

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

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

指導教員 廣井善二 教授



学籍番号 46144

吉田紘行

平成17年度 1月

## Abstract

### 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0.1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の局在スピンが相互に作用しあうことの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。

### 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。

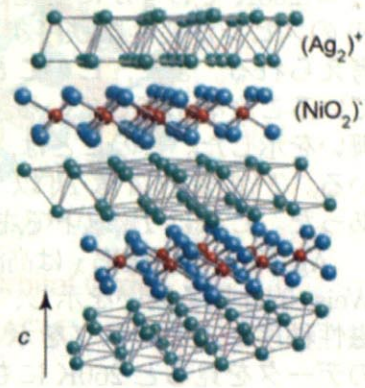


図 0.1  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の結晶構造

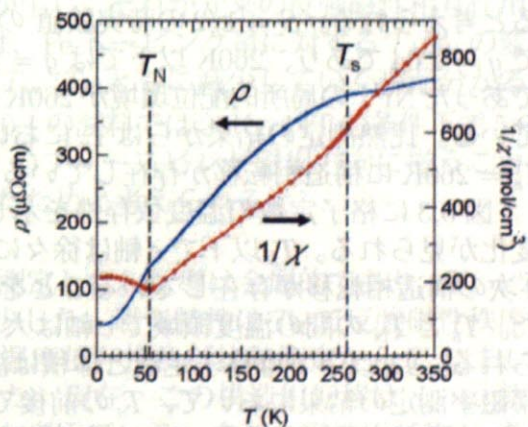


図 0.2 電気抵抗率  $\rho$  と逆帯磁率  $1/\chi$  の温度変化

### 3. 結果と考察

図 0.2 に  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の電気抵抗率  $\rho$  と逆磁化率  $1/\chi$  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  $260\text{K}$  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  $260\text{K}$  以上ではそれぞれ  $1.77\mu_B$  及び  $10\text{K}$  であり、 $260\text{K}$  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、 $260\text{K}$  以上で  $g = 2.04$  であり、 $260\text{K}$  以下では  $g = 2.29$  となる。これは  $260\text{K}$  以上でほぼ球対称であった  $\text{Ni}^{3+}$  の局所的配位環境が  $260\text{K}$  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 0.3 に格子定数の温度依存性を示した。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  $\text{NiO}_6$  八面体に変形していることを意味しており、2 重縮退した  $e_g$  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。 $\text{NaNiO}_2$  に見られるように  $d_{3z^2-r^2}$  軌道が秩序化した場合、Kanamori-Goodenough 則を考慮すると  $\text{NiO}_2$  層内には強磁性

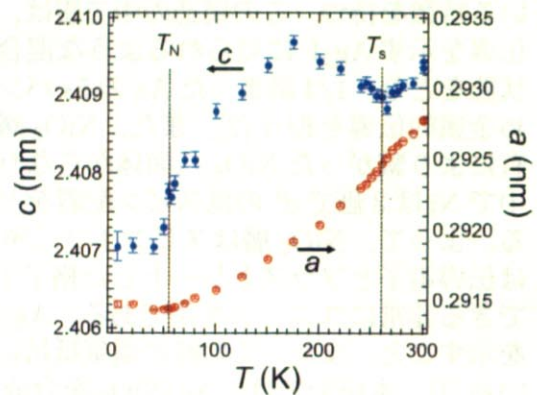


図 0.3 格子定数の温度依存性。 $c$  軸は  $T_s = 260\text{K}$  で伸び始める。

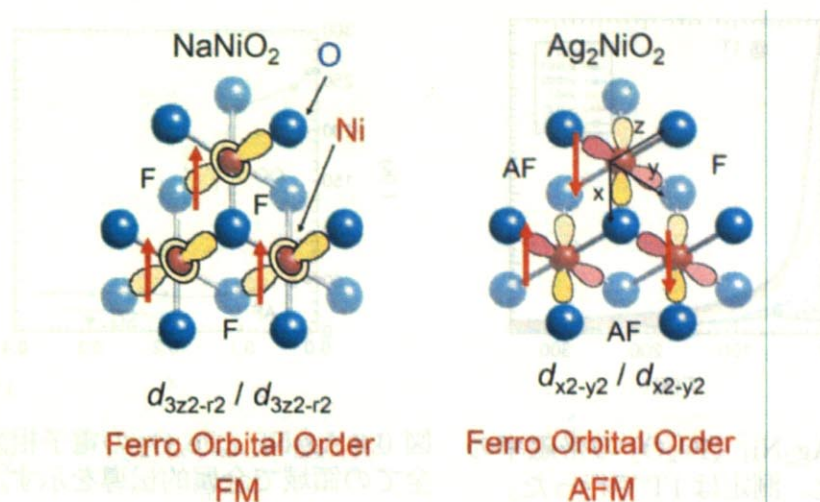


図 0.4  $\text{NaNiO}_2$  と  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の軌道秩序と磁性

相互作用が現れる。その一方で、 $d_{x^2-y^2}$  軌道が軌道秩序化した場合には  $\text{NiO}_2$  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 0.4 に  $d_{x^2-y^2}$  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  $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$  原子間の超交換相互作用の経路において、 $\text{Ni}$  の  $3d$  軌道と  $\text{O}$  の  $2p$  軌道が 2 度直交するためである。

次に、 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の  $\text{Ni}^{3+}$  サイトを  $\text{Fe}^{3+}$  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 0.5 に示したように帯磁率は  $x = 0 \sim 0.1$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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 0.6 には、 $\text{Fe}$  ドーピング量に対する  $T_s, T_N$  の変化をまとめた。 $\text{Fe}$  をドーピングすることで、 $T_s, T_N$  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  $20\text{K}$ ,  $14\text{T}$  の条件下で  $5.6\%$  の負の磁気抵抗が観測された。これは  $\text{Fe}^{3+}$  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。

#### 4. まとめ

$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  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、 $T_s = 260\text{K}$  でわずかに減少し  $T_N = 54\text{K}$  で明確に減少した。磁気特性は  $T_N$  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  $T_s$  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  $d_{x^2-y^2}$  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  $\text{Fe}$  を固溶させた試料  $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  を作製し、帯磁率と磁気抵抗効果を測定した。その結果、 $T_s, T_N$  はともに  $\text{Fe}$  ドーピングにより減少した。 $x = 0.1$  までの試料中では  $\text{Fe}^{3+}$  のスピ

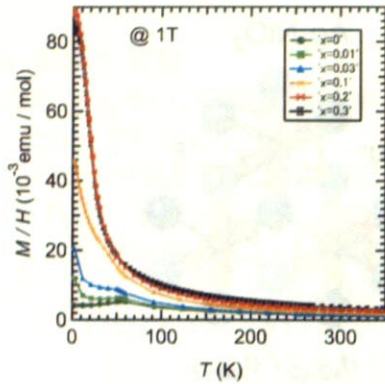


図 0.5  $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  の帯磁率の温度変化。測定は 1T で行った。

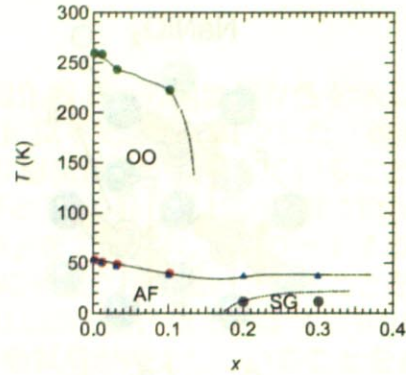


図 0.6  $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  の電子相図。全ての領域で金属的伝導を示す。

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).

# 目次

Abstract . . . . .	iii
目次 . . . . .	vii
発表論文 . . . . .	ix
<b>1 序論</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 自由電子系 . . . . .	1
1.2 強相関電子系 . . . . .	1
1.2.1 バンド絶縁体とモット絶縁体 . . . . .	2
1.2.2 モット絶縁体の磁性 [16] . . . . .	2
1.3 三角格子上の磁性 . . . . .	8
1.3.1 幾何学的フラストレーション . . . . .	8
1.3.2 三角格子反強磁性体 . . . . .	9
1.4 Ni 酸化物 . . . . .	10
1.4.1 結晶場分裂と低スピン配置 . . . . .	10
1.4.2 軌道の自由度のある系 . . . . .	10
1.5 $\text{NaNiO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ . . . . .	12
1.6 新物質 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ . . . . .	17
1.6.1 研究目的 . . . . .	17
<b>2 実験</b> . . . . .	<b>19</b>
2.1 試料作製 . . . . .	19
2.2 試料評価・物性測定 . . . . .	21
2.2.1 粉末 X 線回折実験 . . . . .	21
2.2.2 低温粉末 X 線回折実験 . . . . .	21
2.2.3 格子定数の精密化 (Rietveld 解析) . . . . .	22
2.2.4 帯磁率測定 . . . . .	24
2.2.5 電気抵抗率測定 . . . . .	25
2.2.6 比熱測定 . . . . .	25
<b>3 結果</b> . . . . .	<b>26</b>
3.1 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ . . . . .	26
3.1.1 試料評価・X 線回折測定 . . . . .	26
3.1.2 電気抵抗率測定 . . . . .	26

3.1.3	帯磁率測定	30
3.1.4	比熱測定	33
3.1.5	格子定数の温度依存性	35
3.2	不純物置換効果 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	39
3.2.1	$\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	39
3.2.2	$\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ と $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ の比較	49
4	考察	55
4.1	$\text{Ni}^{3+}$ の軌道の自由度と反強磁性秩序	55
4.2	キャリアの有効質量とバンド計算	58
4.3	$\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の物性：不純物が物性に与える影響	64
4.3.1	不純物が軌道秩序及び反強磁性秩序に与える影響	64
4.3.2	不純物ドーピングによる電気抵抗率の温度依存性の変化	65
4.3.3	不純物ドーピングによる負の磁気抵抗の出現	65
4.3.4	不純物による電子数の変化の影響	66
4.3.5	異なる不純物元素が物性に与える影響の比較	68
5	まとめと今後の課題	69
	Reference	72
	謝辞	74

## 発表論文

- 1 “Spin1/2 Triangular Lattice in  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ ”, H.Yoshida, Y. Muraoka, Z. Hiroi, T. Sörgel and M. Jansen, Proceedings of LT24th.
- 2 “Spin-1/2 triangular lattice with orbital degeneracy in a metallic oxide  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ ”, H.Yoshida, Y. Muraoka, Z. Hiroi, T. Sörgel and M. Jansen, *Physical Review B* **73**, 020408(R)(2006)



# Chapter 1

## 序論

1986年にBednorzとMüllerによって発見された銅酸化物高温超伝導を始め、巨大磁気抵抗効果、金属絶縁体転移等の面白い物理現象は強い電子相関に起因し、電子の局在（絶縁体）と非局在（金属）の境界領域で起こるものである。現在、強相関電子系は基礎、応用二つの側面から最も活発に研究の行われている分野の一つである。

### 1.1 自由電子系

我々の身近にある物質の内部に目を向ければ、そこは電子の銀河である。原子番号  $z$  の金属 1mol を考えた時、その金属内には  $z \times 6.02 \times 10^{23}$  個もの電子が存在している。固体中では格子を形成する陽イオン（原子核）からの引力、フォノンとの相互作用、転位等の格子欠陥や不純物等、電子の振る舞いに大きな影響を与える要因がひしめき合っている。

自由電子モデルとはこのような諸々の要因からの影響を取り入れず、固体中の電子を完全に自由な電子（真空中の電子）として扱うモデルである。特に、結晶格子を形成する陽イオン（原子核）からの周期的ポテンシャルのみを摂動として取り入れた場合は Nearly Free Electron Model (NFE model) と呼ばれ金属、半導体、絶縁体（バンド絶縁体）の区別や、多くの物性を説明することを可能にする。

### 1.2 強相関電子系

結晶中の電子は、規則正しく並んだ原子核による周期的なポテンシャル中を運動している事はすでに述べたが、この電子の運動をより正しく決定するには、原子核との相互作用だけでなく電子間に働く強いクーロン相互作用を考慮しなくてはならない。クーロン相互作用によって互いに強く相関しあう電子系を強相関電子系という。

### 1.2.1 バンド絶縁体とモット絶縁体

強相関電子系の最も典型的な舞台としてモット絶縁体が挙げられる。通常のバンド理論では、金属のようにバンドが途中まで埋められている時は、どんなに小さなエネルギーでも電子を励起することができる。絶縁体では価電子帯は全て電子で埋め尽くされているが伝導帯は空になっている。そのため電子を励起するためには  $\Delta E_g$  のエネルギーが必要となる。しかしモット絶縁体ではバンドが半分しか埋められていないハーフフィリングの状態です。これは通常のバンド理論では説明できないことである。モット絶縁体は次のように考えられている。例えば同じ軌道に電子が2個入っている時には電子間にクーロン反発力が働く。そのエネルギーを  $U$  とする。一方、隣接する原子に属する電子の軌道へのトランスファー積分を  $t$  とすると、 $t \ll U$  の時、バンドが半分しか満たされていなくても電子間の強いクーロン反発力により電子が身動きできなくなり絶縁体となるのである (図 1.1)。電子相関を主因とする絶縁体から金属への相転移をモット転移という。

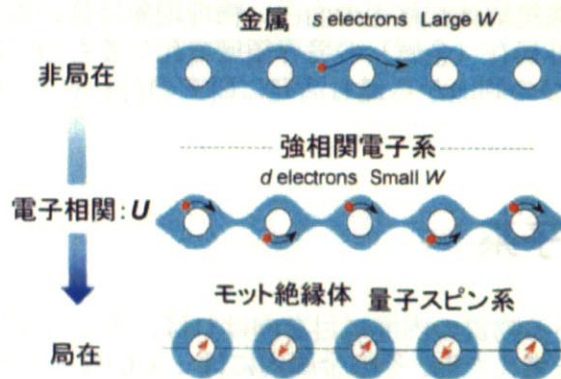


図 1.1 自由電子系と強相関電子系

### 1.2.2 モット絶縁体の磁性 [16]

モット絶縁体はハーフフィリングの電子配置が実現しているため、各原子位置にスピンの自由度を持つ。巨視的な磁気モーメントの秩序状態は、原子の磁気モーメント間に働く相互作用によって引き起こされる。磁気モーメント間の相互作用として古典的には双極子相互作用が考えられる。

$$\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r_{12})(\mu_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5} \quad (1.1)$$

但し、 $\mu_1, \mu_2$  は相互作用を持つ二つの磁気モーメント、 $r_{12}$  はその間の距離を表すベクトルである。

$\mu_1, \mu_2$  の大きさを数ボーア磁子とし距離を  $2\text{\AA}$  としても、式 (1.1) の最大の大きさは  $1\text{K}$  より小さくなる。

一方、秩序状態から無秩序状態へ移る転位温度、すなわち Curie 温度または Néel 温度は 1000K を超えることもある。したがってスピンの秩序状態を引き起こす力は古典物理学的には謎であった。この問題に対して量子力学を用いて与えられた答えがクーロン力と Pauli の排他律との組み合わせによって起こる交換相互作用である。

## 交換相互作用

最も簡単な場合として二つの水素原子 a, b を考える。この場合、量子化学の分野でよく知られた、Heitler-London 近似と Molecular Orbital 近似という二つの対照的な近似がある。ここでは Heitler-London 近似を考えることにする。Heitler-London 近似はイオン結晶のように、電子がそれぞれのイオンに属していると考えられる場合については良い近似を与えるはずであり、そういった意味では物質の磁性を考える時には重要である。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_a(r_1) \chi_a(s_1) & \phi_b(r_1) \chi_b(s_1) \\ \phi_a(r_2) \chi_a(s_2) & \phi_b(r_2) \chi_b(s_2) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

ここで N は規格化因子、原子 a, b 上の 1s 軌道をそれぞれ  $\phi_a, \phi_b$ ,  $r_i, s_i$  ( $i = 1, 2$ ) は電子 1, 2 の位置ベクトル及びスピン座標である。s はスピンの z 成分に対応し、 $\frac{1}{2}$  と  $-\frac{1}{2}$  との二つの値をとり得る。 $\chi(s)$  が

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) = 1 \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (1.3)$$

の時に、スピンの z 方向を向いた状態を表す。これを  $\alpha(s)$  と書く。一方スピンの  $-z$  方向に向いている状態  $\beta(s)$  は

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) = 0 \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = 1 \quad (1.4)$$

で与えられる。式(1.2)での  $\chi_a, \chi_b$  は  $\alpha, \beta$  のいずれかである。式(1.2)は  $r_1 = r_2, s_1 = s_2$  の時には 0 になり、また  $(r_1, s_1)$  と  $(r_2, s_2)$  とを入れ替えると符号が変わり Pauli の排他律の要請を満たしている。

$\chi_a$  と  $\chi_b$  として  $\alpha, \beta$  のどれをとるかで 4 つの状態  $\Psi_{\alpha\alpha}(\chi_a = \alpha, \chi_b = \alpha), \Psi_{\alpha\beta}(\chi_a = \alpha, \chi_b = \beta), \Psi_{\beta\alpha}, \Psi_{\beta\beta}$  が考えられる。これらについて、ハミルトニアン H の行列を考える。これら以外の状態は、エネルギーが高いので今は考えない。ハミルトニアンは、一つの座標にだけ依存する運動エネルギー、核との相互作用の他に二つの電子の間のクーロン相互作用を含んでいるとする。この時例えば  $\Psi_{\alpha\alpha}$  の状態についての H の平均値 (行列での対角項) は、

$$\begin{aligned}
& \sum_{s_1, s_2} \int \dots \int \Psi_{\alpha\alpha}^* H \Psi_{\alpha\alpha} d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \int \dots \int \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) H \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&- \int \dots \int \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) H \phi_b(r_1) \phi_a(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2
\end{aligned} \tag{1.5}$$

となる。但し、 $\phi_a$  と  $\phi_b$  とは直交しているとして、規格化因子  $N$  は 2 とした。式 (1.5) の第 2 項は、波動関数が行列式の形で与えられていることによって生まれる項であり、電子 1 と 2 が、 $\phi_a \rightleftharpoons \phi_b$  と軌道を交換する結果とも考えられるので交換積分と呼ばれる。式 (1.5) の第 1 項を  $K_{ab}$ 、第 2 項を  $J_{ab}$  とすると、 $H$  の他の行列要素は、

$$\begin{array}{cccc}
& \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\
\alpha\alpha & \left( K_{ab} - J_{ab} \right. & 0 & 0 & 0 \\
\alpha\beta & 0 & K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\
\beta\alpha & 0 & -J_{ab} & K_{ab} & 0 \\
\beta\beta & 0 & 0 & 0 & K_{ab} - J_{ab} \left. \right)
\end{array} \tag{1.6}$$

で与えられる。但し、行と列の定義をあわせて示してある。式 (1.6) は容易に対角化することができる。すなわち、

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{\alpha\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) \\ \Psi_{\beta\beta} \end{array} \right\} \quad (s_1 + s_2 = 1), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) \quad (s_1 + s_2 = 0) \tag{1.7}$$

の 4 つの状態が固有状態である。全スピンの大きさが  $1(s_1 + s_2 = 1)$  である最初の 3 つの状態 triplet (3 重項) では、電子のスピンは互いに平行に保たれている。一方、 $s_1 + s_2 = 0$  の状態は、いわゆる singlet (1 重項) の状態で、2 電子のスピンは逆平行でしかもその向きが入れ替わる状態で、全スピンは消失している。

$s_1 + s_2 = 1$  の triplet 状態のエネルギーは  $K_{ab} - J_{ab}$ 、singlet のエネルギーは  $K_{ab} + J_{ab}$  であるから、交換積分の存在によって、triplet と singlet の間にエネルギー差が生じる。 $J_{ab}$  は、基本的には、Pauli の排他律と  $H$  の中の基礎的なエネルギーとの組み合わせによって生じるものだが、これをスピン状態の違いによって異なるエネルギーを作る新しい相互作用のように考えて、交換相互作用と呼ぶ。

このスピン状態によるエネルギー差をスピン演算子で表すこともできる。軌道  $\phi_a$  にある電子のスピン状態を表すスピン演算子  $s_a$  を導入する。 $s^2 = s_a^2 + s_b^2 + 2s_1 \cdot s_2 = s(s+1)$  であるから 1 重項 ( $s = 0$ ) と 3 重項 ( $s = 1$ ) のエネルギー差は

$$H = -\frac{1}{2}(1 + 4s_a \cdot s_b) J_{ab} \tag{1.8}$$

というハミルトニアンの中の二つの固有値と一致させることができる。このようなハミルトニアンは Heisenberg によって見出されたため Heisenberg ハミルトニアンと呼ばれている。 $J_{ab}$  は、もし  $\phi_a$  と  $\phi_b$  が直交するならば常に正であることを示すことができる。 $J_{ab}$  は、 $0.1\text{eV}$  ( $\sim 10^3\text{K}$ ) にもなりうる。これは固体が磁気秩序を形成するには十分である。

Heitler-London 近似と分子軌道法の違いは、一方の原子に 2 個の電子が入るような電子配置が考慮されているかどうかである。実際にはこの二つのモデルの間にあると考えることができる。言い換えれば、Heitler-London 近似に、上で述べたような電子配置が少し混じることを考える必要がある。式 (1.6) で与えられる波動関数に、具体的には例えば

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N'}} \begin{vmatrix} \phi_a(r_1)\chi_a(s_1) & \phi_a(r_1)\chi'_a(s_1) \\ \phi_a(r_2)\chi_a(s_2) & \phi_a(r_2)\chi'_a(s_2) \end{vmatrix} \quad (1.9)$$

が少し混じる。 $\Psi'$  は  $\Psi$  で与えられる状態から  $\phi_b\chi_b$  にいた電子が  $\phi_a\chi'_a$  に移動した結果と考えて良い。このような電子の移動が起こるためには、ハミルトニアンを  $\Psi'$  と  $\Psi$  ではさんで積分した非対角行列要素が 0 ではないこと が必要である。

$$\begin{aligned} & \sum_{s_1, s_2} \int \Psi'^* H \Psi d^3r_1 d^3r_2 \\ & \simeq \int \phi_a^*(r_1)\phi_a^*(r_2) H \phi_b(r_1)\phi_a(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \\ & \times \left( \sum_{s_1} \chi_a'^*(s_1)\chi_b^*(s_1) - \sum_{s_1, s_2} (\chi_a'^*(s_1)\chi_a(s_1)) (\chi_a^*(s_2)\chi_b(s_2)) \right) \quad (1.10) \end{aligned}$$

式 (1.9) の  $\Psi'$  が 0 でないためには  $\chi'_a \neq \chi_a$  が必要である。したがって式 (1.10) の内第 2 項は必ず 0 となる。一方、 $\chi'_a$  と  $\chi_b$  は同じでなければならない。これは、 $H$  がスピンに無関係と仮定したから、 $\phi_b\chi_b$  から  $\phi_a\chi'_a$  へ電子が移動する際にスピン状態が変わらないことを意味している。まとめると、 $\chi_a$  と  $\chi_b$  とが互いに逆向きスピンの状態の時にのみ、 $\phi_b\chi_b$  から原子 a へ電子が移動することができる。

$\phi_a$  に 2 個電子が入った  $\Psi'$  のエネルギーは  $\Psi$  のエネルギーよりも高いはずである。そのエネルギー差を  $\Delta E$  とすると、 $\chi_a$  と  $\chi_b$  すなわち原子 a と原子 b のスピン  $s_a, s_b$  が逆向きであれば、2 次摂動の計算で、

$$W_{ab} = -\frac{1}{\Delta E} |\langle \Psi' | H | \Psi \rangle|^2 \quad (1.11)$$

だけ電子移動の結果エネルギーが下がる。もし  $s_a$  と  $s_b$  とが平行であれば電子は隣の原子に移動することができないためエネルギーの変化はない。これを式 (1.8) と同じような形式で書くと、

$$\frac{1}{2}(1 - 4s_a \cdot s_b)W_{ab} \quad (1.12)$$

で与えられる。ここで式 (1.12) は式 (1.8) と全く同じ波動関数について定義されたものである。 $s_a$  の  $z$  成分が例えば  $+\frac{1}{2}$  として、 $s_b$  の  $z$  成分が  $+\frac{1}{2}$  の時には式 (1.12) は 0 となり、 $s_b$  の  $z$  成分が  $-\frac{1}{2}$  の時は  $W$  となる。Heitler-London 近似では式 (1.8) の  $J_{ab}$  及び式 (1.12) の  $W_{ab}$  を合わせた

$$\frac{1}{2}(-J_{ab} + W_{ab}) - 2(J_{ab} + W_{ab})s_a \cdot s_b \quad (1.13)$$

で、 $(J_{ab} + W_{ab})$  が負の符号を持っていて、singlet が基底状態になると解釈することもできる。 $W_{ab}$  は式 (1.11) から負の符号を持つ。

## 超交換相互作用

これまでは水素分子について議論してきたが、もちろん式 (1.8), 式 (1.11), 式 (1.12) はそのまま不完全殻を有する磁性イオン間の相互作用に適用できる。しかし現実の磁性体、特に磁性酸化物等の構造を考えた場合、磁性イオン間には閉殻構造をとる、つまり、磁気モーメントを持たない陰イオンが存在する事が多い。実際にはそのような結晶構造を持つ物質でも磁性イオン間には強い相互作用が働く。典型的な例として図 (1.2) に示すペロフスカイト化合物  $KMF_3$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) を考える。実験によれば、これらはそれぞれ 88K( $KMnF_3$ ), 113K( $KFeF_3$ ), 114K( $KCoF_3$ ), 275K( $KNiF_3$ ) に  $T_N$  を持ち、図 (1.2) に示すスピン配列を持った反強磁性体である。この場合、磁性イオン間には必ず  $F^-$  が存在する。

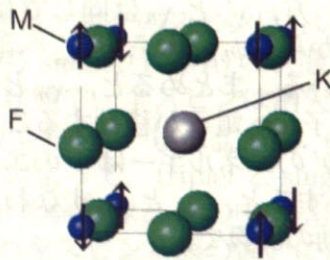


図 1.2  $KMF_3$  ( $M=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) の結晶構造とスピン配列

この磁気秩序をもたらす相互作用の起源は  $F^-$  から磁性イオンへ電子移動が起こっていることである。今、一つの磁性イオン ( $3d$  殻が不完全殻とする) と  $F^-$  とを考え、それらを結ぶ軸を  $z$  軸とする。 $F^-$  の電子の軌道の内、磁性イオンに向かって伸びて

いるものは、 $2p_z$  である。一方、M の方の  $d$  軌道では  $d(3z^2 - r^2)$  軌道が  $F^-$  に向かって伸びていて  $2p_z$  と多少重なりあっていると考えられる。今、Heitler-London 近似の意味での第1近似の電子配置は、 $2p_z$  に2個の電子と、 $d(3z^2 - r^2)$  軌道に1個の電子が入っているものとする。 $d$  軌道の電子の下向きスピンを  $s = +\frac{1}{2}$  と仮定すると、可能な電子移動は  $2p_z$  の下向きスピンの電子が  $d$  軌道に入ることである。この結果、 $F^-$  の  $2p_z$  軌道は、上向きスピンについては完全に満たされているが、下向きスピンについては電子移動の起こる確率だけ空いていることになり、結果として少し上向きスピン (M のスピンと同じ向き) を生ずる。

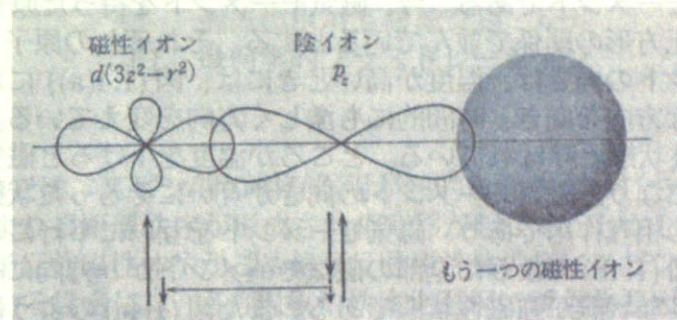


図 1.3 超交換相互作用における電子移動

このスピンの相互作用を持てば、結局二つのスピン間の相互作用となるはずである。図 (1.3) での  $d(3z^2 - r^2)$  を単に  $d$ 、 $p_z$  軌道を単に  $p$  として電子移動を考慮に入れた時の全系 ( $d, p$  に計3個の電子が存在する) の波動関数  $\Psi(1, 2, 3)$  は

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} d_{\uparrow}(1) & d_{\uparrow}(2) & d_{\uparrow}(3) \\ p_{\uparrow}(1) & p_{\uparrow}(2) & p_{\uparrow}(3) \\ p_{\downarrow}(1) & p_{\downarrow}(2) & p_{\downarrow}(3) \end{vmatrix} + \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} d_{\uparrow}(1) & d_{\uparrow}(2) & d_{\uparrow}(3) \\ p_{\uparrow}(1) & p_{\uparrow}(2) & p_{\uparrow}(3) \\ d_{\downarrow}(1) & d_{\downarrow}(2) & d_{\downarrow}(3) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

と書くことができる。ここで1,2,3は各電子の位置及びスピン座標である。また、簡単のために、軌道部分に矢印を添えることで上向き、下向きのスピン関数がそれに付随している事を示した。式 (1.14) の行列式のうち第2のものは、 $p_{\downarrow} \rightarrow d_{\downarrow}$  への電子移動の結果生じる電子配置を表している。つまり式 (1.14) は  $p_{\downarrow}$  から  $d_{\downarrow}$  へ電子が移ることにより陰イオンにスピンが生じる事を意味している。したがってこのスピンは、陰イオンから見て逆側にあるもう一つの磁性イオンと交換相互作用を持つはずである。結局二つの磁性イオンのスピン間には

$$-2J_{eff} s_1 \cdot s_2 \quad (1.15)$$

の形の交換相互作用が働く。式 (1.15) は、陰イオンをはさんだ二つの磁性イオン間に、陰イオンを介して相互作用が存在するという意味で超交換相互作用と呼ばれる。

### 1.3 三角格子上的磁性

我々の身の回りにある、あらゆる物質は高温では気体であり、温度が下がると液体になり、さらに温度が下がると固体になる。このような状態の変化は相転移と呼ばれている。高温では原子等は大きな熱的エネルギーをもち、乱雑に空間を動き回っている。これが気体状態である。温度が下がり熱的運動が収まってくると、粒子間の相互作用が効きだし、液体、そして固体という秩序状態をとる。固体物質の磁氣的性質についてもこれと同じように相転移現象が起こっている。磁性体において秩序だっているものは磁気モーメントである。今、磁気モーメントを持った原子・イオンが図(1.4)に示すように正方形の関係で並んでいるとする。それぞれの原子・イオンが持っている磁気モーメントの向きは、温度が高いときには、図(1.4(a))に示すように、熱揺らぎにより乱雑な方向を向き、時間的にも激しく方向を変えている。これは気体状態に当たり、常磁性状態と呼ばれている。ところが温度を下げると磁気モーメント間の相互作用が優勢になり、磁気モーメントの向きが互いにそろった状態になる。この相互作用は二体間の相互作用であり、磁気モーメントを互いに平行にしようとする相互作用であると、図(1.4b)のように全部の磁気モーメントが一方向にそろった秩序状態になる。このような状態が強磁性状態である。また図(1.4c)のように磁気モーメントが交互に逆向きに秩序化した状態は反強磁性秩序状態である。このような秩序状態は磁気モーメントが固体状態に相転移したと考えることもできる。

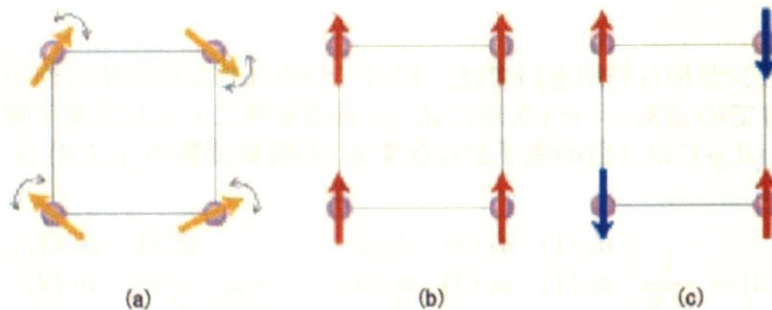


図 1.4 正方格子上的磁性 (a) 常磁性状態 (b) 強磁性状態 (c) 反強磁性状態

#### 1.3.1 幾何学的フラストレーション

反強磁性相互作用を持った磁気モーメントが、図(1.5)に示すように三角形の関係に位置している場合を考える。Aの磁気モーメントが上を向いているとするとBの磁気モーメントは下を向くことになる。ところがCのモーメントはBとの関係からは上を向こうとするが、Aとの関係では下を向かなければならず、結局どちら向くことができない状態になる。このような現象は幾何学的フラストレーションと呼ばれている[3]。



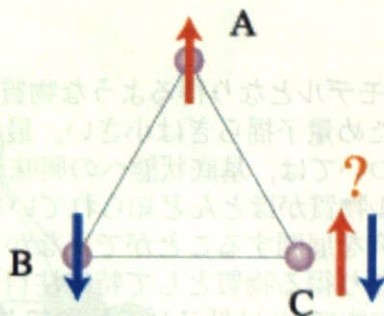


図 1.5 幾何学的フラストレーション

通常の磁性体では、スピン間の相互作用が熱的な揺らぎに打ち勝ったとき、スピン間相互作用により長距離秩序が形成され相転移が起こる。しかしフラストレーションのある三角格子反強磁性体やかごめ格子反強磁性体の様にスピン間の相互作用そのものが競合している場合には、協力現象や秩序化過程に新たな要因が加わり、新しいタイプの相転移や新しい秩序相が発現することが期待される。反強磁性転移温度の降下 [4, 5], 120 度スピン秩序構造 [6], スピン液体状態などがその例であり非常に多くの研究が展開されている。

### 1.3.2 三角格子反強磁性体

我々が物性を調べる場合、特に興味を持つのは物質の基底状態である。基底状態ではほとんどの物質がエントロピーを吐き出した秩序状態にある。三角格子上のスピンに反強磁性的相互作用がある場合には幾何学的フラストレーションのため相転移の出現が阻止されている状況になる。このような場合には基底状態にはマクロスコピックな縮退が残る事になる。

$s = 1/2$  の時は更に複雑になる。スピンは量子数が小さければ小さいほど量子揺らぎが大きくなる [14, 15]。最小のスピン  $s = 1/2$  はそれゆえに量子スピンとも呼ばれ、その三角格子反強磁性体の基底状態は特に注目されている。

さて、三角格子反強磁性体を実現する基底状態を表す理論的モデルとして様々なものが提出されている。ここではそれらのうちいくつかを取り上げたい。一つは P.W.Anderson によって提唱された RVB (Resonance Valence Bond) 状態である [12, 13, 17]。RVB 状態とはシングレットを組んでいるペアが対の相手を変えながら空間を動き回るといものである。この理論は酸化物高温超伝導の起源にも応用されようとしているものである [11]。またスピン液体モデルではスピンに働く量子揺らぎの強さのため低温まで秩序状態をとることができない事を提案している [7, 8, 9, 10]。

上記のように多くの理論的モデルが提唱されているにも関わらず実験的な研究はあまり進んでいるとは言えない。それは実際に三角格子上で  $s = 1/2$  の反強磁性を示す物質がほとんど存在していないからである。このような魅力ある分野の研究を発展させるためにも新物質の登場が強く望まれている。

## 1.4 Ni酸化物

三角格子反強磁性体のモデルとなり得るような物質は様々に存在する。しかしほとんどの物質は  $S$  が大きいため量子揺らぎは小さい。最も量子揺らぎが大きい  $S = 1/2$  の三角格子反強磁性体については、基底状態への興味から多くの理論的研究がなされているにも関わらずモデル物質がほとんど知られていないためこれまでは理論、実験からのバランスの良い研究を展開することができなかった。そのような中で  $S = 1/2$  の三角格子反強磁性体になり得る物質として特に注目されているものが  $\text{NiO}_2$  層を含む化合物であり、この層の中で  $\text{Ni}$  は低スピン配置であり  $\text{Ni}^{3+}$  となっていることが知られている。

### 1.4.1 結晶場分裂と低スピン配置

結晶の中に存在する磁性原子（イオン）の  $d$  及び  $f$  電子は、結晶の対称性を反映した電子状態を形成する。それは主として周りの原子による結晶電場を受けることによるものであるとともに、物質の磁性に深い関わりを持つ。遷移金属酸化物では遷移金属は、その配位環境として八面体配位や四面体配位をよくとる。図 (1.6) に示したように、このような場合には 5 重に縮退した  $3d$  軌道は 3 重に縮退したエネルギーの低い  $t_{2g}$  軌道と 2 重に縮退したエネルギーの高い  $e_g$  軌道に分裂する。このような準位の分裂を結晶場分裂と呼ぶ。

このような結晶場分裂した  $3d$  準位に電子を詰めていく場合には結晶場分裂の大きさ  $V_{cr}$  とフント則を満たす事によるエネルギーの利得の大きさ  $V_H$  の比較が重要である。具体的な例として  $d^6$  のイオンを考える。もしフント則を優先させるならば、最低エネルギーの状態は最大のスピン  $S = 2$  を与える電子配置であり、今の場合 5 個の電子のスピンを一方向に揃えて 1 個のスピンだけ逆向きに  $t_{2g}$  軌道の 3 つのうちのどれかの軌道に入る。逆に  $V_{cr} > V_H$  の場合では、6 個の電子を  $t_{2g}$  軌道に入れて  $S = 0$  とした方が最低エネルギーが低くなるはずである図 (1.7)。このように  $V_H > V_{cr}$  の時を高スピン配置、 $V_{cr} > V_H$  の時を低スピン配置と呼ぶ。 $\text{Ni}^{3+}$  は  $d^7$  であり、酸素に八面体的に囲まれた結晶場の下で低スピン配置を取りやすい事が知られている。この場合、全スピンは  $S = 1/2$  となる。

ここで  $\text{Ni}$  イオン間の相互作用を考える事は極めて重要である。図 (1.8) に示したが  $\text{NiO}_2$  層の構造を詳しく見てみると、 $\text{Ni-O-Ni}$  結合角はほぼ  $90^\circ$  になっており、この場合は超交換相互作用の予想する Kanamori-Googenough 則 [18] から強磁性的相互作用が  $\text{NiO}_2$  層内で支配的になるということが予想される。これは当初の期待 (三角格子反強磁性) を裏切る結果と言う事ができるかもしれない。しかし以下に述べるように軌道の自由度が残されている場合には相互作用は単純ではない。

### 1.4.2 軌道の自由度のある系

$\text{Ni}^{3+}$  の化合物の興味深い点は軌道の自由度が残されている事である。つまり、2 重に縮退した  $e_g$  軌道に 1 つの電子が入っているため、電子が  $e_g$  軌道のうち、 $d_{x^2-y^2}$  軌道または  $d_{3z^2-r^2}$  軌道のどちらかを選択できる自由度が残されていることを意味し

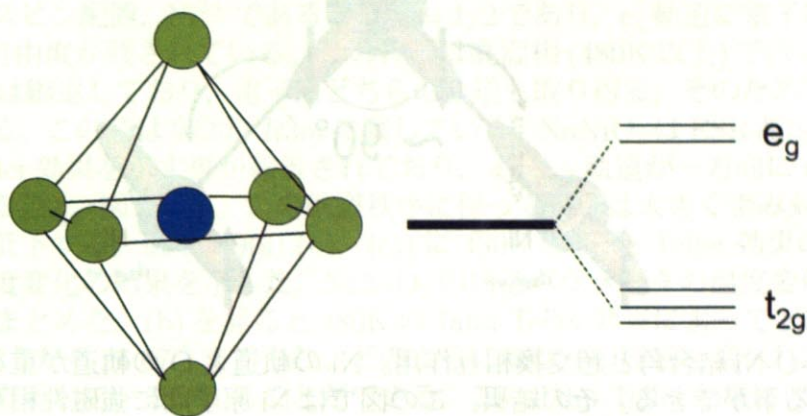


図 1.6 八面体配位と結晶場分裂

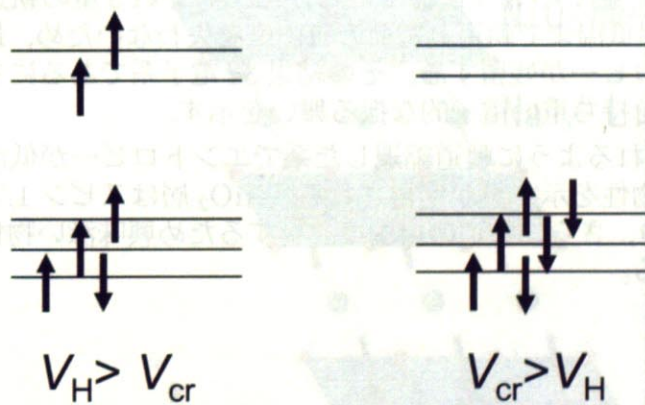


図 1.7 高スピン配置 (左) と低スピン配置 (右)

このように、配位場の強さによって、d軌道の電子配置が異なる。高スピン配置では、 $V_H > V_{cr}$  のため、 $t_{2g}$  軌道に 5 個の電子が、 $e_g$  軌道に 1 個の電子が配置される。一方、低スピン配置では、 $V_{cr} > V_H$  のため、 $e_g$  軌道に 2 個の電子が、 $t_{2g}$  軌道に 3 個の電子が配置される。

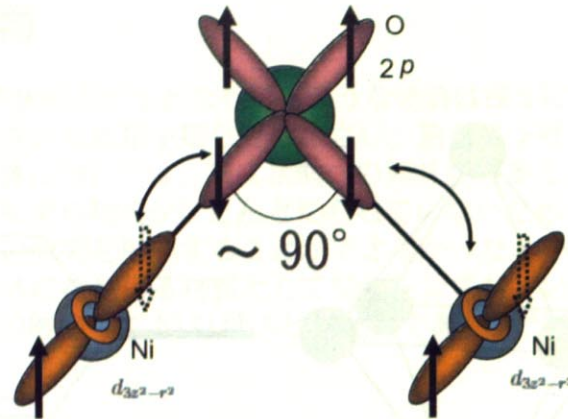


図 1.8 Ni-O-Ni 結合角と超交換相互作用。Ni の軌道と O の軌道が重なることで電子が飛び移る事ができる。その結果、この図では Ni 原子間に強磁性相互作用が働く。

ている。前述したように超交換相互作用は電子の飛び移りが本質的な役割を果たす。電子が飛び移るためには軌道が重なっている必要があり、軌道の形状や方向が相互作用に大きく影響を与える事になる。Ni<sup>3+</sup> イオンのように軌道に自由度が残されている場合には軌道とスピンの自由度が結合してスピン間の相互作用が複雑になる事が期待され、1.4.1 節で述べた NiO<sub>2</sub> 層内の強磁性相互作用も大きな変化を受ける可能性がある。

軌道の自由度が物性に大きな変化を与える例に LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> がある [19, 20]。LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はスピネル構造をとる物質であり、V は V<sup>3+</sup> と V<sup>4+</sup> の混合原子価状態をとる。V<sup>3+</sup> と V<sup>4+</sup> はそれぞれ  $t_{2g}^3$ ,  $t_{2g}^1$  という電子配置であるからそれぞれ 3 重の軌道の自由度が存在する。この物質は最低温まで軌道と電荷の自由度を失わないため、最低温でそれらを由来とするエントロピーが残留する。その結果 3d 電子系であるにも関わらず、非常に大きな有効質量を持ち重い電子的な振る舞いを示す。

これらの例に見られるように軌道縮退した系でエントロピーが低温まで残留する場合には、興味深い物性を示す事が期待される。NiO<sub>2</sub> 層はスピン 1/2 の三角格子反強磁性の可能性があり、さらに軌道の自由度を有するため興味深い物性を示す舞台を提供し得るものである。

## 1.5 NaNiO<sub>2</sub> と LiNiO<sub>2</sub>

この節では NaNiO<sub>2</sub> と LiNiO<sub>2</sub> を例にとってスピンと軌道の自由度の関係について述べる。これらの物質中で Ni<sup>3+</sup> は八面体の中心に位置し、その八面体が稜を共有することで NiO<sub>2</sub> 層 (三角格子) を形成している。Ni<sup>3+</sup> は低スピン配置をとるため  $s = 1/2$ , 三角格子反強磁性体の候補物質として過去に数多くの研究がなされてきた。

NaNiO<sub>2</sub>

NaNiO<sub>2</sub> の構造は Ordered NaCl 構造であり NiO<sub>2</sub> 層を含んでいる (図 (1.9))。NiO<sub>2</sub> 層内では低スピン配置, Ni<sup>3+</sup> であるので  $S = 1/2$  であり,  $e_g$  軌道に電子は一つ入るため, 2重の自由度が残されている。この物質は高温相 (480K 以上) では  $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $d_{3z^2-r^2}$  軌道は縮退しており, 電子はどちらの軌道も取り得る。そのため等方的な状態になっている。この時は空間群  $R\bar{3}m$  に属している。NaNiO<sub>2</sub> は ESR 測定等から 480K で Jahn-Teller 効果を示す事が報告されており,  $d_{3z^2-r^2}$  軌道が一方向に Ferro Orbital Order をする [22]。図 (1.12)。この軌道秩序に伴って構造は大きく歪み対称性が  $R\bar{3}m$  から  $C_m^2$  へ低下する。図 (1.10(a),(b), (c)) に 480K の Jahn-Teller 効果の前後での格子定数の温度変化の結果を示した。NaNiO<sub>2</sub> の構造パラメータの温度変化については図 (1.11) にまとめた。(b) を見ると 480K の Jahn-Teller 効果によって Ni-O-Ni 結合各が 96.43° から 95.67° まで歪む。どのように歪むかの詳細を調べればどのような軌道秩序が実現しているか知ることができる。この Jahn-Teller 効果に伴って NiO<sub>2</sub> 層内では  $d_{3z^2-r^2}$  軌道が一方向に Ferro Orbital Order をする事は先に述べた。そのため 1.4.1 節でも触れたように NiO<sub>2</sub> 面内では 90° 超交換相互作用から考えられる強磁性的な相互作用が生じる。更に温度を下げていくと, 20K において NiO<sub>2</sub> 層内が強磁性秩序化し, NiO<sub>2</sub> 層間が反強磁性秩序を示す図 (1.9, 1.13)。図 (1.13) を見ると分かるように, 反強磁性秩序を示すにも関わらず系の Weiss 温度が強磁性的であるのは Na 層を挟んだ  $c$  軸方向の磁氣的相互作用よりも NiO<sub>2</sub> 面内の強磁性相互作用の方が強いためである。したがって NaNiO<sub>2</sub> 幾何学的フラストレーションは無く, スピン 1/2 三角格子反強磁性体ではないことになる。しかし NaNiO<sub>2</sub> で軌道秩序が起こり磁気秩序と関係する様子は Ni 酸化物を研究する上で重要な点である。

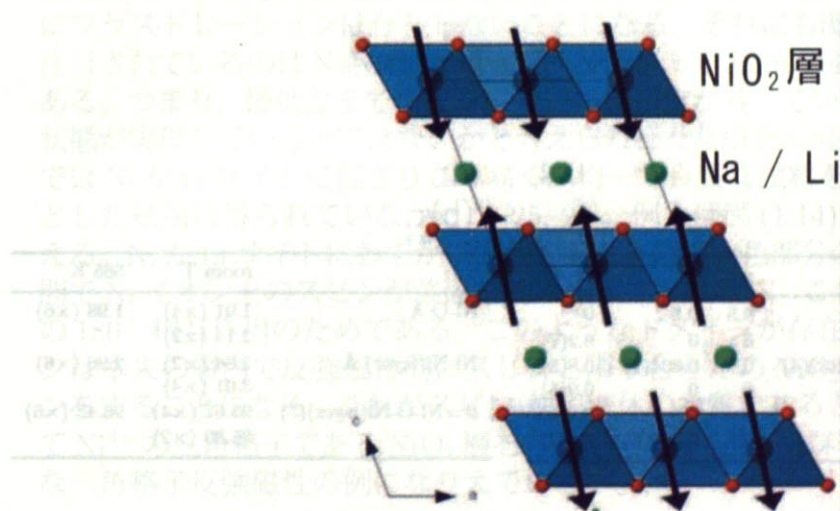


図 1.9 NaNiO<sub>2</sub> の構造とスピン秩序状態 [23]

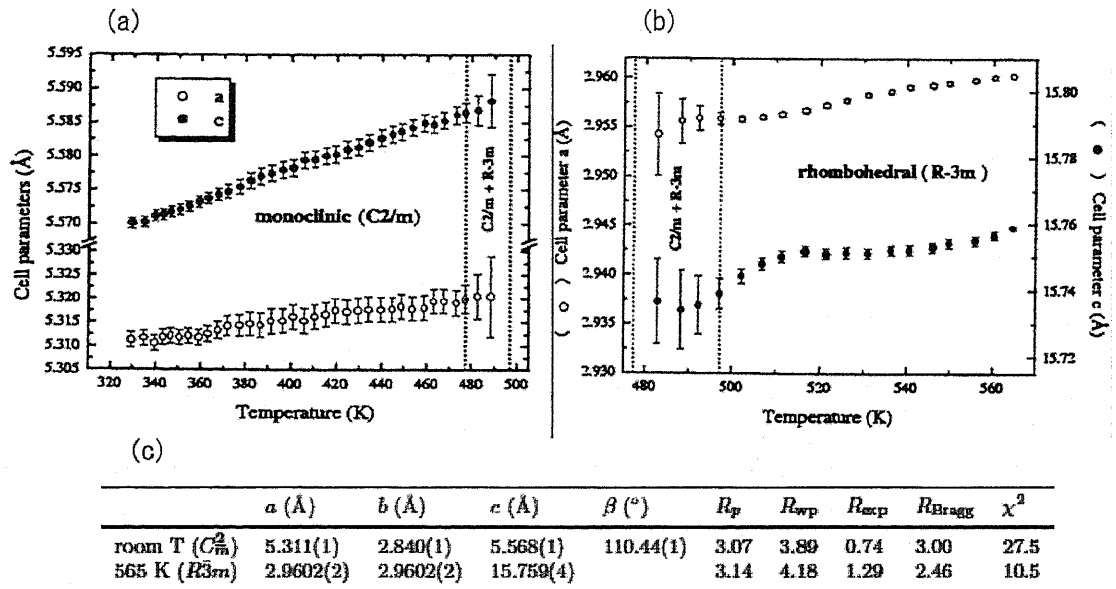


図 1.10 NaNiO<sub>2</sub> の構造の温度変化。(a)480K 以下, (b)480K 以上での格子定数の温度変化 (c) 室温と 565K での格子定数 [22]

(a)							(b)		
	atom	site	$x$	$y$	$z$	$B$	room T	565 K	
room T	Na	2d	0	0.5	0.5	0	Ni-O Å	1.91 (×4)	1.98 (×6)
( $C2/m$ )	Ni	2a	0	0	0	0.2(7)		2.14 (×2)	
	O	4i	0.2832(4)	0	0.804(7)	0.8(5)	Ni-Ni(layer) Å	2.84 (×2)	2.96 (×6)
565 K	Na	3a	0	0	0	0.9(5)		3.01 (×4)	
( $R3m$ )	Ni	3b	0	0	0.5	0.2(5)	$\theta = \text{Ni-O-Ni(layer)}$ (°)	95.67 (×4)	96.43 (×6)
	O	6c	0	0	0.230(8)	1.4(2)		95.90 (×2)	

図 1.11 NaNiO<sub>2</sub> の構造パラメータ [22]

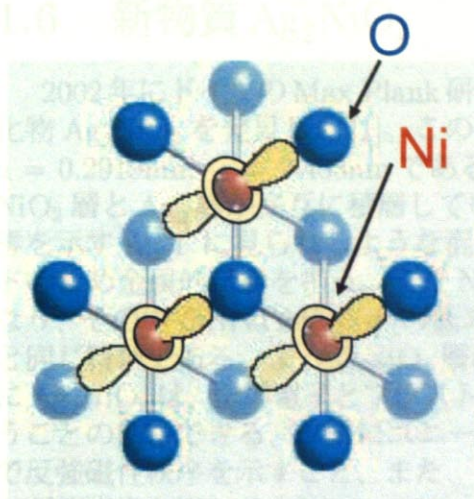


図 1.12 NaNiO<sub>2</sub> の軌道秩序状態。  
480Kで生じる Jahn-Teller 効果による軌道秩序状態。

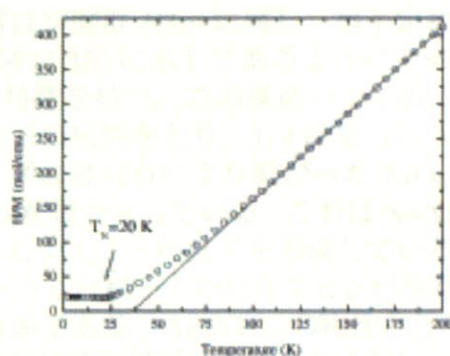


図 1.13 NaNiO<sub>2</sub> の磁性 [24]

### LiNiO<sub>2</sub>

LiNiO<sub>2</sub> は NaNiO<sub>2</sub> と同じ構造を持つ化合物であり図 (1.9), スピン 1/2 三角格子反強磁性体の有力なモデル物質になり得ると期待された物質である。しかし最近の詳細な研究から LiNiO<sub>2</sub> においては, 隣り合った Ni<sup>3+</sup> イオン間の磁気的相互作用は反強磁性相互作用ではなく強磁性相互作用であると言われている。そうであれば三角格子上にフラストレーションは存在しないことになる。それにも関わらず, この物質が特に注目されているのは NaNiO<sub>2</sub> と違って, 最低温まで Jahn-Teller 効果を示さないためである。つまり, 最低温までスピン, 軌道の自由度が残っているため, スピン-軌道液体状態が実現しているのではないかと考えられ様々な研究が展開された。ただし LiNiO<sub>2</sub> では Ni が Li サイトに混ざりこみ易く, 均一で良質な試料を得にくいいため, はっきりとした結論は得られていなかった [25, 26]。例えば図 (1.14) に示したような場合を考える。Ni が Li サイトにわずかに混入すると, 図の水色部分のように隣り合う NiO<sub>2</sub> 層間で Ni イオン上のスピンの強磁性的に揃うことになる。これは Ni-O-Ni-O-Ni の 180° 相互作用のためである。このようなドメインが存在するとドメイン内のスピンは本来の層内で反強磁性的にスピンと隣り合うため NiO<sub>2</sub> 層内でフラストレーションをすることになる。これがスピン-軌道液体の本質であるという説もある。したがって Ni<sup>3+</sup> の三角格子である NiO<sub>2</sub> 層を含んでいながらも, 試料の不均一性のため理想的な三角格子反強磁性の例になりえていない。

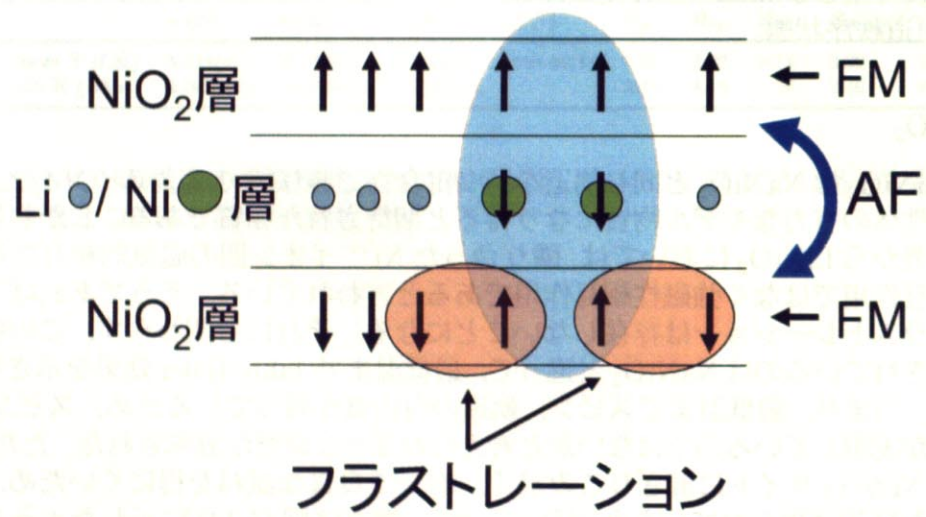


図 1.14  $\text{LiNiO}_2$  の試料不均一性を起源とするフラストレーション



## 1.6 新物質 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$

2002年にドイツのMax Plank研究所のM.Jansen教授のグループが銀を含むNi酸化物  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  を発見した [1]。この物質は空間群  $R\bar{3}m$  に属し、格子定数はそれぞれ  $a = 0.2919\text{nm}$ ,  $c = 2.403\text{nm}$  である。図 (1.15) 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  $\text{Ag}$  の  $5s$  バンドのため金属的伝導を担う。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  $\text{Ni}$  は3価で  $d^7$  の低スピン配置をとっている。これは  $\text{NaNiO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  と同じ特徴である。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の局在スピンの相互作用が相互に作用しあうことの期待できる、非常にユニークな系である。 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の物性として  $T_N = 56\text{K}$  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舞いが見られることが報告されている [1]。

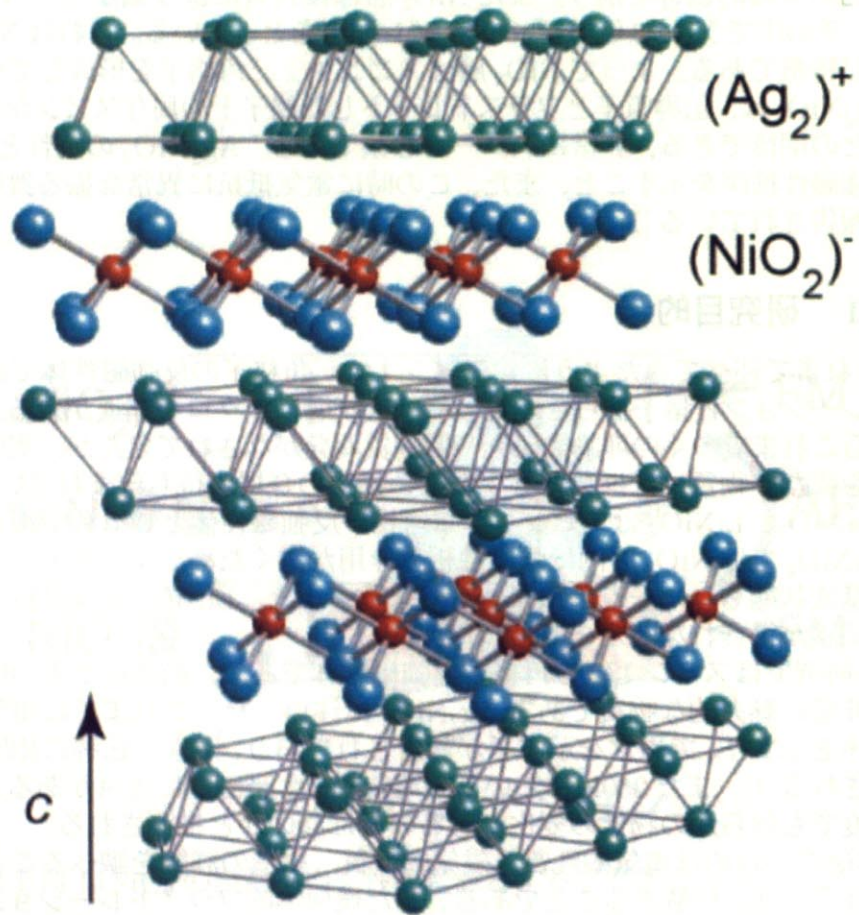
### 1.6.1 研究目的

これまで述べてきたように、スピン  $1/2$  三角格子の反強磁性体では幾何学的フラストレーションと量子揺らぎのために基底状態にマクロな縮退が残る。そのような興味からこれまで多くの理論的研究や新物質開発がなされてきたが、実際にそのような条件を満たす物質はほぼ存在せず新しい物質の登場が待ち望まれていた。

$\text{NaNiO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  はスピン  $1/2$  三角格子反強磁性体として有望視されたが、実際は  $\text{NaNiO}_2$  では  $\text{NiO}_2$  層内に強磁性相互作用が働くため、フラストレーションは存在せず基底状態もユニークに決まってしまう。また、 $\text{LiNiO}_2$  では試料の不均一性のために結論が得られないままであった。

本研究ではスピン  $1/2$  三角格子反強磁性体であり、軌道に2重の縮退を有するという非常に魅力的な物質である  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  に注目した。これまでに電気抵抗は反強磁性秩序を示す  $T_N$  で異常を示す事が報告されており、磁性と伝導に相関があることが予想される [1]。また  $260\text{K}$  においても電気抵抗と帯磁率に異常があるように見え、この温度でも何らかの物性の変化があるのではないかと推測される。

本研究の目的は電氣的性質、磁氣的性質、構造の詳細を調べることで、 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の物性を詳細に理解することである。また幾何学的フラストレーションが基底状態に与える影響や、高温で存在するスピン-軌道の自由度が低温でどのように変化していくのか検討する。また、 $\text{Ni}$  サイトを磁性元素で置換した試料を作製し、 $260\text{K}$  での変化と  $T_N$  での反強磁性秩序がどのように変化していくかを詳細に調べ議論する。

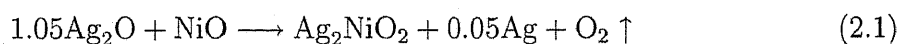
図 1.15  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  の構造

## Chapter 2

### 実験

#### 2.1 試料作製

$\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  において Ni イオンは  $\text{Ni}^{3+}$  という高価数状態をとる。したがって  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  を合成するためには Ni を 3 価にするため高酸素圧下で反応を行う必要がある。原料に  $\text{Ag}_2\text{O}$  と  $\text{NiO}$  を用い、以下の反応式にしたがって試料を合成した。



この反応は全て両端を封じた金のチューブの中で行っており、 $\text{Ag}_2\text{O}$  のモル比を 1.05 とわずかに過剰量いれてあるのは金チューブ内で酸素を発生させるためである。また金チューブ内には反応促進剤として 5 規定の KOH が 0.05 ml だけ加えられている。本研究では高酸素圧を発生させるための圧力容器として日東反応機社製オートクレーブ (水熱合成装置) を用いた。装置内に純水と上記の金チューブを入れて加熱することで、金チューブ内には装置内の水蒸気圧と金チューブ内の酸素圧が平衡に達するまで酸素圧が増加することになる。反応前は酸素が発生していないため金チューブは潰れているが反応後はチューブ内で発生した酸素のためチューブは膨らんだ状態になっている (図 (2.1))。単相で試料を得る最適条件を見つけるため酸素圧を変えて実験を行った。反応温度と時間は  $550^\circ\text{C}$ , 24h とした。系に意識的に不純物を導入する場合は Ni サイトを Fe, Cu で置換した。置換した量として, Fe の場合は Ni サイトを 1,3,5,8,10,20,30%, Cu の場合は 3% 置換した。組成比を合わせる事に注意を払いながら基本的な条件等は変えずに反応を行った。得られた試料は KOH 等を洗い流すため純水中で 20 分ほど超音波洗浄を行った。

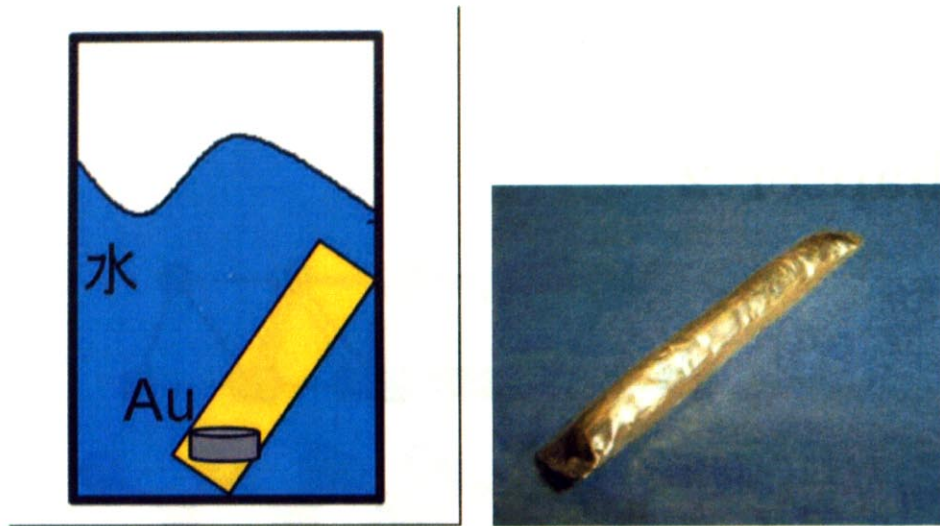


図 2.1 水熱装置概要と反応後の金チューブの様子

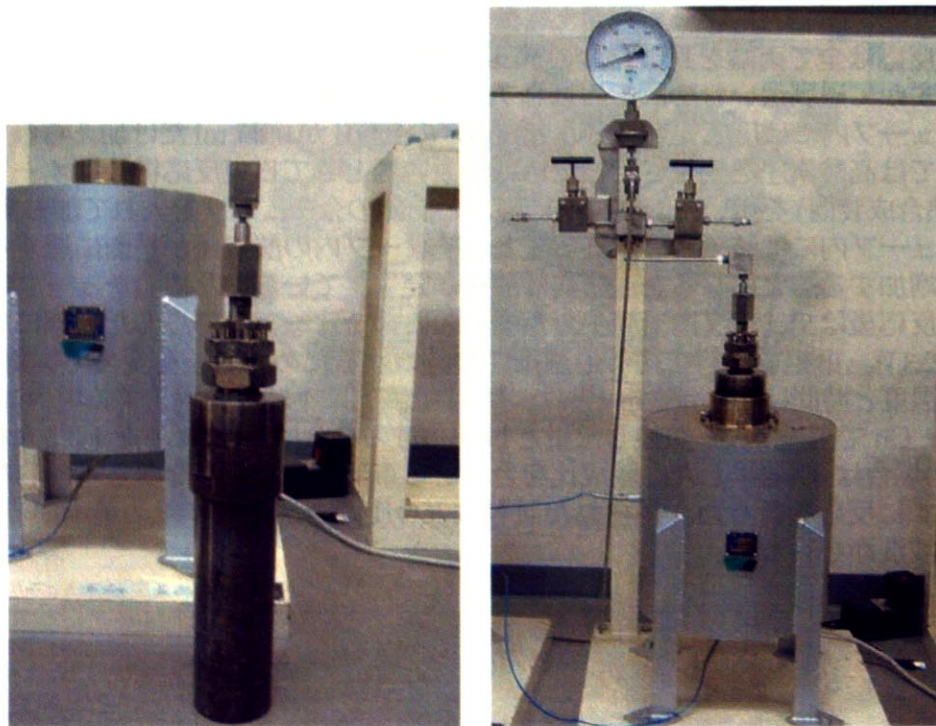


図 2.2 水熱合成装置。左が圧力容器であり右が炉にセッティングした状態である。

## 2.2 試料評価・物性測定

### 2.2.1 粉末 X 線回折実験

合成した試料の相の同定は粉末 X 線回折実験により行った。粉末 X 線回折装置は旧 Mac Science 社製 MXP21 system を用いた。線源は波長  $1.5408\text{\AA}$  の Cu-K $\alpha$  線で、回転対陰極式である。ゴニオメーターは Bragg-Brentano 集中光学系図 (2.3) を採用している。この方式は試料とディテクターが常に倍角の関係を保ちつつ回転を行うシステムであり、任意の  $2\theta$  で集中条件を満たすことができるため強度と分解能のバランスが良い光学系である。

試料を中心として X 線源と Receiving Slit (RS) を通る円をディフラクトメーター円といい、この円の半径がすなわちゴニオメーターの回転半径に等しい。焦点円 (Focus Ring) は X 線源、回折計、RS を通る仮想円で半径は回折角  $2\theta$  と共に変化する。X 線源から発散した X 線を試料方向に入射すると、まず Soller Slit (SS  $S_1$ ) により垂直方向の発散が抑えられる。次に Divergence Slit (DS) を通る。DS は X 線が試料に当たる時の照射幅を変えるために発散角を調整する役割を持つ。DS を通った X 線は試料によって散乱され 2 番目の Soller Slit (SS  $S_2$ ) に到達する。 $S_2$  は焦点円から外れた位置からの散乱光を除去しバックグラウンドの上昇を抑えること働きをする。 $S_2$  を通った光は最後に RS を通り、集光した X 線の受光幅が決定され、ディテクターにて計測される。実際の測定では線源の管電圧は 40KV、管電流は 300mA で  $2\theta$  は  $5^\circ \sim 80^\circ$  の範囲をスキャンした。試料は乳鉢で軽くすり潰した後、Si 無反射板の表面にアセトンで少量付着させて測定した。

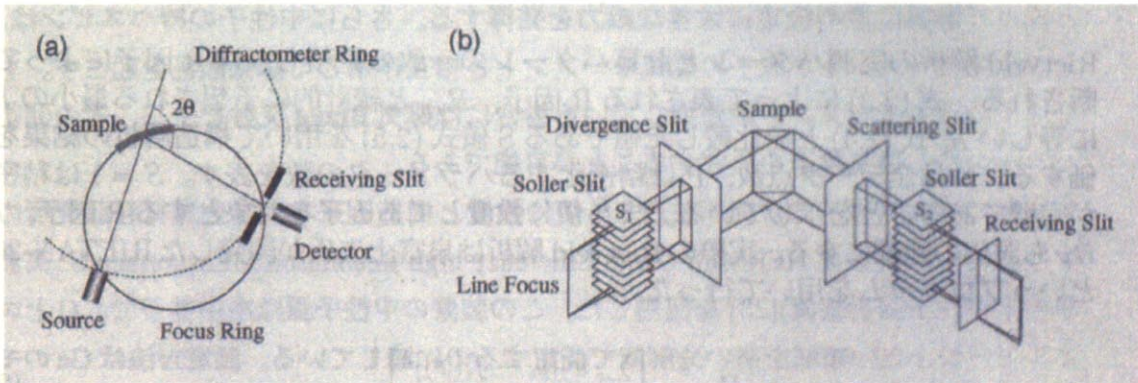


図 2.3 X 線回折実験装置 (a) Bragg-Brentano 集中法の原理 (b) 集中光学系を構成するスリットの配置図

### 2.2.2 低温粉末 X 線回折実験

格子定数の温度依存性を測定するために 300K から 5K までの粉末 X 線回折実験を行った。装置は旧 Mac Science 社製 MXP21 system の低温ユニットを用いた。こ

の装置の冷却機構は液体 He の吹きつけである。この時ロータリーポンプで気化した He ガスを吸引しておくことで安定した冷却速度が得られるため温度の安定性が非常に高まる。図 (2.4) を見ると分かるように低温ユニット付き X 線回折装置はサンプル上部に冷却装置が付属している。サンプルは Be 窓内部にセッティングする必要があるため素手で Be に触れないよう特に注意して作業を行った。

測定に際して  $2\theta$  標準サンプルとして SRM640c, Si パウダーを試料に添加した。測定はまず系を 5K まで冷却し、昇温過程で回折測定を行った。

### 2.2.3 格子定数の精密化 (Rietveld 解析)

格子定数は  $2\theta = 25^\circ \sim 70^\circ$  の範囲を Rietveld 法に精密化した。Rietveld 法とは粉末回折パターンから格子定数, 原子座標, 占有率, 原子異方性パラメータ等の構造パラメータを精密化する方法で主に粉末の X 線回折, 中性子回折データに対して行われる。

Rietveld 法の原理を以下に簡単に紹介する [21]。まず粉末 X 線, 中性子回折装置によって一定の  $2\theta$  間隔で測定した回折強度  $y_i (i = 1, 2, 3, \dots)$  について, この実測パターンに一致するように近似構造モデルを決め, それに基づいて計算した回折パターンを当てはめる。つまり,  $i$  番目の測定点に対する計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ , 統計的重みを  $w_i = \frac{1}{y_i}$  とするとき, 残差 2 乗和  $S(x)$  式 (2.2) を最小とする可変パラメータ  $x$  を非線形最小 2 乗法により精密化する方法である。

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (2.2)$$

Rietveld 解析の実測パターンと計算パターンの一致の見積もりは R 因子によって判断される。式 (2.3) によって表される R 因子,  $R_{wp}$  と統計的に予想される最小の  $R_{wp}$  に等しい  $R_e$  式 (2.4) とを比較した値である S 値式 (2.5) を用いて構造解析の結果を評価する。N は全データ点数, P は精密化するパラメータの数を表す。S = 1 は精密化が完璧であることを示している。また積分強度と構造因子を対象とする R 因子,  $R_I$ ,  $R_F$  も評価の指標にする。実際の Rietveld 解析は泉富士夫氏が開発した RIETAN-2000 というプログラムを用いて行った。

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$



図 2.4 低温 XRD 実験装置

### 2.2.4 帯磁率測定

帯磁率の測定は SQUID (Superconducting Quantum Interference Device: 超伝導量子干渉計) を用いて行った。この原理を以下に説明する。

超伝導体で囲まれた空間に磁束が進入する時、その磁束は量子化され、単位磁束  $\Phi_0$  の整数倍となっている。外部磁束  $\Phi_{ex}$  と内部磁束  $\Phi = n\Phi_0$  とに差があるとき、これに相当する遮蔽電流がリング内に流れる (図 2.5)。超伝導の結合が弱いジョセフソン結合を持つ超伝導リングでは、ある一定の遮蔽電流の臨界値  $I_c$  でその接合から磁束量子が内部に侵入し、この時遮蔽電流は離散的に変化する。このような超伝導の弱接点の示す現象を Josephson 効果という。この Josephson 効果に基づいた SQUID の原理を式で表すと

$$I = 2I_c \cos \frac{\pi \cdot \Phi}{\Phi_0} \quad (2.6)$$

となる。式 (2.5) において  $I$ : 接合を流れる電流密度,  $I_c$ : 最大電流密度とした。遮蔽電流の変動をパルスとして検出すれば、磁束  $\Phi_0$  を単位として外部磁束  $\Phi_{ex}$  を計測することができる。

測定は Quantum Design 社製の SQUID (MPMS-XL) を用いて、0.01, 0.1, 1 T の各磁場で  $2K \leq T \leq 350K$  の範囲で試料の直流帯磁率の測定を行った。また磁化過程については一定温度下で  $-7T \leq H \leq 7T$  の磁場範囲で測定した。

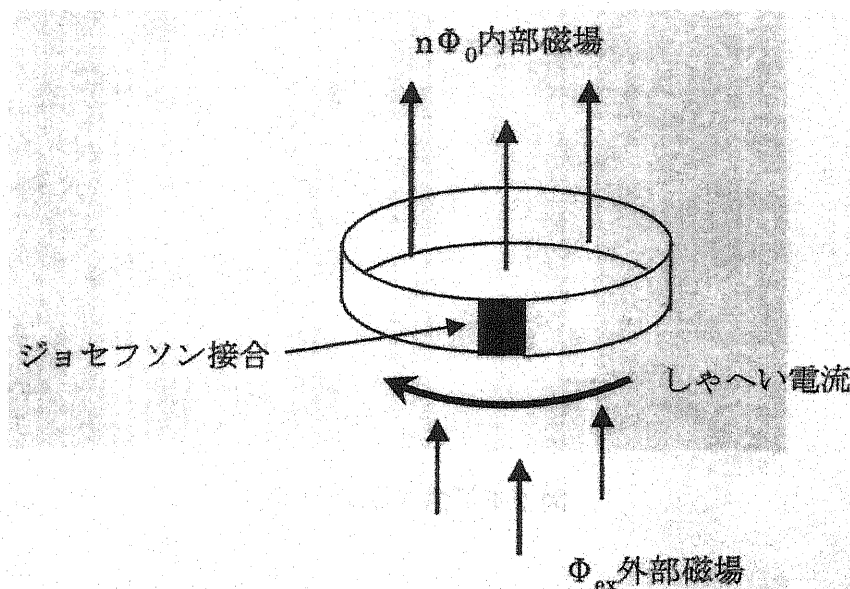


図 2.5 SQUID 測定原理



### 2.2.5 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定は Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) を用いて行った。測定では試料に付着している水分を完全に飛ばすために 300 °C, O<sub>2</sub> 雰囲気下で 12 時間アニールした後, 試料をプレスして固め, 四端子法で行った。端子には銅線 (0.05mmφ) を用い, 試料と端子は銀ペーストで接着させた。測定は 2K~400K の温度範囲で降温過程, 昇温過程で行った。

四端子法とは試料に対して電流端子と電圧端子を一對ずつ付け, 外側の電極間に電流  $I$  を流して内側の電極間の電位差  $V$  を測定する方法である。電圧端子間の電位差は内部抵抗の高い測定器を用いて測定し, この端子には電流を流さない。このようにすると, 電流端子の界面に接触抵抗があったとしても電圧端子で測定される電位差にはこの影響は含まれないため, 正確な電気抵抗が測定できる。電気抵抗率は, 抵抗値  $R$ , 電極間距離  $l$ , 試料の断面積を  $S$  として次式で表される。

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (2.7)$$

### 2.2.6 比熱測定

比熱測定は Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) を用いて緩和法により行った。試料の形状は約 1.5mm 角で厚さが 0.5mm 程度である。測定は 2K~300K で行った。初めに専用のパックにグリスをつけた状態で必要温度範囲のパックグラウンド測定を行っておく。その後グリスに試料をつけ同じ測定温度域で測定を行った図 (2.6)。



図 2.6 比熱測定用パック