

O-27

フラストレート系リチウムスピネル LiCo_2O_4 における Co サイト置換による新奇物性探索

Exploration for novel phenomena in frustrated lithium spinel LiCo_2O_4 by Co-site substitution

○村井亮太¹, 兒玉貴大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
R. Murai¹, T. Kodama¹, T. Ishikawa², S. Takita², M. Maeda³, K. Takase³, Y. Takano³, T. Watanabe³

Abstract: Lithium spinel LiCo_2O_4 is expected to be geometrically frustrated magnet with spin, orbital, and charge degrees of freedom. This compound exhibits a magnetic transition at $T_m \sim 31$ K. We explore novel phenomena in LiCo_2O_4 by Co-site substitution.

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活発に研究が行なわれている。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に強い磁気相互作用が働くにも関わらず、結晶構造の幾何学的制約により磁気相転移が出来ない状況を指す。このような幾何学的フラストレート磁性体では、非常に強いスピン揺らぎが生じる為、新奇かつ多彩な量子現象と基底状態が創出する。

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(Figure 1)であるが、その B サイトは四面体から構成されるパイロクロア格子を形成し、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^{1+} , 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。我々が行った研究から、 LiCo_2O_4 は $T_m \approx 30$ K で磁気相転移を示すことがわかっている。

本研究は、 LiCo_2O_4 について Co サイトの元素置換により新奇物性を探索することを目的としている。

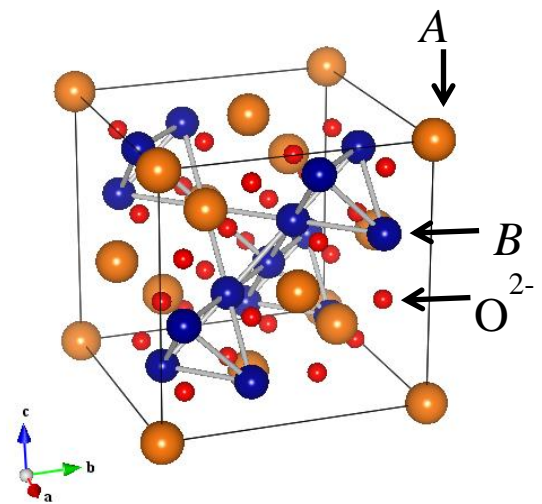


Figure 1. Crystal structure of spinel oxide AB_2O_4

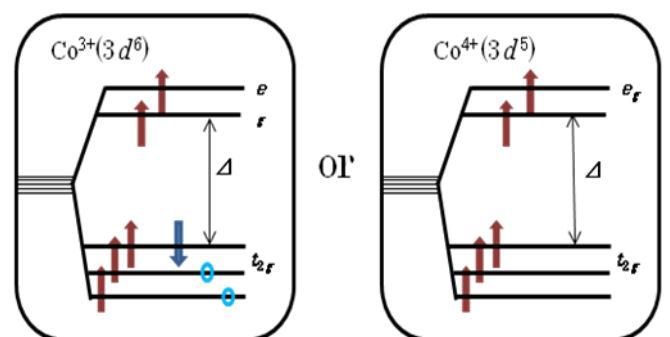


Figure 2. Spin state of $\text{Co}^{3.5+}$ in LiCo_2O_4

2. 実験方法

LiCo_2O_4 多結晶の作製は、水溶液中での化学反応により LiCo_2O_4 微粒子の水溶液を作製し、続いてこの水溶液を空气中で焼成して LiCo_2O_4 粉末多結晶を作製した。原料は LiNO_3 (99.9%)と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)の粉末を用いた。具体的な試料の作製手順としては、まず LiNO_3 と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の粉末をモル比 1:2 で秤量し、水溶液を作製する。この水溶液を混合して化学反応させることにより、 LiCo_2O_4 微粒子の水溶液を作製した。次に、タンタル箔を被せたアルミナボートに LiCo_2O_4 微粒子の水溶液を移し、Figure 3 の条件で焼成して LiCo_2O_4 粉末多結晶を作製した。作製した試料は、粉末 X 線回折測定(XRD 測定)で構造評価を行い、磁化率測定、電気抵抗率測定で物性評価を行った。

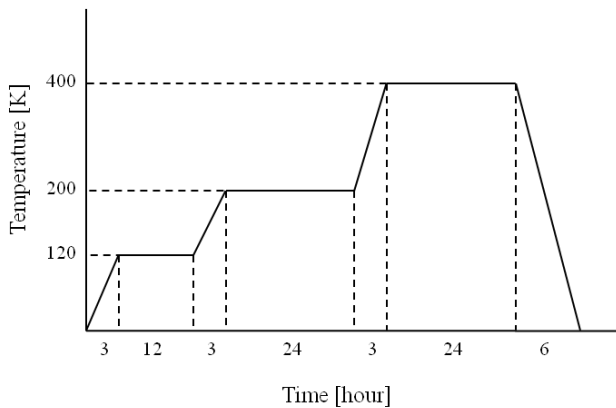


Figure 3. Sintering condition of LiCo_2O_4

3. 実験結果

Figure 4 に LiCo_2O_4 の粉末多結晶とその圧粉体の XRD パターンを示す。いずれも主相としてスピネル構造を得られていることが確認された。Figure 5 に LiCo_2O_4 粉末多結晶の磁化率の温度依存性を示す。 $T_m \sim 31\text{K}$ で磁気相転移に伴う磁化率の変化が確認された。

また、 $T > \sim 31\text{K}$ ではキュリーワイス的な振舞いを示し、逆磁化率の温度依存性から得たワイス温度は $\theta_W \approx -92\text{K}$ と反強磁性的であった。

当日の発表では LiCo_2O_4 の Co サイトを元素置換した混晶試料の実験結果についても報告する予定である。

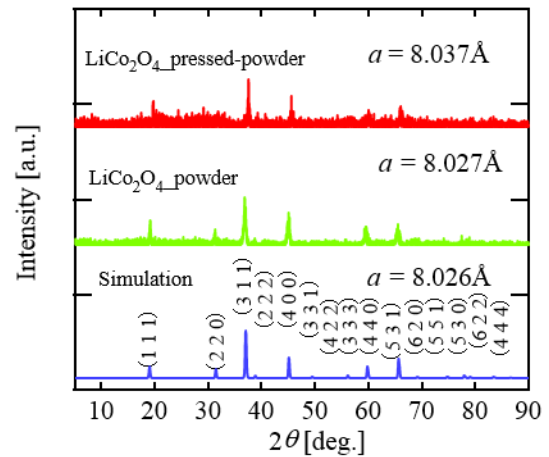


Figure 4. XRD patterns of powder and pressed-powder LiCo_2O_4 poly crystals

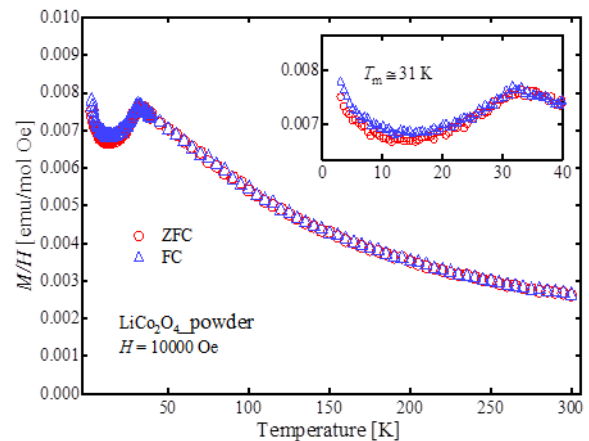


Figure 5. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in poly-crystalline LiCo_2O_4