

Ⅶ. 物性実験グループ

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・散乱、磁気共鳴、磁気測定、電気物性測定的手法により、強結合電子-格子系・強相関電子系の研究、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、遷移金属化合物、酸化物ブロンズにおける低次元電気伝導性、金属-絶縁体転移、常磁性-非磁性転移、電荷密度波-超伝導対立、強誘電性転移、強弾性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)

本年度は以下の4種の物質系を対象とした。

- (1)三角格子磁性体 LiVO_2 及び元素置換系
- (2)混合原子価系 $\alpha\text{-CuVO}_3$
- (3)スピネル型 ZnV_2O_4 、 MgV_2O_4 、及び $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系
- (4)新ブロンズ Li-B-V-O 系

各物質系に関する研究の概略を以下に記す。

(1)三角格子磁性体 LiVO_2 及び元素置換系

LiVO_2 の結晶構造は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と同型で、立方晶(1,1,1)面が2倍周期の超格子構造となり、その面内で V^{3+} は三角格子を形成する。 V^{3+} 面は2枚の O^{2-} 面と1枚の Li^+ 面に隔てられ、また積み重ねが互いにずれているので、良い二次元的電子状態が期待される。

本物質は $T_c \sim 500\text{K}$ で1次の常磁性-非磁性転移、及び構造相転移を示す。我々のこれまでの研究から、この相転移に関して「三角格子整数スピン系におけるトライマー化によること」、「強い電子相関、及び強い電子-格子相互作用が駆動力であること」、等が明らかにされている(M. Onoda, T. Inabe: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2216-2219(1993)、及びそこでの引用文献)。本年度は常磁性相の磁氣的性質を、異種元素置換効果を通して検討することを試みた。図1は、室温における種々の置換系の格子定数である。各置換系の固溶限界濃度は次のようになった。

$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{VO}_2$ [LMVO]: $x < 0.06$ 、 $\text{LiV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [LVTO]: $x < 0.20$ 、 $\text{LiV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ [LVCO]: $0.15 < x < 0.20$ (2相共存)、 $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ [LVAO]: 固溶限界 x 値未決定

ここでLMVO、LVTO($x < 0.05$)、LVCO($x < 0.05$)、LVAO($x < 0.10$)では、トライマー化による長周期反射(1/3,1/3,0)が確認されている。図1において共通に見られる振る舞いは、置換する磁性元素の種類(イオン半径、価数、スピン数)によらず、 a 軸が x と共に増加する点で、これはV-V間相互作用が非常に強いことを示している。図2は、LVCOの帯磁率である。 $x > 0.10$ の振る舞いは明らかに LiVO_2 のそれとは異なって、キュリーワイス型の温度依存性を示す。この系では、 e_g - e_g 混成が大きいこと、 Cr^{3+} のイオン半径が V^{3+} のそれより大きいことが要因となり、電子の局在性の増加、及びスピンのゆらぎの抑制を導くと思われる。またトライマー化に要する J_{dd} は約70Kと評価された。上記の他、全置換系において T_c は、 LiVO_2 のV-V間平均距離からのシフト量

によってスケールされることがわかった。

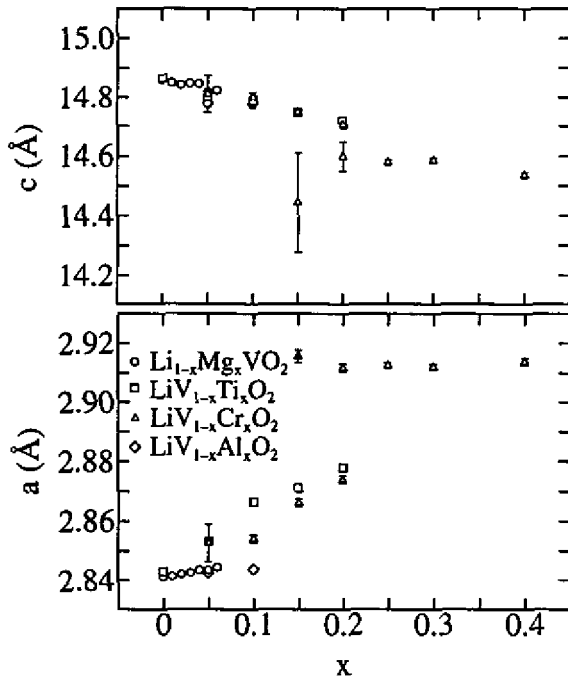


図1

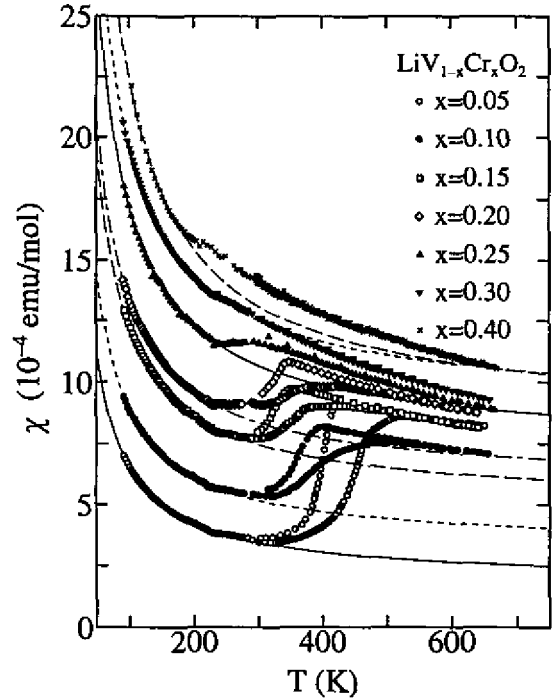


図2

(2) 混合原子価系 α - CuVO_3

本物質の正確な化学式は $\text{Cu}_{7,x}\text{V}_6\text{O}_{19-x}$ とされている。結晶系は三方晶($R\bar{3}$)に属する。結晶構造は Rea と Kostiner によって決定された。特徴の一つは、図3に示すような稜を共有した6個の VO_6 八面体からなるブロックが存在する点である。Vイオンはすべて結晶学的に等価な席にあり、すべてのV-O間距離が V^{4+} に固有の値を示す。最短距離は約 1.67\AA で、これは、いわゆるバナジリオン上の $\text{V}=\text{O}$ 間結合距離と同程度である。一方Cuには2種の席(Cu(0)、Cu(1))があり、それぞれ酸素八面体と四面体をユニットとする。Cu(0) O_6 八面体は、 VO_6 八面体ブロックと稜を共有しながら c 軸に沿って連結する。またCu(1) O_4 四面体は c 軸に沿って螺旋状に延び鎖を形成する(図4)。この螺旋鎖と VO_6 八面体ブロックが結合して、 a 軸及び b 軸方向に無限鎖が形成される。この種の CuO_4 四面体鎖を持つ物質例は非常に少ない。

Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)の相図によれば、V酸化物の多くがMott-Hubbard領域に属するのに対して、高温超伝導体に代表されるCu酸化物は電荷移動領域に属す

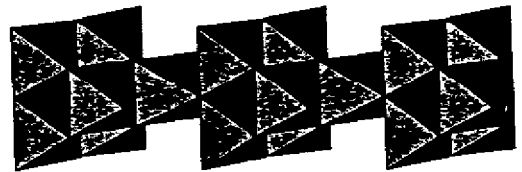


図3

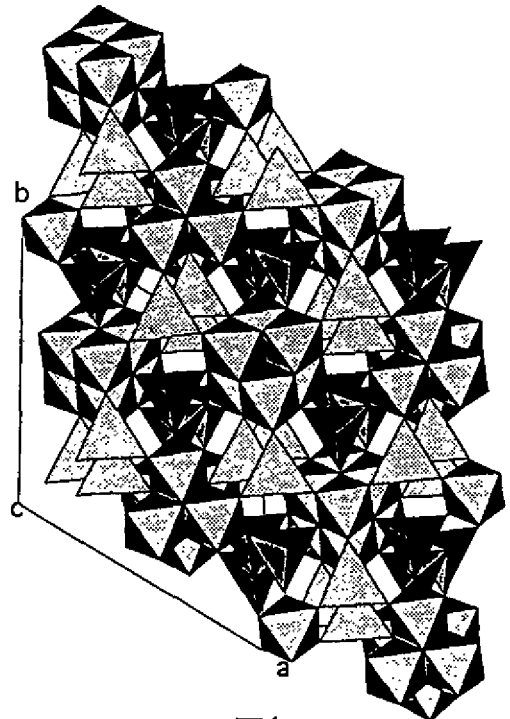


図4

る。上記の結晶構造に基づけば、この物質系では、VイオンもCuイオンも部分的に不対電子(Cu^{2+} 、 V^{4+})を持つと考えられるので、Cu及びV席を含む複雑な価数揺動が期待される。

電気抵抗は半導体的な振る舞いを示すが、室温の抵抗率は $1\Omega\text{cm}$ のオーダーであるので、電子あるいはホールのホッピング運動は十分に起こっていると思われる。また図5に示す単結晶、及び焼結体試料の帯磁率から、この系において磁氣的イオンが存在することがわかる。これらの結果は、V、Cu核のNMRからも支持される。現在V及びCuイオン、それぞれのスピン濃度を解析している。またこの系では、電子間クーロン相互作用の利得に基づく電荷の再分布化、及び構造相転移が低温で実現すると思われる。この点を解明するための詳細な研究が予定されている。

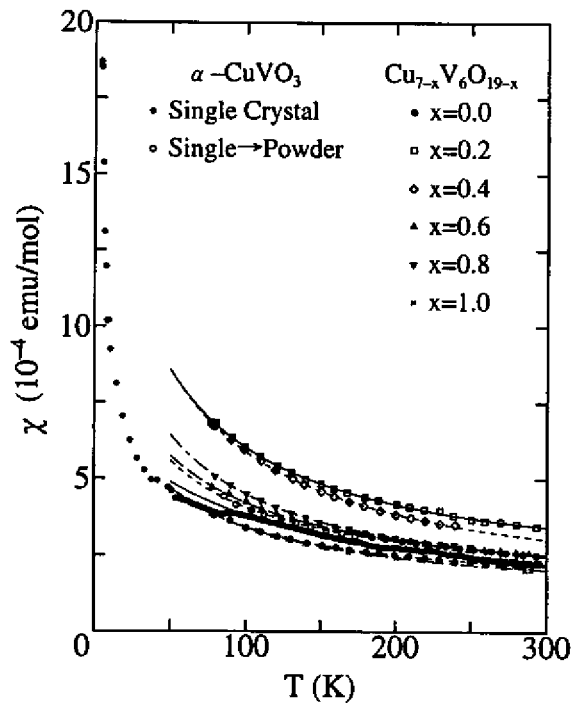


図5

(3)スピネル型 ZnV_2O_4 、 MgV_2O_4 及び $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系

正スピネル型 MV_2O_4 の結晶構造は、酸素に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、及びOイオンの最密構造で表される。Vイオンのネットワークは、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。

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。これまでの研究で、 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ (LZVO)の金属-絶縁体転移機構に関しては一定の理解が得られた(Y. Amako, T. Naka, M. Onoda, H. Nagasawa, T. Erata: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2241-2250(1990))が、 LiV_2O_4 の金属相、 ZnV_2O_4 、 MgV_2O_4 の絶縁相については未解決の点が多い。一因として、近年の遷移金属酸化物系の研究において度々指摘されることであるが、物質のストイキオメトリの問題が挙げられよう。この点を厳密に押さえながら研究を進める必要がある。

本年度は絶縁相における磁氣的性質の解明に的を絞った。図6は $\text{Mg}(\text{V}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.15$)の帯磁率で、挿入図は MgV_2O_4 の帯磁率と高温級数展開による計算結果との比較を示す。また図7は $x=0.15$ の残留磁化(M_0)、零磁場冷却(ZFC)及び磁

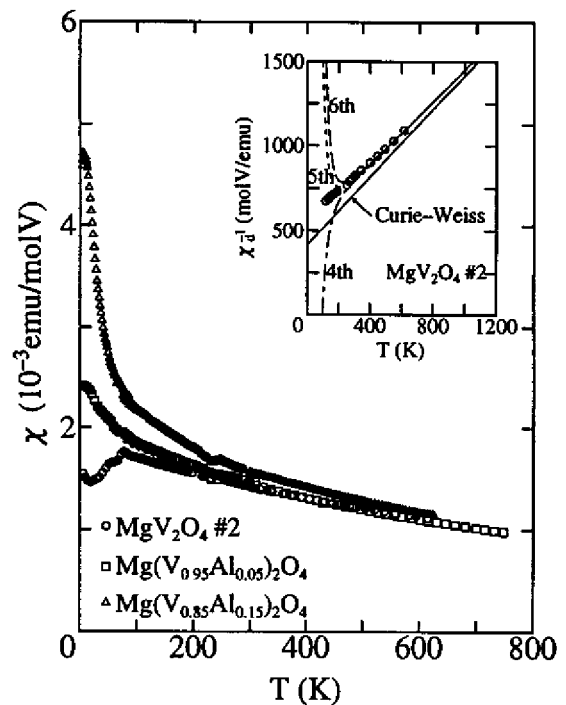


図6

場中冷却(FC)後の可逆帯磁率(χ_r)、0~8kOeの磁場範囲における帯磁率(χ)を表す。これらの結果等から、絶縁相で見られる大きなキュリー定数は、スピンのフラストレーションによること、及び非磁性元素置換によるフラストレーションの抑制はスピングラス様相を導き、高温においてスピンの短距離秩序クラスターを安定化させることがわかった。これら絶縁相の特徴を踏まえて、 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ (LMVO)系に関する実験・検討を進めている。この系は、LZVO系のZnをMgに置き換えた物質系で価数制御の観点からは差異はない。LZVO系の金属-絶縁体転移機構として提案されているパーコレーションモデルの妥当性、及び金属的伝導を持つ電子状態から局在したフラストレーション状態への転移機構、等を解明するとともに、さらに詳細な研究を遂行するために、単結晶作成を行っていく予定である。

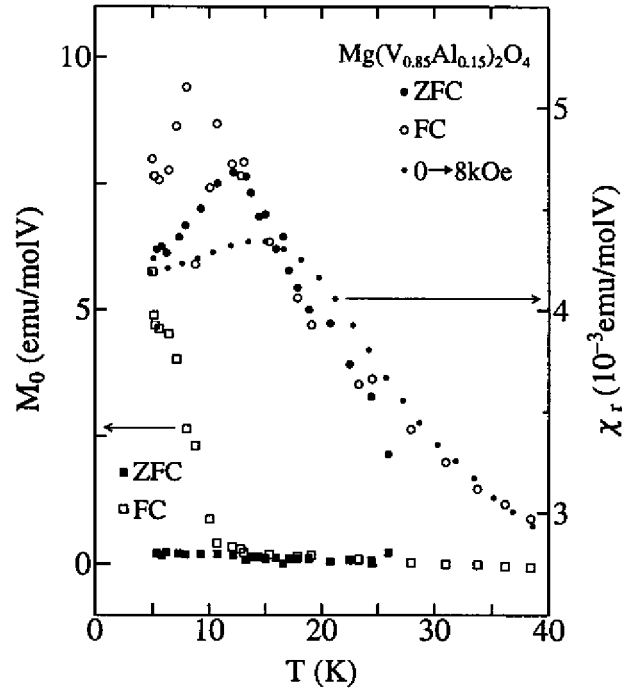


図7

(4)新ブロンズLi-B-V-O系

本物質系は、 LiBO_2 フラックス法を用いて、我々によってはじめて合成された物質である(小野田:未出版)。

単結晶の化学式は $\text{Li}_{1-x}\text{BV}_{2+x}\text{O}_5$ ($x=0.1$)で表され、結晶パラメータは、直方晶、*Pbma*、 $a=9.2042(8)\text{\AA}$ 、 $b=12.2228(7)\text{\AA}$ 、 $c=2.9942(8)\text{\AA}$ 、 $V=336.85(9)\text{\AA}^3$ 、 $Z=4$ である。本物質の結晶構造は、 $\text{V}(\text{Li})\text{O}_6$ 八面体と BO_3 三角形の連結により構成され、Vには結晶学的に非等価な席が4種(V(1)、V(2)、V(3)、V(4))ある。V-O間結合距離の解析から、それぞれのVイオンの価数は3価であることがわかった。この中V(2)、V(3)席にLiが約50%固溶している。最も特徴的なことはV(1)-V(4)間距離が 2.74\AA であり、遍歴的電子移動距離よりも十分に短い点である。ただし、V(1)-V(4)-V(1)ユニットは無限連結にはなっていないこと、及びV(4)席にも僅かにLiが固溶していることにより、金属的伝導は実現しない。

本年度はLi-B-V-O系の相図作成、及び電気抵抗、帯磁率、NMR測定を行った。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ の還元雰囲気下における結晶ダイアグラムから、目的とする物質の単相試料は、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5=1:1:2$ 付近で

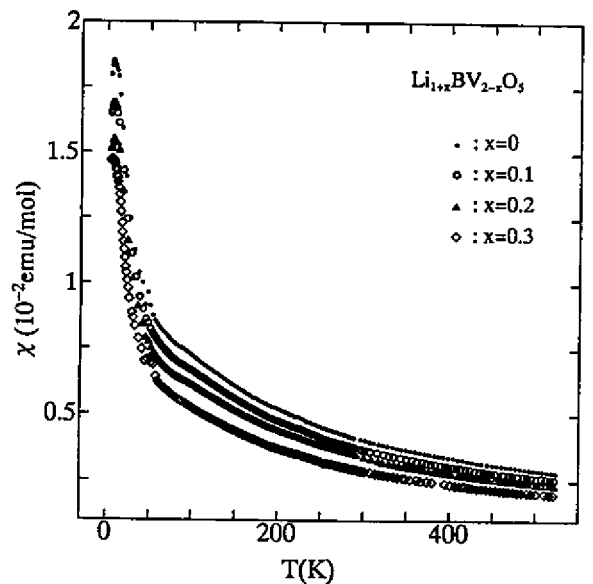


図8

のみ作成されることがわかった($x=0.0$)。これは上記の結晶解析の結果とほぼ一致する。組成依存性に留意しながら測定を進め、それぞれ図8、9に示されるような帯磁率と ^{51}V 核NMRが得られた。帯磁率は約70Kを境に温度依存性が大きく変化し、約8K近傍で極大値を持つ。高温側の振る舞いはキュリーワイス則でスピン濃度を含めて説明されると考えられるが、低温相を特徴づけるためには、磁場依存性等の測定を行う必要がある。またNMRの共鳴線が1本で、その幅が核間双極子相互作用による幅よりも十分に広いことから、「不対電子スピン間の相互作用が強いこと」、「磁氣的超微細場の分布が顕著であること」等が示唆される。この共鳴線の温度変化に関しては、現在測定中である。

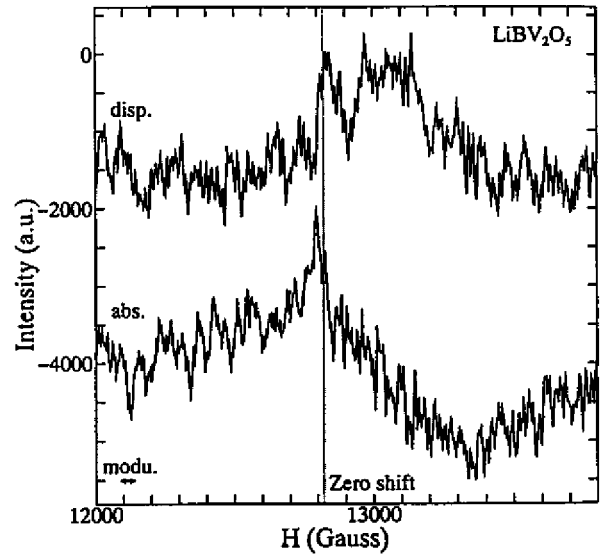


図9

【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。

(1) Ti_3O_5 及び元素置換系

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

各物質系に関する研究の概略を以下に記す。

(1) Ti_3O_5 及び元素置換系

TiO_2 から酸素を引き抜いて得られる物質系 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$) は、ある温度で金属-絶縁体転移及び構造相転移を起こす。特に Ti_4O_7 においては、バイポーラロンガラス-バイポーラロン結晶化転移が指摘されてきているが、実際には複雑な長周期構造が示唆されており詳細な結晶構造解析を通して諸性質を再検討する必要がある。

本年度は $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$) と同様に TiO_6 八面体連結構造を持つ Ti_3O_5 の常磁性-非磁性転移 ($T_c = 450\text{K}$) の機構、及び金属-絶縁体転移 ($T > T_c$ でこの物質が金属であるかどうかに関して決定的な実験結果はまだ得られていない。) との関連性を検討することを目的として、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{O}_5$ ($x \leq 0.06$) の単結晶試料を作成した。本物質 ($x=0$, $T < T_c$) の結晶構造には、結晶学的に非等価な3

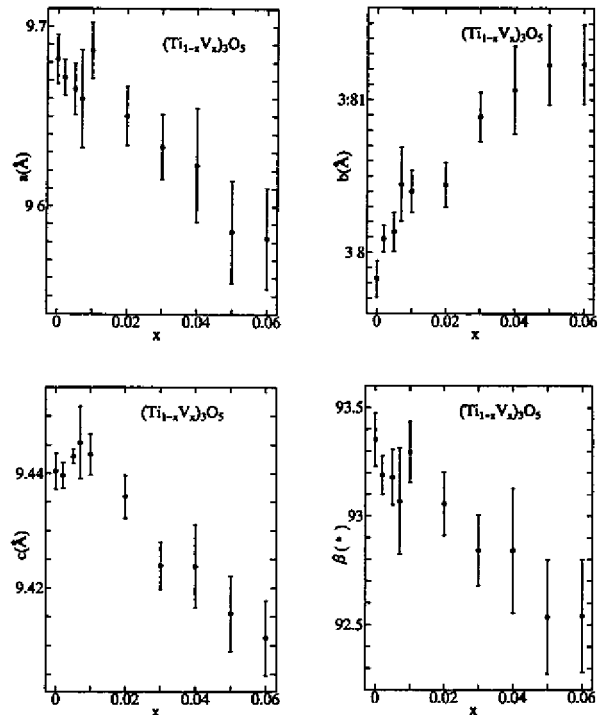


図10

種のTi席が存在し、Ti(1)-Ti(1)、及びTi(2)-Ti(3)-Ti(3)-Ti(2)の特徴的ユニットが単斜晶**b**面に形成されている。いずれのTi-Ti間距離も、Goodenoughの提唱する遍歴的電子移動距離と比較して十分に短くなっており、興味深い電子状態が実現していると考えられる。因にMulayとDanleyは、反平行スピンによるスピン-重項状態を提唱している。図10は、格子定数の x 依存性である。 $x=0.01$ の上下で x 依存性が異なるように見えることから、Vイオンの置換嗜好性等が示唆される。図11に示すように、帯磁率には大きな温度ヒステリシスがあり、常磁性-非磁性転移が1次転移であることがわかる。これらの結果は一見LiVO₂の相転移と類似しているように見えるが、 T_c 近傍の振る舞いが全く異なっている点に注意する必要がある。また僅か1%のV置換で高温相の帯磁率の大きさが約30%も増加する点も興味深い。Ti₃O₅の電気抵抗に関しては、 $T < T_c$ で半導体的であるのに対して、 $T > T_c$ では金属的な振る舞いを示す結果が得られているが、抵抗極小は T_c より高温で起こっている。

実験結果の再現性、試料依存性等を確認し、種々のモデルを検討するとともに、今後X線四軸実験による詳細な研究を計画している。

(2)ペロブスカイト型Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}系

我々は数年前よりペロブスカイト型Ti酸化物における電子状態の異常に着目し、Mott転移と関連づけて研究を進めてきた。そこでは、LnTiO₃(Ln=La, Ce, Pr, 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。しかし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。

以上のことを念頭において、本年度はCe_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}系に的を絞って、丹念に性質を調べた。図12に直方晶格子定数の y 依存性を示す。(yの値はTGにより決定されたものである。) $y=0$ 付近を境にa、b軸に飛びが見られることから、TiO₆八面体の回転と思われる構造変化が不連続に起こっていると思われる。この構造転移点は図13に示す電気抵抗の結果からわかるように、金属-絶縁体転移境界には

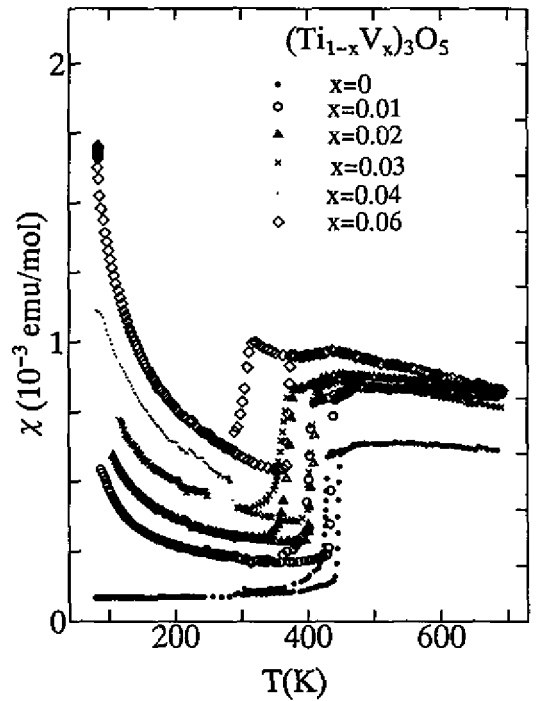


図11

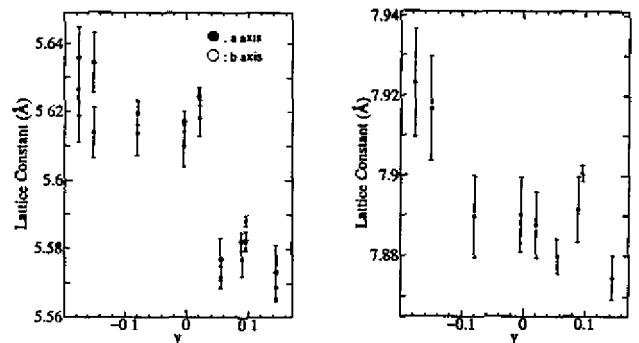


図12

ば一致している。すなわち、この物質系における金属-絶縁体転移は純粹な意味でのMott転移とはいえない。

最近の他グループによる $Ln=La$ に関する研究結果を見ると、ペロブスカイト型Ti酸化物における金属-絶縁体転移はMott転移と定義され、転移点近傍ではキャリアの有効質量が臨界的に増大することが指摘されている。今回の研究結果は、Mott転移機構と同時に格子系との結合機構も正しく考慮に入れなければならないことを示している。

[3] 低次元磁性体の研究 (菊池彦光、長澤博)

本年度は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. M. Onoda, T. Inabe: Role of Structural Change in Phase Transition in LiVO_2 , J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2216-2219 (1993).
2. T. Naka, M. Onoda, H. Nagasawa: $S \neq 1$ Impurity Effect on Phase Transition in LiVO_2 , Solid State Commun. 87, 679-683 (1993).
3. T. Asano, Y. Ajiro, M. Mekata, H. Yamazaki, N. Hosoi, T. Shinjo, H. Kikuchi: Single Crystal Susceptibility of the $S=1$ One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet AgVP_2S_6 , Solid State Commun. 90, 125-128 (1994).
4. S. Koner, H. Ohki, H. Kikuchi, R. Ikeda: Studies on the Molecular Motion of $[\text{M}(\text{daco})_2\text{O}]^+$ Ions in *bis*-daco Complexes of MX_2 ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{X}=\text{ClO}_4$ or NO_3 ; daco=1,5-diazacyclooctane), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98, 734-737 (1994).

<学位論文>

1. 中下貴雄：三角格子磁性体 LiVO_2 の常磁性-非磁性相転移と元素置換効果
物理学研究科修士論文、1994年2月
2. 間宮広明：スピネル型バナジウム酸化物の絶縁相における磁気異常
物理学研究科修士論文、1994年2月

<講演>

1. 小野田雅重、長澤博：擬一次元導体 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の電荷移動型相転移と構造異常
日本物理学会第48回年会・東北大学・1993年4月1日・1aPS54
2. 中下貴雄、小野田雅重、長澤博： LiVO_2 の V^{3+} トライマーの元素置換効果II
日本物理学会第48回年会・東北大学・1993年4月1日・1aPS68

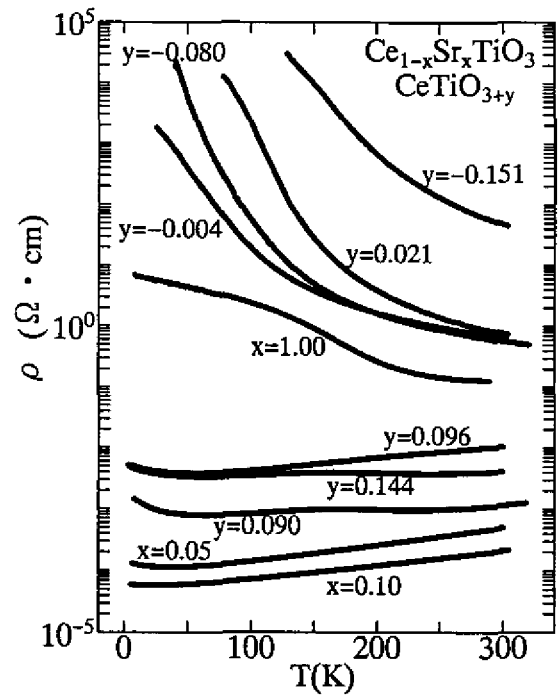


図13

3. 間宮広明、小野田雅重、長澤博：スピネル相 $M_{1-x}V_{2-x}O_4$ 系(M=Mg, Zn)の磁性と伝導
日本物理学会第48回年会・東北大学・1993年4月1日・1aPS69
4. 宮田俊治、三浦郁雄、小野田雅重、長澤博： MV_nO_{2n-1} 系(M=Sr, Ca)の磁性III
日本物理学会第48回年会・東北大学・1993年3月29日・29pS6
5. 小野田雅重： V^{3+} を含む新バナジウムブロンズ
日本物理学会1993年秋の分科会・岡山大学・1993年10月12日・12pS12
6. 菊池彦光、長澤博： WVO_4 の磁性と電気伝導
日本物理学会1993年秋の分科会・岡山大学・1993年10月14日・14aS15
7. 浜野利幸、小西健介、日高雅子、菊池彦光、竹田和義：カゴメ格子 $SrCr_{8-x}Ga_{4+x}O_{19}$ の
帯磁率・比熱
日本物理学会1993年秋の分科会・岡山大学・1993年10月15日・15aS1