

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560851

研究課題名(和文)複合環境下におけるモリブデン酸銅のマルチクロミズムの構築とクロミズム粒径依存性

研究課題名(英文)Formulation of multi-chromism and grain size dependence in copper molybdate under complex conditions

研究代表者

浅野 貴行 (Asano, Takayuki)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00301333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：モリブデン酸銅の構造相転移による結晶粉碎と磁気的性質との相関を実験的に解明するため、単結晶を用いた磁化率の温度依存性と強磁場磁化過程、走査型電子顕微鏡による粒径測定を実施した。その結果、粒径が小さくなることにより単結晶で観測されていた強い反強磁性相互作用が極端に弱くなり、粒径と磁気的相互作用が変化した成分の相関から、結晶粒の表面に弱い反強磁性成分が存在していることを示唆する実験結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Copper molybdate,  $\text{CuMoO}_4$ , has demonstrated attractive chromism phenomena. The origin of the chromism is a structural phase transition around 200K. At the same time, the volume of this compound is reduced about 13% and the crystal is crushed. In order to gain insight into the correlation between the crushed effect and the magnetic properties of single-crystal  $\text{CuMoO}_4$ , we performed magnetic susceptibility and high-field magnetization measurements. The strong antiferromagnetic interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  ions drastically decreases with decreasing the size of crushed crystals. We have quantitatively revealed the correlation between the radius of grain and the changed component of the magnetic properties, and propose the existence of the component of weak antiferromagnetic interaction around the grain having the strong one.

研究分野：磁性物理学

キーワード：クロミズム モリブデン酸銅

1. 研究開始当初の背景

外部からの様々な刺激により物質の色が変化する現象は、『クロミズム』と称され大変注目されている。「温度」と「圧力」の変化に伴うクロミズムは、各々「サーモクロミズム」「ピエゾクロミズム」と呼ばれており、本研究課題で注目するモリブデン酸銅 ( $\text{CuMoO}_4$ ) は、その両者を併せ持つ大変興味深い銅酸化物磁性体である。これまで  $\text{CuMoO}_4$  の良質な粉末及び単結晶試料を合成し磁気的性質の研究を実施した結果、クロミズムの起源である構造相転移 (~200K) において巨大な温度履歴現象を伴う磁気的な異常を磁化率の温度依存性の測定により実験的に観測した。しかし、極端条件下(極低温+強磁場)における磁化過程の測定では、粉末試料において観測された反強磁性二量体 ( $J/k_B=26\text{K}$ ) の磁気構造に起因する約 20T での磁化の立ち上がり単結晶試料においては約 40T まで観測されなかった。この実験結果から粉末試料では、弱い反強磁性相互作用 ( $J/k_B=26\text{K}$ ) が支配的なのに対し、単結晶試料では、より強い反強磁性相互作用の存在が実験的に示唆された。

2. 研究の目的

$\text{CuMoO}_4$  の極端条件下磁化過程において実験的に観測した粉末試料と単結晶試料の磁気的性質の違いは、クロミズムの起源である約 200K における構造相転移の際に発現する約 13% の体積変化による結晶粉砕が原因であると考え、本研究課題では、結晶粒径と磁気的性質の相関を実験的に解明することとした。

3. 研究の方法

$\text{CuMoO}_4$  の結晶粒径の異なる各種試料における磁化率の温度依存性と強磁場磁化過程の測定を実施した。磁化率の温度依存性は、研究室に整備されている高感度磁化測定装置を使用し、強磁場磁化過程の測定は、東京大学物性研究所附属国際超強磁場科学研究施設に設置されている非破壊パルス磁石を用いて実施した。粒径の測定は、情報通信研究機構に設置されている走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて測定した。

磁化率の温度依存性の測定では、室温 (300K) において約 100mg の 1 個の単結晶試料を準備し測定装置に設置後、最高温度 350K において 1T の磁場を印加後に測定を開始した。温度変化は、350K から構造相転移温度を経て最低温度 2K、そして再び温度上昇して構造相転移温度を経て 350K までの測定を実施した。350K から 2K の温度下降、そして 2K から 350K の温度上昇を 1 シーケンスとし、温度下降及び上昇速度は 2K/min.、測定温度間隔は 1K である。今回の磁化率の温度依存性の測定では、この温度シーケンスを 10 回実施した。これらの磁化率の温度依存性の実験結果を表記する際、例えば、1 シーケンスは

#1@MT とする。また、各シーケンス終了後、室温 (300K) にて試料を少量採取し SEM を用いて粒径を測定した。強磁場磁化測定の測定は、粉末試料の比熱測定において観測されている三次元磁気秩序温度 (1.75K) より高温の 4.2K で実施した。室温 (300K) において単結晶試料 (約 10mg) を 1 個準備し測定装置に設置後、温度を降下させ構造相転移温度を経て測定温度である 4.2K (液体ヘリウムの沸点) にした。その後、非破壊パルス磁石を用いて磁場を印加することにより磁化測定を実施し、終了後に温度を上昇させ構造相転移温度を経て室温 (300K) にした。この温度降下及び上昇を 1 シーケンスとする。今回の 4.2K での強磁場磁化過程の実験結果を表記する際、例えば、1 シーケンスは #1@MH とする。

4. 研究成果

図 1 は、単結晶  $\text{CuMoO}_4$  における磁化率の温度依存性の各シーケンスでの結果である。印加磁場は 1.0T である。特に、構造相転移前後の磁化率の温度依存性に注目しているので  $100\text{K} \leq T \leq 350\text{K}$  の温度範囲を拡大して表示した。#1@MT は、粉砕前の単結晶試料の結果である。シーケンス回数を重ねる毎に #1@MT で観測されたシャープな構造相転移が緩やかになっていることがわかる。特に、#1@MT の温度降下時に観測された  $T=215\text{K}$  の構造相転移がシーケンス回数を重ねる毎に低温へ移動し緩やかになっていることがわかる。これはシーケンス回数が増えることにより構造相転移による粉砕回数が増え、その結果、結晶の粒径が小さくなることに密接に関係していることを示唆している。また、温度履歴を示す領域は、シーケンス回数が増す毎に広がっているが磁化率の大きさの変化としては小さくなっている。

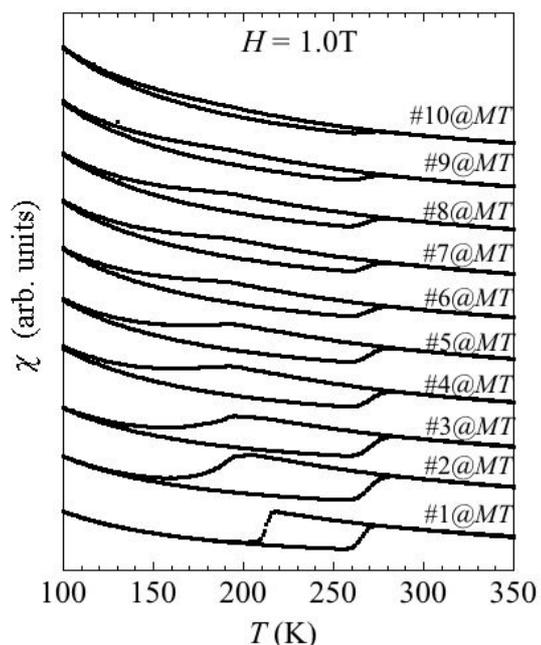


図 1 各シーケンスでの磁化率の温度依存性

図2は、各シーケンスでの逆磁化率の温度依存性である。#1@MTから#10@MTの構造相転移温度より高温の相 ( $-CuMoO_4$ )の傾きは変化していないが、構造相転移温度より低温の相 ( $-CuMoO_4$ )での傾きは、シーケンス回数が増えるに従い小さくなっている。逆磁化率の傾きは、キュリー定数の逆数に比例しているため、低温相のキュリー定数  $C$  (# $n$ @MT) ( $n$ : シーケンス回数)は、シーケンス回数が増えるに従い大きくなっていることを意味する。単結晶  $CuMoO_4$ 、即ち#1@MTの高温相でのキュリー定数  $C$  の値から判断して、全ての磁性イオンである  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ )が磁氣的相互作用していない常磁性状態として振る舞っていると判断できる。しかし、低温相においては、非常に大きな磁氣的相互作用が存在することにより全体の  $2/3$  の  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ )が反強磁性二量体を形成し一重項状態 ( $S=0$ )、即ち、非磁性状態になっているためキュリー定数に寄与していないと思われる。また、残りの  $1/3$  の  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ )は、単量体として高温相同等、常磁性状態を形成している。よって、#1@MTの低温相のキュリー定数  $C$  (#1@MT)は、構造相転移温度以下の常磁性状態として振る舞っている  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ )の状態を反映している。キュリー定数は、 $N$ (アボガド口数)、 $g$ ( $g$ 因子)、 $\mu_B$ (ボア磁子)、 $S$ の各定数によって定義されているが、構造相転移により大きく変化する物理量としては、 $N$ が考えられる。この  $N$ は、物質中の常磁性状態として存在しているスピン  $S(=1/2)$ の個数を意味している。即ち、高温相では、全てのスピン  $S(=1/2)$ が常磁性状態なので  $N$ (個/mol)のスピン  $S(=1/2)$ が存在しているが、低温相では、その  $1/3$ の  $N/3$ のスピン  $S(=1/2)$ が常磁性状態として存在していることになる。この常磁性状態の個数の指標となるキュリー定数  $C$  (# $n$ @MT) ( $n=1\sim 10$ )がシーケンス回数に従い

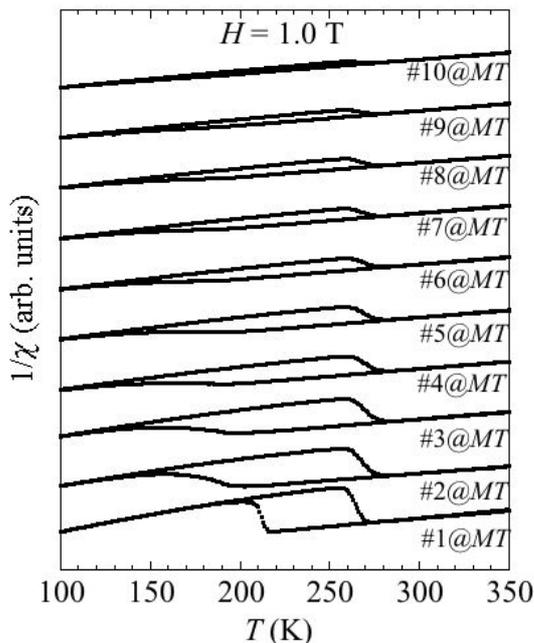


図2 各シーケンスでの逆磁化率の温度依存性

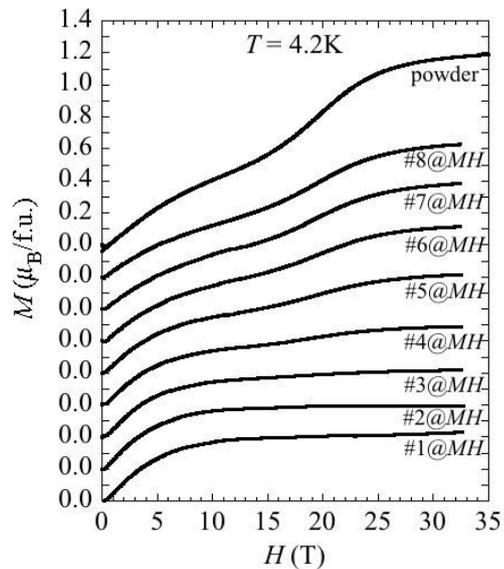


図3 各シーケンスでの強磁場磁化過程

増大していることは、シーケンス回数が増えることにより低温相における常磁性状態の  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ )の個数が増えていることに帰着する。即ち、#1@MT で存在していた非常に大きな反強磁性相互作用をもつ二量体が、シーケンス回数が増えるに従い何らかの影響により消失したことに伴いその個数が減少し、磁氣的相互作用のない常磁性状態へと変化することにより低温相において存在していることが明らかとなった。

図3は、各シーケンス# $n$ @MH ( $n=1\sim 8$ )における  $T=4.2K$ での強磁場磁化過程の測定結果である。単結晶  $CuMoO_4$ の強磁場磁化過程の結果は、#1@MHと同じであり最大磁場 33Tまでの飽和磁化の約  $1/3$ の磁化の値を示しており、粉末試料のように非線形磁化曲線は観測されていない。粉末試料の非線形磁化曲線の原因は、全体の  $1/3$ の単量体と  $2/3$ の反強磁性二量体 ( $J/k_B=26K$ )が存在している磁気構造の

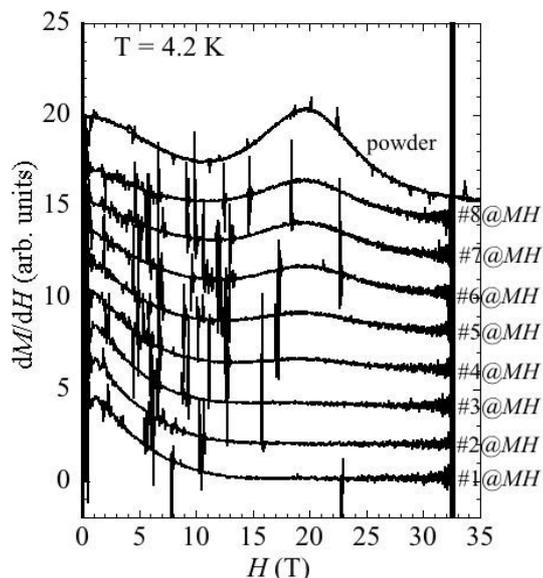


図4 各シーケンスでの dM/dH

モデルを用いて再現することができたが、#1@MHでは、その1/3の単量体のみが磁化が観測されている。即ち、2/3の反強磁性二量体( $J/k_B=26\text{K}$ )が消失したことを意味しており最大磁場33Tでも非線形磁化過程の兆候は観測されていない。しかし、シーケンス回数が増えるに伴い、図4の磁化の温度微分( $dM/dH$ )の磁場依存性から明らかのように約20Tで磁化曲線に異常が観測され始め、シーケンス回数を重ねる毎にその異常を示す成分が増加している。即ち、シーケンス回数# $n$ @MH( $n=1\sim 8$ )を重ねることにより粉末試料で観測された反強磁性二量体( $J/k_B=26\text{K}$ )の存在が増加していることを示している。

以上の磁化率の温度依存性と磁化過程のシーケンス回数における磁気的性質への影響を総合すると、構造相転移温度以下の低温相においてシーケンス回数が増加すると磁化率の温度依存性では単結晶試料(#1@MH)で存在していた磁性に寄与しない非磁性状態を発現していた強い反強磁性相互作用二量体が消失することにより磁気的相互作用のない常磁性状態へ変貌し、 $T=4.2\text{K}$ の強磁場磁化過程の測定では、その構造相転移温度以下において常磁性状態であった $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ 間に弱い反強磁性二量体( $J/k_B=26\text{K}$ )が発達し二量体を形成していることが明らかとなった。この構造相転移温度を経由するシーケンス回数の増加により磁気的性質の劇的な変化は、上述した構造相転移による約13%の体積変化により結晶に粉砕が大きく関与している。具体的には、結晶の粒径(サイズ)が小さくなることによるサイズ効果が原因であると考えられる。

最後にSEMによって測定した各シーケンス# $n$ @MTの結晶粒径( $r$ )と磁化率の温度依存性から見積られた構造相転移後の強い反強磁性二量体から変化し常磁性として振る舞っている $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ の250Kでのキュリー定数への寄与成分( $C_{\text{r}}-C_{\text{d}}/3$  ( $\#n$ @MT( $T=250\text{K}$ )))- $C$  ( $T=350\text{K}$ )/3)との相関を考察する。因に、この常磁性として振る舞っている成分は、低温4.2Kでの強磁場磁化過程から反強磁性二量体( $J/k_B=26\text{K}$ )を形成する成分である。図5は、 $C_{\text{r}}-C_{\text{d}}/3$  ( $\#n$ @MT( $T=250\text{K}$ )))- $C$  ( $T=350\text{K}$ )/3の結晶粒径 $r$ 依存性である。両軸とも対数プロット

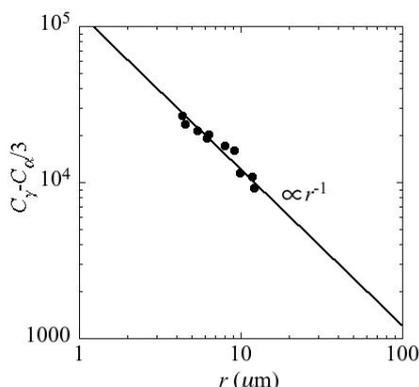


図5  $C_{\text{r}} - C_{\text{d}} / 3$  の結晶粒径依存性

表記である。その結果、傾きが-1、即ち、 $r^{-1}$ に比例することが判明した。結晶を半径 $r$ の球状の粒子であると仮定すると全表面積の粒径依存性と一致することから、粒径が小さくなることにより結晶の外側部分(シェル)に磁気的相互作用の小さい反強磁性二量体が発現し、内側部分(コア)は磁気的相互作用の大きい反強磁性二量体が存在し続けているモデルが考えられる。

上述したように、磁化率の温度依存性において温度シーケンスを繰り返す毎に構造相転移によって体積変化により結晶粒径(サイズ)が小さくなり、且つ式量辺りの結晶粒の総数が大きくなる。つまり全表面積が大きくなること(サイズ効果)と磁気的性質の異常、即ち低温において反強磁性二量体( $J/k_B=26\text{K}$ )を形成する $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ と250Kにおいて常磁性的に振る舞っている $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ の数の増大との相関を明らかにすることができた。

## 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11件)

- (1) Kazumasa Makise, Kazuya Hidaka, Syohei Ezaki, Takayuki Asano, Bunjyu Shinozaki, Shigekazu Tomai, Koki Yano, and Hiroaki Nakamura, Metal-insulator transition in IZO, IGZO, and ITZO films, J. Appl. Phys. **116** (2014) 153703-1-7. (査読有)
- (2) Y. Inagaki, Y. Sakamoto, H. Morodomi, T. Kawae, Y. Yoshida, T. Asano, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Ajiro, and Y. Furukawa, Unusual Magnetic Ordering Observed in Nanosized  $S=1/2$  Quantum Spin System  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ , J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 054716-1-6. (査読有)
- (3) B. Shinozaki, K. Hidaka, S. Ezaki, K. Makise, T. Asano, S. Tomao, K. Yano, and H. Nakamura, Crossover from weak localization to anti-weak localization in indium oxide systems with wide range of resistivity, J. Appl. Phys. **113** (2013) 153707-1-6. (査読有)
- (4) M. Sanda, K. Kubo, T. Asano, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, J. Wang, A. Matsuo, K. Kindo, and T. J. Sato, Magnetic Ordering of Antiferromagnetic Trimer System  $2b \cdot 2\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , J. Phys.: Conference Series **400** (2012) 032054-1-4. (査読有)

[学会発表](計11件)

- (1) 浅野貴行、松浦圭介、松尾晶、金道浩一、松本正茂、三量体 $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁化過程におけるフラストレーション効果、日本物理学会(第70回年次大会)、2015年3月21日、早稲田大学(東京都)
- (2) 坂元康剛、諸富大樹、稲垣祐次、河江達

也、浅野貴行、 $\text{CoMoO}_4$ の極低温磁化、日本物理学会(2014年秋季大会)、2014年9月7日、中部大学(愛知県春日井市)

- (3)浅野貴行、福井博章、久保克隆、三田稔、松尾晶、金道浩一、牧瀬圭正、伊藤利充、クロミック化合物  $\text{CuMoO}_4$ の磁性と結晶粒径の相関、日本物理学会(2013年秋季大会)、2013年9月26日、徳島大学(徳島県・徳島市)
- (4)福井博章、久保克隆、浅野貴行、和田裕文、諸富大樹、稲垣祐次、河江達也、三田稔、松尾晶、金道浩一、佐藤卓、 $\text{CoMoO}_4$ の磁氣的性質とクロミズム制御、日本物理学会(2013年秋季大会)、2013年9月25日、徳島大学(徳島県・徳島市)
- (5)反強磁性三量体  $2b\text{-}3\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単結晶の磁氣的性質、三田稔、久保克隆、浅野貴行、佐藤卓、日本物理学会(第68回年次大会)、2013年3月26日、広島大学(広島県・東広島市)
- (6)高田えみか、三田稔、久保克隆、浅野貴行、松尾晶、金道浩一、押川正毅、ニッケル正三角クラスターの磁性、日本物理学会(2012年秋季大会)、2012年9月21日、横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
- (7)浅野貴行、久保克隆、三田稔、松尾晶、金道浩一、牧瀬圭一、伊藤利充、 $\text{CuMoO}_4$ の磁氣的性質と結晶粒径の相関、日本物理学会(2012年秋季大会)、2012年9月18日、横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浅野 貴行 (ASANO TAKAYUKI)  
福井大学大学院工学研究科・講師  
研究者番号：00301333