

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750037

研究課題名 (和文) 低次元金属リッチテルライドの創製と電子物性

研究課題名 (英文) Synthesis and electronic properties of low-dimensional metal-rich tellurides

研究代表者

分島 亮 (WAKESHIMA MAKOTO)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：10292046

研究成果の概要：

いくつかの3元系金属リッチカルコゲナイドの合成に成功し、結晶構造を決定した。これらの化合物は低次元構造をもち、金属-金属結合により一次元鎖または二次元シートを形成する。この化合物について、物性測定を行い、全ての化合物が金属的でパウリ常磁性を示し、一部の化合物では超伝導を発現することを明らかにした。また、電子構造計算も行い、上記の物性測定の結果について評価し、伝導電子間に弱い電子-電子相互作用が働いていることが明らかにした。

交付額

(金額単

位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属を含むカルコゲナイドは様々な結晶構造をとり、擬一次元構造のような低次元構造から多次元構造まで多彩な次元性をもち、さらには、クラスター構造等の特異な結晶構造を有する物質群も見られる。また、その電気・磁氣的性質は結晶構造の

特異性と、遷移金属とカルコゲンとの間の特有の結合性に起因して、超伝導、電荷密度波、金属-絶縁体転移といった興味深い電子物性を発現することが知られている。このように、カルコゲナイドは適当な金属とカルコゲンとの組み合わせを選択することにより、新奇な機能性を発現する可能性

を秘めているにもかかわらず、2種類以上の金属を含有する多元系カルコゲナイドについては、一部の化合物群を除いて、結晶構造と電子物性の相関について系統的な研究が殆ど行われていないのが現状といえる。

## 2. 研究の目的

低次元構造を有するカルコゲナイドに注目する。これらの化合物群は結晶構造の低次元性に起因した電荷密度波等の興味深い電子物性を発現することが期待される。遷移金属または希土類元素が1次元鎖または2次元シートを形成しているため、これらが磁性および電気伝導性に与える影響について系統的に調べることをとする。

## 3. 研究の方法

3元系遷移金属カルコゲナイドの設計・探索を行い、合成を固相反応法により行う。

固相反応法では、出発物質として、それぞれの金属粉末とカルコゲンを用いる。金属粉末とカルコゲンを所定比で秤量し、磨砕・混合した後、石英管に真空封入し、焼成することにより試料を合成する。

生成相は粉末X線回折装置を用いて同定する。得られた生成相から、焼成条件を検討し、目的とする化合物が単相で得られるまで、焼成を繰り返し行う。

合成に成功した化合物については電気伝導度測定を行い、電気的性質について調べる。磁化率はSQUIDを用いて測定する。電気・磁氣的挙動で異常を示した化合物については、比熱測定を行うことで、異常について検討する。また、電子構造計算も行い、化合物中における電子状態について考察を深め、テルライド中における遷移金属の $d$ 電子の電子状態について明らかにする。

## 4. 研究成果

(1)遷移金属が2次元シート状に配列した新奇な3元系金属リッチ硫化物およびセレンアイドの合成に成功し、低温で超伝導転移を示すことを見出した。結晶構造を図1に示

す(赤色が遷移金属を示す)。遷移金属が金属-金属結合し、2次元シートを形成している。

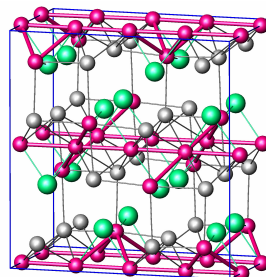


図1  $\text{Bi}_2\text{M}_3\text{X}_2$  (M = 遷移金属 ; X = カルコゲナイド)の結晶構造

これらの化合物群について電気抵抗、比熱測定を行い、パラジウムセレンアイドにおいて1.0ケルビンで超伝導を示すことパラジウムセレンアイドを見出した。図2にパラジウムセレンアイドの電気抵抗の温度依存性を示す。1ケルビン以下でゼロ抵抗となっていることが分かる。

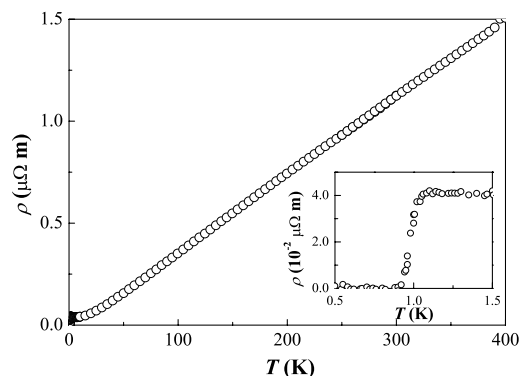


図2  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ の比抵抗の温度依存性

さらに、電子構造計算によって、この超伝導が、3次元的なものであり弱い電子-格子相互作用をもつBCS超伝導であることを明らかにした。

(2) 擬一次元構造を有する3元系金属リッチテルライド  $\text{Pd}_2\text{NiTe}_2$  を合成した。図3に示すように、この化合物は、NiにTeが4配位した  $\text{NiTe}_4$  四面体が稜共有した一次元鎖を形成する。この一次元鎖は、Ni-Ni結合が短いことから、Ni間に金属-金属結合が

働き、一次元固有の電気伝導性などを示すことが期待される。

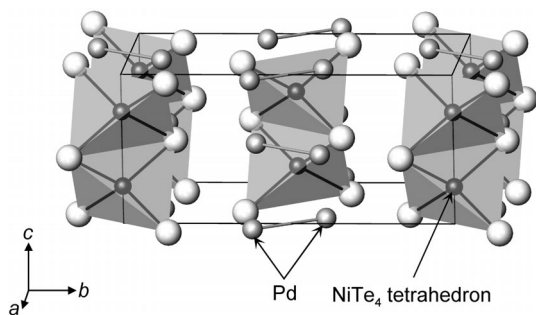


図 3 Pd<sub>2</sub>NiTe<sub>2</sub> の結晶構造

そこで、電気抵抗、磁化、比熱測定を行い、この化合物が金属的で Pauli 常磁性を示すことを明らかにした。図 4 に比抵抗の温度依存性を示す。温度の上昇に伴い、比抵抗も上昇しており、単純な金属的挙動を示していることが分かる。

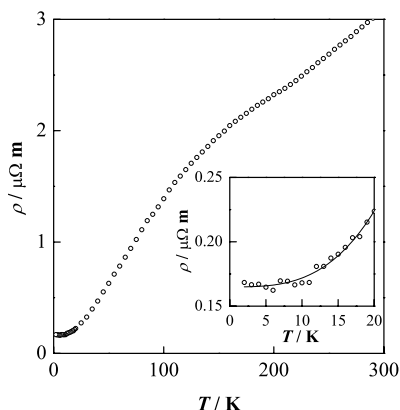


図 4 Pd<sub>2</sub>NiTe<sub>2</sub> の比抵抗の温度依存性

電子構造計算も行ったところ、伝導電子間に弱い電子-電子相互作用が働いていることが明らかとなった。

また、電子構造計算より求めた電荷密度分布から、金属-テルル間、金属-金属間の結合性について評価したところ、一次元鎖を形成している NiTe<sub>4</sub> 四面体間には、Ni-Ni に金属結合が存在していることを明らかにし、Pd-Pd 結合は極めて弱く、Pd 間の金属-金属結合は殆ど消失していることを明らかにした。

(3) 3 元系ユーロピウム硫化物 Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> に注目した。この化合物では、Bi が 3 価をとる

と仮定すると、形式酸化状態では 2 価と 3 価の Eu が 1:1 で存在するものと考えられる。しかし、この化合物については結晶構造が知られているのみで、物性については全く分かっていない。そこで、Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> の合成を固相反応法により行い、その結晶構造を調べるとともに、<sup>151</sup>Eu Mössbauer 分光および磁気測定等を行い、Eu の酸化状態、磁氣的性質などを調べた。また、これらの物性測定を通じ、Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> では 2 価および 3 価の Eu が安定に存在することを見出したので、3 価の Eu を他の希土類イオンで置換した 4 元系硫化物 EuLnBiS<sub>4</sub> の合成も試みた。図 5 に Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> の結晶構造を示す。Eu には 2 つのサイトが存在し、Eu(1) サイトには硫黄が 8 配位、Eu(2) サイトには硫黄が 7 配位している。また、これらの隙間に Bi が存在し、硫黄が 6 配位した構造をとっている。

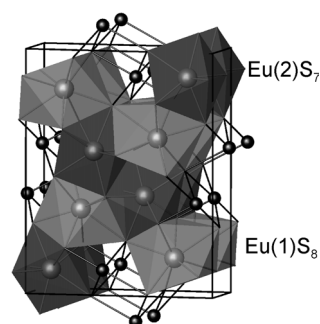


図 5 Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> の結晶構造

Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> における Eu の酸化状態について詳細に調べるために、<sup>151</sup>Eu メスバウア分光測定を行った。それぞれのサイトにおけるアイソマーシフトの温度依存性についても調べたところ、その温度変化は 2 次 Doppler シフトに対応しており、Eu(1) サイトと Eu(2) サイトの間には電子のホッピングや価数揺動などは見られないことも明らかとなった。このように Eu<sup>2+</sup> および Eu<sup>3+</sup> が、ともに安定に存在する硫化物は Eu<sub>2</sub>CuS<sub>3</sub> などで見られている。

また、図 6 に示すように、Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性を調べ、2.8 K で反強磁性転

移を生じていることが分かった。Eu<sup>3+</sup>の基底状態は非磁性であるため、この温度ではEu<sup>2+</sup>の基底状態 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> が反強磁性状態を形成しているものと考えられる。

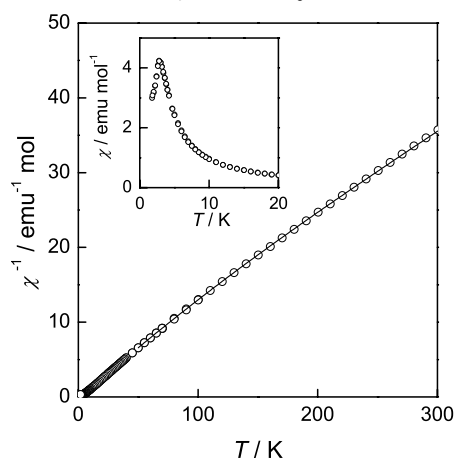


図 6 Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性

さらに、Eu<sup>3+</sup>サイトを Gd<sup>3+</sup>で置換した EuGdBiS<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性についても調べたところ、この化合物では 6.5 K で反強磁性転移を生じ、転移温度が上昇することが分かった。これは基底状態が非磁性である Eu<sup>3+</sup>を、基底状態が磁性をもつ Gd<sup>3+</sup>(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)に置き換えることにより、磁性イオン間の磁氣的相互作用が強まったためだと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Sakamoto, M. Wakeshima, Y. Hinatsu and K. Matsuhira, Transport Properties in Normal Metal Bi<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>2</sub> and Superconducting Bi<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 24, 245501-1-6 (2009) 査読有
- ② S. Kikuchi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, Electrical Properties of Ternary Metal-rich Telluride Pd<sub>2</sub>NiTe<sub>2</sub>, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 117, no. 1, 27-31 (2009) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① 菊池伸, 分島亮, 日夏幸雄, メタルリッ

チな遷移金属カルコゲナイドの電子物性, 第46回セラミックス基礎科学討論会, 名古屋, 2008.1.10-11

② 分島亮, 希土類元素を含む遷移金属化合物の合成、構造および磁性, 第26回希土類討論会, 大阪, 2008.5.29-30

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

分島 亮 (WAKESHIMA MAKOTO)  
北海道大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：10292046

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし