

VII-1. 磁性物性グループ

助教授 小野田 雅 重^{1,2}

大学院生 8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, 強結合電子系, 低次元量子スピン系の基礎研究および二次イオン電池を含む新物質開発.

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してほしい.

1 強相関, 強結合電子系の研究

1.1 $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ の混合原子価状態

$\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ は菱面体晶系 (空間群 = $R\bar{3}$; 六方晶系での格子定数 $a = 12.8581(7)$ Å, $c = 7.1909(6)$ Å) に属し, その構造は CuO_6 八面体 (Cu0 席; 1 化学式当り 1), CuO_4 四面体 (Cu1 席; 同 6) および VO_6 八面体 (同 6) の連結により表される. 6 個の稜共有 VO_6 八面体からなる V_6 八面体的ブロックが, 六方晶ユニットの c 軸に沿って CuO_6 八面体を介して結ばれる. これらのブロックは, c 軸方向にスパイラル鎖を形成する CuO_4 四面体によって支持され, 全体として三次元ネットワークが形成される. これまでに,

1. 半導体的電気抵抗 ($120 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$)
2. キュリーワイス型帯磁率 ($T > 100 \text{ K}$)
3. $T_{c1} \simeq 40 \text{ K}$ における磁気転移 (T_{c1} 以下で V イオン, 100 K 以上で Cu イオンの ESR)
4. $T_{c2} \simeq 200 \text{ K}$ における構造転移 (格子定数のとび, 核四重極サテライトのとび)
5. $\text{Cu}_{6.62}\text{V}_6\text{O}_{18.62}$ の Cu および V の平均価数: 1.25 ± 0.03 , 4.45 ± 0.15 (光電子分光)
6. $\text{Cu}_{6.96}\text{V}_6\text{O}_{19}$ の Cu0, Cu1, V 席のイオン価数: 2.16, 1.66, 4.44 (X線四軸回折)
7. V イオン価数: ~ 4.5 (^{51}V 核 NMR)

等の結果が得られている. 構造解析, 光電子分光および NMR, いずれの結果も, V イオンは 4 価と 5 価の混合原子価状態にあることを示しており, このことから Cu0 席のみが Cu^{2+} であること, すなわち, $[\text{Cu}^{0^{2+}}]_1[\text{Cu}^{1^+}]_6[\text{V}^{5^+}]_6[\text{O}^{2-}]_{19}$ という価数分布は否定される. ESR は等方的 g 因子を持っていることから, Cu0 席からの信号に対応すると考えられ, そこでは動的ヤーンテラー効果が働いている (パイロニック状態). このために Cu1-O2 および V-O2 結合距離は動的伸縮状態の平均値に相当し, Cu1 および V イオンが混合原子価状態を持つ. $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ では, 電子-格子相互作用と電子相関効果が関与した興味深い系といえる.

昨年度に引き続き, $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ における ^{51}V 核の NMR を行った. 図 1(a) に示すように, 室温において 1 本であった V 核の NMR 信号 (ナイトシフト K_0) は構造転移温度 T_{c2} 以下で 2 本に変化する

¹平成 8 年 4 月~平成 13 年 3 月: 無機材質研究所客員研究官併任

²平成 12 年 4 月~平成 13 年 3 月: 茨城県立医療大学非常勤講師

る (K_1 および K_2)。ナイトシフト K_0 および K_1 は 300 K から磁気転移温度 T_{c1} の領域で温度の低下に伴い減少するが、 T_{c1} 以下では増加に転じる。 K_2 は $T_{c1} \sim T_{c2}$ の領域では温度に依存しないように見える。図 1(b) に示す $K-\chi$ プロットから評価される超微細場は見かけ上、 T_{c1} 以上で負、 T_{c1} 以下で正の値をもつが、このような変化は一般的に考えにくく、むしろ低温側の帯磁率が不純物スピンの寄与などによって支配されていることが示唆される。すなわち、V イオンは帯磁率極大現象を示す。V イオン間の結合には低次元性などが存在しないため、おそらく V6 ユニット内、あるいは構造転移により生じた新しいユニット内におけるスピン-重項の可能性が高い。一方で、ここで見られる構造転移は前述の混合原子価状態が一部解消されてきていることを示しており興味深い。今後は、X 線四軸回折および NMR の手法により、構造相転移の詳細を明らかにしていく予定である。

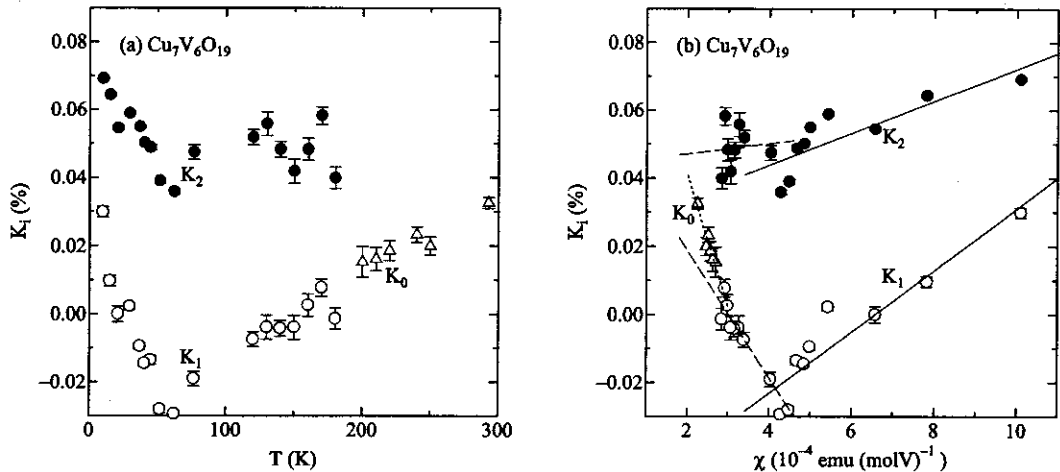


図 1: 外部磁場が c 軸に平行な条件下における $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ の ^{51}V 核ナイトシフト K_i ($i = 0, 1, 2$) の (a) 温度変化および (b) 帯磁率依存性。

1.2 ペロブスカイト系 $\text{MVO}_{3+\delta/2}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sr}$) の金属-絶縁体転移

ペロブスカイト系 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta/2}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 等で見られる、電子濃度の変化に基づく金属-絶縁体転移は、バンド幅の変化、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。遷移金属化合物系の性質は、一般に非化学量論組成に敏感であることが多いが、これに関する研究は試料の化学組成の制御・評価が容易でないこともあって、十分には行われていない。現在は、 $\text{MVO}_{3+\delta/2}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sr}$) を対象として、それらの電子状態の完全理解を目指している。

LaVO_3 は、酸素八面体の回転による GdFeO_3 型に歪んだ構造をとる。その性質は半導体的伝導性と局所的磁性で特徴づけられ、140 K 近傍で反強磁性転移および構造相転移を示す。また転移点以下で磁場中冷却 (FC) することにより、異常反磁性が現れる場合がある。昨年度は、 $\text{LaVO}_{3+\delta/2}$ の物性に関する酸素イオン濃度効果として、構造、電気および磁気物性を詳細に調べた。その結果、

1. 構造変化 (室温): δ の増加に伴う格子定数の減少および直方晶性の増加。
2. 構造転移: a 型ヤーンテラー歪による体積 V および $r (= c/\sqrt{2}a_{av})$ の減少。
3. 磁気転移: 酸素量 2.97(1) を除き FC 過程において異常反磁性出現。 $T_N (=$ 帯磁率最大の温度; 反強磁性転移温度) と $T_c (=$ 構造転移温度) の対応。
4. 輸送現象: 基本的に半導体。 δ の増加に伴いギャップおよび抵抗率の減少。

等が明らかにされた。YVO₃ についても同様の研究を行った。

本年度は、各相転移のさらなる検討および電子状態密度の正確な導出を目的として、断熱法による比熱測定を行った。LaVO₃ の比熱の予備的結果を図 2 に示す。T_N、T_c 近傍でピークが見られるが、S/N 比が十分ではなく T_N と T_c の正確な決定には至っていない。なお転移点近傍のエントロピー変化量は 0.395 J mol⁻¹ K⁻¹ である。YVO₃ および SrVO₃ に対しても同様の測定を試みる予定である。

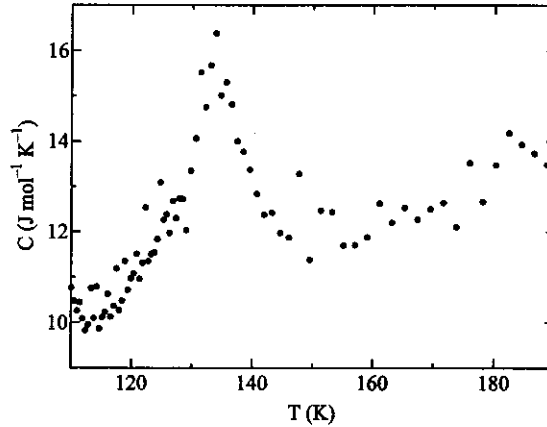


図 2: LaVO_{3+δ/2} の断熱法による比熱の温度変化。

1.3 V_{1-x}Cr_xO₂ 系の金属-絶縁体転移

VO₂ は、T_c ≈ 340 K より高温側では正方晶ルチル型の構造 (R 相) をとり金属的伝導を示す。一方、低温側では単斜晶系となり、V⁴⁺-V⁴⁺ の二量体からなるねじれたジグザグ鎖が形成され (M₁ 相) 絶縁体的である。Cr 置換系では、低温において新たに二つの絶縁相 (M₂ 相、T 相) が現れる。M₂ 相は単斜晶系に属し、二種類の V 鎖が形成される。一つは二量体からなるねじれない鎖であり、もう一つは等間隔のジグザグ鎖である。T 相は M₂ 相がさらに転移した相であるが、詳細は明らかでない。本系の金属-絶縁体転移機構は、電子相関効果、電子-格子相互作用あるいは低次元効果等に基づいて古くから検討されてきているが、解明には至っていない。

本年度は、V_{1-x}Cr_xO₂ 系の電子状態相図をさらに確固たるものとするため、また置換 Cr イオンの価数を明らかにするために、多結晶試料の高温領域における格子定数測定、輸送現象測定、および多結晶、単結晶試料の ESR を行った。現在、これらの結果に関して解析を行っている。本系の電子状態を詳細に理解するためには、たとえば乱雑効果を極力押さえた化学的原子置換により金属-絶縁体転移を消失させ、その物性を把握することが望まれる (注: 一軸性圧力効果は V-Cr 置換と同様の効果を与えるのみである)。

2 低次元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 = 1/2 系および幾何学的競合系の構造・物性解明を目的として、本年度は主として MV₃O₇ (M = Cd_{1-x}Ca_x, Ca_{1-x}Sr_x)、δ-M_xV₂O₅ (M = Ag, Tl)、MV₂O₄ (M = Cd, Mg, Zn) 等の物質系に関して研究を行った。

2.1 二次元 $S = \frac{1}{2}$ 系 MV_3O_7 ($M = Cd_{1-x}Ca_x, Ca_{1-x}Sr_x$) の常磁性-反強磁性競合

図 3(a) に示すように、酸素稜および酸素点を介した $V^{4+}O_5$ ピラミッドの層状連結構造をもつ MV_3O_7 ($M = Cd, Ca, Sr$) は類似の構造をとりながらも、それぞれ 40 K, 90 K, 110 K と異なる温度で帯磁率極大を示す。 CaV_3O_7 および SrV_3O_7 が反強磁性秩序を示すのに対して、 CdV_3O_7 は低温まで常磁性的である。これらの磁性間の相違は、図 3(b) に挙げられた V 間の超交換相互作用の相違によるところが大きい可能性がある。

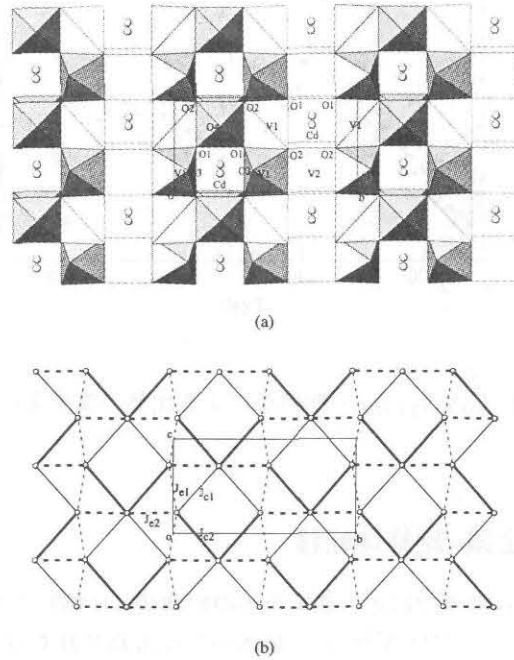


図 3: CdV_3O_7 の結晶構造 : (a) 酸素多面体法による ab 面投影図 ; (b) 二次元面内のスピネットワーク。

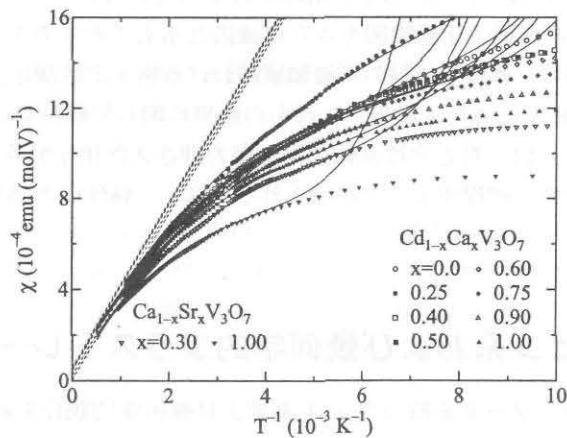


図 4: $Cd_{1-x}Ca_xV_3O_7$ および $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$ の帯磁率の温度依存性. 実線および点線は、それぞれ 8 次までの高温級数展開による計算結果およびキュリー則の温度依存性を表す。

$Cd_{1-x}Ca_xV_3O_7$ および $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$ の帯磁率の温度変化 (図 4) に対して 8 次に至る高温級数

展開法を用いた結果, $J_c (= J_{c1} = J_{c2})$, J_{e1} および J_{e2} として, 図 5(a) および 5(b) に示すような組成依存性を得た. これらの結果は, X 線四軸回折から決定された二次元面における結合角および結合距離の組成依存性と定性的に対応しているが, 反強磁性秩序の有無に関しては有意義な結果を与えていない. 後者については, 結晶構造解析結果から示唆されるように, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$ 系の $x \approx 0.25$ において, 面間の相互作用に対応する結合角が大きく変化することが主因であると考えられる.

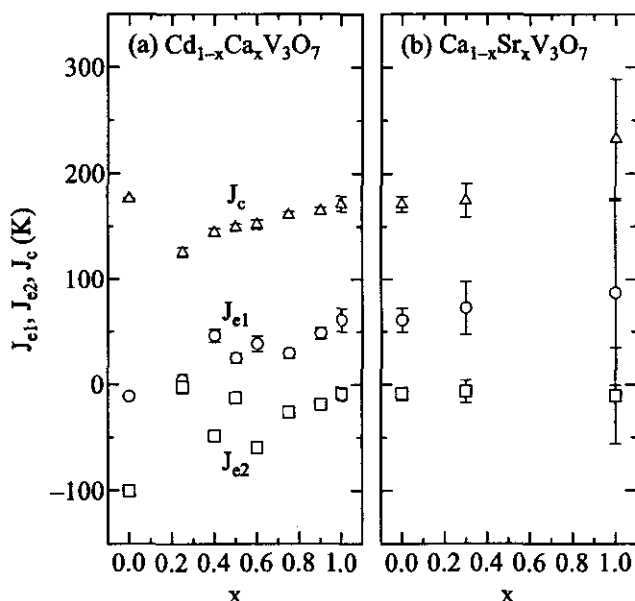


図 5: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_3\text{O}_7$ および (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$ における交換相互作用 J_c , J_{e1} および J_{e2} の組成依存性.

2.2 δ 相バナジウムブロンズ系 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$) のスピングャップ

昨年度に引き続き, δ 相 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Tl}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系の多結晶試料および単結晶試料を作成し, それらの物性測定を行った.

X 線四軸回折により精密に決定された $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造を図 6(a) および 6(b) に示す. バナジウムには結晶学的に独立な二つの席があり, VO_6 八面体が ab 面内で連結し V_2O_5 層を形成する. これらの層間に Ag 席は位置するが乱れを伴う. 格子定数の温度変化を図 7 に示す. 低濃度試料で構造異常が見られ, 同一温度で電氣的, 磁氣的性質にも異常が認められる. $\frac{1}{6}$ 充満組成においてスピン一重項状態への転移が起こり, その振舞いは図 6(c) に示したトレリス層モデルを用いて定量的に理解される. 一方, 高濃度組成では転移が消失し, 基本的には一次元磁性相と考えられる [1].

$\text{Tl}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.48$) の結晶構造も δ 相に属する. $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ と同様に低次元構造をもち, 結晶学的に独立な V 席が二種類存在するが, Tl 席に乱れは存在しない. 結合距離の解析から, いずれの V イオン価数も 4.75 と評価される. 電気抵抗率, 熱電能の温度依存性は, 基本的に半導体モデルで説明され, また帯磁率は上記のトレリス層モデルで定量的に理解される. さらに 140 K 付近で輸送現象および帯磁率の温度依存性に異常が生じており, 現在その原因を考察している.

2.3 スピネル相 $S = 1$ 系 MV_2O_4 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) 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減少する. 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

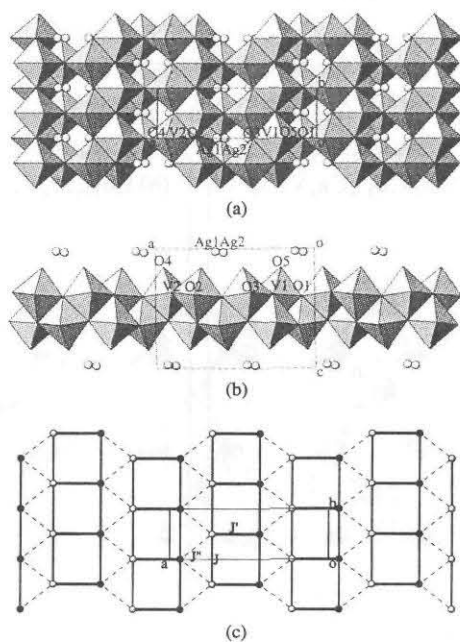


図 6: $\delta\text{-Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造: (a) 酸素多面体法による ab 面投影図; (b) ac 面投影図; (c) 単純化されたスピネットワーク (トレリス層)。

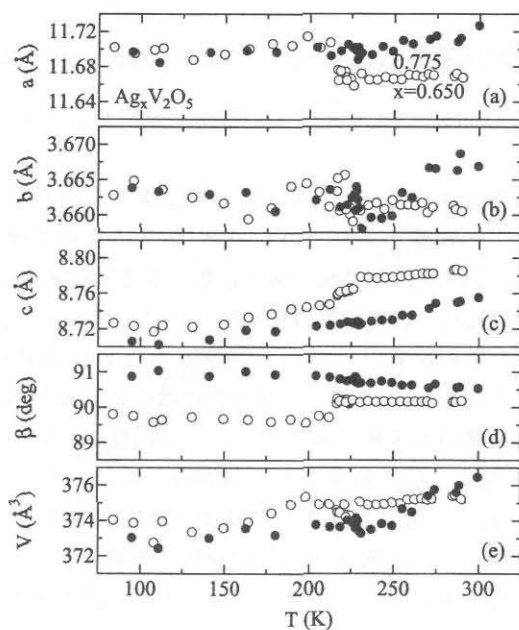


図 7: $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.650, 0.775$) の格子定数の温度変化.

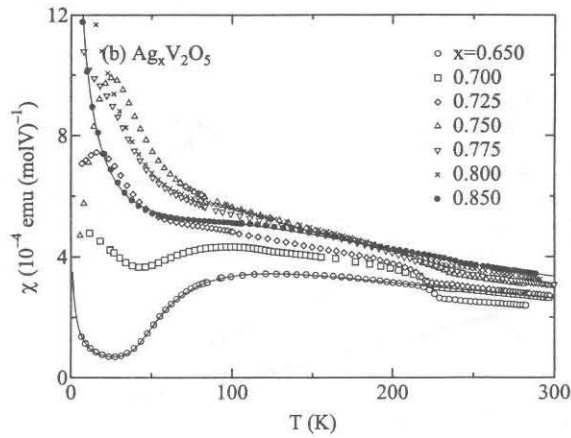
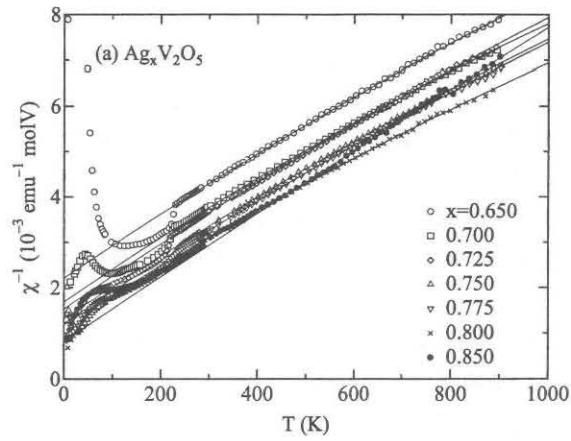


図 8: $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の (a) 帯磁率の温度変化および (b) それらの低温領域での振舞い ; (a) の実線はキュリーワイス則に基づく計算値, (b) の $x = 0.65$ および 0.85 に対する実線は, それぞれトリス層および一次元鎖モデルに基づく計算値を表す.

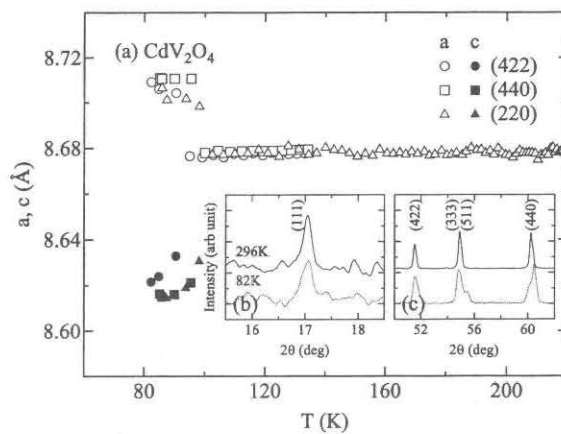


図 9: (a) (422), (440), (220) 反射から評価された CdV_2O_4 の格子定数の温度変化 ; (b) および (c) は 82 および 296 K における X 線回折パターンの一部である.

道エネルギーおよび磁気エネルギーが安定化される。以前報告した三角格子 $S = 1$ LiVO_2 は本系の代表的物質の一つであり、低温ではスピン-重項トライマー相が実現する。

スピネル型モット絶縁体である $S = 1$ MV_2O_4 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) も幾何学的競合効果を持つ。M および V イオンはそれぞれ酸素四面体席および八面体席に位置し、V イオンのネットワークは、V イオンからなる正四面体ユニットの連結によって表される。一方、 $\text{V}^{3.5+}$ の平均価数をもつ LiV_2O_4 は金属であり、低温で重い電子的振舞いを示す。 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ におけるキャリア密度をパラメーターとした金属-絶縁体転移機構に関しては、以前報告された。今回は、 CdV_2O_4 の構造および磁性研究を行った。

室温での格子定数は $a = 8.688(1) \text{ \AA}$ である。82 および 296 K における X 線回折パターンの一部を図 9(b) および 9(c) に示す。296 K での (440) ピークが 82 K では強度比 2:1 の二本のピークに分離しているのに対して、(111) ピークは温度依存性を示さないことから、低温で立方晶-正方晶転移が起こっていることがわかる。図 9(a) に示した格子定数の温度変化から、構造転移温度は $T_{c1} = 97 \text{ K}$ と決定された。

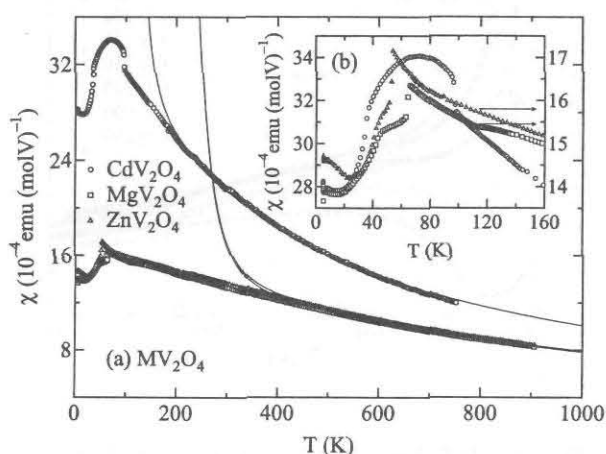


図 10: (a) CdV_2O_4 の帯磁率 χ の温度変化；(b) 低温における振舞い。(a) の実線は、8 次までの高温級数展開法による計算結果を表す。MgV₂O₄ および ZnV₂O₄ に関する結果も併せて示した。

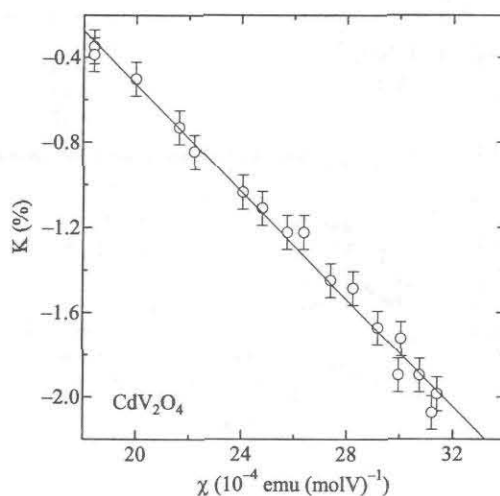


図 11: CdV_2O_4 のナイトシフト K -帯磁率 χ プロット (100 K 以上の温度領域に対する)。

帯磁率 χ の温度変化を図 10(a) および 10(b) に示す。 T_{c1} で帯磁率のとびが見られ、さらに低温の

$T_{c2} = 35$ K で温度微分の急激な変化を伴う別の転移が起こる。B 部分格子に対する帯磁率の高温級数展開を用いて、高温領域の帯磁率は図 10(a) の実線で示すように理解される。ここで得られたパラメーターをもとに、 MV_2O_4 系においては V-V 直接交換相互作用がもっとも有効であることが明らかになった。V イオンに対する NMR より得られたナイトシフト K と帯磁率 χ の関係を図 11 に示す。図中の実線から評価される超微細場の大きさは $H_{hf}^d = -7.1 \text{ T}\mu_B^{-1}$ であり、これは $LiVO_2$ における V^{3+} の値に一致する。 T_{c1} 以下の温度領域では NMR 信号は観測されないため、 T_{c1} では構造転移と磁気転移が重畳しているように思われる。

3 二次電池用正極活物質の開発研究（学際領域）

最近のモバイル機器の小型・軽量化、高機能化に伴い、また EV 用次世代電源として、遷移金属酸化物系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・還元電位の相関を微視的な立場から捉えることが重要であるが、現状の研究は実用性のみに終始しており、新たな物質設計指針を構築することができない。本研究は、新型二次イオン電池の開発を念頭に、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を目的としており、多角的な解析と考察力が要求される。

3.1 $M_{1+x}V_3O_8$ (M = Li, Ag)

$Li_{1+x}V_3O_8$ は、実用的な大容量・再現性を有している。 $Li_{1+x}V_3O_8$ の Li 低濃度領域の結晶構造を図 12 に示す。八面体配位の VO_6 と歪んだピラミッド型配位の VO_5 から形成される 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。 $0 < x \leq 2$ では $Li_{1+x}V_3O_8$ 型の単相であり、より高い Li 濃度では、 $Li_{1+x}V_3O_8$ 相と擬 NaCl 型の $Li_4V_3O_8$ 相が共存する。本年度は、昨年度に引き続き、主として Li 低濃度領域の $Li_{1+x}V_3O_8$ 系の結晶構造解析および物性研究を行った。

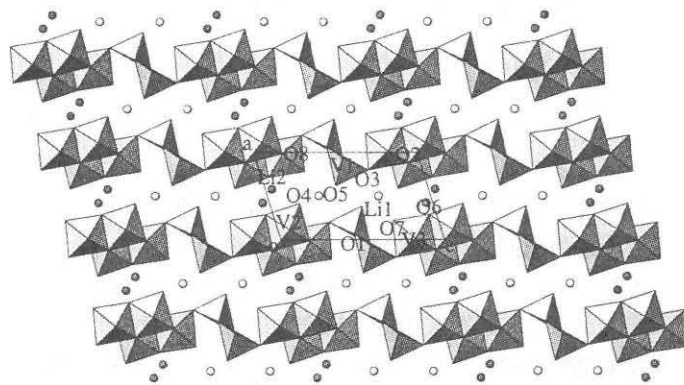


図 12: $Li_{1.3}V_3O_8$ の結晶構造；酸素多面体法による ac 面投影図。

固相反応法により作成された $Li_{1+x}V_3O_8$; $x = 0.0, 0.3$ の単結晶に対して X 線四軸回折および構造解析を行い、 $x = 0$ においては Li1 席のみが占有されていること、 $x \neq 0$ においてはドーブされた電子が V3 席に局在すること、等を明らかにした。図 13(a) に示すように、すべての高温側の帯磁率はキュリー・ワイス則で表された。 $x \geq 0.25$ の帯磁率は、図 13(b) からわかるように低温で極大をもつ。これは、V3 席のみが電子によって占有されているために生じた低次元磁性に帰着されるだろう。このモデルに基づき、現在、電気伝導機構および ESR 緩和機構を検討している。

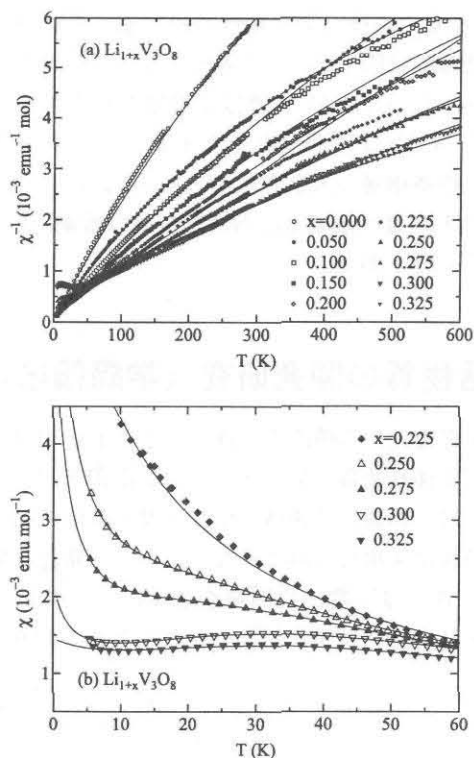


図 13: $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ の (a) 帯磁率の温度変化および (b) それらの高濃度・低温領域での振舞い; (a), (b) の実線は、それぞれキュリーワイス則および一次元鎖に基づく計算値を表す。

現在、上記と同様の研究が $\text{Ag}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ および $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ に対しても行われている。いずれの物質系も $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ と類似の構造をとるが、前者では Ag2 席に Li2 席では見られない構造上の乱れがあり、後者では Na イオン半径が非常に大きいために V_3O_8 層間距離が著しく長い、等の特徴を持つ。これらが電子物性に、さらには充放電特性にどのような影響を与えるかが、今後解明されるべき課題の一つである。

3.2 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$

$\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ は、優れた信頼性や安全性・高いエネルギー密度を持つことから、ペースメーカーや除細動器などの体内植え込み用医療機器の一次電池として、実用化されている。二次電池特性については精力的に研究されているが、より高いエネルギー密度を得るための結晶の粒形や、電池のデザインやパッケージ方法などに焦点が当てられた技術的な研究がほとんどであり、電池の特性を電子状態から物理的に考察するような基礎的な研究はなされていない。昨年度、X 線四軸回折により本物質の結晶構造が精密に決定され、また充放電特性は非常に良好で一化学式当り約 6 個の Li イオンを収容できることが確認された。

電気抵抗率および熱電能は作成の雰囲気によらず半導体的である。これらの結果は、酸素欠損によって生じた補償準位バンドと伝導バンド間の熱励起とポーラロンのホッピング運動を考えれば説明されることが、図 14(a) および 14(b) に示した ESR 緩和に基づき明らかにされた [2]。現在、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ の電子状態および充放電特性に関する元素置換効果を研究中である。

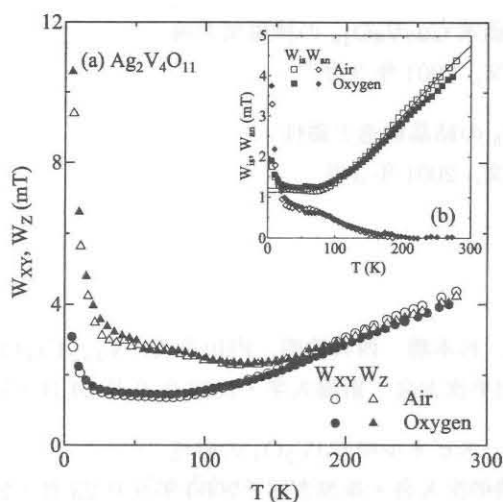


図 14: $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ の (a) ESR 線幅 (W_{XY} , W_Z), (b) 等方的および異方的成分 (W_{is} , W_{an}) の温度変化. (b) における実線は W_{is} に対する計算結果を表す.

< 学類教育 >

物理学主専攻の学生数を確保するためには、学類初年時における教育がさらに重要になってくる。すなわち、物理学 A, B や総合科目などで物理学の興味深さを積極的に示す必要がある。新カリキュラム施行を契機に、現在、物理学 B I, II (物理学専攻以外志望者向け) および総合科目において講義支援型インターネット教育を実践中で³、相当の効果を与えていると思われる。また物理学実験 III (物理学専攻向け) では、物性実験の最先端を味わってもらうことを目的として、昨年度電子スピン共鳴法を導入しており、現在順調に稼動している。

< 論文 >

1. Masashige Onoda and Ryuichi Arai, submitted to Journal of Physics: Condensed Matter.
2. Masashige Onoda and Keisuke Kanbe, Crystal structures and electronic properties of $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ insertion electrode
Journal of Physics: Condensed Matter in press.

< 学位論文 >

1. 西口典明, Crystal structures and magnetic properties of the two-dimensional spin- $\frac{1}{2}$ system $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$
物理学研究科博士論文, 2001 年 3 月
2. 荒井隆一, δ 相 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造と磁性
物理学研究科修士論文, 2001 年 3 月
3. 雨宮功, Li 二次電池用正極活物質 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 系の基礎物性
理工学研究科修士論文, 2001 年 3 月

³<http://www.first.tsukuba.ac.jp/~onodalab/>

4. 小暮喜代志, 混合原子価系 $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$ の核磁気共鳴
理工学研究科修士論文, 2001年3月
5. 長谷川純一, $\text{Tl}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造と磁性
理工学研究科修士論文, 2001年3月

< 講 演 >

1. 小野田雅重, 島本昌幸, 杉本勝, 西口典明, 内田吉茂, $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 系の金属-非金属転移
日本物理学会第55回年次大会・新潟大学・2000年9月24日・24pSD-3
2. 西口典明, 小野田雅重, スピネル相 CdV_2O_4 の磁性
日本物理学会第55回年次大会・新潟大学・2000年9月23日・23aYD-3
3. 荒井隆一, 小野田雅重, MV_2O_5 および関連物質の磁性 XIV
日本物理学会第55回年次大会・新潟大学・2000年9月25日・25pYA-7
4. 長谷川純一, 小野田雅重, MV_2O_5 および関連物質の磁性 XV
日本物理学会第55回年次大会・新潟大学・2000年9月25日・25pYA-8
5. 小野田雅重, 低次元量子スピン系 $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$ の結晶構造と磁性
日本応用磁気学会第47回超伝導マグネティクス専門研究会・早稲田大学・2000年11月30日・招待講演