最近の研究動向

異常高価数のCrをもつCrSe₂の特異な逐次構造相転移

高輝度光科学研究センター 小林慎太郎

名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸, 澤 博

Shintaro KOBAYASHI, Naoyuki KATAYAMA and Hiroshi SAWA: Successive Structural Transitions of CrSe₂ with Anomalous Valent Chromium

3d遷移金属化合物の化学・物理的性質は、その金属元素の価数に応じて多彩に変化し、その多様な物性は、磁性・伝導性を担うd電子の個数や電子配置などにより理解される。その中で、高圧下や低温酸化条件などの特殊な環境で合成される物質においては、通常安定化しない価数(異常原子価)の遷移金属元素を含むことがあり、このような元素の形成する電子状態の不安定性に起因した新奇な物性が報告されている。例えば、異常高価数である4価のCrを含む化合物は、磁性と伝導性の組み合わせた興味深い物性を示す。磁気テープに応用された材料であるCrO₂における室温金属強磁性¹⁾ K₂Cr₈O₁₆における強磁性下での金属絶縁体転移²⁾がその例である。

本稿では、形式価数4価のCr(d電子2個)をもつCrSe₂とそのS置換系で見出された特徴的なクラスター形成と磁性・伝導性について紹介する。CrSe₂はSeに八面体配位されたCrが三角格子を形成し積層した1T型構造をもつ。³⁾1T型構造の遷移金属ダイカルコゲナイド1T-MX₂では、三角格子面内の遷移金属M間の相互作用と、ファンデルワールス力により結合した層間のアニオンX間の相互

作用が働き、両者の競合・協力現象により多彩な物性や構造変化が生じうる。^{4),5)}実際にCrSe₂は、磁性・伝導性が大きく変化する逐次構造相転移を示し、基底状態では反強磁性金属になる(図1)。^{6),7)}また、SeサイトにSをわずか5%置換するだけで、非磁性絶縁体となる。本稿では、CrSe₂系化合物で見出された構造相転移の起源と異常高価数である4価のCrの役割を明らかにすることを目的として行った、SPring-8 BL02B1, BL02B2での放射光X線回折、あいちシンクロトロン光センター BL11S2でのXAFS解析の結果を紹介する。⁸⁾

一般的なMX₂化合物と異なり、CrSe₂は固相反応法により得られない。安定な3価のCrをもつ前駆体A_xCrSe₂(A:アルカリ金属, x~1)⁹⁾を、アセトニトリルヨウ素溶液中で低温酸化し、CrSe₂を得た。この反応によるCrの価数上昇は、Cr K端のXANES測定により確認された。⁸⁾

図2a, bにCrSe₂とそのS置換物質のX線回折プロファイルを示す。CrSe₂に関しては、高温相(T>195 K)から中間相(175 K<T<195 K)への相転移に伴い、三方晶から単斜晶への低対称下に伴う回折ピークの分裂と超格子反射が観測された。低温相(T<175 K)では新たに超格子反射が出現した。加えて、EXAFSスペクト

図1 Cr(Se_{1-x}S_x)₂の(a)磁化率、(b)電気抵抗率、(c, d)格子定数の温度依存。(Temperature dependence of (a) magnetic susceptibility, (b) electrical resistivity, and (c, d) lattice constants of Cr(Se_{1-x}S_x)₂.) 文献8)から許諾を得て図を転載。Copyright © 2019, アメリカ化学会。

図2 (a) CrSe₂, (b) S置換試料の放射光X線回折パターン。(c) 50 Kにおけるフーリエ変換後のCr K端のEXAFSスペクトル。(Synchrotron X-ray diffraction patterns of (a) CrSe₂ and (b) its S-substituted samples. (c) Cr K-edge Fourier trans-formed EXAFS spectra.) 文献8)から許諾を得て図を転載。Copyright © 2019, アメリカ化学会。

図3 $\text{Cr}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ の組成-温度相図. (Composition temperature phase diagram of $\text{Cr}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$.) 各相におけるCr-Cr面内(左)およびSe-Se間(下)の結合を強調した模式図も示す. 文献8)から許諾を得て図を転載. Copyright © 2019, アメリカ化学会.

ルでは, 高温相では観測されなかったCr-Cr間の結合距離に対応する位置にピークが観測された. 構造解析の結果, 高温相から中間相への相転移に伴い, 三角格子内のCrの原子変位によりリボン鎖が形成され, 低温相への相転移に伴いリボン鎖に沿った方向へとリボン鎖内のCrが変位することが明らかになった(図3左). この構造変化の鍵となるのは, Crの直線型三量体の形成である(図3左で色を付けて強調). 中間相では2方向に三量体が, 低温相では3方向に三量体が形成される. この三量体内において向き合った3個のCrの d_{xy} (または d_{yz} , d_{zx})軌道が結合性・非結合性・反結合性軌道を形成し, エネルギー準位の低い結合性軌道へ2個の電子が占有し系が安定化する(3中心2電子結合, S1図参照). 低温相では, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道の3方向に3中心2電子結合を形成するため, 4価のCrのもつ2個の d 電子が結合形成に関与する(三量体内のCr 1つ当たり $2/3$ 電子 $\times$ 3方向 = 2電子). MX_2 系化合物におけるクラスター形成の, 分子軌道の概念による理解はWhangboらにより提案され⁵⁾ 多くの物質ですべての d 電子が結合性軌道に占有するため, 基底状態が非磁性となり電気伝導性も低い. CrSe_2 の基底状態においてクラスターと反強磁性金属状態が共存していることは興味深い.

CrSe_2 の反強磁性金属状態の起源を解明するために, 基底状態で非磁性絶縁体となるS置換物質の構造を調査した. CrSe_2 と異なり, S置換物質は1段階の構造相転移を示し, 低温で超構造を形成しない. 一方で, 図2bの矢印で示すように短距離相関を示唆する散漫散乱が観測され, さらにEXAFSからは, CrSe_2 とほぼ同じ位置のピークが観測された. 相転移に伴う a 軸長の減少も加味すると(図1), 局所的にクラスターが形成されたことが示唆される. 散漫散乱は, CrSe_2 とS置換物質両方の高

温相でも観測され, 高温相での温度低下に伴う磁化の減少・伝導性の増大・ a 軸長の減少などの挙動が両化合物で類似していることから, Cr間の相互作用が相転移に向けた駆動力の1つであることは間違いない. 一方で, 両化合物の相転移後の層間距離は, 大きく異なる. CrSe_2 はクラスター形成後に層間距離が約1.2%減少するが, S置換物質は, 約2.5%も増大する(図1). つまり, CrSe_2 においては層間のアニオン間の相互作用が相転移により増大するのに対し, S置換物質では弱まる(図3下). このことから, 本系の相転移機構において, Cr間相互作用だけでなく, アニオン間相互作用も重要であることが示唆された.

最後に, CrSe_2 において, クラスターと反強磁性金属が共存する理由と異常原子価の4価のCrの役割に関して議論する. CrSe_2 は相転移に伴うSe間距離の減少により p - p 混成が増大し, それに伴いSeの価数が形式価数の-2価から-1価に近づく. その結果, SeからCrへの電荷移動が起きるため, CrSe_2 の基底状態では, Crの三量体の形成する結合性軌道に加えて非結合性軌道へ電子が占有し, 電気伝導性と磁性を担う d 電子が残る. CrSe_2 において, Se間の p - p 混成が強まる理由としては, 4価のCrの価数状態は不安定であるため, SeからCrへの電荷移動によりCrが3価の状態に近づくことによる安定化エネルギーが大きいからだと考えられる. 一方, S置換物質においては, Seに比べてSのイオン半径が小さいため, p - p 混成が弱まる. 結果として, Crへの電荷移動が抑制されるため, 結合性軌道にのみ電子が占有し, 非磁性絶縁体となる. つまり, 本系の相転移は, Cr間とSe間の相互作用の競合・協力現象により理解できる. 本稿でも示すように, 異常原子価化合物は, 特異な物性を示す宝庫であり, 複数の相互作用が拮抗して存在することが多いため, 元素置換や外場により多彩な物性が誘起される. このような化合物の物質開発により, 新しい物理現象や機能材料が見出されることが期待される.

本研究は, SPring-8 BL02B1, BL02B2 (2016A1620, 2016B1437, 2016B1270, 2017A1081), あいちシンクロトロン光センター BL11S2 (201706129, 201802042) で行われ, 科学研究費補助金(16J04046, 18KK0150)の助成のもと行われた.

文 献

- 1) M. A. Korotin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4305 (1998).
- 2) K. Hasegawa *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146403 (2009).
- 3) C. F. van Bruggen *et al.*: *Physica B+C* **99**, 166 (1980).
- 4) 田中昭二, 内藤方夫: 化学総説 **42**, 134 (1983).
- 5) M. H. Whangbo *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9587 (1992).
- 6) S. Kobayashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **89**, 054413 (2014).
- 7) J. Sugiyama *et al.*: *Phys. Rev. B* **94**, 014408 (2016).
- 8) S. Kobayashi *et al.*: *Inorg. Chem.* **58**, 14304 (2019).
- 9) S. Kobayashi *et al.*: *Inorg. Chem.* **55**, 7407 (2016).

最近の研究動向 プロフィール

結晶学とベイズ理論：強度補正や構造パラメーター推定から回折データの統計モデリングまで

星野 学 Manabu HOSHINO
国立研究開発法人理化学研究所創発物性科学研究センター
RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)
〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan
e-mail: manabu.hoshino@riken.jp
最終学歴：東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士（理学）
専門分野：結晶化学
現在の研究テーマ：結晶学的方法論の開発

片山尚幸 Naoyuki KATAYAMA
名古屋大学工学部・工学研究科応用物理学専攻
Department of Applied Physics, School of Engineering/
Graduate School of Engineering, Nagoya University
〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan
e-mail: katayama.naoyuki@b.mbox.nagoya-u.ac.jp
最終学歴：東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻，博士（科学）
専門分野：構造物性，固体物理
現在の研究テーマ：量体化系物質の放射光X線構造解析
趣味：ピアノ，散歩しながら研究の方針をつつら考える

Mg₂Rh₃Pの発見とMg欠損による超伝導発現

伊豫 彰 Akira IYO
産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2事業所
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan
e-mail: iyo-akira@aist.go.jp
最終学歴：筑波大学工学研究科，博士（工学）
専門分野：固体化学，超伝導材料，高压合成
現在の研究テーマ：新超伝導物質の探索
趣味：釣り，野球（昔はサッカー），木工

澤 博 Hiroshi SAWA
名古屋大学工学部・工学研究科応用物理学専攻
Department of Applied Physics, School of Engineering/
Graduate School of Engineering, Nagoya University
〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan
e-mail: z47827a@cc.nagoya-u.ac.jp
最終学歴：青山学院大学大学院理工学研究科物理学専攻，理学博士
専門分野：構造物性
現在の研究テーマ：放射光X線回折・散乱実験，価電子密度解析，非弾性X線散乱，高压極低温単結晶構造解析

異常高価数のCrをもつCrSe₂の特異な逐次構造相転移

小林慎太郎 Shintaro KOBAYASHI
(公財)高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: kobayashi.shintaro@spring8.or.jp
最終学歴：京都大学理学研究科化学専攻，博士（理学）
専門分野：固体物理，放射光X線回折
現在の研究テーマ：放射光X線を活用した磁性材料解析，放射光X線回折によるその場観測
趣味：ランニング

Cdc48とその補因子Npl4によるユビキチン鎖認識の構造基盤

佐藤裕介 Yusuke SATO
鳥取大学工学部付属GSC研究センター
Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University
〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101
4-101 Koyamacho-Minami, Tottori 680-8552, Japan
e-mail: yusato@tottori-u.ac.jp
最終学歴：東京工業大学大学院生命理工学研究科博士課程修了，博士（理学）
専門分野：構造生物学
現在の研究テーマ：ユビキチンシグナルの構造生物学
趣味：お絵描き