(日本化学会誌, 1980, (5), p. 765~766)

© 1980 The Chemical Society of Japan

 $V_xW_{1-x}O_2$ 系の磁気的および電気的特性

(1980年2月8日受理)

新居 淳二・脇原 将孝・谷口 雅男*

著者らは以前, $V_xW_{1-x}O_2$ 系の高温における相関係と相転移について報告した¹⁾。それによると, 1173 K において, この系には MoO_2 型変型ルチル相 (M_1), 超格子構造をもつ変型ルチル相 (M_2), トリルチル相 (TR) およびルチル相 (R) が存在する。Rüdorff ら²⁾は, 1473 K で合成した $V_xW_{1-x}O_2$ の磁化率と電導度を測定し, それらの x に対する変化を報告している。しかし 1173 K と 1473 K とでは, この系の相関係にかなりの相違が見られる。すなわち, M_2 相は 1473 K では R 相に転移しており, また TR 相の均一領域もかなり狭くなっている。本報では, さきに明らかにした相関係に基づき, 1173 K から急冷した試料の磁化率と電導度を測定した結果を報告する。

磁化率は粉末試料を用い, Faraday 法により測定した。電導度は焼結体を用い, 四探針法で測定した。両測定とも 77 K から 300 K までの温度範囲を 2 K/min の昇温速度で連続的に行なった。

図 1 に各組成 ($0.5 \leq x \leq 0.95$) におけるモル磁化率の温度依存性を示す。 $0.75 \leq x \leq 0.95$ の組成の試料は室温で R 相であったが, $x=0.95$ では, 210 K に金属-半導体転移に基づく磁化率の

変化が見られた。この転移温度は, Rüdorff らの報告した値²⁾とよく一致し, 単結晶を用いた Nygren らの値³⁾とも一致している。また χ_M の値も彼らのものとはほぼ一致した。 $x=0.90$ ではもはやこの転移は見られなくなり, χ_M の温度依存性はほとんど見られない。

$V_xMo_{1-x}O_2$ 系や $V_xRe_{1-x}O_2$ 系では, $x \leq 0.9$ の領域でも 80 K 以上でこの転移が見られる³⁾。タングステン添加による VO_2 の金属-半導体転移温度の低下 (正方ルチル相の安定化) の効果は, 他の 6 価の金属を添加した場合よりかなり大きいと思われる。 $x=0.78, 0.80, 0.82$ の試料には, なんらかの相転移に基づくと思われる磁化率の異常が見られた。 $V_xCr_{1-x}O_2$ 系などには, 低温で, 金属原子のわずかな変位によるいくつかの変型ルチル相が報告されており⁴⁾, $V_xW_{1-x}O_2$ 系における $x=0.8$ の近傍で見られた磁化率の異常も, VO_2 の金属-半導体転移とは異なる構造のわずかな変位によるものと思われる。異常の見られたこれら 3 本の磁化率曲線の変曲点を転移温度と見なし, 組成に対してプロットすると, x が減少するにしたがい転移温度はほぼ直線的に上昇することがわかった。Rüdorff ら²⁾はこのような $x=0.8$ 近傍での磁化率の異常については報告していない。

$0.6 \leq x \leq 0.7$ の試料は, 室温で TR 相であったが, この同一相内でも $x=0.70$ では磁化率は温度に大きく依存するが, $x=0.65$ では温度依存性はほとんど見られず (わずかに常磁性的), 値も比較的小さなものであった。 $x=0.60$ ではふたたび温度依存性を示した。Bernier ら⁵⁾は定比組成の TR 相 ($x=2/3$) が 370 K に Néel 点をもつ反強磁性であると報告している。Rüdorff ら²⁾も χ_M - x 線図において定比 TR 相で χ_M が急激に減少し, 反強磁性になることを報告している。一方, Hodeau ら⁶⁾は TR 相の単結晶を用いて, 室温と 383 K で詳細な結晶構造の研究を行なったが, 反強磁性転移を示すような各原子の微少な変位も見られなかったと報告している。

このような結果の相違について Hodeau らは, 彼らの用いた単

Fig. 1 χ_M - $1/T$ curves of the $V_xW_{1-x}O_2$ system ($0.5 \leq x \leq 0.95$)

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

- 1) J. Nii, M. Wakihara, M. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.*, 14, 1069(1979).
- 2) W. Rüdorff, H. Kornelson, *Rev. Chim. Miner.*, 6, 137(1969).

- 3) M. Nygren, M. Israelsson, *Mater. Res. Bull.*, 4, 881(1969).
- 4) T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *ibid.*, 7, 1515 (1972).
- 5) T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *Mater. Res. Bull.*, 8, 179(1973).
- 6) Ö. Sävborg, M. Nygren, *Phys. Status Solidi A*, 43, 645(1977).
- 7) J.P. Pouget, H. Lounois, *J. Phys.*, 37, C4-49(1976).
- 8) J.C. Bernier, P. Poix, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 265, 1247(1967).
- 9) J.L. Hodeau, M. Gondrand, M. Labeau, J.C. Joubelt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34, 3543(1978).

結晶が定比組成からわずかにずれている ($V_{0.68}W_{0.32}O_2$) ためか、あるいはX線解析では検知できないような転移であろうと考えている。Bernier ら⁸⁾や Rüdorff ら⁹⁾の報告した定比 TR 相の磁化率は、低温では反強磁性的温度依存性を示すものの、250~450 K の広い温度範囲にわたり温度依存性をほとんど示さず、したがって Néel 温度もかなり不明瞭なものになっている。本報の $x=0.65$ の試料が 80~300 K の間で温度依存性をほとんど示さないのも、このようなゆるやかな反強磁性から常磁性への移行を示しているのかもしれない。Rüdorff ら⁹⁾の報告した定比 TR 相の室温における χ_M の値と、著者らが $x=0.65$ で得た値がほぼ等しいことから、わずかな組成のずれにより Néel 温度は 300 K 以上から 80 K 以下まで急激に低下するが、 χ_M の値の変化はほとんど見られないことがわかる。

$x=0.50$ の試料は、室温でルチル型構造の a 軸と b 軸の 2 倍の超格子をもつ、わずかにゆがんだ構造をもつ相 (M_2) で、この M_2 相と隣りあう TR 相とは原子の秩序化のしかたが異なっており、またわずかではあるが原子位置の変位が見られる。しかしこのような構造の相違にもかかわらず、TR 相 ($x=0.60$) と M_2 相 ($x=0.50$) との間には磁化率の相違はほとんど見られなかった。

$V_xW_{1-x}O_2$ の電導度の温度依存性を図 2 に示す。電導度の測定は、 $x \leq 0.75$ の試料は焼結性に乏しく、 $0.78 \leq x \leq 0.95$ の範囲のみ行なった。 $x=0.95$ では、金属-半導体転移による電導度の変化が、210 K 付近で見られた。これは磁化率に変化の見られた温度と一致している。ただし、電導度の値は Nygren ら⁴⁾の報告した値より 2 ケタ程度小さい値を示した。これは彼らが単結晶を用いたのに対し、著者らは焼結体を用いたためであろう。 $x=0.90$ では、わずかな温度依存性を示す半導体であった。本来ルチル型 VO_2 は金属電導体であり、5% のタングステン添加では、室温付近でわずかに金属電導的な温度依存性を示すが、10% のタングステン添加では半導体的になり、15% ($x=0.85$) ではこの傾向が強まる。しかし、 $x=0.82, 0.80, 0.78$ ではこの傾向はなくな

Fig. 2 $\log \sigma - 1/T$ curves of the $V_xW_{1-x}O_2$ system ($0.78 \leq x \leq 0.95$)

り、室温付近で電導度はふたたび大きくなる。

さらに、これらの組成では磁化率が異常を示した温度にはほぼ対応して、電導度曲線にも変曲点が見られ、電導度の値は大きな変化を示した。磁化率の変化ほど明確ではないが、このように電導度にも異常が見られたことから、 $x=0.8$ の近傍の組成でなんらかの相転移が起こっていることは確かであると思われる。今後、低温X線回折などでの研究が待たれる。

最後に、磁化率測定にさいして御指導いただいた東京工業大学電子物理工学科阿部正紀助教授に謝意を表します。

Magnetic and Electrical Properties of the $V_xW_{1-x}O_2$ System

Junji Nii, Masataka WAKIHARA and Masao TANIGUCHI

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

Magnetic susceptibility ($0.5 \leq x \leq 0.95$) and the electrical conductivity ($0.78 \leq x \leq 0.95$) of $V_xW_{1-x}O_2$ powder samples were measured at a temperature range from 77 to 300 K. The metal to semiconductor transition was seen at $x=0.95$ (Fig.1 and Fig.2). The transition temperature agreed well with that reported in the literature. Each susceptibility curve at $x=0.78, 0.80$ and 0.82 (Fig.1) showed an anomaly. It suggested that this was due to any transition other than the metal to semiconductor transition seen at $x=0.95$. Its transition temperature decreased with increasing x -value. Conductivity also showed similar anomaly at $x=0.78, 0.80$ and 0.82 (Fig.2) suggesting the existence of a certain transition. A sample of $x=0.65$ showed temperature independent paramagnetism (Fig.1). Formerly reported antiferromagnetism of the tri-rutile phase at $x=0.67$ could not be observed at $x=0.65$.