

## ベータバナジウムブロンズにおける圧力誘起超伝導

東京大学 物性研究所 物質設計評価施設 山内徹

ベータバナジウムブロンズは一般式 $\beta\text{-}A_x\text{V}_2\text{O}_5$ と表される化合物で、多くの同型化合物が存在する。その結晶構造を図1に示す。 $\text{VO}_6$ 八面体と $\text{VO}_5$ ピラミッドが稜および角共有により特徴的な $\text{V}_2\text{O}_5$ 骨格を形成し、そのトンネル位置(A)をAイオンが占める。Aイオンが占める位置は同一 $a$ - $c$ 面上に2サイトあり、それらを $b$ 軸方向に沿って交互に占める。従って、定比組成は $x = 1/3$  ( $A_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  or  $AV_6\text{O}_{15}$ )で、そのときのVイオンの形式電荷は、 $A^+$ の場合は $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}=1/5$ で、 $A^{2+}$ の場合は $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}=2/4$ である。V原子の結晶学的サイトは三つ(V1, V2, V3)あり、それぞれ $b$ 軸方向に $\text{VO}_6$ ジグザグ鎖、 $\text{VO}_6$ 梯子鎖、 $\text{VO}_5$ ジグザグ鎖を形成している。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は、各結晶軸方向における電気抵抗が、結晶構造を反映して $b$ 軸方向にのみ金属伝導を示す、擬一次元導体である[1]。金属伝導は定比組成( $x = 1/3$ )でしか観測されず、その伝導性は単純なキャリアー・ドーピングでは説明できない[1]。低次元系の特徴として、格子系の乱れが伝導性に重大な影響を与えることを示している。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は136 KでMI転移を示し[1]、その他のベータバナジウムブロンズも、 $A=\text{Pb}$ を除くすべてがMI転移を示す[2]。磁気的性質は $A^+=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ の場合、高温金属相ではキュリー・ワイス的な挙動を示し、MI転移でわずかな変化を示した後、更に低温で反強磁性磁気秩序を示す[2]。一方、 $A^{2+}=\text{Ca}, \text{Sr}$ では低温絶縁体相で磁気秩序を示さず、低次元スピン・ギャップ的挙動を示す[2]。

微視的な電子状態の情報は $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の単結晶を用いた核磁気共鳴実験から得られていて[3]、金属状態では、3つのサイト全てに、ほぼ均一な電荷状態にあった金属状態から、MI転移で $\text{V}^{4+}$ と $\text{V}^{5+}$ への電荷分離と電荷秩序が徐々に起こることが分かっている。この場合、すくなくともV3サイトは $\text{V}^{5+}$ となり、電荷( $\text{V}^{4+}$ )はV1かV2、あるいは両方に凝縮することを示している。電荷秩序の他の証拠としては、MI転移以下で、 $b$ 軸方向に3倍の長周期構造を示すX線超格子反射が観測される[4]。また、反強磁性状態において磁気中性子回折も同様な3倍周期を示す。電荷秩序状態では、電荷が一つのVサイト(V1かV2)に凝縮すれば、 $A^+$ の場合1/4-filledで、 $A^{2+}$ の場合は1/2-filledとなる。

数多くのバナジウム酸化物の相転移の特徴として電荷分離・電荷秩序を伴うMI転移が挙げられる。圧力によりMI転移を抑える研究は、金属相の基底状態として超伝導出現の期待を持ってなされてきたが、これまで超伝導は見出されなかった。しかしながら、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において、酸化バナジウムでは初めて超伝導が観測されるようになった[5]。

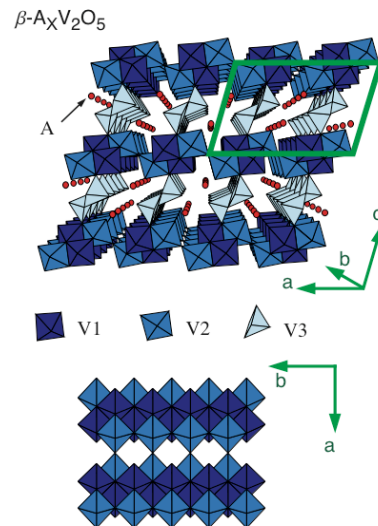


図1. ベータバナジウムブロンズの結晶構造 (単斜晶)

きわめて良い静水圧性を持った圧力下での電気抵抗測定は、加圧による MI 転移の抑制と、8 GPa, 8 K 付近で超伝導に由来する電気抵抗のドロップを示し、更にシールドニング効果 ( $ac$  磁化率) の測定においても、8 GPa, 7 K 付近で大きな反磁性 (体積率約 70 %) が観測され、超伝導転移が検証された。図 2 は、結果を電子相図 (圧力-温度相図) としてまとめたもので、電荷秩序相に隣接して超伝導相が現れ、更に加圧すると超伝導相は消失する。ここで、 $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の MI 転移 (電荷秩序転移) は二次転移であることを記しておく。また、反強磁性転移温度は 1 GPa までの範囲であるが、加圧により上昇する。

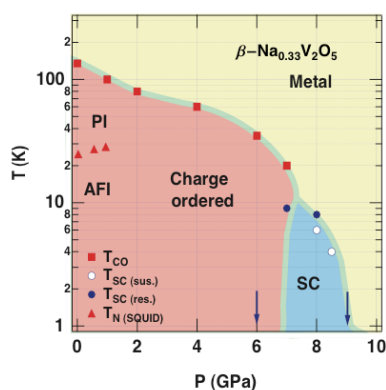


図 8.  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の圧力 (P) - 温度 (T) 電子相図  
 PI : 常磁性絶縁体電荷秩序相、  
 AFI : 反強磁性絶縁体電荷秩序相、  
 SC : 超伝導相

得られた電子相図は、他の強相関電子系で見出された超伝導相を含む電子相図と比較すると興味深い。 $f$  電子系 [6] や  $d$  電子系 [7] において見出された圧力-温度相図や磁場-温度相図は図 2 に良く似ていて、基底状態として超伝導相と磁気秩序相が競合している。そのため、超伝導発現機構におけるスピン揺らぎの役割が論じられている。一方、 $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の場合は、超伝導相は電荷秩序相と競合していて、超伝導発現における電荷揺らぎの重要性を示唆している。ただし超伝導相に隣接しているのは、電荷秩序した反強磁性相であることも考えられるので、スピンの介在した超伝導である可能性も考えられる。

ベータバナジウムブロンズにおいては、これまで、 $A = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}$  について高圧実験がなされ、 $A = \text{Sr}, \text{Pb}$  では超伝導は見出されていない [8]。  $A = \text{Na}$  に比べて、 $A = \text{Sr}, \text{Pb}$  ではキャリアー ( $\text{V}^{4+}$ ) 数が二倍で、また、 $A = \text{Sr}$  の MI 転移は一次転移で  $A = \text{Pb}$  は MI 転移を示さない。このことは、超伝導出現のための最適キャリアー数や電荷秩序転移の存在と相転移の次数の重要性を示唆しているが、それを検証するためにも  $A = \text{Li}, \text{Ag}, \text{Ca}$  における研究が待たれる。

最後に、共同研究者として貴重な貢献をしていただいた磯部正彦、山浦淳一、永井聡、上床美也 (物性研)、毛利信男 (埼玉大)、伊藤正行 (名古屋大)、の諸氏に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] H. Yamada and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2735.
- [2] Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) Suppl. B. pp. 149.
- [3] M. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) Suppl. B. pp. 155.
- [4] J. Yamaura *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 957.
- [5] T. Yamauchi, Y. Ueda and N. Mōri, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 057002-1.
- [6] D. Jaccard *et al.*: Phys. Lett. A **163** (1992) 475; S. S. Saxena *et al.*, Nature (London) **406** (2000) 587.
- [7] D. Jerome, *Organic Conductors* (Marcel Dekker, New York, 1944).
- [8] Y. Ueda, M. Isobe and T. Yamauchi, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 951.