

氏名	かとうはるかず 加藤治一
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2315号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	AV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (A=Na, Sr, Pb) および Bi <sub>x</sub> V <sub>8</sub> O <sub>16</sub> (1.6<x<1.8) にみる磁気フラストレーションと軌道秩序
論文調査委員	(主査) 教授 小菅皓二 教授 西嶋光昭 教授 高野幹夫

### 論文内容の要旨

一般に、いくつかの相互作用が競合しているためそれら全ての相互作用についてその効果を最大限に発揮できないような系を、フラストレーション系と呼ぶ。フラストレーション系では、状態の揺らぎが増強される分、古典的ベクトルスピン描像を越えた量子効果が顕著になることが往々にしてあり、広範に研究がおこなわれている。本申請論文では、磁気フラストレーションが内在すると思われる二つのバナジウム化合物群 AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (A=Na, Sr, Pb) および Bi<sub>x</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (1.6<x<1.8) を取り上げた。具体的には、これらの化合物を合成し、得られた試料について X 線回折実験、電気抵抗測定、帯磁率測定、強磁場磁化過程測定、NMR 測定などの多彩な測定手段を通じてその物性を調べた。AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (A=Na, Sr, Pb) はある温度  $T_c=245\text{K}$  (A=Na),  $320\text{K}$  (A=Sr),  $560\text{K}$  (A=Pb) で一部の *d* 電子がスピン一重項状態へ転移すること、また、Bi<sub>x</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> は  $1.71<x<1.8$  の組成域で金属-絶縁体転移を起こすことをそれぞれ明らかにした。これらの新規な物性は「フラストレーション」およびそれにより誘起される「軌道秩序」による可能性が高い。すなわち、これらの系では通常 3d 遷移金属酸化物で考えられる「電荷」「スピン」という物理量の他に、「軌道」という新しい自由度が加わることにより、興味ある多彩な物性が生じていると考えられる。

#### I. AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(A=Na, Sr, Pb)

AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(A=Na, Sr, Pb) には結晶学的に異なる三種類のバナジウムサイトが存在する。その内 V(1)と呼ばれるバナジウムは、酸素が八面体的に配位し、その稜を互いに共有することで二次元的なカゴメ格子を形成する。もし、V(1)が磁気モーメントをもち、その間に反強磁性的な相互作用が働いている時、磁気フラストレーションが発生する。本申請論文では、AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(A=Na, Sr, Pb) について試料を固相反応法を用いて合成し、1) 5~700K の広い温度範囲にわたる X 線回折実験、2) 帯磁率測定、3) NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 中の <sup>23</sup>Na 核に対する NMR 実験、4) 強磁場磁化過程測定などの手段を用いて研究した。以上の測定により、AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(A=Na, Sr, Pb) はある温度  $T_c=245\text{K}$  (A=Na),  $320\text{K}$  (A=Sr),  $560\text{K}$  (A=Pb) で相転移を起こすことを示した。温度  $T_c$  以上では V(1)の持つ *d* 電子が古典的な状態にあり磁気モーメントを形成するが、 $T_c$  以下ではスピン一重項状態を形成するようになり、非磁性状態に転移していることを明らかにした。またこのような磁性の変化と相補的に、V(1)原子は、カゴメ格子位置から変位して三量体クラスターを形成するようになる。 $T_c$  における以上のような転移は、V(1)の *d* 電子の軌道秩序によって起こっているものと思われる。

#### II. Bi<sub>x</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(1.6<x<1.8)

Bi<sub>x</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> は正方晶 Hollandite 型構造をもつ。バナジウム原子は酸素が八面体的に配位し、その稜を互いに共有することで *c* 軸方向に延びるバナジウム二重鎖を形成する。バナジウムが局在モーメントをもち、二重鎖内で反強磁性的な相互作用が働けば、磁気フラストレーションが生じると期待される。

本申請論文では、まずさまざまな Bi 組成比について試料の合成を行い、得られた試料について電気抵抗測定、帯磁率測定を行った。その結果、Bi カチオンの組成 *x* が  $1.71<x<1.8$  の範囲でドラスティックな温度誘起の金属絶縁体転移が起こ

ることを初めて見いだした。また金属絶縁体転移に伴って磁性がパウリ常磁性から局在モーメント型にかわり、さらに低温で磁気秩序を起こすことを示した。さらに、低温 X 線回折実験によって c 軸方向に 3 倍周期の超構造が出現することを明らかにした。この系の金属絶縁体転移は、バナジウムのもつ  $d$  電子が電荷秩序および軌道秩序を起こすことに由来すると考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

一般に、いくつかの相互作用が競合しているためそれら全ての相互作用についてその効果を最大限に発揮できないような系を、フラストレーション系と呼ぶ。フラストレーション系では、状態の揺らぎが増強される分、古典的ベクトルスピン描像を越えた量子効果が顕著になることが往々にしてあり、広範に研究がおこなわれている。本申請論文では磁気フラストレーションが内在すると予想される  $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) および  $Bi_xV_8O_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) という二つの化合物群を取り上げている。具体的には、試料の合成から始まり、X 線回折実験、電気抵抗測定、帯磁率測定、強磁場磁化過程測定、NMR 測定などの多彩な手段を通じてこれらの化合物の物性について研究を行っている。

本申請論文の前半部分は、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) に関するものである。 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) には結晶学的に異なる三種類のバナジウムサイトが存在する。その内 V(1)と呼ばれるバナジウムは、結晶中でカゴメ格子を形成する。もし、V(1)が磁気モーメントをもち、その間に反強磁性的な相互作用が働いている時、磁気フラストレーションが発生する。本申請論文では、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) について様々な温度下で X 線回折実験を行い、また帯磁率を測定することで、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) がある温度  $T_c=245K$  ( $A=Na$ ),  $320K$  ( $A=Sr$ ),  $560K$  ( $A=Pb$ ) で相転移を起こすことを明らかにしている。また、得られた実験結果を詳細に解析することで、この転移は、V(1)原子が変位して三量体クラスターを形成するようになるとともに、V(1)の持つ  $d$  電子が非磁性状態に落ち込むことに起因することを示している。さらに、 $NaV_6O_{11}$  について  $^{23}Na$  核 NMR 実験を行っており、 $^{23}Na$  核の緩和率  $1/T_1$  を測定することでミクロスコピックな観点からも以上の描像を証明している。このように、カゴメ格子点上にある  $d$  電子が有限温度で非磁性状態に転移しうること示したことは、フラストレーション系の物理の解明の上で非常に意義のあることと思われる。またこの転移が V(1)の  $d$  電子の軌道秩序と深い関係にあることが提案されている。

第二に本申請論文では Hollandite 型構造をもつ  $Bi_xV_8O_{16}$  について取り上げている。バナジウム原子は酸素が八面体的に配位し、その稜を互いに共有することで二重鎖を形成する。バナジウムが局在モーメントをもち、二重鎖内で反強磁性的な相互作用が働けば、磁気フラストレーションが生じると期待される。本申請論文では、電気抵抗測定、帯磁率測定を通じて、Bi カチオンの組成  $x$  が  $1.71 < x < 1.8$  でこの物質がドラスティックな温度誘起の金属絶縁体転移を起こすことを初めて見いだした。同時に、金属絶縁体転移に伴って磁性がパウリ常磁性から局在モーメント型にかわり、さらに低温で磁気秩序を起こすことを見いだしている。また、低温 X 線回折実験によって得られた構造の温度変化に対する知見を考えに入れ、この系の金属絶縁体転移はバナジウムカチオンの電荷秩序によるものと提案している。さらには軌道秩序を伴っている可能性があるとも述べている。遷移金属酸化物における金属絶縁体転移は近年の重要なトピックスであり、電荷秩序・軌道秩序を伴うケースも多い。本申請論文では、バナジウム酸化物において新たに金属絶縁体転移を見いだしており、電子相関係の物理・化学に対して重要な価値を含んでいる。

以上のように、本申請論文は、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ),  $Bi_xV_8O_{16}$  について研究を行い、これらの化合物が新規な量子物性を示すことを明らかにした。また、これらの物性が軌道の自由度と深くかかわり合いを持っていることを、十分な説得力をもって議論している。従来、固体物理・固体化学の分野では、結晶場効果のため、軌道の自由度は軽視されがちであった。しかしながら最近遷移金属酸化物などに対する研究の進展により、軌道の自由度の重要性が指摘され始めている。このような観点からも、本申請論文は非常に意義のあるものであり、その業績は高く評価される。よって、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認められた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連する研究分野について諮問した結果合格と判定した。