

高エントロピー型クロムスピネル( $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$ の合成Synthesis of high-entropy-type chromite spinel ( $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$ .○大塚啓量<sup>1</sup>, 山口真悟<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>\*H. Otsuka<sup>1</sup>, S. Yamaguti<sup>2</sup>, T. Watanabe<sup>3</sup>.

Abstract: Chromite spinels  $A\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) are considered to be typical geometrically-frustrated magnets where the frustration arises on the Cr pyrochlore sublattice. We synthesized polycrystals of high-entropy-type Chromite spinel ( $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  and evaluated the magnetic properties to study effects of bond frustration arising from the extremely inhomogeneous spinel  $A$  sites.

## 1. はじめに

近年、磁性物理学の分野において、幾何学的フラストレート磁性体の研究が盛んに行われている。幾何学的フラストレーションとは、磁性原子のスピンの間に強い反強磁性相互作用が働くにもかかわらず、格子が持つ幾何学的な制約により、低温まで磁気秩序が形成されない状況を指す。幾何学的フラストレート磁性体は強いスピン揺らぎが生じるため、新奇かつ多彩な物性を示すことが知られている。

スピネル酸化物  $AB_2O_4$  は、立方晶の結晶構造（空間群  $Fd-3m$ ）を有し、 $B$  サイトが頂点共有の正四面体から構成されるパイロクロア構造を形成していることにより、強い幾何学的フラストレーションを生じる構造となっている。クロムスピネル酸化物  $A\text{Cr}_2\text{O}_4$  は、パイロクロア格子を形成する  $\text{Cr}$  サイト間に反強磁性相互作用が働くことから、典型的な幾何学的フラストレート磁性体であると考えられている (Figure1)。  $A\text{Cr}_2\text{O}_4$  は、 $A$  サイトを  $\text{Zn}, \text{Cd}$  などの非磁性イオンが占有する場合は低温の  $T_N \sim 10 \text{ K}$  で反強磁性転移を示す[1]。一方、 $A$  サイトを  $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  などの磁性イオンが占有する  $A\text{Cr}_2\text{O}_4$  は、 $\text{Cr}-\text{Cr}$  間の相互作用に加えて  $A-A$  間、 $A-\text{Cr}$  間の相互作用が加味されるために、 $T_c \sim 50 \sim 150 \text{ K}$  で強磁性転移（フェリ磁性転移）を示す[2,3]。

我々は、 $A\text{Cr}_2\text{O}_4$  の  $A$  サイトを 5 種の元素が占有する高エントロピー型酸化物( $5-A$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  の合成と物性研究を行っている。 ( $5-A$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  では、 $A$  サイトの高エントロピー化（不規則化）に伴い、複数種の磁気相関の競合（ボンドフラストレーション）が生じて新奇物性が発現することが期待される[4]。

本研究では、( $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  を研究対象として、様々な焼成条件で多結晶作製を行い、物性評価をしたので報告する。

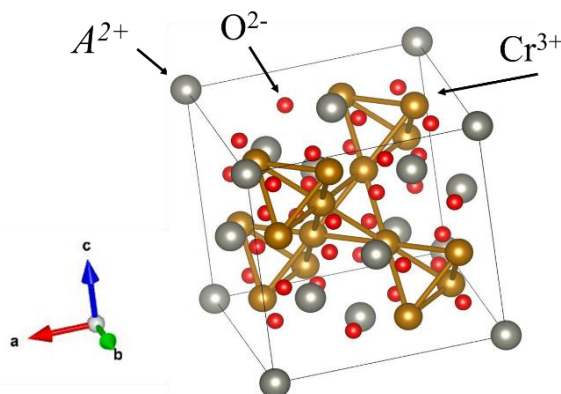


Figure 1. Crystal structure of chrome spinel  $A\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

## 2. 実験方法

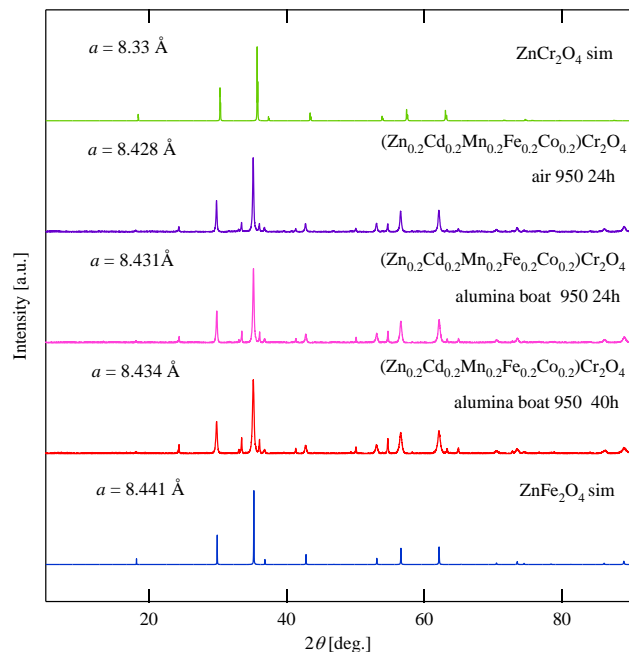
( $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶試料は、原料として  $\text{ZnO}$  粉末(99.9%),  $\text{CdO}$  粉末(99.9%),  $\text{FeO}$  粉末(99.9%),  $\text{CoO}$  粉末(99.9%),  $\text{MnO}$  粉末(99.9%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末(99.9%)を使用して空気中での固相反応法によって作製した。原料粉末をそれぞれ秤量してから混合し、4t で 20 分間圧粉した後に  $950^\circ\text{C}$  で焼成を行った。今回は、異なる焼成時間（24 時間, 40 時間）と雰囲気（アルミナボート上での大気開放焼成, 石英管内での大気封管）で焼成を行い、最適な焼成条件を探った。

作製した試料は、粉末 X 線回折(XRD)測定による結晶構造の評価、および磁化率の温度依存性測定を行った。

### 3. 実験結果

#### 3-1. 粉末 XRD 測定

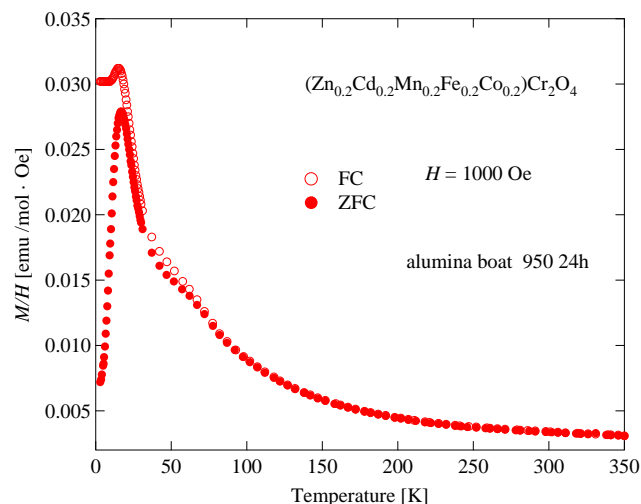
Figure 2 に  $(\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶試料における粉末 XRD 測定の結果を示す. いずれの焼成条件で作製した試料においても, 主相としてスピネル構造が得られた.



**Figure 2 .** Powder XRD patterns of polycrystalline  $(\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

#### 3-2. 磁化率測定

Figure 3 に,  $950^\circ\text{C} \cdot 24$  時間の大気開放焼成で作製した  $(\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶における磁場中冷却(FC)とゼロ磁場冷却(ZFC)での磁化率の温度依存性を示す.  $T \sim 18\text{ K}$  以下で FC と ZFC に履歴が生じるスピングラス的な挙動がみられた.



**Figure 3 .** Magnetic susceptibility of polycrystalline  $(\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$  with  $H=1000\text{ Oe}$  as a function of temperature.

#### 4. まとめ

$(\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$  について, 様々な焼成条件で多結晶作製を行い, 物性評価を行った. 粉末 XRD 測定により, 作製した試料がスピネル構造を主相とするものであることを確認した. また, 磁化測定により, 作製した試料が  $T \sim 18\text{ K}$  以下でスピングラス挙動を示すことを確認した.

#### 5. 参考文献

- [1] H. Ueda *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 256 (2005).
- [2] K. Ohgushi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 034713 (2008).
- [3] K. Tomiyasu *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 214434 (2004).
- [4] 高山一: 日本物理学会誌 **41**, 244(1986).