

《様式B》

研究テーマ	「強磁性クロムカルコゲナイドの低温酸化反応による磁気特性の向上」
研究責任者	所属機関名 名古屋大学 官職又は役職 博士研究員 氏名 小林 慎太郎 メールアドレス kobayashi.shintaro@b.mbox.nagoya-u.ac.jp
共同研究者	所属機関名 官職又は役職 氏名

(平成 28 年度募集) 第 29 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本課題では、低温酸化反応により物質中の遷移金属元素を通常とりえない異常高価数状態にすることで、磁性材料の磁気特性の向上させることを目指した研究を行った。具体的には、アニオン置換物質を含めて多様な物質が報告されているクロムスピネル類縁化合物 $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($x \approx 1$ 、X: カルコゲン元素を中心としたアニオン)を前駆体として用いて、対象物質の構造中の Cu を溶液反応により引き抜くことで(デインターカレーション)、Cr の高価数状態を実現させた (図 1)。加えて、放射光 X 線を用いた構造解析を行い、磁気特性の変化と構造の相関を研究した。

本研究の結果、Cu のデインターカレーションを行い、Cr を高価数状態にすることで、磁気転移温度を上昇させることができた。この傾向はアニオン置換物質においても確認され、Cr の価数状態を 4 価へと近づけることで強磁性的な相互作用が上昇し優れた磁気特性を示すことが示唆された。さらに、このような高価数 Cr を含む試料を固相反応法により合成することを試みたところ、Cu サイトへの Cr の部分固溶が起こり、Cr が高価数状態をとらないことを示唆する結果を得た。本研究は、異常高価数の Cr を含む純良な磁性材料を低温酸化反応により得るためには、3 価に近い Cr を含む純良な前駆体を用いることが有用な反応プロセスであることを示している。

本研究で提案する磁性材料開発のアプローチは以下に示す大きな利点をもつ。1つ目は、高価な希土類金属元素を使用せず、比較的安価な遷移金属元素を利用して多様な物質開発を行うことが可能な点である。2つ目は、異常高価数のCr化合物において、磁気テープとして応用されている CrO_2 のような強磁性材料が実際に得られており、さらなる物質開発を進めれば、磁気転移温度の高い新規な材料が得られる可能性は高い点である。加えて、低温酸化反応による価数制御法は、Crスピネルカルコゲナイドに限らず他の多くのスピネル類縁物質にも適用できる可能性を秘めており、現在特性の限界を迎えている材料の機能を向上させる可能性がある。

2. 実施内容および成果の説明

[緒言]

機能性材料の探索を行う上で、どのような構成元素を含む物質を選ぶかは非常に重要となる。例えば、クロム、鉄、コバルトなどの $3d$ 遷移金属元素や希土類金属元素を含む化合物は、磁性材料への応用が期待される。特に遷移金属化合物は、化合物中の遷移金属元の価数に応じて多様な性質を示すことが期待される。しかしながら、通常は無機化合物の合成において行われる固相反応法では、選択できる価数に限りがある。近年では高温高压法やオゾン酸化法など特殊な手法を用いることで、通常とれない異常な価数の元素を含む化合物が見つかり、特異な価数状態を反映した新機能が報告されている。

本研究では、物質の骨格を変えず高価数状態を実現する”低温酸化反応”(ソフト化学反応)に着目した。低温酸化反応は、物質設計が容易であり、系統的な機能性材料の探索が行える利点をもつ。本研究では、低温酸化反応を既存の磁性材料に適用し、その物質のもつ磁気特性の向上を目指す。特に、低温酸化反応による価数変化と磁気特性の関係を明らかにする。最終的には、低温酸化反応による物質開発が、磁性材料開発の新たな指針となることを目指す。

本課題では、特に Cr を含む化合物に着目した。Cr は 3 価の価数状態が非常に安定であり、3 価より高価数状態である 4 価の Cr を含む化合物は珍しい。一方、このような異常高価数の Cr をもつ物質は、特異な価数に起因した不安定な電子状態を形成し、温度や磁場などの外場に対する応答が大きく、特異な性質を示す材料が数多く見つかり、例えば、ハーフメタル金属である磁気テープ材料 CrO_2 や強磁性状態下で金属絶縁体転移を示す $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ 、非従来型の巨大磁気

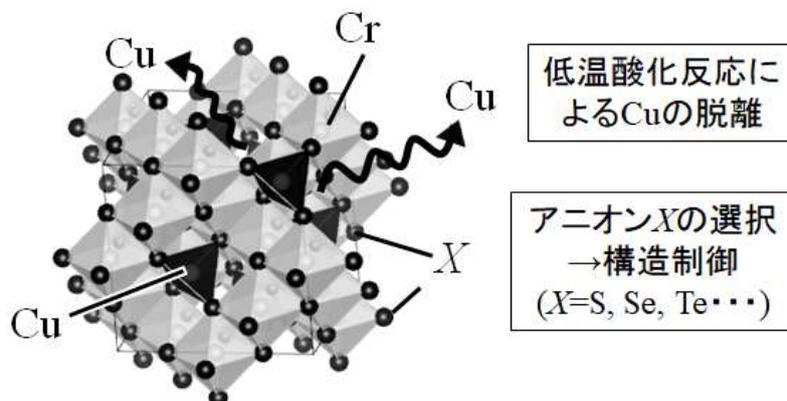


図1 スピネル類縁物質 $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ の結晶構造($x \approx 1$, X: カルコゲン元素など)。スピネル骨格 CuCr_2X_4 の隙間に過剰のCuが存在しており、低温酸化反応によるデインターカレーションが可能である。

抵抗を示す NaCr_2O_4 などがその一例である (M. A. Korotin *et al.*, *Physical Review Letters* 1998, K. Hasegawa *et al.*, *Physical Review Letters* 103, 146403 H. Sakurai *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*. 2012 など)。また、著者の研究では、低温酸化反応により合成した異常高価数の Cr を含む CrSe_2 において特異な逐次構造相転移を見出し、さらにアニオン置換により多彩な電子相図が実現することを見出している (S. Kobayashi *et al.*, *Physical Review B* 89, 054413 (2014), *Journal of Physical Society of Japan* **84**, 064708 (2015))。

本課題では、室温強磁性金属であるクロムスピネル類縁化合物 $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($x \approx 1$, $X = \text{カルコゲン元素など}$) に対して低温酸化反応を行い、その磁気特性の向上を試みる。 $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ は、スピネル CuCr_2X_4 の隙間に過剰の Cu 原子が挿入した 3次元構造をとり (図1)、転移温度の高い強磁性金属である (T. Kanomata *et al.*, *Journal of Physical Society of Japan* 1970, C. Colminas *Physical Review* 1967等)。実際スピネル構造の CdCr_2Se_4 は磁性半導体として応用が期待された歴史があり (H. W. Lehman, *Physical Review* 1967)、同構造をもつ $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ も応用に近い磁性材料の可能性もある。さらに X として、様々なハロゲンやカルコゲンなどのアニオンが選択可能であり、多様な前駆体が存在する。これらの試料に関して溶液反応を行い、異常高価数の Cr をもつスピネルカルコゲナイドを創成し、新しい機能性材料としての可能性を提示することを目標とする。

[実験方法および研究成果]

前駆体である $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($x=0-1$) やそのアニオン置換試料は通常の固相反応法により合成した。原料である Cu、Cr、カルコゲン元素 X を化学量論比で混合、焼成した。その後得られた粉末試料をヨウ素-アセトニトリル溶液中で 20度下で 1日攪拌することで、Cu の部分デインターカレートされた $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ を合成した。合成した試料の粉末 X線回折測定の一部は、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリーの BL-8A および SPring-8 の BL02B2 にて放射光 X線を利用して行った。また、一部の試料に関しては、あいちシンクロトロン光センターにおいて Cr の K 吸収端の XANES 測定を行い、Cr の価数に関する情報を得た。得られた試料の磁気特性の評価は、東京大学物性研究所の共同利用装置である MPMS を使用して行った。

図2に、得られた試料の粉末 X線回折パターンを示す。前駆体 I は、スピネル骨格 CuCr_2Te_4 の隙間に Cu がインターカレートされた構造をとり、化学組成は構造解析から $\text{Cu}_{1.7}\text{Cr}_2\text{Te}_4$ と見積もられた。この試料をスタート物質として低温溶液反応を行うことで、隙間に入った過剰の Cu がデインターカレートされた生成物 I (CuCr_2Te_4) が得られたことが明らかになった。この反応の前後で、CrTe 間距離が 2.742\AA から 2.709\AA へと減少していることから、Cr の価数が上昇したことが示唆された。実際、XANES 測定においては、Cr の価数状態が上昇したことに対応すると考えられ

るK吸収端のエネルギーシフトが観測された。TeサイトにSeが部分固溶した化合物においても同様の傾向が確認され、低温酸化反応により3次元的な骨格をもつ化合物からCuを引き抜くデインターカレーションを行うことで、Crの価数を上昇させることが可能であることが明らかになった。また、一部の試料においては、スピネル骨格のCuが引き抜かれた $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{X}_4$ が得られ、Crの価数がさらに上昇したことを示唆する結果を得たものの、再現性が確認されておらず、今後合成方法の確立を目指しさらなる研究を進める必要がある。

次に、生成物I(CuCr_2Te_4)と同じ組成になるように、化学量論比($\text{Cu}:\text{Cr}:\text{Te}=1:2:4$)で焼成した試料(前駆体II)のX線回折パターンを図2に示す。このX線回折パターンには多数の不純物がみられ、さらにX線回折パターンから見積もられる格子定数が生成物I(CuCr_2Te_4)と大きく異なる。構造解析から、前駆体IIにおいては、CuサイトへのCrの部分固溶が示唆され、形式価数を見積もると、Crが約3.3価と3価に近い価数状態をとることが明らかになった。これは、固相反応法では高価数のCrを含む純良な試料が得られないことを示唆している。さらにこの試料に対して低温酸化反応を行い、生成物IIを合成したところ前駆体IIとピークプロファイルがほとんど変化していないことが明らかになった。以上の結果から、Crの価数が3価に近くスピネル骨格の隙間にCuを含む純良な前駆体試料から低温酸化反応を行うことで、異常高価数のCrを含む純良なスピネル構造をもつクロムカルコゲナイドが得られることが明らかになった。

価数上昇に伴い、磁気特性も大きく変化する。図3に前駆体I($\text{Cu}_{1.7}\text{Cr}_2\text{Te}_4$)と生成物Iの磁化の温

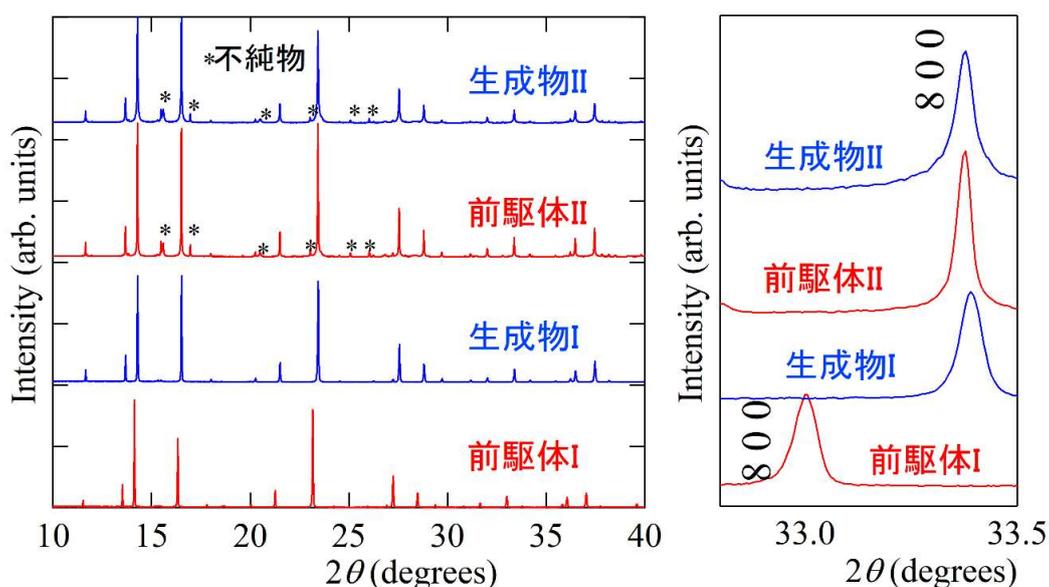


図 2. 放射光粉末 X 線回折パターン。低温酸化反応により前駆体 I と生成物 I のピーク位置およびピーク強度が大きく変化していることがわかる。また、生成物 II と前駆体 II には不純物がみられる。また、ピークの回折位置は生成物 I と異なる。

度依存を示す。生成物Iが前駆体Iに比べて磁気転移温度が上昇していることがわかる。これは、価数上昇に伴い、強磁性的な相互作用が強くなったことを示唆している。アニオン置換物質に関しても同様に、Crの価数上昇に伴う磁気転移温度の上昇が確認された。本研究からCrの価数状態を上昇させることで、既存の磁性材料の磁気特性を向上させることができることが明らかになった。このような合成手法は他のCrカルコゲナイドにおいても適用可能である。例えば、反強磁性体である層状物質 LiCrTe_2 からLiをデインターカレートすることで、室温強磁性体 CrTe_2 が得られることを著者らは確認している。本合成手法を用いたCrの高価数状態を実現する物質設計を行うことで、新たな特性の高い強磁性材料が開発できると著者は考えている。

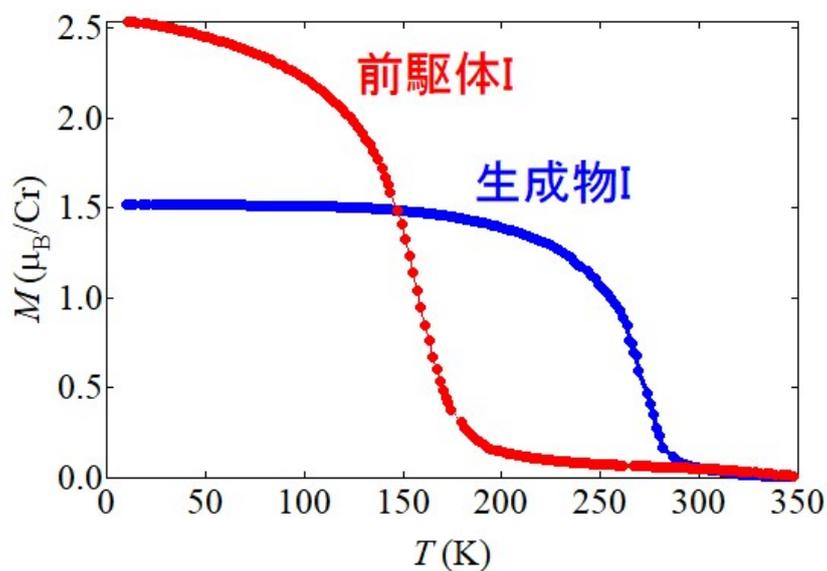


図 3. 前駆体 I($\text{Cu}_{1.7}\text{Cr}_2\text{Te}_4$)と生成物 I(CuCr_2Te_4)の磁化の温度依存。Cu のデインターカレートにより磁気転移温度が大きく上昇していることがわかる。