

機関番号：15401
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008 ～ 2010
 課題番号：20550178
 研究課題名（和文） 半導体ネットワークを持つ新しい共有結合性金属化合物の合成と物性評価
 研究課題名（英文） Synthesis and properties of novel metallic compounds composed of covalent networks
 研究代表者
 福岡 宏 (FUKUOKA HIROSHI)
 広島大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号：00284175

研究成果の概要（和文）：

「半導体ネットワークを持つ共有結合性金属化合物」群の創製を目的とした本研究では、7種類の新規共有結合性金属化合物の合成に成功し、それら全ての結晶構造の解析に成功した。そのうち LuGe_2 と CaGe_3 の二つのジャーマナイドは新構造を有する超伝導体であることを見出した。またアニオンをケージ内に内包する初めてのスクッテルダイト化合物の合成とその構造解析を行い、軌道計算によってその電気的性質の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：

In the present study of synthesis of novel metallic compounds composed of covalent networks, we succeeded in the synthesis of seven new compounds. Their structures were successfully analyzed by X-ray crystal structure analyses. LuGe_2 and CaGe_3 were found to be new superconductors having interesting novel structures. An iodine-filled skutterudite $\text{I}_{0.9}\text{RhSb}_{12}$ is the first anion-filled skutterudite and shows semimetallic properties. The electronic structures of these compounds were analyzed by electronic structure calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：超伝導・高圧合成・Zintl相・ジャーマナイド・共有結合性金属

1. 研究開始当初の背景

強固な共有結合を作りやすいゲルマニウム、アンチモンなどの元素は、電気陽性な元素（例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等）と組み合わせると、

自身で多彩な共有結合ネットワークを形成し、陽性金属をそのネットワーク中に取り込んだ化合物を生成する。

ほとんどの場合、この組み合わせでは Zintl 相と呼ばれる共有結合性化合物が生

成するが、この Zintl 相化合物では、陽性元素から共有結合性元素にドーピングされた電子が、全て共有結合の形成に使われてしまうため、その電気的性質は半導体的になる。しかし過剰な電子ドーピング、あるいはホールのドーピングされた共有結合ネットワークを形成することができれば、半導体的であった化合物を金属に変換することが可能になると考えられる。研究スタート当時、当研究者らは、すでにクラスレート化合物や、 LaGe_5 などの新しいタイプの超伝導体の発見に成功していたが、これらの化合物は、いふなれば「半導体ネットワークを持つ共有結合性金属化合物」という概念で統一して理解できるものであり、当研究者らはこれらを Zintl 相（共有結合性半導体）と合金（金属間化合物を含む）との間を橋渡しする新しいタイプの化合物群と位置づけ研究を進めてきた。

2. 研究の目的

本研究では、14 族、15 族の半導体元素の系において半導体ネットワークの金属化に取り組み、共有結合性金属化合物の化学を展開・発展させることを目的とした。特に超高压・超高温といった極限の合成条件を利用し、共有結合ネットワークを形成する典型元素に、電子あるいはホールをドーピングすることによって、その半導体ネットワークを金属化した新しい“共有結合性金属化合物群”を創生することを目標とし、それら化合物の物性や電子構造の解明、さらに新規超伝導体の探索も目的とした。

3. 研究の方法

半導体である Zintl 相が生成しやすい電子的なメカニズムは、オクテット則に似た Zintl-Klemm 則という電子則によって説明されるが、この電子則に反して伝導電子

を反結合性軌道に入れるには大きなエネルギーが必要である。本研究では強固な共有結合ネットワークを維持しつつ金属化を図るため、超高压（10 万気圧以上）や、超高温（1200 °C 以上）といった極限の合成手段を用い、新しい共有結合ネットワークの構築や、そこへのキャリアドーピングを試みた。得られた化合物は構造解析によって結晶構造を明らかにし、電気伝導性、磁性などの物性測定を行った。更にその化合物の電子構造を正確に把握するため、電子軌道計算を行って総合的な物性解明を行った。

4. 研究成果

本研究により 7 種類の新規共有結合性金属化合物の合成に成功し、それら全ての結晶構造の解析に成功した。それらはいずれも共有結合ネットワークをもつ金属化合物であり、目的に掲げた「半導体ネットワークを持つ共有結合性金属化合物」群の創製に成功した。中でも特筆すべき化合物として以下のものを挙げる事ができる。 LuGe_2 ($T_c = 3.6 \text{ K}$) と CaGe_3 ($T_c = 7.0 \text{ K}$) の二つのジャーマナイドは新構造を有する超伝導体である。またアニオンをケージ内に内包する初めてのスクッテルダイト化合物の合成とその構造解析を行い、軌道計算によってその電気的性質の解明を行った。更に、 LaGe_5 型構造を有する一連の希土類ジャーマナイド、および YGe_3 型構造を有する一連の層状ジャーマナイドについて、結晶構造・物性・電子構造を総合的に解析した。

こうした新規物質群の創製が評価され、論文 “Preparation and Structures of Lanthanide Germanides, $\text{PrGe}_{3.36}$, $\text{NdGe}_{3.25}$ and TmGe_3 with Double Square Ge-Mesh Structures” は、Bull. Chem. Soc. Jpn. 誌 4 月号において、論文賞である BCSJ 賞を受賞した。また、2010 環太平洋国際化学会議において、Yb-Ge 系化合物についておこなった発表は、Chemistry and

Materials Science at High Pressures (#239) のセッションにおいてポスター賞 (First prize of the student poster award) を授与された。

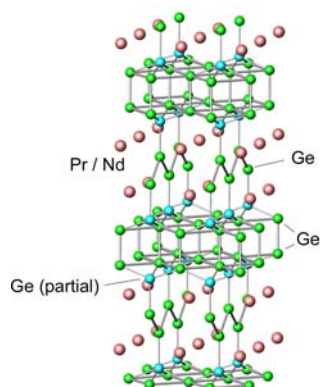


図 1. PrGe_{3.36} の結晶構造。BCSJ 賞論文より。

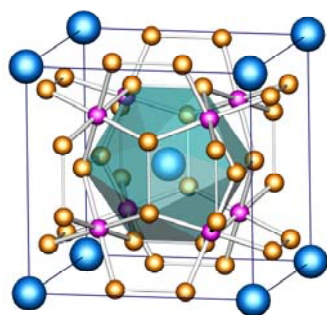


図 2. ヨウ素含有スキュテルダイト。青色がヨウ素イオン。

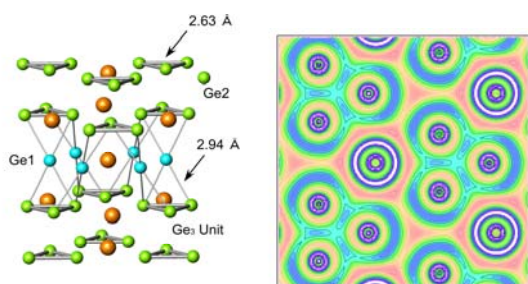


図 3. 超伝導体 LaGe₃ の結晶構造 (左) と、その Ge₃ 三角ユニット内に共有結合があることを示す ELF 解析結果 (右: 電子軌道計算結果)。

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 6 件)

1. Fukuoka, Hiroshi; Suekuni, Koichiro;

Onimaru, Takahiro; Inumaru, Kei
High-pressure Synthesis and
Superconductivity of a New Binary
Lanthanum Germanide LaGe₃ with
Triangular Ge₃ Cluster Units
Inorg. Chem. 50 (2011) 3901-3906.
査読有

2. Jun Tang, Jingtao Xu, Satoshi Heguri, Hiroshi Fukuoka, Syoji Yamanaka, Koji

Akai, and Katsumi Tanigaki
Electron-Phonon Interactions of Si₁₀₀
and Ge₁₀₀ Superconductors with Ba
Atoms Inside
Phys. Rev. Lett. **105**, 176402 (2010) –
Published October 20, 2010. 査読有

3. Hiroshi Fukuoka*, Mayumi

Yoshikawa, Kazuya Baba, and Shoji
Yamanaka
Preparation and Structures of
Lanthanide Germanides, PrGe_{3.36},
NdGe_{3.25} and TmGe₃ with Double Square
Ge-Mesh Structures
Bull. Chem. Soc. Jpn. 83 (2010) 323-327.
査読有

4. Hiroshi Fukuoka* and Shoji

Yamanaka
High-Pressure Synthesis, Structure, and
Electrical Property of Iodine-Filled
Skutterudite I_{0.9}Rh₄Sb₁₂—First
Anion-Filled Skutterudite
Chem. Mater. 22 (2010) 47-51. 査読有

5. Fumiko Ohtsu, Hiroshi Fukuoka*

Shoji Yamanaka

Synthesis and structures of samarium
platinum germanides: SmPtGe_2 and
 $\text{Sm}_2\text{Pt}_3\text{Ge}_5$

J. Alloys. Compd. 487 (2009) 712-715.

査読有

6. Hiroshi Fukuoka*, Kazuya Baba,
Mayumi Yoshikawa, Fumiko Ohtsu,
and Shoji Yamanaka

High-Pressure Synthesis and Structures
of Lanthanide Germanides of LnGe_5 (Ln
= Ce, Pr, Nd, and Sm) isotypic with
 LaGe_5

J. Solid State Chem. 182 (2009)

2024-2029 (Available online 22 May

2009). 査読有

[学会発表] (計 12 件)

1. 2011年3月 日本化学会第91春季年会
(神奈川県横浜キャンパス 3/26~29) 発
表は 27日

ナトリウムジャーマナイドの高圧合成と構
造解析 ○福岡 宏・齋藤大祐・友光佑介・
犬丸啓

2. 2011年1月 第 49回セラミックス基礎
科学討論会(岡山コンベンションセンター 1
月 11日)

新規層状ルテチウムジャーマナイドの高温高
圧合成と物性評価 ○原田桃子・福岡宏・犬
丸啓

3. 2010 年12月 2010 環太平洋国際化学
会議(PACIFICHEM 2010) 12月18日 ハワ
イホノルル、アメリカ

High-pressure and high-temperature
synthesis, structures, and physical

properties of binary germanides of
electropositive elements.

○Hiroshi Fukuoka, D. Saito, F. Ohtsu,
M. Harada, M. Yoshikawa, K. Baba, and
K. Inumaru

4. 2010 年12月 2010 環太平洋国際化学
会議(PACIFICHEM 2010) 12月18日 ハ
ワイホノルル、アメリカ

Synthesis and properties of binary
ytterbium germanides prepared by
high-pressure and high-temperature
reactions,

○Momoko Harada, Hiroshi Fukuoka, and
Kei Inumaru.

5. 2010 年3月 日本化学会第90春季年会
(近畿大学本部キャンパス 3/26~29)

超伝導体 LaGe_3 の構造解析と電子軌道計算
○福岡 宏・山中昭司

6. 2010 年3月 日本化学会第90春季年会
(近畿大学本部キャンパス 3/26~29)

高温高圧反応による Pu_3Pd_5 型 Yb_3Ge_5 の合成
と物性 ○原田桃子・福岡 宏・山中昭司

7. 2010 年 1月 第 48回セラミックス基礎
科学討論会(沖縄コンベンションセンター 1 月
12 ~ 13 日)

高圧反応により合成したヨウ素含有スクッテル
ダイト化合物の構造・物性・電子構造
○福岡 宏・山中昭司 (12 日)

8. 2010 年 1月 第 48回セラミックス基礎
科学討論会(沖縄コンベンションセンター 1 月
12 ~ 13 日)

新規超伝導体 CaGe_3 の高温高圧合成と物性
評価 ○齋藤大祐・福岡 宏・山中昭司 (12

日)

9. 2010年 1月 第48回セラミックス基礎科学討論会(沖縄コンベンションセンター 1月12～13日)

高温高压反応を用いた二元系イッテルビウムジーマナイドの合成 ○原田桃子・福岡宏・山中昭司 (12日)

10. 2009年 1月 第47回セラミックス基礎科学討論会(グランキューブ大阪(大阪国際会議場))

層状化合物 LuGe_{3-x} の高温高压合成と超伝導 ○大津史子・福岡宏・山中昭司 (9日)

11. 2009年1月 第47回セラミックス基礎科学討論会(グランキューブ大阪(大阪国際会議場))

高温高压反応による立方晶 Cu_3Au 型 PrGe_3 の合成と物性 ○齋藤大祐・福岡宏・山中昭司 (9日)

12. 2008年7月 充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開
第六回まとめの研究会 7月11-13日 東京大学物性研究所
骨格置換型充填スクッテルダイトとその関連化合物の高温合成と物性 ○福岡宏 (13日)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福岡 宏 (FUKUOKA HIROSHI)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：00284175

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：