

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln=Yb, Lu)の高温高压合成

著者	金澤 昌俊
学位名	博士(工学)
学位の種類	課程博士
報告番号	甲第409号
研究科・専攻	工学専攻・先端情報電子工学コース
学位授与年月日	2018-03-23
URL	http://doi.org/10.15118/00009630

氏 名 金澤 昌俊

学位論文題目 重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 ($Ln=Yb, Lu$) の高温高压合成

論文審査委員 主査 教授 関根 ちひろ
教授 中根 英章
准教授 武田 圭生

論文内容の要旨

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln =重希土類元素)は、合成条件によって、7種類の結晶構造をとることが知られている。その中で、立方晶系 Th_3P_4 構造 ($I-43d$) は、 γ 相と呼ばれ、熱電変換材料、光学材料など機能性材料への応用が期待されている。しかし、重希土類三二硫化物の γ 相は、常圧下では合成できず、高温高压下でのみ合成報告がある。重希土類元素の Lu を含む希土類三二硫化物の γ 相 ($\gamma-Lu_2S_3$) は、低压相を出発物質として、圧力 7.7 GPa、温度 2000°C の条件下で、全試料の 50% が γ 相に転移することが報告されているが、単一相試料の合成には至っていない。

本研究では、出発物質に着目し、これまで先行研究では用いられていない ζ 相および各元素粉末を出発物質として用い、 $\gamma-Lu_2S_3$ の単一相試料を得ることを試みた。出発物質として用いた $\zeta-Ln_2S_3$ ($Ln=Yb, Lu$) は、常圧下で CS_2 硫化法を用いて合成した。希土類三二硫化物は温度・圧力条件によって複数の相が得られることから、単一相の生成は容易ではないことが予想される。そこで、 γ 相の単一相試料が得られる最適な条件を探索するため、 Lu_2S_3 および高温高压下で合成され Lu_2S_3 と類似の温度-圧力相図を持つものと予想され、比較的容易な条件で合成可能な Yb_2S_3 について、放射光 X 線を用いたその場観察実験を行い、 Lu_2S_3 および Yb_2S_3 の詳細な温度-圧力相図を作成した。実験は、高エネルギー加速器研究機構フロンファクトリーのビームライン AR-NE5C および、SPring-8 のビームライン BL-04B1 で行った。その結果、 Lu_2S_3 の温度-圧力相図は Yb_2S_3 の相図と相似のものが得られたが、 γ 相が得られる条件は、 Lu_2S_3 の方が、より高い温度・圧力条件を要することがわかった。 $\gamma-Yb_2S_3$ は 2.5~3 GPa、1400°C 以上で生成されるのに対し、 $\gamma-Lu_2S_3$ は 5~7 GPa、1600°C を超えた範囲で合成されることがわかった。その場観察実験により決定した温度-圧力相図の結果を基に、大型の高压合成装置を用いて、 Lu_2S_3 および Yb_2S_3 の γ 相の単一相試料の高温高压合成を試みた。その結果、出発物質に元素粉末を用いて、 $\gamma-Yb_2S_3$ および $\gamma-Lu_2S_3$ の単一相試料の合成に成功した。

ABSTRACT

Heavy-lanthanide sesquisulfides Ln_2S_3 ($Ln = \text{Lanthanide}$) have seven forms of crystal structure. Among them, the γ -phase (cubic, $I-43d$), which has Th_3P_4 -type structure, is expected for high-performance thermoelectric materials or optical materials. However, the γ -phase of heavy-lanthanide sesquisulfides Ln_2S_3 are difficult to synthesize at ambient pressure. While it has been reported that Lu_2S_3 was about 50% converted from the ε -phase (rhombohedral, $R-3c$) to the γ -phase under high pressure and high temperature, a high-quality single γ -phase sample of Lu_2S_3 ($\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$) has not been obtained so far.

In this study, we have tried to synthesize $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ under high pressure using a low-pressure phase (named ζ -phase, orthorhombic, Sc_2S_3 -type structure, $Fddd$), which was synthesized by CS_2 sulfidation methods at ambient pressure, and the elements as starting materials. In order to obtain the optimum condition for preparing high-quality samples of $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ under high pressure, detailed pressure-temperature (P-T) phase diagrams of Lu_2S_3 and an analogue compound Yb_2S_3 for comparison have been investigated by in-situ x-ray diffraction experiments using synchrotron radiation. The fundamental physical properties of the compounds were studied by electrical resistivity, specific heat, and magnetic susceptibility measurements between 2 K and 300 K. In-situ x-ray diffraction patterns were taken by an energy dispersive method using synchrotron radiation and a solid-state detector at Photon Factory (PF) in High Energy Accelerator Research Organization (KEK) and SPring-8. Large bulk samples of $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ and $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ were prepared at high temperatures and high pressures using a Kawai-type multi-anvil high-pressure apparatus.

Using the ζ -phase as the starting materials, the phase diagrams of Yb_2S_3 and Lu_2S_3 were investigated for the first time. Furthermore, we expanded the temperature and pressure region of the phase diagrams using elements as the starting materials. The P-T phase diagram of Lu_2S_3 is basically similar to that of Yb_2S_3 . However, the sequence of each crystal structure shifts to much higher temperature and pressure region for Lu_2S_3 . In order to obtain single phases of $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ and $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$, appropriate temperature and pressure conditions are needed (for $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$, pressure above 2.5 GPa and temperature above 1400°C, for $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$, pressure range between 5 and 7 GPa, above 1600°C). Based on the P-T phase diagrams, we succeeded in synthesizing single γ -phase samples of the compounds under high pressure. This results contribute development of next-generation thermoelectric and optical materials.

論文審査結果の要旨

希土類三二硫化物は、機能性材料への応用が期待されている材料である。本論文は、重希土類元素を含む希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln =重希土類元素) の高圧相に着目し、機能性材料としての物性評価が可能な Lu_2S_3 の純良単一相試料の合成を目指したものである。重希土類三二硫化物は、合成条件によって、7種類の結晶構造をとることが知られている。その中で、立方晶系 Th_3P_4 構造 ($I-43d$) は、 γ 相と呼ばれ、高性能な熱電変換材料や高感度のシンチレータ材料などの機能性材料への応用が期待されている。しかし、重希土類三二硫化物の γ 相は、常圧下では合成できず、高温高圧下でのみ合成報告がある。重希土類元素の Lu を含む希土類三二硫化物の γ 相 (γ - Lu_2S_3) は、低圧相を出発物質として、圧力7.7GPa, 温度 2000°C の条件下で、全試料の 50% が γ 相に転移することが報告されているが、単一相試料の合成には至っていないのが現状であった。

そこで、本論文では、出発物質に着目し、これまで先行研究では用いられていない低圧相の ζ 相を用いている。出発物質として用いた ζ - Lu_2S_3 は、常圧下で CS_2 硫化法を用いて合成したものを使用している。さらに、各元素粉末も出発物質として用い、 γ - Lu_2S_3 の純良単一相試料を得ることを試みている。希土類三二硫化物は温度・圧力条件によって複数の相が得られることから、単一相の生成は容易ではないことが予想されるが、 γ 相の単一相試料が得られる最適な条件を探索するため、放射光による強力なX線を用いた“高温高圧下その場観察実験”を行い、 Lu_2S_3 の試料合成過程を研究し、詳細な温度-圧力相図を作成することに成功している。さらに、 Lu_2S_3 と類似の温度-圧力相図を持つものと予想され、比較的容易な条件下で合成可能な Yb_2S_3 についても、同様の実験を行い、 Lu_2S_3 と比較研究することで、 γ 相が得られる条件は、 Lu_2S_3 の方が、より高い温度-圧力条件を要することなどを明らかにしている。これらの結果をもとに、 γ - Lu_2S_3 の最適合成条件として、5~7GPa, 1600°C と推測している。

さらに、大型の高圧合成装置を用いて、推測された温度圧力条件で、実際に、 γ - Lu_2S_3 の単一相試料の高温高圧合成を試みており、その結果、出発物質に元素粉末を用いることで、純良単一相試料の合成に、はじめて成功している。さらに、得られた純良試料を用いて、電気抵抗、比熱等の基礎物性の評価も行っている。

以上より、本論文は、これまで得ることができなかった γ - Lu_2S_3 の単一相の合成に成功しており、熱電変換材料、光学材料など次世代機能性材料開発につながる研究成果であり、当該分野への貢献が大であることから、博士(工学)の学位論文に値すると判断した。