

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 (7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) 三角格子磁性体 LiVO_2 及び元素置換系
- (2) 擬一次元伝導体ブロンズ $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$
- (3) 新ブロンズ Li-B-V-O 系
- (4) スピネル型 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 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(111)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 $T_c \approx 500\text{K}$ で1次の常磁性-非磁性転移及び構造相転移を示す。これまでの研究から、これらの相転移は、強いスピン相関と電子-格子相互作用を介した三角格子整数スピン上のトライマー化によることが明らかにされている(小野田，長澤：日本物理学会誌49巻7号，559-563 (1994))。

昨年度に引き続き本年度も、常磁性相の磁氣的性質を、V-Ti，V-Cr，V-Al等の異種元素置換効果を通して検討することを試みた。この種の研究では、試料の結晶性・純度に関する問題を克服することが肝要である。昨年度の結果を参考に、慎重に試料作成を行った結果、代表的置換系の固溶限界濃度は次のようになった。

表1. LiVO_2 元素置換系の最大固溶濃度

	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{VO}_2$	$\text{LiV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	$\text{LiV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$	$\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$
最大固溶濃度	0.06	0.10*	0.14	0.10

* $0.10 < x \leq 0.25$ では2相， $0.25 < x$ で再び単相となる。

置換する磁性元素のイオン半径，価数，スピン数等によらず， x とともに，平均構造の格子定数 a 軸が増加する点，転移温度が減少する点，低温相の帯磁率が増加する点，等が再確認された。しかし低温相の帯磁率の振る舞いは，同一元素におけるスピン数置換系 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{VO}_2$; $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$) と異種元素置換系 ($\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Ti}$ ，

Al) で明らかに異なる。前者の場合は局在的トライマーモデルで理解されるが、後者では結晶場効果等を考慮する必要があることが示唆された。

LiVO₂において残された重要問題の一つであったトライマー状態の伝導機構に関しては、インコヒーレントトンネリングモデルによって理解されることが示唆された。

(2) 擬一次元伝導体ブロンズβ-Na_{0.33}V₂O₅

本物質では、擬一次元系の特徴的物性に加え、強い電子-格子相互作用によるポーラロン対 (バイポーラロン) の存在が指摘されている。実空間におけるスピン-重項状態が基底状態で、かつスピン相関時間が一定であるにもかかわらず、高い電気伝導性を有することから、バイポーラロンの集団運動モデルが示唆されている (M. Onoda, H. Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn. 52, 2231 (1983)及びそこでの引用文献)。

本年度は、構造的見地からバイポーラロン相を追究することを目的として低温X線四軸回折・構造解析を行った。図1にバイポーラロンの規則配列状態における超格子反射のロッキングカーブを示す。この反射強度の温度変化からは、相転移は1次的である。現在すべての超格子反射を含めた構造解析が行われており、これによりバイポーラロンの存在及び運動に関する決定的証拠が得られると思われる。

(3) 新ブロンズLi-B-V-O系

本物質系は、LiBO₂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 (筑波大学物理学系1993年度年次研究報告)。本物質において特徴的なことは、Goodenoughの提唱する金属-絶縁体転移臨界距離よりも短い結合を持つV³⁺の3原子直線状クラスターが存在する点である。

本年度はLi-B-V-O系の零磁場・磁場中冷却帯磁率及びLi, B, V核NMRの測定を行った。図2は、Li_{1+x}BV_{2-x}O₅の帯磁率及びその逆数の温度変化である。帯磁率は約50Kを境に温度依存性が大きく変化し、約8Kで極大値を持つ。この磁

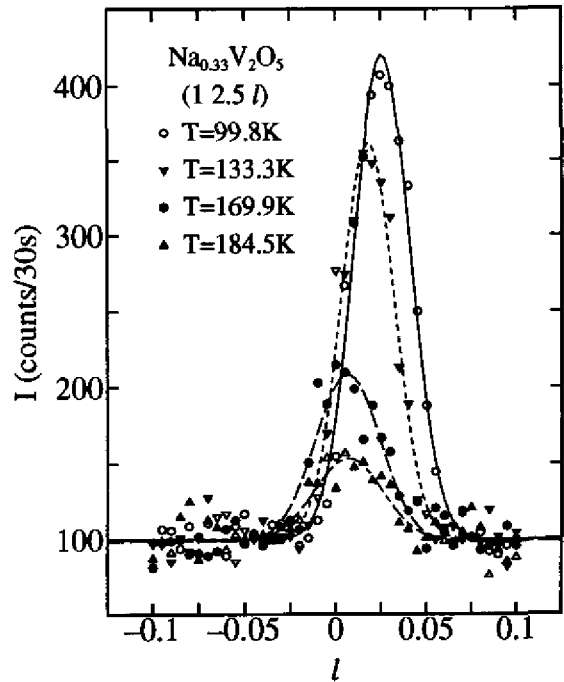


図1. β-Na_{0.33}V₂O₅の超格子反射

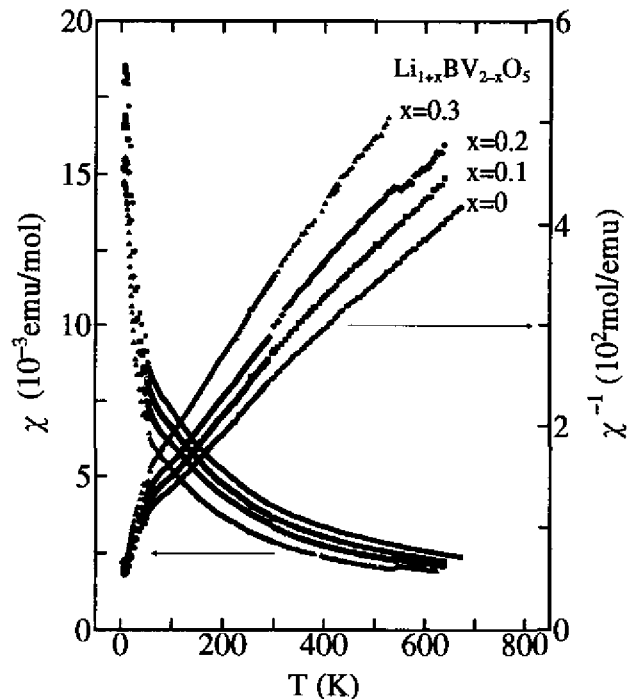


図2. Li_{1+x}BV_{2-x}O₅系の帯磁率

気異常はスピンの緩和時間に依存した超常磁性によるもので、上述のV原子直線クスターモデルにより理解されることが明らかになった。

(4)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、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 (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 (H. Mamiya, M. Onoda: in press.) に関しては一定の理解が得られた。

これらの結果を踏まえて本年度は、 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ (LMVO)系において、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追試、並びに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の解明を目的として、実験・検討を進めた。図3に帯磁率の温度変化を示す。(V核、Li核のNMR測定も並行して行われている。) $x=0$ 近傍の振る舞いは $\text{Mg}(\text{V}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ と同様のように思われる。この振る舞いが LiV_2O_4 近傍まで持続する点に興味深い。

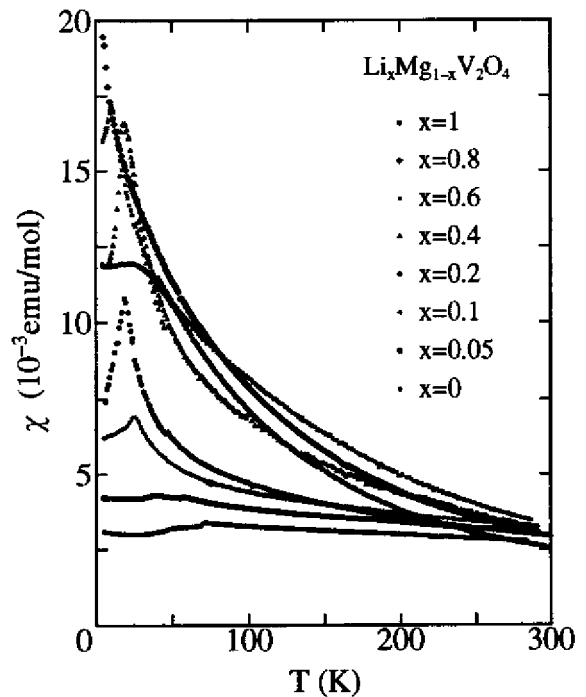


図3. $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系の帯磁率

[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) Ti_3O_5 及び元素置換系
- (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 系及び元素置換系
- (4) LiTiO_{2+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、パ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。

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$)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 ($T > T_c$) - 絶縁体転移を示すとも言われているが、信頼しうる研究結果は報告されていない。

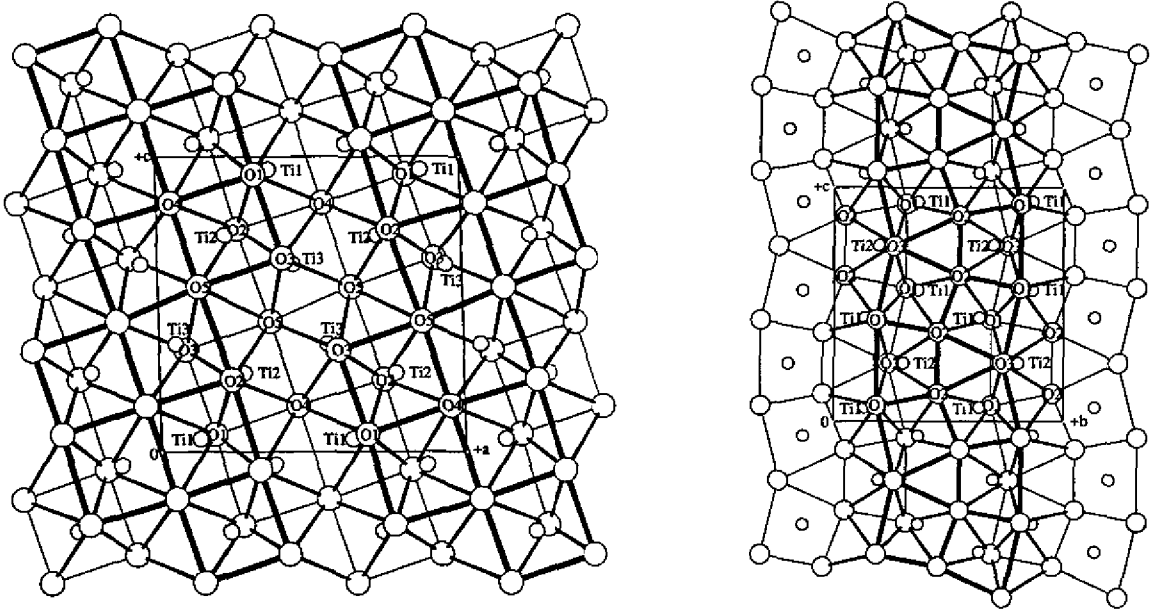


図4. Ti_3O_5 の結晶構造 (左: 低温相 $T=296K$, 右: 高温相 $T=514K$)

本年度は、 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、 $300K \leq T \leq 550K$ の領域においてX線四軸回折及び構造解析を行った。図4に示すように、低温相の結晶構造($R=2.7\%$)は、O点とO-O稜を共有した TiO_6 八面体の3次元無限連結によって表され、Åsbrink, Magnéliによる結果と一致する。Tiには結晶学的に独立な席が3種 (Ti1, Ti2, Ti3) があるが、結合距離の解析から、Ti1, Ti3が3価 ($3d^1$)、Ti2が4価 ($3d^0$) に近いことがわかった。すなわち低温相では価数秩序が実現している。同時にTi-Ti間には特徴的な束縛対が存在し、このため低温相は絶縁的である。一方、高温相の結晶構造($R=4.0\%$)は、 TiO_6 の2重連結面によって表される。独立なTi席が2種に変化するとともに、価数は平均的に分布する。このために高温相では金属的伝導が期待される。高温相においてもTi1-Ti1間に束縛対が存在しており、これが近接酸素を引き連れて変位しスピン-重項状態を形成することにより、相転移が実現する。低電子密度であることを考慮すると、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る。

(2)ペロブスカイト型 $Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}$ 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、Mott転移と関連づけて研究を進めてきた。ここでは、 $RTiO_3$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$) 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、昨年度より $Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}$ 系を主対象に性質を調べてきた。図5は、帯磁率の温度一定項とキュリー一定数をTiの有効価数 α の関数で表す。 $Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}$ 系の常磁性相で現れるキュリー項はCeイオンによる。電気的には、 $\alpha \leq 3$ のとき系は絶縁体的であるのに対して、 $3 < \alpha < \alpha_c$ (α_c は3.8以上)で

は金属的である。αの全域に対してパウリ常磁性を仮定し、かつバンブレック常磁性項を無視したとき、自由電子モデルから生じる帯磁率は図5下の破線のようになる。α=3のまわりで実験値は計算値から大きくはずれるが、これはR=La, Y系で既に示唆されているようにキャリアの有効質量の増加によるものかもしれない。またαが十分に3より大きくなると、図6に示すように電気抵抗のT²依存性(ρ₀は残留抵抗値)が観測される。現在は、α<3の領域も含めて、この系の金属-絶縁体転移機構を検討すると共に、低温で起こる磁気異常の原因についても定量的解析を行っている。

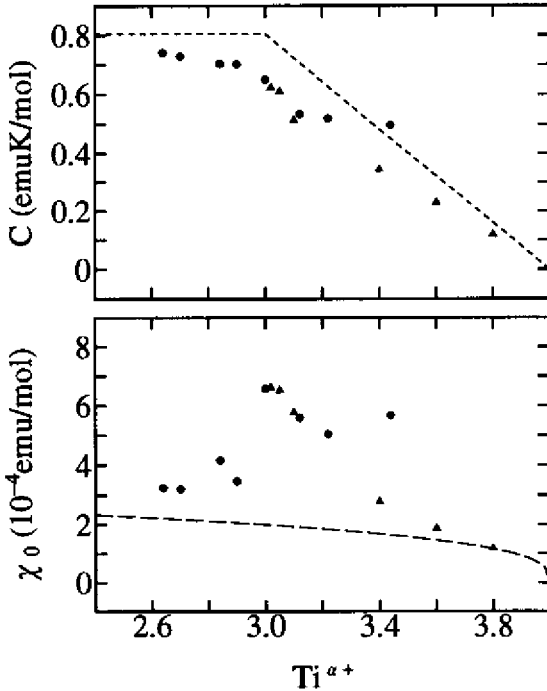


図5. $Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}$ 系における α , χ_0 , C

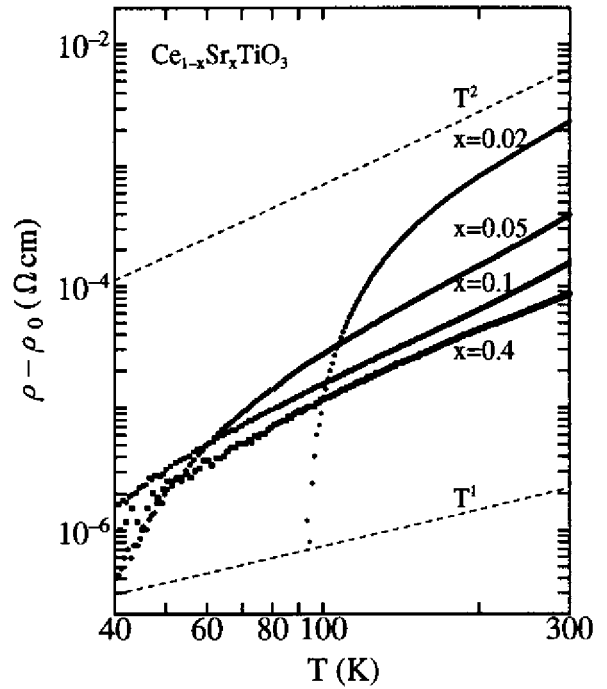


図6. $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系の電気抵抗

(3)スピネル型 $LiTi_2O_4$ 系及び元素置換系

本系は、前述の $Li_xMg_{1-x}V_2O_4$ 系と同様の結晶構造を持つ。弱結合物質系ながら、 $T_c=13.7K$ 以下で超伝導性を示し、銅酸化物が発見されるまでは酸化物中で最も高い超伝導体であった。V系が磁気的であるのに対して、本系は非磁氣的(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。

本研究の目的の一つは、化学的に圧力変化を加えたときの物性変化を、銅酸化物の場合と比較することにより、超伝導の本質を探ることにある。本系は空气中で安定でないため電気抵抗の測定はむずかしいが、最近かなり信頼

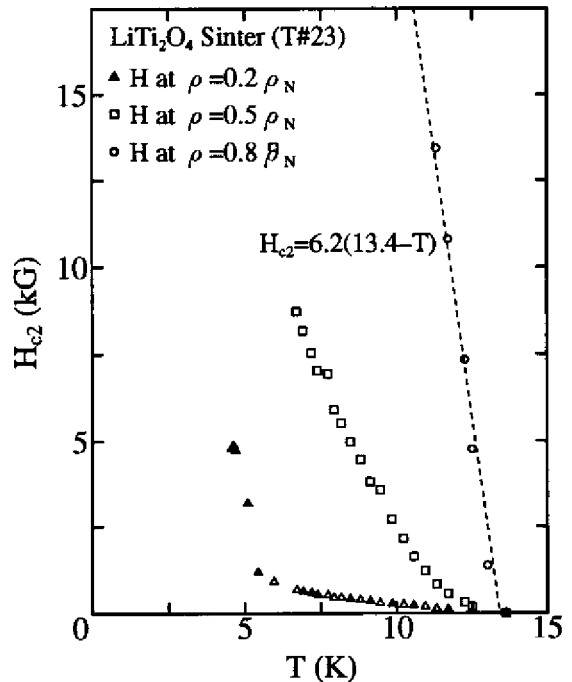


図7. $LiTi_2O_4$ の上部臨界磁場

しうる結果が得られるようになった。図7は LiTi_2O_4 の上部臨界磁場の温度変化を表す。現在、種々の元素置換系等を作成し基本的物性を測定している。

(4) LiTiO_{2+y} 系

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。電気抵抗の振る舞いは半導体的であるが、室温の抵抗率は $1\ \Omega\text{cm}$ 程度と低い。帯磁率は図8に示すように熱励起型のように見える。スピン-重項を形成しながら、低い抵抗率が実現しているとすれば、その伝導機構は非常に興味深い。(上記の陽イオン間距離を見る限りは、ホモポーラー様結合は確立していないように思われる。)

現在、試料依存性及びアニール効果の試験と共に、超周期反射の有無等を検討している。

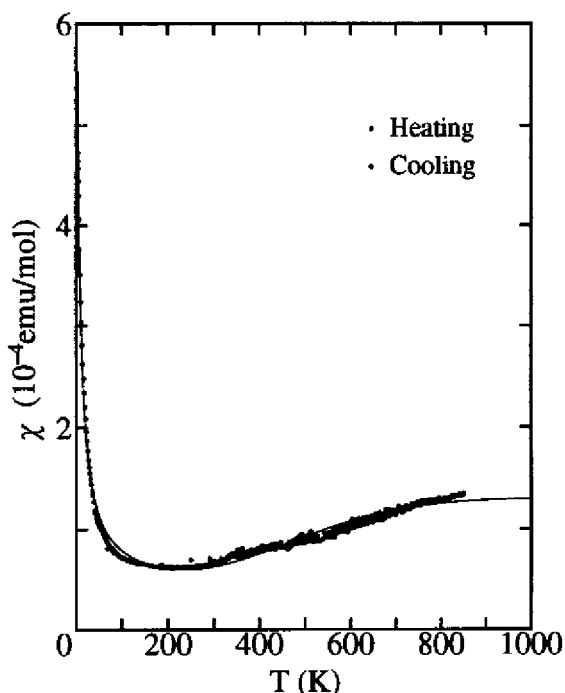


図8. LiTiO_2 の帯磁率

【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) $S=1$ 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. 小野田雅重, 長澤博: 三角格子磁性体 LiVO_2 の相転移
日本物理学会誌 49巻 7号, 559-563 (1994).
2. M. Nakamura, H. Namatame, A. Fujimori, A. Misu, S. Okatake, M. Onoda and H. Nagasawa:
Valence Fluctuation in $\alpha\text{-CuVO}_3$ Studied by Photoemission Spectroscopy.
Journal of Solid State Chemistry 112, 100-105 (1994).

<学位論文>

1. 小川義宏: Ti_3O_5 の相転移
理工学研究科修士論文, 1995年2月
2. 福島直幸: 新ブロンズ Li-B-V-O 系の物性
理工学研究科修士論文, 1995年2月
3. 本澤 純: 新ブロンズ Li-B-V-O 系の核磁気共鳴
理工学研究科修士論文, 1995年2月

4. 安本雅明： $Ce_{1-x}Sr_xTiO_{3+y}$ 系の金属－絶縁体転移
理工学研究科修士論文，1995年2月

<講演>

1. 小野田雅重： $LiVO_2$ の相転移機構
日本物理学会1994年第49回年会・九州大学・1994年3月30日・30pYQ1
2. 間宮広明，今井大喜，茂川和裕，小野田雅重，長澤博：スピネル相 MV_2O_4 (M=Zn, Mg, Li)の電子状態
日本物理学会1994年第49回年会・九州大学・1994年3月30日・30pPSB6
3. 小野田雅重，中下貴雄： $LiVO_2$ の相転移機構Ⅱ
日本物理学会1994年秋の分科会・静岡大学・1994年9月2日・2aZ6
4. 小川義宏，小野田雅重： Ti_3O_5 の相転移
日本物理学会1994年秋の分科会・静岡大学・1994年9月3日・3pPSA54
5. 本澤純，福島直幸，小野田雅重，長澤博：Li-B-V-O系の電子状態
日本物理学会1994年秋の分科会・静岡大学・1994年9月3日・3pPSA55
6. 安本雅明，小野田雅重，長澤博： $Ce_{1-x}Sr_xTiO_3$ 系の金属－絶縁体転移
日本物理学会1994年秋の分科会・静岡大学・1994年9月3日・3pPSA56
7. 今井大喜，[○]茂川和裕，小野田雅重： $Li_xMg_{1-x}V_2O_4$ 系の金属－絶縁体転移
日本物理学会1994年秋の分科会・静岡大学・1994年9月3日・3pPSA57