

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550233

研究課題名(和文) 高圧反応による共有結合性金属化合物群の創製と新規超伝導体の探索

研究課題名(英文) Investigation of covalent intermetallic compounds prepared by high-pressure synthesis and exploring new superconductors

研究代表者

福岡 宏 (Fukuoka, Hiroshi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00284175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規超伝導体の合成と共有結合性金属間化合物の創製・発展を目指した本課題で得た主な結果を列記する。1. $T_c=3.6$ Kを持つLu-Ge系超伝導体の構造解析に成功した。2. シェブレル相 Mo_6S_8 の初めての多形の高圧合成に成功した。3. とても珍しい電子不足型共有結合性金属間化合物である $NaGe_2$ の合成と結晶構造の解析に成功した。4. La-Lu-Ge三元型において $T_c=9.4$ Kの新超伝導体の発見に成功した。5. Sr-Ge系においても $T_c=6.0$ Kの新化合物の高圧合成に成功しその結晶構造と電子構造を解明した。以上から共有結合性金属間化合物群の物性と構造に関する多くの知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：I have been investigating covalent intermetallic compounds prepared by high-pressure and high-temperature synthesis. The main results we obtained are as follows. 1. We successfully prepared a new polymorph of Chevrel compound Mo_6S_8 and refined the crystal structure. The electronic properties of the new polymorph were investigated using band calculations. 2. A new sodium germanides with an electron deficient structure was obtained and its crystal and electronic structures were investigated. 3. Several new binary and tertiary superconductors were obtained.

研究分野：固体化学

キーワード：高圧 超伝導 金属間化合物 Zintl相 高圧合成 共有結合性金属間化合物

1. 研究開始当初の背景

最近わが国では、 MgB_2 や鉄ヒ素系超伝導体など、世界の超伝導研究をリードする発見が続いている。これらの化合物には、キャリアが強固なネットワークにドーブされることによって、超伝導が発現しているという共通点がある。たとえば、 MgB_2 では、ホウ素が作る共有結合骨格に陽性金属から電子がドーブされ、他方、鉄ヒ素系化合物では、 $Fe-As$ の強い共有結合から形成される二次元層に、キャリアがドーブされている。これらの化合物が高い超伝導転移温度 (T_c) をしめすことは、強固なネットワークへのキャリアドーブが超伝導の発現に有利であることを強く示唆している。

これまで当研究者らは、共有結合をつくりやすいシリコン、ゲルマニウム、リンといった典型元素について、高温高压条件下で多くの新しい化合物を合成しその構造と物性に関する研究を行ってきた。これらの元素は、電気陽性な元素と常圧下で反応させると、通常強固な共有結合ネットワークをもつ半導体が形成される。しかしわれわれは、高温高压反応を用いると、これら共有結合骨格に過剰なキャリアがドーブされた新しいタイプの金属化合物がしばしば生成することを見出した。半導体的性質の強い共有結合骨格が金属化されているこれらの化合物群は、「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、当研究者はこれらを、Zintl 相化合物 (共有結合性半導体) と、合金 (金属結合をもつ通常の金属) との間を橋渡しする新しいタイプの化合物群と位置付けている。

これらの化合物は結晶構造的には、共有結合とイオン結合によって形成された Zintl 型化合物であるが、電子構造的には、主にホスト半導体原子の p 軌道からなる反

結合性バンドに電子がドーブされることで金属化した、特異なタイプの金属化合物群である。また希土類イオンをゲストにもつ共有結合性金属化合物は重い電子系や価数揺動系になるものも多く、そうした物性の解明にも興味を持たれている。

2. 研究の目的

本研究では、典型元素の共有結合骨格にキャリアがドーブされて生成する新しい共有結合性金属化合物群を創製すること、そして結晶構造・電子構造の解析を通してこの新しい物質群の物性を解明すること目的とする。また合成手法として、3 から 15 万気圧、500 から 1500 での反応を実現できる高温高压合成法を採用する。これは、高压力反応場を利用する高温高压合成が、しばしば、常圧では想像できないような特異な構造と物性とを兼ね備えた新しい化合物群を創生するからである。またこの研究を通して共有結合性金属間化合物において、新規超伝導体を探索・発見することも目的とする。

3. 研究の方法

1. 共有結合性金属化合物の電子状態の解明

共有結合性金属化合物が示す超伝導や、価数揺動・重い電子系といった現象を理解するため、当研究者らが合成してきた一連の化合物について、XAS 等の測定結果も利用し、ホストとゲストそれぞれの原子の詳細な電子状態を解析する。さらにこの結果をバンド計算に反映させることで、共有結合性金属の電子構造を総合的に明らかにする。

2. キャリア制御による超伝導体の T_c 向上ならびに新超伝導体の探索

これまでに当研究者が発見した超伝導体を母構造とし、元素置換等の手法

によってキャリア制御をおこなうことで、更に高い T_c をもつ超伝導体の合成をめざす。

3. 新しい共有結合ネットワークの構築

高温超伝導体となりうる可能性をもった母構造の発見を目指し、高圧合成により共有結合性の高い新しいネットワークの合成を試みる。

4. 研究成果

(1) 以前私のグループが合成に成功した $T_c = 3.6$ K を持つ Lu-Ge 系超伝導体について、その結晶構造に成功し、その組成が Lu_2Ge_5 であることを明らかにした。

(2) 高圧条件下での反応によって、シェブレル相 Mo_6S_8 の初めての多形となる Mo_3S_4 の合成に成功し、本化合物がシェブレル相とは異なり、 MoS_6 八面体が面と稜を共有して連結した興味深い構造を持つことを明らかにした。

(3) Ce-Ge-Sn 三元型において、重い電子系で有名な CeSn_3 型構造を有する固溶体の全率合成に成功し、この系が価数揺動系であること、Ge の含有量が増えるに従って、Ce イオンの価数が 3.4 価から 4 価に連続的に変化することを、ICF モデルを適用することによって明らかにした。

(4) La-Lu-Ge 三元型に置いて、最高の超伝導転移温度 (T_c) が 9.4 K を示す新しい超伝導体の発見に成功した。本化合物は、La-Ge、Lu-Ge 二元系を含め、この系において最高の T_c を持つ化合物である。

(5) Sr-Ge 系においても $T_c = 6.0$ K の新化合物の高圧合成に成功した。これらの超伝導体については、結晶構造解析、バンド計算を行い、いずれも共有結合性金属間化合物群に属する超伝導体であること、超伝導の発現にホストである Ge の共有結合性骨格が重要な役割を果たしていることを明らかにすることができた。

(6) LaGe_5 、 LaGe_3 の X 線吸収分光分析測定

から、これら化合物中の La が、通常見られる 3 価の状態よりも低価数の状態をとることを明らかにした。これは、ゲストイオンである La とホストの Ge の間に、共有結合的な直接の相互作用が存在することを示唆する重要な証拠の一つと考えられる。一方ホスト側の Ge について、負の価数を持つことを初めて明らかにした。これらの結果は共有結合性金属化合物では、骨格への電子ドーピングがその金属的性質に重要な役割を果たしていることを強く示唆しており、この系の化合物の電子構造を理解するうえでとても重要な結果である。

(7) Na-Ge の系において、あらたに NaGe_2 という新化合物の高圧合成に成功し、その構造を決定した。既知の共有結合性金属化合物は、そのほとんどが電子過剰型の金属化合物であったのに対し、本化合物は電子軌道計算の結果、珍しい電子不足型の化合物であることがわかった。

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 5 件)

1. Daisuke Saito and Hiroshi Fukuoka, High-Pressure Synthesis, Structure, and Properties of New Germanides, $\text{Na}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_{13}$ and $\text{Na}_3\text{Pt}_2\text{Ge}_{14}$, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, (査読有), 10 巻, 2015 年, 147-150 頁, DOI 10.1166/jno.2015.1704.

2. 福岡 宏, 高圧力下で生成する超伝導ジャーマナイドの結晶構造と電子構造 ~ 金属化した Zintl 相を求めて ~, 高圧力の科学と技術, (査読有) 24 巻, 2014 年, 195-203 頁, https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jshpreview/24/3/_contents/-char/ja/

3. 福岡 宏, 高圧合成を利用した新規 14 族化合物の合成と超伝導、ケミカルエンジニアリング, (査読無) 59 巻, 2014 年, 36-41

4. Hiroshi Fukuoka, Kumi Masuoka, Teruhiko Hanaoka, and Kei Inumaru, A New Polymorph of Mo_3S_4 Prepared using a High-Pressure Synthesis Technique: Crystal Structure, Electronic Property and

Band Calculation, Inorganic Chemistry, (査読有), 52 巻, 2013 年, 7918-7922, DOI 10.1021/ic400423n.

5. K. Suekuni, K. Tsuruta, H. Fukuoka, and M. Koyano, Structural and thermoelectric properties of $\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$ single crystal, Journal of Alloys and Compounds, (査読有), 564 巻, 2013 年, 91-94 頁, DOI 10.1016/j.jallcom.2013.02.032.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 2014 年 11 月 24 日 第 54 回高圧討論会、徳島県徳島市 徳島大学 常三島キャンパス、La-Lu-Ge 三元系における新規超伝導物質の探索、西川拓弥、福岡 宏、犬丸 啓

2. 2014 年 6 月 24 日、Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2014, ソウル(韓国)、High-pressure synthesis, structures, and properties of new germanides、Daisuke Saito and Hiroshi Fukuoka

3. 2014 年 3 月 28 日、日本化学会第 94 春季年会、愛知県名古屋市、名古屋大学 東山キャンパス、高温高圧条件下で生成する Lu-Ge 系化合物の構造と物性、福岡 宏・大津史子・原田桃子・山崎順也・犬丸 啓

4. 2014 年 1 月 9 日、第 52 回基礎科学討論会、愛知県名古屋市、ウインク愛知、 $\text{Ce}(\text{Sn},\text{Ge})_3$ 固溶系の高圧合成と Ce の価数揺動状態の変化、堀野豊・福岡宏・末國 晃一郎・鬼丸 孝博・犬丸 啓

5. 2013 年 11 月 17 日、2013 年日本化学会中国四国支部大会、広島県東広島市、広島大学、高圧反応で合成したジャーマナイドの熱分解挙動と物性、山崎順也・大津史子・原田桃子・福岡 宏・犬丸 啓

6. 2013 年 11 月 14 日、第 54 回高圧討論会、新潟県新潟市、朱鷺メッセ、高温高圧反応を用いて合成した $\text{CeSn}_3\text{-CeGe}_3$ 固溶体における Ce の価数揺動状態の変化、堀野 豊・福岡 宏・犬丸 啓

7. 2013 年 3 月 19 日、日本セラミックス協会 2013 年 年会、東京都目黒区、東京工業大学 大岡山キャンパス、高温高圧反応を用いた強相関係化合物 $\text{CeGe}_x\text{Sn}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 3$) の合成と構造および物性評価、堀野豊・福岡宏・犬丸 啓、

8. 2013 年 3 月 19 日、日本セラミックス協会 2013 年 年会、東京都目黒区、東京工業大学 大岡山キャンパス、非シェブレル型硫化物 Mo_3S_4 の結晶構造と電子軌道計算 福岡

宏・舩岡紅実・花岡輝彦・犬丸 啓

9. 2013 年 1 月 9 日、第 51 回基礎科学討論会、宮城県仙台市、仙台国際センター、Na-Ge 系化合物の高圧合成と構造、渡邊江里佳・齋藤大祐・友光佑介・福岡 宏・犬丸 啓

10. 2012 年 11 月 9 日、第 53 回高圧討論会、大阪府豊中市、大阪大学豊中キャンパス、高温高圧反応による新規化合物 NaGe_2 の合成と構造、渡邊江里佳、福岡 宏、犬丸 啓

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