

4. Cu - V - O 系の相転移

山 崎 聡

結晶構造の精密決定が発表されていない Cu_3VO_4 について単結晶を作製し、4軸X線構造解析装置を用いて精密な原子位置を決定した。得られた結果は空間群 $I4_2m$ に属し、格子定数 $a = 4.561 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.963 \text{ \AA}$ で記述できて、5.6%のRパラメーターでVイオンは1つ、Cuイオンは2つの結晶位置が決定された。この Cu_3VO_4 は $T_c = 125 \text{ K}$ で一次の相転移を示すことを ^{63}Cu 核、 ^{51}V 核のNMR、及びX線回折により観測した。その結果、高温側の正方晶系から低温の斜方晶系へ遷移することが明らかになったが、 T_c より約 100 K 高温の 230 K 近傍で前駆現象と考えられる異常がX線回折像及び ^{51}V 核のスピン-格子緩和時間の実験結果に存在することを発見した。

$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ は天然にも存在し Stoiberite と呼ばれている。この物質では Cu^{2+} イオンが二重鎖を作ってb軸方向へ伸びる Cu(1) と Cu(4) と c 軸方向のジグザグ鎖を作る Cu(2) Cu(3) Cu(5) より構成され、Cu-O は準2次元 network を構成している。一方、2つのVはこれらの network を結び付ける役割を果たしている。

この Cu-O の作る2次元構造に着目して磁化率、 ^{51}V 核のNMRによりこの物質の電子状態について研究した。その結果、 20 K で Cu^{2+} の $S = 1/2$ のスピン系は反強磁性秩序を示すことがわかった。

又、高温からの急冷により酸素欠損を 0.5 ケ程度作ると非磁性の Cu^{1+} イオンが増加し、その位置は Cu(5) と考えると ^{51}V 核のNMR共鳴線が2本となることが理解された。