



AichiSR

## 溶融塩法で作製した $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 微粒子における遷移金属元素の化学状態と局所構造

藤枝 俊<sup>1</sup>、久松美佑<sup>1</sup>、小川昌和<sup>1</sup>、清野智史<sup>1</sup>、重澤 遼<sup>2</sup>、柳原英人<sup>2</sup>、中川 貴<sup>1</sup>、山本孝夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学、<sup>2</sup> 筑波大学

キーワード：フェライト，価数，占有サイト

### 1. 背景と研究目的

基板との格子不整合を利用してスピネル構造の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  薄膜に大きな正方歪みを導入すると磁気弾性効果に起因して大きな磁気異方性が誘起される<sup>1)</sup>。そのため、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  微粒子において正方歪みを引き起こすことが出来れば大きな保磁力が生じ、永久磁石用素材として応用が期待できる。最近、溶融塩法で作製した  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  微粒子が  $x \leq 1.3$  の Mn 部分置換量において Mn イオンが引き起こすヤーン・テラー効果により正方歪みを示し、保磁力が増大することが報告された<sup>2)</sup>。本実験では、遷移金属元素の価数と占有サイトに及ぼす Mn 部分置換の影響を明らかにするために、Mn 部分置換しても正方歪が生じてない  $\text{CoMnFeO}_4$  微粒子の X 線吸収分光測定を行った。

### 2. 実験内容

$\text{CoO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を出発原料として用い、それらをフラックス剤である  $\text{KBr}$  と混合した後、大気中において  $900^\circ\text{C}$  で 2 時間熱処理を施して試料の  $\text{CoMnFeO}_4$  微粒子を作製した。実験室での X 線回折測定により、 $\text{CoMnFeO}_4$  微粒子は立方晶であり、正方歪が生じていないことを確認した。あいちシンクロトロン BL5S1 を利用し、Co-K 吸収端の X 線吸収分光測定を透過法で行った。

### 3. 結果および考察

$\text{CoMnFeO}_4$  微粒子の Co-K 吸収端の(a) XANES スペクトルおよび(b)EXAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。比較のために試薬の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  のデータも合わせて示す。 $\text{CoMnFeO}_4$  微粒子は  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と同程度のエネルギーで Co-K 吸収端を示す。一方、 $\text{CoMnFeO}_4$  微粒子は、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と異なる振動周期の EXAFS スペクトルを示す。従って、Mn 部分置換により Co の価数は変化しないが、局所構造は変化する。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  において、Co は 6 つの酸素に囲まれた 8 面体サイトの半分を占有し、Fe は残り半分の 8 面体サイトおよび 4 つの酸素に囲まれた 4 面体サイトを占有する<sup>3)</sup>。Mn 部分置換により、Fe が占有していた 4 面体サイトを Co が占有することが示唆される。

### 4. 参考文献

1. T. Niizeki et al., Appl. Phys. Lett, **103** (2013) 162407.
2. 重澤遼 他, 粉体粉末冶金協会 秋季大会 概要集 (2018) 1-14A.
3. J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrites, Ferrites Philips Technical Library (1959).

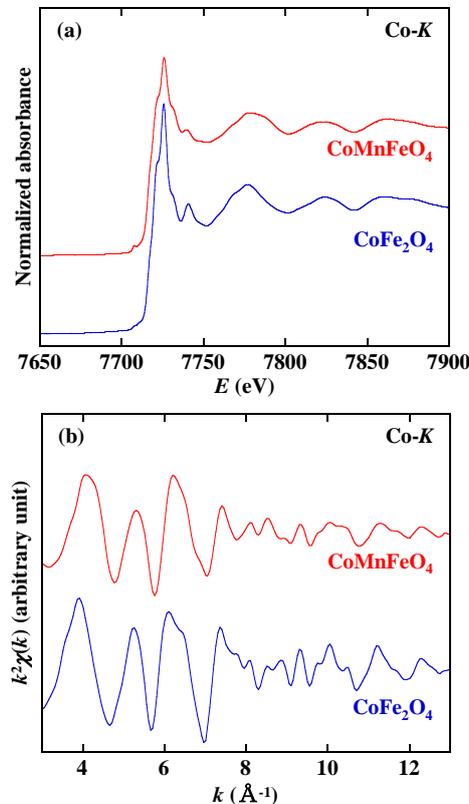


Fig.1  $\text{CoMnFeO}_4$  および  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の Co-K 吸収端の(a) XANES スペクトルおよび(b)EXAFS スペクトル