AV₆O₁₁ (A=Na, Sr)の結晶構造と磁性

無機材質研究所 菅家 康

Yasushi KANKE : Crystal Structures and Magnetic Properties of AV₆O₁₁ (A=Na, Sr).

New phases which contain mixed-valent vanadium; SrV₆O₁₁, SrT_xV_{6-x}O₁₁ (T=Ti, Cr, Fe) and NaFe₃V₉O₁₉ were synthesized. Crystal structures of them and NaV₆O₁₁ were determined and discussed in comparison with the magnetoplumbite structure. Random cation distributions in SrT_xV_{6-x}O₁₁ suggest that AT₆O₁₁ phases contain itinerant d-electrons. NaV₆O₁₁, SrV₆O₁₁ and NaFe₃V₉O₁₉ were revealed to show spontaneous magnetization.

1. はじめに

第一長周期元素酸化物の電気伝導性を決める要因は、3d電子が個々の遷移金属イオンに局在するのか金属イオン間を自由に動きまわるのか¹⁾、O²⁻から遷移金属イオンへの電子移動が可能か否か²⁾、の2つが主とされている。前者は3d電子間のクーロン反発に、後者は遷移金属元素と酸素との電気陰性度の差に依存すると言われている。従来の研究では、第一長周期元素のうち前半の酸化物では、クーロン反発は比較的弱く3d電子は局在と非局在との境目にある一方、電気陰性度の差は比較的大きくO²⁻から遷移金属イオンへの電子移動は不可能とされ、後半の酸化物では、その逆の関係にあると考えられている。3価~4価領域のバナジウム酸化物には、V₂O₃、マグネリ相、V₂O₄等、固有の温度で金属-絶縁体転移を示すものが多く、その3d電子は局在と非局在との境目にあるとされている。バナジウム酸化物は、3d電子の局在非局在性の関わる物性を研究する格好の対象と言える。

結晶化学の立場からバナジウム酸化物をみると、多様な結晶構造が注目される。この要因として、バナジウムは2価から5価までの幅広い酸化数をとること、酸化数ごとに多様なイオン半径および配位様式をもつことが考えられる。バナジウム酸化物は、遷移金属の酸化数および3d電子数と結

晶構造との関係を研究する上でも格好の対象と言える。

2. AV₆O₁₁ (A=Na, Sr)の結晶構造と磁性

最近、NaV^{IV}₃V^{III}₃O₁₁ (六方晶系、P6₂c)が見いだされた³⁾。同じV^{III}-V^{IV}混合原子価領域にあるマグネリ相、LiV^{III}V^{IV}O₄ (正スピネル)とは全く異なる結晶構造をもつ。V^{IV}-V^V領域に比べ、V^{III}-V^{IV}領域の既知相は非常に少ないことを考えると、NaV₆O₁₁の存在は重要であり、その電氣的磁氣的性質の解明は意義深い。NaV^{IV}₃V^{III}₃O₁₁は3種のVサイトを持つが、V^{III}とV^{IV}は各々特定のサイトに片寄った分布をとるのか否か、Na⁺が2価、3価のカチオンに変わり、V^{III}/V^{IV}比が変わった場合に同型の相は存在するのか、存在するならばV^{III}とV^{IV}の分布はどのように変わるのか、3d電子の局在非局在の観点から興味深い。以上を踏まえ、AV₆O₁₁相 (Aは2価または3価のカチオン)の探索を試みた。また、単結晶試料を用いてNaV₆O₁₁の電氣的磁氣的性質を調べた。

2.1 合成

真空封入法を用いた固相反応により、AV₆O₁₁ (A=Ca, Sr, Ba, La, Nd)の合成を試みた。A=Srに限り成功し、1473~1673Kの温度でSrV₆O₁₁の粉末および単結晶試料が得られた^{4),5)}。

NaV₆O₁₁はNaVO₃融液の電解還元により見いだされた³⁾が、上記の固相反応法で923~993Kの加熱

温度により合成できることがわかった⁶⁾。その単結晶試料は2段階の加熱手順で得られた^{5),6)}。

2.2 単結晶X線構造解析

AV_6O_{11} は $BaTi_2Fe_4O_{11}$ ⁷⁾, $BaSn_2Fe_4O_{11}$ ⁷⁾(六方晶

系, $P6_3/mmc$)と同型であり, マグネトブランバイト型 $BaFe_{12}O_{19}$ ⁸⁾(六方晶系, $P6_3/mmc$)と結晶構造が関連することが判明した⁵⁾(第1図)。 $BaFe_{12}O_{19}$ はスピネルブロック(S)とRブロックから成り, $[001]$ 方

第1図 $BaFe_{12}O_{19}$ と AT_6O_{11} 型化合物(共に六方晶系, $P6_3/mmc$)との結晶構造の比較⁴⁾

向に沿った配列順序は単位格子あたり RSRS である。AT₆O₁₁ 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。AT₆O₁₁ において、T(1)八面体は [001] に垂直な面内で稜共有で網目状の層を成す。T(2)八面体は [001] に垂直な鏡面 ($z = 1/4, 3/4$) を挟んで同じ T(2)八面体と隣接し、面共有の二量体を成す。T(3)サイトは、理想的にはその鏡面上にあり、三方両錐型 5 配位をとる。しかし、BaTi₂Fe₄O₁₁, BaSn₂Fe₄O₁₁ の T(3)サイトは [001] 方向に変位して 1 組の歪んだ四面体型サイトとなり、カチオンはその片方を無秩序に占めている⁷⁾。BaFe₁₂O₁₉ でも、対応する Fe(2)サイトには同様の変位がある⁸⁾。AT₆O₁₁ の T(1), T(2), T(3)の各サイトの比率は 3:2:1 である。

De Roy ら³⁾は、可能性のある 3 種の空間群 P6₃/mmc, P6₂c, P6₃mc のうち、P6₂c のみが適切な Na-O 距離を与えたとして、対称心を欠く P6₂c を NaV₆O₁₁ の空間群に選んだ。彼らはさらに R 値が下がったことから、V(1)は P6₂c 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。

我々も彼らと同じ MoK α 線を用いて、NaV₆O₁₁, SrV₆O₁₁ の単結晶の回折強度を測定した。P6₂c, P6₃mc からは各 2 種の構造モデルが導かれる。

NaV₆O₁₁ の空間群を以下の手順で検討した。構造パラメータを精密化した後、モデルごとに $|F_C(hkl)|$ と $|F_C(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ との違いが大きい 50 組以上のバイフット対を選びだした。それらの $|F_O(hkl)| - |F_O(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ と $|F_C(hkl)| - |F_C(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ との相関の有無を検討したが、どのモデルの場合も相関はなかった。各モデルの R 値は P6₃/mmc モデルの R 値より低かったが、その差は小さく、パラメータ数を考慮すれば有意でないと結論できた。以上から、NaV₆O₁₁ は対称心を持つ空間群 P6₃/mmc に属すると判断した。SrV₆O₁₁ の空間群も同様の手順で検討し、NaV₆O₁₁ と同じ P6₃/mmc に属すると判断した⁵⁾。

NaV₆O₁₁, SrV₆O₁₁ について V(3)サイトの [001] 方向への変位の有無を検討したが、R 値に有意差は見られず、共に変位はおこらないと結論できた⁵⁾。

第 1 表から原子間距離を比較すると、R ブロックの厚さ R、面共有 T(2)-T(2) サイト間距離、T(3) サイトの分裂距離 T(3)-T(3) の、化合物ごとの違いが大きいことがわかる。AT₆O₁₁ 型に限ると、 ΔR , $\Delta [T(2)-T(2)]$ は共に $\Delta [T(3)-T(3)]$ の 1/2 にほぼ等しいことがわかる。一方、T(3) サイトが変位すると T(3) とその上下にある 2 つの O(3) との距離は非等価となるが、その短い方は BaFe₁₂O₁₉ も含めてほぼ一定で

第 1 表 NaV₆O₁₁, SrV₆O₁₁ および関連化合物の格子定数と原子間距離の比較

	NaV ₆ O ₁₁ ⁵⁾	SrV ₆ O ₁₁ ⁵⁾	BaTi ₂ Fe ₄ O ₁₁ ⁷⁾	BaSn ₂ Fe ₄ O ₁₁ ⁷⁾	BaFe ₁₂ O ₁₉ ⁸⁾
<i>a</i>	5.7123(1)	5.7716(1)	5.8470(2)	5.9624(5)	5.893
<i>b</i>	13.0974(4)	13.0793(5)	13.6116(9)	13.7468(14)	23.194
<i>R</i> ^a	6.5487(2)	6.5397(3)	6.8058(5)	6.8734(7)	6.573(3)
T(1)-O(1)	1.9410(4)×4	1.945(3)×4	1.997(4)×4	2.010(3)×4	1.928(5)×2 2.106(4)×2
T(1)-O(3)	2.0327(6)×2	2.029(6)×2	1.997(4)×2	2.052(3)×2	1.977(5)×1 2.091(6)×1
$\overline{T(1)-O}$	1.9716	1.973	1.997	2.024	2.023
T(2)-O(1)	1.9024(3)×3	1.949(2)×3	1.933(7)×3	1.998(5)×3	1.975(8)×3
T(2)-O(2)	2.0210(2)×3	2.026(1)×3	2.105(8)×3	2.163(4)×3	2.060(7)×3
T(2)-O	1.9617	1.988	2.019	2.081	2.018
T(3)-O(2)	1.7869(6)×3	1.832(6)×3	1.867(5)×3	1.907(5)×3	1.886(10)×3
T(3)-O(3)	2.086(1)×2	2.11(1)×2	2.098(14)×1 2.583(14)×1	2.044(10)×1 2.603(10)×1	2.170(11)×1 2.472(11)×1
A-O(1)	2.7436(5)×6	2.697(3)×6	2.828(4)×6	2.842(4)×6	2.865(6)×6
A-O(2)	2.8595(5)×6	2.891(4)×6	2.928(4)×6	2.987(4)×6	2.952(1)×6
$\overline{A-O}$	2.8016	2.794	2.878	2.915	2.909
T(2)-T(2)	2.6840(4)	2.721(3)	2.904(22)	3.002(8)	2.778(1)
T(3)-T(3)	0.0	0.0	0.485(24)	0.559(17)	0.312(20)
ΔR ^b	0.0	-0.0090	0.2571	0.3247	0.024
$\Delta [T(2)-T(2)]$ ^b	0.0	0.37	0.220	0.318	0.094
$\Delta [T(3)-T(3)]$ ^b	0.0	0.0	0.485	0.559	0.312

^a R ブロックの厚み

^b NaV₆O₁₁ を基準とする

第2図 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の自発磁化(左)および磁化率の逆数(右)の温度依存性⁹⁾

第3図 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の抵抗率の温度依存性⁹⁾

ある。すなわち、4種 AT_6O_{11} 型相における R と $T(2)$ - $T(2)$ の違いは、ほぼ $T(3)$ サイトの変位のみに起因する。また、 $T(1)$ - $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(3)$ 八面体が成す $[001]$ に垂直な層とその上下に隣接する2つの $T(2)$ 層とがつくる構造単位は、4種 AT_6O_{11} 型相で本質的に変わらない。しかし $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ではこの議論は成立せず、上記の構造単位は、 AT_6O_{11} 型相と $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ とに共通しないことがわかる⁵⁾。

2.3 伝導度と磁性

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶試料の磁化曲線を測定した。磁場を $[001]$ 方向に印加した場合は、60K以下でヒステリシスを示した。53K以下では、磁化($M_{\parallel}$)は約580Oeで飽和した後、測定最大磁場55kOeまで微増する。一方、磁場を $[001]$ に垂直方向に引加した場合は、35K以下で55kOeまで磁場に比例し、飽和しない。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 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ことが判明した。5Kでの自発磁化は組成式当たり $1.7\mu_B$ であった(第2図)⁹⁾。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の磁化率は240K以上でワイス定数-81Kのキュリー・ワイス則に従う。240K付近で磁気異常が観測され、キュリー点付近の磁化率はワイス定数66Kのキュリー・ワイス則に従う。240K以上とキュリー点付近では、ワイス定数の符号が逆転している(第2図)⁹⁾。

第3図に $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶の $[001]$ に垂直、平行方向の電気抵抗率 $\rho_{\perp}$ 、 $\rho_{\parallel}$ の温度依存性を示す⁹⁾。 $\rho_{\perp}$ は全温度領域で金属的である。 $\rho_{\perp}$ は64.2K以下で金属的であるが、64.2K以上ではほぼ一定値をとる。ただし245Kに異常があり、それ以上では金属的、それ以下では半導体的である。245Kの転移点は磁化率の異常(240K)に対応している。64.2K以下での $\rho_{\perp}$ の急激な減少はFe, Co, Ni等の金属磁性体が示す異常抵抗を想起させる。64.2K以下では $\rho_{\perp}$ 、 $\rho_{\parallel}$ 共に金属的であることから、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は局在d電子型のフェリ磁性ではなく、遍歴電子弱強磁性と予想される⁹⁾。

単結晶試料の測定から $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ は約70K以下で、 $[001]$ を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示し、絶縁体になることが判明した。これは $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の64.2Kでの転移に対応するが、転移点以下での電気伝導性は対照的である。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ は約70K以上では常磁性半導体である。約320Kで抵抗率に異常が見られ、それ以上の温度では磁化率がキュリー・ワイス則に従う。これは $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の245Kでの転移に対応する¹⁰⁾。

3. $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ ($T=\text{Ti, Cr, Fe}$)の結晶構造

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ で V^{III} と 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} の Ti^{IV} 、 Cr^{III} 、 Fe^{III} による置換を試み、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。

3.1 合成

$\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ではVの置換は可能で、 $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ ($T=\text{Ti}: 0 < x \leq 1.5$, $T=\text{Cr}: 0 < x \leq 1.0$, $T=\text{Fe}: 0 < x \leq 1.4$)が得られた⁴⁾。 $\text{NaT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ は得られず、かわりにマグネトブランバイト型の $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ¹¹⁾が見いだされた。

第2表 $SrT_xV_{6-x}O_{11}$ の各サイトにおける T イオンの占有率⁴⁾

占有率	$SrTiV_5O_{11}$	$SrTi_{1.5}V_{4.5}O_{11}$	$SrCrV_5O_{11}$	$SrFeV_5O_{11}$
$g(T(1))$	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)

3.2 粉末中性子回折法による置換サイトの決定

$SrTiV_5O_{11}$, $SrTi_{1.5}V_{4.5}O_{11}$, $SrCrV_5O_{11}$, $SrFeV_5O_{11}$ の結晶構造を, 高エネルギー物理学研究所の HRP¹²⁾ で得られた粉末中性子回折データを用いて, *RIETAN*¹³⁾ で決定した⁴⁾。V による中性子の散乱はスピン非干渉性散乱が大部分であり, 干渉性散乱(回折)にはほとんど寄与しない¹⁴⁾。従って, V を他の元素で置換すると, 他の元素のみが中性子回折によって“見える”ことになる。これを利用して V と Ti, Cr, Fe との判別に成功した。 T イオンの分布を第2表に示す。

各 $SrT_xV_{6-x}O_{11}$ についてマードリングエネルギーを計算した結果, $T(1)$ 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, $T(3)$ サイトは基本的に +3 価のイオンを好むことがわかった⁴⁾。サイトプリファレンスをみると, V^{III} , Cr^{III} 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。特に Cr^{III} は d^3 であり, 結晶場により八面体型 6 配位のとき電子状態が安定化される。 Ti^{IV} , V^{IV} は共に 5 配位を取りうる。一方 Fe^{III} は d^5 であり, 四面体型 4 配位もととりやすい。三方両錐型 5 配位はある意味で四面体型 4 配位に近いことを考慮すれば, 以上から, Ti は $T(2)$ に, Cr は $T(1)$ に, Fe は $T(3)$ に片寄った分布をとることが期待される。しかし実際には, Fe が全く $T(1)$ に入らないこと, Cr が $T(3)$ 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片寄らず, 3 種サイトに無秩序に分布している (第2表)⁴⁾。以上から SrV_6O_{11} , $SrT_xV_{6-x}O_{11}$ では, +3 価と +4 価のカチ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。

3.3 $NaFe_3V_9O_{19}$ の伝導度と磁性

焼結体試料の測定から, $NaFe_3V_9O_{19}$ は約 240K 以下で自発磁化を示すことがわかった。磁化容易軸は $BaFe_{12}O_{19}$ と同様 [001] に平行である¹¹⁾。磁気転移点は圧力を加えると上昇する¹⁵⁾。抵抗率の温度依存性は半導体的であり, 磁気転移点付近に異常は

見られなかった¹¹⁾。しかし焼結体の抵抗率は粒界の影響等によりバルクを反映しないことが多く, 単結晶試料の測定が望まれる。

4. おわりに

3 価~4 価混合原子価領域のバナジウム複合酸化物は比較的少ない。 AV_6O_{11} 系を除けばスピネル型, ペロブスカイト型等の一般的な結晶構造を持つ系には限られる。これは, 酸素分圧による V の酸化数の制御が難しいこと, 今まで自発磁化を示す系が知られておらず, 磁性に対する興味が薄かったこと等から, 探索研究が少なかつたためと思われる。1 節で述べたように, バナジウムは多様な結晶構造の酸化物をつくる可能性を秘めている。今後も新化合物の出現を期待したい。

磁気秩序を担いえる元素としてバナジウム以外含まない物質が自発磁化を示す例は今まで知られておらず, AV_6O_{11} 系の磁性は興味深い。同じ 3 価~4 価混合原子価領域のマグネリ相 (金属-絶縁体モット転移)¹⁶⁾, 正スピネル型 LiV_2O_4 (金属伝導性, キュリー・ワイス常磁性)¹⁷⁾ とは全く異なる性質を示す。 AV_6O_{11} 系の磁気構造の解明は意義深い。

$NaFe_3V_9O_{19}$ の V は混合原子価状態にある。最近, 日本原子力研究所の HRPD¹⁸⁾ で得られた粉末中性子回折データと, 粉末 X 線回折データから, *RIETAN*¹³⁾ により結晶構造が決定された¹⁹⁾。遷移金属イオンの分布は $SrT_xV_{6-x}O_{11}$ 系と同様, 基本的に無秩序であることが判明し, 非局在 d 電子の存在が示唆された。

最後に御指導, 御援助頂いた, 無機材質研究所の加藤克夫氏, 室町英治氏, 泉富士夫氏, 磯部光正氏, 内田吉茂氏, 松井良夫氏, 竹川俊二氏, 田村修蔵氏, 今野重久氏, 和田壽璋氏, 佐藤晃氏, 小須田幸助氏, 筑波大学物質工学系の浅野肇氏, 神山崇氏, ならびに日本原子力研究所東海研究所の船橋達氏, 森井幸生氏, 皆川宣明氏, 下条豊氏に感謝致します。

文 献

- 1) N. F. Mott : *Metal Insulator Transitions* (Taylor & Francis, 1974).
- 2) A. Fujimori and F. Minami : Phys. Rev. B **30**, 957 (1984).
- 3) M. E. de Roy, J. P. Besse, R. Chevalier and M. Gasperin : J. Solid State Chem. **67**, 185 (1987).
- 4) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano : J. Solid State Chem. **92**, 261 (1991).
- 5) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe : Acta Cryst. C **48**, 1376 (1992).
- 6) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui : J. Solid State Chem. **89**, 130 (1990).
- 7) M. C. Cadée and D. J. W. Ijdo : J. Solid State Chem. **52**, 302 (1984).
- 8) W. D. Townes, J. H. Fang and A. J. Perrotta : Z. Krist. **125**, 437 (1967).
- 9) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato : J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2530 (1991).
- 10) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda : Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 722 (1992).
- 11) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato and S. Takekawa : J. Solid State Chem. **95**, 438 (1991).
- 12) 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).
- 13) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe : J. Appl. Cryst. **20**, 411 (1987).
- 14) V. F. Sears, *Neutron, Scattering, Part A. Methods of Experimental Physics* **23**, K. Sköld and D. L. Price : Eds. (Academic Press, 1986).
- 15) S. Tamura and Y. Kanke : J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4386 (1991).
- 16) S. Kachi, K. Kosuge and H. Okinaka : J. Solid State Chem. **6**, 258 (1973).
- 17) D. B. Rogers, J. L. Gillson and I. E. Gier : Solid State Commun. **5**, 263 (1967).
- 18) 森井幸生 : 日本結晶学会誌 **34**, 62 (1992).
- 19) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato : J. Solid State Chem., in the press.