

VI-2. 磁性物性グループ

長澤 博、小野田雅重、菊池 彦光

【1】研究概要

X線四軸回折・散乱、磁気測定、磁気共鳴、電気物性測定による強結合電子-格子系・強相関電子系の研究、並びに興味ある性質を持つ新物質の開発：特に、遷移金属化合物、酸化物ブロンズにおける低次元電気伝導性、金属-絶縁体転移、常磁性-非磁性転移、電荷密度波-超伝導対立、強誘電性転移、強弾性転移の機構解明

【2】バナジウム酸化物・ブロンズを対象とした研究

(1) 三角格子磁性体 LiVO_2 の相転移

LiVO_2 の結晶構造 [図1] は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造と同型で、立方晶(1 1 1)面が2倍周期の超格子構造となり、その面内で V^{3+} は三角格子を形成する。 V^{3+} 面は2枚の O^{2-} 面と1枚の Li^+ 面に隔てられ、また積み重ねが互いにずれているので、良い二次元的電子状態が期待される。

LiVO_2 の相転移の一つに常磁性-非磁性転移（転移温度は昇温過程で $T_{c1}=485\text{K}\sim 505\text{K}$ 、降温過程で $T_{c2}=430\text{K}\sim 450\text{K}$ ）がある。それぞれの相の磁気的性質は次のようにまとめられる。（M. Onoda, T. Naka, H. Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn. 60(8), 2550-2553 (1991).）

- 常磁性相 ($T > T_c$) の帯磁率の温度依存性 [図2] は小さいが、 T_c 直上で $\chi \sim 8 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ となっており局在スピンモデルが有効である。
- 非磁性相の ^{51}V 核のNMR [図3下] は、核四重極効果とナイトシフトの異方性による共鳴線の分裂を示す。（核四重極パラメーター： $\eta=0.40(25)$ 、 $\nu_Q=0.47(2)\text{MHz}$ 、ナイトシフトパラメーター： $K^{15}=0.33(1)\%$ 、 $K^{17}=-0.12(2)\%$ ）
- 常磁性相では、 ^{51}V 核のNMR共鳴線幅が増加し対称な一本の共鳴線 [図3上] となる。この時の外部磁場依存性は小さく、核四重極効果とナイトシフトの異方性の効果は、非磁性相の場合と比較すれば相対的に無視できる。帯磁率の温度依存性に対応して共鳴線シフトの温度依存性 [図4] も小さい。
- V 核のスピン-格子緩和率 [図5] は、非磁性相では約140K以上の温度範囲において約1600Kのギャップをもつ指数関数型の依存性を示すのに対して、常磁性相ではほぼ一定の値 $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ とする。

常磁性相の結果を分子場近似の枠内で検討すると、スピン数および交換相互作用定数として $S \sim 1$ 、

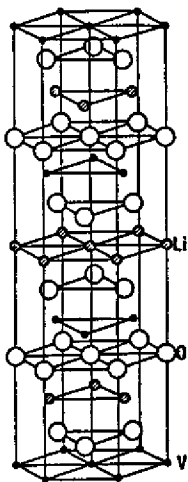


図1

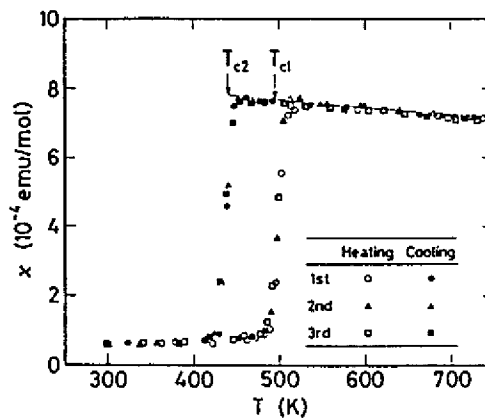


図2

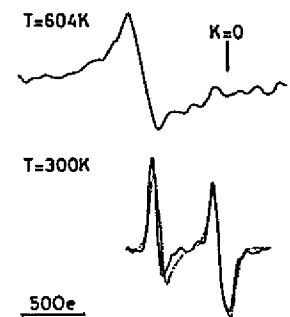


図3

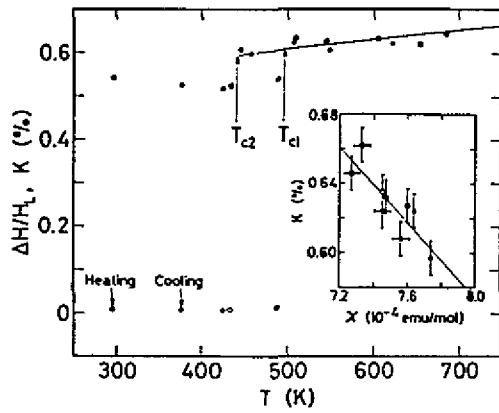


図4

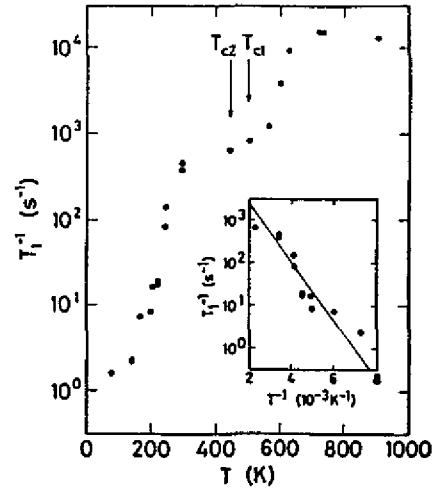


図5

$J \sim 230\text{K}$ をとるとこれまでの実験値は再現される。しかし今回の測定温度範囲では用いた近似の条件自体が破綻しているので、さらに検討を必要とする。ちなみに高温級数展開法を用いて常磁性相の帯磁率を解析すると、 V のモーメントが20%程度小さくなっているとすれば $J \sim 70\text{K}$ を得る。この程度のモーメントの減少は三方晶結晶場およびスピン-軌道結合定数として文献値を用いると説明は可能であるが、帯磁率の測定温度範囲が T_c と比較して狭いので決定的な結果とは言えない。一方、少なくとも 4.2K までの帯磁率を見る限り、スピンの長距離秩序化は起こっていないと思われるので、非磁性相は T_1 の結果からも支持されるようにスピン-重項状態であると考えてよいであろう。

前述のNMRの実験結果等から、 T_c において何らかの構造相転移が起きていることが期待される。 LiVO_2 の単結晶（この試料の電気伝導は常磁性相、非磁性相いずれにおいても半導体的である）を用いて、 T_c 上下でX線四軸回折を行ったところ、約 100K 以上の領域の平均構造の空間群が $R\bar{3}m$ であること、および T_c においてのみ $(1/3 \ 1/3 \ 0)$ の反射 [図6] が現れ、且つそれが $(0 \ 0 \ 1)$ 方向に沿って散漫ストリークを伴っていることがわかった。（ただし、 $T < 200\text{K}$ での結晶格子は $R\bar{3}m$ の理想格子と比較するとかなり歪んでいる。）格子定数の温度変化 [図7] より、 T_c 付近で a 軸、 c 軸ともに不連続的に変化し、このときの体積のとびはおよそ2%である。（降温過程でとびが明瞭であるのに対して、昇温過程で不明瞭なのは、非磁性相における分域構造の分布によるものであろう。） $T > T_c$ での a 軸の格子定数は、最近接の $V-V$ 間距離に等しい。また $T = 523\text{K}$ で、還元雰囲気中において約50時間アニールした後のデータに基づく結晶構造解析 (R 因子 $=0.037$ 、 R_w 因子 $=0.026$) から、原子の異方性温度因子に

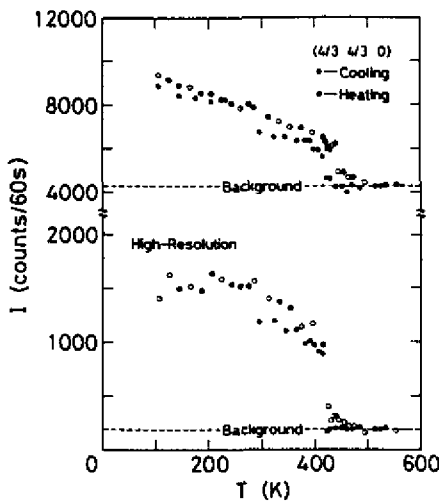


図6

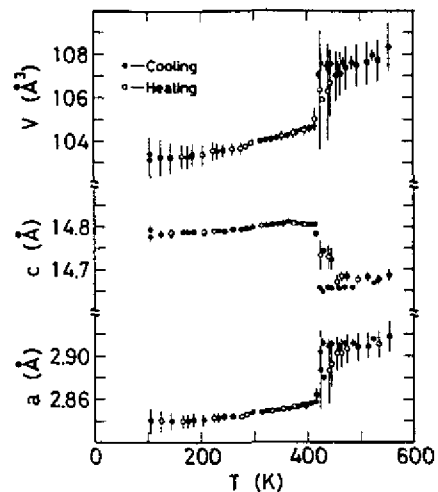
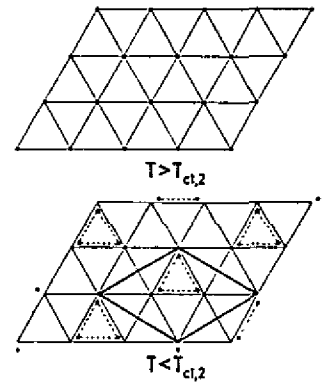


図7

対応する変位パラメータ（Uパラメータ）がすべての原子に関してほぼ等方的であり、V-0間距離が2.031(1) Åであることが明らかになった。この結合距離の値は、Vの価数が3価であることを意味する。一方T_cでは、隣接する三角格子面間の位相が無秩序になっているので、長周期構造を厳密に解析することは困難であるが、三角格子面内において周期歪を導く原子変位は平均構造に反映されるはずである。実際T=105Kでの平均構造の解析結果（R=0.049、R_w=0.059）は、V原子の変位パラメータのみが非常に異方的になり、V面内における原子変位が顕著であること、およびV原子位置の局所的対称性がR $\bar{3}m$ よりも低下していることを示している。すなわち、構造相転移は主にV面における原子変位に起因し、散漫ストリークはV面間の位相の無秩序化によると思われる。ここでV面内の原子のコヒーレンス長は測定温度範囲内ではほぼ一定で約20 Åである。またV-0間の平均距離は2.009(4) Åで、常磁性相の値と比較して約0.02 Å減少している。これらの結果から、T_cでの相転移は主にV-V間の距離の変化によって特徴づけられることがわかる。

Goodenoughは、常磁性-非磁性転移をトライマー形成に結び付けている。これは、金属的バンド電子がトライマーの分子軌道内に捕獲される描像を想定しており、低次元電子系における電荷密度波状態と似ている。したがってこのときのバンドギャップは結晶構造に起因する。このモデルは上記の実験結果を一部説明するが、常磁性相における大きな帯磁率、温度に依存しないV核のT₁、半導体的伝導性、結晶格子の膨張といった局在電子的特徴を説明することはできないように思われる。そこで我々は常磁性相、非磁性相を通じて電子相関および電子-格子相互作用が強いという立場から、局在スピン状態におけるトライマーモデルを提唱した。ここでは、トライマー形成による電子系のエネルギーの低下が格子歪エネルギーの増大を凌ぐことを仮定し、非磁性相は、それぞれの三角格子ユニットがハイゼンベルグ反強磁性型のハミルトニアン $H_{\text{ex}}=2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_1)$ で表される孤立したトライマーの集合体 [図8] と考えた。ここで、S₁、S₂、S₃はトライマー内のVのスピンを表しており、それぞれが1で且つトライマー内のスピン間交換結合が隣接するトライマーのスピン間結合より十分大きいならば、基底状態はスピン三重項となり、実験結果と定性的に一致する。スピン三重項-三重項間の励起エネルギー2Jは、V核のスピン-格子緩和率で見られたギャップ1600Kに対応する。常磁性相と非磁性相でJが異なるのは、電子-格子相互作用によりV-V間距離が大きく変化するからである。



我々のモデルでは、非磁性相の格子エネルギーが常磁性のそれよりも不安定であることになる。DSCの測定から、非磁性相から常磁性相へのエンタルピー変化量は $\Delta H \sim 7.6 \text{ kJ/mol}$ と評価される。ここで構造相転移による結晶体積変化は 2.3 \AA^3 であるので、 ΔH は内部エネルギー変化量 ΔE に対応すると考えてよい。簡単のため、 ΔE が磁気エネルギー変化量 ΔE_m と格子エネルギー変化量 ΔE_l の和で表されると仮定すると、これまでの解析結果から $\Delta E_m \sim 12.3 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta E_l \sim -4.7 \text{ kJ/mol}$ が得られる。

局在スピン状態でのトライマーは、三角クラスター内のそれぞれのイオンのスピン数が1であるときにのみ実現する。したがって、この系のスピンを $S \neq 1$ のスピンで部分的に置換した場合には顕著な物性変化が期待される。たとえば $S=3/2$ による置換効果は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{VO}_2$ 系を作成することにより達成される。この場合には、スピン三重項トライマーによって分断された基底状態 $S=1/2$ の三角クラスターが出現すること、およびT_cと励起エネルギーがV原子の変位と強く結びついていること、等が明確になった。

(2) 擬一次元導体Cu_xV₄O₁₁系の一次元液体構造、構造相転移および電荷移動型相転移

Cu_xV₄O₁₁結晶は単斜晶系、空間群はCmに属し、その構造 [口絵上図、図9] は、近似的にはV₄O₁₁結晶格子と、V₄O₁₁格子間に空いたトンネルに沿って走る2種類のCu原子の鎖とで形成される。（口

絵上図は、 V_4O_{11} 格子を VO_6 八面体の連結で、Cu原子を球で表したときの結晶構造の投影図である。)この系は次の特徴的性質を持つ。(aとbに関しては、Y. Saito, M. Onoda, H. Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn. 61(11), 3865-3868 (1992)で発表した。)

- a. 擬一次元伝導性 (電気抵抗, 光反射, ESRから)
- b. $T_c \sim 300K$ での $Cu^{1+} \leftrightarrow Cu^{2+}$ 、 $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ 電荷移動型相転移 (NMRおよびESRから)
- c. T_c 付近での構造相転移 (X線散漫散乱から)
- d. $T < T_c$ での非オーミック伝導

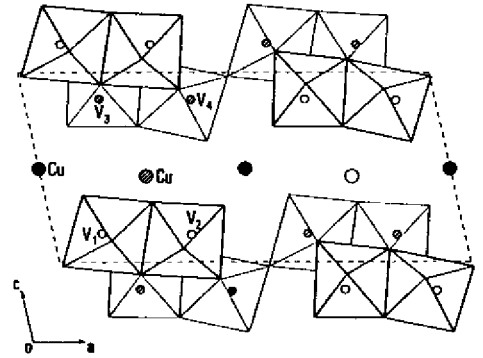


図9

今回は、上記の相転移機構および電子状態を解明するために良質の単結晶を作成しX線四軸回折を行った。Galy、Lavaudによって報告された格子定数 $a=15.38 \text{ \AA}$ 、 $b=3.61 \text{ \AA}$ 、 $c=7.37 \text{ \AA}$ 、 $\beta=102.0^\circ$ にほぼ対応するブラッグ反射に加えて、波数 $Q_c = (1/3)c^*$ において a^* 軸方向に延びる散漫シート [図10] および $Q_b=0.08b^*$ 、 $0.16b^*$ の不整合反射 [図11] が観測された。 V_4O_{11} 格子を基準としたとき

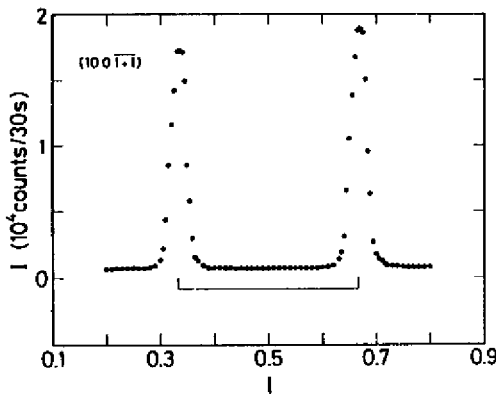


図10

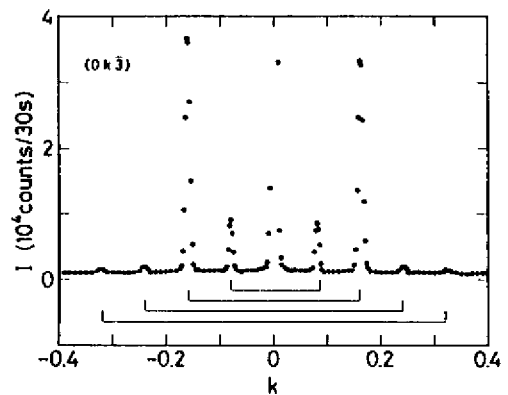


図11

のCu原子の配列及びCu-O配位を近似的に決定した結果、2種類のCu原子鎖の内の一方は一次元液体構造をとり、もう一方は V_4O_{11} 格子とは独立に結晶格子を形成していることがわかった。(導電性物質において一次元液体構造が確認されたのは、水銀鎖化合物に続いて世界で2例目である。)口絵下図に、一次元液体構造をとるCu原子鎖のフーリエ図を示す。ここで2種類の鎖の振舞いが異なるのは、それぞれの鎖の次元性の違いによる。またこの解析により得られたCu濃度は $x \sim 2.2$ となり、EPMAにより評価された値と一致する。(これまでのところ $2.0 < x < 2.2$ の範囲を越える単結晶試料は得られていない。)これらの解析結果に基づいて電荷移動および伝導の機構を現在検討している。

(3) MV_nO_{2n+1} 系 (M=Sr, Ca) の物性

MV_nO_{2n+1} 系 ($n \geq 2$) は、 V^{4+} イオン ($3d^1$) が5個の O^{2-} イオンによってピラミッド状に囲まれ、且

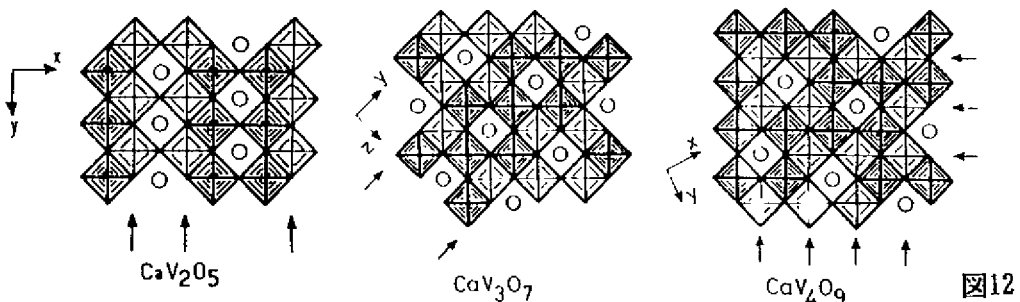


図12

つこのユニットが底辺で連結して擬二次元原子面 [図12] を形成している。(この面には隙間が周期的に存在しており、 $n=\infty$ で完全な二次元面となる。) 実際、 SrV_3O_7 の場合は低次元の磁性を示すことが、以前の我々の研究によって示唆されている。(三浦郁雄:平成3年度理工学研究科修士論文) 関連物質として $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系 ($n=2, 3$) の焼結体を作成し、それらの磁気的性質を測定した。

a. CaV_2O_5 の帯磁率 [図13] は約300Kで緩やかな極大値をとり、より低温では指数関数的に減少する。ダイマー状態を仮定して得られた束縛エネルギーは約600Kである。ESRの結果もこのモデルでほぼ理解される。

b. CaV_3O_7 の約100K以上の温度範囲における帯磁率 [図14] はキュリーワイス則で再現される。キュリー一定数は約 1.0 emuK/mol 、ワイス温度は約250Kである。低温側では反強磁性的転移が起こる。 $M=\text{Sr}, \text{Ca}$ で磁気的性質が大きく異なるのは、イオン半径の違いにより VO_5 ユニットの歪が変化し $V-V$ 間の磁気的相互作用が変化するためと思われる。 CaV_2O_5 およびSr系の詳細な結晶構造を決定し、これらを直接的に見極める必要がある。

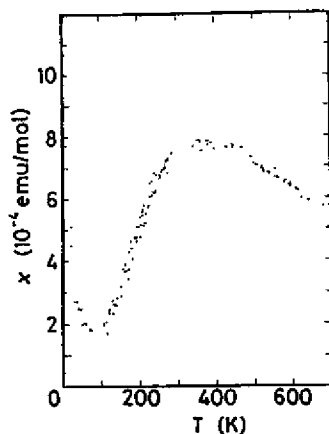


図13

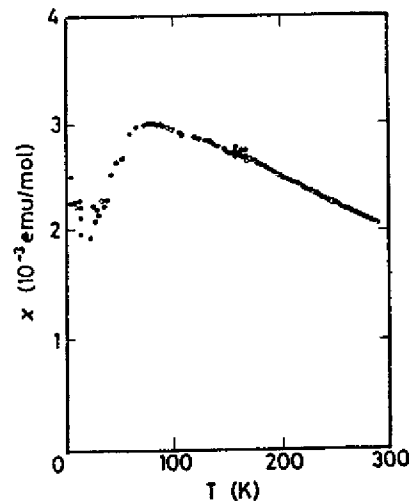


図14

(4) $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ 系の物性

1990年Cyrotによって初めて合成された Sr_2VO_4 ($n=1$)は、高温超伝導体の母結晶である La_2CuO_4 と同型の結晶構造をとり、化学式からVの価数は4価 ($3d^1$)である。一方、 $n=\infty$ に相当する SrVO_3 は、電子相関の小さい金属であることが以前の我々の研究で明らかにされている。(M. Onoda, H. Ohta, H. Nagasawa: Solid State Commun. 79(4), 281-285 (1991).) 今回は Sr_2VO_4 の焼結体を作成し、その磁気的・電気的性質として次の結果を得た。

- 約100K以上の温度範囲では、帯磁率 [図15] はキュリーワイス則で再現される。キュリー一定数は $0.20 \sim 0.48 \text{ emuK/mol}$ と試料依存性が大きい。ワイス温度は、スピン間に強磁性的な相関があることを示しているが、キュリー一定数と同様にその値には試料依存性があり、10K~60K程度である。低温では帯磁率の変化が小さくなり、約30K以下で一定になる。
- ESR常磁性信号が約100K以下で明瞭に観測された。その線幅 [図16] は温度の低下に伴って臨界的に発散する傾向を示す。約30K以下で低磁場側に新しい共鳴線が出現する。
- 室温~77Kの温度範囲では、 ^{51}V 核のNMRナイトシフトはほぼ一定 (0.2%) である。
- 室温で約 $1 \Omega\text{cm}$ の抵抗率を持ち、半導体的温度依存性を示す。約30K以下では、その変化が小さくなる。

約30Kにおける反強磁性的磁気異常は、試料依存性が見られず本質的なものと考えられる。しかし高温の常磁性相では試料 (おそらく酸素量) に大きく依存した結果が得られている。また帯磁率とナ

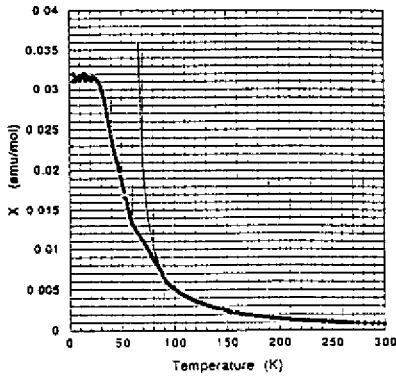


図15

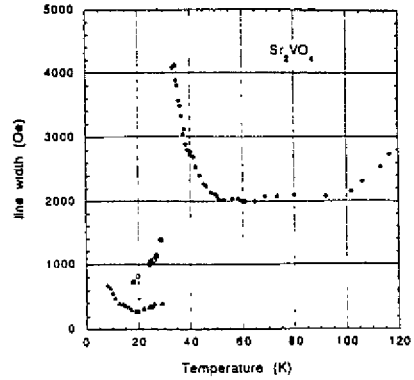


図16

イトシフトの振舞いに明確な相違点があることも注意する必要がある。酸素欠損の乱雑さ、長周期の格子欠陥によるスピングラスの可能性や結晶性の不完全さによる超常磁性の可能性等、幾つかのモデルが考えられ、現時点で磁気異常の起源を明示するのは難しい。詳しい議論を行うには、より制御された試料および単結晶を作成しなければならない。

(5)スピネル型 $M_{1-x}V_2-xO_4$ 系 ($M=Mg, Zn$) の磁気的フラストレーションとパーコレーション伝導

以前、我々は正スピネル型 $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$ 系の $x=0.35$ での金属-絶縁体転移とパーコレーションモデルの関係を、NMRの手法により考察した。(Y. Amako, T. Naka, M. Onoda, H. Nagasawa, T. Erata: J. Phys. Soc. Jpn. 59(6), 2241-2250 (1990).)しかし、この系の金属相における伝導機構や絶縁相における磁気異常については不明な点が多い。今回は後者の点を追求するために $M_{1-x}V_2-xO_4$ 系 ($M=Mg, Zn$) の焼結体を作成している。 V^{3+} イオンはいわゆるB席に位置しており、反強磁性的スピン相関がある場合はフラストレーションが生ずることになる。 $x=0$ の磁気的・電気的性質は以下のようにまとめられる。

- a. MgV_2O_4, ZnV_2O_4 の帯磁率【図17】は、いずれも約60K以上の温度範囲ではキュリーワイス則で再現される。温度依存性が小さく、ワイス温度は数百Kと大きい。約60Kで反強磁性的転移を示す。
- b. ^{51}V 核のNMR共鳴線シフト【図18】は、約160K以上の温度範囲では一定の値(0.6%)を示すのに対して、より低温では温度の低下に伴ってシフトは増加する。反強磁性転移温度で共鳴線は消失する。
- c. 室温の抵抗率は約 $10^2 \Omega \text{cm}$ で、半導体的な温度依存性を示す。

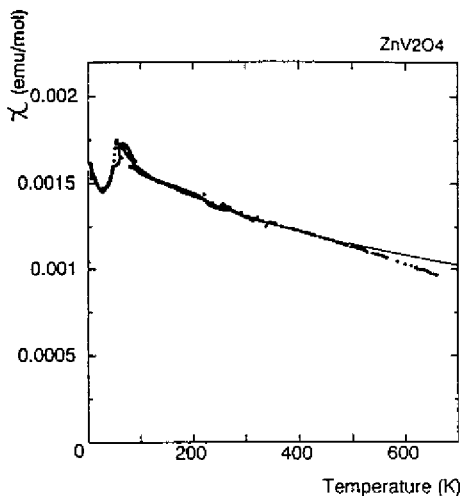


図17

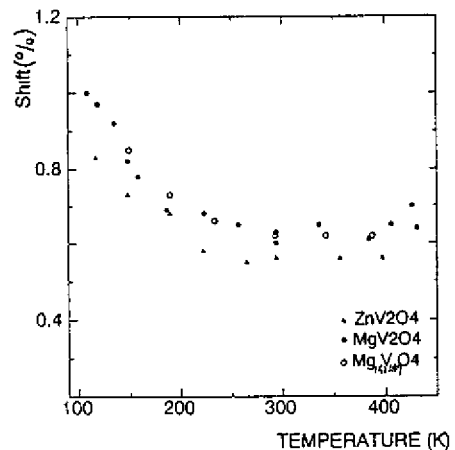


図18

Sr₂VO₄の結果と同様にここでも帯磁率とNMRの結果に明確な相違点がある。しかし本物質では、帯磁率の振舞いに試料依存性が見られないので、いずれの結果も本質的と考えてよいであろう。両者を結ぶ物理量は超微細場であるので、⁵¹V核のNMRが試料全体の信号である限り、ここに異常の原因を求めなければならない。4s軌道における不対電子の存在あるいはVイオン間の直接結合等を考慮する必要がある。大きなワイス温度はスピンのフラストレーションの効果を考えれば定性的には理解できるのかもしれない。もしもこの予想が正しいとすると、スピン数の変化によりワイス温度は大きく変化するであろう。この種の実験を遂行するには、元素置換による原子の乱雑さの効果を適切に評価する必要がある。

来年度は上記の実験に加えて、Li_xZn_{1-x}V₂O₄系と同型のLi_xMg_{1-x}V₂O₄系における金属-絶縁体の研究も計画している。

(6)新バナジウムブロンズLi-B-V-O系の開発および精密構造解析

これまでのバナジウムブロンズに共通した特徴は、VイオンがV⁴⁺、V⁵⁺等からなる混合原子価状態をとることであった。今回はじめてV³⁺のみを含むと思われるブロンズの単結晶Li_{1-x}BV_{2+x}O₅ (x~0.1)の作成に成功した。

単結晶試料は、出発原料としてLiBO₂、LiVO₂等を用いてフラックス法あるいは電気分解法によって得た。結晶パラメーターは、直方晶、空間群=Pbma、a=9.2042(8)Å、b=12.2228(7)Å、c=2.9942(8)Å、V=336.85(9)Å³、Z=4。結晶構造はバターソン関数に基づいて解き、完全マトリックス最小二乗法によって精密化した。現在のR因子は1.8%である。

Li_{1-x}BV_{2+x}O₅ (x~0.1)の結晶構造 [図19] は、V(Li)O₆八面体とBO₃三角形の連結によって構成される。V2およびV3位置にLiが約50%固溶している。V-O結合距離の解析から、VO₆八面体中のVイオンは、ほぼ3価であることが示唆される。最も特徴的なのはV1-V4間距離が2.74 Åと非常に短い点である。V³⁺O₆の稜連結構造型物質の場合、遍歴的電子移動が実現するV-V間距離は経験的に約2.8 Åである。今回の物質はこの臨界距離より十分に短くなっているが、V1-V4-V1ユニットは無縁連結にはなっていないので、金属的伝導は期待されない。実際、単結晶の電気抵抗 [図20] は半導体的温度依存性を示している。パイポーラロン、トライマーと類似の特徴的束縛状態が実現していると考えられる。

来年度は帯磁率、NMRの測定およびLi-B-V-O系の相図の作成を計画している。

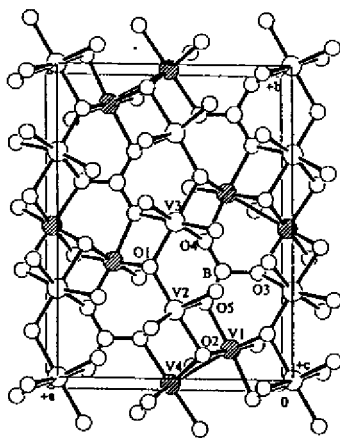


図19

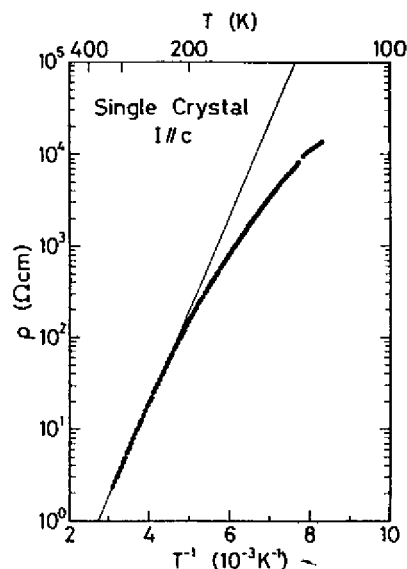


図20

【3】バナジウム以外の遷移金属酸化物を対象とした研究

(1)ペロブスカイト相 LnTiO_3 系 (Ln =ランタノイド元素)の伝導機構

LnTiO_3 系は直方晶に歪んだペロブスカイト構造 [図21] をとる。Tiは酸素で作られる八面体の中心に位置し、その価数は3価 ($3d^1$) である。一方 ATiO_3 系 (A =アルカリ土類元素)におけるTiの価数は4価で3d軌道は空になりバンド型の絶縁体となる。特に金属-絶縁体転移の興味から、 LnTiO_3 - ATiO_3 固溶系の研究が以前より行われているが、我々は伝導性と酸素量の関係を明らかにすることを目的として研究を行っている。

結果は LnTiO_3 系の伝導性が極めて酸素量に敏感であることを示した。たとえば CeTiO_3 は1%程度の酸素量の違いで金属-絶縁体転移を起こす。金属相の電気抵抗は T^2 の温度依存性 [図22] を示しており、一見すると電子相関効果が重要であるように思われる。しかしこのような結果は、例外的に単純で電子相関の小さい金属と考えられる SrVO_3 でも確認されており、さらなる検討が必要である。

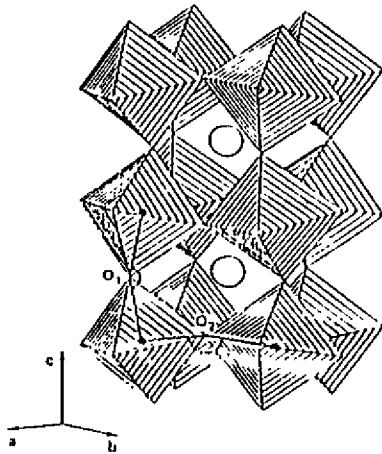


図21

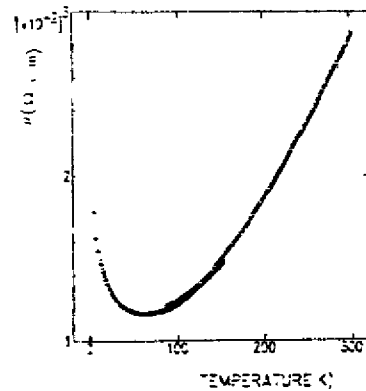


図22

(2)マグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 系の金属-絶縁体転移と常磁性-非磁性相転移

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 系 ($n \geq 4$) は、 TiO_2 から酸素を引き抜いて得られる物質系 (マグネリ相) である。この系はある温度で金属-絶縁体転移および構造相転移を起こす。特に Ti_4O_7 においては、バイポーラロングラス-バイポーラロン結晶化転移が指摘されてきているが、実際には複雑な長周期構造が示唆されており詳細な結晶構造解析を通して諸性質を再検討する必要がある。現在は、マグネリ相ではないが、同様に TiO_6 八面体連結型構造 [図23] を持つ Ti_3O_5 の金属(?)-絶縁体転移と常磁性-非磁性相転移 [図24] の機構を検討している。

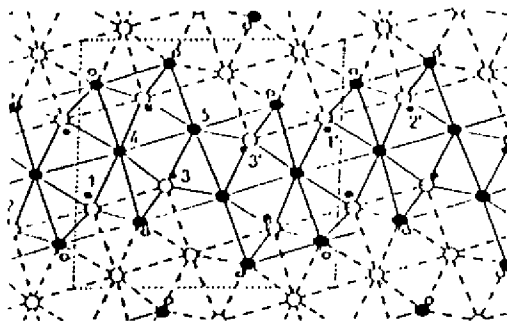


図23

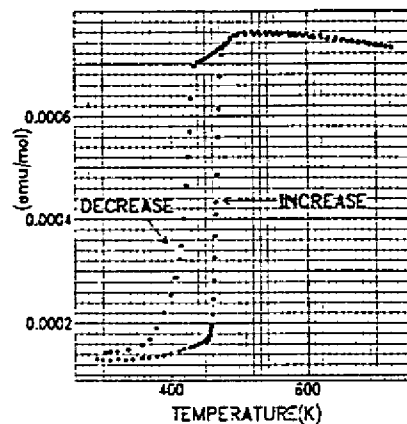


図24

〈論文〉

1. Y. Saito, M. Onoda, H. Nagasawa: Charge Transfer Phase Transition in $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$. J. Phys. Soc. Jpn. 61(11), 3865-3868 (1992).

〈学位論文〉

1. 石原 憲: 層状ペロブスカイト酸化物 Sr_2VO_4 の磁性と伝導 (理工学研究科修士論文)
2. 宮田 俊治: $\text{MV}_n\text{O}_{2n+1}$ 系 ($M=\text{Ca}$, $n=2, 3$) の磁性 (理工学研究科修士論文)

〈講演〉 (日本物理学会)

1. 小野田、名嘉、長澤: LiVO_2 の V^{5+} トライマーの元素置換効果
2. 名嘉、小野田、長澤、橘、中下、平山、間宮: Li_xNiO_2 系の磁性
3. 岡武、小野田、長澤: $\text{Cu}_{2+x}\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系の電荷移動型相転移
4. 菅沼、木下、小野田、長澤: LnTiO_3 の磁性と伝導
5. 三浦、宮田、小野田、長澤: MV_3O_7 系の磁性
6. 石原、菊池、小野田、長澤: Sr_2VO_4 の物性
7. 小野田: 強相関スピン系におけるトライマーの構造と動力学 (磁性シンポジウム「量子効果に起因する新現象が期待される磁性体」)
8. 宮田、小野田、長澤: $S=1/2$ 反強磁性ジグザグ鎖 CaV_2O_5 の磁性