



スピネルフェライトの部分置換元素の局所構造

藤枝 俊、久松美佑、小川昌和、清野智史、中川 貴、山本孝夫
大阪大学

キーワード：ヤーン・テラー効果, スピネル構造, 正方歪み

1. 背景と研究目的

スピネル構造の CoFe_2O_4 は、八面体配位した Co^{2+} に起因して大きな磁歪を示す。その薄膜に基板との格子不整合を利用して大きな正方歪みを導入すると磁気弾性効果により大きな磁気異方性が誘起されることが実証された¹⁾。従って、基板なしで CoFe_2O_4 に正方歪みを引き起こすことが出来れば、永久磁石用素材としての応用が期待できる。最近、ヤーン・テラー効果を引き起こすために Co の一部を Cu で部分置換した $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ が正方歪みを示し、立方晶状態よりも大きな保磁力を示すことが報告された²⁾。また、我々は $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の正方歪みは $x \geq 0.8$ の Cu 部分置換量で生じ、保磁力の Cu 部分置換量依存性は $x = 0.9$ 近傍で極大を示すことを明らかにした³⁾。本実験では、遷移金属元素の価数と占有サイトに及ぼす Cu 部分置換の影響を明らかにするために、正方晶 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の X 線吸収分光測定を行った。

2. 実験内容

CoO 、 Cu_2O および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を出発原料として用い、それらを混合した後、大気中において 950°C で熱処理を施して試料の $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を作製した。 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ は $x \geq 0.8$ の Cu 部分置換量で正方晶単相であることを実験室での X 線回折測定により確認した。あいちシンクロトロンの BL11S2 を利用して X 線吸収分光測定を透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に $x = 0.8$ における (a) Cu-K および (b) Co-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。 $x = 0.8$ における Cu-K 吸収端は、比較のために示した Cu が 1 価の Cu_2O および 0 価の Cu よりも高エネルギー側で、 Cu が 2 価の CuO と近いエネルギーで Cu-K 吸収端を示す。従って、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ における正方歪みは Cu^{2+} のヤーン・テラー効果に起因することが示唆される。また、 $x = 0.8$ のスペクトルは、 Co が 3 価の Co_3O_4 および 0 価の Co の間で、 Co が 2 価の CoO と同程度のエネルギーで Co-K 吸収端を示す。従って、立方晶 CoFe_2O_4 の大きな磁歪および磁気弾性効果の起源である Co^{2+} は、正方晶の $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ においても保持されることが確認された。

4. 参考文献

1. T. Niizeki et al., Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 162407.
2. H. Latiff et al., IEEE Trans. Magn. **53** (2017) 9402304.
3. 久松美佑 他、日本磁気学会学術講演概要集 (2019) 166.

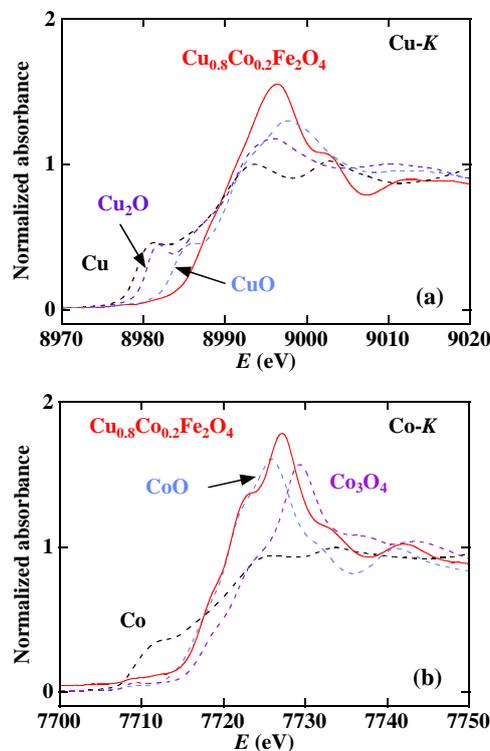


Fig. 1 $x = 0.8$ の (a) Cu-K および (b) Co-K 吸収端近傍の XANES スペクトル