

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13795

研究課題名(和文)メタロイド元素骨格への磁性原子団挿入による協奏機能発現 - 磁性半導体の新設計 -

研究課題名(英文)Creation of concerted function by insertion of magnetic atomic group into skeletal structure made of metalloid element - New design of magnetic semiconductor -

研究代表者

滝沢 博胤 (Takizawa, Hirotsugu)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：90226960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：様々な電氣的・磁氣的特性の発現が期待できる遷移金属-メタロイド系金属間化合物の合成に超高圧力反応場を適用し、メタロイド共有結合骨格中に磁性金属鎖を挿入した新規金属間化合物の探索を行った。新規強磁性欠陥ダイシリサイド型金属間化合物 $\text{Cr}_n(\text{Ge}, \text{Si})_m$ の合成に成功し、そのキュリー点が $m/n$ と強い相関性を持つことがわかった。また、新規フェリ磁性金属間化合物 $\text{Mn}(\text{Al}, \text{Ge})_5$ の合成に成功し、低温におけるスピングラス的な挙動を確認した。

研究成果の概要(英文)：Intermetallic compounds in transition metal - metalloid systems, that can be expected to exhibit various electrical and magnetic properties, have much attractive attention from the viewpoint of surveying magnetic semiconductors. In this study, novel inter metallic compounds in which magnetic metal chains are inserted in the covalent metalloid skeletons were synthesized under high-pressure / temperature reaction field. We have succeeded in synthesizing a novel ferromagnetic defect disilicide-type intermetallic compound  $\text{Cr}_n(\text{Ge}, \text{Si})_m$  and found that its Curie temperature has a strong correlation with  $m/n$ . In addition, we successfully synthesized a new ferrimagnetic intermetallic compound,  $\text{Mn}(\text{Al}, \text{Ge})_5$ , and confirmed it shows a spin glass like behavior at low temperature.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：金属間化合物 高圧合成 結晶化学 磁性半導体 金属-メタロイド系 共有結合

### 1. 研究開始当初の背景

近年、新規不揮発性メモリにおけるスピントロニクスなどの新概念や、エネルギー変換材料への関心の高まりから、材料機能のハイブリッド化が要求されるようになってきた。上記分野における材料合成では、半導体への磁性元素注入による希薄磁性半導体薄膜の形成や、人工格子薄膜による機能のハイブリッド化など、薄膜材料研究が盛んに行われている。薄膜に限定せず機能のハイブリッド化を単一物質で実現できれば、様々な形態のデバイス展開が拓けてくる。

これまでの本申請者の軽元素共有結合性結晶やスクッテルライト型化合物群などの高圧合成研究により、剛直な結晶骨格内部にある孤立空間は、擬似的な高圧(ポテンシャル)場に匹敵するとの知見を見出してきた。長距離秩序をもつ結晶母格子による電気的性質(バンド構造を舞台とした電子機能)を保持した状態で、母格子空隙へのゲスト種挿入によってフォノン散乱因子やスピンの導入が達成できれば、新しい材料機能設計への展開が可能となる。

### 2. 研究の目的

遷移金属-メタロイド系金属間化合物は多種多様な結合様式をとることで  $MnGe_4$  型や  $MnGa_2Sb_2$  型、 $CrAl_2Sb_2$  型など多くの結晶構造を取る(図1)。

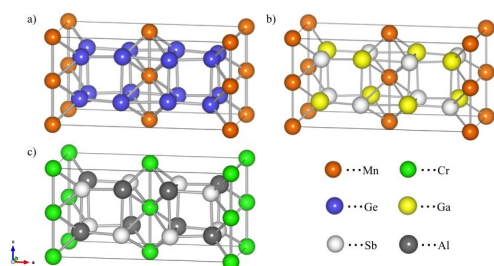


図1 a)  $MnGe_4$ 、b)  $MnGa_2Sb_2$ 、c)  $CrAl_2Sb_2$  の結晶構造

それに伴い様々な電気的・磁気的特性を示し、磁性材料・半導体材料および超電導材料などへの応用展開が期待される。一方で、超高压合成法を用いた金属間化合物の合成例は少ないことから、さらなる遷移金属-メタロイド系金属間化合物を合成できる可能性を秘めている。そこで、本研究では、超高压力反応場を物質探索の舞台とし、メタロイド共有結合骨格中に磁性金属鎖を挿入した新規金属間化合物の探索を行い、電気的・磁気的に新たな機能を設計することを目的とした。

メタロイドとしてゲルマニウムおよびその等電子系を選択し、メタロイド含有比の高い化学組成において、高圧合成法による物質探索を行った。特に、遷移金属-ゲルマニウム系において、欠陥ダイシリサイド構造を取る Cr-Ge 系金属間化合物において、ゲルマニ

ウム含有比の高い領域における高温・高圧生成ダイアグラムを調査し、さらにシリコンを置換した新規 Cr-(Ge, Si)系欠陥ダイシリサイド型金属間化合物を合成した。

また、新たに Mn-Al-Ge 系を探索対象とした。Mn-Al-Ge 系には常圧下で合成される  $MnAlGe$  ( $T_c = 503$  K、飽和磁化 =  $61.3$  emu/g)が存在する。一方で、Mn-Al-Ge 系の金属間化合物の報告はこの  $MnAlGe$  のみであり、超高压合成法を用いることで新規金属間化合物の合成が期待できる。そこで本研究では超高压反応場を用い Mn-Al-Ge 系新規金属間化合物の合成を行い、磁氣的、電気的特性を評価し、結晶構造と物性の関連を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

原料粉末(Si, Ge, Cr, Mn, Al, Ge、全て高純度化学研究所(株)製)を任意のモル比となるように秤量し、エタノールを用い湿式混合した。その後、直径 6 mm のペレットに成型し、h-BN 管に充填した。これを高圧セル内に組み込み、ベルト型高圧発生装置を用いて 4 ~ 7 GPa、400 ~ 1200、30、60 および 120 分間反応させ合成を行った。反応終了後、高圧下で急冷した後減圧し、試料を得た。

得られた試料については、メノウ乳鉢を用いて粉砕し、粉末 X 線回折(XRD)による相同定、Rietvelt 解析による結晶構造解析、超伝導量子干渉計(SQUID)による磁気測定を行った。

### 4. 研究成果

(1) Cr-V-Ge 系欠陥ダイシリサイドの合成と磁性

$Cr : Ge : Si = 4 : (7 - x) : x$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) (モル比)となるように秤量、エタノールを用い湿式混合し、6 GPa、800 °C、30 分保持の条件で高圧合成を行った。また、 $x = 0.0$  については  $Cr_4Ge_7$  の合成のために、6 GPa、900 °C、120 分保持でも合成を行った。

まず、図2、3に  $x = 0.0$  において 6 GPa、800 °C、30 分保持と 6 GPa、900 °C、120 分保持の条件で合成し得られた試料の XRD パターン、さらにそれぞれの第一ピーク付近の拡大図を示す。6 GPa、900 °C、120 分保持の条件では、目的通り  $Cr_4Ge_7$  が主生成物として得られた。また、6 GPa、800 °C、30 分保持の条件で得られた unknown 主生成物のピークは  $Cr_{11}Ge_{19}$  および  $Cr_4Ge_7$  のピークと非常によく似ていた。しかし、図3に示した第一ピークの拡大図からそれぞれのピーク形状を比較すると、unknown 主生成物の第一ピークは  $Cr_{11}Ge_{19}$  と  $Cr_4Ge_7$  のいずれのピークともわずかに異なっていた。よって、6 GPa、800 °C、30 分保持の条件で得られた試料は、 $Cr_{11}Ge_{19}$  と  $Cr_4Ge_7$  のいずれとも異

なる周期構造を持つ新規 Cr-Ge 系欠陥ダイシリサイド型金属間化合物であることが示唆された。

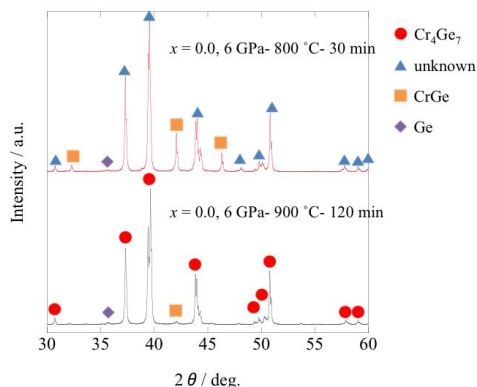


図2 x = 0.0、各条件における XRD パターン

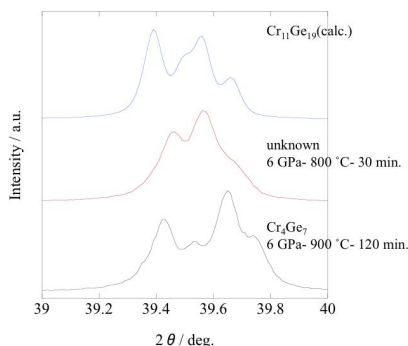


図3 図2における第一ピークの拡大図

次に、 $x = 0.5, 1.0, 1.5, 6 \text{ GPa}, 800 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ 分}$  保持の合成条件で得られた試料の XRD パターンを図4に示す。さらに、第一ピークの拡大図を図5に示す。いずれの Si 仕込み比  $x$  においても  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  のピークに非常に似た unknown ピークが得られた。これらの unknown 主生成物に関しても、図5に示した第一ピークの比較から分かるように、すべて異なるピーク形状をしている。よって、Si を加えることで Ge と Si が副格子を形成した、 $\text{Cr}(\text{Ge}, \text{Si})$  系新規欠陥ダイシリサイド型金属間化合物  $\text{Cr}_n(\text{Ge}, \text{Si})_m$  が生成したことが示唆される。

以上の XRD パターンから、 $\text{Cr} : \text{Ge} : \text{Si} = 4 : (7 - x) : x$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) の原料仕込み比で、 $6 \text{ GPa}, 800 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ 分}$  保持反応させることにより4つの新規相を合成することに成功した。

副格子からの主回折線と上記の関係式から、各新規相の結晶学パラメータの算出を行った結果を表1に示す。また、比較として  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  と  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  のデータも記載した。ここで、新規相の格子定数  $c$  は確定的な値で

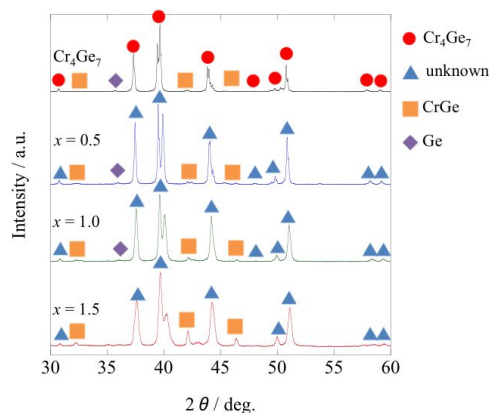


図4  $x = 0.5, 1.0, 1.5, 6 \text{ GPa}, 800 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ 分}$  保持における各試料の XRD パターン

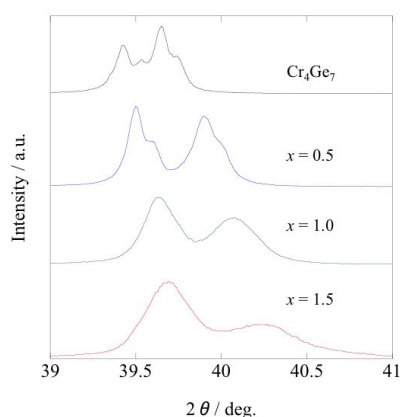


図5 図4における第一ピークの拡大図

はないため、T副格子の格子定数  $c'$  を用いて議論することとする。それぞれの相の T副格子の格子定数  $a$  に大きな差はない。Si 仕込み比  $x = 0.0$  の試料に関して、 $c'$  及び  $(\text{Ge}, \text{Si}) / \text{Cr}$  の値は  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  と  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の中間にあり、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}, \text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の周期構造とは異なる新規 Cr-Ge 系欠陥ダイシリサイド型金属間化合物が合成されたことを裏付けている。 $x = 0.5, 1.0, 1.5$  の試料に関して、 $x$  の増加に伴い  $c'$  は減少していることから、Ge と Ge よりも原子半径の小さな Si が副格子を形成することで T副格子の格子定数  $c'$  が小さくなったと考えられる。また、 $x$  の増加に伴い  $(\text{Ge}, \text{Si}) / \text{Cr}$  は増加している。

表1 各相の結晶学パラメータと磁気特性

	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$	$\text{Cr}_4\text{Ge}_7$	Si仕込み比 $x$ [-]				
			0.0	0.5	1.0	1.5	
$(\text{Ge}, \text{Si}) / \text{Cr}$ [-]	$m/n$	1.727	1.750	1.744	1.755	1.757	1.759
キュリー点 [K]	$T_c$	91	273	224	257	225	210
飽和磁化 [ $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$\sigma_s$	-	23.7	16.7	23.0	21.9	17.9
Cr1原子当たりの有効 Bohr 磁子数 [ $\mu_B$ ]	$P_{\text{eff}}$	1.85	1.74	1.89	2.22	2.04	1.80
Cr1原子当たりの価電子数 [-]		12.91	13.00	12.98	13.02	13.03	13.03

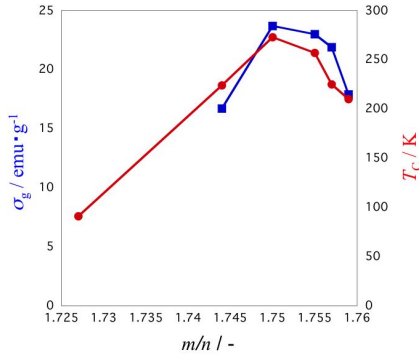


図6  $\sigma_g$ 、 $T_C$ と $m/n$ 間の相関

図6から $m/n$ と0 Kに外挿し求めた飽和磁化、 $T_C$ には強い相関性があることが示唆され、 $m/n=1.75$ で $T_C$ と飽和磁化がともに極大となることが分かる。しかし、Curie-Weissの法則から求めたCr 1原子当たりの有効ボーア磁子数と $m/n$ 間に明確な相関は見られなかった。また、欠陥ダイシリサイド型化合物はSi原子やGe原子が4つの価電子を遷移金属原子に供与すると考えられており、遷移金属1原子当たりの価電子数は $(4m+nV_T)/n$  ( $V_T$ : 遷移金属の価電子数)と表される。そこで、今回合成されたCr-(Ge,Si)系欠陥ダイシリサイド型化合物においてもこの考えを適用しCr1原子当たりの価電子数を求めたが、磁気特性との相関は見られなかった。したがって、X-副格子をGeとSiが形成することでGe原子とSi原子からCr原子に供給される価電子数に変化が生じたのではないかと考える。この場合、Ge原子とSi原子からCr原子に供給される価電子数は減少していると考えるのが妥当だと予想する。Cr-Ge系において、Cr1原子当たりの価電子数が12.91(Cr<sub>11</sub>Ge<sub>19</sub>)、12.98( $x=0.0$ )、13.00(Cr<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub>)と増加するにつれ $T_C$ も上昇している。逆にCr-(Ge,Si)系においては、メタロイドリッチになるにつれ $T_C$ は減少している。よって、メタロイドリッチになるにつれCr1原子当たりの価電子数が減少、つまりGe原子とSi原子からCr原子に供給される価電子数が減少していると考えられる。

## (2) Mn-Al-Ge系新規金属間化合物の合成と磁性

常圧下で生成するMn-Al-Ge系金属間化合物MnAlGeの組成Mn:Al:Ge=1:1:1からGeの仕込み比を増加させて行くことで新規金属間化合物の合成を試みた。仕込み組成Mn:Al:Ge=1:1: $x$  ( $x=1\sim 5$ )となるように秤量し、エタノールを用い湿式混合した。5.0 GPa、1200 °C、30分保持の条件で超高压合成を行った。得られた試料のXRD測定結果を図7に示した。

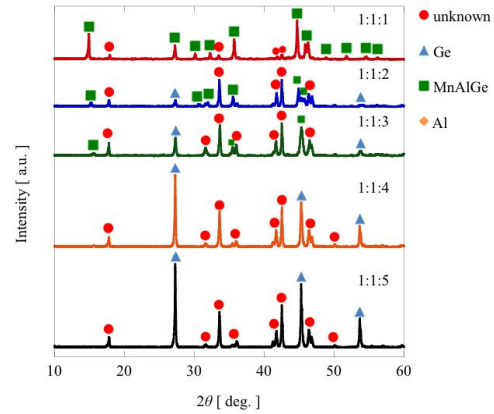


図7 Mn:Al:Ge=1:1: $x$  ( $x=1\sim 5$ )、5.0 GPa、1200 °C、30分保持試料のXRDパターン

すべての条件で既知物質に帰属することのできない新規相のものと考えられるピーク(図中赤丸)が得られた。 $x=1$ の条件では常圧下でも生成するMnAlGeが主相として得られ、MnAlGeの生成は $x=2, 3$ でも確認された。一方で、 $x=4, 5$ の条件ではMnAlGeの生成は抑えられ、生成物は新規相+Geとなっている。このことから本新規相の合成には過剰なGeを原料として用いることが有利であると考えられる。そこで、Geの仕込み比をMnに対し5倍等量に固定し、Alの仕込み比を変化させることで新規相の単一相合成を試みた。仕込み組成Mn:Al:Ge=1: $y$ :5 ( $y=1\sim 5$ )となるように秤量し、エタノールを用い湿式混合した。5.0 GPa、1200 °C、30分保持の条件で超高压合成を行った。得られた試料のXRD測定結果を図8に示した。

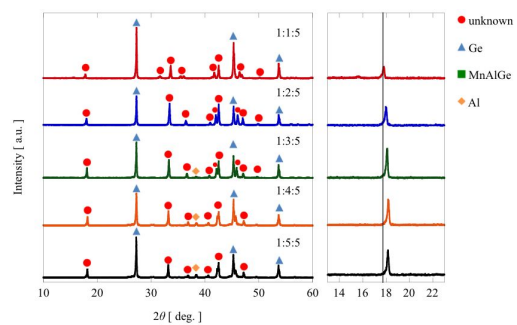


図8 Mn:Al:Ge=1: $y$ :5 ( $y=1\sim 5$ )、5.0 GPa、1200 °C、30分保持試料のXRDパターンおよび拡大図( $2\theta=13\sim 23^\circ$ )

すべての条件において、新規相のものと思われるピーク(図中赤丸)が得られた。一方で、本条件においてはMn:Al:Ge=1:1:1であるMnAlGeの生成は確認されず、やはり仕

込み組成において過剰な Ge を用いることが本新規相の合成に有利であると言える。また、図 8 右に  $2\theta = 13 \sim 23^\circ$  の拡大図を示したが、Al の仕込み比  $y$  の増加に伴いピークのシフトが確認され、本新規相の組成には幅があることが示唆された。さらに、 $y = 1, 2$  の条件では生成物は新規相 + Ge となっているのに対し、 $y = 3 \sim 5$  の試料では未反応 Al は残存していた。前述したピークのシフトも考慮すると、本新規相の組成は  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 1 \sim 2 : 5$  に近いものであると考えられる。

以上の結果を踏まえ、Al の仕込み比を Mn に対し 2 倍等量に固定し、改めて Ge の仕込み比を変化させることで新規相の単一相合成を試みた。仕込み組成  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 2 : z$  ( $z = 2 \sim 5$ ) となるように秤量し、エタノールを用い湿式混合した。5.0 GPa、1200 °C、30 分保持の条件で超高压合成を行った。得られた試料の XRD 測定結果を図 9 に示した。

すべての条件において、新規相のものと見られるピーク( 図中赤丸 ) が得られた。Ge の仕込み比が比較的少ない条件 ( $z = 2, 3$ ) ではやはり不純物である  $\text{MnAlGe}$  の生成が確認された。 $z = 3.5$  の条件ではわずかに未反応 Al が残存しているが、 $z = 4, 5$  の条件では生成物が新規相 + Ge となっている。また未反応 Ge に関しては、 $\text{MnAlGe}$  が生成しない  $z =$

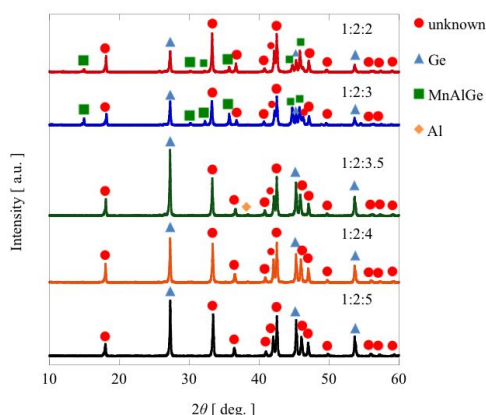


図 9  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 2 : z$  ( $z = 2 \sim 5$ )、5.0 GPa、1200 °C、30 分保持試料の XRD パターン

3.5 ~ 5 の条件のうち  $z = 4$  で最もピークが小さくなっている。以上のことから、仕込み比  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 2 : 3.5 \sim 4$  の範囲に不純物 ( $\text{MnAlGe}$ ) の生成が少なく、かつ未反応 Ge の残存が最も少なくなる条件が存在すると考えられる。

この新規相は正方晶系に属し、格子定数  $a = 0.62439 \text{ nm}$ 、 $c = 0.98207 \text{ nm}$  であること、さらに  $\text{PdGa}_5$  や  $\text{FeAl}_3\text{Si}_2$  と類似した構造を持つことが示唆された。本新規相が  $\text{Mn-Al-Ge}$  の 3 元系であることを考慮し、 $\text{FeAl}_3\text{Si}_2$  を結晶構造モデルとして RIETAN-FP を用いた Rietveld 解析による構

造の精密化を行った。解析には、仕込み組成  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 2 : 3.5, 5.0 \text{ GPa}, 600^\circ\text{C}, 30 \text{ 分保持}$  の条件で超高压合成した試料を用いた。精密化の指標である  $S$  値は最終的に 1.417 となり、信頼のできる解析結果となった。精密化により、本新規相は化学式  $\text{Mn}(\text{Al,Ge})_5$  であり、正方晶系、空間群  $I4/mcm$  (No.140) に属する  $\text{FeAl}_3\text{Si}_2$  型の結晶構造を有する化合物であるという結果となった。特に、仕込み組成  $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : 2 : 3.5, 5.0 \text{ GPa}, 600^\circ\text{C}, 30 \text{ 分保持}$  の条件で合成した場合には、新規相の化学式は  $\text{MnAl}_{1.93}\text{Ge}_{3.07}$  となった。格子定数は  $a = 0.624026(5) \text{ nm}$ 、 $c = 0.981856(10) \text{ nm}$  と算出された。結晶構造精密化により得られた  $\text{Mn}(\text{Al,Ge})_5$  の結晶構造を図 10 に示す。

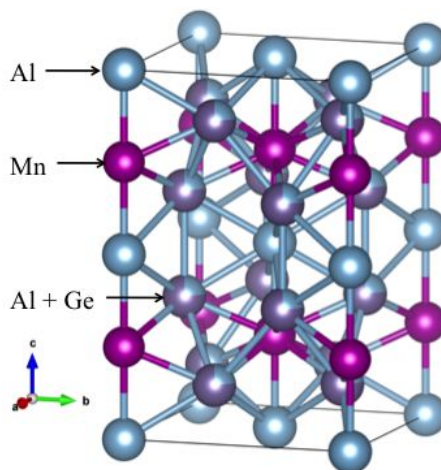


図 10 新規金属間化合物  $\text{Mn}(\text{Al,Ge})_5$  の結晶構造

さらに Rietveld 解析の結果より、16I サイトにおいてメタロイド元素である Al と Ge が固溶していることが示唆された。また、3.2.2 の実験において、Al の仕込み比の増加に伴うピークのシフトが確認されていた。これは Al の仕込み比により、Al と Ge が固溶している 16I サイトにおける Al と Ge の占有率が異なり、その結果格子定数が変化していることが原因であると考えられる

また、 $\text{Mn} : \text{Al} : \text{Ge} = 1 : z : 4$  ( $z = 0.5 \sim 2.0$ )、5.0 GPa、600 °C、30min で合成した試料につき、磁化の温度依存性を図 1 1 に、ヒステリシス曲線を図 1 2 に示す。図 1 1 より、 $z = 0.5$  では、わずかに強磁性的挙動が、 $z = 1.0$  以上の試料では、10 K 以下で強磁性的挙動を示す可能性が示された。また、Al 量の増加に伴い、磁化の値は大きく減少することがわかった。よって、Al 含有量が磁気構造に大きく影響することが示唆された。図 1 2 から、 $z = 1.5, 2.0$  では常磁性的挙動を示すことがわかった。一方、 $z = 0.5, 1.0$  では比較的小さな保磁力を持ち、それぞれ 370 Oe、300 Oe 程度の保磁力を

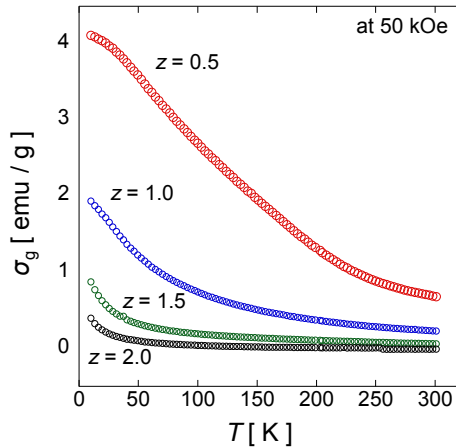


図 1.1 Mn : Al : Ge = 1 : z : 4 ( z = 0.5 ~ 2.0 ), 5.0 GPa, 600 °C, 30min で合成した試料における磁化の温度依存性

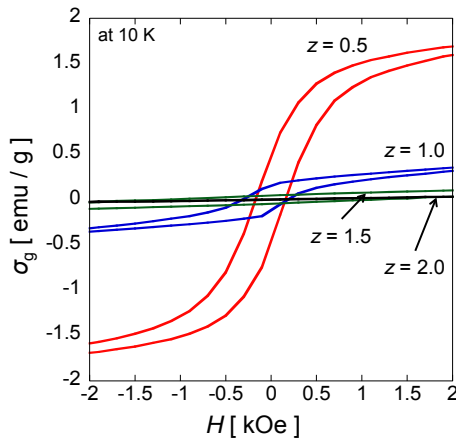


図 1.2 Mn : Al : Ge = 1 : z : 4 ( z = 0.5 ~ 2.0 ), 5.0 GPa, 600 °C, 30min で合成した試料のヒステリシス曲線

有することが明らかとなった。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

加藤鷹志、福島潤、林大和、滝沢博胤、超高压合成法を用いた Mn-Al-Ge 系新規金属間化合物の合成と磁性、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 8 日、広島大学 (広島県・東広島市)

加藤鷹志、福島潤、林大和、滝沢博胤、超高压合成法を用いた Cr-V-Ge 系欠陥ダイシリサイドの合成と磁気測定、日本セラミックス協会 東北北海道支部平成 27 年度研究発表会、

2015 年 10 月 17 日、米沢市市民文化会館(山形県・米沢市)

加藤鷹志、福島潤、林大和、滝沢博胤、High Pressure synthesis and magnetic properties of Cr-Ge-Si system defect disilicide type intermetallic compounds、平成 27 年度化学系学協会東北大会、2015 年 9 月 13 日、弘前大学文京キャンパス (青森県・弘前市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

滝沢 博胤 (Takizawa, Hirotugu)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 90226960