

## IX-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相関電子系(新型超伝導), 機能性物質系(イオンバッテリー, 熱電材料等), 並びに量子スピン系(幾何学的競合系)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(ポリアニオン系を含む)」, 「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. 近年, 本グループが対象とした物質群の一部を図1に示す.

### 【1】バナジウム酸化物系

#### (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 $M_xVO_2$

- $Li_xVO_2$  — 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).

#### (2) 金属-絶縁体転移系

上記 $Li_xM_{1-x}V_2O_4$ 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 $Cu_xV_4O_{11}$ は組成および温度に応じて金属-絶縁体転移を示す. これら他に代表的ペロブスカイト系,  $MV_{10}O_{15}$ (既出1.1c),  $Li_xV_6O_{13}$ ,  $VO_2$ 等が現在の研究対象である(継続).

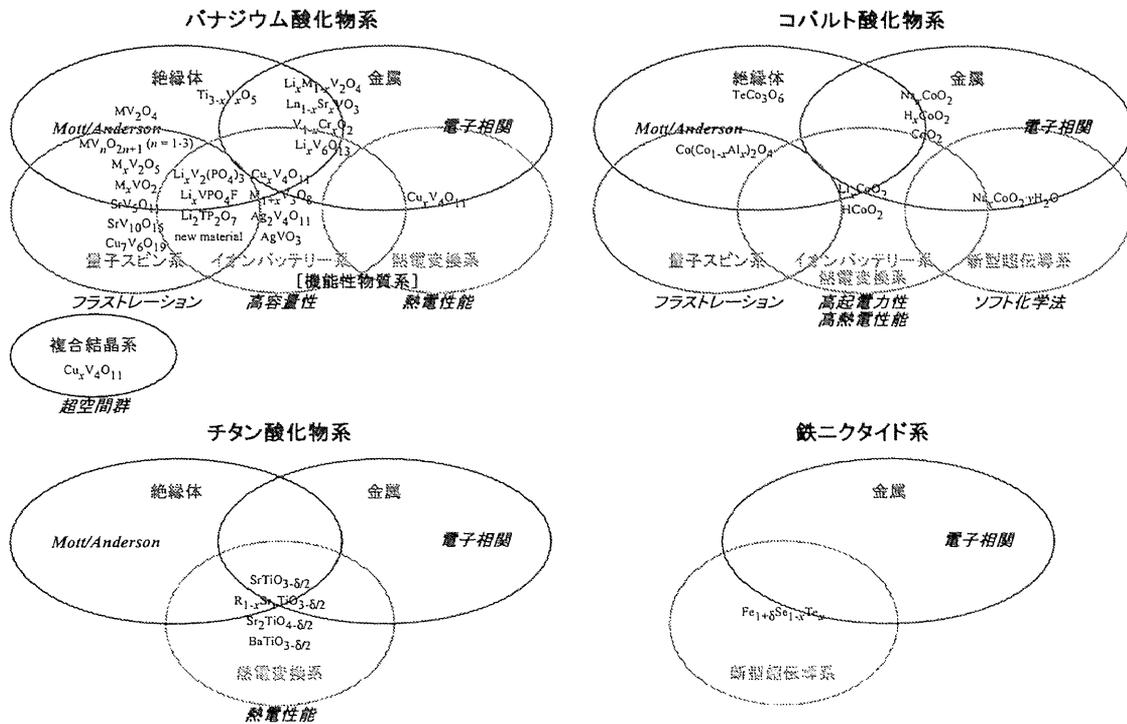


図 1: 近年、本グループが研究対象としたバナジウム、コバルト、チタン酸化物系、並びに鉄ニクタイト系の物質群。

### (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、量子スピンスピン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  $Cu_xV_4O_{11}$  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  $CuV_4O_{11}$  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。

- $(Cu_{1-z}M_z)_xV_4O_{11}$  —  $x = 2.2$ ,  $M = Co, Ni, Zn, Ag$  単結晶および多結晶に関する物性解析 (講演 4; 継続)。
- $Li_xV_2O_5$  —  $x > 1$  の合成と物性評価 (学位論文 4; 講演 8; 継続)。

上記物質系と並行して、本年度より、ポリアニオン系正極材料を対象とした研究を開始した。

- オリビン型  $LiVPO_4F$  — 単相試料の合成、元素分析、充放電特性試験、並びに反強磁性転移の発見 (論文 3; 講演 7; 継続)。
- ナシコン型  $Li_3V_2(PO_4)_3$  — ソフト化学法による種々の Li 濃度試料の合成、元素分析、および磁気的性質の解明 (論文 3; 学位論文 4; 講演 7; 継続)。
- 縮合型  $Li_2TP_2O_7$  —  $T = Mn$  の合成、ソフト化学法による種々の Li 濃度試料の合成、元素分析、並びに物性評価 (論文 3; 講演 8; 継続)。

#### (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（講演 2；継続）。

### 【2】コバルト酸化物系

三角格子型  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  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、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  も含め基礎研究も活発に行われるようになった。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は熱電素材としても注目されている。

#### (1) 量子スピン系

- スピネル格子  $\text{Co}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$  —  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は 40 K で反強磁性秩序を示すが、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  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

- $\text{CoO}_2$  (P3) —  $\text{LiCoO}_2$  のソフト化学処理により得られる  $\text{CoO}_2$  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。本成果に基づくイオンバッテリー性能向上の検討（継続）。

#### (3) イオンバッテリー系

- $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  — 代表的イオンバッテリー正極活物質であり、 $\text{LiCoO}_2$  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（講演 5；継続）。

#### (4) 新物質系

- $\text{TeCo}_3\text{O}_6$  —  $\text{TeCl}_4$  を輸送剤とした化学輸送法により合成された  $\text{Te-Co-O}$  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 $\text{SrTiO}_3$ 、六方晶 $\text{BaTiO}_3$

$\text{SrTiO}_3$  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 2）。さらに六方晶  $\text{BaTiO}_3$  に関しても同様の研究を進めた（学位論文 3；講演 3, 6；継続）。

#### (2) ペロブスカイト関連格子 $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  の酸素欠損系に関して、熱電素材の観点から研究を行った（学位論文 1；継続）。

### (3) 三角格子 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$

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  $\text{LiNiO}_2$  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, 多角的研究を進めた (論文 1; 学位論文 2; 講演 1; 継続). また大塚研究室との共同研究が開始された.

## 〈 論 文 〉

1. Masashige Onoda, Yasuna Kawasaki, Masashi Tsubokawa and Tamotsu Koyano, Comprehensive studies for the crystal structures and electronic properties of the superconducting system  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  with  $\delta \simeq 0.037$  and  $x \simeq 0.55$   
Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 505702 (9pp) (2010)
2. Masashige Onoda and Shuichi Tsukahara, The upper limit of thermoelectric power factors in the metal-band-insulator crossover of the perovskite-type oxygen deficient system  $\text{SrTiO}_{3-\delta/2}$   
Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 045604 (7pp) (2011)
3. 小野田雅重, リチウム二次電池正極材料の構造及び物性に関する研究 (41pp) (2011)

## 〈 学位論文 〉

1. 小林健,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-\delta/2}$  系の輸送現象と磁性  
数理工学物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2011 年 3 月  
化石燃料あるいはバイオマスの燃焼からのガス放出による地球温暖化を解決するため, 熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電素材が注目されている. 遷移金属酸化物系は, 化学的, 熱的構造安定性が高く, その有力候補に位置づけられる. 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  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_{3-\delta/2}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta/2}$  のバンド絶縁体-金属境界近傍における伝導機構が解明され, 室温の熱電性能因子が  $2 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  に達することが報告された. 本研究は, ペロブスカイト構造関連系として擬二次元構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  における輸送現象と磁性の酸素欠損量依存性を追究し, 熱電性能因子を求めることを目的として行われ, 室温において約  $10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  の値が得られた.
2. 坪川雅,  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  系の結晶構造と物性  
数理工学物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2011 年 3 月  
2008 年 2 月に超伝導転移温度  $T_c = 26 \text{ K}$  となる鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  が発見されて以来, 世界中で本系の精力的な研究が進められ, 様々な構造の鉄系化合物が発見された. 近似的組成比 11 系に属する  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  系は数ある鉄系超伝導体の中でも  $\text{Fe}_2\text{Ch}_2$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 層の積層だけからなる最も単純な構造の系として知られる. 一方, 鉄とカルコゲンの非化学量論組成, あるいは鉄カルコゲナイド, 鉄酸化物といった不純物が生成しやすいことから試料依存性が強い系でもある. 本研究では,  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  系を対象に, 種々の化学組成を持つ

良質の単結晶試料が合成され、超伝導および非超伝導組成の結晶構造が詳細に決定されるとともに、それらの伝導機構モデルが確立された。

3. 出村郷志, BaTiO<sub>3-δ/2</sub> 系の輸送現象と磁性  
数理解物質科学研究科修士(物理学)論文, 2011年3月

これまでの研究で、ペロブスカイト型 SrTiO<sub>3</sub> の酸素欠損系が高い熱電性能因子を持つことが明らかにされ、また、酸素欠損による格子の乱れにより熱伝導度の低減が期待されている。本研究では、六方晶酸素欠損系 BaTiO<sub>3-δ/2</sub> の熱電性能因子の評価が行われた。δ ≒ 2 までの試料が多数合成され、それらの物性から、室温における最大の熱電性能因子は δ = 0.0469 のとき達成され、1.4 × 10<sup>-5</sup> W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup> であることが明らかにされた。

4. 廣瀬元, リチウムイオン二次電池正極活物質系の合成と磁性  
数理解物質科学研究科修士(理学)論文, 2011年3月

地球温暖化の問題を解決するとともに、種々の分野における電気エネルギー源の性能を高めるためには、三角格子型遷移金属酸化物および遷移金属リン酸塩等の典型的正極活物質に勝る新たな材料開発が必要である。これまでの正極活物質として LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等が知られているが、それらの出力ポテンシャルおよびエネルギー密度は、種々の応用にあたって十分な性能とはいえない。本研究は、バナジウムとリン酸骨格からなる Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> において、それらの合成条件を追究し、磁気的性質を解明することを目的として行われた。前者の系で、スピンの g 値が電子の局在化に伴って、自由スピン値から大きく減少することが明らかにされた。これは、次世代正極材料の特徴の一つである。

## 〈 講 演 〉

1. 坪川雅, 昇佳史, 小野田雅重, Fe<sub>1+δ</sub>Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> の結晶構造と物性  
日本物理学会 2010 年秋季大会・大阪府立大学中百舌鳥キャンパス・2010 年 9 月 23 日・23aPS45
2. 田村麻人, 小野田雅重, 低次元伝導性複合結晶 Cu<sub>x</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> の Cu 脱離効果  
日本物理学会 2010 年秋季大会・大阪府立大学中百舌鳥キャンパス・2010 年 9 月 23 日・23aPS114
3. 出村郷志, 小野田雅重, BaTiO<sub>3-δ/2</sub> の輸送現象と磁性  
日本物理学会 2010 年秋季大会・大阪府立大学中百舌鳥キャンパス・2010 年 9 月 23 日・23aPS117
4. 小野田雅重, 石川尚志, 低次元伝導性複合結晶 Cu<sub>x</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> の高機能化  
日本物理学会 2010 年秋季大会・大阪府立大学中百舌鳥キャンパス・2010 年 9 月 23 日・23pWB12
5. 渋谷龍太, 小野田雅重, 三角格子系 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> の NMR II  
日本物理学会第 66 回年次大会・新潟大学五十嵐キャンパス・2011 年 3 月 26 日・25pPSB65  
(概要集原稿による発表)
6. 出村郷志, 小野田雅重, BaTiO<sub>3-δ/2</sub> の輸送現象と磁性 II  
日本物理学会第 66 回年次大会・新潟大学五十嵐キャンパス・2011 年 3 月 26 日・26pPSA21  
(概要集原稿による発表)
7. 小野田雅重, 石橋剛彦, 稲垣誠, 廣瀬元, ポリアニオン系二次電池正極材料 I  
日本物理学会第 66 回年次大会・新潟大学五十嵐キャンパス・2011 年 3 月 28 日・28aHA9 (概要集原稿による発表)

8. 池田聡, 小野田雅重, ポリアニオン系二次電池正極材料 II  
日本物理学会第 66 回年次大会・新潟大学五十嵐キャンパス・2011 年 3 月 28 日・28aHA10  
(概要集原稿による発表)

### 〈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・2010 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, プロジェクト研究棟・2010 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・2011 年 2 月

### 〈外部資金〉

1. 小野田雅重, 共同研究 (富士重工業スバル技術研究所), リチウム二次電池正極材料の構造及び物性に関する研究 (2010-2011)