

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

二次元三角格子系Ni酸化物における
軌道・ спин秩序

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

指導教官：高木英典 教授



学籍番号: 46102

氏名: 荒井有氣

平成18年1月

目 次

第1章 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 スピン・軌道自由度の秩序化	4
1.2.1 スピン・軌道の自由度	4
1.2.2 スピン自由度の秩序化	6
1.3 フラストレーション	9
1.3.1 最も単純な幾何学的フラストレーション	9
1.3.2 幾何学的フラストレーション	11
1.3.3 幾何学的要因に寄らないフラストレーション	12
1.3.4 フラストレーション化合物のエントロピー	13
1.4 NaNiO ₂ の既知の物性	14
1.4.1 NaNiO ₂ の構造	14
1.4.2 NaNiO ₂ の磁性	15
1.5 LiNiO ₂ の既知の物性	17
1.5.1 LiNiO ₂ の構造	17
1.5.2 LiNiO ₂ の磁性	20
1.6 ソフト化学的手法	22
1.6.1 物性開発への適用	22
1.6.2 ソフト化学とは	22
第2章 目的	24
2.1 研究動機	24
2.2 LiNiO ₂ の軌道秩序状態の解明	24
2.3 ソフト化学による物性制御	24
第3章 実験	26
3.1 試料合成と同定	26
3.1.1 NaNiO ₂	26
3.1.2 A _x NiO ₂ · yH ₂ O (A = Na, K, Rb, Mg, Ca, La)	27
3.1.3 Na _x NiO ₂ · yH ₂ O, A _x NiO ₂ · yH ₂ O の組成分析	28
3.1.4 LiNiO ₂	28
3.1.5 NaCoO ₂	28

3.1.6	LiCoO_2	29
3.1.7	LiCoO_2 の同定	29
3.2	磁化率測定	29
3.3	比熱測定	29
3.3.1	測定方法	29
3.3.2	エントロピーの見積もり	29
第4章 結果		31
4.1	NaNiO_2 の生成確認	31
4.2	$A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の生成確認	32
4.3	A サイトイオン量 x の値の測定	35
4.4	水分子量 y の測定	36
4.5	NaNiO_2 , $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の磁性	37
4.6	$A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の軌道秩序	39
4.7	水和物のまとめ	39
4.8	NaCoO_2 , NaNiO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 の生成確認	40
4.9	比熱測定	42
第5章 総括		48
謝辞		49
参考文献		51

第1章 序論

1.1 はじめに

遷移金属酸化物は d 軌道に電子が存在することにより、スピン自由度や軌道自由度がある。このため、多彩な物性が発現する舞台となっている。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 (CMR: Colossal MagnetoResistance) などの物性や機能が開発されてきている。

このようなスピンや軌道の自由度は、通常低温に下がるにつれて、エントロピーを低下させるために 0 になってしまふ。スピン自由度は強磁性秩序や反強磁性秩序によって、軌道自由度は構造相転移を起こすことによって、自由度が凍結しただひとつの安定な基底状態を取ることになる。このような基底状態はトリビアルであり、面白い物性は発現しない。

一方、フラストレーションにより上記のような秩序化が阻害されることがある。このような系での基底状態はトリビアルではなく、基底状態がどのような状態を取っているのか、また、どのような過程で基底状態を取るのかについて基礎学理や物性開発の観点から興味が持たれている。

このような物性を発現する物質として、ペロブスカイト型構造の LaTiO_3 が軌道液体を示す物質として期待されたが^[10]、近年軌道秩序が観測された^[11, 12]。

正三角形を結晶構造内に有し、フラストレーションが発現する幾何学的フラストレーション系の物質として、代表的な物に 2 次元三角格子を持つ層状岩塩型の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造がある。このような物質では、量子スピン液体^[1]・フラストレートした 2 次元反強磁性体^[2]・弱結合 2 次元 Ising 強磁性体^[3]・2 次元 Heisenberg 強磁性体^[4]・スピングラス^[5, 6]・スピン-軌道液体^[7-9]などの発現が期待され、熱心に研究がなされてきた。

本研究ではこのような軌道液体状態やスピン液体状態が実際に存在するのかを明らかにすることを大きな目標とした。具体的には、幾何学的フラストレーションによる、軌道液体状態が期待されている LiNiO_2 の基底状態の観察を目指して、比熱測定を行った。軌道液体状態が実現しているのであれば、低温まで磁気(軌道)比熱が観測されると期待される。また、類似の構造を持つ NaNiO_2 にソフト化学的手法を用いて水分子のインターラートや層間イオン種の交換をおこない、スピンや軌道の秩序化状態の融解を目指した。層間距離の変化やキャリアドープによって、新奇物性が発現すると期待される。

1.2 スピン・軌道自由度の秩序化

1.2.1 スピン・軌道の自由度

遷移金属酸化物は d 電子を持つことで、スピン・軌道自由度を有する。 d 軌道は $l = 2$ であるから、球対称の環境下では 5 重に縮退している。これが、酸素八面体に配位されると、結晶場の効果によって、エネルギーの低い 3 重縮退の $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 軌道と、エネルギーの高い 2 重縮退の $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 軌道に分裂する(図 1.1 右)。酸素四面体に配位されると、エネルギーの低い 2 重縮退の e_g 軌道と、エネルギーの高い 3 重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する(図 1.1 左)。

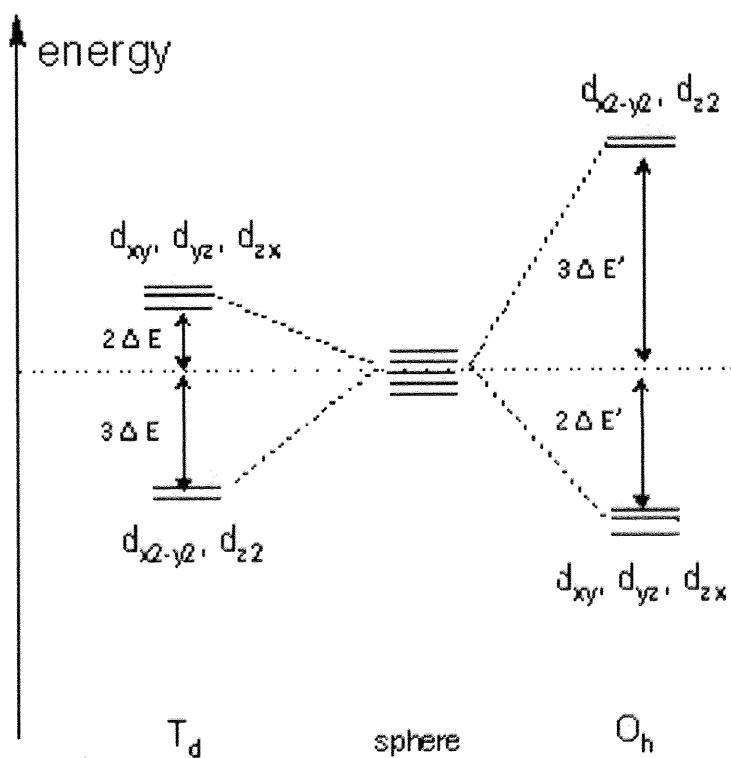


図 1.1: 正四面体配位と正八面体配位における d 軌道のエネルギー準位図.

本研究で着目する NaNiO_2 , LiNiO_2 は酸素八面体に Ni イオンが配位しているため、今後は酸素八面体配位について話を進める。 d 軌道には 10 個まで電子を収容できるから、 d^0 から d^{10} までを取りうる。酸素八面体配位では図 1.2 のように電子が配置される。

まず、スピン自由度について考えてみる。スピン自由度を持たない配置は、 d 軌道が空の d^0 、 t_{2g} 軌道が全て埋まったロースピン状態の d^6 、 d 軌道が全て埋まって閉殻となった d^{10} だけである。それ以外の配置では、スピン自由度を有する。そ

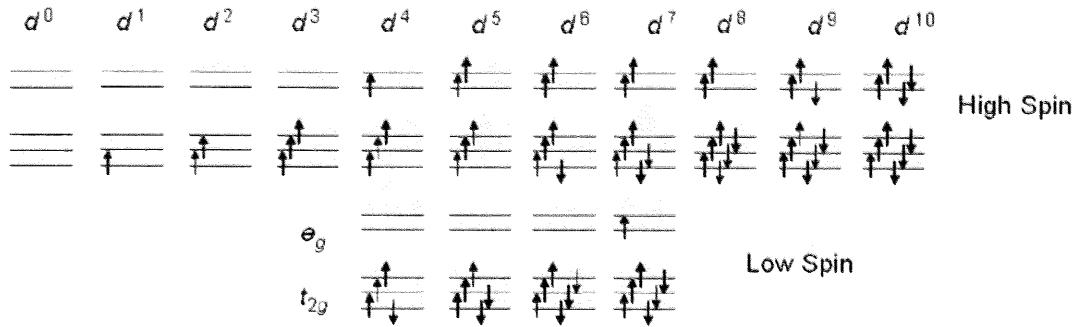


図 1.2: 八面体配位された遷移金属イオンの d 電子配置。上段: ハイスピン状態。下段: ロースピン状態。

の中でも、スピン $S = 1/2$ を持ち、量子性の強い d^1 、ロースピン状態の $d^5 \cdot d^7$ 、 d^9 の電子配置は特異な物性発現が期待される。

次に、軌道自由度について考えてみる。軌道自由度を持たない配置は、スピン自由度がない d 軌道が空の d^0 、 t_{2g} 軌道が全て埋まつたロースピン状態の d^6 、 d 軌道が全て埋まって閉殻となつた d^{10} と half filled となる d^3 、ハイスピン状態の d^5 、 d^8 である。それ以外の電子配置は電子がどの軌道を占有するかという、軌道自由度が存在する。たとえば、本研究で取り上げる NaNiO_2 , LiNiO_2 における Ni^{3+} は、 d^7 ロースピン状態を取る。この場合、 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のどちらの軌道を占有するかという 2 つの軌道自由度がある。

ここで、統計熱力学におけるエントロピー S に関する Boltzmann の式、

$$S = k_B \ln W \quad (1.1)$$

によれば、高温においては、自由度はエントロピーを与える。ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 W は状態数である。この式は 1 原子あたりのエントロピーなので、1 mol あたりに直すと、

$$S = R \ln W \quad (1.2)$$

となる。ここで、 R は気体定数で、アボガドロ定数 N_A を用いて、

$$R = k_B N_A \quad (1.3)$$

で表される。

Ni^{3+} イオンは、スピン自由度・軌道自由度ともに 2 であるから、高温極限ではそれぞれ、

$$\begin{aligned} S &= R \ln W \\ &= 8.31 [\text{J/mol K}] \times \ln 2 \\ &= 5.76 [\text{J/mol K}] \end{aligned} \quad (1.4)$$

のエントロピーを持っている。

熱力学の第3法則によれば、 $T = 0\text{ K}$ において、完全な結晶質の物質ではエントロピー $S = 0$ となる。よって、自由度 W は、

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ \ln W &= 0 \\ W &= e^0 \\ &= 1 \end{aligned} \tag{1.5}$$

となり、ただ一つの基底状態を取る。どのようにして、スピンや軌道がただ一つの基底状態を取るかについては、次節で見ていく。

1.2.2 スピン自由度の秩序化

Curie-Weiss の法則

スピン自由度の秩序化状態としては、古くから強磁性・反強磁性・フェリ磁性などが知られている。Weiss の分子磁場理論によれば、スピン間に $-2J_{ij}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ の相互作用がはたらく場合、外部磁場を無視すると、

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j}^N 2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{1.6}$$

により、ハミルトニアンが与えられる。平均場近似により Weiss 温度 θ_W が、

$$\theta_W = \frac{2zS(S+1)}{3k_B} \tag{1.7}$$

で与えられる。この θ_W を用いて、磁化率の温度依存性は、

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_W} \tag{1.8}$$

で表される。ここで、

$$C = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \tag{1.9}$$

である。また、 $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} [\mu_B]$ は有効磁気モーメントと呼ぶ。 g は g 因子で、 $g = 2$ である。Weiss 温度 θ_W は、高温領域での逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存性を外挿したときに 0 となる温度で、スピン間の相互作用 J の大きさの指標となる。 $\theta_W > 0$ のとき強磁性的相互作用、 $\theta_W < 0$ のとき反強磁性的相互作用がはたらいている。

スピンの秩序化

$\theta_W > 0$ のとき、スピンは強磁的に相互作用している。そのため、Weiss 温度に向かって、 $(T - \theta_W)^{-1}$ に従って、磁化率が発散する。Weiss 温度以下では、スピン間の相互作用が、温度による揺らぎに打ち勝ち、強磁性に秩序化する。隣り合うスピン同士は互いに同じ向きを取り、それが長距離に渡っている。ただし、実際の物質では、磁区を作つて秩序化するため、磁化率の振る舞いは複雑である(図 1.3)。

$\theta_W < 0$ のとき、スピンは反強磁的に相互作用している。相互作用の絶対値は $|\theta_W|$ であり、この温度付近で反強磁性に秩序化する。この温度を Néel 温度 T_N という。Néel 温度以下では、隣り合うスピンが反対向きを取り、その秩序が長距離に渡っている。 $T \rightarrow 0$ となるとき、磁化率は、

$$\chi_{\parallel} \rightarrow 0 \quad (1.10)$$

$$\chi_{\perp} \rightarrow \chi(T_N) \quad (1.11)$$

で表される。ここで粉末試料では、

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\int x(\theta) d\omega}{\int d\omega} \\ &= \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \\ &\rightarrow \frac{2}{3}\chi(T_N) \end{aligned} \quad (1.12)$$

となり、Néel 温度での磁化率の値の $2/3$ をとる。また、強磁性体とは異なり、Néel 温度で磁化率は発散しない。また、Néel 温度以下で磁化率は減少するため、カスプ状の転移が現れる(図 1.3)。

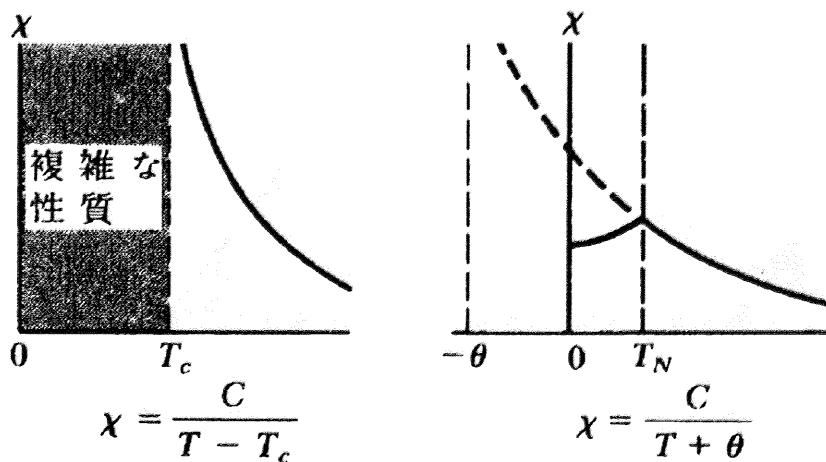


図 1.3: 強磁性体・反強磁性体における磁化率の温度依存性^[13].

軌道の秩序化

軌道秩序は、電子の占有する軌道が規則的に配列した状態のことである。このような秩序化の代表的な物に協力的 Jahn-Teller 効果によるものがある。八面体に酸素が 6 配位した遷移金属イオンで、 d^4 (ハイスピニン状態)、 d^7 (ロースピニン状態)、 d^9 では、2 重縮退した e_g 軌道にどのように電子が配置するかの軌道自由度がある。たとえば、 d^7 ロースピニン状態の Ni^{3+} では、 e_g 軌道の 1 個の電子が d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ の 2 つの状態がある。ここで、 z 軸方向に結晶が伸び xy 平面で結晶が縮むと、 d_{z^2} では酸素が遠ざかるためエネルギーが低下し、 $d_{x^2-y^2}$ では酸素が近づくためエネルギーが増加する。そのため、電子は d_{z^2} 軌道を占有する。このとき、電子のエネルギー利得が、格子のひずみによる損失よりも大きいとき、Jahn-Teller 効果が起こる。縮退が解けることによるエネルギーの低下と、結晶の対称性の低下が協力的に起こる場合、協力的 Jahn-Teller 効果という。

本研究で扱う NaNiO_2 も協力的 Jahn-Teller 効果を起こす代表的な化合物である。

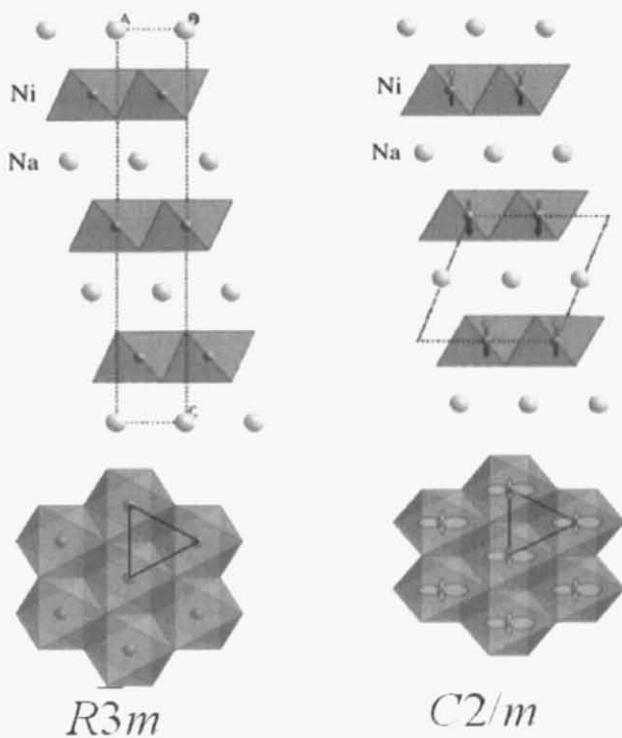


図 1.4: NaNiO_2 における軌道秩序化の例.

左: 高温での構造. 軌道自由度は凍結されておらず 2 次元三角格子を形成している.
右: 低温での構造. 軌道自由度が協力的 Jahn-Teller 効果により凍結し, 三角格子
は二等辺三角形にゆがんでいる.

1.3 フラストレーション

前節では、スピンや軌道が秩序化した状態、すなわちスピン固体や軌道固体状態について述べた。本節では、このような秩序状態がフラストレーションによって抑制される様子について述べる。

1.3.1 最も単純な幾何学的フラストレーション

幾何学的原因で起こるフラストレーションを幾何学的フラストレーションという。最も単純な幾何学的フラストレーションは、正三角形の格子上に、反強磁性相互作用を持った、イジングスピンを置くことでできる。図1.5に示すように、正方格子上に配置する場合には、何ら矛盾は生じない。すなわち、4つの最近接はいずれもスピンが反対になっており、エネルギーが低く安定である。このように、唯一の最低エネルギー状態(基底状態)が容易に実現される。

一方、正三角形格子上に配置しようとすると、状況は大きく変わる。1点目に↑を配置すると、2点目は反強磁性相互作用によって↓に配置されるのが安定となる。ここで3点目にスピンを配置しようとすると、矛盾が生じる。1点目のスピンとの相互作用を考えると、↓が安定だが、2点目のスピンとの相互作用を考えると、↑が安定となる(図1.6)。

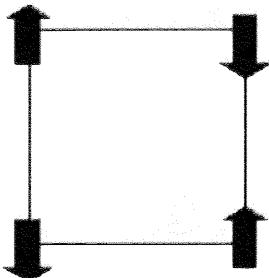


図 1.5: 正方格子への反強磁性イジングスピン配置。

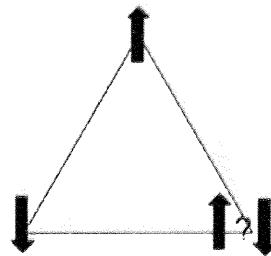


図 1.6: 三角格子への反強磁性イジングスピン配置。

全ての組み合わせを上げると、 $\uparrow\downarrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$ の 6 つの状態が同じエネルギーで最低エネルギーとなる(図1.7)。よって、基底状態は6重に縮退している。

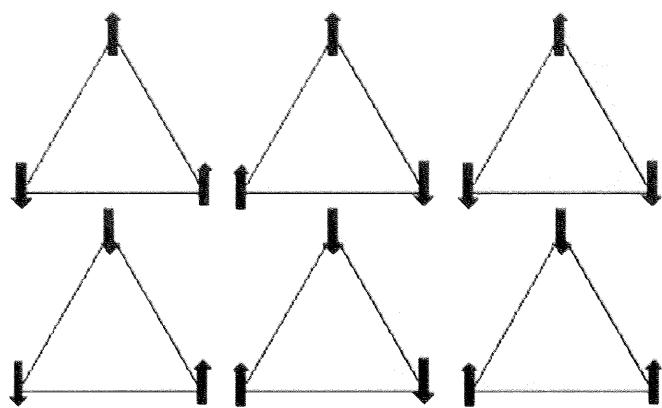


図 1.7: 三角格子上の縮退した 6 つの反強磁性イジングスピン配置.

実際の物質を考えると、このような格子は Avogadro 数 N_A ほどあり、縮退の数は 6^{N_A} 個ほどにもなる。このような系での基底状態は自明ではなく、RVB 状態^[14](図 1.8) といったようなスピンや軌道の液体状態が期待されている。

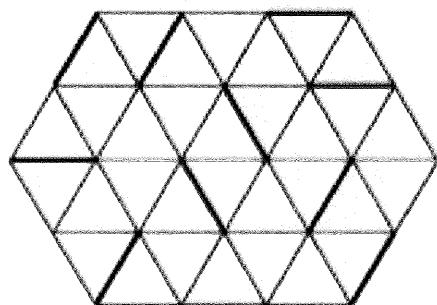


図 1.8: 2 次元三角格子上の RVB 状態.

太線は spin singlet の対.

これが時間的・空間的に重ね合わさったものが RVB 状態である.

1.3.2 幾何学的フラストレーション

前節で見たように、正三角形を含む格子で、反強的相互作用がはたらくとき、フラストレーションが起こる。幾何学的な原因で起こるフラストレーションなので、このような系を幾何学的フラストレーション系と呼ぶ。正三角形を基調とした格子としては、デルタ鎖、ジグザグ鎖、2次元三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子(図1.9)などがある。

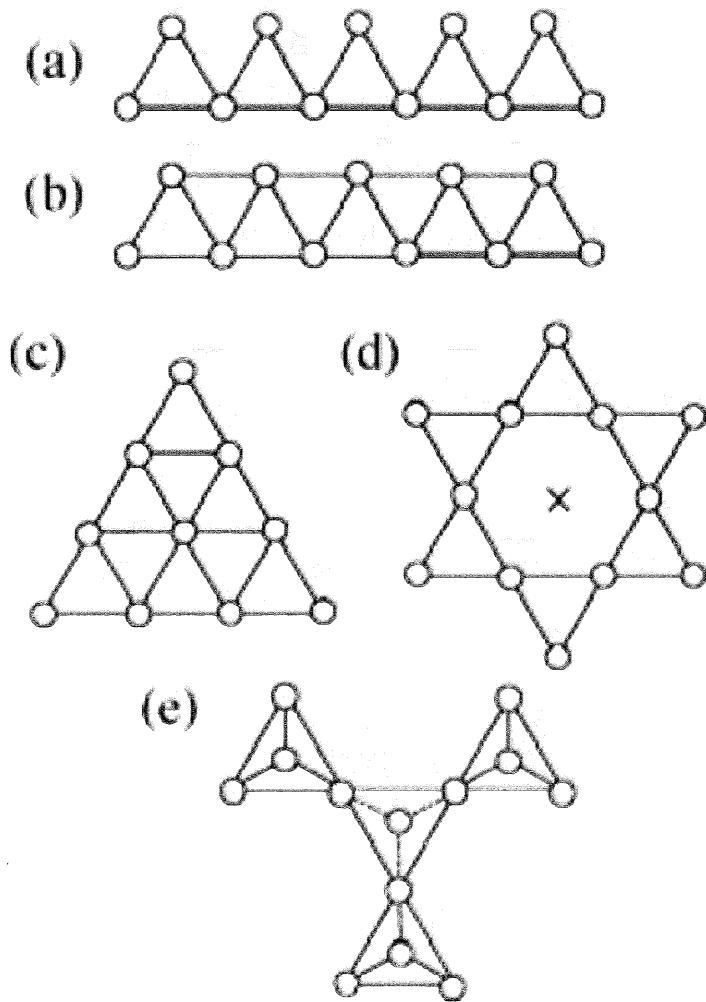


図 1.9: 正三角形を基調とした格子.
 (a) デルタ鎖. (b) ジグザグ鎖. (c) 2 次元三角格子.
 (d) カゴメ格子. (e) パイロクロア格子

実際の物質としては、2次元三角格子では $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造の NaNiO_2 , LiNiO_2 , NaCoO_2 , LiCoO_2 , カゴメ格子では $\text{SrCr}_{9-p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, パイロクロア格子では $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ などが知られている。

また、正三角形以外に正 $(2n+1)$ 角形(n : 2以上の整数)においても、同様に幾何学的フラストレーションが起こると期待されるが、このような対称性を持った化合物は存在しない。そのため、幾何学的フラストレーションが期待されるのは正三角形を含む構造を取る化合物である。

1.3.3 幾何学的要因に寄らないフラストレーション

前節まででは、幾何学的要因によるフラストレーションを見た。フラストレーションは、これ以外にも、複数の相互作用が競合していると発現する。たとえば、1次近接のみを考えた時の正方格子は、前節で見たように、フラストレーションは発現しないが、2次近接の相互作用を考慮に入れると、事態は一変する。1つの正方格子を考えた時、対称性を考慮すると、図1.10の4つの配列で、全ての相互作用の場合を尽くしている。ここで、1次近接と2次近接が強磁的に配列している数と反強磁的に配列している数は表1.1のようになる。

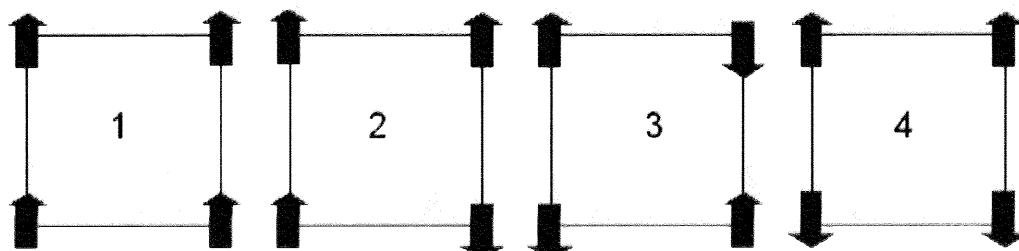


図 1.10: 正方格子上への4つのスピン配列.

表 1.1: 4つの配列上での相互作用の数とエネルギー利得.

	相互作用	1	2	3	4
nearest neighbor	FM	4	2	0	2
nearest neighbor	AF	0	2	4	2
next nearest neighbor	FM	2	1	2	0
next nearest neighbor	AF	0	1	0	2
energy gain		$4J_1 + 2J_2$	0	$-4J_1 + 2J_2$	$-2J_2$

このとき、1次近接が J_1 2次近接が J_2 で相互作用していると、エネルギー利得は表1.1の最下段のようになる。ここで、

$$\frac{J_2}{J_1} = -\frac{2}{3}$$

のとき、1と4の配列のエネルギー差がなくなり、縮退する。また、このとき最低エネルギーとなるため、基底状態が縮退することになる。しかし、実際の物質で厳密に $J_2/J_1 = -2/3$ になる物質は存在しない。

1.3.4 フラストレーション化合物のエントロピー

フラストレートした化合物では、低温まで自由度が保存されたままである。このため、エントロピーが放出されず、エントロピーの温度依存性は図 1.11 の実線のようになる。

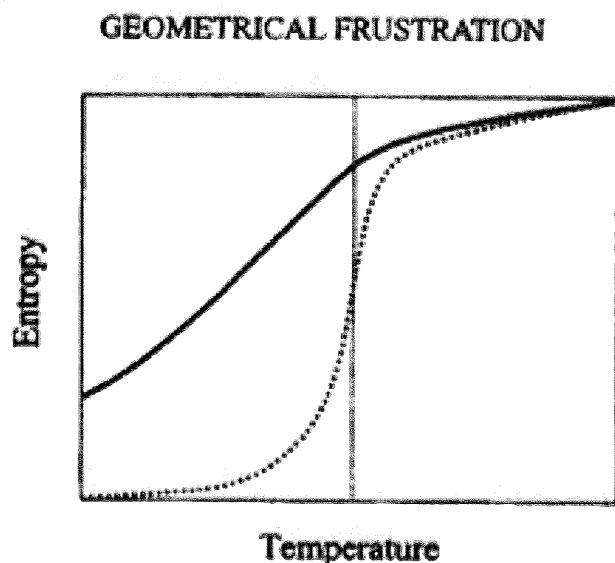


図 1.11: フラストレートした化合物におけるエントロピーの温度依存性^[15].

また、エントロピー S は比熱 C を温度 T で割った C/T を T で積分することで求められる。

$$S = \int \frac{C}{T} dt$$

よって、物質がフラストレートしているかしていないかは、比熱測定から観測することができる。

1.4 NaNiO_2 の既知の物性

1.4.1 NaNiO_2 の構造

NaNiO_2 は LiNiO_2 とほぼ同じ構造をとり、*A* サイトのイオンが Li から Na に置き換わっただけの物である。そして、高温では全く同じ対称性の構造を取る(表 1.2)。しかし、480 K 以下の低温では協力的 Jahn-Teller 効果により構造相転移を起こし、結晶の対称性が低下する(表 1.3, 図 1.12)^[16]。

表 1.2: NaNiO_2 の高温での構造パラメータ^[16]

$\text{"NaNiO}_2(565 \text{ K})"$ Space group $R\bar{3}m$						
$a = 2.902 \text{ \AA}; c = 15.759 \text{ \AA}$						
Atom	Position	x	y	z	Distances (\AA), angles ($^\circ$)	
Na	$3a$	0	0	0	Ni-O: 6×1.98	
Ni	$3b$	0	0	0.5	Ni-Ni: 6×2.96	
O	$6c$	0	0	0.230	Ni-O-Ni: 96.43×6	

表 1.3: NaNiO_2 の室温での構造パラメータ^[16]

$\text{"NaNiO}_2(\text{room } T)"$ Space group $C2/m$						
$a = 5.311 \text{ \AA}; b = 2.840 \text{ \AA}; c = 5.568 \text{ \AA}; \beta = 110.4^\circ$						
Atom	Position	x	y	z	Distances (\AA), angles ($^\circ$)	
Na	$2d$	0	0.5	0.5	Ni-O: $4 \times 1.91, 2 \times 2.14$	
Ni	$2a$	0	0	0	Ni-Ni: $2 \times 2.84, 4 \times 3.01$	
O	$4i$	0.2832	0	0.804	Ni-O-Ni: $4 \times 95.67, 2 \times 95.90$	

高温領域では全て等距離だった Ni-O 間の結合長が、480 K 以下では 4 本の長い Ni-O と 2 本の長い Ni-O へと Jahn-Teller 効果による歪みが生じる。 NaNiO_2 では LiNiO_2 と異なり、この歪みが長距離の秩序を取って生じる。これを協力的 Jahn-Teller 効果という。協力的 Jahn-Teller 効果により生じた構造相転移により、面内の Ni-Ni 間の距離も 2 本の短い距離と 4 本の長い距離が現れ、Ni の配列は正三角形から二等辺三角形となる。このことから、たとえ NiO_2 面内でのスピン相互作用が反強磁性的であっても、幾何学的フラストレーションによる効果は現れないと考えられる。また、 LiNiO_2 のフラストレーションの要因の一つと考えられる *A* サイトへの Ni イオンの固溶も、Na イオンのイオン半径が Li や Ni に比べて遙かに大きいため、起こらず、乱れによるフラストレーションも起こらないと考えられる。

実際、次節で見るようすに、 NaNiO_2 ではスピンは反強磁性に秩序化する。



図 1.12: NaNiO_2 の結晶構造.

1.4.2 NaNiO_2 の磁性

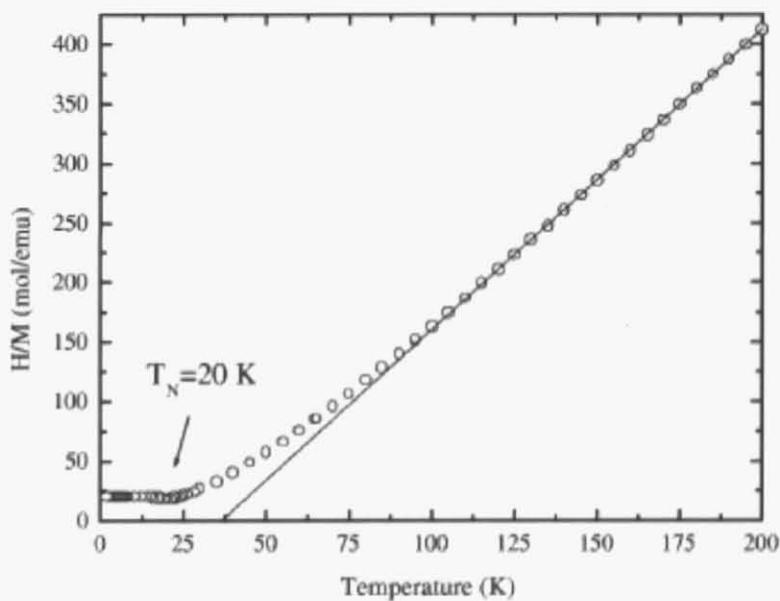


図 1.13: NaNiO_2 の逆帯磁率の温度依存性^[17].

NaNiO_2 の逆帯磁率の温度依存性を図 1.13 に示す。スピンは低温では Néel 温度 $T_N = 20 \text{ K}$ で、面内強磁性、面間反強磁性の A-type 反強磁性に秩序化する。この磁性は LiNiO_2 でみた Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rule^[18] を用いると、理解できる。面内は Ni-O-Ni の角度が約 90° のため強磁性的相互作用がはたらき、面間は Ni-O-Na-O-Ni の角度が 180° のため反強磁性的相互作用がはたらく。 NaNiO_2 では Ni イオン (半径 0.69 \AA) と Na イオン (半径 1.02 \AA) のイオン半径が大きく違うため、 LiNiO_2 のような A サイトへの Ni の固溶はないため、フラストレーションは起こらず、面内強磁性・面間反強磁性の A-type 反強磁性に容易に秩

序化する。

100-200 K における逆帯磁率の温度依存性から、Weiss 温度 $T_W = +36\text{K}$ となり、正值であるから、面内強磁性であることがわかる。また、有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 1.85\mu_B$ で、 $S = 1/2$ から期待される $1.73\mu_B$ と近い値であり、Ni は 3 値で存在していることが分かる。

1.5 LiNiO₂ の既知の物性

1.5.1 LiNiO₂ の構造

LiNiO₂ は NiO₆ 八面体が稜共有で連なった NiO₂ 層と Na 層が交互に積層しており、2 次元三角格子を形成していることから、幾何学的フラストレーションが期待される(図 1.14 右)。LiNiO₂ の構造パラメータは表 1.4 に示す。

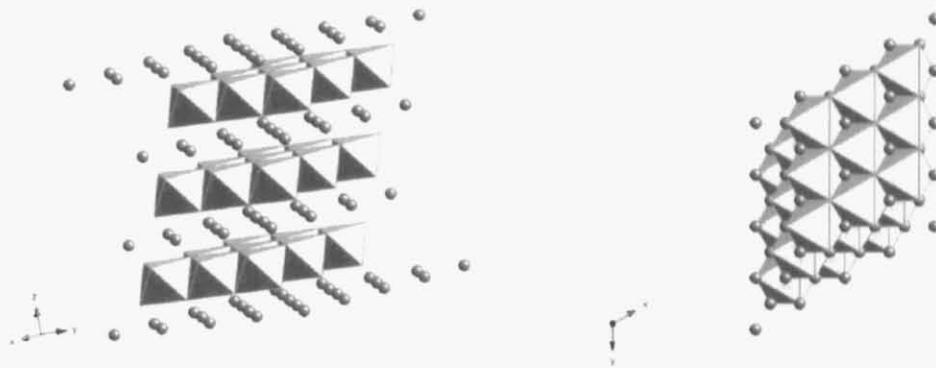


図 1.14: LiNiO₂ の結晶構造。

表 1.4: LiNiO₂ の構造パラメータ^[19].

“LiNiO ₂ ” Space group $R\bar{3}m$						
$a = 2.8728 \text{ \AA}; c = 14.184 \text{ \AA}$						
Atom	Pos.	Occupation	x	y	z	Distances (\text{\AA}), angles(°)
Li	3a	0.991	0	0	0	Ni-O: 6×1.997
Ni	3a	0.009	0	0	0	O-O: 6×2.716 6×2.873
Ni	3b	1.0	0	0	0.5	
O	6e	2.0	0	0	0.24249	O-Ni-O: 6×93.2 6×86.8

LiNiO₂ は表 1.14 にあるように、tetragonal $R\bar{3}m$ の対称性を持つ。Ni-O 間の結合長は 6 本全て等しく、協力的 Jahn-Teller 効果が起こっていないことが分かる。図 1.15 に示すとおり、極低温まで構造相転移を起こさない^[20] ことから、軌道液体状態などが期待されている。

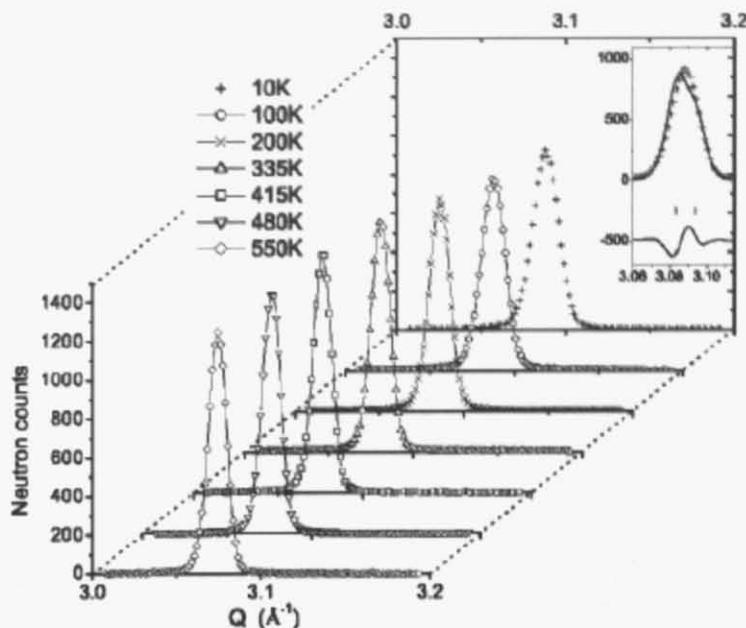


図 1.15: LiNiO_2 の中性子線回折による(104)ピークの温度変化.

また、EXAFS の結果^[21] や図 1.15 のピークのプロードニングから、Ni-O 間の結合長は 2 種類あることが知られている。すなわち、短い 4 本の Ni-O 間と、長い 2 本の Ni-O 間がある。これは、Jahn-Teller 歪みが起こっていることにはかならないが、このような歪みがランダムに配列していたり、軌道が液体状態にあり、絶え間なく変動していたりすると、XRD や中性子線回折ではその平均を見るため、高い対称性が見えることになる。

Pair Density Function Analysis の結果によると、 LiNiO_2 の軌道は完全にランダムに配列しているのではなく、短距離の秩序を持った状態が示唆されている^[20]。たとえば、図 1.16 に示すような、ジグザグ鎖・ハニカム・風車・トライマー・交互トライマーなどが可能性として考えられている。

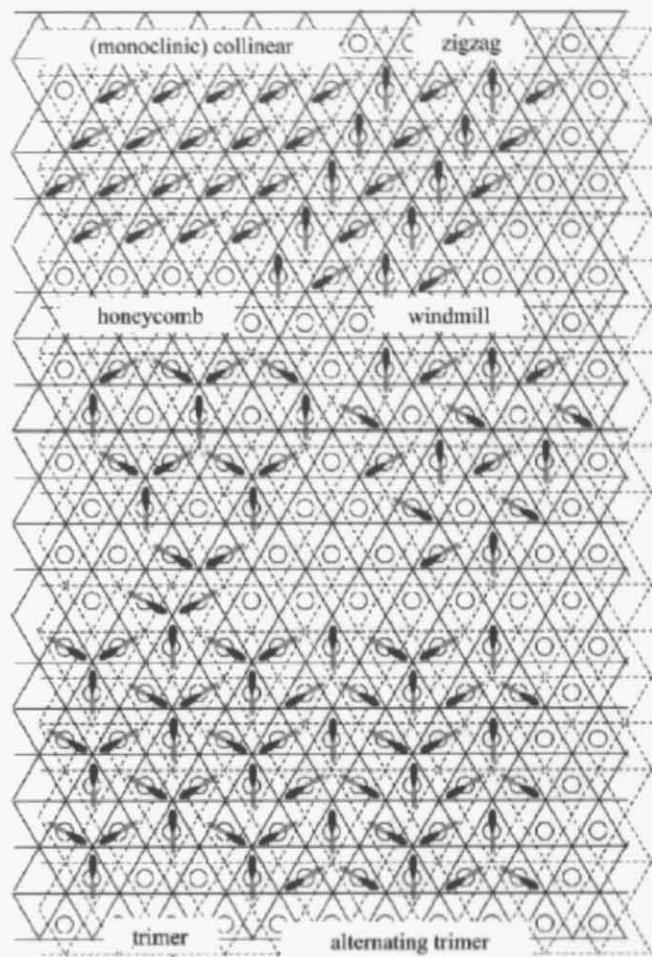


図 1.16: LiNiO_2 における短距離秩序化の例.

1.5.2 LiNiO₂ の磁性

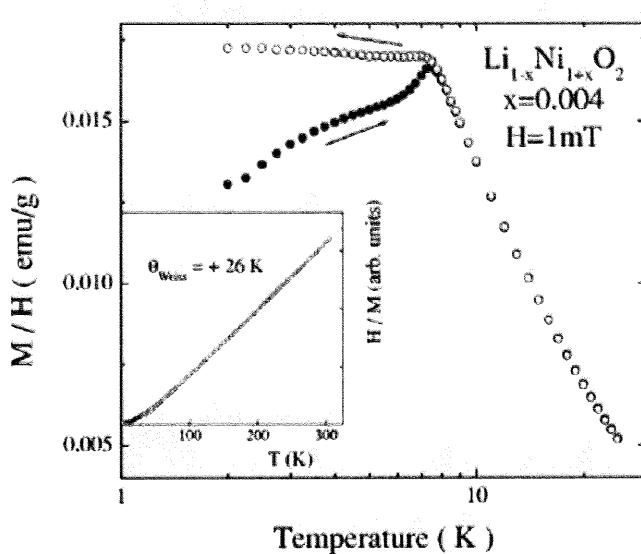


図 1.17: LiNiO₂ の磁化率の温度依存性^[22].

●と○はそれぞれ ZFC と FC. インセットは逆帯磁率の温度依存性.

LiNiO₂ の磁化率の温度依存性を図 1.17 に示す。高温域での逆帯磁率の温度依存性から Weiss 温度 $\theta_W = +26 \text{ K}$ となり、スピン間の相互作用は強磁性的である。しかし、低温では、スピンはヒステリシスを持ち $T_{SG} = 8 \text{ K}$ でスピングラスに秩序化する。フラストレーション因子 $f = T_{SG}/\theta_W \cong 3$ であり、ややフラストレートしているといえる。2 次元三角格子上であっても、強磁性相互作用のみはたらく場合には、フラストレーションは起こらないため、なんらかの反強磁性相互作用がはたらいていると考えられる。これは次のような物であると考えられている。

Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rule^[18]によれば、面内強磁性、面間反強磁性が予想される。それは以下のよう直感的理理解が可能である。

面内の Ni-O-Ni の結合角は約 90° で、軌道はほぼ直交するため、重なりはほとんどない。そのため、Hund の規則によってスピンは同じ向きを向く。そのため、相互作用は強磁性的になる。これは、Weiss 温度が正であることからも確認できる。一方層間の Ni 同士は、Ni-O-Li-O-Ni と 180° で相互作用するため反強磁性的になる。また、Path が長いために相互作用の大きさは小さい物となる。この条件では後述の NaNiO₂ 同様に面内強磁性・面間反強磁性の A-type 反強磁性に秩序化するだけである。しかし、LiNiO₂ では、Li イオン(半径 0.76 Å)と Ni イオン(半径 0.69 Å)のイオン半径の差が小さいため、Li サイトに Ni イオンが固溶してしまう。そのため stoichiometric な組成は得られず、厳密には $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ となってしまう。層間の Ni と、Li サイトに入った Ni の相互作用は Ni-O-Ni で 180° であり、また、距離が近いため強い反強磁性相互作用がはたらく。層間の Ni 同士は、Ni-O-Ni が

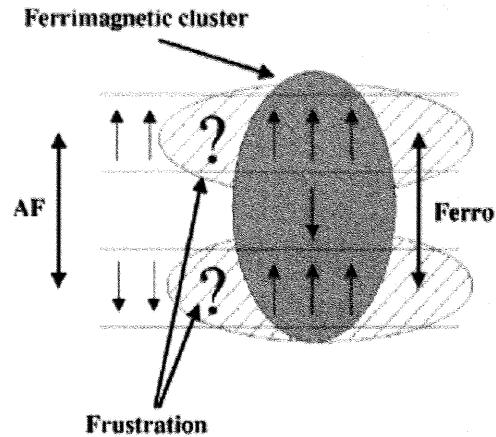


図 1.18: LiNiO_2 におけるフラストレーション発現のメカニズムの例.

2回あるので、トータルでは強磁性的にはたらく(図 1.18)。大部分の弱い反強磁性の相互作用と、一部の Ni 不純物による強い強磁性相互作用の競合により、フラストレーションしていると考えられる。

また、逆帯磁率の温度依存性から有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 2\mu_B$ であり、これは Ni^{3+} から予想される有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 1.73\mu_B$ に近い値となっている。

1.6 ソフト化学的手法

1.6.1 物性開発への適用

LiNiO_2 は軌道は明確には秩序化しないが、結晶化学的に不可避な乱れにより $T_{\text{SG}}=8 \text{ K}$ でスピングラスとなってしまう。一方で、 NaNiO_2 では乱れのない 2 次元三角格子であるが、スピンは $T_N = 20 \text{ K}$ 、軌道は $T_{\text{JT}} = 480 \text{ K}$ 付近で、それぞれ秩序化してしまう。

このように 2 次元三角格子の化合物ではスピニ液体、軌道液体は実現されていないと考えられる。他の物質も開発は進められているが、従来の固相反応には行き詰まりの感がある。

これらの物質に次項で説明するソフト化学の手法を適用し、層間距離などを制御できれば、物性を制御できるようになる期待が持たれる。このようなソフト化学を用いた物性制御の研究は、今までにほとんど例がなく、2003 年、層状ナトリウム・コバルト酸化物に水をインターパートさせた $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ において $T_c=5 \text{ K}$ の超伝導が発見され^[23]、ようやく緒がついたところである。

1.6.2 ソフト化学とは

ソフト化学とは、常温・常圧下での穏やかな反応条件により合成することである。従来の物質開発で用いられる高温・高圧下での固相反応などでは合成できない物質を、別の反応経路を取ることで合成可能である。また、低い反応エネルギーのために、省エネルギーであり、ソフト化学で合成される構造間では可逆性が高い。

このような手法が適用できる層状化合物としては、本研究で着目した物質である ANiO_2 を含む $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造 ($\text{ANiO}_2, \text{AMnO}_2, \text{ACoO}_2$, 図 1.19)、Lepidocrocite 型構造 (ATiO_2 , 図 1.20)、層状 Perovskite 構造 ($\text{ACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, 図 1.21) など、多数の物質が存在する (A=アルカリ金属)。

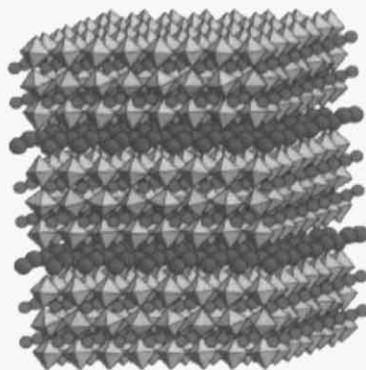
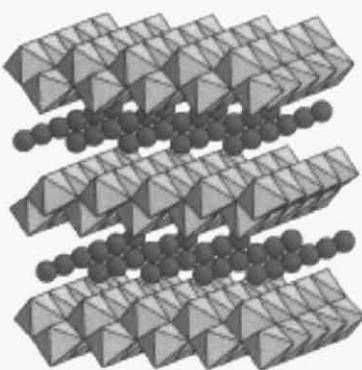
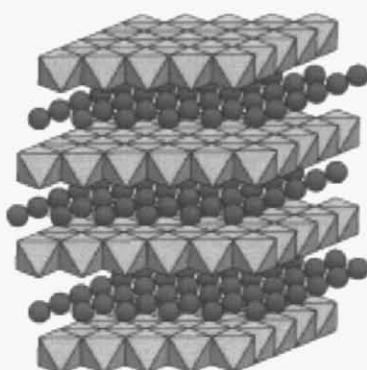


図 1.19: $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造 図 1.20: Lepidocrocite 型構造 図 1.21: Perovskite 構造

さらにイオン交換を行うことで、 Na^+ サイトを出発物質とは異なったアルカリ金属や、アルカリ土類金属、Mgなどに置換が可能である。このようにして得られる、置換した物質もソフト化学的手法でしか得られない化合物が数多く存在する。

このほか、層1枚1枚に剥がしたナノシートというものが作られているが、これらの研究では高比表面積を利用した吸着剤や触媒担体への応用に主眼が置かれており、物性開発への応用はほとんどなされていない。

第2章 目的

2.1 研究動機

前章で見たように、軌道やスピンの液体状態は理論的に予言され、エキゾチックな物性が期待されながらも、実際に発現する物質はよく知られていない。軌道液体やスピン液体が期待される2次元三角格子化合物でも、実際には協力的Jahn-Teller効果による秩序化や、結晶学的問題によって軌道自由度やスピン自由度は凍結してしまう。軌道やスピンの液体状態が発現する物質が存在するのか否か、存在するとしたらどのような物質で発現するのかは、基礎学理の観点からも実用への応用への観点からも非常に注目されている。本研究ではこのような疑問の解決を最終的な目標とした。

2.2 LiNiO₂ の軌道秩序状態の解明

LiNiO₂ は低温まで構造相転移を起こさず、2次元三角格子系上に $S = 1/2$ のスピン自由度と軌道自由度が存在していると期待される。一方で、Pair Density Function Analysis や EXAFS の結果からは局所的 Jahn-Teller ひずみによって、軌道自由度が凍結しているという解釈もなされている。LiNiO₂, NaNiO₂ の磁気・軌道比熱を測定し、LiNiO₂において、軌道液体状態が実現されているか否かを確認することを目指した。

具体的には、LiCoO₂ を用いて LiNiO₂ の格子の寄与を差し引くことで、磁気・軌道比熱を求め、NaCoO₂ を用いて同様に NaNiO₂ の磁気・軌道比熱を求め、エントロピーの比較により、軌道状態を観測することを目指した。

2.3 ソフト化学による物性制御

LiNiO₂ は明確な構造相転移を起こさないことから軌道・スピン液体状態が期待されているものの、Li サイトへの Ni の固溶などの問題から実現されていない。類似の構造の NaNiO₂ では、軌道・スピンとともに明確な秩序化を示すが、Na イオンのイオン半径が大きいお陰でソフト化学的手法を適用できる。また、LiNiO₂ と NaNiO₂ では、A サイトイオンのわずかな違いで大きな物性変化が生じているため、層間距離や層間イオン種、Ni イオンの価数制御などによって、劇的に物性を変化させ

ることができると期待される。

また、ソフト化学による物質開発は、物性開発という観点からあまりなされていない。

このことから、ソフト化学による物性開発の手法を確立し、 NaNiO_2 にソフト化学的手法を適用することで軌道液体やスピン液体の実現を目指した。

第3章 実験

3.1 試料合成と同定

3.1.1 NaNiO₂

NaNiO₂ の合成

Na₂O₂(過酸化ナトリウム、Aldrich 製、97 %) と NiO(酸化ニッケル、高純度化学製、99.97 %) を質量比 3.5 : 2.62 で混合した^[17]。

インタークレートを行った NaNiO₂ に関しては、インタークレート後に不純物ピークが消滅したため、空气中で混合したサンプルを用いた。

一方、比熱測定のための試料に関しては、不純物を減少させるために、Na₂O₂ の秤量および混合を Ar 置換したグローブボックス中で行い、十分酸素置換されたガスフロー石英管の中に素早く移動させ、Na₂O₂ の分解をおさえた。

混合した原料はアルミナポートに乗せ、酸素(O₂) 霧囲気下で 700 °C、72 時間焼成し、6 時間かけて室温まで徐冷して多結晶 NaNiO₂ 試料を得た。

比熱測定用のペレットは、上で得られた多結晶粉末をグローブボックス中でよく混合し、ペレット成型器で 200 kgf/cm² で押し固た。これを、アルミナポート上で酸素霧囲気下で 500 °C、36 時間焼結することで得た。

NaNiO₂ の同定

得られた粉末は、NaNiO₂ が生成したことを確認するために、マックサイエンス社 XRD 装置または Rigaku 社 XRD 装置を用いて、粉末 X 線回折(XRD)を行い、同定した。

3.1.2 $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Mg, Ca, La}$)

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の作成

NH_3 (アンモニア)を用いてpHを約10に調整したアンモニア水溶液に、酸化剤となる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (過硫酸ナトリウム)をくわえた物を用意した。

これに3.1.1で合成した NaNiO_2 を加え、スターラーを用いて、数時間攪拌した。攪拌終了後、純水で2-3回洗浄し、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を得た。

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の作成 ($A = \text{K, Rb, Mg, Ca, La}$)

金属イオンの価数が1価の K^+ , Rb^+ の塩化物 ACl を濃度が1 mol/lになるように調整した。

金属イオンの価数が2価の Mg^{2+} , Ca^{2+} の塩化物 ACl_2 の濃度が0.5 mol/lになるように調整した。

金属イオンの価数が3価の La^{3+} の塩化物 ACl_3 の濃度が0.33 mol/lになるように調整した。

これらの塩化物水溶液中に $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を加え、スターラーを用いて、一晩攪拌した。

イオン交換が完了した試料は純水を用いて2-3度洗い、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の作成($A = \text{K, Rb, Mg, Ca, La}$)を得た。

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の同定

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ および $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の生成は粉末X線回折により層間距離を決定し、生成を確認した。このさい、通常の粉末では層間に挿入された H_2O 分子が抜ける可能性がある。そのため、X線測定用のガラス板の裏面を用い、ここにパストールピペットでと水と $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ または、 $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を乗せ、測定した。

3.1.3 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成分析

金属イオン量 x の値の決定

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ および $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中の金属イオンの組成 x は、 $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$ については、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析)により分析した。 $A = \text{Rb}, \text{Ca}, \text{Cs}$ については、EDX(エネルギー分散型蛍光分析)により分析した。

H_2O (水分子)の量 y の決定

また、水イオンの組成 y は $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ において、TGA(熱重量分析)を用いて分析した。

3.1.4 LiNiO_2

LiNiO_2 合成

Li_2O_2 (酸化リチウム、関東化学株式会社製、95 %以上)と NiO (酸化ニッケル、高純度化学製、99.97 %)を、焼成のさいのリチウムのロスを考慮して、モル比で約5 %過剰に混合しアルミナポート上で、酸素雰囲気下、650 °Cで48時間焼成して、 LiNiO_2 を得た^[24]。

LiNiO_2 粉末をペレット成型器で 200 kgf/cm²で押し固め、酸素雰囲気下で、500 °C、24時間焼結することでペレットを得た。

LiNiO_2 の同定

得られた LiNiO_2 は粉末 X 線回折(XRD)を用いて同定した。

3.1.5 NaCoO_2

NaCoO_2 合成

Co (金属コバルト、ニラコ製、99 %以上)と NaOH (水酸化ナトリウム、和光純薬工業株式会社製、96 %以上)をモル比で NaOH を 15 %過剰に秤量し、グローブボックス内で混合した。これをアルミナポートに乗せ、酸素雰囲気下で 500 °C、12時間焼成した。得られた粉末を再混合し、ペレット化した後、窒素雰囲気下で 800 °C、16時間焼結することでペレットを作成した。

NaCoO₂ の同定

得られた NaCoO₂ は粉末 X 線回折 (XRD) を用いて同定した。

3.1.6 LiCoO₂

LiCoO₂ 合成

CoCO₃ と Li₂CO₃ を 400°C で焼成することで、 LiCoO₂ を作成した [25]。

3.1.7 LiCoO₂ の同定

得られた LiCoO₂ は粉末 X 線回折 (XRD) 用いて同定した。

3.2 磁化率測定

得られた粉末試料については、数十 mg カプセル容器に取り、 SQUID 測定用のストローの中に挿入し、測定した。

測定温度範囲は、 ZFC(Zero Field Cooling) では 5-300 K、 ZFC および FC(Field Cooling) では 2-50-2 K で測定した。いずれも掃引モードで測定した。掃引の速度および測定点の間隔はそれぞれ 4 K/min, 2 K と 2 K/min, 1 K で測定した。

3.3 比熱測定

3.3.1 測定方法

ペレット化した試料を紙ヤスリを用いて 3 × 3 mm よりやや小さい程度の大きさに削りだした。この表面を熱伝導が良くなるように紙ヤスリで磨き、 APIEZON N グリースを用いて、比熱用サンプルパックのアデンダの上に乗せた。これを QUANTUM DESIGN 社製 PPMS を用いて、 300-1.9 K までの比熱を測定した。測定間隔は Log スケールで等間隔になるように 49 点取った。各測定点ごとの測定回数は 1 回とした。

3.3.2 エントロピーの見積もり

NaNiO₂ と NaCoO₂, LiNiO₂ と LiCoO₂ の構造はほぼ同じで分子量もほぼ等しいことから、格子による比熱はほぼ等しいと考えられる。また、 NaCoO₂, LiCoO₂ の Co³⁺ イオンは非磁性であることから、格子比熱しか持たない。そのため、 NaCoO₂,

LiCoO_2 を格子比熱の標準試料として用い、この比熱を差し引いて NaNiO_2 , LiNiO_2 軌道とスピンによる比熱(磁気比熱)を求めた。エントロピー S は比熱 C/T を温度 T で積分して、

$$S = \int \frac{C}{T} dT$$

より求められる。よって、磁気比熱 C_m/T を T で積分することで、磁気エントロピー S_m を求めた。

第4章 結果

4.1 NaNiO₂ の生成確認

固相反応で得られた NaNiO₂ 80°までの粉末X線回折プロファイルと JCPDF カード 6-631 による基準ピークを図 4.13 に示す。JCPDF カードに記載されたピークは全て観測され、NaNiO₂ が合成できることを確認した。

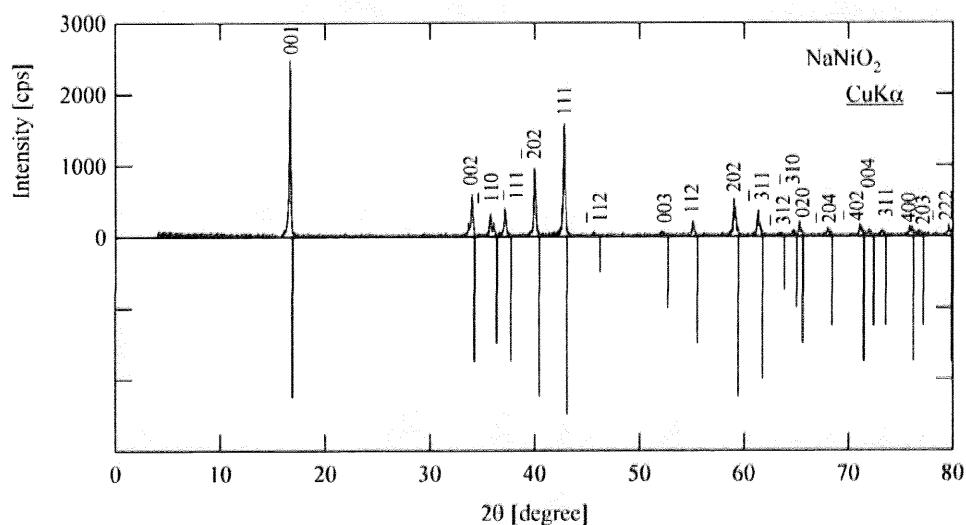


図 4.1: NaNiO₂ の XRD 測定結果と面指数.

この XRD プロファイルの 10 – 50°付近を拡大すると、図 4.2(a) のように 16°, 33°付近に不純物によると思われるピークが現れる。このピークに相当する化合物は Na, Ni, O を含む化合物の中からは発見できず、同定することはできなかった。また、この不純物ピークは、NaNiO₂ の原料の秤量および混合をグローブボックス中で行うことで、図 4.2(b) のように抑制することができた。

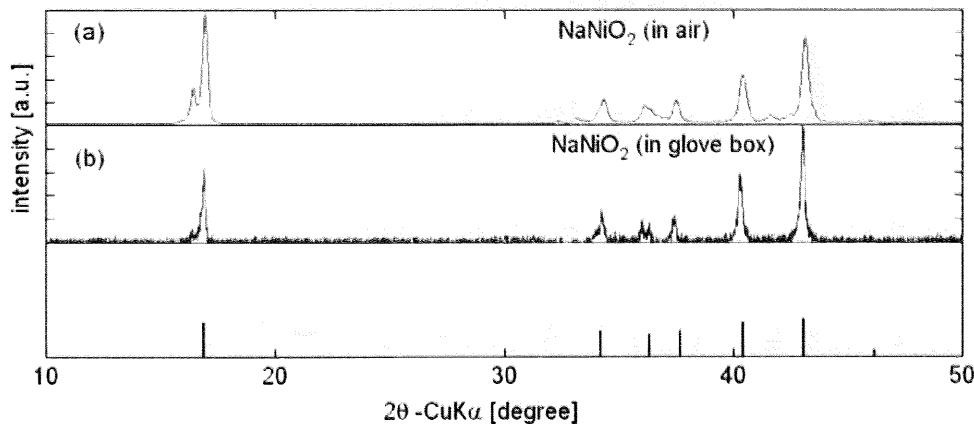


図 4.2: NaNiO_2 の XRD 測定結果の $10\text{--}50^\circ$ の拡大図。

4.2 $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の生成確認

図 4.3 に $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折プロファイルを示す。 NaNiO_2 の XRD 回折プロファイルと明らかに異なっており、違う物質が合成されたことがわかる。

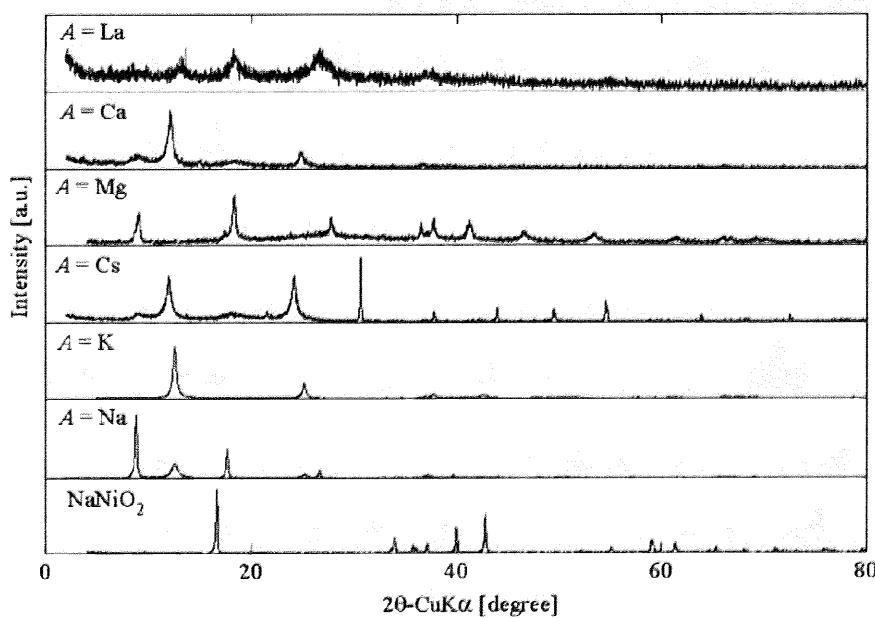


図 4.3: $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の XRD 測定結果。

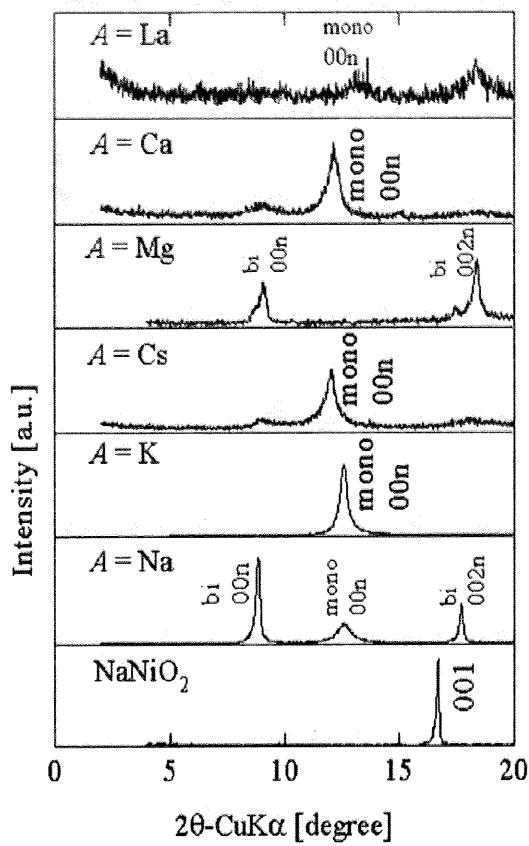


図 4.4: $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の XRD 測定結果の 0-20° の拡大図.

また、 $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の XRD 回折プロファイルの 0-20° の拡大したものを図 4.4 に示す。ソフト化学的手法により合成された $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のメインピークは、 NaNiO_2 の 001 ピークよりも低角度側に現れている。低角度側にピークが出ていいると言うことは、Bragg の式

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

から、層間距離が広がったことに対応する。

メインピークが現れる角度は、 $\text{Mg}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では約 9°、 $\text{K}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では約 12.5°、その他の $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ではその両方である。

これは、図 4.5 のように、水が 1 層 (monolayer) 入った相 (図 4.5(b)) と、2 層 (bilayer) 入った相 (図 4.5(c)) があると考えることで理解できる。 $\text{Mg}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では、およそ 10 Å の bilayer の相のみ、 $\text{K}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ではおよそ 7.5 Å の monolayer の相のみ、その他の $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では monolayer と bilayer の 2 相の混合物が生成したと考えられる。

イオンの価数をイオン半径で除した値は、イオンが電荷を引きつける強さの指標として用いられ、この値が大きいほどより多くの水分子を引きつけると考えられる。そこで、この値が大きいイオンでは bilayer、小さいイオンでは monolayer

になると予想されるが、図 4.6 に示すように、valence/ionic radius の値と層間距離に相間はみられない。

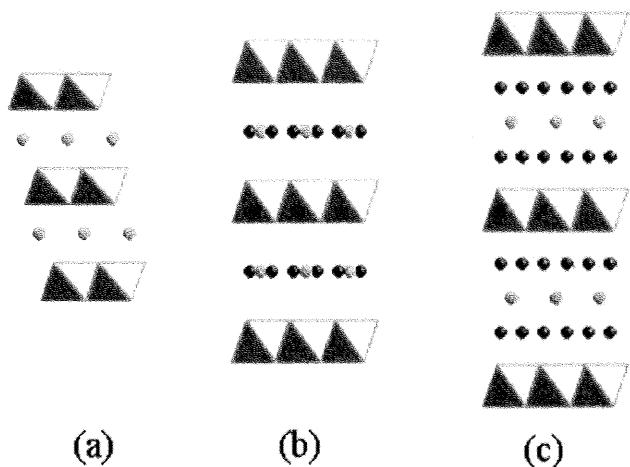


図 4.5: 水分子のインターカレートによる構造変化.

- (a) は NaNiO_2 ,
- (b) は水分子が 1 層 (monolayer),
- (c) は水分子が 2 層 (bilayer)挿入された相.

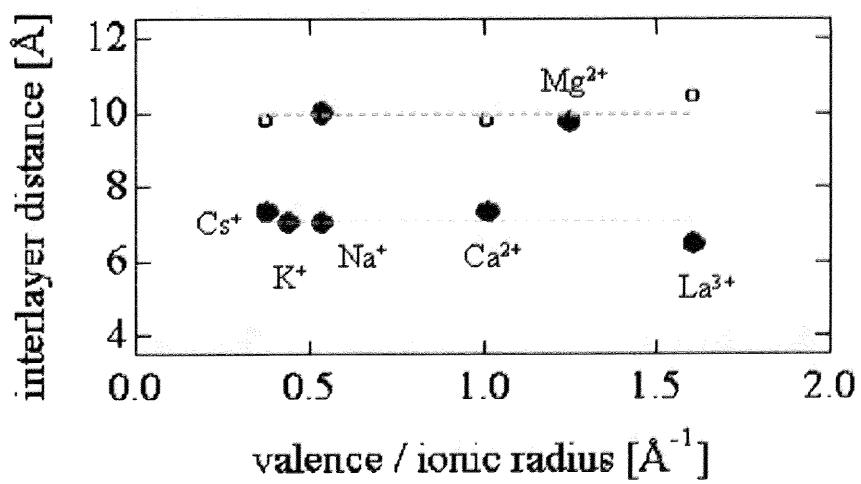


図 4.6: $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の相間距離と valence/ionic radius の関係.

- : メインの相, ○: わずかに含まれる相.

4.3 A サイトイオン量 x の値の測定

$A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成中の A イオンの量 x の値は、ICP(Inductively Coupled Plasma) 分析または EDX(Energy Dispersive X-ray) 分析で決定した。 $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$ について、ICP 分析を物性研究所、坂井富美子氏にして頂いた。その他の $A = \text{Cs}, \text{Ca}, \text{La}$ の $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ については、EDX で x の値を決定した。求められた x の値は、表 4.1 の通りである。 x の値は、 A サイトのイオンの価数が 1 価のものでは約 0.2 となっている。また、2 価のイオンではその半分の約 0.1、3 価のイオンではその $1/3$ の約 0.7 となっている(図 4.7)。そのため、 A イオンの量と価数を乗じて求められる、 A サイトの電荷の合計はどの $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ でもほぼ等しく、約 0.2 となっている。

表 4.1: $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の x の値.

A	x	A サイトの電荷
Na^+	0.220	0.220
K^+	0.198	0.198
Cs^+	0.181	0.181
Mg^{2+}	0.111	0.222
Ca^{2+}	0.115	0.230
La^{3+}	0.071	0.213

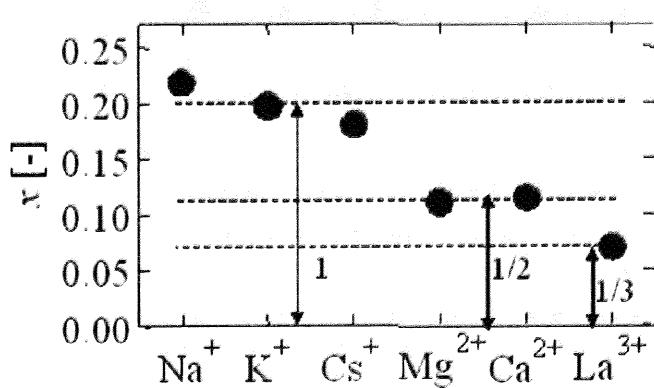


図 4.7: $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の化学組成.

A サイトの電荷から計算される Ni の価数は、約 3.8 価である。このとき、 $S = 1/2$ が 20% 存在していると考えられるので、予想される有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} \times 0.2 = 0.2 \times \sqrt{3} = 0.34[\mu_{\text{B}}]$ となる。

4.4 水分子量 y の測定

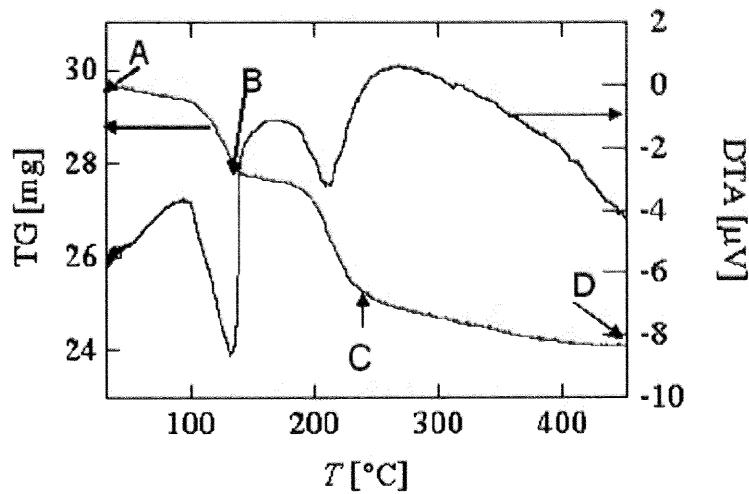


図 4.8: $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の TG 測定結果.

表 4.2: $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の TG 測定結果.

A: 出発物質, B: H_2O が脱水, C: NiO に分解, D: TG 測定終了点.

	TG (mg)	$TG/TG(A)$	M (g/mol)	ΔM (g/mol)
A	29.65	1.000	101.6	0.0
B	27.83	0.939	95.4	6.2
C	25.41	0.857	87.1	14.5
D	24.62	0.813	82.6	19.0

$\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中に含まれる水分子の量 y は TG によって求めた。図 4.8 に TG (熱重量分析) の測定結果を示す。特徴的な点での TG の値をまとめたものが表 4.4 である。各点での TG を出発点 A での TG で除した物 $TG/TG(A)$ は、加熱によって、減少した質量の割合を示す。ここで $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中の $x = 0.2, y = 0.35$ と仮定すると、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の分子量 $M = 101.6$ となる。B 点では $0.35\text{H}_2\text{O} = 6.3$ に相当する、6.2 分だけ分子量が減少しており、120 °C 付近で脱水が起こっていることが分かる。よって、水の含まれる量 $y \cong 0.35$ である。また、C 点から D 点に掛けては、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 + x\text{CO}_2 \rightarrow \text{NiO} + x\text{NaCO}_2 + 1/2\text{O}_2 \uparrow$ の反応が起こったと考えられる。この反応によって、分子量 M は 101.6 から 85.7 へと減少すると考えられるが、TG 測定結果の 82.6 はこれと近い値となっている。

前節の ICP 分析結果とあわせて、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成式は、 $\text{Na}_{0.2}\text{NiO}_2 \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$ である。

4.5 NaNiO_2 , $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の磁性

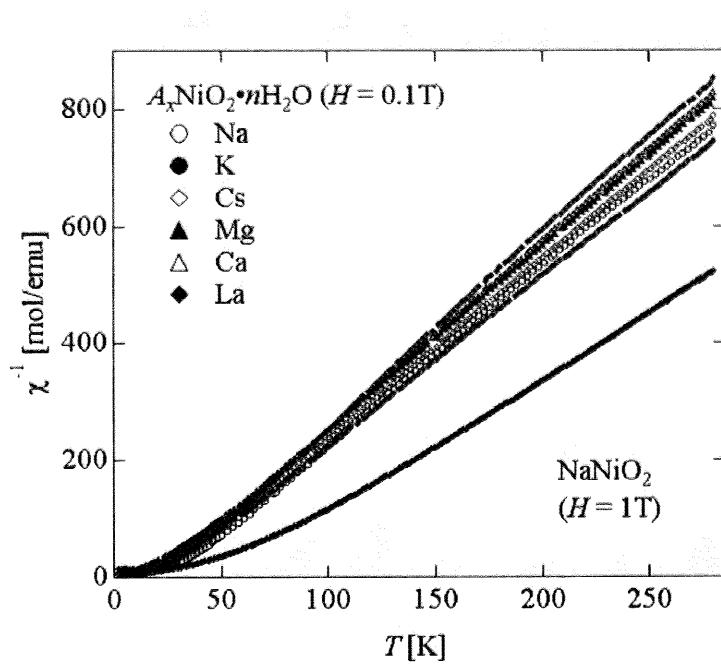


図 4.9: NaNiO_2 , $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の逆帯磁率の温度依存性.

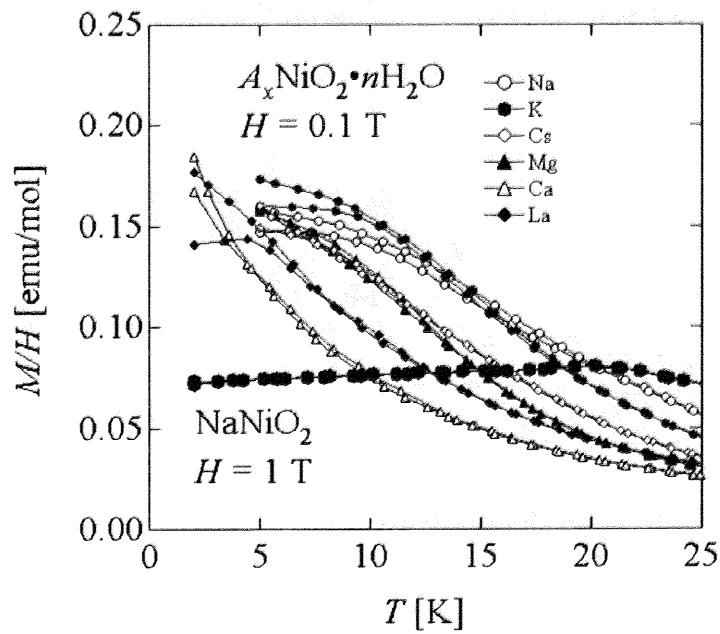


図 4.10: NaNiO_2 , $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の低温の磁化率の温度依存性.

図4.9に NaNiO_2 と $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の逆帯磁率の温度依存性を、図4.10に NaNiO_2 と $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の磁化率の低温での温度依存性を示す。逆帯磁率の高温での温度依存性から、磁気的相互作用の強さの指標となるWeiss温度を求めるとき、表4.3のように求まる。母物質 NaNiO_2 での $\theta_W = 50\text{K}$ から、 $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では、 $A = \text{Mg}$ での $\theta_W = 18.8\text{ K}$ をはじめとして、20 K前後に低下した。また、Weiss温度は正であり、強磁性の相互作用、すなわち面内のNi間の相互作用の強さを表している。これは、前節で見たように、Niサイトにホールがドープされ、Ni間の相互作用が弱められたためと考えられる。

また、逆帯磁率の傾きから有効磁気モーメント μ_{eff} を求めるとき、表4.3のようになる。 NaNiO_2 では $1.88\mu_B$ だったものが、 $1.6\mu_B$ 前後に減少している。これは、Niサイトにホールがドープされ、Niのスピンの量が減ったためだと考えられる。このように、ソフト化学的手法により、Niサイトへのホールドープに成功した。

表 4.3: NaNiO_2 , $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の Weiss 温度 θ_W , スピン秩序化温度 T_N , T_{SG} , 有効磁気モーメント μ_{eff} の値。

物質	$\theta_W[\text{K}]$	$T_N, T_{\text{SG}}[\text{K}]$	$\mu_{\text{eff}}[\mu_B]$
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

ここで、 A サイトのイオンにより求められたNi価数から計算される有効磁気モーメントは4.3に述べたように $0.34\mu_B$ である。一方、逆帯磁率から求められた有効磁気モーメントは $1.60\mu_B$ 程度であり、大きな違いがある。これは、層間へオキソニウムイオン H_3O^+ または水素イオン H^+ が挿入され、Niの価数を3価に近づけているためと解釈できる。

また、磁気的転移温度が NaNiO_2 の $T_N = 20\text{ K}$ から $A_x\text{NiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では $T_{\text{SG}} = 10\text{ K}$ 程度に低下しており、層間距離を広げたことで、面間の反強磁性相互作用を抑制できたと考えられる。

4.6 $A_xNiO_2 \cdot yH_2O$ の軌道秩序

図 4.11 に $Mg_xNiO_2 \cdot yH_2O$ の XRD 回折プロファイルを示す。図に示すように、 $Mg_xNiO_2 \cdot yH_2O$ では、 $R\bar{3}m$ の対称性で面指数をつけられ、 $NaNiO_2$ での $C2/m$ (monoclinic) から、trigonal に対称性があがっていることが分かる。

このように、対称性は上昇しているが、これは、軌道自由度が融解したというよりは、後述する $LiNiO_2$ の軌道自由度と同様に、軌道グラス状態にあると考えられる。

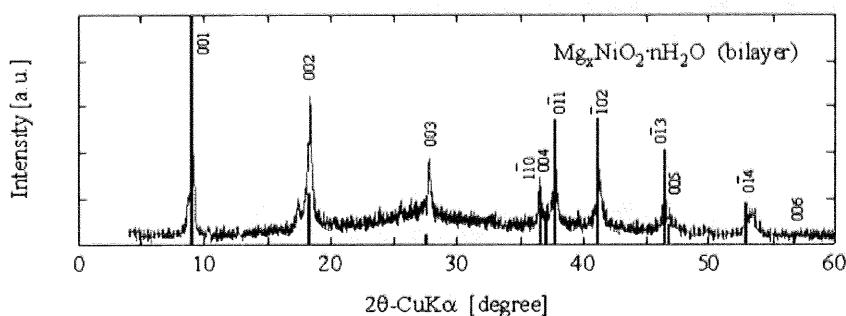


図 4.11: $Mg_xNiO_2 \cdot yH_2O$ の XRD 測定結果と面指数.

4.7 水和物のまとめ

$NaNiO_2$ にソフト化学的手法を適用することで、 NiO_2 層間に H_2O 分子が挿入された $A_xNiO_2 \cdot yH_2O$ が合成できた。

層間に挿入される水分子の層は 1 層または 2 層のものができた。層間距離は、母物質での 5.5 Å から 1 層では約 7.5 Å、2 層では約 10 Å へと広がった。

ICP による組成分析と、熱重量分析 (TG) によって求められた化学組成は $Na_{0.2}NiO_2 \cdot 0.35H_2O$ である。

Weiss 温度 θ_W が 50 K から 20 K に低下しており、面内の強磁性相互作用は、Ni サイトにホールをドープすることで抑制することができた。

磁気的転移温度は $T_N = 20$ K から $T_{SG} < 10$ K まで抑制することに成功した。

$Mg_xNiO_2 \cdot yH_2O$ において、結晶構造の対称性を上昇させることに成功した。これは、後述する $LiNiO_2$ と同様に軌道グラス状態になっていると考えられる。

4.8 NaCoO_2 , NaNiO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 の生成確認

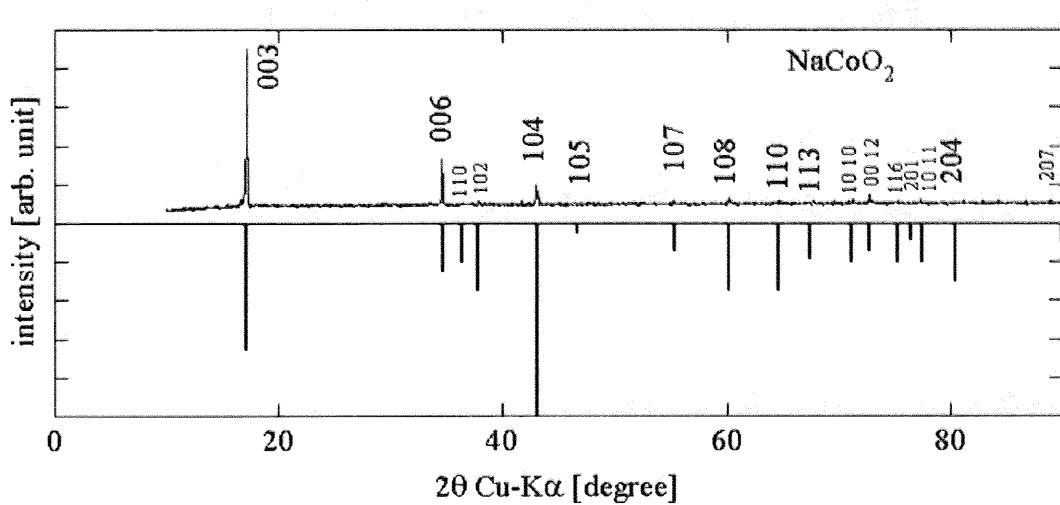


図 4.12: NaCoO_2 の XRD 測定結果と面指数.

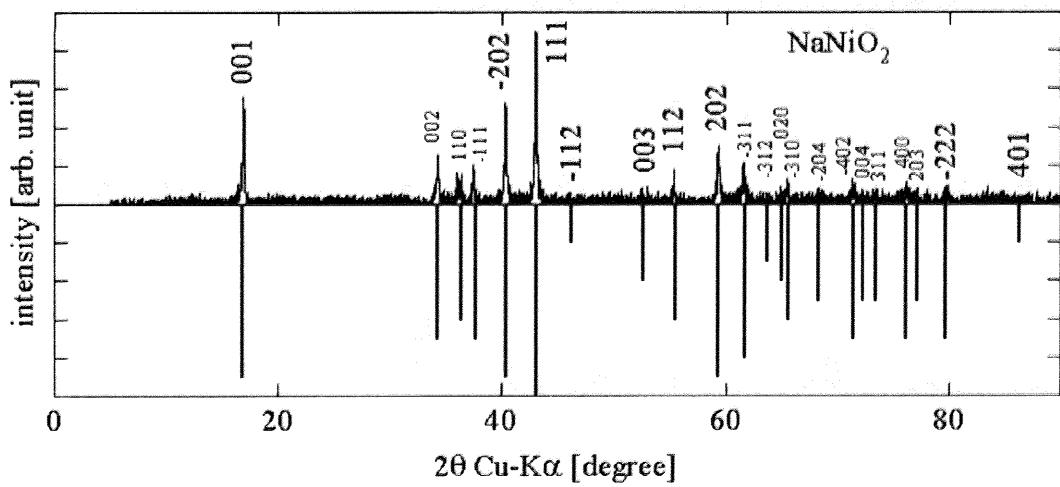


図 4.13: NaNiO_2 の XRD 測定結果と面指数.

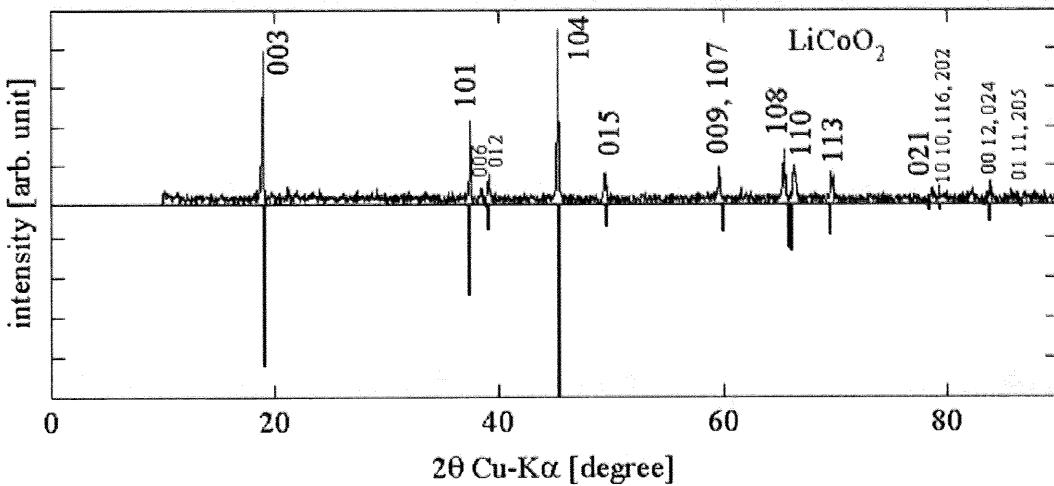


図 4.14: LiCoO_2 の XRD 測定結果と面指数.

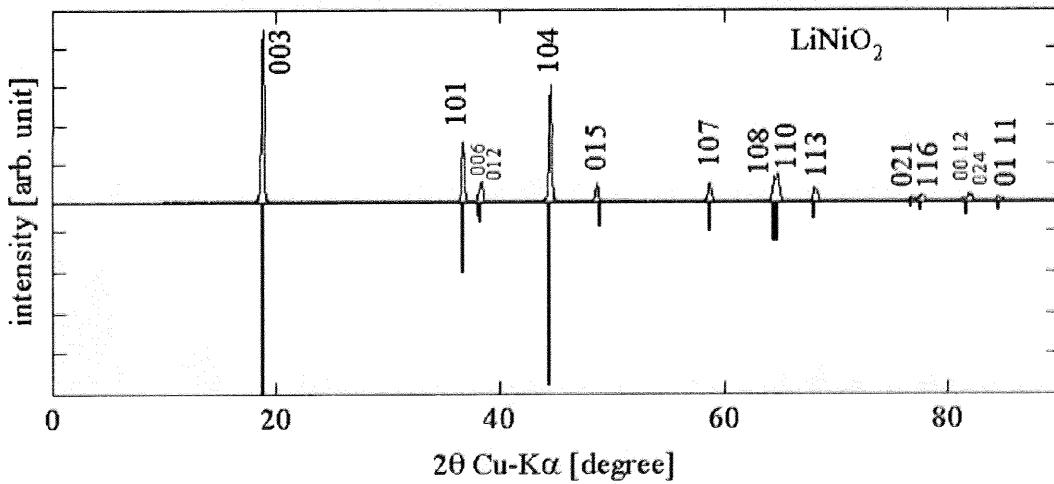


図 4.15: LiNiO_2 の XRD 測定結果と面指数.

NaCoO_2 , NaNiO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 の粉末 X 線回折プロファイルと JCPDF カードによる基準ピークをそれぞれ図 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 に示す。もちいた JCPDF カードはそれぞれ、30-1183, 06-0631, 44-0145, 09-0063 である。全ての物質で、JCPDF カードに記載されたピークが観測され、これらの物質が合成されたことが確認できた。

4.9 比熱測定

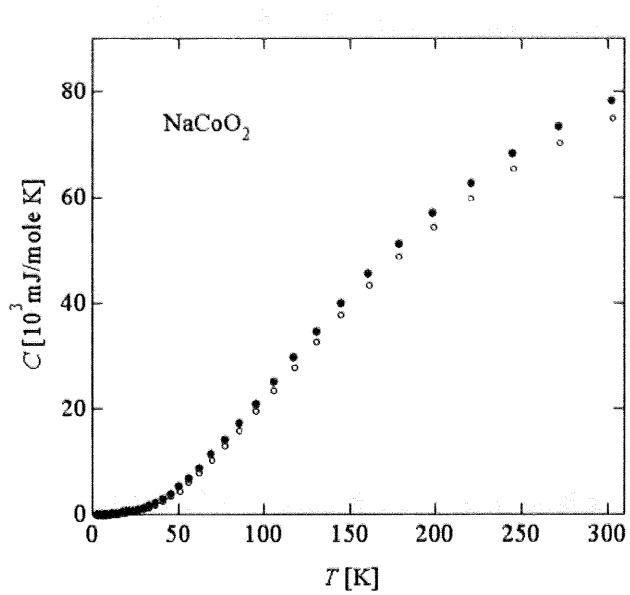


図 4.16: NaCoO_2 の比熱の温度依存性.
○：1回目の測定, ●：2回目の測定.

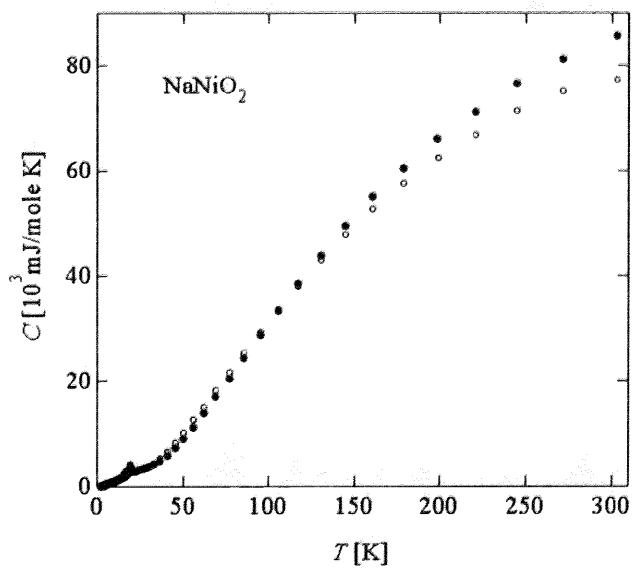


図 4.17: NaNiO_2 の比熱の温度依存性.
○：1回目の測定, ●：2回目の測定.

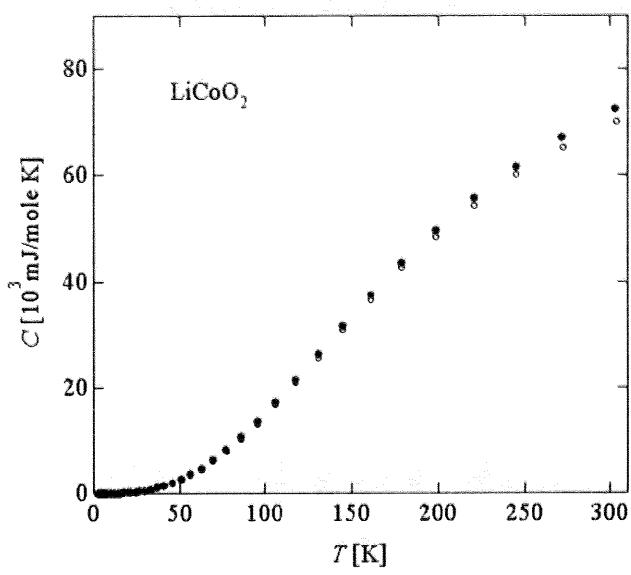


図 4.18: LiCoO_2 の比熱の温度依存性.
 ○: 1回目の測定, ●: 2回目の測定.

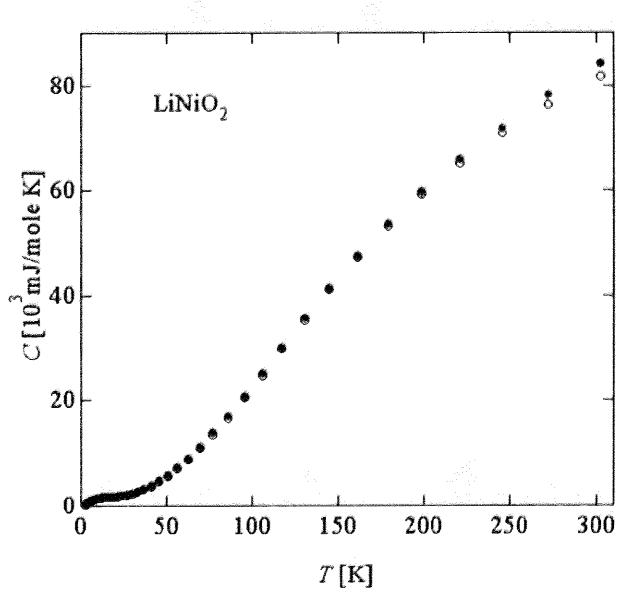


図 4.19: LiNiO_2 の比熱の温度依存性.
 ○: 2回目の測定, ●: 3回目の測定.

NaCoO_2 , NaNiO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 の比熱 C の温度 T 依存性をそれぞれ、図 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 に示す。いずれのサンプルでも 2 回の測定結果の値が近く、また、高温極限において $4 \times 3R = 99.8$ [J/mol K] に近づいており、信頼性の高い測定が行われたと考えられる。

また、 LiNiO_2 に関しては、図 4.20 に示すように、1 回目の測定の結果と、2・3 回目の測定結果が大きく違う値となった。また、1 回目では APIEZON グリースの付いていない部分があったと考えられ、この結果は除外した。また、 LiNiO_2 の第 1 回目の測定以外はほぼ同じ値を取っているため、第 2 回目のデータをもちいて議論する。

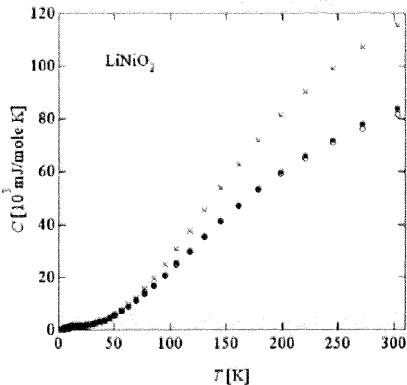


図 4.20: 1-3 回目の測定の LiNiO_2 の比熱の温度依存性。
 ×：1回目の測定(測定が正しくされていないと考えられる),
 ○：2回目の測定, ●：3回目の測定.

ACoO_2 は軌道・スピン自由度を持たず、比熱は格子の寄与のみと考えられる。 ANiO_2 の比熱から、 ACoO_2 の比熱を差し引くことで、軌道・スピンによる比熱、すなわち磁気(軌道)比熱 C_m を求めた。 NaNiO_2 , LiNiO_2 の磁気比熱 C_m を温度 T で割った値 C_m/T の温度依存性を図 4.21, 4.22 に示す。

NaNiO_2 では、図 4.10 に示したように、 $T_N = 20 \text{ K}$ で反強磁性に秩序化する。 NaNiO_2 の磁気比熱(図 4.21)では、この反強磁性転移温度に対応する、鋭い入型のピークをもっている。

LiNiO_2 では、図 1.17 に示したように、 $T_{SG} = 8 \text{ K}$ でスピングラスに転移する。 LiNiO_2 の磁気比熱(図 4.22)では、このスピングラス転移に対応する、ややプロードなピークが見て取れる。

また、 NaNiO_2 , LiNiO_2 ともに、70 K 付近にプロードなピークが見られる。これは、Weiss 温度のエネルギースケールに対応したピークだと考えられる。

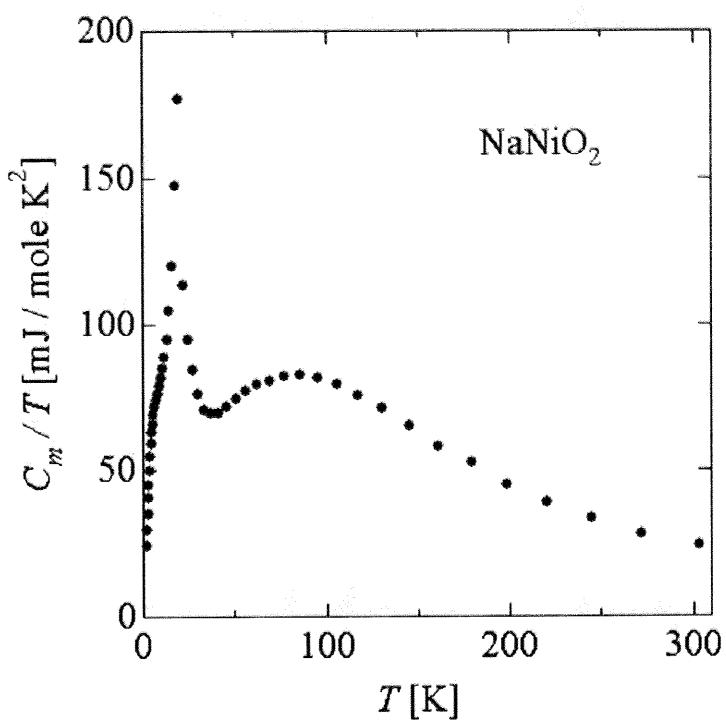


図 4.21: NaNiO₂ の磁気比熱の温度依存性.

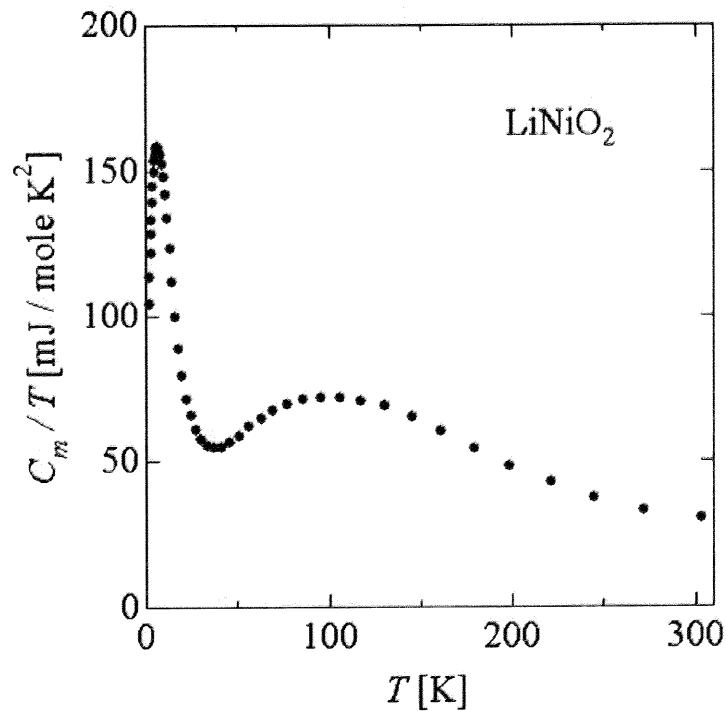


図 4.22: LiNiO₂ の磁気比熱の温度依存性.

$$S_m = \int \frac{C_m}{T} dT$$

により求めた、 NaNiO_2 , LiNiO_2 の磁気エントロピーの温度依存性を図 4.23, 4.24 に示す。

$R \ln 2$ の線は、スピン自由度 2 が全てはき出された場合に現れるエントロピーの目安である。 NaNiO_2 , LiNiO_2 ともに、磁気的転移点付近で、エントロピーの傾きが立っており、スピン自由度の凍結によってエントロピーが放出されていることが伺える。しかし、スピン自由度 2 が完全に凍結した場合には $R \ln 2$ のエントロピーがはき出されるはずだが、転移点付近ではそれより大幅に小さい値となっている。これは、実際にはより高温からスピンが徐々に凍結しているためだと考えられる。

ここで、 NaNiO_2 は 480 K 付近で軌道自由度が完全に凍結しているため、測定温度領域では、スピンの寄与のみを見ている。 NaNiO_2 の磁気エントロピーは 70 K 付近で $R \ln 2$ を越えてしまっている。これは格子の寄与を完全に差し引けていためと考えられる。

一方、 LiNiO_2 については、軌道自由度が凍結しているのか、液体状態などのエキゾチックな状態になっているのか、知られていない。しかし、 LiNiO_2 の磁気エントロピーの振る舞いは、 NaNiO_2 の振る舞いとほぼ同じであり、軌道自由度の寄与はないと言える。

PDF 分析や、EXAFS 測定の結果とあわせて考えると、今回の比熱の結果は、 LiNiO_2 の軌道自由度は室温以上の高温に置いてランダムに凍結していると言える。すなわち、Jahn-Teller 歪みが協力的に起こらず、いわば軌道グラスのような状態に凍結したと言える。

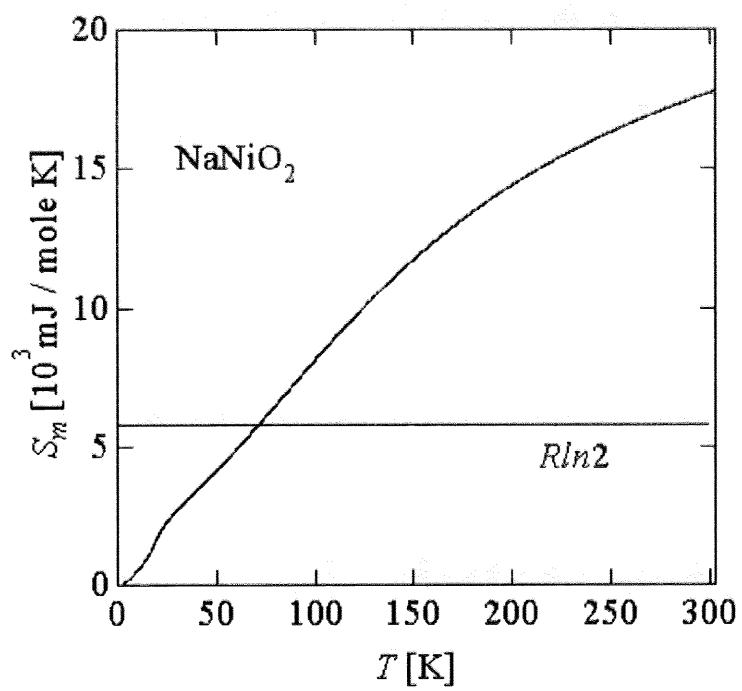


図 4.23: NaNiO_2 の磁気エントロピー.

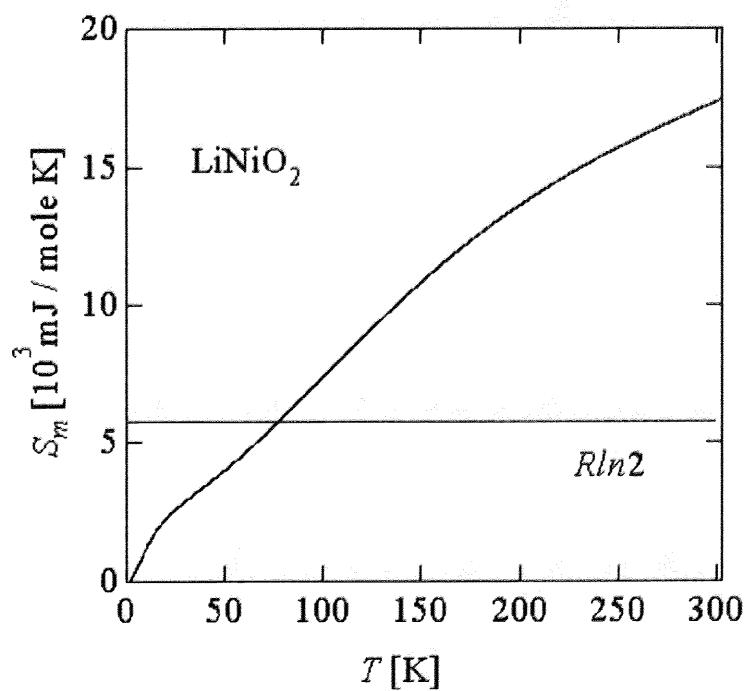


図 4.24: LiNiO_2 の磁気エントロピー.

第5章 総括

本研究では軌道液体やスピニン液体状態が実際に発現するのかあきらかにすることを目標として行ってきた。

具体的には、2次元三角格子を持ち、軌道液体状態が期待されていた LiNiO_2 の磁気比熱を測定することで、軌道自由度が凍結しているかどうかを観察した。この結果、 LiNiO_2 での軌道はランダムに自由度が凍結したいわば軌道グラス状態にあることがわかった。

LiNiO_2 における、軌道グラス状態やスピニングラス状態は2次元三角格子における反強磁性相互作用による幾何学的フラストレーションではなく、Li サイトへの Ni の固溶による乱れの影響による物と言える。 NiO_2 層間に混入した Ni が局所的に強磁性に相互作用し、大部分の反強磁性相互作用と競合することで秩序化が阻害されていると言える。

また、典型的な軌道・スピニン秩序を示す NaNiO_2 にソフト化学的手法を適用し、軌道液体やスピニン液体状態を作り出すことを目指した。 NaO_2 層間に H_2O 分子を挿入することで層間距離を広げ、また、Na イオンを引き抜くことでキャリア(ホール)をドープすることに成功した。

ホールをドープしたことにより、面内の強磁性相互作用を抑制することに成功した。このことは、Weiss 温度 θ_W が +50 K から +20 K 前後へ低下したことで確認された。

また、層間距離を広げたことにより、面間の反強磁性相互作用を抑制することに成功した。このことは、磁気的秩序化温度が $T_N = 20 \text{ K}$ から $T_{SG} < 10 \text{ K}$ と低下したことで確認された。

謝辞

卒論生として高木・野原研究室に配属されてから3年間、たくさんの方に助けて、この修士論文を書き上げることができました。

高木英典教授には、指導教官として大変お世話になりました。会食やディスカッションでの鋭いご指摘、幅広い知見からなされる的確な助言によって、常に私の研究が正しい方向へと導かれて行きました。また、研究だけでなく、私たちの進路などについても常に親身に考えて下さいました。安心して就職活動をし、最終的に自分のすすみみたい道を取れたのは、先生のお陰です。本当にありがとうございました。

野原実助教授には研究グループの指導者として、より具体的に何をするべきかについて、ミーティングなどで常に示して下さいました。また、難解になりがちな理論を、かみ砕いて直感的に教えて下さったことは、理解の助けになったばかりでなく、物事を説明する技術の手本として素晴らしい物であると思います。卒業後も発表練習のさいに受けた、問題点・改善法を常に念頭に置いていきたいと思います。ありがとうございました。

中村吉伸助手、 笹川崇男助手には会食や発表練習での指導でお世話になりました。また、打ち上げなどの場を盛り上げて下さいました。ありがとうございました。

岡本佳比古氏には野原グループの優秀な先輩として常に模範であり、研究に関するありとあらゆることでお世話になりました。また、今年度は同じ居室となり、行動時間も似通っていたため、息抜きに一ときには息抜きを越えて一雑談、特に地理談義に華を咲かせたことは楽しい思い出です。ありがとうございました。

高島信也氏・片山尚幸氏にはミーティング等でのためになる助言や指摘を頂きました。また、頻繁に食事に連れて行って頂き、その中の多岐にわたる雑談はとても楽しい物でした。

赤井美奈子さん・石井健弘氏・宇野沢圭一氏・岡野貴之氏・鈴木智之氏・三澤真人民氏・三好紀武氏・保田周一郎氏には、同期のメンバーとして、同時期に就職活動や提出〆切に追われ、情報を共有し、悩みを相談しあいました。

また、高山英俊氏(川合研究室)を始めとした富士登山・古武士登山と一緒にしたメンバーとは、苦労しつつも非常に楽しい思い出を作ることができました。

同じ居室となった富田仁氏・松本亮氏には、私のくだらない話を聞いてもらいました。秘書の方々には影で研究室を支えて頂きました。M1・B4の方々との雑談はいつも楽しいものでした。ありがとうございました。

研究室外でも、ときに優しくときに厳しく叱咤激励してくれた友達に感謝して

います。

最後に、私を大学院へ送り出し、常に応援してくれた両親と家族に非常に感謝しつつ謝辞を締めくくります。

平成18年1月 荒井有氣

参考文献

- [1] H. Hirakawa, H. Kadowaki, and K. Ubukoshi, Journal of Physical Society of Japan, **54**, 3526 (1985).
- [2] K. Hirota, Y. Nakazawa, and M. Ishikawa, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **90-91**, 279 (1990).
- [3] J. P. Kemp, P. A. Cox, and J. Hodby, Journal of Physics: Condensed Matter, **4**, 6291 (1992).
- [4] R. Stonayava, E. Zhecheva, and C. Friebel, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **54**, 9 (1993).
- [5] Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, Journal of Solid State Chemistry, **102**, 542(1993).
- [6] A. Bajpai, and A. Banerjee, Physical Review B, **55**, 12439 (1997).
- [7] A. Rougier, C. Delmas, and G. Chouteau, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **57**, 1101 (1996).
- [8] L. F. Feiner, A. M. Oleś, and J. Zaanen, Physical Review Letter, **78**, 2799 (1997).
- [9] Y. Q. Li, M. Ma, D. N. Shi, and F. C. Zhang, Physical Review B, **60**, 12781 (1991).
- [10] G. Khaliullin, and S. Maekawa, Physical Review Letter, **85**, 3950 (2000).
- [11] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann, and M. Barden, Physical Review B, **68**, 060401 (2003). Physical Review B, **70**, 245125 (2004).
- [12] K. Kubota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, M. Iwama, and Y. Tokura, Physical Review B, **70**, 245125 (2004).
- [13] C. Kittel, 固体物理学入门(第7版)下, 173.

- [14] P. W. Anderson, Material Research Bulletin, **8**, 153 (1973).
- [15] A. P. Ramirez, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 13, 423 (2001).
- [16] E. Chappel, M. D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, and C. Darie, European Physical Journal B, **17**, 615 (2000).
- [17] E. Chappel, M. D. Néñez, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, and A. Sulpice, European Physical Journal B, **17**, 609 (2000).
- [18] D. I. Khomskii, G. A. Sawatsky, Solid State Communication, **102**, 87-99 (1997).
- [19] M. Holzapfel, C. Darie, P. Bordet, E. Chappel, M.-D. Núñez-Regueiro, S. Diaz, S. de Biron, G. Chouteau, and P. Strobel, Solid State Science **7**, 497 (2005).
- [20] J.-H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. croquennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, and T. Egami, Phys. Rev. B, **71**, 064410 (2005).
- [21] A. Rougier, C. Delmas, Solid State Communications, **94**, 123 (1995).
- [22] E. Chappel, M. D. Núñez-Regueiro, S. de Brion, and G. Chouteau, Physical Review B, **66**, 132412 (2002).
- [23] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, Nature, **422**, 53 (2003).
- [24] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, Journal of Solid State Chemistry, **127**, 109 (1996).
- [25] R. J. Gummow, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, Materials Research Bulletin, **28**, 1177 (1993).