

VII-1. 磁性物性グループ

助教授 小野田 雅 重¹

大学院生 7名

研究概要

X線四軸回折・結晶構造解析, 磁気共鳴, 磁気・電気・熱測定等の多角的手法による, 3d遷移金属酸化物を対象とした強相関電子系, 量子スピン系, 強結合電子系の研究および二次イオン電池, 新型超伝導体等の物質開発.

この報告は研究進行中の内容に重点をおいている. 確立された内容に関しては, 出版された論文を参照のこと.

1 強相関, 強結合電子系の研究

強相関電子系の問題は, 高温超伝導の基本理論も含め, 固体物理学において今後解明されるべき最重要課題の一つである. 本年度は主として V_6O_{13} , $Cu_xV_4O_{11}$, $SrVO_3$ 関連物質等を対象とした.

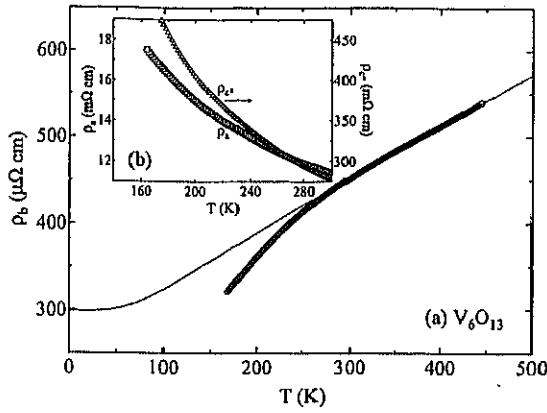
1.1. V_6O_{13} 系の金属-絶縁体転移

V_6O_{13} は Wadsley 相 V_nO_{2n+1} に属し ($n=6$), $T_c \simeq 150$ K で金属 ($T > T_c$) -絶縁体転移を示す. 酸素八面体配位をもつ結晶学的に独立な三種類の V 席, V1, V2, V3 が存在し, V-O 結合距離から有効価数はそれぞれ 4.2, 4.6, 4.3 である. すなわち金属相は二つの V^{4+} ($3d^1$) 的イオンと一つの V^{5+} ($3d^0$) 的イオンからなる混合原子価系とみなすことが可能である. この相は強相関系の特徴を持ち, また一次元的な電子状態によりフェルミ端が存在しない. T_c 以下の絶縁体相では構造が歪み, スピンの一部が一重項状態に転移する. 同時に電荷の再分布が起き, V1 が V^{5+} 的に, V2, V3 が V^{4+} 的になる. Magnéli 相 VO_2 や V_4O_7 で見られる金属-絶縁体転移点における V-V 間距離の収縮は起こらない. さらに $T_N \simeq 50$ K で反強磁性転移を起こす. 応用としては, V_6O_{13} 化学式あたり 6 個の Li が入るために高容量の Li イオン二次電池の母結晶として注目され, 数多くの電気化学的研究が行われている.

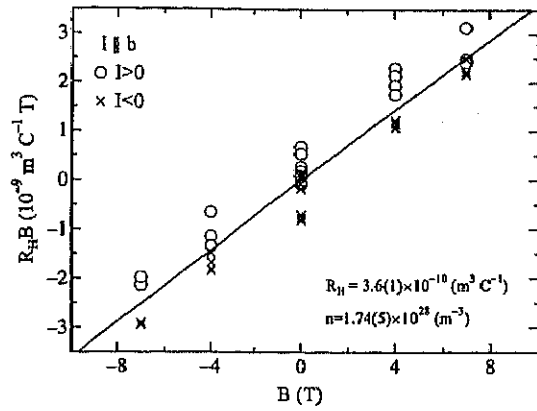
本研究の第一の目的は, V_6O_{13} 単結晶試料に対し輸送現象をはじめとする基礎物性を詳細に評価し, 近年高温超伝導体や有機伝導体等の低次元電子系で活発に展開されているフェルミ, 非フェルミ液体論と比較検討を行うことである. 図 1(a) は本結晶の電気抵抗率の温度変化である. $T > 2T_c$ の温度領域では通常のフォノン散乱機構で説明が可能であるのに対して, $T < 2T_c$ では他の散乱機構あるいは相転移の前兆効果が支配的であるように見える. 図 1(a) の挿入図は一次元伝導軸に垂直な方向の電気抵抗率で, 温度にほぼ反比例した拡散的な温度変化を示す. 図 1(b) は室温におけるホール起電力の磁場依存性で, その大きさは 1 バンドモデルから予想される電子濃度とよく一致する. 現在, 磁氣的性質も考慮に入れながら伝導機構を検討している.

第二の目的は放電結晶 $Li_xV_6O_{13}$ 系の合成と評価であり, 上記相転移のドーピング効果および新物質系構築の観点で大変興味深い. 現在幾つかの手法により Li 高ドープ系の合成を試みており, 近くその評価が行われる.

¹物質・材料研究機構物質研究所客員研究員, 茨城県立医療大学非常勤講師



(a)



(b)

図 1: V_6O_{13} の伝導 : (a) 一次元軸 (結晶 b 軸) およびその垂直方向 (a, c^* 軸; 挿入図) の電気抵抗率の温度依存性; (b) 室温におけるホール起電力の磁場依存性

1.2 $Cu_xV_4O_{11}$ 系の金属-絶縁体転移

$Cu^{2+}-V^{4+}$ 間の電荷移動型相転移が示唆されている $Cu_xV_4O_{11}$ 系 ($x \approx 2$) の結晶構造は基本的には V_4O_{11} 格子と二種類の Cu 鎖で表される。他のバナジウムブロンズ $M_xV_2O_5$ 系とは異なり, Cu および V イオンともに不対電子を持つ。本系において, 1996 年までに (1) 擬一次元伝導性; (2) 金属-絶縁体転移 ($x \approx 2.1$ の転移温度 $T_c \approx 120$ K; T_c 以下で変長ホッピング型伝導, ただし試料依存性大); (3) Cu 高濃度領域 ($x \geq 2.28$) での電荷移動型相転移; (4) 構造相転移 (正確な濃度不明; 200 K 前後で散漫散乱のスポット化等); (5) $x = 2.12$ (長周期反射波数 $q = 0.24b^*$) の変調構造解析; (6) $x = 2.25$ ($q = 0.08b^*$, 室温において強い散漫散乱) の平均構造解析および格子定数の異常な温度変化等が指摘されてきた。これら種々の興味深い性質があるにもかかわらず, 単結晶試料の Cu 濃度が不均一に分布しやすいために, 物性の本質がはっきりしなかった。その後, この点を克服するために Cu 濃度を系統的に変化させた多結晶試料が合成され, (7) 単相領域 $2.0 \leq x \leq 2.37$; (8) 約 40 K での弱強磁性転移 ($2.0 \leq x < 2.28$); (9) x の増加による金属-絶縁体転移の増強等が新たに指摘された。さらに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もわかった。

$Cu_xV_4O_{11}$ の NMR はこれまですべて単結晶試料に対して行われたが, それらの実際の Cu 濃度はかなり不均一であったため, NMR の Cu 濃度依存性に関する情報が不足している。本年度は Cu 濃度を系統的に変化させた多結晶試料に対して NMR を行い, これまでに得られている物性との関連付けを目指した。一例として $x = 2.0$ および 2.35 における ^{51}V 核のナイトシフトの温度変化を図 2 に示す。前者の低温におけるナイトシフトの負への増加は Cu 席上の弱強磁性転移を示唆する。Cu 濃度の増加によるナイトシフトの温度依存性の減少は, 帯磁率の結果と一致するように見える。現在

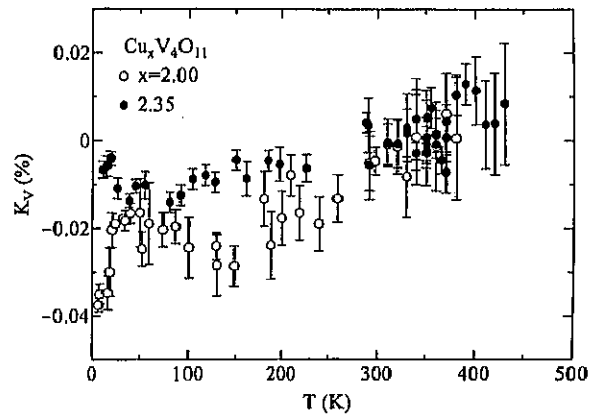


図 2: $Cu_xV_4O_{11}$ 系の ^{51}V -NMR ナイトシフトの温度依存性

これらの実験結果も踏まえ、本系の電子状態を総合的に検討している。なお本系の構造研究に関しては第3節で述べる。

1.3 ペロブスカイト系 SrVO₃ 関連物質の電子相関

ペロブスカイト系 La_{1-x}Sr_xTiO_{3+δ/2} に代表される有効電子濃度変化による金属-絶縁体転移は、バンド幅変化、ヤーンテラー効果および乱雑ポテンシャル効果などが複合的に絡み合って起こる現象である。

本年度は、SrVO₃ 金属相 (3d¹) における低フィリング (< 1/2) 依存性および高対称 d², d³ (ヤーンテラー不活性) 系の性質を見極めることを目的とし、(1) Sr_{1-x}M_xVO₃ (M = Na, K, Tl, vacancy); (2) SrO-mV₂O₃; (3) mSrO-nVO の合成を試みた。残念ながらすべての系において単相試料は得られなかったが、(3) の合成では新物質系として Sr₃V₅O₈ (m = 3, n = 5) 的相を開発することに成功した。その電気抵抗率の予備的結果 (図3) から、伝導機構として不純物散乱が支配的であることが示唆される。

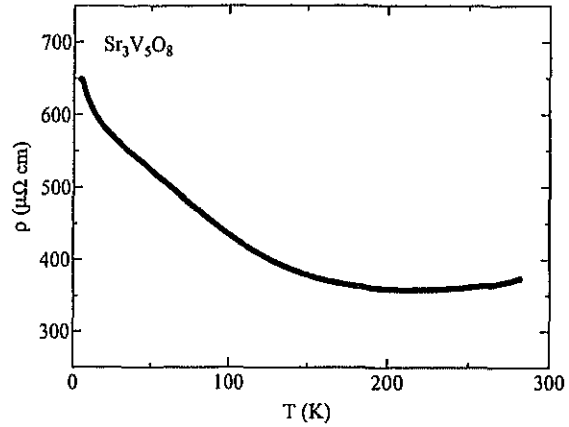


図 3: Sr₃V₅O₈ の電気抵抗率の温度依存性

2 量子スピン系および幾何学的フラストレーション系の研究

種々の低次元スピンネットワークを持つ $S = \frac{1}{2}$ 系および幾何学的競合系は、高温超伝導の研究とも絡んで非常に活発に研究されている。本年度は主として δ -M_xV₂O₅ (M = Ag, Tl, Na, K, Sr), MV_nO_{2n+1} (CdVO₃, Cd_{1-x}Ca_xV₃O₇, SrV₅O₁₁), スピネル相 Cd_xZn_{1-x}V₂O₄ 等の物質系を対象とした。

2.1 δ 相バナジウムブロンズ系 M_xV₂O₅ (M = Ag, Tl, Na, K, Sr) のスピンギャップ

δ 相ブロンズ系の構造は、VO₆ 八面体の稜および点共有からなる V₂O₅ 層および層間に位置する M イオンから構成される。層内の V イオンネットワークは二重トレリス格子と見なせる。M としては種々の金属元素が知られており、それらの結晶構造は既に決定されているが物性の報告は少ない。結合距離の解析によれば、M が Ag, Tl など +1 価の場合、V イオンの電荷分布はほぼ均一であるのに対し、+2 価の場合 (M = Sr) には電荷分離する違いがある。さらに d 軌道の基底状態を考慮すると、前者の帯磁率の温度依存性はトレリス層モデルで、後者は一次元交替鎖モデルで説明された。

M = Na では比較的大きな単結晶の作成に成功した。電気抵抗率と熱電能を、それぞれ図 4(a), 4(b) に示す。熱電能は 200~160 K で温度ヒステリシスを示し、何らかの異常があると思われる。対応する温度領域で電気抵抗率にも僅かながら異常が見られる。単結晶の ESR スピン帯磁率は室温から 160 K 付近まではほとんど温度変化なく、より低温で急激に減少するが、この振る舞いはトレリス層モデルで基本的に説明される。一方、Na_{0.54}V₂O₅ 多結晶の帯磁率はこれと対応せず、およそ 220~140 K に小さな極大値を作るのみである。現在、測定手法による磁氣的性質の相違も含め、 δ 相の統一的理解をまとめている。

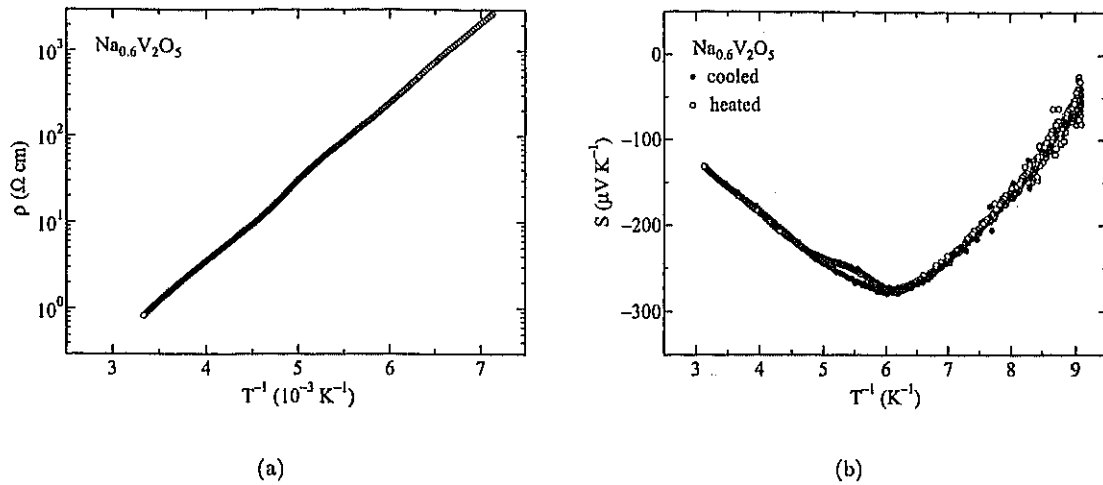


図 4: $\text{Na}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶の (a) 電気抵抗率および (b) 熱電能の温度依存性

2.2 スピネル相 $S = 1$ 系 MV_2O_4 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) の幾何学的競合効果

幾何学的競合系ではスピン相関が抑制されるために、長距離秩序相への転移温度が大幅に低下する。この種の系は低対称相への構造転移を示すことがあり、これにより基底状態の縮退が解かれ、軌道エネルギーおよび磁気エネルギーが安定化される。以前に我々がはじめて提唱した三角格子 $S = 1$ LiVO_2 のスピン-重項トライマー相はその典型例である。

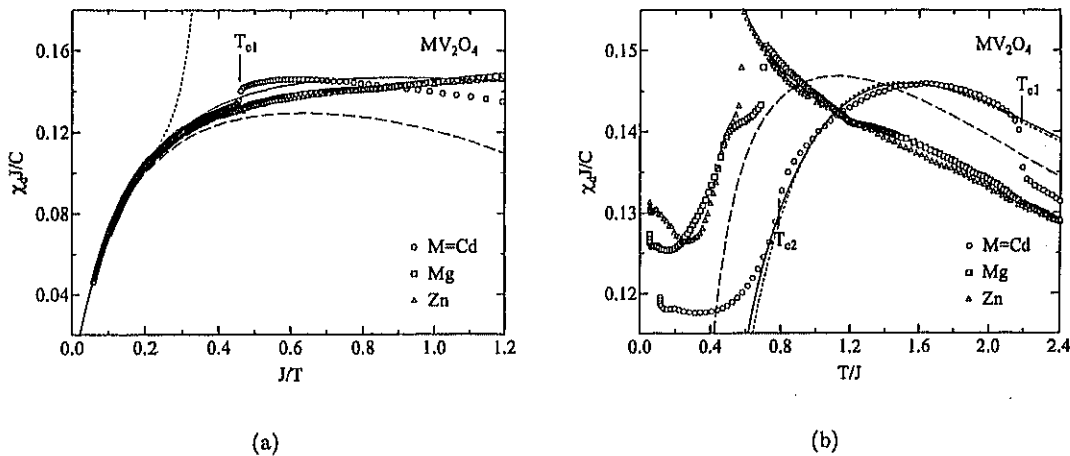


図 5: (a) MV_2O_4 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) の還元スピン帯磁率 $\chi_d J/C$ の J/T 依存性、ここで実線、破線、点線は、それぞれ GCC, TMF, HTSE 値。 (b) $\chi_d J/C$ の T/J 依存性、実線は正方晶に歪んだ擬四量体に基づく GCC 値； $J' = 33.5(47.4)$, $J'' = 55.4(29.3)$ K。破線は (a) の実線に対応する。

バナジウムスピネル MV_2O_4 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) は、B 席に $S = 1$ のスピンを持つ典型的フラストレート系の一つである。本系は T_{c1} で立方晶からの構造相転移と磁気転移、さらに低温の T_{c2} で反強磁性的秩序を示す。これまで我々は X 線回折、帯磁率、NMR 等の測定を通して本系を検討してきた。 CdV_2O_4 の立方晶相における帯磁率の振舞いは、高温級数展開法により決定された最近接交換相互作用 J および V_4 擬四量体モデルに基づき、 $T > J$ の領域において理解された (図 5(a) の実線)。次に CdV_2O_4 の低温構造を精密に解析した結果、ヤーンテラー効果により T_{c1} で正方晶に歪み V イオンの基底状態は軌道一重項 (d_{xy}) になり、V イオンのネットワークが二種類の交換相互作用

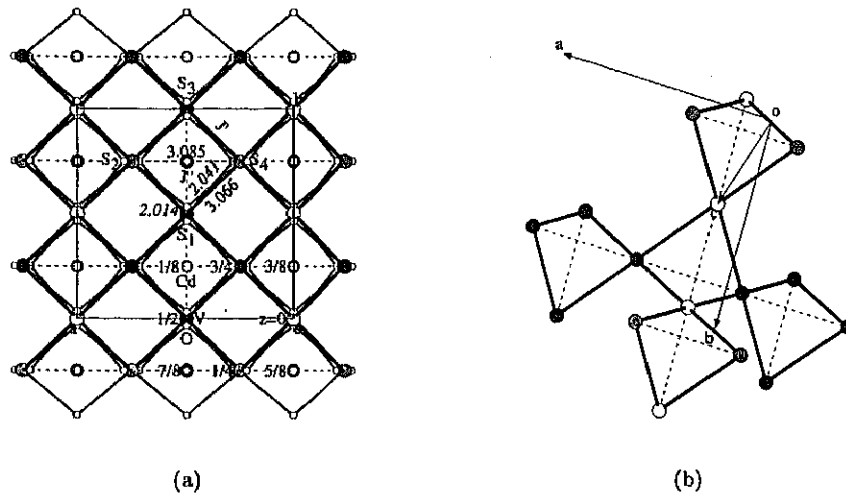


図 6: CdV_2O_4 の 85 K における結晶構造: (a) 正方晶 ab 面投影; 線近くの数字は V-V (ローマン), V-O (イタリック) 結合距離, 丸近くの数字は z 座標を表す. (b) 歪んだ四面体ユニットからなる V イオンのネットワーク; 実線および破線は, それぞれ交換相互作用 J' , J'' に対応する.

(J_1 , J_2) で表されることが明らかになった (図 6). この状態に対して V_4 擬四量体モデルを適用したところ, $T_{c1} > T > T_{c2}$ の領域における帯磁率の振舞いも図 5(b) の実線のように説明された. このときの交換相互作用の大きさは d_{xy} 軌道の安定化により期待される交換相互作用の変化と定性的に一致し, さらにこれまでに指摘されてきている反強磁性秩序パターンも説明する. すなわち, T_{c1} における相転移機構は, ヤーンテラー効果および交換相互作用の変化に帰着される.

CdV_2O_4 の磁性に関する本シナリオは ZnV_2O_4 および MgV_2O_4 にも適用されると考えられる. 唯一説明されていない点は後者の物質における $J > T > T_{c2}$ での帯磁率の振舞いであるが, それはランダムボンド系の振舞いとほぼ対応している. 以上の成果等に基づき, 本研究は英国物理学会論文選に選ばれた².

一方, 同様の構造をとる LiV_2O_4 は低温で重い電子的振る舞いを示すことから再び活発に研究されている. 本物質の基底状態を更に明確にするために, 現在 $\text{LiV}_2\text{O}_{4-\delta}$ および $\text{Li}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$ 系の合成を進めている.

3 超空間群を用いた不整合変調・複合構造系の研究

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x = 2.12$) の結晶構造は不整合変調構造に基づき Kato により決定された. 平均構造における Cu1 および Cu2 席が, それぞれ Cu1~Cu5 および Cu6~Cu8 に対応する. 図 7(a), 7(b) の横軸 t は簡単には, 変調周期 $1/(1/2.945 - 1/3.598) \approx 16.2 \text{ \AA}$ を単位とする座標と考えればよい. Cu1 席の占有率は大きな変調を受けておらず, Cu2~Cu5 席の占有率は僅かであることから, Cu1 席に関しては, 単に一定の確率でランダムに占有されているという解釈が成り立つ. これに対してもう一つの Cu 鎖 (Cu6~Cu8) では, 各 Cu 位置の y 座標も占有率も大きく変動するが, 接近する Cu-Cu 原子対に関してはそれを抑制するように占有率変調がはたらく. この変調構造に結合長-結合強度理論を適用させることにより, Cu および V イオンの有効価数として, 図 7(a) および 7(b) の結果を得た. 占有率の高い Cu1 および Cu8 イオンは 2 価に近く, V イオンでは価数がかかなり分布していることがわかる.

$x = 2.2$ の結晶構造に関しては, 「複合結晶」に基づく解析が行われている. 複合結晶とは複数の基

²<http://Select.iop.org>

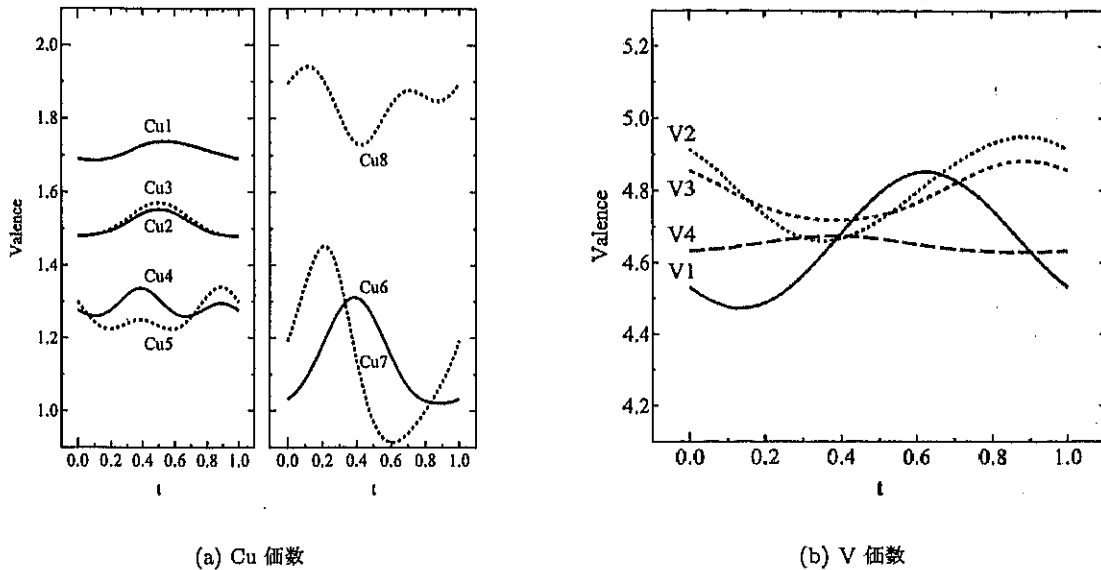


図 7: $\text{Cu}_{2.1}\text{V}_4\text{O}_{11}$ における価数の変調周期依存性

本周期も対称性も異なる部分構造が互いに貫入した結晶を指す。これも複数の部分構造の周期が簡単な整数比で表されなければ互いに不整合であり、構造全体は三次元の周期では記述できない。各部分構造の基本構造はそれぞれ三次元空間群の対称性をもつが、現実の構造では部分構造間の相互作用のために変位変調が生じるのが一般的であり、構造全体の記述には高次元対称すなわち超空間群の利用が適当となる。このような特異構造をもつ物質の一つとして (Ca, Sr)-Cu-O 系が知られている。この系は梯子と鎖を含む結晶であり、高圧下で超伝導を示す梯子系と位置づけられている。 $\text{Cu}_{2.2}\text{V}_4\text{O}_{11}$ の複合結晶構造の精密化はまだ完全ではないが、 $b \approx 3.6 \text{ \AA}$ をもつ $\text{Cu}_1\text{V}_4\text{O}_{11}$ 格子と $b \approx 3.1 \text{ \AA}$ の Cu 鎖から構造が成り立っていることはほぼ確実である。Kato のモデルとは明らかに異なり、Cu 席に対して強い占有率変調はない。すなわち Cu イオンの一部のみが複合結晶的に鎖を形成する新しい型の結晶構造といえる。本系で示唆されている Cu 濃度の増加に伴う金属-絶縁体転移の増強は、これらの構造の相違に基づいて理解されるべきである。

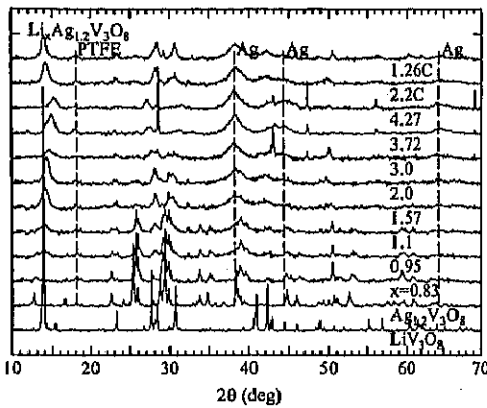
4 二次電池用正極活物質の開発研究 (学際領域)

遷移金属酸化物を対象とした二次電池用正極活物質 (アイオニクス応用デバイス) の高エネルギー密度化が強く望まれている。そのためには、物質形成機構と酸化・還元電位の関係を微視的な立場から捉えることが重要であり、基礎的見地から多くの検討すべき課題が残されている。

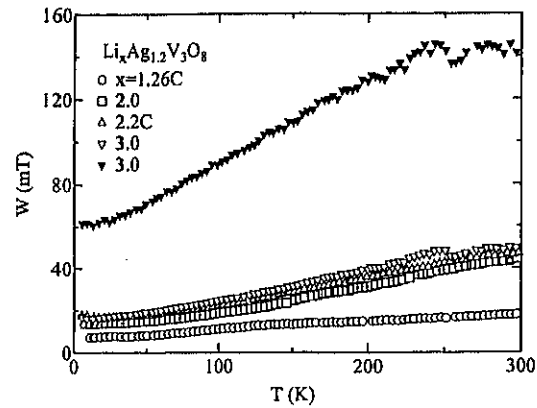
本研究は二次元・高密度電子ブロンズ系の構造、電子状態および電池容量を総合的に解明すること、さらに新型二次イオン電池の開発を目的とする。

4.1 $\text{M}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (M = Li, Na, Ag)

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ を正極活物質とする二次電池は、広く使われている Li_xCoO_2 や LiMn_2O_4 を活物質とした電池に比べ二倍以上の放電容量をもつ。結晶構造は、八面体配位の VO_6 と歪んだピラミッド型配位の VO_5 からなる V_3O_8 層が a 軸方向に積まれ、その層間にある酸素八面体席に 1 個の Li が入る。 x 個の Li は同じ層間にある酸素四面体席に入る。 $0 \leq x \leq 1.5$ では $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 型の単相であり、 $1.5 \leq x \leq 3$ では $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相と擬 NaCl 型の $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 相が共存し、 $x \geq 3$ では $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 型の単相



(a)



(b)

図 8: $\text{Li}_x\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$: (a) 室温における X 線回折パターンの組成依存性 ; (b) ESR 幅の温度依存性

となる。

関連物質 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ では約 4 個の Li を挿入することができる。第一放充電終了時の Li 量はゼロにはならず約 1.5 個残るが、これは活物質が $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相に変化したと考えることで理解できる。 $\text{Li}_x\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ の粉末 X 線回折の結果 (図 8(a) ; 図中の C は充電過程時、その他は放電過程時の相) から、第一放電時において、 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ から Ag の不可逆的析出を伴って $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相に変化することがわかる。その後は $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相のままで充放電が繰り返される。第二放充電以降は、Li 残量が一放充電過程あたり約 0.4 個ずつ徐々に増加するが、これは、放電時に少量の Li がアセチレンブラックにドーブされるためであろう。このことを考慮に入れば、第二充放電過程以降では可逆的な充放電曲線が実現していると考えてよく、充放電容量は Li3 個分である。

$\text{Li}_x\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 2, 3, 2.2\text{C}, 1.26\text{C}$) の ESR を図 8(b) に示す。ESR 幅は Li 量の増加とともに増加すること、および温度の上昇とともに増加することが明らかである。 $x = 3$ では 2 本の共鳴線が現れ、線幅の広い信号が $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ に、狭い信号が $\text{Li}_2\text{V}_3\text{O}_8$ に対応すると思われる。

4.2 Li イオンのダイナミクス

正極活物質における Li イオンの存在形態を Li-NMR を通じて考察している。本年度は、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 0, 0.25, 2.9, 4.6$) 等を対象とした。 $x = 2.9, 4.6$ は放電過程 (図 9(a)) から得られた。Li-NMR 線幅の温度依存性 (図 9(b)) から、Li 濃度に依存せずに室温以上で温度の増加とともに線幅が急激に減少する過程が存在することがわかる。ホッピング運動を仮定したときの励起エネルギーは $4-1 \times 10^3$ K で、Li 濃度の増加とともに減少することが特徴である。さらに $x = 4.6$ では 50 K 以下で温度の減少とともに徐々に増加する過程がある。最低温の幅の値は固定双極子モーメントから期待される値と一致する。現在、スピン-格子緩和時間および高分解能の測定が並行して行われている。

〈 論 文 〉

1. Masashige Onoda and Junichi Hasegawa, The spin-gap state and the phase transition in the δ -phase $\text{Tl}_x\text{V}_2\text{O}_5$ polaronic bronze
Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, No. 19, pp. 5045-5059 (2002).
2. Noriaki Nishiguchi, Masashige Onoda and Kenn Kubo, Superexchange interactions in the

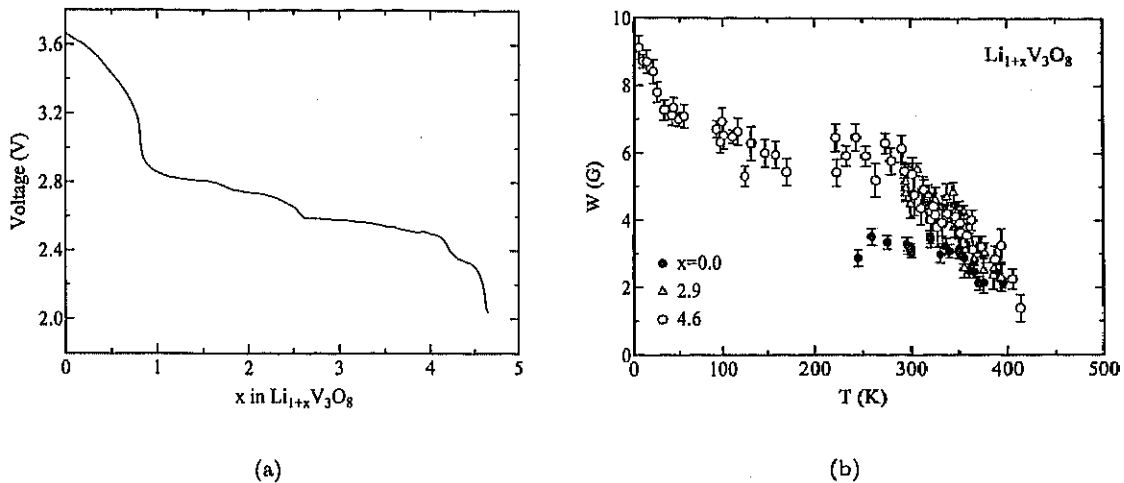


図 9: $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$: (a) 充放電特性 ; (b) Li-NMR 線幅の温度および組成依存性

two-dimensional $S = \frac{1}{2}$ system MV_3O_7

Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, No. 23, pp. 5731-5746 (2002).

3. Noriaki Nishiguchi and Masashige Onoda, A pseudotetramer in the geometrically frustrated spinel system CdV_2O_4

Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, No. 28, L551-L557 (2002).

4. Masashige Onoda and Junichi Hasegawa, A distortion of pseudotetramers coupled with the Jahn-Teller effect in the geometrically frustrated spinel system CdV_2O_4

Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, No. 3, L95-L102 (2003).

—Selected for inclusion in IOP Select (英国物理学会論文選)

5. Masashige Onoda and Isao Amemiya, Quasi-one-dimensional polaronic states due to the preferential reduction in the $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ insertion electrode

Journal of Physics: Condensed Matter in press.

〈学位論文〉

1. 関根和人, 複合格子系 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の NMR と二次イオンバッテリーへの応用
数理物質科学研究科修士論文, 2003年3月

〈講演〉

1. 長谷川純一, 小野田雅重, デルタ相バナジウムブロンズの磁性と伝導 II
日本物理学会 2002 年秋季大会・中部大学・2002 年 9 月 6 日・6pWD-2
2. 小野田雅重, 長谷川純一, バナジウムスピネル系の磁性 II
日本物理学会 2002 年秋季大会・中部大学・2002 年 9 月 6 日・6pWD-5
3. 長谷川純一, 小野田雅重, デルタ相バナジウムブロンズの磁性と伝導 III
日本物理学会第 58 回年次大会・東北大学川内キャンパス・2003 年 3 月 29 日・29pXF-12

4. 小野田雅重, 長谷川純一, バナジウムスピネル系の磁性 III
日本物理学会第 58 回年次大会・東北大学川内キャンパス・2003 年 3 月 29 日・29pXF-13
5. 岡崎浩三, 溝川貴司, 藤森淳, 小野田雅重, 村岡祐治, 広井善二, VO₂ 薄膜の光電子分光 II
日本物理学会第 58 回年次大会・東北大学川内キャンパス・2003 年 3 月 30 日・30pWF-2