

# 酸化バナジウムに関する研究

1972

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第3号

## 目 次

1. 研究の目標	1
2. 一般的なアプローチ	3
2.1 相平衡に関して	3
2.2 結晶化学的, 物性的研究に関して	4
3. VO <sub>2</sub> について	6
3.1 単結晶の育成	6
3.2 相平衡	7
3.3 再び結晶育成について	7
3.4 物理的性質	8
4. VOについて	19
4.1 この問題のねらい	19
4.2 合成について	19
4.3 欠陥の秩序化について	20
4.4 電氣的並びに磁氣的性質について	22
5. V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> について	28
5.1 不定比性と格子常数	28
5.2 不定比性と帯磁率の変化	28
5.3 不定比性と構造の変化	28
5.4 不定比性のよく規定された単結晶の育成	29
5.5 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> への topotactic な酸化 (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中の欠陥の分布に関する考察)	29
5.6 不定比による物性変化について	30
5.7 他の遷移元素のドーピング (補註)	32
6. V—O系の不定比と構造の安定性	33
6.1 V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> について	33
7. Fe <sub>1-x</sub> O, MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> について	44
8. 格子欠陥の分布と物理的性質, 結語	49
参考資料1. 電気炉の試作	
参考資料2. 酸化バナジウム研究グループの構成員と不定比化合物研究会	

# 1. 研究の目標

VO<sub>2</sub>は約70°C附近で金属⇌非金属転移をし、その性質は色々のスイッチング素子として利用する試みがあった。一方物理学的にもこの転移の理解が物性物理の一つの研究の流れを構成していた。

この現象は当時考えられていた程簡単なものではない。一般的にこの転移は温度によって誘導されるもの、化学組成によるもの、或いは高圧によって誘導されるもの等様々あり、その機構についてもそれが結晶の格子振動に主因のあるもの、或いは価電子のエネルギー状態に主因の求められるもの等色々あるが、現象的に要約すれば、その原因の如何を問わず金属的とは、その価電子は結晶格子全体にわたって流動的な状態にあると云うことであり、非金属的とは、それが格子点により局在化している状態にあると云うことである。現在色々の電磁気材料として利用されている物質の主流となっているものは遷移金属ないしは稀土類元素を含む化合物で、前者については、その価電子であるd電子の挙動が色々の性質を規定する。この遷移元素化合物では遷移元素のd準位の外側のs, p軌道と、化合する相手の陰性元素(O, S等)のs, p軌道との間につくられるs, p価電子帯(これに入る電子は陰性元素より供給され、このエネルギー帯は電子で充満されている。)と、主としてcationicな空の伝導帯の間のへだたりは大きく(例えば、酸化物では5~10ev.)こうした電子がその化合物の電磁気的な性質を規定するとは考えられない。一方、こうした結晶の中でのd電子のエネルギーは丁度このギャップ(上述のへだたり.)の中に位置している。それ故、このd電子がそこでどのようなエネルギー状態にあるかが——つまり局在化しているか、d電子同志で、或いは陰イオンの軌道とまじって帯構造的になっているか、又はこの両者のまじり合ったものか等——がこの結晶の安定性のみならずその性質——磁性、電導性、或いは磁性半導性——を規定するのである。従って、こうした物質の性質を理解するためにはこうした固体の中での

## d電子の挙動

を理解する必要がある。前述のVO<sub>2</sub>の理解にはこの背景を必要とし、このために研究の対象としてV—O系を中心として鉄族遷移元素酸化物をとりあげ、

## その結晶化学的な安定性と性質に及ぼす

### 3 d電子の役割

をまず理論は別として実験的に確立することを一つの目標とした。

一方、こうした化合物には化学量論的に定比例の定律よりずれた組成でなお安定なものが多い。このことは上の物理的性質と極めて重要な関係をもっている。同じVO<sub>2</sub>と云われるものでもその合成法の違い、(伝統的には物質の履歴と抽象的に云われる。)等によりその物性に大きな違いを生じ、このことが様々の人によるデータに大きなばらつきのある原因であり、ひいてはその解釈を物理的に無意識にするかも知れないのである。ただ前述の「物質の履歴」と云う言葉は、一見妥当のようであってその実、何等科学的に意味のあるものではない。履歴の異なるアルミナの性質の違いはどこからおこるのか、その主因となるパラメーターは何であるかが問題なのであって、相違を履歴の違いとして単に言葉でにげるのは何等その物質の理解に役立たない。こうした傾向は、従来の殊にセラミックスの研究に多くみられたが、何等かの物質の何等かの性質を研究するにはそれがどのようなパラメーターで特性づけ(characterize)られているかを知らなくてはならず、更に、又よりさかのぼって何によってそれを特性づけるかが研究の一つの大きなテーマとなるのである\*。

\*このことについて

中平光興：無機材質研究における Materials Science について。材料科学，第一巻第5号 236頁，昭39年(1964)

中平光興：窯業研究の一断面。セラミックス，第一巻261頁，昭41年(1966)

遷移元素酸化物の化学組成を規定する一つの要素は合成的見地から云えばそれぞれの温度でその

固体成分と平衡にある酸素ガスの分圧である。従って、この温度と分圧を規定することにより、その不定比の度合いによって特性づけられた物質を得る。今目標とした化合物の不定比性は陽性原子イオン、或いは酸素イオンの定比に対する過不足から起り、こうした格子欠陥と共に同時に陽性イオンの原子価の変化による電子欠陥を含んでいる。従って、前述のd電子の挙動と云うことはこの不定比性と関連して、殊にこうした欠陥の濃度と分布状態とに関連して考えられなくてはならない。このためにはこうした化合物の

平衡酸素分圧に着目した相平衡

の研究が重要な目標の一つになる。

従って、本研究グループの総括的な目標としてしぼった点はまず何よりも実験的に

鉄族元素酸化物の不定比性と物性との関連性を確立し、それを通じてこれ等物質の

結晶化学的安定性

を理解しようとする。

合成される結晶は粉末結晶、単結晶の如何を問わない。それぞれのもので意味のある測定、アプローチをするのであって必ずしも単結晶の育成にとらわれない。

## 2. 一般的なアプローチ

本研究グループ出発に当って人員的にも装置的にも殆んど零より出発する状態であったので、「I. 研究の目標」において述べた問題へのアプローチとして5年間に整備し得ると予想されるものを考え、次の様な問題ならびに装置を予想した。

- A 相平衡に関して
  - ①白金炉, カンタル炉
  - ②ガス・ミクサー
  - ③X線ディフラクトメーター
- B 結晶化学的, 物性的研究に関して
  - ①結晶場の光学的研究
  - ②赤外吸収に関する研究
  - ③磁性ことに帯磁率
  - ④X線関係
  - ⑤X線スペクトル
  - ⑥電気的測定
  - ⑦示差熱
  - ⑧粉末の表面電位

これ等遷移元素化合物の研究にとってこれ以外にも基本的には ESR, NMR, メスバウアー等重要なアプローチがあるが, 限られた人員と4~5年を目標とした場合, 対象を相当程度しぼる必要があった。事実, 上述の計画も実行を通じて更に取捨する必要を生じた。以下それぞれについて要約しておく。

### 2.1 相平衡に関して

白金炉 (40%Rh), カンタル炉はいずれも温度制御系をふくめて手製とすることとした。最終的にはそれぞれ12~13台が常時稼動した。

白金炉: 炉はたて型で炉心管の下部より酸素分圧調整用の混合ガスが上方に流れ, そのまま外部に出た。試料は上部より白金線により温度一定の炉心管中央部に保たれ, 所定時間後, 白金線の最細部を電流によりきりとり下方に試料を落下させて急冷した。

3台の白金炉は熱天秤として使用し, 所定の温度, 酸素分圧の下での平衡を目方の不変になると

ころにもとめた。これは酸素分圧に関連した相平衡を決定すると共に前述の急冷法に於ける平衡に達する時間を与える。

(1) カンタル炉: 平衡酸素分圧がきわめて低い場合, 前述の混合ガス法は実験上困難となる。これは TiO, VO 等の研究におこった。従って, まず1000°C及びそれ以下の温度で常時つかえるものとして立型カンタル炉を作った。真空封入 (石英管) した混合試料を長時間一定温度に保つものである。研究の進展につれてより高温で固体反応を行なう必要を生じ, そのため小型アーク炉 (試料 5g 程度) を購入し, アーク炉で反応をおこさせ (アルゴン中) 生じた焼結体を薄片としてシリカ管に真空封入し, これをこのカンタル炉で1000°C乃至それ以下の温度で平衡にもって行なったのである。

研究の最終段階で化学輸送法による単結晶作成の必要を生じ, 京都大学化学研究所高田研究室のそれをモデルとしてそれを改変して3台建設した。

以上炉の詳細については別紙参照。

(2) ガス・ミクサー: これ等遷移元素酸化物の化学的によく特性づけられたものの合成, より一般的に云ってその相平衡を確立するためには共存する酸素ガスの分圧を制御する必要がある。このため Darken, Gurry 並びに Muan, 桂等によって開発, 改良された混合ガス法を採用し,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  系を考えたがCOの有毒性よりみて主として前者を採用した。このため  $10^{-4}$  atm 以上の分圧は  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  系を使用せざるを得ず実験上可成りの困難, 苦労があった。

熱化学的データより計算し分圧の理論値を実験の目安として使用し, 時々ジルコニア固体電池で実測したが, 両者の間にはガス流量に注意をすれば極めて良好な一致がみられたのである。

(3) X線ディフラクトメーター: 生成物の同定はX線粉末法による。VO, TiO その他の粉末結晶の精密測定は電子回折法と組合せた場合, それ等の超格子の決定等にきわめて有効であり (後述V

Oの項), 又液体窒素温度装置を組合せ低温測定が可能となり, 例えば,  $V_2O_5$  の不定比性とその相転移の関連性の測定はこの研究に一つの大きな前進をもたらせたのである(後述V.  $V_2O_5$  について).

## 2.2 結晶化学的, 物性的研究に関して

(1) 結晶場の光学的研究: 遷移元素化合物の固体化学の一つの中心的な問題はd電子エネルギーが色々の結晶場においてどのような状態をとるかと言う問題であり, その実験的により直接的なアプローチの一つとして可視及び紫外部のスペクトルの研究があり, グループ結成に当たってまずとりかかる問題と考えた. 併しながら研究所初期の未だ謂わば「ナベ・カマ」のない時代, ことに固体化学に対する基本的な理解の不足している状態の中で, こうした背景のある同志を所内に得ることは不可能であった. したがってこの方面の研究はグループの後期にゆずるとして一応延期したが, 結果的にはこの面の腰のすわった研究は何等行なうことは出来なかった. ただ他の方法, 構造, 電導性, 磁性等より間接的な推論を試みたにすぎない.

現在, 当所において次第に光学機器が整備されつつあり, 且つ固体化学への理解もひろがりつつあるところから, 今後色々の物質についての研究がひろまり, 固体内化学結合の理解の深まることが期待される.

(2) 赤外吸収に関する研究: 固体内化学結合, 分子構造等に関する他の一つのアプローチは赤外領域の電磁波と物質との相互作用を利用するにある. 無機物は有機物と異なり, その構成原子は重く, この面よりまず装置としては遠赤外領域に着目した. 無機物の赤外研究は未だ開拓の段階にあり, さし当って色々の酸化物の基本的なパターンを求め, それとの関連において不定比性についてよく規定された合成物のパターンを解釈し, 不定比性による原子間結合力の変化, 物性の変化を追求するのが一つの筋道であった(後述: 赤外的研究の項). これと関連して固溶体の赤外吸収の理解のため, 構造, 組成のはっきりした雲母類の研究がグループの初期において東大島内武彦教授と共同で行なわれたのである.

赤外吸収の研究において, はじめ予期しなかった一つの副産物がある. 我々が結晶の安定性をたえず検討する場合, これら遷移金属酸化物が金属的であるか絶縁的であるかが常に問題になる. そして金属的である場合, その自由電子による吸収, 反射のため, 一般に赤外吸収スペクトルは, 幅広くぼやけてくる. これを利用して色々の固溶体を合成する過程で定性的にこのスペクトルにより判断し, それによってひきつづき行なうべき合成のねらいをきめて行くことが出来るようになった.

現在,  $30\text{cm}^{-1}$  に至る遠赤外領域のみならず通常の領域をもカバーする分光器をそなえられたが, He温度に至る低温セルの制作を必要とする.

(3) 磁性, とくに帯磁率: 研究グループの初期に島津製高感度磁気天秤が購入された. 予算の関係で磁場方向をかえることは出来ず単結晶の各方向にそった測定には困難があるが, 粉末試料の測定には十分であり, 我々の対象とする物質の組成, 不定比性の変化による磁性の変化の研究に有効であった. 液体窒素並びにヘリウム・ジュワー付である.

(4) X線関係: 色々の diffractometer が次第に備わって来た段階においては, それぞれの能力の100%利用, 機器保持の観点から次の様に各種機器の使用法を分けた.

- a ルーティンな同定に使用するもの
- b 格子常数の精密測定
- c 粉末強度測定用, これは同時に吸収スペクトル用としても使用する
- d 高温用

こうすることによって一つには, 又 Testing materials より Materials research へと研究者のセンスを向けて行く足がかりにもなりつつある.

構造解析用としても次第に上記のような区分が出来つつある.

(5) X線スペクトル: 蛍光X線装置を化学分析よりも云わば State analysis に重点をおいて考え, バンド構造の実験的研究として上記吸収スペクトルとの関連で目指したが未だ実現し得ない.

(6) 電気的測定: 手製

(7) 示差熱: 固体の示差熱分析の解釈に色々の

#### 一般的なアプローチ

困難があるため、主としてルーティンな同定的目標で使用した。微量（数mg）、600°Cまでの装置を購入した。

(8) 粉末の表面電位：人不足のためこの研究は中止した。組立てた真空系は BET として他の目的に (Nb-O 研究グループ) 使用されている。

### 3. VO<sub>2</sub>について

V-O系のうちでこのVO<sub>2</sub>は未だ確かな相平衡の研究がなかった。従って、その一つの特徴とする金属-非金属転移についての実験データのバラツキが目立った。

本研究ではまず

① 色々の温度、酸素分圧で単相として存在するVO<sub>2</sub>の組成領域

② 化学組成的によく規定された単結晶の育成

③ 上記単結晶による金属-非金属転移の研究の実験的研究に主眼をおくこととした。

結論的に云えることは

① VO<sub>2</sub>はその酸化側に不定比性がある。例えば、1500KでVO<sub>2.00+x</sub>のx=0.00~0.07。温度が下がるとこの範囲は多少せばまる程度である。この不定比性は5価のVの生成による。V<sup>4+</sup>1個当りの空孔に対して4個のV<sup>5+</sup>を生じる。後者は、イオン半径が小さく、且つ、後述する赤外吸収よりみて多少酸素と二重結合的であり、これは結晶格子をひずます要因となる。

② 白金ルツボ外壁に成長させた単結晶は温度、酸素分圧の変化に対して結晶外形を保ったままその組成を極めて鋭敏に変化させ、且つ、それは可逆的に行なわれる。色々の物性測定に適する

③ 以上の様に組成的によく規定された単結晶についての金属-非金属転移は従来の研究と大きな違いを示し、転移機構それ自体についての再検討を必要とする。例えば、従来では定比のもので電気伝導の大きさの転移時におけるjumpが最大であり、不純物或いは還元側の不定比(我々のと逆)により、それが小さくなるとされたが、我々の温度、酸素分圧をよく規定して結晶を育成した場合(従来の研究にはそのような規定が全然ない)、この傾向は逆に出る。我々は、他の色々の測定と組合せてこの転移は従来考えられているような電子的起源のものではなく、基本的には結晶格子に支配されたものであると云う考えに傾いている。

以下、我々の得た結果をその経緯を若干加えて要約する。まず出発試料として化学的最純のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を大量に備えた。このV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中の不純物は発光分

光分析により次の様に検出された。(東京工業試験所分析)

Ag. Al. Ca. Co. Cr. Cu. Fe. K. Mg. Mn. Mo. Na. Ni. Pb. Si. Ti. Zn  
nd tr - tr - - - nd tr - - nd - - - -

このもの自体の純度をあげる試みは一切行なわず、すべての実験を同一出発物質によるとしたのである。これ等酸化物の平衡つまり組成は、共存酸素分圧の大きさによって決定されるのであるから、この分圧を実験的によく規定することによって組成を再現性よく規定することが出来、このはっきりつかみ得るVO<sub>2</sub>としての組成変化と物性との関連性をみるのが主目標であるからである。われわれの測定は、謂わば、一定の同一の下駄をはいたその上の現象を対象としているのである。

#### 3.1 単結晶の育成

方法の基本は低い融点のもの熔融状態での熱分解により、高い融点のものを晶出させると云うことで、例えば、硝酸ストロンチウム(融点570℃)を熔融加熱するとその表面に白色の酸化ストロンチウム(融点2,430℃、但し、多くの場合空気中のCO<sub>2</sub>を吸ってすぐ炭酸ストロンチウムとなる。)が析出するのは日常見受けることである。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、融点が約690℃、VO<sub>2</sub>は約2,000℃たらずであるから、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を熔融して適当な酸素分圧のもとで分解、再結晶させれば、VO<sub>2</sub>を得る。従来は、これをCO<sub>2</sub>、或いはN<sub>2</sub>気流中で行なわれていたが、これは温度及びこれ等ガス中のO<sub>2</sub>の量によって、後述するVO<sub>2+x</sub>のxの大きさが様々なものが出来るのである。これ等がすべてVO<sub>2</sub>として実験され議論されて来た。

我々は、未だ温度-酸素分圧制御下でVO<sub>2</sub>の安定領域を決定しない段階では、まず色々の方法で上記のような単結晶の育成を一応試みることにした。

白金ルツボにV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を熔融してCO<sub>2</sub>気流中で1,500Kに保つ。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の蒸発は可成りはげしく、且つ、溶体はルツボ壁をはい上る。軽く蓋をする必要があるが、このことは雰囲気調整の上で一考

を要する。ルツボの底及び内壁に晶出した結晶はうすい酸性水に入れ、未反応の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をとかす。

上記に述べたように V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はきわめて蒸発し易いため、それが熱分解しない場合、極めて簡単にうすい短冊状の結晶を再結晶する。

もう一つの試みは、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>蒸気を Ti ないし V 金属で還元する方法である。シリカ管の下部に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を溶融し(約1,000°C)、上部にスポンジ状の金属をおくと、すぐその下方の管壁に針状の VO<sub>2</sub>結晶を析出する。

以上は、容易に VO<sub>2</sub>単結晶を得る方法であるが、これによって得られるものはその組成にばらつきがあり、VO<sub>2</sub>の物理的性質の研究には不適當であると云わざるを得ない。化学組成的によく characterize された結晶を得るためには温度、酸素分圧の下での VO<sub>2</sub>の単相としての安定領域の決定を必要とする。次の2.にそれを1500Kについて要約し、3.に再びその条件の下での単結晶の育成について要約することとする。

### 3.2 相平衡

従来の研究に酸素分圧を制御したものは殆んどなく、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VO<sub>2</sub>間のものについて東工大桂教授のものがあったにすぎない。且つ、VO<sub>2</sub>の組成範囲については金属バナジウムと V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物の真空封入法による固相反応を利用して合成した(酸素分圧不明)ものとして S. Westman 及び C. Nordmark (1960) VO<sub>2+x</sub> で  $x = -0.2 \sim +0.2$  (1,000°C) 等少数の例があるにすぎなかった。1,500Kにおける VO<sub>2</sub>の安定領域を確立するのがまず第一の目標であった。酸素分圧制御は前述の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスによる。まず V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の約 650°C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>(1:1)における還元でつくり、これを出発物質として 1,500Kにおいて色々 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中において平衡に至らしめて急冷する。粉末X線法により VO<sub>2</sub>(単斜晶系)以外の相の検出されない領域を安定領域としてきめた。最後にそれぞれの代表試料を化学分析(東工大原村技官)してその組成が決定された。要約すると VO<sub>2.00+x</sub>として(1,500K)

酸素分圧(atm)	$x$
10 <sup>-2.9</sup>	0.07
10 <sup>-3.5</sup>	0.03

10<sup>-4.1</sup>

0.00

つまり安定領域は 1,500Kにおいては酸素分圧10<sup>-2.9</sup>~10<sup>-4.1</sup>atm, 化学組成 VO<sub>2.07</sub>~VO<sub>2.00</sub>の間でこれは高酸素圧側(CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)にやや実験的な困難があるが極めて再現性よく、換言するとVO<sub>2</sub>ののぞみの組成のものは温度と酸素分圧を制御することによって任意に合成し得ると云うことである。

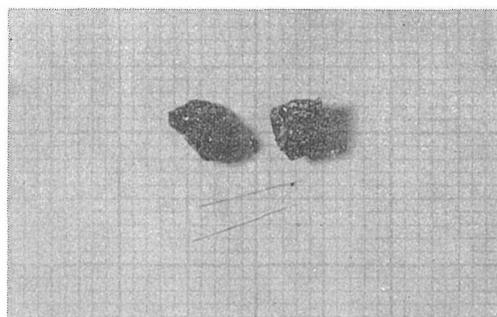
温度の低い状態では分圧制御は実験的に繁雑になる。組成領域の変動をみるため 1,000°Cにおける混合法(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)による酸化側の検討を行なったが若干(<0.07)せばまる程度で殆んど変化はないと考えてよい。

### 3.3 再び結晶育成について

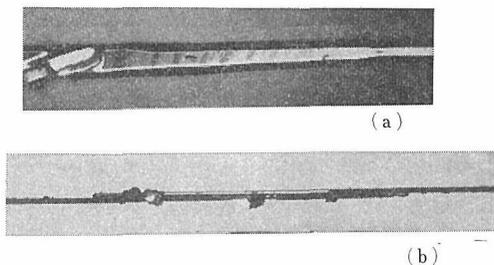
上述の様に安定領域を 1,500Kにおいて決定し得たので再びその条件下での結晶育成を試みた。この場合(1)に述べた様にルツボ内の平衡雰囲気はルツボの蓋である程度乱されること、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>融体がルツボ壁を容易にはい上ることを考え、ルツボの底に小さなピン・ホールをあけた。この改良した方法はきわめて有効、能率的であって、ルツボの外壁をはい上った V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>融体は壁に直角にのびたホイスキー状の VO<sub>2</sub>結晶をつくり、かつ、その平衡反応は迅速である。ルツボの中の結晶塊、及びホイスキーの数例を第1図および第2図に示す。

(以下物性測定にはこの様なホイスキーの20×0.1×0.1mm程度のものを使用した。)

これ等単結晶の化学組成は平衡酸素分圧の変化に極めて迅速に対応する。分圧を変えれば結晶外形は不変のまま(結晶の伸長方向は単斜晶系の



第1図 VO<sub>2</sub>の単結晶及びホイスキー(刀眼は1mm×1mm)



第2図 ホイスカー(VO<sub>2</sub>)の拡大図の例

a軸)可逆的に組成を変化する。このことは次の様に確認された。

後述するように酸素分圧 $10^{-2.9}$ atm(1,500K)で育成した結晶の測定される電気抵抗の転移時のgapは $2 \times 10^4 \Omega$ (プローブ間約1mm),  $10^{-4.1}$ atmのそれは $1.3 \times 10^9 \Omega$ 程度であるが、前者を再び1,500K,  $10^{-4.1}$ atm(後者の条件)に保つと間もなく後者と同じ抵抗となり、再びもとの $10^{-2.9}$ atmで処理するともとの抵抗にかえる。このことは化学組成、欠陥構造ともに温度、平衡酸素分圧によって可逆的に且つ再現性よく規定されることを示しているのである。

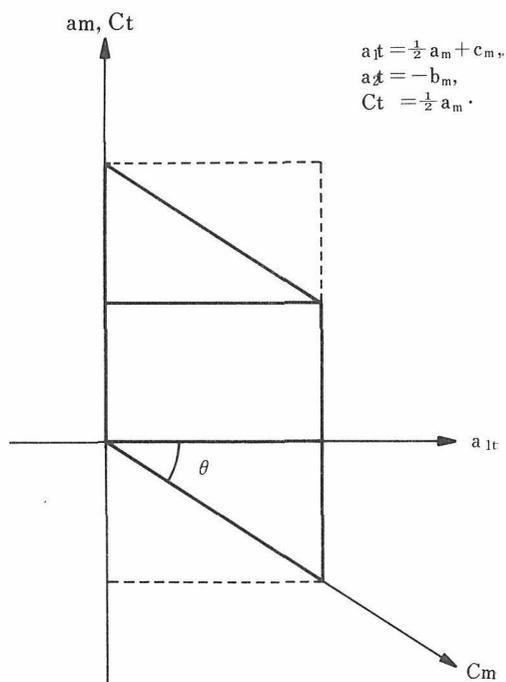
発表文献: Crystal Growth of Vanadium, Dioxide, N. Kimizuka, M. Saeki, and M. Nakahira: Mat. Res. Bull., 5, 403 (1970)

この研究はVO<sub>2</sub>の安定領域を平衡酸素分圧—化学組成に関して明確に規定し、その結果はVO<sub>2</sub>の物性に対して種々の再検討すべき問題を提供した。とりわけその不定比性と物性との関連性(後述)はVO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のそれと共にこれ等遷移元素化合物においてよく化学的(欠陥を含めて)にcharacterizeされたものについての研究が必須であることを具体的に示したのである。

### 3.4 物理的性質

1) 結晶学的にみた相転移: VO<sub>2</sub>は約70°C附近で相転移する。その全体的な様相は後述するが、ここではその結晶学的な面を要約する。

VO<sub>2</sub>は室温では所謂変形ルチル型をとり、70°C以上でルチル型をとり、前者では非金属的、後者では金属的な電気伝導を示す。両者の間の結晶学的な軸の関係は右に示した。この転移の過程で不純物をドーパしたものに異なった相のあらわれることがNMR, X線粉末法で多少議論されていた



第3図 低温相(添字m)と高温相(添字t)との関係

が、単結晶による確定的なものではなく、ことに前述の不定比性との関連性についての研究はない。我々は、前述の様に不定比性についてよく規定された単結晶を得たのでこの研究により相転移機構の理解の足がかりを得ようとしたのである。

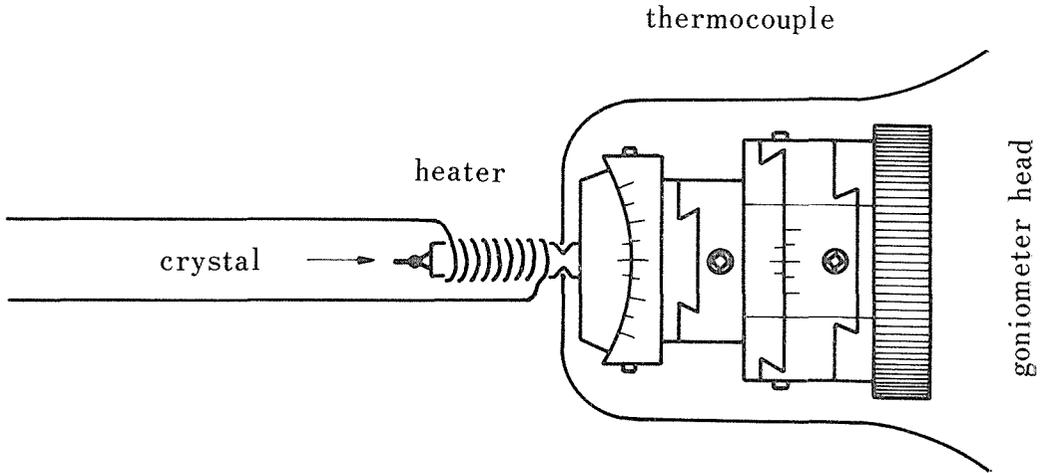
示差熱分析, X線粉末法によりこのVO<sub>2</sub>の単結晶とはことなる相のあらわれるのは不定比性が大きくなったものに顕著であることを確めたので、VO<sub>2.00</sub>及びVO<sub>2.07</sub>の単結晶についてカメラ試料部に下図の様な加熱炉をつけワイゼンベルグ法により温度を段階的に固定して実験した。

実験は昇温過程, 冷却過程の双方について行なった。要約すると次のようになる。

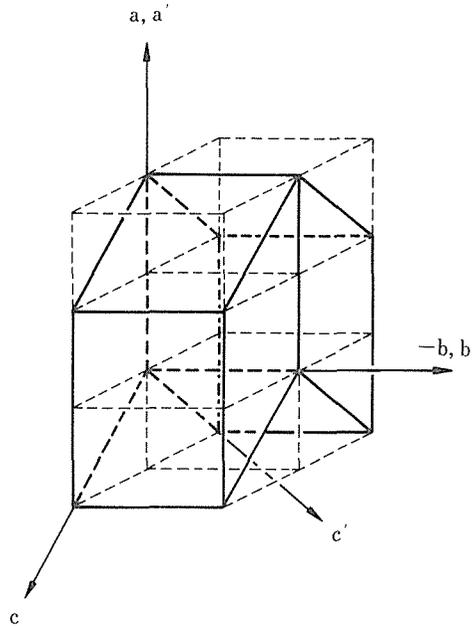
①VO<sub>2.07</sub>の結晶: 育成された結晶は室温において次頁の様な双晶をしており、一見斜方形にみえるが、X線回折斑点は単斜晶系の対称を示す。

70°C±3°Cでワイゼンベルグ斑点は $h=0$  あるいは $l=0$ 帯以外のものは分裂し、すくなくとも4重の三斜晶系の双晶を示し、双晶の各部分は $\gamma$ 角が残んど90°である。下方の図(第6図)の(a)は室温の双晶(第5図)の片側を示し、(b)は上述の三斜晶系の双晶を示す。

上の温度から室温にもどすもとの単斜形にか



第4図 ワイゼンベルグ法に使用した試料加熱法

第5図 VO<sub>2.07</sub> の加熱実験前の双晶

えるが、その双晶の方位はもとのそれ(第6図(a))とは異なっている(第6図(c)).

再び80°C ± 4°C にあげると正方晶系となり、そのc軸がもとの単斜結晶のa軸に一致する(第6図(d)).

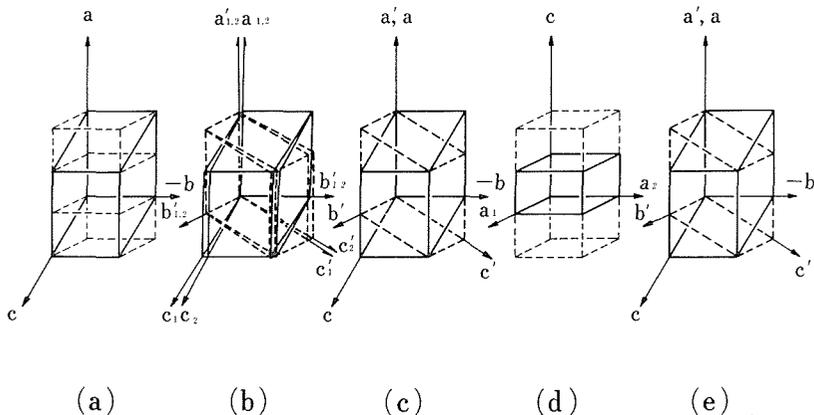
これを室温にかえすと途中(b)に示した相をへて単斜相にかえり、これは(c)に示した方位の双晶を示す(第6図(e)).

②VO<sub>2.00</sub>の結晶について：室温で第6図(c)の

方位の双晶であるが転移に先だつ三斜晶系の双晶は示さない。

この様にいずれの結晶も室温で双晶をすと云うことは内部歪みが結晶内にあると云うことで、この程度がどのように両者の間でちがうかと云うことが問題であり、これには両者の格子常数を比較することが必要である。その前に単結晶による相転移の結晶学的なデータを総括しておく。

室温での単斜晶系の両者及び85°Cでの正方晶系



第6図 VO<sub>2</sub>の加熱, 冷却過程に生ずる双晶

	Room-temperature phase	→	Premonitory stage	→	High-temperature phase
VO <sub>2.00</sub>	Monoclinic, $P2_1$ Twinning		Probably increased twinning		Tetragonal $P4_2/mmm$
VO <sub>2.07</sub>	Monoclinic, $P2_1$ Twinning(orthorhombic appearance)		Triclinic domains, $P1$ or $P\bar{1}$		Tetragonal, $P4_2/mmm$

双晶している三斜晶系の結晶の格子常数

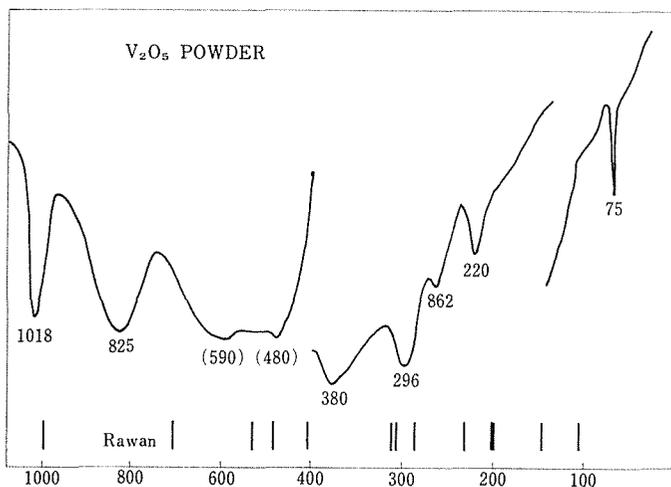
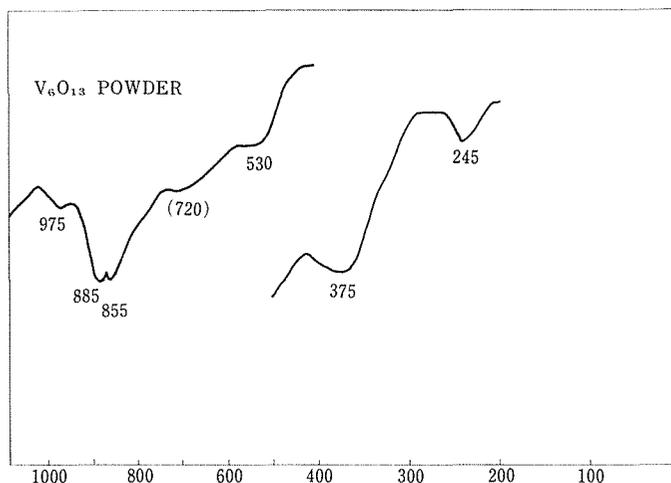
(ワイゼンベルグ法)

I : $a=5.71_8$ , $\alpha=88^\circ 26'$	$b=4.49_5$ , $\beta=122^\circ 50'$	$c=5.35_5\text{\AA}$ ; $\gamma=90^\circ 18'$
II : $a=5.73_4$ , $\alpha=91^\circ 22'$	$b=4.49_7$ , $\beta=122^\circ 41'$	$c=5.35_1\text{\AA}$ ; $\gamma=90^\circ 16'$

の両者の格子常数は粉末法で測定した。単斜系のもものがその正方系のものよりどれだけ変形しているかは単斜系のそれぞれの  $\theta$  (第3図) 及び単斜系の  $c$  軸の正方系の底面への投影  $cm. proj.$  と単斜系の  $b$  軸との比較で表わされる。これをまとめると次のようになる。

	Monoclinic cell at room temperature	Tetragonal cell at 85°C	Volume change of unit cell*(%)	Deviation from tetragonality $\theta$	$bm \times cm, proj.$
VO <sub>2.00</sub>	$a=5.75_9\text{\AA}$ $b=4.53_5$ $c=5.38_4$ $\beta=122^\circ 33'$	$a=4.569_6\text{\AA}$ $c=2.865_9$	+1.00 <sub>4</sub>	$\theta_t=32^\circ 05'$ $\theta_m=32^\circ 33'$	$4.53_5 \times 4.53_8\text{\AA}^2$
VO <sub>2.07</sub>	$a=5.75_8\text{\AA}$ $b=4.53_0$ $c=5.38_9$ $\beta=122^\circ 40'$	$a=4.569_6\text{\AA}$ $c=2.858_9$	+0.88 <sub>9</sub>	$\theta_t=32^\circ 02'$ $\theta_m=32^\circ 40'$	$4.53_0 \times 4.53_7\text{\AA}^2$

\*Based on the tetragonal cell.

第7図 (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の赤外吸収(b) V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の赤外吸収

これで分かるように単斜晶系の VO<sub>2.07</sub> は、その VO<sub>2.00</sub> よりも多少大きくひずんでおり、転移に先だて、極めて複雑な双晶をする。

VO<sub>2.00</sub> の不定比性は、V<sup>4+</sup> → □V<sup>4+</sup> + 4V<sup>5+</sup> + 4e で表わされるようなV<sup>4+</sup>の空孔とV<sup>5+</sup>の発生によるとすると、このイオン半径の小さいV<sup>5+</sup>が格子全体の枠の中で八面体配位をとるかぎり周囲の6個の酸素イオンの2つないし3つにより近づかないかぎり安定に存在し得ない。これはその八面体をひづます要因であり、且つ、化学結合の共有性の増加をもたらすかもしれない。いずれにしてもこのような局在的なひずみの発生は、結晶全体の

distortionの増大、かつ格子振動の複雑さをもたらす。多くの固体⇌固体転移の先駆的現象としての双晶の発生を、格子振動の非調和項の増大による内部ひずみの開放の運動と考えると、上述の局在的なひずみの増大が複雑な三斜双晶に現象的にはあらわれているとみられる。このことは電気的現象と組合せて考えると、この相転移のdriving forceは必ずしも従来考えられている様な電子的起源のものではなく、その主因を格子振動に求めるべきものであると考えられる。このことは更に後述する熱的、電気的性質の項で述べる。このような考え方のより実験的な、更に又、定量的な議論は格子

振動に関する光学的研究，単斜晶における欠陥構造の詳細の解明等を必要とするが，赤外吸収による前者は，転移時における電導度の増大のため未だ成果をあげていない．後者は，近接する  $V_6O_{13}$  の構造と関連して解明する可能性があるが（同様の方法は後述する  $V_2O_5$  の欠陥構造の開明に利用した），これ等はいずれも将来の問題として残される．

発表文献：Crystallographic Investigations of the Phase Transition of  $VO_2$ .

Isao Kawada, Noboru Kimizuka, and Mitsuo Nakahira: J. Appl. Cryst., 4, 343, 1971

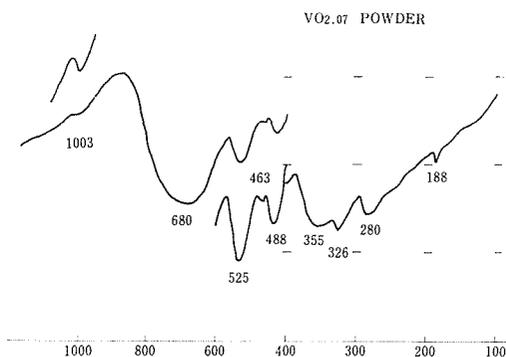
(b) 赤外吸収：さきに相平衡におけるのべた安定領域，或いは上述の相転移の解釈はいずれもその不定比性が  $V^{+5}$  の存在によると云うことにもとづいており，事実化学分析においてそれが実証されたのであるが，この様に局在化した  $V^{+5}$  による局所歪みを赤外吸収の面よりしらべる方法の開拓をも含めて  $V_2O_5$  (5 配位の  $V^{+5}$ )， $V_6O_{13}$  (6 配位の  $V^{+4}$ ,  $V^{+5}$ )， $VO_{2.07}$  及び  $VO_{2.00}$  の吸収の比較を行なった．それぞれの例を第 7 図及び第 8 図に示す．

$V_2O_5$  は  $V^{+5}$  のみで他のものに比べて最も高い波数の赤外吸収に極めて sharp な約  $1,000\text{cm}^{-1}$  のバンドがあり，これに対応して  $V_6O_{13}$  ( $4VO_2 \cdot V_2O_5$ ) では  $800 \sim 1,000\text{cm}^{-1}$  の間に強い赤外吸収バンドがある．一方， $VO_{2.00}$  では最も高い波数の吸収は約  $680\text{cm}^{-1}$  であるが， $VO_{2.07}$  には  $1,000\text{cm}^{-1}$  附近に弱い吸収が観測され，これが  $V^{+5}$  の存在に基因するものと思われる． $V_2O_5$  の  $1,018\text{cm}^{-1}$  の赤外吸収が  $V^{+5}$  の存在によるとすると， $V^{+5}-O$  の結合は他の  $V-O$  結合に比べて相当に共有性が強い（可成り二重結合的）と考えられ，これは (a) のところで述べた局在ひずみと関連するものと思われる．

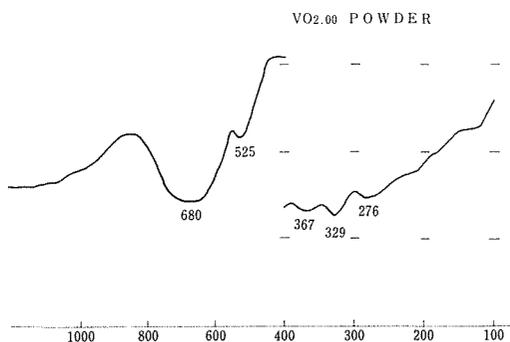
低波数領域で  $VO_{2.00}$  のスペクトルは  $VO_{2.07}$  のそれに比べ，ややひろがりをもち強度も弱いがこれは前者の電導度がより大きく自由電子による吸収，反射のためと思われる．

構造と対比して各バンドの帰属の決定は，現在行ないつつあるが，以上の観測は， $VO_2$  の不定比性は  $V^{+5}$  の存在によることを示している．

(註)  $V_6O_{13}$  の構造は Wyckoff の Crystal Structures



第 8 図 (a)  $VO_{2.07}$  の赤外吸収



第 8 図 (b)  $VO_{2.00}$  の赤外吸収

p. 233 にあるが記述に間違いがある．

- (1) VF10 のうち O(2)~O(7) の y 座標はすべて 0 (1/2 ではない) とすべきである．
- (2) Table の下の文章中の tetrahedrally と tetrahedra はそれぞれ octahedrally と octahedra に訂正すべきである．

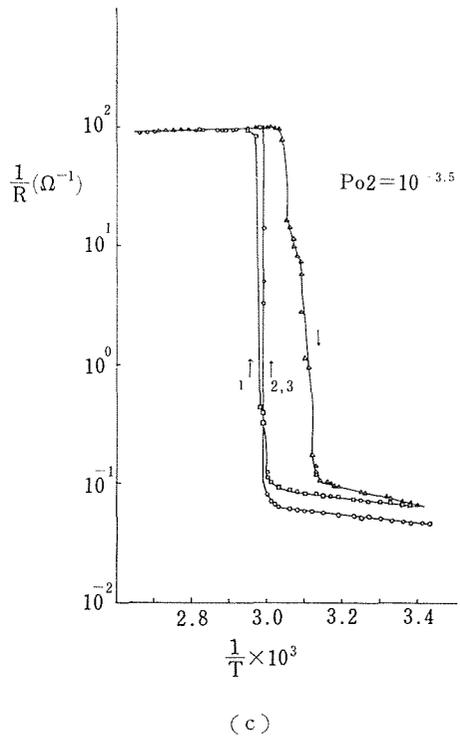
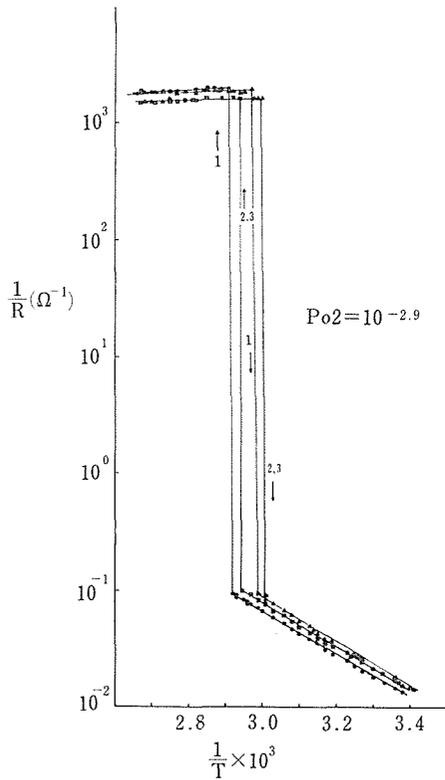
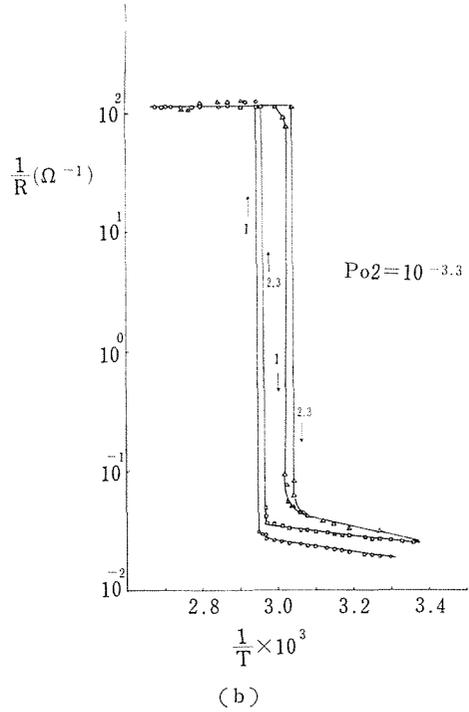
我々の解析は大体これと一致するが後述する．

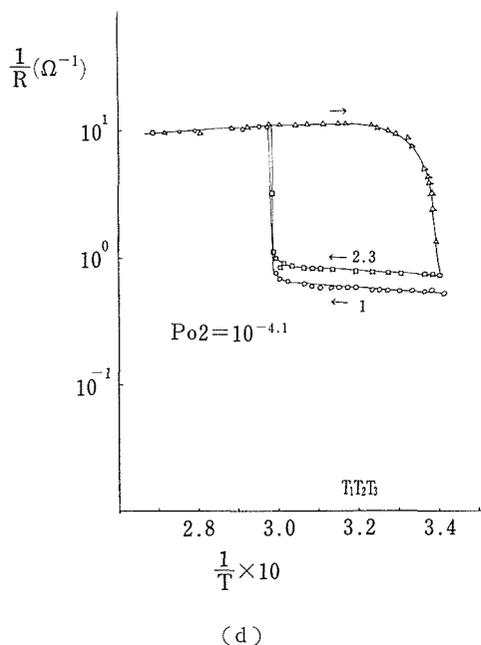
3) 電気的及び熱的性質：今まで述べて来たことと同様， $VO_2$  の不定比性と関連してこれ等の性質の変化をみ，それを通じて相転移を考えようとした．

① 電気的性質：直流抵抗の測定を行なった． $VO_{2.00}$  及びより平衡酸素分圧の高いもの 3 種（第 1 表参照）の針状結晶で約  $7\text{mm} \times 0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$  のものの伸長方向 (a 軸) について 4 端子法による．導線との contact は銀ペーストを使い室温で約 12 時間放置して乾かした．高純度アルミナの試料支持盤及びクロメル・アルメル熱電対はガラス管に入れ，常に回転ポンプでひきつづける．水平カンタル炉中にこのガラス管は入れられ，昇温及び降温の速度は約  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，3 回上下のサイクルをくり

第1表 VO<sub>2-00+x</sub> の電気抵抗と相転移

試料	Po <sub>2</sub>	組成 (x)	Tc' (°C)	Tc'' (°C)	R <sub>Tc'</sub> (Ω)	E <sub>a</sub> (eV)
a	2.92.07		1st 71-72	1st 63-64	2×10 <sup>4</sup>	1.0
			2nd 67-68	2nd 59-60		
			3rd 67-68	3rd 59-60		
b	3.3	—	1st 67-68	1st 57-59	5×10 <sup>3</sup>	0.22
			2nd 65-66	2nd 55-56		
			3rd 65-66	3rd 55-56		
c	3.52.03		1st 62-63	1st 54-55	1×10 <sup>3</sup>	0.34
			2nd 62-63	2nd 50-51		
			3rd 62-63	3rd 49-50		
d	4.12.00		1st 63-64		1.3×10 <sup>3</sup>	0.17
			2nd 63-64			
			3rd 63-64			

T<sub>c'</sub>: 昇温過程T<sub>c''</sub>: 降温過程P<sub>o2</sub>: 1500°K での平衡酸素分圧R<sub>Tc'</sub>: T<sub>c'</sub> での R の変化(プローブ間の距離が若干不確定なので測定された抵抗のままであらわす)E<sub>a</sub>: 単斜晶での見かけの活性化エネルギー第9図 VO<sub>2-00+x</sub> の直流電気抵抗



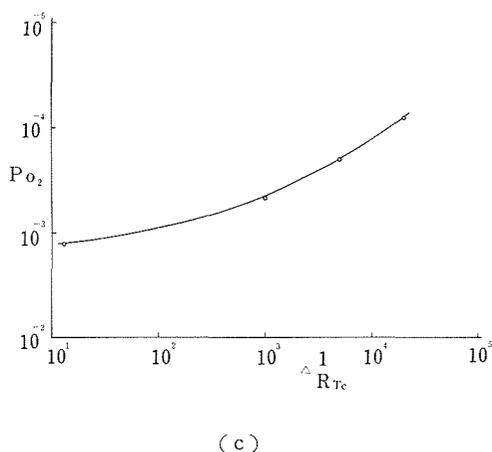
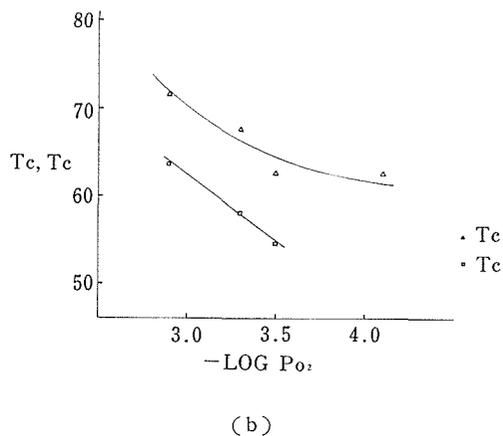
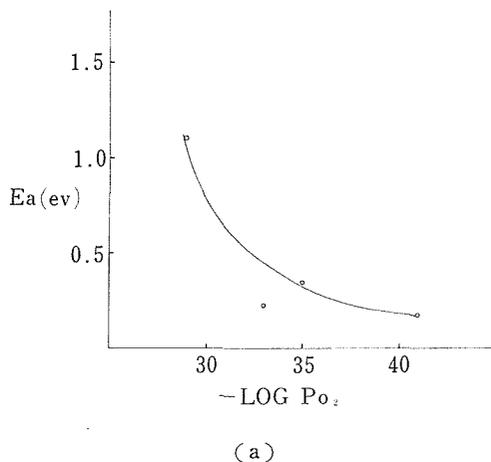
第9図 VO<sub>2-00+x</sub> の直流電気抵抗

かえした。測定の再現性については後述する。試料に流した定電流は  $10^{-5} \sim 10^{-2}$  mA でこの範囲では抵抗は Ohmic である。4 端子の内側 2 端子間の電圧降下は精密真空管電圧計で測定し、且つ、定電流を確かめるため標準抵抗で時々電流測定をした。電流方向は時に逆転させて電圧降下の変化をしらべたが、Stray thermal voltage はまず無視出来ることがわかった。一般に単結晶塊での測定では転移による結晶容積の変化のため、温度の上下により結晶がこわれるが、この針状結晶による方法は、容積変化によるひずみがすばやく表面ににげて、結晶はこわれない利点があった。

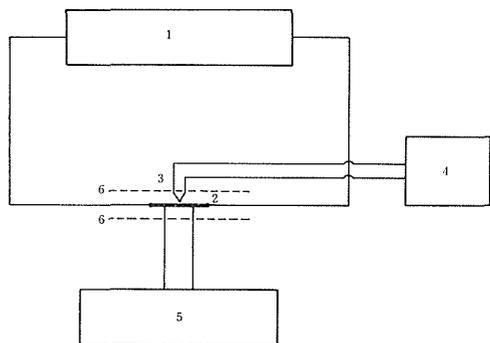
電気抵抗の温度変化は後述の第9図にそれぞれの stoichiometry について示してあるが、それが如何に不定比性によって違うかが一見して分る。転移温度  $T_c$ 、この温度での抵抗変化の大きさと平衡酸素分圧との関係も第10図に示した。これ等を表にまとめると第1表ようになる。

抵抗測定の再現性について二種類の検討を行なった。第9図(d)の  $T_1(45^\circ\text{C})$ 、 $T_2(40^\circ\text{C})$  及び  $T_3(35^\circ\text{C})$  で24時間保ったものも抵抗は不変であり、第一昇温過程後、上述の温度から再び昇温させても極めて再現性のよい値を示した。

第1表でも分るように VO<sub>2.00</sub> ではヒステリシス



第10図  $P_{O_2}$  と  $\Delta \frac{1}{R_c}$ 、及び  $E_a$  との関係



1. 定電流発生装置
2. 試料
3. 熱電対
4. ミリボルトメーター
5. 真空管電圧計
6. 水平炉

第11図 直流抵抗測定回路

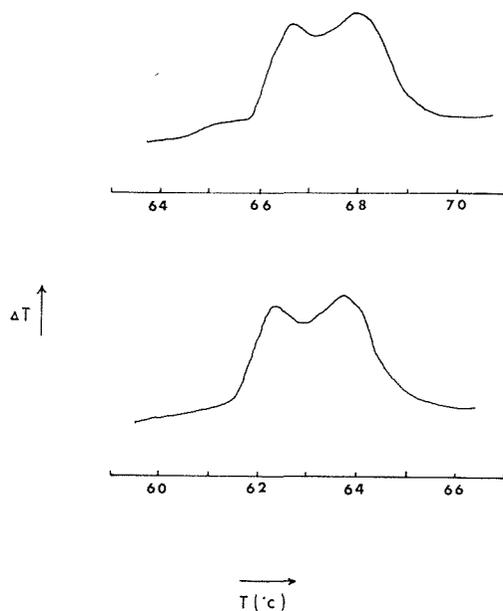
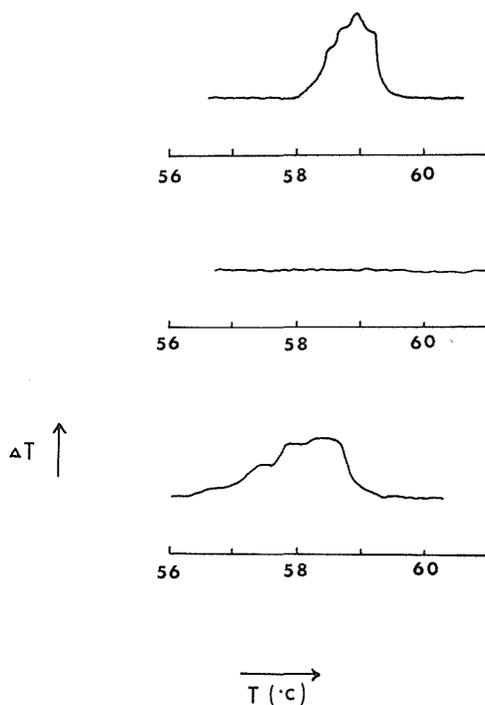
が極めて大きい。いずれの試料も第2, 第3サイクルでは第一のそれと多少異なっている。これは第6図に示した双晶の方位の変化と(図(a)と(c))見かけ上関連しているようである。——なお測定回路を図式的に第11図に示しておく。

② 熱的性質：粉末試料5mgについて島津製微量示差熱装置により測定した。試料は前同様1,500 Kでの平衡酸素分圧の下で合成されたものである。結果はまとめて第12図に示した。

酸素分圧 $10^{-4.1}$  atm に相当するもの( $VO_{2.00}$ )は幅広い発熱のピークを示すが、それを室温まで急冷し(30分以内)、再び昇温すると100°Cに至ってもこのピークは現われない。これを再び室温に冷やし、そのまま48時間放置して再び昇温すると、第一サイクルと同様に幅広いピークが現われる。この現象は前述の電気的性質と全く一致するもので、 $VO_{2.00}$ と云う定比のものではその転移に極めて大きいヒステリシスのあることを確証するものである。

これに反して  $PO_2=10^{-2.9}$  atm に相当する試料は、このヒステリシスが極めて小さい。ピークの幅は不定比性が大きくなるにつれて大きくなる。

不定比性が大きくなると(定比の場合でもおそらく転移の前に双晶のくりかえしが多くなる。)  $V^{+5}$  の存在による局所歪のため転移前の双晶は複

(a)  $PO_2=10^{-2.9}$ (b)  $PO_2=10^{-4.1}$ 第12図  $VO_{2.00+x}$  の示差熱曲線

雑になり、これがX線的には前述の様に、d. t. a. ではピークの変動の変化として現われているのであろう。

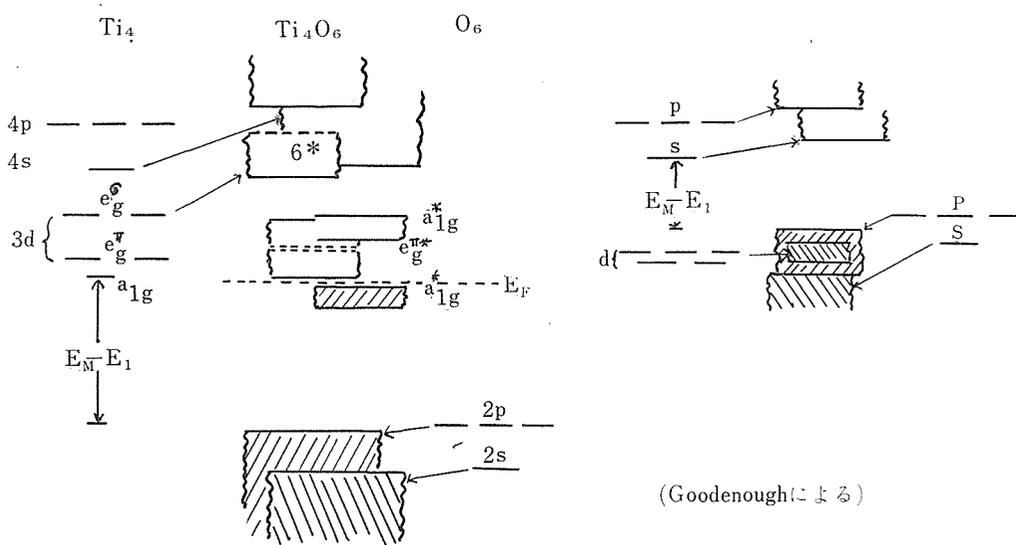
以上 VO<sub>2</sub> の研究における最大の焦点は何よりもその安定領域を決定すると云うことであり、それは

1,500K において  $P_{O_2} = 10^{-4.1} - 10^{-2.9} \text{atm}$ , 対応する化学組成 VO<sub>2.00+x</sub> として  $x = 0.00 \sim 0.07$

と確認された。従ってこれ等の物理的性質は、この不定比の度合と関連して議論されなくてはならず、結晶学的、熱的、並びに電気的性質について実験的にこれをはじめて確立したと云う点が、本研究の第2の焦点である。

VO<sub>2</sub> の相転移の driving force として格子振動に起源をもつもの、及び電子的起源のもの大きく分けて二つの説があり、且つその物理的性質の起源を考えるバンド構造も陽イオン—陰イオン—陽イオンの相互作用を無視して陽イオン同志の直接の相互作用にもとづく陽イオン格子全体に広がる狭い d-バンド、もう一つは酸素イオンの 2p とバナジウムイオンの 3d 軌道の混り合った幅広いバンドを考えるものとのである。そのいずれがより納得の行くものかは別として、これ等 V-O 系酸化物の性質が遷移元素化合物全体の性質の中でどのような位置づけがされるかを一応考えておく必要がある。

まずこの種の化合物の安定性と性質とを規定するもの、つまり d-電子のエネルギー状態について (I—研究の目標) の項で簡単に触れたがそれを図式的に表わすと第13図のようになる。図の左は Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 右は陰性原子をカルコゲンにした場合 (AX 型) (ZnS) の一例である。原子が集って結晶をつくって安定化される場合それぞれの原子軌道は陽性原子のイオン化エネルギー E<sub>I</sub> (陰性のそれでは親和力) を考慮すると、静電的なマデルング・エネルギー E<sub>M</sub> からこの E<sub>I</sub> を差し引いた E<sub>M</sub>-E<sub>I</sub> だけ安定化される。更にこれ等の原子軌道はそれぞれの結晶場によって色々のレベルに分裂する。図の左の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Octahedral な場に更に Trigonal な成分の加わったもの、右の d-レベルは Octahedral な場での分裂を示している。上述の E<sub>M</sub> は有効電荷をふくんでおり、それは陽陰両イオン間の電気陰性度の差が小さいと小さくなるから、s-p バンドのギャップの大きさが小さくなる。S<sup>2-</sup> は O<sup>2-</sup> より陰性度が小さいので図の右のようにギャップが小さくなっている (第13図は更に d バンドが下に重なった場合を示している)。左の図を一般的に考えて (I—研究の目標) の項で要約したのであるが、実際の多くの酸化物についての実験的研究の中には、二つの極端な例を示すものがある。その一つは、バンド計算では d 電子がより局在化していると考えられるものが実際の性



第13図

質は逆に極めて itinerent と思われるもの、他の一つは計算では極めてバンド的な性質の筈のものが実際には局在的な性質の強調されるものである。そして V-O 系の化合物はこの中間、謂わばどっちつかずの性質を示すのである。この系のものの多くが示す金属-非金属転移に関する考え方にしても、その一般的な理論をレビューした1968年のサンフランシスコのセミナー以後、更に多くの実験的データの集積はもう一度こうした現象を見直してみる必要を生じていると云う思いを深くするもので、我々の VO<sub>2</sub> についての研究——不定比性、欠陥濃度について——換言すれば、平衡酸素分圧によってよく characterize された VO<sub>2</sub> についての実験的データはそのための一つの大きな足掛りを提供するのである。

我々の実験的事実と比較して極めて興味のあるものは Kennedy 及び Mackenzie のそれである (T.N. Kennedy and J. D. Mackenzie; J. Non-Crystalline Solids, 1, 326(1969)). 彼等は基盤の上に転移温度以上の温度で蒸着された不定形の VO<sub>2</sub> は金属的で、転移温度以下で蒸着されたそれは半導体であり、そのいずれも VO<sub>2</sub> 結晶の示す金属-非金属転移を示さない。一般にこのようにして低温で出来る不定形物質ではその内部に短距離秩序をもつのが普通であるが、上記の前者のこうしたクラスターは正方系の VO<sub>2</sub> の構造に類似した構造をもち、後者のそれは単斜 VO<sub>2</sub> のそれに類似していると考えられる。そしてそのいずれもが長距離秩序をもつ VO<sub>2</sub> 結晶の示す金属-非金属転移を示さないと云うことは、この転移には長距離秩序つまり結晶格子の存在を必要とすることを強く示唆する。

VO<sub>2.00</sub> の結晶の示差熱分析で極めてヒステリシスの大きいことはすでに述べたが、このことは上の事実と対応するものと思われる。VO<sub>2.00</sub> と VO<sub>2.07</sub> に関する赤外吸収のデータ (第8図) からみて前者における V-O (或いは V-V をふくめて) 結合は後者のそれより多少弱いと考えられるが、このことは高温相より低温相に転移した単斜結晶の所謂モザイク構造において前者では、そのモザイク領域間の misorientation が後者のそれより大きく、より安定な方位にととるに時間を要することの原因となっているのかも知れな

い。それならば、前者がその段階では不定形物質にある程度類似を示して転移が観測されないと思われるのである。

VO<sub>2.07</sub> の欠陥構造について、それが V<sup>+5</sup> の存在によると思われることは前述の通りであるが、今可能な一つの推測を試みよう。まず第一に、この V<sup>+5</sup> はさきに述べた様に酸素イオンの Octahedron の中心ではなく、2つないし3つの酸素により近接し、d-p の  $\pi$  結合レベルを可能にしているであろうと云うことである。第二には、この V<sup>+5</sup> は格子点にてたためには分布しないで、V<sup>+4</sup> の欠陥により V:V より解放された一つの V<sup>+4</sup> と対をして、 $\square_{V^{+4}-V^{+5}-O^{2-}-V^{+4}}$  の様に結合 molecular cluster を作っている可能性があり、これは結晶内に励起された伝導電子の trap となり得る。より酸化のすすんだ V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の構造はこれに似た単位をもっている。又 V<sup>+5</sup> がたために分布すれば、それが V<sup>+4</sup>-V<sup>+5</sup>-V<sup>+4</sup> のように V:V の4個対に接する機会は多く、静電的な反撥力は d 電子の不安定化、つまりは結晶構造の不安定化を増大するのである。これに反して上述した空孔を含むクラスターは静電的には比較的安定であり、且つ、クラスター形成による機械的歪みは単斜晶全体の distortion の増大によりある程度にげられるであろう。

結晶の対称性の変化が単位胞の容積の倍化を伴う場合、ブリルオン帯の分裂をまねきエネルギー・ギャップを生じる。金属-非金属転移と云う現象の一つはこれによるものであるが、この単位胞の倍化は、磁氣的相互作用による Antiferro-ordering によるもの、或いは原子位置の一つ置きの変位(結果的に)によるその原子列方向の周期の倍化によるものがあり得るが、VO<sub>2</sub> には Antiferro 構造はなく、この後者によるものであることはその低、高温相の構造より明らかである。(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も後述するように金属-非金属転移をするが、その六方⇌単斜の対称性の変化は単位胞容積の倍化を伴わず、その転移は又別個の考え方を必要とする。)

VO<sub>2</sub> の不定比性の増大は、前述のように単斜晶のひずみを増し、エネルギー・ギャップを増加すると共に前述のクラスターは、又、電子のトラップであることを考えると、定性的には前述の電気的性質と不定比性との関係を説明し得るが、これ

等はいわば結晶転移の結果として生じた現象であり，転移の driving force とは思えない．これとは異なり，すでに述べた様な事実，更に又転移直前の双晶の挙動等はこの driving force を結晶格

子それ自身の中に，つまりは格子振動の挙動の中に求めなくてはならないであろうことを強く示唆するものであり，今後それに関する実験がより多くなされることを必要としているのである．

## 4. VO について

### 4.1 この問題のねらい

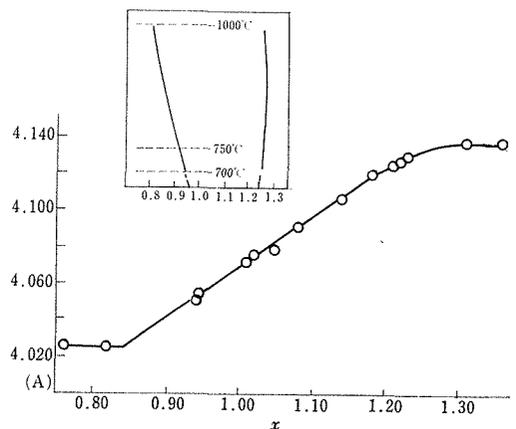
VO は TiO と共に金属過剰、金属不足の両方向に亘って広い不定比領域をもつ代表的なものである。その不定比が陽イオン格子、陰イオン格子双方の空孔によることはその格子常数、密度の変化の測定より確かめられており、組成的に定比(Me : O=1:1) のものでも両格子点に約 15% の空孔がある。この様に多くの空孔をもつにかかわらずなお結晶として安定であるのは空孔に伴う内部エネルギーの増加と、空孔を生ずることによる電子的なフェルミー・エネルギーの減少との間のバランスによるとされている(S. P. Denker : J. Phys. Chem. Solids, 25, 1397(1964))。この様に広い範囲の不定比のものは不定比化合物の内部に含まれる格子欠陥の分布状態の検討並びにそれに関連した物理的性質の変化をしらべるのに適し、本研究では後述する FeO と共にこれを一つの焦点とした。

一方、この様な点では TiO, VO は極めて類似しているがそれ等の格子常数の組成による変化はお互いに逆であるのが特徴的である。TiO の格子常数はその組成によって殆んど変化せず酸化が進むにつれてわずかに小さくなるが、VO のそれは大きく変化し酸化が進むにつれて大きくなる。格子常数の変化をきめる要因を考えると一つは格子構成イオン間の相互作用の強さ、他の一つは空格子点をうめてゆく謂わば幾何学的な要因である。TiO では、その全領域に亘って Ti-Ti の距離は金属 Ti のそれと殆んどかわらない。このことは Ti<sup>2+</sup>間の相互作用が大きく、たとえ O<sup>2-</sup>空孔が O<sup>2-</sup>でうめられ格子をひろげようとしてもそれに十分拮抗して格子常数が殆んど変化しないのであろう。これに反して VO では O<sup>2-</sup>空孔の充填と共に格子常数が大きくなるのは、この幾何学的要因がイオン間の相互作用にはるかに打ち勝っていることに他ならない。従って VO におけるこの化学結合の性質を解明することがもう一つの焦点となる。TiO, VO 共に食塩型であり、且つ、その不定

比の挙動が極めて類似していることは両者のバンド構造に可成りの共通性のあることを示唆するが、この化学結合の相違は、さきに VO<sub>2</sub> で述べた d-レベルにおける詳細、たとえば、バンド幅等を大きくかえ、電気的にも磁氣的にも可成り異なった性質を示すのである。

### 4.2 合成について

VO はその平衡酸素分圧が極めて低く、実験的にそれを制御することが困難である (VO<sub>1.24</sub> の酸化側の極限において固体電池で測定される 1,000°C の試料の自由エネルギーは平衡酸素分圧が約 10<sup>-23</sup>atm であることを示した.)。したがって、合成はすべて真空封入法による。バナジウム金属粉末と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末を VO<sub>1.00±x</sub> の  $x$  の色々の範囲にまぜ、それぞれを石英管内 10<sup>-2</sup>~<sup>-3</sup>atm 程度の真空に封入し、1,000°C で数週間保つ。管内に残留する酸素の量は固体 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) のそれにくらべて無視出来るから、固相反応の完了後は、それぞれの VO は管内にその平衡酸素分圧を示しているであろう。X線のみにて VO の単相であるものについて、この  $x$  の 1,000°C における範囲をきめた。 $x$  自身の測定は、この VO を V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に酸化したときの重量増で計算され、これは再現性よく  $x$  の変化による格子常数の変化に対応するから、合成物は一応格子常数によって characterize 出来る。第14図



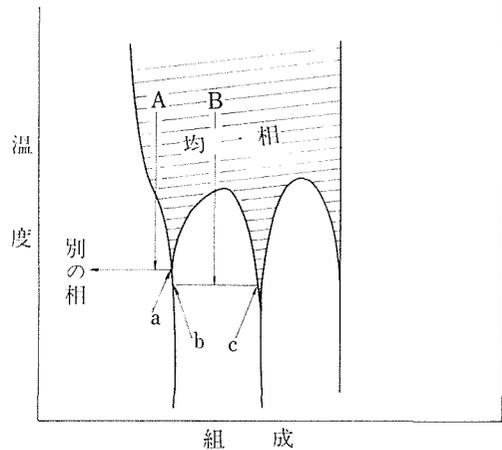
第14図 VO<sub>x</sub> の  $x$ -格子常数

に $x$ による格子常数の変化を1,000°C平衡VOについて示した。第14図中枠内は1,000°C平衡物を750°C, 700°Cで一週間 anneal した時の組成変化で、金属過剰側は低温で $V_2O$ とに相分離することを示している。(Ordering については後述する。)

VO の電気的な性質をみるためには、前述の混合物のアルゴン気流中でのアーク・メルトをくりかえすことによって、得られる VO の焼結体を1 mm 程度の厚みに薄板に切り、それを1,000°C等で真空封入加熱して(約一週間)、それぞれの温度の平衡試料を得た。

### 4.3 欠陥の秩序化について

さきに  $TiO$ ,  $VO_x$  は欠陥の分布状態の研究に都合がよいと云ったが、この問題の背景を要約してみよう。まず第一に不定比化合物は原理的にはその物質の高温相であると云うことである。高温では欠陥の発生による内部エネルギーの増大は欠陥のでたらめな分布によるエントロピーにもとづくエネルギーによって相殺され一つの均一相として存在し得るが、低温ではこのエントロピー項は殆んどきかず、自由エネルギーを低くするためには内部エネルギーを減少さす工夫がなさらねばならぬ。そのためにはこうした点欠陥がお互いに来るだけにはなれた規則的な配列をするか——超格子——、それともお互いに集ってクラスターを作るかであり、さらに進んではこのクラスターが上述の超格子をつくるかである。これ等のクラスターないし超格子の構造は連続的に無限にあるものではなく、それぞれある組成を中心とした狭い範囲の組成領域でそれぞれの構造を安定化さすであろうから、高温で均一相として存在する不定比化合物は低温では色々違ったものになるであろう。仮想的にその有様の一例を示すと、第15図の様になる。A, B点は組成つまり欠陥濃度は異なっているが同一構造をとっている。つまりこの温度では不定比化合物であるが、Aが矢印の様に温度がさがるとa点の組成のものと、左の別の相に分離し、又B点のものはb, cに分離する。我々が合成物の性質を議論しているのは、それぞれの温度で平衡に達したものを急冷することによって、もとの温度の状態を凍結し得ると云う前提にたっている。のぞましいのは一切を *in situ* に測定する



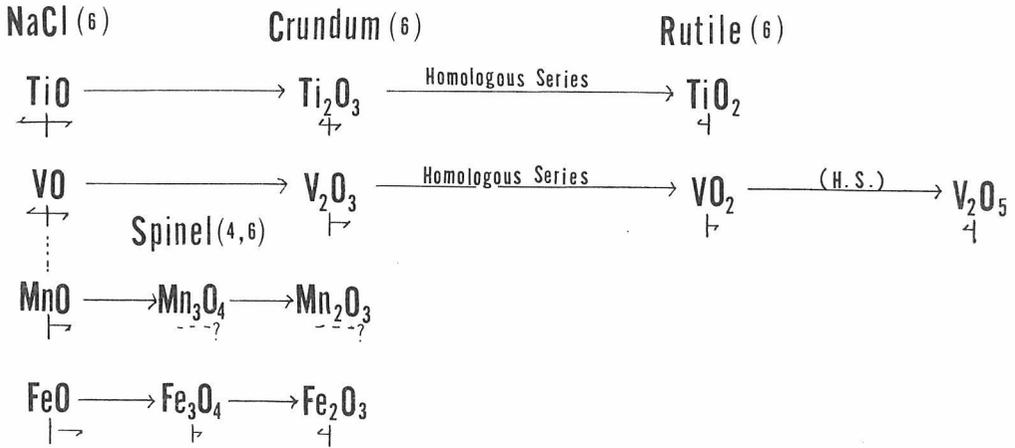
第15図 不定比化合物の仮想的な相図

ことであるが、現在、一般には技術的に困難である。

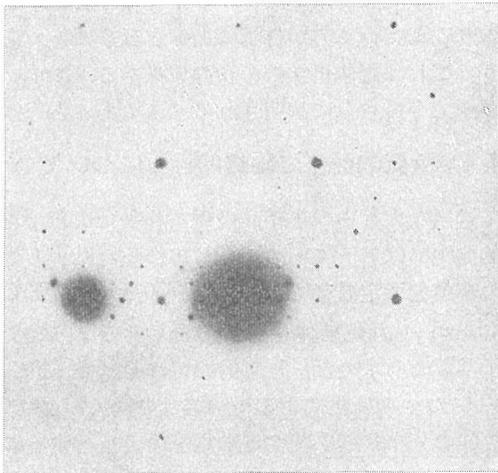
秩序化についてのもう一つの問題はどのようなものが点欠陥の ordering し、どのようなものがクラスター化すると云うことである。これについての一つの推論を試みてみよう。欠陥——もっと正確に云うとこれを中心にしてその作用の及ぶ小さな容積——間の結合力が matrix のそれより強いなら欠陥のクラスターをおこし、逆ならこれは matrix 中に分布するであろうことは容易に想像がつく。これを化学結合の面からみると matrix が、より金属的であれば欠陥は分布し、ionic であればクラスターをおこしやすいと云うことが出来るであろう。今鉄族の食塩型のものの不定比の状態並びにコランダム型、ルチル型のそれをまとめてみると第16図の様になり、低温ではTiOは点欠陥の秩序化、VO以下は Clusters をつくり、更にそれが秩序化すると云うことを示しており、一方、TiO は金属的であるが VO 以下は次第にイオニックな性格を一般的に示している(これ等については後述する)。

以上は、一般的な speculation とも云うべきものであるが、今 VO についての実験的な結果を以下に要約し、分布の変化に伴う性質の変化は、更に続く電気的、磁気的性質の項で要約する。

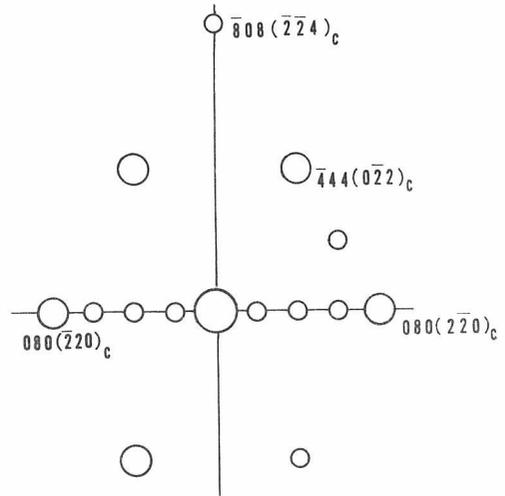
$VO_x$  の  $x < 1.00$  の領域のものは、実験の範囲では規則化はみとめられず、且つ、 $x$  が小さいと低



第16図 TiO-FeO の不定比領域



第17図 電子回折像(a)



(b) 赤道線附近

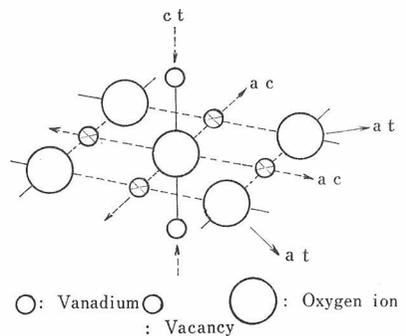
温でV<sub>2</sub>Oと分離する傾向がつよい。酸化側はこれにくらべ秩序化し易いようであるが、そのうち実験的にはっきり認められたのは  $x=1.15\sim 1.25$  (1,000°C) のもので、750°Cで Short-range の order を示し、700°Cでははっきりした超格子を示す。これは I4<sub>1</sub>/amd と云う空間群でその正方晶系の単位胞は食塩型のそれに対して

$$a = 2\sqrt{2} a_c, c = 2a_c \quad (a_c: \text{食塩型の軸})$$

と云う関係を示す。この超格子の電子回折像を第17図(a)に示す。

(b)図に説明するように基本的な食塩型の斑点(指数にcをつけたもの)の間に明瞭に超格子斑点を示しておりこの段階では粉末回折像にも超格子線が現われる。

問題は、この超格子のモデルをたてることであるが、結論的には第18図のようなクラスターが分

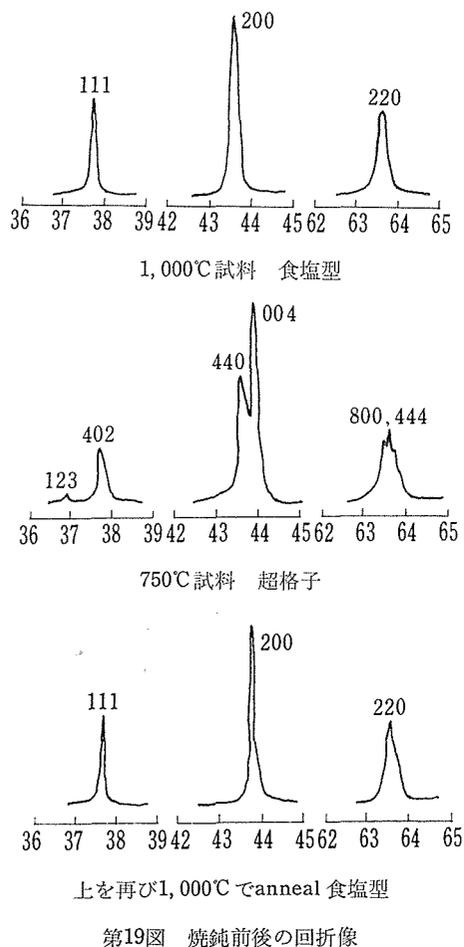


第18図 クラスターのモデル

布し ( $V$ は $V^{+3}$ ), その間をVイオンの空孔が結ぶような構造で前記の空間群をとるためには更に周期が倍になると思われるが, 統計的に上記のような周期に平均化されていると考える. 要点は,  $V^{+3}-O^{-2}-V^{+3}$ の分子クラスターを生ずる点でこれは後述する電気的性質を説明する.

これに対して B. Andersson と J. Gjønnes は, Vイオンの四配位位置に移動したクラスターを考えており, 回折的にはその方がより説明しやすいのであるが, 5価以外のVが4配位をとることはエネルギー的に可成りむずかしく, 他の性質の説明と関連して更に検討の要がある.

この超格子の安定性は $1,000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の間の上下の annealing のくりかえしで確かめられる. 超格子を示す  $700^{\circ}\text{C}$ 試料を  $1,000^{\circ}\text{C}$ に anneal すると同様の食塩型となり, その逆も同様である. その一例をX線粉末像に示したのが第19図である.



第19図 焼鈍前後の回折像

#### 発表文献

不定比酸化物中の陽イオンの分布について

中平光興: 粉体及び粉末冶金, 44年1月号  
Superstructure of  $\text{VO}_x$  in the range,  $x=1.15 \sim 1.25$ , and its Stability, M. Saeki and M. Nakahira, Mat. Res. Bull., 6, 603, 1971.

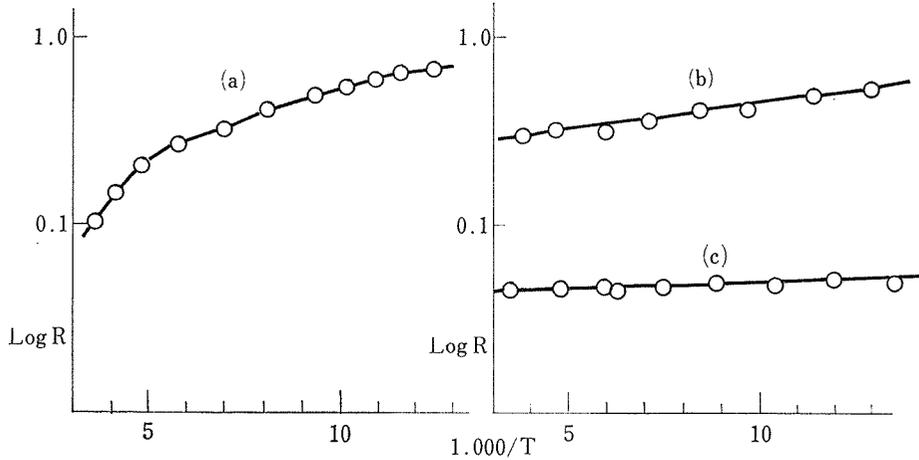
ここで一言必要なことは, こうした annealing の実験で平衡を早く確実に起こすためには段階的に行なった方がよいと云うことである.  $1,000^{\circ}\text{C}$ のものを  $700^{\circ}\text{C}$  で anneal するためには, 途中  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ とある程度 anneal して  $700^{\circ}\text{C}$  にもって行く方が, いきなり  $700^{\circ}\text{C}$  で行なうより有利である. annealing の過程は拡散をともなる過程であり, ことなつた温度の平衡に向うための barriers の克服は段階的により小さなそれを順番にのりこえて行く方が有利であると思ふことであろう. これは固体化学の一つの興味ある kinetic の問題で今後さらに解明されるべきであると思ふ.

#### 4.4 電気的並びに磁氣的性質について

適当な大きさの単結晶の得られない現在, 電気的測定にはアーク・メルトして作られた  $\text{VO}_x$  単相の薄膜を所定温度で ( $1,000^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ , 及び  $700^{\circ}\text{C}$ ) anneal した焼結体を用い, その化学組成は格子常数より求めた. 電気的測定はそれを通じて  $\text{VO}_x$  の  $x$  の変化による化学結合の変化, 並びに欠陥の分布状態に関する知見を得ようとするにあり, そのためには電気的性質の変化の全体的な傾向を見定めることに重点がおかれるから, 上記の様な焼結体による定性的な測定で十分であると考えられる. 電気抵抗の測定は, 通常の4端子法による.

要約すると

- ① 還元側から酸化側に向って抵抗は大きくなる. 還元側ではその抵抗の温度変化は金属的或いは半導体的ではっきりしないが酸化が進むにつれて半導体的となる.
- ② ゼーベック効果は酸化が進むにつれてその符号が反転する. 還元側では負で値も小さいが (1:1) をこすところから正となり値も次第に増加する.
- ③ ゼーベック効果の温度依存性は特徴的で, 還元側では依存性はなく, 酸化側においては,

第20図 VO<sub>1.20</sub> の電気抵抗

1,000°C 試料で依存性があるものも低温で anneal されるにつれて依存性は小さくなり、最後にはなくなる。且つ、値は正のまま小さくなる。

④ ③の傾向は同一試料についても温度が低くなると依存性はなくなる。

以上各々については後述するが、これ等のデータならびに磁氣的性質よりみて、VO<sub>x</sub>はその組成の変化につれて金属的なものからイオンのものに漸移して行くものと考えられる。

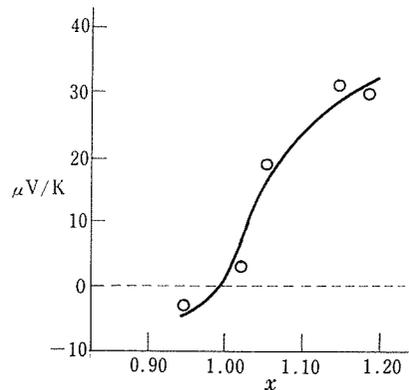
(1)秩序化による電気抵抗の変化：さきに酸化側の極限近くでの低温での欠陥の秩序化について述べたが、この傾向は（秩序の構造の違いはあっても）全領域に亘ってある筈であることは不定比化合物の一般的考察より予想されることである。従って、今、この秩序化がX線回折的にはっきりしている VO<sub>1.20</sub> 附近のものについて、その電気抵抗がどの様に変化しているかをしらべた。要約したものを第20図に示す。

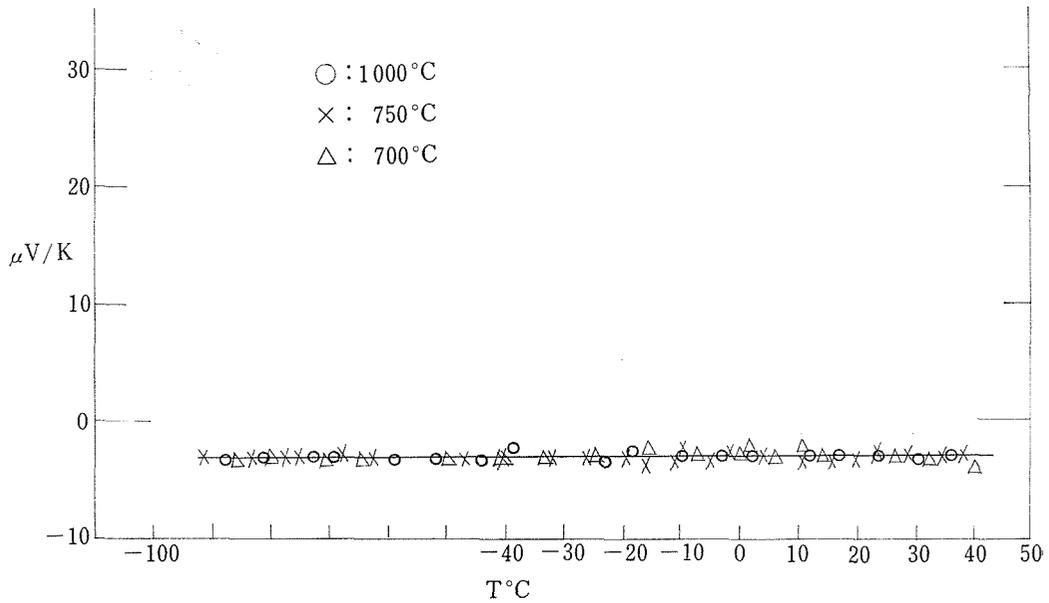
この図で④は1,000°C、⑥、③はそれぞれ750°C 700°Cで anneal されたものについてである。④は低温の直線部分と高温部とに分れ、⑥、③はいずれも直線部分のみとなる。今⑥を short-range order の試料、③を long-range order のそれと図式的に考えると ordering は、著しく見掛けの活性化エネルギーをさげていることがわかる。後述するゼーベック効果よりみて charge carriers は正孔であると思われるが、③の活性化エネルギー

は正孔の hopping に必要とするエネルギーよりはるかに低く、単に activated mobility を表現するものであろう。今物理的な image を描くとそれは結晶の全領域にわたって電導的なクラスターが存在し、これを媒介として電導が進んでいるようである。④の低温部は多少それに類似し、これは後述するゼーベック効果にもみられるのである。

(2)ゼーベック効果について：VO 内の化学結合に関連してその電氣的性質をみると、その charge carriers の性質に着目する必要がある、そのため我々は電導度測定試料についてのゼーベック効果を測定した。

第21図はそれが組成によってどのように変化する

第21図 VO<sub>x</sub> のゼーベック効果



第22図 VO<sub>0.9</sub> のゼーベック効果の温度依存性

るかを示したものである。図ですぐわかるように定比(1:1)の辺でその符号が逆転し、酸化側では正でその電導が何等かのhoppingによることを示している。且つ、その値は次第に増大する。これに反して還元側ではいずれも値は負で $-5\mu\text{V}$ 程度の小さなものである。

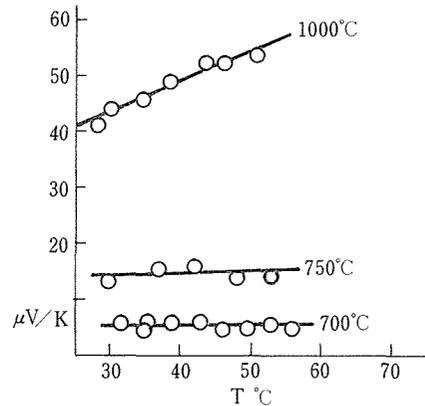
(3)温度依存性：ここでこのゼーベック効果の温度依存性について一言する必要がある。要約すると

- ① 還元側はいずれの試料も温度依存性はない。
- ② 酸化側では、1,000°C試料では温度依存性は顕著であるが、orderingが進むにつれてこれはなくなり、且つ値も小さくなる。符号は正のままである。
- ③ 酸化側の一つの試料について云えば低温になると依存性はなくなる。

今それぞれについての data を示す。

(i) VO<sub>0.9</sub> 位の試料での結果を第22図に示す。

図でわかるように欠陥の分布の如何にかかわらずゼーベック電圧は同じで(おそらく測定誤差内で、)且つ、温度依存性はない。こうした挙動はビスマスの様な半金属の示すものに類似しており、これが VO<sub>x</sub> の還元側ではその化学結合が可成り金属的であると云う一つの根拠である。



第23図 VO<sub>1.20</sub> のゼーベック効果の温度依存性

(ii) VO<sub>1.20</sub> 附近のもの：これについては前述した様に回折的には欠陥のクラスタリングとその秩序化の様相があきらかになった。これに対応して1,000°C, 750°C, 700°C annealing 試料のゼーベック効果の温度依存性を示すと第23図のようになる。図でわかるように秩序化がすすむとその値は小さくなり、且つ、温度依存性がなくなる。前記第20図はこの段階で電導の活性化エネルギーは極めて低いことを示しており(約0.03eV)、これは単に V<sup>+2</sup>-V<sup>+3</sup> の直接の hopping を考えては説明し得ない。これは何等かの極めて電導的な中間物

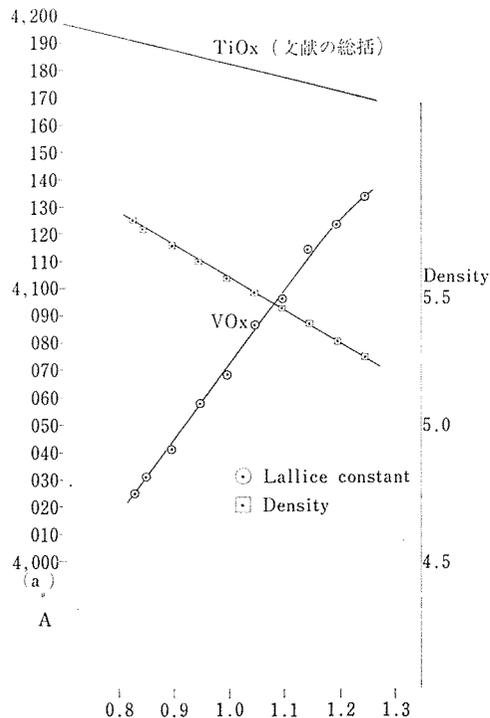
の媒介のあることを示唆している。我々は第18図に示したような欠陥のクラスターを考えたが、これは中間の $O^{2-}$ の2つの $P\pi$ 軌道と $V^{+3}$ の $t_{2g}$ 軌道との混合による $180^\circ V^{+3}-O^{2-}-V^{+3}$ の分子軌道をつくっており、その軌道の殆んどは空で極めて電導的であることを示唆しており、励起された電子はこれを媒介として hop する (polaronic conduction) と考えることが出来るのである。

発表文献：

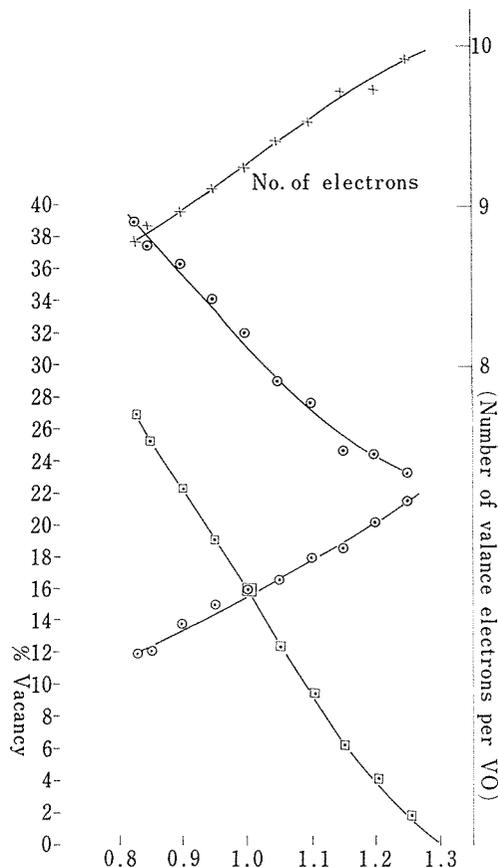
M. Nakahira and M. Saeki: Distribution of the defects in  $VO_x$  and the related transition metal mono-oxides.

7th Int. Symp. Reactivity of Solids (17-21, July 1972) Preprints 2.1 p. 1~7

最後にこれ等の実験データにもとづいて $TiO$ と $VO$ との間の相違ならびに $VO$ の化学結合について論ずる前に両者の格子常数, 密度, 一分子当りの価電子の数, 並びに各格子点の占有率を図(第24~26図)にまとめておく。 $VO_x$ については我々の測定にもとづき, $TiO_x$ については Denker



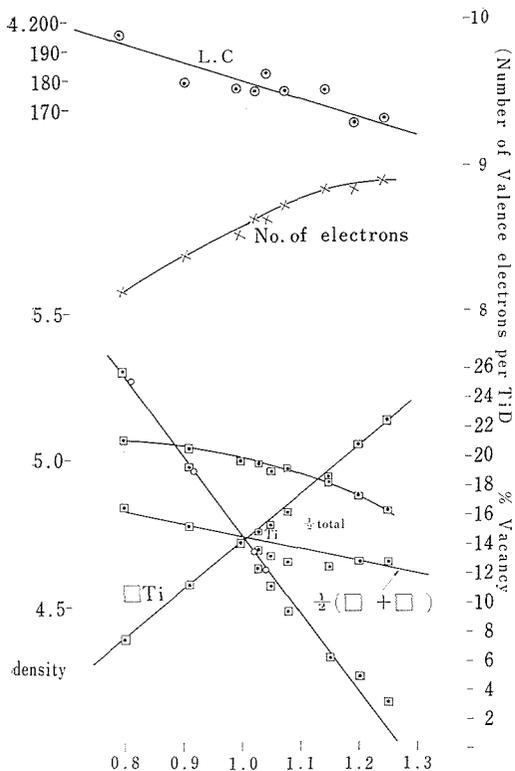
第24図  $TiO_x$  の格子常数と  $VO_x$  の格子常数並びに密度



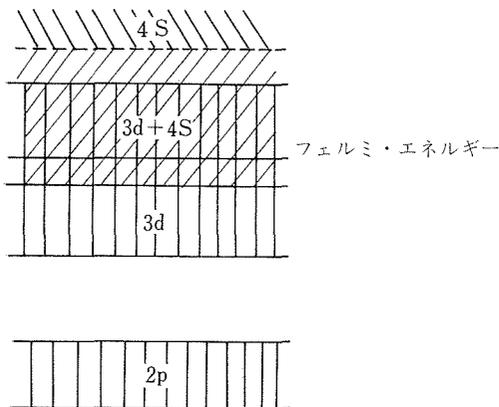
第25図  $VO_x$  の価電子数 (1分子当り並びにイオンの格子点占有率)

その他の文献をまとめたものである。

$TiO_x$  においてはその全領域において $Ti-Ti$ 間の距離は、金属 $Ti$ におけるそれと殆んどかわりなく、 $Ti-Ti$ と云うエネルギー帯の形成による金属性の可能性が考えられるが、Schoen及びDenkerのバンド計算によれば、 $Ti-O$ の相互作用も又極めて大きいことが示される(Phys. Rev., 184, 864-873, 1969)。従って空孔存在の如何にかかわらず全体的に金属的であり、前述の「Ⅲ.  $VO_2$  について」第13図左に示した $d$ 電子の状態は、色々の $d$ 軌道及び $4s$ 軌道のまじり合ったものであることが理解される。この様に $Ti, V$ の $3d$ がその $4s$ とまじり、その混成軌道の $O^{2-}$ との相互作用を考えると、 $TiO$ ではそれが化学結合の大部分を占ると思われる。これをモデル的にかければ第27図のようになる。



第26図 TiO の格子常数, 密度, 価電子数 (1 分子当り) 並びに格子占有率



第27図

VO も TiO と同じ構造をもっており, 本質的には同じ様なバンド構造をもっていると考えられるが, Ti にくらべて V の波動関数の radial 部分

はより小さく, 陰イオンのそれとの重りはすくなくなり, バンドはより狭くなって行くであろうし, 格子点におけるポテンシャルもことなり, バンドの詳細つまり重なり合ったバンドの相対的な位置も異なってくるであろう. 全体としてバンドの幅がせまくなると云う予想は, 化学結合的にはよりイオンのになると云う予想と関連する. 第24図に示したように VO の格子常数は酸素欠陥が少くなるにつれ (酸素の量がふえるにつれて), TiO とは異なって著しく増大する. このことはさきに述べた幾何学的要因 (酸素空孔の充填) の方が VO においては V-V, V-O 相互作用に勝っていることを示している. Denker 等の TiO におけるバンド計算で酸素の減少 (酸素空孔の増大) は, 陽イオン—陰イオン間の相互作用を増大することを示しているが, こうしたバンド的状态は VO<sub>x</sub> においては, x=0.8~0.9 あたりであると思われる. その領域のさきに述べた Semi-metal 的性質を説明するのであるが, 酸素の増大と共にその傾向はうすれ, よりイオン結合的になるものと思われる.

もう一つ考えるべきことは, TiO において Ti-O 相互作用と共に重要であった陽イオン—陽イオンの直接の相互作用である. d 電子イオンのそれについて Goodenough は次の様な実験式をみちびき, これは多くの化合物についてよくためざれている.

今二つの原子間の距離 R に対して critical な価 R<sub>c</sub> を考え, R > R<sub>c</sub>, R < R<sub>c</sub> により, 前者が電子がそれぞれのイオンに局在化する場合, 後者がバンド的になる場合としてこの R<sub>c</sub> を求めて次の様においた (J. B. Goodenough: Bull, Soc, Chim. Fr. 1965, p.1, 200).

$$R_c^{3d} = \left\{ 3.05 - 0.03(Z - Z_{Ti}) - \rho_3 \Delta [J(J+1)] \right\} \text{Å}$$

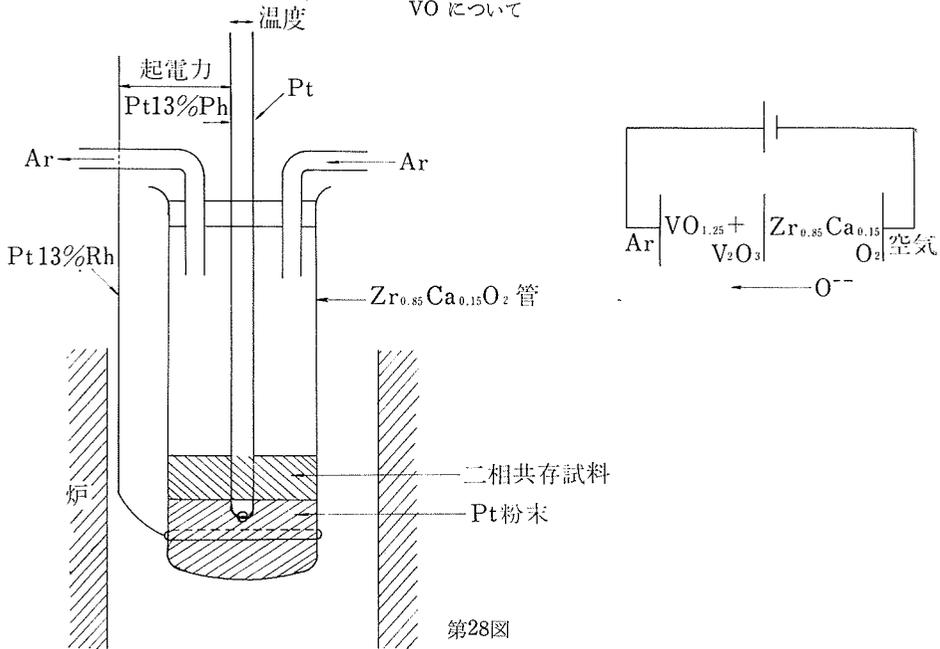
$$R_c^{4d} = R_c^{3d} + 0.88 \quad R_c^{5d} = R_c^{3d} + 1.36$$

第一項は実験の整理から求められ, 第二項は原子番号 Z の増大による波動関数の radial 部分の収縮を示し, 第三項は電子の exchange stabilization をあらわしている. 今これによって TiO, VO について計算してみると,

$$\text{TiO}_{1.2} (R_c = 2.86 \text{Å}) \quad \text{Ti-Ti} \quad 2.96$$

$$\text{VO}_{0.8} (R_c = 2.59) \quad \text{V-V} \quad 2.84$$

となり, TiO<sub>x</sub> では d-バンド形成の可能性があ



るが、VO<sub>x</sub> ではそれが無いことが分る。

以上、VO<sub>x</sub> においては V-O、V-V 交互作用のいずれよりみても上述の考え、つまり x の増大と共によりイオンのとなると云うことが結論されるのである。

〔補註〕 VO<sub>x</sub> の平衡酸素分圧は低く、実験的にその Po<sub>2</sub> と x との関係を求めることは困難であると前述したが、不定比領域の両端のそれは固体電解質電池を組立てることによって求め得る。ただ、VO<sub>x</sub> において、その還元側の端と共存する相(V<sub>2</sub>O or V<sub>4</sub>O ?) に未だ瞬味さがあるので、我々は酸化側のそれのみを求めた。方法及び結果のあらまは次の通りである。

Zr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub> 管 (長さ 30cm) の底に白金粉末を入れ、その中に 13% Rh-Pt の熱電対の先を入れる。

その上に二相共存試料 (VO<sub>1.25</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を約 4g 入れて Ar ガスを流して封入する。

栓はシリコン・ゴムの上を接着剤で完全にシールする。

起電力測定用に管の外側に 13%Rh 線をまいて Pt ペーストでおおっておく。(第28図)

これを所定の温度の炉に入れ温度と起電力を測

定する。

測定例

試料 VO<sub>1.25</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

温度 1,000°C

時間 24hr

起電力 1.34V

外雰囲気 Po<sub>2</sub>=0.21

これより平衡分圧は logPo<sub>2</sub>=-22.6

他の例では、

試料 VO<sub>1.25</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

≡ -log Po<sub>2</sub>

7.86×10<sup>-4</sup> 21.1+0.9

8.05 21.8+0.9

8.17 22.2+0.9

7.88 21.1+0.9

7.65 20.3+0.9

なお再現性、信頼度が低い還元側の目安として

試料 VO<sub>0.83</sub>+V<sub>2</sub>O

温度 1,000°C

時間 24hr

起電力 1.42V

外雰囲気 空気

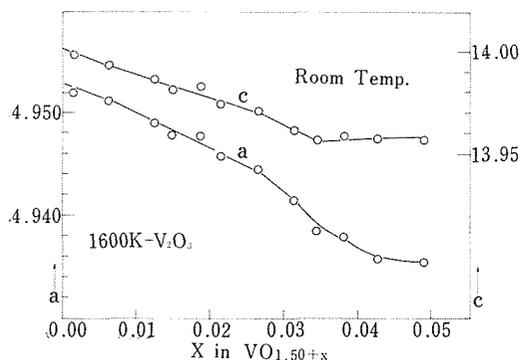
これより log Po<sub>2</sub>=-23.9

## 5. $V_2O_3$ について

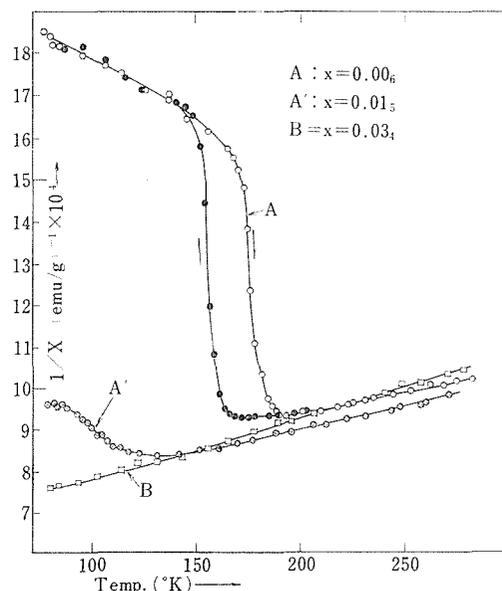
$V_2O_3$  は、コランダム型の常温で六方晶系の結晶であり、 $V_2O_3$ - $VO_2$  間の相平衡については桂等の研究がある (T. Katsura and M. Hasegawa: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 561 (1967), W. Wakihara and T. Katsura: Met. Trans., 1, 363 (1970)). それによれば、例えば、1,600K で  $VO_{1.500+x}$  として  $x=0.000\sim 0.047$  であらわされる不定比性がある。我々は、この不定比性と物性との関連性に着目して研究をすすめた。 $V_2O_3$  の物性は、 $VO_2$  と同じくその金属-非金属転移でよく知られているが、この不定比性との関連においてそれをとらえたものは未だないのである。

### 5.1 不定比性と格子常数

試料は  $PO_2=10^{-6.5}\sim 10^{-9.5}$  atm, 1,600K で平衡に達したものを急冷したものである。室温の格子常数は、六方晶系単位胞を基礎に最小自乗法によって計算された。第29図にその変化を示す。図でわかる様に  $x=0.02$  附近までは、a, c 共に平行して減少し、軸率  $c/a$  には変化はない。この不定比が  $V^{+3}$  格子点の欠陥と考えると、この格子常数の変化が固溶体における Vegard 則に従っているところよりみて欠陥が不規則に結晶内に分布していると思われる。しかしながら、更に欠陥が増大すると格子常数の変化は最早や Vegard 則には従わず、a 周期は c にくらべて急速に減少し、 $c/a$  は大きくなって行く。後述するように、この変化は又同時に物性の大きな変化を伴い、これ等欠陥の



第29図  $VO_{1.500+x}$  の格子常数



第30図  $VO_{1.500+x}$  の帯磁率の温度変化

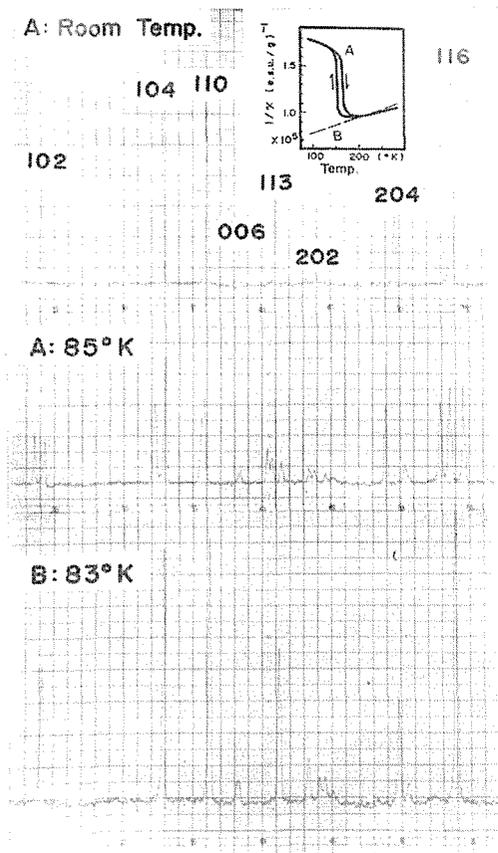
分布の仕方に大きな変化をきたしていることを示唆しているのである。

### 5.2 不定比性と帯磁率の変化

$V_2O_3$  は160K附近より低温で反強磁性を示し、これに伴って電気伝導も金属性より非金属的となり、結晶も又六方晶系より単斜晶系となる。我々は、この転移を不定比性との関連においてしらべるため粉末試料の帯磁率の温度変化をしらべた。第30図にその一例を示す。不定比性の増大と共に転移点は低温側にうつり、且つ、 $1/\chi$  の jump も小さくなる。そして更に  $x$  が増大するとこの転移はおこらなくなり、その領域は前述の格子常数の a の急速に減少する領域に対応している。後述する単結晶による電気伝導の測定もこれと全く同じ傾向を示す。

### 5.3 不定比性と構造の変化

前記 1, 2 で述べたように  $x$  の増大と共に磁氣的、電気的転移を起さなくなる領域の結晶学的な性質をしらべるため、低温粉末法 X線回折をしら



第31図 ディフракトメーター図

A: 室温及び 85K (直空中) の V<sub>9.506</sub>

B: 83K (真空中) の VO<sub>1.534</sub> 挿入図

1/χ の温度化.

べた. 低温はX線試料台に液体窒素をふきつけることによって得られた.

試料は転移を示すものA

$$A: x=0.00_6, a=4.952_3 \pm 0.000_3 \text{ \AA} \\ c=14.00_6 \pm 0.00_5$$

転移を示さないものB,

$$B: x=0.03_4, a=4.939_2 \pm 0.000_5 \\ c=13.96_3 \pm 0.00_5$$

回折図を第31図に示す. この図でわかるようにAでは85Kで単斜系にかわっているが, Bでは83Kでなお室温の六方系のままである.

以上の実験その他にもとづく V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の欠陥の分布状態並びに物性変化についての考察は後述する.

\*M. Nakahira, S. Horiuchi, and H. Ooshima: J. Appl Phys., (1970) 41, 836

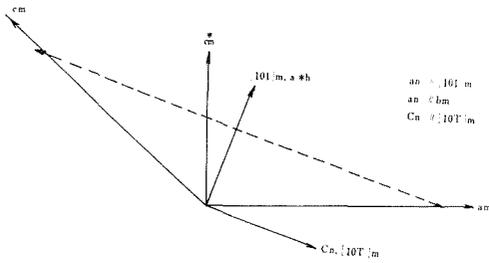
#### 5.4 不定比性のよく規定された単結晶の育成

H<sub>2</sub> による V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の還元によって得られる V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を出発原料とし, TeCl<sub>4</sub> 或いは VCl<sub>3</sub> によって輸送すると V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単結晶を得る. TeCl<sub>4</sub> によるものは c 軸方向にのび VCl<sub>3</sub> によるものは底面が発達し, この現象は carrier ガスの相違による晶癖の違い, ひいては成長機構の考察に興味ある足がかりを与えるが, この報告では省略する. いずれにしてもこの方法による単結晶は, その不定比性を任意に規定することは出来ない. 従って, 我々は, こうして得られた単結晶をそれぞれ 1,600K, Po<sub>2</sub>=10<sup>-6.5</sup>~10<sup>-9.5</sup> atm の環境に一週間 soak して化学的平衡にもたらしめた. 得られるものは, もとの結晶と同じく X 線的に単結晶であり, 格子常数よりみてそれぞれの環境通りの不定比性を示すことが確認された. 電気伝導はこれ等の単結晶によったのである.

#### 5.5 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> への topotactic な酸化 (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の欠陥の分布に関する考察)

後述する Fe<sub>1-x</sub>O 内の欠陥の分布がすぐ隣りの層 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の構造に似ると同様, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はすぐ隣接して V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 相をもっているから, 後者の構造より V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内の欠陥分布の状態を推察出来る可能性がある. そのためには V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶がそのまま V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 単結晶に酸化され得るかどうかの一つの手掛りである. 若しそうならないなら, 両者の間の構造的類似性がないと云うことで (つまり幾何学的類似性でなく化学結合的にと云う意味.), 上述の推論は不可能である.

前記4でのべた単結晶を 1,500K, Po<sub>2</sub>=10<sup>-7.0</sup>atm 附近に一週間保持する. 結晶はそのままの形で V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 単結晶にかわっている. 従って, 両者の間の結晶学的な軸の關係が X 線写真よりそのまま決定される. それを第32図に示す. 図で添字 m は単斜晶系の V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, h は V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のコランダム構造を示す. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> はいずれも酸素イオンは六方充填をしており, その酸素層は V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では図の C<sub>n</sub> に直角, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ではその [101]<sub>m</sub> 方向に直角であると云うことは V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の酸化に当って V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



第32図  $V_2O_3$ ,  $V_3O_5$  間の結晶学的な関係

の酸素格子は不変であることを示している。今両者の格子常数を次に比較してみる。

$V_2O_3$ (R3c)	$V_3O_5$ (C2/c)	
定比のもので	$a=9.983\text{Å}$	
$a=4.953\text{Å}$	$b=5.037\text{Å}$	$\beta=138.8^\circ$
$c=14.006\text{Å}$	$C=9.837\text{Å}$	

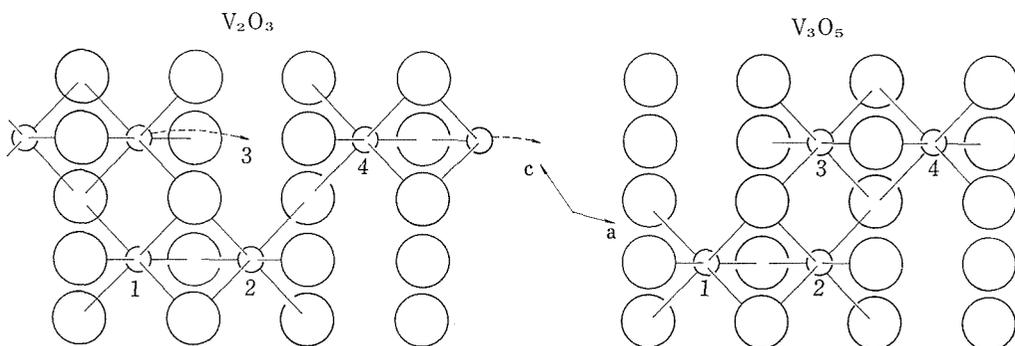
これより両者の酸素面間隔をくらべると  $V_2O_3$  で  $2.34\text{-Å}$ ,  $V_3O_5$  で  $2.316\text{Å}$  が  $V_2O_3 \rightarrow V_3O_5$  で多少ちぢんでいることがわかる。  $V_3O_5$  の構造は第33図に示した様な金属-酸素-金属空孔のブロックを単位として、これが C2/c の対称にしたがって単位胞中に配列しているのである。これを第33図の  $V_2O_3$  の対応する部分と比較すると、次のことが云える。  $V_2O_3$  の V 空格子点はその数が少ない間はその層構造全体にバラマかれるが、更にそれがふえると結晶内に蓄積される歪みをバランスするため、空孔は一層おきに主に分布し、残りの層の V イオンの一部は第33図で矢印に示した様に、元来空位であった六配位位置にうつる。(コランダム構造では3つの六配位位置のうち、一つがもともと空位なのである。)これがすすめばそのまま  $V_3O_5$  の構造となる。  $V_2O_3$  の10個の V は  $V_3O_5$  で

9個となるから後者では前者にくらべて空位は多少多い。これより考えると  $V_2O_3$  内において欠陥が増大した場合、すでに  $V_3O_5$  の構造の芽を生じているものと思われ、第33図の右図のようなクラスターが出来ていると考えられる。第32図の軸関係よりみて、  $V_2O_3$  の a 軸の一つ ( $4.953\text{Å}$ ) は  $V_3O_5$  では多少のびて b 軸 ( $5.037\text{Å}$ ) となるが、もう一つの a 方向 ( $4.953\text{Å}$ ) の面間隔  $4.03\text{-Å}$  は  $V_3O_5$  の  $d_{101}=3.50\pm\text{Å}$  にくらべて非常に大きく、このことは、未だコランダム構造をとっている限りでは、この様なクラスターの発生、発達は、構造の a 軸は c 軸 (酸素面間隔は  $2.34\text{Å} \rightarrow 2.316\text{Å}$ ) にくらべ大きくちぢむことを示唆しており、第29図の観測とよく一致しているのである。

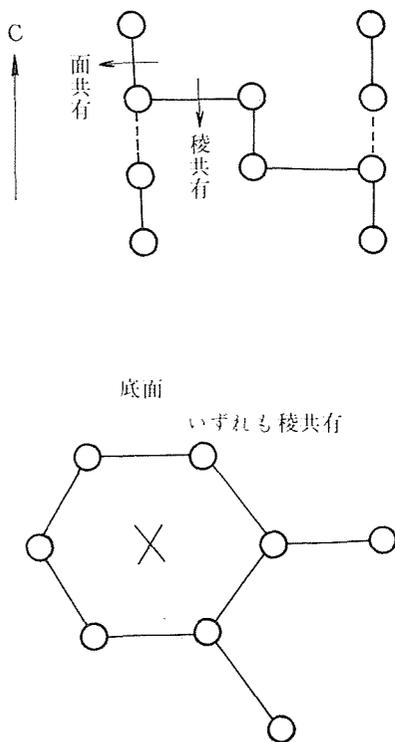
### 5.6 不定比による物性変化について

コランダム型の遷移金属酸化物の定性的なバンド・モデルは Goodenough が提案しているが、今我々の云わんとすることは、結論的にはこの d-バンド内にある局在化した空の d レベルに、前述したように欠陥クラスターの発生により電子が入ることにより、バンドのひろがりや mixing の度合に変化が起こり、更に d 電子の減少により、磁気相互作用の機会は少くなり、後述するような低温でのバンドの分裂がおこらないと云うことである (金属-非金属転移がなくなること)。そのためまず  $Ti_2O_3$  と  $V_2O_3$  のバンド構造の少しの違いを Goodenough によって説明しておく。

コランダム構造の特徴は、その陽イオンに着目すると C 軸に沿って酸素八面体の面を共有して陽イオンの対を作っていること、並びに底面内で 3



第33図  $V_3O_5$  の構造単位と、それに対応する  $V_2O_3$  の構造

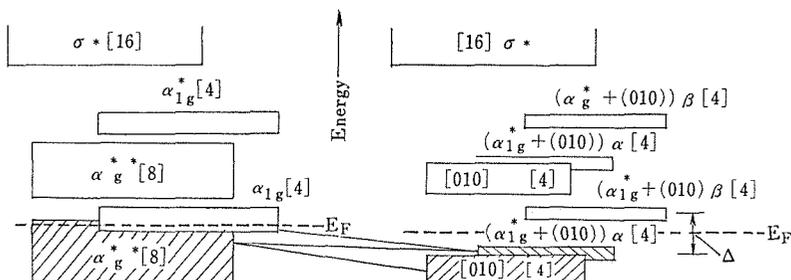


第34図 コランダム構造の陽イオンの相互関係

つの最近接陽イオンをもつことである。それをモデル的に第34図に示す。今、この陽イオンが遷移金属である場合、そのd-レベルは八面体の cubic な電場に重なって（これは d レベルを 3 重に縮退したより安定な  $t_{2g}$  レベルと 2 重に縮退した  $e_g$  レベルとに分裂さす。）Trigonal な成分をもち、これは  $t_{2g}$  を更に  $a_{1g}$  及び  $e_g^*$  の対称をもつ成分にわけける。Goodenough は、これに従って Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の

バンドモデルを前述の「Ⅲ. VO<sub>2</sub> について」の第13図の左に示したように提案した。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では  $c/a$  は極めて小さいから、この Trigonal な成分の符号は正で  $a_{1g}$  は  $e_g^*$  より下にくるが、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では  $c/a$  は大きく第35図に示すようにこれが逆転している。

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では d 電子は 1 個でそれは  $a_{1g}$  を埋め、第13図のようにになっているが、高温  $c/a$  が大きくなってくると、 $a_{1g}$  は上り  $e_g^*$  は下り両バンドは mixing して metallic になる。これに対して、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では第35図の様なモデルが考えられる。図の左側は高温 (>160°K) の六方、右側は低温の反強磁性相のそれである。左側は、多少これより修正さるべきで、第34図の空になっている点 (X 印) に向う d レベルは、空のレベルとして  $e_g^*$  バンド中に局在している管である。低温で単斜系になるが底面内の周期はそれによって倍化されず (VO<sub>2</sub> とこの点でことなる.)。バンドの分裂 (金属-非金属転移) は図の様に intra-atomic exchange による。不定比が大きくなって、もし前述の様な cluster がつくられると、この空のレベルとして存在したものは、電子を得ると同時にバンド的にひろがり、 $c/a$  の増大による  $a_{1g}$  の位置の変化よりもこの mixing によるひろがりの方が勝つものと考えられる。これは d 電子の数の減少 (磁気相互作用の機会の減少) とあいまって、依然金属の状態を低温でも保持し、金属-非金属転移をしなくなる。



第35図 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高温相 (Rhombohedral) と低温相 (Monoclinic) との図式的なバンド構造

## 5.7 他の遷移元素のドーピング(補註)

補註上述したことよりみて c/a の変化が,  $V_2O_3$  の物性に大きな影響のあることが考えられ, 色々

の遷移金属イオンをドーピングしたものとの研究が極めて多い。我々は, この報告でその詳細についてはふれず, ただ補註として我々の測定結果のみをここにあげておくこととする。

格子常数と c/a (Doping は stoichiometric  $V_2O_3$  に)

	a	b	c/a		
Stoichiometric $V_2O_3$	$4.952_5 \pm 0.000_3$	$14.004 \pm 0.001$	$2.827_7$		
最も non-Stoichiometric $V_2O_3$	$4.942_2 \pm 0.000_2$	$13.98_0 \pm 0.00_1$	$2.828_7$		
$V_2O_3-Cr_2O_3$ (3mol%)	$4.948_8 \pm 0.001$	$13.995 \pm 0.005$	$2.828_0$		
$V_2O_3-Cr_2O_3$ (6mol%)	$4.982_3 \pm 0.002$	$13.89_4 \pm 0.003$	$2.788_7$		
$V_2O_3-Fe_2O_3$ (3mol%)	$4.947_9 \pm 0.001$	$13.98_5 \pm 0.00_5$	$2.826_5$		
$V_2O_3-Fe_2O_3$ (6mol%)	$4.955_3 \pm 0.000_2$	$13.97_0 \pm 0.00_2$	$2.819_2$		
Ti <sup>3+</sup>					
$V_2O_3-Ti_2O_3$ (約6mol%)	$4.971_2 \pm 0.000_4$	$13.990 \pm 0.00_3$	$2.814_2$		
$V_2O_3-Ti_2O_3$ (1)	$4.969_8 \pm 0.000_3$	$14.00_0 \pm 0.00_2$	$2.817_0$		
$V_2O_3-Ti_2O_3$ (2)	$4.975_7 \pm 0.000_2$	$13.98_5 \pm 0.00_1$	$2.810_7$		
Ti <sup>4+</sup>					
	1500K	a	c	c/a	
$V_2O_3-TiO_2$ (3mol%)	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =1	4days	$4.963_4 \pm 0.000_2$	$13.99_8 \pm 0.00_2$	$2.820_2$
$V_2O_3-TiO_2$ (6mol%)	"	"	$4.971_0 \pm 0.000_2$	$13.99_1 \pm 0.00_1$	$2.814_5$
$V_2O_3-TiO_2$ (12mol%)	"	2days	$4.974_2 \pm 0.000_2$	$13.99_0 \pm 0.00_1$	$2.812_5$
$V_2O_3-TiO_2$ (12mol%)	"	(2+2)days	$4.976_3 \pm 0.000_2$	$13.99_0 \pm 0.00_1$	$2.811_3$
$V_2O_3-TiO_2$ (20mol%)	"	2days	$4.974_8 \pm 0.000_2$	$13.98_6 \pm 0.00_1$	$2.811_4$
$V_2O_3-TiO_2$ (20mol%)	"	(2+2)days	$4.974_7 \pm 0.000_6$	$13.99_6 \pm 0.00_3$	$2.813_4$
$V_2O_3$	-log P <sub>O<sub>2</sub></sub> =7.5		$4.950_4$	$13.99_5$	$2.827_0$
VO <sub>1.531</sub>			$4.942_3$	$13.96_6$	$2.825_8$

上記の試料についての電気伝導, d, t, a 及び赤外吸収の観測を相転移に関連して通観すると以下の2つに要約される。

1. Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> の添加の効果は  $V_2O_3$  の不定比の増大と同じく, 金属-非金属転移をおさえる。
2. Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> の添加は定比の  $V_2O_3$  と同様な挙動をする。

前期にあげた c/a の変化は殆んど上の1, 2と相関はないようであるが, 1, 2, の示すことは単位胞当

りの d-電子の数の減少 (Ti 添加のときに相当) が転移の抑制に重要な役割りをしていることである。これについては次の文献を参照されたい。

N. Kimizuka, M. Ishii, M. Saeki, M. Nakano and M. Nakahira

Metal/antiferromagnetic insulator transition of  $V_2O_3$  as affected by the non-stoichiometry and Ti-, Cr- and Fe-doping.

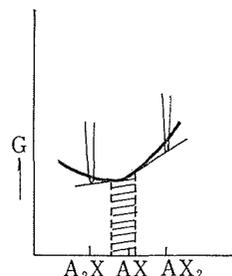
Solid State Comm. (印刷中)

## 6. V-O系の不定比と構造の安定性

不定比性をその化学結合の面から云うと、一般に結合の方向性のないイオンないし金属的な結合において不定比性は大きく、全体として共有結合性をつよいものには小さい。これは又一方からみると、その物質の intrinsic な欠陥の出来やすさが不定比性を大きくすると考えられる。これをV-O系の酸化物  $VO_x$ - $VO_2$ - $V_2O_3$ についてみると亜金属的と思われる  $VO_x$  の還元側の一部をのぞいて、全体的にはイオン結晶であり、その不定比性は同時に原子価の変化をともなった電子欠陥を常に伴っている。 $VO_x$  ではその intrinsic な欠陥濃度が15%にも達し ( $V_{0.85}O_{0.85}$ )、そうした欠陥を生ずるエネルギーの大きくないことを示しているが、これは同時にそうした欠陥がたとえ数多く生じて、それによる自由エネルギーのエンタルピー項の上昇はそう大きくはならず、欠陥のでたらめな分布による配置エントロピーにもとずくエネルギーで十分におぎないつき、広い不定比領域にわたって、その構造を安定に保ち得ることを示している。一般的に云って、不定比領域の範囲はその相の自由エネルギーのレベルに対する隣接相の自由エネルギーの相対的位置によってきまり、又、均一相(不定比相)の自由エネルギー幅が小さい程(つまり組成の変化に対して自由エネルギー曲線がゆるやかに変化する)、不定比は大きいのであるが(この関係を図式的に第36図に示す)、このことの物理的なイメージは上の  $VO_x$  における議論と対応するのであり、事実  $VO_x$  の存在領域はおそらく前にのべた様に  $1,000^\circ\text{C}$  において  $P_{O_2}=10^{-22.6}\sim 10^{-23.9}$  程度の狭い自由エネルギー幅をもっている。

我々は又一方ではこうした原子価の変化をともなう格子欠陥では原子価が大きくなる程、お互いの静電的な作用は大きくなり、その物質の基本構造に大きな歪みを与え、不定比の領域を狭くすると考えなくてはならない。欠陥の増加は直ちにその構造を不安定化してしまう。

V-O系では低温での歪エネルギーの解放が欠陥のクラスターの形成によってある程度行なわれ



第36図 不定比相の存在領域の図式的表示

$\left. \begin{matrix} A_2X \\ AX \\ AX_2 \end{matrix} \right\}$  定比相

AX: 不定比相. ハッチの部分はその均一領域

ることを今までしめして来たが、今その相互を比較してみよう。「IV.  $VO$  について」で  $VO_x$  については第18図に示したような極めて対象的なクラスターをつくり、さきにもべた様な安定な分子軌道を作ると考えると、不定比の広範囲にわたって構造の安定性を保ち得ると考えられるが、これに反して  $VO_2$  では  $V^{+5}$  による八面体のひずみは「III.  $VO_2$  について」で考えた様なクラスターでも十分には解放されないであろうし、更に  $V_2O_3$  では「V.  $V_2O_3$  について」であげた第33図のようなクラスターの陽イオン間の反発は大きく、全体としては  $V_3O_5$  の構造をとらないと、それがバランスしないものと思われる。

〔補記〕

この報告の一つの焦点は、不定比をおこしている欠陥の分布状態についてであるが、 $VO_2$  のその理解、更に  $VO_2$ - $V_2O_3$  間の相を確認するため、本グループの末期において  $V_6O_{13}$  の研究を試みた。又、さきに述べた様に赤外研究の面より、これ等物質の化学結合の解釈を試みようとした。それ等をここに補記として実験的結果のみをあげておく。

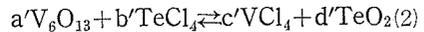
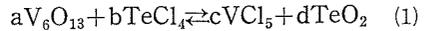
### 6.1 $V_6O_{13}$ について

(1)結晶の育成: 試薬特級  $V_2O_5$  を  $H_2$  気流中  $600^\circ\text{C}$  で還元して作った  $V_2O_3$  に、計算量の  $V_2O_5$  を混合して石英管に真空封入する。これを  $670^\circ\text{C}$  のカ

ンタル炉に入れて3日間反応させる。出来た試料はX線回折で同定された。この粉末を出発材料として化学輸送法によって単結晶を育成するのである。

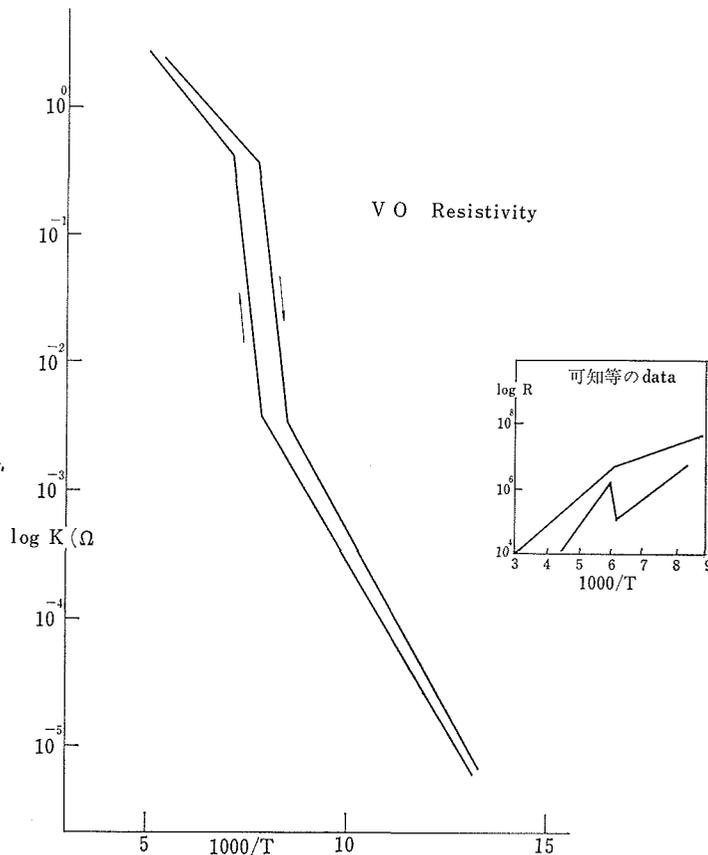
長さ150mm, 内径13mmの石英管に粉末 $V_6O_{13}$  約1gとtransport agentとして $TeCl_4$  50mgを真空封入し, 高温部を700°C, 低温部を650°Cに保ったカンタル炉に粉末試料が高温側になるように入れる(吸熱反応)2日間transportさせたのち取出す。結晶を希塩酸で洗って一部を粉砕してX線回折により同定した。出来た結晶は巾4mm, 長さ10mm程度の板状の濃いblueのものであり, HXA(電子顕微鏡の下でのX線蛍光分析)による定性でTeの特性線は見当らない。 $V_6O_{13}$ は800°C以下で安定であり, 800°C以上では $VO_2$ と $V_2O_5$ に二相分離する。従って合成及び結晶育成は800°C以下で行なわれなければならない。

上の化学輸送における反応は



のまじり合ったものであろうが, この際反応する, 或いはdepositする $V^{5+}/V^{4+}$ の比が必ずしも $1/2$ になる必要はない。 $(V_6O_{13} = 4VO_2 \cdot V_2O_5 \cdots \rightarrow 4V^{+4}/2V^{+5})$ . (2)式が支配的であれば, 低温側で気相より固相にうつる時に雰囲気中の $PO_2$ に相当して一部は $V^{+5}$ としてdepositする。同様に高温側では一部は還元されて $V^{+4}$ となり,  $VCl_4$ として輸送される。このようにして粉末と同じ組成の結晶が出来る。しかし, 厳密に云うと管内は同じ $PO_2$ であり, 粉末側と結晶側との温度は異なるために結晶析出側(低温側)の方がより酸化的である可能性がある。

(2)相転移: 我々は低温X線, 電気抵抗, D. T. A. によりこの相転移を研究しそれが一次の非金属一



第37図  $V_6O_{13}$  の電気抵抗

V-O系の不定比と構造の安定性

第2表 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 室 温

Powder data の指数づけならびに格子定数

Monoclinic

$$a = 11.925 \pm 0.01$$

$$b = 3.680 \pm 0.001$$

$$c = 10.147 \pm 0.003$$

$$\beta = 100.89 \pm 0.03^\circ \quad \sin\beta = 0.9820 \pm 0.0001$$

$$v = abc \sin\beta = (437.3 \pm 0.5) \times 10^{-24} (\text{cm}^3)$$

$2\theta(\text{CuK}\alpha)$	dobs	Iobs	h k l	dcalc	$2\theta(\text{CuK}\alpha)$	dobs	Iobs	h k l	dcalc
15.10 $\alpha$	5.867	60	2 0 0	5.855				$\bar{0}$ 2 1	1.3502
17.80 $\alpha$	4.983	40	0 0 2	4.982	75.880 $\alpha_1$	1.2528	3	6 2 2	1.2529
18.96 $\alpha$	4.677	5	2 0 1	4.677	76.150 $\alpha_1$	1.2490	3	$\bar{0}$ 2 4	1.2487
25.347 $\alpha$	3.514	90	1 1 0	3.511	76.442 $\alpha_1$	1.2450	5	0 0 8	1.2455
25.550 $\alpha$	3.493	5	2 0 2	3.484	77.350 $\alpha_1$	1.2326	5	$\bar{1}$ 1 6	1.2326
26.837 $\alpha$	3.312	100	0 0 3	3.321	77.088 $\alpha_1$	1.2098	7	7 1 4	1.2100
28.275 $\alpha$	3.156	5	$\bar{2}$ 0 3	3.156	80.050 $\alpha_1$	1.1977	4	$\bar{4}$ 2 6	1.1978
30.125 $\alpha_1$	2.964	50	$\bar{4}$ 0 1	2.964	84.835 $\alpha_1$	1.1419	3	$\bar{7}$ 1 7	1.1425
30.550 $\alpha_1$	2.938	15	4 0 0	2.928	86.856 $\alpha_1$	1.1204	2	6 2 4	1.1203
33.475 $\alpha_1$	2.675	40	3 1 0	2.678	87.370 $\alpha_1$	1.1152	2	$\bar{6}$ 2 6	1.1152
			$\bar{3}$ 1 1	2.674	91.318 $\alpha_1$	1.0769	1	3 1 8	1.0772
35.800 $\alpha_1$	2.506	7	3 1 1	2.506	91.725 $\alpha_1$	1.0732	5	$\bar{3}$ 1 9	1.0734
35.875 $\alpha_1$	2.501	10	$\bar{3}$ 1 2	2.497	95.612 $\alpha_1$	1.0396	1	$\bar{1}\bar{1}$ 1 2	1.0396
36.050 $\alpha_1$	2.490	12	0 0 4	2.491	96.662	1.0311	3	0 2 8	1.0314
36.125 $\alpha_1$	2.484	15	$\bar{1}$ 1 3	2.489	100.765	0.99992	2	$\bar{1}\bar{0}$ 0 7	1.00188
38.330 $\alpha_1$	2.3463	8	1 1 3	2.3473				$\bar{1}\bar{0}$ 2 2	0.99990
38.431 $\alpha_1$	2.3404	10	4 0 2	2.3385	101.378	0.99552	5	$\bar{7}$ 3 1	0.99536
113の $\alpha_2$ と重る	1.9915	50	0 0 5	1.9928				10 0 4	0.99020
45.507 $\alpha_1$	1.9817	45	$\bar{6}$ 0 1	1.9873	102.862	0.98516	2	3 3 5	0.98506
45.746 $\alpha_1$	1.9532	<1	6 0 0	1.9517				$\bar{3}$ 3 6	0.98316
005の $\alpha_1$ と重る	1.9398	25	0 2 0	1.8400	103.762	0.97905	2	$\bar{7}$ 1 9	0.97910
46.450 $\alpha_1$	1.7887	3	2 0 5	1.7864				$\bar{3}\bar{1}$ 1 0	0.97607
49.500 $\alpha_1$	1.7765	5	$\bar{1}$ 1 5	1.7768	104.175	0.97630	3	4 0 9	0.97634
51.011 $\alpha_1$	1.7106	6	6 0 2	1.7108	104.582	0.97362	3	7 3 1	0.97374
51.390 $\alpha_1$	1.6995	6	$\bar{6}$ 0 4	1.7000				10 2 1	0.96806
53.525 $\alpha_1$	1.6919	10	1 1 5	1.6924	106.728	0.95988	1	7 1 7	0.96077
53.901 $\alpha_1$	1.6598		0 0 6	1.6607	107.202	0.95635	1	$\bar{7}$ 3 4	0.95675
54.162 $\alpha_1$	1.6095	5	0 2 3	1.6095	113.663	0.92021	<1	0 4 0	0.92000
55.300 $\alpha_1$	1.5776	15	$\bar{4}$ 0 6	1.5780	116.510	0.90575	2	00 1 1	0.90581
57.185 $\alpha_1$	1.5633	6	$\bar{4}$ 2 1	1.5633	119.850	0.89008	2	$\bar{1}\bar{3}$ 1 2	0.89001
58.450 $\alpha_1$	1.5465	4	$\bar{7}$ 7 1	1.5456	122.192	0.87990	2	$\bar{1}\bar{0}$ 2 7	0.87970
59.037 $\alpha_1$	1.5191	20	4 0 5	1.5193	122.420	0.87889	1	$\bar{4}$ 4 1	0.87865
59.750 $\alpha_1$	1.5074	4	3 1 5	1.5078	124.090	0.87200	2	1 024	0.87196
60.938 $\alpha_1$	1.5005	12	$\bar{3}$ 1 6	1.5010	132.585	0.84125	2	$\bar{1}\bar{0}$ 010	0.84130
61.460 $\alpha_1$	1.4115	8	6 0 4	1.4123	142.963	0.81237	4	0 211	0.81026
61.775 $\alpha_1$	1.4019	3	$\bar{7}$ 1 4	1.4118	143.840	0.81025	5	41 313	0.81026
66.150 $\alpha_1$	1.4019	3	$\bar{6}$ 0 6	1.4022	146.950	0.80344	3	2 1 0	0.80354
66.663 $\alpha_1$	1.3518	15	0 2 5	1.3519					

第3表  $V_6O_{13}$  液体窒素温度

Powder data の指数づけならびに格子定数

Monoclinic

$$a = 11.965 \pm 0.01$$

$$b = 3.713 \pm 0.03$$

$$c = 10.09 \pm 0.02$$

$$\beta = 100.9^\circ \pm 0.2^\circ$$

$$\sin\beta = 0.9820 \pm 0.0006$$

$$v = abc \sin\beta = (439.4 \pm 1.5) \times 10^{-24} (\text{cm}^3)$$

$2\theta(\text{Cuk}\alpha)$	dobs	Iobs	h k l	dcalc	$2\theta(\text{Cuk}\alpha)$	dobs	Iobs	h k l	dcalc
15.00 $\alpha$	5.906	10	2 0 0	5.875	51.40 $\alpha_1$	1.7762	2	2 0 5	1.7759
17.85 $\alpha$	4.969	50	0 0 2	4.915	51.55 $\alpha_1$	1.7714	2	$\bar{1}$ 1 5	1.7702
18.90 $\alpha$	4.695	2	2 0 1	4.678	53.45 $\alpha_1$	1.7128	1	6 0 2	1.7134
25.11 $\alpha$	3.546	7	1 1 0	3.540	53.85 $\alpha_1$	1.7010	1	$\bar{6}$ 0 4	1.6992
25.61 $\alpha$	3.478	2	2 0 2	3.474	54.35 $\alpha_1$	1.6865	2	1 1 5	1.6864
26.95 $\alpha$	3.308	100	0 0 3	3.297	55.70 $\alpha_1$	1.6488	5	0 0 6	1.6483
28.38 $\alpha_1$	3.142	1	$\bar{2}$ 0 3	3.139	56.90 $\alpha_1$	1.6168	2	0 2 3	1.6176
29.98 $\alpha_1$	2.978	10	$\bar{4}$ 0 1	2.973	58.55 $\alpha_1$	1.5752	<1	$\bar{4}$ 2 1	1.5747
30.37 $\alpha_1$	2.940	2	4 0 0	2.938	58.75 $\alpha_1$	1.5703	2	$\bar{4}$ 0 6	1.5695
33.2 $\alpha_1$	2.696	3	3 1 0	2.695	59.45 $\alpha_1$	1.5534	2	$\bar{7}$ 1 1	1.5524
			$\bar{3}$ 1 1	2.690	60.55 $\alpha_1$	1.5278	1	$\bar{1}$ 1 6	1.5279
35.63 $\alpha_1$	2.5175	<1	3 1 1	2.5182	61.20 $\alpha_1$	1.5132	2	4 0 5	1.5136
35.76 $\alpha_1$	2.5087	<1	$\bar{3}$ 1 2	2.5069	61.62 $\alpha_1$	1.5039	3	3 1 5	1.5040
36.11 $\alpha_1$	2.4852	2	$\bar{1}$ 1 3	2.4828	62.00 $\alpha_1$	1.4955	2	$\bar{3}$ 1 6	1.4952
36.32 $\alpha_1$	2.4714	10	0 0 4	2.4725	65.95 $\alpha_1$	1.4152	1	$\bar{7}$ 1 4	1.4142
38.40 $\alpha_1$	2.3421	2	4 0 2	2.3390	66.15 $\alpha_1$	1.4114	2	6 0 4	1.4109
45.41 $\alpha_1$	1.9955	8	$\bar{6}$ 0 1	1.9941	66.85 $\alpha_1$	1.3983	1	$\bar{6}$ 0 6	1.3978
45.86 $\alpha_1$	1.9770	60	0 0 5	1.9780	69.05 $\alpha_1$	1.3591	1	$\bar{6}$ 2 1	1.3587
46.30 $\alpha_1$	1.9592	<1	6 0 0	1.9583	69.40 $\alpha_1$	1.3530	2	0 2 5	1.3537
49.00 $\alpha_1$	1.8574	3	0 2 0	1.8565					

非金属転移であることを確認した。

K.K. Kanazawa は700°C, 真空中で  $V_2O_5$  を還元して  $V_6O_{13}$  の単結晶を作り電気抵抗測定の結果より金属-非金属転移のあることを主張しているが, この育成法では  $VO_2$  のまじりおそれがある。この実験は本報告を通じて一貫して云っているようにこれ等物質の合成に当ってよく化学的に characterize されることの重要性を示すもので, かつて VO の同様な転移は混在する  $V_2O_3$  のそれであることが確認されたのと同様であろう。

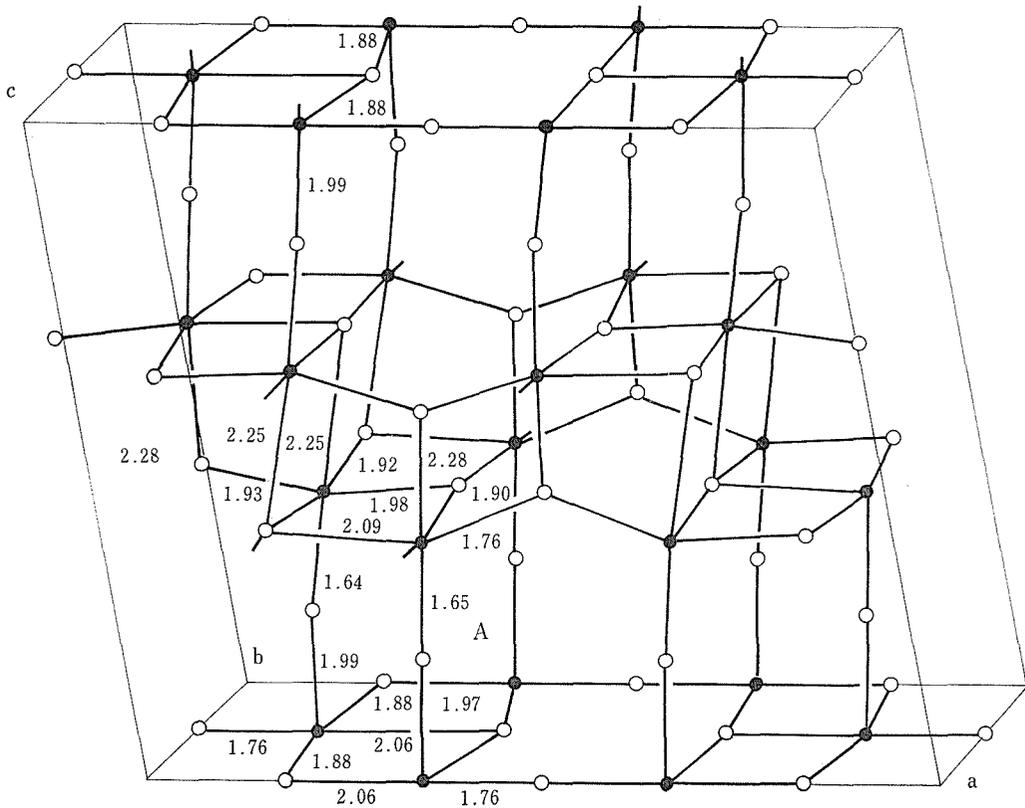
一方, 可知等は  $V_6O_{13}$  の焼結体を作り, 電気抵抗の測定より 156K で非金属-非金属の転移があり, その前後の活性化エネルギーはそれぞれ 0.21ev, 0.42ev であるとしている。測定には2種類あり, そのあらましを我々の測定値と共に次に示す。測定値の違いは我々の場合単結晶であるに対して, 前者は焼結体であることによる。両者の

間には全体の傾向に大きな違いがあり, 前者では我々の測定より転移温度, 活性化エネルギー共に大きく, 且つ転移点 jump がない。

(3)電気抵抗の測定: 結晶の延長方向に四端子法で液体窒素温度より室温までの抵抗を測定した。転移点で結晶がわれ易いので注意を要する。そのあらましを第37図に示す。転移温度は heating のとき 135K, cooling 時は 125K でわずかにヒステリシスがある。転移点での抵抗のjumpは $10^2$ 程度である。低温側の活性化エネルギーは 0.11ev, 高温側のそれは0.075evである。図でわかるように可知等の測定は jump が逆である。これはおそらく転移時における試料にクラックが入ったためであろう。事実, 我々の場合もその様な場合同様な現象を示したのである。

(4)DTA: 微量 d.t.a. 測定も上と同様の転移を示し, 定性的に  $V_2O_3$  の転移と比較した場合, 転移





第39図  $V_6O_{13}$  構造の立体図 (数字は原子間距離)

この構造の一つの特徴は第39, 40図でわかるように、全体を金属イオンの層格子と考えると、それ等の間をむすぶ $O^{2-}$ は二配位であり(図のA→)他の $O^{2-}$ の $P\pi$ 軌道が色々の金属間とのせり合いに使用されるのと対照的に、2つの $P\pi$ 軌道が一つのVイオンと作用し、二重結合的になる可能性があり、事実V-Oは $1.64\sim 1.65\text{\AA}$ と云う短い距離を示している。これは同時に示した $V_2O_5$ のそれと対比し、且つ、 $VO_2$ の項で述べた $VO_2$ の不定比構造— $V_6O_{13}$ - $V_2O_5$ の赤外吸収のデータとよく一致するのである。

〔補記2〕 V-O系の赤外吸収について：

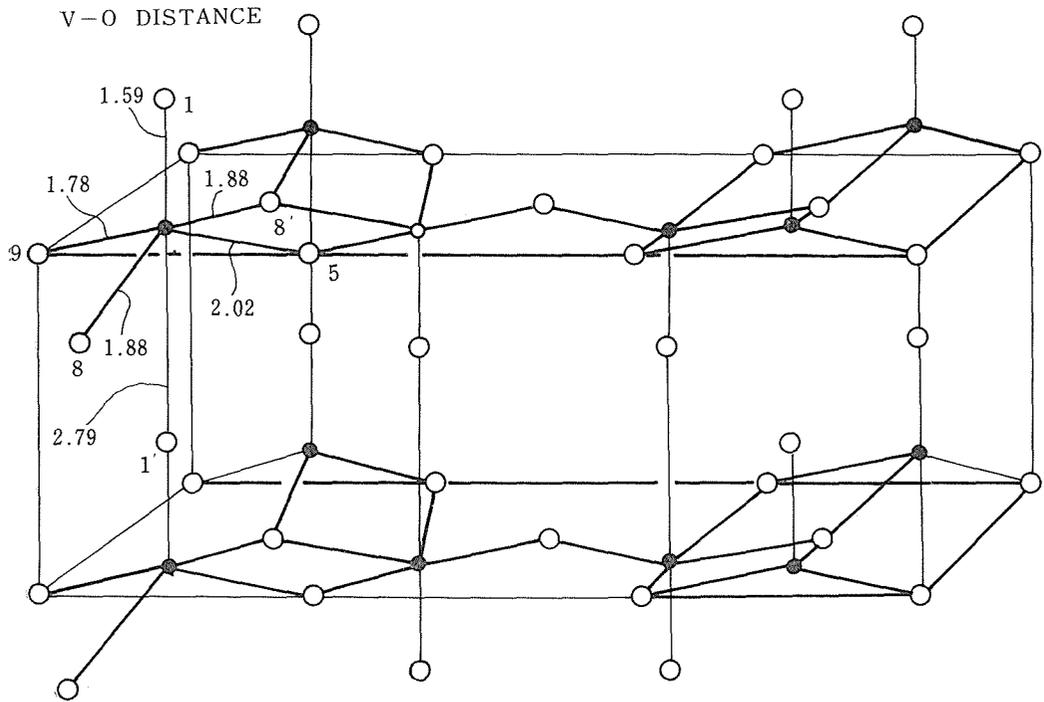
本研究における赤外吸収研究の一つの目標は、結晶構造と関連して各吸収線の帰属を決定すること、又これにもとずいて固溶体における(本研究においては主として不定比性)化学結合力の変化を推測することであり、この後者についてはその一例が $VO_2$ の不定比領域と $V_6O_{13}$ との吸収線の対比に示された。

一方、固体内における伝導電子の増大(これは必ずしも金属性結合の増大を意味しないが)は、格子振動による吸収をぼやけさせる傾向がある(Free carrier-like effect)。不定比性が大きくそれによる伝導電子の多いと思われる $VO_{1\pm x}$ については室温、液体窒素温度いずれにおいても格子振動による吸収ははっきりとは認められなかった。

組成並びに温度によって伝導電子の数の変化する $V_2O_3$ 系についてこのことは又他の電氣的測定とよく対比し得る。その結果を次に要約しておく。

① 金属-非金属転移をするもの： $V_2O_3(VO_{1.50})$ ： $400\sim 30\text{cm}^{-1}$ 範囲の測定であるが、金属的である $290\text{K}$ では、いずれも格子振動にもとづくはっきりしたピークは認められない。反強磁性である $90\text{K}$ ではこれに反して $350\text{cm}^{-1}$ ,  $295\text{cm}^{-1}$ ,  $278\text{cm}^{-1}$ ,  $190\text{cm}^{-1}$ 附近にはっきりした吸収がある。次にその模様を示す(第41図)。

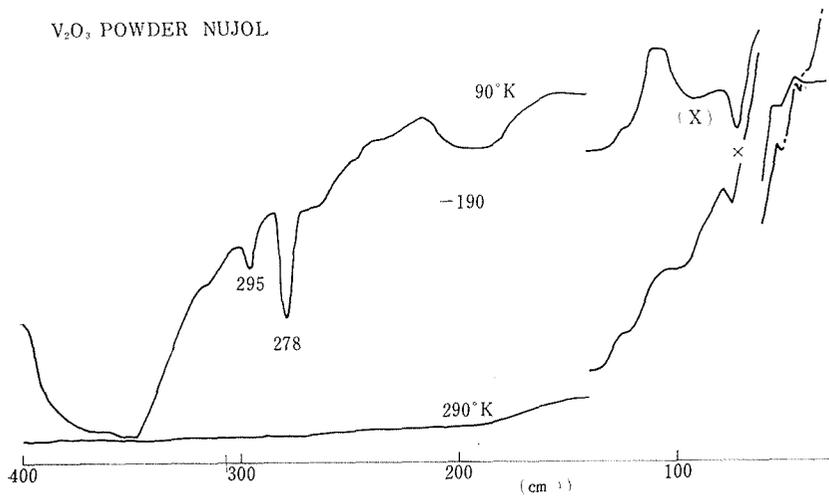
V-O系の不定比と構造の安定性



第40図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 構造の立体図

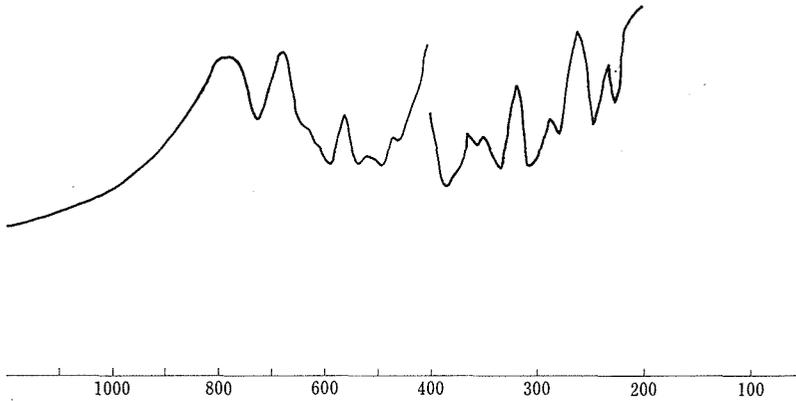
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			O <sub>3</sub>			
(O-O DISTANCES)			O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	97.0°	
O <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	104.8°	2.671A	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> '	"	2.390
O <sub>3</sub>	104.5°	2.746	O <sub>1</sub> '	O <sub>3</sub>	"	2.742
O <sub>3</sub> '	"	2.746	O <sub>3</sub>			2.742
O <sub>3</sub>	105.0°	2.876	O <sub>3</sub>			3.004
O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub>			2.956
O <sub>3</sub>	75.5°	2.390	O <sub>3</sub>			2.848
O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub> '			2.956

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> POWDER NUJOL



第41図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (STOICHTOMETRIC) の290K, 90Kでの赤外吸収

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> POWDER



第42図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の赤外吸収

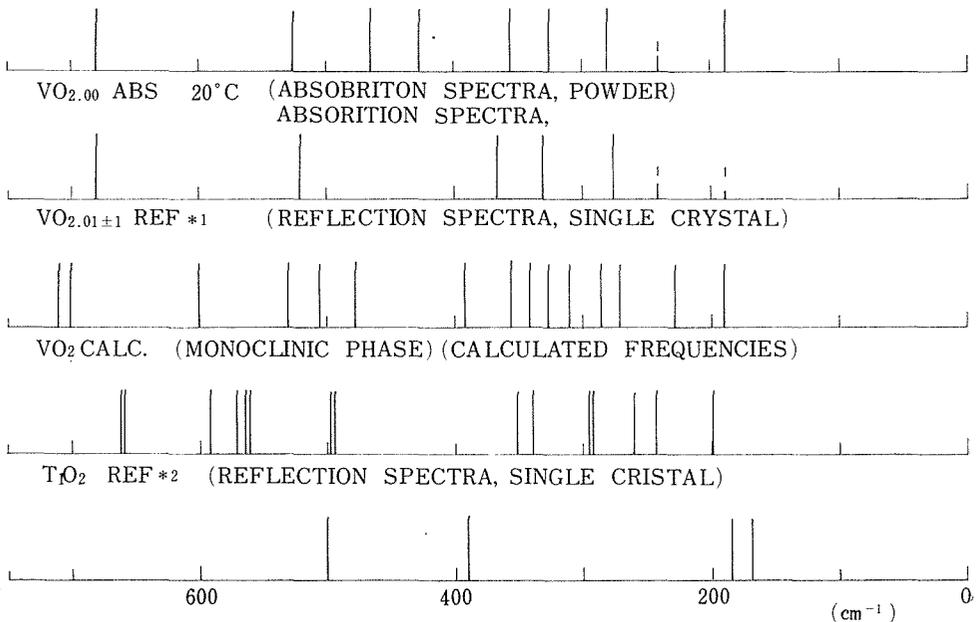
② 転移を示さないもの：VO<sub>1.51</sub>, VO<sub>1.53</sub> : 290 K, 90K いずれもはっきりしたピークを示さず電導電子の多いことを示している。

(3) ドーピング：V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (6mol%), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.66mol %), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 及び6mol%) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 及び6mol %) は、290K においてはいずれも VO<sub>1.50</sub> 同様はっきりしたピークを示さず、電導が金属的であることに対応しているが、後二者は90K において V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(VO<sub>1.50</sub>)同様、それと同じ位置に強い吸収がみられる。Vの一部の Fe, Cr による置換のためこれ等の線は多少広

がり、それはドーピングの量に比例する。これに反して前二者は、90K においても VO<sub>1.51</sub>, VO<sub>1.53</sub> 同様、ピークはみとめられず、前二者が 290~90 Kの間では転移しないことに対応している。

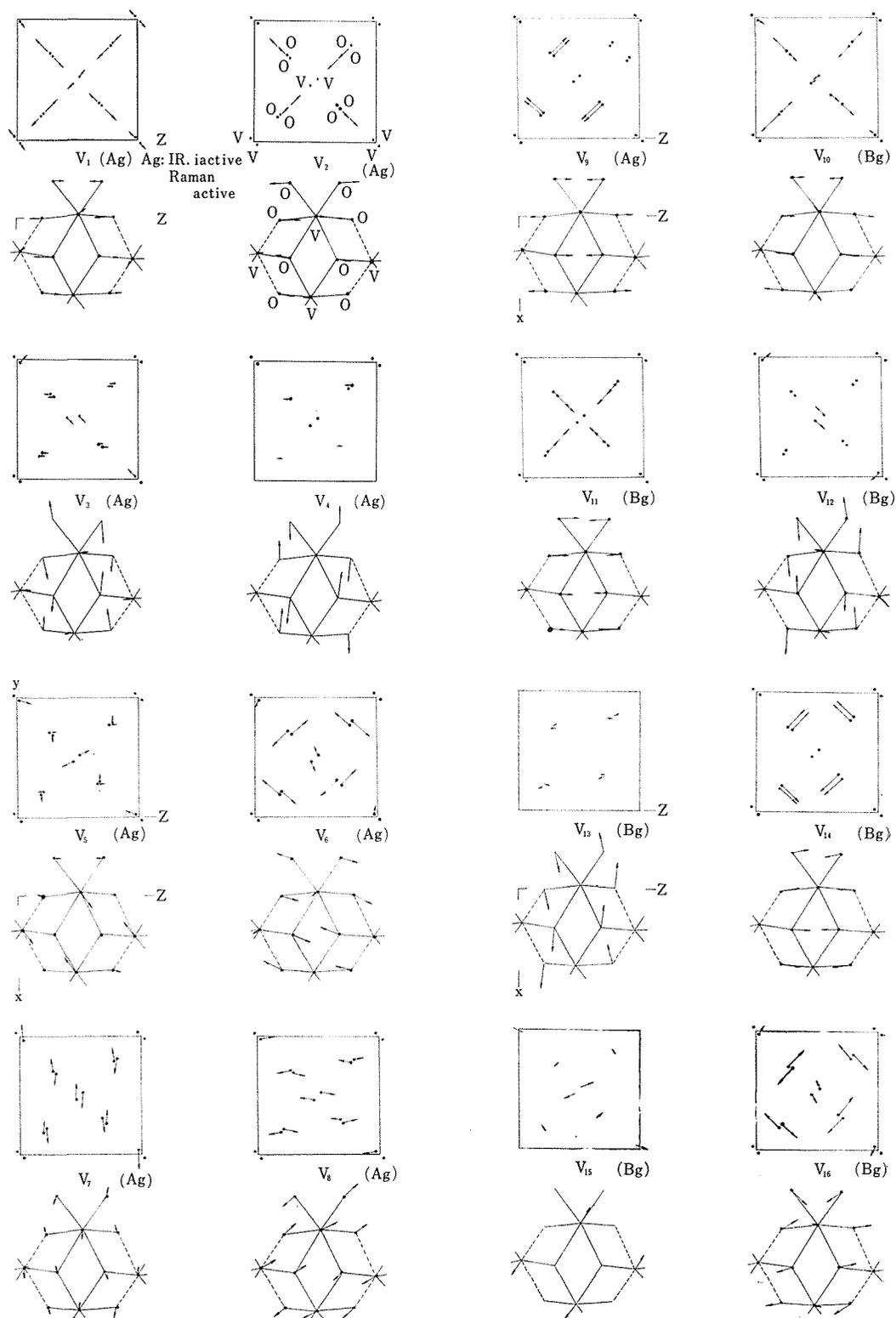
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が低温相で α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型構造よりずれている効果が出ているかどうかは、当所の装置の関係上この低温で 400cm<sup>-1</sup> より高波数領域のデータを得られず不明である。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は室温で半導体である。結晶構造からは24本の赤外吸収帯が測定されると予想されるが、800~200cm<sup>-1</sup> に14本のそれがみとめられる。最

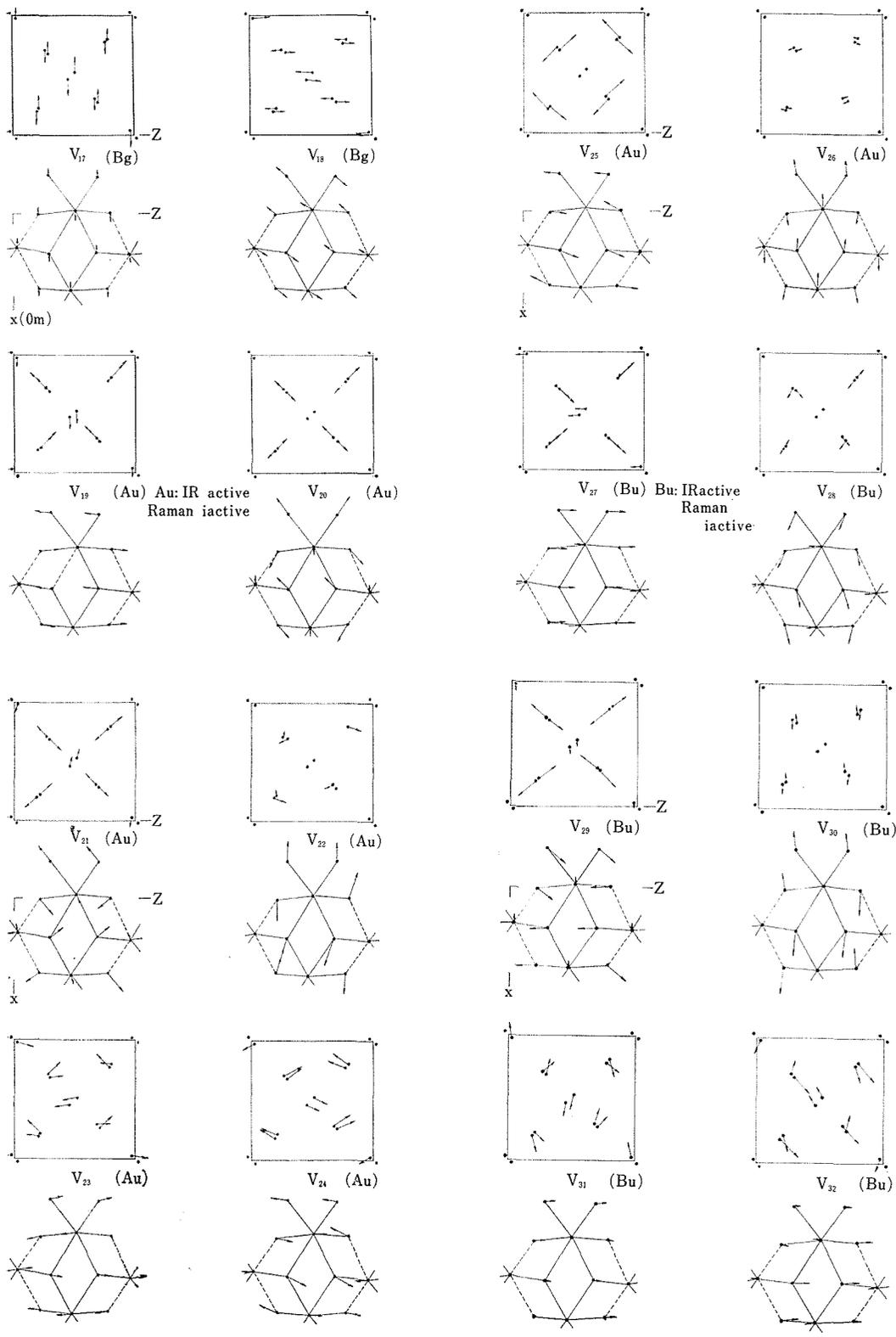


第43図 VO<sub>2</sub> の赤外吸収波数

V-O系の不定比と構造の安定性



第44図 VO<sub>2</sub>の振動モード



第6表 第5表計算に使用した力常数 (md/Å)

V-O DISTANCES		
K(V-O) <sub>1</sub>	1.80	(1.765 Å)
K(V-O) <sub>2</sub>	1.60	(1.865-1.895 Å)
K(V-O) <sub>3</sub>	1.30	(2.017-2.025 Å)
K(V-O) <sub>4</sub>	1.20	(2.065 Å)
F(O--O) <sub>1</sub>	1.11	
F(O--O) <sub>2</sub>	0.06	
F(O--O) <sub>3</sub>	0.05	
F(O--O) <sub>4</sub>	0.04	
F(O--O) <sub>5</sub>	0.02	
F(O--O) <sub>6</sub>	0.01	
H(O--O) <sub>1</sub>	0.12	
H(O--O) <sub>2</sub>	0.12	
H(O--O) <sub>3</sub>	0.11	
H(O--O) <sub>4</sub>	0.07	
H(O--O) <sub>5</sub>	0.07	
H(O--O) <sub>6</sub>	0.07	

も高周波の $\sim 730\text{cm}^{-1}$ のピークは $\text{VO}_2$ の最も高周波のピーク $680\text{cm}^{-1}$ とほぼ同じ位置にあり、 $\text{V}^{+4}$ の存在によるものかも知れないが、 $\text{V}_2\text{O}_3$ のこの領域の低温スペクトルを測定しないとはっきりしたことは云うことが出来ない(第42図参照)。

$\text{VO}_2$ については、さきとその不定比性との関連で述べたがその単斜系についての振動の mode と波数の計算及び実測を図示しておく(第43. 44. 45図, 第5.6表参照)。

第5表 単斜 $\text{VO}_2$ の格子振動計算値

(cm <sup>-1</sup> )			
Ag	"1	667	V-O str.
	"2	620	"
	"3	531	"
	"4	439	"
	"5	354	"
	"6	284	V-O def.
	"7	230	"
	"8	183	"
	"9	65	V-O lattice
Bg	"10	680	V-O str.
	"11	639	"
	"12	533	"
	"13	438	"
	"14	378	V-O def.
	"15	355	V-O str.
	"16	279	V-O def.
	"17	220	"
	"18	182	"
Au (b/E)	"19	662	V-O str.
	"20	571	"
	"21	561	"
	"22	497	"
	"23	339	V-O def.
	"24	296	"
	"25	259	"
	"26	199	"
	"27	660	V-O str.
Bu (b/E)	"28	592	"
	"29	562	"
	"30	495	"
	"31	348	"
	"32	296	V-O def.
	"33	241	"
Ag. Bg	Raman Actrh		
Au. Bu	Irronsl Active		

## 7. $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ について

本研究の目標の一つは固溶体（主として不定比化合物）内における欠陥の分布状態の解明にあるが、グループ発足の当時  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  におけるそれ、又、全期を通じて  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  固溶系列における Mn, Fe の分布の研究を行なった。それをここに要約する。

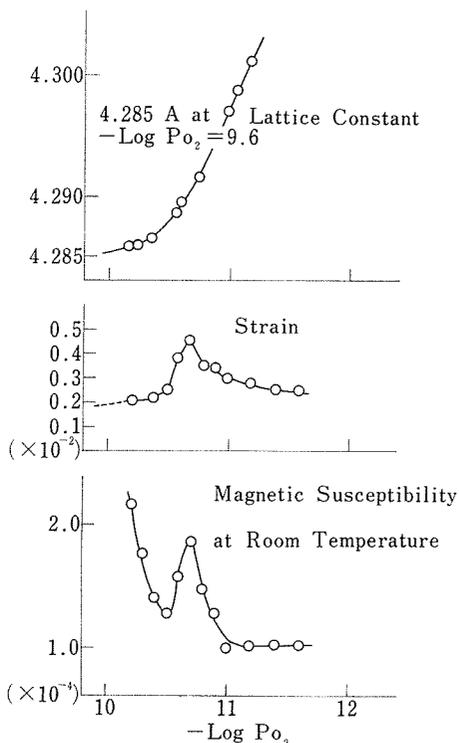
$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ : Darken 及び Gurry の相図に従い 1, 200°C において酸素分圧制御のもとに試料は作成された。格子常数、帯磁率並びに X 線による結晶内歪みの測定より、欠陥の増大に伴いそれ等は ferrite-like のクラスターを作るが、その初期においては結晶面に沿った（粒界）線状のクラスターの出来ることを推論したのである。

発表文献: Vacancy clustering in  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  and its role in the formation of a spinel-like structure

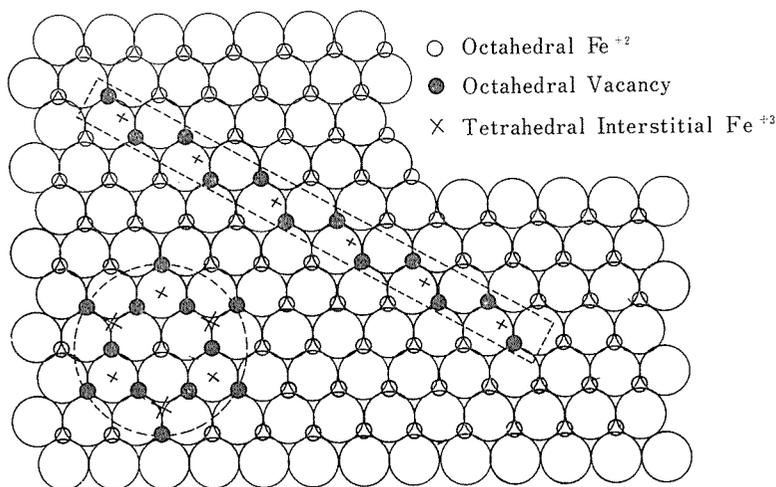
M. Nakahira and J. Akimitsu: Reactivity of Solids, 1969, pp 567-572

ここにはその要約されたデータのみをあげておく。

$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ : 試料は、Mn, Fe の量を色々にかえ酸素分圧制御 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  法) により作り、焼結体は X 線マイクロアナライザーによりその均一性が



第45図  $\text{FeO}$  の格子常数、歪み及び帯磁率の  $\text{Po}_2$  による変化



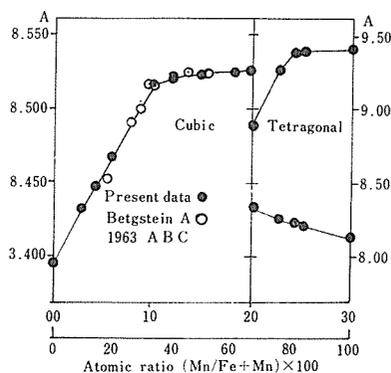
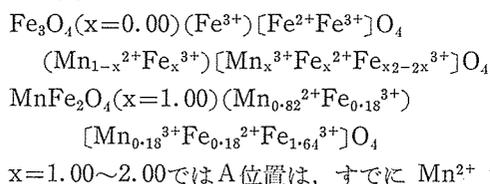
第46図 二種のクラスターの図式的表示

確められた。更に急冷中の再酸化によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の lamellae が析出していないこと、混合不十分なことから生ずる zoning のないこと等も確められた。陽イオン分布の検討は、Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> で表現されるの x 変化に対する格子常数の変化、X線の異常分散、赤外吸収並びにメスbauer効果の総合的解釈にもとづいて行なわれ、要約すると

- 0.00 < x < 2.00 では (Mn, Fe<sup>3+</sup>)  
 $[Mn_x Fe^{2+} Fe^{3+}]_4 O_4$  Cubic
- 2.00 ≤ x < 2.25 では (Mn, Fe<sup>3+</sup>) [Mn, Fe<sup>3+</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Tetragonal
- 2.25 < x < 3.00 では (Mn) [Mn, Fe<sup>3+</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Tetragonal

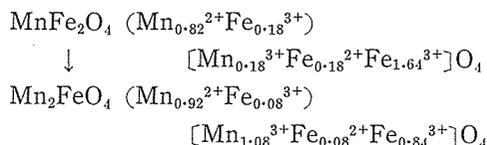
となる。Cubic の tetragonal への転移は六配位 Mn<sup>3+</sup>(d<sup>4</sup>) による八面体のひずみの方向が協力的にそろふことによるが、その前駒現象として x = 1.00 ~ 2.00 において局在的なひずみが次第に増大することがメスbauer及び赤外吸収によって確められた。

① 格子常数の変化：これを第7表及び第47図に要約する。0.00 < x < 1.00 の間の急激な上昇はA位置の (tetra-hedral) の Fe<sup>3+</sup>(0.64 Å) の Mn<sup>2+</sup>(0.80 Å) による置換により、この間B位置 (octahedral) の Fe<sup>2+</sup>(0.74 Å) は Fe<sup>3+</sup> 及び一部 Mn<sup>3+</sup>(0.66 Å) により置換される。この過程は次の様に要約される。



第47図 固溶体(Mn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の格子常数の変化  
(注) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からほぼ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の成分まで格子常数は急上昇する。更に Mn が増すと上昇は緩慢になり Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>まで立方晶系である Mn が67%前後から正方晶系となる。

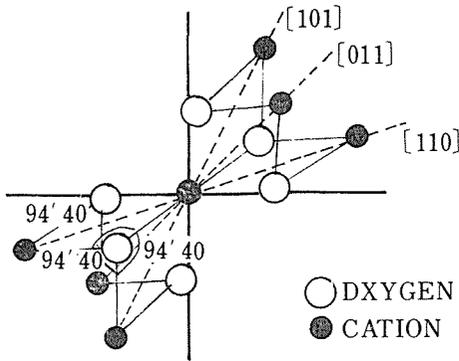
殆んどしめられているから、増加する Mn は、Mn<sup>3+</sup>として位置の Fe<sup>3+</sup>を置換する。Mn<sup>3+</sup>(0.66 Å)とFe<sup>3+</sup>(0.64 Å)は大きさが殆んど同じく、格子常数の変化は極めてゆるやかである。この過程は、次の様に要約される。



② x = 1.00 ~ 2.00 における局在ひずみ：A, B 両位置における全体のマンガン及び鉄の成分比の変化に伴い、スピネル構造の酸素パラメーター u も単調に変化している。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の U = 0.379 より

第7表 固溶体 (Mn, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の格子常数

CUBIC		TETRAGONAL		
Mn/Fe+Mn (%)	a (Å)	Mn/Fe+Mn (%)	a (Å)	c (Å)
0.0	8.3955 ± 0.0005	66.7	8.342 ± 0.002	8.884 ± 0.004
9.9	8.4326 ± 0.0009	74.8	8.266 ± 0.002	9.252 ± 0.003
14.3	8.4479 ± 0.0007	80.0	8.259 ± 0.003	9.384 ± 0.004
20.2	8.4676 ± 0.0005	83.3	8.241 ± 0.001	9.392 ± 0.002
33.8	8.5106 ± 0.0009	100.0	8.142 ± 0.003	9.417 ± 0.002
49.3	8.5231 ± 0.0006			
60.0	8.5243 ± 0.0007			
66.1	8.5245 ± 0.0007			



第48図 八面体配位の Local distortion

酸素パラメーター (u-value) が 0.385 の場合、理想値 (0.375) の場合に比して酸素イオンと陽イオンで作る六配位八面体は大きく歪む。

Mn Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で U=0.385, 更に Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成分が 50% しめると U=0.388 にまで増大する。この U の増大は、八面体位置の陽イオン-酸素の距離を小さくし、A位置のそれを大きくする。それを第48図に示す。

この八面体のひずみは、Mn<sup>3+</sup>(d<sup>4</sup>)の強い Jahn Teller 効果によるものであるが、その結果は Mössbauer による観測や赤外吸収によって確かめられた。

③ メスバウアー効果：実験結果を第8表および第9表にまとめてある。

Cubic の 1.00 < x < 2.00 において Fe<sup>3+</sup> のまわりの電場勾配の大きいことは表の四重極分裂よりみられるが、これ等は八面体のひずみをものがたるもので Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成分の増大と共に大きくなって行く。測定結果の詳細な解釈はここでは省略するが、次の赤外吸収と共にこの成分範囲ですでに Octahedra の局在的な歪み (その方向は random である) の存在することを物語っている。

④ 赤外吸収：x=0.000, 0.43, 0.60, 1.01, 1.48, 1.80, 1.98, 2.25, 2.40, 2.45及び3.00のものについて 700~30cm<sup>-1</sup>の範囲で測定した。4つの F<sub>1u</sub> modes が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Cubic) で赤外活性であり、4つの A<sub>2u</sub> 及び6個の E<sub>u</sub> modes が Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Tetragonal) で赤外活性であることが計算され、固溶体の各成分の吸収帯はこれをもとに解釈された。計算

第8表 室温におけるメスバウアー実験結果

Specimen	Site	I. S. mm/sec	ΔS mm/sec	Heff kOe
Fe <sub>3-00</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.73±0.02	0.00±0.02	463±5
	Fe <sup>3+</sup> (A)	0.39±0.02	0.00±0.02	495±7
Mn <sub>0-41</sub> Fe <sub>2-59</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.62±0.05	0.00±0.05	475±7
	Fe <sup>3+</sup> (A)	0.34±0.06	0.00±0.06	499±10
Mn <sub>0-72</sub> Fe <sub>2-28</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.56±0.05	0.00±0.05	469±7
	Fe <sup>3+</sup> (A)	0.34±0.06	0.00±0.06	490±10
Mn <sub>1-01</sub> Fe <sub>1-99</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.56±0.05	0.05±0.05	444±7
	Fe <sup>3+</sup> (A)	0.28±0.06	0.17±0.06	479±10
Mn <sub>1-48</sub> Fe <sub>1-52</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.56±0.05	0.11±0.05	411±17
	Fe <sup>3+</sup> (A)	—	—	—
Mn <sub>1-80</sub> Fe <sub>1-20</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.56±0.07	0.11±0.07	387±25
	Fe <sup>3+</sup> (A)	—	—	—
Mn <sub>1-98</sub> Fe <sub>1-02</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>2+</sup> (B)	0.56±0.07	0.23±0.07	363±30
	Fe <sup>3+</sup> (A)	—	—	—
Mn <sub>2-25</sub> Fe <sub>0-75</sub> O <sub>4</sub>	Unobserved	(Relaxation)		
Mn <sub>2-32</sub> Fe <sub>0-68</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	0.50±0.02	0.62±0.02	0
Mn <sub>2-40</sub> Fe <sub>0-60</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	0.56±0.02	1.28±0.02	0
Mn <sub>2-50</sub> Fe <sub>0-50</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	0.56±0.02	1.28±0.02	0
Mn <sub>2-69</sub> Fe <sub>0-31</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	0.56±0.02	1.36±0.02	0

I. S. : Isomer Shift

ΔS : Quadrupole Splitting

Heff : Internal Magnetic Field

第9表 液体窒素温度 (78°K) におけるメスバウアー実験結果

Specimen	Site	I. S. mm/sec	$\Delta S$ mm/sec	Heff kOe
Fe <sub>3-00</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.50±0.02	0.00±0.02	512±4
	Fe <sup>2+</sup> (B)	0.90±0.02	-1.23±0.02	496±7
Mn <sub>0.41</sub> Fe <sub>2.59</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.45±0.02	0.00±0.02	519±4
	Fe <sup>2+</sup> (B)	0.84±0.06	-1.06±0.06	506±7
Mn <sub>0.72</sub> Fe <sub>2.28</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.45±0.05	0.00±0.05	518±4
	Fe <sup>2+</sup> (B)	0.73±0.10	-0.65±0.10	504±7
Mn <sub>1.01</sub> Fe <sub>1.99</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.45±0.05	-0.22±0.05	512±4
	Fe <sup>2+</sup> (B)	0.73±0.10	-0.73±0.10	489±10
Mn <sub>1.48</sub> Fe <sub>1.52</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.45±0.05	-0.22±0.05	510±4
	Fe <sup>2+</sup> (B)	0.73±0.10	-0.56±0.10	485±10
Mn <sub>1.98</sub> Fe <sub>1.02</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.39±0.05	-0.22±0.05	499±7
	Fe <sup>2+</sup> (B)	—	—	480±25
Mn <sub>2.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)+Fe <sup>3+</sup> (A)	0.50±0.15	-0.56±0.15	485±10
Mn <sub>2.40</sub> Fe <sub>0.60</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	0.50±0.15	-0.67±0.15	475±10
Mn <sub>2.69</sub> Fe <sub>0.31</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (B)	Unobserved		

I. S. : Isomer Shift       $\Delta S$  : Quadrupole Splitting

Heff : Internal Magnetic Field

及び測定の結果は、第48図、第49図にあげたが、要約すると、Mn イオンの増大に伴い吸収帯の移動や分裂がみられ、殊に x=1.00~2.25ではこの分裂はあきらかとなり、且つ、300cm<sup>-1</sup>以下に新しい吸収があらわれ、Tetragonal phase の pattern の前駒の様相を示し、この組成範囲の cubic phase にはすでに Mn<sup>3+</sup> の Jahn-Teller 効果による局在した歪みの存在を示している。それが依然として cubic であるのはこの局在歪みの方向は、random で結晶格子をその Cubic な matrix の形のままだに保っているからで、更に Mn<sup>3+</sup> の増

大は歪みを協力的にそろえて正方格子となるのである。

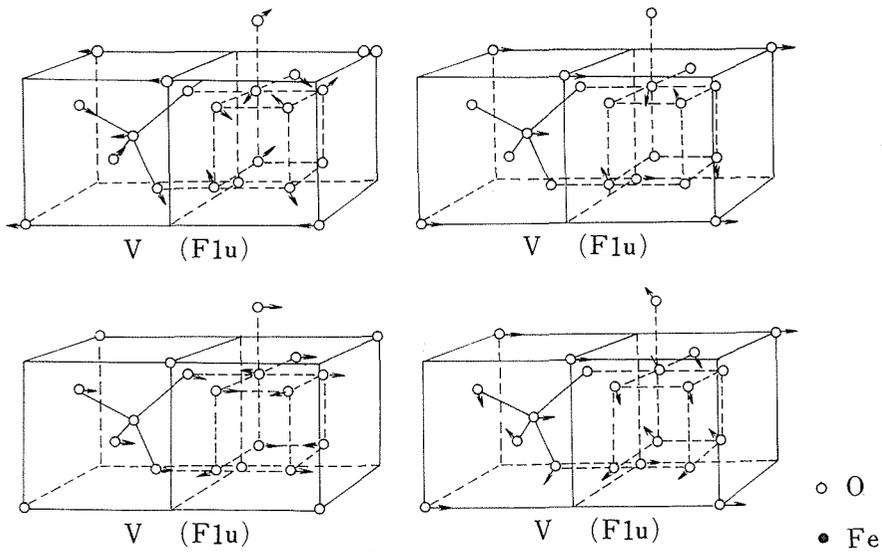
発表文献

固溶体(Mn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のメスバウアー実験

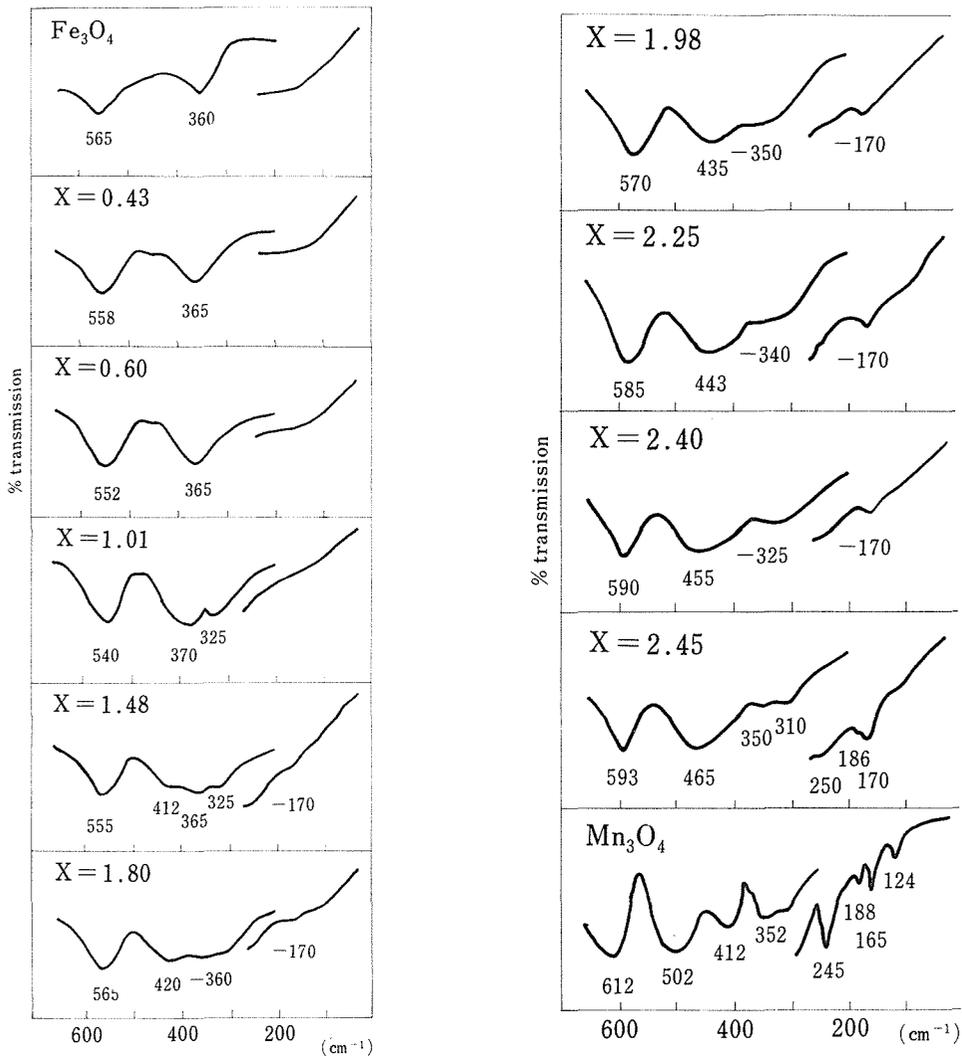
山中高光：鉱物学雑誌 第10巻第6号465-474 (1972)

Infra-red absorption spectra and cation distributions in (Mn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

M. Ighii, T. Yamanake and M. Nakahira : Solid State Communication (1972) 11, 209



第49図  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の振動モード



第50図  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  固溶体の赤外吸収

## 8. 格子欠陥の分布と物理的性質, 結語

不定比化合物の研究には二つの大きなアプローチがある。その一つは熱力学的なもので、不定比相が組成、温度、圧力等どのような環境で安定であるかを知る。不定比の原因が格子点の原子ないしイオンの過不足にある以上はこうした欠陥の発生は必然的にその相の内部エネルギーを増大する。これに打勝ってなおその相の自由エネルギーをひくく保ち得るのは配置エントロピーに関連したエネルギー-TSである。従って、不定比相は元来がその物質の高温相である筈である。低温でなお安定であるためには最早やこのTSは役立たず、内部エネルギーの増大をふせぐものは欠陥をふくめた構成要素の再配列であり、ここに相分離ないし欠陥の規則的配列——超格子の形成がおこる。それがどのようなものであるかは最早や熱力学的研究の対象ではなく、ここに不定比化合物研究のもう一つのアプローチ、結晶学的なそれがある。

空格子点の存在は他の格子欠陥、不純物等の存在と同様、その物質の物理的性質に大きな影響を及ぼす。これは空格子点の濃度のみならず、色々の温度でどのようにそれが分布するか、それがどのような性質をもっているかに関連する。従って物理的性質の解釈はまずなによりもその前提として、上記のことの理解し得る対象についての観測を必要とする。ここに結晶学的なアプローチの大

きな役割りがあり、本研究グループの目標が「不定比性と物理的性質の関連性の実験的確立」にあった由来である。我々は欠陥濃度と物理的性質との関連を  $\text{VO}_2$  に、又、更に欠陥分布の変化と物性の関連を  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  にみて来たが、次の段階はこうした不定比化合物の結晶学的内容と熱力学的な安定性とをどのようにむすびつけて、これら結晶の安定性をもたらす真の物理的内容をつかむことであり、それは結晶学的に得られる欠陥モデルの統計力学的研究の一つの道があるであろう。更にこうした遷移元素化合物をあつかう以上は安定性に関与するd電子のエネルギー状態、つまり前にのべたように元来イオン結晶であるV-O系の様にd-レベルの云わば大きなエネルギー・ギャップの中間にある状態は、よりイオン性よりづれてギャップの小さいバナジウム・カルコゲン化合物のそれと比較研究さるべきであり、これが本研究グループが更にカルコゲン化合物の研究に移る一つの大きな要因なのである。

不定比化合物に関するレビュー：

中平光興：「不定比化合物」 日本結晶学会誌 14, pp. 73-85 (1972)

物理的性質との関連性

中平光興：「遷移元素化合物の不定比性と物理的性質」 室業協会 昭和42年総会講演要旨

# 電気炉の試作

VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の合成並びに単結晶の作成のため横型電気炉, たて型電気炉を ON-OFF 制御式の Contraller を使って Hi-Low 式制御で電気炉を運転するため OFF (LOW) 時にバイパスの抵抗を電流が流れるようにするこのため発熱体の抵抗値の約 1 割に相当するバイパス抵抗をカンタル線で作る。

たて型電気炉としては中心部に温度勾配がない領域を出来るだけ広く作る目的とし, 横型炉は高温部と低温部を自由に調節出来しかも高温部と低温部が温度勾配のない領域をもつことが必要であるため, カンタル線並びに白金線の巻き方電圧, 電流の調節を行ない温度分布を測定した配線図並びに結果は別紙の通りである。

## 電気炉の種類

### 1. 横型電気炉

使用目的: V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO の単結晶の作成

I 水銀リレーのかわりにドライアック使用の無接点リレーを使用する (試作)

II, III 市販品の水銀リレー

### 2. 横型電気炉

(Controller なしスライダック 2 個使用)

使用目的: V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO の単結晶の作成

### 3. 横型電気炉

(Contraller なしスライダック 3 個使用)

使用目的: V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO の単結晶作成

### 4. たて型電気炉

(マグネットスイッチ使用, スライダック 2 個使用)

使用目的: VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の合成

### 5. たて型電気炉

(水銀リレー使用, Controller 使用, スライダック 1 個使用)

使用目的: VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の合成

### 6. 白金炉

(水銀リレー使用 Controller 使用スライダック 1 個使用)

使用目的: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> の合成

## 1. 模型電気炉模型

I		10V-1.5A		25V-3.5A		30V-5A		27V-3A		20V 2.5A		8V-2A	
						Contraller 無接点リレー				Contraller 無接点リレー			
長さ (cm)	5	5.0	12.8	5.0	5	5.0	5	5.0	12.8	5.0	5	5.0	5
巻き間隔 (mm)		0	4	0	5	0	5	0	4	0	4	0	4
II		10V-2A		23V-3.4A		30V-4A		20VV 2.5A		7V-2A			
						Contraller 水銀リレー				Contraller 水銀リレー			
長さ (cm)	8	5.0	12.8	5.0	2	6	2	5.0	12.8	5.0	8		
巻き間隔 (mm)	5	0	4	0	4	5	4	0	4	0	5		
III		10V-2A		20V-3A		30V-4A		20VV 2		10V-2A			
						Contraller 水銀リレー				Contraller 水銀リレー			
長さ (cm)	5	5.0	12	5.0	10	5.0	12	5	4	5			
巻き間隔 (mm)	5	0	4	0	4	0	4	0	4	5			

図-1

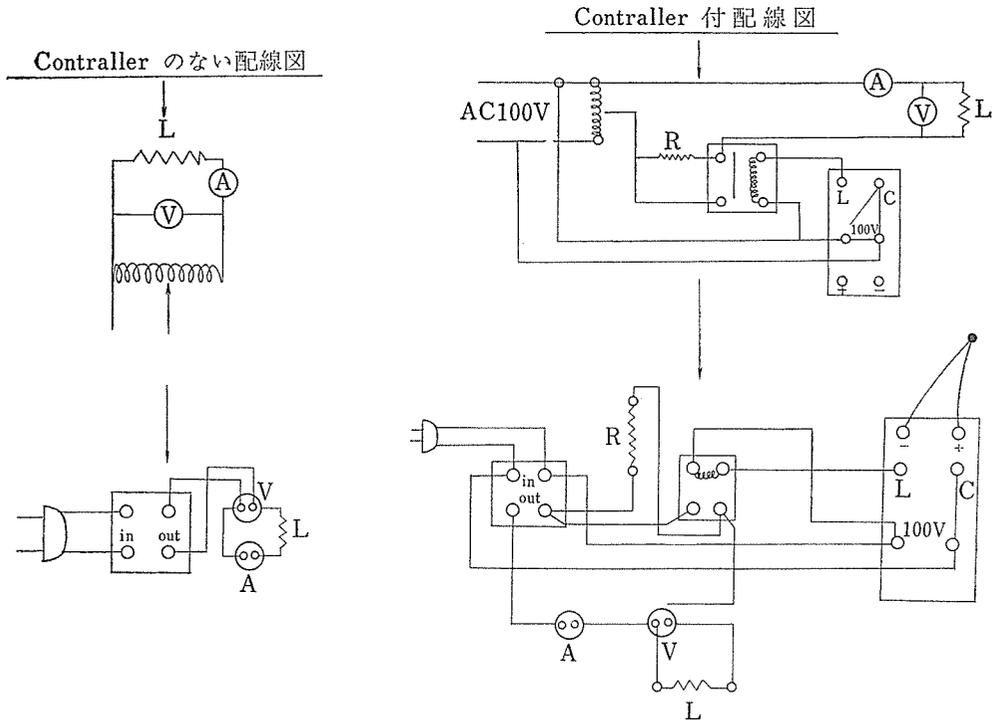
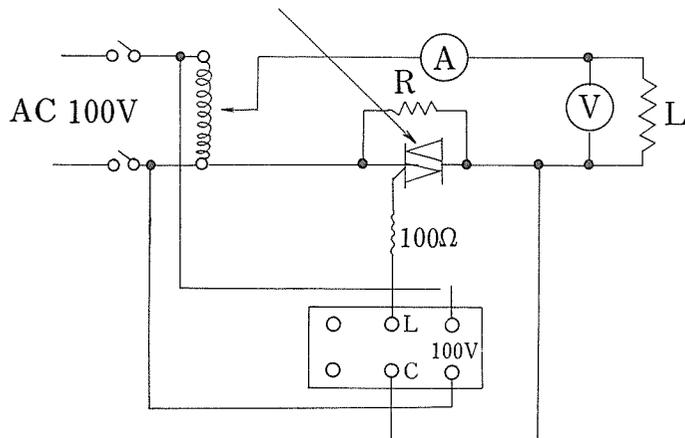


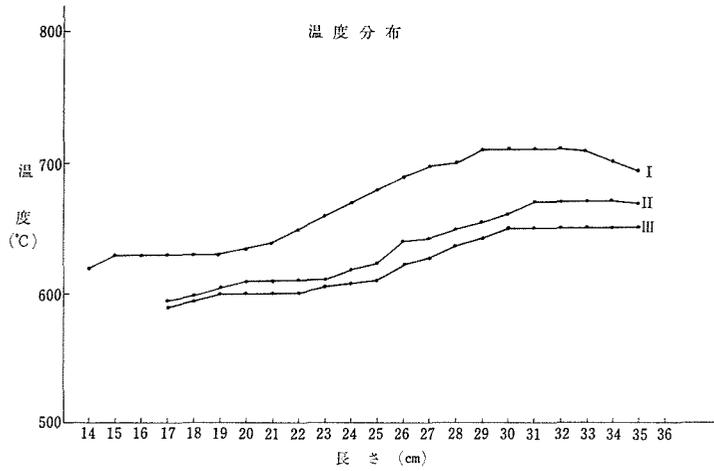
図-2

水銀リレーのかわりに  
ドライアック使用の  
無接点リレー(此の場合5A迄)



- I 無接点リレー使用 試作品(5A迄)
- II 水銀リレー使用 市販品
- III 水銀リレー使用 "

図-3

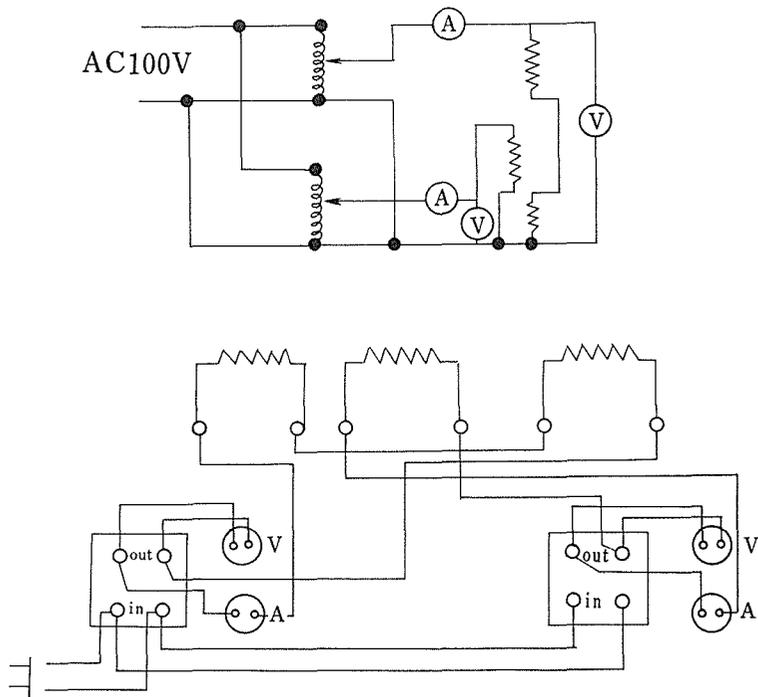
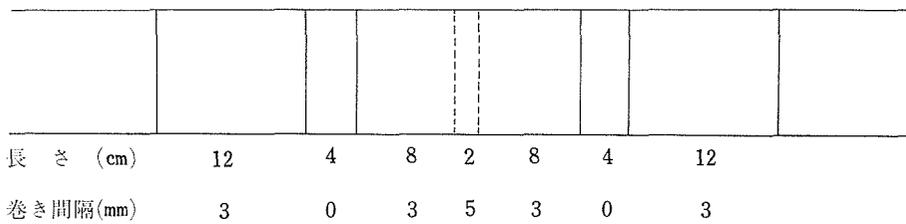


図—4

## 2. 電気炉 (カンタル炉) Controller なし

カンタル線の巻き方

炉心管60cm径5cm カンタル線の径A' 1.2mm



図—5

温度分布(スライダック 2 個使用)

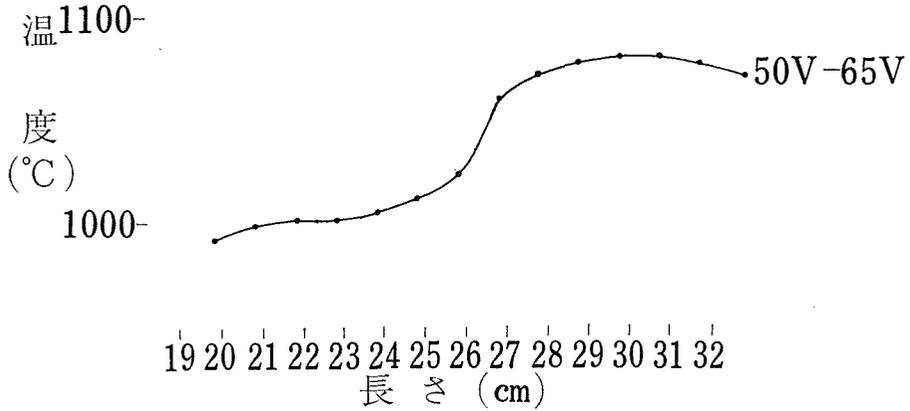


図-6

3. 模型電気炉 (カンタル炉) Controller なし

カンタル線の巻き方 炉心管60cm径5cm カンタル線の径A'1.2mm

長さ (cm)	12	4	8	2	8	4	12
巻き間隔(mm)	3	0	3	5	3	0	3

配線図

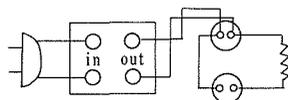
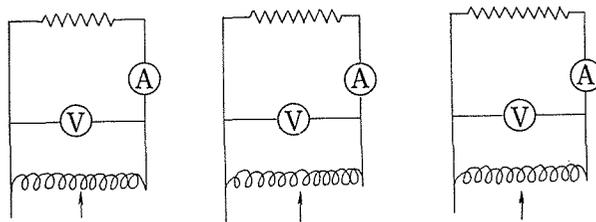


図-7

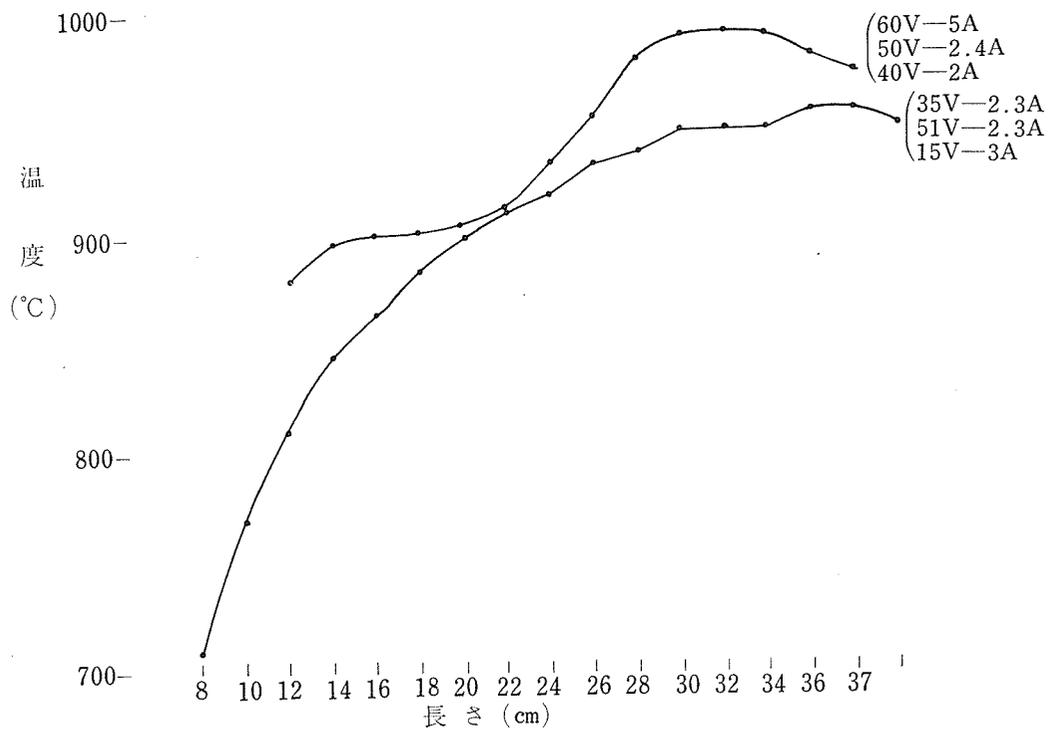
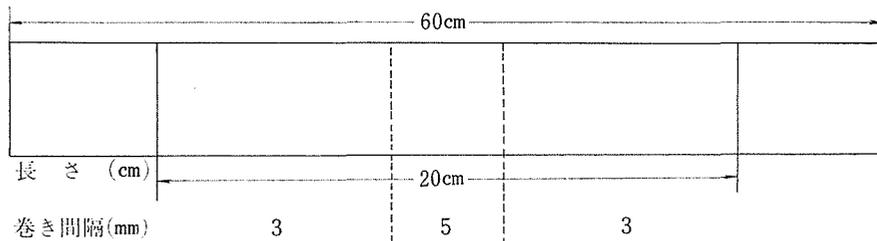


图-8

4. たて型電気炉（カンタル炉）マグネットスイッチ使用

カンタル線の巻き方                      が心管60cm径 5 cm                      カンタル線の径A' 1.2mm



配線図

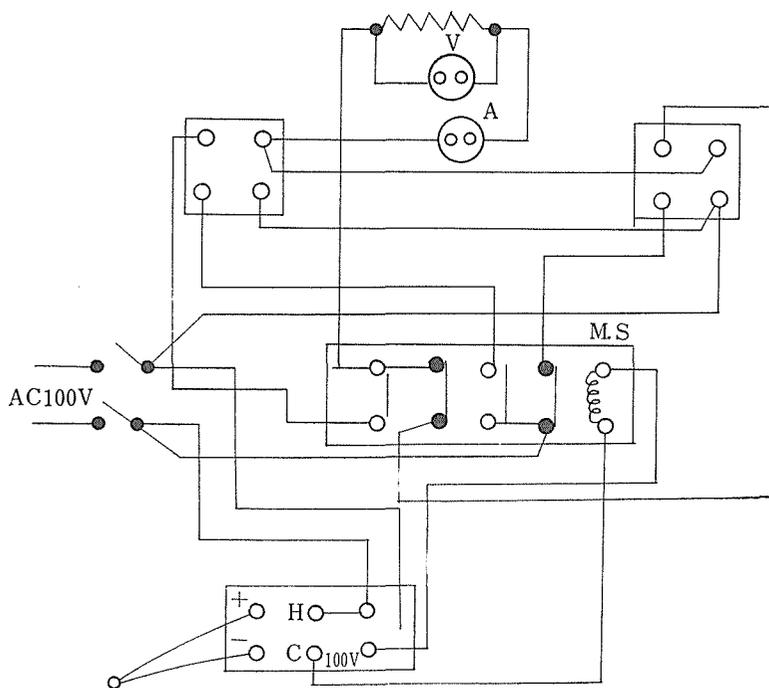
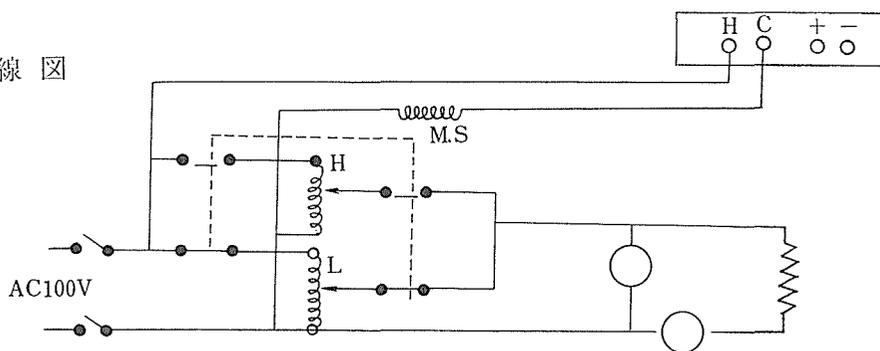


図-9

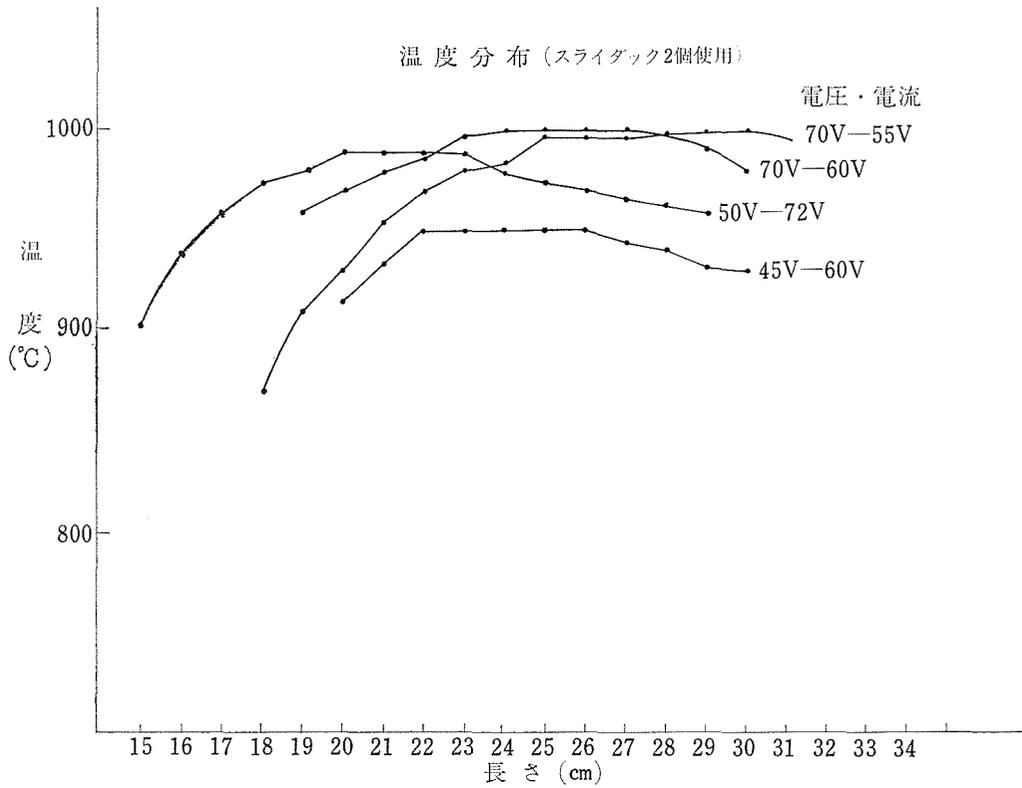


図-10

5. たて型電気炉（カンタル炉）水銀リレー使用

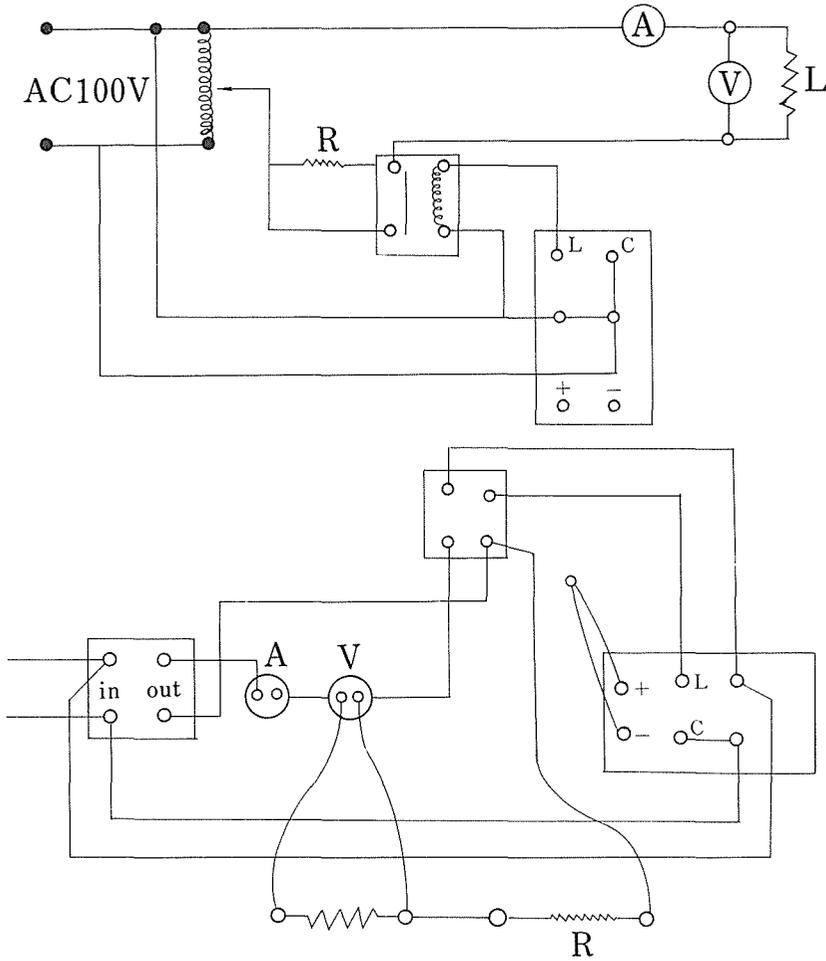
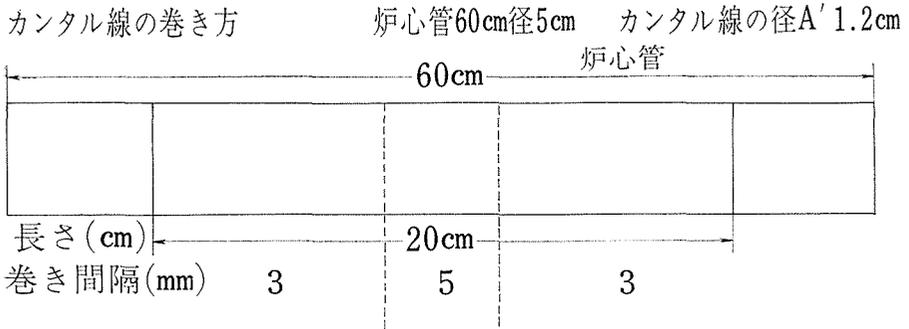


図-11

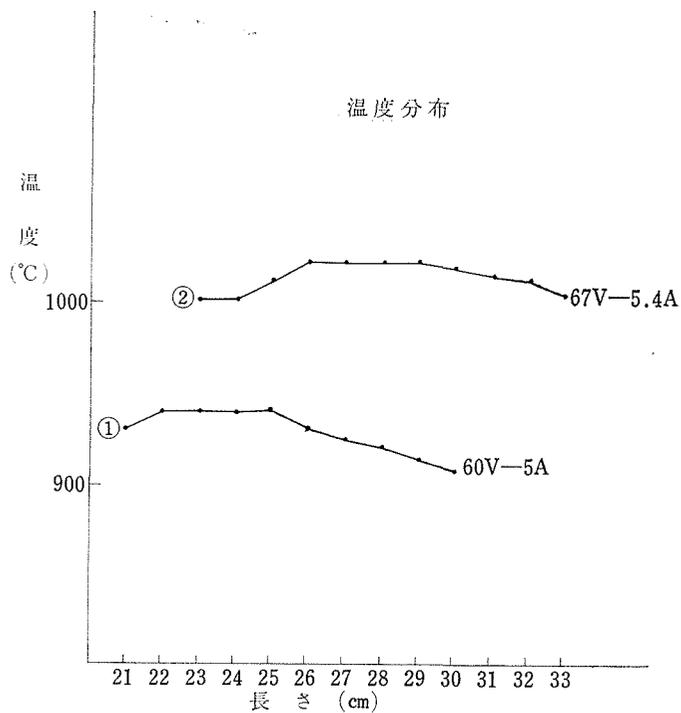


図-12

### 6. 白金炉

白金炉の巻き方      炉心管60cm径35mm白金線の径0.8mm (白金60%  
ロジウム40%)

長さ (cm)	巻き間隔 (mm)
10	3
10	5
10	3

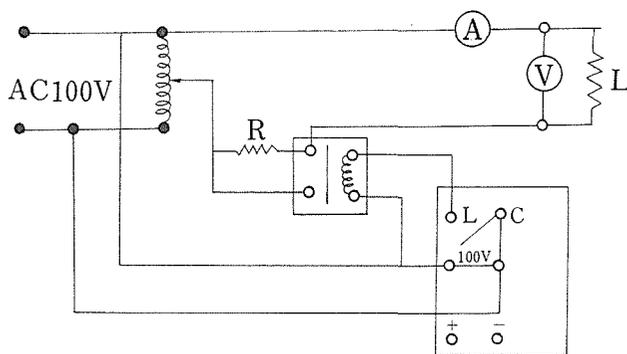
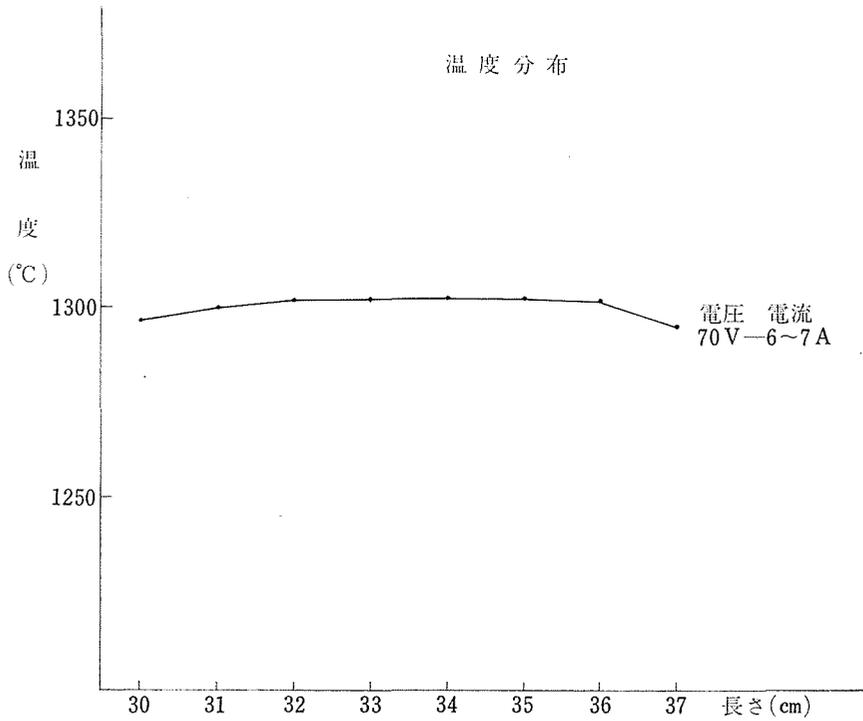


図-13



図—14

結果

- 1 の横型電気炉いづれも希望通りの温度が得られた
- 2, 3 の横型電気炉高温部においても低温部においても温度勾配があまりよくない
- 4, 5 のたて型電気炉電圧電流の調節によって中心部は希望通りの温度が得られた
- 6 の白金炉 2, 3 種の巻き方をかえて測定するも結果としては比の方法が一番希望通りの温度が得

られた

以上白金線, カンタル線の巻き方並びに炉材等をまだよく見当し, 電流の調節を行えば希望温度の調節は得られると思う。

Controller を使用しない場合は温度にばらつきが多小見られる。

水銀リレーのかわりに使用した無接点リレーは安く出来るため, 今後, 10A, 30A の無接点リレーを作る予定である。

## 酸化バナジウム研究グループの構成員 と不定比化合物研究会

<p>第3研究グループ      42年4月発足</p> <p>総合研究官 中平 光興 (41年11月入所) (42年6月総合研究官)</p> <p>主任研究官 雪野 健 (42年8月入所) 44 10 任研究員)</p> <p>” 川田 功 (44年7月入所)</p> <p>” 塩田 勝 (45年2月入所)</p> <p>研 究 員 芝田 研爾 (42年7月入所)</p> <p>” 大島 弘蔵 (42年7月入所)</p> <p>” 石井 紀彦 (43年5月入所)</p>	<p>” 君塚 昇 (42年7月 )</p> <p>” 佐伯 昌重 (42年6月入所)</p> <p>” 岩本 茂樹 (42年7月入所) (44年9月退職)</p> <p>客員研究官 宇野 良清 (43年4月～47年3月)</p> <p>” 島内 武彦 (44年10月～47年3月)</p> <p>” 大石 行理 (44年4月～47年3月)</p> <p>技 術 員 一の瀬昭雄</p> <p>事 務 員 古田 恵美</p>
--	--

### 不 定 比 化 合 物 研 究 会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	44. 2. 20	当研究所における不定比化合物に関する 研究の現状報告と諸問題の討議	可知 裕次 (京大)    高田 利夫 (京大) 山口 喬 (慶大)
2	45. 6. 12	焼結体のみで表われる物性について	山口 喬 (慶大) 佐々木宏 (松下, 無線) 金丸 文一 (阪大)
3	46. 3. 23	第3研究グループ(VO <sub>2</sub> )の研究の批判と 討論	可知 裕次            高田 利夫 金丸 文一            坂東 尚周 (京大) 小管 皓二 (京大)
4	46. 10. 25	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の欠陥構造の問題提起について	堀内 弘之 (阪大)    森本 信男 (阪大) 三井田陸郎 (東北大) 寺崎 治 (東北大) 可知 裕次            坂東 尚周
5	47. 5. 17	ニオブ酸化物のマグネリ層に関する相平 衡研究について	渡辺伝次郎 (東北大) 三井田陸郎 (東北大) 森本 信男            堀内 弘之

---

無機材質研究所研究報告書第3号

酸化バナジウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所  
茨城県新治郡桜村倉掛

---