

Chapter 3

結果

本章では Ag_2NiO_2 及び不純物ドーピングされた試料 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ に対して測定された X 線回折パターン、電気抵抗率測定、磁気抵抗測定、帯磁率測定、磁化過程、比熱測定、格子定数の温度依存性の結果を示す。3.1 章では母体試料 Ag_2NiO_2 の結果について述べ、次いで 3.2 章では不純物ドーピング系の試料に対する結果を示す。

3.1 Ag_2NiO_2

3.1.1 試料評価・X 線回折測定

様々な酸素分圧下で合成した試料の XRD チャートを図 (3.1) に示した。反応は 550 °C, 24h で行った。この図からわかるように酸素分圧が低い時には Ni が 3 価で安定に存在できないため反応は進まず、原料の NiO や Ag のメタルが残っているのが分かった。酸素分圧を 55MPa にした場合に Ag_2NiO_2 相が現れ、 $P_{\text{O}_2} \sim 70\text{MPa}$ 以上の高酸素分圧下では Ag_2NiO_2 が単相で得られることが分かった。この時の XRD パターンは晶系が六方晶で $a = 0.2919\text{nm}$, $c = 2.403\text{nm}$ の単位胞を仮定して指数付けでき、空間群は $R\bar{3}m$ の消滅則を満たす (図 (3.2))。

3.1.2 電気抵抗率測定

Jansen グループの測定した電気抵抗率の結果では反強磁性秩序を示す温度 $T_N = 56\text{K}$ で電気抵抗率に明確な減少を確認することができる [1]。また 260K 付近で帯磁率、電気抵抗率共に変化をしているように見える。本研究では電気抵抗率の温度依存性を 2K~400K の温度範囲で測定した。図 (3.3) にその結果を示す。電気抵抗率は金属的な振る舞いを示した。この測定は粉末試料を押し固めたものに対して行われたものである。したがって本質的な電気抵抗値はより小さいものと思われる。電気抵抗率測定の温度変化は明らかに 2 つの明確な異常を示している。一つは前述した T_N での電気抵抗の減少である。 T_N は図 (3.3) の挿入図にあるように T^2 に対してプロットし、外挿した直線が交差した温度とした。本測定からは $T_N = 54\text{K}$ であった。二つ目の変化は $T_g = 260\text{K}$ 付近での電気抵抗率の折れ曲がりである。この点は Jansen グループ

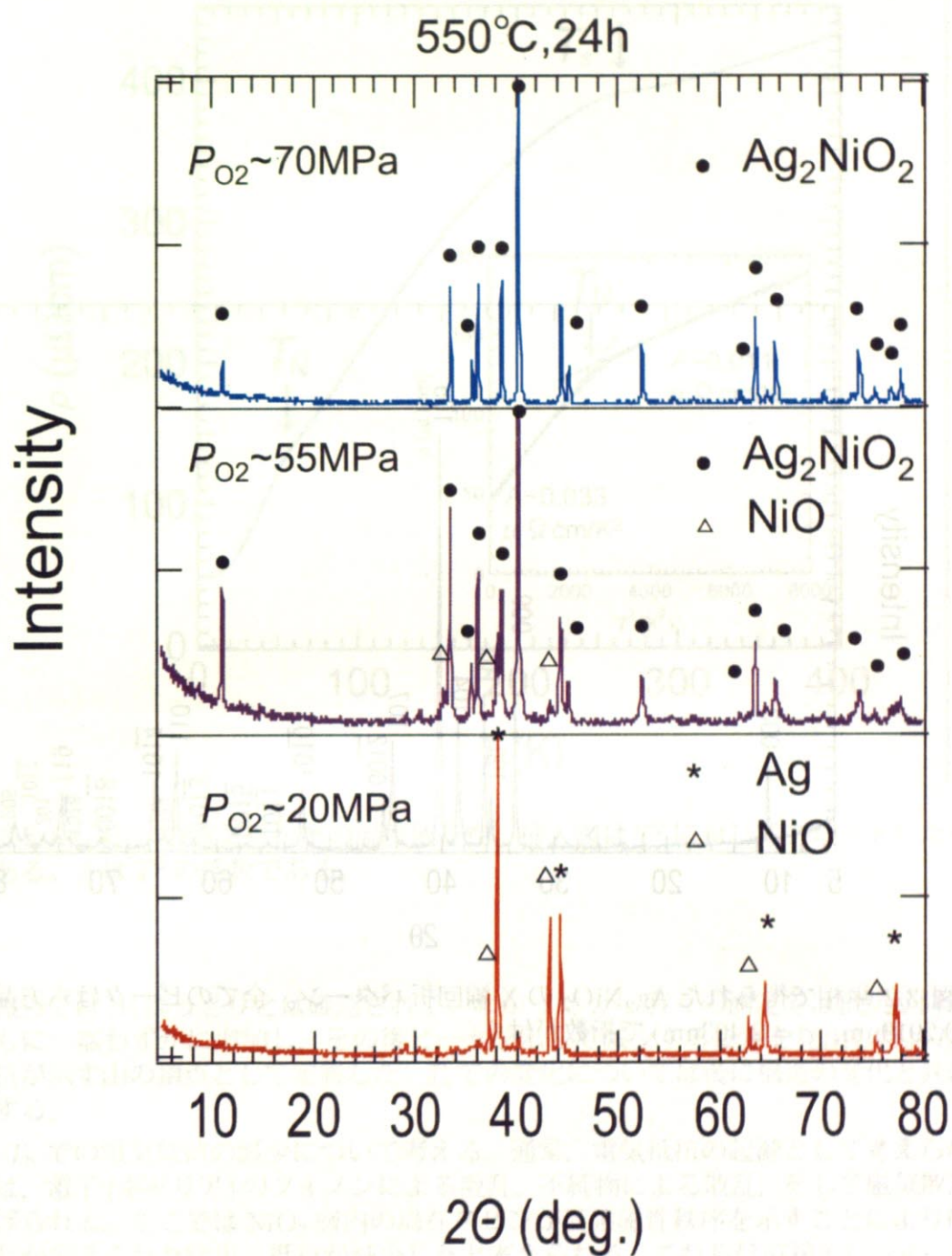


図 3.1 反応条件による X 線回折パターンの変化

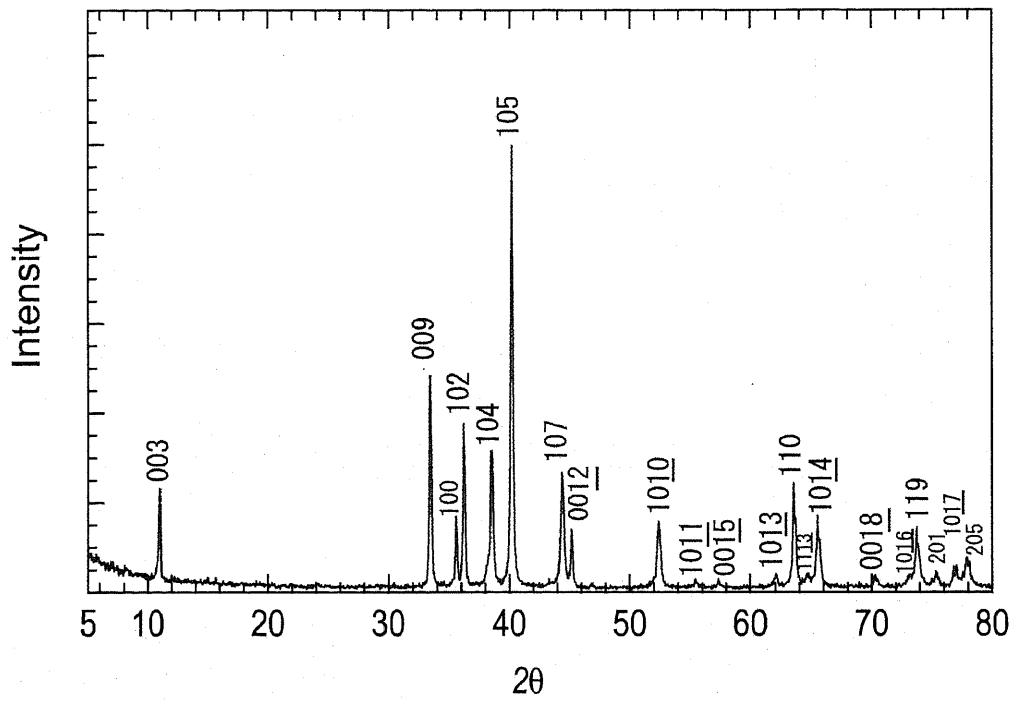


図 3.2 単相で得られた Ag_2NiO_2 の X 線回折パターン。全てのピークは六方晶 ($a = 0.2919\text{nm}$, $c = 2.403\text{nm}$) で指数が付く。

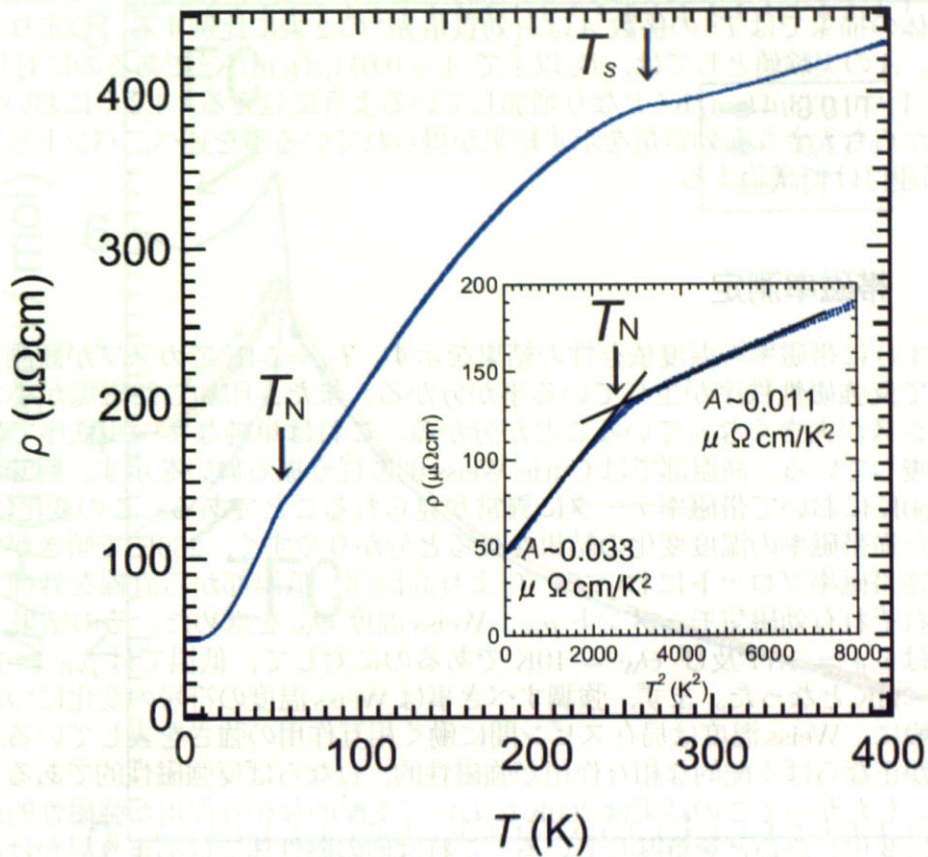


図 3.3 Ag_2NiO_2 の電気抵抗率の温度依存性。挿入図は T^2 に対してプロットしたものである。A は T^2 の係数である。

の報告では [1] はっきりとは確認されていなかったが、我々の測定では抵抗が降温とともに一端わずかに増加し、その後ピークを示して減少することを見出した。 T_s は、抵抗が示す山の頂点として定義した。 T_s での変化については後に構造の変化と共に議論する。

T_N での電気抵抗の減少について考える。通常、電気抵抗の起源として考えられるのは、電子(キャリア)のフォノンによる散乱、不純物による散乱、そして磁気散乱が挙げられる。ここでは NiO_2 層内の局在スピンの反強磁性秩序を示すことにより磁気散乱が抑えられた結果、抵抗が減少したと考えられる。これらは直接的に NiO_2 層の局在スピンと Ag 層の伝導電子との間に相互作用が働いていることを意味している。

図(3.3)の挿入図には電気抵抗率を T^2 に対してプロットした結果を示した。得られた電気抵抗率は T_N 以下で T^2 に対して直線にのる事が分かった。また、 T_N よりわずかに上の温度においても直線にのる事が分かる。このことは Ag_2NiO_2 は電子相関の

効いた系である事を示している。電子相関の強い系の金属的振る舞いを記述するフェルミ液体の描象では T^2 の係数 A は有効質量 m^* の2乗に比例する。つまり $A \propto m^{*2}$ となる。 A の実験値としては、 T_N 以上で $A \sim 0.011 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ であるのに対し、 T_N 以下では $A \sim 0.033 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ となり増加しているように見える。4.2章において、比熱の測定からも大きな有効質量を示す結果が得られている事を述べ、バンド計算の結果 [1] と関連付けて議論する。

3.1.3 帯磁率測定

図 (3.4) に帯磁率の温度依存性の結果を示す。 $T_N = 54\text{K}$ でカスプが観測され、この温度で反強磁性秩序が生じている事が分かる。また、印加した磁場が小さい程ヒステリシスが大きくなっていることが分かる。これは単純なネール秩序ではないことを示唆している。高温部では Curie-Weiss 則に従う振る舞いを示す。興味深いのは $T_s = 260\text{K}$ において帯磁率データに異常が見られることである。この変化は図 (3.5) に示した逆帯磁率の温度変化の結果を見ると分かりやすく、 260K で傾きが変化している。逆帯磁率プロットにおいて、 T_s より高温部、低温部から直線を外挿することで、それぞれ有効磁気モーメント p_{eff} 、Weiss 温度 θ_W を求めた。その結果、 T_s より高温では $p_{\text{eff}} = 1.77$ 及び $\theta_W = 10\text{K}$ であるのに対して、低温では $p_{\text{eff}} = 1.98$ 及び $\theta_W = -33\text{K}$ となった。まず、強調すべき事は Weiss 温度の符号の変化についてである。一般に、Weiss 温度は局在スピン間に働く相互作用の強さを表している。またその符号が正ならば支配的な相互作用が強磁性的、負ならば反強磁性的であることを意味する。したがってこの結果は 260K において支配的な相互作用が強磁性的から反強磁性的に変化したことを意味している。これは他の磁性体ではあまり見かけない珍しい現象であり、後に Ni^{3+} の軌道の自由度と関連付けて議論する。

一方、有効磁気モーメント p_{eff} の値は高温、低温側共に完全に局在したスピン $1/2$ の値 $p_{\text{eff}} = 1.73$ と近い。これは NiO_2 層内で Ni イオンの持つ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。電子が完全に局在していると仮定すると、有効磁気モーメントの 1.73 からのわずかなずれは Lande の g 因子に帰着される。式 $p_{\text{eff}} = g \cdot \sqrt{S(S+1)}$ に得られた p_{eff} の値を代入して g 値を求めると、高温で $g = 2.04$ であったのが低温では $g = 2.29$ となっていることが分かった。したがって高温側では、ほぼ球対称的であった Ni の局所的配位環境が低温である異方性を持ってゆがんだことを示している。これは 260K において構造相転移が起こっていることを示唆するものである。ここで、得られた値を表 (3.1) にまとめた。

ここで T_N 、 T_s の決め方を述べておく。 T_N はカスプの温度で定義する。 T_s は逆帯磁率の結果が高温部、低温部から外挿した直線から外れだす温度の midpoint として定義した。以後不純物ドーピングした試料に対しても同様の方法で転移点を決定した。

図 (3.7) には 2K で行った磁化過程の測定結果を示す。ゼロ磁場から磁場をかけていくと磁化が直線的に立ち上がり、更に磁場を印加していくと 4T 付近で直線からずれ始め磁化が増加していく振る舞いを見ることができた。これはスピフロップの存在を示唆するものであり、 4T に対応する程度のエネルギーの異方性があると考えられるが、現段階では測定を粉末試料に対して行っているため詳しいことは分からない。

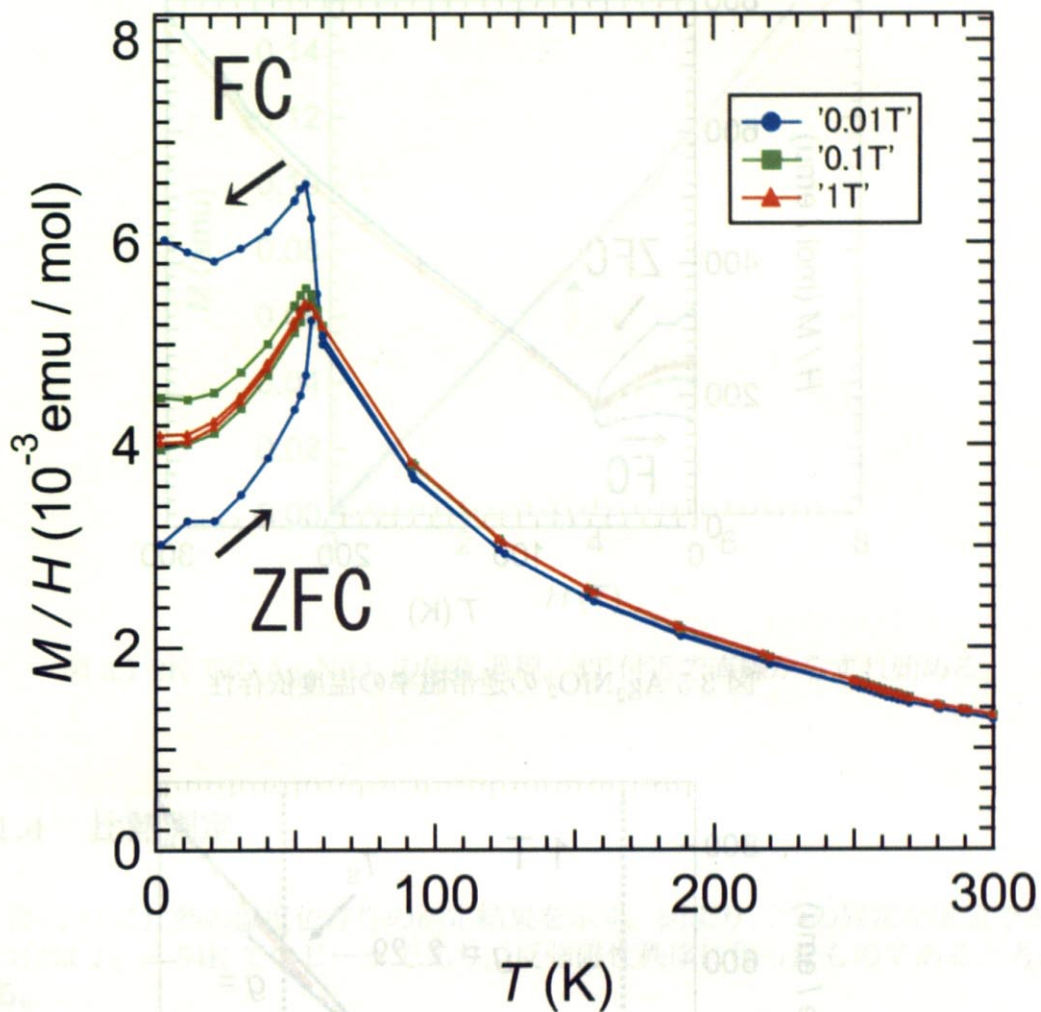


図 3.4 Ag_2NiO_2 の帯磁率の温度依存性。 $H = 0.01\text{T}, 0.1\text{T}, 1\text{T}$ の磁場で ZFC (Zero Field Cool), FC (Field Cool) について測定を行った。

表 3.1 有効磁気モーメント, Weiss 温度, g 値それぞれの値。 260K より高温, 低温からそれぞれ直線を外挿することで値を得た。

	$\theta_w (K)$	p_{eff}	g
高温側	10	1.77	2.04
低温側	-33	1.98	2.29

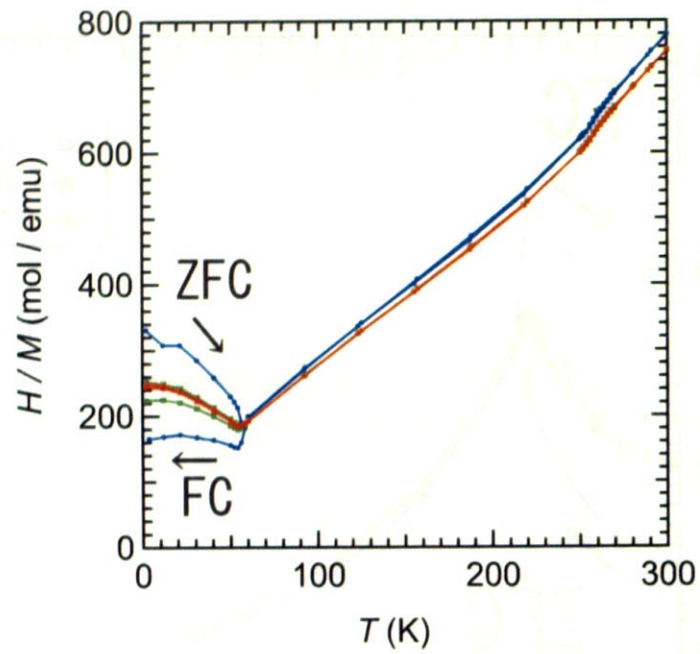


図 3.5 Ag_2NiO_2 の逆帯磁率の温度依存性

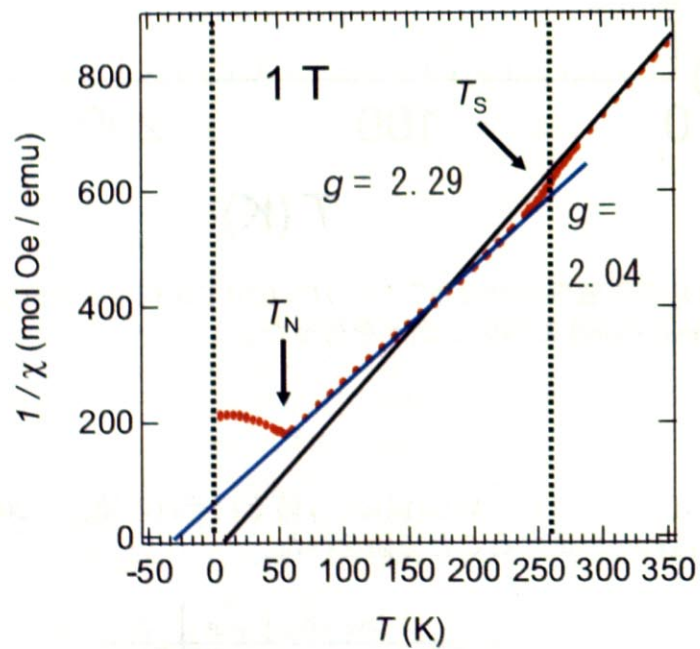


図 3.6 Ag_2NiO_2 の逆帯磁率の温度依存性。高温部、低温部から直線を外挿する事により有効磁気モーメント、Weiss 温度を求めた。

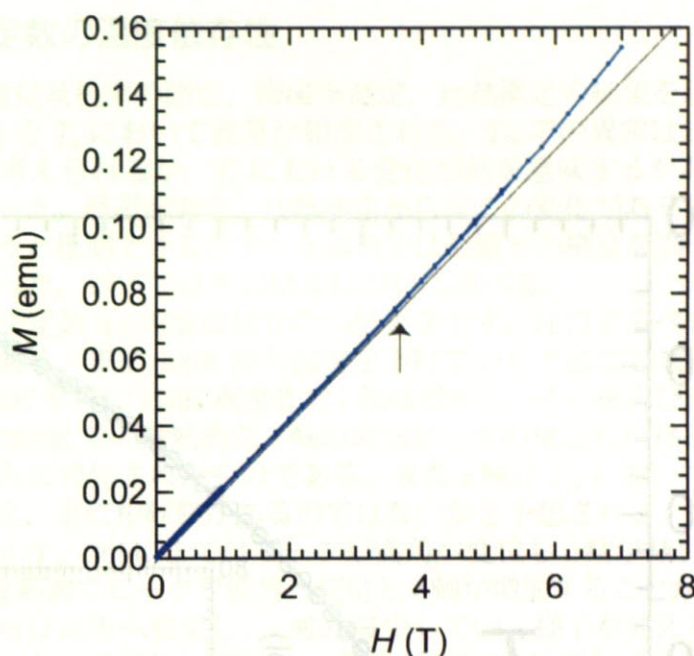


図 3.7 2K での Ag_2NiO_2 の磁化過程。4T 付近で直線からずれ始める。

3.1.4 比熱測定

図 (3.8) に比熱の温度依存性の測定結果を示す。図より二つの異常を確認できる。一つ目は $T_N = 54\text{K}$ でのピークであり、反強磁性秩序に伴ったものであると考えられる。

二つ目の異常は $T_s = 260\text{K}$ で見ることができる。この明確なピークは 260K における磁性の変化が磁性不純物等によるものではなく、バルクの性質であり、何らかの相転移が存在していることを意味している。 T_N , T_s ともにピークトップを転移温度として定義した。

図 (3.8) の挿入図には C/T を T^2 でプロットした結果を示す。この結果電子比熱係数 γ は、 $\gamma = 22\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ であった。この値は Ag の 5s バンドの電子のみが伝導に寄与していると考えerにはあまりにも大きい値である。例えば、 Ag_2NiO_2 と同じ Ag_2 層の構造を持つ Ag_2F という物質は $(\text{Ag}_2)^+$ の価数が 1 価であり Ag_2NiO_2 と同じく 1/4 filled の 5s バンドを有し金属的伝導を示す [2]。また $T_c = 66\text{mK}$ で超伝導を示すことでも知られている。この物質の γ は $0.62\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ である。よって、 Ag_2NiO_2 においては伝導電子の有効質量 m^* が大きくなっていることが分かる。これは伝導を担っている電子が Ag の 5s バンドの電子だけであると考えたのでは理解することができないことであり、Ag の 5s 軌道と Ni の 3d 軌道との混成を考えれば理解することができる。このことについては後にバンド構造と関連付けて議論する。

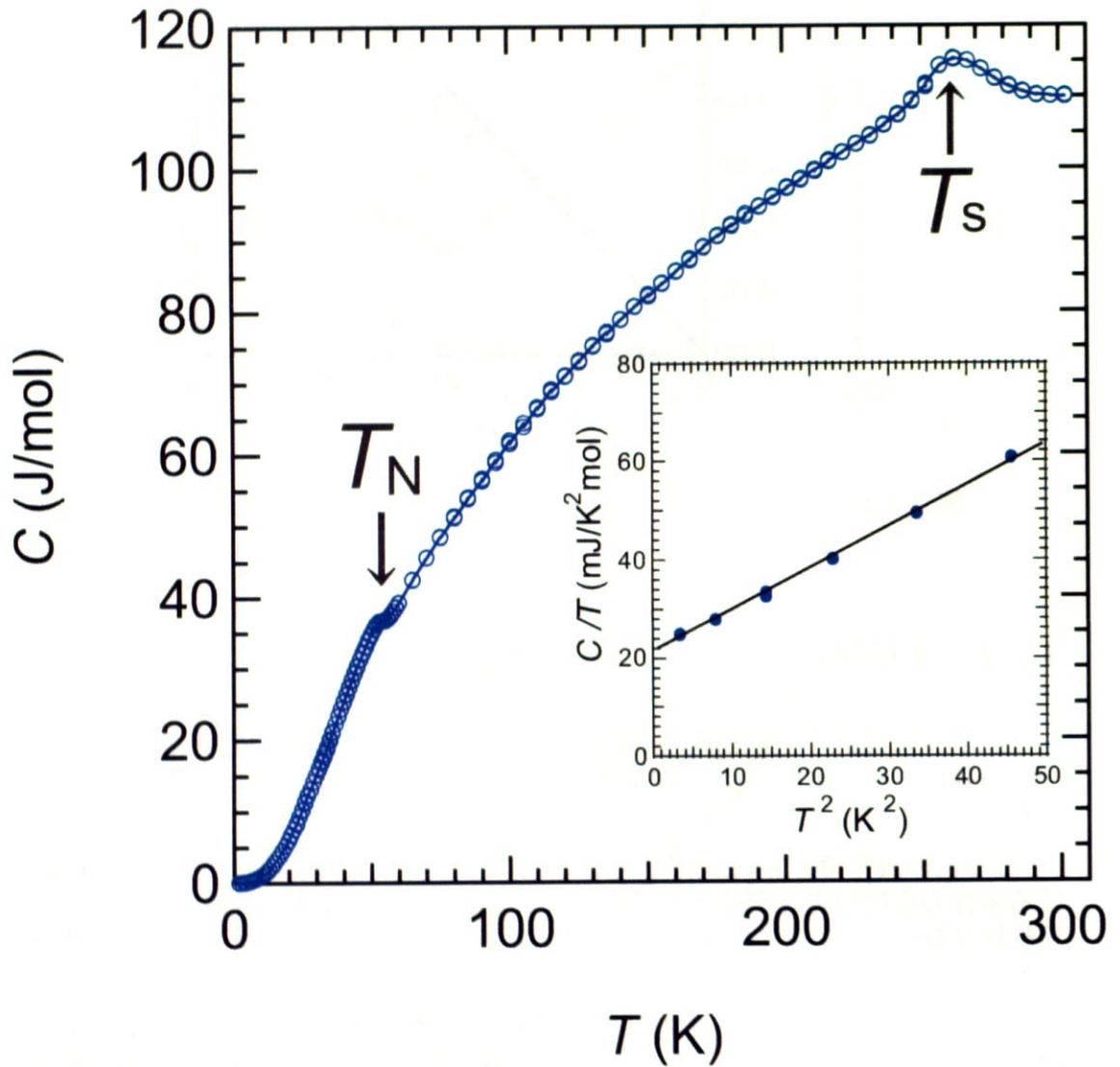


図 3.8 Ag_2NiO_2 の比熱の温度依存性。挿入図は C/T を T^2 に対してプロットしたものである。

3.1.5 格子定数の温度依存性

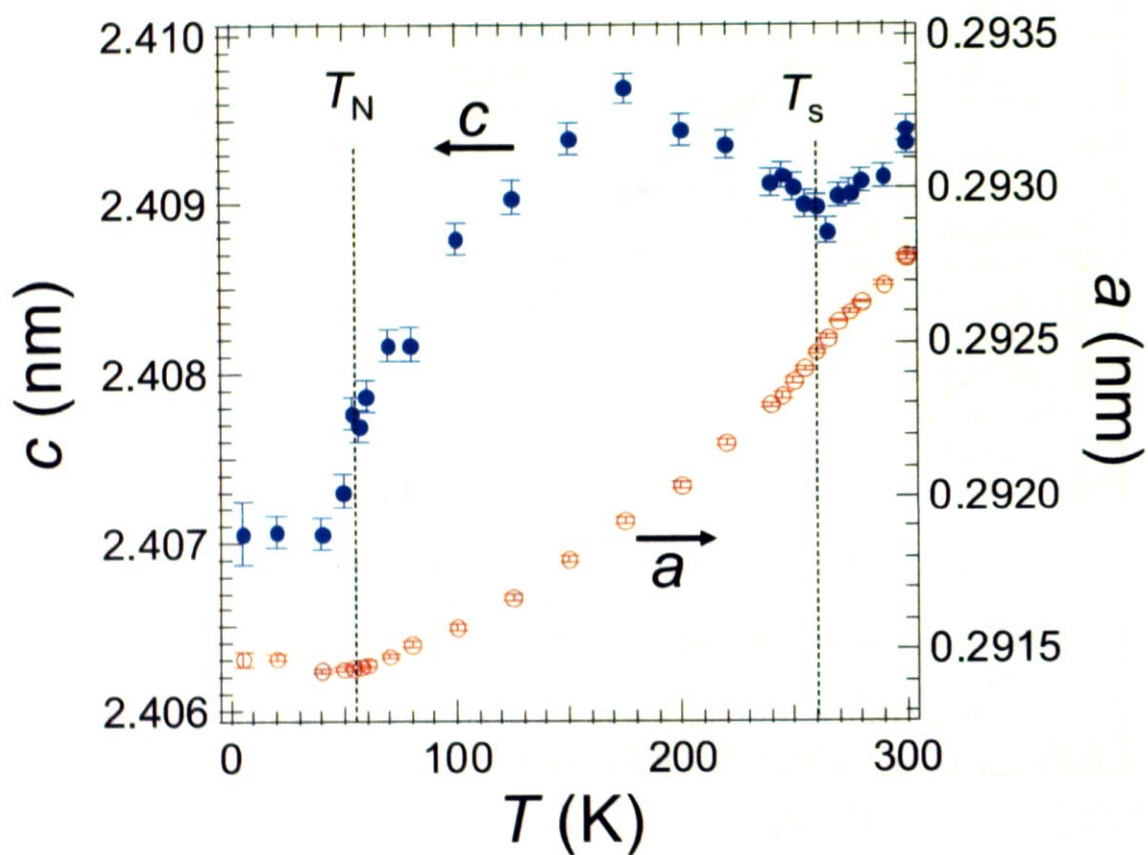
これまでに電気抵抗率の測定, 帯磁率測定, 比熱測定の結果を示した。そのいずれにおいても T_N と T_S において異常が観測された。 T_N での異常は反強磁性秩序に伴うものであると考えられるが, T_S における変化が何を意味するかを明確に示す結果はこれまで無かった。帯磁率測定, 比熱測定からはこの変化がおそらく構造相転移によるものであろうと推測できるので, 本研究では低温での構造を調べるために低温 X 線回折実験を行った。以下ではその結果について述べる。

図 (3.9) に格子定数 a, c の温度依存性の結果を示す。注目すべき事は c 軸の温度変化についてである。まず 300K から温度を下げていくと温度と共に c 軸は減少していく。しかし 260K を境に 170K 程度まで c 軸は増加し, その後再び減少する振る舞いを示した。この 260K での連続的な c 軸の増加は 2 次の構造相転移を示しており, 本研究において新たに発見されたものである。また c 軸は T_N においても急激に減少しているように見え, 更に相転移があるのではないかと予想される。図 (3.10) に 009 反射の温度変化を示す。265K まではピークが高角へ変位し c 軸が減少していく。265K から 200K の温度範囲でピークが低角へ変位し c 軸が増加することが分かる。200K 以下ではピークは再び高角へ変位し, c 軸が減少していく様子が見える。

c 軸が 260K において増加している一方, a 軸は 260K でわずかに傾きを変えるのみで減少し続ける。 T_N 以下では a 軸, c 軸共に温度に依存しない振る舞いを示した。

図 (3.11) には c/a と体積 V の温度依存性の結果を示す。 V は降温と共に減少していき T_N 以下では温度に依存しない振る舞いを示す。 c/a は降温と共に増加している。 T_S でわずかに傾きを変え, T_N では減少している。また最低温では一定値をとっているように見える。

図 (3.12) は放射光施設 KEK (高エネルギー加速器研究機構) PF, BL-1A で測定した粉末低温 X 線回折実験の結果の一部である。図では 1013 反射と 2014 反射の温度依存性を示した。両反射とも 295K では一本のピークであったが 250K 以下で肩を持つ, あるいは分裂していく。このことは室温で空間群 $R\bar{3}m$ に属していた構造が, 低温で歪み別の構造へ変化していることを示している。現在, Ag_2NiO_2 が低温でどのような構造へ変化するか解析を行っている。

図 3.9 格子定数 a, c の温度依存性

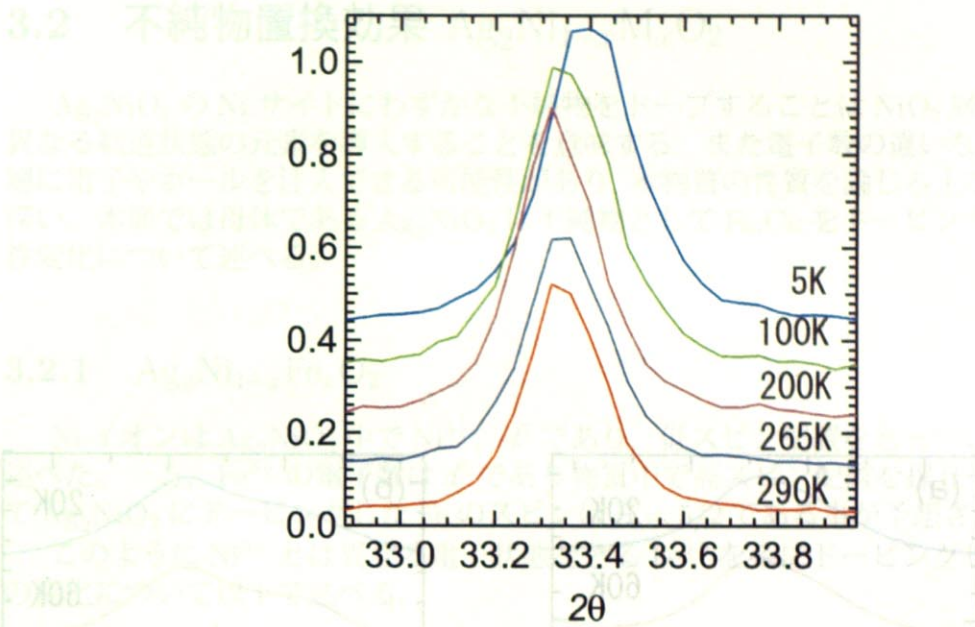


図 3.10 009 反射の温度変化。265K から 200K の範囲で c が伸び、その後再び縮んでいる。

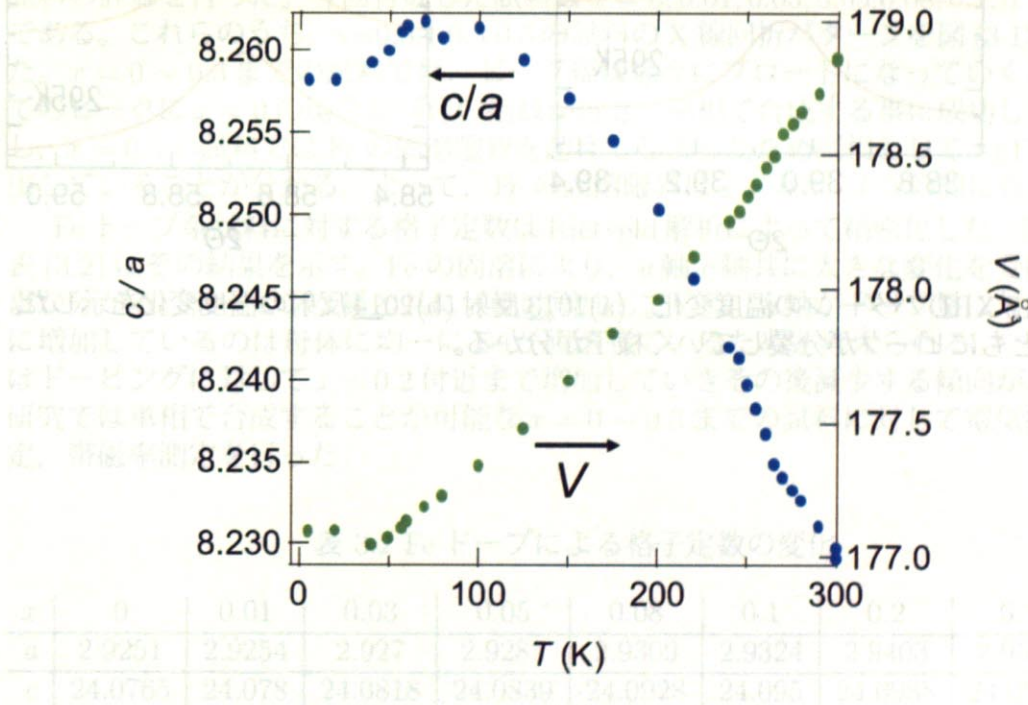


図 3.11 c/a と体積の温度依存性。

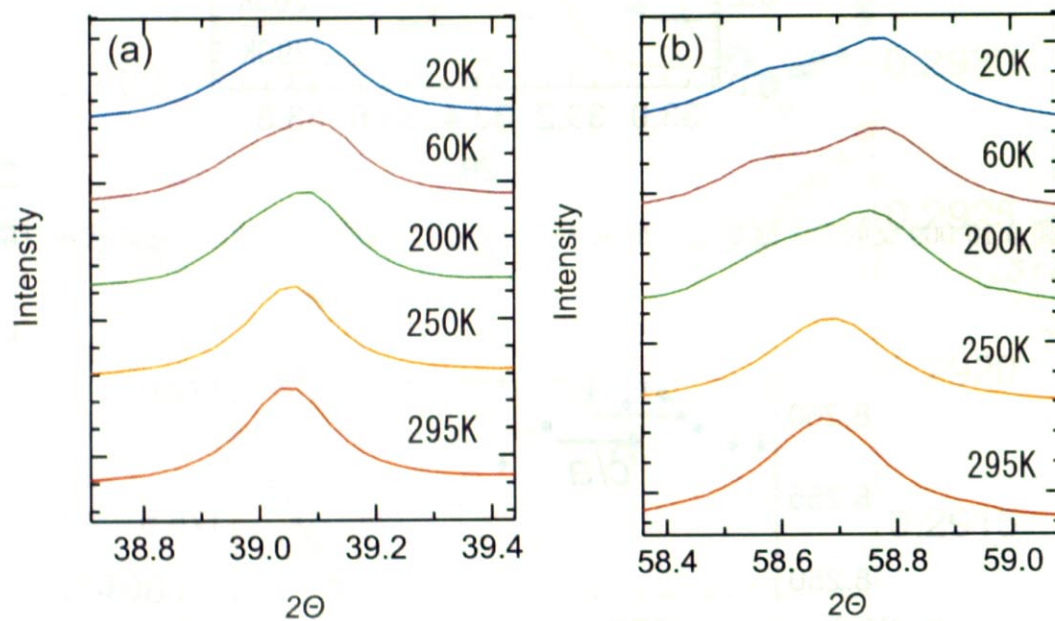


図 3.12 XRD パターンの温度変化。(a)1013 反射 (b)2014 反射の温度変化を示した。降温とともにピークが分裂していく様子が分かる。

3.2 不純物置換効果 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

Ag_2NiO_2 の Ni サイトにわずかな不純物をドーピングすることは NiO_2 層に Ni^{3+} とは異なる軌道状態の元素を導入することを意味する。また電子数の違いなどから NiO_2 層に電子やホールを注入できる可能性があり、本物質の性質を論じる上で非常に興味深い。本節では母体である Ag_2NiO_2 に不純物として Fe, Cu をドーピングした時の物性変化について述べる。

3.2.1 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Ni イオンは Ag_2NiO_2 中で Ni^{3+} , d^7 であり、低スピン配置をとっている事を先に述べた。一方, Fe^{3+} の電子数は d^5 であり物質中で高スピン配置を採りやすい。従って Ag_2NiO_2 にドーピングした Fe のスピンは $S = 5/2$ である事が予想される。

このように Ni^{3+} とは異なる電子状態をとる Fe^{3+} を系にドーピングした時の物性の変化について以下で述べる。

試料評価

母体 Ag_2NiO_2 の Ni サイトに Fe をドーピングした試料に対して X 線回折実験を行い試料の評価を行った。今回合成した試料は $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ である。これらのうち, $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ の試料の X 線回折パターンを図 (3.13) に示した。 $x = 0 \sim 0.3$ までの試料では, ピーク幅は徐々にブロードになっていくが, すべてのピークに $x = 0$ の場合と同様の指数が付き, 単相で合成する事に成功した。しかし, $x = 0.5$ の試料では Fe の固溶限界を超えてしまったため副相として AgFeO_2 が析出していることが分かる。よって, Fe の固溶限界は $x = 0.3 \sim 0.5$ の間に存在する。

Fe ドープ系試料に対する格子定数は Rietveld 解析によって精密化した。図 (3.14), 表 (3.2) にその結果を示す。Fe の固溶により, a 軸, c 軸共に大きな変化を受けている事が分かる。ドーピング量と共に a 軸は増加していく。 a 軸がドーピング量に対して単調に増加しているのは母体に均一に Fe が固溶しているためと考えられる。一方, c 軸はドーピングに対して $x = 0.2$ 付近まで増加していきその後減少する傾向がある。本研究では単相で合成することが可能な $x = 0 \sim 0.3$ までの試料に対して電気抵抗率測定, 帯磁率測定を行った。

表 3.2 Fe ドープによる格子定数の変化

x	0	0.01	0.03	0.05	0.08	0.1	0.2	0.3	0.5
a	2.9251	2.9254	2.927	2.9285	2.9309	2.9324	2.9403	2.9503	2.95835
c	24.0765	24.078	24.0818	24.0839	24.0928	24.095	24.0988	24.0972	24.0595

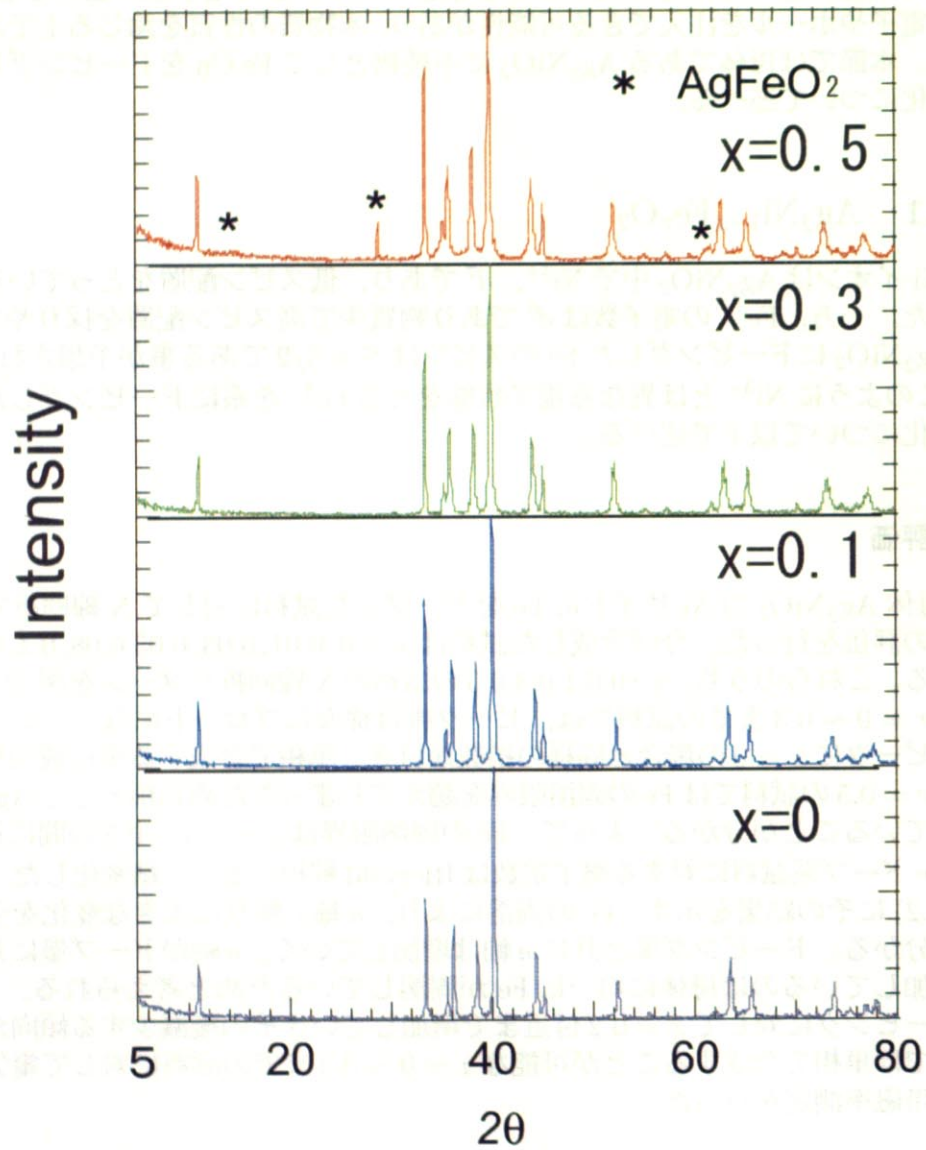


図 3.13 $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ の X 線回折パターン。 $x = 0, 0.1, 0.3$ までは単相試料が得られたが $x = 0.5$ の試料では副相として AgFeO_2 が析出した。

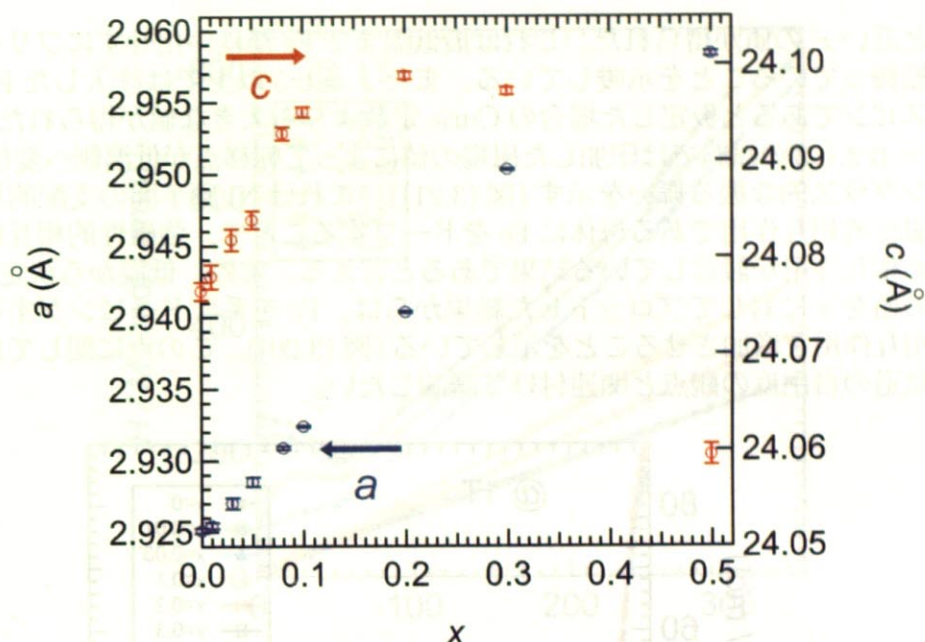


図 3.14 $x = 0 \sim 0.3$ の格子定数 a と c 。 a 軸は Fe 濃度と共に直線的に増加していく。一方 c 軸は $x = 0.2$ 程度まで増加しその後飽和するように振る舞う。

帯磁率測定

Fe ドープ試料 $x = 0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3$ に対して帯磁率測定を行った。結果を図 (3.15, 3.16) に示す。図 (3.16) において 300K 以上の温度領域から Curie 定数, 有効磁気モーメント p_{eff} を求めた (図 (3.17))。Ni が $S = 1/2$, Fe が $S = 5/2$ である事を仮定すると, 実際に導入された磁性不純物の量を見積もることができる。その量を x' として表 (3.3) にまとめた。この結果 $x = 0.01, 0.1$ の試料では仕込み量とほぼ等量の Fe が入っていることが分かる。しかし, $x = 0.03$ の試料では, x' が注入した量の 1/3 程度になっている。これについての原因は, はっきりとはわかっていない。また, $x = 0.2, 0.3$ の試料で x' が仕込み量よりも少ないのは系に固溶しにくくなっているからではないかと考えられる。

さて, 図 (3.15, 3.16) からは $x = 0 \sim 0.1$ までドーピング量を増やすに従って, T_s が低温へ変化していることが確認でき, 同時に T_N も減少した (図 (3.19))。 $x = 0.01, 0.03, 0.1$ の試料に対して, T_s, T_N それぞれの値を表 (3.4) にまとめた。低温ではドーピング量と共に磁化が増大していく事が分かる。またこれらの試料に対して, $H = 1000\text{e}$ のデータの最低温部分からキュリー一定数を求めた。その際, まず $x = 0$ の帯磁率を Curie-Weiss 則と温度に依存しない項でフィッティングし, 温度に依存しない項 $\chi_0 = -6.19 \times 10^{-5} (\text{emu/mol})$ を決定し, その値を用いて $x = 0.01 \sim 0.1$ の最低温部を Curie-Weiss 則でフィッティングした (図 (3.18))。表 (3.5) にその結果を示す。スピンを担う 1mol 当りの原子の数 x' は Fe のスピン $S = 5/2$ を仮定して算出した。 $x = 0.01, 0.03$ の試料では, 注入し

た量と近い x' の値が得られた。これは最低温まで Fe が秩序化せずにフリースピンとして振舞っていることを示唆している。また $x = 0.5$ 以上では注入した Fe が全てフリースピンであると仮定した場合の Curie 定数よりも大きな値が得られた。

$x = 0.2, 0.3$ の試料では印加した磁場の値によって転移点が低温側へ変化しており、スピングラス的な振る舞いを示す (図 (3.21))。これは Ni 原子間の支配的相互作用が反強磁性的相互作用である母体に Fe をドーピングすることで、強磁性的相互作用が生じたため相互作用が競合している結果であると言える。実際、低温から決定した Weiss 温度の値を x に対してプロットした結果からは、Fe を系にドーピングすることが強磁性相互作用を増加させることを示している (図 (3.20))。この点に関しては考察において軌道の自由度の観点と関連付けて議論したい。

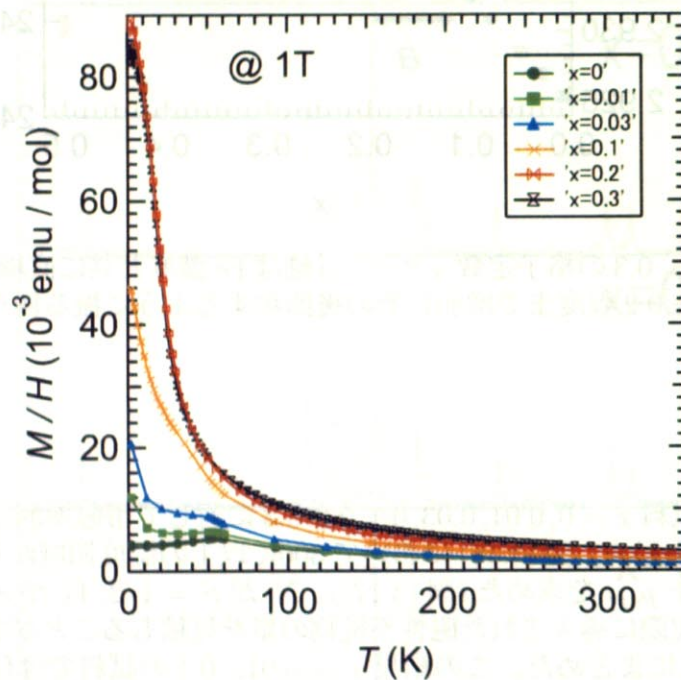


図 3.15 $x = 0 \sim 0.3$ の帯磁率の温度変化

表 3.3 Fe をドーピングした試料の C, p_{eff}, x' の値。300 以上の高温から決定した値

x	0.01	0.03	0.1	0.2	0.3
Θ_{WH}	3.1	17.9	-7.8	-5.68	-21.45
C	0.418	0.422	0.757	0.928	1.182
p_{eff}	1.83	1.84	2.46	2.73	3.08
x'	0.011	0.011	0.095	0.138	0.202

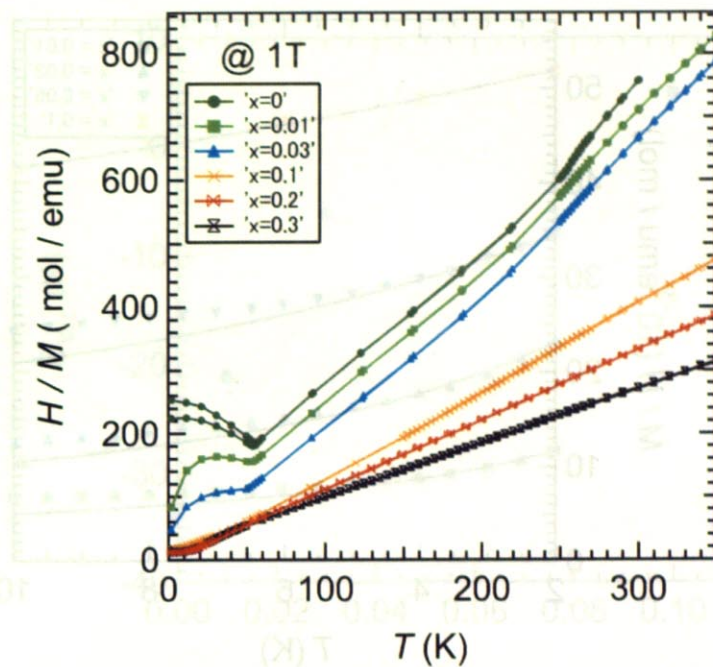
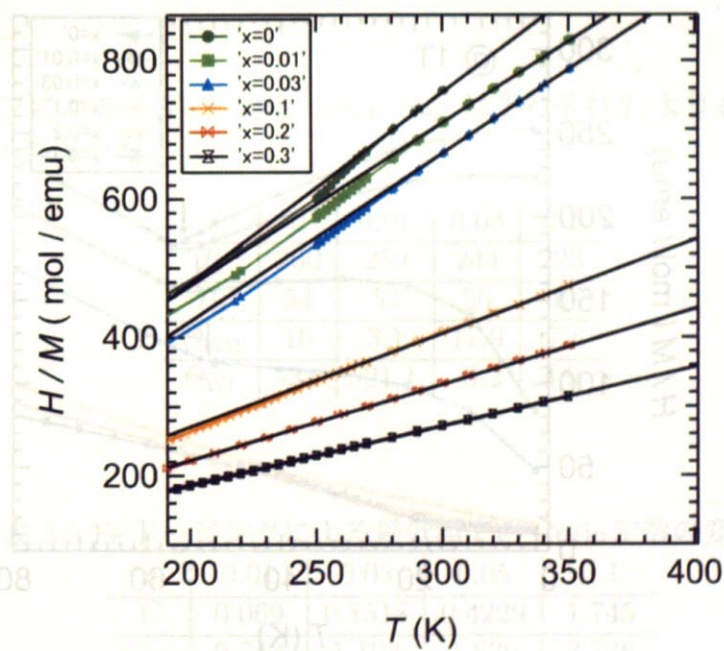
図 3.16 $x = 0 \sim 0.3$ の逆帯磁率の温度変化

図 3.17 300K 以上での帯磁率のフィッティング

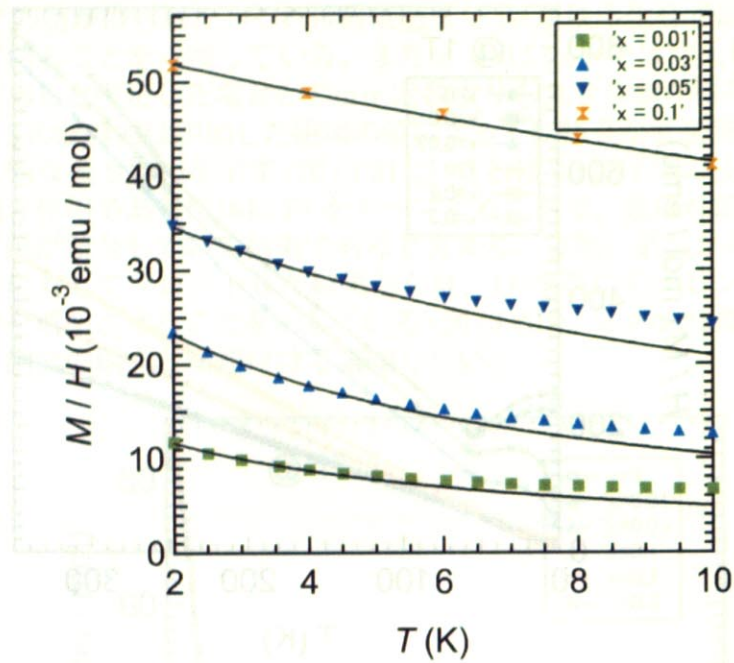


図 3.18 最低温での帯磁率のフィッティング

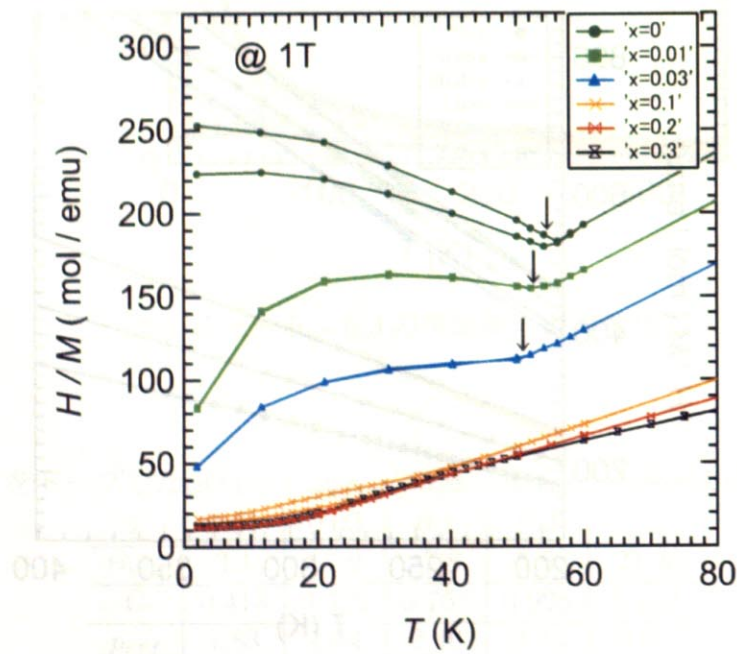


図 3.19 $x = 0 \sim 0.3$ の逆帯磁率の温度変化。

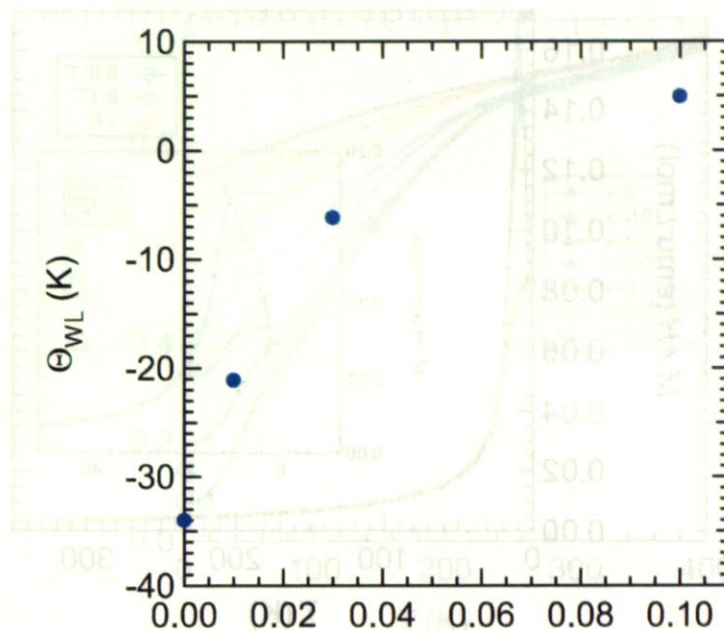


図 3.20 Θ_{WL} の x 依存性。Fe の量が増加するとともに低温から決定した Θ_{WL} は増加していく。

表 3.4 Fe ドープによる T_s, T_N の変化。 Θ_{WH}, Θ_{WL} はそれぞれ T_s より高温、低温部から決定した Weiss 温度の値

x	0	0.01	0.03	0.1
T_s	260	259	244	223
T_N	54	52	50	40
Θ_{WH}	10	3.1	17.9	-7.8
Θ_{WL}	-34	-21.1	-6.2	4.9

表 3.5 Fe ドーピングによる最低温での Curie 定数の変化

x	0.01	0.03	0.05	0.1
C	0.069	0.1518	0.4229	1.745
p_{eff}	0.743	1.102	1.839	3.736
x'	0.0157	0.034	0.0966	0.3986

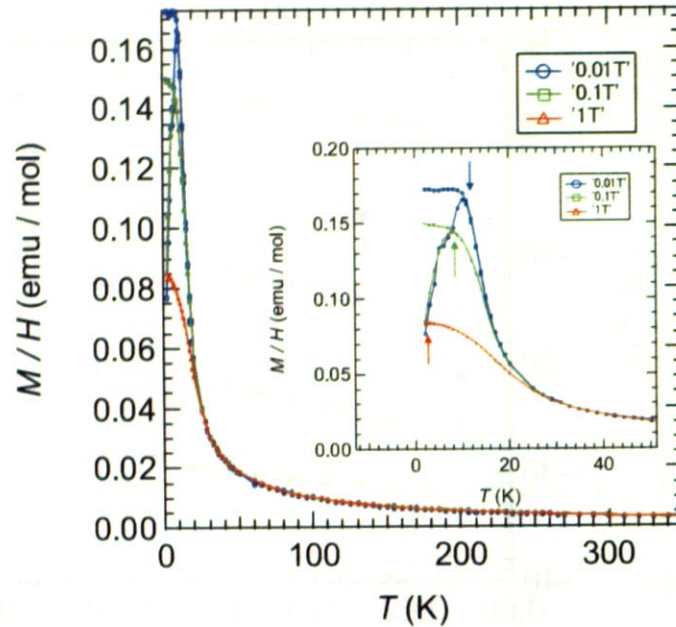


図 3.21 $x = 0.3$ の帯磁率の温度変化。挿入図は転移点付近の拡大図。印加した磁場の大きさにより転移点が異なっており、スピングラス的な振る舞いを示す。

電気抵抗率測定

Fe ドープ試料の電気抵抗率測定を行った。測定は粉末試料を押し固めたものに対して行ったので抵抗率の絶対値を議論することは難しい。しかし抵抗率の温度依存性は系統的な変化を示した。そこで、得られたデータを 400K の値で規格化した結果を図 (3.22) に示した。電気抵抗率は Fe をドーピングするにつれて T_s 以下で差が開き始め、残留抵抗も大きくなっていく振る舞いを示す。また、 T_N 、 T_s ともに徐々に減少していく傾向がある。このような電気抵抗の振る舞いは 4.3.2 節で議論する。

電気抵抗率を T^2 でプロットした結果を図 (3.23) に示す。 T_N は、母体 Ag_2NiO_2 の場合と同様に、外挿した直線の交点として定義し、図中に矢印で示した。また図 (3.24) には図 (3.23) から決定した T_N を x に対してプロットした結果を示す。 T_N は $x = 0.1$ まで減少し、それ以上の Fe 濃度ではほぼ一定値をとることが分かった。帯磁率の測定からは $x = 0.2$ 以上の試料では T_N を見る事はできないが、電気抵抗率の測定からは T_N を確認する事ができた。これは、Ni のスピンの x を増大させても反強磁性秩序を保っている事を示している。

$x = 0.2, 0.3$ は T^2 のプロットではフィッティングすることができなかった (図 (3.25))。これは、過剰に Fe をドーピングした事で不純物散乱の効果が無視できなくなったためであると考えられる。

以下では Fe ドープ系試料に対する磁気抵抗について述べる。まず母体 Ag_2NiO_2 の磁気抵抗について記す。 Ag_2NiO_2 の磁気抵抗は 14T, 2K の条件下で正に 4% 程であ

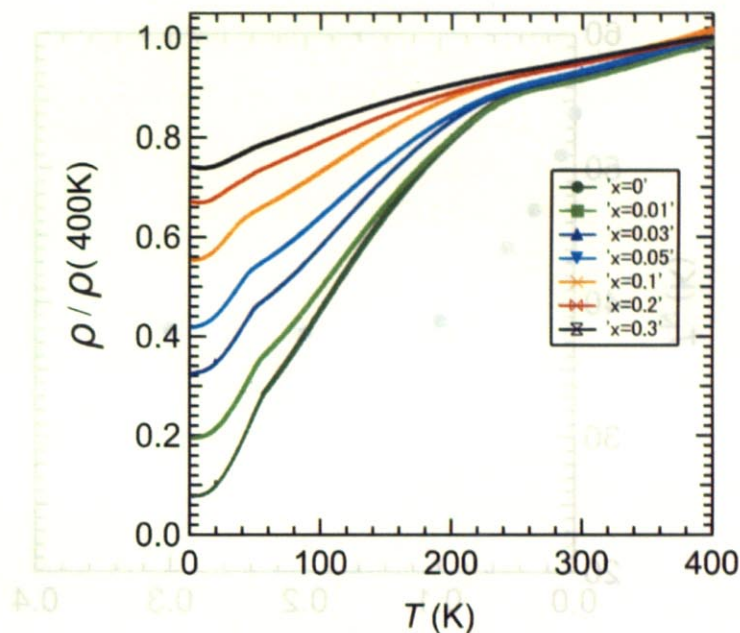


図 3.22 電気抵抗率の x 依存性

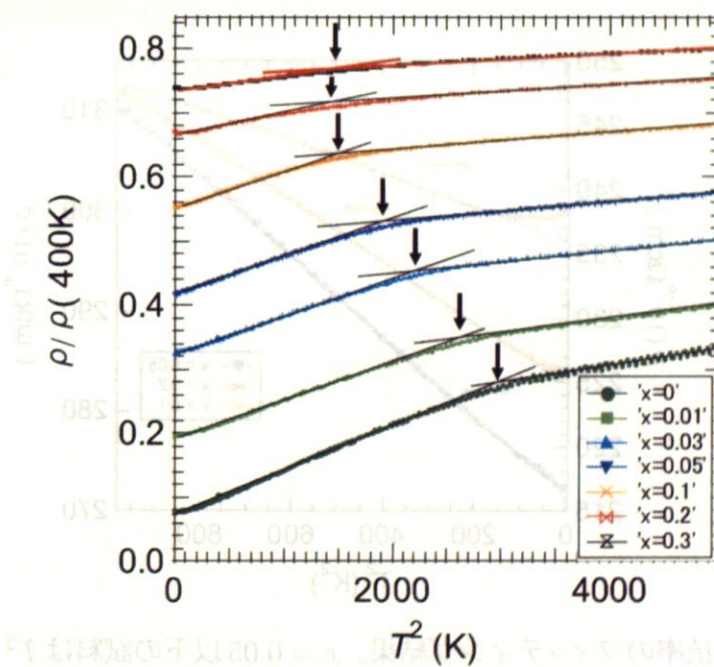


図 3.23 電気抵抗の T^2 プロットと T_N 。矢印は T_N を表す。

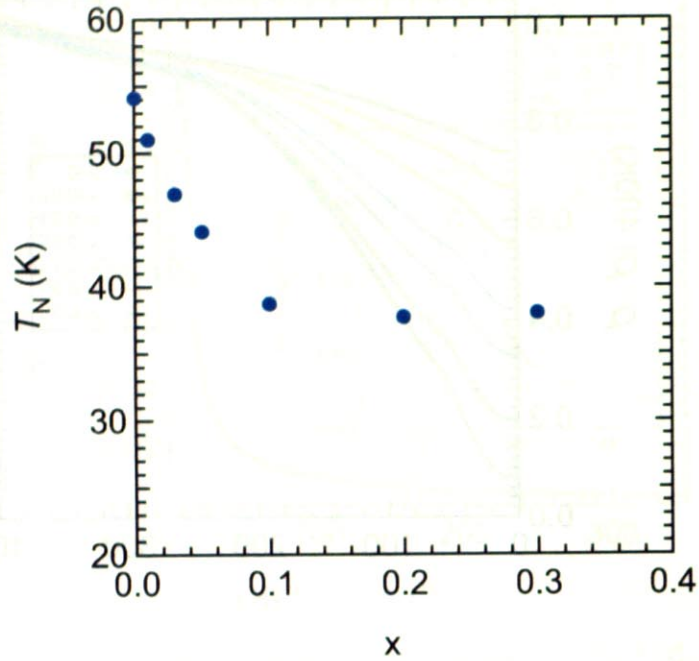


図 3.24 電気抵抗率の温度依存性から決定した T_N の x 依存性。

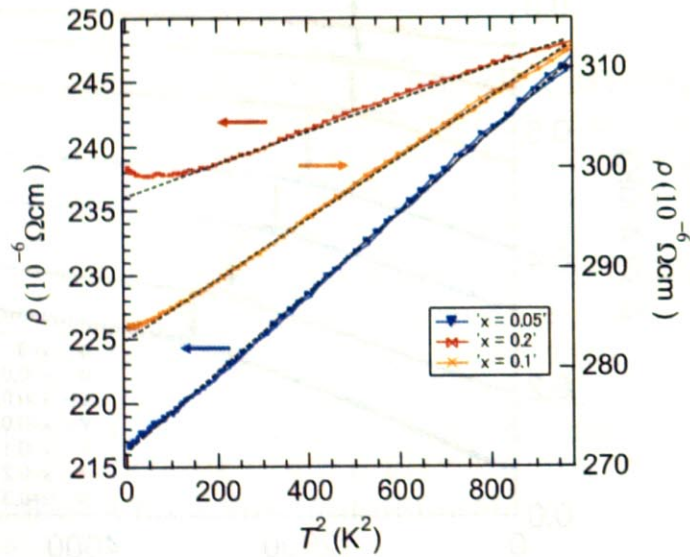


図 3.25 電気抵抗率のフィッティング結果。 $x = 0.05$ 以下の試料は T^2 でフィッティングすることができる。 $x = 0.1$ で T^2 から外れ始め、 $x = 0.2$ 以上の試料では T^2 でフィッティングすることはできない。

る(図(3.29))。ここで磁気抵抗効果の定義を $\Delta R(\%) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100$ とした。

一方、ドーピング系試料では母体とは異なる振る舞いを示す。例えば $x = 0.1$ を挙げると、300K, 14T の条件下ではわずかに正の磁気抵抗を示し、その値は0.06%程度である。それに対し20K, 14T の条件下では負の磁気抵抗を示し、その大きさは14Tで6.7%となった。つまり温度により全く異なった振る舞いを示している。これは帯磁率の温度依存性図(3.15)を考慮すると理解する事ができる。Feを系にドーピングしたことで T_N 以下で帯磁率が増大する。これはFeのスピンのフリースピンの存在している事を示唆している。 T_N 以下でこのフリースピンの磁場が印加されることにより、磁気散乱が抑えられ負の磁気抵抗を示すようになったと考えられる。図(3.26 ~ 3.29)にそれぞれの x に対して100分率で規格化した磁気抵抗の結果を示した。 x が大きくなるにつれて徐々に磁気抵抗は大きさを増していく傾向がある。このような負の磁気抵抗効果は、ドーピングが系に与えた大きな変化の一つである。

Ag₂Ni_{1-x}Fe_xO₂ の電子相図

図(3.30)には電気抵抗率及び帯磁率測定の結果から決定した Ag₂Ni_{1-x}Fe_xO₂ の電子相図を示した。 x が0.1までは T_s, T_N 共になだらかに減少していくことが分かる。 $x = 0.1$ 以上では、軌道秩序は乱され少なくとも $x = 0.2$ 以上の領域では軌道秩序に由来すると考えられる電気抵抗率の変化や帯磁率の変化は見られなかった。一方、 T_N は $x = 0.1$ まで減少し、その後ほぼ一定の値をとる。 $x = 0.2$ 以上の試料では、まずNiのスピンの反強磁性秩序を示し、さらに低温でFeのフリースピンの凍結し、スピングラス状態になっている。

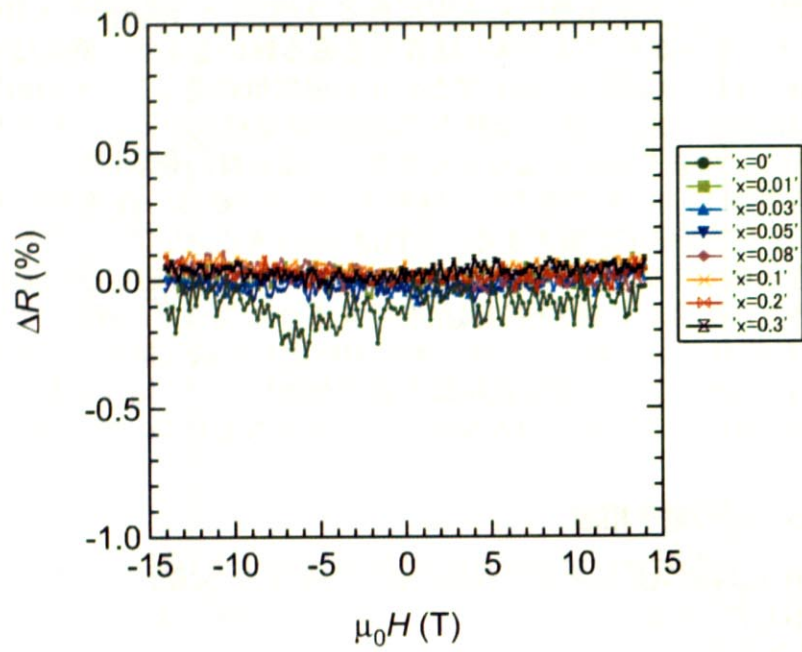
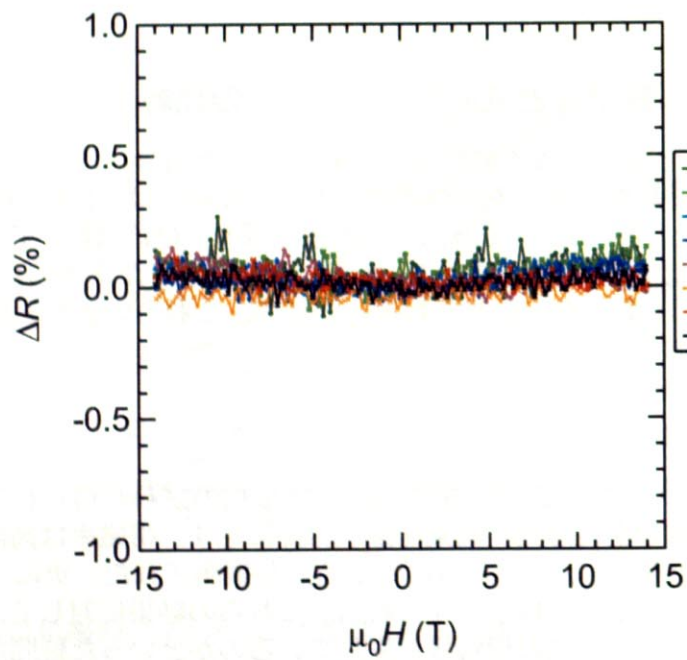
3.2.2 Ag₂Ni_{1-x}Fe_xO₂ と Ag₂Ni_{1-x}Cu_xO₂ の比較

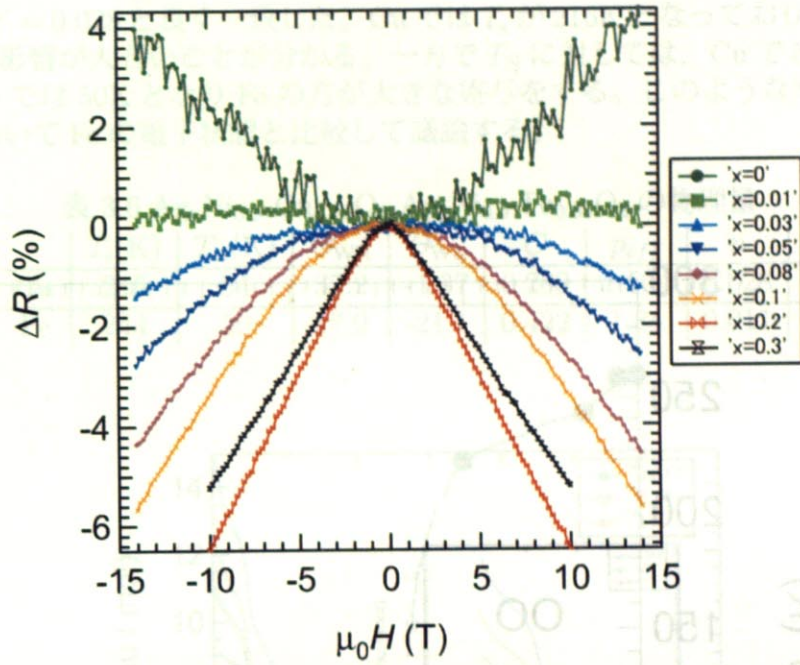
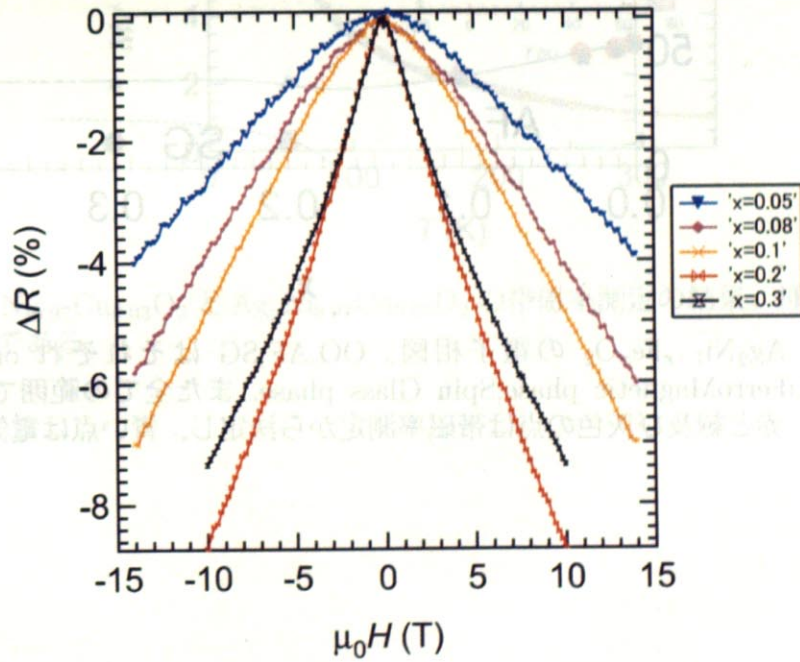
Ag₂NiO₂ にFeとは異なる不純物をドーピングした場合、母体の物性変化にどのような違いが生じるのかを調べる事は重要である。ここでは、比較のため不純物としてCu³⁺を選択した。Fe³⁺は d^5 で高スピン配置を採り、Cu³⁺は d^8 で高スピン配置を採る。両者の違いはFe³⁺では3つの t_{2g} 軌道に3つの電子があるのに対し、Cu³⁺では、 t_{2g} 軌道が全て埋まっている事である。以下で、これらの差がどのように物性に影響を与えていくのか検討する。

Ag₂Ni_{1-x}Cu_xO₂ の物性

現在、 $x = 0.03$ の試料のみ合成を行い、ほぼ単相の試料が得られている。その試料に対して帯磁率測定を行った。結果を図(3.31)に示す。帯磁率は高温部ではCurie-Weiss的な振る舞いを示し、 $T_N = 54K$ で変曲点が観測された。更に、低温の約25Kで帯磁率が立ち上がっていく様子が見られる。これらの結果に対して、相転移が逐次的に進んでいるのか、全く別の相転移が生じているのかといった疑問が生じるが現在のところ良くわかっていない。今後詳しく調べていきたい。

帯磁率測定の結果から得られた物理量を表(3.6)にまとめた。Cu³⁺が高スピン配置で $S = 1$ を持つと仮定して計算した結果、仕込み組成 $x = 0.03$ に対して試料中の

図 3.26 300K での磁気抵抗の x 依存性図 3.27 200K での磁気抵抗の x 依存性

図 3.28 20K での磁気抵抗の x 依存性図 3.29 2K での磁気抵抗の x 依存性

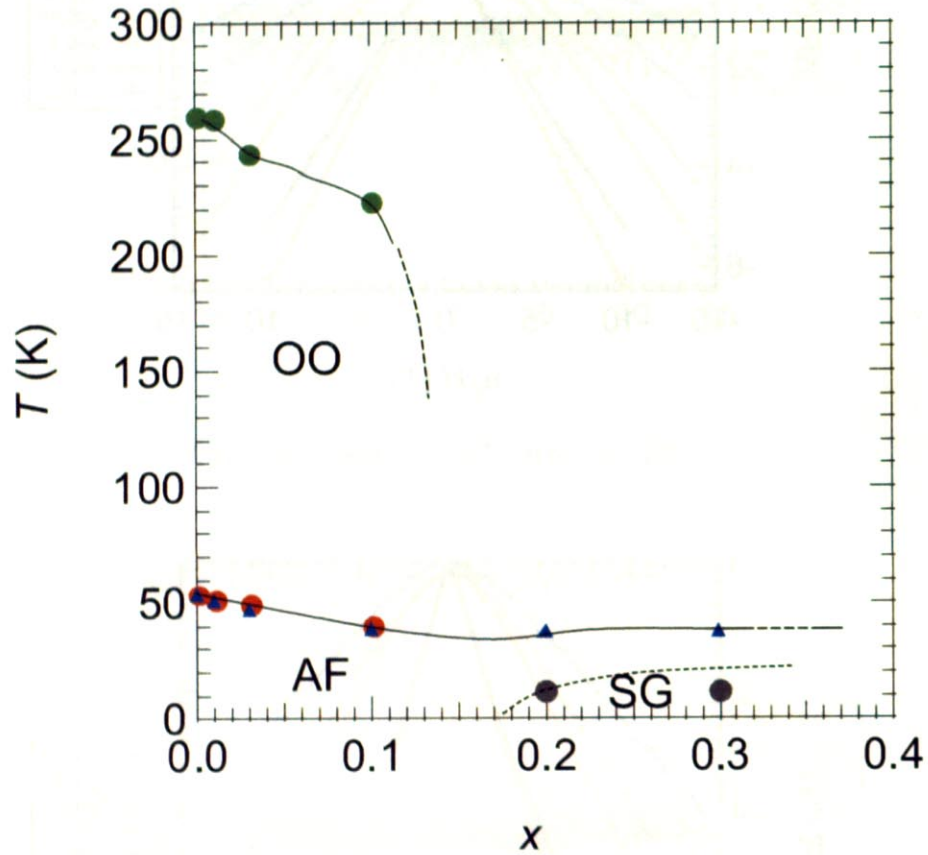


図 3.30 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ の電子相図。OO,AF,SG はそれぞれ orbital ordered phase, AntiFerroMagnetic phase, Spin Glass phase, また全ての範囲で金属的電気伝導を示す。赤と緑及び灰色の点は帯磁率測定から決定し, 青い点は電気抵抗率から決定した。

Cu の量は $x' = 0.028$ と良く一致した。Cu では T_s が 216K となっており Fe に比べて T_s に与える影響が大きいことが分かる。一方で T_N に対しては、Cu で 54K と変わらないのに Fe では 50K となり Fe の方が大きな寄与をする。このような変化について 4.3.5 節において Fe の電子状態と比較して議論する。

表 3.6 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ の物理量

	T_s (K)	T_N (K)	Θ_{WH}	Θ_{WL}	C	p_{eff}	n
Cu	216	54	37.2	-1.37	0.283	1.504	0.028
Fe	244	50	17.9	-21.1	0.422	1.84	0.011

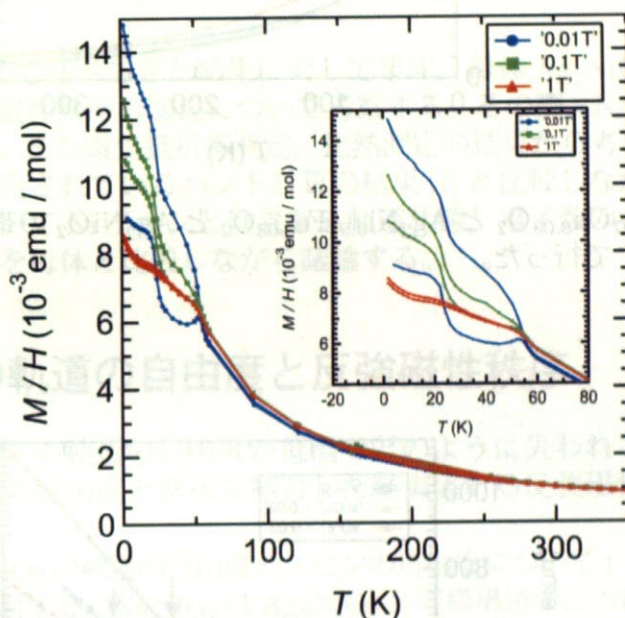


図 3.31 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ と $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ の帯磁率測定の結果。挿入図は T_N 以下の拡大図である。

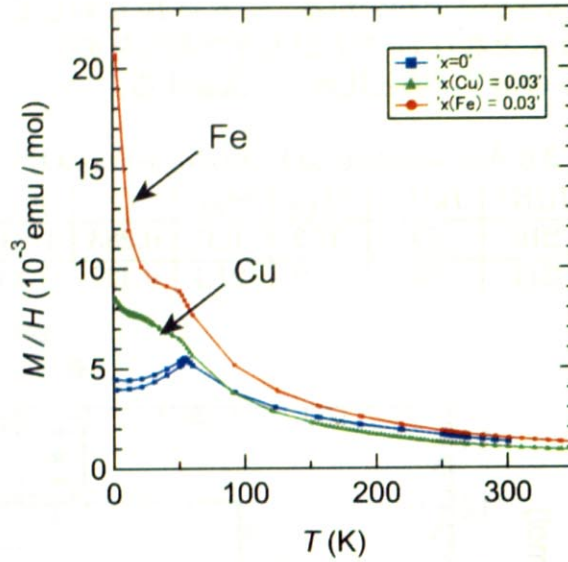


図 3.32 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ と $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ と Ag_2NiO_2 の帯磁率の温度依存性の違い。測定は 1T で行った。

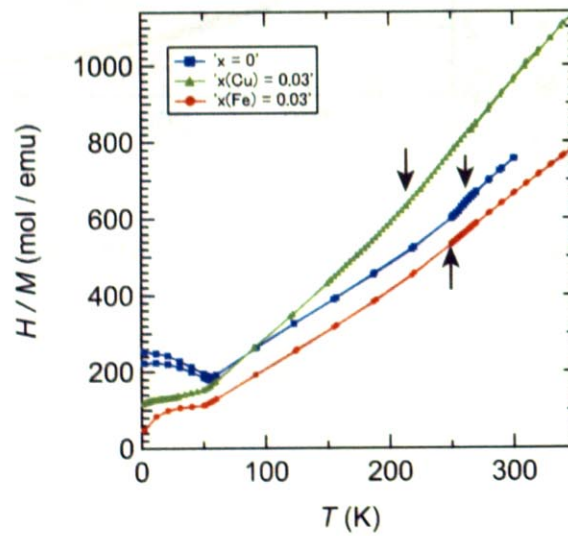


図 3.33 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ と $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ と Ag_2NiO_2 の逆帯磁率の温度依存性の違い。測定は 1T で行った。

Chapter 4

考察

本章ではこれまで述べてきた結果に対してまず、母体 Ag_2NiO_2 の Ni イオンの軌道の自由度と反強磁性秩序の関係について考察する。その際、 NaNiO_2 の場合と比較しながら検討する。また電気抵抗率測定、比熱測定の結果から考えられる有効質量の大きさについて報告されているバンド計算の結果 [1] と比較しながら議論する。次にドーブ系試料について Ni イオンとは異なる軌道状態、電子数の元素を導入した時の磁性、伝導の変化を母体と比較しながら議論する。

4.1 Ni^{3+} の軌道の自由度と反強磁性秩序

この節では Ni^{3+} の軌道の自由度が低温でどのように失われていくか、また軌道の自由度がスピンの自由度と密接に結合した結果表れる反強磁性秩序について述べたい。

以下では Ag_2NiO_2 の軌道の自由度とスピンの自由度について 1.5 節で述べた NaNiO_2 と比較しながら検討する。 NaNiO_2 は Ag_2NiO_2 と同様構造中に Ni^{3+} を含む NiO_2 層を持つ層状物質である。つまり高温では Ni イオンの e_g 軌道が縮退しているため $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の 2 種類の軌道の自由度が存在する系である。

まず NaNiO_2 の軌道の自由度がどのように失われるかについて構造の変化を考えながら述べる。 NaNiO_2 の構造は高温 ($>480\text{K}$) では空間群 $R\bar{3}m$ に属しており、この温度では軌道の自由度は残されている。この物質は 480K で Jahn-Teller 効果を示すことが報告されており X 線回折実験や電子スピン共鳴 (ESR) 測定から格子定数の変化、Lande の g 因子の詳細な変化が確認されている。この Jahn-Teller 効果により 2 重に縮退した d 軌道のうち $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のみが選択され、ある一つの量子化軸を向いて強軌道秩序化する。また同時に構造は歪み、結果 $R\bar{3}m$ から C_m^2 まで対称性が低下する事が報告されている。ここで示した例のように原子位置等の構造パラメータを詳細に決定することや歪み方を調べることで Ni 原子の軌道状態がどのようになっているかを間接的に知ることができる。

次に NaNiO_2 の軌道秩序と磁性の関係について述べる。 NaNiO_2 では NiO_2 面内の Ni-O-Ni 結合角が 95.6° である事は既に述べた。このように電子数が d^7 である

元素が約 90° の角度で酸素等を介して結合している場合 Kanamori-Goodenough 則から Ni 原子間の相互作用は強磁性相互作用であると予想される。実際に NaNiO_2 の面内は強磁性相互作用が支配していることが報告されている。つまり Ni の三角格子を形成している NiO_2 層内での相互作用は強磁性的であるため、幾何学的フラストレーションは生じず、基底状態もユニークに決定される。繰り返しになるが、ここで強調しておかなければならない事は $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化するという事と、その時 NiO_2 面内では超交換相互作用により反強磁性相互作用ではなく強磁性相互作用が現れるという点である。これは Ag_2NiO_2 と比較する上で重要である。

Ag_2NiO_2 について議論する際、帯磁率測定から得られた磁性の結果をまとめておくことは重要である。まず T_s 以上では $\theta_w = 10\text{K}$ であったのが T_s 以下では $\theta_w = -33\text{K}$ となり支配的な相互作用が強磁性から反強磁性的なものに変化している。また $T_N = 54\text{K}$ で系は反強磁性秩序を示す。 Ag_2NiO_2 の物性を考える上で最も興味深い点は、Weiss 温度の符号の変化と反強磁性秩序の出現である。本物質では NaNiO_2 と同じ NiO_2 層を有しており Ni-O-Ni 結合角も 95.5° とほぼ等しい値である。それにも関わらず NaNiO_2 に見られるような面間の反強磁性秩序とは異なり、面内で反強磁性秩序を示すというのは大変興味深い事である。

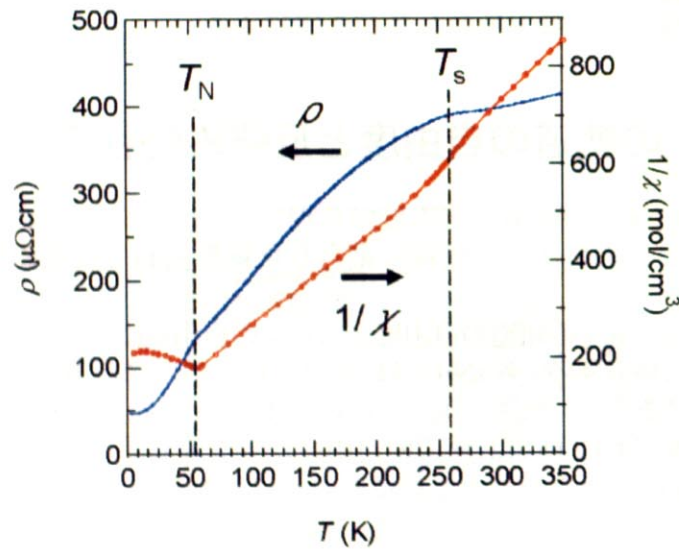


図 4.1 電気抵抗率と逆帯磁率の温度変化

まず始めに Weiss 温度の変化を T_s での構造の変化、軌道の自由度と関連付けて考える。図 (4.1) には電気抵抗率と逆帯磁率の温度依存性の結果を再び示した。 Ag_2NiO_2 の軌道状態は NaNiO_2 同様、高温では Ni^{3+} イオンの軌道が 2 重に縮退しているため、言わば等方的な状態となっていると考えられる。それは帯磁率測定の結果得られた g 因子が $T_s = 260\text{K}$ 以上では $g = 2.04$ とほぼ 2 に近いということからも示されている事である。そのような縮退した状態が T_s で変化する。帯磁率測定の結果から T_s では

g 値が 2.04 から 2.29 へ変化する。これは構造が異方性を持って歪んだことを示している。また格子定数の温度依存性の結果から T_s を境に c 軸が増加しており 2 次の構造相転移の存在を示唆している。これらの結果から Ag_2NiO_2 においても T_s で何らかの軌道秩序が生じているのではないかと予想できる。

ϕ_1 / ϕ_2	x^2-y^2	y^2-z^2	z^2-x^2	x^2	y^2	z^2
x^2-y^2	AF	F/AF	F/vwF	wF/vwAF	AF/wF	F/vwAF
y^2-z^2	F/AF	sF	F/AF	wF	F/wF	F/wF
z^2-x^2	F/vwF	F/AF	AF	wF/vwAF	F/vwAF	AF/wF
x^2	wF/vwAF	wF	wF/vwAF	vwF	wF/vwF	wF/vwF
y^2	AF/wF	F/wF	F/vwAF	wF/vwF	wF	sF/vwF
z^2	F/vwAF	F/wF	AF/wF	wF/vwF	sF/vwF	wF

図 4.2 軌道の組み合わせと Kanamori-Goodenough 則から決められる相互作用

以下ではいろいろなパターンの軌道秩序が生じたと仮定した場合の NiO_2 面内の磁性に及ぼす影響を考えたい。図 (4.2) は可能な軌道の組み合わせと、Kanamori-Goodenough 則と同様な考え方にに基づき予想される磁気相互作用である。表の見方について説明をする。まず Ni^{3+} の二つの e_g 軌道、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道を考え、それぞれの軌道について量子化軸が x, y, z の 3 通り存在するので一つの Ni イオンについては $x^2-y^2, y^2-z^2, z^2-x^2, x^2, y^2, z^2$ の 6 つの軌道が考えられる。今簡単のために二つの Ni イオンを考えると、 6×6 通りの軌道の組み合わせが存在することになる。その全てについて磁気相互作用を導いた結果を図にまとめた。図中の w は weak の意味であり相互作用が弱いこと、 vw は very weak であり相互作用が非常に弱いことを示している。このような相互作用の強弱は軌道の重なるの程度から推測したものである。さて実際にどのような電子移動の結果相互作用が現れているのかを軌道の組み合わせを考えながら図 (4.3) に示す。この図では 90° でつながった Ni-O-Ni において電子の移動も含めて示してある。(a) では Ni の軌道として $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化している。この場合、Ni1 の、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $\text{O}2p_y$ 軌道には大きな重なりがあるので、 $\text{O}2p_y$ 軌道から空の $d_{3z^2-r^2}$ 軌道へ電子が飛び移ることができる。Ni1 のスピンを上向きと仮定すれば飛び移る電子の spin は Pauli の排他律から下向きになる。酸素内では Hund 則から spin が上向きに揃っているので Ni2 に飛び移る spin は下向きになる。Ni2 に下向きの spin が飛び移ってくるということは Ni1 の spin は上向きでなければならない。つまり、Ni1 と Ni2 の間には、強磁性的に相互作用が働いていることになる。別の見方では Ni1 から Ni2 に達するまでの経路で軌道が 1 回直交しているため強磁性であるといえる。次に (b) では、Ni の軌道が $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみで秩序化している様子である。この場合は $\text{O}2p_y$ から Ni2 の $d_{x^2-y^2}$ 軌道へは軌道が重なっているため電子が飛び移ることができる。しかし、 $\text{O}2p_z$ から Ni1 の $d_{x^2-y^2}$ 軌道へは軌道が直交しているため電子が飛び移る事はできない。Ni1 から Ni2 までの経路で軌道が 1 回直交した場合は、Ni1, 2 の spin 間に強磁性相互作用が働くが、(b) の軌道配置では

Ni1 から Ni2 までの経路で、 $O2pz \perp O2py$ 及び $d_{x^2-y^2}(Ni1) \perp O2pz$ と軌道が 2 回直交しているため Ni スピン間の相互作用は強磁性から反転して反強磁性的に働くことになる。(c),(d) にも同様に例を示した。

図 (4.2) には全 36 通りの組み合わせが載っているが独立なのは全 12 種類である。この図から分かる事は、全 12 通りのうちほとんど全ての軌道の組み合わせで強磁性相互作用が支配的になってしまうということである。NaNiO₂ では $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のみが秩序化しており、この表からも強磁性相互作用が支配することになる。図 (4.2) から読み取れる最も重要な事は $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみが強軌道秩序化 (Ferro Orbital Order) した場合には NiO₂ 面内に反強磁性的相互作用が出現するということである。図 (4.6) には $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化した場合に予想される NiO₂ 層内のスピン配列を示した。この結果 (110) 方向には強磁性的に (100), (010) 方向には反強磁性的にスピンが配列していることが分かる。別の言い方では (110) 方向に強磁性的に並んだスピン鎖が (100) 方向に反強磁性的に配列しているということになる。今後このような磁気構造を実際に確かめるため中性子回折実験等を行っていく必要がある。

以下では $d_{x^2-y^2}$ 軌道が T_s で軌道秩序化するとして Weiss 温度の変化、 c 軸の変化を再び検討したい。まず Weiss 温度の変化について述べる。ここでも簡単のため 2 つの Ni イオンを考える。高温 ($> T_s$) では丸い軌道状態が実現しているため図 (4.2) から 2 つの Ni³⁺ イオン間の磁氣的相互作用は強磁性的であると考えられる。 T_s で軌道が $d_{x^2-y^2}$ 軌道に秩序化することで図 (4.2) から反強磁性相互作用が出現しているとすれば、Weiss 温度が T_s を境に正 (強磁性) から負 (反強磁性) へと変化している事を説明できる。また c 軸の変化については図 (4.4) にあるように $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化した場合には酸素原子が図の矢印の方向に引き離されるため、結果として c 軸が伸びたと考える事で説明できる。

このように軌道秩序が起こった場合には、系の対称性が低下することが予想される。現在、その点を調べるため電子顕微鏡観察、放射光粉末 X 線回折実験を行っている状況である。NaNiO₂ との比較という観点に立ち戻れば、図 (4.5) に示したように NaNiO₂ が $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化し、NiO₂ 面内が強磁性相互作用であるのに対し、Ag₂NiO₂ は $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化し、NiO₂ 面内で反強磁性相互作用が支配的になるというようにまとめられる。どちらも強軌道秩序を示すが NiO₂ 面内の磁性が異なる点が大きな差である。ここで何故、NaNiO₂ では $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化し、Ag₂NiO₂ では $d_{x^2-y^2}$ が秩序化するのかという点を比較することは興味深い。軌道秩序のドライビングフォースは格子歪みのエネルギーを最小限に抑えつつ磁氣的エネルギーの利得を最大限にするような協力的 Jahn-Teller 効果から生じるものと考えられる。従って軌道秩序のパターンはこれら二つの要素の兼ね合いで決まる。NaNiO₂ と Ag₂NiO₂ の構造上の違いは Na 層と Ag₂ 層の違いである。この NiO₂ 層の周りの環境の違いがどちらの軌道がより低いエネルギーとなるかを決定しているのだと考えられる。

4.2 キャリアの有効質量とバンド計算

ここでは電気抵抗率測定、比熱測定から得られた A, γ から低温での大きな有効質量について議論したい。Ag₂NiO₂ の電気伝導は広い Ag, 5s バンドが担っているとい

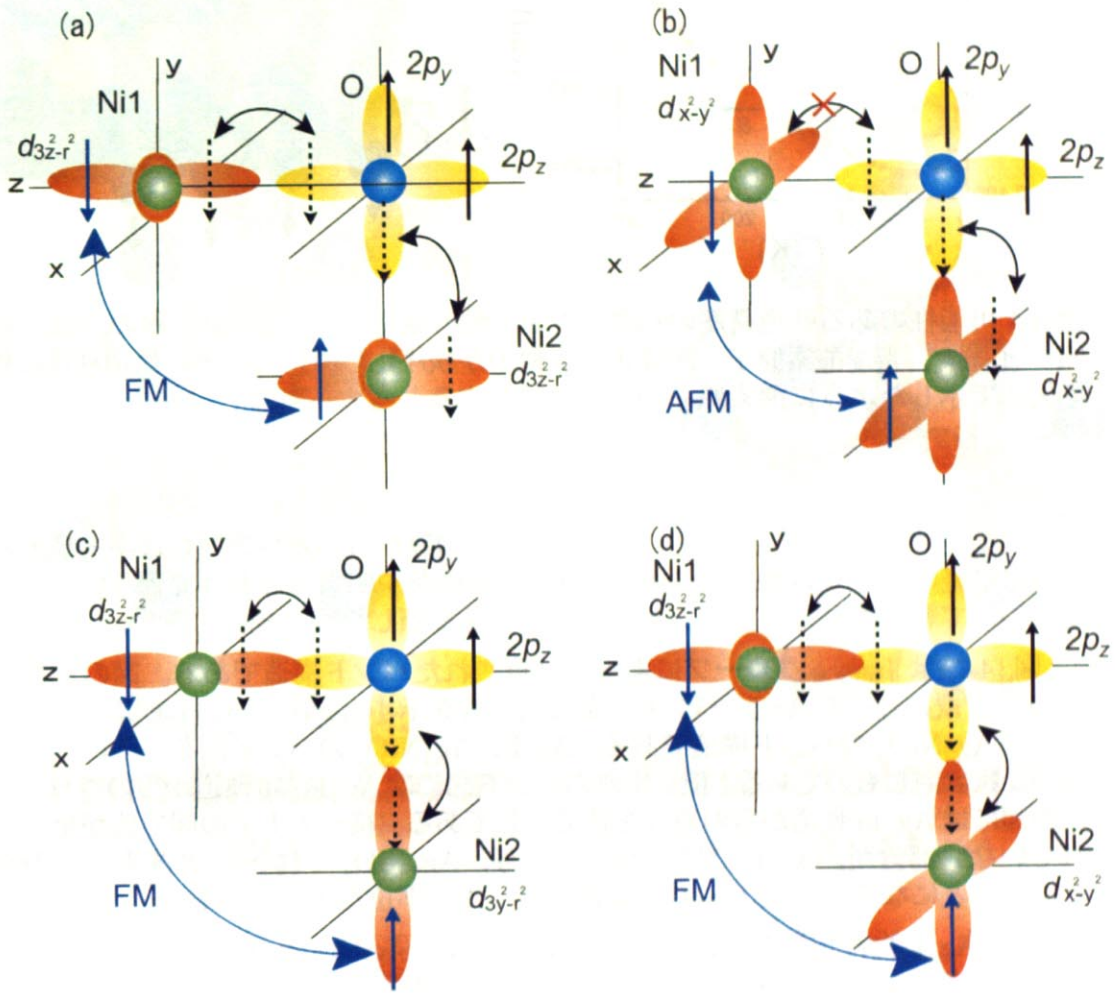


図 4.3 軌道のパターンと Kanamori-Gooenough 則から予想される磁気相互作用

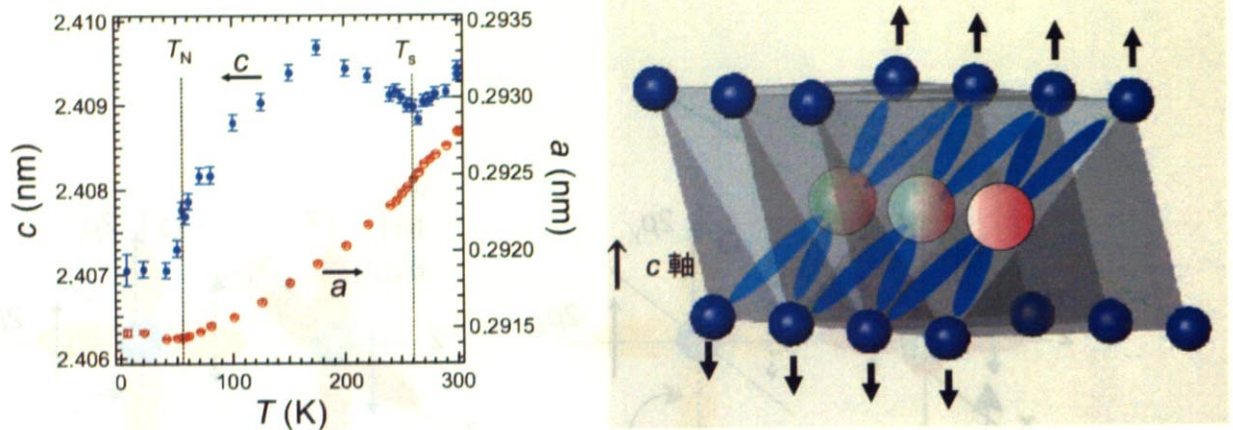


図 4.4 可能性のある軌道秩序のパターンと c 軸の変化。右図は NiO_2 層の一部。赤が Ni^{3+} イオン、青が酸素原子。図は $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化している様子。軌道秩序に伴って矢印で示したように酸素原子が上下に移動すると考えられる。

うことを先に述べた。伝導が真に Ag_{5s} バンドのみからの寄与であればキャリアの有効質量は軽いはずであり、今回測定された γ の値を説明することはできない。この問題について報告されているバンド計算の結果を参照しながら検討したい。

図 (4.7) は Jansen グループによって計算されたバンド構造である。図の左半分が 3.1.4 節で既に述べた Ag_{5s} バンドで金属的伝導を示す Ag_2F のバンド構造であり、右半分が Ag_2NiO_2 のバンド構造である。 Ag_2F 、 Ag_2NiO_2 のバンド図を上下に示しているがこれは同じものである。但し上側のバンド図には $\text{Ag}_{5s/5p}$ 軌道からの寄与を、下側の図には Ag_{4d} 軌道からの寄与を色で示してある。従って上下の図で色が全く塗られていない部分が、 Ag_2F では F からの寄与、 Ag_2NiO_2 では Ni、と酸素からの寄与ということになる。また $E = 0$ の破線がフェルミ準位を表している。

まず Ag_2F に注目すると、フェルミ準位は広い Ag_{5s} バンド内にあることが分かる。従って、キャリアの有効質量も軽く実際 $\gamma = 0.62 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ である。これは Ag のメタルよりも小さい値である。一方で Ag_2NiO_2 に注目すると、フェルミ準位が Ni の上部ハバードバンドの一部をわずかに横切っているように見える。つまり本物質中で伝導を担っているキャリアには Ni の電子が影響を与えていることが予想される。このように考えると、 Ag_2NiO_2 においてキャリアの電子比熱係数 $\gamma = 22 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ が、単純に $5s$ 電子が伝導を担う Ag_2F のそれと比較すると異常に大きくなっていることが理解できる。従って Ag からの伝導電子と Ni の局在スピン間にはある程度の相互作用があるということが出来る。

ここで Ag_2NiO_2 で得られた A と γ に対して Kadowaki-Woods プロットを行った。その結果を図 (4.8) に示す。 Ag_2NiO_2 では $A/\gamma^2 = 6.8 \times 10^{-5}$ であった。

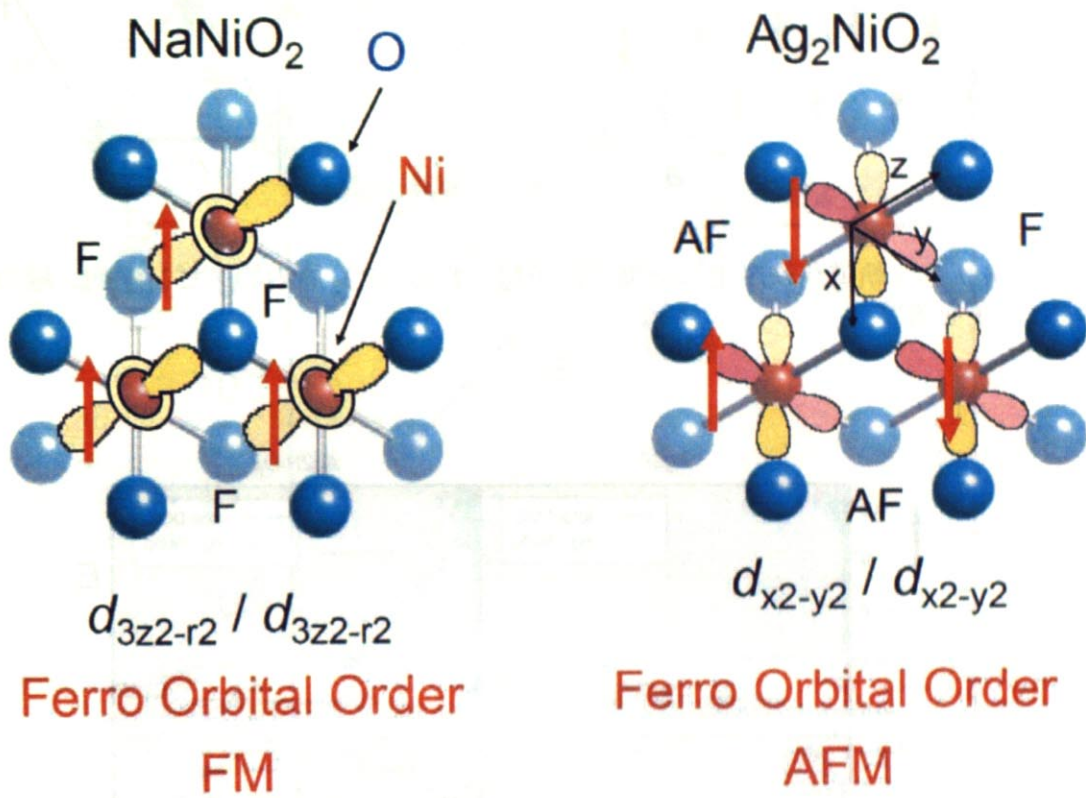


図 4.5 NaNiO_2 と Ag_2NiO_2 の軌道秩序と磁性の関係の比較。 NaNiO_2 の面内は強磁性、 Ag_2NiO_2 では面内は反強磁性である点が異なる。

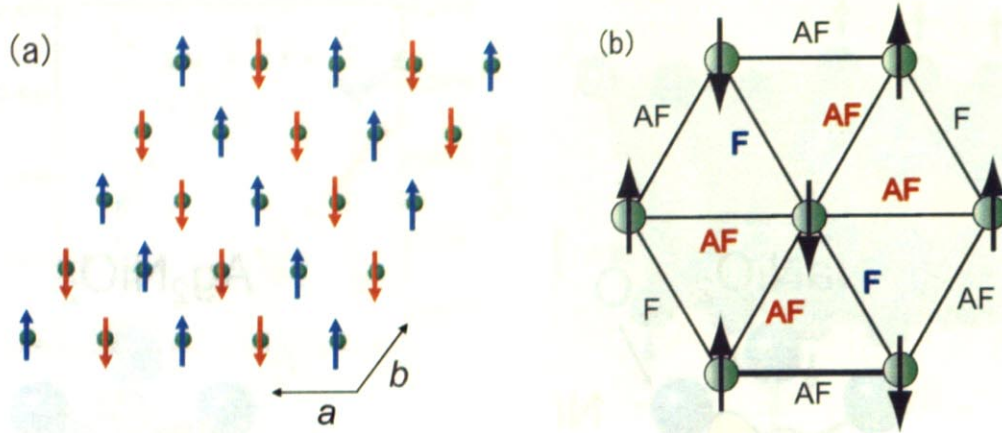


図 4.6 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化した場合に予想される NiO_2 層内のスピン配列。緑の球が Ni 原子を表す。

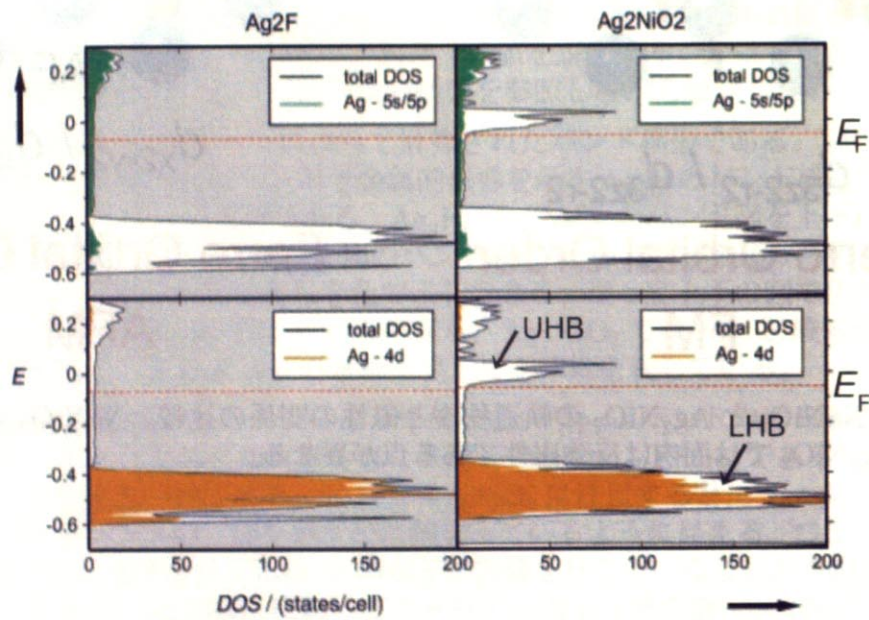


図 4.7 Ag_2F (左) と Ag_2NiO_2 (右) のバンド計算 [1]。 $E = 0$ がフェルミ準位を表す。図中の緑色の部分が $\text{Ag}5s/5p$ バンド，オレンジ色の部分が $\text{Ag}4d$ バンドを示している。 Ag_2NiO_2 では Ni の上部ハバードバンドがフェルミ準位とわずかに交わっている。

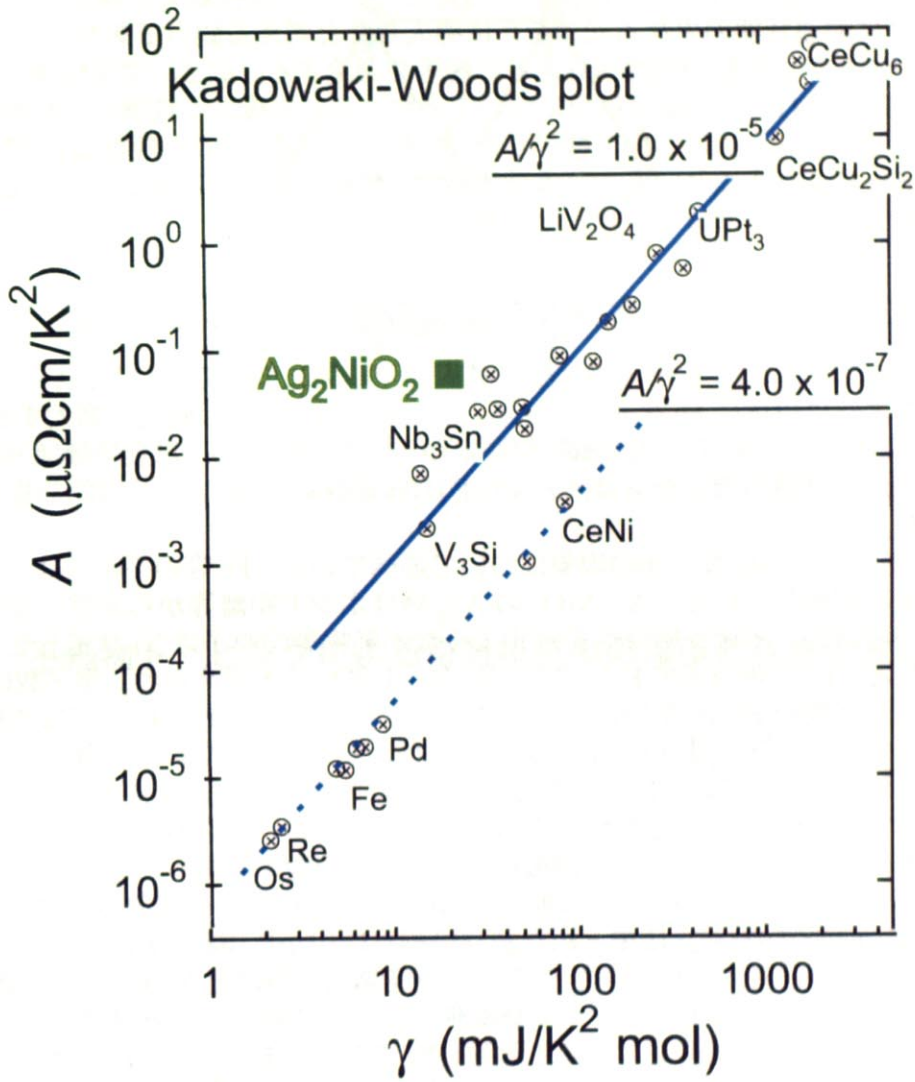


図 4.8 Kadowaki-Woods プロット

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

この節では不純物をドーピングすることで物性にどのような影響があるかを検討する。それにあたりここでは3つのことについて不純物効果を検討したい。第1に Ni^{3+} とは軌道状態の異なる元素を系に導入したと考える観点であり、 NiO_2 層内の軌道秩序に対する影響が物性へ与える影響等を議論する。第2に電気伝導性への影響であり、観測された負の磁気抵抗について考察する。最後に不純物により系の電子数を変化させるという点について検討したい。例えば Fe^{3+} 等の不純物は d^5 でありこれを系にドーピングすることは母体の電子数を変化させる事に対応しており、得られた結果をバンド計算の結果等と比較しながら考察する。

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

ここでは主に Fe を不純物として導入した結果について議論したい。図 (3.15) に示したように母体に Fe をドーピングすると $x = 0 \sim 0.1$ までは磁化が増大するとともに、 T_N , T_s は減少していく。電気抵抗率測定から、 T_N は $x = 0.1$ 以上ではほぼ一定の値をとる。また、帯磁率測定からは、 $x = 0.2, 0.3$ の試料でスピングラス的な振る舞いが見られた。

以下で、この様な一連の現象について述べていく。Fe 等の不純物は NiO_2 層の Ni サイトを置換している。 Ag_2NiO_2 の Ag_2 層はボンド距離等から非常に金属的に結合しているため、イオン結合性を示すような不純物等の原子は Ni サイトを占めると考えられる。Fe は物質中で Fe^{3+} で安定に存在していると考えられ、電子数は d^5 であり高スピン状態が実現していると予想される。 Fe^{3+} の高スピン配置では2重縮退の e_g 軌道、3重縮退の t_{2g} 軌道に電子がそれぞれ1個ずつ入っている状態であり軌道は等方的な状態になっているはずである。この様な等方的な軌道を $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化した母体 Ag_2NiO_2 に注入した場合を考える。この場合注入された Fe は NiO_2 層内にランダムに分布している事が Fe 濃度に対する格子定数の結果から予想される。その Fe の周りで考えれば Fe の等方的な軌道と Ni の $d_{x^2-y^2}$ 軌道との組み合わせを考えると、前節で図 (4.2) にまとめた超交換相互作用から現れる相互作用は強磁性的相互作用であると考えられる。従って Fe 濃度を増大するほど NiO_2 面内で強磁性相互作用が占める割合が増加していく事が推測される。このことを考慮すれば、Fe 濃度の増加と共に、 T_N が減少していくことが理解できる。また T_s の減少についても $d_{x^2-y^2}$ 軌道とは異なる軌道状態を導入しているためと理解できる。

帯磁率の結果と磁気抵抗の結果は明らかに系にフリースピンが存在していることを示している。この系で見られるように10%もの Fe をドーピングしているにも関わらず秩序化せずにフリースピンとして振舞うことは非常に興味深い現象である。この点に関して図 (4.9) を見ながら考える。 NiO_2 層に Fe が入ると Fe は超交換相互作用のため周囲のスピンと強磁性的に揃おうとする。図の Fe が入っている位置の周りには元々4つのアップスピン、2つのダウンスピンが存在するので(図 (4.6)), Fe のスピンは上を向くか、下を向くかでフラストレーションを引き起こすことになる。そのため最低温まで Fe が秩序化せずにフリースピンとして振舞っていると考えられる。電気抵抗率測定から、Ni のスピンは反強磁性秩序を保っていると考えられるので、 $x = 0.2$

以上で観測されているスピングラスは Fe^{3+} のフリースピンが凍結したものであると考えられる。

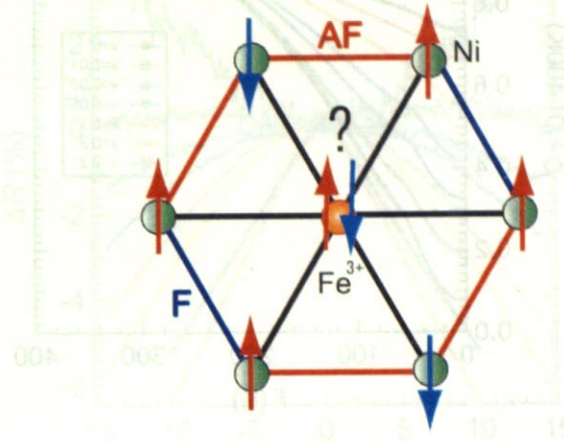


図 4.9 NiO_2 層中の Fe^{3+} イオン。周囲のスピンの強磁性的に揃おうとするためフラストレーションが生じる。青い線は強磁性的、赤い線は反強磁性的相互作用を表す。

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

この節では Fe をドーピングした試料の電気抵抗率の温度依存性について議論する。まず、 T_g 以下で電気抵抗率が Fe 濃度とともに増加する振る舞いについて述べる。まず $x = 0$ の場合に注目する。 T_g 以下での電気抵抗率の減少は軌道秩序と深く関わっている。軌道秩序が起こった場合には構造が歪む事が予想される。そのような場合にはバンド構造が変化することが期待され、電気抵抗が減少することも予想される。次に残留抵抗の増大について検討する。これは Fe ドーピング量とともに不純物散乱が増大したためである。もう一つの原因として Fe が磁気散乱体を形成する事が考えられる。前節でも述べた様に、Fe をドーピングすると Fe のスピンは強磁性的な相互作用を感じながらフリースピンとして振る舞う。伝導電子はスピン 1/2 を有しているためこのようなフリースピンは散乱体となる。つまり、Fe のフリースピンに伝導電子が散乱されることで残留抵抗が Fe 濃度とともに増大すると解釈する事ができる。

4.3.3 不純物ドーピングによる負の磁気抵抗の出現

図 (3.26~3.29) に Fe をドーピングした結果現れた負の磁気抵抗効果の結果を示した。これらの結果 300K, 200K ではどのような Fe 濃度でも磁気抵抗は非常に小さく 0.1% 程度であるという事と傾きが正であることが分かる。興味深いのは T_N 以下での磁気抵抗効果である。例えば 20K において、 $x = 0$ では正の磁気抵抗が観測でき大きさは 14T で約 4% であった。室温での結果と比較すると大きな値である。この系に Fe を注入していくと、 $x = 0.01$ で磁気抵抗は非常に小さくなり $x = 0.03$ 以上の濃度で

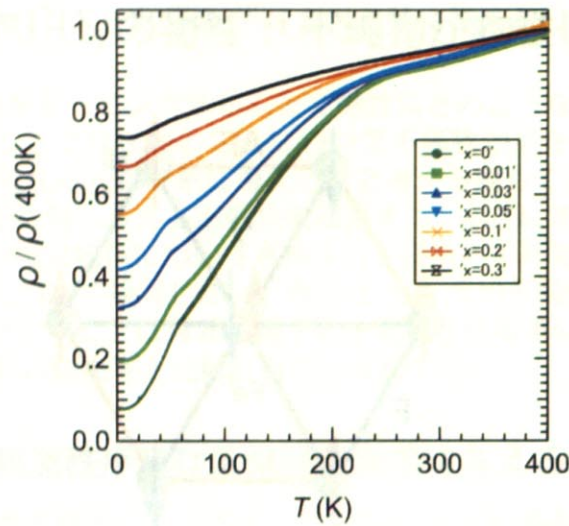


図 4.10 Fe ドープ系試料の電気抵抗率の温度変化

は明らかに負の磁気抵抗を観測した。その大きさも Fe 濃度と共に大きくなっていく振る舞いを示している。ただし $x = 0.2$ 以上の濃度では磁気抵抗の大きさが濃度に対して逆転している。

この異常な負の磁気抵抗の起源は注入した Fe のスピンによるものであると考えられる。Ni のスピンの秩序化した後でも、ドープした Fe のスピンはフリースピンのように振る舞い低温でも秩序化していない。この状態に磁場を印加すると強制的に Fe のスピンを秩序化させる事ができる。この時、伝導電子の磁気散乱が抑えられるため抵抗が磁場とともに減少するのだと理解できる。

ここで注目したいのは磁気抵抗の H 依存性である。分かりやすい図として 2K での磁気抵抗の測定結果図 (3.29) を挙げる事ができる。 $x = 0.05 \sim 0.1$ までの Fe 濃度領域では磁気抵抗の H 依存性は $H^n (n > 1)$ であるが、 $x = 0.2$ 以上のスピングラス状態では下に凸であり $H^n (n < 1)$ である事が分かる。现阶段では、はっきりとした事を述べる事はできないが今後伝導モデル等を考察して行きたい。

4.3.4 不純物による電子数の変化の影響

銅酸化物に代表される高温超伝導、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に見られるような金属強磁性など、母体の Mott 絶縁体にキャリアをドープすることは強相関電子系の醍醐味である。これらはどれも電子相関により局在していた電子がホール (電子) のドーピングにより局在していたキャリアが動き出す時に現れる性質である。

Ag_2NiO_2 において局在しているのは Ni の電子である。バンド計算の結果から Ni の上部ハバードバンドは Ag 5s バンドとわずかに重なっており、わずかに電子数を変化させることで Ni の局在した電子が動き出す可能性がある。

電子数を増やすためには Ni^{3+} と同じ価数で電子数の多い物質をドーピングするこ

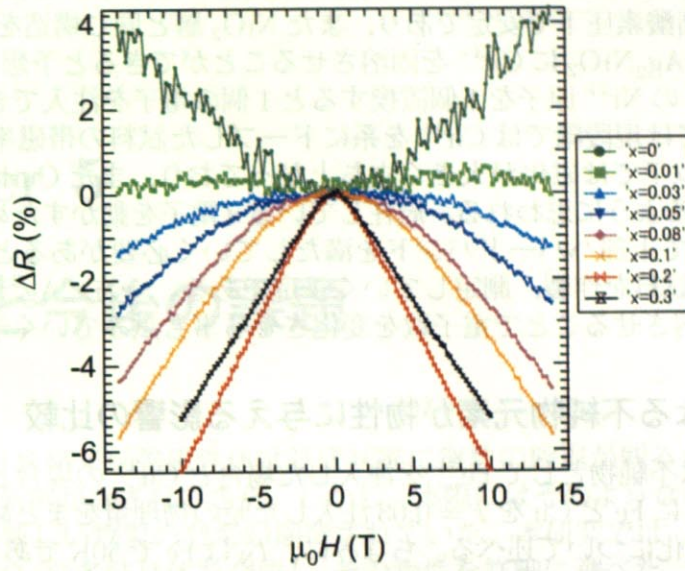


図 4.11 20K での磁気抵抗効果

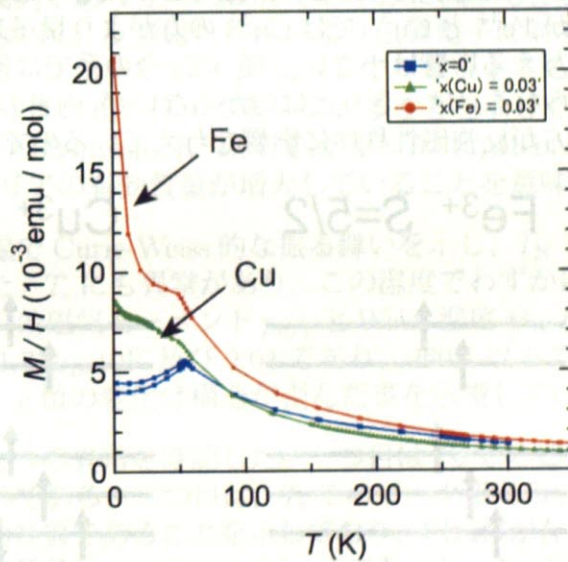


図 4.12 $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ と $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ と Ag_2NiO_2 の帯磁率の温度依存性の違い。測定は 1T で行った。

- 格子定数の温度依存性から、軸は徐々に増加し、 c は徐々に減少する。

とが望ましい。そのような理想的な状況を現実化するイオンとして Cu^{3+} が考えられる。 Cu^{3+} は高酸素圧下で安定であり、また NiO_2 層と同じ構造を有する NaCuO_2 が存在するので Ag_2NiO_2 に Cu^{3+} を固溶させることができると予想される。 Cu^{3+} は d^8 であるため d^7 の Ni^{3+} 原子を1個置換すると1個の電子を注入できることになる。

結果としては现阶段では Cu^{3+} を系にドーピングした試料の帯磁率は図 (3.31) のように、特に T_N 以下では磁化が大きく立ち上がっており、まだ Curie-Weiss 的な局在磁性を示しているように思われる。局在している d 電子を動かすためには、より多くの電子を注入して上部ハバードバンドを満たしていく必要があると考えられる。今後様々な濃度の試料を作製、測定していく予定である。一方、 $\text{Ag}^{0.5+}$ のサイトに Cd^{2+} や Hg^{2+} を固溶させることで電子数を変化させる事も試みていく予定である。

4.3.5 異なる不純物元素が物性に与える影響の比較

この節では不純物として Fe^{3+} を注入した場合と Cu^{3+} の場合との違いについて述べる。表 (3.6) に Fe と Cu を $x = 0.03$ 注入した時の物理量をまとめた。ここでは主に T_N 以下での変化について述べる。ちなみに、 T_N は Fe で 50K であり、Cu では 54K である。

Fe^{3+} は d^5 で高スピン配置をとり、 Cu^{3+} は d^8 で高スピン配置をとる。両者の違いは Fe^{3+} では3つの t_{2g} 軌道に3つの電子があるのに対し、 Cu^{3+} では、 t_{2g} 軌道が全て埋まっている事である(図 (4.13))。また、 Fe^{3+} のスピンは $S = 5/2$ であるのに対して Cu^{3+} は $S = 1$ である。つまり、Fe は大きな古典スピン、一方 Cu は量子スピンのあると言える。スピンの量子的である程、揺らぎが大きくなり秩序化を妨げるよう働く事が考えられるが、 Fe^{3+} と Cu^{3+} では Cu^{3+} の方がより量子スピに近いにも関わらず反強磁性秩序に与える影響は小さい。従って、今の系では他の因子が与える影響の方が大きいと考えられる。はっきりとは分からないが、両者の大きな違いである t_{2g} 軌道の電子の詰まり方が反強磁性秩序に影響を与えているのではないかと考えられる。

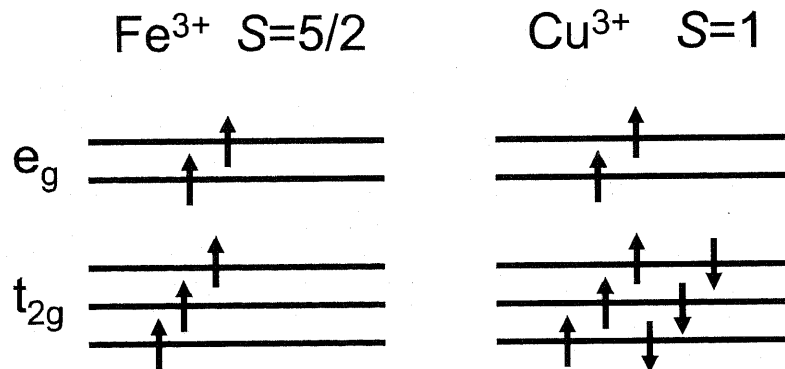


図 4.13 Fe^{3+} と Cu^{3+} の電子状態

Chapter 5

まとめと今後の課題

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が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。本研究では、スピン1/2三角格子化合物 Ag_2NiO_2 の多結晶体を合成し、その物性を詳細に調べた。また、 Ni^{3+} サイトを磁性不純物で置換した試料を合成し、母体の物性と比較を行った。結果及び明らかになったことを以下にまとめる。

まず、 Ag_2NiO_2 の物性をまとめる。

- 電気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。 T_N での減少は、反強磁性秩序により伝導電子に対する磁気散乱が抑えられたためである。電気抵抗率を T^2 に対してプロットすると、直線的な振る舞いを示し、伝導電子間に相互作用が働いていることを示している。 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。
- 帯磁率 χ 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uspを示した。 T_s にも異常があり、この温度でわずかに逆帯磁率の傾きが変化している。有効磁気モーメント p_{eff} と Weiss 温度 θ_W 及び g 値は 260K 以上ではそれぞれ $1.77\mu_B$, 10K 及び 2.04 であり、 260K 以下では $1.98\mu_B$, -33K 及び 2.29 であった。 g 値の変化は構造が歪んだ事を示唆している。
- 比熱測定では2つの異常を確認した。一つ目は T_N でのピークであり反強磁性秩序に伴ったものである。二つ目は、 T_s でのピークである。これは T_s での磁性の変化がバルクの性質であることを示しており、相転移が存在することを意味している。電子比熱係数は $\gamma = 22\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ であった。 Ag_2NiO_2 と同じく $1/4$ filled の $5s$ バンドを有し金属的伝導を示す Ag_2F という物質の $\gamma = 0.62\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ と比較すると大きな値であり、有効質量が増大していることが分かった。
- 格子定数の温度依存性から、 c 軸は T_s と T_N で大きな変化を示した。 T_s 以下で c 軸は徐々に増加し、 T_N で急激に減少した。 T_s での c 軸の増加は、2次の構造相転

移が存在していることを示している。一方、 a 軸は T_N まで減少し続けた。 a 軸、 c 軸ともに T_N 以下では温度に依存しない振る舞いを示した。

- T_S での 2 次の構造相転移は、 Ni^{3+} の $d_{x^2-y^2}$ 軌道が軌道秩序化したものであると考えられる。構造の変化及び磁性の変化を軌道秩序と関連付けて議論した。

次に、 Ni^{3+} サイトに磁性不純物 ($M = Fe^{3+}, Cu^{3+}$) を固溶させた試料 $Ag_2Ni_{1-x}M_xO_2$ を合成し、帯磁率と磁気抵抗効果を測定した結果についてまとめる。まず、 Fe^{3+} を固溶させた場合についてまとめ、次に、 Cu^{3+} の場合についてまとめる。

- Fe^{3+} 置換試料 ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3$) を合成し、帯磁率測定を行った。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 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 Fe のフリースピンが凍結しスピングラス的振る舞いが見られた。
- Fe^{3+} 置換試料 ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3$) に対して磁気抵抗効果を調べた。例えば、 $x = 0.1$ 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^{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。
- Fe^{3+} のドーピングにより T_S と T_N は減少した。その結果を電子相図としてまとめた。 $x = 0.2, 0.3$ の試料では、 Ni^{3+} のスピンの反強磁性秩序を示し、それよりも低温で Fe^{3+} のフリースピンが凍結し、スピングラス状態になっていると考えられる。
- Cu^{3+} の固溶試料に対して帯磁率測定を行った。 T_S は減少したが、 T_N はほぼ変化を受けなかった。また、25K 付近で逐次転移的な変化が観測された。

本研究では Ag_2NiO_2 の物性に対して以上のような結果が得られた。今後の課題として以下の事が挙げられる。

- 本研究において合成した試料は全て多結晶体であった。 Ag_2NiO_2 は層状化合物であり、伝導や磁性に大きな異方性が存在すると考えられる。それらを理解するため、単結晶を育成する。
- T_S において、どのような軌道秩序が実現しているのかを調べるため、放射光粉末 X 線回折実験を行った。今後、精密に構造解析を行い、構造の変化から可能な軌道秩序のパターンを検討する。
- 低温での NiO_2 層内及び層間の磁気構造を調べるため、中性子回折実験を行う。
- 元素置換等の手法により電子数を変化させ、Ni の局在電子を動かす事を試みる。

Ag_2NiO_2 は幾何学的フラストレーション, スピンの自由度, 軌道の自由度という強相関電子系における大きなキーワードを含む物質であり, 特に低温でどのように自由度が結合していくのかという点に興味深い。現在, 電気抵抗率測定や帯磁率測定等マクロスコピックな観点から物性を議論している。今後は, 以上のようなキーワードに興味を持ちつつ, ミクロスコピックな測定からも詳細な物性を議論していきたいと考えている。

Reference

- [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).
- [3] G.Toulouse, *Commun. Phys.* **2**, 115(1977)
- [4] F. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1677(1985)
- [5] M. Mekata, T. Tatsumi, T. Nakashima, K. Adachi, and Y. Ajiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4544(1987)
- [6] K. Hirakawa, H. Ikeda, H.Kadowaki, and K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2882(1983)
- [7] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S.Jonas, C.Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno, *Science* **309**, 1697(2005)
- [8] R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1335(2001)
- [9] L. Capriotti, D. J. Scalapino, and S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177004(2004)
- [10] K. Ishida, M.Morishita, K.Yawata, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3451(1997)
- [11] P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196(1987)
- [12] L. Pauling, *Nature of Chemical Bonding* p.394(1960)
- [13] K. Hirakawa, H.Kadowaki, and K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3526(1985)
- [14] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694(1952)
- [15] W. B. Yelon, and D. E. Cox, *Phys. Rev.* **B7**, 2024(1973)
- [16] 金森順次郎, 新物理学シリーズ7 磁性, 培風館

-
- [17] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [18] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [19] S. Kondo, D. C. Johnston, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [20] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- [21] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際-リートベルト法入門, 朝倉書店
- [22] E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, S. de Brion, and G. Chouteau, *Phys. Rev. B* **66**, 132412 (2002)
- [23] C. Darie, P. Bordet, S. de Brion, M. Holzapfel, O. Isnard, A. Lecchi, J.E. Lorenzo, and E. Suard, *Eur. Phys. J. B* **43**, 159 (2005)
- [24] E. Chappel, M.D. Nunez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, and A. Sulpice, *Eur. Phys. J. B* **17**, 609 (2000)
- [25] M.D. Nunez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, and C. Delmas, *Eur. Phys. J. B* **16**, 37 (2000)
- [26] E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, S. de Brion, and G. Chouteau, *Phys. Rev. B* **66**, 132412 (2002)

謝辞

修士課程に入学し、本研究を行った2年間、大変多くの方々にお世話になりました。指導教官である廣井善二教授には合成から解析、更には研究に望む姿勢に至るまで、多くの事を学ばせて頂きました。研究を進める上で、鋭く斬新なアイデアを持つ事の重要性を実感する事ができました。大変感謝しております。

廣井研究室の皆様には大変お世話になりました。助手の村岡祐治博士には何もわかっていなかった私に初歩から丁寧にご指導していただきました。私的な事から研究に関する事まで十二分に頼らせていただきました。また、1年間続けた英語の本読みはこれからの研究生活にとって貴重な糧になると思います。大変感謝しております。山浦淳一博士にはX線回折法、磁性についてご指導いただきました。また、ゼミなどでの明快な解説はとても参考になりました。大変感謝しております。秘書の吉沢泉子さんには事務手続きや居室での生活面においてサポートをしていただきました。感謝いたします。心の和むダンスは忘れません。博士課程の米沢茂樹さんには公私ともに大変お世話になりました。遊ぶ時は遊び、超伝導を出す時は出す。メリハリの効いた人生の送り方は大変参考になりました。感謝しております。修士課程の鶴巻厚君、善積大介君、長尾洋平君には研究を通してお世話になりました。感謝いたします。

上田研究室の皆様にも大変お世話になりました。上田寛教授には雑誌会等を通じて、経験に基づいた有益な助言を頂きました。大変感謝しております。上田研助手の植田浩明博士には合成に関し、様々な助言を頂きました。大変感謝しております。同じく助手の坂井富美子さんには試料の分析について指導して頂きました。大変感謝しております。技官の磯部正彦博士、山内徹さん、木内陽子さんには合成、測定、分析において助言を頂きました。感謝いたします。上田研の研究員である松下能考博士、大串研也博士、李暢博士には研究において鋭い助言を頂きました。感謝いたします。博士課程の中島智彦さんには公私ともにお世話になりました。同氏には情報収集の大切さを教えていただきました。感謝いたします。修士課程の小石茂功君、山崎悟志君には研究を通してお世話になりました。感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所の澤博教授、総合研究大学院大学、博士課程の垣内徹さんには、放射光X線回折実験に関してお世話になりました。大変感謝しています。

最後になりましたが、常に私を支え励ましていただきました家族の皆様には、心から感謝いたします。