<Paper>

# 固相反応法で作製した CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>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<sup>†</sup>・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、Col.1Fe22O4の磁気異方性定数は0.38 MJ/m<sup>3</sup>であり、Fe3O4の 値より約3000倍も大きい<sup>1)</sup>. また, CoosFe22O4の<100>方向の磁歪 定数は-590 ppm であり, Fe3O4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 CoFe2O4 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/m<sup>3</sup>の垂直磁気異方性定数が得られる<sup>4</sup>. ま た, MgAl2O4(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/m<sup>3</sup>の磁気異方性定数が得られる<sup>3)</sup>. この値は, 希土類磁石である NdyFe14B の磁気異方性定数と同程度であり <sup>5</sup>, BaFe12O19やSrFe12O19の値よりも大きい. また, CoFe2O4のキュリ 一温度は 793 K であり, Nd2Fe14B, BaFe12O19 および SrFe12O19 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 CoFe2O4 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<sup>6,7</sup>. 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<sup>6,7</sup>.CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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<sup>8</sup>.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 Mn<sup>3+</sup>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<sup>9</sup>.本研究では,CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>のバシレク試料の結晶構造 および磁気特性を調べる.バシレク試料において,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-Fe2O<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, CoFe2xMn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (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 °C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-Ka 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 $\pm 10$  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  $\leq x \leq 1.0$ では立方晶相の単相であるが, 1.2  $\leq x \leq 1.8$ 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<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> samples with  $0.0 \le x \le 2.0$ .

1.2  $\leq x \leq 1.8$  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  $0.0 \le x \le 2.0$ . 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<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> samples with 0.0  $\leq x \leq 2.0$ . Data of fine particles are also indicated for comparison<sup>9</sup>.

比 c/a ox 依存性を Fig.2 に示す. 比較のために, 先行研究である CoFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の微粒子の c/a の値も示す<sup>9</sup>. 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 c/a と同様の傾向を示す.また、バルク試料の x = 2.0 における c/a 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  $\leq x \leq 2.0$ )の室温における磁化曲線を Fig. 3 に示す. 0.0  $\leq x \leq 1.8$  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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は室温で常磁性と報告されており<sup>10</sup>,対 応する結果が得られた.

Frölich の式<sup>11</sup>より印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 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 Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, 四面体サイトは主に Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu$ B)および Co<sup>2+</sup> (3  $\mu$ B)が占有し, の磁気モーメントをもつ<sup>10</sup>. 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, Mn<sup>3+</sup> (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, Fe<sup>3+</sup>を Mn<sup>3+</sup>で部分 置換すると飽和磁化は減少する. また, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の キュリー温度は約 793 K および約 185 K<sup>12)</sup> であることから, x の増 加に伴いキュリー温度も低下する. つまり, x の増加に伴う飽和磁 化の減少にはキュリー温度の低下も寄与していると推察される.

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  $\leq$  x  $\leq$  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 Ce の 極大値を示す.つまり, Mn<sup>3+</sup>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 9. つまり,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 9. Fe<sup>3+</sup>を Mn<sup>3+</sup>で 部分置換すると,ヤーン・テラー効果により Mn<sup>3+</sup>に配位した酸素 で構成された八面体が歪むことで,その周囲に存在する Co<sup>2+</sup>に配 位した酸素で構成された八面体も歪むために磁気異方性が向上し たと考えられる.さらに x 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-xMnxO4 ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) 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<sup>3+</sup>のヤ ーン・テラー効果に起因して  $x \geq 1.2$  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,CoFe2O4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

- 1) 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).
- 4) 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).
- 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