

CdCr₂O₄ のフラストレート磁性への Cd サイトの Mn 置換効果

Cd/Mn substitution effects on frustrated magnetism of cadmium chromite spinel CdCr₂O₄

○松田遥香¹, 辻村史弥², 渡辺忠孝³

*H. Matsuda¹, F. Tsujimura², T. Watanabe³

Abstract: Cadmium chromite spinel CdCr₂O₄ is a typical geometrically-frustrated magnet with the antiferromagnetic Weiss temperature $\theta_W \sim -70$ K and the antiferromagnetic transition temperature $T_N \sim 8$ K. We study Cd/Mn substitution effects on the frustrated magnetism of CdCr₂O₄ by investigating structural and magnetic properties of polycrystalline (Cd_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄.

1. はじめに

近年、物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、磁性イオン間に強い反強磁性相互作用が働くにも関わらず、結晶構造の幾何学的条件により、低温まで磁気秩序が形成されない状況のことである。幾何学的フラストレート磁性体では、強いスピン揺らぎにより様々な新奇物性が発現することが知られている。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、立方晶の結晶構造を有する物質群であるが、その B サイトは強い幾何学的フラストレーションが生じるパイロクロア構造 (頂点共有した四面体格子構造) を形成している。また、スピネル酸化物は、構成元素 A , B の組み合わせによって、多くの種類の物質を合成することが可能な物質群である。これらの特徴から、スピネル酸化物 AB_2O_4 は幾何学的フラストレーション研究が最も盛んに進められている物質群の一つとなっている。

我々は、スピネル酸化物の一種であるカドミウムクロマイトスピネル CdCr₂O₄ について、幾何学的フラストレート磁性への元素置換効果の研究を行っている。この物質は、 A サイトを非磁性 Cd²⁺、パイロクロア構造を形成する B サイトを磁性 Cr³⁺ が占める結晶構造となっている (Figure 1)。CdCr₂O₄ は、Weiss 温度が $\theta_W \sim -70$ K と反強磁性的であり、ネール温度 $T_N = 7.8$ K で反強磁性転移が起こる [1]。

今回我々は、CdCr₂O₄ のフラストレート磁性への非磁性 Cd²⁺ サイトの磁性 Mn²⁺ 置換効果を調べるために、(Cd_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄ 多結晶試料の作製と粉末 X 線回折 (XRD) 測定、および磁化率測定を行ったので報告する。

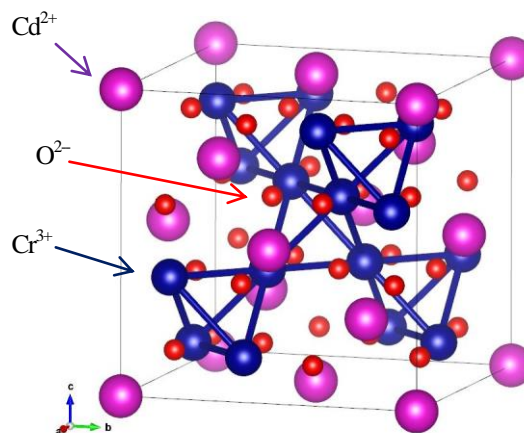


Figure 1. Crystal structure of cadmium chromite spinel CdCr₂O₄

2. 実験手順

(Cd_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄ 多結晶試料は、大気中焼成により作製した。原料には CdO 粉末 (99.9%), Cr₂O₃ 粉末 (99.99%), MnO 粉末 (99.9%) を使用した。作製手順はまずそれぞれの粉末を化学量論比に従い秤量し、メノウ乳鉢を用いて混ぜ合わせる。そして 4 t の圧力で 20 分間圧粉してペレット状に固め、950°C で 24 時間の条件で焼成を行った。

作製した試料は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により結晶構造の評価を行い、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 (Cd_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄ 多結晶試料の粉末 XRD 測定の結果を示す。主相としてスピネル構造が得られた。Cohen の最小二乗法で求めた格子定数は、Mn 置換量 x の増加とともに減少した。

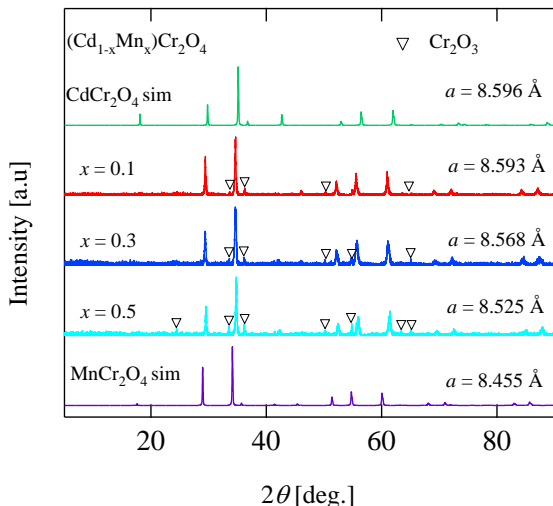


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$)

今回作製した試料の粉末 XRD 測定では、不純物相として Cr_2O_3 のピークが見られた (Figure 2 の▽) . Cr_2O_3 を原料として用いていることから、原料が未反応であると考えられるため、焼成条件を見直す必要がある。

3-2. 磁化率測定

Figure 3 に、 $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ 多結晶 ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 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。いずれの試料も高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示すが、低温では $x = 0$ の試料は $T_N \sim 10 \text{ K}$ で反強磁性転移 (Figure 3 の内挿図) , $x = 0.1$ の試料は $T \sim 10 \text{ K}$ 以下で ZFC と FC の磁化

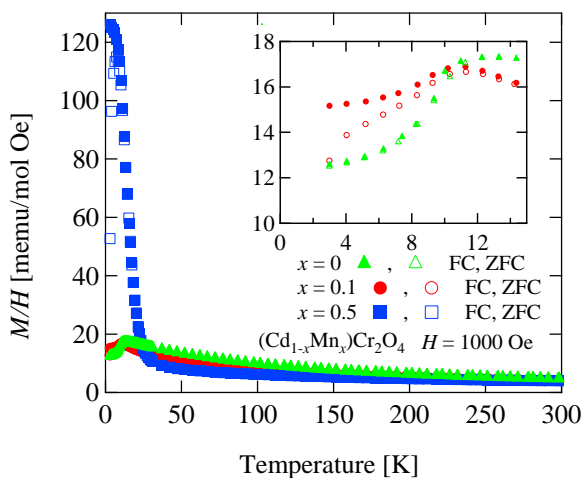


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in polycrystalline $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$)

に履歴が生じるスピングラス挙動 (Figure 3 の内挿図) , $x = 0.5$ の試料は $T \sim 30 \text{ K}$ で強磁性的な磁気転移 (Figure 3) を示している。

4. まとめ

$(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ の多結晶試料作製を行い、粉末 XRD 測定からは主相としてスピネル構造が得られたことが確認できた。しかし、今回作製した $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ の試料には、不純物相として Cr_2O_3 が含まれていることが分かった。

磁化率測定では、 $x = 0$ の試料が $T_N \sim 10 \text{ K}$ での反強磁性転移, $x = 0.1$ の試料が $T \sim 10 \text{ K}$ 以下のスピングラス挙動, $x = 0.5$ の試料が $T \sim 30 \text{ K}$ での強磁性的な磁気転移を示すことが確認された。

単相のスピネル試料を得るためには、焼成条件を改善する必要がある。当日の発表では、 $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ の実験結果についてより詳細に報告する。

5. 参考文献

[1] H. Ueda *et al.*, Prog. theor. Phys. Suppl. **159**, 256 (2005).