

混晶 $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ の結晶構造と磁性
The crystal structure and magnetism of mixed crystal $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$

○山口真悟¹, 三浦慧悟², 渡辺忠孝³
*S. Yamaguchi¹, K. Miura², T. Watanabe³

Abstract: Cadmium oxides CdCr_2O_4 and CdMn_2O_4 respectively have cubic spinel and tetragonal hetaerolite crystal structures. These compounds are both considered to be frustrated magnets. We investigate structural and magnetic properties of the mixed crystal $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$.

1. はじめに

近年、磁性物理学の分野において、幾何学的フラストレート磁性体の研究が盛んに行われている。幾何学的フラストレーションとは、磁性原子のスピ間に強い反強磁性相互作用が働くにもかかわらず、格子が持つ幾何学的な制約により、低温まで磁気秩序が形成されない状況を指す。幾何学的フラストレート磁性体は強いスピン揺らぎが生じるため、新奇かつ多彩な物性を示すことが知られている。

カドミウムクロム酸化物 CdCr_2O_4 は、Figure 1(a)に示す立方晶のスピネル構造を有する化合物であり、 Cr^{3+} サイトが磁性を担う。この物質は、ワイス温度が $\theta_w \sim -70 \text{ K}$ と負の値を示し反強磁性的であるが、反強磁性転移温度が $T_N \sim 8 \text{ K}$ と低く、典型的な幾何学的フラストレート磁性体であると考えられている [1]。

カドミウムマンガン酸化物 CdMn_2O_4 は、Figure 1(b)に示す正方晶のヘテロライト構造を有する化合物であり、 Mn^{3+} サイトが磁性を担う。この物質は、ワイス温度が $\theta_w \sim -470 \text{ K}$ と負の値を示し反強磁性的であるが、 $T_m \sim 70 \text{ K}$ で磁気転移（詳細は不明）を示す。 θ_w に比べて低温 (T_m) で磁気転移を示すことから、強いフラストレーションが生じていると考えられている [2]。

今回我々は、 CdCr_2O_4 と CdMn_2O_4 の混晶 $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ の物性を研究するために、多結晶の作製と物性評価を行った。

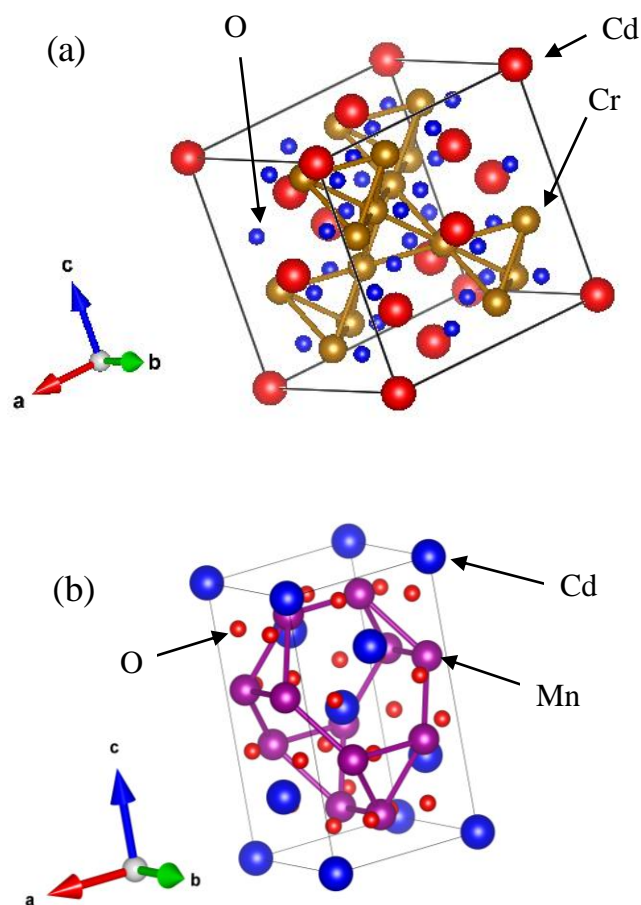


Figure 1. Crystal structure of (a) CdCr_2O_4 and (b) CdMn_2O_4

2. 実験方法

$\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ 多結晶試料は空気中での固相反応法で作製した。原料には、 CdO 粉末(99.99%), Cr_2O_3 粉末(99.99%), Mn_2O_3 粉末(99.9%)を使用した。作製手順は、原料を化学量論比に従って秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合、その後4トンで20分間圧粉してペレット状に固め、空気中で 900°C 、20時間の焼成を行った。作製した試料は粉末X線回折(XRD)測定により結晶構造を評価し、物性評価として磁化率の温度依存性を測定した。

3. 実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

Figure 2 に $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ 多結晶試料 ($x = 0.7, 0.75, 0.77, 0.8$) の粉末 XRD 測定の結果を示す. すべての試料において正方晶のヘテロライト構造が得られた. また, Cohen の最小二乗法により求めた格子定数は, Mn 置換量 x が大きくなるにつれ CdMn_2O_4 の格子定数に近づいた.

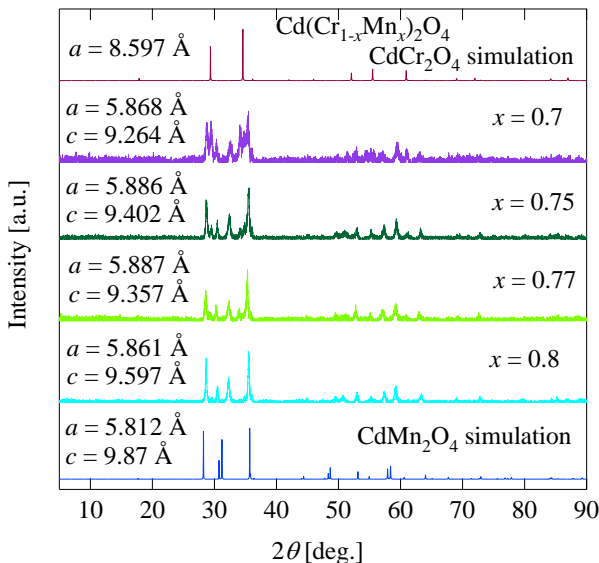


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.7, 0.75, 0.77, 0.8$)

3-2. 磁化率測定

Figure 3 に $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.7, 0.75, 0.77, 0.8$) 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. それぞれ高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示し, $x = 0.8$ においては $T \sim 90$ K 以下で ZFC と FC に履歴がみられた. $x = 0.7, 0.75, 0.77$ においては, いずれも $T \sim 19$ K 以下の低温で, ZFC と FC に履歴が生じるスピングラス的な挙動がみられた. Figure 4 に, キュリーワイス則より求めたワイス温度 θ_w と Mn 置換量 x の関係を示す. ワイス温度 θ_w は負の値をとっており, 反強磁性的相互作用が支配的であると考えられるが, その大きさは Mn 置換量 x によって大きく変化していることがわかる.

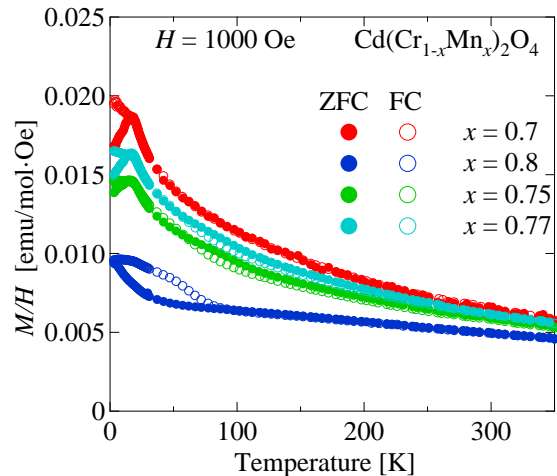


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in polycrystalline $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$

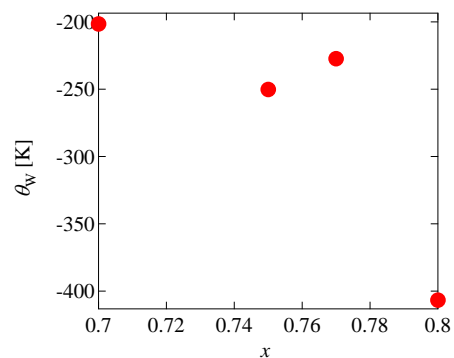


Figure 4. Weiss temperature θ_w of polycrystalline $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.7, 0.75, 0.77, 0.8$)

4. まとめ

$\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ の多結晶作製 ($x = 0.7, 0.75, 0.77, 0.8$) を行い, 粉末 XRD 測定により結晶構造を評価した結果, 正方晶のヘテロライト構造が得られたことがわかった. 磁化率測定では, $x = 0.8$ において $T \sim 90$ K 以下で ZFC と FC に履歴が見られ, 他の試料では $T \sim 19$ K 以下でスピングラス的な挙動がみられた. また, 磁化率のデータから求めたワイス温度 θ_w は, 反強磁性的であることを示す負の値をとり, 置換量によって大きく変化することが分かった.

当日は, $\text{Cd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ の実験結果についてより詳細に報告する予定である.

5. 参考文献

- [1] H. Ueda *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 256 (2005).
- [2] G. N. P. Oliveira *et al.*, Journal of Applied Physics **116**, 223907 (2014).