

異常価数の Cr^{4+} をもつ層状物質 CrSe_2 における 反強磁性と分子クラスターの共存

小林慎太郎¹、片山尚幸²、澤博²、道岡千城³、植田浩明³、吉村一良³
(¹JASRI, ²名大、³京大)

Coexistence of antiferromagnetism and molecular clusters in a layered compound CrSe_2 with anomalous valent Cr^{4+}

S. Kobayashi¹, N. Katayama², H. Sawa², C. Michioka³, H. Ueda³, and K. Yoshimura³
(¹JASRI, ²Nagoya Univ., ³Kyoto Univ.)

緒言

異常高価数である4価のCrをもつ化合物は、磁性と伝導性が組み合わさった新奇物性をしばしば示すことから注目されてきた。磁気テープにも応用された CrO_2 の室温金属強磁性[1]、 $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ で見出された強磁性下での金属絶縁体転移[2]、 NaCr_2O_4 で観測された反強磁性体における巨大磁気抵抗[3]などがその一例である。これらの特異な物性の背景には、 Cr^{4+} の不安定な価数状態が関係していると考えられている。その中で、我々は、遷移金属ダイカルコゲナイド $1T\text{-MX}_2$ (M =遷移金属元素、 X =カルコゲン元素)の一種であり、形式価数4価のCrを含む $1T\text{-CrSe}_2$ に着目し、研究を進めてきた。 $1T\text{-MX}_2$ の多くが磁気秩序を示さず、分子クラスターを形成するのに対し、 $1T\text{-CrSe}_2$ の基底状態は反強磁性金属である[4,5]。さらに、この化合物は、磁気特性および電気伝導性が大きく変化する二段階の構造相転移を示すことから、分子クラスターの形成と反強磁性秩序を同時に示している可能性がある。一般に、分子クラスターを形成する化合物は、非磁性状態の基底状態が安定であることから、反強磁性と基底状態を実現しているとすれば興味深い。そこで、本研究では、 CrSe_2 の逐次構造相転移に伴う構造変化を解明するために、放射光X線回折測定を行った。

実験方法

CrSe_2 は固相反応法で得ることはできず、前駆体 KxCrSe_2 からのアルカリ金属のデインターカレーション法により合成した[4,6]。また、物性比較を行う試料として、 CrSe_2 のSeサイトに、Sを部分置換した $\text{Cr}(\text{Se}_{0.95}\text{S}_{0.05})_2$ を合成した。得られた粉末試料を用いて SPRING-8 BL02B2 にて、放射光X線回折測定を行った。

実験結果

詳細な構造解析から、 CrSe_2 は逐次構造相転移に伴い、2段階にCrの直線型三量体を形成することが明らかになった(図1)[6]。つまり、 CrSe_2 は分子クラスターと反強磁性が共存した特異な基底状態を実現していることになる。この基底状態形成の起源を明らかにするため、S部分置換を行った $\text{Cr}(\text{Se}_{0.95}\text{S}_{0.05})_2$ の構造、磁性、伝導性を調べたところ、基底状態が長距離分子クラスターを形成しない非磁性絶縁体であることが明らかになった。両者の構造比較を行ったところ、層間アニオン間距離が $\text{Cr}(\text{Se}_{0.95}\text{S}_{0.05})_2$ において大きく伸長していたことから、層間のアニオン結合の有無が両者の物性の違いの要因であると考えられる。当日は、本系の特異な物性とCrの異常高価数状態の関係性に関して議論する。

参考文献

- [1] B. L. Chamberland, CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 7, 1 (1977).
M. A. Korotin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4305 (1998).
- [2] K. Hasegawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 146403 (2009).
- [3] H. Sakurai *et al.*, Angew. Chem. **124**, 6757 (2012).
- [4] S. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 054413 (2014).
- [5] J. Sugiyama *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 014408 (2016).
- [6] S. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. (ASAP), 2019.

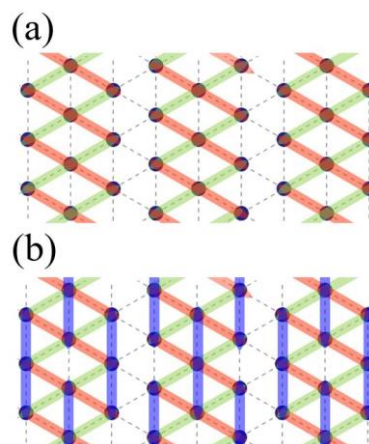


図1. (a)中間温度相、(b)低温相におけるCrの直線型三量体の配列[6]。