

O-1

スピン・軌道自由度結合系スピネル GeCo_2O_4 における Ge サイトの Sn 置換効果Sn substitution effects in the spin-orbit-coupled spinel GeCo_2O_4 ○石川卓¹, 安方遼太郎², 鈴木春樹², 前田穂³, 高瀬浩一³, 高野良紀³, 渡辺忠孝³T. Ishikawa¹, R. Agata², H. Suzuki², M. Maeda³, K. Takase³, Y. Takano³, T. Watanabe³

Abstract: Spinel cobaltite GeCo_2O_4 is a geometrically frustrated magnet with the strong spin-orbit coupling. One of novel phenomena in this compound is the sensitivity of the antiferromagnetic transition temperature to the hydrostatic pressure. We synthesized $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ poly crystal and investigated the magnetic properties to study the negative chemical pressure effects on the magnetism of GeCo_2O_4 .

1. はじめに

近年の磁性物理学の分野では幾何学的フラストレーションが誘起する新奇かつ多彩な基底状態と量子現象の研究が盛んに行なわれている。中でもスピネル酸化物 AB_2O_4 は、最も盛んに研究が進められている物質群である。スピネル化合物は B サイトが頂点共有の四面体が構成されるパイロクロア格子を形成するが、このパイロクロア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。

我々は、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なっている。この物質は、正スピネル型の結晶構造を有し、 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パイロクロア構造の B サイトを磁性 Co^{2+} が占める結晶構造を有している(Fig.1)。 GeCo_2O_4 は $T_N = 21\text{K}$ で、立方晶から c 軸方向に伸びた正方晶への構造相転移を伴った反強磁性転移を示す。しかし一方で、Weiss 温度は $\theta_w = 81.0\text{K}$ と正の値をとり強磁性相関が支配的であることが示唆され[1]、強磁性転移が出来ないフラストレーションが生じていると考えられる。

GeCo_2O_4 については、最近の研究から軌道自由度が絡んだ新奇なフラストレーション効果の可能性が指摘されている。常磁性相における超音波音速測定からは、幾何学的軌道フラストレーションが生じていることを示唆する結果が報告されている[2]。また、非弾性中性子散乱実験では、典型的な幾何学フラストレーション効果の一つであるスピン分子励起が常磁性相と反強磁

性相のいずれの相においても観測されている[3]。反強磁性相における超音波音速測定では、スピン分子励起と格子自由度の強い結合を示唆する弾性異常が観測されている[4]。

我々は GeCo_2O_4 について、スピン・軌道結合に由来する新奇物性の探索を行なっている。最近行った静水圧および、一軸圧下での単結晶磁化率測定において、わずかな外圧印加により劇的に反強磁性転移温度が上昇することを確認した。今回我々は、スピネル酸化物 GeCo_2O_4 において非磁性 A サイトを Ge^{4+} よりもイオン半径の大きい Sn^{4+} で置換することにより GeCo_2O_4 に負の化学圧力を加えて磁性がどのように変化するのか調べたので報告する。

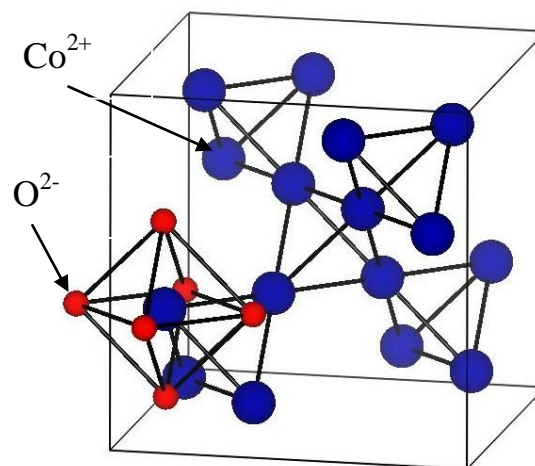


Fig1. Co^{2+} Pyrochlore lattice in cubic spinel GeCo_2O_4 . Octahedral O^{2-} ligands surrounding a Co^{2+} ion are also illustrated.

2. 実験手順

(Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ 多結晶 ($x = 0.00 \sim 0.05, 0.1 \sim 1.0$) は固相反応法により作製した. 原料には GeO₂ 粉末(99.99%), CoO 粉末(99.9%), SnO₂ 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

Fig.2 に作製した(Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ 多結晶試料($x=0 \sim 0.05$)の粉末 X 線回折測定を示す. この結果より, 組成比 $x = 0 \sim 0.05$ ではほぼ単相のスピネル構造を得られていることが分かる. 組成比 $x=0.1 \sim 1.0$ では, GeCo₂O₄ 相と SnCo₂O₄ 相への分離がみられた. Cohen の最小二乗法で求めた格子定数の Sn 組成比 x 依存性 Fig.3 に示す.

Fig.4 に (Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ の磁場冷却 (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. Sn 置換量の増加とともに反強磁性転移温度 T_N はわずかではあるが低下していることがわかる.

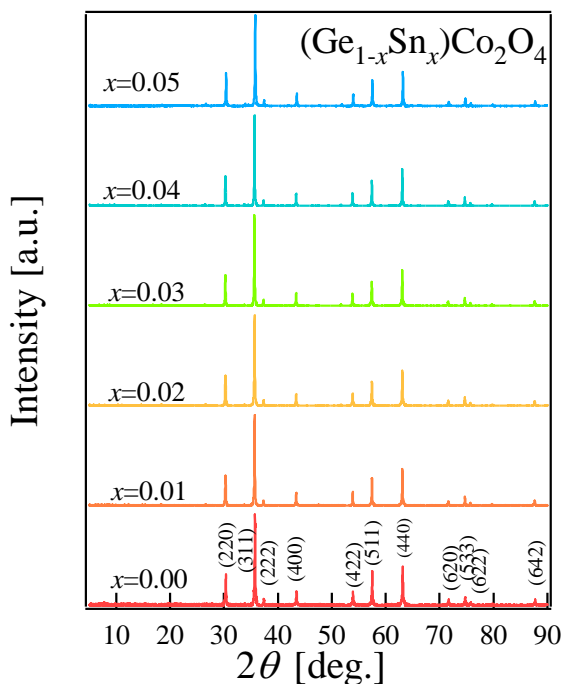


Fig2. Powder XRD patterns of (Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ polyarytuls ($x = 0.00 \sim 0.05$)

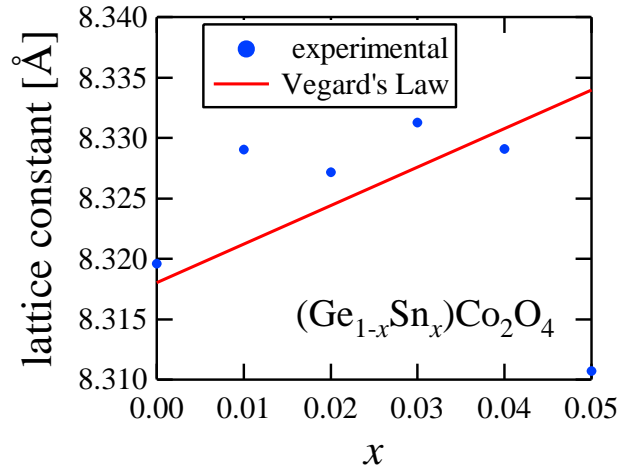


Fig3. Lattice constants of (Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ ($x = 0.00 \sim 0.05$)

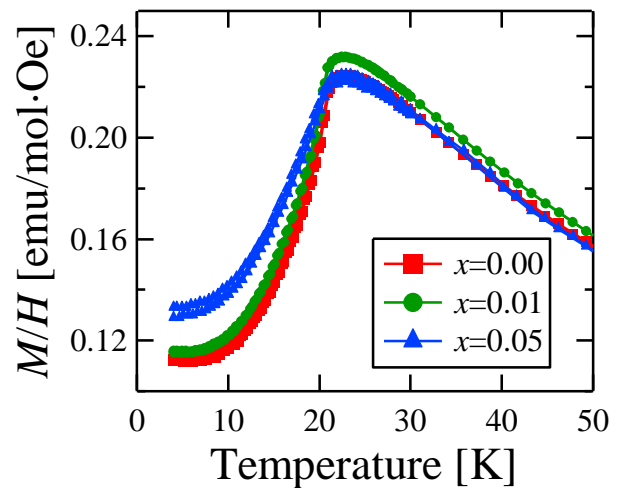


Fig4. Temperature dependence of magnetic susceptibility in (Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄

4. まとめ

GeCo₂O₄ の磁性への負の化学圧力効果を研究するために, Ge サイトを Sn で置換した(Ge_{1-x}Sn_x)Co₂O₄ の多結晶を作製し, 磁気特性を調べた. Sn の置換量が $x < 0.1$ の条件ではほぼ単相のスピネル構造を有する試料が得られた. これらの試料では Sn 置換量の増加とともにわずかではあるが, 反強磁性転移温度の低下が確認された.

5. 参考文献

[1] J. Hubsch, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater, **86** (1990)363.
 [2] T. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. B **78** (2008) 094420.
 [3] K. Tomiyasu, *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 054405.
 [4] T. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 020409(R)