

## 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      (5名)

### 【0】研究概要

X線四軸回折・構造解析, 磁気共鳴, 磁気測定, 電気物性測定による「遷移金属酸化物・ブロンズ(強結合系・強相関電子系)の多角的研究」および「興味ある性質を持つ物質開発」. 現在は特に「金属-絶縁体転移」, 「常磁性-非磁性転移」等の電子状態の解明に重点を置く.

### 【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)低次元 $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系

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

(4)三角格子 $\text{NaVO}_2$

#### (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 $\text{MV}_2\text{O}_4$ の結晶構造は, 酸素により四面体的に囲まれた $M$ イオンと八面体的に囲まれた $V$ イオンおよび $O$ イオンの最密構造で表される. X線四軸回折により決定された結晶構造は昨年度の年次報告書に掲載した.  $V$ のネットワークは反強磁性的相関を持つスピンに対してフラストレーションを導く.

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  ( $V^{3.5+}$ ) が金属的であるのに対して,  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  ( $V^{3+}$ ) はモット絶縁体的である.  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の金属-絶縁体転移機構 [Amako, Naka, Onoda, Nagasawa, Erata: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2241-2250(1990)] および絶縁相における磁気異常 [Mamiya, Onoda: Solid State Commun. **95**, 217-221 (1995)] に関しては一定の理解が得られている.

金属-絶縁体転移機構の詳しい理解, 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解明を目的とし,  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系を対象に実験・検討を進めた.

本系の金属-絶縁体転移はアンダーソン型で $x_c=0.4$ 近傍で起こる. 実際, 変長ホッピング(VRH)領域におけるホールキャリアの波動関数のコヒーレンス長は $|x-x_c|$ に対して-1.3の臨界指数を持ち理論的予言と一致する. 絶縁相に関しては,  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_4$ の反強磁性状態が僅かなキャリアにより消失しVRH的絶縁相では短距離秩序的スピン相関あるいは超常磁性効果が現われる. 一方, 金属相はホールキャリアを持つ強相関電子系である.

結晶構造・輸送現象・磁氣的性質を包括的に解析し得られた電子状態の相図を図1に示す. 詳細は次の2つの文献を参照のこと [Onoda, Imai, Amako, Nagasawa: Phys. Rev. B in press.; Mamiya, Onoda, Furubayashi, Tang, Nakatani: J. Appl. Phys. in press.] .

現在, 高分解能光電子分光および比熱測定の協同研究を計画している.

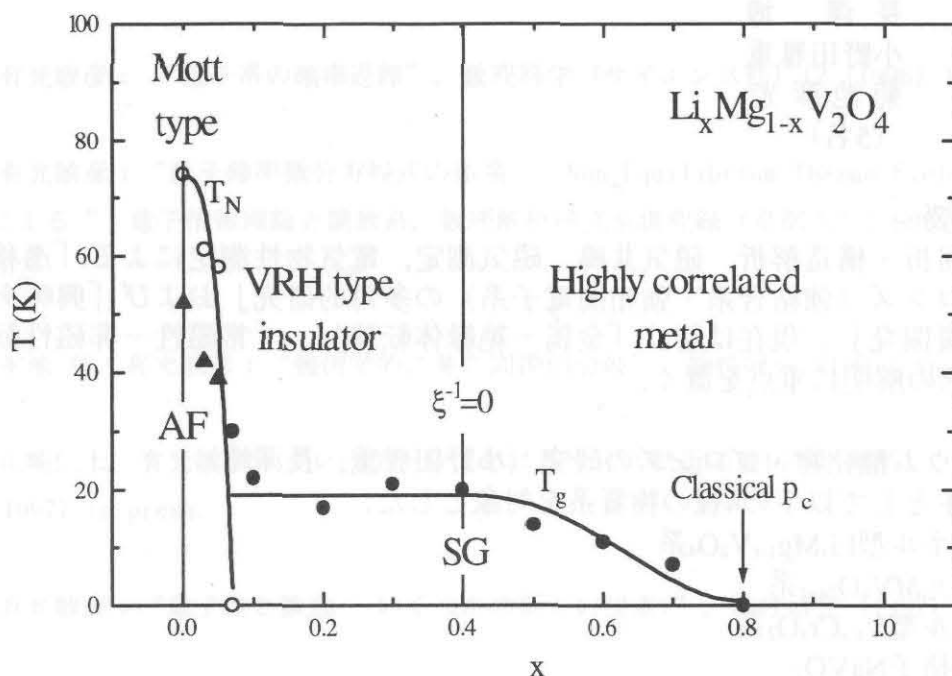


図1  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の相図. AFは転移温度 $T_N$  (○)を持つ反強磁性相, SGは $T_g$  (●)を持つスピングラス相を表す. ▲は, 2種類の磁気転移を伴う物質に対する見かけ上の $T_g$ を表す, 古典的パーコレーション臨界値 $p_c$ およびキャリアー波動関数のコヒーレンス長 $\xi$ の発散点も示した.

## (2)低次元 $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系

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.  $M=\text{Na}$ の実験結果およびバイポーラロンモデルに基づく解釈は約10年前に発表し [Ogawa, Onoda, Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn. 55, 2129 (1986)],  $M=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ 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.

本年度は,  $n=2$ ,  $M=\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ;  $n=3$ ,  $M=\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ を対象に精力的に研究を進めた. 特に $\text{CaV}_2\text{O}_5$ に関してはX線四軸回折によりその結晶構造を精密に決定することに成功し

(図2), 格子歪を伴わない特異なスピン重なり状態が明らかにされた(図3) [文献1]. 今後は低温構造の精密決定が最重要課題である.

$n=2$ の系では,  $M$ イオンの違いによる $\text{VO}_5$ ピラミッドの結晶場およびネットワークの変化と特異な磁氣的性質の相関を解明すべく研究を進めている.  $n=3$ の磁氣的性質に関しては, 物性理論グループ・久保健教授とも協力して研究を進めている.

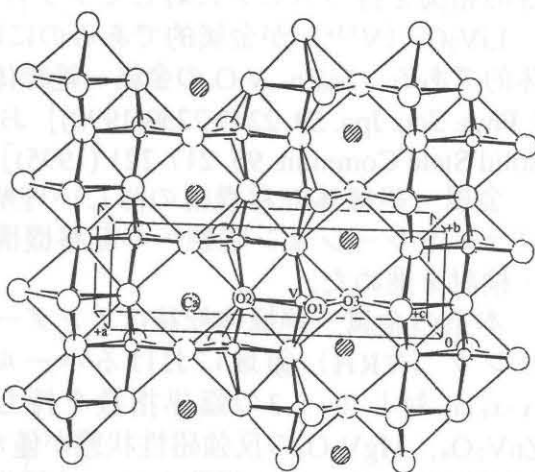


図2  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ の結晶構造. 空間群 $Pmmn$ ; 格子定数 $a=11.351$ ,  $b=3.604$ ,  $c=4.893\text{\AA}$ ; 単位胞も示されている.

(3)ルチル型 $V_{1-x}Cr_xO_2$ 系

$VO_2$ は $T_c \approx 340K$ で金属-絶縁体転移，結晶構造転移および常磁性-非磁性転移を示す．この相転移機構として，1970年代より電子相関および電子-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，高温領域まで $V_{1-x}Cr_xO_2$ 系の構造・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．現在，帯磁率，NMR，単結晶試料の輸送現象およびX線四軸回折の研究が進行中あるいは計画中である．

(4)三角格子 $NaVO_2$

以前我々は三角格子磁性体 $LiVO_2$ の三量体を検討した〔小野田，長澤：日本物理学会誌 49, 559 (1994)〕． $NaVO_2$ は $LiVO_2$ と類似の結晶構造を持つと考えられる．しかしその相転移の様子は，試料の安定性も絡み $LiVO_2$ のそれよりも遙かに複雑である．

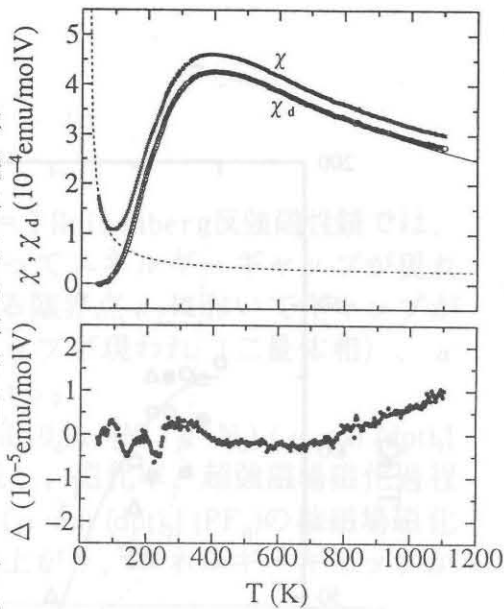


図3  $CaV_2O_5$ の帯磁率の温度依存性．上図で×は測定値 $\chi$ ，○は不純物スピンの寄与を除いた値 $\chi_d$ ，実線は二量体モデルに基づく計算値 $\chi_{dimer}$ ，点線は不純物スピンの帯磁率を表す．下図は $\Delta = \chi_d - \chi_{dimer}$ を表す．

【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3種の物質系を対象とした．

- (1)ペロブスカイト型 $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ ， $CeTiO_{3+y/2}$ ， $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系
- (2) $(Ti_{1-x}M_x)_3O_5$ 系 ( $M=V, Fe$ )
- (3)スピネル型 $Li_{1-x}Mg_xTi_2O_4$

各物質系に関する研究の概略を以下に記す．

(1)ペロブスカイト型 $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ ， $CeTiO_{3+y/2}$ ， $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系

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．V系の基本的性質は次の2報にまとめられている〔Onoda, Ohta, Nagasawa: Solid State Commun. 79, 281 (1991); 文献2〕．

$Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ ， $CeTiO_{3+y/2}$ ， $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系の結晶構造・輸送現象・磁気的性質を詳細に検討した結果，特に重要な点として，各系の金属-絶縁体相境界近傍の電子状態が局所的電子相関および反強磁性的スピンのゆらぎによって特徴づけられることが明らかになった．図4は $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系の相図で， $0 \leq x \leq 0.02$ が変長ホッピング的絶縁相， $0.04 \leq x \leq 0.1$ がバンド分散の異常を伴う強相関相（反強磁性金属相）， $0.1 < x \leq 0.4$ が局所的・強相関相である．詳細は文献を参照のこと〔Onoda, Yasumoto: J. Phys.: Condens. Matter in press. 〕．

(2) $(Ti_{1-x}M_x)_3O_5$ 系 ( $M=V, Fe$ )

$Ti_3O_5$ はマグネリ相 $Ti_nO_{2n-1} (n \geq 4)$ と同様に $TiO_6$ 八面体連結構造を持ち， $T_c \approx 460K$ で一次の常磁性( $T > T_c$ )-非磁性転移，構造相転移，並びに金属( $T > T_c$ )-絶縁体転移を示す． $Ti_3O_5$ の高温相の電子状態に関する予備的結果は平成6年度年次報告書に記した．その後，より詳細に検討を行った結果，高温相には単斜晶相と直方晶相があり，後者が強相関金属に対応することが明らかになった〔Onoda: submitted.〕．

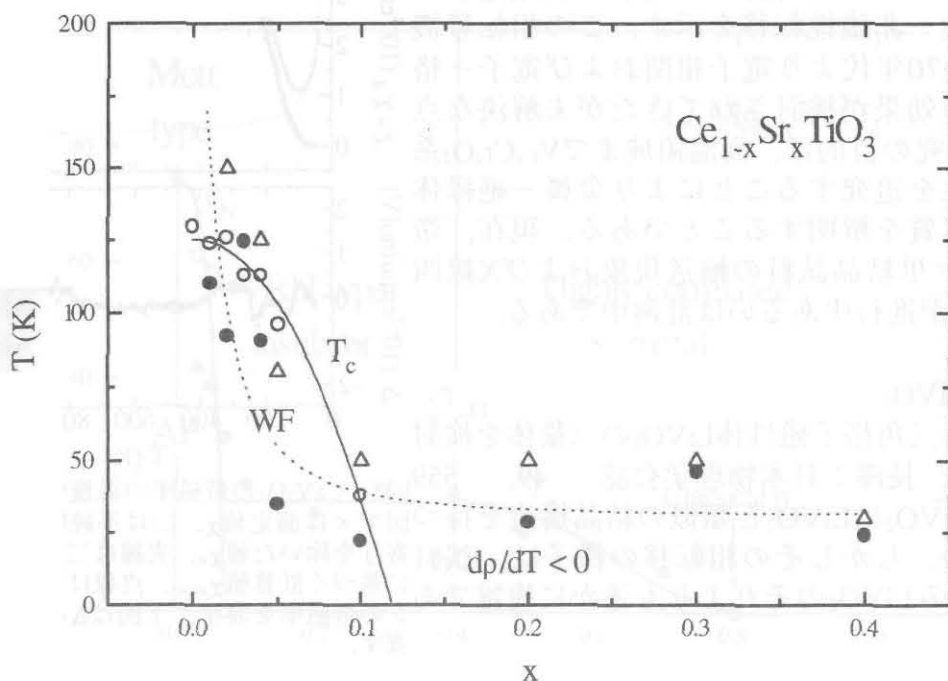


図4  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の相図. WFは転移温度 $T_c$  (○) を持つ弱強磁性相, ●以上の温度領域では $dp/dT > 0$ , △以上の温度領域で抵抗率は $T^2$ の温度依存性を持つ.

本年度は, 元素置換系 $(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_5$  ( $M = \text{V}, \text{Fe}$ ) の電子状態を検討し予備的相図を作成した.

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

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持つ. 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. これまでの元素置換研究のほとんどが試料作成の容易さもあって $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 系を対象に行われてきたが, 伝導径路に対する乱雑さ効果が支配的で伝導電子密度と物性の相関を解明することは不可能であった.

我々はスピネルB席の乱雑さをできる限り抑制すべく,  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4+x}$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ の作成を試みた. その結果,  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ において単相試料を得ることに成功した. しかしこの系は高温で不安定のため結晶性の良い試料を得ることは不可能であった. そのため輸送現象に関しては, 信頼性の高い実験結果を得ることが難しく定量的解釈を行うには至らなかった.

その他のLi-Ti-O系として $\text{LiTiO}_2$ に関しても研究を行った. 本物質は空間群 $Fm3m$ , 格子定数 $a=4.140\text{\AA}$ , 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.  $400\text{K} \leq T \leq 800\text{K}$ における一次の磁気相転移を解明するために本年度は高温X線粉末回折を行った.



### 【3】低次元磁性体の研究（菊池彦光，長澤博）

#### (1) $S=1$ 結合交替反強磁性鎖

交換相互作用が $J_1$ - $J_2$ - $J_1$ - $J_2$ と交替的に配列する $S=1$  Heisenberg反強磁性鎖では、 $\alpha=J_2/J_1$ が1の時（一様鎖）にはHaldane 効果によってエネルギーギャップが現れる。 $\alpha$ が小さくなると共にギャップは減少し、ある臨界点 $\alpha_c$ においてギャップが消失する。更に $\alpha$ が小さくなると再び有限のギャップが現われ（二量体相）、 $\alpha$ 減少とともに増加することが理論的に予測されている。

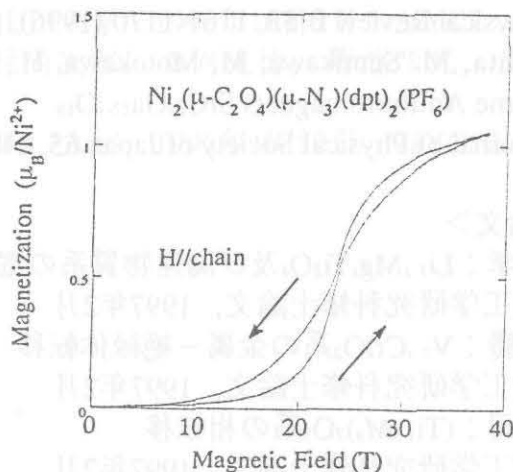
モデル物質として $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{Medpt})_2](\text{ClO}_4)$ 、 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{dpt})_2](\text{PF}_6)$ 、 $[\text{Ni}(\mu\text{-N}_3)(333\text{-tet})(\text{ClO}_4)]$ の単結晶を合成し、磁化率、超強磁場磁化過程及びサブミリ波ESRを測定した。図には $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{dpt})_2](\text{PF}_6)$ の強磁場磁化測定の結果を示す。約20 Tから磁化が急激に立ち上がり、エネルギーギャップが存在する事は明らかである。

磁化率は約40 Kで極大をなした後、温度減少とともにゼロに向かって減少し、ギャップの存在を示した。磁化率のフィッティングによって求めた交替パラメータは $\alpha=0.1$ となり、本物質が二量体相にある事を示した。

$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{Medpt})_2](\text{ClO}_4)$ の磁化率も $T \rightarrow 0$ とともに0になり、ギャップがある事を示した。試料依存性のために $\alpha$ を明確には決定できなかったが0.4~0.5と評価した。したがって、

$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{dpt})_2](\text{PF}_6)$ よりも二量体間相互作用が大きいと考えられるが、この事は、強磁場磁化に明確な臨界磁場が現れなかった事と矛盾しない。

$[\text{Ni}(\mu\text{-N}_3)(333\text{-tet})(\text{ClO}_4)]$ の磁化率は低温でもゼロにならず、ギャップレスである可能性を検討した。しかし、交換相互作用が他の物質よりも三倍弱大きいために40 Tまでの強磁場測定では明確な結果は得られなかった。



#### (2) 三角かごめ格子 $\text{Cu}_9\text{X}_2(\text{cpa})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )

$\text{Cu}_9\text{X}_2(\text{cpa})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) は正三角形を作る $\text{Cu}^{2+}$ イオンがかごめ格子を組んだ構造をもっている。物質合成を行い、サブミリ波ESRと磁化率測定及びTRIUMF（バンクーバー）における $\mu\text{SR}$ 測定を行った。磁気モーメントをもつ $\text{Cu}^{2+}$ イオン間には反強磁性的相互作用が存在するにも関わらず、長距離秩序は現れず、幾何学的構造による強いスピンフラストレーション効果の存在を示唆した。低温での緩和時間の温度依存性の異常を観測し、約5 K以下ではスピンの凍結している可能性を議論した。

<論文>

1. M. Onoda, N. Nishiguchi: Crystal Structure and Spin Gap State of  $\text{CaV}_2\text{O}_5$   
Journal of Solid State Chemistry **127**, 359-362 (1996).
2. M. Onoda, H. Nagasawa: Magnetic and Structural Aspects of Semiconducting Perovskites  $\text{RVO}_3$   
Solid State Communications **99**, 487-491 (1996).
3. A. Fujimori, A. E. Bocquet, K. Morikawa, K. Kobayashi, T. Saitoh, Y. Tokura, I. Hase, M. Onoda: Electronic Structure and Electron-Phonon Interaction in Transition Metal Oxides with  $d^0$  Configuration and Lightly Doped Compounds  
Journal of Physics and Chemistry of Solids **57**, 1379-1384 (1996).
4. A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda: Electronic Structure of Early 3d-Transition-Metal Oxides by Analysis of the 2p Core-Level Photoemission Spectra  
Physical Review B **53**, 1161-1170 (1996).
5. H. Ohta, M. Sumikawa, M. Motokawa, H. Kikuchi, H. Nagawawa: High Field ESR of Kagome Antiferromagnets  $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$   
Journal of Physical Society of Japan **65**, 848-852 (1996).

<学位論文>

1. 石黒孝:  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 及び関連物質系の電子状態  
理工学研究科修士論文, 1997年2月
2. 杉本勝:  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系の金属-絶縁体転移  
理工学研究科修士論文, 1997年2月
3. 瀧謙司:  $(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_5$ 系の相転移  
理工学研究科修士論文, 1997年2月

<講演>

1. 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IV  
日本物理学会第51回年会・金沢大学・1996年4月1日・1pPSA37
2. 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V  
日本物理学会第51回年会・金沢大学・1996年4月1日・1pPSA40
3. 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VI  
日本物理学会第51回年会・金沢大学・1996年4月1日・1pPSA41
4. 小野田雅重, 安本雅明:  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 系の金属-絶縁体転移V  
日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月1日・1aYG11
5. 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VII  
日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月1日・1aYG12
6. 西口典明, 大山哲, 小野田雅重, 久保健:  $\text{MV}_2\text{O}_5$ および関連物質の磁性IV  
日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月1日・1aYG15
7. 間宮広明, 小野田雅重, 古林孝夫, 中谷功:  $\text{Mg}(\text{V}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ 系の構造と磁性  
日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aPS65
8. 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  
研究会「スピネル型化合物の物性と新しい展開」・東北大学・1996年11月7日
9. H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi, J. Tang, I. Nakatani: Structural and Magnetic Studies

10. 林繁利, 木村尚次郎, 洗鴨俊, 太田仁, 野尻浩之, 本河光博, 菊池彦光, 長澤博:  
S=1反強磁性交替ボンド鎖の強磁場磁化過程

日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aYF14

11. 菊池彦光, 長澤博, 網代芳民, 後藤恒昭:S=1結合交替ハイゼンベルグ反強磁性鎖の磁性

日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aYF16

12. 目片守, 阿布拉買買堤, 浅野貴行, 網代芳民, 菊池彦光, 香取浩子, 後藤恒明, 小嶋健児, 植村泰朋: フラストレート系三角かごめ格子 $\text{Cu}_9\text{C}_{12}(\text{cpa})_6$ の磁性

日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aPS91

13. 大久保晋, 林美知子, 太田仁, 木村尚次郎, 本河光博, 菊池彦光, 長澤博: 三角格子 - カゴメ反強磁性体 $\text{Cu}_9\text{X}_{12}(\text{cpa})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (X=Cl, Br)サブミリ波ESR

日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aYC7

14. 林美知子, 大久保晋, 太田仁, 木村尚次郎, 本河光博, 菊池彦光, 長澤博:  
 $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ のサブミリ波ESR

日本物理学会1996年秋の分科会・山口大学・1996年10月2日・2aYC12

