

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量子スピン系（幾何学的競合系あるいはフラストレーション系），相関電子系（金属絶縁体転移系），複合結晶系の研究および新型超伝導体，イオンバッテリー等の物質開発。

遷移金属酸化物の研究は基礎から応用に至るまで広範囲に行われており，対象物質をバナジウム酸化物系に限定しても整理することは容易ではない．本年度は，当グループによる最近の研究結果を，結晶構造および電子相関（磁気，伝導特性）の観点から包括的にまとめる．一見すると全く独立した研究に感じられるかもしれないが，実は，図1に示すようにそれらの内容は相互に関連している²．

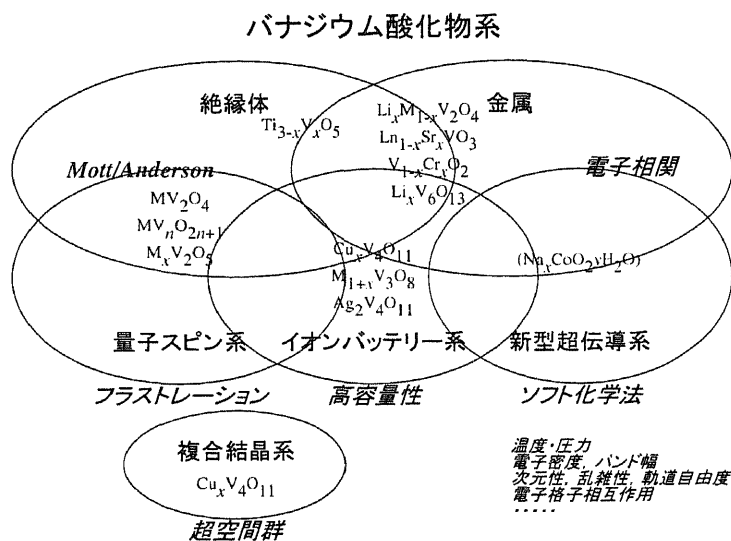


図 1: バナジウム酸化物の研究例

1 バナジウム酸化物系

1.1 量子スピン系

物質の磁性を解析する際に有効な分子場近似は，スピンを古典的なベクトルとして，その z 成分のみを問題にする．しかし実際にはスピン S_x , S_y , S_z はともに演算子であり，それらの間には交換関係が成立することに注意しなければならない．またスピンの z 成分と長さの比 $S_z/\sqrt{S(S+1)}$ は 1 より小さく， $S = \frac{1}{2}$ のときこの比は最小となる．これらの量子効果は， $S = \frac{1}{2}$ の場合や反強磁性の基底状態を決定する上で重要となる．

¹物質・材料研究機構物質研究所客員研究員

²バナジウム酸化物系に関する記述は基本的に後述の論文 4 に従っている．

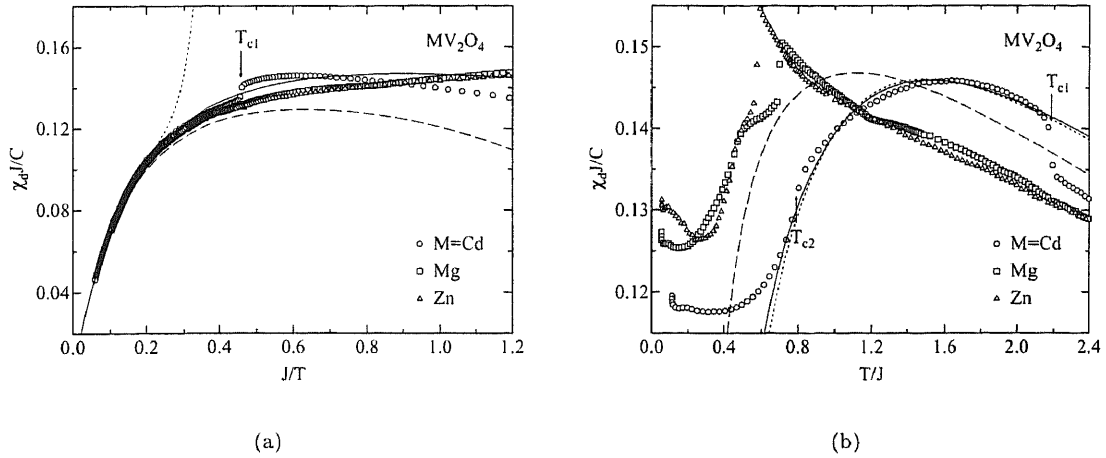


図 2: MV_2O_4 (M = Cd, Mg, Zn) のスピン還元帯磁率: (a) T_{c1} 以上の振舞い. 実線, 破線および点線は, それぞれ QCC, TMF, HTSE モデルに基づく; (b) $T_{c1} \sim T_{c2}$ 間の振舞い. 実 (点) 線は拡張 QCC モデルに基づき ($J' = 33.5(47.4)$, $J'' = 55.4(29.3)$ K), 破線は (a) の実線に対応する.

フラストレーションのある系は量子効果の最も強く現れる系として興味深い. たとえば 1 次元交換結合 $J_1 - J_2$ モデルでは, 古典的にはスパイラル秩序が現れるのに対して, $S = \frac{1}{2}$ 系では 2 量体秩序が現れる. 現在, 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.

スピネル型 MV_2O_4 (M = Cd, Mg, Zn) では, V^{3+} イオン ($3d^2; S = 1$) が B 席に位置し, 2 個の電子は縮退した t_{2g} 軌道を占有する. 本系は, それぞれ $T_{c1} = 97, 64.5, 52$ K で立方晶からの構造転移と磁気転移, さらに低温の $T_{c2} = 35, 45, 44$ K で反強磁性秩序を示す. $T > T_{c1}$ における帯磁率の温度依存性は, 強いフラストレーションを反映し低温領域で Curie-Weiss 則から外れる. この振舞いは, 高温級数展開 (HTSE) 法で決定された最近接交換相互作用 J を用いて, スピン 1 重項 4 量体を単位とする量子コンスタント結合 (QCC) モデルを適用することにより説明される (図 2(a)). このモデルの微視的理論の確立は今後の研究に委ねられるが, 本系の磁気的性質を整理する際のガイドラインと考えてよいだろう. T_{c1} では Jahn-Teller 効果により正方晶に歪み, 2 電子のうちの一つが優先的に d_{xy} 軌道を占めるために, V イオンのネットワークは 2 種類の交換相互作用 (J' , J'') で表される (図 3). CdV_2O_4 の $T_{c2} < T < T_{c1}$ における帯磁率の振舞いも, 拡張した QCC モデルを用いて, 図 2(b) の実線のように理解できる. 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する. すなわち, T_{c1} における相転移機構は, Jahn-Teller 効果およびそれに伴う交換相互作用の変化に帰着される. T_{c2} 以下の基底状態としては, 2 電子が d_{xy} の他にどの軌道を占有するのか, すなわち d_{xz} , d_{yz} 軌道を交互に占めるのか, あるいはそれらの縮退した軌道を占めるのか, で意見が分かっている. これは, Jahn-Teller 型構造転移を伴わないフラストレーションが保持された $S = 1$ 系の基底状態とともに, 今後解明されるべき基本的問題である.

MV_2O_4 は Anderson 型金属絶縁体転移系 $Li_xM_{1-x}V_2O_4$ の絶縁相母物質でもある. もう一方の LiV_2O_4 の金属性およびそれに相反するような局所的磁性は古くから知られていたが, 近年, 低温領域において重い電子的性質が指摘されたこともあって, さらに活発に研究が行われている.

2 次元 CuO_2 面を共通の特徴とする銅酸化物高温超伝導体の研究を契機として, 梯子格子にも興味が持たれている. これは $S = \frac{1}{2}$ の Heisenberg 型反強磁性 1 次元鎖が複数本梯子のように繋がったものを指し, 1 次元鎖と高温超伝導体における 2 次元面格子を連続的に結ぶ擬 1 次元的な平面格子として見てとれる. 単純な 1 次元鎖は量子ゆらぎのため長距離反強磁性秩序を持たず, また磁気励起にギャップを持たないのに対して, 高温超伝導体の母物質では長距離反強磁性秩序が存在する. 一方,

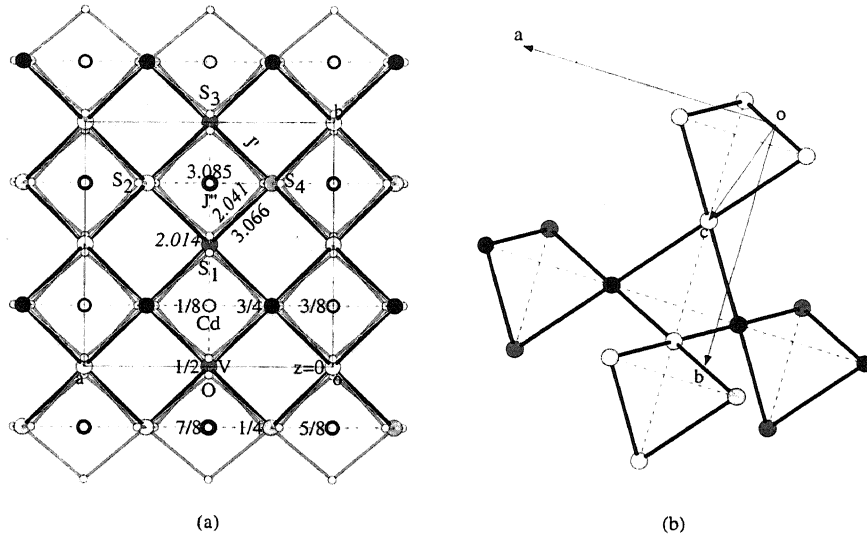


図 3: CdV_2O_4 の 85 K における結晶構造 : (a) 正方晶 c 面への投影. 結合近くの数字は $\text{V}-\text{V}$ (ローマン) および $\text{V}-\text{O}$ (イタリック) 距離を, 円近くの数字は z 座標を表す ; (b) V イオンのネットワーク. 太線および破線は, それぞれ J' , J'' に対応する.

梯子格子の基底状態は, 梯子を形成する鎖の本数で異なる. 奇数本の梯子はギャップを持たないが, 偶数本の場合は短距離スピン相関が強くスピン液体が基底状態となり, 磁気励起に有限のギャップが存在する. 梯子格子関連のバナジウム酸化物の代表として MV_2O_5 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) がある. V^{4+} イオン ($3d^1$; $S = \frac{1}{2}$) のネットワークは 2 本脚梯子間にジグザグの相互作用も働く可能性のある系でトレリス格子と呼ばれる (次節で紹介する V_6O_{13} の結晶構造図 6(b) 参照). 本物質の帯磁率の温度依存性はギャップの存在を示しており, それは, 梯子段上の交換相互作用が大きく働くことによる 2 量体形成に帰着される. 一方, 本物質と同様のネットワークを持つ NaV_2O_5 の V イオンは V^{4+} と V^{5+} ($3d^0$; $S = 0$) の混合原子価状態をとるが, この場合は梯子段上で分子軌道を形成するために 1 次元磁性を示す. 本物質の基底状態がスピン 1 重項であることは約 20 年前に示唆されていたが, その後の研究により電荷局在を伴う転移であることが明らかにされている.

CaV_2O_5 は $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系の一つであり, $n = 3, 4$ も特徴的な構造および磁性を示す. トレリス格子が層状に重なった格子 (図 6(c)) を持つ δ 相 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Na}, \text{Sr}$) ブロンズでは, コメンシュレートな組成においてスピン 1 重項状態が現れる (図 4). その原因は $M_x = \text{Sr}_{0.5}$ を除

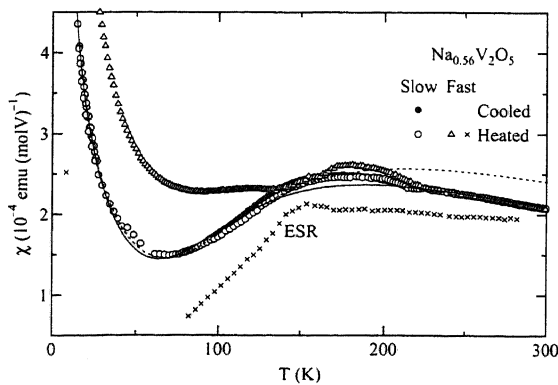


図 4: $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ の徐冷, 急冷条件における帯磁率および (ESR) スピン帯磁率. 実線および点線は 2 量体モデルに基づく.

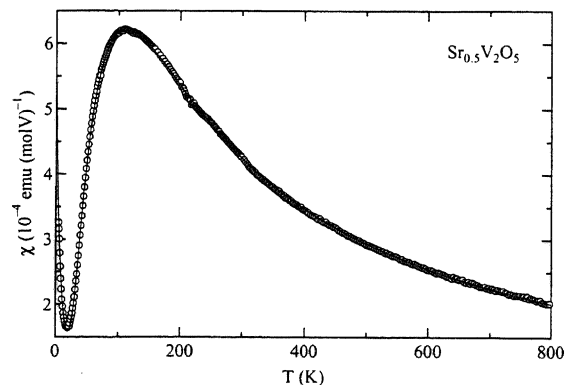


図 5: $\text{Sr}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ の帯磁率. 実線は 1 次元反強磁性交替鎖モデルに基づく.

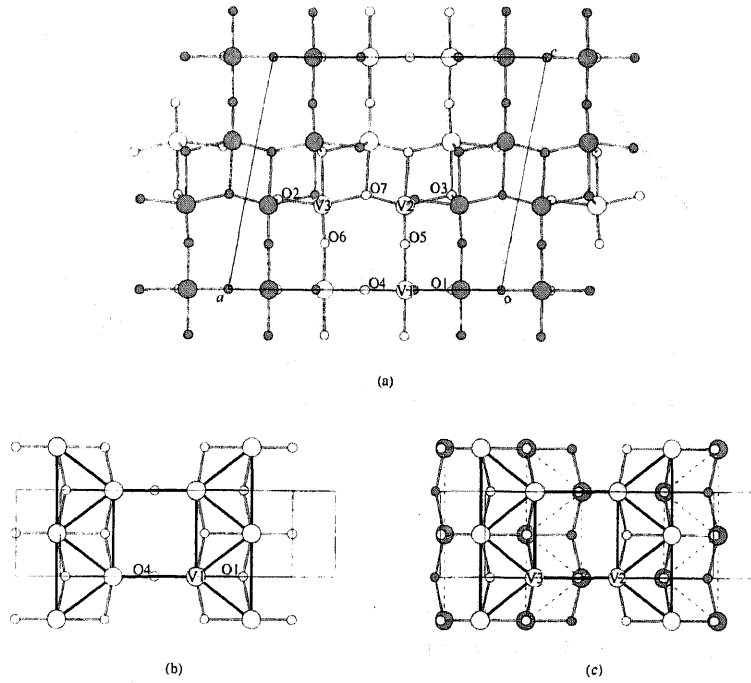


図 6: V_6O_{13} の結晶構造 : (a) 単斜晶 ac 面への投影図. 空丸, 実丸は $y = 0, \frac{1}{2}$ の位置を示す ; (b) V1 トレリス格子 ; (c) V2, V3 からなる 2 重トレリス格子の ab 面投影図. (b), (c) の太線, 点線は z 値が近い V-V パスを表し, (c) の空丸, 実丸は $z \approx 0.4, 0.6$ の位置を示す.

き, CaV_2O_5 と類似の機構による. Sr の場合には電荷局在による 1 次元的反強磁性交替鎖の効果によってスピン 1 重項となる (図 5). δ 相では V^{4+} と V^{5+} の混合原子価状態になることで伝導性は高くなるが, すべての組成において軌道 1 重項でありバンド幅も狭いため, 金属的伝導は実現しない.

1.2 金属絶縁体転移系

ルチル型 VO_2 およびコランダム型 V_2O_3 をはじめとして, Magnéli 相 V_nO_{2n-1} そして Wadsley 相 V_nO_{2n+1} における劇的な金属絶縁体転移現象は, 高温超伝導と肩を並べる遷移金属酸化物における物性の代表例である. 本節では, 1.1 節の後半で述べたトレリス格子との関連から V_6O_{13} (Wadsley 相の $n = 6$) の物性を紹介する. 図 6 に示すように酸素 8 面体配位を持つ結晶学的に独立な 3 種類の V 席 (V1, V2, V3) が存在し, V1 は単独でトレリス格子を, V2 と V3 は 2 重トレリス格子を形成し, V-O 結合距離からそれらの有効価数はそれぞれ 4.2, 4.6, 4.3 と評価される. V_6O_{13} は $T_c \approx 150$ K で金属絶縁体転移を示し, 1 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 1 重項状態に転移する. 同時に電荷の再分布が起き, V1, V2, V3 がそれぞれ (精度は不明だが) 4.4, 4.4, 4.2 になる. さらに $T_N \approx 50$ K で反強磁性状態に転移する.

図 7 は単結晶の電気抵抗率の温度変化である. 本物質の 1 次元伝導性を反映し, $T > T_c$ では, b 軸方向で金属的であるのに対して, それに垂直な方向の抵抗率は温度にほぼ反比例する. 前者の温度依存性は, 強い反強磁性スピンのゆらぎによる散乱機構を考えれば説明できると思われる. 金属相におけるホール係数の温度依存性は b, a 軸ともに $R \approx 1.1 \times 10^{-6} T \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ で与えられる. 温度の低下に伴うホール係数の減少は単純ではなく, この振舞いが, 低次元電子系における非フェルミ液体 (朝永-Luttinger) 効果として理解できるかどうかは今後の課題である. 磁気的性質に関しては, 金属相における帯磁率の強い温度依存性が, 一様な電子分布に対する, バンド幅とクーロン斥力が同程度の 1 次元 Hubbard モデルで説明されている. 絶縁相の振舞いは, 価数秩序を伴って 2 重トレリ

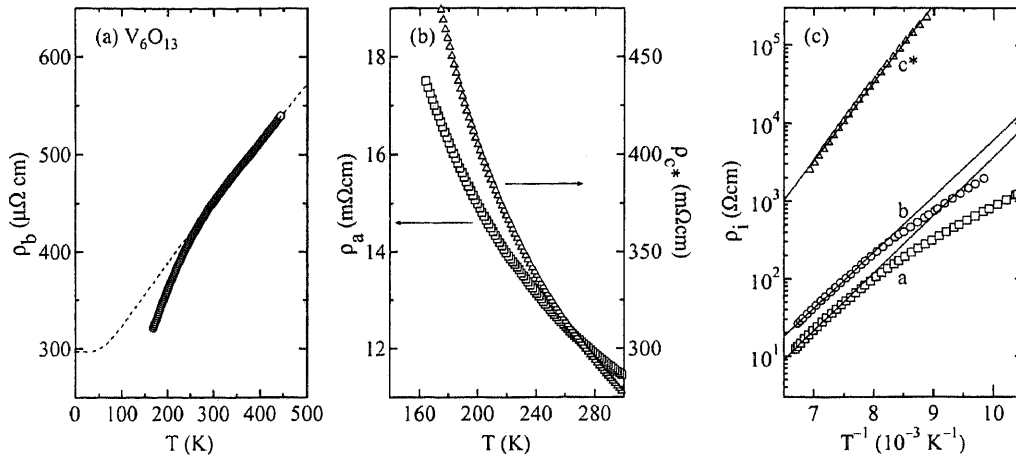


図 7: V_6O_{13} 単結晶の電気抵抗率: (a) T_c 以上における b 軸方向および (b) a , c^* 軸方向の結果; (c) T_c 以下の結果.

ス格子上的スピンのギャップを形成し、単一格子上では $3d$ 軌道の対称性が MV_2O_5 とは異なるために、1次元 Heisenberg 状態に転移すると考えればよい。

なお V_6O_{13} は 1 化学式あたり約 6 個の Li が入ることから、高容量の Li イオンバッテリーの母結晶としても注目されている。

1.3 イオンバッテリー系

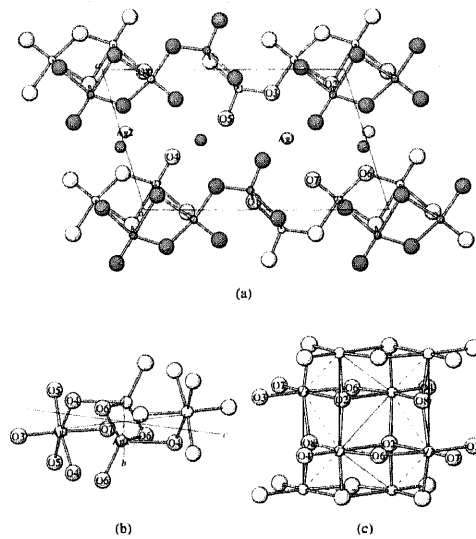


図 8: $Ag_{1.229}V_3O_8$ の 295 K における結晶構造: (a) 単斜晶 ac 面への投影図. 空, 実丸はそれぞれ $y = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ の位置を表す; (b) Ag_1 の Ag_2 の局所構造. 破線は Ag_2-Ag_2 対を表す; (c) V_2 および V_3 のネットワーク. 太線と細線は等価原子位置に対する点, 稜共有パス, 破線は非等価位置間パスを表す.

三角格子 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ をはじめとするイオンバッテリー系正極活物質に関する研究は膨大である. しかし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それほど多くはなく, バッテリーの高容量化やサイクル特性の向上は元より, 多くの検討すべき課題が存在する. バナジウム酸化物系における正極活物質としては $M_{1+x}V_3O_8$ ($M = Li, Na, Ag$), 1.2 節で記した V_6O_{13} ,

植込み型除細動器として実用化されている $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、そして 1.4 節で述べる複合結晶性 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 等が挙げられる。すべての物質に共通する点は Li 挿入を可能にするような低次元構造を持つことであるが、代表的活物質の構造と比較するとかなり複雑である。これらの放電試料は、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。但し、電気化学法やソフト化学法により得られる試料の結晶性は高くないため、物性研究が制限されることが難点である。

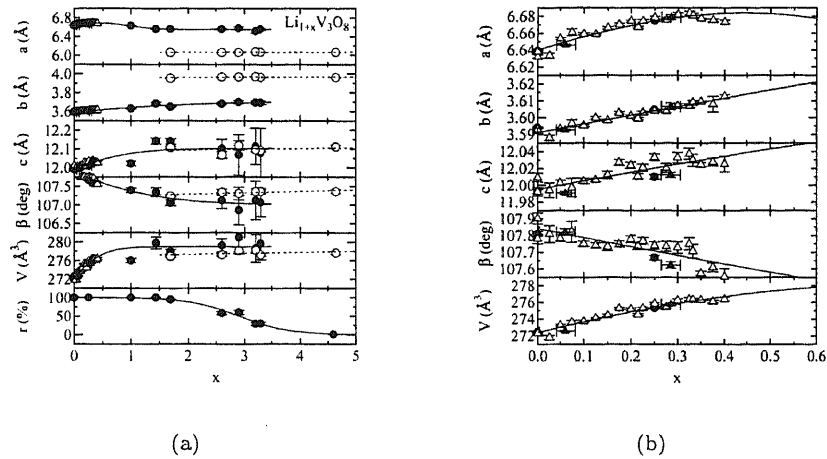


図 9: $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ の格子定数および全体相に対する γ_1 相の存在比 r : (a) Li 全濃度領域の結果。実、空記号は、それぞれ γ_1 , γ_2 相の結果を示す; (b) γ_1 相の低濃度領域における格子定数。

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ を活物質とする電池の初期電位は、Li 金属負極に対して約 3.7 V と低いが、民生用電池に比べ 2 倍以上の放電容量をもつ利点がある。図 8 に示すように、結晶構造は、8 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 8 面体席に 1 個の Li (あるいは Na, Ag) が入る。 x 個の Li は同じ層間にある酸素 4 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 (γ_1 相) であり、 $1.5 \leq x \leq 3$ では γ_1 相と擬 NaCl 型の $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 相 (γ_2 相) が共存し、 $x \geq 3$ では γ_2 の単相となる。共存相では平坦な充放電特性が現れる。なお $M_x = \text{Ag}_{1.229}$ および $\text{Na}_{1.164}$ の結晶構造も精密に決定され、これらを活物質にした場合における充放電特性の不可逆性機構が明らかにされている。

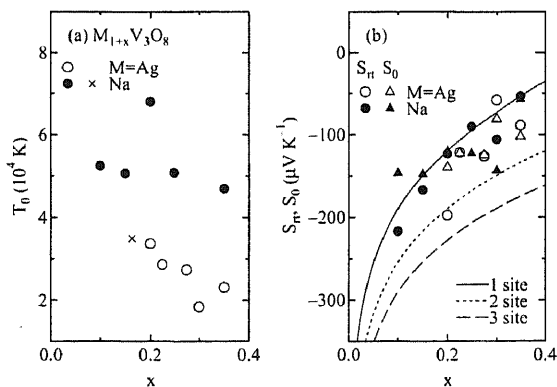


図 10: $\text{Ag}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ および $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 多結晶体の輸送特性: (a) 1 次元 VRH 型エネルギーギャップ T_0 ; (b) 室温および高温極限における熱電能値 (S_{RT} , S_0)。実線、点線および破線は Heikes 式に基づく。

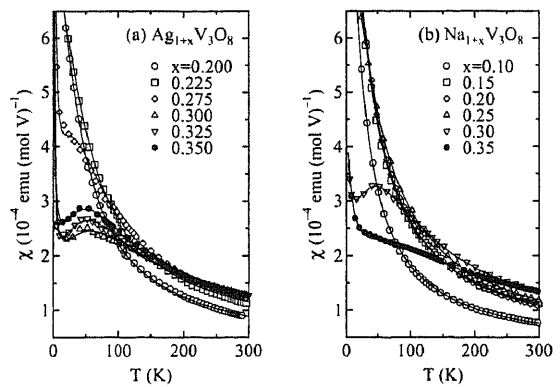


図 11: (a) $\text{Ag}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ および (b) $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 多結晶体の帯磁率。実線は Heisenberg 型反強磁性 1 次元鎖モデルに基づく。

γ_1 および γ_2 相の格子定数から (図 9), γ_1 相の組成依存性に異常があることがわかる. これは γ_1 相における Li 2 イオン間のクーロン相互作用により結晶が不安定になり, 代わって他の 4 面体席を Li イオンが占有するため, それは充放電特性にも反映される. Li イオンの挿入によって生じる d 電子は, γ_1 の低ドープ領域では V3 席を主に占有する. そこでの基底状態波動関数は d_{xy} 型 ($x \parallel 2a + c$, $y \parallel -b$) であるので, 輸送現象も磁氣的性質も b 軸に関して 1 次元的になることが予想される. 実際, 電気抵抗率の振舞いは, b 軸に垂直方向のバンド幅の大きさにも依存するが, 高温領域では 1 次元変長ホッピング (VRH) に従い, 熱電能の組成依存性は電子の嗜好的占有を反映し, 非縮退状態に対する Heikes 式で説明されている (図 10). また帯磁率は Heisenberg 型反強磁性 1 次元鎖から期待される極大現象を示す (図 11).

Li イオンの局所環境およびダイナミクスを知るには核磁気共鳴 (NMR) が適当である. γ_1 相に関しては, 特に Magic Angle Spinning (MAS) 法により, Li2 席の占有率が決定され, すべての Li 席のシフトおよびスピン格子緩和時間が求められる (図 12). この時の緩和の起源としては 4 重極相互作用が妥当で, 通常の NMR から得られた 4 重極定数を用いると, 相関時間は $\tau_c \approx 7.9 \times 10^{-7}/T$ s となる. また双極子緩和に基づく解析から, 室温で $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度の自己拡散係数が得られている³.

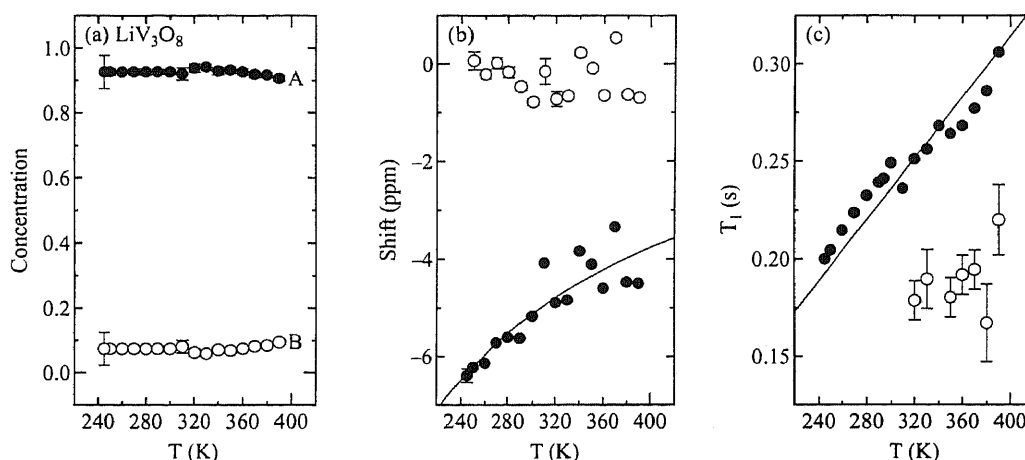


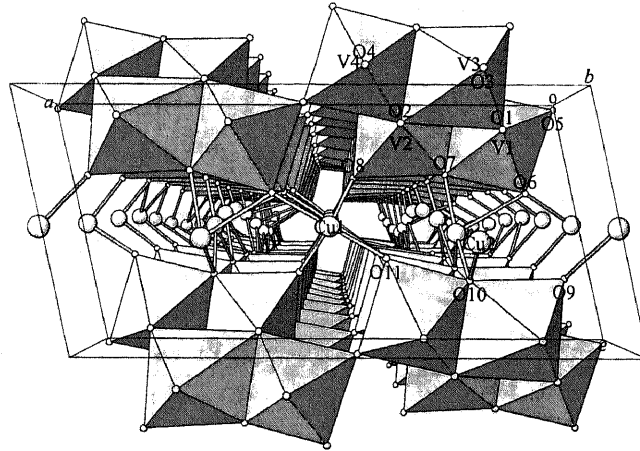
図 12: LiV_3O_8 の ^7Li 核 MAS-NMR 結果: (a) スペクトル A, B に対する Li 濃度; (b) 共鳴シフト. 実線は共鳴シフト $-\chi$ プロットに基づく; (c) スピン格子緩和時間. 実線は 4 重極相互作用による緩和モデルに基づく.

1.4 複合結晶系

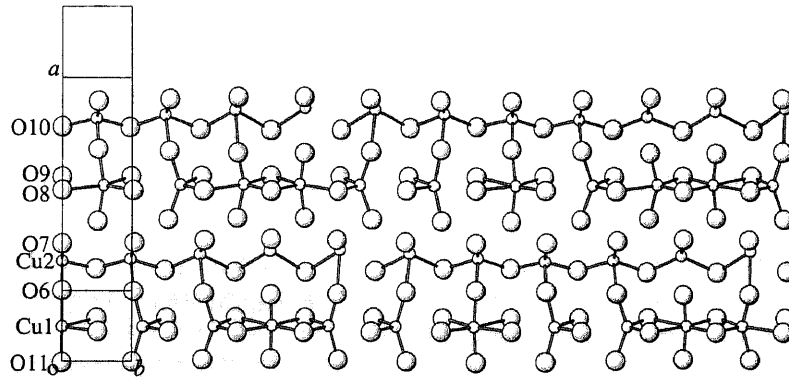
複合結晶とは, 複数の基本周期も対称性も異なる部分構造が互いに貫入した結晶を指す. 複数の部分構造の周期が簡単な整数比で表されなければ互いに不整合であり, 構造全体は 3 次元の周期では記述できない. 各部分構造の基本構造はそれぞれ 3 次元空間群の対称性をもつが, 現実の構造では部分構造間の相互作用のために変位変調が生じるのが一般的であり, 構造全体の記述には超空間群の利用が適当となる.

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ は Cu 濃度に依存して数種の変調パターンを持つ. その中で $x \approx 2.2$ は, 図 13 に示すように $\text{CuV}_4\text{O}_{11}$ 格子 (部分構造 1) と Cu 鎖 (部分構造 2) からなる複合結晶である. 両構造ともに空間群 Cm を持ち, b 軸の格子定数はそれぞれ 3.599 と 3.097 \AA である. 部分格子 1 上の Cu1 鎖は b 軸方向に強い位置変調を持ち, 8 面体配位あるいは 2 種類の 4 面体配位をとるのに対して, 部分

³M. Onoda, T. Ikeda, K. Takao, Y. Kikuchi, A. Sasaki, Y. Ishitsuka, W. Onoda, T. Maekoya, Y. Mizuguchi and N. Yamazaki, The science of 3d transition-metal oxide system (2005–2006), to be published in UTTAC Annual Report 2006.



(a)



(b)

図 13: $\text{Cu}_{2.16}\text{V}_4\text{O}_{11}$ の 293 K における結晶構造 : (a) 単結晶 ac 面への投影図 ; (b) b 軸方向に沿った Cu1 および Cu2 鎖の傾角図.

格子 2 上の Cu2 鎖は c 軸方向に強い位置変調を伴う。部分格子 1 の V に関する位置変調は小さく、また 8 面体配位に対する 3d 軌道の対称性から、V ネットワークは前述の 2 本脚梯子格子で近似することができる。Cu, V の有効価数および電子スピン共鳴の結果から、Cu1 および Cu2 鎖はそれぞれ Cu^{2+} ($3d^9$; $S = \frac{1}{2}$), Cu^+ ($3d^{10}$; $S = 0$) に近く、V は V^{4+} , V^{5+} の混合原子価状態をとる。

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の輸送特性は Cu1 鎖上の d 電子に帰着され、電気抵抗率および熱電能は $T_{\rho 1} = 120 \text{ K} \sim T_{\rho 2} = 340 \text{ K}$ の範囲でフェルミ液体的な振舞いを示す (図 14)。 $T_{\rho 1}$, $T_{\rho 2}$ は、それぞれ Cu イオンの秩序化および大きな乱雑効果に起因しており、また最低温では電子間クーロン斥力によるソフトギャップが生じる。熱電能は電子相関による有効質量の増大を反映して、室温で $102 \mu\text{V K}^{-1}$ 程度の値をとる。磁氣的性質に関しては、340 K で V の NMR ナイトシフトにギャップ的振舞いが観測されたが、これはおそらく梯子段上の 2 量体形成に帰着される。そのため V 上の d 電子の伝導および常磁性への寄与は小さいと思われる。

水分子を含む三角格子 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ における超伝導や熱電素材への関心から、Co 酸化物の研究が精力的に行われている。 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ のパワー因子は $10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 程度であるが、電気抵抗率についてはまだ改善の余地があることや不整合変調によるフォノン散乱の増強等を考慮に入れば、新奇熱電素材の有力候補と位置づけられるであろう。

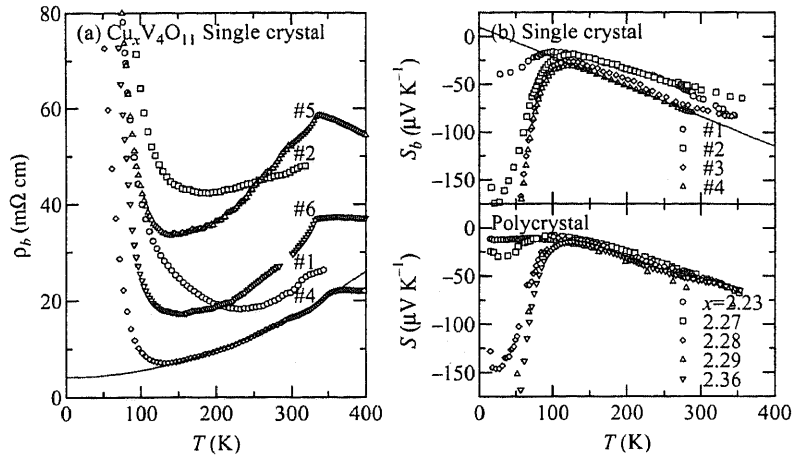


図 14: $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 単結晶および多結晶の輸送特性 : (a) b 軸方向の電気抵抗率. 曲線は $\rho_b = 4.2 + 1.4 \times 10^{-4}T^2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ を表す ; (b) b 軸方向および多結晶の熱電能. 実線は $S_b = 9.6 - 0.31T \mu\text{V K}^{-1}$ を表す.

イオンバッテリー系では, Li の挿入・脱離による結晶構造の不安定性や相分離が充放電効率の低下を導くことが知られている. この問題は Li とホスト格子間に構造不整合を与えれば解決するのではないだろうか. 実際 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ を活物質として充放電特性を試験したところ, 1 化学式あたり約 4 mol の Li が挿入され, またサイクル特性が高いことが明らかにされた. このとき Li は Cu^{2+} 鎖近傍の間隙に位置すると考えられる.

$\text{Cu}1$ 鎖が金属的であり, V_4O_{11} が局所的であることから, $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ は Little により提唱された励起子型超伝導の見地からも興味深い. 本複合結晶系は, Li 挿入結晶の構造, 物性は勿論のこと, 種々の角度から検討すべき基礎的, 応用的問題を含んでいる.

1.5 前述以外の物質群

前述以外の物質群として次の物質系等に対して研究を進めている :

- (a) 量子スピン系 $\text{Cu}_7\text{V}_6\text{O}_{19}$, M_xVO_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$)
- (b) 相関電子系 $\text{MV}_{10}\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$
- (c) イオンバッテリー系 $\text{Li}_x\text{Cu}_x'\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{Li}_x\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$
- (d) 新物質系 $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$

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おり, これまでに報告された論文数は 500 を超える. 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.

当グループでは次の物質系に対して研究を進めている :

- (a) 量子スピン系 $\text{Co}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$, HCoO_2
- (b) 相関電子系 Na_xCoO_2

- (c) イオンバッテリー系 Li_xCoO_2
 (d) 新規超伝導系 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$
 (e) 新物質系 Te-Co-O

〈論文〉

1. Masashige Onoda, Shintaro Miyasaka, Tomohiro Mutoh and Katsuhiko Nichogi, Li local environments and the dynamics in the $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ insertion electrode
 J. Phys.: Condens. Matter, **17** (26), 4057–4071 (2005).
2. Masashige Onoda and Junichi Hasegawa, The spin-singlet states in the double trellis-layer bronzes $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ with a uniform valence and $\text{Sr}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ with a valence order
 J. Phys.: Condens. Matter, **18** (7), 2109–2123 (2006).
3. Masashige Onoda and Mitsuko Onoda, Multifunctional composite crystal $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x \approx 2.2$)
 Phys. Rev. B **73**, 104108 (2006) [7 pages].
4. 小野田雅重, バナジウム酸化物系の科学 (The science of vanadium oxide systems)
 セラミックス **41** (3), 167–172 (2006).

〈学位論文〉

1. 高尾健二郎, 三角格子系およびスピネル格子系バナデートの磁性
 数理工学物質科学研究科修士 (物理学) 論文, 2006年3月

〈講演〉

1. 池田知廣, 小野田雅重, 内田吉茂, Na_xCoO_2 系の構造, 伝導, 磁性 IV
 日本物理学会 2005 年秋季大会・同志社大学京田辺キャンパス・2005 年 9 月 20 日・20aPS-66
2. 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 III
 日本物理学会 2005 年秋季大会・同志社大学京田辺キャンパス・2005 年 9 月 20 日・20aPS-83
3. 小野田雅重, 小暮喜代志, Cu-V-O 混合原子価系における新しいスピン一重項状態
 日本物理学会 2005 年秋季大会・同志社大学京田辺キャンパス・2005 年 9 月 21 日・21aYB-1
4. 磯部武文, 佐々木明, 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 II
 日本物理学会 2005 年秋季大会・同志社大学京田辺キャンパス・2005 年 9 月 21 日・21pXD-4
5. 池田知廣, 小野田雅重, 内田吉茂, Na_xCoO_2 系の構造, 伝導, 磁性 V
 日本物理学会第 61 回年次大会・愛媛大学, 松山大学・2006 年 3 月 27 日・27aPS-66
6. 小野田雅重, 小野田みつ子, 機能性複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$
 日本物理学会第 61 回年次大会・愛媛大学, 松山大学・2006 年 3 月 27 日・27pTE-10
7. 高尾健二郎, 小野田雅重, 三角格子系およびスピネル格子系バナデートの磁性
 日本物理学会第 61 回年次大会・愛媛大学, 松山大学・2006 年 3 月 27 日・27pPSB-13