# 固相反応法で作製した CoFe2-xMnxO4の 結晶構造と磁気特性に及ぼすヤーン・テラー効果の影響

## Influence of Jahn-Teller effect on crystal structure and magnetic properties of CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid-phase method

柏木 春穂・藤枝 俊\*・清野 智史・中川 貴 大阪大学大学院 工学研究科, 大阪府吹田市山田丘 2-1 (〒565-0871)

H. Kashiwagi, S. Fujieda<sup>†</sup>, S. Seino, and T. Nakagawa

Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

Bulk CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> samples were synthesized by using a solid-phase method at 900 °C. Though a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample (x = 0.0) exhibited a cubic structure, a tetragonal structure was observed in the samples with  $x \ge 1.2$  due to the Jahn-Teller effect of Mn<sup>3+</sup> ions. The lattice constants at the a and c axes of the tetragonal structure increased and decreased, respectively, as x increased. Thus, the degree of tetragonal distortion (c/a) became larger as x increased. Although the saturation magnetization decreased as x increased, the Mn concentration dependence of coercivity exhibited a maximum of approximately 600 Oe at x = 1.6. This value was larger than that of the x = 0.0 sample. It is clear that the partial substitution of Mn<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is effective for improving the coercivity of bulk samples due to the Jahn-Teller effect.

Keywords: spinel ferrite, Jahn-Teller effect, lattice distortion, coercivity, magnetic anisotropy

#### 1. はじめに

コバルトフェライトと呼ばれる立方晶スピネル構造の CoFe2O4 系酸化物は、比較的大きな異方性定数および磁歪定数を示す. 例え ば、Co<sub>1.1</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>4</sub>の磁気異方性定数は 0.38 MJ/m<sup>3</sup>であり、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の 値より約3000倍も大きい1). また、CoosFe22O4の<100>方向の磁歪 定数は-590 ppm であり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の値より約30 倍も大きい<sup>1)</sup>. 比較的 大きな磁気異方性定数および磁歪定数を示す CoFe2O4 系酸化物薄 膜を高密度磁気記録媒体に応用する研究が行われている. 基板と の格子不整合により生じるエピタキシャル歪みを利用した、磁気 異方性の制御が報告されている<sup>24)</sup>. 例えば、MgO (001) 基板上に 成長した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜では, 0.5%の面内引張りのエピタキシャル 歪みが生じ、約1.47 MJ/m³の垂直磁気異方性定数が得られる4. ま た, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) 基板上では約4%の面内圧縮のエピタキシャル 歪みが生じ、-5.9 MJ/m³の磁気異方性定数が得られる³). この値は、 希土類磁石である Nd2Fe14B の磁気異方性定数と同程度であり 5, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>や SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の値よりも大きい. また, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のキュリ 一温度は793 K であり、Nd2Fe<sub>14</sub>B、BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>およびSrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の値 よりも高い.しかし、基板上に誘起されたエピタキシャル歪みは、 膜厚の増加とともに緩和される。エピタキシャル歪み以外の手法 で CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に歪みを導入できれば、希土類フリーの永久磁石とし て応用が期待できる.

立方晶スピネル構造において、酸素は四面体および八面体を構 成する.6つの酸素で囲まれた八面体の中心、すなわち八面体サイ トを Cu<sup>2+</sup>が占有するとヤーン・テラー効果により八面体が歪む. そのため、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の Co<sup>2+</sup>を Cu<sup>2+</sup>で部分置換すると、結晶構造は立 方晶から正方晶に変化する67. このヤーン・テラー効果に起因し た正方歪みの誘起により結晶磁気異方性が増大し、それに伴い保 磁力も向上することが報告された 6,7. CoFe2O4 の比較的大きな磁 気異方性は八面体サイトを占有した Co<sup>2+</sup>に起因する 8. したがっ

Corresponding author: Shun Fujieda

(e-mail: fujieda@see.eng.osaka-u.ac.jp)

て、Co<sup>2+</sup>の部分置換ではなく、Fe<sup>3+</sup>の部分置換により、ヤーン・テ ラー効果による正方歪みを誘起することができれば、さらに優れ た磁気特性が期待される.

最近、八面体サイトにおいてヤーン・テラー効果を示す Mn3+で Fe<sup>3+</sup>を部分置換した CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の微粒子が正方歪みを示し、そ れに伴う磁気異方性の増大に起因して保磁力も向上することが報 告された9. 本研究では、CoFe2-xMnxO4のバルク試料の結晶構造 および磁気特性を調べる. バルク試料において、ヤーン・テラー効 果に起因した正方歪みと保磁力の関係を明らかにする.

#### 2. 実験方法

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CoO 粉末を出発原料として, CoFe<sub>2</sub> $xMn_xO_4$  (0.0  $\leq x \leq 2.0$ ) のバルク試料を作製した. 具体的な手順 を以下に述べる。まず、原料粉末を蒸留水に分散させ、ボールミル で 2 時間混合した. ろ過して得た残渣を乾燥させた後、ペレット 状に圧粉成型した. ペレットを大気雰囲気下において 180 °Ch で 900℃まで昇温し、50時間保持した後、炉冷して試料を得た.

結晶構造の評価はX線回折装置(リガク社製Smart Lab SE)を 用いて、Cu-Kα線で行った。磁化測定は振動試料型磁力計(TOEI VSM-C7-10) を用いて、室温において±10 kOe まで磁場を印加して 行った.

#### 3. 結果と考察

CoFe2-xMnxO4のバルク試料のX線回折測定の結果をFig.1に示 す. 青字で示した 220 および 311 の回折ピークは立方晶相, 赤字 で示した 112, 200, 103, および 211 の回折ピークは正方晶相を表 す. いずれの試料においても, 立方晶と正方晶以外の異相は観測さ れなかった.  $0.0 \le x \le 1.0$  では立方晶相の単相であるが、 $1.2 \le$  $x \leq 1.8$  では立方晶と正方晶の2相を示す。また、2相共存状態の

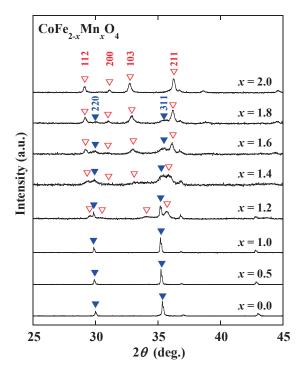


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> samples with  $0.0 \le x \le 2.0$ .

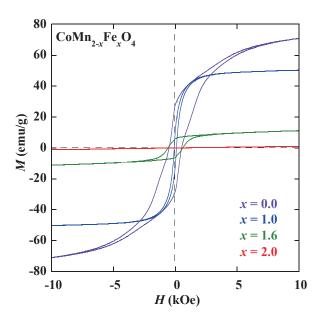
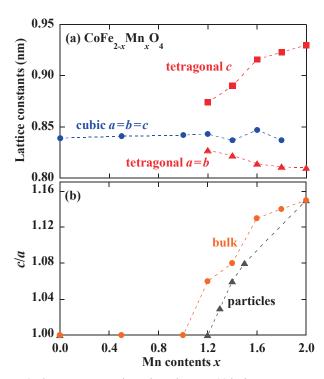


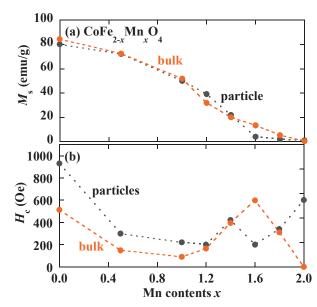
Fig. 3 Magnetization curves at room temperature of  $CoFe_{2-x}Mn_xO_4$  samples with  $0.0 \le x \le 2.0$ .

 $1.2 \le x \le 1.8$  では、xの増加に伴って立方晶の回折ピークの強度は小さくなり、正方晶の回折ピークの強度は大きくなる。つまり、xの増加に伴い、試料中の正方晶相の割合は増加する。x=2.0 で正方晶相の単相を示した。

X線回折パターンから求めた(a)格子定数および(b)a軸とc軸の



**Fig. 2** Mn concentration x dependence on (a) lattice constants a, b, and c, and (b) degree of tetragonal distortion (c/a) in bulk CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> samples with 0.0  $\leq x \leq$  2.0. Values of c/a for fine particles are also indicated in Fig. 2(b) for comparison<sup>9</sup>.



**Fig. 4** Mn concentration x dependence on (a) saturation magnetization  $M_s$  and (b) coercivity  $H_c$  of bulk  $CoFe_{2-x}Mn_xO_4$  samples with  $0.0 \le x \le 2.0$ . Data of fine particles are also indicated for comparison<sup>9</sup>.

比 c/a の x 依存性を Fig. 2 に示す。比較のために、先行研究である  $CoFe_{2-x}Mn_xO_4$  の微粒子の c/a の値も示す  $^9$ . x の増加に伴う立方晶 相の格子定数の変化はほとんどないが、正方晶相の a 軸および b 軸の格子定数は減少し、c 軸の格子定数は増加する。そのため、x  $\geq 1.2$  において x の増加に伴い c/a は徐々に大きくなる。つまり、

正方歪みが生じる Mn 部分置換量は異なるが、微粒子の cla と同様の傾向を示す。また、バルク試料のx=2.0 における cla は 1.15 に達し、微粒子とほぼ同程度の値を示す。バルク試料でも、先行研究の微粒子と同程度の、ヤーン・テラー効果に起因する大きな正方歪みが誘起されることが明らかになった。

 $CoFe_{2-x}Mn_xO_4$  ( $0.0 \le x \le 2.0$ ) の室温における磁化曲線を Fig. 3 に示す。 $0.0 \le x \le 1.8$  でヒステリシスループが観察された。一方、x=2.0 の磁化曲線はヒステリシスループを示さず、常磁性的な挙動を示した。 $CoMn_2O_4$  は室温で常磁性と報告されており  $^{10}$ 、対応する結果が得られた。

Frölich の式  $^{11}$ より日加磁場が無限大の際の磁化の値として求めた飽和磁化のx 依存性を  $^{12}$  Fig. 4 (a)に示す。飽和磁化はx=0.0 で最大値を示し、x の増加に伴い減少する。x=0.0 において、スピネル構造の八面体サイトは主に  $^{12}$  Fe $^{14}$  (5  $\mu$ B)および  $^{12}$  Co $^{14}$  (3  $\mu$ B)が占有し、四面体サイトは主に  $^{14}$  Fe $^{14}$  (5  $\mu$ B)が占有しており、各サイトで逆向きの磁気モーメントをもつり。ヤーン・テラー効果に起因した正方歪みが生じることより、 $^{11}$  Mn $^{14}$  (4  $\mu$ B)は四面体サイトよりも八面体サイトを優先的に占有すると推察される。そのため、 $^{14}$  Fe $^{1$ 

保磁力のx 依存性を Fig. 4 (b)に示す。保磁力はx の増加に伴い  $0.0 \le x \le 1.0$  では減少するが,正方歪みが生じるx = 1.2 から増加し始め,x = 1.6 ではx = 0.0 における値よりも大きな約 600 Qe の極大値を示す。つまり, $Mn^3$ +のヤーン・テラー効果に起因した正方歪みの誘起はバルク試料の保磁力を向上させることが明らかになった。一方,微粒子の保磁力はx = 1.3 から増加し始め,x = 1.4 で極大を示す。のまり,保磁力が極大を示すMn 部分置換量は異なるが,バルク試料でも微粒子と同様の振る舞いが確認された。微粒子の異方性磁界はx = 1.3 から増加し始め,x = 1.4 で極大を示し,保磁力と同様の傾向を示すことが報告されている。y = 1.4 で極大を示し,保磁力と同様の傾向を示すことが報告されている。y = 1.4 でをから置換すると,ヤーン・テラー効果によりy = 1.4 で配位した酸素で構成された八面体が歪むことで,その周囲に存在するy = 1.4 で配位した酸素で構成された八面体が歪むことで,その周囲に存在するy = 1.4 で配位した酸素で構成された八面体が歪むことで,その周囲に存在するy = 1.4 でをからしたを表えられる。さらにy = 1.4 でが増加すると,キュリー温度の低下の影

響により磁気異方性も減少するため、異方性磁界は極大を示したと推察される. したがって、バルク試料の保磁力の向上は、ヤーン・テラー効果に起因した正方歪みの誘起による磁気異方性の増大と密接に関連することが示唆される.

#### 4. 結論

固相反応法を用いて CoFe2-xMn $_x$ O4  $(0.0 \le x \le 2.0)$  のバルク 試料を作製した。結晶構造はx=0.0 で立方晶であるが, $Mn^3$ +のヤーン・テラー効果に起因して  $x \ge 1.2$  では正方晶が生じた。保磁力はx=1.2 から増加し始め,x=1.6 で極大を示した。このような振る舞いは微粒子の先行研究と同様であることより,保磁力の向上は,ヤーン・テラー効果に起因した正方歪みの誘起による磁気異方性の増大と密接に関連することが示唆される。一方,飽和磁化はxの増加とともに減少する,CoFe $_x$ O4 の永久磁石への応用には,飽和磁化やキュリー温度の改善など,さらなる研究開発が必要となる。

#### References

- R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams: *Phys. Rev.*, **99**, 1788 (1955).
- S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Trainor, G. E. Brown Jr, : *J. Magn. Magn. Mater.*, 246, 124 (2002).
- 3) T. Tainosho, J. Inoue, S. Sharmin, M. Takeguchi, E. Kita, and H. Yanagihara: *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 092408 (2019).
- T. Niizeki, Y. Utsumi, R. Aoyama, H. Yanagihara, J. Inoue, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Koike, and E. Kita: *Appl. Phys. Lett.*, 103, 162407 (2013).
- S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi: J. Appl. Phys., 59, 873 (1986).
- M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto: *IEEE Trans. Magn.*, 57, 2100804 (2021).
- 7) H. Latiff, M. Kishimoto, J. Inoue, E. Kita, H. Yanagihara, and T. Devillers: *J. Magn. Magn. Mater.*, **489**, 165380 (2019).
- 8) J. C. Slonczewski: Phys. Rev., 110, 1341 (1958).
- 9) S. Yamada, R. Shigesawa, H. Latiff, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara: *IEEE Trans. Magn.*, **56**, 6702618 (2020).
- 10) C. D. Spencer and D. Schroeer: Phys. Rev. B., 9, 3658 (1974).
- 11) R. M. Bozorth: FERROMAGNETISM, p.484 (IEEE PRESS, 1993).
- 12 ) S. Tamura: J. Phys. Soc. Jpn., 61, 752 (1992).

### 2021年11月12日受理, 2021年12月24日採録

22