

O-2

パイロクロア格子磁性を有するスピネル化合物 AB_2O_4 ($B = \text{Co}, \text{V}$) における
新奇フラストレーション効果の探索Exploration for novel frustration effects in the orbitally-degenerate spinels AB_2O_4 ($B = \text{Co}, \text{V}$) consisting of
magnetic pyrochlore lattice.

○滝田将太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³
Shota Takita¹, Ryotaro Agata², Haruki Suzuki², Minoru Maeda³, Kouichi Takase³, Yoshiki Takano³, Tadataka Watanabe³

Abstract: Spinel oxides AB_2O_4 ($B =$ magnetic ions) are considered to be geometrically frustrated magnets because B -site ions form pyrochlore lattice. We investigate magnetic properties of orbitally-degenerate spinels GeCo_2O_4 and AV_2O_4 ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) to explore novel frustration effects relevant to the orbital degrees of freedom.

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と呼ばれる物質群が注目を集め活発に研究がおこなわれている。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転移が出来ない状況を指す。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、幾何学的フラストレート磁性体の中でもっとも盛んに研究が進められている物質群である。スピネル酸化物の B サイトは、頂点共有した四面体から構成されるパイロクロア格子を形成するが (Figure 1), このパイロクロア構造は非常に強い幾何学的フラストレーションを生じることが知られている。

我々は、軌道縮退系スピネル GeCo_2O_4 および AV_2O_4 ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) について軌道自由度が絡んだ新奇な幾何学的フラストレーション効果の研究を行っている。これらの物質は、 A サイトを非磁性 $\text{Ge}^{4+}(\text{A}^{2+})$ 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 $\text{Co}^{2+}(\text{V}^{3+})$ が占めた結晶構造を有している (Figure 1)。

GeCo_2O_4 (反強磁性転移温度 $T_N = 21.0\text{K}$, ワイス温度 $\Theta_w = +81\text{K}$ [1]) 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]。さらに最近行った静水圧及び、一軸圧下での単結晶磁化率測定では、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 において非磁性の A サイトに Ge^{4+} よりもイオン半径の小さい Si^{4+} を置換することで、 GeCo_2O_4 に正の化学的圧力を加え、磁性がどのように変化するか調べたので報告する。尚、本予稿では、以下、これまでに行った $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ の結果について記すものとし、 AV_2O_4 の研究結果の報告については当日発表するものとする。

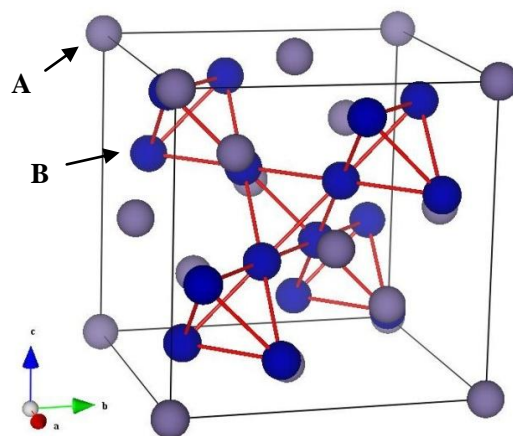


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4

2. 実験手順

$(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ の多結晶は固相反応法により作製した。原料には CoO 粉末 (99.9%), GeO_2 粉末 (99.99%), SiO_2 粉末 (99.999%) を用いた。それぞれの粉末を科学量論比で秤量しペレット状に成型し、石英管に真空封入後、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(XRD)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

作製した $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00 \sim 0.05$)多結晶試料の粉末 XRD パターンを Figure 2 に示す。組成比 $x = 0 \sim 0.1$ においてほぼ単相のスピネル構造を得られた。また Cohen の最小二乗法で格子定数を算出した結果、 $0 \leq x \leq 0.02$ でベガード則に従っていることを確認した (Figure 3)。 $x > 0.2$ の組成域では、Si 置換の比率が増加するにつれてオリビン構造が現れてきてしまい、単相のスピネル構造を得ることができなかった。

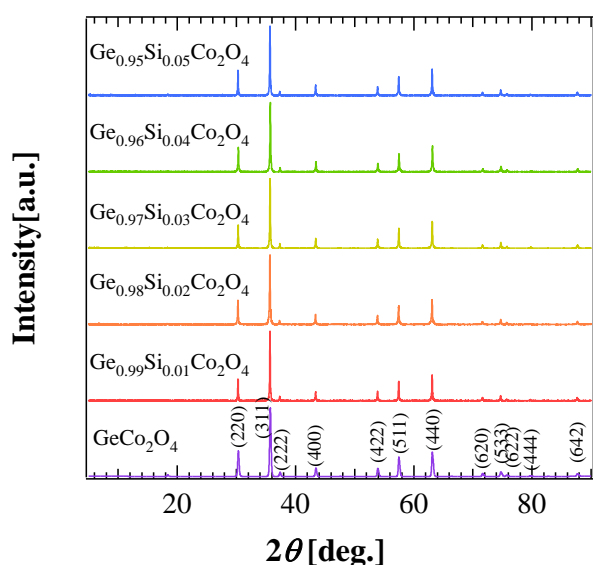


Figure 2. Powder XRD patterns of $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ poly crystals. ($x = 0.00 \sim 0.05$)

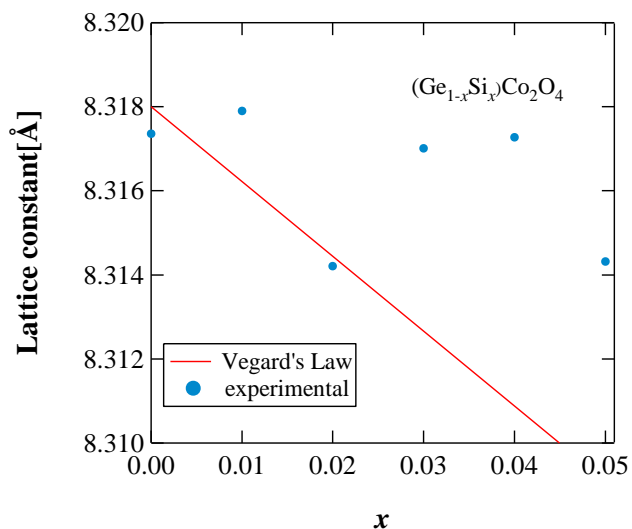


Figure 3. Lattice constants of $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x=0.00 \sim 0.05$) as a function of Si substitution x

GeCo_2O_4 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 Figure 4 に示す。 T_N には Si 置換による大きな変化は見られなかった。

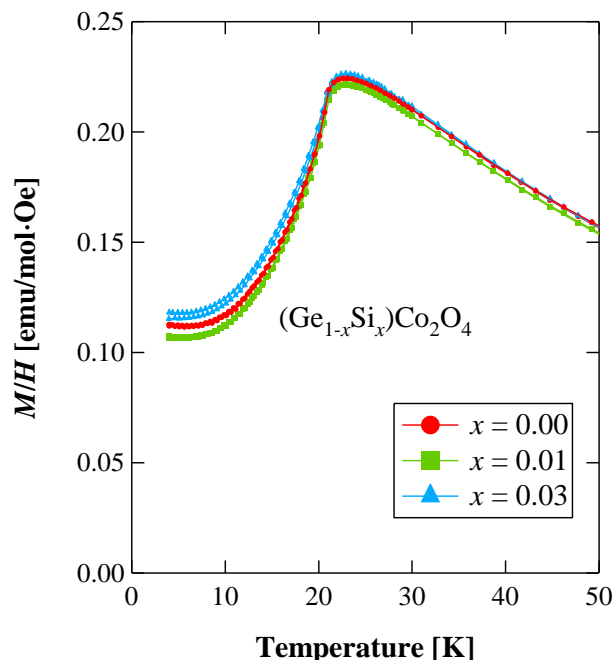


Figure 4. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.03$)

4. まとめ

スピネル酸化物 GeCo_2O_4 は、わずかな静水圧印加により T_N の上昇が確認されているが、Si 置換では T_N の上昇が確認されなかった。これは Si 置換が正の化学圧力印加の効果よりも乱れの導入の効果として強く作用していることを意味するものである。すなわち今回の結果は、 GeCo_2O_4 の T_N が乱れに対して敏感であることを示唆している。

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).