

VIII-1. 磁性物性グループ

准教授 小野田 雅 重

大学院生 (8名)

研究概要

核磁気共鳴, 電子スピン共鳴, 結晶構造解析, 磁気・輸送・熱測定等の多角的手法に基づいた, 主に遷移金属酸化物を対象とした量子スピン系(幾何学的競合系), 相関電子系(新型超伝導), 並びに機能性物質系(イオンバッテリー, 熱電材料等)の研究.

この報告書では, 本グループによる「バナジウム酸化物系」, 「コバルト酸化物系」, 「チタン酸化物系」, 「鉄ニクタイト系」等の研究状況を簡潔に整理する¹.

【1】バナジウム酸化物系

近年, 本グループがバナジウム酸化物系において対象とした物質群を図1(a)に示す.

(1) 量子スピン系

量子効果が強く現れる局在スピン系を量子スピン系とよぶ. フラストレーションのある系はその代表的系の一つで, 最も活発に研究されている格子はスピネル格子と三角格子である.

a) スピネル格子 MV_2O_4

- $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$ — 高分解能NMRによるAnderson型金属-絶縁体転移機構の微視的解析(継続).
- $Cd_xZn_{1-x}V_2O_4$ — 断熱比熱測定に基づく, 交換歪型Jahn-Teller秩序相, 反強磁性秩序相(軌道秩序効果との競合)およびスピングラス相の組成依存性の検討(継続).

b) 三角格子 M_xVO_2

- Li_xVO_2 — NMRおよび高分解能NMRによる物性の微視的解析(論文3, 学位論文1). 常磁性相における擬3量体模型の構築およびスピン1重項3量体転移に関する構造解析(継続).
- Na_xVO_2 — $NaVO_2$ の超常磁性転移機構と $Na_{0.7}VO_2$ のスピン $\frac{1}{2}$ -3量体転移機構に関するNMR(継続).

c) 他の物質群

- SrV_5O_{11} — 新規低次元導体の結晶構造および物性解析(継続).
- $MV_{10}O_{15}$ — 新規幾何学的競合系の中性子散乱(東京大物性研究所・大原氏との協力研究; 継続).

¹バナジウム酸化物系に関する2006年時点での過去約5年間の成果の概略に関しては, 次の文献を参照のこと: 小野田雅重, バナジウム酸化物系の科学, セラミックス 41(3), 167-172 (2006).

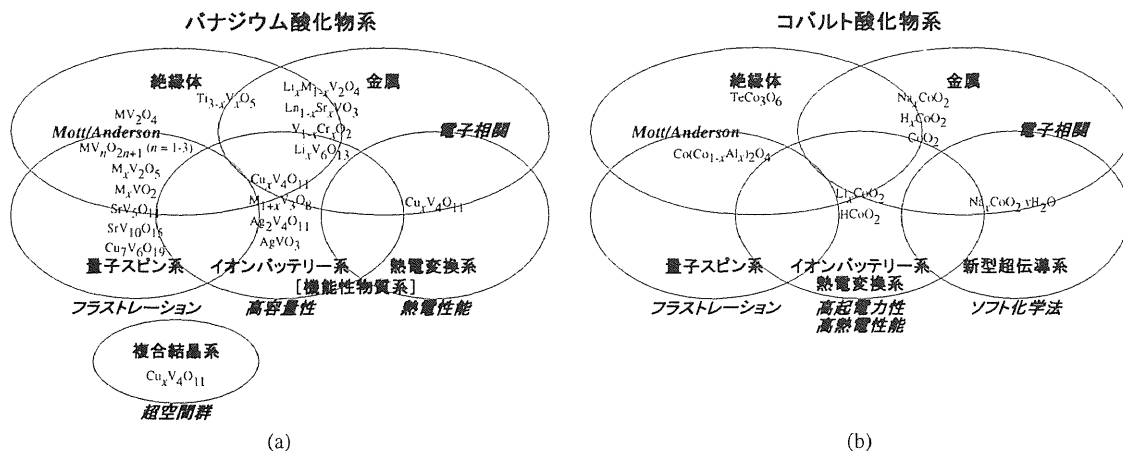


図 1: 近年, 本グループが研究対象とした (a) バナジウムおよび (b) コバルト酸化物系の物質群. 上図に加えて, チタン酸化物系, 鉄ニクタイト系等の研究がある.

(2) 金属 – 絶縁体転移系

上記 $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 系は組成に応じて Anderson 型金属 – 絶縁体転移を示す. 機能性物質の有力候補と考えられる複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ は組成および温度に応じて金属 – 絶縁体転移を示す. これらの他に代表的ペロブスカイト系, $\text{MV}_{10}\text{O}_{15}$ (既出 1.1c), $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$, VO_2 等が現在の研究対象である (継続).

(3) 機能性物質系・複合結晶系

機能性物質系として, イオンバッテリー, 熱電変換等で代表されるエネルギー貯蔵・変換系を扱っている. 前者の実用的目標は充放電のサイクル特性向上と高容量化であり, 後者は熱電性能指数の向上である. イオンバッテリー放電試料は, ほぼ V^{4+} のみからなる高密度電子系に対応し, 量子スピンス系あるいは相関電子系における物質探索の観点からも興味深い. しかしながら, これまで充放電過程における物質の基礎的性質を多角的に追究した例はほとんどなく, 多くの検討すべき課題が存在する.

前述の 2 つの機能性を備えた物質系として $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ が挙げられる. 本物質は, 2 種類の Cu 鎖と V_4O_{11} 格子からなり, その中の 1 つの Cu 鎖と $\text{CuV}_4\text{O}_{11}$ 結晶の基本周期が異なる複合結晶である. 複合結晶はそれほど珍しい系ではないが, Cu, V 両イオンが不対電子を持つことが特徴である.

- $(\text{Cu}_{1-2}\text{M}_z)_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ — $x = 2.2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}$ 単結晶および多結晶に関する物性解析 (学位論文 2).
- $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ — $x > 1$ の合成と物性評価 (新規).

(4) 新物質系

- $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ — ソフト化学的手法による新物質 $\text{Cu}_{1.1}\text{V}_4\text{O}_{11}$ の合成と物性評価 (新規).

【2】 コバルト酸化物系

三角格子型 Li_xCoO_2 をはじめとするコバルト酸化物系は特にイオンバッテリーの観点から精力的に研究されている。また類似の構造を持つ $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ における超伝導の発見を契機として、 Na_xCoO_2 も含め基礎研究も活発に行われるようになった。 Na_xCoO_2 は熱電素材としても注目されている。図 1(b) は、近年、本グループがコバルト酸化物系において対象とした物質群を表す。

(1) 量子スピン系

- スピネル格子 $\text{Co}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ — Co_3O_4 は 40 K で反強磁性秩序を示すが、 CoAl_2O_4 の磁気秩序状態に関しては未解決である。 $0 \leq x \leq 1$ の基底状態の考察 (継続)。

(2) 相関電子系

- CoO_2 (P3) — LiCoO_2 のソフト化学処理により得られる CoO_2 の積層不整および弱相関金属性に関する微視的モデルの確立 (論文 2)。

(3) イオンバッテリー系

- Li_xCoO_2 — 代表的イオンバッテリー正極活物質であり、 LiCoO_2 の Li 脱ドーブ過程における結晶構造および電子構造の変化が、実験と理論両面から広範囲に研究されている。母物質および Li 脱ドーブ試料の構造と物性評価 (学位論文 3, 継続)。

(4) 新規超伝導系

- $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ — 良質の磁場配向粉末の NMR および NQR に基づく超伝導機構の確立および反強磁性的スピン相関の検討 (学位論文 1)。

(5) 新物質系

- TeCo_3O_6 — TeCl_4 を輸送剤とした化学輸送法により合成された Te-Co-O の精密結晶構造決定と物性評価 (継続)。

【3】 他の 3d 遷移金属化合物系

(1) ペロブスカイト格子 SrTiO_3 , 六方晶 BaTiO_3

SrTiO_3 に酸素欠損あるいは Sr-希土類元素置換を導入することにより生じるバンド絶縁体-金属境界近傍の物性に関して、主として熱電素材の観点から研究を行った (論文 1, 学位論文 4)。さらに六方晶 BaTiO_3 に関しても同様の研究を開始した (新規)。

(2) ペロブスカイト関連格子 Sr_2TiO_4

Sr_2TiO_4 の酸素欠損系に関して、熱電素材の観点から研究を行っている (新規)。

(3) 三角格子 Li_xNiO_2

幾何学的フラストレーション効果, イオンバッテリー等の観点から LiNiO_2 およびその Li 欠損系に注目している. ソフト化学的手法により得られた試料の伝導機構に関しては一定の理解が得られたが, 本系の物性理解をさらに進めるため, 試料の質を高める工夫を計画している (継続).

(4) 鉄ニクタイド系 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

2008年に発見された鉄ニクタイド系超伝導体の転移温度は銅酸化物高温超伝導体のそれに次ぐもので大変注目されている. 本系の結晶構造, 超伝導および常伝導機構を解明するために, 多角的研究を進めている (継続).

〈 論 文 〉

1. Masashige Onoda and Ikuo Goto, Correlation and phonon effects for the electronic transport and thermoelectric power factors in the metal – band-insulator crossover of perovskite-type titanates
Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 435603 (9pp) (2009)
2. Masashige Onoda and Asami Sugawara, Microscopic evidence for the stacking faults and metallic properties of a triangular lattice CoO_2 with a three-layer structure
Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 035602 (6pp) (2010)
3. Kenjiro Takao and Masashige Onoda, Li local configurations for the trimerized state of the geometrically frustrated triangular lattice system $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ with $0 < x < 0.14$
Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 116003 (6pp) (2010)

〈 学位論文 〉

1. 高尾健二郎, Nuclear Magnetic Resonance Studies for the Triangular Lattice Systems $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ and $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (三角格子系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の核磁気共鳴研究)
数理学物質科学研究科博士 (物理学) 論文, 2010年3月

三角格子系酸化物 $\text{M}_{1-x}\text{TO}_2$ (M, Tはそれぞれアルカリ原子と遷移金属原子を示す) は, 基礎科学的観点からは量子スピン・幾何学的競合系として, 応用的観点からは, リチウム二次電池正極材料あるいは熱電素材として研究されている.

LiVO_2 は V^{3+} ($S = 1$) の三角格子構造を持ち, $T_c = 440 \sim 500$ K 以下でスピン-格子相互作用を介したスピン-重項三量体を形成する. 一方, Li 欠損系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ はその存在が知られているものの物性に関する報告が少なく, 系統的な研究が行われていない. 母相における三量体が Li 脱離によりどのような影響を受けるのかが興味深い.

近年, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ において三角格子系酸化物で初の超伝導が発見された. この物質における超伝導電子対の対称性を明らかにすることは超伝導機構を構築する上で重要であるが, これまでに異なる見解が提示されてきている. すなわち研究グループによってスピン-重項超伝導あるいは三重項超伝導という主張がなされてきているが, いずれの報告においても準備された試料の超伝導転移温度が, この系の超伝導転移温度の最大値 $T_c = 4.8$ K に比べて低い等の問題が挙げられる.

本研究は, $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 超伝導系をソフト化学的に合成し, 核磁気

共鳴 (NMR) 等を通して、それらの電子状態とスピンドイナミクスを微視的見地から解明することを目的として行われ、次の (a)~(c) の結論が得られた。

(a) $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.14$) の三量体状態における Li の存在形態

$\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系は、Li 濃度に応じて、 $0 \leq x \leq 0.14$ (R1 相) および $x \approx 0.67$ (R2 相) という二つの異なった三角格子相を持つことが確かめられた。

R1 相の平均構造は空間群 $R\bar{3}m$ で表され、三量体形成に起因する長周期反射が全組成において存在した。 $x \neq 0$ 組成の室温以下の帯磁率はほぼキュリー則によって表され、キュリー一定数の組成依存性は、Li 欠損により導入されたスピン二重項三量体の寄与として理解された。 $x \neq 0$ 組成の ^{51}V MAS-NMR スペクトルには母相のスピン一重項三量体に対応する共鳴線に加え、スピン二重項三量体の共鳴線が現れた。 ^7Li MAS-NMR で観測された複数のスペクトルの組成依存性は、スピン一重項および二重項三量体形成により生じた結晶学的に非等価な Li 席を考えることで理解され、それらの共鳴線シフトの大きさは、 V^{4+} の移行超微細場でほぼ説明された。

(b) 高濃度に Li が欠損した三角格子系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($x \approx 0.67$; R2 相) におけるスピングラス R2 相の結晶構造は $(\text{Li}_{0.27}\text{V}_{0.24})\text{V}_{0.58}\text{O}_2$ と表され、大きな乱雑性を持つことが X 線粉末回折および種々の分析結果から示唆された。V ナイトシフトは $T_c = 20$ K 以上でキュリーワイス則に従うが、 T_c 以下で温度依存性が抑制されることがわかった。V および Li の核磁化回復曲線は拡張指数関数によって表され、それらのスピン格子緩和率 T_1^{*-1} は T_c で極大現象を示した。これらは、乱雑性を含む幾何学的競合系でしばしば観測される現象に類似しており、 T_c においてスピングラス的な短距離反強磁性秩序が実現している可能性が高いことがわかった。

(c) 磁場配向された $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ におけるスピン一重項超伝導および反強磁性相関

パラフィンを溶媒として磁場配向された $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の良質粉末試料 (#1, #2) に対して、 ^{59}Co の NMR, 核四重極共鳴 (NQR), および ^{23}Na の NMR 等を行った。試料 #1 では、磁場配向作業等の前後において、試料の僅かな経時変化や結晶構造の温度履歴効果等による T_c の減少が示された。一方、試料 #2 の測定は全て 40 K 以下で行われた。

Co の $\Delta m = \pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{7}{2}$ 遷移での NQR から見積もられた四重極周波数 $\nu_Q(\text{NQR})$ および NMR スペクトルから見積もられた $\nu_Q(\text{NMR})$, 非対称性パラメータ η , 面内および面間ナイトシフトに関しては、試料 #1 では $\nu_Q(\text{NQR}, \text{NMR})$ 値に相違があるのに対し、試料 #2 では良い一致を示した。

試料 #2 の Co ナイトシフトは、 ab 面、 c 軸方向ともに T_c 以下で減少した。すなわち、スピン一重項超伝導が実現していることが示された。残念ながら、今回の温度依存性から s 波、 d 波どちらの超伝導が実現しているかを断定することはできなかった。今回得られたナイトシフトの大きさは、これまでの報告と異なっているが、最も信頼性の高い結果と思われる。NQR から見積もった Co のスピン格子緩和率 T_1^{-1} は T_c 直下に Hebel-Slichter ピークを示さず、 T_c 以下で T^n ($n = 2.2$) の振る舞いを示した。すなわち、本系の超伝導は従来の s 波超伝導ではないことがわかった。また T_c 以上の $(T_1T)^{-1}$ はキュリーワイス型の温度依存性を示し、二次元反強磁性ゆらぎの存在が示唆された。

2. 石川尚志, 低次元伝導性複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の元素置換効果

数理工学物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2010 年 3 月

$\text{CuV}_4\text{O}_{11}$ (部分格子 1) と Cu 鎖 (部分格子 2) からなる複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ は、基礎科学的には、低次元伝導性、金属絶縁体転移、あるいは電荷移動型相転移等の観点から研究されており、応用的には高容量 Li イオンバッテリー正極材料あるいは新奇熱電素材として注目されている。本研究では $\text{Cu}_{2.2}\text{V}_4\text{O}_{11}$ の Cu 席を元素置換 (Cu-Co, Ni, Zn, Ag) することにより熱電性

能因子の改善を試みた。これまでに Cu-Co, Ni 置換の報告があるが, それらについても試料の高品位化をはかった。単結晶における室温での熱電性能因子は, Co, Ag 置換で母物質値を下回ったが, Zn, Ni 置換では母物質を上回った。ただし Ni に関しては僅かしかドーピングされていないため注意が必要である。以上のことから本系における熱電性能因子の向上には Cu-Zn 置換が有効であり, それは電気抵抗率の減少と関係づけられることがわかった。

3. 齊藤佑弥, 三角格子系 Li_xCoO_2 ($x \approx 1$) の核磁気共鳴

数理解物科学研究所修士 (理学) 論文, 2010 年 3 月

リチウム電池正極活物質として実用化されている三角格子系 LiCoO_2 に関して, 約 30 K での磁気異常および僅かな Li 脱離によりドーピングされる Co^{4+} の高スピン状態化が最近報告された。本研究では, Li_xCoO_2 ($x \approx 1$) の二つの試料 (#1, #2) に対して, 磁気異常の確認および微視的性質の検討が行われた。ここで試料 #1 が Co 欠損を持つのに対して, 試料 #2 では原子の欠損や固溶は認められなかった。試料 #1 の ^{59}Co , ^7Li 核の緩和曲線は伸張型指数関数で表されるのに対して, 試料 #2 のそれらは単一指数関数であった。いずれの試料においても, Li と Co のスピン格子緩和率が約 30 K でピークを示した。

4. 塚原修一, ペロブスカイト系 SrTiO_3 の金属-バンド絶縁体境界近傍の熱電特性

数理解物科学研究所修士 (理学) 論文, 2010 年 3 月

最近, ペロブスカイト型酸素欠損系 $\text{SrTiO}_{3-\delta/2}$ および Sr-希土類元素置換系 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_{3-\delta_n/2}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta_n/2}$ ($\delta_n = \text{仕込値}$) のバンド絶縁体-金属境界近傍における伝導機構と熱電性能因子 P が報告された。有効キャリア濃度 $n \geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲において, P は $n^{-2/3}$ に比例しているため, 2 バンドモデルで表される酸素欠損系の熱電性能は特に興味深い。本研究では, $\text{SrTiO}_{3-\delta/2}$ の酸素欠損量を $\delta \leq 0.06$ の範囲で詳細に制御し, 伝導機構と熱電性能因子増強の可能性を検討した。少なくとも $\delta \geq 0.018$ の範囲で金属的伝導を示しており, それは, 電子相関, 音響フォノンおよび光学フォノンによる散乱に基づいて理解された。また $n = 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において $P = 1.4 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ が達成されること, および酸素中 638 K, 3 h のアニールが金属-バンド絶縁体境界に最も近い組成を生むことがわかった。

〈 講 演 〉

1. 小野田雅重, 後藤育郎, ペロブスカイト型 Ti 酸化物のバンド絶縁体-金属境界近傍の伝導機構と熱電性能

日本物理学会 2009 年秋季大会・熊本大学黒髪キャンパス・2009 年 9 月 25 日・25aRG5

2. 高尾健二郎, 小野田雅重, 三角格子系バナデート Na_xVO_2 の NMR

日本物理学会 2009 年秋季大会・熊本大学黒髪キャンパス・2009 年 9 月 26 日・26aRA4

3. 石川尚志, 小野田雅重, 機能性複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の元素置換効果 III

日本物理学会 2009 年秋季大会・熊本大学黒髪キャンパス・2009 年 9 月 26 日・26aPS61

4. 坪川雅, 小野田雅重, 鉄系超伝導体 FeSe_x の結晶合成と物性評価

日本物理学会 2009 年秋季大会・熊本大学黒髪キャンパス・2009 年 9 月 26 日・26aPS123

5. 小野田雅重, 熱電材料候補となる遷移金属酸化物系の伝導機構と高性能化

日本熱電学会・早稲田大学 55S 号館・2010 年 1 月 18 日 (招待講演)

6. 小野田雅重, 塚原修一, ペロブスカイト型 Ti 酸化物のバンド絶縁体-金属境界近傍の伝導機構と熱電性能 II

日本物理学会第 65 回年次大会・岡山大学津島キャンパス・2010 年 3 月 21 日・21aGE2

7. 齊藤佑弥, 小野田雅重, 三角格子系 Li_xCoO_2 ($x \sim 1$) の NMR
日本物理学会第 65 回年次大会・岡山大学津島キャンパス・2010 年 3 月 22 日・22pGD16
8. 高尾健二郎, 小野田雅重, 三角格子系バナデート Li_xVO_2 の MAS-NMR
日本物理学会第 65 回年次大会・岡山大学津島キャンパス・2010 年 3 月 23 日・23aGC2

〈高校生・中学生対象授業と講演〉

1. 小野田雅重, スピン科学-物理学の基礎から学際領域研究まで-
附属駒場高等学校 2 年生筑波大学研究室訪問・自然系学系 E 棟, D 棟・2009 年 7 月
2. 小野田雅重, 高温超伝導体の合成および構造・物性解析
茨城県教育委員会「未来の科学者育成プロジェクト事業 (高校生科学体験教室)」・自然系学系 E 棟, D 棟, 理工学群 1F 棟・2009 年 8 月
3. 小野田雅重, ミクロな視点からの科学-ポテトチップスの味と電子スピン-
附属駒場中学校 3 年生筑波大学研究室訪問・自然系学系 E 棟, D 棟・2010 年 2 月

〈特記事項〉

1. 小野田雅重, 熱・電気エネルギー技術財団研究助成, 「低次元伝導性複合結晶の高機能化」に対して (2008-2009)