

平成23年 5月26日現在

機関番号： 82401
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2008~2010
 課題番号： 20550135
 研究課題名 (和文) 水銀を含むパイロクロア型酸化物の合成と機能開拓
 研究課題名 (英文) Synthesis and function development of mercury-including pyrochlore-type oxides
 研究代表者
 山本 文子 (YAMAMOTO AYAKO)
 独立行政法人理化学研究所・無機電子複雑系研究チーム・基幹研究所研究員
 研究者番号： 50398898

研究成果の概要 (和文)： 超高压合成法を用いて、水銀を含むパイロクロア型酸化物の合成と機能開拓を行った。その結果、新たに半金属的伝導を示すパイロクロア型酸化物 $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を合成することに成功した。さらに、ヘキサゴナルブロンズ構造を有する Hg_xReO_3 ($x=0.4$) を新規に合成し、これが 8.0 K 以下で超伝導を示すことを見いだした。この超伝導臨界温度は、加圧により、4 万気圧(4GPa)で最高 11.1 K にまで上昇した。

研究成果の概要 (英文)： Synthesis and function development of mercury-including pyrochlore-type oxides were studied. We have successfully prepared a new half-metallic compound, $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, with pyrochlore-type structure. We have also obtained a new superconductor, Hg_xReO_3 ($x=0.4$), with hexagonal bronze structure. The superconducting critical temperatures were 8.0 K and 11.1 K at ambient and 4 GPa, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2009年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,900,000 | 1,170,000 | 5,070,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：遷移金属酸化物、水銀含有酸化物、パイロクロア型構造、ヘキサゴナルブロンズ構造、超伝導

1. 研究開始当初の背景

膨大な無機化合物の中で、Hg を含む複酸化物はその例が非常に少なく、無機化合物の結晶構造データベース (ICSD) 登録 89,368 件中 735 件を数えるのみで、しかもその半数は Hg

系高温超伝導銅酸化物である。これは、HgO が 450℃ という低温で熱分解するため、通常の固相法での反応が難しいことが一因であろう。近年になり、高酸素圧閉鎖系の装置を用いることで、 Ag_2HgO_2 や $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が新規に合成されており、水銀

含有酸化物は発展途上の領域といえる。一方、スピネルやパイロクロアといった磁性イオンが正四面体格子を持つ物質群は、その幾何学的フラストレーションから低温で相転移を生じることが多く、現在、精力的に研究が進められている。このような状況下、申請者らはパイロクロア構造を持つ $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を高圧法により新規に合成し、これが約 110K で鋭い金属絶縁体転移を生じるとともに、同時にこの温度で磁化の著しい抑制が生じることを明らかにした。

内外の研究状況としては、限られた研究機関のみでの行なわれているのが現状である。 Hg は毒性があるので扱いに注意が必要で、十分な安全対策を備えた設備が必要であり、現在、国内では産総研、東工大など、海外ではマックスプランク研などである。我々の研究所には研究環境が整い、また、 Hg が完全に閉鎖系で合成できる高圧装置を有しているので、 Hg 酸化物の新物質探索を行う条件が整っている。

2. 研究の目的

パイロクロア型酸化物 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の中で、 $\text{A}^{2+}/\text{B}^{5+}$ の組み合わせは、1980 年代にその多くが報告されている。しかし、この時点では、相としての存在が示されただけで、物性の詳細はほとんど報告されていない。 $\text{B}=\text{Re}, \text{Ir}$ のとき、 $\text{A}=\text{Ca}$ や Cd ではその構造が安定化しているが、 Hg ではなぜか報告されていない。もし、実現すれば、これらは 5 価の d 電子数が 2 および 4 であり、 t_{2g} 軌道にからむ磁性と伝導の振る舞いに興味を持たれる。

本研究では、 $\text{Hg}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ をパイロクロア構造で安定化し、単相化を目指す。特に、 $\text{Hg}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、同属の $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が通常のパイロクロア型で唯一超伝導 ($T_c=1.2\text{K}$) を示すことから、 $\text{Hg}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ではより高い臨界温度を持つ超伝導が期待される。また、 Ir においては、金属的伝導が期待されるため、低温での超伝導や金属絶縁体転移が期待される。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

静水圧の高いキュービックアンビルプレスを用いて、約 4 万気圧 (4GPa) の超高压下で、600-1000°C の熱処理を行う。原料は、金属酸化物、金属水酸化物とともに、酸化剤 (KClO_3 など) を必要に応じて用いる。

(2) 測定・解析・評価

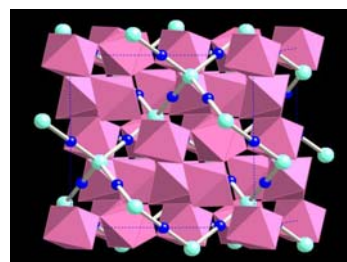
合成された試料は、粉末 X 線回折により、相を同定し、不純物相が検出されれば、合成条件を変化させて、単一相に最適な条件を見つける (山本)。単一相が得られれば、磁化率、抵抗率などの物性測定を行う (山本)。また、種々の物性測定から磁気構造や電子構造を考察し、電子状態の全体像を考察する (大串)。さらに、新物質の構造パラメータの精密化や温度依存性を測定し、構造と物性の関係を明らかにする (橋爪、山本)。加えて実験室のみならず、Spring8 などの放射光施設も利用して、より精密な解析を行う (橋爪)。あわせて、外部機関との共同研究、試料提供も積極的に行う (山本)。

4. 研究成果

(1) $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ および $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Tl}$) の合成、構造および物性

HgO , IrO_2 に KClO_3 を 4 GPa の圧力下で 1000°C, 30 分の加熱を行った。急冷により得られた試料は、図 1 に示すパイロクロア型の単一相で、今までに報告のない組成である。 Ir は 4 価から出発したにもかかわらず、酸化剤により 5 価となり、同時にこの構造が安定化されたと考えられる。 $\text{A}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Tl}$ も同様に合成を行い、単一相を得て、構造、物性を調べた。

これらの電気抵抗率は、ほとんど温度依存性のない特異な挙動を示した。 $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ で見られた金属



$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$
 桃色 8 面体:
 BO_6 ,
 青丸:A,
 水色丸:O

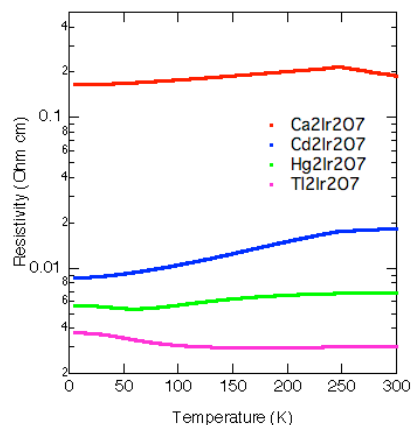


図 1 $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Tl}$) のパイロクロア型結晶構造 (上) および電気抵抗率の温度依存性 (下)

絶縁体転移は観察されなかった。しかしながら、単純な金属的伝導でもなく、ホール係数の測定等から、半金属的伝導が示唆される。これは、伝導および磁性を担う Ir がスピン軌道相互作用の強い 5d 金属であることに起因していると考えられる。このような例は、他の Ir 酸化物でも報告されており、これらの物質が単にバンド幅広い通常金属的描像では説明できないことを示していると考えられる。

(2) Hg_xReO_3 ($x=0.4$) の合成と超伝導特性

HgO と ReO_2 を 1.0 : 1.0 で混合し、4 GPa の圧力下で 700°C、15 分の加熱を行った。得られた試料は、粉末 X 線回折より Hg_xReO_3 の単一相であり、また、組成分析の結果、 x は約 0.4 であることが明らかとなった。ちなみに、余分の Hg は単体およびセルとの反応により合金となって系外に排出される。

結晶構造は、当初予想されたパイロクロア型構造ではなく、図 2a に示す六方晶タンズステンブロンズ型構造(例: $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$)であることが明らかになった。格子定数は、 $a = 0.7366(1)\text{\AA}$, $c = 0.7506(1)\text{\AA}$ である。

この物質は、図 2b に示すように室温から低温まで金属的伝導を示し、8.0K 以下で超伝導を示した。また、磁化測定により、この温度以下で十分な反磁性を示すことも確認されている。

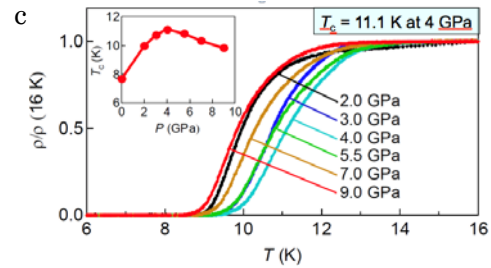
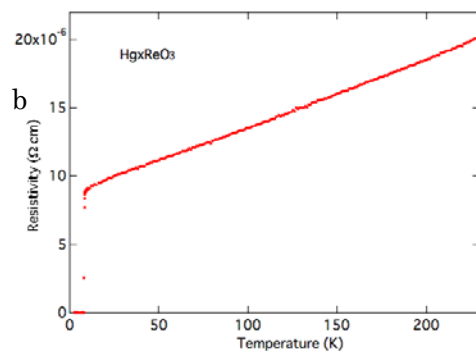
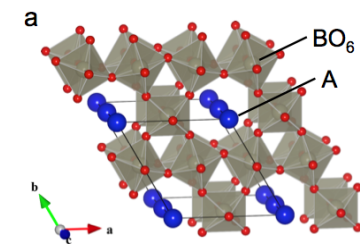


図 2 Hg_xReO_3 の (a) 結晶構造、(b) 電気抵抗率温度依存性、(c) 圧力下での電気抵抗率電気依存性

また、圧力を印加することで 4 GPa で T_c が 11.1 K まで上昇し、これ以上では低下した。この化合物の T_c は、同構造で今まで報告されているを上回るものであり、その理由に興味を持たれる。現在、中性子回折などの構造解析を行なって、構造と物性の関係の研究を進めている。

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 4 件)

- ① M. Yoshida, M. Takigawa, A. Yamamoto, and H. Takagi, "Metal-Insulator Transition and Magnetic Order in the Pyrochlore Oxide $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ " J. Phys. Soc. Jpn., 80, 034705, 1-9, (2011), 査読有
- ② K. Ohgushi, A. Yamamoto, Y. Kiuchi, C. Ganguli, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Takagi, "Superconducting phase at 7.7 K in the Hg_xReO_3 compound with a hexagonal bronze structure", Phy. Rev. Lett. 106, 017001.1-4 (2011), 査読有
- ③ A. Yamamoto, D. Hashizume, H.A. Katori, T. Sasaki, E. Ohmichi, T. Nishizaki, N. Kobayashi, H. Takagi, "Ten layered hexagonal perovskite $\text{Sr}_5\text{Ru}_{5-x}\text{O}_{15}$ ($x = 0.90$), a weak ferromagnet with a giant coercive field $H_c \sim 12$ T", Chem. Mater., 22 (2010) 5712-5717, 査読有
- ④ M. Miyazaki, R. Kadono, K.H. Satoh, M. Hiraishi, S. Takeshita, A. Koda, A. Yamamoto, H. Takagi, "Magnetic ground state of pyrochlore oxides close to metal-insulator boundary probed by muon spin rotation" Phys. Rev. B 82 (2010) 094413, 1-11, 査読有

[学会発表] (計 22 件)

- ① 山本文子 「遍歴系 $4d5d$ パイロクロアの構造と物性」第 4 回 三機関連携「量子複雑現象」研究会, 2010. 12. 20, 東京都台東区
- ② 山本文子 「パイロクロアの金属絶縁体転移と構造相転移」中性子構造科学研究会, 2010. 12. 14, 茨城県東海村
- ③ 山本文子 「 $4d, 5d$ 遷移金属パイロクロアの構造および物性における周期性」東京大学物性研究所短期研究会: パイロクロアの金属絶縁体転移, 2010. 05. 27 千葉県柏市,
- ④ 山本文子 「新しい遍歴的パイロクロア絶縁体転移を生じる $Tl_2Rh_2O_7$ と生じない $Tl_2Ir_2O_7$ 」科学研究費特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」研究成果報告会、2010. 01. 07 京都府京都市
- ⑤ A. Yamamoto et al, “Structure and magnetic properties of a new $10H$ -type $Sr_5Ru_{5-x}O_{15}$ ”, Gordon research conference, 2009. 08. 30 Oxford, UK.
- ⑥ 山本文子ほか, 「新規金属絶縁体転移物質 $Tl_2Rh_2O_7$ の合成と物性」, 日本物理学会秋季分科会、2009. 07. 27, 熊本県熊本市
- ⑦ A. Yamamoto et al, “Metal-insulator transition in $Tl_2Rh_2O_7$ pyrochlore”, 科研費特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」Euro-Jpn frustration meeting, 2009. 05. 14 Lyon, France.
- ⑧ 山本文子ほか, 「パイロクロア型 $A_2Ru_2O_7$ ($A = Hg, Cd, Ca, Tl$) 金属絶縁体転移における圧力下挙動」、第 49 回高圧討論会、2008. 11. 12 兵庫県姫路市
- ⑨ 山本文子, 「 $A_2Ru_2O_7$ ($A = Hg, Cd, Ca, Tl$) における圧力制御および圧力誘起金属絶縁体転移」、第 30 回応用磁気学会新化合物磁性研究会、2008. 10. 29 東京都
- ⑩ A. Yamamoto, “Metal-insulator transition in Ru-pyrochlore $Hg_2Ru_2O_7$ with Ru^{5+} vs $Tl_2Ru_2O_7$ with Ru^{4+} ”, 科研費特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」第 2 回東京セミナー、2008. 07. 27 東京都文京区

他 12 件

[図書] (計 1 件)

山本文子, (社) 応用物理学会、超電導分科会スクールテキスト「高温超伝導体データブック」分担執筆, 第 7 章 Hg 系銅酸化物 p197-206, (2009)

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/r-world/research/lab/asi/green-cefm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 文子 (YAMAMOTO AYAKO)

独立行政法人理化学研究所・無機電子複雑系研究チーム・基幹研究所研究員
50398898

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

大串 研也 (OHGUSHI KENYA)

東京大学・物性研究所・特任講師
30455331

橋爪 大輔 (HASHIZUME DAISUKE)

独立行政法人理化学研究所・物質構造解析チーム
前任研究員
00293126