

氏名(本籍)	にし 西	ぐち 口	のり 典	あき 明	(愛知県)
学位の種類	博士(物理学)				
学位記番号	博甲第2574号				
学位授与年月日	平成13年3月23日				
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当				
審査研究科	物理学研究科				
学位論文題目	Crystal Structures and Magnetic Properties of the Two-Dimensional Spin - 1/2 System $MV_nO_{2n+1}$ (二次元スピナー1/2系 $MV_nO_{2n+1}$ の結晶構造と磁気的性質)				
主査	筑波大学教授	理学博士	大塚	洋一	
副査	筑波大学教授	理学博士	舛本	泰章	
副査	筑波大学助教授	理学博士	小野田	雅重	
副査	筑波大学助教授	理学博士	平島	大	

### 論文の内容の要旨

遷移金属酸化物を対象に、強相関電子系、強結合電子系、低次元量子スピナー系などの研究が、高温超伝導の発現機構も視野に入れながら、精力的に行われている。本論文では、二次元スピナー1/2系バナジウム酸化物  $MV_nO_{2n+1}$  を中心に、それらの結晶構造の精密決定、磁気的性質の詳細な解析、交換相互作用の定量的評価などが展開されている。さらに、その解析手法は、三次元の幾何学競合系であるスピネル系  $MV_2O_4$  にも適用されている。

$CaV_nO_{2n+1}$  は基本的に  $VO_5$  にピラミッドの二次元連結からなる低次元物質で、 $CaV_2O_5$  および  $CaV_4O_9$  がエネルギーギャップを示すのに対し、 $CaV_3O_7$  は反強磁性的転移を示す。これらの物性を微視的見地から系統的に理解することは非常に興味深い。

$CaV_2O_5$  は、梯子格子である  $SrCu_2O_3$  と類似の擬二次元面を持つと予想されていたのみであった。梯子格子は、スピナーが整数か半整数かによって基底状態が異なるというハルデン問題、および高温超伝導体におけるエネルギーギャップ問題との関連から特に注目されている。本研究では、単決勝の合成、X線四軸回折、磁気測定および電子スピナー共鳴(EPR)が行われ、以下の点が解明された。(1) 結晶構造は、 $VO_5$  ピラミッドの酸素稜および酸素点共有からなるジグザグ鎖 ( $b$  軸方向) が、互いに  $a$  軸方向に結合 (酸素点共有) した擬二次元構造として表される。 $Ca$  はこの擬二次元面間に位置する。(2) 結合距離—結合強度理論に基づくと、 $a$  軸方向に並んだ  $VO_5$  ピラミッド間の超交換相互作用が支配的であることが予測される。(3) 帯磁率およびEPRの結果は、約660Kのギャップをもつ一重項三重項モデルで定量的に説明される。すなわち、 $CaV_2O_5$  では、ジグザグ鎖間 (梯子の横棒間) 上に孤立ダイマーが形成されている。

$CdVO_3$  に関しては、比較的高温の帯磁率が知られていたのみであった。本研究により、単結晶合成、X線四軸回折、磁気測定およびEPRが行われ、以下の点が明らかにされた。(1) 結晶構造は、 $VO_5$  ピラミッドの酸素稜および酸素点共有からなるジグザグ鎖 ( $b$  軸方向、最近接 V-V 間距離 3.05 Å)、および鎖間に位置する  $Cd$  イオンで表される。(2) 本物質は、キュリー温度 24K の強磁性体であり、GKA 則より最近接 V-V 間の超交換相互作用が支配的である。(3)  $CdVO_3$  のジグザグ鎖内のネットワークは、 $CaV_2O_5$  のそれとほぼ対応しており、このことから  $CaV_2O_5$  の孤立ダイマーモデルが支持される。

$MV_3O_7$  ( $M = Cd, Ca$  および  $Sr$ ) では、 $CaV_3O_7$  および  $SrV_3O_7$  が反強磁性的転移を示すのに対し、 $CdV_3O_7$  は常磁性的であることが知られていた。この相違は、 $M$  イオンの半径が異なることによる結晶構造歪みの相違に帰着され

ると考えられる。X線4軸回折 ( $\text{CdV}_3\text{O}_7$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  および  $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{V}_3\text{O}_7$ )、磁気測定、EPR、高温級数展開法 (最近接、次近接 V-V 結合の四種類の相互作用を取り入れた 8 次展開) を通して、本系の結晶構造と電子状態が系統的に研究され、以下の点が解明された。(1) Cd-Ca および Ca-Sr 固溶系、いずれの試料においても、酸素点を介した次近接 V-V 間相互作用が反強磁性的で最も強く、それは酸素稜を介した V-V 間相互作用よりも絶対値が一桁大きい。(2)  $b$  軸方向に並んだ V-V 間の最近接相互作用は強磁性的であるが、 $c$  軸方向の最近接相互作用は、M イオンの半径の増加に伴い、強磁性から反強磁性的に変化する。(3) M イオンの違いによる交換相互作用の変化は磁気転移の有無と関連づけられ、強磁場磁化過程により明らかにされたスピフロップ現象を十分に説明しうる。(4) M イオンの半径の増加とともに、 $c$  軸方向の最近接 V-V 間距離は大きく減少するのに対して、 $b$  軸方向の距離は増加する。また、次近接 V-O-V 結合の結合角が増加する。これらの構造変化から期待される交換相互作用の変化は、上記の帯磁率の解析結果と完全に一致する。

上記物質群が低次元構造を持つのに対して、 $\text{MV}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}$  および  $\text{Cd}$ ) は三次元スピネル構造を持つ。いわゆる  $B$  席に位置する V-V 間に反強磁性相互作用が働き幾何学競合が生じるために、長距離秩序の形成が抑制されている。実際には  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  および  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  は構造相転移を起こすために、5K では長距離秩序が形成されているが、構造相転移と磁気転移の相関などについては不明な点が残されている。本件級では、酸素位置が  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  の場合と比較して大きく歪んでいる  $\text{CdV}_2\text{O}_4$  を対象とし、X線粉末回折、磁気測定、核磁気共鳴 (NMR)、高温級数展開法 (8 次展開) が行われ、以下の点が明らかにされた。(1)  $\text{CdV}_2\text{O}_4$  は、 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  と同様に、立方晶-正方晶転移 (97K) を示す。(2) 帯磁率は転移温度で跳びを示し、72K 付近で極大を持ち、温度の低下とともに減少し、35K でその減少率が急激に大きくなる。(3)  $\text{CdV}_2\text{O}_4$  における交換相互作用は、 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  および  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  と比べ半分程度であり、結晶構造との比較から、V-V 間の直接交換相互作用が支配的である。(4)  $^{51}\text{V}$ -NMR から評価される超微細構造定数 ( $-7.1\text{T}/\mu_{\text{B}}$ ) は、 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  および  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  の値と全く異なる。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

著者は、低次元量子スピン系の研究の一貫として、主としてバナジウム酸化物  $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$  系 ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ ;  $n = 2, 3$ ) における擬二次元スピン  $S = 1/2$  ネットワーク上の磁性の実験研究を行ってきた。これまでに、

- (1)  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  の結晶構造決定およびスピギャップ機構解明
- (2)  $\text{CdVO}_3$  の  $S = 1/2$  ジグザグ鎖構造決定し強磁性の発見
- (3)  $\text{CdV}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{V}_3\text{O}_7$  の結晶構造決定と  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$  系におけるストライプ型磁気秩序 ( $x \approx 1$ ) - 低次元磁性 ( $x \approx 0$ ) 間競合の解明

などの成果をあげた。いずれの研究においても、精密な結晶データに基づき、結晶構造と物性の相関を詳細に検討している。(1) では、スピギャップの議論に対して確固たるモデルを提出しており、現在では広く認められている。(2) の成果は、低次元量子スピン系を研究する者に大きな衝撃を与えたとともに、酸化物磁性の奥の深さを強烈に示した。(3) では高次に至る高温級数展開法を駆使して、二次元ネットワークにおける様々な超交換相互作用の大きさを精密に決定することに成功した。さらに、これまでの低次元スピン系の研究を通じて構築された手法を用いて、三次元スピネル・幾何学的競合系に関する相転移機構の考察も行った。

以上のように著者は実験研究および理論的解析に優れた能力を有しており、ここに得られた成果は非常に高く評価される。

よって、著者は博士 (物理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。