

VII-1. 磁性物性グループ

教授 長澤 博
助教授 小野田雅重
助手 菊池彦光
大学院生 (6名)

【0】研究概要

我々は、X線四軸回折・構造解析、磁気共鳴、磁気測定、電気物性測定の手法により、遷移金属化合物・酸化物ブロンズ（強結合・強相関係）の研究、並びに興味ある性質を持つ新物質の開発を行っている。特に、「金属－絶縁体転移」，「常磁性－非磁性転移」，「強弾性転移」を代表とする種々の相転移の機構解明に重点を置いている。

【1】バナジウム酸化物・ブロンズの研究（小野田雅重，長澤博）

本年度は主として以下の4種の物質系を対象とした。

- (1)スピネル型 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系
- (2)ペロブスカイト型 RVO_3 系 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)
- (3)ルチル型 $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系
- (4)擬2次元 $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

各物質系に関する研究の概略を以下に記す。

(1)スピネル型 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系

正スピネル型 MV_2O_4 の結晶構造は、図1に示されるように酸素により四面体的に囲まれたMイオン（ここではZn）と八面体的に囲まれたVイオン及びOイオンの最密構造で表される。Vのネットワークは、反強磁性的の相関を持つスピンに対してフラストレーションを導く。

LiV_2O_4 は金属的であるのに対して、 ZnV_2O_4 、 MgV_2O_4 は絶縁体的である。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ (LZVO) の金属－絶縁体転移機構（Y. Amako, T. Naka, M. Onoda, H. Nagasawa, T. Erata: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2241-2250(1990)），及び絶縁相における磁気異常（文献1）に関しては一定の理解が得られた。

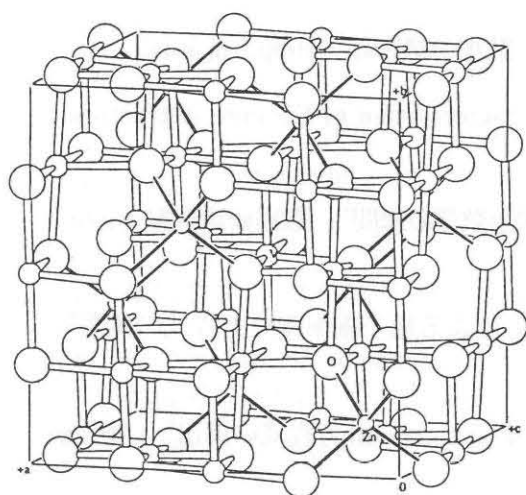


図1

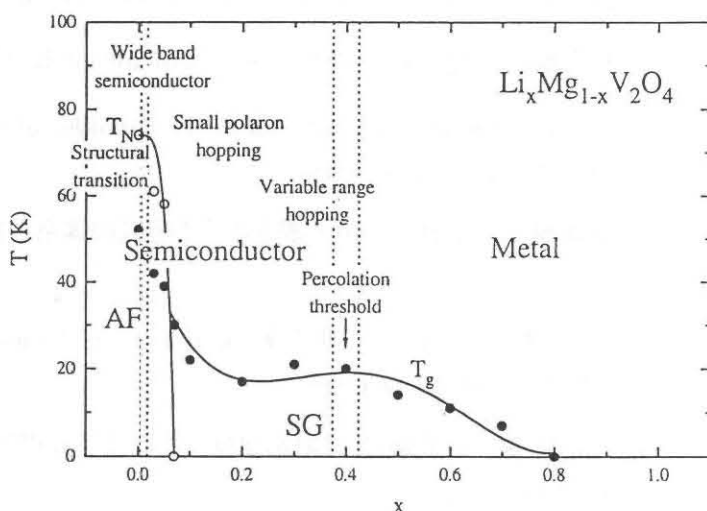


図2

金属-絶縁体転移機構のより詳しい理解、並びに金属的伝導をもつ電子状態から局在フラストレーション状態への転移機構の解明を目的とし、 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ (LMVO) 系を対象に実験・検討を進めた。図1はX線四軸解析により決定された ZnV_2O_4 の結晶構造で、 u パラメーターは0.3855(1)となった。また図2の相図に見られるように、本系の金属-絶縁体転移は、「ポーラロンクラスター間における可変長ホッピング」から「2重交換相互作用による電子移動」として理解された。

NMR測定からは次の結果が得られた。

- ① ^{51}V 核のNMR：測定を行ったすべての試料 ($0 \leq x \leq 1$) で1本の主共鳴線が観測された。図3に示すナイトシフト-帯磁率プロットから、 $0.3 \leq x \leq 0.8$ ではほぼ同程度の超微細場及びナイトシフト定数項、 $H_{\text{hf}}^d = -87 \text{ kG}/\mu\text{B}$, $H_{\text{hf}}^{\text{orb}} = 340 \text{ kG}/\mu\text{B}$, $K_0 = 1.3 \%$ が得られた。一方、 $x = 0.2$ では K_0 及び $H_{\text{hf}}^{\text{orb}}$ が大きく変化した ($H_{\text{hf}}^d = -91 \text{ kG}/\mu\text{B}$, $H_{\text{hf}}^{\text{orb}} = 680 \text{ kG}/\mu\text{B}$, $K_0 = 2.5 \%$)。 $H_{\text{hf}}^{\text{orb}}$ に濃度依存性がないと仮定するならば、 $x = 0.2 \sim 0.3$ (金属-絶縁体転移点近傍) を境界に χ_{orb} が大きく変化することが示唆される。
- ② ^7Li 核のNMR：すべての試料について正のシフトを持つ1本の主共鳴線が観測された。移行超微細場 H_{hf}^{r} と定数項 K_0 の x 依存性を図4に示す。 $0.4 \leq x \leq 1$ ではほぼ一定の値をとるのに対して、 $x \leq 0.3$ では急激に変化した。また $x \leq 0.3$ の共鳴線形は非対称であった。これらの結果も前述のモデルで理解されると思われる。現在は実験結果の解析をさらに進めるとともに、緩和時間の測定も行っている。

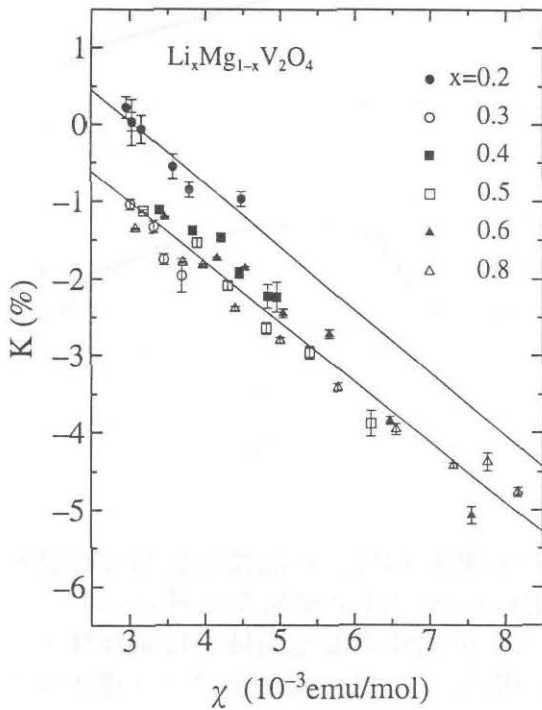


図3

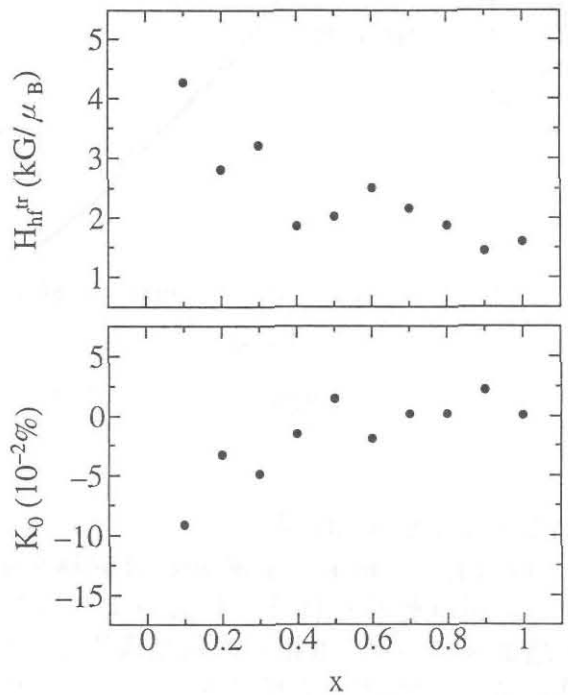


図4

(2)ペロブスカイト型 RVO_3 系

SrVO_3 (V^{4+} ; $3d^1$) がフェルミ液体的性質をもつ (M. Onoda, H. Ohta and H. Nagasawa: Solid State Commun. (1991)) のに対して、A席に希土類イオンをもつ系 (V^{3+} ; $3d^2$) は半導体的で低温で磁気転移及び構造相転移を示す。後者に関しては多くの論文が発

表されてきたが、相転移の解析は不完全であった。本研究により、次のことが明らかにされた (M. Onoda and H. Nagasawa: Solid State Commun. in press.)。

- ① LaVO_3 : 反強磁性転移 ($T = 147 \text{ K}$), 格子定数異常 ($T = 140 \text{ K}$), 常磁性相における帯磁率異常 ($T = 270 \text{ K}, 670 \text{ K}$), 交換相互作用定数 $J = 43 \text{ K}$ (高温級数展開法; 図5は帯磁率の温度変化, 並びにキュリーワイス則, 高温級数展開法に基づく計算値)
- ② $R = \text{Ce, Pr, Nd}$: ジャロシンスキー-守谷機構による弱強磁性転移 ($T \approx 150 \text{ K}$), V^{3+} が与える R^{3+} 上の分子場 $|H_m| = 10^1 \sim 10^3 \text{ G}$ (図6は残留磁化の温度変化及び分子場近似に基づく計算値), 第2の構造相転移の可能性 ($T \approx 40 \text{ K}$)

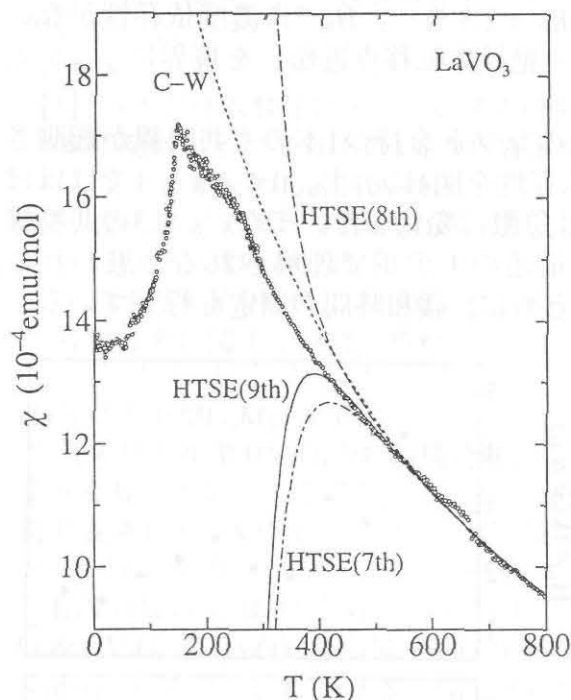


図5

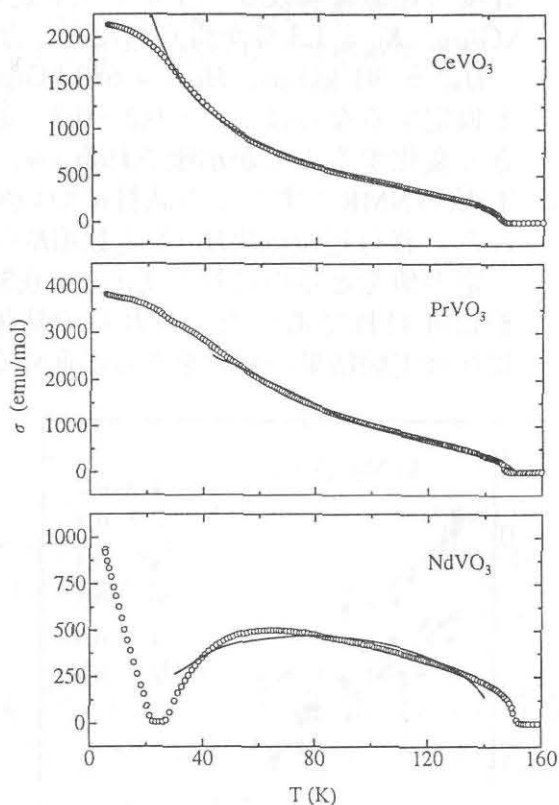


図6

(3) ルチル型 $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系

VO_2 は $T_c \approx 340 \text{ K}$ で金属-絶縁体転移を示す。この相転移は、結晶構造転移及び常磁性-非磁性転移を伴う。転移点より高温側の温度領域では金属的な状態を示し、正方晶系ルチル型 (R相) の結晶構造をとる。一方、低温側の温度領域では絶縁体的で、単斜晶系 (M_1 相) の構造をとる。この相転移の機構として、1970年代より電子相関及び電子-格子相互作用の効果が検討されてきたが未解決な点が多い。

本研究の目的は、これまで注意が払われてこなかった高温領域まで構造・物性を追究することにより、金属-絶縁体転移機構の本質を解明することである。ここでは、VにCrを置換して得られる $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系を対象とした。

$T = 300 \text{ K}$ での粉末X線回折パターンは、 $x = 0$ で M_1 相, $x = 0.01$ でT相, $x \geq 0.02$ で M_2 相を示した。結晶構造変化に対応して帯磁率は特徴的な温度変化を示した (図7)。以上の結果から得られた相図を図8に示す。 M_1 , M_2 -R転移点は x の増加にともない

増加したのに対して、 $T-M_2$ 転移点は減少した。

現在、帯磁率の検討、NMR測定、単結晶試料による輸送現象測定、及びX線四軸回折の予備測定が進行中である。

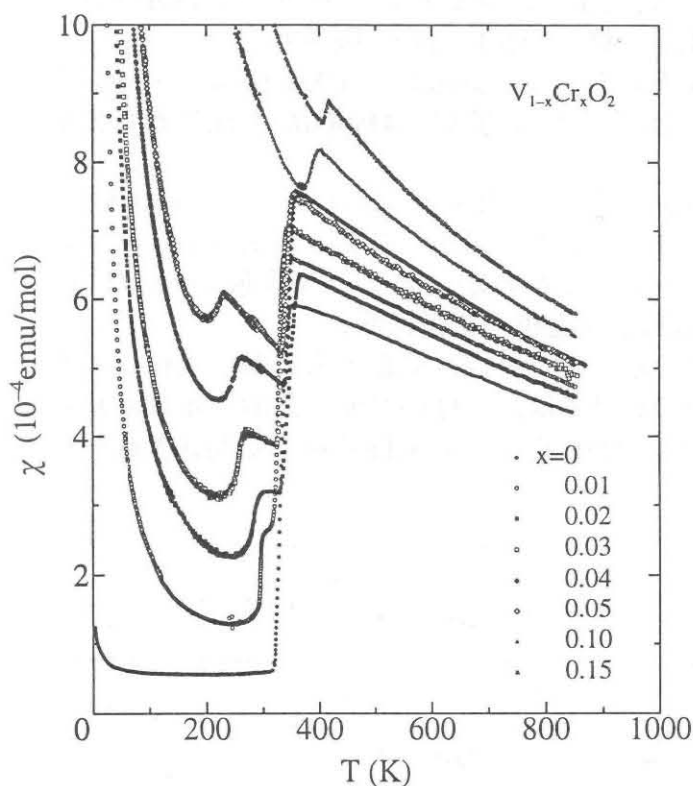


図7

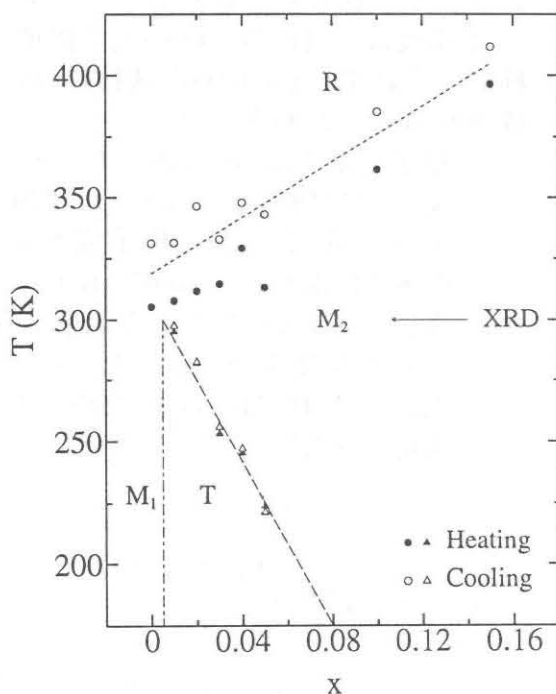


図8

(4) 擬2次元 MV_nO_{2n+1} 系 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$)

本系の実験結果に関しては平成4年度年次研究報告に記した。低次元系ギャップ状態へのキャリアー導入による超伝導出現の可能性が示唆されたことが契機となって、本系の研究が俄かに注目されはじめた。本年度は、物性理論・久保健教授のグループと協力して研究を進めた。現在、高温領域における帯磁率の追試、及び高温展開法による解析を行っている。

【2】チタン酸化物・ブロンズの研究 (小野田雅重)

本年度は以下の4種の物質系を対象とした。

- (1) $(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_5$ 系 ($M = \text{V}, \text{Fe}$)
- (2) ペロブスカイト型 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y}$ 系
- (3) スピネル型 LiTi_2O_4
- (4) LiTiO_{2+y}

各物質系に関する研究の概略を以下に記す。

(1) $(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_5$ 系 ($M = \text{V}, \text{Fe}$)

金属－絶縁体転移系マグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$) と同様に TiO_6 八面体連結構造を持つ Ti_3O_5 は、 $T_c \approx 460 \text{ K}$ で1次の常磁性 ($T > T_c$)－非磁性転移及び構造相転移を起こす。こ

これらの相転移の他に、本物質は金属($T > T_c$)—絶縁体転移を示す。昨年度は、 Ti_3O_5 の相転移機構の解明、高温相の電子密度分布決定等を目的として、良質の単結晶試料を作成し、 $300 \text{ K} \leq T \leq 550 \text{ K}$ の領域においてX線四軸回折及び構造解析を行った。その結果、低温相における価数秩序、及び高温相における価数の平均分布が明らかにされ、かつ相転移の駆動力として強い電子—格子相互作用が示唆された。

本年度は、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_5$ の元素置換効果を追究した。詳細に粉末X線回折パターンを検討した結果、 $x \geq 0.03$ の試料については現在の作成方法では Fe_3O_4 が不純物として生成されることがわかった。

- ① 格子定数： a , b , c 軸ともに $x = 0.02$ まで増加の傾向が見られたが、 $x = 0.005$ を境に増加傾向が異なった(図9)。Ti—V置換(図10)の場合と比べると非常に微量な量で急激に格子変形を起こすことがわかった。(V置換の場合は $x \leq 0.06$ で低温相、 $x = 0.07$, 0.08 で低温相と高温相の共存状態。)
- ② 帯磁率：1次相転移的な温度依存性を示した。昇温、降温ともに770 K付近になだらかな窪みが見られた。 $x \geq 0.03$ の試料では、同様の温度で急激な増加が現れたが、これは Fe_3O_4 のためであった。今後アニール試料に対する粉末X線回折、帯磁率測定を予定している。

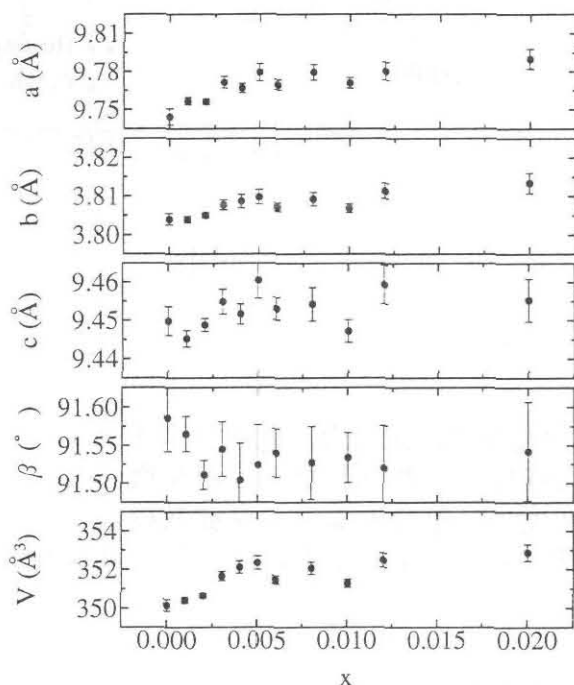


図9

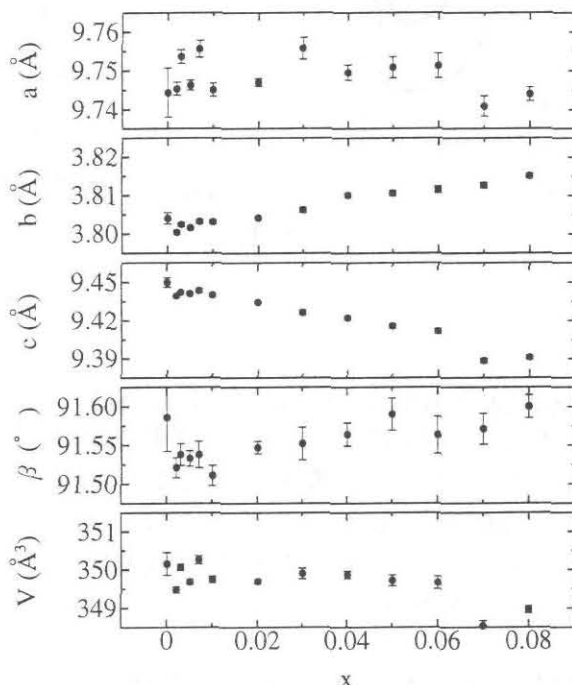


図10

(2)ペロブスカイト型 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y}$ 系

我々は1990年よりペロブスカイト型Ti, V酸化物における電子状態の異常に着目してきた。 RTiO_3 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) が、共通して酸素量により金属—絶縁体転移を示すことが明らかになったが、元素のストイキオメトリー、特に酸素量の精密決定が行えず、定量的議論を行うまでには至らなかった。

以上の事柄を念頭において $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y}$ 系を主対象に性質を調べている。 $0 < x \leq$

0.4における金属的温度領域での電気抵抗率は $\rho = AT^2 + \rho_0$ (ρ_0 : 残留抵抗率) の形で再現された。一方, 熱電能は $S = BT + S_0$ ($S_0 \approx 0$) の温度依存性を示した。係数 A と B の Ti 価数依存性を図11に示す。これらの結果に加え, 格子定数, ホール係数, 帯磁率の振る舞いを説明するモデルを現在検討している。

(3) スピネル型 LiTi_2O_4

本系は, 前述の $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系と同様の結晶構造を有し, $T_c = 13.7 \text{ K}$ の超伝導転移温度をもつ。V系が磁気的であるのに対して, 本系は非磁气的 (パウリ常磁性的) である。この相違は, 電子波動関数の広がり相違に帰着されるであろう。

本研究では, LiTi_2O_4 及び酸素量変化, 元素置換系等の良質試料を用いて電子状態を検討することが最初の目的であった。固相反応法を用いて, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2\text{O}_{4+x}$ の作成を試みたが, LiTi_2O_4 を除いて良質の試料は得られなかった。

図12に LiTi_2O_4 の帯磁率の結果を示す。

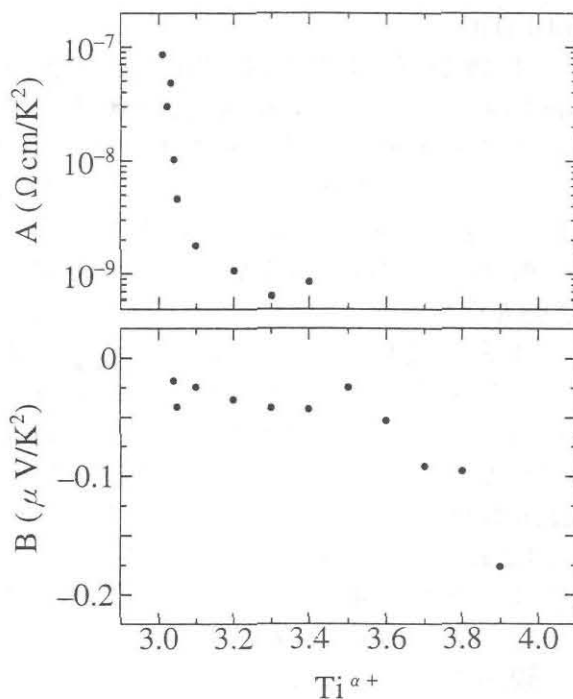


図11

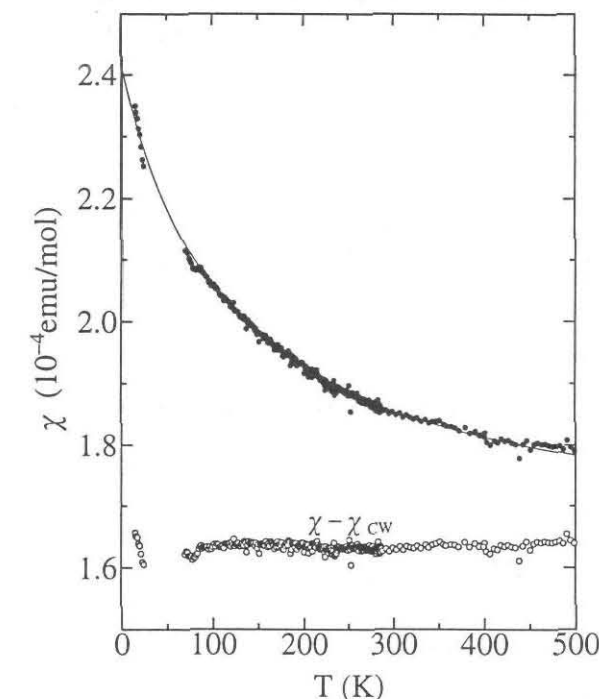


図12

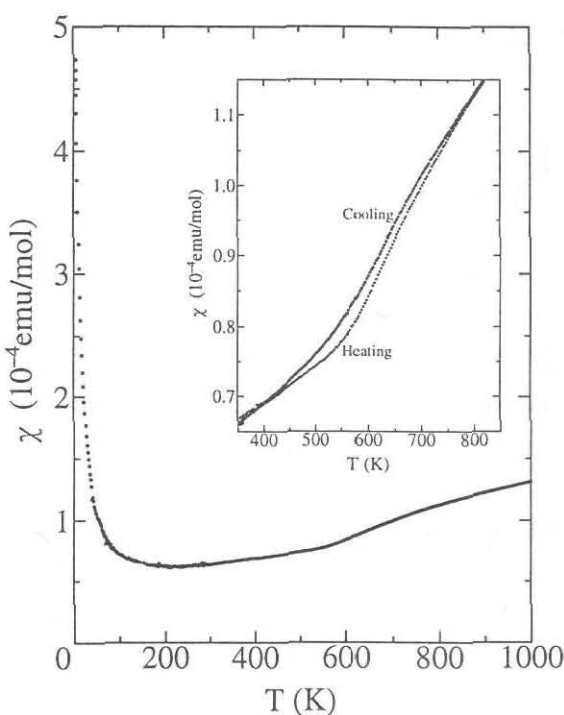


図13

(4) LiTiO_{2+y}

本物質系は空間群 $Fm\bar{3}m$, 格子定数 $a=4.140\text{\AA}$ をとる。結晶構造は NaCl 型で、前述のスピネル相における陽イオン席の空所がすべて占有された構造に対応する。 Li^+ , Ti^{3+} は $1/2$ の割合で陽イオン席を占有し、陽イオン-酸素間距離は 2.07\AA , 陽イオン間距離は 2.93\AA である。

本系の物性に関してはほとんど報告がない。粉末X線回折から $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ の散漫散乱が室温において観測された²⁾。電気抵抗は半導体的な振る舞いを示したが、室温の抵抗率は $1\text{ }\Omega\text{cm}$ 程度であった。帯磁率は図13に示すように $4.2\text{ K} \leq T \leq 1000\text{ K}$ の温度領域において絶対値は小さく、非キュリー型の温度依存性を示した。また $400\text{ K} \leq T \leq 800\text{ K}$ でヒステリシスが観測されていることから、一次相転移の可能性が示唆された。酸素量を変化させた LiTiO_{2+x} の作成を試みたが、良質の試料は得られなかった。

関連物質として LiFeO_2 も作成した。本物質には α , β , γ の三相が存在する。この中で α 相は LiTiO_2 と同様に NaCl 型の結晶構造をもつ。図14に帯磁率の結果を示す。Andersonによれば、本物質の帯磁率は $T = 42\text{ K}$ で反強磁性転移を示す。 $T \geq 42\text{ K}$ でも局所的クラスター内でスピンの秩序化することが指摘されている。 $T \geq 450\text{ K}$ ではキュリー・ワイス則に従った ($C = 4.30\text{ emuK/mol}$)。

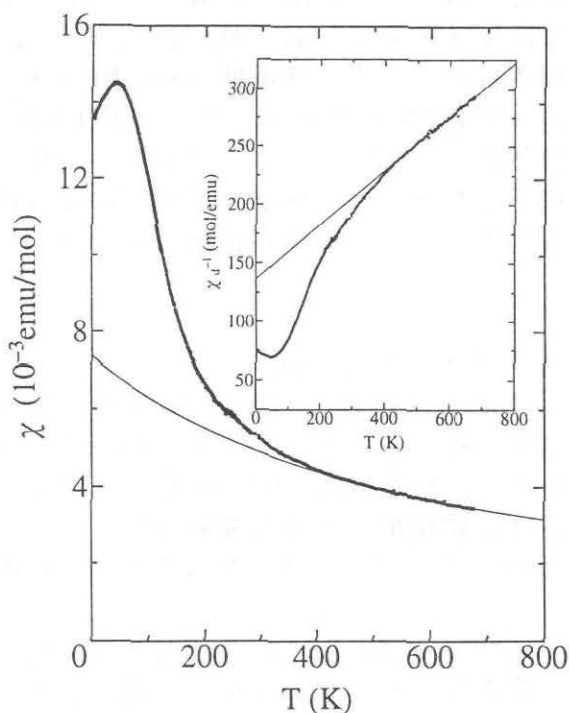


図14

【3】低次元磁性体の研究（菊池彦光，長澤博）

昨年度に引き続き本年度も以下の研究を行った。

- (1) $S=1$ 一次元反強磁性体の Haldane 状態に対する有限鎖効果
- (2) カゴメ格子上的のフラストレートしたスピン系

<論文>

1. H. Mamiya and M. Onoda: Electronic States of Vanadium Spinel MgV_2O_4 and ZnV_2O_4 Solid State Communications **95**, 217-221 (1995).

<学位論文>

1. 茂川和裕：金属-絶縁体転移系 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の NMR
物理学研究科修士論文，1996年2月
2. 今井大喜：スピネル型 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系の金属-絶縁体転移
理工学研究科修士論文，1996年2月

<講演>

1. 小川義宏，小野田雅重： Ti_3O_5 の相転移 II
日本物理学会1995年第50回年会・神奈川大学・1995年3月31日・31pSA6

2. 小野田雅重, 小川義宏: Ti_3O_5 の相転移III
日本物理学会1995年第50回年会・神奈川大学・1995年3月31日・31pPSA7
3. 今井大喜, 茂川和裕, 小野田雅重: $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系の金属-絶縁体転移II
日本物理学会1995年第50回年会・神奈川大学・1995年3月31日・31pPSA8
4. 福島直幸, 本澤純, 小野田雅重, 長澤博: Li-B-V-O系の電子状態II
日本物理学会1995年第50回年会・神奈川大学・1995年3月31日・31pPSA9
5. 安本雅明, 小野田雅重, 長澤博: $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 系の金属-絶縁体転移II
日本物理学会1995年第50回年会・神奈川大学・1995年3月31日・31pPSA10
6. A. E. Bocquet, 溝川貴司, 森川啓志, 藤森淳, D. D. Sarma, 十倉好紀, 小野田雅重: $2p$ 内殻光電子分光の解析による軽い $3d$ 遷移金属化合物の電子構造
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月27日・27aW2
7. 石黒孝, 小野田雅重, 長澤博: Li-Ti-O系の電子状態
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月27日・27aPS40
8. 今井大喜, 小野田雅重: $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系の金属-絶縁体転移III
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月27日・27aPS41
9. 茂川和裕, 小野田雅重: $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系の金属-絶縁体転移IV
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月27日・27aPS42
10. 赤木修, 横谷尚睦, チャイナニアシシ, 高橋隆, 小野田雅重: CeTiO_x の金属-絶縁体転移の軟X線吸収
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月29日・29aL2
11. 安本雅明, 小野田雅重, 長澤博: $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 系の金属-絶縁体転移III
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月30日・30aM11
12. 小野田雅重, 安本雅明, 長澤博: ペロブスカイト型Ti, V酸化物の相転移
日本物理学会1995年秋の分科会・大阪府立大学・1995年9月30日・30aM15