

中エントロピー型スピネル $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ の合成 Synthesis of Medium-Entropy-Type Spinel $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$

○渡辺竜也¹, 村下正樹², 渡辺忠孝³* T. Watanabe¹, M. Murashita², T. Watanabe³

Abstract: Spinel oxides ZnB_2O_4 ($B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) are considered to be typical geometrically-frustrated magnets where the frustration arises on the B -site pyrochlore sublattice. We synthesized polycrystals of medium-entropy-spinel $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ and evaluated the magnetic properties to study effects of bond frustration arising from the extremely inhomogeneous spinel B -site.

1. はじめに

近年、磁性物理学の分野では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ト磁性体とは、磁性原子のスピン間に強い反強磁性相互作用が働くにも関わらず、結晶構造による幾何学的な制約を受けるため、低温でも磁気秩序が形成されない磁性体である。その磁気的な不安定性から新奇かつ多様な振る舞いを示すことが知られている。その中でも、スピネル酸化物 AB_2O_4 は、 A, B の構成元素の組み合わせ次第で様々な物質を作製できるため盛んに研究が行われている。スピネル酸化物の B サイトは頂点共有をした四面体によって構成されるパイロクロア格子を形成しており、この格子は非常に強い幾何学的フラストレーションを生じる構造として知られている(Figure 1)。

スピネル酸化物 ZnB_2O_4 ($B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) は、スピネル A サイトを非磁性 Zn^{2+} が占有し、パイロクロア格子を形成するスピネル B サイトを磁性イオンが占有するため、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。 ZnB_2O_4 は、 B サイト占有する磁性元素に依存して四者四様の新奇な基底状態を持つ [1-5]。例えば、クロムスピネル ZnCr_2O_4 は、軌道自由度をもたない(スピン自由度のみをもつ) Cr^{3+} が磁性を担い、格子歪を伴った反強磁性転移を示すことで幾何学的フラストレーションを解消するが [1]、バナジウムスピネル ZnV_2O_4 は、軌道自由度を持つ V^{3+} が磁性を担い、軌道縮退を解く構造相転移(軌道整列)により結晶の対称性が低下することで逐次的に幾何学的フラストレーションを解消する(反強磁性転移を示す) [2]。

我々は ZnB_2O_4 の B サイトを4種の磁性元素が占有

する中エントロピー型スピネル酸化物 $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ の合成と物性研究を行っている。 $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ では、 B 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。 $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ の多結晶作製を行い、粉末 X 線回折(XRD)測定により結晶構造の評価を行ったのでその結果を報告する。

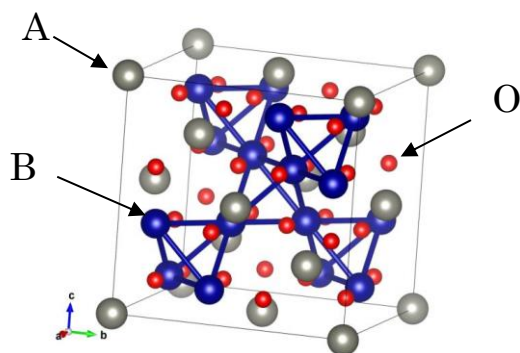


Figure 1. Crystal structure of cubic spinel AB_2O_4 .

2. 実験方法

$\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ 多結晶は固相反応法により作製した。原料には、 ZnO 粉末(99.9%)、 V_2O_3 粉末(99.9%)、 Cr_2O_3 粉末(99.99%)、 Mn_2O_3 粉末(99.99%)、 Fe_2O_3 粉末(99.99%)を使用した。原料を化学量論比に従い秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合、その後4tで20分間圧粉してペレット状に固め、大気開放 (air)、大気封管(atm)もしくは真空封管(vac)の雰囲気中で焼成を行った。作製した試料は砕いて粉末状にした後、粉末 X 線回折(XRD)測定により結晶構造の評価を行った。

3. 実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

Figure 2 に $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ 多結晶試料における粉末 XRD 測定の結果を示す。全ての試料において、不純物ピークが見られるものの主相としてスピネル構造を得られていることがわかった。

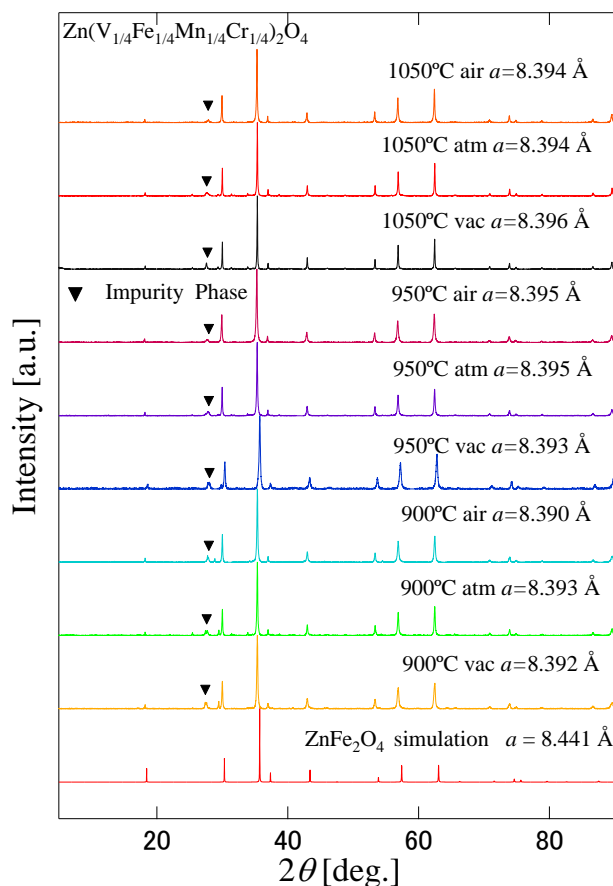


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$.

当日の発表では、 $\text{Zn}(\text{V}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4})_2\text{O}_4$ の多結晶作製と物性評価についてより詳細に報告する予定である。

5. 参考文献

- [1] H. Ueda *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 256 (2005).
- [2] S.-H. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 156407 (2004).
- [3] K. Kamazawa *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 024412 (2003).
- [4] Menaka *et al.*, Bull. Mater. Sci **32**, 235 (2009).
- [5] K. S. Irani *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 711 (1962).