

フラストレート系リチウムスピネル LiCo_2O_4 における Li 欠損導入による新奇物性探索

Exploration for novel phenomena in frustrated lithium spinel LiCo_2O_4 by introduction of Li-site

○児玉貴大¹, 村井亮太¹, 石川卓², 滝田将太², 前田穂³, 高瀬浩一³, 高野良紀³, 渡辺忠孝³

*T. Kodama¹, R. Murai¹, T. I. Shikawa², S. Takita², M. Maeda³, K. Takase³, Y. Takano³, T. Watanabe³

Abstract: Lithium spinel LiCo_2O_4 is expected to be a geometrically frustrated magnet with spin, orbital, and charge degrees of freedom. This compound exhibits a magnetic phase transition at $T_m = 30\text{K}$. We explore novel phenomena in LiCo_2O_4 by introduction of Li-site deficiency.

1. はじめに

幾何学的フラストレーションとは、磁性体において磁性イオン間の最近接相互作用が反強磁性的である時、結晶構造の幾何学的制約により反強磁性秩序を形成できない状態をさす。このような幾何学的フラストレーションの強い磁性体は、強いスピン揺らぎによる新奇かつ多彩な量子現象と基底状態の発現が期待されるため、活発に研究がなされている。中でもスピネル酸化物 AB_2O_4 は、最も盛んにフラストレーション研究が進められている物質群である。スピネル構造は空間群 $Fd3m$ の立方晶構造であるが、その B サイトは頂点共有の四面体から構成されるパイロクロア格子を形成する (Figure 1)。このパイロクロア格子は、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。

本研究では、リチウムスピネル LiCo_2O_4 を対象物質として、幾何学的フラストレーションに由来する新奇物性の探索を行っている。 LiCo_2O_4 は、A サイトを非磁性 Li^+ 、B サイトを磁性 $\text{Co}^{3.5+}$ が占めている。ここで B サイトの $\text{Co}^{3.5+}$ は、 Co^{3+} と Co^{4+} が B サイトを半数ずつ占めていることを意味している。Figure 2 に LiCo_2O_4 の Co サイトのスピン状態を示すが、Co サイトは電荷の自由度に加えて Co^{3+} サイトに軌道の自由度も有していることがわかる。このことから LiCo_2O_4 はスピン、軌道、電荷の複合自由度を有する幾何学的フラストレート磁性体であることが期待される。

我々がこれまでに行った研究から、 LiCo_2O_4 は $T_m = 30\text{K}$ で磁気相転移を示すことがわかっている。一般に、幾何学的フラストレート磁性体におけるフラストレ

ーションは、ワイス温度の絶対値 $|\theta_w|$ が磁気相転移温度 T_m に比べて大きいほど強いとされる。これまでの我々の研究では、 LiCo_2O_4 のワイス温度は $\theta_w = -102\text{K}$ と磁気転移温度の約 3.5 倍大きい値を得ており、 LiCo_2O_4 がフラストレーションの強い系であることが示唆されている。本研究は、 LiCo_2O_4 について Li サイトへの欠損の導入、すなわち Co サイトへのホールドープによって新奇物性を探索することを目的とする。

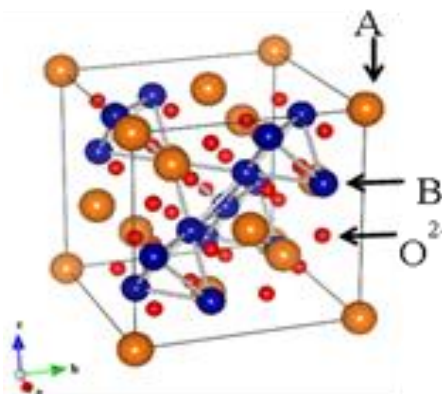


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4 .

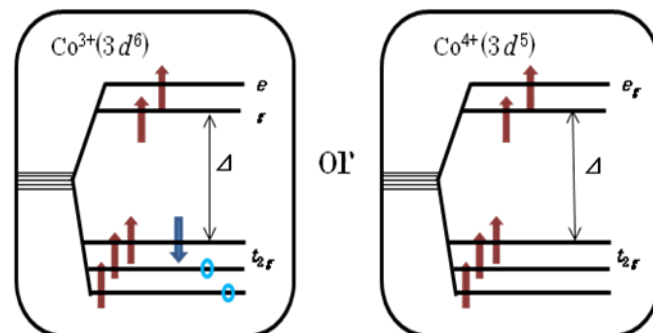


Figure 2. Spin state of $\text{Co}^{3.5+}$ in LiCo_2O_4 .

2. 実験方法

LiCo₂O₄ 多結晶の作製は、まず水溶液中での化学反応により LiCo₂O₄ 微粒子の水溶液を作成し、続いてこの水溶液を空气中で焼成して LiCo₂O₄ 粉末多結晶を作製した。原料は LiNO₃(99.9%)と Co(NO₃)₂·6H₂O(99.9%)を用いた。具体的な試料の作製手順としては、まず LiNO₃と Co(NO₃)₂·6H₂O の粉末をモル比 1:2 で秤量して水溶液を作製し、この水溶液を混合して化学反応させることにより LiCo₂O₄ 微粒子の水溶液を作成した。次に、LiCo₂O₄ 微粒子の水溶液を、タンタル箔を被せたアルミナボートに移し、Figure 3 の条件で焼成して LiCo₂O₄ 粉末多結晶を作製した。作製した LiCo₂O₄ 粉末多結晶は、粉末 X 線回折測定 (XRD 測定) で構造評価を行い、磁化率測定、さらには圧粉した試料での電気抵抗率測定により物性評価を行った。

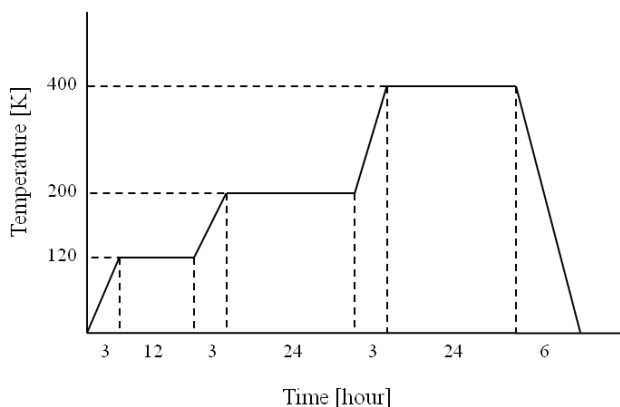


Figure 3. Sintering condition of LiCo₂O₄.

3. 実験結果

Figure 4 に LiCo₂O₄ の粉末多結晶とその圧粉体の XRD パターンを示す。いずれの試料も主相としてスピネル構造が得られていることが確認された。Figure 5 に LiCo₂O₄ 粉末多結晶の磁化率の温度依存性を示す。T_m~31K で磁気相転移に伴う磁化率の変化が確認された。また、T>~31K ではキュリーワイス的な振舞いを示し、Figure 6 に示す逆磁化率の温度依存性から得たワイス温度は Θ_w ≅ -95 K と反強磁性的であった。

当日の発表では、LiCo₂O₄ の Li サイトに欠損を導入した試料の実験結果についても報告する予定である。

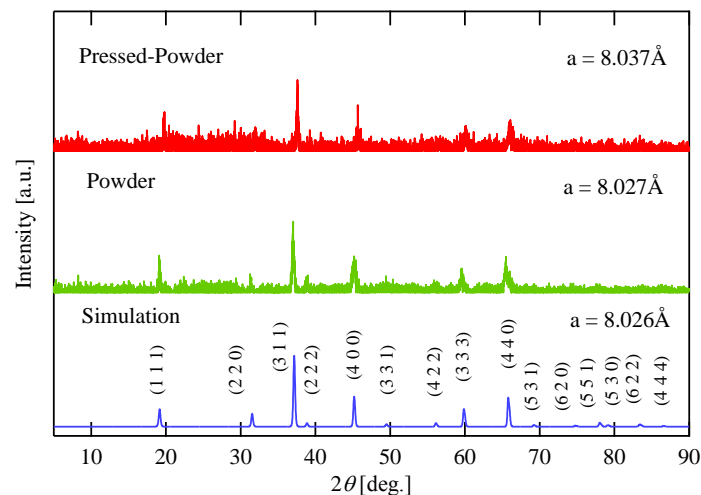


Figure 4. XRD patterns of powder and pressed-powder LiCo₂O₄ poly crystals.

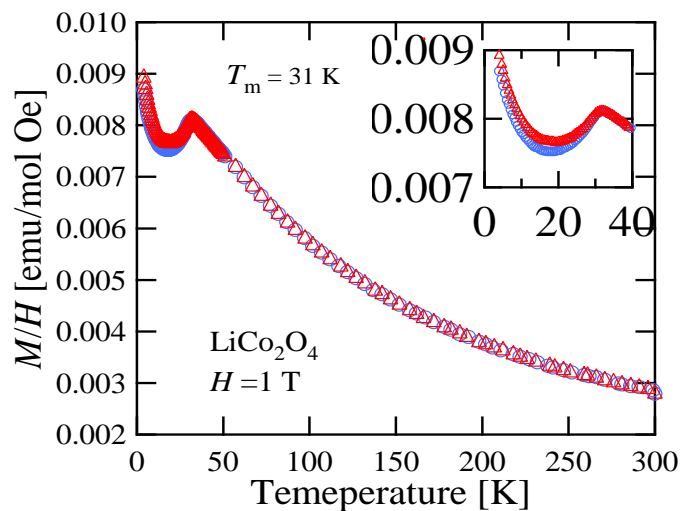


Figure 5. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in poly-crystalline LiCo₂O₄.

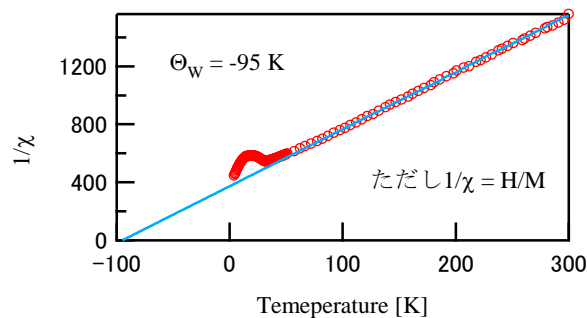


Figure 6. Temperature dependence of inverse magnetic susceptibility in poly-crystalline LiCo₂O₄.