

反尖晶石 LiNiVO_4 中几何失措的抑制与磁有序^{*}

杜 菲 李 旭 黄祖飞 李 昂 王春忠 陈 岗[†]

(吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2007 年 9 月 14 日收到, 2008 年 6 月 19 日收到修改稿)

对反尖晶石结构的 LiNiVO_4 的磁学性质的研究表明: 高温顺磁区研究表明材料存在自旋-轨道耦合作用; 在低温区, 由于其 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 无序占据八面体间隙位置, 从而导致该材料几何失措效应的抑制; 相应地体系呈现短程反铁磁有序态, Neel 温度为 35 K.

关键词: LiNiVO_4 , 自旋-轨道耦合, 短程反铁磁有序, 几何失措

PACC: 7550, 7550L, 7550E

1. 引 言

近些年来, 过渡金属氧化物展现出来的丰富和奇妙的物理化学性质, 成为当今凝聚态物理和材料物理领域的研究热点之一. 在 ABO_3 类钙钛矿结构材料中存在的巨磁阻(GMR)和庞磁阻(CMR)现象^[1,2]; 在 $\text{Li}(M_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) 类材料中呈现的优良的离子导电性^[3]; 在具有几何失措(geometrical frustration)效应的体系中所展现出的丰富的磁基态性质等^[4-6], 都呈现出一个奇妙的、多彩的、微观的物理世界.

尖晶石结构的化合物 AB_2X_4 由于其特殊的几何结构, 展现出许多奇妙的磁基态性质, 如自旋液体^[4], 自旋玻璃态^[5], 亚铁磁有序^[6]等. 在 AB_2X_4 正尖晶石结构中, X 阴离子构建一个紧密堆积面心(fcc)晶格, A 离子占据四面体中心位置, B 离子占据八面体中心. 众所周知, 在 AB_2X_4 中 B 离子的分布呈现三维四面体结构, 几何失措诱导的铁磁相互作用和反铁磁相互作用的竞争导致了自旋玻璃态磁性行为的出现, 如正尖晶石结构的电极材料 LiMn_2O_4 ^[5]. AB_2X_4 类材料中不仅 B 离子构成了失措点阵, 而且 A 离子也同样存在几何失措现象. 由次次紧邻 A 离子(nest nest nearest neighbours)构成的多面体是由几何失措的三角点阵和六面体构成的, 形成了一个失措的类 Kagomé 点阵. 如 FeSc_2O_4 和

MnSc_2O_4 是两种在 A 位出现强几何失措的材料^[6]. 由失措效应诱导材料在低温时仍然没有出现自旋有序的现象. 而对于反尖晶石, 其结构并未发生畸变, 只是离子占据的位置发生了变化. 四面体中心位置被一个 B 离子占据, 而八面体中心位置被 A 和 B 离子同时占据, 分子式可以写成 $B(\text{AB})\text{O}_4$. 所以从结晶学的角度来讲, 在正尖晶石结构中具有的无论是 B 位置的四面体构型还是 A 位置的类 Kagomé 点阵, 在反尖晶石结构中都应该出现.

LiNiVO_4 是近几年来备受关注的电极材料之一, 因为它不仅具有高的充电电压 4.8 V, 而且可以分别作为正、负极材料进行冲放电处理^[7,8]. LiNiVO_4 属于立方晶体, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 锂离子和镍离子无序地占据氧密堆积排列的八面体间隙位置, 钒离子占据四面体间隙位置, 分子式可以表达为 $V(\text{LiNi})\text{O}_4$, 具有反尖晶石结构. Liu 等人^[9]通过近边 X 射线吸收光谱(XANES)验证了 V 离子具有四面体对称性, 并且验证该材料中 V 离子为 +5 价(3d 壳层没有电子, $S = 0$), Ni 离子为 +2 价(3d 壳层有 2 个未配对电子, $S = 1$). Pico 等人^[10]对 LiMVO_4 ($M = \text{Ni}; \text{Co}; \text{Cu}$) 材料的磁学性质进行了报道, 但仅仅给出磁化率对于温度依赖关系的曲线, 并未具体分析该类材料磁的基态行为. 本文通过溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备了单相 LiNiVO_4 材料, 对于材料的结构和磁学性质进行了研究.

* 教育部科学技术研究重大项目(批准号: 重大 10411)和长江学者和创新团队发展计划(批准号: JRT0625)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gchen@jlu.edu.cn

2. 实 验

所用的化学试剂均为分析纯. 将氢氧化锂、乙酸镍、偏钒酸氨按 1:1:1 的摩尔比溶于去离子水中, 在 80 °C 下边搅拌边加入适量柠檬酸. 然后在该温度下继续搅拌, 直至溶液变为糊状凝胶, 形成柠檬酸配合体. 将此柠檬酸配合体在 120 °C 下烘干, 并研磨成粉状前驱体. 将此前驱体在 500 °C 下烧结 3 h, 得到所需样品.

X 射线衍射 (XRD) 采用德国 Bruker 公司的 AXS 衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线), 扫描区间 (2θ) 为 10°—80°, 步宽 0.02°, 停留时间 0.2 s. 磁滞回线 ($M-H$) 和磁化强度随温度的变化曲线 ($M-T$) 由 Quantum Design 公司生产的 SQUID 测试系统. $M-T$ 测试过程为先在零磁场 (ZFC) 中将样品冷却至 4 K, 然后在升温过程中测量; $M-H$ 测试在 5 K 下进行, 外加磁场为 ± 5 T.

3. 结果与讨论

图 1 所示是在 500 °C 下烧结所得 LiNiVO_4 样品的粉末 X 射线衍射图谱 (XRD). 将样品的 XRD 进行指标化后, 得到空间群为 $Fd\bar{3}m$, 最强 Bragg 衍射峰为 (311), 同时伴随着反尖晶石结构两个特征峰: 弱峰 (111) 和次强峰 (220). 从图 1 可以看到, 该样品的衍射峰尖锐, 并且没有任何杂相衍射峰出现, 说明我们通过溶胶-凝胶法制备的 LiNiVO_4 结晶度非常高. 这一点也可以通过 (220) 衍射峰和 (311) 衍射峰的强度比来证明. Julien 等人^[8] 提出, 在强度比 $I_{(220)}/I_{(311)}$ 接近 0.5 时, 对应于 LiNiVO_4 样品具有高结晶度, 而我们样品的 $I_{(220)}/I_{(311)} \approx 0.49$. 类比于标准尖晶石结构的衍射图谱 (111) 峰的减弱和 (220) 峰的增强可以归因于在反尖晶石结构中 V^{5+} 离子出现 8a 位置的四面体间隙, 这也是反尖晶石结构 XRD 的特征之一.

图 2(a) 为 LiNiVO_4 样品零场冷却 (zero-field cooling) 和有场冷却 (field cooling) 磁化率对于温度的依赖性曲线, 图 2(b) 为磁化率倒数对于温度的依赖性曲线. 我们发现样品的磁化率随温度的降低逐渐增加, 并且没有达饱和状态. 磁化率倒数曲线在高温区符合 Curie-Weiss 定律, 说明呈现顺磁态; 当温度降低到 35 K 左右时, 磁化率倒数曲线向上偏折,

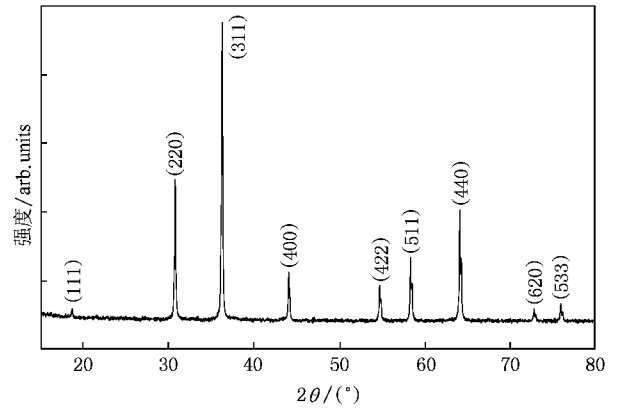


图 1 LiNiVO_4 样品的 XRD 图谱

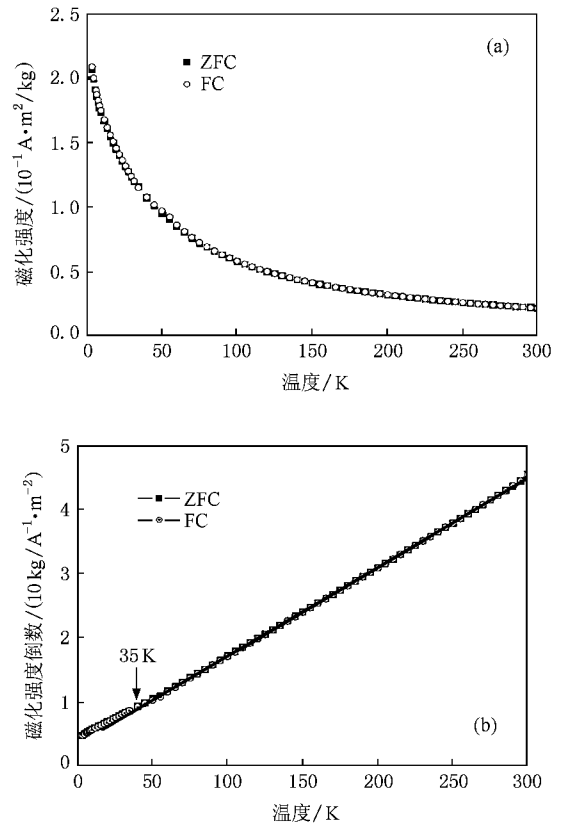


图 2 (a) LiNiVO_4 样品在 0.1 T 磁场下的 $M-T$ 曲线; (b) LiNiVO_4 样品在 0.1 T 磁场下的 $1/\chi-T$ 曲线

偏离 Curie-Weiss 定律. 这一特征与 Pico 所做的磁化率曲线基本相同^[10].

3.1. 高温顺磁分析

通过拟合高温区 (150—300 K) Curie-Weiss 定律 ($\chi^{-1} = (T - \Theta)/C$, 其中 C 是 Curie 常数; Θ 是 Weiss 常数), 我们可以得到 $C = 8.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K/kg}$

和 $\Theta = -20 \text{ K}$. Θ 为负值说明该材料中自旋间为反铁磁相互作用.

通过公式 $C = N\mu_{\text{eff}}^2/3k_{\text{B}}^{[6]}$ (其中 N 为每千克材料中磁性离子的数目, μ_{eff} 为材料的有效磁矩; k_{B} 为 Boltzmann 常数), 我们可以计算出该材料的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 3.2 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}$. 在引言部分我们已经提到, 在 LiNiVO_4 样品中 V 离子为 +5 价, Ni 离子为 +2 价. 因为 +5 价的 V 离子外壳层没有 3d 电子, 所以在磁矩计算的时候无需考虑 V 离子, 只需考虑 Ni 离子的贡献. +2 价的 Ni 离子外壳层有 8 个 3d 电子, 呈现高自旋态分布 (3 条 t_{2g} 轨道被全部添满, 2 条 e_g 轨道被平行占据), 自旋量子数 $S = 1$. 理论计算材料有效磁矩的公式为 $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)}$, 通过对于 g 因子的测量和计算, 可以判断出材料的有效磁矩是起源于电子自旋运动的贡献还是来源于电子轨道运动的贡献^[11]. 所以我们将材料的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 3.2 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}$ 和材料自旋量子数 $S = 1$ 带入到 $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)}$ 公式中, 得到 Landé 因子 $g = 2.26 \pm 0.08$. Rao 等人^[9]曾提出 Landé g 可以表达为 $g = g_0 [1 \pm (k/\Delta)]$ 其中 k 是自旋轨道耦合常数; Δ 表示晶体场劈裂能; g_0 为不考虑自旋轨道耦合时的标准值 (2). 在上式中, 正负号由洪特第三定则 (the Hund's third rule) 来决定: 对于未半满的壳层取负号, 而超过半满的壳层取正号. 因为在 LiNiVO_4 材料中 Ni 离子具有 8 个 3d 电子, 超过半满, 取正号 $g = g_0 [1 + (k/\Delta)]$. 对 3d 过渡族金属离子来说, 晶体场效应对于磁性离子的影响通常要大于自旋轨道耦合所起到的作用^[11, 12]. 当考虑到晶体场的作用时, 晶体场是非球形对称的场, 轨道的 $(2L+1)$ 重简并被破坏, 发生能级分裂, 导致基态的轨道部分是非简并的, 轨道磁矩平均为零, 只剩下自旋磁矩的贡献. 所以在不考虑自旋轨道耦合作用时, $k = 0$, 得到 Landé $g = 2$. 而我们通过计算得到 LiNiVO_4 材料的 g 因子大于 2, 说明在 LiNiVO_4 材料中除了晶体场的作用外, 还存在部分自旋轨道耦合作用的贡献.

3.2. 磁基态分析

仔细观察图 2(a), 我们发现材料 ZFC 和 FC 曲线没有任何磁化饱和及分岔的特征行为出现, 所以可以排除该材料存在自旋玻璃态形式的磁基态的可能^[10]. 通过拟合 Curie-Weiss 定律得到 Weiss 常数 $\Theta = -20 \text{ K}$, 说明在该材料中自旋间的具有很强的反

平行排列的趋势. 图 2(b) 中, 随着温度降低磁化率倒数曲线在 35 K 时偏离了 Curie-Weiss 行为, 向上发生微小的偏折, 可以将其归因于自旋在低温出现了短程反铁磁有序^[10, 13].

图 3(a) 为样品在 $T = 4 \text{ K}$ 时的磁滞回线图. 在图中的黑线是拟和高磁场区的线性关系, 说明磁滞回线并不是一条简单的顺磁性特征的直线. 我们发现材料的磁化强度随外加磁场的增大逐渐增大, 并且当外加磁场达到 5 T 时, 仍然没有任何的磁化饱和现象出现. 这也说明在该样品中不存在铁磁性的成分, 因为铁磁体的磁滞回线通常在低外加磁场 ($< 2 \text{ T}$) 时就会达到磁化饱和而不再随外加磁场的增加而变化. 如图 3(b) 所示, 对磁滞回线从 0 T 到 5 T 部分进行微分, 我们发现 dM/dH 曲线对外加磁场 (H) 的依赖性也呈现单调性的减少, 也未呈现铁磁体特有的双峰行为^[14]. 综上所述, 可以判断 LiNiVO_4 材料的磁基态为短程反铁磁有序.

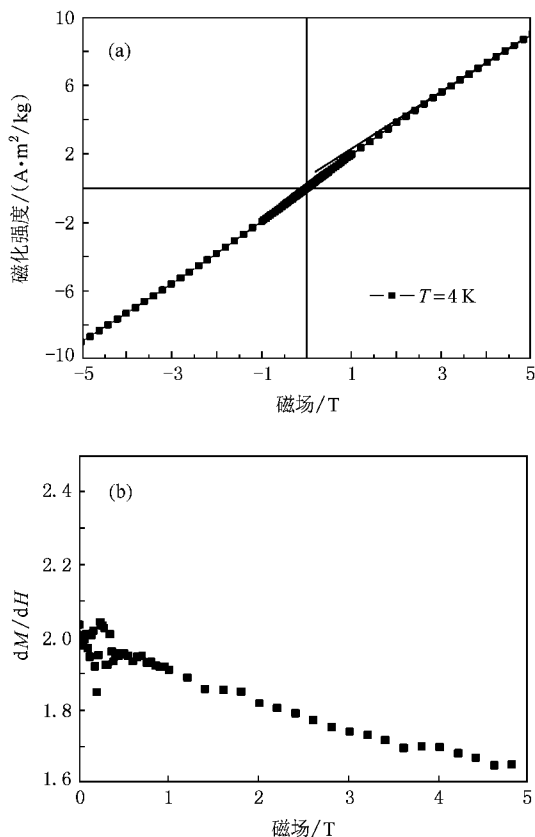


图 3 (a) LiNiVO_4 样品的 $M-H$ 曲线; (b) LiNiVO_4 样品的 $dM/dH-H$ 曲线

LiNiVO_4 晶体具有反尖晶石结构, 锂离子和镍离子无序地占据氧密堆积排列的八面体间隙位置, 钒

离子占据四面体间隙位置. 因为在 LiNiVO_4 中 V 离子呈现 +5 价, 没有 3d 电子, 其作用主要在于搭建反尖晶石结构骨架, 并未参与到与其他离子间的磁性交换相互作用. Ni^{2+} 离子具有两个未配对的 3d 电子, 自旋量子数 $S = 1$, 其随机地占据在 B 位置, 存在反铁磁性相互作用^[10], 因为实验得到的 Weiss 常数为负值. 但是由于非磁性的 Li^+ 离子的出现, 破坏了原本可能出现的长程有序结构. 因此材料在低温时呈现出短程反铁磁的特征.

值得一提的是, AB_2O_4 材料通常由于 B 位置的几何失谐诱导出低温自旋玻璃态磁性行为. 而在反尖晶石结构的 $\text{V}(\text{LiNi})\text{O}_4$ 中, 我们并未观察到该现象的出现. 其原因根源在于在 B 位置随机出现的 Li^+ 离子破坏由 Ni^{2+} 离子构成的失谐的四面体点阵, 从而消除了失谐所可能诱导的铁磁和反铁磁相互作用的竞争, 使自旋玻璃态磁性行为在反尖晶石结构 $\text{V}(\text{LiNi})\text{O}_4$ 材料中并未出现.

尽管这种离子部分无序可破坏体系的几何失谐, 但在 LiNiO_2 中, 反常的磁基态仍然出现. 对这种

反常无序磁结构的认识, 也存在着巨大的分歧. Chappel 认为 LiNiO_2 的磁基态是自旋玻璃态^[15]; Rosenberg 认为 LiNiO_2 的磁基态是自旋液体态^[16]; Bajpai 认为 LiNiO_2 的磁基态是自旋-轨道液体^[17]. 我们的工作表明在 $\text{V}(\text{LiNi})\text{O}_4$ 中 d 电子存在着较强的自旋-轨道相互作用, 所以自旋部分和轨道部分相互影响. 这点可能支持 LiNiO_2 中的复杂磁基态是自旋-轨道液体的观点.

4. 结 论

我们通过溶胶-凝胶方法制备了反尖晶石 LiNiVO_4 材料. XRD 分析该材料空间群为 $Fd\bar{3}m$. 通过拟合磁化率在高温区的 Curie-Weiss 定律, 得到材料的 g 因子为 2.26, 大于不考虑电子自旋-轨道相互作用贡献的标准值 $g = 2$. 说明体系自旋-轨道耦合起着重要的作用. 低温磁性测量表明材料的磁基态为短程反铁磁有序, 主要诱因在于 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 的无序占据, 抑制了体系的几何失谐效应.

- [1] Guo H Y, Liu N, Cai Z R, Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 865 (in Chinese) [郭焕银、刘 宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 865]
- [2] Jang K, Li H F, Ma W, Gong S K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4374 (in Chinese) [江 阔、李合非、马 文、宫声凯 2005 物理学报 **54** 4374]
- [3] Zhao L Z, Chen G, Li F Y, Du F, Wei Y J, Huang Z F, Wang C Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6045 (in Chinese) [赵丽竹、陈 岗、历凤燕、杜 菲、魏英进、黄祖飞、王春忠 2007 物理学报 **56** 6045]
- [4] Fichtl R, Tsurkan V, Lunkenheimer P, Hemberger J, Fritsch V, Krug von Nidda H A, Scheidt E W, Loidl A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 027601
- [5] Jang Y H, Chou F C, Chiang Y M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2504
- [6] Buttgen N, Hemberger J, Fritsch V, Krimmel A, Mucksch M, Krug von Nidda H A, Lunkenheimer P, Fichtl R, Tsurkan V, Loidl A 2004 *New Journal of Physics* **6** 191
- [7] Orsini F, Baudrin E, Denis S, Dupont L, Touboul M, Guyomard D, Piffard Y, Tarascon J M 1998 *Solid State Ionic* **107** 123
- [8] Chitra S, Kalyani P, Yebka B, Mohan T, Haro-Poniatowski E, Gangadharan R, Julien C 2000 *Materials Chemistry and Physics* **65** 32
- [9] Liu R S, Cheng Y C, Gundakaram R, Jang L Y 2001 *Materials Research Bulletin* **36** 1479
- [10] Gonzalez C, Gaitan M, Lopez M L, Veiga M L, Saze-Puche R, Pico C 1994 *Journal of Materials Science* **29** 2458
- [11] Du F, Huang Z F, Wang C Z, Meng X, Chen G, Chen Y, Feng S H 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 113906
- [12] Joshi J P, Gupta R, Sood A K, Bhat S V, Raju A R, Rao C N R 2001 *Phys. Rev. B* **65** 024410
- [13] Lau G C, Ueland B G, Freitas R S, Dahlberg M L, Schiffer P, Cava R J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 012413
- [14] Karunadasa H, Huang Q, Ueland B G, Lynn J W, Schiffer P, Regan K A, Cava R J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144414
- [15] Chappel E, Nunez-Regueiro M D, de Brion S, Chouteau G, Bianchi V, Caurant D, Baffier N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 132412
- [16] Rosenberg M, Stelmaszyk P, Klein V, Kmmner-Sack S 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 6813
- [17] Bajpai A, Banerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8996

Restriction of geometrical frustration and magnetic ordering in the inverse-spinel LiNiVO_4 ^{*}

Du Fei Li Xu Huang Zu-Fei Li Ang Wang Chun-Zhong Chen Gang[†]

(*College of Materials Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China*)

(Received 14 September 2007 ; revised manuscript received 19 June 2008)

Abstract

The magnetic properties of inverse-spinel LiNiVO_4 have been investigated. It is found that there is a strong spin-orbit coupling effect in the system via fitting the paramagnetic data at high-temperature portion. A short-range antiferromagnetic ordering shows at low temperature with Neel temperature 35 K , which results from the restriction of the geometrical frustration due to the random distribution of $\text{Li}^+ / \text{Ni}^{2+}$ ions.

Keywords : LiNiVO_4 , spin-orbit coupling , short-range antiferromagnetic ordering , geometrical frustration

PACC : 7550 , 7550L , 7550E

^{*} Project supported by the Component Part of the Ministry of Education (Grant No. 10411) and Program for Changjiang Scholar and Innovative Research Team in University (Grant No. IRT0625).

[†] Corresponding author. E-mail : gchen@jlu.edu.cn