

Chapter 3

新しい三角格子化合物 Ag_2MO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$)

2002年にドイツのMax-Planck InstituteのM. Jansen教授のグループによって Ag_2NiO_2 が発見された[40]。 Ag_2NiO_2 は $S = 1/2$ 三角格子のモデル物質である。また同じく Ag_2MnO_2 はM. Jansenグループにより発見された物質であり、 $S = 2$ 古典三角格子の候補物質となる。これらの物質に関する研究はJansenグループとの共同研究で進めたものであり、特に Ag_2MnO_2 に関しては、2006年秋からドイツに3ヶ月間滞在し、M. Jansen教授のグループに参加して研究を行った。これらの物質は新しい三角格子化合物であり、その磁性には強い興味を惹かれる。

3.1 量子スピン三角格子反強磁性体 Ag_2NiO_2

図3.1(a)に Ag_2NiO_2 の結晶構造を示す。空間群は $R\bar{3}m$ に属し、格子定数は $a = 0.292$ nm, $c = 2.403$ nmである。三角格子を形成する NiO_2 層(図3.1(b))と Ag_2 層が交互に積層した特徴を持つ。図3.1(c)にNiの電子状態を示す。Niは3価で d^7 低スピン配置をとるため、 $S = 1/2$ の磁性を担う。また、 e_g 軌道に電子が一つ存在するため、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の2重の軌道の自由度が存在している。一方でAgは0.5価であるため1/4詰まった5sバンドにより伝導性を担う。従って、フラストレートした三角格子上の量子スピンと Ag_2 層の伝導電子が相互作用する事が期待されるユニークな構造となっている。また、本構造は磁性を担う NiO_2 層から NiO_2 層までの距離が0.8 nmと他の磁性体に比べても非常に長い事に加え、 NiO_2 層間には非磁性の Ag_2 層のみが存在しており超交換相互作用が働かない事から極めて2次元性の高い磁性体であると言う事が出来る。このような観点から Ag_2NiO_2 は $S = 1/2$ 三角格子反強磁性体の良いモデル物質になる事が期待される。

3.1.1 実験方法

試料は日東反応機製のオートクレーブを用い温度550 °C, 酸素分圧 $P_{\text{O}_2} = 75$ MPaの条件下で水熱反応により合成した。得られた試料の2-400 Kの電気抵抗率 ρ , 比熱 C をQuantum Design社製のPPMS(Physical Properties Measurement System)により、2-350 Kまでの磁化測定をQuantum

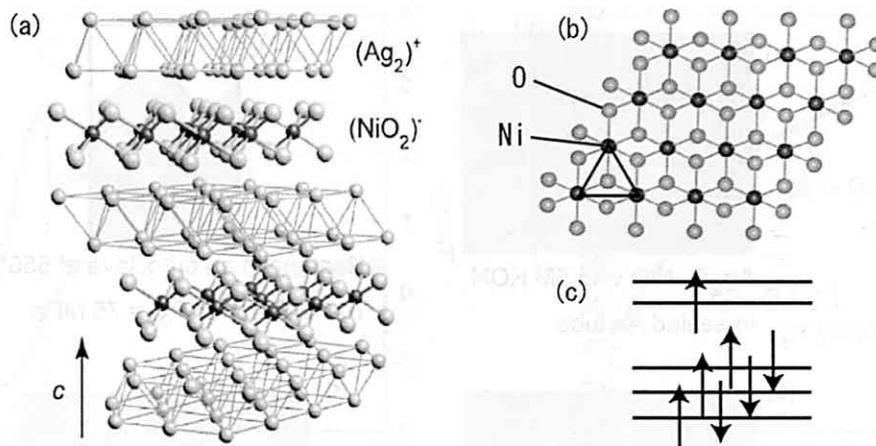


図 3.1 (a) Ag_2NiO_2 の結晶構造と (b) 三角格子を形成する NiO_2 層, (c) Ni^{3+} の電子状態.

Design 社製の MPMS (Magnetic Properties Measurement System) により測定した。試料の同定には Mac Science 社製 MXP21XRD 回折計により, Cu-K α 線を用いて行った。また同装置により 4-300 K の格子定数の温度依存性を測定した。格子定数は解析ソフトウェア RIETAN-2000[41] を用いて Rietveld 法により決定した。精密な構造解析を行うために, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL-1A において澤博教授のグループの協力の下, 粉末 X 線回折実験を行った。

3.1.2 合成と評価

Ag_2NiO_2 では Ni イオンが 3 価という高価数状態をとるため反応は高酸素圧下で行う必要がある。出発原料に Ag_2O と NiO を用い, 式 3.1 に従って反応を行った。図 3.2 に合成の過程を示す。Au tube の中に酸素ガス発生剤として Ag_2O を 0.05 mol 過剰に封入した。また, Au tube には反応促進剤として 5 規定の KOH 溶液を 0.05 cc 加え, Au tube の両端をガストーチで溶接した (3.2(a))。準備した Au チューブを 100 cc の容積のオートクレーブに 75 cc の水とともに入れ, オートクレーブをシールした (3.2(b))。本研究では日東反応機製のオートクレーブを用い, 550 °C, $P_{O_2} = 75$ Mpa で 24 時間反応させた。この時, tube 内には 75 cc の水が加熱される事によって生じる水蒸気圧とバランスするように酸素圧が発生していると期待される。反応後は tube 内で酸素が発生しているので Au tube は図 3.2(c) のように膨らんだ状態になる。これらの反応過程により図 3.2(d) に示す粉末試料を得る事が出来る。得られた試料を超音波洗浄する事により反応促進剤の KOH を洗い落とした。酸素発生剤として僅かに過剰に入れた Ag_2O は高温で分解して Ag のメタルになるが, その Ag メタルは試料から遊離しているため, 機械的に取り除く事が出来る。



図 3.3 に 550 °C, 24h の条件下で酸素分圧を変化させながら合成した試料の XRD パターンを示す。酸素分圧 $P_{O_2} = 20$ MPa の時は Ni が 3 価の高価数状態を取る事が出来ず反応が進まないため, 未

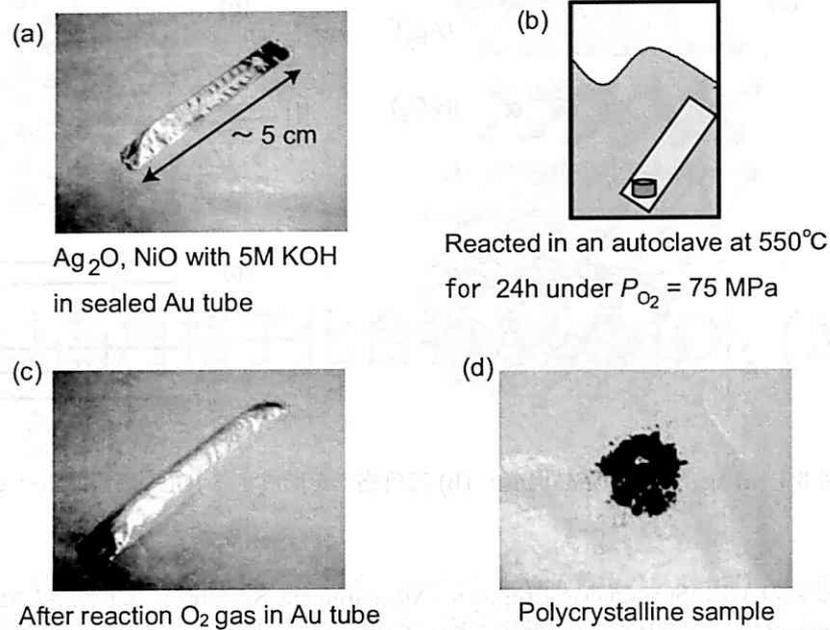


図 3.2 (a) 反応前 (b) 水熱反応, 条件 (c) 反応後 Au tube (d) 得られた粉末試料.

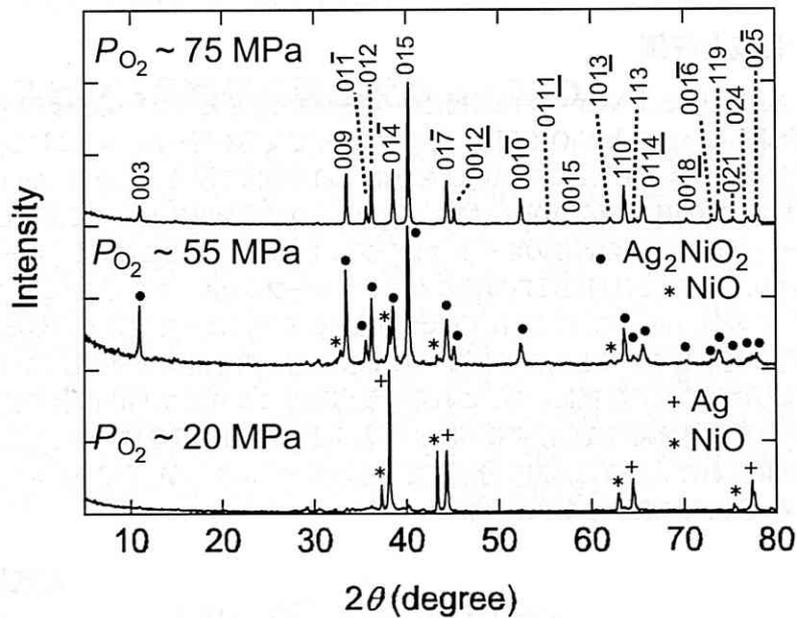


図 3.3 いくつかの酸素分圧下で合成した試料の XRD. 反応は $550^\circ C$, 24h で行った.

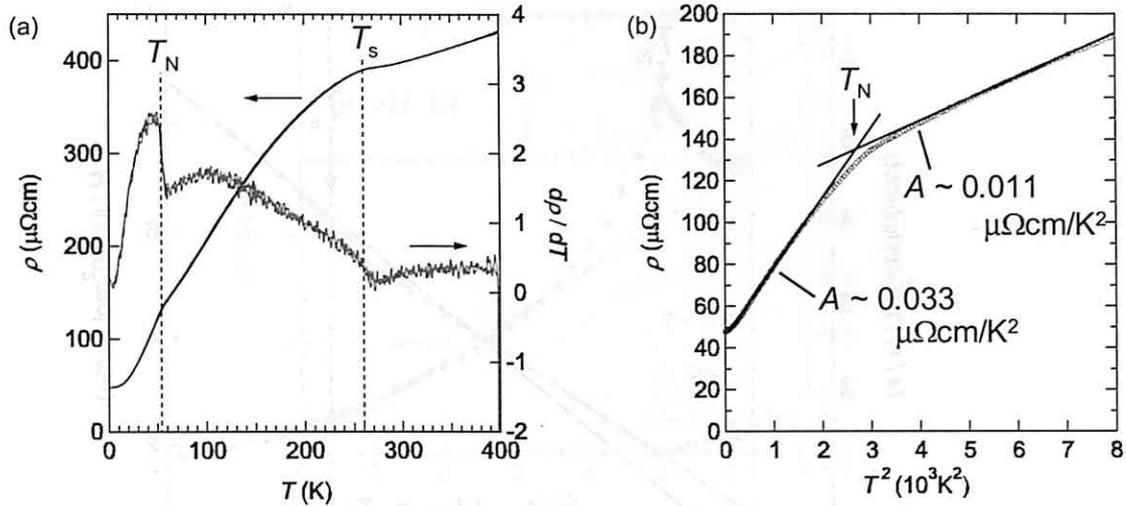


図 3.4 Ag_2NiO_2 の (a) 電気抵抗率 ρ の温度依存性と抵抗率の温度微分 (b) ρ vs T^2 プロット。

反応の Ag と NiO が現れてしまう。酸素分圧を高くして $P_{O_2} = 55$ MPa の場合は反応は進み Ag_2NiO_2 が主相として得られた。しかし、まだ完全には反応を進める事は出来ず、未反応の NiO が残ってしまう。更に酸素分圧を高め、 $P_{O_2} = 75$ MPa にすると Ag_2NiO_2 を単相で得る事が出来た。全てのピークは六方晶で指数付けすることができ、格子定数は $a = 0.2923$ nm, $c = 2.4031$ nm であった。Jansen グループは単結晶による X 線回折の結果から、 $a = 0.2925$ nm, $c = 2.4079$ nm と報告しており、良く一致している [40]。

3.1.3 Ag_2NiO_2 の金属的伝導性

Ag_2NiO_2 の電気抵抗率 ρ の温度依存性の結果を図 3.4(a) に示す。2-400 K までの温度領域で電気抵抗は金属的である。測定は粉末を押し固めたペレットについて行ったものであり、焼結体や単結晶を用いれば更に低い抵抗率が得られると考えられる。降温と共に抵抗率は減少するが、 $T_s = 260$ K において僅かに増加し、それ以下の温度で高温域よりも大きな傾きで減少する。図 3.4(a) に ρ の温度微分を同時に示した。 $T_s = 260$ K において傾きが大きくなっている事が分かる。 ρ は更に低温の $T_N = 54$ K 以下で急激に減少する。微係数においてははっきりとしたピークを確認する事が出来る。後に詳細に述べるが、 $T_s = 260$ K 以下においては 2 次の構造転移が生じており、その結果僅かにバンド構造が変化した事が電気抵抗に異常として現れていると考えられる。また、 $T_N = 54$ K における抵抗の減少は、Ni のスピンの反強磁性秩序を形成した事に伴い、 $Ag 5s$ 電子の磁気散乱が減少した事に起因すると考えられる。この事は、 NiO_2 層の磁性と Ag の伝導電子間に相互作用が働いている事を明確に示している。

図 3.4(b) 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 以下及び直上で T^2 に対して直線的である。これは Fermi 液体に特徴的な振る舞いである。Fermi 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。 T_N 以上では $A \sim 0.011 \mu\Omega\text{cm}/K^2$ であり、一方 T_N 以下では $A \sim 0.033 \mu\Omega\text{cm}/K^2$ となり、低温で有効質量が増加しているように見える。ただし、これらの測定は粉末試料に対して行っているため、これらの結果が本

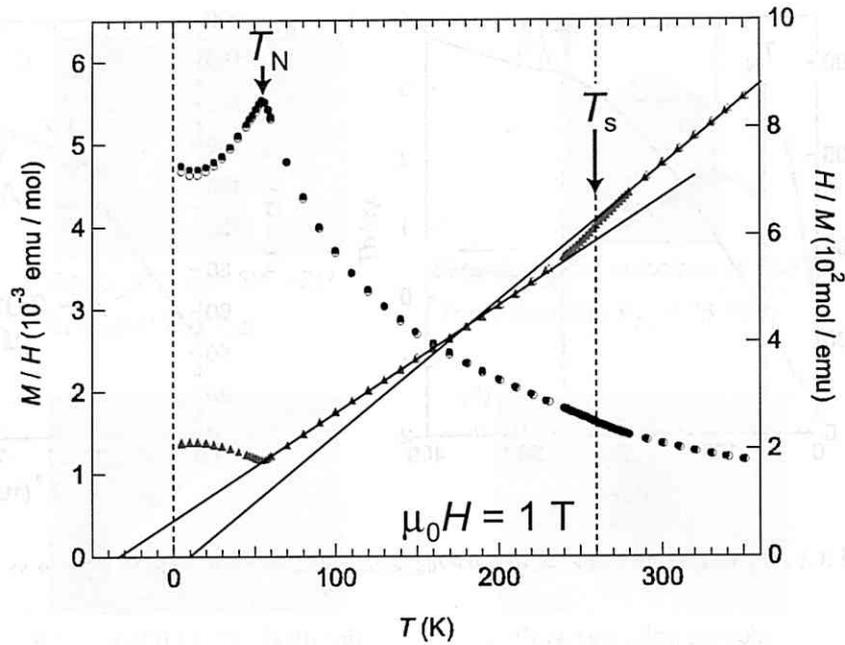


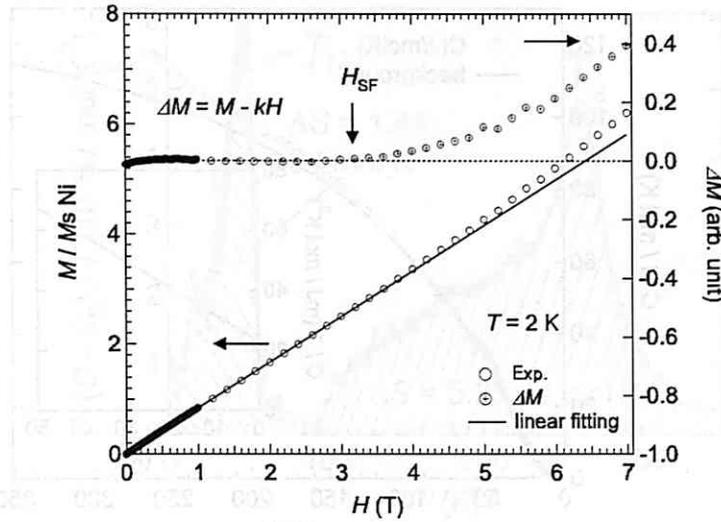
図 3.5 Ag_2NiO_2 の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性. 白丸は ZFC, 黒丸は FC を表わす.

質的であるか否かは単結晶等を用いたより精密な実験を行う事によって判断しなくてはならない.

3.1.4 Ag_2NiO_2 の磁気特性

図 3.5 に帯磁率の温度依存性の結果を示す. $T_N = 54$ K でカスパが観測され, この温度で反強磁性秩序が生じている事が分かる. T_N はカスプの温度で定義した. 高温部では Curie-Weiss 則に従う振る舞いを示す. 興味深いのは $T_s = 260$ K において帯磁率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, 260 K で傾きが変化している. 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. 逆帯磁率プロットにおいて, T_s より高温部及び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 $\theta_W = 10$ K であるのに対して, 低温では $p_{\text{eff}} = 1.98$ 及び $\theta_W = -33$ K となった. 得られた値を表 3.1 にまとめた. 興味深い事に Weiss 温度が T_s を境に符号を変える現象を見出した. Weiss 温度は正味の相互作用を見ているため, この結果は 260 K 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 からの僅かなずれは 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

図 3.6 Ag_2NiO_2 の磁化過程と直線からの差 ΔM .表 3.1 Curie-Weiss フィッティングから見積もった Ag_2NiO_2 の磁気パラメータ.

	Θ_W (K)	C (emu/molK)	p_{eff} (μ_B)	g
High Temp. ($T_s < T$)	10 (Ferro)	0.39	1.77	2.04
Low Temp. ($T < T_s$)	-33 (Antiferro)	0.49	1.98	2.29

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 260 K 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。

図 3.6 には 2 K で行った磁化過程の測定結果を示す。磁場を印加していくと磁化が直線的に立ち上がり、更に磁場を強くすると $H = 4.5$ T 付近で直線からずれ始め下に凸に磁化が増大する振る舞いが観測された。これはスピントロップの存在を示唆するものである。より詳しくこの振る舞いを見るために磁化の 0-2 T の領域を直線でフィッティングし、その直線成分を磁化から差し引いた値 ΔM を磁場に対してプロットしたのが右軸のデータである。 ΔM は磁化が直線的に増大する時はほぼゼロであるが、 $H = 3.2$ T 以上で明確にゼロからずれて増大している事が分かる。これより、スピントロップが生じる磁場は $H_{SF} = 3.2$ T と見積もった。 H_{SF} は磁化が飽和する時の磁場である飽和磁場 H_C 、異方性磁場 H_A 、分子場 (交換相互作用による磁場) H_E としてと表す事が出来る。単純に磁化曲線に直線を外挿する事で、飽和磁場は $H_C = 118$ T と見積もる事が出来る。従って、式 3.2 から $H_A = 0.087$ T、 $H_E = 59$ T である事が分かった。以上の見積もりは飽和磁場の見積もりにおいて非常に荒い。しかし、ここから得られた交換相互作用は $H_E = 59$ T \sim 41 K となり、交換相互作用の値は低温部から見積もった Weiss 温度 $\Theta_W = -33$ K と比較的近い値であると言える。また、 $H_A = 0.087$ T は小さく、 $S = 1/2$ のハイゼンベルグスピン系としては妥当であると考えられる。

$$H_{SF} = \sqrt{H_A H_C}, \quad H_C = 2H_E - H_A \quad (3.2)$$

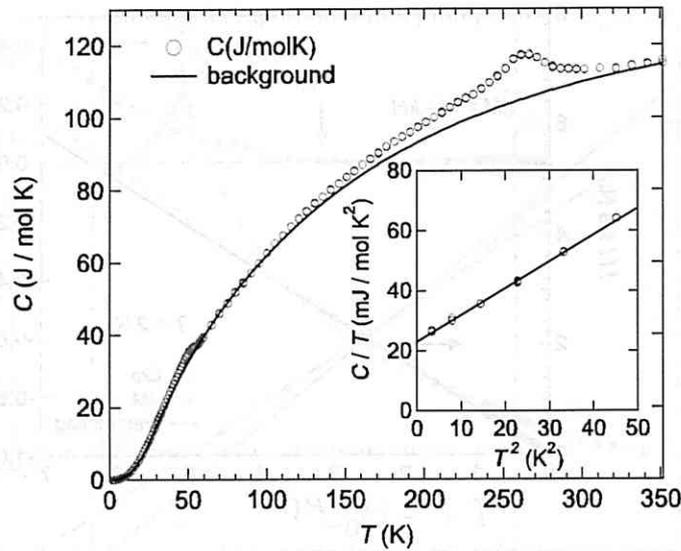


図 3.7 Ag_2NiO_2 の比熱の温度依存性. 挿入図は C/T を T^2 に対してプロットした結果.

3.1.5 Ag_2NiO_2 の比熱

図 3.7 に比熱の温度依存性の測定結果を示す. 二つの異常を確認する事が出来る. 一つ目は $T_N = 54$ K でのピークで, 反強磁性秩序に伴ったものである. 二つ目の異常は $T_S = 260$ K で見ることが出来る. この明確なピークは 260 K 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事を示している. 磁性の測定から T_S において Ni^{3+} イオンの局所的配位環境の変化に伴う g 因子の変化が観測された. この事と比熱測定によって相転移が存在する事を考慮すると, この温度において構造相転移が生じていると考えるのが最も自然であると思われる. この結果を受けて, 低温粉末 X 線回折実験を行った. その結果は次節にて示す.

図 3.7 の挿入図には C/T を T^2 に対してプロットした結果を示す. 低温で良く直線的に振る舞い, 電子比熱係数 γ は, $\gamma = 22$ mJ/K²mol 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する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 $(Ag_2)^+$ 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 [42]. また $T_c = 66$ 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 mJ/K²mol 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は考えられず, Ag の 5s 軌道と Ni の 3d 軌道との混成を考える必要がある.

図 3.8 にはフィッティングにより求めたバックグラウンドからの寄与 C_B を差し引いた後のデータ $C - C_B$ を $(C - C_B)/T$ にし, 温度に対してプロットした結果である. バックグラウンドの見積もりは 3.2.4 節で説明するように Ag_2MnO_2 に対して, 3 つのデバイ比熱と 1 つのアインシュタイン比熱を用いて全温度域をフィッティングする事により得た. この結果からも, T_S 及び T_N において明確にピークが存在している事が分かる. C/T vs T プロットの面積はエントロピーの変化を与えるので, ここからそれぞれの相転移におけるエントロピーの変化を見積もり図 3.8 中に結果を示した. ここから,

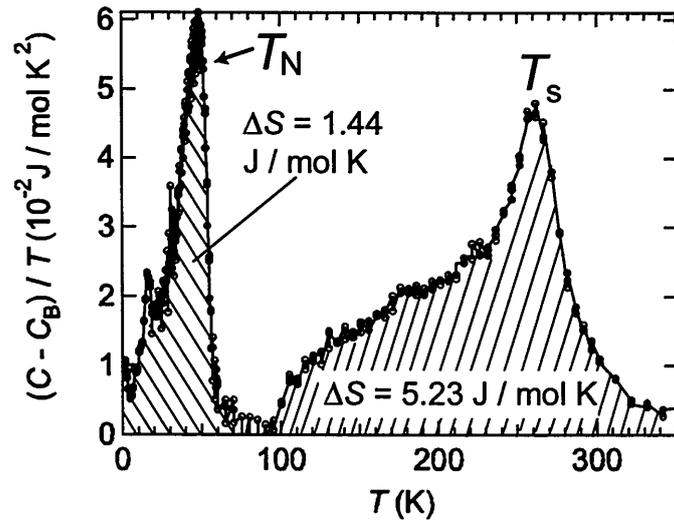


図 3.8 (a) バックグラウンドの寄与を差し引いた Ag_2NiO_2 の C/T の温度依存性.

T_s , T_N での相転移に伴うエントロピーの変化はそれぞれ, $\Delta S \approx 5.23$ J/mol K, $\Delta S \approx 1.44$ J/mol K となった. T_s では Ni^{3+} イオンの軌道秩序に由来する構造相転移が生じていると考えられる. つまり, この軌道秩序のモデルでは, Ni^{3+} が e_g 軌道に有する d_{x^2} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の 2 重の自由度に対応するだけのエントロピー $\Delta S = R \ln 2 = 5.76$ J/mol K の放出が期待される. これはバックグラウンドをフィッティングから見積もった粗さを考慮すれば, 測定から得られた値 5.23 J/mol K と良く一致していると考えられる. 次に反強磁性秩序を示す T_N では $S = 1/2$ が秩序を形成するとすると磁気エントロピーとしては $\Delta S = R \ln 2 = 5.76$ J/mol K の開放が期待される. それに対し実験では 1.44 J/mol K のみのエントロピーが T_N で開放されており, 期待される値と比べると小さい. これは Ag_2NiO_2 が非常に 2 次元性が高いため T_N より十分高温から磁気短距離秩序が形成され, それに伴いエントロピーが T_N 以上で開放されているためであると考えられる.

3.1.6 Ag_2NiO_2 における構造相転移

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, 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(a) 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 軸が減少していくが, 265K から 200K の温度範囲でピークが低角へ変位し c 軸長は増加する. また, 200K 以下ではピークは再び高角へ変位し, c 軸は減少する事が分かる. 図 3.9(b) に空間群 $R\bar{3}m$ の平均構造を仮定して求めた格子定数 a , c の温度依存性の結果を示す. 注目すべきは c 軸の温度変化である. 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

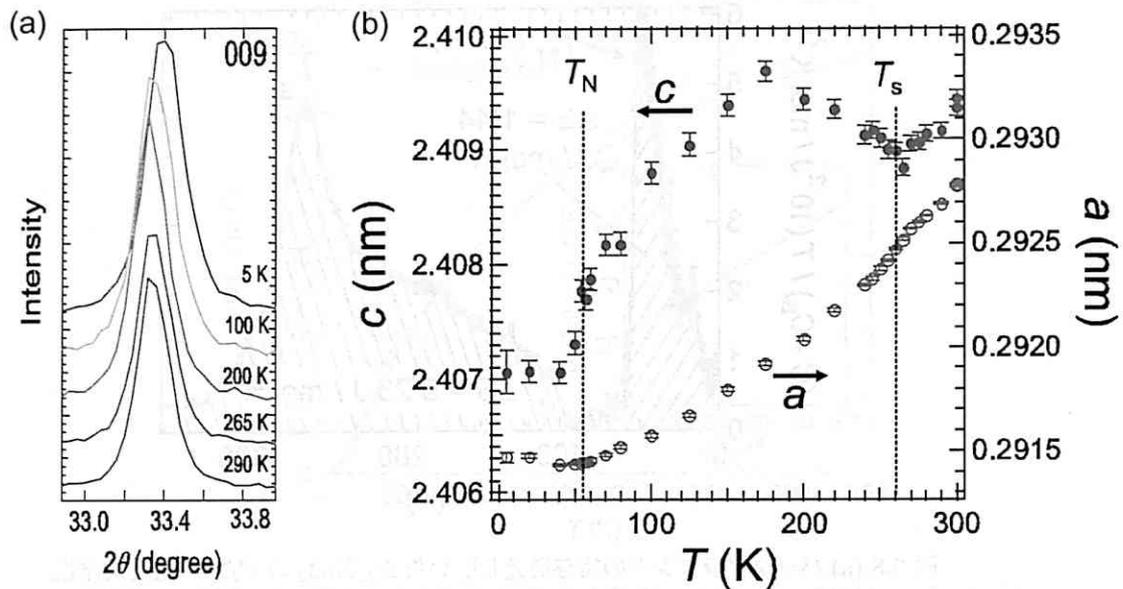


図 3.9 Ag_2NiO_2 の (a) 格子定数の温度依存性と (b)009 の回折ピークの温度依存性.

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 以下において一定値を取った。 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 3.10 に c/a と体積 V の温度依存性の結果を示す。 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 では減少する。最低温では一定値をとる。また、 V は降温と共に減少していき T_S においても連続的に減少し、比熱での振舞いと同一ように 2 次転移としての特徴が見えている。更に、降温と共に体積は減少し、 T_N 以下では温度に依存しない振る舞いを示す。

より詳細に構造相転移について調べるため、放射光施設 KEK(高エネルギー加速器研究機構)PF, BL-1A において粉末低温 X 線回折実験を行った。測定には波長 $\lambda = 1.00025 \text{ \AA}$ の X 線を用いた。粗大粒や選択配向を避けるため、試料をキャピラリーに充填し回転させながら測定を行った。図 3.11 には 295 K と 20 K での粉末 X 線回折パターンを示した。興味があるのは構造相転移を示す $T_S = 260 \text{ K}$ 付近の温度を境にした回折パターンの変化である。本測定の結果、 $T_S = 260 \text{ K}$ 以下でいくつかのピークがスプリットする事を見出した。スプリットしたピークの指数は例えば、 1013 , 2014 であり、そのピークの回折パターンの温度依存性を挿入図に拡大して示した。構造相転移が生じる $T_S = 260 \text{ K}$ 程度の 250 K まではピークのスプリットは見られないが、それ以下の温度である 200 K では明確に分裂を確認する事が出来る。これらの結果は、室温での構造がより対称性の低い構造へ変化した事を示している。また、最低温においてもエクストラなピークが生じる事はなかった。

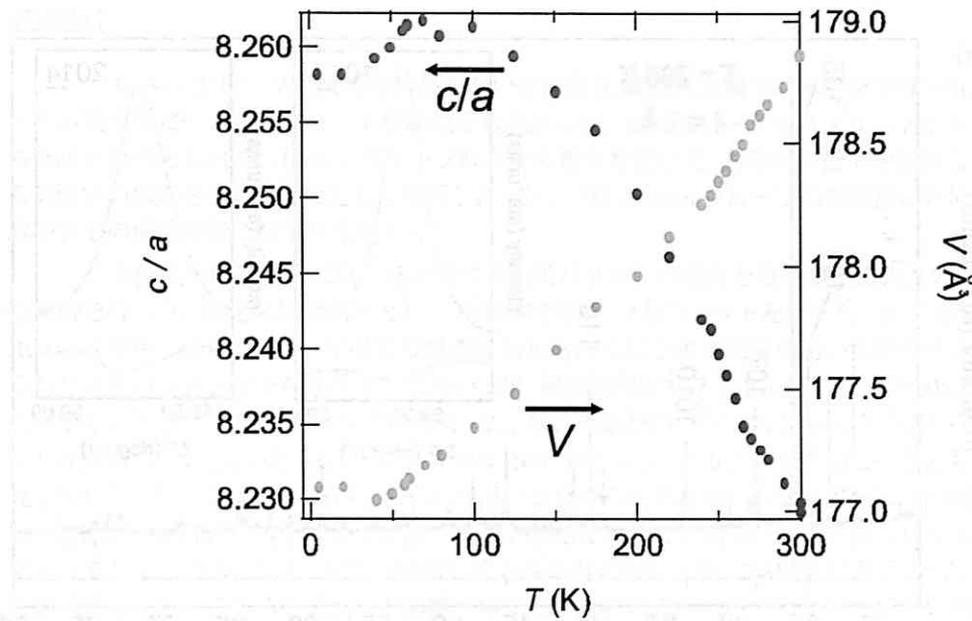


図 3.10 c/a と体積 V の温度依存性.

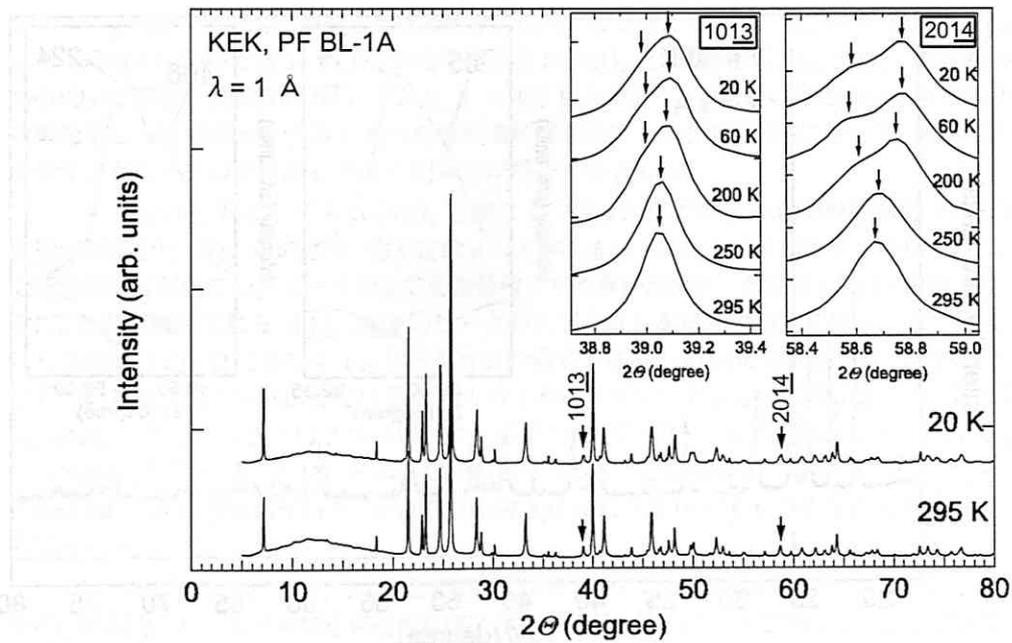


図 3.11 295 K と 20 K における Ag_2NiO_2 の粉末 X 線回折パターン. 挿入図には 1013, と 2014 のピークの温度依存性を拡大して示した.

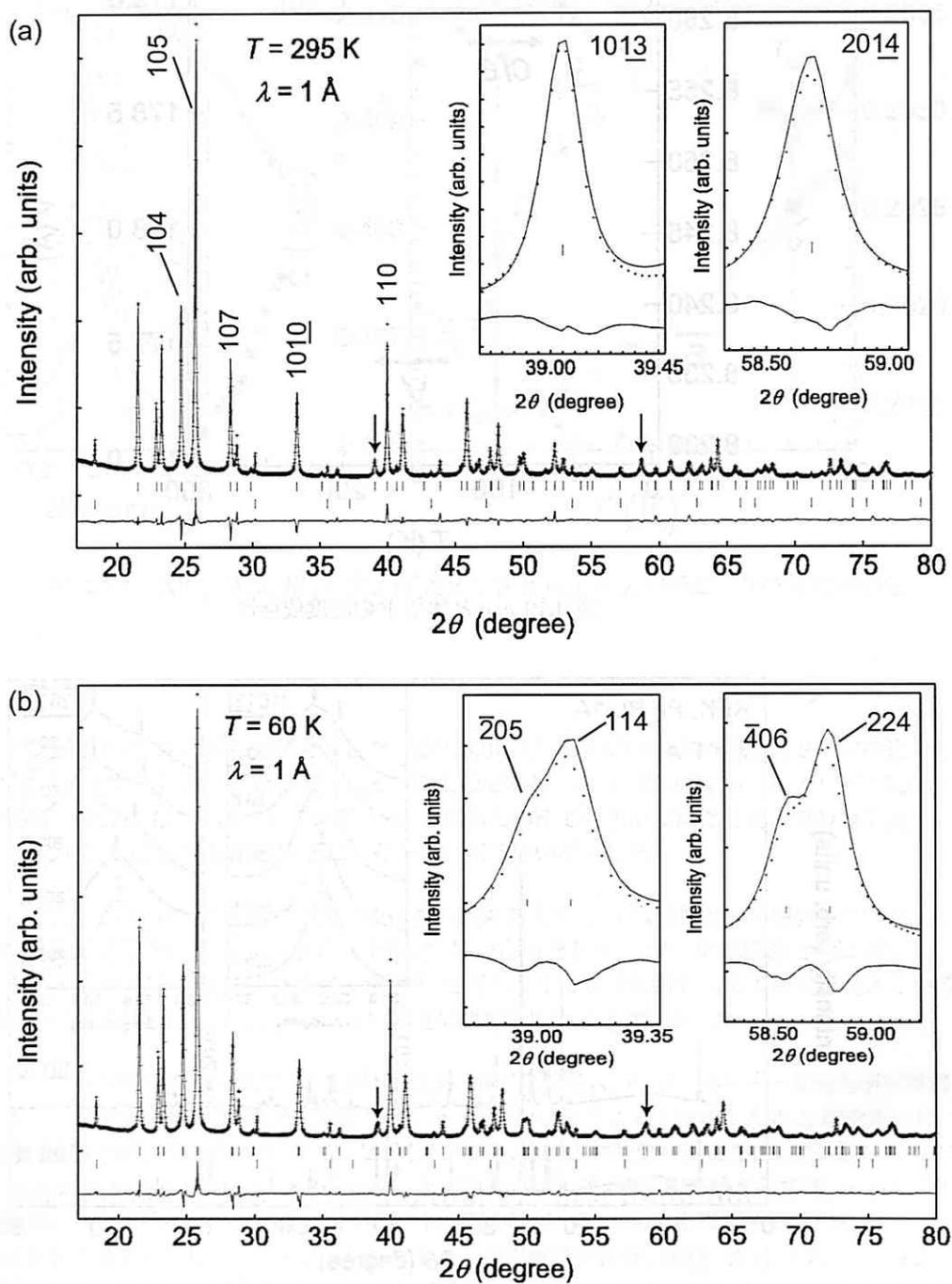


図 3.12 (a)295 K 及び (b)60 K における Ag_2NiO_2 の Rietveld 解析の結果。

構造解析

Jansen グループによる単結晶を用いた低温 X 線回折実験では本研究で得られた対称性の低下を示唆するピークのスプリットは観測されなかった。これはピークのスプリットが非常に僅かであるためだと考えられる。Jansen グループは我々の報告を受けて、対称性の低下を観測していないながら低温での構造を単斜晶を仮定して解析した。以下では Jansen グループの単結晶における解析結果と本研究での構造解析の結果を比較する。

本研究では対称性の低下を示唆する回折パターンの変化を得る事が出来たので、低温での構造解析を行った。測定は標準試料として Si 粉末を加え、2 相フィットを行った。図 3.12(a) に室温での Rietveld 解析の結果を示す。室温での構造は Schreyer らによる単結晶を用いた結晶構造解析により得られた結晶パラメータを初期値として用い [40]、構造精密化ソフトウェア Rietan2000 を用い結晶構造を精密化した [41]。フィッティングの結果、 R_{wp} 値、 S 値はそれぞれ 3.74, 2.08 と小さい値となった。しかしながら、図 3.12(a) を見ると、例えば 104, 105, 107, 10 $\bar{1}$ 0, 110 等の多くのピークにおいて残差が目立っている。従って、解析の結果、構造パラメータは得られたが現段階では完全には信頼出来る訳ではない。実際、僅かなフィッティングパラメータの変化に対しても酸素位置等の構造パラメータは大きく変わってしまうため、一意に構造を精密化する事が出来なかった。この原因は明らかではないが、試料が層状構造を有するため選択配向の影響が残っている事や、重い Ag 原子に対して軽い酸素原子の位置を決定するのが困難な事に由来しているのではないかと考えられる。

図 3.12(b) に $T = 60$ K での解析の結果を示す。図 3.11 に示したように本研究において Ag_2NiO_2 の構造相転移に伴うピークのスプリットが生じる事を発見した。この構造相転移は Ni^{3+} の e_g 軌道の自由度が凍結した軌道秩序に由来すると考えられる。 Ag_2NiO_2 と同じく NiO_2 層を含んだ三角格子化合物であり、軌道自由度を有する $NaNiO_2$ との類推から Ag_2NiO_2 の低温構造を考える。 $NaNiO_2$ は高温で空間群が $R\bar{3}m$ であり、 $T = 480$ K において e_g 軌道の自由度に由来した Jahn-Teller 効果を示し、 d_{z^2} 軌道が一方向に揃った強軌道秩序を示す。この軌道秩序に伴って、構造は六方晶 $R\bar{3}m$ からサブグループの単斜晶 $C2/m$ へ対称性が低下する [43, 44]。

Ag_2NiO_2 においても $NaNiO_2$ と同じく、 $R\bar{3}m$ から $C2/m$ への対称性の低下を仮定して低温構造の解析を行った。その結果、格子定数 $a = 5.065$, $b = 2.923$, $c = 8.219$, $\beta = 102.1$ のユニットセルで低温構造に現れる回折ピークの全てを指数付けする事が出来た。また図 3.12(b) の挿入図に示したように、低温で観測される 10 $\bar{1}$ 3, 2014 のピークのスプリットを良く説明する事が出来た。挿入図中段に示した縦線はピーク位置のシミュレーションの結果である。(a) 図の挿入図では 10 $\bar{1}$ 3 のピークのみ存在しているが、(b) 図の 60 K では 205, 114 の 2 本にスプリットしている事が分かる。またより高角の 2014 のピークも 406, 224 の 2 本のピークにスプリットしている事が確認出来る。 $R\bar{3}m$ のサブグループには単斜晶で $C2/m$, $C2$, Cm の 3 つが存在するが、全ての空間群を仮定してフィッティングを行っても R 値、 S 値に差が無かった。そこで図 3.12(b) には 3 つの空間群のうちで最も対称性の高い $C2/m$ の結果のみ示した。

本研究ではまだ完全には構造を精密化出来ていないが、表 3.2 に図 3.12(a,b) に示した Rietveld 解析の結果得られた原子座標を構造相転移に対して高温と低温について纏めた。また、表 3.3 には Wedig らによって行われた Ag_2NiO_2 の単結晶に対して行われた構造転移前後の原子座標を纏めた [46]。まず高温では、本研究で得られた原子座標は Wedig らによる単結晶での実験値と良く一致している。低温で単斜晶となると、Ag の x 座標では $\sim 2.5\%$ 程度の差がある。また、軌道の配置を決定するために重要な意味を持つ酸素位置については x 座標では $\sim 2.8\%$ 、 z 座標では $\sim 2\%$ 程度の差がある。この差は

表 3.2 Ag_2NiO_2 の 295 K 及び 60 K での原子座標.

	Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)
295 K						
$R\bar{3}m$	Ag	6c	0	0	0.2138(3)	0.28(8)
	Ni	3a	0	0	0	0.14(2)
	O	6c	0	0	0.3763(1)	0.49(5)
60 K						
$C2/m$	Ag	4i	-0.21447(4)	0	0.35863(6)	0.69(5)
	Ni	2a	0	0	0	0.30(2)
	O	4i	0.37857(7)	0	0.12926(2)	0.12(3)

表 3.3 Ag_2NiO_2 の単結晶から得られた 298 K 及び 100 K での原子座標 [46].

	Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)
298 K						
$R\bar{3}m$	Ag	6c	0	0	0.21397(3)	1.02(2)
	Ni	3a	0	0	0	0.68(3)
	O	6c	0	0	0.3762(2)	1.09(1)
100 K						
$C2/m$	Ag	4i	-0.2089(2)	0	0.35887(7)	0.61(1)
	Ni	2a	0	0	0	0.56(2)
	O	4i	0.3894(25)	0	0.1267(6)	0.72(9)

表 3.4 $NaNiO_2$ の 565 K 及び 300 K での原子座標 [43].

	Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)
565 K						
$R\bar{3}m$	Na	3a	0	0	0	0.9(5)
	Ni	3b	0	0	0.5	0.2(5)
	O	6c	0	0	0.230(8)	1.4(2)
300 K						
$C2/m$	Na	2d	0	0.5	0.5	0
	Ni	2a	0	0	0	0.2(7)
	O	4i	0.2832(4)	0	0.804(7)	0.8(5)

表 3.5 構造相転移に伴う Ag_2NiO_2 の Ni-O 結合長, Ni-O-Ni 結合角の変化, 及び $NaNiO_2$ における各値 [46, 43].

	Ni-O (Å)	∠Ni-O-Ni
This study		
295 K ($R\bar{3}m$)	1.9756(7)	95.555
60 K ($C2/m$)	1.9808(9) × 4, 1.9745(1) × 2	95.331, 95.103
Study on single crystal[46]		
298 K ($R\bar{3}m$)	1.9795(6)	95.288
100 K ($C2/m$)	1.9377(3) × 4, 2.0266(9) × 2	94.633, 97.553
Study on $NaNiO_2$ [43]		
565 K ($R\bar{3}m$)	1.98	96.43
300 K ($C2/m$)	1.91 × 4, 2.14 × 2	95.67, 95.90

Ag_2NiO_2 における構造歪みが非常に小さいことや, X 線に対しては酸素の原子散乱因子が小さいため座標を精密に決定する事が難しい事が原因として挙げられる.

Ag_2NiO_2 と同様に, $Ni^{3+}O_2$ 三角格子を有する化合物である $NaNiO_2$ の例を挙げ比較したい. $NaNiO_2$ は 480 K で構造相転移が生じ $R\bar{3}m$ から $C2/m$ へ対称性が低下する. この時の原子座標の変化を表 3.4 に纏めた. また, 以上の原子座標から見積もった Ni-O 結合距離, ∠Ni-O-Ni について本研究で得られた結果と, Wedig らによる結果, 及び $NaNiO_2$ における結果を表 3.5 に纏めた.

本研究からは Ni-O 結合長が高温の 1.9756 Å から構造転移以下で 4 つの長い結合長 1.9808 Å と 2 つの短い結合長 1.9745 Å に変化する. 長い結合長と短い結合長の差は短い結合に対して 0.3 % 程度と非常に小さい. 4 つの結合長が長くなるという事は, 2 重に縮退した e_g 軌道が低エネルギーの $d_{x^2-y^2}$ 軌道と高エネルギーの d_{z^2} 軌道に分裂した事を意味しており, e_g 軌道の電子が $d_{x^2-y^2}$ 軌道に入っている事を示唆している. 一方で, Wedig らによる単結晶における結果からは, 高温で 1.9795 Å から低温で 4 つの短い結合長 1.9377 Å と 2 つの長い結合長 2.0266 Å に別れる. この場合, 長い結合長と短い結合長の差は短い結合に対して 3.3 % 程度と本研究よりは大きい, やはり小さい. また 2 つの結合長が長くなるという事は, d_{z^2} 軌道が安定化されている事を示唆している.

Ag_2NiO_2 に対し, $NaNiO_2$ で見られる変化は明瞭である. 高温で 1.98 Å の結合長が構造転移に伴って, 2 つの長い結合長 2.14 Å と 4 つの短い結合長 1.91 Å に分裂する. この時の長い結合長と短い結合長の差は短い結合に対して, 12 % と非常に大きい. よって, $NaNiO_2$ では d_{z^2} 軌道が大きく安定化されている.

d_{z^2} 軌道が安定化する場合は $NaNiO_2$ で観測されたように, 八面体の 6 つの Ni-O 結合のうちで 2 つの結合長が大きく伸びる事が分かる. d_{z^2} 軌道が安定化された時の変化に対して本研究で得られた 0.3 % 程度の変化は非常に小さい. d_{z^2} 軌道に電子が入ると 2 つの方向に電子密度が高くなるため, 酸素の位置の変化は大きい, $d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が入った場合は 4 つの方向に電子密度が分散するため, 酸素位置の変化は d_{z^2} 軌道が安定化された場合に対して小さくなると思われる. Ag_2NiO_2 で T_s 以下で, Ni-O 結合長の変化が小さいという事は, 構造相転移に伴って $d_{x^2-y^2}$ 軌道が安定化している事を示唆している.

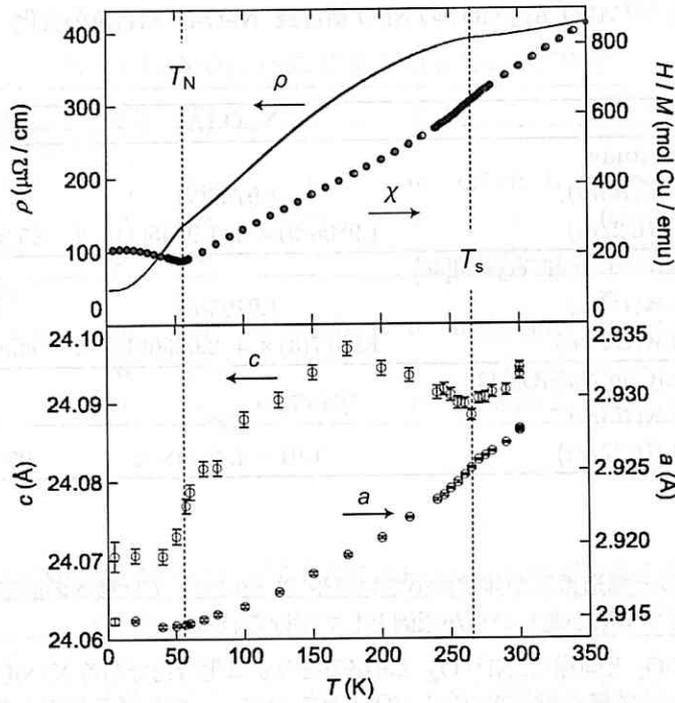


図 3.13 Ag_2NiO_2 の電気抵抗率, 帯磁率, 格子定数の温度依存性.

3.1.7 考察

これまでに得られた伝導, 磁性, 構造の結果から Ag_2NiO_2 では電荷, スピン, 軌道の自由度が密接に関係している事が明らかとなってきた. 以下では詳細にこれまで得られた結果について考察したい. 初めに, $T_s = 260$ K で現れる軌道秩序について考察し, 次に磁性及び電気伝導について議論する.

軌道の自由度と磁気相互作用

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相互作用について述べたい. 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 $NaNiO_2$ と比較しながら検討する. $NaNiO_2$ は Ag_2NiO_2 と同様に構造中に 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と共に述べる. $NaNiO_2$ の構造は高温 ($480 \text{ K} < T$) 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 2 重に縮退している. 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 [43, 44, 45]. この Jahn-Teller 効果により 2 重に縮退した e_g 軌道のうち $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のみが選択され, ある一つの方向を向いた強軌道秩序化を示す. また同時に構造は歪み, その結果 $R\bar{3}m$ から $C2/m$ に

対称性が低下する [43].

$NaNiO_2$ の軌道秩序と磁性の関係について述べる. $NaNiO_2$ では NiO_2 面内での Ni-O-Ni 結合角が 95.6° である. 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 [47]. ここで Kanamori-Goodenough 則からどのような磁気相互作用が期待されるかを図 3.14 を参照しながら説明する. この図では 90° でつながった Ni-O-Ni 間における電子の移動 (図中破線の矢印) も含めて示してある. (a) では Ni の軌道として $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が一方方向に秩序化した状況を表わしている. この場合, Ni1 の, $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $O2p_z$ 軌道には重なりがあるので, $O2p_z$ 軌道から空の $d_{3z^2-r^2}$ 軌道へ電子が飛び移る事が出来る. Ni1 のスピンを上向きとすれば $O2p_z$ 軌道から飛び移る電子のスピンは Pauli の排他律の要請から下向きとなる. 酸素内では Hund 則からスピンは上向きに揃っているため $O2p_y$ 軌道から Ni2 に飛び移るスピンは下向きになる. Ni2 に酸素から下向きのスピンの電子が飛び移るといふ事は Ni2 のスピンは上向きでなければならない. つまり, Ni1 と Ni2 の間には, 実効的に強磁性相互作用が働いている事になる. 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を示した. $O2p_y$ 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事が出来る. しかし, $O2p_z$ 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出来ない. Ni1 から Ni2 までの経路で軌道が 1 回直交した場合は, Ni1, 2 のスピン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, $O2p_z \perp O2p_y$ 及び $d_{x^2-y^2}(Ni1) \perp O2p_z$ と軌道が 2 回直交しているため Ni スピン間には反強磁性相互作用が働く. 他の例として (c) には, $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道間の相互作用, (d) には $d_{z^2-y^2}$ 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道間に働く相互作用を示した.

$NaNiO_2$ においては $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が一方方向に強軌道秩序をする事が構造解析の結果明らかとなっており, 中性子回折実験の結果, NiO_2 面内に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 [44]. つまり NiO_2 層内での相互作用は図 3.14(a) に示したように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. 以上から, $NaNiO_2$ では $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が強軌道秩序化する事と, NiO_2 面内では強磁性的な超交換相互作用が現れるという事の関係性が理解出来る. この時, $NaNiO_2$ には主に NiO_2 面内の超交換相互作用を反映した Weiss 温度 $\theta_w = 36$ K の強磁性的相互作用が働き $T_N = 20$ K で NiO_2 面内が強磁性で面間が反強磁性の長距離秩序を形成する. 平均場近似を考えると, この Neel 温度から Ni スピン間には $J = 13$ K の強磁性相互作用が働いている事が分かった.

次に Ag_2NiO_2 について議論する. まず, 帯磁率測定から得られた磁性の結果をまとめておく. T_s 以上では $\theta_w = 10$ K であった磁気相互作用が T_s 以下では $\theta_w = -33$ K となり反強磁性的な相互作用に変化している. また系は $T_N = 54$ K において反強磁性秩序を示す. この反強磁性秩序では NiO_2 面内でスピンは反強磁性配列をしている事が μ SR 実験から示されている [48]. 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内強磁性, 面間反強磁性の長距離秩序とは異なり, NiO_2 面内で反強磁性配列を形成する長距離秩序という点で大変興味深い.

以下では 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 3.13 には電気抵抗率と逆帯磁率, 格子定数の温度依存性の結果を纏めて示した. 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. それは帯磁率測定の結果得られた g 因子が $T_s = 260$ K 以上では $g = 2.04$ とほぼ 2 に近いとい

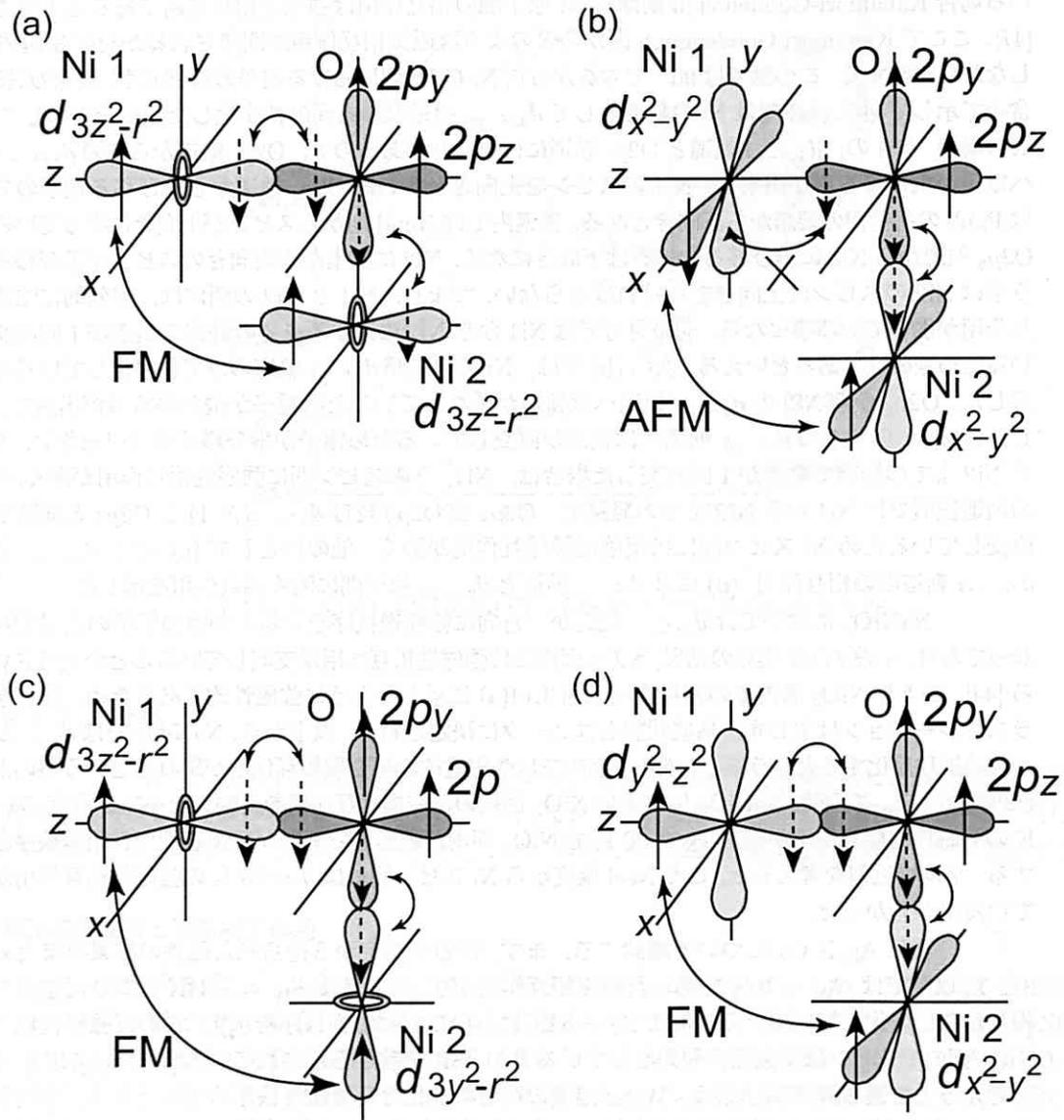


図 3.14 軌道の組み合わせと Kanamori-Goodenough 則から期待される磁気相互作用. 破線の矢印は移動する電子の有するスピンを表わす. FM は強磁性, AFM は反強磁性相互作用が 90° で酸素を介した Ni スピン間に働く事を意味する.

うことからも示されている。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 Ni^{3+} イオンの局所的配位環境が異方性を持って歪んだ事を示している。また格子定数、比熱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と考えられる。

次に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 面内の磁気相互作用について考えたい。図 3.15 は 2 つの Ni^{3+} イオンにおける、可能な軌道の組み合わせと、Kanamori-Goodenough 則に基づき予想される磁気相互作用である [47]。図 3.15 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。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上部の表にまとめた。表中の s は strong で相互作用が強い事、 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。また、 F は強磁性、 AF は反強磁性を示す。実際に例を見ながら相互作用について説明したい。図 3.15(a) には $Ni1$ イオンが d_{3z^2} 軌道 (ϕ_1)、 $Ni2$ イオンが d_{3y^2} 軌道 (ϕ_2) をとって酸素を介して繋がった状況を示している。この時 $Ni1-Ni2$ 間には図中に点線と実線で示したように 2 つの相互作用の経路が存在している。実線で示した経路では酸素を介して約 90° で軌道が大きく重なっているため図 3.14(c) で説明したのと同じ状況となっており、 Ni イオン間には強い強磁性的な相互作用が働く。ここで強いと言ったのは軌道の重なりが大きいという理由に基づいている。一方で、破線で示した経路においても、軌道は酸素を介して約 90° で重なっているが、実線で示した経路に比べて重なり方が小さい。従って、強磁性相互作用は働くが、その大きさは小さい事が推測されるため、 vwF とした。以下同様の考えに基づいて、相互作用を推測した。

Ag_2NiO_2 における軌道秩序と磁気相互作用の変化

注目すべきは図 3.15 上部の表に纏めた全 36 通りのうちでほとんど全ての軌道の組み合わせにおいて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。 $NaNiO_2$ 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 3.15 から分かる最も重要な事は $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序化 (Ferro Orbital Order) した場合には NiO_2 面内に反強磁性的な相互作用が出現するという事である。図 3.16 には $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化した場合に予想される NiO_2 層内のスピン間相互作用を示した。この結果、強磁性的に並んだスピン鎖間に反強磁性的な相互作用が存在しているという事が出来る。

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 温度の変化を再び検討したい。まず Weiss 温度の変化について述べる。2 つの Ni イオンを考える。高温 ($> T_s$) では等方的な軌道状態が実現しているため全ての可能な組み合わせの平均として、2 つの Ni^{3+} イオン間の磁気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 3.15 から NiO_2 面内において反強磁性相互作用が支配的になるとすれば、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する事が出来る。

$NaNiO_2$ との比較

$NaNiO_2$ との比較を通して、 Ag_2NiO_2 の軌道秩序と磁気相互作用について考察する。図 3.17 に示したように $NaNiO_2$ が $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化し、 NiO_2 面内が強磁性相互作用であるのに対し、

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

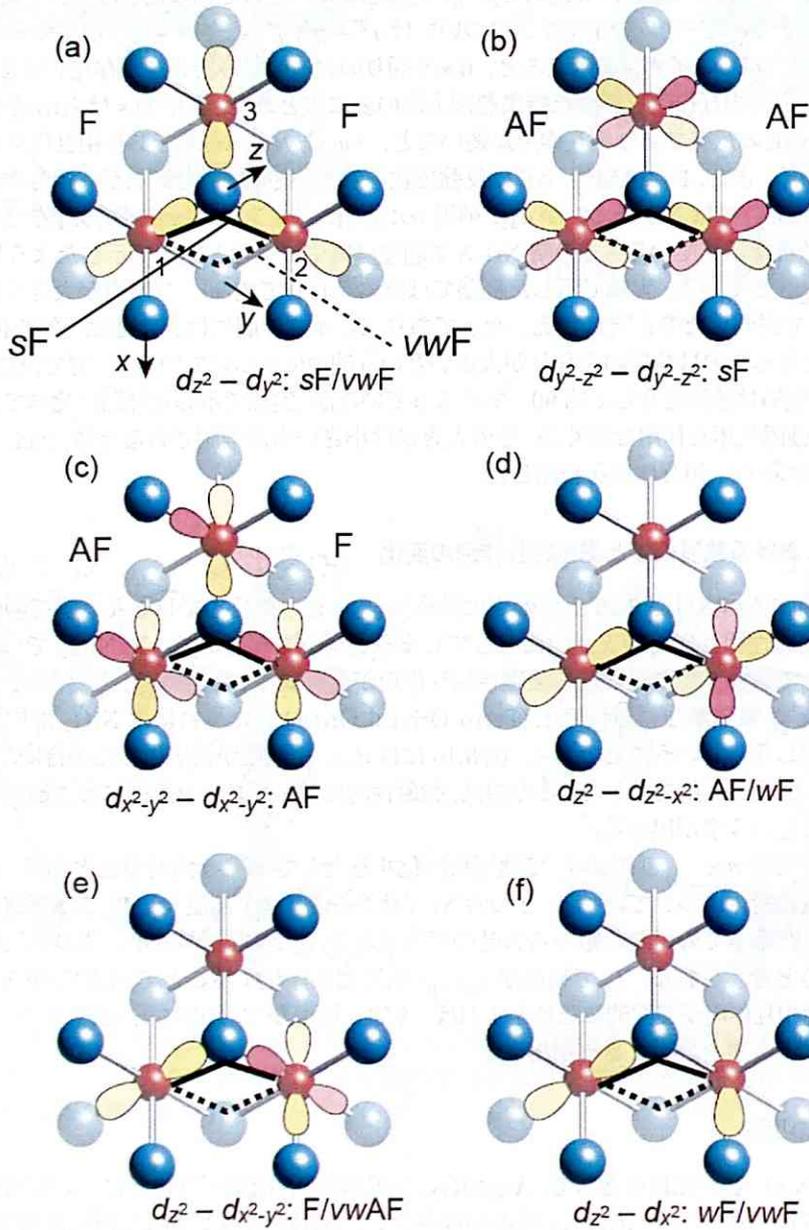


図 3.15 軌道の組み合わせと Kanamori-Goodenough 則から決められる相互作用.

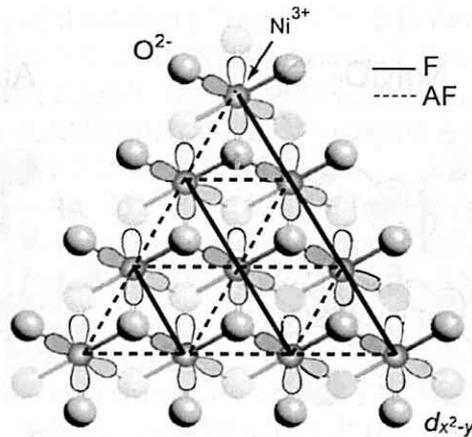


図 3.16 Ag_2NiO_2 の軌道秩序のパターンと磁気相互作用. 実線が強磁性相互作用, 点線が反強磁性相互作用を表わす.

Ag_2NiO_2 は $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化し, NiO_2 面内で反強磁性相互作用が支配的になるという事が出来る. どちらも強軌道秩序を示すが NiO_2 面内の磁性が異なる点が大きな差である. ここで何故, $NaNiO_2$ では $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が秩序化し, Ag_2NiO_2 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気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. $NaNiO_2$ では構造相転移に伴い Ni-O 結合長は 12 %程度長くなる. 一方, 本研究からは Ag_2NiO_2 における構造相転移に伴う Ni-O 結合長の変化は 0.3 %程度と非常に小さい. これは, d_{z^2} 軌道が強軌道秩序を示すと, NiO_6 八面体が大きく歪むのに対し, $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序を示した場合は電子密度が分散されるため八面体の歪みが大きくならない事に由来している. $NaNiO_2$ と Ag_2NiO_2 の構造上の違いは Na 層と Ag_2 層の違いである. この NiO_2 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.

構造の硬さの程度を表わす Debye 温度は Ag_2NiO_2 では $\Theta_D = 239$ K であるのに対し, $NaNiO_2$ ではその半分程度の $\Theta_D = 117$ K である [50, 51]. この事は Ag_2NiO_2 の方が $NaNiO_2$ より構造が硬い事を示している. このように Ag_2NiO_2 の方が構造が硬いという事は構造相転移に際して, 弾性エネルギーをより小さくするような歪み方をすることが期待される. このような理由によって Ag_2NiO_2 ではより歪みの小さい $d_{x^2-y^2}$ 軌道が選択されたのだと考えられる.

Ag_2NiO_2 の μ SR, 中性子散乱実験

本節では Ag_2NiO_2 の μ SR 実験及び中性子散乱実験の結果について述べる. 初めに μ SR について述べる. これは豊田中央研究所の Sugiyama らとの共同研究によるものであり, 実験は TRIUMF において行われた. 図 3.18 に零磁場 μ SR スペクトルの温度依存性の結果を示した [48]. 60 K ではスペクトルは振動を示さないが, $T_N = 54$ K 以下でスペクトルに明瞭な振動を観測する事が出来, 長距離秩序が発生している事を示している. また, 得られたスペクトルをフーリエ変換する事により, スペ

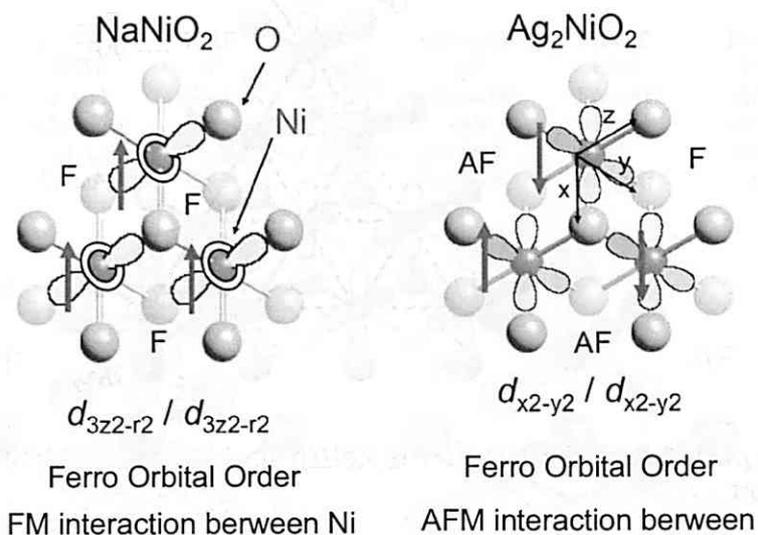


図 3.17 $NaNiO_2$ と Ag_2NiO_2 の軌道秩序のパターンと磁気相互作用.

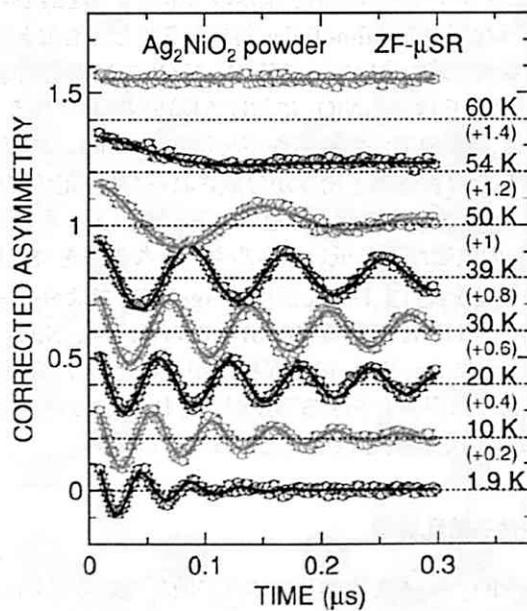


図 3.18 Ag_2NiO_2 の μ SR スペクトルの温度依存性 [48].

クトルが2つの周波数で良く記述出来る事が明らかとなった。2 Kでの周波数は $\nu_1 \sim 22.5$ MHz 及び $\nu_2 \sim 25$ MHz であり、そこから2 Kでの内部磁場は1600 Oeと1920 Oeである事が明らかとなった。また、 $NaNiO_2$ では NiO_2 面内で強磁性、面間で反強磁性に配列する長距離秩序であるのに対して、 Ag_2NiO_2 では NiO_2 面内に強い反強磁性相互作用が働いている事が明らかとなった。この事は、これまで軌道秩序のモデルに従って述べてきた事と対応する。

次に中性子散乱の結果について述べる。これは豊田中央研究所の Sugiyama らとの共同研究によるものであり、実験はPSI(Paul Scherrer Institute)において行われた。図3.19(a)には中性子回折パターンの温度変化を示した[49]。1.5 Kでは $(1/3, 1/3, 0)$ の位置に磁気 Bragg ピークが観測された。またこのピークは T_N 以上の80 Kでは消失した。磁気 Bragg ピークが一本しか現れなかったため、磁気構造を決定する事は出来ないが、 $(1/3, 1/3, 0)$ という指数から NiO_2 面内に3倍周期が存在している事が明らかとなった。図3.19(b)には Sugiyama らによる μ SRの結果得られた、内部磁場の大きさに比例する周波数 ν_1, ν_2 の温度依存性と中性子回折の結果得られた $(1/3, 1/3, 0)$ のピーク強度の温度依存性を重ねたものである。この結果、中性子と μ SRの結果は非常に良く対応している事が分かる。また、本実験から秩序化した時のモーメントの大きさ μ が $\mu = 0.39 \mu_B$ と見積もられた。この値は NiO_2 面内が完全に強磁性的な配列を示す $NaNiO_2$ の秩序相でのモーメント $\mu = 0.97 \mu_B$ よりかなり小さい値となっている。この事は Ag_2NiO_2 では NiO_2 層内の磁気構造が複雑な反強磁性構造となっている事を示唆している。

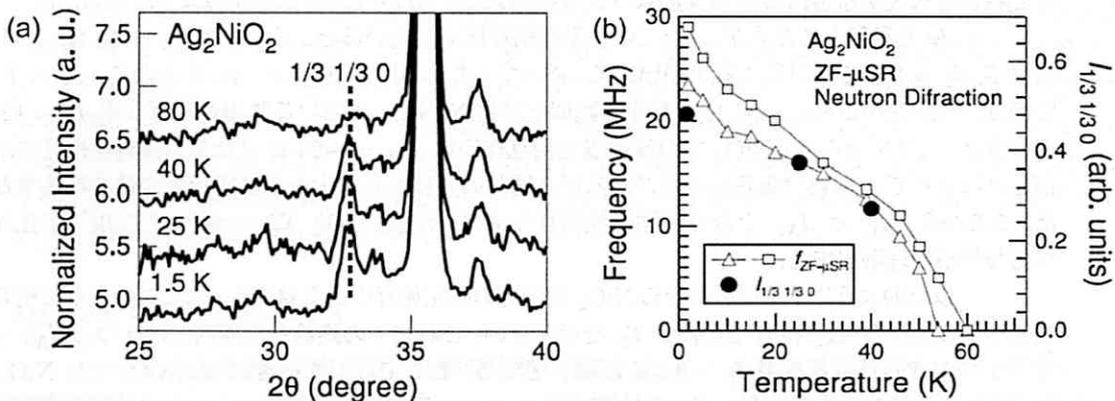


図 3.19 Ag_2NiO_2 の中性子回折パターンの温度依存性 (a) 及び $(1/3, 1/3, 0)$ 磁気 Bragg ピーク強度の温度依存性 [49].

Ag_2NiO_2 の磁気秩序について

これまで Ag_2NiO_2 で現れる反強磁性相互作用が $d_{x^2-y^2}$ 軌道の強軌道秩序によってもたらされたものである事を述べてきた。軌道秩序の結果、 NiO_2 面内には $T_s = 260$ K 以下で $\theta_W = -33$ K の反強磁性相互作用が働く。理論的には $S = 1/2$ 三角格子反強磁性体の基底状態は 120° 構造である。それに対して Ag_2NiO_2 の基底状態は $T_N = 54$ K の反強磁性秩序である事が明らかとなった。通常の層状磁性体では、磁性層内の相互作用が支配的であり、層間の相互作用は層内に対してあまり大きくない。

従って、Weiss 温度は主に磁性層内の支配的な相互作用を反映していると考えられ、長距離秩序は層内の短距離磁気秩序が最初に完成し、それよりも低温で僅かな 3 次元性を反映して完成する。 Ag_2NiO_2 の Neel 温度は $\Theta_W = -33$ K よりも高い温度であり、このような高い T_N を示すには次の 2 つの理由を考える事が出来る。一つは NiO_2 面内でのフラストレーションの解消であり、もう一つは面間の働く強い RKKY 相互作用の存在である。以下でそれぞれについて詳細に述べる。

フラストレーションの解消と平均場近似による NiO_2 面内の磁気相互作用の検討

初めにフラストレーションの解消について述べる。 Ag_2NiO_2 は T_s 以下で NiO_2 面内に反強磁性相互作用が現れる。単純にはこの相互作用によって強いフラストレーションが現れると期待される。しかしながら、図 3.16 に示したように NiO_2 面内では反強磁性と強磁性相互作用が共存しており、面内でのフラストレーションは解消されている事が分かる。従って、基底状態は一意に決定する事が出来るのだと考えられる。ここでは平均場近似を用いる事により NiO_2 面内での磁気相互作用の大きさを見積もる。三角格子における平均場近似から相互作用 J はハミルトニアン $H = -2JS \cdot S$ ($J < 0:AF$) に対して式 3.3 で与えられる。ここで z は配位数であり、三角格子では $z = 6$ となる。相互作用の見積もりは主に T_s 以下で軌道秩序を生じている状態について行う。これまでの軌道秩序と磁気相互作用に関する議論から NiO_2 面内の強磁性相互作用 J_F と反強磁性相互作用 J_{AF} の数の比は 1:2 となっているので式 3.3 において $J = (J_F + 2J_{AF})/3$ と置く事が出来る。 T_s 以下では $\Theta_W = -33$ K である。式 3.3 にこれらを代入する事により、3.4 のように変換出来る。整理すると、式 3.5 のようになる。

J_F を見積もるため T_s 以上の強磁性相互作用を用いると、式 3.3 で $\Theta_W = 10$ K, $J = J_F$ を用いて、 $J_F = 33$ K と見積もる事が出来る。従って、式 3.4 より、 $J_{AF} = -18$ K となる。また、 T_s 以下の J_F を近似的に $\Theta_W = 36$ K を有する類似化合物 $NaNiO_2$ における強磁性相互作用 $J_F = 12$ K を用いると、式 3.5 から Ag_2NiO_2 での反強磁性相互作用は $J_{AF} = -23$ K となる。強磁性相互作用の見積もりによって J_{AF} には幾らかの差があるが 2 通りの見積もりで大まかに同程度の値を得る事が出来た。ここから、 $|J_F| < |J_{AF}|$ となり反強磁性相互作用の方が強いいため、Weiss 温度が T_s 以下で正から負へ変わる事が理解出来る。

以上のように平均場近似から NiO_2 面内での磁気相互作用を見積もった。このように得られた相互作用の値から Ag_2NiO_2 での高い T_N を考えたい。これまでの議論から面内には 2 つの $J_{AF} = -18$ K と 1 つの強磁性相互作用 $J_F = 12$ K が働いている。ここで注目すべきは Ag_2NiO_2 では NiO_2 面内にフラストレーションが存在していない事であり、2 つの反強磁性相互作用と 1 つの強磁性相互作用が共に秩序化を促すように働く。つまり全ての相互作用の絶対値を足し合わせた程度の温度で反強磁性秩序が生じると考えられる。従って、反強磁性秩序温度は式 3.6 のように表わす事が出来、そこに各相互作用の値を代入すると、 $T_N = 57$ K となり、実験から得られた $T_N = 54$ K と良く一致しているという事が出来る。

$$\Theta_W = 2zJ \frac{S(S+1)}{3k_B} \quad (3.3)$$

$$-33 = 2 \cdot 6 \cdot \frac{J_F + 2J_{AF}}{3} \cdot \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{3k_B} \quad (3.4)$$

$$-33 = (J_F + 2J_{AF})/k_B \quad (3.5)$$

$$T_N = \sum_i |J_i| \quad (3.6)$$

RKKY 相互作用について

Ag_2NiO_2 の Neel 温度が高い事に関して、2つ目に上げる事の出来る理由は NiO_2 層間の相互作用が無視出来ない事である。 Ag_2NiO_2 は NiO_2 層間には非磁性の Ag_2 層が存在しており、超交換相互作用が働かないと考えられる。そこで、層間に働く相互作用として考えられるのは $Ag5s$ バンドの伝導電子を介した RKKY 相互作用である。

結晶構造等が異なるため単純な比較は出来ないが、同じく RKKY 相互作用を有する物質として、磁性原子に Mn を含んだホイスラー型合金 Pd_2MnSn の例を見てみたい [52]。 Pd_2MnSn では磁性 Mn 原子間距離が 4 \AA 以上はなれており、Mn 間の相互作用は s 電子を介した RKKY 相互作用である。RKKY 相互作用は磁性原子間距離 r に対して r^{-3} で減衰する長距離相互作用であり、また距離に応じてその符号を変える。 Pd_2MnSn では $r = 4 \text{ \AA}$ で $J_{RKKY} \sim 1.1 \text{ meV} \sim 11 \text{ K}$ の反強磁性、 $r = 8 \text{ \AA}$ で $J_{RKKY} \sim 0.15 \text{ meV} \sim 1.5 \text{ K}$ の強磁性相互作用が働く事が中性子散乱実験によるスピン波分散から見積もられた [52, 53]。

Ag_2NiO_2 では磁性を担う NiO_2 間距離が $\sim 8 \text{ \AA}$ と非常に長いため Pd_2MnSn との類推から J_{RKKY} は数 K 程度とあまり大きくない事が期待される。この様な有限の RKKY 相互作用の存在に関しては、本研究における電気伝導と帯磁率測定の結果からも、強い伝導電子と磁性の結合を示唆する結果が得られている。

図 3.13 の上図には電気抵抗率と帯磁率の温度依存性の結果を示した。 $T_s = 260 \text{ K}$ においては軌道秩序による磁気相互作用の変化、また構造歪みに伴うバンド構造の変化によって電気抵抗の減少が観測される。注目すべきは T_N での両者の変化である。反強磁性秩序に伴って電気抵抗率が急激に減少している事が分かる。この事はスピンの秩序化する事により、伝導電子が受ける磁気散乱が減少した事を明確に示している。この事は、 Ag_2NiO_2 において伝導電子と磁性が強く結合している事を示していると考えられる。 Ag_2NiO_2 でどの程度の RKKY 相互作用が働いているかは現段階で粉末試料しか得られていないため実験的には見積もる事が出来ていない。より詳細な研究のためには単結晶を用いた中性子散乱実験が行われる必要がある。

Ag_2NiO_2 の電子状態について

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する。 Ag_2NiO_2 の電気伝導は広い $Ag, 5s$ バンドが担っているとい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小さいはずであり、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 3.20 は Jansen らによって計算された状態密度である [40]。図の左半分が $Ag, 5s$ バンドによる金属的伝導を示す Ag_2F の状態密度であり、右半分が Ag_2NiO_2 の状態密度である。それぞれに対して上側のバンド図には $Ag, 5s/5p$ 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分けて示してある。従って、上下の図で色が全く塗られていない白い部分が 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。また、挿入図には Ag_2NiO_2 の E_F 付近を拡大して示した。

まず Ag_2F に注目すると、フェルミ準位は広い $Ag, 5s$ バンド内にある事が分かる。従って、キャリアの有効質量も小さく、実際 $\gamma = 0.62 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ である [42]。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、 Ag の $5s$ バンドは、ほぼ同じくらいの状態密度を与えてい

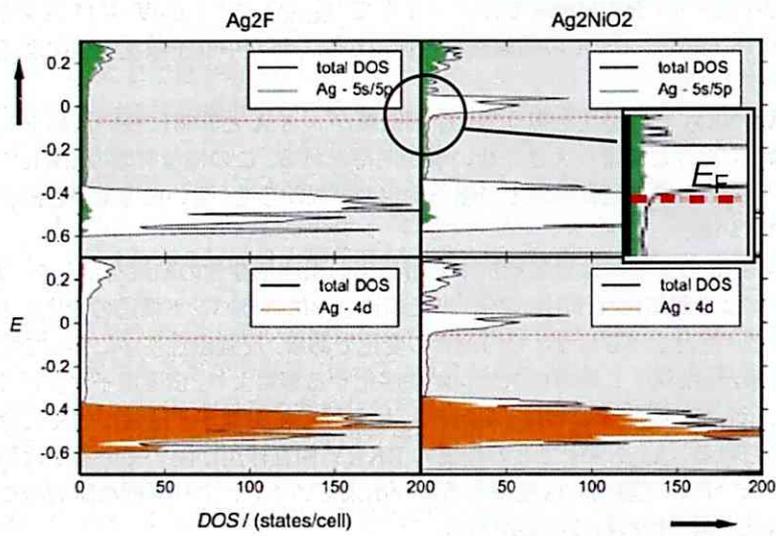


図 3.20 Ag_2NiO_2 において計算された電子状態 [40]. Ag_2F (左) と Ag_2NiO_2 (右) のバンド計算 [40] の結果を示した. $E = 0$ がフェルミ準位を表す. 図中の緑色の部分が $Ag5s/5p$ バンド, オレンジ色の部分が $Ag4d$ バンドを示している. 白い部分が Ni の $3d$ バンドを示している. Ag_2NiO_2 では Ni の上部ハバードバンドがフェルミ準位とわずかに交わっている. 挿入図には Ag_2NiO_2 の E_F 付近を拡大して示した.

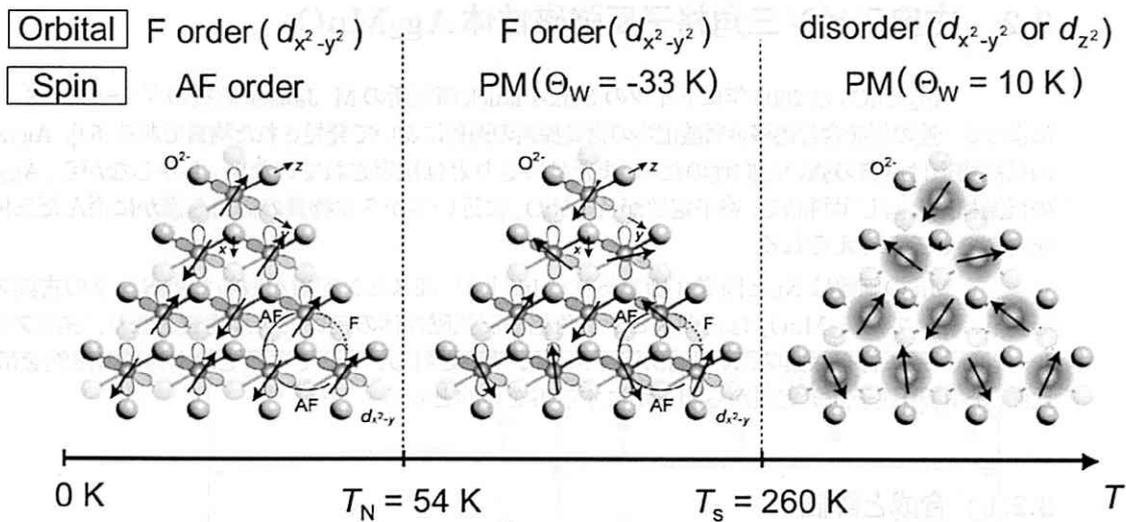


図 3.21 Ag_2NiO_2 の磁性と軌道に対して考えられる状態.

るがフェルミ準位が 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。つまり、本物質中で伝導を担っているキャリアには状態密度の大きな Ni の d 軌道が影響を与えている事が期待される。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事を理解する事が出来る。従って Ag からの伝導電子と Ni の局在スピンは互いに相関を及ぼし合いながら伝導に寄与している事が推測される。

ただし、この計算からは Ag_2NiO_2 の E_F での状態密度の増大は Ag_2F の 2 倍程度であるが、実際には比熱測定から電子に有効質量は Ag_2F に比べて 2 倍以上に大きくなっているため、実際の状態密度の構造はここに示したものに比べて、より複雑なものになっていると考えられる。

3.1.8 Ag_2NiO_2 のまとめ

Ag_2NiO_2 の結果を纏める。本研究では $S = 1/2$ 三角格子反強磁性体のモデル物質として期待された Ag_2NiO_2 の物性を電気抵抗率、帯磁率、比熱、格子定数の温度依存性から明らかにした。本研究において Ag_2NiO_2 において $T_S = 260\text{ K}$ で Ni^{3+} の軌道の自由度に由来した構造相転移を発見した。また、この構造相転移において $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序を示す事を提案し、その軌道秩序モデルに従って Ag_2NiO_2 で現れる磁性を議論した。帯磁率測定の結果から Ag_2NiO_2 は $T_N = 54\text{ K}$ で反強磁性秩序を示す事が明らかとなった。以上の結果を図 3.21 に纏めた。最後に Weiss 温度 $\Theta_W = -33\text{ K}$ に対して、このような高い Neel 温度を示すことについて軌道秩序によるフラストレーションの解消及び強い伝導電子と局在スピン間の結合による RKKY 相互作用が働く事を明らかにした。本研究から Ag_2NiO_2 はフラストレーションという観点は適用出来ないが、軌道、磁性、伝導が強く結合した現象を示す物質として非常に興味深いものである。

3.2 古典スピン三角格子反強磁性体 Ag_2MnO_2

Ag_2MnO_2 は 2004 年にドイツの Max-Planck 研究所の M. Jansen 教授のグループの S. Ahlert によって一連の銀を含む遷移金属酸化物の物質探索の過程において発見された物質である [54]. Ag_2MnO_2 の結晶構造は試料の強い配向性のため、まだはっきりとは決定されていない。しかしながら、 Ag_2NiO_2 の低温構造と同じ単斜晶で、格子定数が Ag_2NiO_2 に近いことから本物質の構造も僅かに歪んだ三角格子を含んでいると考えられる。

Mn の価数は Ni と同様 3 価であり、Mn は d^4 、高スピン配置を取るため $S = 2$ の古典スピンを担う。従って、 Ag_2MnO_2 は古典スピン三角格子反強磁性体の良いモデル物質となり、古典フラストレーション系に特有な興味深い現象が現れる事が期待される。そこで本章では本物質の磁性を帯磁率、比熱、 μ SR、中性子回折実験から明らかにする事を目的とする。

3.2.1 合成と評価

Ag_2MnO_2 は固相反応法によって合成した。原料に Ag メタルと MnO_2 を用い以下の反応式 (3.7) に従って合成を行った。反応は管状炉を用い、 O_2 ガスをフローさせながら 24 時間加熱した。図 3.22 にいくつかの温度条件下で反応を行った試料の XRD パターンを示す。試料は 550 °C 程度から単相で合成する事が可能であるが、温度が低いと結晶性が悪い。温度を上げると 765 °C 程度まで単相で試料を合成する事が出来るが、800 °C 以上の温度になると Ag メタルと Mn 酸化物のアモルファスに分解してしまう。また、本合成においては用いる Ag の原料の粒径により反応が成功するかどうかが大きく左右される。粒径がマイクロサイズの Ag 粉末を用いても反応性が悪く得られた試料には Ag のメタルが残ってしまう。そこで本研究では Ag ナノサイズアクチベート粉末を用いる事により反応性を高める事によって試料を単相で合成する事が出来た。



得られた試料は非常に強く (001) の選択配向をしている。750 °C 以上で合成した試料の XRD パターンではほとんど (001) に由来するピークしか観測出来なかった。図 3.22 において 700 °C 以下の試料で見られる、 $2\theta = 35 \sim 40^\circ$ 付近のブロードなピークが主に回折指数 hkl の h,k を含んだピーク群である。しかし、低温で合成した試料であるため粒径が小さい事や、試料結晶性の悪さに起因してピークがブロードに重なってしまう。 Ag_2MnO_2 ではこのような強い c 軸配向のため詳細な構造解析を行う事が困難な状況になっている。

配向を抑え結晶系を決定するため、試料をキャピラリに充填し回転させながら XRD 測定を行った。これにより h,k を含んだ指数の回折ピークを観測する事が出来た。図 3.23 に XRD 測定の結果を示す。測定には Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.710 \text{ \AA}$) を用い、 $3 < 2\theta < 30^\circ$ の領域を示してある。この測定の結果、平板の無反射板を用いた X 線回折測定では観測されなかった回折ピークが観測された。得られた回折パターンを元に構造精密化ソフト Rietan-2000[41] を用いたシミュレーションの結果と比較する事により指数を決定した。回折パターンは単斜晶で $a = 5.178 \text{ \AA}$, $b = 2.875 \text{ \AA}$, $c = 8.815 \text{ \AA}$, $\beta = 102.3^\circ$ を仮定することによりほとんど全てのピークに指数を振る事が出来た。

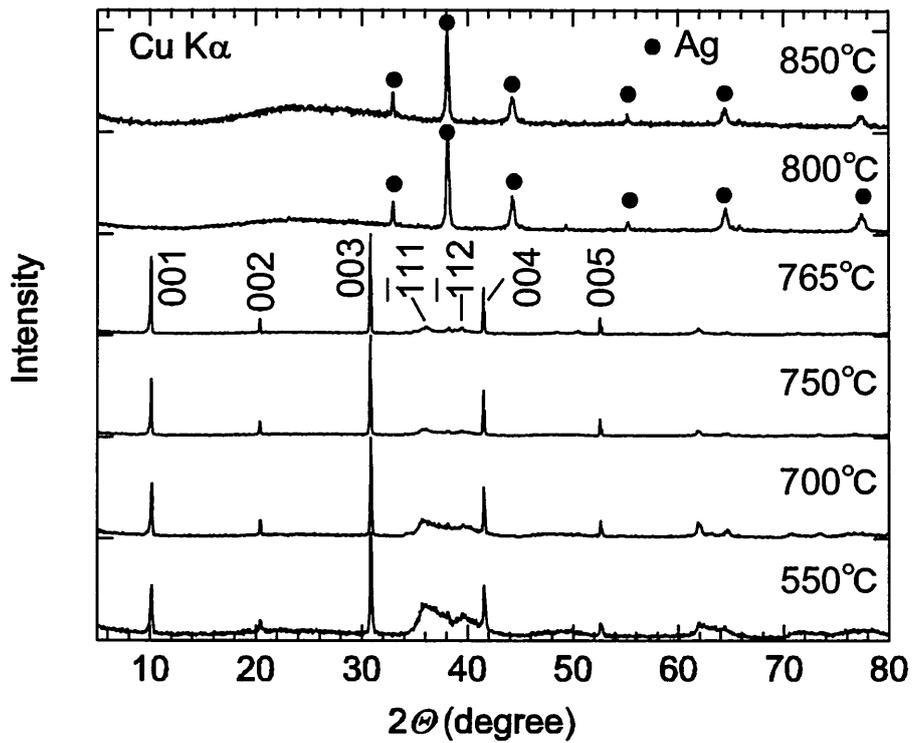


図 3.22 合成温度を変化させた時の Ag_2MnO_2 の XRD パターンの変化.

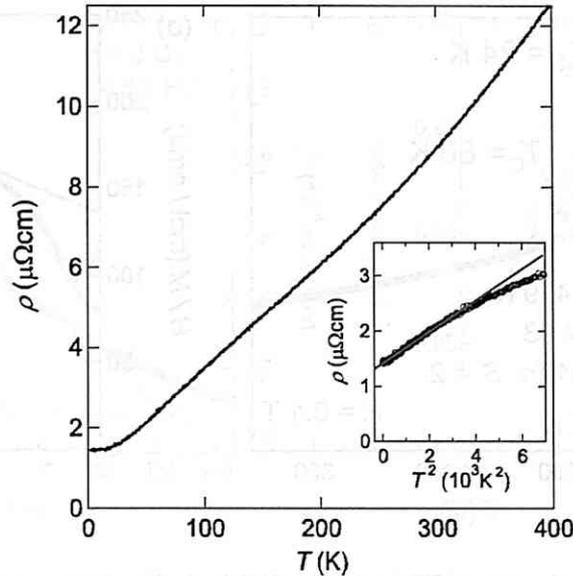


図 3.24 Ag_2MnO_2 の電気抵抗率の温度依存性. 挿入図は電気抵抗率を温度の 2 乗に対してプロットした結果.

は d^4 高スピン配置であり, $3d$ 電子は良く局在していると考えられる.

フィッティングから得られた Weiss 温度 $\theta_W = -430$ K は Mn スピン間に強い反強磁性相互作用が働いている事を意味している. これは, Ag_2NiO_2 で観測されている相互作用の大きさと比べて大きい, これは Ni では $S = 1/2$ であるのに対して Mn では $S = 2$ となっているからである. 平均場近似からは MnO_2 面内の相互作用として $J = -18$ K と見積もる事が出来る. この値は Ag_2NiO_2 における NiO_2 面内での平均的な相互作用 $J_{av} = -11$ K より僅かに大きい値である.

温度を下げていくと磁化は 100 K 程度以下で Curie-Weiss 則から外れ増大する. 更に低温の $T_g = 24$ K において帯磁率は ZFC と FC に差が現れ, ヒステリシスを示す. これはスピングラス的な振る舞いである. より詳細に $T_g = 24$ K での帯磁率の異常を調べるため交流帯磁率 $\chi_{ac} = \chi' - i\chi''$ の温度依存性を測定した. 測定は振幅 $H = 3$ Oe, 振動数はそれぞれ 0.17, 1, 5.1, 170 Hz の交流磁場中で行った. 図 3.26(a) には $f = 5.1$ Hz での実部 χ' と虚部 χ'' の温度依存性の結果を示した. χ' は直流帯磁率の ZFC と同様に ~ 24 K でブロードなピークを示した. 一方, χ'' は 24 K 以下で急激に増大した. また, 図 3.26(b) には 4 つの周波数で測定した χ' の温度依存性を示した. $T_g = 24$ K より高温では周波数依存性は観測されないが, $T_g = 24$ K 以下では明確な周波数依存性を確認する事が出来た. これは典型的なスピングラスの振る舞いである. この事は, T_g 以下で単純な長距離秩序ではなく, 何らかのスピンの凍結が生じている事を示している.

一般に, 乱れのある磁性体はスピングラスを示す事が知られている [8]. それに対し, Ag_2MnO_2 は乱れが無いにも関わらずスピングラスを示すという点で通常のスピングラスとは異なると考えられる. 1999 年に J.S. Gardner らによって乱れの無いパイロクロア磁性体 $Y_2Mo_2O_7$ において $T_g = 22$ K のスピングラスが現れる事が報告された [56, 57, 58, 59]. $Y_2Mo_2O_7$ における直流及び交流帯磁率の

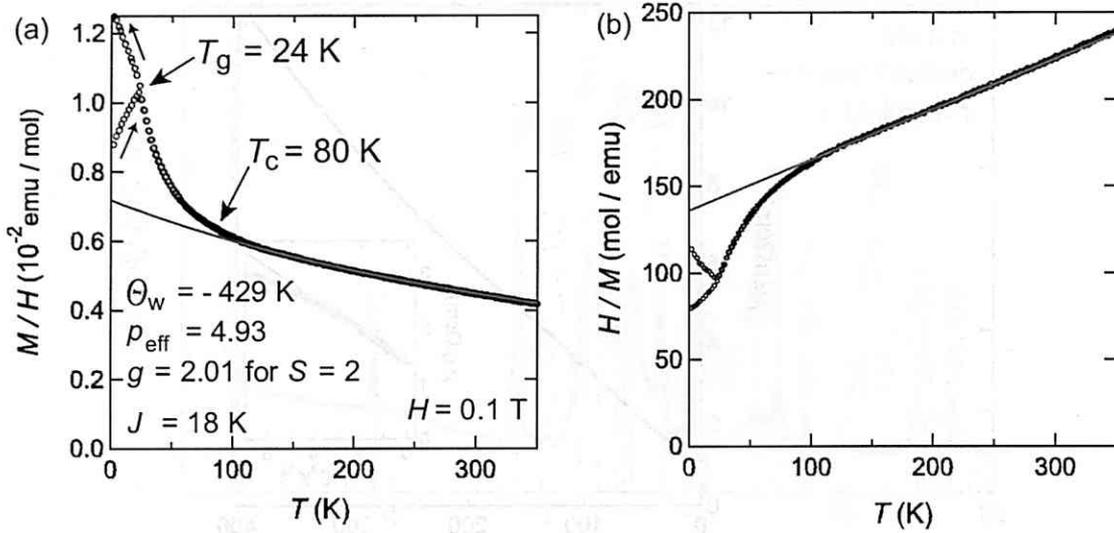


図 3.25 Ag_2MnO_2 の (a) 帯磁率の温度依存性と (b) 逆帯磁率. 実線は Curie-Weiss 則を表す.

温度, 磁場, 周波数依存性は Ag_2MnO_2 の振る舞いと非常に良く似ている. 従って, $Y_2M_2O_7$ と同様 Ag_2MnO_2 においてもフラストレーションに誘起されたスピン凍結が生じていると考えられる.

次に帯磁率の磁場依存性について述べる. 図 3.27(a) に 0.1, 1, 7 T で測定した帯磁率の温度依存性の結果を示した. 高温では全ての磁場下の帯磁率がほぼ完全に一致している. 一方, Curie-Weiss 則から外れる T_c 程度以下で磁場依存性を観測する事が出来, 磁場を高くする程帯磁率は小さい値をとる. 更に温度を下げると, ZFC と FC に差が現れる T_g が磁場と共に低温へシフトして行った. また, 低磁場ではシャープな ZFC のカスプが高磁場下ではブロードになった. 従って, 更に高磁場下では T_g は抑制される事が期待される.

図 3.27(b) には T_c 以下の 2, 50 K, T_c 以上の 100, 200 K で測定した 7 T までの磁化曲線の結果である. 100, 200 K では系は常磁性であり, 磁化過程は磁場に対して直線的である. 一方, $T_c = 80$ K 以下の 2, 50 K においては直線的な振る舞いではなく僅かに上に凸な弱い強磁性相関を有する. これは図 3.27(a) で $T_c = 80$ K 程度以下で見えていた磁場依存性と良く一致する振る舞いである. これらの結果から T_c 以下でスピン系は何らかの短距離秩序を形成し, 弱い強磁性相関はその短距離秩序に伴ったものであると考えられる. また, 交流帯磁率測定では直流帯磁率が Curie-Weiss 則から外れる $T_c = 80$ K 程度においては周波数依存性は観測されなかった.

3.2.4 Ag_2MnO_2 の比熱

図 3.28(a) に Ag_2MnO_2 の 2-350 K のまで比熱の温度依存性の結果を示す. 初見では比熱には何の異常も見られず, 相転移は無いように考えられる. 図 3.28(b) には帯磁率がカスプを示す $T = 24$ K 付近の拡大図を示した. この結果比熱には相転移を示唆する異常は観測されなかった. 従って, 帯磁率のカスプは反強磁性長距離秩序ではなくスピングラスであると考えて妥当である.

しかし注意深く比熱の温度依存性を見ると, 80 K に非常に小さいが異常が有る事が分かっ

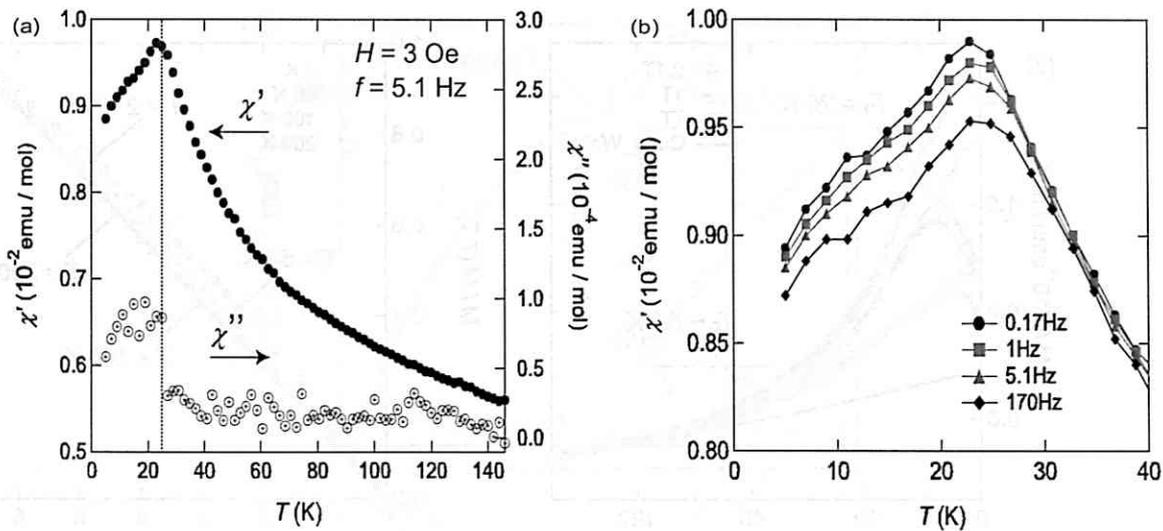


図 3.26 (a) $H = 3$ Oe, $f = 5.1$ Hz で測定した交流帯磁率の温度依存性. (b) 交流帯磁率の周波数依存性. 測定周波数は $f = 0.17, 1, 5.1, 170$ Hz.

た. 挿入図には 80 K 付近を拡大して示した. 矢印で示したように小さい異常が有り, この温度で何らかの相転移が生じていることが見出された. 相転移が生じる 80 K は, 帯磁率測定で観測されていた, Curie-Weiss 則から外れ弱い強磁性相関を有する温度とほぼ対応する. つまり帯磁率で現れていた振る舞いは何らかの相転移に関係したものであると考えられる. この相転移の起源に関しては後に議論する.

図 3.29(a) には Ag_2MnO_2 と Ag_2NiO_2 の比熱を並べて示した. 2.1.5 節でも述べたように, Ag_2NiO_2 では $T_S = 260$ K で軌道秩序に伴う構造相転移を, $T_N = 54$ K において反強磁性秩序を示すため比熱にはピークが観測される. Ag_2NiO_2 のこれらの相転移による比熱の増大を除けば, Mn と Ni の比熱は広い温度範囲で良く重なる. この事は両者の構造が類似している事から期待されるように, 格子比熱の寄与がほぼ等しくなっているからだと考えられる.

比熱に現れるピークに関する情報を明確にするため, 両者に共通するバックグラウンドの寄与を見積もる. Mn のデータから比熱に異常がある付近の温度 35-100 K を除き Debye 型比熱と Einstein 型比熱の存在を仮定して式 3.8 によりフィッティングを行った. ここで, C_{D1} , C_{D2} , C_{D3} はそれぞれ θ_{D1} , θ_{D2} , θ_{D3} の Debye 温度で特徴付けられる Debye 比熱を, C_E は θ_E の Einstein 温度で特徴付けられる Einstein 比熱を表す. また γT の項は伝導電子からの寄与を表す.

$$C_b = \gamma T + xC_{D1} + yC_{D2} + zC_{D3} + (5 - x - y - z)C_E \quad (3.8)$$

フィッティングの結果は図 3.29(a) に赤線で示した. またその時の各パラメータは $\gamma = 20.6$ mJ/molK², $\theta_{D1} = 172$ K, $\theta_{D2} = 460$ K, $\theta_{D3} = 1020$ K, $x = 1.69$, $y = 1.73$, $z = 1.49$ であった. 最も低い Debye 温度は $T = 0$ K からの比熱の立ち上がりにより一意的に決定する事が出来る. 第一近似では最も小さい Debye 温度はおそらく構造の中で最も柔らかいと期待される Ag_2 層からの寄与であると考えられる. Ag-Ag 間の結合は金属的であるからである. 従って, その他の Debye 温度はイオン結合性の MnO₂

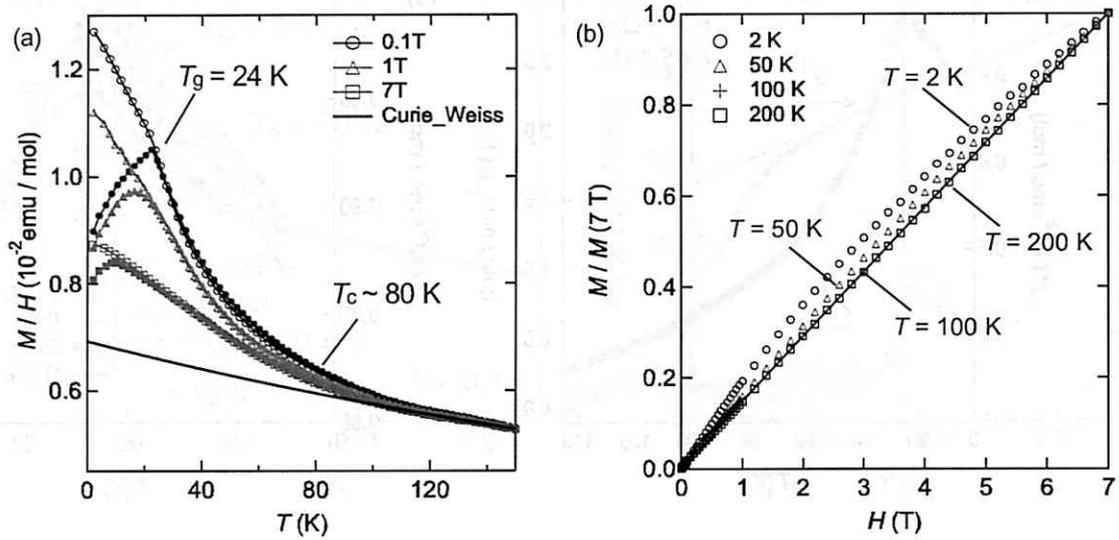


図 3.27 (a) 直流帯磁率の磁場依存性. 塗り潰しが ZFC, 白抜きが FC を現す. (b) 2, 50, 100, 200 K で測定した 7 T までの磁化過程.

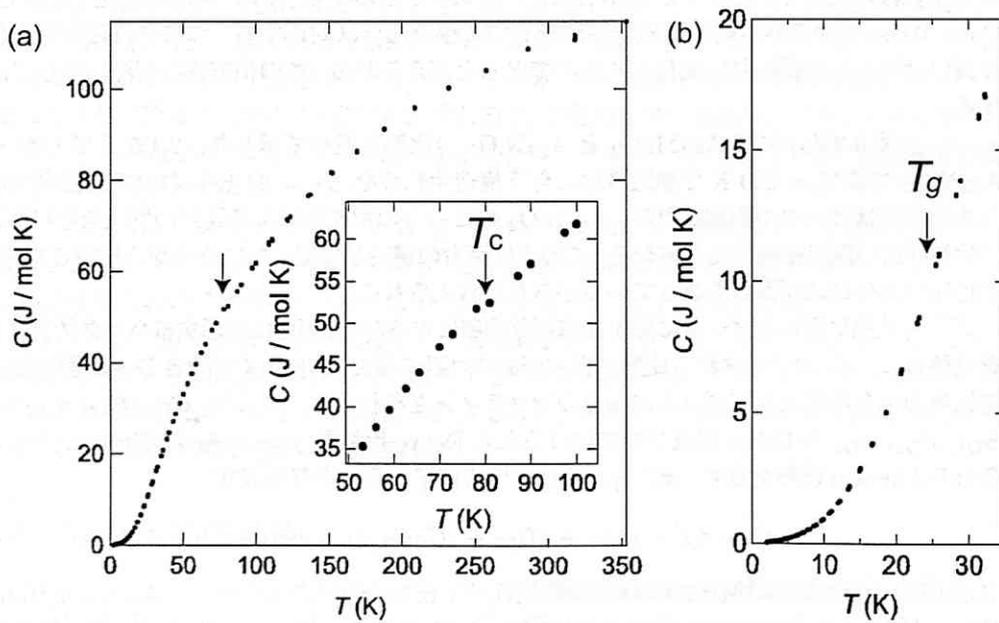


図 3.28 (a) 比熱の温度依存性. 挿入図は 80 K 付近の拡大図.(b) 24 K 付近の拡大図.

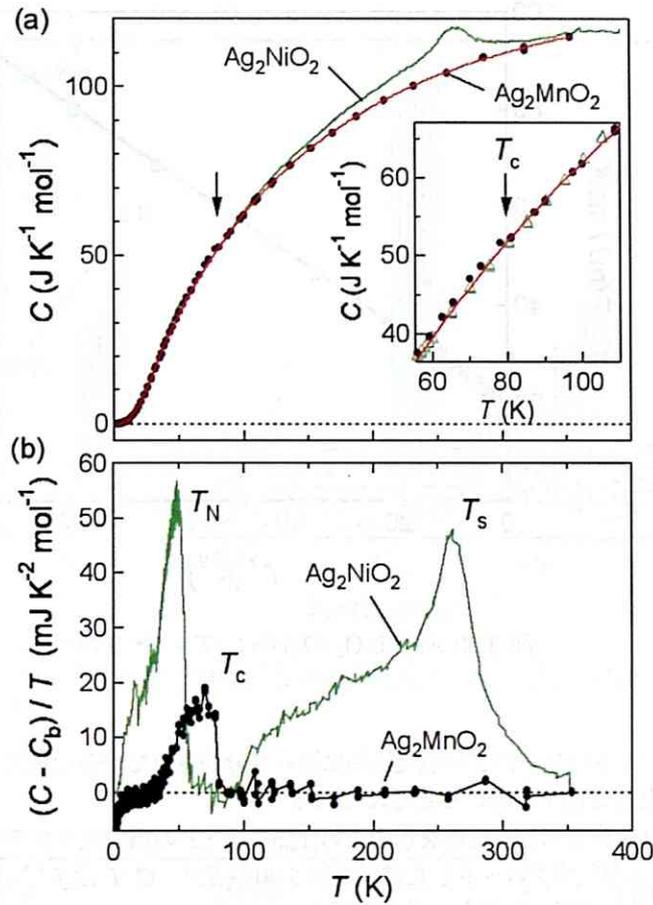


図 3.29 (a) Ag_2MnO_2 のと Ag_2NiO_2 の比熱の温度依存性. 挿入図は 80 K 付近の拡大図. (b) バックグラウンドの寄与を差し引いた後の比熱 C/T の温度依存性.

層からの寄与だと推測される.

この様にして得られたバックグラウンドからの寄与を差し引いた後の比熱 $C - C_b$ を $(C - C_b)/T$ にし、温度に対してプロットした結果を図 3.29(b) に示す. Ag_2NiO_2 では T_s, T_N の異常をはっきりと見る事が出来, Ag_2MnO_2 においても小さかった $T_c = 80$ K での異常を明確に見る事が出来る. $T_c = 80$ K での比熱の飛びの形からこの相転移は 2 次転移であると考えられる. この相転移を調べるに当たり、いくつかの試料に対して比熱測定を行った結果、試料の質によってピークがブロードニングをする事が分かった. しかし、ブロードニングを示すにしても比熱の異常は 80 K 付近で生じている. 図 3.29(b) は C/T vs T のプロットなので C/T と $C/T = 0$ で囲まれた面積が相転移に伴い開放されたエントロピーを表す. ここから、 T_c では 0.36 J/molK のエントロピーが解放されており、これは Mn^{3+} の $S = 2$ の有するエントロピー $S = R \ln S(S + 1) = 13.38$ J/molK に比べて非常に小さく、ほんの 2.7% 程度のエントロピーしか解放されなかった. ここで R は気体定数であり $R = 8.314$ J/K である. つまり残り

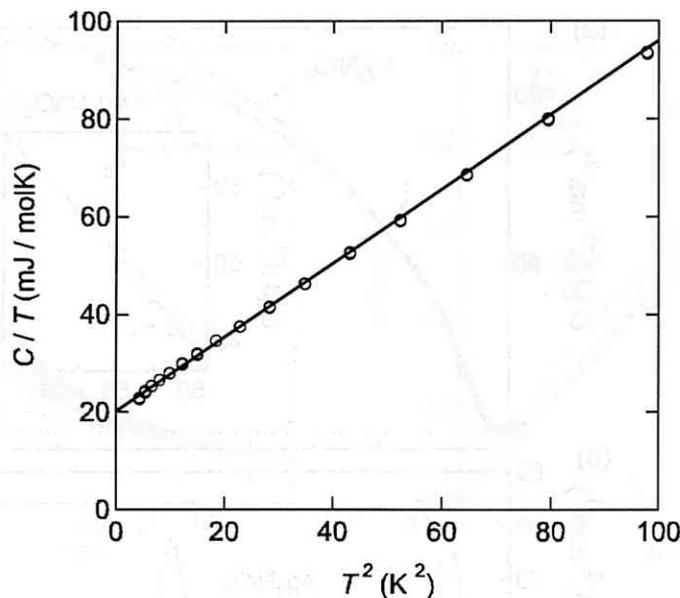


図 3.30 Ag_2MnO_2 の比熱 $C/T - T^2$ プロット.

の大部分の磁気エントロピーは広い温度範囲に渡って分配されていると考えられ、本解析ではバックグラウンドの一部として埋まっていると考えられる。

Ag_2MnO_2 は金属的な伝導を示すため比熱には γT の項で現される電子比熱の寄与がある。そこで比熱を C/T vs T^2 でプロットした結果を図 3.30 に示す。 C/T は T^2 に対して 10 K 以下で良く直線に従い、 $T = 0$ K へ直線を外挿した値から電子比熱係数 $\gamma = 20.6$ mJ/molK² と見積もる事が出来た。これは Ag_2NiO_2 で観測された値 $\gamma = 22$ mJ/molK² と近く、非常に大きな値となっている。 Ag_2MnO_2 における伝導も単純な $Ag5s$ バンドによる伝導とは考えられず、 Mn の局在電子からの寄与を伺わせる。電気抵抗率の温度依存性の結果得られた T^2 の係数 $A = 2.86 \times 10^{-4}$ $\mu\Omega\text{cmK}^2$ と比熱から得られた $\gamma = 20.6$ mJ/molK² の値から Kadowaki-Woods 比を求めると $A/\gamma^2 = 7.2 \times 10^{-7}$ と見積もる事が出来、これは弱い相関を有する金属に対する値 $A/\gamma^2 = 4 \times 10^{-7}$ に近いという事ができる。しかし、電気抵抗率測定は焼結体に対して行っているため、 A の値には不確定な要素もある。従って、真の A/γ^2 の値を求めるには単結晶を用いた電気抵抗測定が必要である。今回得られた値を目安として用いるならば、弱いながらも相関があるという事は $Ag5s$ 電子が $Mn3d$ 電子の影響を受けている事を示唆していると考えられる。

3.2.5 Ag_2MnO_2 の低温 X 線回折実験

$T_c = 80$ K における相転移の一つの可能性として構造相転移が考えられる。図 3.31 に $CuK\alpha$ 線を用いた Ag_2MnO_2 の低温 X 線回折実験の結果を示した。測定は 300, 250, 200, 150, 100, 50, 4 K にて行った。この結果、4 K までの測定で構造の変化を示唆するピークのスプリットやブロードニング、また新たなピークの生成といった変化は観測されなかった。図 3.32(a) には 300, 100, 4 K での XRD

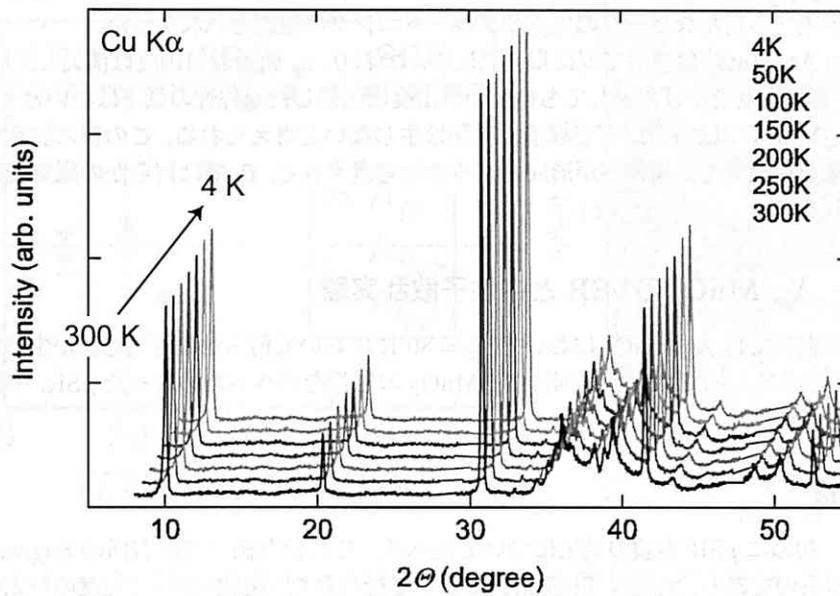


図 3.31 Ag_2MnO_2 における 4 K までの低温 X 線回折実験の結果. 測定は $CuK\alpha$ を用い 300, 250, 200, 150, 100, 50, 4 K にて行った.

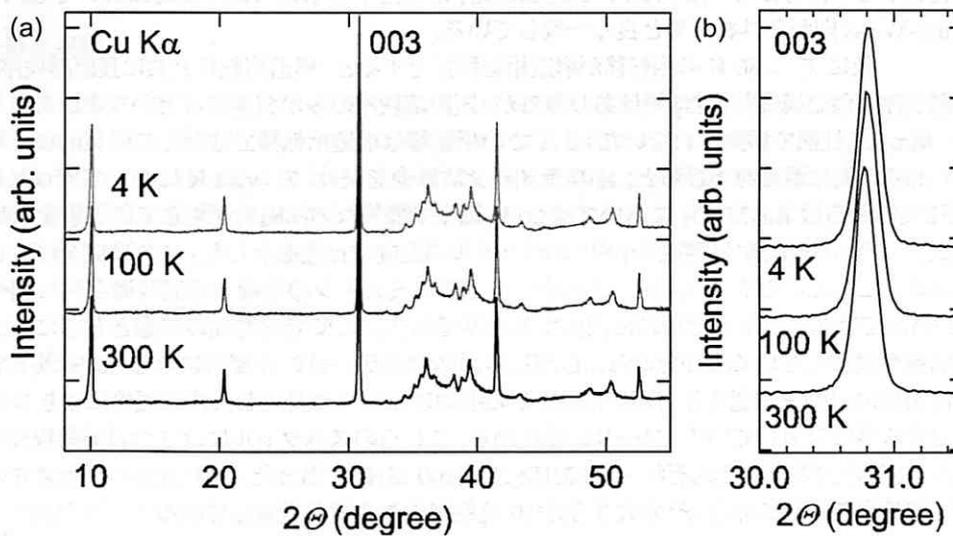


図 3.32 (a) 4, 100, 300 K での回折パターン. (b) 003 ピークの拡大図.

パターンを示した。また、図 3.32(b) に 003 ピーク付近を拡大して示した。4 K までの測定で対称性の低下を示唆する新たなピークの生成やブロードニングは確認されなかった。

Ag_2MnO_2 は室温で既に単斜晶に歪んでおり、 e_g 軌道の自由度は消失していると考えられる。従って、更に温度を下げたとしても軌道の自由度に由来した対称性の低下はないと考えられる。このように Ag_2MnO_2 では室温以下で構造相転移は生じないと考えられる。この事に加えて、 T_c 以下で帯磁率の結果から磁気短距離秩序が形成される事を考慮すると、 T_c では何らかの磁気転移が生じていると考えられる。

3.2.6 Ag_2MnO_2 の μ SR と中性子散乱実験

前節では Ag_2MnO_2 において $T_c = 80$ K において何らかの磁気転移が生じている事について述べた。そこで本節ではより詳細に Ag_2MnO_2 の磁性を調べるために行った μ SR、中性子散乱実験の結果について述べる。

μ SR 実験

初めに μ SR 実験の結果について述べる。これは豊田中央研究所の Sugiyama らとの共同研究によるものであり、実験は TRIUMF において行われた。実験には 1g 程度の粉末試料を用いた。図 3.33(a) に $H = 30$ Oe で測定した弱横磁場 μ SR の解析結果を示す。規格化した横磁場非対称性パラメータ A_{TF} を温度に対してプロットした。横磁場非対称性パラメータ A は物理的には常磁性の体積分率を表す。つまり規格化した場合には $A = 1$ の時には系が完全な常磁性であることを意味し、 $A = 0$ で系が長距離秩序を形成している事を意味している。 A は高温では 1 であり、系が常磁性であることを示している。温度を下げていくと、 ~ 70 K で減少し始めており、この温度以下でスピン系の短距離秩序が発達する事が分かる。70 K 以下で短距離秩序が発達する事は帯磁率測定において 80 K 程度以下で Curie-Weiss 則から外れる事と良く一致している。

仮に $T_c = 80$ K の相転移が構造相転移だとすると、構造相転移と共に長距離秩序が生じる(長距離秩序に伴い構造が歪む)事はあり得るが、短距離秩序のみが発達するという事はあまり考えられない。従って、比熱で観測されていた 80 K での相転移は構造相転移ではなくて磁気的な転移であると考えられる。更に温度を下げると、 A パラメータは減少を続け、 $T = 30$ K においてゼロになる。つまり μ SR 実験からは Ag_2MnO_2 においては 30 K 以下で静的な内部磁場が生じている事を示唆している。

図 3.33(b) には零磁場 μ SR スペクトルの温度依存性を示した。これは完全にスピン偏極したミュオンビームを試料に入射し、試料から出てきたミュオンの偏極を時間経過と共に調べたものである。高温ではスペクトルは単純に減衰するのみであり、35 K では時間の経過とともにミュオンのスピン偏極が緩和している事が分かる。しかし非対称性パラメータ A が零になる 30 K 以下でスペクトルには明確に振動を確認する事が出来る。この振動は試料内に発生した内部磁場によりスピンが歳差運動をする事に起因している。フーリエ変換から、これらのスペクトルには 2 つの振動数成分がある事が分かり、その大きさはそれぞれ ~ 10 MHz と ~ 100 MHz であった。これは 2 つの大きさの内部磁場が存在する事を示しており、その大きさは 10 倍程度異なる事を意味している。

直流帯磁率が $T_g = 24$ K 以下でカスプを示す事、交流帯磁率測定では同温度以下で周波数依存性を示す事、また比熱には異常が観測されない事から $T_g = 24$ K 以下でスピングラスを示す事がこれまでの測定結果から結論されていた。 μ SR は非常にローカルな磁性を観測するプローブである。 μ SR で長距離秩序を示唆するような振動が観測されたという事は、 Ag_2MnO_2 で現れるスピングラスが単純

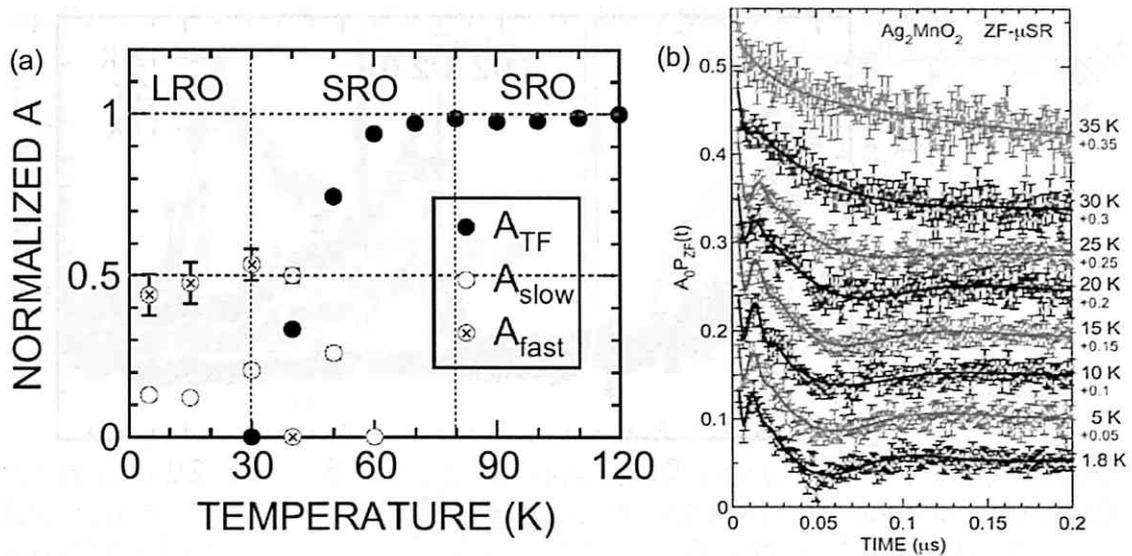


図 3.33 Ag_2MnO_2 の μ SR 実験の結果. (a) $H = 30$ Oe で測定した弱磁場非対称性パラメータ A の温度依存性. (b) 零磁場 μ SR スペクトルの温度依存性.

なスピングラスではなく、クラスター内のスピンは揃っているが、クラスター同士がランダムな方向を向いて凍結したクラスタースピングラスであると考えられる。

中性子散乱実験

次に中性子散乱実験について述べる。これは日本原子力研究開発機構の松田雅昌博士と Virginia 大学の Seunghun Lee 教授のグループとの共同研究によるものであり、実験は NIST (National Institute of Standards and Technology) において行われた。用いたのは 2 g 程度の Ag_2MnO_2 粉末試料である。図 3.34 に弾性散乱の結果を Q ベクトルに対してプロットした結果を示す。測定は 1.4, 40, 100 K で行った。 $T_c = 80$ K 以上の $T = 100$ K では結晶からの Bragg ピークのみが観測された。温度を下げ、 T_c 以下の $T = 40$ K になると $1 < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 程度の範囲においてブロードな磁気ピークが観測された。これはスピン系が短距離秩序を形成している事を意味している。更に温度を下げて $T = 1.4$ K ではブロードな磁気ピークが更に顕著になって観測されている。また $T = 1.4$ K まで長距離秩序を示唆する磁気 Bragg ピークは観測されず、 Ag_2MnO_2 では長距離秩序は無く、短距離秩序のみが存在している事が明らかになった。

ブロードな磁気ピークは左右非対称な形状をしている。3次元の長距離秩序では逆格子は点になるので回折ピークが鋭く左右対称になる。一方で、スピン系が2次元の場合はその逆格子点はロッド状になるためエヴァルト球がロッドに接した時に磁気ピークが急激に立ち上がり、波数が大きくなるとエヴァルト球がロッドの長軸方向に広い範囲で逆格子点と交わるため磁気ピークは裾をひく。本測定で得られた左右非対称のブロードな磁気ピークはスピン系がほぼ完全に2次元系であることを示している。これまでに知られているほぼ全ての層状古典スピン系は層間に存在する3次元性のため低温で

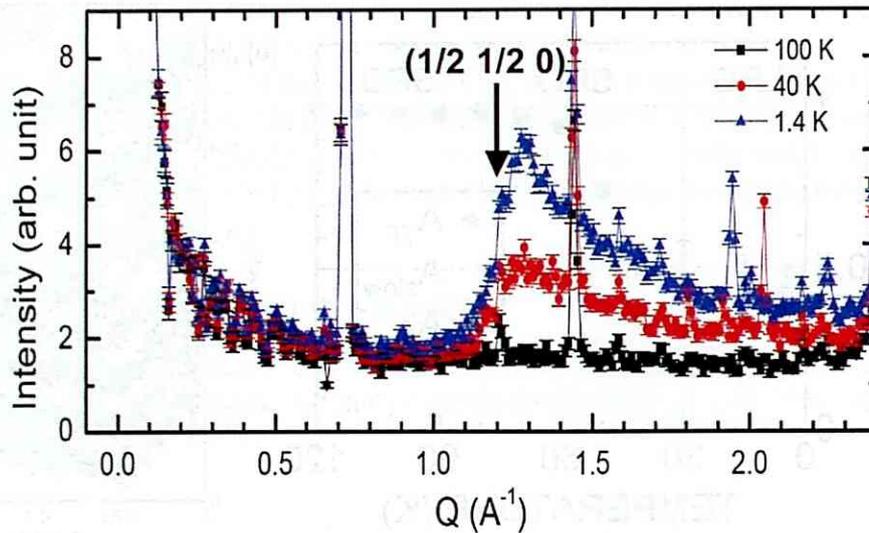


図 3.34 Ag_2MnO_2 の中性子弾性散乱の温度依存性.

長距離秩序を示していた。 Ag_2MnO_2 は結晶構造を考慮すると良い 2 次元磁性体であると期待されたが、本結果もそれを支持している。

このブロードな磁気ピークにおいて図 3.34 に矢印で示したようにピークの立ち上がりや短距離磁気構造の指数と考える。この場合には回折指数は単斜晶を考えた時の $(1/2, 1/2, 0)$ に対応する事が分かった。これは六方晶を仮定した時の $(1/3, 1/3, 0)$ とは異なる位置であり、これは短距離の基本磁気構造が 120° 構造では無い事を意味している。

$T = 1.4$ K でのブロードな磁気ピークをフィッティングする事により短距離秩序におけるスピン相関長 ξ を見積もった。その結果 1.4 K でのスピン相関長は $\xi \sim 20$ Å となり、六方晶で考えた時の三角格子面内で 7 ユニットセル程度の非常に短い相関しか発達していない事が明らかとなった。最近、三角格子反強磁性体である $NiGa_2S_4$ における中性子散乱実験から最低温で三角格子面内で 21 Å と短いスピン相関長を有する事が報告されている [64]。これらは強いフラストレーションの影響によりスピン相関の発達が抑制されている事に起因していると考えられる。 Ag_2MnO_2 における低温でのスピングラスはサイズが 20 Å のクラスターがランダムに配列したクラスタースピングラスであると言う事が出来る。また、フィッティングから三角格子の層間には非常に弱い強磁性的な相関が存在している事が分かった。

図 3.35(b) には $(1/2, 1/2, 0)$ の磁気 Bragg ピークから期待される短距離の基本となる磁気構造を示した。点線は単斜晶の三角格子面内におけるユニットセルを示す。指数 $(1/2, 1/2, 0)$ は三角格子面内で a, b 軸方向に結晶のユニットセルに対して磁気的な 2 倍周期が存在する事を示唆している。そこから図 3.35(b) の太い実線で示したような磁気ユニットセルで現したような磁気構造がスピン相関長 $\xi = 20$ Å のクラスター領域内で実現していると期待される。

次に図 3.36 に示した静的なスピン相関の温度依存性の結果について述べる。これは図 3.34 においてブロードな磁気 Bragg ピークを含む $1 < Q < 2$ Å⁻¹ の領域の積分強度の温度依存性を示したも

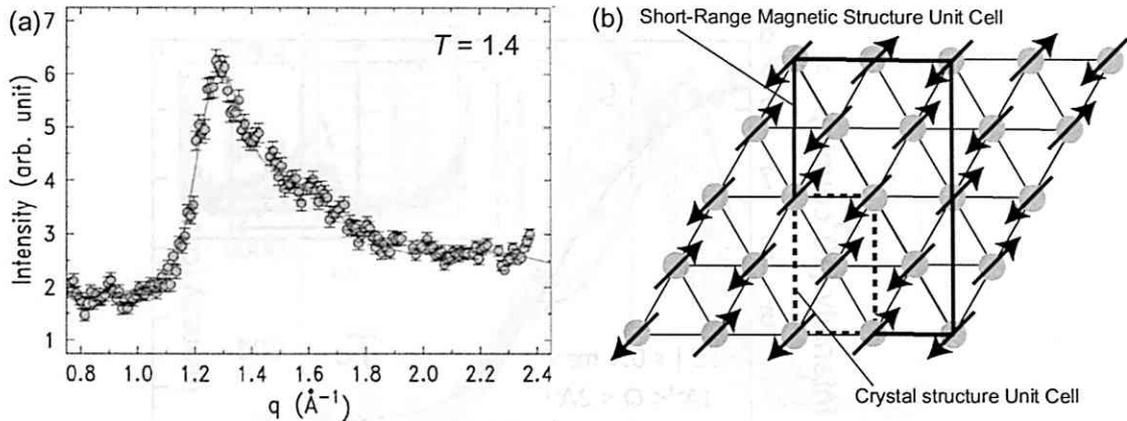


図 3.35 Ag_2MnO_2 における (a) 1.4 K でのブロード磁気 Bragg ピークのフィッティングの結果. 点が実験値, 実線がフィッティングによる結果. (b) 低温で期待される短距離磁気構造のモデル. 点線は結晶格子の三角格子面内ユニットセルを示し, 太い実線は短距離磁気構造のユニットセルを意味する.

のであり, 静的なスピンの短距離相関が温度と共にどのように変化するかを表している. 図には 120 K 以下の領域を示してある. T_c より十分温度が高い 120 K を基準として図に点線を引いた. 温度を下げていき, T_c 程度以下になると静的なスピン相関は発達をし始める. 更に温度を下げて, 系がスピングラスを示す $T_g = 24$ K でもスピン相関は飽和せず, 1.4 K まで緩やかに発達する. 通常の磁性体における反強磁性秩序やスピングラスでは T_N, T_g 以下でスピン相関は飽和するが, Ag_2MnO_2 では T_g 以下でもスピン相関が発達しているという点で特異である. このような振る舞いはこれまでにフラストレート磁性体であるパイロクロア型酸化物 $Y_2Mo_2O_7$ においても観測されており, フラストレーションが強く働く磁性体において観測する事が出来る現象なのかもしれない [56].

図 3.37 には波数 $1 < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で, エネルギーを $-2 \sim 2$ meV まで変化させた時の非弾性散乱の温度依存性の結果を示した. 縦軸が温度で横軸がエネルギーになっており, エネルギーが零の温度依存性が先ほど示した図 3.36 に対応している. 図には 120 K 以下での結果を示してある. 非弾性成分は 120 K 以上から僅かではあるが広いエネルギー領域に渡って存在しており, より高温からスピンの反強磁性揺らぎが存在している事を示唆している. 温度を下げていくと $T_c = 80$ K 程度以下で広いエネルギー領域に分布していた非弾性成分が低エネルギー領域 (図中央) に集まって来て, 更に低温の $T_g = 24$ K 程度ではほぼ消失し弾性的になる. これは臨界散乱と考えられる振る舞いであり, $T_c = 80$ K は臨界散乱が始まる温度と考えられる. 通常の 3 次元秩序では臨界散乱は磁気転移温度直上の狭い温度領域でのみ観測されるが, Ag_2MnO_2 では強いフラストレーションや低次元性に起因して, この様に非常に広い温度領域で臨界散乱 (短距離秩序) が観測されていると考えられる.

以上の磁気的な情報に加え, 高温での中性子回折実験から Ag_2MnO_2 において 540 K 程度において六方晶から単斜晶への構造相転移が存在する事が明らかとなった. 入射エネルギーは 14.7 meV である. 図 3.38 には 551 K 以下での中性子回折パターンの温度依存性を示した. この結果 540 K 程度で $01\bar{1}$ のピークがブロードニングを始め, それ以下の温度で 2 つのピークに分裂した. 図には破線で 551 K のデータを, 実線で 298 K のデータをトレースして示した. この詳細な構造解析はまだ行わ

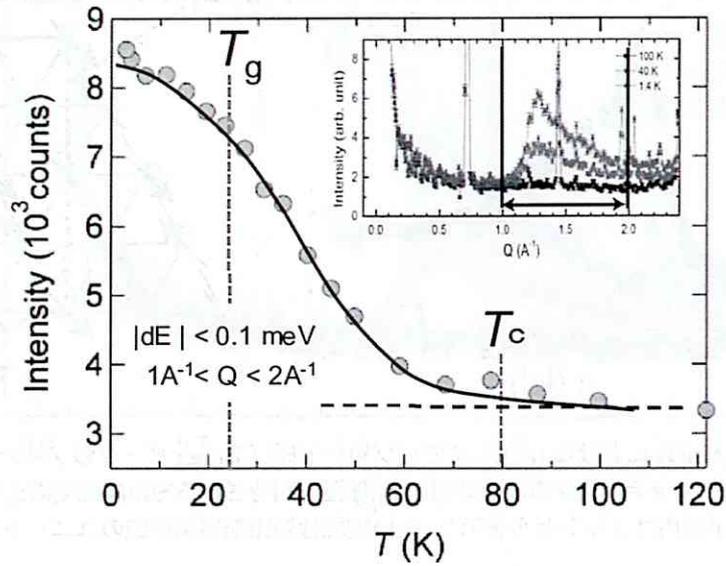


図 3.36 図 3.34(挿入図に再び示した)において矢印で示した $1 < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ の領域のブロード磁気 Bragg ピークの積分強度の温度依存性。

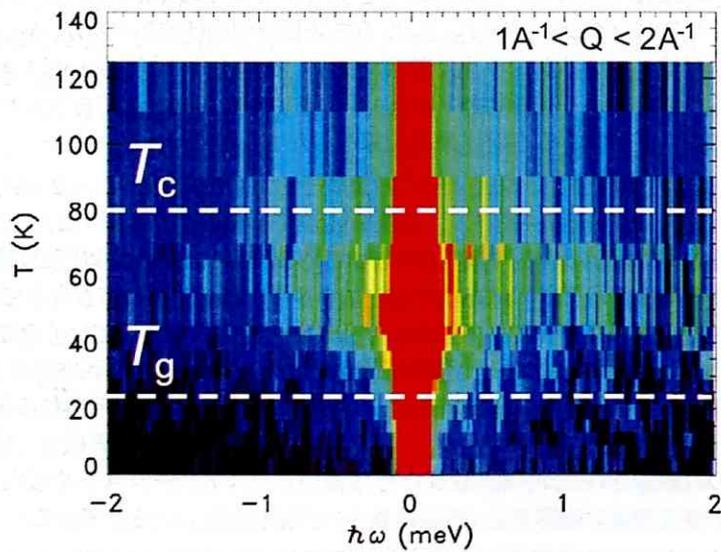


図 3.37 Ag_2MnO_2 の中性子弾性散乱の温度依存性. 縦軸が温度で横軸がエネルギー. 黒がバックグラウンドで, 青→水色→緑→黄色→赤の順に強い非弾性成分が存在する事を示す.

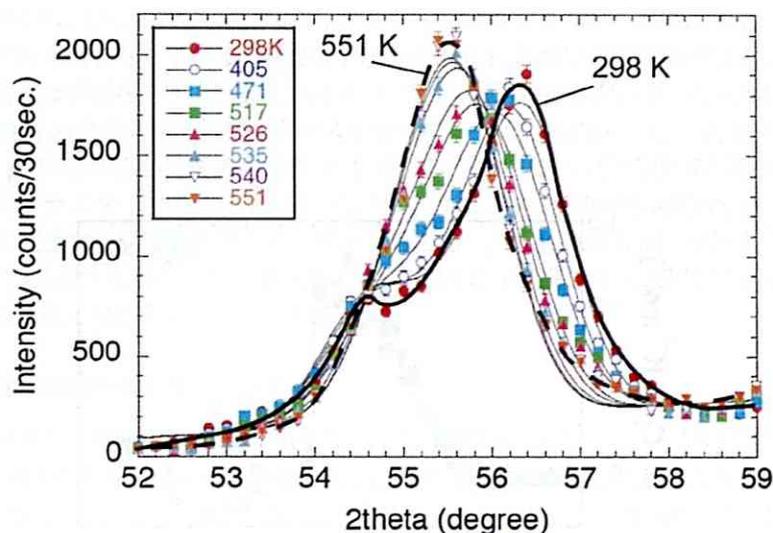


図 3.38 Ag_2MnO_2 における中性子回折パターンの温度変化 ($01\bar{1}$ の拡大図). 図中破線は 551 K, 実線は 298 K でのパターン.

れていないが, この構造相転移は Mn の e_g 軌道の自由度に基づく軌道秩序に起因していると考えられる. これは Ag_2NiO_2 において観測された六方晶から単斜晶への構造転移と良く類似していると考えられ, 構造転移温度以下での磁気相互作用が反強磁性である事から Ag_2NiO_2 と同じ $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序をしていると期待される. MnO_2 層以外の構造も, 僅かな歪み等を見れば Ni とほぼ同構造であるため, Ni において議論したのと同じように歪みに伴う弾性エネルギーの増大が最小になるように $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序をしていると考えられる.

以上の中性子散乱実験からは次の事が分かった. まず, 1.4 K まで長距離秩序は存在せず, スピン相関長は $\xi = 20 \text{ \AA}$ と非常に短い. 低温で現れるブロードな磁気 Bragg ピークの指数は $(1/2, 1/2, 0)$ であり, これは六方晶を仮定した時の 120° 構造を意味する $(1/3, 1/3, 0)$ の位置とは異なっているため, 古典スピン系で良く見られる 120° 構造は実現していない事が分かった. 更に, $T_c = 80 \text{ K}$ 以下, $T_g = 24 \text{ K}$ まで非常に広い温度範囲に渡って臨界散乱が観測された. これは強いフラストレーションや 2 次元性に由来すると思われる. また, 高温での回折実験から, 六方晶から単斜晶への構造相転移が観測された. Ni との類推からおそらくこの構造転移に伴って, $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序をしていると期待される. μSR や中性子散乱の実験から Ag_2MnO_2 における微視的な情報が得られた. 次節においてこれらと帯磁率, 比熱の振る舞いを合わせて議論したい.

3.2.7 考察

これまでの実験結果のまとめ

本節では帯磁率, 比熱, μSR , 中性子散乱実験の結果から Ag_2MnO_2 で観測された磁性について纏め, 検討したい. まず, 図 3.39 にこれまでの実験から得られた Ag_2MnO_2 の磁性の温度変化を纏め

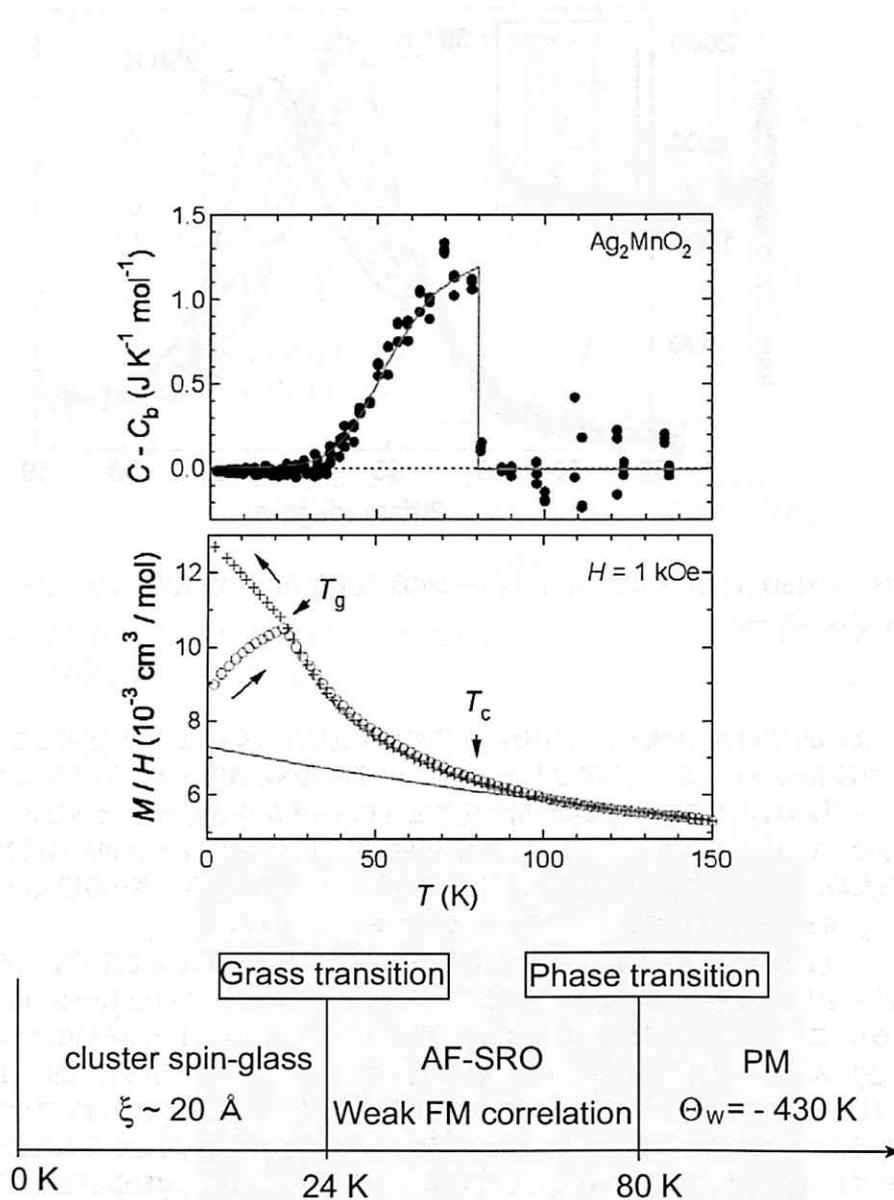


図 3.39 帯磁率, 比熱, μ SR, 中性子散乱から得られた Ag_2MnO_2 の磁性.

た. 高温では帯磁率は Curie-Weiss 則に従い, そこから見積もった Weiss 温度は $\Theta_W = -430$ K であり強い反強磁性相互作用を有している. 温度を下げると 100 K 程度以下で帯磁率は Curie-Weiss 則から外れ弱い強磁性的な相関を有する. また, 1.4 K まで長距離秩序は存在せず, $T_g = 24$ K でクラスターサイズが $\xi \sim 20$ Å のクラスタースピングラスを形成する. 比熱測定から $T_c = 80$ K で何らかの相転移が生じている. μ SR では比熱に異常がある 80 K 程度以下 (70 K) で反強磁性の短距離秩序が発達し始め, 30 K 以下でクラスター内のスピンの秩序に対応した静的な内部磁場が観測される. 中性子散乱実験からは 120 K 程度から反強磁性揺らぎが観測されており, 80 K は臨界散乱が始まる温度として理解される. 中性子散乱からも静的な短距離秩序は 80 K 程度以下で発達する事が明らかとなり, μ SR 測定で得られた結果と良く対応すると考えられる.

磁気相互作用及び軌道の自由度について

中性子散乱実験の結果, Ag_2MnO_2 においても Ni と同様に構造相転移が存在している事が明らかとなった. 構造転移は 540 K で生じており, おそらく六方晶から単斜晶への転移であると考えられる. e_g 軌道の自由度を反映した軌道秩序に由来すると考えられる. 軌道秩序のパターンは Mn の磁気相互作用が反強磁性である事から, Ni と同じく $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序をしていると考えられる. また, その時に MnO_2 面内で期待される超交換相互作用は図 3.40 に示したように反強磁性相互作用と強磁性相互作用が共存したものとなっていると考えられる. この時平均場近似から平均の相互作用 $J_{av} = -18$ K が得られ, 一つの強磁性相互作用と 2 つの反強磁性相互作用を考慮すると, Ni と同様に平均場近似による相互作用の関係式は式 3.9~3.11 のように変形する事が出来る. ここで仮に $NaNiO_2$ の強磁性相互作用 $J_F = 12$ K を用いると反強磁性相互作用は $J_{AF} = -33$ K と見積もる事が出来る. 同様の見積もりにより Ag_2NiO_2 の NiO_2 面内での反強磁性相互作用は $J_{AF} = -23$ K であり, Mn の方が大きくなっている.

$$\Theta_W = 2zJ \frac{S(S+1)}{3k_B} \quad (3.9)$$

$$-430 = 2 \cdot 6 \cdot \frac{J_F + 2J_{AF}}{3} \cdot \frac{2(2+1)}{3k_B} \quad (3.10)$$

$$-430 = 8J_F + 16J_{AF} \quad (3.11)$$

$T_c = 80$ K における相転移について

$T_c = 80$ K での相転移について考えたい. 低温 X 線回折実験からは 4 K まで構造相転移は確認されなかった. 従って, 80 K での相転移は帯磁率や μ SR, 中性子の結果から磁気相転移であると考えられる. 興味深いのは, 磁気相転移であるにも関わらず, 相転移温度以下でスピンは長距離秩序を示さず, 短距離秩序のみが発達している点である. この様な相転移は過去にあまり例の無い磁気転移であり, スピン自体が短距離秩序に抑えられている事から, この相転移ではスピンの付随した何らかの秩序パラメータが秩序化する磁気転移であると期待される. Ag_2MnO_2 は $S = 2$ の古典三角格子反強磁性体であり, 理論的に予想される基底状態はスピンの異方性により異なる事が知られている. 1.4.2 章でも述べたように, イジングスピン系では $T = 0$ K の基底状態まで磁気秩序は生じない. XY スピン系では 120° 構造の基底状態に至る過程で, カイラリティの秩序化及び KT 転移が生じる. また, ハイゼンベルグスピン系においても基底状態は 120° 構造の LRO であり, そこに至る過程で Z_2 渦の対形成による KT 転移を示す.

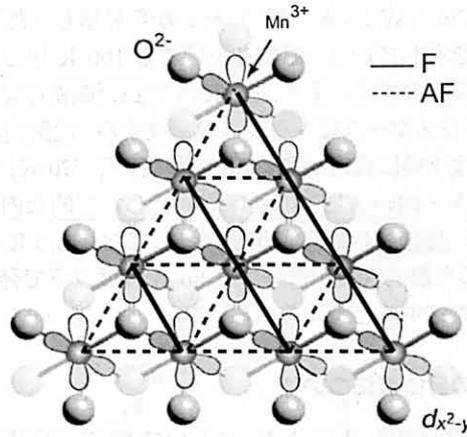


図 3.40 Ag_2MnO_2 の軌道秩序のパターンと磁気相互作用. 実線が強磁性相互作用, 点線が反強磁性相互作用を表わす.

ハイゼンベルグスピンを有する $S = 1$ の三角格子反強磁性体 $NaCrO_2$ では比熱がピークを示す 41 K では内部磁場は発生せず, NMR, μ SR 測定から 32 K 以下において初めて内部磁場が発生する. 従って, 42 K で何らかの秩序化が生じ比熱にピークが現れるが, スピン系は短距離秩序に留まる. 現段階ではこの相転移では Z_2 vortex が秩序化したものと考えられている. このように比熱にピークがあるにも関わらず磁気秩序が形成されていない状況は Ag_2MnO_2 で観測されている現象と類似しており, Ag_2MnO_2 でもフラストレート系に特有な磁気相転移現象が生じていると考えられる.

このような背景の下, 80 K の相転移を説明する一つのシナリオとしてスピнкаイラリティが秩序化するカイラリティ転移が考えられる. Miyashita, Shiba はカイラリティの秩序に関する比熱と磁化の温度依存性を計算した [1]. 興味深い事に T_{ch} において比熱には明確なピークが現れるが, 帯磁率の温度依存性にはあまり変化が現れない. これは, カイラリティが長距離秩序を示すのでそれに伴い比熱ではピークが現れるが, T_{ch} 以下でのスピンはまだ揺らいでいる状態なので帯磁率では異常が現れないためである. 以上の比熱と帯磁率の温度依存性の計算結果は Ag_2MnO_2 で見られる比熱と帯磁率の温度依存性と良く似ている.

$$H = J' \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.12)$$

$$\vec{S}_i = (\cos \theta_i, \sin \theta_i) \quad (3.13)$$

実験的に得られた比熱の異常は $T_c = 80$ K であり, 平均場近似から見積もった相互作用は $J = 18$ K である. 従って, $k_B T_c / J = 4.4$ となる. 理論的には式 3.13 のハミルトニアンに従って, カイラリティ転移は $k_B T_{ch} / J' = 0.513$ で生じる. また, Lee らはこれと非常に近い値 $k_B T_{ch} / J' = 0.510$ を得ている [62]. 理論値と実験値を比較するためにハミルトニアンの J' を $2JS^2$ に置き換える必要があり, その結果理論値は $k_B T_{ch} / J = 4.1$ となる事が分かった. この値は実験値に非常に近い. 比熱, 帯磁率の温度依存性を定性的に説明出来る事に加え転移温度も理論と良く一致する事から Ag_2MnO_2 では $T_c = 80$ K においてカイラリティ秩序が生じている可能性がある.

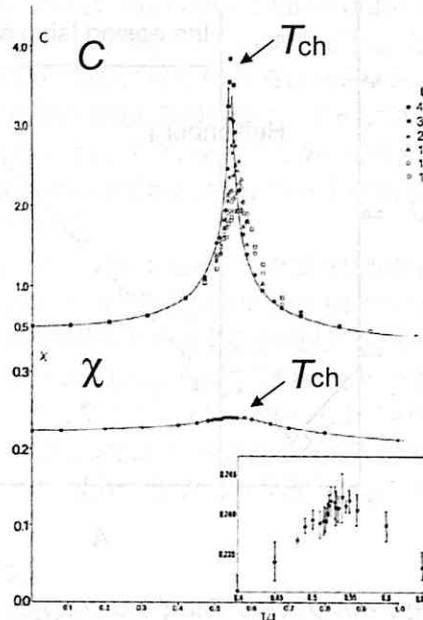


図 3.41 カイラリティ転移に伴う比熱と磁化の温度依存性の計算結果 [1].

しかしながら、3.2.6 節で述べたように、中性子散乱の結果から Ag_2MnO_2 は 120° 構造を基礎とした短距離磁気構造はとらない。従って、 $T_c = 80$ K での相転移はカイラリティの秩序によるものではない。现阶段で $T_c = 80$ K での相転移の起源は明らかになっていないが、この相転移は比熱では観測されるが、帯磁率では変化がほとんど観測されない磁気相転移であるという点で非常に興味深いものであり、カイラリティ秩序のような何らかの隠れた秩序が生じていると期待される。

これまでの議論から 80 K での相転移は完全な XY スピン系のモデルでは説明出来ない事が明らかとなった。そこでスピンの異方性としてハイゼンベルグ型を考えてみたい。ハイゼンベルグスピン系の場合はベクトルカイラリティは定義する事が出来るが、それは連続回転の自由度を有するためマーミンワグナーの定理からカイラリティの秩序は有り得ない。理論的には Z_2 渦が対を形成する KT 転移に類似した相転移が生じる事が期待される。しかしながら、その転移温度は $T_{Z_2}/J = 2.64$ 、つまり $T_{Z_2} = 47.3$ K となり実験値とは一致していない。従って完全なハイゼンベルグスピン系では 80 K の相転移は説明する事が出来ないと考えられる。

$$H = \sum_{ij} (J_x S_i^x S_j^x + J_y S_i^y S_j^y + J_z S_i^z S_j^z) \quad (3.14)$$

$$J_x = J_y = J, \quad J_z = AJ \quad (A > 0)$$

そこで、一つの可能性としてハイゼンベルグスピンにイジング異方性が混ざった場合を考える事が出来る。Miyashita と Kawamura は 1985 年に古典三角格子ハイゼンベルグスピン系にイジング異方性を加えた場合の磁性を式 3.14 のハミルトニアンに基づいてモンテカルロシミュレーションによ

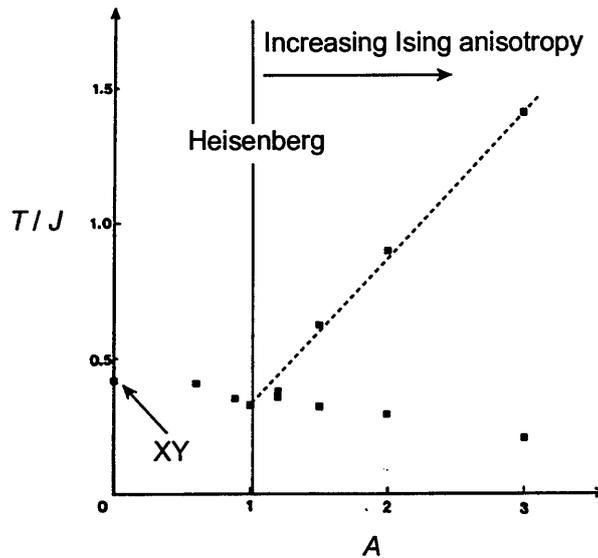


図 3.42 古典三角格子ハイゼンベルグスピン系にイジング異方性 A を加えた場合の磁気転移温度の変化 [25].

り議論した [25]. 図 3.42 に計算の結果を示す. 式 3.14 において $A = 1$ の場合がハイゼンベルグスピンであり, $A = 0$ が xy スピンを示す. A を 1 より大きくする事はハイゼンベルグスピンにイジング異方性を加えていく事を意味している. まず, $A = 1$ のハイゼンベルグスピンの場合は $T/J = 0.327$ において Z_2 vortex 渦の対形成が生じる. 興味深いのは僅かにイジング異方性を加えた場合である. イジング異方性が存在すると, ハイゼンベルグスピン系では $T/J = 0.327$ のみに現れていた磁気転移点が高温と低温の二つの転移に分裂する事が分かる. 高温での転移がイジング異方性を反映したスピンの z 成分の秩序であり, その温度以下でもスピンの xy 成分は揺らぎ続け, 低温の転移点でスピンはほぼ長距離秩序を形成する. また, 高温の転移点は異方性に対してほぼ直線的に増加する事が報告されている.

Ag_2MnO_2 でこのような現象が生じていると仮定して系にどの程度のイジング異方性が存在しているかを見積もってみたい. 平均場近似から見積もった $J = 18$ K と磁気転移温度 $T_c = 80$ K から $T_c/J = 4.5$ と見積もる事が出来る. 理論の相図での T/J の値を $J \rightarrow 2J$, $S = 2$ を考慮して, 実験値と比較出来るように変換し図 3.42 と照らし合わせると, $A = 1.4$ のイジング異方性が存在する時に高温での磁気転移は $T/J = 4.5$ となり 80 K で相転移が生じる事が分かる.

Ag_2MnO_2 の場合, $A = 1.4$ のイジング異方性があれば, 80 K でスピンの z 成分が秩序化するため, 比熱で観測された相転移を説明する事が出来る. また, z 成分が強磁性的な秩序化をするならば 80 K 以下で帯磁率で観測された弱い強磁性相関を定性的に理解する事が出来る. このモデルに従えば $A = 1.4$ の時は低温での転移は $T/J = 2.6$ (実験値へ換算後), つまり $T = 46$ K で生じると期待される. Ag_2MnO_2 で低温で現れる磁気転移は $T_g = 24$ K でのスピングラスであり, このスピングラスをほぼ長距離秩序を示した状態であると見なせば, $T_g/J = 1.3$ となる. これは理論的な予想の半分程度の値である. このような転移温度の低温へのシフトは, ハミルトニアンにより高次の項が重要な役割を演

じている場合に見る事が出来る。例えば、Miyashita と Shiba による 2 次元古典 xy スピン三角格子系でのシミュレーションではカイラリティ秩序が $T_{ch} = 0.513$ で生じ、その転移点直下の $T_{KT} = 0.502$ で KT 転移が生じると予想しているが、最近になり Park らはハミルトニアンに高次の項や J_1, J_2 の異方性を付け加える事によって KT 転移の温度のみが低温にシフトしていく事を示した [63]。z 成分のみが秩序化した後の Ag_2MnO_2 のスピンは xy スピンと等価であると考えられるので、仮にハミルトニアンに高次の項があるとすれば、KT 転移の温度が低温にシフトする事が期待でき、スピングラス転移温度も理論値に近づいて行くと予想される。

以上のようにハイゼンベルグスピんにイジング異方性が存在した場合には 80 K での相転移を説明する事が出来る。また、 μ SR, 中性子散乱実験で観測されている 80 K 以下での短距離秩序の形成、磁化測定から得られる弱い強磁性相関も理解する事が出来る。しかし、現段階で Ag_2MnO_2 は粉末試料しか得られていないためイジング異方性が存在するの否か、存在したとしてどの程度のイジング異方性が存在するののかという事に関してははっきりしない。これらの可能性を明らかにするために今後単結晶等を用いたより詳細な研究が必要である。現段階では相転移の起源は明らかではないが、いづれにせよ何らかの隠れた秩序が生じている可能性があり今後より詳細な研究が展開されると期待される。

Ag_2MnO_2 で現れるスピングラス

Ag_2MnO_2 では 80 K での異常に加えて低温でスピングラスを示す事もまた興味深い。古典スピン三角格子反強磁性体では理論的にはスピンの異方性に従ってそれぞれ基底状態が予想されている。イジングスピン系では長距離秩序が存在せず、XY, ハイゼンベルグスピン系では基底状態は 120° 構造の長距離秩序である。また実際の古典三角格子反強磁性体の例を見ると、ほぼ全ての物質は低温で 3 次元性を反映して長距離秩序を示す。 Ag_2MnO_2 で理論と異なりスピングラスを示した事は特異な振る舞いであると言える。

一般にスピングラスは乱れのある磁性体において現れる。最も良く知られたスピングラスの一つに希薄磁性金属 $AuMn_x$, $x \sim$ 数%がある [65, 66]。AuMn では磁性を担う数%の Mn が Au 中にランダムに位置しており、磁性 Mn 間の相互作用は Au の伝導電子を介した RKKY 相互作用である。RKKY 相互作用は磁性元素間の距離に応じて相互作用の符号や強さが変化するので、ランダムに分布した磁性 Mn 間にはランダムな符号、強さの相互作用が働く事になり、結果的にスピングラスが現れる。あるいは、フラストレート磁性体に目を向ければ、 $LiNiO_2$ や $CsNiFeF_6$ といった磁性体を挙げる事が出来る。 $LiNiO_2$ は三角格子を形成する NiO_2 層と層間に Li が位置する ordered NaCl 構造を取る。しかし、三角格子を形成する Ni イオンが層間の Li サイトに位置してしまう乱れが指摘されており、その結果スピングラスを示す [55]。 $CsNiFeF_6$ は欠損型パイロクロア (β パイロクロア) 構造を取る。本物質においても磁性を担う Ni と Fe がランダムに同じ結晶学的サイトを占有するために 4 K でスピングラスを示す [67]。このように乱れが存在する磁性体ではスピングラスは良く現れる現象であると言える。

注目すべきは Ag_2MnO_2 には構造的乱れが存在していないという事である。何故なら、磁性を担う Mn^{3+} イオンと非磁性の $Ag^{0.5+}$ イオンはその価数が異なる事や、Ag 層が金属的な結合を形成するのに対し、Mn はイオン結合性であり両者の置換は起こりえないと考えられるからである。従って、 Ag_2MnO_2 において現れるスピングラスはこれまでに知られている乱れに起因したグラスとは異なるという事が出来る。このような乱れの無いスピングラスを示す一つの例に $Y_2Mo_2O_7$ を挙げる事が出来る [56, 57, 58, 59]。以下で $Y_2Mo_2O_7$ の磁性を示しながら Ag_2MnO_2 との比較を行いたい。

$Y_2Mo_2O_7$ はパイロクロア構造を有し、 Mo^{4+} が $S = 1$ を担う。帯磁率は高温で良く Curie-

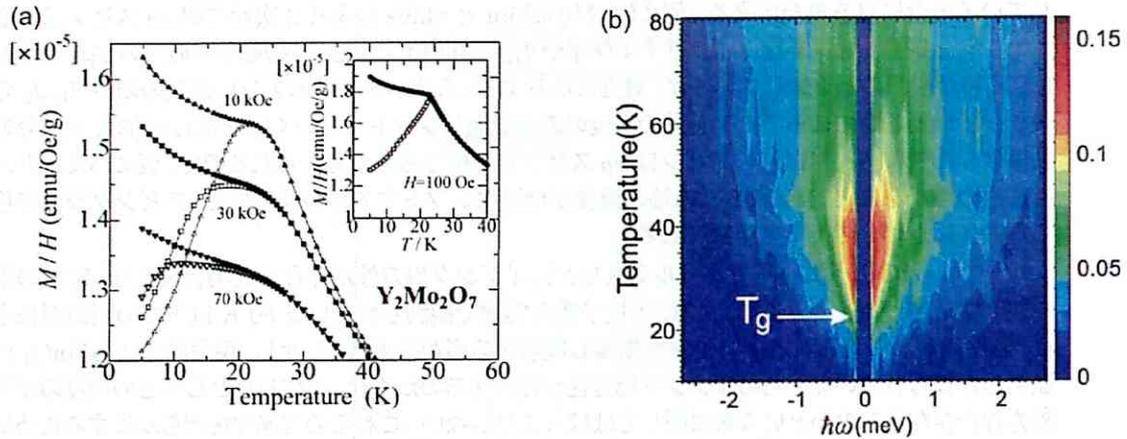


図 3.43 $Y_2Mo_2O_7$ の (a) 帯磁率の温度依存性, (b) 中性子非弾性散乱の温度依存性 [56, 57, 58, 59].

Weiss 則に従い, $\Theta_W = -200$ K の強い反強磁性相互作用を有す. $Y_2Mo_2O_7$ では構造的な乱れは無いにも関わらず, 図 3.43(a) に示したように 22 K でスピングラス転移を示す. また中性子散乱の実験から 1.5 K でのスピン相関長 $\xi \sim 5$ Å と非常に短くなっている事が明らかとなった. また, 図 3.43(b) には中性子非弾性散乱の温度依存性を示した. 高温から非弾性成分が見られスピンの短距離秩序が発達し, 温度を下げると非弾性成分が低エネルギー領域に集まり $T_g = 22$ K でほぼ消失する. これらの結果の特徴的な所は広い温度範囲での短距離秩序の形成と低温でスピングラスが現れる事である. これらの振る舞いは Ag_2MnO_2 で観測された振る舞いと非常に良く似ていると言う事が出来る. 現在, 乱れの無い磁性体 $Y_2Mo_2O_7$ で観測される, 広範な短距離秩序の発達とスピングラスの起源は強いフラストレーションが原因であると考えられている. Ag_2MnO_2 も乱れの無い磁性体であり, 広い温度領域において短距離秩序が発達し, 低温でスピングラスが現れる事は強いフラストレーションが大きな役割を担っているためであると考えられる.

Ag_2MnO_2 のスピングラスの微視的状態

Ag_2MnO_2 で現れるスピングラスの微視的な状態を考えたい. 直流帯磁率測定から 24 K においてカスプが現れ, 交流帯磁率では 24 K 以下で明確な周波数依存性が確認出来た. また, 比熱や中性子回折実験から 1.4 K まで長距離秩序が存在しない事が明らかとなっており, 24 K の磁気転移がスピングラス転移である事を証明している. また, 中性子散乱から 1.4 K でのスピン相関長が $\xi \sim 20$ Å と六方晶を仮定した場合の MnO_2 面内 7 ユニットセル程度の短いものとなっている. また, 局所的なプローブである μ SR 実験からはスピンの長距離秩序をしている事を示唆するスペクトルの振動が観測された. 以上の結果は, スピンが $\xi \sim 20$ Å のクラスターの内部で揃っているが, そのクラスター同士がランダムな方向を向いて凍結したクラスタースピングラスであると考える事で理解する事が出来る. また, 帯磁率測定で観測された弱い強磁性相関はこのクラスター内の秩序したスピンの僅かにキャントする事により現れていると考えられる. このような描像を図 3.44 に示した.

Ag_2MnO_2 は $S = 2$ の古典スピン三角格子反強磁性体であり, 理論的には基底状態で 120° 構

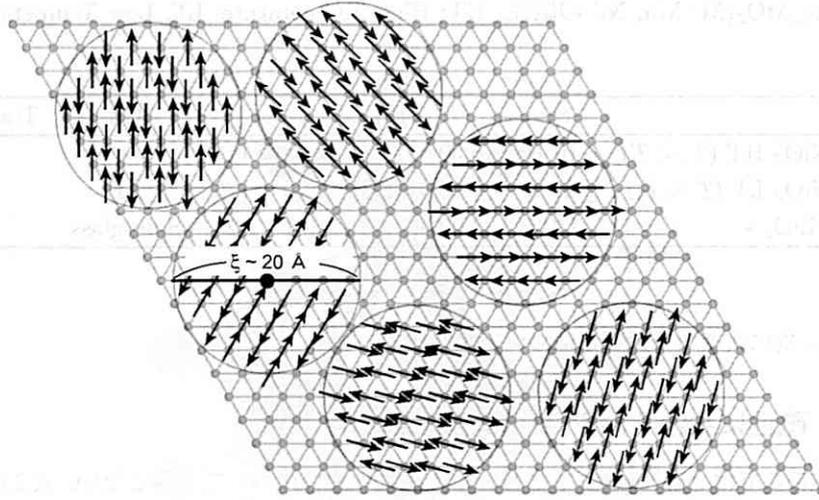


図 3.44 Ag_2MnO_2 で現れると期待されるクラスタースピングラスの微視的状態の概念図. $\xi \sim 20 \text{ \AA}$ のクラスター内のスピンはほぼ揃っており, クラスター同士の向きがランダムに凍結している.

造の長距離秩序を示す事が予想されたが, 実際には基底状態にスピングラスが現れる事が実験的に明らかとなった. 3.3.2 節において Ag_2NiO_2 と比較をしながら Mn で現れるスピングラスについて議論する.

3.2.8 Ag_2MnO_2 のまとめ

Ag_2MnO_2 について纏める. 本物質は $S = 2$ の 2 次元古典スピン三角格子反強磁性体のモデル物質である. 本研究では帯磁率, 比熱, μSR , 中性子散乱実験から Ag_2MnO_2 の特異な磁性を明らかにした. まず, $T_c = 80 \text{ K}$ で磁気相転移が生じる事を発見した. しかし, この磁気転移においてもスピンは長距離秩序を示さず, T_c 以下でも短距離秩序に留まる. 現段階で 80 K での相転移の起源ははっきりとはしていないが, 磁気転移である事とスピン自体は秩序していない事から, カイラリティのような何らかのスピンに付随した隠れた自由度の秩序化が生じている事が期待される. 現段階での一つの可能性としてスピンの z 成分が秩序化する z component order を挙げる事が出来る. また, Ag_2MnO_2 は 1.4 K まで長距離秩序を示さず, 代わりに高温から短距離秩序のみが広い温度域で発達し, $T_g = 24 \text{ K}$ でスピングラス転移を示す事を明らかにした. 本物質は乱れの無い古典三角格子系でクラスタースピングラスを示す稀な例であり, スピングラスの背後には強いフラストレーションが寄与していると考えられる.

3.3 Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の比較

これまで新しい三角格子化合物のシリーズである Ag_2MO_2 ($M=Mn, Ni$) について物性を述べてきた. 本節においては Ni と Mn について比較し, Ag_2MO_2 系の物性を議論する. 初めに磁性につい

表 3.6 Ag_2MO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) の磁性. HT: High Temperature, LT: Low Temperature, GS: Ground State.

	Θ_W	C	p_{eff}	g	S	GS	Transition Temp.
Ag_2NiO_2 HT ($T_s < T$)	10 K	0.39	1.77	2.04	1/2	-	-
Ag_2NiO_2 LT ($T < T_s$)	-33 K	0.49	1.98	2.29	1/2	AF	54 K
Ag_2MnO_2 -	-430 K	3.02	4.93	2.01	2	Spin-glass	24 K

て議論し、次に大きな有効質量について議論する。

3.3.1 磁性における振る舞いの相違点

ここでは Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の磁性の違いについて考察したい。表 3.6 に Ni と Mn の磁性を纏めた。まず、Ni と Mn における三角格子面内の磁気相互作用について述べたい。

Ni は $T < T_s = 260$ K で $\Theta_W = -34$ K の反強磁性相互作用を有する。従って、フラストレーションが磁性に強い影響を与えると考えられるが、実際には Ni では $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序を示す事により、 NiO_2 面内には反強磁性と強磁性相互作用が共存し、フラストレーションは存在しない。この結果、平均的な相互作用を表わす Weiss 温度は補償されてしまい、実際には Weiss 温度よりも高温で反強磁性秩序を示す。

一方で Mn は $\Theta_W = -430$ K の強い反強磁性相互作用を有している。平均場近似から Mn の平均的相互作用は $J_{av} = -18$ K となり、これは Ag_2NiO_2 で観測されている平均的相互作用 $J_{av} = -11$ K より大きい。 Ag_2NiO_2 のように NiO_2 層を含むいくつかの三角格子化合物では、面内の相互作用がほぼ 90° の Ni-O-Ni 超交換相互作用により支配されるため、強磁性的になる場合が多い。例えば、 NaNiO_2 や LiNiO_2 では Weiss 温度はそれぞれ $\Theta_W = 36$ K, $\Theta_W = 20$ K となる [45, 55]。 Ag_2MnO_2 でのより強い反強磁性相互作用の起源はおそらく、 t_{2g} 軌道による直接交換相互作用が働くためなのではないかと推測される。また、構造が歪んでいるため、Mn-O-Mn 結合角が 90° からずれる事も大きな寄与をしている事が考えられる。

t_{2g} 軌道による直接交換相互作用の効果について以下で述べる。 Ag_2MnO_2 では t_{2g} 軌道の直接交換相互作用が重要な役割を演じている可能性がある。Mn の電子配置は t_{2g}^3, e_g^1 となっている。 t_{2g} に 3 つの電子を有する他の三角格子磁性体に NaCrO_2 を挙げる事が出来る。 NaCrO_2 では t_{2g} 電子間の直接交換相互作用により、Weiss 温度 $\Theta_W = -290$ K, 平均場近似から相互作用は $J = -19$ K の反強磁性となる事が報告されている。また、 t_{2g} 軌道に 2 個の電子を有する NaVO_2 においても直接交換相互作用により、反強磁性相互作用 $J = -14$ K が現れる事が報告されている [68]。これらの類推から、 Ag_2MnO_2 でも t_{2g} 電子間の反強磁性直接交換相互作用が働いていると考える事が出来る。図 3.45 には遷移金属イオンの上に d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} の軌道を示し、直接交換相互作用により反強磁性相互作用が働いている状況を概念図として示した。

RKKY 相互作用について

両者の磁性の相違点の一つに伝導電子を介した RKKY 相互作用の程度を挙げる事が出来る。 Ag_2MO_2 の層間には非磁性の Ag_2 層が存在するため酸素を介した超交換相互作用が働かない。従って、

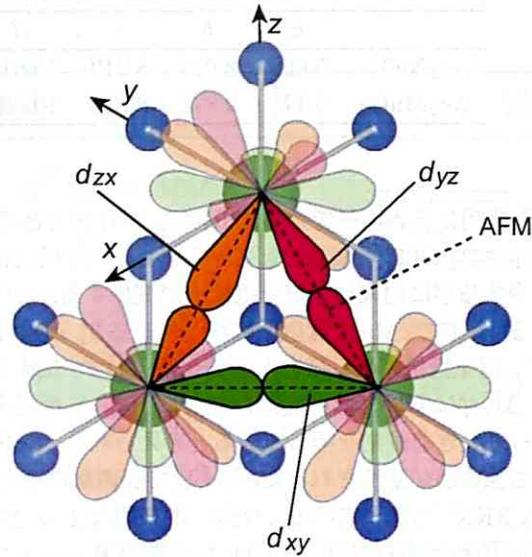


図 3.45 t_{2g} 軌道による直接交換相互作用.

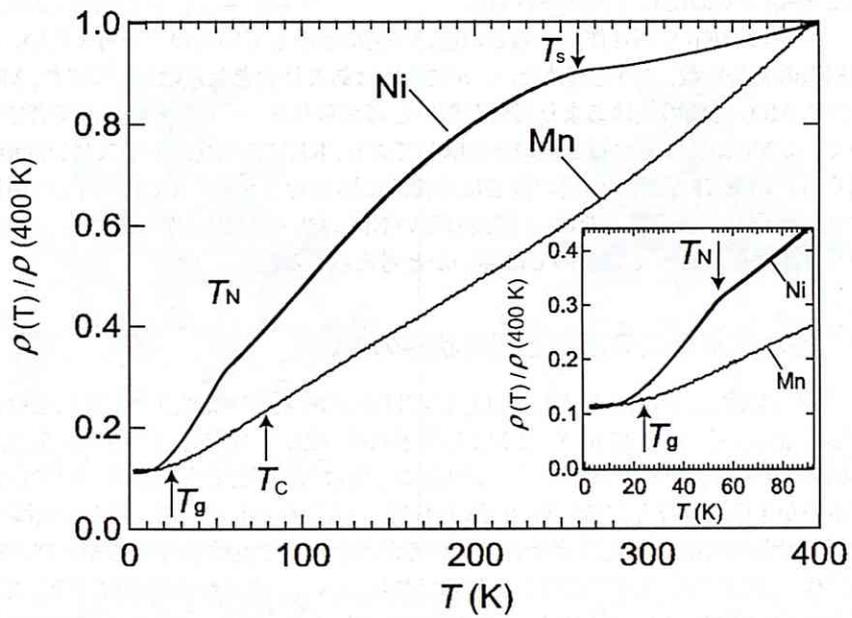


図 3.46 400 K で規格化した Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の電気抵抗率の温度依存性.

表 3.7 Ag_2MO_2 ($M=Mn, Ni$) の格子定数の比較. Ni は低温相の構造を示した.

	a	b	c	β
Ag_2NiO_2	5.065	2.923	8.219	102.1°
Ag_2MnO_2	5.178	2.875	8.815	102.3°

層間の支配的な磁気相互作用は伝導電子を介した RKKY 相互作用と考えられる. 図 3.46 に Ni と Mn の電気抵抗率の温度依存性を 400 K で規格化して示した. この結果, Ni は磁気秩序を示す $T_N = 54$ K において磁気散乱が減少する事由来して電気抵抗率が減少する. この事は伝導電子とスピンの結合が強い事を示唆している. 一方で, Mn では磁気転移が生じる $T_c = 80$ K においても, スピングラス温度 $T_g = 24$ K においても電気抵抗率にはほとんど変化が現れず, 伝導電子とスピンの結合が非常に弱い事を示している. Ag_2MO_2 においては層間に存在する RKKY 相互作用の大きさが長距離秩序を形成するかしないかにとって大きな役割を担っていると考えられる. Ni ではフラストレーションも存在せず, RKKY 相互作用も強い事が期待されるため 54 K で長距離秩序を示すと考えられる.

一方, Mn では RKKY 相互作用が弱い為, 理想的な 2 次元スピン系が形成されていると期待される. 実際に, 中性子散乱実験の結果 (図 3.34) は結晶の Bragg ピークがシャープな 3 次元的ピークを示すのに対して, スピン系からの寄与である磁気 Bragg ピークはブロードな左右非対称の 2 次元ピークを示している. これはスピン系としては極めて高い 2 次元性を有しており, 層間の RKKY 相互作用が非常に弱い事を示している. Mn はこの様に RKKY 相互作用が弱くスピンの 2 次元性が高い事によって $T_c = 80$ K で隠れた秩序が現れ, $T_g = 24$ K でフラストレーションによるスピングラスを示すのだと考えられる.

両者の RKKY 相互作用の強さの違いが何に起因しているのかを考えたい. 表 3.7 に Ni と Mn の低温構造の格子定数, β 角を纏めた. a, b 軸長にはあまり大きな差は無い. また, MO_2 層間の RKKY 相互作用に MO_2 面内の差はあまり影響が無いと考えられる. 一方で c 軸長は両者で大きく差がある事が分かる. また c 軸長は磁性層間距離を意味しており, RKKY 相互作用がスピン間距離 r に対して r^{-3} に比例するため RKKY 相互作用の強さに直接的に影響を与える. RKKY 相互作用は正負に振動しながら r^{-3} に比例して減衰するため, c 軸長の短い Ni においては相互作用が強くなり, c 軸長の長い Mn において相互作用が弱くなっているのでは無いかと考えられる.

3.3.2 基本磁気構造の類似と基底状態の違い

本節では Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 における基底状態の類似点と相違点を電子状態や相互作用を考慮して議論する. 図 3.47 に Ni と Mn の電子状態, 磁気相互作用, 軌道秩序, 磁気構造について纏めた. Ni は d^7 低スピン配置であるので, e_g 軌道に 1 個の電子が存在しており, $S = 1/2$ となる. また, e_g 軌道に電子が 1 個だけ存在するため, 2 重の軌道自由度が存在している. 構造相転移を示す $T_s = 260$ K より高温では強磁性的な相互作用を有しているが, T_s 以下で反強磁性的な相互作用を有す. T_s での構造相転移は e_g 軌道の自由度を反映したものであり, $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序をしている. このような $d_{x^2-y^2}$ 軌道の配置では超交換相互作用を考慮する事により, NiO_2 面内では反強磁性相互作用が支配的になると考えられる. この時, 期待される磁気構造は図 3.47 のようになる.

一方で Mn は d^4 高スピン配置を取り, $S = 2$ となる. Ni と同様 e_g 軌道に 2 重の自由度があり, 540 K で Ni と同様に $d_{x^2-y^2}$ 軌道が強軌道秩序を示すと期待される. Mn は Ni とは異なり, 長距離

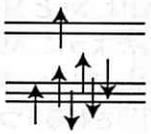
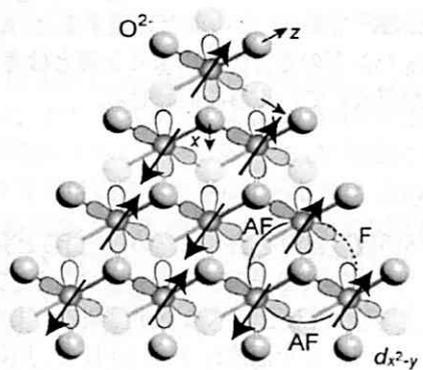
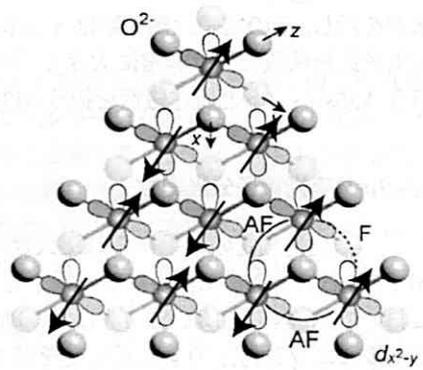
Ni	Mn
 <p>d^7 Low Spin $S = 1/2$</p>	 <p>d^4 High Spin $S = 2$</p>
$T < T_s$ $T_s < T$ $\Theta_W = -33$ K $\Theta_W = 10$ K $J_{av} = -11$ K $J_{av} = 3.3$ K	$\Theta_W = 430$ K $J_{av} = -17.9$ K
Ferro Orbital Order below $T_s = 260$ K $d_{x^2-y^2}$ LRO below $T_N = 54$ K	Ferro Orbital Order below $T_s = 540$ K $d_{x^2-y^2}$ Spin-glass below $T_g = 24$ K
 <p>Only J_{e_g} interaction</p>	 <p>$J_{e_g} + J_{t_{2g}}$ interactions</p>

図 3.47 Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の電子構造, 相互作用, 軌道秩序, 磁気構造の比較.

秩序は存在せず 24 K でクラスタースピングラス転移を示す。図には Mn で期待される、軌道秩序と短距離磁気構造を示した。

両者とも軌道秩序のパターンは同じであるため、3つの磁性イオン間に働く e_g 軌道の超交換相互作用は2つの反強磁性と一つの強磁性相互作用であると考えられる。その事が、両者において同じ磁気構造 (Mn では短距離磁気構造) を示す事の原因になると考えられる。興味深いのは、Mn においては長距離秩序が現れず、スピングラス転移を示す事である。この両者の違いは、Ni と Mn では t_{2g} 軌道に電子が存在するかしないかに起因していると考えられる。図 3.45 に示したように、Mn では t_{2g} 軌道を介した直接交換相互作用が反強磁性的に働く事が期待される。従って、Mn では t_{2g} 軌道を介した直接交換相互作用により t_{2g} スピン間にフラストレーションが生じる事が期待される。つまり、Mn では Ni と同様 e_g 軌道による超交換相互作用はフラストレーションが生じず、Ni と同様の磁気構造の起源となり、一方で t_{2g} 電子間にはフラストレーションが生じており、磁気秩序を妨げる働きをしていると考えられる。この時、Mn では RKKY 相互作用が弱い事も秩序を抑制する原因となっていると考えられる。以上のように Mn では e_g 軌道間の相互作用に加え t_{2g} 軌道間の相互作用が大きくフラストレーションが存在するため、Ni とは異なり基底状態でスピングラスが現れるのではないかと考えられる。

3.3.3 大きな電子の有効質量の起源について

これまで、主に Ag_2MO_2 の磁性について述べてきた。本節では Ag_2NiO_2 及び Ag_2MnO_2 で観測される電子比熱係数について比熱、共鳴光電子分光実験の結果を合わせて議論する。図 3.48 に Ag_2MO_2 の比熱 C/T を T^2 に対してプロットした結果を示す。この結果を直線で外挿する事によって Ni 及び Mn の電子比熱係数 γ はそれぞれ 22, 20.6 mJ/molK² と同程度の値となった。 Ag_2MO_2 と同じ構造の Ag_2 層を有し Ni, Mn と同じく $Ag^{0.5+}$ の価数を有するフッ化物 Ag_2F は $Ag5s$ バンドによる伝導を示し、その電子比熱係数は $\gamma = 0.62$ mJ/molK² である。この値と比較すると、 Ag_2MO_2 で現れる電子比熱係数の値は非常に大きく、単純に $Ag5s$ バンドの電子のみによる伝導とは考え難く、伝導を担う $Ag5s$ バンドと局在磁性を担う $M3d$ バンドが混成している事を伺わせる。

Mn2p 共鳴光電子分光実験

比熱測定の結果得られた大きな電子比熱係数の起源を調べるため、江口らと共同で SPring8, BL17 において Ni, Mn2p 共鳴光電子分光実験を行った。共鳴光電子分光実験により、フェルミエッジにおいて $Ag5s$ に加え、 $M3d$ バンドの状態が存在するか否かを調べる事が出来る。まず、 Ag_2MO_2 のフェルミエッジ付近の全状態密度を図 3.49(a,b) に示す。測定温度は $T = 50$ K で、用いた放射光のエネルギーは 1250 eV である。 E_F より高エネルギー付近には $Ag5s$ バンドによる大きな状態密度が確認でき、 E_F において Ag_2NiO_2 , Ag_2MnO_2 とともに状態が存在しており、これらの物質の金属的伝導性と良く対応する。

$M2p$ 共鳴光電子分光実験の原理について図 3.49(c,d,e) を参照しながら述べる。 $M2p$ 共鳴光電子分光実験では初めに $M2p$ 準位から E_F に対応するエネルギーを与えて、 $M2p$ 準位の電子を E_F 付近に励起する (図 3.49(c))。すると、 E_F から空になった $M2p$ 準位に電子が落ちて来ると同時に準位差に対応したエネルギーを放出する (図 3.49(d))。この時放出されたエネルギーを利用して E_F に存在する $M3d$ 準位の電子がバンドから多数励起されるため (図 3.49(c))、 $M3d$ 準位に由来するスペクトルを選択的に得る事が出来る。 $M2p$ 共鳴光電子分光実験を行うために、まず、 $M2p$ 準位付近の X 線吸収ス

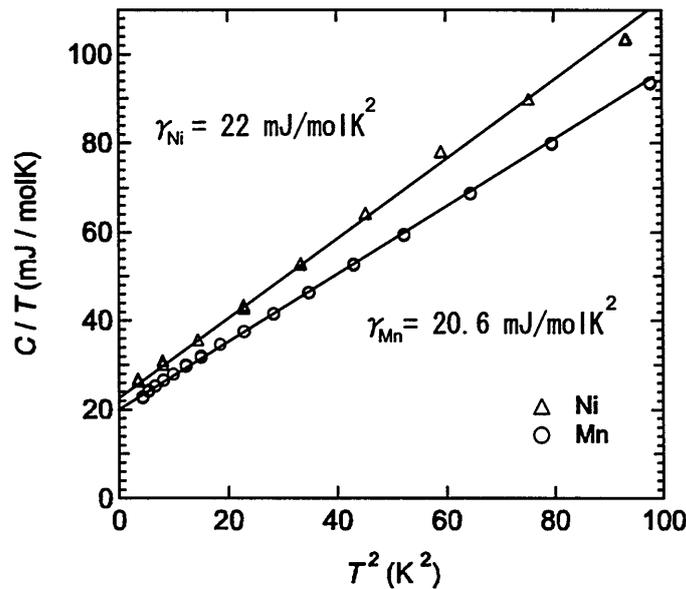


図 3.48 Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の比熱 C/T vs T^2 プロット.

ペクトルを測定し E_F とのエネルギー差を調べた. 図 3.49(f),(g) にその結果を示す. 図中にアルファベットで示したエネルギーを用いて共鳴実験を行った.

図 3.50 に Ag_2MO_2 の共鳴光電子分光スペクトルの結果を示す. (a) に Ni のスペクトルの結果を示した. このスペクトルは $Ni3d$ 準位の状態密度のエネルギー分布を示している. 縦軸が状態密度であり, 横軸がエネルギーである. 5 eV 程度に $Ni3d$ 準位に由来するバンドが存在する事が分かる. 図 3.49(f) の X 線吸収スペクトルに示した A 点の入射エネルギーでは $Ni2p \rightarrow E_F$ 間のエネルギーと差があるため $Ni2p$ 準位を用いた共鳴があまり顕著には現れないため, 共鳴光電子分光の強度は弱い. 一方で, X 線吸収スペクトルで確認出来るように, $Ni2p$ バンドの中央付近に位置する F 点のエネルギーを用いると顕著な共鳴が起こるため, 光電子分光は大きな強度を示す. より詳細にスペクトルを観察するために, アルファベットで示された各共鳴スペクトルから最も共鳴の程度が低い A 点でのスペクトルを差し引いた差分を (b) 図にプロットした. 注目すべきは E_F 付近に Ni の状態が存在するか否かであり, E_F 付近を拡大した図を (c) に示した. この結果, E_F に $Ni3d$ 準位の状態が存在する事が分かった. 従って, E_F においては $Ag5s$ に加えて $Ni3d$ の状態が存在している事が明らかとなった. また, 図 (d),(e),(f) に示したように Mn においても同様の結果を得る事が出来た.

Ag_2MO_2 で観測される大きな有効質量は, Ag_2F と比較しても単純な $Ag5s$ 電子による伝導と考えるには大き過ぎる値である. 共鳴光電子分光の結果から E_F において $Ag5s$ バンド及び $M3d$ バンドが存在する事が明らかとなった. これらの結果から, Ag_2MO_2 では E_F において $Ag5s$ 軌道と $M3d$ 軌道が混成軌道を形成していると考えられ, バンド幅の狭い $M3d$ 軌道の影響で電子の有効質量が増大していると考えられる.

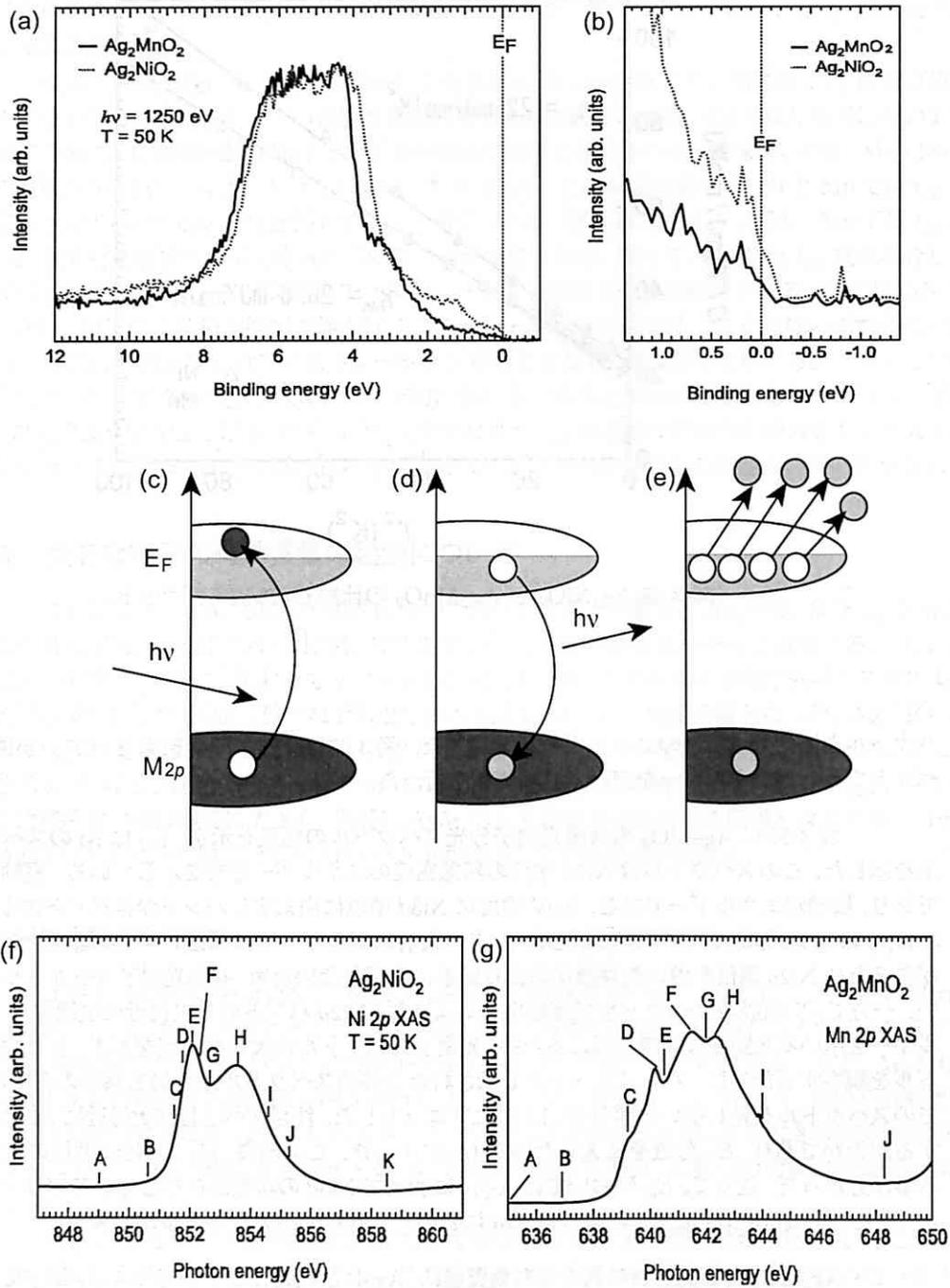


図 3.49 Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の E_F 付近の状態密度 (a). 右図に E_F 付近の拡大図 (b) を示す. (c), (d), (e) に共鳴光電子分光実験の概念図を示す. (f), (g) に 2p, Mn2p 準位の X 線吸収スペクトルの結果を示す.

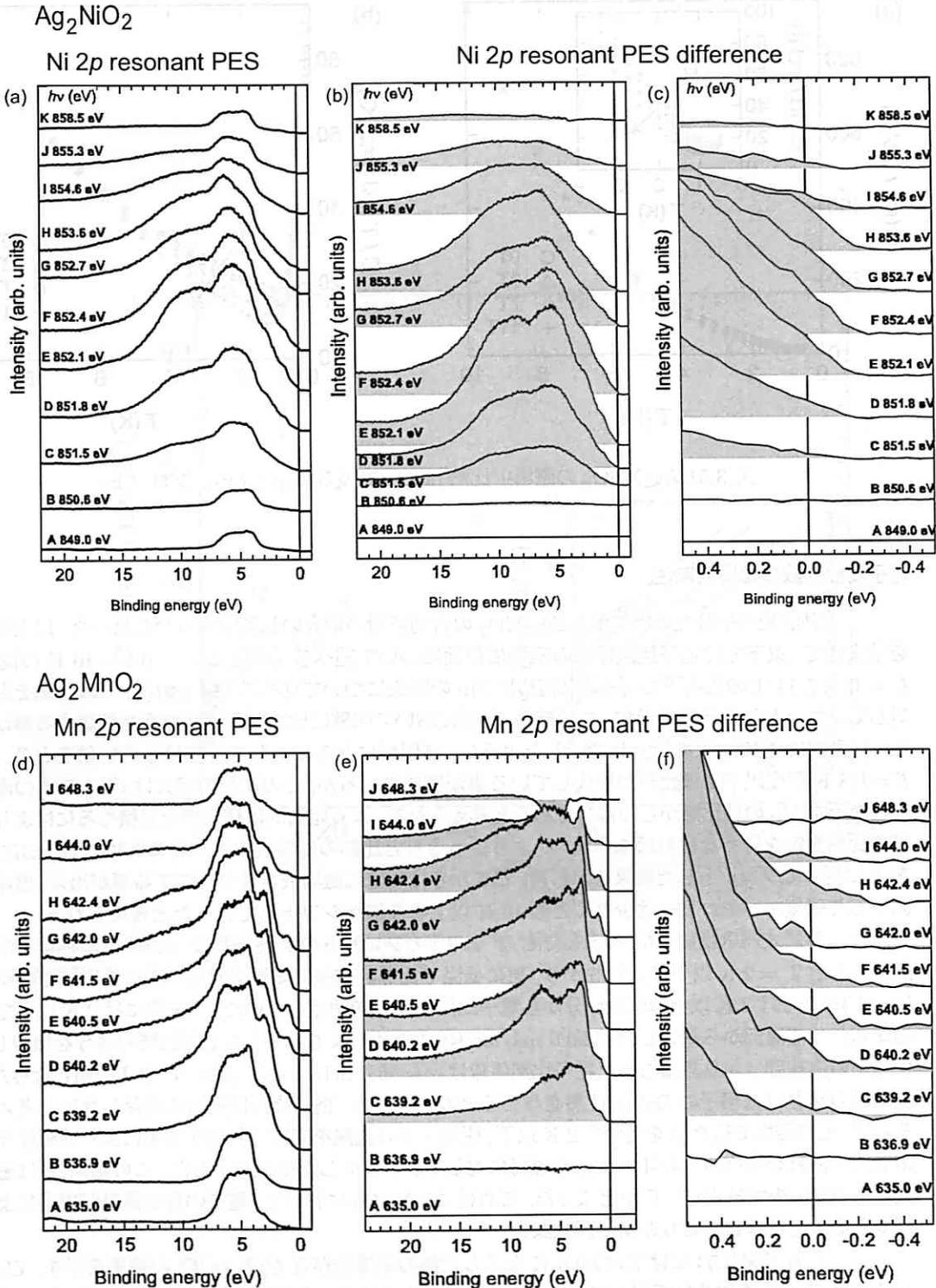


図 3.50 Ag_2NiO_2 と Ag_2MnO_2 の共鳴光電子スペクトルの結果. (a)Ni2*p* 共鳴光電子スペクトル, (b) スペクトル A との差分と (c) E_F 付近の拡大図. (d)Mn2*p* 共鳴光電子スペクトル, (e) スペクトル A との差分と (f) E_F 付近の拡大図. 点線が E_F を表す. 図中のアルファベットは図 3.49(f),(g) の各点に対応する.

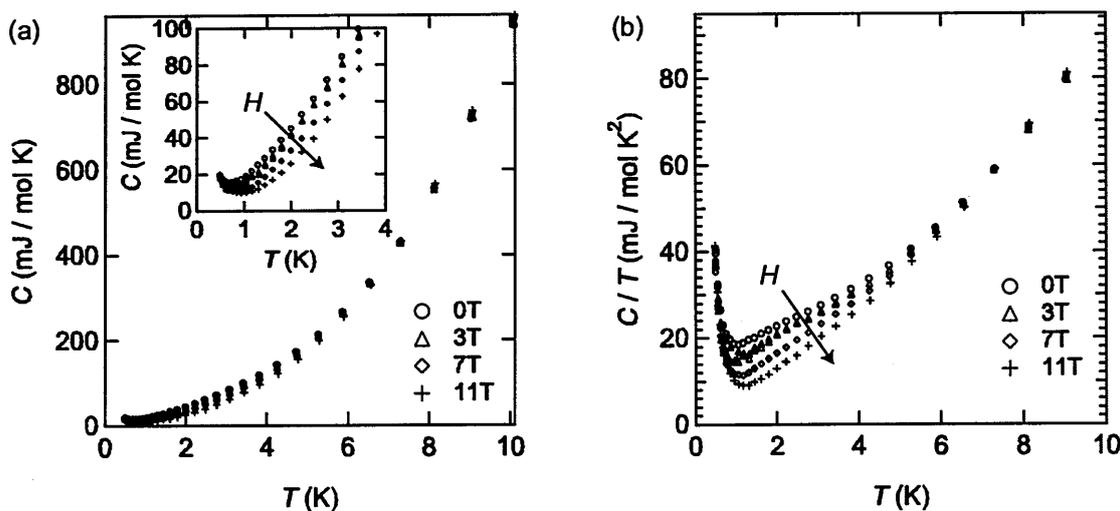


図 3.51 Ag_2MnO_2 の磁場中比熱 (a) C vs T 及び (b) C/T vs T プロット.

電子比熱係数の磁場依存性

共鳴光電子分光の実験から Ag_2MO_2 の有効質量の増大の起源が明らかとなった。以上の結果を踏まえて、以下では電子比熱係数の磁場依存性について述べる。測定は $T = 0.5 - 10$ K の温度で、 $H = 0, 3, 7, 11$ T の磁場下で行った。初めに Mn の結果について述べる。図 3.51(a) には比熱を温度に対してプロットした結果を示す。この結果、低温において明確に比熱の磁場依存性を確認する事が出来た。挿入図に 4 K 以下を拡大して示したように、高磁場になるにつれて比熱は小さい値をとる。また $T = 0.8$ K 程度以下では比熱が増大している事が確認されるが、この比熱の増大は $C \propto T^{-2}$ の温度依存性を示す Mn の核比熱からの寄与であると考えられる。より定量的に核比熱を見積もるにはより低温での比熱測定を行わなければならない。よりはっきりと比熱の磁場依存性を見るために (b) 図に C/T を T に対してプロットした結果を示した。ここからは明確に磁場依存性を確認する事が出来、磁場下で減少した磁気エントロピーは少なくとも 10 K 以上の高温へシフトして行ったと考えられる。

注目すべきは図 3.52 に示した C/T vs T^2 のプロットの結果である。まず、ゼロ磁場下での比熱を見ると $T = 2$ K 以下で折れ曲がり、更に低温で比熱は直線的に減少する。 $T = 2$ K までの測定結果 (図 3.30) では 2 K 以上の直線部分から電子比熱係数 γ を決定していたが、実際には 2 K 以下で折れ曲がるため高温部から決定した値 20.6 mJ/molK² より小さくなる。そこで核比熱の寄与を無視して 2 K 以下の直線部分から見積もった電子比熱係数は $\gamma = 16.8$ mJ/molK² と僅かに小さい値となった。この直線の傾き β は格子の Debye 比熱を与えると考えられる。格子比熱は磁場に依存しないと考えられるので、ゼロ磁場で得た β を用いて 2 K 以下、磁場下での比熱を直線で外挿する事により各磁場下での電子比熱係数を得た。図 3.54 には γ を磁場に対してプロットした結果を示した。この結果、 γ は磁場と共に単調に減少する事が明らかとなった。これは Ag_2MnO_2 において、電子の有効質量が磁場によって減少する事を意味しており非常に興味深い。

一方で図 3.53 には Ni の 0.5 K までの比熱の磁場依存性 C/T vs T^2 の結果を示す。 C/T は T^2 に対して良く直線的に振舞っている。この結果、Ni では Mn とは異なり磁場依存性がほとんど現れ

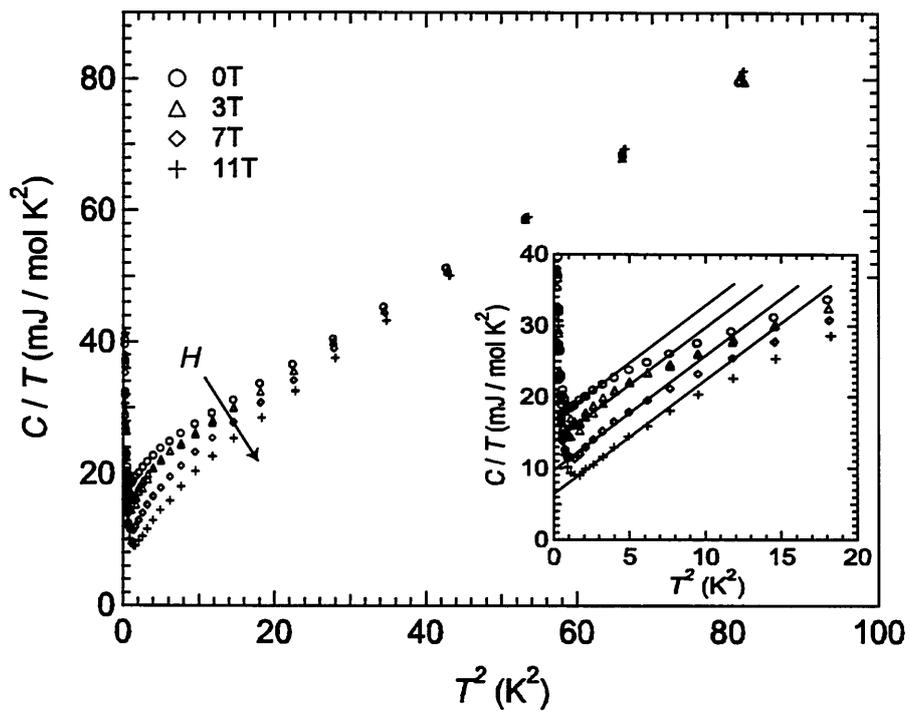


図 3.52 Ag_2MnO_2 の磁場中比熱 (a) C vs T^2 プロット. 挿入図には低温付近の拡大図を示す. 図中の直線から磁場下での電子比熱係数 γ を決定した.

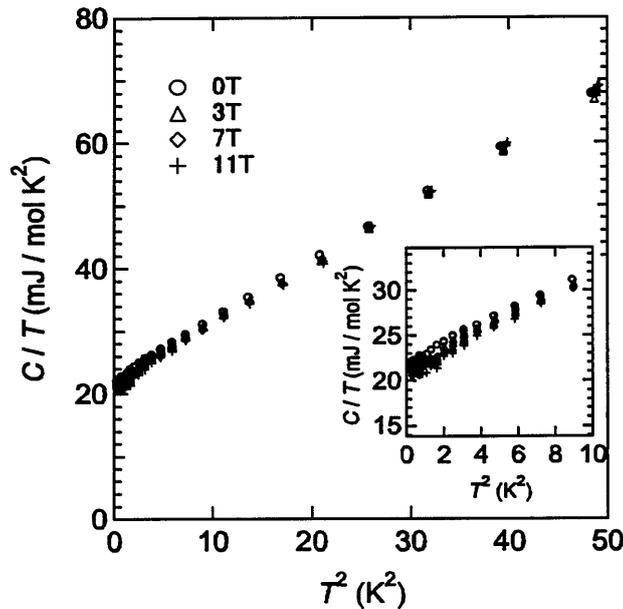


図 3.53 Ag_2NiO_2 の磁場中比熱 (a) C vs T^2 プロット. 挿入図には低温付近の拡大図を示す.

ない事が分かった. 測定結果に直線を外挿する事でゼロ磁場で $\gamma = 21.1 \text{ mJ/molK}^2$ と見積もる事が出来た.

以上の磁場中比熱測定の結果から得た Mn 及び Ni の電子比熱係数の磁場依存性の結果を図 3.54 に纏めた. Ni の γ が磁場にほとんど依存していないのに対して Mn の γ は強い磁場依存性を示す事が明らかとなった. Mn の γ は $H = 11 \text{ T}$ の磁場下で 16.8 mJ/molK^2 から 6.3 mJ/molK^2 と 63% も減少した事を示しており, 単純に $\gamma \propto m^*$ と考えると電子の有効質量 m^* が 11 T の磁場下で半分以下になった事を意味している. γ がどこまで小さくなるかはより高磁場下での比熱測定が必要であるが, その磁場依存性を直線で外挿すると, $H \sim 16 \text{ T}$ で $\gamma \rightarrow 0$ となる事が分かる.

電子の大きな有効質量と磁場による有効質量の減少の起源について

これまでの結果から, Ni, Mn 共に大きな電子比熱係数 γ を有しており, 伝導電子の有効質量が大きい事が分かった. また共鳴光電子分光実験からこの大きな有効質量の起源は E_F における Ag5s と M3d 軌道の混成によるものである事が明らかとなった. 興味深い事に Ni の γ は磁場に依存しないのに対し, Mn では大きな磁場依存性を示し 11 T の磁場下で有効質量は半分以下に減少した. 以下では Ag_2MO_2 の大きな電子有効質量及び, 有効質量の磁場依存性について考察する.

以上の結果を説明するのに, Zeeman 効果による Ag5s と M3d 混成軌道の解消のシナリオを挙げる事が出来る. 初めに Mn の結果をこのシナリオに従って説明する. まず, 共鳴光電子分光から明らかになったようにゼロ磁場下では E_F において Ag5s, Mn3d 軌道は混成している (図 3.55). ブロードなバンドを有する Ag5s バンドのみによる伝導ならば有効質量は小さいと考えられるが, Mn3d の狭く大きな状態が混ざり混成軌道を形成する事により, E_F には図 3.55 のように大きな状態密度が現れ,

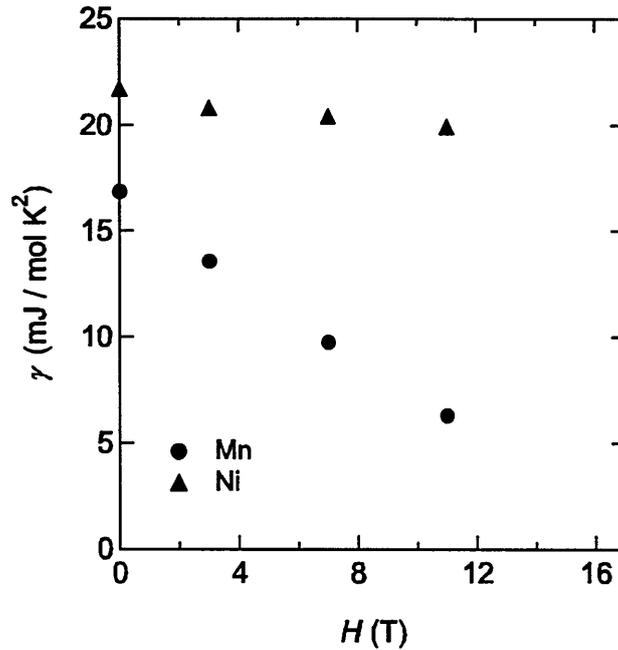


図 3.54 Ag_2NiO_2 及び Ag_2MnO_2 の電子比熱係数 γ の磁場依存性.

大きな有効質量の起源となっていると考えられる。磁場を印加すると、非磁性の $Ag5s$ 電子は影響を受けないが、 $S = 2$ を有する $Mn3d$ 電子は磁場による影響を受ける。図 3.55 のように磁場下では $S = 2$ の $Mn3d$ バンドのみが $\Delta E_{Zeeman} = 2SH$ のエネルギーにより Zeeman 分裂をする事で混成軌道が解消され、 E_F には状態密度の小さい $Ag5s$ バンドのみが存在する事になる。そのため伝導電子は $Ag5s$ の状態密度からの寄与のみを反映した小さい有効質量を有するという事になる。このシナリオを考える事で Ag_2MnO_2 において観測された磁場下での有効質量の減少を定性的に説明する事が出来る。

一方で Ni においては γ は磁場によってあまり変化せず、僅かに磁場下で減少している。 Ni と Mn の大きな違いは両者の有するスピンの大きさである。 Mn が $S = 2$ の古典スピンであるのに対し、 Ni は $S = 1/2$ の量子スピンである。このスピンの大きさの違いは正に $3d$ バンドが受ける Zeeman エネルギーの差に対応しており、 Mn は Ni の 4 倍の Zeeman エネルギーを受けるため、 $Mn3d$ バンドは大きく Zeeman 分裂をする。しかし Ni はスピンの小さいため Zeeman エネルギーも小さく分裂幅も小さいために、磁場下でも E_F において $Ag5s$, $Ni3d$ 混成軌道が保たれるため、 γ はほとんど磁場によって減少しないのだと考えられる。

以上のシナリオに基づく有効質量の減少は、重い電子系化合物 URu_2Si_2 や UPd_2Al_3 において実際に観測されているものである [69, 70]。 URu_2Si_2 について少し詳しく述べたい。 URu_2Si_2 は電子比熱係数が $\gamma = 180 \text{ mJ/molK}^2$ の重い電子系の物質である。金属的伝導を示し、高温では $3.51 \mu_B$ の有効磁気モーメントを有し、Weiss 温度 $\Theta_W = -65 \text{ K}$ の反強磁性相互作用を有す。また、 $T_N = 17.5 \text{ K}$ 以下で現れる反強磁性モーメントは中性子回折実験の結果から、 $0.03 \mu_B$ と小さい。これらの結果から、低温で局在磁気モーメントの大部分は伝導電子として流れ、ヘビーフェルミオンバンドを形成している

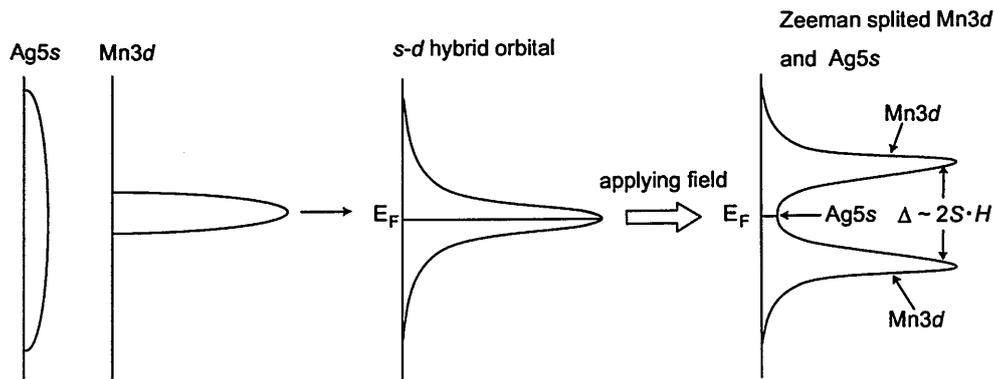


図 3.55 Ag_2NiO_2 及び Ag_2MnO_2 の電子比熱係数 γ の磁場依存性.

と考えられる。この物質に磁場を印加すると、 ~ 50 T 以上でウラン原子に期待される有効磁気モーメントをほぼ示すようになる。またそれと同時に電気抵抗率は急激に減少する事が明らかとなっている。これらの結果は磁場を印加する事によって伝導電子と f 電子の軌道混成が破れ、ヘビーフェルミオンバンドが消失して f 電子はウラン原子のスピンの持つ局在電子となっていると考えられる。

これまで Zeeman 分裂によるシナリオによって Ni 及び Mn の電子比熱係数の磁場依存性を説明してきた。しかしながら、このシナリオにはいくつかの問題点がある事も指摘しておく。まず一つ目に、共鳴光電子スペクトルの結果からは、 E_F 付近の状態は -0.2 eV 程度から立ち上がり連続的に分布している。 E_F 付近の混成軌道のバンド幅がどの程度なのかははっきりとは分からないが、共鳴光電子スペクトルから Mn3d のバンド幅は少なくとも 0.2 eV 以上は有ると考えられる。これは単純には 2000 K 以上のエネルギーに相当するが、本実験で印加した磁場は最大で 11 T であり Mn の有するスピン $S = 2$ に対して Zeeman 分裂幅は高々 $\Delta E_{\text{Zeeman}} = 2 \times 2 \times 11 = 44 \sim 30$ K 程度のエネルギーである。本シナリオではこのエネルギースケールの差を説明する事が出来ない。もう一つは最低温での磁気抵抗が非常に小さい事である。もし本シナリオ通り、Ag5s, Mn3d が混成軌道を形成し磁場の影響を受けるならば、電気伝導においても磁場の効果が観測されると期待される。しかしながら実際には Mn の磁気抵抗は 2 K において 11 T の磁場下でも正に数%程度しか観測されなかった。

以上、 Ag_2MO_2 における大きな電子比熱係数 γ の起源を共鳴光電子分光の実験から Ag5s, Mn3d の混成軌道形成によるものと明らかにした。また、磁場による γ の減少を、Zeeman 分裂による混成軌道の解消というシナリオによって定性的に説明した。しかしながら、このシナリオにはまだ問題点も多いため今後より詳細に調べていく必要がある。例えば、磁気抵抗については 2 K 以下可能な限りの低温において測定する事により、よりはっきりとするであろうし、バンド幅については詳細なバンド計算が行われる事によって明らかとなるであろう。

3.4 更なる発展に向けて

3.4.1 本研究に残された問題点

本研究において新しい三角格子反強磁性体のモデル化合物 Ag_2MO_2 ($M=Mn, Ni$) の物性を明らかにしてきた。しかし現段階ではまだはっきりと分かっていない問題点を本節において指摘し、今後の研究の指針としたい。

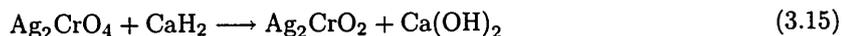
本物質群における一番の問題点は遷移金属 M の $3d$ 電子が局在しているのか、または遍歴しているのかという点である。本物質群は $1/4$ 詰まった Ag の $5s$ バンドにより金属的伝導を示す。帯磁率測定から得られた有効磁気モーメントの値は Ni, Mn 共に $3d$ 電子が局在していると考えて良く一致するため、この伝導が Ag の $5s$ 電子のみによって担われていると考えるのは妥当である。一方、本研究から電子比熱係数 γ を見積もったところ、単純な $Ag5s$ 電子のみによる伝導と考えるには大きすぎる値を有する事が分かり、伝導に $3d$ 電子が何らかの形で寄与している事を伺わせる。また共鳴光電子分光実験の結果から E_F に Ni 及び Mn の状態が存在する事が明らかとなった。この事は大きな電子比熱係数が得られる事と良く対応する。

磁性の測定からは局在的であり、また比熱、光電子分光の結果からは遍歴的である事が明らかになりつつある。現段階では両者の矛盾を解決する解釈は出来ていない。一つの可能性に、二重交換相互作用を示す系で見られるような Hund 結合と伝導性の競合を考える事が出来るが、はっきりとした結論には至っていない。今後詳細な理論・実験的研究が展開される事を期待する。

3.4.2 新たな物質の探索

これまで述べてきたように Ag_2MO_2 は極めて 2 次元性の高い層状三角格子化合物であり、スピンの大きさによりスピン液体からカイラリティの秩序や KT 転移までが生じる可能性のある良い舞台となっている。 M^{3+} イオンでスピン $S = 1/2$ を有するのは Ni^{3+} イオンの他に、 Ti^{3+} イオンのみである。しかし、 $M. Jansen$ グループは過去に Ag_2TiO_2 の合成を試みたが、成功するには至っていない。古典スピン系に目を移せば、 $S = 3/2$ の Cr^{3+} 、 $S = 5/2$ の Fe^{3+} 、 $S = 3/2$ の Cr^{3+} を挙げる事が出来る。従って、 Cr や Fe で合成を行う事が出来れば理想的な古典ハイゼンベルグスピン系のモデル物質となり、 KT 転移を観測出来る可能性がある。

本研究では $S = 5/2$ の古典ハイゼンベルグスピン系となる Ag_2FeO_2 の合成をいくつかの条件下で試みた。しかしながら、その結果は安定に存在するデラフォサイト化合物、 $AgFeO_2$ と Ag メタルが得られるのみであった。 $AgFeO_2$ は FeO_2 の三角格子を有する層状化合物であるが、 Ag_2MO_2 と異なり層間には Ag が一層しか存在しないため低温で 3 次元性を反映して反強磁性秩序を示してしまう。



そこで、次なる可能性として Ag_2CrO_2 の合成を目指して実験を行った。反応は式 3.15 に従って行った。母物質である Ag_2CrO_4 に強い還元剤である CaH_2 を用いる事により還元反応を行う事で Ag_2CrO_2 を得る事が出来ると期待した。方法は上述の原料を封入した Au チューブを日東反応機製のオートクレーブに純水と共に入れ、加熱した。図 3.56 にその反応温度と生成化合物の XRD の結果を示す。反応は全て 48 時間の焼成で行った。250 °C で反応を行った結果、ほとんどが Ag のメタルと Ca や Cr を含んだ不純物相に分解した。温度を上げて、500 °C で反応を行った結果、主相としては Ag のメタルが析出したが、副相として Cr_2O_3 と共に Ag_2CrO_2 と考えられる相が現れた。図中、最上部には

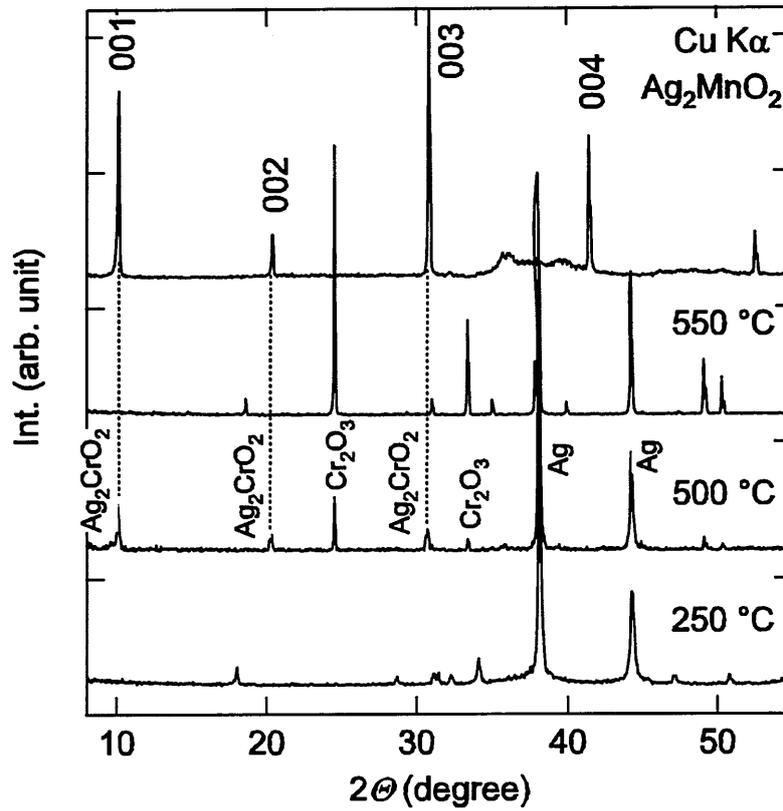


図 3.56 いくつかの条件下で行った Ag_2CrO_2 の XRD チャート.

Ag_2MnO_2 の XRD チャートを示してあるが, 001, 002, 003 のピーク位置が良く一致している. そこで, 単相で試料を得るため, 温度を更に上げて $550\text{ }^\circ\text{C}$ で反応を行った. しかしながら結果としては, Ag のメタルに Cr_2O_3 が現れるのみであった. 以上の事から, Ag_2CrO_2 は存在する事が分かってきたが, その安定生成領域は非常に狭く合成条件を詳細に絞り込む必要がある事が明らかとなった. Ag_2CrO_2 を単相で合成し, 磁化と比熱測定を行う事で, 理論モデルとの良い比較が出来ると考えられる.