

クロムスピネル ZnCr_2O_4 のスピンヤーンテラー効果への元素置換の影響Element substitution effect on spin Jahn-Teller effect in chromite spinel ZnCr_2O_4 .○遠藤将¹, 柳本理希¹, 大塚啓量², 渡辺竜也², 菅沼さくら子², 渡辺忠孝³*M. Endo¹, R. Yanagimoto¹, H. Otsuka², T. Watanabe², S. Suganuma², T. Watanabe³

Abstract: Spinel chromite ZnCr_2O_4 is a typical geometrically-frustrated magnet which exhibits an antiferromagnetic transition at $T_N \sim 13$ K in coincidence with cubic-to-tetragonal lattice distortion. This magnetostructural transition in ZnCr_2O_4 is considered to be a release of frustration by lowering crystal symmetry, which is called spin Jahn-Teller effect. To study element substitution effect on spin Jahn-Teller effect in ZnCr_2O_4 , we perform synthesis and physical property evaluation of polycrystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$, and $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

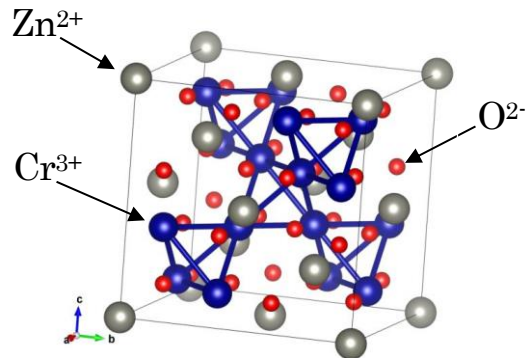
1. はじめに

近年、物性物理学の分野では、幾何学的フラストレート磁性体の研究が活発に行われている。幾何学的フラストレーションとは、磁性原子間に強い反強磁性相互作用が働くにも関わらず、幾何学的制約により低温まで磁気秩序が形成できない状態のことを指す。幾何学的フラストレート磁性体においては、スピン液体などの新奇かつ多彩な物性が発見されることが期待される。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、立方晶の結晶構造（空間群 $Fd\bar{3}m$ ）を有し、 B サイトが頂点共有の正四面体から構成されるパイロクロア構造を形成していることにより、強い幾何学的フラストレーションを生じる構造となっている。我々は、典型的な幾何学的フラストレート磁性体であるクロムスピネル ZnCr_2O_4 について研究を行っている。この物質は、パイロクロア B サイトの Cr^{3+} が磁性を担っており（Figure 1）、 $T_N \sim 13$ K で立方晶から正方晶への格子歪を伴った反強磁性転移を示す [1]。この磁気構造相転移は、結晶の対称性を下げることによりフラストレーションを解消する転移（スピンヤーンテラー転移）であると考えられている [1]。 ZnCr_2O_4 における磁気構造相転移は、 Cr サイトを非磁性 Ga で置換する（磁気希釈すること）で転移温度 T_N が抑制されることが知られている [2]。また、 ZnCr_2O_4 における磁気構造相転移は、 Zn サイトを数%の Cd で置換した（局所格子歪を導入した） $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ においてスピングラス挙動に変化することが分かっている [2, 3]。さらに、 ZnCr_2O_4 の Zn サイトを Zn , Mg , Co , Ni , Cu の 5 種の元素が等比で占有する組成とした（ Zn サイトの配置エントロピーを高めた）

$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ は、ランダム磁性体であるにもかかわらず $T_N \sim 36$ K で反強磁性転移を示すことが知られている [4]。

本研究では、 ZnCr_2O_4 のスピンヤーンテラー効果への元素置換の影響を研究するために、 $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の多結晶を作製し、結晶構造、磁気特性、弾性特性を調べた。

Figure 1. Crystal structure of ZnCr_2O_4

2. 実験方法

多結晶試料は、原料として ZnO 粉末、 Cr_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 CdO 粉末、 MgO 粉末、 CoO 粉末、 NiO 粉末、 CuO 粉末を使用して空気中での固相反応法によって作製した。原料粉末をそれぞれ秤量してから混合し、4t で 20 分間圧粉した後に空気中で 1000°C , 24 時間焼成を行った。作製した試料については、粉末 X 線回折 (XRD) 測定に

よる結晶構造の評価, 磁化測定による磁気特性の評価, 超音波音速 (弾性率) 測定による弾性特性の評価を行った。

3.実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

Figure 2 に $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.2$)多結晶試料における粉末 XRD 測定の結果を示す。いずれの試料でもほぼ単相のスピネル構造が得られた。

発表では, すべての研究対象物質の粉末 XRD 測定, 磁化測定, 超音波音速測定の結果を報告する。

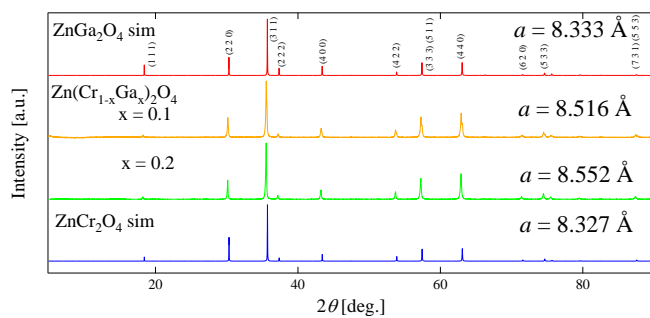


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2$).

5.参考文献

- [1] T. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 144413 (2012).
- [2] W. Ratcliff II *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 220406(R) (2002).
- [3] H. Martinho *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 024408 (2001).
- [4] B. Musicó *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3**, 104416 (2019).