

## CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の SiO<sub>2</sub> 包含による Jahn-Teller 歪みの抑制と局所構造解析

宮坂俊樹, 坂井直樹, 祝黎明, 黒川瑛宣, 竹内宏賢, 矢野真也, 矢納拓弥, 小沼一紀,  
近藤貴哉, 三池和成, 一柳優子\*

横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

### 1. はじめに

当研究室では、これまでに 3d 遷移金属を含む酸化物やフェライトのナノ微粒子を作製し、その磁気特性、結晶構造等を報告してきた<sup>[1]</sup>。これらの研究成果から Cu ferrite を amorphous SiO<sub>2</sub> 包含することで Jahn-Teller 歪みの抑制を可能にし、その抑制の結果、磁気特性が向上するという報告もある<sup>[2]</sup>。

M Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M は 3d 遷移金属) は、正スピネル構造をとり、Mn<sup>3+</sup> の影響により B サイトで Jahn-Teller 歪みを引き起こし、高温から徐冷することで立方晶から正方晶へと結晶構造が歪むことが知られている。また傾斜反強磁性を示すため、今回は、CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子を SiO<sub>2</sub> 包含することで、焼成温度や SiO<sub>2</sub> の濃度による Jahn-Teller 効果を抑制することを試み、その局所構造を解析することを目的とした。

### 2. 実験

CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子は、CoCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O を mol 比 1 : 2 : x (x = 2, 3, 4, 6) の割合で SiO<sub>2</sub> の濃度を調整し湿式混合法で作製した。pH 調整のために NaOH や HCl を用いた。得られた沈殿物を洗浄した後、約 350 K の恒温槽にて乾燥させ、さらに空気雰囲気中で 873 K から 1273 K の範囲で焼成した。その後、作製した微粒子に対して粉末 X 線回折 (XRD) にて物質同定を行い、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-9C にて X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、吸収端近傍 (X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES) より各金属イオンの酸化数、吸収端から数 keV の範囲 (Extend X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) より、吸収端元素からの原子間距離や配位数、局所構造についての情報を得た。

### 3. 結果および考察

XRD の結果より 1273 K 焼成では x = 2, 3, 4 で正方晶 CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成を確認でき、1073 K 焼成では x が増えるに従って不純物のピークが弱くなり、x = 6 では立方晶の CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を単相で作製できたことを確認した。XRD ピークの形状より粒径を見積もった結果、4.1 nm から 23 nm 程度の粒径をもつことが分かった。

XANES スペクトルからは、標準試料との比較により Co が 2 価、3 価共に存在すること、Mn がほぼ 3 価であることが確認できた。Fig. 1 に標準試料と作製した試料の Mn K 殻吸収端の XANES スペクトルを示す。EXAFS スペクトルの波形変化より、正方晶から立方晶への構造変化が確認できた。Mn K 吸収端での立方晶と正方晶 CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の EXAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。

XRD、XAFS の結果から、SiO<sub>2</sub> 濃度の増加は、包含している微粒子への圧力を強くし、B サイトの Jahn-Teller 歪みを抑制したと考えられる。

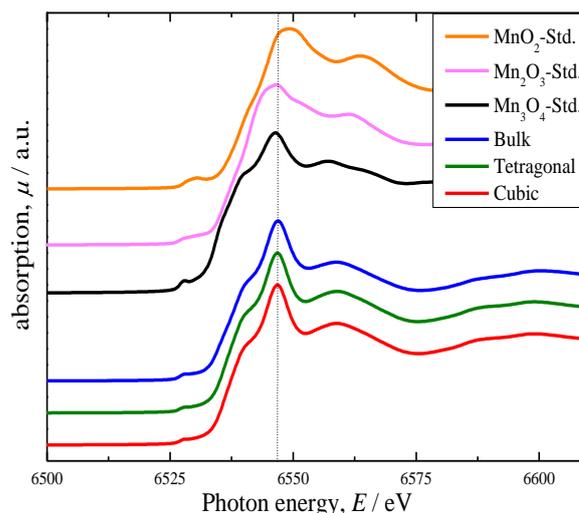


Fig. 1 Mn K 殻吸収端 XANES スペクトル

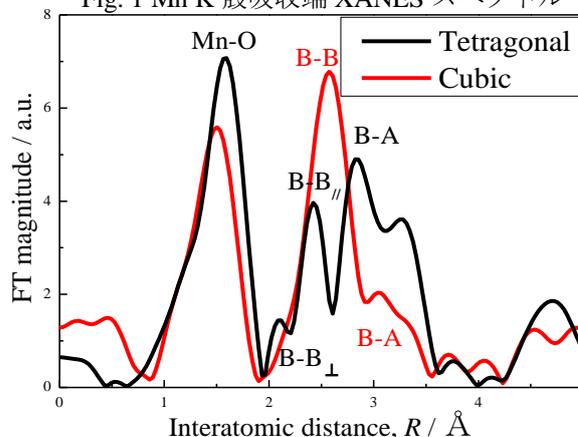


Fig. 2 Mn K-edge の EXAFS 振動のフーリエ変換

### 4. 結論

SiO<sub>2</sub> の濃度および焼成温度を制御することで Jahn-Teller 歪みを抑制し、立方晶の CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子を作製することに成功した。また、XAFS 測定の結果からは、結晶構造が正方晶から立方晶への変化により原子間距離が等距離秩序化したことが確認できた。これにより、磁気特性の向上も期待できる。

### 参考文献

- [1] Y. Ichihashi et al. Phys. Stat. Sol. (c)1,(2004)  
[2] S. Kimura, Y. Ichihashi et al. Thermochemica Acta. 532(2012)119-122

\*yuko@ynu.ac.jp