

# 二次元三角格子系 Ni 酸化物における軌道・スピン秩序

## Orbital and Spin Ordering in Ni Oxides with 2D Triangular Lattice

高木・野原研究室 46102 荒井有気 (Yuhki ARAI)

### 緒言

遷移金属酸化物は  $d$  軌道に電子を持つことで、軌道自由度とスピン自由度が存在する。自由度をもつことで様々な物性が発現し、Cu 酸化物における高温超伝導や、Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗などが開発されてきた。このような自由度は低温では通常エントロピーを 0 にするために凍結してしまう。軌道自由度は Jahn-Teller 効果などによって、スピン自由度は強磁性秩序や反強磁性秩序などによって、自由度が凍結しただ一つの安定な基底状態を取る。このような基底状態では面白い物性は発現しない。しかし、結晶構造などの幾何学的要因により秩序化が阻害されることがある。このような幾何学的フラストレーション系での基底状態や基底状態を取る過程は自明ではなく、軌道液体やスピン液体といった新奇な物性が期待されている。幾何学的フラストレーションが期待される構造として 2 次元三角格子を持つ  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造を取る NaNiO<sub>2</sub> と LiNiO<sub>2</sub> がある。しかし、どちらの化合物も次に述べるような問題により、軌道やスピンの液体状態は実現されていないと考えられる。

NaNiO<sub>2</sub> では、Ni<sup>3+</sup> が  $d^7$  低スピン状態を取り、 $S = 1/2$  であるから、高温では軌道・スピンとともに 2 の自由度を持つ(図 1 左)。しかし温度を下げていくと 480 K で軌道が協力的 Jahn-Teller 効果により構造相転移を起こし、軌道自由度が凍結する。さらに、 $T_N = 20$  K で反強磁性に秩序化しスピン自由度も凍結する(図 1 右)<sup>[1]</sup>。

一方、LiNiO<sub>2</sub> では、極低温まで構造相転移を起こさない。また、スピンも  $T_{SG} = 10$  K でスピングラスになり明確な秩序化は示さない。これらのことから軌道液体やスピン液体状態が期待されていた<sup>[2]</sup>。しかし、近年 Pair Density Function Analysis により 375 K 付近でトライマーを形成した局所的 Jahn-Teller 歪みが起こっているという報告がある<sup>[3]</sup>。

また、NaNiO<sub>2</sub> と LiNiO<sub>2</sub> という類似の結晶構造と電子配置を持つにもかかわらず、A サイトイオンの違いだけで大きく異なる物性を示すことは注目に値する。

### 目的

本研究では、LiNiO<sub>2</sub> の軌道・スピン自由度がどのような状態を取っているのかを比熱測定により直接観察することを第一の目標とした。また、NaNiO<sub>2</sub> に化学修飾を施して、軌道やスピンの秩序の融解をさせることを第二の目標とした。

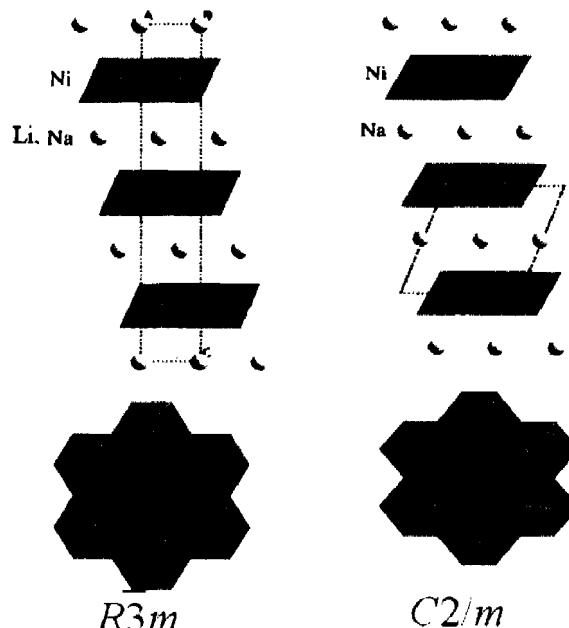


図 1: LiNiO<sub>2</sub> および NaNiO<sub>2</sub> 高温での構造(左)、NaNiO<sub>2</sub> 低温での構造(右)。

## 実験

- (1) 固相反応法により、 $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{NaNiO}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$  の焼結体を合成した。比熱は Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて測定した。非磁性で軌道・スピン自由度をもたない  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$  を参照物質として、格子の寄与を差し引くことで、 $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{NaNiO}_2$  の磁気(軌道)比熱  $C_m$  を求めた。
- (2) 固相反応法により合成した  $\text{NaNiO}_2$  の粉末を  $\text{NH}_3$  で  $\text{pH} \cong 10$  に調整した  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  水溶液中で攪拌することで  $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を得た。さらに1価から3価までのAイオン( $A = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{La}^{3+}$ )からなる  $A^{n+}\text{Cl}_n^-$ 水溶液(濃度  $1/n \text{ mol/l}$ )中で攪拌することで、イオン交換をし  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を得た。スピン自由度は磁化率を Quantum Design 社製 MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて測定することで観察した。軌道自由度は、粉末X線回折パターンによる結晶構造の対称性により観測した。

## 結果・考察

- (1)  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{NaNiO}_2$  の磁気(軌道)比熱の温度依存性を図2, 3に示す。 $\text{NaNiO}_2$ (図3)ではWeiss温度  $\theta_W = 50 \text{ K}$ の温度スケールでスピンの短距離秩序によるピークが見られる。さらに低温では  $T_N = 20 \text{ K}$ での反強磁性秩序に対応する  $\lambda$ 型のピークが見られる。 $T_{JT} = 480 \text{ K}$ で軌道秩序しているため測定温度領域では軌道の寄与はない。 $\text{LiNiO}_2$ (図3)では  $\theta = 50 \text{ K}$ の温度スケールの短距離秩序によるピークが見られる。さらに低温では、 $T_{SG} = 10 \text{ K}$ 付近でスピングラス転移に対応するプロードなピークが見られる。50-300 Kでの振る舞いは軌道の寄与のない  $\text{NaNiO}_2$ とほぼ同じだった。このことは、 $\text{LiNiO}_2$ の軌道自由度が、高温で凍結していることを意味している。Pair Density Function AnalysisやEXAFSで局所的なJahn-Teller歪みが観測されていることと、この比熱の結果から、 $\text{LiNiO}_2$ は局所的に軌道が秩序化している、いわば軌道グラス状態にあると言える。

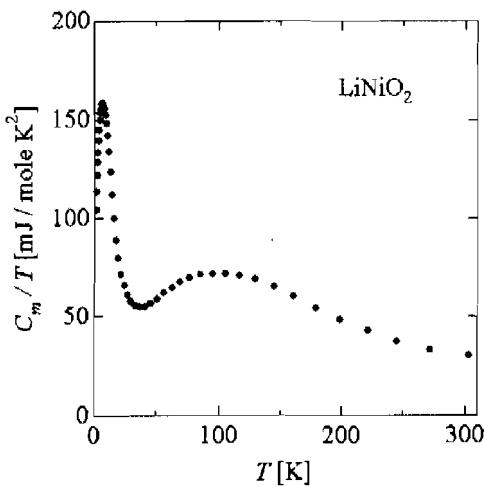


図2:  $\text{LiNiO}_2$  の磁気比熱の温度依存性。

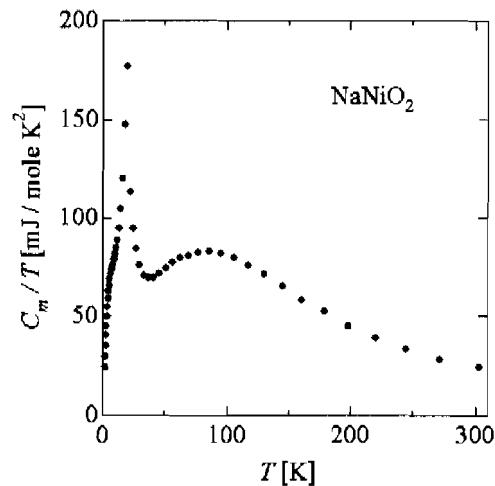


図3:  $\text{NaNiO}_2$  の磁気比熱の温度依存性。

- (2) 粉末X線回折(XRD)により  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では  $\text{NaNiO}_2$ よりも  $\text{NiO}_2$ 層間の距離が広がったことを確認した。これは  $\text{NiO}_2$ 相間に  $\text{H}_2\text{O}$ 分子が挿入されたことを意味する。母物質および水和物の逆帯磁率の温度依存性を図4に示す。これから Weiss 温度  $\theta_W$  および有効磁気モーメントを求める表tabのようになつた。また、低温部分を拡大したのが図5である。ここから、母物質  $\text{NaNiO}_2$  では  $T_N = 20 \text{ K}$ でスピンが反強磁性に秩序化しているのが見て取れる。

一方水和物  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ではより秩序化が抑制され、9 K 以下でスピングラスとなった(表 1)。母物質の  $\text{NaNiO}_2$  の結晶の対称性は協力的 Jahn-Teller 効果により、monoclinic ( $C2/m$ ) であった。 $\text{Mg}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の結晶対称性は rhombohedral ( $P\bar{3}m1$ ) と上がった。

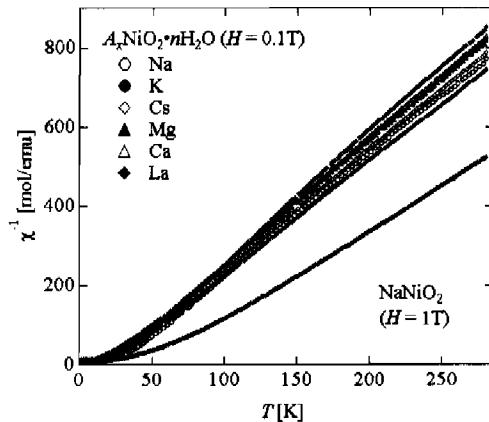


図 4:  $\text{NaNiO}_2$ ,  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の逆帯磁率の温度依存性。

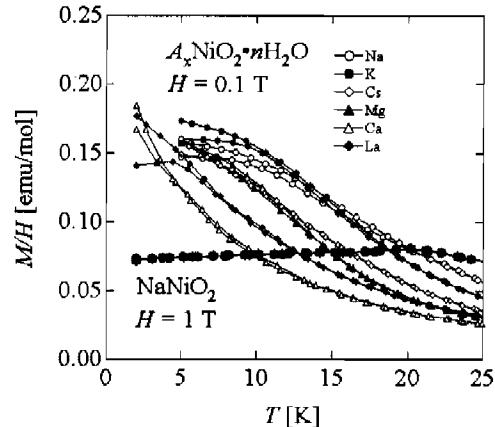


図 5:  $\text{NaNiO}_2$ ,  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の低温の磁化率の温度依存性。

## まとめ

- (1)  $\text{LiNiO}_2$  が軌道液体ではなく、局所的 Jahn-Teller 歪みによる軌道グラス状態であることを比熱測定により明らかにした。
- (2)  $\text{NaNiO}_2$  にソフト化学的手法による化学修飾を用いて、Weiss 温度  $\theta_W$  や磁気的秩序化温度 ( $T_N$ ,  $T_{SG}$ ) を低下させることに成功した。インタークレートにより軌道やスピンの秩序を抑制することができた。また  $A$  サイトイオンをイオン半径の小さい Mg に変えることで、協力的 Jahn-Teller 効果を抑制することに成功した。

## 参考文献

- [1] E. Chappel *et. al.*, Eur. Phys. J. B. **17**, 609-614 (2000).
- [2] M. Takano *et. al.*, Mat. Sci. Eng. **B63**, 6-10 (1999).
- [3] J.-H. Chung *et. al.*, Phys. Rev. B. **71**, 06441 (2005).

## 学会発表

- [1] 荒井有気、岡本佳比古、野原実、高木英典、「水和した層状 Ni 酸化物  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の磁性」、日本物理学会 2004 年秋季大会 (2004 年 9 月、青森大学)。
- [2] Yuuki Arai, Yoshihiko Okamoto, Minoru Nohara, Hidenori Takagi, "Magnetic Properties of  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides (2004 年 11 月、仙台)。
- [3] 荒井有気、野原実、高木英典、「 $\text{NaNiO}_2$  の軌道秩序状態」、日本物理学会 2006 年年次大会 (2006 年 3 月、愛媛大学・松山大学)。

表 1:  $\text{NaNiO}_2$ ,  $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の Weiss 温度  $\theta_W$ , スピン秩序化温度  $T_N$ ,  $T_{SG}$ , 有効磁気モーメント  $\mu_{eff}$  の値。

| 物質               | $\theta_W$ [K] | $T_N$ , $T_{SG}$ [K] | $\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ] |
|------------------|----------------|----------------------|-------------------------|
| $\text{NaNiO}_2$ | 51.4           | 20                   | 1.88                    |
| Na               | 22.8           | 9                    | 1.63                    |
| K                | 21.4           | 9                    | 1.56                    |
| Cs               | 21.4           | 5                    | 1.62                    |
| Mg               | 18.8           | < 5                  | 1.60                    |
| Ca               | 20.0           | 4                    | 1.58                    |
| La               | 20.9           | 5                    | 1.67                    |