

C-8

スピン・軌道自由度結合系スピネル $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ の幾何学的フラストレーション効果Geometrical frustration effects in the spin-orbit-coupled spinel $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ ○安方遼太郎¹, 松田崇弘², 渡辺忠孝³, 原茂生⁴, 池田伸一⁵, 富安啓輔⁶Ryotaro Agata¹, Takahiro Matsuda², Tadataka Watanabe³, Sigeo Hara⁴, Shin-ichi Ikeda⁵, and Keisuke Tomiyasu⁶

Abstract: We studied geometrical frustration effects in Ge-based spinel oxides $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$. We succeeded in synthesizing almost single-phase polycrystals of the spinel oxides $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$. And we discovered hysteretic behavior of magnetic susceptibilities in $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ with $0.1 \leq x \leq 1.0$ suggesting the evolution of spin-glass-like state by Fe doping. We discuss the possible spin-glass-like state is induced by the geometrical frustration.

1. 初めに

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と呼ばれる物質群が注目を集め活発に研究が行なわれている。幾何学的フラストレーションとは、磁性体において磁性イオン間に強い磁気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磁気相転移が出来ない状況を指す。最も簡単な例は、三角格子上に配置したスピン間に反強磁性相互作用が働く場合で、この場合は一つ目のスピンを **up**, 二つ目を **down** と反強磁性的に配置した時、三つ目のスピンの配列が **up/down** どちらの向きでも反強磁性秩序を形成することが出来ない、いわば「あちらが立てばこちらが立たず」の状況に陥る。このような幾何学的フラストレート磁性体では、非常に強いスピン揺らぎが生じる為新奇かつ多彩な量子現象と基底状態が創出する。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、このような幾何学的フラストレート磁性体の中でも特に注目を集めている物質群である。我々は、最近 Ge 含有スピネル酸化物 GeCo_2O_4 に注目し、幾何学的フラストレーション効果の研究を行っている。この物質は、A サイトを非磁性 Ge^{4+} が占め、特にフラストレーション効果が強いとされる B サイトを磁性 Co^{2+} が占める結晶構造を有している(Figure 1)。 GeCo_2O_4 は $T_N = 21.0 \text{ K}$ で反強磁性転移を示すが、一方でワイス温度は正($\theta_W = +81.0 \text{ K}$)で強磁性相関が支配的であることを示唆しており、フラストレーションにより強磁性転移出来ない状況が生じていると考えられる [1-4]。これまでに我々が行なった研究では、軌道自由度が絡んだ新奇なフラストレーション効果を示唆する研究成果を得ている[5-7]。今回我々は、 GeCo_2O_4 について元素置換による新奇なフラストレーション効果の探索を目的として、B サイトを Fe^{2+} で置換した $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ の多結晶試料を作成し物性評価を行なったので報告する。

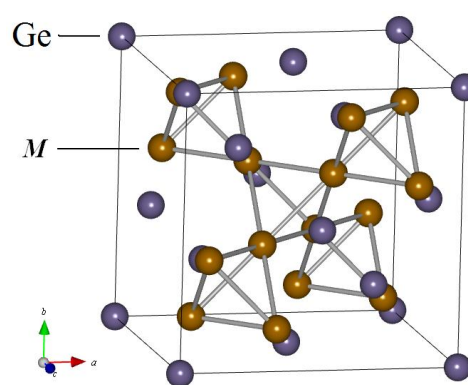


Figure 1. Spinel-type crystal structure of GeM_2O_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)

1: 日大理工・学部・物理 2:日大理工・院(前)・物理 3: 日大理工・教員・物理 4:中央大学理工 教員 5:AIST 研究員 6:東北大学院理 教員

2. 実験方法

$\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ 多結晶は固相反応法により作製した。原料には GeO_2 粉末(99.99%), CoO 粉末(99.9%), FeO 粉末(99.9%)を用いた。それぞれの粉末を化学量論比で秤量しペレット状に固め、真空中で二段階焼成を行った。第一段階の焼成は 800°C で 40 時間、第二段階の焼成は 950°C で 24 時間の条件で行った。作製した試料は、粉末 X 線回折(XRD)測定で結晶構造評価を行い、SQUID を用いて磁化率の温度依存性を測定した。

3. 実験結果

Figure 2 に作製した $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ 多結晶の粉末 XRD パターンを示す。この結果より、全ての組成比 ($0 \leq x \leq 1$) でほぼ単相のスピネル構造を得られていることが分かる。また作製した試料は、全ての組成比 ($0 \leq x \leq 1$) でベガード則に従っていることを確認した。Figure 3 に磁場冷却(FC: Field Cooling)とゼロ磁場冷却(ZFC: Zero Field Cooling)での磁化率の温度依存性を示す。スピネル B サイトに Fe を添加した $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ 多結晶 ($0 \leq x \leq 1$) では、FC と ZFC の磁化率に履歴がみられる。これはスピングラス的な状態が実現していることを示唆するものである。当日の発表では、このスピングラス的な振る舞いが幾何学的フラストレーション由来であるか否かを実験結果をもとに議論する。

4. 参考文献

- [1] J. Hubsch and G. Gavoille, *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 17 (1987).
- [2] S. Diaz *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 092404 (2006).
- [3] T. Hoshi *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e448 (2007).
- [4] S. Diaz *et al.*, *Physica B* **346**, 146 (2004).
- [5] T. Watanabe, *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 094420 (2008).
- [6] T. Watanabe, *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 020409(R) (2011).
- [7] K. Tomiyasu *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 054405 (2011).

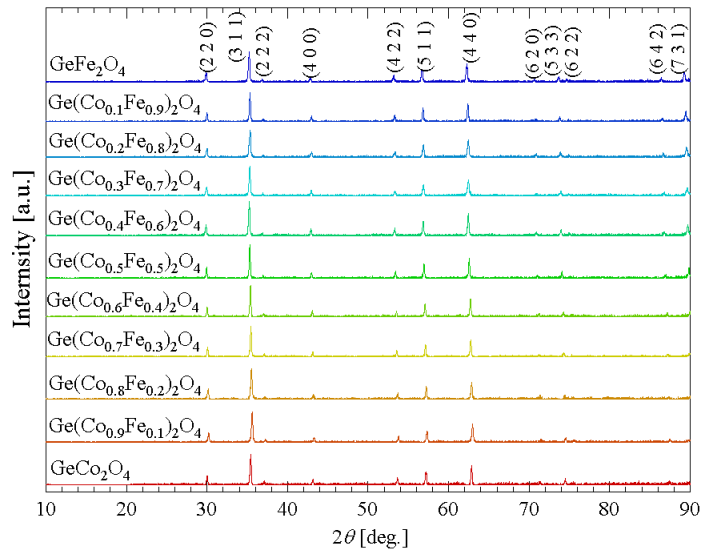


Figure 2. Powder XRD patterns of $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0\sim 1$)

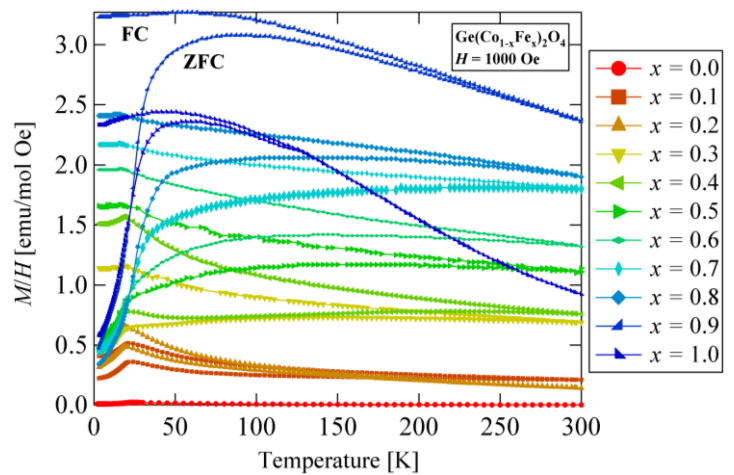


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility in $\text{Ge}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0\sim 1$)