

氏名(本籍)	あま 天	こ 児	やすし 寧	(新潟県)
学位の種類	理学博士			
学位記番号	博甲第 637 号			
学位授与年月日	平成元年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
審査研究科	物理学研究科			
学位論文題目	Metal-Insulator Transition and Magnetic Properties of Spinel Phase $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}$ and $\text{Li}_{1+x}$ (Ti-V) $_{2-x}\text{O}_4$ System (スピネル相 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}$ と $\text{Li}_{1+x}$ (Ti-V) $_{2-x}\text{O}_4$ 系の金属-絶縁体転移と磁性)			
主査	筑波大学教授	理学博士	長 沢	博
副査	筑波大学教授	理学博士	阿 部	聖 仁
副査	筑波大学教授	理学博士	高 田	慧
副査	筑波大学教授	理学博士	檜 原	良 正

### 論 文 の 要 旨

スピネル相遷移金属酸化物には、超伝導を示す  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、磁気モーメントを持ち高い金属伝導性を示す  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、又絶縁体である  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  等と多彩な物性を示すことが知られている。この論文は、スピネル相混合系  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  で、Li 濃度  $x$  の変化に応じて金属状態より絶縁体状態に遷移する機構を明らかにすることを第一の目的としている。

$^{51}\text{V}$  核の核磁気共鳴という微視的な手段という特徴ある測定を行ったところ、 $0.3 \leq x \leq 0.7$  の混合系では、金属的、且つ磁気的である  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  で観測された信号と絶縁体-非磁気的である  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  でみられた信号の両者が観測され、この 2 つの状態が共存することが明らかになった。

NMR の結果の解析より、この 2 相の存在比、つまり磁気的狀態と非磁気的狀態の相対比  $\alpha(x)$  を Li 濃度  $x$  の関数として決定することに成功した。この存在比を理解するために、バナジウムイオンに近接する 4 つの陽イオン位置を、 $\text{Li}^{1+}$  イオンが 1 つ以上占有すれば、バナジウムは磁気的且つ金属的になると考えるという簡単な統計モデルを提出した。このモデルは実験より得られた 2 つの状態の相対比  $\alpha(x)$  の  $x$  依存性を再現できた。又物理的にも  $\text{Li}^{1+}$  イオンの近傍には  $\text{V}^{4+}$  イオン、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンの近傍には  $\text{V}^{3+}$  イオンが電荷のバランス上占有しやすいと考えられることにも合致して理解出来るものであった。

この論文では、もう一步進んで、 $\text{Li}^{1+}$  イオンの近傍の V イオンが磁気的狀態をとりやすいならば、Li イオンからみるとまわりの V イオンが磁気的である確率  $\alpha^{\text{Li}}(x)$  が、先程決定した V イオンが磁気

的である平均的確立  $\alpha(x)$  より大きくなる筈であることに着目して、 ${}^7\text{Li}$  核の NMR の測定を行った。その結果、実験より決定した。  $\alpha^{\text{Li}}(x)$  は明らかに  $\alpha(x)$  より大きく、先程のモデルが正しいことを実証するものであった。

このモデルに立って考えると、 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  系の金属-非金属転移は、金属的バナジウムイオンのクラスターが巨視的なサイズまで連結するかというパーコレーションの見方で考えることが出来ることが明らかになった。スピネル構造を考慮するとこの転移は、 $x \sim 0.2$  で生じることが予想出来て、実験結果とも一致するものであった。

又同じ考え方に立って、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  系での金属-絶像体転移をも理解することが出来た。

## 審 査 の 要 旨

酸化物導体の伝導機構の解明は、最近の高温超伝導体の問題に関連していることにより、現在注目されている。この論文は、NMR という微視的な手段のメリットを生かして、この問題に挑戦したものである。その結果、スピネル相酸化物導体では、金属になるか絶像体になるかを決定するのは、(1) d 電子数とそれを決定するのに大きな役割をもっと考えられる近接位置の陽イオン電荷の占有状態、(2) d 電子間の相関エネルギーが重要であることを明らかにした。

以上の考え方に立って、スピネル相酸化物導体として、超伝導を示す  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、磁気モーメントを持つ金属  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 、非磁性絶像体  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  及びその混合系の物性を統一的に理解出来るものであった。

この論文で得られた結果はスピネル相だけでなく、他の酸化物導体の物性にも共通して重要な考え方と思われ、この論文は価値あるものと考えられる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認められる。