

VIII-1. 磁性物性グループ

助教授 小野田 雅 重¹

大学院生 4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相関電子系，量子スピン系，複合結晶系の研究および新型超伝導体，二次イオン電池等の物質開発。

※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 相関電子系の研究

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， V_6O_{13} ， $Cu_xV_4O_{11}$ ， $Na_{1-x}V_2O_5$ 等を対象とした。

1.1 V_6O_{13} 系の金属-絶縁体転移

V_6O_{13} は低次元伝導性を持ち， $T_c \simeq 150$ K で金属 ($T > T_c$) -絶縁体転移を示す。一方，本物質は高容量のLiイオンバッテリー正極活物質に属するため，さらなる還元状態 $Li_xV_6O_{13}$ 系の性質を広い電子濃度にわたって追究することが可能である。本研究は，母結晶およびLi高ドープ系の伝導と磁性を包括的に解明することを目的とした。

昨年度は，母結晶 V_6O_{13} における電気伝導性，ホール効果および磁氣的性質が明らかにされた。金属相における帯磁率の強い温度依存性は一次元ハバード模型に基づき理解でき，絶縁相では，価数秩序を伴って V_6O_{13} のトレリス格子二重層がスピン-重項状態に，一重層が $\frac{1}{2}$ 充満ハイゼンベルグ状態に転移するシナリオを構築した。

ソフト化学的手法により，Li仕込濃度として V_6O_{13} 当り $x = 6 \sim 8$ のとき， $Li_3V_6O_{13}$ のX線回折パターンに対応する単相試料が得られた。多結晶体の電気抵抗率 (図1) から，電子相関の増加による金属相の消失が確認された。

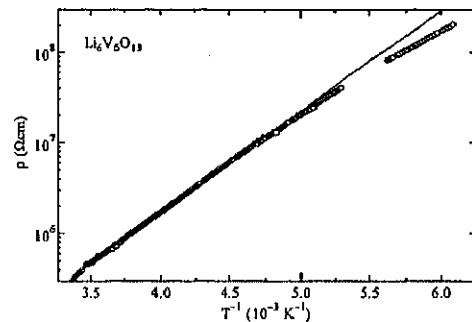


図1: ソフト化学的手法により合成された $Li_6V_6O_{13}$ 多結晶の電気抵抗率。

1.2 $Cu_xV_4O_{11}$ 系の金属-絶縁体転移

$Cu_xV_4O_{11}$ 系 ($x \simeq 2$) 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，CuおよびVイオンがともに不対電子を持つことが大きな特徴である。これまでの研究により，(1) 擬一次元伝導性；(2) 金属-絶縁体転移 ($x \simeq 2.1$ の転移温度 $T_c \simeq 120$ 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 $Cu^{2+}-V^{4+}$ 電荷移動型相転移；(4) 構造

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

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) $x = 2.2$ （ $q = 0.16b^*$ ，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；(7) 単相領域 $2.2 \leq x \leq 2.37$ 等が明らかにされた。また本系はその構造的特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。これらの性質を包括的に理解するため、変調構造解析の最終チェックおよび輸送現象・磁性との関係を検討中である。

1.3 $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 系の分子軌道

NaV_2O_5 は一次元磁性を持ち、また約 35 K でスピン一重項および電荷秩序転移を伴う。結晶構造は、V イオンジグザグ鎖の連結系あるいはトレリス格子で表される。ジグザグ鎖内の相互作用を無視すれば梯子構造と見ることができ、超伝導発現の可能性がある。V イオン上の平均電子数は化学式から $\frac{1}{2}$ で、第 2 近接イオン間で d 電子の分子軌道が形成される。一方、以前の我々の研究から、平均電子数が 1 となれば第 2 近接イオン間でスピン一重項状態が形成される。本研究は、 NaV_2O_5 の Na 濃度を減少させることにより、 $\frac{1}{2}$ 以下の平均電子数を持つ系の電気伝導性を解明することを目的とした。

$x \leq 0.2$ の試料は単相直方晶で、Na 欠損量の増加に伴い、c 軸の格子定数のみが大きく直線的に減少した。 $x = 0.2$ の室温電気抵抗率は、母結晶値より 6 桁も減少し、Na 欠損により伝導度は飛躍的に増加することがわかった。この伝導機構は変長ホッピングモデルまたは一次元相関効果で理解できる（図 2(a)）。熱電能はすべての組成において正であり、その値は Na 欠損量に伴い大きく減少することがわかった（図 2(b)）。この振舞いから、輸送特性に関する二つのモデルのうち、どちらがより適切であるかを検討している。

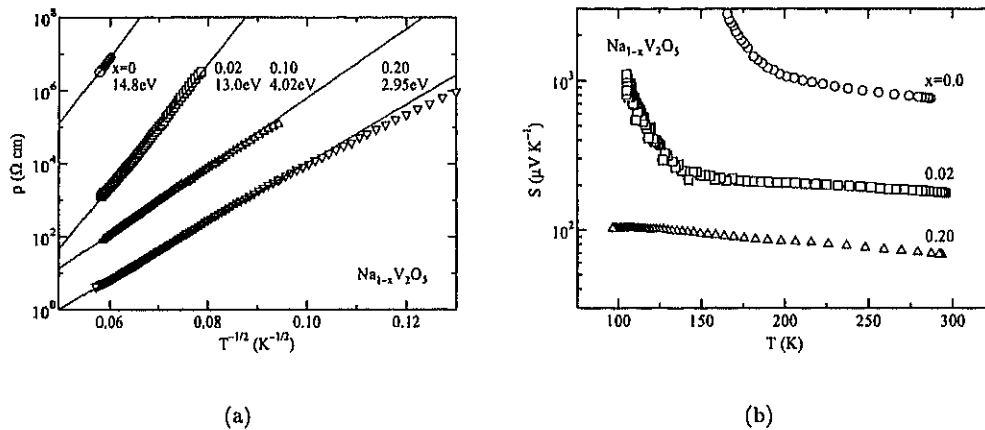


図 2: $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ の輸送特性：(a) 電気抵抗率；(b) 熱電能。

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

種々のスピンネットワークを持つ $S = \frac{1}{2}$, $S = 1$ 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 $\delta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}$)、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ 、 NaVO_2 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 $M_xV_2O_5$ ($M = Ag, Tl, Na, K, Sr$) のスピンギャップ

δ 相ブロンズ系の構造は、 VO_6 八面体の稜および点共有からなる V_2O_5 層および層間に位置する M イオンから構成され、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。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。現在、本系の構造・電子状態の総合的理解を目指し研究を行っている。

これまでの研究で、 $Na_{0.56}V_2O_5$ では、試料の冷却速度の違いによって磁性に大きな変化が現れることが明らかにされている。徐冷の場合、トレリス層モデルで説明されるようなスピン一重項的温度依存性を示すのに対して、急冷時は常磁性的振る舞いを示す。冷却速度の違いによる変化は輸送特性においても見られる。これらの性質は、おそらく Na イオンの秩序化の有無に起因するものだろう。すなわち Na イオン位置が熱平衡的に凍結する場合はトレリス層モデルが有効であるのに対して、それが乱雑に凍結する場合はガラス的相が現れると考えられる。これらの性質を微視的見地から追究するため、融解法により合成された単結晶を用いて急冷時の ESR 測定を行った (図 3)。急冷時には低温で二つの相に分離することが示唆される。

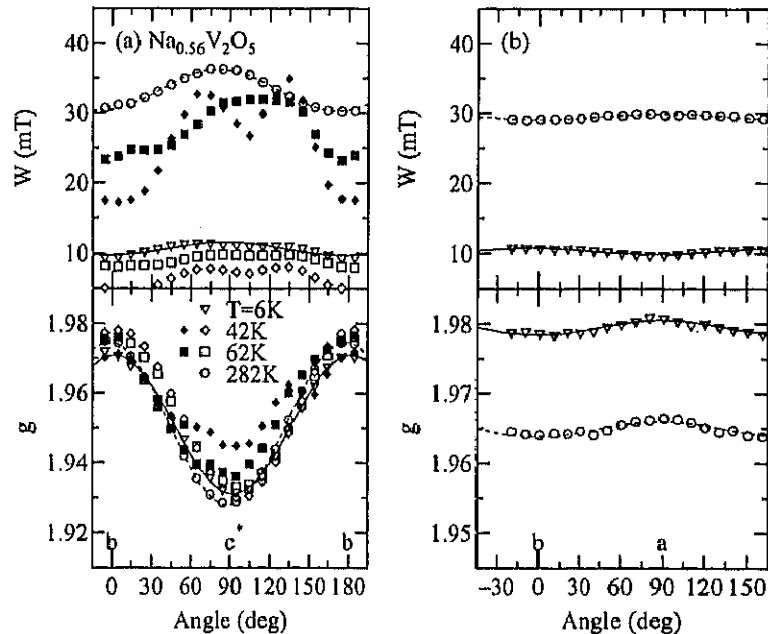


図 3: $Na_{0.56}V_2O_5$ 単結晶の g 値および ESR 吸収微分ピーク間幅の角度依存性: (a) bc^* 面, (b) ab 面。

2.2 スピネル相 $S = 1$ 系 MV_2O_4 ($M = Cd, Mg, Zn$) 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 $S = 1 \cdot LiVO_2$ のスピン一重項トライマー相はその典型例である。バナジウムスピネル MV_2O_4 ($M = Cd, Mg, Zn$) も、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、より低温の T_{c2} で反強磁性的秩序を示す。これまでの研究から、(1) 高次高温級数展開計算による交換相互作用の決定; (2) V_4 擬四量体モデルに基づく立方晶相帯磁率の理解; (3) 低温 ($T < T_{c1}$) における軌道一重項 (d_{xy}) の安定化; (4) 正方対称擬四量体モデル

に基づく $T_{c2} < T < T_{c1}$ における帯磁率および反強磁性秩序パターンの理解, 等の成果が得られている。これらの研究に引き続き, 現在はランダムボンド固溶系の基底状態を検討している。

2.3 三角格子 $S = 1$ 系 NaVO_2 の幾何学的競合効果

三角格子構造を持つ物質は物理的, 化学的に様々な性質を示す。後述するように, LiCoO_2 は二次電池の正極活物質として高い起電力を持ち, 既に実用化されている。 LiVO_2 は常磁性-非磁性転移を起こし, これは局在電子系におけるトライマーモデルによって理解されている。また水分子を含む三角格子系 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では超伝導が現れる。これらと類似の三角格子構造を持つ物質とされる NaVO_2 の性質にも興味を持たれるが, 空気に対して敏感に反応することから詳しく解明されるまでには至っていない。

本年度は, 固相反応法により様々なアニール温度で作成を行い, 構造評価は真空中で行った。作成した試料は NaVO_2 と $\text{Na}_{0.6}\text{VO}_2$ の混相である。 LiVO_2 の常磁性相構造に基づき, かつ V-O 結合長が V^{3+} の原子価に対応するとして解析を行った結果, NaVO_2 の X 線粉末回折パターンは説明できた (図 4(a))。本物質は小さな常磁性-非磁性転移および低温である種の磁気秩序を伴うようである。高温相に関する交換相互作用は高温級数展開法により決定された (図 4(b))。

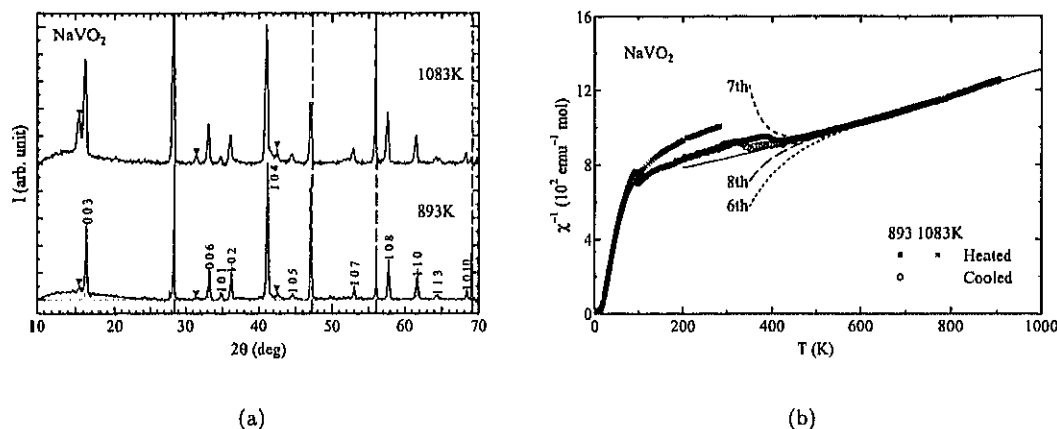


図 4: (a) NaVO_2 多結晶の X 線粉末回折パターン ; (b) NaVO_2 多結晶の帯磁率。

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決定されたのに対して, $x = 2.2$ の変調構造は複合結晶モデルに基づき解析された。複合結晶とは複数の基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。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 3 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 3 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。 $x = 2.12$ のモデルとは明らかに異なり, $x = 2.2$ では 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。本系は構造の複雑さに加えて, Cu および V が混合原子価状態にあることが特徴である。前年度に引き続き, 本構造に基づき輸送現象と磁性で見られる種々の異常を矛盾なく説明しうるか否かを検討している。

4 新型超伝導物質および関連物質系の研究

4.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ および Na_xCoO_2

Na_xCoO_2 系は熱電素材および水分子含有超伝導体の母物質として注目されている。基本的な結晶構造は、 CoO_6 八面体の稜共有による CoO_2 層が c 軸方向に Na 層と交互に平行に積み重なっており、各層は三角格子を形成している (図 5)。化学式上の Co イオンは酸化数 $4-x$ で、 $1-x$ 個の Co^{4+} ($S = \frac{1}{2}$) と x 個の Co^{3+} ($S = 0$) が存在する。ここで、 $x = 0$ の組成が $S = \frac{1}{2}$ のモット絶縁体に相当するとみなすならば、 Na イオンをドーピングすることは x 個の電子をドーピングすることに等しい。

本系は三角格子系酸化物ではじめての超伝導を示したことから、様々な角度から研究が進められている。しかし、同一の組成であるにもかかわらず研究グループによって結果が大きく異なるという事態が起きている。これまでの我々の研究から、本系は Na 濃度、アニール温度に強く依存していることがわかっていて、本年度は、 Na_xCoO_2 に対して良質の試料を作成し、特にソフト化学的処理を施した試料の伝導、磁性を明らかにし、良質の超伝導試料を作成することを目的とした。

ソフト化学的に合成された $x = 0.35$ の輸送特性は、母物質である $x = 0.70$ と大きく異なった (図 6(a))。この熱電能の異常は帯磁率の異常と対応したが、その機構は現在検討中である。また種々の母物質に対しソフト化学的処理をすることで水分子挿入試料の作成も試みた。超伝導相の帯磁率の結果を図 6(b) に示す。各試料ともに転移温度 $T_c \simeq 4.6$ K を示した。また、1.8 K での反磁性帯磁率の大きさが最大で $7.5 \times 10^{-3} \text{ emu g}^{-1}$ であり、これまでに報告されている超伝導体積分率の中で最大のものに並ぶ。合成条件には依然として不確定な要素が含まれているため、それらを詳細に追究している。

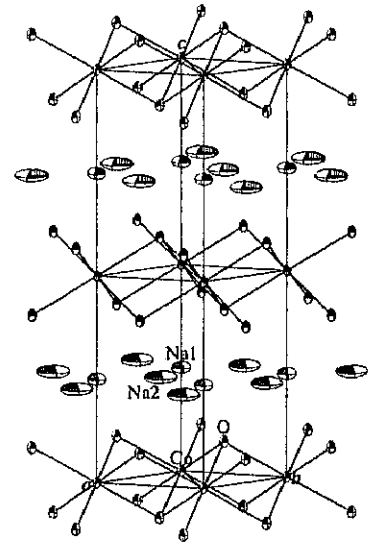
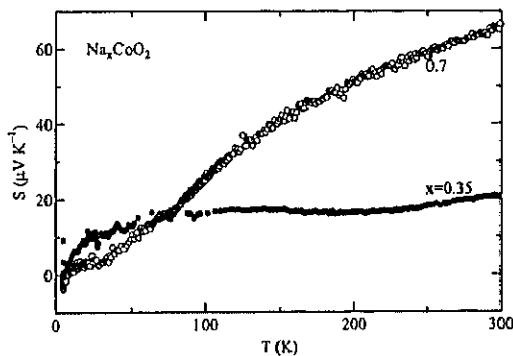
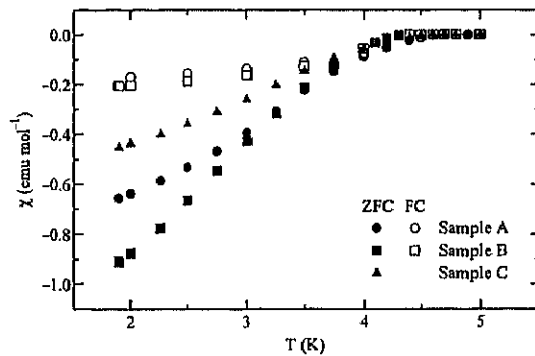


図 5: X 線四軸回折に基づき決定された $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$ の結晶構造の ORTEP 図



(a)



(b)

図 6: (a) Na_xCoO_2 多結晶の熱電能 ; (b) $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 多結晶の 1 mT におけるマイスナー反磁性帯磁率。ZFC, FC はそれぞれ零磁場および磁場中冷却を表す。

4.2 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$

固相反応法により得られた LiVO_2 を出発物質として、ソフト化学的手法により $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ の作成を試み、単相試料に対して帯磁率および MAS-NMR 測定を行った。

Li 脱ドーパ量の制御は $x \leq 0.6$ の範囲で可能だが、それ以外の領域では困難であった。 $x \leq 0.14$ では LiVO_2 型相 (以下 R1 相), $x \approx 0.66$ では新しい相 (R2) を示し、中間領域 $0.14 < x < 0.66$ では、これら R1, R2 相の混相となった。R2 相では、 LiVO_2 のスピン-重項トライマー形成に関連する $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$ の長周期反射は消失した。

帯磁率の温度依存性 (図 7(a)) は、見かけ上キュリーワイスの法則で表される。R1 相では、既に $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{VO}_2$ および $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ で検証されたトライマー状態における異種スピン効果を適用すべきであろう。 $x = 0.1$ においては高温で常磁性-非磁性転移を伴うことを確認している。一方、R2 相では温度に依存しない大きな帯磁率 ($4.3 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$) を考える必要がある。

LiVO_2 は室温ではトライマー状態にあり V 三角格子面内において 3 倍周期構造を形成するが、面間の相関はない。この振る舞いを Li-NMR を通して解析することを計画している。 ^7Li 核の MAS-NMR スペクトル (図 7(b)) には、R1 相で複数の共鳴線が観測されており、V 格子間の非相関性を特徴づけていると考えられる。一方 R2 相における Li の局所構造は一種類のみであることがわかった。

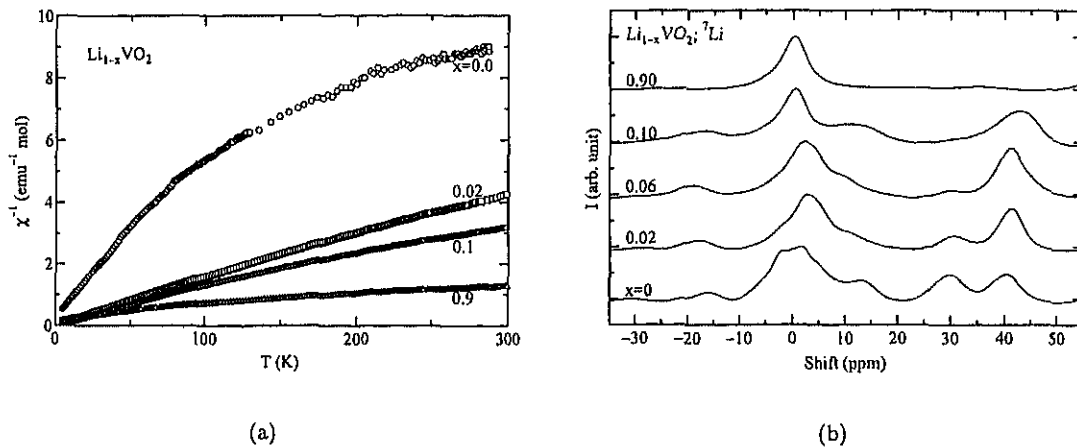


図 7: (a) $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 多結晶の帯磁率; (b) 周波数 233.23 MHz における ^7Li 核 MAS-NMR スペクトル

4.3 Li_xCoO_2

固相反応法により得られた LiCoO_2 を出発物質として、ソフト化学的手法により Li_xCoO_2 の作成を試み、単相試料に対して輸送特性および磁性の測定を行った。

前述の $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系とは異なり、 Li_xCoO_2 系は過剰の Br 下において反応時間を制御することによって作成された。 $0.922 \leq x \leq 1$ では LiCoO_2 型相 (以下 H1 相) であるのに対して、 $0.678 \leq x \leq 0.745$ では格子定数 c が非常に大きくなった H2 相が現れた (図 8(a))。 $0.847 < x < 0.917$ では H1 と H2 相の混相であった。 c 軸の組成依存性は、Li の脱ドーパにより Li 面と Co 面間の結合が弱くなったためであろう。

LiCoO_2 は強い結晶場効果による絶縁体であるが、Li 量の減少、すなわち Co^{4+} の増加に伴って電気抵抗率が急激に減少する傾向が見られた (図 8(b))。

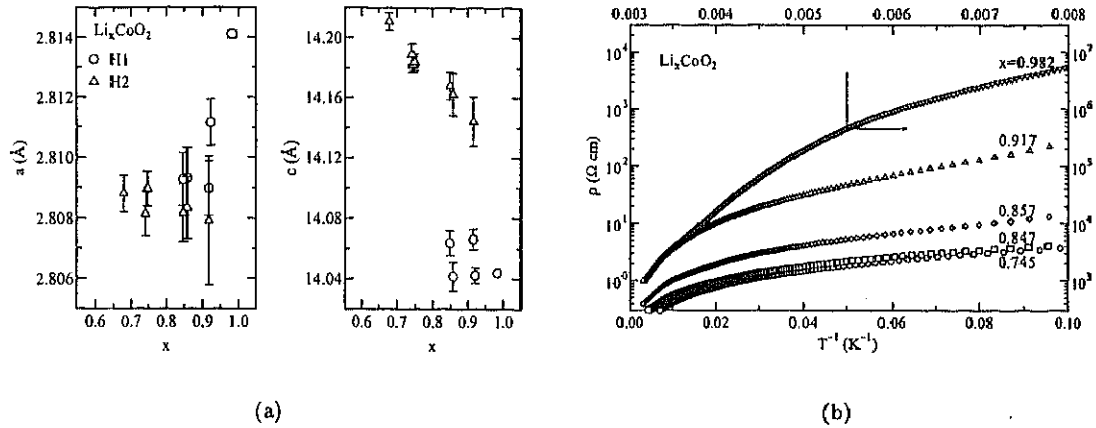


図 8: Li_xCoO_2 系の (a) 格子定数および (b) 電気抵抗率.

5 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ある. 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した. バナジウム酸化物系を対象とした正極活物質としては $\text{M}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$), V_6O_{13} , 既に植込み型除細動器として実用化されている $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, 独創的研究成果育成事業において新たに見出された複合結晶性 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 等が挙げられる.

最近, $\text{Ag}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_8$ に関する結晶構造解析がフランスのグループから発表されたが, 我々はそれが誤りであることを指摘するとともに, 未解決であった $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ の結晶構造も解明した (図 9).

5.1 $\text{M}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ を正極活物質とする二次電池は, Li_xCoO_2 や LiMn_2O_4 を活物質とした民生用電池に比べ 2 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 ($\gamma 1$ 相) であり, $1.5 \leq x \leq 3$ では $\gamma 1$ 相と擬 NaCl 型の $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 相 ($\gamma 2$ 相) が共存し, $x \geq 3$ では $\gamma 2$ の単相となる. $\text{M}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 系 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) は Li イオンバッテリー正極活物質として注目されている一方, 複雑な結晶構造のために基礎物性に関する研究はほとんどなかった. 本研究は, $\text{M}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 系の低濃度領域 ($0 \leq x \leq 0.4$) および Li 高ドーピング領域における結晶構造, 伝導および磁性を包括的に解明することを目的とした.

$\gamma 1$ および $\gamma 2$ 相の格子定数を詳細に検討した結果 (図 10), $\gamma 1$ 相の組成依存性に異常があることがわかった. これは $\gamma 1$ 相 $\text{Li}2$ イオン間のクーロン相互作用により, 他の四面体席を Li イオンが占有するために生じる (図 9). 前年度に引き続き $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 0, 0.25, 2.9, 4.6$) 等を対象として, Li イオンの存在形態およびダイナミクスを Li-NMR を通じて考察した. LiV_3O_8 では結晶学的に独立な Li 席は一種であるが, 物質の安定性のため $\text{Li}2$ 席に僅かにイオンが存在することがある. MAS-NMR により (図 11), $\text{Li}2$ 席の占有率を決定するとともに, それぞれの Li 席のシフトおよびスピン格子緩和時間を得ることができた. シフトの温度変化から負の移行超微細場が得られたが, これは交換相互作用によるスピン分極効果に帰着されるだろう. MAS 条件下では双極子相互作用がほ

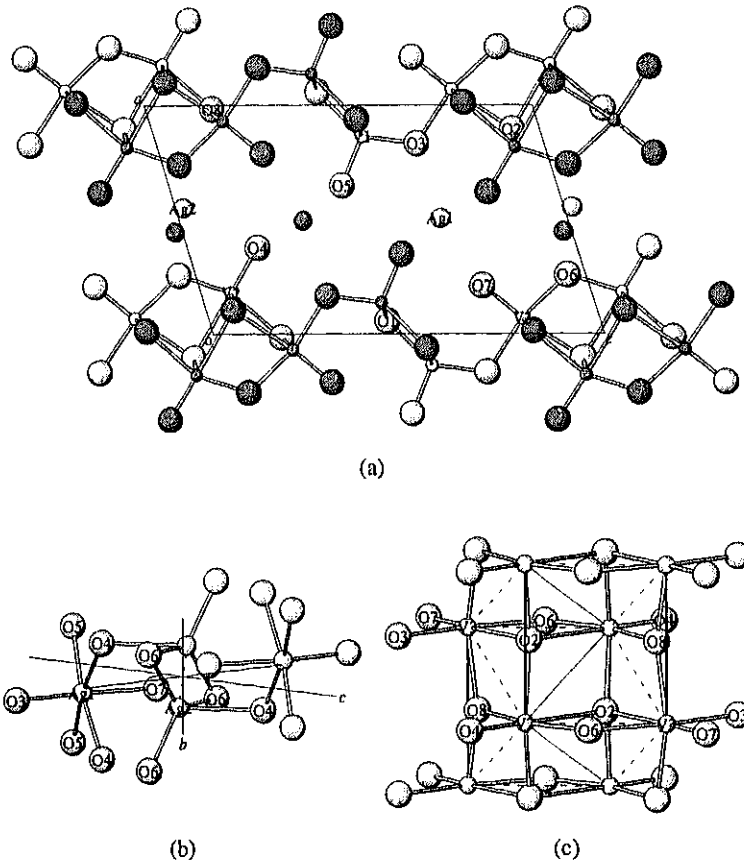


図 9: $\text{Ag}_{1.229}\text{V}_3\text{O}_8$ の結晶構造 : (a) 単斜晶 ac 面投影図, (b) Ag1, Ag2 席の環境を示す傾角図, (c) V2, V3 席のネットワーク

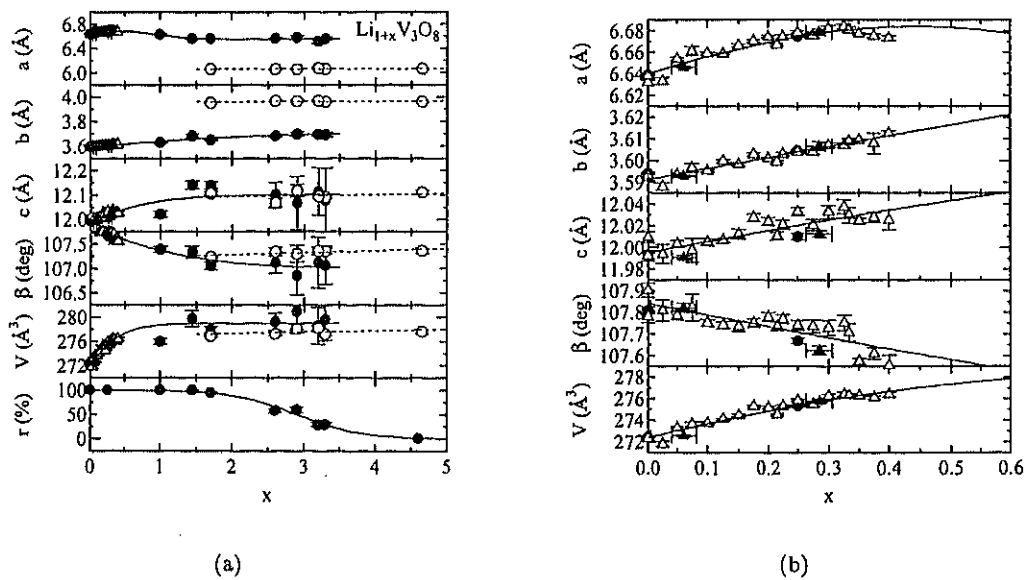


図 10: (a) $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ の格子定数および γ_1 相存在比の組成依存性 ; (b) Li 低濃度領域の組成依存性.

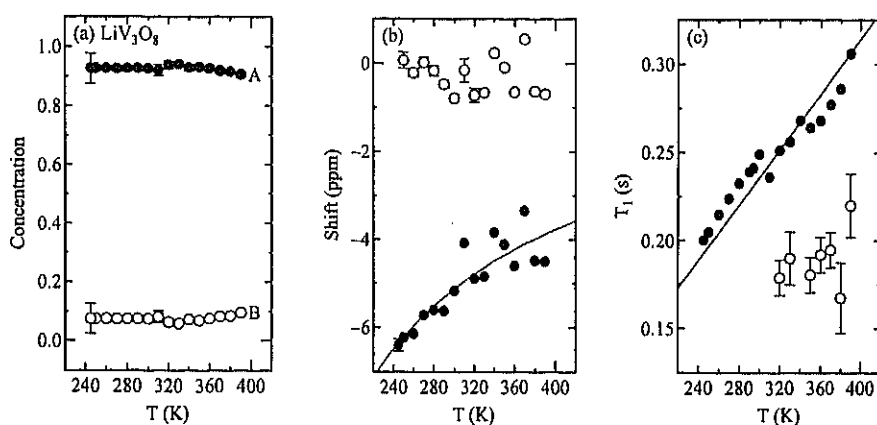


図 11: 周波数 233.23 MHz における LiV_3O_8 の ^7Li -MAS NMR : (a) Li 席濃度, (b) 共鳴線シフトおよび (c) スピン格子緩和時間の温度依存性.

とんど抑制されるため, スピン格子緩和時間の起源としては Li イオンの回転による核四重極緩和が有力である. これらの測定とは独立に得られた Li イオンの四重極相互作用パラメーターに基づき, 回転運動の相関時間は $\tau_c \simeq 7.9 \times 10^{-7}/T$ s と評価された.

この他, 種々の濃度における双極子相互作用によるダイナミクス等の詳細が明らかにされた. これらに関しては, 研究基盤総合センター応用加速器部門の年次レポートを参照されたい².

〈 論 文 〉

1. Masashige Onoda, Toshio Ohki and Yoshishige Uchida, The role of two types of trellis layer for metal-insulator transition and antiferromagnetic order in the one-dimensional conductor V_6O_{13}
J. Phys.: Condens. Matter **16** (43), 7863-7871 (2004).
2. Masashige Onoda, The crystal structures and quasi-one-dimensional electronic properties of $\text{Ag}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$
J. Phys.: Condens. Matter **16** (49), 8957-8969 (2004).

〈 学位論文 〉

該当なし

〈 講 演 〉

1. 高尾健二郎, 小野田雅重, $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系の構造と磁性
日本物理学会 2004 年秋季大会・青森大学・2004 年 9 月 13 日・13aPS-76
2. 池田知廣, 磯部武文, 小野田雅重, 内田吉茂, Na_xCoO_2 系の構造, 伝導, 磁性 II
日本物理学会 2004 年秋季大会・青森大学・2004 年 9 月 13 日・13aPS-87

²M. Onoda, J. Hasegawa, T. Ikeda, T. Isobe, K. Takao, A. Sasaki, Y. Shinmura and A. Yamada, The science of 3d transition-metal oxide system (2004-2005), to be published in UTTAC Annual Report 2005.

3. 小野田雅重, 宮坂真太郎, 武藤朋宏, $M_{1+x}V_3O_8$ および Li 高ドープ系の構造, 伝導, 磁性
日本物理学会 2004 年秋季大会・青森大学・2004 年 9 月 14 日・14pXD-1
4. 小野田雅重, 宮坂真太郎, 武藤朋宏, $M_{1+x}V_3O_8$ および Li 高ドープ系の構造, 伝導, 磁性 II
日本物理学会第 60 回年次大会・東京理科大学野田キャンパス・2005 年 3 月 24 日・24pXN-4
5. 磯部武文, 小野田雅重, 三角格子系コバルタートのソフト化学的合成と物性
日本物理学会第 60 回年次大会・東京理科大学野田キャンパス・2005 年 3 月 25 日・25pPSA-53
6. 池田知廣, 磯部武文, 小野田雅重, 内田吉茂, Na_xCoO_2 系の構造, 伝導, 磁性 III
日本物理学会第 60 回年次大会・東京理科大学野田キャンパス・2005 年 3 月 25 日・25pPSA-55
7. 高尾健二郎, 小野田雅重, 三角格子系バナデートのソフト化学的合成と物性 II
日本物理学会第 60 回年次大会・東京理科大学野田キャンパス・2005 年 3 月 25 日・25pPSA-63