

研究紹介 1

リチウムをドーピングした CuO の磁気相図：その 2

CuO は頂点を共有した CuO_4 が一次的に連なった構造を持つ低次元磁性体です。その構造の低次元性が酸化物高温超伝導体と類似点を持つこと、また後者では反強磁性絶縁相に電荷担体（キャリア）をドーピングした状態で超伝導が出現することから、関心が寄せられています。さらに、最近、共同研究者の鄭さん達が CuO において電荷整列が生じることを見だし、酸化物超伝導体との類似性をさらに確実なものとしたことから、いっそう関心が高まっています。

CuO にキャリアをドーピングする試みは古くからありましたが、最も固溶が容易な Li を用いても高々 3% 程度が限界とされてきました。しかし、最近になって鄭さん達は高圧合成することにより $x = n_{\text{Li}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}}) = 0.20$ 以上の試料が得られることを明らかにしました。そこで、今回は精密熱容量測定によってその磁気相図を決定しました。熱容量測定には使用可能な試料量に応じて断熱法と緩和法（QuantumDesign, PPMS）を使い分けました。

合成された試料に含まれる Cu と Li の量を ICP 発光分析により決定した結果を Fig. 1 に示します。ここでは、合成過程を考慮して試料には Cu, Li および O のみが含まれていると仮定しました。バラツキは見られますが金属

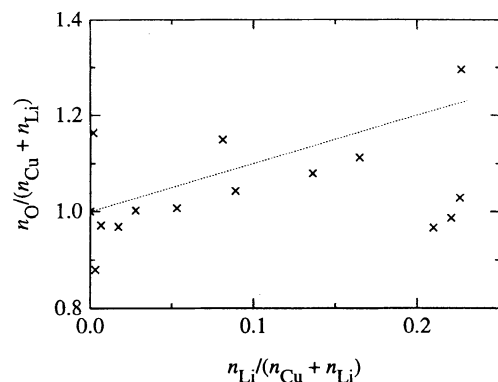


Fig. 1. Analytical results by ICP emission spectrometry. A rough relation $n_{\text{O}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}}) - 1 = n_{\text{Li}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}})$ can be identified.

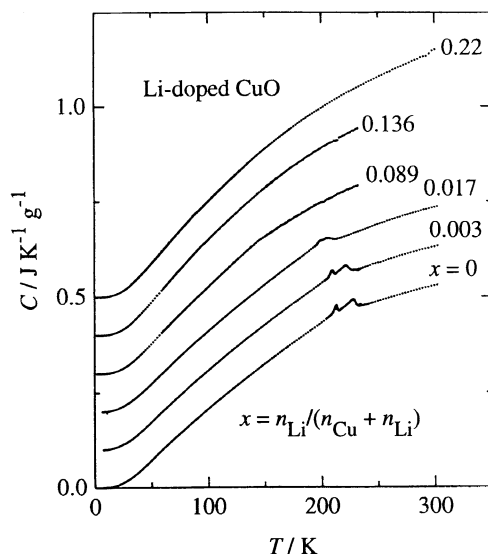


Fig. 2. Typical results of calorimetry. Small but distinct anomalies can be found for heavily-doped samples.

原子と酸素原子の比は一定ではなく、大雑把に $n_{\text{O}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}}) - 1 = n_{\text{Li}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}})$ の関係が認められます。O が -2 価であり続けられ、最大ドーピング時の Cu の平均価数は 2.8 に達することになります。

代表的な熱容量測定結果を Fig. 2 に示します。低濃度の結果は既に公表した (K. Saito et al., *Solid State Commun.*, **125**, 23 (2003)) ものです。高濃度ドーピング試料の熱異常はこの図では確認し難いのですが、図中の矢印の位置に明瞭な熱異常が観測されました。こうした測定結果から得られた磁気相図を Fig. 3 に示します。 $x = 0.15$ 付近までは転移温度はほぼ直線的に低下し、その低下率は置換量の約 4 倍です。これは磁性イオンを非磁性イオンで希釈した場合の平均場近似による低下率よりずっと大きく、磁氣的低次元性やキャリアの移動によってスピンも移動することによる磁気相関の打ち消しを想起させます。一方、電荷補償の要請から Cu が 3 価になり磁気モーメントを失うと考えれば、

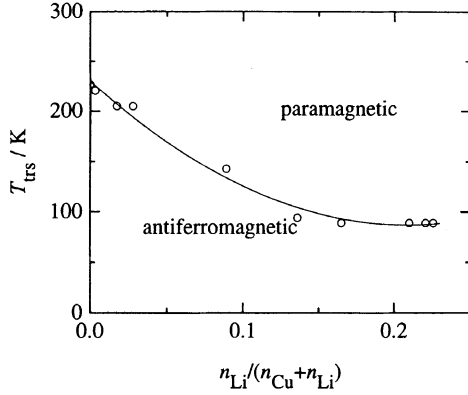


Fig. 3. Magnetic phase diagram of Li-doped CuO. A crossover from the steep depression to the saturation may be related to the change in character of electronic system from a localised to an itinerant state.

(by K. Saito)

先の化学分析の結果から、Li 原子が 1 個で 4 個のスピンを打ち消すことになるため、平均場近似の範囲内でも転移温度の低下量を半定量的に説明できることになります。この場合、 $x > 0.15$ における転移温度の飽和傾向は、ドーピング量の増加によって電子状態が遍歴性を強く持つようになったためとも解釈できそうです。今後いっそうの研究が望まれます。この研究は佐賀大学の鄭旭光さん達との共同研究です。

(齋藤一弥)

発表

齋藤一弥, 池内賢朗, 鄭旭光, 児玉泰治, 第 39 回熱測定討論会, P14, 広島 (2003).

Magnetic Phase Diagram of Li-doped CuO up to $n_{\text{Li}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}}) \approx 0.22$

Heat capacities of CuO heavily doped with Li were measured by adiabatic and relaxation calorimetries. Combining the previous data on lightly Li-doped CuO, a magnetic phase diagram was constructed. A steep depression of a magnetic ordering transition temperature, which may be attributed to effective sweeping-out of magnetic moments by Li, continues up to $x = n_{\text{Li}}/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Li}}) \approx 0.15$. At higher doping, a saturating trend is observed. The lowest transition temperature observed is 89 K at $x \approx 0.22$.

(by K. Saito)