

令和元年6月20日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05724

研究課題名(和文) 共有結合性半導体骨格を利用した新規金属化合物の合成と機能性材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis and properties of new metallic compounds with covalent networks

研究代表者

福岡 宏 (Fukuoka, Hiroshi)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：00284175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：15個のSiが共有結合して作るただ一種類のカゴが、面を共有して三次元的に繋がった新しいクラスレート構造をもつ化合物の合成と構造解析に成功した。興味深いことに、本化合物中の全てのSiは4配位で、Mgイオンがカゴの中に包摂されている。本化合物は、Siのクラスレート中で最小のカゴをもつ。また、同価数ではほぼ等しいイオン半径をもつYとLuの1:3型ジャーマナイドが、全率固溶体を形成することを見出し、その含有比と超伝導転移温度の関係を詳細に調べた。その結果、YとLuではd軌道の広がりの違いにより、層間の相互作用の強さが全く異なること、これが固溶体の超伝導転移温度が倍近く異なる原因であることを突き止めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クラスレート化合物は超伝導体、熱電変換材料、イオン伝導体等の母構造として盛んに研究されており、新構造をもつクラスレートの探索に興味を持たれている。本課題では、高圧合成により、新構造をもつシリコンクラスレートの合成に成功した。本化合物は、14族元素で5つ目となるクラスレート構造であり、最小のカゴ構造を有する興味深い化合物である。共有結合性金属間化合物には、超伝導を示すものも多く発見されている。しかしその超伝導メカニズムについて詳細に研究されている系はそれほど多くない。本課題ではY-Lu-Ge三元型超伝導体における超伝導転移温度について、電子軌道計算によってその原因を解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A new silicide was prepared and the structure was solved by single X-ray crystal structure analysis. The structure of the silicide contains Si<sub>15</sub> cages which share their faces to form three dimensional clathrate structure. This is the fifth clathrate structure for silicon clathrate compounds.

Solid solutions of Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub> were prepared by changing Lu/Y ratios. We examined the variation of T<sub>c</sub> vs Lu content. The x = 0.17 sample showed the T<sub>c</sub> of 4.0 K. This is the highest T<sub>c</sub> in the system. We calculated the band structure of both end members by DFT calculations to discuss the substantial T<sub>c</sub> change. The reason why substitution of small amount of Lu for Y caused the substantial increase of T<sub>c</sub> is that Lu atoms increase the interlayer interaction and enhance the three dimensional character of the conduction band.

研究分野：無機固体化学

キーワード：Zintl相 金属間化合物 高圧合成 共有結合性金属間化合物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、半導体元素の作る共有結合ネットワークについて、新たな可能性が注目されつつある。特に、アルカリ・アルカリ土類・希土類金属との組み合わせから生じる Zintl 相と呼ばれる化合物群では、層状、カゴ状、トンネル状、孤立したクラスター状といった多彩な共有結合骨格が形成される。また我々の研究や内外の他の研究者の報告によって、本来半導体的である Zintl 相の共有結合骨格が金属化した新しいタイプの金属化合物が知られるようになった。これらの”金属化した Zintl 相”は、金属結合をもつ通常の金属単体や合金とは、その金属化のメカニズムが全く異なっている。

この化合物群では、共有結合骨格が金属化に最も寄与していることから、我々はこれを共有結合性金属間化合物と呼び、半導体骨格が金属化した新しい物質群と位置付けて研究を行ってきた。その結果、この化合物群には、構造における多彩なバリエーションもさることながら、超伝導や良い熱電特性といった興味深い性質をもつ化合物が多く存在することが分かってきた。

### 2. 研究の目的

本研究では次の二つの課題を研究テーマの主な柱として研究を行った。

1. 新規な共有結合性半導体骨格をもつ化合物の探索とその結晶構造・電子構造の解明
2. イオン伝導体などの機能性材料への応用

### 3. 研究の方法

アルカリ土類元素、希土類元素、ハロゲン元素を中心に、13, 14, 15 族元素との組み合わせによる新化合物の探索を行った。合成には、真空封管法、アーク炉合成法といった従来の合成法とともに、10 万気圧以上の圧力下で試料を加熱反応させる高温高压合成法もとりいれ、幅広い物質探索を実施した。得られた試料は、粉末 XRD 測定や単結晶 X 線回折測定等により結晶構造に関する知見を得、SEM-EDX 測定や EPMA 測定によってその組成を決定した。また SQUID 帯磁率測定装置により磁性と超伝導性の有無を確認し、DFT 計算によって、バンド構造に関する詳細な計算を行った。伝導性の評価は複素インピーダンス測定法により行った。

### 4. 研究成果

1. 構造中に共有結合によって形成されるカゴを有し、そのカゴの中に様々なゲストイオンを収容できるクラスレートという化合物が知られている。14 族元素がつくるクラスレート構造には、これまで 4 種類が知られており、Type I, および Type III と呼ばれる構造のシリコン、ゲルマニウムクラスレートには超伝導を示す興味深い化合物が知られている。

そこで本研究では、新しい構造をもつクラスレート化合物の探索を試みた。様々なゲスト元素を用いてケイ素、ゲルマニウムとの反応を検討した結果、ケイ素とマグネシウムの二元系において、新しいクラスレート化合物の合成に成功した。単結晶構造解析により結晶構造を解析した結果、この化合物は、15 個の Si 原子が形成するカゴの中に Mg が内包された新しいクラスレート構造を持ち、このただ一種類のカゴが面を共有することで、全体構造が形成されていることを見出した。更に興味深いことに本化合物中における Si 原子は全て 4 配位であることがわかった。

本構造は、14 族元素が形成するクラスレートとしては、5 番目となる新しいクラスレート構造であり、最小のサイズのカゴをもつシリコンクラスレートである。バンド計算によって、本化合物は金属的なバンドを持つことも判明した。

2. 共有結合性金属間化合物には、超伝導性を示すものが多い。これらの化合物においては、超伝導の発現の大きな原因の一つとして、ゲストイオンの大きく広がった d 軌道と、ホスト原子の p 軌道との密な重なりによる特異なバンド構造があると当研究者らは報告してきた。本研究では、超伝導性に与えるゲストイオンの性質をより良く理解するために、同じ価数とほぼ同じイオン半径をもつルテチウムとイットリウムをゲスト元素として含む、三元系ジャーマナイド (Lu, Y) Ge<sub>3</sub> を、Lu と Y の組成比を変えて合成し、生成物の構造、格子定数、および超伝導転移温度 (T<sub>c</sub>) を詳細に調べた。

図 1 にその結晶構造を示す。層間の白い球がゲストイオンを、それ以外の黒い球がゲルマニウムを示す。エンドメンバーである LuGe<sub>3</sub>, YGe<sub>3</sub> はいずれも T<sub>c</sub> が 3.4 K, 2.0 K の超伝導体である。得られた三元系固溶体の格子定数はベガード則に従うことがわかり、この系は全率固溶体を生成することが明らかになった。またその T<sub>c</sub> は、Y に Lu を少量 (20 原子%) 固溶させた時、両エンドメンバーよりも高い 4.0 K を示すという興味深い結果が得られた。

軌道計算によって、Y と Lu が周囲の Ge 原子とどのような相互作用を持つか詳細に調べたところ、Y の場合は図 1 で示した層間の Ge との相互作用が強く、一方 Lu の場合は層内の Ge との

相互作用が強いという結果が得られた。以上のことから、層間の相互作用を強くし、電子構造の三次元性をより高めることができる Lu が、層間距離の大きい YGe<sub>3</sub> に少量固溶した固溶体において最も T<sub>c</sub> が高くなったと考えられる。

3. カゴ状構造を持つ化合物に、スクッテルダイトと呼ばれる一連の化合物群が知られている。通常、そのホスト骨格は 8,9 族の遷移金属元素と 15 族の典型元素により形成されるが、ホストを含めた電荷バランスを考慮することにより、骨格内の 15 族元素を 14 族元素で置換することが可能である。

本研究では先に合成に成功していたスクッテルダイト化合物 Ln<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub>, Ln:ランタノイド元素 について、化学分析による組成の決定と、Rietveld 法による構造解析を行ない、これらの化合物がランタノイド元素をゲストイオンとして含むカゴ状化合物であること、その骨格に Sb と Ge がランダムに固溶していることを確認した。

図 2 にスクッテルダイト化合物の結晶構造を示す。大きな球がゲストイオンを、小さい黒球が Co 原子を、そして白い球が Sb, または Ge 原子を示す。また磁化率の温度依存性の測定結果から、ゲストイオンの価数を決定した。表 1 に解析を行った各化合物のキュリー定数、ワイス温度、有効磁気モーメントを示す。更に、Ge の固溶量を変化させることでその電気的性質を調節できる可能性を見出した。

4. ゲストイオンにアニオン（ヨウ化物イオン）をもつ三例目のスクッテルダイト型化合物 I<sub>0.9</sub>Ir<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> について、リートベルト法による構造解析を行と、DFT 計算によるバンド構造の解析を行った。その結果、本化合物は金属的なバンド構造を持ち、その伝導バンドにはゲストであるヨウ素の 5p 軌道の寄与が大きいことが分かった。本結果は、スクッテルダイト骨格がカチオンだけでなく、幅広いゲスト種を包含できることを示す重要な結果である。

5. タイプ I 型、III 型のシリコンクラスレート、ゲルマニウムクラスレートについて、ソフト化学を利用したゲストイオンの抽出や、異なるゲストイオンの導入、ホスト骨格の修飾、アニール操作による骨格構造の変更等の処理を施し、得られた試料のイオン伝導性を測定した。タイプ I 型では明確なイオン伝導性を示す化合物を得ることはできなかったが、タイプ III 型のゲルマニウムクラスレートについて、何らかの伝導性を示す測定結果が得られた。本結果については更に詳細な検討が必要である。

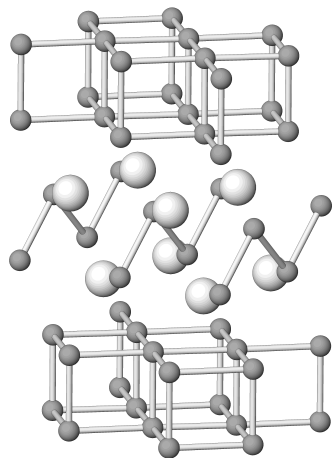


図 1 . (Lu, Y)Ge<sub>3</sub> の結晶構造

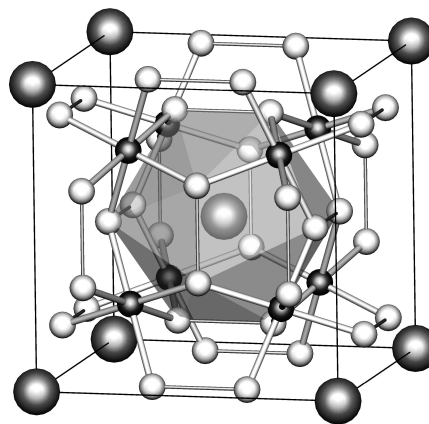


図 2. I<sub>0.9</sub>Ir<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の結晶構造

表 1 Ln<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub>, Ln = Ce, Pr, and Nd の磁氣的性質

Compound	C (emu mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	θ (K)	χ <sub>0</sub> (emu mol <sup>-1</sup> )	μ <sub>eff</sub> (μ <sub>B</sub> )	Temp. Range (K)
Ce <sub>0.99</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>9.65</sub> Ge <sub>2.51</sub>	0.563 (3)	0.27 (1)	0.0544 (1)	2.12 (2.54)	2–295
Pr <sub>0.97</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>9.52</sub> Ge <sub>2.61</sub>	1.78 (4)	-27 (1)	0.0401 (2)	3.77 (3.58)	30–250
Nd <sub>0.87</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>9.94</sub> Ge <sub>2.28</sub>	1.22 (3)	1.33 (8)	0.0175 (7)	3.12 (3.62)	4–300

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Metamagnetic crossover in the quasikagome Ising Kondo-lattice compound CeIrSn  
S. Tsuda, C. L. Yang, Y. Shimura, K. Umeo, H. Fukuoka, Y. Yamane, T. Onimaru, T. Takabatake, N. Kikugawa, T. Terashima, H. T. Hirose, S. Uji, S. Kittaka, and T. Sakakibara  
Phys. Rev. B 98, 155147 – Published 29 October 2018 (査読有)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.98.155147
2. High-Pressure Synthesis of an Anion-filled Skutterudite Compound  $I_{0.9}Ir_4Sb_{12}$   
Hiroshi Fukuoka\*  
Chemistry Letters 2018, 47, 408-410 (査読有) April 5, 2018  
doi:10.1246/cl.171148
3. High-Pressure Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Ge-substituted Filled Skutterudite Compounds;  $Ln_xCo_4Sb_{12-y}Ge_y$ ,  $Ln = La, Ce, Pr, \text{ and } Nd$   
Hiroshi Fukuoka\*  
Crystals 2017, 7, 381 (accepted 14 October 2017) (査読有)  
doi:10.3390/cryst7120381

[学会発表](計 10 件)

1. Hiroshi Fukuoka  
High-Pressure Synthesis and Structure of Chromium Sulfides  
2019 年 第 4 回 HiPeR 国際シンポジウム (国際学会)  
2019 年
2. 日野伶哉, 福岡 宏, 犬丸 啓  
Si, Ge の共有結合ネットワークを利用した新しい Zintl 型化合物の合成とイオン伝導体への応用  
第 57 回セラミックス基礎討論会  
2019 年
3. 福岡 宏, 古田真浩, 片上裕太, 河田尚美, 犬丸 啓  
最も硫黄含有率の高い新しい硫化クロム  $CrS_3$  の高圧合成と結晶構造  
第 59 回高圧討論会  
2018 年
4. 日野 伶哉, 福岡 宏, 犬丸 啓  
Si リッチな Mg シリサイド新化合物の高圧合成と物性  
第 59 回高圧討論会  
2018 年
5. 日野伶哉・福岡 宏・犬丸啓  
層状構造を持つ超伝導体  $YGe_3$  と  $LuGe_3$  の新規固溶液の高圧合成と転移温度変化  
2018 年 日本化学会中国四国支部大会  
2018 年
6. Hiroshi Fukuoka  
Synthesis, Crystal Structures, and Band Structures of Ternary Chromium Sulfides Prepared by High-Pressure Synthesis  
CCMR2018 (招待講演)(国際学会)  
2018 年
7. 福岡 宏  
高圧力下で生成するゲルマニウムの多彩な結合様式と物性  
第 31 回応用物理学会シリサイド系半導体研究会 (招待講演)  
2018 年
8. Hiroshi Fukuoka  
High-Pressure Synthesis and Properties of Rhodium and Cobalt Antimony Skutterudite Compounds  
Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2017 (招待講演)(国際学会)  
2017 年
9. Hiroshi Fukuoka  
Structure and Electrical Properties of Ge-substituted Rhodium and Cobalt Antimony Skutterudites  
CC3DMR 2016 (Collaborative Conference on 3D and Materials Research 2016) (招待講演)(国際学会)  
2016 年
10. 福岡 宏  
共有結合性金属間化合物の化学 ~合成・構造・物性~  
日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム (招待講演)

2016年

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

該当なし

### (2) 研究協力者

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。