

$AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) および  $Bi_xV_8O_{16}$   
( $1.6 < x < 1.8$ ) にみる磁気フラストレーションと  
軌道秩序

無機物性化学分科

加藤治一

# 目次

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 第1章 序説                                      | 3  |
| 1.1 フラストレーション                               | 3  |
| 1.2 軌道秩序                                    | 4  |
| 1.3 本研究の概要                                  | 5  |
| 第2章 $AV_6O_{11}$ ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の研究     | 9  |
| 2.1 $AV_6O_{11}$ の研究に関する序論                  | 9  |
| 2.1.1 $AV_6O_{11}$ の研究背景                    | 9  |
| 2.1.2 $AV_6O_{11}$ の研究目的とその意義               | 11 |
| 2.2 $AV_6O_{11}$ についての実験手段                  | 12 |
| 2.3 $AV_6O_{11}$ についてのX線回折実験                | 15 |
| 2.3.1 X線回折実験の結果                             | 15 |
| 2.3.2 結晶構造相転移についての考察                        | 20 |
| 2.4 $AV_6O_{11}$ の帯磁率測定                     | 21 |
| 2.4.1 帯磁率測定の結果                              | 21 |
| 2.4.2 帯磁率の温度変化についての考察                       | 25 |
| 2.4.3 $AV_6O_{11}$ の磁気モデル                   | 33 |
| 2.5 $NaV_6O_{11}$ における $^{23}Na$ 核 NMR 実験   | 34 |
| 2.5.1 ナイトシフト                                | 34 |
| 2.5.2 $K-\chi$ プロット                         | 35 |
| 2.5.3 スピン-格子緩和時間 $1/T_1$                    | 36 |
| 2.6 $AV_6O_{11}$ ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の研究のまとめ | 39 |
| 第3章 $Bi_xV_8O_{16}$ ( $1.6 < x < 1.8$ ) の研究 | 74 |
| 3.1 $Bi_xV_8O_{16}$ の研究に関する序論               | 74 |
| 3.1.1 $Bi_xV_8O_{16}$ の研究背景                 | 74 |

|                                                                                                |                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2                                                                                          | $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究目的とその意義 . . . . .            | 75  |
| 3.2                                                                                            | $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ についての実験方法 . . . . .             | 76  |
| 3.3                                                                                            | $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の実験結果 . . . . .                 | 77  |
| 3.3.1                                                                                          | 相同定 . . . . .                                                        | 77  |
| 3.3.2                                                                                          | 電気抵抗 . . . . .                                                       | 78  |
| 3.3.3                                                                                          | 帯磁率測定 . . . . .                                                      | 79  |
| 3.3.4                                                                                          | 低温X線回折実験 . . . . .                                                   | 81  |
| 3.4                                                                                            | $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ における金属絶縁体転移の起源についての考察 . . . . . | 83  |
| 3.4.1                                                                                          | 電荷秩序 . . . . .                                                       | 83  |
| 3.4.2                                                                                          | 軌道秩序 . . . . .                                                       | 84  |
| 3.5                                                                                            | $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究のまとめ . . . . .               | 85  |
| 第4章 総括 . . . . .                                                                               |                                                                      | 104 |
| 付録A リートベルト解析 . . . . .                                                                         |                                                                      | 105 |
| 付録B $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) の磁気秩序相 . . . . . |                                                                      | 107 |

# 第1章 序説

## 1.1 フラストレーション

一般に、いくつかの相互作用が競合しているためそれら全ての相互作用についてその効果を最大限に発揮できないような系を、フラストレーション系と呼ぶ。フラストレーション系では、秩序形成の要因である相互作用自体に競合があるため、種々のケースに応じて秩序変数の対称性が非常にバラエティを持ち、多様な協力現象（相転移）が起こりうることから、現在まで盛んに研究が行われている。以下では特に、フラストレーション系の代表例である、三角格子反強磁性体を例にとり述べる。

Onsager がイジングスピン二次元正方格子の長距離秩序を厳密に解いた [1] ことに刺激された Wannier は、最近接原子間相互作用  $J_1$  のみを考えたイジングスピン二次元三角格子反強磁性体では、大きなエントロピーをのこしたまま 0 K まで長距離秩序が起らないことを示した [2]。これは三角格子では、その構造上の特性から、スピン配置をどのようにとっても反強磁性相互作用によるスピンの対形成エネルギーを全ての位置で最低にすることは出来ず、マクロな数のスピン配置が縮退するためである。一方、XY スピン系やハイゼンベルグスピン系における三角格子反強磁性体では、スピンの自由度が 2 あるいは 3 に増えるため、図 1.1(a) のような  $120^\circ$  構造をとることによりフラストレーションを部分的に解消することができる。ただし、 $120^\circ$  構造では面内の回転にたいする縮退が残るため、これを解消するために、実際には系は、 $120^\circ$  構造を基調としつつ、そこに「渦」を導入した短距離秩序状態（カイラル秩序）をとる [3]。また、次近接相互作用、面間相互作用、双極子相互作用、四体相互作用などの付加的な効果が加わることによって、図 1.1 に示したような様々な秩序状態が安定化されることが知られている [4]。しかしながらフラストレーション系では一般に、相互作用が相殺するため磁気秩序はなしがたく、相互作用の大きさに比して、磁気転移温度はかなり低くなる。

フラストレーション系では、状態の揺らぎが増強される分、古典的ベクトルスピン

描像を越えた、量子効果が顕著になることが多々にしてある。その一つが Anderson が提唱した R V B モデルである [5]。三角格子の隣り合ったスピン対が一重項状態を作ると考えよう。このスピン対が結晶を埋め尽くす方法は無数にある。図 1.2 にその一例を示す。これらのスピン配置は互いに交じり合ってさらにエネルギーの低い状態を形成することができる。これは、スピン対が結晶中を動き回っていることに対応し、系全体を非磁性状態にする。最初 Anderson が取り扱ったのは、 $S=1/2$  のハイゼンベルグスピンのみであったが、のちにイジング性を持つハイゼンベルグ系にも拡張された [6]。このように、フラストレーション系では、通常では現れないような新奇な状態が出現することがある。

## 1.2 軌道秩序

イオン結晶中の遷移金属の持つ  $3d$  電子は、周りの原子からの電場（結晶電場）の影響を受けやすく、 $d$  電子固有の軌道角運動量を喪失する傾向をもつ。立方対称の結晶場に関して、 $d$  軌道は  $d\gamma(e_g$  軌道)、 $d\epsilon(t_{2g}$  軌道) のそれぞれ二重および三重に縮退したエネルギー準位に分裂する。この時、基底状態  $|0\rangle$  において、その軌道演算子  $L$  の対角項がゼロとなる。

$$\langle 0|L|0\rangle = 0 \quad (1.1)$$

このため、イオンの磁気モーメントはスピン  $S$  のみの値となる。常磁性状態ではスピンモーメントが熱的に揺らぐことによって、温度に反比例した温度依存性（キュリーワイス則）を示す帯磁率を生じる。これには、（少なくとも零次近似の枠内では） $L$  の影響はない。しかしながら、 $L$  は、二次摂動を通じて、スピンモーメントの熱揺らぎとは別の形で帯磁率を生ずることが知られている。すなわち、 $|0\rangle$  に対して、軌道の非対角項を通じて励起状態  $|n\rangle$  が混入することによって、温度に依存しない常磁性  $\chi_{VV}$  があらわれる。これは Van Vleck 帯磁率と呼ばれる。

$$\chi_{VV} = 2\mu_B N \sum_n \frac{|\langle 0|L_z + gS_z|n\rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_0} \quad (1.2)$$

$\epsilon_0, \epsilon_n$  は  $|0\rangle, |n\rangle$  のエネルギーである。

軌道の基底状態に縮退が残る場合、その縮退をさらに分裂させようとする力が働く。その一つが、Jahn-Teller 効果である [7]。そもそも電子の軌道状態は格子と強く結合し、結晶場によるエネルギー準位の分裂はその一つの現れであった。結

晶場の対称性をさらに下げるような格子のひずみが発生すれば、縮退した準位をさらに分裂させるように働く。ひずみが静的に固定した場合、結晶の構造相転移がおこり、縮退が解けることによって電子は特定の（縮退していない）軌道に入るようになる。この時、選択的にある軌道に電子が入るので、軌道の秩序化がおこったと表現してもいいかもしれない。また、結晶場の影響とは別に、電子間の交換相互作用が軌道の縮退を解く原因になることもある [8]。このような場合でも、もちろん軌道秩序に伴って多少なりとも格子の変形が起こる。このような現象は、 $\text{LaMnO}_3$  を代表として [9] 二重縮退をもつ  $e_g$  軌道に縮退が残るような系によく見られる。

フラストレーションの効果とあいまって、以上とは異なる形の軌道秩序が出現する可能性がある [10]。1.1 節に述べたように、三角格子反強磁性体では、その軌道の効果を考えなければ交換相互作用がフラストレートし、磁気秩序はなしがたい。しかしながら、Pen らは、例えば  $d^2$  系に関して、図 1.3 のような特定の軌道に電子が選択的に入れば、その軌道が重なるような二つの電子が相互作用を通じてスピン一重項対を作り、フラストレーションそのものを解消する道がありうることを示した。これは原子内でスピンの向きをそろえようとする相互作用（フントエネルギー）よりも原子間の相互作用の方が優先されているということである。このような軌道秩序の結果、系全体は非磁性状態になる。このように、軌道秩序はフラストレーションに起因する量子的効果の一つとして現れることもある。

## 1.3 本研究の概要

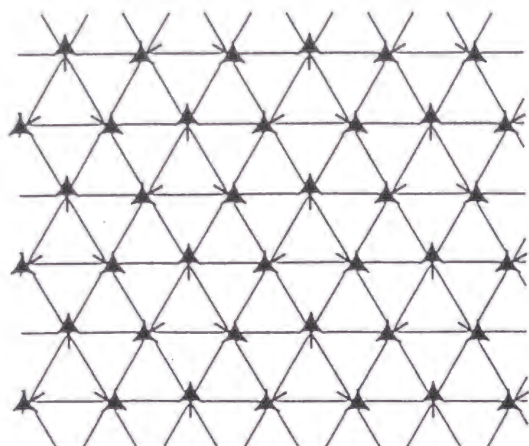
本研究では、膨大な数にのぼるバナジウム酸化物の中から、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) および  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) の二つの化合物群を取り上げ、それらの物性を報告する。この二つの化合物群に共通するのは、

- バナジウム原子が+3 価～+4 価の混合原子価状態にある。
- その結晶構造に応じて、磁気的なフラストレーションが存在することが期待される。

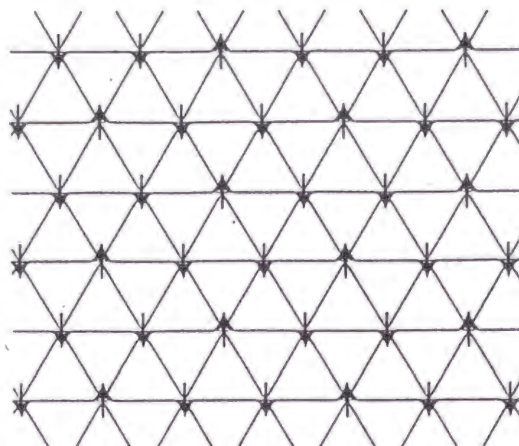
ことである。実際に物性を測定し、それを解析した結果、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) はある温度  $T_t=245 \text{ K}$  ( $\text{A}=\text{Na}$ )、 $320 \text{ K}$  ( $\text{A}=\text{Sr}$ )、 $560 \text{ K}$  ( $\text{A}=\text{Pb}$ ) で、一部の  $d$  電子がスピン一重項状態へ転移すること、また、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  は  $1.71 < x < 1.8$  の組成域で

金属-絶縁体転移を起こすことがそれぞれ明らかになった。両者の化合物群の物性はともに、「フラストレーション」「軌道秩序」という二つのキーワードをもとに理解できる、というのが本研究の結論である。(もちろん、この他にも様々な要因が複雑に絡み合って、その結果、本研究で述べる珍奇な物性が生じるわけであるが、もっとも興味深い観点はこの二つであろう。) つまり、これらの系では、磁気的なフラストレーションが存在しているため、古典的なスピン状態が不安定になり、通常はあまり物性に表立った影響をあたえることのない  $d$  電子の軌道の効果が重要になってくるとおもわれる。すなわち、これらの系では、普通  $3d$  遷移金属酸化物で考えられる「電荷」「スピン」という物理量の他に、「軌道」という新しい自由度が加わることにより、興味ある多彩な物性が生じていると考えられる。

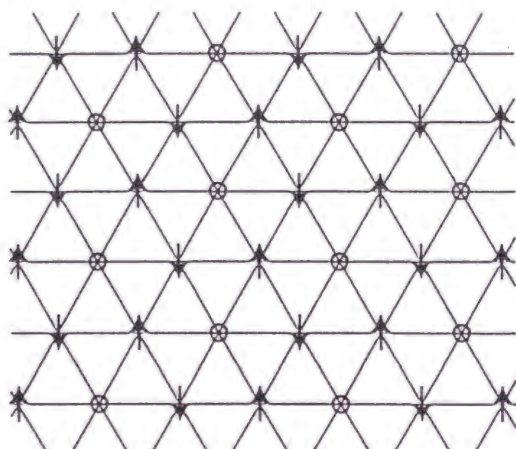
研究の対象となるテーマが二つある為、本論文は基本的に二部構成をとる。まず、1 章（本章）では、本研究を貫くテーマ（「フラストレーション」と「軌道秩序」）について概説する。2 章で、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) について述べる。次に、3 章で、 $Bi_xV_8O_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) について述べる。そして最後に、4 章で本研究全体を総括する。



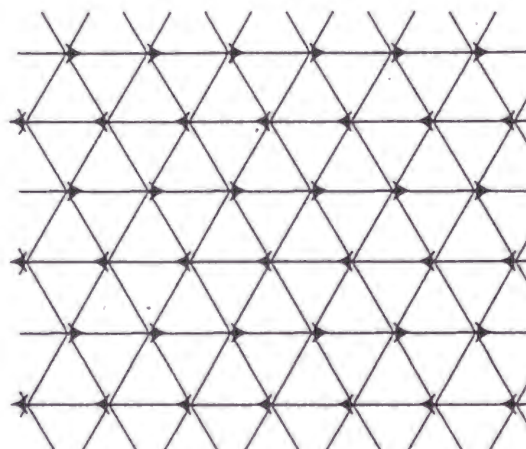
(a)  $120^\circ$  構造



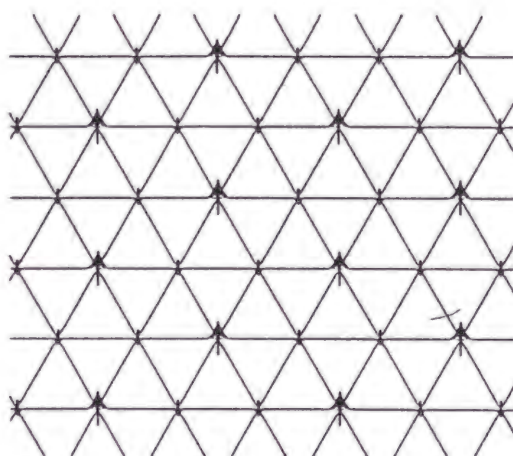
(b) フェリ構造



(c) 部分無秩序構造



(d) 二副格子構造



(e) 成分無秩序構造

図 1.1: 三角格子反強磁性体で見られる長距離秩序

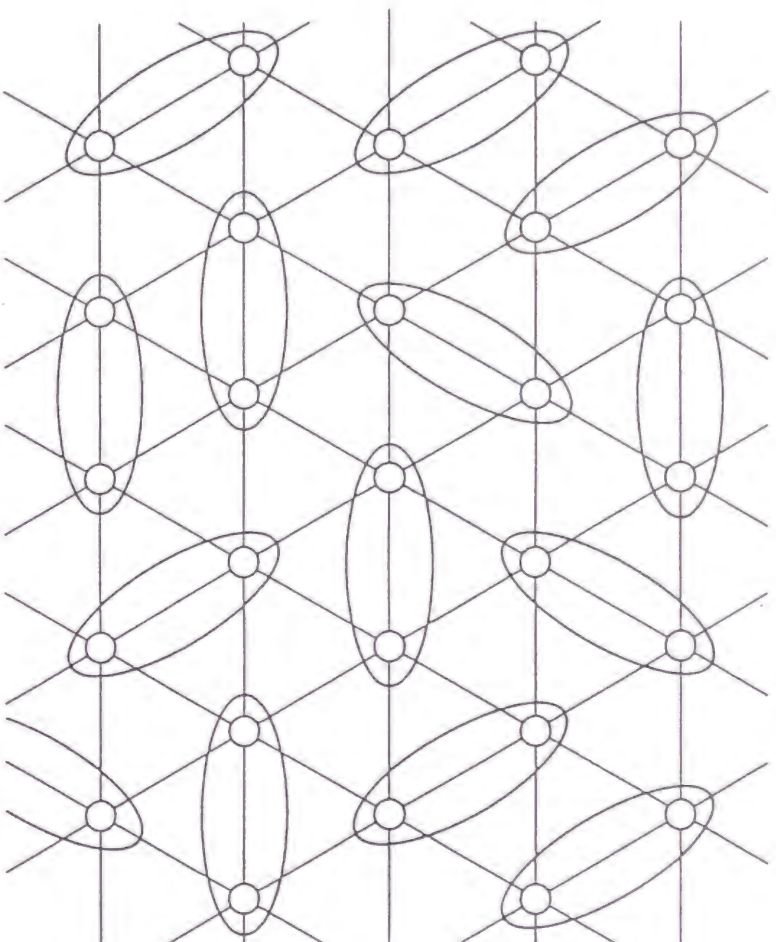


図 1.2: RVBモデルの概念図；白丸は磁性原子の位置、それを囲む楕円はスピン一重項対を表す。

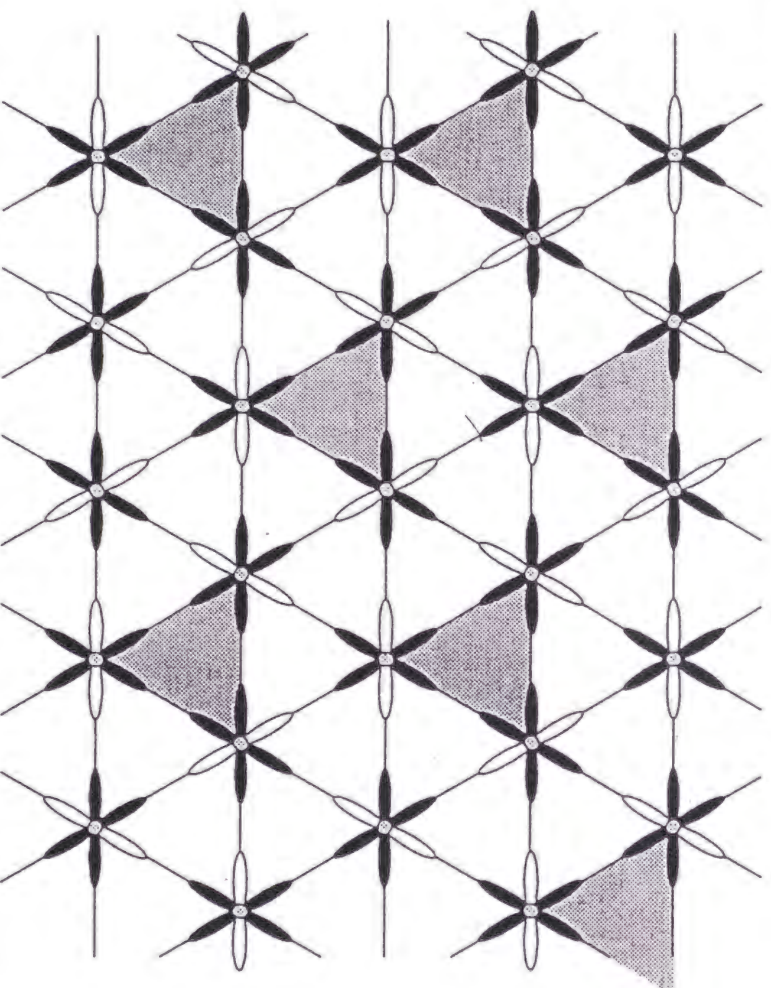


図 1.3:  $d^2$ 系三角格子反強磁性体に見られる軌道秩序；黒いローブが占有軌道、白いローブが非占有軌道を表す。

## 第2章 $AV_6O_{11}$ ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の研究

### 2.1 $AV_6O_{11}$ の研究に関する序論

#### 2.1.1 $AV_6O_{11}$ の研究背景

本節では、本研究で第一に取り上げる化合物群  $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) について従来まで行われてきた研究の背景について述べる。

#### $NaV_6O_{11}$

$NaV_6O_{11}$  は初め、 $NaVO_3$  の電解還元で見いだされたが [11]、その後、菅家らにより、封管法を用いた固相反応でも合成できることがわかった [12]。室温では、 $NaV_6O_{11}$  は図 2.1 のような構造をとる [13]。この構造を以降「HTH 構造」と呼ぶことにする。なお、HTH 構造とは High Temperature Hexagonal (高温六方晶) 構造の略である。HTH 構造は六方晶の晶系をとり、対称群として  $P6_3/mmc$  を持つ。HTH 構造ではバナジウム原子は結晶学的に異なる三種類のサイトが存在し、それぞれ V(1)、V(2)、V(3) と呼ぶことにする。このうち V(1)、V(2) には酸素が八面体的に配位する (酸素六配位) が、V(3) には酸素は三角両錐的に配位する (酸素五配位)。V(1) 八面体は、互いにその稜を共有することで、図 2.2 の様なカゴメ格子を形成する。V(2) と V(3) は V(1) によるカゴメ格子の面間に位置する。ここで、二つの V(2) 八面体は互いにその面を共有した二量体を作っている。 $NaV_6O_{11}$  ユニット当たり、V(1)、V(2)、V(3) はそれぞれ 3 個、2 個、1 個存在する。

温度を下げてゆくと、 $NaV_6O_{11}$  は 245 K、80 K の二つの温度で構造相転移を起こすことが知られている [14, 15]。本研究では、245 K ~ 80 K での構造を LTH 構造 (Low Temperature Hexagonal; 低温六方晶構造)、80 K 以下での構造を O 構造 (Orthorhombic; 斜方晶構造) と呼ぶことにする。図 2.3 に HTH 構造、LTH 構造、O 構造を互いに比較した図を載せる。LTH 構造は六方晶の晶系をとり、対称

群として  $P6_3mc$  を持つ。LTH 構造では、V(1) 原子は、完全なカゴメ格子位置から変位して、図 2.4 のように、三量体クラスターを形成する方向に向かう。O 構造は斜方晶の晶系をとり、対称群として  $Cmc2_1$  を持つ。結晶系が六方晶から斜方晶に変わったため、V(1) 原子は結晶学的に等価でなくなり、V(1a) および V(1b) に分裂する。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は 245 K で磁気的な転移を起こす [16]。これは HTH 構造から LTH 構造への構造相転移に伴って起こっている。245 K 以上で逆帯磁率は温度に対して直線的に変化するのに対して、245 K 以下では温度に対して上向きに凸の曲線を描くようになる。また 64 K 以下で  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は自発磁化を生ずる [16]。この自発磁化は結晶の  $c$  軸方向に一軸異方的である。しかしながら、その飽和磁化の値は 5 K でも  $1.7\mu_B/\text{F. U.}$  程度にしかならず、バナジウムのもつ  $d$  電子が全て局在した時の値  $\sim 9\mu_B/\text{F. U.}$  に比してかなり小さい。これらの磁気転移に関する統一かつ合理的な説明は従来までなされていなかった。

### $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$

真空封管中での固相反応を用いて  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は合成された [17]。従来までの構造解析の結果では、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は室温で HTH 構造をとり、22~350 K で構造相転移を起こさない、と提案されていた [13, 14]。しかしながら、2.3 章に示されるように、これらの結論には議論の余地がある。

$\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率には、320 K に異常が現れる。その近辺での帯磁率の振る舞いは、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の 245 K 近辺の帯磁率の振る舞いと酷似していると報告されている [18]。70 K 近辺で磁化の値は極大をとる。35 K で metamagnetic な転移を起こすという報告もある [18]。

### $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$

Mentre らは、Hollandite 化合物  $\text{Pb}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$  相の単結晶の探索過程で、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の単結晶を得た [19]。彼らは、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の粉末試料を合成しようと試みたが、不純物相として  $\text{Pb}_{1.32}\text{V}_{8.35}\text{O}_{16.7}$  相が析出し、単相を得ることが出来なかった。単結晶を用いた構造解析から、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は室温で LTH 構造をとることが明らかになっている。室温以外での構造決定はいまだ行われていない。

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率は、室温までしか測定されていない。その逆帯磁率は温度に対

して上向きに凸の曲線を描き、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の 64~245 K および  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の 70~320 K の逆帯磁率の温度変化とよく似た振る舞いをとる [20]。100 K 付近から磁化は急激に上昇しており、低温で何らかの磁気秩序の存在を思わせる [20]。

### 2.1.2 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ の研究目的とその意義

HTH 構造において V(1) 原子は図 2.2 のようなカゴメ格子を作る。もし、V(1) が磁気モーメントを持ち、その間に反強磁性的な相互作用が働いていれば、磁気フラストレーションが起こることが期待される。1 章に述べたように、フラストレーション系では古典的な磁気秩序が困難なために、量子的な効果が物性に大きな影響を与えることがよく見られる。このせいで、通常の物質ではみられないような新奇な状態がこの系で実現している可能性がある。

このような観点をもって、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の示す複雑な磁性を理解しようとするのが本研究の目的である。この系の磁性は、その結晶構造と強い相関がある。構造相転移の有無を調べるために、12~700 K の広い温度範囲での任意の温度で X 線回折実験を行った。この結果を 2.3 節に示す。ここでは  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) がある温度  $T_t=245$  K ( $A=\text{Na}$ )、320 K ( $A=\text{Sr}$ )、560 K ( $A=\text{Pb}$ ) で HTH 構造から LTH 構造への構造相転移を起こすことが明らかにされる。2.4 節では、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の静的帯磁率について述べる。 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) は  $T_t$  で磁気的な相転移をすることが明らかにされ、その原因についても議論される。帯磁率の温度依存性を説明するために、磁気モデルが提出される。V(1) 上の  $d$  電子は  $T_t$  以上で磁気モーメントを形成するが、 $T_t$  以下ではスピン一重項状態に転移することが示される。2.5 節では、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  中の  $^{23}\text{Na}$  核 NMR 実験の結果が語られる。ここで、 $T_t$  以下での、V(1) 上の  $d$  電子が形成するスピン一重項状態の存在が微視的な観点からも証明される。

本研究で提出された磁性モデルによって、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  が示す複雑な磁性は統一的かつ合理的に説明できる。特に、カゴメ格子を組む V(1) 上の  $d$  電子が、有限温度でスピン一重項状態へ転移することが明らかにされるが、これは V(1) 間に反強磁性的な相互作用が働いており、磁気的なフラストレーションが存在するためであると思われる。カゴメ格子反強磁性体において、有限温度で非磁性状態への転移が見られたのは、この系が初めてである。また、スピン一重項状態への転移には、バナジウムの  $d$  電子の軌道秩序が関与している可能性が高い。通常、3d 電子系の物性を考える場合その軌道の寄与は無視されることが多いが、この系ではフラスト

レーションが存在するため、軌道の効果が物性の主役を演じるようになったものと思われる。

## 2.2 $AV_6O_{11}$ についての実験手段

### 試料合成

$AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の粉末試料の合成は真空封管中における固相反応法によって行った。

$NaV_6O_{11}$  は  $NaVO_3, V_2O_3, V_2O_5$  を出発原料とし、原料の定比混合物を金箔で包み石英管中に真空封入した後、550℃で12時間、650℃で1週間熱して合成した[12]。  $SrV_6O_{11}$  は  $Sr_3V_2O_8, V_2O_3, V_2O_5$  を出発原料とし、原料の定比混合物をプラチナ箔で包み石英管中に真空封入した後、550℃で12時間、1200℃で2日間熱して合成した[17]。  $PbV_6O_{11}$  は  $PbO, V_2O_3, V_2O_5$  を出発原料とした。定比から出発すると合成中に真空封管の中で  $Pb$  が飛んでしまい、結果不純物相 ( $V_2O_3$ ) が析出するため、仕込みの組成比は、 $Pb$  が 10 % mol ほど過剰になるように秤量した。その混合物を石英管中に真空封入した後、550℃で12時間、940℃で3日間電気炉中で熱して合成した。なお、 $PbV_6O_{11}$  については、燃成後、試料の入った石英管を電気炉から取り出して直ちに水に浸けることにより冷却した。これは、試料を徐冷すると、低温で安定相である不純物相 ( $Pb_{1.32}V_{8.35}O_{16.7}$ ) の析出が避けられないためである[19]。

なお、出発物質のうち、 $V_2O_5, PbO$  は市販の試薬（純度 99.9 % 以上）を使用した。 $V_2O_3$  は、 $V_2O_5$  を 800℃の水素気流中で還元させることにより得た。 $NaVO_3$  は  $Na_2CO_3$ （市販、純度 99.9 % 以上）と  $V_2O_5$  を 1 : 1 モル比に混合し 700℃で7日間焼成することにより得た。 $Sr_3V_2O_8$  は  $SrCO_3$ （市販、純度 99.9 % 以上）と  $V_2O_5$  を 3 : 1 モル比に混合し 900℃で7日間焼成して得た。

### 粉末X線回折実験

まず、合成した試料の評価のために室温において粉末X線回折実験を行った。X線発生装置としては MAC Science 社のローター型ユニット (M18HF<sup>22</sup>) を使用した。線源として  $Cu$  の  $K\alpha$  線を用い、モノクロメータによって単色化した。よく砕いた粉末試料を、ガラス板の上にアセトンを使ってのばし装置にセットしたのち、

これをカウンターとともに回折角  $\theta$  に対してステップスキャンさせて計測した。なお  $K\alpha$  特性X線は波長がわずかに異なる  $K\alpha_1$  線（波長 1.540562Å）、 $K\alpha_2$  線（波長 1.544390Å）の2本からなりモノクロメーターでは分離できないため、回折ピークはこの二つの成分の重ね合わせになる。このため、ピーク形状関数としてピアソン7関数を仮定して両成分を分離して、回折角度を決定した。室温での格子定数は  $K\alpha_1$  線の  $2\theta$  から最小二乗法を用いて決定した。

次に構造相転移の有無を調べるために、12~700 Kの広い温度範囲にわたってX線回折実験を行った。用いた線源は室温での測定におけるものに準ずる。室温以下の温度における測定では、試料をアピエゾングリースを用いてサンプルホルダー（Cu 製）に固定して、Be窓のついたチャンバー中におき、チャンバーを真空に引いた後測定した。このとき温度制御はHe冷凍機を用いて行い、その温度誤差は $\pm 0.01$  °Cであった。室温以上の温度における測定では、試料をサンプルホルダー（Pt 製）の上におし固め、Be窓のついたチャンバー中におき、試料の酸化を防ぐため  $N_2$  ガスを流しながら測定した。このとき温度制御は電気ヒーターを用いて行い、その温度誤差は $\pm 0.1$  °Cであった。

いくつかの特定の温度で、リートベルト法により構造決定を行った。なお、リートベルト法とは実験で得られた回折パターンを、予め仮定した構造モデルにあてはめて最小二乗法により試料の構造を精密化する方法である。リートベルト法の原理は付録Aにのせた。本研究では、RIETAN2000 プログラム [21] を用いて解析を行った。本研究で得られた回折パターンは、 $2\theta \sim 28^\circ$  付近に装置による（試料とは関係しない）ブロードなバックグラウンドピークが見られるため、 $15^\circ < 2\theta < 27.5^\circ$  および  $29^\circ < 2\theta < 80^\circ$  の範囲で得られたX線回折プロファイルを実測値として用いた。構造の精密化に当たって、等方的熱振動パラメーター（ $B_{eq}$ ）については、同一原子について同一の  $B_{eq}$  が割り振られるよう制限をつけた。

## 磁気測定

室温より低温部の磁化の測定はQUANTUM DESIGN社のSQUID（超電導量子干渉装置）を用いて行った。試料をポリ塩化ビニルフィルムで包みストロー中に固定して測定を行った。室温から磁場をかけずに5 Kまで試料を冷却した（零磁場冷却；ZFC）後、1 Tの磁場を印加して昇温させながら帯磁率を測定した。必要に応じてさらに、室温で磁場をかけた後5 Kまで冷却して（磁場冷却；FC）、昇温させながら測定したデータを付け加えた。いくつかの温度で、温度を固定した時

の磁化の磁場変化を  $0\text{ T} < H < 5\text{ T}$  の範囲で測定した。

室温より高温部の磁化の測定は、島津製作所製のねじり式磁気天秤を用いて行った。試料を石英容器につめ、ガラスウールでフタをして試料がこぼれないようにしたものを用いて測定を行った。測定磁場  $H$  および磁場勾配  $dH/dx$  は  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  および  $\text{Ni}$  をもちいて校正した。 $H$  の値は  $0.5715\text{ T}$  であった。同様の条件下で、試料をつめずにガラスウールのみを入れた石英容器の磁化も測定しておき、ブランクとしてその値を差し引くことにより、試料本質の磁化の値を得た。

## 強磁場磁化過程

～40 Tまでの強磁場中での磁化過程の測定を、東大物性研後藤研究室のパルス強磁場測定装置を用いて  $4.2\text{ K}$  の温度で測定した。粉末試料をテフロンチューブに詰め、シリコン製の棒で両端を封じたものを使って測定を行った。まず予備測定として、～5 Tの磁場パルスを試料にあてた後、数分置いて～40 Tの磁場パルス（パルス幅  $12\text{ ms}$ ）をあてた。同様の条件下で、試料を取り外しプローブだけの状態にした時の磁化過程を同様の方法で測定しておき、ブランクとしてその値を差し引くことにより、試料本質の磁化の値を得た。

なお、この装置で直接求められるのはピックアップコイルによって検出される磁化の時間変化  $dM/dt$  である。 $dM/dt$  を時間積分することにより磁化  $M$  を求める。すなわち、

$$M = M_{ini} + \int \frac{dM}{dt} dt \quad (2.1)$$

である。ここで、 $M_{ini}$  は測定以前に試料が持っていた磁化の値である。試料が常磁性の時には測定ごとに磁化がゼロに戻るので、常に  $M_{ini}=0$  である。しかし、強磁性を示す試料を測定する際には、予備測定の際に試料が有限の磁化をもち、～40 Tの本測定の際には  $M_{ini}$  が有限の値をもつので注意が必要である。本研究においては、強磁場磁化過程の実験結果を示すときは常に、 $M_{ini}$  を補正した後の値を示す。

## 核磁気共鳴 (NMR)

核磁気共鳴 (NMR) 測定を、定常磁場中においてパルス高周波によるスピンエコー法を用いて行った。定常磁場の値は重水によって校正され、 $7.9992\text{ T}$  であった。

粉末試料をパラフィンで固めたものを測定に用いた。スピンエコー強度を積算したものを信号の強度とし、それを共鳴周波数 $\nu$ を変化させてプロットすることで、周波数スペクトルを得た。緩和過程は、くし形飽和パルス (saturation comb-puls) を与えて信号強度が0になるようパルス条件を設定し、comb-puls から時間 $t$ 秒後の信号強度  $M(t)$  を観測することによって得た。

## 2.3 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ についてのX線回折実験

### 2.3.1 X線回折実験の結果

#### $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の粉末試料の、室温におけるX線回折パターンを図 2.5 に示す。不純物相  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (図中●印)、 $\text{V}_3\text{O}_5$  (図中▲印) の回折ピークがわずかながら認められるものの、HTH 構造から期待されるX線回折パターン [12] とほぼ一致するパターンが得られた。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の回折ピークの面指数を図中に示してある。室温での格子定数は  $a=5.694\text{\AA}$ 、 $c=13.059\text{\AA}$  であった。これは従来の報告値 ( $a=5.7123\text{\AA}$ 、 $c=13.0974\text{\AA}$  [13]) とほぼ一致する。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は 245 K、80 K でそれぞれ構造相転移をおこし、室温における HTH 構造から、245 K ~ 80 K において LTH 構造、80 K 以下で O 構造に順次移ってゆく、と報告されている [14, 15]。後の議論のために、これらの構造が与える回折パターンをシュミレートしておき、その後本研究で実際に得た回折パターンと比較する。室温 (HTH 構造)、200 K (LTH 構造)、30 K (O 構造) でそれぞれ原子位置がすでに求められているので [14]、シュミレーションにはこれらの値を使う。また本研究の実験結果と合わせるために、回折パターンの線源として  $\text{CuK}\alpha$  線を仮定した。

まず、HTH 構造と LTH 構造についてのシュミレーションの結果を図 2.6(a) および表 2.1 に示す。両構造についてのシュミレーションパターンでもっとも特徴的な違いは、(215) 面の回折ピークの強度である。表 2.1 に示したように、LTH 構造における (215) 回折ピークの強度は HTH 構造のそれに比して 1.42 倍ほど強い。すなわちこれは、(215) 回折ピークの強度が、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  が HTH 構造から LTH 構造に構造相転移したときのメルマークになりうることを示している。

そのような観点から、実測されたX線回折パターンをみてみよう。本研究で実

験的に得られた 12~300 K の X 線回折パターンを図 2.7 に示す。図 2.7(a) は (215) 回折ピークの付近を拡大したものであり、図 2.7(b) は、(a) よりやや広い範囲について示したものである。各温度について求めた (215) 回折ピークの強度と、比較のために (302) 回折ピークの強度を図 2.7(a) の内挿図に示した。(302) 回折ピークは温度に対してほぼ一定であるのに対し、(215) ピークは 250 K 付近を境として、その温度以下では強度が強くなっていくことが観測される。これは  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  が構造相転移を起こしていることをあらわしており、先程のシュミレーションの結果と考え合わせると、この構造相転移は HTH 構造から LTH 構造への転移であると帰属できる。本実験における結果から、構造相転移温度は  $T_t$  は 250 K 付近と決定できる。この値は従来の報告値 (245 K) と一致する。なお、シュミレーションパターンからは HTH 構造から LTH 構造への構造相転移に伴って (301)、(303)、(207) 回折ピークの強度が増大すると予想されるが (表 2.1)、これらのピーク強度は非常に弱いため本研究における実験条件では確かめることができなかったことを付言しておく。

次に、LTH 構造から O 構造への構造相転移について考察する。両構造についてのシュミレーションの結果を図 2.6(b) に示す。結晶の対称性が六方晶から斜方晶に低下することに伴って、LTH 構造において一本だった回折ピークが、O 構造においては分裂する。実際、本研究で実験的に得られた回折パターンも、図 2.7(b) に見られるように、50 K 以下でピーク形状に明らかな変化が見られ、80 K と 50 K の間で構造相転移が起こっていることが確かめられた。これは、80 K で構造相転移がおこるという報告 [15] とも一致する。

以上に見たように、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は、従来の報告通り、 $T_t=245$  K および 80 K で構造相転移をおこし、温度の低下とともに HTH 構造  $\rightarrow$  LTH 構造  $\rightarrow$  O 構造へと移っていくことが確認された。これらの構造相転移によって起こる局所的な原子座標の変化については 2.3.2 節で詳述する。

### $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$

$\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の粉末試料の、室温における X 線回折パターンを図 2.8 に示す。従来の報告から期待される X 線回折パターン [13] とほぼ一致するパターンを示した。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の回折ピークの面指数を図中に示してある。不純物相による回折ピークは観測されず、単相試料が得られたことを示している。室温での格子定数は  $a=5.760\text{\AA}$ ,  $c=13.063\text{\AA}$  であった。これは従来の報告値 ( $a=5.7716\text{\AA}$ ,  $c=13.0973\text{\AA}$  [13])

とほぼ一致する。

従来の報告では、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は少なくとも 22 K ~ 373 K まで構造相転移を起こさないとされていた [14]。しかしながら、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は 320 K 付近でその帯磁率に異常が見られ [18]、しかもその近辺での帯磁率の振る舞いは、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  における 245 K 付近の帯磁率の振る舞いに酷似している。(帯磁率に現れるこれらの異常に関しては、2.4 節にて詳述する。)  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  における 245 K 付近の帯磁率の異常は、構造相転移を伴う [14] ことを考えれば、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  も 320 K で構造相転移を起こしている可能性がある。このことを確かめるために、本研究ではさまざまな温度下で X 線回折実験を行い、構造相転移の有無を調べた。

図 2.9 に、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の X 線パターンの温度変化を示す。図 2.9(a) は (215) 回折ピークの付近を拡大したものであり、図 2.9(b) は、(a) よりも広い範囲について示した。図 2.9(a) より、温度を下げてゆくに従って明らかに (215) 回折ピークの強度が増大していることがわかる。内挿図に (215) 回折ピークの強度を温度に対してプロットした。比較のために (302) ピーク強度の温度変化も合わせて示した。なおここで、室温以上の温度で測定した場合と、室温以下の温度で測定した場合とでは、その測定条件が多少異なるため、ピーク強度はそれぞれ室温での測定値をもって割り、標準化したものを示した。これからも確かに (215) 回折ピークの強度は 320 K 付近を境として、温度とともに変化していることがわかる。これはすなわち、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  が温度  $T_t$  ~ 320 K 付近で構造相転移を起こしている決定的な証拠である。ピーク強度が  $T_t$  以下で徐々に成長していることから、この転移は二次転移であると思われる。

構造相転移に伴って温度変化するピークが、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の時と同じく (215) 回折ピークであることに注目しよう。すでに述べたように、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の (215) ピークの強度は HTH 構造から LTH 構造への構造相転移に伴って有意に変化する。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の場合との類推から、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  でも、温度  $T_t$  における構造相転移は HTH 構造から LTH 構造へのものであると考えることは自然なことであろう。このことを確かめるために、623 K ( $\gg T_t$ ) と 100 K ( $\ll T_t$ ) で測定された回折パターンについてそれぞれリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。精密化の結果、623 K においては HTH 構造モデル (結晶の対称群;  $P6_3/\text{mmc}$ )、100 K においては LTH 構造モデル (結晶の対称群;  $P6_3\text{mc}$ ) に合致することがわかった。図 2.10 に、623 K (図 2.10(a)) および 100 K (図 2.10(b)) における実験で得られた回折パターンと、リートベルト解析によって得られた理想的な回折パターンをともに示す。このように実測された回折パターンと計算された回折パターンはよく合致し、しかも解

析の結果得られたR値は十分に低い。(R値は表2.2の下に示してある。) こうして決定された原子位置を表2.2に示す。以上のことから、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は温度  $T_t$  以上ではHTH構造をとり、 $T_t$  以下ではLTH構造をとることが明らかになった。さらに、求められた原子位置から計算された原子間距離を表2.3に示しておく。ここで重要なのは、HTH構造(高温相)で一種類であったV(1)-V(1)の距離が、LTH構造(低温相)で長短二種類に分裂することである。この意味するところは、2.3.2節で触れる。

本研究で得られた結果から、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は室温 ( $< T_t$ ) でLTH構造をとると期待される。以前行われた室温における構造解析では、HTH構造モデルとLTH構造モデルについて、それぞれR値が7%と6.4%と互いによく似通った値をとると報告されている[12]が、これは $T_t$ での構造相転移が二次転移であり、室温ではHTH構造からの原子位置の変位が小さいため両者が区別できなかったものと思われる。また、本研究でしめされた構造相転移は、以前の中性子回折の結果[14]とも矛盾しない。それは、HTH構造からLTH構造へ構造相転移しても、ほとんどの回折ピークの強度はほとんど変化しないと考えられるが(表2.1参照)、以前の中性子回折ではそのような回折ピークしか観測していないため、構造相転移を検出できなかったと思われる。

すでに述べたように、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は、温度  $T_t \sim 250$  Kでの構造相転移の後、さらに80 KでO構造に相転移する。図2.7(b)にみるように、O構造への転移は回折ピークの分裂として観察された。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  でも同様の相転移がおこれば、回折パターンに変化が観測されるはずである。しかしながら、図2.9(b)にみられるように、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は温度  $T_t$  でHTH構造からLTH構造に構造相転移を起こした後、12 Kに到るまで回折ピーク形状に変化が見られない。これは、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の場合とは対照的な結果である。このことから、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  はすくなくとも12 KまではO構造への転移を起こさないことが示唆される。

## $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の粉末試料の、室温におけるX線回折パターンを図2.11に示す。本研究で得られたX線回折パターンは、従来 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  単結晶についてなされていた構造解析[19]の結果をもちいて再現されたX線回折パターンとよく一致した。 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  回折ピークの面指数を図2.11中に示してある。不純物による回折ピークは認められなかった。これは、本研究で得られた $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  試料が単相であることをしめし

ている。単相の  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  粉末試料が得られたのは本研究が初めてである。すなわち、合成過程で燃成後急冷したことによって、低温安定相である Hollandite 化合物  $\text{Pb}_{1.32}\text{V}_{8.35}\text{O}_{16.7}$  の生成を阻止できた。室温での格子定数は  $a=5.7560\text{\AA}$ ,  $c=13.270\text{\AA}$  であった。これは従来の報告値 ( $a=5.754\text{\AA}$ ,  $c=13.267\text{\AA}$  [13]) とよく一致する。

これまで述べてきたように、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は  $T_t \sim 250\text{ K}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  は  $T_t \sim 320\text{ K}$  付近でそれぞれ HTH 構造から LTH 構造への相転移を示す。 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  にも同様の構造相転移がみられるかどうか確認するために、12~700 K の広い温度範囲にわたって X 線回折実験を行った。図 2.12 にその結果を示す。図 2.12(a) は (215) 回折ピークの付近を拡大したものであり、図 2.12(b) は、(a) よりも広い範囲について示したものである。図 2.12(a) に顕著に見られるように、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  においても、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  と同様に、(215) 回折ピークの強度が温度とともに変化している。(215) 回折ピークの強度は温度  $T_t \sim 600\text{ K}$  直下から徐々に増大をはじめており、このことから  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は  $T_t \sim 600\text{ K}$  で二次の構造相転移を示していることがわかる。

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の構造相転移が、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  におけるものと同一である、すなわち HTH 構造から LTH 構造への転移であることは、リートベルト解析によっても支持される。623 K と 100 K で得られた X 線回折パターンについてリートベルト解析を行った。精密化の結果、623 K については HTH 構造モデルを、100 K については LTH 構造モデルを用いて、実測された X 線パターンはそれぞれよく説明される。実測された X 線パターンと、精密化の結果得られた X 線パターンとの比較を図 2.13 (623 K (a)、100 K (b)) に示す。実測値と計算値はよく一致し、また R 値も十分低い値をとる。(R 値は表 2.4 の下に示してある。) こうして決定された原子位置を表 2.4 に示す。以上のことから、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は温度  $T_t$  以上では HTH 構造をとり、 $T_t$  以下では LTH 構造をとることが確かめられた。Mentre らが行った室温 ( $< T_t$ ) での構造解析の結果においても、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は LTH 構造をとることがわかっており、本研究の結果と一致する。求められた原子位置から決定された原子間距離を、表 2.5 に示しておく。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の場合と同様に、HTH 構造 (高温相) で一種類であった V(1)-V(1) の距離が、LTH 構造 (低温相) で長短二種類に分裂する。

図 2.12(b) に示すように、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の回折パターンは、 $T_t$  から温度を下げていってもその形状は特に変化を見せない。(HTH 構造から LTH 構造への転移にともなう (215) ピーク強度の増大は除く。) 特に、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  が 80 K 以下でみせたような回折ピークの分裂は、12 K に至るまで観測されなかった。このことから、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  と同じく、低温まで O 構造への転移を起こさないと考えられる。

## 2.3.2 結晶構造相転移についての考察

### HTH 構造 $\Leftrightarrow$ LTH 構造の構造相転移

本研究により、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) は温度  $T_t \sim 250$  K ( $A=Na$ )、 $\sim 320$  K ( $A=Sr$ )、 $\sim 600$  K ( $A=Pb$ ) で構造相転移を起こし、 $T_t$  以上では HTH 構造をもつものに対し、 $T_t$  以下では LTH 構造をもつことが明らかになった。とくに、 $SrV_6O_{11}$ 、 $PbV_6O_{11}$  が構造相転移を起こすことを明らかにしたのは本研究が初めてである。

HTH 構造は、対称群として  $P6_3/mmc$  をもち、結晶学的に異なる三種類のバナジウムサイトが存在する [13]。このうち、 $V(1)$  と呼ばれる原子は、Wyckoff の表記 [22] に従えば、 $6g(\frac{1}{2}, 0, 0)$  サイトを占める。序論で述べたように、 $V(1)$  だけを取りだすと、 $V(1)$  は図 2.2 のようなカゴメ格子を形成する。また、 $V(1)$ - $V(1)$  間の距離は一種類しか存在しない。同様に、 $V(2)$  原子は  $4e(0, 0, z)$  サイト、 $V(3)$  原子は  $2c(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  サイトをそれぞれ占める。

温度  $T_t$  での構造相転移をうけて、 $AV_6O_{11}$  は  $T_t$  以下で、より低対称である  $P6_3mc$  を対称群にもつ LTH 構造をとる。LTH 構造では、バナジウム原子は次のような変位を受ける [14]。

1. LTH 構造では  $V(1)$  原子が  $6c(x, 2x, z)$  サイトを占める。実際に精密化された  $V(1)$  の  $z$  は 0 に極めて近い値をとるので、LTH 構造における  $V(1)$  は、HTH 構造における  $6g$  サイト ( $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  およびそれと等価な位置) から  $x$ - $y$  平面内に変位したものとみなすことができる。
2. 次に述べる  $V(3)$  サイトの変位により、 $V(2)$  サイトは 2 種類のサイト ( $V(21)$   $V(22)$ ) に分裂する。 $V(21)$   $V(22)$  はともに  $2a$  サイトと表記される。
3.  $V(3)$  原子は HTH 構造における  $2c(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  サイトから  $c$  軸方向に変位し、LTH 構造では  $2b(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$  サイトを占める。

ここで注目すべきなのは  $V(1)$  サイトの変位である。これによって HTH 構造においては等方的であった  $V(1)$  カゴメ格子は、図 2.4 の様な形にゆがむ。この結果  $V(1)$ - $V(1)$  間の原子間距離は 2 種類に分裂する。これは、 $NaV_6O_{11}$  だけでなく、 $SrV_6O_{11}$ 、 $PbV_6O_{11}$  においても観測されることを強調しておこう。(表 2.3、表 2.5 参照) また、カゴメ格子の歪みは、 $V(1)$  原子が  $T_t$  以下で三角クラスターを形成しているとも捉えることができる。以下の節に述べるように、このクラスター形成は磁性にも大きな影響を与えると思われる。

## LTH 構造⇔ O 構造の構造相転移

以前報告されていたように [14, 15],  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は  $T_t \sim 250$  K で HTH 構造から LTH 構造へ構造相転移した後、80 K で O 構造にさらに転移することが本研究における X 線回折実験によっても確かめられた。しかしながら、同様の X 線回折実験を  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  に関して行ったところ、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は  $T_t$  で構造相転移した後は、すくなくとも 12 K までさらなる構造相転移は観測されず、低温まで LTH 構造をとることが明らかになった。すなわち、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の組成で表される化合物のうち、A サイトが一価 ( $\text{A}^+$ ) をとる  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  と、A サイトが二価 ( $\text{A}^{2+}$ ) をとる  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  では、低温における構造が違うことが明らかになった。

さて、後の 2.4 節で述べられるように、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  (80 K 以下で O 構造をとる) と  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  および  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  (低温まで LTH 構造をとる) ではその磁気秩序状態が異なっている。これは、O 構造と LTH 構造の結晶構造の微細な違いに由来するものと思われる。このことは帯磁率測定の結果をふまえた後、付録 B に詳しく述べることにする。

## 2.4 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ の帯磁率測定

### 2.4.1 帯磁率測定の結果

#### $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  は 245 K で帯磁率に異常が現れ、また  $T_C = 64$  K 以下でなんらかの磁気秩序をして自発磁化を生ずるようになると報告されている [16]。しかしながら、その原因については解明されてなかった。

本研究で得られた  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  試料の帯磁率  $\chi (=M/H)$  の温度変化を図 2.14 に示す。 $T_{t,mag}=245$  K で帯磁率に異常が現れることがわかる。内挿図に帯磁率の逆数  $\chi^{-1}$  を温度に対してプロットしたものを示したが、 $T_{t,mag}$  以上では逆帯磁率が温度に対して直線的に変化するのに対し、 $T_{t,mag}$  以下では温度に対して上向きに凸の曲線を描き、 $T_{t,mag}$  を境としてその温度変化が全く異なっている。帯磁率に異常が現れる温度  $T_{t,mag} = 245$  K が、HTH 構造から LTH 構造へ構造相転移をする温度  $T_t \sim 250$  K (2.3 節参照) に一致することから、この帯磁率の異常はなんらかの磁気相転移によるものであり、構造相転移と絡めて議論しなければならないものと思われる。

まず、帯磁率の温度変化を、温度に依存しない帯磁率項  $\chi_0$  を含めたキュリーワイス則で解析する。キュリーワイス則は次のように書かれる。

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p} + \chi_0 \quad (2.2)$$

ここで  $C$  はキュリー定数、 $\Theta_p$  はワイス温度と呼ばれる。帯磁率を  $T < T_t = T_{t,mag}$  の温度域と  $T > T_t = T_{t,mag}$  の温度域に分け、それぞれを 2.2 則を用いて解析を行った。図 2.14 中の実線は解析の結果計算された帯磁率の温度変化である。また、式 2.2 に得られたパラメーターの値を表 2.6 に示す。ここで、 $C$  および  $\chi_0$  の値は  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  単位モル当たりの値で示している。これらのパラメーターの意義に関しては、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の結果とあわせて 2.4.2 節で詳しく議論する。

一定磁場 ( $H = 1 \text{ T}$ ) 下で測定した  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の磁化の値  $M$  を図 2.15 に示す。低温で磁化の値は急激な増大を始め、温度を下げてゆくに従って単調に増加し、最後には飽和する振る舞いをみせる。

また、いくつかの温度で温度を一定にしたときの磁化の磁場変化を図 2.16 に示す。低温で自発磁化が生じていることがわかる。本研究で得られた試料の強磁性転移温度  $T_C$  を決定するために、 $M^2$  を  $H/M$  に対してプロットした、いわゆるアロットプロット [23] を図 2.17 の内挿図に示した。アロットプロットでは、縦軸の切片が自発磁化  $M_s$  の二乗に等しいことから、各温度の  $M_s$  の値を決定できる。 $M_s$  の値を、温度に対してプロットした値を図 2.17 に示した。 $M_s$  が消失する温度を、長距離磁気秩序転移温度  $T_C$  と定義すると、 $T_C \sim 65 \text{ K}$  と決定される。この値は、従来の報告値 [16] と一致する。また、最低温 ( $T=5 \text{ K}$ ) で  $M_s$  は  $\sim 0.6 \mu_B/\text{F.U.}$  程度の値をとる。もし、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  に含まれる全てのバナジウムのスピンモーメントが強磁性的に配列した場合、自発磁化の値は  $9 \mu_B/\text{F.U.}$  程度になると予想されるが、これに比して実際に得られた  $M_s$  はかなり小さな値となる。

強磁場磁化過程の結果を図 2.18 に示す。普通の強磁性体とは異なって、 $\sim 40 \text{ T}$  までの強磁場をかけても磁化の値は飽和しない。これは、後に述べるようにモーメントを持ち強磁性を示す  $d$  スピンと、モーメントは持たないが軌道の項を通じた Van Vleck 常磁性 (式 1.2) を示す  $d$  スピンが共存しているためであると思われる。後者の Van Vleck 帯磁率  $\chi_{HF}$  は磁場に対して変化しないと考えると、 $M$  は

$$M = M_{ferro}(H) + \chi_{HF} \times H \quad (2.3)$$

と書けよう。 $M_{ferro}(H)$  は、強磁性を示す磁気モーメントによる磁化の項である。

十分な高磁場下では結晶中に存在する磁気モーメントは全て同一方向にそろってしまうので、 $M_{ferro}(H)$  は一定の値になり、磁化の磁場変化は  $\chi_{HF}$  のみが担う。そこで、 $20\text{ T} < H < 40\text{ T}$  での  $M$  の傾きを  $\chi_{HF}$  として実験的に決定した。 $\chi_{HF}$  は  $7.01 \times 10^{-3}\text{ emu/mol}$  と求められる。これは、式 2.2 を使って低温相で求められる  $\chi_0$  と似通った値である。実測値から  $\chi_{HF} \times H$  を差し引いた値を強磁性成分  $M_{ferro}(H)$  として図 2.18 に実測値とあわせて示した。 $M_{ferro}(H)$  は  $\sim 10\text{ T}$  付近で飽和するように見え、その飽和磁化の値は  $6400\text{ emu/mol} \simeq 1.2\mu_B/\text{F.U.}$  であった。この値は、2.4.3 節で述べるモデルで合理的に説明できる。

### SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の  $\chi$  の温度変化を図 2.19 に示す。 $T_{t,mag}=320\text{ K}$  に帯磁率に異常が現れる。内挿図に  $\chi^{-1}$  を温度に対してプロットしたものを示したが、 $T_{t,mag}$  以上では逆帯磁率が温度に対して直線的に変化するのに対し、 $T_{t,mag}$  以下では温度に対して上向きに凸の曲線を描く。 $T_{t,mag}$  付近でのこれらの振る舞いは、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のそれとよく似ている。また、帯磁率に異常が現れる温度  $T_{t,mag} = 320\text{ K}$  が、構造相転移をする温度  $T_t \sim 320\text{ K}$  とよく一致する。これらのことから、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の磁気相転移も、HTH 構造から LTH 構造への構造相転移に伴って起こっていることがわかる。

図 2.19 中の実線に示すように、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の帯磁率の温度変化は、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> における帯磁率と同じく、式 2.2 で合わせることができる。その際得られたパラメーターの値を表 2.6 に示しておく。

$H = 1\text{ T}$  下での SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の磁化の値  $M$  を図 2.20 に示す。 $M$  は低温で急激な増大を始めるが、温度を下げてゆくと、 $\sim 50\text{ K}$  付近で極大をもち、また  $30\text{ K}$  付近から再度上昇に転じるといった、かなり変わった振る舞いをみせる。これは NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の低温での磁化の温度変化（図 2.15 参照）とは対照的な結果である。

また、磁化の磁場変化を図 2.21 に示す。アロットプロット（図 2.22 内挿図）を用いて求められた  $M_s$  の値を図 2.22 に示す。 $M_s$  を生ずるようになる温度として磁気秩序温度  $T_C$  は  $\sim 75\text{ K}$  と決定される。 $M_s$  の温度変化は、図 2.20 で得られた  $M$  の温度変化とよく似ている。すなわち、磁化の値が  $\sim 50\text{ K}$  で極大、 $30\text{ K}$  付近で極小をとるといったのは SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> に特徴的な現象である。このことは、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の低温での磁気構造は、単純な強磁性磁気秩序とは異なったものであることを示している。最低温（ $T=5\text{ K}$ ）での自発磁化の値は  $M_s$  は  $\sim 1\mu_B/\text{F.U.}$  程度の値を取り、NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のそれと比べるとちょうど 2 倍ほど大きい。しかしながら、SrV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

に含まれる全てのバナジウムのスピンモーメントが強磁性的に配列した場合の値 ( $10\mu_B/\text{F.U.}$ ) に比べるとまだまだ小さい。

$\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の強磁場磁化過程の結果を図 2.23 に示す。～40 T までの強磁場をかけても磁化の値は飽和しない。強磁場下での磁化変化を  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  と同じようにして解析した。すなわち、磁化の成分を式 2.3 に従って二成分に分け、 $20\text{ T} < H < 40\text{ T}$  の磁場範囲で後者の項の傾き  $\chi_{HF}$  を実験的に決定することにより、 $M_{\text{ferro}}(H)$  を見積もった。 $\chi_{HF}$  は  $8.63 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$  と決定され、式 2.2 を使って低温相で求められる  $\chi_0$  と似通った値をとる。こうして求められた  $M_{\text{ferro}}(H)$  を図 2.23 に実測値とあわせて示した。 $M_{\text{ferro}}(H)$  は～10 T 付近で飽和するように見え、その飽和磁化の値は  $11800 \text{ emu/mol} \simeq 2.1\mu_B/\text{F.U.}$  であった。 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  における  $M_{\text{ferro}}(H)$  の飽和値は、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  のそれに比べると 2 倍ほど大きい。

### $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率の温度変化は、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  のそれと全く定性的に同じである。すなわち、図 2.19 に示すように、 $\chi$  はある温度  $T_{t,\text{mag}} = 560\text{ K}$  に帯磁率に異常が現れ、 $T_{t,\text{mag}}$  以上では  $\chi^{-1}$  が温度に対して直線的に変化するのに対し、 $T_{t,\text{mag}}$  以下では温度に対して上向きに凸の曲線を描く。この温度  $T_{t,\text{mag}} = 560\text{ K}$  が、HTH 構造から LTH 構造への構造相転移をする温度  $T_t \sim 600\text{ K}$  とよく一致する。

また、式 2.2 を使って  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率の温度変化を解析した。結果を図中実線で示す。その際得られたパラメーターの値を表 2.6 に示しておく。

$H = 1\text{ T}$  中での  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の磁化の値  $M$  を図 2.25 に示す。 $M$  は低温で急激な増大を始めるが、～60 K 付近で  $M$  の落ち込みが確かに観測される。また、～30 K 付近にブロードな極大が見られた。

磁化の磁場変化を図 2.26 に示す。アロットプロット (図 2.27 の内挿図) を用いて求められた  $M_s$  の値を図 2.27 に示す。 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の  $T_C$  は～85 K と決定される。 $M_s$  は 30 K 付近で極大をとり、図 2.25 に示された  $M$  の温度変化と一致する。また、～60 K 付近でも  $M_s$  に異常が現れているようにも見える。すなわち、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の  $M_s$  の温度変化は、単純な強磁性体で期待される自発磁化の温度変化とは異なっている。 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  は、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  と同じく、 $T_C$  以下での磁気秩序は単純な強磁性体とは異なったものと考えられる。また、最低温 ( $T = 5\text{ K}$ ) での自発磁化の値は  $M_s$  は  $\sim 1.2\mu_B/\text{F.U.}$  程度の値をとり、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  のそれとほぼ同じ値である。

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の強磁場磁化過程の結果を図 2.28 に示す。～40 T までの強磁場をかけ

ても磁化の値は飽和しない。強磁場下での磁化変化を  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  と同じようにして式 2.3 により解析した。 $\chi_{HF}$  は  $17.5 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$  であった。この値は式 2.2 を使って低温相で得られた  $\chi_0$  の値に比べて少し大きい、この理由は不明である。また、求められた  $M_{\text{ferro}}(H)$  を図 2.23 に実測値とあわせて示す。 $M_{\text{ferro}}(H)$  は  $\sim 10 \text{ T}$  付近で飽和し、その飽和磁化の値は  $13300 \text{ emu/mol} \simeq 2.4 \mu_B/\text{F.U.}$  であった。この値は  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  における  $M_{\text{ferro}}(H)$  の飽和値 ( $=2.1 \mu_B/\text{F.U.}$ ) と同じ程度の値である。

## 2.4.2 帯磁率の温度変化についての考察

### $T_t$ での異常

これまで見てきたように、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) は温度  $T_t=T_{t,\text{mag}}=245 \text{ K}$  ( $A=\text{Na}$ ),  $320 \text{ K}$  ( $A=\text{Sr}$ ),  $560 \text{ K}$  ( $A=\text{Pb}$ ) で、HTH 構造から LTH 構造への構造相転移を起こすとともに、何らかの磁気転移を起こす。本節では、この磁気転移の原因について考察する。

式 2.2 を用いた解析の結果を手がかりにしてゆこう。 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) とも、式 2.2 で用いられたパラメーターの値は、 $T > T_t$  の温度領域（以後、高温相と呼ぶ）で得られたものと、 $T < T_t$  の温度領域（以後、低温相）で得られたものでは大幅に異なっている。すなわち、

1. 低温相で得られたキュリー一定数  $C$  は高温相で得られたそれよりも大幅に小さい。
2. 低温相のワイス温度  $\Theta_p$  は正の値をとるのに対し、高温相で得られた  $\Theta_p$  は負である。なお、低温相の  $\Theta_p$  の値は  $T_C=65 \text{ K}$  ( $A=\text{Na}$ ),  $75 \text{ K}$  ( $A=\text{Sr}$ ),  $85 \text{ K}$  ( $A=\text{Pb}$ ) の値とほぼ同じである。
3. 低温相では  $\sim 10^{-3} \text{ emu/mol}$  程度の大きな  $\chi_0$  を示すが、高温相では  $\chi_0$  はかなり小さい。

といった特徴をもつ。

**キュリー一定数** 最初に、 $C$  について考えよう。本論に入る前にいくつかの準備をしておこう。まず、バナジウムイオンの価数を、菅家らによって行われた valence bond summation で見積もられた値 [13] に仮定する。すなわち、 $\text{V}(1)$  イオンは +3

価、V(2) イオンは+4 価、そして V(3) イオンは A=Na の時は+4 価、A=Sr の時は+3 価であると仮定した。(表 2.7) +3 価のバナジウム原子は  $d$  電子を 2 個持ち、+4 価のバナジウム原子は  $d$  電子を 1 個持つので、V(1)~V(3) イオンはそれぞれ表 2.7 に示すようなスピンモーメント  $S$  をもつと期待される。今、結晶中に含まれる V( $i$ )( $i=1,2,3$ ) イオンが上記の様なスピンモーメントをもち、キュリー則に従うとしたときに、それぞれがキュリー一定数に寄与する分を  $C_{i,cal}$  としよう。以下  $C_{i,cal}$  は  $AV_6O_{11}$  単位モルあたりの値として示す。一般に、キュリー一定数  $C$  は次のように表される。

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.4)$$

ここで、 $N$  は含まれる磁性原子の数、 $\mu_{eff}$  は有効磁気モーメントで

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} \quad (2.5)$$

で表される。 $g$  は電子の  $g$ -因子、 $k_B$  はボルツマン定数である。V( $i$ ) のサイト数およびその  $S$  の値から、式 2.4、式 2.5 を使って  $C_{i,cal}$  の値が計算できる。 $g=2$  とした時の計算値を表 2.7 にあわせて示してある。また、後の議論のために、 $C_{i,cal}$  を適当に組み合わせた値を表 2.8 に示した。

ここでもし、価数から見積もられた通りのスピンモーメントを各バナジウムイオンがもつとした時、 $C$  は  $C_{1,cal} + C_{2,cal} + C_{3,cal}$  に近い値をとると思われる。しかしながら、実際に決定された  $C$  の値は高温相でさえ  $C_{1,cal} + C_{2,cal} + C_{3,cal}$  の値に比べて小さい。(表 2.6、表 2.8 参照) このことは、いくつかのバナジウムイオンにある  $d$  電子が非磁性状態に落ち込んでいることを示していることを示唆しているかもしれない。実際、以前  $NaV_6O_{11}$  について行われた  $^{51}V$ -NMR 実験 [18] によって、100 K ( $< T_t = 245K$ ) から 300 K ( $> T_t$ ) の範囲で、その値がほとんどゼロで温度によって変化しないナイトシフトを示すバナジウム原子核が見つかった。これは、 $\sim 300$  K ( $> T_t=245K$ ) まで、非磁性状態にあるバナジウムイオンが結晶中に存在していることを示している。本研究では、V(2) イオンが全温度域で非磁性状態にあり、本質的に磁性に寄与しないと考える。その理由は次の通りである。

- V(2) 原子は酸素が八面体的に配位しているが、その八面体が二つずつ組になって面共有をし二量体を作っている。この二量体中でスピンシングレット対を形成すると考えるのはごく自然なことであろう。
- また、 $AV_6O_{11}$  における V(2)-V(2) の距離は  $2.68\text{\AA}$  (A=Na),  $2.72\text{\AA}$  (A=Sr),

2.73Å (A=Pb)[13] となり、同じく二量体を作って非磁性状態になる VO<sub>2</sub> のバナジウム間の距離 2.62Å[24] と同じ程度の値を示している。

- V(2) イオンは  $d^1$  を持つ。一般に、一個の外殻電子しか持たない原子同士はスピン対を形成しやすい [25]。
- 高温相で求められた  $C$  の値は、A が一価 (Na<sup>+</sup>) の場合と A が二価 (Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) の場合で有意に異なる。表 2.7 に示すように、 $C_{3,cal}$  のみが A の価数に依存して変化するので、高温相では V(3) モーメントが存在することを示している。また、表 2.8 に見るように、高温相の  $C$  は、 $C_{1,cal} + C_{3,cal}$  でよく説明できる。

さて、議論の準備ができたところで、本題に戻ろう。すでに示したように、温度を下げてゆくと温度  $T_t$  でキュリー定数が急激に減少している。キュリー定数は、式 2.4 に示したように、磁性原子の数と、その有効磁気モーメントの二乗に比例するので、キュリー定数の減少は、温度  $T_t$  で一部の磁気モーメントが消失していることを示していると考えられる。そこで、高温相で得られた  $C$  と、低温相で得られた  $C$  との差を  $\Delta C$  として定義する。表 2.6 の値から、 $\Delta C = 2.57$  emu/mol K (A=Na), 2.60 emu/mol K (A=Sr), 2.65 emu/mol K (A=Pb) が得られる。A の価数が変わろうとも、 $\Delta C$  の値には変化がないことに注意しよう。また、 $\Delta C$  は  $C_{1,cal}$  の値 = 3.00 emu/mol K に一致する。このことから、 $T_t$  で V(1) 磁気モーメントが消失しているのではないかと考えられる。すなわち、 $T_t$  以上では V(1) と V(3) がそれぞれ磁気モーメントを持っているのに対し、 $T_t$  で V(1) 磁気モーメントが何らかの理由で消失し、 $T_t$  以下では V(3) のみが磁気モーメントを持っていると思われる。実際、低温相で得られた  $C$  の値は、 $C_{3,cal}$  でよく説明でき、 $T_t$  以下では、結晶中に V(3) モーメントのみがあることを示唆している。

また、磁気的な転移と構造相転移が同じ温度で起こっていることから、何らかの形で磁性と原子構造の変化は強くカップルしているものと思われる。2.3 節で見てきたように、温度  $T_t = T_{t,mag}$  で AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は HTH 構造から LTH 構造への構造相転移を起こすが、その際に V(1) 原子は等方的なカゴメ格子の位置からずれ、三量体を形成する。V(1) 原子の三量体の形成に伴って、その  $d$  電子の電子状態の転移がおこると考えるのは極く自然なことであろう。

磁性原子が三量体を形成するとともに、系の磁性が大幅に変化する例として、LiVO<sub>2</sub> がある。LiVO<sub>2</sub> は磁性原子として V<sup>3+</sup> を含み、それぞれ 2 個の  $d$  電子を持

つ。この系ではバナジウム原子は酸素に六配位されて八面体を形成し、それぞれの八面体はその稜を互いに共有することで、二次元的な三角格子を形成する [26]。また、 $\text{LiVO}_2$  は  $T_t \sim 450 \text{ K}$  で相転移をなす [27, 28]。  $T_t$  以下ではバナジウム原子は等方的な三角格子の位置からずれ、三量体クラスターを形成するようになる [29, 30, 31]。また、磁気的には、 $\text{LiVO}_2$  は  $T_t$  以上で帯磁率がキュリーワイス則に従うのに対し、 $T_t$  の相転移に伴って帯磁率は急激に落ち込み、 $T_t$  以下ではほとんど温度変化しなくなる [28]。NMR 実験によって  $T_t$  以下では  $\text{LiVO}_2$  は非磁性状態になっていることが確認されている [32]。この転移の原因についてはいまだに議論がある [10, 33] が、一つの有力な説は  $d$  電子の軌道秩序に帰するものである [10]。図 1.3 にすでに示したような軌道秩序が、 $\text{LiVO}_2$  でも起こっていると考ええる。つまり、 $T_t$  以下では  $d$  電子が、3 つある  $t_{2g}$  軌道のうち特定の軌道に選択的に入ることにより図 1.3 に示すような電子配置をとるが、その軌道が重なるような二つの電子が、その相互作用を通じてスピン対を作り、その結果系全体がスピン一重項状態に陥る、というのがこのシナリオである。三量体クラスターの形成へと向かう原子位置のずれは、電子対の軌道の重なりを増し、相互作用を強め軌道秩序状態を安定化させると考えられる。いずれにせよ、 $\text{LiVO}_2$  でバナジウム原子の三量体形成とその  $d$  電子の非磁性状態への転移は協調して起こっていることは間違いない。

バナジウム原子が三角格子を組むか、カゴメ格子を組むかの違いはあっても、 $\text{LiVO}_2$  と同じことが  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の  $\text{V}(1)$  について起こっていると考えすることは、あながち無理でもないであろう。すなわち、 $\text{V}(1)$  原子が三量体を形成するとともに、その  $d$  電子はスピン一重項状態を形成し、スピンモーメントが消失すると考えれば、温度  $T_t$  での構造の変化とキュリー定数の変化は合理的かつ統一的に説明できる。実際、 $\text{V}(1)$  は各々  $d^2$  を持ちカゴメ格子を作るが、このような系でも、 $\text{LiVO}_2$  と同じような軌道秩序は可能である。図 2.29 に  $d^2$  カゴメ格子系の軌道秩序の様子を示してある。このような軌道秩序の形成を通じて  $\text{V}(1)$  はスピン一重項状態に落ち込むと考えられる。 $T_t$  での  $\text{V}(1)$  の変位は、軌道の重なりを増し、軌道秩序を促進する方向に働く。そしてこのストーリーは以降に示すように、本研究で行われた全ての実験と矛盾しない。また、2.5 節でみるように、NMR 測定によって、温度  $T_t$  以下では確かにスピン一重項状態が形成されていることが確認される。

なお、 $T_t$  での  $\text{V}(1)$  がスピン一重項状態を形成する原因として、任意の隣り合った二個のスピン対が一重項状態を作り、それが結晶中を動き回ることによって系全体がスピン一重項状態になるといった、いわゆる R V B モデル [5] を考える立場からは  $T_t$  での構造変化は説明しがたい。LTH 構造 ( $T < T_t$ ) では  $\text{V}(1)$  原子は三

量体クラスターを形成するが、これはむしろスピン対の動き回る範囲を限定する方向にあると思われるからである。

**ワイス温度** 以上に述べたストーリーでもって  $T_t$  における  $\Theta_p$  の急激な変化は説明できる。 $T_t$  以下では V(3) のみに磁気モーメントが存在する。系に磁性原子が一種類しかない場合、分子磁場近似では  $\Theta_p$  は次のように表される。

$$\Theta_p = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \quad (2.6)$$

ここで  $z$  は隣接磁性原子の数、 $J$  は原子間の相互作用である。つまり、 $\Theta_p$  は  $J$  に比例する形になり、原子間に働く相互作用が強磁性的なときは正の値、反強磁性的な相互作用の時は負の値をとることがわかる。低温相で得られた  $\Theta_p$  の値が正であることから、V(3) の磁気モーメント間の相互作用は強磁性的な相互作用であることがわかる。 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  は温度  $T_C$  以下で自発磁化を生ずるが、これは、V(3) 磁気モーメントが強磁性相互作用のもと、長距離磁気秩序をしたものとして理解できる。実際、 $\Theta_p$  の値と  $T_C$  の値は見事に一致し、この理解が正しいことを裏付けている。 $T_C$  以下の磁気秩序相については、別に項目を立てて述べる。

一方  $T_t$  以上では、V(1) と V(3) がそれぞれ磁気モーメントを持つ。異なる種類の磁性原子が共存し、複数の  $J$  が存在する様な時は、 $\Theta_p$  は単純に式 2.6 ではあらわされなくなるが、近似的には原子間の「平均の」相互作用をあらわすとしていだろう。 $T_t$  以上の磁性原子間の相互作用は次の三種類が考えられる。すなわち、V(3)-V(3) 間の相互作用に加えて、V(1)-V(1) 間、V(1)-V(3) 間の相互作用が存在する。こうしたことから、 $T_t$  で大幅にワイス温度が変化することはごく当然のことであろう。また、高温相で見積もられた  $\Theta_p$  の値が負になることは、V(1) 原子間の相互作用が反強磁性的であることを反映していると思われる。このことは、V(1)、V(3) 成分を分離した解析（後述）によっても確かめられる。

**温度に依存しない帯磁率項  $\chi_0$**   $\text{LiVO}_2$  は  $T_t$  以上では  $\chi^{-1}$  が温度に対して直線的に変化し、 $\chi_0$  がほとんどゼロであるのに対し [28]、 $T_t$  で非磁性転移に転移した後では  $1 \times 10^{-4}$  程度の  $\chi_0$  を生ずるようになる [32]。 $T_t$  以下の  $\chi_0$  はほとんど Van Vleck 帯磁率によるものと考えられている [32]。序説に述べたように、(式 1.2 参照) Van Vleck 帯磁率とは、基底状態に軌道の項を通じて励起状態が混入することによって生じる帯磁率であった。 $\text{LiVO}_2$  が軌道秩序を起こしているとすれば、Van Vleck 帯磁率が  $T_t$  を境として大幅に変化することも自然に理解できる。

さて、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の  $\text{V}(1)$  は、 $T_t$  でスピン一重項状態へ転移すると考えられる。この時、 $\text{LiVO}_2$  と同じように、 $\chi_0$  が大幅に変化することは、以上のことを考えれば不思議ではないだろう。すなわち、 $\chi_0$  の増大は、この系で軌道秩序が起こっていることを間接的に示しているかもしれない。もっとも、軌道秩序を本当に証明するためには、もっと進んだ実験が必要であろう。なお、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  における低温相で見積もられた  $\chi_0$  の値は  $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ emu/mol K}$  と、 $\text{LiVO}_2$  のそれに比べて一桁ほど大きい。これは、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の  $\text{V}(1)$  原子がカゴメ格子を形成するのに対し、 $\text{LiVO}_2$  のバナジウム原子は三角格子を形成するという違いに起因すると思われる。

**式 2.2 の見直し** 以上のように  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  に含まれるバナジウム原子はサイトごとにその磁性が異なっていると考えられる。しかしながら式 2.2 は、複数の磁性原子の振る舞いをまとめて一種類のパラメーター群  $(C, \Theta_p, \chi_0)$  に代表させた、いわば「粗い」近似である。そこで、以上にスケッチされた磁性モデルを積極的に取り込んで解析をやり直し、このモデルの正当性を確認することにする。

$\text{V}(i) (i=1,2,3)$  がそれぞれ生ずる帯磁率を  $\chi_i$  とすると、 $\chi$  はそれらの足しあわせになる。

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 \quad (2.7)$$

ここでは閉殻電子による反磁性項は  $\chi_i$  に比べて小さいとして無視した。まず、 $\text{V}(2)$  は全温度域でスピン一重項状態をとるので、 $\chi_2$  としては Van Vleck 帯磁率の項 ( $\chi_{2,\text{VV}}$ ) のみを持つ。次に、 $\text{V}(1)$  上の  $d$  電子は  $T_t$  からスピン一重項状態を形成し始め、 $T_t$  以下ではスピン励起に有限の大きさのギャップ  $\Delta_1(T)$  が存在するようになる。すなわち、 $T_t$  以下での  $\chi_1$  は

$$\chi_1 = a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_1(T)}{k_B T}\right) + \chi_{1,\text{VV}} \quad (2.8)$$

と表される。ここで  $\chi_{1,\text{VV}}$  は、 $\text{V}(1)$  の  $d$  電子の生じる Van Vleck 帯磁率の項である。また、2.3 節で見たように  $T_t$  での相転移は二次転移であるので、 $\Delta_1(T)$  は温度とともに成長していくと考えられる。今、BCS ギャップ型の温度変化を念頭において  $\Delta_1(T)$  の温度依存性を次式で仮定する。

$$\Delta_1(T) = \Delta_1(0) \sqrt{1 - (T/T_t)} \quad (2.9)$$

$\Delta_1(0)$  は 0 K でのギャップの大きさを表す。一方  $\text{V}(3)$  は  $T_t$  以下でも磁気モーメントを持つので、 $\chi_3$  はキュリーワイス則で記述できるであろう。

$$\chi_3 = \frac{C_3}{T - \Theta_3} + \chi_{3,\text{VV}}. \quad (2.10)$$

$C_3$  および  $\Theta_3$  は V(3) 磁気モーメントに起因するキュリー一定数およびワイス温度である。同じく  $\chi_{3,VV}$  は、V(3) の  $d$  電子の出す Van Vleck 帯磁率の項である。以上より、 $T_t$  以下の  $\chi$  は以下のようにまとめることができる。

$$\chi = a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_1(T)}{k_B T}\right) + \frac{C_3}{T - \Theta_3} + \chi_{total,VV};$$

$$\Delta_1(T) = \Delta_1(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_t}\right)}. \quad (2.11)$$

ここで  $\chi_{total,VV}$  は  $\chi_{i,VV}$  ( $i=1,2,3$ ) の寄与を全て足したものである。つまり、 $\chi_{total,VV} = \chi_{1,VV} + \chi_{2,VV} + \chi_{3,VV}$  である。式 2.11 を使って、実際に  $T < T_t$  で得られた  $\chi$  の値を解析する。ここでフィッティングで可変のパラメーターは、 $a, \Delta_1(0), C_3, \Theta_3$  の 4 つである。フィッティングの結果は図 2.14、図 2.19、図 2.24 に点線で示してある。これらの曲線は、実験的に得られた  $\chi$  をよく説明する。得られたパラメーターを表 2.9 に示す。V(3) モーメントの大きさを表す  $C_3$  は、計算値  $C_{3,cal}$  とよく似通った値を示し、また、V(3) モーメント間の相互作用を表す  $\Theta_3$  は  $T_C$  の値によく一致する。これらのことは、これまでのモデルが正しかったことを追認している。また以上の解析から、V(1) 上の  $d$  電子が形成するスピンギャップの 0 K での値である  $\Delta_1(0)$  は、353 K (for A=Na)、406 K (for A=Sr)、413 K (for A=Pb) と見積もられる。

さて、 $T_t$  以上では V(1) と V(3) の両方にスピンモーメントが存在する。すなわち、 $T_t$  以上では V(1) 上の  $d$  電子のスピン一重項状態が不安定になり、V(1) イオンはスピンモーメントをもつようになる。V(1) と V(3) 間の相互作用が弱いとすれば (V(1) 八面体と V(3) 三角両錐はその頂点でしかつながっていないのに対し、V(1) 八面体間は稜を共有する形でつながっているため、後者の相互作用の方が強いと思われる)、 $T_t$  以上での  $\chi_1$  は次式でかけるようになるだろう。

$$\chi_1 = \frac{C_1}{T - \Theta_1} + \chi'_{1,VV} \quad (2.12)$$

$C_1, \Theta_1$  は V(1) の磁気モーメントに起因するキュリー一定数あるいはワイス温度である。なお、すでに述べたように V(1) の軌道秩序が  $T_t$  で生じると Van Vleck 帯磁率 (式 1.2) も  $T_t$  で変化するはずである。この効果を取り入れるために、 $T > T_t$  における V(1) の Van Vleck 帯磁率  $\chi'_{1,VV}$  は、 $T < T_t$  における  $\chi_{1,VV}$  とは異なったパラメーターとして設定した。以上より、 $T > T_t$  での  $\chi$  は次のように書かれる。

$$\chi = \frac{C_1}{T - \Theta_1} + \frac{C_3}{T - \Theta_3} + \chi'_{total,VV} \quad (2.13)$$

ここで  $\chi'_{total,VV} = \chi'_{1,VV} + \chi_{2,VV} + \chi_{3,VV}$  である。この式 2.13 を使って  $T > T_t$  で得られた  $\chi$  の値を解析する。 $C_3, \Theta_3$  は式 2.11 を使ったフィッティングで得られた

値に固定した。初め  $C_1, \Theta_1, \chi'_{total, VV}$  の三種のパラメーターをフィッティングパラメーターとして解析を行ったが、 $C_1$  として合理的な値が得られなかった。(理想的には  $C_1 = C_{1, cal}$  となるはずである。) また、 $\chi'_{total, VV}$  を  $\chi_{total, VV}$  の値に固定して解析を行った時も同様に、 $C_1$  の合理的な値が得られなかった。そこで、本研究では  $\chi'_{total, VV} = 0$  として  $C_1, \Theta_1$  をフィッティングパラメーターとして解析を行った。この結果を図 2.14、図 2.19、図 2.24 に点線で示してある。得られたパラメーターを表 2.9 にしめすが、 $C_1$  の値は計算値  $C_{1, cal}$  と似通った値を示し、 $\chi'_{total, VV} = 0$  はよい仮定であることを示している。このように V(1) 電子の Van Vleck 帯磁率が  $\chi_{total, VV}$  ( $T < T_t$ ) から  $\chi'_{total, VV} \sim 0$  ( $T < T_t$ ) に変化することは  $T_t$  における V(1) の  $d$  電子の軌道秩序の間接的な証拠になろう。また、注目されるのは、 $\Theta_1$  の値が負であることである。これは V(1) 原子間に反強磁性的磁気相互作用が働いていることを示している。この場合、序論に述べたように、系にはフラストレーションが存在することになる。V(1) の  $d$  電子が  $T_t$  でスピン一重項状態に転移するといった、古典的な考えからは逸脱した振る舞いをみせるのも、このフラストレーションと強い相関があろう。

## 磁気秩序相

2.4.2 章で述べられたモデルによれば、 $T_C$  以下での自発磁化の発生は、V(3) 磁気モーメントの長距離秩序によるものとして説明される。表 2.7 に見るように、V(3) の価数は A サイトに入る原子の価数に依存するため、V(3) の磁気モーメントの大きさも A サイトの価数によって変化する。すなわち、 $A = Na^+$  の時は  $S = 1/2$ 、 $A = Sr^{2+}, Pb^{2+}$  の時は  $S = 1$  をとる。スピンモーメントの大きさは  $g\mu_B S$  に等しいので、これらが全て一方向に配列したときは、 $A = Na^+$  の時は  $1\mu_B/F.U.$ 、 $A = Sr^{2+}, Pb^{2+}$  の時は  $2\mu_B/F.U.$  だけの磁化を出すと考えられる。

強磁場測定で得られた磁化過程は、磁気秩序をなすのが V(3) 磁気モーメントであることを裏付けている。式 2.3 によった解析で得られた強磁性成分  $M_{ferro}(H)$  は、 $\sim 10$  T くらいで飽和する。これは V(3) 磁気モーメントを強磁場によって強制的に磁場方向にそろえていることに対応する。 $M_{ferro}(H)$  の飽和値は  $1.2 \mu_B/F.U.$  ( $A = Na$ ),  $2.1 \mu_B/F.U.$  ( $A = Sr$ ),  $2.4 \mu_B/F.U.$  ( $A = Pb$ ) となるが、これは V(3) モーメントの理想値と一致している。

A サイトが一価 ( $Na^+$ ) の時と、A サイトが二価 ( $Sr^{2+}, Pb^{2+}$ ) の時とでは磁気秩序相での磁化の温度変化が全く異なる。(図 2.15、2.20、2.25) 特に、A サイト

が二価の系では、 $M/H$  および  $M_s$  の温度変化が奇妙なふるまいをなす。これらのことは、A サイトが一価の時と、A サイトが二価の時とでは磁気モーメントの大きさが違うだけでなく、その磁気構造も違ったものであることを示している。現在のところ、 $T_C$  以下での磁気構造についてはっきりとしたことはわかっていない。中性子回折や NMR 実験などさらなる実験が待たれる。しかしながら、ひとつの手がかりは、A サイトが一価の時と、A サイトが二価の時とでは低温での結晶構造の違いに応じて、反対称交換相互作用の働き方が違うことにあることである。これについては、これ自体で非常に興味深い話題ではあるが、本研究における主題からは少しはずれるので、付録 B で述べる。

なお、このモデルに関して、V(3) 原子間の距離 ( $\sim 5.8\text{\AA}$ ) に比して、V(3) 磁気モーメント間の相互作用が強すぎる ( $\sim$  数十 K のエネルギースケール) という反論があるかもしれない。これについては現段階でははっきりとしたことはわからないが、V(1) の軌道秩序がかかわっている可能性がある。軌道秩序によって V(1) の 3 つの  $t_{2g}$  軌道 ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) の内、特定の軌道のみが占有される。V(3)-V(1)-V(3) 原子間の角度は  $180^\circ$  に極めて近い値をとるが、この時、V(3) の  $d$  軌道は図 2.30 の様に V(1) の  $t_{2g}$  軌道を橋渡しにしてつながることができるかもしれない。一般に磁性原子間の相互作用は、磁性原子間の軌道が直接重なることによる直接交換相互作用と、酸素原子などの閉殻電子を媒介として働く超交換相互作用に大別される。後者では、非磁性原子の軌道は電子で満たされているものの、これが三次摂動をつうじて、磁性原子の  $d$  電子を結びつける働きをする。ここで、軌道秩序によって  $d$  電子が常に占有状態にある V(1) の  $t_{2g}$  軌道が、超交換相互作用をを媒介する閉殻電子の役割を担っていると考えられるかもしれない。 $t_{2g}$  軌道は酸素などの  $p$  軌道に比べてより広い空間に分布するので、V(3) 原子間がこの程度長くとも実験で得られた  $\Theta_p$  程度の相互作用を与えることができると思われる。しかし、これは極めて定性的な話であり、なんら実証的な裏付けのないアイディアの段階に過ぎない。より定量的な解析が待たれる。

### 2.4.3 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ の磁気モデル

$\text{AV}_6\text{O}_{11}$  の複雑な磁性は、以上のように統一的に理解できることが示された。これを温度軸にそって整理した模式図を図 2.31 に示す。全ての温度で V(2) は非磁性状態にある。温度  $T_t$  以上では V(1) と V(3) がそれぞれ磁気モーメントを持つ。カゴメ格子を組む V(1) 間には反強磁性的な相互作用が働いておりフラストレーション

ンが存在する。このため、 $T_t$  で  $V(1)$  は三量体を形成するとともに、非磁性状態におちこみ、 $T_t$  以下では  $V(3)$  のみが磁気モーメントをもつ。 $V(3)$  間には強磁性的な相互作用があるため、 $T_C$  で  $V(3)$  モーメントが長距離磁気秩序をなし、自発磁化を生ずるようになる。

ここで最も興味深いのは、カゴメ格子を組む  $V(1)$  磁気モーメントが、有限温度でスピナー重項状態への転移を起こし、 $\Delta_1(T)$  だけのスピンギャップをもつことである。スピナー重項形成のより直接的な証拠は2.5節で示されることになろう。また、この転移はおそらく軌道秩序によるものとおもわれる。軌道が物性に大きな影響を与える非常に珍しい系として、さらなる研究が待たれる。

## 2.5 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ における $^{23}\text{Na}$ 核 NMR 実験

### 2.5.1 ナイトシフト

本節では、2.4節で示されたモデルを微視的観点から検証するために、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) のうち、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  を選び、その  $^{23}\text{Na}$  核について行った NMR 実験の結果について述べる。

$H=7.9992$  T の磁場中における、 $^{23}\text{K} \sim 0$  付近の  $^{23}\text{Na}$  核のスペクトルを図 2.32 に示す。これらのピークは、異方的な内部磁場の為に分布している  $^{23}\text{Na}$  核 ( $I=3/2$ ) のセンターラインスペクトル ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) であると帰属される。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  が低温で一軸異方的な強磁性を示す [16] ことから、 $^{23}\text{Na}$  核位置における内部磁場は  $c$  軸に関して一軸異方性を持つと考え、 $^{23}\text{Na}$  核のナイトシフト  $K$  は、

$$K = K_{iso} + K_{aniso} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (2.14)$$

と表される。ここで、 $K_{iso}$  と  $K_{aniso}$  はそれぞれナイトシフトの等方的なあるいは異方的成分である。 $\theta$  は外部磁場  $H_0$  と内部磁場の異方軸 ( $c$  軸) との間の角度である。本研究における NMR 測定は粉末試料を用いて行っているため、 $\theta$  は  $0^\circ$  から  $180^\circ$  まで連続的に分布し、それに対応して  $K$  の値は、 $K_{\parallel} = K_{iso} + K_{aniso}$  ( $\theta=0^\circ$  の時) から  $K_{\perp} = K_{iso} + K_{aniso}/2$  ( $\theta=90^\circ$  の時) まで広がる。また、異方軸が  $H_0$  に関してランダムに分布している場合、単位体積  $d\nu$  当たりの  $\theta$  を向く核スピンの数は  $\sin \theta d\theta$  に比例するので、そのスペクトル強度  $I(\theta)$  は、

$$I(\theta) d\nu \propto \sin \theta d\theta = \sin \theta \frac{1}{\frac{d\nu}{d\theta}} d\nu \propto \frac{d\nu}{\cos \theta} \quad (2.15)$$

と、 $\cos \theta$  に逆比例する形になる。特に  $K_{\perp}$  ( $\theta=90^{\circ}$ ) において  $I(\theta)$  は発散する。このような時、理想的な NMR スペクトルは図 2.32 の内挿図の点線で表されるような形になる。実際は、諸々の条件の為に、理想的なスペクトル形状からはずれ、特にスペクトルの両端はぼやけて観測されるのが通常である。本研究では、実際に観測されたスペクトルのうち、NMR 信号の強度が最も変化する位置を、分布したスペクトルの両端 ( $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ ) として決定した。(図 2.32 の内挿図)

こうして得られた  $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$  より、 $K_{iso}$  と  $K_{aniso}$  を見積もることができる。すなわち、 $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$  はその定義より、

$$K_{iso} = (K_{\parallel} + 2K_{\perp})/3 \quad (2.16)$$

$$K_{aniso} = (K_{\parallel} - K_{\perp})/3 \quad (2.17)$$

と変換される。式 2.16 および式 2.17 より決定された  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  を温度に対してプロットしたのが図 2.33 である。比較のために、静的帯磁率  $\chi$  の温度変化も載せた。上記の様に  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  はナイトシフトのパウダーパターンから決定しており、帯磁率で見られたような  $T_t=245$  K でのキंकが観測されるほど精度よく決めることこそできなかったものの、両者とも  $\chi$  によく似通った温度変化をしており、試料の内部磁場の様子をよく反映していると考えられる。

### 2.5.2 $K - \chi$ プロット

$\chi$  は主に、 $d$  電子が作る磁気モーメントが生ずるスピン帯磁率 ( $\chi_d(T)$ ) および式 1.2 で説明したような Van Vleck 帯磁率 ( $\chi_{VV}$ ) の足しあわせで表される。

$$\chi = \chi_d(T) + \chi_{VV} \quad (2.18)$$

ここで 2.4.2 節と同じように、閉殻電子による反磁性の項は小さいとして無視した。 $\chi_d(T)$  のみが温度変化する。

一方、 $^{23}\text{Na}$  核のような非磁性核の  $K$  は、隣接磁性原子から来るトランスファー磁場あるいは、隣接磁気モーメントが作る双極子磁場に起因する。ゆえに、 $K$  は一般に、 $\chi_d(T)$  に比例する形でかける。

$$K(T) = A_{hf} \times \chi_d(T) \quad (2.19)$$

ここで、比例定数  $A_{hf}$  は超微細相互作用係数と呼ばれる。

さて、図 2.34 に本研究でえられたナイトシフトの値を縦軸に、 $\chi$  の値を横軸にとって、各々の温度についてプロットしてみた。これは一般には「 $K - \chi$  プロット」と呼ばれる。 $K_{iso}$  および  $K_{aniso}$  はそれぞれ  $\chi$  に比例する。式 2.19 に見るように、この傾きが  $A_{hf}$  である。 $A_{hf}$  は次のように見積もられる。

$$A_{hf,iso} = 0.43 \pm 0.02 \text{ kOe} / \mu_B \text{ of F. U.}, \quad (2.20)$$

$$A_{hf,aniso} = -0.48 \pm 0.02 \text{ kOe} / \mu_B \text{ of F. U.} \quad (2.21)$$

ここで、 $A_{hf,iso}$  および  $A_{hf,aniso}$  は  $A_{hf}$  の等方的成分および異方的成分を表す。

また、式 2.18 および式 2.19 より、 $K - \chi$  プロットにおける直線が横軸を切る値 ( $K \rightarrow 0$  の時の  $\chi$  の外挿値) は、 $\chi_{VV}$  に等しいことがわかる。実測値から得られた  $\chi_{VV}$  の値は、 $K_{iso} - \chi$  プロットにおいては  $1.30 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ 、 $K_{aniso} - \chi$  プロットにおいては  $0.93 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$  であった。これらの値は互いに似通っており、しかも 2.4.2 節で帯磁率のフィッティングより得られた  $\chi_{VV}$  の値 ( $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  では  $2.80 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ ) と同じオーダーである。これらのことは、今まで述べてきたモデルの正当性を傍証している。

### 2.5.3 スピン-格子緩和時間 $1/T_1$

各温度について、図 2.32 のスペクトルで最も強度の強くなる周波数においての、 $^{23}\text{Na}$  核のスピン-格子緩和過程を測定した。典型的なスピンエコー強度の回復過程を図 2.35 の内挿図に示す。一般に、複数の準位間で遷移が可能なとき、磁気緩和の回復曲線は単一の指数関数には従わないことが知られている。理論的にこれを求めるためには、核スピンのエネルギー準位の占有数の時間変化を表すマスター方程式を直接とく必要がある [34]。マスター方程式の解は、どの遷移を飽和させ、どの遷移を観測するか、そして飽和直後における隣接準位の占有数の変化の仕方によっても異なってくる。今、本研究の実験条件では  $^{23}\text{Na}$  核 ( $I=3/2$ ) の中心遷移 ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) を飽和させまた観測している。この時、緩和曲線  $(M(\infty) - M(t))/M(\infty)$  は、パルス印加直後に隣接する  $-2/3$  準位あるいは  $+2/3$  準位の占有数が  $\pm 1/2$  準位と熱平衡になっている場合、

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \propto 2 \times \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 3 \times \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \quad (2.22)$$

と、また不変の場合は

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \propto 1 \times \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 9 \times \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \quad (2.23)$$

と表される。 $1/T_1$  はスピン格子緩和時間と呼ばれる。実験で得られた緩和曲線（図 2.35 の内挿図）を式 2.22 あるいは式 2.23 で解析したところ、前者の式は実験値をうまく説明することができなかったが、後者の式は図 2.35 の内挿図における実線のように、実験値とよく一致した。よって、以降、式 2.23 をもちいて得られた  $1/T_1$  の値を使って議論をすすめる。

図 2.35 に、 $1/T_1$  を各温度についてプロットした。高温では  $1/T_1$  は、温度に対してほぼ一定の振る舞いをする。一般に、局在電子による揺らぎによって、高温で  $1/T_1$  は温度によらない一定の値をとる [35, 36]。

$$\frac{1}{T_1} = (2\pi)^{1/2} \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 Z_1 \frac{S(S+1)}{3\omega_{ex}};$$

$$\omega_{ex} = \frac{k_B |\Theta_p|}{\hbar} \left(\frac{6}{Z_2 S(S+1)}\right)^{1/2}. \quad (2.24)$$

ここで、 $A/\hbar$  は  $2\mu_B g_N A_{hf}/Z_1$  であり ( $g_N$  は核の  $g$ -因子)、規格化された超微細相互作用係数を表す。また、 $Z_1$  はスピン  $S$  をもつ核の隣接磁性原子の数、 $Z_2$  はある磁性原子をみたときにそれと互いに相互作用（ワイス温度  $\Theta_p$  で記述される）をしている磁性原子の数である。以上のことは、 $^{23}\text{Na}$  核の緩和はバナジウムの磁気モーメントの揺らぎによるものであることを暗示している。

ここで、2.4 章で述べたモデルを使って、観測された  $1/T_1$  の値が定量的に説明できることを示しておこう。 $T > T_t$  では、 $V(1)$  と  $V(3)$  の両方が磁気モーメントを持つので、 $1/T_1$  は両者からの寄与 ( $(1/T_1)_1$ ,  $(1/T_1)_3$ ) の和になる。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 + \left(\frac{1}{T_1}\right)_3. \quad (2.25)$$

$(1/T_1)_1$ ,  $(1/T_1)_3$  を実際に計算するにあたって、式 2.24 にででくるパラメーターを以下の様に見積もった。今、 $K = K_{\perp} = K_{iso} - K_{aniso}/2$  の近辺で測定しているため、 $A_{hf}$  は、

$$(A_{hf})^2 = (A_{hf,iso})^2 + \left(\frac{A_{hf,aniso}}{2}\right)^2 \quad (2.26)$$

の式に従うと近似でき、0.49 kOe/ $\mu_B$  of F. U. と見積もられる。（式 2.24 にみるように超微細相互作用係数は二乗和の形で緩和に寄与することに注意しよう。）また、 $(A/\hbar)$  は  $V(1)$  と  $V(3)$  モーメントに関しては同じであると近似した。 $S(S+1)$  は、 $C_1$ ,  $C_3$ （表 2.9 参照）より、式 2.4 および式 2.5 を用いて見積もった。これらの値は表 2.10 にまとめてある。これらの値を使って、式 2.24 より、 $(1/T_1)_1 = 1.16 \text{ s}^{-1}$ ,  $(1/T_1)_3 = 2.60 \text{ s}^{-1}$  が得られた。よって  $T > T_t$  での  $1/T_1$  の値は  $3.76 \text{ s}^{-1}$  と推定される。この値は、実験値とよく一致し、 $T > T_t$  では  $V(1)$  と  $V(3)$  に磁気モー

メントが存在し、それらの揺らぎによって  $^{23}\text{Na}$  核の緩和が起こっていることを示している。

さて、温度を下げてゆくと  $1/T_1$  は  $T_t=245\text{ K}$  付近から減少に転ずる。 $1/T_1$  が磁気相転移温度  $T_t$  で発散しないことは、この転移が、反強磁性秩序のような長距離秩序転移ではないことを示している。(一般に、長距離秩序が起こるとき、スピンの臨界揺らぎの増大によって  $1/T_1$  は発散する。) さらに、以下に示すように、 $T_t$  以下での  $1/T_1$  の温度変化はスピンギャップが存在する系に特徴的な温度変化をする。スピンギャップ  $\Delta(T)$  が存在する系では、 $1/T_1$  は

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{const}} + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta(T)}{k_B T}\right). \quad (2.27)$$

で記述されうる。ここで、2.4 章で  $V(1)$  のスピンギャップの温度変化を式 2.9 で仮定したように、 $\Delta(T)$  の温度変化を次式で仮定する。

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_t}}. \quad (2.28)$$

式 2.27 および式 2.28 を用いて、100~220 K で実際に得られた  $1/T_1$  の温度変化を解析した結果、 $(1/T_1)_{\text{const}}=2.043\text{ s}^{-1}$ 、 $A=4.577\text{ s}^{-1}$ 、 $\Delta(0)=428.46\text{ K}$  のもと、図 2.35 の実線で表されるような結果が得られた。式 2.27 で  $1/T_1$  がうまく記述できることは、 $T_t$  以下で系にスピンギャップが生じたことを示している。また、こうして見積もられたギャップの値 (0 K で  $\Delta(0)=428.46\text{ K}$ ) は、帯磁率から見積もられた  $V(1)$  のスピンギャップの値 ( $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  について 0 K で  $\Delta_1(0)=353\text{ K}$ ) と同じオーダーの値を示す。一般に、低次元スピンギャップ系では、マクロな帯磁率から見積もられたギャップの値に比べて、NMR のようなミクロスコピックな測定で見積もられたギャップの方が大きく出る傾向にある [37, 38]。このことから、 $\Delta(0)$  と  $\Delta_1(0)$  は同じもの、すなわち、 $1/T_1$  の温度変化は、 $V(1)$  の上の  $d$  電子がスピン-重項状態を形成することによって形成されたスピンギャップを観測しているということが出来よう。ミクロスコピックな観点から  $V(1)$  スピンギャップの存在を示したのは本研究が初めてである。また、 $(1/T_1)_{\text{const}}$  の値は  $T \ll T_t$  で  $(1/T_1)_3$  と同じような値をとり、 $T_t$  以下では  $V(3)$  モーメントのみが存在するという描像と一致することを申し添えておく。本研究では  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  に関してのみ NMR 測定を行ったが、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  でも同じく  $V(1)$  がスピンギャップを形成すると考えられる。さらなる研究が待たれる。

## 2.6 $AV_6O_{11}$ ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の研究のまとめ

本研究で行われたX線回折実験によって、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) はそれぞれ温度  $T_t=T_{t,mag}=245$  K ( $A=Na$ )、320 K ( $A=Sr$ )、560 K ( $A=Pb$ ) で構造相転移をおこし、 $T > T_t$  でHTH構造を、 $T < T_t$  ではLTH構造をとることが明らかになった。 $T_t$ での構造相転移によってV(1)原子はカゴメ格子位置から変位し、三量体を形成するようになる。

また、 $AV_6O_{11}$  は全て次の様な磁性を示すことが明らかになった。

- $T_C=65$  K ( $A=Na$ )、75 K ( $A=Sr$ )、85 K ( $A=Pb$ ) 以下で自発磁化を生ずる。
- $T_t$  で帯磁率に異常が現れる。

$AV_6O_{11}$  の帯磁率の詳細な解析により、これらの磁性は、図 2.31 に表したような磁気モデルで、統一的かつ定量的にも理解できることがわかった。特に、カゴメ格子を形成するV(1)の持つ $d$ 電子が、 $T_t$ 以下ではスピナー重項状態に落ち込むことが明らかになった。このことは、 $NaV_6O_{11}$ における $^{23}Na$ -NMR実験でもはっきりと証明される。

V(1)の持つ $d$ 電子が $T_t$ でスピナー重項状態を形成する原因として、 $d$ 電子の軌道秩序があげられる。確かに、 $T_t$ での構造の変化はV(1)の持つ $d$ 電子の軌道の重なりが増す方向に向かっており、V(1)原子の三量体形成と $d$ 電子の軌道秩序とは互いに協調的におこっていると考えられる。また、V(1)間にはもともと反強磁性的な相互作用が働いており、この系にはスピンプラストレーションが存在することも忘れてはならないだろう。すなわち、 $AV_6O_{11}$ は、通常は隠れている $3d$ 電子の軌道の効果が、プラストレーションにより古典的な枠を越えて顕に物性に影響するようになり、スピナー重項状態への転移を起こす系であると考えられる。

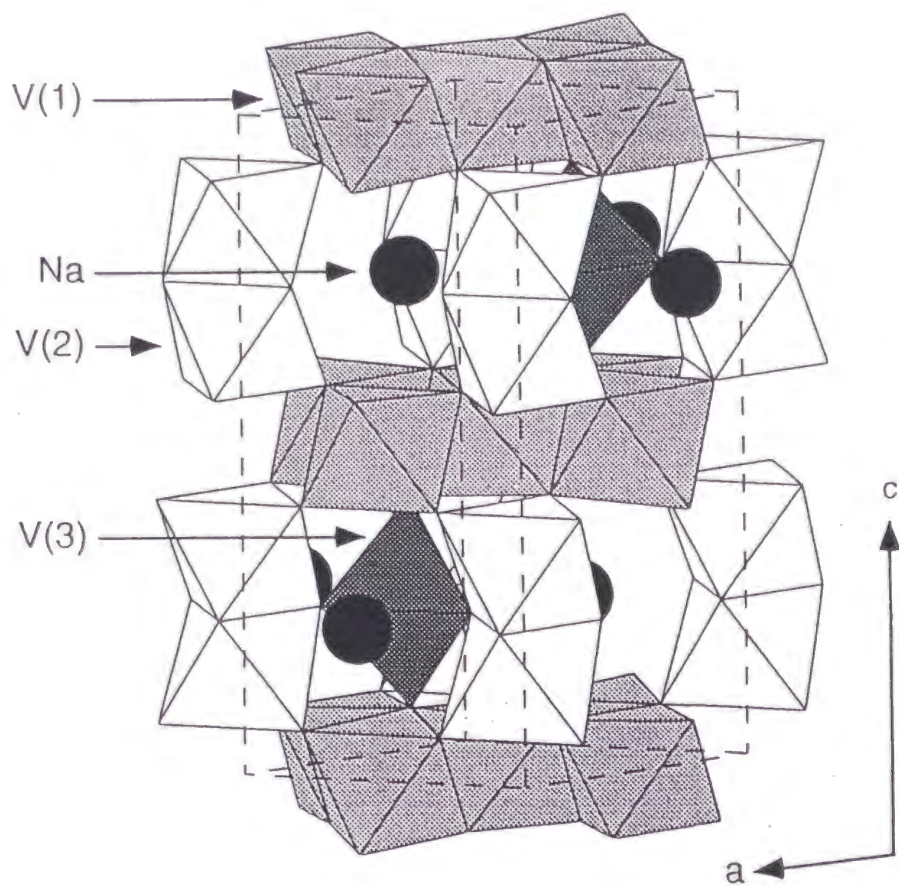


図 2.1: HTH 構造

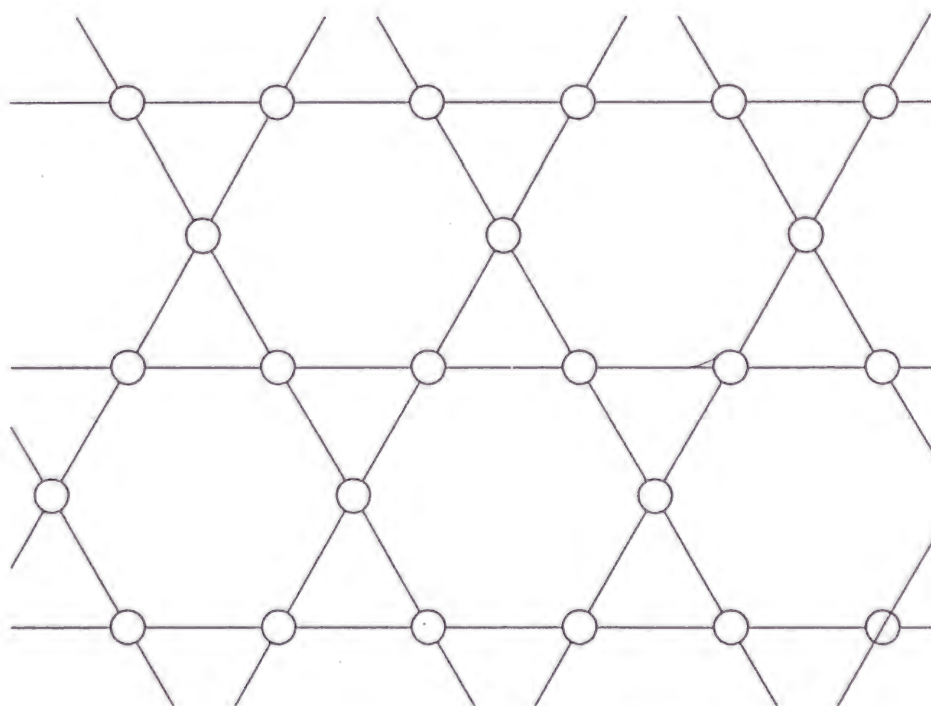
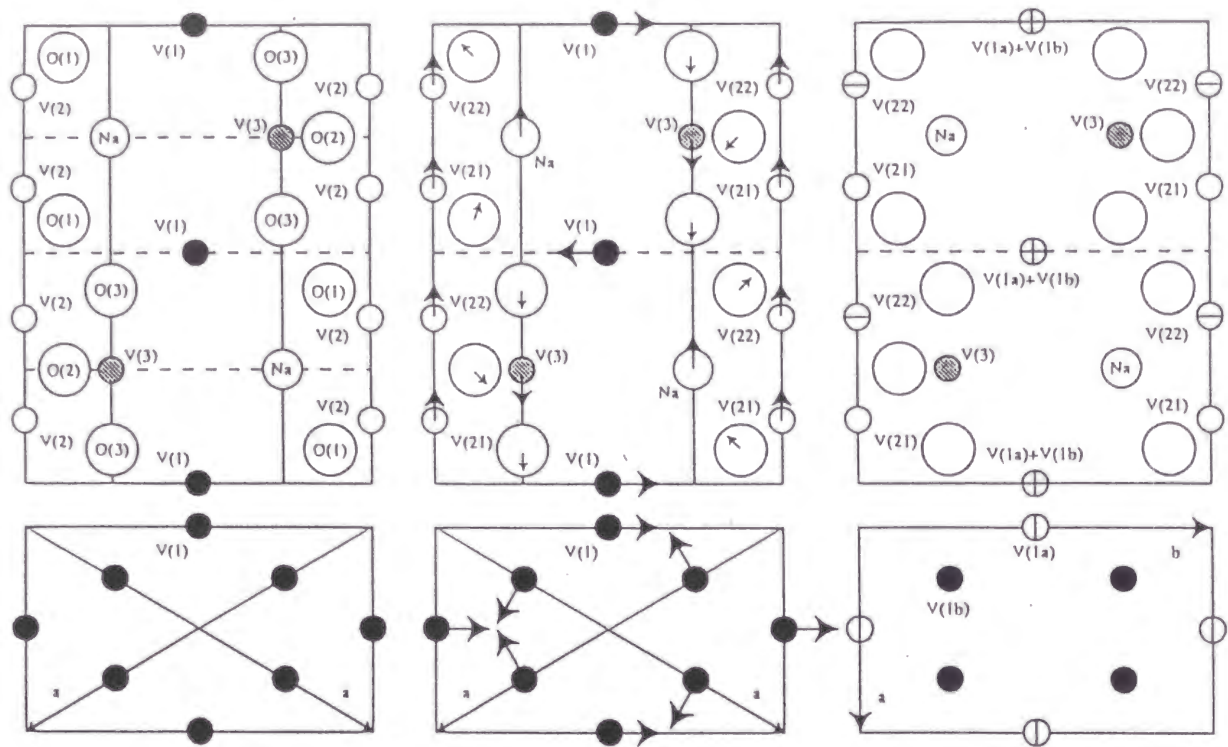


図 2.2: HTH 構造において V(1) 原子が形成するカゴメ格子



(a) HTH構造

(b) LTH構造

(c) O構造

図 2.3: HTH 構造、LTH 構造、O 構造の比較；一番小さい丸がバナジウム原子、次がナトリウム原子、一番大きな丸が酸素原子をそれぞれ表す。上の段は (110) 面、下の段は (001) 面にそれぞれ対応する。[14]

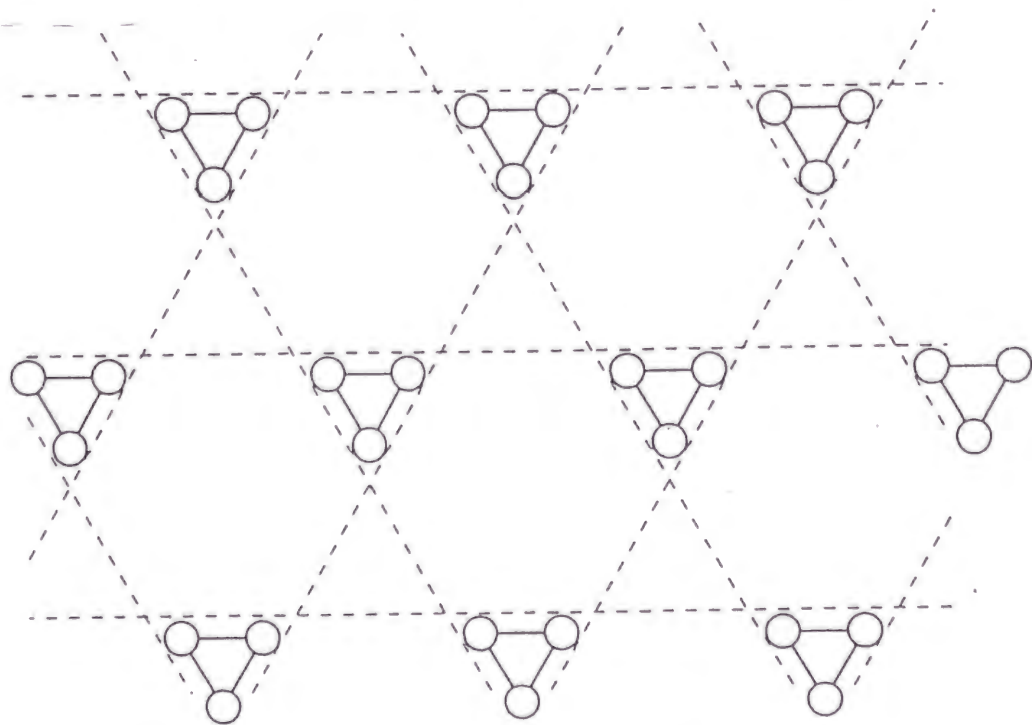


図 2.4: LTH 構造での V(1) 原子；V(1) はカゴメ位置から変位し、三量体を作る。

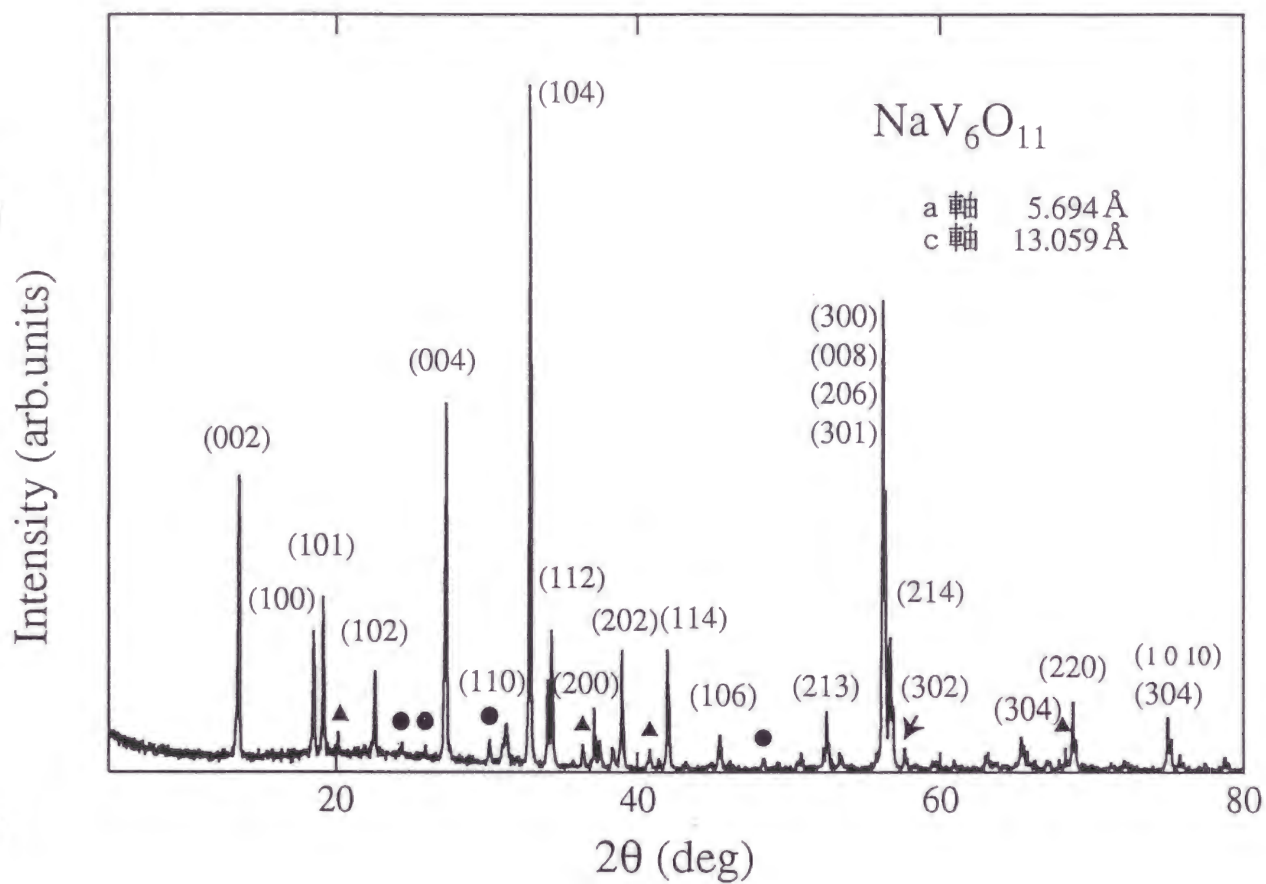


図 2.5:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の室温での粉末 X 線回折パターン； $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の回折ピークの面指数を併せて示した。●印は  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、▲印は  $\text{V}_3\text{O}_5$  による不純物相の回折ピークである。

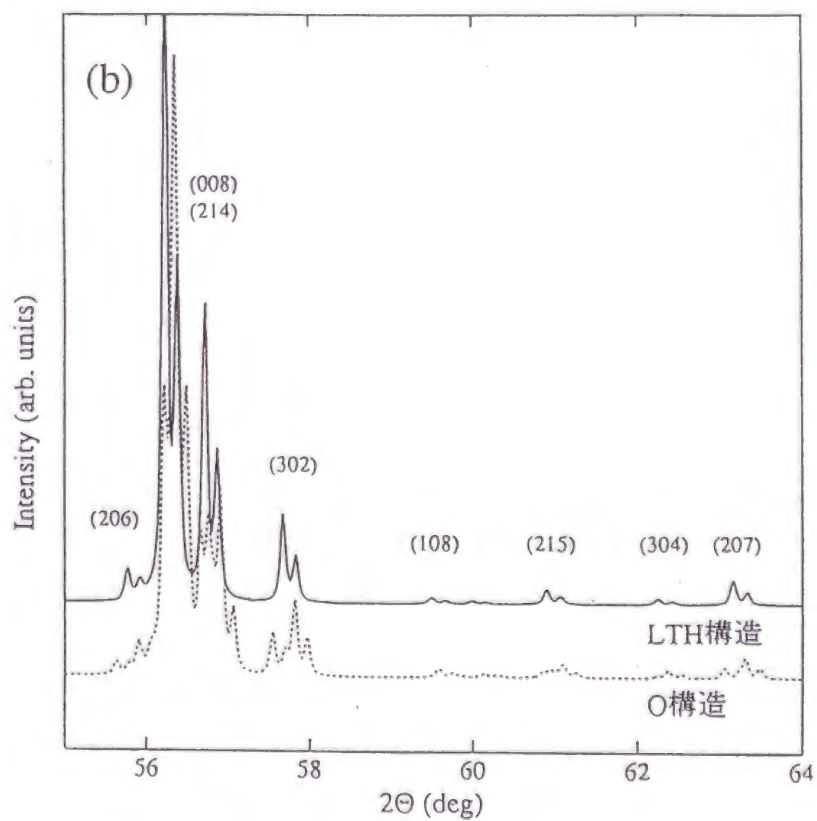
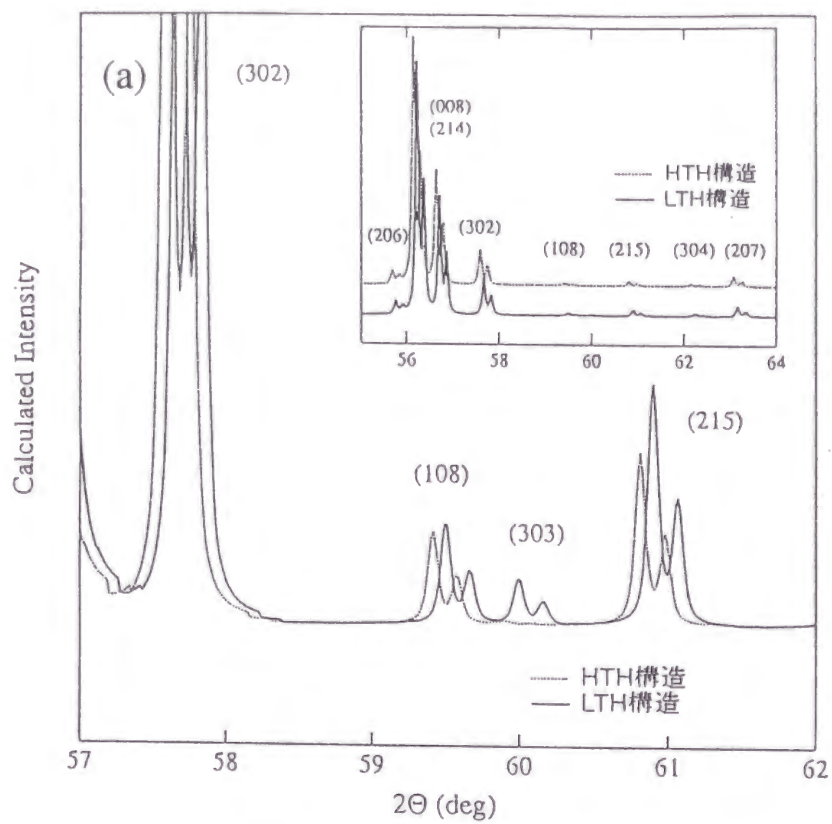


図 2.6:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  のシミュレーションX線回折パターン；(a)HTH 構造におけるX線パターンと LTH 構造におけるそれとの比較、(b)LTH 構造におけるX線パターンと O 構造におけるそれとの比較

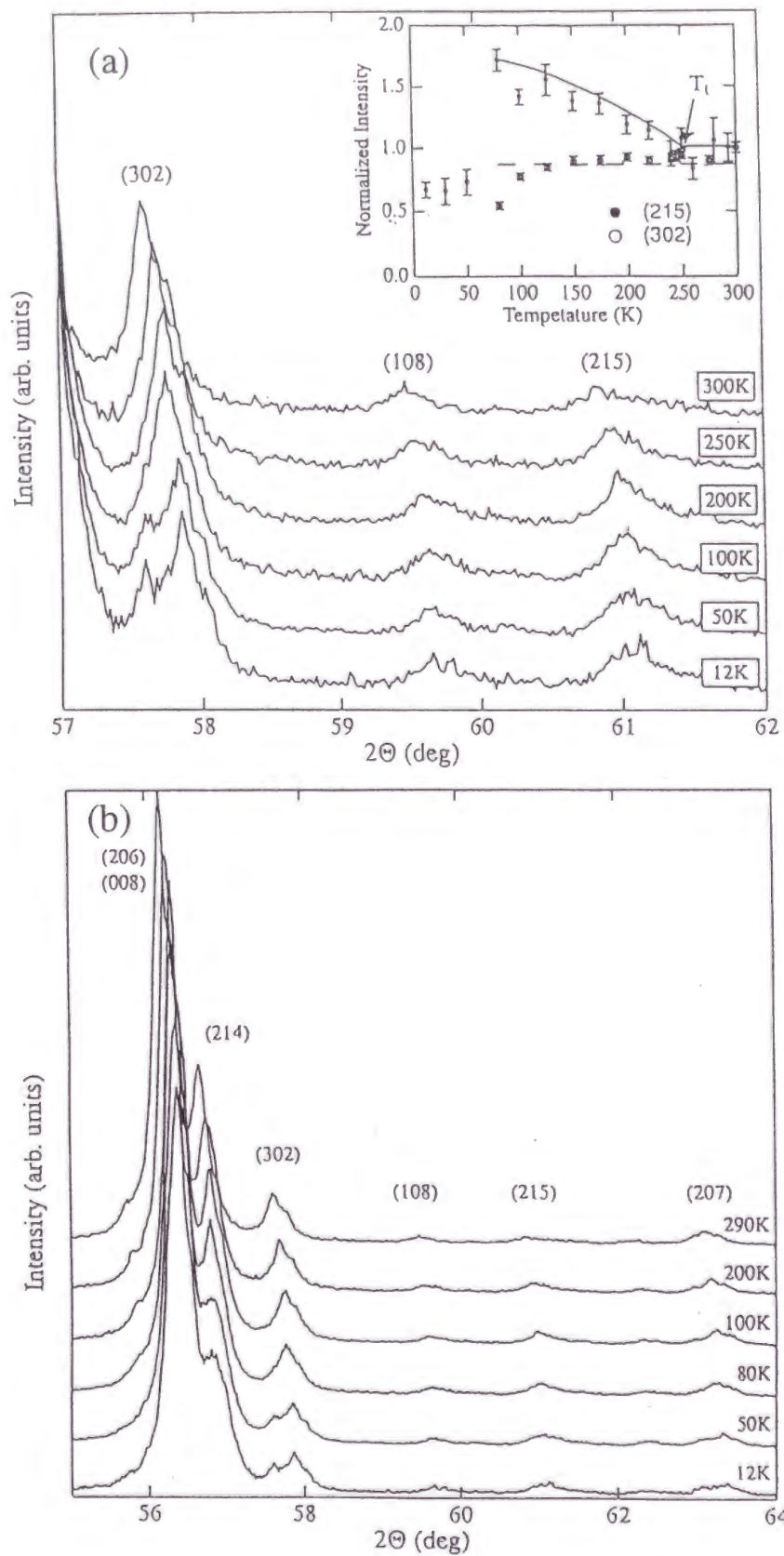


図 2.7: 様々な温度下で観測された  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の X 線回折パターン; (a) の内挿図に (215) の回折ピークと (302) 回折ピークの強度の温度変化を示した。(a)、(b) は  $2\theta$  のスケールが異なる

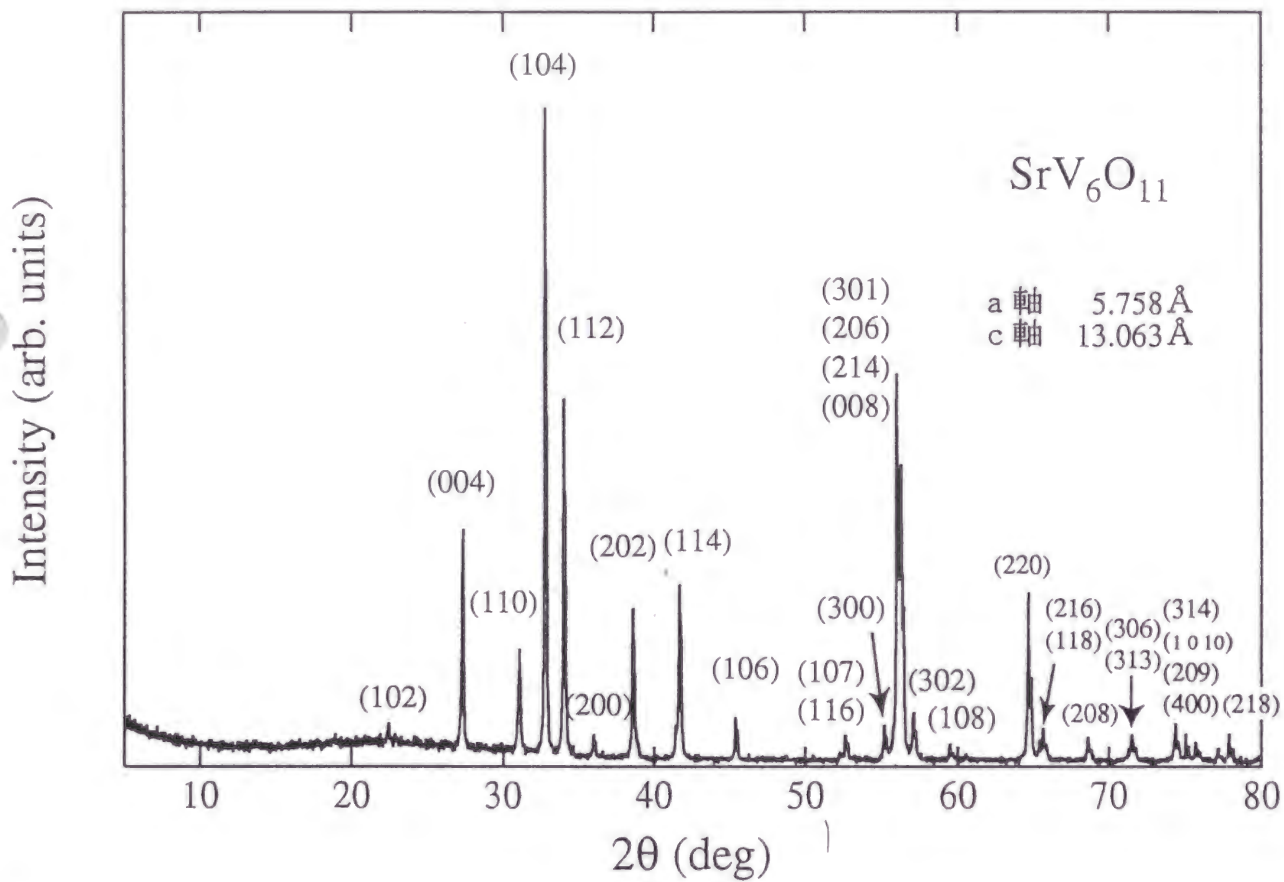


図 2.8:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の室温での粉末X線回折パターン； $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の回折ピークの面指数を併せて示した。

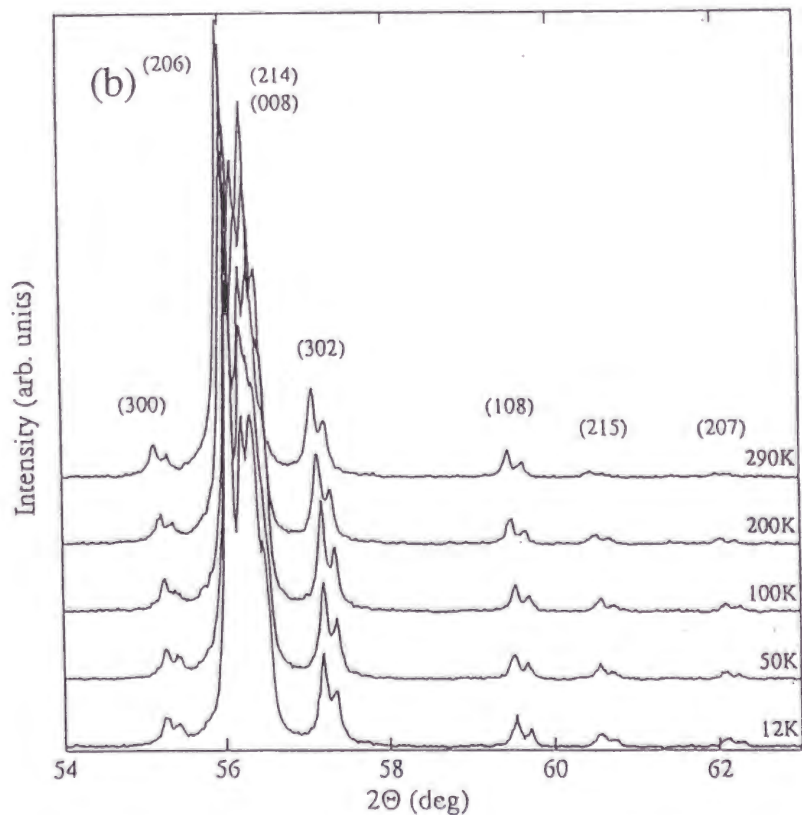
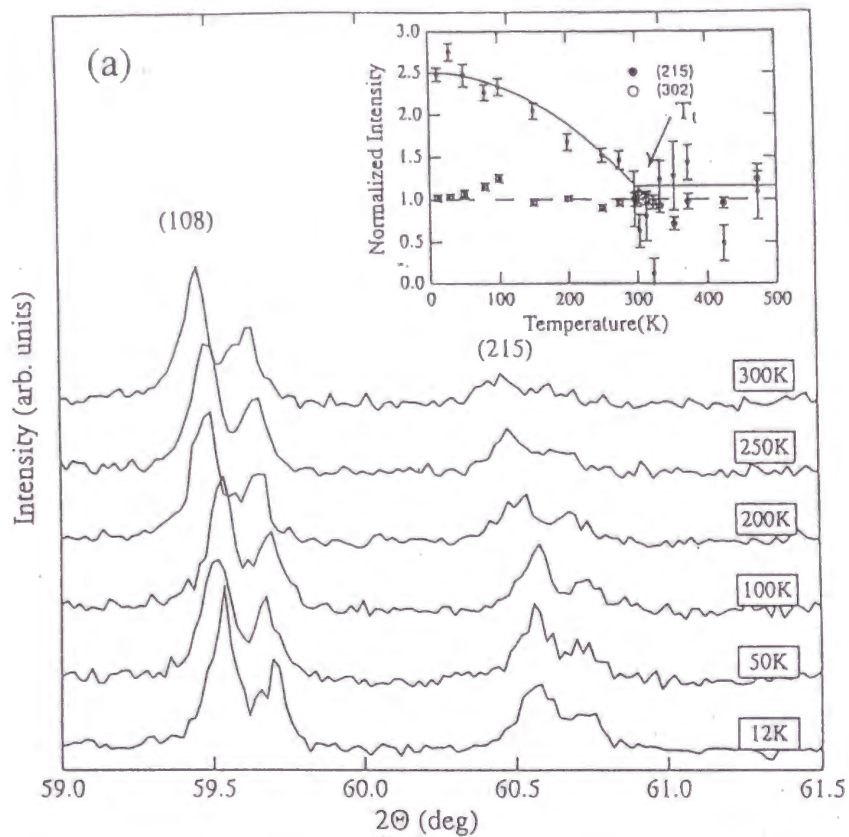


図 2.9: 様々な温度下で観測された  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の X 線回折パターン; (a) の内挿図に (215) の回折ピークと (302) 回折ピークの強度の温度変化を示した。(a)、(b) は  $2\theta$  のスケールが異なる

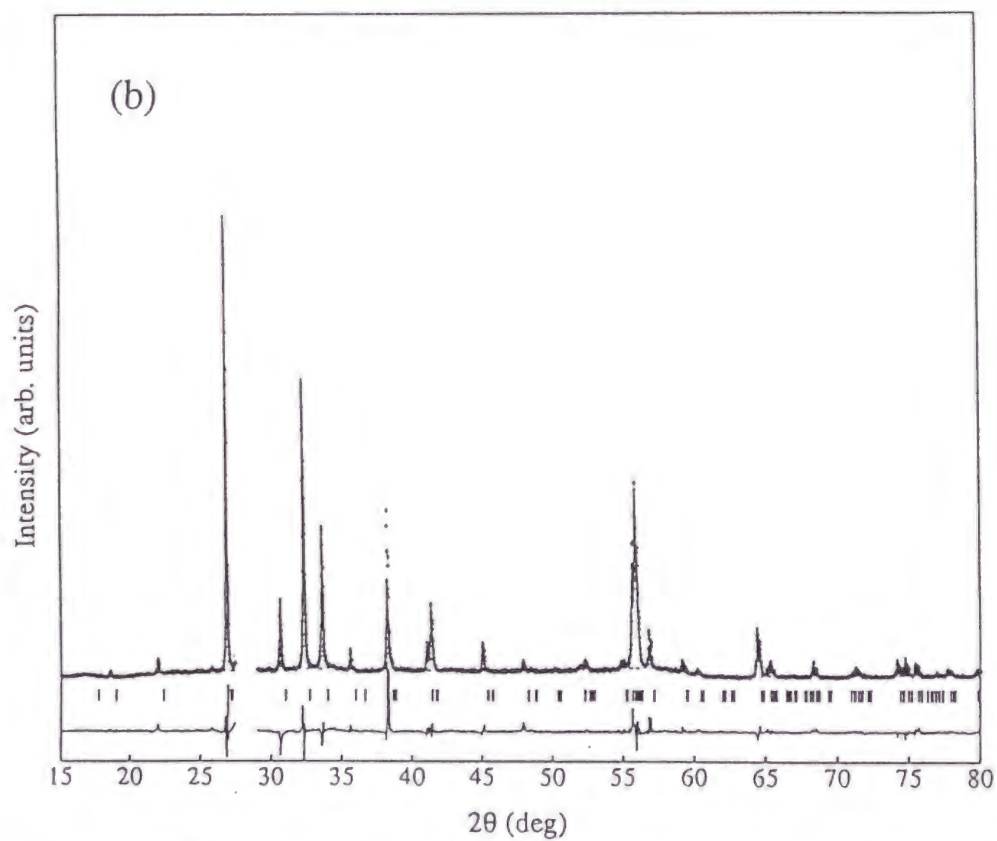
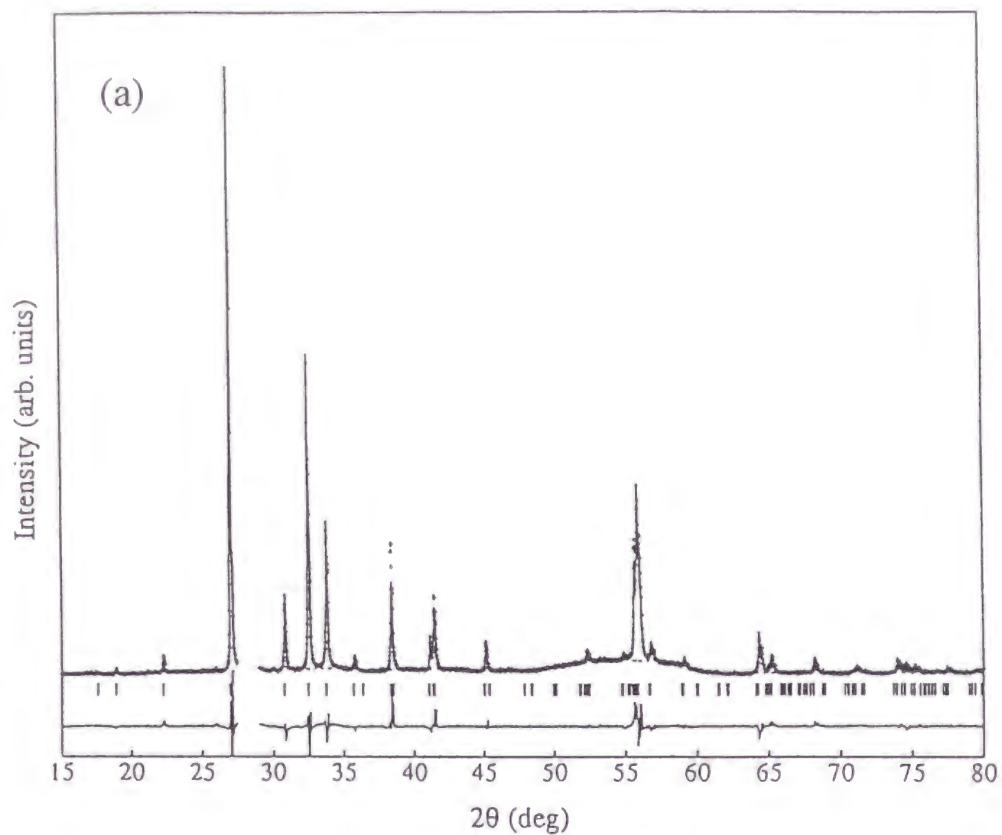


図 2.10:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  についてのリートベルト解析の結果 (623 K (a)、100K(b)) ; 十字が実測値、実線がリートベルト解析により計算された強度、点線はバックグラウンド強度である。縦の線は理想的なピーク位置である。一番下に、実測と計算値の強度の差を示した。

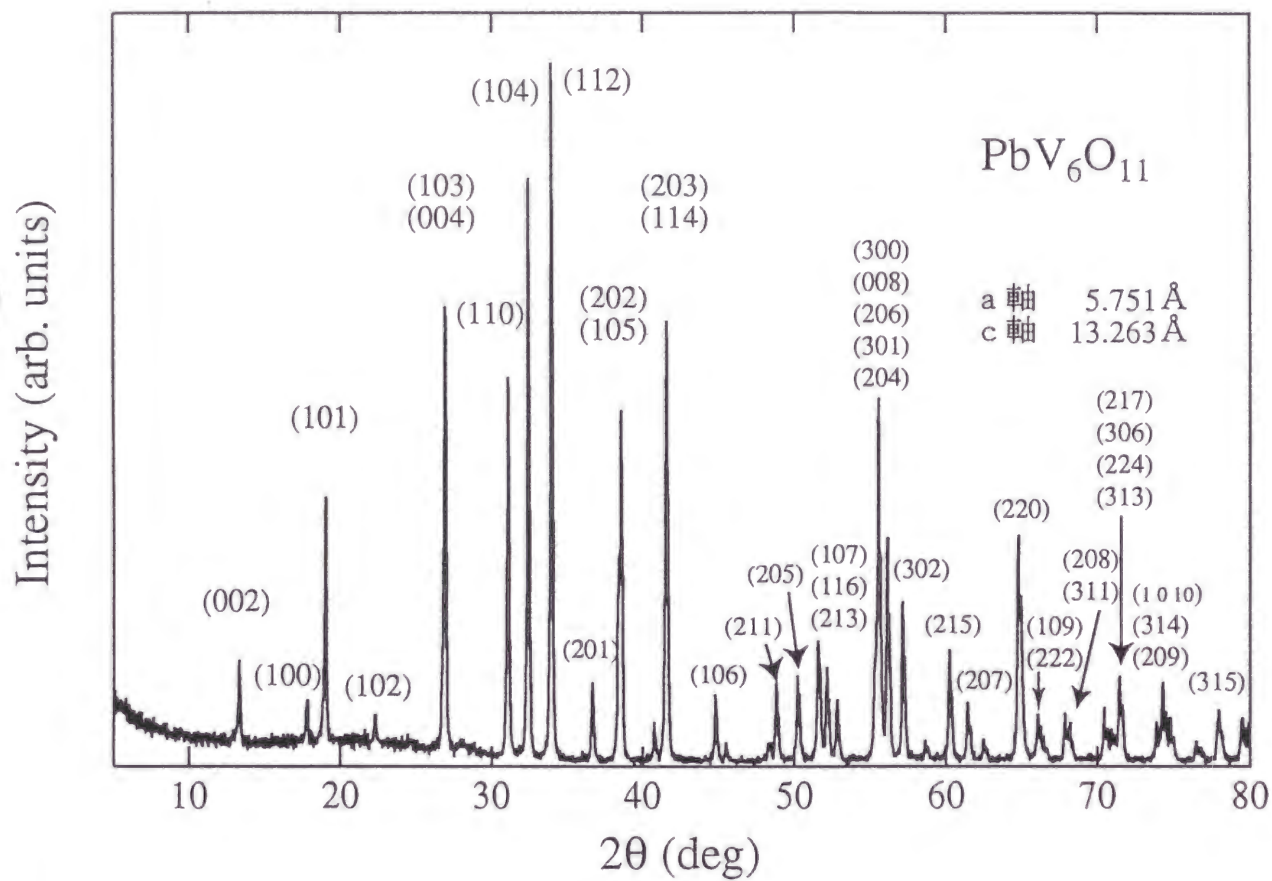


図 2.11:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の室温での粉末X線回折パターン； $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の回折ピークの面指数を併せて示した。

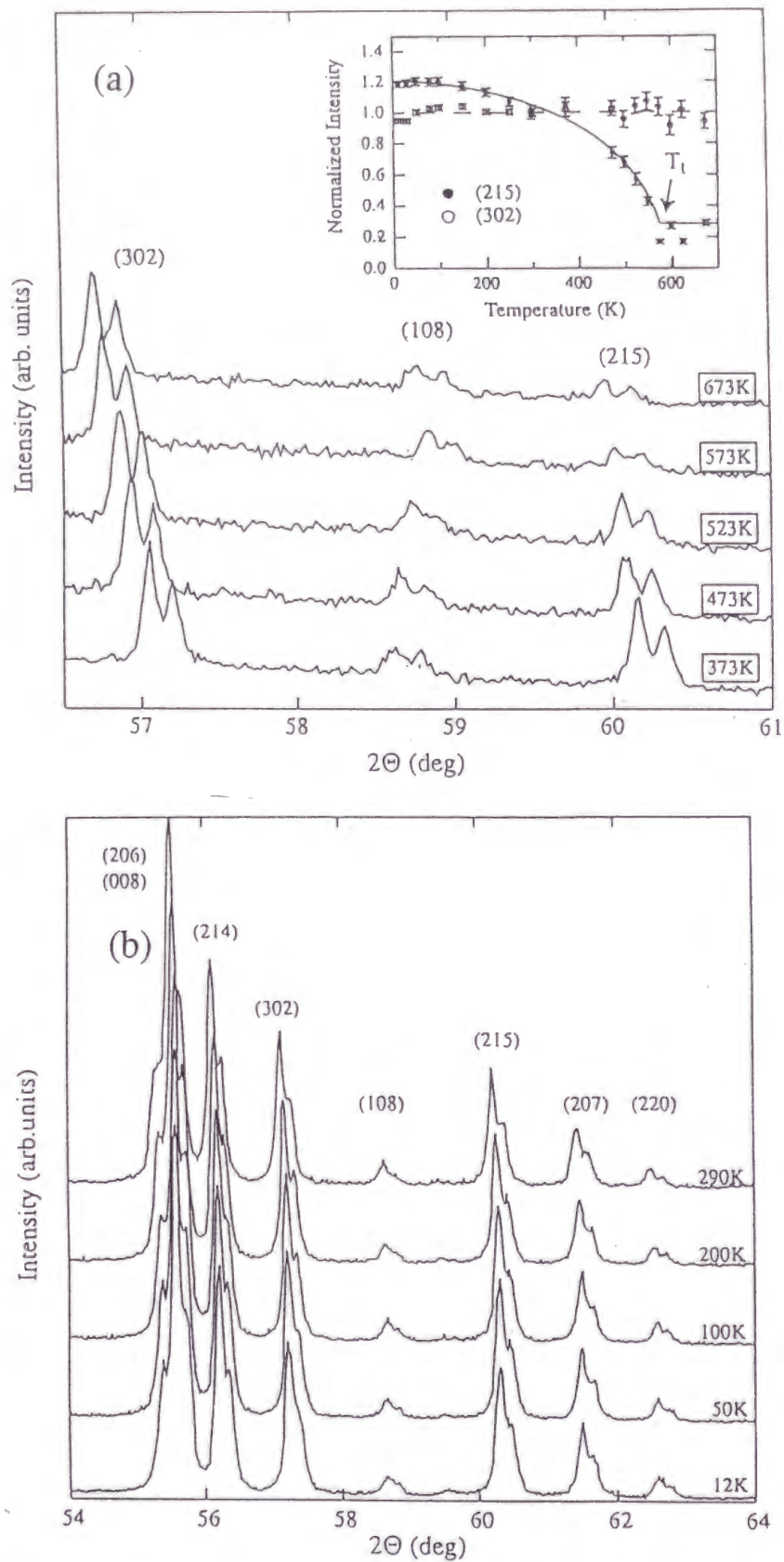


図 2.12: 様々な温度下で観測された  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の X 線回折パターン; (a) の内挿図に (215) の回折ピークと (302) 回折ピークの強度の温度変化を示した。(a)、(b) は  $2\theta$  のスケールが異なる

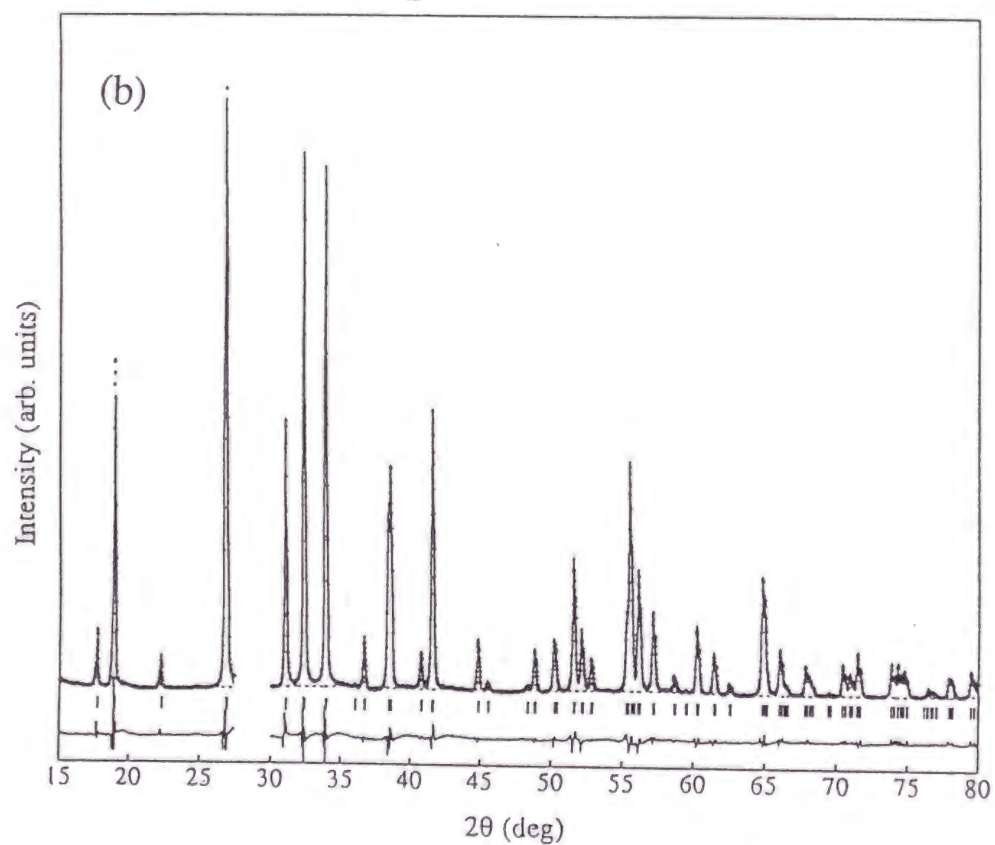
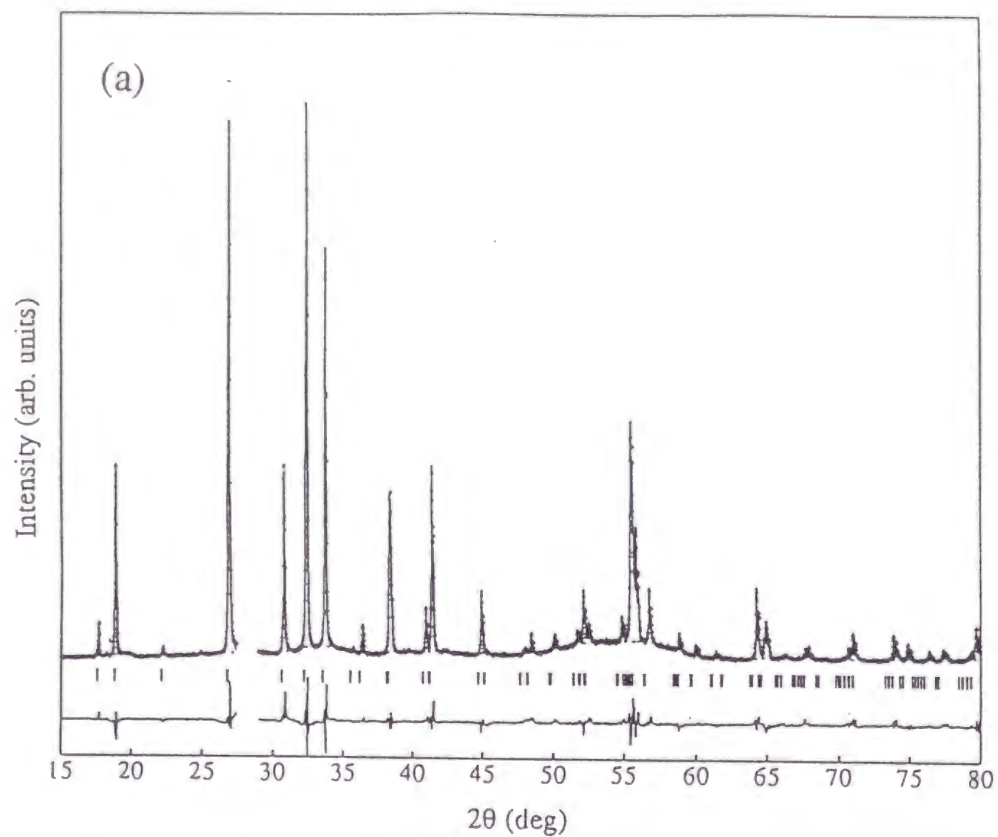


図 2.13:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  についてのリートベルト解析の結果 (623 K (a)、100K(b)) ; 十字が実測値、実線がリートベルト解析により計算された強度、点線はバックグラウンド強度である。縦の線は理想的なピーク位置である。一番下に、実測と計算値の強度の差を示した。

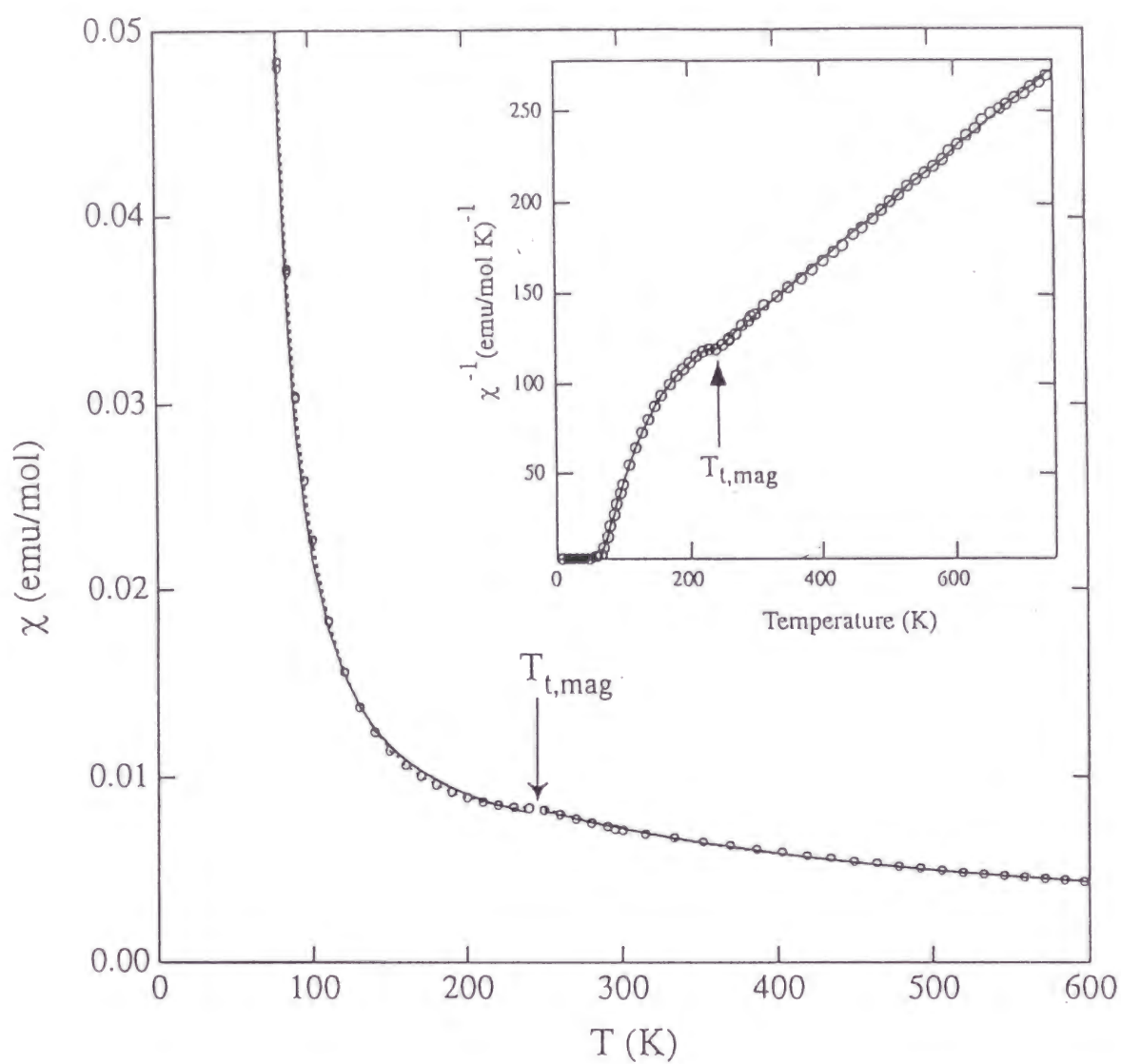


図 2.14:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率  $\chi$  の温度変化；実線は式 2.2、点線は式 2.11 および式 2.13 による解析の結果である。内挿図は逆帯磁率の温度変化を示す。

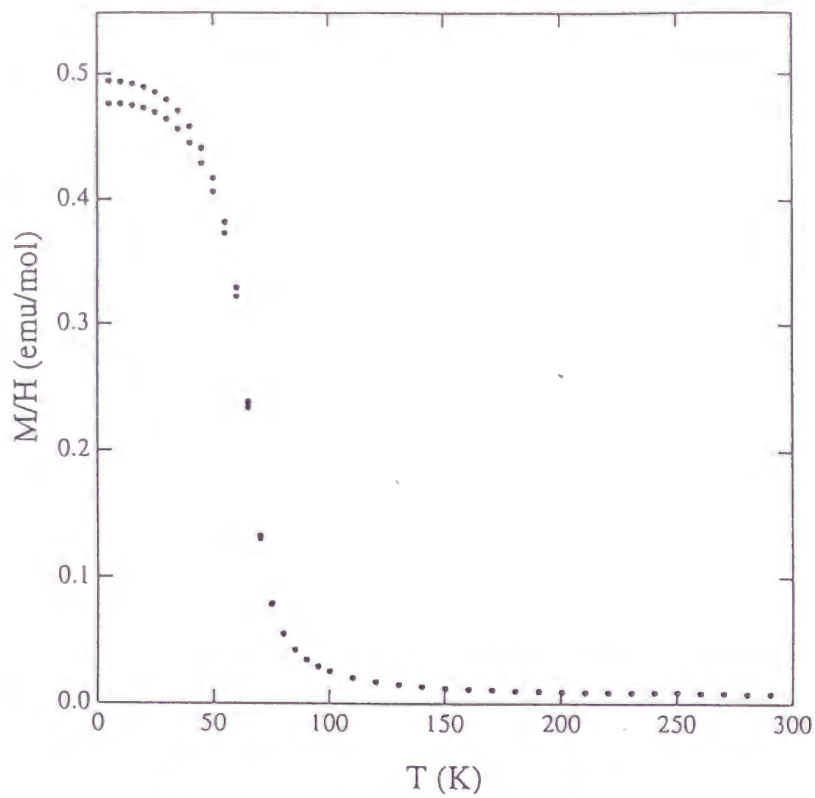


図 2.15:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の  $M/H$  の温度変化

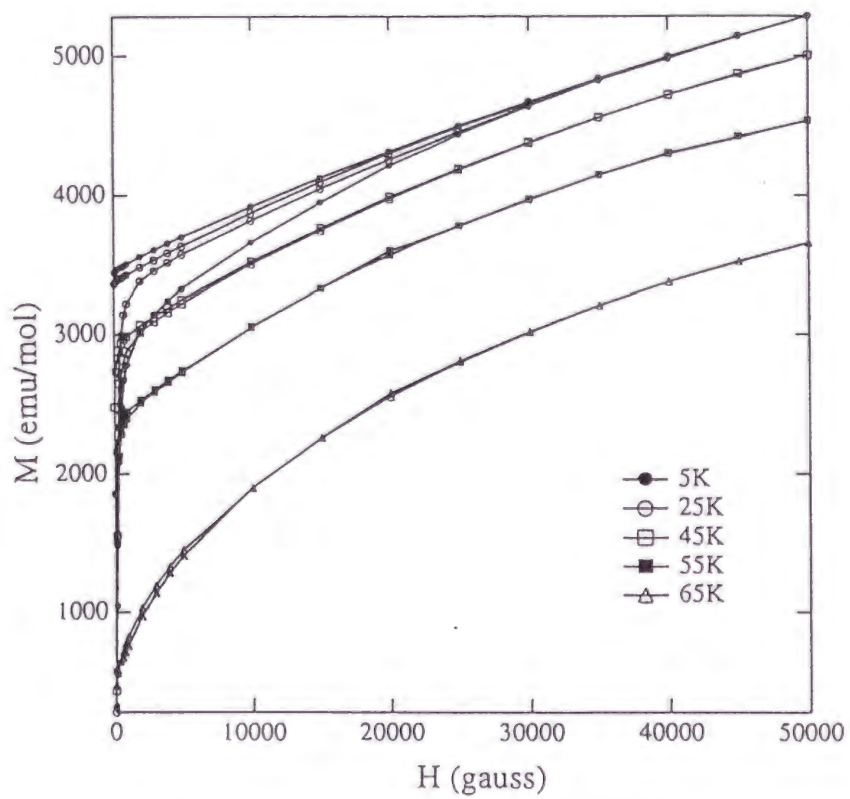


図 2.16:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の磁化  $M$  の磁場変化

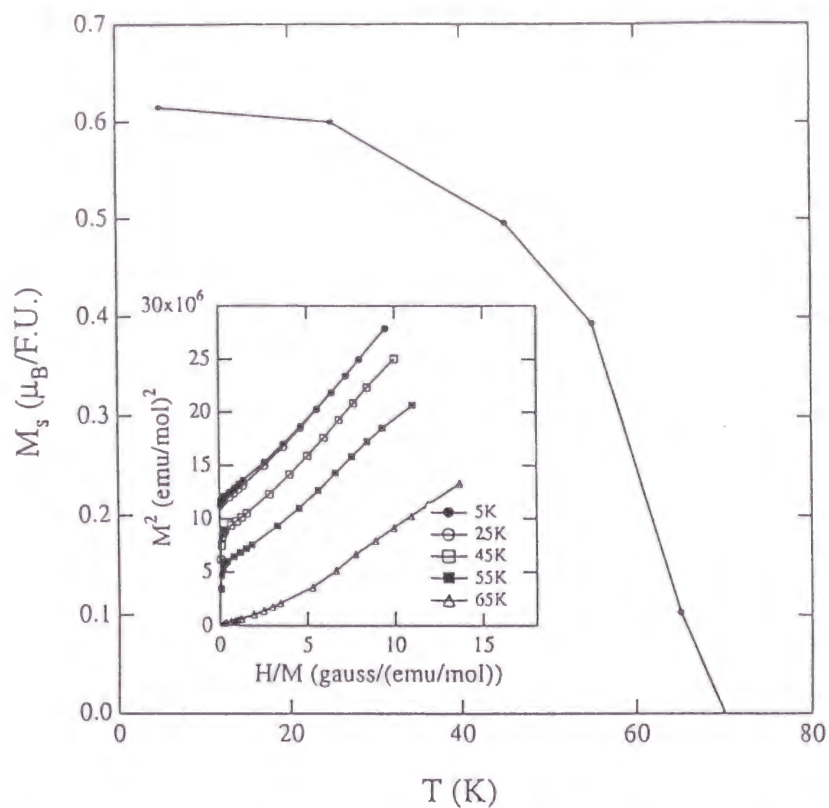


図 2.17:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の自発磁化  $M_s$  の温度変化；内挿図は  $M^2$  を  $H/M$  に対してプロットした。(アロットプロット)

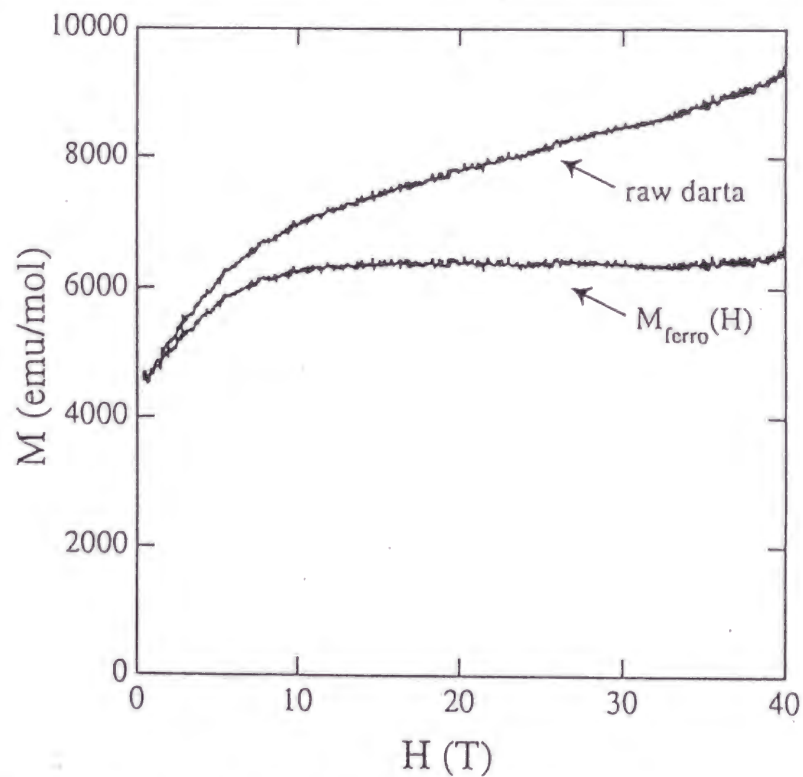


図 2.18:  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の強磁場磁化過程；上の方の曲線が生データ、下の方は強磁性成分  $M_{\text{ferro}}$  である。

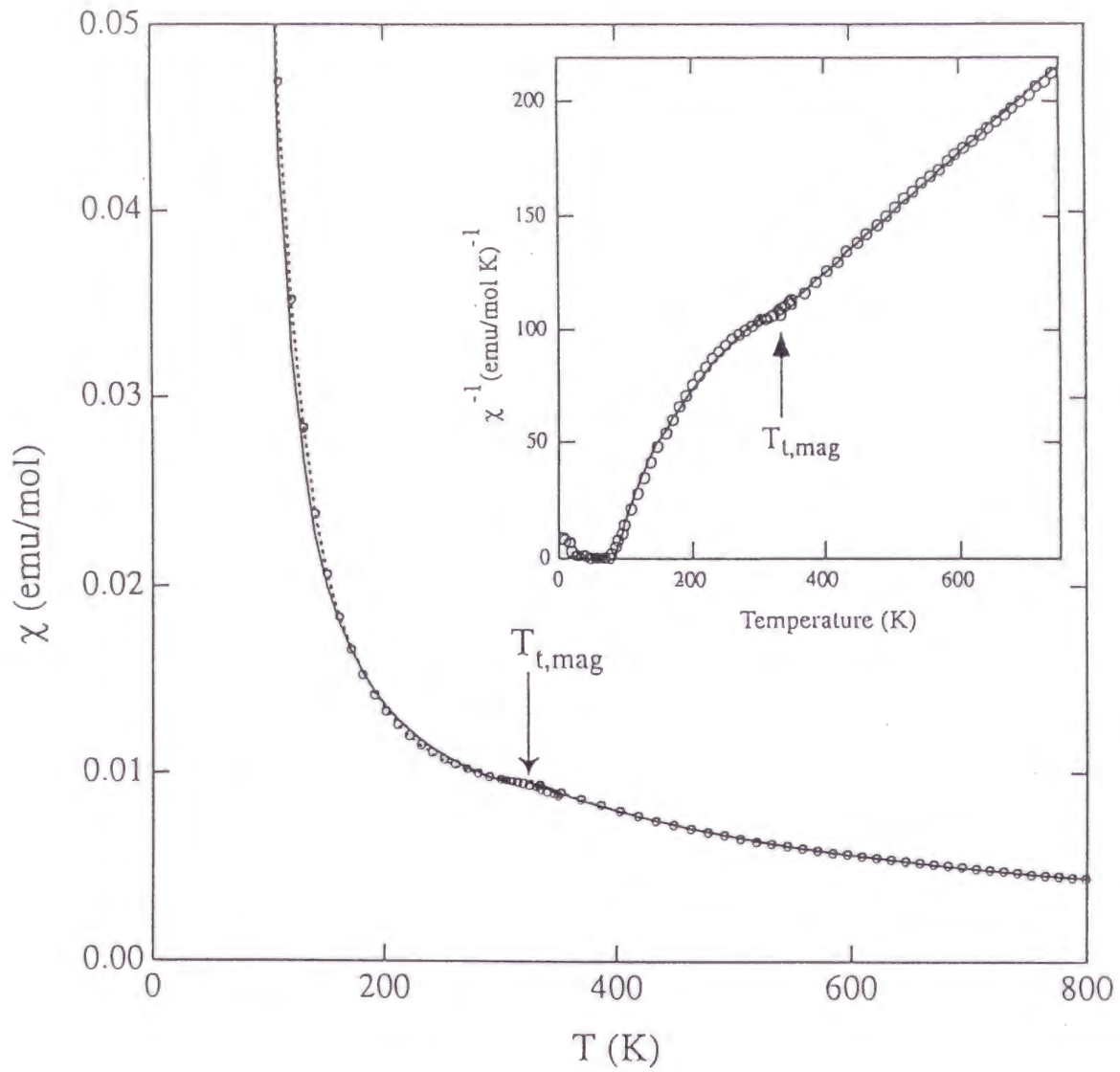


図 2.19:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率  $\chi$  の温度変化；実線は式 2.2、点線は式 2.11 および式 2.13 による解析の結果である。内挿図は逆帯磁率の温度変化を示す。

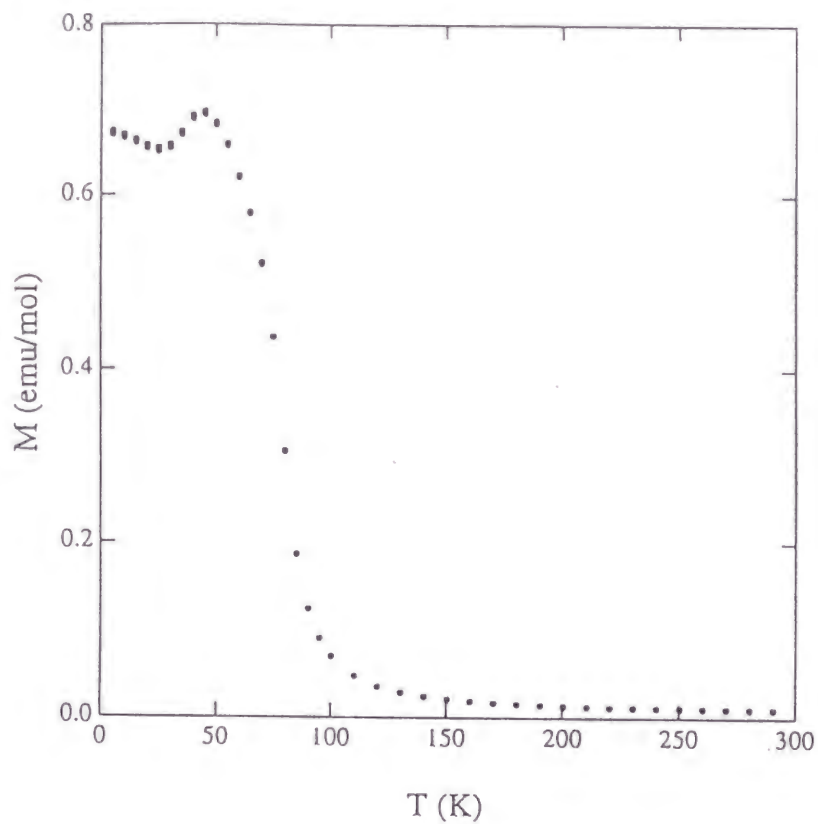


図 2.20:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の  $M/H$  の温度変化

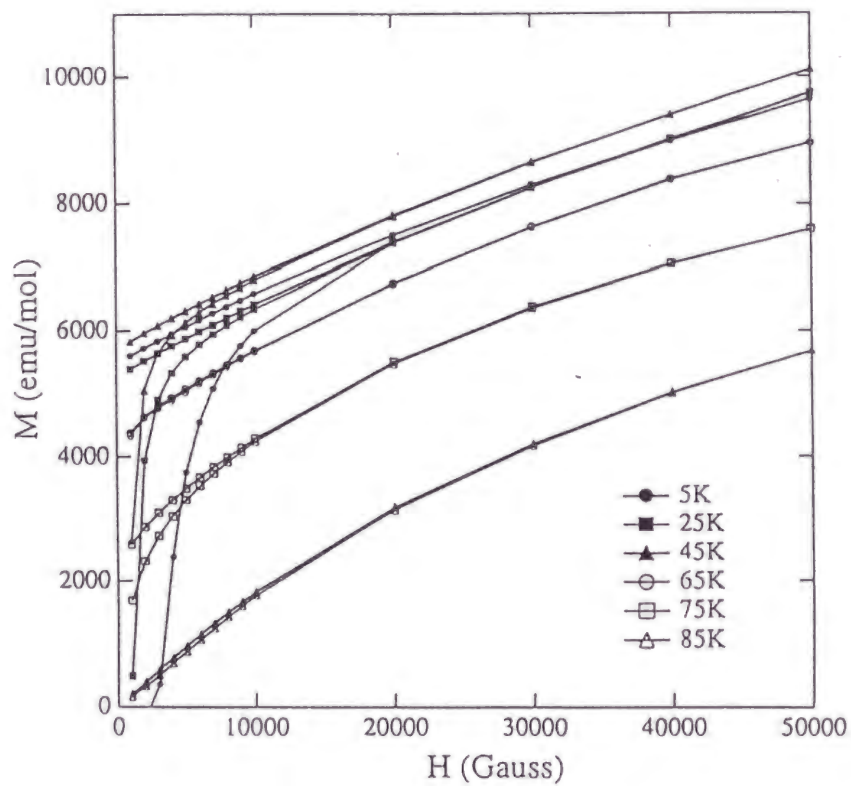


図 2.21:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の磁化  $M$  の磁場変化

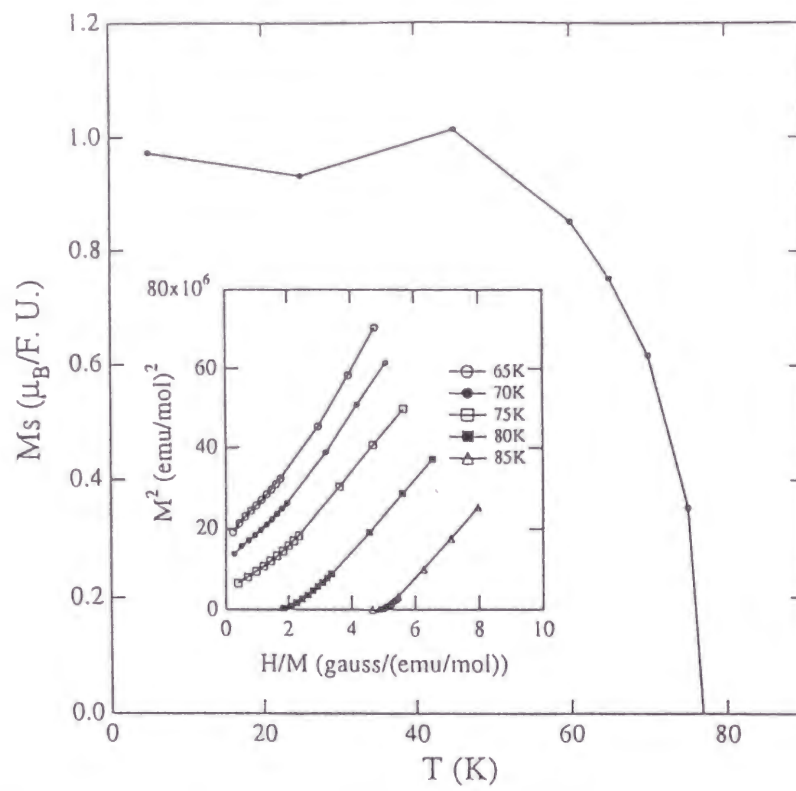


図 2.22:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の自発磁化  $M_s$  の温度変化；内挿図は  $M^2$  を  $H/M$  に対してプロットした。(アロットプロット)

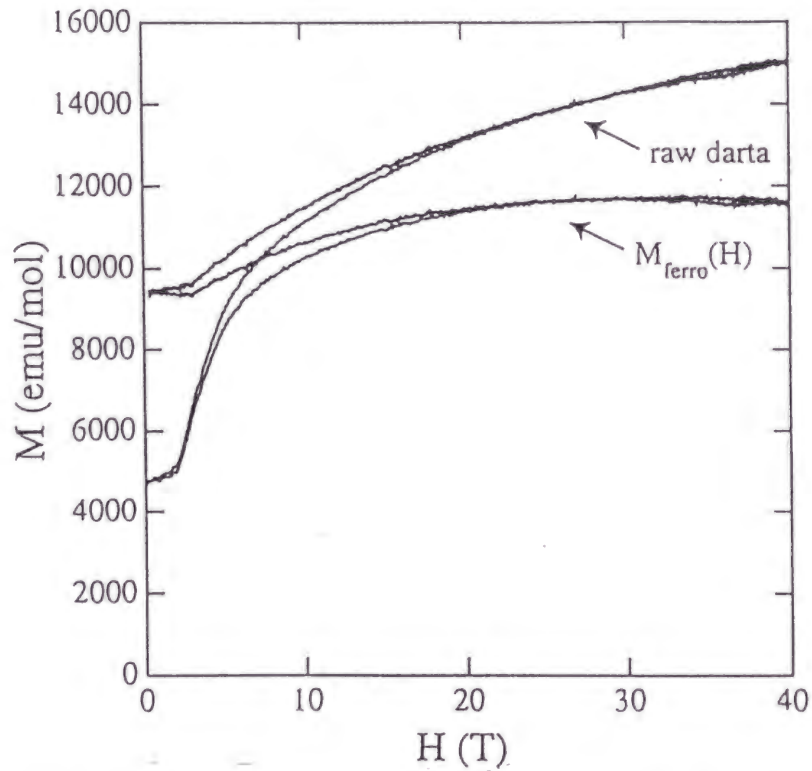


図 2.23:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の強磁場磁化過程；上の方の曲線が生データ、下の方は強磁性成分  $M_{\text{ferro}}$  である。

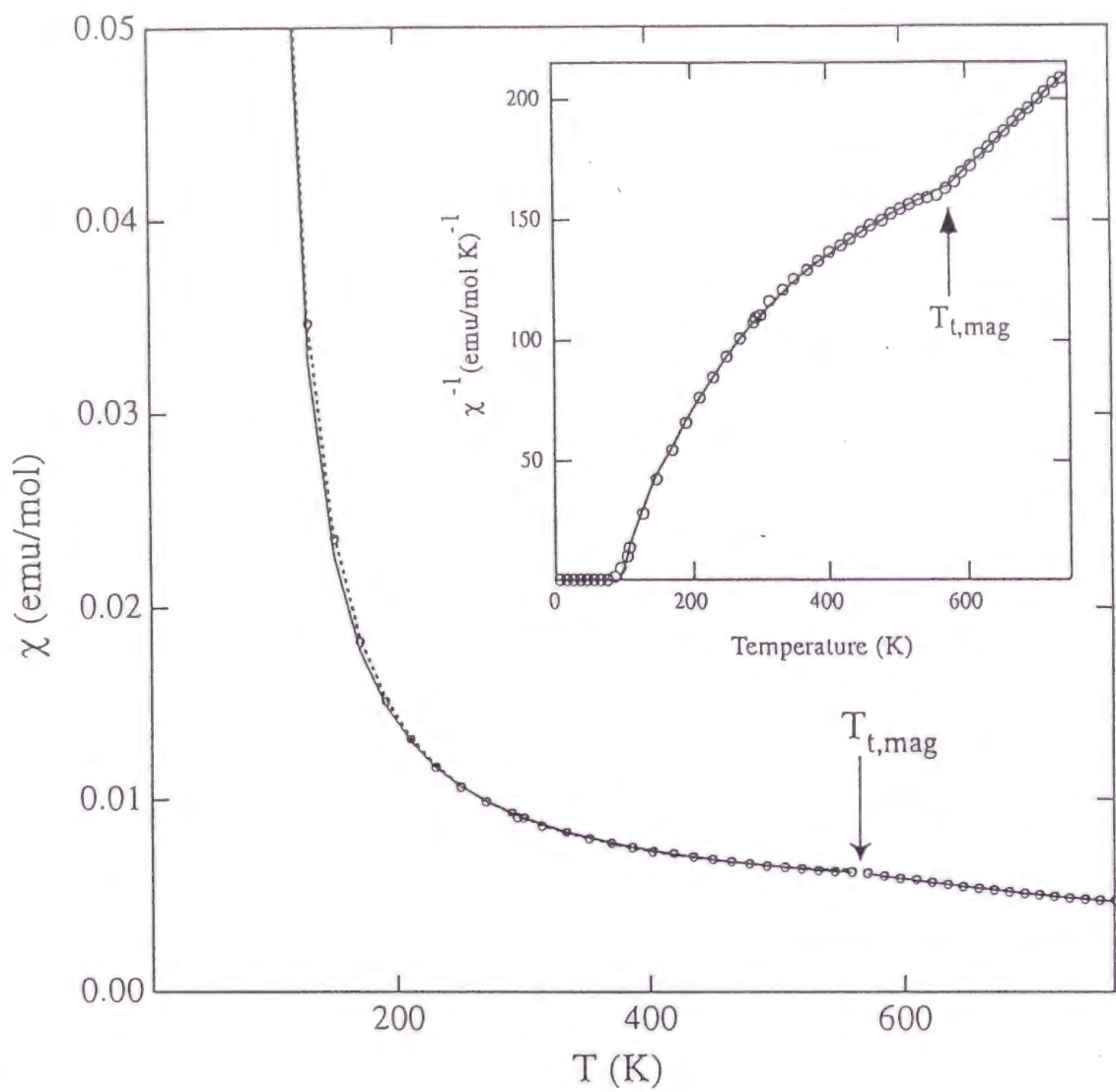


図 2.24:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の帯磁率  $\chi$  の温度変化；実線は式 2.2、点線は式 2.11 および式 2.13 による解析の結果である。内挿図は逆帯磁率の温度変化を示す。

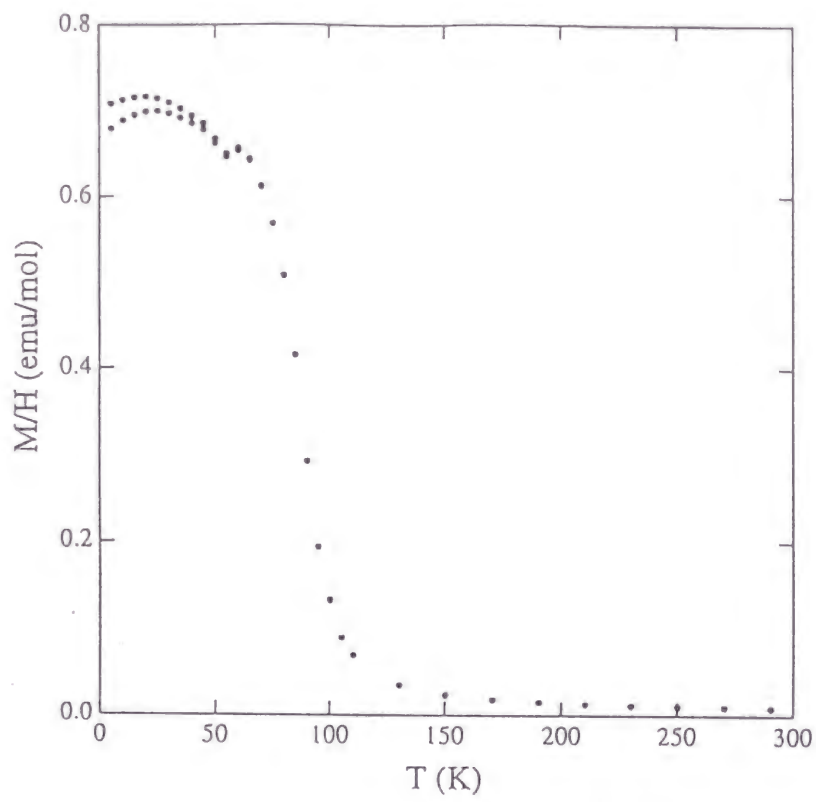


図 2.25:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の  $M/H$  の温度変化

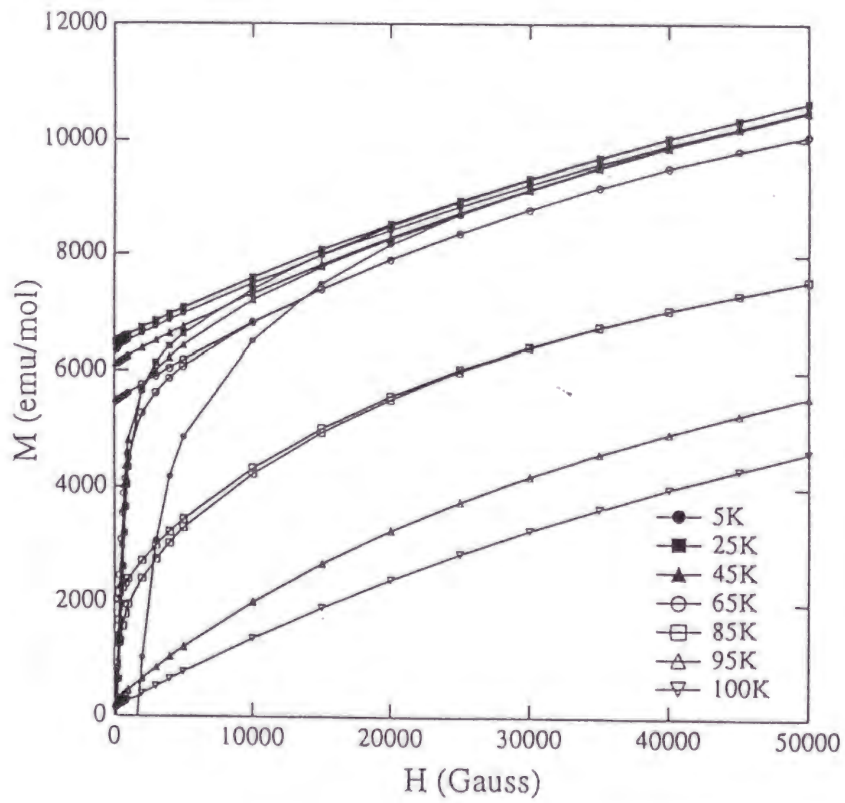


図 2.26:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の磁化  $M$  の磁場変化

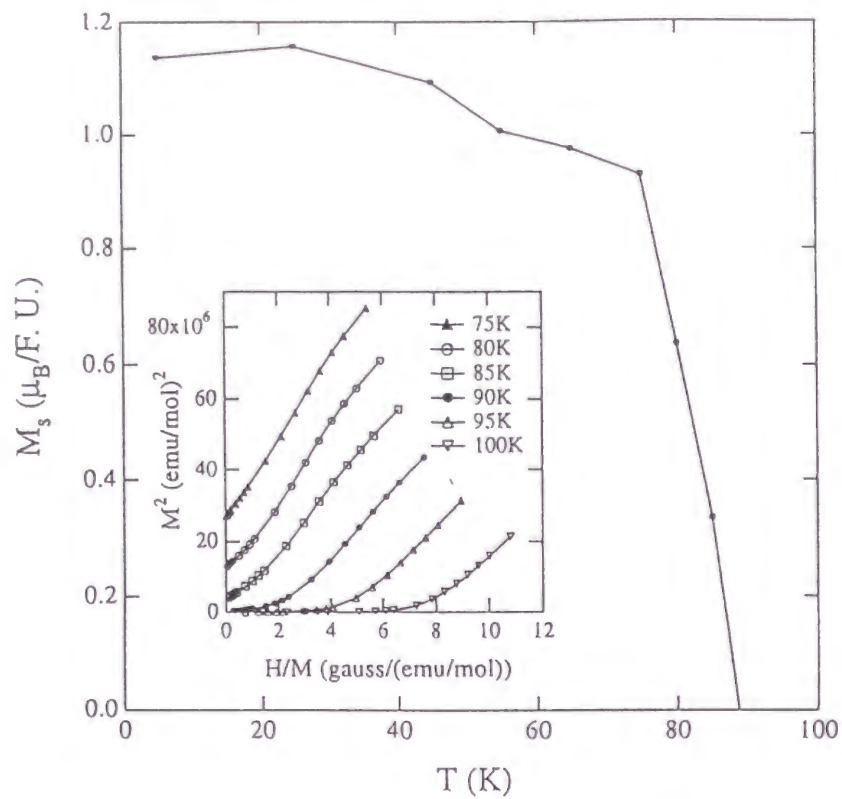


図 2.27:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の自発磁化  $M_s$  の温度変化；内挿図は  $M^2$  を  $H/M$  に対してプロットした。(アロットプロット)

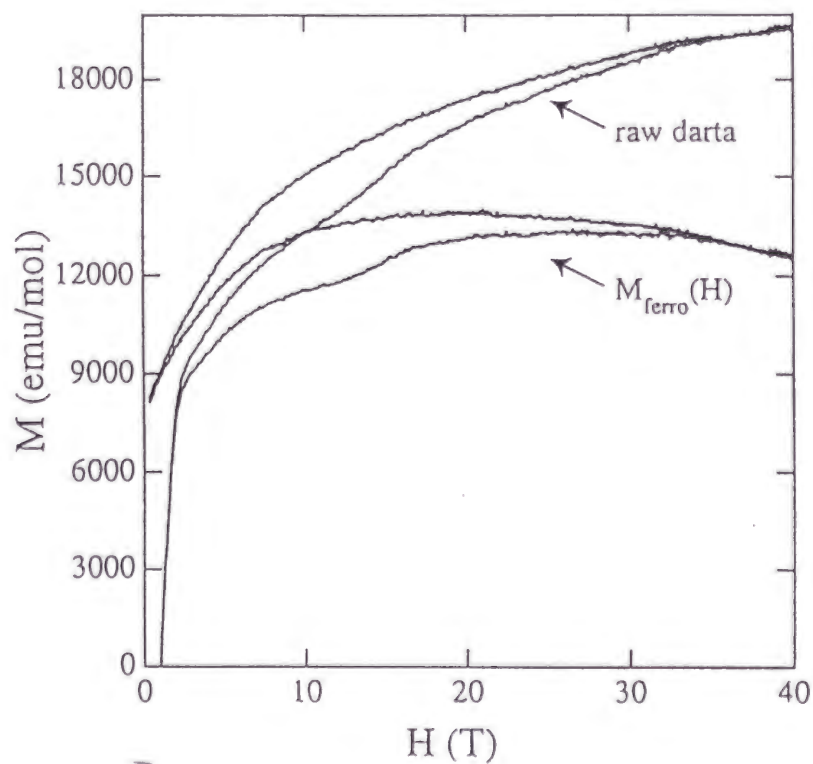


図 2.28:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の強磁場磁化過程；上の方の曲線が生データ、下の方は強磁性成分  $M_{\text{ferro}}$  である。

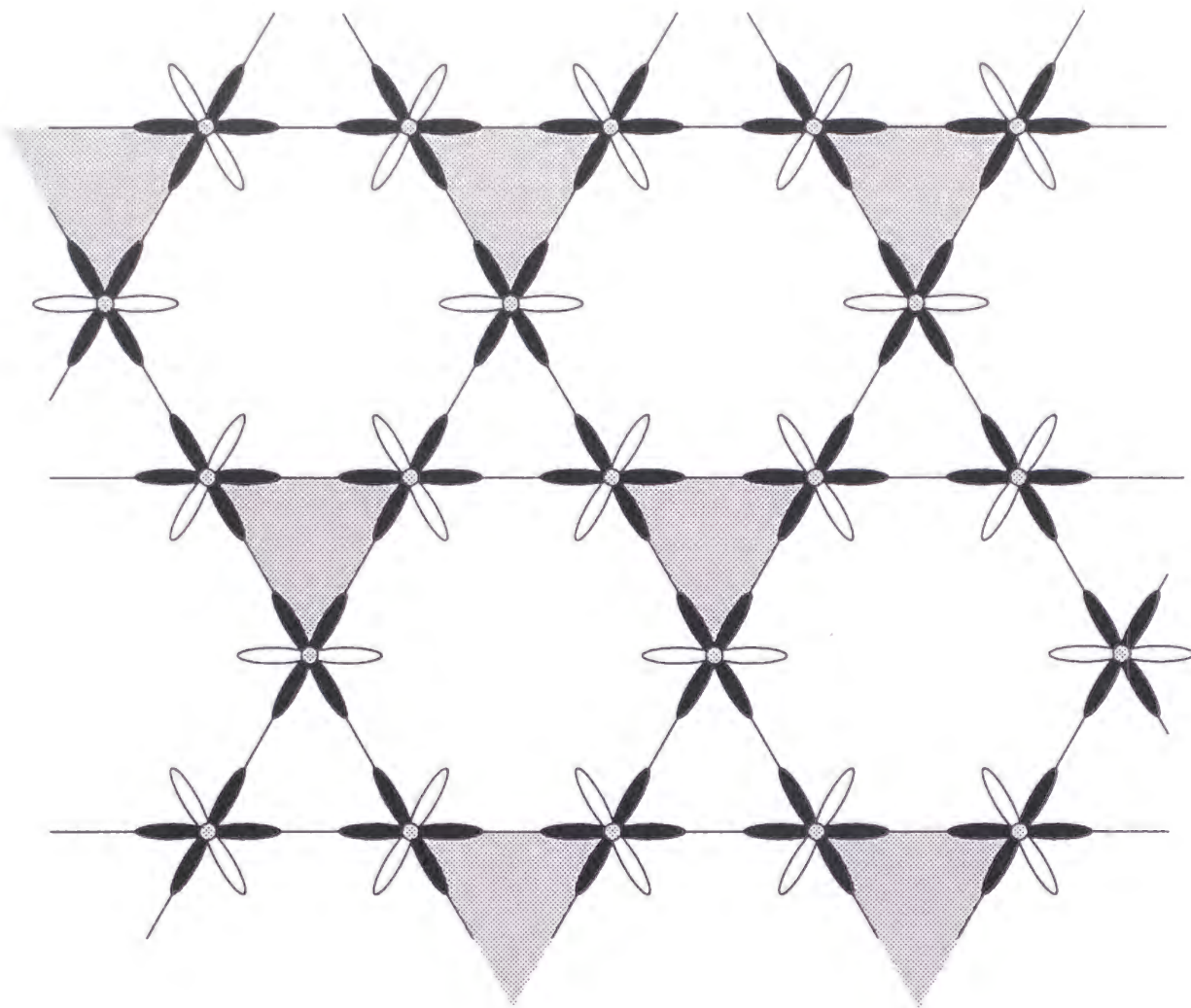


図 2.29:  $d^2$  系カゴメ格子における軌道秩序；黒いローブが占有軌道、白いローブが非占有軌道を表す。

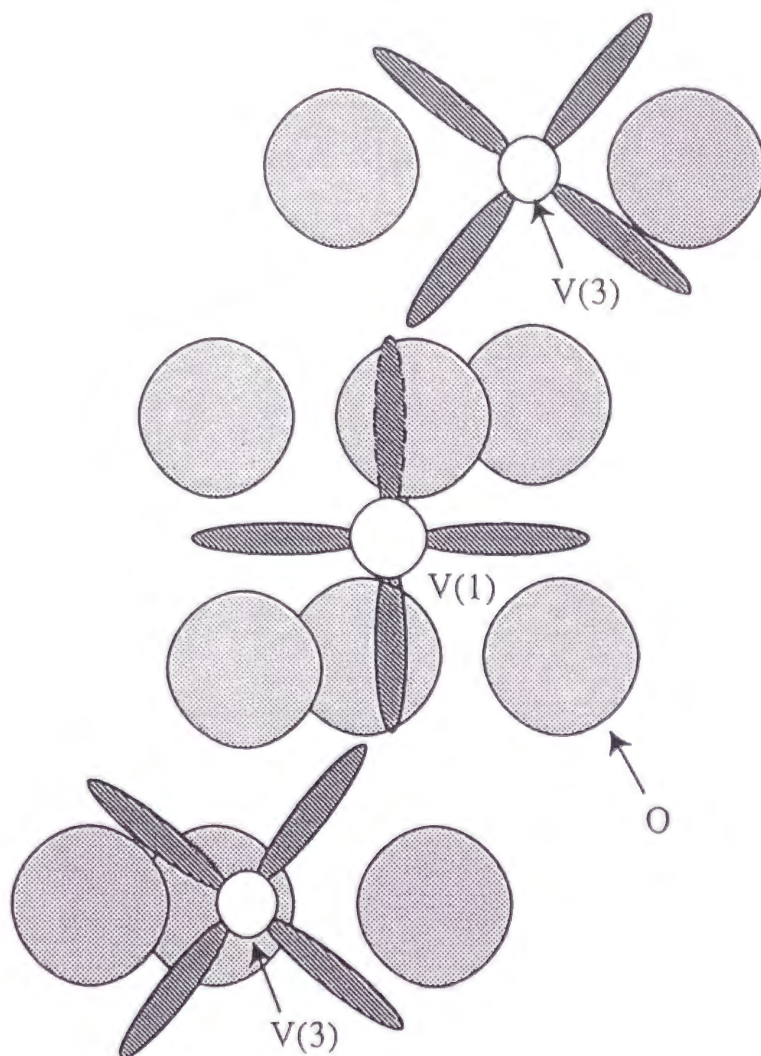


図 2.30: V(3) 間の相互作用経路；小さな白丸はバナジウム原子 (V(1)、V(3))、大きな灰色の丸は酸素原子をそれぞれ表す。ローブはバナジウム原子の  $t_{2g}$  軌道である。

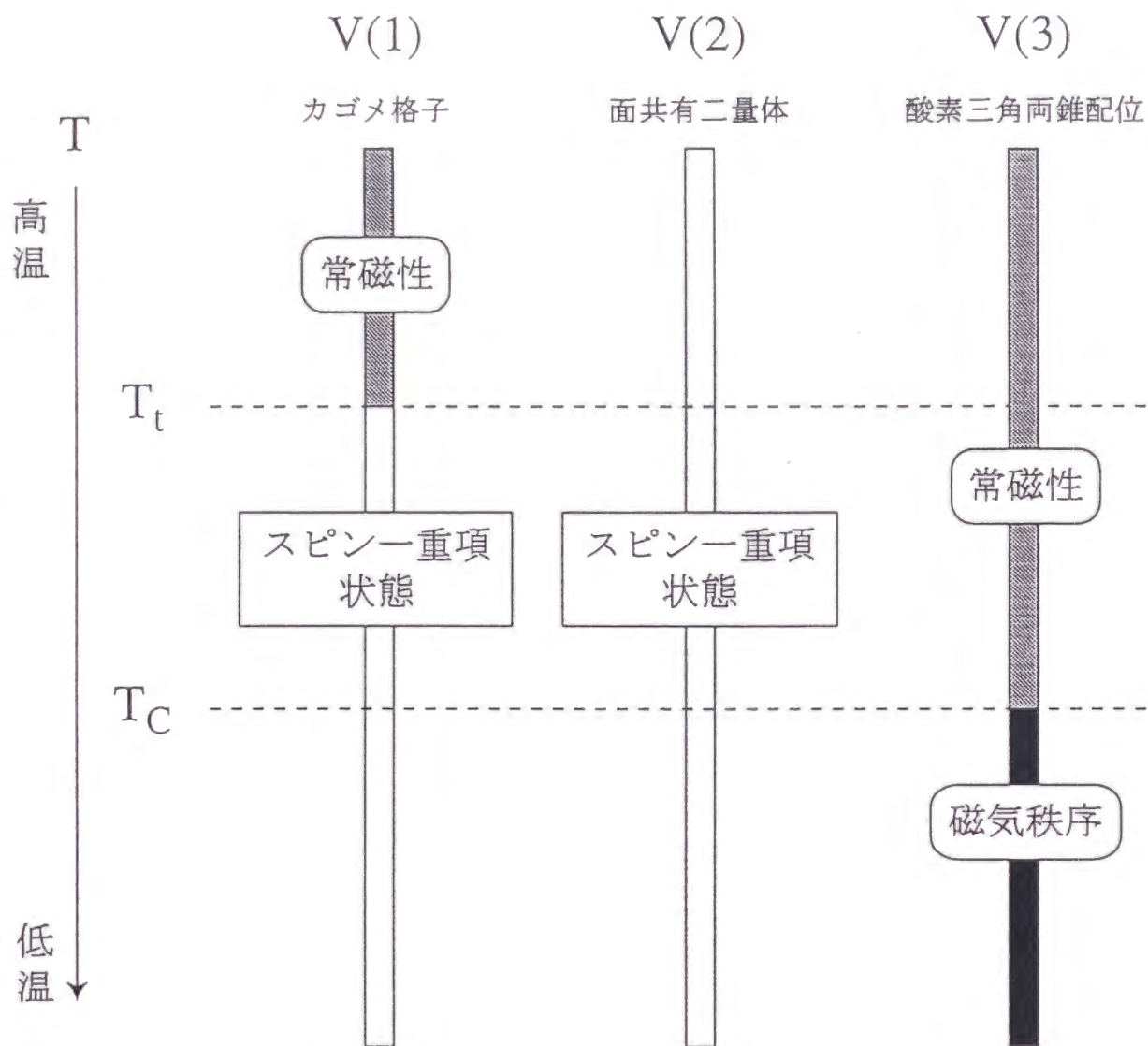


図 2.31:  $AV_6O_{11}$  についての磁気モデル

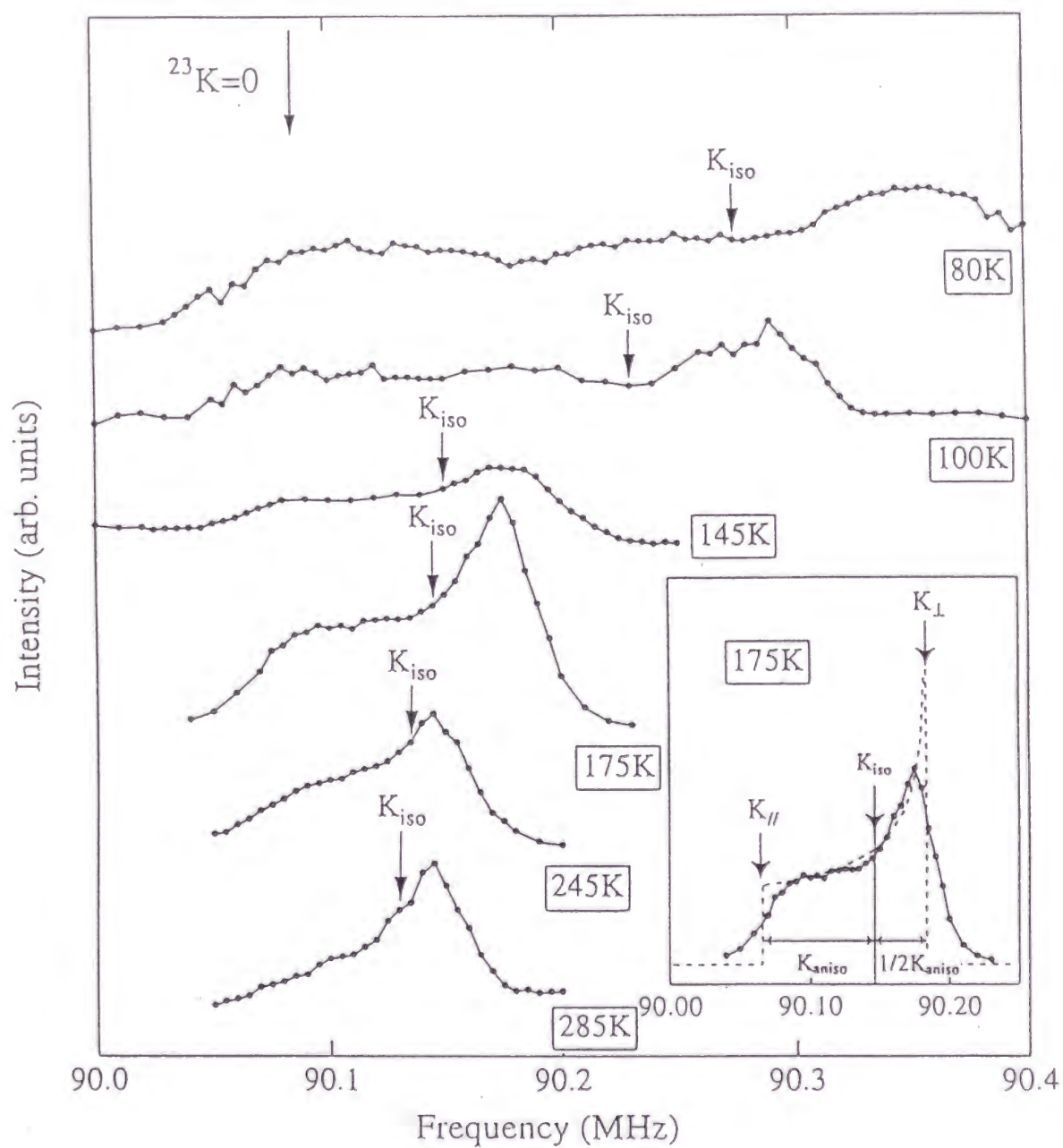


図 2.32:  $^{23}\text{Na}$  核の NMR スペクトル;  $K_{\text{iso}}$  の位置を矢印で示した。内挿図は 175 K でのスペクトルである。理想的なパウダーパターンスペクトルを点線で示した。

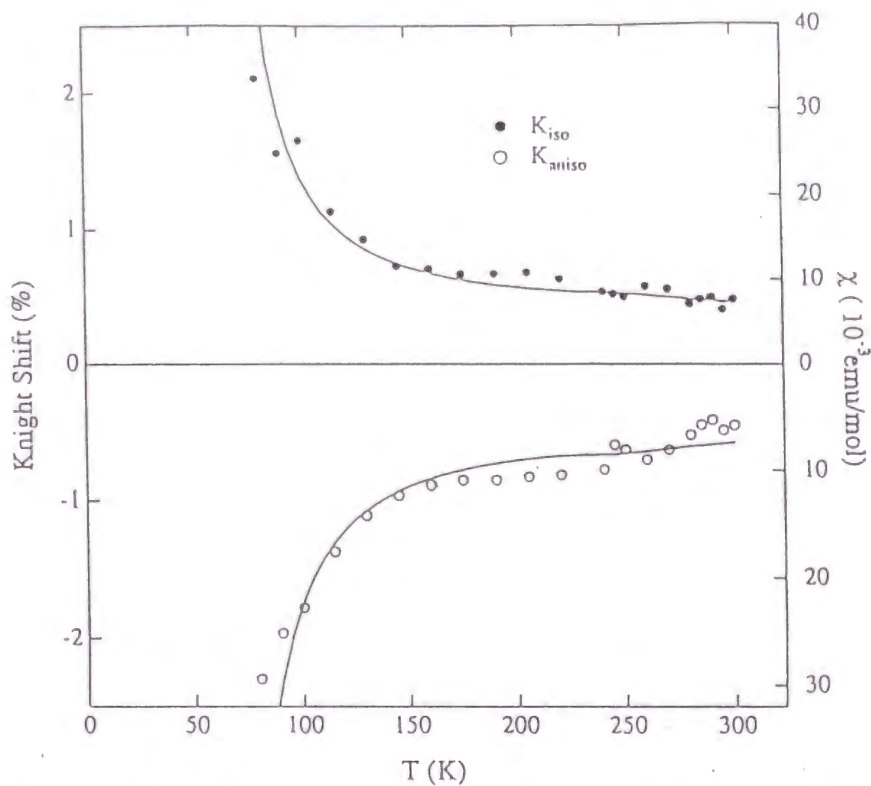


図 2.33:  $K_{iso}$  (黒丸で表す) と  $K_{aniso}$  (白丸で表す) の温度変化; 比較のため、帯磁率  $\chi$  の温度変化を実線で示した。なお、 $\chi$  は上のパネルと下のパネルでスケールが異なる。

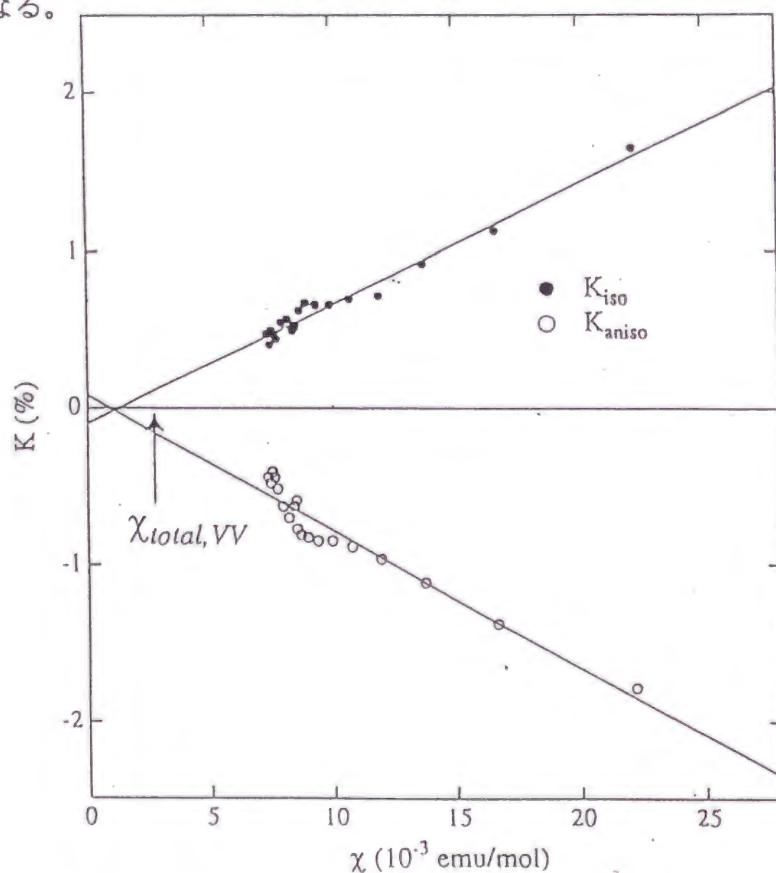


図 2.34:  $K-\chi$  プロット;  $K_{iso}$  を黒丸で表し、 $K_{aniso}$  を白丸で表す。帯磁率より式 2.11 を使って求められた  $\chi_{total, VV}$  の値を矢印で示してある。

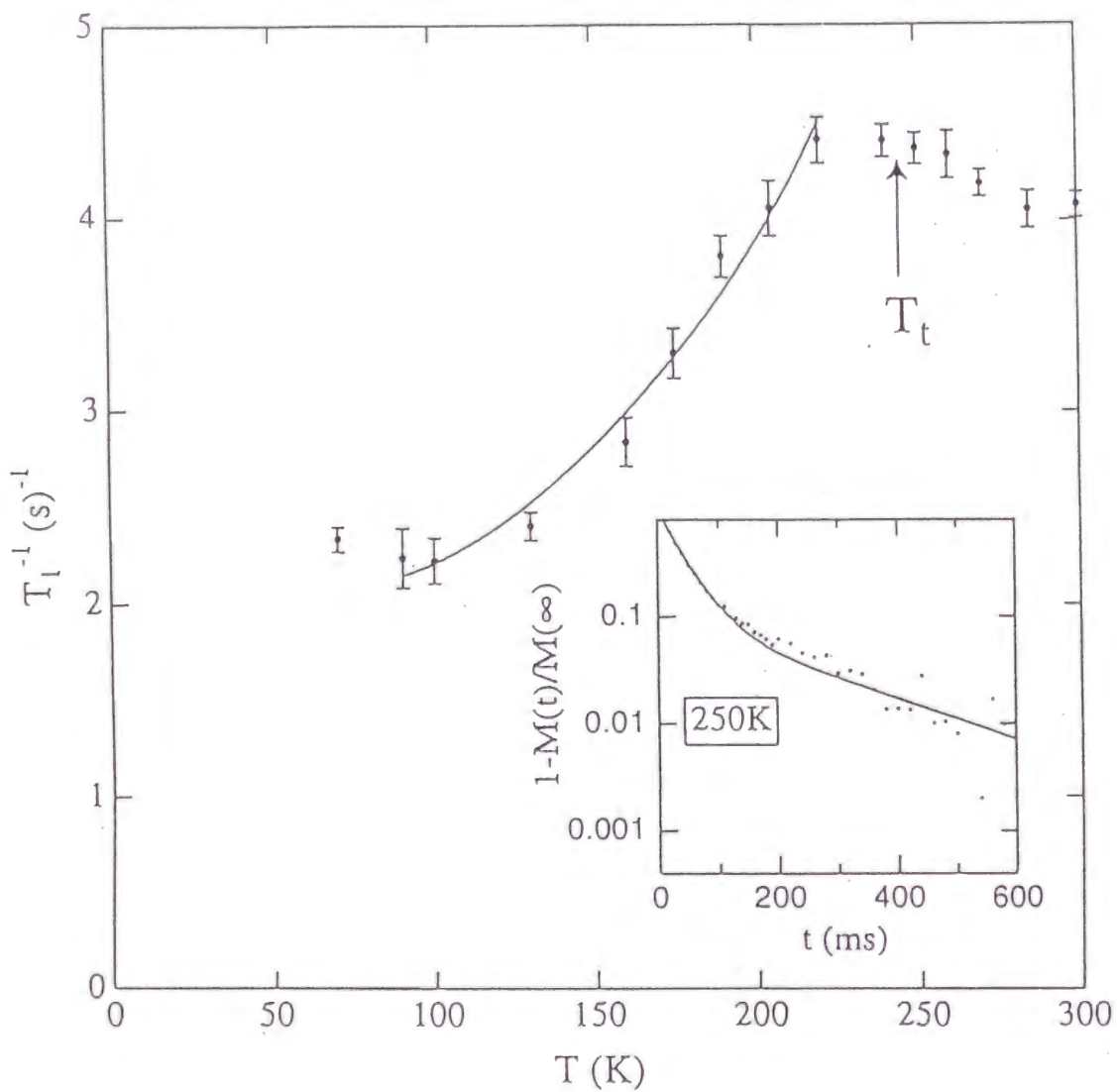


図 2.35:  $1/T_1$  の温度変化；実線は式 2.27 によるフィッティングの結果である。典型的な緩和曲線の形を内挿図に示す。

表 2.1: HTH 構造と LTH 構造に対する X 線の回折パターンシュミレーションの結果

| H | K | L | HTH-structure               |                              | LTH-structure               |                              | Ratio |
|---|---|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------|
|   |   |   | $2\Theta_{cal}(\text{deg})$ | $I_{cal}(\text{arb. units})$ | $2\Theta_{cal}(\text{deg})$ | $I_{cal}(\text{arb. units})$ |       |
| 3 | 0 | 0 | 55.698                      | 4635                         | 55.774                      | 4655                         | 1.00  |
| 0 | 0 | 8 | 56.135                      | 8194                         | 56.216                      | 8354                         | 1.02  |
| 2 | 0 | 6 | 56.153                      | 90368                        | 56.232                      | 91115                        | 1.01  |
| 3 | 0 | 1 | 56.177                      | 270                          | 56.253                      | 547                          | 2.03  |
| 2 | 1 | 4 | 56.643                      | 44892                        | 56.721                      | 45227                        | 1.01  |
| 3 | 0 | 2 | 57.596                      | 13667                        | 57.675                      | 14199                        | 1.04  |
| 1 | 0 | 8 | 59.419                      | 864                          | 59.506                      | 948                          | 1.10  |
| 3 | 0 | 3 | 59.915                      | 24                           | 59.998                      | 419                          | 17.46 |
| 2 | 1 | 5 | 60.818                      | 1627                         | 60.903                      | 2303                         | 1.42  |
| 2 | 0 | 7 | 62.158                      | 787                          | 62.248                      | 926                          | 1.18  |
| 3 | 0 | 4 | 63.073                      | 3908                         | 63.161                      | 3925                         | 1.00  |

表 2.2:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の原子位置 (623 K (a)、100 K (b))

(a) 623K

| Atom | site | x      | y       | z      | $B_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|------|------|--------|---------|--------|-------------------------|
| Sr   | 2c   | 0.3333 | 0.6666  | 0.25   | 2.46                    |
| V(1) | 6g   | 0.5    | 0.5     | 0      | 1.23                    |
| V(2) | 4e   | 0.0    | 0.0     | 0.1448 | 1.23                    |
| V(3) | 2d   | 0.6666 | 0.3333  | 0.75   | 1.23                    |
| O(1) | 12k  | 0.1678 | -0.1678 | 0.0839 | 1.63                    |
| O(2) | 6h   | 0.1510 | -0.1510 | 0.75   | 1.63                    |
| O(3) | 4f   | 0.6666 | 0.3333  | 0.4162 | 1.63                    |

$R_{WP}=9.91\%$ ,  $R_P=7.57\%$ ,  $R_{WP}=4.48\%$

(b) 100K

| Atom  | site | x      | y       | z        | $B_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|-------|------|--------|---------|----------|-------------------------|
| Sr    | 2b   | 0.3333 | 0.6666  | 0.272204 | 2.60                    |
| V(1)  | 6c   | 0.5054 | -0.5054 | 0.0050   | 0.61                    |
| V(21) | 2a   | 0.0    | 0.0     | 0.1493   | 0.61                    |
| V(22) | 2a   | 0.0    | 0.0     | 0.3584   | 0.61                    |
| V(3)  | 2a   | 0.6666 | 0.3333  | 0.2675   | 0.61                    |
| O(11) | 6c   | 0.1791 | -0.1791 | 0.0843   | 0.09                    |
| O(12) | 6c   | 0.1530 | -0.1530 | 0.4289   | 0.09                    |
| O(2)  | 6c   | 0.1620 | -0.1620 | 0.7635   | 0.09                    |
| O(31) | 2b   | 0.6666 | 0.3333  | 0.1002   | 0.09                    |
| O(32) | 2b   | 0.6666 | 0.3333  | 0.4049   | 0.09                    |

$R_{WP}=9.64\%$ ,  $R_P=6.64\%$ ,  $R_{WP}=4.03\%$

表 2.3:  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  の原子間距離 ( $\text{\AA}$ ) (623 K (a)、100 K (b))  
(a) 623K (b) 100K

| Bond      | Distance ( $\text{\AA}$ ) | Bond                    | Distance ( $\text{\AA}$ ) |
|-----------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| V(1)-O(1) | 2.0039                    | V(1)-O(11)              | 1.9678                    |
|           |                           | V(1)-O(12)              | 1.9496                    |
| V(1)-O(3) | 2.0079                    | V(1)-O(31)              | 2.0681                    |
|           |                           | V(1)-O(32)              | 1.5776                    |
| V(2)-O(1) | 1.8691                    | V(21)-O(11)             | 1.9779                    |
|           |                           | V(22)-O(12)             | 1.7827                    |
| V(2)-O(2) | 2.0575                    | V(21)-O(2)              | 2.2022                    |
|           |                           | V(22)-O(2)              | 2.0372                    |
| V(3)-O(2) | 1.8330                    | V(3)-O(2)               | 1.7089                    |
| V(3)-O(3) | 2.1922                    | V(3)-O(31)              | 2.1907                    |
|           |                           | V(1)-O(32)              | 2.6290                    |
| Sr-O(1)   | 2.7516                    | Sr-O(11)                | 2.8993                    |
|           |                           | Sr-O(12)                | 2.7265                    |
| Sr-O(2)   | 2.9074                    | Sr-O(2)                 | 2.8812                    |
| V(1)-V(1) | 2.9034                    | V(1)-V(1) (intratrimer) | 2.7824                    |
|           |                           | V(1)-V(1) (intertrimer) | 2.9731                    |
| V(2)-V(2) | 2.7752                    | V(21)-V(22)             | 2.7351                    |
| V(3)-V(3) | 5.8067                    | V(3)-V(3)               | 5.7569                    |

表 2.4:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の原子位置 (623 K (a)、100 K (b))

(a) 623K

| Atom | site | x      | y      | z      | $B_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|------|------|--------|--------|--------|-------------------------|
| Pb   | 2c   | 0.3333 | 0.6666 | 0.25   | 4.13                    |
| V(1) | 6g   | 0.5    | 0.5    | 0.0    | 1.07                    |
| V(2) | 4e   | 0.0    | 0.0    | 0.1467 | 1.07                    |
| V(3) | 2d   | 0.6666 | 0.3333 | 0.25   | 1.07                    |
| O(1) | 12k  | 0.1669 | 0.3339 | 0.0748 | 0.63                    |
| O(2) | 6h   | 0.1513 | 0.3026 | 0.75   | 0.63                    |
| O(3) | 4f   | 0.6666 | 0.3333 | 0.0903 | 0.63                    |

$R_{WP}=8.69\%$ ,  $R_P=6.69\%$ ,  $R_{WP}=4.04\%$

(b) 100K

| Atom  | site | x      | y       | z       | $B_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|-------|------|--------|---------|---------|-------------------------|
| Pb    | 2b   | 0.3333 | 0.6666  | 0.2161  | 0.92                    |
| V(1)  | 6g   | 0.5129 | -0.5129 | -0.0040 | 0.63                    |
| V(21) | 2a   | 0      | 0       | 0.1467  | 0.63                    |
| V(22) | 2a   | 0      | 0       | 0.3487  | 0.63                    |
| V(3)  | 2a   | 0.6666 | 0.3333  | 0.2608  | 0.63                    |
| O(11) | 6c   | 0.1768 | -0.1768 | 0.0746  | 0.59                    |
| O(12) | 6c   | 0.1508 | -0.1508 | 0.4166  | 0.59                    |
| O(2)  | 6c   | 0.1715 | -0.1715 | 0.7469  | 0.59                    |
| O(31) | 2b   | 0.6666 | 0.3333  | 0.0861  | 0.59                    |
| O(32) | 2b   | 0.6666 | 0.3333  | 0.4174  | 0.59                    |

$R_{WP}=8.59\%$ ,  $R_P=6.36\%$ ,  $R_{WP}=3.22\%$

表 2.5:  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  の原子間距離 (623 K (a)、100 K (b))  
(a) 623K (b) 100K

| Bond      | Distance (Å) | Bond                    | Distance (Å) |
|-----------|--------------|-------------------------|--------------|
| V(1)-O(1) | 1.9529       | V(1)-O(11)              | 1.9822       |
|           |              | V(1)-O(12)              | 1.9942       |
| V(1)-O(3) | 2.0677       | V(1)-O(31)              | 1.9433       |
|           |              | V(1)-O(32)              | 2.0705       |
| V(2)-O(1) | 1.9384       | V(21)-O(11)             | 2.0042       |
|           |              | V(22)-O(12)             | 1.7516       |
| V(2)-O(2) | 2.0549       | V(21)-O(2)              | 2.1648       |
|           |              | V(22)-O(2)              | 2.1779       |
| V(3)-O(2) | 1.8381       | V(3)-O(2)               | 1.6222       |
| V(3)-O(3) | 2.1241       | V(3)-O(31)              | 2.3183       |
|           |              | V(1)-O(32)              | 2.0781       |
| Pb-O(1)   | 2.8731       | Pb-O(11)                | 2.4406       |
|           |              | Pb-O(12)                | 3.2225       |
| Pb-O(2)   | 2.9199       | Pb-O(2)                 | 2.9048       |
| V(1)-V(1) | 2.9155       | V(1)-V(1) (intratrimer) | 2.6528       |
|           |              | V(1)-V(1) (intertrimer) | 3.0980       |
| V(2)-V(2) | 2.7479       | V(21)-V(22)             | 2.6806       |
| V(3)-V(3) | 5.8310       | V(3)-V(3)               | 5.7508       |

表 2.6: 式 2.2 によるキュリーワイスフィッティングの結果 ((a) $T < T_t$ , (b) $T > T_t$ )

(a)  $T_C < T < T_t$

|                                  | $C$ (emu/mol·K) | $\Theta_p$ (K) | $\chi_0 \times 10^3$ (emu/mol) |
|----------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
| NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 0.58±0.09       | 65.3±0.6       | 4.76±0.59                      |
| SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 1.00±0.12       | 84.8±1.1       | 5.00±0.62                      |
| PbV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 1.08±0.03       | 92.6±0.4       | 3.85±0.05                      |

(b)  $T_t < T$

|                                  | $C$ (emu/mol·K) | $\Theta_p$ (K) | $\chi_0 \times 10^3$ (emu/mol) |
|----------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
| NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 3.15±0.24       | -139.7±11.6    | -0.103±0.098                   |
| SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 3.60±0.19       | -62.4±8.4      | -0.196±0.069                   |
| PbV <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 3.73±0.12       | -31.8±5.0      | 0.930±0.100                    |

表 2.7: 各バナジウム原子の AV<sub>6</sub>O<sub>11</sub> あたりのサイト数、Valence Bond summation によって見積もられたバナジウム原子の価数、および  $C_{i,cal}$

|      | Number of site | Valence | $C_{i,cal}$ (emu/mol) |
|------|----------------|---------|-----------------------|
| V(1) | 3              | +3      | 3.00                  |
| V(2) | 2              | +4      | 0.75                  |
| V(3) | 1              | A=Na    | 0.38                  |
|      |                | A=Sr,Pb | 1.00                  |

表 2.8:  $C_i$  の組み合わせ ; 単位は全て (emu/mol) である。

|         | $C_1 + C_2$ | $C_1 + C_3$ | $C_2 + C_3$ | $C_1 + C_2 + C_3$ |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------------|
| A=Na    | 3.75        | 3.38        | 1.13        | 4.13              |
| A=Sr,Pb | 3.75        | 4.00        | 1.75        | 4.75              |

表 2.9: 式 2.11 および式 2.13 によるフィッティングの結果

| NaV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>       | $T < T_t$   |                        | $T > T_t$   |   |
|----------------------------------------|-------------|------------------------|-------------|---|
| $A$ ( $10^{-3}$ emu/mol)               | 2.01±0.06   | -                      | -           | - |
| $\Delta_1(0)$ (K)                      | 353±40      | -                      | -           | - |
| -                                      | -           | $C_1$ (emu/mol K)      | 3.24±0.06   | - |
| -                                      | -           | $\Theta_1$ (K)         | -456±16     | - |
| $\chi_{total,VV}$ ( $10^{-3}$ emu/mol) | 2.80±0.05   | $\chi_{VV'}$ (emu/mol) | 0 (fix)     | - |
| $C_3$ (emu/mol K)                      | 0.698±0.001 | $C_3$ (emu/mol)        | 0.698 (fix) | - |
| $\Theta_3$ (K)                         | 64.60±0.01  | $\Theta_3$ (K)         | 64.60 (fix) | - |

| SrV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>       | $T < T_t$   |                        | $T > T_t$   |   |
|----------------------------------------|-------------|------------------------|-------------|---|
| $A$ ( $10^{-3}$ emu/mol)               | 3.11±0.15   | -                      | -           | - |
| $\Delta_1(0)$ (K)                      | 406±70      | -                      | -           | - |
| -                                      | -           | $C_1$ (emu/mol K)      | 3.02±0.02   | - |
| -                                      | -           | $\Theta_1$ (K)         | -370±6      | - |
| $\chi_{total,VV}$ ( $10^{-3}$ emu/mol) | 1.55±0.20   | $\chi_{VV'}$ (emu/mol) | 0 (fix)     | - |
| $C_3$ (emu/mol K)                      | 1.296±0.008 | $C_3$ (emu/mol)        | 1.296 (fix) | - |
| $\Theta_3$ (K)                         | 81.27±0.06  | $\Theta_3$ (K)         | 81.27 (fix) | - |

| PbV <sub>6</sub> O <sub>11</sub>       | $T < T_t$   |                        | $T > T_t$   |   |
|----------------------------------------|-------------|------------------------|-------------|---|
| $A$ ( $10^{-3}$ emu/mol)               | 1.18±0.12   | -                      | -           | - |
| $\Delta_1(0)$ (K)                      | 413±158     | -                      | -           | - |
| -                                      | -           | $C_1$ (emu/mol K)      | 2.62±0.08   | - |
| -                                      | -           | $\Theta_1$ (K)         | -169±38     | - |
| $\chi_{total,VV}$ ( $10^{-3}$ emu/mol) | 2.58±0.15   | $\chi_{VV'}$ (emu/mol) | 0 (fix)     | - |
| $C_3$ (emu/mol K)                      | 1.239±0.004 | $C_3$ (emu/mol)        | 1.239 (fix) | - |
| $\Theta_3$ (K)                         | 91.52±0.05  | $\Theta_3$ (K)         | 91.52 (fix) | - |

表 2.10: 式 2.24 を用いて  $1/T_1$  を計算する時に使用したパラメーターの値および結果

| (a) for $(1/T_1)_1$         |        | (b) for $(1/T_1)_3$         |       |
|-----------------------------|--------|-----------------------------|-------|
| $Z_1$                       | 6      | $Z_1$                       | 3     |
| $Z_2$                       | 4      | $Z_2$                       | 6     |
| $A/\hbar$ ( $10^6$ rad/sec) | 2.309  | $A/\hbar$ ( $10^6$ rad/sec) | 2.309 |
| $S(S+1)$                    | 2.159  | $S(S+1)$                    | 1.395 |
| $\Theta_1$ (K)              | -455.7 | $\Theta_3$ (K)              | 64.6  |
| $(1/T_1)_1$                 | 1.16   | $(1/T_1)_3$                 | 2.60  |

# 第3章 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ( $1.6 < x < 1.8$ ) の研究

## 3.1 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究に関する序論

### 3.1.1 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究背景

Hollandite 化合物と呼ばれる系は一般に  $\text{A}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$  ( $0 < x < 2$ ) の組成式をとり、A、M サイトに様々な種類のカチオンが入りうることが知られている [39, 40]。これら一連の化合物は正方晶（対称群  $I4/m$ ）あるいは正方晶から少し歪んだ構造（対称群  $I2/m$ ）をとる [41]。正方晶 Hollandite 構造を図 3.1 に示す。MO<sub>6</sub> 八面体は互いにその稜を共有し、図 3.1(b) に示されている「二重鎖」を形成する。この二重鎖が c 軸方向にのび、また a 軸方向に規則的に配列することによって結晶の枠組みが規定される（図 3.1(a)）。ここで注目されるのは MO<sub>6</sub> 八面体によって出来た枠組みの中に、c 軸方向にそって大きなトンネルが出来ていることである。このトンネル中に A カチオンが配位する。全てのトンネルサイトに A カチオンが入れば  $\text{A}_2\text{M}_8\text{O}_{16}$  の組成式になるが、A カチオンは定比組成から欠損し易いことが知られている [39, 40]。また、A カチオンはトンネル方向に動きやすいと考えられる為、一次元イオン電導性の観点からも注目され広く研究されている [42, 43]。

バナジウムは +2 ~ +5 価の広い範囲の酸化状態が安定であり、またそれに応じて様々な結晶構造をとりうることが知られている。Abraham と Mentre は、Bi-V-O 三元系化合物の探索途中で、 $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の単結晶を得た [44]。結晶構造解析の結果、 $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  は正方晶 Hollandite 型（図 3.1）の構造をとることが明らかになった。Hollandite 型構造の A イオンとして三価のイオンが入るのは、筆者の知る限りこの系が初めてである。上に述べたように、一般に Hollandite 化合物には A イオンの不定比性が存在する。しかしながら現在まで、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  では  $x=1.7$  の組成の化合物しか報告されていない。 $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  において Bi イオンはトンネルサイトにランダムに配置する [44, 45]。

$\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  におけるバナジウムの形式価数は+3.3625 であり、+3 価と+4 価の混合原子価状態にあると考えられ、その物性に興味を持たれる。 $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の電気抵抗は室温で  $\sim 2 \times 10^{-2} \Omega$  と低い値をとる [45]。温度を下げてゆくと電気抵抗は緩やかに上昇すると報告されている [45, 46] が、本研究で示されるように、これは粉末試料の結晶粒界の効果によるものと考えられる。 $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の帯磁率は低温までほとんど温度変化 [45] せず、この系の電子が遍歴していることを暗示している。

### 3.1.2 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究目的とその意義

Hollandite 型の結晶構造をとる化合物の M サイトに磁性原子が入るとき、辺を共有した磁性原子間の相互作用が反強磁性的であるすると、図 3.2 に見るようにその相互作用はフラストレートする。このような磁氣的フラストレーションが存在するのか、また存在したならば物性にどのような影響を与えるか調べたい、というのが本研究の端緒であった。

本研究では、数ある Hollandite 型化合物の中でも特に、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  を研究対象として選んだ。その理由は以下の通りである。

- バナジウム原子が+3 価～+4 価の混合原子価状態をとる。一般に、+3 価～+4 価の混合原子価領域にあるバナジウム化合物は、その 3d 電子が遍歴と局在の境界領域にあり、金属-絶縁体転移を起こすマグネリ相  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  [47, 48] や重い電子系的な挙動を示す  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  [49] などに代表されるように、特異な物性を示すことが多い。
- 構造上、Bi イオンの組成にはある程度の不定比性が存在することが予想される。Bi イオンの組成を制御することができれば、バナジウムの価数を連続的に変化させることができ、+3 価～+4 価の混合原子価領域における物性とキャリアー濃度の関係を明らかにすることができるであろう。
- 構造がシンプル（正方晶、対称群  $I4/m$ ）である。フラストレーションは、構造の乱雑さにかかなり大きく影響を受けるので、バナジウム二重鎖に存在するフラストレーションの効果がより鮮明な形で見られることが期待される。

本研究ではまず、様々な Bi 組成量  $x$  について  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  試料を合成した。 $x$  が 1.6 から 1.8 に近いところまで Bi の組成域が存在することを明らかにした。また、得られた試料について、電気抵抗および帯磁率を測定した。特に、 $1.71 < x < 1.8$  の試

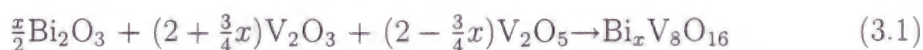
料はある温度  $T_1$  で温度誘起の金属-絶縁体転移を起こすことが、本研究によって初めて明らかにされた。電気抵抗および帯磁率にヒステリシスが伴うことから、この転移は一次転移であることが示される。また、低温 X 線回折実験を行い、金属-絶縁体転移に伴って結晶構造が変化することを明らかにした。この系における金属-絶縁体転移の起源として、バナジウムカチオンの電荷秩序および軌道秩序が提案される。また、金属-絶縁体転移を起こす試料においては、温度  $T_2$  ( $< T_1$ ) で帯磁率に異常が現れ、絶縁体相で磁気秩序が起こっている。これらのことは、この系では電荷・スピン・軌道が複雑に絡み合っているこの系の物性を規定していることを示唆している。特に、軌道の効果が物性の主役をなしている点で、本研究の結果は、3d 遷移金属酸化物の物理におけるブレークスルーの役割を果たしうられると思われ。

本研究の  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  に関する部分の章立ては以下の通りである。3.1 節（本節）で、研究の背景および意義をのべる。3.2 節で実験手段についての解説をなし、3.3 節で、実験結果について述べる。3.4 節で、金属絶縁体の起源について等考察する。最後に 3.5 節で  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  の研究で得られた成果についてまとめる。

## 3.2 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ についての実験方法

### 試料合成

$\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  試料は真空封管中での固相反応法にて合成した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を出発物質とし、式 3.1 にしたがって原料を定比で混合してペレットにしたものを石英管中に真空封入し、550 °C で 12 時間、650 °C で二日間熟した。



なお、以降は簡便の為、得られた試料を、Bi カチオンの仕込み組成量  $x$  をとって「 $\text{Bi}(x)$ 」と略称する。

### X 線回折実験

えられた試料について、粉末 X 線回折法を用いて相の同定をした。X 線発生装置としては MAC Science 社のローター型ユニット (M18HF<sup>22</sup>) を使用して、モノクロメータによって単色化した Cu の  $K\alpha$  線を線源として用いた。また、室温での格

子定数は  $K\alpha_1$  線の  $2\theta$  から最小二乗法を用いて決定した。

また、構造の温度変化を調べるために、 $\text{Bi}(1.78)$  について、12 K から室温にわたって X 線回折実験を行った。実験条件は 2.2 節の低温部の測定に関する項に準ずる。 $30^\circ$  から  $80^\circ$  の  $2\theta$  に対して得られた回折パターンについて、リートベルト解析法（付録 A）を用いることにより格子定数を得た。解析の際には RIETAN2000 プログラム [21] を用いた。

## 物性測定

電気抵抗の測定は、多結晶焼結体試料を用い通常の四端子法によって行った。直径  $8\phi$ 、厚さ  $1\sim 2\text{mm}$  の焼結ペレットに、銀ペーストを用いて銅線を端子付けしたものを測定に用いた。1mA の定電流を、試料内部での温度勾配が発生しないように電流の向きを一定の時間間隔で反転させながら流した。電流に対する応答電位をモニターし、得られた電位の値を電流値（1mA）で割ったものを抵抗値として得た。試料の電気抵抗率  $\rho$  は、観測された抵抗値に端子間の断面積を乗じさらに端子間距離で割ることで求められた。この時、端子間の断面積および端子間距離の見積もりに多少の誤差が生じるため、 $\rho$  の絶対値は約 10 % 程度の誤差を含むと思われる。温度ヒステリシスを見るために、降温過程と昇温過程の両方について電気抵抗値を測定した。冷却された He ガスを、試料を収めたデュワー中にゆっくりと流すことによって温度を下げながら  $\rho$  を測定し、4.2 K まで到了した後また、電気ヒーターを用いて室温まで昇温させながら  $\rho$  を測定した。

磁化測定は QUANTUM DESIGN 社の SQUID（超電導量子干渉装置）を用いて行った。試料をポリ塩化ビニルフィルムで包みストロー中に固定して測定を行った。帯磁率  $\chi$  の測定は、0.1 T の磁場中で行った。温度ヒステリシスを見るために、降温過程と昇温過程の両方について  $\chi$  を測定した。また、いくつかの試料について、温度を固定した時の磁化の磁場変化を  $0\text{ T} < H < 5\text{ T}$  の範囲で測定した。

## 3.3 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の実験結果

### 3.3.1 相同定

$\text{Bi}(x)$  の粉末 X 線回折パターンを図 3.3 に示す。これらは、正方晶 Hollandite 構造（対称群  $I4/m$ ）から期待される X 線回折パターンにほぼ一致する。ただし、

Bi( $x \geq 1.78$ )では、不純物相によるものと思われるピーク（図中に矢印で示した）が見られた。また、Bi( $x < 1.6$ )はVO<sub>2</sub>を不純物相として含んでいた。

室温におけるX線回折パターンから、正方晶の単位胞を考えて求められたBi( $x$ )の格子定数を図3.4に示す。a軸の長さは $x$ に対してほとんど変化しないものの、c軸の長さが、 $1.6 < x < 1.8$ の範囲で $x$ の増加とともにほぼ直線的に増加している。これらのことから、この系には、狭いながらも確かにBiの固溶域が存在することがわかる。

### 3.3.2 電気抵抗

Bi( $x$ )の $\rho$ の振る舞いは、 $x$ の値によっていくつかのグループに分かれる。グループごとにわけて $\rho$ の温度変化を図3.5、図3.6、図3.7に示す。また、相互の比較のために、いくつかのBi( $x$ )を抜きだして、その $\rho$ を一つのグラフにまとめたものを図3.8に示す。順に追ってゆこう。

図3.5は、Bi( $1.6 < x < 1.7$ )の $\rho$ について表したものである。Bi( $1.6 < x < 1.7$ )は酸化物であるのにもかかわらず、室温での $\rho$ の値は、 $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 程度の低い値となり、良導性を示す。また、温度を下げてゆくと $\rho$ は緩やかに上昇するが、これは試料の本質とは関係なく、測定に使っている焼結体試料中の結晶粒界 (grain boundary) の効果によるものと思われる。一般に、多結晶試料を用いて電気抵抗を測定する場合、結晶内部は金属的電気伝導を示しても、表皮の部分や、結晶と結晶の接合部分で電子の散乱が起こり、見掛け上の電気抵抗が半導体的に見えることはよくあることである。また、この系の $\rho$ をログ対数にとり、それを温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたものを図3.5の内挿図に示した。単純な半導体ならば、その $\ln R$ は $1/T$ に比例することが期待されるが、低温にゆくに従ってBi( $1.6 < x < 1.7$ )の $\ln R$ は $1/T$ に対する直線的な依存性からかなり外れた振る舞いを見せる。このことから、Bi( $1.6 < x < 1.7$ )は全温度域で金属電気伝導を示すことが示唆される。

図3.6および図3.7は、Bi( $1.71 < x < 1.78$ )の $\rho$ について表したものである。Bi( $1.71 < x < 1.78$ )の $\rho$ は、高温では、Bi( $1.6 < x < 1.7$ )の時と同じような低い値を示し、温度に対しても結晶粒界の効果を受けて $\rho$ は緩やかに変化するのみである。しかしながら、さらに温度を下げてゆくと50~100 K付近で降温過程で得られた $\rho$ と、昇温過程で得られた $\rho$ とが、全く異なった温度変化をするようになる。このことは、Bi( $1.71 < x < 1.78$ )で、一次転移が起こっていることを示唆している。特に、図3.7（およびその内挿図）にはっきり見られるように、Bi( $1.74 < x < 1.78$ )の $\rho$ はこの温度を境として急激

な立ち上がりを見せ、 $\rho$ の絶対値は $10^3 \Omega\text{cm}$ を越えるまでに到る。 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.73)$ でも、転移温度を境として $\rho$ が増加し始める傾向が現れる。図 3.8 に見るように、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$ は温度を下げてゆくと最低温でもせいぜい $2 \sim 3 \Omega\text{cm}$ に達するに過ぎないのに対し、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.73)$ ではそれを越えて増加している。これらのことから、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.78)$ は転移に伴って抵抗が増大することがわかる。すなわち、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.78)$ は、高温における金属的な状態から、温度を下げてゆくことによって半導体的な状態へ転移する、いわゆる金属-絶縁体転移をおこしていることが電気抵抗の結果から示される。この系が金属-絶縁体転移を起こすことを明らかにしたのは、本研究が初めてである。

### 3.3.3 帯磁率測定

図 3.9 に、 $\text{Bi}(x)$ の $\chi$ の温度変化を示す。高温では、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.8)$ ともほとんど同じような曲線を描き、また温度に対して変化しない。このことは、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.8)$ とも高温では局在モーメントは存在せず、 $\chi$ はパウリの常磁性に由来することを示している。このことは、これらの系が高温で金属的電気伝導を示すことと一致する。

3.3.2 節では、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.78)$ がある温度で金属-絶縁体転移を起こすことを明らかにした。金属絶縁体の兆候は $\chi$ にも現れる。すなわち、電気抵抗が温度ヒステリシスを伴って急激な上昇を始める温度において、 $\chi$ も温度ヒステリシスを示す。このことから、 $\chi$ に見られるヒステリシス曲線の中心の温度を、金属-絶縁体転移の転移温度 $T_1$ と定義する。一方、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$ はずっと低温まで温度ヒステリシスを示さず、 $\chi$ の値もほとんど温度変化しないままである。電気抵抗測定の結果からも導かれたように、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$ は金属-絶縁体転移を起こさず、低温まで金属状態を保ち続けると考えられる。

次に、 $T_1$ 以下の絶縁相での $\chi$ の振る舞いを詳しくみてみよう。図 3.10(a)に示すように、 $\text{Bi}(1.77 < x < 1.8)$ では、 $T_1$ から温度を下げてゆくと $\chi$ は急激に上昇し始め、20 K付近で極大をとり、その後降温過程と昇温過程において $\chi$ に差が生じる。 $\text{Bi}(1.77 < x < 1.8)$ は、 $T_1$ で金属-絶縁体転移を起こした後、温度 $T_2$  ( $< T_1$ )で何らかの磁気転移が起こっていると思われる。ここで、 $T_2$ は帯磁率が極大をとる温度として決定した。また、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.76)$ の $\chi$ も極大こそ示さないが、図 3.10(b)に矢印で示したような位置に、 $\chi$ の温度変化に変曲点が表れているようにみえる。 $\text{Bi}(1.77 < x < 1.8)$ における $\chi$ の極大に対応するように、帯磁率の温度に対する微分

の絶対値  $|d\chi/dT|$  を温度に対してプロットし (図 3.10 の内挿図)、 $|d\chi/dT|$  が極小になる温度を  $T_2$  とする。なお、金属絶縁体を起こさない  $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$  についても同様の異常が存在するかどうか確かめるために、 $|d\chi/dT|$  の温度変化を調べた。しかしながら、 $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$  においては、 $|d\chi/dT|$  は、 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.8)$  に見られたような極小を示さなかった。つまり、 $T_2$  の異常は、金属絶縁体を起こす試料  $\text{Bi}(1.71 < x < 1.8)$  の絶縁体相においてのみ現れる。

$T_2 < T < T_1$  の温度域において、 $\chi$  の温度変化をキュリーワイス則 (式 2.2) を用いて解析した。なお、解析の際、 $\chi$  は冷却過程で得られた実験値を使った。 $\text{Bi}(1.71 < x < 1.8)$  で得られた  $\chi$  はキュリーワイス則によく従い、 $T_1$  以下で局在モーメントが生じていることを示している。解析から得られた、キュリー定数  $C$ 、ワイス温度  $\Theta_p$ 、および温度に依存しない帯磁率項  $\chi_0$  の値を表 3.1 に示した。もし、金属-絶縁体転移に伴ってバナジウムの  $d$  電子が全て局在しかつ磁気モーメントをもつならば、バナジウムの形式価数から、 $C$  の値は  $\sim 0.8 \text{ emu/Vmol K}$  程度になるはずである。これに比べて、実際にこの系で得られた  $C$  の値は  $0.01 \sim 0.02 \text{ emu/Vmol K}$  と非常に小さい。このことは、 $T_1$  以下での金属-絶縁体転移に伴って電荷は局在化するもの、そのスピンの自由度は大半が凍結していることを示している。つまり、 $T_1$  以下では、なんらかの理由によって凍結しきれなかったわずかな磁気モーメントが生ずるのみであると思われる。これらの生き残ったモーメントが長距離磁気秩序をするのが  $T_2$  であろう。

この描像を確かめるために、 $\text{Bi}(x=1.78)$ 、 $\text{Bi}(x=1.72)$ 、および  $\text{Bi}(x=1.6)$  の  $M$  の磁場変化を測定したので、図 3.11、図 3.12、図 3.13 にそれぞれ示す。このうち、 $\text{Bi}(x=1.78)$  は  $T_1=75 \text{ K}$  で金属-絶縁体転移を起こし、 $T_2=22 \text{ K}$  で磁気転移を起こす。図 3.11 に見るように、 $\text{Bi}(x=1.78)$  は  $T_2$  以上の温度ではこの系が常磁性状態にあることを反映して、 $M$  は磁場  $H$  に対して直線的に変化し、 $H=0$  に対して  $M=0$  をとる。一方  $5 \text{ K} (< T_2)$  では  $M$  はヒステリシスを描き、自発磁化  $M_s$  を生ずるようになる。 $\text{Bi}(x=1.78)$  の  $5 \text{ K}$  における  $M_s$  の値は  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  単位ユニット当たり  $8.05 \times 10^{-3} \mu_B/\text{F. U.}$  と極めて小さな値となった。 $\text{Bi}(x=1.72)$  ( $T_1=40 \text{ K}$ ,  $T_2=20 \text{ K}$ ) も同様に、 $T_2$  以上では  $M$  は磁場  $H$  に対して直線的に変化しヒステリシスがないのに対し、 $T_2$  での磁気転移に伴って、 $5 \text{ K}$  にてわずかではあるが  $M_s=0.36 \times 10^{-3} \mu_B/\text{F. U.}$  を生じる。以上のことは、 $T_2$  での異常が、 $T_1$  以下で生じるわずかな磁気モーメントの長距離秩序によるものである、という描像と一致する。なお、現在まで得られた結果だけでは、この磁気秩序の構造など詳細なことは不明である。一方、 $\text{Bi}(x=1.6)$  は金属-絶縁体転移を起こさない。 $\text{Bi}(x=1.6)$  の  $M$  は  $5 \text{ K}$ 、 $80 \text{ K}$  の両温

度で磁場に対してほぼ直線的に変化しており、5 Kにおいても  $M_s$  は生じない。このことは、電荷の局在化がおこらない  $\text{Bi}(1.6 < x < 1.7)$  試料では、長距離秩序をなすような磁気モーメントそのものが生じないためと思われる。

$\text{Bi}(x)$  の相図を図 3.14 に示す。 $T_1$  および  $T_2$  の値を  $x$  に対してプロットした。また、後の議論の為に図 3.14 の上軸に、バナジウムイオンの形式価数をとった。金属-絶縁体転移が消失する組成を  $x_c$  としよう。電気抵抗測定および帯磁率測定の結果から、 $x_c$  は  $\sim 1.7$  付近と決定される。 $\text{Bi}(x < x_c)$  は、低温まで金属的電気伝導を示し、相転移を示さない。すなわち、 $\text{Bi}(x < x_c)$  は全温度域で金属相 (Metallic phase ; M 相) にある。一方、 $\text{Bi}(x > x_c)$  は、 $T_1$  で金属-絶縁体転移を起こしさらに  $T_2$  で磁気転移をなす。すなわち、 $T > T_1$  では M 相にあるものの、 $T_2 < T < T_1$  で常磁性絶縁相 (Paramagnetic Insulating phase ; PI 相) に移り、さらに  $T < T_2$  では磁気秩序絶縁相 (Magnetically ordered Insulating phase ; MI 相) に転移する。 $x$  の値が  $x_c$  に近づくに従って、 $T_1$  は急激に減少するのに対し、 $T_2$  は  $x$  に対してほとんど変化せず、 $x_c$  で突然消滅するように見える。

### 3.3.4 低温 X 線回折実験

電気抵抗測定および帯磁率測定において、 $T_1$  で大きな温度ヒステリシスを伴うことから、金属-絶縁体転移は一次転移であると思われる。本研究では  $\text{Bi}(x=1.78)$  について低温 X 線回折実験を行い、構造の温度変化について調べた。

X 線回折パターンの温度変化を図 3.15 に示す。図 3.15 の内挿図に代表的な例を示したように、金属-絶縁体転移の転移温度  $T_1=75$  K を境として、 $(h\ k\ l)$  ( $l \neq 0$ ) の面指数をもつ回折ピークの位置が急激に変化している。また、 $T_1$  近傍では、高温相に連続的につながる回折ピークと、低温相に連続的につながる回折ピークの二本が共存している。これらのことは、 $\text{Bi}(x=1.78)$  が温度  $T_1$  で一次の構造相転移を起こしている事を示している。

また、 $T_1$  以上の温度における構造と、 $T_1$  以下の温度における構造を比較するために、12 K ( $\ll T_1$ ) および 300 K ( $\gg T_1$ ) における X 線回折パターンを図 3.16 に示した。12 K での回折ピークは 300 K のそれに比べて全般にブロードになっており、また回折ピークのうちいくつかは、数本に分裂していることがわかる。一般に、Hollandite 型構造をとる化合物には、正方晶系の単位胞をとるものと、単斜相系の単位胞をとるものの二種が存在することが知られている [41]。粉末 X 線回折においては、正方晶系の回折を測定した場合、対称性から  $(h\ k\ l)$ 、 $(h\ -k\ l)$ 、 $(k\ h$

l) および  $(k-h\ l)$  の面指数をもつ回折ピークはすべて同じ位置にでるが、単斜晶系の場合は、それぞれ異なる位置に観測される。Bi( $x=1.78$ ) において観測された  $T_1$  以下のピークの分裂は、この系で正方晶から単斜晶への転移が起こっていることを表していると思われる。実際、分裂したピークそれぞれについて、 $(h\ k\ l)$ 、 $(h-k\ l)$ 、 $(k\ h\ l)$  および  $(k-h\ l)$  の面指数を割り振ることができる。以上のことから、 $T_1$  以上の温度域では正方晶の、 $T_1$  以下の温度域では単斜晶系の単位胞を仮定して、得られた回折パターンから格子定数を求めた。得られた格子定数および  $\gamma$  の値を図 3.17 に示した。また、図 3.17(b) の内挿図には格子定数から求められた体積の温度変化を示した。 $T_1$  での一次構造相転移に伴って、格子定数および体積が急激に変化していることがわかる。注目されるのは、 $T_1$  の転移に伴って  $c$  軸長が急激に伸長し、それに伴って体積も数%程度膨張していることである。普通、温度を下げると格子の熱振動が収まることに対応して、結晶の体積は収縮する傾向にあるので、Bi( $x=1.78$ ) で観測された  $T_1$  における体積の膨張は、格子の熱振動以外の要因を考えねばならない。この系が  $T_1$  で金属-絶縁体転移を起こしていることと考え合わせると、体積の膨張はバナジウムの  $d$  電子の局在化に関連づけて考えるべきであろう。

さらに、図 3.18 に見られるように、正方晶から単斜晶への転移に伴うピークの分裂とは別に、12 K において非常に弱いながらも超格子による回折ピークが  $34.9^\circ$  付近、 $52.8^\circ$  付近、 $56.9^\circ$  付近にそれぞれあらわれることを確認した。これらの超格子のピークは、先に 12 K で得られた格子定数 ( $a=9.984973\ \text{\AA}$ ,  $b=9.93255\ \text{\AA}$ ,  $c=2.94488\ \text{\AA}$ ) を用いてそれぞれ  $(h\ k\ l/3)$  の形の面指数を割り当てることが出来る。ただし、基本構造が単斜晶の為、本来ならば  $(h\ k\ l/3)$   $(h-k\ l/3)$ 、 $(k\ h\ l/3)$  および  $(k-h\ l/3)$  回折ピークはそれぞれ別個の位置に出るべきであるが、これらの回折ピークの位置が非常に近いのと、強度が非常に弱いため、本研究で行った実験条件下では、両者は互いに重なり一本のピークのように観測されてしまっている。これらの超格子回折ピークが全て、 $c^*$  方向に  $1/3$  で表される面指数をもつことから、Bi( $x=1.78$ ) では 12 K において、Hollandite 系の基本構造について  $c$  軸に三倍の周期をもつ超構造が現れることが明らかになった。すなわち、Bi( $x=1.78$ ) は、 $T_1$  における金属-絶縁体転移に伴って、 $c$  軸方向に三倍の長周期構造を持つことが本研究によって示された。

## 3.4 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ における金属絶縁体転移の起源について の考察

### 3.4.1 電荷秩序

図 3.14 の上軸に、 $\text{Bi}(x)$  におけるバナジウムカチオンの形式価数  $f_V$  を示した。金属-絶縁体転移を起こす試料 ( $1.71 < x < 1.8$ ) における  $f_V$  は  $3.333\cdots = 3 + 1/3$  に極めて近い。さらに、 $f_V$  が  $3 + 1/3$  になるのは  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  にて  $x = 1.777\cdots$  であることに留意すると、 $f_V$  が  $3 + 1/3$  から大きくなってゆくに従って (つまり Bi の組成  $x$  が  $1.777\cdots$  から小さくなってゆくに従って)、金属-絶縁体転移温度  $T_1$  が急激に減少してゆき、 $f_V$  がわずかに  $\sim 3.36$  になった程度で  $T_1$  が消失していることがわかる。このことから、 $f_V$  が  $3 + 1/3$  という有理数比の値をとることがこの系の金属-絶縁体転移にとって重要であり、 $f_V$  がその値から少しでもずれると絶縁体状態が不安定になり、金属-絶縁体転移が起こらなくなると予想される。なお、残念なことに、この系の Bi 組成域の相境界が  $x \sim 1.78$  程度に存在するために、 $\text{Bi}(x \geq 1.78)$  では二相共存状態になってしまい、 $f_V < 3 + 1/3$  の領域については、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  相におけるバナジウムカチオンの実際の価数と  $T_1$  の関係は現在のところ直接確かめられない。これを確かめるためには、電気科学的な手法などを用いてより  $x$  の大きい組成で単相を合成することが待たれる。

$f_V$  が  $3 + 1/3$  の場合について考察してみよう。この時、 $\text{Bi}(x)$  は  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  を 2:1 のモル比で含む。低温 X 線回折実験 (3.3.4 節) によって、 $T_1$  以下では  $c$  軸方向に 3 倍周期の超構造が出現することが示唆されている。これらのことから、絶縁体状態では、 $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  は規則的に配列した状態 (電荷秩序状態) になっていると期待される。電荷配列の具体的な構造までは、現在までの実験では明らかにならないが、この系の  $c$  軸方向はバナジウム八面体で出来た二重鎖 (図 3.1(b)) にそった方向であることを考えると、例えば  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  が図 3.19(a) のように配列すれば、 $c$  軸方向に三倍周期の超構造を与える。図 3.19(a) の他にも  $c$  軸方向に三倍周期を与える電荷秩序配列はいくつか存在するが、図 3.19(a) のような電荷配列は特に、後に述べる軌道配列と相補的に秩序化することが出来ることから、現在の時点では、これが最も有力な電荷配列のモデルであると考えている。このことを確かめるために、単結晶を用いるなどしてより精密で強度の得られる X 線回折実験をおこなうことや、中性子回折実験などをおこなって直接構造を決定する必要がある。

$f_V$  が  $3 + 1/3$  からはずれると  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  のモル比が整数からずれることに従っ

て、電荷が局在したときに commensurate な周期性をとれなくなり、電荷秩序状態が急激に不安定になると考えられる。 $f_V$  が  $3+1/3$  からずれるに従って  $T_1$  が急激に減少することから、この系の金属-絶縁体転移は、バナジウムカチオンの電荷秩序と深い関係があるといえる。さらにいえば、電荷秩序が金属-絶縁体転移の原因になっていると思われる。すなわち、 $f_V$  が  $3+1/3$  の時は以上のような電荷秩序状態が安定で、バナジウムの  $d$  電子は局在することで系は絶縁性を示すようになるが、 $f_V$  が有理数比からずれると、 $d$  電子の局在化が不安定になり、系はずっと低温まで金属的な状態を保ったままになる。このような物理はこの系だけに特有のものではない。 $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Ag}$ ) という系は  $x=0.33$  の組成において、140 K 付近で金属-絶縁体転移を起こし、 $x$  が 0.33 から外れるにしたがって転移温度は急激に減少していくことが知られているが、構造に関する知見から、 $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の金属-絶縁体転移はバナジウムカチオンの電荷秩序に起因するものと考えられている [50]。また、 $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  では、バナジウムカチオンの電荷秩序に先立って、230 K ( $> 140$  K ; 金属-絶縁体転移温度) で A カチオンの秩序化が起こることが示唆されている。この系との比較からも、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  において Bi カチオンの秩序化がおこっているかどうかさらに調査していく必要があろう。

### 3.4.2 軌道秩序

1.2 節でも触れたように、Pen らは電子間の相互作用を通じた軌道秩序の可能性を提案した。例えば  $d^2$  三角格子について、 $d$  電子は三重縮退をしている  $t_{2g}$  軌道に入るが、図 1.3 のような適当な軌道に選択的に入ることによって、 $t_{2g} - t_{2g}$  間の軌道の重なりによる隣接原子との相互作用を通じて軌道の縮退を解くことができる。また、その軌道が重なるような二つの電子が相互作用を通じてスピン-重項対を作ることによって、系全体が磁氣的に不活性な状態になり、磁気モーメントが消失してしまうのもこの種の軌道秩序の特徴である。

前節で考察したように、絶縁相では  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  の二重鎖内で  $\text{V}^{3+}(d^2)$  と  $\text{V}^{4+}(d^1)$  の電荷秩序が起こっていると考えられる。特に、図 3.19(a) の様な電荷秩序が現実起こっているとすると、バナジウムの  $d$  電子が軌道秩序をなすことが可能である。可能な軌道秩序の様子を図 3.19(b) に示した。 $d$  電子が図 3.19(b) に黒ローブで示した軌道に選択的に入ると、 $t_{2g} - t_{2g}$  間の軌道の重なりを通じて、隣接原子の  $d$  電子間と相互作用することができよう。Pen らの  $d^2$  三角格子系の軌道秩序の考えを敷衍して、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  の絶縁体状態においても、互いに相互作用をす

る電子間でスピン-重項状態を作り、結果系全体のスピン自由度が消失してしまう可能性があるのではないかと考えられる。実際、 $T_1$  以下のキュリー定数はバナジウムの  $d$  電子が全て局在してかつ磁氣的に活性な時の値に比べて著しく小さい。このことは、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  は  $T_1$  以下で、バナジウムの  $d$  電子が局在化して絶縁状態をしめすものの、軌道秩序によってそのスピン自由度はほとんど消失しているという考えと一致する。現在のところ軌道秩序を示唆する直接的な証拠はないものの、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  は  $T_1$  以下では電荷秩序とともに軌道秩序も起こっているかもしれない。なお、軌道秩序を直接実験的に見ることは従来非常に難しかったが、近年、共鳴 X 線回折という手法が劇的な進展をみせ、いくつかの化合物で軌道秩序の存在が確認されている [51, 52, 53]。本系でも、軌道秩序の存在を観察しようと共鳴 X 線回折を用いた実験を企図しているところである。

本研究の前半部分で  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  を例にとって述べたように、フラストレーションと軌道秩序は深い関係にある。3.1.2 節に述べたように、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  において  $d$  電子がバナジウムの原子位置に局在し、辺共有するバナジウム八面体間に反強磁性的な相互作用が働いていると、磁氣的なフラストレーションが発生する (図 3.2)。現在のところ、バナジウム間に反強磁性的な相互作用が働いている証拠は何もなく、以下は全くの推測に過ぎないが、この系でもフラストレーションが生じており、それによって通常  $3d$  遷移金属の物性を考える際には無視されがちな軌道の効果が、物性の主役に躍り出ているのではないかと考えている。

以上のことから、この系はスピン・電荷・軌道が複雑にからみあっており、複合多自由度によってその物性が規定される非常に興味深い系として捉えるべきであると思われる。まだ現在のところ、マクロスコピックな物性を測定したのみであり、現実はこの系でどのようなことが起こっているかは、これから様々な角度から眺めてゆくことで確かめてゆかねばならない。NMR 測定はミクロスコピックな電子状態を直接観測することができ、スピン・電荷・軌道の特に動的な状態について多大なる知見を得ることが出来る。現在  $^{51}\text{V}$  核について NMR を測定中である。これからの進展がまたれる。

### 3.5 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の研究のまとめ

本研究では、Hollandite 型構造をもつ  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) の合成に成功し、その電気抵抗および帯磁率について測定した。また、一部の化合物 ( $x = 1.78$ ) につ

いては様々な温度下でX線回折実験を行い、構造変態の有無について調べた。

その結果、以下のようなことがわかった。

1.  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  は  $1.71 < x < 1.8$  の組成において、温度  $T_1$  で温度誘起の金属-絶縁体転移を起こす。
2.  $T_1$  以下では、電荷の局在化に伴って常磁性モーメントが存在する。ただし、その大きさは、バナジウムの価数から見積もられるのに比してかなり小さな値であり、 $T_1$  以下でも依然スピンの自由度は大半が消失したままである。
3.  $T_1$  以下で生じた常磁性モーメントが、温度  $T_2$  で磁気秩序化する。 $T_2$  以下では、系は自発磁化を持つようになる。
4.  $T_1$  における金属-絶縁体転移に伴って、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  は正方晶から単斜晶に一次の構造相転移をなす。また、 $T_1$  以下では  $c$  軸方向に三倍周期を持った超構造が現れる。

$\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  の金属-絶縁体転移の原因として、バナジウムカチオンの電荷の局在化が挙げられる。また、電荷秩序に伴って  $d$  電子の軌道秩序が同時に起こっている可能性がある。すなわち、この系はスピン・電荷・軌道が密接に絡み合い、多自由度が複雑に相関する系であると捉えることが出来る。また、以上のようなことは Hollandite 型構造に内在する磁気フラストレーションとも何らかの関連があると思われる。

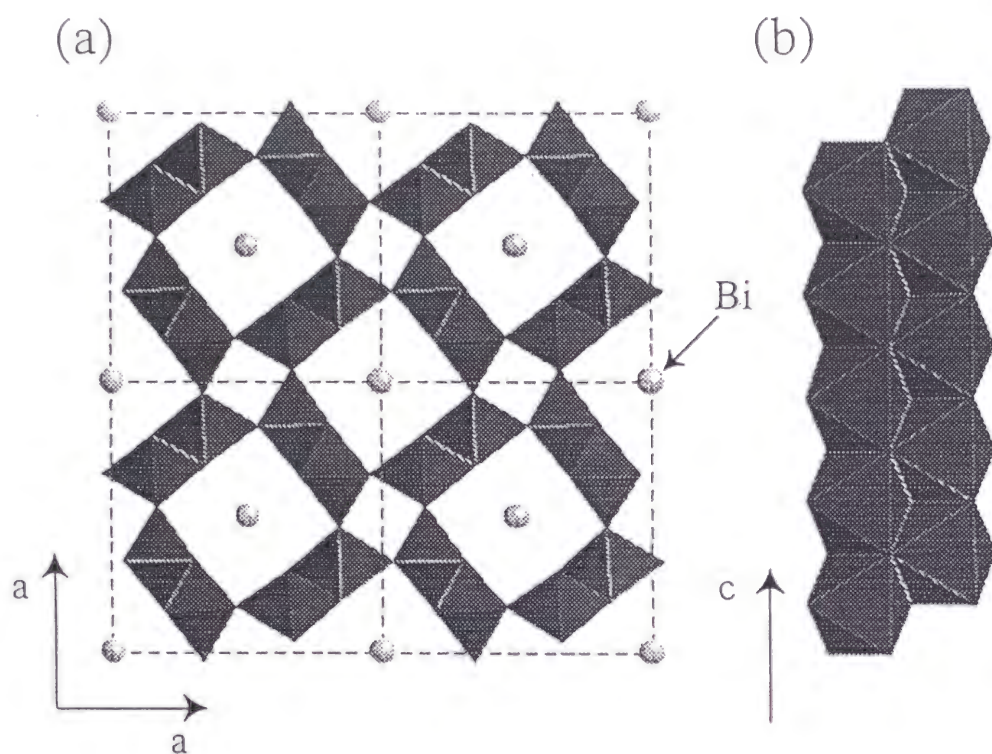
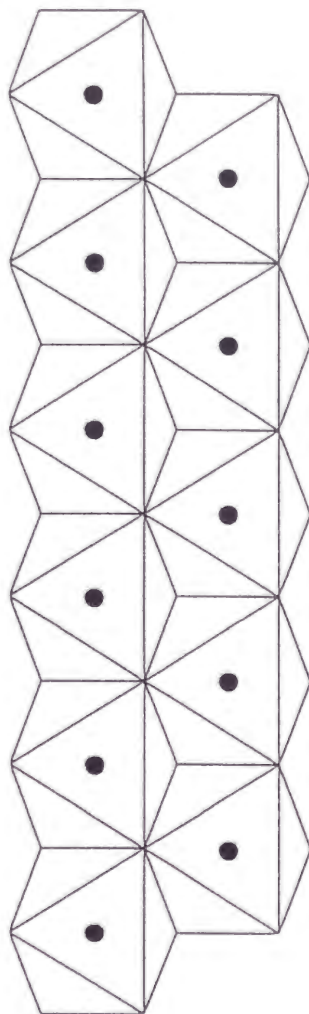


図 3.1: (a) 正方晶 Hollandite 化合物の構造、(b) 辺共有した  $\text{MO}_6$  八面体により形成された二重鎖

(a)



(b)

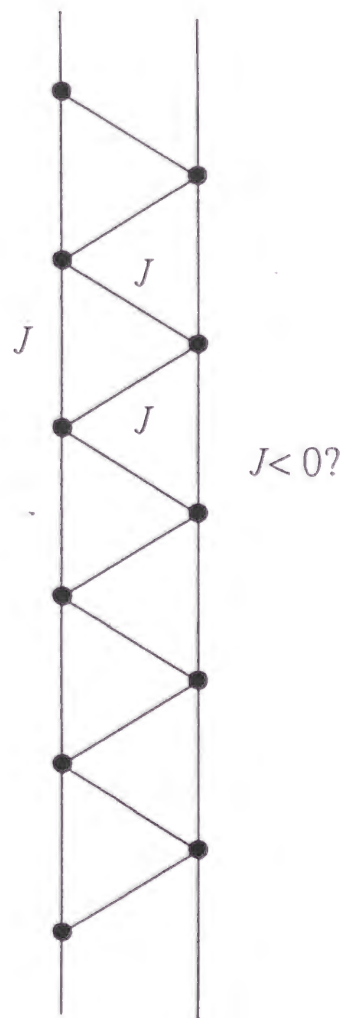


図 3.2: (a) $\text{MO}_6$  二重鎖；黒丸は M 原子を表す。(b)M 原子間の相互作用の模式図

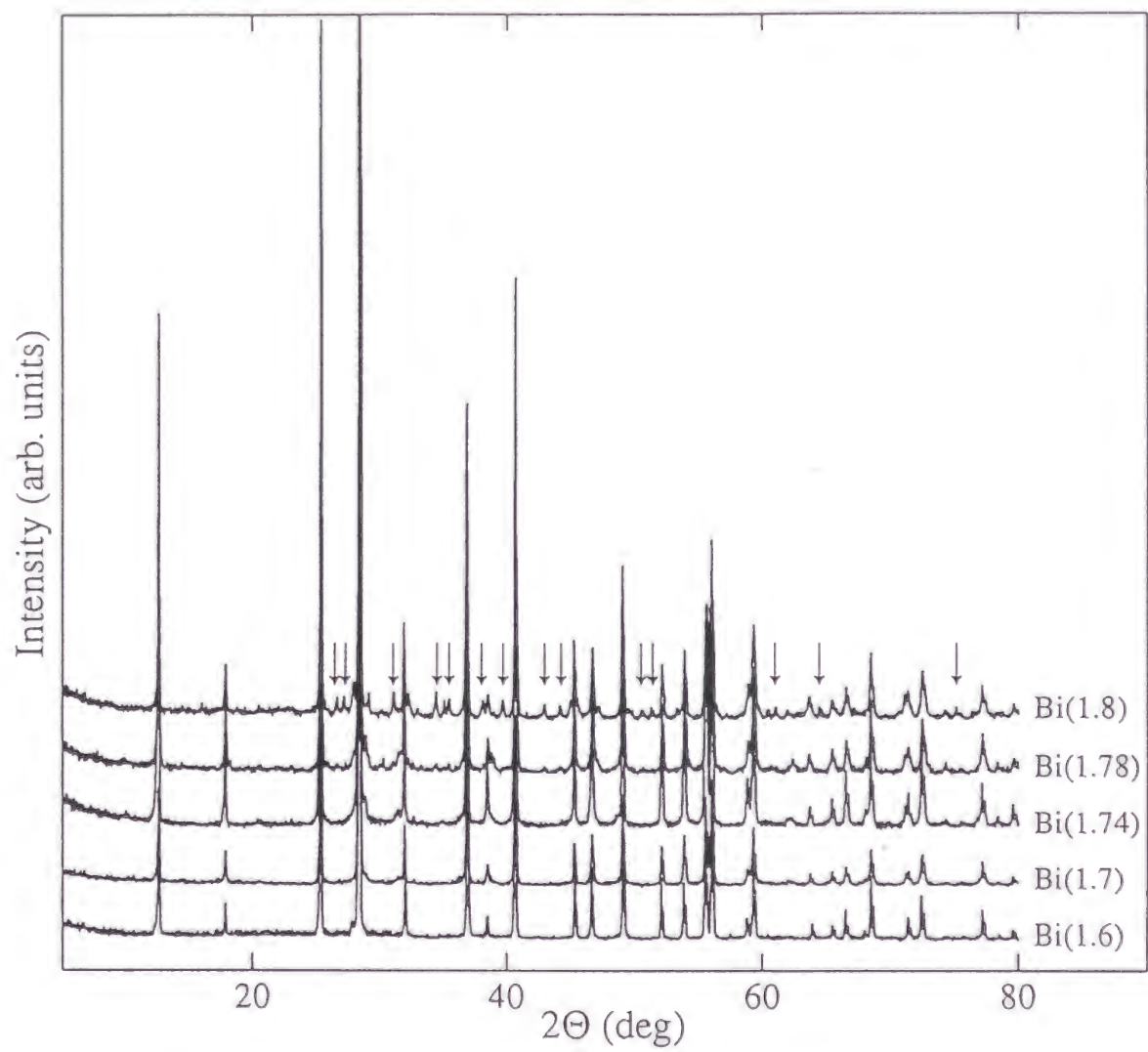


図 3.3: 室温における  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) の粉末 X 線回折パターン；矢印は不純物相によると思われる回折ピークを示す。

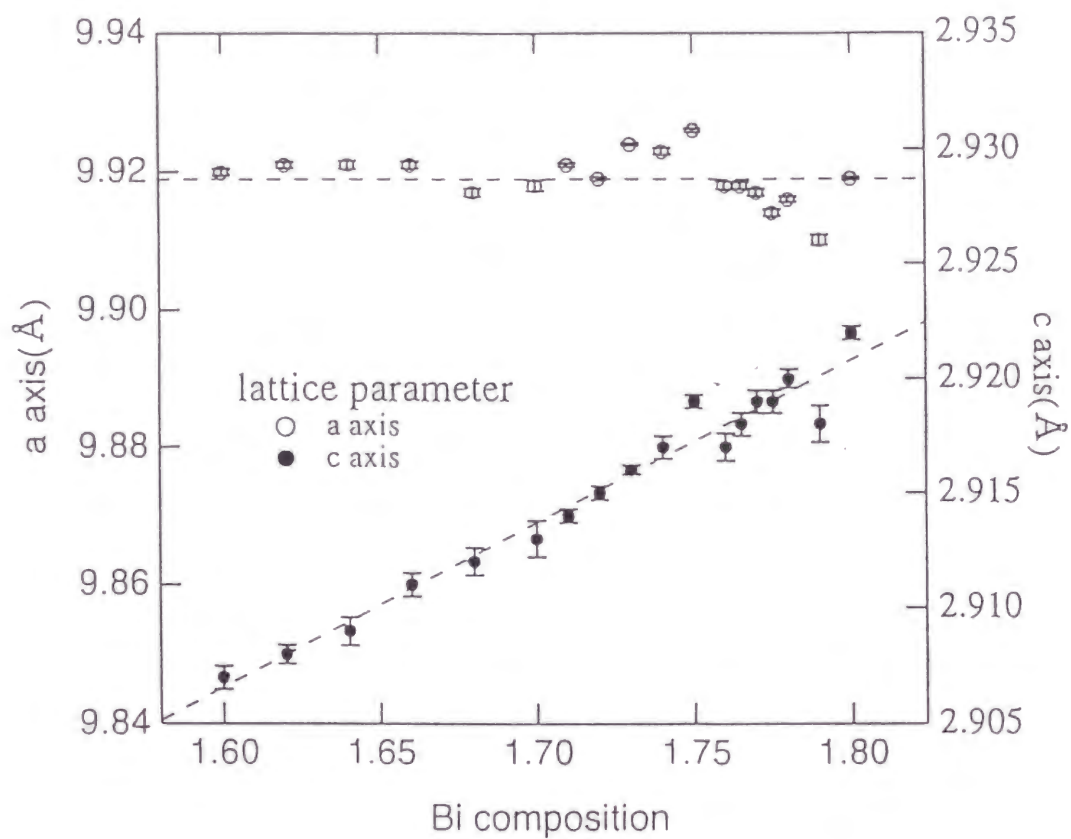


図 3.4:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) の格子定数；白丸は a 軸長、黒丸は c 軸長を表す。

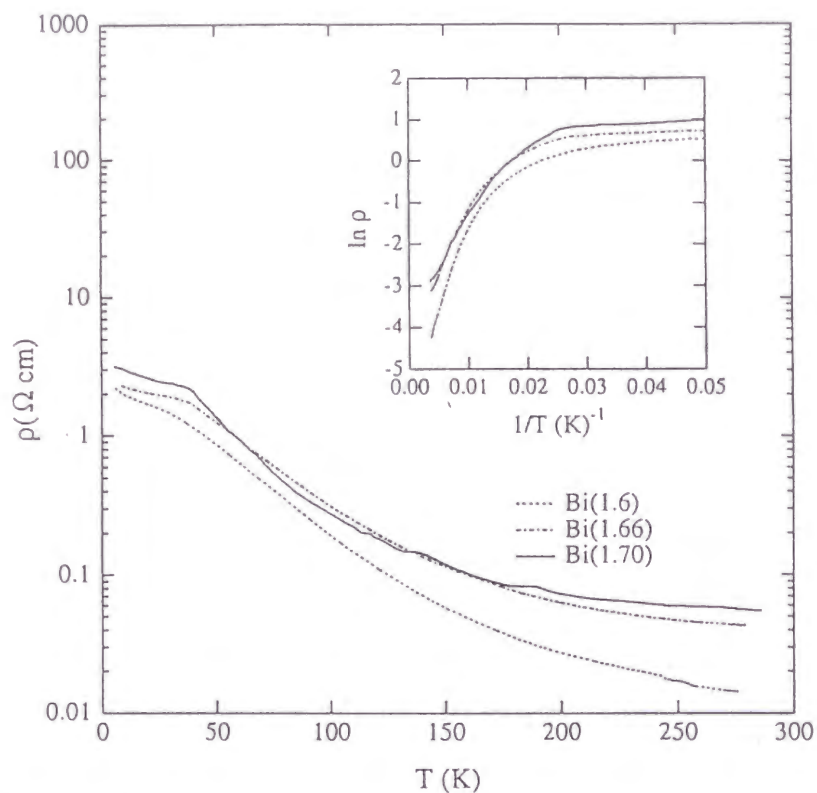


図 3.5:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.7$ ) の電気抵抗  $\rho$  の温度変化；内挿図は  $\ln \rho$  を温度の逆数  $1/T$  に対してプロットした図である。

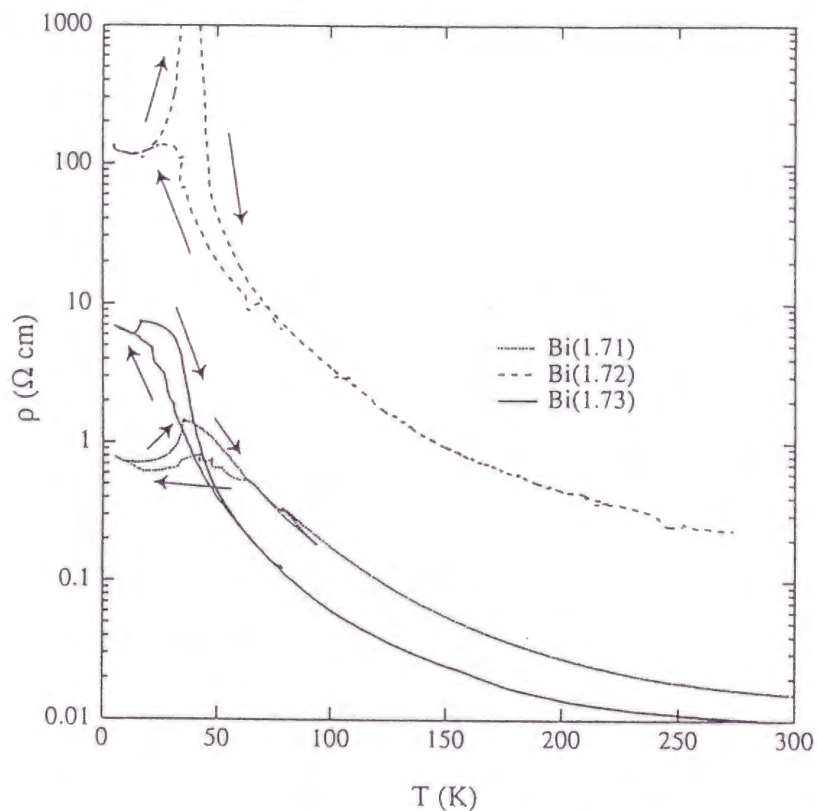


図 3.6:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.71 < x < 1.73$ ) の電気抵抗  $\rho$  の温度変化

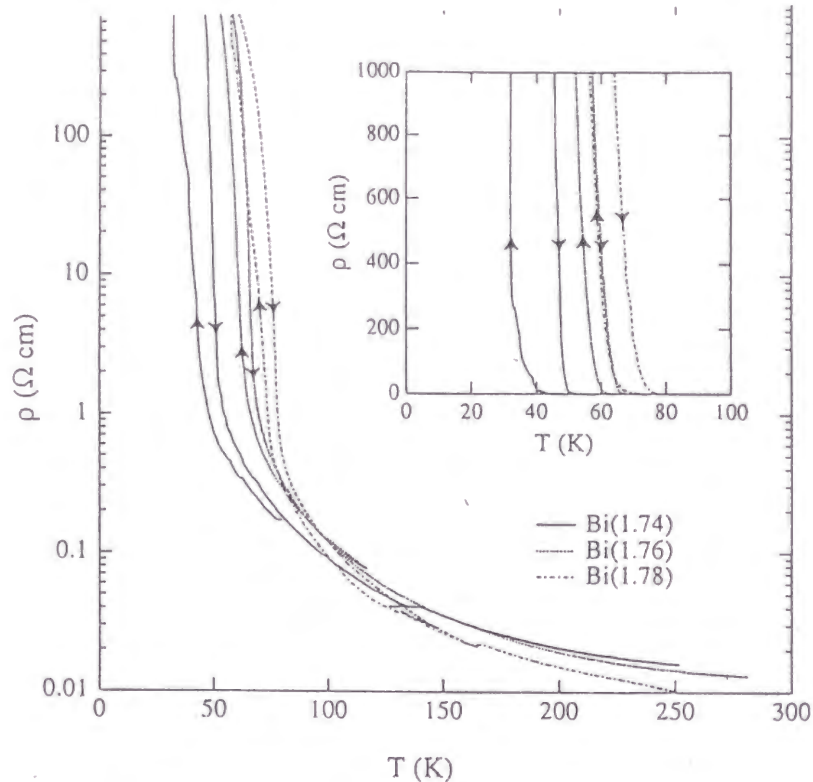


図 3.7:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.74 < x < 1.78$ ) の電気抵抗  $\rho$  の温度変化；内挿図はリニアースケールで示した。

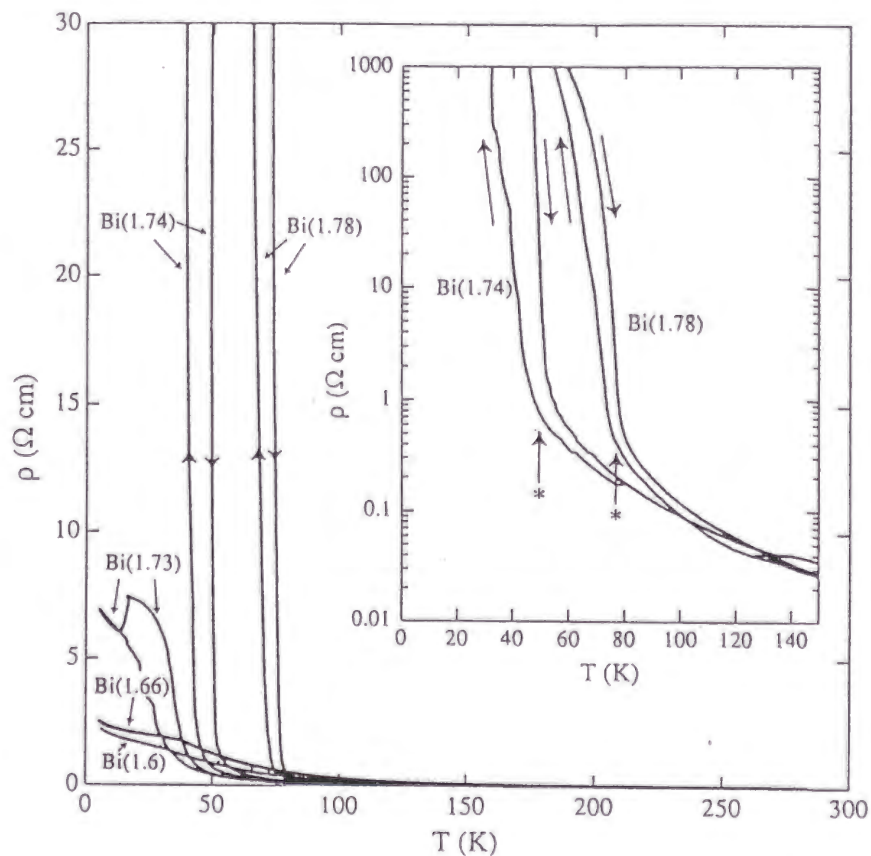


図 3.8:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.78$ ) の電気抵抗  $\rho$  の温度変化；相互比較のために図 3.5 から図 3.7 に示したデータのうちいくつかを選択し、同じスケールでプロットした。

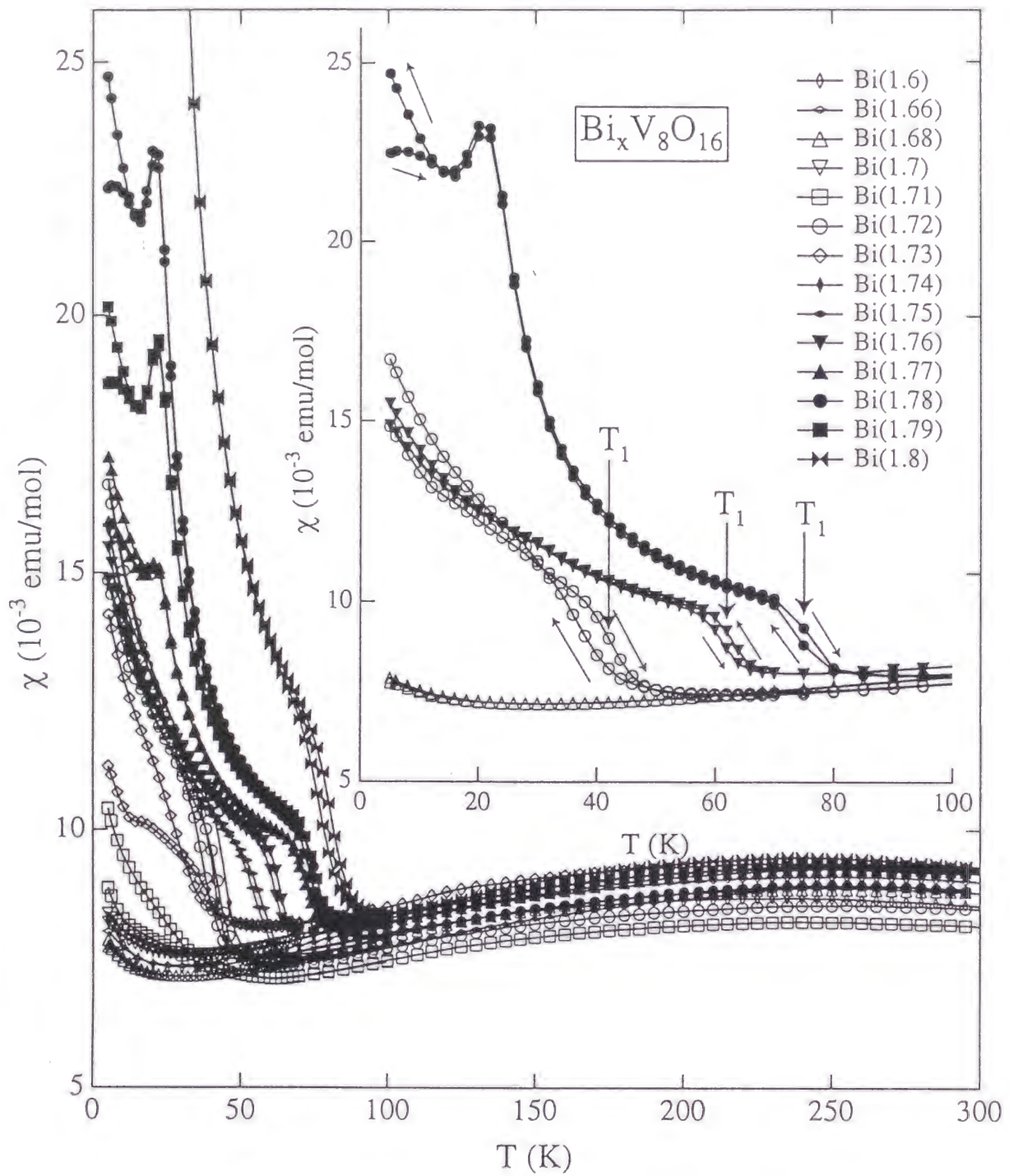


図 3.9:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) の帯磁率  $\chi$  の温度変化

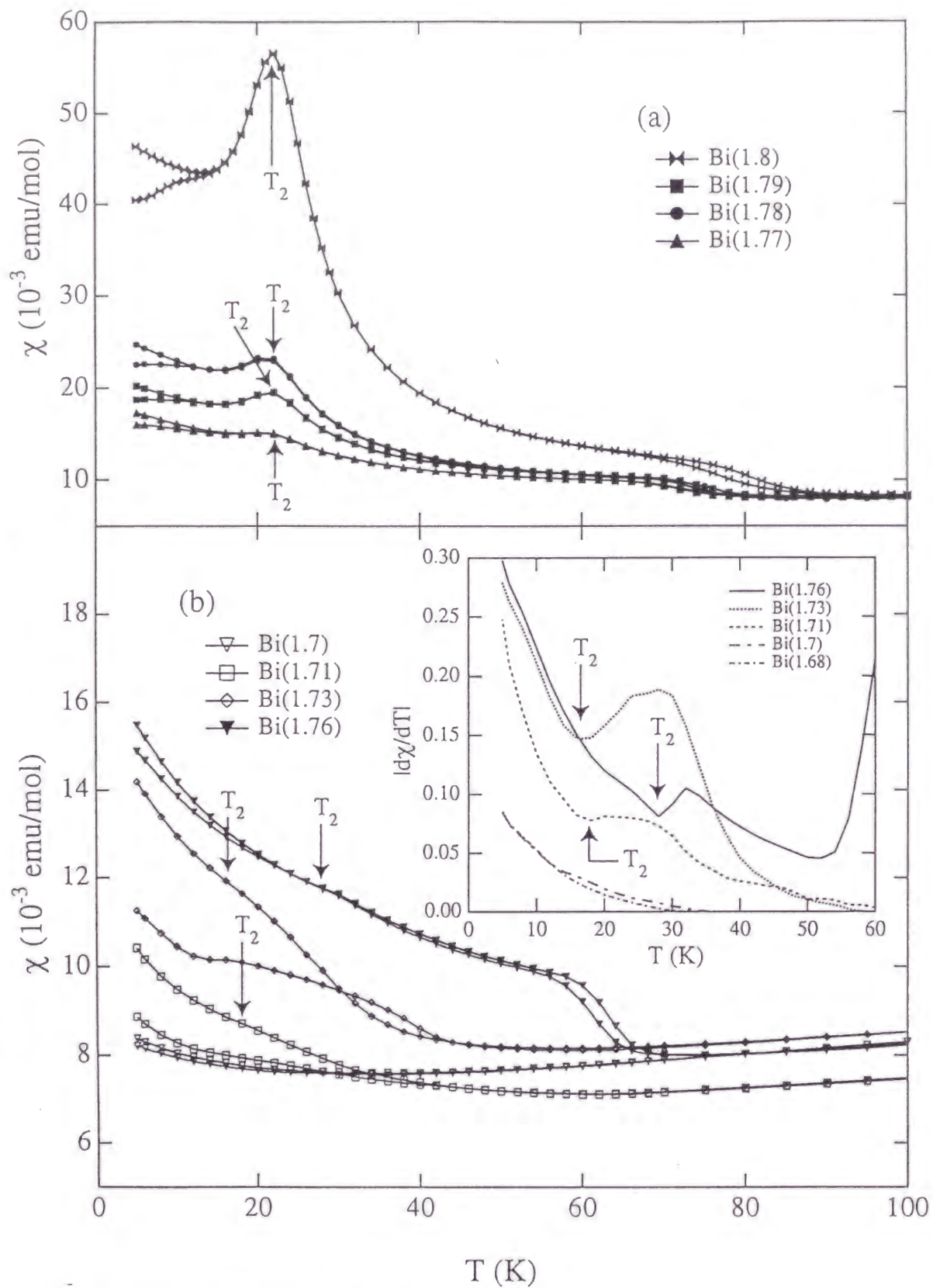


図 3.10: 絶縁相付近における  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.7 < x < 1.8$ ) の帯磁率  $\chi$  の温度変化;  $1.77 < x < 1.8$  の組成域 (a)、および  $1.7 < x < 1.76$  の組成域 (b) にわけてプロットした。図 (b) の内挿図は  $|d\chi/dT|$  の温度変化である。 $|d\chi/dT|$  が極小を取る温度を  $T_2$  とした。

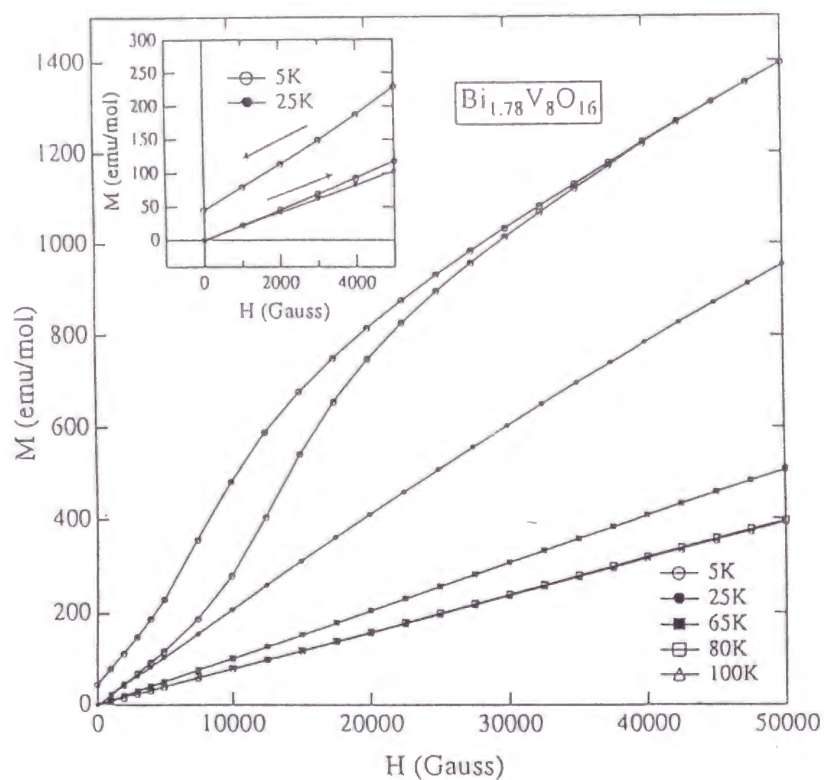


図 3.11:  $\text{Bi}_{1.78}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の磁化  $M$  の磁場変化  $H$ ; 内挿図は  $H \rightarrow 0$  付近の拡大図である。

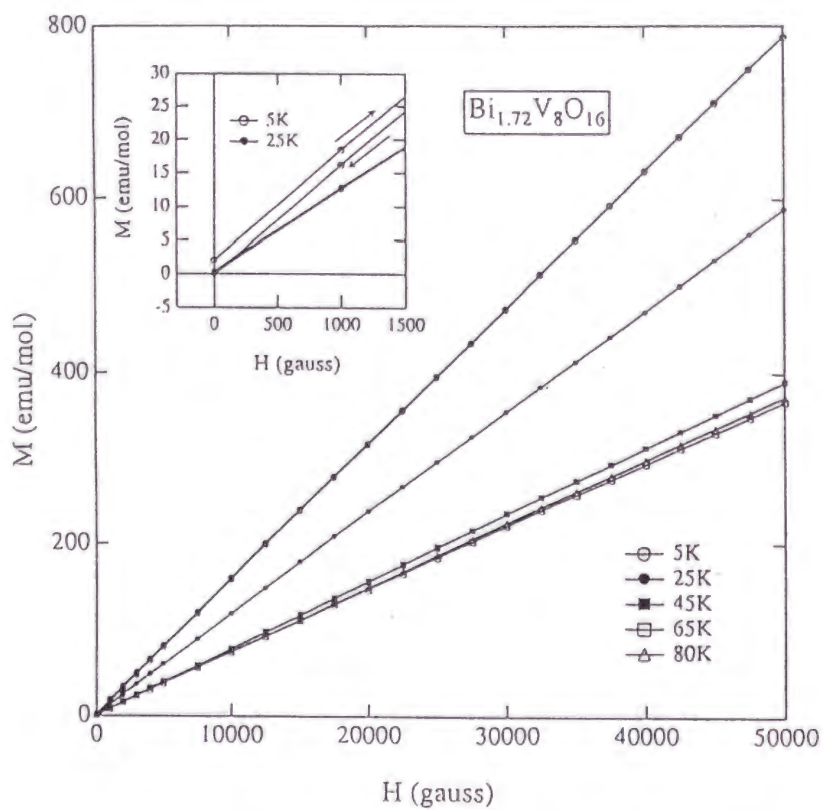


図 3.12:  $\text{Bi}_{1.72}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の磁化  $M$  の磁場変化  $H$ ; 内挿図は  $H \rightarrow 0$  付近の拡大図である。

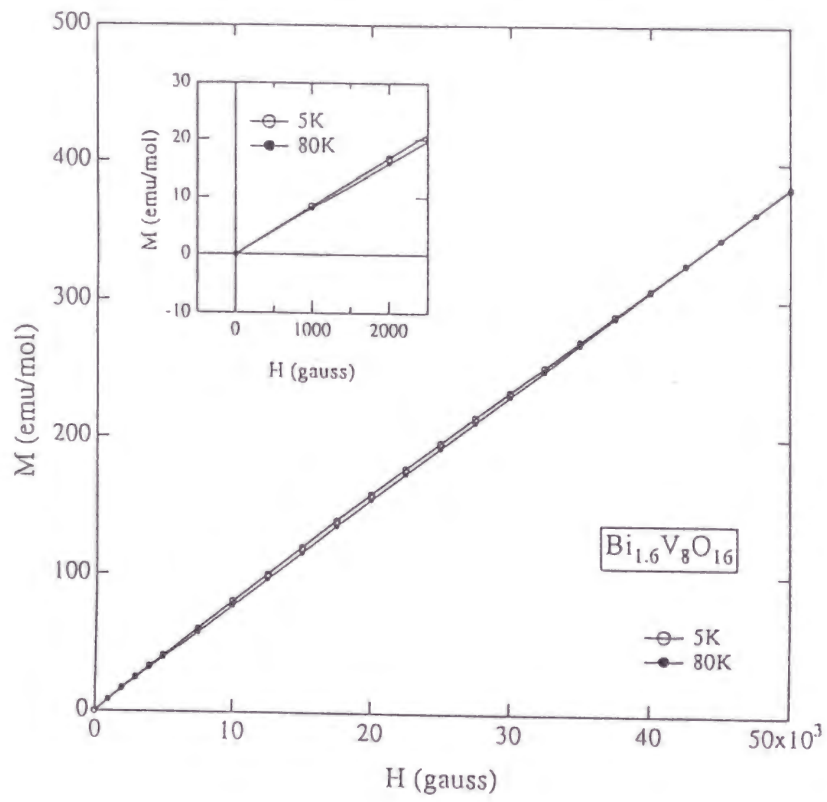


図 3.13:  $\text{Bi}_{1.6}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の磁化  $M$  の磁場変化  $H$ ; 内挿図は  $H \rightarrow 0$  付近の拡大図である。

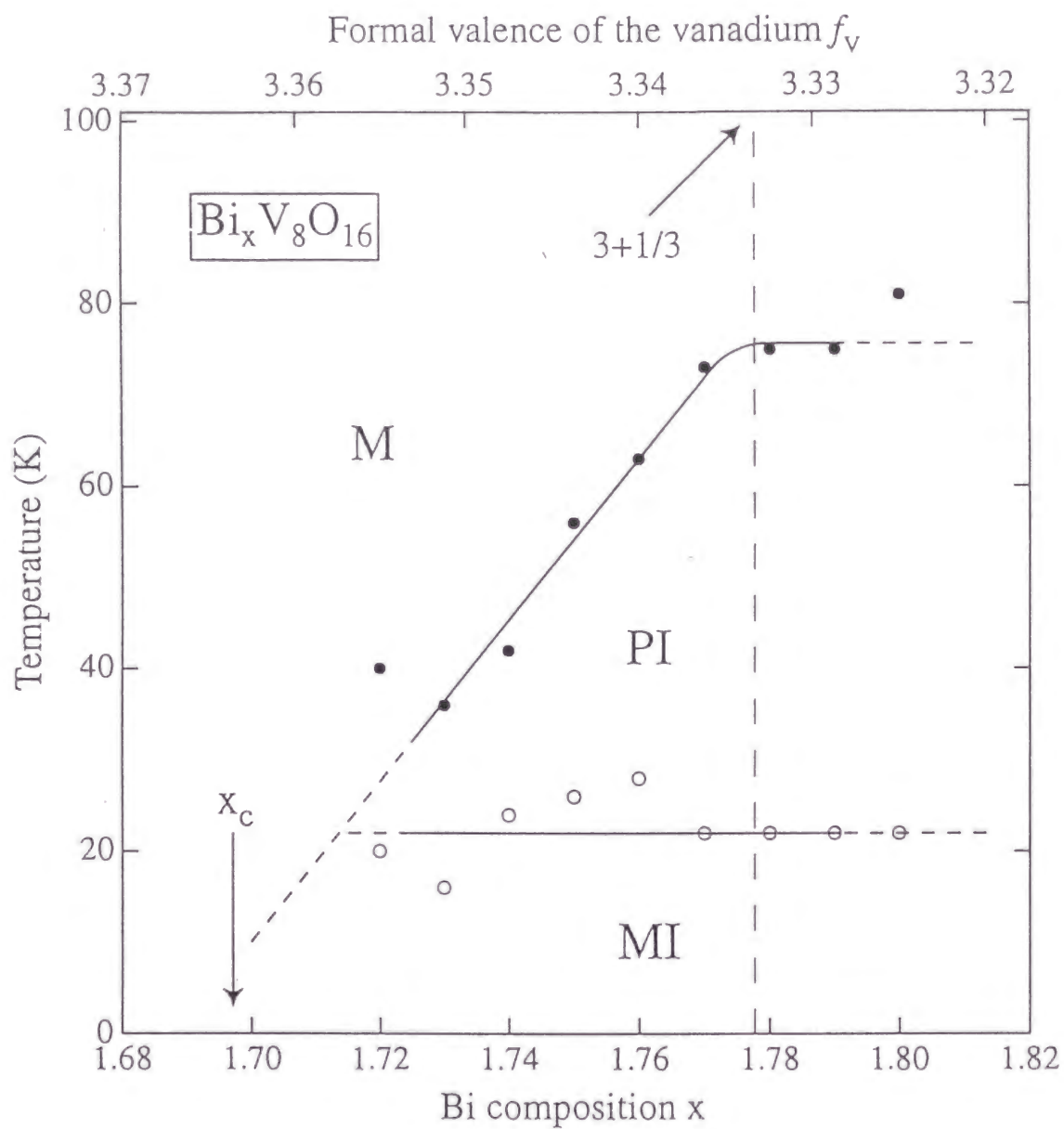


図 3.14:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  の相図;  $T_1$  (黒丸) および  $T_2$  (白丸) の値を Bi の組成  $x$  に対してプロットした。上軸に、 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  に対するバナジウムカチオンの形式価数を示した。

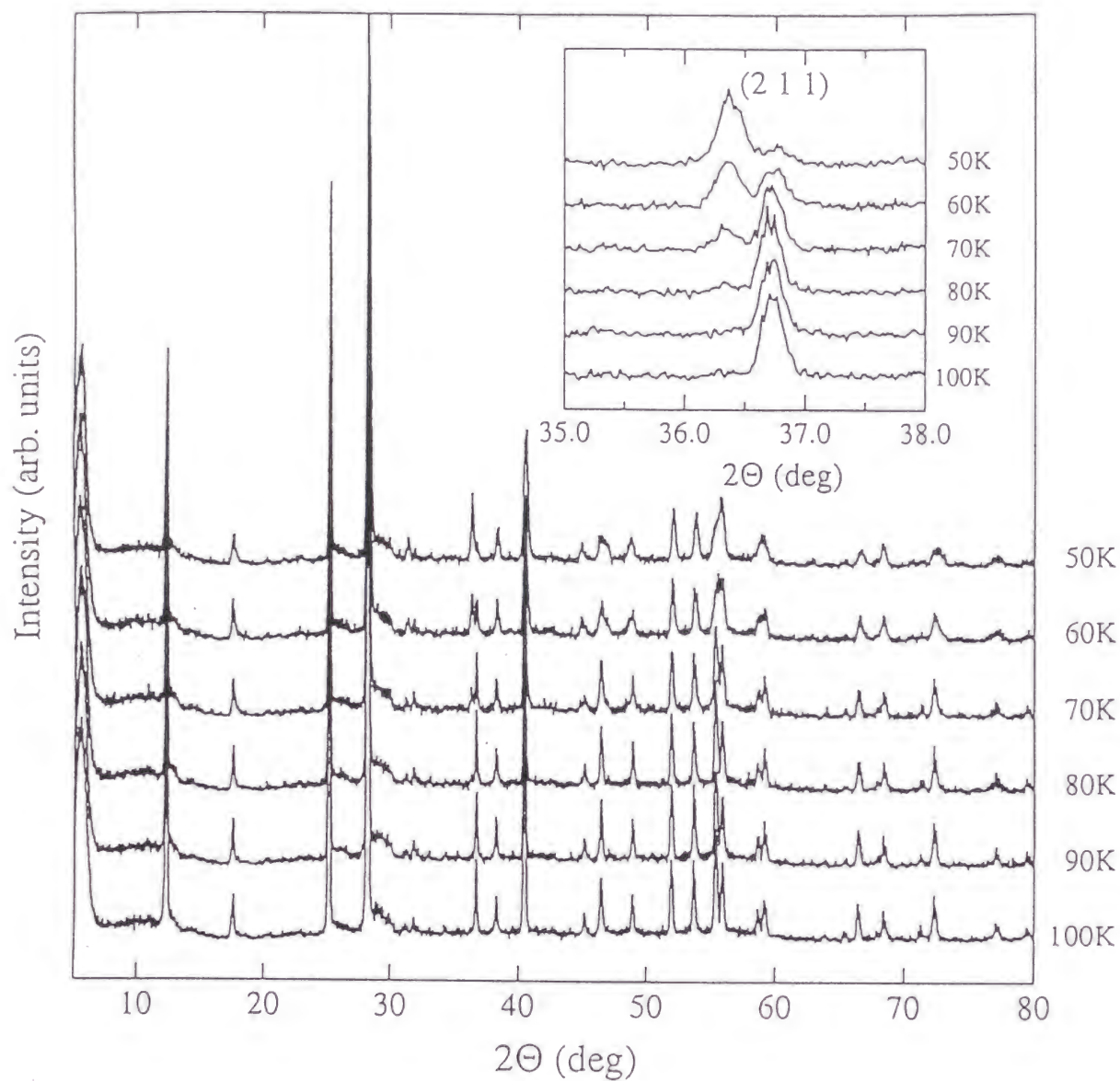


図 3.15:  $\text{Bi}_{1.78}\text{V}_8\text{O}_{16}$  のX線回折パターンの温度変化；内挿図は  $(2\ 1\ 1)$  回折ピークの温度変化である。

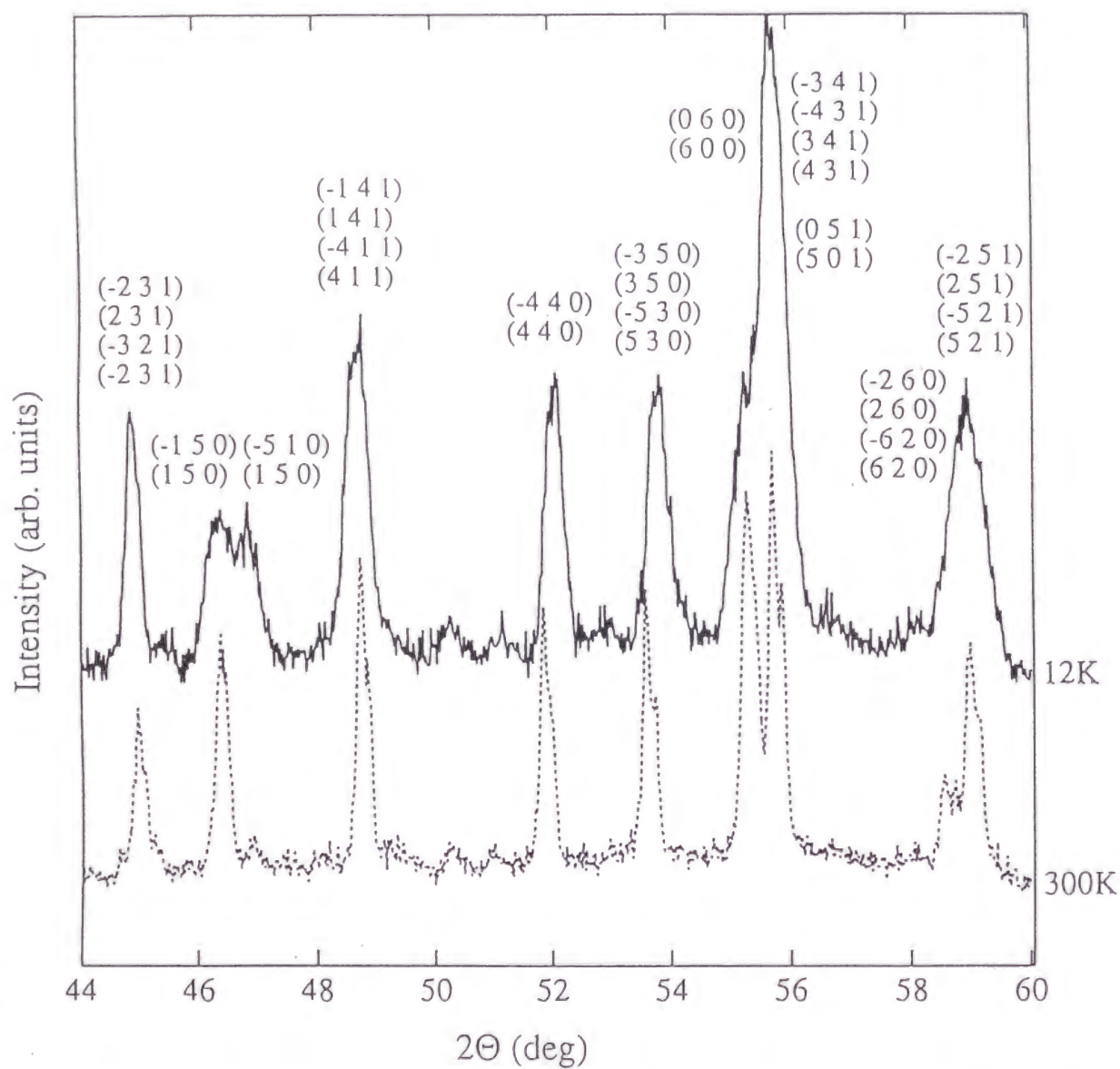


図 3.16: 12 K ( $\ll T_1$ ) および 300 K ( $\gg T_1$ ) における  $\text{Bi}_{1.78}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の X線回折パターンの比較

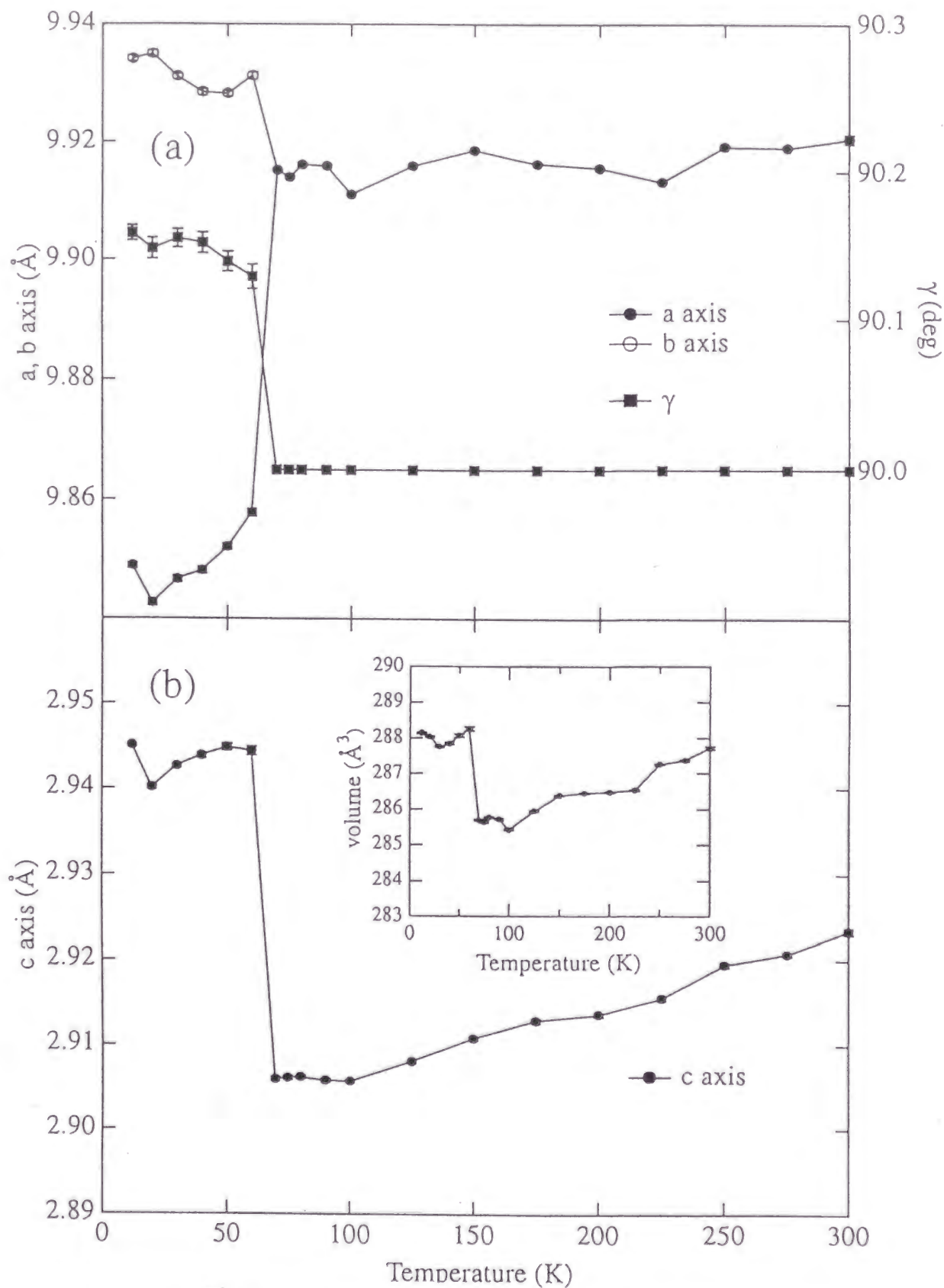


図 3.17: 低温 X 線回折実験より求められた  $\text{Bi}_{1.78}\text{V}_8\text{O}_{16}$  の格子定数の温度変化;  $a$  軸長、 $b$  軸長、 $\gamma$  の値を (a) に、 $c$  軸長を (b) に示した。(b) の内挿図に単位胞の体積の温度変化をプロットした。

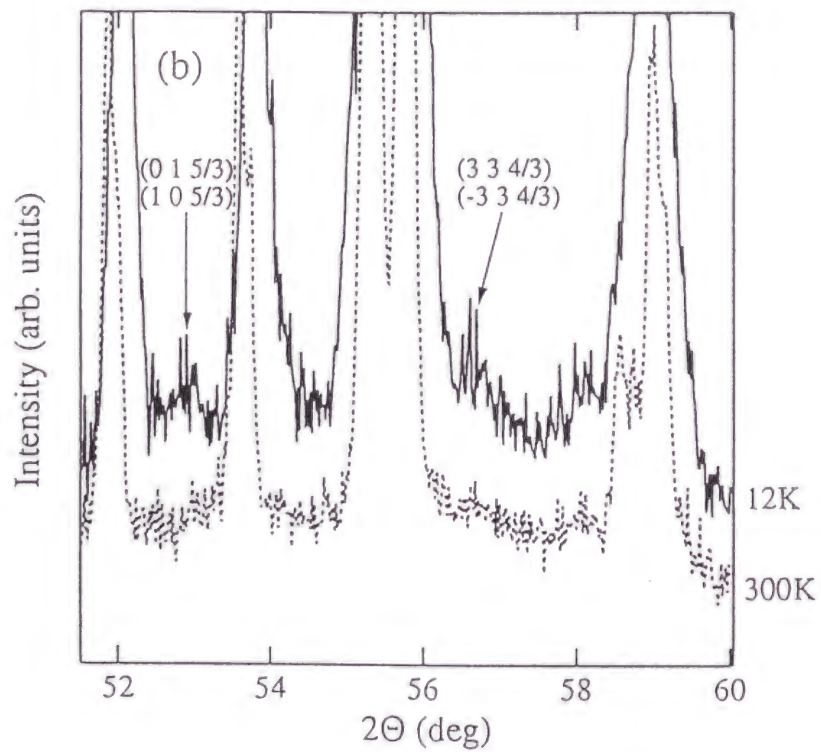
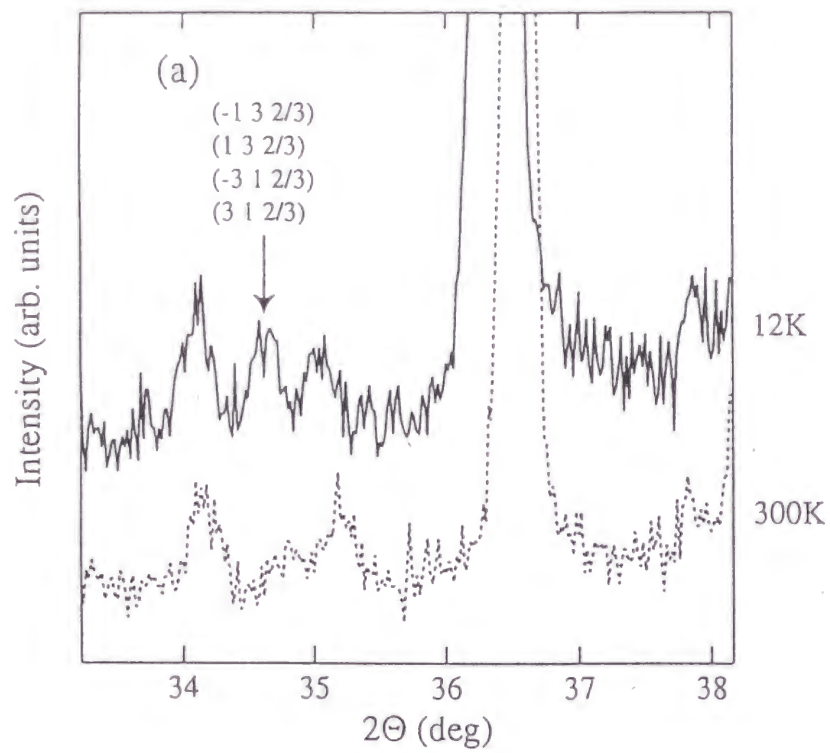


図 3.18: 12 Kと 300 KにおけるX線回折パターンの比較； $(h \ k \ l/3)$  の位置に超格子の回折ピークが観測される。

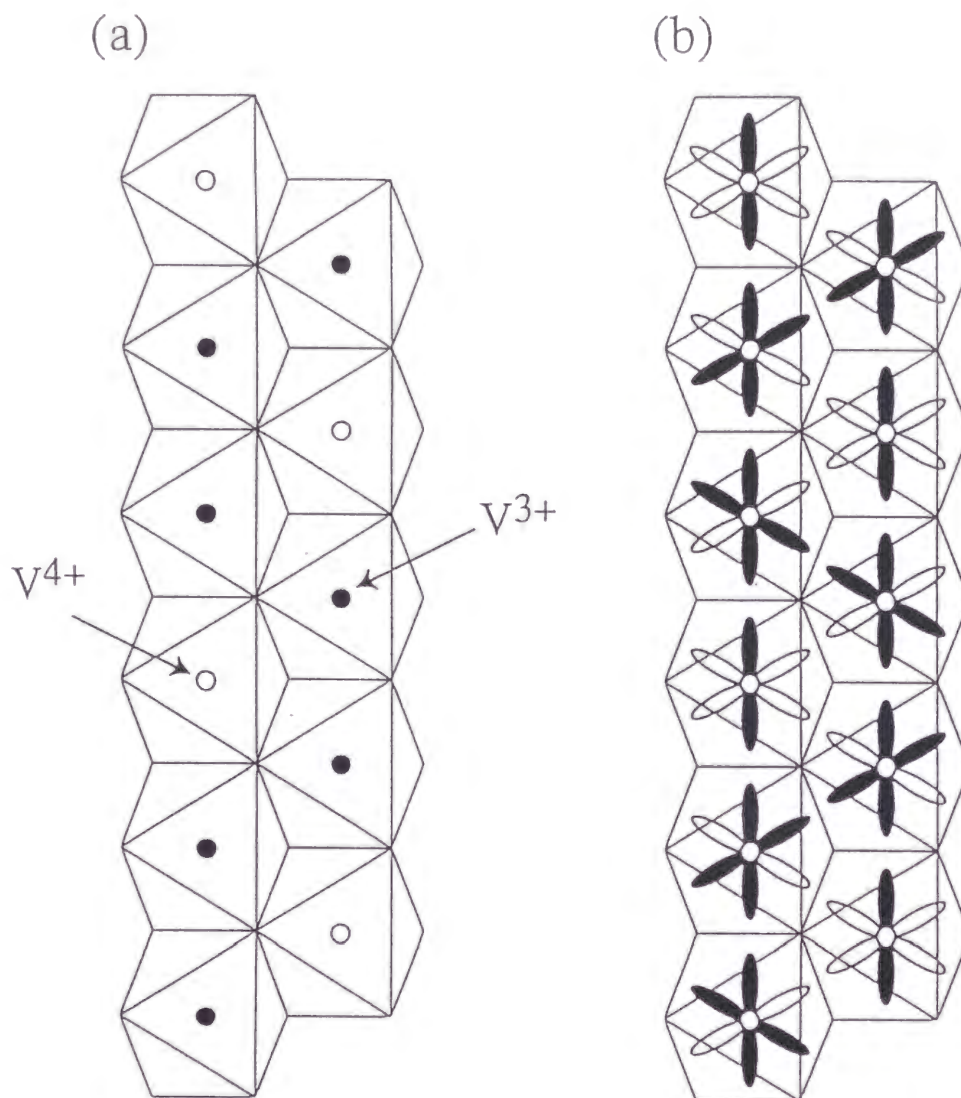


図 3.19:  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  におこっていると思われる電荷秩序 (a)、および軌道秩序 (b) の概念図 ; (a) において黒丸は  $\text{V}^{3+}$ 、白丸は  $\text{V}^{4+}$  を表す。(b) において、黒いローブは電子によって占有された  $t_{2g}$  軌道、白いローブは非占有  $t_{2g}$  軌道を表す。

表 3.1: キュリーワイス則に則って行った  $T_2 < T < T_1$  における  $\text{Bi}(x)$  の  $\chi$  の温度変化の解析結果

| $x$  | $C$<br>( $10^{-3}$ emu/Vmol K) | $\Theta_p$<br>(K) | $\chi_0$<br>( $10^{-3}$ emu/Vmol) |
|------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1.71 | 5.3                            | 2.9               | 0.78                              |
| 1.72 | 29.1                           | -14.1             | 0.75                              |
| 1.73 | 25.8                           | -7.7              | 0.51                              |
| 1.74 | 23.3                           | -12.4             | 0.92                              |
| 1.75 | 25.8                           | -12.6             | 0.78                              |
| 1.76 | 24.4                           | -12.4             | 0.88                              |
| 1.77 | 12.5                           | -7.7              | 1.01                              |
| 1.78 | 18.5                           | 12.9              | 0.93                              |
| 1.79 | 14.8                           | 11.9              | 1.01                              |
| 1.80 | 53.6                           | 14.4              | 0.46                              |

## 第4章 総括

本研究では  $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) および  $Bi_xV_8O_{16}$  ( $1.6 < x < 1.8$ ) という二つのバナジウム酸化物をとりあげ、その物性について測定した。また、X線回折実験をおこない、構造の変態の有無について調べ、構造と物性の関わりについて考察した。その結果、 $AV_6O_{11}$  ( $A=Na, Sr, Pb$ ) は一部の  $d$  電子が温度  $T_t$  でスピン一重項状態へ転移すること、 $Bi_xV_8O_{16}$  は  $Bi$  の組成が  $1.71 < x < 1.8$  で金属-絶縁体転移を起こすことを明らかにした。

これらの特異な物性は、結晶構造と密接に関連しており、格子に磁気フラストレーションが内在していることと非常に関係が深いと思われる。磁氣的フラストレーションが存在する系では、古典的なベクトルスピン描像が不安定になることによって、量子的な効果が顔を出すようになる。 $AV_6O_{11}$  および  $Bi_xV_8O_{16}$  ではともに、フラストレーションを避けようとバナジウムの  $d$  電子が軌道秩序を起こすことにより、このような特異な物性を示すと考えられる。

一般に「軌道」という自由度はこれまで物性物理において表舞台に現れることはほとんどなかった。しかし、最近の遷移金属酸化物の精力的な研究を契機として、また一方  $f$  電子系化合物における四重極秩序に関連して、「軌道」自由度の重要性がはっきりと認識されるようになってきた。すなわち、電子の強相関により生じる「電荷」「スピン」「軌道」の三つの自由度の競合によって、実に多彩な物性が生じることが知られ始めてきている。このような観点から、本研究で得られた結果は、強相関電子系の物性物理学の進展の大きな契機になりうると信じている。本研究がこの分野の発展に少しでも寄与できることを願ってこの論文の終わりとする。

## 付 録 A リートベルト解析

ここではリートベルト解析のおおまかな流れについて述べる。なお、この章は文献 [54] による。リートベルト解析では実測パターンとできるだけよく一致するように近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンをあてはめる。すなわち、実測された回折強度  $y_i$  に対して、 $i$  番目の回折点における計算強度を  $f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを  $w_i$  とした時、残差二乗和

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2$$

を最小とする一組の可変パラメーター  $\mathbf{x}$  を非線形最小二乗法により精密化するものである。

一般に理論回折強度  $f_i(\mathbf{x})$  (モデル関数) は、個々のブラッグ反射の寄与を合計し、バックグラウンド強度  $y_b(2\theta_i)$  を加えた次式となる。

$$y_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) \sum_k m_k |F_k|^2 P_k L(\theta_k) \Phi(\Delta 2\theta_{ik}) + B(2\theta_i)$$

ここで、 $s$  は装置や測定条件に依存する多くの定数をすべて吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$  はブラッグ-ブレンターノ光学系における平板試料表面の粗さ (surface roughness) の補正因子、 $A(Q_i)$  は吸収因子、 $k$  は反射の番号、 $m_k$  はブラッグ反射の多重度、 $F_k$  は結晶構造因子、 $P_k$  は選択配向を補正する関数、 $L(\theta_k)$  はローレンツ・偏光因子、 $\theta_k$  はブラッグ角、 $\Phi(\Delta 2\theta_{ik})$  は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。リートベルト解析では、ここに現れる7つの関数 ( $S_R(\theta_i)$ ,  $A(Q_i)$ ,  $F_k$ ,  $P_k$ ,  $L(\theta_k)$ ,  $\Phi(\Delta 2\theta_{ik})$ ) を解析的に決めてゆくことになる。以下、各々について、本研究で用いた関数形について簡単に述べる。

表面粗さ因子  $S_R(\theta_i)$ 、および吸収因子  $A(Q_i)$  は  $\theta_k$  に対して一定であるとした。構造因子  $F_k$  は、単位胞中の原子の番号を  $j$ 、席占有率を  $g_j$ 、原子散乱因子を  $f_j$ 、温度因子を  $T_j$ 、原子座標を  $x_j$ 、 $y_j$ 、 $z_j$  とすると下のように表すことができる。

$$F_k = \sum_j g_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$T_j$  は等方性熱振動近似の場合、

$$T_j = \exp[-B_j(\sin \theta / \lambda)^2]$$

となる。選択配向補正関数  $P_k$  は以下の様である。

$$P_k = P_1 + (1 - P_1) \exp[-P_2 \Phi_k^2]$$

ローレンツ・偏光因子  $L(\theta_k)$  は次式の様に表せる。

$$L(\theta_k) = \frac{1 - u + u \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_k}{2 \sin^2 \theta_k \cos \theta_k}$$

$\theta_M$  は結晶モノクロメーターのブラッグ角である。本研究のようなX線散乱実験においては、 $u=0.5$  である。プロファイル関数  $\Phi(\Delta 2\theta_{ik})$  は、対称プロファイル関数に非対称関数をかけたものを用いている。対称プロファイル関数としては、拡張 Voigt 関数を用いている。プロファイル関数の形については煩雑になるので文献 [54] を参照されたい。バックグラウンド関数  $y_b(2\theta_i)$  はルジャンドル直交多項式を用いて近似される。

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i)$$

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_j F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i)$$

ただし、 $F_0(q_i) = 1, F_1(q_i) = q_i$  である。次数  $M$  として 11 次までとった。

精密化の結果の信頼度を見積もるには、ふつう以下の三種類の因子（R 因子と呼ばれる）が用いられる。

$$R_{WP} = \left( \frac{\sum_i w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{\sum_i w_i y_i(o)^2} \right)^{1/2}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_i y_i(o)}$$

$$R_e = \frac{\sum_k |I_k(o) - I_k(c)|}{\sum_k I_k(o)}$$

ここで  $y_i(o), y_i(c)$  は回折強度の観測値と計算値、 $I_k(o), I_k(c)$  は回折ピークの積分強度の観測値と計算値である。

## 付 録 B     $AV_6O_{11}$ ( $A=Na, Sr, Pb$ ) の磁気秩序相

$AV_6O_{11}$  における LTH 構造と O 構造の違いは、前者が六方晶の対称性（対称群  $P6_3mc$ ）をもつのに対し、後者が斜方晶の対称性（対称群  $Cmc2_1$ ）を持つことである。O 構造におけるバナジウム原子は LTH 構造の時と比較して次のように変位する [14]。

1. 六方晶の対称性を失うことに伴って、V(1) 原子が 2 種類のサイト (V(1a), V(1b)) に分裂する。V(1a), V(1b) はそれぞれ  $4a(0,y,z)$  サイト,  $8b(x,y,z)$  サイトを占める。
2. V(21)V(22) サイトは LTH 構造の時とほぼ同じ位置にある。すなわち、両者とも  $4a(0,y,z)$  サイトを占め、 $y$  は極めて 0 に近いが得られる。（リートベルト解析の精密さを考えると、 $y=0$  としてよいと思われる。）
3. V(3) 原子は  $4a(0,y,z)$  サイトを占める。 $y=\frac{1}{3}$  であれば LTH 構造における V(3) サイトと同じ位置であるが、O 構造では  $y$  は  $\frac{1}{3}$  からわずかなではあるがずれた値を示す。

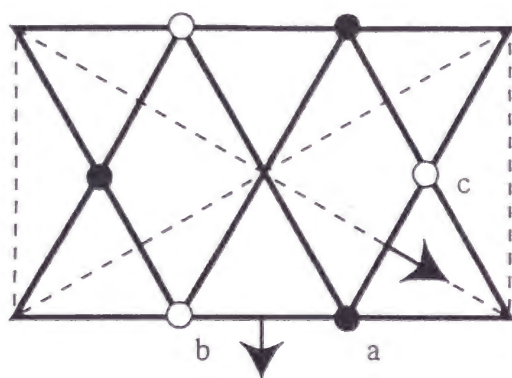
ここで重要なのは 3 である。LTH 構造においての V(3) 原子と、O 構造における V(3) 原子だけを抜き出して比較したものを図 B.1 に示した。図は (001) 面に対する投影図であり、黒丸は  $z \sim 1/4$  にある V(3) 原子、白丸は  $z \sim 3/4$  にある V(3) 原子を表す。結晶学的にはすべての V(3) 原子は等価であるが、説明のためにいくつかの原子に a, b, c をふった。また太実線は c 軸に平行な鏡面を表す。LTH 構造では、すべての隣接する V(3) 原子同士は一つの鏡面上にある。しかしながら、O 構造においては、V(3) 原子が  $y=\frac{1}{3}$  からずれることに伴って一部の鏡面が消失している。例えば原子 a と原子 b は一つの鏡面の上にいるが、たとえば原子 a と原子 c の間には鏡面は存在しない。このような V(3) 原子の微妙な配置の違いが、以下に示すように磁性に影響を与えているものと思われる。

磁性原子間の相互作用には、ベクトル間のスカラー積 ( $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) に比例する形 (対称交換相互作用) のものの他に、ベクトル積  $[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$  に比例するもの (反対称交換相互作用) がある [55, 56]。すなわち、後者の相互作用は、

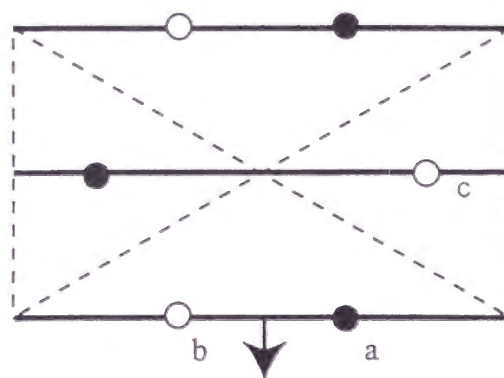
$$E = \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] \quad (\text{B.1})$$

の形でかける。 $\mathbf{D}$  はジャロシンスキー守谷ベクトル (DMベクトル) と呼ばれる。式 B.1 から、二つのスピンのなす角が  $90^\circ$  となるときに最もエネルギーが低く (高く) なることがわかる。しかし、この型の相互作用が単独に存在することはほとんどなく、他の交換相互作用と共存して、スピンの配列に影響を及ぼす。いくつかのらせん反強磁性体や傾角反強磁性体は  $\mathbf{D}$  を導入することで見事に説明されている [57]。反対称交換相互作用は微視的にはスピン軌道相互作用と交換相互作用の二次摂動より導出される [56]。この相互作用は全ての化合物結晶に対し現れうるものではなく、結晶の対称性と関連をもって  $\mathbf{D}$  の出現は制限される [57]。

さて、2.4.2 節にみたように、A カチオンが一価の系 ( $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ) と A カチオンが二価の系 ( $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ ) では磁気秩序が異なる。磁気秩序は、構造に強い相関があると思われる。すなわち、A カチオンが一価の系は  $T_C$  以下で O 構造を持つのに対し、A カチオンが二価の系は  $T_C$  以下でも LTH 構造のままであるからである (2.3.2 節)。磁気秩序を担うのが V(3) の持つ磁気モーメントであることを考えれば、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  において磁性と構造の強い相関にひとつ説明がつく。一般に、二つの磁性原子が一つの鏡面にのるような場合は、 $\mathbf{D}$  は鏡面に垂直向きに立つことが知られている。ここから、LTH 構造では、隣接 V(3) 原子同士は鏡面にのるので  $\mathbf{D}$  は必ず  $c$  軸に垂直に立つことがわかる。(もっといえば図 B.1 中の方向を向く。) 一方、O 構造では、たとえば原子 a と原子 c の間には鏡面は存在しない為、原子 a と原子 c の V(3) モーメント間に働く  $\mathbf{D}$  は結晶中のどの方向を向くかは定かでない。このように、結晶の対称性によって  $\mathbf{D}$  は異なり、これがスピンの配列に影響を与えているものと思われる。 $\mathbf{D}$  の定量的な算出は一般に困難なためこれ以上あまり詳細な議論は出来ないものの、以上のような観点は  $T_C$  以下での磁気構造を考える際の有力な手がかりになるとと思われる。



(a) LTH構造  
(対称群 ;  $P6_3mc$ )



(b) O構造  
(対称群 ;  $Cmc2_1$ )

図 B.1: LTH 構造 (a)、O 構造 (b) における V(3) 原子の (001) 面への投影図；黒丸は  $z \sim 1/4$  にある V(3) 原子、白丸は  $z \sim 3/4$  にある V(3) 原子を表す（結晶学的には両者は等価である）。説明のためにいくつかの原子に a,b,c と番号をつけた。太実線は c 軸に平行な鏡面を表す。

## 参考文献

- [1] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944)
- [2] G. W. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950)
- [3] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181 (1973)
- [4] 解説は次の書に詳しい。長谷田泰一郎、目片守、「三角格子上の物理」物理学最前線**26**、共立出版；目片守、平川金四郎、後藤恒昭、宮下清二編、「話題特集”三角格子反強磁性体の相転移と秩序相”」日本物理学会 第**41**巻、第12号(1986)；目片守、足立公夫：固体物理「解説」 Vol. **17** No. 9 (1982) 491
- [5] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973)
- [6] P. Fazekas, and P. W. Anderson, Phil. Mag **30**, 423 (1974)
- [7] H. A. Jahn, and E. Teller, Proc. R. Soc. London Sect. A **276**, 238 (1937)
- [8] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. JETP **37**, 725 (1973); Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982)
- [9] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955)
- [10] H. F. Pen., J. van den Brink, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997)
- [11] M. E. de Roy, J. P. Besse, R. Chevalier, and M. Gasperin, J. Solid State Chem., **67**, 185 (1987)
- [12] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, and Y. Matsui, J. Solid State Chem. **89**, 130 (1990)

- [13] Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe, *Acta Cryst.* **C48**, 1376 (1992)
- [14] Y. Kanke, et al. *J. Solid State Chem.* **112**, 429 (1994)
- [15] A. Akiba, H. Yamada, R. Matsuo, Y. Kanke, T. Haeiwa, and E. Kita, *J. Solid State Chem.* **112**, 429 (1994)
- [16] Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, and K. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2530 (1991)
- [17] Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama, and H. Asao, *J. Solid State Chem.* **92**, 261 (1991)
- [18] Y. Uchida, Y. Kanke, and Y. Onoda, in *Ferrites*, Proceedings fo the Sixth International Conference on Ferrites (ICF6), Tokyo, 1992 (Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Tokyo, 1992) p. 722
- [19] O. Mentre and F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **125**, 91 (1996)
- [20] O. Mentre, A. C. Dhaussy, and F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **130**, 223 (1997)
- [21] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum.* **321-324**, 198 (2000)
- [22] Ed. by N. Henry and K. Lonsdale, *International Tables for X-ray crystallography* Vol. 1., 1952 (The Kynoch press, England)
- [23] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **76**, 1256 (1949)
- [24] J. M. Longo, and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 420 (1970)
- [25] N. Mott 著、小野嘉之、大槻東巳訳、「モット 金属と非金属の物理」6.5 章 p. 213, (丸善、日本、1996)
- [26] W. Rudorff, and H. Becker, *Z. Naturforsh.* **B9**, 613 (1954)
- [27] B. Reuter, R. Weber, and J. Jaskowski, *Z. Electrochem.* **B9**, 613 (1954)
- [28] K. Kobayashi, and K. Kachi, *Mater. Res. Bull.* **4**, 95 (1969)

- [29] T. A. Hewston, and B. L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **59**, 168 (1985)
- [30] H. Takei, M. Koike, K. Imai, H. Sawa, H. Kadowaki, and Y. Iye, *Mater. Res. Bull.* **27**, 555 (1992)
- [31] K. Imai, M. Koike, H. Sawa and H. Takei, *J. Solid State Chem.* **102**, 277 (1993)
- [32] J. Kikuchi, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3620 (1991)
- [33] J. B. Goodenough, G. Dutta, and A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **43**, 10170 (1991)
- [34] A. Narath, *Phys. Rev.* **162**, (1967) 320
- [35] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, (1956) 23
- [36] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, (1956) 641
- [37] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994)
- [38] H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda, and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2397 (1996)
- [39] F. Gronvold, H. Haraldsen, B. Pedersen, and T. Tufre, *Rev. Chim. Miner.* **6**, 215 (1969)
- [40] H. Sato, T. Enoki, J. Yamaura, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 12836 (1999);  
O. Tamada, N. Yamamoto, T. Mori, and T. Endo, *J. Solid State Chem.* **126**, 1 (1996) and references therein.
- [41] A. Byström, and A. M. Byström, *Acta Crystallogr.* **3**, 146(1950)
- [42] J. B. Sokoloff, *Phys. Rev. B* **17**, 4843 (1978)
- [43] S. K. Khanna, G. Grüner, R. Orbach, and H. U. Beyeler, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 255 (1981)
- [44] F. Abraham, and O. Mentre, *J. Solid State. Chem.* **109**, 127 (1994)

- [45] P. A. Ramakrishnan, M. Sugantha, U. V. Varadaraju, and T. Nagarajan, Mater. Lett. **36**, 137 (1998)
- [46] O. Mentre, A. C. Dhaussy, and F. Abraham, J. Mater, Chem. **9**, 1023 (1999)
- [47] 代表的なレビュー; 可知 祐次「マグネリ相  $V_nO_{2n-1}$  の金属-非金属転移」日本物理学会誌**27**(11) p. 910 (1973)、S. Kachi, T. Takada, Y. Bando, K. Kosuge, H. Okinaka, and K. Nagasawa, Proc. Intern. Conf. Ferrite (1970) p. 563、S. Kachi, AIP Conf. Proc. **10**, 714 (1972) など
- [48] マグネリ相の一つ  $V_2O_3$  ( $n=2$ ) については現在まで盛んに研究が続けられている。特に最近、 $V_2O_3$  について軌道秩序の存在が示唆されている。S. Yu. Ezhov, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **83**, 4136 (1999) なお、軌道秩序の実験的な裏付けは [52] 参照のこと。
- [49] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Marrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaisssen, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997); N. Fujiwara, H. Yasuoka, and Y. Ueda, Phys. Rev. B **57**, 3539 (1998)
- [50] H. Yamada, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2735 (1999)
- [51] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998)
- [52] L. Paolasini, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhov, D. Mannix, A. Stunault, W. Neubeck, M. Alterelli, M. Fabrizio, P. A. Metchlf, and J. M. Honig: Phys. Rev. Lett. **82**, 4719 (1999)
- [53] S. Ishihara, and S. Maekawa: Phys. Rev. B **62**, 5690(2000), and references therein
- [54] 泉 富士夫, “多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000 ユーザーガイド,” 理学電機ジャーナル, 31, No. 2 (2000) 17-29.
- [55] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958)

- [56] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960) および "*Magnetism*" Vol. I (Academic Press, 1963) p.85-125
- [57] 解説は例えば；安達健五「物性科学選書 化合物磁性 局在スピン系」裳華房, 1996 p.255-261

## 謝辞

本研究を成し遂げるにあたり、非常に多くの方々のご助力をいただきました。ここに感謝します。

小菅皓二教授には、バナジウム酸化物の物性という非常に興味深いテーマを与えていただき感謝しています。本研究は、小菅先生がバナジウム酸化物についてこれまで積み上げてこられた膨大な成果を基にして初めてなしたものです。また、固体物性の研究では何よりも試料の評価や不定比性、微視的構造といった固体化学的な視点がいかに重要であることを教えていただきました。これから私がどのような分野に進むにしろ、先生からいただいた教訓を胸に研究に励んでいきたいと思います。また、自由で、学生の自主性を重んじてくださる研究室の雰囲気は、私にとっては非常に研究しやすい環境でした。これはすべて、先生の人徳によるものと思います。重ねて感謝致します。

吉村一良助教授には、終始たゆまぬご指導と激励を賜り、心より感謝申し上げます。私が研究を進めていく中で行き詰まった時に、的を射た御助言を多々いただき、奥深い固体物理の世界にわけいっていく手引きをしていただきました。また、先生の薫陶により、研究の楽しさ・面白さを知ることが出来たように思います。感謝します。

加藤将樹助手には、実験の細部に渡るまで多大なる助言・指導をいただきました。そそっかしくいろいろトラブルの多い私ではありましたが、それにもかかわらず氏は根気よく面倒をみてくださいました。また、拙い私の疑問にも丁寧に答えていただきました。深く感謝申し上げます。

強磁場磁化過程測定を測定するにあたって、東京大学物性研究所後藤研究室の光田暁弘氏、三田村裕幸氏、後藤恒昭氏に御協力いただきました。また、 $\text{AV}_6\text{O}_{11}$ の低温X線回折実験は一部、京都大学化学研究所無機合成化学研究室の池田靖訓氏に御協力いただいたものです。ともに非常に感謝しています。

$\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ に関する研究は一部、川上佳彦君、和氣剛君の協力を得ておこなった

ものです。偏屈な私のもとでやりにくかったことも多々あろうかと思いますが、両君の協力のもと、本研究はこうして形になりました。感謝しています。

秘書の坂田さんをはじめ、研究室の多くの方々に励まされ議論しあってきた中で、研究生活を続けられてきました。心より感謝するとともに、研究室のこれからの益々の発展をお祈り申し上げます。

最後に、これまで筆者をすべての面で支えてくださった、佐藤太一郎君をはじめとする友人達、それから家族の一人ひとりに心よりの感謝を致したいと思います。ありがとうございました。