

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630263

研究課題名(和文) 高圧高温環境を利用した新規な透明強磁性強弾性体フッ化物の創製と新物性開拓

研究課題名(英文) High pressure synthesis and physical properties of novel transparent ferromagnetic ferroelastic metal fluorides

研究代表者

長谷川 正 (Hasegawa, Masashi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20218457

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 金属フッ化物の新物質探査が格段に容易になる高圧合成手法を確立し、ルチル型(Mg_{1-x}Mn_x)F₂ (0 < x < 0.50および0.95 < x < 1)などを単相で合成することに成功した。合成圧力をあげると、単相で合成できるxの範囲が狭まることがわかった。これらの磁性状態を調査し、ルチル型(Mg_{1-x}Mn_x)F₂の磁気相図を明らかにした。この手法を用いて、(Ti_{1-x}Mn_x)(O_{1-x}F_x)₂の合成にも成功した。さらに、関連する3d遷移金属化合物の中で、フッ素と同様に揮発性の元素を含んで高圧合成が有利な3d遷移金属硫化物などにも展開した結果、同様に単相固溶体の合成に成功し物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： An original technique to synthesize metal fluorides easily has been developed by using a high pressure generation apparatus. We have successfully synthesized single phases of rutile-type (Mg_{1-x}Mn_x)F₂ (0 < x < 0.50 and 0.95 < x < 1) and so on. It is found that the increase of synthesis pressure makes the single phase composition region narrow. Then, their magnetic properties have been investigated and the phase diagram of the solid solutions has been decided. Besides, we have also successfully synthesized single phases of (Ti_{1-x}Mn_x)(O_{1-x}F_x)₂ by using the same synthesis technique. In addition, we have applied it to synthesize metal sulfides and so on which are easily decomposed at high temperatures and ambient pressure as well as metal fluorides, and succeeded in synthesizing high quality single phase samples.

研究分野： 高圧力物質科学

キーワード： 機能性金属フッ化物 高圧合成 3d遷移金属二フッ化物 磁性体フッ化物 金属硫化物

1. 研究開始当初の背景

強誘電性、強磁性、超伝導性などの特性を有する金属酸化物の探査と創製が盛んに行われているが、同様なイオン性化合物群である金属フッ化物の場合、これまでほとんどこの種の研究は進んでいない。例えば、スピントロニクス系材料では、ルチル型構造を有する酸化チタンのチタンの一部をコバルトで置換すると、キュリー点が室温をはるかに超える強磁性体ができることが明らかになっているが[Science, 291(2001)854]、フッ化物では、このような透明希薄磁性体などの材料探査は全く行われていない。

金属フッ化物での研究が進んでいない最大の要因として、従来の大気圧下のフッ化物合成には、毒性、腐食性の強いフッ化水素ガス雰囲気が必要であり、この合成条件を用いる新規機能性フッ化物探査が容易に行えないことが挙げられる。代表者らは、最近、単純フッ化物の高圧下での結晶化学的研究を行っており、その研究過程で、大容量プレス装置などを用い実現される高圧高温条件は基本的に試料密閉系で、フッ素離脱による還元反応やフッ素の酸素との置換反応が起こりにくいことを見出した。この結果は、大容量プレス装置などを用いる高圧高温条件を利用すれば、取り扱いの難しいフッ化水素ガスを用いることなく、なおかつ高温での分解を抑制し、多彩な化学組成での新規機能性フッ化物の探査および創製、それによる新物性開拓が格段に容易になることを示している。

高圧高温環境でのフッ化水素を用いない金属フッ化物の合成は極めてユニークな手法であり、成功裏に終わった場合には、同物質群の新物質探査研究に留まらず、無機合成化学の学術分野において革新的な成果となる。さらに、機能性酸化物材料と同様に新奇な物性を示す「機能性フッ化物材料」という材料工学分野が構築される。特に、可視領域で透明であり、かつ強磁性・強弾性を同時に発現する多機能材料であるため、スピントロニクス分野に強いインパクトを与える。加えて、同様にイオン結合性の強い金属酸化物と対比することによって、物性開拓の幅が広がる。

本研究の合成手法によって新規機能性フッ化物群の探査に成功すれば、機能性フッ化物化学の技術的ブレークスルーとなり、材料工学分野の新しい研究対象化合物群の発見となり、同研究分野に多大の影響を及ぼす。また、対応する様々な金属酸化物磁性体と比較することが可能となり、強磁性など基礎物性の発現機構に関して、従来とは全く異なる切り口から研究・考察を進めることが可能となる。特に、酸素とフッ素の各イオンの価数の違いに由来する格子欠陥と強磁性発現との相関という視点に立つ「格子欠陥磁性学」といった磁性分野の創成に展開される可能性がある。

オキソフッ化物群へ発展できる可能性も十分に秘めている。ひいては、イオン性化合物合成に関する包括的な知見に関して格段の進展が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、大型プレス装置を用いた高圧高温条件下での金属フッ化物用の新規な合成法を開発する。そして、これを用いた新規な機能性フッ化物の探査と創製および新物性開拓に挑戦する。具体的には、ルチル型構造を有する MgF_2 - MnF_2 系などの固溶体の創製に挑戦し、合成された固溶体の磁性などの物性を明らかにする。さら、研究対象を複フッ化物およびオキソフッ化物に拡張し、新規機能性材料の創製をめざす。

3. 研究の方法

従来の金属フッ化物の合成ではフッ化水素を用いることが常識とされていたのに対し、本研究ではこの常識にとらわれず、よりシンプルな化学反応を用いて物質合成する。従来の合成化学では、合成上の問題を克服するには、化学反応種を変化させて試行実験を繰り返すが、本研究では、反応場の環境を変化させる。従来の合成化学と比較すると、ほど遠く泥臭くかつ細かい技術的な作業が要求される手法であり、極めて「非合成化学的」な斬新な着想に基づいた方法論の提案である。

本研究で用いる大型プレスの高圧発生装置は油圧駆動により発生する1軸加重をガイドブロックとばれる機構で3方向の等しい力に分割し、それを金型先端に取り付けた炭化タングステン製のアンビルに伝えることで、立方体形状加圧空間を作り出す。この空間に出発原料を封じた使い捨ての小型電気炉を配置し、高圧環境で電気炉に通電することで高温環境を実現する。この特殊な試料環境は密閉系であり、この閉鎖系環境を積極的に利用することで、取り扱いの難しいフッ化水素ガスを用いることなく、容易に多様なフッ化物を合成する。さらに試料室が密閉空間のため、常圧高温で分解しやすい金属フッ化物などの物質の合成に適していると言える。

名古屋大学に設置されているDIA-6型大型プレス高圧発生装置“Mizuho”の場合では、約2MNの1軸の力をかけることができ、この条件で一辺が6mmの立方体空間を加圧した場合、8GPa・1200℃までの高圧高温条件を実現できる。この条件で、直径2mm、長さ4mmの円柱状の試料を合成する。合成された試料の相の同定等を行う。まず、粉末X線回折法を用いて結晶相の同定を行い、これと平行して、合成試料の磁化率の測定を行う。さらに、研究対象を複フッ化物およびオキソフッ化物に拡張し、新規機能性材料の創製をめざす。

4. 研究成果

最初に、大型プレス装置の加熱システムの構築を行った。これと平行して単純フッ化物の固溶体系を中心に機能性材料の探査と創製を行った。

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ では、 MgF_2 および MnF_2 の混合粉末から合成した。ルチル型構造および \square - PbO_2 型構造の $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ 固溶体の合成を試みるために異なる圧力の下で合成実験を行った。低圧で合成した試料は $0 \leq x \leq 0.50$ および $0.95 \leq x \leq 1$ でルチル型構造 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ が単相で合成された。これらの領域でルチル型構造 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ の格子体積はVegard則に従って直線的に変化した。 $0.60 \leq x \leq 0.80$ ではルチル型構造の相に対応する回折線がショルダーになっていた。これらの領域では、格子定数の異なる $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ が2相存在すると考えられる。単相の $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ 固溶体が合成できなかった理由として固溶できる量に限界があることが考えられる。

高圧で合成した試料では、 $0 \leq x \leq 0.33$ で単相のルチル型構造 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ が合成された。ルチル型構造の $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ の格子体積は $0 \leq x \leq 0.33$ および $0.95 \leq x \leq 1.0$ でVegard則に従って直線的に変化した。 $x=0.50$ および $x=0.67$ ではルチル型構造の回折線がやや非対称になり、 $x=0.80$ および $x=0.90$ ではルチル型構造の回折線が分裂していた。これらの領域では、格子定数の異なるルチル型構造 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ が2相存在していると考えられる。

得られた合成試料と出発物質である粉末試薬 MnF_2 の磁化測定を行った。ルチル型構造 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.33$)は、キュリーワイス型常磁性であることがわかった。 $x=0.50$ の試料については、ゼロ磁場中冷却での測定に加え、磁場中冷却後の磁化温度測定もおこなった。その結果、 $x=0.50$ 付近にスピングラス相と常磁性相の境界があることがわかった。 $x=0.60$ 以上では、ネール点が観測され、 Mn の量が減るにつれて、ネール点が低下した。これらの合成試料の5 Kにおける磁化の磁場依存性では、磁化の急激な上昇は示さず、いずれの試料もスピフロップを示さなかった。ルチル型 MnF_2 の臨界磁場は 93 ± 2 kOe であると報告されているので、さらに大きな磁場においてスピフロップを示す可能性も考えられる。

次に、 TiO_2 と MnF_2 から $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ の合成を試みた。 Mn の固溶量が少ない合成試料のXRDパターンには、 MnF_2 の回折線が消滅し、主にルチル型構造で同定できる回折線と微弱な未同定の回折線がみられた。ルチル型構造相の格子定数は TiO_2 と比べ大きな差はなかった。 Mn の固溶量が比較のおおい合成試料のXRDパターンには、ルチル型構造で同定できる回折線と MnF_2 の回折線がみ

られた。ルチル型構造相の格子定数は、 TiO_2 と比べてわずかに増加していた。

合成時の圧力と温度を上げて合成した試料には、主相であるルチル型構造相に加え、出発物質であるルチル型構造 MnF_2 、 \square - PbO_2 型構造 MnF_2 および未同定の相が存在した。主相であるルチル型構造相の格子定数は低温低圧で合成したルチル型構造相の格子定数より大きくなっていった。このことから、圧力と温度を上げることで TiO_2 に固溶できる MnF_2 の量が増加したと考えられる。試料中にルチル型および \square - PbO_2 型 MnF_2 が存在したのは、すべての MnF_2 が TiO_2 に固溶できなかったためであると考えられる。3つの合成試料中に主相として含まれるルチル型構造相の格子体積変化は組成に対し直線的な変化をしたがVegard則には従ってはいなかった。仕込み量より x の小さい $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ が合成されたと考えられる。

以上の結果から、フッ素のような高い蒸気圧を持つ元素を含む物質の合成には、本研究の手法は極めて有効であることがわかった。そこで、3d 遷移金属化合物の磁性は多様であり、関連する 3d 遷移金属化合物の中で同様に高い蒸気圧を持つ元素を含んで、高圧合成が有利な 3d 遷移金属硫化物やペロプスカイト関連酸化物の新物質の高圧合成にも展開した。その結果、同様に単相固溶体の合成に成功し物性を明らかにした。

3d 遷移金属硫化物では、例えば $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ について固溶体単相が得られたことがわかった。合成された SEM-EDS 観察から組成の不均一性はみられず、固溶体単相が得られた。磁化測定結果より、 NiS_2 は転移温度 $T_{\text{N1}}=42$ K 以下では反強磁性体、 $T_{\text{N2}}=36$ K 以下で弱強磁性体であった。 $0 < x < 0.25$ にて転移温度 T_{N1} は最大となり、 T_{N2} は消滅する。 $0.25 < x < 0.50$ では絶対零度で常磁性体から反強磁性体へと転移する磁気量子臨界点が存在するとわかった。 $0.50 \leq x < 0.75$ では、系はキュリーワイス型の常磁性体である。 $0.75 \leq x \leq 1.0$ ではパウリの常磁性体であった。

さらに、同様に高圧合成が有効な高蒸気圧 Bi や Mn 及びランタノイドを含んだペロプスカイト関連酸化物の高圧合成も試み、単相試料の合成に成功し、磁性を調べた。例えば、マルチフェロイック特性を持つ $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ の関連化合物である A' サイトを占める A サイト秩序型ペロプスカイト $\text{AMn}^{2+}_3(\text{B}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Bi}$ など、 $B = \text{Fe}$ など)を高圧高温環境にて合成を試みた。 $\text{AMn}_3(\text{B}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})_4\text{O}_{12}$ は全て高圧高温下における固相反応法にて合成した。高圧発生装置には DIA 型マルチアンビルプレス装置を用いて上記の物質と同様な手法を用いた。回収試料の相同定及び格子定数の算出には粉末 X 線回折装置を用いた。その結果、回収試料の粉末 X 線回折パターンから、

回収した試料は全て A サイト秩序型ペロブスカイト構造で指数付けすることのできる相のほぼ単相が得られていることがわかり、格子定数を決定した。さらに、得られた単相試料を用いて、磁気特性を SQUID 磁化測定装置を用いて評価し磁性状態を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

1. K. Usui, S. Osawa, H. Kondo, M. Kato, J. Iwasaki, K. Niwa, K. Kusaba, M. Hasegawa, and K. Soda, Metal-Insulator Transition in Pyrite-type $Ni_{1-x}Cu_xS_2$, UVSOR Activity Report, 査読無, 2013(2014)80-80.
2. K. Takahama, R. Eguchi, D. Shimada, M. Kato, K. Niwa, K. Kusaba, M. Hasegawa and K. Soda, Photoemission Study of $Mg_xZn_{1-x}O$ Synthesized under High Pressure, UVSOR Activity Report, 査読無, 2013(2014)83-83.
3. 志村元,白子雄一,丹羽健,長谷川正, ペロブスカイト($A_{0.25}Mn_{0.75}$)($B_{0.25}Ti_{0.75}$) O_3 における A サイト秩序-無秩序転移, 高圧力の科学と技術, 査読有, 24(2014)32-32.
4. 志村元,宮脇哲也,草場啓治,丹羽健,浅野秀文,長谷川正, 新規 A サイト秩序型ペロブスカイト複酸化物 $BiMn_3(Fe_{0.25}Ti_{0.75})_4O_{12}$ の高圧高温合成及び評価, 高圧力の科学と技術, 査読有, 23(2013)5-5.
5. 岩崎純也,臼井健介,草場啓治,丹羽健,加藤政彦,曾田一雄,長谷川正, パイライト型 $Ni_{1-x}Cu_xS_2$ 固溶体の高圧合成と電子構造, 高圧力の科学と技術, 査読有, 23(2013)89-89.

〔学会発表〕(計19件)

1. 志村元,白子雄一,丹羽健,長谷川正, ペロブスカイト(RE_xMn_{1-x})(Fe_xTi_{1-x}) O_3 における A サイト 1:3 秩序-1:1 秩序-無秩序転移, 日本セラミックス協会, 2015年03月18日~2015年03月20日, 岡山
2. 臼井健祐,岩崎純也,加藤政彦,丹羽健,草場啓治,長谷川正,曾田一雄, パイライト型 $Ni_xCu_{1-x}S_2$ の遷移金属 2p 光電子スペクトル, 日本放射光学会, 2015年01月10日~2015年01月12日, 草津
3. 高浜健太,嶋田大輝,江口棕,加藤政彦,丹羽健,草場啓治,長谷川正,曾田一雄, B1 型 $M_xZn_{1-x}O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni$)の価電子帯構造, 日本放射光学会, 2015年01月10日~2015年01月12日, 草津
4. 志村元,白子雄一,丹羽健,長谷川正, ペロブスカイト($A_{0.25}Mn_{0.75}$)($B_{0.25}Ti_{0.75}$) O_3 における A サイト秩序-無秩序転移, 高圧討論会, 2014年11月22日~2014年11月24日,

徳島

5. 志村元,丹羽健,武藤俊介,坂本涉,白子雄一,長谷川正, $BiMn_3(Fe_{0.25}Ti_{0.75})_4O_{12}$ の高圧高温合成と特性評価, 学生による材料フォーラム, 2014年11月20日~2014年11月20日, 名古屋
6. 志村元,白子雄一,丹羽健,長谷川正, A サイトに Mn^{2+} を含む A サイト秩序型ペロブスカイト複酸化物の高圧高温合成, 日本セラミックス協会, 2014年09月09日~2014年09月11日, 鹿児島
7. 能丸大器,草場啓治,丹羽健,長谷川正,後藤弘匡,亀卦川卓美, Mg_2Si 高圧相の合成と相安定性および熱電能, 日本セラミックス協会2014年年会, 2014年03月17日~2014年03月19日, 横浜
8. 岩崎純也,臼井健介,草場啓治,丹羽健,加藤政彦,曾田一雄,長谷川正, パイライト型 $Ni_{1-x}Cu_xS_2$ 固溶体の高圧合成と電子構造, 高圧討論会, 2013年11月14日~2013年11月16日, 新潟
9. 岩崎純也,臼井健介,草場啓治,丹羽健,加藤政彦,曾田一雄,長谷川正, パイライト型 $Ni_{1-x}Cu_xS_2$ 固溶体の高圧合成と電子構造, 学生による材料フォーラム, 2013年11月01日~2013年11月01日, 名古屋
10. 志村元,草場啓治,宮脇哲也,丹羽健,浅野秀文,長谷川正, $BiFeO_3$ - $MnTiO_3$ における新規化合物の高圧高温合成及び特性評価, 日本セラミックス協会, 2013年09月04日~2013年09月06日, 長野
11. 岩崎純也,臼井健介,草場啓治,丹羽健,加藤政彦,曾田一雄,長谷川正, パイライト型 $Ni_{1-x}Cu_xS_2$ 固溶体の高圧合成と電子構造, 日本セラミックス協会, 2013年09月04日~2013年09月06日, 長野

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/hasegawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 正 (Masashi Hasegawa)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20218457

(2)研究分担者

草場 啓治 (Keiji Kusaba)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60186385