

MgCr₂O₄のフラストレート磁性へのMgサイトのCa置換効果 Study of Ca substitution effects on frustrated magnetism of MgCr₂O₄

○吉田優紀¹, 山口真悟², 渡辺忠孝³
*H.Yoshida¹, *S.Yamaguchi², T. Watamabe³

Abstract: Chromite spinel MgCr₂O₄ is a typical geometrically-frustrated antiferromagnetic with the transition temperature at $T_N \sim 13$ K, and the Weiss temperature $\theta_w \sim -368$ K. We study lattice expansion effects on the frustrated magnetism of MgCr₂O₄ by evaluating structural and magnetic properties of polycrystalline (Mg_{1-x}Ca_x)Cr₂O₄.

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。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、A、Bの構成元素の組み合わせにより、非常に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。スピネル酸化物 AB_2O_4 は、Figure 1に示すような立方晶の結晶構造を有するが、Bサイトは頂点共有した四面体で構成されたパイロクロア格子を形成しており、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させる構造として知られている。このことから、スピネル酸化物においては幾何学的フラストレート磁性の研究が盛んに進められている。

我々は、スピネル酸化物の一種であるクロムスピネル MgCr₂O₄に着目し、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サイトに非磁性イオン Mg²⁺、Bサイトに磁性イオン Cr³⁺が位置する結晶構造を持つ(Figure 1)。ワイス温度は $\theta_w \sim -368$ K と負の値を示し反強磁性的であり、 $T_N \sim 13$ K で反強磁性的転移を示す[1]。

今回我々は、MgCr₂O₄の非磁性AサイトのMg²⁺をイオン半径のより大きいCa²⁺で置換した(Mg_{1-x}Ca_x)Cr₂O₄の多結晶作製および物性評価を行い、MgCr₂O₄のフラストレート磁性への格子歪の効果进行研究したので報告する。

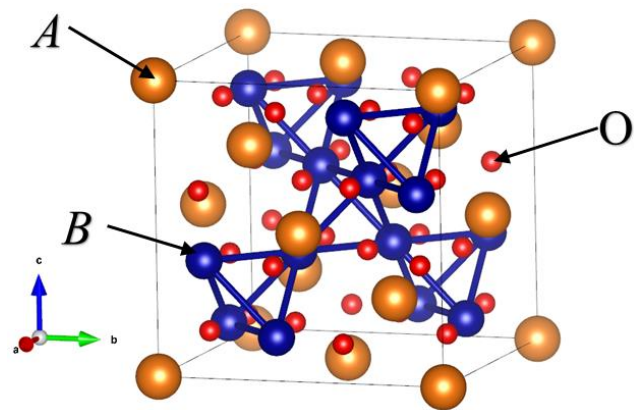


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4 .

2. 実験方法

(Mg_{1-x}Ca_x)Cr₂O₄ 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、MgO 粉末(99.99%), CaO 粉末(99.99%), Cr₂O₃ 粉末(99.99%)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1150°C、24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(Mg_{1-x}Ca_x)Cr₂O₄多結晶試料の粉末XRD測定の結果を示す。主相として、MgCr₂O₄と同様な立方晶のスピネル構造が得られた。また、Ca置換量xの増加に伴い格子定数が減少していることを確認した。

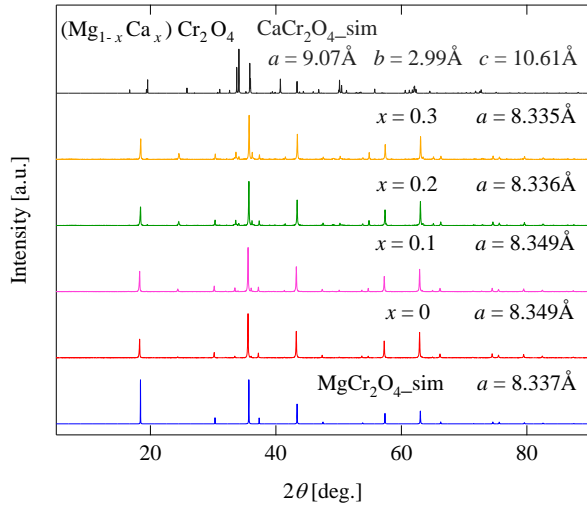


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$).

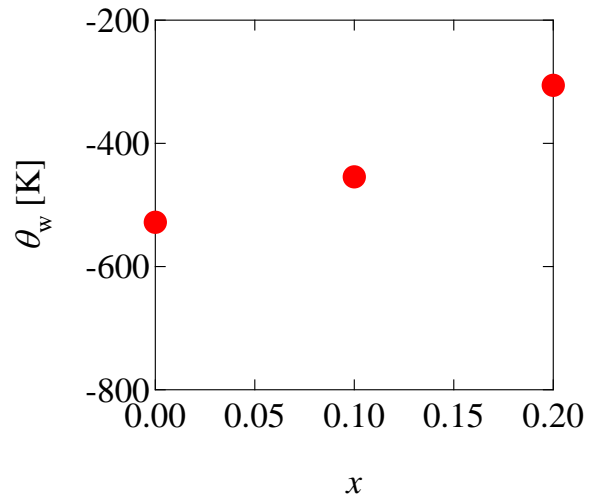


Figure 4. Weiss temperature θ_w of polycrystalline $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ as a function of Ca concentration x .

3-2. 磁化率測定

Figure 3 に $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) 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。いずれの試料でも、高温 ($T > \sim 200$ K) ではキュリーワイス的な挙動を示した。Figure 4 にキュリーワイス則より求めたワイス温度 θ_w と不定比量 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ことが示唆されている。また、Ca 置換量 x の増加とともに $|\theta_w|$ は大きくなっており、反強磁性的相互作用の増強を示唆している。低温では、 $x = 0$ (MgCr_2O_4) が $T_N \sim 13$ K で反強磁性転移に加えて $T_C \sim 120$ K での強磁性転移が確認された。

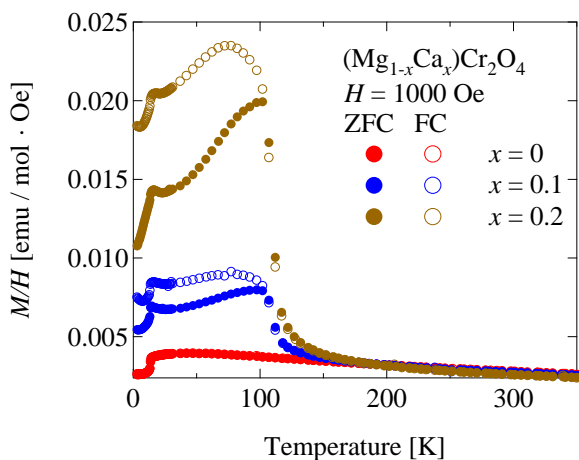


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in polycrystalline $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$).

4. まとめ

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) の多結晶作製を行い、粉末 XRD 測定により結晶構造を評価した結果、立方晶のスピネル構造が得られることが分かった。

磁化率のデータから、Ca 置換量 x の増加とともに反強磁性的相互作用が増加することが示唆されたが、 $x = 0.1, 0.2$ では $T_N \sim 13$ K での反強磁性転移に加えて $T_C \sim 120$ K での強磁性転移が確認された。

発表では、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ についてより詳細に報告する予定である。

5. 参考文献

[1] Moureen C Kemei *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25** 326001 (2013)