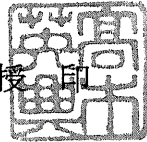


東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度  
修士論文

新奇混合原子価酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の高压合成  
- High Pressure Synthesis of a Novel Mixed-valence Oxide  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  -

2008 年 1 月 29 日提出  
指導教官 : 高木 英典 教授 印



66138 : 平井 大悟郎

# 目次

第1章 研究の背景と目的	5
1.1 強相関電子	5
1.1.1 モット絶縁体	5
1.1.2 Fermi 液体	6
1.1.3 電荷・スピン・軌道の自由度	7
1.2 電荷の自由度から発現する物性	7
1.2.1 幾何学的フラストレーション-秩序化の阻害	8
1.2.2 スピネル化合物における特異な物性	9
1.2.3 電荷の自由度を持つ低次元構造の酸化物	13
1.3 カルシウムフェライト型化合物	16
1.3.1 結晶構造	16
1.3.2 電荷の自由度を持つカルシウムフェライト型酸化物	16
1.4 研究の目的	17
第2章 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の高圧合成と評価	18
2.1 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の合成における高圧合成法の利点	18
2.2 試料合成	19
2.3 構造と組成の評価	21
2.3.1 結晶構造の決定	22
2.3.2 組成分析	23
2.3.3 合成と評価のまとめ	23
第3章 新奇混合原子価酸化物 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の基礎物性	24
3.1 測定方法	24
3.2 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の基礎物性	24
3.2.1 磁化率の温度依存性	24
3.2.2 磁気転移点以下の構造解析	27
3.2.3 電気伝導特性	29
3.2.4 Fermi 液体としての性質	31
3.3 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の物性のまとめ	33
第4章 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の V サイトに対する Ti の置換効果	34
4.1 $\text{NaM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{O}_4$ タイプのカルシウムフェライト型酸化物	34

4.2	Ti 置換効果 . . . . .	35
4.3	NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の Ti 置換試料の評価 . . . . .	36
4.4	Ti 置換が磁性・伝導に及ぼす効果 . . . . .	38
4.5	Ti 置換効果のまとめ . . . . .	41
<b>第 5 章</b>	<b>NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電子構造モデル</b>	<b>42</b>
5.1	NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の電子構造モデル . . . . .	42
5.1.1	分子軌道モデル . . . . .	42
5.1.2	軌道秩序モデル . . . . .	45
5.1.3	スピン-軌道相互作用モデル . . . . .	46
<b>第 6 章</b>	<b>総括</b>	<b>48</b>

## はじめに

遷移金属酸化物は、電子相関の効果がもつとも劇的かつ多彩に現れる物質群である。これまでに銅酸化物における高温超伝導やマンガン酸化物における超巨大磁気抵抗をはじめとして、多種多様な強相関物性や機能が開拓されてきた。遷移金属における強相関電子物性・機能発現の鍵は  $d$  電子の持つ多自由度と、多様な結晶構造である。遷移金属酸化物において、遷移金属イオンは、強い電子相関により  $d$  軌道に由来する電荷・スピン・軌道の自由度を内蔵している。その  $d$  電子を、様々な次元性・対称性・局所構造を持った格子に配列することにより、これらの自由度が特徴的な形であらわになり、特異な物性や機能が発現する。スピンの自由度に関する例を挙げると、銅酸化物において、反強磁性相関したスピン  $S=1/2$  を平面四角格子に配列しキャリアドーピングすることにより高温超伝導が発現し、1次元梯子格子に配列することによりギャップをもつスピン液体相が現れる。電荷の自由度については、スピネル  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  において、パイロクロア格子に配列した Fe イオンの電荷がフラストレートすることにより、Verway 転移と呼ばれる金属絶縁体転移が起こる。このように電荷・スピン・軌道の自由度を生かすことにより、様々な強相関電子物性・機能が開拓されてきたが、遷移金属酸化物の  $d$  電子配置と結晶構造の組み合わせは無数に存在するため、電子物性が十分に解明している物質は一部に限られている。そのため、遷移金属酸化物には、未知の強相関電子物性・機能が数多く眠っていると予想される。しかし、それぞれの遷移金属酸化物において、どのような物性や機能が現れるかは単純ではない。

本論文では、「電荷の自由度を持つ遷移金属イオンを特徴的格子に配置する」ことを、新奇な強相関電子物性を開発する戦略とした。この戦略に基づいてカルシウムフェライト構造に注目し、新物質開発を行った。高圧合成法により合成をおこなった結果、新物質である  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成に成功し、この物質では「 $d$  電子が局在・遍歴の二面性を有する」という新しい基底状態を見出した。このような結果を本論分にもとめている。本論文の構成を以下に述べる。第1章「研究の背景と目的」では、本論文の着想に至った背景として電荷の自由度を持つ遷移金属酸化物において様々な強相関電子物性が発現しており、それをふまえて幾何学的フラストレーションをもつカルシウムフェライト構造に注目した背景について述べる。また、本論文の達成しようとする目的について具体的に述べる。第2章「 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の高圧合成と評価」では、本研究の目的物質である  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成方法と結晶構造・組成の評価について述べる。第3章「新奇混合原子価酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の物性」では新奇混合原子価酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成と基礎物性について述べ、この物質では局在電子と遍歴電子の住み分けという新しい基底状態が実現されていることについて、実験結果をもとに議論する。第4章「 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の V サイトに対する Ti の置換効果」では物性の起源を探るためにおこなった Ti 置換により、この物質では伝導と磁性が密接に関連していることについて述べる。第5章「 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の電子構造モデル」では実験結果から考えられる電子構造モデルを提示しその妥当性について議論する。最後に第6章「総括」で本論文で得られた結果に関して総合的な議論を行い、本論文を総括する。

# 第1章 研究の背景と目的

本論文では遷移金属酸化物における、強い電子間相互作用（電子相関）のもたらす新奇な強相関電子物性の開拓について述べる。遷移金属酸化物は、高温超伝導体や超巨大磁気抵抗などをはじめとする劇的かつ多彩な強相関電子物性の現れる舞台として知られている。本章では、まず遷移金属酸化物において強相関の効果がどのように現れるのか、特に電荷の自由度を持つ物質において発現する物性について述べる。これを踏まえたうえで、新奇な強相関電子物性を開発していくうえでの方針について述べ、本研究の具体的な目標を示す。まず 1.1 では一般に電子相関の効果がどのように電子物性に反映されるのかについて述べる。次に 1.2 では、多彩な強相関電子物性発現の源である電荷・スピン・軌道の自由度に注目し、特に電荷の自由度が幾何学的フラストレーションや低次元性を持つ格子に配置されたときに発現する、エキゾチックな強相関電子物性について述べる。1.3 では、本論文で取り上げるカルシウムフェライト型構造の化合物についてふれ、最後に 1.4 で本研究の目的を述べる。

## 1.1 強相関電子

強相関電子とは互いを排斥しあう電子集団である。この舞台として現れるのが遷移金属酸化物である。遷移金属中の  $d$  軌道電子は、酸素の  $p$  軌道電子と混成することによっては波動性を得るのであるが、いっぽうで  $d$  電子軌道は、原子軌道にとどまろうとする。そのせめぎ合いが、ちょうど、強相関電子の概念に当てはまる。電子は波動性と粒子性を持つ、これは、結晶個体のなかでひしめきあう、多数の電子についても同じである。通常、金属や半導体中での電荷を運ぶキャリアとなる電子は、まるで電子が真空中にいるかのように波動として記述される。このように記述される電子を Fermi 気体とよぶ。いっぽう、固体中の電子の密度が上がり、相互に強く作用し始めると、やがて電子の「有効」質量はどんどん重くなる。電子相関の効果が無視されていた Fermi 気体を起点として、緩やかに電子相関の効果を取り入れることにより現れる金属状態を、Fermi 液体とよぶ。さらに電子間相互作用が強くなると、やがて電子の波は収縮してゆき、もともと属していた原子のサイト上にとどまる（局在する）ようになり、「粒子」としての性質だけが表に現れる。この状態を Mott 絶縁体と呼ぶ。この Mott 絶縁体では、電子の電荷・軌道・スピンの自由度が重要となる。ここでは、電子相関を取り入れることで現れる、Mott 絶縁体と Fermi 液体という 2 つの典型的な状態について述べる。

### 1.1.1 モット絶縁体

電子間相互作用を考えず、電子を Fermi 気体として記述する通常バンド理論では、ある固体が金属になるか絶縁体になるかは、 $T=0$  の化学ポテンシャル ( $e_F$ , Fermi エネルギー) とバンドの関係のみに依存している。 $e_F$  がいずれかのバンドを横切る場合は、電子を付け加えたり、取り除いたりするのに無限小のエネルギーしか必要とせず、金属となる。いっぽう、 $e_F$  がバンドギャップ中に存在する場合は、電子を付け加えたり取り除いたりするのに有限のエネルギーが必要であ

るため、バンド絶縁体となる。しかし、現実の物質ではバンド理論で説明することが不可能な物質が存在する。その代表例は NiO であり、1930 年代にすでに指摘されている。このことは、現実の物質を理解するには、バンド理論では無視されていた電子相関の効果を取り入れる必要性を示している。たとえば、同じ軌道に電子が 2 個入ったときには、電子間には Coulomb 反発  $U$  が働く。Coulomb 反発  $U$  は電子間距離の逆数に比例するので、 $s$  軌道や  $p$  軌道のように空間的広がりのできる軌道よりも、 $d$  軌道や  $f$  軌道のような空間的広がりの小さい軌道に電子が 2 個入った場合のほうが  $U$  が大きくなる。いっぽう、電子の飛び移りやすさを計るエネルギー（隣り合う原子の最外殻電子軌道の波動関数の重なり）を  $t$  とすると、結局おおまかには、 $t$  と  $U$  の大小関係によって、結晶が金属になるか絶縁体になるかが決まる。すなわち、 $t$  は電子の波動関数が、もともとの原子軌道から離れて波動として広がる傾向を表し、いっぽう、 $U$  は電子の波動関数を収縮させることで、その粒子性を増す方向に働く。もし、 $U$  が  $t$  の効果を上回ると、電子は各原子サイトのうえに局在して、原子軌道にいるのと似た状態になり絶縁体となる。この絶縁体状態はバンド絶縁体に対して Mott 絶縁体とよばれる。ところが、 $t$  がおおきくなって  $U$  の程度を越えると、電子は急に非局在化して、金属に転移する。この絶縁体-金属転移は Mott 転移とよばれる。このような描像が、金森順次郎や Hubbard によって提案されたいわゆる Hubbard モデルであり、強相関電子を記述するもっとも単純化されたモデルである。

$$H = -t_{ij} \sum_{(ij),\sigma} a_{i\sigma} a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_i n_i n_i$$

Mott 絶縁体は、バンド理論により説明されるバンド絶縁体とは異なり、大きな電荷・スピン・軌道の自由度を持つという特徴を有する。たとえばスピン自由度について考える。バンド理論では、金属は Fermi 縮退しているため、伝導電子のうちスピンの自由度を持ちうる電子は  $e_F$  から  $k_B T$  程度の範囲内のごく一部であり、温度によらず状態密度に比例した、小さな Pauli 常磁性が現れる。さらに、バンド絶縁体においてはすべてのスピンの Fermi 縮退しているため、スピンの自由度は凍結されており、非磁性である。いっぽう、Mott 絶縁体では、強い電子相関により各サイトに局在した全ての電子のスピン自由度があらわになっている。そのため、金属やバンド絶縁体と比較して、はるかに強い磁性が現れる。同様のことが、軌道自由度や電荷自由度についてもいえる。Mott 絶縁体は、このようにあらわになった自由度により多彩な電子物性を発現する。

### 1.1.2 Fermi 液体

$e_F$  がバンドを横切り、かつ Mott 絶縁体になるには  $U$  がおおきくない場合、固体は金属的な振る舞いをみせ、電子相関の効果は Mott 絶縁体ほど明らかには現れない。しかし、このような場合においても、電子間相互作用は電子物性に大きな影響を与えている。このように、電子相関が効いた金属の物性を記述したのが、Landau の Fermi 流体論である。Fermi 流体論では、電子相関の効果以下のように取り込む。Fermi 温度  $T_F = e_F/k_B$  よりも十分低い温度領域では、Fermi 縮退の効果により、電子間散乱の確率は低く抑えられる。そのため、電子間散乱による電子の寿命は、十分長く無視できると考えられる。その結果、電子間相互作用が強い場合においても、電子の波数ベクトル  $k$  は、系を記述する良い量子数となっているはずである。実際に電子間散乱による散乱確

率を計算すると、

$$\frac{\hbar}{\tau} \approx \frac{(k_B T)^2}{e_F}$$

となる。このように、 $T_F$  よりも十分低い温度領域 ( $k_B T \ll e_F$ ) では、電子間散乱による寿命は十分長いことがわかる。一般に、Fermi 温度は  $T_F \sim 10^4$  K 程度の大きな値であるため、室温付近の温度は  $T_F$  よりも十分に低い温度領域とみなすことができる。このような場合は、相互作用のない粒子を起点として、ゆっくりと相互作用を導入できるため、相互作用のない粒子と、相互作用のない粒子 (準粒子) を 1 対 1 に対応させることができる。その結果、他の粒子との相互作用による影響は一種の分子場のようにみなせ、準粒子は定性的に Fermi 粒子と同様の性質を示す。そのような電子系を、Fermi 液体とよぶ。多くの Fermi 粒子系は、十分低温の振る舞いを Fermi 液体として記述できる。

### 1.1.3 電荷・スピン・軌道の自由度

局在電子の様相を色濃く帯びた強相関電子には、3つの属性が存在する。すなわち、電荷、スピン、軌道の自由度である。電荷の自由度とは、電子が結晶のどのサイトを占有するかという自由度。スピンの自由度とは電子の持つスピンのアップスピンとなるかダウンスピンになるかという自由度。軌道の自由度とは、たとえば  $d$  電子の場合軌道が 5 重に縮退しておりそのうちのどの軌道を占有するかという自由度である。このような自由度を結晶格子上で組み立てれば、多彩な電子相ができてくる。このように、電荷、スピン、軌道の自由度は遷移金属酸化物の多彩な強相関電子物性の鍵である。本研究では特に電荷に自由度に着目した。

## 1.2 電荷の自由度から発現する物性

バンド理論では、電荷の自由度をもつときその物質は金属となるが、電子相関の効果で電子が秩序を形成すると絶縁体となる。この電荷の自由度の秩序状態である電荷秩序は、1937年に Verwey によってスピネル酸化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  において初めて発見された [1]。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は、高温では金属的な電気伝導を示すが、 $T = 120$  K でパイロクロア格子に  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  が局在した電荷秩序相に相転移する。この金属-電荷秩序相転移は、幾何学的フラストレーションとも関係して非常に複雑であり近年になってようやく明らかになった [2]。高温超伝導体の発見以降、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外の遷移金属酸化物においても様々な電荷秩序物質が発見されている。

例えばもっとも有名な電荷秩序は、ペロブスカイト構造を持つ化合物において観測される「ストライプ型」の電荷秩序で、Cu 酸化物 [3]、Ni 酸化物 [4, 5]、Fe 酸化物 [6, 7] や Mn 酸化物 [8, 9] において観測されている。正方格子上にドーパされたホール (または電子) はストライプ状に整列し、それぞれの原子サイトの電荷が整数になる。このような電荷秩序を形成する原動力は Coulomb 反発である。Coulomb 反発を最小にするように電荷秩序が形成される。また、このような電荷秩序は、遷移金属イオンの平均価数が半整数や  $1/3$ 、 $1/4$ 、 $1/8$  などの値をとるときに現れやすい (図 1)。なぜなら、このような価数においては、強い電子相関が得られ、コメンシュレイトな電荷秩序パターンが形成可能であるためである。

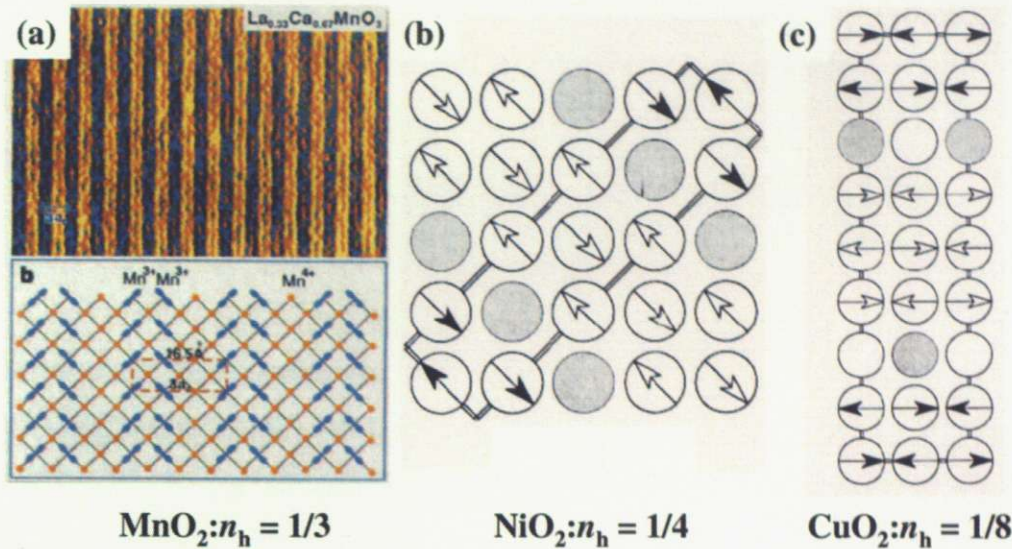


図1 ペロブスカイト型酸化物におけるさまざまな「ストライプ型」の電荷秩序。(a) Mn [9]、(b) Ni [4]、(c) Cu [3]の電荷秩序。それぞれホール濃度が1/3、1/4、1/8のときに安定化される。

ペロブスカイト型構造のような正方格子では電荷秩序のパターンは容易に決めることができる。しかし、正方格子のように単純な格子ではない格子上に電荷が配置されたとき特異な電荷秩序や超伝導などの興味深い物性が発現する。以下では、幾何学的フラストレーションについて説明した後、表1に示すような、実際に報告されている興味深い物性について紹介する。

表1 電荷の自由度と特異な物性。

compounds	valence number	lattice	property
AlV2O4	2.5+	spinel	heptamer
LiTi2O4	3.5+	spinel	superconductivity
LiV2O4	3.5+	spinel	heavy fermion
NaV2O5	4.5+	ladder	charge order with Pieril transition
Na <sub>0.33</sub> V2O5	4.67+	ladder	pressure induced SC

### 1.2.1 幾何学的フラストレーション-秩序化の障害

幾何学的フラストレーションとは、幾何学的な要因により、電荷・スピン・軌道の自由度について単純に予想される基底状態（秩序状態）が巨視的な縮退をもつことである。単純な例として、正三角形を1つ用意しその頂点にイジングスピンを置く、最近接相互作用のみを考え、ここでは反強磁性で一様とする。このとき図に示したように正方形ではもっとも安定なパターンは1つに限られるが、正三角形では最近接ペアを3つ同時に組むことができずに基底状態が6重に縮退しているの



がわかる。今そのような三角形が試料全体に周期構造として広がっていると、系の基底状態は巨視的におおきいものとなり 1 つの状態に落ち着くことができない。軌道や電荷の自由度についても、同様にフラストレートする。

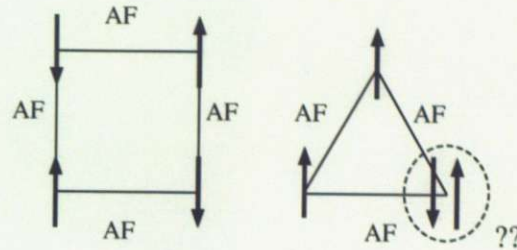


図2 (左) 正方格子におけるイジングスピン配置と(右) 三角格子における幾何学的フラストレーション。正方形・正三角形上に置かれたイジングスピンには反強磁性相互作用が働いている。

このように基底状態が縮退した系は、小さなきっかけでおおきく状態を変える。このように小さな摂動により劇的に状態を変化させることができる系は非常に興味深い系であり多くの精力的な研究がなされている。図3には代表的なフラストレート格子をあげた。

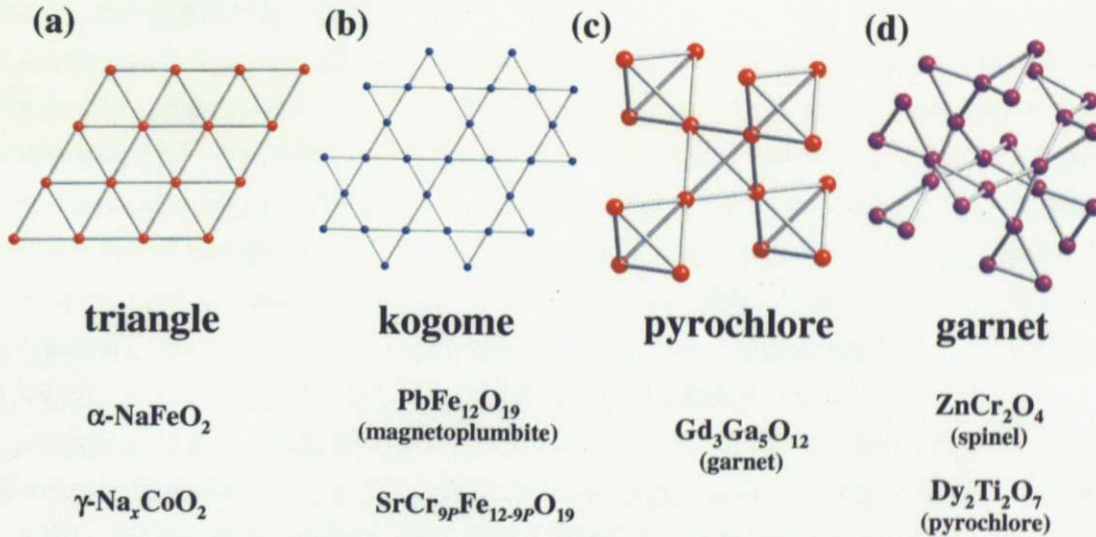


図3 代表的なフラストレート格子。下段はそれぞれのフラストレート格子を持つ主な化合物。

### 1.2.2 スピネル化合物における特異な物性

スピネルは幾何学的フラストレーションを持つ化合物群として、古くから多くの研究がなされてきた。スピネルは  $AB_2O_4$  の組成式であらわされ、B サイトがパイロクロア格子を組む。パイロクロア格子は 3 次元の幾何学的フラストレーション格子であり、[111] 方向に見てやると、カゴメ格子と三角格子が交互に積み重なったような構造をしていることがわかる。スピネルは  $AB_2O_4$  の組成式を持つため、A サイトの陽イオンが  $\text{Li}^+$  や  $\text{Al}^{3+}$  などの奇数価数であるとき、電荷の自由度を持つ。ここでは、7 量体という特異な電荷秩序パターンを組む  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ 、13.7 K もの  $T_c$  をもつ

LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [13]、遷移金属酸化物で初めて重い電子的な振る舞いを示した LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> について述べる。

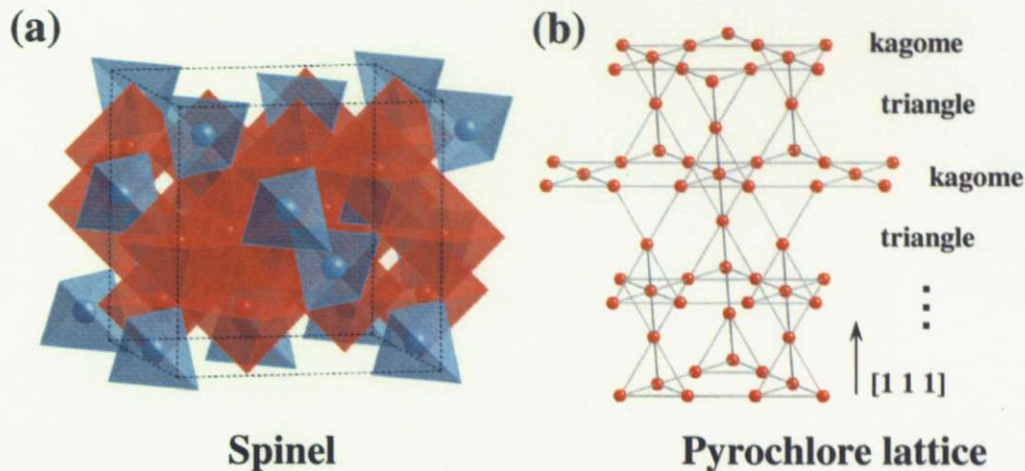


図4 (a) スピネルの結晶構造。AO<sub>4</sub> 四面体と BO<sub>6</sub> 八面体からなる立方晶の構造を持つ。  
 (b) B サイトによる副格子。B<sub>4</sub> 正四面体が頂点結合し、3 次元的なネットワークを形成している幾何学的フラストレーション格子 (パイロクロア格子)。

■ **AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 7 量体スピンー重項** AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の詳細な物性測定は、2001 年に Matsuno らによってはじめて行われた [10, 11]。磁化率・抵抗率温度依存性を図に示す。約 700 K で磁化率の急激な低下をともなう構造相転移を示す。高温相・低温相はともに Curie-Weiss 常磁性絶縁体である。V の平均価数は 2.5+ であり電荷の自由度を持っている。当初、700 K における構造相転移の起源として「three-one type」の電荷秩序パターンが考えられていた。「three-one type」の電荷秩序パターンとは次のような電荷秩序である。V イオンはパイロクロア格子を組み、[111] 方向に見ると、V<sup>2.5-δ</sup> イオンがカゴメ格子を形成し、V<sup>2.5+3δ</sup> イオンが三角格子を組み、それらが交互に積み重なった構造をしている。しかし、この電荷秩序パターンでは、構造相転移にともなう長周期構造の発生や転移にともなう磁化率の減少が説明できないという問題点があった。

この問題点に立脚し、低温相の詳細な構造解析が行われた結果、Horibe らは図に示すような 7 量体スピンー重項が生じていることを明らかにした [12]。AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> において観測される電荷秩序は、スピンー重項状態の分子的なバナジウム 7 量体と 1 つ隔離された V<sup>3+</sup> イオンというように表現できる。AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は平均価数が 2.5+ で、8 サイトあたり 2.5 × 8 = 20 個の電子があり、そのうち 18 個が V2、V3 サイトにおいて 7 量体スピンー重項を組み、残り 2 個が V1 サイトにあり、低温において S = 1 の Curie-Weiss 常磁性を示す。この電荷秩序状態は通常のものとは異なり、7 量体内の各 V サイトの電子数が電荷秩序状態においても揺動している。しかし、なぜ幾何学的フラストレーションが七量体という特徴的な形で解消されるのかというメカニズムについては未だ明らかではない。

■ **LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の超伝導** スピネル構造を持つ酸化物は非常に多く、これまで頻繁に研究対象になってきた構造である。しかし、スピネル型遷移金属酸化物のうち、最低温まで金属であるのは LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 2 つだけであり、これらはともに電荷の自由度を持つ。LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は銅酸化

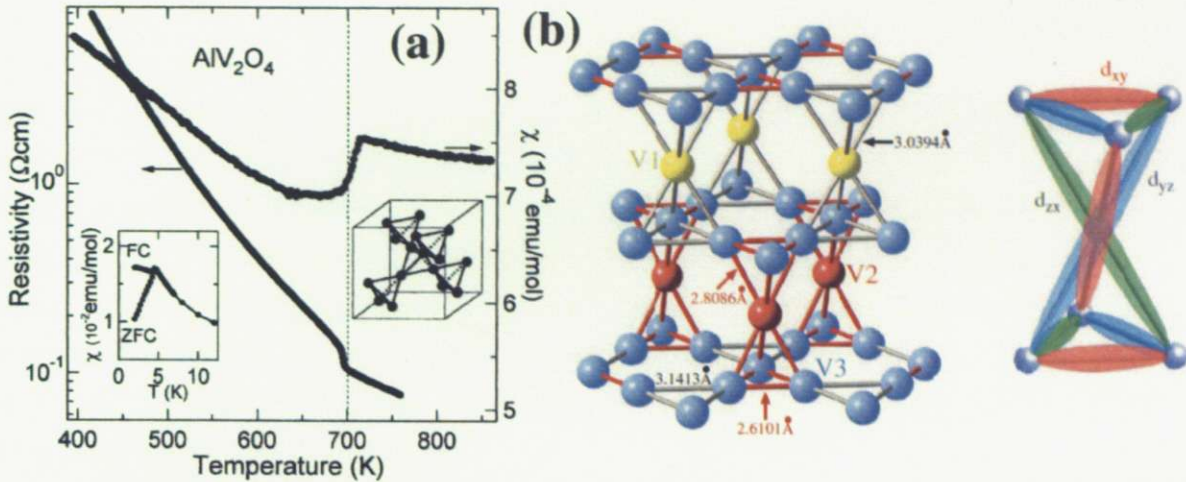


図5 (a)  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  の磁化率と抵抗率の温度依存性 [10, 11]。ともに 700 K 付近に異常が見られる。(b)  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  の電荷秩序パターン [12]。V2、V3 サイトのバナジウムイオンは 7 量体スピン一重項を形成し、残された V1 サイトのバナジウムイオンは  $\text{V}^{3+}$  ( $S = 1$ ) となる。

物高温超電導体の出現までは、酸化物としては最高の  $T_c (=13.7 \text{ K})$  を誇っていた超伝導体である。遷移金属イオンの形式価数は  $3.5+$  であり、電子の数は Ti あたり 0.5 個であり電荷の自由度を有する。比熱や NMR など超伝導状態の性質は詳しく調べられており、s 波の BCS 超伝導体であるといわれている。  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  は酸化されやすく、常伝導状態の電気抵抗についてはきちんと調べられていないが、磁性はパウリ常磁性を示すことがわかっている。比熱や NMR など超伝導状態の性質は詳しく調べられており、s 波の BCS 超伝導体であるといわれている。

■  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の重い電子挙動 1997 年に Kondo らにより遷移金属酸化物  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  において、d 電子系で初めて重い電子系特有の振る舞いが報告された [14]。  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の帯磁率、電子比熱係数 ( $\gamma$ ) は特徴的なクロスオーバー温度  $T^* \approx 20 \text{ K}$  以下で非常に大きな値を示し、低温における有効質量の増大を示唆している。  $\gamma \sim 420 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  は、局所密度近似 (LDA) によるバンド計算における値の 25 倍にも及ぶ [15]。この値は従来の重い電子状態における比熱係数と比較できるほど大きいものである [16]。さらに、電気抵抗 ( $\rho$ ) が  $T^*$  で急に低下し  $T \ll T^*$  の低温下において  $T^2$  の温度依存性に従う [17] ことも、重い電子系の特徴に似ている。  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の LDA バンド計算によると、  $E_F$  近傍の電子状態はほぼ  $\text{V}3d$  の  $t_{2g}$  軌道から構成されている。三方対称に歪んだ酸素八面体の結晶場により  $\text{V}3d$  の  $t_{2g}$  軌道は 2 重縮退した  $e_g$  軌道と軌道縮退の無い  $a_{1g}$  軌道にわずかに分裂しており、これらはそれぞれバンド幅 2 eV、1 eV をもつ 3 つのバンドを形成して  $E_F$  をよぎる [15]。これを踏まえ、重い電子状態の起源として、1 eV のバンド幅を持つ  $a_{1g}$  を”局在的”、2 eV のバンド幅を持つ  $e_g$  を”遍歴的”とみなした近藤機構による説明がまず試みられた [18]。しかしながら、f 電子系では 2 種類の局在電子 (f 電子) と遍歴電子 (s、p、d 電子) のバンド幅が極めて異なるのに対して、  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  では  $a_{1g}$  と  $e_g$  のバンド幅が同程度の大きさであることから、従来の単純な近藤効果機構には疑問がもたれていた。

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  のもうひとつの特徴は、正四面体ネットワークを基にしたスピネル構造に由来する強い幾何学的磁気フラストレーションである [19]。  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の帯磁率は  $T \ll T^*$  において Curie-Weiss

的な振る舞いを示し、局在磁気モーメントの存在を示唆する。しかしながら、 $T = 0.02 \text{ K}$  の低温まで長距離磁気秩序やスピングラス状態は見られないことが報告されている [14]。さらに、中性子散乱 [20, 21]、 $\mu\text{SR}$  [22, 23] の実験は  $T \ll T^*$  においても短距離相関を持った局在磁気モーメントが残っていることを報告している。これらの実験結果に基づき、フラストレーションにより秩序化を妨げられた動的なスピン揺らぎの役割が  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の異常な熱、磁気、輸送物性を説明するために議論されるとともに、重い電子の状態の起源の多くの可能性が検討されてきた [24, 25, 26]。このように  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の重い電子状態については様々な議論にもかかわらず、その起源は明らかになっていない。最近では光電子分光による測定で  $4f$  重い電子系  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  にて観測される近藤共鳴ピークと非常によく類似した状態密度のピーク構造が観測されており、近藤機構の可能性が示唆されている [27]。

Fermi 液体論では  $\gamma$  は Fermi エネルギーにおける準粒子の状態密度に比例し、そして状態密度は有効質量に比例するので、大きな  $\gamma$  は増大された有効質量を意味する。(つまり「重い電子」)。ちなみに銅のような通常の金属の  $\gamma$  は  $1 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  のオーダーであり、希土類金属をベースにした通常の重い電子系とよばれるものの  $\gamma$  は  $100 \sim 1000 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  もの巨大な値をとる。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の大きな  $\gamma$  は、遷移金属においてこれまで見られた最大の  $\gamma$  ( $\text{V}_{2-y}\text{O}_3$  による約  $70 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ ) を優に越している、従来の重い電子系物質の  $\text{UPt}_3$  のそれに匹敵する。一般に (重い電子系や多くの強相関系を含む) Fermi 液体は、「電気抵抗の  $T^2$  の比例定数  $A$ 」と「電子比熱係数  $\gamma$  の 2 乗」が比例関係にあり、これを Kadowaki-Woods の関係 [28] という。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における電気抵抗の  $T^2$  の比例定数  $A$  は、単純金属の Pd [29] や Ag ( $A = 10^{-5} \sim 10^{-7} \mu\Omega \cdot \text{cm K}^2$ ) に比べて、 $A = 2 \mu\Omega \cdot \text{cm K}^2$  と非常に大きい。図 6 に示したように、従来の重い電子系の多くは  $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm}(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{mJ})^2$  という関係を満たす直線上に群れをなしており、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は  $\text{UPt}_3$  の近くに位置する。

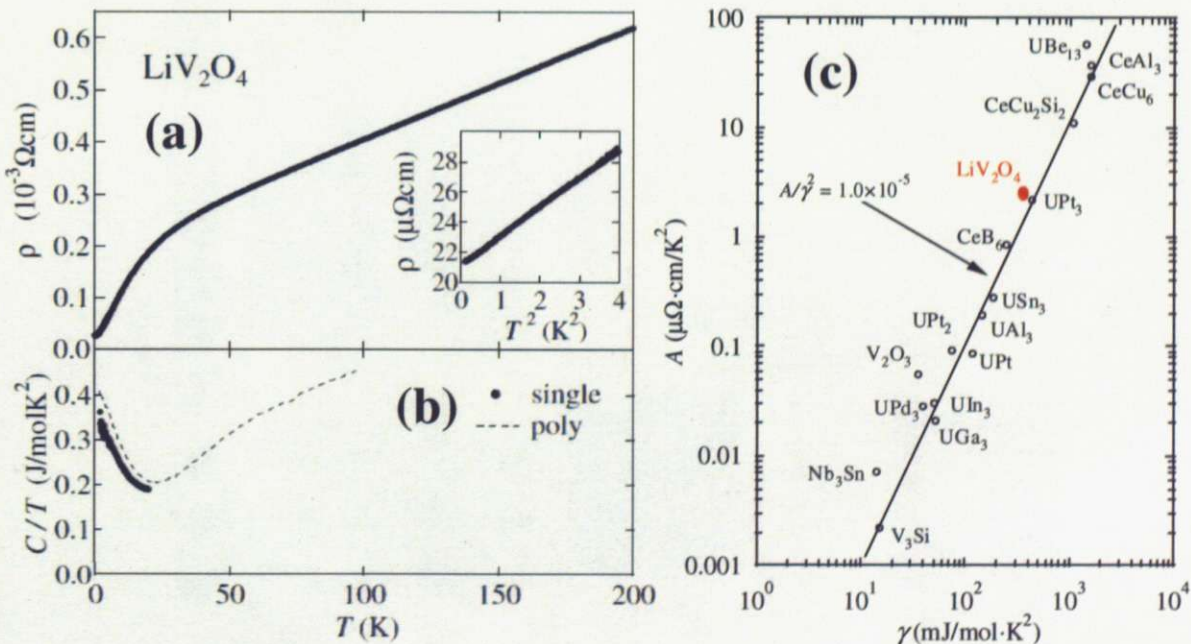


図 6 「Kadowaki-Woods の関係を示す、電気抵抗率の  $T^2$  係数  $A$  と電子比熱係数  $\gamma$  のプロット。

### 1.2.3 低次元構造において発現する特異な物性

■ **NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の新奇な電荷秩序相転移と「悪魔の花」** NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は VO<sub>5</sub> 正方ピラミッドの 2 次元ネットワークよりなるトレリス格子とその層間を占めるアルカリ金属、または、アルカリ土金属より構成される (図 7 (a))。一般式は AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と表され、化学組成からは V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> = 1 の混合原子価化合物である。α'-NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の物性の報告は 1972 年になされたが [30]、もっとも重要と思われる性質は良質の試料作成と帯磁率・X 線回折の温度変化の測定により 1996 年に Isobe・Ueda らによって発見された [31]。Isobe・Ueda らは磁化率が S = 1/2 反強磁性ハイゼンベルク 1 次元鎖に特有なボナー・フィッシャー曲線によく従うこと、さらに、34 K でスピン一重項へ 2 次相転移することを見出した (図 7 (b))。また、それまでに報告されていた室温における結晶構造では、V<sup>4+</sup> (d<sup>1</sup>) イオンの 1 次元鎖と V<sup>5+</sup> (d<sup>0</sup>) イオンの 1 次元鎖が交互に配列していることから、CuGeO<sub>3</sub> に似た、しかし、高い転移温度をもつ、無機物としては 2 例目のスピン・パイエルス物質の可能性を指摘した。

この論文に多くの研究者の注目が集まり、34 K 転移の詳細を研究する実験が様々な測定手段で行なわれることになった。その間に理論グループの注目するところとなり、妹尾・福山両氏により電荷秩序モデルが提案された [32]。その後の実験と解析から、34 K 転移は、電荷無秩序状態から電荷秩序状態への転移であり、V<sup>4+</sup> 的な V サイトと V<sup>5+</sup> 的な V サイトがジグザグ状に配置した電荷秩序基底状態をとることが示されている (図 7 (c))。この転移は、電荷秩序と共にスピン一重項が形成される新奇な相転移であり、電子相関効果の引き起こす意外な現象として、その発見機構に興味をもたれている。

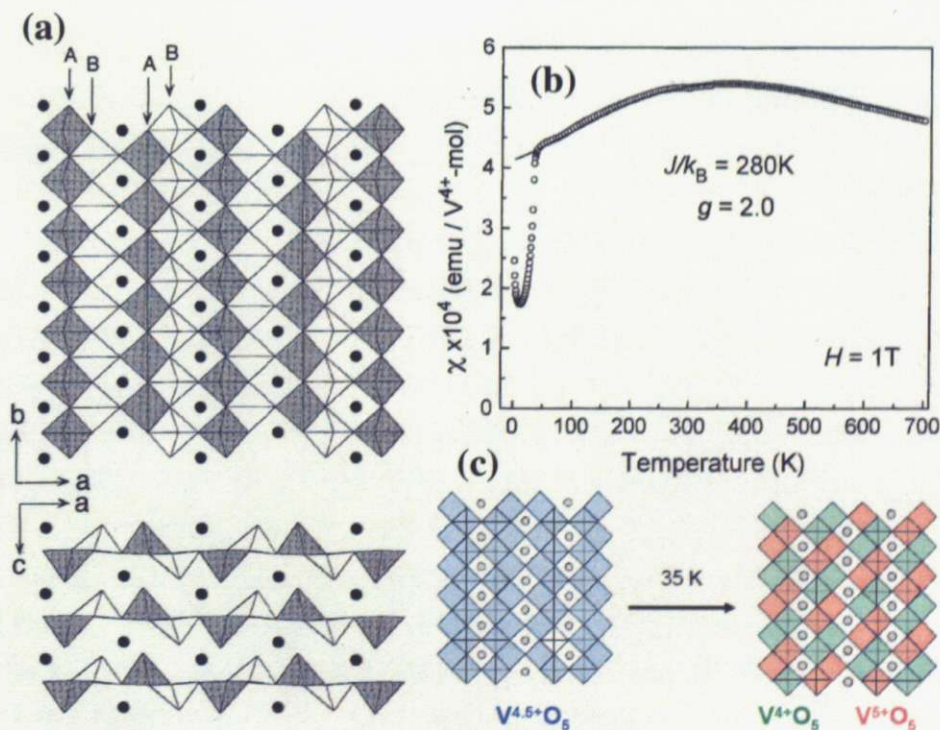


図 7 (a) NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造。(b) 磁化率の温度依存性 [31]。(c) 35 K 以下の電荷秩序パターン。

さらに、圧力下では、積層方向にいろいろな電荷秩序モジュレーションを示すドミノ倒しの相転移 (図 8) が Ohwada らにより発見された [33]。これは、ANNNI モデルから予見されるスピン版「悪魔の花」相図と酷似していて、初めて見つかった電荷版「悪魔の花」相図である。何が「悪魔の花」相図を演出するフラストレーションの起源かということは残された課題である。

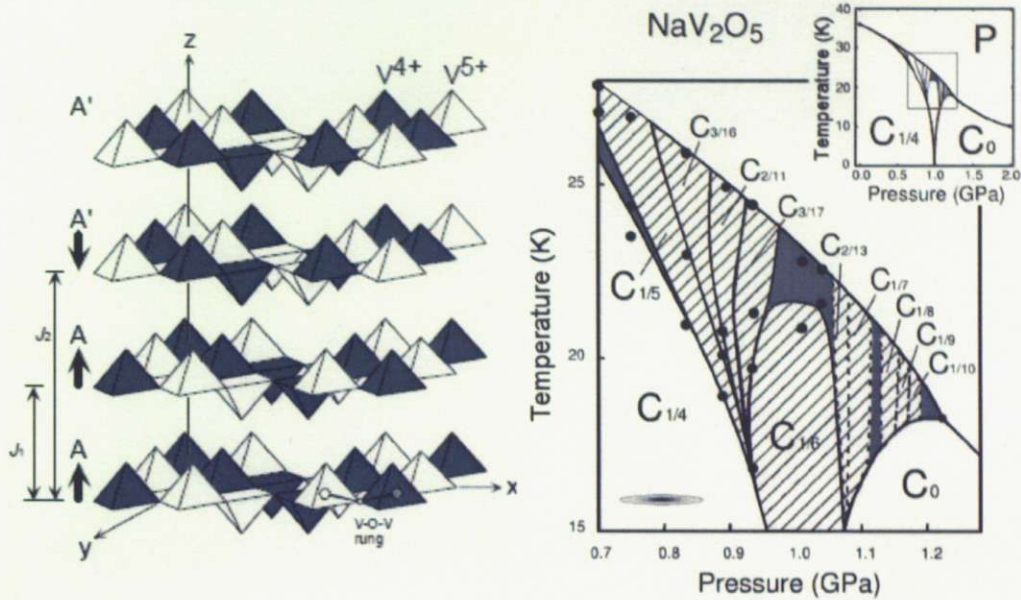
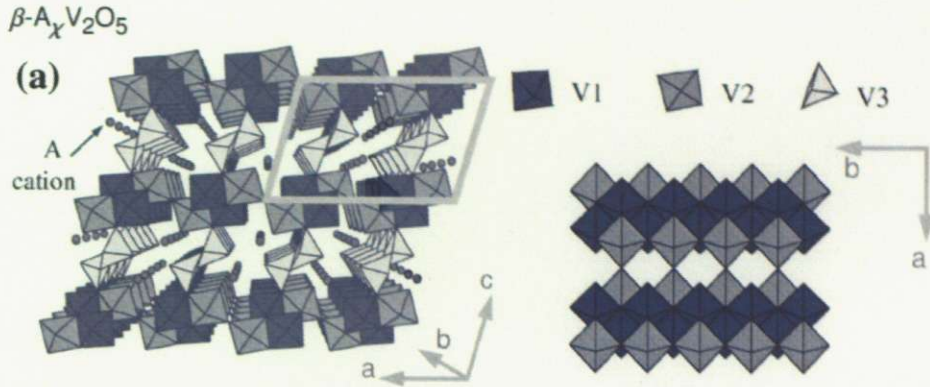


図 8  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の温度-圧力相図「悪魔の花」 [33]。結晶の積層方向にいろいろな電荷秩序モジュレーションを示す。

■  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の圧力誘起超伝導  $\beta$  バナジウムブロンズは一般式  $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  と表される化合物で、多くの同系化合物が存在する。その結晶構造を図 9 (a) に示す。結晶構造中には  $b$  軸方向に 3 つの特徴的な 1 次元鎖:  $\text{VO}_6$  八面体が辺を共有したジグザグ鎖 (V1 サイト)、 $\text{VO}_6$  八面体が頂点を共有したジグザグ鎖 (V2 サイト)、 $\text{VO}_5$  ピラミッドが辺を共有したジグザグ鎖 (V3 サイト) が存在する。陽イオンはこれらのホスト構造 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 中の A サイトに不定比で溶け込み、電子供与体として振る舞う。A イオンが占める位置は同一  $a-c$  面上に 2 サイトあり、それらを  $b$  軸方向に沿って交互に占める。したがって、定比組成は  $x = 1/3$  ( $\text{A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  or  $\text{AV}_6\text{O}_{15}$ ) で、そのときのバナジウムイオンの形式価数は、 $\text{A}^+$  の場合は  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 1/5$  で、 $\text{A}^{2+}$  の場合は  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 2/4$  である。これらの化合物はすべて、結晶構造を反映して  $b$  軸方向のみ金属伝導を示す、擬 1 次元導体である [34]。金属伝導は定比組成 ( $x = 1/3$ ) でしか観測されず、その伝導は単純なキャリア・ドーピングでは説明できない。低次元系の特徴として、格子の乱れが伝導性に重大な影響を与えることを示している。図 9 (b) に示すように、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  は 136 K で金属-絶縁体転移を示し、その他  $\beta$  バナジウムブロンズも、 $\text{A} = \text{Pb}$  を除く全てが金属-絶縁体転移を示す。磁気的性質は  $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$  の場合、高温金属相では Curie-Weiss 常磁性的な挙動を示し、金属-絶縁体転移でわずかな変化を示した後、さらに低温で反強磁性秩序を示す。一方、 $\text{A}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$  では低温絶縁体相で磁気秩序を示さず、低次元スピンギャップ的挙動を示す [34]。



(b) Various properties of  $\beta$ -vanadium bronzes

Compounds	$\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$	$T_{\text{CO}}$ (K)	$T_{\text{N}}$ (K)	$T_{\text{C}}$ (K)
$\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1/5	200	7	24? ( $P > 9$ GPa)
$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1/5	136	24	8 ( $P \sim 8$ GPa)
$\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1/5	90	24	6.5 ( $P \sim 7.5$ GPa)
$\beta\text{-Ca}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	2/4	150	Spin gap	Non-super.
$\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	2/4	170	Spin gap	Non-super.
$\beta\text{-Pb}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	2/4	-	Pauli para.	Non-super.

図9 (a)  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の結晶構造。(b) 様々な  $\beta$  バナジウムブロンズの物性 [34]。

山内らは、8 GPa の圧力下において  $T_{\text{C}} = 9$  K の超伝導相の発現を確認した [35]。この転移は、超伝導-絶縁体転移の様相を見せたことから、多くの興味を引いている。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の興味深い点はバナジウム酸化物としてはじめての超伝導であり、温度-圧力相図中で超伝導と絶縁体相が隣接するという点である。電荷秩序が圧力下で消失したところに超伝導相が現れることから、 $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の超伝導においては電荷の揺らぎが重要だと考えられている。また、 $\beta\text{-A}_{0.33}^+\text{V}_2\text{O}_5$  においては超伝導が発現するが、 $\beta\text{-A}_{0.33}^{2+}\text{V}_2\text{O}_5$  では発現しないことから、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 1/5$  という組成が  $\beta$  バナジウムブロンズの超伝導において最適ドーピング組成であると考えられている。

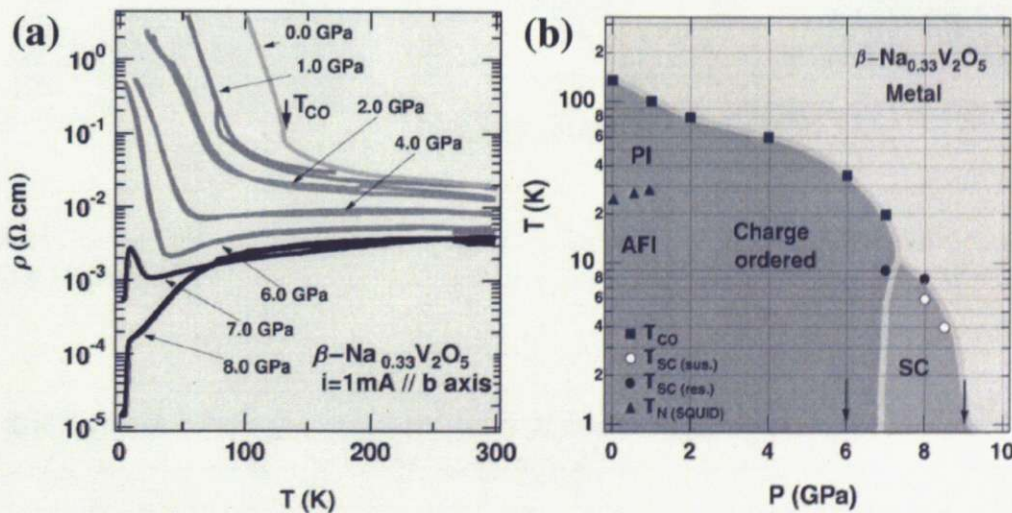


図10  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の温度-圧力相図 [35]。7 GPa 付近で電荷秩序相が超伝導相と隣接している。

### 1.3 カルシウムフェライト型化合物

カルシウムフェライト型化合物は、 $AB_2O_4$  という組成の酸化物の中で、スピネルに次ぐ 2 番目に大きな物質群であり、様々な化合物が存在する。カルシウムフェライト型構造はトンネル型の構造であるため、低次元性を反映した物性が期待できる。

#### 1.3.1 結晶構造

カルシウムフェライト型の結晶構造を図 11 に示した。この結晶構造は  $BO_6$  八面体が稜共有で連なったダブルルチル型の鎖が  $b$  軸方向に伸び、さらにこの 2 重鎖が頂点共有によってトンネル構造を形成する、擬 1 次元的な構造を持つ。このトンネルの中にアルカリ金属やアルカリ土類金属などの  $A$  サイトイオンが収まっている。二重鎖の中の  $BO_6$  八面体は稜共有でつながっているため、二重鎖中の遷移金属間距離は近く、軌道の重なりも大きい。いっぽう二重鎖間の結合は、頂点共有であるため比較的離れており、このような構造のため、カルシウムフェライト型構造の 1 次元性は高いことが予想される。さらに詳しく二重鎖を見てみると、遷移金属イオンなどが入る  $B$  サイトは三角形が辺共有で 1 次元的に連なった、いわゆるトレリス格子を組んでいることがわかる。この格子は三角形から構成されており幾何学的フラストレーションが存在する。

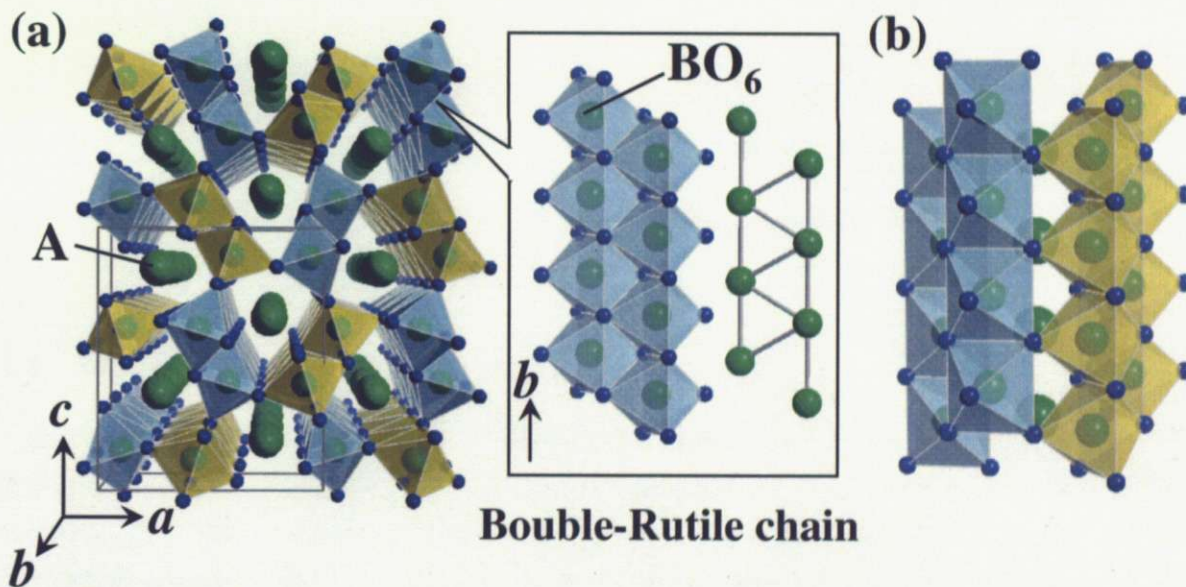


図 11 カルシウムフェライト型の結晶構造。(a)  $ac$  面からみたトンネル構造。(b) 二重鎖同士の結合の様子。

#### 1.3.2 電荷の自由度を持つカルシウムフェライト型酸化物

カルシウムフェライト型構造を持つ酸化物は  $AB_2O_4$  という組成を持つため、 $A$  サイトに 1 価の陽イオンが入ったとき遷移金属イオンの形式価数は  $3.5+$  となり電荷の自由度を有する。カルシウムフェライト型の結晶構造を持つ化合物は数多く存在する (図 12) が、金属的な伝導を示すも



のはあまり報告されていない。現在報告されている化合物は電荷の自由度をもつ、 $\text{NaRh}_2\text{O}_4$  [44]、 $\text{NaRu}_2\text{O}_4$  [46] のみである。これらの化合物はともに軌道の広がり大きい  $4d$  遷移金属元素であるため、Pauli 常磁性を示す普通の金属である。しかし、同じ電荷の自由度をもつものでも  $3d$  遷移金属元素を含む  $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  [36]、 $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  [45] では電気は流さない。 $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  では奇妙な磁化率の振る舞いをみせ物性は理解できていない。 $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  が電気を流さないのは、電子相関の効果で遍歴性と局在性が拮抗しているためだと考えられる。このようなところで新しい現象が起こるのではないかと期待して、 $3d$  遷移金属でこれまで合成が報告されていない  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  という組成を目的物質とした。

**$\text{AB}_2\text{X}_4$  crystallizes in the  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type structure**

1 H 1.0079	2											13	14	15	16	17	18 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 * #	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (268)	109 Mt (277)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (291)		118 Uuo (294)
* Lanthanide series		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
# Actinide series		89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	

図 12 カルシウムフェライト型の結晶構造をとる元素の組み合わせ。

## 1.4 研究の目的

電荷の自由度を持つ遷移金属イオンが幾何学的フラストレーションや低次元性を持つ格子に配置されたとき、特異な電荷秩序パターンや超伝導が観測されている。このことから、新奇物性開発の指針として「電荷の自由度を持つ遷移金属イオンを特徴的な格子に配置する」とこととした。このような指針を実現する舞台として、トレリス格子をもつカルシウムフェライト型構造に注目した。本研究の目的は、これまで合成が報告されていない組成  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  のカルシウムフェライト型化合物を合成し、その物性を明らかにすることで、新奇物性を開拓することを目標とした。

## 第 2 章 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の高圧合成と評価

本研究の目的は、混合原子価酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  を合成し、その物性を明らかにすることで、新奇物性を開拓することである。非常に密度の高い構造であるというカルシウムフェライト型構造の特徴に着目し、高圧合成法により新物質  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成に成功した。合成された試料は結晶構造解析と組成分析の結果から、カルシウムフェライト型構造を持つ酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  であることがわかった。本章では、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成方法とその構造と組成の評価について述べる。以下 2.1 「 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成における高圧合成法の利点」では、なぜ  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成において高圧合成法を用いたのかという背景と理由について述べる。2.2 「試料合成」では試料合成について、2.3 「構造と組成の評価」では単結晶構造解析と組成分析の結果の詳細について述べる。

### 2.1 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の合成における高圧合成法の利点

カルシウムフェライト型化合物は  $AB_2O_4$  という組成を持つ酸化物の中でもっとも密な構造であり、高圧下で安定されることが知られている。例えば、スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) は 25 GPa 以上の圧力でカルシウムフェライト構造に構造相転移することが報告されている [37, 38]。さらに圧縮率の高いアルカリ金属を含む、スピネル化合物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は 6 GPa (6 万気圧) 程度の圧力下で加熱することで、約 6% 密度の高いカルシウムフェライト型構造に転移する [39]。このことからカルシウムフェライト型構造はポストスピネル構造ともよばれている。

高圧下では陰イオンは陽イオンに比べ圧縮されやすく、相対的に陽イオンの方が陰イオンよりも大きくなる。このため高圧化では、陽イオンの配位数は大きくなる傾向がある [40]。例えば  $\text{MgSiO}_3$  は圧力の増加で輝石型、イルメナイト型、ペロブスカイト型へと転移し  $\text{Si}^{4+}$  の配位数は 4、6、12 と増加する [41, 42]。同じことが、同じ  $AB_2O_4$  組成を持つスピネルとカルシウムフェライト型構造についてもいえる。B サイト遷移金属の配位数は 6 配位で両者に違いは無いが、A サイトの陽イオンの配位数が異なっており、スピネルでは 4 配位なのに対しカルシウムフェライト構造では 8 配位である。次に、配位数の変わる A サイトイオンについて注目する。配位数の増加する相転移が起こるのは、イオン半径が Pauling によって定められた各配位数に対応する半径比 [43] の領域近くに位置するイオンを含む化合物に多い。 $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{O}^{2-}$  イオンの比 ( $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ )

表 2 配位数とイオン半径比 [43]。

coordination number	$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$
3 (triangle)	0.155 ~ 0.225
4 (tetragonal)	0.225 ~ 0.414
6 (octahedral)	0.414 ~ 0.732
8 (hexagonal)	0.732 ~

表 3 NaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成条件。

compound	pressure (GPa)	temperature (K)	time
NaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [49]	-	1473	3 h
NaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [45]	4.5	1373	5 h
NaRu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [46]	-	1173	24 h
NaRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [44]	6	1773	1 h

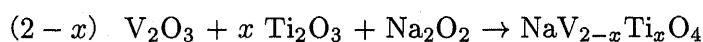
は 0.73 となっており、ちょうど 6 配位と 8 配位の境界領域にある。Na イオンでは大きすぎて 4 配位のスピネル構造をとることができないが、わずかに圧力をかけてやることで 8 配位のカルシウムフェライト構造を安定化することができる。実際にこれまで合成が報告されている NaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のカルシウムフェライト型化合物は半数が高圧下で合成されている (表 3)。

高圧合成はカルシウムフェライト型構造を安定化する以外にも技術的な面で利点が存在する。NaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成には、原料として Na を使用するが、Na は蒸気圧の高さと反応性の高さから扱いが難しい元素である。Na は蒸気圧が高いことから、密封空間で合成しなければ合成しか化合物が仕込み組成からずれてしまう可能性がある。通常用いられる石英管を用いて封管する方法では、Na は反応性が高いため、石英管と反応し石英管が破損してしまうため使用できない。しかし、高圧合成では、反応性の低 Au のカプセル中に試料を密封し合成を行うため、このような取り扱いの難しいアルカリ金属を用いた合成にむいている。

このような背景から、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> という組成においても、高圧を用いることでカルシウムフェライト構造を安定化できると考え合成に取り組んだ。合成圧力を 6GPa に固定し、合成温度や時間を最適化することで、NaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の単相の多結晶試料と単結晶試料を合成することができた。これまで、常圧下での合成が報告されていないことを考えるとカルシウムフェライト型構造を有する NaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の安定化には高圧合成は不可欠であると考えられる。

## 2.2 試料合成

試料は Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 粉末 (ardrich 製、98%)、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (高純度化学製、3N) を等モル比で混合し、超高圧下での固相反応法により合成した。原料である Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は空気中の水分と反応し分解してしまうことから、試料の混合・高圧セルへの充填は Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。Ti の置換試料の合成には、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (高純度化学製、3N) を使い、以下の反応式で合成を行った。



合成条件は多結晶試料は 6 GPa/1000°C/1h、単結晶試料の合成には 6 GPa/1000°C/12 h である。

■ **高圧合成** カルシウムフェライト型構造は AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> という組成中でもっとも密な構造であるため、高圧下で安定化されることが期待される。このため、合成手法として高圧合成法を用いた。圧力の発生にはキュービックアンビル型の高圧合成装置を使用した。キュービックアンビルセルは、

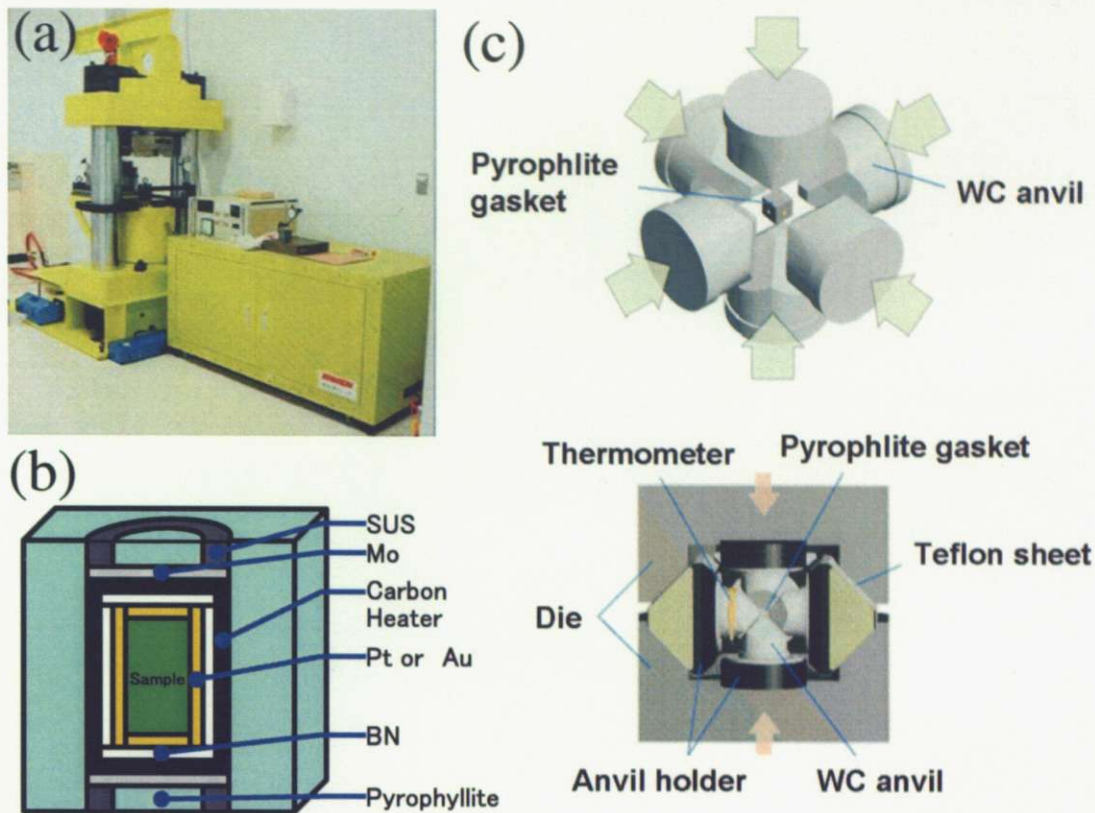


図 13 (a) キュービックアンビル型高圧合成装置。(b) 高圧合成セル構造の概略図。(c) キュービックアンビル型高圧合成装置の内部構造概略図。

6 個のアンビルを立方体状に配置し、それを 6 方向から押して超高圧の静水圧を発生させる装置である。アンビルは超硬合金である炭化タングステン製である。この装置を用いて 8 Gpa、1500°C までの条件で合成実験をおこなうことができる。反応終了後ヒーターの電流を切ると、周囲の熱容量が大きいため、わずか数秒のうちに試料温度は 100°C まで下がる。このように圧力下で急冷することで、高圧相を常圧下に取り出すことができる。

■ **高圧セル** 高圧セルは、図 13(b) のような構造になっている。圧力媒体としてパイロフィライト（葉蝟石）という鉱物を利用した。試料の加熱は導電部である SUS と Mo を通して炭素のカプセルに大電流を流し、発生するジュール熱によって、試料を加熱する。炭素ヒーターの内の、BN（窒化ホウ素）のカプセルは、電流が試料に流れないように絶縁している。最後に、試料は反応性の低い Au のカプセルで覆い、BN のカプセルとの直接の接触を防ぎ、炭素ヒーターによる還元雰囲気から試料をシールしている。Au カプセルの大きさは直径 6.5 mm 高さ 6.0 mm で容積は約 200 mm<sup>3</sup> である。

■ **圧力較正** 圧力較正には圧力定点法を用いた [48]。あらかじめ相転移圧が圧力定点としてよく求められている物質を試料室に入れ、転移を電気抵抗変化により検出しながらプレスの油圧を測定し、試料室内の発生圧力と加えた力の関係を求めて較正曲線を決定した。圧力定点としては Bi、Ba、Tl の相転移を用いた。

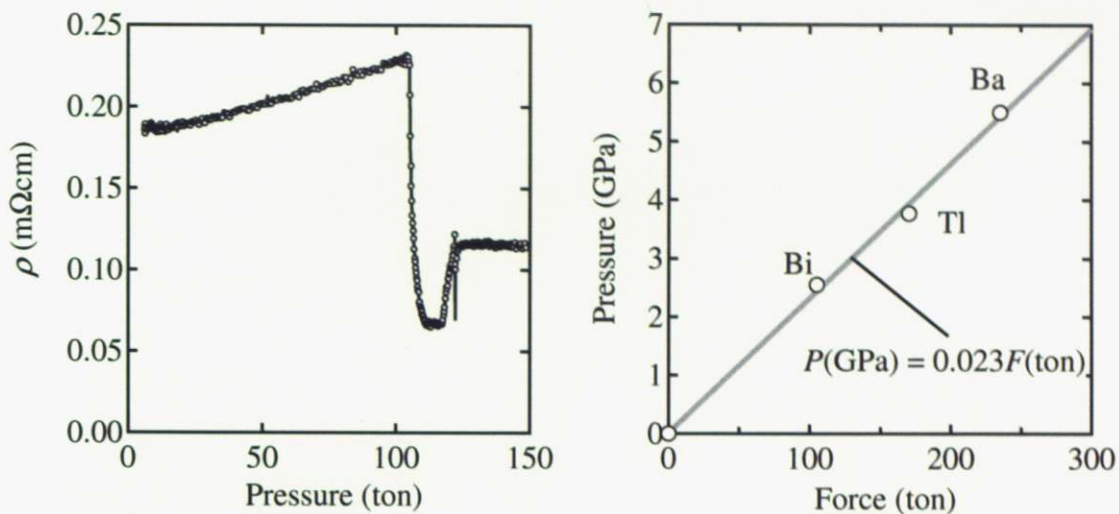


図 14 (左) Bi の圧力相転移における抵抗率の変化とポンプの出力。(右) 本研究で使用したキュービックアンビル型高圧合成装置の圧力較正曲線。

### 2.3 構造と組成の評価

$\text{NaV}_2\text{O}_4$  の結晶構造は単結晶を用いて X 線構造解析を行った (単結晶構造解析は理化学研究所、橋爪大輔氏に測定していただいた)。装置は Rigaku 社製、特性 X 線は Mo の  $K\alpha$  線 ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ) を使用した。また多結晶試料を用い、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 測定により化学組成を評価した (ICP-AES 測定は、物性研究所、木内陽子氏に測定していただいた)。

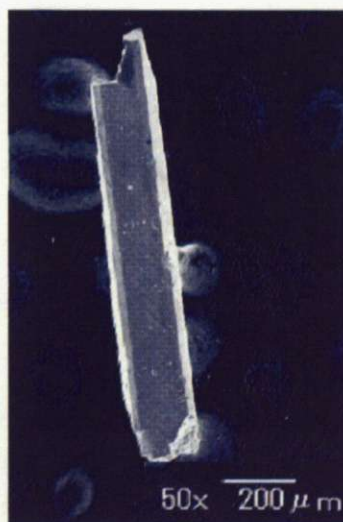


図 15  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  単結晶試料の SEM 像。

### 2.3.1 結晶構造の決定

結晶構造の決定のため  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の単結晶試料を用いて X 線構造解析を行った。構造解析の結果、結晶構造は既知物質である  $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  などと同じ、空間群  $Pnma$  のカルシウムフェライト型構造をもつことがわかった [49]。つまり、狙い通り高圧合成を利用することで、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  という組成においてもっとも密な構造であるカルシウムフェライト構造を安定化することに成功した。結晶構造データ、実験的パラメータ、結晶構造パラメータを表 4、5 にまとめた。図 15 に単結晶試料の SEM (Scanning Electron Microscope) 像を示した。単結晶は黒い針状の結晶で、結晶の長く伸びた方向が結晶構造の  $b$  軸、つまり二重鎖の方向に対応しており、カルシウムフェライト型構造の 1 次元性を示している。

表 4  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の 300 K における結晶構造データと実験的パラメータ。

$a = 9.134(2)\text{\AA}$	Crystal size: $0.11 \times 0.03 \times 0.03$ mm
$b = 2.8847(6)\text{\AA}$	MoK $\alpha$ $\lambda = 0.71070\text{\AA}$
$c = 10.633(2)\text{\AA}$	Density(calc.) = $4.477$ g cm $^{-3}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
$V = 280.18(10)\text{\AA}^3$	$R = 0.029$
$Z = 4$	$R_W = 0.0624$
F.W. = 188.87	
Space group: $Pnma$ (62)	

表 5  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の 300 K における結晶構造パラメータ。

atom	site	$x$	$y$	$z$	$g$	$B(\text{\AA})$
V(1)	4c	0.41673(3)	0.2500	0.10353(2)	1.0	0.368(3)
V(2)	4c	0.43679(3)	0.2500	0.61191(2)	1.0	0.387(3)
Na(1)	4c	0.75719(8)	0.2500	0.65401(7)	1.0	0.766(10)
O(1)	4c	0.20873(12)	0.2500	0.14828(11)	1.0	0.537(12)
O(2)	4c	0.11265(12)	0.2500	0.47978(10)	1.0	0.415(11)
O(3)	4c	0.52080(12)	0.2500	0.78258(10)	1.0	0.488(12)
O(4)	4c	0.42152(12)	0.2500	0.42893(11)	1.0	0.441(11)

### 2.3.2 組成分析

新物質である  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の組成を決定するために ICP-AES 測定を行った。ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) とは、水溶液に溶かした試料を融合結合プラズマにより加熱し、励起状態から基底状態に戻る原子の発光を検出して物質を定量あるいは同定する分析法である。多結晶試料 3 mg を塩酸 0.5 ml と硝酸 0.3 ml を加え、加熱して溶解し測定した。また、酸素は秤量したサンプル量から Na と V の定量値を引いた値である。このため酸素の測定精度はそれほど良くない。

測定結果は  $\text{Na}:\text{V}:\text{O}=0.96:2:4.32$  となった。この結果より  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の組成はおおよそ組成式どおりであることがわかった。また、Na の欠損はほぼないと考えられる。同じカルシウムフェライト型構造を持つ  $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  でも、合成された単結晶試料では Na の欠損は見られず、Na 欠損試料の合成には化学的酸化が必要であるという報告がある [50]。つまり、カルシウムフェライト型の構造では、Na 欠損の無い組成が安定であると考えられる。酸素の不定比性に関しては、この測定からは議論することはできない。

### 2.3.3 合成と評価のまとめ

- 高密度であるというカルシウムフェライト型構造の特徴に着目し、高圧下 (6 GPa) で合成をおこない新物質  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成に成功した。
- $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の結晶構造は空間群  $Pnma$  (#62) のカルシウムフェライト型構造。
- 組成は  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の組成式から大きくずれてはいない。

## 第3章 新奇混合原子価酸化物 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の基礎物性

高圧合成法を用いることで、目的物質である新物質  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成に成功した。構造解析の結果、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  はカルシウムフェライト型構造を持つことを2章で述べた。本章では、低温の構造解析・電気抵抗測定・磁化率測定・比熱測定より明らかにした  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の基礎物性について述べる。磁化率の測定より  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  は反強磁性秩序を示すことを、低温の構造解析より電荷秩序は存在しないこと、そして電気抵抗率の測定より構造を反映した1次元金属的な伝導を示すことを明らかにした。これらの物性は、Vイオンの持つ  $d$  電子が遍歴・局在の二面性を持つという新奇な基底状態に起因している。また、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  との関連性から、重い電子的な振る舞いをするのか調べた結果、そのような振る舞いはしないことがわかった。以下では、これらの実験結果の詳細について述べ議論していく。

### 3.1 測定方法

得られた試料の2 K-350 Kの磁化率はQuantum Design社のMPMSにより測定した。2 K-300 Kの電気抵抗率、比熱はQuantum Design社のPPMSにより測定した。また、多結晶試料を用いて180 Kと4 Kにおいて中性子回折実験を行った（中性子回折実験は日本原子力研究開発機構、松田雅昌氏の指導のもと測定をおこなった）。

### 3.2 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の基礎物性

#### 3.2.1 磁化率の温度依存性

磁化率の温度依存性は、30個程度の単結晶試料を並べて、1000 Gaussの磁場下で測定した。結晶は2重鎖の方向 ( $b$  軸方向) に伸びた針状の形状をしており、 $b$  軸に対して平行な方向と垂直な方向の磁化率の温度依存性をそれぞれ測定した。その結果を図16(左)に示す。

磁化率は、 $b$  軸に垂直方向も平行方向もともに140 K付近で反強磁性のピークを持つ。理想的な反強磁性体では、スピンと垂直方向の磁化率は転移温度以下で定数に、スピンと平行方向の磁化率は転移温度から温度とともに減少して0 Kにおいて0となる。反強磁性転移温度 (140 K) 以下の温度域では、 $b$  軸に垂直な方向の磁化率 ( $\chi \perp b$ ) が平行な方向の磁化率 ( $\chi \parallel b$ ) に比べて大きな値を持つことから、スピンは  $b$  軸に平行な方向を向いているということがわかる。しかし、この物質では  $b$  軸と垂直な方向も平行な方向も、それぞれの振る舞いにズレがあることから、 $b$  軸からいくらか傾いた方向にスピンが向いていると考えることができる。

次に図16(右)の逆帯磁率の温度依存性を見てみる。高温部で直線的な振る舞いを見せ、局在スピンの磁化率を表す Curie-Weiss の式

$$1/\chi(T) = 1/C \times (T - \theta_W) \quad (\theta_W \approx T_c)$$

でフィッティングすることができる。250 K から 350 K まで最小二乗法でフィッティングした結果、Curie 定数が  $C=0.390(2)$  emu/mol V·K、Curie-Weiss 温度が  $\theta_W = 165.7(8)$  K となった。



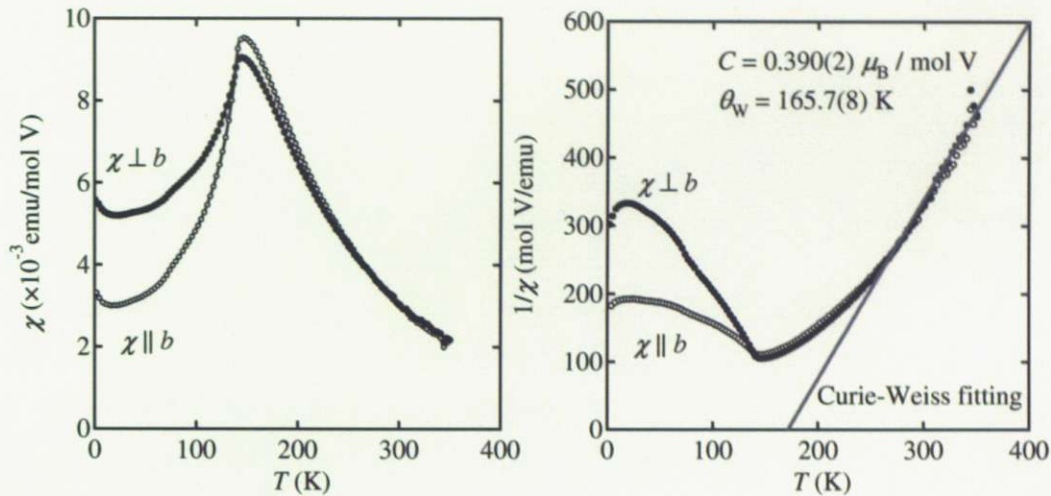


図 16  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の (左) 磁化率と (右) 逆帯磁率の温度依存性。磁化率の温度依存性は 140 K 付近でピークを持つ、反強磁性的な振る舞いを見せる。逆帯磁率は高温で直線にのり、Curie-Weiss の式でフィットできる。

$\text{NaV}_2\text{O}_4$  において、バナジウムイオンは形式化数が 3.5+ であり、3d 電子を平均で 1.5 個持っている。キュリー定数の  $C=0.390(2) \text{ emu/mol V} \cdot \text{K}$  という値は、このバナジウムイオンあたり 1.5 個の d 電子のうち、1 個が局在していることを示している。また、Curie-Weiss 温度が正の値 ( $\theta_W > 0$ ) であるということは、強磁性相互作用が支配的であることを示している。

強磁性相互作用が支配的であるのに、反強磁性的な磁化率の温度依存性を示すというのはどういふことだろうか？例えば、図 17 に示すような磁気構造モデルを考えると説明できる。それは、二重鎖の方向 (b 軸方向) に沿ってスピンは強磁性的にそろっており、そのような二重鎖が反強磁性的にそろっているというものである。このモデルではアップスピンの二重鎖とダウンスピンの二重鎖が同数あり、全体としては反強磁性的な振る舞いになるが、二重鎖内の強磁性の相互作用が十分強ければ、Curie-Weiss 温度は正の値となる。

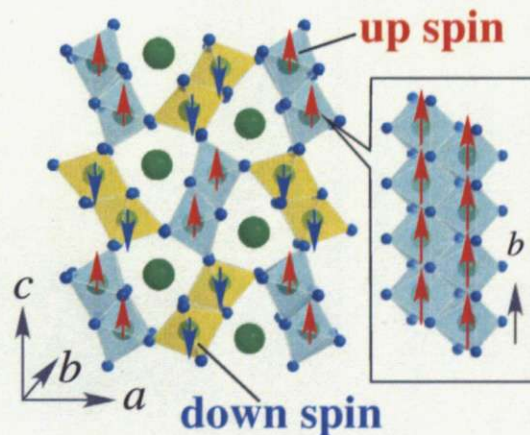


図 17  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の磁化率の温度依存性を説明する磁気構造モデル。強磁性的にスピンのそろった二重鎖が、隣の二重鎖と反強磁性的に並んでいる。

■ **中性子回折実験** 磁化測定の結果から、反強磁性の秩序を持つことがわかったが、どのようなスピンの配置をとるかまでは決定することができない。そこで、磁気構造を決定するために中性子回折実験をおこなった。中性子はスピン ( $S = 1/2$ ) を持つため、物質中のスピンで散乱される。中性子を使った回折実験を行うことで、長距離磁気秩序を観測することができる。

中性子回折実験は多結晶試料を用い、180 K と 4 K の 2 点で行い、回折ピークを比較した。この 2 点を比較すると、180 K (磁気転移点以上) ではスピンの方向はランダムで格子からのブラッグ反射しか観測できないのに対して、4 K (磁気転移点以下) では長距離磁気秩序が存在すれば規則的に配列したスピンにより中性子線が回折され磁気反射ピークとして観測される。

中性子回折実験の結果を図 18 に示す。磁気転移点 (140 K) 以下の 4 K において磁気反射ピークが  $2\theta = 31^\circ$  付近に観測され、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  において長距離磁気秩序が存在することが確認できる。図 18(c) の反射強度の温度依存性を見ると、この反射が磁気転移点 (140 K 付近) から低温にいくに従い発達していく様子がわかる。さらに、この磁気反射は格子反射とは重なっておらず、磁気秩序は長周期構造を持つことがわかる。しかし、明確な磁気反射はこの反射しか確認できないため、磁気構造の決定は粉末中性子回折実験からはできない。

磁気反射の指数を決定し磁気構造を決めるためには、単結晶を用いた測定が必要である。しかし、中性子は散乱断面積が小さいため、中性子散乱測定で磁気反射を測定するには  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  程度の大きさの単結晶が必要である。现阶段ではこの大きさの単結晶の合成に成功しておらず、測定できない。他に磁気反射を観測する手段は放射光 X 線を用いた X 線磁気反射がある。この方法では小さな単結晶でも測定可能であるため、今後測定を行う予定である。

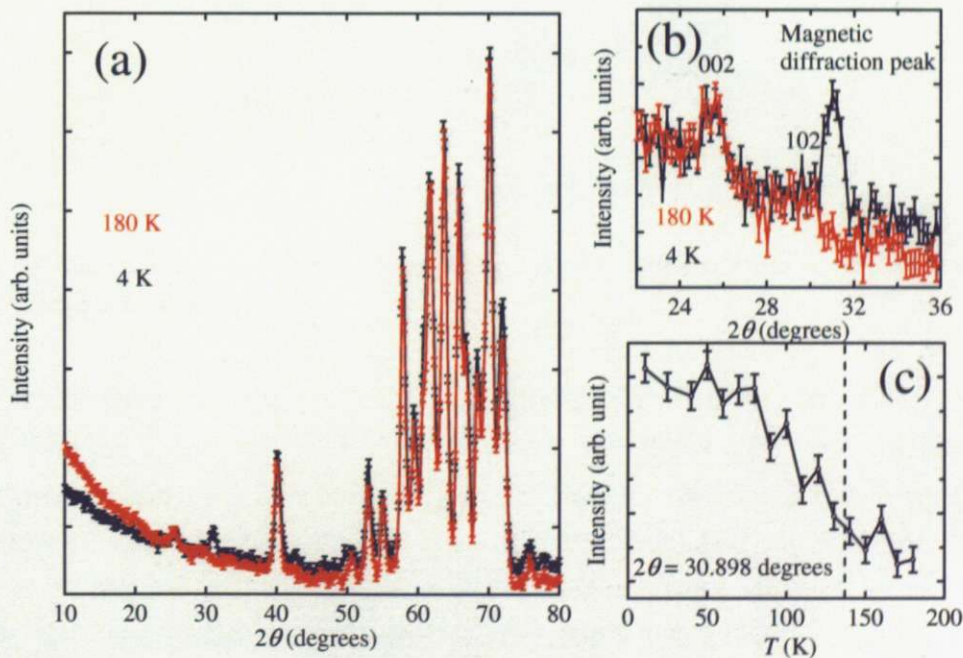


図 18 (a)  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の中性子回折パターン。(b)  $31^\circ$  付近の磁気反射の拡大図。(c) 磁気反射強度の温度依存性。破線で示した磁気転移温度から低温にいくにつれ反射強度が増加する。

### 3.2.2 磁気転移点以下の構造解析

$\text{NaV}_2\text{O}_4$  において V イオンは  $t_{2g}$  軌道に 1.5 個の  $d$  電子を持っているため、電荷・スピンの自由度に加えて軌道の自由度も持っている。 $t_{2g}$  電子系ではこれらの自由度のエネルギースケールが拮抗しているため、磁気転移にともない電荷・スピンの自由度なども秩序化している可能性がある。このような電荷・軌道秩序にともなう構造の変化の有無を探るために、磁気転移温度以下の 100 K において単結晶構造解析を行った。

まず、カルシウムフェライト構造で考えられる電荷秩序パターンについて述べる。図 19 にカルシウムフェライト型の結晶構造を示す。この構造では遷移金属のサイトが 2 つ存在し、それぞれが二重鎖を形成する。電荷秩序が存在する場合、この異なる二重鎖に異なる電荷が分かれて入ると予想される。実際に、同じカルシウムフェライト型構造を持つ  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  でこのような電荷秩序パターンが観測されている。この物質で Mn の形式価数は 3.5+ であるが、電荷秩序状態では異なる遷移金属サイトに  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が入り、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の鎖を形成するというタイプの電荷秩序を形成する [45]。

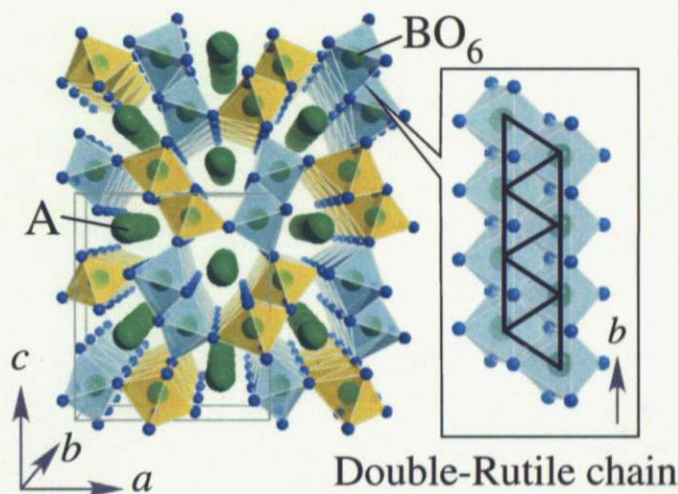


図 19 カルシウムフェライト型の結晶構造。2 つの異なる遷移金属サイトを色分けして示した。2 種類の二重鎖が存在する。

100 K での構造解析の結果を表 6 に示す。磁気転移点以下 (100 K) での空間群  $Pnma$  は、転移点以上 (300 K) のものと同じで構造の変化は無い。格子定数を見てみると、熱振動の減少から格子定数は  $a$  軸、 $b$  軸は縮んでいるが  $c$  軸だけは伸びており、異方的な変形をしている。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  においては  $\text{VO}_6$  八面体は複雑な歪み方をしているため単純な比較からは電荷秩序の有無を確認できない。そこで構造解析の結果から得られた V-O 結合長から BVS (Bond Valence Sum) を計算した [53]。BVS は結合距離だけから金属原子の酸化状態を見積もる簡便な方法として広く普及している。

表 6 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 300 K と 100 K における結晶パラメータ。

temperature	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	Space group
300 K	9.134(2)	2.8847(6)	10.633(2)	280.18(10)	<i>Pnma</i> (# 62)
100 K	9.122(3)	2.8745(7)	10.649(3)	278.9(12)	<i>Pnma</i> (# 62)

中心元素の BVS は以下の式であらわされ、*V* は実効的な陽イオンの酸化数とみなすことができる。

$$V = \sum_i \exp \frac{R_0 - R_i}{B}$$

ここで *B* はイオンの組み合わせによらない一定値 (0.37 Å)。*R*<sub>0</sub> は Bond Valence Parameter とよばれ陽イオンと陰イオンのペアについて、通常よく見られる配位形式と結合距離を持つ結晶データから最小 2 乗法で決定した定数 [54]。*R*<sub>*i*</sub> は実測の結合距離である。

300 K と 100 K においてそれぞれ BVS を計算した結果は次の表 7 にまとめた。また、電荷の自由度を持つ他のカルシウムフェライト型化合物についての BVS 計算結果と比較した。NaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では XANES の結果より、電荷秩序は存在しないと確認されている [55]。NaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においても M1 サイト、M2 サイトで酸化数はわずかに違っている。NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においてそれぞれのサイトの酸化数の違いは 300 K、100 K の両方で NaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> よりもわずかである。一方で、M1 サイトが Mn<sup>3+</sup> に M2 サイトが Mn<sup>4+</sup> に入る電荷秩序をとる NaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では BVS による計算結果でも酸化数は大きく違っている。以上の結果より NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では電荷秩序は存在しないといえる。

表 7 カルシウムフェライト型酸化物の M1、M2 サイトに対する BVS 計算結果。

compound	M1	M2	M2-M1	Charge Order
NaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [55]	3.421	3.618	0.197	×
NaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [45]	3.007	3.668	0.661	○
NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ 300 K	3.518	3.610	0.092	
NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ 100 K	3.553	3.631	0.078	

### 3.2.3 電気伝導特性

電気抵抗率の温度依存性は単結晶試料を用い、 $b$  軸方向は 4 端子法、 $b$  軸と垂直な方向は Montgomery 法 [51] を用いて測定した。NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は針状の単結晶であったため、 $b$  軸と垂直な方向は 4 端子法による測定が困難であり、試料を直方体に整形し、その四隅に端子をつける Montgomery 法により測定をした。

図 20 に単結晶の電気抵抗率の結果を示す。 $b$  軸方向の抵抗率は、図に示した全温度領域で金属的な振る舞いが確認された。室温から温度を下げるにしたがい抵抗率は減少していき、磁気転移温度 (140 K) 近傍でより急激に抵抗率は減少する。一方で、 $b$  軸と垂直方向の抵抗率は、温度が下がるにつれて増加し、半導体的な振る舞いを見せるが、その後 80 K 付近でピークを持ち減少へ転じ、最低温では金属的な伝導となっている。

図 20 の挿入図に、 $\rho$  対  $T^2$  の曲線を示す。Fermi 液体の抵抗率は、不純物による散乱 (温度依存しない) と、電子格子相互作用による散乱 ( $\propto T^5$ )、電子電子相互作用による散乱 ( $\propto T^2$ ) の寄与がある。このうち電子格子相互作用による寄与は十分低温では無視できるので、低温における抵抗率は  $\rho = \rho_0 + AT^2$  とあらわせる。電子相関による寄与  $A$  は有効質量  $m^*$  の指標として用いることができる。 $b$  軸方向と垂直方向の低温での抵抗率はともに直線に乗り、Fermi 液体的な振る舞いであることがわかる。このような電気抵抗率の振る舞いは、1 次元的な伝導を示す物質である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (Y124) [56] や PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (Pr124) [57] と非常に良く似ている (図 21)。これらの化合物は有名な高温超伝導体であるが、結晶構造中に Cu-O の 1 次元鎖 (いわゆる、チェー

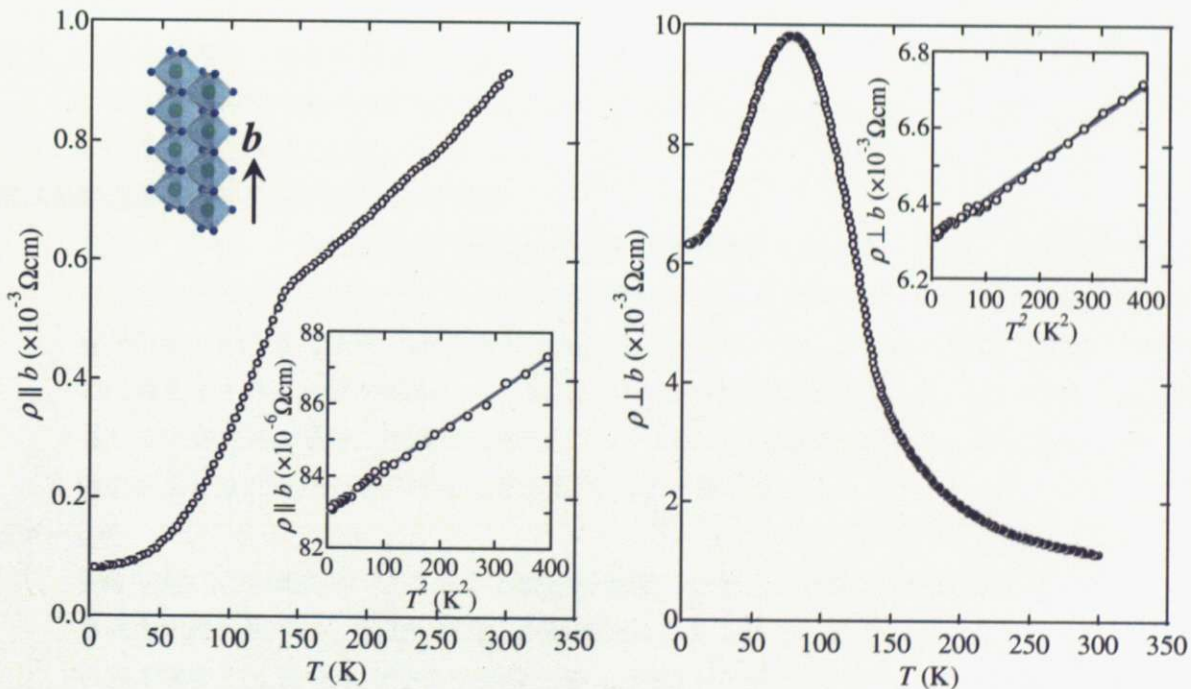


図 20 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電気抵抗率の温度依存性。(右) 二重鎖 ( $b$  軸) に平行な方向、(左) 垂直方向。挿入図にはそれぞれの  $\rho$  対  $T^2$  の曲線を示した。ともに最低温では  $\rho$  対  $T^2$  で直線にのっている。

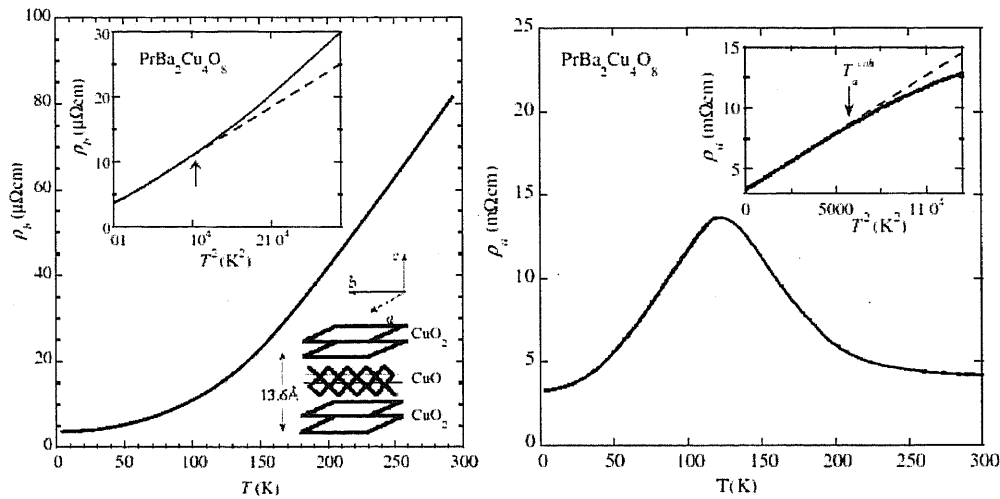


図 21 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (Pr124) の電気抵抗率の温度依存性 [57]。(右) チェーンに平行な方向 (*b* 軸)、(左) 垂直方向 (*a* 軸)。ρ 対 *T*<sup>2</sup> の曲線。挿入図にはそれぞれの ρ 対 *T*<sup>2</sup> の曲線を示した。

を有することから、電荷とスピンの自由度がそれぞれ分離する非 Fermi 液体 (朝永-Luttinger 液体) の実験的検証の場としても注目を浴びている。この電気抵抗率の振る舞いの類似性から、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> も結晶構造を反映した、1次元に特有の伝導を示すということがわかる。

NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における電気抵抗率の温度依存性は、以下のような 3 つの温度領域に分けて理解できる。

#### 室温～磁気転移温度 (140 K 付近)

*b* 軸方向と垂直方向の抵抗率には大きな異方性は無く ( $\rho_{\parallel} / \rho_{\perp} \approx 1.5$  @ 300 K)、ほぼ 3 次元的な伝導となっている。

#### 磁気転移温度 (140 K 付近) ～80 K 付近

二重鎖 (*b* 軸) 方向の抵抗率は磁気転移温度近傍で急激な減少をみせる。この抵抗率の減少は、磁気秩序ができることによってそれまでランダムな方向を向いていたスピンのそろい、磁気散乱が減少するためであると考えられる。いっぽうで、二重鎖 (*b* 軸) と垂直な方向への伝導を考えると、磁気転移し二重鎖同士が反強磁性的に配列すると、鎖から鎖への伝導は著しく阻害され、急激に抵抗率は増加する。つまりこの温度領域では、磁気秩序により、伝導の次元が 3 次元的なものから 1 次元的なものへ変化する。

#### 80K～2 K

*b* 軸方向の抵抗率はそのまま低下し続け最低温では Fermi 液体的な振る舞いをする。*b* 軸と垂直方向の抵抗率は、温度が低下し熱振動が小さくなると、鎖から他の鎖にホッピングして伝導できるようになる。つまり伝導の次元が 80 K 付近で 1 次元から 3 次元へクロスオーバーする。こうして 80 K 以下の領域では伝導が金属的になる。また図 20 に示すように最低温では *b* 軸方向と同様に Fermi 液体的な振る舞いをする。しかし構造的な異方性より、抵抗率は 2 K において 80 倍ほどの違いがあり、異方的な 3 次元の伝導となっている。

### 3.2.4 Fermi 液体としての性質

電気抵抗測定の結果から、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  は最低温まで Fermi 液体的な金属状態であることがわかった。ここで、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  との組成の類似性から、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  でも「重い電子」的な振る舞いが観測されないかという点に興味をわく。そこで、比熱測定をおこない抵抗測定の結果とあわせて解析した。その結果、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  においては重い電子的な振る舞いは観測されなかった。

比熱測定は複数の単結晶試料（合計重量 2.71 mg）により行った。addenda にはアピエゾ N グリースを使用した。図 22 に比熱の測定結果を示す。136 K にはっきりとした比熱のピークが観測された。このピークは、磁気秩序形成に起因するもので、スピンのエントロピーが放出されている。ピーク形状は典型的な 2 次相転移である。

Debye 温度と Fermi 温度よりもはるかに低い温度においては、金属の定積比熱は温度  $T$  に比例する電子からの寄与と、 $T^3$  に比例する格子からの寄与の和として書くことができる。

$$C = \gamma T + BT^3$$

ここで  $\gamma$  と  $B$  は物質に固有の定数である。電子による項は十分低温においては支配的になる。 $C$  の実験値を  $C/T$  対  $T^2$  の曲線として描くと

$$C/T = \gamma + AT^2$$

となり直線の切片が  $\gamma$ 、傾きが  $B$  に対応する。

第 1 章の  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の項で述べたように、大きな  $\gamma$  は増大された有効質量を意味する。また、電気抵抗率の低温での  $T^2$  の比例定数  $A$  も有効質量の指標となる。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の電機抵抗率と比熱測定から求めた「電気抵抗の  $T^2$  の比例定数  $A$ 」と「電子比熱係数  $\gamma$ 」を Kadowaki-Woods の関係

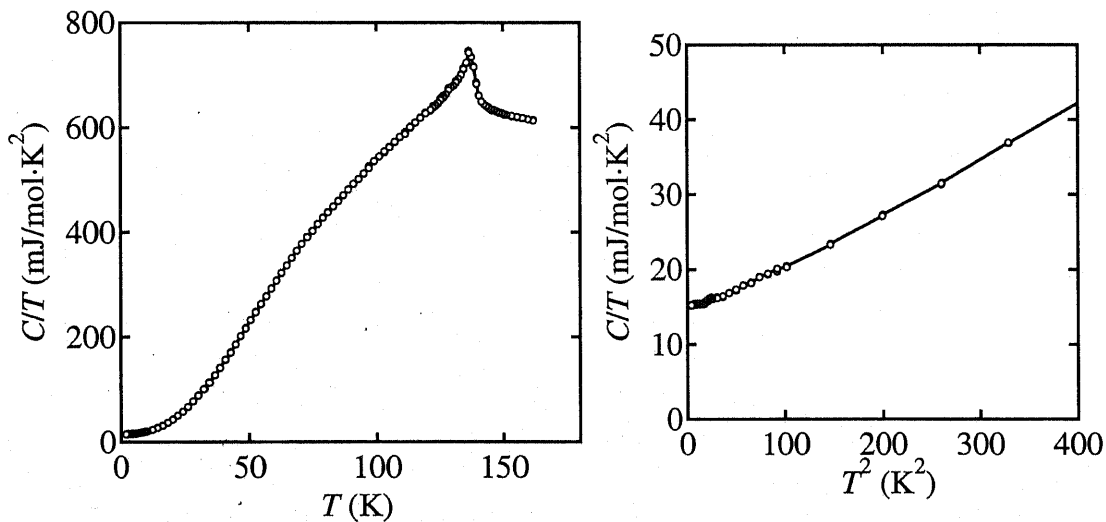


図 22  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の比熱測定結果。(右)  $C/T$  対  $T$  のプロット、(左)  $C/T$  対  $T^2$  のプロット。 $C/T$  対  $T^2$  のプロットは直線にのる。

にプロットしたのが図 23 である。図の右上にある物質ほど、有効質量が大きい「重い電子系」の物質である。LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は UPt<sub>3</sub> の近くに位置しており、従来の重い電子系物質に匹敵するほどの有効質量の増大が観測されている。いっぽうで、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は図の左下に位置しており、LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においてみられるような有効質量の増大は観測されない。

LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はともにバナジウム形式価数は 3.5+ でともに電荷の自由度を持ち、最低温まで Fermi 液体的な金属的伝導をする。しかし、1 次元的なトレリス格子を持つ NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、3 次元的な幾何学的フラストレート格子を持つ LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> にみられるような有効質量の増大は無かった。このような差は LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> での重い電子的な振る舞いの起源には幾何学的フラストレーションが重要であることを示唆している。

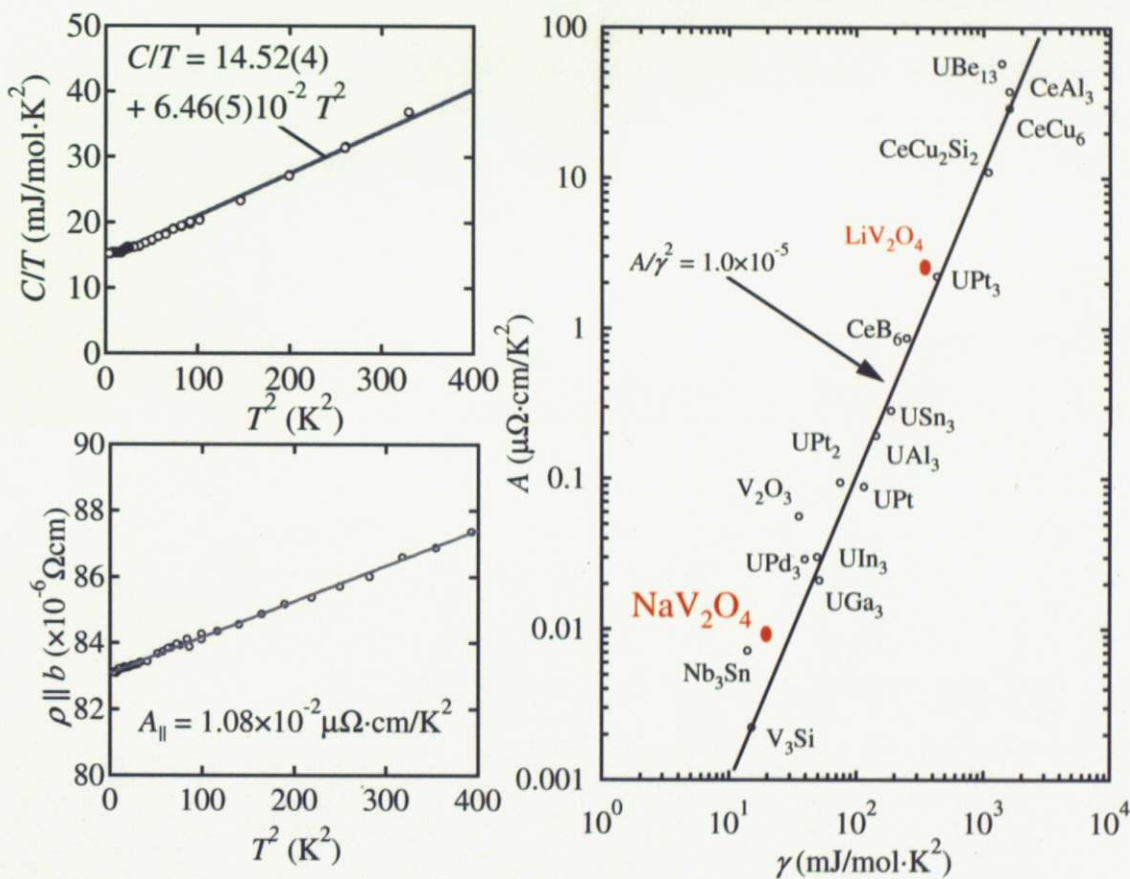


図 23 「Kadowaki-Woods の関係を示す、電気抵抗率の  $T^2$  係数  $A$  と電子比熱係数  $\gamma$  のプロット。右上にある化合物のほうがより有効質量の増大が大きい。



### 3.3 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の物性のまとめ

本研究で明らかにした NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の物性についてまとめる。

- 140 K 付近で反強磁性秩序を示すが、強磁性の相互作用が支配的である。高温の逆帯磁率の Curie-Weissf フィットより求まる有効磁気モーメントは 1 個の局在電子を示す。
- 室温以下の温度域で電荷秩序は示さず、V イオンはすべて V<sup>3.5+</sup> の 3d<sup>1.5</sup> の状態である。
- 輸送特性は二重鎖 (*b* 軸) 方向に 1 次元的な金属伝導を示すが、最低温では異方的な 3 次元の Fermi 液体となっている。また、磁気転移点 (140 K) において二重鎖方向の伝導はさらに低下しより金属的な挙動となる。
- 比熱と抵抗率から見積もられる有効質量の増大は無く、重い電子的な振る舞いは見られない。

以上から、V の持つ 1.5 個の *d* 電子は、1 個が局在電子として振る舞い反強磁性秩序を担い、残りの 0.5 個が遍歴電子として 1 次元的な金属伝導を担っているということが考えられる。NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、このように *d* 電子が遍歴・局在の二面性を有するという点で新奇な基底状態である。

## 第4章 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の V サイトに対する Ti の置換効果

3章で述べたように、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は *d* 電子が遍歴・局在の二面性を持ち、反強磁性秩序と 1 次元金属的な伝導を示すことがわかった。このような物性の起源を探るために、遷移金属サイトに対して Ti の置換を行った。本章では、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に対する Ti の置換効果について述べる。NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は Ti の置換量が増加するにしたがい、抵抗率は金属から絶縁体へ、逆帯磁率の解析による Weiss 温度は正から負へ変化した。このことから、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においては、磁氣的相互作用と伝導が密接に関わっていることを明らかにした。以下 4.1 では、Ti 置換したときに Ti はどのように置換されるかについて、4.2 では、Ti 置換で予想される物性の変化について述べる。4.3 では実際に置換した試料の評価、4.4 では置換した試料の物性測定結果について述べ議論をおこなう。

### 4.1 NaM<sup>3+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> タイプのカルシウムフェライト型酸化物

NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の V サイトに Ti を入れていった時に Ti がどのような価数で置換されるのか考える。A サイトイオンが Na であるカルシウムフェライト型構造を持つ化合物では、遷移金属イオンの形式価数は 3.5+ となる。M<sup>3+</sup> イオンと M<sup>4+</sup> イオンが 1:1 で遷移金属サイトに入るような化合物でもこの形式価数は達成できる。そのような NaM<sup>3+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> タイプのカルシウムフェライト型酸化物を表 8 に示した [52]。NaM<sup>3+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> 組成でカルシウムフェライト型構造が安定化されるためには、M<sup>3+</sup> イオンと M<sup>4+</sup> イオンのイオン半径には差があまり無いことが必要である。この差 (M<sup>4+</sup>/M<sup>3+</sup>) が大きくなるとカルシウムフェライト型の構造をとらなくなってしまう。表に示すように Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å) V<sup>3+</sup> (0.64 Å) であるとき M<sup>4+</sup>/M<sup>3+</sup> = 0.945 であり、問題なく置換できるが、Ti<sup>3+</sup> (0.67 Å) V<sup>4+</sup> (0.59 Å) では M<sup>4+</sup>/M<sup>3+</sup> = 1.14 となり構造は不安定になる。つまり構造的に考えて Ti は Ti<sup>4+</sup> で置換される方が安定である。また、電子の放出しやすさの指標であ

表 8 NaM<sup>3+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> タイプのカルシウムフェライト型酸化物 [52]。

NaM <sup>3+</sup> M <sup>4+</sup> O <sub>4</sub>	ionic radius(M <sup>3+</sup> )	ionic radius(M <sup>4+</sup> )	ratio(M <sup>4+</sup> /M <sup>3+</sup> )
NaFeSnO <sub>4</sub>	0.645	0.690	1.07
NaAlGeO <sub>4</sub>	0.530	0.540	1.019
NaScZrO <sub>4</sub>	0.730	0.720	0.986
NaScHfO <sub>4</sub>	0.730	0.710	0.973
NaScSnO <sub>4</sub>	0.730	0.690	0.945
NaFeTiO <sub>4</sub>	0.645	0.605	0.938
NaScTiO <sub>4</sub>	0.730	0.605	0.829
NaVTiO <sub>4</sub>	0.640 (V <sup>3+</sup> )	0.605 (Ti <sup>4+</sup> )	0.945
NaTiVO <sub>4</sub>	0.670 (Ti <sup>3+</sup> )	0.59 (V <sup>4+</sup> )	1.14

る電気陰性度を比較すると、それぞれ Ti (1.54) と V (1.63) であり、Ti のほうがより電子を放出して価数の高い状態になる。よって、Ti は  $Ti^{4+}$  の  $3d^0$  の状態になると考えられる。

また、 $NaM^{3+}M^{4+}O_4$  タイプの化合物では、A イオンと B イオンは遷移金属サイトにサイト選択的に入るのではなく、ランダムに占有することが構造解析の結果より報告されている。このことから、Ti 置換すると Ti は  $Ti^{4+}$  となりランダムに V サイトに固溶することが予想される。

## 4.2 Ti 置換効果

$NaV_2O_4$  の V サイトに Ti を置換するとき、Ti は  $Ti^{4+}$  の状態でランダムに遷移金属サイトを占有することが予想される。 $Ti^{4+}$  は  $3d^0$  で  $d$  電子をもたず、非磁性イオンである。このような非磁性イオンが、二重鎖からなるカルシウムフェライト構造に置換された時の物性の変化を考える。まず  $NaV_2O_4$  は 1 次元金属的な電気伝導を持つため、電子が移動するパスは限られている。このため、少量の非磁性イオンの置換で電気伝導は大きく変化すると考えられる。いっぽう、局在スピンの間の磁氣的相互作用を考えると、非磁性イオンが置換されたところは磁氣的相互作用がなくちょうど穴が開いたような状態となる。置換が進むにつれ磁氣的相互作用は希釈されていき失われるが、電気伝導に比べ置換効果はゆっくりと表れると考えられる。

つまり、Ti 置換により大きく電気伝導を変化させることで、電気伝導が磁気構造に与える影響を探ることができると考えた。

### 4.3 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Ti 置換試料の評価

Ti 置換試料は粉末 X 線回折と EDX (Energy Dispersive X-ray) 分析により評価した。X 線回折装置は Rigaku 社製で Cu の K $\alpha$  線 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) を、EDX は EDAX 社製の装置を用いた。

■ 多結晶試料の XRD パターン 図 24 には多結晶試料の X 線回折パターンを示す。置換は最大で NaTi<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 1.00$ ) まで行ったが、全ての置換量でほとんど不純物は無く単相で合成できている。また Ti 置換によるピークの分裂などの対称性の低下は起こっておらず、置換した Ti は V サイトにランダムに固溶していると考えられる。図 24 の右には 210 ピークのピークシフトを示したが、置換が増加するにしたがってピークは系統的に低角側へシフトしている。低角側へのピークシフトは格子定数が長くなっていることを示す。同じ価数において Ti イオンと V イオンとでは、Ti イオンのほうがイオン半径が大きいことを考えるとこの格子定数の増加は自然な結果といえる。

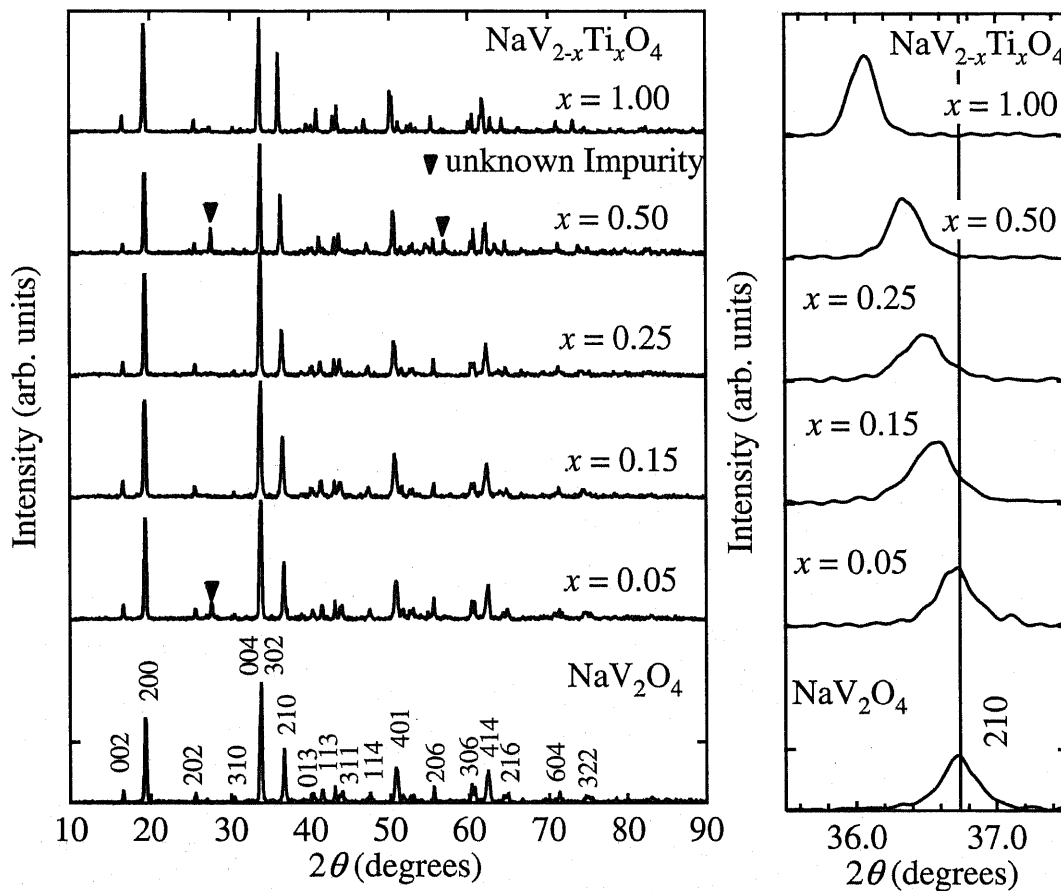


図 24 (左) NaTi<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> の粉末 X 線回折パターン。NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のパターンには反射指数を示した。(右) 210 反射の拡大図。Ti の置換量の増加とともにピークが低角側に系統的に変化している。

■ 単結晶試料の EDX 分析 電気抵抗測定に用いた単結晶試料に Ti が系統的に置換できているかを確認するために、EDX 分析をおこなった。EDX (Energy Dispersive X-ray) 分析は試料に電子線を照射し、試料から発生する特性 X 線をエネルギー分解で検出することで、試料中の構成元素とその濃度を定量することができる。単結晶試料に Ti が系統的に置換されているか確認するために、単結晶試料に対して EDX 分析をおこなった。SEM によって単結晶試料を観察し、単結晶 1 つに対し EDX 分析をおこなった。電子線照射電圧は 20 kV である。

図 25 には分析結果を示す。それぞれの試料においてナトリウム、酸素のピーク強度はほとんど変化していないが、Ti の K 線に対応する 450 eV 付近のピーク強度が Ti の仕込み量に対して系統的に変化していることが確認できる。このように、単結晶試料でも系統的な Ti の置換を確認した。

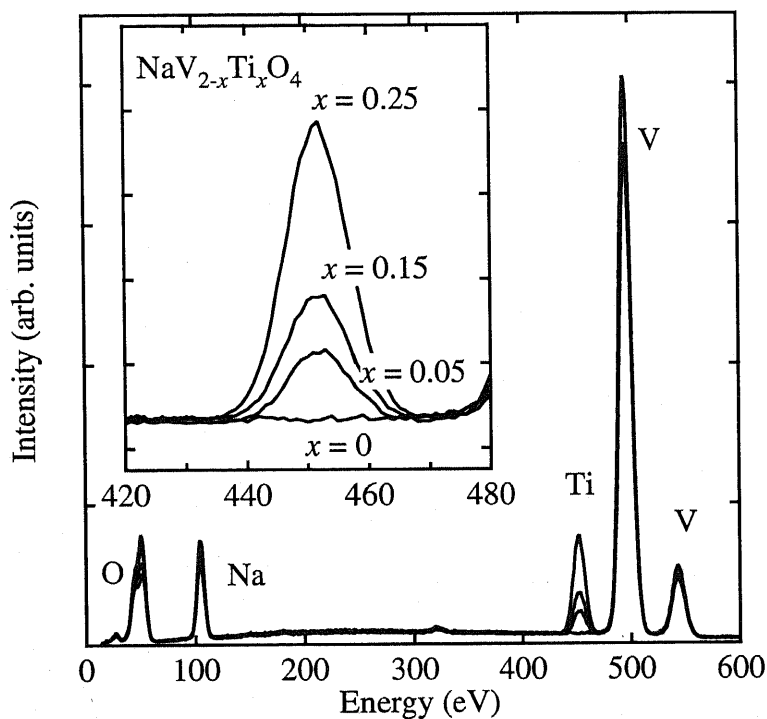


図 25  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の Ti 置換単結晶試料に対する EDX 分析の結果。Ti の置換量とともに Ti の K 線に対応するピーク強度が増加している。

#### 4.4 Ti 置換が磁性・伝導に及ぼす効果

■ 電気抵抗率の温度依存性 Ti ドープした試料に対しても単結晶の育成を行い、合成した単結晶試料に対して  $b$  軸に平行な方向の抵抗率の温度依存性を 4 端子法で測定した。

室温での抵抗率は Ti のドーピング量が増加するに従い増加していることがわかる。また、抵抗率の温度依存性も、 $x = 0.05$  の組成では温度に対して単調に減少し金属的な伝導であるが、 $x = 0.25$  組成で温度に対して単調に増加するようになり、半導体的な伝導となっている。これは、 $d$  電子をもたない  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが置換されたことで二重鎖内の電気伝導パスが切断されたためであると考えられ予想通りの結果となった。

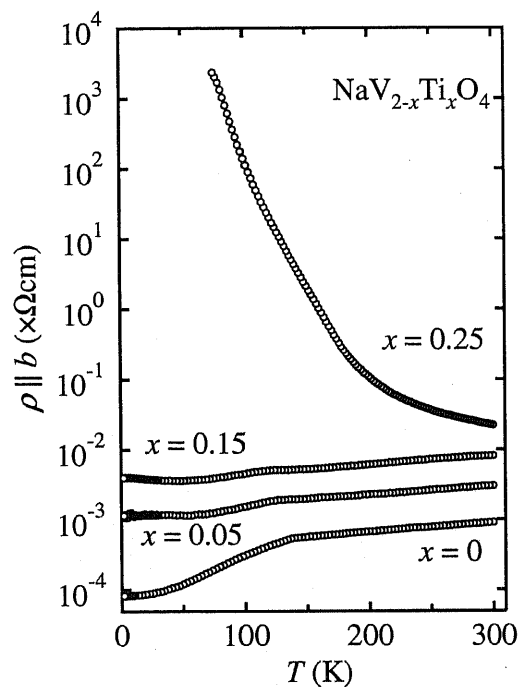


図 26  $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の抵抗率の温度依存性。Ti の置換量が増加するにつれ抵抗率は上昇し、 $x = 0.25$  において絶縁体的な振る舞いに変化している。

■ 磁化率の温度依存性  $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の多結晶試料の磁化率の温度依存性を図 27 (左) に示す。測定は 1,000 Gauss の磁場下でおこなった。Ti の置換量に対して系統的な磁化率の変化が観測された。Ti の置換に従い、反強磁性ピークは減少し、低温での Curie-Weiss 常磁性的な成分が発達する。このような振る舞いは、反強磁性秩序が非磁性イオンである  $\text{Ti}^{4+}$  の導入とともに失われてゆき、その分相互作用しないスピが発生したことで低温での Curie-Weiss 常磁性が観測されているためだと考えられる。 $x = 0.25$  組成では、電気抵抗率は絶縁体化したのに対し、磁化率の反強磁性秩序は完全には失われていない。次に、逆帯磁率の変化を見てみると、どの組成でも反強磁性転移温度以上の温度では直線に乗り Curie-Weiss の式でフィットできる。また、反強磁性のピークが完全に見えなくなった  $x = 0.50$  組成でも、逆帯磁率では 100 K 以上でキックがあり、磁

氣的相互作用が存在していることがわかる。逆帯磁率の高温を最小二乗法でフィットした結果を表 9 にまとめた。もっとも注目すべき点は、Curie-Weiss 温度が Ti 置換量の増加とともに減少しており、 $x = 0.15$  と  $x = 0.20$  の間で正から負へ変化していることである。Curie-Weiss 温度の正から負への変化は、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  において強磁性相互作用が支配的である状態から、非磁性イオンである Ti を置換することで、反強磁性相互作用が支配的な状態へと変化したことを意味している。この変化する組成はちょうど、電気抵抗率が金属的なものから絶縁体的に変化する組成に対応している。つまり、この実験結果から、 $b$  軸方向への電気伝導が強磁性相互作用の起源であることがわかる。このような伝導電子を介した強磁性相互作用を二重交換相互作用と呼ぶ。

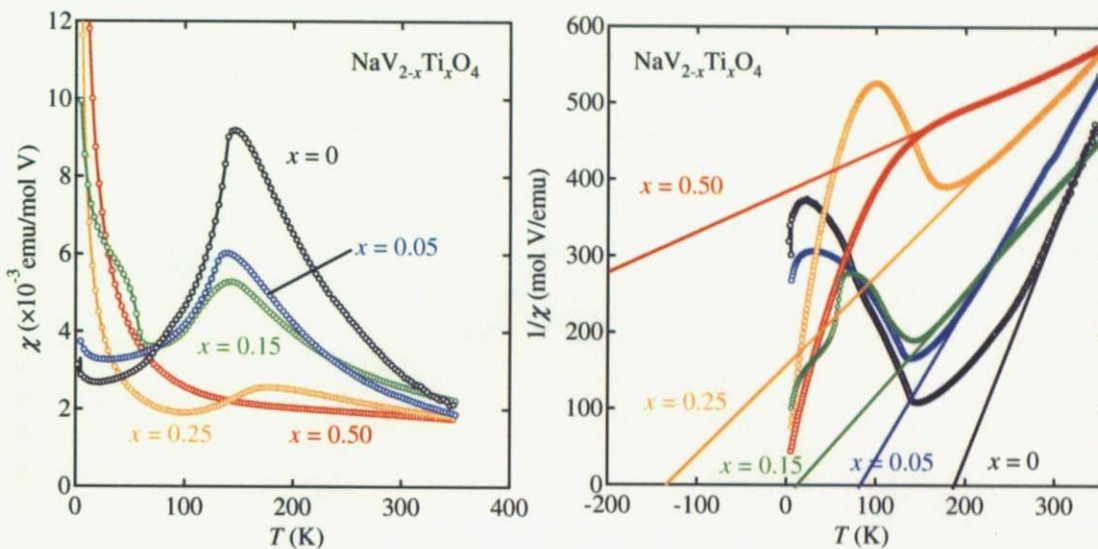


図 27  $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の磁化率の温度依存性。Ti 置換量の増加に従い系統的な変化をしている。

表 9  $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の逆帯磁率の Curie-Weiss フィッティング解析結果。Curie-Weiss 温度は Ti 置換量の増加とともに減少し、 $x = 0.15$  と  $x = 0.20$  の間で正から負へ変化する。

$x$	$T_N$ (K)	$C$ (emu/mol V · K)	$\theta_W$ (K)
0	138 K	0.389(2)	165.7(8)
0.05	133 K	0.5000(6)	83.3(3)
0.10	130 K	0.4870(8)	64.7(3)
0.15	141 K	0.749(1)	10.9(4)
0.20	164 K	1.0239(8)	-139.6(3)
0.25	174 K	0.892(4)	-150.0(2)
0.50	-	1.913(6)	-740(3)

■ 比熱測定 反強磁性秩序が失われていく様子が、比熱測定からも観測できる。 $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の多結晶試料を用いた比熱測定の結果を図 28 に示す。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  において観測された磁気秩序に対応する比熱のピークが Ti 置換量が増加するにつれブロードになっていき反強磁性秩序が失われていく様子が比熱においても観測される。 $C/T$  を温度にたいして積分したものがエントロピーであるが、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  では磁気転移点で全て吐き出されていたエントロピーが置換量が増加するにしたがい低温でゆっくりと吐き出されるようになっている。低温のピークは、常磁性イオンのように相互作用しないスピが存在するときに見られる Schottky 比熱であると考えられる。この結果は、Ti 置換量が増加するにしたがい Curie-Weiss 常磁性成分が増加するという磁化率測定の結果と一致する。非磁性の  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが V イオンの間に入ると、磁氣的に孤立した V イオンができる。このような孤立した V イオンが磁化率における Curie-Weiss 常磁性と比熱における低温の Schottky 比熱を示している。

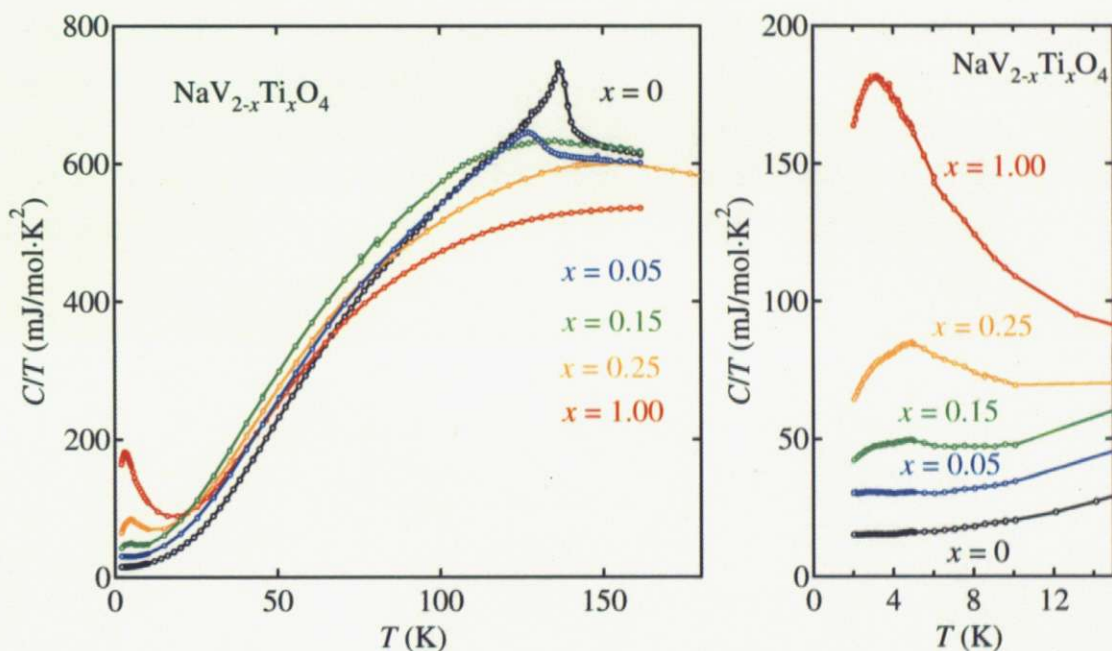


図 28  $\text{NaV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  の比熱測定の結果。Ti の置換量が増加するにつれ 140 K 付近の磁気秩序に対応するピークがブロードになっていき、低温でのピークが置換量増加とともに発達していく。



## 4.5 Ti 置換効果のまとめ

NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の物性を理解するために Ti の置換効果を観察し以下の結果が得られた。

- Ti の置換量が増加するにしたがい電気抵抗率は増加し、 $x = 0.25$  の置換量で絶縁体的な伝導へ変化する。
- 磁化率の振る舞いは Ti 置換が進むにつれ反強磁性秩序が失われ、低温の Curie-Weiss 常磁性が発達する。
- 逆帯磁率から求めた Curie-Weiss 温度は Ti 置換量の増加とともに減少し、 $x = 0.15$  と  $x = 0.20$  の間で正から負へ変化する。
- 比熱では反強磁性に由来するピークがブロードになっていき、低温で Schottky 比熱が発達する。

実験結果を総合すると、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における強磁性相互作用の起源は、二重鎖 ( $b$  軸) 方向へ流れる遍歴電子による二重交換相互作用であるということがいえる。

しかし、これまでの議論は置換したチタンが 4 価で、 $d$  電子を持たない非磁性のイオンになっているという仮定のもと行われている。定量的な議論のためには、今後 XPS (X-ray Photo-electron spectroscopy) 測定などにより、置換された Ti イオンの価数を決定する必要がある。

## 第5章 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電子構造モデル

本研究では高圧合成により新物質である NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成に成功した。また、電気抵抗率や磁化率などの測定より、この物質では *d* 電子が遍歴と局在の二面性を有し、1次元金属的な伝導と反強磁性秩序を実現していることを明らかにした。さらに V サイトに Ti を置換することで、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では伝導と磁氣的相互作用が密接に関わっていることを明らかにした。以上の実験事実をふまえて、NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の物性の起源について考察する。以下では、二重鎖に注目し V の 3*d* 電子の電子構造のモデルをたてて議論を進める。

### 5.1 NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電子構造モデル

単結晶構造解析、基礎物性の測定、V サイトに対する Ti 置換効果から明らかになったことをまとめると。

- 電荷秩序は存在せず、V イオンの価数はすべて 3.5+ で *d*<sup>1.5</sup> である。
- V<sup>3.5+</sup> イオンの持つ 1.5 個の *d* 電子のうち、1 個が局在し反強磁性秩序を担い、残り 0.5 個が遍歴電子として 1 次元的な金属伝導を担っている。
- NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における強磁性相互作用 ( $\theta_W > 0$ ) の起源は、二重鎖 (*b* 軸) 方向へ流れる遍歴電子を介した二重交換相互作用である。

以上の実験事実を整理し NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における電子構造モデルを考える。

#### 5.1.1 分子軌道モデル

V イオンは形式価数が 3.5+ なので、V イオン 1 個当たり 1.5 個の *d* 電子をもっている。図 29 に示すように *d* 電子の入る 3*d* 軌道はもともと 5 重に縮退しているが、周りに配位している 6 つの酸素により結晶場分裂をし、*e<sub>g</sub>* 軌道 (酸素方向に伸び酸素の 2*p* 軌道と強く混成したエネルギーの高い軌道) と *t<sub>2g</sub>* 軌道 (取り囲む酸素を避け、酸素と酸素をつなぐ八面体の稜方向に伸びるエネルギーの低い軌道) に分裂する。

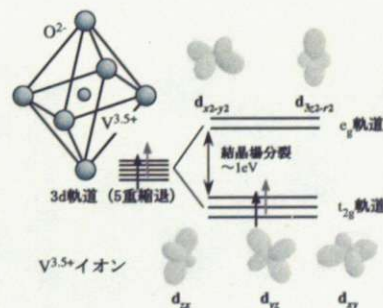


図 29 バナジウム 3*d* 軌道の結晶場分裂。5 重縮退した 3*d* 軌道は 2 重縮退の *e<sub>g</sub>* 軌道と 3 重縮退の *t<sub>2g</sub>* 軌道に分裂する。V<sup>3.5+</sup> イオンの持つ 1.5 個の *d* 電子はすべて *t<sub>2g</sub>* 軌道に入る。

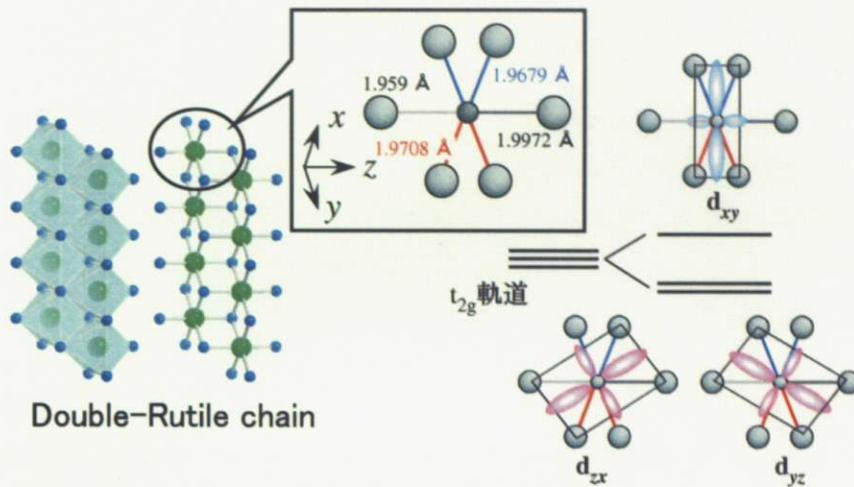


図 30 バナジウム  $t_{2g}$  軌道の結晶場分裂の様子。3 重に縮退している  $t_{2g}$  軌道は、 $xy$  軌道と 2 重に縮退した  $yz$ 、 $zx$  軌道とに分裂する。

さらに、 $d$  電子の入る  $t_{2g}$  軌道に注目すると、 $VO_6$  八面体は正八面体から歪んでおり、3 重縮退の  $t_{2g}$  軌道はさらに分裂する。図 30 にその様子を示した。単結晶構造解析の結果から、バナジウムと酸素の結合長を見てみると、結合長は 4 種類ある。 $z$  方向にもっとも長い  $1.9972\text{\AA}$  の結合と もっとも短い  $1.959\text{\AA}$  の結合があり、 $xy$  方向に  $90^\circ$  の角度をなして同じ長さの 2 組の結合が存在する。 $t_{2g}$  軌道の伸びている方向を考えると、 $yz$ 、 $zx$  軌道の周りの酸素の位置は等価であり、2 つの軌道を感じる結晶場は等価である。このことから、3 重に縮退している  $t_{2g}$  軌道は、 $xy$  軌道と 2 重に縮退した  $yz$ 、 $zx$  軌道とに分裂することがわかる。結晶構造解析の結果より、V イオンの  $3d$  電子軌道の分裂の様子がわかった。次は、V-V 間の軌道の重なりについて見ていく。

2 重鎖を取り出して V-V 間の結合に注目すると、三角形が辺を共有して 1 次元の梯子を組む、いわゆるトレリス格子になっている。図 31 に示すように、このトレリス格子の  $b$  軸方向を leg 方向、斜めに走っているのを rung 方向とする。それぞれの方向の V-V 間距離を比較すると leg 方向 ( $2.875\text{\AA}$ ) よりも rung 方向 ( $3.044\text{\AA}$ ) のほうが長い。つまり、leg 方向に伸びた軌道 ( $xy$  軌道) の重なりは rung 方向に伸びた軌道 ( $zx$ 、 $yz$  軌道) の重なりよりも大きい。軌道の重なりの大きさは電子の移動のしやすさを意味しており、leg 方向の  $xy$  軌道を使って伝導電子が伝導するという

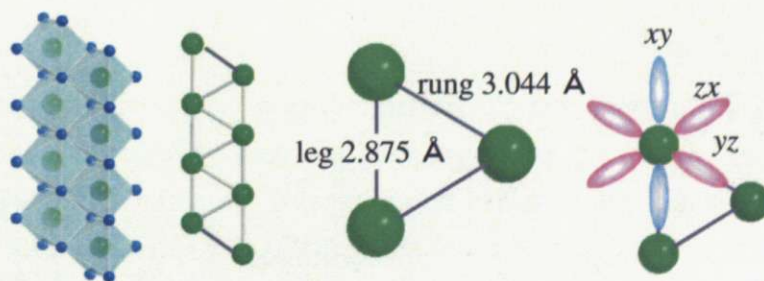


図 31 leg 方向と rung 方向の V-V 間距離の比較。leg 方向は  $xy$  軌道、rung 方向は  $zx$ 、 $yz$  軌道の伸びる方向に対応している。

ことを意味している。これは電気抵抗率測定の結果と一致する。

以上から電子構造を考えると、図 32 (a) のようになる。まず、重なりのおおきい  $xy$  軌道はブロードな伝導バンドを形成し、このバンドには 0.5 個の  $d$  電子が遍歴電子として入る。一方で、残った  $yz, zx$  軌道は互いに向かい合っているため、 $\sigma$  結合をして結合性軌道と反結合性軌道とに分裂する。結合性軌道に残り 1 個の電子が局在電子として入ると、この結合性軌道は Coulomb 反発  $U$  によりさらに分裂し安定化する。最終的に図 32 (b) のように、2 つの V イオンが形成する分子軌道に 1 つずつ電子が入る。Fermi エネルギーは  $xy$  バンドの途中に位置しており、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  は金属となる。

この電子構造より磁気構造を考える。V イオンのもつ  $d$  電子が伝導電子と局在電子に分かれているため、両者は Hunt 結合で結ばれており、それぞれのスピン間に強磁性相互作用がはたらく。伝導電子が二重鎖方向に移動することによって、この伝導電子と強磁性的に結合している局在電子は二重鎖に沿って強磁性的に配列することになる。このような、局在スピンと Hunt 結合した伝導電子が介する強磁性相互作用のことを、二重交換相互作用とよぶ。二重鎖に沿って流れる伝導電子を介した二重交換相互作用が正の Weiss 温度の起源となる。これは Ti 置換効果の結果と一致する。強磁性的にそろった 2 重鎖がそれぞれ反強磁性的につながっていると考えると、抵抗率と磁化率の振る舞いを説明することができる。

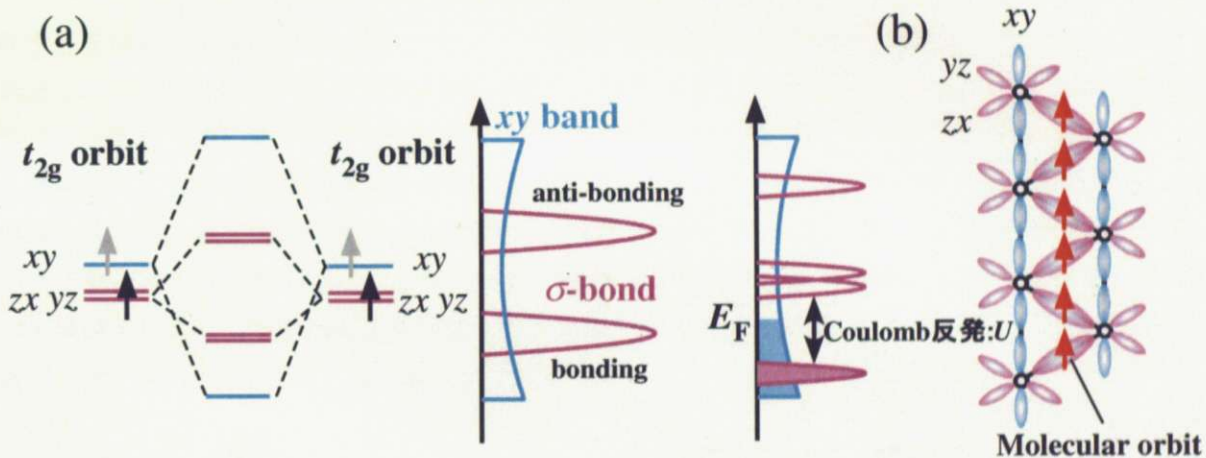


図 32 分子軌道モデルの (a) 電子構造と (b) 分子軌道と磁気構造の模式図。二重鎖の方向に流れる伝導電子による二重交換相互作用により分子軌道に局在する局在電子は強磁性的に配列する。

それでは、この分子軌道モデルに基づいた磁気構造から中性子回折パターンをシミュレーションしてみる。分子軌道モデルでは、局在スピンは rung の中間に 1 つずつ入る。このような仮想的な原子サイトを仮定してシミュレーションをした結果を図 33 に示す。磁気反射のみをシミュレーションしている。シミュレーションには結晶構造解析ソフト Rietan2000 を使用した [58]。

実際の中性子回折実験では、 $31^\circ$  付近に強い磁気反射が観測されたが、分子軌道モデルを仮定するとこの反射は再現できず  $20^\circ$  付近に強い反射が出てしまう。このように、このモデルの磁気構造では実験結果を説明することができない。

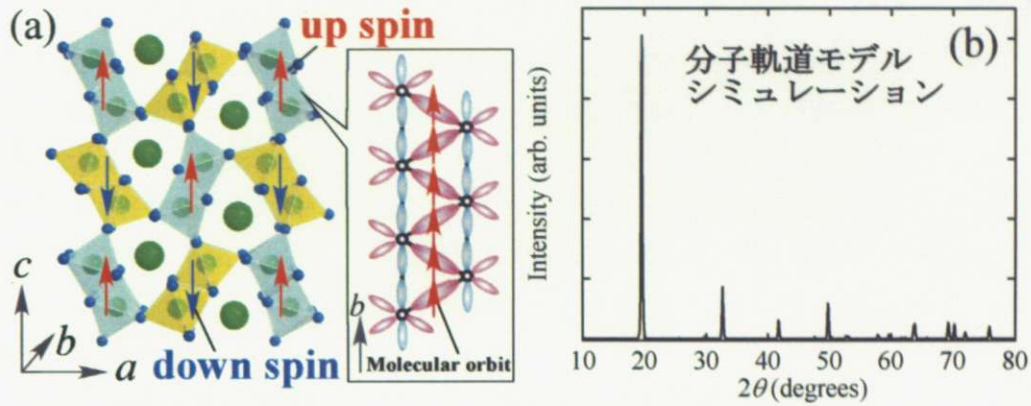


図 33 (a) 分子軌道モデルから考えられる磁気構造。(b) 仮定した磁気構造よりシミュレーションした磁気反射の中性子回折パターン。

### 5.1.2 軌道秩序モデル

分子軌道モデルでは基礎物性は説明できるものの中性子回折パターンを説明できないため他の可能性を考える。軌道の重なりと抵抗率の 1 次元性から考えて、0.5 個の遍歴電子が  $xy$  軌道に入るといことは確定している。つまり、磁性を担う 1 個の局在電子が、どのように局在するかを考え直す必要がある。他の局在の仕方として、軌道秩序モデルを示す。分子軌道モデルでは局在電子は縮退した  $yz$ 、 $zx$  軌道の作る分子軌道に局在していた。軌道秩序モデルでは  $yz$ 、 $zx$  軌道の縮退が解けたと仮定して、 $yz$ 、 $zx$  軌道のどちらか一方だけに電子が局在するというモデルである。

軌道秩序モデルでの電子構造と磁気構造を図 34 に示す。軌道秩序モデルでも、伝導電子は  $xy$  軌道に入るが、局在電子は  $yz$ 、 $zx$  軌道のどちらか一方だけに局在する。二重鎖の左右で局在電子の入る軌道同士は有限の重なりを持つため、反強磁性の相互作用が rung 方向に働く。leg 方向には伝導電子による二重交換相互作用により強磁性的な相互作用が働いている。2 つの相互作用を総合すると、図 34 に示すように二重鎖がアップスピンとダウンスピンに分裂する。

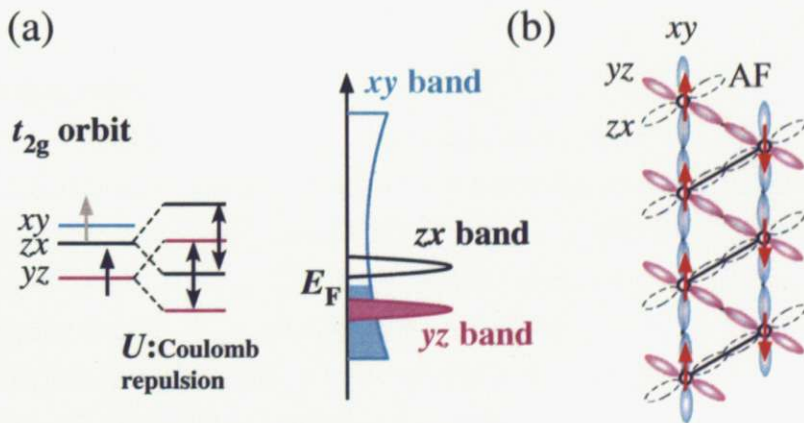


図 34 軌道秩序モデルの (a) 電子構造と (b) 磁気構造の模式図。

軌道秩序モデルも、全体としては反強磁性秩序になり二重交換相互作用による強磁性相互作用は

健在であるため、実験結果と矛盾しない。それではこの磁気構造と中性子回折パターンの整合性はどうか？図 35 にシミュレーション結果を示した。30° の 200、102 の格子反射に対応する  $2\theta$  に磁気反射が確認できる。実際の磁気反射は 31° であるが、これは 200 か 102 反射に  $b$  軸方向の長周期構造を加えれば説明することができる。

このモデルの欠点は、軌道が秩序化するには  $yz$ 、 $zx$  軌道の縮退が解けていなくてはならず、そのためには結晶構造に歪みが生じ、X 線回折実験で観測されていなくてはならないという点である。しかし、単結晶構造解析は実験室系で行っているため、歪みが小さく観測できていないという可能性は考えられる。

また、中性子回折パターンの再現のために  $b$  軸方向の長周期磁気構造を仮定したが、この磁気相互作用の起源は何かという問題である。1つの可能性としては、これまでの議論で無視してきた二重鎖間の相互作用である。カルシウムフェライト型構造では二重鎖間の相互作用は弱い酸素を介して有限の超交換相互作用が働く。この二重鎖間の相互作用は  $b$  軸方向の長周期磁気構造に起源となっているかもしれない。

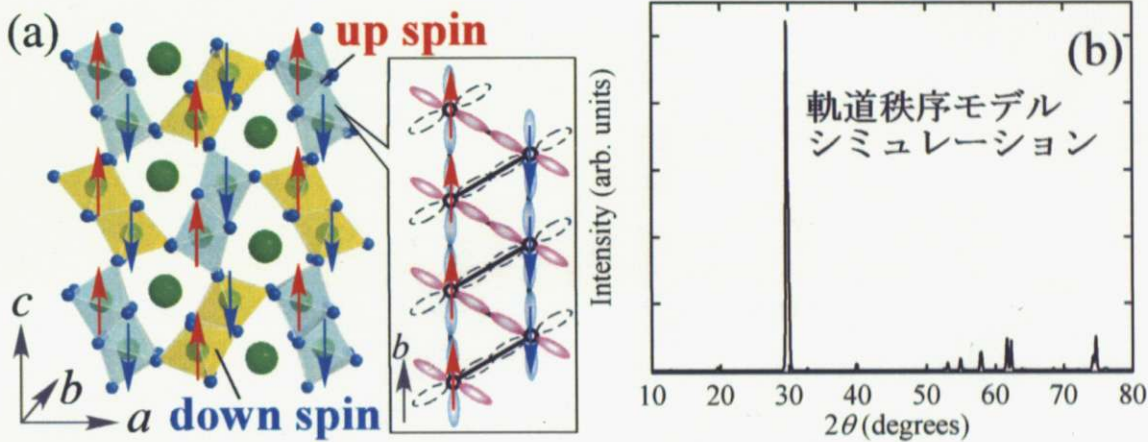


図 35 (a) 軌道秩序モデルから考えられる磁気構造。(b) 仮定した磁気構造よりシミュレーションした磁気反射の中性子回折パターン。

### 5.1.3 スピン-軌道相互作用モデル

局在電子のもう 1つの局在の仕方として、スピン-軌道相互作用モデルを示す。多くの 3d 遷移金属酸化物では、結晶場分裂と Jahn-Teller 歪みにより軌道の縮退はとけ、軌道のモーメントはクエンチしているため、スピン-軌道相互作用は考えない。しかし、酸素を避ける方向に伸びている  $t_{2g}$  軌道では、酸素方向に伸びている  $e_g$  軌道よりも結晶場の影響を受けにくく、軌道の縮退が残り軌道角運動量が残る場合がある。 $t_{2g}$  軌道に部分的に電子が入る、バナジウムやチタンの酸化物の場合、スピン-軌道相互作用が重要な役割を果たす場合がある。例えば、バナジウムのペロブスカイト型酸化物  $\text{LaTiO}_3$  では磁化測定により求められた磁気モーメント ( $0.45\mu_B$ ) [59] がスピンだけからのモーメント ( $0.85\mu_B$ ) と一致しない。しかし、スピン-軌道相互作用を考慮した理論値と定量的に一致する [60] ため、この物質ではスピン-軌道相互作用が大きく磁性に影響していると考えられている。

結晶構造解析の結果  $yz$ 、 $zx$  軌道が縮退していることから、軌道のモーメントがまだ残っている。スピン-軌道相互作用モデルは、縮退した  $yz$ 、 $zx$  軌道がスピン軌道相互作用によって分裂し、その軌道に電子が入るというモデルである。このモデルでもやはり、伝導電子が  $b$  軸方向に伝導しているため、二重交換相互作用によって強磁性的な相互作用が働いている。一方  $rung$  方向には軌道同士の重なりによって反強磁性的な相互作用が働く、 $leg$  方向にもわずかに反強磁性的な相互作用が存在し二重交換相互作用と競合する。この結果、軌道秩序モデルと同じように、二重鎖の左右の鎖は互いに逆方向にスピンのそろう。スピン-軌道相互作用モデルでも磁化率、抵抗率、Ti 置換効果を説明することができる。また、磁気構造は軌道秩序モデルと同じであるため、このモデルでも中性子回折パターンを再現することができる。さらに、スピン軌道モデルでは、中性子回折パターンの説明に必要な  $b$  軸方向の長周期磁気構造の起源として、 $b$  軸方向での強磁性と反強磁性相互作用の競合を考えることもできる。

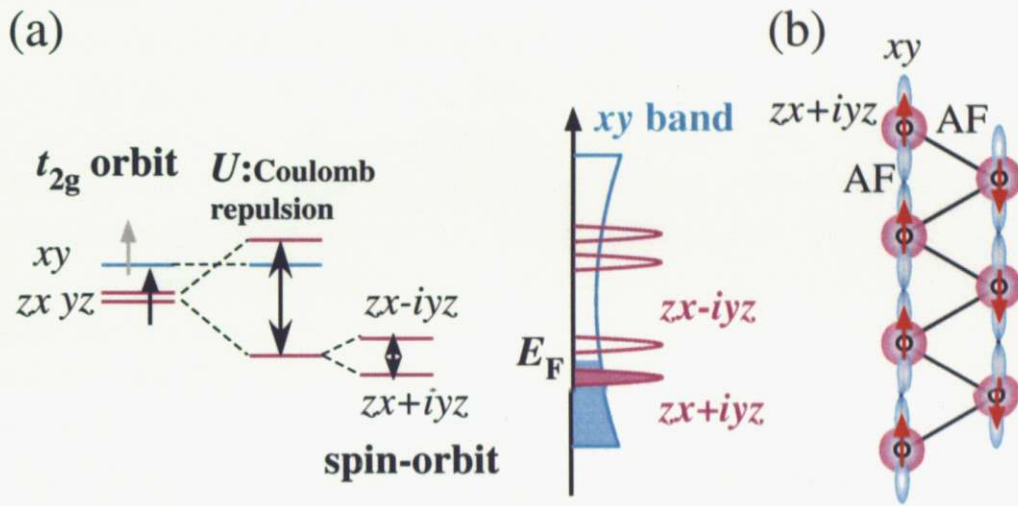


図 36 スピン軌道相互作用モデル (a) 電子構造と (b) 磁気構造の模式図。

スピン-軌道相互作用モデルでは、スピン-軌道相互作用のエネルギースケールが問題となる。通常、Coulomb 反発は数 eV 程度であり、 $V^{3+}$  におけるスピン-軌道相互作用は 20 meV 程度である [61]。つまり、スピン-軌道相互作用は Coulomb 反発の数 % 程度しかない。このように非常にわずかなエネルギーのスピン-軌道相互作用では、モデルで示したようなバンドギャップが開かない可能性がある。

このように、 $NaV_2O_4$  の物性を理解するために、分子軌道モデル・軌道秩序モデル・スピン-軌道相互作用モデルの 3 つのモデルをたてて考察を行った。全てのモデルを検証した結果、分子軌道では中性子回折パターンを説明できない、軌道秩序モデルでは軌道の縮退が解けた証拠が無い、スピン-軌道相互作用モデルではエネルギースケールに問題があるという欠点が存在する。ただ、測定精度やシミュレーションモデルの立て方などを考えると、これらの欠点はモデルを完全に否定するほど強力なものではない。正しいモデルの確定には、正確な磁気構造の決定が不可欠であり、今後単結晶を用いての中性子回折実験や共鳴 X 線散乱をおこない、磁気構造を明らかにしていく必要がある。

## 第6章 総括

本研究では、「電荷の自由度を持つ遷移金属イオンを特徴的格子に配置する」という指針のもと、新奇物性開拓をおこなった。この指針を満たす対象物質として、カルシウムフェライト構造の化合物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  を合成し、その物性を明らかにすることで、新奇な物性を開拓することを本研究の目的とした。カルシウムフェライト型構造が  $AB_2O_4$  という組成の中でもっとも密な構造であるということに着目し、高圧合成という手段により常圧ではこれまでに合成できなかった  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  という化合物の合成に成功した。様々な物性の測定結果から、この物質では  $d$  電子が遍歴・局在の二面性を有し、それぞれ伝導と磁性を担うという特異な性質を持つということを示した。また、このような物性を説明する電子構造のモデルを提案した。

### 今後の展望

今後、モデルの正しさを確認するために磁気構造を決定する必要がある。測定方法としては X 線共鳴散乱、または十分な大きさの単結晶を育成して中性子回折実験が考えられる。

また、カルシウムフェライト構造では  $\text{NaTi}_2\text{O}_4$  ( $d^{0.5}$ ) [55]、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  ( $d^1$ ) [55]、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  ( $d^{1.5}$ )、 $\text{CaV}_2\text{O}_4$  ( $d^2$ ) [62]、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  ( $d^3$ ) [63] という物質を合成することが可能である。これらの物質の物性はほとんど知られていない。例えば、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  は V イオンが二量体を形成するといわれているが、明確な証拠は存在しない。また、 $\text{CaV}_2\text{O}_4$  では奇妙な磁化率の温度依存性を示すが、基底状態ははっきりしておらず様々な可能性が議論されている。このように、これらのカルシウムフェライト型を持つ一連の物質群は興味深い物性が発現する可能性を秘めている。また、これらの物質は同じ結晶構造で電子数を系統的に変化させていくことができる。この物質群の物性を明らかにすることで、1次元トレリス格子の生み出す物性を系統的に理解することができると考えられる。



## 謝辞

高木先生、高山さん、野原先生、中村さんの先生方には本当にお世話になりました。特に高木先生と高山さんにはお忙しい中、本当に多くの時間を割いていただき議論していただきました。ディスカッションのたびについていけない部分があり、自分の未熟さを知るとともに、頑張らなくてとは勉強のモチベーションへとつながっていました。橋爪さん、松田さん、木内さんには本研究で非常に重要な部分の測定をお願いまたはお手伝いしていただき本当にお世話になりました。山本さんには高圧合成の基礎的な部分から、実験の細部に至るまでさまざまなアドバイスをいただきました。実験がうまくいかないときにいただいたアドバイスで幾度となく救われました。八島さん、飯田さん、和泉さんの秘書の方々には出張書類や注文などに手続きでよく助けていただきました。毎回のよう手順を忘れてしまう僕に丁寧に教えていただきありがとうございます。片山さん、藤原さん、矢島さん、ピョンさんの博士課程の先輩方には実験技術や研究室での生活に関してさまざまなことを教えていただきました。特に片山さんには研究分野に近いこともあり、研究の面で様々なアドバイスやディスカッションをしていただきました。山口君、小林君、根本君、谷君の同学年のみんなには本当に感謝しています。今更君付けするのも気持ち悪いくらいですが、個性の強い同級生に囲まれて本当に退屈しない修士の生活を送ることができました。それぞれの進む道で活躍を期待しています。今野君、都甲君、野村君、佐藤君、松村君、及川君、小楠君、山下君、塚本君、北澤君、大橋君。後輩のみんなはオーバーラップが1年しかない人もいるけれどもほんとうにありがとうございます。いろいろと無茶なことやくだらないことをやっていた僕ですが、一緒になって楽しんでくれた後輩たちがいてくれたことを本当に幸福だと思っています。最後に、学生生活を何の不自由なくおくれたのは、両親の支えがあってこそのものでした。本当にありがとうございました。

2008年1月

平井 大悟郎

## 参考文献

- [1] E. J. Verway: *Nature.*, **144**, 327 (1939).
- [2] J. P. Wright, J. P. Attfield and P.G. Radaelli: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 266401 (2001).
- [3] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida: *Nature*, **375**, 561 (1995).
- [4] C. H. Chen, S.-W. Cheong and A. S. Cooper: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2461 (1993).
- [5] S.-W. Cheong, H. Y. Hwang, C. H. Chen, B. Batlogg, L. W. Rupp, Jr. and S. A. Carter: *Phys. Rev. B*, **49**, 7088 (1994).
- [6] J. Q. Li, Y. Matsui, S. K. Park and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 297 (1997).
- [7] T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsuhiji, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **58**, R13326 (1998).
- [8] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 418 (1985).
- [9] S. Mori, C. H. Chen and S.-W. Cheong: *Nature*, **392**, 473 (1998).
- [10] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Yamamoto and H. Takagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 1456 (2001).
- [11] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, M. Nohara, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kitazawa, and H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 096404 (2003).
- [12] Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. furukawa, S. Mori and T. Katsufuji: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086406 (2006).
- [13] D. C. Jhonston: *J. Low. Temp. Phys.*, **25**, 145 (1976).
- [14] S. Kondo, D. C. Jhonston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem and J. D. Jorgensen: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3729 (1997).
- [15] J. Matsuno, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss: *Phys. Rev. B*, **60**, 1607 (1999).
- [16] 上田和夫、大貫惇睦: 「重い電子系の物理」(裳華房 1998)
- [17] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1052 (2000).
- [18] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, M. Zolfi, T. Pruschke, K. Le Hur, and T. M. Rice: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 364 (1999).
- [19] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, S. Kondo and D. C. Jhonston: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4866 (1997).
- [20] S.-H. Lee, Y. Qiu, C. Broholm, Y. Ueda and J. J. Rush: *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5554 (2001).