

Sr_xRhO₂ yH₂O の合成と物性

横国大院 天野豪、上原政智

二次元三角格子 CoO₂層をもつ Na_xCoO₂において、巨大熱起電力や¹⁾、ソフトケミカル的手法での Na イオンの deintercalate と結晶への水和により、磁氣的相互作用の起源を示唆するような超伝導の出現が報告されている²⁾。我々は CoO₂層と同じ、二次元三角格子 RhO₂層を持つ Sr_xRhO₂ に注目した。本系において Sr 欠損によるキャリア数調整および、水分子を挿入した Sr_xRhO₂ yH₂O が、Co 系のように超伝導性を持つのかどうか、ということ調べた。水和した Na_xCoO₂の超伝導 T_cが電子系のカイネティックエネルギーに比例するならば、Co より遍歴性の強い Rh 系においてはより高い T_cを持つことも期待できる。

Sr_xRhO₂の結晶構造は Na_xCoO₂と同じ構造を持つことが知られている³⁾。x=0.5 において Rh イオンの形式価数は+3 となり、low spin state と仮定すると、d 軌道は閉殻となりバンド絶縁体であると予想できる。この母物質に対して Sr を欠損させることによって d 軌道にホールがドーブされる。Sr を x=0.175 まで減らすことができれば、Rh の形式価数は超伝導が出現する Na_xCoO₂の Co の形式価数と等しく+3.65 となる。

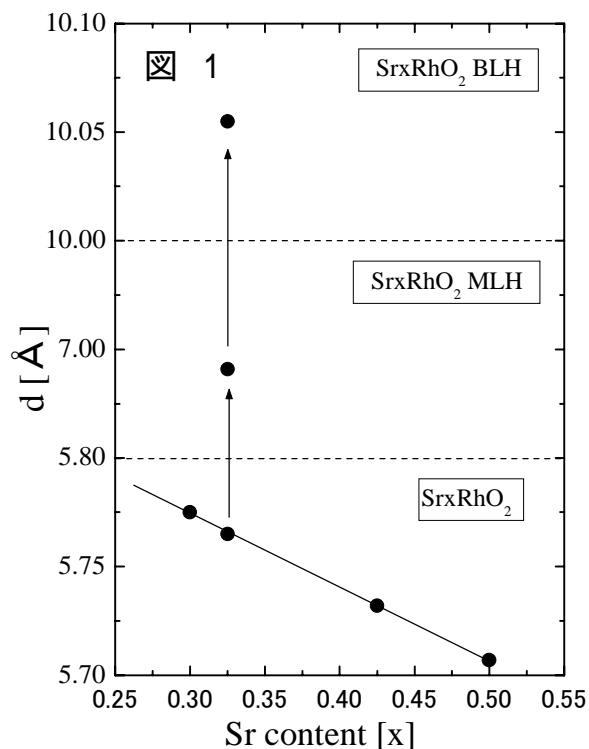
合成は通常の固相反応法により行った。SrCO₃と Rh₂O₃を秤量混合し 950 °C 空气中で複数回焼成することで Sr_xRhO₂の焼結体を得た。仕込量で x=0.425 までの単相を作成することに成功した。粉末 x 線測定により、RhO₂層間距離は Sr が欠損するに伴い広がると確認した。(図 1 参照)

x=0.425 の物質に対して、Br₂+ アセトニトリル溶液に 7 日間つけこむことにより、ソフトケミカル的手法によって Sr を欠損させた。この物質は水洗することで、水分子が intercalate され RhO₂層間距離が広がる。

Na_xCoO₂と同様に一層水和(MLH)、二層水和(BLH)の二つの相が存在することが確認できた。(図 1 参照)

このときの Sr 量は、無水和物の層間距離から換算して x=0.325 であることがわかった。

我々はさらに Sr を欠損させるために電気化学法を用いた。溶液に Na₂S₂O₈(1M)水溶液、陽極に Sr_xRhO₂ (x=0.425)、陰極に Pt 電極を用いた。1mA の定電流を 1 時間流



すことにより、 $x=0.3$ の Sr_xRhO_2 が得られた。

電気抵抗測定では、 $\text{Sr}_x\text{RhO}_2(x=0.5)$ において予想通り絶縁体的傾向がみられた。また Sr 欠損によって絶縁体的傾向が弱まり、ホールドープがされていることが確認できた。水分子の intercalate に対しては、一層分 intercalate に対しては大きな変化は見られないものの、二層分 intercalate させることで半導体的傾向は大幅に抑制された。(図 2 参照)

磁化測定では、Sr 量を欠損させることに伴い、低温部での磁化率の上昇がみられた。これは ホールドープによって生じた Rh^{4+} の影響だと思われる。また 300K における磁化率も増大し、キャリア数の増加によるパウリ常磁性の増大を反映していると思われる。

現在までの所、1.8 K までの測定で超伝導性は確認できていない。

- 1) I.Terasaki et.al, Phys. Rev. B 56, R12 685(1997)
- 2) K.Tanaka et.al, Nature 422, 53(2003)
- 3) R.Horyn et.al, Journal of Alloys and Compounds 262-263, 267(1997)

