

VII-1. 磁性物性グループ

教授 長澤 博
助教授 小野田雅重(無機材質研究所客員研究官併任)
助手 菊池彦光
大学院生 (5名)

【0】研究概要

X線四軸回折・結晶構造解析, 磁気共鳴, 磁気・電気・熱測定を手法とした, 強相関係, 強結合系, 低次元量子スピン系など3d遷移金属酸化物の多角的基礎研究および二次電池を含む新物質開発.

【1】強相関係および強結合系の研究(小野田雅重)

本年度は主として以下の7種の物質系を対象とした.

- $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系
- $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系
- $\text{MVO}_{3-\delta}$ (M = Sr, La) 系
- $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{O}_5$ 系
- $\text{Cu}_{7-x}\text{M}_x\text{V}_6\text{O}_{19}$ (M = Li, Ni) 系
- $(\text{Li}_x\text{V}_{1-x})_3\text{BO}_5$ 系
- $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{CeTiO}_{3+y/2}$ 系

(1) $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系 ($x \geq 2$)の結晶構造は V_4O_{11} 格子とCu鎖からなり, それらの結晶周期性は互いに不整合な関係にある. 他のバナジウムブロンズ系 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (M = Li, Na, ...; $0 < x < 1$)とは異なり, 両カチオンが不対電子を持ち金属的伝導性(室温で約 $10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$)を有する. これまでに, ①組成 $x = 2.12$ (長周期反射波数 $q \sim 0.24b^*$)の構造解析, $x = 2.25$ ($q = 0.08b^*$, 室温において強い散漫散乱)の平均構造解析[1992年度年次報告書の口絵上図]および格子定数の異

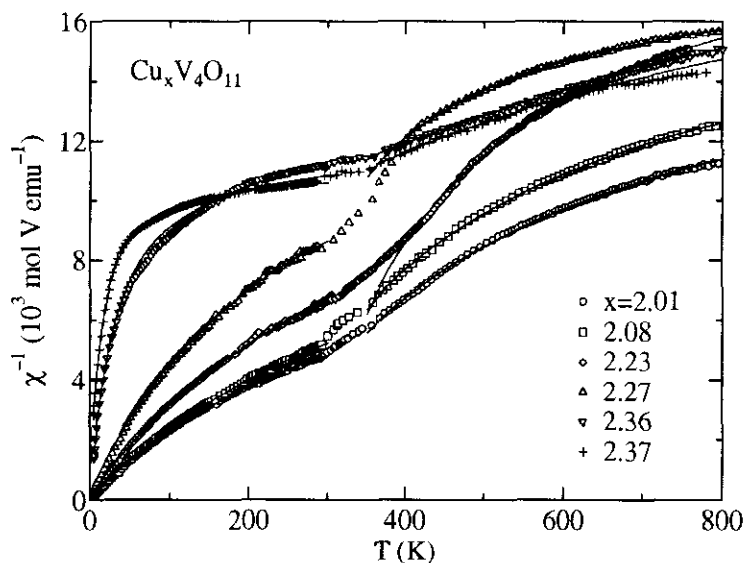


図1. $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系の帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度変化.

常な温度変化;②擬一次元伝導性;③金属-非金属転移(転移温度は約120Kとされるが、その試料依存性大;転移温度以下で変長ホッピング型伝導);④電荷移動型相転移[J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3865 (1992)];⑤構造相転移(約250Kで散漫散乱のスポット化), などの性質が指摘されてきたが, 単結晶のCu濃度が不均一に分布しやすいこともあって物性の本質が明らかにされていない。一方, 後述の通り本系はその構造的長を生かして良質の二次電池用正極活物質になることがわかってきた。このように $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系の電子状態は基礎的見地からも応用的見地からも非常に興味深い。今回の研究は $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系の構造および物性のCu濃度依存性の解明および電子状態の系統的解析を目的とした。

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系は $x_c \approx 2.28$ を境界に格子定数の振る舞いや局在的な Cu^{2+} イオン数が変化する。これらは不整合比の相違, 言い換えればCu-Oネットワークの相違に帰着されるであろう。約300K以下では状態密度の増加(一定帯磁率の増加;図1参照)が組成に関わらず起こり, 金属的状态が実現する。低温での金属-非金属転移現象はCu高濃度側で顕著に起こり, これは複合格子の三次元的秩序化による乱雑ポテンシャルによって生じるのだろう。しかし, 状態密度は依然として有限に残り, 十分低温では金属的振る舞いが再び現れる。今回の研究により高温側で新たに発見された金属-非金属転移もおそらく構造転移と関係づけられるだろう(Cu鎖は二種類あることに注意)。現在, さらに詳細な解析を進めている。

なお本研究と並行して, 状態密度解析の一手法として断熱法比熱測定系をほぼ構築した。

(2) $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系

VO_2 は $T_c \approx 340\text{K}$ 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。

これまでの実験研究は主に絶縁体領域に限られていたため, これからは特に金属領域の詳細な研究が必要である。図2に VO_2 単結晶試料の電気抵抗率および熱電能の温度変化を示す。電気抵抗率の振る舞いは最近他グループにより報告された結果と対応しているが, 絶縁体領域における熱電能の振る舞いは過去の結果と大きく異なり変調ホッピング的である。また金属領域における帯磁率およびNMRの解析結果もこれまで信じられてきた結果と異なることが明らかになってきた。現在, $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系の格子定数, 帯磁率, 電気抵抗, 熱電能, ^{51}V -

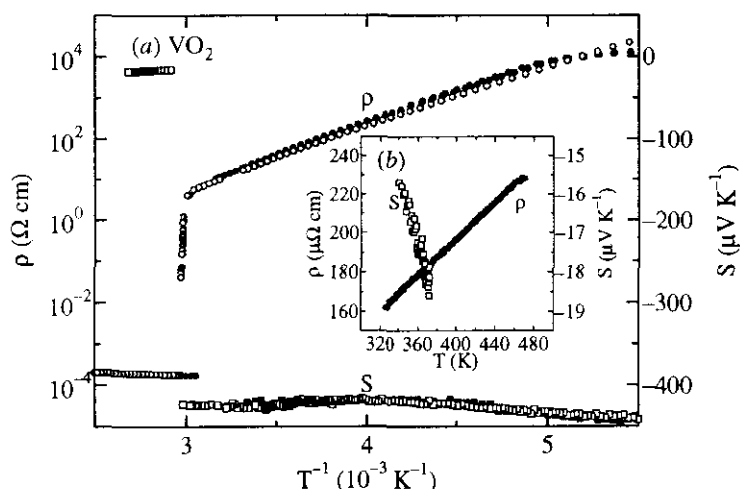


図2. VO_2 単結晶の電気抵抗率 ρ および熱電能 S の温度変化:(a) $\rho, S-T^{-1}$ プロット;(b) 金属相, 降温過程における $\rho, S-T$ プロット。

NMR測定に基づき、電子状態を総合的に検討している。また東京大学・藤森淳氏のグループと光電子分光による研究も進められている。

(3) $MVO_{3-\delta}$ ($M = Sr, La$)系

ペロブスカイト型構造における V^{4+} , V^{3+} 系の基本的性質は、それぞれ[*Solid State Commun.* **79**, 281 (1991); *ibid.* **99**, 487 (1996)]にまとめられている。最初の論文で示唆し、また並行して行われたTi酸化物の研究においても指摘したように、ペロブスカイト型酸化物の酸素濃度は種々の値を取り、これにより電子状態は大きく変わる。

$SrVO_3$ は、V酸化物において大雑把にはあるが自由電子的状態が適用される稀有な物質である。昨年度 $SrVO_{3-\delta}$ の帯磁率、電気抵抗率、熱電能の酸素濃度依存性から、 d^1 近傍には絶縁相が隣接していないことを指摘した。本年度は、結晶対称性の決定(図3参照)およびV-NMRによる微視的解析などを行った。また $LaVO_{3-\delta}$ 系に関しては、酸素濃度に関する弱強磁性相と異常反磁性相の安定性を検討している。

(4) $(Ti_{1-x}M_x)_3O_5$ 系 ($M = V$) [文献1]

Ti_3O_5 は 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、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($m_{eff} = 16m_0$; $m_0 =$ 自由電子質量)に対応する。本年度、元素置換系 $(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$ の結晶構造および電子状態解析による Ti_3O_5 の転移機構研究が報告された。詳細は[文献1]を参照のこと。

(5) $Cu_{7-x}M_xV_6O_{19}$ ($M = Li, Ni$)系

$Cu_7V_6O_{19}$ の結晶構造は酸素原子の立方・最密充填配列に基づき、V原子とCu原子の一部Cu0(1化学式当たり1原子)が八面体席、残りのCu1原子が四面体席に位置する。6個の稜共有 VO_6 八面体からなる特徴的ブロック(V_6 八面体的)が、六方晶ユニットのc軸に沿って Cu_0O_6 八面体を介して結ばれる。またc軸方向にスパイラル鎖を形成する Cu_1O_4 四面体がこれらのブ

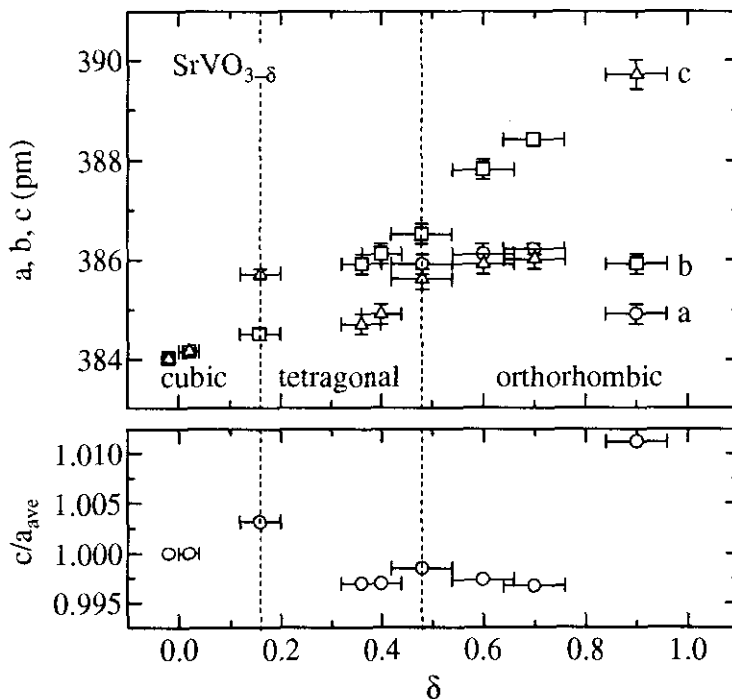


図3. $SrVO_{3-\delta}$ 系の格子定数の酸素濃度依存性。

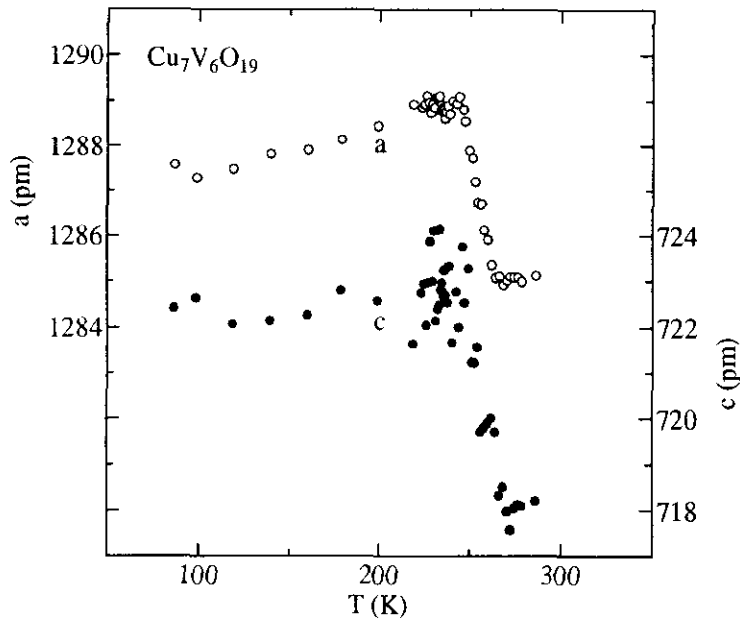


図4. $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ の格子定数(六方晶ユニット)の温度変化.

ロックを支持し、全体として三次元ネットワークが形成される。構造解析の結果、V, Cu0, Cu1イオンの有効価数はそれぞれ4.4, 2.1, 1.6価で、いずれのイオンも混合原子価状態をとる。一方、高温帯磁率から評価されるキュリー定数は約 $0.1 \text{ emu K}(\text{mol V})^{-1}$ であって、一部のイオンは非磁気的状態をとると考えられる。以前の研究から、本物質は低温で構造相転移を示すことがわかっており(図4参照)、これは電荷の秩序化と関係づけられる可能性がある。現在、結晶構造解析、格子定数、帯磁率、電気抵抗、熱電能、 $^{51}\text{V}\cdot^{63}\text{Cu}$ -NMR測定に基づき、Cu-Ni, Cu-Li元素置換系を含めて $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ の電子状態を総合的に検討している。

(6) $(\text{Li}_x\text{V}_{1-x})_3\text{BO}_5$ 系[文献2]

新物質系 $(\text{Li}_x\text{V}_{1-x})_3\text{BO}_5$ ($x \approx 0.3$)の合成法が確立され、結晶構造および電子状態が解析された。結晶構造はルディガイト型で、LiおよびV原子は適当な比率で酸素八面体の中心に、B原子は酸素三角形の中心に位置する。Vは3価で $S = 1$ のスピンの数をもつが、直線状のV-Vトライマーが形成されているため低温では有効スピンの数が減少することなどが示唆された。詳細は[文献2]を参照のこと。

(7) $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{CeTiO}_{3+y/2}$ 系[文献4]

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。

$\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{CeTiO}_{3+y/2}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, RTiO_3 系 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$)の電子状態研究[J. Phys.: Condens. Matter **9**, 3861 (1997); *ibid.* **9**, 5623 (1997); *ibid.* **10**, 1003 (1998)]と並行して進められてきたCe系に関する光電子分光の共同研究(東北大学・高橋隆氏のグループ)が報告された。詳細は[文献4]を参照のこと。

【2】低次元量子スピン系の研究(小野田雅重)

種々の低次元スピンネットワークを持つ $S = 1/2$ 系(d^1 , d^9)の構造・物性解明を目的として、本年度は主として以下の3種の物質系に関して研究を行った。

- CdVO_3
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系

• $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$ 系

(1) CdVO_3 [文献3]

CdVO_3 の結晶構造がはじめて決定された(図5参照):直方晶, 空間群 $Pnma$, 格子定数 $a = 14.301(1)\text{\AA}$, $b = 3.598(1)\text{\AA}$, $c = 5.204(1)\text{\AA}$, $Z = 4$. 本物質は VO_5 ピラミッドユニットからなる, 最近接V-V間距離 3.05\AA の孤立ジグザグ鎖をもつ. このジグザグ鎖ユニットおよび VO_5 ユニット環境は, ギャップ 660K のスピナー重項状態を示す CaV_2O_5 のユニット[J. Solid State Chem. **127**, 359 (1996)]とよく対応する. CdVO_3 は $3d^1$ バナジウム酸化物では珍しいキュリー温度 $T_c = 24\text{K}$, $S = \frac{1}{2}$ の強磁性体で, $T > 2T_c$ における常磁性的性質は古典的極限のハイゼンベルグモデル(酸素稜共有の超交換相互作用 $J_e = -100\text{K}$, $g = 1.96$)で理解され, $T_c < T < 2T_c$ における性質は3次元系での臨界現象と見なされる. これらの実験事実から, CaV_2O_5 のスピナー重項状態はVジグザグ鎖間で形成されることが決定的となった. 詳細は[文献3]を参照のこと. なお, 本文献には関連物質系 LiV_2O_5 のV価数分布も掲載されている.

(2) $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系

NaV_2O_5 はスピンギャップ系 CaV_2O_5 と類似の構造を持つが, バナジウムの有効価数およびスピンの数が異なる. 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ナー重項状態に転移する. CaV_2O_5 のスピンギャップ状態から NaV_2O_5 の状態への移行

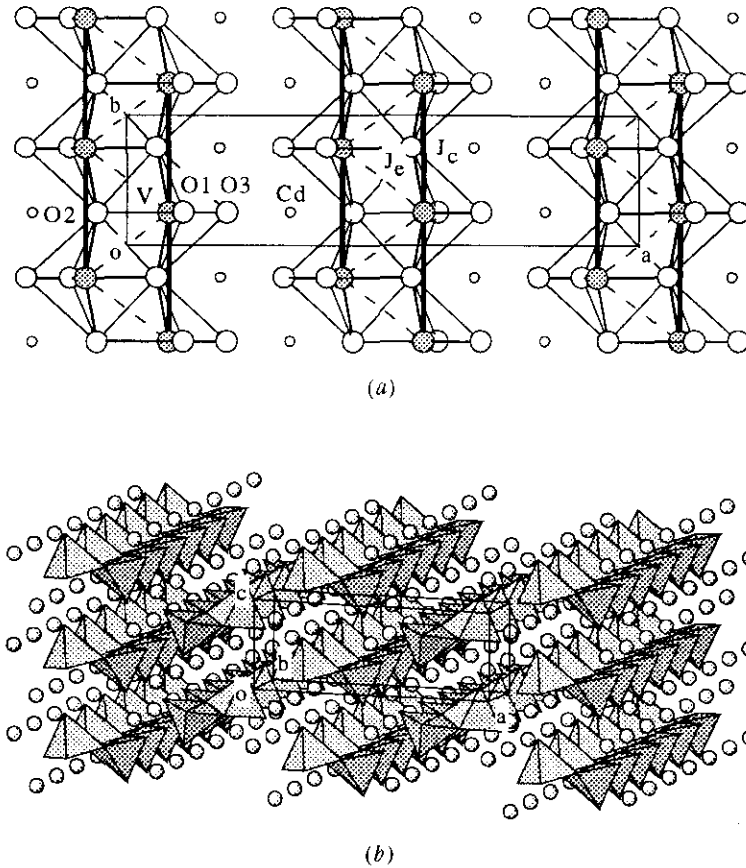


図5. CdVO_3 の結晶構造:(a) 直方晶 ab 面への投影図. 破線, 太線はそれぞれ超交換相互作用に関する酸素稜(J_e), 酸素点共有(J_c)経路を表す;(b) VO_5 ピラミッドによる傾角図. 球はCd原子を表す.

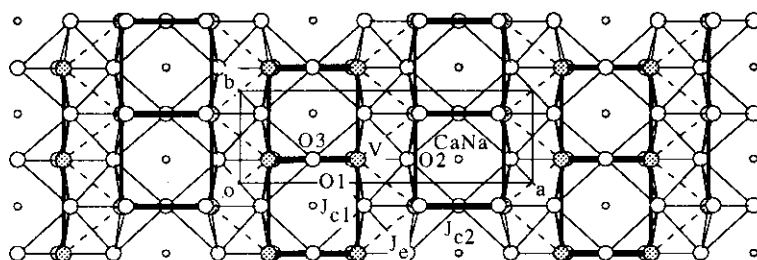


図6. $\text{Ca}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造 (ab 面投影図). 細線は VO_5 ピラミッドの酸素稜, 破(太)線は酸素稜(点)共有の超交換相互作用 J_e (J_{c1} , J_{c2}) 経路を表す.

を理解するために, $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系において結晶構造の精密決定, 帯磁率, EPR測定等を行った.

本系組成領域 $0 < x \leq 0.1$ および $0.8 \leq x \leq 1$ の結晶構造は CaV_2O_5 (空間群 $Pmmn$) のそれと同様である (図6参照). バナジウムの有効価数は VO_5 ピラミッドにおけるV-O間結合距離と密接に関係づけられ, また第二近接V-V経路における飛び移り積分が最も大きいことがわかった. これらは $x = 0$ 近傍における二量体形成モデルおよび $x = 1$ 近傍におけるV-O-V分子軌道形成モデルとコンシステントである. $0 < x \leq 0.1$ の磁気的性質はVジグザグ鎖間で形成された二量体と対破壊により生じた孤立スピンを考慮することによって理解される. 一方, $0.9 \leq x < 1$ ではV-O-V分子軌道が依然として安定で一次元的性質を示す. $x \leq 0.97$ では超交換相互作用の急激な減少を伴うスピン一重項状態への転移は消失するが, おそらく電荷秩序化の自由度があるため長距離磁気秩序は現れない.

EPR緩和に基づきスピン高濃度系におけるスピンドYNAMICSを議論することは容易ではないが, $x = 1$ 近傍における振る舞いは通常理論の枠内で定性的に理解された. 詳細は [J. Phys.: Condens. Matter] に掲載される.

(3) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$ 系

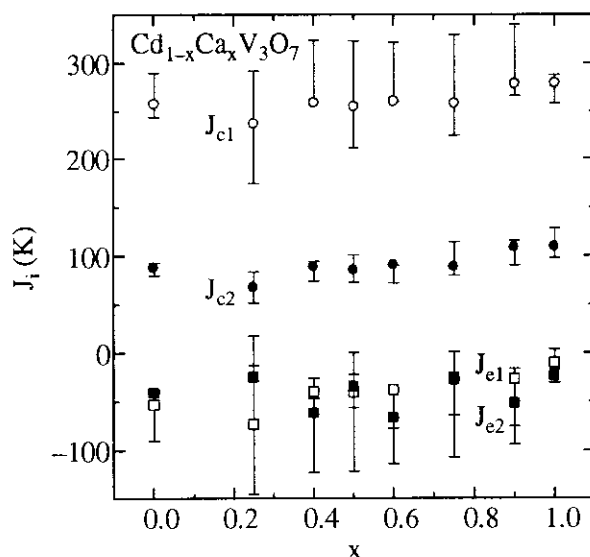


図7. $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$ 系の超交換相互作用 J_{c1} , J_{c2} , $J_{c1'}$, $J_{c2'}$ の組成依存性.

MV_3O_7 ($M = Ca, Cd, Sr$)は低次元スピノ系 MV_nO_{2n+1} の中の $n = 3$ に相当する。いずれの物質も高温では低次元磁性的な振る舞いを示す。一方、低温では CaV_3O_7 , SrV_3O_7 が長距離磁気秩序を伴うのに対して、 CdV_3O_7 では磁気秩序が生じない。これら低温における磁性の相違はV-V間結合距離およびV-O-V結合角度の微妙な相違による超交換相互作用の変化に帰着されるべきである。厳密にみれば、 MV_3O_7 には二種の酸素稜共有の超交換相互作用(J_{e1} , J_{e2})および二種の酸素点共有の超交換相互作用(J_{c1} , J_{c2})が存在する。これらの絶対値を評価するために、 $Cd_{1-x}Ca_xV_3O_7$ 固溶系に関する構造・物性研究を行った。図7は帯磁率の高次に至る高温展開計算により得られた超交換相互作用の組成依存性である。現在、精密な結晶構造データと併せて超交換相互作用の振る舞いを検討している。

[3] 二次電池用正極活物質の開発研究(小野田雅重)

現代の高度情報化社会において、携帯情報機器の高機能化に伴う消費電力の増加は必至で、Li-Co-O系あるいはLi-Mn-O系など既存の物質枠を越えた新型の二次電池用正極活物質が囑望されている。前述の酸化物基礎研究において発見した $Cu_xV_4O_{11}$ 系の構造・物性の特異性は、小型・高容量二次電池を開発する上で好都合の性質といえる。その指導原理は、「Liのドーピング・脱ドーピングに対する結晶変形の抑制」で、これは $Cu_xV_4O_{11}$ 系を代表とする「複合格子酸化物系」で実現しやすいだろう。次年度では、この原理などに基づき、いくつかの有望な物質に対して研究を進めていく予定である。

[4] 一次元反強磁性鎖における量子効果(菊池彦光、長澤博)

(1) $S = 1$ 一次元バンド交替ハイゼンベルグ反強磁性鎖のモデル物質およびその関連物質を合成し、その磁化率、超強磁場磁化過程、強磁場ESRを測定し、理論的に予想される量子相転移を含む相図との比較を行った。

(2) $S = 1/2$ はしご状反強磁性鎖 $Cu_2(1,4\text{-diazacycloheptane})_2Cl_4$ 単結晶を合成し、超強磁場磁化過程、強磁場ESRを測定した。その結果、新しい磁場中相転移を見いだした。

(3) 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 $CuBr_2(2\text{-aminomethylpyridine})$ の磁化率の圧力依存性を測定し、エネルギーギャップの加圧による誘導の可能性を検討した。

[5] 幾何学的スピノ競合系の研究(菊池彦光、長澤博)

(1) 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。Crを非磁性Gaで置換した試料を作成し、磁性の変化を調べた。

(2) 三次元スピネル構造磁性体 $LiCrTiO_4$

スピネル構造に起因するスピノフラストレーションによってスピノガラス転移が2.7Kで起こる $LiCrTiO_4$ の遠赤外ESRを測定し、かごめ格子反強磁性体 $SrCr_9Ga_3O_{19}$ との比較を行った。

(3) 二次元三角格子反強磁性体 $AgNiO_2$ の μ SR、中性子回折を測定した。 μ SRでは静的磁気秩序が見られたのにも関わらず、中性子には全く異常が現れなかった。スピノフラストレーションとの関連を議論した。

<論文>

1. M. Onoda, Y. Ogawa and K. Taki:

- Phase transitions and the doping effect in Ti_3O_5 ,
 J. Phys.: Condens. Matter **10** (31), 7003-7013 (1998).
2. M. Onoda:
 Crystal structure and electronic state of the disordered $S = 1$ system $(\text{Li}_x\text{V}_{1-x})_3\text{BO}_5$ with $x = 0.3$,
 J. Solid State Chem. **141** (2), 418-423 (1998).
 3. M. Onoda and N. Nishiguchi:
 $S = 1/2$ zigzag-chain structure and ferromagnetism of CdVO_3 ,
 J. Phys.: Condens. Matter **11** (3), 749-757 (1999).
 4. T. Yokoya, T. Sato, H. Fujisawa, T. Takahashi, A. Chainani and M. Onoda:
 Electronic structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$: Comparison between substitutional and vacancy doping,
 Phys. Rev. B **59** (3), 1815-1818 (1999).
 5. S. Okubo, M. Hayashi, H. Ohta, M. Motokawa, H. Kikuchi, H. Nagasawa and N. Kitamura:
 High-Field magnetization measurement of $(\text{Y}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{BaNiO}_5$,
 J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 763-764 (1998).
 6. S. Okubo, H. Ohta, M. Hayashi, H. Kikuchi, M. Motokawa and H. Nagasawa:
 High-field AFMR measurement of $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ in submillimeter wave region,
 Physica B **246-247**, 219-221 (1998).
 7. S. Hayashi, S. Kimura, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, S. Nojiri and M. Motokawa:
 Submillimeter wave ESR of $S = 1$ antiferromagnetic Heisenberg chain system with bond alternation,
 J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 667-668 (1998).
 8. S. Kimura, S. Hayashi, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, S. Nojiri and M. Motoyama:
 Submillimeter wave ESR of an $S = 1$ bond alternating chain $\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{dpt})(\text{PF}_6)$,
 Physica B **246-247**, 565-568 (1998).
 9. H. Kikuchi, H. Nagasawa, Y. Ajiro, T. Asano and T. Goto:
 High field magnetization of $S = 1$ antiferromagnets with bond alternation,
 Proc. of the 4th International Symposium on Advanced Physical Fields (1999).
 10. S. Kimura, S. Okubo, H. Ohta, S. Hayashi, H. Kikuchi and H. Nagasawa:
 ESR study of an $S = 1$ quasi one dimensional antiferromagnet $\text{Ni}_2(232\text{-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ in submillimeter wave region,
 Proc. of the 4th International Symposium on Advanced Physical Fields (1999).
 11. H. Ohta, S. Okubo, T. Tanaka, H. Kikuchi and H. Nagasawa:
 Temperature dependence ESR measurements of $\text{Cu}_2(1,4\text{-diazacycloheptane})_2\text{Cl}_4$ in the millimeter wave region,
 Proc. of the 4th International Symposium on Advanced Physical Fields (1999).

<学位論文>

1. 加々美健朗: 低次元スピン系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造と磁性
 理工学研究科修士論文, 1999年2月
2. 河野将希: 複合格子系 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の金属-絶縁体転移
 理工学研究科修士論文, 1999年2月

<講演>

1. 西口典明, 小野田雅重:
MV₂O₅および関連物質の磁性X,
日本物理学会1998年秋の分科会・沖縄国際大学・1998年9月26日・26a-YS-1.
2. 加々美健朗, 小野田雅重:
MV₂O₅および関連物質の磁性XI,
日本物理学会1998年秋の分科会・沖縄国際大学・1998年9月26日・26a-YS-2.
3. 西口典明, 小野田雅重:
MV₂O₅および関連物質の磁性XII,
日本物理学会第54回年会・広島大学・1999年3月29日・29a-E-10.
4. 菊地彦光, 長澤博, 札本安識, 植村泰朋, 大原泰朋:
S = 1/2三角格子反強磁性体AgNiO₂の磁気秩序,
日本物理学会1998年秋の分科会・沖縄国際大学・1998年9月25日・25a-PS-135.
5. 小野俊介, 太田仁, 大久保晋, 菊池彦光, 長澤博:
ZnCr_{1.6}Ga_{0.4}O₄の強磁場ESR,
日本物理学会1998年秋の分科会・沖縄国際大学・1998年9月25日・25p-YK-12.
6. 菊地彦光, 長澤博, 名嘉節, 松本武彦:
加圧による一次元反強磁性体のスピングャップ誘導の試み
日本物理学会第54回年会・広島大学・1999年3月30日・30p-J-1.
7. 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_{2-x}Ga_xO₄の強磁場ESR,
日本物理学会第54回年会・広島大学・1999年3月28日・28a-H-10.
8. 木村尚次郎, 大久保晋, 太田仁, 菊池彦光, 長澤博:
S = 1反強磁性ボンド交替系のサブミリ波ESR V,
日本物理学会第54回年会・広島大学・1999年3月28日・28a-H-9.