

# 磁気コンプトン散乱法によるリチウム電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のフェリ磁性発現メカニズムの解明

鈴木宏輔<sup>1</sup>、H. Hafiz<sup>2,3</sup>、B. Barbiellini<sup>4,3</sup>、折笠有基<sup>5</sup>、S. Kaprzyk<sup>6,3</sup>、辻成希<sup>7</sup>、山本健太郎<sup>8</sup>、  
星和志<sup>1</sup>、内本喜晴<sup>8</sup>、櫻井吉晴<sup>7</sup>、A. Bansil<sup>3</sup>、櫻井浩<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>群馬大、<sup>2</sup>Carnegie Mellon Univ.、<sup>3</sup>Northeastern Univ.、<sup>4</sup>LUT Univ.、<sup>5</sup>立命館大、  
<sup>6</sup>AGH Univ. of Sci. and Tech.、<sup>7</sup>JASRI、<sup>8</sup>京都大)

Ferrimagnetism of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathode material studied by magnetic Compton scattering

K. Suzuki<sup>1</sup>, H. Hafiz<sup>2,3</sup>, B. Barbiellini<sup>4,3</sup>, Y. Orikasa<sup>5</sup>, S. Kaprzyk<sup>6,3</sup>, N. Tsuji<sup>7</sup>, K. Yamamoto<sup>8</sup>, K. Hoshi<sup>1</sup>,  
Y. Uchimoto<sup>8</sup>, Y. Sakurai<sup>7</sup>, A. Bansil<sup>3</sup> and H. Sakurai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Gunma Univ.、<sup>2</sup>Carnegie Mellon Univ.、<sup>3</sup>Northeastern Univ.、<sup>4</sup>LUT Univ.、<sup>5</sup>Ritsumeikan Univ.、  
<sup>6</sup>AGH Univ. of Sci. and Tech.、<sup>7</sup>JASRI、<sup>8</sup>Kyoto University)

## はじめに

スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、高い動作電圧や構造の熱安定性などからリチウムイオン電池の正極材料として利用されているが、充放電を繰り返した際の容量低下が問題となっている。その原因として、リチウム挿入・脱離に伴う Mn 原子の価数変化による構造歪みが指摘されているが、その原因は完全には理解されていない。我々は、これまでコンプトン散乱法により  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のリチウム挿入に伴う酸化還元軌道として O 2p 軌道の重要性を指摘してきた<sup>1)</sup>。本研究では、磁気コンプトン散乱法により Mn 原子の電子状態を明らかにするとともに、電極材料特性との関係についても明らかにすることを目的とした<sup>2)</sup>。

## 実験方法

試料は、化学的にリチウム組成を調製した  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.41, 0.5, 0.92, 1.08$ ) 粉末を用いた。試料のリチウム組成は、ICP 分析により確認し、全磁化は SQUID (MPMS5-SW) 磁力計を用いて測定した。磁気コンプトン散乱実験は SPring-8 の BL08W で行った。測定は、10 K で行った。

## 実験結果

図 1 に SQUID より得られた全磁化、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメント、ならびに第一原理計算により得られた Mn 原子あたりの磁気モーメントを示す。4V 級リチウムイオン電池の動作領域であるリチウム組成  $0 < x < 1$  において、リチウム組成の増加と共に磁気モーメントが増加し、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメントは、SQUID より得られた全磁化と良い一致を示すことがわかった。このスピン磁気モーメントの増加の原因を明らかにするため、第一原理計算により  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1$ ) の電子状態を調べた。その結果、 $x = 0$  と 1 では電荷秩序状態を示し反強磁性となるのに対し、 $x = 0.5$  と 0.75 では一部の  $\text{Mn}^{4+}$  がスピン転移し、フェリ磁性状態が発現することを見出した(図 2)。さらに、Mn 3d 電子は  $t_{2g}$  軌道の対称性を持つことから、このフェリ磁性相によりリチウム挿入・脱離において結晶構造の歪みが抑制され、スピネル構造を安定化させることが示唆される。

## 参考文献

- 1) K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., 114, 087401 (2015).
- 2) H. Hafiz, K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B 100, 205104 (2019).

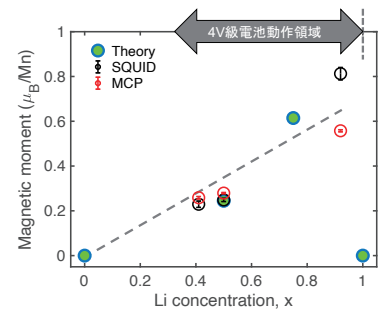


Fig. 1. Magnetic moment of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

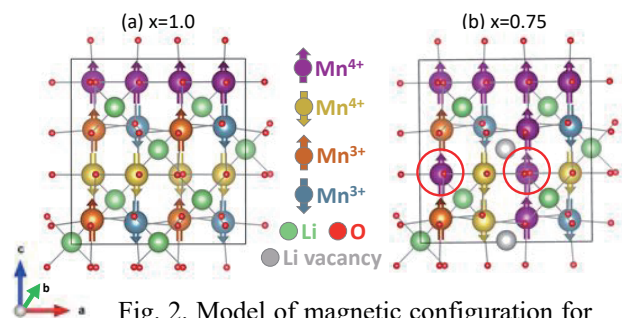


Fig. 2. Model of magnetic configuration for  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.75$  and 1.0).

## CoFeB/MgO 多層膜における XMCD の磁場依存性

伊藤遥<sup>1</sup>, 鈴木真粧子<sup>1</sup>, 高橋学<sup>1</sup>, 鈴木宏輔<sup>1</sup>, 星和志<sup>1</sup>, 雨宮健太<sup>2</sup>, 櫻井浩<sup>1</sup>

(群馬大学<sup>1</sup>, KEK 物構研<sup>2</sup>)

Magnetic field dependence of XMCD in CoFeB / MgO multilayer films

H. Ito<sup>1</sup>, M. Suzuki<sup>1</sup>, M. Takahashi<sup>1</sup>, K. Suzuki<sup>1</sup>, K. Hoshi<sup>1</sup>, K. Amemiya<sup>2</sup>, H. Sakurai<sup>1</sup>

(Gunma University<sup>1</sup>, KEK-IMSS<sup>2</sup>)

### はじめに

磁気抵抗メモリ (MRAM) 等のスピントロニクスデバイスにおいて垂直磁気異方性を有する Ta/CoFeB/MgO/CoFeB/Ta 磁気トンネル接合膜のスイッチング磁場の低減が求められている。

これまで我々は磁気コンプトン散乱を利用したスピン・軌道選択磁化曲線を測定し、スピンと軌道では磁化反転挙動が異なると報告してきた[1]。本研究では CoFeB/MgO 多層膜の X 線磁気円二色性(XMCD)の磁場依存性を測定し、磁気コンプトン散乱実験によるスピン磁化曲線 ( $M_s(H)$ ) と比較した。

### 実験方法

RF スパッタリング装置を用いて Si(111)基板上に [CoFeB(4 nm)/MgO(1 nm)]<sub>200</sub> 多層膜を作製した。

CoFeB 膜はアモルファス構造であった。

KEK-PF・BL-16A にて XMCD の磁場依存性を測定し、有効スピン磁化 ( $M_{\text{seff}}(H)$ ) および軌道磁化 ( $M_l(H)$ ) を求めた。入射 X 線および磁場は膜に対し垂直であった。測定温度は室温であった。

### 実験結果

Fig.1 に CoFeB/MgO 多層膜における  $M_s(H)$ [1],

Fe および Co 吸収端から求めた  $M_l(H)$ を示す。

Fig.2 に  $M_s(H)$ および Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた  $M_{\text{seff}}(H)$ を示す。飽和磁化は印加磁場

1.5~2.5T の平均をとり規格化を行った。Fig.1 から

$M_s(H)$ と Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた

$M_l(H)$ の磁場依存性はおおむね一致している。Fig.2 から

$M_s(H)$ と Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた

$M_{\text{seff}}(H)$ の磁場依存性もおおむね一致していることが

確認できる。

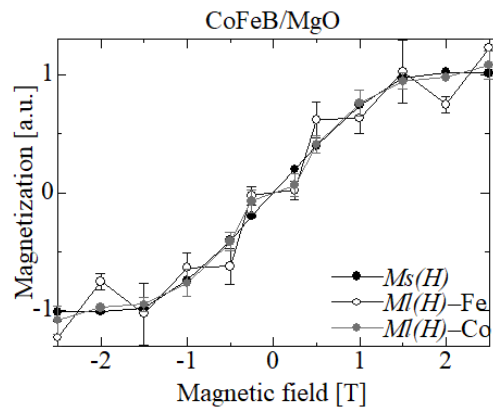


Fig.1 Spin magnetization curve ( $M_s(H)$ ) and Orbital magnetization curve ( $M_l(H)$ )

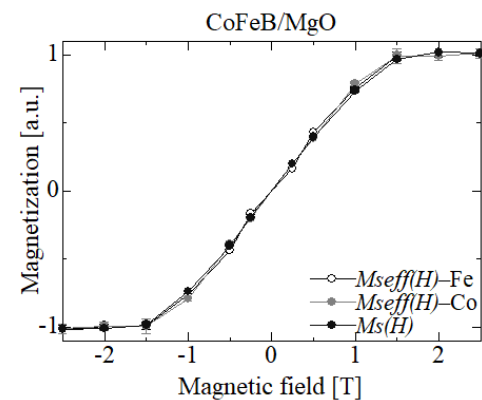


Fig.2 Effective spin magnetization curve ( $M_{\text{seff}}(H)$ ) and Spin magnetization curve ( $M_s(H)$ )

[1] M. Yamazoe et al. J.Phys.Condens.Matter**28**(2016) 436001

## Fe/Co 多層膜の磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性

塩田 棕平、伊藤 遥、鈴木宏輔、星和志、石井翔也、辻成希\*、櫻井 浩  
(群馬大、\*JASRI、)

Magnetic field dependence of magnetic Compton profile of Fe / Co multilayer films

R. Shioda, H. Ito, K. Suzuki, K. Hoshi, S. Ishii, N. Tsuji\*, and H. Sakurai  
(Gunma Univ, \*JASRI)

はじめに

近年、エネルギーハーベスティングあるいは環境発電と呼ばれる技術が注目されており、中でも磁歪を利用した振動発電が注目されている。ナノ構造を有する FeCo 合金では大きな磁歪があると報告されている。そこで、多層膜でナノ構造を付与した Fe/Co 系薄膜の磁気コンプトンプロファイル測定の結果を測定し、電子状態の変化を調べた。

実験方法

RF スパッタリング装置を用いて Al フォイル基板に Fe(xnm)/Co(ynm)(x,y=1,2,4,8)多層膜を作製した。全厚は 2 $\mu$ m であった。X 線回折測定で構造を調べた。Fe(1nm)/Co(1nm)と Fe(8nm)/Co(8nm)の試料について SPring-8 の BL08W にて磁気コンプトンプロファイル測定した。印加磁場は膜面に垂直で、測定は室温であった。

実験結果

X 線回折測定の結果から Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜では bcc(110)と hcp(002)の配向、Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では bcc(110)と bcc(200)の配向が確認できた。

Fig.1 は Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜と Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜の磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を示す。2.5T において Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜と Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では  $P_z = 0$  付近の MCP の形が異なる。これは結晶構造の違いを反映していることと考えられる。さらに、Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では  $P_z(\text{au}) = 0$  付近で、磁場依存性がある。一方、Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜では磁場依存性がなかった。

参考文献

- 1) Hunter et al., Nat. Commun 2,518(2011).
- 2) Hiroshi Sakurai et al., Mater. Res. Express 6 96114(2019).

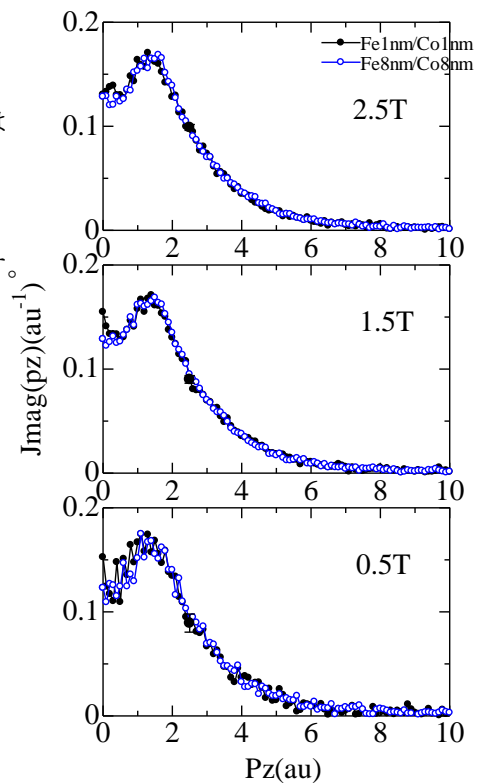


Fig.1 Magnetic Compton Profiles

# ノンコリニア磁性体 $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ 薄膜の作製と磁気・電気的特性

三木竜太<sup>A</sup>, 羽尻哲也<sup>A</sup>, Kan Zhao<sup>B</sup>, Hua Chen<sup>C</sup>, Philipp Gegenwart<sup>B</sup>, 浅野秀文<sup>A</sup>  
(名大院工<sup>A</sup>, アウクスブルク大<sup>B</sup>, コロラド州立大<sup>C</sup>)

Growth and magnetic properties of non-collinear magnetic  $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$  films

R. Miki<sup>A</sup>, T. Hajiri<sup>A</sup>, K. Zhao<sup>B</sup>, H. Chen<sup>C</sup>, P. Gegenwart<sup>B</sup>, H. Asano<sup>A</sup>  
(<sup>A</sup>Nagoya Univ., <sup>B</sup>Augsburg Univ., <sup>C</sup>Colorado State Univ.)

## はじめに

ノンコリニア反強磁性体はノンゼロベリー曲率に起因した大きな内因性異常ホール抵抗を示す材料として注目されている(1,2)。逆ペロブスカイト型  $Mn_3AN$  系( $A = Sn, Ni, Ga$ )は、 $\Gamma^{4g}$ と $\Gamma^{5g}$ の2つのノンコリニア反強磁性スピン構造をとり、そのうち $\Gamma^{4g}$ 構造において異常ホール効果(AHE)を発現することが知られている(2)。我々は、 $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ に注目し、これまでに $x = 0.65$ の組成においてAHEを示すことを報告してきた(3,4)。この系は、(111)面内にカゴメ格子を形成し、[111]方向にキャント磁化を発現する。バルクでは、 $x = 0.7 \sim 0.8$ を境に、Cu側でノンコリニア強磁性を、Ni側ではノンコリニア反強磁性を示す。今回、組成と磁化およびAHEの関係の調査を目的に様々な組成 $x$ の薄膜を作製し、評価を行ったので報告する。

## 実験方法

Ar + N<sub>2</sub>混合ガス及び合金ターゲット( $Mn_4Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ ,  $Mn_4Cu$ )を用いた同時反応性マグネトロンスパッタ法により、MgO(111)基板上に $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ 薄膜の作製を行った。構造解析はX線回折(XRD)、磁化測定は超伝導量子干渉計、異常ホール抵抗測定は物理特性測定装置を用いて行った。

## 結果

構造解析により、薄膜の歪み緩和とエピタキシャル成長を確認した。MgO(111)基板上に作製した $x = 0, 0.5, 0.65, 0.70, 1$ の薄膜の磁化の温度依存性をFig. 1に示す。いずれの組成においても、磁気秩序転移温度を境に磁化の挙動に変化がみられた。バルクの結果と同様に、Cu量の増大に従って、転移温度の低下と、発現する磁化の最大値の増大がみられており、 $x = 0.70$ 前後にノンコリニア反強磁性とノンコリニア強磁性の境界が存在することが推測される。 $x = 0.5$ および $x = 0.65$ の反強磁性薄膜における異常ホール抵抗測定において、 $x = 1$ のものよりも大きな異常ホール伝導度を観測した。また、磁化と異常ホール伝導度の大きさに相関はみられなかった。これらのことから、反強磁性構造が異常ホール効果に寄与していることが示唆される。一方で、我々が作製した $x = 0$ 薄膜においては、異常ホール効果の発現がなかった。 $x = 0.5, 0.65$ 薄膜においては、Niを一部Cuに置換することにより、 $\Gamma^{4g}$ 構造が安定し、AHEが発現したと考えられる。また、 $x = 0.5, 0.65$ 薄膜においてAHCの値が大きく異なり、Cu量により $\Gamma^{4g}$ - $\Gamma^{5g}$ 構造比に変化があることが考えられる。以上の結果から、元素置換による安定磁気構造の変化を、磁気・電気的特性の測定を通して観測できた。また、適切な置換量を選択することにより、より大きな異常ホール伝導度の実現の可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) V. T. N. Huyen *et al.*, Phys. Rev. B **100** 094426 (2019).
- 2) G. Gurung *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3** 044409 (2019).
- 3) K. Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **100** 045109 (2019).
- 4) R. Miki *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 113907 (2020).

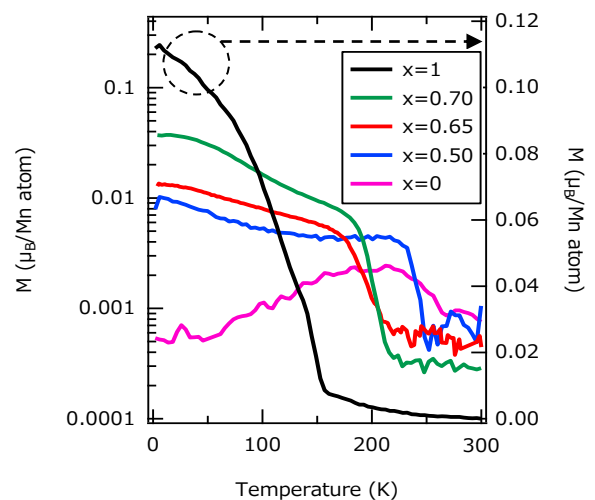


Fig. 1 Temperature dependences of magnetization of  $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$  films on MgO(111) substrates.

## 層状構造 銅及びコバルト桂皮酸錯体の磁性

市村奏絵、藤原隆司、木田孝則\*、萩原政幸\*、鎌田憲彦、本多善太郎  
(埼玉大院理工、\*阪大先端強磁場)

Magnetic properties of layered copper and cobalt cinnamate complexes  
K. Ichimura, T. Fujihara, T. Kida\*, M. Hagiwara\*, N. Kamata, and Z. Honda  
(Saitama Univ., \*AHMF, Osaka Univ.)

### はじめに

遷移金属イオンに分子やイオンが架橋配位することで形成される多核金属錯体は、遷移金属イオン間に架橋配位子を通して超交換相互作用が働くため、秩序磁性を示す可能性がある。しかしながら、一般的に分子やイオンを介した超交換相互作用は反強磁性的であるため、多核金属錯体の多くは自発磁化を持たない。例外として金属間の OH<sup>-</sup>や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン中の酸素を介した 90°結合は強磁性相互作用を媒介することが知られており、そのような架橋配位結合を錯体中に形成させることで強磁性体やフェリ磁性体を得ることが出来ると考えられる。前述の OH<sup>-</sup>や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンによる 90°結合は錯体内では不安定構造であるため、カルボン酸などの架橋配位子をスペーサーとすることで構造を安定化させる必要がある。そこで本研究では強磁性やフェリ磁性を示す多核金属錯体を探索・合成することを目的として、カルボン酸の一種である桂皮酸(cinna)及びその誘導体をスペーサーに選定し、硝酸銅、硝酸コバルトと各種条件下で反応させた結果、目的の多核金属錯体を得た。錯体合成にはソルボサーマル法を用い、X 線回折 (XRD)法により結晶構造を推定した。また各種試料の磁性を、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いて調査した。

### 実験方法

各種有機溶媒中に硝酸銅または硝酸コバルトと桂皮酸を加え攪拌した後、ステンレス製耐圧容器に入れ電気炉で加熱した。有機溶媒の種類、原料比、溶液濃度、加熱温度・時間を検討し、固形物が析出した場合、粉末及び単結晶 XRD 法により構造推定を行った。また、磁気測定には Quantum Design 社 MPMS-XL SQUID 磁束計を用いた。

### 実験結果

溶媒にエタノールを用い、金属硝酸塩 : cinna = 1 : 1 で 100 °C加熱を行った場合、層状構造を示唆する XRD パターンを示す多核金属錯体  $M_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}$ )を得た(化学式は熱重量分析法により同定)。各錯体の磁気測定を行ったところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  はキュリー点  $T_c = 15 \text{ K}$  の強磁性、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  は  $T_c = 50 \text{ K}$  のフェリ磁性を示した(Fig.1)。また、温度 2 K で磁化曲線を測定したところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  はほとんど保磁力を示さないのに対し、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  は ±70 kOe の磁場掃引で 24 kOe 以上の大きな保磁力を示した(マイナーループのため正確な保磁力は不明)。これらの錯体の結晶構造は桂皮酸で隔てられた金属-硝酸イオン層を有していると考えられ、層内の NO<sub>3</sub> イオンを介した金属間の強磁性的相互作用により上記の磁性が発現したものと考えられる。

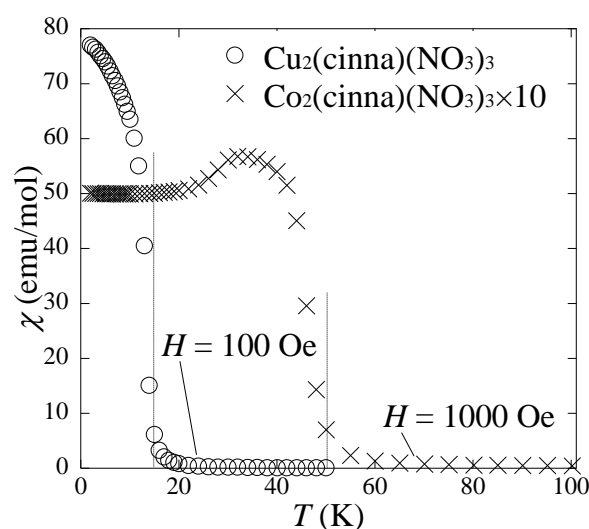


Fig.1 Magnetic susceptibility  $\chi$  vs. temperature  $T$  curves for  $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ .