

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05450

研究課題名(和文)パイライト型高エントロピーカルコゲナイドの高圧合成とその機能開拓

研究課題名(英文)High-pressure synthesis of high-entropy chalcogenides with pyrite-type structure

研究代表者

山本 文子 (Yamamoto, Ayako)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50398898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：合金で顕著な機能特性の向上が報告されている高エントロピー効果(複数元素の等量固溶体による想定内および想定外の特性の変化)に着想を得て、パイライト型構造を持つ金属硫化物および金属セレン化物において、その高エントロピー効果を検証した。硫黄やセレンの揮発を抑え、かつ高温からの急冷が可能な高圧合成法により等量の3d4d遷移金属が4種以上で含まれる金属硫化物および金属セレン化物を合成した。イオンサイズの著しい大小がない場合は、均一な固溶体が形成されることが明らかになった。合わせて、その結晶構造、電気伝導性、磁性などを調べ、母物質と比較検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的成果は、合金から始まった高エントロピー材料が基本的な組成MX₂と代表的な結晶構造(パイライト型構造)をもつ硫化物やセレン化物に広がったことである。合成にあたっては、閉鎖系セルを用いて高揮発性の元素の蒸散を抑える高圧法が有効に機能した。一方で、社会的な意義としては、新しい元素の組み合わせの硫化物やセレン化物では、複数の酸化還元電位を同時に有することから、将来的には酸化および還元反応の触媒として機能することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Inspired by the high entropy effect (expected and unexpected changes in properties due to equimolar solid solutions of multiple elements), which has been reported to significantly improve functional properties in alloys, metal-sulfides and metal-selenides with a pyrite structure have been developed. Its' high entropy effect was verified. Metal sulfides and metal selenides containing equal amounts of four or more 3d4d transition metals were synthesized by a high-pressure synthesis method that suppresses volatilization of sulfur and selenium and allows rapid cooling from high temperatures. It was found that a uniform solid solution is formed when there is no significant difference in ion size. At the same time, the crystal structure, electrical conductivity, magnetism, etc. were investigated and compared with the parent material.

研究分野：無機化学

キーワード：高圧合成 高エントロピー パイライト 金属カルコゲナイド 電気伝導 磁性 結晶構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、元来1元素のサイトに5種以上の等量元素が混在した高エントロピー合金や高エントロピー酸化物が報告され、精力的な研究が進められている。高エントロピー合金では、fcc型CrMnFeCoNi合金は低温での強度と韌性に優れた特性が、TaNbHZrTi合金では乱れた状態にもかかわらず超伝導が発現するなど既成概念を覆す結果が得られている。また、酸化物においても金属サイトに当量の複数金属を配置し、通常安定化されない結晶構造が得られることが報告されている。この高エントロピー型酸化物は絶縁体であるが、酸素を硫黄で置き換えるとバンド幅が広がり伝導性が高くなると考えられる。そのため、高エントロピー硫化物では超伝導や金属絶縁体転移などの発現が期待される。

本研究で着目したパイライト型の結晶構造を有するカルコゲナイドは、低スピン状態での幅狭いバンドの電子は強い電子相関効果を伴いながら磁性と伝導に寄与し、多様な伝導性と磁性を示す。これまで、2種のパイライト型化合物間の固溶体は報告されているが、3種以上の例はなく、本研究で5種以上の固溶体が安定化できれば、その伝導機構と磁性に興味を持たれる。

2. 研究の目的

本研究は、「高エントロピーカルコゲナイドを高圧法により新たに合成し、その機能を開拓すること」を目的とする。具体的には、5種以上の3dおよび4d遷移金属を含むパイライト型金属二硫化物及び金属二セレン化物、 MS_2 , MSe_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, and Cd) (図1参照)を合成し、その結晶構造を解析する。また、伝導特性、磁気特性および熱物性などを調べ、それより、新たな超伝導体、熱電材料、半導体、磁性体などの開発を目指す。

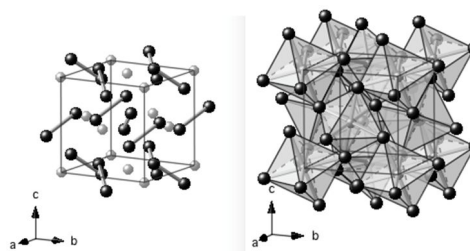


図1 パイライト型 MX_2 の結晶構造 (淡色球:M、濃色球:X、左は X_2 ダイマーを、右は MX_6 八面体を強調)

本研究では、カルコゲナイドの合成に高圧法を用いることで硫黄やセレンの揮発を抑えて元素の流動性や反応性が高め、さらに、クエンチにより高エントロピー化合物を得ることが期待される。これらはまた、(A) 磁性金属が不均一に配置することから相互作用が低下し、超伝導や金属絶縁体転移が発現する、(B) 乱雑さから熱伝導率が低下することから熱電変換効率の高い材料が得られる、(C) 非線形相互作用(カクテル効果)によって想定外の機能が発現することが期待される。

3. 研究の方法

原料は金属硫化物(MS)と硫黄(S)から出発し、キュービックアンビル型高温高圧装置を用いて、単一相のパイライト型 MS_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Cdのうち5種を等量)が得られる条件(1-8GPa, 600-1,100, 0.5-2時間)を決定した。まず、硫化物で条件最適化を行い、次にセレン化物、硫黄とセレンの固溶体の合成も行った。試料は、その粉末X線回折像およびSEMの組織観察から不純物や歪みの度合いを検証した。3d遷移金属同士や格子定数が近い化合物など、固溶の可能性が高い4元素からはじめて、徐々に異なる性質のものを取り入れた。単一相が得られた試料においては、電気抵抗率、磁化率の測定を行った。

単結晶が得られた試料については、X線精密構造解析を行った。また、光電子分光、X線吸収スペクトルを行うことで、高エントロピーカルコゲナイドにおいても個々の元素の情報を抽出して、単一金属のカルコゲナイドのそれと比較して、高エントロピー化合物の特徴を調べた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

パイライト型金属二硫化物について、方法で示した様々な組成で高压合成を行ったところ、特定の組み合わせ $(\text{Fe, Co, Ni, Cu})\text{S}_2$, $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru})\text{S}_2$ で単一相を得ることに成功した。Mn など極端に大きいイオンや元素数が4種以下では単一相が得られなかった(図2参照)。単一相はいずれ5Kまで金属的伝導を示し、約130K以下で弱強磁性を示した。 $(\text{Fe, Co, Ni, Cu})\text{S}_2$ は単結晶構造解析をおこない、格子定数、M-S、S-S結合長とも、 $\text{M}(\text{Fe, Co, Ni, Cu})$ の母物質のイオン半径から予測される値となった。

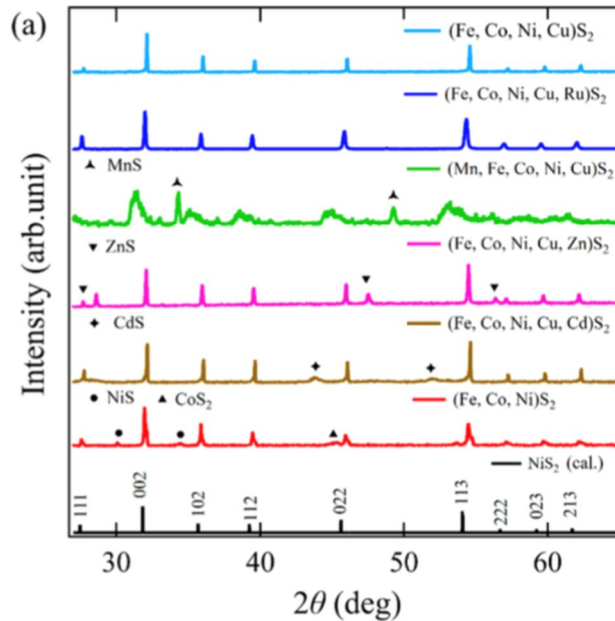


図2 高压合成により得られたパイライト型高エントロピー硫化物の粉末X線回折像

パイライト型金属二セレン化物においては、5種以上の元素 $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru})\text{Se}_2$, $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Pd})\text{Se}_2$, $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd})\text{Se}_2$, $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd})\text{Se}_2$ で単一相が得られた。なお、最適合成温度は硫化物よりも100程度低かった。これらは金属的伝導ならびに常磁性を示した。 $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru})\text{S}_2$ は弱強磁性であったにもかかわらず、 $(\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru})\text{Se}_2$ は常磁性であったことから、Seのバンドの広がりにより遷移金属のスピンの遍歴性が強まったと考えられる。

(2) 国内外におけるインパクト

この1,2年高エントロピー材料への注目度は高まり、学会誌で特集が組まれたり、これをトピックスとした研究会が開かれたりしている。本研究の成果は、原著論文、で発表された。代表者は、学会誌特集記事、国際学会、国際ワークショップに招待され、本科研費での成果を発表した。また、通常の学会(物理学会、セラミックス協会、高压討論会)でも10件以上の発表を行った。特に、国際ワークショップの成果を学術雑誌のAPL Materialsに発表した論文は半年あまりで10件以上引用されており、本課題関連研究の注目度の高さを示している。

(3) 今後の展望

パイライト型高エントロピーカルコゲナイドの研究の経験と成果を生かして、砒化ニッケル型の高エントロピーカルコゲナイドの高压合成を用いた研究を進めるとともに、サーミスタ開発を目的とした高エントロピー金属酸化物の研究にも取り掛かりたい。

<引用文献> C.Rost et al., Nat. Comm. 6(2015) 8584. A. Laila et al., J. Phys. Soc. Jpn., 91(2022)084802, B. Mathew et al., APL Mat.10(2022)110902, 山本文子, 高压力の科学と技術 32(2022),86, A. Yamamoto, 10th Asian conference of high-pressure research Plenary talk(Invited), A. Yamamoto, Telluride Science Center workshop on high-entropy materials(invited), 2022. 06.24.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Brahlek Matthew, Gazda Maria, Keppens Veerle, Mazza Alessandro R., McCormack Scott J., Mielewczyk-Gry? Aleksandra, Musico Brianna, Page Katharine, Rost Christina M., Sinnott Susan B., Toher Cormac, Ward Thomas Z., Yamamoto Ayako	4. 巻 10
2. 論文標題 What is in a name: Defining “high entropy” oxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 110902 ~ 110902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0122727	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Laila Anna Z., Fronzi Marco, Kumegai Shinya, Sugiyama Kazumasa, Furui Ryota, Yamamoto Ayako	4. 巻 91
2. 論文標題 High-Pressure Synthesis of High-Entropy Metal Disulfides with Pyrite-Type Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 084802-084807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.084802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 YAMAMOTO Ayako	4. 巻 32
2. 論文標題 High-Pressure Synthesis of High-Entropy Metal-Chalcogenides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Review of High Pressure Science and Technology	6. 最初と最後の頁 86 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.32.86	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山本文子ほか
2. 発表標題 NiAs型 MX およびパイライト型 MX ₂ (X =S,Se) 高エントロピーカルコゲナイドの高圧合成と物性
3. 学会等名 第5回固体化学フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古井凌太ほか
2. 発表標題 パイライト型構造を有するハイエントロピーセレン化物の高圧合成
3. 学会等名 第5回固体化学フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本文子ほか
2. 発表標題 砒化ニッケル型ならびにパイライト型 構造を有する高エントロピー金属カルコゲナイドの高圧合成、結晶構造および物性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋の分科会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本文子ほか
2. 発表標題 砒化ニッケル構造を有するハイエントロピー金属硫化物の高圧合成
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古井凌太ほか
2. 発表標題 パイライト型構造を有するハイエントロピーカルコゲナイMX ₂ (X=S, Se)の高圧合成と物性
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryota FURUI et al.
2. 発表標題 High-pressure synthesis and characterization of high-entropy (HE) metal disulfides and selenides with Pyrite(FeS ₂)- type structure
3. 学会等名 TMU meeting on HEA functional materials
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Haruka YOKOYAMA et al.
2. 発表標題 High-pressure synthesis of high-entropy metal sulfides with NiAs-type structure
3. 学会等名 TMU meeting on HEA functional materials
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryota Furui et al.
2. 発表標題 High-entropy Effect in Pyrite-type Diselenides, MSe ₂
3. 学会等名 10th Asis Conference of High-Pressure Research (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Anna Zakiyatul Laila et al.
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of High Entropy Disulfides (Fe, Co, Ni, Cu) ₂ S with Pyrite Type via High Pressure
3. 学会等名 10th Asis Conference of High-Pressure Research (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayako YAMAMOTO et al.
2. 発表標題 High-pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of High-entropy Chalcogenides with NiAs-type and Pyrite-type Structures
3. 学会等名 10th Asis Conference of High-Pressure Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本文子ほか
2. 発表標題 NiAs型を有する高エントロピー金属硫化物の高圧合成ならびにその結晶構造と物性
3. 学会等名 日本物理学会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 アンナ ザキヤツル、山本文子ほか
2. 発表標題 パイライト型高エントロピー硫化物の高圧合成、結晶構造および物性
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	パリ南大学			
その他の国・地域	台湾国立放射光研究施設			