



クロムカルコゲナイドの EXAFS 測定

片山尚幸

名古屋大学 工学研究科

キーワード：低温酸化反応、遷移金属カルコゲナイド、構造相転移

1. 背景と研究目的

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った。このような着眼点から、異常高価数の Cr を含む化合物の物質開発を進めている。本研究では、研究例の少ない異常高価数の Cr をもつ化合物の価数や結合状態に関する知見を得るため、異常高価数の Cr を含むと予想されるカルコゲン物質(目的物質)と、それらの化合物と類似構造をもつ 3 価の Cr をもつカルコゲン物質(比較物質)の XANES および EXAFS 測定を行った。また、低温下で特異な物性が観測されている試料に関しては、温度変化の測定も行った。

2. 実験内容

3 価の価数状態に近い Cr を含むと考えられる試料(比較物質)として、 LiCrSe_2 、 LiCrTe_2 、 $\text{Cu}_{1.7}\text{Cr}_2\text{Te}_4$ 等を、異常高価数の Cr を含むと予想される試料(目的物質)として、 CrSe_2 、 CrTe_2 、 CuCr_2Te_4 等を測定した。これらの試料と適量の BN を混ぜ合わせたペレット試料をポリエチレンフィルムかカプトンテープでシールし、測定を行った。温度変化の際には、これらのシールした試料を自作の治具中に固定し、クライオスタット中に導入した。実験には、Cr の K 吸収端(約 6 keV)を利用した。

3. 結果および考察

得られた成果の例として、図に 3 価の価数状態に近い Cr を含むと予想されるスピネル化合物 $\text{Cu}_{1.7}\text{Cr}_2\text{Te}_4$ と、それを前駆体として低温酸化反応により得られた高価数の Cr を含むと予想される生成物 CuCr_2Te_4 の Cr の K 吸収端における XANES スペクトルを示す。前駆体と比べて生成物の K 吸収端は高エネルギー側へとシフトしており、これは Cr の価数が上昇したことに対応する。この結果は、Cr-Te 間距離が反応前後で減少することと矛盾しない。同様の価数変化を示唆する K 吸収端のシフトがいくつかの化合物で観測され、ソフト化学反応により Cr の高価数状態が実現できることが確認された。

加えて、 CrSe_2 やその S 置換物質の XAFS 測定を 50K から 300K の温度域で行った。これらの化合物は構造相転移を示すことを確認しているが、低温と高温で EXAFS 領域のスペクトル形状が変化することが明らかになった。現在、構造解析結果と比較しながら解析を進めているところである。

