

## スピネル型酸化物 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ の重い電子挙動

### — 異常な輸送現象と幾何学的フラストレーションの役割 —

東大 院 新領域/工 浦野 千春<sup>1</sup>、高木 英典<sup>2</sup>

スピネル型酸化物  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  において低温で有効質量の増大したフェルミ液体的な振舞いが見られることが、水熱法により合成された単結晶を用いた輸送現象および比熱の測定から確認された。コヒーレンス温度  $T^* \sim 20\text{--}30\text{ K}$  より下の温度におけるさまざまな物理量の変化は重い電子挙動を示す希土類化合物と極めて類似している。 $T \gg T^*$  における電気抵抗の温度変化、電気抵抗の圧力効果、および  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  の比熱から  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い電子状態形成の起源について議論する [1]。

## 1 イントロダクション

様々な結晶構造を持つ酸化物の中で、一般に  $\text{AB}_2\text{O}_4$  という化学式で表されるスピネルは、ペロブスカイトとともに最もよく知られた構造の一つである。スピネル構造は  $\text{AO}_4$  四面体と  $\text{BO}_6$  八面体という2つの基本構造から成り立っている(図1左)。後者は互いに稜共有で繋がっている。スピネル構造のユニークな特徴として、Bイオンが頂点を共有した四面体からなる副格子(パイロクロア格子)を形成するということが挙げられる。このような構造においてBイオンのみが磁気モーメントを持ち、隣接するBイオン同士が反強磁性的に結合している場合、強い磁氣的フラストレーションの効果が期待できる(図1右)[2]。さらに立方晶スピネルはBサイトあたりの電荷数が半整数の場合電荷秩序を示す傾向がある。特に有名なのは  $T_V=120\text{ K}$  で電荷秩序転移(Verwey転移)を示す  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  である。Verwey転移は温度の低下とともに立方晶から正方晶への構造相転移をとまう。 $T > T_V$  では結晶は立方晶であり電荷配置はランダムと考えられているが、それぞれの  $\text{Fe}_4$  四面体の中では  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が必ず同数ずつ存在するという短距離秩序の重要性がAndersonによって指摘されている[2]。電荷の短距離秩序は1:1の混合原子価状態にある他の立方晶スピネルでも問題となりうる。以上のことから、もし混合原子価の立方晶スピネル化合物が金属的であり、スピン・電荷の量子ゆらぎと電荷が結合すれば、様々なエキゾチックな金属相が期待できるかもしれない。酸化物のスピネルとしては、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の2つ

<sup>1</sup>現在 東大低温センター、E-mail:urano@crc.u-tokyo.ac.jp

<sup>2</sup>E-mail:htakagi@k.u-tokyo.ac.jp

のみが最低温まで金属的な伝導を示すということが知られている。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  は  $T_c=13.7\text{ K}$  の BCS 超伝導体として有名である [3]。

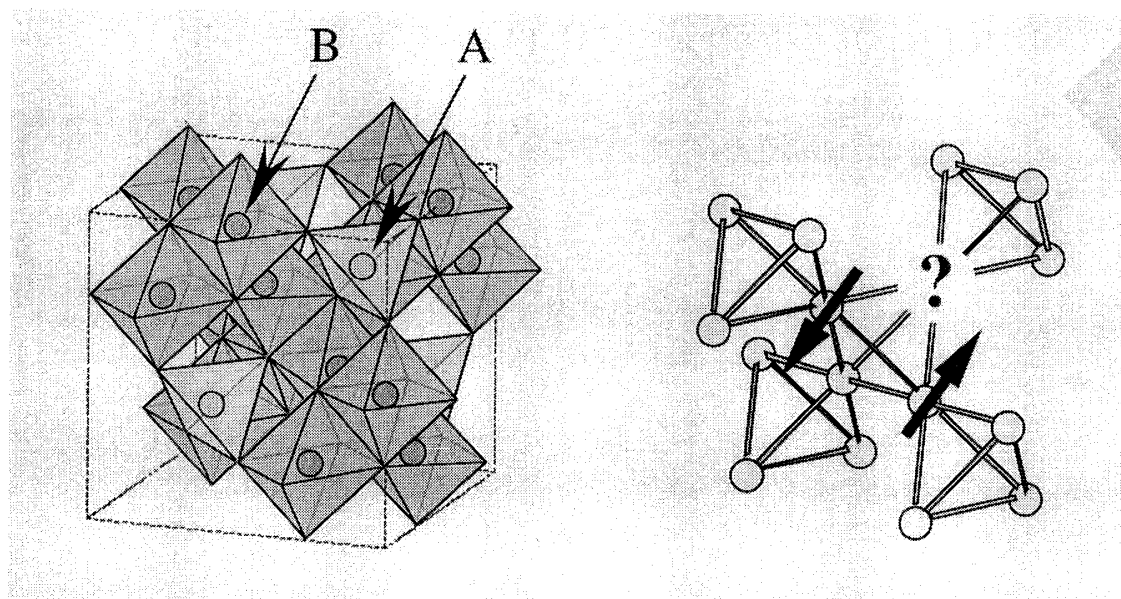


図 1: (左)  $\text{AB}_2\text{O}_4$  という化学式で表されるスピネルの結晶構造は  $\text{AO}_4$  四面体と  $\text{BO}_6$  八面体から成り立つ。破線は単位胞を表している。(右) スピネル構造の B-sublattice は正四面体が頂点共有で三次元的に繋がった構造をとっている。隣接サイトのスピン間が反強磁性的に結合する場合、図に示すように 3 つ目のスピンの向きを決めることができない。

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  において、V イオンの形式酸化数は  $3.5+$  である。このことは、ほぼ cubic の結晶場の中ではほとんど三重に縮退した V の  $t_{2g}$  軌道に V イオン一個あたり 1.5 個の電子が収容されることに対応している。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は上圧下で低温まで立方晶のままであり [4]、20mK まで磁気秩序を持たないことが知られている [5, 6]。したがって全ての V サイトは最低温まで結晶学的に等価である。それゆえこの物質は十分きれいな試料では金属的な伝導を示すことが期待できる。近年、近藤、Johnston および共同研究者らは  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  多結晶の比熱  $C(T)$ 、帯磁率  $\chi(T)$  などの測定を行い、この物質が  $\text{UPt}_3$  [10] などの重い電子系に匹敵する巨大な電子比熱係数  $\gamma \sim 420 \text{ mJ/f.u.} \cdot \text{molK}^2$  を示すことを見出した [7, 8, 9]。この  $\gamma$  と帯磁率の切片の値  $\chi(0)$  から Wilson 比  $R_W$  を見積もると 1.7 程度となる。この値は電子相関の強いフェルミ液体として適当な値である。これらの結果から近藤らは  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は遷移金属としては最初の重い電子系的挙動を示す酸化物であると報告した。希土類化合物における重い電子挙動の起源は局在 f 電子間の電子相関と局在 f 電子と遍歴 s, p, d 電子の混成が決定的な役割を果たす。それに対し、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の場合は高濃度近藤系と異なり、物性に関係するのはバナジウムの 3d 電子のみであり、この d 電子がどのように「局在電子」と「遍歴電子」にすみ分けているのか自明なことではない。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  が巨大な  $\gamma$  を示す原因については今までのところよく分かっていない。

30 年以上前に単結晶を用いた実験が行われて以来 [11]、この興味深い物質に関する実験は近藤らの実験も含めてほとんど全て多結晶を用いて行なわれている。これまで報告されている  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  多結晶の電気抵抗は全て非金属的な振る舞いを示している [12, 13]。それ

に対して単結晶試料は金属的な電気伝導を示すことが報告されている [11]。金属的な単結晶試料が非金属的な伝導を示す多結晶試料と同様に巨大な  $\gamma$  を持つかどうかは自明なことではない。本当に重い電子系であるということを示すためには金属的な試料で測定を行なうことが前提である。さらに、単結晶試料で基底状態に関する情報を与える低温での電気抵抗の温度依存性は詳しく調べる必要がある。

上で述べた動機により、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の単結晶を合成し、輸送現象、比熱、帯磁率の測定をおこなった。この論文では、まず第一に主に低温での輸送現象から  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  では低温で確かに有効質量の増大したフェルミ液体が形成されているという証拠を示す。その次に高温における異常な電気伝導や幾何学的フラストレーションといった、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い電子状態形成の起源に関連した幾つかの基本的な問題について議論する。

## 2 実験方法

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶の合成は水熱合成法によって行なわれた [11]。ICP 分析の結果から Li と V の mol 比は  $\text{Li}:\text{V}=(1.00 \pm 0.01):2.00$  であること、つまり陽イオンの欠損はないことが確認された。単結晶の Laue 写真に現れる回折スポットは結晶構造から期待されるものであった。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  多結晶試料の合成は通常の固相反応法を用いて行なわれた [14]。電気抵抗の温度依存性は四端子法を用いて AC レジスタンスブリッジによって測定した。高圧下における電気抵抗の測定は東大物性研究所毛利研究室の定荷重式 cubic anvil 型高圧発生装置を用いた。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶試料の比熱は手づくりの熱緩和法による測定装置を用いて測定した。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  多結晶の比熱の測定は手づくりの断熱法による測定装置を用いて行なわれた。帯磁率およびホール係数の測定はそれぞれ Quantam Design 社の SQUID 磁束計および PPMS を用いて行なわれた。

## 3 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 単結晶における重い電子挙動

図 2 の右側のパネルには  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶の電気抵抗  $\rho(T)$ 、比熱  $C(T)$ 、帯磁率  $\chi(T)$ 、ホール係数  $R_H(T)$  および Mahajan らによる多結晶試料を用いた NMR の測定結果 [5] がまとめられている。図 2(a) から明らかなように、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶の  $\rho(T)$  は 300 mK まで金属的であった。このことは多結晶試料が非金属的な伝導を示すのと比べると大きく異なっている [12, 13]。 $C(T)/T$  および  $\chi(T)$  は近藤らの測定結果を本質的に再現している。 $C(T)/T$  は 20 K 付近から急激に増大していき、 $T = 0 \text{ K}$  における切片の値はおおよそ  $350 \text{ mJ/f.u.}\cdot\text{mol K}^2$  である。この値は単結晶試料の値と比較すると 15 % 程度小さい値である。それでもなお通常の金属と比較して 2 桁程度大きい値であるという点においては変わりがない。この違いはサンプルの質の微妙な違いによるものかもしれない。 $\chi(T)$  は高温では Curie-Weiss 的な振る舞いを示し、16 K 付近で幅が広く小さいピークを持つ [15]。100 K から 300 K の温度範囲で  $\chi(T)$  を g-値は 2.00 に固定して Curie-Weiss 則でフィットすると、Curie 定数

$C_{Curie}$  および Weiss 温度  $\Theta_{CW}$  はそれぞれ  $0.34 \text{ emu K/V-mol}$  および  $-37 \text{ K}$  と見積もられる。したがって、高温の  $\chi(T)$  の振る舞いは局在スピンモデルではバナジウム 1 個あたり  $S=1/2$  が一つずつあり、それらが隣り合うスピンと反強磁性的に結合した描像でとらえることができる。 $\gamma$  の値と  $\chi(0)$  の値から Wilson 比を見積もると  $R_W \propto 1.8$  となり、近藤らによって評価された値とはほぼ一致する [7, 8, 9]。

本当に重いフェルミ粒子が形成されているかどうかを見るために、 $\rho(T)$  の最低温部分に  $T^2$  に比例した振る舞いが見られるかどうかを調べた。一般にフェルミ液体では準粒子の寿命が  $1/\omega^2$  に比例することと関連して  $\rho(T) \propto T^2$  という温度依存性が見られる。図 2(a) の挿図に示したように、約  $2 \text{ K}$  以下において  $\rho(T) \propto T^2$  という振る舞いが見られており、確かに Fermi 液体的な振る舞いが見られているといえる。  $T^2$  項の比例係数  $A$  は  $A = 2.0 \mu\Omega\text{cm/K}^2$  という極めて大きい値であり、 $\gamma$  が巨大であることと対応しているように見える。実際、観測された  $\gamma$  と  $A$  の値は、様々な強く相関するフェルミ液体で成立している Kadowaki-Woods の関係 [16]、 $A/\gamma^2 \sim 10^{-5} \mu\Omega\text{cm/K}^2/(\text{mJ/mol K}^2)^2$ 、を概ね満足している。

多結晶を用いた研究から、温度の低下とともに  $20 \text{ K}$  から  $30 \text{ K}$  前後で  $C(T)/T$  は急激に増大しはじめ、 $\chi(T)$  は急激に Curie-Weiss 則からはずれはじめるということが指摘されている [7, 8, 9]。  $C(T)/T$  および  $\chi(T)$  の変化と対応して  $\rho(T)$  もほぼ同じ温度スケールで急激に変化している。このことは高濃度近藤系と同様にコヒーレンス温度  $T^*$  が存在し、 $T^*$  から下の温度でコヒーレントな準粒子の形成が始まるという考えを支持している。図 1 (a) に示したように、 $\rho(T)$  には  $30 \text{ K}$  付近に顕著な肩のような構造が見られ、それより下の温度では  $\rho(T)$  は急激に減少し、最低温付近では  $T^2$  に比例した振る舞いが見られている。

ホール係数  $R_H$  の温度変化 (図 1(d)) は高温では符号は負であり、あまり温度に依存していない。しかしながら、温度の低下とともに  $50 \text{ K}$  付近で  $R_H$  の符号は負から正に変化し、さらに温度を低下させていくと  $R_H$  は急激に増大し、 $\chi(T)$  と対応するように  $12 \text{ K}$  付近で鋭いピークを持つ。興味深いことに、 $R_H$  が  $\chi(T)$  と対応するようにピークを持つ現象は、重い電子挙動を示す希土類化合物において観測される振る舞いと驚くほど類似している [17]。

以上述べてきた測定結果から  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  においては低温で重いフェルミ粒子が形成されており、コヒーレンス温度  $T^*$  は  $20 \sim 30 \text{ K}$  程度であるということが結論できる。特に  $T^*$  よりも低温における振る舞いは高濃度近藤系のものと驚くべきほど類似しているといえる。このことをより具体的に示すために、図 2(右) には  $f$  電子系の重い電子挙動を示す物質として有名な  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  と  $\text{UPt}_3$  のデータを示す。 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の電子比熱係数は  $\gamma=350 \text{ mJ/mol K}^2$  であり、磁気秩序を示さない重い電子系化合物として知られている。 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の  $T_K=20 \text{ K}$  と評価されている。 $\text{UPt}_3$  の電子比熱係数は  $\gamma=320 \text{ J/mol K}^2$  であり、この物質は  $p$  波超伝導体と考えられている。一見して  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  でも  $\text{UPt}_3$  でも  $20 \text{ K}$  前後で全ての物理量で同時に劇的な変化が見られること、そして確かにそれぞれの物理量の温度変化が  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  のものと定性的に驚くほどよく似ていることが分かる。

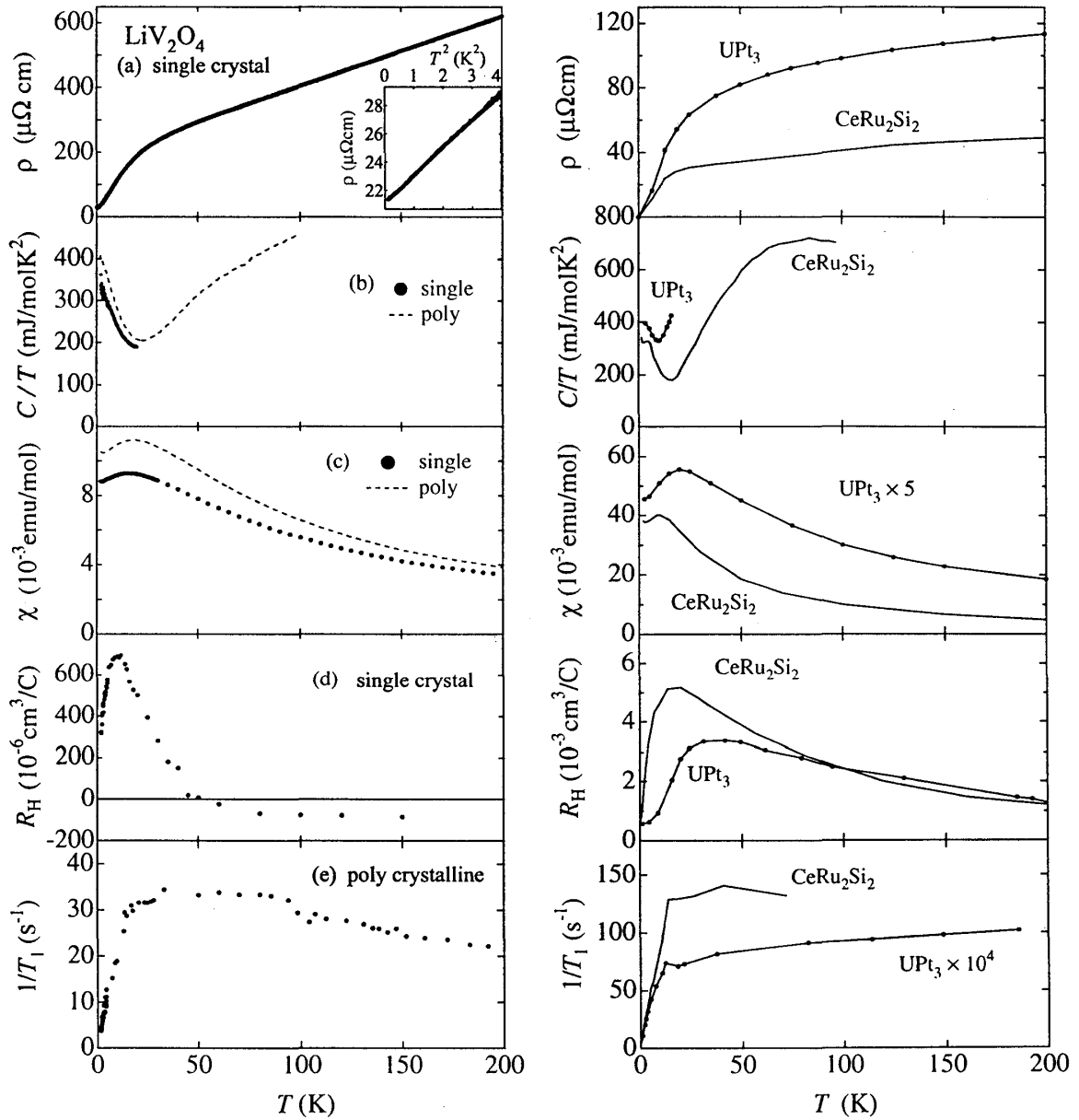


図 2: (左のパネル):  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶の様々な物理量の温度変化。(a) 電気抵抗率  $\rho$ 、(b) 比熱  $C$  を温度  $T$  で割ったもの、(c) 帯磁率  $\chi$ 、(d) ホール係数  $R_H$ 。(b) および (c) には  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  多結晶によるデータも比較のために示されている。(a) のインセットには 2 K 以下における  $\rho$  が  $T^2$  に対してプロットしてある。(e)  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  多結晶の  ${}^7\text{Li}$  の  $1/T_1$  の温度依存性[5]。(右のパネル): 代表的な重い電子系化合物として知られる  $\text{UPt}_3$  および  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の  $\rho$ 、 $C/T$ 、 $\chi$ 、 $R_H$  および  $1/T_1$  の温度依存性を文献 [17] およびその参考文献から読み取りプロットしたものである。

## 4 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ における重い電子挙動の起源

イントロダクションで指摘したように、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い電子挙動の起源が高濃度近藤系と同じであるかどうかは自明な問題ではない。最近の局所密度近似法 (LDA) によるバンド計算の結果、2 eV のバンド幅を持つ伝導帯はほぼ完全にバナジウムの  $t_{2g}$  軌道から成り立っていることが示されている。この観点からは  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い準粒子は、高濃度近藤系とは異なる起源—例えば幾何学的フラストレーションによる反強磁性スピン揺らぎ—によって形成されている可能性が指摘されている [18, 19]。それに対して Anisimov らは  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は近藤格子模型としてとらえることができると主張している [20]。VO<sub>6</sub> 八面体が僅かに三方晶的に歪むことにより、バナジウムの  $t_{2g}$  軌道は  $A_{1g}$  軌道と  $A_{1g}$  軌道よりも遍歴的な性格のある二重に縮退した  $E_g$  軌道に分裂する。Anisimov らは LDA+U によるバンド計算を行い、その結果、バナジウムの  $t_{2g}$  軌道に入った 1.5 個の電子のうち、0.5 個が幅の広い遍歴的な  $E_g$  バンドに入り、残りの 1.0 個の電子がバンド幅の極めて狭い  $A_{1g}$  バンドの Lower Hubbard バンドに入り、この電子が  $S=1/2$  の局在モーメントとして振舞う、という結論している。この節では  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い電子挙動の起源について幾つかの基本的な観点から議論を試みる。まず第一に  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の  $\rho(T)$  に近藤格子系と共通の振舞いが見られるかについて定量的に議論する。次に  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の電気抵抗の圧力効果と近藤格子系のものと比較する。最後に  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  の比熱の測定結果から磁氣的フラストレーションの果たす役割について議論する。

### 4.1 $T \gg T^*$ における電気抵抗：近藤格子系との相違点

$\rho(T)$  に高濃度近藤系で見られるのと同様な振る舞いが見られるか、もう少し詳しく見てみよう。 $\rho(T)$  を 700 K まで測定した結果 (図 3) を見ればわかるように、 $T > T^*$  で  $\rho(T)$  に  $\log T$  に比例した振る舞いは見られていない [21]。高濃度近藤系においても必ずしも  $\log T$  的な振る舞いが見られるわけではないが、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  が高濃度近藤系と明白に異なる点は  $T \gg T^*$  で  $\rho(T)$  が飽和せずに、反対に温度の上昇とともに急激に増大してしまう点にある。高濃度近藤系ではコヒーレンス温度より上の温度では  $\rho(T)$  は 100~200  $\Omega\text{cm}$  程度の値で飽和するのに対して、室温より上における  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の  $\rho(T)$  の値は数  $\text{m}\Omega\text{cm}$  程度の値であり、この値は金属としては異常に大きい値である。この異常に大きい電気抵抗から  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における電子の平均自由行程  $l_{mfp}$  を見積もると、 $l_{mfp}$  は最近接バナジウム間距離  $l_{VV}$  よりも小さい不合理な値となってしまう。例えば、500 K において、電子が自由電子であると仮定し、電子数をバナジウム 1 個あたり 1.5 個または 0.5 個とした場合、 $l_{mfp}$  はそれぞれの場合について 0.71 Å と 1.47 Å となり、 $l_{VV}=2.91\text{Å}$  [4] よりも明らかに小さく、金属としては不合理な値である。したがって、 $T > T^*$  で見られる伝導は一見金属的ではあるが、伝導は本質的にインコヒーレントであるということが出来る。興味深いことに、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  で見られるような Ioffe-Regel 極限をはるかに超えて温度の増加とともに  $\rho(T)$  が急激に増加する現象は、 $\text{V}_2\text{O}_3$  [22] や  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  [23] などのモット転移近傍にある金属が高

温絶縁体相に移行する過程で一般的に観測される現象である。

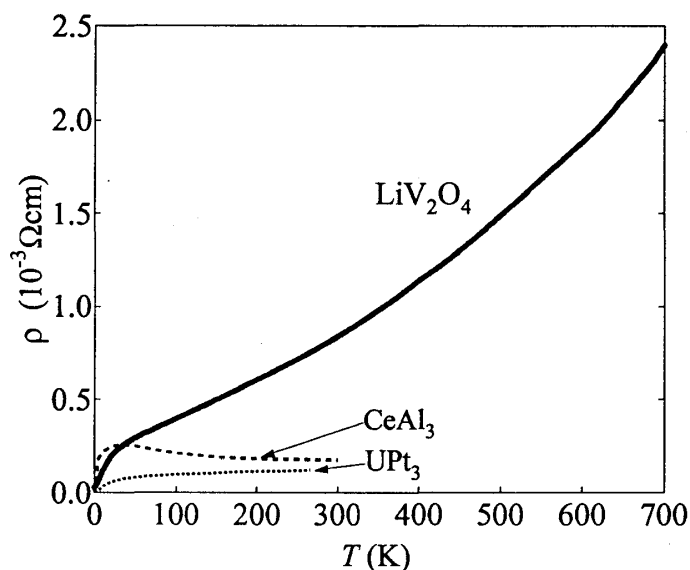


図 3: 700 K までの  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の  $\rho(T)$  は  $T^*$  より上の温度では飽和せず、逆に急劇に増大する。典型的な重い電子系化合物との違いを強調するために、代表的な重い電子系化合物である  $\text{CeAl}_3$  および  $\text{UPt}_3$  の  $\rho(T)$  を文献 [17] から引用し、とともにプロットしてある。

#### 4.2 圧力誘起金属-絶縁体転移

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  が高濃度近藤系としてとらえられるのであれば、圧力効果も高濃度近藤系で見られるものと類似することが期待される。一般に圧力によって局在  $f$  電子と遍歴電子との混成が増大する結果として近藤温度は上昇し、 $\rho(T)$  は加圧とともに減少に向かうと考えられる。実際、そのような現象は例えば  $\text{CeAl}_3$  で観測されている [24]。したがって圧力下における  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の  $\rho(T)$  の測定はこの物質における重い電子系の挙動の起源に関する重要な情報を与えると考えられる。重い電子挙動を示す希土類化合物と異なり、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は高圧下、低温において絶縁体に転移することが分かった。

$\text{LiV}_2\text{O}_4$  の  $\rho(T)$  を常圧から 8.5 GPa までの圧力範囲で測定を行った。図 4 に  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶の  $\rho(T)$  の圧力依存性を温度の関数としてプロットしたものを示す。測定をおこなった圧力範囲では室温付近で  $\rho(T)$  はあまり圧力に依存していないように見える。室温付近ではどの圧力でも金属的 ( $d\rho(T)/dT > 0$ ) な伝導を示している。 $P=1.5, 3.0, 4.5$  GPa 下では 2 K 付近まで大きな圧力依存性はなく、本質的な変化はないと考えられる。 $P=6.0$  GPa では、150 K 付近から下で  $\rho(T)$  が明らかに上側にずれはじめ、さらに圧力を増加させていくと 50 K 付近のピークが急激に成長し、 $P=8.5$  GPa ではついに  $T=0$  へ向けて  $\rho(T)$  は発散してしまう。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の金属-絶縁体転移は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同様な構造相転移をとまなう電荷整列によるものではないかと考え、格子構造の異常を捉える目的で低温高圧 X 線回折実験

を行った。室温では 9.2 GPa まで圧力を変化させ、9.2 GPa 下では室温から 100 K まで温度を下げて測定を行った。その結果、調べた温度および圧力の範囲では構造の異常は観測されなかった。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では電荷秩序転移温度  $T_V$  から室温付近  $T_{RT}$  にかけては立方晶であり、この温度領域で電気抵抗は非金属的な温度依存性 ( $d\rho(T)/dT < 0$ ,  $\rho(T) \geq 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) を示している。この振舞いは電荷の短距離秩序による可能性があることが指摘されている [25]。LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では高圧絶縁体相においても結晶構造は立方晶のままであり、電荷秩序に伴う構造の変化は見られなかったが、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> における  $T_V < T < T_{RT}$  の領域と同様に短距離秩序によって絶縁体的な振舞いが見えている可能性がある。

#### 4.3 磁氣的フラストレーションの役割

最後に LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の重い電子挙動に対するスピネル構造の特異性に起因した磁気モーメントの幾何学的フラストレーションの寄与について議論したい。この視点からは、Li<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の磁気相図中において、LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が磁氣的フラストレーションの役割が本質的に重要であることが明らかなスピングラス相に隣接しているという事実を強調したい。母体である ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は  $S=1$  のモット絶縁体であり、バナジウム 1 個あたりの電子数は 2 である。ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は室温から温度を下げていくと、まず  $T_t=50$  K で立方晶から正方晶に構造相転移する [14]。さらに温度を下げていくと  $T_N=37$  K で反強磁性に転移する。ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の  $T_N$  の大きさは  $\chi(T)$  の高温部から見積もられた  $|\Theta_{CW}| \sim 500$  K という値 [26] からすると異常に小さい値であり、ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> において磁氣的フラストレーションの影響が本質的に重要であることを示している。

図 5(b) のインセットに Li<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の相図を示す [14]。Li<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では反強磁性相にスピングラス相が隣接し、スピングラス相の消失する付近で重い電子状態が見られる。Zn を Li で置換していくことは ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> にホールを注入していくことに対応している。Zn を Li で置換していくに従い、格子定数は単調に減少していく [14]。したがって、Mott 絶縁体における物性制御の言葉を使うと、Li による Zn の置換はキャリア数の制御とバンド幅の制御を同時に起こしていることになる。Zn を Li で置換していくとすぐに構造相転移は消失する。Li のドーピングにより構造相転移が低温に抑えられるとそれに連動して反強磁性転移が低温に抑えられている。このことはここで見られる反強磁性転移が構造相転移と密接に関連しているという考えを支持している。ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の反強磁性転移は、構造相転移によって磁氣的フラストレーションが部分的に弱められる結果として引き起こされているように見える。

Zn を Li でさらに置換した組成では最低温まで結晶構造は立方晶であるため、最低温まで磁氣的フラストレーションが残った不安定な状態である。高温側で生き残ったスピンの自由度を無理矢理凍結するために、低温でスピングラス転移を起こしているようにも見える。図 5(a) に比熱の測定に用いた Li<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多結晶の帯磁率の温度変化を示す。[14] ですでに報告されているように  $x = 0.3, 0.7, 0.8, 0.9$  の組成に関してはスピングラス的な振

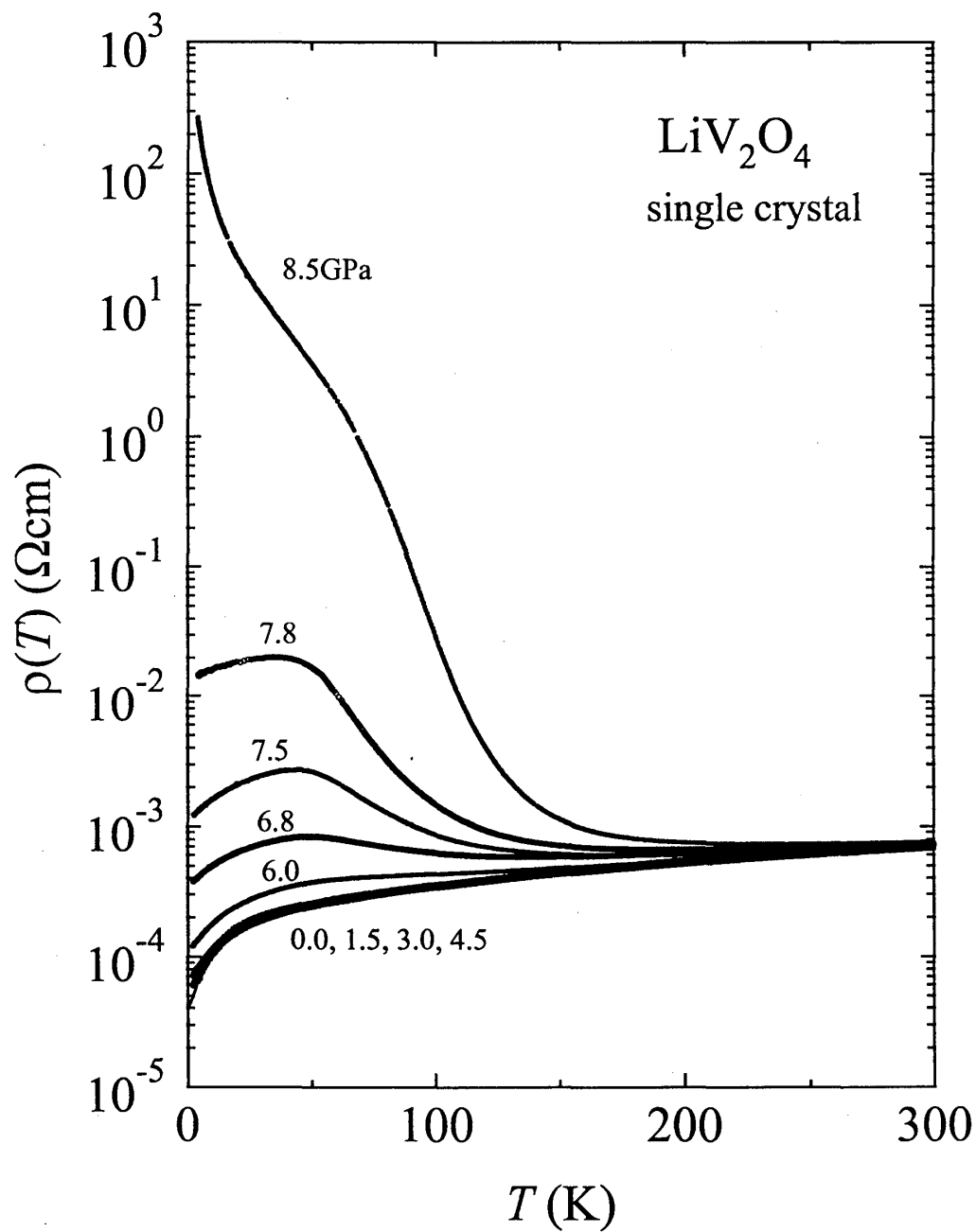


図 4:  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の電気抵抗の圧力依存性。  $P \leq 4.5 \text{ GPa}$  では  $\rho(T)$  ほとんど圧力に依存していないため曲線がほとんど重なっているように見えている。6.8 GPa、7.8 GPa におけるデータは実験の再現性のチェックのために一旦圧力を抜いた後再び加圧し測定した結果である。

舞いが見られている<sup>3</sup>。零磁場冷却下では低温でキंकが見られるのに対し、磁場下冷却ではキंकより低温ではほとんど温度に依存していない。Liの濃度 $x$ が1に近づくにつれてスピングラス転移温度 $T_{SG}$ は低温に抑えられていく。ZnをLiで完全に置換した $\text{LiV}_2\text{O}_4$ は最低温まで金属である。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ では最低温まで凍結されないスピンの自由度と電荷の自由度が絡み合うことによって重い電子状態を形成していることが予想される。

$\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の比熱の測定結果は $\text{LiV}_2\text{O}_4$ における重い電子状態形成のシナリオが前節で述べた描像で説明できるということを支持しているように見える。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の多結晶試料を用いた比熱測定の結果を図5(b)に示す。 $C(T)/T$ を $T$ の関数としてプロットしてある。測定を行った組成は母体の $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ )とスピングラス転移を示す $x=0.3, 0.7, 0.8, 0.9$ 、そして $x=1.0$ の $\text{LiV}_2\text{O}_4$ である。図5(c)は各組成の $C(T)/T$ から計算した電子のエントロピーである[28]。

全ての組成において60K前後で9~10J/molK程度の異常に大きい残留エントロピーが残っている。 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ の $C(T)/T$ は構造相転移を示す温度で発散的に増大し、ピークの高さはおよそ20J/molK<sup>2</sup>に達している。さらに $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ では $T=T_N$ 付近に小さいピークが見られる。 $T_N$ の前後でのエントロピーの変化 $\Delta S_{T_N}$ はおよそ0.13である。この値は $2R\log 3$ の0.7%程度に相当し、この前後ではエントロピーの変化はわずかである。50Kの構造相転移でスピンの自由度がかなり凍結してしまっている可能性がある。 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ においては構造相転移で残留エントロピーを一気に解放しているが、構造相転移のない組成では同程度のエントロピーを低温まで徐々に放出し続ける。スピングラス転移が見られる組成では $C(T)/T$ は肩( $x=0.3$ )あるいはピーク( $x=0.7, 0.8, 0.9$ )を持っている。これらの $C(T)/T$ の肩あるいはピークが見られる温度は、スピングラス転移温度とほぼ対応している。 $x$ が増加しスピングラス転移温度が低下するのに伴って、 $C(T)/T$ のピークの高さは高くなっている。 $x=0.3$ の場合は $T < T_{SG}$ では、 $C/T$ はほぼ $T$ -linear、つまり $C(T) \propto T^2$ でゼロに向かっていくように見えている。 $x=0.7, 0.8, 0.9$ についても $T < T_{SG}$ では温度の低下とともに $C(T)/T$ の減少が見られ、 $x=0.3$ の場合と同様な温度依存性を示すと考えられる。このような $T < T_{SG}$ における $C(T)/T$ の振舞いは、明らかに通常のスピングラス的振舞い( $C(T)/T \sim \text{Const.}$ )とは異なっている。興味深いことに、スピングラス相における $C(T) \propto T^2$  ( $T < T_{SG}$ )という振舞いは、幾何学的フラストレーションの効果が強いカゴメ格子系である $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ で観測されている[27]。

$x=1.0$ の $\text{LiV}_2\text{O}_4$ は磁氣的フラストレーションの効果が強いことが自明なSG相に隣接していることから、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ でも同様に磁氣的フラストレーションの効果が強いことが期待できる。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ は $T \rightarrow 0$ まで金属であり、最低温まで生き残る電荷の自由度が最低温まで凍結されないスピンの自由度と絡み合うことによって、高温から $T \rightarrow 0$ まで徐々にエントロピーを放出し続けて400mJ/molK<sup>2</sup>に達する巨大な $C(T)/T$ の切片を与えているように見える。

<sup>3</sup>[14]では $x=0.9$ の組成についてはスピングラス的な振舞いが見えていないが、これは5Kまでしか測定されていないことによる可能性がある。

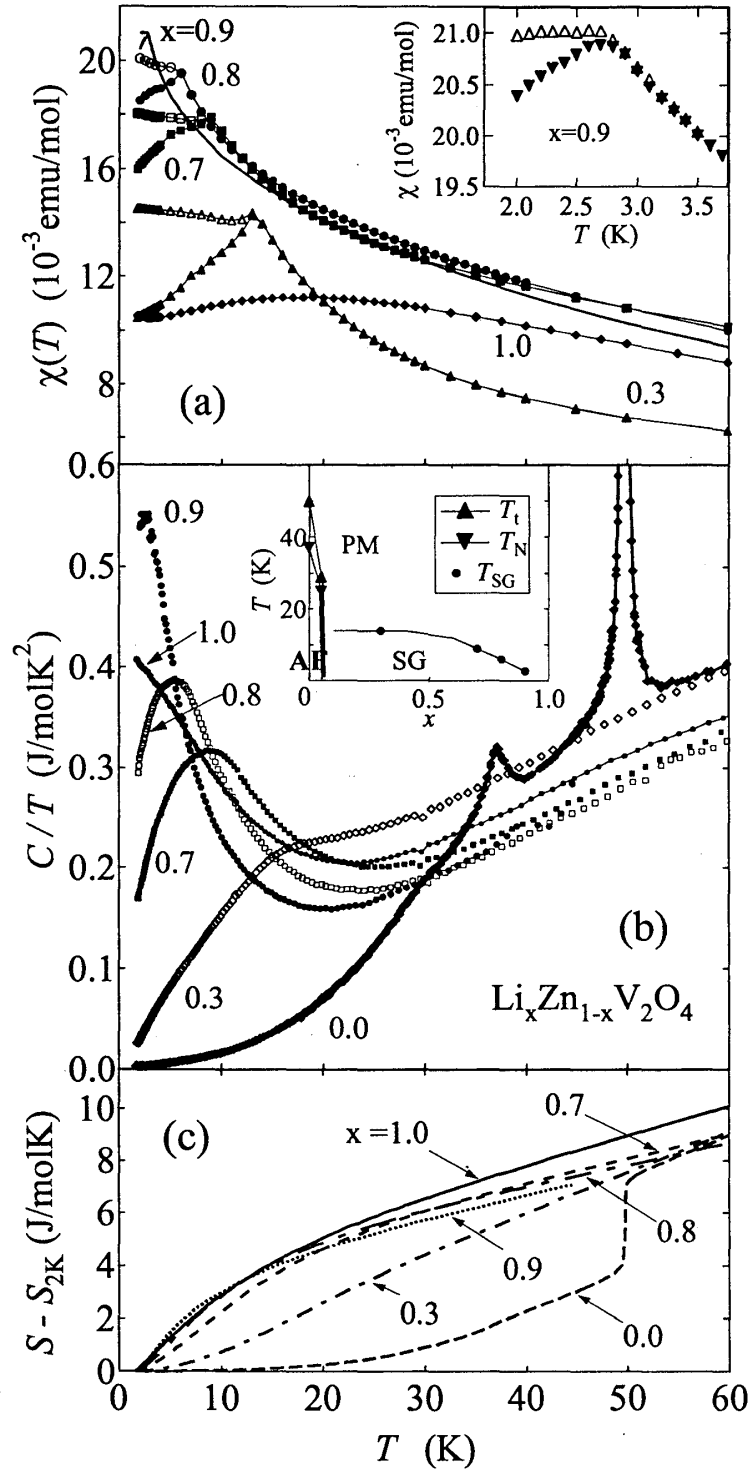


図 5:  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  多結晶の様々な組成における  $\chi(T)$ (a) および  $C(T)/T$ (b)。 (b) のインセットには  $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  の磁気相図が示されている。相図中の AF、PM、SG はそれぞれ反強磁性相、常磁性相、スピングラス相を示す。相図中の ( $\Delta$ ) は構造相転移を表す。(c) は  $C/T$  から計算された電子のエントロピー  $S$  である。

## 5 まとめ

本研究ではまず  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  単結晶試料を用いた輸送現象および比熱の測定を行なうことにより、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は 30 K 付近にコヒーレンス温度  $T^*$  を持ち、それより十分低温で確かに有効質量の増大したフェルミ液体が形成されているように見えているという証拠を得ることができた。 $T^*$  より低温における物性は重い電子挙動を示す希土類化合物と確かによく似ているように見える。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  において  $f$  電子系と同様な現象が観測されたことは、電子相関の強い遷移金属酸化物と  $f$  電子系に対する統一的な視点が必要であることを示しているのかもしれない。後半で議論したように  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における重い電子挙動の起源が  $f$  電子系のものと同じであるかどうかは自明なことではない。実際、例えば  $T > T^*$  および高圧下における  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の電気伝導は重い電子挙動を示す希土類化合物のものと本質的に異なっているように見える。 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  の磁気相図上で、磁氣的フラストレーションの効果が明らかに強いと考えられているスピングラス相に  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  が隣接しているということは、この物質における準粒子の有効質量が巨大であることと無関係であるとは考えにくい。これらのことから判断すると、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の重い電子挙動を少なくとも単純な近藤格子模型で説明することは難しいのではないかと考えられる。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の重い電子挙動の起源に関する研究に関しては、理論および実験の両面から今後さらに研究が進むことを期待したい。

## 謝辞

比熱測定をはじめとして実験全般について指導していただいた東大新領域の野原実助教授、試料作成について助言をいただいた東大物性研の上田寛教授および東大工学部の大久保達也助教授、単結晶試料の評価をしていただいた坂井富美子助手、高圧下電気抵抗測定を指導していただいた東大物性研の毛利信男教授および竹下直助手、議論に加わっていただいた近藤眞一郎博士、勝藤拓郎博士および Z. Fang 博士、以上の各氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] この報文は主に C. Urano, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1052 に基づいている。
- [2] P. W. Anderson, Phys. Rev. **102** (1956) 1008.
- [3] D. C. Johnston, J. Low Temp. Phys. **25** (1976) 145 .
- [4] O. Chmaissem *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4866 .
- [5] A. V. Mahajan *et al.*, Phys. Rev. B **57** (1998) 8890 .
- [6] J. Merrin *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **177** (1998) 799 .

- [7] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3729.
- [8] S. Kondo, D. C. Johnston, and L. L. Miller, Phys. Rev. B **59** (1999) 2609.
- [9] D. C. Johnston, C. A. Swenson, and S. Kondo, Phys. Rev. B **59** (1999) 2627.
- [10] G. R. Stewart *et al.*, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 679.
- [11] D. B. Rogers, J. L. Gillson, and T. E. Gier, Solid State Commun. **5** (1967) 263.
- [12] M. Onoda *et al.*, Phys. Rev. B **56** (1997) 3760; K. Kawakami, Y. Sakai, and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 3174; Y. Nakajima *et al.*, Physica C **185-189** (1991) 719.
- [13] T. Hayakawa, D. Shimada, and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2867.
- [14] Y. Ueda, N. Fujiwara, and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 778.
- [15] 磁性不純物による Curie 項は差し引かれている。様々な温度における磁化曲線から不純物スピン  $S$  および不純物濃度  $N_{\text{imp}}$  の大きさはそれぞれ  $S=5/2$  および  $N_{\text{imp}}=0.16\%$  と見積もられた。
- [16] K. Kadowaki and S. B. Woods, Solid State Commun. **58**, (1986) 507.
- [17] 重い電子系に関する総説としては例えば以下の文献があげられる: 上田和夫、大貫惇睦「重い電子系の物理」(裳華房、1998); G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56** (1984) 755; Z. Fisk *et al.*, Science **239** (1988) 33; A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993).
- [18] V. Eyert *et al.*, Europhys. Lett. **46** (1999) 762.
- [19] J. Matsuno, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **60** (1999) 1607.
- [20] V. I. Anisimov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 364.
- [21] 高温での電気抵抗率の測定はアルゴンガスフロー中で行なわれた。また、昇温および降温過程でヒステリシスがないことを確認した。このことから少なくとも 700 K までの範囲では温度の上昇に伴う試料の化学的な変化はないといえる。
- [22] H. Kuwamoto, J. M. Honig, and J. Appel, Phys. Rev. B **25** (1970) 527.
- [23] R. J. Bouchard *et al.*, Mater. Res. Bull. **8** (1973) 489.
- [24] T. Kagayama and G. Oomi, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 42.
- [25] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70** (1998) *Metal-insulator transitions*, p.1209.

- [26] H. Mamiya and M. Onoda, Solid State Commun. **95** (1995) 217.
- [27] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2070.
- [28] 比熱に占めるフォノンの寄与は  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  のフォノンの比熱 [9] を差し引いて求めた。