

## 論文内容の要旨

### 論文題目

# 擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドの合成と構造・物性 (Synthesis, Structures and Physical Properties of Pseudo-Hollandite-Type Chromium Chalcogenides)

氏名 山崎 悟志

### 【序論】

三元系遷移金属カルコゲナイド  $A_xM_yX_z$  ( $A = \text{Tl, In}$ , アルカリ金属, アルカリ土類;  $M =$  遷移金属;  $X = \text{S, Se, Te}$ )は、一次元鎖状や二次元層状の宿主構造  $M_yX_z$  がつくる隙間や層間に  $A$  カチオンがゲストイオンとして充填し、興味深い伝導性や磁性を示す舞台を提供している。化学式  $A_xM_5X_8$  で表される擬ホランダイト型遷移金属カルコゲナイドは、一次元と二次元の構造要素を併せ持つ物質群である。図 1 に  $\text{ACr}_5\text{S}_8$  を例に擬ホランダイト型構造を示す。その構造は空間群  $C2/m$  の単斜晶で、 $\text{CrS}_6$  八面体の稜共有でつくる三角格子と二重鎖よりなる。Cr サイトは 3 種類あり、三角格子は  $\text{Cr(1)S}_6$  八面体と  $\text{Cr(2)S}_6$  八面体よりなり、 $\text{Cr(3)S}_6$  八面体よりなる二重鎖とは  $\text{Cr(2)S}_6$  八面体と  $\text{Cr(3)S}_6$  八面体の面共有で結ばれている。三角格子を二重鎖で架橋することによりできるトンネルを  $A$  カチオンが占める。

これまでに多くの擬ホランダイト型遷移金属カルコゲナイドの合成が報告されているが、詳しい構造や物性の報告は  $A = \text{Tl}$  物質に限られている。擬ホランダイト型構造は遷移金属がつくる三角形を基本に作られているので、反強磁性相関を持つ磁性体ではフラストレーション効果が期待できる。そこで、本研究では、軌道自由度を持たない  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ,  $S = 3/2$ ) の物質に着目し、その合成と構造および物性 (磁性) の  $A$  カチオンや  $X$  原子依存について系統的研究を行った。

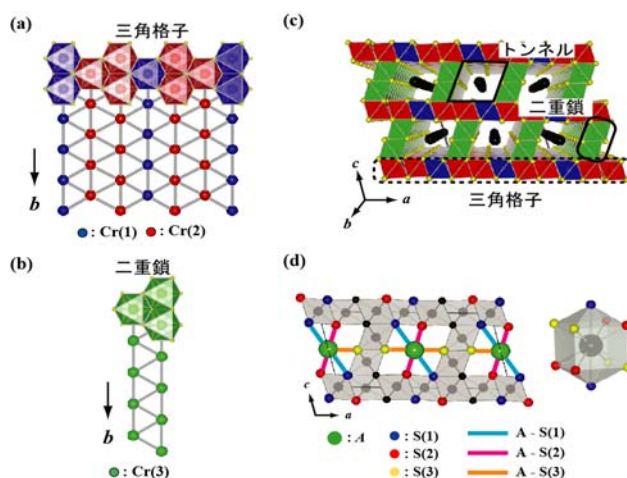


図 1.  $\text{ACr}_5\text{S}_8$  の結晶構造。

## [試料合成]

擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドは固相反応法によって合成した。出発物質の秤量と石英管への詰め込みは全てドライボックス内で行った。計量した出発物質を石英管にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、次にクロム、最後にカルコゲン ( $X = S, Se, Te$ ) の順番で装填し、それを更に径の大きい石英管に Ar ガスと共に封管した。これをカルコゲンの融点で 24 時間、沸点で 24 時間保持した後 700~

1000 °C で六日間保持し、その後室温まで徐冷した。本研究では 12 個の擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドの純良試料の合成に成功した (表 1)。この内、 $Ba_{0.5}Cr_5Se_8$ 、 $KCr_5Te_8$ 、 $CsCr_5Te_8$  は本研究ではじめて合成された新物質である。全ての物質が単斜晶で空間群  $C2/m$  の構造をとった。トンネルサイズと比較してかなり小さなイオン半径を持つ  $A$  カチオン、すなわち、硫化物では  $Sr^{2+}$  より小さいイオン半径の  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$  など、セレン化物では  $Sr^{2+}$  も、また、テルル化物では  $Ba^{2+}$  も、擬ホランダイト型物質を形成しなかった。これは、イオン半径の小さい  $A$  カチオンでは  $[Cr_5X_8]^{-1}$  骨格の電荷を十分に遮蔽することができず、また、格子歪を大きくするためと考えられる。実際、 $A$  カチオンのイオン半径が小さくなるに従い  $AS_{10}$  多面体の異方的歪が大きくなるのが観測された。

Compound	$T_N (T_C) / K$	$\theta_W / K$	$f =  \theta_W  / T_N$
$Sr_{0.5}Cr_5S_8$	30	-680	22.7
$Ba_{0.5}Cr_5S_8$	63	-650	10.3
$KCr_5S_8$	55	-564	10.3
$RbCr_5S_8$	42	-442	10.5
$CsCr_5S_8$	10	-283	28.3
$Ba_{0.5}Cr_5Se_8$	65	-160	4.5
$KCr_5Se_8$	52	-75	1.5
$RbCr_5Se_8$	35	-60	1.7
$CsCr_5Se_8$	26	-50	1.9
$K_xCr_5Te_8$	(250)	230	—
$Rb_xCr_5Te_8$	(120)	130	—
$Cs_xCr_5Te_8$	(125)	100	—

表 1. 本研究で合成された擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドとその磁気パラメータ。

## [構造と磁性]

### 1. 擬ホランダイト型クロム硫化物

格子定数は、 $\beta$ を除いて、 $A$  カチオンのイオン半径が大きくなるにつれて大きくなるが、伸び率は  $c$  軸がもっとも大きい。一方、局所構造の  $A$  カチオン依存は一般的傾向を示さない。図 1 に示すように、三角格子は二種類の二等辺三角形 (二つの  $Cr(1)-Cr(2)$  と一つの  $b$  軸および二つの  $Cr(2)-Cr(2)$  と一つの  $b$  軸よりなる三角形) よりなり、二重鎖は二つの  $Cr(3)-Cr(3)$  と一つの  $b$  軸よりなる二等辺三角形で構成されている。図 2 に各  $Cr-Cr$  間距離と二等辺三角形の辺の長さの比で定義した三角形の歪因子  $R$  の  $A$  カチオン依存を示す。 $Cr(2)-Cr(2)$  間距離が最も長く、また、 $Sr_{0.5}Cr_5S_8$  で突出して長い。三角形の歪は  $Cr(2)-Cr(2)$  を 2 辺とする三角形 ( $R_2$ ) で大きく、同様に  $Sr_{0.5}Cr_5S_8$  で最も歪んでいる。これら局所構造の特徴は、磁性を考える上で重要となる。

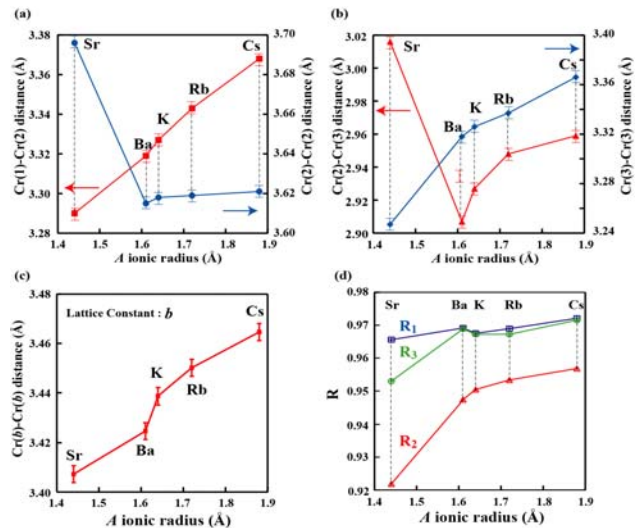


図 2.  $ACr_5S_8$  ( $A = K, Rb, Cs$ ),  $A'_{0.5}Cr_5S_8$  ( $A' = Sr, Ba$ ) における  $Cr-Cr$

三角形の歪は  $Cr(2)-Cr(2)$  を 2 辺とする三角形 ( $R_2$ ) で大きく、同様に  $Sr_{0.5}Cr_5S_8$  で最も歪んでいる。これら局所構造の特徴は、磁性を考える上で重要となる。

帯磁率 $\chi(T)$ は、全ての物質において、高温部で Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し (図 3(a))、Curie 定数より求めた有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  は 3.9~4.15 の値を取り、 $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) 状態であることを示している。 $\text{KCr}_5\text{S}_8$  と  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$  の  $\chi(T)$  は低次元性物質で見られる様なブロードな山を持ち、60 K 近傍で急激な減少を示す。帯磁率の温度微分  $d\chi(T)/dT$  をとると二つのピークが観測され、比熱にも帯磁率の二段変化に対応して二つのピーク ( $T_N$  と  $T_N'$ ) が観測される (図 3(b))。格子比熱を差し引き、転移のエントロピー見積もると約 10 (J/Kmol) となり、 $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) の反強磁性転移であることを示している。二段の転移に対応するエントロピー変化の比は  $\Delta S(T_N) : \Delta S(T_N') = 2 : 3$  で、二重鎖と三角格子の Cr 原子数の比に対応している。

$\text{RbCr}_5\text{S}_8$  は 50 K 以下で帯磁率の急激な減少を示し、比熱も同様に 42 K で鋭いピークを示し、反強磁性磁気転移が一段で起きている (図 4(a))。粉末 X 線回折測定の結果、構造変化はないが、 $\beta$  を除くすべての格子定数において 50 K 以下で増加に転じるのが観測された (図 4(b))。このような負の熱膨張を伴った磁気弾性効果は、反強磁性転移では珍しく、 $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  の反強磁性転移は格子との協力現象で起こることを示している。

$\text{CsCr}_5\text{S}_8$  の帯磁率は、100 K 以下で僅かに上昇し、15 K でピークを示すが、比熱でも、100 K 付近と 10 K 付近でピークが観測された (図 5(a))。粉末 X 線回折測定から  $b$  軸が 120 K~80 K にかけて大きく増加するのが観測され (図 5(b))、100 K 付近の転移は構造相転移で、15 K 付近の転移が反強磁性転移であることが判明した。 $\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$  の帯磁率は、100 K 以下で急激な上昇に転じ、40 K でピークを持った後減少する (図 3(a))。比熱には、反強磁性磁気転移を示すピークが 30 K 中心に観測されるが、100 K 付近には何の異常も観測されない。 $\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$  では  $\text{Cr}(2)$ - $\text{Cr}(2)$  間距離と  $\text{Cr}(2)$ - $\text{Cr}(3)$  距離が突出して長く、このことは  $\text{Cr}(2)$ - $\text{Cr}(2)$  強磁性相関の増大と、 $\text{Cr}(2)$ - $\text{Cr}(3)$  反強磁性相関の減少をもたらす、反強磁性磁気秩序を示すよりも高温から強磁性相関が発達し、帯磁率の強磁性的

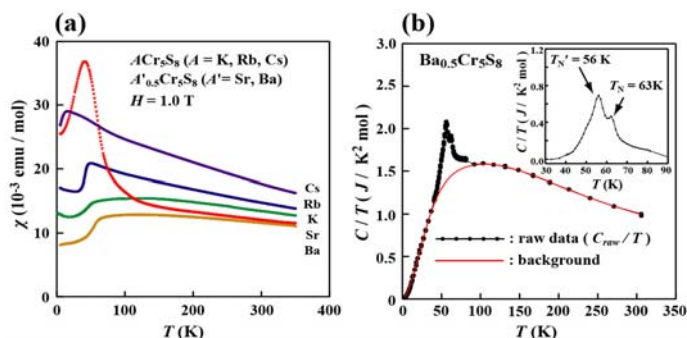


図 3. (a)  $\text{ACr}_5\text{S}_8$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ),  $\text{A}'_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$  ( $A'=\text{Sr, Ba}$ ) の帯磁率の温度変化。 (b)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$  の比熱。

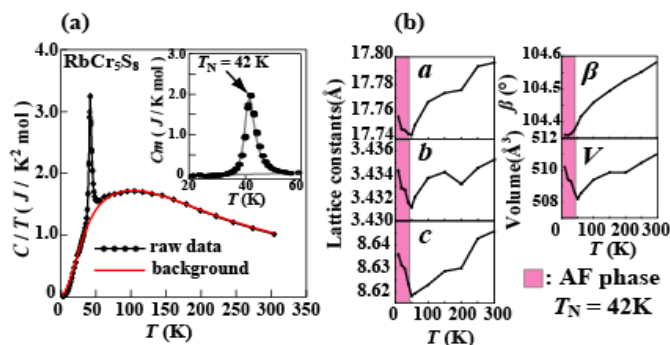


図 4. (a)  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  の比熱。 (b)  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  の格子定数の温度変化。

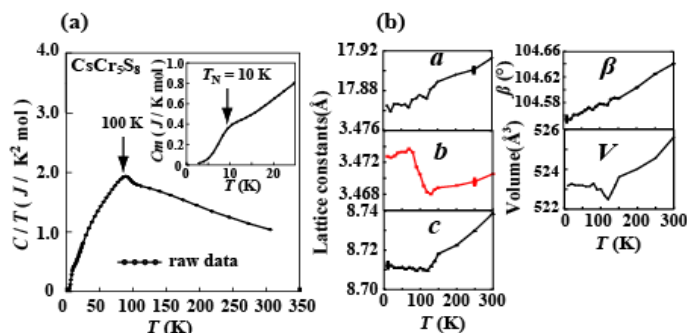


図 5. (a)  $\text{CsCr}_5\text{S}_8$  の比熱。 (b)  $\text{CsCr}_5\text{S}_8$  の格子定数の温度変化。

増大を示すと理解される。表 1 に Curie-Weiss 則から見積もった Weiss 温度  $\theta_W$  と反強磁性転移温度  $T_N$  およびフラストレーションの指標  $f = |\theta_W| / T_N$  をまとめた。いずれの物質においても  $f > 10$  であり、磁気フラストレーションがあるといえる。三角形が最も正三角形に近い  $\text{CsCr}_5\text{S}_8$  において  $f$  が最も大きいこととも一致する。

次に、化合物を代表して  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  について粉末中性子回折測定を行いその磁気構造を検討した。図 6(a) に磁気反射のみを抜き出したものを示す。これらの磁気反射は、単斜晶  $a_m = 2a_0$ ,  $b_m = 2b_0$ ,  $c_m = 2c_0$  すなわちもとの格子の  $2 \times 2 \times 2$  の超格子で全て指数付けできた。この

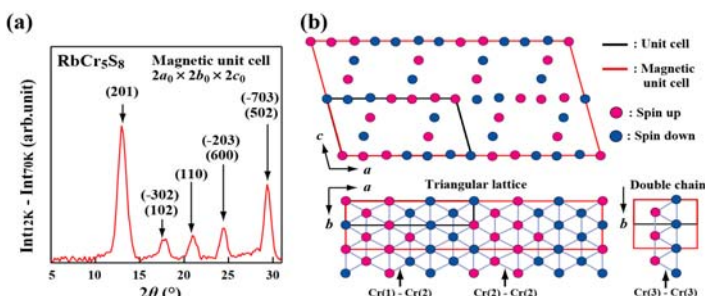


図 6. (a)  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  における 12 K での粉末中性子回折における磁気反射。(b)  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  の磁気構造モデル。

$2 \times 2 \times 2$  超構造と Cr-Cr 間距離が  $3.38 \text{ \AA}$  以下であれば反強磁性磁気相関が優勢で、 $3.52 \text{ \AA}$  以上であれば強磁性磁気相関が優勢になるとされている経験則を考慮し、図 6(b) に示すような磁気構造モデルを提案する。このモデルでは、 $3.62 \text{ \AA}$  と長い距離を持つ Cr(2)-Cr(2)間は強磁性相関が強く、他の Cr-Cr 間距離は  $3.5 \text{ \AA}$  以下なので反強磁性相関が強いとして、 $2 \times 2 \times 2$  超構造を満足するように spin-up, spin-down を配置した。このモデルでのシミュレーションは大筋においてはよい一致をみたが、個々の磁気反射ピークの強度においては不満足な結果となった。その原因として、単位格子あたりのスピンの持つ原子の数が多すぎて精密な空間群が決められない、磁気構造が単純な collinear 型でなくもっと複雑な spiral, screw, helical 型である、などが考えられる。単結晶を用いた中性子回折実験が必要である。

## 2. 擬ホランダイト型クロムセレン化物及びテルル化物

すべてのセレン化物において、帯磁率は Curie-Weiss 型の温度変化を示し、低温でピークを示しながら反強磁性に転移する。有効磁気モーメントの値は  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) 状態を示している。 $\text{KCr}_5\text{Se}_8$  は典型的な反強磁性転移のピーク挙動を示すが、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$  は  $\text{RbCr}_5\text{S}_8$  と似た格子との協力による反強磁性転移を示唆する帯磁率の急激な減少を示す。セレン化物でも比較的イオン半径の大きな Rb と Cs の化合物で反強磁性転移温度より高い温度で構造相転移を示唆する帯磁率の異常が観測された。Curie-Weiss 則から見積もった Weiss 温度  $\theta_W$  および反強磁性転移温度  $T_N$  を表 1 に示す。三角形歪みの増大を反映して、フラストレーション指標は硫化物に比べて小さい。

一方、テルル化物はすべて強磁性体であった。強磁性の起源としては、Cr-Cr 間距離の増大に伴う強磁性相関の優勢やテルル化物における金属結合性の増加などが考えられる。 $\text{KCr}_5\text{Te}_8$  は硫化物およびセレン化物と同形の構造 (type-A) をとるが、 $\text{RbCr}_5\text{Te}_8$  と  $\text{CsCr}_5\text{Te}_8$  は、三角格子と二重鎖は  $\text{Cr}(1)\text{Te}_8$  八面体と  $\text{Cr}(3)\text{Te}_8$  八面体の面共有で架橋されるという点で異なった構造 (type-B) をとる。強磁性転移温度  $T_c$  を表 1 に示すが、type-A と type-B では  $150 \text{ K}$  近い  $T_c$  の差がある。これは架橋様式や結合長の違いによるものと思われる。