

## 2次元三角格子系におけるオービタルフラストレーション

阪大基礎工 北岡良雄

### 1. はじめに

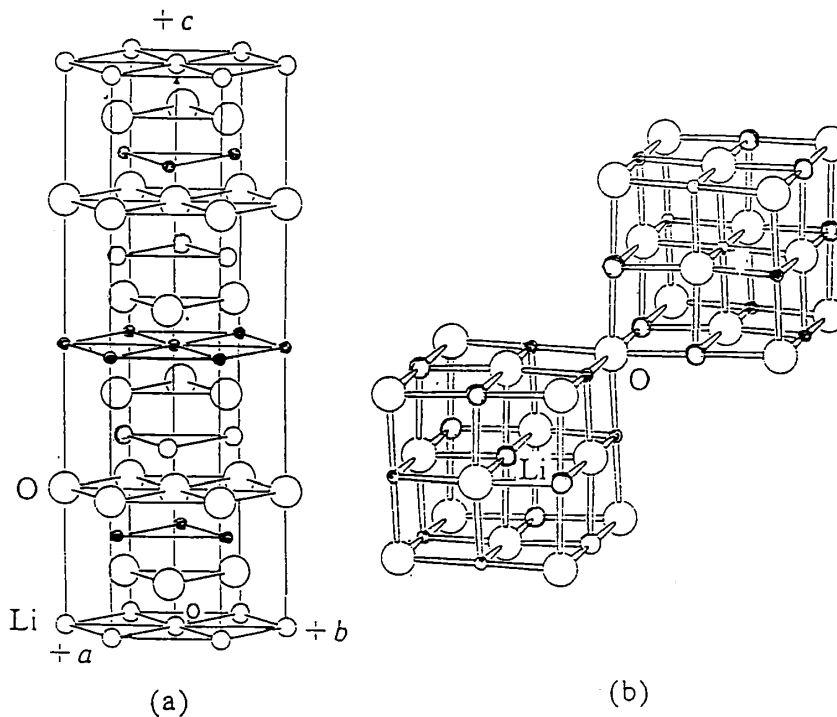
2次元三角格子反強磁性体(2D-AFT)は、相互作用の競合のために種々の特異な現象を示し、興味ある系として活発に研究されてきた[1]。なかでも、 $S=1/2$ の場合は、量子効果が強く利いて基底状態は、2個で対(一重項)を作って三角格子をうめつくし、且つそれが動きまわる、いわばスピン対の量子液体のごときものとなるかもしれないとアンダーソンが言い出してから[2]、大いに注目されることになった。最近、 $S=1/2$ の2D-AFTは、 $T=0$  Kで $120^\circ$ 構造をとることが理論的に確からしいとされているが、現実には、有限温度で面間相互作用の効果で如何なる秩序化に至るのか、スピン相関関数は、温度とともに如何に発展するのか等、あきらかでもなく大変興味ある量子スピンである。

2次元正方格子ハイゼンベルグ・ $S=1/2$ 量子スピン系が、 $T=0$  Kでネール秩序をもち、高温では、renormalized classical regime から quantum critical regime へのクロスオーバーを経ることが、スピンの相関関数の理論的解析より明らかにされ、驚くべきことにキャリアを添加する事によってネール秩序は、著しく抑制される一方、ある臨界濃度で金属に転移し特徴的なスピン相関もつ特異な金属相で高温超伝導が発見された。量子スピン系での量子揺らぎと電荷との相互作用が磁性と超伝導を結びつける結果になった訳で、この観点から、2D-AFT、 $S=1/2$ の秩序化への過程におけるスピン相関、また電荷との相互作用の可能性等に興味を持ち実験を始めた。

実験的には、10年程前に平川らによって見いだされた2D-AFTのモデル物質、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{NaTiO}_2$ [3]が活発に研究されて以後、殆ど研究が進展していない状況である。しかも、最も良く研究された $\text{LiNiO}_2$ 系ですら、基底状態の性質は明らかになったとは言えず、説明の難しい興味ある特異な実験結果が数多くくださったが、基底状態を議論するまでには至っていないのが現状である。

最近、京大化研の高野、山浦、神戸大理化学の菅野らが注意深く焼成した良質の $\text{LiNiO}_2$ 試料[4]についてLi-NMRによる試料の評価、および微視的磁性を調べた結果、表題のような、新しいシナリオで異常な磁気特性を理解できるのではないかと結論するに至った。その経緯を、本稿で紹介する。

まず、 $\text{LiNiO}_2$ の結晶構造を図1に示す。菱面体 $\text{ABO}_2$ 構造は、 $\text{NaCl}$ を(111)面の積み重ねとして見たときに、NiイオンとLiイオンが交互に積み重なった構造をもつ。従って、Niイオンは(oxygen-Li-oxygen)の3相の非磁性イオンによって隔てられ、かなり2次元性が良い。問題は、この構造をみる限り、前提となっているNiスピン間の交換相互作用が反強磁性的とはいえないことである。何故なら、Niイオンの回りの酸素の配位が、殆ど $90^\circ$  (O-Ni-O) bondとなっており、基本的には、強磁性的である可能性がある。また、Niイオンは、 $\text{Ni}^{3+}$ で $\text{Co}^{2+}$ と同様有効スピン-1/2のイジング・スピン系と近似された。がこの見方も最近の藤森らによって精力的に行われている光電子分光による酸化物の電子構造の研究から疑問となって

図 1:  $\text{LiNiO}_2$  の結晶構造

きている [5]。  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  等の高い形式価数をもつ酸化物では、  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  の  $3d$  の電子状態と酸素に一個 p ホールがある状態の混成が重要であることが示された。 すなわち、  $\text{LiNiO}_2$  の場合で言うと、  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ) と酸素の p ホール ( $s=1/2$ ) とが局所一重項 (local singlet) を形成し、有効的に Ni イオンは、  $S=1/2$  と見なせる。この様に、  $\text{LiNiO}_2$  を 2 D イジング A F T とする先入感を取り払って実験結果を検討する必要がある。

さらに、  $\text{LiNiO}_2$  では、磁気特性の試料依存性が強く、今回の測定結果と以前の試料と比して改善された点、残る問題点を明らかにし、試料に依らない結論と、さらに試料を改善することによって、得られるであろう重要な結論について考察を加える。

## 2. これまでの研究経過

$\text{LiNiO}_2$  では、  $T_{N1}=250$  K と  $T_{N2}=19$  K の二つの転移点があるとされており、  $T_{N1}$  以下で磁化が磁場に対して非線形に変化する。即ち、帯磁率が磁場に依存する。また  $T=4.2$  K でも、磁化は容易に Ni イオンあたり  $S=1/2$  の飽和値に到達せず、磁場ゼロの時、自発磁化が発生しているかどうかは判定できない。また、両転移で、明瞭な比熱の異常はなく、また中性子のブラッグ散乱も散漫散乱も観測されなかった。伊藤らによる Li-NMR の研究から [6]、Li 近傍のミクロ帯磁率と測定された磁化率と大きさがことなり測定帯磁率がかなり大きいこと、  $4.2$  K 以下ゼロ磁場で Li-NMR が 6-8 MHz 付近で観測され、何等かの Ni の磁気秩序による Li 位置での内部磁場の発生が報告された。最近の研究から、焼成温度が高い場合に Li 位置に Ni が置換され強磁性的なクラスターができ [4]、Li 位置に置換された過剰の Ni イオンが  $T_{N1}$  以下の帯磁率や、  $T_{N2}$  の内部磁場の発生に影響していることが予想され、系固有の性質と判定するには至っていない。

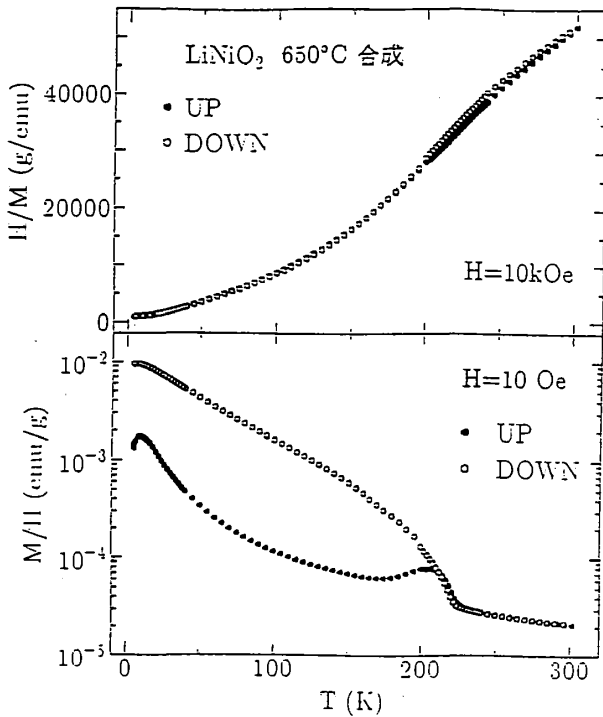


図 2: 10 Oe と 10kOe の磁場で測定された帯磁率

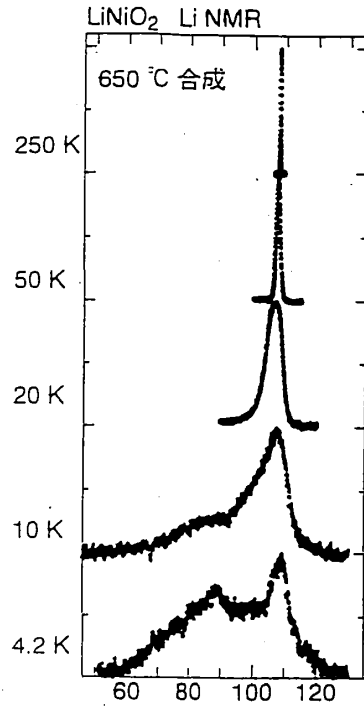


図 3: 17.85 MHz での Li-NMR スペクトルの温度変化

## 2. 新しい結果

高純度酸素中、650°C で焼成された  $\text{LiNiO}_2$  について Li-NMR 及び磁化測定を行い、以下の様な新しい結果を得た。

### (a) 帯磁率

図 2 に示されているように、弱磁場 (10 Oe) では、 $T_{N1}$  以下で磁化の温度履歴が観測され、強磁場 (10 kOe) でも、少し履歴がみられる。帯磁率の大きさは著しく以前の試料 (高温で焼成された) より小さい。また Li-NMR のシフトの温度変化は、 $T_{N1}$  付近の 20 K まで帯磁率に比例し、系固有の帯磁率であると考えられる。すなわち、Ni イオンが Li 位置に置換されたことによる強磁性的なクラスタの余分な磁化を含まない良質の試料であることが示された。

### (b) NMR のスペクトル

図 3 は、Li-NMR のスペクトルの温度変化を示す。 $T_{N1}$  では、NMR の異常はなく、相転移の証拠はない。 $T_{N2}$  以下では、線幅が広がり始め、低温では、シフトが殆どゼロ付近の線幅が狭いスペクトルと 4kOe にわたって幅の広がったスペクトルからなる。幅の広いスペクトルは、 $T_{N2}$  以下で Li 位置で内部磁場が発生したことを示しており、事実、ゼロ磁場で Li の NMR 信号が、図 4 に示されているように、6MHz 以下の周波数にわたって観測された。以前の結果と比べて、ゼロ磁場共鳴周波数は、低周波数側にシフトしている。内部磁場の大きさ、分布から Li イオンの回りの Ni スピンは、強磁性的に配列し、その方向が、結晶軸の方向にランダムに向いていることが分かった。

また、線幅の狭い共鳴は、僅かの Li イオンの欠損によって、回りの Ni イオンが  $3d^6$  の低スピン状態になり非磁氣的になることに起因していることが判明し、今回の試料は、わずかな Li

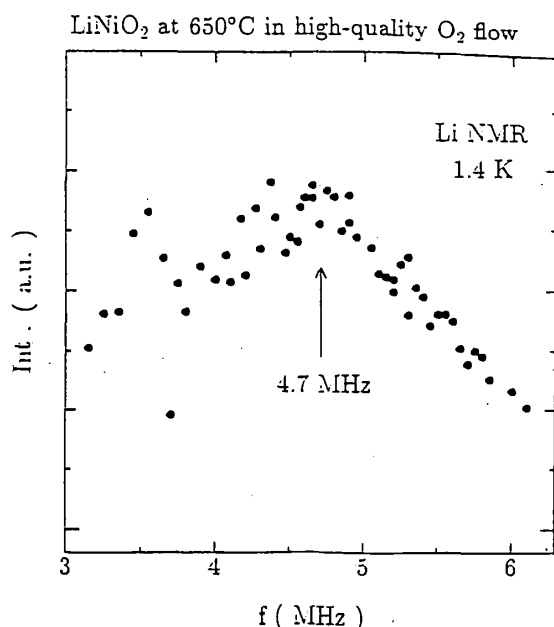


図4: ゼロ磁場、 $T=1.4$  Kで得られた、内部磁場を感じているLi位置でのNMR スペクトル

イオンの欠損があることが分かった。

(c) 比熱

比熱は、基礎工天谷研の小林らによって、測定された。図5に示されているように、比熱の温度変化は、 $T_{N2}$ で異常はなく、以前の結果と一致しているが、低温では、 $T^2$ に比例することがわかり、 $T_{N2}$ 以下の何等かの磁気秩序の性質と関連があるように見える。

以上の結果を総合すると、本系の次のような特異な性質：(1) $T_{N1}$ 以下で、常磁性的であるに関わらず、顕著な磁化率の非線形効果が観測される。(2) $T_{N2}$ で、明瞭な相転移を示す異常は、観測されないが、 $T_{N2}$ 以下で、Niスピンの強磁性的に配列した大きさクラスターがランダムな方向に向いた静的な単距離的秩序状態にある。

即ち、 $T_{N1}$ 以下で、強磁性的な短距離スピン相関が発達し始め、低温では、マクロな磁化の発生を伴わない静的な、比熱が温度の2乗比例する強磁性クラスターのガラス的な状態にあると考えられる。

2. 新しいシナリオ—オービタルフラストレーションの可能性—

すでに述べたように、 $\text{LiNiO}_2$ は、 $S=1/2 \cdot 2$  D イジング反強磁性三角格子のスピン相互作用のフラストレーションによって特徴づけられるのではなく、軌道整列のフラストレーションが重要である。すなわち、酸素のpホールとNiの3dスピンの局所一重項を形成する場合に、 $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ イオンが、三方対称性の中で、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ の軌道が縮退しているために、あるNiイオンが $d_{xz}$ の軌道に $S=1/2$ をもつとすると最近接は、対称性から $d_{yz}$ となり軌道については反強磁性的で、スピンの交換相互作用の考察からはスピンは強磁性的となる。さらに、三角格子であるために軌道整列についてフラストレーションが生じることになる。従って、主役は軌道整列の縮退効果で、スピンは、わき役であるというシナリオが成り立つ。即ち、軌道縮退の効果、擬スピンで表現すると、擬スピン反強磁性三角格子となる訳である。

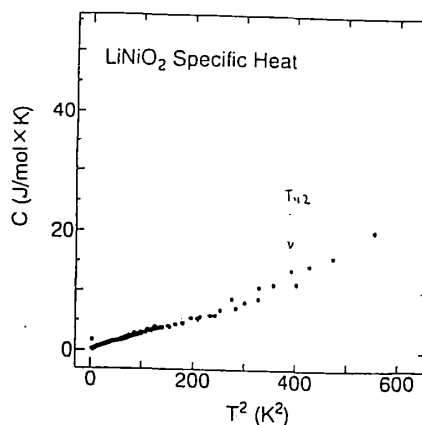


図5: 比熱の $T^2$ に対するプロット

$T_{N2}$ 以下で、一種の擬スピンの一重項対すなわち、軌道一重項、スピン三重項が、発達しはじめると考えると、磁化の非線形性が、スピン三重項の磁場による増大として説明でき、温度の低下によって、擬スピンRVBの擬スピン相関の長距離的増大（スピン強磁性相関の発達）、三次元的な相互作用による短距離秩序をもつ強磁性的クラスターの形成、さらに、不純物等によるある種のピン止め効果による、クラスターの強磁性的スピンの $T_{N2}$ 以下でランダムに凍結するというシナリオが成り立つ。

このシナリオが、現実的かどうか、他の測定手段で確認される必要があるが、酸化物三角格子の磁性を理解する上で興味深い。特に、スピンのRVB状態が、三角格子での基底状態でなくても、軌道整列のある種のRVB的な状態が磁氣的にどのような基底状態を実現するのか、理論的にも検討される必要がある。また、別の観点から、 $\text{LiNiO}_2$ の磁性を説明することが可能かどうかも検討される必要があるが、 $S=1/2$ の三角格子系は大きな縮退が低温まで残されて系であり、今後も新物質の探索も含めて、その基底状態の研究は、大変興味深い。

#### 謝辞

本研究は、阪大基礎工、新野芳浩、小林達生、天谷喜一、神戸大菅野、京大、高野、山浦諸氏との協同研究である。また、藤森淳氏にはいろいろと議論して頂いた、感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 目方守、平川金四郎、後藤恒昭、宮下精二：“三角格子反強磁性体の相転移と秩序”、日本物理学会誌 41 (1986) 12 巻、966.
- [2] P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 153.
- [3] K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3526.
- [4] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, and M. Takano, J. Solid State Chem. 101 (1994) 216.
- [5] T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Namatame, K. Akeyama and N. Kosugi, Phys. Rev. B49 (1994) 7193.
- [6] M. Itoh, I. Yamada, K. Uukoshi, K. Hirakawa and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 2125.