

フラストレートスピネル $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の単結晶作製

Single crystal growth of frustrated spinel $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$

○古賀裕也¹, 岡田竜一², 小林奨汰², 渡辺忠孝³

*Y. Koga¹, R. Okada², S. Kobayashi², T. Watanabe³

Abstract: Mixed crystal of geometrically-frustrated spinels ZnCr_2O_4 and ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$, exhibits unique spin-glass-like behavior at Fe concentration $x \sim 0.3$, which implies the competition between geometrical and bond frustrations. To verify this competition, we synthesized single-crystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$, and investigated the physical properties.

1. はじめに

近年、磁性物理学の分野では幾何学的フラストレート磁性体と呼ばれる物質群が注目を集め、その物性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、磁性原子のスピンの間に反強磁性相互作用が働くにもかかわらず、結晶構造の幾何学的な制約によって低温においても磁気秩序が形成されない不安定な状況を指す。このような幾何学的フラストレート磁性体では、その磁気的不安定性から様々な新奇物性が生じる。

スピネル酸化物 AB_2O_4 は、 B サイトが頂点を共有する四面体から構成されるパイロクロア構造を形成し、この構造は非常に強い幾何学的フラストレーションを生じる構造として知られている(Figure 1)。また、 A , B の構成元素の組合せ次第で様々な物質が作製できるので、スピネル酸化物 AB_2O_4 は、最も盛んにフラストレーション研究が行われている物質群の一つである。

クロムスピネル ZnCr_2O_4 とフェライトスピネル ZnFe_2O_4 は典型的な幾何学的フラストレート磁性体と考えられている物質であるが、これらの混晶 $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ については、これまでに我々が行った実験において、Fe 置換量領域 $x \sim 0.3$ で他の Fe 置換量領域とは異なるスピングラス挙動が見られており、幾何学的フラストレーションとボンドフラストレーションの競合が示唆されている [1]。しかし、これまでの $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ の研究は、すべて多結晶試料を用いて行われたものであり、結晶方位の揃った単結晶試料については未だに作製がなされていない。そこで我々は、 $\text{Zn}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ の Fe 置換量 $x \sim 0.3$ の領域での物性をより深く理解するために、 $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の単結晶の作製を試みたので報告する。

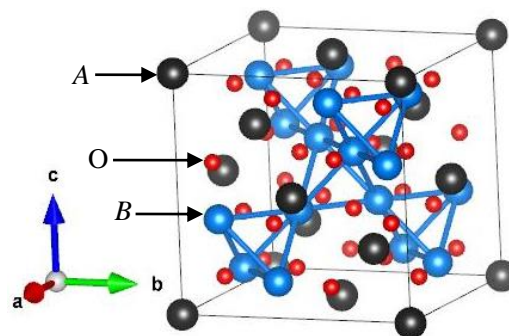


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4 .

2. 実験方法

まず $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の多結晶を大気中での固相反応法で作製した。原料には、 ZnO 粉末(99.9%)、 Cr_2O_3 粉末(99.9%)、 Fe_2O_3 粉末(99.99%)を使用した。原料を化学量論比に従い秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合、その後圧粉してペレット状に固め、焼成を行った。焼成は二段階で行い、第一段階が 800°C で 40 時間、第二段階が 1050°C で 24 時間である(Figure 2)。

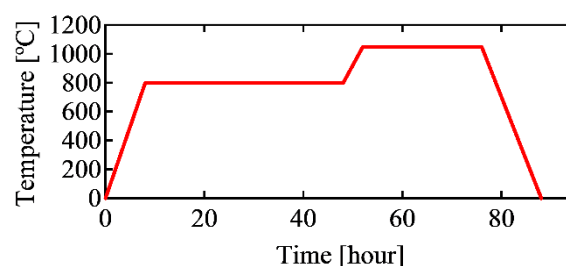


Figure 2. Sintering condition for polycrystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$.

次にフラックス法による $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の単結晶作製を試みた。本研究のフラックス法による単結晶作製では、 $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ 多結晶を原料に用いる方法と、 ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 を原料に用いる方法の二通りの方法で試料作製を行った。また、フラックス剤には、 PbO 粉末(99.99%)、 PbF_2 粉末(99.999%)、 MoO_3 粉末(99.99%)

を用いた。原料およびフラックス剤は、Table 1 に示すような化学量論比に従い秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合、その後圧粉してペレット状に固め、Pt 坩堝に入れ大気中で焼成を行った。焼成においては、単結晶を成長させるために、1150°C から 930°C まで 1 時間あたり 1.5°C の速度で徐冷した。焼成後は、Pt 坩堝に 1 : 5 希釈硝酸を注ぎ、フラックス剤を溶解させ、濾過して試料を得た [2]。

作製した多結晶および単結晶については、粉末 X 線回折(XRD)測定により結晶構造の評価を行い、磁化率の温度依存性を測定して物性を評価した。

Table 1. Mixture ratio of starting materials for growth of single-crystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ by flux method.

material	mol%
ZnO	16.50
Cr_2O_3	11.55
Fe_2O_3	4.95
PbO	20.0
PbF_2	35.0
MoO_3	12.0

3. 実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

Figure 3 に $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の多結晶および単結晶の粉末 XRD パターンを示す。多結晶については、ほぼ単相のスピネル構造が得られた。Figure 3 に示した単結晶のデータ(1)~(3)は、(1)が ZnO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 を原料に用いてフラックス法で作製し、その後に希硝酸で 3 日間溶解した試料、(2)が $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ を原料に用いてフラックス法で作製し、その後に希硝酸で 3 日間溶解した試料、(3)が(1)の試料をさらに 3 日間希硝酸で溶解した試料である。(1)および(2)については、不純物相が多く見られた。(3)については不純物相が少なくなったが、不純物相として PbMoO_4 が見られた。これはフラックス剤の PbO および MoO_3 が反応して生成されたものであると考えられる。しかし、(1)~(3)いずれもスピネル相のピーク幅は多結晶のピーク幅に比べて鋭くなっており、単結晶は作製されていると考えられる。

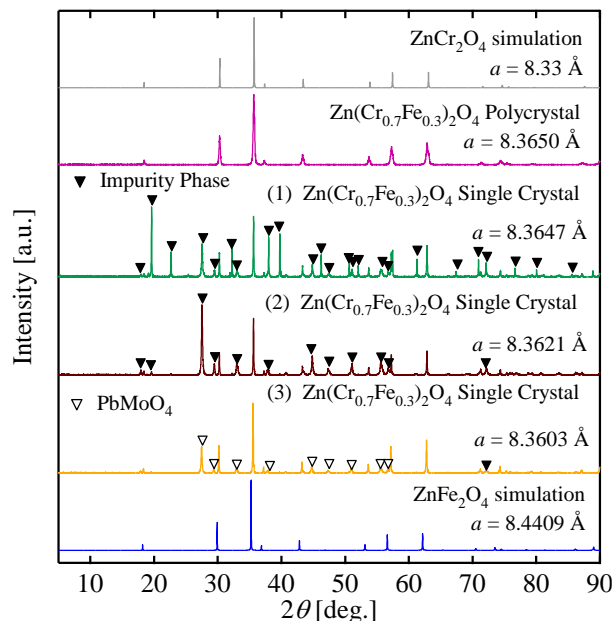


Figure 3. Powder XRD patterns of polycrystalline and single-crystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$.

3-2. 磁化率測定

Figure 4 に $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ 多結晶の磁化率の温度依存性を示す。~100K 以上でキュリーワイス的振る舞いを示し、反強磁性転移は見られなかった。

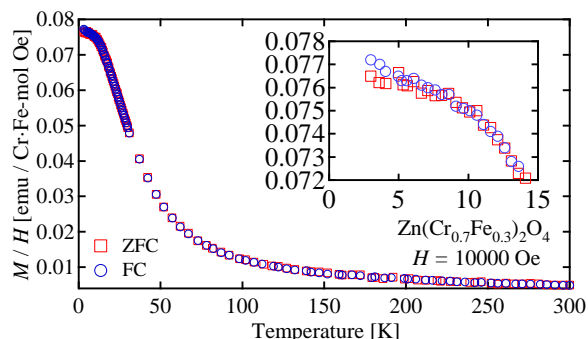


Figure 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility in polycrystalline $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$.

当日の発表では、 $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_4$ の単結晶作製と物性評価についてより詳細に報告する予定である。

4. 参考文献

[1] 小野拓海：「幾何学的フラストレート系スピネル ZnCr_2O_4 における Cr サイト置換効果の研究」, 修士論文(日本大学大学院理工学研究科), 2016

[2] H.A. Dabkowska, *Journal of Crystal Growth* **54**, 607-609 (1981).