

# 新奇混合原子価酸化物 $\text{NaV}_2\text{O}_4$ の高压合成

物質系専攻 66138 平井 大悟郎

指導教官 高木 英典 教授

キーワード : 新物質開発、遷移金属酸化物、高压合成、混合原子価

## 背景及び目的

電荷の自由度を持つ混合原子価の化合物は、電荷秩序をとともなう金属-絶縁体転移を示すことが多い。最近、混合原子価の遷移金属酸化物において、電荷秩序にとともなう金属-絶縁体転移のほかに興味深い物性が発見されている。例えば、スピネル構造を持つ  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  では、遷移金属化合物で初めて「重い電子」的な挙動が発見された [1]。また、 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  では低温の電荷秩序相に圧力をかけることで超伝導状態となる。この超伝導相は電荷秩序絶縁体相と隣接した超伝導相という点で珍しく、注目を集めている [2]。この2つの化合物の結晶格子は次のような特徴を持っている。それは、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  のパイロクロア格子では幾何学フラストレーションを持ち、 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の擬1次元的な梯子格子では低次元性を持つ。このように、「混合原子価の遷移金属イオンを特徴的格子上に配置した」とき興味深い物性が発現すると考えられる。

このような観点から、カルシウムフェライト型化合物は新しい物性発現の舞台として有望である。化学式は  $\text{AB}_2\text{O}_4$  と表され、Aサイトに1価の陽イオンが入った場合、Bサイトの遷移金属イオンの形式価数は  $3.5+$  となり、混合原子価となる。結晶構造を図1に示した。この化合物は、 $\text{BO}_6$  八面体が稜共有で形成したルチル鎖の中に1次元的な三角格子（トレリス格子）を持つ。本研究ではこのカルシウムフェライト型構造を持つ酸化物の中で、これまでに合成が報告されていない  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  に注目した。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  ではAサイトが  $\text{Na}^+$  であるため、トレリス格子上のBサイト遷移金属は  $\text{V}^{3.5+}$  となり、混合原子価となる。また、カルシウムフェライト型構造は  $\text{AB}_2\text{O}_4$  という組成式を持つ酸化物のなかでもっとも密度の高い構造である。このことに着目し、高压合成法を用いて  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  が合成可能であると考えた。そこで本研究では、高压合成法を用いてカルシウムフェライト型酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  を合成し、その物性を明らかにすることで、新奇物性を開拓することを目的とした。

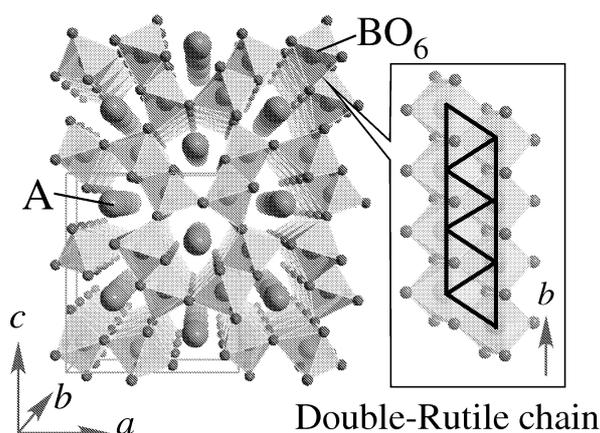


図1 カルシウムフェライト型構造。

## 結果と議論

$\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成は、化学量論比で  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{V}_2\text{O}_3$  を混合し、キュービクアンピル型の高压装置で 6 GPa、1000°C、1 時間の条件で行った。その結果、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の単結晶の合成に成功し、単結晶 X 線回折の結果、この化合物がカルシウムフェライト型の結晶構造を持つことがわかった。結晶構造パラメータを表1に示した。

図 2 には  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の磁化率と抵抗率の温度依存性を示した。図中の黒丸はルチル鎖 ( $b$  軸) 方向、白丸は垂直方向を示している。ルチル鎖 ( $b$  軸) 方向は温度が低下するに従い抵抗率も減少する金属的な伝導、一方で垂直方向は温度が下がるにつれ抵抗率が上昇する絶縁体的な伝導を示す。つまり、この物質はルチル鎖 ( $b$  軸) 方向に擬 1 次元的な金属的伝導を示す。抵抗率の異方性  $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$  は 5 K において 80 である。

磁化率の温度依存性は 140 K においてピークを持ち反強磁性的秩序を示す。逆帯磁率の温度依存性は高温でよく Curie-Weiss の式にフィットでき、局在電子の存在を示している。解析の結果、有効磁気モーメントは  $1.73 \mu_B / \text{V-atom}$ 、Curie-Weiss 温度は 173 K である。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  においてバナジウムイオンの価数は 3.5+ なので、バナジウムイオン 1 つあたり 1.5 個の  $d$  電子を持っている。解析より得られた有効磁気モーメントは、1 個が局在していることを示している。つまり、各バナジウムの持つ 1.5 個の  $d$  電子のうち、1 個が局在し反強磁性秩序を形成する。そして、残りの 0.5 個が遍歴電子となり金属的な伝導を担っているということが言える。また、正の Curie-Weiss 温度は強磁性相互作用が支配的であるということを示している。これは、強磁性に秩序したルチル鎖が、反強磁性的に結合していると考えれば理解することができる。

この物性の起源に迫るために、バナジウムサイトに Ti を置換し、その物性の変化を観察した。図 3 には Ti を置換した試料のルチル鎖 ( $b$  軸) 方向の抵抗率を示した。Ti を置換するにしたがい、電気抵抗率が上昇していき  $x = 0.15$  の置換量を境に金属的な振る舞いから絶縁体的な振る舞いへ変化している。磁化率の変化を見てみると、Ti の置換が進むにつれ反強磁性秩序を示す 140 K 付近のピークが系統的に減少し、低温の Curie 常磁性的な振る舞いが発達していく。

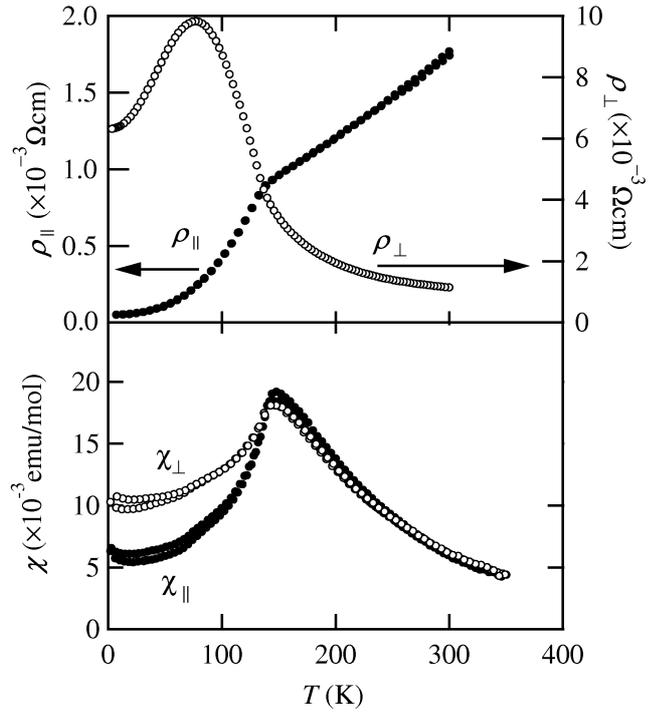


図 2  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の磁化率と抵抗率の温度依存性。

表 1  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の 300 K における結晶構造パラメータ。

atom	site	$x$	$y$	$z$	$g$	$B(\text{\AA})$	Space group	: $Pnma$ (# 62)
V(1)	4c	0.41673(3)	0.25	0.10353(2)	1.0	0.368(3)	$a$	9.134(2) $\text{\AA}$
V(2)	4c	0.43679(3)	0.25	0.61191(2)	1.0	0.387(3)	$b$	2.8847(6) $\text{\AA}$
Na(1)	4c	0.75719(8)	0.25	0.65401(7)	1.0	0.766(10)	$c$	10.633(2) $\text{\AA}$
O(1)	4c	0.20873(12)	0.25	0.14828(11)	1.0	0.537(12)	Cell Volume	280.18(10) $\text{\AA}^3$
O(2)	4c	0.11265(12)	0.25	0.47978(10)	1.0	0.415(11)	$Z$	4
O(3)	4c	0.52080(12)	0.25	0.78258(10)	1.0	0.488(12)	$R$	2.99%
O(4)	4c	0.42152(12)	0.25	0.42893(11)	1.0	0.441(11)	$R_W$	6.24%

逆帯磁率を Curie-Weiss の式でフィッティングすると、抵抗率が金属的から絶縁体的へと変わる置換量において Curie-Weiss 温度が正から負に変化する。この結果は、 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の強磁性相互作用の起源は  $b$  軸にそって流れる遍歴電子による二重交換相互作用であるということを示唆している。 $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の磁化率の挙動は、強磁性の二重鎖が反強磁性的に並んでいるというモデルで説明できる。二重交換相互作用によるルチル鎖 ( $b$  軸) 方向の強磁性相互作用は、このモデルを支持する。

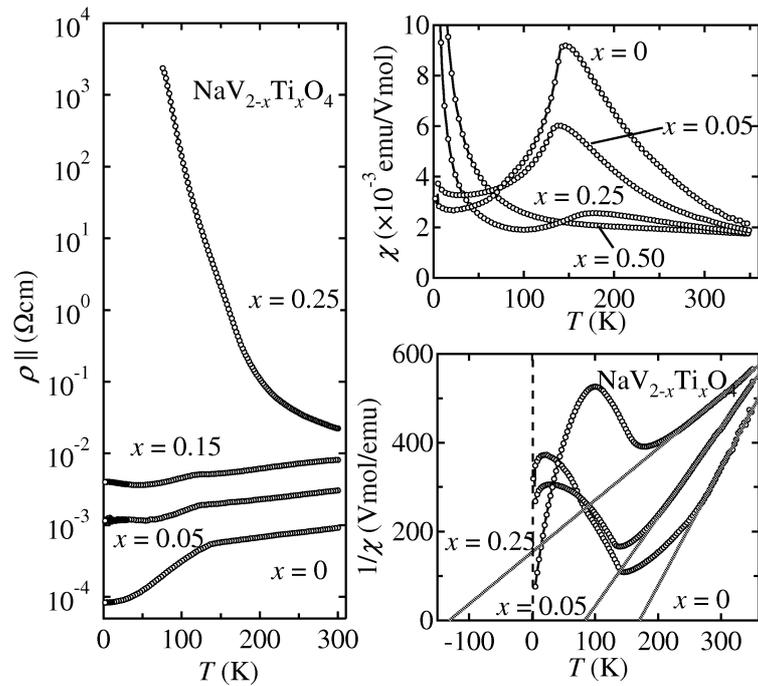


図3  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の Ti 置換試料の磁化率と抵抗率の温度依存性。

本研究では「混合原子価の遷移金属イオンを特徴的格子上に配置する」という指針のもと、カルシウムフェライト型酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  を合成し、新奇物性を開拓することを目的とした。その結果、高压合成法により  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の合成に成功した。この物質ではバナジウムイオンは 1.5 個の  $d$  電子を持っているが、このうち 1 個が局在し磁性を担っており、残りの 0.5 個が遍歴電子として伝導を担っていることを明らかにした。また、Ti 置換効果から伝導と磁性が密接に関わっているということを明らかにした。この物質ではトレリス格子上に半整数価数の遷移金属が配置されたことにより、 $d$  電子が遍歴・局在の二面性を有するという新奇な現象が起こったと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [2] T. Yamauchi, Y. Ueda and N. Mori, Phys. Rev. Lett. **89**, 057002 (2002).

## 論文・学会発表

### 論文

H. Hirai, T. Sasagawa and H. Takagi, Physica C **436**, 56 (2007).

### 国際学会

1. 19th International Symposium on Superconductivity

”Is there 1/8-anomaly of  $T_c$  in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  with a checkerboard-type charge ordering?”

2. 2007 CERC International Symposium

”High Pressure Synthesis and Physical Properties of Novel Mixed-Valence Oxide  $\text{NaV}_2\text{O}_4$ ”

### 国内学会

日本物理学会 2007 年春季大会 「新奇混合原子価酸化物  $\text{NaV}_2\text{O}_4$  の高压合成とその物性」 など 4 件