

煙突と階段が織りなす結晶構造の化合物で 初めて室温の強磁性体を発見

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の佐々木 拓也 助教、野田 航希 大学院博士前期課程学生、ニコ アレクサンダー ガイダ特任助教（当時）、丹羽 健 准教授、長谷川 正 教授の研究グループは、「チムニー・ラダー構造^{注1)}」（チムニー：煙突、ラダー：階段）と言われる結晶構造を持ち、室温で強磁性を示す無機化合物を、ギガパスカル領域の高圧力下での合成法を用いて発見しました。

周期律表の4~9族元素 M と13~15族元素 X からなる化合物 M_mX_x ($1.25 < x/m < 2$) は、チムニー・ラダー構造（Chimney・Ladder 構造）と呼ばれる結晶構造を持つ物質が数多く存在します。この構造は M 原子の作る正四角柱状煙突（チムニー）の中を、 X 原子の作る梯子が螺旋階段状（ラダー）に上っていくような特異な原子配列をとります。これらの化合物は、従来は主に熱電材料特性について精力的に研究されてきました。本研究では、約15ギガパスカル（約15万気圧）という高い圧力下でクロムとゲルマニウムからなる無機化合物を合成することにより、世界で初めて室温以上で強磁性を示す「チムニー・ラダー化合物」を創製することに成功しました。 さらに、一連の化合物を系統的に創製して、強磁性転移温度と「チムニー・ラダー構造」の副格子^{注2)} 構造との相関を解明するとともに、これらの物質はすべて軟磁性を示すことを明らかにしました。 これらの成果により、本物質群の新しい研究の進展と材料・デバイス応用への展開が期待されます。

本研究結果は、2021年9月16日付米国化学会の学術専門誌「Inorganic Chemistry」電子版に掲載されました。

本研究は、文部科学省・科学研究費助成事業 新学術領域研究「機能コアの材料科学」の支援を受けて実施されました。また、放射光実験は、あいちシンクロトロン光センター^{注3)}の共用利用課題で行われました。

【ポイント】

- ・世界で初めて室温以上で強磁性を示す「チムニー・ラダー化合物」を発見。
- ・一連の化合物における強磁性転移温度と「チムニー・ラダー構造」の副格子構造との相関を解明。
- ・一連の化合物の磁化過程と軟磁性状態の解明。
- ・「チムニー・ラダー化合物」に関わる学術研究の新展開と材料・デバイスへの応用の可能性を開拓。

【研究背景と内容】

周期律表の4~9族元素 M と13~15族元素 X からなる化合物 M_mX_x ($1.25 < x/m < 2$) は、「チムニー・ラダー構造」(Chimney・Ladder 構造) と呼ばれる結晶構造を持つ物質が数多く存在します。この構造は M 原子の作る正四角柱状煙突(チムニー)の中を X 原子の作る梯子が螺旋階段状(ラダー)に上っていくような特異な原子配列をとります。一般的な結晶は3次元の空間群で記述される結晶構造を有しますが、「チムニー・ラダー構造」は c 軸長が異なる2つの副格子からなる複合結晶構造であり、(3+1)次元の空間群で記述されるという特殊な結晶構造です。

本研究では、マルチアンビル型大容量プレス^{注4)} という高圧発生装置を用いて、数ギガパスカル以上の高い圧力領域でクロムとゲルマニウムからなる化合物を合成し、磁気的性質を明らかにしました。約2~14ギガパスカルの圧力範囲で高温合成実験を行い、あいちシンクロトロン光センターにおける放射光X線回折測定^{注5)} で結晶構造解析を行ったところ、クロムとゲルマニウムの比が1.737~1.774のゲルマニウムに富む5種類の「チムニー・ラダー化合物」の創製に成功しました。また、合成圧力が増加することで、よりゲルマニウムに富んだ「チムニー・ラダー化合物」が合成されることがわかりました。さらに、これらの化合物はすべて強磁性^{注6)} 転移を示すことが明らかになりました。特に、クロムとゲルマニウムの比が1.774の「チムニー・ラダー化合物 $\text{CrGe}_{1.774}$ 」は、強磁性転移温度が333K(約60°C)と室温以上であり、本研究において世界で初めて、応用上重要な室温で強磁性を示す「チムニー・ラダー化合物」が発見されました。また、磁化曲線^{注7)} より磁化特性を調べたところ、これらすべての化合物が極めて保磁力^{注8)} の小さい軟磁性^{注9)} 物質であることが明らかとなりました。

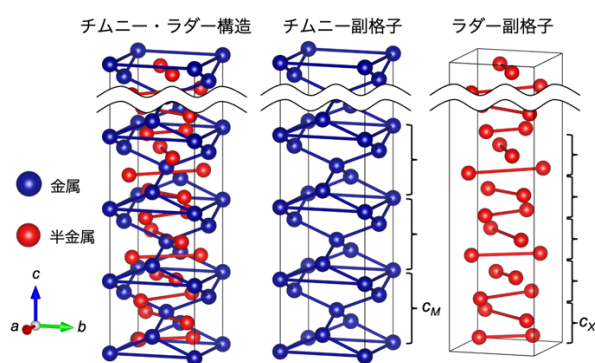


図1 チムニー・ラダー構造の結晶構造

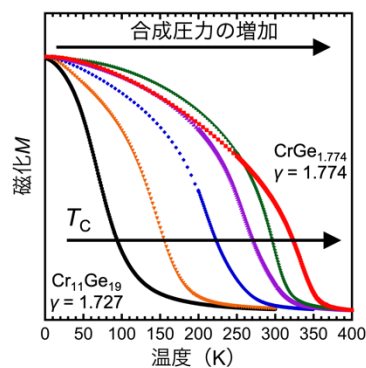


図2 チムニー・ラダー CrGe_γ の磁化の温度依存性

【成果の意義】

原子配列が煙突構造と階段構造の組み合わせからなる、特異な結晶構造の化合物である「チムニー・ラダー化合物」は、これまでその半導体的な性質が注目され、従来は主に熱電材料特性について精力的に研究されてきました。一方で、磁気特性に関する詳細な研究は、ごく限られた物質で低温での磁性が調査されているのみでした。

本研究では、数ギガパスカル以上（数万気圧以上）という高い圧力領域での独自に開発した合成技術を用いることにより、数種類の「強磁性チムニー・ラダー化合物」を発見するとともに、磁化曲線などの磁気特性を系統的に解明したことにより、「チムニー・ラダー化合物」に関する学術研究において新しい展開の発端となる意義があります。特に、「チムニー・ラダー化合物」として、初めて室温で強磁性を示す物質の発見とその軟磁性特性の解明は、本物質群を機能材料やデバイスへと応用展開する上で非常に意義深い成果となります。

【用語説明】

注 1) チムニー・ラダー構造：

周期律表の 4~9 族金属と 13~15 族半金属元素がからなる化合物が多く取る構造。金属原子が正四角状煙突（チムニー）の中を半金属元素の作る梯子がらせん階段（ラダー）状に昇っていくような構造。

注 2) 副格子：

結晶構造の中で特定の元素からなる部分的な格子。チムニー・ラダー構造では金属チムニー副格子と半金属ラダー副格子の 2 つに分けられる。

注 3) あいちシンクロトロン光センター：

愛知県瀬戸市の「知の拠点あいち」内に設置された放射光実験施設。

注 4) マルチアンビル型大容量プレス：

数万気圧以上の高圧力を発生させることができる装置。複数のアンビルによって試料を等方的な加圧することで静水圧加圧が実現できる。

注 5) 放射光 X 線回折測定：

光速に近い電子が磁石などによって進行方向を変えられたときに発生する放射光（シンクロトロン光）を利用した X 線回折測定手法。実験室系 X 線回折測定よりも高強度かつ高分解能の回折データを取得できる。

注 6) 強磁性：

外部磁場を印加しなくても磁化を持つ性質（自発磁化）。強磁性体は強磁性転移温度以下では自発磁化を持ち、それ以上では自発磁化を失い常磁性状態となる。

注 7) 磁化曲線 :

ある物質に外部磁場 H を印加し磁化 M が発生する時、外部磁場 H の関数として表した磁化 M の曲線。

注 8) 保磁力 :

磁化が飽和した状態から 0 にするために逆向きにかけた外部磁場の絶対値のこと。強磁性体の場合、外部磁場を印加することで磁化が増加するが、ある値以上でそれ以上増加しなくなる(飽和状態)。この後、外部磁場を取り除いても磁化は 0 にならず残り、磁化を 0 にするためには逆向きの外部磁場を印加する必要がある。

注 9) 軟磁性 :

保磁力の小さい強磁性のこと。ヒステリシス損失と呼ばれるエネルギー損失が小さく、コイルやトランスの磁心、磁気ヘッドなどに用いられる。

【論文情報】

雑誌名 : Inorganic Chemistry

論文タイトル : Pressure-Tunable Crystal Structure and Magnetic Transition Temperature of the Nowotny Chimney-Ladder CrGe_γ Phase

著者 : Takuya Sasaki, Koki Noda, Nico Alexander Gaida, Ken Niwa, Masashi Hasegawa
Department of Materials Physics, Nagoya University

DOI : 10.1021/acs.inorgchem.1c01887

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c01887>