

ハイエントロピー型バナジウムスピネル($n-A$)V₂O₄の合成 Synthesis of High-Entropy-Type Vanadate Spinel ($n-A$)V₂O₄

○伊藤駿¹, 遠藤将², 菅沼さくら子², 渡辺忠孝³
*S. Ito¹, M. Endo², S. Suganuma², T. Watanabe³

Abstract: Vanadate spinels AV_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Mn, Fe, Co}$) are geometrically-frustrated magnets in which V^{3+} ions with orbital degrees of freedom form corner-sharing tetrahedral lattice (pyrochlore lattice). We synthesize polycrystals of high-entropy-type vanadate spinels $(n-A)V_2O_4$ ($n \geq 3$) to explore novel frustrated magnets. We here present structural and magnetic properties of polycrystals of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})V_2O_4$, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})V_2O_4$ and $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})V_2O_4$.

1. はじめに

近年、物性物理学の分野では、フラストレート磁性体について活発に研究されている。幾何学的フラストレート磁性体と呼ばれる一連の磁性体は、その典型例である。幾何学的フラストレート磁性体は、磁性原子間に強い反強磁性相互作用が働くにも関わらず、結晶構造の幾何学的制約により低温まで磁気秩序化が起きない磁性体であり、磁気揺らぎにより新奇な物性を生むことが期待される。

スピネル酸化物は一般化学式 AB_2O_4 で表される立方晶 (空間群 $Fd-3m$) の物質群であり、 B サイトが頂点を共有した四面体からなるパイロクロア格子を形成する (Figure 1)。この格子は、強い幾何学的フラストレーションが生じる典型的な構造として知られている。スピネル酸化物 AB_2O_4 では、 O^{2-} が A サイトの周りに四面体配位、 B サイトの周りに八面体配位しており、 A (B) サイトを遷移元素が占有する場合、遷移元素の d 電子軌道準位 (球対称下では5重縮退) は O^{2-} がつくる結晶場によって2重縮退した e_g (e) 軌道準位と3重縮退した t_{2g} (t_2) 軌道準位に分裂する。

バナジウムスピネル酸化物 AV_2O_4 ($A = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Zn}$) は、スピネル B サイトが t_{2g} 軌道自由度を有する V^{3+} ($3d^2, S = 1$) で構成される物質であり、軌道整列 (磁気構造相転移) によりフラストレーションを解消する軌道縮退系フラストレート磁性体として活発に研究が行われてきた。 AV_2O_4 の磁気基底状態は、 A サイトを占有する (非) 磁性元素に依存する。非磁性 A サイトを有する AV_2O_4 が反強磁性転移を示すのに対して ($A = \text{Mg: } T_N = 42 \text{ K}$ [1], $\text{Zn: } T_N = 40 \text{ K}$ [2]), 磁性 A サイトを有する AV_2O_4 はフェリ磁性転移を示す ($A = \text{Mn: } T_C = 57 \text{ K}$ [3], $\text{Fe: } T_C = 105 \text{ K}$ [4], $\text{Co: } T_C \sim 150 \text{ K}$ [5])。

我々は、 AV_2O_4 の A サイトが3種類以上の (非) 磁性元素で構成されるハイエントロピー型バナジウムスピネル酸化物 $(n-A)V_2O_4$ ($n \geq 3$) の合成と物性評価を行っ

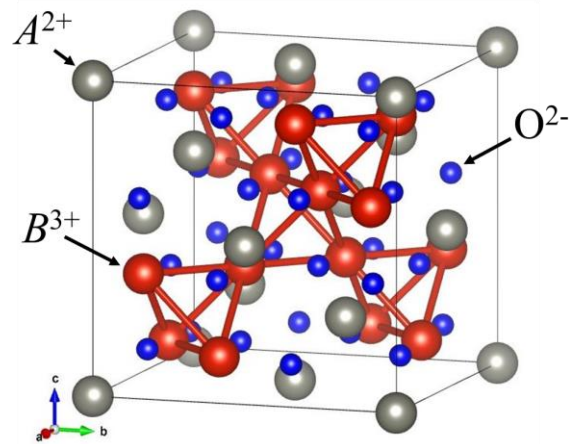


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4 .

ている。本研究は、 $(n-A)V_2O_4$ の A サイトで生じる多種の磁気相関の競合 (ボンドフラストレーション) が V サイトの幾何学的フラストレーションと競合/共存することで生じる新物性の探索を目指すものである。本稿では、研究の途中経過として $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})V_2O_4$, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})V_2O_4$, $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})V_2O_4$ の実験結果を報告する。

2. 実験方法

$(n-A)V_2O_4$ の多結晶は固相反応法で作製した。原料には MgO 粉末 (99.99%), MnO 粉末 (99.9%), FeO 粉末 (99.9%), CoO 粉末 (99.7%), ZnO 粉末 (99.9%), V_2O_5 粉末 (99.9%) を用いた。原料を化学量論比に従い秤量し、めのう乳鉢を用いて 30 分程度混合した。その後 40kN で 10 分間圧粉してペレット状に固め、真空に引いた石英管に封管して焼成した。

作製した多結晶試料については、粉末 XRD 測定により結晶構造を評価し、ゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) での磁化率の温度依存性の測定により磁気特性を評価した。

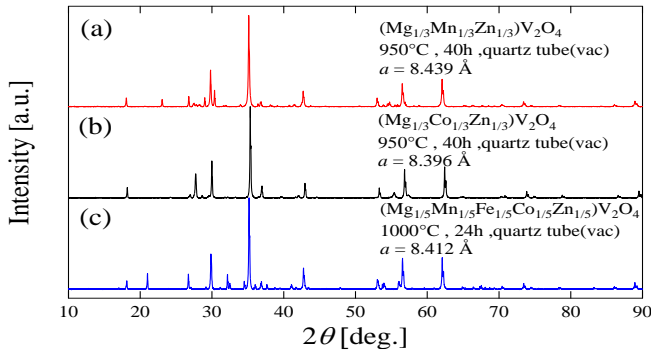


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ and $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$.

3. 実験結果

3.1. 粉末 XRD 測定

Figure 2 に $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ と $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ および $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$ の多結晶試料の粉末 XRD 測定の結果を示す。いずれの試料においても、主相としてスピネル構造が得られたことが確認されたが、バナジウム酸化物の不純物相が検出された。

3.2. 磁化率測定

Figure 3 に作製した多結晶の ZFC と FC での磁化率の温度依存性を示す。 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ は、 $T \sim 20$ K 以下で FC と ZFC に履歴が生じており、スピングラス挙動が生じている可能性がある。 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ は $T_C \sim 22$ K で、 $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$ は $T_C \sim 32$ K でフェリ磁性的な磁気転移を示し、 T_C よりも低温では FC と ZFC に履歴が生じた。この履歴はフェリ磁性転移に伴う磁区形成に由来するものと考えられる。

4. 結論

ハイエントロピー型バナジウムスピネル酸化物 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$ について、様々な焼成条件で多結晶合成を試み物性評価を行った。粉末 XRD 測定により、合成した試料の主相がスピネル構造であることを確認した。また、ZFC/FC 磁化率の温度依存性を測定した結果、 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ では $T \sim 20$ K 以下で ZFC/FC 磁化率の履歴が確認され、 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$ と $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$ ではそれぞれ $T_C \sim 22$ K と $T_C \sim 32$ K でフェリ磁性的な磁気転移を確認した。

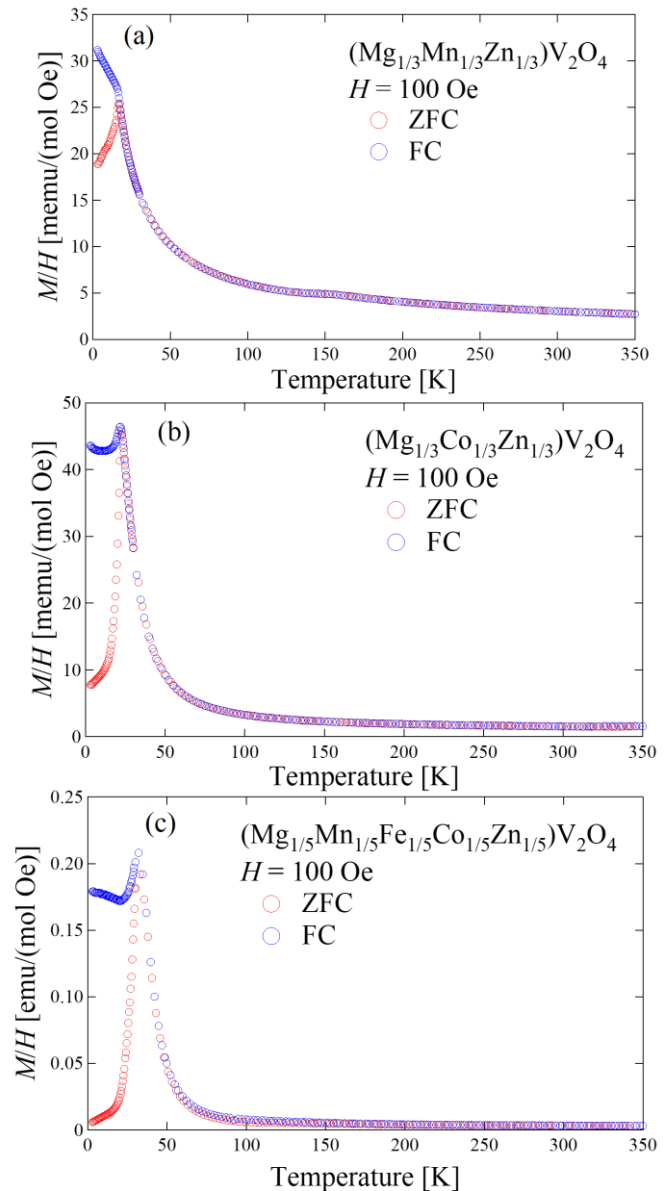


Figure 3. Temperature dependence of ZFC/FC magnetic susceptibilities in polycrystals of (a) $(\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$, (b) $(\text{Mg}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{V}_2\text{O}_4$, and (c) $(\text{Mg}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Zn}_{1/5})\text{V}_2\text{O}_4$.

現在、上記 3 物質のさらなる試料純良化を試みるとともに、これら以外の A サイトの元素の組合せの $(n\text{-A})\text{V}_2\text{O}_4$ のについても多結晶合成と物性評価を進めている。

5. 参考文献

- [1] S. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 156407(2004).
- [2] H. Mamiya *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 5289(1997).
- [3] K. Adachi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 197202(2005).
- [4] T. Katsufuji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053708(2008).
- [5] A. Kismarhardja *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 056602(2011).