

強相関電子材料の結晶・磁気構造に関する研究

センサー応用材料 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ の磁性・電子状態に関する研究

1. Introduction

移金属酸化物では、 $3d$ 電子のスピンと軌道の自由度による多彩な電子相が知られている。例として LaMnO_3 の軌道秩序[5]とスピン秩序や LaCoO_3 のスピン状態転移[6]が挙げられ、それぞれに対する元素置換によって電子あるいはホールのドーピングを行うことで新たな秩序相が出現することも知られている。電子状態の変化に対応して、結晶構造相転移が付随することも多い。これらの物性は、熱膨張や熱伝導を制御する基盤となる現象と期待でき、産業利用を模索する研究が行われている。

センサー材料のターゲットとして $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ が注目されている。この系において 結晶構造一次相転移が知られており、特に低温 α 相（赤紫色）から高温 β 相（深緑色）への色調の変化（サーモクロミック現象）が見られる。結晶構造一次相転移は大きなヒステリシス現象を示すため、色調変化温度は Mg 濃度 x に依存して $-100 \sim +450^\circ\text{C}$ の広い温度範囲にわたり、 $x=0 \sim 0.9$ に対して、低温 α 相（赤紫色）から高温 β 相（深緑色）への転移温度が 435°C から 200°C に変化する。つまり Mg 濃度によって、必要とされる動作範囲に最適化できる可能性がある。また ヒステリシスループ内では低温 α 相（赤紫色）と高温 β 相（深緑色）の混合状態が実現し、色調が温度とともに徐々に変化する。さらに、圧力によって低压 α 相（赤紫色）から高压 β 相（深緑色）への変化（ピエゾクロミック現象）も生じる。その圧力は数気圧程度であり、たとえば擦る程度の操作で色調変化が確認できる。すなわち、この物質群は通常の生活環境における温度および圧力の変化をモニターする視覚センサーとして用いうる。一方、この結晶構造自体は X 線回折等で調べられている。 α 、 β 相ともに空間群は C2/m の monoclinic であるが、格子定数と原子位置が異なる。この相転移機構は未解明である[1]。また Co の代わりに Fe 、 Ni を含む物質も合成されており、それらが 10 K 程度の低温で示す磁気秩序相転移も知られている[3, 4]。本研究で対象とする Co 系では、 $T_{\text{N}1} = 6.1\text{ K}$ と $T_{\text{N}2} = 12.3\text{ K}$ の 2 つの磁気相転移温度が報告され、 $T_{\text{N}1}$ 以下の最低温度相である 1.5 K では伝播ベクトルが $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$ の反強磁気構造であると中性子回折実験から結論された。一方、これらとは異なる磁化率の温度依存性が報告されている。

上記のクロミック構造相転移と低温磁気秩序は Co 、 Fe 、 Ni および Mo のスピン・軌道状態がもたらす現象であると考えられる。それらの構造の詳細を解明することによって、 α 相（赤色）高温 β 相（緑色）間を変化するクロミック機能の発現機構に迫る。

2. Experiment

福井大学大学院工学研究科物理工学専攻の浅野貴行博士のグループによって合成された CoMoO_4 の粉末試料に対して、予備測定として茨城大学理学部物理学コースにおいて室温での実験室 X 線回折を行い、高温 β 相が主要であることを確認した。この試料の中性子回折を iMATERIA において測定した。試料をアルミニウム管（内径 6 mm ）に高さ 30 mm ほど封入し、ヘリウムガス循環型冷凍機で冷却した（図 2-3-2—2-1 参照）。



図 2-3-2—2-1 冷凍機に取り付けた CoMoO_4 の粉末試料ホルダ

3. Results

室温における X 線回折実験予備測定から求められた格子定数は、 β 相で $a = 10.174\text{ \AA}$ 、 $b = 9.226\text{ \AA}$ 、 $c =$

6.991 Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.95^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 、 α 相で $a = 9.648$ Å, $b = 8.796$ Å, $c = 7.616$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 114.04^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ である。また試料中の化学式数の比で 93.2% が β 相であった。結晶構造の模式図を図 2-3-2—2-2 に示した。

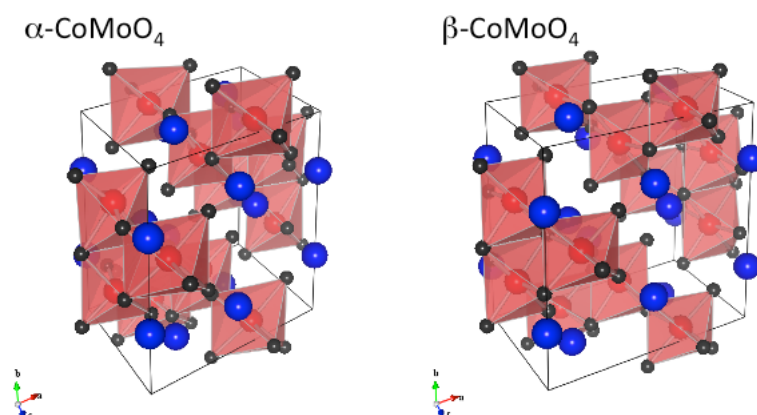


図 2-3-2—2-2 α -CoMoO₄, β -CoMoO₄ の結晶構造。Co を赤、Mo を青、O を黒で示した。

図 2-3-2—2-3 に iMATERIA の低角バンク ($2\theta \sim 35^\circ$) で得た中性子回折パターンを示した。試料温度は約 30 K の常磁性相、および約 6 K の最低温度秩序相である。今回の測定では、図 2-3-2—2-1 の写真にある冷凍機コールドヘッド側の銅ブロックおよびアルミニウム製試料管の最下部に温度計を設置したが、低温では両者に温度差が定常的に生じていることが分かり、今後改良する課題となっている。上記の先行研究および X 線回折予備実験で確認していた結晶構造から予想される最低次指数 (0, 0, 1) 反射の中性子核散乱ピーク位置は、 α 相 (“Nuclear of the α -phase”)、 β 相 (“Nuclear of the β -phase”) それぞれ $d = 7.005, 6.739$ Å である。約 30 K でも α 相と β 相両方の反射が見られたが、低温での主要な構造は α 相に転じていた。最低温度秩序相においてはさらに大きな d の領域に新たな回折ピークが見出され、長周期反強磁気構造を示唆する。先行研究において見出された (1/2, 0, 1/2) の磁気反射ピークは $d = 14.165$ Å であるが[3]、本研究での最低温度相測定では 13.38 Å が最大の d 値を持つピークがあり、両実験での温度が等しくないものの、伝播ベクトルは先行研究[3]で報告された $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$ とは異なっている。本研究で発見した温度依存性が顕著な磁気反射は結晶構造単位胞に対して整合な磁気伝播ベクトルでは説明できない。最低測定温度で観測された d 値の大きいピークのいくつかをコンシステントに説明しうる伝播ベクトルとして、 α 相に対する $\mathbf{k} = (0.479, -0.000141, 0.447)$ (“Magnetic α -phase” で反射位置を表示)、 β 相それぞれに対する $\mathbf{k} = (0.475, -0.01, -0.485)$ (“Magnetic β -phase” で反射位置を表示) を見積もっている。しかしながら、小さい d 値のピークまでを含む回折パターン全体を十分には再現できていない。

遷移金属酸化物における磁気相転移では、酸素を介した磁気イオン間の超交換相互作用が主要な機構である。この場合、多くの磁気構造は結晶単位格子に対して整合になるが、本研究での CoMoO₄ の磁気構造は不整合磁気伝播ベクトルを持ち、かつ顕著な温度依存性を持つという特徴を示した。磁気相互作用のフラストレーションや原子位置変位の結合など、これまで考慮されていなかった効果を検討する必要があると考えられる。たとえばマルチフェロイック物質 REMnO₃ (RE: 希土類元素) においては非整合磁気構造相が共通して現れることが知られており、電気分極とも関係する原子変位や希土類イオンの磁気モーメントとの相互作用などが絡み合った結果として磁気構造が決定されていると考えられる[7]。CoMoO₄ では、図 2-3-2—2-2 に示したように、Co を中心とする O の八面体ユニットが結晶格子を形成しているが、部分的には Co の三角格子とみなせる。すなわち反強磁性相互作用によるフラストレーシ

オン効果が予想しうる。また温度変化およびわずかな圧力での α 相- β 相構造相転移に見られる原子変位の不安定性が、低温での磁気秩序による熱力学的な安定状態の形成に関与しうる。今後は iMATERIA で α 相の結晶構造パラメーターの温度依存性を調べるなどが求められる。また上述の通り、サーモクロミック現象は Co を Mg で元素置換することにより制御できることから、非磁性 Mg の結晶構造および磁気秩序への効果も研究テーマとなる。

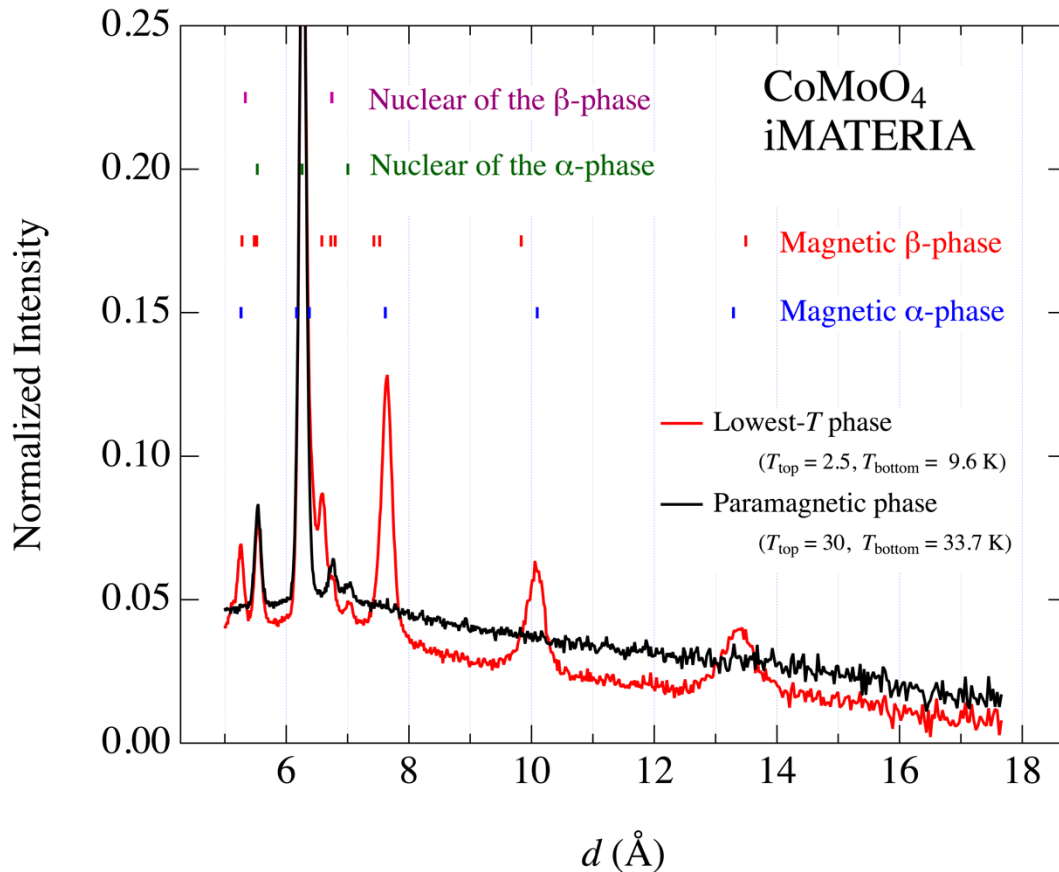


図 2-3-2—2-3 iMATERIA で得られた CoMoO_4 の粉末中性子回折実験データ

4. Conclusion

CoMoO_4 に対する中性子回折実験により、先行研究では見出されていなかった顕著な温度依存性を示す不整合周期の反強磁気秩序構造を新たに見出した。この物質の Co の 3d 電子状態は単なる超交換相互作用だけでは説明できないと考えられ、クロミック減少を伴う相転移によってもたらされる結晶構造の特徴を反映した基底状態が実現していることを示唆する。今後に各磁気秩序相における磁気構造決定を進めるため、低温での粉末試料容器位置に依存する温度勾配を解消した測定条件を達成することが課題である。

本研究は福井大学大学院工学研究科物理工学専攻の浅野貴行氏との共同研究である。中性子回折実験は、茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター所属の岩佐和晃、星川晃範、松川健、石垣徹によって行われた。