

スピネル型酸化物 CoAl_2O_4 の Zn 添加による結晶構造変化と分光学的特徴Crystallographic and Spectroscopic Anomalies in Zn Doped CoAl_2O_4 Spinel Oxides○中根 茂行¹、石井 聡²、中山 美奈子¹、田口 実³、知京 豊裕¹、名嘉 節¹

(1. 物質・材料研究機構、2. 東京電機大学、3. 中央大学)

○Takayuki Nakane¹, Satoshi Ishii², Minako Nakayama¹, Minori Taguchi³Toyohiro Chikyow¹ and Takashi Naka¹,

(1.National Institute for Materials Science, 2.Tokyo Denki Univ., 3.Chuo Univ.)

E-mail: NAKANE.Takayuki@nims.go.jp

CoAl_2O_4 は典型的なスピネル型酸化物であり、4 配位の A サイトに位置する Co^{2+} の $d-d$ 遷移によって鮮やかな青色を呈する。この特徴は、古くから陶磁器などの青色顔料として利用されてきた。近年は、青色顔料だけでなく不均一触媒などへの応用も注目されており、更には Co^{2+} イオンの磁気フラストレーションに着目した磁性研究も関心を集めている。 CoAl_2O_4 がこうした特徴的な物性を発現させるには、基本的に Co^{2+} が A サイトに、 Al^{3+} が B サイト(6 配位)に存在することが前提となる。しかし実際には、両サイト間での置換現象が起こっており、 CoAl_2O_4 の研究では、サイト置換の制御が重要な鍵を握る。我々は、サイト置換が抑制される系として、 Co^{2+} を Zn^{2+} で置換した $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 系に着目し、結晶構造変化と磁気特性や光学特性の関係を調べた結果、いくつかの興味深い特徴を見出した。本発表では、このうちの分光学的な特徴について報告する。

$(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ のラマンスペクトルを調べたところ、Co-O 結合の bending mode に起因するピークが見られる 200cm^{-1} 近傍に、特徴的な Sideband Peak を観測した(Fig.1)。この Sideband Peak は、Zn 添加に関係すると思われるが、Zn 量変化に対して 200cm^{-1} 付近のメインピークが、ピークシフトするのに対し、Sideband Peak の位置には変化が見られない。

一方、 3500cm^{-1} 付近のラマン分光測定では、蛍光現象と思われる強いスペクトルを観測した(Fig.2)。このスペクトルは Co^{2+} の $d-d$ 遷移に相当するエネルギー($\approx 1.9\text{eV}$)であることから、 Co^{2+} 由来と推測されるが、興味深いことに、その強度はむしろ、Zn 添加量の増加とともに増大し、 ZnAl_2O_4 になると、全く異なるスペクトル形状となる。また、この蛍光現象は、レーザー光励起でないと観測されないほど微弱であり、主相に起因するものではないと考えられる。この観点で、TEM

観察を行ったところ、Zn 量の多い $(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})\text{Al}_2\text{O}_4$ の中に、長周期構造を有する相を発見した(Fig.3)。超格子相と蛍光現象の相関は、現時点では明らかではないが、上述した $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ の分光学的特徴には、B サイトに存在する Co^{2+} が深く関係していると考えている。

これらの物性は、希土類元素を含まない遷移金属酸化物の蛍光特性として興味深い。

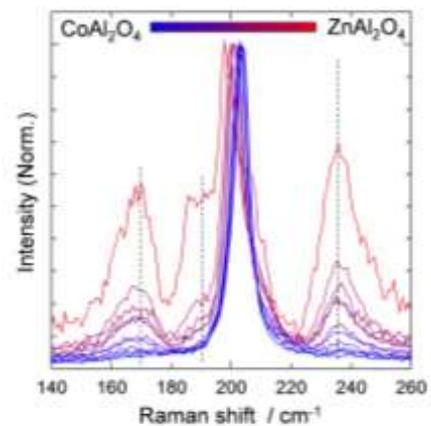


Fig.1 Raman spectra of $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ series. Color change from blue to red corresponds the increasing of Zn amount.

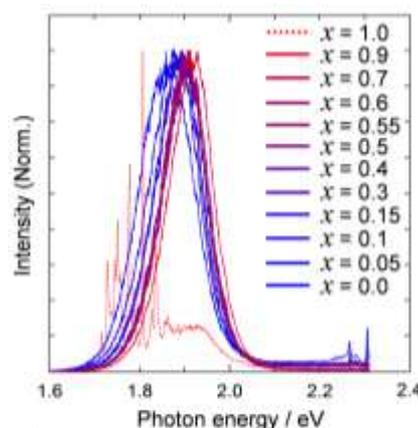


Fig.2 Photo luminescence in $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$.

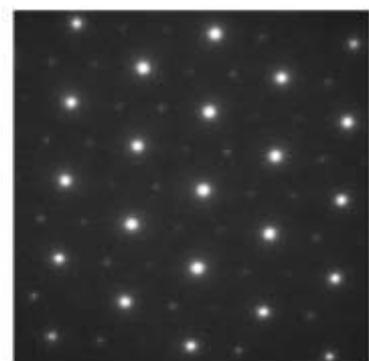


Fig.3 Super spot observed in the particles of $(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})\text{Al}_2\text{O}_4$.