

# スピン1/2三角格子化合物 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ の磁性と伝導

廣井研究室 46144 吉田紘行

## 1. 背景と目的

スピン 1/2 三角格子反強磁性体は基底状態に無数の縮退が残るため理論的な興味を持たれ多くの研究がなされてきた。しかし、実際にはそのような理想的な物質はほとんど例が無く新しい物質の登場が期待されていた。

新物質  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  は空間群  $R\bar{3}m$  に属し、格子定数はそれぞれ  $a = 0.29193\text{nm}$ ,  $c = 2.4031\text{nm}$  である。図 1 に示してあるようにその結晶構造は  $(\text{NiO}_2)^-$  層と  $(\text{Ag}_2)^+$  層が交互に積層している特徴を持つ。この構造の中で銀は、金属的伝導を示す  $\text{Ag}_2\text{F}$  に見られるような混合原子価状態をとり、1/4 詰まった Ag の 5s バンドのため金属的伝導を担う [2]。また、 $\text{NiO}_2$  層は稜共有により繋がった  $\text{NiO}_6$  八面体からなり、その中で Ni は 3 価で  $d^7$  の低スピン配置をとっている。よって、 $\text{NiO}_2$  層はスピン 1/2 三角格子を形成している。このように、 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  は伝導電子とフラストレートした格子上的局在スピンの相互作用が期待できる非常にユニークな系である。

$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の物性として  $T_N = 54\text{K}$  で反強磁性秩序を示すこと、また、この時に電気抵抗に異常な振る舞いが見られることが報告されている [1]。本研究では、 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  を合成しその構造および物性についてより詳しく調べた。また、 $\text{Ni}^{3+}$  サイトを  $\text{Fe}^{3+}$  で置換した試料  $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  を作製し、磁性不純物がこの物質の磁気特性に与える影響を調べた。

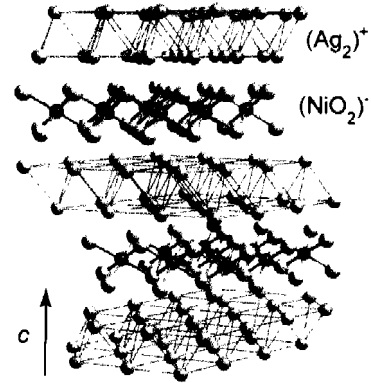


図 1:  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の結晶構造

## 2. 実験

粉末試料は  $\text{Ag}_2\text{O}$  と  $\text{NiO}$  を高酸素圧下で固相反応させることで合成した。電気抵抗測定は粉末をペレット状に押し固めた試料に対して、Quantum Design 社の PPMS を用い、4 端子法により行った。比熱測定も同装置を用いた。磁化測定は同社の MPMS を用いた。格子定数の温度依存性は  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折法により測定し、その際、Si 粉末を標準試料として用いた。

磁性不純物効果を調べるために  $\text{Ni}^{3+}$  サイトを  $\text{Fe}^{3+}$  で置換した試料を作製し、電気抵抗率測定及び帯磁率測定を行った。

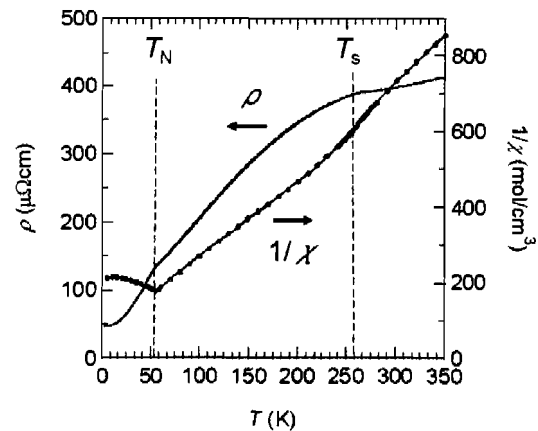


図 2: 電気抵抗率  $\rho$  と逆帯磁率  $1/\chi$  の温度変化

## 3. 結果と考察

図 2 に  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の電気抵抗率  $\rho$  と逆帯磁率  $1/\chi$  の温度依存性を示した。抵抗率は  $T_s = 260\text{K}$  でわずかに変化し、 $T_N = 54\text{K}$  以下で急激に減少した。後者は  $T_N$  以下で Ni のスピンの長距離秩序することにより磁気散乱が減少していることによるものと考えられる。また、このことは伝導電子と Ni の局在スピンの間に相互作用が存在していることを示唆している。電気抵抗率  $\rho$  を

$T^2$  に対してプロットすると直線的な振舞いを示した。このことは、伝導電子間に相互作用が働いていることを明確に示している。 $T^2$  の係数  $A$  は  $T_N$  以下で  $A \sim 0.033 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  以上では  $A \sim 0.011 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  であった。これは  $T_N$  以下でキャリアの有効質量が増大していることを意味している。

$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の磁化率  $\chi$  は高温で Curie-Weiss 的な振る舞いを示し、 $T_N$  で反強磁性秩序によるカスプを示した。 $1/\chi$  のデータを見ると 260K にも異常があり、この温度でわずかに傾きが変化している。有効磁気モーメント  $p_{\text{eff}}$  と Weiss 温度  $\Theta_W$  は 260 K 以上ではそれぞれ  $1.77 \mu_B$  及び 10K であり、260K 以下では  $1.98 \mu_B$  及び  $-33\text{K}$  であった。このように Weiss 温度の符号が変化することは非常に珍しい。有効磁気モーメントの値は低スピン配置を採ったときの  $\text{Ni}^{3+}$  イオンのスピンのみの値に非常に近く、それは Ni の 3d 電子がほとんど完全に局在していることを意味している。有効磁気モーメントは  $p_{\text{eff}} = g(S(S+1))^{\frac{1}{2}} \mu_B$  で表されるので、 $S = 1/2$  で  $g=2$  を仮定した時の計算値  $1.73 \mu_B$  と実験値との差は Lande の  $g$  因子に起因すると考えられる。 $S = 1/2$  の時実験値の  $p_{\text{eff}}$  を与える  $g$  因子の大きさは、260K 以上で  $g = 2.04$  であり、260K 以下では  $g = 2.29$  となる。これは 260K 以上ではほぼ球対称であった  $\text{Ni}^{3+}$  の局所的配位環境が 260K 以下で異方性を持ってゆがんだことを示唆している。比熱測定の結果からは  $T_S$  においてピーク構造が確認されている。これらは  $T_S = 260\text{K}$  に構造相転移が存在していることを示唆している。図 3 に格子定数の温

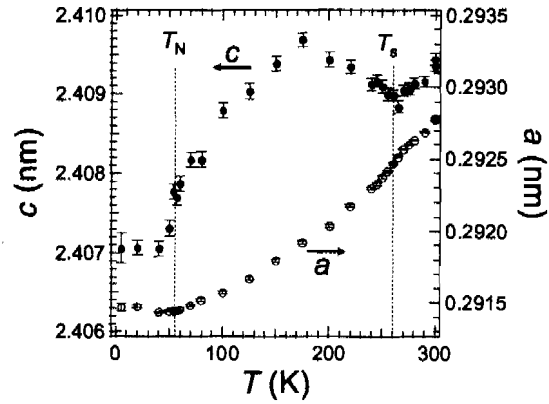


図 3: 格子定数の温度依存性 :  $c$  軸は  $T_S = 260\text{K}$  で伸び始める。

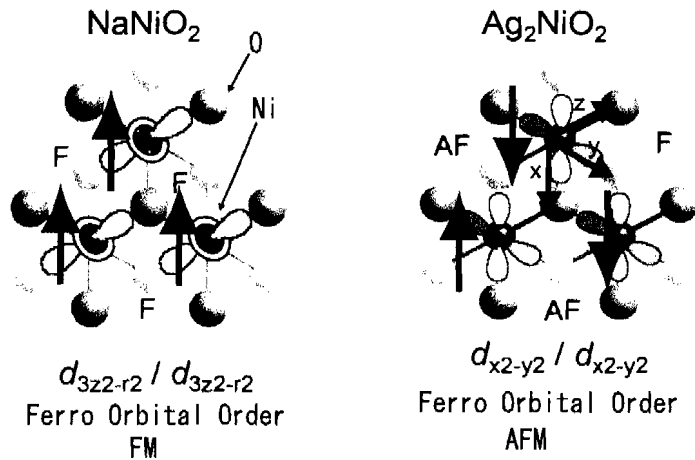


図 4:  $\text{NaNiO}_2$  と  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の軌道秩序と磁性

度依存性を示した。図より  $c$  軸において  $T_S$  と  $T_N$  で大きな変化が見られる。 $T_S$  以下で  $c$  軸は徐々に増加し  $a$  軸は減少した。これは  $T_S$  において 2 次の構造相転移が存在していることを示している。更に  $c$  軸は  $T_N$  で急激に減少した。 $T_S$  と  $T_N$  の間の温度領域で  $c$  軸は大きく増加し、 $a$  軸はわずかに減少すると考えられる。 $T_N$  以下では格子定数と体積は温度に依存しない振る舞いを示した。先の逆帯磁率測定の結果において、 $T_S$  の前後で  $g$  値が 2.0 から 2.29 へ変化することは  $T_S$

でNiO<sub>6</sub>八面体が変形していることを意味しており、2重縮退したe<sub>g</sub>軌道のうちどちらか一方が選ばれ規則配列化したものと思われる。NaNiO<sub>2</sub>に見られるようにd<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>軌道が秩序化した場合、Kanamori-Goodenough則を考慮するとNiO<sub>2</sub>層内には強磁性相互作用が現れる。その一方で、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道が軌道秩序化した場合にはNiO<sub>2</sub>層内に反強磁性相互作用が現れる可能性があることを本研究で見出した。図4にd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道が軌道秩序化した様子を示す。このような軌道の配置で反強磁性相互作用が現れるのは、最近接Ni-O-Ni原子間の超交換相互作用の経路において、Niの3d軌道とOの2p軌道が2度直交するためである。

次に、Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>のNi<sup>3+</sup>サイトをFe<sup>3+</sup>で置換した試料(x = 0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3)に対して帯磁率測定及び電気抵抗率測定を行った。その結果、図5に示したように帯磁率はx = 0 ~ 0.1までの試料において低温で増大した。このことは固溶したFe<sup>3+</sup>が低温までフリースピンとして存在していることを示唆している。x = 0.2以上の試料ではスピングラス相へ転移した。これは系に等方的な軌道配置を有するFe<sup>3+</sup>をドーピングしたことで強磁性相互作用が生じ、それが元来の反強磁性相互作用と競合していることを示している。図6には、Feドーピング量に対するT<sub>s</sub>, T<sub>N</sub>の変化をまとめた。Feをドーピングすることで、T<sub>s</sub>, T<sub>N</sub>ともに減少していく事が分かる。

一方で、磁気抵抗効果を調べるとx = 0.1の試料では20K, 14Tの条件下で5.6%の負の磁気抵抗が観測された。これはFe<sup>3+</sup>のフリースピンが磁場方向に揃うことにより、伝導電子に対する磁気散乱が減少したためと考えられる。

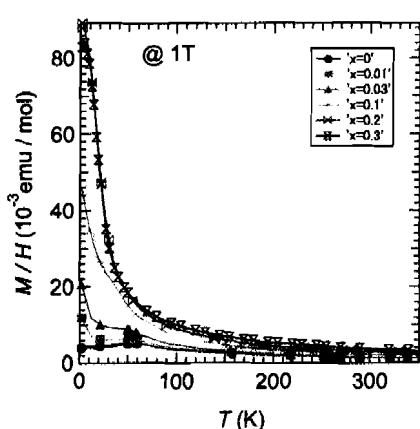


図 5: Ag<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の帯磁率の温度変化。測定は1Tで行った。

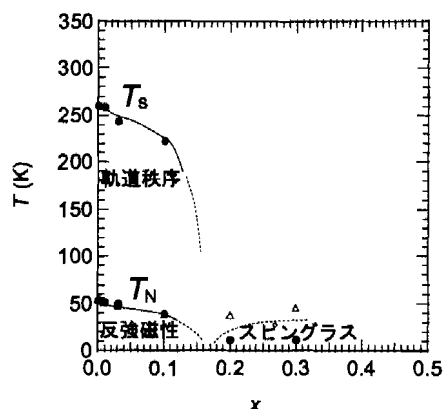


図 6: Ag<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の電子相図。●は帯磁率から、△は電気抵抗率から決定した。全ての領域で金属的伝導を示す。

#### 4. まとめ

Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>多結晶体を合成し、その物性を測定した。伝導は金属的であり、T<sub>s</sub> = 260Kでわずかに減少しT<sub>N</sub> = 54Kで明確に減少した。磁気特性はT<sub>N</sub>で反強磁性秩序を示した。逆帯磁率の温度変化、格子定数の温度依存性及び比熱測定からT<sub>s</sub>において2次の構造相転移が存在することを発見した。現在、この構造相転移はd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道が軌道秩序化したために生じたものであると考えている。また、磁性不純物Feを固溶させた試料Ag<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を作製し、帯磁率と磁気抵抗効果を測定した。その結果、T<sub>s</sub>, T<sub>N</sub>はともにFeドーピングにより減少した。x = 0.1までの試料中ではFe<sup>3+</sup>のスピンはフリースピンとして存在していると考えられる。一方、x = 0.2以上の試料はスピングラス相へ転移していることが分かった。x = 0.1の試料では20K, 14Tの条件下で5.6%の負の磁気抵抗効果を観測した。

#### 5. 参考文献

1. M. Schreyer and M. Jansen, *Angew. Chem.* **41**, 643 (2002).
2. K. Andres, N.A. Kuebler and M.B. Robin, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1747 (1966).