

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19340107  
 研究課題名(和文) ミュオンスピン回転緩和法による層状コバルト酸化物の全領域電子・磁気状態図の解明  
 研究課題名(英文) Muon-spin rotation/relaxation study on the magnetic nature for layered cobalt dioxides.  
 研究代表者  
 杉山 純 (SUGIYAMA JUN)  
 株式会社豊田中央研究所・先端研究センター 連携研究部門 粒子線利用解析プログラム・主席研究員  
 研究者番号：40374087

研究成果の概要(和文)：層状構造のコバルト酸化物でコバルト価数を変化させると、高い熱電変換性能、複雑な磁性、超伝導等が出現する。そこで、局所磁気構造に敏感なミュオンスピン回転緩和法を用いて、コバルト価数と温度を変えて状態図を作成した。その結果、絶縁体と予想されていたコバルト価数4の状態は金属であること、層間の磁氣的結合は弱いこと、従来手法では困難だった磁性体中のリチウムイオンの拡散を検出できること等を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The layered cobalt dioxide ( $\text{A}\text{CoO}_2$ ) system exhibits a variety of fascinating physical phenomena, i.e. unconventional transport properties, long-range antiferromagnetic order, and superconductivity with absorbed water. In order to better understand the nature of this system, we have completed its phase diagram as a function of the Co valence, by means of muon-spin spectroscopy, which is sensitive to local magnetic environments. Particularly, we demonstrated the metallic nature for  $\text{CoO}_2$ , in contrast to the theoretical prediction that  $\text{CoO}_2$  is an insulator.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	10,800,000	3,240,000	14,040,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：磁性

## 1. 研究開始当初の背景

コバルトイオンが2次元3角格子を形成する  $\text{CoO}_2$  面とアルカリイオン面が、交互に積層する一連の層状コバルト酸化物で

は、「 $\text{CoO}_2$  面の構造的な安定性」と「電子間の強い相関」および「3角格子特有の幾何学的な競合(3頂点のスピンを同時に反強磁性整列させられない)」のために；

- (1)  $\text{LiCoO}_2$  における  $\text{Li}^+$  の可逆的脱離挿入反応 (Li 電池正極材料)、
- (2)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \geq 0.75$ ) における静的磁気秩序の発現、
- (3)  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  や  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  における高い熱電性能 (後者は  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}$  が Na 面に相当)、
- (4)  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  における超伝導状態のように、 $\text{CoO}_2$  面のキャリア濃度 (平均価数) の変化に伴い多様な巨視的現象が発現する。これらを統一的に理解するためには、Co の平均価数が 3.4 から 4.0 の範囲の普遍的状态図の作成が重要である。これをミュオンスピン回転緩和 ( $\mu\text{SR}$ ) 法により、決定することが本研究提案の目的である。

この目的の背景にあるのは、磁気状態図つまり Co の平均価数により出現する各磁性相の出現領域と磁気構造を決めるのが、電子間相互作用 ( $U$ 、あるいはスピン間の磁気相互作用  $J$ ) と電子のサイト間の跳び移り易さ ( $t$ ) の競合であるという事実である。本提案で求める磁気状態図を、 $U/t$  (または  $J/t$ ) と Co 価数 (つまり電子濃度) の関数として磁気安定相を計算した結果と比較する事により、本物質系に妥当な  $U/t \cdot J/t$  値が求まる。この値は面内相互作用のみを考慮した第 1 近似ではあるが、上述の 2) - 4) の物性発現の鍵に相当する。実際の物質の  $U/t$  や  $J/t$  を制御する事は困難な事が多いが、 $\text{CoO}_2$  面は陵共有した歪んだ  $\text{CoO}_6$  八面体から形成されるので、Co-O-Co 角度と Co-Co 間距離を元素置換等で変化させる事により、原理的には  $U/t$  や  $J/t$  を制御しうる。さらに材料開発に向けて  $U/t$  や  $J/t$  の変化方向を明確にすることができただけでも、磁気状態図の決定は極めて重要である。

## 2. 研究の目的

従来研究代表者が提案した磁気状態図は、Co 価数が 3.4 以下の領域を対象にしており、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の超伝導発現領域 ( $x \sim 0.35$ ) を含む  $x=0-0.6$  領域の状态図の決定が、統一的解釈を目指すために急務である。特に Na イオンの欠如した  $\text{Na}_0\text{CoO}_2$  では  $\text{Co}^{4+}$  が低スピン状態 ( $t_{2g}^5$ ,  $S=1/2$ ) なので、2 次

元三角格子の 3 頂点が  $S=1/2$  スピンで占められる。この場合は強い幾何学的競合のために、複雑な磁気秩序 (非整合スピン密度波) の出現が理論計算により予測されている。この磁気秩序発現への励起が何らかの要因 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  によるキャリア捕獲・キャリア濃度減少) により抑制され、系を安定化させるために超伝導転移が出現する可能性もある。

さらに従来の計算では  $\text{CoO}_2$  面間の相互作用を無視して、 $\text{CoO}_2$  面内磁気相互作用のみを論じてきた。これは  $\text{CoO}_2$  面が閉殻構造のアルカリイオンに挟まれている事を考慮すると、第 1 近似としては妥当である。しかしより正確を期するためには、 $\text{CoO}_2$  面間の相互作用の大きさを把握する必要がある。そこで面間距離を系統的に変えた系; すなわち異なるアルカリイオンを含む  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) についても、磁気状態図を作成する。これにより面間相互作用の大きさを見積もる事ができるので、面間相互作用を計算に繰り込む際の基礎データを与えることになる。

## 3. 研究の方法

このために我々は  $\mu\text{SR}$  法を選択した。これはミュオンが、自身の最近接の数格子からの局所磁場のみしか感じないので、本物質系のような幾何学的競合の大きな系でしばしば出現する短距離秩序を検出するのに最適だからである。一方長距離磁気構造の決定に威力を発揮する中性子散乱では、相関距離が短くなると回折強度は劇的に

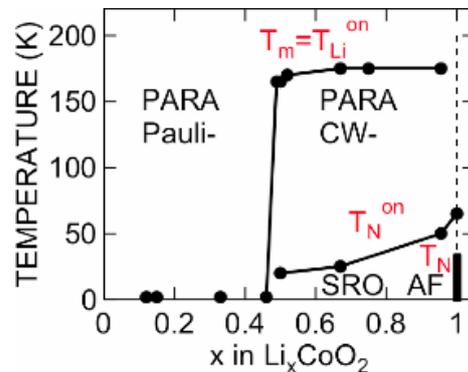


図 1  $\mu\text{SR}$  で決定した  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の状態図  
 $T_N^{\text{on}}$  は短距離反強磁性秩序の出現温度、  
 $T_{\text{Li}}^{\text{on}}$  は Li イオンの拡散開始温度。

減衰し、実質的に消失してしまう。さらに2次元3角格子で出現が予測される格子非整合な磁気秩序についても、非整合性を中性子散乱で実証するためには大型単結晶を用いた小角散乱測定が必要であるが、 $\mu\text{SR}$  は約 0.2g の粉末試料測定で簡単に決定的な情報を与える。長距離の整合磁気秩序が形成される場合は中性子散乱実験も併用するが、正に $\mu\text{SR}$ こそが本物質系の状態図作成に主導的な役割を果たすと期待された。

#### 4. 研究成果

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  からアルカリイオンが全て欠損した  $\text{CoO}_2$  を合成することは、極めて困難である。一方  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  では、Li 電池の充電反応を使って  $x \sim 0$  まで Li を引き抜く事ができる。そこで  $x=0.05-1$  の  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料を電気化学反応で合成した。得られた試料は大気中では極めて不安定なので、グローブボックス中で専用セルに密封して、 $\mu\text{SR}$  スペクトルを測定した。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  のみならず  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  や  $\text{K}_x\text{CoO}_2$  の帯磁率測定の結果も併せて、最低温で  $\text{CoO}_2$  はパウリ常磁性金属状態にあることを明らかにした。これは  $\text{Co}$  3角格子上での電子相関が、それほど強く

ない事を示唆した。さらに他の  $x$  組成の試料の測定から明らかになった  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系の状態図を決定した (図1)。この結果は、米国物理学会の Physical Review Letters 誌上で公表された (発表論文⑮)。

$\text{CoO}_2$  面間の相互作用の効果を調べるために、 $\beta\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  と  $\gamma\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  の基底状態を比較した。 $\text{CoO}_2$  面の積層方向を  $c$  軸とすると、前者では隣接する  $\text{CoO}_2$  面の  $\text{Co}$  の  $c$  面内位置は、 $\text{Co}$  の作る正3角形の中心に相当する。一方後者では、各  $\text{CoO}_2$  面の  $\text{Co}$  の  $c$  面内位置は同一である。つまり前者では面間相互作用をほぼ無視できるが、後者では無視できない。しかし両者とも低温では反強磁性相に転移し、 $\beta\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  の内部磁場分布や温度依存性は  $\gamma\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  とほぼ同等だった (図2)。これは面間相互作用が、 $x=0.5$  近傍の反強磁性秩序の形成に重要でないことを示唆した (発表論文⑭)。

次いで  $\text{CoO}_2$  面間に水を挿入することにより超伝導が発現する  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  系について、実験を行った。その結果、打ち込んだ正ミュオンがオキシニウムイオン的な  $[\text{H}_2\mu\text{O}]^+$  を形成することが明らかとなった。すなわち、水和  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  超伝導体中の水の一部がオキシニウムイオンとして存在するこ

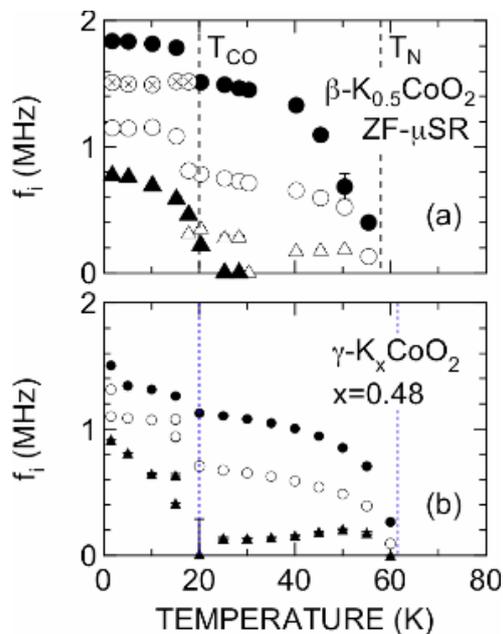


図2 (a)  $\beta\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  と (b)  $\gamma\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$  の  $\mu\text{SR}$  測定から見積もった内部磁場の温度依存性。

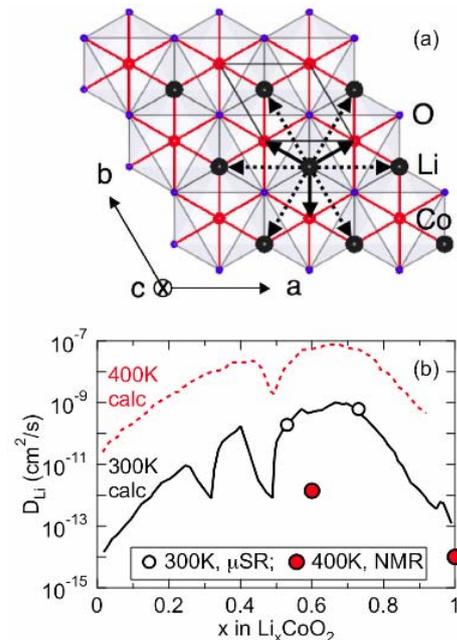


図3 (a) Li 面内での可能なジャンプ経路と (b)  $\mu\text{SR}$  測定から見積もった拡散係数。NMR の結果も比較として表示した。

とが証明された。水和  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  ではキャリア濃度により、超伝導相 I、磁性相、超伝導相 II が出現するが、両超伝導相の微視的磁性には本質的な相違がないことも明らかとなった (学会発表⑥)。以上により、本研究課題である全領域電子・磁気状態図は解明された。

さらにリチウム電池正極材料として用いられている層状コバルト酸化物、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.73, 0.53$ ) の $\mu\text{SR}$ 測定により、150K以上でLiイオンが拡散することを見出した。Li拡散頻度から見積もった自己拡散係数 ( $D_{\text{Li}}$ ) は、第1原理計算の予測値と一致した。一方  $D_{\text{Li}}$  の測定に通常用いられる核磁気共鳴 (NMR) 法は、磁性元素を含む化合物の  $D_{\text{Li}}$  を数桁以上も過小評価する (図3)。正極材料は充電に伴う Li 脱離を電荷補償するため、必ず磁性のある遷移金属元素を含む。すなわち $\mu\text{SR}$ 法はLi電池の研究・開発ツールとなることを明らかにした。この結果は、米国物理学会の Physical Review Letters 誌上で公表された (発表論文⑤)。またスイスの国研PSIの中性子・ミュオン部門の2009年の全公表論文から唯一の Research Highlight に選定された。今後は多くの正極・負極・電解質材料について $\mu\text{SR}$ 測定を行い、 $D_{\text{Li}}$  のデータベースを作成する予定である。

コバルト以外の層状構造酸化物や、低次元構造酸化物についても、積極的に実験を行った。特に世界に先駆けて  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  の  $x=0$  から 1 の全範囲で (つまり Ni の平均価数が 3 から 4 の範囲で) 磁気的な状態図を決定した。更に系統的な実験により、理想的な  $\text{LiNiO}_2$  の基底状態が A 型の反強磁性であることを実証した (発表論文⑩)。また  $\text{CoO}_2$  面と同様の構造を有する  $\text{FeO}_2$  面、 $\text{CrO}_2$  面、 $\text{MnO}_2$  面を含む化合物 (発表論文③⑧⑪) でも実験を行った。一般式  $\text{AMo}_2$  で表される層状構造酸化物の磁性を $\mu\text{SR}$ で明らかにすべく、さらに研究を継続中である。

$\text{CoO}_2$ 鎖が2次元3角格子を組む擬1次元系化合物 (発表論文⑬⑯) や、V がジグザグ鎖を組む  $\text{V}_2\text{O}_4$  系の擬1次元系化合物についても実験を行い、後者では反強磁性金属相で、非整合スピン密度波の形成を見出した

(発表論文②⑨)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計33件)

- ① O. Ofer, J. Sugiyama, M. Mansson, K. H. Chow, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, M. Isobe, Y. Ueda, Magnetic phase of the perovskite  $\text{CaCrO}_3$  studied with  $\mu\text{SR}$ , Physical Review B, 査読有, 81 巻, 2010, 184405-1-4.
- ② H. Nozaki, J. Sugiyama, M. Mansson, M. Harada, V. Pomjakushin, V. Sikolenko, A. Cervellino, B. Roessli, H. Sakurai, Incommensurate spin density wave order in quasi-one-dimensional metallic anti-ferromagnet  $\text{NaV}_2\text{O}_4$ , Physical Review B, 査読有, 81 巻, 2010, 100410(R)-1-4.
- ③ R. Akiyama, Y. Ikedo, M. Mansson, T. Goko, J. Sugiyama, D. Andreica, A. Amato, K. Matan, T. J. Sato, Short-range spin correlations in  $\beta''\text{-LiFeO}_2$  from bulk magnetization, neutron diffraction, and  $\mu\text{SR}$  experiments, Physical Review B, 査読有, 81 巻, 2010, 024404-1-9.
- ④ 杉山 純,  $\mu\text{SR}$ で見る電池材料, 固体物理, 査読無, 44 巻, 2009, 865-875.
- ⑤ J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, M. Mansson, I. Watanabe, Li diffusion in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  probed by muon-spin spectroscopy, Physical Review Letters, 査読有, 103 巻, 2009, 147601-1-4.
- ⑥ P. L. Russo, J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, S. L. Stubbs, K. H. Chow, R. Jin, H. Sha, J. Zhang, Muon-spin rotation/relaxation study of  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$ , Physical Review B, 査読有, 80 巻, 2009, 104421-1-7.
- ⑦ J. Sugiyama, Y. Ikedo, O. Ofer, M. Mansson, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, Comparative muon-spin rotation and relaxation study on the zigzag chain compounds  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.92}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , Journal of Physical Society of Japan, 査読有, 78 巻, 2009, 084715-1-9.
- ⑧ J. Sugiyama, M. Mansson, Y. Ikedo, T. Goko, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, K. Ariyoshi, T. Ohzuku,  $\mu\text{SR}$  investigation of local magnetic order in  $\text{LiCrO}_2$ , Physical Review B, 査読有, 79 巻, 2009, 184411-1-8.
- ⑨ J. Sugiyama, Y. Ikedo, P. L. Russo, T. Goko, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, H. Sakurai, Complex magnetic phases in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$  with  $0 \leq x \leq 1$ , Physical Review B,

査読有, 78 卷, 2008, 224406-1-5.

- ⑩ J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, P. L. Russo, D. Andreica, A. Amato, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, Static magnetic order on the triangular antiferromagnet  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  with  $x \leq 1$ , Physical Review B, 査読有, 78 卷, 2008, 144412-1-9.
- ⑪ J. Sugiyama, H. Nozaki, Y. Ikedo, K. Mukai, P. L. Russo, D. Andreica, A. Amato, H. Yoshida, Z. Hiroi, Static magnetic order in metallic triangular antiferromagnet  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  detected by muon-spin spectroscopy, Physical Review B, 査読有, 78 卷, 2008, 104427-1-10.
- ⑫ J. Sugiyama, Y. Ikedo, H. Nozaki, P. L. Russo, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, S. L. Stubbs, K. H. Chow, D. Andreica, A. Amato, T. Fujii, Comparative  $\mu^+$ SR investigation of static magnetic order and anisotropy of the pure and Pb-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  layered cobalt dioxides, Physical Review B, 査読有, 78 卷, 2008, 094422-1-8.
- ⑬ J. Sugiyama, H. Nozaki, Y. Ikedo, P. L. Russo, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, T. Takami, H. Ikuta, Muon-spin rotation and relaxation study on the quasi-one-dimensional compounds  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ ,  $\text{Sr}_4\text{CoRh}_2\text{O}_9$ , and  $\text{Sr}_5\text{CoRh}_3\text{O}_{12}$ , Physical Review B, 査読有, 77 卷, 2008, 092409-1-4.
- ⑭ J. Sugiyama, Y. Ikedo, P. L. Russo, H. Nozaki, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, M. Blangero, C. Delmas, Magnetic nature of  $\text{K}_x\text{CoO}_2$  near the antiferromagnetic phase with  $x=0.5$ : Positive muon-spin rotation and relaxation, Physical Review B, 査読有, 76 卷, 2007, 104412-1-8.
- ⑮ K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, P. L. Russo, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, Magnetic phase diagram in layered cobalt dioxide  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , Physical Review Letters, 査読有, 99 卷, 2007, 087601-1-4.
- ⑯ H. Nozaki, M. Janoschek, B. Roessli, J. Sugiyama, L. Keller, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, T. Takami, H. Ikuta, Neutron diffraction and  $\mu$ SR study on the antiferromagnet  $\text{BaCoO}_3$ , Physical Review B, 査読有, 76 卷, 2007, 014402-1-7.

[学会発表] (計 5 4 件)

- ① 杉山 純,  $\mu^+$ SR で調べる固体内 Li 拡散, 第 1 回 MLF シンポジウム, 招待講演, いばらき量子ビーム研究センター, 東海, March 29-31, 2010, 同講演概要集, p. 39.

- ② 杉山 純, 池戸 豊, 磯部正彦, 上田 寛, O. Ofer, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, M. Mansson, V 酸化物の  $\mu$ SR II:  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ , 日本物理学会, 2010 年年次大会, 岡山大学, March 20-23, 2010, 同講演概要集 65-1 卷, Part 3, p. 594.
- ③ 蒲沢和也, 野崎 洋, 原田雅史, 向 和彦, 池戸 豊, 杉山 純, 飯田一樹, 佐藤 卓, Y. Qiu, M. Tyagi,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の中性子散乱-Li イオン拡散/磁性/格子-, 同上, 同講演概要集 65-1 卷, Part 3, p. 517.
- ④ 秋山了太, 池戸 豊, 後神達郎, 杉山 純, 佐藤 卓, M. Mansson, D. Andreica, A. Amato, K. Matan,  $\beta''\text{-LiFeO}_2$  における短距離スピンの相関と超常磁性的性質, 同上, 同講演概要集 65-1 卷, Part 3, p. 515.
- ⑤ 杉山 純, 向 和彦, 池戸 豊, 野崎 洋, 渡邊功雄, M. Mansson, ミュオンで見る固体内イオン拡散:  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , 第 35 回固体イオニクス討論会, 大阪, December 7-9, 2009, 同講演概要集, pp. 144-145.
- ⑥ H. Ohta, M. Mansson, Y. Ikedo, J. Sugiyama, C. Michioka, K. Yoshimura, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, S. L. Stubbs, K. H. Chow, J. S. Lord, Microscopic magnetic nature of water absorbed  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$  investigated by NMR, NQR, and  $\mu^+$ SR, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity ( $\text{M}^2\text{S-IX}$ ), Tokyo, Japan, September 7-12, 2009, in Abstracts, PS-C-304.
- ⑦ M. Mansson, Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, P. L. Russo, D. Andreica, M. Shizuya, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, The  $\mu^+$ -OH bond in misfit-layered cobalt dioxide  $[\text{Ca}_{0.85}\text{OH}]_{1.16}[\text{CoO}_2]$ , International Conference on Magnetism (ICM2009), Karlsruhe, Germany, July 26-31, 2009, in Abstracts, p. 345.
- ⑧ Y. Ikedo, M. Mansson, O. Ofer, T. Goko, J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, Magnetic order in the zigzag chain compounds  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 同上, in Abstracts, p. 334.
- ⑨ M. Mansson, Y. Ikedo, J. Sugiyama, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, K. Ariyoshi, T. Ohzuku,  $\mu^+$ SR investigation of local magnetic order in  $\text{LiCrO}_2$ , 同上, in Abstracts, p. 271.
- ⑩ H. Nozaki, M. Mansson, H. Harada, J. Sugiyama, V. Pomjakshin, B. Roessli, A. Gervellino, H. Sakurai, Incommensurate spin density wave order in the metallic antiferromagnet  $\text{NaV}_2\text{O}_4$ , 同上, in Abstracts, p. 209.
- ⑪ 杉山 純, 超低速ミュオンで見る電池,

日本物理学会, 第 64 回年次大会, 招待講演, 立教大学, 東京, March 27-30, 2009, 同講演概要集 64-1 巻, Part 3, p. 449.

- ⑬ K. Kamazawa, M. Harada, Y. Ikedo, K. Mukai, J. Sugiyama, T. J. Sato, K. Iida, M. Tyagi, Abnormal thermal history of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 9th International Conference on Quasi-elastic Neutron Scattering (QENS2009), PSI, Villigen, Switzerland, February 10-13, 2009.
- ⑭ J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, P. L. Russo, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, Magnetic phase diagram of  $\text{Li}[\text{Mg}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$  spinel, 11th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance ( $\mu\text{SR08}$ ), Tsukuba, Japan, July 21-25, 2008, in Abstract Book, p. 198.
- ⑮ Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, K. Mukai, P. L. Russo, D. Andreica, A. Amato, Y. Ono, T. Kajitani,  $\mu\text{SR}$  study on delafossite  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ , 同上, in Abstract Book, p. 196
- ⑯ Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, K. Mukai, H. Itahara, P. L. Russo, D. Andreica, A. Amato, High pressure  $\mu\text{SR}$  Study on cobalt oxide spinel, 同上, in Abstract Book, p. 194.
- ⑰ J. Sugiyama, Y. Ikedo, H. Nozaki, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, M. Menetrier, D. Carlier, C. Delmas, Annihilation of antiferromagnetic order in  $\text{LiCoO}_2$  by excess Li, 同上, in Abstract Book, p. 155.
- ⑱ J. Sugiyama, H. Nozaki, Y. Ikedo, G. D. Morris, P. L. Russo, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, S. Hebert, A. Maignan, Complex magnetic order in quasi-one-dimensional compound  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ , 同上, in Abstract Book, p. 79.
- ⑲ J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, P. L. Russo, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, D. Andreica, A. Amato, T. Suzuki, I. Watanabe, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, Magnetic nature of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , and  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_2$  investigated by  $\mu\text{SR}$ , 6th Workshop on Orbital Physics and Novel Phenomena in Transition Metal Oxides, Stuttgart, Germany, October 10-11, 2007,

in Book of Abstracts, p. 126.

- ⑳ J. Sugiyama, Magnetic and electronic properties of layered cobalt dioxides  $A_x\text{CoO}_2$  with  $A=\text{Li, Na, and K}$ , 14th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC-XIV), 招待講演, Fayetteville, AR USA, May 15-20, 2007, in Abstracts, F1225052.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉山 純 (SUGIYAMA JUN)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
連携研究部門 粒子線利用解析プログラム  
・主席研究員  
研究者番号: 4 0 3 7 4 0 8 7

### (2) 研究分担者

向 和彦 (MUKAI KAZUHIKO)  
株式会社豊田中央研究所・右京特別研究室・研究員  
研究者番号: 5 0 3 9 4 8 1 2  
(H19→H20~: 連携研究者)  
野崎 洋 (NOZAKI MHIROSHI)  
株式会社豊田中央研究所・分析計測部  
ナノ解析研究室・研究員  
研究者番号: 9 0 3 9 4 8 9 0  
(H19→H20~: 連携研究者)  
池戸 豊 (IKEDO YUTAKA)  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所・研究員  
研究者番号: 9 0 4 1 5 0 5 0  
(H19→H20: 連携研究者)  
原田 雅史 (HARADA MASASHI)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
連携研究部門 粒子線利用解析プログラム・  
研究員  
研究者番号: 6 0 3 9 4 8 3 9  
(H19→H20~: 連携研究者)

### (3) 連携研究者

蒲沢 和也 (KAMAZAWA KAZUYA)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
連携研究部門 粒子線利用解析プログラム・  
客員研究員  
研究者番号: 4 0 3 2 9 1 0 7  
(H20~)