

銅クロムスピネル CuCr_2O_4 における Cr/Al 置換効果
Cr/Al substitution effect in copper chromite spinel CuCr_2O_4

○岩本蒼矢¹, 阿蛭聡一郎², 伊藤駿², 北澤侑人², 杉山豪², 遠藤将², 渡辺忠孝³
*S. Iwamoto¹, S. Abiru², S. Ito², Y. Kitazawa², G. Sugiyama², M. Endo², T. Watanabe³

Abstract: Chromite spinel ACr_2O_4 is a typical geometrically-frustrated magnet, where orbital-nondegenerate magnetic Cr^{3+} ions form lattice of corner-sharing tetrahedra in cubic crystal structure. Copper chromite spinel CuCr_2O_4 consists of not only orbital-nondegenerate magnetic Cr^{3+} ions but also orbital-degenerate magnetic Cu^{2+} ions. This compound has tetragonally distorted crystal structure at room temperature due to an occurrence of Jahn-Teller-type cubic-to-tetragonal structural transition at above 865 K, and exhibits an ferrimagnetic transition at $T_N = 135$ K. For CuCr_2O_4 , we study Cr/Al substitution effect, that is, magnetic dilution effect on its magnetism by investigating magnetic, structural, and elastic properties of polycrystalline $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 1$).

1. はじめに

近年、物性物理学の分野では、幾何学フラストレート磁性体の研究が活発に行われている。幾何学フラストレート磁性体とは、磁性原子間に強い反強磁性相互作用が働くにもかかわらず、幾何学的制約により低温でも磁気秩序が形成されない磁性体である。その不安定性により新奇かつ多様な振る舞いを示す新たな物性が発見されることが期待されている。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、立方晶の結晶構造 (空間群 $Fd-3m$) を有し、 B サイトが頂点共有の正四面体から構成されたパイロクロア構造となっている (Figure 1)。その構造のためスピネル酸化物 AB_2O_4 は、強い幾何学

的フラストレーションが生じる。

クロムスピネル ACr_2O_4 は、軌道縮退のない磁性 Cr^{3+} がパイロクロア格子 B サイトを構成し、 Cr サイト間に強い反強磁性相関が作用することから、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。 A サイトが非磁性 Mg, Zn, Cd の ACr_2O_4 は、低温 $T_N \sim 10$ 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、磁気格子結合を介して結晶の対称性を低下させることで、 Cr サイトの幾何学的フラストレーションを解消する相転移、いわゆるスピニヤンテラー転移であると考えられている [2]。一方、 A サイトが磁性 Mn, Fe, Co, Ni, Cu の ACr_2O_4 は、磁気相関への磁性 A サイトの寄与を反映してフェリ磁性転移を示す [3-5]。

銅クロムスピネル CuCr_2O_4 は、 A サイトに軌道縮退した磁性 Cu^{2+} 、 B サイトに軌道縮退のない磁性 Cr^{3+} が位置し、室温では正方晶の結晶構造をとる。この物質は、865 K 以上でスピネル立方晶から正方晶への構造相転移を示すが、これは Cu^{2+} サイトの軌道縮退を解消するヤーンテラー転移であると考えられている [5]。さらに CuCr_2O_4 は、正方晶相の $T_N = 135$ K でフェリ磁性転移を示す [5]。一方、スピネル B サイトが非磁性 Al^{3+} で構成される銅アルミスピネル CuAl_2O_4 は、低温までスピネル立方晶の構造を保持する、すなわち Cu^{2+} サイトの軌道縮退を解消するヤーンテラー転移を示さず、また低温 $T_f \sim 2$ K でスピングラス転移を示す、すなわち強いフラストレーションを示すことが知られている [2]。 CuAl_2O_4 がヤーンテラー転移を示さない事実は、 CuCr_2O_4 におけるヤーンテラー転移への Cr^{3+} サイトの反強磁性相関の寄与を示唆するものである。

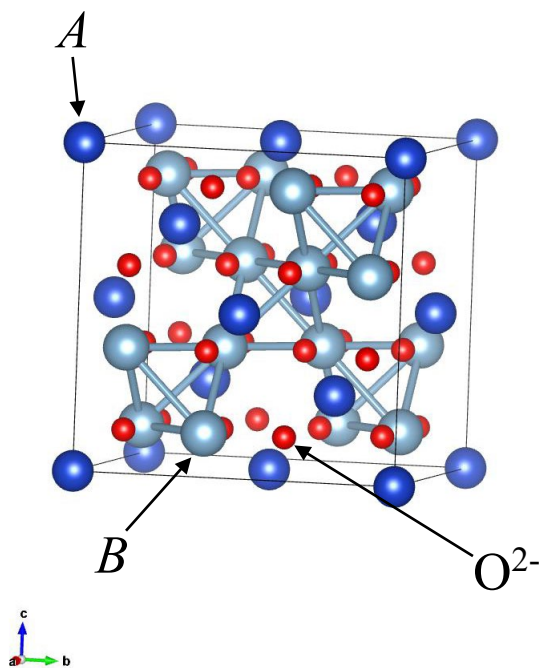


Figure 1. Crystal structure of cubic spinel AB_2O_4

1: 日大理工・学部・物理 2: 日大理工・院 (前)・物理 3: 日大理工・教員・物理

本研究は, CuCr_2O_4 におけるヤーンテラー効果と磁性への Cr サイトの磁気希釈効果を調べることを目的とする. CuCr_2O_4 の Cr サイトを非磁性 Al で置換した $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 1$) の多結晶を作製し, 結晶構造, 磁気特性, 弾性特性を調べた.

[6] R. Nirmala *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 13LT01 (2017).

2. 実験方法

$\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ の多結晶試料は, 原料として CuO 粉末, Cr_2O_3 粉末, Al_2O_3 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, 4 トンで 20 分間圧粉した後に焼成を行った.

作製した多結晶試料については, 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) 測定による弾性測定の評価を行った.

3. 実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

Figure 2 に CuCr_2O_4 の多結晶試料における粉末 XRD 測定の結果を示す. すべての試料で不純物が検出されたが, 800 °C, 900 °C, 1000 °C 焼成の試料において, 主相として正方晶の歪んだスピネル構造を確認した.

発表では, $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 1$) の多結晶試料の粉末 XRD 測定と磁化測定, 超音波音速測定の結果を報告する.

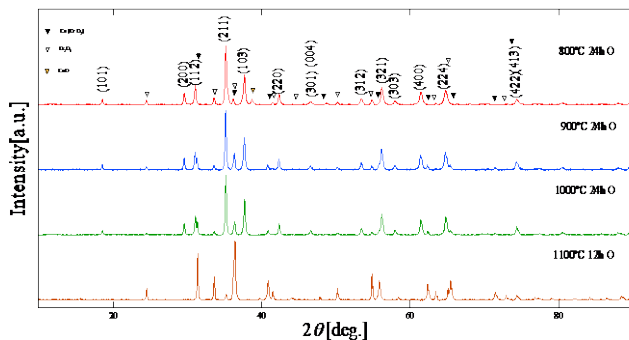


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline CuCr_2O_4

4. 参考文献

- [1] H. Ueda *et al.*, Prog. Theor. Phys. **159**, 256 (2005).
- [2] T. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 144413 (2012).
- [3] K. Tomiyasu *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 214434 (2004).
- [4] K. Ohgushi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 034713 (2008).
- [5] M. R. Suchomel *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 054406 (2012).