCr層をバッファーとして、CFA ( $t_{\text{CFA}}$ ) /Mg (0.2 nm) /MgAl ( $t_{\text{MgAl}}$ ) /Oxidation/Ru保護層 (2 nm) とした。CFA層はCo-Fe-Alの合金ターゲットから成膜を行った。また、MgAl層の酸化にはプラズマ酸化法および自然酸化法を用いた<sup>4)</sup>。作製した多層膜は真空中熱処理(熱処理温度  $T_{\text{ex}}$ )を行った後、VSMを用いて磁気特性評価を室温で行った。また構造解析にはHAADF-STEMを用いた。

## 実験結果

MgAl層酸化条件を  $t_{\text{MgAl}}$  に応じて最適化することにより、 $T_{\text{ex}} \geq 200^\circ\text{C}$  で垂直磁気磁化膜が得られた。例として Fig. 1 には、 $t_{\text{CFA}} = 1.0$  nm、 $t_{\text{MgAl}} = 0.45$  nm の膜厚に対し5 Paの酸素雰囲気化で10分間の自然酸化により作製したCFA/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 構造の磁化曲線 ( $T_{\text{ex}} = 200^\circ\text{C}$ ) を示している。この曲線から垂直磁化膜として得られていることがわかる。 $t_{\text{CFA}} = 1.0$  nmを用いた場合、垂直磁気異方性エネルギー  $K_{\text{eff}}$  は最大  $4 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>程度と大きな値が得られることもわかった。HAADF-STEM像による解析から作製した積層膜はCFA、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 層とも(001)方位にエピタキシャル成長しており、界面にミスフィット転位がほとんど存在しない格子整合構造が得られていることが確認された。これらの結果は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を用いて高品質な垂直磁化膜構造を実現可能であることを示している。本研究の一部は、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) により委託されて行われた。

## 参考文献

- 1) 例えば S. Ikeda *et al.*, *Nature Mater.* **9**, 721 (2010). 2) J. W. Koo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 192401 (2013). 3) Z. C. Wen *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 6483 (2014). 4) H. Sukegawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 092403 (2014).

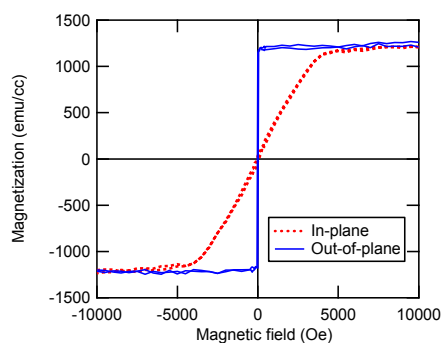


Fig. 1 Magnetization loops for a CFA ( $t_{\text{CFA}} = 1$  nm)/Mg (0.2 nm)/MgAl ( $t_{\text{MgAl}} = 0.45$  nm)-Ox multilayer annealed at  $T_{\text{ex}} = 200^\circ\text{C}$  measured at room temperature.