

カミオカイト型酸化物  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁性における Fe サイト置換効果

岩瀬 健哉 (磁気物性学教室)

## 要旨

カミオカイト型酸化物  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は擬二次元構造を持つ反強磁性体で、60 K 付近で磁気転移を示すことが報告されている[1]。この物質は、Fe からなる磁性層と Mo からなる非磁性層が  $c$  軸方向に交互に積層した構造を持っている。Fe 層では、 $\text{Fe}^{2+}$  がハニカム型格子を形成している。また Mo 層では、 $\text{Mo}^{4+}$  がカゴメ格子状に並んでおり、3つの  $\text{Mo}^{4+}$  がトライマーを形成している。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は自発電気分極と磁気秩序が共存したマルチフェロイック材料としても注目されている。

これまでに、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と同じ構造を持つ  $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$  など) の磁気的性質が調べられている。例えば、Fe の一部を Zn で置換すると、Zn がハニカム型格子の特定のサイト(四面体サイト)を選択的に占有し、その結果、フェリ磁性が発現することが報告されている。しかし、 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の物性は作製条件によって変わることがあるため、この系に関しては未だ不明な点が多い。

$\text{MnFeMo}_3\text{O}_8$  はフェリ磁性的性質を示すことが報告されているが、その起源についてはよくわかっていない。我々は、その詳細を明らかにするために、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $x=1/6\sim 3/6$ ) の磁気特性について再検討をした。その結果、全ての組成において、44 K 付近で急激に磁化が立ち上がり、さらに低温領域では磁化が減少することがわかった。磁化が立ち上がる温度領域ではハニカム型格子内でフェリ磁性的に秩序した部分とキャント磁性的に秩序した部分が共存しており、磁化の減少はハニカム型格子間では反強磁性的に結合したためであると考えられる。また、過去の報告に比べ、より鋭い磁気転移が観測された。これは、Mn の四面体及び八面体サイト占有率の違いによるものと考えられる。交流磁化率測定では、42 K~46 K の温度範囲で、大きな周波数依存性が見られた。これは、この温度範囲ではハニカム型格子間の磁気的相互作用が弱く、磁気的な揺らぎが大きい状態であると考えられる。Fe サイトを他の金属元素(Mg や Co) で置換した試料においても同様の実験を行った。

以上の結果から、これまで報告されたカミオカイト型酸化物  $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  においても、作製条件を工夫し、M のサイト占有率を制御することで、新しいマルチフェロイック特性の発見が期待される。

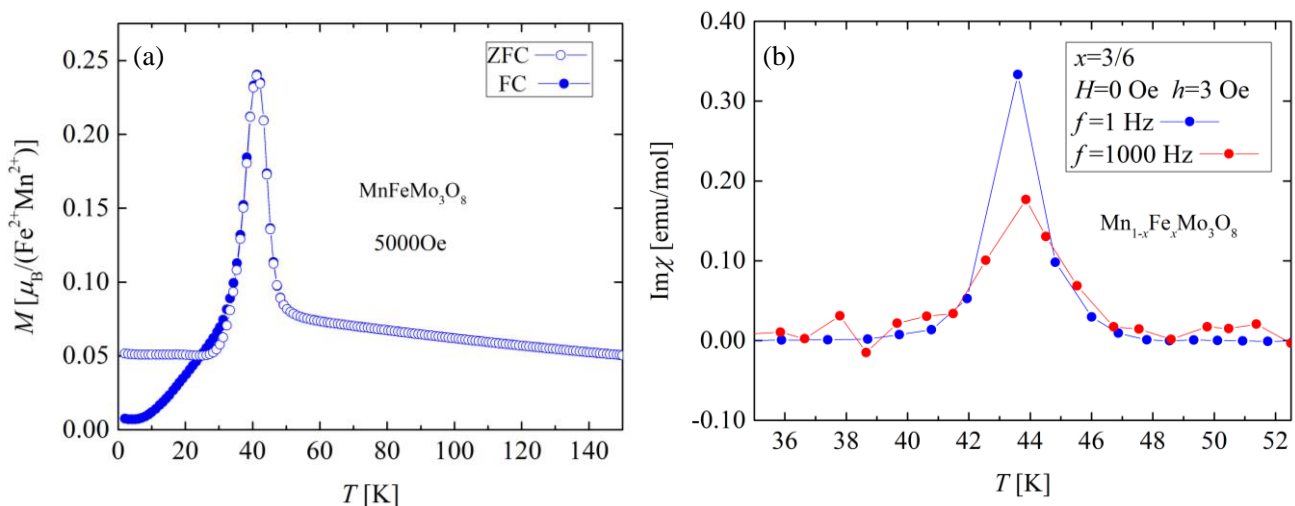


図 :  $\text{MnFeMo}_3\text{O}_8$  の磁化の温度依存性(a), 交流磁化率の温度依存性の虚数成分(b)

[1] S. P. McAlister and P. Strobel, J. Magn. Magn. Mater. **30**, 340-347 (1983).

化学置換が BaTbO<sub>3</sub> の磁気特性に与える効果

細内康博 磁気物性学教室

遷移金属が混合原子価状態を持つペロブスカイト型酸化物においては、超巨大磁気抵抗効果 (Mn酸化物) や高温超伝導 (Cu 酸化物) などの興味深い物性が報告されている。一方、希土類元素が混合原子価を持つペロブスカイト型酸化物の物性についての報告例はほとんどない。最近、我々の研究室は、ペロブスカイト型希土類酸化物 BaTbO<sub>3</sub> に着目し、Ba<sup>2+</sup>の一部を La<sup>3+</sup>で化学置換した Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> が  $x$  の増加に伴い、低温の磁化が増大し、フェリ磁性的振る舞いを示すことを報告している[1]。Tb<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup>の混合原子価状態がこのフェリ磁性的挙動において重要な役割を果たしている。本研究では Ba<sup>2+</sup>を La<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>で化学置換した Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> (A = La, Bi) と Tb を Bi<sup>5+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>で化学置換した BaTb<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (B = Bi, Nb, Ta) を作製し、Tb<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup>の混合原子価状態が磁気特性に与える影響を調べた。

図 1 より、Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> (1100°C Ar 焼成) は Tb<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup>の混合原子価を持つにもかかわらず、 $x = 0.2$  の磁化は Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> の  $x = 0.2$  の磁化よりも小さく、フェリ磁性的振る舞いは明瞭には見られない。これは Bi<sup>5+</sup>が B サイトに入ることによる結晶構造の乱れが原因であると考えられる。酸素が欠損した Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> (1100°C Ar 焼成) の磁化は、欠損していない Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>TbO<sub>3</sub> (1100°C Ar 焼成 → 500°C air 焼成) の磁化よりも大きくなる。これは、酸素欠損によって Tb<sup>4+</sup>が還元され、Tb<sup>3+</sup>の割合が増えているためであると考えられる。

BaTb<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (B = Bi, Nb, Ta) の  $x = 0.2$  に関しては、B = Bi, Nb においてはほぼ単相の試料が得られたが、B = Ta では Tb/Ta が規則配列した相としない相の二相が存在することがわかった。図 2 より、磁気転移は B = Bi では 17 K に、B = Nb では 30 K に見られ、30 K 以下の磁化は B = Bi よりも B = Nb の方が大きくなっている。磁気的振る舞いの違いの原因は、Bi<sup>5+</sup>と Nb<sup>5+</sup>のイオン半径の違いによるものと考えられる。

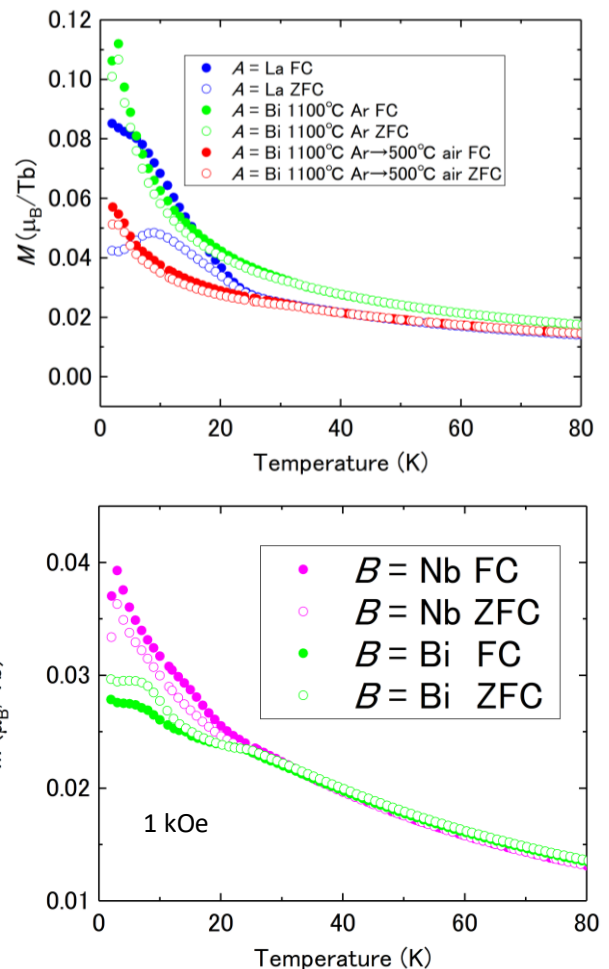


図 2 BaTb<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (B = Bi, Nb) の磁化の温度依存性

[1] D. Akahoshi, Y. Hosouchi, et. al. J. Solid State Chem. **303**, 122452 (2021).