VIII−1. 磁性物性グループ

准教授　　小野田　雅　重

大学院生　7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），相関電子系（金属 − 絶縁体転移系），複合結晶系，機能性物質系**および**新型超伝導系**の研究.

この報告書では，本グループによる「バナジウム酸化物系」および「コバルト酸化物系」の研究状況を簡潔に整理する．なおバナジウム酸化物系に関する2006年時点での過去約5年間の成果の概略は別途出版されている[1].

1　バナジウム酸化物系

近年，本グループがバナジウム酸化物系において対象とした物質群を図1に示す.

1.1　量子スピン系

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.

1.1.1　スピネル格子 MV_2O_4

(a) $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$ — 高分解能NMRによるAnderson型金属 − 絶縁体転移機構（特に絶縁相）の微視的検討.

(b) $Cd_xZn_{1-x}V_2O_4$ — 断熱比熱測定に基づく，交換歪型Jahn-Teller秩序相，反強磁性秩序相（軌道秩序効果との競合）およびスピングラス相の組成依存性の検討.

1.1.2　三角格子 M_xVO_2

(a) Li_xVO_2 — 常磁性相における擬3量体模型の構築およびスピン1重項3量体転移に関する構造解析．結晶構造および物性の組成依存性評価.

(b) Na_xVO_2 — $NaVO_2$ における反強磁性秩序相と $Na_{0.7}VO_2$ におけるスピン1重項3量体相の提唱.

[1] 小野田雅重，バナジウム酸化物系の科学，セラミックス **41**(3), 167−172 (2006).

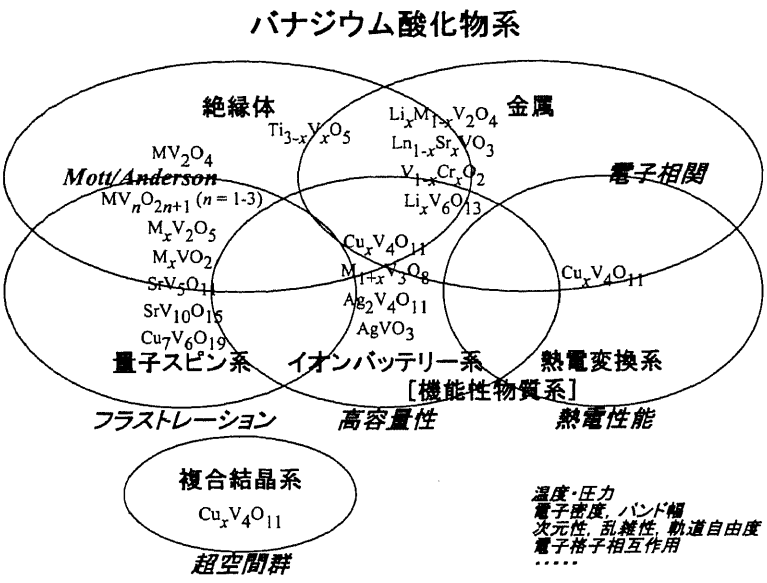

図 1: 近年，バナジウム酸化物系で研究対象とされた物質群.

1.1.3 他の物質群

(a) $Cu_7V_6O_{19}$ — V6 クラスターにおける協力的リング型スピン一重項状態の提唱.

(b) SrV_5O_{11} — 新規低次元導体の結晶構造解析.

(c) MV_2O_5 — トレリス格子を持つ NaV_2O_5 の V イオンは V^{4+} と V^{5+} の混合原子価状態をとり，梯子段上で分子軌道を形成するために 1 次元磁性を示し，スピン 1 重項転移温度以下で不完全な電荷局在相（$V^{(4.5-\delta)+}$，$V^{(4.5+\delta)+}$）が現れる．本年度は特に，この特殊な電子状態の伝導機構を 1 次元ハバードモデルに基づき考察した.

1.2 金属 – 絶縁体転移系

上記 $Li_xM_{1-x}V_2O_4$ 系は組成に応じて Anderson 型金属 – 絶縁体転移を示す．機能性物質の有力候補と考えられる複合結晶 $Cu_xV_4O_{11}$ は組成および温度に応じて金属 – 絶縁体転移を示す．これらの他に代表的ペロブスカイト系，$MV_{10}O_{15}$，$Li_xV_6O_{13}$ 等が現在の研究対象である.

1.3 機能性物質系・複合結晶系

機能性物質系として，イオンバッテリー，熱電変換等で代表される**エネルギー貯蔵・変換系**を扱っている．前者の実用的目標は充放電のサイクル特性向上と高容量化であり，後者は熱電性能指数の向上である．イオンバッテリー放電試料は，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．しかしながら，これまで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ほとんどなく，多くの検討すべき課題が存在する.

前述の 2 つの機能性を備えた物質系として $Cu_xV_4O_{11}$ が挙げられる．本物質は，2 種類の Cu 鎖と V_4O_{11} 格子からなり，その中の 1 つの Cu 鎖と CuV_4O_{11} 結晶の基本周期が異なる複合結晶である．複合結晶はそれほど珍しい系ではないが，Cu，V 両イオンが不対電子を持つことが特徴である.

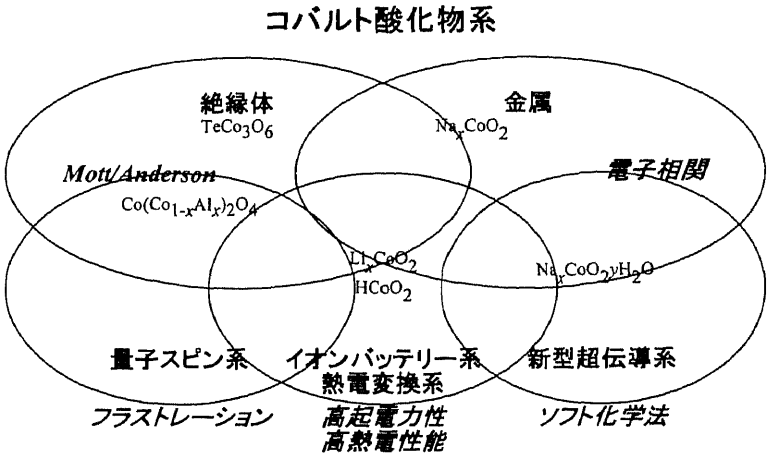

図 2: 近年，コバルト酸化物系で研究対象とされた物質群.

(a) $Li_yCu_xV_4O_{11}$ — 電気化学法およびソフト化学法による Li ドープ試料の作成およびそれらの構造と物性の評価.

(b) $Li_xAg_2V_4O_{11}$ — 植込み型除細動器として実用化されている．電気化学法およびソフト化学法による Li ドープ試料の作成およびそれらの構造と物性の評価.

(c) $Li_{1+x}V_3O_8$ — ソフト化学法による良質の Li 高濃度試料（$0.5 \leq x \leq 1.5$ および 4）の作成. $Li_{1.64}V_3O_8$ において，層間の Li3 四面体席をはじめて明らかにし，MAS NMR からもその席の存在を確認した．また V3 席が最も還元されており，Li 量の増加に伴って他の V 席も還元されはじめることがわかった.

(d) Li_xAgVO_3 母物質 $AgVO_3$ の結晶構造の精密解析．電気化学法およびソフト化学法による Li ドープ試料の作成およびそれらの構造と物性の評価.

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 $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$ 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.

図 2 は，近年，本グループがコバルト酸化物系において対象とした物質群を表す.

2.1 量子スピン系

(a) スピネル格子 $Co(Co_{1-x}Al_x)_2O_4$ — Co_3O_4 は 40 K で反強磁性秩序を示すが，$CoAl_2O_4$ の磁気秩序状態に関しては未解決である．$0 \leq x \leq 1$ の全領域について，それらの基底状態を考察している.

(b) 三角格子 $HCoO_2$ — 本物質は MVO_2 と類似の構造をとるとされるが，構造および物性に関する詳しい研究はほとんどない．X 線粉末回折から積層不整に起因した構造の乱れを持つことが示唆され，基礎物性が評価された．ソフト化学法により H の脱ドープが実現していることが示

唆されたが，H 濃度の詳細な制御には至っていない．年度末に新しい作成方法を確立できたので，現在はそれらの試料の結晶構造および物性評価を行っている．

2.2 相関電子系

(a) Na_xCoO_2 — 多結晶（$0.8 \leq x \leq 1$）および単結晶試料（$x \approx 0.48$，0.58，0.65）の 2 つに大別して研究を行った．前者の多結晶試料では，結晶構造と輸送・磁気特性の組成およびアニール温度依存性を検討することで，本系の電子状態を定性的に評価するとともに，他グループから報告されてきた互いに異なる実験結果を系統的に整理した．この組成領域では，輸送特性の不可逆転移および準安定状態の存在が指摘された．単結晶試料を用いた研究では，変調および非変調結晶構造を精密に決定するとともに，輸送機構を異方性を含めて詳細に理解することに成功した．本系の構造研究は，これまで電子線回折と中性子あるいは X 線粉末回折による解析に限られており，非変調構造においてさえも原子パラメーターの精密決定には至らなかった．X 線 4 軸解析により，これまで未解決であった問題をすべて打開するとともに，$x \approx 0.65$ では新たな構造変調パターンを発見し，その詳細を解明した．輸送機構に関しては，反強磁性スピンゆらぎによる散乱が重要であることを指摘した．

2.3 イオンバッテリー系

(a) Li_xCoO_2 — 代表的イオンバッテリーである．$LiCoO_2$ の Li 脱ドープ過程における結晶構造および電子構造の変化は，実験と理論両面から広範囲に研究されている．電気化学法およびソフト化学法により Li 脱ドープ試料（$CoO_{2-\delta}$ を含む）を作成し，それらの構造と物性評価を行っている．

2.4 新規超伝導系

(a) $Na_{0.3}CoO_2{\cdot}1.3H_2O$ — コバルト系酸化物超伝導体の電子構造や超伝導の性質は，試料の化学組成に大きく影響される．良質の粉末試料を磁場中で配向させ，結晶 c 軸を揃えることにより，$\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$ および $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{c}$ に対して ^{59}Co-NMR を行った[2]．得られた共鳴線形はガウス関数のみのたたみ込みでは再現されず，擬フォークト関数が必要である．現在この物理的起源について検討している．

2.5 新物質系

(a) $TeCo_3O_6$ — $TeCl_4$ を輸送剤とした化学輸送法により合成された Te−Co−O の結晶構造を精密に決定し，その化学組成が $TeCo_3O_6$ であることを明らかにした．本構造はこれまでに報告されていない新しい型であり，基礎物性評価を進めている．

〈特記事項〉

1. 小野田雅重，熱・電気エネルギー技術財団研究助成，「複合結晶性に基づく熱電変換材料開発」に対して (2006)

2. 小野田雅重，Selection for the First Edition of Marquis Who's Who in Asia，「遷移金属酸化物系の研究」の業績に対して (2006)

[2] 物質・材料研究機構ナノ物質ラボ　内田吉茂氏との共同研究．

〈論　　文〉

1. Tomohiro Ikeda and Masashige Onoda, Structural and electronic properties of the triangular lattice system Na_xCoO_2
   Journal of Physics: Condensed Matter **18**, 8673-8682 (2006)

2. Masashige Onoda and Tomohiro Ikeda, Modulated and unmodulated structures, and the transport mechanisms in the triangular lattice system Na_xCoO_2 with $x \simeq 0.48$, 0.58 and 0.65
   Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 186213 (14pp) (2007)

〈原稿（研究関係は除く）〉

1. 小野田雅重, 自然学類記念誌, p. 17, 自然学類記念誌製作委員会編（筑波大学第一学群自然学類）(2007)

〈学位論文〉

1. 池田知廣, Crystal structures and electronic properties of the triangular lattice system Na_xCoO_2
   数理物質科学研究科博士（理学）論文, 2007 年 3 月

2. 菊池勇二, 三角格子系 $HCoO_2$ の合成と物性
   数理物質科学研究科修士（物理学）論文, 2007 年 3 月

3. 佐々木明, イオンバッテリー系 $Li_{1+x}V_3O_8$ の構造と物性
   数理物質科学研究科修士（物理学）論文, 2007 年 3 月

〈講　　演〉

1. 佐々木明, 小野田雅重, イオンバッテリー系バナデートのソフト化学的合成と物性
   日本物理学会 2006 年秋季大会・千葉大学西千葉キャンパス・2006 年 9 月 23 日・23aPS-64

2. 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 II
   日本物理学会 2006 年秋季大会・千葉大学西千葉キャンパス・2006 年 9 月 23 日・23aPS-68

3. 池田知廣, 小野田雅重, 内田吉茂, Na_xCoO_2 系の一次転移と不可逆転移
   日本物理学会 2006 年秋季大会・千葉大学西千葉キャンパス・2006 年 9 月 24 日・24aPS-43

4. 菊池勇二, 小野田雅重, H_xCoO_2 系の構造・伝導・磁性
   日本物理学会 2006 年秋季大会・千葉大学西千葉キャンパス・2006 年 9 月 24 日・24aPS-44

5. 小野田雅重, 池田知廣, Na_xCoO_2 系の長周期構造と輸送特性
   日本物理学会 2006 年秋季大会・千葉大学西千葉キャンパス・2006 年 9 月 25 日・25pZL-15

6. 小野田雅重, バナジウム酸化物系における量子スピン効果
   東京大学物性研究所短期研究会「量子スピン系の物理」・2006 年 11 月 29 日

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 III
   日本物理学会 2007 年春季大会・鹿児島大学郡元キャンパス・2007 年 3 月 18 日・18aPS-79

8. 小野田雅重，水口佳一，MV_2O_5 系の 1 次元伝導機構
日本物理学会 2007 年春季大会・鹿児島大学郡元キャンパス・2007 年 3 月 19 日・19aTB-1

9. 内田吉茂，池田知廣，小野田雅重，磁場配向した $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の NMR：$H \parallel c$ 軸
日本物理学会 2007 年春季大会・鹿児島大学郡元キャンパス・2007 年 3 月 19 日・19aPS-66

10. 池田知廣，小野田雅重，内田吉茂，Na_xCoO_2 系の一次転移と不可逆転移 II
日本物理学会 2007 年春季大会・鹿児島大学郡元キャンパス・2007 年 3 月 19 日・19aPS-76