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　　（4名）
*平成8年4月より無機材質研究所第11研究グループ客員研究官併任

【0】研究概要

X線四軸回折・結晶構造解析，磁気測定，磁気共鳴（EPR，NMR），種々の電気測定による「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「新物質開発」．現在は特に，金属－絶縁体転移あるいは常磁性－非磁性転移酸化物の電子状態の解明．

【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5種の物質系を対象とした．

・スピネル型$Li_xMg_{1-x}V_2O_4$，$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$系
・低次元$S = 1/2$系MV_nO_{2n+1}
・擬一次元伝導体$Cu_xV_4O_{11}$系
・ルチル型$V_{1-x}Cr_xO_2$系
・ペロブスカイト型$SrVO_{3-\delta}$系

(1) スピネル型$Li_xMg_{1-x}V_2O_4$，$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$系［文献1，2］

LiV_2O_4（$V^{3.5+}$）が金属であるのに対して，MgV_2O_4，ZnV_2O_4（V^{3+}）はモット絶縁体である．$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$の金属－絶縁体転移［Amako, Naka, Onoda, Nagasawa, Erata: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2241 (1990)］，絶縁相における磁気異常［Mamiya, Onoda: Solid State Commun. **95**, 217 (1995)］の研究に引き続き，$Li_xMg_{1-x}V_2O_4$，$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$におけるスピンのゆらぎ，伝導機構，構造相転移に関して検討を行った．詳細は［文献1，2］を参照のこと．

(2) 低次元$S = 1/2$系MV_nO_{2n+1}［文献3］

種々の低次元配置を持つ$S = 1/2$系（d^1，d^9）の性質解明を目的として，昨年度に引き続き$n = 2$，M = Ca，Mg，Na，Liおよび$n = 3$，M = Cd，Ca，Srを対象として研究を進めた．（M = Na，Liの場合Vの平均価数は+4.5，それら以外は+4である．）特にCaV_2O_5で見られる格子変調不在の特異なスピン一重項状態［Onoda, Nishiguchi: J. Solid State Chem. **127**, 359 (1996)］の形成機構に重点を置いた．

a) MgV_2O_5の構造モデルはCaV_2O_5の結晶構造に近いにもかかわらず，測定温度領域の範囲内ではスピン一重項状態も長距離秩序も示さない．今回MgV_2O_5の結晶構造を精密に決定し（図1）CaV_2O_5の構造と比較した結果，Vジグザグ鎖間を結合するV-O-V経路が大きく異なることが明らかになった．すなわち，CaV_2O_5のスピン一重項状態はVジグザグ鎖間で形成されることが示唆された．詳細は［文献3］を参照のこと．

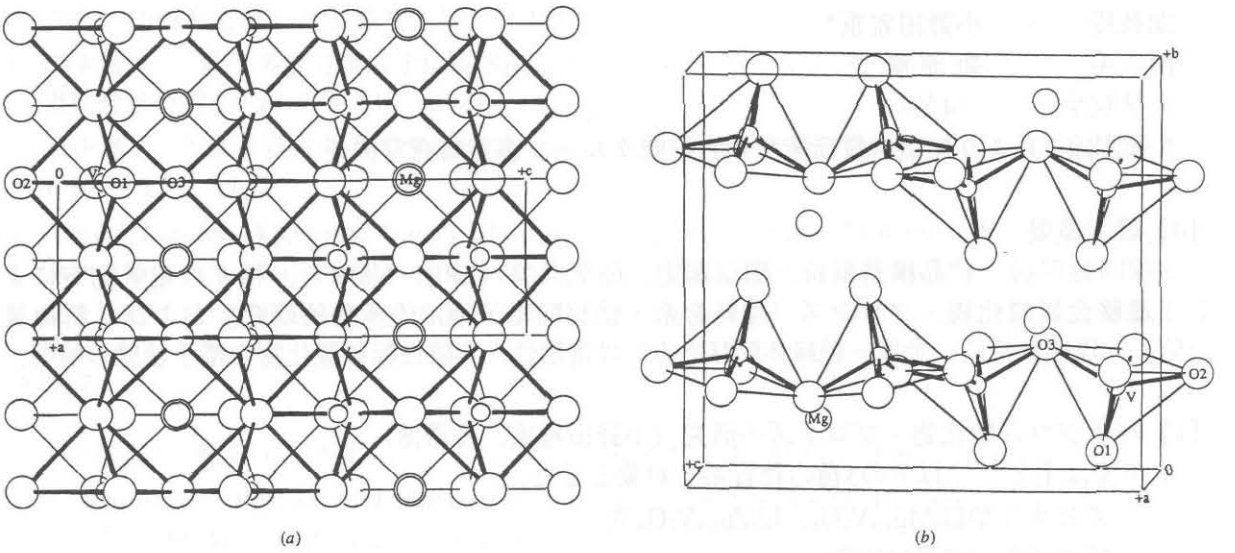


図1　MgV_2O_5の結晶構造；(*a*) *ac*面，(*b*) *bc*面投影図．(*a*)の酸素ピラミッド基底面に関する太線，細線は，それぞれ$y \sim 0.27$，0.77上の酸素稜を表す．

b) NaV_2O_5もCaV_2O_5と類似の構造を持つが，その磁気的性質は著しく異なる．すなわち高温側では一次元反強磁性的性質を示し，低温側では格子変調を伴ってスピン一重項状態に転移する（スピンパイエルス転移的）．CaV_2O_5の特異な電子状態からNaV_2O_5の状態への移行を理解するために$Na_xCa_{1-x}V_2O_5$系の帯磁率（図2），EPR測定等を行った．現在，結晶構造の精密決定を行っており，その結果に基づき磁気的性質を解析する予定である．

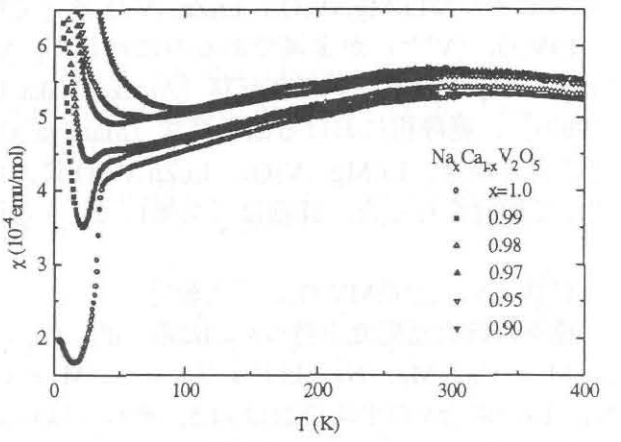


図2　$Na_xCa_{1-x}V_2O_5$系の帯磁率の温度依存性．

c) $n = 3$に関しては，CaV_3O_7（ストライプ型磁気秩序）とCdV_3O_7（磁気秩序不在）の磁性の相違を理解するために，それらの固溶系に関する構造・物性研究を行った．現在，帯磁率の高次に至る高温展開計算および精密構造に基づく超交換相互作用の評価を行っている．

d) 上記と並行して関連物質系（LiV_2O_5他）の研究も行っている．

(3) 擬一次元伝導体$Cu_xV_4O_{11}$系

本系は，一次元・高電気伝導性に加えて，一次元液体構造，構造相転移，電荷移動型相転移，金属（$T > T_c \sim 120$K）－絶縁体転移といった種々の特徴を持つ．［Saito, Onoda, Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3865 (1992)］その結晶構造［1992年度年次報告書，口絵上図参照のこと］は，V_4O_{11}格子とV_4O_{11}格子間に空いたトンネルに沿って走る2種類のCu原子の鎖とで表される．

複雑な構造・物性のため，この系の本質を見極めることは容易ではない．本年度は，原点に立ち返ってその基礎物性を丁寧に押さえることを試みた．一例として，単結晶試料（EPMA分析値 $x \sim 2.2$）の熱電能の温度・試料依存性を図3に示す．ほぼ同程度のCu濃度であるにもかかわらず，低温領域の振る舞いが大きく異なることがわかる．おそらくCuイオンの乱雑ポテンシャル効果が本系の金属－絶縁体転移を担っていると思われる．今後さらに詳しく構造・物性を解析していく予定である．

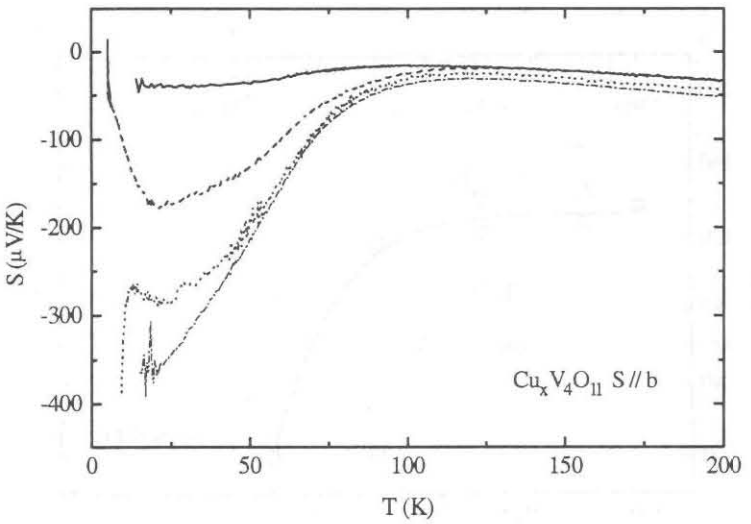


図3　$Cu_xV_4O_{11}$系単結晶（$x \sim 2.2$）の熱電能の温度・試料依存性．

(4) ルチル型$V_{1-x}Cr_xO_2$系

VO_2は$T_c \simeq 340$Kで金属（$T > T_c$）－絶縁体転移，結晶構造転移，常磁性－非磁性転移を示す．その電子状態，相転移機構として，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，共通の理解が得られるまでには至っていない．現在，主として$V_{1-x}Cr_xO_2$系の^{51}V－NMRを測定しており，今後は格子定数，帯磁率，電気抵抗．熱電能を含めて電子状態を総合的に解析していく予定である．尚，単結晶試料を用いた光電子分光の共同研究も計画している．

(5) ペロブスカイト型$SrVO_{3-\delta}$系

本結晶構造を持つV^{4+}，V^{3+}系の基本的性質は，それぞれ［Onoda, Ohta, Nagasawa: Solid State Commun. **79**, 281 (1991); Onoda, Nagasawa: Solid State Commun. **99**, 487 (1996)］にまとめられている．後述のTi酸化物の結果から期待されるように，ペロブスカイト型酸化物の酸素量は種々の値を取りうる．これにより電子状態は大きく変わる．

$SrVO_3$は，V酸化物の中において近似的ではあるが電子状態として自由電子モデルが適用されうる稀な物質である．本年度$SrVO_{3-\delta}$の電子状態の酸素量依存性を調べた結果，絶縁相はd^1近傍には隣接していないことが明らかになった．

【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2種の物質系を対象とした．

・ペロブスカイト型$Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$，$CeTiO_{3+y/2}$，$La_{1-x}Sr_xTiO_3$，$RTiO_3$（R = Pr，Nd）系

・$(Ti_{1-x}M_x)_3O_5$系（M = V）

(1) ペロブスカイト型$Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$，$CeTiO_{3+y/2}$，$La_{1-x}Sr_xTiO_3$，$RTiO_3$（R = Pr，Nd）系［文献4-7］

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．

$Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$，$CeTiO_{3+y/2}$，$La_{1-x}Sr_xTiO_3$，$RTiO_3$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，金属－絶縁体相境界近傍の電子状態が局所的電子相関，反強磁性的スピンのゆらぎおよびヤーンテラー不安定性によって特徴づけられることが明らかになった．図4は$La_{1-x}Sr_xTiO_3$系の低ドープ領域の相図である．詳細は［文献4-7］を参照のこと．現在，Ce系に関する光電子分光の共同研究が進行中である．

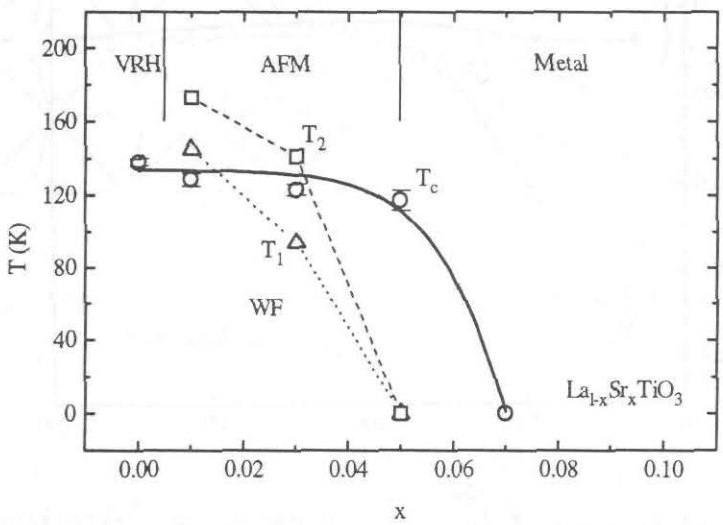


図4　$La_{1-x}Sr_xTiO_3$系低ドープ領域の相図：T_c = 磁気転移温度；T_1 = "$d\rho/dT > 0$"が成立する最低温度；T_2 = "$\rho \propto T^2$"が成立する最低温度；"Metal" = 強相関金属相；"AFM" = 反強磁性金属相；"VRH" = 可変長ホッピング的絶縁相；"WF" = 傾角磁性相．

(2) $(Ti_{1-x}M_x)_3O_5$系（M = V）［文献8］

Ti_3O_5はTiO_6八面体連結構造を持ち，$T_c \approx 460$Kで一次の常磁性($T > T_c$)－非磁性転移，構造相転移，金属－絶縁体転移を示す．Ti_3O_5の高温・直方晶相が強相関金属相（$m_{eff} \sim 16m_0$；m_0 = 自由電子質量）に対応する．本年度は，元素置換系$(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$の電子状態を詳細に検討し図5の相図を得た．$0 \le x \le 0.08$では，HO-HMおよびHM-LM転移が，それぞれT_{mo}，T_{c1}（T_{c2}）で連続して起こる．このx領域における磁気的性質は，LM絶縁体相でスピン一重項対を形成するTiイオンおよび元素置換により生じた孤立イオンからの寄与として解釈される．また，$x \sim 0.01$でVイオンの価数が変化する．$0.01 < x \le 0.08$では，LM相の酸素八面体ユニットが次第にHO相のユニットに近づく．これがLM相における価数秩序効果を弱め，T_{c1}（T_{c2}）の低下を導くのだろう．$x \ge 0.1$のHO相は，乱雑ポテンシャルおよびポーラロン形成により強局在状態となる．すなわちT_{c1}（T_{c2}）は局在効果および電子－格子相互作用により消失する．PI相は短距離秩序的スピン相関を持ち，低温でスピングラス相が現れる．$x \sim 0.1$における非局在状態から強局在状態へのクロスオーバーを定量的に理解するためには，さらなる研究が必要である．詳細は［Onoda, Ogawa, Taki: J. Phys.: Condens. Matter at press.］を参照のこと．

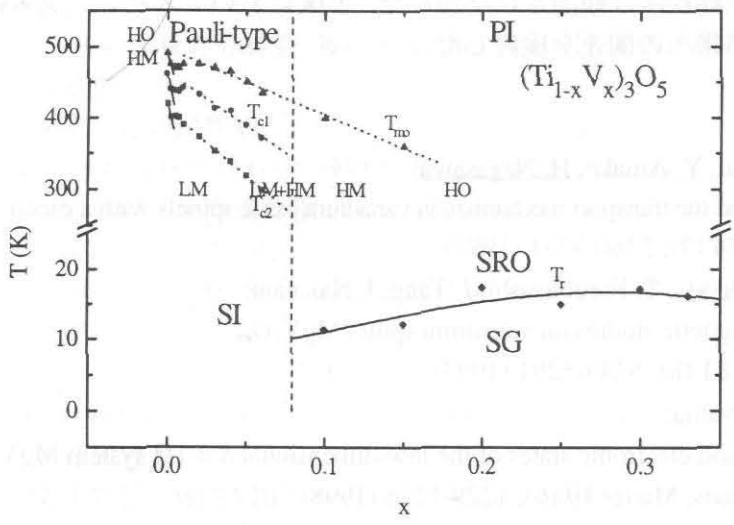


図5　$(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$の相図："LM" = 低温単斜晶相；"HM" = 高温単斜晶相；"HO" = 高温直方晶相；T_{c1} (T_{c2}) = 昇温（降温）時のHM-LM・スピン一重項転移温度；T_{mo} = HO-HM転移温度；"SI" = スピン一重項絶縁体相；"PI" = ポーラロン絶縁体相；"SRO" = 短距離秩序クラスター相；"SG" = スピングラス相.

【3】幾何学的スピン競合系の研究（菊池彦光，長澤博）

以下の幾何学的にフラストレートした反強磁性体（1〜3次元）に対する実験的研究を行った.

(1) 一次元ジグザグ鎖S = 1/2反強磁性鎖

一次元S = 1/2ジグザグ鎖$CuBr_2$(2-2aminomethylpyridine)を合成し，磁化率及び超強磁場磁化過程を測定して，交換相互作用の大きさを決定した．平均場近似による実験結果の説明を試みた.

(2) S = 1/2二次元三角格子Heisenberg反強磁性体$AgNiO_2$

$AgNiO_2$がS = 1/2二次元三角格子Heisenberg反強磁性体のモデル物質である可能性を見いだし，磁化率，交流磁化率，ESR，電気抵抗，μSR，中性子回折測定を行った．その結果，μSRでは長距離秩序の存在を示す異常が現れる温度の上下において，中性子回折では何等の変化も起こらず，スピンのランダム凍結が起こっている事を示唆した.

(3) 三角かごめ反強磁性体$Cu_9Cl_2(cpa)_6 \cdot nH_2O$

新しいフラストレート構造を持つ磁性体のμSR，磁化率，強磁場磁化を測定し，低温におけるスピン一重項状態形成の可能性を検討した.

(4) 三次元スピネル構造磁性体$ZnCr_2O_4$

$ZnCr_2O_4$の構造転移と反強磁性的長距離秩序との関連を調べる為に，磁化率及び遠赤外ESR測定を行った．ネール温度以下で反強磁性共鳴と考えられる異常を観測した.

(5) 三次元スピネル構造磁性体$LiCrTiO_4$

$LiCrTiO_4$の磁化率及び遠赤外ESR測定を行った．ワイス温度は相当大きいのにも関わらず，通常の意味での長距離秩序は観測されなかった．2.7Kにおいてスピングラス転移が起こる事を見いだし，ESR の結果との関連を検討した．

＜論　文＞

1. M. Onoda, H. Imai, Y. Amako, H. Nagasawa:
   Spin fluctuation and the transport mechanism in vanadium oxide spinels with a metal-insulator transition,
   Phys. Rev. B **56** (7), 3760-3771 (1997).
2. H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi, J. Tang, I. Nakatani:
   Structural and magnetic studies on vanadium spinel MgV_2O_4,
   J. Appl. Phys. **81** (8), 5289-5291 (1997).
3. M. Onoda, A. Ohyama:
   Crystal structure and electronic states of the low-dimensional $S = 1/2$ system MgV_2O_5,
   J. Phys.: Condens. Matter **10** (6), 1229-1236 (1998).
4. M. Onoda, M. Yasumoto:
   Electronic states of perovskite-type titanium oxides located near the insulator-correlated metal boundary,
   J. Phys.: Condens. Matter **9** (19), 3861-3870 (1997).
5. M. Onoda, M. Yasumoto:
   Electronic states of perovskite-type $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ and $CeTiO_{3+y/2}$ systems with a metal-insulator transition,
   J. Phys.: Condensed Matter **9** (26), 5623-5634 (1997).
6. O. Akaki, A. Chainani, T. Yokoya, H. Fujisawa, T. Takahashi, M. Onoda:
   Unconventional spectral changes across the metal-insulator transition in $CeTiO_{3+\delta}$,
   Phys. Rev. B **56** (19), 12050-12053 (1997).
7. M. Onoda, M. Kohno:
   Antiferromagnetic correlation effects in the metal-insulator crossover of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ system,
   J. Phys.: Condens. Matter **10** (5), 1003-1011 (1998).
8. M. Onoda:
   Phase transitions of Ti_3O_5,
   J. Solid State Chem. **136** (1), 67-73 (1998).
9. H. Mekata, M. Abdulla, T. Asano, H. Kikuchi, T. Goto, T. Morishita, H. Hori:
   Magnetic ordering in triangulated kagome lattice compound, $Cu_9Cl_2(cpa)_6 \cdot nH_2O$,
   J. Mag. Mag. Mat. **177-181**, 731-732 (1998).
10. S. Hayashi, S. Kimura, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, H. Nojiri, M. Motokawa:
    Submillimeter wave ESR of $S = 1$ antiferromagetic Heisenberg chain system with bond alternation,
    J. Mag. Mag. Mat. **177-181**, 667-668 (1998).

＜学位論文＞

1. 西口典明：低次元スピン系CaV_2O_5および$Cd_{1-x}Ca_xV_3O_7$の結晶構造と磁性
   物理学研究科修士論文，1998年2月
2. 大山　哲：低次元スピン系MgV_2O_5および$MgVO_3$の結晶構造と磁性
   理工学研究科修士論文，1998年2月

＜講　演＞

1. 小野田雅重，瀧謙司：
   Ti_3O_5の相転移IV，
   日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月5日·5a-YG-8.
2. 大山哲，小野田雅重：
   MV_2O_5および関連物質の磁性VI，
   日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月5日·5a-YG-2.
3. 加々美健朗，西口典明，小野田雅重：
   MV_2O_5および関連物質の磁性VII，
   日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月5日·5a-YG-1.
4. 小野田雅重，瀧謙司：
   Ti_3O_5の相転移V，
   日本物理学会1998年年会·東邦大学·1998年3月31日·31a-Y-1.
5. 加々美健朗，小野田雅重：
   MV_2O_5および関連物質の磁性VIII，
   日本物理学会1998年年会·東邦大学·1998年3月31日·31a-Y-4.
6. 西口典明，小野田雅重：
   MV_2O_5および関連物質の磁性IX，
   日本物理学会1998年年会·東邦大学·1998年3月31日·31a-Y-5.
7. 横谷尚睦，佐藤宇史，A. Chainani，高橋隆，小野田雅重：
   $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$のX線吸収分光および光電子分光，
   日本物理学会1998年年会·東邦大学·1998年4月2日·2a-R-13.
8. 菊池彦光，長澤博，浅野貴行，神島謙二，後藤恒昭：
   次近接相互作用がある$S = 1/2$ギャップレス反強磁性鎖の磁性，
   日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月5日·5p-YH-8.
9. 菊池彦光，長澤博，目片守，浅野貴行，小島健児，植村泰朋：
   $S = 1/2$三角格子反強磁性体$AgNiO_2$の磁性，
   日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月6日·6a-YH-12.
10. 小野俊介，太田仁，大久保晋，菊池彦光，長澤博：
    フラストレーション系$LiCrTiO_4$の強磁場ESR，
    日本物理学会1997年秋の分科会·神戸大学·1997年10月5日 · 5a-P-8.
11. 小野俊介，太田仁，大久保晋，菊池彦光，長澤博：
    フラストレーション系$ZnCr_2O_4$の強磁場ESR，
    日本物理学会1998年年会·東邦大学·1998年3月31日·31p-Y-8.