

バナジウムブロンズ  
に関する研究

1992

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第72号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1.1 研究概要 .....	1
1.2 研究グループ構成員 .....	4
1.3 執筆分担 .....	4
2. $\text{CuV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡と結晶構造に関する研究 .....	5
2.1 相平衡 .....	5
2.1.1 実験 .....	5
2.1.2 $\text{CuV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図 .....	5
2.2 $\text{Cu}_{0.261}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造 .....	8
2.3 $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ( $x=1.2, 1.5, 1.9$ ) の結晶構造 .....	9
3. $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡と結晶構造に関する研究 .....	10
3.1 相平衡 .....	10
3.1.1 実験 .....	10
3.1.2 $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図 .....	10
3.2 $\delta\text{-Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造 .....	11
3.3 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ と $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造 .....	13
3.3.1 合成 .....	13
3.3.2 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造 .....	13
3.3.3 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造 .....	13
3.3.4 考察 .....	14
3.4 $\text{Sr}(\text{V}, \text{T})_6\text{O}_{11}$ ( $\text{T}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) の T イオンの分布 .....	17
3.4.1 合成 .....	17
3.4.2 結晶構造 .....	17
3.5 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造 .....	19
3.5.1 合成 .....	19
3.5.2 結晶構造 .....	19

4. $KV_2O_5-V_2O_4-V_2O_5$ 系の相平衡と結晶構造に関する研究	23
4.1 相平衡	23
4.1.1 実験	23
4.1.2 $KV_2O_5-V_2O_4-V_2O_5$ 系の相平衡関係	23
4.2 $K_xV_2O_5(x=0.50)$ の結晶構造	23
5. $Pb_{0.333}V_2O_5$ の積層不整構造に関する研究	27
6. バナジウム複合酸化物の物性に関する研究	29
6.1 $NaV_6O_{11}$ の磁性	29
6.1.1 磁化曲線, 磁化率, 電気抵抗	29
6.1.2 NMR	31
6.2 $SrV_6O_{11}$ の磁性	33
6.3 $NaFe_3V_9O_{19}$ の磁性	35
6.4 $Li_xV_{12}O_{29}$ の磁性	36
7. 準結晶と複合結晶の構造及び変調構造に関する研究	39
7.1 2次元準周期タイリング	39
7.2 準結晶構造からフェイゾン歪により導かれる結晶構造	40
7.3 Al-Co-Ni 系10方晶準結晶の構造	44
7.4 Al-Pd-Mn 系20面体晶準結晶の構造	46
7.5 複合結晶の4次元超空間群	46
7.6 $Ba_x(Pt,Cu)O_3$ の複合結晶構造	48
8. 超電導酸化物とその関連化合物に関する研究	50
8.1 Y-Ba-Cu-O 系超電導酸化物とその関連化合物	50
8.1.1 $YBa_2Cu_3O_y$ 系の超電導と酸素欠陥	50
8.1.2 $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 系の超電導と酸素欠陥	50
8.1.3 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ ( $M=Fe, Co, Ni, Zn$ ) 系の超電導	52
8.1.4 $Ba_2CuPtY_2O_8$ の結晶構造	53
8.2 Bi-Ca-Sr-Cu-O 系超電導酸化物とその関連化合物	53
8.2.1 Bi-Ca-Sr-Cu-O 系超電導相の同定・単相化	53

8.2.2	$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ の変調構造	54
8.2.3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ の複合結晶構造	56
8.2.4	$\text{Bi}_{0.31}\text{Ca}_{5.64}\text{Sr}_{4.05}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ の結晶構造	56
8.3	$\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ 型超電導酸化物とその関連化合物	57
8.3.1	Nd-Ce-Sr-Cu-O 系超電導相の同定・単相化	57
8.3.2	T, T', T* 型超電導体の酸素欠陥	58
8.3.3	$(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ の構造相転移と酸素欠陥	60
8.4	ペロブスカイト関連構造銅複合酸化物の結晶化学	61
9.	残された問題と将来への展望	65
10.	研究成果	67
10.1	発表論文	67
10.2	試料提供	72
10.3	特許出願	72
10.4	表彰	72

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 研究概要

バナジウムブロンズは、バナジン酸アルカリ金属研究グループ(第11研究グループ、昭和57~61年度)の解散に伴う再編成後の研究課題として、同研究グループの構成員有志によって共同提案されたものである。遷移金属とアルカリ金属などとの複酸化物には、遷移金属ブロンズと呼ばれ、金属光沢と高い電気伝導度を示すものがある。バナジウムブロンズは、その一種であって、 $M_xV_2O_5$  という組成のものがよく知られているが、上記のグループの研究によって、新たなブロンズ相  $Li_xV_{12}O_{29}$  及び  $Li_xV_9O_{22}$  の存在が明らかにされた。これらは、一般式  $M_xV_{6n}O_{15n-m}$  ( $m \leq n$ ) で表わされ、他の1価金属についてもその存在が期待される。本研究では、 $M_2O-V_2O_4-V_2O_5$  系 ( $M=1$  価金属) の相平衡に関する研究を通じて、新たなブロンズ相を探索することとした。また、 $M_xV_2O_5$  型のバナジウムブロンズでは、 $M$  原子が陽イオンになって  $V_2O_5$  骨格に電子を与える。この電子は、いずれかの  $V^{5+}$  を  $V^{4+}$  に変えるが、それに伴って周囲の原子配列が歪み、スモールポーラロンと呼ばれる状態が形成される。 $M_xV_2O_5$  の  $x$  が大きくなるにしたがって  $V^{4+}$  の量が増加すると、スモールポーラロンは、バイポーラロンと呼ばれる対を作るようになり、 $\beta-Na_xV_2O_5$  の  $b$  軸方向の擬1次元的電気伝導は、後者の集団運動に因るとされている。 $M_xV_{6n}O_{15n-m}$  でも同様な物性が期待されるので、これらの物質の伝導機構を実験的に詳しく検討することとした。

第11研究グループでは、従来から変調構造の超空間群に基づく解析法に関する研究を行っており、再編成後の研究課題もこれを含むものとして提案されている。変調構造の解析についても普通の構造解析と同様な研究環境を整えるため、ソフトウェア開発のほかに、多次元超空間群の対称操作・消滅則などを記載した図表を作成することとした。また、準結晶にも超空間群に基づく多次元の構造解析手法が適用できるので、具体例の構造

解析を行いつつ、解析法の確立を図ることとした。

以上、バナジウムブロンズに関する当初の研究計画について述べたが、この計画は、J. G. Bednorz と K. A. Müller [Z. Phys. B Cond. Matter, **64**, 189-193(1986)] の発見に端を発する酸化物超電導体研究フィーバーの大波を受けて、初年度途中からかなりの軌道修正を迫られた。酸化物超電導体に関する研究は、遷移金属酸化物(バナジウムブロンズはその一例)の相平衡・電磁気物性の研究を進めようとする本研究グループにとっても、また、日頃から物性研究につながる合成研究を目差していた構成員にとっても、到底抗し得ない魅力を具えていたのである。結果として、当初の計画にはなかった第8章の研究が付け加わることとなった。詳細な報告に先立って、実施した研究の内容と成果の概要を述べる。

相平衡の研究(第2~4章)では、 $CuV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5$  (923K),  $NaV_2O_5 - V_2O_3 - V_2O_5$  (923K),  $KV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5$  (873K) の各系を取り上げることができた。Cu系には、予想どおり  $Cu_xV_{12}O_{29}$  及び  $Cu_xV_9O_{22}$  が出現し、従来は存在するとされていた  $Cu_xV_2O_{5-y}$  が否定された。Li系とは違って、 $\beta$ 相は存在せず、 $\beta'$ 相のみが  $x$  の広い範囲にわたって出現する。 $Cu_xV_{12}O_{29}$  については、単結晶データによる構造解析を行った。 $Cu_xV_2O_5$  の空間群は、 $Cm$  であるとされていたが、我々の解析によれば  $C2/m$  であった。Na系では、 $Na_xV_{12}O_{29}$  は出現するが、 $Na_xV_9O_{22}$  は現れない。 $x$  の範囲が、 $0.55 < x \leq 0.65$  と狭いことが特徴的である。そのほかに、新相  $\delta-Na_xV_2O_5$  ( $0.55 < x \leq 0.57$ ) の存在を確認し、構造を解析した。 $NaV_6O_{11}$  は、従来の相図には登場せず、電解還元によって合成できると報告されていたが、我々の研究により、923Kで安定相として出現することが分かった。構造は、 $P6_2c$  に属するとされていたが、 $P6_3/mmc$  で記述できる。 $SrV_6O_{11}$  (新規化合物) も同型である。これについては、Vの一部をTi, Cr, Feで置換した試料を合成し、中性子回折で

置換イオンの分布を検討した。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>では、Vの置換に成功しなかったが、その過程でマグネトプランバイト型構造の新規化合物NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>が得られた。K系においては、KV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>部分系で3種の新化合物が発見され、そのうちの一つK<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.49≤x≤0.54)については、単結晶試料の合成に成功し、構造解析を行った。構造は、 $\delta$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>など(空間群C2/m)と同様のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層から構成されているが、Kイオンの配位様式が異なるため、Cmcmに属している。

ブロンズ相の構造については、上記のほかに、Pb<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の積層不整構造を詳細に解析した(第5章)。Pb<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の平均構造は、 $\beta$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の構造と同型であるが、Pb原子が半秩序的に配列するために、超構造反射と散漫散乱のストリークとが出現する。

物性(第6章)に関しては、Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>などの磁性及び輸送現象を測定した。Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>は、室温で $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とほぼ等しい伝導度を示し、その温度依存性は、電子のホッピング運動による伝導の特徴を示す。磁化率は、温度に依存しない常磁性項、孤立V<sup>4+</sup>の寄与(低温で増大)、V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>イオン対の解離により供給されるV<sup>4+</sup>からの寄与(60K付近で極大)、及び、V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>イオン対のVan Vleck軌道常磁性による項から成り、磁化率から見積ったV<sup>4+</sup>の濃度は、組成式とよく一致する。熱電能は160K付近を境にして、低温側で正、高温側で負である。電子と正孔が共存する半導体の熱電能の式に当てはめて解析すると、 $\beta$ -Li<sub>1.5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>の電子と正孔の有効質量比( $m_n/m_p$ )は8.6、エネルギーギャップは28meVとなった。 $\beta$ -Li<sub>2.1</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>では、それぞれ3.3、23meVである。

NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>は、[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示し、キュリー点は64.2K、5Kでの自発磁化は1分子当たり1.7 $\mu_B$ である。電気抵抗は、キュリー点以下では金属的温度依存性を示すので、一応、遍歴型の磁性体であると考えられる。磁化率は、240K以上ではキュリー・ワイスの法則に従うが、これ以下では異常な温度依存性を示す。NMRでは、シフトが0%と-2%の<sup>51</sup>V核の信号が観測される。後者のシフトは、温度を下げるとともに増大し、243Kで2本に分裂する。三つのVサイトのうち、V(1)とV(2)が常磁性

に寄与すると仮定し、シフトの温度変化を解析した。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のVサイトに余剰の3d電子を1個ドーピングした系になっている。後者と同様に、[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示すが、メタ磁性的な振る舞いを示す。70K付近で磁性絶縁体に転移する。

NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>は、保磁力1.4Tの硬磁性体であり、焼結体試料の飽和磁化は、組成式当り約3.9 $\mu_B$ である。240Kに磁気転移点があり、この温度の上でも下でも半導体的であった。

多次元超空間群に基づく構造解析については、準結晶及び複合結晶の構造解析に関する研究(第7章)を推進し、4次元超空間群の図表作成は、Bi系超電導酸化物の変調構造を粉末法回折データによって精密に解析する必要を優先させ、先送りとした。準結晶の構造解析は、その構造が多次元空間の結晶模型(周期構造)の3次元空間での断面として与えられ、多次元の結晶模型の対称性は超空間群で記述できる、という考え方(断面法)に基づいている。2次元準周期タイリング及び近似結晶の構造に関する考察を経て、単域試料(単結晶)のX線回折データによる構造解析へと進んだ。

Penroseタイリング(2種の菱形で平面を空き間なく埋め尽くす非周期的モザイク模様、ここでは、菱形の頂点に原子があると考えられる)に代表される2次元準周期タイリングは、10方晶準結晶の構造の10回軸に沿った投影に対応すると考えられている。我々は、これらの図形について考察し、Al-Mn及びAl-Fe準結晶の構造モデルを導いた。

準結晶の多次元結晶模型に適当なせん断歪(フェイゾン歪)を与えて、多次元格子の原点以外の格子点も現実の3次元空間に含まれるようにすれば、その原子配列が元の準結晶の局所的原子配列に近い周期的な構造が得られる。この構造は、準結晶の組成に近い組成を持つ結晶相(近似結晶)の構造に対応すると考えられるので、適当なフェイゾン歪を与えれば既知の近似結晶の構造が得られるような多次元結晶模型を求めることによって、準結晶の構造モデルを得ることができる。我々は、このような考えに基づき、Al-Mn及びAl-Cu-Li系20面体晶準結晶の6次元の構造モデルを得た。

Al-Co-Ni 10方晶準結晶の構造解析では、近似結晶である単斜晶  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  の構造を手懸りにして、上述の方法により 5次元のモデルを導いた。3次元の構造は、10回対称を持つクラスターから成っている。Al-Pd-Mn 系 20面体晶準結晶の 6次元モデルの格子定数は、上述の Al-Mn のその 2倍になっている。回折データが面心格子の消滅則を示すことを考慮してモデルを構築し、回折データをよく説明することができた。いずれについても、現在、マキシマムエントロピー法による詳細な解析を続けている。

複合結晶は、一つの結晶中に複数の部分構造が存在し、これらが互いに貫入した構造で、通常は、各部分構造の少なくとも 1 方向の周期が互いに無理数比になるものを差す。超空間群に基づく取り扱いが可能であるが、超空間群の既存の記号体系は、変調構造の記述に適するような軸設定を前提としており、複合結晶を記述する超空間群を表現するための記号要素が存在しないことがあるなどの問題点が指摘されていた。我々は、記号体系を拡張するとともに、複合結晶の超空間群の記号の表記法を考案し、次いで、変調構造精密化プログラム REMOS 及びその粉末法版 PREMOS を、複合結晶に対応できるように拡張した。Ba<sub>x</sub>(Pt,Cu)O<sub>3</sub> は、[Ba]<sub>x</sub>[(Pt,Cu)O<sub>3</sub>] と書くと構造をよく反映する。単結晶の回折データに基づき、構造を解析した。Pt 又は Cu の配位多面体が面共有で *c* 軸方向に平行な鎖を作り、その間に Ba イオンが収容されているが、[Ba] の *c* 軸方向の平均周期が [(Pt,Cu)O<sub>3</sub>] のそれと異なるために複合結晶となっている。Pt 又は Cu 原子は、平均的には三角柱型 6 配位をとるが、[Ba] 部分から変調を受けて、部分的には八面体型に近い配位となっている。

酸化物超電導体(第 8 章)に関しては、まず、Y-Ba-Cu-O 系について、早期に YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 相の同定と純相試料の合成に成功し、酸素量 *y* の温度及び酸素分圧による変化を調べるとともに、酸素欠陥の導入によって斜方晶から正方晶への転移が起きることを明らかにした。*T<sub>c</sub>* は酸素欠陥量の増大に伴って低下し、遂には超電導が観測されなくなる。Y を La で置き換えた化合物では、固溶体 La<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (0.1 ≤ *x* ≤ 0.5) が生成し、*x* の増大に伴って斜方晶から正方晶に転移する。また、Cu の一部を遷移元素で置換した

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (*M* = Fe, Co, Ni, Zn) において、置換による *T<sub>c</sub>* の変化を調べるとともに、置換に伴って導入される余分な酸素原子が Cu-O の一次元鎖を乱し、平均的な意味で正方晶の構造が出現することを計算機シミュレーションによって示した。さらに、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> に関する研究の予期しない副産物として得られた Ba<sub>2</sub>CuPtY<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の構造を解析した。

Bi-Ca-Sr-Cu-O 系超電導体については、まず、80K 超電導相の同定と純相合成に成功し、組成と構造モデルを導出した。次いで、110K 及び 7K 超電導相についても、*c* 軸の長さを手懸りにして組成と構造モデルを導き、結局、この系の超電導体が、一般式 Bi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>n+1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> で表され、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 組成の層の間に CuO<sub>2</sub> 層が 1 枚 (*n* = 1, 7K 相), 2 枚 (*n* = 2, 80K 相) 又は 3 枚 (*n* = 3, 110K 相) 挿入された構造をとることを明らかにした。Bi<sub>2</sub>(Sr,Ca)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> については、粉末試料の中性子回折及び X 線回折のデータに基づき、その変調構造を詳細に解析した。使用した Rietveld 法計算プログラム PREMOS は、REMOS の粉末法版として、特にこの解析のために開発したものである。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+x</sub> の構造は、PREMOS の拡張版を用いて、複合結晶構造として解析した。副産物としてよく知られている M<sub>10</sub>Cu<sub>17</sub>O<sub>29</sub> (*M* = Bi<sub>0.031</sub>Ca<sub>0.564</sub>Sr<sub>0.405</sub>) は、複合結晶の典型例の一つである。単結晶法 X 線回折データに基づいて構造を解析した。

Ln<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 型超電導体に関する研究は、青山学院大学のグループによって発見された Nd-Ce-Sr-Cu-O 系超電導相の同定と純相試料の合成に端を発する。我々は、これが (Nd<sub>0.64</sub>Ce<sub>0.155</sub>Sr<sub>0.205</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> であると同定し、構造モデルを提案し、後にこれを検証した。構造は、従来から知られていた K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型の T 型構造と Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> に代表される T' 型構造の折衷型であり、我々が初めてその存在を明らかにしたものである。今日では、T\* 型という命名が定着している。一般に、イオン半径の大きい希土類の化合物は T 型、小さい希土類のそれは T' 型構造をそれぞれ好む傾向があることから、両者が混在するとき T\* 型構造が出現すると期待される。この予想に基づき、多数の T\* 型新化合物 (La, Ln, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (*Ln* = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) の合成に成功した。Sm 及び Eu の

化合物は超電導を示す。T、T'及びT\*型超電導体についても、酸素欠陥の影響を詳細に調べた。特に、(La,Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>については、酸素欠陥のT<sub>c</sub>への影響及び構造相転移との関連を詳細に検討しているが、明確な結論を得るには至っていない。

今までに発見された酸化物高温超電導体は、いずれもペロブスカイト構造に関連する構造を有しており、全体を広い意味でのホモロガス化合物群とみなすことができる。この観点に立って、超電導酸化物の結晶化学的整理・分類を行い、構造の構成規則を明らかにすることによって物質探索の指針を確立した。

本研究の遂行にあたって御指導・御協力を頂いた第4研究グループ泉富士夫主任研究官をはじめ所内外の多くの方々に感謝する。また、第8章第3節の研究には、サマー・インスティテュート制度により、平成2年6月から8月まで本研究グループが受け入れた、アメリカ合衆国デラウェア大学大学院学生 David E. Rice の参加と寄与があったことを付記する。

## 1.2 研究グループ構成員

バナジウムブロンズ(M-V-O)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第11研究グループ 昭和62年発足  
 総合研究官 加藤克夫(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)  
 主任研究官 山本昭二(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)

内田吉茂(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)  
 室町英治(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)  
 研究員 菅家 康(昭和63年1月  
 ~平成4年3月)  
 技術職員 佐藤 晃(平成元年10月  
 ~平成4年3月)  
 客員研究官 長沢 博(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)  
 (筑波大学教授)  
 津田惟雄(昭和62年4月  
 ~昭和63年3月)  
 (東京理科大学教授)  
 石原慶一(昭和62年4月  
 ~平成4年3月)  
 (京都大学助手,  
 平成2年 助教授)

## 1.3 執筆分担

第1章 加藤克夫  
 第2章 菅家 康・加藤克夫(2.2~3)  
 第3章 菅家 康  
 第4章 菅家 康  
 第5章 加藤克夫  
 第6章 内田吉茂・菅家 康(6.3)  
 第7章 山本昭二  
 第8章 室町英治・山本昭二(8.2.2~3)・加藤克夫(8.1.4, 8.2.4)  
 第9章 加藤克夫・山本昭二・内田吉茂・室町英治



## 2. $\text{CuV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡と結晶構造に関する研究

### 2.1 相平衡<sup>1)</sup>

バナジウムブロンズ( $M_x\text{V}_2\text{O}_5$ )はM元素の種類とその組成比xによって多様な研究構造をとりうる。 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系では、3種の相 $\alpha$  ( $0 < x \leq 0.02$ ),  $\beta'$  ( $0.26 \leq x \leq 0.64$ ),  $\epsilon$  ( $0.85 \leq x \leq 1$ )が知られている<sup>2)</sup>。 $\beta'$ 相は酸素欠陥固溶体 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ )をつくること、酸素欠陥がない場合は半導体であるが、酸素欠陥濃度とCu濃度が共に高い場合は金属的になることが報告されている<sup>3)</sup>。 $\text{V}^{\text{IV}} - \text{V}^{\text{V}}$ 領域で金属伝導性を示す相は他になく、興味深い。

$\beta - \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ でも同様な酸素欠陥固溶体 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ )の存在が報告されたが<sup>4)</sup>, その領域で $\beta -$ ,  $\beta' - \text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ と $\beta -$ ,  $\beta' - \text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ が見いだされ<sup>5)</sup>, 酸素欠陥固溶体の存在は否定された。 $\beta -$ ,  $\beta' - \text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ <sup>6)</sup>,  $\beta -$ ,  $\beta' - \text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ <sup>7)</sup>は $\beta -$ ,  $\beta' - \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と結晶構造が密接に関連し、それらの組成は一般式 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$  ( $n$ と $m$ は整数,  $n \geq m$ )で表せること、VO骨格構造は $n$ と $m$ で決まることが示された<sup>8)</sup>。ESRから、 $\beta'$ 相中のCuは+1価と判明している<sup>9)</sup>。Cu<sup>I</sup>とLi<sup>I</sup>のイオン半径がほぼ等しい<sup>10)</sup>ことを考えると、酸素欠陥固溶体 $\beta' - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ )が存在するのか、 $\text{Cu}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ は存在しないのか検討の余地がある。以上を背景に $\text{CuV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の923 Kにおける相平衡を確立した。

#### 2.1.1 実験

出発物質として873~923Kで1時間か焼した $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.9%)とCuO (99.9%)を用いた。CuOを縦型管状炉を用いて大気雰囲気下1333Kで1日加熱した後、液体窒素中に落下急冷して $\text{Cu}_2\text{O}$ を得た。 $\text{V}_2\text{O}_5$ を水素雰囲気下873Kで1時間、1073Kで2時間加熱後急冷して $\text{V}_2\text{O}_3$ を得た。 $\text{V}_2\text{O}_4$ は、 $\text{V}_2\text{O}_3$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の等モル比混合物を石英管に真空封入し、873Kで1日、1273Kで3日加熱後急冷して得た。 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ を総量で約1.5gになるように目的比に混合後、石英管に真空封入した。

これを923±2Kで48~72時間加熱後室温に急冷し、生成物を粉末X線回折( $\text{CuK}\alpha$ 線)により同定した。生成物の石英管への真空封入、923±2Kで168~192時間加熱、急冷の手順を、回折データに変化が見られなくなるまで繰り返した。回折データ不変を平衡到達の根拠とした。通常1回の加熱で充分平衡に達したが、 $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ を含む組成領域は平衡到達までさらに2回、合計3回の加熱を要した。

#### 2.1.2 $\text{CuV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図

決定した相平衡図を図2.1に示す。 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuV}_2\text{O}_5$ 系には3種の既知相( $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\epsilon$ )が存在し、基本的には従来<sup>2)</sup>と同じ結果であった。 $\alpha - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のxの範囲は以前の報告 ( $0 < x \leq 0.02$ )<sup>2)</sup>をそのまま用いた。 $\beta' - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のxの範囲は、格子定数 $\beta$ 角とxとの関係から $0.237 \leq x \leq 0.686$ と決定した(図2.2a)。これは以前の報告 ( $0.26 \leq x \leq 0.64$ )<sup>2)</sup>とほぼ一致する。 $x=0.7$ は $\beta' + \epsilon$ ,  $x=0.8$ ,  $0.9$ は $\epsilon$ の単相,  $x=1.0$ は $\epsilon + \text{Cu}_3\text{VO}_4 + \text{V}_2\text{O}_4$ であったので、 $\epsilon - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のxの

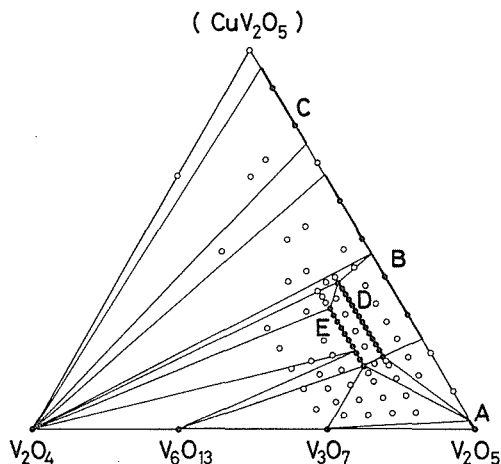


図2.1  $\text{CuV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の923Kにおける相平衡図(A:  $\alpha - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , B:  $\beta' - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , C:  $\epsilon - \text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , D:  $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ , E:  $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ )

範囲は $0.75 < x \leq 0.95$ と決定した。これは、以前の報告( $0.85 < x \leq 1$ )<sup>2)</sup>とやや異なる。 $\epsilon$ - $\text{CuV}_2\text{O}_5$ は少なくとも923Kでは存在しない。

$\text{CuV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系では $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ と $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ の2種の新相が見いだされた。ワイゼンベルグ写真と粉末X線回折から、各々 $\beta$ -、 $\beta'$ - $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ (単斜晶系,  $P2_1/m$ )<sup>6)</sup>、 $\beta$ -、 $\beta'$ - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (単斜晶系,  $C2/m$ )<sup>7)</sup>と同じ消滅則を示し、ほぼ同じ格子定数を持つことが分かった(図2.2

$b, c$ )。すなわち、 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ <sup>8)</sup>に対応する一連の銅バナジウムブロンズ群 $\text{Cu}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ が存在する。 $\beta'$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ <sup>3)</sup>の存在は否定された。以前の研究<sup>3)</sup>では $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ と $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ が誤って酸素欠陥固溶体“ $\beta'$ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ ”と同定されたと思われる。

図2.3に $\beta$ -、 $\beta'$ - $M_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $M_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ 、 $M_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ の各V-O骨格構造を示す。すべてV-Oが1次元トンネル骨格構造を作り、 $M$ はトンネル内に配

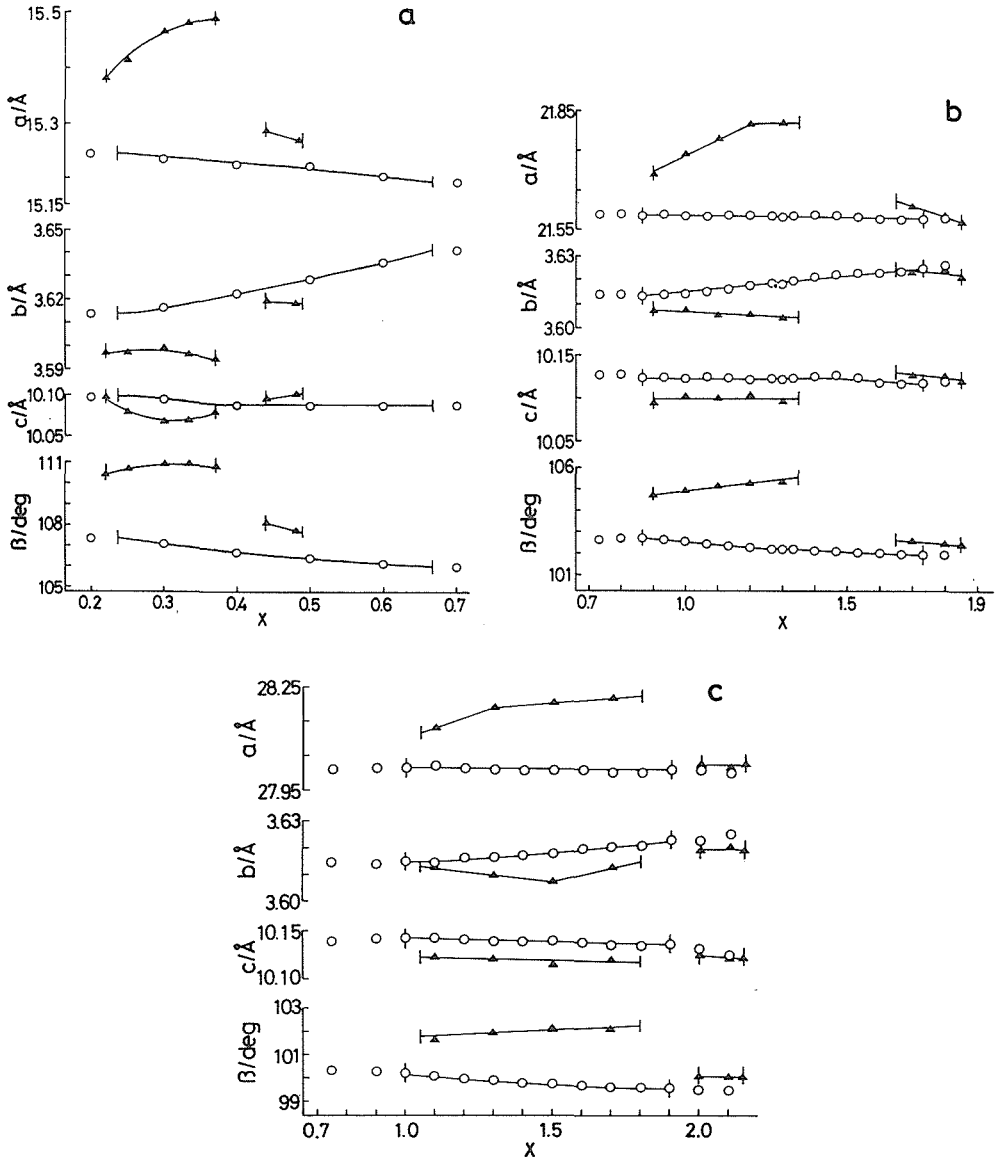


図2.2 (a)  $\beta$ -、 $\beta'$ - $M_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、(b)  $M_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ 、(c)  $M_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ における $x$ と格子定数との関係 (○:  $M=\text{Cu}$ , ▲:  $M=\text{Li}$ )

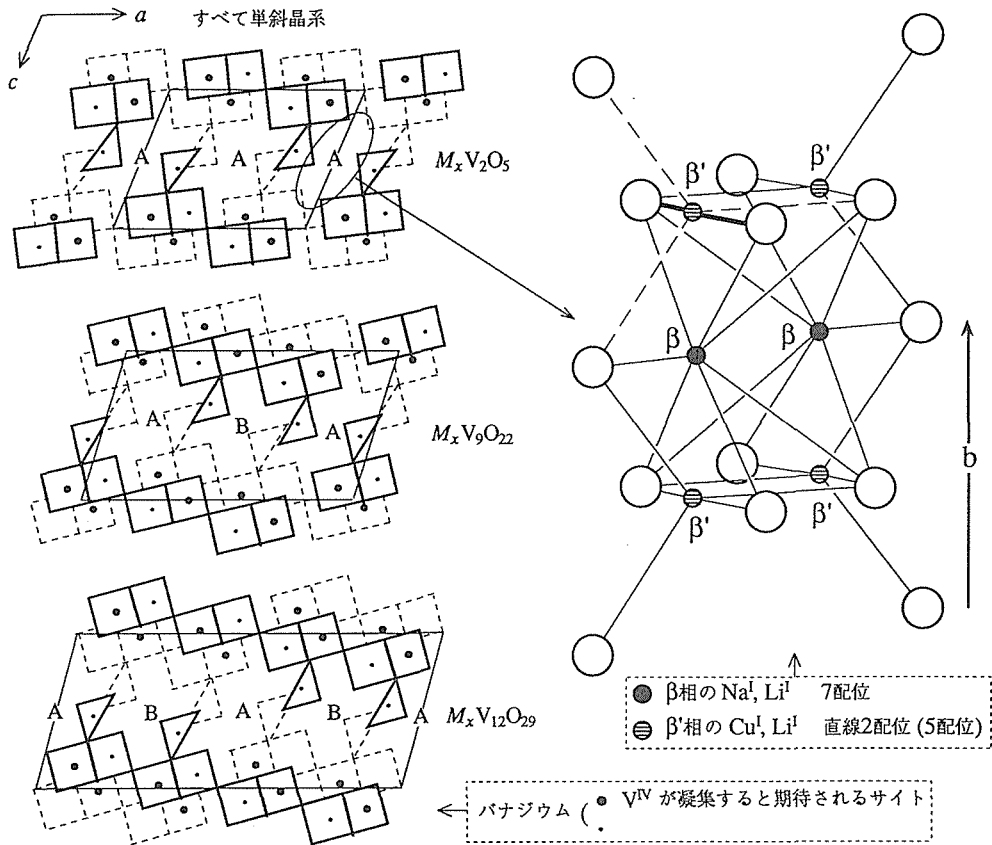


図2.3  $\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_{6n}O_{15n-m}$  の V-O 骨格構造(左)と A トンネルにある M の配位様式の  $\beta$  相と  $\beta'$  相での違い(右)

置する。トンネルには A と B の 2 種があり、A は各組成に共通する。B は  $M_xV_9O_{22}$ ,  $M_xV_{12}O_{29}$  のみに存在する。3 種の骨格構造はトンネルの配列様式で識別される。 $\beta$  と  $\beta'$  は、A トンネル内の M サイトの違いで識別される(図2.3)。図2.2に  $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$  と  $Cu_xV_{6n}O_{15n-m}$  の格子定数と  $x$  との関係と比較して示す。すべての  $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$  で 2 種の相が存在し、その間で各格子定数は急激に変化している。Li の少ない方は  $\beta$  相、多い方は  $\beta'$  相と呼ばれる<sup>5)</sup>。一方、各  $Cu_xV_{6n}O_{15n-m}$  の格子定数は滑らかに変化しており、すべて 1 種の相からなることがわかる。各  $Cu_xV_{6n}O_{15n-m}$  相の格子定数は、Li の少ない方( $\beta$  相)のそれよりも Li の多い方( $\beta'$  相)の格子定数に近いことがわかる。すなわち、各  $Cu_xV_{6n}O_{15n-m}$  相はすべて  $\beta'$  相である。また、 $M=K^{11)$ ,  $Ag^{12)$ ,  $Pb^{13)}$  の場合、対応する  $M_xV_2O_5$  は全て  $\beta$  相のみである。以上から、 $\beta'$  相

は  $\beta$  相に比べて小さい  $M$  を好むと思われる。これは A トンネル内の  $M$  の配位数(図2.3)からも理解できる。その  $M$  は  $\beta$  相で 7 配位、 $\beta'$  相で 5 配位である。 $\beta'$  相では、五つの O のうち二つはより  $M$  に近く三つはより遠いので、直線 2 配位とも言える。Cu 系に  $\beta$  相が現われないのは、Cu が直線 2 配位を好むので  $\beta'$  相が  $\beta$  相に比べてかなり安定になるためと思われる。

B トンネル内の  $M$  サイトの配列は  $M_xV_9O_{22}$ ,  $M_xV_{12}O_{29}$  に共通する。一つの B トンネルには単位格子あたり高々一つの  $M$  イオンが入りうる。一つの A トンネルには単位格子あたり、 $\beta$  相で一つまで、 $\beta'$  相で二つまで  $M$  イオンが入りうる。この違いは、 $\beta'$  相では向かい合った  $M$  イオン間のクーロン反発が同一  $b$  座標平面にある O イオンにより緩和されているのに対し、 $\beta$  相では緩和されていないためと思われる(図2.3)。“M サイト”

の観点からは  $x$  の上限値は、 $\beta$ - $M_xV_2O_5$  が  $1/3$ 、 $\beta'$ - $M_xV_2O_5$  が  $2/3$ 、 $\beta$ - $M_xV_9O_{22}$  が  $1.5$ 、 $\beta'$ - $M_xV_9O_{22}$  が  $2.5$ 、 $\beta$ - $M_xV_{12}O_{29}$  が  $2$ 、 $\beta'$ - $M_xV_{12}O_{29}$  が  $3$  となる。

$\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_2O_5$  には 1 種の 5 配位 V サイトと 2 種の 6 配位 V サイトがあり、各サイトの数は等しく、組成式当たりそれぞれ  $2/3$  個である。6 配位 V サイトの片方 V(1) は、単独で [010] 方向に沿ったジグザグ鎖をつくる。図 2.3 に (●) で示した。 $\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_2O_5$  では、 $V^{IV}$  は V(1) に凝集していると示唆され、 $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  については実験的に確認されてきた。 $\beta'$ - $Cu_xV_2O_5$  の Cu は、ESR により +1 価と判明している<sup>9)</sup>。すなわち、 $\beta'$ - $Cu_xV_2O_5$  の  $x$  は組成式当たりの  $V^{IV}$  の数を表すことになる。 $V^{IV}$  は V(1) 以外には入らないとすれば、 $x$  の上限値は組成式当たりの V(1) サイト数に等しい  $2/3$  となる。

$\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_9O_{22}$ 、 $M_xV_{12}O_{29}$  にも、V(1) と同様 [010] 方向に沿ってジグザグ鎖をつくる 6 配位 V サイトがある。図 2.3 に (●) で示した。組成式当たりのこのサイトの数は、 $M_xV_9O_{22}$  が 3、 $M_xV_{12}O_{29}$  が 4 である。これらの相でも、 $V^{IV}$  はジグザグ鎖をつくる 6 配位 V サイトに凝集していると思われる。 $Cu_xV_9O_{22}$ 、 $Cu_xV_{12}O_{29}$  は共に  $\beta'$ - $Cu_xV_2O_5$  より還元側にあることから、それらの Cu は +1 価と考えられる。以上、Cu は +1 価、組成式当たりの  $V^{IV}$  の上限値は  $M_xV_9O_{22}$  が 3、 $M_xV_{12}O_{29}$  が 4 とすれば、“ $V_9O_{22}$ ”、“ $V_{12}O_{29}$ ” にはじめから含まれる  $V^{IV}$  を考慮に入れて、 $x$  の上限値は  $\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_9O_{22}$ 、 $\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_{12}O_{29}$  共に

2 となる。

$x$  の上限の実測値と、“M サイト” から計算した値、“ $V^{IV}$  サイト” から計算した値を表 2.1 に示す。各  $\beta$ -,  $\beta'$ - $M_xV_2O_5$ 、 $M_xV_9O_{22}$ 、 $M_xV_{12}O_{29}$  ( $M = Li, Cu$ ) でその実測値は、2 種の計算値のうち小さいほうに近い値をとっている。例えば実測値は、各  $\beta$  相では“M サイト” から計算した値に近く、各  $\beta'$  相では“ $V^{IV}$  サイト” から計算した値に近い。すなわち  $M$  の固溶上限は、 $M$  のサイト数と、 $V^{IV}$  の入りうるサイト数の両方から制限を受けていると考えられる。以上は、 $M_xV_9O_{22}$ 、 $M_xV_{12}O_{29}$  ( $M = Li, Cu$ ) 系列においても、 $V^{IV}$  はジグザグ鎖をつくるサイトに集中し、高密度スモールポーロンが形成される可能性を示唆する。

## 2.2 $Cu_{0.261}V_2O_5$ の結晶構造

$Cu_xV_2O_5$  の構造は、Galy ら<sup>14)</sup> によって一応詳しく研究されており、空間群は  $Cm$ 、V 原子と O 原子は鏡面内に位置し、 $Cu^+$  イオンが一般同価位置をランダムに占めていることになっているが、同様の  $V_2O_5$  骨格をもつ  $Na_xV_2O_5$  の構造は  $C2/m$  で記述できるので<sup>15)</sup>、前者を再検討することにした。 $Cu^+$  と  $Na^+$  は、いずれも  $V_2O_5$  骨格のトンネル内に収容されているが、配位の様式が異なっている。

単結晶試料はブリッジマン法で作製した。格子定数の測定値は、 $a = 15.2403(2)$ 、 $b = 3.6145(1)$ 、 $c = 10.1009(2)$  Å、 $\beta = 107.250(1)^\circ$  である。前節のデータに基づいて、 $\beta$  の値から組成  $x = 0.261$  を決定し、2992 個の独立な構造因子の測定値を用

表 2.1  $M_xV_{6n}O_{15n-m}$  ( $M = Cu, Li$ ) 系の  $x$  の上限の実測値と、“M サイト” からの計算値および“ $V^{IV}$  サイト” からの計算値の比較

	$x$ の範囲(実測値)	$x$ の最大値(計算値)	
		M サイト	$V^{IV}$ サイト
$\beta'$ - $Cu_xV_2O_5$	0.237-0.686	2/3	2/3
$Cu_xV_9O_{22}$	0.87-1.73	2.5	2.0
$Cu_xV_{12}O_{29}$	1.0-1.9	3.0	2.0
$\beta'$ - $Li_xV_2O_5$	0.44-0.49	2/3	2/3
$\beta'$ - $Li_xV_9O_{22}$	1.65-1.85	2.5	2.0
$\beta'$ - $Li_xV_{12}O_{29}$	2.05-2.15	3.0	2.0
$\beta$ - $Li_xV_2O_5$	0.22-0.37	1/3	2/3
$\beta$ - $Li_xV_9O_{22}$	0.90-1.35	1.5	2.0
$\beta$ - $Li_xV_{12}O_{29}$	1.05-1.80	2.0	2.0

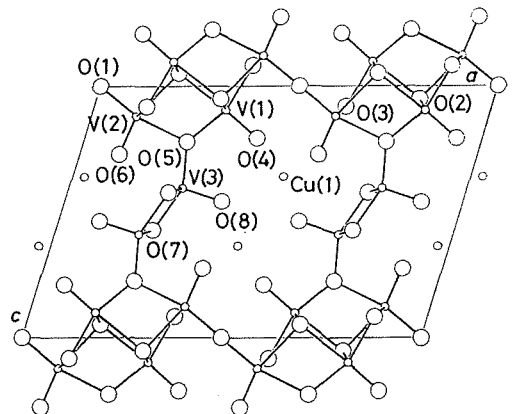


図 2.4  $Cu_{0.261}V_2O_5$  の構造 投影方向 [010]

いて構造を解析した。

$N(z)$ テスト<sup>16)</sup>の結果に従って、 $C2/m$ を仮定してパラメータを精密化したところ、直ちに $R=0.036$ が得られたので、 $Cm$ 及び $C2$ を試みる過程は省略した。Cu原子に4次までの温度因子係数を追加したところ、 $R$ 値は0.028まで改良された。構造を図2.4に示す。構造は明らかに $C2/m$ で記述できて、原子はすべて鏡面内に位置している。パラメータの値などは、別途に報告した<sup>17)</sup>。

### 2.3 $Cu_xV_{12}O_{29}$ ( $x=1.2, 1.5, 1.9$ ) の結晶構造

$Cu_xV_{12}O_{29}$ は、 $\beta'$ - $Li_xV_{12}O_{29}$ と同型であると推定される。 $V_{12}O_{29}$ 骨格には、2種類のトンネルがあって、Liはその中に収容されているが、一方のトンネルについては、その中のLiの位置を決定できなかった経緯がある<sup>7)</sup>。Cuでは、正確な位置決定が期待できる。標記の組成は、 $x$ のとり得る範囲 $1.0 \leq x \leq 1.9$ の両端と中央付近を代表するものであるが、構造解析の結果に本質的な差はみられないので、以下では、 $x=1.5$ の試料についてのみ、データを記載する。

単結晶は、HClによる化学輸送法で作製した。空間群は $C2/m$ 、格子定数の測定値は、 $a=28.0143(4)$ 、 $b=3.6192(1)$ 、 $c=10.1420(2)$  Å、 $\beta=99.722(1)^\circ$ である。4028個の独立な構造因子の測定値に基づいて構造を解析した。

$\beta'$ - $Li_{2.1}V_{12}O_{29}$ のV及びO原子の座標<sup>7)</sup>をパラメータの初期値として借用し、精密化ののち、差のフーリエ合成を行ってCu原子の位置を決定した。異方性温度因子を用いた精密化は、 $R=0.042$ に収束した。Cu原子に4次までの温度因子

係数を追加して更に精密化したところ、 $R$ 値は0.034まで改良された。差合成におけるCu原子周辺の極大極小は、高次温度因子係数の導入によって著しく弱められるが、完全には消失しない。

構造を図2.5に示す。Cu(1)原子は、 $Cu_xV_2O_5$ のCu原子と同様に、三方両錐状に5個のO原子に囲まれており、Cu(2)原子は、三角柱型6配位をとっている。Cu(1)及びCu(2)位置の占有率は、それぞれ0.514(2)及び0.236である。詳細は別途に報告した<sup>18)</sup>。

### 参考文献

- 1) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, and K. Kato, J. Solid State Chem. **83**, 69 (1989).
- 2) A. Casalot, A. Deschanvres, P. Hagenmuller and B. Raveau, Bull. Soc. Chim. Fr. **6**, 1730 (1965).
- 3) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, K. Ohshima, M. Suzuki and H. Kobayashi, Solid State Commun. **39**, 1311 (1981).
- 4) A. V. Popov, Y. G. Metlin and Y. D. Tretiakov, J. Solid State Chem. **31**, 23(1980).
- 5) E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Solid State Chem. **71**, 274 (1987).
- 6) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1451 (1987).
- 7) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1447 (1987).
- 8) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Naturwissenschaften, **73**, 449 (1986).
- 9) G. Spierlich, W. D. Lazé and G. Bang, Solid State Commun. **16**, 489 (1975).
- 10) R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- 11) M. Pouchard and P. Hagenmuller Mat. Res. Bull. **2**, 799 (1967).
- 12) A. Casalot, Thesis, Univ. Bordeaux (1968).
- 13) J. Darriet, R. von der Mühl and J. Galy, Bull. Soc. Mineral. Crystallogr. **92**, 17 (1969).
- 14) J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. **2**, 531 (1970).
- 15) A. D. Wadsley, Acta Cryst. **8**, 695 (1955).
- 16) E. R. Howells, D. C. Phillips and D. Rogers, Acta Cryst. **3**, 210 (1950).
- 17) K. Kato, E. Takayama-Muromachi and Y. Kanke, Acta Cryst. **C45**, 1845 (1989).
- 18) K. Kato, E. Takayama-Muromachi and Y. Kanke, Acta Cryst. **C45**, 1841 (1989).

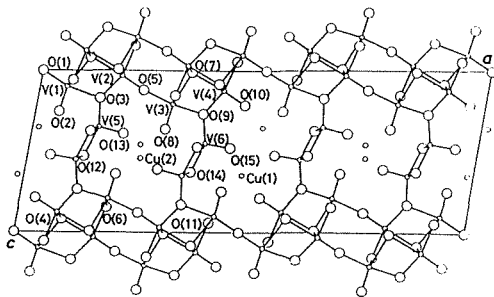


図2.5  $Cu_{1.5}V_{12}O_{29}$ の構造 投影方向 $[010]$

### 3. $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡と 結晶構造に関する研究

#### 3.1 相平衡<sup>1)</sup>

$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 系では5種の相 $\alpha$  ( $0 < x \leq 0.02$ ),  $\beta$  ( $0.22 \leq x \leq 0.40$ ),  $\alpha'$  ( $0.70 \leq x \leq 1.00$ ),  $\eta$  ( $1.28 \leq x \leq 1.45$ ),  $\chi$  ( $1.68 \leq x \leq 1.82$ )が知られている<sup>2)</sup>。 $\alpha$ <sup>3)</sup>と $\alpha'$ <sup>4)</sup>の構造は既知であるが、 $\eta$ と $\chi$ の構造は不明である。より還元側では $\text{Na}_{2y}\text{V}_2\text{O}_{4+y}$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ )系<sup>5)</sup>が研究され、3種の相A ( $0.17 \leq y \leq 0.25$ ), B ( $0.42 \leq y \leq 0.44$ ), C ( $0.67 \leq y \leq 0.71$ )と、さらに、 $\alpha'$ とA,  $\eta$ とB,  $\chi$ とCの各々を両端とする3種の酸素欠陥固溶体が報告された。更に還元側では $\text{NaVO}_3$ 融液の電解還元で $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 相<sup>6)</sup>が合成されたが、熱力学的安定性は不明である。以上を背景に $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の923Kにおける相平衡を調べた。

#### 3.1.1 実験

$\text{V}_2\text{O}_5$  (99.9%, 873K ~ 923K で1時間か焼)と $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9%, 573K で2時間か焼)を出発物質に用いた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の等モル比混合物を723Kで1日, 773Kで1日, 823Kで7日加熱して $\text{NaVO}_3$ を得た。第2章と同じ手順で $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ を得た。 $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系には $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ を,  $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_4$ 系には $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ を用い, 総量で約1.5gになるように, 前者ではエタノールまたはアセトンと共に湿式混合, 後者では乾式混合した。これら混合物を石英管に入れ, 窒素雰囲気下423Kで30分乾燥の後真空封入し, 873 $\pm$ 2Kで12時間, さらに923 $\pm$ 2Kで48~72時間加熱後室温に急冷した。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ を含む生成物は石英管を腐食したので,  $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 領域の混合物はあらかじめ石英管に入れた金カプセル内にこぼれないよう注意深く入れ, 上記と同様に乾燥, 封入, 加熱, 急冷した。これにより試料が石英管に直接接触れるのを防いだ。生成物を粉末X線回折( $\text{CuK}\alpha$ 線)により同定した。生成物の乾燥, 石英管または金カプセル/石英管への封入, 923 $\pm$ 2Kで168~240時間加熱, 急冷, 同定の手順を回折データ

に変化が見られなくなるまで繰り返した。回折データ不変を平衡到達の根拠とした。通常1回の加熱で充分平衡に達したが,  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ を含む組成領域は平衡到達までさらに3回, 合計4回の加熱を要した。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は加熱温度を973Kに上げると生成は速くなったが, 少なくとも1023K以上では分解した。 $\delta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は吸湿性だったので, それを含む生成物は窒素雰囲気グローブボックス内で取り扱われた。その粉末X線回折データは, マイラー膜とエポキシ系接着剤によって試料を密閉できる試料板を用いて得た。

#### 3.1.2 $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図

得られた相平衡図を図3.1に示す。 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaV}_2\text{O}_5$ 系には3種の既知相( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ )<sup>2)</sup>のほかに,  $\beta$ と $\alpha'$ との間に新相 $\delta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (単斜晶系,  $C2/m$ )が現われた。 $x=0.54$ は $\beta' + \delta$ ,  $x=0.55$ , 0.56, 0.57は $\delta$ の単相,  $x=0.58$ は $\delta + \alpha'$ であったので,  $\delta$ 相の固溶領域は $0.55 \leq x \leq 0.57$ と決定した。 $\delta$ 相はPouchardら<sup>2)</sup>の実験温度873Kでも

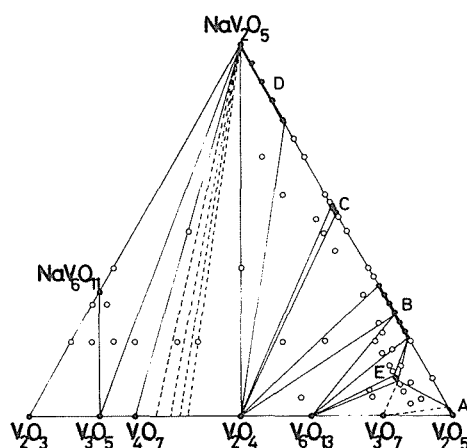


図3.1  $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  系の923Kにおける相平衡図

(A:  $\alpha$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , B:  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
C:  $\delta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , D:  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
E:  $\text{Na}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ )

安定だった。 $\delta$ 相は吸湿性を示し大気中では不安定である。Pouchardら<sup>2)</sup>が $\delta$ 相を見逃したのはそのためであると思われる。 $\alpha$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の $x$ の範囲は文献値( $0 < x \leq 0.02$ )<sup>2)</sup>をそのまま用いた。 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (単斜晶系,  $C2/m$ )の $x$ の範囲は格子定数 $a$ と $x$ との関係から $0.21 \leq x \leq 0.35$ と決定した。以前の報告( $0.22 \leq x \leq 0.40$ )<sup>2)</sup>とはほぼ一致する。 $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (斜方晶系,  $P2_1mn$ )の $x$ の範囲は、格子定数 $c$ と $x$ との関係から $0.79 \leq x \leq 1.00$ と決定した。これは以前の報告( $0.70 \leq x \leq 1.00$ )<sup>2)</sup>より狭い。 $\alpha'$ - $\text{Na}_{0.75}\text{V}_2\text{O}_5$ の単相は得られなかった。

$\text{V}_2\text{O}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 系の報告<sup>7,8)</sup>によれば、923Kでは $\text{V}_3\text{O}_7$ と $\text{V}_6\text{O}_{13}$ とが安定であり $\text{V}_4\text{O}_9$ は不安定である。今回の実験では、 $\text{V}_3\text{O}_7$ は現われず、かわりに $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{V}_6\text{O}_{13}$ - $\text{Na}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ 領域に $\text{V}_4\text{O}_9$ が現われた。この原因は不明であるが、Naの存在により $\text{V}_4\text{O}_9$ が準安定相になったとすれば解釈できる。

新相 $\text{Na}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (単斜晶系,  $C2/m$ ,  $C2$ または $Cm$ ,  $x=0.6$ のとき $a=28.075(1)$ ,  $b=3.6134(3)$ ,  $c=10.1353(5)$  Å,  $\beta=101.422(4)^\circ$ )が現われた。構造解析可能な単結晶は得ていないが、本質的に $M_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ( $M=\text{Li}^{9)}$ ,  $\text{Cu}^{10}$ )と同じ結晶構造をもつことは明かである。 $x=0.5$ ,  $0.6$ ,  $0.7$ の3種のうち、 $x=0.6$ のみが単相であった。しかし、3試料の回折ピークはシフトしていたので、 $\text{Na}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ は固溶領域を持ちその範囲は $0.55 \leq x \leq 0.65$ と結論した。 $\text{Na}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ は現われなかった。 $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ ,  $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ の生成は遅いが、2回の中間粉碎を含む約2週間の加熱(923K)で単相として得られる<sup>11,12)</sup>。同じ条件の加熱後も $\text{Na}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ の痕跡は回折データに現われなかった。以上から $\text{Na}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ は少なくとも923Kでは安定には存在しないと結論した。

$\text{V}_4\text{O}_7$ - $\text{V}_2\text{O}_4$ 系では $\text{V}_5\text{O}_9$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_8\text{O}_{15}$ が知られている<sup>13)</sup>が、これらは、回折線の強度が弱く半値幅も大きかったので、判別できなかった。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ <sup>6)</sup>は熱力学的安定相と判明した。 $\text{Na}_{0.9}\text{V}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Na}_{0.75}\text{V}_5\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{19}$ のうち、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ のみが単相として得られ、4試料で $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 回折ピークのシフトが無かったことから、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は固溶領域を持たない定比化合物と結論した。Pouchardら<sup>5)</sup>が主張したA, B, C, 及び $\alpha'$ とA,  $\eta$ とB,  $\chi$ とCの各々を両端とする3種の固溶体は存在しない。

### 3.2 $\delta$ - $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造<sup>14)</sup>

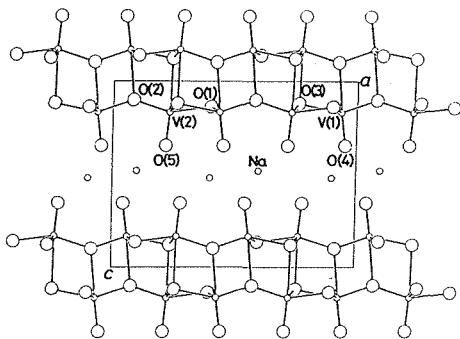
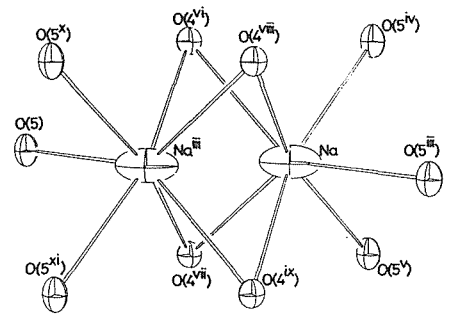
相平衡実験と同じ手順で得た $\delta$ - $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ の粉末試料を輸送剤HClと共に石英管に封入し、923Kで化学輸送法により単結晶を育成した。HClは、HCl分子としての圧力が923Kで0.1 MPaとなるように量を加減した。大気中で生成物を取りだし、厚さ0.01mm, 0.5mm  $\phi$ のキャピラリーにすばやく単結晶を封入した。回折強度は、表3.1の条件で測定した。構造パラメータは、 $I > 3 \sigma(I)$ を満たす $C2/m$ について独立な1234反射を用いて $F$ 値に基づく最小二乗法で精密化した。 $F$ の測定値には $1/\sigma^2(F)$ の重みをかけた。中性原子に対する原子散乱因子と異常分散の補正は文献値<sup>15)</sup>を用いた。各原子には異方性温度因子を適用した。 $F$ に対して消衰効果の補正を行なった。

文献検索から $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ は $\delta$ - $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>16)</sup>と同型であることが予想され、 $\delta$ - $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ の構造モデルを採用したが、 $R$ 値は40%を切らなかった。そこでパターン関数の最小値関数法により $V$ を見だし、 $O$ と $\text{Na}$ は差フーリエ合成で探した。空間群 $C2/m$ に基づきパラメータを精密化した。 $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ は $\delta$ - $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>16)</sup>と事実上同じ結晶構造をとるが、前者の $a$ ,  $b$ 軸,  $\beta$ 角は、各々後者の $-a$ ,  $-b$ 軸,  $(180^\circ - \beta)$ 角に対応することがわかった。結晶学データを表3.2に、結晶構造図を図3.2に示す。

歪んだ $\text{VO}_6$ 八面体が稜共有で4量体をなし、それが構成単位となって $\text{V}_2\text{O}_5$ 層をつくり、その層が互いに平行に配列して層状構造をとる。Naは層間に入り、7配位(mono-capped trigonal prism)をとる。隣り合うNa配位多面体は一つのプリズム面を共有する(図3.3)。隣り合う二つのAg, Naサイト間距離は、各々 $2.77 \text{ \AA}$ <sup>16)</sup>,  $2.35(1) \text{ \AA}$ である。Naサイト間距離は非常に短く、二つとも同時に占有されることは考えにくい。しかし、組成からは、隣り合うNaサイトの12%が二つとも占有されていることになる。二つのサイトが同時に占有されないとすれば、 $\delta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の $x$ 値は0.5を越えることができないはずである。相平衡で決定した $x$ 値の範囲も $0.55 < x \leq 0.57$ と0.5を越えている。Naの異方性温度因子から、Naが隣のNaサイト方向に大きな見掛けの熱振動を示すことがわかる(図3.3)。隣り合う二つのNaサイトが共に占有される場合はサイト間距離は平衡値

表3.1 単結晶 X 線回折測定条件

	Na <sub>0.56</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
試料の大きさ/mm	0.26×0.08×0.02	0.20×0.17×0.08	各辺の長さが0.10(100)×0.11( $\bar{1}00$ ) ×0.13(010)×0.12(010)×0.06( $\bar{1}10$ ) ×0.07( $\bar{1}\bar{1}0$ ), 厚さ0.10
試料の形状	[010]に長く(001) が広い短冊状	各[140]*, [ $\bar{3}20$ ]*, [001]* に沿った長さ	六角板状晶
測定温度	室温	室温	室温
回折計		Enraf-Nonius CAD-4	
X線の種類	黒鉛モノクロメーターで単色化した MoK $\alpha$		
X線の波長	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
2 $\theta$ 角の最大値	100°	90°	90°
hの測定範囲	0≤h≤25	0≤h≤5 -5≤h≤-1	0≤h≤5 -5≤h≤0
kの測定範囲	0≤k≤7	0≤k≤9 -9≤k≤-1  h ≤ k	0≤k≤9 -9≤k≤-1  h ≤ k
lの測定範囲	-19≤l≤19	-26≤l≤26	-26≤l≤26
走査方法	$\omega$ - $\theta$ 走査	$\omega$ - $\theta$ 走査	$\omega$ - $\theta$ 走査
$\omega$ 軸走査幅	(1.5+0.35tan $\theta$ )°	(0.8+0.35tan $\theta$ )°	(0.8+0.35tan $\theta$ )°
測定反射数	2237	2061	2480
非ゼロ測定反射数	1430	1923	2091
I>1.5 $\sigma$ (I)の反射数		1922	
独立反射数	1234(I>3 $\sigma$ (I))	633	645
Fに関するR <sub>int</sub>		0.016	0.020
独立反射数		580(I>1.5 $\sigma$ (I))	488(I>3 $\sigma$ (I))
線吸収係数/cm <sup>-1</sup>	47.74	71.64	137.58
Fに対する吸収補正係数	1.049~1.223	1.343~1.765	1.782~2.610
強度監視反射	600, 040, 003	600, $\bar{4}80$ , 001 $\bar{2}$	600, $\bar{4}80$ , 001 $\bar{2}$
強度減衰	10.3%/56.7hr	0.7%/137.3hr	0.4%/161.1hr
	非線形の減衰補正	線形の減衰補正	線形の減衰補正

図3.2  $\delta$ -Na<sub>0.56</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(単斜晶系, C2/m)の構造図3.3  $\delta$ -Na<sub>0.56</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>におけるNaの配位様式

2.35(1) Åよりも長く、片方のみが占有される場合はその距離は平衡値よりも短いことが示唆される。 $\delta$ -Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のx値の範囲も0.67<x≤0.86と0.5を越えている<sup>17)</sup>。対応するAgサイト間距離

(2.77 Å)<sup>16)</sup>はそれほど短いとは言えないが、 $\delta$ -Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>でも $\delta$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と同様のサイトの変位がおこっている可能性がある。



### 3.3 NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の結晶構造<sup>18)</sup>

NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は De Roy らにより NaVO<sub>3</sub> の電解還元で見いだされ、対称心のない  $\bar{P}62c$  (六方晶系) に基づき構造が決定された<sup>6)</sup>。NaV<sup>IV</sup><sub>3</sub>V<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>11</sub> は 3 種の V サイトをもつ。V<sup>III</sup> と V<sup>IV</sup> は各々特定のサイトに集中するのか、集中するならば各々どのサイトを好むのか、Na<sup>I</sup> が +2 価、+3 価の陽イオンに変わり、V<sup>III</sup>/V<sup>IV</sup> 比が変わった場合に同型の相は熱力学的に安定に存在するのか、存在するならば V<sup>III</sup> と V<sup>IV</sup> の各サイトへの分布はどのように変わるのか興味深い。V を他の元素に変えた場合、即ち  $d^1$ - $d^2$  電子系を他の系に変えた場合も興味深い。以上を背景に AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (A=Ca, Sr, Ba, La, Nd), ATi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (A=Ca, Sr, Ba) の合成を試みた。

#### 3.3.1 合成

CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> (99.9%, 573K で 2 時間か焼), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ルチル型 TiO<sub>2</sub> (99.9%, 1273K で 24 時間か焼), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.9%, 873K で 1 時間か焼), 金属 Ti (99.99%) を出発物質に用いた。A<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A=Ca, Sr, Ba) は ACO<sub>3</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 2 : 1 のモル比に混合し、873K から 1173K まで約 90 分で昇温し、1173K で 5 日加熱して得た。ATiO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Ba) は ACO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> を等モル比に混合し、1373K で 5 日加熱して得た。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は金属 Ti と TiO<sub>2</sub> を 1 : 3 のモル比に混合し、石英管に封入後 1373K で 4 日加熱し、室温に急冷して得た。

Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を、総量で 1.5g になるように 1 : 5 のモル比に混合し、あらかじめ石英管に入れた白金カプセルにこぼれないよう注意深く入れ、窒素雰囲気下 423K で 30 分乾燥後真空封入した。これにより試料が石英管に直接接触れるのを防いだ。1073K から 1473K まで約 60 分で昇温し、1473K で 1 日加熱後、室温に急冷した。粉末 X 線回折 (CuK $\alpha$  線) から、生成物は NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と同型の新相 SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と判明した。乾燥、白金カプセル/石英管への真空封入、1473K で 1 日加熱、急冷の手順を繰り返しても、回折データに変化は見られなかった。温度を 1473K から 1273K に下げても合成は可能であった。A<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A=Ca, Ba) と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A=La, Nd) と V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ATiO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Ba) と Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> を各定比組成に混合し、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と同一手順で AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, ATi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の合成を試みたが、この条件では合成できなかった。

#### 3.3.2 NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の結晶構造

NaVO<sub>3</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を総量で約 3g になるように 4 : 1 のモル比に乾式混合し、金カプセル/石英管に入れた後、窒素雰囲気下 423K で 30 分乾燥し、真空封入した。これを 873K で 12 時間、923K で 2 日加熱後室温に急冷した。吸湿性の生成物を空気中で粉碎し、金カプセル/石英管に入れ、窒素雰囲気下 423K で 30 分乾燥後真空封入した。これを 963K で 4 日加熱後室温に急冷した。生成物は NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>,  $\alpha'$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と白色吸湿性物質であった。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 単結晶は (001) 面の広い六角板状晶で、およそ直径 0.6mm 厚さ 0.2mm であった。結晶を (140), (320), (001) に沿って 0.20 × 0.17 × 0.08mm の大きさに切りだして構造解析に用いた (表 3.1)。

De Roy ら<sup>6)</sup> は、 $\bar{P}6_3/mmc$ ,  $\bar{P}62c$ ,  $\bar{P}6_3mc$  のうち、 $\bar{P}62c$  のみが適切な Na-O 距離を与えたとして、対称心を欠く  $\bar{P}62c$  を NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の空間群に選んだ。彼らはさらに、 $R$  値が 0.065 から 0.036 に下がったことから、V(1) は  $\bar{P}62c$  の特殊位置 (6g) ではなく、占有率 1/2 で一般位置 (12i) にあると結論した。

本研究では De Roy ら<sup>6)</sup> と同じ MoK $\alpha$  線を用いて、表 3.1 の条件で NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 単結晶の回折強度を測定し、平均化しない 1922 個の  $I > 1.5 \sigma(I)$  を満たす反射を用いて、3 種の空間群と V(1) の位置を検討した。その結果、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の構造は対称心をもつ空間群  $\bar{P}6_3/mmc$  に属することがわかった。文献検索から NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup>, BaSn<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup> と同型と判明した。BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, BaSn<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub> では、三方両錐型  $T(3)$  は [001] 方向にシフトして一組の歪んだ四面体型サイトに分裂する<sup>19)</sup>。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> についても検討したが、V(3) は分裂しないことが分かった。 $I > 1.5 \sigma(I)$  を満たす  $\bar{P}6_3/mmc$  について独立な 580 反射を用いて最終結果を得た。構造パラメータは  $F$  値に基づく最小二乗法で精密化した。 $F$  の測定値には  $1/\sigma^2(F)$  の重みをかけた。中性原子に対する原子散乱因子と異常分散の補正は文献値<sup>15)</sup>を用いた。各原子には異方性温度因子を適用した。 $F$  に対して消費効果の補正を行なった。

#### 3.3.3 SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の結晶構造

Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を総量で約 2g になるように

1 : 3 のモル比に混合し、白金管に真空封入した。これを1073Kから1473Kまで約60分で昇温し、1473Kで24時間加熱した。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>と白色物質が得られた。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>単結晶は(001)面の広い六角板状晶で、およそ直径0.2mm厚さ0.1mmであった。

回折強度の測定条件を表3.1に示す。平均化しない2031個の $I > 3\sigma(I)$ をみたま反射を用いて3種の空間群 $P6_3/mmc$ ,  $P6_2c$ ,  $P6_3mc$ を検討したが、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の構造は空間群 $P6_3/mmc$ に属することが分かった。また、V(3)は分裂しないことが分かった。 $I > 3\sigma(I)$ を満たす $P6_3/mmc$ について独立な488個の反射を用いて最終結果を得た。構造パラメータは $F$ 値に基づく最小2乗法で精密化した。 $F$ の測定値には $1/\sigma^2(F)$ の重みをかけた。中性原子に対する原子散乱因子と異常分散の補正は文献値<sup>15)</sup>を用いた。O(2)以外の各原子には異方性温度因子を適用した。 $F$ に対して消衰効果の補正を行なった。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>とSrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の結晶学データ、原子間距離をそれぞれ表3.2, 3.3に示す。

### 3.3.4 考察

図3.4にNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の結晶構造を示す。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>はNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>と同型である。V(1)は八面体型6配位で(001)に平行な面上にあり、稜共有で網目状

の層をなす。V(2)は八面体型6配位でV(1)層間にあり、面共有で2量体をつくる。V(3)は三方両錐型5配位でV(1)層間の鏡面上にある。隣接する異種Vサイトはすべて頂点を共有する。単位格子あたりの各々のサイト数比は3 : 2 : 1である。

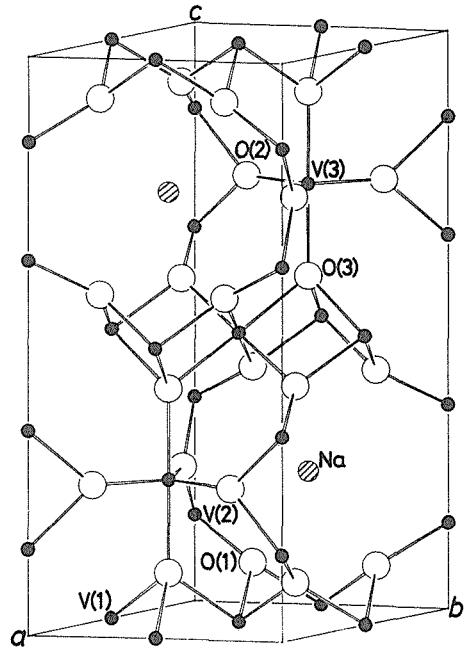


図3.4 NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(六方晶系,  $P6_3/mmc$ )の構造

表3.2 結晶学データ

	Na <sub>0.56</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
式量	194.75	504.63	569.26
結晶系	単斜晶系	六方晶系	六方晶系
空間群	$C2/m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
$a/\text{\AA}$	11.663(9)	5.7123(1)	5.7716(1)
$b/\text{\AA}$	3.6532(7)		
$c/\text{\AA}$	8.92(1)	13.0974(4)	13.0793(5)
$\beta/\text{deg}$	90.91(4)		
$V/\text{\AA}^3$	379.9(7)	370.12(1)	377.32(2)
$Z$	4	2	2
比重の実測値/ $\text{Mgm}^{-3}$		4.50	
比重の計算値/ $\text{Mgm}^{-3}$	3.405	4.528	5.010
$F(000)$	368.64	474.0	528.0
$R$	0.056	0.017	0.060
$R_w$	0.061	0.031	0.118
$\Delta/\sigma$	<0.005	<0.005	<0.005
残差電子密度/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	$-2.6 \leq \Delta\rho \leq 4.2$	$-1.33 \leq \Delta\rho \leq 0.97$	$-4.43 \leq \Delta\rho \leq 7.24$

表3.3  $AT_6O_{11}$ 型化合物の格子定数,  $T$ の占有率, 原子間距離の比較

	NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	BaTi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>11</sub> <sup>a</sup>	BaSn <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>11</sub> <sup>a</sup>	SrTiV <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	SrTi <sub>1.5</sub> V <sub>4.5</sub> O <sub>11</sub>	SrCrV <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	SrFeV <sub>5</sub> O <sub>11</sub>
$a$	5.7123(1)	5.7716(1)	5.8470(2)	5.9624(5)	5.7844(1)	5.7980(2)	5.7706(2)	5.7592(1)
$c$	13.0974(4)	13.0793(5)	13.6116(9)	13.7468(14)	13.2103(3)	13.2271(3)	13.0607(3)	13.2170(2)
$g(T(1))$					0.12(2)	0.13(2)	0.15(1)	0.0
$g(T(2))$					0.24(3)	0.39(3)	0.23(2)	0.238(4)
$g(T(3))$					0.16(7)	0.35(9)	0.07(6)	0.564(8)
$T(1)-O(1^i) \times 4$	1.9410(4)	1.945(3)	1.997(4)	2.010(3)	1.967(2)	1.965(4)	1.948(2)	1.975(2)
$T(1)-O(3^{ii}) \times 2$	2.0327(6)	2.029(6)	1.997(4)	2.052(3)	2.052(2)	2.049(5)	2.050(2)	2.051(2)
$\overline{T(1)-O}$	1.9716	1.973	1.997	2.024	1.995	1.993	1.982	2.000
$T(2)-O(1) \times 3$	1.9024(3)	1.949(2)	1.933(7)	1.998(5)	1.919(7)	1.927(9)	1.92(2)	1.876(5)
$T(2)-O(2^{ii}) \times 3$	2.0210(2)	2.026(1)	2.105(8)	2.163(4)	2.076(5)	2.067(7)	2.08(1)	2.107(4)
$\overline{T(2)-O}$	1.9617	1.988	2.019	2.081	1.998	1.997	2.00	1.992
$T(3)-O(2) \times 3$	1.7869(6)	1.832(6)	1.867(5)	1.907(5)	1.808(4)	1.818(6)	1.787(4)	1.802(3) <sup>b</sup> 1.817(4) <sup>c</sup>
$T(3)-O(3^{iii,iv}) \times 2$	2.086(1)	2.11(1)			2.110(4)	2.124(8)	2.071(4)	2.103(4) <sup>b</sup> 1.867(9) <sup>c</sup> 2.339(9) <sup>c</sup>
$\times 1$			2.098(14)	2.044(10)				
$\times 1$			2.583(14)	2.603(10)				
$A-O(1) \times 6$	2.7436(5)	2.697(3)	2.828(4)	2.842(4)	2.730(3)	2.754(6)	2.718(4)	2.714(2)
$A-O(2^{ii}) \times 6$	2.8595(5)	2.891(4)	2.928(4)	2.987(4)	2.8955(2)	2.9026(3)	2.8878(2)	2.8830(2)
$\overline{A-O}$	2.8016	2.794	2.878	2.915	2.813	2.828	2.803	2.799
$T(2)-T(2^v)$	2.6840(4)	2.721(3)	2.904(22)	3.002(8)	2.80(3)	2.78(3)	2.77(9)	2.91(2)
$T(3)-T(3^{iv})$	0.0	0.0	0.485(24)	0.559(17)	0.0	0.0	0.0	0.0 <sup>b</sup> 0.47(1) <sup>c</sup>
$\Delta c$	0	-0.0181	0.5142	0.6494				
$\Delta[M(2)-M(2^v)]$	0	0.037	0.220	0.318				
$\Delta[M(3)-M(3^{iv})]$	0	0	0.485	0.559				

対称操作: i)  $x, x-y, z$ ; ii)  $y, x, -1/2+z$ ; iii)  $x, y, z$ ; iv)  $x, y, 3/2-z$   
v)  $x, y, 1/2-z$ ; vi)  $y, x, -z$

<sup>a</sup> 文献19

<sup>b</sup> V-OまたはV-V距離

<sup>c</sup> Fe-OまたはFe-Fe距離

る。以下この結晶構造に属するものを $AT_6O_{11}$ 型化合物と記す。同型のBaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup>, BaSn<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup>は、マグネトプランバイト型BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub><sup>20)</sup>と結晶構造が関連することが知られている。図3.5に $AT_6O_{11}$ 型化合物, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(共に六方晶)の結晶構造を比較して示す。BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>はSpinelブロック(S)とRブロック<sup>21)</sup>から成り、[001]方向に沿った配列順序は単位格子あたり(0.5S)RSR(0.5S)である。 $AT_6O_{11}$ 型化合物はRブロックのみから成り、対応する配列順序はRRである。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>とNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を除けば、三方両錐

型の $T(3)$ , Fe(2)は[001]方向に二つに分裂して一組の歪んだ四面体型サイトとなり、陽イオンはその片方を無秩序に占める。

表3.3から、格子定数 $c$ , 面共有の $T(2)$ サイト間距離 $T(2)-T(2^v)$ ,  $T(3)$ サイトの分裂距離 $T(3)-T(3^{iv})$ は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup>, BaSn<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>19)</sup>で差が大きいことがわかる。表3.3に、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を基準とする $c$ ,  $T(2)-T(2^v)$ ,  $T(3)-T(3^{iv})$ の差を示す。 $\Delta c$ は $\Delta[T(3)-T(3^{iv})]$ とほぼ等しく $\Delta[T(2)-T(2^v)]$ は $\Delta[T(3)-T(3^{iv})]$ の1/2にほぼ等しいことがわかる。 $T(3)-O$

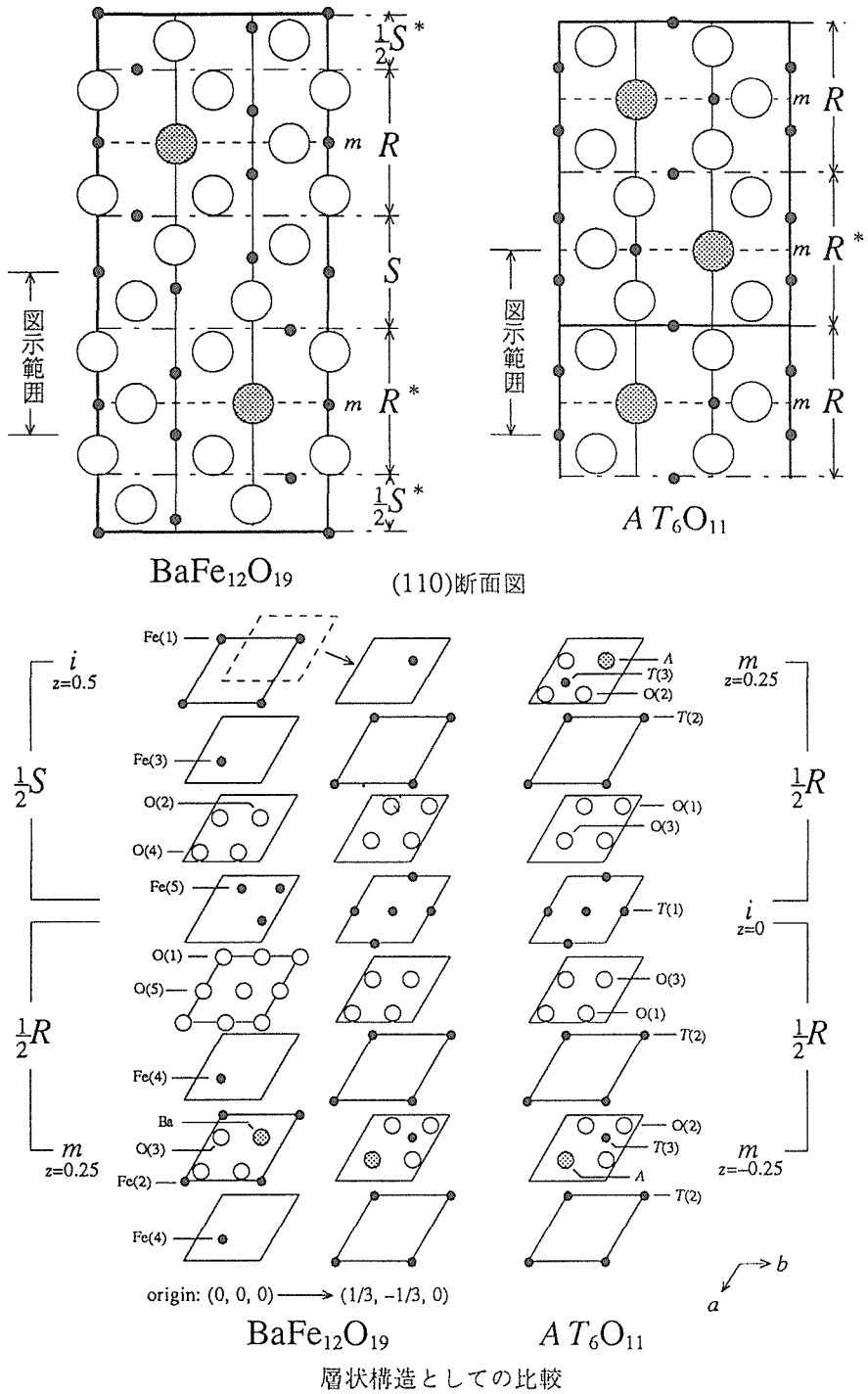


図3.5 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>とAT<sub>6</sub>O<sub>11</sub>型化合物との構造の比較  
(共に六方晶系, P6<sub>3</sub>/mmc)

(3)の短い方は4者でほぼ一定である。すなわち4種 $AT_6O_{11}$ 型化合物の $c$ と $T(2)-T(2')$ の違いはほぼ $T(3)$ サイトの分裂のみに起因する。また, $T(1)-O(1) \cdot O(3)$ 八面体がつくる $[001]$ 方向に垂直な層とその上下に隣接する二つの $T(2)$ 層とがつくる構造単位は、4種 $AT_6O_{11}$ 型化合物で本質的に変わらないことになる。

マードルンゲエネルギーの計算から、各 $AT_6O_{11}$ 型化合物で $T(1)$ サイトは+3価のイオンを好み、 $T(2)$ サイトは+4価のイオンを好むこと、 $T(3)$ サイトは $NaV_6O_{11}$ では+4価のイオンを好み、それ以外では+3価のイオンを好むことが分かった。これは、 $BaTi_2Fe_4O_{11}$ と $BaSn_2Fe_4O_{11}$ では $Fe^{III}$ のみが $T(3)$ サイトを占める<sup>19)</sup>ことをうまく説明する。しかしこの事実は $Fe^{III}$ が $Ti^{IV}$ 、 $Sn^{IV}$ よりずっと四面体型サイトを好むことですでに説明がつく。 $BaTi_2Fe_4O_{11}$ と $BaSn_2Fe_4O_{11}$ では $T(1)$ 、 $T(2)$ 両サイトに $Fe^{III}$ と $Ti^{IV}$  ( $Sn^{IV}$ )が無秩序に分布する<sup>19)</sup>。さらに、 $NaV_6O_{11}$ 、 $SrV_6O_{11}$ では、 $T(1)-O$ の平均値と $T(2)-O$ の平均値はほぼ等しく、かつ、共に $r^{(IV}V^{3+})+r^{(IV}O^{2-})^{22)}$ と $r^{(IV}V^{4+})+r^{(IV}O^{2-})^{22)}$ との中間値をとるため、+3価と+4価の陽イオンの両サイト間の分布は無秩序になっていると考えられる。以上から、 $AT_6O_{11}$ 型化合物の+3価と+4価のイオンの分布は、必ずしも静電的安定性の支配を受けず無秩序になっていると考えられる。

### 3.4 $Sr(V, T)_6O_{11}$ ( $T=Ti, Cr, Fe$ )の $T$ イオンの分布<sup>23)</sup>

$SrV_6O_{11}$ で $V^{III}$ 、 $V^{IV}$ がどのように分布するのかについて実験的知見を得るために、 $V^{III}$ 、 $V^{IV}$ を $Ti^{IV}$ 、 $Cr^{III}$ 、 $Fe^{III}$ で置換し、 $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ は特定のサイトに集中した分布をとるのか無秩序な分布をとるのかについて検討した。

#### 3.4.1 合成

$SrTi_xV_{6-x}O_{11}$ は $Sr_2V_2O_7$ 、 $SrTiO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_3$ を所定の割合に、 $SrCr_xV_{6-x}O_{11}$ と $SrFe_xV_{6-x}O_{11}$ は $Sr_2V_2O_7$ 、 $Cr_2O_3$ (99.9%、1273Kで24時間か焼)または $Fe_2O_3$ (99.9%、1073Kで24時間か焼)、 $V_2O_3$ を所定の割合に各々混合し、 $SrV_6O_{11}$ の場合と同様に、乾燥、白金カプセル/石英管への真空封入、1473Kで1日加熱、急冷、粉末X線回折( $CuK\alpha$ 線)

による相の同定の手順を、回折データに変化が見られなくなるまで繰り返して得られた。各固溶体の $x$ の範囲の決定には約1.5g、粉末中性子回折には約10gの合成で得た試料を用いた。Ti系では1.5g、10gのいずれの場合も、平衡に達するまで2~3回の加熱を要した。単相が得られた $x$ の範囲は $0 < x \leq 1.5$ であった。ただし、10gの $SrTi_{1.5}V_{4.5}O_{11}$ 試料は、不純物として共に微量の $SrTiO_3$ と未知物質とを含んでいた。 $x$ 値の大きい $SrTi_xV_{6-x}O_{11}$ の単相試料を一度に大量に合成するのは困難と思われる。Cr系では1.5gの場合は1回の加熱で平衡に達したが、10gの場合は平衡に達するまで2回の加熱を要した。単相が得られた $x$ の範囲は、 $0 < x \leq 1.0$ であった。Fe系では1.5g、10g共に1回の加熱で平衡に達した。単相が得られた $x$ の範囲は、1473Kは $0 < x \leq 1.0$ 、1273Kでは $0 < x \leq 1.4$ であった。 $SrFe_xV_{6-x}O_{11}$ ( $1.0 < x \leq 1.4$ )は1473Kでは分解する。

#### 3.4.2 結晶構造

$SrTiV_5O_{11}$ 、 $SrTi_{1.5}V_{4.5}O_{11}$ 、 $SrCrV_5O_{11}$ 、 $SrFeV_5O_{11}$ の粉末中性子回折データは、高エネルギー物理学研究所のHRP<sup>24)</sup>で収集し、 $RIETAN$ <sup>25)</sup>で解析した。干渉性散乱振幅値は、 $Sr$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $O$ はSears<sup>26)</sup>に、 $Ti$ はKoesterら<sup>27)</sup>に従った。飛行時間を $d$ 値に換算して $0.506 \text{ \AA} \leq d \leq 3.296 \text{ \AA}$ の範囲のデータを解析に用いた。ただし、 $SrTi_{1.5}V_{4.5}O_{11}$ では未知の不純物のピークは除外した。空間群は $P6_3/mmc$ 、格子定数は粉末X線回折で得た値、原子座標は $NaV_6O_{11}$ の値<sup>18)</sup>を用いて初期モデルをたてて解析した。 $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ の各サイトにおける占有率( $g$ )は最初から精密化した。すべての原子に等方性温度因子を適用し、同一サイトにある原子の温度因子は互いに等しいものとした。

$SrFeV_5O_{11}$ の場合、占有率 $g(Fe(1))$ が $-0.008$ (6)に収束したので、 $g(Fe(1))$ を0に固定し、さらに $Fe(3)$ と $V(3)$ に異方性温度因子を適用して解析を続けた。その $U_{33}/U_{11}$ 比は $0.114$ (7) $\text{ \AA}^2/0.016(2)\text{ \AA}^2$ と大きく、 $T(3)$ サイトが $2d$ 位置( $1/3, 2/3, 3/4$ )からずれて一組の $4f$ 位置( $1/3, 2/3, 3/4 \pm \Delta z$ )にあることを示唆した。i)  $Fe(3)$ 、 $V(3)$ 共に $4f$ 位置、ii)  $Fe(3)$ は $4f$ 位置、 $V(3)$ は $2d$ 位置、の二つのモデルを比較検討した。i)、ii)共に $Fe$

(3)とV(3)には等方性温度因子を適用し、その二つの温度因子は互いに等しいものとした。二つのモデルは、V(3)の $z$ 座標を除けば本質的に等しい構造パラメータと $R$ 値を与えた。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>とNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のV(3)は共に $2d$ 位置にあること、BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>とBaSn<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>のFe(3)は共に $4f$ 位置にあることから、ii)のモデルを選んだ。SrCrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>の場合、いくつかの構造パラメータが収束しなかったため、CrとVの温度因子はサイトによらずすべて等しいという制約を加えた。一般に、Cr<sup>III</sup>、V<sup>III</sup>、V<sup>IV</sup>はいずれも4配位をとらないので、Cr(3)、V(3)は共に $2d$ 位置にあるものとした。SrTiV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>の場合、余分な制約条件を加えることなしに速やかに最終結果に収束した。SrTi<sub>1.5</sub>V<sub>4.5</sub>O<sub>11</sub>は、不純物としてSrTiO<sub>3</sub>と未知物質をわずかずつ含んでいたため、未知物質のピークを除いた後、SrTi<sub>1.5</sub>V<sub>4.5</sub>O<sub>11</sub>とSrTiO<sub>3</sub>の2相混合物として強度データを解析した。TiとVの温度因子 $B$ がいずれも $0.1 \text{ \AA}^2$ 未満となったため、これらの値をすべてSrTiV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>のTiとVの温度因子の平均値 $0.2 \text{ \AA}^2$ に固定して解析を進めた。未知物質のピークを除かずにSrTi<sub>1.5</sub>V<sub>4.5</sub>O<sub>11</sub>純相として解析しても、 $R$ 値は依然として小さく、可

変の温度因子を除けば、構造パラメータは最終結果と標準偏差以内ですべて一致した(たとえば、 $g(\text{Ti}(1))=0.09(4)$ 、 $g(\text{Ti}(2))=0.43(6)$ 、 $g(\text{Ti}(3))=0.38(18)$ )。したがって不純物ピークの解析に対する影響は無視できると判断した。解析例として、SrCrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>の解析プロファイルを図3.6に示す。各SrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>( $T=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$ )の格子定数、 $T$ の占有率、原子間距離を表3.3に示す。

マーデルングエネルギーの計算から、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>では稜共有の $T(1)$ サイトには+3価、面共有の $T(2)$ サイトには+4価、三方両錐型の $T(3)$ サイトには+3価のイオンが入ると期待される。各SrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>のマーデルングエネルギーの計算結果も、 $T=\text{Fe}$ の場合を除けばSrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のそれと一致する。SrFeV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>の $T(3)$ サイトが+4価を好むという計算結果は、 $T(3)$ サイトの理想位置( $2d$ )からのずれが他の相のずれに比べて相対的に大きいことによると思われる。また、V<sup>III</sup>、Cr<sup>III</sup>が八面体型6配位以外の配位様式をとる例は知られていない。Cr<sup>III</sup>は $d^3$ 電子状態であり、結晶場により八面体型6配位が非常に安定化される。Fe<sup>III</sup>は $d^5$ 電子状態にあり、四面体型4配位もとりやすい。三方両錐型5配位はある意味では四面体型

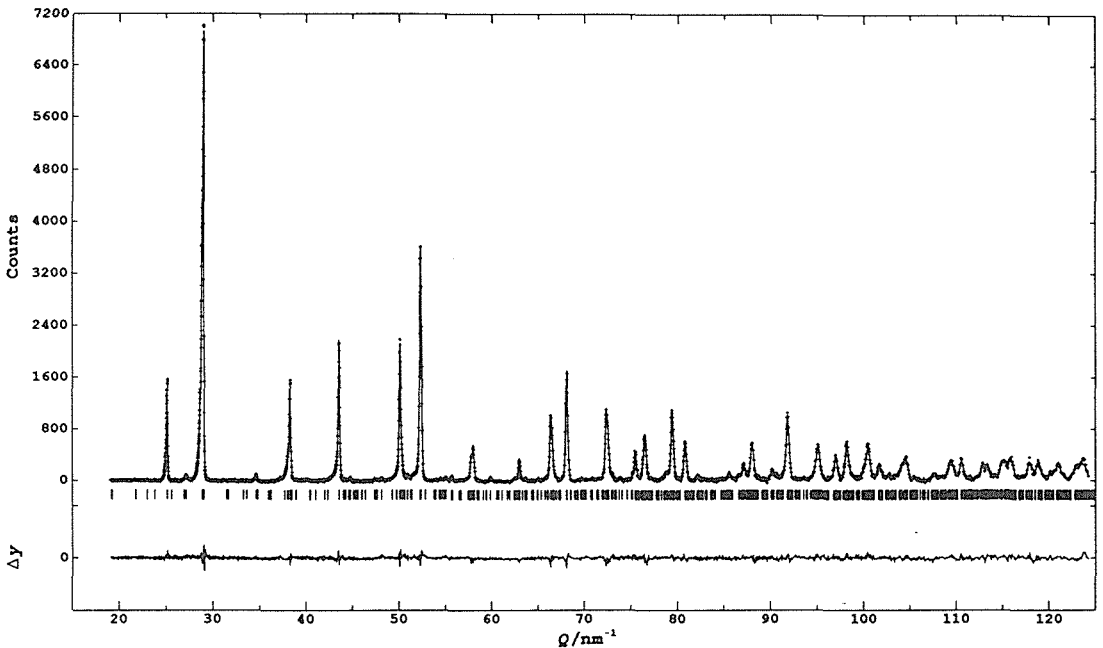


図3.6 SrCrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のリートベルト解析プロファイル  
( $R_{wp}=5.07\%$ 、 $R_p=3.82\%$ 、 $R_I=2.64\%$ )

4配位に近いことを考慮すれば、以上から、TiはT(2)サイトに、CrはT(1)サイトに、FeはT(3)サイトに集中することが期待される。しかし実際には、Fe<sup>III</sup>がT(1)サイトに全く入らないこと、Cr<sup>III</sup>がT(3)サイトにほとんど入らないことを除けば、各Tイオンは特定のサイトに集中せず、3種サイトに無秩序に分布している。どのSrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>もV<sup>III</sup>、V<sup>IV</sup>をT<sup>III</sup>、T<sup>IV</sup>ですべて置換することはできなかった。これは、どのSrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>でもVは混合原子価であることを意味し、d電子の非局在性と矛盾しない。SrTi<sub>1.5</sub>V<sub>4.5</sub>O<sub>11</sub>の場合、組成式あたりのV<sup>IV</sup>の数は0.5個であり、すべてT(3)サイトに入ったとしても高々その50%を占めるだけである。残りのうち35%をTi<sup>IV</sup>が占めている。即ち、T(3)サイトの少なくとも15%以上はV<sup>III</sup>が占めることになる。これはSrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、SrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>のT(3)サイトを占めるVは常に混合原子価で存在することを示唆する。以上からSrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、SrT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>では、+3価と+4価の陽イオンはかなり無秩序に分布していることが示され、d電子が非局在状態にあることが強く示唆される。

### 3.5 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造<sup>28,29)</sup>

NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のV<sup>III</sup>、V<sup>IV</sup>の分布について実験的知見を得るために、V<sup>III</sup>、V<sup>IV</sup>のTi<sup>IV</sup>、Cr<sup>III</sup>、Fe<sup>III</sup>による置換を試みた。NaT<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>(T=Ti, Cr, Fe)は現われなかったが、新相NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>が得られた。

#### 3.5.1 合成

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の等モル比混合物を1173Kで24時間加熱してβ-NaFeO<sub>2</sub>を得た。β-NaFeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を総量で約3gになるように1:1:4:0.5のモル比に混合し、白金管に入れ、石英管に入れた後、窒素雰囲気下423Kで30分乾燥し、真空封入した。これを993Kで1日間加熱後室温に急冷した。生成物の粉碎、乾燥、白金管/石英管封入、993Kで3日間加熱の手順を2回繰り返すと、生成物の粉末X線回折データは変わらなくなり、NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の単相が得られた。加熱温度を973Kに下げると、単相を得るためには14日間の加熱を要した。また、少なくとも1073K以上では分解した。NaFe<sub>x</sub>V<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>のxの範囲を

検討した。x=2.5, 3.5では単相は得られなかったが、x=2.8, 3.2については、回折ピークのシフトの有無、不純物の有無の判断は下せなかった。以上から、固溶領域はないと断定はできないが、あったとしてもx値の下限と上限は各々2.8, 3.2近傍で、非常に狭い範囲であると思われる。NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の回折データはすべて、六方晶系、P6<sub>3</sub>mc, P6<sub>2</sub>c, P6<sub>3</sub>/mmcのいずれかの空間群で指数付けできた。EPMAによれば、Na:Fe:V=1:2.8(2):9.0(4)であった。β-NaFeO<sub>2</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いてβアルミナ型の組成(NaFeV<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)での合成を試みたが、粉末X線回折では、マグネトプランバイト型相、βアルミナ型相のいずれも全く検出されなかった。

#### 3.5.2 結晶構造

NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造は、日本原子力研究所東海研究所のHRPD<sup>30)</sup>で収集した粉末中性子回折データと、粉末X線回折データの両方を用いて、RIETAN<sup>25)</sup>で決定した。粉末X線回折では、00l反射が強められる選択配向が見られたので、粉末試料をセメダインC(セルロース系接着剤)で固めて砕いたものを試料として用い、選択配向を防いだ。空間群はP6<sub>3</sub>/mmc、格子定数は粉末X線回折で得た値、原子座標はBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の値<sup>20)</sup>を用いて初期モデルをたてて解析を行なった。すべての原子には等方性温度因子を適用し、同一サイトにある原子の温度因子は互いに等しいものとした。Fe、Vの原子座標と温度因子をすべて固定し、格子定数、Feの各サイトにおける占有率(g)、NaとOの原子座標と温度因子を、中性子回折により精密化した。次にFeの占有率、NaとOの原子座標と温度因子を、その解析で得た値に固定し、格子定数、Fe、Vの原子座標と温度因子を、X線回折により精密化した。次にFe、Vの原子座標と温度因子をその解析で得た値に固定し、格子定数、Feの占有率、NaとOの原子座標と温度因子を、中性子回折により精密化した。この段階でT(3)サイトにはVが全く入らないことがわかったので、g(Fe(3))を1に固定して解析を続けた。

g(Fe(3))以外のFeの占有率、T(3)、Na、Oの原子座標と温度因子を中性子回折による精密化で得た値に固定し、格子定数、T(3)以外のT(n)の原子座標と温度因子を、X線回折により精密化し

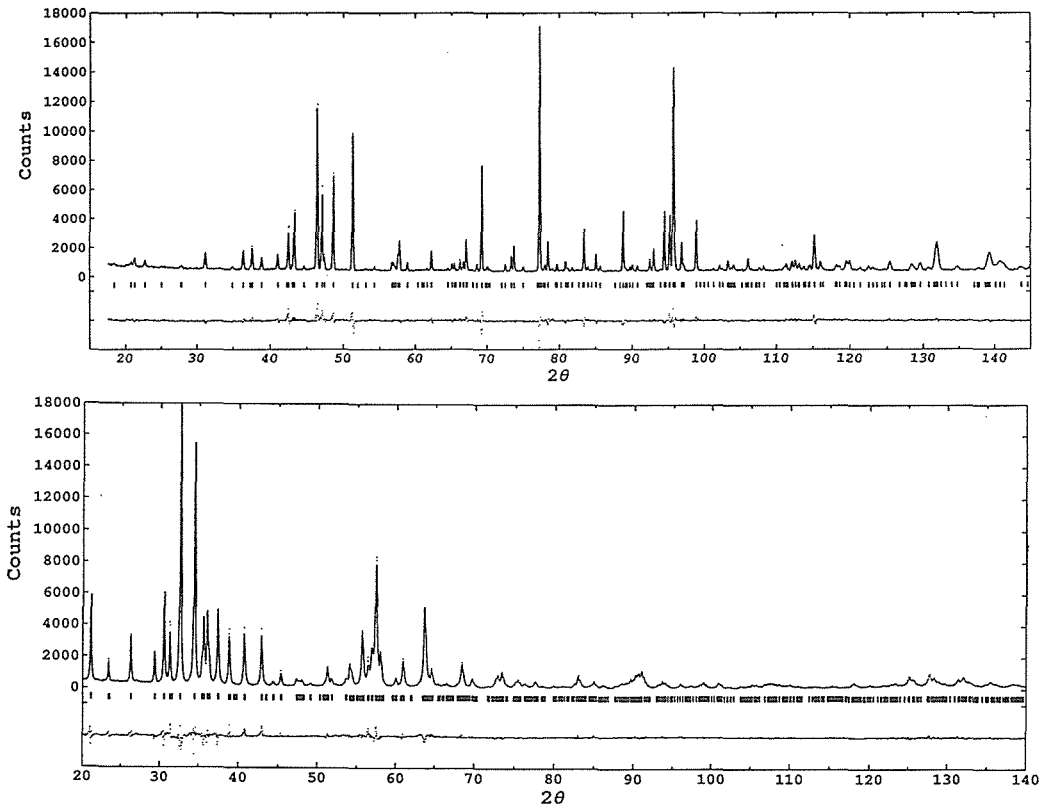


図3.7  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$  のリートベルト解析プロファイル  
 (a) 中性子回折  $R_{wp}=7.38\%$ ,  $R_p=5.64\%$ ,  $R_I=6.37\%$   
 (b) X線回折  $R_{wp}=8.55\%$ ,  $R_p=6.49\%$ ,  $R_I=4.17\%$

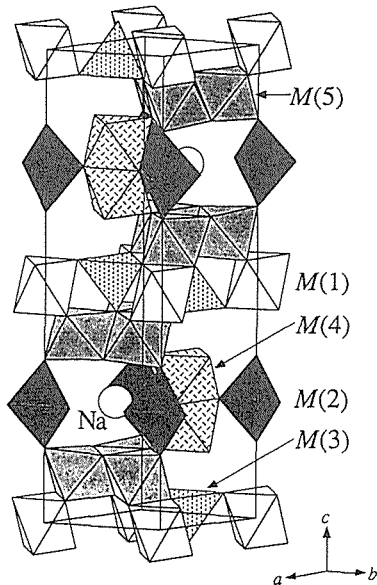


図3.8  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$  (六方晶系,  $P6_3/mmc$ ) の構造

た。次に  $T(3)$  以外の  $T(n)$  の原子座標と温度因子をその解析で得た値に固定し、格子定数、 $g(\text{Fe}(3))$  以外の  $\text{Fe}$  の占有率、 $T(3)$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  の原子座標と温度因子を中性子回折により精密化した。このX線回折による解析、中性子回折による解析の手順を、格子定数以外のパラメータが変化しなくなるまで交互に続けた。解析プロファイルを図3.7、構造図を図3.8、原子間距離を表3.4に示す。 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$  はマグネトプランバイト型構造をとることが判明した。四面体型4配位の  $T(3)$  に  $\text{Fe}$  のみが入る事実は、サイトプリファレンスから容易に解釈できる。それ以外のサイトでは  $\text{Fe}$  と  $\text{V}$  が共存する。

今まで多くのマグネトプランバイト型化合物 ( $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ ) が知られてきたが、 $A$  イオンの平均酸化数は +2 価と +3 価の間に限られ、 $B$  イオンの主成分は  $\text{Al}^{\text{III}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 、 $\text{Ga}^{\text{III}}$  に限られていた。



表3.4 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>及び関連化合物の原子間距離の比較

	NaFe <sub>3</sub> V <sub>9</sub> O <sub>19</sub>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> <sup>a</sup>	NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
$M(1)-O(4^i) \times 6$	1.979(7)	1.995(6)		
$M(2)-O(1) \times 2$	2.099(14)	2.170(11) 2.472(11)	2.086(1)	2.11(1)
$M(2)-O(3^{ii}) \times 3$	1.799(10)	1.886(10)	1.7869(6)	1.832(6)
$\overline{M(2)-O}$	1.919	2.060	1.907	1.94
$M(3)-O(2^i) \times 1$	1.929(15)	1.897(11)		
$M(3)-O(4) \times 3$	1.943(7)	1.936(9)		
$\overline{M(3)-O}$	1.940	1.926		
$M(4)-O(3) \times 3$	2.036(8)	2.060(7)	2.0210(2)	2.026(1)
$M(4)-O(5^{iii}) \times 3$	1.947(7)	1.975(8)	1.9024(3)	1.949(2)
$\overline{M(4)-O}$	1.992	2.018	1.9617	1.988
$M(5)-O(1) \times 1$	2.038(8)	1.977(5)	2.0327(6)	2.029(6)
$M(5)-O(2) \times 1$	2.053(8)	2.091(6)	2.0327(6)	2.029(6)
$M(5)-O(4^{iv}) \times 2$	2.056(8)	2.106(4)	1.9410(4)	1.945(3)
$M(5)-O(5^v) \times 2$	1.910(7)	1.928(5)	1.9410(4)	1.945(3)
$\overline{M(5)-O}$	2.004	2.023	1.9716	1.973
Na, Ba, Sr-O(3 <sup>iv</sup> ) × 6	2.922(8)	2.952(1)	2.8595(5)	2.891(4)
Na, Ba, Sr-O(5) × 6	2.818(7)	2.865(6)	2.7436(5)	2.697(3)
$\overline{\text{Na, Ba, Sr-O}}$	2.870	2.909	2.8016	2.794
$M(2)-M(2^i)$	0	0.312(20)	0	0
$M(4)-M(4^{vi})$	2.587(6)	2.778(1)	2.6840(4)	2.721(3)

対称操作<sup>b</sup>: i)  $x, y, 1/2-z$ ; ii)  $-x, -y, 1-z$ ; iii)  $1-x, y-x, 1/2+z$ ; iv)  $y, x, -1/2+z$ ; v)  $1-y, 1-x, z$ ; vi)  $x, y, 3/2-z$

<sup>a</sup> 文献20

<sup>b</sup> NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>には適用できない

NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の存在は、新たなマグネトプランバイト型化合物探索のヒントになると思われる。

### 参考文献

- 1) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui, J. Solid State Chem. **89**, 130 (1990).
- 2) M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy and P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 4343 (1967).
- 3) A. Hardy, J. Galy, A. Casalot and M. Pouchard, Bull. Soc. Chim. Fr. **4**, 1056 (1965).
- 4) J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard and P. Hagenmuller, C. R. Acad. Sci. Paris, **262C**, 1055 (1966).
- 5) M. Pouchard, A. Casalot, L. Rabardel and P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. **7**, 2742 (1968).
- 6) M. E. de Roy, J. P. Besse, R. Chevalier and M. Gasperin, J. Solid State Chem. **67**, 185 (1987).
- 7) H. Endo, M. Wakihara and M. Taniguchi, Chem. Lett. 905 (1974).
- 8) 戸田孝道, 小菅皓二, 可知祐次, 日本化学雑誌, **87**, 1311 (1966).
- 9) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1447 (1987).
- 10) K. Kato and E. Takayama-Muromachi and Y. Kanke, Acta Cryst. **C45**, 1841 (1989).
- 11) E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Solid State Chem. **71**, 274 (1987).
- 12) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Solid State Chem. **83**, 69 (1989).
- 13) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2087 (1973).
- 14) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, Acta Cryst. **C 46**, 536 (1990).
- 15) International Tables for X-Ray Crystallography **IV**, Kynoch Press (1974).
- 16) S. Andersson, Acta Chem. Scand. **19**, 1371 (1965).
- 17) A. Casalot, Thesis, Univ. Bordeaux, (1968).

- 18) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, *Acta Cryst. C* **48**, 1376 (1992).
- 19) M. C. Cadée and D. J. W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* **52**, 302 (1984).
- 20) W. D. Townes, J. H. Fang and A. J. Perrotta, *Z. Kristallogr.* **125**, 437 (1967).
- 21) P. B. Braun, *Philips Res. Rep.* **12**, 491 (1957).
- 22) R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- 23) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, *J. Solid State Chem.* **92**, 261 (1991).
- 24) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Satoh, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomoyoshi, F. Izumi and K. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1164 (1987).
- 25) F. Izumi, H. Asano, H. Murata, and N. Watanabe, *J. Appl. Cryst.* **20**, 411 (1987).
- 26) V. F. Sears, *Neutron Scattering, Part A. Methods of Experimental Physics*, Vol. **23**, K. Sköld and D. L. Price, Eds., 521 p, Academic Press (1986).
- 27) L. Koester, H. Rauch, M. Herkens and K. Schröder, *Summary of Neutron Scattering Lengths*, KFA-Report, Jül-1755 (1981).
- 28) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato and S. Takekawa, *J. Solid State Chem.* **95**, 438 (1991).
- 29) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato, submitted.
- 30) 森井幸生, *日本結晶学会誌*, **34**, 62 (1992).

## 4. $KV_2O_5-V_2O_4-V_2O_5$ 系の相平衡と結晶構造に関する研究<sup>1)</sup>

### 4.1 相平衡

$K_xV_2O_5$  系には 5 種の相  $\alpha$  ( $0 < x \leq 0.01$ ),  $\beta$  ( $0.19 \leq x \leq 0.27$ ),  $\lambda$  ( $0.37 \leq x \leq 0.40$ ),  $\mu$  ( $0.42 \leq x \leq 0.44$ ),  $\nu$  ( $x \sim 0.51$ ),  $\nu'$  ( $0.61 \leq x \leq 0.65$ ),  $\varphi$  ( $1.05 \leq x \leq 1.20$ ) が知られている<sup>2)</sup>。 $\alpha$  (斜方晶系),  $\beta$  (単斜晶系),  $\varphi$  (正方晶系)<sup>3)</sup> の結晶構造は既知であるが,  $\lambda$  (結晶系不明),  $\mu$  (結晶系不明),  $\nu$  (単斜晶系),  $\nu'$  (単斜晶系) の結晶構造は不明である。 $\varphi$  の理想組成は構造解析からは  $K_2V_3O_8$ <sup>3)</sup> であるが, 相平衡からは K/V と O/V の比率が共に不定比性をもつ固溶体とされている<sup>2)</sup>。以上を背景に  $KV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5$  系の 873K における相平衡を調べた。

#### 4.1.1 実験

出発物質に  $V_2O_5$  (99.9%, 873K ~ 923K で 1 時間か焼) と  $K_2CO_3$  (99.9%, 573K で 2 時間か焼) を用いた。 $K_2CO_3$  と  $V_2O_5$  の等モル比混合物を 673K で 1 日, 723K で 1 日, 773K で 5 日加熱して  $KVO_3$  を得た。第 2 章と同じ手順で  $V_2O_4$  を得た。 $KVO_3$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_5$  を総量で約 1.5g になるように, エタノールまたはアセトンと共に湿式混合後石英管に入れ, 窒素雰囲気下 423K で 30 分乾燥し, 真空封入した。これを  $823 \pm 2$  K で 12 時間,  $873 \pm 2$  K で 48 ~ 72 時間加熱後室温に急冷した。生成物を粉末 X 線回折 ( $CuK\alpha$  線) により同定した。生成物の乾燥, 石英管への封入,  $873 \pm 2$  K で 168 ~ 240 時間加熱, 急冷の手順を回折データに変化が見られなくなるまで繰り返した。回折データ不変を平衡到達の根拠とした。通常 1 回の加熱で充分平衡に達したが,  $K_xV_2O_5$  ( $0.49 \leq x \leq 0.54$ ) を含む組成領域は平衡到達までさらに 2 回, 合計 3 回の加熱を要した。 $K_xV_2O_5$  ( $0.40 \leq x \leq 0.46$ ) は吸湿性だったので, それを含む生成物は窒素雰囲気グローブボックス内で取り扱われた。その回折データは, マイラー膜とエポキシ系接着剤によって試料を密閉できる試料板を用いて測定した。

### 4.1.2 $KV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5$ 系の相平衡関係

$V_2O_5 - KV_2O_5$  系には, 吸湿性の  $K_xV_2O_5$  ( $0.40 \leq x \leq 0.46$ : 結晶系不明),  $K_xV_2O_5$  ( $0.49 \leq x \leq 0.54$ : 斜方晶系,  $Cmcm$ ),  $K_xV_2O_5$  ( $x = 0.57$ : 結晶系不明) の 3 種の新相が現われた。既報告の  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\nu'$  の各相<sup>2)</sup> は現われなかった。 $0.40 \leq x \leq 0.46$  の相は吸湿性が強く, ワイセンベルグ写真の撮影には成功していない。 $K_{0.57}V_2O_5$  相は吸湿性は無いが, 粉末 X 線回折の各ピークは半値幅が広く, 単結晶試料は得られていない。 $\alpha - K_xV_2O_5$  の  $x$  の範囲は以前の報告 ( $0 < x \leq 0.01$ )<sup>2)</sup> をそのまま用いた。 $\beta - K_xV_2O_5$  (単斜晶系,  $C2/m$ ) の  $x$  の範囲は, 単相が得られた  $0.21 \leq x \leq 0.27$  と決定した。これは以前の報告 ( $0.19 \leq x \leq 0.27$ )<sup>2)</sup> とほぼ一致する。 $0.01 < x < 0.19$  では  $\alpha + \beta$ ,  $0.27 < x < 0.40$  では  $\beta +$  吸湿性相,  $0.46 < x < 0.49$  では吸湿性相 + 斜方晶系相,  $0.54 < x < 0.57$  では斜方晶系相 +  $K_{0.57}V_2O_5$  相,  $0.57 < x < 1.0$  では  $K_{0.57}V_2O_5$  相 +  $\varphi + V_2O_4$ ,  $x = 1.0$  では  $\varphi + V_2O_4$  であった。 $0.57 < x < 1.0$  で  $\varphi$  の回折ピークにシフトがなかったため,  $\varphi$  の組成は固溶領域の無い  $K_2V_3O_8$  と判断した。 $K_{0.49}V_2O_5 - K_{0.54}V_2O_5 - V_2O_4$  は斜方晶系相 +  $V_2O_4$  であった。 $K_{0.49}V_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5$  系では緑白色の吸湿性生成物が現われ, 相律を満たすデータは得られなかった。温度を 923K に上げると  $K_xV_2O_5$  ( $0.40 \leq x \leq 0.46$ ),  $K_{0.57}V_2O_5$ , 緑白色の生成物が現われる領域では液相となった。

### 4.2 $K_xV_2O_5$ ( $x = 0.50$ ) の結晶構造

相平衡実験と同じ手順で得た  $K_{0.525}V_2O_5$  の粉末試料を輸送剤 HCl と共に石英管に封入し, 873K で化学輸送法により単結晶を育成した。HCl は, HCl 分子としての圧力が 873K で 0.1MPa となるように量を加減した。大気中で生成物を取りだし, 厚さ 0.01mm, 0.5mm  $\phi$  のキャピラリーに単結晶を封入した。回折強度は, 表 4.1 の条件で測定した。 $I > 3\sigma(I)$  を満たす  $Cmcm$  について独立な

632個の反射を用いた。構造パラメータは $F$ 値に基づく最小二乗法で精密化した。 $F$ の各測定値には $1/\sigma^2(F)$ の重みをかけた。中性原子に対する原子散乱因子と異常分散の補正は文献値<sup>4)</sup>を用いた。各原子には異方性温度因子を適用した。 $F$ に対して消衰効果の補正を行った。

構造モデルは直接法で決定した。対称心を欠く空間群を選ぶべき根拠はないと判断し、 $Cmcm$ に基づきパラメータを精密化した。結晶学データを表4.2に、結晶構造図を図4.1に示す。歪んだ $VO_6$ 八面体が稜共有で4量体をなし、それが構成単位となって $V_2O_5$ 層をつくり、その層が互いに平行

に配列して層状構造となっている。この $V_2O_5$ 層は、 $\delta$ - $Na_xV_2O_5$ <sup>5)</sup>,  $\delta$ - $Ag_xV_2O_5$ <sup>6)</sup>,  $\epsilon$ - $Cu_xV_2O_5$ <sup>7)</sup>の $V_2O_5$ 層と共通する。Na, K, Ag, Cuはすべて層間に入る。二つの $\delta$ 相、 $\epsilon$ - $Cu_xV_2O_5$ 相、 $K_{0.5}V_2O_5$ 相の3種の結晶構造は、 $V_2O_5$ 層の配列様式と層間にはいるイオンの配位様式で識別される。各相の構造を比較して図4.2に示す。 $K_{0.5}V_2O_5$ では、隣り合う二つの $V_2O_5$ 層は互いに裏返しの関係にあり、層間に鏡面がある。Kはその鏡面上にあり、CsCl構造に似た8配位をとる。 $\delta$ 相と $\epsilon$ 相では裏返しの関係は存在しない。この2相は、隣り合う $V_2O_5$ 層の $[100]$ 方向位相のずれ

表4.1  $K_{0.5}V_2O_5$ の単結晶X線回折測定条件

試料の大きさ	0.205×0.03×0.02mm
	[100]方向に長く(010)面が広い短冊状晶
回折計	Enraf-Nonius CAD-4
X線の種類	黒鉛モノクロメーターで単色化した $MoK\alpha$
X線の波長	0.71073 Å
$2\theta$ 角の最大値	100° ( $k < 0$ 側は $2\theta \leq 60^\circ$ )
$h$ の測定範囲	$0 \leq h \leq 6$
$k$ の測定範囲	$-16 \leq k \leq 21$
$l$ の測定範囲	$-33 \leq l \leq 33$
走査方法	$\omega$ - $\theta$ 走査
$\omega$ 軸走査幅	$(0.7 + 0.35 \tan \theta)^\circ$
測定反射数	4016
非ゼロ測定反射数	2895
$I > 3\sigma(I)$ の反射数	1627
$I > 3\sigma(I)$ の独立反射数	632
$F$ に関する $R_{int}$	0.027
線吸収係数	$49.74 \text{ cm}^{-1}$
$F$ に対する吸収補正係数	1.034~1.091
強度監視反射	200, 060, 002
強度減衰	1.3%/142.6hr
	線形の減衰補正を適用

表4.2  $K_{0.5}V_2O_5$ の結晶学データ

組成式	$K_{0.5}V_2O_5$	$Z$	8
式量	201.43	比重の計算値/ $\text{Mgm}^{-3}$	3.362
結晶系	斜方晶系	$F(000)$	764
空間群	$Cmcm$	$R$	0.041
$a/\text{Å}$	3.6784(2)	$R_w$	0.045
$b/\text{Å}$	11.6120(7)	$\Delta/\sigma$	<0.005
$c/\text{Å}$	18.6332(9)	残差電子密度/ $e\text{Å}^{-3}$	$-1.2 \leq \Delta\rho \leq 2.3$
$V/\text{Å}^3$	795.88(8)		

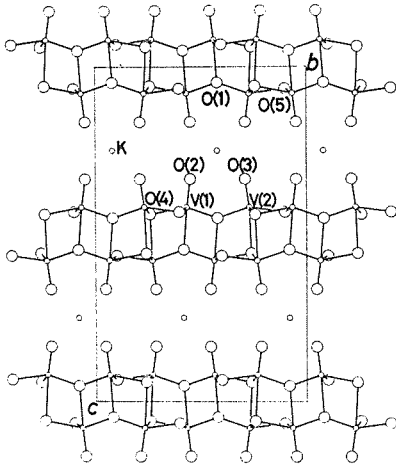


図4.1  $K_{0.5}V_2O_5$ (斜方晶系,  $Cmc21$ )の構造

の違いで識別できる。 $\delta$ 相では位相のずれはほぼないのに対して、 $\epsilon$ 相では大きなずれがある。

今回用いた $K_{0.5}V_2O_5$ 単結晶の仕込み組成は $K_{0.525}V_2O_5$ であったが、回折データ収集後に当該単結晶の組成をEPMAで測定した結果は、 $K:V = 0.495(5):2$ であった。ゆえに今回の組成を $K_{0.50}V_2O_5$ と結論した。873Kで $K_xV_2O_5$ 相は、 $0.49 \leq x \leq 0.54$ の固溶範囲を持つ。結晶構造からは $x$ 値は0.5を越えないはずである。 $x > 0.5$ のとき余分なKがどこに入るのかについては今後の研究を待たねばならない。

表4.3に層状構造を持つ各 $M_xV_2O_5$ 相におけるM-O結合距離を示す。Cu(2)-Oの実測値がやや短い以外は、実測値と計算値はほぼ一致する。こ

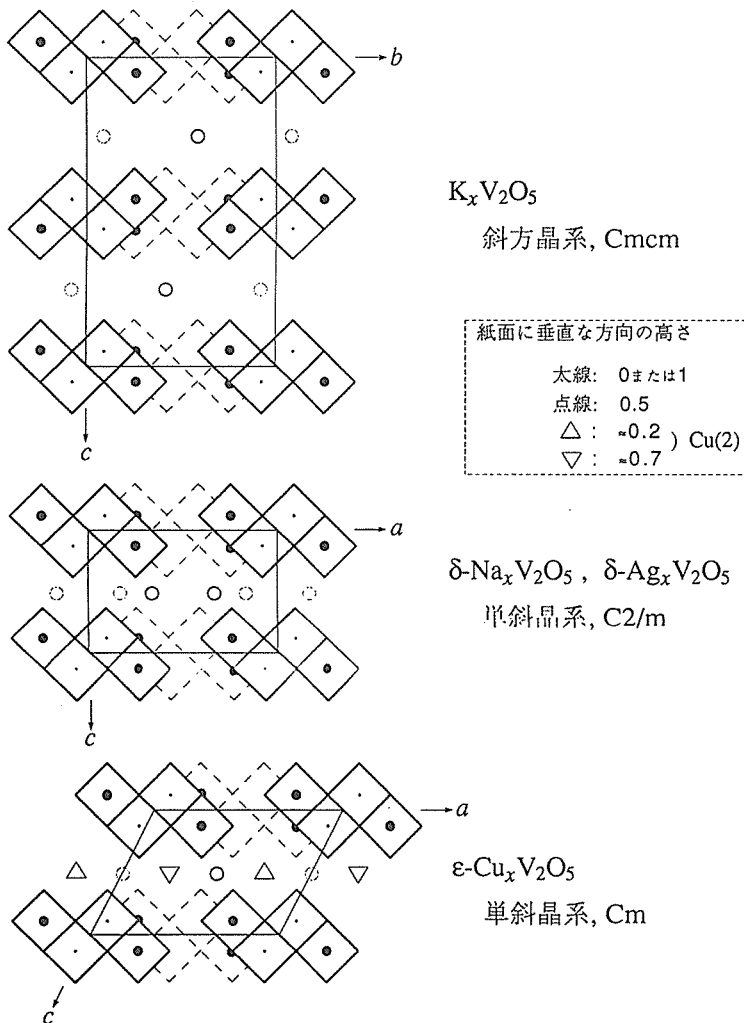


図4.2 層状構造をとる $M_xV_2O_5$ 相の結晶構造の比較 (●:  $V^{IV}$  が好むサイト)

表4.3 層状構造を持つ  $M_xV_2O_5$  相における M-O 結合距離の実測平均値と計算値

相	M の配位数	M-O の実測平均値/Å	M-O 計算値/Å <sup>11)</sup>
$K_{0.5}V_2O_5$ <sup>1)</sup>	8	2.862	2.87
$\delta-Na_{0.56}V_2O_5$ <sup>5)</sup>	7	2.613	2.50
$\delta-Ag_{0.68}V_2O_5$ <sup>6)</sup>	7	2.60	2.60
$\epsilon-Cu_{0.85}V_2O_5$ <sup>7)</sup>	Cu(1): 6 配位	2.26	2.15
	Cu(2): 4 配位として	2.22	1.98
	Cu(2): 2 配位として	1.98	1.82

れは、 $V_2O_5$  層の配列様式の多様性は M イオンの配位環境をそのイオンが好む状態にするために引き起こされているのであって、 $V_2O_5$  層間の相互作用は相対的に小さいことを示唆する。

4 種  $M_xV_2O_5$  相の各 V サイトを占めるイオンの酸化数の様々な組み合わせについて、マードルングエネルギーを計算した。 $\epsilon-Cu_{0.85}V_2O_5$  は対称心を持たないので V サイトは 4 種あることになるが、他の相と同様に  $VO_6$  4 量体の両端の二つの V サイトに入るイオンの酸化数は等しく、4 量体の中央の二つの V サイトに入るイオンの酸化数も等しいと仮定して計算した。すべての相で、+4 価のイオンは 4 量体の両端の V サイトを好むことが分かった。このサイトは  $K_xV_2O_5$  相では [100] 方向に、 $\delta$  相と  $\epsilon$  相では [010] 方向に沿ってジグザグ鎖を形成している。マードルングエネルギーの計算に従えば、各  $M_xV_2O_5$  相の  $x$  の上限値から、 $K_xV_2O_5$  では 54%、 $\delta-Na_xV_2O_5$ <sup>8)</sup> では 57%、 $\delta-Ag_xV_2O_5$ <sup>9)</sup> では 86%、 $\epsilon-Cu_xV_2O_5$ <sup>10)</sup> では 95% のジグザグ鎖を形成する V サイトが、 $V^{IV}$  イオンで占められうることになる。従って、 $\beta-Na_xV_2O_5$  相で期待されてきた高密度スモール

ポーラロンが、これらの相で形成される可能性がある。

### 参考文献

- 1) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, Acta Cryst. C46, 1590(1990).
- 2) M. Pouchard and P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. 2, 799 (1967).
- 3) J. Galy and A. Carpy, Acta Cryst. B31, 1794 (1975).
- 4) International Tables for X-ray Crystallography IV, Kynoch Press (1974).
- 5) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, Acta Cryst. C46, 536 (1990).
- 6) S. Andersson, Acta Chem. Scand. 19, 1371 (1965).
- 7) J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 2, 531 (1970).
- 8) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui, J. Solid State Chem. 89, 130 (1990).
- 9) A. Casalot, Thesis, Univ. Bordeaux, (1968).
- 10) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Solid State Chem. 83, 69 (1989).
- 11) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).

## 5. $\text{Pb}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$ の積層不整構造に関する研究

$\beta\text{-Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5^{1)}$ と同型であって、その構造は既に詳しく研究されている<sup>2)</sup>。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 骨格のトンネル中に収容されているMイオン(M=Na, Pb)が秩序配列をとれば、b軸の長さが2倍になるはずであるが<sup>1,2)</sup>、実際に長周期が出現したという報告はなかった。我々が $\text{PbVO}_3$ の合成を目的とした実験の予期しない副産物として得た $\beta\text{-Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の単結晶試料は、散漫散乱を伴う超格子反射を示したので、その構造を解析することにした。EPMAによる分析値は、 $x \approx 0.333$ である。

$\beta\text{-Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は単斜晶系に属し、空間群は $C2/m$ 、格子定数は $a = 15.463(14)$ ,  $b = 3.6477(5)$ ,  $c = 10.116(9)$  Å,  $\beta = 109.20(4)^\circ$ ;  $Z = 6$ である。1926個の独立な通常反射(X線)の強度測定値に基づいて平均構造を精密化した( $R = 0.054$ )。結果を図5.1に示す。Pb原子位置の座標パラメータは、 $x = 0.00441(3)$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0.39393(5)$ 、占有率は0.5(固定)である。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 骨格の構造には何らの異常もみられないので、散漫散乱を伴う超格子反射は、Pb原子の不完全な秩序配列に起因するものと考えられる。

超格子反射は、 $h/2, k+1/2, l$  ( $h, k, l$ は整数)の位置に出現し、 $\mathbf{a}^*$ に沿って散漫散乱のストリークで結ばれている。単結晶回折計CAD4を用いて、ピークトップ法により、逆格子空間の点 $h/20$ ,

$1/2, l$  ( $-155 \leq h \leq 155, 1 \leq l \leq 8$ )におけるX線散乱強度を測定し、バックグラウンドを差し引いたものに、偏光の補正及び吸収の補正を施して $F^2$ の観測値とした。

Pb原子は、相互間の距離をできるだけ大きくするために、トンネル内で周期が $2\mathbf{b}$ のジグザグ鎖を形成していると考えてよい<sup>1,2)</sup>。鎖を $\mathbf{b}$ だけ平行移動してもトンネル壁の原子配列との相対的關係は全く変わらないので、鎖は二つの異なる位相のいずれをも任意にとることができるが、超格子反射が $\mathbf{b}^*$ 方向にブロードでないことから、それぞれの鎖が、充分な長さにわたって同一の位相を保持していることが分かる。また、散漫散乱がディスク状でなくストリーク状であることから、 $[001]$ 方向に相隣る鎖は、位相が等しくなければならないことが分かるので、これらの鎖は、まとめて、 $(100)$ に平行な一枚の層のように振る舞うと考えてよい。散漫散乱のストリークは、これらの層の積層不整に起因する。層を積み重ねるには、空間群 $C2/m$ の格子の並進 $(1/2, 1/2, 0)$ : “up”又は $(1/2, -1/2, 0)$ : “down”が用いられる。これらの並進は、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 骨格にとっては全く等価であるが、Pb原子の層は $2\mathbf{b}$ の周期を持つので、いずれの並進が用いられるかによって、互いに双晶の関係にある異なった構造が形成されるのである。ある層を積み重ねるにあたっていずれが用いられるかは、その直前及びもう一つ前の層でどの並進が用いられたかに依存して、確率的に決められる。

積層不整を伴う構造のX線回折強度を計算する理論は柿木と小村<sup>3)</sup>によって与えられている。up-upにdownが続く確率をA、以下同様に、up-down-downの確率をB、down-up-upの確率をC、down-down-upの確率をDとし、これらをパラメータとして回折強度を計算して、観測値と計算値がよく一致するように、パラメータの値を決定した。計算は $l$ 指数の異なる観測値についてそれぞれ個別に行い、得られたパラメータの値を

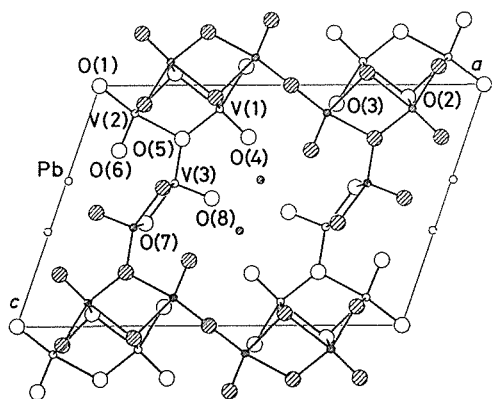


図5.1  $\beta\text{-Pb}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$ の構造 投影方向 $[010]$

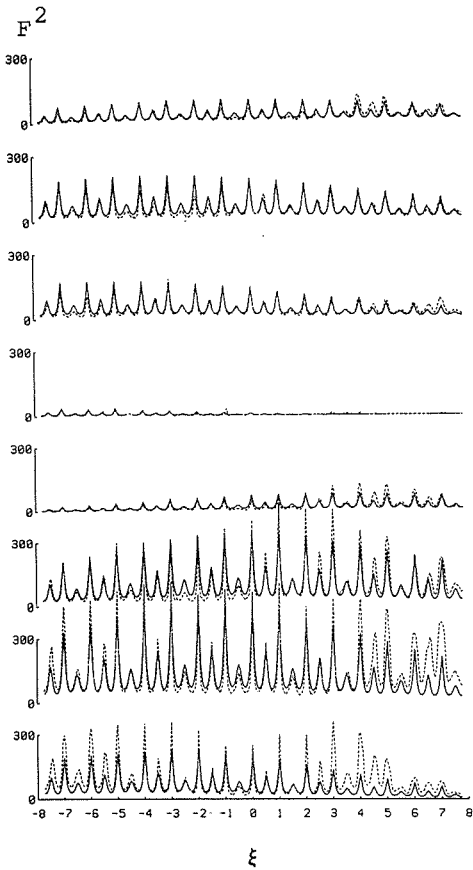


図5.2 散漫散乱と超格子反射( $\xi = \frac{1}{2}l$ )の強度分布 実線は計算値、破線は観測値、縦軸( $F^2$ )は任意スケール、下から順に、 $l = 1, 2, \dots, 8$

平均して次の結果を得た： $A=1.03(2)$ ， $B=0.64(1)$ ， $C=0.64(2)$ ， $D=0.90(4)$ 。 $A$ はほぼ1.00に等しいとみなしてよい。これらの値から、同じ並進が続けて2回用いられる傾向があるが、3回続くことはまれ(確率10%以下)であると結論することができる。

回折強度の観測値及び上記のパラメータ値に基づく計算値を図5.2に示す。 $l=5$ のストリークの強度が著しく小さいのは、散乱源であるPb原子の位置が(0, 0, 0.4)に極めて近いためである。 $\xi$ が整数である反射が、 $\xi$ が半奇数の反射より強いのは、 $A$ と $D$ が、 $B$ と $C$ より大きいことに起因している。また、 $\xi$ が半奇数のピークのうち、 $\xi \equiv 1/2 \pmod{2}$ のピークがより大きいのは、 $A > D$ である事実に対応している。観測値と計算値の部分的な不一致は、観測値の系統誤差のためである。測定方法に問題があったと考えられる<sup>4)</sup>。

本研究の試料は、客員研究官 長沢 博 の研究室で合成されたものである。

#### 参考文献

- 1) A. D. Wadsley, Acta Cryst. **8**, 695 (1955).
- 2) J. Darriet, R. Von der Mühl et J. Galy, Bull. Soc. Fr. Chim. Minéral. Crystallogr. **92**, 17 (1969).
- 3) 仁田 勇, "X線結晶学", 下巻, p.653(丸善 1961).
- 4) K. Kato, K. Kosuda, T. Koga and H. Nagasawa, Acta Cryst. **C46**, 1587 (1990).



## 6. バナジウム複合酸化物の物性に関する研究

### 6.1 NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の磁性

3.3節で述べられたようにNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>は、六方晶マグネトプランバイト型構造を持つBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>と類似した結晶構造を持つ。BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>は、キュリー点が723K、0Kでの飽和磁化が1分子当たり20  $\mu_B$  のフェリ磁性体であり、[001]を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性(293Kにおける磁気異方性エネルギーは $3.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ )を示す<sup>1)</sup>。強い磁気異方性は、R層(Rブロック)に含まれる5配位のFe<sup>3+</sup>に因ると考えられている。R層のみからなるNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>は、キュリー点が64.2Kの[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示す。また、電気抵抗は金属的温度依存性を示す。3.3節の図3.4に示すように、R層内に三つの異なったVイオンサイトがあり、Vイオンの平均価数が3.5の混合原子価状態にある。以下に、磁化、磁化率、電気抵抗、NMR測定により得られたNaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の磁性の特徴を示す。

#### 6.1.1 磁化曲線、磁化率、電気抵抗<sup>2)</sup>

図6.1は、5 Kにおいて磁場を[001]方向に印加したときの六角板状単結晶試料(重さ0.35mg, 径0.7mm, 厚さ0.2mm)のヒステリシス磁化曲線

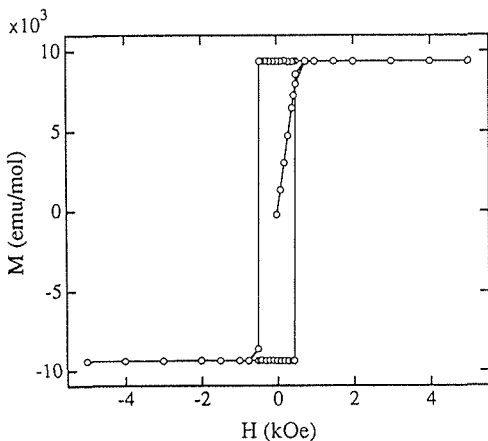


図6.1 5 Kにおけるヒステリシス・ループ

を示す。測定には、SQUID磁力計(QUANTUM DESIGN社製MPMS)を用いた。磁化は、約5800eで飽和し、保磁力は4500eと5000eの間にある。ヒステリシス・ループは、60K以下で観測される。5800eは、ほぼ反磁界の強さに相当するが、以下のデータでは反磁界の補正はしていない。球形試料の作成は、(001)の劈開性により困難である。図6.2, 6.3は、磁場を[001]に平行、垂直に印加したときの磁化曲線を示す。53K以下では、 $M_{//}$ は5800e以下の低磁場域で磁場に比例して急速に増加し飽和したのち、測定最大磁場55kOeまで磁場に比例して増加する傾向を示す。一方、35K以下の $M_{\perp}$ は、55kOeまで磁場に比例し、飽和しない。このような磁化曲線の形は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>が[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を持つことを示す。 $M_{\perp}$ が飽和磁化に達する磁場まで、 $M_{//}$ 、 $M_{\perp}$ が磁場に比例すると仮定し、磁化曲線に囲まれた面積から求めた磁気異方性エネルギー $E_a$ は、5 Kで $2.9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であった。 $E_a$ は、35K以下で自発磁化の3.7乗に比例する。自発磁化は、 $M_{//}$ の磁場に比例する高磁場域の値をゼロ磁場に外挿して求めた。5 Kの自発磁化は、1分子当たり1.7  $\mu_B$ であった。図6.4に自発磁化の温度依存

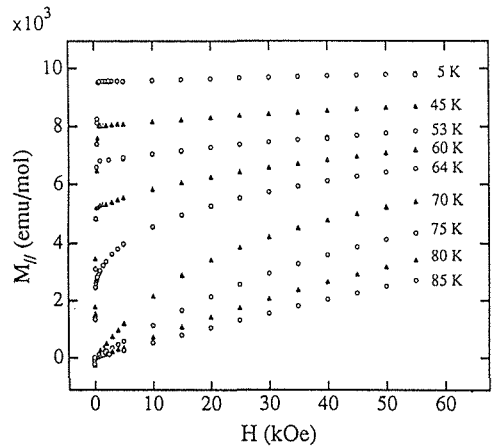


図6.2 [001]方向の磁化曲線

性を示す。キュリー点付近の  $M_H$  を  $M^2.5$  対  $(H/M)^{3/4}$  プロットとして示すと、図6.5のような直線関係が得られた。直線と横軸との切点は、ほぼ温度に比例し、 $T_C=64.2\text{K}$  と求められる。このようなプロットによる解析は、Niのキュリー点付近の磁化曲線の解析に用いられた<sup>3)</sup>。図6.4に磁化率の逆数の温度依存性を示す。磁化率の異方性は、120K以上では見られなかった。磁化率は、240K以上でキュリー・ワイスの法則  $\chi_d(T)=C/(T-\theta)$  に従うが、240K以下では、異常な温度依存性を示す。一般に、磁化率は、

$$\chi(T) = \chi_d(T) + \chi_{vv} + \chi_{dia} \quad (1)$$

と表される。ここで、第1、2項はそれぞれd電

子のスピン、および軌道(Van Vleck項)からの寄与であり、第3項は内殻電子の反磁性による項を示す。図6.4の磁化率のデータのみでは温度に依存しない項  $\chi_{vv}$ 、 $\chi_{dia}$  を決めることができないので、これらの項を無視するとワイス定数  $\theta = -81\text{K}$ 、キュリー定数  $C=2.97(\text{emu/mol})\text{K}$ 、Vイオン当たりの有効ボーア磁子数  $p_{\text{eff}}=2.0\mu_B$  が求められる。ここで、すべてのVイオンが常磁性を示すとした。  $p_{\text{eff}}$  の値は、 $g=2$  としたときの  $V^{3+}$  と  $V^{4+}$  自由イオンの平均値  $2.35\mu_B$  とほぼ等しい。また、キュリー点付近の磁化率もキュリー・ワイス則に従い、 $\theta=66\text{K}$ 、 $C=0.98(\text{emu/mol})\text{K}$ 、 $p_{\text{eff}}=1.1\mu_B$  を示す。 $\chi_{vv}$ 、 $\chi_{dia}$  および  $\chi_d(T)$  について、<sup>51</sup>V核のNMRシフトの解析を用いて6.1.2項で改めて議論する。

図6.6は、[001]に垂直、平行方向の電気抵抗率

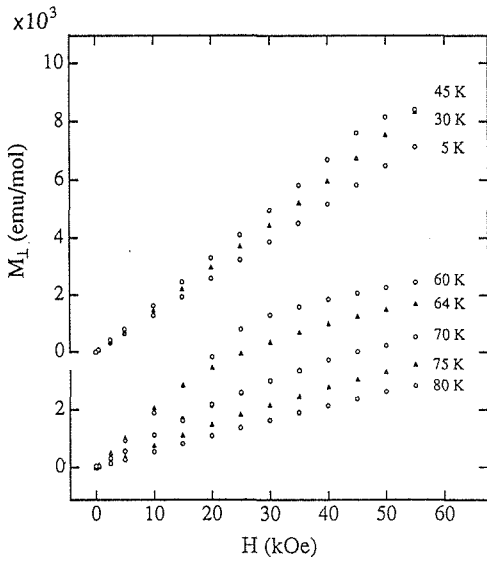


図6.3 [001]に垂直方向の磁化曲線

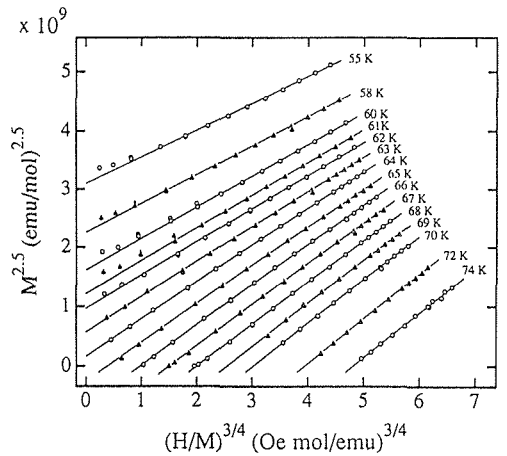


図6.5  $M^{2.5}$ 対  $(H/M)^{3/4}$  プロット

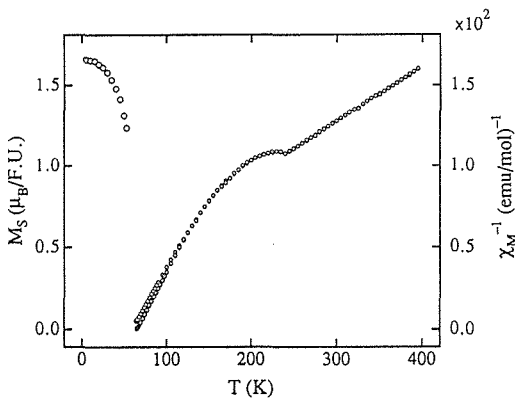


図6.4 自発磁化と磁化率の逆数の温度依存性

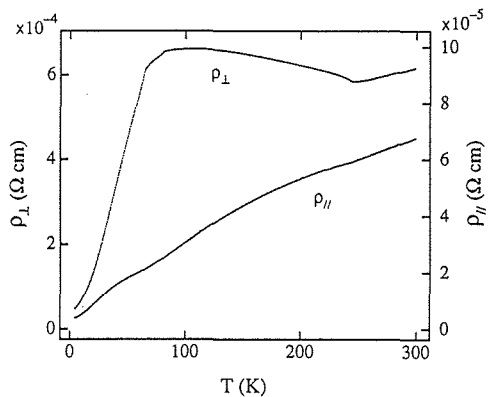


図6.6 抵抗率の温度依存性

$\rho_{\perp}$ ,  $\rho_{\parallel}$ の温度依存性を示す。 $\rho_{\perp}$ は、キュリー一点64.2K以下で温度に比例する通常の金属的温度依存性を示すが、 $T_c$ 以上ではほぼ一定値を示す。温度変化量は少ないが、245K以上で金属的温度依存性、それ以下の温度で半導体的温度依存性を示す。この温度付近で磁化率にも異常が見られた(図6.4)。一方、 $\rho_{\parallel}$ は、全温度域で温度上昇とともに単調に増加する。 $\rho_{\perp}$ の異常な温度依存性、特に $T_c$ 以下の急な減少は金属磁性体で見られる異常抵抗を想起させる。キュリー一点以下で $\rho_{\perp}$ ,  $\rho_{\parallel}$ ともに金属的であることから $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は遍歴型の磁性体と考えられるが、NMR, 中性子線回折実験による磁気モーメントの大きさ, 磁気構造の測定が必要である。

### 6.1.2 NMR<sup>4)</sup>

常磁性状態におけるVサイトごとの局所的な磁気的性質を調べるためにNMR測定を行った。試料として粉末およびC面を揃えて貼り合わせた単結晶試料を用いた。測定は、一定磁場9.4TにおけるパルスNMR装置(BRUKER社製MSL400)を使用し、95MHzから115MHzの周波数範囲で行った。NMR吸収線のシフトは、 $\text{NaVO}_3$ 水溶液を標準試料として測定した。磁場を[001]に垂直に印加したとき室温で観測されるフーリエ変換NMR吸収線を図6.7に示す。105.93MHzを中心に電気四重極相互作用により3本に分裂した吸収線は、 $^{23}\text{Na}$ 核の信号である。2本の側線の

間隔は、印加磁場方向に依存し、ほぼ軸対称性を示す。角度依存性から、電場勾配の主軸は[001],  $e^2qQ/h=1080\text{kHz}$ が得られる。ここで、 $Q$ は電気四重極モーメント、 $eq$ は電場勾配、 $h$ はプランク定数を示す。105.05MHz付近に観測される多重線は、シフトがほぼゼロの $^{51}\text{V}$ 核の信号である。この多重線は、電気四重極相互作用により分裂した側線から成るが、貼り合わせた結晶の軸が十分な精度で揃っていないため複雑な角度依存性を示す。103.03MHzの吸収線は、シフトが-2.0%の $^{51}\text{V}$ 核の信号である。磁場が7.0Tと、9.4Tにおけるこの吸収線の共鳴周波数は、100ppmの誤差以内で磁場に比例することから、このシフトはナイトシフトと言える。線形は、ほぼローレンツ型で表され、半値幅は28kHzを示す。磁化回復過程は、単一の指数関数で記述され、スピン格子緩和時間 $T_1$ は26 $\mu\text{sec}$ であった。シフトがゼロの吸収線のシフトの値は温度変化しないが、-2%の吸収線のシフトは温度を下げるとともに大きくなり、磁化率と電気抵抗に異常が観測された温度付近243Kにおいて、図6.8に示すように強度がほぼ等しい2本の吸収線に分裂する。シフトの温度変化を図6.9に示す。2本の吸収線の間隔は、243Kで急激に大きくなり225Kまで増加の傾向を示す。線幅は243K前後で増加し、220K以下でシフトの絶対値が大きくなるにつれ急速に広がる。シフトの絶対値は、図6.10の白丸のような温度依存性を示す。三角は、2本の吸収線のシフトの平均値、

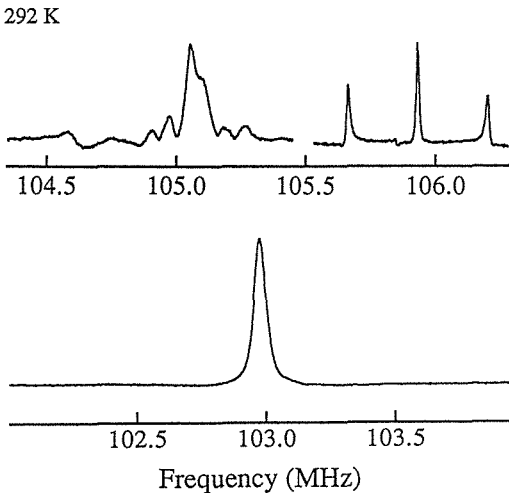


図6.7 フーリエ変換NMR吸収スペクトル

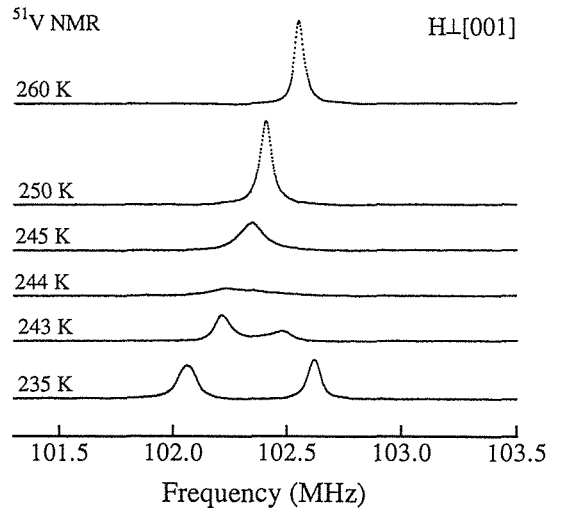


図6.8  $^{51}\text{V}$ 核NMR吸収線の温度変化

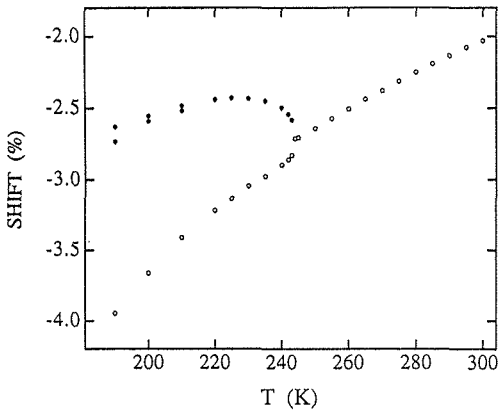
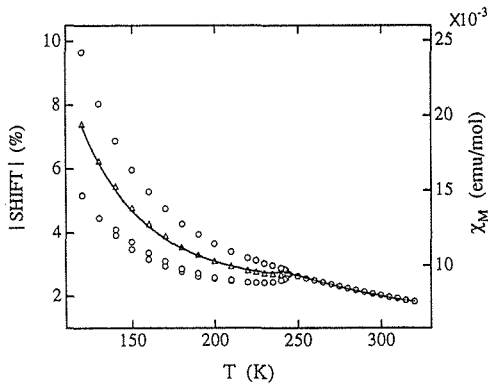
図6.9  $^{51}\text{V}$ 核NMRシフトの温度変化

図6.10 NMRシフトと磁化率の温度依存性

実線は磁化率を示す。シフトの絶対値と磁化率の温度依存性の良い一致が得られており、240K以下の磁化率の異常な温度依存性は、243Kにおいて負のシフトを示すNMR吸収線が2本に分裂したことに対応している。一方、低温X線回折実験より200K付近の空間群は $P6_3mc$ であり、常温で等価であったR層内の2個のV(2)サイトのみが非等価な2つのサイトに分離していることが分かった。このことから室温でシフトが-2%のNMR吸収線はV(2)サイトに帰属され、V(2)サイトのみが常磁性を示すことになるが、この場合、磁化率から求めたVイオン当たりの有効ボーア磁子数は $3.4\mu_B$ と $\text{V}^{3+}$ 自由イオンの値 $2.83\mu_B$ より大きな値になる。したがって、負のシフトを持つNMR吸収線は、V(2)サイトと他のサイトのVイオンに因ると考えられる。現在のところ常磁性を示すVサイト数を精確に決めることはでき

ないが、Naイオンに近く、酸素5配位のV(3)サイトの電場勾配は大きいと考えられるので、電気四重極相互作用により分裂した側線から成るシフトがほぼゼロのNMR吸収線はV(3)サイトに帰属し、V(1)、V(2)サイトが常磁性を示すと仮定して以下の議論を行う。

一般に、ナイトシフトは、(1)式の磁化率に対応して

$$\begin{aligned} K(T) &= K_d(T) + K_{vv} \\ &= (H_{\text{hf}}^d / N\mu_B) \chi_d(T) \\ &\quad + (H_{\text{hf}}^{vv} / N\mu_B) \chi_{vv} \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\chi_i$ はモル磁化率、 $H_{\text{hf}}^i$ は超微細場、 $N$ は1モル中の局在モーメント数(磁化率に寄与するVイオン数)、 $\mu_B$ はボーア磁子である。 $K$ - $\chi$ プロット<sup>5)</sup>により $H_{\text{hf}}^d$ 、 $\chi_{vv}$ 、 $K_{vv}$ を見積もることができる。250K以上のナイトシフト(図6.10)を磁化率(図6.4)に対してプロットすると図6.11に示すような直線関係が得られ、その勾配は $-4.98(\text{emu/mol})^{-1}$ となり、 $H_{\text{hf}}^d = -139\text{kOe}/\mu_B$ が求められる。ここで、 $N = 5N_A$ ( $N_A$ はアボガドロ定数)とした。イオンの反磁性磁化率<sup>6)</sup>から $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の反磁性磁化率 $\chi_{\text{dia}}$ は $-1.88 \times 10^{-4}\text{emu/mol}$ と見積もられ、常磁性Vイオンが $\text{V}^{4+}$ の場合 $\text{V}^{4+}$ イオンの $\langle r^{-3} \rangle$ を $3.68\text{au}^7$ )とすると、図6.10に示すように $\chi_{vv} = 4.23 \times 10^{-4}\text{emu/mol}$ 、 $K_{vv} = 1.74\%$ が得られる。また、 $\text{V}^{3+}$ イオンとして求められた変数の値は、 $\text{V}^{4+}$ の場合とほとんど変わらない。これらの $\chi_{\text{dia}}$ と $\chi_{vv}$ の値で補正した磁化率 $\chi_d(T)$ は、キュリー・ワイス則に従い $\theta = -65\text{K}$ 、 $C = 2.77(\text{emu/mol})\text{K}$ 、 $\mu_{\text{eff}} = 2.1\mu_B$ が得られる。また、 $K_{vv}$ の値で補正したナイトシフト $K_d(T)$ もキュリー・ワイス則に従い $\theta = -58\text{K}$ が得られる。解析に用いた $\chi_{\text{dia}}$ と $\langle r^{-3} \rangle$ の値に任意性があるが、磁化率とナイトシフトから求めた $\theta$ の値がほぼ一致することから得られた値は妥当な値と言える。また、 $K$ - $\chi$ プロットより得られた変数の値は、同様の取扱がなされている $\text{V}_2\text{O}_3$ <sup>8)</sup>、 $\text{VO}_2$ <sup>9)</sup>の場合と比較できる。245K以下の2本の吸収線のシフトについて同様の解析をするためには、シフトの温度依存性と矛盾しないように磁化率を2成分に分けることが必要であるが、まだ最終結果を得ていない。2本の吸収線のシフトは、キュリー・ワイス則と同様の温度依存性を示し、 $\theta$ はほぼキュリー点と同じ値

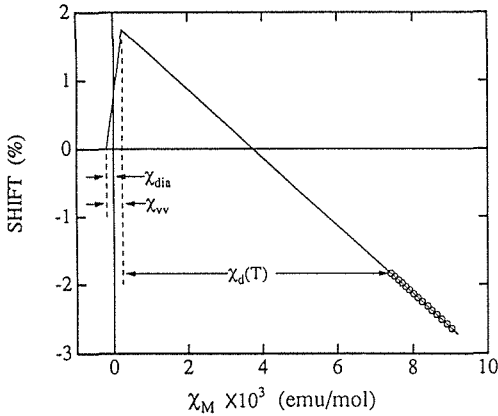


図6.11  $K$ - $\chi$ プロット

を示す。245K 以上における V イオン間の反強磁性的相互作用は、245K 以下において強磁性的な相互作用に変化している。

酸化バナジウムのマグネリ相  $V_nO_{2n-1}$  ( $n \geq 3$ ) の NMR 研究<sup>10)</sup> によれば、混合原子価状態の金属相において各 V サイトは局在スピンの振る舞いを示す。各 V サイトは、 $S=1/2$ ,  $S=1$  局在モーメントにはっきり区別されていないが、 $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  イオンに対応した異なった磁性を示し、それぞれに対応した NMR 吸収線が観測されている。これらの混合原子価化合物において異なった価数サイト間の電荷移動が重要であることが指摘されている。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の場合、高温側で価数揺動が大きく、均一になっていた価数の分布が、243K 以下で各サイトの  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  イオンの性格が強くなったように見える。また、シフトがゼロの NMR 吸収線は、非磁性の V イオンの存在を示すが、どのような電子状態なのか現在のところ分かっていない。

## 6.2 SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の磁性

SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の V サイトに余剰の 3d 電子を 1 個ドーピングした系になっている。70K 付近で磁性絶縁体に転移する。NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の場合と同じく [001] を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示すが、メタ磁性的振る舞いを示す。1 個の 3d スピンの導入により V イオン間の磁氣的相互作用の競合関係が不安定になり複雑な磁化の磁場、温度依存性を示す。以下に、電気抵抗、磁化、磁化率測定により得られた SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の磁性の特徴を示す<sup>11)</sup>。

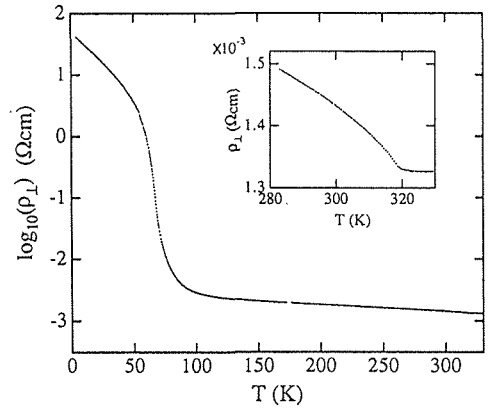


図6.12 [001] に垂直方向の抵抗率の温度依存性

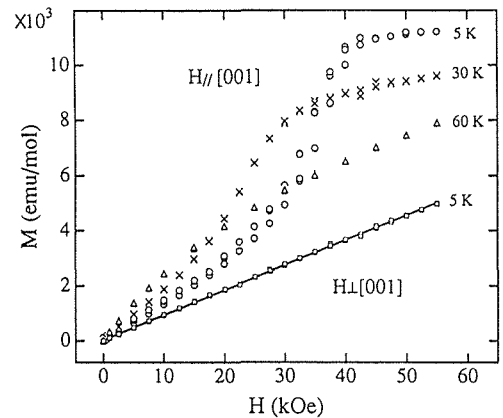


図6.13 [001] に平行、垂直方向の磁化曲線

す<sup>11)</sup>。

図6.12は、[001] に垂直方向の電気抵抗率の温度依存性を示す。磁性転移を起こす70K 以下で絶縁体に転移する。常磁性状態の抵抗率は半導体的な温度変化を示し、挿入図に示すように320K 付近で折れ曲がる。これは、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の245K 付近の半導体金属転移に対応しており、磁化率にも異常が現れる。[001] 方向の抵抗率もほぼ同じ温度変化をする。

図6.13は、磁場を[001] に平行、垂直方向に印加したときの板状単結晶試料(重さ0.178mg, 0.46×0.63×0.13mm)の磁化曲線を示す。5 K における[001] に垂直方向の磁化曲線は55kOe まで磁場に比例することから、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は[001] を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を持つと言える。この直線性は、35K まで観測される。一方、5 K

における[001]方向の磁化曲線は、35kOe付近で急激に増加し45kOe以上で飽和する。5 Kにおける飽和磁化は、1分子当たり $2.0 \mu_B$ を示す。また、磁化曲線は、小さなヒステリシス・ループを示す。メタ磁性的な磁化の急激な増加は、35Kまで観測され、増加が起きる磁場の強さは温度上昇とともに低くなる。図6.14, 図6.15は、それぞれ[001]に平行, 垂直方向の磁化の温度依存性を示す。 $M_{\parallel}$ と37.5kOe以下の $M_{\parallel}$ は、30~43Kと70Kにピークを示す。SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>単結晶は固相反応により合成しているが、固相の組織、焼成温度が異なる

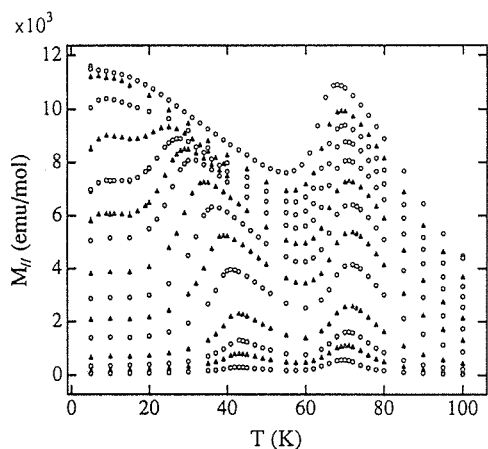


図6.14 [001]方向の磁化の温度依存性  
 $H=0.5, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 32.5, 35.0, 37.5, 40.0, 45.0, 55.0$ kOe

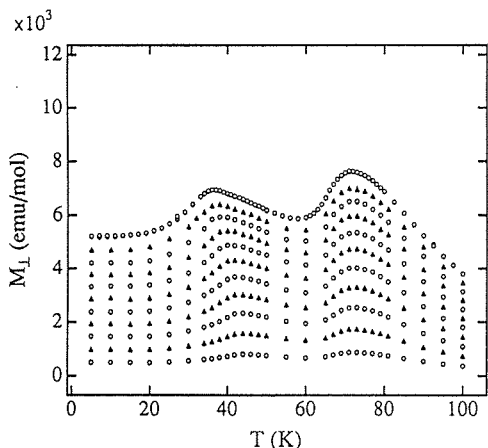


図6.15 [001]に垂直方向の磁化の温度依存性  
 $H=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55$ kOe

と、磁化の急激な増加が起きる磁場の強さ、ヒステリシス・ループの大きさ、70Kのピークの大きさが異なる。X線回折写真では結晶に差はなく、わずかな組成のずれが磁性に影響する。このよう複雑な磁化の磁場、温度依存性は、Vイオン間の超交換相互作用の競合関係により各磁場、温度でスピン構造が変わっていることによる。磁性合金で強磁性、反強磁性相互作用が競合する系の磁化の振る舞いに良く似ている<sup>12)</sup>。図6.16に自発磁化と磁化率の逆数の温度依存性を示した。自発磁化は、磁化が飽和したのち磁場に比例する部分をゼロ磁場に外挿して求めた。5 Kにおける自発磁化は、1分子当たり $1.8 \mu_B$ であった。磁化率は、焼結体試料を用いて測定した。磁化率の逆数は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の場合と同様の温度変化を示す。320K以上でキュリー・ワイス則に従う。 $\chi_{vv}$ ,  $\chi_{dia}$ 項を無視すると $\theta = -28$ K,  $C = 3.37$  (emu/mol)K, Vイオン当たりの有効ボーア磁子数 $p_{eff} = 2.1 \mu_B$ が求められる。ここで、すべてのVイオンが常磁性を示すとした。常磁性状態の抵抗率と磁化率は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の場合とほぼ同じ振る舞いを示すが、<sup>51</sup>V核のNMR測定では、シフトがほぼゼロのNMR吸収線は観測されるが、負のシフトのNMR信号は観測出来ない。

3.4節で述べたように、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>のVイオンを他の磁性イオンまたは非磁性イオンで置換することができる。焼結体試料の5 Kにおける磁化曲線を図6.17に、55kOeにおける磁化の温度依存性を図6.18に示した。図中に酸素の組成O<sub>11</sub>を省いた各試料の組成式を記入した。また、参考のために

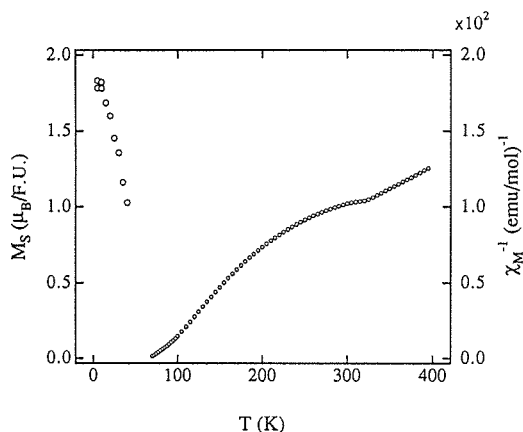


図6.16 自発磁化と磁化率の逆数の温度依存性

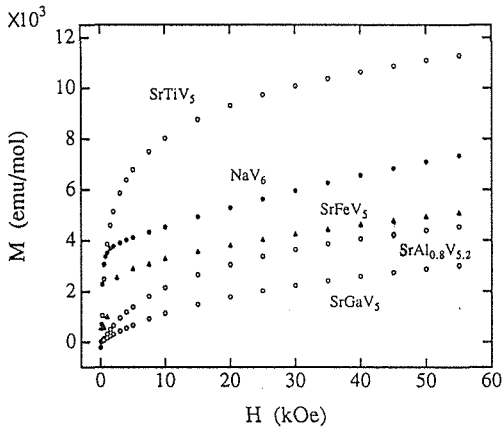


図6.17 5 Kにおける磁化曲線

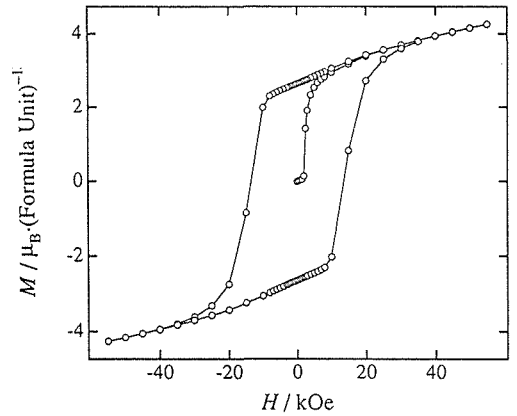


図6.19 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> 熱結体の 5 K における磁化-外部磁場曲線

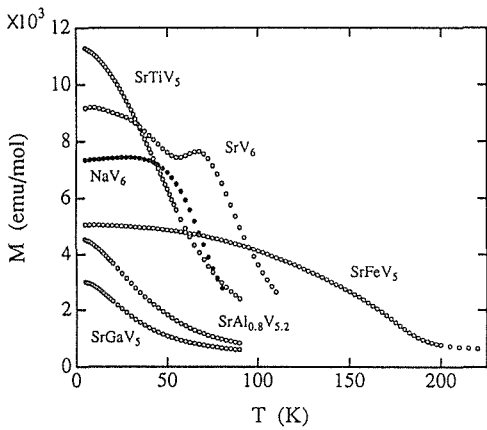


図6.18 55kOeにおける磁化の温度依存性

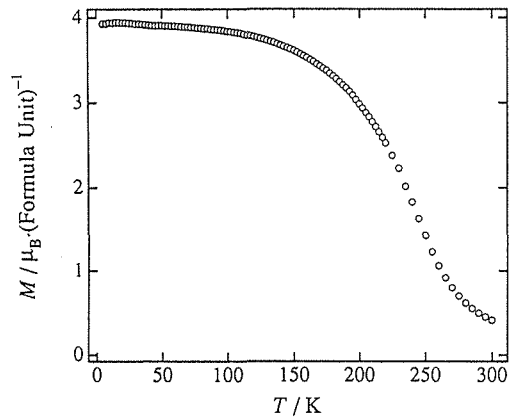


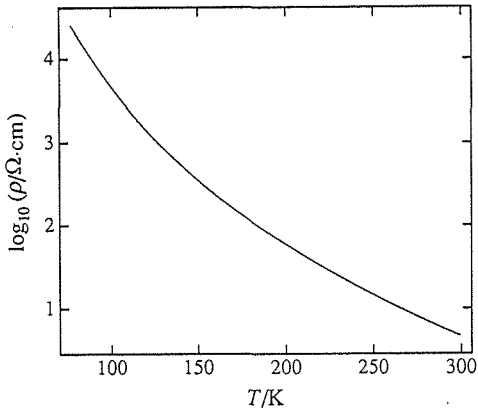
図6.20 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> 熱結体の外部磁場 4 T における磁化と温度と関係

NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の焼結体試料の測定値を黒丸で示した。いずれの場合も磁化率の逆数は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の 240K 以下で見られた上に凸の温度変化をし、磁気転移温度付近でキュリー・ワイス則に従う。各試料のワイス定数は、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, SrFeV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, SrTiV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, SrAl<sub>0.8</sub>V<sub>5.2</sub>O<sub>11</sub>, SrGaV<sub>5</sub>O<sub>11</sub> で、それぞれ 77, 166, 42, 23, 8 K, であった。また 5 K, 55kOe における 1 分子当たりの磁化は、それぞれ 1.64, 0.91, 2.02, 0.81, 0.54 μ<sub>B</sub> であり、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の焼結体では 1.32 μ<sub>B</sub> であった。

### 6.3 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> の磁性<sup>13)</sup>

磁化と伝導度の測定は SQUID 磁力計と 4 端子法で行った。NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> 粉末を直径 6 mm のペレット状に圧縮成型し、乾燥、白金管/石英管封入、

993K で 1 日間加熱の手順で焼結体をつくり、適当な大きさに割って測定に用いた。図 6.19 に 5 K での磁化-外部磁場曲線を示す。ヒステリシスがあることから、NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> は自発磁化を持つ。保磁力は約 1.4 T で NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> に比べてかなり大きく、硬磁性である。図 6.20 に外部磁場 4 T での磁化-温度曲線を示す。磁気転移点は約 240 K, 焼結体としての飽和磁化は組成式当たり約 3.9 μ<sub>B</sub> である。粉碎前の NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> は直径約 10 μm の六角板状晶であった。外形から [001] 方向は六角形面に垂直と考えられる。永久磁石にのせた NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> 結晶を液体窒素で冷やし、顕微鏡で観察すると、[001] 方向が磁力線と平行に配向しており、NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> の磁化容易軸は [001] に平行と判明した。図 6.21 に NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> の抵抗率と温

図6.21 NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub> 熱結体の抵抗率と温度との関係

度との関係を示す。半導体的であり、磁気転移付近に異常は見られない。しかし、焼結体の伝導度は粒界の影響等によりバルクを反映しないことが多い。NaFe<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>19</sub>の磁性の解明、特に遍歴電子の有無、遍歴電子の磁性への関与の有無は興味深く、単結晶を用いた研究が待たれる。

#### 6.4 Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>の磁性

バナジウムブロンズ(M<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O)では、原子Mが電子供与体としてバナジウムに電子を与える。これらの3d電子は局在性が強く、格子と結合したポーラロンとして振る舞う。このような系の基底状態として、格子歪を伴ったスピン-重項電子対(バイポーラロン, V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>イオン対)の安定性が議論された<sup>14)</sup>。スピン-重項電子対の束縛エネルギーをΔとすれば、温度上昇にともないexp(-Δ/T)の割合で孤立V<sup>4+</sup>常磁性イオンが増加する。これとキュリー則の温度変化により、磁化率はT~Δ付近で極大を示す。小野田らは、β-Na<sub>0.4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>において、この磁化率の温度変化を<sup>51</sup>V核のNMRシフトにより測定し、V<sub>1</sub>サイトから成るVイオンのジグザグ鎖上にバイポーラロンが形成されていることを示した<sup>15)</sup>。一方、一般式β-, β'-Li<sub>x</sub>V<sub>6n</sub>O<sub>15n-m</sub>(n≥m)で表されるブロンズ相群が見いだされた<sup>16)</sup>。n=1, m=0のβ-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、β'-Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と同型の結晶構造である。以下に輸送剤HClを用いた化学輸送法により良質の単結晶が得られたLi<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>の物性の特徴を示す<sup>17)</sup>。Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>29</sub>の構造では、β-Na<sub>0.4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>でバイポーラロンが形成されたV<sub>1</sub>サイトのVイオンのジグザグ鎖は、非等価なVイ

オンから成っている。また、組織式Li<sub>x/6</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5-1/6</sub>からLiモル比に相当するV<sup>4+</sup>イオンのほかに、酸素の不足に相当する1/3のV<sup>4+</sup>イオンが含まれる。以下の磁化率の値は、この組成式を1モルとした。

図6.22は、β'-Li<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5-1/6</sub>の[010]方向(b軸方向)の電気伝導度の温度依存性を示す。試料形状は、b軸方向に伸びた針状結晶(0.4×0.8×4mm)である。室温における伝導度99Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>は、β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の値110Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>とほぼ等しい<sup>18)</sup>。温度依存性は、電子のホッピング運動による拡散的な伝導の特徴を示し、伝導度と温度の積は活性化型で表される。活性化エネルギーは65meVであり、β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の値とほぼ等しい<sup>19)</sup>。図6.23は、β-Li<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5-1/6</sub>の磁化率の温度依存性を示す。低温で増加する孤立V<sup>4+</sup>イオンの磁化率の他に、60K付近で極大を示す成分がある。磁化率は、以下の四つの成分で表される。

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C_i}{T - \theta} + \frac{C_p}{T} \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}} + \chi_{vv} \frac{1 - e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}} \quad (3)$$

ここで、第3項はV<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>イオン対の解離によりできた孤立V<sup>4+</sup>イオンの寄与であり、第4項はV<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>イオン対のVan Vleckの軌道常磁性による項である。χ<sub>0</sub>とχ<sub>vv</sub>は、Chakravertyら<sup>14)</sup>に従い次のようにした。Li<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5-1/6</sub>の反磁性磁化率は-6.8×10<sup>-5</sup>emu/mol<sup>6)</sup>、温度に依存しない常磁性項は1.12×10<sup>-4</sup>emu/mol、χ<sub>vv</sub>=1.4×10<sup>-4</sup>emu/molとした。C<sub>i</sub>=0.02(emu/mol)K、θ=-7.4K、C<sub>p</sub>=0.206(emu/mol)K、Δ=114Kとしたときの磁化率と各成分の温度依存性を実線と破線で示した。C<sub>i</sub>から孤立V<sup>4+</sup>イオン濃度は、Li<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5-1/6</sub>分子当たり0.05であり、基底状態がスピン-重項電子対になるV<sup>4+</sup>イオン濃度はC<sub>p</sub>から0.55となる。これらの値の和は、組成式から見積もられたV<sup>4+</sup>イオン濃度0.58と一致する。χ<sub>vv</sub>の値の不確かさを考えると、このような良い一致は偶然かもしれない。V<sup>4+</sup>のESR吸収線の面積から求めたスピン磁化率は、(3)式の第2, 3項のみで表され、χ<sub>0</sub>とχ<sub>vv</sub>の不確かさの無い取扱いができる。室温におけるV<sup>4+</sup>のESR吸収線はローレンツ型で微分曲線のピーク間幅は690Gaussであり、低温で小さな非対称性が見ら



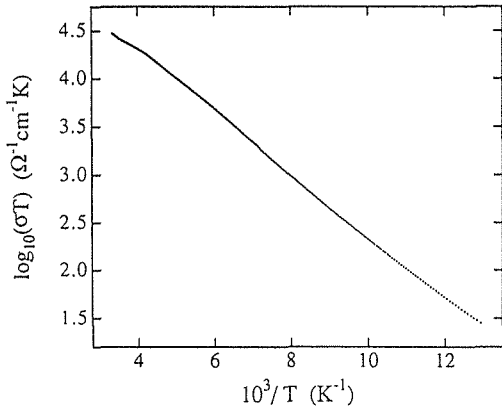


図6.22 電気伝導度の温度依存性

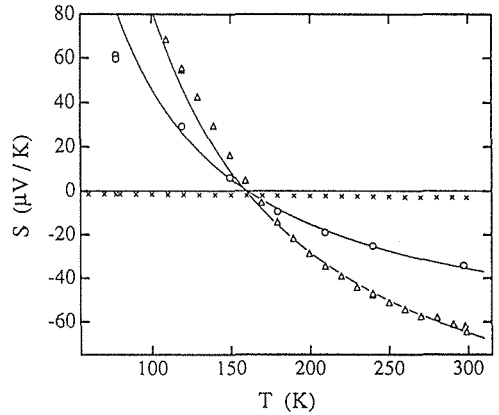


図6.24 熱電能の温度依存性

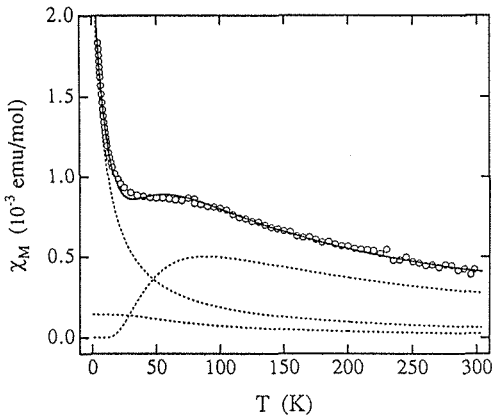


図6.23 磁化率の温度依存性

れる。スピン磁化率は、ほぼ磁化率と同様の温度依存性を示すが、データの誤差が大きい。 $\beta$ - $\text{Li}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ の低温での基底状態は、束縛エネルギーが114Kの $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ イオン対と考えられる。

図6.24の $\Delta$ と $\circ$ は、それぞれ $\beta$ - $\text{Li}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ と $\beta'$ - $\text{Li}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ の $b$ 軸方向の熱電能の温度依存性を示す。また、 $\times$ は純度6NのPbの熱電能を示す。測定はChaikinらの方法<sup>20)</sup>と同様に行い、二つのサファイヤ・ブロックに試料の両端を接触させ、両端の温度差を0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5Kに設定したときに両端に現れる起電圧の温度差に対する微係数として熱電能を測定した。どちらの場合も160K付近でゼロを横切る。キャリアとして電子と正孔が共存する半導体の熱電能の式<sup>21)</sup>を用い、 $\beta$ - $\text{Li}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ と $\beta'$

- $\text{Li}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ の高温側の温度依存性は、図中の実線で示すように、それぞれ $S = -(k/e) \times (-257/T + 1.61)$ と $S = -(k/e) \times (-143/T + 0.89)$ で良く表される。ここで、 $k$ はボルツマン定数、 $e$ は素電荷である。電子と正孔の衝突時間が等しいとすれば、 $\beta$ - $\text{Li}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ の電子と正孔の有効質量の比 $m_n/m_p$ は8.6、エネルギーギャップは28meVになる。 $\beta'$ - $\text{Li}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_{5-1/6}$ では、3.3, 23meVである。 $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ の熱電能は、高温側でほぼ一定値 $-130 \mu\text{V/K}$ を示し、160K付近から急速に小さくなる(77.3Kで $-200 \mu\text{V/K}$ ) $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の熱電能<sup>19)</sup>の振る舞いとかなり異なる。

## 参考文献

- 1) J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites" Chap.9 (John Wiley and Sons 1959).
- 2) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2530 (1991).
- 3) A. Arrott and J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. **19**, 786 (1967).
- 4) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, to be published in Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites.
- 5) A. M. Clogston and V. Jaccarino, Phys. Rev. **121**, 1357 (1961).
- 6) P. W. Selwood, "Magnetochemistry" 2nd ed. P78 (New York: Interscience Publishers 1956).
- 7) A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" P399 (Oxford: Clarendon Press 1970).
- 8) E. D. Jones, Phys. Rev. **137**, A978 (1965).

- 9) J. P. Pouget, P. Lederer, D. S. Schreiber, H. Launois, D. Wohlleben, A. Casalot and G. Villeneuve, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1961 (1972).
- 10) A. C. Gossard, J. P. Remeika, T. M. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, *Phys. Rev.* **9**, 1230 (1974); A. C. Gossard, F. J. Di Salvo, L. C. Erich, J. P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, *Phys. Rev.* **10**, 4178 (1974).
- 11) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, in preparation.
- 12) N. Kawamiya and K. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 634 (1986).
- 13) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato and S. Takekawa, *J. Solid State Chem.* **95**, 438 (1991).
- 14) B. K. Chakraverty, M. J. Sienko and J. Bonnerot, *Phys. Rev.* **17**, 3781 (1978).
- 15) M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 3868 (1982); M. Onoda and H. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2231 (1983).
- 16) E. Takayama-Muromachi and K. Kato, *J. Solid State Chem.* **71**, 274 (1987).
- 17) Y. Uchida, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, in preparation.
- 18) R. H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztejn, *Solid State Commun.* **23**, 539 (1977).
- 19) J. H. Perlstein and M. J. Sienko, *J. Chem. Phys.* **48**, 174 (1968).
- 20) P. M. Chaikin and J. F. Kwak, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 218 (1975).
- 21) J. Tauc, "Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors" (New York: Pergamon 1962).

## 7. 準結晶と複合結晶の構造及び変調構造に関する研究

この研究は、バナジン酸アルカリ金属グループにおいて研究された変調構造解析に関する研究をさらに複合結晶と準結晶に拡張発展させたものである。これらは3次元周期は持たないが、回折図形は結晶のように点状になる。このような構造は準周期構造と呼ばれ、現在までに上に述べた3種類が知られている。したがって本研究は、以前に行なった超空間群に基づいた変調構造の構造解析に関する研究をすべての準周期構造に拡張し、変調構造に関してまだ不備であった点を補ったものである。これまでの研究で1次元変調構造は、単結晶法では解析法がほぼ確立されたが、単結晶の育成が困難な場合については解析ができなかった。これが変調構造解析用の Rietveld プログラムを開発することによって可能になった。また複合結晶構造の超空間群に基づいた解析法を考察し、これに適した超空間群の記号を提案し、複合結晶構造は変調構造の一般的な場合として、変調構造と類似の解析方法で解析できることを示した。さらに、このような方法を拡張し最近発見された新しい秩序構造である準結晶構造の解析に適用した。準結晶には2次元方向に非周期的で1方向には周期を持った2次元準結晶と何れの方にも周期を持たない3次元準結晶がある。双方について考察し、この方法が構造解析に有効であることを確認した。

### 7.1 2次元準周期タイリング

1983年暮れに発見された準結晶は、回折図形が結晶では許されない回折対称性(5, 8, 10, 12回対称)を示し、このため3次元周期構造とはとれない<sup>1)</sup>。しかし、これは結晶のように点状の回折図形を与え、新しい固体の秩序相として注目されたが、構造解析法は従来の方法が適用できず、新たな解析法の発展が望まれていた。2次元準周期タイリングは、準結晶が発見される以前に Penrose によって5回対称を示すものが与えられており、これが2次元準結晶構造を考える際の基

礎となった<sup>2)</sup>(図7.1)。2次元準結晶は2次元平面内では周期を持たないがそれに垂直な方向には周期がある。10方晶では10回軸方向に沿って周期的である。図7.1の各交点に黒点を置き、レーザー光で回折パターンをとると Al-Mn, Al-Co-Ni 等の10方晶準結晶の10回軸方向に沿った回折図形に似たものが得られる<sup>3)</sup>。したがって、Al-Mn 等の10方晶は10回軸から投影したとき、Penrose 図形と類似の構造を取る可能性がある。しかし、図7.1に似た2次元図形(一般化 Penrose タイリング)は無限に考えることができ、それらの可能性もあるかもしれないが、回折図形については知られていなかった。一般化 Penrose タイリングは、5次元空間の結晶(周期構造)の2次元空間での断面として与えられる。以後現実の2(あるいは3)次元空間を外部空間、これに直交する補空間を内部空間と呼ぶ。この方法(断面法)を用いて一般化 Penrose タイリングの構造因子を導き、回折強度を算出した結果、これらは、非常に弱い反射を除き、類似の回折図形を与えることが分かった<sup>4)</sup>(図7.2)。また、これらの対称性は二つが(図7.2a, c)10回対称を持ち、他は5回対称であることを示

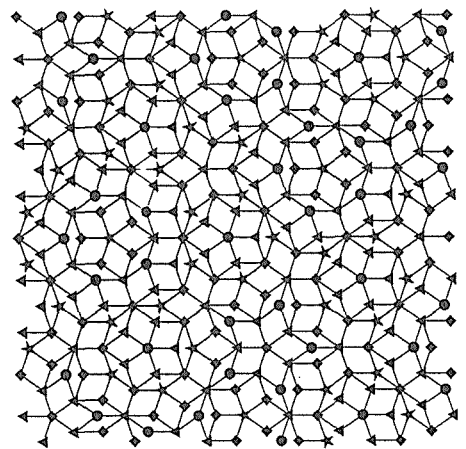


図7.1 Penrose 図形 4次元10方格子の4つの原子から生じる原子を丸、三角、四角及び星型で示す。

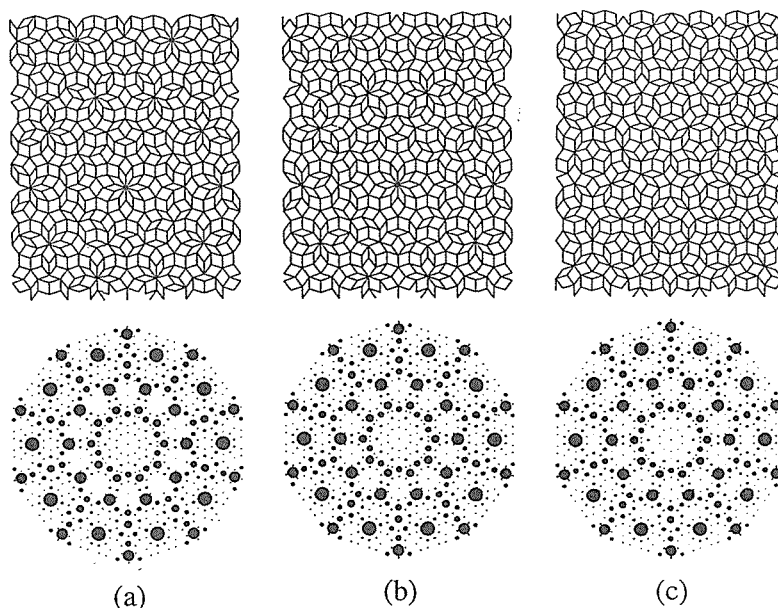


図7.2 一般化 Penrose 図形(上)とその回折図形(下)

した。同じものは4次元空間の結晶の2次元外部空間での断面としても記述できることが知られていたが、この二つの記述法の間を明らかにした。実際のAl-Mn, Al-Fe等の10方晶では外部空間は3次元であるので、6あるいは5次元空間の結晶として記述できるが、構造解析には5次元結晶を用いた方が便利であるので以下ではこれに従う。Al-Mn及びAl-Feには10回軸( $c$ 軸)を含む映進面があることを示す消滅則が存在すること、及びそれが超空間群、あるいは超空間亜群で説明できることを指摘し、消滅則を示すタイリングの積み重ねについて考察を行なった。この結果、Penrose図形の各交点を4種類に分け、一種類の点のみからなる図形をA, B, C, D(図7.1)とすると、 $c$ 軸方向のある位置にA又はBがあるとき $c/2$ 並進した位置にD又はCがあれば、回折図形に上に述べた消滅則が現われることを示した。Al-Mn及びAl-Fe 10方晶は10回軸方向の回折図形は互いに似ているが、前者が $c$ 軸方向に約12Åの周期を持っているのに対し、後者は約16Åの周期を持っている。そのほかにも4、及び8Å周期のものも観測されている。このため、これらは基本周期2Åの層状構造であると仮定して、Al-Mn, Al-Fe準結晶に対するモデルを提案した。前者はBABBCD層からなる6層構造、後者は

BABACDCDからなる8層構造であるとする電子回折図形を定性的に説明できることが分かった<sup>5)</sup>。図7.3, 7.4に電子回折図形とモデルから計算された回折図形を示す。

## 7.2 準結晶構造からフェイズ歪により導かれる結晶構造

前節で述べたように準結晶は、多次元の結晶の3次元空間での断面で記述できる。周期構造を勾配が無理数の断面で切ると非周期構造が得られるが、有理数の勾配では周期構造が得られる。このような勾配での切口は、断面を傾ける代わりに適当なせん断歪を考えることによっても得られる。これはフェイズ歪と呼ばれている(図7.5)。安定あるいは準安定な準結晶の化学組成の範囲はかなり狭く、近傍には結晶相が存在する。これらは回折図形の強度分布が準結晶のそれに近く、局所的な構造が互いに似ていることを示唆している。これらは準結晶の近似結晶と呼ばれている。準結晶が発見されて数年間は超急冷合金にのみ準結晶相が発見され、準結晶は準安定相と考えられていた。(最近では安定相としての準結晶が存在することが分かってきた。)準安定相は単結晶法回折実験に用いることのできる程度の大きな単準結晶はできないため、構造解析は電子顕微鏡法が粉末回

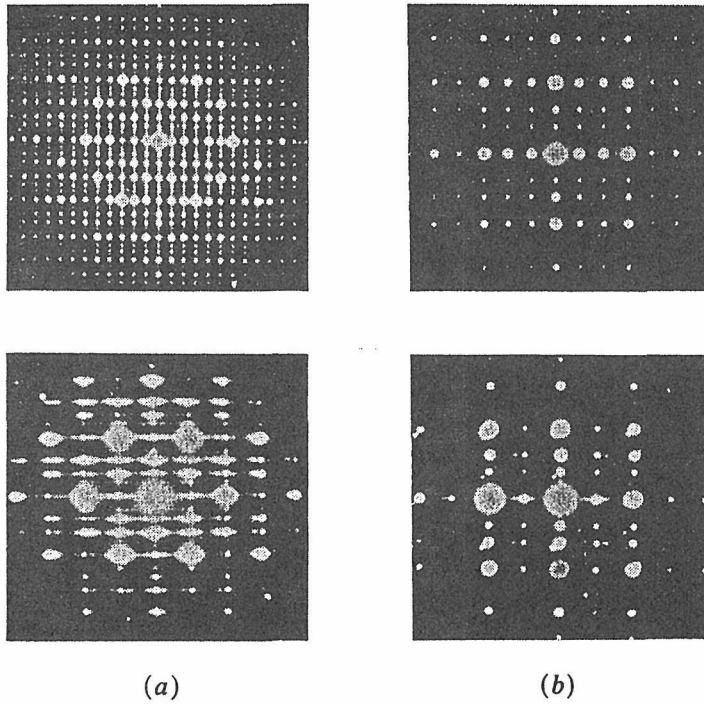


図7.3 Al-Mn(上)とAl-Fe(下)10方晶準結晶の電子回折図形 水平方向は10回軸に平行。

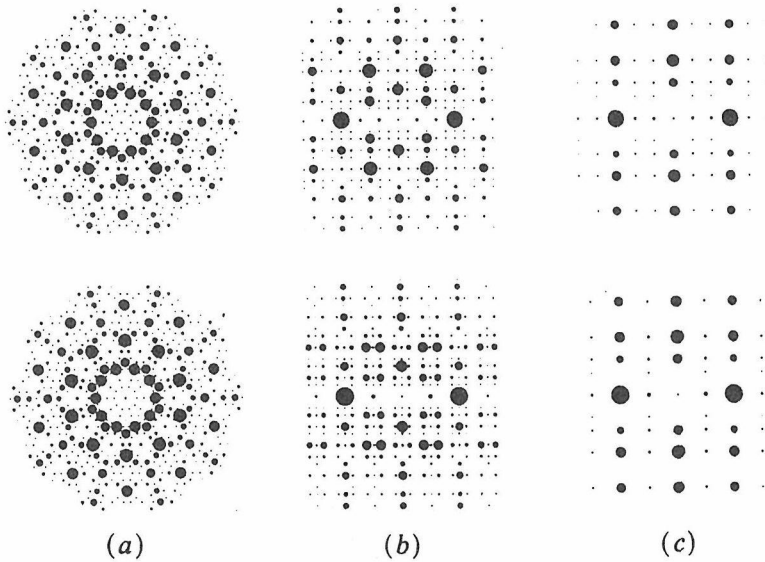


図7.4 Al-Mn(上)とAl-Fe(下)準結晶のモデルより得られた回折図形(計算値) (a)10回軸方向。(b), (c)は図7.3の(a), (b)に対応する方向。

折法に頼らざるを得なかった。このような状況では、モデル構築法として近似結晶と局所的な構造が似た準結晶構造を理論的に導くのが有効と思われた。この観点から Al-Mn 準結晶のモデルを考え、これによって初めて Al-Mn 20面体対称相の X線粉末回折パターンの強度を定量的に説明できた<sup>6)</sup>。このモデルは、近似結晶の立方晶  $\alpha$ -Al-Mn-Si 中にある  $Al_{42}Mn_{12}$  からなる正20面体対称の原子クラスターが準周期的に配置されたものである。

この考え方を進め、適当な準結晶構造を多次元空間の結晶として与え、それに適当なフェイゾン

歪を与えたのち3次元断面を取ることによって実際の近似結晶の構造を与えるものを考察した。このような準結晶構造は多く考えられるので、その回折強度が粉末回折図形を説明できるものでなければならぬ。20面体晶準結晶は、6次元結晶の Patterson 図から部位対称の高い特殊点近傍に原子が存在することが分かるが、モデルでは、この点からの原子変位は考えない。このような構造を準結晶の理想構造と呼ぶ。理論的な考察の結果、20面体対称 Al-Mn, Al-Cu-Li の理想構造を得た<sup>7)</sup>。これらは6次元空間の結晶として与えられるが、各原子は現実の3次元空間(外部空間)と直交する3次元補空間(内部空間)の多面体の内部では連続的に広がっている。この多面体の形と6次元空間内の位置を指定すると準結晶の構造が決まる。考えた Al-Mn 及び Al-Cu-Li 準結晶の理想構造に関する内部空間内の原子の形を図7.6, 7.7 に示す。

準結晶の理想構造が与えられたとき、近似結晶の構造はそれに適当なフェイゾン歪を与えて3次元断面をとれば得られるので、フェイゾン歪の割合によって無数の近似結晶構造が考えられる。得られる結晶構造の対称性は、正20面体群の部分群となる。これには立方晶、三方晶あるいはその部分群の対称性を許すが、良く知られた近似結晶  $\alpha$ -Al-Mn 及び  $R$ -Al-Cu-Li と比較するために<sup>8,9)</sup>、それぞれに対して2種類の立方晶の近似結晶構造を導いた。理想構造より得られた原子座標を表7.1に示す。表中、Al-Mn(1,1), Al-Cu-Li(1,1)

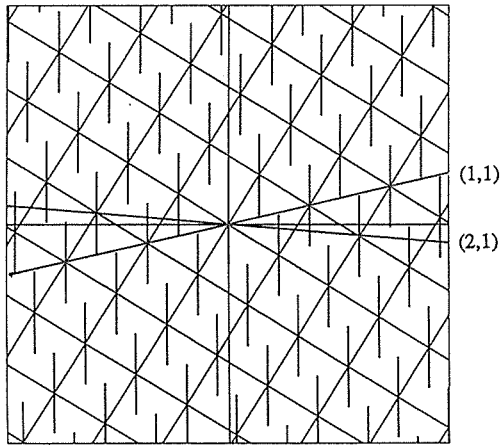


図7.5 Fibonacci 格子 近似結晶は(1,1), (2,1)等のような格子点を通る断面より得られる。このような断面が水平方向に来るようなせん断歪はフェイゾン歪と呼ばれる。

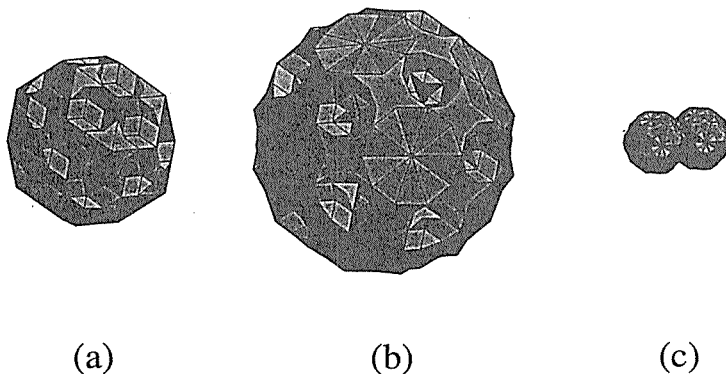


図7.6 20面体晶 Al-Mn 準結晶に対する内部空間での原子の形 (a)原点にある Mn, (b)Mnの外側にある Al, および(c)(1, 0, 0, 0, 0, 0) / 2にある Alの占有領域。

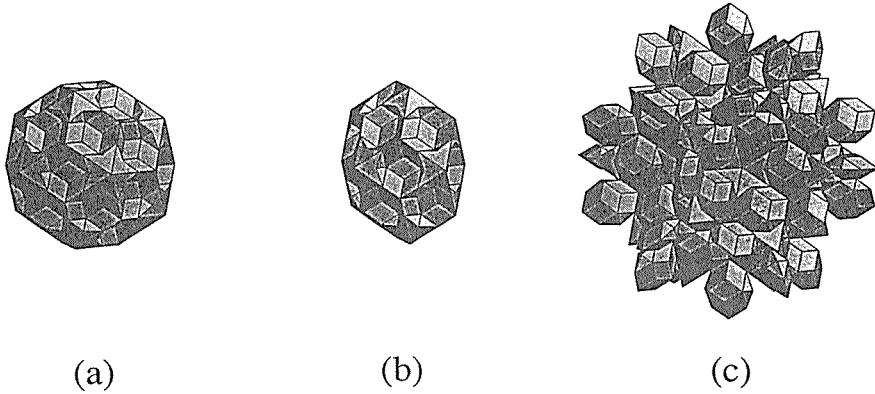


図7.7 20面体晶 Al-Cu-Li 準結晶に対する内部空間での原子の形 (a)原点の(Al, Cu), (b)(1, 0, 0, 0, 0, 0)/2の(Al, Cu)と(c)(1, 1, 1, 1, 1, 1)/2のLiおよびAlの占有領域。

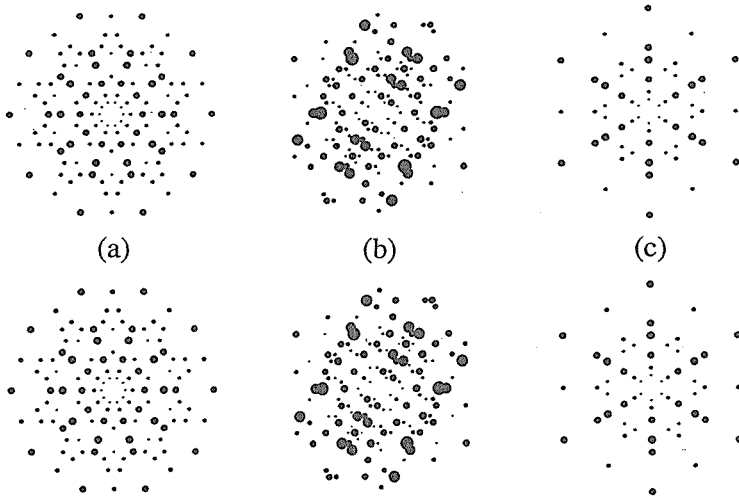


図7.8 20面体晶 Al-Cu-Li 準結晶の回折強度の実験値(上)と計算値(下) (a)5回軸, (b)2回軸, (c)3回軸。(強度は円の面積に比例)。

は  $\alpha$ -Al-Mn 及び  $R$ -Al-Cu-Li に対応する構造(格子定数約12 Å および14 Å)で、実際の近似結晶の原子位置はこの計算位置から0.3 Åの範囲内にある。Al-Mn(2,1), Al-Cu-Li(2,1)はこれより格子定数が  $\tau$  倍( $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ )のものである。現在、これに対応する近似結晶が実際にあるかどうか分かっていないが、準結晶の理論的考察に用いることができる。電子構造等については、構造解析の断面法のような有力な理論が見いだされていないので近似結晶のバンド計算等から準結晶の

性質を解釈しているが、周期の長い構造の方がより準結晶に近い物性を与えると考えられるので、そのような計算に用いることができる。Al-Cu-Liについては、最近中性子回折およびX線回折強度がAl-Mnに比べて多く観測されたので<sup>10,11)</sup>、このモデルの回折強度を計算し、良く観測値を説明できることが示された<sup>12)</sup>。回折強度は図7.6, 7.7のような複雑な多面体のFourier積分と関係している。多面体は4面体に分割でき、そのFourier積分を使って多面体のFourier積分

表7.1 20面体晶 Al-Mn と Al-Cu-Li からフェイゾン歪によって得られる2つの近似結晶構造 ((1,1)構造と(2,1)構造) (1,1)構造と(2,1)構造の空間群はそれぞれ  $Im\bar{3}$  および  $Pm\bar{3}$  である。

( $e=0.19098$   $f=1/2-e=0.30902$   $g=0.11803$   $h=1/2-g=0.38197$   $i=0.09549$   $j=0.15451$   $k=1/2-j=0.34549$   $l=0.42705$   $m=0.07295$   $n=0.05902$   $p=0.23607$   $q=1/2-p=0.26393$   $r=1/2-i=0.40451$   $s=1/2-n=0.44098$   $t=0.28648$   $u=0.13197$   $v=1/2-t=0.21352$   $w=1/2-u=0.36803$   $x=0.45492$   $y=0.35410$ )

Al-Mn (1,1)				Al-Cu-Li (1,1)					
atom	x	y	z	atom	x	y	z		
Mn	24g	f	0	e	Al/Cu(1)	2a	0	0	0
Al(1)	24g	0	i	j	Al/Cu(2)	24g	f	0	e
Al(2)	48h	g	f	e	Al/Cu(3)	24g	0	i	j
Al(3)	12d	h	0	0	Al/Cu(4)	48h	f	i	k
Al(4)	24g	g	g	1/2	Al/Cu(5)	12e	0	1/2	l
Al(5)	12e	0	1/2	c	Li(1)	12e	0	1/2	e
					Li(2)	16f	e	e	e
					Li(3)	24g	0	f	g
Al-Mn (2,1)				Al-Cu-Li (2,1)					
Mn(1)	12j	e	0	g	Al/Cu(1)	1a	0	0	0
Mn(2)	6e	0	h	0	Al/Cu(2)	12j	e	0	g
Mn(3)	24i	e	g	f	Al/Cu(3)	6e	0	h	0
Mn(4)	8i	f	f	f	Al/Cu(4)	24i	e	g	f
Mn(5)	12j	h	h	0	Al/Cu(5)	6g	0	1/2	e
Mn(6)	12k	e	1/2	f	Al/Cu(6)	8i	f	f	f
Mn(7)	12k	m	e	1/2	Al/Cu(7)	12j	h	h	0
Mn(8)	12k	h	1/2	e	Al/Cu(8)	12k	e	1/2	f
Al(1)	12j	0	n	i	Al/Cu(9)	12k	m	e	1/2
Al(2)	24i	m	e	g	Al/Cu(10)	12k	h	1/2	e
Al(3)	6e	p	0	0	Al/Cu(11)	12j	0	n	i
Al(4)	12j	h	0	p	Al/Cu(12)	24i	e	n	v
Al(5)	12j	q	e	0	Al/Cu(13)	24i	1/4	i	g
Al(6)	24i	m	f	f	Al/Cu(14)	12j	n	t	0
Al(7)	24i	m	m	f	Al/Cu(15)	12j	0	s	i
Al(8)	24i	n	r	e	Al/Cu(16)	24i	1/4	v	f
Al(9)	12j	0	s	t	Al/Cu(17)	24i	n	r	e
Al(10)	12k	i	1/2	u	Al/Cu(18)	12j	s	t	0
Al(11)	12j	0	s	i	Al/Cu(19)	12k	1/2	1/4	i
Al(12)	12k	i	1/2	1/4	Al/Cu(20)	24i	f	w	r
Al(13)	12j	l	0	g	Al/Cu(21)	24i	1/4	r	f
Al(14)	24i	p	g	e	Al/Cu(22)	12k	u	i	1/2
Al(15)	24i	h	g	l	Al/Cu(23)	24i	h	s	i
Al(16)	12k	1/2	e	p	Al/Cu(24)	24i	s	r	e
Al(17)	24i	q	f	e	Al/Cu(25)	12k	1/4	t	1/2
Al(18)	12k	m	h	1/2	Al/Cu(26)	24i	f	g	p
Al(19)	24i	h	l	p	Al/Cu(27)	24i	h	m	q
Al(20)	24i	l	g	f	Al/Cu(28)	6g	x	1/2	0
Al(21)	24i	q	e	h	Al/Cu(29)	6h	1/2	1/2	y
Al(22)	12k	h	1/2	l	Al/Cu(30)	6h	1/2	1/2	q
Al(23)	12k	l	p	1/2	Li(1)	12j	0	f	g
Al(24)	12j	e	f	0	Li(2)	24i	g	h	m
Al(25)	6g	f	1/2	0	Li(3)	8i	g	g	g
Al(26)	1b	1/2	1/2	1/2	Li(4)	12j	e	f	0
					Li(5)	12j	0	e	m
					Li(6)	6g	m	1/2	0
					Li(7)	24i	h	f	g
					Li(8)	6g	f	1/2	0
					Li(9)	24i	l	e	e
					Li(10)	12k	1/2	h	m
					Li(11)	8i	e	e	e
					Li(12)	12j	0	f	q
					Li(13)	6h	1/2	1/2	g
					Li(14)	24i	h	e	f
					Li(15)	8i	l	l	l
					Li(16)	12k	h	f	1/2
					Li(17)	1b	1/2	1/2	1/2

を計算できることを用いて、3次元準結晶の構造因子の解析的な式を導いた。Al-Mn 準結晶の解析では補空間での原子の形が球形に近いことから、球の Fourier 積分を用いた式を導き、これを計算に用いた<sup>6)</sup>。いずれのモデルも現在ある回折データを良く説明している。ただし、良質の単準結晶はまだ育成に成功しておらず、これらの詳細な構造はデータが不足しているため決定できていない。図7.8に Al-Cu-Li の中性子回折強度と理想構造から計算した計算値を示す。

### 7.3 Al-Co-Ni 系10方晶準結晶の構造

最近、安定に存在する準結晶合金が発見され、構造を詳細に解析することが可能になってきた<sup>13,14)</sup>。2次元準結晶では Al-Cu-Co 系他で単準結晶の試料が得られ、単結晶法による構造解析が試みられている<sup>15)</sup>。Al-Co-Ni は10方晶の2次元準結晶構造が2種類知られており、 $Al_{70}Co_{20}Ni_{15}$  と  $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$  とでは対称性も異なっており、異なった構造をとる。我々は、前者について4軸回折計で回折強度を収集し構造解析を試みた。これは、 $c$ 軸(10回軸)方向に4.08Å周期を持つ2次元準結晶で、10方晶系に属し、5次元超空間群は(準結晶の超空間群に対する記号はまだ定まっていないが)  $P10/mmm$  と書ける。これは、今までに見つかっている10方晶準結晶の中で  $c$  軸の周期が最も短く、したがって最も簡単な構造を持っていると考えられる。しかし、8Å周期に相当する位置に弱いストリークが見られ、なんらかの積層不整があると考えられる。この構造に対しては単斜晶  $Al_{13}Fe_4$  が近似結晶であると考えられている。これは辺の長さが約2.5Åの Penrose 図形と関連しており、2回軸( $b=8.08$ Å)は10回軸に対応する。 $b$ 軸方向に4枚の原子層がある。前節の方法に従い、5次元空間の結晶から適当なフェイゾン歪を考えたとき  $Al_{13}Fe_4$  形の構造を導くような準結晶構造を考えた。5次元10方格子の  $(i, i, i, i, 5z)/5$  上の  $i=0, 1, 2, 3, 4$  に図7.9に示すような多角形の形の領域を考え、図中  $\tau^{-2}B$ ,  $\tau^{-2}C$ ,  $E$  は遷移金属が占め、そのほかの領域は Al が占める。四つの層は  $(A+A'+E+\tau^{-2}D)(B+C)(D+D'+E+\tau^{-2}A)(B+C)$  から成っているもの考える。ここで  $(B+C)$  は図7.9の  $B, C$  の領域の切口から得られる原子からなる層を意味する。こ



これは  $c = 8 \text{ \AA}$  の準結晶構造を与えるが、 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$  準結晶では  $c = 4 \text{ \AA}$  であること及び  $c = 8 \text{ \AA}$  に対応するストリークが見られることから、前述の積層領域とそれを上下入れ換えた  $(D + D' + E + \tau^{-2}\bar{A})(B + C)(A + A' + E + \tau^{-2}\bar{D})(B + C)$  のような積層を持った領域がランダムに入った構造を考える。図7.10に  $\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$  の回折図形とこのモデルから得られる回折図形を示す。弱い反射を除けば、強度は良くあっているこ

とが分かる<sup>16)</sup>。しかし、準結晶は強度の強い反射の数が通常の結晶に比べて少ないため、測定した全部の反射(約1400個)に対する  $R$  値は約0.3と良くない。図7.11に3次元空間での構造を与えた。図から明らかなように、この構造は10回対称を持つ多くの原子クラスターからなる。このようなクラスターは近似結晶に見られるものである。もっとよい  $R$  値を得るには、上で考えた領域をもっと小さなものに分けて精密化を行なうことが有効

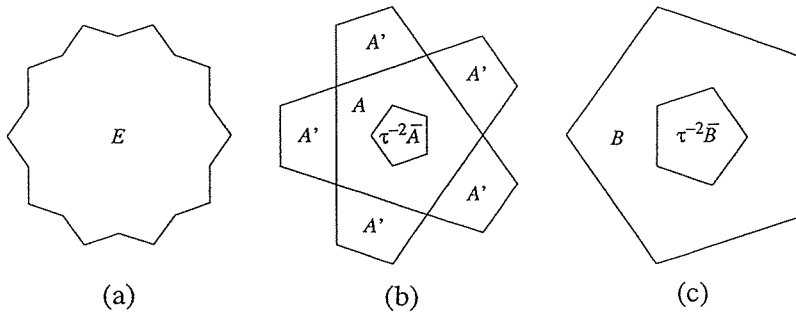


図7.9 10方晶  $\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$  準結晶の補空間での原子の形 10方格子の  $(0, 0, 0, 0, z)$ ,  $(1, 1, 1, 1, 5z)/5$ ,  $(2, 2, 2, 2, 5z)/5$  に (a), (b), (c) の多角形を,  $(3, 3, 3, 3, 5z)/5$ ,  $(4, 4, 4, 4, 5z)/5$  には (c) と (b) を反転したものを置く。(このとき図中の領域 A, B 等の反転は D, C 等とする。)

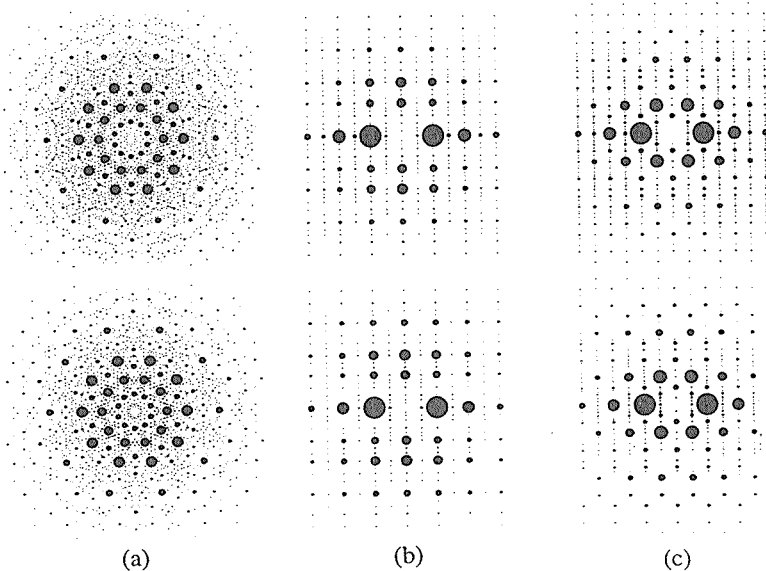


図7.10  $\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$  準結晶の回折強度の実験値(上)と計算値(下) (a)10回軸, (b), (c)10回軸(水平軸)を含む2方向。

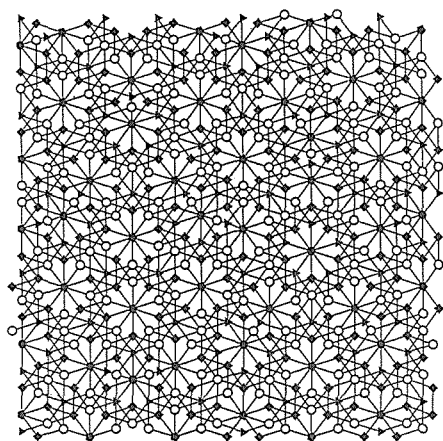


図7.11 Al<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>準結晶の10回軸方向からの投影図 丸と三角は $z=0$ のAlと遷移金属、四角と五角は $z=1/2$ のそれを表わす。中空および塗りつぶした記号は確率 $1/2$ であるいは完全に占められた原子位置を示す。

であると考えられるが、分け方は無数に考えられる。この困難を避けるため、多次元空間の差Fourier図を解釈して領域を分割する方法を検討した。しかし、Fourier図は打ち切り効果のため、輪郭がぼやけてあまりこの目的には適していないことが分かった。次に、打ち切り効果の影響の少ないマキシマムエントロピー法に注目し<sup>17)</sup>、この方法の有効性を検討した結果、有望であることが分かった。現在、この方法で精密化を続行中である。

#### 7.4 Al-Pd-Mn系20面体晶準結晶の構造

最初に発見された20面体対称Al-Mn準結晶は準安定にしか存在せず<sup>1)</sup>、精密な解析が困難であった。最近、安定な20面体対称準結晶としてAl-Pd-Mn、Al-Cu-Fe等が発見された<sup>13,14)</sup>。これらは3次元準結晶であるが、安定に存在するため単準結晶がえられ、単結晶法によるデータ収集が可能のほか、準結晶に特有の欠陥であるフェイズンが少なく、多くの反射強度が観測出来る。現在までに見つかっている3次元準結晶は、すべて20面体対称をもち、大きく二つに分類される。一つはAl-Cu-Li型、もう一つはAl-Mn型である。この二つは異なった回折図形を示すが、Al-Pd-Mnは後者に属する。ただし、これは6次元の格子定数がAl-Mnの2倍を取り、そのため超格子反射が見られる。これは、PdとMn原子

の秩序化等によって2倍の周期が生じたと解釈できる。

前節と同様に4軸回折計によってデータを収集し、解析を試みた。これは系統的な消滅則を有し、6次元の面心20面体格子を持っていることが分かる<sup>18)</sup>。この超構造は主反射の強度分布がAl-Mn準結晶と似ている。Al-Mnの格子で、指数の和(パリティ)が偶数あるいは奇数の格子点のみを考えると、これらはそれぞれ面心20面体格子になることから、偶数パリティの格子点と、奇数パリティの格子点に異なった原子を置けば、格子定数が2倍の面心20面体対称の構造を得る。このような考えに基づいてAl-Mn準結晶の構造でAl<sub>42</sub>Mn<sub>12</sub>クラスターが存在する格子点をパリティによって2種類に分類し、そこに化学組成の異なった原子クラスターを置いたモデルを考えた。さらに、奇数パリティの単位胞の体心の位置にPd原子を置く。このモデルは回折強度を良く説明できることが分かった。回折図形を図7.12に示す。2種類の原子クラスターの化学組成については補空間における原子の占有領域を細かく分け、それぞれの領域の原子占有確率を決めなければならないが、分域のわけ方について現在マキシマムエントロピー法を用いて詳しい解析を行なっている。

#### 7.5 複合結晶の4次元超空間群

複合結晶は、一つの結晶中に複数個の部分構造を有しこれが互いに貫入した構造で、部分構造の少なくとも1方向の周期が互いに無理数比になるものを指す。これには超空間群に基づいた解析法が有効であることが加藤によって示されたが<sup>19)</sup>、従来の超空間群論は変調構造を対象としており<sup>20,21)</sup>、これを複合結晶に適用すると種々の問題が生ずることが判明した。超空間群としては変調構造のものが適用できるが、単位ベクトルの取り方に制限があり、複合結晶に適した取り方をすると超空間群が既存の記号では表わせなくなる場合がある<sup>21,22)</sup>。そこで複合結晶に適した4次元超空間群の記号を提案し、加えて複合結晶に特有の消滅則をすべて計算した<sup>23)</sup>。新しい超空間群の記号は、変調構造に対する超空間群の記号を部分構造の数だけ並べたものである。各部分構造は相互作用によって互いに相手の平均構造の周期で変調された変調構造になる。このため複合結晶で

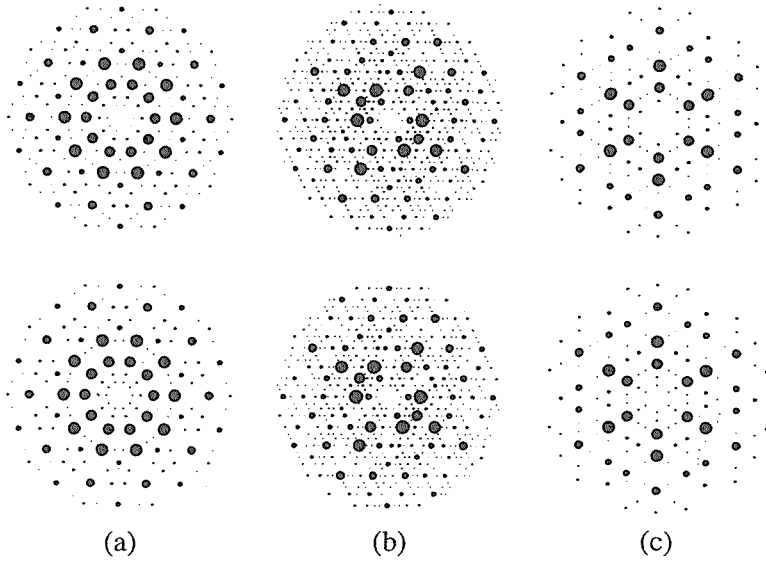


図7.12 20面体晶 Al-Pd-Mn 準結晶の回折強度の実験値(上)と計算値(下) (a) 5 回軸, (b) 2 回軸, (c) 3 回軸。

は、変調波の波数ベクトルを相手の平均部分構造の逆格子ベクトルから選ぶと自然である。各々は通常の変調構造であるので、その対称性は従来の超空間群で表わせるが、このような波数ベクトルの選び方をすると、超空間群の記号が従来の記号では足りなくなる<sup>21,22)</sup>。そこで必要な記号を導入した。表7.2に新しく導入した超空間群の2行記号のプレフィクスを与えた。この記号は、通常の変調構造で波数ベクトルを標準でない取り方をした場合にも使用できる。これによってどのような波数ベクトルの取り方をした場合も超空間群の記号が与えられたことになる。超空間群の消滅則は単位ベクトルあるいは波数ベクトルの取り方によって変わる。表7.3に複合結晶の対称性を記述する超空間群に現われるすべてのブラベ格子による消滅則をリストした。

複合結晶は変調構造と同様に回折点を指数付けするのに4本以上のベクトルを必要とするが、複合結晶の構造因子は各部分構造からの構造因子に適当なウェイトをつけて足し合わせたものとなる。各部分構造はそれぞれ変調構造であるので、通常の変調構造の構造因子の式で計算できる。しかし各々の平均構造の単位胞は体積が異なり、構造因子は体積に比例する。全体の構造因子は同一体積あたりの構造因子の和となり、部分構造の構

表7.2 複合結晶構造の4次元超空間群に必要な2行記号のプレフィクスと対応する変調波の有理数成分(RC)

prefix	D	E	F	G	H
RC	(1/2,1,0)	(1/2,0,1)	(0,1/2,1)	(1,1/2,0)	(1,0,1/2)
prefix	I	X	Y	Z	
RC	(0,1,1/2)	(0,1,1)	(1,0,1)	(1,1,0)	

造因子にその単位胞の体積の逆数を掛けて足し合わせたものになる。このような記述を行なうのに以下のような逆格子ベクトルを用いるのが便利である。多次元空間の逆格子ベクトルは各部分構造の平均構造の逆格子ベクトルの中から選ぶ。さらに、各平均構造の逆格子ベクトルはできる限り多くの平均構造に共通に取る。各部分構造の変調波の波数ベクトルも、他の平均構造の逆格子ベクトルの中から選ぶ。このような軸の取り方をすると、一つの部分格子の逆格子ベクトル及び波数ベクトルから他の部分格子のそれを置換操作で求めることができ、各部分構造の構造因子も置換操作を用いて、通常の変調構造の構造因子の式から簡単に求められる。また超空間群の対称性を満たす変調波を求めることは、各々の部分構造の単位ベクトルに関する座標系を用いれば、通常の変調構造の方法をそのまま用いることができる。したがって複合結晶の解析法は、複数の変調構造を、それぞ

表7.3 複合結晶構造のブラベ格子による消滅則。左側は2行記号のプレフィクスと平均構造のブラベ格子をわ表す。中央は回折条件を、右側は関係する変調波の波数ベクトルを示す。

type	reflection condition	wave vector
PA	$k+l=2n$	
PB	$h+l=2n$	
PC	$h+k=2n$	
PI	$h+k+l=2n$	
PF	$h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n$	
PR	$h-k+l=3n$	(0, 0, $\gamma$ )
AP	$h+m=2n$	(1/2, $\beta$ , 0), (1/2, 0, $\beta$ ), (1/2, $\alpha$ , $\beta$ )
BP	$k+m=2n$	( $\alpha$ , 1/2, 0), (0, 1/2, $\gamma$ ), ( $\alpha$ , 1/2, $\gamma$ )
CP	$l+m=2n$	( $\alpha$ , 0, 1/2), (0, $\beta$ , 1/2), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1/2)
UP	$k+m=2n, l+m=2n$	( $\alpha$ , 1/2, 1/2)
VP	$h+m=2n, l+m=2n$	(1/2, $\beta$ , 1/2)
WP	$h+k+m=2n$ (tetragonal)	(1/2, 1/2, $\gamma$ )
WP	$h+m=2n, k+m=2n$ (others)	(1/2, 1/2, $\gamma$ )
AA	$h+m=2n, k+l=2n$	(1/2, $\beta$ , 0), (1/2, 0, $\gamma$ ), (1/2, $\beta$ , $\gamma$ )
DA	$h+k+l=2n, k+l+m=2n, h+m=2n$	(1/2, 1, $\gamma$ )
EA	$h+k+l=2n, k+l+m=2n, h+m=2n$	(1/2, $\beta$ , 1)
MA	$k+l+m=2n$	(0, 1, $\gamma$ ), ( $\alpha$ , 1, $\gamma$ )
NA	$k+l+m=2n$	(0, $\beta$ , 1), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1)
BB	$h+l=2n, k+m=2n$	( $\alpha$ , 1/2, 0), (0, 1/2, $\gamma$ ), ( $\alpha$ , 1/2, $\gamma$ )
FB	$h+k+l=2n, h+l+m=2n, k+m=2n$	( $\alpha$ , 1/2, 1)
GB	$h+k+l=2n, h+l+m=2n, k+m=2n$	(1, 1/2, $\gamma$ )
LB	$h+l+m=2n$	(1, $\beta$ , 0), (1, $\beta$ , $\gamma$ )
NB	$h+l+m=2n$	(0, $\beta$ , 1), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1)
CC	$h+k=2n, l+m=2n$	( $\alpha$ , 0, 1/2), (0, $\beta$ , 1/2), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1/2)
HC	$h+k+l=2n, h+k+m=2n, l+m=2n$	(1, $\beta$ , 1/2)
IC	$h+k+l=2n, h+k+m=2n, l+m=2n$	( $\alpha$ , 1, 1/2)
LC	$h+k+m=2n$	(1, $\beta$ , 0), (1, $\beta$ , $\gamma$ )
MC	$h+k+m=2n$	( $\alpha$ , 1, 0), ( $\alpha$ , 1, $\gamma$ )
LI	$h+k+l+m=2n$	(1, $\beta$ , 0), (1, 0, $\gamma$ ), (1, $\beta$ , $\gamma$ )
MI	$h+k+l+m=2n$	( $\alpha$ , 1, 0), (0, 1, $\gamma$ ), ( $\alpha$ , 1, $\gamma$ )
NI	$h+k+l+m=2n$	( $\alpha$ , 0, 1), (0, $\beta$ , 1), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1)
LF	$h+k+m=2n, k+l=2n, h+l+m=2n$	(1, $\beta$ , 0), (1, 0, $\gamma$ ), (1, $\beta$ , $\gamma$ )
MF	$h+k+m=2n, k+l+m=2n, h+l=2n$	( $\alpha$ , 1, 0), (0, 1, $\gamma$ ), ( $\alpha$ , 1, $\gamma$ )
NF	$h+k=2n, k+l+m=2n, h+l+m=2n$	(0, $\beta$ , 1), ( $\alpha$ , 0, 1), ( $\alpha$ , $\beta$ , 1)
XF	$h+k+m=2n, h+l+m=2n, k+l=2n$	( $\alpha$ , 1, 1)
YF	$h+k+m=2n, h+l=2n, k+l+m=2n$	(1, $\beta$ , 1)
ZF	$h+k=2n, h+l+m=2n, k+l+m=2n$	(1, 1, $\gamma$ )
RP	$h-k-m=3n$	(1/3, 1/3, $\gamma$ )

れの座標系において解析することに帰着する<sup>23)</sup>。

このような考え方に基づいて、以前に開発した変調構造解析プログラム REMOS を複合結晶にも適用できるように拡張した。また、変調構造・複合結晶解析用 Rietveld プログラム PREMOS を開発した。これらのプログラムによる解析例を7.6, 8.2.2, 及び8.2.3節に示す。

### 7.6 Ba<sub>x</sub>(Pt, Cu)O<sub>3</sub>の複合結晶構造

前節で述べた方法によって、複合結晶[Ba]<sub>x</sub>[(Pt, Cu)O<sub>3</sub>]の構造を解析した。ここで部分構造を表すため鍵括弧を用いた。0.04×0.06×0.46mmの結晶を用い、Mo K $\alpha$ 線を用いた4軸回折計で回折強度を測定し、631個の独立な反射を得た。

回折図形を図7.13に示す。

平均構造の解析から最初の部分構造はBaからなり、2番目は(Pt, Cu)O<sub>3</sub>からなることが分かった。前者の平均構造は空間群P31c、後者はR3mを持ちa軸とb軸は共通に取ることができ、c軸は互いに無理数比の長さを持っている。部分構造を上付きの添え字で表すと、格子定数は $a = a^1 = a^2 = 5.817$ ,  $c^1 = 4.233$ ,  $c^2 = c^1/1.519 \text{ \AA}$ 、変調波の波数ベクトルは $\mathbf{k}^1 = (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/3 + \mathbf{c}^{*2}$ ,  $\mathbf{k}^2 = \mathbf{c}^{*1}$ である。空間群から明らかのように、この物質は三方晶と菱面体晶に属する結晶が互いに貫入している。結晶は双晶でいくつかの反射が4軸回折計で分離できないため、これらの強度の和を実験値と比較し、双晶の体積比と構造パラメータ

を同時に最適化した。最初の部分構造である Ba は、2 番目の部分構造(Pt, Cu)O<sub>3</sub>の間の *c* 軸に沿ったトンネルに入っている。このため原子位置と(Pt, Cu)の占有確率は、二つの部分構造間の相互作用によって互いに変調を受けると考えられる。

衛星反射の消滅則から超空間群が決定された。前節に述べた記号に従えば、この構造の超空間群は  $R_{111}^{P31} : P_{1s}^{R3}$  と書ける。変調構造の解析から Ba 原子はらせん状に変位し、(Pt, Cu)原子は *c* 軸に沿って変位することが示された。一方(Pt, Cu)原子回りの3個の酸素原子クラスターは *c* 軸の回り

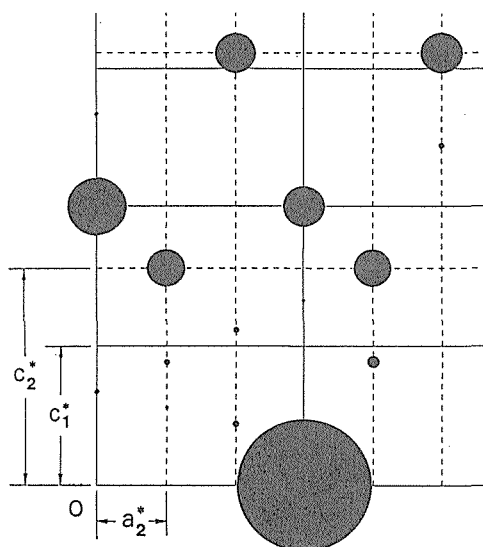


図7.13 Ba<sub>x</sub>(Pt, Cu)O<sub>3</sub>の回折図形  $a^*$ ,  $b^*$ の他2つの  $c^*$  軸を使って指数付けできる。

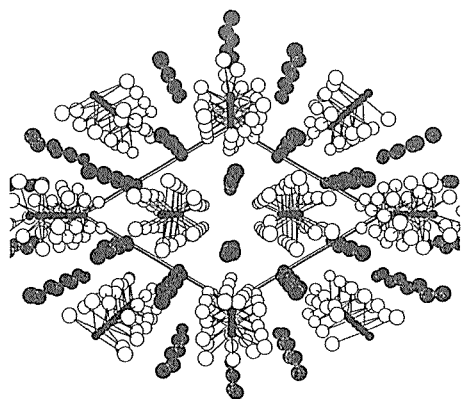


図7.14 Ba<sub>x</sub>(Pt, Cu)O<sub>3</sub>の変調構造 *c* 軸方向からの立体図。白丸と黒丸は酸素と(Pt, Cu)、灰色の丸はBaを表わす。

に回転する(図7.14)。最終的な *R* 因子は0.075(全体), 0.041(主反射), 0.108(1次の衛星反射), 0.102(2次の衛星反射)および0.224(3次の衛星反射)である<sup>24)</sup>。

### 参考文献

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- 2) R. Penrose, Math. Intell. **2**, 32 (1979).
- 3) A. L. Mackay, Physica, **114A**, 609 (1982).
- 4) K. N. Ishihara and A. Yamamoto, Acta Cryst. **A44**, 508 (1988).
- 5) A. Yamamoto and K. N. Ishihara, Acta Cryst. **A44**, 707 (1988).
- 6) A. Yamamoto and K. Hiraga, Phys. Rev. **B37**, 6207 (1988).
- 7) A. Yamamoto, Quasicrystals, edited by T. Fujiwara and T. Ogawa, p57. (Berlin: Springer-Verlag 1990).
- 8) V. Elser and C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. **55**, 2883 (1985).
- 9) E. E. Cherkashin, P. I. Kripyakevich and G. I. Oleksiv, Crystallographiya **8**, 681 (1964).
- 10) H. B. Elswijk, J. Th. M. de Hoson, S. van Smaalen and J. L. de Boer Phys. Rev. **B38**, 1681 (1988).
- 11) M. de Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois, M. Audier and B. Dubost, J. Phys. **3**, 1 (1991).
- 12) A. Yamamoto, Phys. Rev. **B45**, 5217 (1992).
- 13) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987).
- 14) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, **30**, 463 (1989).
- 15) W. Steurer and K. H. Kuo, Acta Cryst. **B46**, 703 (1990).
- 16) A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya, and S. Takeuchi, Phys. Rev. Letters, **65**, 1603 (1990).
- 17) M. Sakata and M. Sato, Acta Cryst. **A46**, 263 (1990).
- 18) T. Ishimasa, Y. Fukano and M. Tsuchimori, Phil. Mag. Lett. **58**, 157 (1988).
- 19) K. Kato, Acta Cryst. **B46**, 39 (1990).
- 20) A. Janner and T. Janssen, Physica, **99A**, 47 (1979).
- 21) P. M. de Wolff, T. Janssen, and A. Janner, Acta Cryst. **A37**, 625 (1981).
- 22) A. Yamamoto, T. Janssen, A. Janner, and P. M. de Wolff, Acta Cryst. **A41**, 528 (1985).
- 23) A. Yamamoto, Acta Cryst. **A48**, 476 (1992).
- 24) K. Ukei, A. Yamamoto, Y. Watanabe, T. Shishido and T. Fukuda, (1992) Acta Cryst. **B48**, in the press.

## 8. 超電導酸化物とその関連化合物に関する研究

### 8.1 Y-Ba-Cu-O系超電導酸化物とその関連化合物

#### 8.1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系の超電導と酸素欠陥<sup>1-4)</sup>

Bednorz と Müller による, La-Ba-Cu 系の超電導体の発見<sup>5)</sup> は大きな衝撃であったが, それにもまして, Chu らによる Y-Ba-Cu 系超電導体の報告<sup>6)</sup> は「超電導フィーバー」と呼ばれる状態の引金となった。この時点では, 超電導相の同定・単相化は行われていず, これがさしあたって焦眉の研究テーマであった。我々は相平衡の観点から研究を進め, 早い段階で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の同定・単相化に成功した。一方,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の酸素量  $y$  が温度と酸素分圧によって大幅に変化することを明らかにし, 酸素欠陥の導入によって斜方晶から正方晶への転移が起こることを実験的に検証した。

図8.1に室温と高温における,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の空气中での粉末X線回折図形を示す。これから, 低温では斜方晶が, 高温では正方晶が安定であることが分かる。空气中では斜方→正方の転位は, 890K程度で起こる。しかし, この転位は通常の相転位とは異なり酸素量  $y$  の変化が重要な意味を持っている。すなわち, 空气中で加熱すると  $y$  は 7 から 6.3程度まで連続的に減少し, 途中  $y \sim 6.5$  で上記の転位が観測される。図8.2に格子定数, 超電導転位温度 ( $T_c$ ) を酸素欠陥量  $\Delta y$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$  として定義) の関数として示してある。

$T_c$  は酸素欠陥量の増大に伴って低下し, 最終的には超電導が観測されなくなる。これは酸素欠陥の導入によって, キャリアーであるホールの数が減少するためであるとして一応の説明は可能である。しかしより詳しい検討によると, 超電導の伝導面とされる  $\text{CuO}_2$  面上のホール濃度は単に酸素量のみ関数ではなく, 酸素欠陥が存在する  $\text{Cu 1-O}$  面内の酸素原子の配置にも依存する<sup>7)</sup>。例えば, 図8.2で  $T_c$  の低下は直線的ではなく 60K程度に平坦域, すなわち酸素欠陥量が増加しても  $T_c$  が一定値 60K を保つ領域が観測される。現在では「60K 平坦域」として知られるこの現象は,

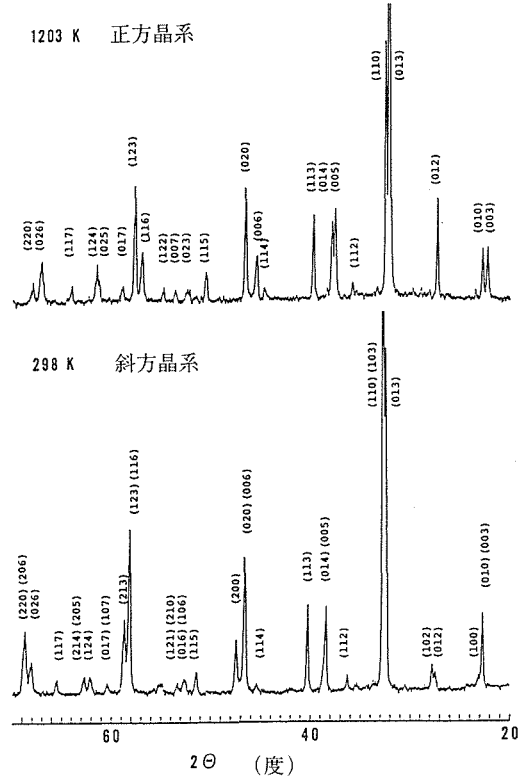


図8.1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の空气中での粉末X線回折図形

$\text{Cu 1-O}$ 面内の酸素原子が秩序化し, O II 相と呼ばれる秩序化欠陥構造ができていたためと考えられている<sup>8)</sup>。

#### 8.1.2 $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系の超電導と酸素欠陥<sup>9-10)</sup>

1-2-3型超電導相は最初にY系で発見されたが, その直後にLaからLuにわたる全希土類元素について同形の化合物が存在することが確かめられ,  $T_c$  がほぼ90Kの超電導も確認されるに至っている。しかし, Laで代表される大きな希土類元素を含む相と, Y等の小さな希土類化合物ではその性質に大きな相違が見られる。最も重要な結晶化学的相違は, La系ではLaサイトとBaサイトの間で元素の分配が起こることである。こ

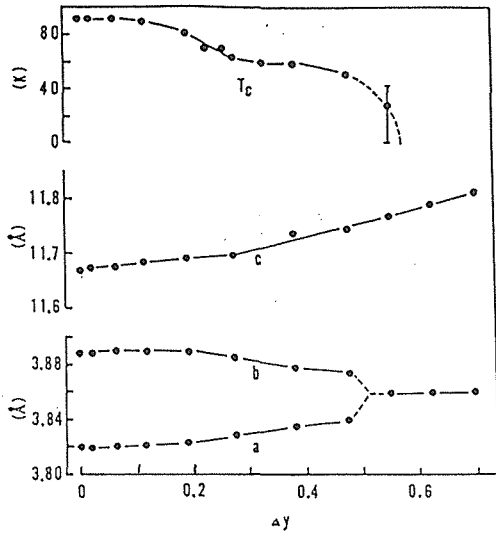


図8.2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の格子定数とT<sub>c</sub>。横軸は酸素欠陥濃度  $\Delta y = 7 - y$ を表す。

の結果、La系ではLa<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>という固溶体が存在する。興味深いことにx=0の定比化合物を作ることは困難で、通常の合成法による固溶領域は0.1 ≤ x ≤ 0.5である。またxが大きくなるにつれて、斜方晶系から正方晶系への転移が観測されるが、これは酸素欠陥の導入による転移とは異なったメカニズムによるものである。この点に関する詳しい議論は筆者らの論文を参照されたい<sup>9)</sup>。

図8.3にx=0.5と0.1の化合物について酸素量の温度依存性をY系の場合と比較して示す。図から明らかのようにLa系の方が酸素欠陥量が少ない。これはBaサイトを一部La原子が占めることによりCu 1-O面の酸素原子が安定化していることを意味する。図8.4には酸素欠陥によるT<sub>c</sub>の低下をx=0.1の場合について示してある。Y系と比較すると微量の酸素欠陥が著しく超電導を阻害することがわかる。我々は、当初この大きな酸素欠陥の効果はCuO<sub>2</sub>面に隣接するBaO面に生じた欠陥によるものと考えていた。しかし現在では、Baサイトを一部Laが置換するために、Cu 1-O面の酸素配置に乱れが生じ、少量の酸素欠陥の導入によって、CuO<sub>2</sub>面上のホール濃度が著しく減少するという説明がより妥当であると思われる。

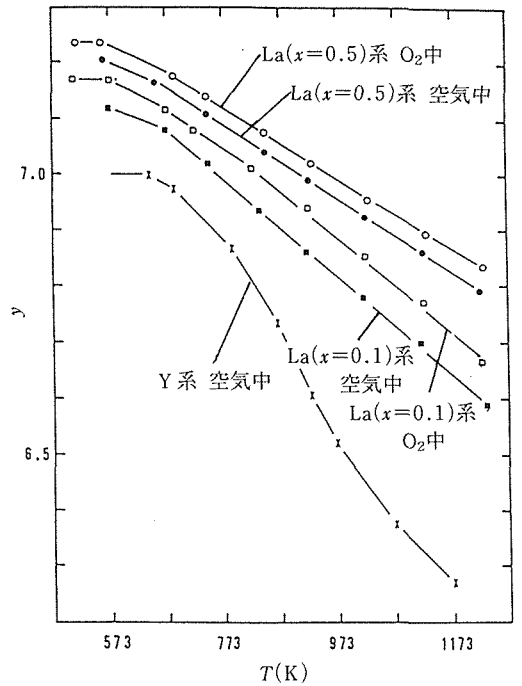


図8.3 La<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>とYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の酸素量の温度による変化

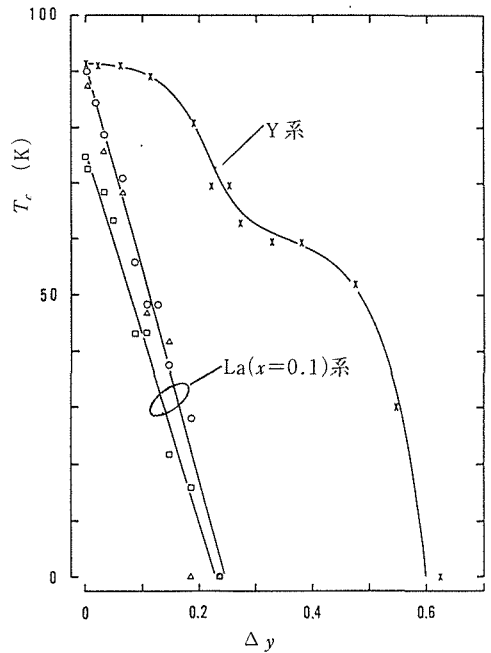


図8.4 La<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>とYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>のT<sub>c</sub>。横軸は最大酸素量からの欠陥量、 $\Delta y = y_{\max} - y$ を表す。La系についての2種類のデータは合成方法の違いによる。

### 8.1.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 系の超電導<sup>11-12)</sup>

1-2-3系超電導相のCuを一部他の金属で置換する試みは広く行われている<sup>13)</sup>。我々もかなり早い段階でこの問題に取り組んだ。図8.5に置換による $T_c$ の低下をプロットしてある。Fe, Co置換の場合、 $T_c$ の変化はよく似ていて区別がつかないが、Ni, Zn置換についてはかなり異なった結果が得られる。特に、非磁性金属であるZnにおいて $T_c$ の低下が最も著しいのは注目される。この結果はFe, CoがCu 1サイトをZn, NiがCu 2サイト(CuO<sub>2</sub>面内のサイト)を置換すると考えると一応の説明は可能である。実際、不純物金属の種類によるこのようなサイト選択性は、構造解析によりほぼ検証されている<sup>14)</sup>。しかし上で述べたZn置換の場合の特異性などは未解決の問題として残されている。

不純物金属のサイト選択性と関連して興味深いのは、Fe, Co等のCu 1サイトを好む金属をドーピングした場合、斜方-正方の転位が誘起されることである<sup>15)</sup>。この転位は上記化学式で $x=0.1$ 程度で起こる。これに対してNi, Zn置換ではすべての範囲で、斜方晶の構造が維持される。我々は、斜方-正方転移の原因として、Fe, Coイオン等が比較的6配位を好むことに注目した。Cu 1サイトを占めるCuは、よく知られているように平面4配位をとるが、このサイトをFe, Co等が置

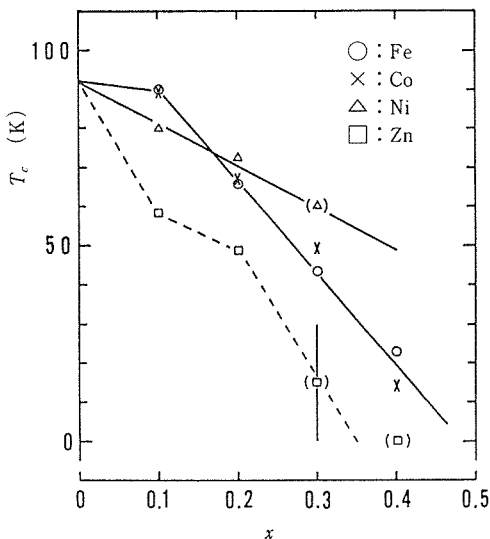


図8.5  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )の $T_c$

換した場合、二つの酸素原子が置換金属の周囲に付け加わり八面体配位が実現する可能性が強い。こうした余分な酸素はCu-Oの一次元の鎖構造を乱し、結果として平均的な意味での正方晶の構造が実現するというのが我々のモデルである。

このモデルを実験的に検証するのは困難なため、モンテカルロ法を用いた計算機シミュレーションを行った。図8.6に計算の結果得られたCu 1-O面の構造の一例を示す。この図はCu 1サイトの15%を不純物で置換し、高温で反応させた後、低温で酸素アニールするという通常の熱処理過程をシミュレートした結果である。計算ではCu 1-O面のCuは平面4配位か直線2配位をとり易く、不純物金属は6配位をとり易いというモデルを用いている。

酸素の配置に注目すると、図の構造はいくつかのドメインから成り立っていて、いわゆるマイクロドメイン構造が実現している。各ドメインの中では酸素はかなり規則的に並んで、Cu-Oの鎖ができているが、ドメイン間での鎖の方向は異なっている。このような構造は平均的な意味で「正方晶系」に属すると考えられる。一方、不純物は集まって比較的小さなクラスターを形成している。このシミュレーションは電子顕微鏡観察によって確認されているマイクロドメイン構造をかなりよく再現

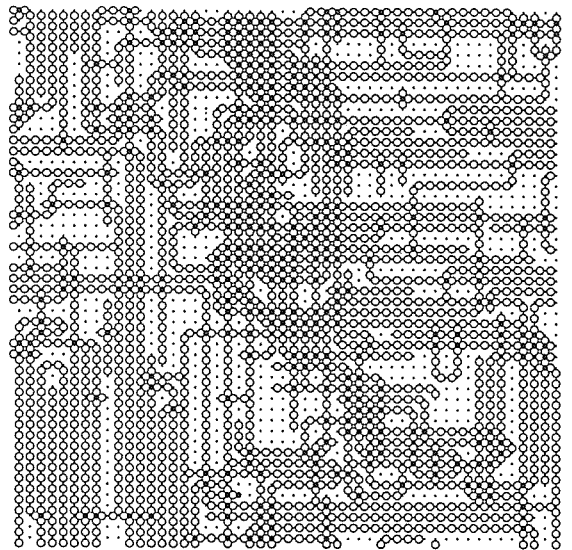


図8.6 モンテカルロ法によるCu 1-O面の構造シミュレーション 白丸, 点, 黒丸はそれぞれ酸素原子, 銅原子, 不純物原子を表す。



していると考えられる。

### 8.1.4 Ba<sub>2</sub>CuPtY<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の結晶構造

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の緻密な焼結体を得るために加圧焼結実験を試みたが、温度(1373K)が高すぎたために液相が生じ、試料と接触していた白金箔が激しく侵されて、粉末X線回折では同定できない相の混合物が得られたので、単結晶試料を抽出して分析及び構造解析を行った。

EPMAによる分析結果Ba 32.72, Cu 6.78, Pt 22.84, Y 20.48, O 15.54重量%とX線回折による構造解析の結果(図8.7)から、試料の組成はBa<sub>2</sub>CuPtY<sub>2</sub>O<sub>8</sub>であることが分かった。空間群は*Pnma*, 格子定数は $a=13.1977(2)$ ,  $b=5.6780(2)$ ,  $c=10.3126(2)$  Å;  $Z=4$ である。1550個の独立な反射の構造因子測定値に基づくR値は0.033であった。

PtO<sub>6</sub>八面体とCuO<sub>5</sub>四角錐が頂点を共有して形成するCuPtO<sub>8</sub>組成の柱が[010]に平行に並んでいる。柱を構成する原子は、ペロブスカイトABO<sub>3</sub>のBO<sub>3</sub>骨格の一部を切り出したように配列しており、Ba原子は、そのAサイトに相当する位置を占めている。Y原子は柱の間であって、7個のO原子に配位し、柱どうしを結びつけている。Ba原子も、異なる柱にまたがって12配位又は11配位をとり、柱間の結合に寄与している。O原子とBa原子は、歪んだ密充填を形成している。原子座標などは別途に報告した<sup>16)</sup>。配位様式から、Ptは4価、Cuは2価であると推定できる。室温では絶縁体である。

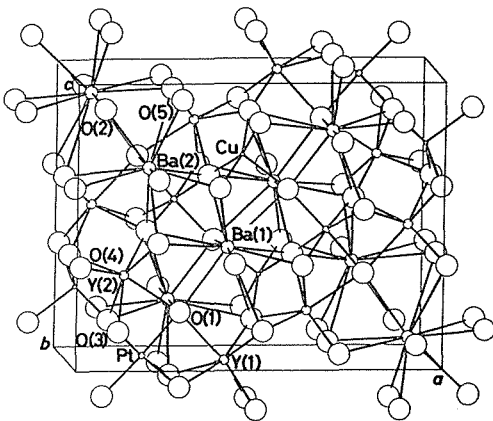


図8.7 Ba<sub>2</sub>CuPtY<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の構造

## 8.2 Bi-Ca-Sr-Cu-O系超電導酸化物とその関連化合物

### 8.2.1 Bi-Ca-Sr-Cu-O系超電導相の同定・単相化<sup>17-21)</sup>

金属材料技術研究所の前田らによるBi系超電導体の発見は<sup>22)</sup> 1-2-3超電導体の発見に匹敵する大きな成果であったが、ここでも初期の研究の最も重要な課題は、超電導相の同定・単相化であった。我々は、前田らによる新聞発表の直後に実験を開始し、約2週間後に低T<sub>c</sub>相(80K相)の同定・単相化に成功した。また、岡山大学と共同で80K相のEXAFSを測定した。こうした研究に基づいて、組成としてBi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>を、構造としてBi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層間にCuO<sub>2</sub>層と(Ca,Sr)を含む層がそれぞれ2枚及び3枚積み重なるモデルを提案したが、現在ではこれが基本的に正しいモデルであることが分かっている。図8.8に我々の第一報に掲載した80K相の粉末X線回折図形を示すが、現段階でもこの試料は極めて良質である。Bi系超電導体の大きな特徴は、BiO面の乱れに起因する特異な変調構造である。我々は変調構造解析の手法を用いて、80K相の粉末X線回折図形の解析を行い、平均構造からは説明できないピーク(図8.8で指数がつけられていないピーク)が不純物のものでなく変調によるものであることを明らかにした。この研究をもって、80K相の同定・単相化は基本的に終了したものと考えられる。

一方高T<sub>c</sub>相(110K)相についても研究を継続し、80K相のc軸長が平均構造として正方晶の格子を仮定したとき約30 Åであるのに対して、110K相のc軸長が約36 Åであることを突き止めた。さらに、これら二つの化合物のほかに、c軸長が約24 Åの化合物の存在を確認するに至った。これらの事実から、110K相の組成がBi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>であり、80K相にCuO<sub>2</sub>層と(Ca,Sr)層を付け加えたものであること、またc=24 Åの相はBi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub>であり、以前に発見されていたT<sub>c</sub>=7Kの相に対応することを提案した。すなわち、Bi系の超電導相は、一般式Bi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>n+1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub>で表され、その構造は図8.9に模式的に示すように、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層間にCuO<sub>2</sub>層が1枚(7K相)、2枚(80K相)及び3枚(110K)挿入されたものであると結論した。これらのモデルの正しさは現在では常識となっている。このような基

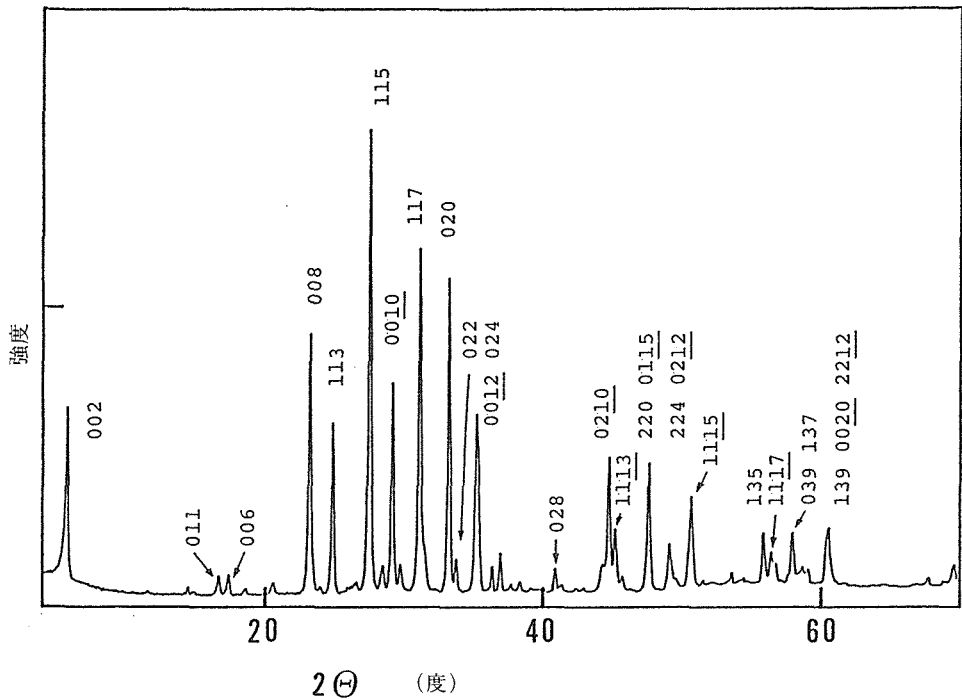


図8.8 Bi系80K相の粉末X線回折図形

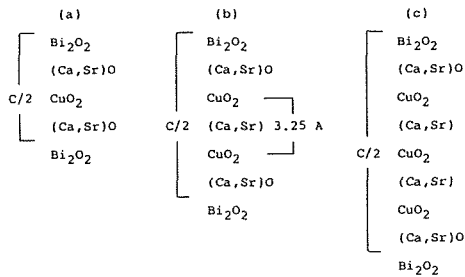


図8.9 Bi系の三つの超電導相における層の積み重なり  
 (a)  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_6$ , (b)  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_8$ ,  
 (c)  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

礎的実験を背景にして、Bi系超電導相の良質な粉末試料を大量に合成することに成功し、これが次に述べる精密変調構造解析への足がかりとなった。

### 8.2.2 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ の変調構造

Bi系酸化物超電導体はへき開性が強く、回折実験に適した単結晶ができにくい。この結晶は強い衛星反射を示し、これが粉末回折図形でも明らかに認められ、粉末法で解析出来る可能性があった。しかし、粉末法による変調構造解析用のプロ

グラムは知られていなかったもので、先に開発した単結晶用の変調構造解析プログラム *REMOS* に基づいて Rietveld プログラム *PREMOS* を開発した。粉末回折法は単結晶法に比べ、観測できる回折線の数少なく、さらに変調構造では多くの衛星反射が重なっているため情報量が少ない。酸化物超電導体では酸素の位置を正確に決定することが重要であることが知られていたが、Biを含むためX線回折のみではそれを正確に決定することが困難である。これらの理由から、粉末中性子回折データと粉末X線回折データを併用して解析できるようにした。最初に酸化物超電導体  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  にこれを適用した例について述べる。またこのプログラムは複合結晶にも適用できる。次節に酸化物超電導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  を複合結晶として解析した例を述べる。

$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  の平均構造は空間群 *Bbmb* を持ち、 $a = 5.3957$ ,  $b = 5.3973$ ,  $c = 30.649 \text{ \AA}$  の単位胞中に10個の独立な原子を持つ複雑な構造である<sup>23)</sup>(図8.10)。この構造が波数ベクトル  $\mathbf{k} = 0.212\mathbf{b}^*$  を持つ変調波で変調されている。特に電子顕微鏡による観察によって、Bi原子が大きな縦波で変調を受けていることが知られていた<sup>24)</sup>。

このため粉末X線回折図形には強い衛星反射が観測される。この変調の原因として種々の説が考えられていたが、いずれも決定的な証拠が乏しく、優劣が付け難い状態にあった。この強い変調の原因を解明するため、高エネルギー物理学研究所の高分解能粉末中性子回折HRPによるデータと通常の粉末X線回折データを併用してRitveld法による解析を行なった。解析では二つのデータの重み付きパターン $R$ 因子 $R_{WP}$ の2乗和を最小2乗法で最小にすることによって構造パラメータと各実験方法に固有のプロファイルパラメータを決定する。特に変調構造では、平均構造の格子定数、構造パラメータのほか、変調波の波数ベクトルの長さ、変調波の振幅をパラメータとして精密化する。

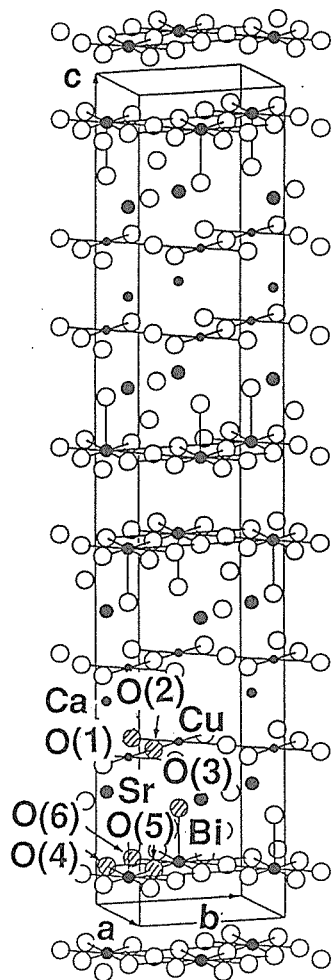


図8.10 酸化物超電導体 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ の基本構造

単結晶法と違って、粉末法では主反射の強度と衛星反射の強度を分離して観測できないため、主反射のみを用いて平均構造を精密化できない。このため、適当な基本構造を考え、平均構造と変調構造を同時に決定しなければならない。

単結晶法による平均構造の解析でも、Bi層の酸素については決定できていなかったため、モデルでは何種類かの酸素位置を考え、さらにBi, Ca, Srの位置は互いに統計的に占めることも考慮して多くのモデルを検討した。電子回折の結果から超空間群 $N^{B197}$ を仮定し解析を行なった。その結果、Bi位置はBiのみが占めること、Sr位置は一部BiおよびCaが、Ca位置は一部Srが占めるモデルが最もよい結果を与えた<sup>25)</sup>。このモデルでBiは二つの異なった酸素配位を持ち、それが変調波の半分の周期で互に入れ替わる。図8.11, 8.12に得られた変調構造を示す。この構造は、Bi層に多くの余分の酸素が入り化学式中の $x$ にたいし1を与え、これが他の分析データから得られる値 $x=0.15-0.25$ と大きく異なっている。これは、試料中に僅かの不純物が含まれていること、粉末回折法から酸素の量を正確に決めるのが困難であることなどによっていると思われる。しかしながら、その後単結晶法で解析された構造と比較すると、Bi層の酸素の一部を除いて結果が良く一致することが分かった。このことは粉末法でも衛星反射の強度が強く粉末法でも観測できる場合は変調構造を決定できることを証明した。

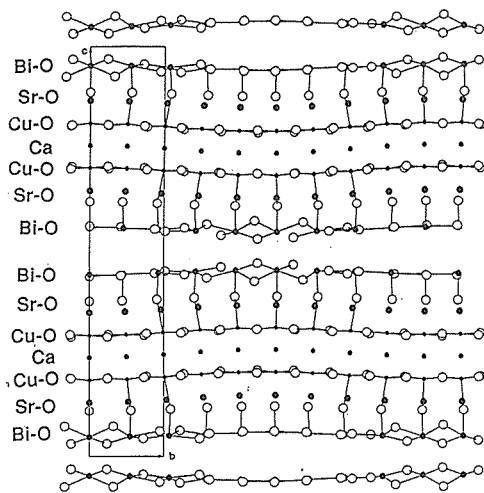


図8.11  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ の変調構造の $a$ 軸からの投影

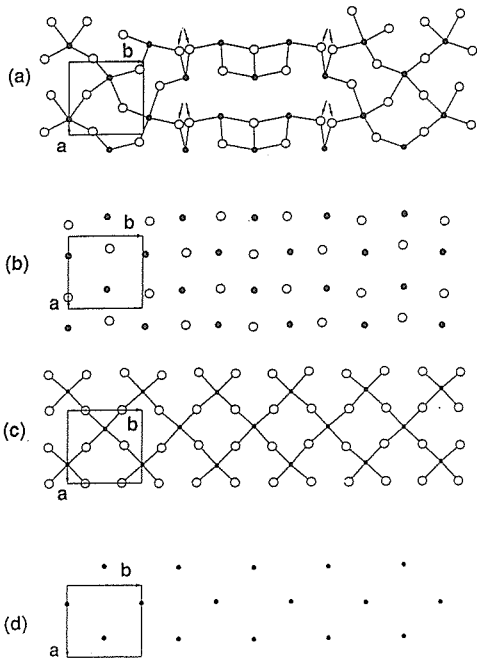


図8.12  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  の変調構造の各層の  $c$  軸からの投影 (a) Bi-O層 (b) Sr-O層 (c) Cu-O層 (d) Ca層

### 8.2.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ の複合結晶構造

前節で述べたように Bi 系酸化物超電導体は変調構造を取るが、Bi 層に余分の酸素が入っているのが特徴である。同様な方法を  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  に適用した結果は、しかし、もっともらしい構造を与えなかった。変調構造として解析すると Bi 層の酸素位置が互いに結晶化学的に不合理な小さな原子間距離を何箇所かで与える。一方、余分な酸素が入った構造は、Bi 層の酸素の平均周期がその他の平均周期より短くなることを意味しており、これが複合結晶と見なせることが最近指摘された<sup>26)</sup>。そこで、これを複合結晶として解析することを試みた。7.5節で述べた方法に基づいて Rietveld 法のプログラム *PREMOS* を複合結晶を含むように拡張し、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  に適用した。

電子回折から、平均構造は  $a=5.38$ ,  $b=5.38$ ,  $c=24.6 \text{ \AA}$  を持つ斜方晶の単位胞を示すが、これに波数ベクトル  $\mathbf{k}=0.2\mathbf{b}^* - 0.54\mathbf{c}^*$  の変調波が立っていることが示唆された。したがって、超空間群は単斜晶系に属する。変調が Bi 層に入った余分な酸素によることを仮定し、複合結晶として解析した。電子回折図形の消滅則から、超空間群

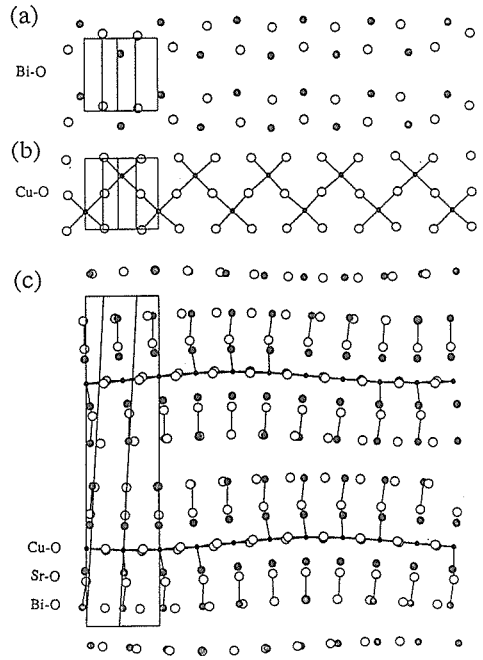


図8.13 酸化物超電導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  の複合結晶構造  $c$  軸に垂直な Bi-O層(a)と Cu-O層(b)。(c)  $a$  軸からの投影。二つの部分構造に対応する平均構造の単位胞が書かれている。

として  $N_{\mathbf{T}1}^{B2/b}; P_{\mathbf{T}1}^{I2/m}$  を採用した。後者は Bi 層の酸素に対する超空間群、前者はそれ以外の原子に対するものである。得られた結果を図8.13に示す。このモデルでは、Bi 層の酸素についてもっともらしい結果が得られた。このような複合結晶モデルによれば、余分な酸素の量は変調波の波数ベクトルによって決まる。 $\mathbf{k}=k_2\mathbf{b}^* + k_3\mathbf{c}^*$  のとき、化学式の  $x$  は  $k_2$  に一致する。この解析では  $x=k_2=0.201$  を得た。これは多くの分析結果と一致している。この方法で  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  の解析をやり直したところ、同様にもっともらしい構造を与えた。しかし、得られた  $R_{\text{WP}}$  は以前の解析よりもわずかに悪い。これは前に述べたように、わずかに混入している不純物によるのかもしれない。

### 8.2.4 $\text{Bi}_{0.31}\text{Ca}_{5.64}\text{Sr}_{4.05}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ の結晶構造

Bi 系超電導酸化物の単結晶を目的とする実験の副産物として標記の物質の柱状結晶が得られた。化学組成は、EPMA による分析値 Cu 46.89, Sr 15.38, Ca 9.82, Bi 2.78 重量%に基づいて決定した。 $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  なる組成の銅酸塩(cuprate)

と解釈できる。X線回折により構造を解析した。

結晶の伸長方向(*c*軸)を回転軸とする振動写真から、試料が、それぞれ3.9035(2) Å及び2.755(2) Åの周期を持つ二つの部分から成る複合結晶であることが分かった。周期の比は7:5に近いので、各部分の原子位置を決定したのち、全体を $c = 5 \times 3.9035$  Åの超構造に見立て、空間群 $F222$ に基づいて原子位置を精密化した。*a*, *b*軸の格子定数は $a = 12.811(2)$ ,  $b = 11.3446(5)$  Å;  $Z = 4$ である。*l*が5又は7の倍数に等しくない反射(狭義の衛星反射)は、弱くて観測にできなかった。1006個の独立な反射の構造因子測定値に基づく*R*値は0.024であった。結果を図8.14に示す。

周期が3.9035 Åの部分は、2次元網目状の $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 群とMイオンとから成り、周期が2.755 Åの部分は、 $\text{CuO}_4$ 四辺形が辺を共有して直鎖状につながった $\text{CuO}_2$ 群から成る。これらの周期は、それぞれ、 $\text{CuO}_4$ 四辺形の対角線及び辺の長さ由来する。 $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 網目が比較的歪の少ない構造を保っているのに対し、 $\text{CuO}_2$ 鎖は最大 $12.6^\circ$ ねじれている。化学式を $\text{M}_{10}(\text{Cu}_2\text{O}_3)_5(\text{CuO}_2)_7$ と書けば、構造がよりよく反映される。Cuの一部は3価でなければならないが、 $\text{CuO}_2$ 鎖内のCu-O距離が

2価のCuの $\text{CuO}_2$ 鎖のそれと比較して明らかに短いことから、3価のCuは鎖内に含まれていると考えられる。原子座標及び4次元モデルによる精密化の結果は別途に報告した<sup>27,28)</sup>。

### 8.3 $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ 型超電導酸化物とその関連化合物

#### 8.3.1 Nd-Ce-Sr-Cu-O系超電導相の同定・単相化<sup>29-32)</sup>

T, T', T\*系は正方晶系に属する、最も単純な構造を有した超電導相である。これらの $T_c$ はいずれも30K前後と余り高くないが、構造の単純さから基礎的な研究の対象としては最も重要な系であることはまちがいない。我々も基礎的研究の充実という観点からこれらの系に注目し研究を続けて来た。

T\*型超電導体は青山学院大学のグループによってNd-Ce-Sr-Cu系で初めて発見された<sup>33)</sup>。しかし、ここでも超電導相の同定と単相化は緊急の課題として残されていた。我々は、Bi系の研究が一段落した後、この系に取り掛かり、Nd-Ce-Sr-Cu系内の超電導相の組成が $(\text{Nd}_{0.64}\text{Ce}_{0.155}\text{Sr}_{0.205})_2\text{CuO}_4$ であり、固溶領域の幅が極めて狭いことを見いだした。また、その構造モデルを提案し、青学大と共同で中性子解析を行いこのモデルを実験的に検証した。

図8.15にT, T', T\*型構造を示す。高温超電導の火付け役となった $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ はT型に属する<sup>5)</sup>。T'型に属する代表的な物質は $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ でありCeをドーブした $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ は、電子をキャリアとした超電導体になる<sup>34)</sup>。最後のT\*型構造は、我々が初めて明らかにしたものである。一見して分かるように、これらの構造において金

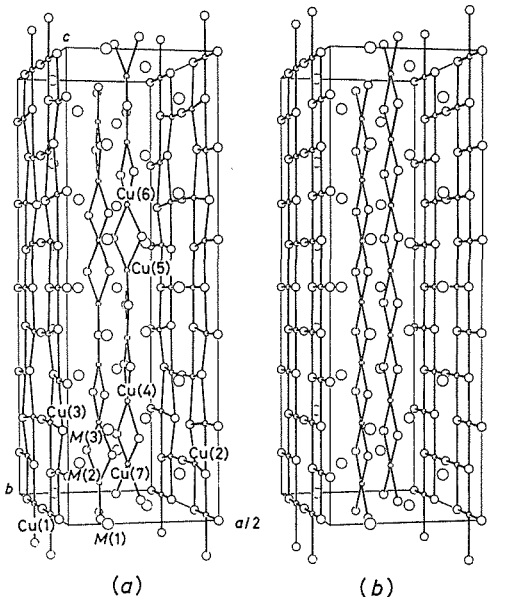


図8.14  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ の構造 (a)  $F222$ に基づく超構造近似のモデル (b) 各部分系の平均構造、空間群 $Fmmm$

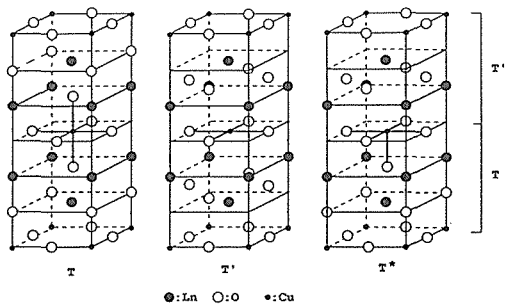
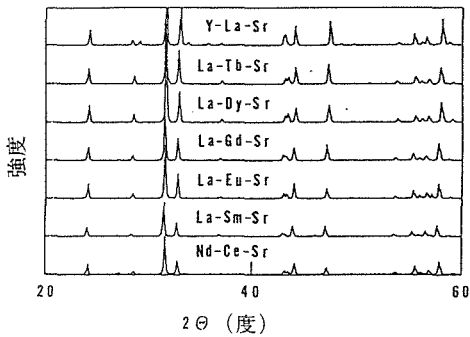


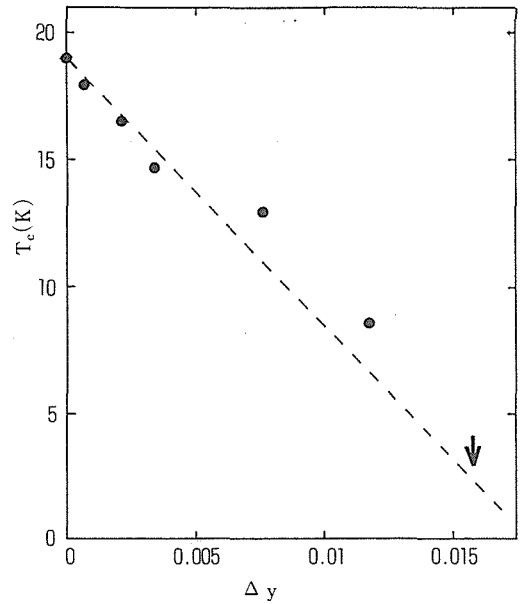
図8.15 T-, T'-, T\*- $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ の構造

図8.16 (La, Ln, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の粉末X線回折図形

属イオンの位置は基本的に同じであり、ただ酸素の位置のみが異なっている。その結果として、T, T', T\*における銅の配位数はそれぞれ6, 4, 5である。さらにこの図からT\*型はT型ユニットとT'型ユニットを、半分ずつ交互に積み重ねた形をしており、両者の折衷型とも呼ぶべきものであることが分かる。さらに、T\*構造で特徴的なのは、より小さいCeイオンがT'型ユニットを、より大きなSrイオンがT型ユニットをほぼ選択的に占めていることである。すなわち、T'型の部分はNd<sub>2.73</sub>Ce<sub>0.27</sub>、T型の部分はNd<sub>0.59</sub>Sr<sub>0.41</sub>という混合イオンによって占められている。結晶化学の観点からするとT, T', T\*の安定性にとって、最も支配的な因子は希土類イオンのイオン半径である。すなわち、大きな希土類イオンはT型を好み、小さいイオンはT'を好む。また上で述べたT\*型構造の特徴から、もし大きな希土類と小さな希土類を共存させれば、T\*型が安定になる可能性が強い。このような考察に基づいて、(La, Ln, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)で示される多くのT\*型物質の合成に成功した。このうちLn=Sm, Euの系はそれぞれT<sub>c</sub>=19K, 9Kで超電導を示した。これらのT\*相の粉末回折線図形を図8.16に示す。

### 8.3.2 T, T', T\*型超電導体の酸素欠陥<sup>31, 35-37)</sup>

T, T', T\*型超電導体を高温・低酸素分圧下で処理すると、いずれにおいても酸素欠陥が導入される。欠陥濃度は1-2-3系に比較して微量であるが、その超電導に与える効果は極めて大きい。さらに酸素欠陥効果は系によって著しく異なる。

図8.17 T\*-(Nd, Ce, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のT<sub>c</sub>。横軸は単位分子式当りの酸素欠陥量。

る。

図8.17に代表的なT\*型超電導体である(Nd, Ce, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のT<sub>c</sub>に与える酸素欠陥の効果を示す。T<sub>c</sub>は欠陥濃度に比例してほぼ直線的に低下し、分子式当り0.015程度の酸素欠陥によって、超電導は完全に消失する。T\*型構造では酸素欠陥の入るサイトはCuO<sub>5</sub>ピラミッドの頂点位置と考えられ、欠陥に起因する構造的乱れがCuO<sub>2</sub>面に与える影響は比較的小さい。図8.17のT<sub>c</sub>の低下は構造的乱れによるというよりも、酸素欠陥によりホール濃度が減少することが主要な原因と考えられる。

T'型超電導相は現在のところ唯一のn型超電導体であるが、この系で興味深いことは酸素欠陥の導入が超電導の発現にとって不可欠なことである<sup>34)</sup>。我々は熱天秤法を用いた研究により酸素欠陥の精密な定量を行い、合わせてT<sub>c</sub>と酸素欠陥濃度の関係を詳細に検討した。図8.18に(Nd, Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のT<sub>c</sub>と欠陥濃度の関係を示す。この図から超電導の発現に必要な酸素欠陥は極めて微量であり酸素4にたいして0.01程度が最適であり、それ以上の酸素欠陥の導入は逆にT<sub>c</sub>を低下させることがわかる。これはT'型超電導体一般にあてはまる特徴であるように見える。例えば、

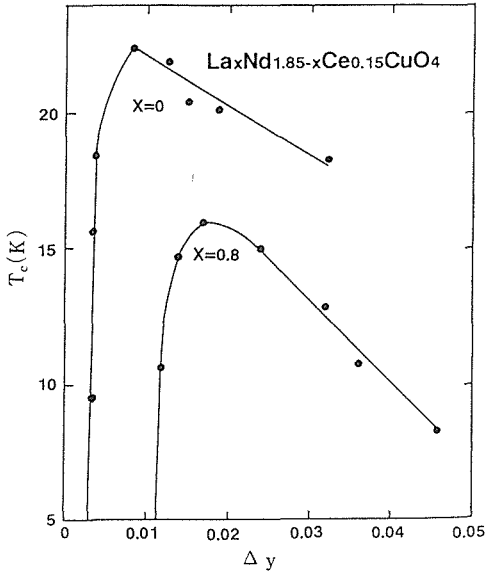


図8.18  $T_c$ -(Nd,La,Ce) $_2$ CuO $_4$ の $T_c$  横軸は単位分子式当りの酸素欠陥量。

図 8.18 にはLaをドーブした系,  $T_c$  - (La,Nd,Ce) $_2$ CuO $_4$ の $T_c$ もプロットしてあるが, $T_c$ のカーブが高欠陥濃度側にシフトしていることを除けば,その傾向はLaを含まない場合とよく似ている。

$T'$ 型超電導体においてなぜ酸素欠陥が超電導にとって必要であるかは難しい問題である。 $n$ 型超電導体では,酸素欠陥の導入によってキャリア濃度が増大する。これが超電導発現の理由と考えられなくもない。しかし,同じ効果はCeのドーブ量を増やすことによっても得られるはずである。実験事実によれば,Ce量を増やすことは有効ではなく<sup>34)</sup>,酸素欠陥の導入は超電導の発現にとって不可欠なのである。この問題の解答は将来の研究を待たなくてはならない。

$T$ 型物質(La, $M$ ) $_2$ CuO $_4$ ( $M$ =Sr, Ba)は最も精力的に研究されてきた超電導相であるが,酸素欠陥の研究はその濃度が極めて小さく実験的に難しいことから十分とは言えなかった。我々は,熱天秤法を最大限に利用して酸素欠陥濃度の精密定量を行い,酸素欠陥の $T_c$ への影響を総合的に検討した。

図8.19(a)(b)に $M$ =Sr, Baについて,酸素欠陥による $T_c$ の変化量,すなわち酸素欠陥を導入する前の $T_c$ から導入後の $T_c$ を引いた値をプロッ

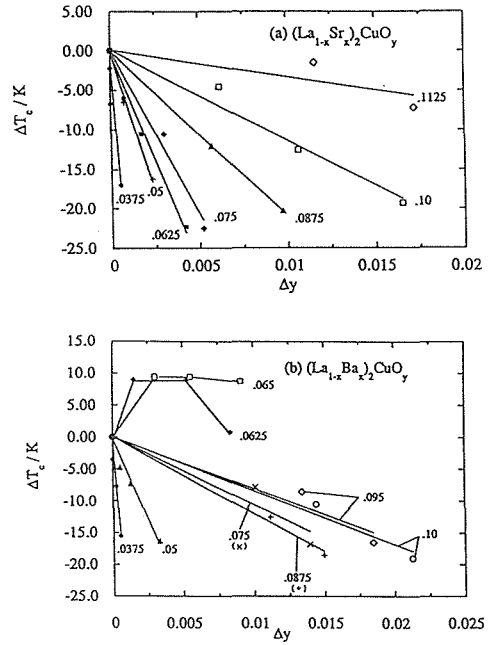


図8.19 (a) (b) (La $_{1-x}$ M $_x$ ) $_2$ CuO $_4$ ( $M$ =Sr, Ba)の $T_c$ の酸素欠陥による変化 横軸は単位分子式当りの酸素欠陥量。縦軸は欠陥を導入する前の $T_c$ から導入後の $T_c$ を引いた変化量。図中の数字は $x$ を表す。

トしてある。 $M$ =Srの系では,全てのSr濃度範囲にわたって酸素欠陥は超電導を阻害する。これは酸素欠陥による乱れが主要な原因である。図8.19(a)に示した直線群に注目すると,その傾きの絶対値は, Sr濃度が大きくなるにつれて系統的に小さくなっている。これは,キャリア濃度(すなわちSr濃度)が大きな試料では酸素欠陥による乱れの影響が小さいことを意味している。

$M$ =Baの系では, Srの系とは異なった特異な酸素欠陥効果が観察される。図8.20にBa系の5 Kにおける磁化率を示す。この図から明らかのように(La $_{1-x}$ Ba $_x$ ) $_2$ CuO $_4$ において, $x=0.065$ 付近で超電導は消失する。 $x=0.065$ 近辺の領域では低温で斜方晶から正方晶への転移が観測されることから<sup>38)</sup>,この転移が超電導を阻害していると考えられている。一方,興味深いことに,この領域で酸素欠陥は超電導に対して正の効果を与えるのである。すなわち,微量の酸素欠陥の導入によって, $T_c$ は上昇する[図8.19(b)]。また,超電導の体積分率も酸素欠陥により著しく増大する。ところが次の項で述べるように低温相転移の転移温度は酸

素欠陥濃度の増大に伴って上昇するのである。このことは低温相転移が超電導を阻害するという従来の説に疑問を投げかけているように見える。

### 8.3.3 (La,Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の構造相転移と酸素欠陥<sup>37)</sup>

(La, Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 系は温度の低下に伴って正方晶-斜方晶-正方晶の2段階の相転移を示すことが

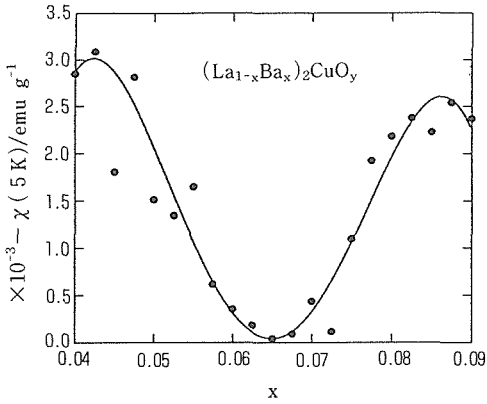


図8.20 (La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の5 Kにおける磁化率

知られている<sup>38)</sup>。このうち低温で起こる斜方-正方転移は  $x=0.065$  程度の Ba 濃度において出現し, Sr の系では観測されていない。この低温相転移が Ba 系の  $x=0.065$  付近の  $T_c$  の落込みに対応していることから近年強い関心を集めている。上で述べたようにこの領域では特異な酸素欠陥効果が観測されることから, 我々は相転移と酸素欠陥の関連を追求してきた。

図8.21に, 低温酸素アニールした場合と1000℃,  $PO_2=10^{-3}$  気圧から急冷した場合について,  $x=0.065$  の試料の粉末 X 線回折図形を比較してある。酸素欠陥のあるなしにかかわらず2段階の相転移が観測されるが, 斜方-正方転移の転移温度は明らかに欠陥導入によって上昇する。転移温度を欠陥濃度の関数としてプロットしたのが図8.22である。斜方-正方転移温度の上昇は欠陥濃度に対してほぼ直線的である。低温相転移が超電導を阻害するという立場からするとこれは厄介な実験結果である。なぜなら超電導は酸素欠陥の導入によって回復するからである。

以上の実験結果の説明としていくつかの可能性

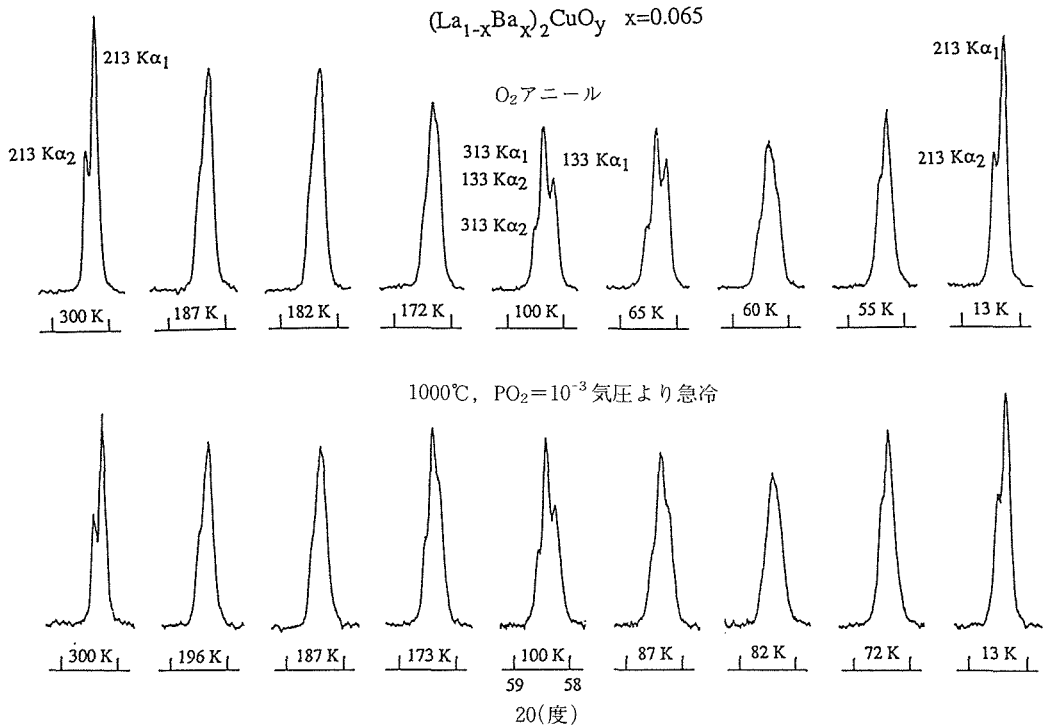


図8.21 (La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ( $x=0.065$ ) の低温粉末 X 線回折図形



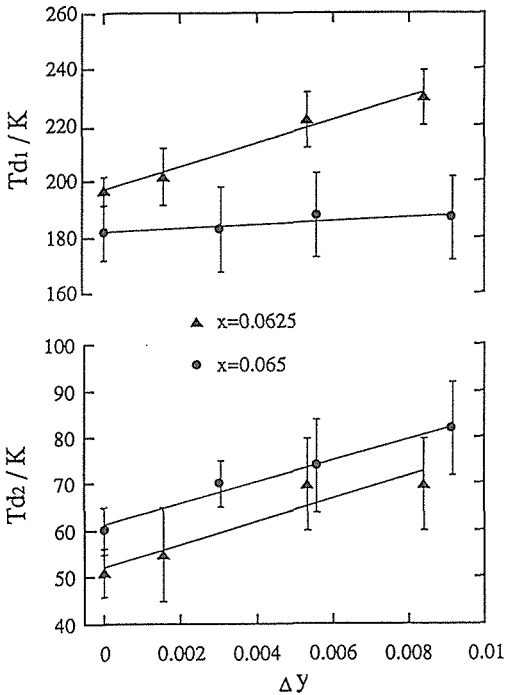


図8.22  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$  の正方-斜方転位温度 ( $Td_1$ ) と斜方-正方転位温度 ( $Td_2$ ) 横軸は単位分子式当りの酸素欠陥量。

が考えられる。第一は、斜方-正方転移と超電導の消失の間には直接の関連はないとするものである。他の可能性としては、低温相転移は超電導を阻害するが、その阻害のメカニズムに対して酸素欠陥が決定的な影響を与えるということが考えられる。いずれにせよ、この問題は超電導の発現機構に深く関わっていると考えられ、今後の展開に期待するところ大である。

#### 8.4 ペロブスカイト関連構造銅複合酸化物の結晶化学<sup>39)</sup>

酸化物超電導相の結晶化学的特質を整理・分類しておくことは、新しい超電導体を探索するためのアイデアを得る上で非常に役立つ。ここでは高温超電導体全体が広い意味でのホモロガス化合物群と見なすことができることを示そうと思う。

今までに見つかっている高温超電導体は、いずれもペロブスカイト構造に関連する構造を有している<sup>40)</sup>。ペロブスカイト酸化物は一般式  $ABO_3$  を持ち、A はより大きな金属、B は小さい金属を表す。便宜的に、この構造を AO という組成の層と

$BO_2$  という層が一つの結晶軸方向に交互に積み重なったものと考え、 $[AO][BO_2]$  と記述する。酸素の配置を無視して、金属イオンにだけ注目すると、超電導酸化物の構造も、大きな金属を含む層と小さな金属(超電導体の場合実際上 Cu に限られるが)を含む層を積み重ねることによって成り立っていると考えることができる。例えば、図 8.15 の  $T-Ln_2CuO_4$  の構造は  $[LnO][LnO][CuO_2]$  となり、単位格子は、この積み重ねを 2 回繰り返すことによってできあがる。またペロブスカイト構造と同様に、超電導酸化物の構造一般において、単純な正方晶系の格子をとるとすべての金属の位置は  $xy$  面内の  $(0, 0)$  及び  $(1/2, 1/2)$  に投影される。

超電導体の構造で、大きな金属イオンの層を  $a$  で、小さな金属イオンの層を  $b$  で表すことにする。 $a, b$  を用いるとペロブスカイト構造は  $ab$  という配列で表され、図 8.15 に示した、 $T, T', T^*$   $-Ln_2CuO_4$  の構造では、いずれも大きな金属  $Ln$  の層が 2 枚連続して積み重なりその後に  $Cu$  の層が続くから、 $aab$  となる。 $a, b$  で表した単位の配列における、 $a$  層、 $b$  層の数をそれぞれ  $n, m$  とすると、 $(n, m)$  により基本的な構造が特定できると考えられる。例えば、ペロブスカイト構造は  $(1, 1)$  型に、 $T, T', T^*$  構造はすべて  $(2, 1)$  型に属する。

$a, b$  の配列において、 $a$  層が 2 枚連続して積み重なった場合  $(\dots aa \dots)$ 、最初の  $a$  層に含まれる金属の  $x, y$  座標に対して、2 番目の  $a$  層内の金属のそれは、 $(1/2, 1/2)$  だけシフトする。一方、 $b$  層 ( $Cu$  層) が 2 枚連続した場合は  $(\dots bb \dots)$ 、 $Cu$  位置に対して  $(0, 1/2)$  もしくは  $(1/2, 0)$  のシフトが起こる。しかし、超電導酸化物系において、 $b$  層が 2 枚以上連続するのは、例外的にしか起こらず、今までに二つの化合物が知られているのみである。そこでこの特殊ケースは、最後に取り扱うこととして、以下では、 $b$  層が 2 枚以上連続して積み重なることはないかと仮定する。すると必然的に  $n \geq m$  が成立する。

ペロブスカイト構造の場合、単位の配列は  $ab$  であって、これはそのまま単位格子に相当する。 $T, T', T^*$  構造では、単位の配列  $aab$  を二度繰り返した  $aabaab$  が単位格子であり、それは上に述べた、 $aa$  による  $(1/2, 1/2)$  シフトに起因

している。最初の  $aa$  によるシフトを 2 番目の  $aa$  によりもとに戻すことが必要となるからである。一般に、単位格子に含まれる、 $a$ 、 $b$  の単位配列の数は (化学式の数と言ってもよい)  $n+m$  が偶数のとき 1 であり、奇数のとき 2 である。このことから任意の  $(n, m)$  化合物の  $c$  軸の長さを、 $c=p(nt_1+mt_2)$ 、により推定することができる。ここに  $p$  は  $n+m$  が偶数のとき 1、奇数のとき 2 であり、 $t_1, t_2$  はそれぞれ  $a, b$  層 1 枚当りの厚さである。 $t_1, t_2$  のもっともらしい値を既知の超電導体の実験値から求めてみると、 $t_1=2.70, t_2=0.96 \text{ \AA}$  が得られた。 $n, m$  があまり大きくないときには、この値を用いることにより、 $c$  軸の長さを、大ざっぱに推定することができる。逆に未知物質の  $c$  軸長が求めれば (普通は簡単に求まる)  $n, m$  が推定できる。上に述べた関係式が、成立しない場合がある。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の構造は、 $[\text{CuO}_2][\text{Y}][\text{CuO}_2][\text{BaO}][\text{CuO}][\text{BaO}]$  と表すことができ、大きな金属と Cu が交互に積み重なっているため、単位の配列はペロブスカイト構造と同様に  $ab$  である。しかし  $a$  層中の金属に違いと、酸素の配列によって、この場合は、3 ( $ab$ ) が単位格子に相当する。このようなことが起こるのは、例外的であって、今のところ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  のみである。

ここで、これまで無視してきた酸素の配置について触れておこう。 $a, b$  を用いた配列が同じであっても、酸素の配置によって、異なった構造が

考えられる。これを含めるには、 $a, b$  によるものだけでは不十分であり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  について上に書き下したような表現が必要となる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の例からわかるように、 $a, b$  層共に、酸素が全面的に、もしくは部分的に欠落することが、非常にしばしば起こり得る。酸素まで含めて構造を特定するにはどの層に欠落があるかも、示さなくてはならない。第二の問題は、酸素の位置の違いである。 $aa$  という並びがあった場合、酸素の配置としていつも 2 種類が考えられる。これは T, T' 構造に典型的に現れている。T 構造では、 $aa$  中の酸素は金属と同一  $c$  面上に位置するのに対して、T' 構造では、酸素は金属層の中間に位置する。必要ならば、前者を  $[\text{AO}][\text{AO}]$  で、後者を  $[\text{A}]\text{O}_2[\text{A}]$  で表して区別することにする。

さて上記のような方法で、実際の超電導体の構造を検討してみよう。まず  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  を取り上げてみる。この物質は (4, 1) 型に属し、可能な配列は、一意的に決って、 $aaaab$  となる。図 8.23 (a) に構造を示すが、当然のことながら  $aaaab$  に対応して、 $\text{SrBiBiSrCu}$  という積み重なりがある。 $n+m=5$  からこの配列を 2 度繰り返したものが単位格子に相当するはずであり、実際にそうになっている。次に少し複雑な例として、(5, 2) 型を考えてみる。この場合は、 $b$  が二つ以上続けて現れないという条件を付けても、可能な配列に 2 種類ある。 $aaaabab$  と  $aaabaab$  がそれぞれあり、やは

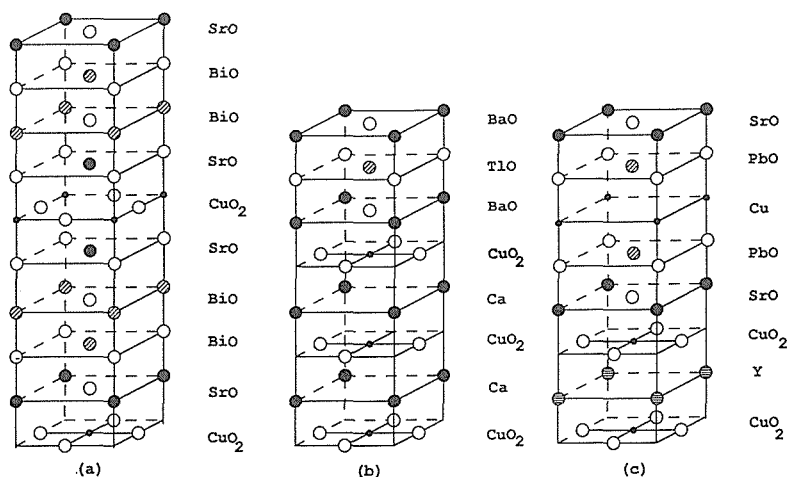


図 8.23 酸化物超電導体における層の積み重なり  
(a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , (b)  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ , (c)  $\text{YSr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

表8.1 ペロブスカイト関連銅酸化物の結晶構造の分類\*

n				
1	<i>ab</i>			
	LaCuO <sub>3</sub>			
	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>			
2	<i>aab</i>			
	T, T',			
	T*-Ln <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>			
3	<i>aaab</i>	<i>aabab</i>		
	TlBa <sub>2</sub> CuO <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> SrCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
4	<i>aaaab</i>	<i>aaabab</i>	<i>aababab</i>	
	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	TlBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(Ba, Eu) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>		(Eu, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	
5	<i>aaaaab</i>	<i>aaaabab</i>	<i>aaababab</i>	<i>aabababab</i>
		Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	
		Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>aabaabab</i>	
		<i>aaabaab</i>	YSr <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
		TlBa <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		
6	<i>aaaaaab</i>	<i>aaaaabab</i>	<i>aaaababab</i>	<i>aaabababab</i>
		<i>aaaabaab</i>	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
		Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>aabaababab</i>
		(Nd, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub>		
			<i>aaabaabab</i>	
m	1	2	3	4

\* 具体的な化合物としては代表的なもののみを示した。また理想化した組成を載せてある。

り単位格子はこれらの配列を2度繰り返したものである。実際にこれらに対応する化合物が見つかる。前者に属するのは、Bi(またはTl)系の、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>であり、後者に属するのが、TlBa<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(理想的な組成)である。後者は超電導体ではないが、その構造を単位格子の半分だけ書き下すと、[BaO][TiO][BaO][CuO<sub>2</sub>][Ce]O<sub>2</sub>[Ce][CuO<sub>2</sub>]となり、T'構造と同様な酸素配置が見られる。

配列として、複数個が可能な例をもう一つ挙げてみよう。(5, 3)型を考えると、可能な配列は、*aaababab*と*aabaabab*である。また、 $n+m=8$ よりこれらの配列がそのまま単位格子に対応する。前者に属する超電導体はTlBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub>であり、後者に属するのは、YSr<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>である。これらの構造を図8.23(b), (c)に示す。

表8.1に、 $n \leq 6$ ,  $m \leq 4$ の組合せについて、可能な配列と、各配列に属する代表的な化合物を示してある。この表から明らかなように、 $n$ ,  $m$ の簡単な組合せについては、すでにかかなりの部分が見つけられている。このことは、ここ数年間に互

る、精力的な探索研究の成果であり、喜ぶべきことと言えよう。しかし逆に考えれば、それだけ新たな可能性が狭まっていることを意味する。

最後に今まで除外してきた、 $b$ 層が2枚以上連続する場合を考えよう。これが実現している化合物は現在までに2種類しか知られていない。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>とY<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>14</sub>であり、両方共に、高酸素分圧下での安定相である。配列はそれぞれ*abababb*と*abababababbb*で、単位格子はそれぞれの配列二つから成る。前者の構造はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>構造にCuO相を1枚加えたものに相当し、後者はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>ユニットとYBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>ユニットを交互に積み重ねたものである。もし $b$ 層が2枚以上連続することが許されるならば、表8.1の配列の数は一挙に数倍になる。さらに、上の二つの化合物のように、 $n < m$ の場合も付け加わる。そしてそのような構造を安定にするには、高酸素圧や高圧が有効と考えられる。このことは、将来の探索実験の進むべき道を暗示しているように思える。

## 参考文献

- 1) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L476 (1987).
- 2) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L619 (1987).
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L665 (1987).
- 4) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1156 (1987).
- 5) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 6) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 7) B. W. Veal, A. P. Paulikas, H. You, H. Shi, Y. Fang and J. D. Downey, *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990).
- 8) C. Namjung, J. T. S. Irvine and A. R. West, *Physica C*, **168**, 346 (1990).
- 9) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1546 (1987).
- 10) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L223 (1988).
- 11) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2087 (1987).
- 12) E. Takayama-Muromachi, *Physica C*, **172**, 199 (1990).
- 13) G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, *Phys. Rev.* **B35**, 3782 (1987).
- 14) A. Koizumi, H. Maeda, N. Bamba, H. Maruyama, E. Takayama-Muromachi, J. Shi, K. Shimizu, M. Mino and H. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L203 (1989).
- 15) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, *Nature*, **328**, 512 (1987).
- 16) K. Kato, K. Kosuda, Y. Uchida, E. Takayama-Muromachi and O. Fukunaga, *Acta Cryst.* **C44**, 794 (1988).
- 17) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L365 (1988).
- 18) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L556 (1988).
- 19) H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, M. Onoda, Y. Kuroda, H. Maruyama, Y. Yoshikawa, T. Ishii, M. Hida and H. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L807 (1988).
- 20) M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L833 (1988).
- 21) M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono and E. Takayama-Muromachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1665 (1988).
- 22) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- 23) K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1661 (1988).
- 24) S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1171 (1988).
- 25) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, *Phys. Rev.* **B42**, 4228 (1990).
- 26) M. B. Walker and W. Que, *Phys. Rev.* **B45**, 14 (1992).
- 27) K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda and Y. Uchida, *Acta Cryst.* **C44**, 1881 (1988).
- 28) K. Kato, *Acta Cryst.* **B46**, 39 (1990).
- 29) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2283 (1988).
- 30) H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, *Nature*, **337**, 26 (1989).
- 31) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi and K. Kato, *Physica C*, **158**, 449 (1989).
- 32) E. Takayama-Muromachi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 156*, p.383, MRS (1989).
- 33) J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859 (1988).
- 34) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature*, **337**, 345 (1989).
- 35) E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, Y. Uchida, K. Kato and H. Asano, *Physica C*, **159**, 634 (1989).
- 36) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato, *Physica C*, **165**, 147 (1990).
- 37) E. Takayama-Muromachi and D. E. Rice, *Physica C*, **177**, 195 (1991).
- 38) J. D. Axe, A. H. Mouden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh and Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- 39) 室町英治, *日本物理学会誌*, **45**, 797 (1990).
- 40) 総合報告として K. Yvon and M. Francois, *Z. Phys.* **B76**, 413 (1989).

## 9. 残された問題と将来への展望

相平衡の研究に関しては、アルカリ金属を網羅するという観点からは、Rb・Csの系が、また、 $M_xV_2O_5$ 型バナジウムブロンズができる系という観点からは、Ag・Ca・Cd・Pbの各系の研究が残されている。しかし、 $M_xV_2O_5$ 以外の $M_xV_{6n}O_{15n-m}$ を探索する対象として意味があるのは、我々が既に取り上げたLi・Cu・Na・Kの各系に限られるであろう。 $M_xV_{12}O_{29}$ などに存在するB型トンネルは、 $M_xV_2O_5$ のA型トンネルに比較してかなり狭隘であるため、大きな陽イオンを収容し得ないと思われるからである。Na系において、 $Na_xV_{12}O_{29}$ の出現するxの範囲が著しく狭いのも、おそらくこの事実に関係すると思われる。単結晶試料の構造解析を行って、NaイオンのA・B両トンネルへの分配を調べることが望ましい。 $NaV_6O_{11}$ については、物性の研究を支援するために、低温での構造相転移及び低温相の構造を詳しく調べることが必要である。さらに、磁気構造を調べることが望ましいが、それには大型単結晶の育成が必要である。 $NaFe_3V_9O_{19}$ についても、構造及び物性を詳しく調べるための単結晶試料の合成が望まれる。K系は実験が難しく、我々の得た結果も、必ずしも十分とは言えない。 $K_xV_2O_5$ 部分系の二つの新化合物については、構造を調べることができなかった。また、 $\lambda \cdot \mu \cdot \nu$ の各相の存在が、ほんとうに否定されたのかどうかについても、やや不確かなところがある。

$NaV_6O_{11}$ は、金属電気伝導性と強磁性体の性質を示す点で、今までに金属絶縁体転移等の興味ある研究対象となってきた酸化バナジウムの中で一つの代表的な化合物であると言える。 $NaV_6O_{11}$ の磁性で明らかにされていない点はいくつかある。第一は、磁性転移後の各Vイオンの磁気モーメントの大きさである。小さな自発磁化は、各Vイオンの磁気モーメントが小さいためか、またはフェリ磁性のためか決める必要がある。広い周波数領域にわたるゼロ磁場のNMR測定は、サイトごとの磁気モーメントの大きさの知見を与える。

第二は、常磁性領域の常磁性Vイオン濃度が決まらないことである。超微細場から得られる超微細相互作用の大きさとワイス定数から求めた交換相互作用の大きさから計算したスピン格子緩和時間は、測定値より短い。常磁性Vイオン濃度の見積りが大きすぎたかも知れない。また、ゼロシフトのNMR吸収線を与えるVイオンの電子状態が、パウリ常磁性か、スピン一重項電子対か、 $V^{5+}$ か理解されていない。

変調構造については、以前から2・3次元変調構造の対称性を記述する5・6次元の超空間群の算出を行っているが、まだ完成に至っていない。このため、2・3次元変調構造の解析は1次元変調に比べ解析が困難で、解析例も非常に少ない。さらに2・3次元変調構造の精密化では、変調波の初期位相の取り方によっては最小二乗法で正しい解が得られない。したがって、初期位相の決定法の発展が望まれる、また、構造因子の計算に時間がかかるので、スーパーコンピュータに適したアルゴリズムを用いた精密化プログラムの開発が重要であろう。複合結晶の解析は7.5節で述べたように、部分変調構造の解析に帰着するので、やはり同様の問題がある。

粉末法による変調構造・複合結晶構造の構造解析は始まったばかりであるが、上に述べた問題の他に、単結晶法に比べて実験から得られる情報量が少ないことによる困難がある。放射光、ギニエ回折計などを利用して、なるべく多くの回折線を分離測定することによってこの困難が改善されるかも知れない。8.2.2で述べたプログラムPREMOSは、既にギニエ回折計のプロファイル関数を組み込んであるが、これを用いた解析はまだ行っていない。今後の検討課題である。また、結晶の空間群によっては、等価でない回折線が格子の対称性で重なってしまう場合がある。これに対してマキシマムエントロピー法が有効であるという報告がある<sup>1)</sup>。この方面の進展が期待される。

準結晶の解析法は、現在、超空間群に基づいて

断面法で解析するのが最も有力視されるに至ったが、まだ構造の精密化には至っていない。結晶と同程度の精密な原子配列が決定できるようになるためには、補空間上での原子占有領域の分域の決定法、原子変位の記述法など多くの問題が解決されなければならない。今後の解析法の発展を期待したい。

酸化超電導体の研究については、一時の「超電導フィーバー」と呼ばれた段階を過ぎ、より確実に精密なデータを蓄積すべき時期にさしかかっている。しかし、依然未解決の問題は多い。何より超電導発現のメカニズムについては「理論家の数だけ理論がある」と言われた状況から大きな進展はないように思える。この原因の一端は、実験データの不確実さにあると思われる。酸化超電導体

の合成は一般には容易と考えられている。しかし、良質な試料を得ることは決して簡単ではない。良質な試料を用いて信頼性のある実験データを取得すること、このあたりまえのことが酸化超電導体の研究にも求められている。

新しい超電導体の探索という観点からも残された課題は少なくない。特に、高圧実験に至ってはほとんどの系が手つかずと言っても言い過ぎではない。高圧・高酸素圧といった極端条件下での物質探索は、今後この分野の中心的課題になるであろう。

#### 参考文献

- 1) W. I. F. David, J. Appl. Cryst. **20**, 316 (1987).

## 10. 研 究 成 果

### 10.1 発表論文

- H. Asano, H. Takita, T. Ishigaki, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, "Neutron and X-ray diffraction studies of  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Physica*, **148B**, 302 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, "Electronic structure of superconducting Cu oxides", *Solid State Commun.* **63**, 857 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, "Spectroscopic evidence for strongly correlated electronic states in La-Sr-Cu and Y-Ba-Cu oxides", *Phys. Rev. B*, **35**, 8814 (1987).
- A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe and H. Katayama-Yoshida, "Photoemission study of  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ ", *Phys. Rev. B*, **39**, 2255 (1989).
- A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and E. Takayama-Muromachi, "Electronic structure of the electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  studied by photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **42**, 325 (1990).
- K. N. Ishihara and A. Yamamoto, "Penrose patterns and related structures. I. Superstructure and generalized Penrose patterns", *Acta Cryst.* **A44**, 508 (1988).
- J. Isoya, H. Kanda and Y. Uchida, "EPR studies of interstitial Ni centers in synthetic diamond crystals", *Phys. Rev. B*, **42**, 9843 (1990).
- J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh and Y. Morita, "EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond", *Phys. Rev. B*, **45**, 1436 (1992).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and Y. Uchida, "Crystal Structure of  $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1153 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, "Rietveld refinement of the structure of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  with neutron powder diffraction data", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L649 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, "Crystal structure of the orthorhombic form of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  at 42 K", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1193 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, "Crystal structure of the tetragonal form of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1214 (1987).
- F. Izumi, J. D. Jorgensen, P. Lightfoot, Shiyou Pei, Y. Yamada, E. Takayama-Muromachi and T. Matsumoto, "Pressure-induced structural changes in the superconductor  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$ : A neutron diffraction study", *Physica C*, **172**, 166 (1990).
- F. Izumi, J. D. Jorgensen, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Shiyou Pei, T. Matsumoto, R. L. Hitterman and Y. Kanke, "Pressure-induced structural changes and charge transfer in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+z}$ ", *Physica C*, **193**, 426 (1992).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu and H. Sawa, "Metal ordering and oxygen displacements in  $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_{4-y}$ ", *Physica C*, **158**, 440 (1989).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, M. Kobayashi, Y. Uchida, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe, "Neutron diffraction study of non-stoichiometry in  $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L824 (1988).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Nakai and H. Asano, "Structure refinement of

- $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$  with neutron powder diffraction data”, *Physica C*, **157**, 89 (1989).
- T. Kamiyama, F. Izumi, H. Asano, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, E. Takayama-Muromachi, M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh and Y. Hidaka, “Sr-induced oxygen defects in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ : A neutron powder diffraction study”, *Physica C*, **172**, 120 (1990).
- Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, “Structure of  $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Acta Cryst.* **C46**, 536 (1990).
- Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, “Structure of  $\text{K}_{0.50}\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Acta Cryst.* **C46**, 1590 (1990).
- Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, “Structures of  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ”, *Acta Cryst.* **C48**, 1376 (1992).
- Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui, “Phase equilibrium study of the system  $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  at 923K”, *J. Solid State Chem.* **89**, 130 (1990).
- Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, “Phase equilibrium study of the system  $\text{CuV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ”, *J. Solid State Chem.* **83**, 69 (1989).
- Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, “Synthesis and structure refinement of  $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  ( $T = \text{Ti, Cr and Fe}$ )”, *J. Solid State Chem.* **92**, 261 (1991).
- Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato and S. Takekawa, “Synthesis and magnetic property of  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ”, *J. Solid State Chem.* **95**, 438 (1991).
- K. Kato, “Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum”, *Acta Cryst.* **B46**, 39 (1990).
- K. Kato, K. Kosuda, Y. Uchida, E. Takayama-Muromachi und O. Fukunaga, “Die Struktur des Dibariumkupferplatindiyttriumoktaoxids,  $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$ ”, *Acta Cryst.* **C44**, 794 (1988).
- K. Kato, K. Kosuda, T. Koga und H. Nagasawa, “Die Struktur der eindimensional fehlgeordneten Blei-Vanadiumbronze,  $\beta\text{-Pb}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Acta Cryst.* **C46**, 1587 (1990).
- K. Kato und M. Onoda, “Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum: Kommenusrierter Kompositkristall”, *Acta Cryst.* **A47**, 55 (1991).
- K. Kato und M. Onoda, “Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum: Herleitung der möglichen Superraumgruppen”, *Acta Cryst.* **A47**, 448 (1990).
- K. Kato und M. Onoda, “Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum: Identifizierung der verschiedenartig aufgestellten Superraumgruppen”, *Acta Cryst.* **A48**, 73 (1992).
- K. Kato, E. Takayama-Muromachi und Y. Kanke, “Die Strukturen der Kupfer-Vanadiumbronzen,  $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$  mit  $x = 1, 2, 1, 5$  und  $1, 9$ ”, *Acta Cryst.* **C45**, 1841 (1989).
- K. Kato, E. Takayama-Muromachi und Y. Kanke, “Die Struktur der Kupfer-Vanadiumbronze,  $\text{Cu}_{0.261}\text{V}_2\text{O}_5$ : Eine Verfeinerung”, *Acta Cryst.* **C45**, 1845 (1989).
- K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda und Y. Uchida, “Die Struktur des Erdalkalimetalloxocuprats,  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ ”, *Acta Cryst.* **C44**, 1881 (1988).
- N. Kimizuka, E. Takayama-Muromachi and K. Sira-tori, “The systems  $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$  ( $R: \text{In, Sc, Y}$  or one of the lanthanides,  $M: \text{Fe, Ga}$  or  $\text{Al}$ ,  $M'$  is one of the divalent cation elements)”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **13**, 283 (1990).
- A. Koizumi, H. Maeda, N. Bamba, H. Maruyama, E. Takayama-Muromachi, Jun Shi, K. Shimizu, M. Mino and H. Yamazaki, “EXAFS study on Fe-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L203 (1989).
- H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyama, Y. Kuroda and H. Yamazaki, “EXAFS and neutron diffraction studies of local and average structures for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Physica C*, **157**, 483 (1989).



- Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, "High resolution transmission electron microscopy of domain structure in high- $T_c$  superconductor  $Ba_2LaCu_3O_y$ ", J. Electron Microscopy, **36**, 246 (1987).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, A. Umezono and K. Ibe, "Application of high resolution electron microscopy to the modulated structure in bismuth-based superconductor", JEOL NEWS, **26**, 16 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi, "Twins and intergrowth defects in high  $T_c$  Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor examined by high-resolution electron microscopy", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L827 (1988).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, "Electron diffraction and microscope study of radiation damage in  $Ba_2YCu_3O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1183 (1987).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, "High-resolution electron microscopy of planar defects and dislocation in  $Ba_2YCu_3O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L350 (1988).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A. Ono, S. Horiuchi and K. Kato, "High resolution transmission electron microscopy of defects in high  $T_c$  superconductor  $Ba_2YCu_3O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L777 (1987).
- Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi, "High resolution electron microscopy of intergrowth and modulated structure in 110 K high  $T_c$  superconductor  $Bi_2(Sr, Ca)_4Cu_3O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1241 (1988).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 福富 勝夫, 竹川 俊二, 室町 英治, 堀内 繁雄, "ビスマス系超伝導酸化物の電子線照射による表面生成物の高分解能電子顕微鏡観察", 表面技術, **40**, 74 (1989).
- 室町 英治, "酸化物超伝導体の酸素欠陥と超伝導特性", 日本応用磁気学会誌, **12**, 576 (1988).
- 室町英治, "YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (M=Al, Fe, Co, Ga) 系の酸素欠陥", 粉体および粉末冶金, **37**, 680 (1990).
- 室町 英治, "結晶化学と物質探索", 日本物理学会誌, **45**, 797 (1990).
- 室町 英治, "無機材質研究所における超伝導研究", ISTEK ジャーナル, **4**, 50 (1991).
- A. Ono and Y. Uchida, "Preparation of a new superconductor  $Sr_2Y_{0.7}Ca_{0.3}Cu_{2.35}Pb_{0.65}O_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L586 (1990).
- A. Ono, Y. Uchida and S. Takenouchi, "Preparation and properties of superconducting copper oxides (Pb, Cu)(Sr, Ba)<sub>2</sub>(Y, Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1086 (1990).
- M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh and Y. Oosawa, "Structure of the incommensurate composite crystal (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>", Acta Cryst. **B46**, 487 (1990).
- M. Onoda and K. Kato, "Refinement of structures of the composite crystals Ba<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $x = 10/9$  and  $9/8$ ) in a four-dimensional formalism", Acta Cryst. **B47**, 630 (1991).
- M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono and E. Takayama-Muromachi, "Simulation of diffraction intensity distribution of a superconductor containing stacking faults in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1665 (1988).
- M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, "Assignment of the powder X-ray diffraction pattern of superconductor Bi<sub>2</sub>(Sr, Ca)<sub>3-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L833 (1988).
- H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, "Unusually simple crystal structure of an Nd-Ce-Sr-Cu-O superconductor", Nature, **337**, 347 (1989).
- E. Takayama-Muromachi, "A new class of oxide superconductors (Nd, Ce, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> in high temperature superconductors: Relationships between properties, structure, and solid-state chemistry", MRS Symposium Proceedings Vol. **156**,

- J. D. Joergensen et al. eds. p. 383 (Pittsburgh: Materials Research Society 1989).
- E. Takayama-Muromachi, "Superconductivity of the Nd-Ce-Sr-Cu-O system", Research Report on Mechanism of Superconductivity, Y. Muto, ed. p. 139 (Tokyo: Ministry of Education 1989).
- E. Takayama-Muromachi, "Effect of oxygen deficiency on superconductivity of Cu-based oxides", Proc. Int. Conf. Modern Aspect of Superconductivity, R. Suryanarayanan, ed. p. 23 (Paris: IITT-International 1989).
- E. Takayama-Muromachi, "Oxygen deficiency in 1-2-3-type oxide superconductors", Research Report on Mechanism of superconductivity, Y. Muto, ed. p. 92 (Tokyo: Ministry of Education 1990).
- E. Takayama-Muromachi, "Oxygen deficiency in T-, T' and T\*-type oxide superconductors", Research Report on Mechanism of Superconductivity, Y. Muto, ed. p. 121 (Tokyo: Ministry of Education 1991).
- E. Takayama-Muromachi, "Monte Carlo simulation of oxygen disordering in the  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}$ ) system", Physica C, **172**, 199 (1990).
- E. Takayama-Muromachi, "Oxygen deficiency and structural phase transition in  $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ ", Physica C, **185-189**, 833 (1991).
- E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, Y. Uchida, K. Kato and H. Asano, "Oxygen deficiency in the electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ", Physica C, **159**, 634 (1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda and K. Kato, "Identification of the superconducting phase in the Nd-Ce-Sr-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2283 (1988).
- E. Takayama-Muromachi and D. E. Rice, "Oxygen deficiency in the superconducting oxides  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ )", Physica C, **177**, 195 (1991).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, "Superconductivity of  $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  system: Which layers are doped with carriers?", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1546 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, "Effect of oxygen deficiency on  $T_c$  of oxide superconductor  $\text{La}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L223 (1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, "Effect of oxygen deficiency on  $T_c$  of oxide superconductor", Proc. Int. Meeting on Advanced Materials, **6**, 467 (1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, "High  $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Oxygen content vs  $T_c$  relation", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1156 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, "Superconductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2087 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, "Electron-doped system  $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$  and preparation of T'-type  $(\text{La}, \text{Ln})\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Y}$ )", Physica C, **165**, 147 (1990).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi and K. Kato, "Oxygen deficiency and crystal chemistry of T''-AA'  $\text{CuO}_4$  oxides", Physica C, **158**, 449 (1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, "Identification of the high  $T_c$  superconductor in the system Y-Ba-Cu-O", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L476 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, "X-ray and electron-microscopic studies on single-phase high  $T_c$  superconductor,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L619 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato, "On the 110 K superconductor in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L556 (1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takakawa and K. Kato, "Identification of the superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L365 (1988).

- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato, "Thermogravimetric and high-temperature X-ray studies on the orthorhombic-to-tetragonal transition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L665 (1987).
- S. Tamura and Y. Kanke, "Pressure dependence of the Curie temperature of magnetoplumbite-type  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4386 (1991).
- Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, "Magnetic properties of  $M\text{V}_6\text{O}_{11}$  ( $M=\text{Na, Sr}$ )", Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 印刷中 (1992).
- Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, "Magnetic properties of  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2530 (1991).
- K. Ukei, A. Yamamoto, Y. Watanabe, T. Shishido and T. Fukuda, "Structure of the incommensurate composite crystal  $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt, Cu})\text{O}_3]$ ", Acta Cryst. B**48**, 投稿中 (1992).
- Xiao-Jing Wu, E. Takayama-Muromachi and S. Suehara and S. Horiuchi, "Diffraction streaks from the chimney ladder structure in an  $(\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5})\text{Cu}_{5+\delta}\text{O}_y$  crystal", Acta Cryst. A**47**, 727 (1991).
- A. Yamamoto, "Ideal structures of the icosahedral Al-Mn and Al-Cu-Li quasicrystals", Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. **93**, Quasicrystals, T. Fujiwara and T. Ogawa, eds. p. 57 (Berlin: Springer-Verlag 1990).
- A. Yamamoto, "The programs *REMOS* and *PREMOS*", Method of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals, J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga and G. Madariaga, eds. p. 249 (Singapore: World Scientific 1991).
- A. Yamamoto, "The modulated structures of  $\text{Bi}_2(\text{Sr, Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ", Method of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals, J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga and G. Madariaga, eds. p. 466 (Singapore: World Scientific 1991).
- A. Yamamoto, "Structures of the decagonal Al-Mn and Al-Co-Ni quasicrystals", Method of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals, J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga and G. Madariaga, eds. p. 503 (Singapore: World Scientific 1991).
- A. Yamamoto, "Ideal structure of icosahedral Al-Cu-Li quasicrystals", Phys. Rev. B, **45**, 5217 (1992).
- A. Yamamoto, "Unified setting and symbols of superspace groups for composite crystals", Acta Cryst. A**48**, 476 (1992).
- A. Yamamoto and K. Hiraga, "Structure of an icosahedral Al-Mn quasicrystal", Phys. Rev. B, **37**, 6207 (1988).
- A. Yamamoto and K. N. Ishihara, "Penrose patterns and related structures. II. Decagonal quasicrystals", Acta Cryst. A**44**, 707 (1988).
- A. Yamamoto, K. Kato, C. Shibuya and S. Takeuchi, "Atomic structure of a decagonal Al-Co-Ni quasicrystal", Phys. Rev. Lett. **65**, 1603 (1990).
- A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano. "Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide  $\text{Bi}_2(\text{Sr, Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ ", Phys. Rev. B, **42**, 4228 (1990).
- A. Yamamoto, T. Yamada, H. Ikawa, O. Fukunaga, K. Tanaka and F. Marumo, "Modulated structure of zirconium titanate", Acta Cryst. C**47**, 1588 (1991).
- 山本 昭二, "Al-Mn 準結晶の構造", 日本結晶学会誌, **29**, 406 (1987).
- 山本 昭二, "Rietveld 法による変調構造解析プログラム", 日本結晶学会誌, **32**, 229 (1990).
- 山本 昭二, "Rietveld 法による準周期構造の解析", 日本結晶学会誌, **34**, 148 (1992).
- 山本 昭二, "変調構造(modulated structure)の解析", セラミックデータブック, p. 63, 工業製品技術協会 (1989).

## 10.2 試料提供

提供年月	提供者	提供先	試料
平3. 12	内田吉茂	ベルリン工科大学	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 単結晶

## 10.3 特許出願

出願日	出願番号	発明の名称	発明者
平3. 4. 24	3-146464	NaFe <sub>3</sub> V <sub>9</sub> O <sub>19</sub> の組成を持つ化合物及びその合成法	菅家 康 室町英治 加藤克夫 竹川俊二

## 10.4 表彰

被表彰者	表彰の名称と対象業績	表彰年月日
山本昭二	業績表彰 超空間群論に基づいた系統的な変調構造解析法の開発及び 四次元超空間群を導き多次元結晶学の発展に貢献	昭62. 5. 19
山本昭二	研究功績者 超空間群に基づいた変調構造の解析法及び応用研究	平3. 4. 16

---

発行日 平成4年11月25日

無機材質研究所研究報告書第72号

バナジウムブロンズに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---