

# 尖晶石结构自旋有序 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ 单晶生长和 磁化率特性研究\*

刘 雍<sup>1)</sup> 周 睿<sup>1)</sup> 李 靖<sup>1)</sup> 张 悦<sup>1)</sup> 熊 锐<sup>1)</sup>  
尹 镛<sup>1)</sup> 汤五丰<sup>1)</sup> 石 兢<sup>1)2)†</sup>

1) (武汉大学物理系, 教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072)

2) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2009 年 9 月 15 日收到; 2009 年 12 月 3 日收到修改稿)

通过助溶剂熔融法并在氩气氛炉中成功生长出高质量大尺寸的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的单晶. X 射线衍射实验及能量损失谱 EDS 证实, 制备的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶晶胞参数  $a = 9.781 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.966 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.148 \text{ \AA}$ , 所有样品均为单相, 且符合化学计量比, 样品高纯. 通过直流磁化率的测量, 首次给出了晶体的 Van-Vleck 顺磁因子为  $6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , Curie-Weiss 温度为  $-0.44 \text{ K}$ , 呈弱反铁磁性. 同时, 通过单晶各向磁化率的测量, 进一步确认了  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  晶体中一维有序 Ti-Ti 反铁磁 dimer 链的形成, 并明确了其方向.

**关键词:**  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , 磁化率, 各向异性, 反铁磁二聚化

**PACC:** 6110M, 7550E, 7540C

## 1. 引 言

尖晶石结构化合物因其特殊的结构, 奇特的物理性质近年来一直是强关联体系重要的研究对象. 从  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  的低温超导<sup>[1]</sup>,  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  的重费米子行为<sup>[2]</sup>,  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  的磁性几何失谐<sup>[3, 4]</sup>,  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$  的高热电系数<sup>[5]</sup>,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  的电荷有序<sup>[6]</sup>, 到  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的轨道有序等均蕴含了丰富的物理性质<sup>[7, 8]</sup>.  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  作为新近的研究热点被报道在 260 K 的温度时会发生从立方到四方的结构相变, 并导致电子轨道去简并, 电子轨道规则排布形成轨道密度波. 同时通过中子散射等实验, 发现存在一种由  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$  二聚体规则排列所组成的特殊准一维螺旋链<sup>[9]</sup>, 引起了人们的极大兴趣和讨论.

作为与 Mg 最近的同族碱金属 Ca, 其所形成的 Ti 单价氧化物  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  是与  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  最为接近的化合物. 在高温时  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  具有和  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  类似的晶体结构, 在低温时  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  同样会发生结构相变. 低于相变温度时,  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  属于  $Bbmm$  空间群, 其构型

一般称作后尖晶石, 结构如图 1 所示<sup>[10]</sup>, 该图是以  $c$  轴方向的晶体结构, 图中的多面体是  $\text{TiO}_6$  的氧八面体, 通过共顶点和共边两种方式,  $\text{TiO}_6$  八面体凝聚成沿着  $c$  轴方向的 rutile-type 链, 每六个 rutile-type 链围成一个一维通道, 而钙原子在其内呈线状排列. 其中  $\text{Ti}^{3+}$  在畸变的氧八面体中, 并非正氧八面体,  $\text{Ca}^{2+}$  也不在正氧四面体中而在三方柱中, 与周围氧的配位数是 6. 可以看出  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  与  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的结构是十分接近的, 唯一的不同在于, 相变后的  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中只存在着一种畸变  $\text{TiO}_6$  氧八面体, 而在  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  中存在着两种不同键长的畸变  $\text{TiO}_6$  氧八面体, 且这两种八面体是交替出现的. 伴随着  $c$  轴的压缩, Schmidt 等人报道的  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中<sup>[9]</sup>,  $c$  轴上存在着两种键长的 Ti—Ti 键, 分别为短键  $S = 2.853 \text{ \AA}$ , 长键  $L = 3.157 \text{ \AA}$ , Rogge 等人<sup>[11]</sup>报道的在  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  中  $c$  方向上的 Ti—Ti 键长有三种,  $S = 2.784 \text{ \AA}$ , 及区别很微小的长键  $L1 = 3.135 \text{ \AA}$  和  $L2 = 3.140 \text{ \AA}$ . 因此  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  中  $c$  方向上的有序化的周期将比  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的周期大一倍, 正如  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的 X 射线衍射峰中  $c$  方向上出现的最小周期的峰是  $(0, 0, 4)$ , 而  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974148, 10674105), 国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0830310) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xiongri@whu.edu.cn

中最小的是  $(0,0,2)$ .

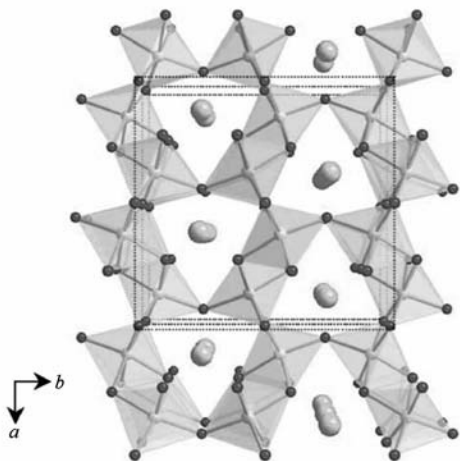


图1  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  原子构型, Ti 原子在氧八面体的中心, Ca 原子在氧八面体围成的通道中间<sup>[10]</sup>

可以看出  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Ti}^{3+}$  与  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Ti}^{3+}$  同样存在于畸变的氧八面体中, 并形成准一维链状结构, 表明  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  也可能因此而导致能带压缩, 电子轨道去简并, 形成轨道有序和 dimer 有序, 并可能会有类似的物理特性, 例如 Geselbracht 等人<sup>[10]</sup> 报道的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  磁性质与 Zhou 等人<sup>[12]</sup> 报道的  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  磁化率极为相似. 同时在低温和极高压的条件下  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  初尝试观察其超导特性, 这也肯定了  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  内部的强关联特性<sup>[11]</sup>.

尽管尖晶石结构化合物具有这些丰富的物理学性质, 然而其研究仍然不够深入, 特别是对于  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  其轨道有序是有方向性的, 自旋有序也是各向异性的, 对不同方向的磁场的响应不同. 因此单晶样品是急需的.

在  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶生长方面<sup>[13, 14]</sup>, 现有的电化学方法生长颗粒较小(微米级), 而固相反映方法中因为三价钛难以合成且不稳定而导致的样品不纯, 本文报道了通过用助熔剂熔融法合成  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的方法, 熔融法生长晶体有多种不同方法, 相对于常见的提拉法、坩埚下降法, 本文采用的方法所需的反应温度降低, 反应物不易损耗或变质, 更容易控制成分, 减少坩埚形成的污染和应力影响, 降低了所需加热功率, 且也不需要像浮区法一样, 对材料的表面张力和熔态密度有苛刻的要求, 并同时保持了熔融法完整性好, 纯度高, 生长速度快的优点, 十分适合本例. 但同时, 在本例中因为受到助熔剂  $\text{CaCl}_2$  高温不断挥发的限制, 反应时间不宜过长, 限制了

变温的梯度, 在一定程度上影响了更大尺寸晶体的形成. 研究结果显示, 我们制备的单晶质量高, 尺寸在毫米量级.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

$\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶样品的制备采用的是熔融法, 以 Ti 粉(纯度 > 99%) 和  $\text{CaTiO}_3$  粉末(纯度 > 99%) 为原料, 按化学配比称量, 经充分研磨后, 用直径 15 mm 压片模具进行压片处理, 在 15 MPa 压力下经 15 min 后取出, 置于坩埚内, 为了避免  $\text{Ti}^{3+}$  离子的氧化, 坩埚底部与顶部铺有适量助溶剂  $\text{CaCl}_2$  粉末以完全覆盖反应原料, 充分干燥, 并以氩气为保护气氛, 反应的熔融温度为 782 °C, 以 130 °C/h 的速度快速升温至 1000 °C, 接着保温 6 h 以确保反应充分, 之后以 0.5 °C/min 的速度缓慢降温至 700 °C, 降温速率经精确控制, 以保证析出晶体的质量. 取出反应物, 用蒸馏水反复进行清洗, 去除  $\text{CaCl}_2$  等盐类, 剩余的不溶物中除了  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  以外, 一般还会有  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  等杂质. 通过不断超声分层过滤杂质, 直至最后得到纯净的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶颗粒.

### 2.2. 样品表征

分析样品的晶体结构采用的是德国 D8 型 X 射线衍射仪, 以  $\text{CuK}\alpha$  为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 2 °/min. 样品的形貌和成分分析采用的是荷兰 FEI 公司的 Sirion 场发射扫描电子显微镜(SEM), 以及美国 EDAX 公司一体化 Genesis 7000 能谱仪(EDS). 样品的直流磁化率测量在美国 Quantum Design 公司的综合物性测量仪 PPMS 及振动样品磁强计 VSM 上进行, 测量在 0.5—2 T 磁场下, 温度范围为 2—400 K.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 晶体的形貌与化学计量测定

由图 2 可见, 生成的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶形貌较为一致, 均为扁平长条状, 大小从几十微米到近毫米不等. 图 2(a) 为生成的较小的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶颗粒的 SEM 表面形貌图, 可以看出, 制备的单晶颗粒生长

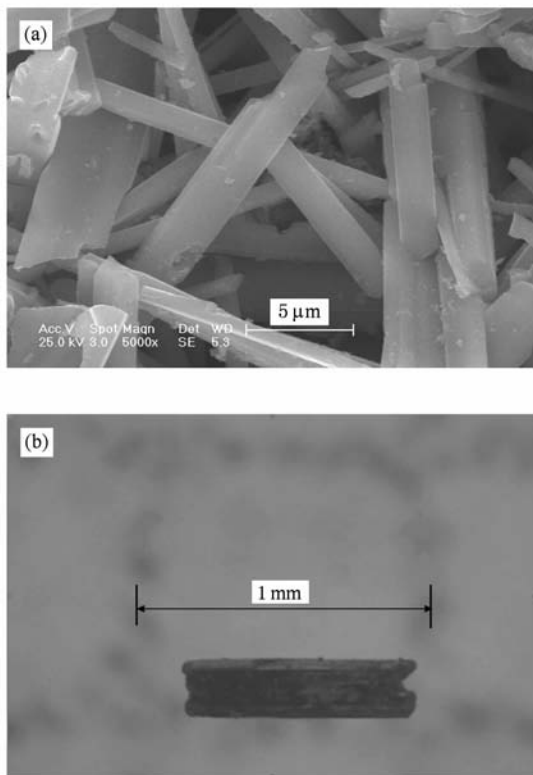


图2  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶表面形貌 (a)小尺寸单晶电子显微镜下的微结构;(b)光学显微镜下大尺寸单晶成像

完整,形状清晰,表面光滑无杂质析出物出现,表明生成的晶体质量较高.图2(b)为较大尺寸晶体在光学显微镜下的照片,形状与图2(a)一致.尖锐的横截面,以及独特的长条状结构,表明晶体的生长过程中是有明显的取向性的,对于正交晶格体系的 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , $c$ 轴极有可能是晶体的生长方向.

表1显示了能谱仪EDS对各元素含量测量的摩尔比.在测量过程中,选取了EDS点测量和EDS面测量分别对应样品的表面和截面,结果显示样品中只含有Ca,Ti,O三种元素,并且Ca与Ti的摩尔比例很接近理论比为1:2,其偏差值小于1.2%,完全在EDS的测量误差之内,说明晶体具有相当好的质量.

表1 单晶中所含元素的摩尔比

	O/%	Ca/%	Ti/%	Ti:Ca 偏差值/%
单晶表面	63.12	12.34	24.54	0.6
单晶截面	46.55	17.96	35.49	1.2

### 3.2. 晶体结构

图3为 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ 单晶颗粒研磨后测量的XRD

结果,其中虚线为国际射线粉末衍射联合会的卡片数据PDF72-1134,可以看到所有衍射峰都与标准卡片相对应,没有杂峰,说明样品是单相的.但衍射峰的峰强有区别,这是因为 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ 研磨后依然存在颗粒稍大的单晶,导致某些取向上的衍射得到了加强而造成的.对衍射峰进行拟合计算得到晶格常数为: $a=9.781 \text{ \AA}$ , $b=9.966 \text{ \AA}$ , $c=3.148 \text{ \AA}$ 与标准卡片的结果符合很好.

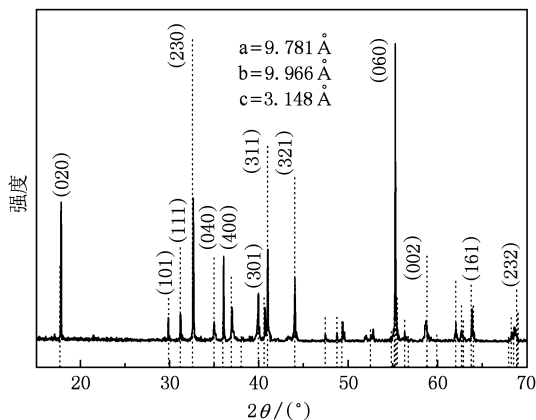


图3 室温下样品粉末X射线衍射谱

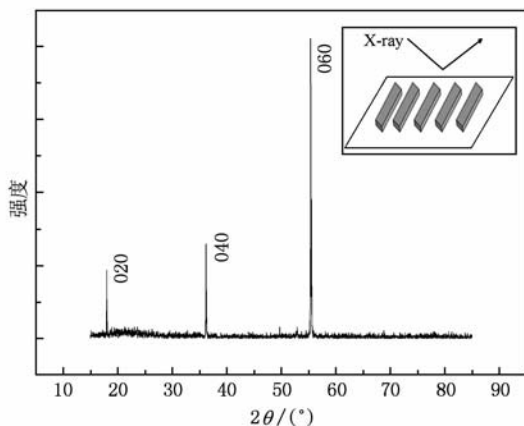
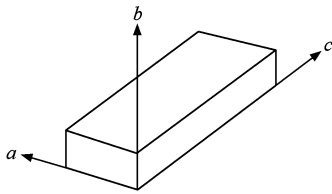


图4 室温下单晶样品最大切面X射线衍射谱

为了确定晶体的各个晶轴的方向,图4是将多块大尺寸晶体按图2(b)方式紧密排布测得的XRD衍射结果,即X射线经过最大抛光切面的衍射结果.只出现了三个衍射峰分别对应 $(0,2,0)$ , $(0,4,0)$ , $(0,6,0)$ ,这三个面均垂直于 $b$ 轴,因此样品的最大切面反映的是垂直于 $b$ 轴的簇.故不难确定 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ 单晶的取向,如图5所示.可以看到晶体最长轴方向为 $c$ 轴,与上面的推测相一致,说明 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ 单晶是沿着 $c$ 轴方向进行生长的.

图5  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶晶轴取向示意图

### 3.3. 磁学性质

图6为 Geselbracht 等人<sup>[10]</sup>报道的涵盖高温区间的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的奇特的磁化率与温度的关系. 其结果与  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的磁化率结果十分类似<sup>[11, 15, 16]</sup>. 可以看到, 在 700 K 附近, 磁化率出现了一个急剧的下降, 此处磁化率的异常说明, 与  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  及其他尖晶石相同,  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  在 700 K 附近可能伴随着  $c$  轴的压缩而发生了结构相变, 并且导致许多  $\text{Ti}^{3+}$  离子之间可能形成了反铁磁的自旋二聚化. 为了进一步验证关于  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的推测, 分别对不同磁场方向下的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶磁化率做了测量.

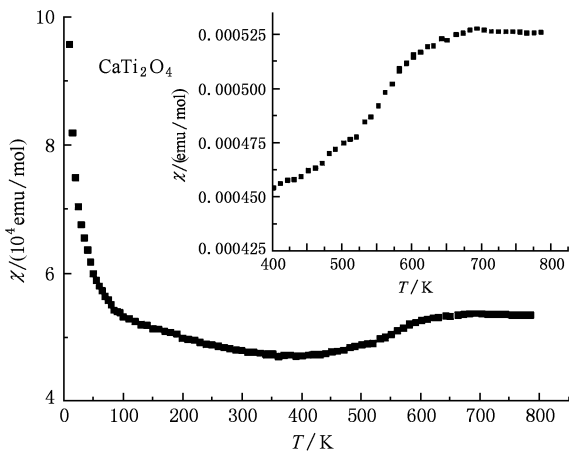
图6 全温区磁化率随温度的变化关系<sup>[10]</sup>

图7为所生成的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶样品在 2T 磁场下, 2—400 K 温度范围内所测的磁化曲线, 分别给定了测量时磁场方向平行于晶体的  $a, b, c$  三个轴. 可以看得出三个方向上测得磁化曲线趋势较为一致, 但针对磁场平行于  $a$  轴和  $b$  轴时, 磁化强度基本相等, 而平行  $c$  轴所测得磁化强度的数值要小很多. 说明了晶体内部的反铁磁自旋二聚体主要形成在  $c$  方向上, 这和前面所讨论的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  内部也可能存在着沿  $c$  轴的准一维链的推断是自洽的. 到目前为止还没有关于  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  结构的确切报道, 甚至

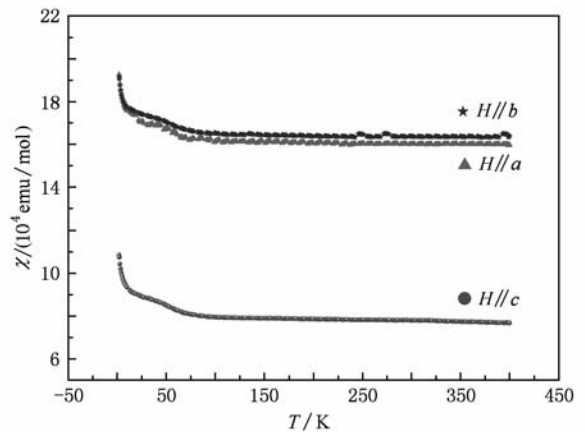


图7 不同方向磁场下单晶磁化率随温度的关系

$\text{MgTi}_2\text{O}_4$  也没有关于这种奇异的螺旋一维链的物性证据. 因此这一结果对于进一步了解尖晶石结构中特殊的 Heisenberg 自旋一维链有着重要的意义<sup>[17, 18]</sup>.

图8为  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  单晶经过挑选研磨成多晶粉末在 0.5 T 磁场下的磁化曲线, 与 Geselbracht 等人<sup>[10]</sup>的结果是非常相近的, 在 2—150 K 区间内, 曲线符合 Curie - Weiss 定律<sup>[19]</sup>, 用公式  $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_c}$  进行拟合, 如图中实线所示, 拟合后得到: 和温度无关的常数项  $\chi_0 = 1.98 \times 10^{-4}$  emu/mol, 居里常数  $C = 0.00307$  emuK/mol, 居里-外斯温度  $\theta_c = -0.438$  K. 且由有效磁矩的关系式:  $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} = 2.83 \sqrt{C_0 \mu_B}$ ,  $\mu_B$  为玻尔磁矩, 且  $\text{Ti}^{3+}$  的理论有效磁矩为 1.73 (B. M.), 得出  $C_0 = 0.374$  emuK/mol, 比较  $C_0$  和  $C$  可以算出未配对的  $\text{Ti}^{3+}$  自由离子的比例

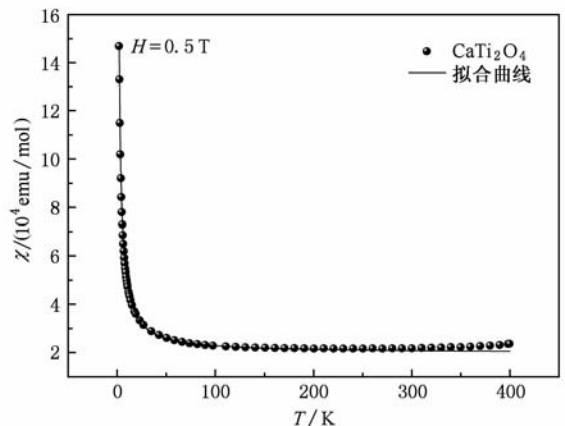


图8 粉末样品在 0.5 T 磁场下总的磁化率与温度的关系

小于 0.9%, 与 Zhou 等人<sup>[12]</sup>报道的  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的 1% 的比例也是十分接近的. 这说明大部分的  $\text{Ti}^{3+}$  形成了反铁磁 dimer, 并且可能还存在着自旋轨道耦合的贡献<sup>[20]</sup>. 如此小的居里常数结合图 7 的结果揭示了 dimer 及其有序化的存在. 常数项  $\chi_0$  包括了离子实的磁化率和 Van-Vleck 顺磁因子<sup>[21]</sup>,  $\text{Ti}^{3+}$  离子的抗磁率为  $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{O}^{2-}$  为  $12 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , Ca 约为  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 由  $\chi_0 = \chi_{\text{Diamag}} + \chi_{\text{Van-Vleck}}$ , 得到  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的 Van-Vleck 顺磁因子大约为  $6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 略大于  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  等尖晶石的顺磁因子<sup>[4, 22]</sup>. 和文献一致, 外斯温度  $\theta_c$  也小于零, 表明  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  在低温下是一种反铁磁性物质.

## 4. 结 论

利用助溶剂法成功生长出高质量大尺寸的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  的单晶. 经 X 射线衍射实验证实, 晶体属于  $Bbmm$  空间群, 正交晶系, 晶胞参数  $a = 9.781 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.966 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.148 \text{ \AA}$ . 首次给出了晶体的 Van-Vleck 顺磁因子为  $6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , Curie-Weiss 温度为  $-0.44 \text{ K}$ , 呈弱反铁磁性. 同时, 通过单晶各向磁化率的测量, 表明了  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  晶体会伴随着温度的降低形成 Ti-Ti 反铁磁 dimer, 并且反铁磁 dimer 会沿着  $c$  轴规则排列形成长程有序的准一维链.

- [1] Johnston D C, Prakash H, Zachariasen W H, Viswanathan R 1973 *Mater. Res. Bull.* **8** 777
- [2] Kondo S, Johnston D C, Swenson C A, Borsa F, Mahajan A V, Miller L L, Gu T, Kojima A I, Luke G M, Uemura Y J, Chmaissem O, Jorgensen J D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3729
- [3] Ueda Y, Fujiwara N, Yasuoka H 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 778
- [4] Tang Z, Li C Z, Yin D, Zhu B P, Wang L L, Wang J F, Xiong R, Wang Q Q, Shi J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6532 ( in Chinese ) [ 汤 征、李长真、尹 颖、朱本鹏、汪丽莉、王俊峰、熊 锐、王取泉、石 兢 2006 物理学报 **55** 6532 ]
- [5] Okamoto Y, Niitaka S, Uchida M, Waki T, Takigawa M, Nakatsu Y, Sekiyama A, Suga S, Arita R, Takagi H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 86404
- [6] Radaelli P G, Horibe Y, Gutmann M J, Ishibashi H, Chen C H, Ibberson R M, Koyama Y, Hor Y, Kiryukhin V, Cheong S 2002 *Nature* **416** 155
- [7] Khomskii D I, Mizokawa T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 156402
- [8] Yang H X, Zhu B P, Zeng L J, Tian H F, Ma C, Shi J, Li J Q 2008 *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** 275230
- [9] Schmidt M, Ratcliff W N, Radaelli P G, Refson K, Harrison N M, Cheong S W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 56402
- [10] Geselbracht M J, Erickson A s, Rogge M P, Greedan J E, Walton R I, Stoltzfus M W, Eng H W, Woodward P M 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 3489
- [11] Rogge M P, Caldwell J H, Ingram D R, Green C E, Geselbracht M J, Siegrist T 1998 *J. Solid State Chem.* **141** 338
- [12] Zhou H D, Goodenough J B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 45118
- [13] Alexander D T L, Schwandt C, Frayb D J 2006 *Acta Mater.* **54** 5
- [14] Margret J G, Liam D N, Lien T N, Jessica H P, Richard I W, E. Sarah C, Franck M, Dermot O 2004 *Chem. Mater.* **16** 1153
- [15] Zhu B P, Tang Z, Zhao L H, Wang L L, Li C Z, Yin D, Yu Z X, Tang W F, Xiong R, Shi J, Ruan X F 2006 *Mater. Lett.* **61** 578
- [16] Isobe M, Ueda A Y 2004 *J. Alloy. Compd.* **383** 85
- [17] Zhang T, Chen P, Li C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1346
- [18] Lee S H, Louca D, Ueda H, Park S, Sato T J, Isobe M, Ueda Y, Rosenkranz S, Zschack P, Iniguez J, Qiu Y, Osborn R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 156407
- [19] Liu X B, Zhang S Y, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 0397
- [20] Du F, Li X, Huang Z F, Li A, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 541 ( in Chinese ) [ 杜 菲、李 旭、黄祖飞、李 昂、王春忠、陈 岗 2009 物理学报 **58** 541 ]
- [21] Wang L L, Xiong R, Wei W, Hu N, Lin Y, Zhu B P, Tang W F, Yu Z X, Tang Z, Shi J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4334 ( in Chinese ) [ 汪丽莉、熊 锐、魏 伟、胡 妮、林 颖、朱本鹏、汤五丰、余祖兴、汤 征、石 兢 2008 物理学报 **57** 4334 ]
- [22] Hohl H, Kloc C, Bucher E 1996 *J. Solid State Chem.* **125** 216

# Single crystal growth and magnetic properties of spinel structure and spin ordering compound $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ \*

Liu Yong<sup>1)</sup> Zhou Rui<sup>1)</sup> Li Jing<sup>1)</sup> Zhang Yue<sup>1)</sup> Xiong Rui<sup>1)</sup>

Yin Di<sup>1)</sup> Tang Wu-Feng<sup>1)</sup> Shi Jing<sup>1)2)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Acoustic and Photonic Material and Device of Ministry of Education, Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

(Received 15 September 2009; revised manuscript received 3 December 2009)

## Abstract

High quality and large-size single crystals of  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  were prepared by the molten salt flux method. The X-ray diffraction and the EDS results showed that all the  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  crystals have the room temperature lattice parameters  $a = 9.781 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.966 \text{ \AA}$  and  $c = 3.148 \text{ \AA}$ , and all the samples have perfect stoichiometric composition. Through the magnetic susceptibility measurement, we first obtained the Van-Vleck paramagnetic parameter of  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  of  $6.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , and Curie-Weiss temperature of  $-0.44 \text{ K}$ , revealing that  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  is a weak ferromagnetic compound. Further more, the existence of Ti-Ti dimer was confirmed by anisotropy measurement, the structure and direction of the antiferromagnetic dimer chains were also determined.

**Keywords:**  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , magnetic susceptibility, anisotropy, antiferromagnetic dimer

**PACC:** 6110M, 7550E, 7540C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974148, 10674105), the National Science Fund for Talent Training in Basic Science (Grant No. J0830310).

† Corresponding author. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn