

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410106

研究課題名(和文) 超高压合成法による水銀を含む白金酸化物の新物質探索と物性開拓

研究課題名(英文) Material and property development of mercury including platinum oxides using the technique of high-pressure synthesis

研究代表者

山本 文子 (Yamamoto, Ayako)

芝浦工業大学・公立大学の部局等・教授

研究者番号：50398898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ユニークな結合状態を有しながら揮発性と毒性のため研究例が少ない水銀複合金属酸化物のうち、Hg-Pt-Oの3元系において物質探索と機能開発を行った。原料であるHg及びPt酸化物を十分に反応させるため、4GPaの高圧下で合成を試みた。本研究の範囲では、唯一、Hg<sub>1-x</sub>Pt<sub>306</sub> (x=0-0.1)が単一相として得られ、これ以外の化合物は得られなかった。Hg<sub>1-x</sub>Pt<sub>306</sub>は、E<sub>g</sub>=0.02eVという非常にギャップの小さい半導体であった。また、磁性成分は検出されなかった。これは金属と半導体の境界にあり、圧力や元素置換により半導体金属転移を起こす可能性が高い。今後、この物質の機能開拓に興味を持たれる。

研究成果の概要(英文)：Material search and development of functions in Hg-Pt-O system were studied. Although Hg shows the unique bonding character, there are few reports of mercury including complex metal oxides since Hg is a highly volatile and toxic element. The samples were synthesized under a high pressure of 4GPa because enclosed condition is needed to react the raw materials of Pt and Hg oxides. Hg<sub>1-x</sub>Pt<sub>306</sub> (x=0-0.1) was an only stable compound in this system at least under the condition in this study. The compound shows semiconducting property with a very narrow gap of E<sub>g</sub>=0.02eV assuming thermal activation-type conduction, and no magnetic signal was detected. Since it seems to be on the border between metal and insulator, metalization of this compound is expected by an application of pressure or career control with element substitution.

研究分野：無機固体化学

キーワード：高圧合成 水銀含有白金酸化物 結晶構造 不定比化合物 輸送特性

## 1. 研究開始当初の背景

水銀(Hg)は、超伝導が初めて発見された元素であり、また、常圧で最高の超伝導臨界温度  $T_c=135\text{K}$  を持つ  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.2}$  の高  $T_c$  の鍵となる元素である。中性の状態では  $6s$  孤立電子対、陽イオンでは価電子帯直上に  $6s$ 、 $6p$  軌道を持つことから、異方的な混成軌道を形成しやすく、比較的大きいイオンでありながら高配位数を取らず、共有性の強い直線2配位を好むことが知られている。その結合状態が柔軟性に富む、実にユニークな元素である。Hgを含む物質開発は、その高揮発性、毒性の扱いもあってほとんど進んでいない。

研究代表者等はここ数年、高圧合成法を用いて Hg を含む複酸化物の系統的な物質探索を行なっている。特に、 $4d5d$  遷移金属 (Ru, Ir, Re など) との組み合わせにおいて、 $107\text{K}$  で鋭い金属絶縁体転移を生じる  $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、半金属的な性質を示す  $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $8.1\text{K}$  で超伝導転移を示す  $\text{Hg}_{0.4}\text{ReO}_3$  を初めて合成した。パイクロア型  $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  は、転移と同時に構造相転移と反強磁性秩序が生じるが、同族の Cd や Ca で置換した  $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  や  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ではそのような転移は生じない。一方、 $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  場合、Hg を Cd や Ca で置換してもその電気・磁気的特性を変わらない。また、六方晶ブロンズ型  $\text{Hg}_{0.4}\text{ReO}_3$  の置換体  $\text{Tl}_{0.4}\text{ReO}_3$  は超伝導を示さない。Hg は、中性子回折の解析から、 $\text{ReO}_6$  一次元鎖のトンネルをイオンのように、直鎖状に分布することが示されている。このように、金属複酸化物中の Hg の挙動は複雑多様であり、未だ解明されていない事象があると同時に新奇な物性が現れる可能性は大きい。

今回、Hg との組み合わせに白金(Pt)に注目したのは、Pt が強いスピン軌道相互作用を示す  $5d$  遷移金属であるとともに、その酸化物は2価、4価および両者の共存が可能で多様な結晶構造が期待できるからである。一般に、前者( $\text{Pt}^{2+}$ )は  $d^8$  に特徴的な平面4配位を持ち、後者( $\text{Pt}^{4+}$ )は  $d^6$  で八面体配位をとることが多

い。これらの酸化物は、バンド絶縁体が多いが、中には  $\text{Ni}_{0.25}\text{Pt}_3\text{O}_4$  や  $\text{CaPt}_2\text{O}_4$  など金属的な性質を示すものもある。金属性の起源は、伝導バンドへのキャリアの導入や積層する  $\text{PtO}_4$  面間の  $\text{Pt}5d$  軌道同士の結合が提案されている。このように  $5d$  遷移金属酸化物は  $3d4d$  のそれとは明らかに異なる現象が生じる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、超高压を用いて可能な限りすべての水銀含有白金酸化物を合成し、その組成制御によって特徴のある物性や機能を引き出すことである。合成過程における水銀の高揮発性や毒性を抑えるため、閉鎖系での合成が可能な超高压法を用いる。これにより通常の方法では安定化ができない超高压下でのみ合成可能な Hg-Pt-O 系新物質の合成および物性開拓に取り組む。これらの結果を踏まえて、水銀含金属酸化物全般の構造と物性の関連を総合的理解したい。

研究代表者の長期的研究課題「水銀、 $4d5d$  遷移金属、酸素の3元系、Hg-M-O で可能な限りの物質を高圧下で合成し、元素の置換や不定比性の制御により新奇物性の発現を図る。」のうち、今課題では、M を Pt に絞り、図1にあげた4化合物のAをHgとした、 $\text{HgPt}_3\text{O}_6$ 、 $\text{HgPt}_3\text{O}_4$ 、 $\text{HgPt}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HgPt}_2\text{O}_3$  を高圧下で合成し、その組成、構造、物性を研究する。さらに、Hg-Pt-O で未知組成の物質を探索する。

また、本系ではPtが2価、4価とスキップしているため電荷密度波が生じやすく、これがドーピングや置換などにより解消される過程で、電荷秩序が解かれ、超伝導を発現する可能性がある。また、イリジウム酸化物同様、スピン軌道相互作用が強いため、一見金属となる状況でバンド絶縁体となる可能性もある。これらの物性制御も合わせて行いたい。

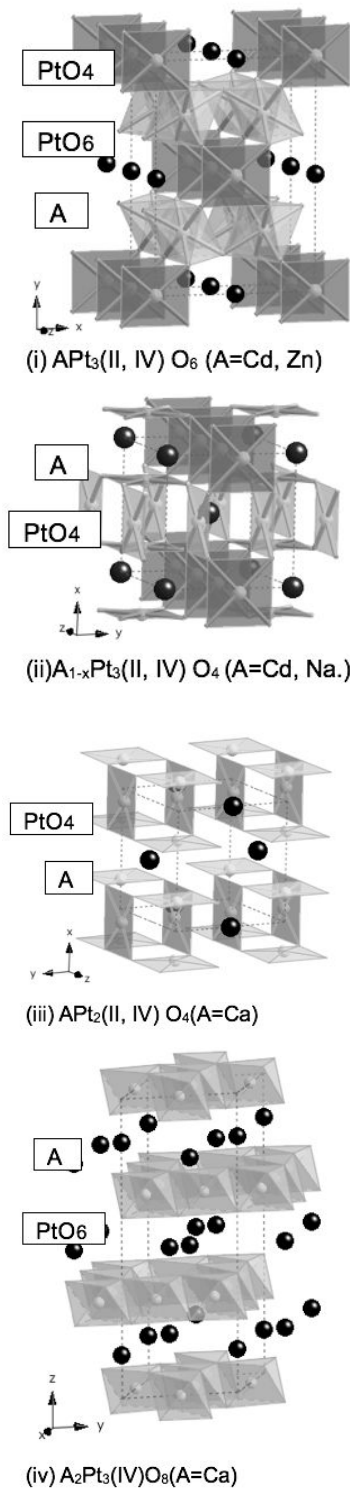


図1 本研究課題で合成を試みる  $Hg_xPt_yO_z$  の結晶構造モデル

### 3. 研究の方法

目的化合物は、(i)  $HgPt_3(\text{II, IV})O_6$ 、(ii)  $HgPt_3(\text{II})O_4$ 、(iii)  $HgPt_2(\text{II, IV})O_4$ 、(iv)  $Hg_2Pt_3(\text{IV})O_8$  の4種(図1の結晶構造モデル参照)である。(i)は、存在することは報

告されているが、物性および構造解析の報告はない。(ii)-(iv)は、合成の報告例はないが、イオン半径の近いCaもしくはCdで同構造の物質の存在が報告されているので、超高压法を用いればHg化合物も安定化できる可能性は高い。

試料は、700ton及び180tonキュービックアンビル型高温高压装置を用いて、2-6 GPaの圧力下で合成する。原料に  $HgO$ 、 $PtO_2$ 、Ptおよび必要に応じてその他の金属酸化物を用い、目的の組成比にて混合および成形を行う。 $PtO_2/Pt$ 比によりPt(II)/Pt(IV)比の制御が可能となる。これを金セルに密封し、ヒーターとともに圧力媒体に入れて、油圧シリンダーにより加圧、加熱して試料を得る。生成物は粉末X線回折装置、SEM-EDX、熱天秤などを用いて評価する。

物性は電気抵抗率、直流磁化率、必要に応じ、比熱、ホール係数、熱起電力などを測定する。また、目的化合物に対し欠損ならびに置換によるキャリア注入などの組成制御を行い、物性を変化させて超伝導や金属絶縁体転移などの発現を誘導する。

### 4. 研究成果

#### (1) $HgPt_3O_6$ の合成、評価及び物性

$APt_3O_6$  ( $A=\text{Hg, Cd, Ca}$ )をそれぞれ、化学量論組成から出発して高压合成したところ、 $A=\text{Ca}$ 及びCdではほぼ単一相が得られたが、 $A=\text{Hg}$ では、第2相が出現した。これは原料の  $HgO$  が分解してHgとなり、試料容器の金(Au)と反応したためと推測された。これが原因となって組成比のズレが生じることを抑えるためHgを過剰に仕込んで単一相が得られる条件を検討した。その結果、Hgを20%過剰に仕込んだ時が最適であることが明らかとなった。

このようにして得られた  $HgPt_3O_6$  の粉末X線回折パターンを図2に示す。この解析により、図中に示した格子定数を決定した。

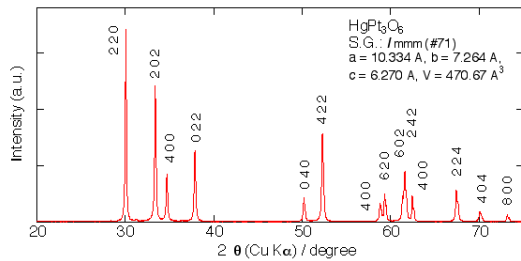


図2 HgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>の粉末X線回折パターン

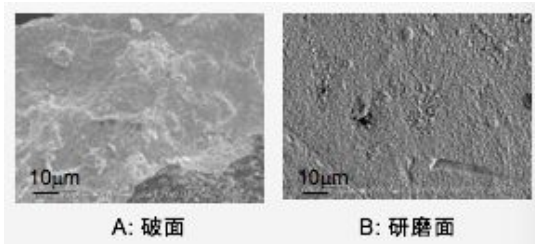


図3 HgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>のSEM写真

また、この生成物の研磨面の組成をエネルギー分散型X線組成分析器により定量した。その結果、Hgには、Cd同様、欠損方向に0.14の不定比性が明らかになった。電気抵抗率の温度依存性の測定から、伝導特性は半導体的であった。この伝導機構を熱活性型と仮定し、解析した結果、エネルギーギャップ ( $E_g$ ) は0.02eVとは非常に小さかった。CdPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>の  $E_g = 0.04$  よりも格子定数が大きいにも関わらず、抵抗率の絶対値もギャップも小さくなっている点は興味深い。この結果は、HgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>が組成変化、あるいは外部圧力で金属に転移する可能性を示唆している。

これらの結果は、固体化学の国際学会で発表され、その後、講演や出版の打診があるなど海外から一定の評価を受けている。今後、論文として報告する予定である。また、国内セラミックスや高圧関係の学会並びに研究会でも発表された。

## (2) Hg-Pt-Oの高圧合成法による物質探索

図1(ii-iv)の物質が合成可能かどうかを検討した。図4に3元系A-Pt-O (A=Cd, Ca, Na, ...)の相図を示す。出発組成を目的組成と同じ、もしくは10-20%hg過剰とし、4GPa,

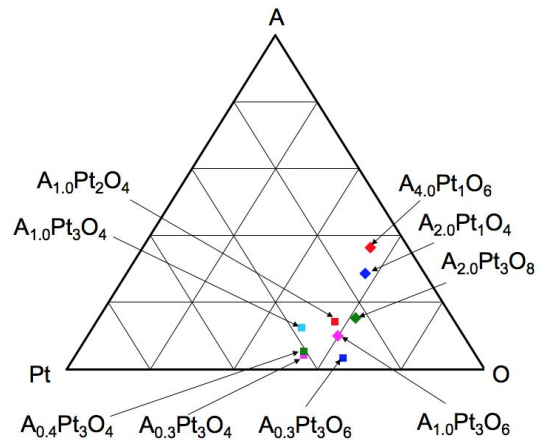


図4 3元系A-Pt-O(A=Cd, Ca, Na, ...)の相図

900-1,000°Cの条件で合成した。(ii)については代表的にNa<sub>0.25</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が知られており、これをHgで置換するよう試みたが、目的化合物が生成した痕跡はなかった。(iii)に関しては、報告されているCaPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とは異なり、HgPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の組成で出発しても得られる物質はHgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>であることが明らかとなった。(iv)に関しても(iii)と同様であった。結果的に出発組成が変わらず、HgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>構造に起因するX線回折パターンと未知相が得られ、明らかに(ii-iv)の物質に基づく判断されるパターンは得られなかった。この結果より、少なくとも本研究における合成条件においてはHg-Pt-Oにおける安定相はHgPt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>のみであることが明らかになった。今回、Ptは二価と四価の両方をとる可能性があるため、出発原料の酸素量も重要となり、物質の安定条件を探索する上での問題を複雑にしている。

## (3) まとめ

最後に本研究の成果を総括する。Hgというユニークな結合状態を有しながら揮発性と毒性のため研究例が少ない複合金属酸化物のうち、本課題ではPtという5d遷移金属を組み合わせてHg-Pt-Oの3元系において物質探索と機能開発を行った。原料であるHg酸化物をPt酸化物と反応させるため、キュービックアンビル型高温高圧装置を用

いて 4 GPa の圧力下で合成した。本研究の範囲においては、唯一  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pt}_3\text{O}_6$  ( $x=0-0.1$ ) が単一相として合成され、これ以外の組成の化合物は得られなかった。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Pt}_3\text{O}_6$  は  $E_g = 0.02\text{eV}$  という非常にギャップの小さい半導体で磁性成分は検出されなかった。現状で金属と半導体の境目にあるので、圧力や元素置換により半導体-金属転移を起こす可能性が高い。今後もこの物質の物性研究を進めることが期待される。

#### 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 0 件)

[学会発表](計 4 件)

##### (1) Ayako YAMAMOTO

“High-pressure synthesis of A-Pt-O system (A=Ca, Cd, Hg)”

16th European Conference on Solid State Chemistry (国際学会)

2017 年

##### (2) 山本文子

「不定比性を有する白金及びモリブデン複合酸化物の高圧合成」

茨城大学重点研究グループ「超高压環境下での機能性物質の物性開発」

2017 年

##### (3) 山本文子

「高圧法による Hg-Pt-O 系の新物質合成」

第 1 回固体化学フォーラム研究会

2017 年

##### (4) 山本文子

「 $\text{APt}_3\text{O}_6$  (A = Ca, Cd, Hg) の高圧合成とその性質」

日本セラミックス協会 2016 年年会

2016 年

[その他]

ホームページ等

<http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~ayako/topics/e3%83%88%e3%83%94%e3%83%83%e3%82%af%e3%82%b9.html>

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

山本 文子 (YAMAMOTO, Ayako)

芝浦工業大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号:50398898

##### (2)研究分担者、連携研究者、研究協力者

なし