

# DMI を利用したバイアスフリー SOT-MRAM のシミュレーション解析

渡邊丈士良, 仲谷栄伸  
(電通大)

Computer Simulation of Bias-free SOT-MRAM with DMI

J. Watanabe, and Y. Nakatani  
(Univ. of Electro-Comm.)

## 1 はじめに

近年、不揮発性メモリ的一种として Spin-orbit torque MRAM(以下 SOT-MRAM) が研究されている。SOT-MRAM は Spin-transfer torque MRAM(以下 STT-MRAM) で問題視されていた耐久性の問題を、読み書き電流を別々にしたことによって解決したメモリ様式である。しかし、その特性上 DMI<sup>1)</sup> などのアシスト効果を加える必要がある。しかし、DMI のアシスト効果ではパルス幅によって反転の有無が変化するとの問題がある。そこで本研究ではスピンを自由層の一部に加えることによる改善法を提案し、シミュレーションによって提案手法の有効性を調査した。

## 2 シミュレーション概要

直径が 40 nm、膜厚が 2.0 nm の円形薄膜を計算対象とし、シミュレーションの為此を格子幅 1.0 nm で離散化した。材料定数は、飽和磁化  $M_s = 1000 \text{ emu/cm}^3$ 、交換スティッフネス定数  $A = 1.5 \mu\text{erg/cm}$ 、DMI 定数  $D = 1.0 \text{ erg/cm}^2$ 、損失定数  $\alpha = 0.1$ 、 $\gamma = 17.6 \text{ Mrad/s} \cdot \text{Oe}$ 、スピホール角  $\Theta = 0.3$ 、電流密度  $0.3 \sim 6.0 \text{ TA/m}^2$  とし、スピンを加える範囲は 100%~50% まで変化させた。

DMI 値を素子の中でスピンの通る領域では  $1.0 \text{ erg/cm}^2$  としてそれ以外の領域では  $0.0 \text{ erg/cm}^2$  とした。DMI の有無によって熱安定性指数 (以下、 $\Delta$ ) が変化する為、スピンを加える範囲ごとに  $\Delta$  が  $60^\circ$  となる磁気異方性定数  $K_u$  を求めた。続いて、放置時間を 3.0 ns に固定した上でパルス幅を 0.05~1.0 ns まで変化させた時の最終平均磁化をマイクロマグネティックシミュレーションによって調査した。

## 3 結果および考察

スピンを加える範囲を 100% と 75% にし、放置時間を 3.0 ns に固定し、パルス幅を 0.05~1.0 ns まで変化させた時の最終磁化平均を Fig. 2, 3 に示す(縦軸: 電流密度、横軸: パルス幅)。この時、赤色領域は反転成功、青色領域は反転失敗、紫色領域は反転途中を表している。Fig. 2, 3 からスピンを加える範囲が 100% の場合はパルス幅により反転の有無が変化するのに対し、75% の場合にはパルス幅が一定以上であれば常に反転することが分かる。この原因を調べるために、パルス幅を 0.5 ns に固定し、電流を切った直後の磁化平均を調べた (Fig. 4)。Fig. 4 から、スピンを加える範囲が 100% の時の磁化平均は  $0.5\pi \text{ rad}$  となるが、75% の時は磁化平均が  $0.5\pi \text{ rad}$  以上となる。このことから、スピンを加える範囲が 100% の時は素子の中心に磁壁構造が出てきていると考えられるが、75% の時は電流切断直後の磁壁構造が +y 方向に移動するため、パルス幅によらずに確実に反転すると考えられる。

磁壁構造が移動する理由としては、無電流範囲 (DMI が  $0.0 \text{ erg/cm}^2$ ) を設けることでその範囲での磁化方向がスピンの向きにとどまるのではなく反転するようになり、磁壁が +y 方向に押されるからであると考えられる。

### References

- 1) S. Rohart and A. Thiaville *Phys. Rev. B* **88**, 184422
- 2) K. Ikegami, *IEEE, IEDM*.2015.7409762

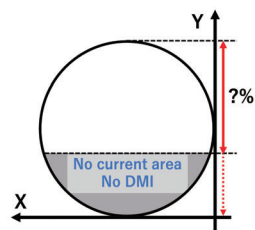


Fig. 1 Bias-free SOT-MRAM

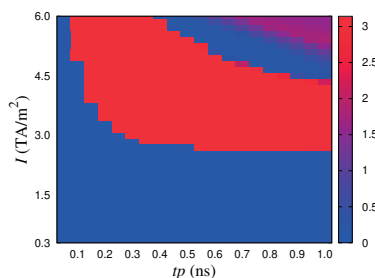


Fig. 2 The range of spin : 100 %

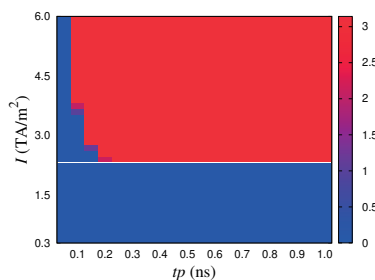


Fig. 3 The range of spin : 75 %

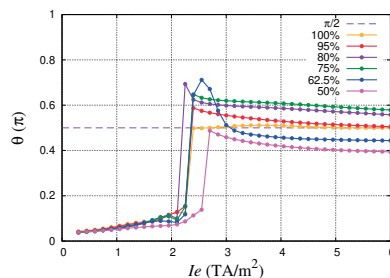


Fig. 4 The effect of range of spin (time : 0.5ns)

# 講演取消

# 拡張型ランダウ自由エネルギーモデルを用いた ナノ磁性体の磁化反転解析とデバイス構造設計

國井創太郎、増澤賢、Alexandre Foggiatto、三俣千春、小嗣真人\*  
(東京理科大学 先進工学部)

## Mechanism of magnetization reversal and structural design of nanomagnet using extended Landau Free Energy Model

Sotaro Kunii, Ken Masuzawa, Alexandre Lira Foggiatto, Chiharu Mitsumata and Masato Kotsugi\*  
(Tokyo University of Science)

### 背景

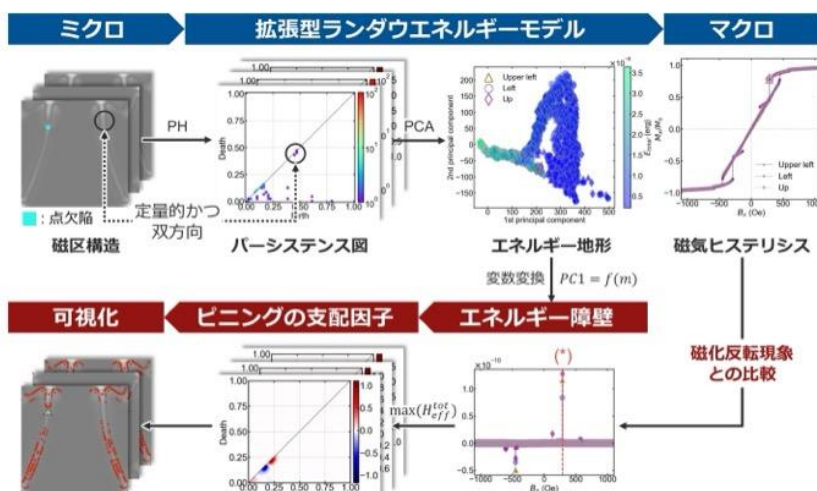
ナノ磁性体において磁気機能と微細組織の関係性を明らかにすることは重要である。磁化反転過程や保磁力などを代表例に、マクロとミクロは個別に解析されてきたが、両者の関係性は極めて定性的であった。

### 方法

そこで我々は、伝統的なランダウ自由エネルギーモデルに情報科学を適用することで、「拡張型ランダウ自由エネルギーモデル」を設計した。本モデルでは、磁区構造の空間情報を積極活用して情報空間上に新たなエネルギーランドスケープを描画する。ミクロな磁区構造とマクロな磁化反転現象を階層を超えて双方向接続でき、起源となる磁氣的相互作用の因果解析を可能とする。

### 結果

研究では、パーマロイナノ磁性体の磁区構造データを対象に、パーシステントホモロジーを用いて特徴量を作成すると共に、リッジ回帰、主成分分析、アダマール積を用いてエネルギーモデルを設計した。シンプルな変数変換と微分によって、反転に要するエネルギー障壁と特徴量の関係性を構築できた。解析の結果、ピンング現象では静磁エネルギーが支配的なことを示すことができた。また各々のエネルギー障壁が実空間上でどのように蓄積されるかも可視化できた。さらにデバイス構造をトポロジーの観点から逆設計することができる。このことから今後応用への発展も期待される。



### 参考文献

- 1) K. Masuzawa et al, T. Magn. Soc. Jpn.,6, (2022), 1
- 2) T. Yamada and M. Kotsugi et al., Vac. Surf. Sci. 62, (2019) 15

# 磁化反転現象の因果解析に向けた 拡張型 Landau 自由エネルギーモデルの設計

増澤 賢, Alexandre Lira Foggiatto, 三俣 千春, 小嗣真人  
(東理大先進工)

Design of the extended Landau free energy model for causal analysis of magnetization reversal phenomenon  
Ken Masuzawa, Alexandre Lira Foggiatto, Chiharu Mitsumata, Masato Kotsugi  
(Tokyo Univ. of Science)

## はじめに

電気自動車の急速な普及を背景に、モーターのエネルギー変換効率を決定付ける保磁力メカニズムの理解が求められている。保磁力や磁化過程を理解するための理論として長らく利用されてきた Ginzburg-Landau 理論では、保磁力は磁化反転に必要なエネルギー障壁の高さによって決定づけられ、エネルギー地形の鞍点が保磁力に対応している。その一方で、同理論では平均場近似に基づいた一様な有効場を前提とするため、粒界等を含む現実的な磁性材料の保磁力の説明が困難であった。そこで本研究では、磁区構造の不均一性を取り扱いながらも磁化反転現象を説明可能な、「拡張型 Landau 自由エネルギーモデル」の設計<sup>[1]</sup>および解析を行った。

## 実験方法

実験は、異なる膜厚を持つ単結晶 Bi 置換鉄ガーネット (YIG) を対象に、Kerr 顕微鏡を用いて磁区構造の垂直磁場依存性のデータを取得した。各々の磁区構造画像から、交換エネルギーおよび静磁エネルギーの2種類を算出し、合計を全エネルギーとした。またパーシステントホモロジー (PH) 解析と主成分分析 (PCA) を用いて磁区構造変化を二次元の特徴量で記述した<sup>[2]</sup>。これをエネルギーの記述子としてエネルギー地形を描画することで、磁区構造と磁化反転過程と各種エネルギーの対応関係を可視化した<sup>[1]</sup>。さらに設計した地形の勾配解析を行い、エネルギー障壁を算出するとともに、磁化反転に寄与する位置を逆解析した。

## 実験結果

Fig. 1 は、実材料 YIG の磁区構造データから得られた全エネルギー地形である。PC1 と PC2 は互いに直交する基底であり磁区構造の微細組織の特徴を表している。データ分布は飽和、核生成、保磁力の磁化反転に伴い連続的にプロットされ、保磁力は主に PC1 の関数として表現された。また静磁エネルギー地形および交換エネルギー地形を特徴量で微分して詳細解析した結果、微細なエネルギー障壁を乗り越えることで磁区成長モードの変化が起こっていることが分かった。さらに各エネルギー項は相互に関係しており、有効場の符号の違いが磁区の成長モードの違いを生んでいることが明らかとなった。これに加えて、エネルギー障壁前後における逆解析の結果から、磁区成長モードを決定づける磁区の位置を可視化できた。本手法は、巨視的な磁化反転過程と微細な磁区構造変化の因果関係を自由エネルギーの観点で解析可能なため、保磁力などの様々な磁気特性の発現メカニズムの理解に貢献できると期待される。

## 参考文献

- 1) K. Masuzawa et al, T. Magn. Soc. Jpn., 6, (2022), 1
- 2) T. Yamada and M. Kotsugi et al., Vac. Surf. Sci. 62, (2019) 15

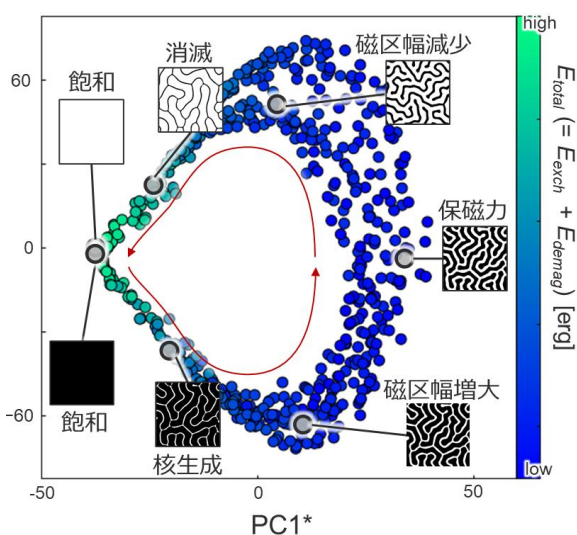


Fig1. Extended Landau Free Energy model

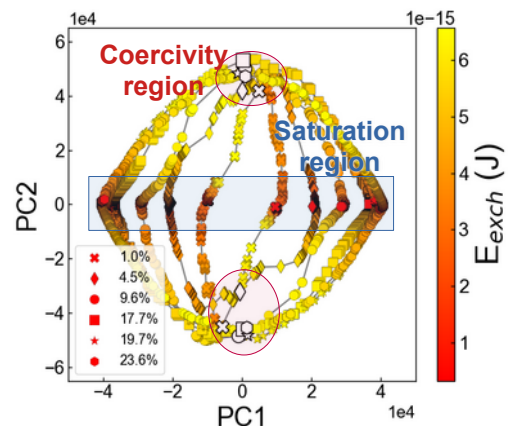
# Interpretation of Coercivity and Energy Mechanism based on the Extended Energy Landscape Model

A. L. Foggiatto<sup>A</sup>, S. Kunii<sup>A</sup>, C. Mitsumata<sup>A,B</sup> and M. Kotsugi<sup>A</sup>

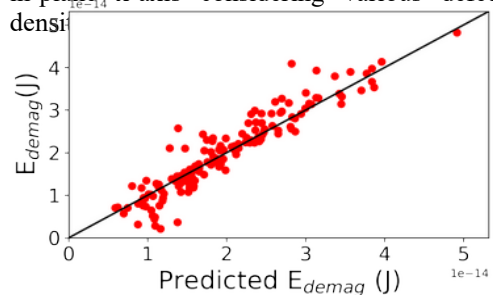
<sup>A</sup>*Dept. of Mater. Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Science,* <sup>B</sup>*NIMS*

Coercivity is expressed as a complex correlation between magnetization and microstructure; moreover it is an important property for describing material functions. In real materials, metallography highly influences the magnetic properties owing to the various processes as defect pinning of domains walls.<sup>1,2</sup> To improve the electrical devices, the coercivity mechanism must be clarified. However, owing to multiple intrinsic origins, coercivity cannot be easily described in the framework of conventional Ginzburg-Landau (GL) theory.<sup>3</sup>

In this work, we used machine learning, principal component analysis (PCA), to draw a realistic energy landscape of magnetization reversal process for permalloy considering various density of defects. Fig. 1 displays the energy landscape as a function of the first and second principal component (PC1 and PC2). The landscape map enabled visualization of the energy and coercivity as a function of feature space components. We observed that PC1 has a linear correlation with the magnetization, while the PC2 has a polynomial correlation with the energy. As a result from energy landscape analysis, magneto-static energy mainly influences the demagnetization reversal process. Therefore, we consider the prediction of magneto-static energy as described in Fig.2 The training was based in the extended landscape model. We could predict the energy with  $R^2 \sim 0.80$ . This result shows that the extended energy model can be use to clarify the coercivity mechanism and to predict the system energy based on the feature space components.



**Fig. 1.** Energy landscape for the magnetization in-plane, x-axis considering various defects density



**Fig. 2.** Demagnetization energy prediction using the energy landscape parameters as the input.

[1]A. Hubert, R. Schäfer "Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).

[2] C. H. Chen, et al., J. Appl. Phys. **93**, 7966 (2003)

[3]L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics" (Pergamon, Oxford,1980)



# Cr-Ge 系 Chimney-Ladder 化合物の高温高压合成および磁性

佐々木拓也, 野田航希, ガイダ ニコ アレクサンダー, 丹羽健, 長谷川正  
(名古屋大工)

High-pressure synthesis and magnetic properties of Cr-Ge Chimney-Ladder phase

T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa  
(Nagoya Univ.)

## はじめに

4~9 族金属  $M$  と 13~15 族元素  $X$  からなる金属間化合物  $M_mX_x$  ( $1.25 < x/m < 2$ ) には Chimney-Ladder (CL) 構造と呼ばれる結晶構造を持つ物質群が存在する。この構造は  $M$  原子の作る正四角柱状煙突 (Chimney) の中を  $X$  原子の作る梯子が螺旋階段状 (Ladder) に上っていくような原子配列をとる。Cr-Ge 系 CL 化合物としては、常圧下で  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}(\text{CrGe}_{1.727})$ , 高压下では 4~5.5 GPa で  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7(\text{CrGe}_{1.75})$ <sup>1)</sup>, 15 GPa で  $\text{CrGe}_{1.77}$ <sup>2)</sup> の合成報告がされており、合成圧力と組成比  $x/m$  の間に正の相関があると推察される。また、常圧相  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  はキュリー温度が 85 K の遍歴強磁性体であると報告されているが<sup>3)</sup>, 高压相の詳細な磁性は報告されていない。そこで本研究では、大容量マルチアンビル型高压発生装置を用いて物性評価に十分な量の Cr-Ge 系 CL 構造金属間化合物を合成し、これらの磁性を調査した。

## 実験方法

出発合金試料を Ar 雰囲気グローブボックス内で粉碎および試料カプセルへの充填を行い、高压実験セルを作製した。圧力発生装置には DIA 型および川井型マルチアンビル高压発生装置を使用した。所定の圧力まで加圧した後、60 分間加熱した。加熱終了後、急冷・減圧し、試料を常圧常温に回収した。回収試料は X 線回折測定および磁化測定にて評価を行った。

## 実験結果

Fig.1 に、14 GPa, 1000 °C の合成試料の XRD パターンを示す。このパターンを CL 化合物  $\text{Cr}_m\text{Ge}_x$  として超空間群を用いた Le Bail 解析を行ったところ、組成比  $x/m$  ( $= c_M/c_X$ ) は 1.772 であった。同様に 2, 5, 7, 10 GPa の圧力で合成した試料の XRD パターンは Fig.1 と比べて僅かにシフトした位置に回折ピークが出現し、組成比  $x/m$  はそれぞれ 1.737, 1.747, 1.755, 1.763 であった。したがって、合成圧力によって組成比  $x/m$  が異なる CL 化合物  $\text{Cr}_m\text{Ge}_x$  が生成し、合成圧力の増加に伴って Ge に富んだ CL 化合物が合成されることがわかった。高压合成した全ての試料は 2 K での磁化曲線においてヒステリシスを示した。Fig.2 に示したように、14 GPa, 1000 °C にて合成された  $\text{CrGe}_{1.772}$  の磁化の温度依存性には強磁性転移が見られ、キュリー温度は  $T_c = 332$  K であった ( $H=10$  kOe)。同様に  $\text{CrGe}_{1.737}$ ,  $\text{CrGe}_{1.747}$ ,  $\text{CrGe}_{1.755}$ ,  $\text{CrGe}_{1.763}$  のキュリー温度はそれぞれ 143, 208, 257, 296 K であった。したがって、より Ge に富んだ組成を持つ CL 化合物がより高いキュリー温度を有することが明らかとなった<sup>4)</sup>。

## 参考文献

- 1) H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada: J. Solid State Chem., **73** 427 (1988).
- 2) T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N. A. Gaida, K. Matsunaga, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60** 1767 (2021).
- 3) N. Jiang, Y. Nii, R. Ishii, Z. Hiroi, Y. Onose: Phys. Rev. B., **96** 144435 (2017).
- 4) T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: Inorg. Chem. **60** 14525 (2021).

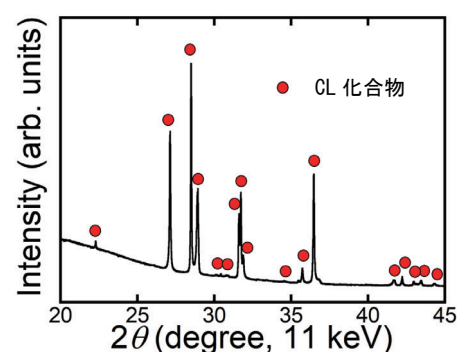


Fig.1 XRD pattern of a sample synthesized at 14 GPa.

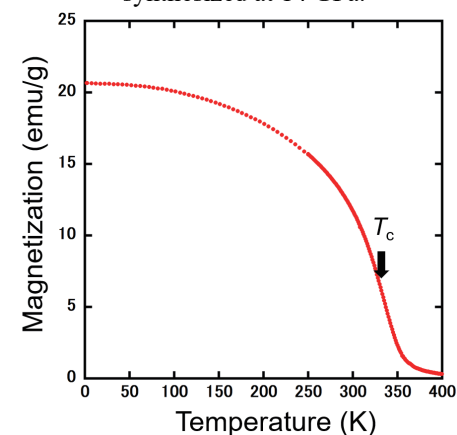


Fig.2 Temperature dependence of magnetization of  $\text{CrGe}_{1.772}$

## Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>置換系 Ba<sub>12</sub>Fe<sub>28</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>84</sub> の作製

小沼 裕基、柿崎 浩一、神島 謙二  
(埼玉大学)

Synthesis of Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup> substituted Ba<sub>12</sub>Fe<sub>28</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>84</sub>

H. Onuma, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

### 緒言

現在、Ba-Fe-Ti 系酸化物のうち、磁性と誘電性両方を示す Ba<sub>12</sub>Fe<sub>28</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>84</sub> が報告されている。<sup>1)</sup> 先行研究ではこの物質中の 2 つの Fe<sup>3+</sup> を Me<sup>2+</sup> (=Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) と、Ti<sup>4+</sup> で置換することに成功した。<sup>2)</sup> 本実験では未だ報告例の無い Me<sup>2+</sup>=Fe<sup>2+</sup> とすることで、新規組成試料の作製を試みた。置換イオンの占有サイトによっては飽和磁化の増加も期待できる。

### 実験方法

試料は粉末冶金法にて作製した。仕込み比が Ba : Ti : Fe<sup>3+</sup> = 12 : 15+x : 28-2x となるように BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を秤量し、遊星ボールミルを用いて 1100 rpm で 10 分間粉碎を行った。その後、得られた試料を 1000°C で 10 時間仮焼成し、この仮焼成粉に目的組成となるように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を秤量後、混合した。この混合粉を外径 10 mm, 内径 3 mm のトロイダル状に成型し、約 1 Pa で石英管に真空封入後、1200°C で 5 時間焼成した。なお、x=0 の試料のみ大気中で焼成した。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD)にて解析し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM)、SQUID 磁束計にて調べた。

### 実験結果

図 1 に異なる仕込み量 x で作製した試料の X 線回折図を示す。x=0, 1.0, 2.0 で Ba<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>28-2x</sub>Ti<sub>15+x</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>x</sub>O<sub>84</sub> が単相で得られ、置換は成功した。x=3.0 ではチタン酸バリウムを主相とする混相が得られた。これらの結果は Me<sup>2+</sup>=Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> で置換した先行研究と同様の傾向である。<sup>2)</sup>

図 2 に x=0, 1.0, 2.0 組成試料の熱磁気曲線を示す。x の増加に伴い、キュリー温度 T<sub>C</sub> が低下した。これは磁気モーメントを担う 2 つの Fe<sup>3+</sup> のうち 1 つを非磁性の Ti<sup>4+</sup> で置き換えたことで、局所的な超交換相互作用が弱まったためだと考えられる。

図 3 に x=0, 1.0, 2.0 組成試料の 1.8 K における磁化曲線を示す。H=70 kOe での磁化は x=0 の無置換試料よりも置換後の x=1.0, 2.0 試料の方が大きくなった。5 μ<sub>B</sub> の磁気モーメントをもつ Fe<sup>3+</sup> イオンを 4 μ<sub>B</sub> の Fe<sup>2+</sup> と非磁性の Ti<sup>4+</sup> で置き換えたにもかかわらず正味の磁化が増加したことから下向きスピサイトに Ti<sup>4+</sup>、または Fe<sup>2+</sup> イオンが優先的に入った可能性が示唆される。

### 参考文献

- 1) L. P. Curecheriu *et al.* : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** 435002 (2011).
- 2) N. Yasuda, *et al.* : *J. Magn. Soc. Jpn.* **44**, 70 (2020).

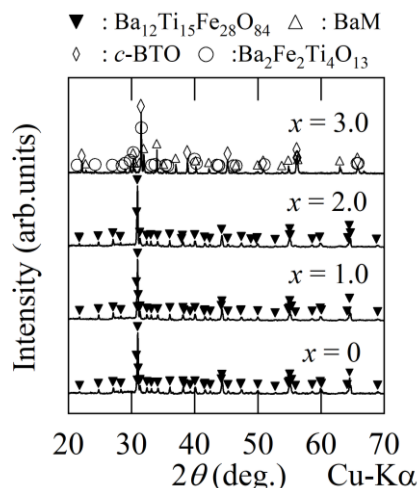


図 1 Ba<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>28-2x</sub>Ti<sub>15+x</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>x</sub>O<sub>84</sub> (T<sub>s</sub> = 1200°C) の X 線回折図

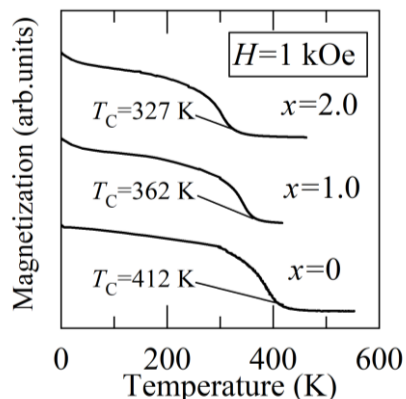


図 2 Ba<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>28-2x</sub>Ti<sub>15+x</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>x</sub>O<sub>84</sub> の熱磁気曲線

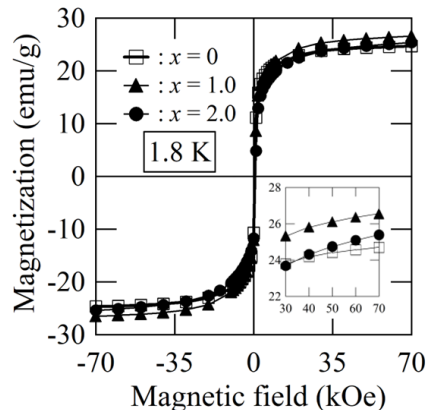


図 3 Ba<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>28-2x</sub>Ti<sub>15+x</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>x</sub>O<sub>84</sub> の磁化曲線

# Ca-Ba系六方晶W型フェライトの作製条件の探索

松井 瑛亮, 柿崎 浩一, 神島 謙二  
(埼玉大学)

Searching for conditions to synthesize Ca-Ba W-type hexagonal ferrites

Y. Matsui, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

## 諸言

W型六方晶フェライトは、化学式  $AMe_2Fe_{16}O_{27}$  ( $A = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ ,  $Me = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , etc.) で表され、イオン種によってはM型フェライトより磁化値が高いため、注目されている。<sup>1)</sup> そこで、本研究では報告例の少ないCa-Ba系W型フェライトの作製を試みた。BaをCaで置換することで、環境への負担の低減と低コスト化が期待できる。

## 実験方法

原料粉( $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZnO$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ )を  $Ba : Ca : Zn : Fe = 1-x : x : 2 : 16$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) となるように秤量し、これらを湿式ボールミルで24時間混合した。乾燥後、ディスク状に加圧成形し、 $900^\circ C$  で5時間仮焼成した。その後、遊星ボールミルを用いて試料を粉砕し、再びディスク状に加圧成形して、 $1200\sim 1300^\circ C$  で5時間本焼成した。

結晶構造は粉末X線回折法で解析し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)と超伝導量子干渉型(SQUID)磁束計を用いて測定した。

## 結果と考察

$1200^\circ C$  の焼成では  $x = 0 \sim 0.1$  で、 $1250^\circ C$  では  $x = 0 \sim 0.2$  で、 $1300^\circ C$  では  $x = 0 \sim 0.3$  でW型の相が得られた。しかし、副生成物としてスピネル、M型、 $\alpha-Fe_2O_3$  が生成した。また、六方晶フェライトとスピネルの格子定数の変化から、本来W型相に固溶すべきCaがスピネル相に固溶したのではないかと推察した。

そこで、Znスピネルブロックを1つ分減じた組成  $Ba : Ca : Zn : Fe = 1-x : x : 1 : 14$  ( $0.1 \leq x \leq 0.8$ ) とし、試料を作製した。その結果、 $1200^\circ C$  の焼成では  $x = 0.1 \sim 0.5$ 、 $1250, 1300^\circ C$  では  $x = 0.1 \sim 0.6$  でスピネル相の生成を抑制できたが、 $\alpha-Fe_2O_3$  相は依然として残存した。

以上の結果を踏まえ、W型の単相を得るために、 $x = 0.6$  の組成を出発点としてFeを減じた組成  $Ba : Ca : Zn : Fe = 0.4 : 0.6 : 1 : 14-z$  ( $1 \leq z \leq 3$ ) の探索を行った。図1は、作製した試料のX線回折図である。 $1200, 1250^\circ C$  で焼成した  $z = 2$  の試料と、 $1300^\circ C$  で焼成した  $z = 1$  の試料で  $\alpha-Fe_2O_3$  の除去に成功し、 $1300^\circ C$  で焼成した  $z = 1$  の試料ではW型単相が得られた。図2は  $1300^\circ C$  で焼成した試料の熱磁気曲線である。すべての試料で磁氣的に単相であり、 $Zn_2W$  型のキュリー温度が  $370 \pm 5^\circ C$  <sup>2)</sup> であるとの報告を踏まえると、この強磁性相は  $Zn_2W$  型であると考えられる。

## 参考文献

- 1) A. Collomb, J. P. Mignot; J. Magn. Magn. Mater., 69, 330 (1987).
- 2) G. Albance *et al.*; J. Appl. Phys., 11, 81 (1976).

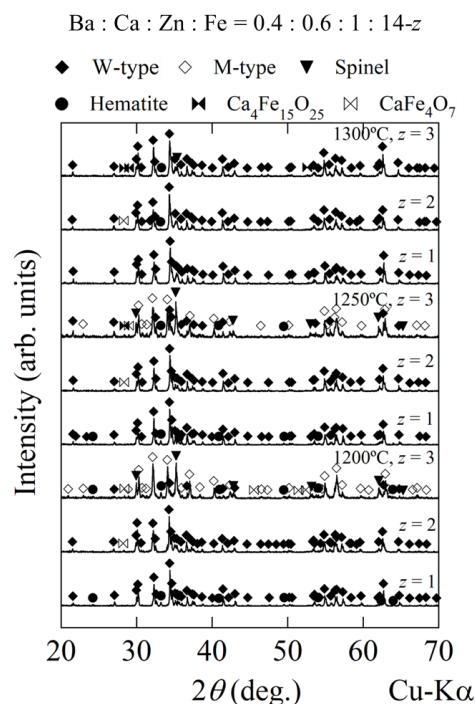


図1 作製した試料のX線回折図

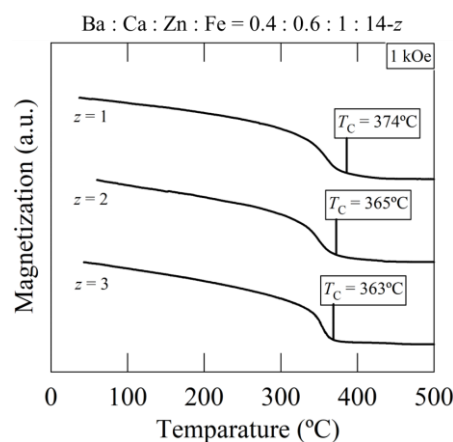


図2  $1300^\circ C$  焼成試料の熱磁気曲線



## EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> のメスバウワ分光測定結果

志村岳栄\*, 劉子豪\*, 的場正憲\*\*, 神原陽一\*\*, 北尾真司\*\*\*, 瀬戸誠\*\*\*  
 (\*慶大物情, \*\*慶大スピンセンター, \*\*\*京大複合研)

Mössbauer spectroscopy measurements of EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Takamasa Shimura, Liu Shi Gou, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara, Shinji Kitao, and Makoto Seto  
 (\*APPI, Keio Univ., \*\*CSRN, Keio Univ., \*\*\* KURNS, Kyoto Univ.)

### 緒言

熱を直接電気に変換することができる熱電変換材料の Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は室温近くで高い性能指数(Z)値を示すことが明らかにされている<sup>1)</sup>. EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> の結晶は六方晶系であり, 層状構造をとる点, 空間群が R $\bar{3}m$  である点, van der Waals(vdw)結合を有する点および孤立電子対を有する点で, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶と共通する特徴を示す. また, また, X. Gui らによると EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> は半金属であり, バルクを絶縁相と単純化して考えると, 表面は位相幾何学的に保たれた磁性導体であると報告されている<sup>2)</sup>. 本研究では, より単相に近い EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> 試料を Mössbauer 分光測定することで, EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> の電子構造を調べることを目的とする.

### 実験方法

まず, 試料を 32 mg 秤量し 10 mm φ のペレット状に成型した. そして得られた試料に対して, <sup>151</sup>Sm 線源 (SmF<sub>3</sub>, 公称 1.85 GBq) と <sup>119m</sup>Sn 線源 (CaSnO<sub>3</sub>, 公称 740 MBq) を使用して, それぞれ <sup>151</sup>Eu と <sup>119</sup>Sn について温度を変化させながら Mössbauer 分光測定を行なった. 測定温度は <sup>151</sup>Eu について 15 K, 25 K, 30 K, 77 K, 100 K, 200 K, 300 K, <sup>119</sup>Sn について 25 K, 30 K, 50 K, 77 K, 100 K, 200 K, 300 K で測定した. また, 得られた Mössbauer スペクトルに対して Mössbauer 解析ソフトウェア (MossWinn) を用いて精密化を行なった.

### 結果

Mössbauer 分光測定結果を解析して得た <sup>151</sup>Eu の Mössbauer スペクトル ( $T=8\sim 30$  K) を Fig. 1 に示す. Fig. 1 を見ると, <sup>151</sup>Eu の Mössbauer スペクトルには 2 つ成分があり, Eu<sup>2+</sup> と Eu<sup>3+</sup> があることがわかる. また, Eu<sup>2+</sup> は  $T=15\sim 25$  K でスペクトルが 6 つに分裂している. <sup>119</sup>Sn の Mössbauer スペクトルは,  $T=25$  K で 2 つの成分のスペクトルがそれぞれ 6 つに分裂していた. このことから, Eu<sup>2+</sup> は  $T=25$  K で反強磁性相に相転移し, 核位置に内部磁場が発生したことにより磁気分裂が生じたと考えられる. 同様に <sup>119</sup>Sn のスペクトルは Eu の内部磁場により発生した磁気分裂であると考えられる. また, Mössbauer スペクトルを精密化した結果, <sup>151</sup>Eu, <sup>119</sup>Sn ともに温度低下に伴って格子振動に起因したアイソマーシフトの増加および  $T=25$  K 以下の核位置での磁場の増加が確認された.

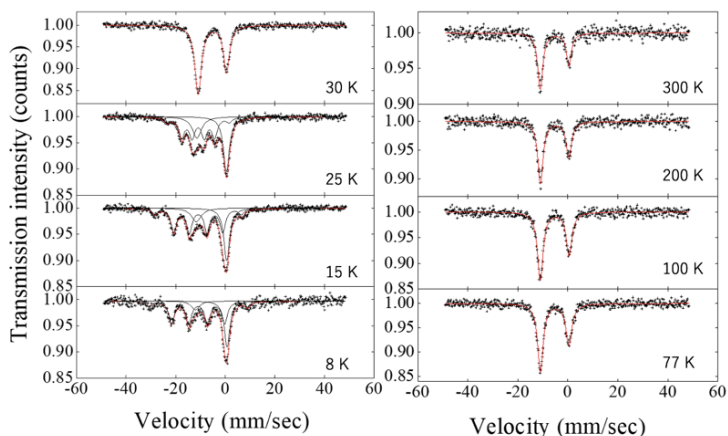


Fig. 1 <sup>151</sup>Eu Mössbauer spectra of a sample of EuSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. The dots of cross mean observed data.

### 参考文献

- 1) Y. Goto, Ph. D thesis (Keio Univ., 2015).
- 2) X. Gui, *et al.*, ACS Cent. Sci. 5, 900 (2019).
- 3) R. Sakagami, *et al.*, Mater.Sci. Tech. Jpn. 55, 72 (2018). (in Japanese)

## 二価金属置換 $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Me}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の作製

原澤 秀明、柿崎 浩一、神島 謙二  
(埼玉大学)

Synthesis of divalent-cation-substituted  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Me}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$

H. Harasawa, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

### 緒言

$\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{MeFe}_{10}\text{O}_{22}$  は S ブロック ( $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_5\text{O}_8$ )<sup>+</sup>、Q ブロック ( $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{Fe}_5\text{O}_{14}$ )<sup>-</sup> が積層した六方晶フェライトである。この物質の磁性は反強磁性と報告されているものの、<sup>1)</sup>一般の反強磁性に比べ磁化値が高く、磁気モーメントの配列が単純な反強磁性と異なることが予想される。

本研究では  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{MeFe}_{10}\text{O}_{22}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Me}^{2+}$  で置換した。非磁性である  $\text{Sn}^{4+}$  で置換することにより下向きスピンの減少し、反強磁性からフェリ磁性に近づくことを期待した。

### 実験方法

原料粉( $\text{BaCO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MeO}$ )を  $\text{Ba}:\text{Fe}:\text{Sn}:\text{Me} = 2:12-2x:2+x:1+x$  となるように秤量した。その後、24 時間、湿式ボールミルにより混合した後、乾燥させた。この混合粉を  $1.0 \text{ t/cm}^2$  で圧粉し、直径 12 mm のディスクに成型した。成型した試料を大気中、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$  の範囲で焼成した。結晶構造は Cu-K $\alpha$  線 ( $1.5405 \text{ \AA}$ ) を用いた粉末 X 線回析装置(XRD)により解析した。磁気特性の評価は振動試料型磁力計(VSM)、超電導量子干渉型磁束計(SQUID)を用いて行った。

### 結果と考察

図 1 に  $1200^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{NiFe}_{10}\text{O}_{22}$  の 1.8 および 300 K における磁化曲線を、挿入図として熱磁化曲線を示す。熱磁化曲線からネール点( $T_N=430 \text{ K}$ )で最大の磁化を持つ特異な反強磁性であった。また、磁化曲線は  $T_N$  点以下の温度で測定した。それにもかかわらず、300 K で測定した磁化曲線は 70 kOe まで磁場を印加することにより、磁化が飽和する傾向を示し、反強磁性体で見られる磁化曲線とは異なり、大きな磁化を持つ。また、1.8 K では、印加磁場に対して磁化が比例するような変化だが磁化値は高い値を示した。

図 2 に  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$  の相図を示す。 $\text{Me}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$  では焼成温度  $T_S > 1150^\circ\text{C}$  で単相が生成することがわかった。また、2つの  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  で置換した場合、 $-0.1 \leq x \leq 1$  の範囲で置換試料を作製できることがわかった。

図 3 に  $1200^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$  の X 線回析図を示す。 $x$  の増加に伴い副生成物が生成し、顕著な結晶配向が見られた。この副生成物内に優先的に置換イオンである Cu と Sn が取り込まれ、異常粒成長した可能性が考えられる。

### 参考文献

- 1) M. C. Cadée *et al.*; J. Solid State Chem., 52 (1984) 302.

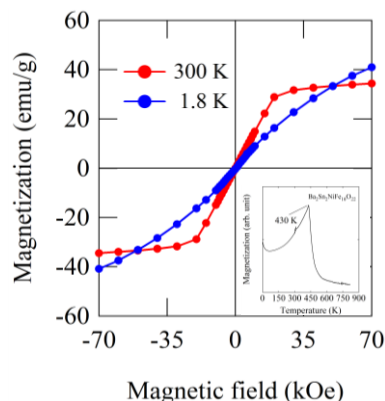


図 1  $1200^\circ\text{C}$  焼成  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{NiFe}_{10}\text{O}_{22}$  の磁化曲線

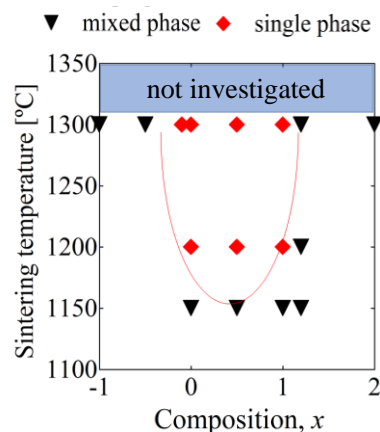


図 2  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$  の相図

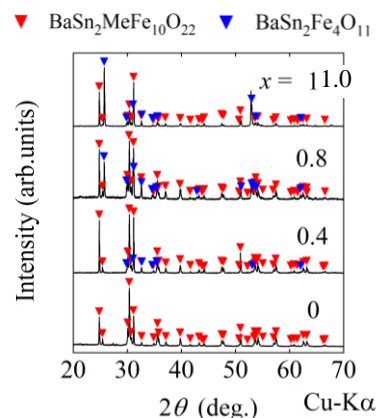


図 3  $1200^\circ\text{C}$  焼成

$\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$  の  
X 線回析図

## Investigation of polycrystalline synthesis and thermoelectric transport properties of SnPn layered compound $\text{EuSn}_2\text{P}_2$

Zihao LIU\*, Takamasa SHIMURA\*, Masanori MATOBA\*\*, Yoichi KAMIHARA\*\*,\*\*

\*Dep. Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio university, Japan

\*\*Center for Spintronics Research Network (CSRN), Keio University, Japan

### 1. Background • Purpose

The development of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based materials by Goldsmid and Douglas has been focused on the study of thermoelectric conversion for more than 60 years. New crystal structures have been proposed. The structure of  $\text{EuSn}_2\text{Pn}_2$  is common to the crystal of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in the presence of the layered structure, the point where the space group is  $R_{3m}$ . the point with the VDW coupling, and the isolated electron pair. In this layered compound, the thermal conductivity reduction due to the isolated electron pair is noticed.

### 2. Method

Made blocks of Eu by using metal file. P powder and Sn powder obtained by grinding were mixed and milled. These operations were operated in Glove box. The obtained carbon crucible was vacuum sealed in a quartz glass tube and heat treated. After the heat treatment. The electrical resistance R was measured from Ohm 's law. The effect of the contact resistance was removed by four-probe technique.

### 3. Results

Hexagonal  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  4-5 g was synthesized. Lattice constant  $a = 0.4097$  nm,  $c = 2.6157$  nm. The main phase of the obtained sample was  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$ , and Sn and  $\text{EuSnP}$  were found to be diffraction (Fig.1). Although the values of the lattice constants of  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  obtained from each sample show a close value, the difference is 0.001 nm and the difference is 0.001 nm. The statistical error is found to be considerably smaller than  $\pm 0.0001$  nm, but it is found that the error is large at  $\pm 0.001$  nm. This graph (Fig.2) shows that the deviation of the lattice constant values is larger than the standard deviation. It is found that  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  is an unstoichiometric compound whose lattice defects tend to occur and are not constant in chemical composition. Therefore, the electrical properties of  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$  may change.

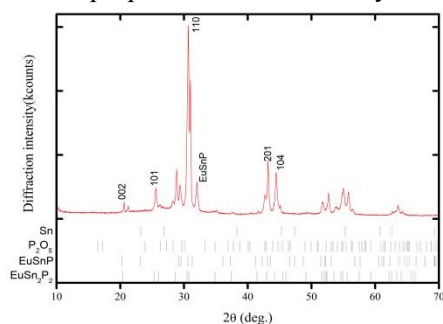


Fig.1 XRD pattern of  $\text{EuSn}_2\text{P}_2$

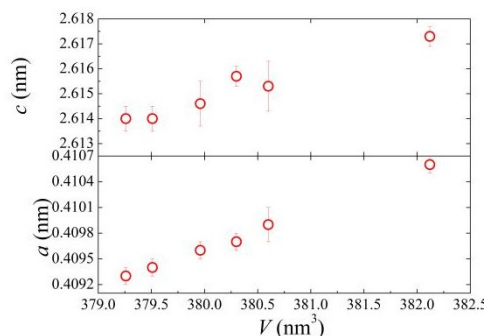


Fig. 2 Lattice constant and lattice volume

### References

- 1) H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Brit. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- 2) L. Hang et al, Phys. Rev. X 9, 041039 (2019).
- 3) R. Sakagami, Y. Goto, Y. Mizuguchi, M. Matoba, and Y. Kamihara, Mater. Sci. Tech. Jpn. 55, 72-76 (2018). Synthesis method of the SnAs-based layered hexagonal compound,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  (in Japanese)
- 4) Xin Gui, et al, ACS Cent.Sci 5,900 (2019).
- 5) Y. Goto, Ph.D. thesis, Keio University, 2015.(in Japanese)