# 耐環境性トポロジカル磁性伝導材料の創成を目指した遷移金属化合物の研究

工学研究科　材料工学専攻　塩谷太基

**要旨**　従来の磁気デバイスの性能限界を桁違いに打破する**トポロジカル磁性伝導体**が注目されている。最近では室温動作物質の探索が進んでいるが、伝導体故の物理的・化学的不安定性(**耐環境性**)が実装上の課題となっている。申請者はトポロジカル磁性伝導と耐環境性を両立可能な材料として、遷移金属格子と強固な共有結合を形成するホウ素ネットワークが相互に貫入する化合物に注目した。本研究では層状遷移金属ホウ化物の単結晶育成を通じた物性調査から、室温で機能する新奇な磁性伝導体を開拓する。本研究の成果は「耐環境」室温トポロジカル磁性伝導材料として革新的磁気デバイス用の材料開発の新しい舞台を提供できる。

---

## ◆　研究背景：耐環境性トポロジカル磁性伝導材料

革新的電子デバイスが求められる中、微細化や集積化を超える手法として**トポロジカル磁性伝導**が注目されている。これは、グラフェンやスキルミオンがもつ、捻じれた(トポロジカル)バンド・磁気構造(図 1(a),(b))による電磁応答であり、その異常かつ大きな電磁応答がメモリなどの新原理開発を加速させている。最近では、室温以上で機能するトポロジカル磁性伝導体の開発が進んでいる。

一方で、実用化には耐腐食性や耐熱性といった**耐環境性**も重要である。磁性伝導材料は金属であるがゆえに酸化しやすく、高温多湿に弱いため、セラミクスが持つ特性が求められる。金属伝導性とセラミクス耐環境性の相反する性質を併せ持つ材料としては金属・セラミクス複合材料があるが、ナノスケールでの微細加工にも耐え得る単一の材料はわずかである。

単一材料の耐環境性伝導材料として、層状遷移金属炭化物/窒化物(**MAX 相**)が注目されてきた。MAX 相は、二次元遷移金属層と炭素の強い共有結合ネットワークが交互に積層することで、それぞれの層が金属特性とセラミクス特性を担う。この発見以降、MAX 相の研究は飛躍的に進歩し、現在では既に応用展開されている。さらに MAX 相に室温磁気機能を付与するため、磁性金属(Cr, Mn, Fe)の導入が試みられていた。しかし、ほとんどが室温では強い磁性を示さず、実用化は困難だとされている。

以上の背景から、申請者は新たに**層状遷移金属ホウ化物**に注目した。層状金属ホウ化物はホウ素の特異な結合により特殊な結晶構造をとる[1]ことから、以下の点で、耐環境性とトポロジカル磁性伝導を兼ね備えた材料の探索に適している(図1)。

**① 2 次元金属格子とホウ素骨格の相互貫入構造:**
2 次元金属格子由来の伝導性とホウ素の強固な共有結合骨格によるセラミクス的耐環境性が共存できる.

**② ホウ素がハニカム様ネットワークを組みやすい:**
これに貫入する正三角形を基調とした遷移金属格子はトポロジカルなバンド・磁気構造をさらに誘発できる.

**③ 広範囲のホウ素組成比(0.5-2)で層状構造が実現:**
構造や元素構成が多様であるため，豊富な有望物質と物性のバリエーションが期待できる.

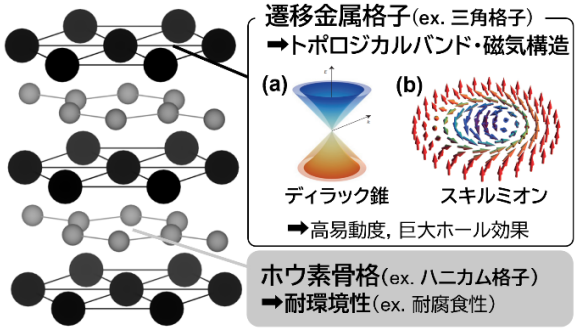


図 1　層状遷移金属ホウ化物の相互貫入構造

以上の様に、金属特性とセラミクス特性を併せ持ち、MAX 相より多様な物質群が期待されるため、層状遷移金属ホウ化物へ磁気機能を付与する試みは有意義である。しかし、磁性が未解明な層状遷移金属ホウ化物は多く、その背景には、物性測定のための大型単結晶を得る手法が確立されていないことがある。

## ◆　研究目的・研究内容

室温以上でトポロジカル磁性伝導と耐環境性が両立する材料の開拓を目指す。特に、層状遷移金属ホウ化物に注目して結晶育成法を開発し、磁気・伝導測定によって新奇な電磁応答を開拓する。

◆ **主な成果**

## A） 層状遷移金属ホウ化物の高温合成環境の最適化

遷移金属ホウ化物の単結晶育成は高温を要し、特に合成温度が 1200℃を超える場合、通常の合成で用いられる石英管では対応できないことが課題であった。そこで高融点金属(Mo)管による高温合成法を採用した(図 2 右)。Mo 管に原料を入れ、アルゴン雰囲気下でアーク溶接により封止し、真空中で昇温することで、電気炉の上限温度(～2000℃)まで対応可能とした。これにより複数の遷移金属ホウ化物の純良かつ大型の単結晶育成に成功し、物性研究の領域を大幅に拡大した。

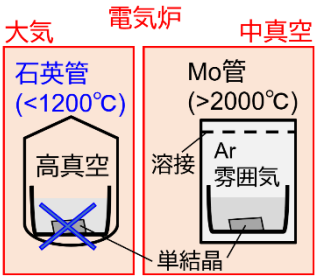


図2 左:通常の単結晶育成法 右:高融点 Mo 管を用いた高温育成法

## B） 耐環境性伝導体 MAB 相における室温新奇磁性の発見[2]

遷移金属ホウ化物の合成法の確立により$(Fe_{1-x}Mn_x)_2AlB_2$ (MAX 相との対比で MAB 相とよばれる)の単結晶育成に初めて成功した。中間組成($x$ = 0.6)では 400 K という高温の磁気転移温度($T_N$)を発見し、MAX 相の欠点を克服した(図 3a)。さらに興味深い現象として、温度や磁場によって反強磁性から強磁性へ変化する**メタ磁性転移**(図 3b)を観測した。これは、Fe ($x$ = 0) 由来の強磁性と Mn ($x$ =1)由来の反強磁性相関が競合した結果だと考えられる。これら 2 つの発見は、耐環境性伝導体に室温以上の磁気機能と、メモリなどのデバイスの新規動作に応用可能な特異磁性まで持つ初の多機能材料として重要な成果である。

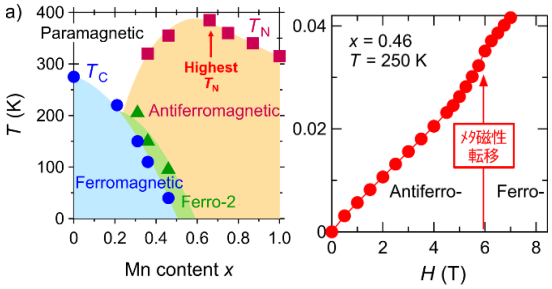


図 3a) $(Fe_{1-x}Mn_x)_2AlB_2$ の磁気相図
3b) メタ磁性転移に伴う磁化の急増

## C） ホウ素同族元素ドープによるトポロジカル磁性伝導と室温機能安定化[3]

ホウ素貫入構造に注目した材料開拓の概念を拡張し、同族元素の In を伝導体に導入する手法を試みた。In はホウ素同様に大気中で安定であり、かつドーピングによる物性制御の役割を持つ。ここでは、$LuCo_2$ に対する取り組みを例に挙げる。本物質は Co がトポロジカル磁性伝導を誘発できる格子を形成するが、$LuCo_2$ 自体は非磁性かつ、反応性の高い Lu が高濃度であるため常温で不安定である。これに対し、Lu を半分 In で置換した $LuInCo_4$ では、$LuCo_2$ とほぼ同様の結晶構造を持つにもかかわらず、大気中での安定性が得られ、室温でも強磁性が安定化した(図 4)。さらにトポロジカルバンド(平坦バンド)を示唆する特異な電磁応答も示唆された。これは、不安定な非磁性伝導母物質から常温安定なトポロジカル磁性伝導体への飛躍的な転換に、In 置換が有効な手法であることを示唆しており、他物質系への適用も期待される。

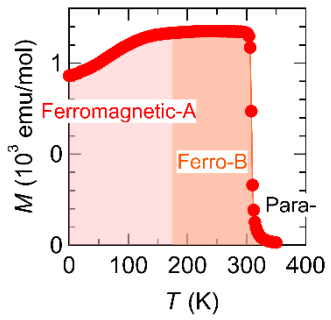


図 4 $LuInCo_4$ の室温強磁性を表す磁化の温度

以上の成果は、

A) 遷移金属ホウ化物の単結晶育成法を確立したことで、新たな耐環境性磁性伝導体およびトポロジカル磁性伝導体としての物性探索の新たな場を開拓した。

B) 新奇な磁性伝導と耐環境性の両立に向けて、層状遷移金属ホウ化物の構造特殊性に基づく材料探索の指針を提案した。

C) 化学的に不安定な非磁性伝導体に対して、ホウ素族元素(In)を添加することで環境安定化と室温トポロジカル磁性伝導を付与する新たな物質改良の指針を提案した

点で有意義であり、将来的には革新的性能を有するデバイスの実用化および使用環境拡大に向けた開発の場を提供できる。

**参考文献** [1] I. V. Medrish and V. A. Blatov, Cryst. Growth Des. **23** (2023) 2531.
[2] T. Shiotani *et al.*, Phys. Rev. Mater. **8** (2024) 054412.
[3] T. Shiotani *et al.*, Phys. Rev. Mater. **8** (2024) 114409.