

フラストレートスピネル( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$ の単結晶作製Single crystal growth of frustrated spinel ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ )  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ○村下正樹<sup>1</sup>, 古賀裕也<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>\* M. Murashita<sup>1</sup>, Y. Koga<sup>2</sup>, T. Watanabe<sup>3</sup>

## Abstract

Cubic spinel chromites  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  are considered to be typical spin-frustrated magnets. These mixed crystal ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  is reported to exhibit spin-glass-like behavior. To study this spin-glass behavior, we synthesized single-crystalline ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  and investigated the physical properties.

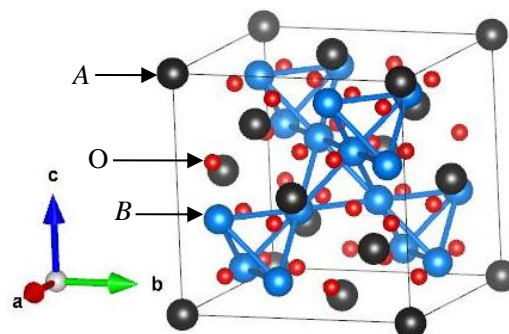
## 1. はじめに

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  $\text{AB}_2\text{O}_4$  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  $\text{AB}_2\text{O}_4$  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  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  は、パイロクロア構造を形成するスピネル  $B$  サイトの  $\text{Cr}^{3+}$  が磁性を担うことから、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。 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ ) は、ワイス温度が  $\theta_w \sim -390$  K ( $\theta_w \sim -70$  K) と反磁性的であるが、低温の  $T_N \sim 12$  K ( $T_N \sim 8$  K) まで反強磁性転移を示さないことから、強いフラストレーションが生じていると考えられている[1]。これらの物質の混晶 ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  については、元素置換量  $x$  がわずか数%で反強磁性が消失し、スピングラス挙動を示すことが知られている[2]。

我々は、( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  についてこれまで報告のない単結晶での研究を進める目的で、フラックス法および化学輸送法による単結晶作製を試みたので報告する。



**Figure 1.** Crystal structure of spinel oxide  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

## 2. 実験方法

## i) 多結晶作製

( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  の多結晶は、大気中での固相反応法で作製した。原料には、 $\text{ZnO}$  粉末(99.9%),  $\text{CdO}$  粉末(99.99%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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、焼成を二段階で行った。焼成条件は、第一段階が  $800^\circ\text{C}$  で 40 時間、第二段階が  $950^\circ\text{C}$  で 24 時間である。

## ii) フラックス法による単結晶作製

フラックス法による( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  の単結晶作製では、i) で作製した( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶を原料に用いる方法で試料作製を行った。フラックス剤には、 $\text{PbO}$  粉末(99.99%),  $\text{PbF}_2$  粉末(99.999%),  $\text{MoO}_3$  粉末(99.9%)を用いた。原料およびフラックス剤は、**Table 1** に示すようなモル比で秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合、Pt 坩堝に入れ大気中で加熱した。加熱においては、単結晶を成長させるために、 $1150^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  まで 1 時間あたり  $1.5^\circ\text{C}$  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 [3]。

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

| material                       | mol %      |
|--------------------------------|------------|
| ZnO                            | 16.5 (1-x) |
| CdO                            | 16.5x      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.50      |
| PbO                            | 20.0       |
| PbF <sub>2</sub>               | 35.0       |
| MoO <sub>3</sub>               | 12.0       |

iii) 化学輸送法による単結晶作製

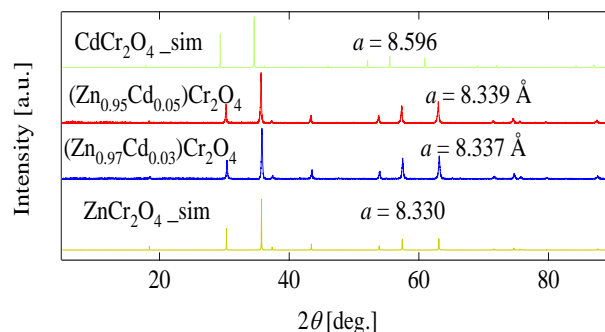
化学輸送法による単結晶作製では、i) で作製した  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶を原料に用いる方法で試料作製を行った。化学輸送による単結晶については、過去に塩素をキャリアガスとして用いて、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  単結晶を作成した事例がある[4]。本研究の化学輸送法による単結晶作製では、キャリアガスとして室温付近において固体であり、取り扱いやすいヨウ素(融点:386.85 °C, 沸点:457.4 °C, 臨界点:819 K, 蒸気圧: 11.7 MPa)を用いた。まず使用する透明石英管の内径と長さを測り、石英管内の蒸気圧が 1000 °C のときに 1 atm となる質量のヨウ素を気体の状態方程式に基づき秤量する。その後、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶とヨウ素と一緒に透明石英管に入れ真空封管し、高温端と低温端の温度差を 100°C 以上に設定して 6 日間加熱した。

以上の i), ii), iii) で作製した試料については、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。

3. 実験結果

3-1. 粉末 XRD 測定

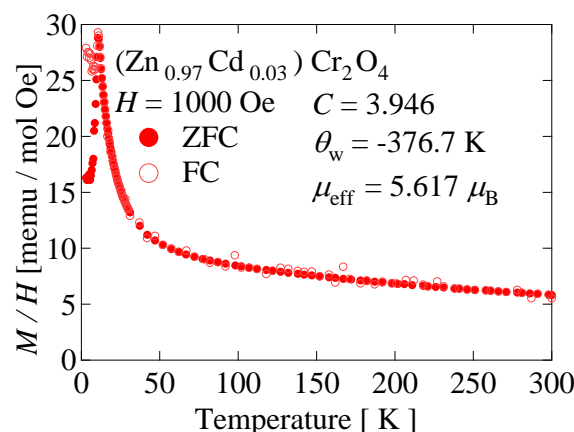
**Figure 2** に  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  の多結晶の粉末 XRD パターンを示す。不純物相はみられず単相のスピネル構造が見られた。また、ヴェガード則に従い Cd 置換量  $x$  の増加に伴って、格子定数が線形に増加した。



**Figure 2.** Powder XRD patterns of polycrystalline  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x=0.03, 0.05$ ).

3-2. 磁化率測定

**Figure 3** に  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  多結晶 ( $x=0.03, 0.05$ ) 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た。また ~13 K 付近の低温において、ZFC と FC の磁化率に履歴が見られるスピングラス的振る舞いを示した。



**Figure 3.** Temperature dependence of magnetic susceptibility in polycrystalline  $(\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03})\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

当日の発表では、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$  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] H. Ueda *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. 159, 256 (2005).  
 [2] H. Martinhon *et al.*, Physical Review B **64**, 024408 (2001).  
 [3] H.A. Dabkowska, Journal of Crystal Growth **54**, 607 (1981).  
 [4] F. Leccabue *et al.*, Journal of Crystal Growth **128**, 859 (1993).