

# 博士論文

コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性 /  
鉄系コランダム酸化物の  
反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性

2020

岐阜大学大学院

工学研究科

電子情報システム工学専攻

林 兼輔

# 目次

## 第 1 章 序論

- 1.1 「コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性」の研究背景、研究目的 P. 5
- 1.2 「鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性」の研究背景、研究目的 P. 8

## 第 2 章 技術的背景

- 2.1 基本的な磁気物性について
- 2.1.1 常磁性と反磁性について P. 13
- 2.1.2 強磁性について P. 13
- 2.1.3 反強磁性について P. 15
- 2.1.4 フェリ磁性について P. 21
- 2.2 スピネル酸化物について P. 23
- 2.3  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )について
- 2.3.1  $\text{Co}_3\text{O}_4$  について P. 26
- 2.3.2  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  について P. 26
- 2.3.3  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  について P. 27
- 2.3.4  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  について P. 27
- 2.4  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  について P. 29
- 2.5 トポタクティク変態について P. 30
- 2.6 反強磁性共鳴について P. 31
- 2.7  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  について P. 34
- 2.8 均一沈殿法について P. 36

## 第3章 実験方法

### 3.1 試料作製方法

- 3.1.1 「コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性」の試料の作製方法 P. 42
- 3.1.2 「鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性」の試料の作製方法 P. 47

### 3.2 試料の評価方法

- 3.2.1 結晶構造解析 P. 49
- 3.2.2 熱重量測定 P. 51
- 3.2.3 超伝導量子干渉計磁気測定 P. 51
- 3.2.4 反強磁性共鳴の測定法 P. 53

## 4章 結果と考察

### 4.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を対象にしたトポタクティク変態による(111)-配向機構

- 4.1.1  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の結晶構造解析 P. 55
- 4.1.2  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の結晶構造の熱依存性 P. 57
- 4.1.3  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の結晶構造解析 P. 59
- 4.1.4  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の結晶構造の熱依存性と(001) $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体から(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  へ変態する際のモデルの考案 P. 61

### 4.2 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$ 前駆体を利用したトポタクティク変態による(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の作製 P. 65

### 4.3 $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 前駆体を利用したトポタクティク変態による(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ の作製

- 4.3.1  $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  の結晶構造解析 P. 68
- 4.3.2  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の結晶構造解析 P. 71

### 4.4 $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$ から作製された $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 粉末の磁気物性

- 4.4.1  $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  前駆体と  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  粉末の結晶構造解析 P. 74
- 4.4.2  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  の磁気特性 P. 77
- 4.4.3  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  内部のカチオン分布 P. 84

4.5 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレット ( $\text{M} = \text{Al, Rh, In}$ ) の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性	
4.5.1 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレットの結晶構造解析	P. 89
4.5.2 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレットのモーリン温度 $T_M$ の測定	P. 93
4.5.3 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレットの反強磁性共鳴	P. 96

## 第 5 章 総括

5.1 $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前駆体から作製された (111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$ の配向機構の解明	P. 101
5.2 トポタクティク変態を利用した (001)- $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 前駆体からの (111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ の作製	P. 102
5.3 $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$ 前駆体を用いた $X > 1$ の $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の作製とその磁気物性を解明	P. 102
5.4 金属元素 $\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Al, Rh, In}$ ) ドープによる $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ のモーリン温度の変化を利用した反強磁性共鳴の共鳴周波数の変調	P. 103

## 発表論文

## 謝辞

## 第1章 序論

本章では、1.1 節で「コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性」の研究背景、研究目的について述べ、1.2 節で「鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性」の研究背景、研究目的について述べる

### 1.1 「コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性」の

#### 研究背景、研究目的

現在の世界において、Things of Internet (IoT)社会という言葉が浸透しつつある(図 1.1)[1]。この IoT 社会とは様々な“モノ”をインターネットで繋げることで、インターネットを経由してその“モノ”の状態を調べることや“モノ”を制御することができるネットワークが形成されている社会の事である。具体的な例を挙げると、自動車をインターネットと繋げることで、自動車の自動運転をインターネット経由で行うといった取り組みなどが存在する[2]。

IoT 社会では様々なモノに電子デバイスを埋め込むため、高速で省エネである、不揮発性の次世代型記録媒体の開発が不可欠となっている[3]。不揮発性の次世代型記憶媒体には様々な種類があり、強誘電体を利用した Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)[4]、磁性体を利用した Magnetic Random Access Memory (MRAM)[5]、それら二つの組み合わせたマルチフェロイックという物性を利用した Magnetoelectric Random Access Memory (MeRAM)[5]などが存在する。それらの次世代型記憶媒体の性能と現行の Not AND (NAND)フラッシュメモリと Dynamic Random Access Memory (DRAM)を比較したものを表 1.1 に示す[5-7]。表 1.1 に示されているように、次世代型記憶媒体は現行の不揮発性記憶媒体である NAND と比較して、読み書きの速さ、消費エネルギーが桁違いに良いことが分かる。

前述のように、次世代型記憶媒体には強誘電体、磁性体が使われており、これらの物質の誘電分極、磁気分極によって“1”、“0”を作ることにより情報を記録している。そのため、強誘電体、磁性体を記憶媒体に応用する際に、物質の分極をコントロールすることが非常に重要であり、物質の分極は物質の結晶方向に大きく依存するため[8, 9]、結晶の配向性をコントロールする研究が盛んに行われている[8-10]。

本研究室でも、化学合成による配向薄膜の作製に取り組んでおり、共沈法で

作製した前駆体を熱処理し、シリコン基板上にスピコートし焼成することで、(111)配向している  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ (CFO)薄膜( $0 \leq x \leq 2.0$ )の作製に成功した[11]。その研究成果として、磁気異方性の変化から CFO の磁化容易軸が  $x = 0.9$  において、 $\langle 111 \rangle$ 方向から $\langle 100 \rangle$ 方向に変わることを明らかにし、CFO を応用する際に、その組成によって配向させる結晶面を変化させる必要があることを示した。

この研究において、CFO の(111)配向薄膜を作製し、その磁化容易軸の組成依存性を明らかにすることには成功したが、CFO が(111)配向する理由については解明できておらず、配向の詳しい起源が分かっていない状態であった。一般的な配向薄膜は、基板の結晶構造に付随した結晶成長を促すエピタキシャル成長によって作られるものや[9, 10]、高速昇温により熱力学的に安定な結晶面が優先的に成長することを利用し作られるものが多く[8]、CFO の場合はそのどちらとも当てはまらなかった。

この CFO の配向起源の手がかりとしては、熱処理して水酸化物アモルファスの前駆体を、結晶構造を持つ  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  母相の前駆体に変化させることが重要という事が CFO の研究で分かっているため、 $x = 0$  である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を対象に、前駆体の  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の配向性にどの様に影響しているかを調べた。

よって本研究の研究目標の一つ目は、 $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体から作製された(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  の配向機構の解明である。

上記の研究の結果、 $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体からされた(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  の配向機構は、トポタクティク変態であることが分かった[12]。トポタクティク変態とは前駆体と焼成体の結晶構造に類似している部分がある場合、前駆体のその部分が焼成体に引き継がれるという現象である。このトポタクティク変態によって、(001)- $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体が(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  に変態していくことが確認された。

この機構は物質の構造に依存して配向が決まるため、(001)- $\alpha, \beta\text{-Co}_{1-y}\text{M}_y(\text{OH})_2$  前駆体( $x = 3y$ )、(M:金属元素)を(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  に変化させることが可能である。事実として、(001)- $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体から(111)-CFO が作製されている(第4章に記載)。そのため本研究では、このトポタクティク変態を利用して、強誘電体であり磁性体でもある  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  (CMO)を(111)配向させて作製することを考えた。CMO は強誘電性、磁性を合わせもつためこの材料を利用した次世代型記憶媒体の作製が期待できる[13, 14]。

よって本研究の研究目標の二つ目は、利用した(001)- $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  前駆体からの(111)-CMO の作製である。

上記のような  $\alpha, \beta\text{-Co}_{1-y}\text{M}_y(\text{OH})_2$  前駆体から  $\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$  を作っていく過程で、 $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  前駆体から  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  (CNO) をニッケル組成  $X$  が  $0 \leq X \leq 1.28$  の範囲で作製できることが見い出された。CNO は大気中では準安定な物質であり、特に  $X > 1.0$  の組成では大気中で作製することが困難な材料である[15-17]。そのため、CNO の磁気物性に関しては  $X = 1.0$  のものに関しては多くの研究が存在するものの[18-22]、 $X \neq 1.0$  の磁気物性についての研究はほとんどない。

よって本研究の研究目標の三つ目は、 $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  前駆体を用いることで、 $X > 1$  の CNO を作製し、その磁気物性を明らかにすることである。



図 1.1 IoT 社会の概要[1]

表 1.1 記憶媒体の比較[5-7]

Technology	NAND	DRAM	FeRAM	MRAM	MeRAM
Endurance (cycles)	$10^5$	$10^{16}$	$10^{12}$	$10^{15}$	$10^{15}$
Read time (ns)	$10^4$	20	70-150	1-5	1-5
Write time (ns)	$10^5$	10	70-150	10-50	1-5
Read energy/bit (fJ)	$10^6$	1000	10-20	10-20	1-5
Write energy/bit (fJ)	$10^6$	100	1-100	100-200	1-10
Nonvolatile	Yes	No	Yes	Yes	Yes

## 1.2 「鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴と

### モーリン温度の組成依存性」の研究背景、研究目的

2012年に第4世代(4G)移動通信システム(使用周波数 1~3.5 GHz)が承認されてから8年が経ち、現在では Internet of Things (IoT)社会や 4K/8K 放送などの動画コンテンツの大容量化に対応するために、5G 移動通信システムの導入(使用周波数 3.6~28 GHz)が世界的に行われている(図 1.2)[23]。このことから分かるように、移動通信システムの進歩は驚異的に速く、5G 移動通信システムの次世代にあたる 6G 移動通信システムの議論がもうすでに始まっている。事実として、2017年の総務省-電波有効利用成長戦略懇談会では 5G 移動通信システム以降の電波利用の計画を「2030 年代の電波ビジョン」と題して議論が行われた[24]。

そのような議論が行われる中で、6G 移動通信システムで利用される電波は、「ミリ波/テラヘルツ波帯」と呼ばれる、30 GHz から 3 THz の電波が使用されると想定されている[24]。

6G 移動通信システムで使用が予想されるミリ波/テラヘルツ波帯の電波は、車の車体レーダーや空港の滑走路の異物検知レーダーに応用されている事からも分かるように[25, 26]、ほとんどの物質に吸収されないという特徴を持っている。ミリ波/テラヘルツ波帯を移動通信システムで利用する場合、ノイズや通信障害対策として、その周波数帯を吸収する材料が必要になる[27]。具体的な例として、現在 4G 移動通信システムで使われている 1~3.5 GHz の電波吸収材料は、Ni-Cu-Zn などの遷移金属を混ぜ込んだフェライトなどが使用されている[27]。また、様々な用途により、使用される電波の周波数は異なるため、吸収帯を可変できる材料である事が望ましい。

上記の問題点の解決策として、京都大学の化学研究所は岐阜大学と共同研究を立ち上げ、反強磁性共鳴によるミリ波/テラヘルツ波帯吸収体の作製を行なった。反強磁性共鳴(AFMR)[28]とは次の式、 $\omega_r = \gamma\sqrt{2H_E H_A}$ で表される吸収(共鳴)周波数  $\omega_r$  の光を反強磁性体が吸収する磁気共鳴現象であり、磁気回転比  $\gamma$  の値が  $1.76 \times 10^{11} \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、一般的な反強磁性体の分子場  $H_E$  の値が  $\sim 1000 \text{ T}$ 、異方性磁場  $H_A$  の値が  $\sim 1 \text{ T}$  のため、共鳴周波数  $\omega_r$  が THz の値になる。

これまでに、このプロジェクトでは、NiO 単体バルクの AFMR に関する研究と、NiO に Mn、Li、Mg をドーピングした  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Li}, \text{Mg}$ )バルクの AFMR の研究を行った[29, 30]。実験事実として、Mg を NiO に 20 mol%置換することで室温(300 K)において共鳴周波数を 0.6~1 THz の範囲で、連続に変化さ



せることに成功している。

また、NiO の共鳴周波数を変化させる以外にも、NiO と Pt や Pd などの重金属のグラニューバルク試料を作製することで、ミリ波/テラヘルツ帯の AFMR によるスピンプンピング効果を実証している[31]。このスピンプンピング効果[32]とは、AFMR など反強磁性中にスピン流が発生する現象であり、このスピン流が重金属に流れ込む際に重金属中に電流が流れることが知られている。このスピンプンピング効果が実証されたことで、NiO にミリ波/テラヘルツが吸収された際に、その信号を電気信号として取り出す事ができる可能性が示され、6G 移動通信システムで使用するテラヘルツデバイスを開発するにあたり、大きなブレイクスルーとなっている。

しかし、この NiO を母相にした場合、その共鳴周波数の下限が~600 GHz あり、他元素のドーピングでは吸収周波数をこれ以上減少させることができなかった。4G 移動通信システムから 5G 移動通信システムに変わる際も、周波数の変化は 1~3.5 GHz から 3.6~28 GHz の 10 倍程度の変化であったため、実質的な 6G 移動通信システムで利用される電波は、30~300 GHz の電波と予想される。そのため、30~300 GHz の電波を吸収するために、NiO でない反強磁性体を見つける必要がある。

そこで本研究では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を母相にした AFMR の共鳴周波数を可変できる材料を提案する。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はコランダム構造をもつ反強磁性の酸化物で、300 K における AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は、 $\omega_r = \sim 200$  GHz である[33]。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁気転移温度は、磁気相互作用に由来するネール温度  $T_N$ (~950 K)の他に、結晶磁気異方性に由来するモーリン温度  $T_M$ (~260 K)を持っている[33]。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁気異方性はモーリン温度以下では反強磁的に結合したスピン対がコランダム構造の[001]軸に対して平行に並んでいる一軸性の異方性を持っており、モーリン温度以上ではそのスピン対が(001)面に対して平行に並んでいる多軸性の異方性に変化する。そのため、モーリン温度付近では異方性磁場  $H_A$  の値が大きく変化し、AFMR の共鳴周波数が大きく変化する[33]。

よって、我々は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に金属元素 M をドーピングした  $\alpha$ -Fe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ペレットを作製し、モーリン温度を変化させることで、AFMR の共鳴周波数を変調させることを目指す。具体的にはモーリン温度が低下すると報告されている Al とモーリン温度が上昇すると報告されている Rh をドーピングし[34]、モーリン温度と AFMR の共鳴周波数の変化を調べる。

また、Rh ドーピングの先行研究においてモーリン温度が上昇する理由は Fe より Rh のイオン半径が大きいとされているため、同様に Fe より大きなイオン半径をもつ In をドーピングし、モーリン温度と AFMR の共鳴周波数の変化を調べた。

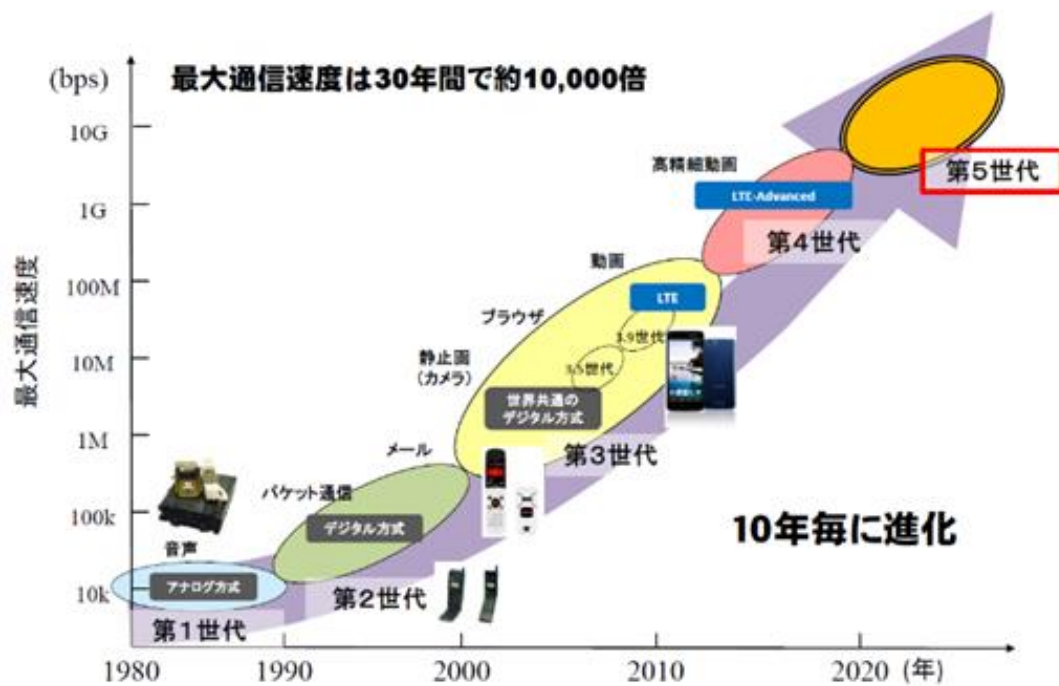


図 1.2 移動通信システムの進化

## 参考文献

- [1] 落ち着いて、やさしく、持続可能な社会の実現（総務省重点施策 2018）
- [2] ICT の発展と対象産業の広がり-AI・IoT サービスの進展- 総務省 30 年度版-白書
- [3] 第 9 回革新的研究開発推進プログラム有識者会議 ～IT 機器の消費電力を根本から如何に低減するかに挑戦～ 佐橋政司 (2015)
- [4] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 17 (2006).
- [5] X. Li, *Interface Engineering of Voltage-Controlled Embedded Magnetic Random Access Memory*, UCLA Electronic Theses and Dissertations, (2018)
- [6] Sumiaki Takei 「次世代型メモリーMRAM 技術」 (2001).
- [7] NEDO 「高速不揮発性メモリー機能技術開発」 (2013).
- [8] H. Suzuki, Y. Miwa, T. Naoe, H. Miyazaki, T. Ota, M. Fuji, M. Takahashi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1953 (2006).
- [9] H. Yanagihara, Y. Utsumi T. Niizeki, J. Inoue, E. Kita, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A719 (2014).
- [10] H. S. KumHyun, H. Lee, S. Kim, S. Lindemann, W. Kong, K. Qiao, P. Chen, J. Irwin, J. H. Lee, S. Xie, S. Subramanian, J. Shim, S. H. Bae, C. Choi, L. Ranno, S. Seo, S. Lee, J. Bauer, H. Li, K. Lee, J. A. R, C. A. Ross, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, C. B. Eom, and J. Kim, *Nature* **578**, 75 (2020).
- [11] K. Hayashi, K. Yamada, and M. Shima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 01AF02 (2018).
- [12] J. B. Clark, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlborg, R. Metselaar, and M. M. Thackeray, *Pure App. Chem.*, **66**, 577, (1994).
- [13] P. L. Meena, R. Kumar, C. L. Prajapat, K. Sreenivas, and V. Gupta, *J. Appl. Phys.* **106**, 024105 (2009).
- [14] M. E. Santosa, A. Castro, I. Martinez, P. N. L. Filho, O. Pena, *Ceram. Int.* **40**, 7185 (2014).
- [15] R. J. Moore and J. White, *J. Mater. Sci.* **9**, 1393 (1974).
- [16] J. Singer, W. L. Fielder, R. G. Garlick, and T. Negas, *NASA Tech. Memo*, 100239 (1987).
- [17] S. Kuboon and Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 2015 (2011).
- [18] F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **11**, 337(1956).
- [19] O. Knop, K. I. G. Reid, Sutarno, and Y. Nakagawa, *Can. J. Chem.* **46**, 3463 (1968).
- [20] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Rios, H. M. Palmer, C. Greaves, and F. J. Berry, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3087 (2001).
- [21] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, P. Justin, and G. R. Rao, *Mater. Chem. Phys.* **165**, 235 (2015).

- [22] P. Pandey, Y. Bitla, M. Zschornak, M. Wang, C. Xu, J. Grenzer, D. C. Meyer, Y. Y. Chin, H. J. Lin, C. T. Chen, S. Gemming, M. Helm, Y. H. Chu, and S. Zhou, *APL Mater.* **6**, 066109 (2018).
- [23] 5GMF White Paper (2017).
- [24] 第1回電波有効利用成長戦略懇談会-会合資料 総務省 (2017).
- [25] FUJITSU 65, 4, (2014).
- [26] 第16回電子航法研究所研究発表会-資料 (2016).
- [27] H. Kurihara, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan.* **11**, 314 (2004).
- [28] C. Kittel, *Phys. Rev.* **82**, 565 (1951).
- [29] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 051402 1-5 (2019).
- [30] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 074402 1-6 (2020).
- [31] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, Y. Tserkovnyak, and T. Ono. *Phys. Rev. B* **101**, 060402 1-6 (2020).
- [32] 水上成美 日本物理学会誌 **70**, 406 (2015).
- [33] S. G. Chou, P. E. Stutzman, S. Wang, E. J. Garboczi, W. F. Egelhoff, and D. F. Plusquellic, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16161 (2012).
- [34] D. Varshney et al. *J. Mol. Struc.* **995**, 157 (2011).

## 第 2 章 技術的背景

本章では、本研究における技術的背景について説明する。2.1 節では基本的な磁気物性について、2.2 節ではスピネル酸化物について、2.3 節では本研究で研究対象となっている材料 1:  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) について、2.4 節では本研究で研究対象となっている材料 2:  $\alpha, \beta\text{-Co(OH)}_2$  について、2.5 節ではトポタクテイク変態について、2.6 節では反強磁性共鳴について、2.6 節では本研究で研究対象となっている材料 3:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  について、2.7 節では試料の作製方法である均一沈殿法について、それぞれ説明する。

### 2.1 基本的な磁気物性について

一般的に、物質の磁性は常磁性、反磁性、強磁性、反強磁性、フェリ磁性の 5 種類に分類されている。ここでは、常磁性、反磁性については簡単に説明を行い、本研究に関わりの大きい強磁性、反強磁性、フェリ磁性にはついては詳しく説明を行う。

#### 2.1.1 常磁性と反磁性について[1, 2]

磁気モーメントの起源は、核磁気モーメントなどを考えない場合、電子のスピンと電子軌道から発生し、ここでは特に電子スピンについて取り扱う。電子軌道に電子が詰まっていく際、フントの規則によりスピンを揃えながら電子が詰まっていくためスピン分極が生じ、原子 1 つを考えた場合、殆んどの元素が磁気モーメントを持っている。しかし、元素が結合し物質を形成する際に、電子のやり取りを行いイオン結合、共有結合、金属結合などを形成した結果、殆んどの物質のスピン分極は失われている。具体的な例として、結合の結果、スピン分極が失われていない  $\text{O}_2$  分子とスピン分極が失われている  $\text{F}_2$  分子の結合を図 2.1 に示す。

$\text{O}_2$  分子のようにスピン分極が失われていない物質には磁気モーメントが生じ、その大きさはスピン分極の大きさに比例する。電子スピン 1 つの持つ磁気モーメントの大きさはボーア磁子  $\mu_B$  で表され、 $\mu_B = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A m}^2$  である。

このような磁気モーメントを持つ物質は、一般に常磁性体と呼ばれており、磁場を印加した際に磁気モーメントを磁場方向に揃えて磁化する。その磁化率は  $1 \text{ Am}^2/\text{kg/T}$  以下であり、後述の強磁性に比べて非常に小さい。常磁性を示す物質は  $\text{O}_2$  分子の他に  $\text{B}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}$  などが存在する。

F<sub>2</sub> 分子のようにスピン分極が失われている物質には磁気モーメントが無く、そのような物質を一般に反磁性体と呼んでいる。反磁性体に磁場を印加すると、磁場方向と反対方向に磁化する。このように反対方向に磁化する現象をレンツの法則といい、磁束が原子の周りを回っている電子に作用して、原子スケールでファラデーの電磁誘導の法則が起こっているモデルで説明がなされている。

反磁性の磁化率も非常に小さく、絶対値で  $10^{-2} \text{ Am}^2/\text{kg/T}$  以下であり、反磁性を示す物質は F<sub>2</sub> 分子の他に N<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cu などが存在する。

常磁性、反磁性の磁化率は磁場に対して一定であるため、磁気測定の際に非線形な成分と直線的な成分を分けることで取り除くことが可能である。

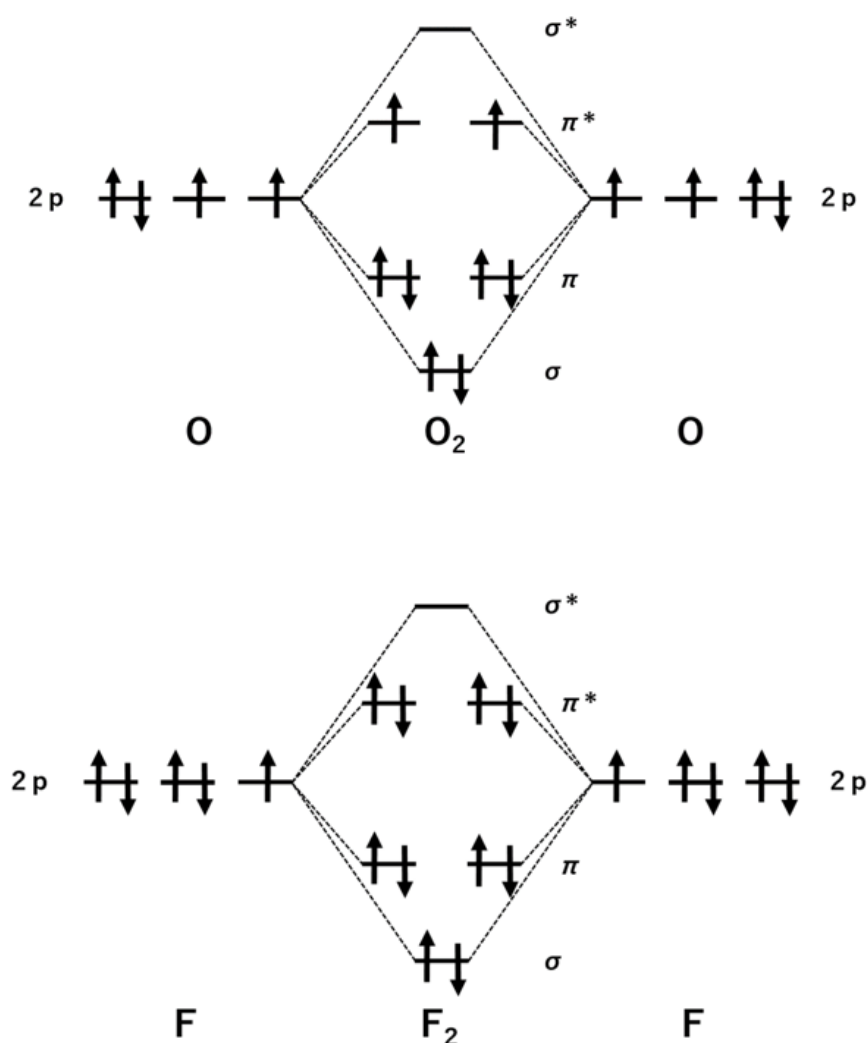


図 2.1: O<sub>2</sub> 分子と F<sub>2</sub> 分子の分子結合

## 2.1.2 強磁性について[1, 3, 4]

2.1.1 の常磁性で説明したように、化学結合の結果、スピン分極が失われていない物質が存在し、各元素や分子に磁気モーメントが存在する物質がある。それらの物質の中でも、物質内の磁気モーメント同士が相互作用し、無磁場状態でも隣接する磁気モーメント同士が平行に並んでいる物質が存在する。それらの物質を一般に強磁性と呼んでおり、図 2.2 のように原子スケールで磁気モーメントが平行に並んでいる。具体的な材料では、bcc-Fe, hcp-Co, fcc-Ni, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B などである。

### ・強磁性の起源

強磁性の起源である相互作用は、量子力学的なハイゼンベルク交換相互作用であり、そのハミルトニアン  $H_{ex}$  は、隣接する磁気モーメント(スピン)を  $\vec{S}_1$  と  $\vec{S}_2$  として、その間に働く交換積分  $J_{12}$  を使って表すと  $H_{ex} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  で表される。強磁性の場合、この交換積分  $J_{12}$  の値が正であるため、隣り合う磁気モーメントが平行方向に揃っている時にエネルギーが低い値を示し、磁気モーメントが一つの方向に向いている。また、磁気モーメントが一つの方向に向いているため、その方向に磁場が働いていると捉えることができ、その磁場は交換相互作用を起源にする分子場  $H_E$  と呼ばれている(図 2.2)。

この分子場  $H_E$  と交換積分  $J_{12}$  の関係は、物理定数と磁性体の結晶構造から決定できる定数  $C$  (後述)と磁性体の磁化  $M$  を用いて  $H_E = CJ_{12}M$  で表され、bcc-Fe の場合、室温で ~1000 T と大きな値を示す。

( $C = 2z/(Ng^2\mu_B^2)$  :  $z$  は最近接の磁気モーメントの数、 $N$  は考えている磁性体の中の磁気モーメントの総数、 $g$  は  $g$  因子、 $\mu_B$  はボーア磁子)

### ・強磁性体の自発磁化 $M_{sp}$ とキュリー温度 $T_C$

交換相互作用により磁気モーメントが揃っているため、強磁性の物質は磁場が無い状態でも自発磁化  $M_{sp}$  をもっている。この強磁性という現象は 2 次の相転移であり、温度が上昇すると共に自発磁化が減少し、ある温度に到達すると消滅して磁気モーメントがバラバラな方向を向き常磁性の状態となる (図 2.3)。

この磁気転移温度をキュリー温度  $T_C$  と呼んでおり、磁性体を応用する上で重要な値となっている。この  $T_C$  において強磁性体の磁化率がピークを示すため、磁化率の温度依存性から  $T_C$  を求めることができる。

具体的な温度では bcc-Fe, Co, fcc-Ni がそれぞれ 1043 K、1400 K、631 K である。

### ・強磁性体の磁区と $M$ - $H$ loop

強磁性体を巨視的にみると、部分部分で異なった方向に磁気モーメントが向いている磁区が存在している(図 2.4-a の  $H=0$ )。これは磁気モーメントが揃い物質が磁化を持つ場合、静磁エネルギーが増加するため、交換エネルギーと静磁的エネルギーの合計が最小になるように磁区が形成されるためである。その磁区に磁場を印加すると磁場の方向に一番近い磁区が成長していき、他の磁区を全て飲み込む(図 2.4-a の  $H=H_2$ )。その時の磁化と磁場の関係を表しているのが、図 2.4-b の原点から B までである。その後、磁場の方向に磁気モーメントが回転し磁化の値が飽和し(図 2.4-a の  $H=H_s$ )、その時の磁化が飽和磁化  $M_s$  である。この  $M_s$  の値は、その温度における自発磁化  $M_{sp}$  と一致し、低温での  $M_s$  の値は、その物質の持つ理論的な磁化の値と一致する。また、飽和した後に磁場の値を減少させていくと、磁性体は印加時の磁化の値を示さず、元の値より大きな値を示す(図 2.4-b の C から D)。このような現象を磁気履歴といい、飽和磁場  $H_s$  から逆符号の  $-H_s$  まで磁場を変え、再度  $H_s$  に戻した際に描く磁化  $M$  と磁場  $H$  のループをヒステリシス  $M$ - $H$  loop と呼んでいる。さらに磁場が無い状態で存在している磁化を残留磁化  $M_r$  と呼び(図 2.4-b の D)、磁化が 0 になる磁場を保磁力  $H_c$  と呼んでいる(図 2.4-b の E)。

### ・強磁性体の結晶磁気異方性

強磁性体の結晶において、磁化が起きやすい特定の結晶の方向が存在する。その方向は容易軸とよばれ、磁性材料の磁気モーメントがその方向に向いている。例を挙げると、bcc-Fe の場合は容易軸が  $\langle 100 \rangle$  の方向であり、fcc-Ni の場合は用軸が  $\langle 111 \rangle$  の方向である。この容易軸の方向は、磁気異方性エネルギー  $E_a$  で決定される。

ここで、異方性定数  $K_n$  を用いて立方晶の磁気異方性エネルギー  $E_a$  を表すと、

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + K_3(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)^2 \quad (2.1)$$

となり、 $K_1, K_2, K_3$  は異方性定数の 1 次、2 次、3 次項であり、 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  が方向余弦を表している。

一般に、磁化が  $\langle 100 \rangle$  方向に向いているときの立方晶の磁気異方性エネルギー  $E_a$  は、 $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_3 = 0$  のため

$$E_{a\langle 100 \rangle} = 0 \quad (2.2)$$



であり、磁化が<111>方向に向いているときは、 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3}$  のため、

$$E_{a<111>} = K_1/3 + K_2/27 + K_3/9 + \dots \quad (2.3)$$

ここで、異方性定数の高次項  $K_2, K_3 \dots$  が無視できるほど小さいため、磁化が<111>方向に向いているときの立方晶の磁気異方性エネルギー  $E_a$  は

$$E_{a<111>} = K_1/3 \quad (2.4)$$

となる。

よって、 $K_1$  の値が正の時、 $E_{a<111>} > E_{a<100>} = 0$  となり、<100>方向が容易軸となる。また、 $K_1$  の値が負の時、 $E_{a<111>} < E_{a<100>} = 0$  となり、<111>方向が容易軸となる。

また、分子場  $H_E$  と同様に、磁気モーメントが一つの方に揃える磁場が存在していると捉えることができるため、容易軸方向に異方性磁場  $H_A$  が働いていると考えることができる。そのため、容易軸の方向が変化する際、元々の容易軸方向の  $H_A$  が一度消え、新たな容易軸方向の  $H_A$  が現れる。

この異方性磁場  $H_A$  と異方性定数  $K_1$  の関係は、真空の透磁率  $\mu_0$  と磁性体の磁化  $M$  を用いて  $H_A = 2K_1/(\mu_0 M)$  で表され、bcc-Fe の場合、室温で~56 mT となる。

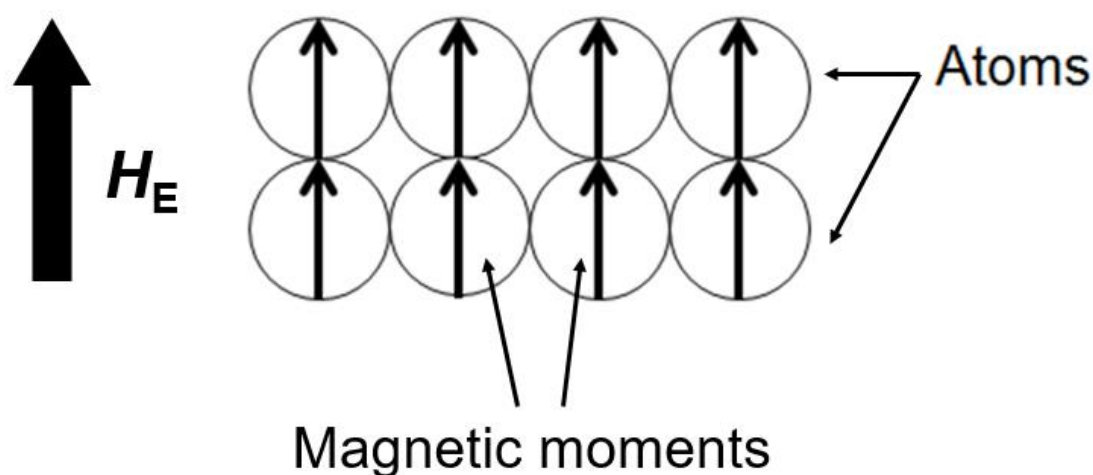


図 2.2 強磁性の概念図

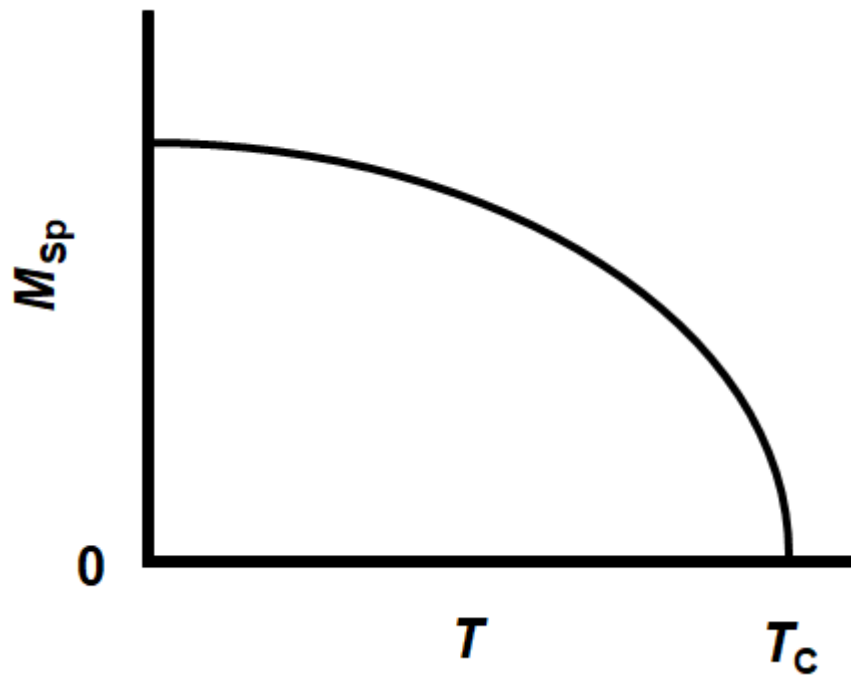


図 2.3 自発磁化の温度依存性の概念図

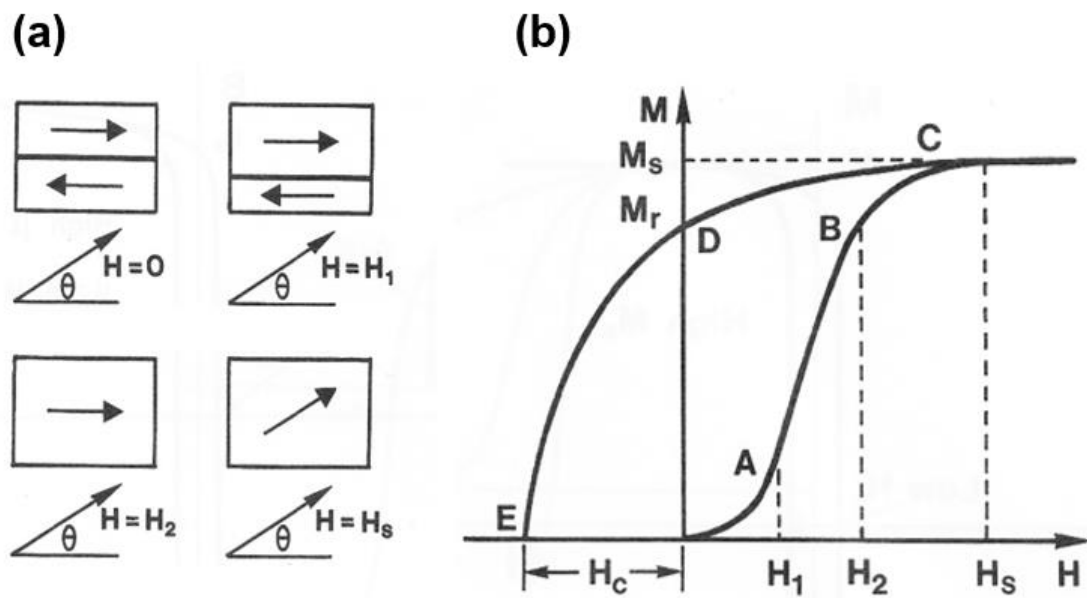


図 2.4 磁区と  $M-H$  loop の概念図[3]

### 2.1.3 反強磁性について[1]

2.1.2 の強磁性であったように、物質内の磁気モーメント同士が相互作用する物質が存在する。それらの物質の中には、磁気モーメント同士が反平行に並んでいる物質が存在する。それらの物質を一般に反強磁性と呼んでおり、図 2.5 のように原子スケールで磁気モーメントが反平行に並んでいる。具体的な材料では、NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Mn などである。

#### 反強磁性の起源

反強磁性の起源も交換相互作用であり、そのハミルトニアン  $H_{ex}$  も  $H_{ex} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  で表される。反強磁性の場合、この交換積分  $J_{12}$  の値が負であるため、隣り合う磁気モーメントが反平行に揃っている時に交換エネルギーが低い値を示し、磁気モーメントが反平行に向かい合っている。また、反強磁性の場合は、隣接する磁気モーメントが酸素などの原子を挟んで結合している事が多く、その場合を特に超交換相互作用と呼んでいる。

ここで、図 2.5 中の上向きの磁気モーメントのグループを磁気副格子 A として、下向きの磁気モーメントのグループを磁気副格子 B とする。そして、強磁性の章で扱った分子場を考えると、磁気副格子 A には分子場  $H_{E-A}$  が作用していると考えることができ、磁気副格子 B には分子場  $H_{E-B}$  が作用していると考えることができる。分子場  $H_{E-A}$  は交換積分  $J_{12}$  と最近接の磁気モーメントの磁化、 $M_B$  に依存しており  $H_{E-A} = CJ_{12}M_B$  で表される。 $J_{12}$  の値が負のため  $M_B$  と反対の方向に  $H_{E-A}$  は作用する。磁化分子場  $H_{E-A}$  と分子場  $H_{E-B}$  は、方向は反平行ではあるがその絶対値は同じである。

#### ・反強磁性体の自発磁化 $M_{Sp}$ とネール温度 $T_N$

反強磁性体の場合、同じ大きさの磁気モーメントが反平行に結合しているため、見かけ上トータルの磁化は 0 となっており自発磁化  $M_{Sp}$  が存在しない。図 2.6 に磁気副格子 A と磁気副格子 B の自発磁化  $M_A$ ,  $M_B$  の温度依存性を示す。この反強磁性も 2 次の相転移であり、ある温度に到達すると消滅して磁気モーメントがバラバラな方向を向き常磁性の状態となる。この磁気転移温度をキュリー温度と区別してネール温度  $T_N$  と呼んでおり、反強磁性体を応用する上で重要な値となっている。強磁性と同様に、この  $T_N$  において反強磁性体の磁化率がピークを示すため、磁化率の温度依存性から  $T_N$  を求めることができる。具体的な温度では NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Mn がそれぞれ 525 K, 955 K, 100 K である。

・反強磁性体の  $M$ - $H$  loop と結晶磁気異方性

反強磁性体の場合、自発磁化  $M_{\text{sp}}$  が存在しないため、十分低い磁場の範囲では、強磁性のような膨らんだ非線形の  $M$ - $H$  loop を描かず、直線的な  $M$ - $H$  loop を描く。

また、強磁性と同様に磁気モーメントが向きやすい特定の結晶の方向があり、容易軸が存在している。反強磁性の場合も、容易軸方向に異方性磁場  $H_A$  が働いていると考えることができ、強磁性と同様の概念で説明が可能である。

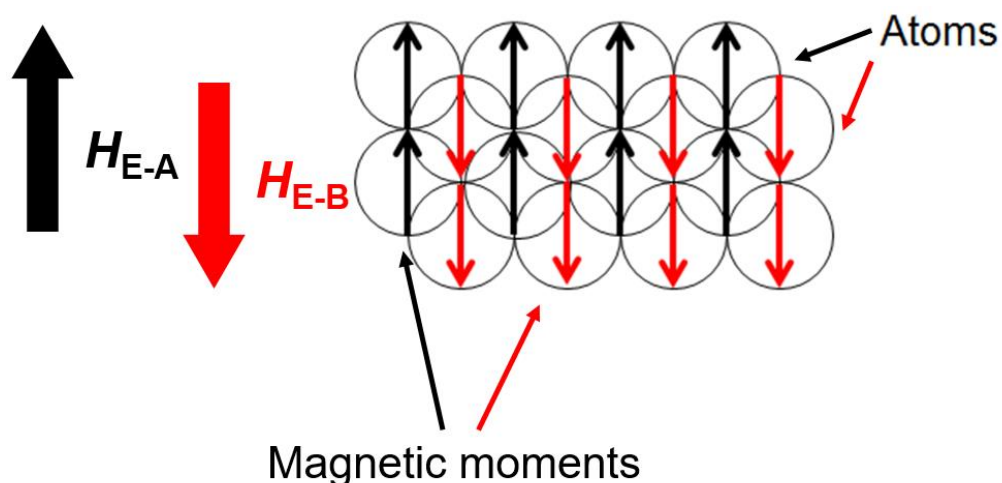


図 2.5 反強磁性の概念図

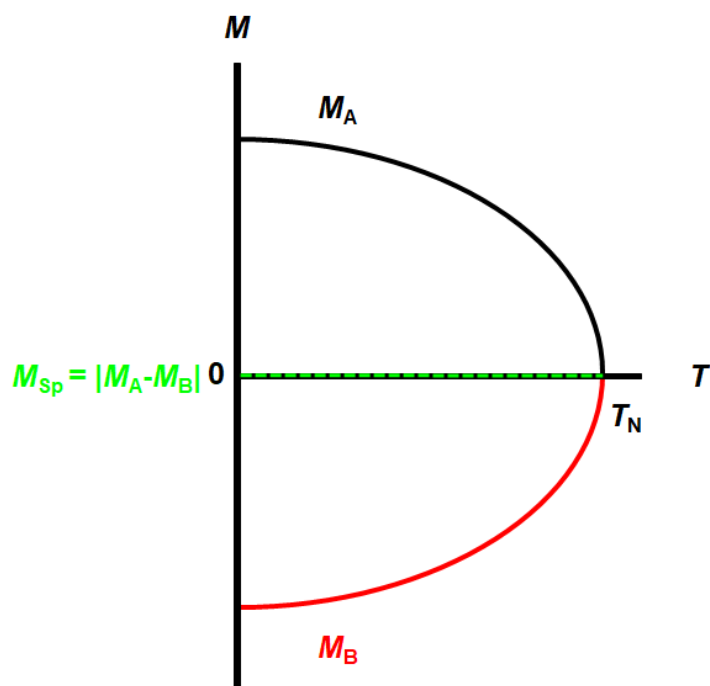


図 2.6 磁気副格子の自発磁化  $M_A, M_B$  の温度依存性

## 2.1.4 フェリ磁性について[1, 3, 4]

2.1.3 の反強磁性であったように、物質内の磁気モーメント同士が相互作用し、磁気モーメント同士が反平行に並んでいる物質が存在する。その反平行に並んでいる磁気モーメントの大きさが異なる場合や一方の数が多い場合、見かけ上トータルの磁化が 0 にならず自発磁化  $M_{Sp}$  を持つ(図 2.7)。そのような物質は一般にフェリ磁性と呼ばれており、具体的な材料では  $Fe_3O_4$ ,  $NiCo_2O_4$ , Gd-Co 合金などがある。

### フェリ磁性の起源

フェリ磁性の起源も交換相互作用であり、そのハミルトニアン  $H_{ex}$  も  $H_{ex} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  で表され、交換積分  $J_{12}$  の値が負である。よって、隣り合う磁気モーメントが反平行に揃っている時に交換エネルギーが低い値をし、磁気モーメントが反平行に向かい合っている。そして、反強磁性の場合と同様に、隣接する磁気モーメントが酸素などの原子を挟んで結合している事が多く、その場合を特に超交換相互作用と呼んでいる。

フェリ磁性の場合も、磁気副格子 A, B の分子場  $H_{E-A}$  と分子場  $H_{E-B}$  を考えることができ、反磁性とは違い分子場  $H_{E-A}$  と分子場  $H_{E-B}$  の大きさの絶対値は異なる。

### ・フェリ磁性体の自発磁化 $M_{Sp}$ と磁気転移温度( $T_C$ , $T_N$ )

フェリ磁性体の場合、トータルの磁化が 0 になっていないため、自発磁化  $M_{Sp}$  を持つ。図 2.8 に磁気副格子 A, B の自発磁化  $M_A$ ,  $M_B$  と自発磁化  $M_{Sp} = |M_A - M_B|$ 、それぞれの温度依存性を示す。フェリ磁性も 2 次の相転移であり、ある温度に到達すると消滅して磁気モーメントがバラバラな方向を向き常磁性の状態となる。この磁気転移温度の表記は、キュリー温度  $T_C$  とネール温度  $T_N$  の両方が使われ、フェリ磁性体を応用する上で重要な値となっている。強磁性、反強磁性と同様に、磁気転移温度において反強磁性体の磁化率がピークを示すため、磁化率の温度依存性から磁気転移温度を求めることができる。具体的な温度では  $Fe_3O_4$ ,  $NiCo_2O_4$  がそれぞれ 858 K、210 K である。

### ・フェリ磁性体の $M-H$ loop と結晶磁気異方性

フェリ性体の場合、自発磁化  $M_{Sp}$  が存在するため、強磁性と同様に磁区概念があり、膨らんだ非線形の  $M-H$  loop を描く。低温での  $M_S$  の値はその物質の持つ理論的な自発磁化  $M_{Sp}$  の値と一致するため、磁気副格子 A, B の磁化の差である

$M_{Sp}$  の値から、磁気副格子 A, B の自発磁化  $M_A, M_B$  を求める事が可能である。また、強磁性、反強磁性と同様に磁気モーメントが向きやすい特定の結晶の方向があり、容易軸が存在している。フェリ磁性の場合も、容易軸方向に異方性磁場  $H_A$  が働いていると考えることができ、強磁性と同様の概念で説明が可能である。

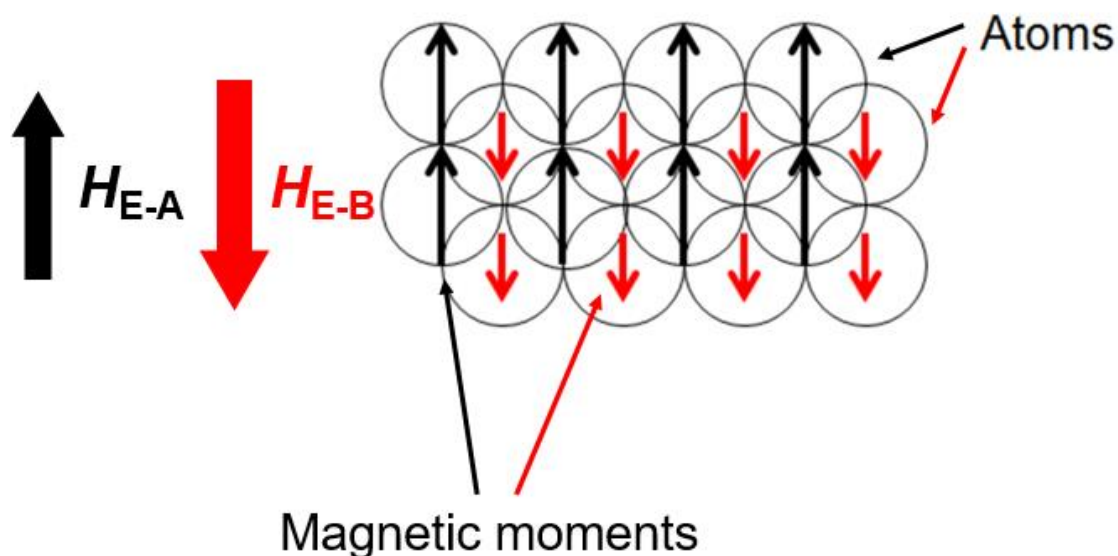


図 2.7 フェリ磁性の概念図

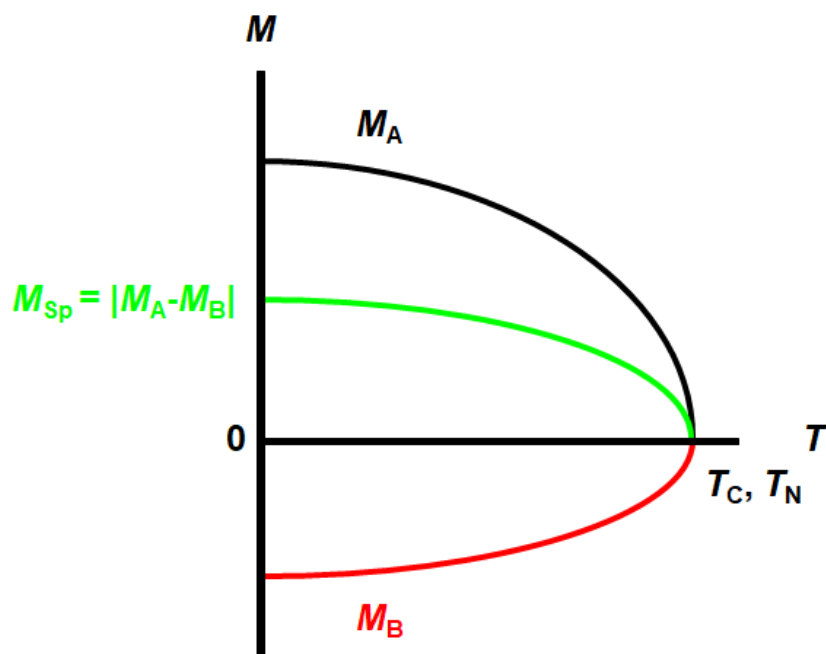


図 2.8 自発磁化  $M_{Sp}$  と磁気副格子の自発磁化  $M_A, M_B$  の温度依存性

## 2.2 スピネル酸化物について[4, 5]

本研究で研究対象にしている物質はスピネル構造をもつ酸化物である。ここでは、スピネルの結晶構造についてと、スピネルの磁性体の特徴について説明する。

### ・スピネル構造

鉱物であるダイヤモンドの結晶構造をダイヤモンド構造というように、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  という組成式をもつ鉱物のスピネルの結晶構造をスピネル構造と呼んでいる。

スピネル構造は図 2.9 のような結晶構造をしており、単位胞の中に 4 つの酸素で囲まれた四面体位を形成している A site が 8 つ、6 つの酸素で囲まれた八面体位を形成している B site が 16 つ、酸素イオンが 32 つ存在している結晶構造である。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の場合、A site を 2+ のイオンである  $\text{Mg}^{2+}$  が占有し、B site を 3+ のイオンである  $\text{Al}^{3+}$  が占有している。このように、A site を 2+ のカチオンが占有し B site を 3+ のカチオンが占有しているスピネル構造を正スピネルと呼んでいる。そして、A, B site の一部または全部に、元々の価数のカチオンではないカチオンが入る時、その構造を逆スピネル構造と呼んでいる。そのため、A, B site を意識し、スピネル酸化物の組成式を  $(A)[B]_2\text{O}_4$  のように書き替え、どの site にどのイオンが入るかを強調する表記の仕方も存在する。正スピネル構造をもつ材料には  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 ((\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4)$  や  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  などがあり、逆スピネル構造を持つ材料は  $\text{Fe}_3\text{O}_4 ((\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4)$  や  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  などがある。本研究で取り扱うのは主に逆スピネル構造の酸化物であり、その理由は高い磁気転移温度をもつスピネル酸化物の多くは逆スピネル構造をとっているためである。

### ・スピネル酸化物の磁性

スピネル酸化物の磁性体の多くは、A, B site の間に酸素を介して働く超交換相互作用を起源に反平行に磁気モーメントが結合し、フェリ磁性体となっている。図 2.10 に示すのが、酸素を介した A, B site 間の位置関係であり、最近接のイオンを考えた場合、A, B site 間の角度は  $126^\circ$ 、B, B site 間の角度は  $90^\circ$ 、A, B site 間の角度は  $79^\circ$  である。スピネルの交換相互作用は、酸素の  $p_{x,y,z}$  軌道のどれかを利用し磁気結合を行うため、 $p_{x,y,z}$  軌道の形が直線( $180^\circ$ )に伸びていることから、 $180^\circ$  に一番近い A, B site 間での交換相互作用が強くなる。そのため、A site に磁気モーメントを持たない Zn が入る、正スピネル構造の

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、A, B site 間で交換相互作用が働かないため、強い磁気結合を期待できない。よって、弱い B, B site 間で Fe イオン同士が磁気結合している

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のネール温度  $T_N$  は 10 K 程度である。逆に A site に磁気モーメントを持つ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などは A, B site 間で交換相互作用が働き、強い磁気結合を生じさせるため、ネール温度  $T_N$  がそれぞれ 858 K、793 K と大きな値を示す。

ここで、スピネル酸化物の磁化  $M$  について考える。スピネル酸化物は磁気モーメントが A, B site 間で超交換相互作用しフェリ磁性体になっている。スピネル酸化物の磁化  $M$  は、A site の磁気モーメントが作る磁気副格子 A と B site の磁気モーメントが作る磁気副格子 B の自発磁化  $M_A, M_B$  の差  $M = |M_A - M_B|$  で表される。

具体的な材料として Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]_2O_4$ ) を考えると、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中の Fe カチオンは全て高スピン状態であり、A site を Fe<sup>3+</sup> が占有し、B site の半分ずつを Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>2+</sup> が占有している。Fe<sup>3+</sup> の d 軌道にはフントの規則により電子スピンの揃った状態で 5 つの電子が存在しており、電子 1 つ当たりの磁気モーメントの大きさがボーア磁子  $\mu_B$  のため、Fe<sup>3+</sup> は  $5\mu_B$  の磁気モーメントを持っている。同じように Fe<sup>2+</sup> について考えると d 軌道に電子スピンの揃った状態で 4 つの電子が存在しているため、Fe<sup>2+</sup> は  $4\mu_B$  の磁気モーメントを持っている。よって、式量あたりの  $M_A$  と  $M_B$  を考えると  $M_A = 5\mu_B$ 、 $M_B = 9\mu_B$  であるため、観測される式量あたりの磁化  $M$  は、 $M = 4\mu_B$  である。この値は、実験値の  $M = 4.07\mu_B$  と一致している。

以上のことから、スピネル酸化物の磁化  $M$  は A, B site に存在するイオンが分かっており、その価数と電子状態が分かっている場合、計算により求めることが可能になる。



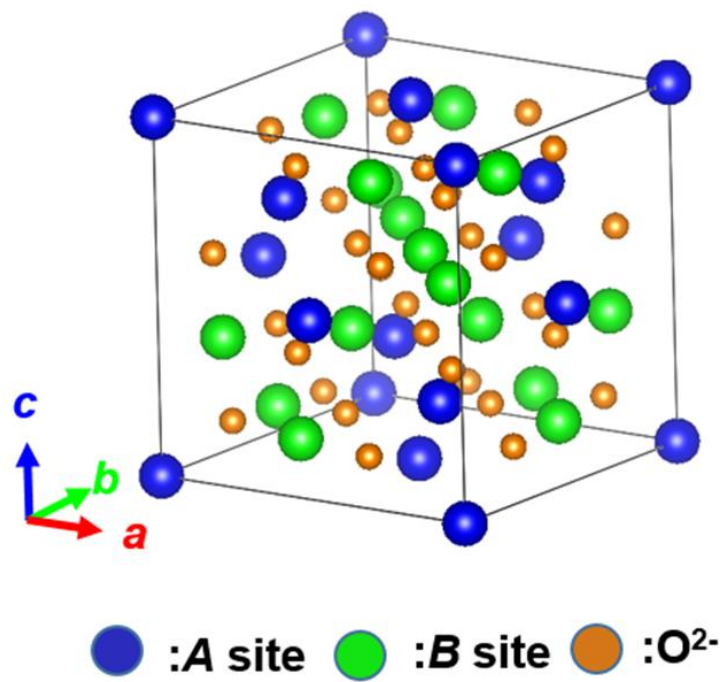


図 2.9 スピネル構造

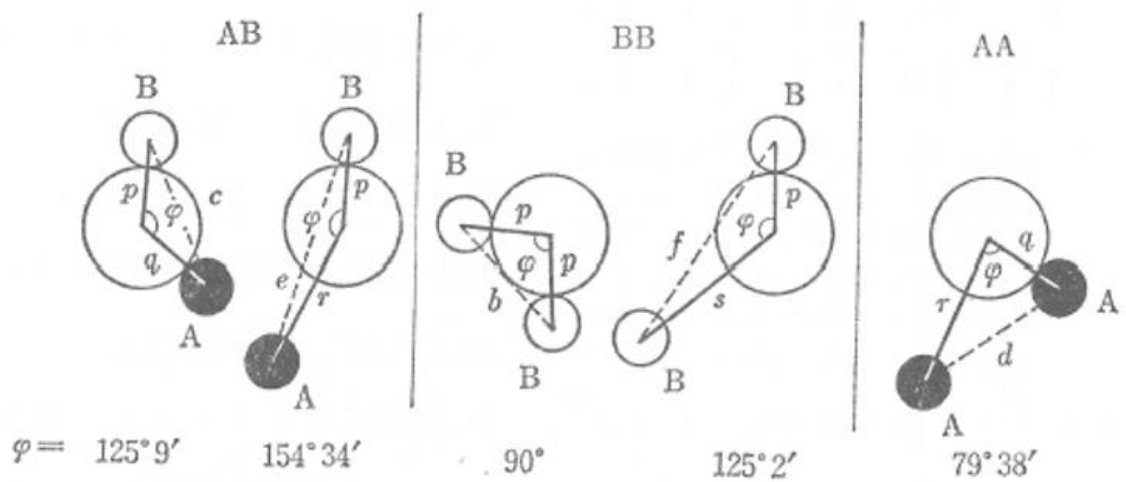


図 2.10 酸素を介した A, B site 間の位置関係[4]

## 2.3 $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )について

本研究で研究対象にしているコバルト系スピネル酸化物  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )の基礎的な物性と現在期待されている応用例などを紹介する。

### 2.3.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ について

$\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  の母相である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は、スピネルの結晶構造を持つ物質であり、 $\text{Co}^{2+}$ と  $\text{Co}^{3+}$ が四面体位置である A site と八面体位置である B site を占有している[6]。また、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  は反強磁性体( $T_N = 40 \text{ K}$ )の物質であり、その磁気状態は非常に特異的なものになっている。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の中では A site の  $\text{Co}^{2+}$ のみが磁気モーメントを持っており、それらが A, A site 間で超交換相互作用をすることで  $\langle 111 \rangle$ 方向に容易軸をもつ反強磁性体となる[6]。他のカチオンはそのスピン状態に関わらず、磁気モーメントを持っていない。様々な磁性金属 M を置換して  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  に変化していく過程で、A site と B site の間に超相互作用が発生し、フェリ磁性体に変化していく[7-9]。

$\text{Co}_3\text{O}_4$  単体としては、1.48 と 2.19 eV にバンドギャップをもつ p-type の半導体と知られており[10, 11]、ガスセンサーや太陽光吸収剤への応用が期待されている[10, 11]。また、近年ではナトリウムイオンバッテリーの陰極としての利用も考えられている[12]。

これらの物性は、物質の結晶面に対して変化するため、特定の結晶面を揃えることを目指した高配向薄膜の作製は、重要な研究課題となっている。高配向薄膜の作製方法としては、エピタキシャル成長[10, 13]や作製条件（膜作成時の酸素分圧など）を調整することで配向性薄膜を作製できたという報告[14, 15]が存在する。

### 2.3.2 $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ について

$\text{Co}_3\text{O}_4$  に Mn をドーピングした  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  (CMO)は、 $X = 1.0$  の時、 $\sim 170 \text{ K}$  以下で容易軸を  $\langle 111 \rangle$ 方向にもつフェリ磁性体であり[4, 5]、 $\sim 325 \text{ K}$  以下で強誘電体でもある[16]マルチフェロイックな材料である。フェリ磁性体としての飽和磁化は式量あたりで  $0.1 \mu_B$  である[4]。CMO の結晶構造は、 $X \sim 1.45$  で立方晶のスピネル構造から正方晶の歪んだスピネル構造に変化する[17]。これは B site に存

在する高スピン状態の  $\text{Mn}^{3+}$  のヤーン・テラー効果によるものである[17]。また、 $X=3.0$  の  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  もフェリ磁性であるが、A site に存在する  $\text{Mn}^{2+}$  が低スピン状態で存在しており、持っている磁気モーメントが  $1\mu_B$  であるため、強い磁気結合をつくることが出来ず、 $T_N = 42 \text{ K}$  [17]と、中間の組成において一番  $T_N$  が高い。

CMO の応用については磁性体の他に、リチウムイオンバッテリーの陰極[18]としての利用など、電気化学的特性を利用することも考えられている。

### 2.3.3 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ について

$\text{Co}_3\text{O}_4$  に Fe をドーピングした  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  (CFO)は、日本で初めて市販された永久磁石であり、主に  $X \geq 2.0$  の組成で研究がされてきた[5]。 $X = 1.0$  の  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ ,  $X = 2.0$  の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $X = 3.0$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のいずれもがフェリ磁性体であり、それぞれの磁気転移温度は  $T_N = 450\text{K}$ ,  $793\text{K}$ ,  $858 \text{ K}$  である[4]。また、飽和磁化は式量あたりそれぞれ、 $1.0\mu_B$ ,  $3.9\mu_B$ ,  $4.1\mu_B$  である[4]。

$\text{Co}_3\text{O}_4$  に Fe をドーピングし、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を経由し  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に変わっていく過程で、物性的には反強磁性からフェリ磁性に変わっていき、その磁化容易軸が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の際は  $\langle 111 \rangle$  方向、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の際は  $\langle 100 \rangle$  方向、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の際は  $\langle 111 \rangle$  方向に変化する特性がある[19]。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の  $\langle 100 \rangle$  方向が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の  $\langle 111 \rangle$  方向に変化する際の組成は、 $X \sim 2.99$  である事が知られており、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の  $\langle 111 \rangle$  方向が  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の  $\langle 100 \rangle$  方向に変化する際の組成は  $X \sim 0.9$  であると我々が報告した[19]。

応用に関しては、CFO と強誘電体を組み合わせたマルチフェロイック材料が多く作製されている[20, 21]。

### 2.3.4 $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ について

$\text{Co}_3\text{O}_4$  に Ni をドーピングした  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (CNO)はフェリ磁性体として  $X = 1.0$  に関しては多くの研究がなされており、飽和磁化や磁気転移温度  $T_N$  など磁気物性について様々な議論がなされてきた。過去に報告されている飽和磁化  $M_S$  は最大で  $M_S \sim 1.5\mu_B$  であり[7, 22]、 $T_N$  については最大で  $T_N = 500 \text{ K}$  程度とされている[23]。しかし、飽和磁化  $M_S$  に関しては系に不純物が含まれていることが示唆されており、 $T_N$  に関しては  $M$ - $H$  loop が完全に線形になった温度を  $T_N$  としているため、実際の  $T_N$  はより低温側に存在している。本研究では  $X = 0.96$  の時、 $210 \text{ K}$  だった。

$X=1.0$  以外の組成の CNO における磁気物性に関して詳細に述べた報告は少ない。その理由は Co と Ni と O の大気雰囲気における状態図(図 2.11)において CNO の相が存在せず、CNO が準安定な物質のためである[24]。CNO は準安定な物質であるため、どのような前駆体から作製するかにより CNO の物性は大きく変化する[25]。そのため、ゾルゲル法などで CNO を作製すると、組成  $X$  の変化でゲルの状態が変化してしまうため、体系的に様々な組成の CNO を作ることが難しく[26, 27]、CNO の磁気物性の組成依存性を議論することが難しいとされていた。

本研究では CNO の前駆体に  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  ( $X=3Y$ ) を使用することで、 $0 \leq X \leq 1.28$  の組成をもつ CNO を合成することに成功した。よって、今まで未知であった CNO の磁気物性の Ni 組成依存性を明らかにすることが本研究の一つの目的である。

最後に、ここで紹介したコバルト系スピネル酸化物の  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-X}\text{Mn}_X\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  の物性をまとめたものを表 2.1 に示す。

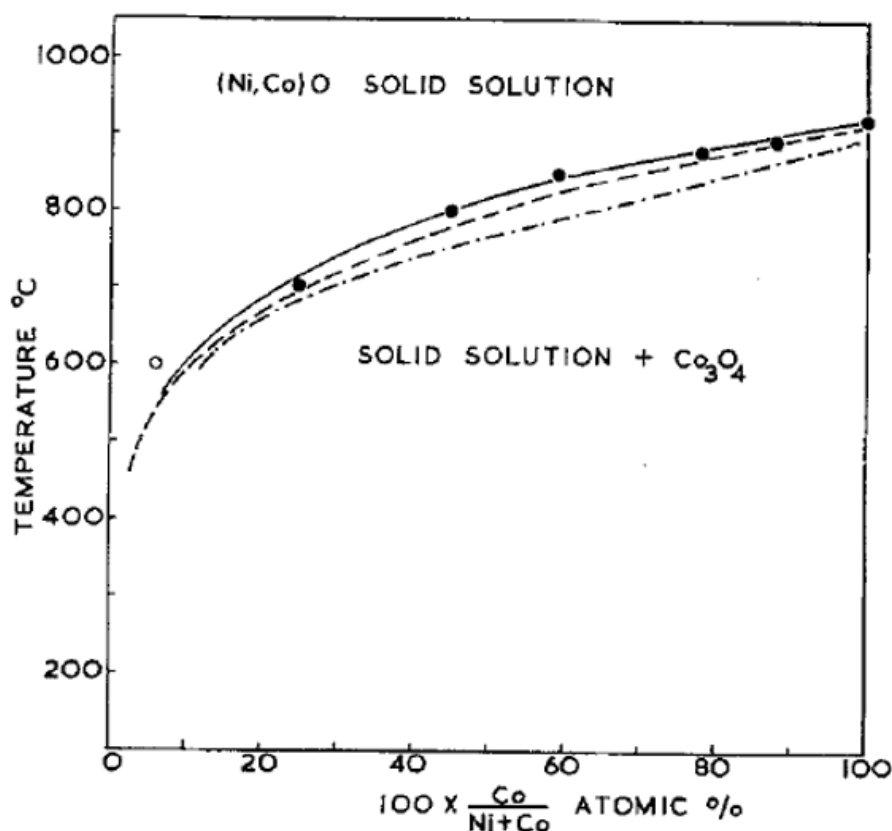


図 2.11 Co と Ni と O の大気雰囲気における状態図

表 2.1  $\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )の物性一覧

Material	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_{3-X}\text{Mn}_X\text{O}_4$	$\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$	$\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$
Property	Antiferromagnet	Ferrimagnet Ferroelectric	Ferrimagnet	Ferrimagnet
$T_N$ (K)	40	170 ( $X = 1.0$ )	450 ( $X = 1.0$ )	210 ( $X = 0.96$ )
$M_S$ ( $\mu_B/\text{formula}$ )	-	0.1 ( $X = 1.0$ )	1.0 ( $X = 1.0$ )	0.35~1.5 ( $X = 1.0$ )
Easy axis	<111>	<111>	<100> ( $X = 1.0$ )	-

## 2.4 $\alpha, \beta\text{-Co(OH)}_2$ について[28,29]

本研究で前駆体として使われている  $\alpha, \beta\text{-Co(OH)}_2$  について説明する。

名義上は  $\alpha$  に対して  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  となっているが、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  が  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  のみで構成される水酸化カドミニウム構造(六方晶:  $a = 0.318 \text{ nm}$ ,  $c = 0.466 \text{ nm}$ )を持つ一番基本的な構造の物質である(図 2.12)。この  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  に  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  などのアニオン  $\text{A}^n$  が intercalation することで  $[\text{Co}^{2+}_{1-X}\text{Co}^{3+}_X(\text{OH})_2]^{X+}[\text{A}^{n-}_{x/n}]^{X-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  の組成式で表される層状二重水酸化物(LDH)に変化する。このコバルトの LDH を総称して  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  とよんでおり、本研究で対象にしている  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  は  $\text{Co(OH)}_{1.7}\text{Cl}_{0.3} \cdot 0.56\text{H}_2\text{O}$  の組成式(三方晶※六方晶表記):  $a = 0.318 \text{ nm}$ ,  $c = 2.40 \text{ nm}$ )で表され、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  内に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Cl}^-$  が intercalation したものである。

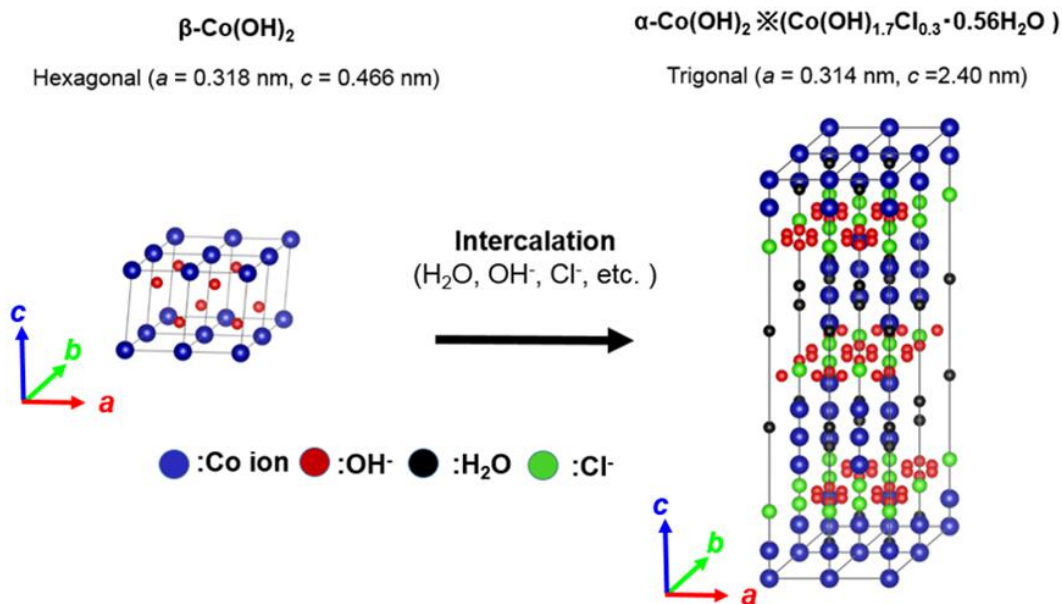


図 2.12  $\alpha, \beta\text{-Co(OH)}_2$  の結晶構造

## 2.5 トポタクティク変態について

トポタクティク変態とは前駆体と焼成体の結晶構造が類似している場合、前駆体の結晶構造が焼成体に依存するという現象である[30]。この反応を利用して、(100)- $\text{H}_2\text{WO}_4$  前駆体から(001)- $\text{WO}_3$  焼成体が作製された報告や[31]、(001)- $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  前駆体から(001)- $\text{ZnO}$  焼成体を作製された報告[32]が存在する。

トポタクティク変態がどのようなものか、本研究で研究対象にしている  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体と焼成体である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を例にして説明する。図 2.13 に示されているのが、 $\langle 001 \rangle$ 方向から見た  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体と $\langle 111 \rangle$ 方向からみた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  である。ここで、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体に存在する黄色の三角形で配列しているコバルトイオン注目すると、同様の配列が焼成体の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  にも存在する。また同様な配列が  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体にも存在するため、(001)- $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体は、(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  にトポタクティク変態する。そのため、 $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体を母相とする  $\alpha, \beta\text{-Co}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$  を作製し(001)配向させれば、(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  の作製が可能になる。

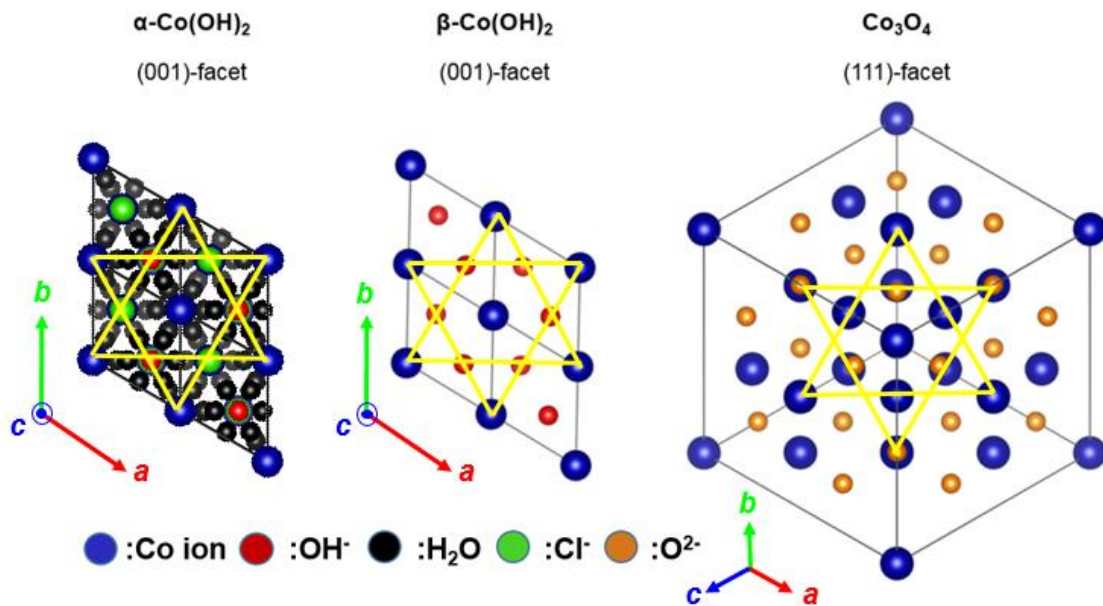


図 2.13  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  前駆体の(001)面と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の(111)面

## 2.6 反強磁性共鳴(AFMR)について[33]

磁気モーメントに内部磁場、結晶-形状磁気異方性、外部磁場が作用する時、それらを全て合わせ有効磁場として考える事ができ、磁気モーメントはその有効磁場の方向に向く。その時、磁気モーメントはある周波数の周期で歳差運動をしながら有効磁場の方向に磁化を向ける。

この周波数が共鳴周波数  $\omega_r$  であり、有効磁場が決まっている状態で外部から共鳴周波数  $\omega_r$  の周期の光、音、磁場などが加えられると、そのエネルギーを吸収する共鳴現象が起こる。この共鳴現象を磁気共鳴と呼び、内部磁場、異方性などが大きく異なっている常磁性、強磁性、反強磁性に対して、それぞれ常磁性共鳴、強磁性共鳴、反強磁性共鳴(AFMR)が存在する。常磁性共鳴と強磁性共鳴は、GHz 帯の共鳴周波数を持つものに対して、AFMR は共鳴周波数が THz 帯である。このことを示すために、Kittel の理論を用いて AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  を導出する。印加磁場がない状態の反強磁性体を考え、その反強磁性体の異方性磁場  $H_A$  が向いている方向を z 軸とする。異方性磁場  $H_{A-A}$  は磁化  $M_A$  のみに作用し、異方性磁場  $H_{A-B}$  は磁化  $M_B$  のみに作用し、その大きさを  $H_{A-A} = H_{A-B} = H_A$  とする。反強磁性体のため磁気副格子の磁化は  $M_A = M_B = M$  と考えることができ、分子場  $H_{E-A}$  は反強磁性体の章で説明した  $H_{E-A} = CJ_{12}M_B$  で表わされる形から、 $CJ_{12}$  をまとめて正の値  $\lambda$  とすると  $M_A$  と  $M_B$  の絶対値は等しいため、 $|H_{E-A}| = \lambda M_A = \lambda M = \lambda M_B = |H_{E-B}|$  となる。

ここで、磁気モーメントの歳差運動を考えるため、異方性磁場から磁気モーメントに僅かに傾いた初期状態(図 2.14)を考え、磁化  $M$  と磁場  $H$  の運動方程式  $\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})$  を考える( $\gamma$ :磁気回転比)。

この運動方程式を x,y 成分ごとに並べると、

$$\begin{aligned} dM_A^x/dt &= \gamma[M_A^y(\lambda M + H_A) - M(-\lambda M_B^y)] \\ dM_A^y/dt &= \gamma[M(-\lambda M_B^y) - M_A^y(\lambda M + H_A)] \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} dM_B^x/dt &= \gamma[M_B^y(-\lambda M - H_A) - (-M)(-\lambda M_A^y)] \\ dM_B^y/dt &= \gamma[(-M)(-\lambda M_A^y) - M_B^y(-\lambda M - H_A)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで、 $M_A^+ = M_A^x + iM_A^y$ 、 $M_B^+ = M_B^x + iM_B^y$  と置き、 $M_A^x, M_A^y$ 、 $M_B^x, M_B^y$  それぞれが時間周期の関数のため、 $\exp(-i\omega t)$  の関数とすると、(2.5)と(2.6)の式から、

$$\begin{aligned} -i\omega M_A^+ &= -i\gamma[M_A^+(\lambda M + H_A) + (\lambda M)M_B^+] \\ -i\omega M_B^+ &= -i\gamma[M_B^+(\lambda M + H_A) + (\lambda M)M_A^+] \end{aligned} \quad (2.7)$$

が導かれ、 $|H_{E-A}|=|H_{E-B}|=\lambda M=H_E$  として、この方程式が 0 以外の解を持つ条件を考えると、

$$\begin{vmatrix} \gamma(H_E + H_A) - \omega & \gamma H_E \\ \gamma H_E & \gamma(H_E + H_A) + \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2.8)$$

を満たす必要があり、この条件を満たす  $\omega$  が共鳴周波数  $\omega_r$  のため、

$$\omega_r^2 = \gamma^2 H_A (2H_E + H_A) \quad (2.9)$$

となる。 $H_A$  と  $H_E$  の大きさを比較すると強磁性の章で示したように  $H_A \ll H_E$  であるため、共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r \approx \gamma\sqrt{2H_E H_A}$  で表される。

磁気回転比  $\gamma$  の値が  $1.76 \times 10^{11} \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、一般的な反強磁性体の分子場  $H_E$  の値が  $\sim 1000 \text{ T}$ 、異方性磁場  $H_A$  の値が  $\sim 1 \text{ T}$  のため共鳴周波数  $\omega_r$  が  $\text{THz}$  の値になる。

この AFMR の研究は Kittel により理論が 1950 年代に確立されて以降[34]、60-80 年代を中心に多くの研究がなされてきた[34-36]。しかし、当時は  $\text{THz}$  帯の周波数を含むミリ波テラヘルツ波の研究は、エレクトロニクス的には速すぎる周波数であり、光学的には遅すぎる周波数であったため、“光の暗黒領域”と呼ばれており、直接  $\text{THz}$  帯の周波数を観測する技術が確立されていなかった[37,38]。そのため、70-80 年代の研究では、反強磁性体の単結晶を作製し、特定の結晶方向に磁場を印加することで共鳴周波数  $\omega_r$  を変化させ AFMR を測定している。

それから 40 年が経ち、ミリ波テラヘルツ波の研究がめざましい進歩をとげ、この 10 年の間で直接  $\text{THz}$  帯の周波数を観測する技術が確立され、AFMR を外部磁場がない状態で直接観測できるようになった。

そして我々は、反強磁性体である  $\text{NiO}$  の単結晶と多結晶ペレットを用意しその AFMR を無磁場状態で測定し、AFMR の共鳴周波数には単結晶と多結晶ペレットで大きな差が無いことを示した[39]。

多結晶ペレットで AFMR の観測が可能であることを示したため、 $\text{NiO}$  に様々な金属元素( $\text{Mn}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ )をドーピングした、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ) 多結晶ペレットを作製し、その AFMR が他元素のドーピングによりどう変化するかを研究した[40]。 $\text{Mn}$  をドーピングする理由は、 $\text{Ni}$  と同じ磁性元素をドーピングした際、どのように AFMR が変化するかを調べるためである。



また、Li と Mg を NiO にドーピングする場合、Li には NiO 中にホールを生成し、NiO のバントギャップを狭くする働きがあり、Mg は  $\text{Mg}^{2+}$  で電荷が固定されるためホールの数を減らし、バントギャップを広くする働きがある。そのため、バントギャップの変化が NiO の AFMR にどのように影響しているか調べるために、Li と Mg を NiO にドーピングした。

結果として、NiO に Mn をドーピングした時は、ドーピングにより  $H_A$  が減少するため、共鳴周波数が低下することがわかり、NiO に Li, Mg をドーピングした時は、ドーピングにより  $H_E$  が減少するため、共鳴周波数が低下することが分かった。そして、Mg をドーピングした場合が、最も共鳴周波数を低下させることができ、20 mol% 置換することで室温(300 K)において共鳴周波数を  $\sim 1$  THz から、0.6 THz まで低下させることに成功した。

本研究では、AFMR の共鳴周波数が 0.6 THz 以下の材料である  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に金属元素(Al, Rh, In)をドーピングすることで、共鳴周波数を変化させることを目的にしている。

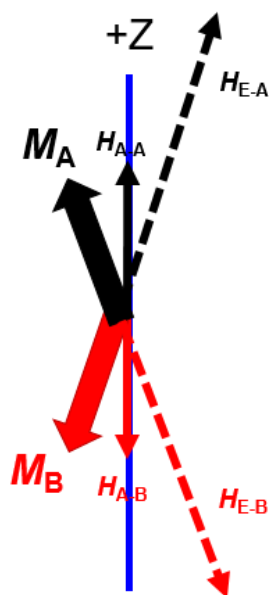


図 2.14 反強磁性共鳴が起きる際の磁気モーメントモデル[33]

## 2.7 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について[41-43]

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はコランダム構造をもつ反強磁性( $T_N = \sim 950$  K)の酸化物である[2]。コランダム構造はスピネルと同様に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とした鉱物であるコランダムの結晶構造をコランダム構造と呼んでいる。コランダム構造は正確には三方晶系であるが、ここでは簡単のために六方晶として扱う。コランダム構造は図 2.15 のような結晶構造をしており、単位胞の中に 6 つの酸素で囲まれた八面体位が 12 個、酸素が 18 個存在し、この八面体位を 3+のカチオンが占有することで形成される。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、Fe<sup>3+</sup>イオンが八面体位を占有しており、上下の磁気モーメントが反強磁性結合することで反強磁性体となっている。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の容易軸は温度によって変化し、その温度をモーリン温度  $T_M$  と呼んでいる。不純物を含まない純粋な  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、モーリン温度は  $T_M = \sim 260$  K であり、モーリン温度以下では磁気モーメントが c 軸に平行な<001>方向に向いており、モーリン温度以上では磁気モーメントが a 軸に平行な<100>方向に向いている。そのため、モーリン温度近傍では結晶磁気異方性が小さくなっており、異方性磁場  $H_A$  の大きさ自体が小さくなっている。

磁気モーメントが c 軸に対して平行である場合、結晶学的に c 軸に等価な方向が c 軸のみため、モーリン温度以下では一軸性の磁気異方性を示すのに対し、磁気モーメントが a 軸に対して平行である場合、結晶学的に a 軸に等価な方向が a 軸と b 軸の 2 つが存在するため、モーリン温度以上では多軸性の磁気異方性を示す。一軸性の磁気異方性と多軸性の磁気異方性の比較した時、多軸の方が磁化率は大きくなるため、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁化率の温度変化を調べることでモーリン温度を決定できる。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単体の反強磁性共鳴(AFMR)に関しては、300 K における共鳴周波数  $\omega_r$  は、 $\omega_r = \sim 200$  GHz である。 $\omega_r$  は  $\omega_r \approx \gamma \sqrt{2H_E H_A}$  で表されるため、 $H_A$  の値が小さい場合共鳴周波数が小さくなる。そのため、モーリン温度を制御することで、室温付近で共鳴周波数が 0.6 THz 以下の材料を作製することが可能になる。

そこで本研究では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に金属元素 M(M=Al, Rh, In)をドーピングした  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>- $x$ M $_x$ O<sub>3</sub> ペレットを作製し、モーリン温度を変化させることで、AFMR の共鳴周波数を変調させることを目指す。具体的にはモーリン温度が低下すると報告されている Al とモーリン温度が上昇すると報告されている Rh をドーピングし、モーリン温度と AFMR の共鳴周波数の変化を調べる。また、Al と Rh と同じように 3+で  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内の八面体位に置換し、Rh と同様に Fe よりイオン半径が大きい In をドーピングすることにより、モーリン温度が変化する原因を調べた。

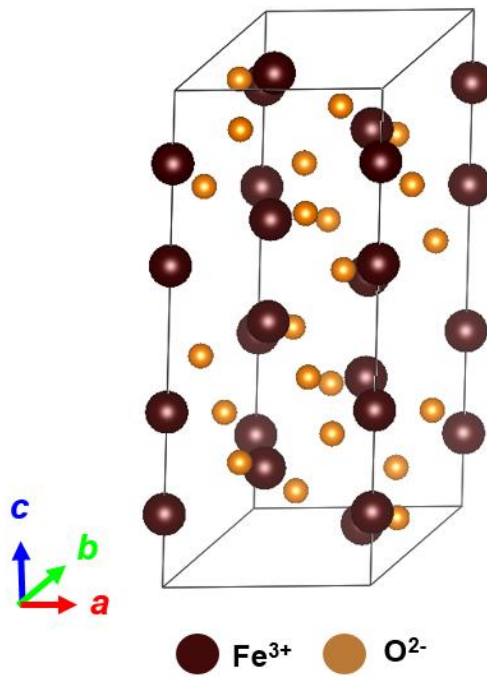


図 2.15 コランダム構造( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

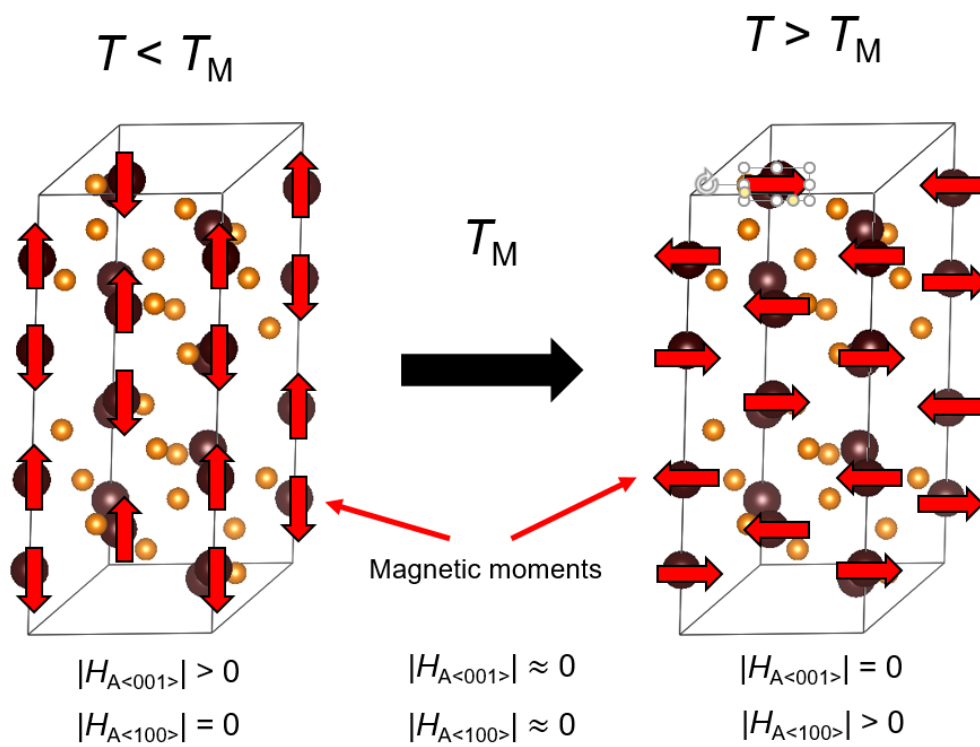


図 2.16 モーリン温度  $T_M$  における結晶磁気異方性の変化

## 2.8 均一沈殿法について[44, 45]

均一沈殿法は金属イオンと塩基の元になる材料を混ぜた溶液を加熱し、pHを調整することでその金属イオンからなる水酸化物沈殿を作製する手法である。本研究では、Co イオン、金属イオン M、ヘキサンメチレンテトラミン  $C_6H_{12}N_4$  (HMT)が入った水溶液を還流し、HMT がホルムアルデヒドとアンモニアに分解されることで水溶液の pH を上昇させている。 $Co_{3-x}Mn_xO_4$  の前駆体である  $\alpha, \beta-Co_{1-y}M_y(OH)_2$  はこの方法により作製された。

均一沈殿法を酸化物の作製に用いることで、他の作製法より優位な部分は以下の 3 点が挙げられる。

1. 溶解度積に応じて生成物が作製できるため、初期濃度が決定すれば生成する水酸化物の組成が決まるため、組成制御が他の作製法に比べて容易で制度が高いこと。
2. 水酸化物結晶が成長するため、生成物の内部に組成の偏りが無い試料が作製できること。
3. 還流条件で反応を起こすため、温度などの条件が固定され再現性が非常に高いこと。

均一沈殿法で試料を作製するためには、水溶液中に存在する金属イオンが水溶液中で沈殿する状態に溶液を操作する必要がある。

金属イオンによって水酸化物を生じる pH は決まっており、ここでは 2 価の金属イオンを例にして説明する。

2 価の金属イオン  $M^{2+}$  と水酸化物イオン  $OH^-$  が、水酸化物塩  $M(OH)_2$  と平衡状態を作っていると考ええる。その時の溶解度積  $S$  は、以下のように与えられる。

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = S(const) \quad (2.10)$$

$[M^{2+}]$  と  $[OH^-]$  は水溶液中の  $M^{2+}$  と  $OH^-$  の濃度である。ここで、 $[OH^-]$  を pH の式に変化すると、

$$\log [OH^-] = -14 + pH \quad (2.11)$$

この式(2.7)を式(2.6)に入れ、 $S$  について整理すると、

$$\log [M^{2+}] + 2pH - 28 = \log S \quad (2.12)$$

となる。

よって、金属イオンの初期濃度が決まれば、溶解度積に達する際の pH が決定できる。

図 2.17 に、様々な金属イオンの 初期濃度  $\log C$  と沈殿を生じる際に pH の関係性を示す。図中の直線上部の範囲がその金属イオンにおける沈殿が生成する範囲である。さらに、表 2.2 に様々な金属イオンが濃度 0.1M の時に沈殿する pH 範囲をまとめる。

均一沈殿法では反応中の具体的な pH は、溶液の蒸発、アンモニアの揮発などが起こっているため決定することが難しいが、本研究で扱う金属は全て 2+ のイオンのため、pH に対する沈殿量はどのイオンに対しても一定のため、沈殿の組成は変化せず均一な沈殿が得られる手法である。

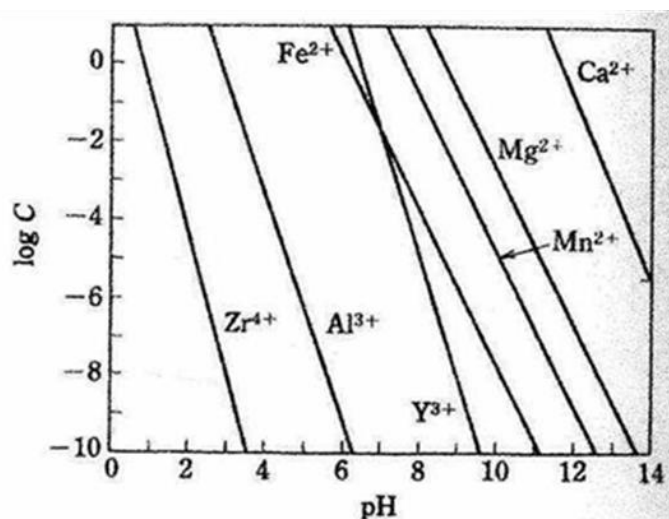


図 2.17 沈殿発生における水溶液中の金属イオンの濃度  $C$  と pH の関係性[31]

表 2.2 各金属イオンの沈殿発生における pH 範囲[31]

Metal ions (Valence)	pH	Metal ions (Valence)	pH
Ca, Sr, Ba (II)	13~14 <	Ga (III)	2 < pH < 8
Mg (II)	11~12 <	In (III)	4 < pH < 14
Al (II)	4~5 < pH < 8~9	Mn (II)	9 ~ 10 <
Be (II)	6 < pH < 10~11	Ni (II)	7~8 <
Fe (II)	8~9 <	Co (II)	8 <
(III)	2~3 <	(III)	1~2 <
Cr (II)	4~5 < pH < 14	Zn (II)	7 < pH < 12~14
(III)	5~6 < pH < 11~12		
Sc (III)	4~5 <	Cd (II)	9 <
Y, Ga, La, Yb (III)	7 <	Cu (II)	5~6 < pH < 14
Ce, Gd (III)	7~8 <	Pb (II)	7~8 < pH < 11~13
Ti (IV)	2 <	Sb (II)	< 8~10
Zr (IV)	3~4 <	Sn (II)	2 < pH < 11~12
		(IV)	0 < pH < 6~12
Th (IV)	4~5 <	V (IV)	3 < pH < 8~9
Nb, Ta (V)	0 < pH < 14	Ag (I)	9~10 <

## 参考文献

- [1] 能勢宏 佐藤徹哉, *磁気物性の基礎 第二版*, 株式会社裳華房, 東京, (2001).
- [2] 小倉興太郎, *無機化学概論 第二版*, 丸善株式会社, 東京, (2002).
- [3] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*, Academic Press, Cambridge, (1994).
- [4] 近角聰信 *強磁性体の物理 (上) 第十八版*, 株式会社裳華房, 東京, (2001).
- [5] 平賀貞太郎 奥谷克伸 尾島輝彦, *フェライト* 丸善株式会社, 東京, (1986).
- [6] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- [7] F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **11**, 337(1956).
- [8] S. R. Liu, D. H. Ji, J. Xu, Z. Z. Li, G. D. Tang, R. R. Bian, W. H. Qi, Z. F. Shang, and X. Y. Zhang, *J. Alloy Compd.* **581**, 616 (2013).
- [9] P. L. Meena, K. Sreenivas, M. R. Singh, A. Kumar, S. P. Singh, and R. Kumar, *J. Mag. Mag. Mater.* **403**, 193 (20016).
- [10] A. Matsuda, R. Yamauchi, D. Shiojiri, G. Tan, S. Kaneko, and M. Yoshimoto, *Appl. Surf. Sci.* **349**, 78 (2015).
- [11] J. M. Xu, and J. P. Cheng, *J. Alloy Compd.* **686**, 753 (2016).
- [12] B. Fu, X. Zhou, and Y. Wang, *Mater. Lett.* **170**, 24 (2016).
- [13] J. Bursik, M. Soroka, R. Kuzel, and F. Mika, *J. Solid State Chem.* **227**, 17. (2015).
- [14] E. Fujii, H. Torii, A. Tomozawa, R. Takayama, and T. Hirao, *J. Mater. Sci.* **30**, 6013 (1995).
- [15] M. Burriel G. Garcia, J. Santiso, A. N. Hansson, S. Linderoth, A. Figueras, *Thin Solid Films* **473**, 98. (2005).
- [16] P. L. Meena, R. Kumar, C. L. Prajapat, K. Sreenivas, and V. Gupta, *J. Appl. Phys.* **106**, 024105 (2009).
- [17] H. Bordeneuve C. Tenailleau, S. G. Fritsch, R. Smith, E. Suard, and A. Rousset, *Solid State Sci.* **12**, 379 (2010).
- [18] G. M. Thorat, H. S. Jadhav, and J. G. Seo, *Ceram. Intern.* **43**, 2670 (2017).
- [19] K. Hayashi, K. Yamada, and M. Shima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **57**, 01AF02 (2018).
- [20] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. M. Ardabili, T. Zhao, L. S. Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh, *Science* **303**, 661(2004).
- [21] H. S. KumHyun, H. Lee, S. Kim, S. Lindemann, W. Kong, K. Qiao, P. Chen, J. Irwin, J. H. Lee, S. Xie, S. Subramanian, J. Shim, S. H. Bae, C. Choi, L. Ranno, S. Seo, S. Lee, J. Bauer, H. Li, K. Lee, J. A. R, C. A. Ross, D. G. Schlom, M. S. Rzechowski, C. B. Eom, and J. Kim, *Nature* **578**, 75 (2020).
- [22] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Rios, H. M. Palmer, C.

- Greaves, and F. J. Berry, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3087 (2001).
- [23] O. Knop, K. I. G. Reid, Sutarno, and Y. Nakagawa, *Can. J. Chem.* **46**, 3463 (1968).
- [24] R. J. Moore and J. White, *J. Mater. Sci.* **9**, 1393 (1974).
- [25] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Rios, and F. J. Berry, *J. Solid State Chem.* **153**, 74 (2000).
- [26] J. Singer, W. L. Fielder, R. G. Garlick, and T. Negas, *NASA Tech. Memo*, 100239 (1987).
- [27] S. Kuboon and Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 2015 (2011).
- [28] Z. Lui, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13869 (2005).
- [29] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, K. Fukuda, Y. Ebina, Y. Bando, and T. Sasaki, *Inorg. Chem.* **45**, 3964 (2006).
- [30] J. B. Clark, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlborg, R. Metselaar, and M. M. Thackeray, *Pure App. Chem.*, **66**, 577, (1994).
- [31] T. Ban, T. Ito, and Y. Ohya, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **68**, 88 (2013).
- [32] T. Shinagawa, M. Watanabe, J. Tani, and M. Chigane, *Cryst. Growth Des.* **17**, 3826 (2017).
- [33] 宇野良清 津屋昇 新関駒二郎 森田章 山下次郎, キッテル固体物理学入門 下 第八版, 丸善株式会社, 東京, (2005).
- [34] H. Kondoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1970 (1960).
- [35] V. S. Mandel, V. D. Voronkov and D. E. Gromzin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **63**, 993 (1972).
- [36] G. A. Petrakovskii, A. I. Pankrats, V. M. Sosnin, and V. N. Vasilev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85**, 691 (1983).
- [37] 大久保晋 太田仁, *日本赤外線学会誌* **16**, 22 (2007).
- [38] 情報通信技術研究交流会 第 201 例会 “テラヘルツ波帯の実利用に向けて” —最新技術動向と課題— (2013).
- [39] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 051402 1-5 (2019)
- [40] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 074402 1-6 (2020).
- [41] S. G. Chou, P. E. Stutzman, S. Wang, E. J. Garboczi, W. F. Egelhoff, and D. F. Plusquellic, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16161 (2012).
- [42] D. Varshney et al. *J. Mol. Struct.* **995**, 157 (2011).
- [43] 金子健太郎, コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性, 京都大学, (2013).



- [44] 神保元二 向坂保雄 定方正毅 小沢英一 小宮山宏 吉沢昭宣, *微粒子ハンドブック*, 株式会社朝倉書店, 東京, (1991).
- [45] 姫野貞之 市村章男, *溶液内イオン平衡に基づく分析化学 第二版*, (株)化学同人, 京都, (2001).

## 第3章 実験方法

本章では、実験方法、評価方法について説明する。3.1 節では試料の作製方法、3.2 節では作製した試料の評価方法について述べる。

### 3.1 試料の作製方法

#### 3.1.1 「コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性」

##### の試料の作製方法

$\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) の内、 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  以外は均一沈殿法により  $\alpha, \beta\text{-Co}_{1-y}\text{M}_y(\text{OH})_2$  前駆体を作製した。 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  に関しては共沈法で作製されており後述する。

均一沈殿法の様子は図 3.1 に示されており、均一沈殿法で作られた前駆体から Si 基板上に作製された試料を図 3.2 に示す。



図 3.1 均一沈殿法の様子

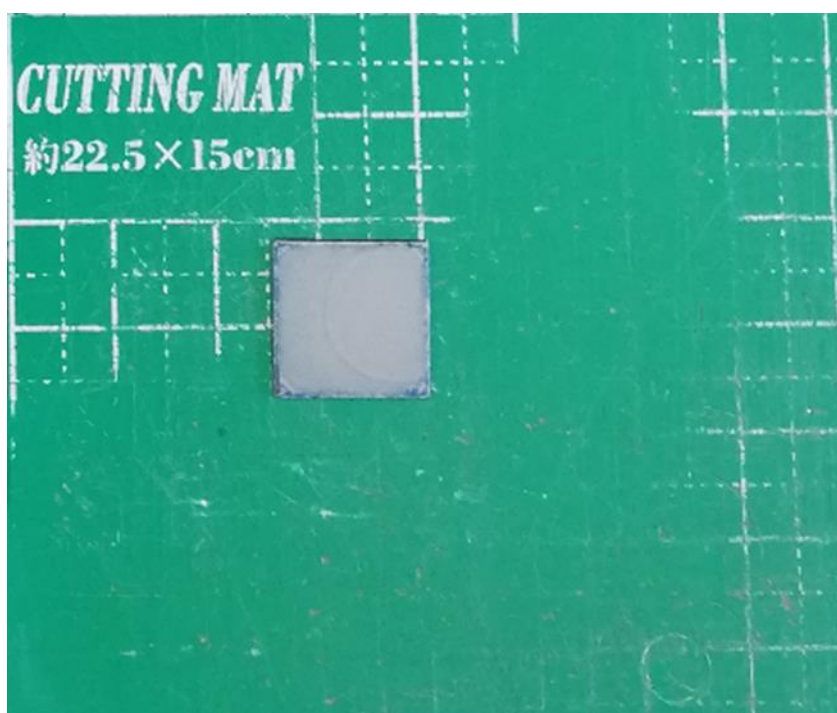


図 3.2 均一沈殿法で作製された試料

#### ・ $\text{Co}_3\text{O}_4$ の作製法

まず、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の作製法に関して説明する。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の場合前駆体を  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の二種類を用意したため、順に説明する。

$\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の場合、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が 0.02 M、 $\text{NaCl}$  が 0.05 M、ヘキサンメチレンテトラミン (HMT) が 0.06 M になるように、水とエタノールの体積比が 9 : 1 となる溶媒を用いて溶液を調整した。その溶液を 363 K 前後まで加熱し、マグネティクスターラーの回転が 300 rpm になるよう固定し、1 時間攪拌を行いながら沈殿を行った。1 時間の攪拌後、作製された前駆体は水で 2 回、エタノールで 1 回、水で 1 回、エタノールで 2 回の順番で、計 6 回洗浄され、室温で 24 時間乾燥させ、前駆体  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  を作製した。

$\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の場合は、 $\text{NaCl}$  を加えず、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が 0.5 mM、HMT が 0.06 M となるように溶液を調整し、これらの点以外は  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  と同様な操作を行い、前駆体  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を作製した。

両前駆体試料を Si 基板に塗布するスピコート法の条件は、以下のである。洗浄後の前駆体を 6000 rpm の遠心分離により水分を取る操作を 2 度繰り返し、得られた前駆体をエタノール中に濃度 10 g/L (前駆体[g]/エタノール[L]) となるよう分散させ、コーティング溶液を作った。コーティング溶液を、イソプロパノール、アセトン、エタノール、水の順で洗浄した(100)Si 基板上へ、回

転数を 3000 rpm で固定しコーティング回数を 20 回にして試料を作製した。これらの試料を大気中、温度 373-673 K に熱した炉のなかに挿入しアニールを行い、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  試料を作製した。

#### ・ $\text{Co}_{3-X}\text{Mn}_X\text{O}_4$ (CMO)の作製法

CMO( $0 \leq X \leq 0.92$ )の作製法に関しては、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を母相にした  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  ( $X = 3Y$ )を前駆体にして 6 つの試料を作製した。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  のカチオン濃度を 0.5 mM に固定し、塩化物水溶液を調整した。また、0.06 M となるように HMT を加え、窒素雰囲気中で 1.5 時間還流することで前駆体である  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  を作製した。その後、作製された前駆体は水で 2 回、エタノールで 1 回、水で 1 回、エタノールで 2 回の順番で計 6 回洗浄され、前駆体を 6000 rpm の遠心分離により水分を取る操作を 2 度繰り返し、得られた前駆体をエタノール中に濃度 100 g/L となるよう分散させ、コーティング溶液を作った。その後、洗浄した(100)Si 基板上に 3000 rpm の回転数でスピンコートを行ったのち、973 K で 3 時間焼成を行った。

作製した試料のマンガン組成  $X$  は電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分析を用いて確認した。その結果、作製された試料はそれぞれ、 $X = 0.0, 0.13, 0.25, 0.41, 0.69, 0.92$  の組成  $X$  を持つことが分かった。

#### ・ $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ (CNO)粉末の作製法

CNO の作製法に関しては、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を母相にした  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  ( $X = 3Y$ )を前駆体にして 9 つの試料を作製した。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のカチオン濃度を 0.5 mM に固定し、塩化物水溶液を調整した。また、0.06 M となるように HMT を加え、窒素雰囲気中で 1.5 時間還流することで前駆体である  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  を作製した。還流の終了後、遠心分離により  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  を単離し、それを水で 2 回、エタノールで 2 回洗浄し、室温で一日乾燥させた。乾燥後、 $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  はすり鉢で 30 分間粉砕され、大気雰囲気、673 K で 3 時間アニールすることで、CNO 粉末を合成した。

作製した試料のニッケル組成  $X$  は電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分析を用いて確認した。その結果、作製された試料はそれぞれ、 $X = 0.0, 0.23, 0.48, 0.74, 0.96, 1.10, 1.28, 1.62, 1.93$  の組成  $X$  を持つことが分かった。

#### ・共沈法による $\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$ (CFO)試料の作製方法

$\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )の内、 $\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$  (CFO)に関しては共沈法を用いて前駆体を作製した。共沈法とは、複数の金属イオンが入った水溶液に塩基を加え、急激に pH を上昇させることで、その溶液の金属組成の前駆体を作製する手法である。溶液組成の前駆体を作製できるため、組成制御が非常に簡便であり反応時間も短時間である。本研究の発端となった、CFO 薄膜の研究でこの手法が採用されており[1]、条件を合わせるため、CFO に関しては共沈法を採用している。

CFO ( $0.6 \leq X \leq 1.4$ )の前駆体は、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の混合溶液にアンモニア水を加えることで作製された。はじめに、0.32 M の  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液作製し、組成 X が狙いの値になるように溶液を混合した。混合した水溶液にアンモニア水溶液を加え pH が 8.5 になるように調整し、共沈を行った後、沈殿したゲルを 334K で二日間保存した。この間に前駆体がアモルファスから  $\alpha\text{-Co}_{1-Y}\text{Fe}_Y(\text{OH})_2$  ( $X=3Y$ )に変化する。二日後、保存していた前駆体を水で 2 回、エタノールで 2 回洗浄し、6000 rpm の遠心分離で溶液と沈殿物に分離した。その前駆体をエタノールに 10 g/L (前駆体[g]/エタノール[L])の濃度で分散させ、スピコート溶液を作製した。その後、(100)Si 基板上に 3000 rpm の回転数で 20 回スピコートを行ったのち、1073 K で 3 時間焼成を行った。このスピコート以降の過程を 5 回繰り返し、5 回目に 1148 K で 6 時間焼成し結晶性を高めた。

共沈法の様子は図 3.3 に示されており、共沈法で作られた前駆体から Si 基板上に作製された試料を図 3.4 に示す。

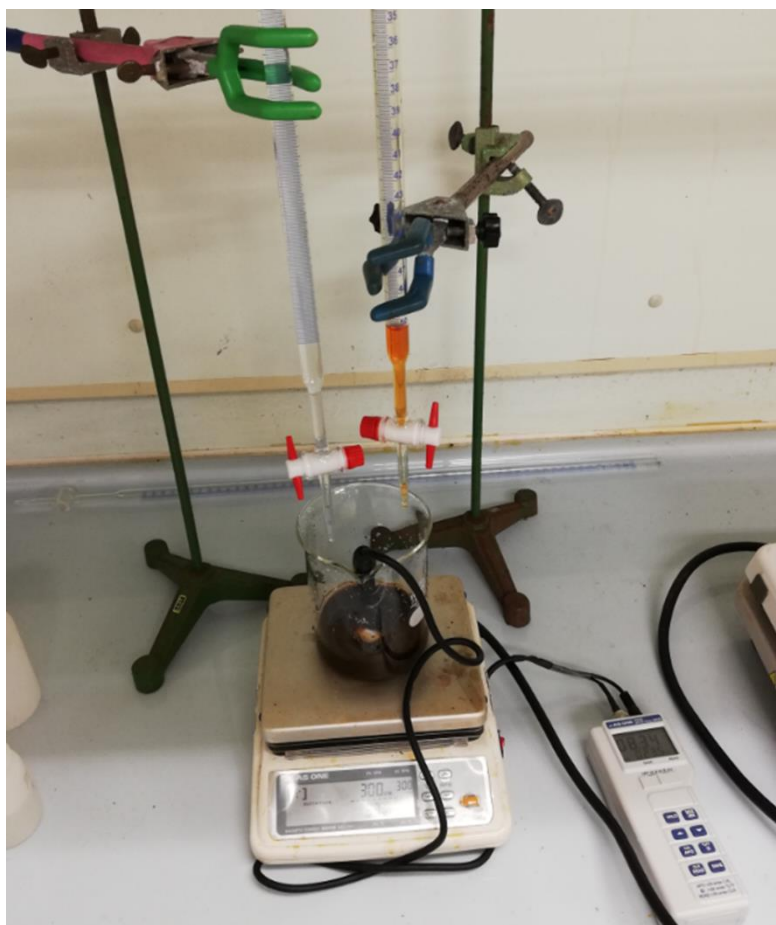


図 3.3 共沈法の様子

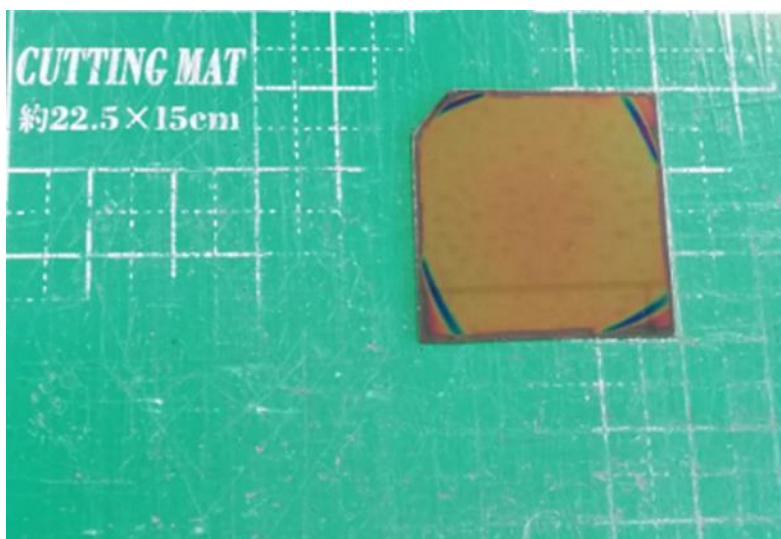


図 3.4 共沈法で作製された試料

### 3.1.2 「鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴と

#### モーリン温度の組成依存性」の試料の作製方法

$\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Rh}, \text{In}$ ) は固相法で作製されており、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末、硝酸物を熱分解して作製された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{In}_2\text{O}_3$  の粉末、 $\text{Rh}$  の標準溶液を混合して作製された。

##### ・ $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ペレットの作製方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  から作製した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を組成  $X$  が  $0 \leq X \leq 0.20$  になるように重量を調整し混合した。混合した試料を 1473 K で 3 時間仮焼を行った。その後、再度すり鉢を使い粉砕し、 $100 \text{ mm}^2$  に 750kg 重の力が掛かるよう一軸成型を行い、直径 $\sim 5 \text{ mm}$ 、厚さ $\sim 3 \text{ mm}$  のペレットを作製した。最終的に、1547 K で 2 時間焼成することで焼結を行った。

##### ・ $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペレットの作製方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末と吸光測定用のロジウム標準溶液 ( $\text{Rh-1000mg/L}$ ) を組成  $X$  が  $0 \leq X \leq 0.03$  になるように重量と体積を調整し混合した。混合した試料を 1473 K で 3 時間仮焼を行った。その後、すり鉢を使い粉砕し、 $100 \text{ mm}^2$  に 750kg 重の力が掛かるよう一軸成型を行い、直径 $\sim 5 \text{ mm}$ 、厚さ $\sim 3 \text{ mm}$  のペレットを作製した。最終的に、1547 K で 2 時間焼成することで焼結を行った。

##### ・ $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ペレットの作製方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から作製した立方晶  $\text{In}_2\text{O}_3$  を組成  $X$  が  $0 \leq X \leq 0.071$  になるように重量を調整し混合した。混合した試料を 1473 K で 3 時間仮焼を行った。その後、再度すり鉢を使い粉砕し、 $100 \text{ mm}^2$  に 750kg 重の力が掛かるよう一軸成型を行い、直径 $\sim 5 \text{ mm}$ 、厚さ $\sim 3 \text{ mm}$  のペレットを作製した。最終的に、1447 K で 2 時間焼成することで焼結を行った。

固相法で作製されたペレット試料を図 3.5 に示す。



図 3.5 固相法で作製された試料



## 3.2 試料の評価方法

### 3.2.1 結晶構造解析[2]

作製された  $\alpha, \beta\text{-Co}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$  前駆体、 $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  焼成体、 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット試料は X 線回折法(XRD)により結晶構造解析が行われる目的物質として同定された。また、作製された試料の配向性についても XRD の結果を用いて評価を行った。

X 線は原子核の周りを包んでいる電子雲で散乱される。物質が規則正しい結晶構造を持つ場合、X 線は特定の原子面で反射が起こるため回折という現象が起きる。この X 線回折のパターンには、その結晶のもつ格子定数や配向といった結晶構造の情報が含まれている。図 3.6 を用いて、X 線回折がどのように起きるのかを Bragg's law を使って示す。

波長  $\lambda$  の X 線が、角度  $\theta$  で面間隔  $d$  の結晶面に入射したとする。この時、一層目の結晶面で反射された X 線と二層目で反射された X 線の光路差は  $2d\sin\theta$  で表される。この光路差が波長と一致し、 $\lambda = 2d\sin\theta$  となる時、反射する光同士が強め合い回折が起きる。この回折が起きる条件を Bragg's law という。

XRD において入射する X 線の波長は、複数の回折パターンが現れないように単色のモノがふさわしい。単色の X 線は一般に、元素に電子線を当てて取り出される特性 X 線が使用される。特性 X 線の波長は物質固有のもので、各元素からは決まった波長の X 線が発生する。XRD において使用される特性 X 線は、Cu から取り出される  $\text{CuK}\alpha$  線が一般的で、その波長は  $0.15418 \text{ nm}$  である。XRD は、対象の物質に X 線を照射してその反射光を測定することで行われており、その入射角度を変化させた際に、反射光の強度が下記に説明される Bragg's law を満たすときに増加しパターンが現れる。

この XRD パターンは物質ごと異なるため、本研究では物質の同定に用いられている。

また、XRD パターンの強度から配向性が議論できるため、本研究では XRD の結果を用いて配向性の評価を行っている。特定の結晶面の配向に関しては、Lotgering Factor ( $LF$ )がよく用いられる[3]。  $LF$  は以下の式(3.1)のように表される。

$$LF = \frac{\frac{I/I(hkl)}{\Sigma I/I} - \frac{I_0/I_0(hkl)}{\Sigma I_0/I_0}}{1 - \frac{I_0/I_0(hkl)}{\Sigma I_0/I_0}} \quad (3.1)$$

ここで、 $I/I(hkl)$ は試料の $(hkl)$ 面における実測定回折強度比、 $I_0/I_0(hkl)$ は ICDD 等標準データの $(hkl)$ 面における回折強度比、 $\Sigma I/I$ ,  $\Sigma I_0/I_0$ は、それぞれ全ての結晶面の回折強度比の和である。結晶がある $(hkl)$ 面に完全に配向している際には  $LF$  が 1 となり、粉末など無配向試料の場合には  $LF$  が 0 となる。よって、 $LF$  の値が大きい程、配向性が高いことが分かる。

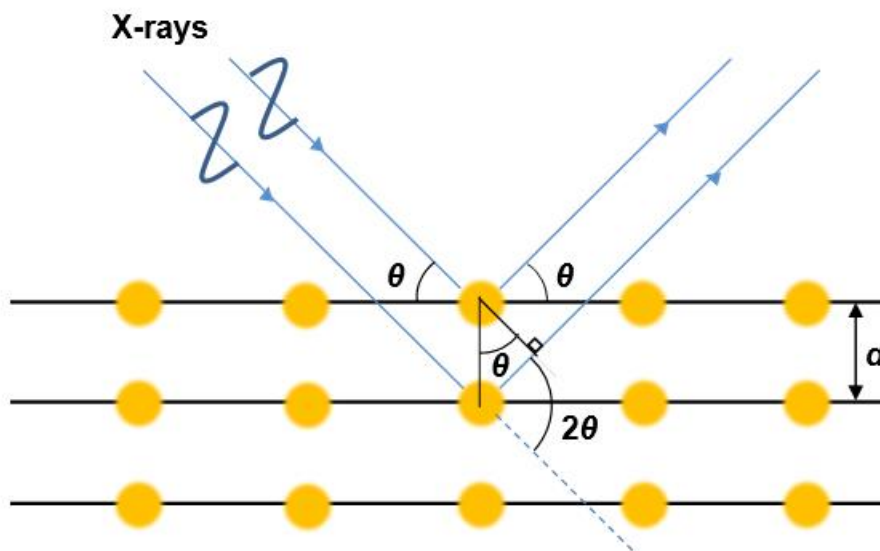


図 3.6 結晶面における X 線の回折現象

### 3.2.3 熱重量測定(TG)[4]

作製された  $\alpha,\beta\text{-Co}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$  前駆体がどの温度で  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  焼成体に変化するかを調べるために、熱重量測定(TG)を行った。

TG は、物質を加熱していき物質の重量がどの程度変化したかを観測するものである。物質を加熱した際に、脱水、酸化、熱分解などの化学反応が起こり、物質の重量が変化する。そのため、どの程度の重量が変化したかにより、どの温度でどのような反応が起こったのかを他の実験結果と合わせて決定することが可能である。

### 3.2.3 超伝導量子干渉計(SQUID)磁気測定[5]

作製された  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  焼成体、 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット試料は超伝導量子干渉計(SQUID)磁気測定により各種磁気物性が測定された。SQUID は超伝導ジョセフソン素子を用いた高感度の磁化測定方法であり、その感度は  $10^{-6}\text{Am}^{-1}$  にも達する。

超伝導体で囲まれている空間(超伝導リング)では、磁束は量子化され磁束量子  $\Phi_0$  の整数倍となっている( $\Phi_0 = h/2e = 2.086 \times 10^{-15} \text{ web}$ )。外部磁束が  $\Phi$  であり、リング内に  $n\Phi_0$  の磁束がある場合、超伝導リングには外部磁束とリング内の磁束の差を埋める磁束を発生させるために  $|\Phi - n\Phi_0|$  の磁束を発生させるだけの、遮蔽電流が流れている。

そのリングの一部が薄い絶縁体や金属になっている場合やリングの一部が削れており一接点リングとなっている場合など、欠陥を持つ超伝導リングに対して外部磁束が  $\pm\Phi_0$  する時に、その磁束の変化に対応するようにリング内の電流が一定量変化することがある。つまり、外部磁束が  $\Phi_0$  変化するたびに、一定のパルス電流が流れる現象が起こる。

このような現象をジョセフソン効果と呼んでおり、この効果が起こるように調整された欠陥をもつ超伝導リングをジョセフソン素子と呼んでいる。ジョセフソン素子でパルス電流を測定することで、磁束の変化を正確に  $\Phi_0$  ごと観測できるため、非常に高い精度を磁気測定が行える。

SQUID 磁気測定の装置概要を図 3.7 に示す。コイル  $L_1$  と試料に一樣に磁場  $H$  がかけられており、 $M$  だけ磁化した試料が青い矢印の方向へ移動する。このとき、コイル  $L_1$  を貫く磁束の時間変化は試料をの動きと磁化  $M$  の大きさ依存する。コイル  $L_1$  を貫く磁束が時間変化した際、ファラデーの電磁誘導の法則によりコイル  $L_1$  に電流が流れ、その電流がコイル  $L_2$  にも流れる。このコイル  $L_2$  に

電流が流れた際に発生する磁束の変化をジョセフソン素子で読み取ることで、試料の磁化  $M$  を決定している。

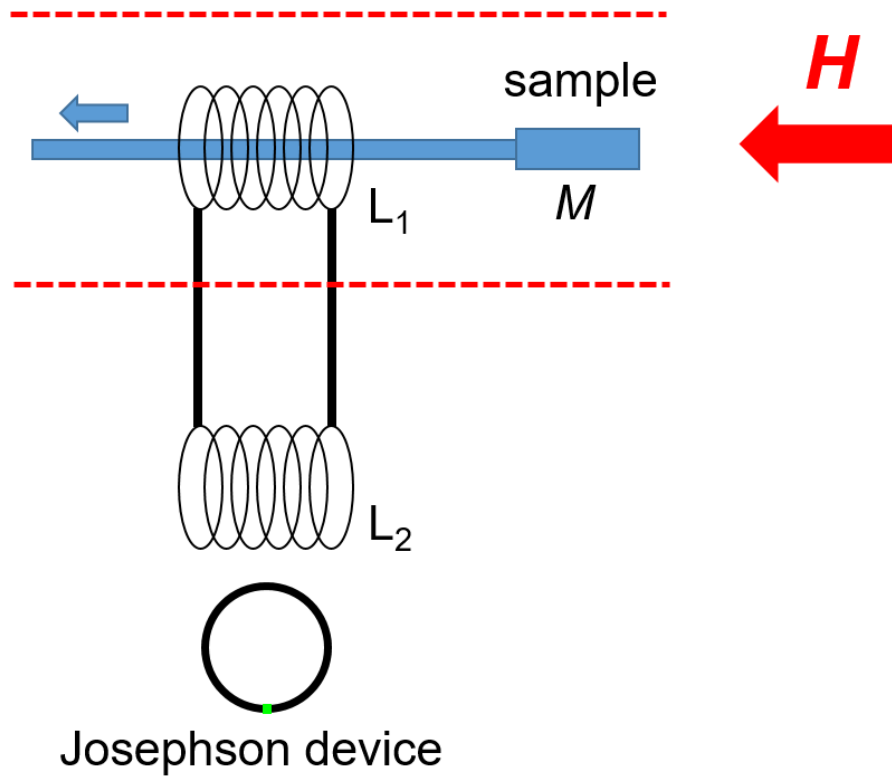


図 3.7 SQUID 磁気測定装置概要

### 3.2.4 反強磁性共鳴の測定法[6]

作製された  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット試料の反強磁性共鳴(AFMR)は、無磁場状態で、100 GHz から 500 GHz までの電波の透過率を 77 K から 450K の範囲で測定することで決定した。実験装置の概略図を以下の図 3.8 に示す。測定用の電波の発生は 382~383 THz と 380~382 THz の光を出す、GaAs 系の半導体レーザー1,2を用意し、2つの光を混ぜてうなりを発生させることで 100 GHz から 500 GHz の電波を発生させている。透過率の測定はロックイン測定を行い、入射光と透過光の差を測定する事で決定した。AFMR が起きる際に電波の吸収を伴うため、電波の透過率が急激に減少する周波数で AFMR が起きている。

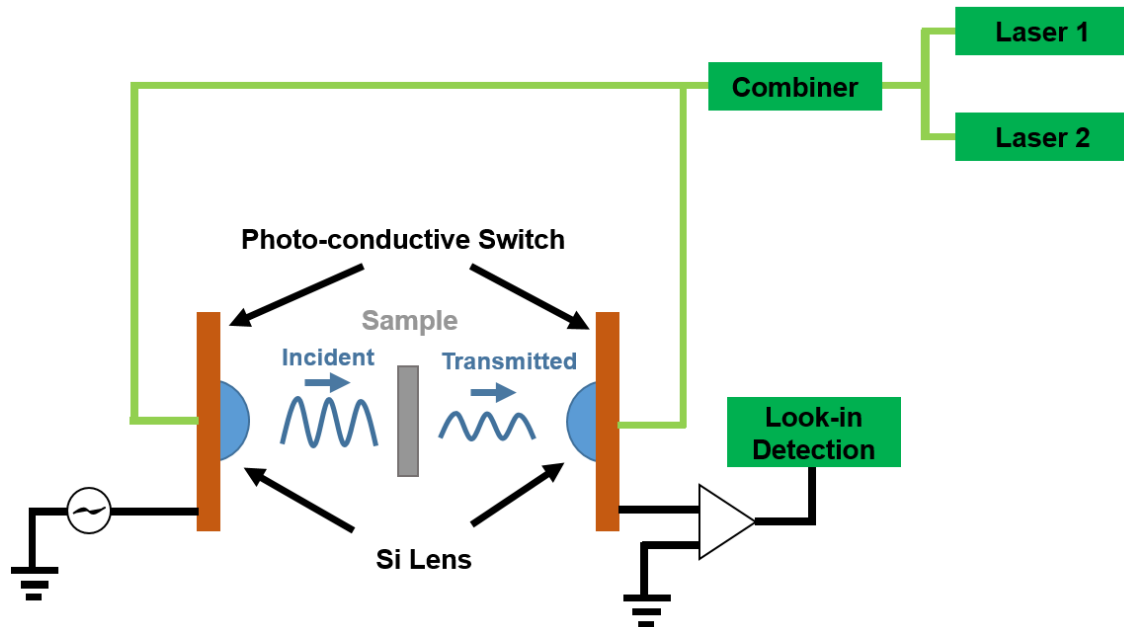


図 3.8 反強磁性共鳴の測定装置の概略図

#### 参考文献

- [1] K. Hayashi, K. Yamada, and M. Shima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **57**, 01AF02 (2018).
- [2] 早稲田嘉夫 松原英一郎, *X線構造解析-原子の配列を決める-第三版*, 株式会社 内田老鶴圃, 東京, (2007).
- [3] F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 133 (1959).
- [4] 服部敏明 瀬瀬守 川口健 吉野明広, *機器分析ナビ*, (株)化学同人, 京都, (2006).
- [5] 日本化学会 *新実験化学講座3 基礎技術2 磁気*, 丸善株式会社, 東京, (1976).
- [6] TOPTICA photonics 社の TeraScan 780 カタログ

## 第4章 結果と考察

本章では  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) と  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Rh}, \text{In}$ ) の実験結果と考察について説明する。4.1 節では  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  のトポタクティク変態による  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の(111)-配向機構について、4.2 節では  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  を母相にしたトポタクティク変態による(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  の作製について、4.3 節では  $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  を母相にしたトポタクティク変態による(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の作製について、4.4 節では  $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  から作製された  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  粉末の磁気物性について、4.5 節では固相法で作製された  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレット ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Rh}, \text{In}$ ) の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性について各々記述する。

### 4.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を対象にしたトポタクティク変態による(111)-配向機構

#### 4.1.1 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ の結晶構造解析

はじめに XRD を用いて作製した  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の粉末試料とアニール前の  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  を Si 基板に塗布した試料の結晶構造を調べた。図 4.1 に両試料の XRD スペクトルを示す。図 4.1 中の黒線が  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の粉末試料を表し、赤線が Si 基板上の  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  を表す。図 4.1 中の黒線から分かるように、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  に由来するピークのみが確認され、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  単体が今回の作製法で作製されたことを示している。次に、図 4.1 中の赤線から、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  に由来する (003)、(006)、(0012)、のピークのみが確認された。このことは、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  が Si 基板上に(001)配向していることを示している。

この配向の原因について調べるため、SEM を用いて Si 基板に塗布した  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の観察を行った。図 4.2 に Si 基板上の  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の様子を示す。図 4.2 から分かるように、六角形の板状晶となっている  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  が Si 基板上に確認された。この板状晶の表面の面方位は、(001)面であることが、先行研究からも分かっている[1]。

よって、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  が Si 基板上に(001)配向している理由は、均一沈殿法で作製された  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  は(001)面を広く持つ板状晶のため、スピコート法を用いた塗布では特に(001)面が Si 基板に対して向き易くなり、結果として Si 基板上で(001)配向する。

また、今までに  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  が沈殿法で合成された報告を確認すると、(001)面

を広く持つ板状晶が多く報告されている[1-3]。そのため、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> が沈殿法で合成される場合、(001)面を広く持つ板状晶が形成しやすいと考えられる。

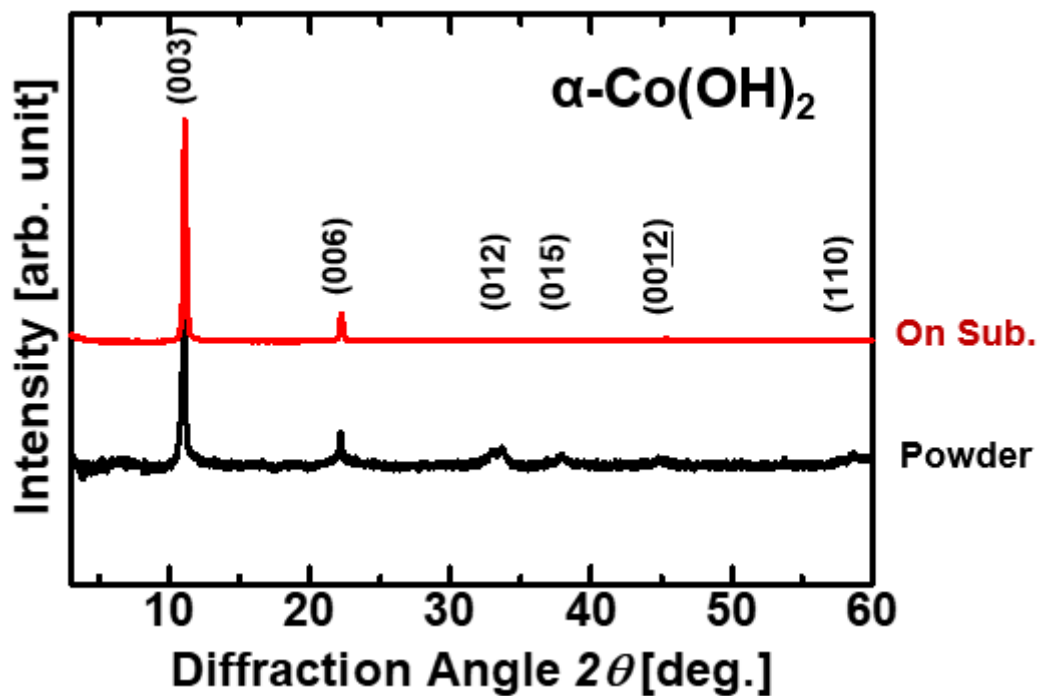


図 4.1-a  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の XRD スペクトル

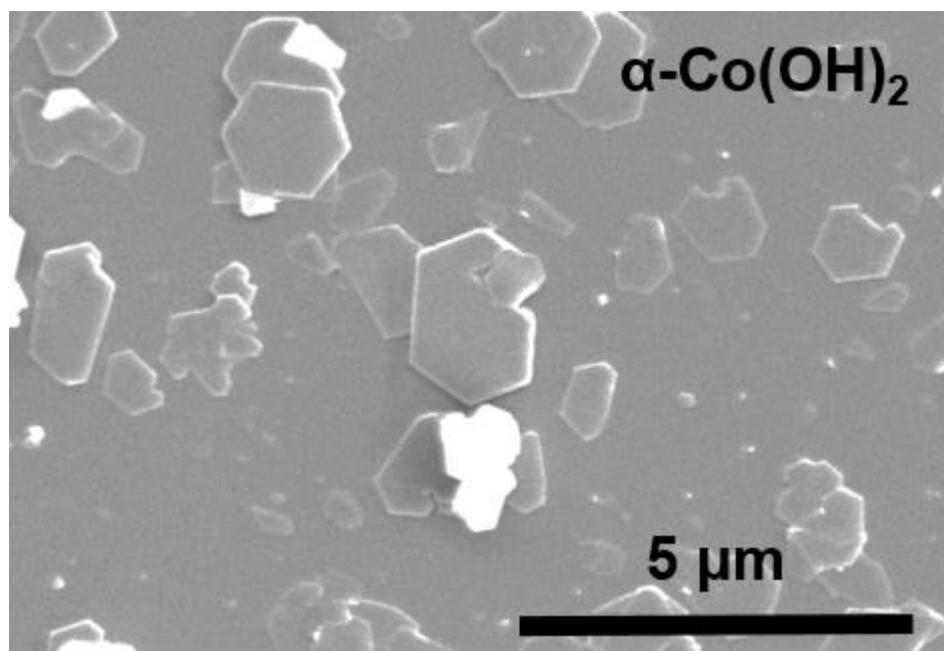


図 4.2 Si 基板上の  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の SEM 像



### 4.1.2 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の結晶構造の熱依存性

$\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の熱安定性を調べるために、熱重量測定(TG)を行った。図 4.3 に  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> から得られた TG カーブを示す。図 4.3 から分かるように、得られた TG カーブが段階的に変化している。このことは、過去の研究[1]により、以下のように説明されている。

Iの範囲： インターカレーションした H<sub>2</sub>O の脱離が起こる。

IIの範囲： OH<sup>-</sup>の脱離が起こる。

IIIの範囲： Cl<sup>-</sup>の脱離が起こる。

インターカレーションした物質が脱離していく過程で、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化していく。

これらの情報を元に、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> を Si 基板に塗布した試料を 373~673 K でアニールし、その結晶構造の結果を考察する。図 4.4 に 373~673 K で 30 分アニールした Si 基板上的  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の XRD スペクトルを示す。図 4.4 中の黒、赤、黄緑、青線が 373、473、573、673 K で 30 分アニールした  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の結果を表している。373 K でアニールした際は、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> に由来する(003)、(006)のピークのみが確認されたのに対して、473 K でアニールした際は、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> に由来する(003)、(006)のピークが高角度側にずれ、新たに#のブロードピークが確認された。また、573 K と 673 K でアニールした際、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の(111)、(222)のピークのみが確認され、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が(111)配向していることが確認できた。以上のことから、(001)- $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> から(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が作製できることが示され、この変化は前駆体である  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の Co イオンの配列に依存したトポタクティク変態によるものと考えられる。

ここで、473 K のアニールで生じた、ピークの高角度側へのずれと#のブロードピークについて考察する。

$\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> を 473 K でアニールした際、TG カーブが示すように  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 内部の H<sub>2</sub>O と OH<sup>-</sup>が抜けていくため、格子定数や結晶構造が変化することが考えられる。 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> は一般的に、(Trigonal:  $c > \sim 0.8$  nm)となることが知られており、母相の Co(OH)<sub>1.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>・0.56H<sub>2</sub>O から一部の元素が抜けるため、格子定数の変化や異なる  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 相への変化が起こったと考えられる。

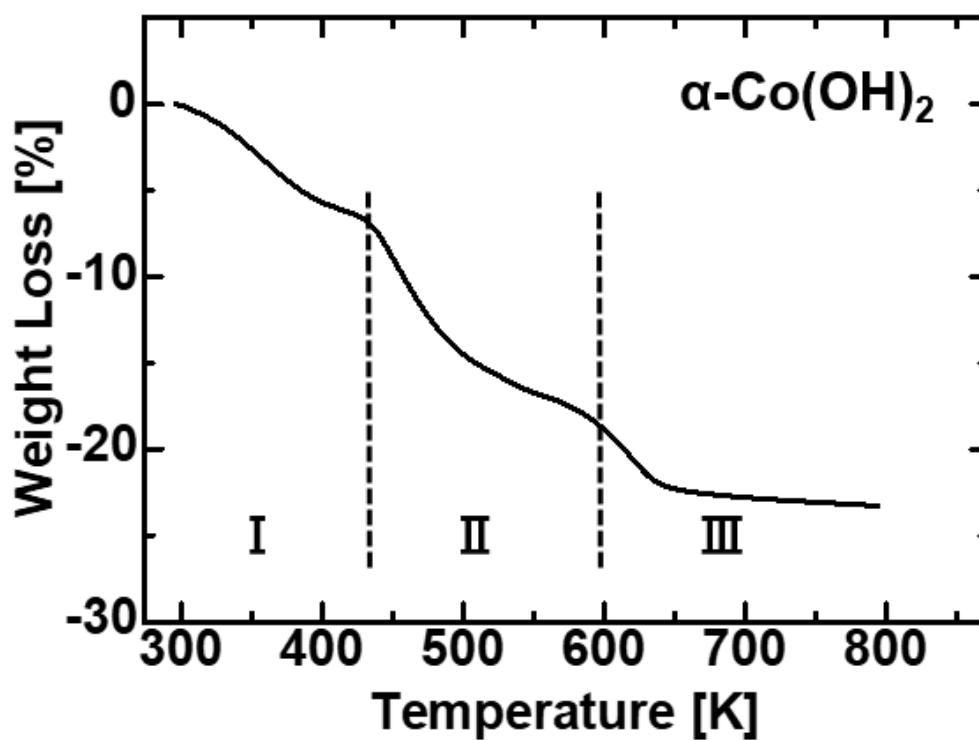


図 4.3  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  の TG カーブ

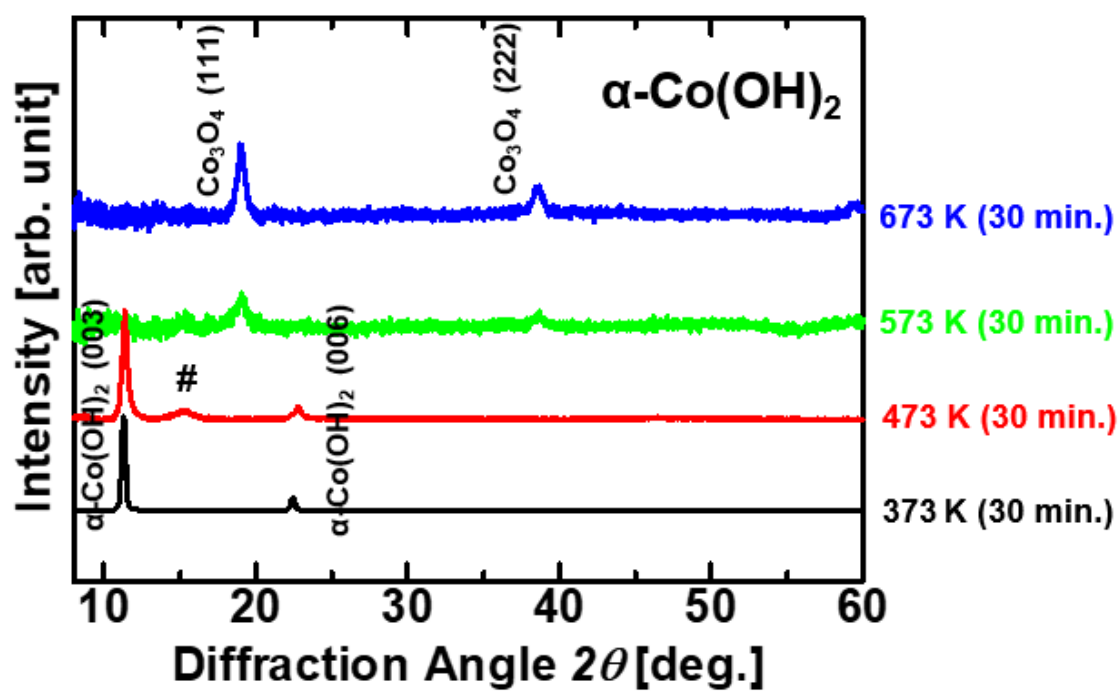


図 4.4 焼成後の Si 基板上の  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  の XRD スペクトル

### 4.1.3 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の結晶構造解析

前述のように  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の実験では、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の(111)配向機構が、前駆体である  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の Co イオンの配列が、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の(111)配向機構に影響している可能性を示した。しかし、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> を 473 K 以上でアニールした際、Co(OH)<sub>1.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>・0.56H<sub>2</sub>O ではない結晶構造が不明瞭な  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 相への変化も同時に示された。このことから、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> では、結晶構造が不明瞭な  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 相を介して(111)配向を持つ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が形成されるため、類似した Co イオンの配列変化により、異なる配向を持つ化合物が形成されるかは明白ではない。

よって、前駆体の配向や形状が合成物の配向に影響する機構についてさらに深く検証するために、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> と(001)面において Co イオンの配列が近い  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を用いて、(111)配向 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の形成機構を検討した。その理由は  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が、熱分解をして Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を形成する機構は詳しく解明されており[4]、結晶構造が不明瞭な中間体を形成しないためである。

図 4.5 に作製した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の粉末試料とアニール前の  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を Si 基板に塗布した試料の XRD スペクトルを示す。図 4.5 中の黒線が  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の粉末試料を表し、赤線が Si 基板上の  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を表す。図 4.5 中の黒線から分かるように、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> に由来するピークのみが確認された。次に、図 4.5 中の赤線から、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> に由来する(001)、(002)のピークのみが確認された。このことは、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が Si 基板上に(001)配向していることを示している。

$\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> と同様に、SEM を用いて Si 基板に塗布した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の観察を行った。図 4.6 に Si 基板上の  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の様子を示す。図 4.6 から分かるように、六角形の板状晶となっている  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が Si 基板上に確認された。 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> も  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 同様、板状晶の表面の面方位は(001)面であることが先行研究からわかっており[1]、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> と同様な理由で  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> は Si 基板上に(001)配向していると考えられる。

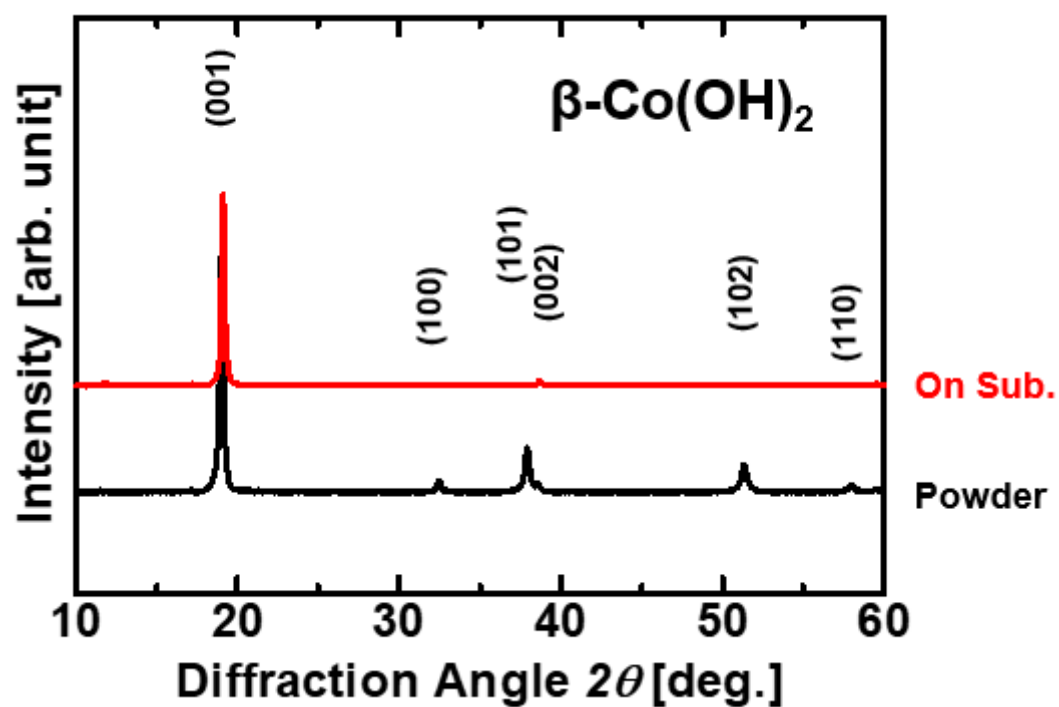


図 4.5  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の XRD スペクトル

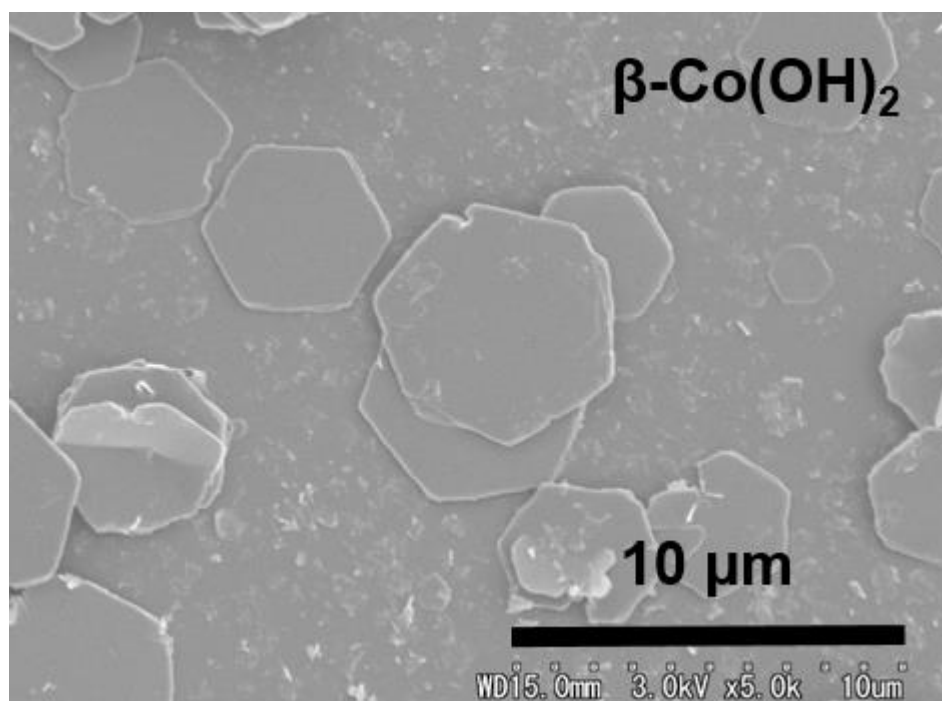


図 4.6 Si 基板上の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の SEM 像

#### 4.1.4 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> の結晶構造の熱依存性と

#### (001)- $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 前駆体から(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> へ変態する際の

#### モデルの考案

$\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の熱安定性を調べるために、熱重量測定(TG)を行った。図 4.7 に  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> から得られた TG カーブを示す。過去の研究では同様の TG カーブが  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> から得られ、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が ~443 K 以上で直接 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化すると説明されている[1,5]。しかし、TG カーブをみると ~443 K 以降にもう一段階質量変化が起こっているのが確認できる(図 4.7 の領域II)。このような ~443 K 以降の質量変化が先行研究においても確認されている[1,5]。質量変化については、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が加熱に伴い CoO(OH)に変化し、最終的に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化する 2 段階の変化であることが最近報告された[4]。また、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> から Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への変化は、時間が長ければ大気中 120°C でも起きるため[6]、TG カーブから H<sup>+</sup>のみが抜ける変化を観測することは出来なかった。CoO(OH)は図 4.8 のような結晶構造をしており、CoO(OH)も<001>方向から眺めると Co イオンが三角形に配列している。

これらの情報を元に、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を Si 基板に塗布した試料を 373~673 K でアニールし、その結晶構造の結果を考察する。図 4.9 に 373、473、573、673 K で 30 分アニールものと 473 K で 24 時間アニールしたものの XRD スペクトルを示す。図 4.9 中の黒、赤、青、橙線が 373、473、573、673 K で 30 分アニールした試料を表し、黄緑線が 200°C で 24 時間アニールした試料を表している。373 K でアニールした際は、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> に由来する(001)ピークが確認された。473 K で 30 分アニールした際は、CoO(OH)の(003)ピークのみが確認され、473 K で 24 時間アニールした際は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の(111)ピークのみが確認された。また、573 K と 673 K でアニールした際、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が(111)のピークが確認され、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が(111)配向していることを確認した。

ここで、473 K で 30 分アニールした際に生じた、CoO(OH)の(003)ピークについて考察する。CoO(OH)の(003)ピークのみが確認されたことから、CoO(OH)が(001)配向していることを示している。この CoO(OH)が(001)配向する機構を図 4.10 に表す。図 4.10 (a)は CoO(OH)の(100)面を示し、図 4.10 (b)は  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の(100)面を示す。CoO(OH)の(001)配向する機構は以下のようなものである。

- 1 :  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を 473 K で 30 分アニールした際、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  は  $\text{CoO(OH)}$  に変化するため、単位胞あたり 1 つの H イオンが抜け出る。(ここでは便宜上、図 4.10 (b) の \* マークの H イオンが抜け出る。)
- 2 : こうして生まれた H イオンの欠陥を埋めようと、赤線で示した H イオンと O イオンの間に新しい水素結合が生じ、図 4.10 (b) の緑の円で囲まれた部分の O, Co イオンの位置がずれる(緑矢印の方向とした)。
- 3 : O, Co イオンの移動後の図を 4.10 (c) に示す。図 4.10 (c) に示すように、イオンの配列が図 4.10 (a) に示す  $\text{CoO(OH)}$  と類似したものとなるため(黄色線)、原子間距離が調整され、最終的に  $\text{CoO(OH)}$  が形成される。

実際の結晶中では部分的に H イオンが抜け、部分的に O, Co イオンが動き  $\text{CoO(OH)}$  を形成すると考えられるが、 $\text{CoO(OH)}$  を部分的に形成する場合でも、半分の O, Co イオンは動かず、 $c$  軸から眺めた際の Co イオンの三角形の配列が保存され、(001) 配向  $\text{CoO(OH)}$  を形成する。

このことから、 $\text{CoO(OH)}$  が (001) 配向する機構は、Co イオンの三角形の配列を基軸に、イオンが脱離し、他イオンが再配列し、(001) 配向  $\text{CoO(OH)}$  を形成する機構であると考えられる。この機構については、我々とは独立に F. Hui らのグループが同様の内容を報告している[6]。

この Si 基板上の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の結晶構造の温度変化の結果から、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  が (111) 配向する理由は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の (111) 面が、前駆体の三角形に配列した Co イオンの配列と類似するため、前駆体の焼鈍過程において Co イオンの配列を維持し、(111) 面を持つ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に形成するトポタクティック変態であることが示された。

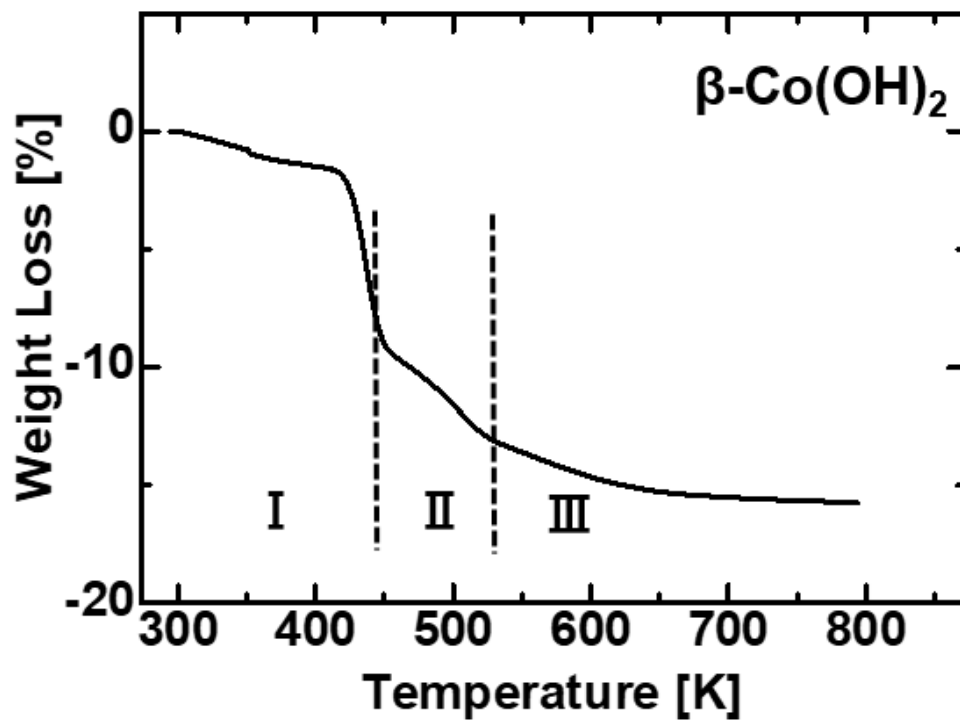


図 4.7  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の TG カーブ

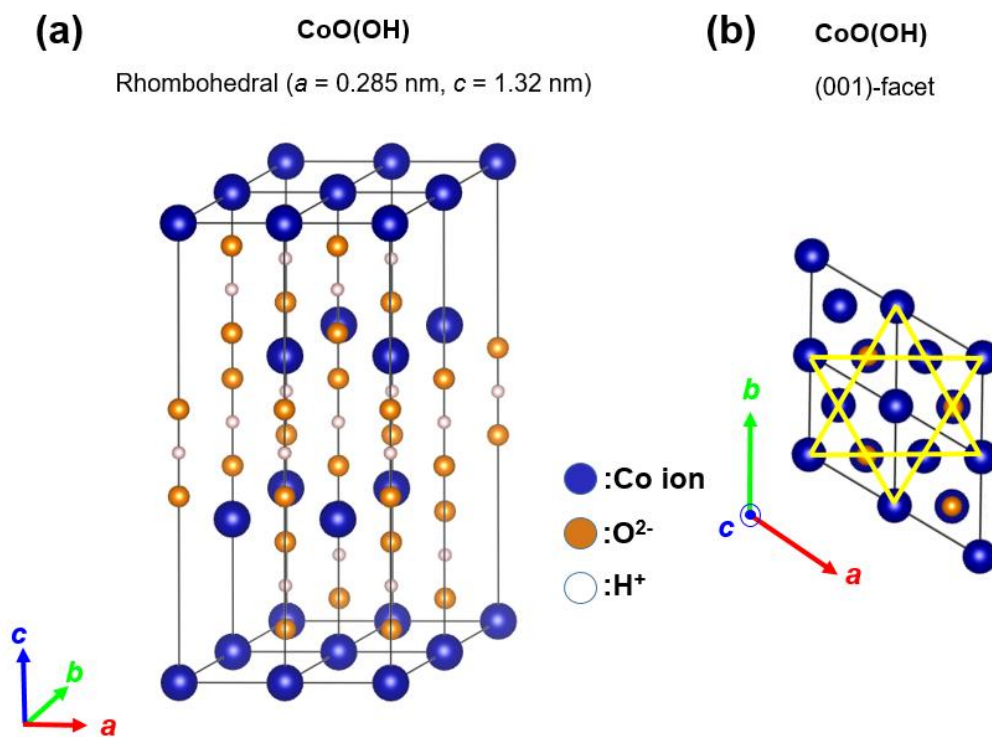


図 4.8 (a)  $\text{CoO(OH)}_2$  の結晶構造 (b)  $\text{CoO(OH)}_2$  の(001)面

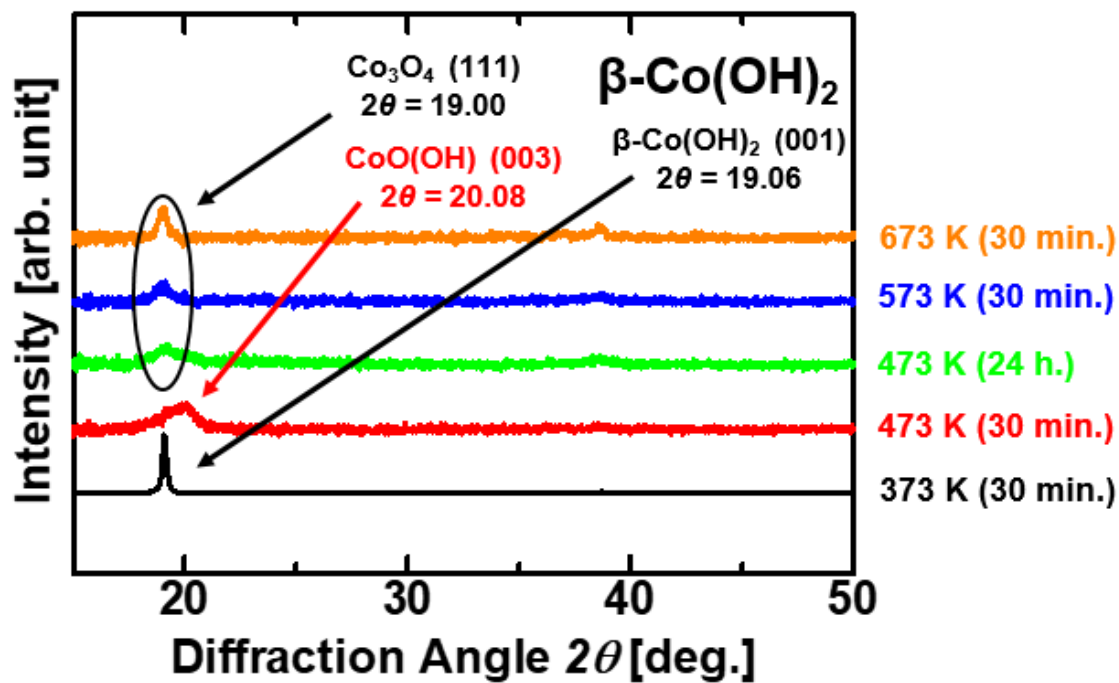


図 4.9 焼成後の Si 基板上の  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の XRD スペクトル

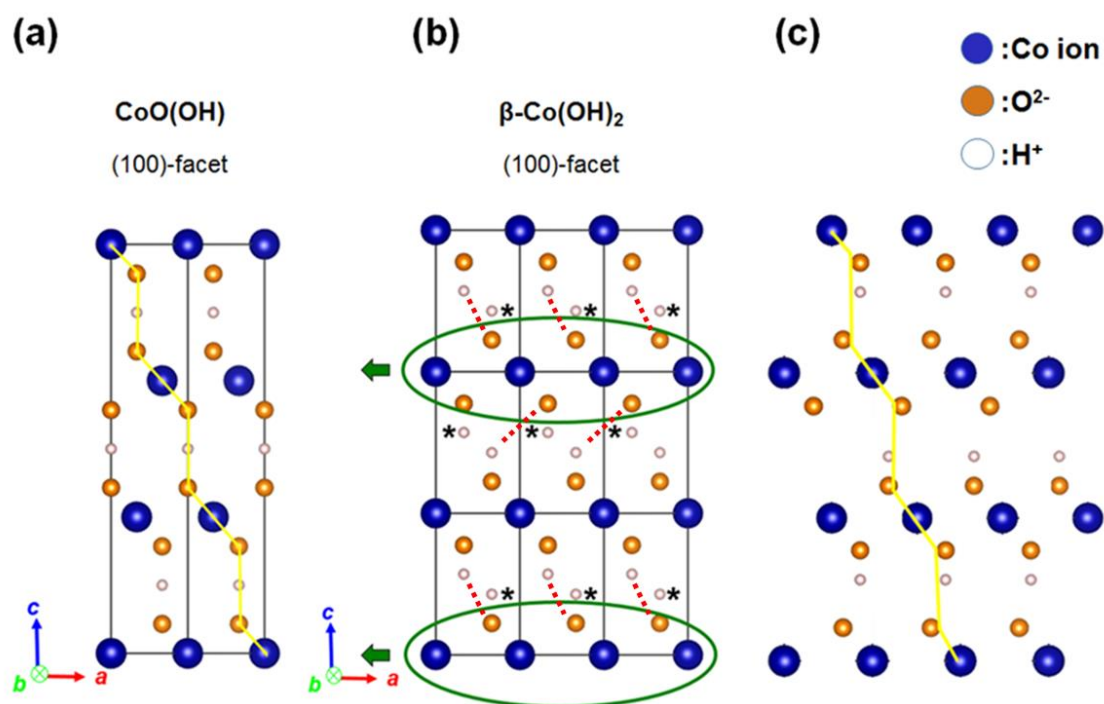


図 4.10 (a) CoO(OH)<sub>2</sub> の (100) 面 (b)  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の (001) 面 (c) イオン移動後の図



## 4.2 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$ 前駆体を利用した

### トポタクティク変態による(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の作製

前章で、トポタクティク変態を通して(001)- $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  から(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  が作製できることが示されたため、本研究の発端となった共沈法で作製した Co-Fe-(OH)沈殿を利用した(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  (CFO)の作製の研究[7]において、本当に Co-Fe-(OH)沈殿が  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体になっており(001)配向しているのかを調べた。

共沈法で作製した Co-Fe-(OH)沈殿を、334 K で2日間保存した。この過程で、Co-Fe-(OH)沈殿が  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体になっていることは確認しており[7]、この前駆体を Si 基板に塗布し結晶構造を XRD によって測定した。図 4.11 に Si 基板上の  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体の XRD スペクトルを示す。図 4.11 中の黒、赤、黄緑、青、橙がそれぞれ Fe 組成  $Y = 0.20, 0.27, 0.33, 0.40, 0.47$  を表している。図 4.11 から、すべての試料において  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  に由来する(003)、(006)のピークのみが確認された。このことは、 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体が Si 基板上に(001)配向していることを示している。

次に、Si 基板に前駆体を塗布した試料を 1073 K で3時間焼成し、その操作を5回繰り返し、最終的に 1148 K で再度焼成した CFO 試料の結晶構造を XRD によって解析した。図 4.12 に Si 基板上の CFO の XRD スペクトルを示す。図 4.12 中の黒、赤、黄緑、青、橙がそれぞれ Fe 組成  $X=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$  を表している。CFO の粉末 XRD スペクトルの最大ピークは(311)ピークであるの対して、図 4.12 を確認すると(111)ピークが最大になっており、このことから CFO が Si 基板上に(111)配向していることを示している。

また、Si 基板上の CFO ピークから(111)系列ピーク以外のピークが観測されたため、Lotgering Factor ( $LF$ )を用いて評価を行った。各試料の(111)系列ピークに関する  $LF$  を図 4.13 に示す。図 4.13 からわかるように、鉄組成  $X$  が  $0.8 \leq X \leq 1.2$  の範囲で  $LF$  が 0.9 を超える高配向の試料を作製する事ができた。

ここで、このように配向度が  $X \sim 1.0$  付近で最大となる理由を考える。 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体は、元となる  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  の組成式  $[\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  において、 $\text{Co}^{3+}$ の部分が  $\text{Fe}^{3+}$ に置換されることで、 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体が形成される。この時、3+のカチオンが結晶構造に入り込むには同じ数のアニオン  $\text{A}^-$  を入り込ませる必要があり、その量はアニオン  $\text{A}^-$  に依存する。よって、アニオン  $\text{A}^-$  が  $\text{Cl}^-$  の場合、 $X \sim 1.0$  付近で  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体が最も安定するた

め、配向度が  $X \sim 1.0$  付近で最大となると考えられる。

以上のことから、共沈法で作製した Co-Fe(OH)沈殿を 334 K で 2 日間保存することで、Co-Fe(OH)沈殿が  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体になり、 $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体(001)配向するため、トポタクティク変態を通して(111)-CFO が作製できることが示された。

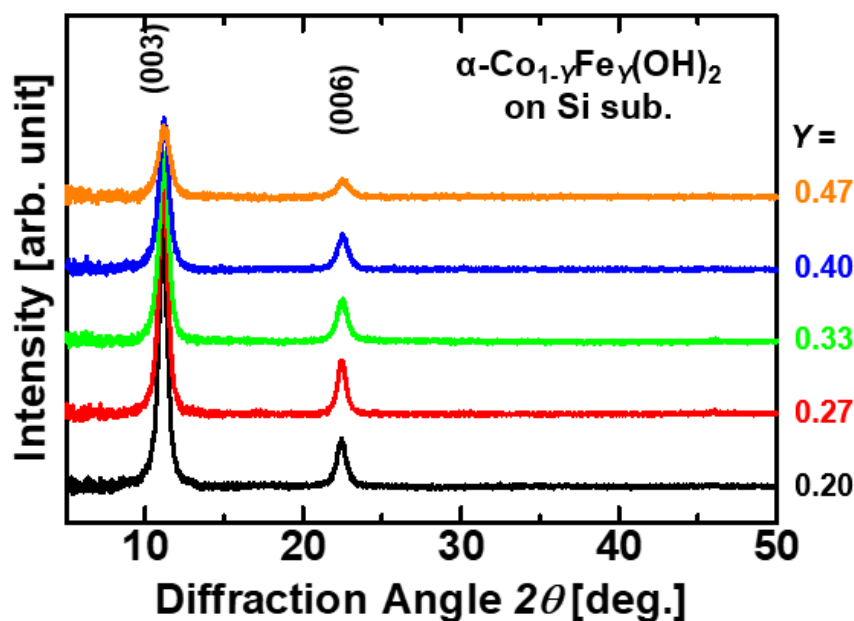


図 4.11 Si 基板上の  $\alpha\text{-Co}_{1-y}\text{Fe}_y(\text{OH})_2$  前駆体の XRD スペクトル

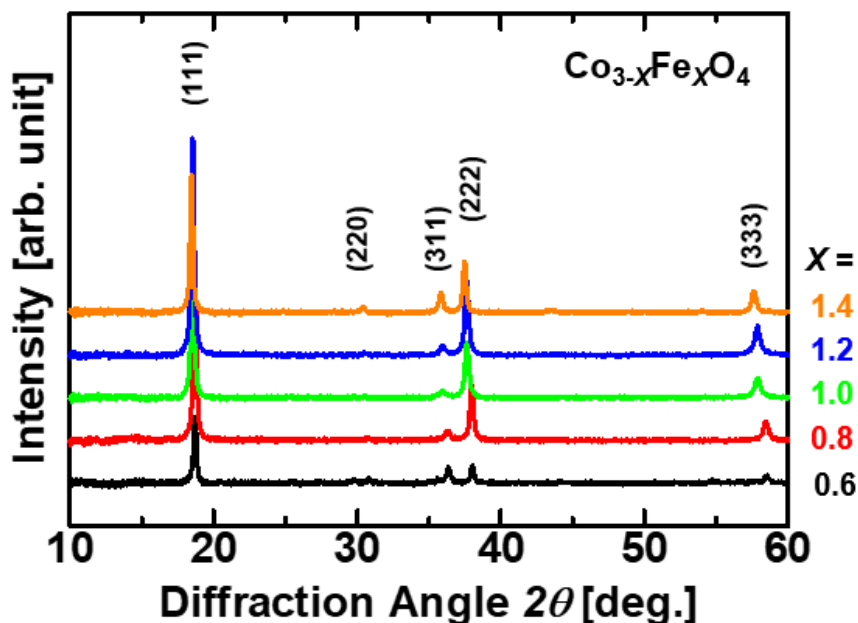


図 4.12 Si 基板上の  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  の XRD スペクトル

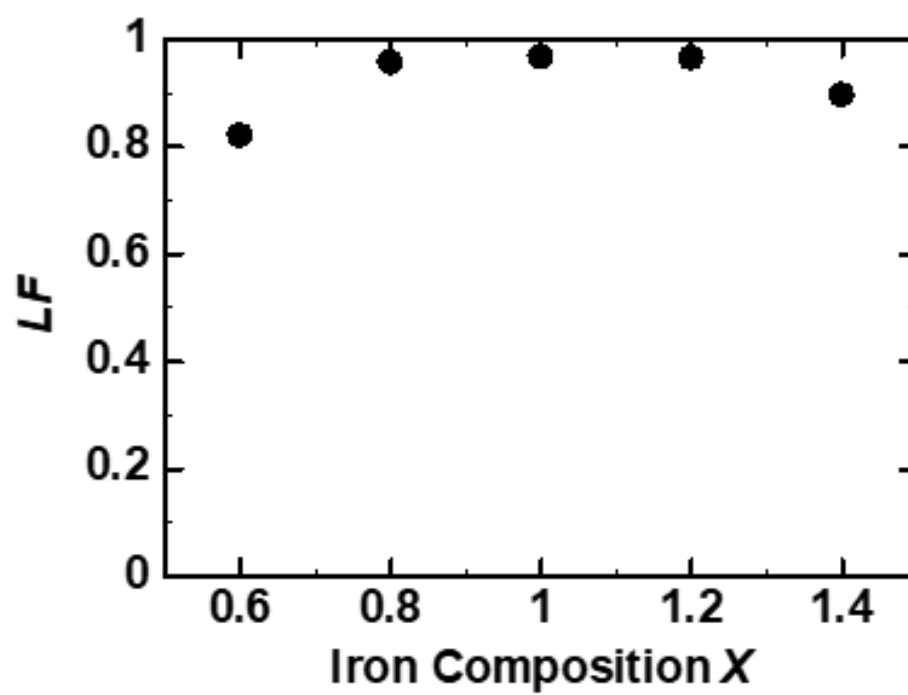


図 4.13  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  の(111)系列ピークに関する  $LF$

### 4.3 $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体を利用した

#### トポタクティク変態による(111)- Co<sub>3-X</sub>Mn<sub>X</sub>O<sub>4</sub> の作製

前章で、トポタクティク変態を通して(001)- $\alpha,\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> から(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が作製できることが示されたため、この機構を利用し(001)- $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> から(111)-Co<sub>3-X</sub>Mn<sub>X</sub>O<sub>4</sub>(CMO)を作製することを目指す。

#### 4.3.1 $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> の結晶構造解析

XRD を用いて作製した  $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> の粉末試料とアニール前の  $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> を Si 基板に塗布した試料の結晶構造を調べた。図 4.14 に粉末試料の XRD スペクトルを示す。図 4.14 中の黒、赤、黄緑、青、橙、深緑がそれぞれ、Mn 組成  $Y=0$ 、0.04、0.08、0.14、0.28、0.31 を表している。図 4.14 から分かるように、全ての試料において  $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> に由来するピークのみが確認され、 $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> が単相で出来ていることを確認した。

次に、図 4.15 に Si 基板に塗布した基板上的  $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> の XRD スペクトルを示す。図 4.15 中の黒、赤、黄緑、青、橙、深緑がそれぞれ、Mn 組成  $Y=0$ 、0.04、0.08、0.14、0.28、0.31 を表している。図 4.15 から分かるように、全ての試料において  $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> の(001)と(002)ピークが強く観測され、 $\beta$ -Co<sub>1-Y</sub>Mn<sub>Y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体が(001)配向していることを確認した。

また、図 4.15 中の XRD スペクトルから(001)系列ピーク以外のピークが観測されたため、 $LF$  を用いて評価を行った。各試料の(001)系列ピークに関する  $LF$  を図 4.16 に示す。図 4.16 からわかるように、マンガン組成  $Y$  が  $Y=0.04$  の時に  $LF$  が一度減少し、 $Y>0.04$  で組成の増加と共に増加することがわかった。

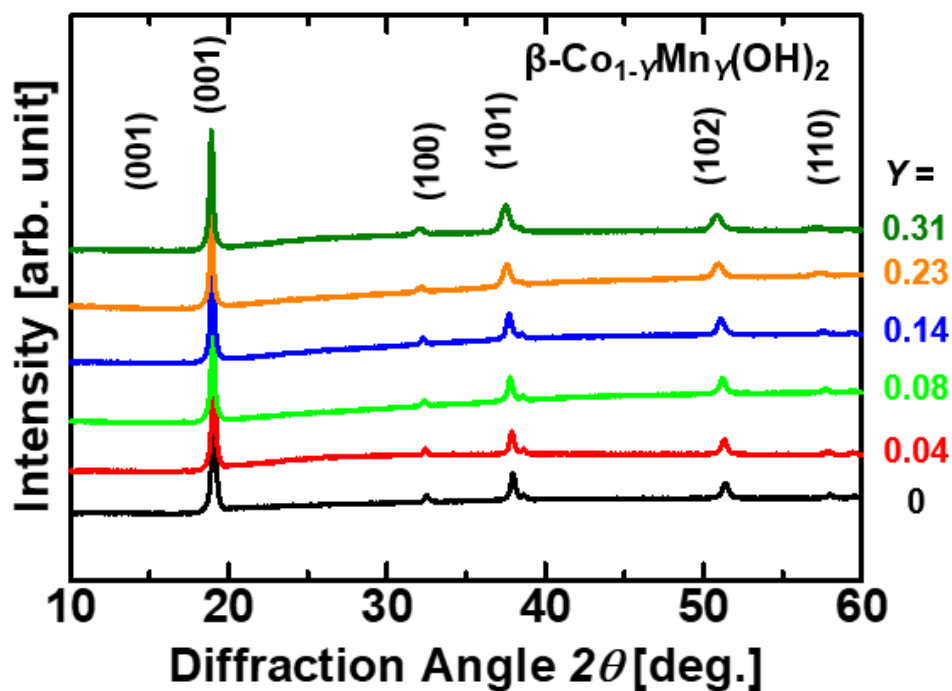


図 4.14  $\beta\text{-Co}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma(\text{OH})_2$  粉末の XRD スペクトル

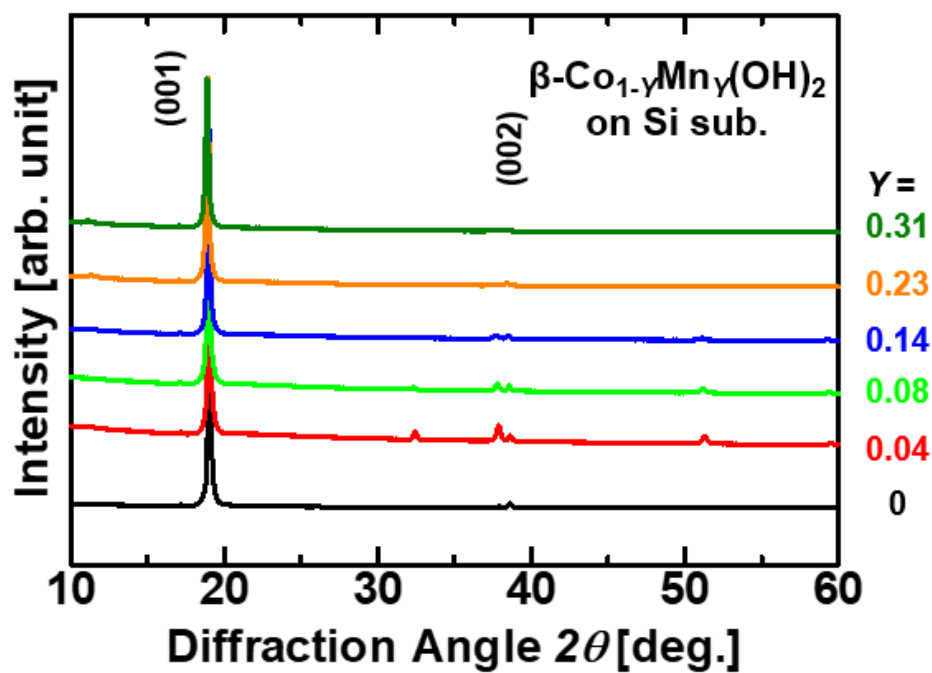


図 4.15 基板上の  $\beta\text{-Co}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma(\text{OH})_2$  の XRD スペクトル

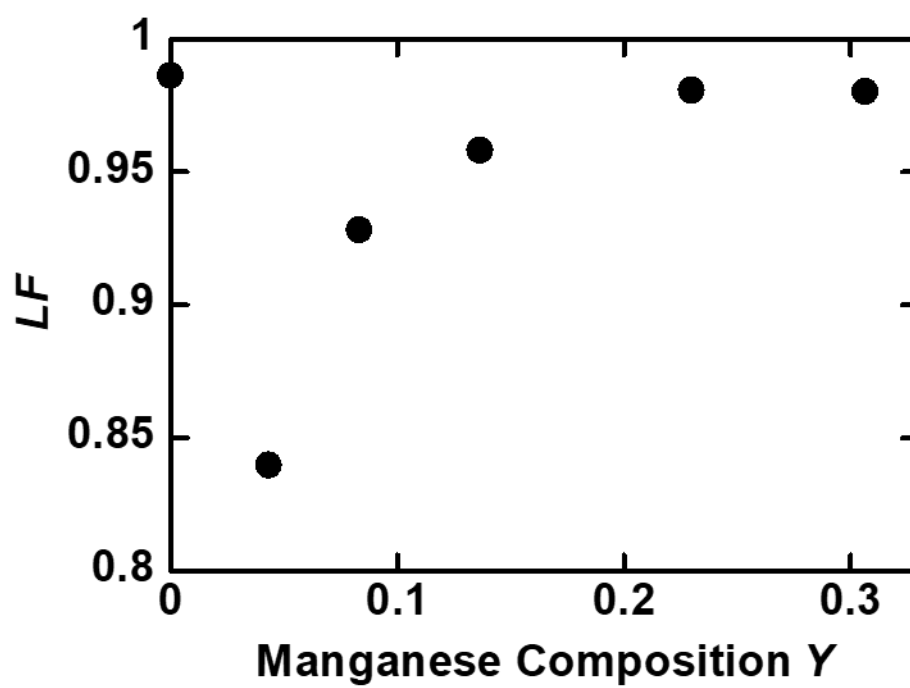


図 4.16  $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  の(001)系列ピークに関する  $LF$

### 4.3.2 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$ の形状観察

前述の  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  を Si 基板に塗布したものを、SEM を用いて形状観察を行った。図 4.17 に各組成の  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  の SEM 像を示す。図 4.17 の a-f が、 $0 \leq Y \leq 1.28$  の  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  の SEM 像である。図 4.17 の各 SEM 像には一つの  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  結晶しか映っていないが、各組成に対して 50 個以上の  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  結晶から平均粒子径を算出している。図 4.17 から  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  結晶の平均粒子径は、Mn 組成が増加するほど低下していく事が分かった。

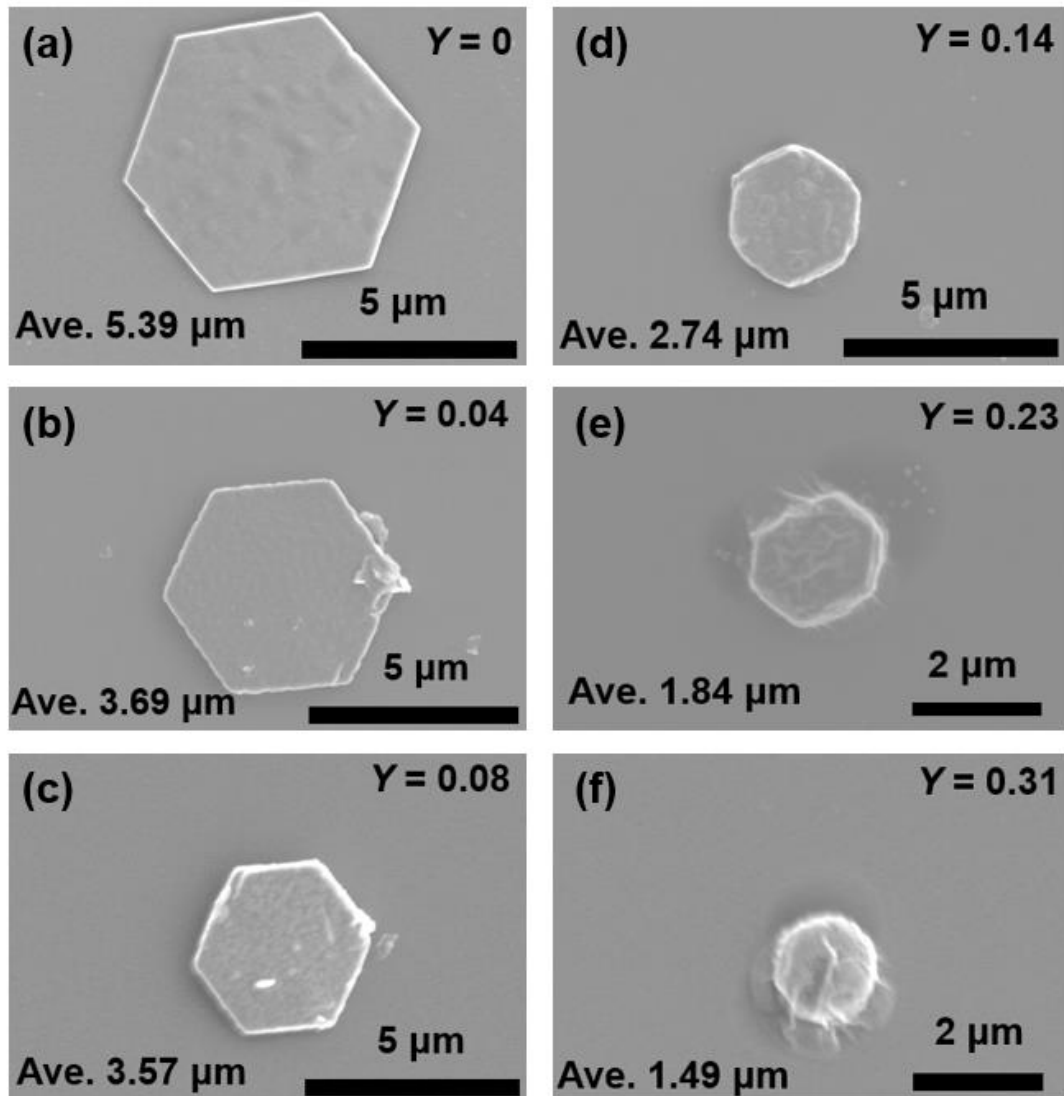


図 4.17  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  の SEM 像

### 4.3.2 $\text{Co}_{3-X}\text{Mn}_X\text{O}_4$ の結晶構造解析

前述の  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  を Si 基板に塗布したものを 973 K で 3 時間焼成し、CMO に変態させた試料の結晶構造を XRD によって解析した。図 4.17 に Si 基板上の CMO の XRD スペクトルを示す。図 4.18 中の黒、赤、黄緑、青、橙、深緑がそれぞれ Mn 組成  $X=0, 0.13, 0.25, 0.41, 0.69, 0.92$  を表している。CMO の粉末 XRD スペクトルの最大ピークは(311)ピークであり、図 4.18 を確認すると  $X=0.13$  以外は (111)ピークが最大になっており、このことから CMO が Si 基板上に(111)配向していることを示している。

ここで CMO の(111)配向性を評価するため、 $LF$  を用いて評価を行った。計算された  $LF$  は、図 4.18 にプロットされており、 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  の(001)系列ピークに関する  $LF$  も  $Y$  を  $X$  に換算し、図 4.19 にプロットした。図 4.19 から分かるように、CMO の(111)面の結晶配向性も、マンガン組成  $X$  が  $X=0.13$  の時に  $LF$  が一度減少し、 $X>0.13$  で組成の増加と共に増加することがわかった。この傾向は、前駆体である  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  の(001)配向の傾向と全く同じであり、この変化がトポタクティク変態であることに大きく関係している。そして、配向の向上には前駆体の配向性が非常に重要であることが示された。

以上のことから、トポタクティク変態を通して(001)- $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  前駆体から、(111)-CMO が作製できることが示された。



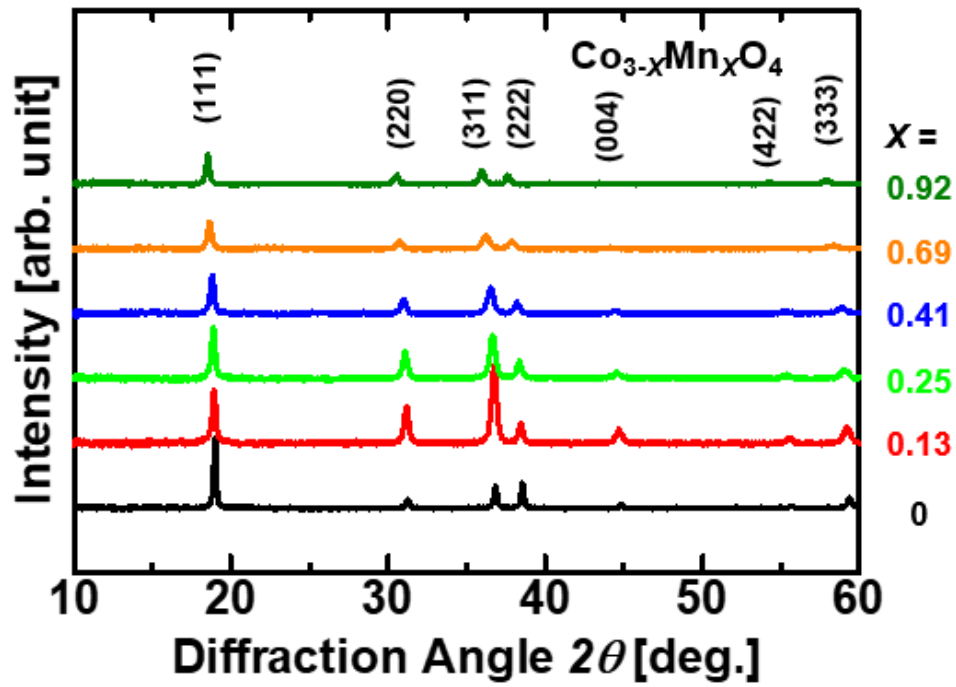


図 4.18 基板上の  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の XRD スペクトル

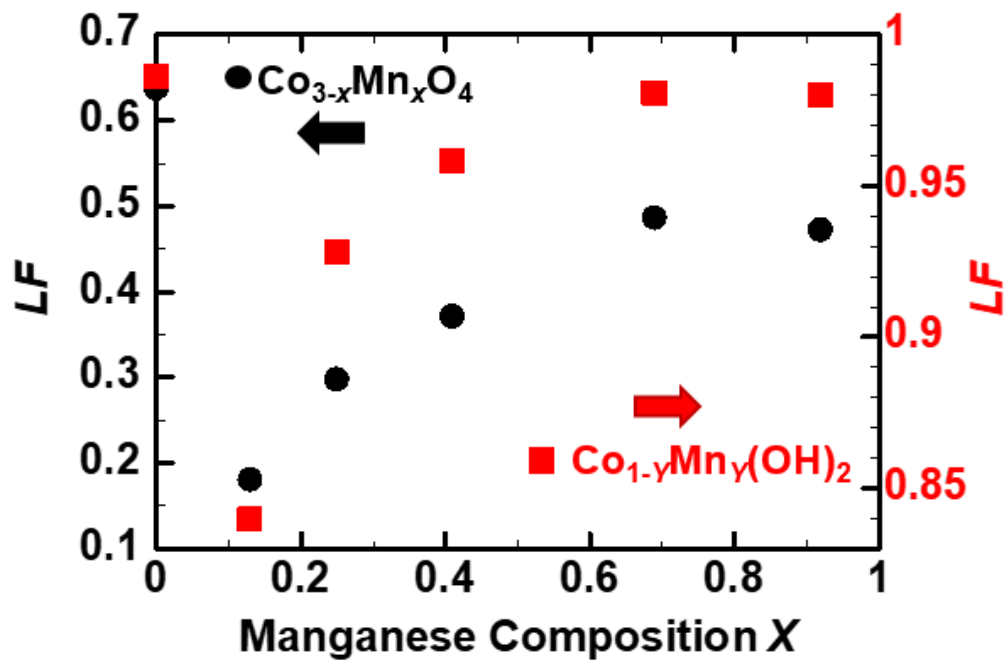


図 4.19  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の(111)系列  $LF$  と  $\beta\text{-Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  の(001)系列  $LF$

## 4.4 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$ から作製された

### $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ 粉末の磁気物性

前章でトポタクティク変態を通して(001)- $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  から(111)- $\text{Co}_3\text{O}_4$  が作製できることが示されたため、この機構を利用して様々な(111)- $\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$  を作製しようとする過程において、 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  を用いると作製が困難とされている  $X > 1.0$  の  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  (CNO) が作製出来ことを見出した。ここでは、 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  から作製された CNO ( $0 \leq X \leq 1.28$ ) の磁気物性について報告する。

#### 4.4.1 $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$ 前駆体と $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ 粉末の結晶構造解析

はじめに、XRD を用いて作製した  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体の結晶構造を調べた。図 4.20 が  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体の XRD スペクトルである。図 4.20 中に示されるように、全ての試料において  $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  に由来するピークのみが確認され、 $\beta\text{-Co}_{1-Y}\text{Mn}_Y(\text{OH})_2$  が単相で出来ていることを確認した。さらに、XRD スペクトルから求められた  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体の格子体積の組成依存性を図 4.21 に示す。図 4.21 から分かるように、 $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体の格子体積はヴェガード則に従って変化した。このことから、組成分布にムラが無く、体系的に整っている  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体が合成出来ていることを確認した。

次に、XRD を用いて  $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  前駆体を 673K でアニールし、作製された CNO 粉末の結晶構造を調べた。図 4.22 が CNO 粉末の XRD スペクトルである。図 4.22 中に示されるように、CNO は  $X \leq 1.28$  の組成では単相で合成出来ていることが確認され、 $1.28 < X$  の組成では CNO 相と岩塩  $\text{NiO}$  の 2 相が確認された。さらに、XRD スペクトルから求められた CNO の格子定数の組成依存性を図 4.23 に示す。図 4.23 から分かるように、CNO の格子定数は  $X \leq 1.28$  の範囲では、ヴェガード則に従って変化している。このことから、合成された CNO は  $1.28 < X$  の範囲でうまく合成出来ていることが確認された。

CNO の格子定数については様々な先行研究があり、我々の結果( $X \sim 1.0$  の時  $\sim 0.8125\text{nm}$ ) とほぼ同じものや[8]、大きく異なるもの( $X = 1.0$  の時に、 $a \sim 0.809\text{nm}$ )[9] が報告されている。その理由は、CNO の格子定数は CNO 内の  $[B]$  サイトに存在する Low Spin 状態の  $\text{Ni}^{3+}$  イオン  $[\text{Ni}^{3+}_{LS}]$  のヤーンテラー効果が大きく関わっているため[10]、同じ組成の CNO であっても  $[\text{Ni}^{3+}_{LS}]$  の割合が異なる場合、異なった値を示す。

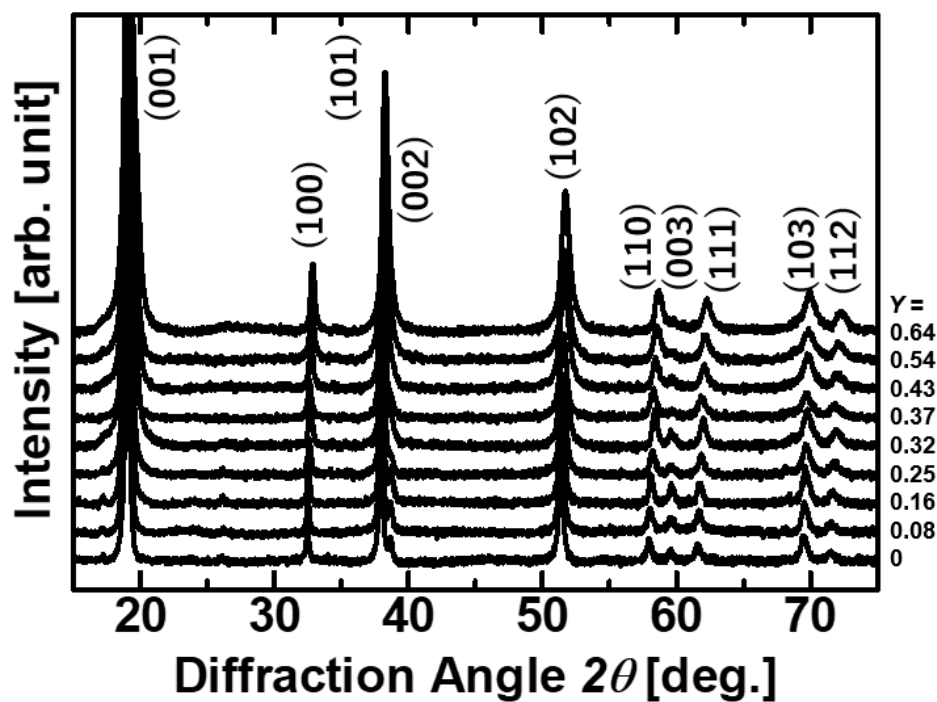


図 4.20  $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  前駆体の XRD スペクトル

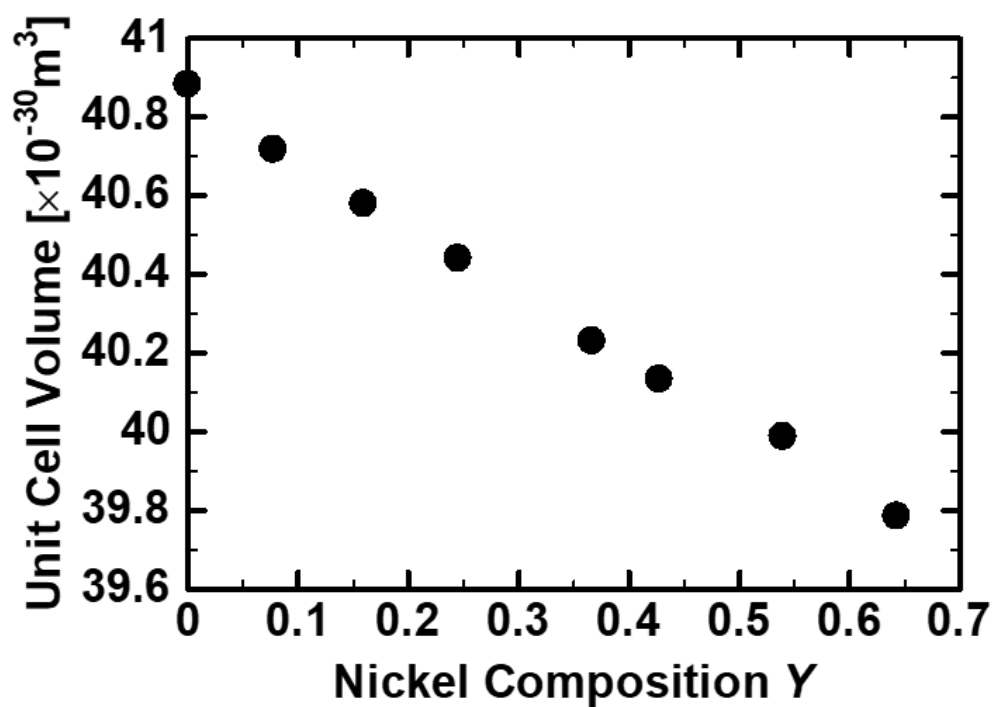


図 4.21  $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  前駆体の格子体積の組成依存性

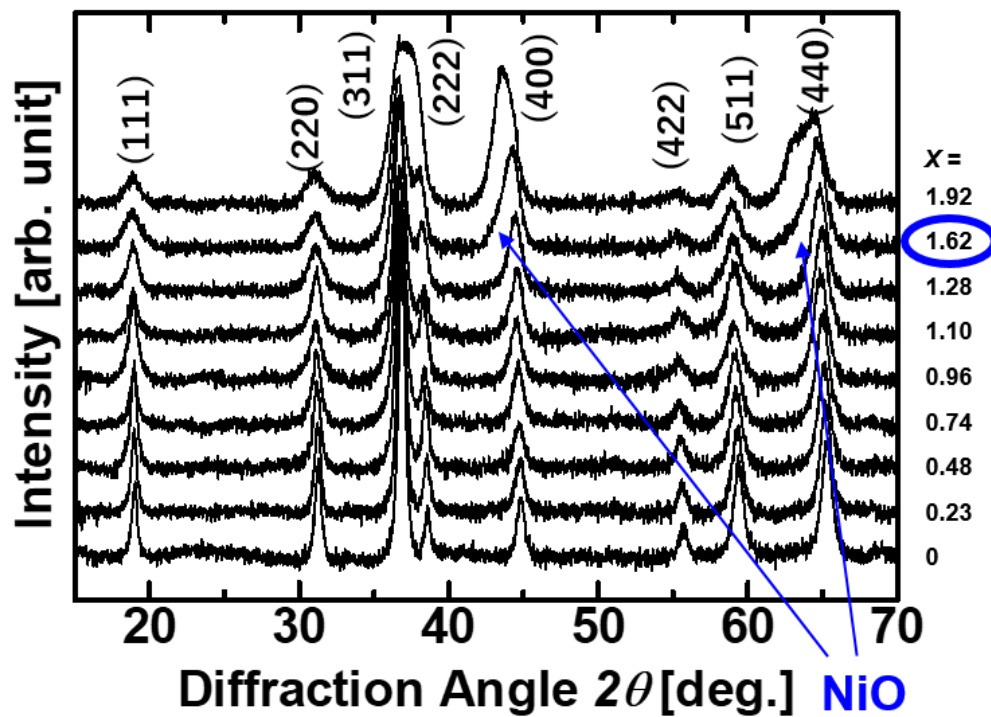


図 4.22  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  の XRD スペクトル

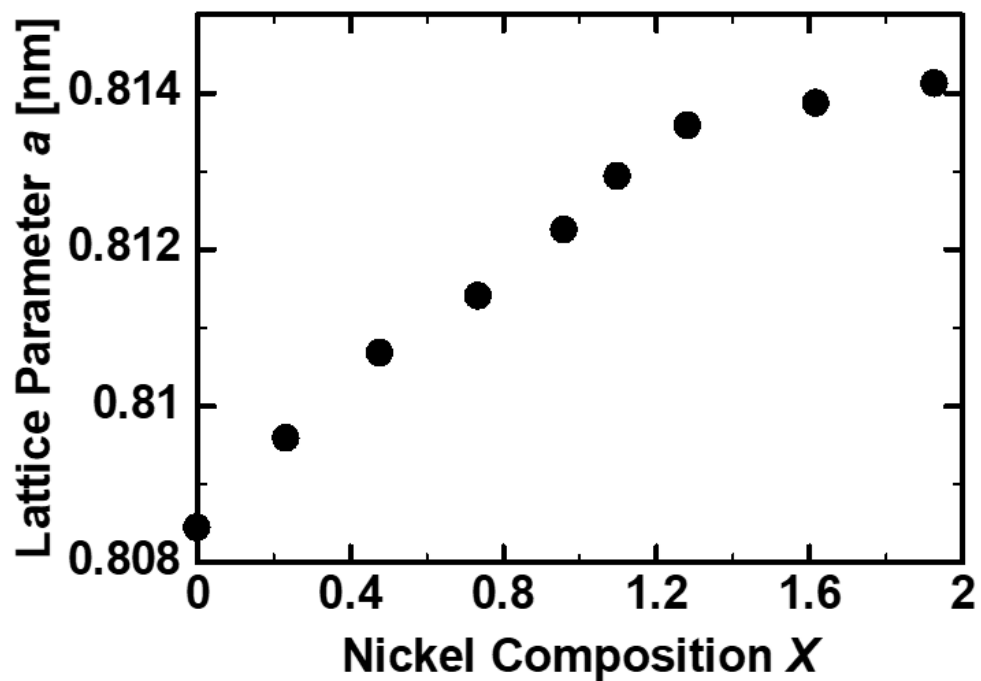


図 4.23  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  の格子定数の組成依存性

#### 4.4.2 $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の磁気特性

単相で合成された  $0 \leq X \leq 1.28$  の CNO について、磁気物性を調べるため、SQUID を用いて 5 K での  $M$ - $H$  loop と交流帯磁率の温度依存性を測定した。図 4.24 は CNO の組成が  $0 \leq X \leq 0.48$  の  $M$ - $H$  loop であり、図 4.25 が CNO の組成が  $0.74 \leq X \leq 1.28$  の  $M$ - $H$  loop である。図 4.24 と図 4.25 から、 $X > 0$  の CNO が 5 K においてフェリ磁性になっていることが示され、飽和磁化が組成に対して単調に増加しないことが分かった。CNO の飽和磁化を議論するため、図 4.26 に飽和磁化  $M_S$  を式量あたりのボーア磁子に変換したモノの組成依存性を示す。

図 4.26 に示されているように、CNO の飽和磁化は  $X < 0.74$  の範囲では組成  $X$  の増加に伴い増加し、 $X = 0.74$  の時、 $M_S = 0.97\mu_B$  と最大となった。 $0.74 < X$  の範囲では組成  $X$  の増加と共に減少した。このことから、 $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  から合成した CNO の磁化が最大になる組成は、多くの先行研究が存在する  $X = 1.0$  ではないことが示めされた。

次に、CNO の磁気転移温度  $T_N$  を求めるために、CNO の交流帯磁率  $K$  の温度依存性を測定した。この交流帯磁率がピークを示す温度が磁気転移温度  $T_N$  である。図 4.27 が  $0 \leq X \leq 1.28$  の CNO の交流帯磁率  $K$  の温度依存性であり、図 4.28 は  $0 \leq X \leq 0.23$  の拡大図である。その交流帯磁率  $K$  の温度依存性から求められた  $T_N$  を組成別にプロットしたものが図 4.29 である。

図 4.29 から分かるように、 $X = 0$  から  $X = 0.23$  で一度下降し、 $X = 0.74$  までは大幅に  $T_N$  が増加し、 $0.74 < X$  では緩やかに  $T_N$  が上昇した。そして、 $X = 1.28$  の時、その磁気転移温度  $T_N$  は  $T_N = 290$  K と常温で磁性を示すことが分かった。

また、測定された交流帯磁率  $K$  の温度依存性から  $0 \leq X \leq 0.48$  の CNO のキュリー一定数を求めた。 $0.48 < X$  の CNO のキュリー一定数に関しては、正確なキュリー一定数を求めるには 400 K 以上の温度での磁化測定が必要であったため、本測定では見積もることが出来なかった。

磁気転移温度に対して温度  $T$  が十分高い場合、帯磁率  $K$  は  $K = C/T + K_0$  と表せる[11]。 $K_0$  が定数であるため、帯磁率  $K$  を温度の逆数に対してプロットし傾きを求めることで、キュリー一定数  $C$  を見積もる。

図 4.30 がそれぞれ、 $0 \leq X \leq 0.48$  の CNO の交流帯磁率  $K$  を温度の逆数に対してプロットしたものである。図 4.30 傾きから求められたキュリー一定数  $C$  は、 $X = 0, 0.28, 0.45$  の時、それぞれ、 $C = 59.1, 81.5, 1.53 \times 10^2$  となった。

$X = 0$  の時、CNO( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )の内では、 $A$  サイトの( $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ )以外のカチオンが磁気モーメントを持たないため、キュリー一定数から( $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ )の濃度が求められる。式量から  $A$  サイトのカチオンの和は( $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ ) + ( $\text{Co}^{3+}_{\text{HS}}$ ) = 1 となるため、( $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ ) :

$(Co^{3+}_{HS}) = 0.76 : 0.24$  ということが分かった。

また、磁化から求められたカチオン分布(4.4.3 節)を用いて、 $X = 0.28, 0.45$  の CNO のキュリー定数  $C_{Est}$  を見積もると  $C_{Est} = 88.0, 1.18 \times 10^2$  と、実験結果に近い結果を示した。

次に、CNO のブロッキング温度  $T_B$  を求めるために、CNO の磁場中/無磁場中冷却磁化測定(FC/ZFC 測定)を行った。図 4.31 の a-g が、それぞれ  $0 \leq X \leq 1.28$  の CNO の FC/ZFC における磁化の温度依存性である。FC/ZFC における磁化同士が分裂する温度がブロッキング温度  $T_B$  である。

磁気モーメント同士が交換相互作用している物質中に、その磁気転移点  $T_N$  以下で常磁性状態になっている磁気モーメントが存在する系の場合、その常磁性部分を新たな磁性体と捉えることができ、その部分の磁気状態を考えることができる。ブロッキング温度  $T_B$  はその部分の磁気転移温度であり、磁気転移温度  $T_N$  以下にブロッキング温度  $T_B$  が現れる時、磁気転移点  $T_N$  以下で常磁性状態になっている磁気モーメントが存在することが分かる[12]。

その FC/ZFC における磁化の温度依存性から求められた  $T_B$  を組成別に  $T_N$  と共にプロットしたものが図 4.31 の h である。図 4.31 の h から分かるように、 $T_B$  の組成依存性は  $T_N$  とほぼ同じ値を示し、このことから作製された CNO 内には磁気転移点  $T_N$  以下で常磁性状態になっている磁気モーメントが存在していないことが分かった。

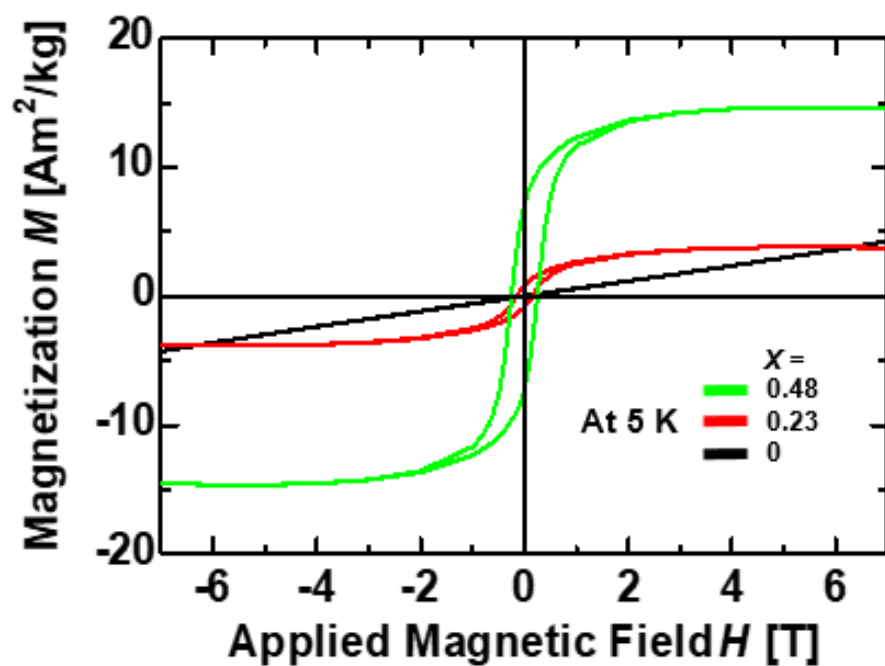


図 4.24  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 0.48$ )の  $M$ - $H$  loop

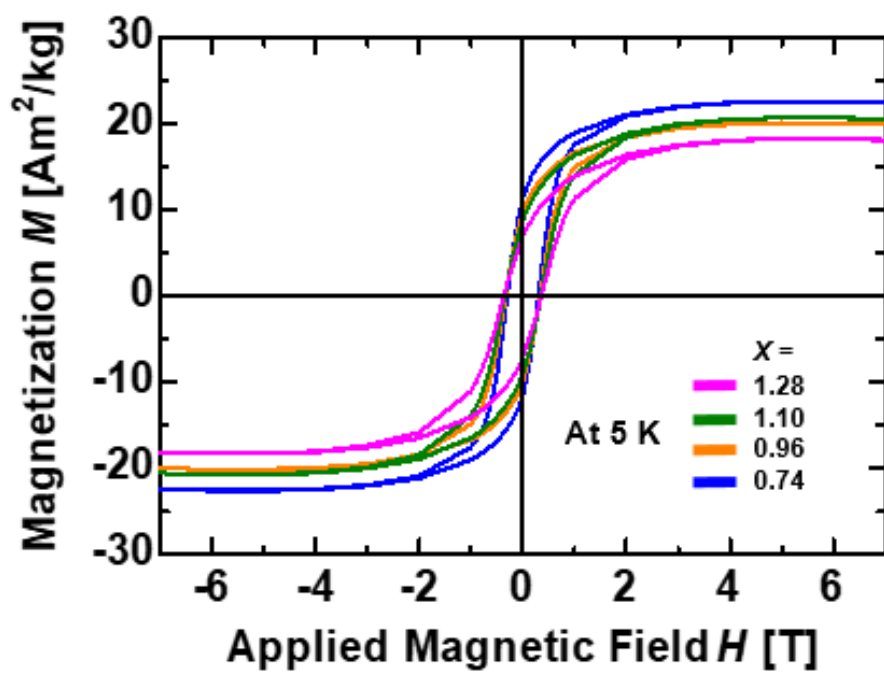


図 4.25  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  ( $0.74 \leq X \leq 1.28$ )の  $M$ - $H$  loop

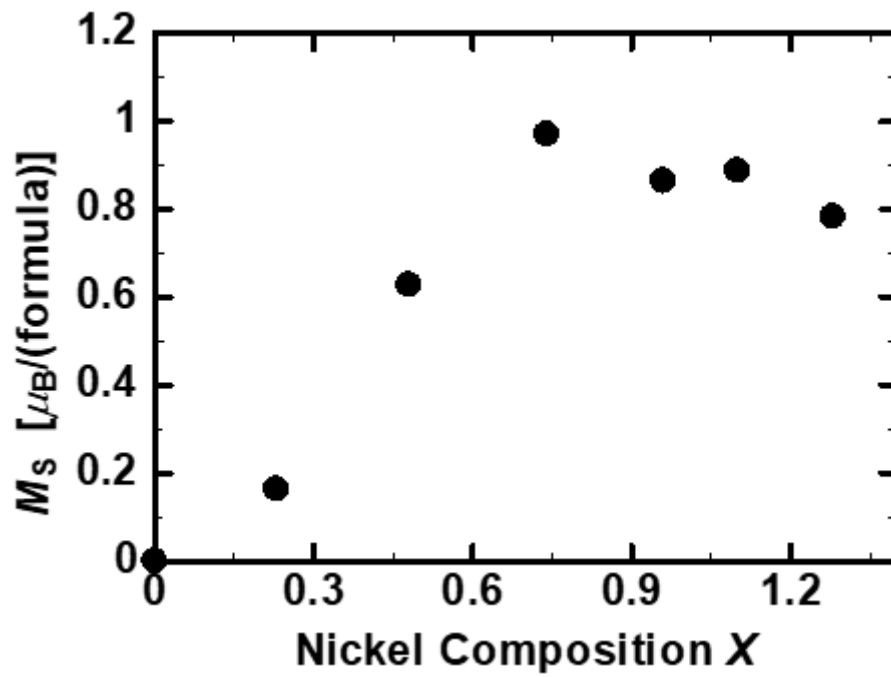


図 4.26  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  の飽和磁化  $M_s$  の組成依存性

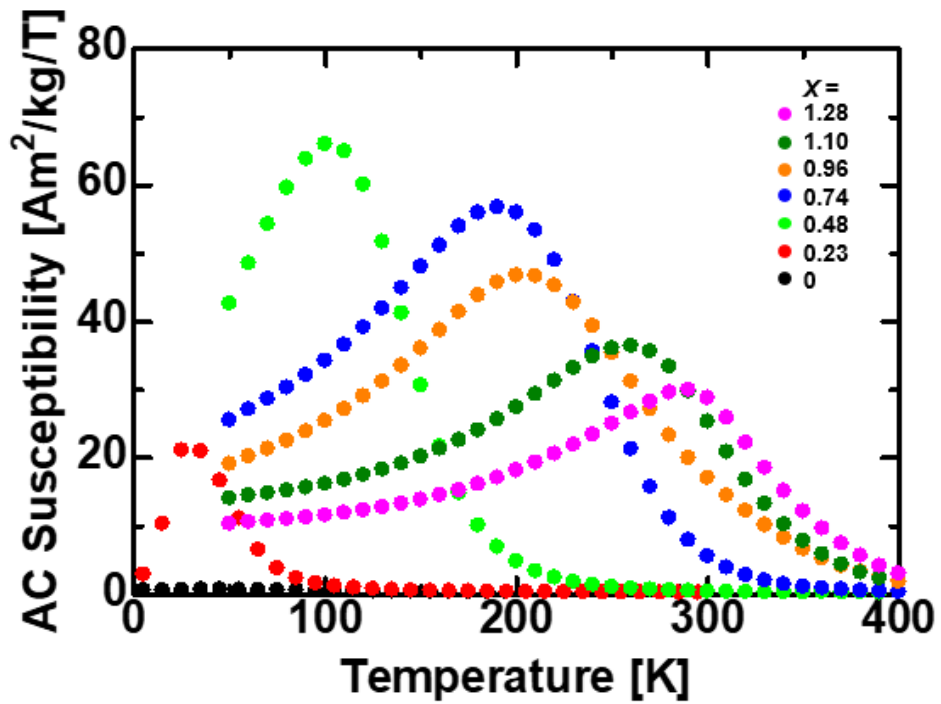


図 4.27  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  の交流帯磁率  $K$  の温度依存性



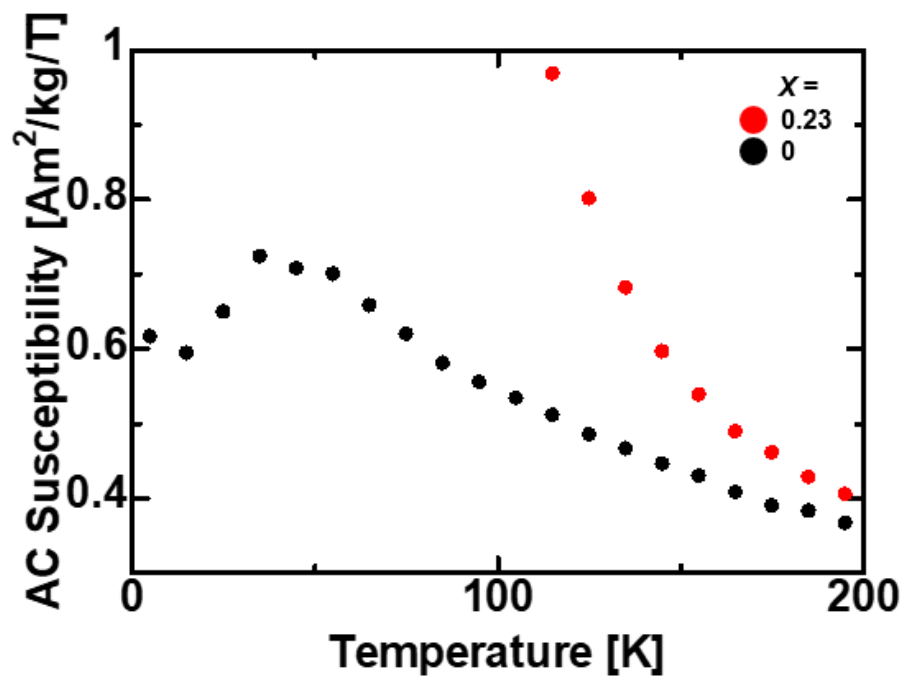


図 4.28  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 0.23$ ) の交流帯磁率  $K$  の温度依存性の拡大図

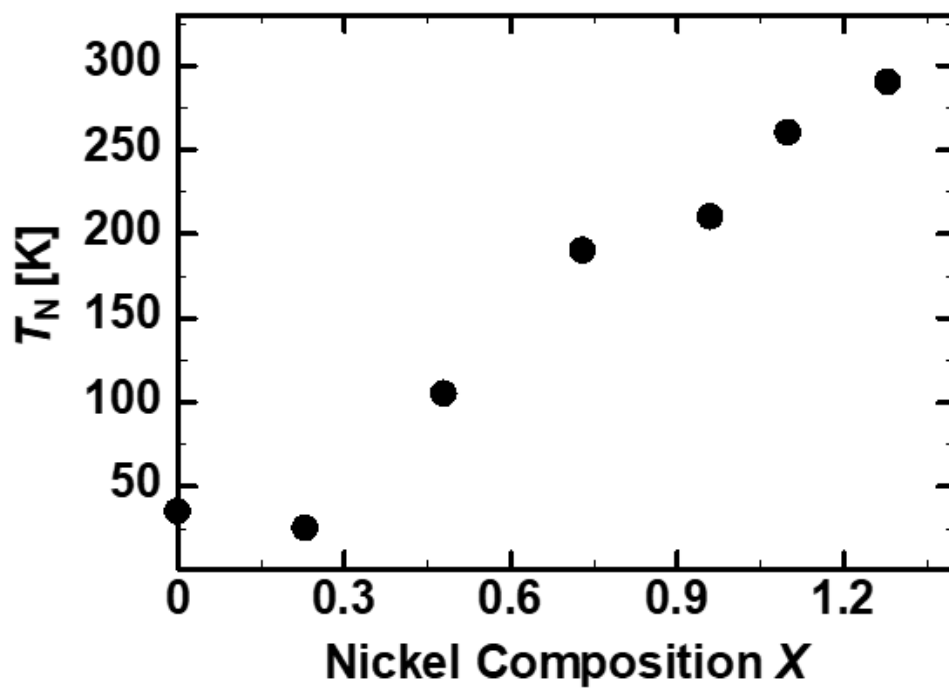


図 4.29  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  の磁気転移温度  $T_N$  の組成依存性

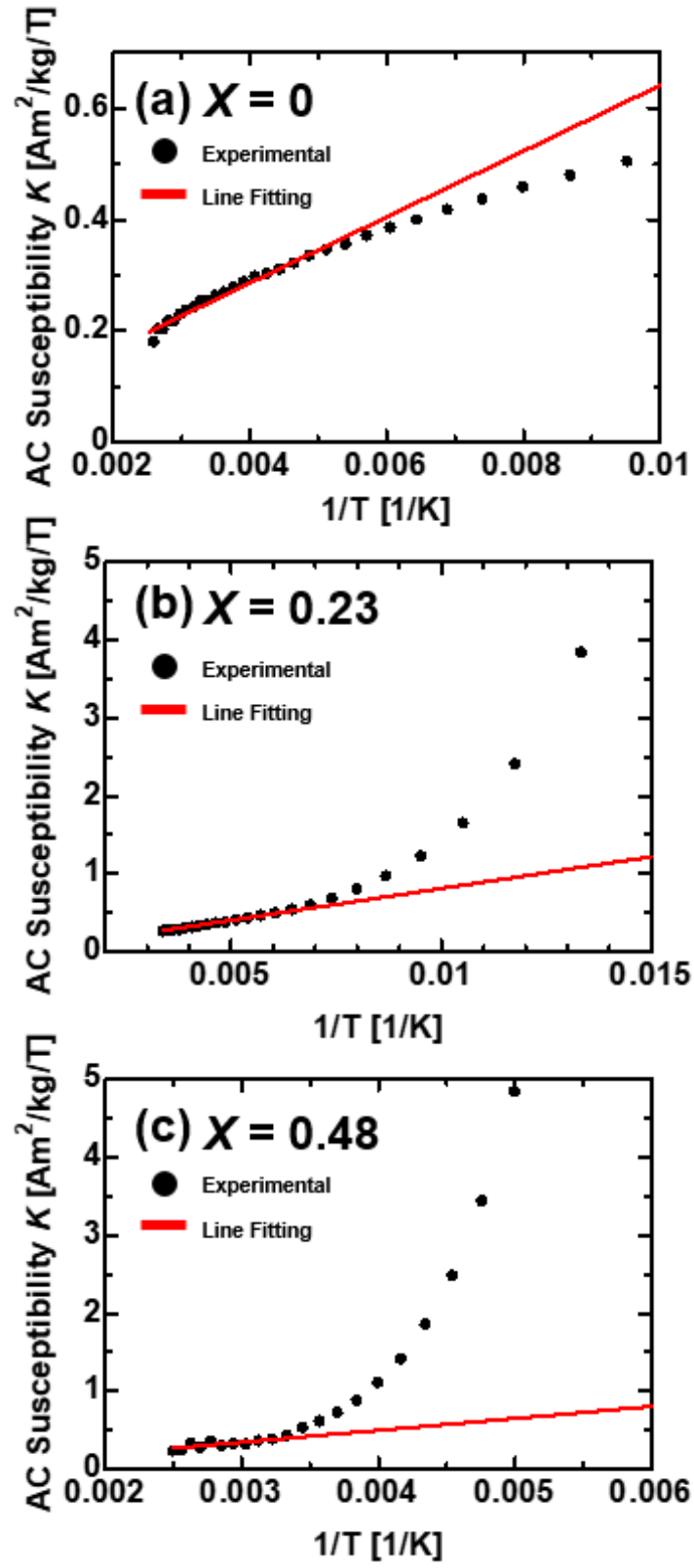


図 4.30  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 0.48$ ) の交流帯磁率  $K$  の  $1/T$  依存性

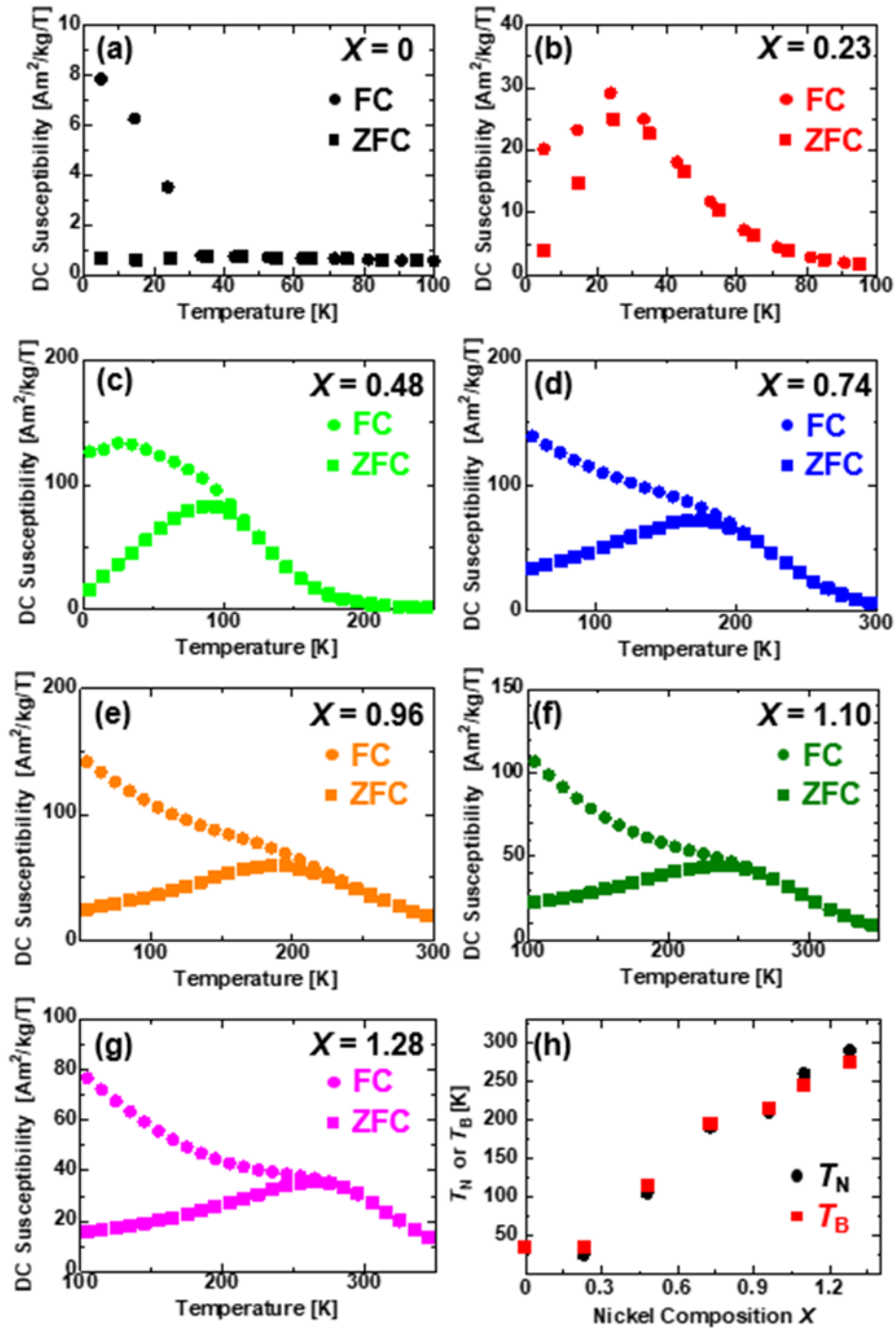


図 4.31 (a)-(g)  $\text{Co}_{3-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$  の FC/ZFC の温度依存性 (h)  $T_N/T_B$  の組成依存性

### 4.4.3 Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 内部のカチオン分布

スピネル酸化物の磁気の起源は、スピネル内の(A)サイトに存在する磁気モーメントと[B]サイトに存在する磁気モーメントの超交換相互作用とされている。そのため、(A)サイトの磁気モーメントによって形成される副格子 A の磁化  $M_A$  と[B]サイトの磁気モーメントによって形成される副格子 B の磁化  $M_B$  の差が、飽和磁化  $M_s$  として観測される。

Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 内の磁気モーメントの大きさはカチオンの状態で決まり、Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の内のカチオン分布は以下のように表される[10, 13, 14]。

$$(Co^{2+}_{HS})(Co^{3+}_{HS})[Co^{3+}][Ni^{2+}][Ni^{3+}]O_4 \quad (4.1)$$

式内のパーレンシス()は(A)サイトを表し、ブラケット[]は[B]サイトを表す。また、HS は High Spin 状態を表す。

ここで、CNO 内部のカチオン分布を 5 K で測定された飽和磁化から求める。その手法は以下のようである。

(I) 本研究と同様に飽和磁化からカチオン分布を見積もる Co<sub>3-Z</sub>Fe<sub>Z</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq Z \leq 2$ )の先行研究において[15]、各種カチオンの組成は鉄の組成  $Z$  に対して直線的に変化をしているため、本研究の CNO でも同様に各種カチオンの組成はニッケルの組成  $X$  に対して直線的に変化をしていると考える。

(II) Co<sub>3-Z</sub>Fe<sub>Z</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq Z \leq 2$ )の先行研究において[15]、(A)、[B]サイトの Co<sup>2+</sup> が置きかるのは Fe<sup>2+</sup> であり、Co<sup>3+</sup> が置きかるのは Fe<sup>3+</sup> であるため、(A)、[B]サイトの内の 2+ と 3+ のカチオンの比率は一定である。そのため、本研究の CNO でも同様に 2+ と 3+ のカチオンの比率は(A)、[B]サイト内で一定であると考え。Co<sub>3-X</sub>Ni<sub>X</sub>O<sub>4</sub> おいて Ni カチオンは(A)サイトに入らないため、(Co<sup>2+</sup><sub>HS</sub>)と(Co<sup>3+</sup><sub>HS</sub>)の比率はニッケルの組成  $X$  に対して一定の値をとる。そのため、 $X=0$  の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のキュリー定数から(Co<sup>2+</sup><sub>HS</sub>)と(Co<sup>3+</sup><sub>HS</sub>)の比率を求めることができ(4.4.2 節)、その比率は (Co<sup>2+</sup><sub>HS</sub>) : (Co<sup>3+</sup><sub>HS</sub>) = 0.76 : 0.24 である。

(III) 本研究で観測された Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の格子定数は過去の報告のものより大きい。CNO の格子定数は CNO 内の[B]サイトに存在する Low Spin 状態の Ni<sup>3+</sup>イオン[Ni<sup>3+</sup><sub>LS</sub>]のヤーンテラー効果が大きく関わっているため[10]、同じ組成の CNO であっても[Ni<sup>3+</sup><sub>LS</sub>]の割合が大きい場合、格子定数は大きい値を示す。過去に報

告されている  $X=1.0$  の CNO で、 $[B]$  サイトの  $[Ni^{3+}_{LS}]$  の割合が 61, 75, 85% の時、 $Co_{3-X}Ni_XO_4$  の格子定数  $a$  はそれぞれ  $a = 0.8066, 0.8104, 0.8118$  nm であった[13]。図 4.23 に示されている本研究における  $X \sim 1.0$  の CNO の格子定数  $a$  は  $a = 0.8123$  nm であり、 $[B]$  サイトの  $[Ni^{3+}_{LS}]$  の割合が 85% 以上であることを示している。よって、我々は本研究において  $[B]$  サイト内の Ni カチオンはすべて  $[Ni^{3+}_{LS}]$  の状態で存在していると考ええる。

上記の条件(I)-(III)を考えると、(4.1)の  $Co_{3-X}Ni_XO_4$  内部のカチオン分布は以下のように書き直される。

$$(Co^{2+}_{HS})_{0.76}(Co^{3+}_{HS})_{0.24}[Co^{3+}_{HS}]_{C+DX}[Co^{3+}_{LS}]_{2-C-(1+D)X}[Ni^{3+}_{LS}]_X O_4 \quad (4.2)$$

式中の  $C, D$  は定数であり、この定数  $C, D$  を 5 K で測定された飽和磁化から求める。

飽和磁化を考える際、 $Co_{3-Z}Fe_ZO_4$  ( $0 \leq Z \leq 2$ ) の先行研究[15]をもとに以下の条件(IV)を考える。

(IV)  $X = 0$  である  $Co_3O_4$  の場合、その磁気状態は非常に特異的なものになっている。 $Co_3O_4$  の中では(A)サイトの  $(Co^{2+}_{HS})$  のみが磁気モーメントを持っており、それらが反強磁性結合をすることで反強磁性体となっている[15, 16]。他のカチオンはそのスピン状態に関わらず、磁気モーメントを持っていない。

そのため、 $Co_{3-Z}Fe_ZO_4$  ( $0 \leq Z \leq 2$ ) の先行研究では[15]、Fe をドーピングした際に  $Co_{3-Z}Fe_ZO_4$  内部のカチオンの一部が磁気モーメントを持ち、徐々にフェリ磁性結合が発生するモデルを考えた。

フェリ磁性結合が発生する割合は  $Z=0$  の時が 0% であり、 $Z$  が増加すると共に直線的に増加していき、ある組成  $Z_0$  で 100% になる。この  $Z_0$  は磁気特性が大きく転換する組成である。

このモデルを本研究の CNO に取り入れると、 $X_0$  は 磁気転移温度  $T_N$  の傾斜が変化し、飽和磁化が最大を示す  $X_0 = 0.74$  である。よって我々は本研究においてフェリ磁性結合が発生する割合は、ニッケル組成  $X$  が 0 から 0.74 で変化する際、直線的に 0% から 100% に変化する考える。

(4.2)に示されるカチオン分布と条件(IV)を考えると、副格子 A の磁化  $M_A$  と副格子 B の磁化  $M_B$  は以下のように表される。

(i)  $X \leq 0.74$  の時

$$M_A = \frac{X}{0.74} (0.76 \times 3\mu_B + 0.24 \times 4\mu_B) \quad (4.3)$$

$$M_B = \frac{X}{0.74} [(C + DX) \times 3\mu_B + \{2 - C - (1 + D)X\} \times 0\mu_B + X \times \mu_B] \quad (4.4)$$

(ii)  $X > 0.74$  の時

$$M_A = (0.76 \times 3\mu_B + 0.24 \times 4\mu_B) \quad (4.5)$$

$$M_B = [(C + DX) \times 4\mu_B + \{2 - C - (1 + D)X\} \times 0\mu_B + X \times \mu_B] \quad (4.6)$$

副格子 A の磁化  $M_A$  と副格子 B の磁化  $M_B$  の差が飽和磁化  $M_s$  として観測されるため、6 種類の組成の飽和磁化から 6 つの定数  $C, D$  を含む方程式が得られる。よって、定数  $C, D$  を平均値を出すことで決定し、それぞれ  $C=0.52$ 、 $D=-0.18$  となった。この定数  $C, D$  を使って式(4.2)~(4.6)を書き直すと、

$$(Co^{2+}_{HS})_{0.76} (Co^{3+}_{HS})_{0.24} [Co^{3+}_{HS}]^{0.52-0.18X} [Co^{3+}_{LS}]^{1.48-0.82X} [Ni^{3+}_{LS}]^X O_4 \quad (4.7)$$

(iii)  $X \leq 0.74$  の時

$$M_A = 4.38X\mu_B \quad (4.8)$$

$$M_B = \frac{X}{0.74} (2.08 + 0.28X)\mu_B \quad (4.9)$$

(iv)  $X > 0.74$  の時

$$M_A = 3.24\mu_B \quad (4.10)$$

$$M_B = (2.08 + 0.28X)\mu_B \quad (4.11)$$

上記の方法で求められた(A)、[B]サイト内のカチオン分布は図 4.32 と図 4.33 に示されている。また、図 4.34 に各磁化、 $M_A, M_B, M_{S-Fit}$  ( $M_{S-Fit} = M_A - M_B$ ),  $M_{S-Exp}$  (dots:実験値)の組成依存性を示す。図 4.34 示されるように  $M_{S-Fit}$  は  $M_{S-Exp}$  とほぼ一致しており、磁化の観点からは図 4.34 に示されている(A)、[B]サイト内のカチオン分布は十分正しいと考えられる。

また、カチオン分布が見積もられたため、この分布と各イオンの Shannon のイオン半径[17]を利用し格子定数を計算したところ、 $X = 1.0$  において、 $a = 0.8111$

nm となり、実測よりも小さい値となった。Shannon のイオン半径では、 $[Ni^{3+}_{LS}]$  より  $[Ni^{3+}_{HS}]$  の方が大きいとされており、 $[Ni^{3+}_{LS}]$  に付随したヤーンテラー効果の影響は加味していないと考えられる。

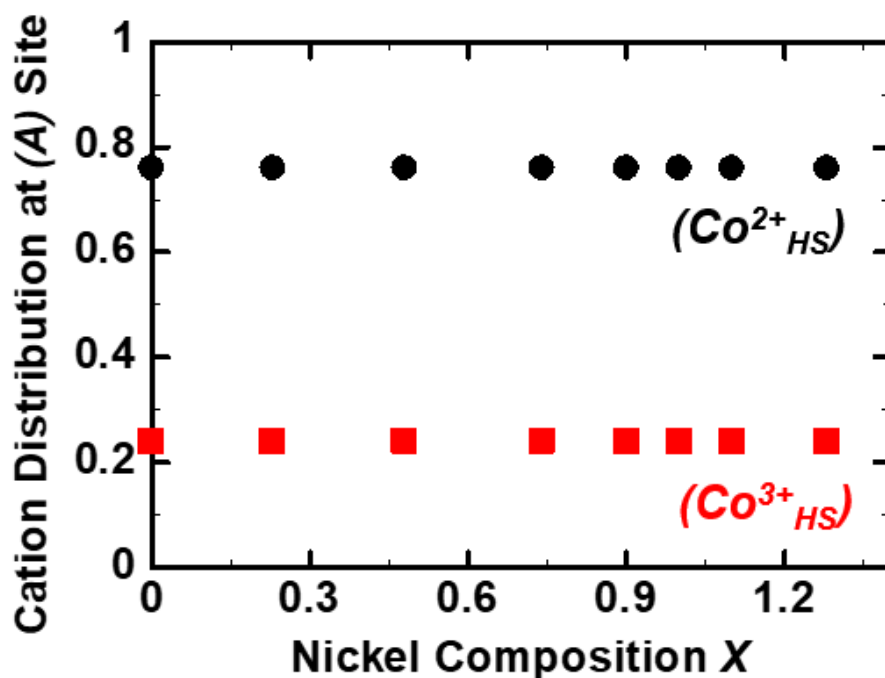


図 4.32 (A)サイトのカチオン分布の組成依存性

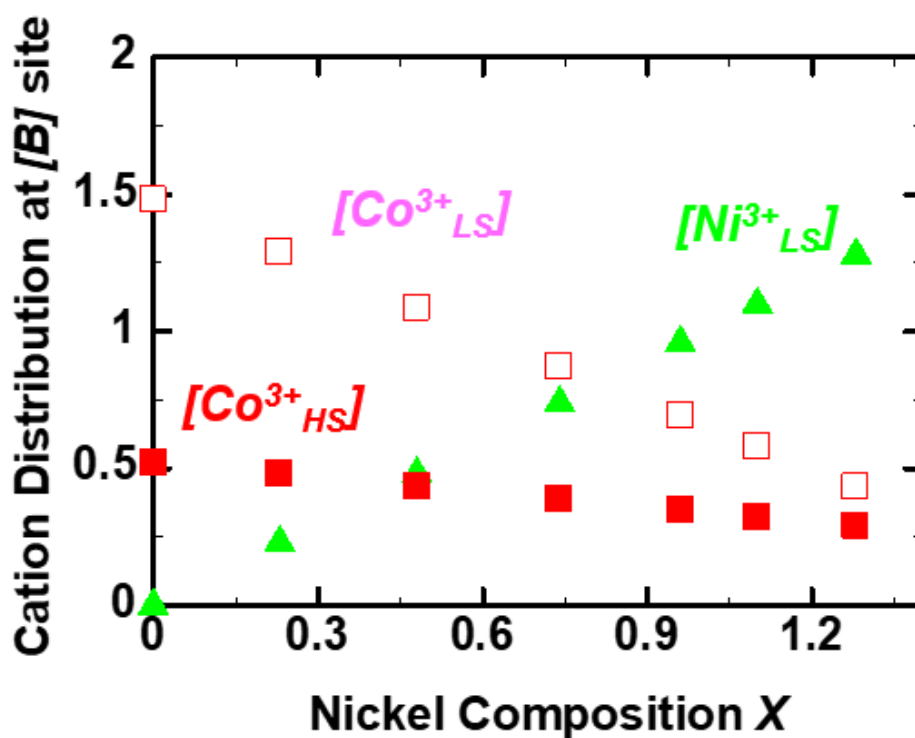


図 4.33 [B]サイトのカチオン分布の組成依存性

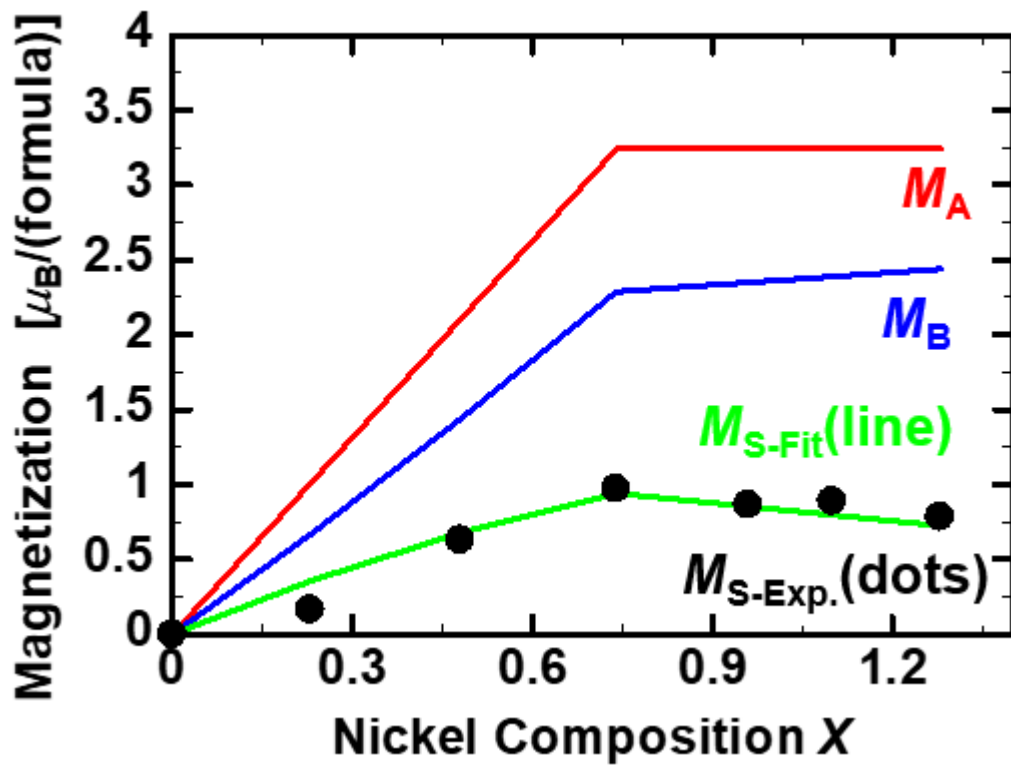


図 4.34 副格子 A、B の磁化  $M_A, M_B$  と飽和磁化の理論値  $M_{S-Fit}$  ( $M_{S-Fit} = M_A - M_B$ ) と実験値  $M_{S-Exp}$



## 4.5 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレット ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Rh}, \text{In}$ ) の

### 反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性

本章では固相法により作製した  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  の実験結果と考察について説明する。4.1 節では  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Rh}, \text{In}$ ) 試料の結晶構造評価について、4.2 節では  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットのモーリン温度の測定  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットの反強磁性共鳴について、4.3 節では  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットの反強磁性共鳴について各々記述する。

#### 4.5.1 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレットの結晶構造評価

XRD を用いて作製した  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットの結晶構造を調べた。図 4.32 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトル、図 4.33 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトル、図 4.34 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトルである。

XRD の結果、全てのペレットからコランダム構造のピークパターンが観測された。また、XRD のピークから得られた格子定数のパラメーター、ペレットの充填率を表 4.1 にまとめる。

表 4.1 からドーパント組成  $x$  が小さい時、格子体積の変化を確認するのは難しいが、ドーパント組成  $x$  が最大の時、Al の場合は格子体積が低下する事が確認され、Rh、In の場合は格子体積が増加する事が確認された。これは八面体位の各元素のイオン半径が  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  の場合、64.5 pm, 53.5 pm, 66.5 pm, 80.0 pm のため[17]、ドーパントの各イオン半径に依存した格子体積の変化である。

以上のことから、作製された  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットは単相で、組成分布に偏りのない試料であることが確認された。

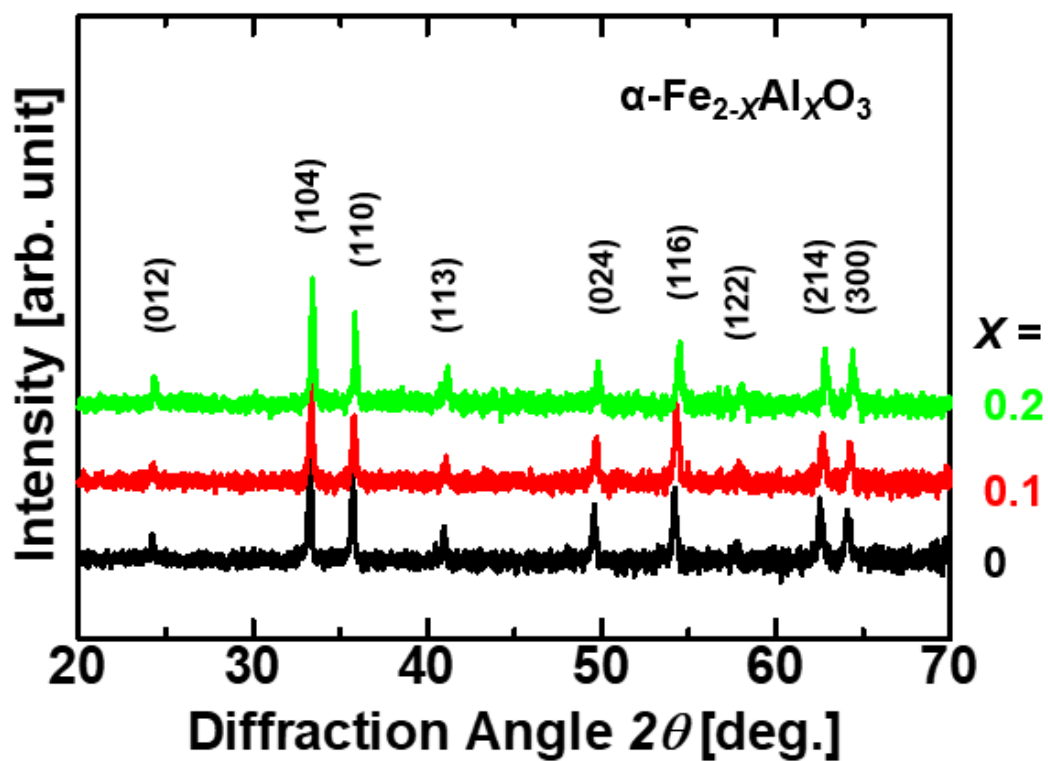


図 4.32  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトル

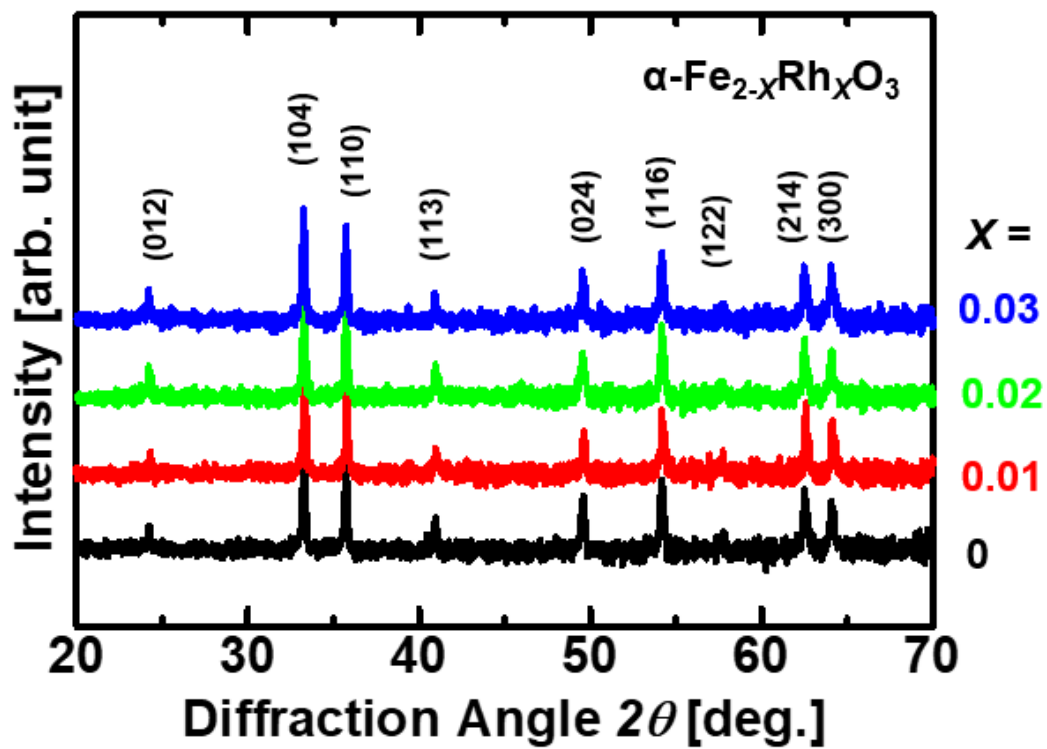


図 4.33  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトル

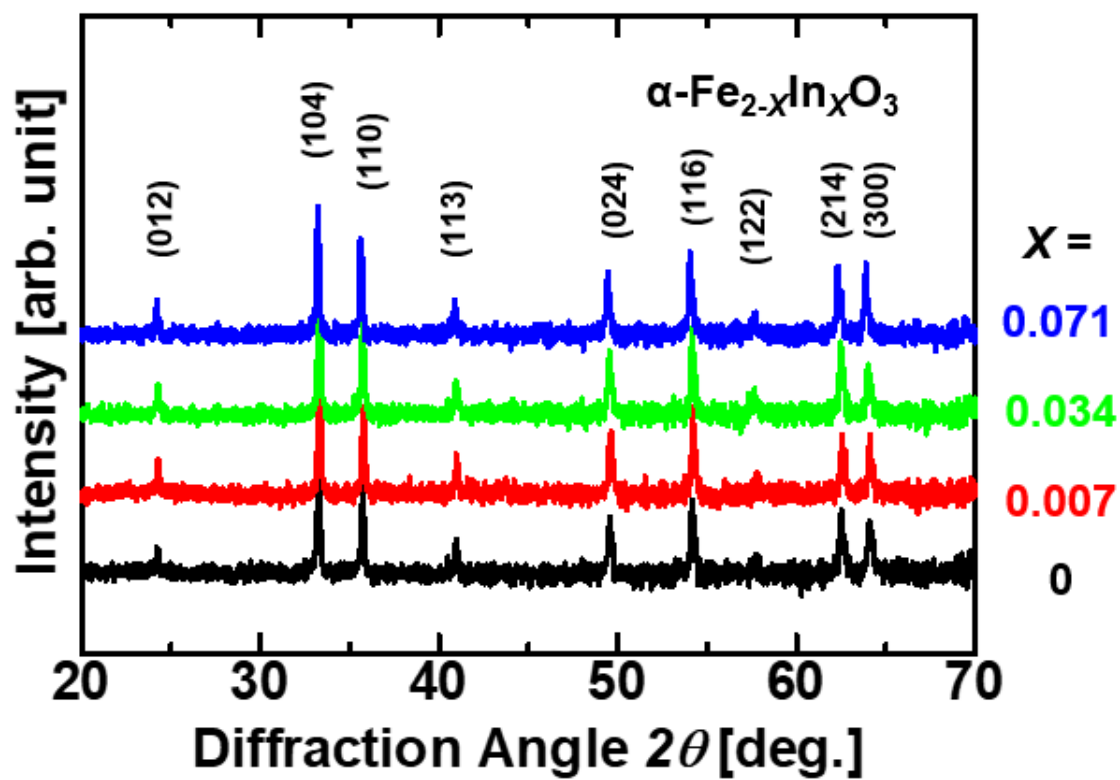


図 4.34  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ペレットの XRD スペクトル

表 4.1 各ペレット試料のパラメーター

$\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{Al}_X\text{O}_3$			
Composition $X$	0	0.1	0.2
Lattice parameter $a$ (nm)	0.5042	0.5033	0.5027
Lattice parameter $c$ (nm)	1.3769	1.3761	1.3750
Lattice volume (nm <sup>3</sup> )	0.3031	0.3019	0.3009
Packing ratio	0.88	0.93	0.94
Morin Temperature $T_M$ (K)	255	201	-

$\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{Rh}_X\text{O}_3$			
Composition $X$	0.01	0.02	0.03
Lattice parameter $a$ (nm)	0.5042	0.5041	0.5043
Lattice parameter $c$ (nm)	1.3764	1.3761	1.3772
Lattice volume (nm <sup>3</sup> )	0.3030	0.3028	0.3033
Packing ratio	0.92	0.91	0.94
Morin Temperature $T_M$ (K)	280	305	322

$\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{In}_X\text{O}_3$			
Composition $X$	0.007	0.034	0.071
Lattice parameter $a$ (nm)	0.5040	0.5046	0.5061
Lattice parameter $c$ (nm)	1.3770	1.3772	1.3780
Lattice volume (nm <sup>3</sup> )	0.3029	0.3037	0.3057
Packing ratio	0.82	0.77	0.76
Morin Temperature $T_M$ (K)	248	179	-

### 4.5.2 $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$ ペレットのモーリン温度 $T_M$ の測定

SQUID を用いて作製した  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性を測定した。図 4.35 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{Al}_X\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性、図 4.36 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{Rh}_X\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性、図 4.37 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{In}_X\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性である。

モーリン温度の前後で磁化率が大きく変わるため、温度を下げていき磁化率が立ち下がる温度をモーリン温度として各ペレット試料のモーリン温度を決定した。各ペレット試料のモーリン温度を表 4.1 にまとめる。

表 4.1 から、ドーピングを行っていない純粋な  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモーリン温度が  $T_M=255\text{K}$  ということが分かった。

ドーパント元素が Al の場合、 $X=0.1$  の時、モーリン温度が  $T_M=201\text{K}$  まで下がることが分かり、 $X=0.2$  の時、モーリン温度が観測されなかった。

ドーパント元素が Rh の場合、ドーパント組成が最大の  $X=0.03$  の時、モーリン温度が  $T_M=314\text{K}$  まで上がることが分かった。

ドーピングする元素が In の場合、 $X=0.034$  の時、モーリン温度が  $T_M=179\text{K}$  まで下がることが分かり、 $X=0.071$  の時、モーリン温度が観測されなかった。

以上のことから、ドーパントが Al と In の場合、モーリン温度が下がることが確認され、ドーパントが Rh の場合、モーリン温度が上がることを確認され、金属元素をドーピングすることでモーリン温度を制御することに成功した。

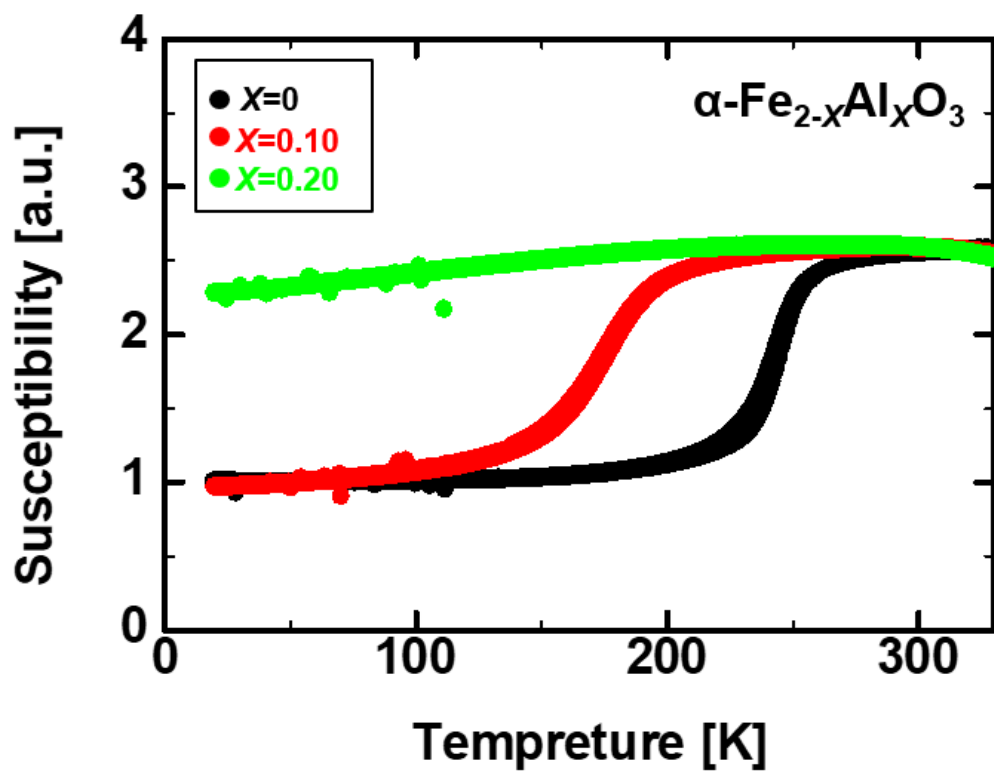


図 4.35  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性

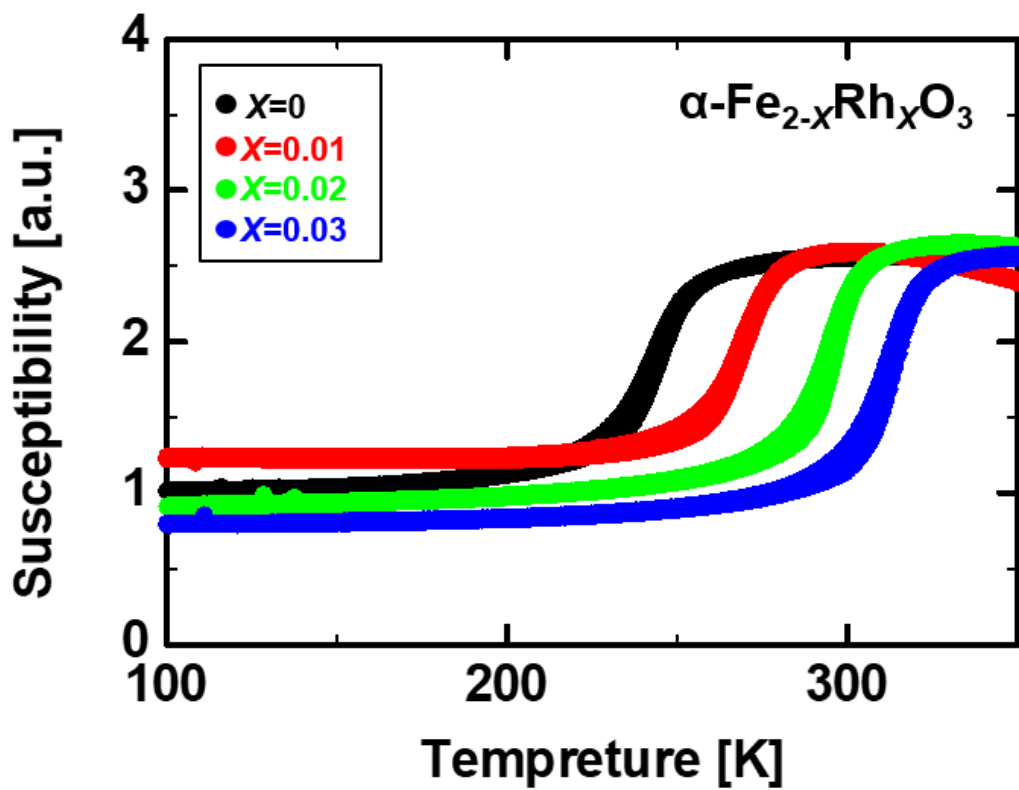


図 4.36  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性

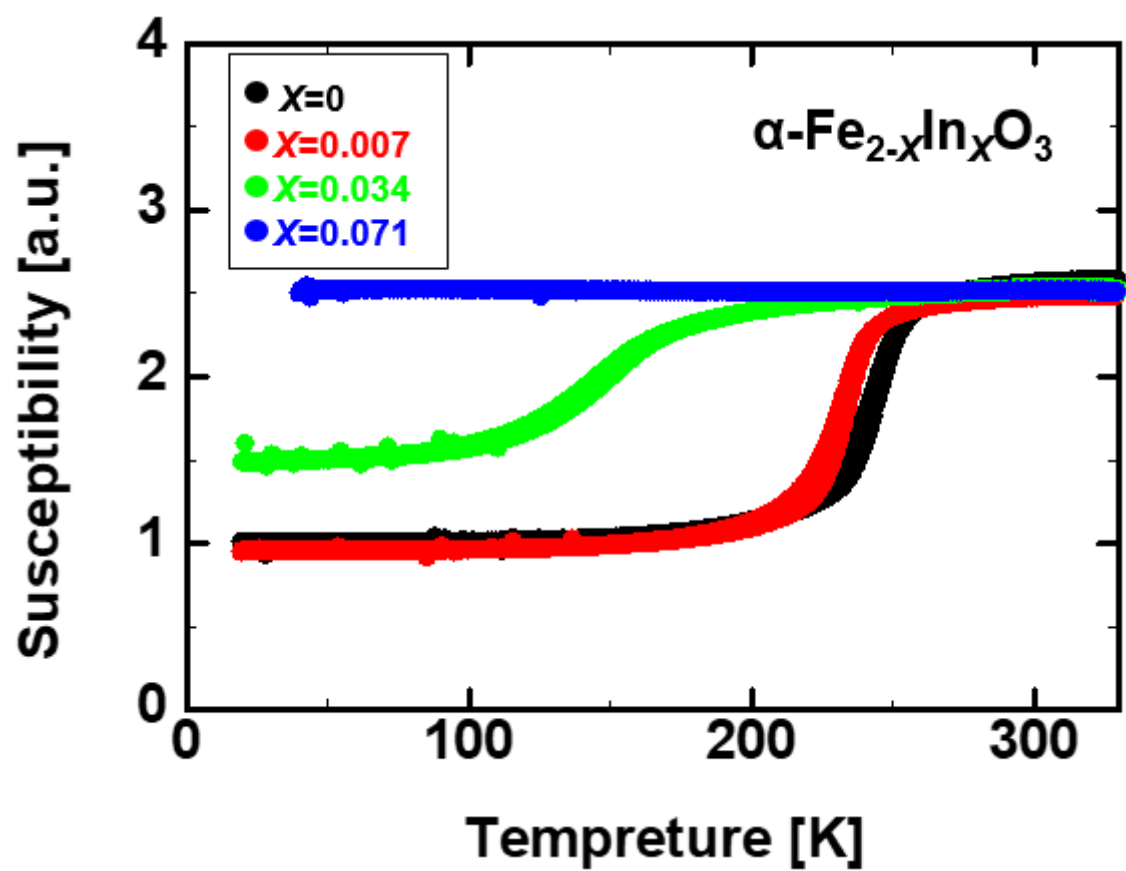


図 4.37  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性

### 4.5.3 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ペレットの反強磁性共鳴(AFMR)

反強磁性共鳴(AFMR)測定装置を用いて、作製した  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットと  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶の共鳴周波数  $\omega_r$  の温度依存性を調べた。図 4.38 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ペレットに対する透過光の周波数と透過率の 2D プロット、図 4.39 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットに対する透過光の周波数と透過率の 2D プロット、図 4.40 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットに対する透過光の周波数と透過率の 2D プロットである。図 4.41 に示されているのが  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶に対する透過光の周波数と透過率の 2D プロットである。AFMR が起こる際に光の吸収を伴うため、透過率の急激に減少する周波数で AFMR が起きており、図中の色がより明るい部分が共鳴周波数となる。また、それらすべての共鳴周波数の温度依存性をまとめたものが図 4.42 である。

まず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単相の多結晶体と単結晶体の共鳴周波数の温度依存性について考える。多結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ペレットの AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は、450 K において  $\omega_r \sim 380$  GHz であり、単結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は、450 K において  $\omega_r \sim 350$  GHz であるということが分かった。これは、多結晶試料の内部に若干の不純物が混入したためと考えられる。

さらに、多結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ペレットにおいて 350 K 以下では、明瞭な AFMR が観測されなかったのに対して、単結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の場合は 350 K 以下の温度でも明瞭な AFMR が観測され、モーリン温付近で AFMR の共鳴周波数が折り返すことが分かった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモーリン温度以下の AFMR は試料の結晶構造に非常に敏感である事が知られており、モーリン温度以下の AFMR は結晶異方性に大きく依存することが知られている[18]。先行研究においても単結晶試料を 1473 K でアニールすることでモーリン温度以下の AFMR が大きく変化するため、多結晶ペレットではモーリン温度付近からそれ以下の温度において AFMR が明瞭に観測できなかったと考えられる。

次に、 $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットの共鳴周波数の温度依存性について考える。

ドーパント元素が Al の場合、全体的に周波数の増加が見られ、 $X = 0.2$  の時、450 K において AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r \sim 390$  GHz だった。ドーパント元素が Rh の場合、全体的に周波数の減少が見られ、 $X = 0.03$  の時、450 K において AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r \sim 330$  GHz だった。また、全ての試料において 330 K 以下では明瞭な AFMR が観測されなかった。ドーピングする元素が In の場合、体的に周波数の増加が見られ、 $X = 0.071$  の時、450 K において AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r \sim 420$  GHz だった。

以上のことから、ドーパントが Al と In の場合、共鳴周波数が増加することが



確認され、ドーパントが Rh の場合、共鳴周波数が減少することが確認され、金属元素をドーピングすることで共鳴周波数を制御することに成功した。

ここで、金属元素をドーピングによるモーリン温度と AFMR の共鳴周波数の相関について考察する。ドーパントが Al と In の場合、モーリン温度は下降し、共鳴周波数は増加した。その一方で、ドーパントが Rh の場合、モーリン温度は上昇し、共鳴周波数が減少した。この理由は単結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の AFMR の温度依存性で示したように、モーリン温付近で AFMR の共鳴周波数が折り返すため、モーリン温度が低下するほど、室温付近では共鳴周波数がより高い値を示し、モーリン温度がするほど、室温付近では共鳴周波数がより低い値を示すためと考えられる。

また、イオン半径が Fe に比べて大きい Rh と In でモーリン温度の変化が異なったため、イオン半径の大きさはモーリン温度の変化に直接的には関係しない。Rh と In の違いは最外殻の 4d 軌道の電子の数であり、4d 軌道の電子のスピン軌道相互作用がモーリン温度の変化に影響していると考えられる。

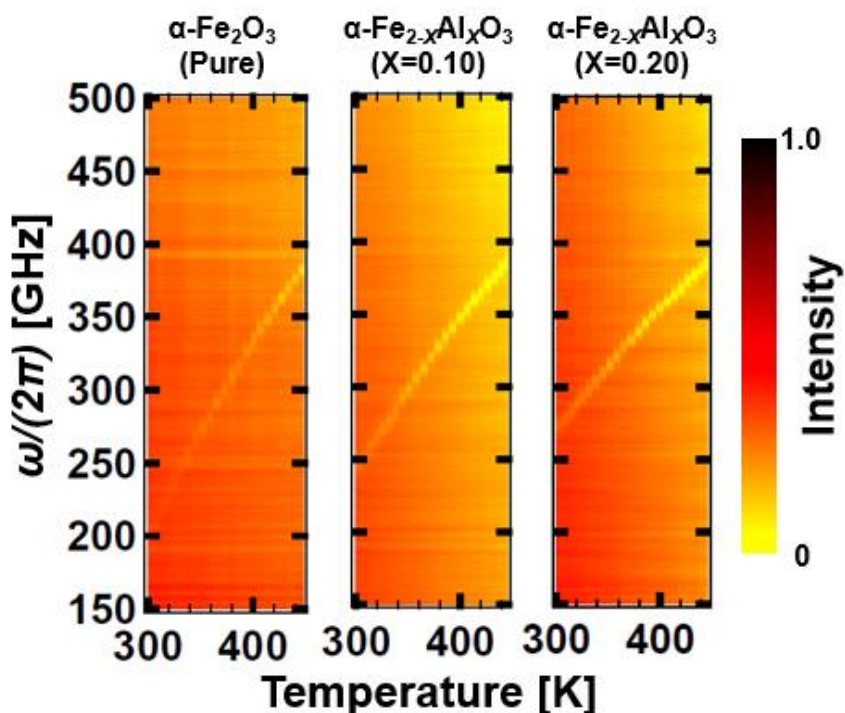


図 4.38  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ペレットの AFMR の温度依存性

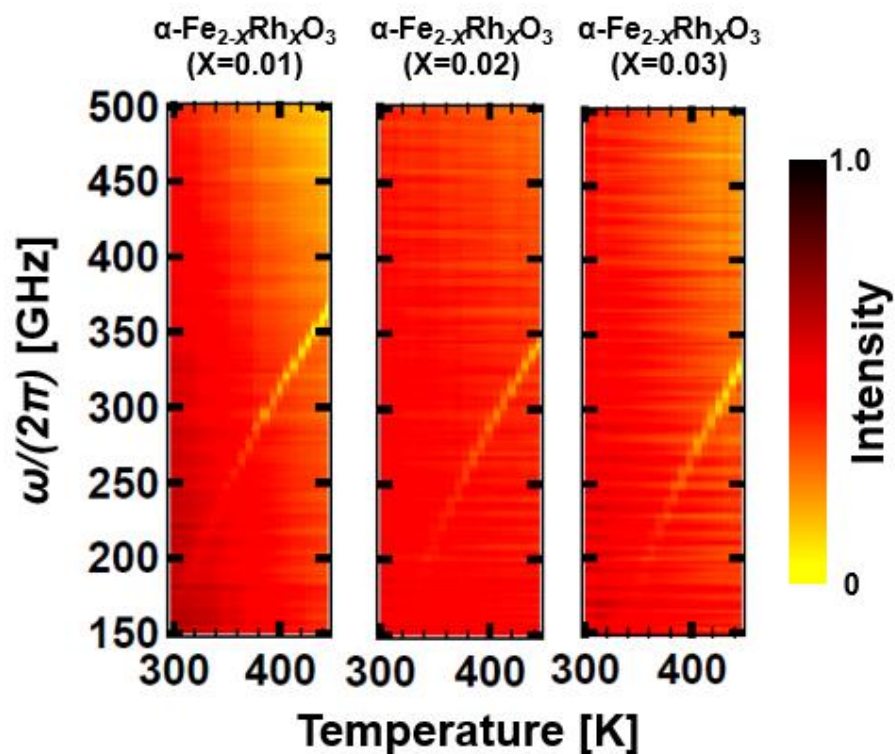


図 4.39  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ペレットの AFMR の温度依存性

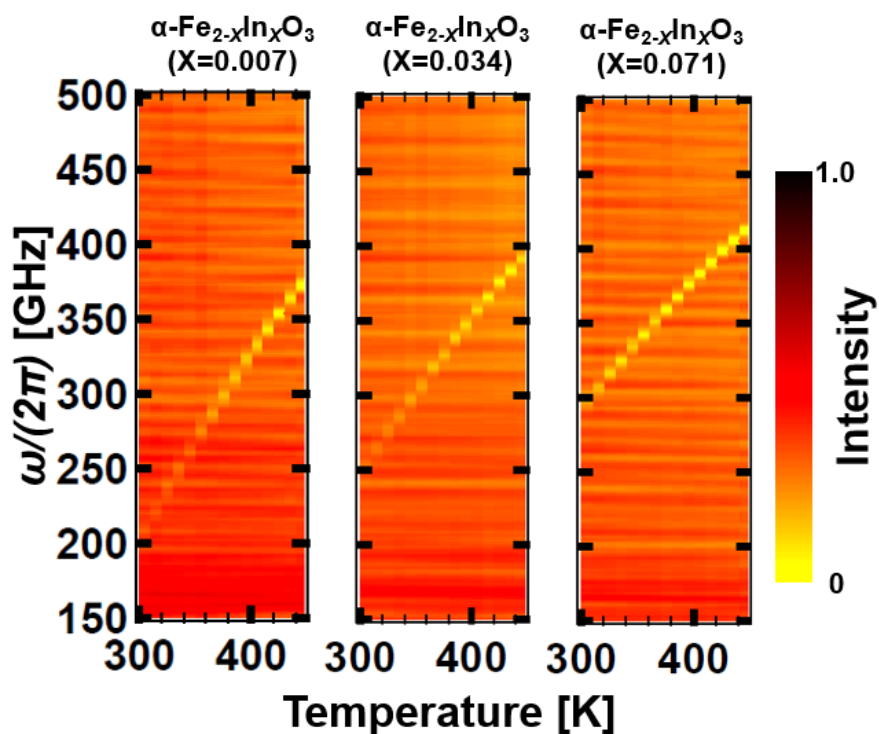


図 4.40  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ペレットの AFMR の温度依存性

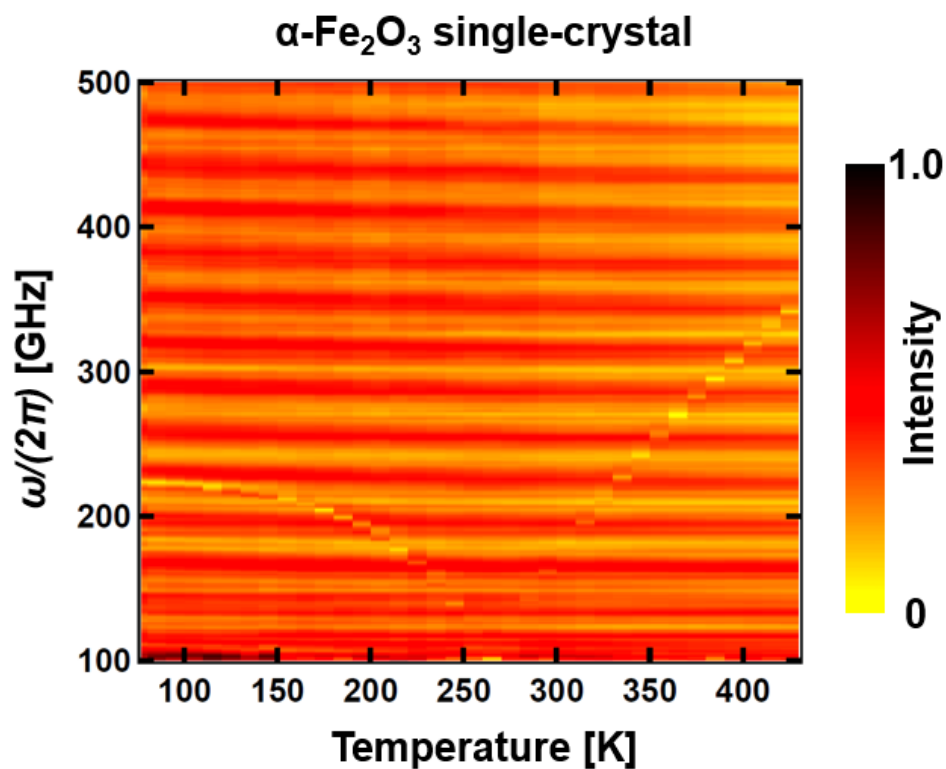


図 4.41  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶の AFMR の温度依存性

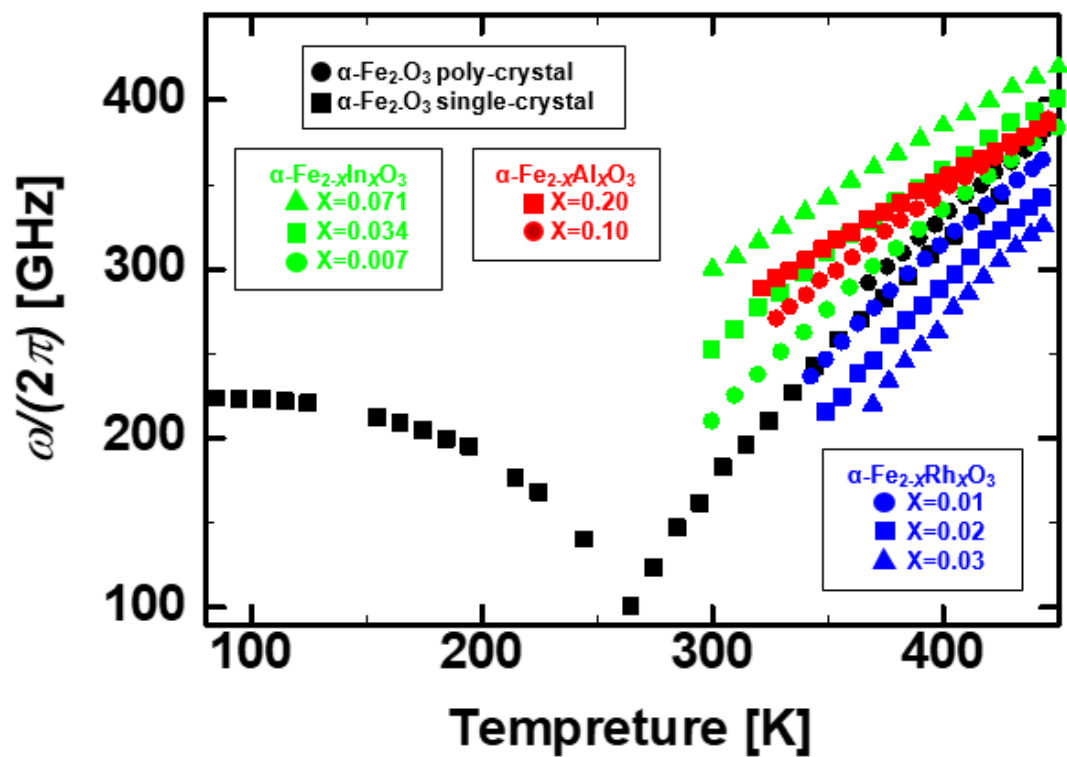


図 4.42  $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ペレットと  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶の AFMR の温度依存性

## 参考文献

- [1] Z. Lui, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13869 (2005).
- [2] H. Cui, Y. Zhao, W. Ren, M. Wang and Y. Liu, *J. Alloy. Compd.* **562**, 33 (2013).
- [3] J. T. Mehrabad, M. Aghazadeh M. G. Maragheh, M. R. Ganjali, and P. Norouzi, *Mater. Lett.* **184**, 223 (2016).
- [4] H. Ebrahimzade, G. R. Khayati, and M. Schaffie, *Advanced Powder Technology*, **28**, 2779 (2017)
- [5] J. T. Sampanthar and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6668 (2002).
- [6] F. Hui, C. Wang, Y. Chen, J. Zhou, P. Maguire, and H. Zhang. *Mater. Sci. Medzg.* **25**, 335 (2019).
- [7] K. Hayashi, K. Yamada, and M. Shima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **57**, 01AF02 (2018).
- [8] S. Kuboon, and Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 2015 (2011)
- [9] F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **11**, 337(1956).
- [10] Y. Bitla, Y. Y. Chin, J. C. Lin, C. N. Van, R. Liu, Y. Zhu, H. J. Liu, Q. Zhan, H. J. Lin, C. T. Chen, Y. H. Chu, and Q. He, *Sci. Rep.* **5**, 15201 (2015).
- [11] 志賀正幸, *磁性入門-スピンから磁石まで*, 株式会社内田老鶴軒, 東京, (2007).
- [12] 一柳裕子 表面科学学会誌 **27**, 95 (2006).
- [13] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Rios, and F. J. Berry, *J. Solid State Chem.* **153**, 74 (2000).
- [14] J. S. McCloy, W. Jiang, W. Bennett, M. Engelhard, J. Lindemuth, N. Parmar, and G. J. Exarhos, *J. Phys. Chem. C* **119**, 22465 (2015).
- [15] S. R. Liu, D. H. Ji, J. Xu, Z. Z. Li, G. D. Tang, R. R. Bian, W. H. Qi, Z. F. Shang, and X. Y. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **581**, 616 (2013).
- [16] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- [17] R. D. Shannon, *Acta. Cryst.* **32**, 751 (1976).
- [18] S. G. Chou, P. E. Stutzman, S. Wang, E. J. Garboczi, W. F. Egelhoff, and D. F. Plusquellic, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16161 (2012).

## 第5章 総括

本論文では四つの研究目標があり、1:  $\alpha, \beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 前駆体から作製された(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の配向機構の解明、2: その機構がトポタクティク変態と判明したため、トポタクティク変態を利用した(001)- $\beta$ -Co<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体からの(111)-Co<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の作製、3:  $\beta$ -Co<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体を用いた  $X > 1$  の Co<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の作製とその磁気物性を解明、4: 金属元素 M (M=Al, Rh, In) ドープによる  $\alpha$ -Fe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> のモーリン温度の変化を利用した反強磁性共鳴の共鳴周波数の変調である。そのそれぞれについてまとめていく。

### 5.1 $\alpha, \beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 前駆体から作製された(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の配向機構の解明

均一沈殿法により合成した  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> (Co(OH)<sub>1.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> · 0.56H<sub>2</sub>O) を前駆体として用いて、Si 基板上に高い(111)配向を持つ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜を作製し、その配向機構を調べた。また、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> とほぼ同じ Co イオンの配列を(001)面に持つ  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の前駆体でも同様に配向機構を調べた。

XRD の結果から合成された前駆体試料が  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> と  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> であることが確認され、それらをスピンコーティングで Si 基板上に塗布した際、両前駆体が(001)配向することも確認した。また、Si 基板上に塗布した両前駆体をアニールした結果、(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜が形成していることも確認した。

電子顕微鏡を用いて、Si 基板上の両前駆体の状態を観察したところ、両前駆体の形が(001)面を非常に広くもつ板状晶であることが確認され、板状晶の形状的に(001)配向しやすいことが示された。

$\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を Si 基板に塗布した試料を 100~400°C でアニールし、その結晶構造を調べた結果から、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> が ~200°C で、まず(001)-CoO(OH)を形成し、時間をかけて(111)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を形成することが示された。このことから、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が(111)配向する理由は、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の(111)面が前駆体の三角形に配列した Co イオンの配列と類似するため、前駆体の焼鈍過程において Co イオンの配列を維持し、(111)面を持つ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化するトポタクティク変態であることが示された。

また、この機構が示されたため、この研究の発端となった共沈法で作製した Co-Fe(OH)沈殿から(111)-Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> を作製する研究の(111)配向機構がトを調べた。結果として、共沈法で作製した Co-Fe(OH)沈殿を 334 K で 2 日間保存することで、Co-Fe(OH)沈殿が  $\alpha$ -Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体になり、 $\alpha$ -Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> 前駆体(001)配向するため、トポタクティク変態を通して(111)-CFO が作製できることが分かった。

## 5.2 トポタクティク変態を利用した

### (001)- $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 前駆体からの(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ の作製

前章でトポタクティク変態を利用することで、(001)- $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  (M: 遷移金属)を(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  に変換できることが示された。その機構を利用し、均一沈殿法により合成した  $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  前駆体を(001)配向させることで、(111)- $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  (CMO)を作製した。

XRD の結果から合成された前駆体試料が  $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  であることが確認され、それらをスピンコーティングで Si 基板上に塗布した際、前駆体が(001)配向することも確認した。また、Si 基板上に塗布した両前駆体をアニールした結果、(111)-CMO が形成していることも確認した。

また、この CMO の(111)面に関する  $LF$  は、前駆体の  $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  の(001)面に関する  $LF$  に大きく依存しており、配向の向上には前駆体の配向性が非常に重要であることが示された。

## 5.3 $\beta$ - $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$ 前駆体を用いた

### $X > 1$ の $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の作製とその磁気物性を解明

均一沈殿法により合成した  $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  を前駆体として用いて、 $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (CNO)を  $0 \leq X \leq 1.28$  の範囲で作製し、その磁気物性について調べた。

XRD を用いた結晶構造解析の結果から、合成された CNO の格子定数は  $X \leq 1.28$  の範囲では、ヴェガード則に従って変化していることが示され、このことから、合成された CNO は  $1.28 < X$  の範囲でうまく合成出来ていることが確認された。また、 $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  から合成した CNO の格子定数が他の前駆体から合成した CNO より大きいことが分かり、このことから[B]サイトに Low Spin 状態の  $[\text{Ni}^{3+}_{LS}]$  が多く存在することが示された。

SQUID を用いた磁気測定の結果から、CNO の飽和磁化  $M_S$  は、 $X < 0.74$  の範囲では組成  $X$  の増加に伴い増加し、 $X = 0.74$  の時、 $M_S = 0.97 \mu_B$  と最大となった。 $0.74 < X$  の範囲では組成  $X$  の増加と共に減少した。このことから、 $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_2$  から合成した CNO の磁化が最大になる組成は、多くの先行研究が存在する  $X = 1.0$  ではないことを示せた。

CNO の磁気転移温度  $T_N$  に関しては、 $X = 0$  から  $X = 0.23$  で一度下降し、 $X =$

0.74 までは大幅に  $T_N$  が増加し、 $0.74 < X$  では緩やかに  $T_N$  が上昇した。そして、 $X = 1.28$  の時その磁気転移温度  $T_N$  は  $T_N = 290$  K と常温で磁性を示すことが分かった。

そして、飽和磁化  $M_S$  の変化と XRD の結果から、 $\text{Co}_{1-Y}\text{Ni}_Y(\text{OH})_2$  から合成した CNO 内部のカチオン分布が見積もられ、その見積もりから計算される飽和磁化  $M_{S\text{-Fit}}$  の値が実測値とよく一致しているため、本研究で見積もられた CNO 内部のカチオン分布は十分正しいと考えられる。

## 5.4 金属元素 M (M=Al, Rh, In) ドープによる $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$ の

### モーリン温度の変化を利用した反強磁性共鳴の共鳴周波数の変調

固相法により、金属元素 M (M=Al, Rh, In) をドープした  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレットを作製し、そのモーリン温度  $T_M$  と反強磁性共鳴 (AFMR) の共鳴周波数  $\omega_r$  の組成依存性について調べた。

XRD の結果から、合成された全ての  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレットにおいてコランダム (Corundum) のピークのみが確認された。また XRD から計算された各試料の格子体積は、ドーパントの各イオン半径に依存した格子体積の変化をしており、作製された  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレット単相で、組成分布に偏りのない試料であることが確認された。

SQUID を用いた  $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレットの帯磁率の温度依存性の結果から、各ペレット試料のモーリン温度  $T_M$  を決定した。結果として、ドープを行っていない純粋な  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモーリン温度が  $T_M = 255$  K だった。

ドーパントが Al の場合、 $X = 0.1$  の時、モーリン温度が  $T_M = 201$  K まで下がることが分かり、 $X = 0.2$  の時、モーリン温度が観測されなかった。ドーパント元素が Rh の場合、ドーパント組成が最大の  $X = 0.03$  の時、モーリン温度が  $T_M = 314$  K まで上がることが分かった。ドープする元素が In の場合、 $X = 0.034$  の時、モーリン温度が  $T_M = 179$  K まで下がることが分かり、 $X = 0.071$  の時、モーリン温度が観測されなかった。

以上のことから、ドーパントが Al と In の場合、モーリン温度が下がることが確認され、ドーパントが Rh の場合、モーリン温度が上がることを確認され、金属元素をドープすることでモーリン温度を制御することに成功した。

AFMR 測定装置を用いて、 $\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$  ペレットと  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単結晶の共鳴周波数  $\omega_r$  の温度依存性を測定した。結果として、多結晶の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ペレットにおいて 350 K 以下では、明瞭な AFMR が観測されなかったのに対して、単結晶の  $\alpha\text{-}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  の場合は 350 K 以下の温度でも明瞭な AFMR が観測され、モーリン温付近で AFMR の共鳴周波数が折り返すことが分かった。

ドーパント元素が Al の場合、全体的に周波数の増加が見られ、 $X = 0.2$  の時、450 K おいて AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r = \sim 390$  GHz だった。ドーパント元素が Rh の場合、全体的に周波数の減少が見られ、 $X = 0.03$  の時、450 K おいて AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r = \sim 330$  GHz だった。また、全ての試料において 330 K 以下では明瞭な AFMR が観測されなかった。ドーピングする元素が In の場合、体的に周波数の増加が見られ、 $X = 0.071$  の時、450 K おいて AFMR の共鳴周波数  $\omega_r$  は  $\omega_r = \sim 420$  GHz だった。

以上のことから、ドーパントが Al と In の場合、共鳴周波数が増加することが確認され、ドーパントが Rh の場合、共鳴周波数が減少することが確認され、金属元素をドーピングすることで共鳴周波数を制御することに成功した。

最後に、モーリン温度と AFMR の共鳴周波数の相関については、ドーパントが Al と In の場合、モーリン温度は下降し、共鳴周波数は増加した。その一方で、ドーパントが Rh の場合、モーリン温度は上昇し、共鳴周波数が減少した。この理由はモーリン温付近で AFMR の共鳴周波数が折り返すため、モーリン温度が低下するほど、室温付近では共鳴周波数がより高い値を示し、モーリン温度がするほど、室温付近では共鳴周波数がより低い値を示すためと考えらる。



## 発表論文

タイトル Compositional Dependence of Magnetic Anisotropy in Chemically Synthesized  $\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 2$ )

掲載誌 Japanese Journal of Applied Physics, **57**, 01AF02 1-5 (2018).

著者 ○K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima

タイトル Tailoring THz Antiferromagnetic Resonance of NiO by Cation Substitution

掲載誌 Physical Review Materials (In press).

著者 T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, T. Ono

タイトル Enhanced Antiferromagnetic Resonance Linewidth in NiO/Pt and NiO/Pd

掲載誌 Physical Review B **101**, 060402 1-6 (2020)

著者 T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, Y. Tserkovnyak T. Ono

タイトル Intrinsic and Extrinsic Antiferromagnetic Damping in NiO

掲載誌 Physical Review Materials **3**, 051402 1-5 (2019)

著者 T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, T. Ono

## 第6章 謝辞

本研究を遂行するに当たって、多くの方々に助言、協力をいただいたため、末文ではありますが感謝の辞を述べさせていただきます。

まず、指導教員である嶋睦宏教授には心から感謝いたします。私が5年前に研究室配属をされて以降、研究の方針や後輩の指導に対する考え方が一致せず、嶋教授とはぶつかることが非常に多く、私は嶋研の中でも一番怒られた学生だったと思います。

それでも、この博士論文の予備審査の際に、私が博士論文の草案と草稿を間違えて提出し、審査を継続するには5日間で博士論文の草稿を仕上げなければならなくなり、予備審査の申請を辞退しようとした際に、嶋教授から「あきらめるな。今できる事はとにかく草稿を書くことだ。」と叱咤激励を受けました。あの激励がなければ、あの時踏ん張れず、今こうして謝辞を書いていることができなかったと思います。

それ以外にも、研究論文の英語の添削や奨学金の推薦状の作成など、いつも悪態をついていた私のために多くのご支援をいただいたこと、心より感謝しています。本当にありがとうございました。

同研究室の山田啓介助教に深く感謝を申し上げます。山田助教からは、山田助教が4年前に同研究室に赴任してきて以来、ずっと研究者としての姿勢と考え方を学びました。私の研究者としての基礎は、全て山田助教から授かったものです。また、山田助教には気さくに話しかけていただき、この研究室での時間が非常に楽しいものになりました。研究面、生活面において多大なご支援をいただいたこと、深くお礼を申し上げます。本当にありがとうございました。

反強磁性共鳴の研究において、ペレット試料の作製装置を貸していただき、非常に多くの助言を下さった岐阜大学の矢野豊教授、反強磁性共鳴の測定と結果の考察、議論をしていただいた京都大学の森山貴広准教授、小野輝男教授に深く感謝いたします。

私の副指導教員であり、昨年の夏にNIMSでインターンシップをする際に、窓口になっていただくなど尽力をして下さった、岐阜大学の伴隆幸教授に深く感謝いたします。

SEM や TG などといった数々の実験装置の使用及び御指導にご協力いただいた機器分析センターの皆様、SQUID 装置の使用及び御指導にご協力いただいた分子科学研究所の皆様に深く感謝いたします。

同研究室で共に学び、議論し、談笑しあった嶋研究室の先輩、同期、後輩の皆様感謝いたします。

私は博士課程のD1 から D2 終了までのあいだ、一般財団法人テレコム先端技

術支援センターの SCAT 研究奨励金の支援を受けており、この奨励金のお陰で金銭面での不安がなくなり、研究に専念することが出来ました。心より感謝いたします。

最後に、8 年半という長い学生生活を支えてくれた両親に心より感謝しています。本当にありがとうございました。