

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 9日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560723

研究課題名（和文） モリブデン酸銅における磁気クロミズム制御

研究課題名（英文） Tunable Magnetic Chromism on Copper Molybdate

研究代表者

浅野 貴行 (ASANO TAKAYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00301333

研究成果の概要（和文）：モリブデン酸銅は、構造相転移に起因するクロミズムの性質を有する大変興味深い磁性材料である。この磁気的性質を解明するため広範な温度及び磁場環境下で磁化率、比熱、強磁場磁化、中性子回折・散乱の測定を実施した。その結果、約 200K の構造相転移に伴う巨大な磁気温度履歴現象や磁気相転移 (1.75K)、特異な磁気構造や磁化プラトー現象等を初めて観測した。また、置換効果により構造相転移、即ちクロミズムの制御に成功した。

研究成果の概要（英文）：We report the first observation of long-range magnetic order in the chromic compound CuMoO_4 at 1.75K by means of a specific heat measurement in zero magnetic field. Magnetization measurements performed up to 57T at 4.2K indicate a plateau at 1/3 of the saturated magnetization consistent with a simple magnetic model of two non-interacting Cu^{2+} spins and two isolated antiferromagnetic dimers ($J/k_B=26\text{K}$). A large temperature-hysteresis in the magnetic susceptibility is observed to originate from the structural phase transition and to be closely related to chromism between $\alpha\text{-CuMoO}_4$ (green) and $\gamma\text{-CuMoO}_4$ (brownish-red). This discontinuous phase transition is tunable using substitutional effects in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ($0\leq x\leq 0.1$) and $\text{CuMo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ ($0\leq y\leq 0.1$) over a wide range of temperatures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：新機能材料

1. 研究開始当初の背景

モリブデン酸銅 CuMoO_4 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」の性質を併せもつ大変興味深い物質であり、これまで結晶構造に関する詳細な研究が数多く報告されている。しかし、 CuMoO_4 が磁性イオン Cu^{2+} (スピン 1/2) を有する磁性体であることに着目し、その磁氣的性質を探索した報告例はない。そこで磁氣的側面から CuMoO_4 が有するクロミズム効果の本質に迫り、外的環境を自在に制御することにより過去に報告例のない新しい概念を導く実験的研究を推進する着想に至った。

2. 研究の目的

クロミズム効果(外部からの何らかの刺激により色が変わる現象)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研究されている。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効果を有する「クロミック分子」が発表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我々の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。本研究課題で注目したモリブデン酸銅 CuMoO_4 は、上記の「クロミック分子」とは異なり非常に単純な結晶構造を有し、さらに磁性イオン Cu^{2+} ($3d^9$: スピン 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」の各効果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において測定を実施した。また、外部からの圧力ではなく置換効果により結晶内部のケミカルプレッシャーを誘発させ、構造相転移温度を自在に制御することによりクロミズムと磁気現象の異常の相関を実験的研究によって探究することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 良質な粉末試料 CuMoO_4 を作製し、既に報告されている「サーモクロミズム」と「ピエゾクロミズム」の各効果を、 CuMoO_4 が磁性イオン Cu^{2+} (スピン 1/2) を有する磁性体であることを最大限に利用し、詳細な磁氣的性質を調べることににより磁気現象の異常として観測する。具体的には、現有施設の磁化測定装置を用いて CuMoO_4 の磁化の温度及び圧力変化の測定を詳細に行い、構造相転移に起因する磁化の異常及び履歴現象を観測する。

(2) CuMoO_4 の圧力によって発現する「ピエゾクロミズム」を外部からの圧力印加ではなく、結晶内部から圧力(ケミカルプレッシャー)

を誘起することにより、クロミズム効果の原因である構造相転移温度を制御する。具体的には、 CuMoO_4 の Mo^{6+} をイオン半径の大きい W^{6+} に置換した $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ を作製し、結晶構造を変化させることなく自発的に結晶内部に圧力を誘起させることにより、 CuMoO_4 において約 200K で発現した構造相転移を高温側へ移動させる。即ち室温近傍の温度領域において、各クロミズム効果が融合された物質群を作製し、磁気センサーとしての応用を視野に入れた機能性材料の可能性を追求する。

(3) CuMoO_4 は、これまでの「クロミズム分子」を有する錯体・有機化合物と異なり、結晶構造が単純で取り扱いが容易な室温で安定した無機酸化物であり、将来的な応用を考える上でクロミズム現象は非常に有効に作用すると思われる。そこで CuMoO_4 の良質な大型単結晶作製を試みる。具体的には、酸化物高温超伝導体の大型単結晶作製に威力を発揮している浮遊帯域法(Floating Zone:FZ)を用いて実施する。

4. 研究成果

(1) 図 1(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 1(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

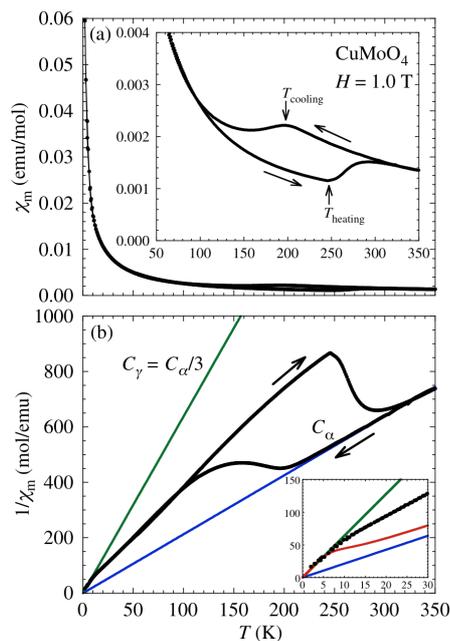


図 1: (a) 磁化率と (b) 逆磁化率の温度依存性

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(10K以下)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CuMoO₄の結晶学的単位胞内の6個のCu²⁺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2は、比熱の温度依存性の結果である。1.75Kに三次元磁気秩序を示唆する明確な異常が観測された。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な秩序化に寄与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。図3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組(4個)が反強磁性($J/k_B=26K$)二量体とする磁気構造のモデル計算である。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、上記の比熱測定の結果から明らかな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。

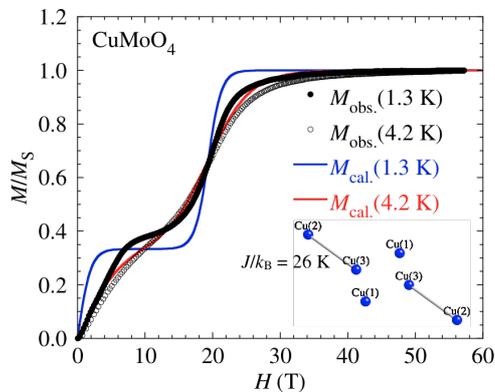


図2: 比熱の温度依存性

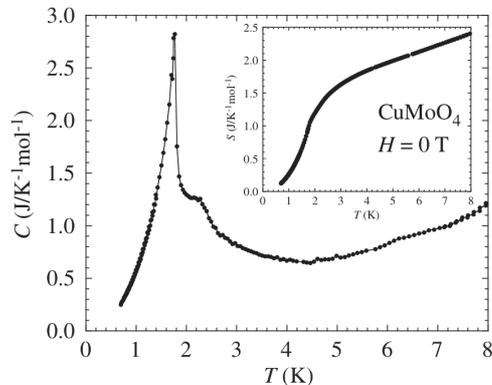


図3: 強磁場磁化過程

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組(4個)が反強磁性($J/k_B=26K$)二量体とする磁気構造のモデル計算である。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、上記の比熱測定の結果から明らかな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。

(2) 図4は、Cu_{1-x}Zn_xMo_{1-y}W_yO₄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 相のまま低温でも不変であるため、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である。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にケミカルプレッシャーが誘発され、その結果として系全体が構造相転移し易い状態に変化してことが原因である。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。

(3) 粉末中性子回折実験により比熱測定から示唆された1.75Kの三次元磁気秩序温度以下の温度領域において長周期磁気構造を示す明確な磁気ブラック散乱を観測することに成功した。また、中性子非弾性散乱実験により1.75K以下の磁気秩序相において非磁性状態が実現されている反強磁性二量体と三次元的に相互作用した単量体が共存している特異な磁気構造の観測に成功した。

また、FZ法により単結晶試料の作製に世界で初めて成功し、磁化率の温度依存性の結果から構造相転移温度が粉末試料の結果と比べて明確に観測された。

以上の成果により、「構造」「クロミズム」「磁性」の三者が密接に関係した新規な物理現象を観測することに成功した。今後、応用を視野に入れた更なる新しい展開が期待されるため継続して研究活動を推進する予定である。

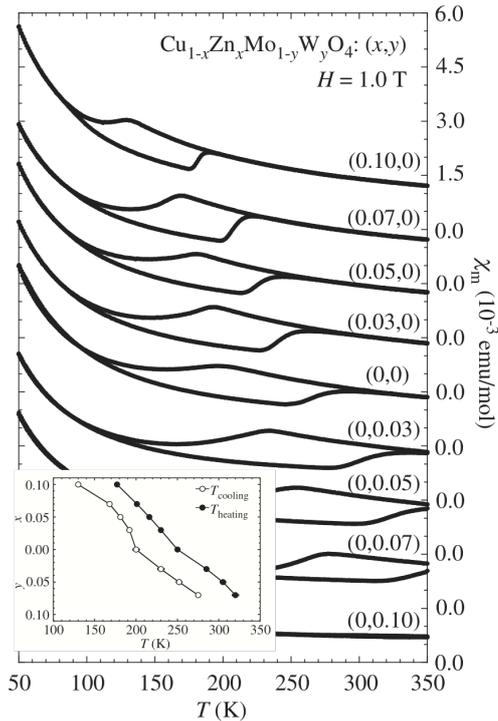


図 4: $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ における磁化率の温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) S. Haravifard, K. Fritsh, T. Asano, J. P. Clancy, Z. Yamani, G. Ehlers, T. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, I. Swainson, B. D. Gaulin, Coexistence of singlet and ordered $S=1/2$ moments in the ground state of the triclinic quantum magnet CuMoO_4 , *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094436-1-7. (査読有)
- (2) T. Asano, T. Nishimura, S. Ichimura, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ito, S. Haravifard, B. D. Gaulin, Magnetic Ordering and Tunable Structural Phase Transition in the Chromic Compound CuMoO_4 , *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093708-1-4. (査読有)
- (3) Toshimitsu Ito, Hidenori Takagi, and Takayuki Asano, Drastic and Sharp Change in Color, Shape, and Magnetism in Transition of CuMoO_4 Single Crystals *Chem. Mater.* **21** (2009) 3376-9. (査読有)

[学会発表] (計 41 件)

- (1) 浅野貴行、福井博章、久保克隆、三田稔、和田裕文、諸富大樹、稲垣祐次、河江達也、松尾晶、金道浩一、佐藤卓、クロミック化合物 CoMoO_4 の磁氣的性質、日本物理学会(第 67 回年次大会)、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学
- (2) 福井博章、久保克隆、三田稔、浅野貴行、和田裕文、松尾晶、佐藤卓、金道浩一、クロミック化合物 CoMoO_4 の磁氣的性質、第 117 回日本物理学会九州支部例会、2011 年 12 月 3 日、佐賀大学
- (3) 浅野貴行、西村泰三、稲垣祐次、河江達也、S. Haravifard, K. Fritsh, J. P. Clancy, Z. Yamani, I. Swainson, G. Ehlers, B. D. Gaulin, CuMoO_4 の磁気構造、日本物理学会(2011 年秋季大会)、2011 年 9 月 21 日、富山大学
- (4) 久保克隆、三田稔、西村泰三、浅野貴行、和田裕文、松尾晶、金道浩一、クロミック化合物 CuMoO_4 の不純物効果、日本物理学会(2011 年秋季大会)、2011 年 9 月 21 日、富山大学
- (5) T. Asano, K. Matsuura, M. Sanda, H. Wada, J. Wang, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, Magnetization Process of $S=1/2$ Antiferromagnetic Trimer System, The 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011. 8. 11, 北京(中国)
- (6) 久保克隆、三田稔、浅野貴行、和田裕文、松尾晶、金道浩一、伊藤利、 CuMoO_4 単結晶の強磁場磁化過程、第 116 回日本物理学会九州支部例会、2010 年 12 月 4 日、長崎大学
- (7) 浅野貴行、久保克隆、三田稔、松浦圭介、西村泰三、和田裕文、王俊峰、松尾晶、金道浩一、牧瀬圭正、伊藤利充 CuMoO_4 の磁氣的性質とサイズ効果 II、日本物理学会(2010 年秋季大会)、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学
- (8) 浅野貴行、西村泰三、松浦圭介、三田稔、和田裕文、王俊峰、松尾晶、鳴海康雄、金道浩一、伊藤利充、 CuMoO_4 の磁氣的性質とサイズ効果、日本物理学会(第 65 回年次大会)、2010 年 3 月 22 日、岡山大学

[その他]

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K000768/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅野 貴行 (ASANO TAKAYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00301333