

Na-Ru-O 系化合物の結晶構造と磁性

独立行政法人 産業技術総合研究所 コピキタスエネルギー研究部門

鹿野 昌弘*

1994 年、前野らにより、Ru 系層状ペロフスカイト (K_2NiF_4) 型酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導転移が報告された¹⁾。一方、歪んだペロフスカイト型 ($GdFeO_3$ 型) 化合物の $SrRuO_3$ や $CaRuO_3$ が、高い金属的な導電性を示しながら局在磁気モーメント持つことは良く知られている^{2,3)}。低温での磁気的な挙動など、Ru 系の複合酸化物は、強相関電子系の物理を研究する上で、重要な対象として注目されている物質群である。最近、著者らのグループは、Na-Ru-O 系の新規な化合物である Na_2RuO_4 、 $NaRuO_2$ 、 $Na_xRuO_2 \cdot yH_2O$ の合成に成功した^{4,5)}。本講演では、それらの物質の結晶構造と磁性を中心に関連物質を交えながら解説する。

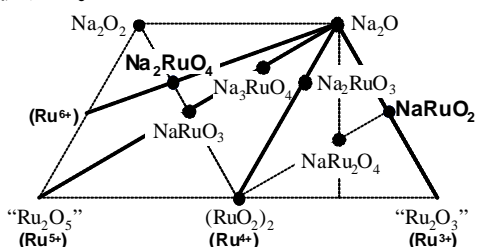


Fig.1 Phase diagram of ternary Na-Ru-O system⁶⁾.

Fig.1 は、今までに報告されている Na-Ru 系酸化物の相図である。“ Ru_2O_3 ”と“ Ru_2O_5 ”は、この図を作成するための「仮想的な」化合物として示してある。さらに、試料合成の際、必要な出発原料として、 Na_2O_2 も付加してある。既知の化合物では、Ru イオンの価数は +3 と +4 の混合状態から +5 の間に収まっており、今回報告する $NaRuO_2$ では +3、 Na_2RuO_4 では +6 と、非常に特異な価数を Ru イオンが示していることが分かる。

Na_2RuO_4 は、 RuO_2 と Na_2O_2 (または Na_2CO_3) を混合後、Au ボートに載せ、酸素気流中で 900 K、12 時間焼成することで合成した。 $NaRuO_2$ は、 Na_2RuO_4 と Ru 金属粉を混合後 Au チューブに Ar 封入し、1173 K で 12 時間さらに 1273 K で 120 時間焼成することで合成した。 Na_2RuO_4 は吸湿性が高く大気中で不安定な物質なので、秤量や混合等の操作は、全て Ar ガスで満たされたドライボックスの中で行った。 $Na_xRuO_2 \cdot yH_2O$ は、 $NaRuO_2$ を蒸留水に入れ-

晩攪拌後濾過することで得ることができる。

Na_2RuO_4 を長時間焼成すると、針状の単結晶が成長するので、それを用いた結晶構造解析が可能である。Fig.2 は、 Na_2RuO_4 における Ru イオンと酸化物イオンの配列を模式的に示したものである。頂点共有した二種類の RuO_5 三方両錐体が、擬一次元鎖状構造をとった新規な構造であることが分かる。Fig.3 は、 Na_2RuO_4 の磁化率の温度依存性を示したものである。一次元的な構造を反映したブロードなピークが 74 K に観測される。しかし、37 K の近傍に変曲点が存在し、これ以下の温度領域では 3 次元的な磁気秩序の存在が予想される。比熱測定においても、37 K 近傍での相転移の存在が確認されている。Fig.4(a) は、 $NaRuO_2$ の粉末 X 線回折パターンを示している。Rietveld 解析の結果、 $NaRuO_2$ は、空間群 $R-3m$ で示される $NaFeO_2$ 型構造を持つ物質であることがわかった(Fig.5(a))。 $NaRuO_2$ は、

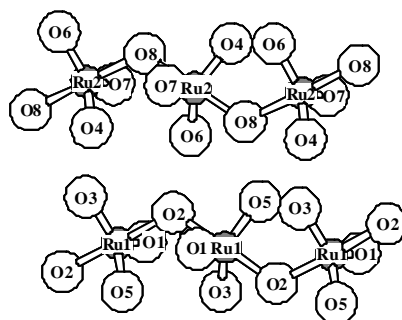


Fig.2 Tilting of the corner sharing RuO_5 bipyramids⁴⁾. (© 2004 American Chemical Society)

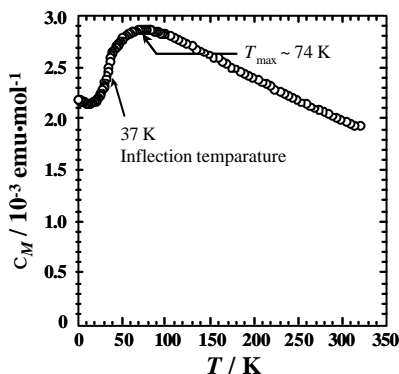


Fig.3 Temperature dependence of magnetic susceptibility for Na_2RuO_4 ⁴⁾. (© 2004 American Chemical Society)

* 〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31、e-mail: shikano.masahiro@aist.go.jp

大気中で不安定な物質であり、シリカゲルで乾燥させたデシケーター内に一晩保存しただけで、Fig.4(b)において「*」で示したような第二相を生じさせてしまう。この第二相は、Fig.4(c)で示す $\text{Na}_x\text{RuO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ であることが明らかになっている。 NaRuO_2 を合成する際、長時間の焼成により、平板上の単結晶が成長する。 $\text{Na}_x\text{RuO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ については、この平板状の単結晶を用いて構造解析が可能であり、その結果、Fig.5(b)で

