

称号及び氏名 博士(理学) 下野 聖矢

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 Phase transitions and orbital order in vanadium spinel oxide
CoV₂O₄
(バナジウムスピネル酸化物 CoV₂O₄ の相転移と軌道秩序)

論文審査委員 主査 久保田 佳基
副査 細越 裕子
副査 野口 悟
副査 石橋 広記

論文要旨

Phase transitions and orbital order in vanadium spinel oxide CoV_2O_4

バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の相転移と軌道秩序

理学系研究科 物理科学専攻

構造物性グループ

下野 聖矢

遷移金属酸化物に代表される強相関電子系は、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、金属絶縁体転移など多様な物理現象を示し、多くの研究者の注目を集めてきた。 $3d$ 遷移金属酸化物の物性は、遷移金属イオンの $3d$ 電子が持つ電荷・スピン・軌道が互いに結合するという特徴からしばしば理解される。本研究では、電子が持つ自由度のうち、軌道自由度に着目した。軌道自由度とは、配位子場によって縮退が解けた $3d$ 軌道を電子が選択的に占有することを指し、その占有の仕方が空間的にあるパターンで秩序化する現象を軌道秩序と呼ぶ。軌道自由度と結合した格子が変化することで構造相転移を起こし、スピン・電荷との結合によって磁気・電氣的性質が変化し、しばしば異方的な物性が生じる。それ故、 $3d$ 軌道の状態を知ることは巨視的な物性を理解する上で大変重要である。物性を理解する上で結晶構造は必要不可欠な情報であるが、本研究で対象とするバナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 は、その相転移について異なる報告が存在し、 $3d$ 電子を有するバナジウムの軌道状態や相転移の起源に関して統一的な知見が得られていない。その理由としては、相転移の複雑さ、および相転移に伴う結晶構造の変化がとても小さいために観測が困難であることが挙げられる。

本研究では、バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 に着目し、その物質を合成し、磁化・比熱測定、および放射光および中性子を用いた角度分解能の高い回折実験を行った。そして、結晶構造解析により微小な構造変化を観測し、構造相転移と物性の相関を軌道自由度の観点から論じた。

本論文は、全 6 章で構成される。

Chapter 1 では、構造相転移と密接な関係を持つ軌道自由度、および本研究における対象物質であるバナジウムスピネル酸化物に関する先行研究を紹介し、研究の動機について述べた。 $3d$ 遷移金属酸化物で出現する巨視的な物性を理解する上で、電子の $3d$ 軌道の状態が非常に重要な手がかりになることを述べ、実際に、軌道自由度(軌道秩序)が構造相転移と密接な関係を持つバナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の低温の物性についての問題点を挙げ、本研究の目的を述べた。

バナジウムスピネル酸化物は八面体配位位置(B サイト)に V^{3+} イオンが占有し、 V^{3+} イオンは t_{2g} 軌道に軌道自由度を有する。そして、低温において磁気秩序や V^{3+} の軌道秩序などにより多段の磁気・構造相転移を示すことが知られている。A サイトに Co^{2+} が占有した CoV_2O_4 は、バナジウムスピネル酸化物の中で最も短い V-V 間距離を持ち、V の 3d 電子の遍歴性が大きいと考えられており、軌道秩序と電子の遍歴性の関係という観点から注目されている。そして、温度降下に伴い、 $T_1 \sim 150$ K でフェリ磁性転移し、 $T^* \sim 90$ K において磁化の温度依存性にカスプを示し、 $T_2 \sim 60$ K で比熱の異常を伴う相転移が観測されている。結晶構造に関しては、 T^* で格子定数の温度変化に僅かな異常が観測されているが、他のバナジウムスピネル酸化物とは異なり、最低温まで立方晶から低対称への構造相転移は観測されていない。この実験事実から、 V^{3+} イオンは、低温まで長距離的な軌道秩序を起こさないが、 T^* 以下で軌道ガラス状態を示すと推測されている。しかし、単結晶試料において T_2 の相転移が観測されていない等、 T^* および T_2 の相転移の報告には相異があり、それらの起源も明らかにされていない。そこで、本研究では、 CoV_2O_4 の多結晶・単結晶試料、A サイトに Mn^{2+} を置換した試料、および B サイトを Co^{3+} 、 Cr^{3+} で置換した試料を作製し、その結晶構造および物性を系統的に調べ、 CoV_2O_4 の低温下での結晶構造とスピン、軌道の状態およびそれらの相関を明らかにすることを目的に研究を行った。

Chapter 2 では実験方法の概要について述べた。

Chapter 3~5 ではバナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の相転移と軌道状態について述べた。

Chapter 3 では CoV_2O_4 の多結晶および単結晶試料作製と相転移に対する過剰なコバルトの効果について述べた。過去の研究では、単結晶と多結晶の CoV_2O_4 が示す低温物性には相異が存在するため、その本質を理解することが重要であると考えた。そこで、 CoV_2O_4 の多結晶・単結晶および過剰なコバルト(Co^{3+})を含む $Co(V_{1-x}Co_x)_2O_4$ 試料について、磁化および比熱測定、組成分析および放射光粉末回折実験を行った。化学量論比の多結晶試料では、 $T_1 \sim 142$ K、 $T^* \sim 95$ K、 $T_2 \sim 59$ K で相転移を起こすことが分かった。 $Co(V_{1-x}Co_x)_2O_4$ 系では、 x の増加に伴い T_1 は上昇する。一方で、 x の増加に伴い、 T^* と T_2 は降下し、相転移が $x=0.1$ および $x=0.15$ でそれぞれ消失することが分かった。 T^* および T_2 の相転移の抑制は、 V^{3+} イオンの軌道自由度と関係していることが示唆された。単結晶試料では、 $T_1 \sim 154$ K、 $T^* \sim 74$ K、 $T_2 \sim 47$ K で相転移を示し、これまで単結晶試料では観測されていなかった T_2 の相転移を本研究で初めて観測した。単結晶試料と $Co(V_{1-x}Co_x)_2O_4$ 系の物性、格子定数および化学組成を比較すると、単結晶試料の基本物性は $Co_{1.1}V_{1.9}O_4$ ($x=0.05$) の多結晶試料と一致することが分かった。したがって、 T_2 における相転移は、 CoV_2O_4 固有の特性であることが分かった。

Chapter 4 では化学量論比の CoV_2O_4 の構造・磁気相転移について述べた。Chapter 3 の研究で、 T_2 の相転移が CoV_2O_4 固有の相転移であることが分かったが、これまで T_2 の相

転移に関する報告は少なく、この相転移の起源に関する議論はほとんどされてこなかった。そこで、化学量論比の CoV_2O_4 試料を用いた高分解能中性子粉末回折および、 T_2 で相転移を起こす単結晶試料を用いた単結晶放射光回折により、 CoV_2O_4 の構造相転移の存在について調べた。温度降下に伴い、 $T_1 \sim 142 \text{ K}$ で立方晶系を維持したまま常磁性(PM) から collinear フェリ磁性(C-FM)への磁気転移を起こし、 $T^* \sim 95 \text{ K}$ で立方晶から $c < a$ 正方晶($I4_1/amd$)への構造相転移および C-FM から non-collinear フェリ磁性(NC-FM)への磁気転移が同時に起こることが分かった。さらに、 $c < a$ 正方晶($I4_1/a$)への対称性の変化を伴う構造相転移を $T_2 \sim 59 \text{ K}$ で観測した。また、結晶構造解析と磁気構造解析を行い、基準振動解析(Normal mode analysis)を用いて V^{3+} イオンの軌道状態について調べた。そして、 T^* の C-FM から NC-FM への磁気相転移と同時に、 V^{3+} イオンの $3d$ 電子の xy 軌道の部分的秩序を伴う構造相転移が生じることを提案した。さらに、 T_2 で V^{3+} イオンの 2 つの $3d$ 電子のうち、1 つが xy 軌道を占め、もう 1 つが c 軸方向に沿って交互に yz または zx 軌道を占有する反強的軌道秩序を起こすことが示唆された。

Chapter 5 では高角度分解能放射光粉末回折法による CoV_2O_4 の A, B サイト置換系の構造相転移について述べた。 T^* および T_2 の構造相転移において、 V^{3+} イオンの軌道自由度およびスピンの果たす役割について調べるために、A サイトを Mn^{2+} 、B サイトを Cr^{3+} で少量置換した $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ および $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ 系における磁化・比熱測定および高角度分解能放射光粉末回折実験を行った。大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 の回折計に長い 2θ アームと一次元検出器を用いたセッティングを構築した。この装置により、 $\Delta d/d \sim 0.02\%$ の高い角度分解能の粉末回折データの収集が可能になった。この装置を用いることで、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ および $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ 系の新しい構造・磁気相図を構築することに成功した。 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ では、 $x \leq 0.075$ について T^* および T_2 における相転移が観察された。 T^* および T_2 は、 x の増加に伴い減少し、これらの相転移はそれぞれ異なる組成 $x = 0.2$ および $x = 0.1$ で消失する。この挙動は、これらの相転移が V^{3+} イオンの軌道自由度に関連していることを意味する。そして、B サイトにおいて、軌道自由度だけを希釈した $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ 系と軌道自由度とスピンの両方を希釈した $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ 系を比較することにより、 T^* における C-FM から NC-FM 相への磁気転移が構造相転移に重要な役割を果たすことが分かった。 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ および $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ 系の結果を考慮すると、 T_2 における構造相転移は長距離反強的軌道秩序に関連することが示唆された。

Chapter 6 では本研究の総括をした。 CoV_2O_4 において、 T^* および T_2 で構造相転移を初めて観測し、 V^{3+} イオンのスピンと軌道自由度がこれらの相転移に果たす役割を明らかにした。 T_2 の相転移は V^{3+} イオンの反強的軌道秩序に起因し、 T^* の相転移は V^{3+} イオンの部分的な軌道秩序とスピンのキャントに由来する磁気相転移に関係し、特に T^* では磁気相転移が支配的であると見出した。

List of Publications

- [1] “Phase transitions and off-stoichiometric effects of vanadium spinel oxide CoV_2O_4 ”
Seiya Shimono, Hiroki Ishibashi, Shogo Kawaguchi, Hiroki Iwane, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Shigeo Mori, and Yoshiki Kubota, *Material Research Express* **3**, 066101(10 pages) (2016).
- [2] “Small crystal distortion and long-range antiferro-orbital ordering in spinel oxide CoV_2O_4 ”
Hiroki Ishibashi, Seiya Shimono, Keisuke Tomiyasu, Sanghyun Lee, Shogo Kawaguchi, Hiroki Iwane, Hironori Nakao, Shuki Torii, Takashi Kamiyama and Yoshiki Kubota, *Physical Review B* **96**, 144424(10 pages) (2017).
- [3] “Phase transitions with extremely small tetragonal distortion in substitution systems of CoV_2O_4 by high-angular-resolution synchrotron powder diffraction”
Seiya Shimono, Hiroki Ishibashi, Shogo Kawaguchi, and Yoshiki Kubota, *Journal of Solid State Chemistry* **273**, 37-44 (2019).

Supplementary List of Publication

- [1] “Mechanochemical synthesis and characterization of metastable hexagonal Li_4SnS_4 solid electrolyte”
Kento Kanazawa, So Yubuchi, Chie Hotehama, Misae Otoyama, Seiya Shimono, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Inorganic Chemistry* **57**, 9925-9930 (2018).

学位論文審査結果の要旨

学位論文提出者氏名： 下野 聖矢

学位論文題目： Phase transitions and orbital order in vanadium spinel oxide CoV_2O_4
(バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の相転移と軌道秩序)

$3d$ 遷移金属酸化物では、遷移金属イオンの $3d$ 電子が持つ軌道自由度が格子と結合して構造相転移を起こし、それがスピン・電荷と結合することによりしばしば新奇な物性が発現する。本研究では軌道自由度が物性に重要な役割を果たしている系として知られているバナジウムスピネル酸化物の中で CoV_2O_4 を対象とした。 CoV_2O_4 多結晶は温度の低下に伴い、 T_1 ($\sim 145\text{K}$) でフェリ磁性転移を、 T^* ($\sim 95\text{K}$) で V^{3+} の磁気モーメントがキャントする磁気相転移を起こす。さらに比熱測定により T_2 ($\sim 59\text{K}$) で相転移が起こることが知られている。しかし、単結晶では T_2 の相転移が観測されないなど多結晶と異なる報告が存在し、軌道状態や物性の起源に関して統一的な知見が得られていない。その理由として、試料依存性や相転移に伴う結晶構造の変化がとて小さいために観測が困難であることが挙げられる。本研究では CoV_2O_4 の単結晶・多結晶を合成し、磁化・比熱測定、放射光・中性子回折実験を行い、構造相転移と物性の相関を軌道自由度の観点から論じた。

始めに化学量論組成に近い単結晶を合成し、これまで単結晶では観測されていなかった T_2 の相転移を初めて観測した。そして、 Co を過剰に含む置換体を調べることにより、 T^* と T_2 の相転移が多結晶・単結晶に関わらず CoV_2O_4 に固有のものであることを示した。さらに、放射光・中性子の高角度分解能粉末回折実験および放射光単結晶回折実験により、 T^* における極めて微小な格子歪みと T_2 における対称性の変化を観測し、構造相転移の存在と T_2 以下の温度における V^{3+} の反強的軌道秩序状態を明らかにした。次に、 CoV_2O_4 では他のバナジウムスピネル酸化物と異なり T^* と T_2 の相転移が異なる温度で起こる点に着目し、 Co 、 V をそれぞれ他の原子で置換した系の結晶構造と物性を系統的に調べた。その結果、 T^* の相転移は、 V^{3+} の部分的な軌道秩序も関係しているが、 V^{3+} の磁気モーメントがキャントする磁性の変化が支配的であることが示唆された。

以上のように、結晶合成と放射光・中性子回折実験および物性測定により CoV_2O_4 に固有の逐次構造相転移とその起源を解明した本研究の成果は高く評価できる。本委員会は本論文が学位論文として十分な内容を有しており、本論文提出者は学位を授与するのに十分な学力および見識を有しているものと判断した。

主査 久保田 佳基
野口 悟
細越 裕子
石橋 広記