

CuMoO₄の磁氣的性質とクロミズム制御

浅野, 貴行
九州大学大学院理学研究院物理学部門

西村, 泰三
九州大学大学院理学研究院物理学部門

市村, 収太
九州大学大学院理学研究院物理学部門

<https://doi.org/10.15017/27447>

出版情報：九州大学低温センターだより. 7, pp.14-17, 2013-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：

CuMoO₄の磁氣的性質とクロミズム制御

浅野貴行、西村泰三、市村収太
九州大学 大学院理学研究院 物理学部門

1. はじめに

外部から何らかの刺激により物質の色が可逆的に変化する”クロミズム”に関する研究は、化学分野、特に錯体化学や有機化学の研究者によって精力的に行われている。日本国内の研究者における優れた物質合成技術により、世界に先駆けて数多くのクロミズムを有する「クロミック分子」が合成され世界をリードしており、その幾つかは既に実用化され日常生活に欠かすことができないレベルに到達している[1]。

本研究ノートで紹介するモリブデン酸銅 CuMoO₄は、上記の「クロミック分子」とは異なる非常に単純な結晶構造を有し、さらに磁性イオン Cu²⁺(3d⁹:S=1/2)を有する無機物の磁性体である。これまで約 200K における構造相転移に起因する「サーモクロミズム」と「ピエゾクロミズム」に関する実験的研究が数多く報告されている。そこで、これらのクロミズムの効果を新規に磁気現象の異常として実験的に観測することを主目的として、広範な温度や磁場領域での各種測定を実施した成果を紹介する[2]。また、外部からの刺激の圧力ではなく元素置換効果により結晶内部のケミカルプレッシャーを変化させ、構造相転移温度を自在に制御することにも成功したので併せて紹介する。

2. 結晶構造とクロミズム

モリブデン酸銅 CuMoO₄は、構造相転移に起因するサーモクロミズムとピエゾクロミズムの性質を併せ持つ大変興味深い物質である。これまで報告されている多くの実験的研究は、温度変化や圧力印加による構造変化とクロミズムとの相関を研究するものである。Wiesmann らは、温度 $T=180\sim 1300\text{K}$ 、圧力 $P\leq 7\text{GPa}$ 環境下における X 線回折実験により P - T 相図を報告し、各相の詳細な結晶構造を決定している[3]。注目する大気圧($P=0$)及び室温以下の温度領域では、約 200K の構造相転移が観測されている。

図 1 は、CuMoO₄ の高温相(α -CuMoO₄)と低温相(γ -CuMoO₄) の結晶構造である。高温相(α 相)では、結晶学的単位胞内の三種類の Cu の Cu(1)と Cu(2)が歪んだ酸素八面体 CuO₆を形成し、残りの Cu(3)は、歪んだ酸素正方錐 CuO₅を形成している。また Mo は、酸素によって四面体配位を形成している。それに対して低温相(γ 相)では、Cu と Mo 共に酸素八面体 CuO₆と MoO₆を形成している[4]。また、 γ 相の単位胞の体積は、 α 相に比べて約 13%も収縮している。 α 相と γ 相は、共に三斜晶(空間群 $P-1$)である。

光学測定では、同様に温度変化や圧力印加により緑色の α 相から茶褐色の γ 相への構造相転移に伴うクロミズムが報告されている[4]。唯一の磁氣的測定と

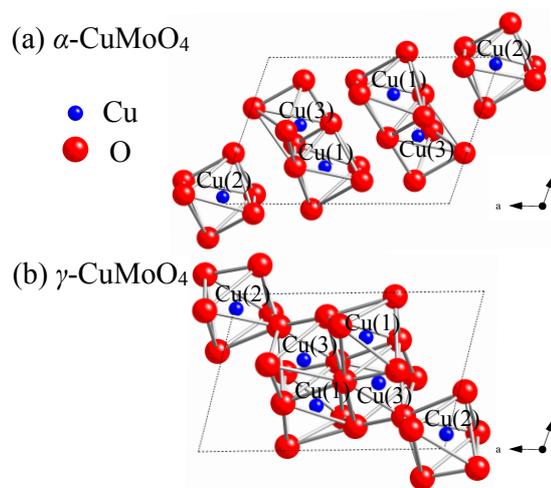


図 1. CuMoO₄ の結晶構造

(a) α -CuMoO₄(高温相) (b) γ -CuMoO₄(低温相)

して Ehrenberg らは、 γ 相($T \leq 60\text{K}$)での磁化率の温度依存性により 1.8K まで三次元磁気秩序の兆候はなく低次元磁性体として解釈できると報告している[5]。図 2 は、今回の測定で使用した CuMoO_4 の室温($\sim 300\text{K}$)及び液体窒素温度(77K)でのサーモクロミズムの様子である。

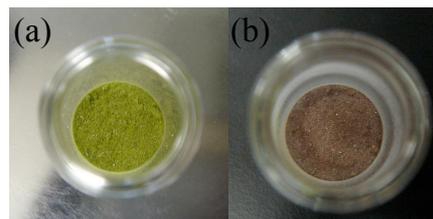


図 2. CuMoO_4 のサーモクロミズム
(a)室温($T \sim 300\text{K}$) (b)77K

3. 実験結果と考察

図 3(a)は、粉末試料 CuMoO_4 における磁化率の温度依存性の結果である。これまで X 線回折実験により報告されている約 200K の構造相転移温度を中心として非常に広範な温度領域での磁化率の温度履歴現象が観測された。図 3(b)は、逆磁化率の温度依存性の結果である。構造相転移温度より高温の α 相では CuMoO_4 の磁性を担う全ての銅イオン Cu^{2+} ($S=1/2$) が常磁性状態を示しているのに対し、構造相転移温度以下では反強磁性相互作用の発達に伴いキュリー一定数が明らかに減少している。さらに低温($T \leq 10\text{K}$)の γ 相でのキュリー一定数(C_γ)は、 α 相のキュリー一定数(C_α)の約 1/3 となっている。このことは、後述する強磁場磁化過程の結果から明らかなように CuMoO_4 の結晶学的単位胞内の 6 個の Cu^{2+} の 2 個が常磁性単量体、2 組(4 個)が反強磁性二量体を形成している単純な磁気構造のモデルにより説明することが可能である。

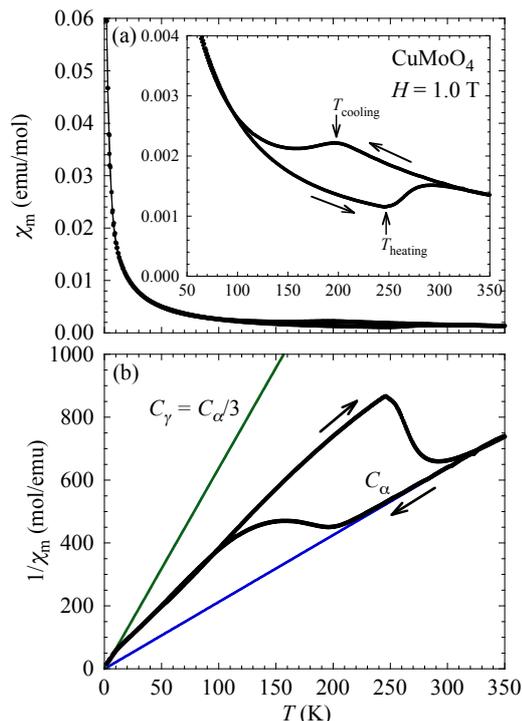


図 3. CuMoO_4 の(a)磁化率(b)逆磁化率の温度依存性

図 4 は、比熱の温度依存性の結果である。三次元磁気秩序を示唆する明確な異常が 1.75K に観測された。約 2K のブロードな比熱の極大は、短距離秩序の形成と思われる。挿入図のエントロピーの温度依存性の結果から判断して、1.75K の磁気相転移では結晶学的単位胞内の 2 個の常磁性単量体のみが磁氣的相互作用により三次元的に秩序化していることが明らかとなった。即ち、残りの非磁性状態である 2 組(4 個)の反強磁性二量体とそれとが共存する非常に特異な磁気秩序相が実現されている。この特異な磁気秩序相は、粉末中性子回折及び非弾性中性子散乱実験からも支持する結果が観測されている[6]。

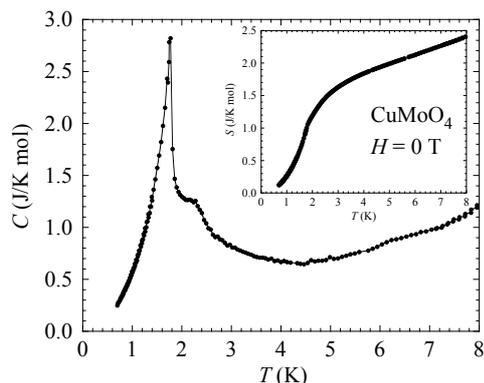


図 4. CuMoO_4 の比熱の温度依存性

図5は、1.3Kと4.2Kでの最大磁場68Tまでのパルス磁場を用いた磁化測定の結果である。約30T以上で飽和磁化に至る全磁化過程を観測することに成功した。飽和磁化の約1/3の磁化の値において有限磁化プラトー現象が観測され、温度の低下に伴いより明確になっている。実線は、結晶学的単位胞内の6個のCu²⁺の2個が常磁性単量体、2個(4個)が反強磁性($J/k_B=26\text{K}$)二量体とする磁気構造のモデル計算である(挿入図)。4.2Kの実験結果に関しては、全磁化過程を見事に再現している。しかし、1.3Kの実験結果は、上述の比熱測定の結果から明らかのように三次元磁気秩序温度(1.75K)以下であることから、磁気構造がより複雑になっていることが予想されるため上述した単純な構造では再現することは不可能であることを示唆している。

図6は、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ の磁化率の温度依存性の結果である。磁性イオンであるCu²⁺($S=1/2$)を非磁性イオンのZn²⁺($S=0$)で置換することにより構造相転移温度が低温へ移動している。その理由としては、ZnMoO₄の結晶構造がCuMoO₄の高温相である α 相と同じであり低温まで不変であるため、置換量 x の増加に伴い系全体が構造相転移し難い状態を形成しているためと考えられる。また、Mo⁶⁺をイオン半径が異なるW⁶⁺で置換することにより結晶内部のケミカルプレッシャーが変化し、その結果として系全体が構造相転移し易い状態を形成していることが原因と思われる。以上のように置換効果によりクロミズムの起源である構造相転移を低温から室温に至る高温まで自在に制御することに成功し、同時に磁化率の温度履歴現象の制御を実現することができた。

4. まとめ

サーモクロミズムとピエゾクロミズムを有するクロミック化合物であるCuMoO₄の磁気的性質について広範な温度及び磁場領域において実験的研究を実施した。その結果、クロミズムの起源である約200Kに構造相転移に伴い、非常に大きな磁化率の温度履歴現象を観測した。そのクロミズムを起源とする磁気異常を元素置換効果により低温から高温まで制御することに成功した。また、低温での磁気構造に起因する飽和磁化に至る非線形の全磁化過程を観測した。

今後、他の元素置換によるクロミズムの制御や単結晶試料による詳細な磁気的性質の研究に発展させる計画である。

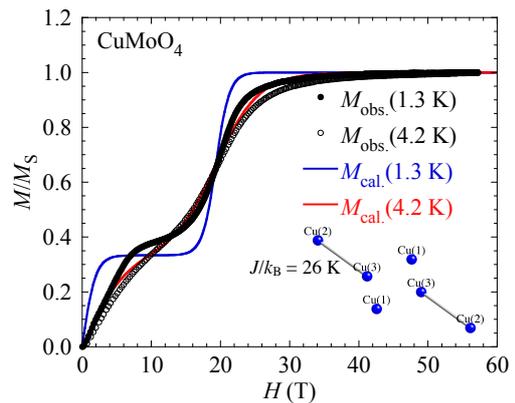


図5. CuMoO₄の強磁場磁化過程

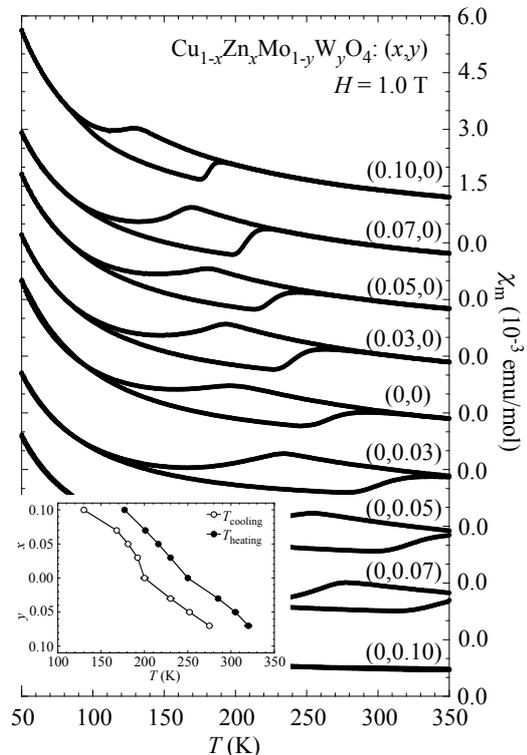


図6. $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ (x, y)の磁化率の温度依存性

謝辞

本研究の比熱測定においては、九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門の稲垣祐次助教、河江達也准教授、強磁場磁化測定においては、東京大学物性研究所国際超強磁場科学施設の鳴海康雄助教(現東北大学金属材料研究所准教授)、金道浩一教授との共同研究の成果である。

また、理学部附属極低温施設及び低温センター(箱崎センター)の上田雄也専門職員の寒剤供給の労に感謝します。

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C)課題番号 21560723 の援助により実施した。

参考文献

- [1] Y. Fukuda: *Inorganic Chromotopism*, ed. Y. Fukuda (Kodansha, Tokyo, 2007) p. 1.
- [2] T. Asano, T. Nishimura, S. Ichimura, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ito, S. Haravifard, and B.D. Gaulin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093708.
- [3] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Peun, H. Weitzel, and H. Fuess: *J. Solid State Chem.* **132** (1997) 88.
- [4] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Paulus, M. Wiesmann, G. Wltscek, M. Geselle, and H. Fuess: *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 153.
- [5] F. Rodríguez, D. Hernández, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg, and H. Weitzel: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16497.
- [6] S. Haravifard, K. Fritsh, T. Asano, J.P. Clancy, Z. Yamani, G. Ehlers, T. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, I. Swainson, and T. Ito: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094436.