

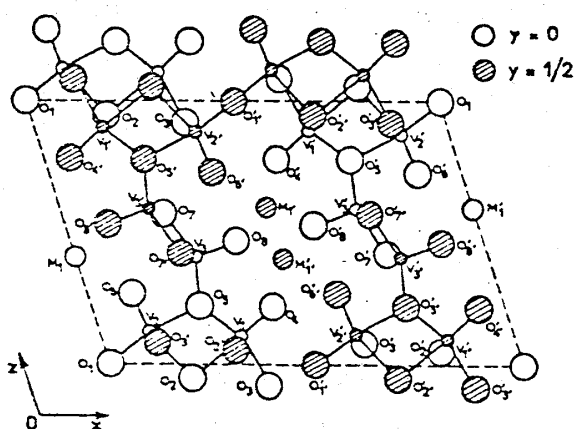
3. $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の比熱と帯磁率

高野 英 明

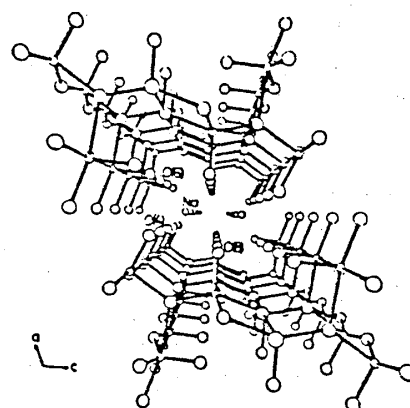
非化学量論的化合物 β 相ナトリウムバナジウムブロンズ ($\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と記す) は, Na がバナジウムに電子を供給するドナーとして存在するため, V^{5+} の一部が V^{4+} になり, 磁性を示すようになる。特に $x = 0.33$ の時には擬 1 次元的な電気伝導や, 130K 付近での 1 次の構造相転移・金属-絶縁体転移の存在, さらに 20K 付近での磁氣的相転移といった特徴的物性を示すことが報告されている。

(ア) 結晶作製法と結晶構造 — $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶は Na_2CO_3 と V_2O_5 を混合し, 加熱 (750 $^{\circ}\text{C}$ まで), 冷却 (約 5deg/hour で冷却) して作られた (Bridgman 法)。その反応は $\frac{1}{2}x \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}x\text{CO}_2 + \frac{1}{4}x\text{O}_2$ と表わされる。試料の同定は X 線の diffraction pattern をとって行った。

$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は単斜晶系に属し, 空間群は $\text{C}2/\text{m}$ である。その結晶構造の特徴は, b 軸方向に伸びたトンネル構造の存在であり, これはバナジウムのジグザグチェーンによってつくられている。ドナーとしての Na は各トンネルの各 layer ごとに存在可能な site を 2 つ持っているが, 両方同時に占有することは, Coulomb 反発力のため非常に難しい。従って特徴的な物性を呈す $x = 0.33$ という Na 濃度は, 各トンネルの各 layer に必ず 1 個 Na^+ が存在するような割合ということになる。またバナジウムには酸素のつくる octahedron 中の V_1 , V_2 の 2 つの site と, bipyramid 中の V_3 の計 3 つの site が考えられる。Na から供給された電子は V_1 site に局在し易く, さらに熱的励起により V_3 site へも hopping による移動が可能であると考えられる。



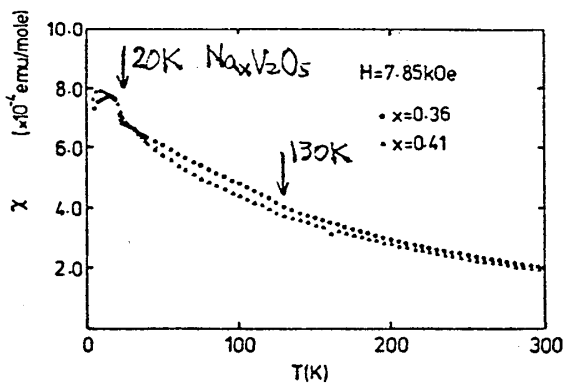
$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の ac 面への投影図



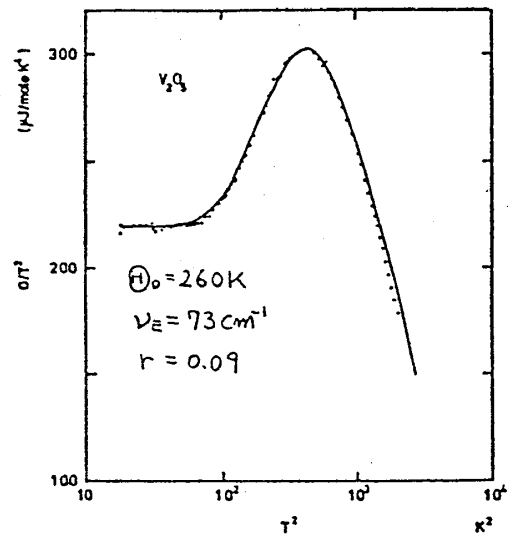
$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の b 軸方向から見た鳥観図

(イ) $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の粉末試料を用いた帯磁率 — ac 法と天秤法によって測定し、以下のよう特徴がみられた。

- i) $x = 0.33$ 付近の濃度では 20K 付近に帯磁率の飛びあるいはピークがみられた。
 - ii) $x = 0.33$ からずれると 20K 付近には異常はみられず, Curie-Weiss 的振舞いをする。
 - iii) $x = 0.36$ では 130K 付近にも帯磁率の異常がみられた。
- i), ii) から $x = 0.33$ (とその付近) の濃度で磁氣的相転移をすることが確認された。
 iii) は 130K 付近で起きる 1 次の構造相転移に関係していると思われる。



$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の天秤法による帯磁率



V_2O_5 の比熱 ($C/T^3 - T^2$ plot)

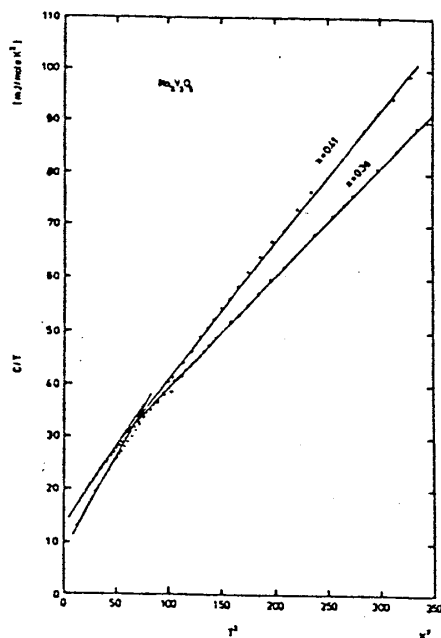
(ウ) V_2O_5 の比熱 — pure V_2O_5 は斜方晶系に属し, バナジウムが酸素のつくる tetrahedron 中に位置している正味 $\text{VO}_{5/2}$ を単位として結晶が構成されている。その比熱はこの $\text{VO}_{5/2}$ を rigid な振動の単位ととると, 測定温度領域においては, 3次元格子振動の Debye モードと分子・原子の局所振動による Einstein モードの 2つの和として十分解析可能である。

(エ) $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の比熱 — その特徴を以下に列挙する。

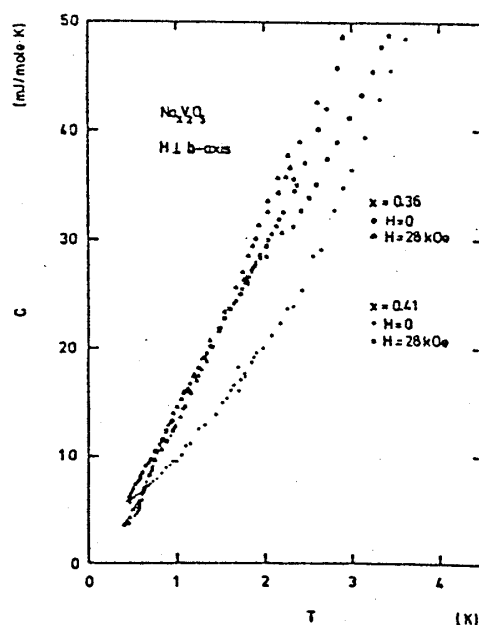
- i) 大きな rT 項と DT^3 項の 2つの寄与で表わされる。
- ii) 8K 付近で係数 r と D の値が変わるが $T < 8\text{K}$ でも r は有限の値を持つ。
- iii) $x = 0.36$ 以外は磁場の影響を強く受け, 低温では磁気比熱の寄与が大きい。

10K $< T$ での rT 項を 1次元格子振動によるもの, $T < 8\text{K}$ での rT 項をランダムな内部磁

場の準連続分布による磁気的な Schottky anomaly の重ね合せにより生ずるものと考え
る。これにより i) と iii) は解決でき、ii) については 1 次元格子間の 3 次元相互作用による
cross over 効果と考えられる。



$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の零磁場での比熱 ($C/T - T^2$)



$\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の磁場中比熱 ($C - T$)

(㊦) 今後の研究方向 — $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ については、高温側 (130K 付近) の熱的研究、特に
比熱測定であり、ac calorimetry を自作して研究を進めている。

Reference

- i) A. D. Wadsley Acta Cryst. 8 (1955) 695.
- ii) R. H. Wallis et al Solid State Commun. 23 (1977) 539.
- iii) C. Schlenker et al J. Appl. Phys. 50 (1979) 1720.