

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420701

研究課題名(和文) ナトリウムフラックス法によるアルカリ土類金属を含む新規多元系窒化物の探索

研究課題名(英文) Exploration of novel multinary nitrides containing alkaline-earth metal elements by the sodium flux method

研究代表者

山根 久典 (Yamane, Hisanori)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20191364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Naフラックス法で新規化合物Ba₄GaN₃₀、BaLaSi₂、Ba₅LaSi₆、Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇を合成した。X線回折法による結晶構造解析の結果、Ba₄GaN₃₀は既報のSr₄GaN₃₀と同型構造で、BaLaSi₂にはシス・トランスのSi鎖が、Ba₅LaSi₆にはSiの5員環にSiの枝がついたジントルポリアニオンが、また、Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇には[BN₂]³⁻と[Si₂]^{2.8-}のポリアニオンが結晶構造中に存在することが示された。[Si₂]^{2.8-}におけるSi-Si原子間の距離2.177(5) Åは既報のジントル化合物の中では最も短く、この結合は3重結合に近い。

研究成果の概要(英文)：Novel compounds, Ba₄GaN₃₀, BaLaSi₂, Ba₅LaSi₆, and Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇ were synthesized by the Na flux method. The crystal structure of Ba₄GaN₃₀ is isotypic with Sr₄GaN₃₀. BaLaSi₂ has cis-trans [Si] chains. [Si₆] Zintl polyanion in Ba₅LaSi₆ is a pentagonal Si ring with a Si-Si stem. The electrical resistivities of BaLaSi₂ and Ba₅LaSi₆ were 0.31 and 0.48 mΩ·cm at 300 K and increased with temperature. The Seebeck coefficients of BaLaSi₂ and Ba₅LaSi₆ were -7.6 μV·K⁻¹ and -11 μV·K⁻¹, respectively, at 296 K. Single crystals of a new quaternary compound, Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇, were grown on a BN crucible wall. X-ray diffraction analysis revealed that Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇ crystallizes in an orthorhombic cell. Isolated nitridoborate anionic groups [BN₂]³⁻, dumbbell-type Zintl polyanions [Si₂]^{2.8-}, and nitride anions N³⁻ are included in the structure. The [Si₂]^{2.8-} dumbbell with a Si-Si length of 2.177(5) Å has a bond order of 2.6, which is close to the triple bond of Si atoms.

研究分野：無機固体化学、無機結晶化学

キーワード：窒化物 酸窒化物 ナトリウムフラックス ジントルポリアニオン ジントル化合物 結晶構造 化学結合

1. 研究開始当初の背景

新規物質の探索は材料化学の中でも基礎的な研究であり、新たな物質の発見が直ちに産業利用に結びつくことは希だが、この営みがなくして、新材料の開発に繋がる物質の開拓や、物質の多様性に対する理解の進展は望めない。窒化物に関しては、白色 LED 照明用の蛍光体として Eu を含む窒化アルミニウムケイ素系の新規物質が開発されて以降、さらに高特性の実現を目指して、窒化物の新物質探査が国内外で続けられている。多様な元素の組み合わせで合成される多元系窒化物やその関連化合物は、依然として未開拓の物質領域であり、それらの合成には様々な手法が試されている。

2. 研究の目的

本研究では、1000 K 前後の比較的低温で窒化物およびその関連化合物の合成が可能な金属フラックス法を利用して、新規多元系窒化物とその関連化合物の合成を試みた。その結果、新規のアルカリ土類金属を含む酸窒化の他に、これまでに例をみない特異な形態や結合次数を持つ Si のジントルポリアニオンを含むジントル化合物や窒化物関連の新規化合物が発見された。本研究ではこれらの物質の合成条件や結晶構造と結晶化学的特徴、さらには評価が可能な試料について電気的性質を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合成方法

Ba₄GaN₃O 原料として Ba 金属片(99.99%)、Ga 金属片(99.99995%)、Na 金属塊(99.95%)、Si 粉末(高純度 99.999%)、および NaN₃ 粉末(99.9%)を用いた。Ar 雰囲気グローブボックス内で、Ba (1 mmol)、Ga (0.25 mmol)、Na (2.4 mmol)、Si (0.5 mmol)、NaN₃ (1.2 mmol)を量り取り BN 坩堝に入れた後、これらをステンレス鋼製(SUS316)管中に封入した。封入した試料を電気炉に入れ、1023 K まで 6 K・min⁻¹で昇温後、この温度を 2 h 保持した。その後、823 K まで 2.8 K・h⁻¹で徐冷し、さらに室温まで炉冷した。

BaLaSi₂、**Ba₅LaSi₆** 出発物質として、Ba 金属片(99.99%)、La 金属片(99.9%)、Si 粉末(99.999%)、Na 金属塊(99.95%)を用いた。Ar 雰囲気下で、Ba と La、Si、Na をそれぞれ 1.0、0.25、0.5、3.6 mmol、または、Ba、La、Si を 2.5、0.5、3.0 mmol を BN ルツボに量り取った。この BN ルツボをステンレス鋼製(SUS)管中に封入後、1173 K まで 7.5 K・min⁻¹で加熱した。この温度を 2 h 保持した後、573 K まで 4.2 K・h⁻¹で徐冷し、さらに室温まで炉冷した。

Ba₂₆B₁₂Si₅N₂₇ Ar ガス雰囲気グローブボックス内で、Ba (1.0 mmol)、Si (0.5 mmol)、La (0.25 mmol)、Na(3.6 mmol)を秤量し、これらを BN ルツボに入れ、ステンレス鋼製(SUS)管中に封入した。電気炉で 1173 K まで 7 K・

min⁻¹で昇温後、この温度を 2 h 保持した。その後 573 K まで 4 K・h⁻¹で徐冷した。573 K から室温まで炉冷した。

(2) 形態観察・組成分析

各化合物の合成において、加熱後、SUS 管を Ar 雰囲気グローブボックス内で開封し、ルツボ内の Na を液体 NH₃ 中に溶解して除去した。光学実体顕微鏡下でルツボ内の生成物の形態を観察し、単結晶を拾い出して、エネルギー分散型 X 線(EDX)分析装置、または、電子線マイクロアナライザー(EPMA、JEOL JXA-8200)で構成元素を分析した。

(3) 構造解析

単結晶をガラスキャピラリーに Ar ガスとともに封入し、単結晶 X 線回折計(Rigaku、R-Axis Rapid-II)で X 線回折(XRD)データを収集し、SIR2004 [1]を用いて結晶構造モデルを導出した。原子座標と原子変位パラメータの精密化には、SHELXL-97[2]を使用した。結晶構造の描画とマードルングポテンシャルの計算には VESTA [3]を用いた。

(3) 電気特性評価

BaLaSi₂ と Ba₅LaSi₆ の焼結体試料を作製し、直流 4 端子法により電気抵抗率を、温度差起電力法によりゼーベック係数を測定した。

4. 研究成果

(1) 新規多元系酸窒化物 Ba₄GaN₃O の合成と結晶構造解析

Na フラックス法により Ba-Si-Ga-N 系における新規化合物の合成を試みたところ、生成物中の主な相は既知化合物の Ba₃Ga₂N₄ の単結晶[4]で、第二相として赤色透明な板状の単結晶が含まれていた。この赤色単結晶の構成元素を EDX で調べたところ、Ba と Ga、N および O が検出された。EDX の半定量分析の結果、原子比 Ba:Ga は 78:22 となった。出発原料に加えられた Si は検出されなかった。単結晶からの XRD 反射は、斜方晶系 $a = 7.8130$ (3) Å、 $b = 25.6453$ (10) Å、 $c = 7.9162$ (4) Å で指数付けされ、消滅則より空間群 *Pbca* が決定された。空間群が同じで格子定数が近い Sr₄GaN₃O の構造モデル[5]で Sr を Ba に置き換えて結晶構造を精密化した結果、信頼度因子 $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ が 0.043 となった。この結果より、合成された赤色板状の単結晶は、Sr₄GaN₃O と同型構造を有する Ba₄GaN₃O であることが示された。

結晶構造中、Ga 原子は N1、N2、N3 原子により平面 3 配位され、孤立した三角形の陰イオン基[GaN₃]⁶⁻が形成されている。Ga-N 結合距離は 1.876(8)–1.924(8) Å で、Sr₃GaN₃ と Sr₆GaN₅ (1.938 Å、1.895 Å) [6]や Sr₄GaN₃O (1.883–1.912 Å) [4]、LiBa₅GaN₃F₅ (1.896–1.925 Å) [7]で観測された[GaN₃]⁶⁻の Ga-N 結合距離とほぼ等しい。Ba1 と Ba2 原子は 3 つの N 原子および 3 つの O 原子により、Ba3 原子は N 原子のみで 6 配位されている。N1 と N2 原子は 1 つの Ga 原子と 6 つの Ba 原子により 7 配位、N3 原子は 1 つの Ga 原子と 5 つの Ba 原

子により 6 配位、O1 原子は Ba 原子のみで 7 配位されている。図 1 に示すように、 $[\text{GaN}_3]^{6-}$ が Ba3 原子に囲まれた $[\text{Ba}_4\text{GaN}_3]^{2+}$ のスラブが a - c 面に平行に形成され、その間に Ba1、Ba2 および O1 原子の層が挟まっている。

$\text{Sr}_4\text{GaN}_3\text{O}$ [5] の報告にならい、 $\text{Ba}_4\text{GaN}_3\text{O}$ においても N と O の原子を組替えた 4 つのモデルについて、各サイトのマードルングポテンシャルと化学式量あたりのマードルングエネルギーを計算した。その結果、 $\text{Ba}_4\text{GaN}_3\text{O}$ においても $\text{Sr}_4\text{GaN}_3\text{O}$ の最安定モデルが最も安定で、同種原子のサイトポテンシャル値のばらつきも最も少なかった。

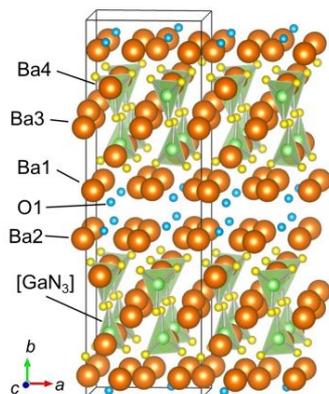


図 1 $\text{Ba}_4\text{GaN}_3\text{O}$ の結晶構造

(2) Ba-La-Si 系新規化合物の結晶構造とジントルポリアニオンおよび電気特性評価

Ba-Si 系では常圧相の BaSi [8] や BaSi_2 [9] をはじめ高圧相を含む種々の組成の化合物が知られており、中でも BaSi_2 は太陽電池材料 [10] や超電導材料 [11] として研究が行われている。また、La-Si 系では LaSi [12,13] や LaSi_2 [14] などの化合物が報告されている。Ba-La-Si 系三元系化合物については、これまで報告がなかった。本研究では、新規多元系窒化物合成の予備実験として、BN ルツボを用いて Ba-Si-La 系における各原料の反応性を調べていたところ、 BaLaSi_2 と Ba_5LaSi_6 の新規ジントル化合物と、(3) で述べる Ba-B-Si-N 系の窒化物関連化合物が合成された。

試料合成 の組成で得られた生成物には、黒色で光沢を有する柱状の単結晶が含まれていた。この単結晶の構成元素を EPMA で分析したところ、Ba と La および Si が検出された。定量分析の結果、原子比 Ba:La:Si はおよそ 1:1:2 となった。単結晶からの XRD 反射は、斜方晶系 $a = 4.6414(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 14.8851(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 6.7519(5) \text{ \AA}$ で指数付けされ、消滅則より空間群が $\text{Cmc}2_1$ または Cmcm であることが示された。直接法で初期モデルを導出し、対称の高い空間群 Cmcm について結晶構造の精密化を行ったところ、信頼度因子 $R[\text{all data}]$ が 0.0188 となった。この解析の結果、黒色柱状の単結晶は BaLaSi_2 で、図 2 (左) に示すように、結晶内に Si 原子のトランス・シス 1 次元鎖が形成されていることが示された。

組成 の生成物では、銀色で柱状の単結晶

が得られた。EPMA 分析の結果、この単結晶の Ba:La:Si の原子比はおよそ 5:1:6 であった。また、XRD 反射は、斜方晶系 $a = 17.1447(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 4.8767(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 17.9102(4) \text{ \AA}$ で指数付けされ、消滅則より空間群 $\text{Pn}2_1a$ または Pnma が選択された。空間群 Pnma で結晶構造モデルが導出され、構造精密化の結果、 $R[\text{all data}]$ が 0.0211 となり、銀色柱状の単結晶は Ba_5LaSi_6 であることが示された(図 2 (右))。

この結晶中には、5 の Si 原子で構成される 5 員環の一つに枝状に Si 原子がついた $[\text{Si}_5\text{Si}]$ のジントル陰イオン基があり、5 員環内の上下に La 原子が、また、陰イオン基の周りに Ba 原子が配列している(図 2 (右))。このような 5 員環状に結合した Si の存在は、これまでに報告例がなく、有機ケイ素化学との関連でも関心を持たれた。

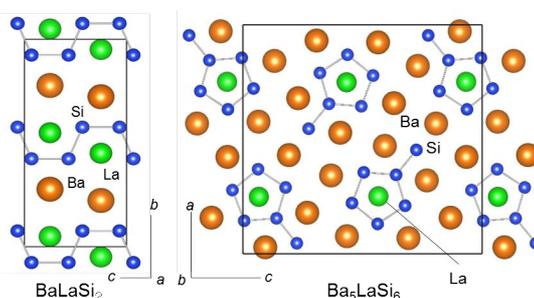


図 2 BaLaSi_2 (左) と Ba_5LaSi_6 (右) の結晶構造

BaLaSi_2 と Ba_5LaSi_6 の電気抵抗率は、300 K においてそれぞれ 0.31 と 0.48 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ で、測定温度範囲の 300 K から 475 K まで金属的な温度依存性が見られた。296 K で測定されたゼーベック係数は、 BaLaSi_2 は $-7.6 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 Ba_5LaSi_6 は $-11 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。

(3) Ba-B-Si-N 系新規化合物の合成と Si-Si 結合

アルカリ金属やアルカリ土類金属元素、および Si 元素で合成される多くの化合物では、Si のジントルポリアニオンが形成される。その中でも最も単純なジントルポリアニオンは Si-Si ダンベル状二量体の $[\text{Si}_2]^{2-}$ で、 Ba_5Si_3 や Mg_4BaSi_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Ag}_{0.85}\text{Si}_4$ などにおいて報告されている。ジントルポリアニオンに加え、窒化物陰イオン基を含む化合物がいくつか報告されているが、これまで CO_2 と等電子構造の窒化物陰イオン基 $[\text{BN}_2]^{3-}$ と Si のジントルポリアニオンの両者を含む化合物はなかった。

本研究では、(2) で述べた Ba-La-Si 系化合物を合成した際に、ルツボ材の BN と出発原料の反応により窒化物関連の新規化合物 $\text{Ba}_{26}\text{B}_{12}\text{Si}_5\text{N}_{27}$ が得られることを見いだした。

BN ルツボ壁面に、黒色板状で大きさ $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}^3$ 程度の単結晶が生成した。この単結晶は大気中では不安定で、直ちに大気中の水蒸気もしくは酸素と反応して分解する。EPMA 分析では B、N、O、Si、Ba が検出され、結晶中に Na や La は含まれていなかった。

O は、試料を EPMA 装置に導入する際の酸化もしくは水酸化でもたらされたと考えられた。分析結果の中で、最も Si の割合が高かった結果は B:N:Si:Ba の原子比で 17.5(7) : 38.0(2) : 6.3(4) : 38.1(6) で、表面の酸化・水酸化が進んだ試料では Si の割合が減少する傾向が見られた。

単結晶からの XRD 反射は、斜方晶系 $a = 17.6942(4) \text{ \AA}$, $b = 34.1437(6) \text{ \AA}$, $c = 10.0410(2) \text{ \AA}$ で指数付けされ、消滅則より空間群 $Fdd2$ が選択された。図 3 に $\text{Ba}_{26}\text{B}_{12}\text{Si}_5\text{N}_{27}$ の結晶構造を示す。 $\text{Ba}_{26}\text{B}_{12}\text{Si}_5\text{N}_{27}$ には、窒化物陰イオン基の $[\text{BN}_2]^{3-}$ の他に、ダンベル状ジントルポリアニオンの $[\text{Si}_2]^{2.8-}$ と 2 組の窒化物イオン N^{3-} が 5/8 と 3/8 の割合で存在する。構造式は $(\text{Ba}^{2+})_{26}\{[\text{BN}_2]^{3-}\}_{12}\{[\text{Si}_2]^{2.8-}\}_{2.5}(\text{N}^{3-})_{2 \times 1.5}$ と表され、B:N:Si:Ba の原子比 17.1 : 38.6 : 7.1 : 37.1 は EPMA の分析結果に近かった。

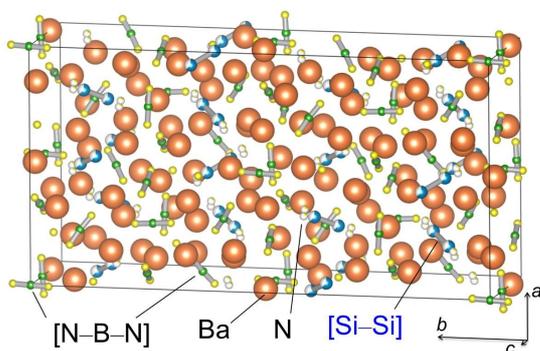


図 3 $\text{Ba}_4\text{GaN}_3\text{O}$ の結晶構造

B 原子はすべて N 原子にほぼ直線状 2 配位され、B-N 原子の結合距離は 1.303(14)–1.333(14) \AA 、N-B-N 結合角は 174.8(10)–179.1(18) $^\circ$ である。ダンベル状のジントルポリアニオン $[\text{Si}_2]^{2.8-}$ の Si-Si 結合距離 2.177(5) \AA は、 $\text{Li}_{14}[\text{Si}_2]_3$ で報告された Si-Si の結合距離 2.335(2) \AA [15] よりも短い。 $\text{Ba}_{26}\text{B}_{12}\text{Si}_5\text{N}_{27}$ の $[\text{Si-Si}]$ の結合次数(bond order)は、Si 原子の平均形式アニオン価数(1.4)と Si 原子 1 つあたりの結合数を 1 とすると 2.6 となり、三重結合に近い。

ジントルポリアニオンにおいて、このような Si の多重結合はこれまでに報告がなく、アーヘン工科大学無機化学研究所の R. Dronskowski 教授の興味を引いた。そこで、国際共同研究を実施し、理論化学計算からも多価の Si-Si 結合の存在を明らかにすることができた。

<引用文献>

- [1] M.C. Burla, *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 381–388.
- [2] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112–122.
- [3] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 653–658.
- [4] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr.* **C52** (1996) 760–761.

- [5] P. M. Mallinson, *et al.*, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 419–423.
- [6] D. G. Park, *et al.*, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 1779–1785.
- [7] F. Hintze, W. Schnick, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1368–1373.
- [8] W. Rieger, E. Parth?, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 919–922.
- [9] J. Evers, *J. Solid State Chem.* **32** (1980) 77–86.
- [10] T. Nakamura, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1032–1034.
- [11] M. Imai, *et al.*, *Physica C* **245** (1995) 12–14.
- [12] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, *J. Struct. Chem.* **5** (1964) 789–794.
- [13] H. Mattausch, *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1151–1154.
- [14] H. Nakano, S. Yamanaka, *J. Solid. Chem.* **108** (1994) 260–266.
- [15] H.G.v. Schnering, *et al.*, *Z. Metallkd.* **71** (1980) 357–363.

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)

Takayuki Hashimoto, Hisanori Yamane, Takahiro Yamada, Takashi Sekiguchi, Synthesis and Crystal Structures of BaLaSi_2 with cis–trans Si Chains and Ba_5LaSi_6 with Pentagonal Si Rings, *Inorg. Chem.* 査読有、**54** (2015) 9188–9194
doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01604

Hashimoto Takayuki, Hisanori Yamane, Nils Becker, Richard Dronskowski, Synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_{26}\text{B}_{12}\text{Si}_5\text{N}_{27}$ containing $[\text{Si}_2]$ dumbbells, *J. Solid State Chem.* 査読有、**230** (2015) 390–396
doi:10.1016/j.jssc.2015.07.022

Hisanori Yamane, Fumitaka Yoshimura, Synthesis, crystal structure and photoluminescence of $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Al}_3\text{Si}_4\text{N}_9$ *J. Solid State Chem.* 査読有、**228** (2015) 258–265
doi:10.1016/j.jssc.2015.04.046

Takayuki Hashimoto, Hisanori Yamane, $\text{Ba}_4\text{GaN}_3\text{O}$, *Acta Crystallogr.* 査読有、**E70** (2014) i28.
doi:10.1107/S1600536814010472

Hisanori Yamane, Toshiki Nagura, Tomohiro Miyazak, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$, *Acta Crystallogr.* 査読有、**E70** (2014) i23–i24.
doi:10.1107/S1600536814009234

[学会発表](計 5 件)

橋本岳幸、山田高広、山根久典、関口隆史、BaLaSi₂とBa₅LaSi₆の合成と結晶構造解析、日本化学会春季年会 2015、2015年3月26~29日、千葉県船橋市 日本大学理工学部 船橋キャンパス

橋本岳幸、山田高広、山根久典、BNルツボを用いたBa-La-Si系化合物の合成と結晶構造および特性評価、第53回セラミックス基礎討論会、2015年1月8~9日、京都府京都市 京都テルサ

橋本岳幸、山田高広、山根久典、ケイ化バリウムランタンの合成と結晶構造および電気的特性、日本セラミックス協会平成26年度東北北海道支部研究発表会、2014年11月6~7日、秋田県秋田市 にぎわい交流館 AU

橋本岳幸、山根久典、酸窒化バリウムガリウムBa₄GaN₃Oの合成と結晶構造解析、平成26年度化学系学協会東北大会、2014年9月20~21日、山形県米沢市 市民文化会館

橋本岳幸、森戸春彦、山根久典、ナトリウムフラックスを用いたBa₄GaN₃Oの合成と結晶構造解析、日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム、2014年9月9~11日、鹿児島県鹿児島市 鹿児島大学

〔その他〕

ホームページ

<http://cenim-db.sakura.ne.jp/page/2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根久典 (YAMANE, Hisanori)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20191364

(2) 研究分担者 なし。

(3) 連携研究者

森戸春彦 (MORITO, Haruhiko)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：80463800

(4) 研究協力者

山田高広 (YAMADA, Takahiro)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：10358260

橋本岳幸 (HASHIMOTO, Takayuki)
東北大学・多元物質科学研究所 修士学生

Nils Becker,
アーヘン工科大学 博士学生

Richard Dronskowski
アーヘン工科大学 教授