

Li をドーピングした CuO の磁気相図

CuO は、他の多くの遷移金属酸化物が岩塩型の単純な結晶構造をとるのとは対照的に、Fig. 1 のような複雑な構造をとっています。よくみると四角形の CuO_4 が頂点を共有する形で $[110]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向にリボンが存在することがわかります。二次元的な層ではないものの CuO_4 が頂点を共有して連結しているのは酸化物高温超伝導体と共通です。酸化物高温超伝導体は結晶中の二次元的な CuO 層に電荷担体がドーピングされたものであることが明らかにされています。このため、CuO そのものに担体をドーピングするとどうなるかという興味ももたれています。

ドーピングしていない CuO は絶縁体であり、上述のリボンの存在という構造的な低次元性を反映した低次元磁性体として振る舞います。反強磁性転移温度は 230 K 付近ですがそこであらわれる磁気構造は結晶格子に対して不整合な周期を持っていて、より低温の 210 K 付近で整合な周期の構造へと相転移（ロックイン転移）することが知られています。これらの磁気転移における磁気異常は小さいものです。電荷担体をドーピングすると一部の Cu 原子の原子価が変わって磁気的な欠陥が生じると共に、電荷の移動が

可能になるため局在スピンとしての性格が弱まり、磁気的な性質にも大きな変化が起きると期待されます。ところが、磁気測定では異常が小さく磁気相図の作成が困難でした。ところが、ドーピングしていない CuO の熱容量測定の結果には、二つの相転移が明瞭に観測されています。このため、ドーピング試料についての熱容量測定による磁気相図の作成を行いました。

Fig. 2 に熱容量測定の結果を示します。非ドーピング試料についても測定を行いました。これまでに報告されている結果 [J.-H. Hu & H.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2471 (1953); A. Junod *et al.*, *J. Phys.: Condensed Matt.*, **1**, 8021 (1989)] と良く一致しました。ロックイン転移は一次転移であることが確立していますが、今回は焼結体試料を用いているためその熱異常は幅を持って観測されました。ドーピング試料でも熱異常がしだいにブロードになりますが、明瞭に二つの熱異常を確認できます。これらより高濃度にドーピングした試料も用意しましたが、均一なドーピングが達成されないらしく $x = 0.017$ の試料と同じ温度に熱異常を示しました。

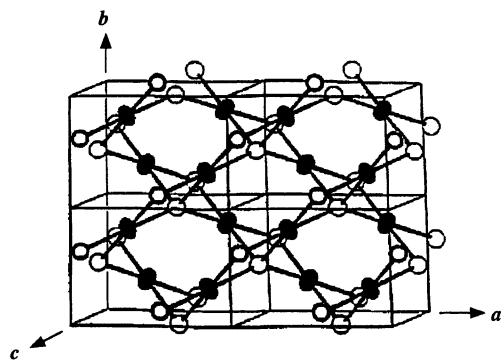


Fig. 1. Crystal structure of CuO. Filled circles are copper atoms and open circles oxygen atoms. Four unit cells are drawn to show the presence of the ribbons consisting of corner-shared CuO_4 squares along $[110]$ and $[\bar{1}\bar{1}0]$ directions.

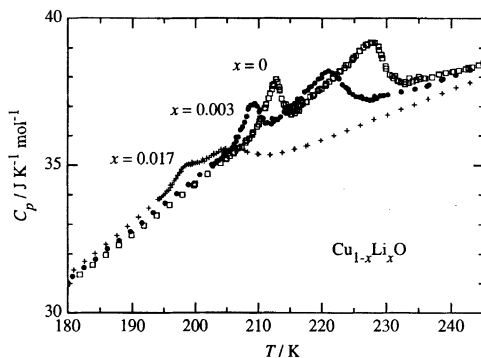


Fig. 2. Heat capacities of $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ in the transition region. The peak at a higher temperature corresponds to an incommensurately modulated antiferromagnetic ordering and that at a lower temperature to the transition to the commensurate phase ("lock-in" transition). With increasing the Li content, both peaks shift toward the lower side.

Fig. 2 に示した明らかな熱異常だけを積分しても Cu^{2+} ($S = 1/2$) の磁気エントロピーとして期待される $R \ln 2$ には到底達しません。これは低次元性のため高温におけるスピン間の短距離相関が強いためです。そこで $x = 0$ の試料と $x = 0.017$ の試料の熱容量の差を求めて温度で割って積分してみるとエントロピーの差として $0.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が得られます。これは $\Delta x R \ln 2$ ($\approx 0.098 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と一致していますから、確かに CuO の磁性は Cu^{2+} 上の $S = 1/2$ のスピンの担っていることがわかります。

測定で得られた熱異常のピークの温度をドーピング量に対して相図を作ると Fig. 3 になります。ここでは Li-NMR で得られている高濃度のドーピング試料の転移温度もプロットしました。ロックイン転移は NMR で観測されていないので、その Li 濃度依存性は今回の結果が初めての実験結果になります。いずれの転移もほんのわずかなドーピングで急激に低温側に移動しています。その濃度依存性は反強磁性転移温度は $(1-5.0x)T_N^0$ 、ロックイン転移は $(1-3.6x)T_C^0$ と表すことができます。一方、転移温度の不純物濃度依存性は分子場近似では $(1-x)T_C^0$ であって、パーコレーションの効果を考えてもこの倍程度の効果しか期待できません。実際、 NiO などの他の遷移金属酸化物ではこの程度の転移温度の変化が報告されています。したがって、Li をドーピングした試料で観測された転移温度の変化は非常に大きなものといえます。ドーピングされた Li の効果が、非磁性不純物が混入しただけにとどまらず、電荷の移動に伴ってその位置

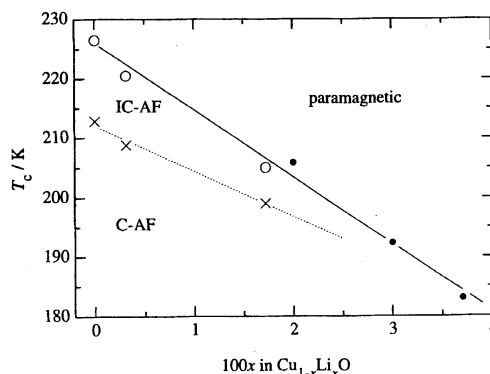


Fig. 3. Phase diagram of $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$. IC-AF means the incommensurately-modulated antiferromagnetic phase and C-AF the commensurately-modulated antiferromagnetic phase. Closed circles are based on Li-NMR (P. Carretta *et al.*, *Phys. Rev. B*, 48, 3433 (1993)). Both transitions are lowered linearly with larger slopes than those expected from mean-field and percolation theories.

も変化することで効果的に磁気秩序を破壊するのでしょうか。今回作った磁気相図を基に様々な実験が行われて研究が発展することを期待したいと思います。

この研究は佐賀大学の鄭旭光博士との共同研究です。

(齋藤一弥)

発表

K. Saito, S. Ikeuchi, Y. Nakazawa, X.-G. Zheng, M.B. Maple & M. Sorai, *Solid State Commun.*, 125, 23 (2003).

Magnetic Phase Diagram of Lithium-Doped Copper Oxide

Heat capacities of lithium-doped samples of CuO have been measured below room temperature by adiabatic calorimetry. The antiferromagnetic ordering transition to the incommensurately modulated state was detected as a step in the heat capacity. The incommensurate-commensurate transition ("lock-in" transition) of lithium-doped copper oxide was clearly, though broadened due to polycrystalline nature of samples used, detected for the first time. The magnetic phase diagram of $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ was thus constructed. The suppression of both transition temperatures by the Li doping is nearly twice as strong as that expected from mean-field and percolation theories.

(by K. Saito)