

原著論文

(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ (AE = Ca, Sr, Ln = Sm, Nd, Pr) 単結晶の フラックス合成と構造

井口浩詠¹, 坂倉輝俊¹, 石澤伸夫^{1,2,*}

¹名古屋工業大学大学院未来材料創成工学専攻, 466-8555 愛知県名古屋市中区御器所町

²名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Flux Growth and Structure of (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ (AE = Ca, Sr, Ln = Sm, Nd, Pr)

Hironaga IGUCHI¹, Terutoshi SAKAKURA¹, Nobuo ISHIZAWA^{1,2,*}

¹Department of Frontier Materials, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

²Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi 507-0071

Received April 16, 2011; E-mail: ishizawa@nitech.ac.jp

Single crystals of (Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄, (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, and (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ were first grown by the flux method using alkaline earth chlorides. The compounds crystalize in a noncentrosymmetric and chiral space group *I*4₁. Single-crystal structure analysis revealed that the structure is composed of isolated RuO₆ octahedra embedded in a matrix which comprises crystallographically independent seven M sites accommodating both alkaline earth (AE) and lanthanide (Ln) atoms in a statistical way. Since the RuO₆ octahedra have no direct connection with each other, the (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ structure can be regarded as a zero-dimensional octahedral network structure in contrast with the three-dimensional octahedral network structure in LnRuO₃ perovskites, two-dimensional octahedral sheet structure in AE₂RuO₄, or one-dimensional octahedral chain structure in Ln₃RuO₇. Well-developed (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ crystals were surrounded almost octahedrally by the {011} faces with subsidiary {110} and {001} faces. The relationship between the faces and atomic structure is discussed. The mean oxidation state of Ru was approximately +4.75 in these compounds, suggesting that the one of the two crystallographically independent Ru sites is occupied mainly by Ru⁵⁺ and the other site is almost evenly populated by Ru⁴⁺ and Ru⁵⁺. The (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ compounds are isostructural with AE₁₁Re₄O₂₄ and AE₁₁Os₄O₂₄, leading to an understanding that the low mean valence of +4.75 for Ru, compared with +6.5 for Re or Os, is provided by the replacement of a part of AE²⁺ cations with Ln³⁺ in the flexible matrix.

Key Words: (Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄, (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄, Flux Growth

1. はじめに

白金族金属とは Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt の 6 つの金属元素を指す。これらは電子材料や耐熱材料としての貴重な資源であるとともに、自動車用排ガス浄化触媒や燃料電池用触媒としての需要が急増している。白金族金属および希土類元素は高価かつ供給量が不安定なため、それらの使用を減らす技術や使用しない技術の開発が進んでいる。しかし、その代替にあたっては、これらの有用な機能が白金族金属や希土類などの重たい原子のどのようなところから生じているのかを知る必要がある。残念ながら、重原子が共存する複雑な化合物に関する構造化学的知識の蓄積はあまり進んでいない。

白金族金属のひとつである Ru が RuO₆ 八面体として存在する複合酸化物を RuO₆ 八面体ネットワークの次元性に基づいて次のように分類することができる。

1) 三次元構造：頂点共有した RuO₆ 八面体をもつペロフスカイト型 AERuO₃ (AE はアルカリ土類元素), パイロクロア型 Ln₂Ru₂O₇ (Ln はランタノイド元素) など。

2) 二次元構造：RuO₆ 八面体層が絶縁性 AEO 層で隔てられている層状ペロフスカイト型 AE₂RuO₄ など。

3) 一次元構造：頂点共有した RuO₆ 八面体が一次元鎖を形成する Ln₃RuO₇ など。

4) ゼロ次元構造：孤立した RuO₆ 八面体が絶縁性マトリックスに埋め込まれている (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄ など。

1) の三次元構造に含まれる SrRuO₃ は強磁性および強誘電性を示すマルチフェロイック結晶として知られている一方、CaRuO₃ は常磁性結晶である[1,2]。2) の二次元構造に含まれる Sr₂RuO₄ は、Cu を含まない酸化物超伝導体として知られている[3]。3) の一次元構造に含まれる Ln₃RuO₇ は低温で反強磁性転移を示すことが知られており、伝導度の温度依存性から一次元伝導体であると考えられている[4]。4) のゼロ次元構造に含まれる (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄ は本研究グループが見出した Ru 化合物である[5,6]。Ru よりも平均してもう少し高い電荷を示す他の白金族金属を含む化合物では、AE₁₁Os₄O₂₄ (AE = Sr, Ba), AE₁₁Re₄O₂₄ (AE = Ca, Sr) などと同型構造をとる[7-10]。

われわれは混合原子価をとる金属を含む低次元構造物質の探索をおこなっており、一連の探索の過程において標記の新規化合物の存在を見出したので報告する。

Table 1 Conditions of syntheses and major products.

Target compound	Batch	Mole fractions			W ^{*2} (g)	T ₁ ^{*3} (°C)	H ^{*3} (h)	T ₂ ^{*3} (°C)	R ^{*3} (°C·h ⁻¹)	Furnace ^{*4}	Major products ^{*5}
		Ln ₂ O ₃ ^{*1}	RuO ₂	AECl ₂ ^{*1}							
(Sr,Nd) ₁₁ Ru ₄ O ₂₄	igu_1	1	1	9	5.00	1100	6	800	3	M	Nd ₃ RuO ₇ + Nd ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_2	1	1	19	5.00	1100	6	700	4	M	Nd ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_3	1	1	19	2.50	1100	12	700	5	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	igu_4	1	1	19	2.50	1100	12	700	10	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	igu_12	1	1	19	5.00	1100	6	1000	5	M	Nd ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_13	1	1	19	5.00	1000	6	900	5	M	Nd ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_14	1	1	19	5.00	900	6	800	5	M	Nd ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_29	3	2	38	5.00	1100	6	1000	1	M	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
(Sr,Pr) ₁₁ Ru ₄ O ₂₄	igu_46	3	2	38	5.00	1100	6	1000	1	M	Nd ₃ RuO ₇
	igu_22	3	2	38	5.00	1100	6	1000	5	M	Pr ₃ RuO ₇ + Pr ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_24	1	8	152	5.00	1100	6	800	5	M	(Sr,Pr)RuO ₃ + Pr ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_25	3	2	38	5.00	1100	6	800	5	M	Pr ₃ RuO ₇ + Pr ₂ Ru ₂ O ₇
	igu_26	3	2	38	5.00	1100	6	1000	1	M	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄ + Pr ₃ RuO ₇
	igu_27	1	1	19	5.00	1100	6	1000	1	M	Pr ₃ RuO ₇
	igu_47	3	2	38	5.00	1100	6	1000	1	M	Pr ₃ RuO ₇ + Pr ₂ Ru ₂ O ₇
(Ca,Sm) ₁₁ Ru ₄ O ₂₄	igu_39	3	2	38	5.00	1100	6	1000	1	M	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄ + Sm ₃ RuO ₇
(Ca,Nd) ₁₁ Ru ₄ O ₂₄	cnr2	2	1	9	4.97	1100	10	700	4	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	17	3	1	9	5.00	1100	10	700	4	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	cnr1	4	1	9	4.76	1100	10	700	4	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	cnr3	2	1	9	10.01	1100	10	700	1	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	cnr4	2	1	12	9.97	1100	10	700	1	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄
	cnr5	2	1	15	10.00	1100	10	700	1	KS	M ₁₁ Ru ₄ O ₂₄

^{*1} Ln and AE stand for lanthanide and alkaline earth metals, respectively.

^{*2} Total weight of the mixture of chemicals.

^{*3} Samples are heated to a temperature T₁ with a holding time H, and then cooled to a temperature T₂ with a cooling rate R, and then furnace cooled.

^{*4} M and KS stand for the muffle furnace and Kanthal Super MoSi₂ furnace, respectively.

^{*5} M₁₁Ru₄O₂₄ stands for (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ where AE and Ln indicate elements given in the target compound in the first column of the table.

2. 実験

2.1 結晶の育成

(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ (AE = Ca, Sr, Ln = Sm, Nd, Pr)の単結晶育成をフラックス法により行った。出発原料にはランタノイド酸化物 Pr₂O₃ (99.99 %, (株)高純度科学研究所), Nd₂O₃ (99.9 %, 和光純薬工業(株)), Sm₂O₃ (99.9 %, 和光純薬工業(株)), 酸化ルテニウム RuO₂ (99.9 %, (株)高純度化学研究所), フラックスとしてアルカリ土類金属塩化物 SrCl₂ (99 %, (株)高純度科学研究所), CaCl₂ (99 %, (株)高純度化学研究所)を用いた。フラックス合成には、扉開閉式電気マッフル炉(KYK-1X, (株)共栄電気炉製作所)および炉床昇降式カンタルスーパー炉(SPM6512, 丸祥電器(株))を使用した。マッフル炉での合成では出発原料となる粉末試薬をアルミナ坩堝に入れて蓋をし、さらにアルミナ粉末が敷かれた大きな坩堝に入れて蓋をすることで2重坩堝とした。カンタルスーパー炉での合成では空間的な制限から粉末試薬が入ったアルミナ坩堝に蓋をただけで、2重坩堝は用いなかった。坩堝を電気炉の中に入れ、大気中で昇温、保持した後、電気炉の電源を切り室温まで炉冷した。各合成バッチの出発原料比および電気炉の温度制御スケジュール等を Table 1 に示す。合成後、蒸留水を用いてフラックスを溶解除去し、単結晶を取り出した。

2.2 結晶の評価

合成された単結晶は SEM(JSM-7000F, 日本電子(株))および EDS(JED-2300, 日本電子(株))を用いて観察、評価した。

結晶の同定、対称性の決定、晶癖の決定、構造の決定などは単結晶 X線回折法を用いて行った。晶癖の決定では結晶をφ軸の周りに回転させながらビデオ撮影を行い、あらかじめ決定した方位行列に基づいて面指数を求めた。晶癖の決定以外では、ボンド法を用いて結晶をあらかじめ球形に整形し、吸収補正を正確に行うとともに結晶表面の不純物の除去を行った。回折データの測定には、イメージングプレートを用いた R-AXIS RAPID AUTO-S((株)リガク)および CCD 検出器を用いた SMART APEX II(ブルカー・エイエックスエス(株))を使用した。光源には Mo Kα(λ = 0.7107 Å)を用いた。構造解析には Shelxl[11]および解析プログラムパッケージ WinGX[12]を用いた。構造の描写には ATOMS(Shape Software, USA)を用いた。構造データを Table 2 に示す。(Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄については示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TG)を行った(DTG-60H, (株)島津製作所)。分析試料として0.2 mm程度の結晶約500個(合計約10 mg)を集め、空气中、加熱速度10 °C·min⁻¹で室温から1000 °Cまで昇温過程で測定した。

3. 結果と考察

3.1 単結晶の生成状態

合成バッチ cnr1 で得られた(Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄結晶を Fig.1 に示す。結晶は黒色で金属光沢があった。結晶の大きさは最大で300 μm程度であり、Fig.2 に示すように、八面体形状、ないしはその先端部が削れたような形の自形が多く見られた。

Table 2 Crystal data of $(\text{AE}, \text{Ln})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ (AE = Ca, Sr, Ln = Sm, Nd).

$\text{Ca}_{3.73}\text{Sm}_{7.27}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$						$\text{Ca}_{4.20}\text{Nd}_{6.80}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$					
Formula	$\text{Ca}_{3.73}\text{Sm}_{7.27}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$					$\text{Ca}_{4.20}\text{Nd}_{6.80}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$					
Space group	Tetragonal, $I4_1$					Tetragonal, $I4_1$					
$a/\text{\AA}$, $c/\text{\AA}$	$a = 11.1883(1)$, $c = 15.9653(2)$					$a = 11.2395(16)$, $c = 16.0640(32)$					
Z	4					4					
Crystal size/mm	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$					$0.03 \times 0.03 \times 0.02$					
Data name	igu_39j					cnr2					
2θ range/deg.	$2\theta < 100$					$2\theta < 90$					
Measured reflections	93922					11317					
Independent reflections	10381					4371					
R_{int}	0.0303					0.0241					
$R_{\text{F}}(\text{Fo} > 3\sigma(\text{F}))$	0.0219 (Used reflections : 9633)					0.0234 (Used reflections : 3983)					
Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}^*$	Sm (%)	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}^*$	Nd (%)	
M1	0.20175(2)	0.26922(2)	0.259224(12)	0.00736(5)*	91.4(3)	0.76931(5)	0.79768(4)	0.00938(2)	0.00747(9)*	90.1(3)	
M2	0.23079(2)	0.70179(2)	0.240757(12)	0.00706(5)*	88.9(2)	0.20180(4)	0.76981(5)	-0.00987(2)	0.00693(9)*	87.6(3)	
M3	0.28764(3)	0.97715(3)	0.162951(17)	0.00756(6)*	74.1(2)	0.47667(5)	0.70942(6)	-0.08648(4)	0.00842(14)*	60.8(3)	
M4	0.28790(3)	0.47691(3)	0.086787(17)	0.00776(6)*	75.4(2)	0.70968(6)	0.52349(5)	0.08692(4)	0.00764(13)*	60.3(3)	
M5	0.5	0.5	0.25574(6)	0.0161(2)*	31.1(4)	0	0.5	0.00760(10)	0.0156(3)*	37.6(5)	
M6	0	1	0.24390(6)	0.0149(2)*	27.2(4)	0	1	0.24307(10)	0.0187(3)*	42.4(6)	
M7	0	0.5	0.21076(4)	0.00882(12)*	8.9(2)	0	1	0.03974(8)	0.0091(3)*	4.8(3)	
Ru1	0.00002(4)	0.74996(4)	0.12494(4)	0.00518(2)*		0.00035(8)	0.75017(8)	0.12528(8)	0.00526(5)*		
Ru2	0.49986(4)	0.74996(4)	0.12500(4)	0.00526(2)*		0.49996(8)	0.74987(8)	0.12500(8)	0.00545(5)*		
O1	0.1094(3)	0.6101(3)	0.0978(2)	0.0124(4)		0.1098(5)	0.6137(5)	0.0999(3)	0.0117(8)		
O2	-0.0098(3)	0.7990(3)	0.00750(19)	0.0084(4)		-0.0091(5)	0.7932(5)	0.0044(4)	0.0082(9)		
O3	-0.1214(2)	0.8813(2)	0.15430(18)	0.0093(4)		-0.1220(5)	0.8779(4)	0.1551(3)	0.0101(8)		
O4	-0.1538(3)	0.6664(3)	0.11882(19)	0.0108(4)		-0.1472(4)	0.6587(4)	0.1183(3)	0.0063(7)		
O5	0.0101(3)	0.7084(3)	0.24634(18)	0.0069(4)		0.0107(5)	0.7021(5)	0.2414(4)	0.0068(8)		
O6	0.1450(2)	0.8446(3)	0.13180(17)	0.0089(4)		0.1382(5)	0.8479(6)	0.1343(4)	0.0159(11)		
O7	0.3954(3)	0.6141(3)	0.1514(2)	0.0086(4)		0.3924(5)	0.6161(5)	0.1502(4)	0.0089(9)		
O8	0.4104(3)	0.8293(3)	0.2180(2)	0.0089(4)		0.4135(5)	0.8328(5)	0.2159(4)	0.0084(9)		
O9	0.6115(3)	0.8802(3)	0.0972(2)	0.0079(4)		0.6058(5)	0.8833(5)	0.0954(4)	0.0084(9)		
O10	0.3895(3)	0.8273(3)	0.04863(19)	0.0088(4)		0.3960(5)	0.8220(5)	0.0434(4)	0.0122(9)		
O11	0.6043(3)	0.6775(3)	0.2069(2)	0.0102(4)		0.6117(4)	0.6722(4)	0.1998(3)	0.0069(7)		
O12	0.5887(3)	0.6710(3)	0.0354(2)	0.0080(4)		0.5890(5)	0.6754(5)	0.0344(4)	0.0082(8)		

* U_{eq} stands for the equivalent isotropic atomic displacement parameter U_{iso} calculated from the anisotropic ones.

前者は大きな結晶に多く、後者は小さな結晶に比較的多く見られた。晶癖の解析結果と構造との関係は 3.9 で述べる。

3.2 副生成物

種々のバッチで得られた主な結晶の同定結果を Table 1 に示す。副生成物として $\text{Ln}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ あるいは $(\text{AE}, \text{Ln})\text{RuO}_3$ が得られた。目的結晶が得られた合成バッチの

うち、マッフル炉を使用した igu_39, igu_29, igu_26 では出発組成は $\text{Ln}/\text{Ru} = 3/1$ であったが、EDS 分析による目的結晶の組成比は $\text{Ln}/\text{Ru} = 1.75/1$ であった。しかし、igu_39, igu_29, igu_26 と同様の温度制御プログラムを用い、出発組成を $\text{Ln}/\text{Ru} = 2/1$ として合成を行った igu_27 では目的結晶が得られなかった。また、igu_39, igu_29, igu_26 と同様の Ln/Ru

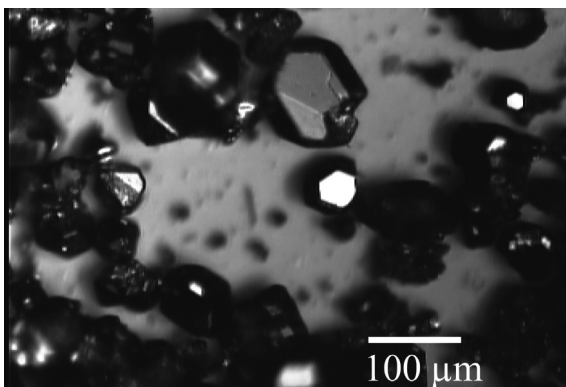


Fig.1 As-grown crystals of $(\text{Ca}, \text{Nd})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ after removal of flux.

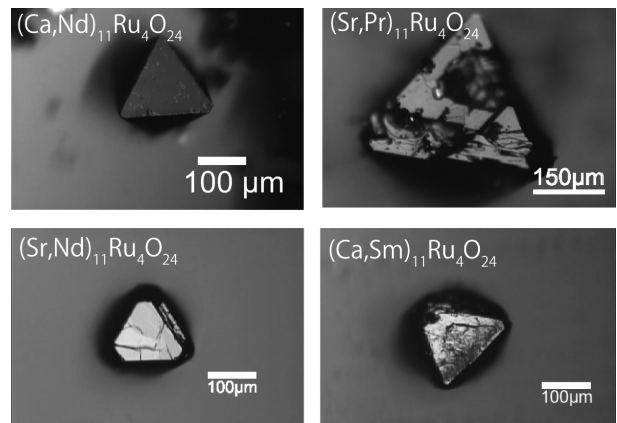


Fig.2 Micrographs of $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ crystals with developed faces.

Table 2 Continued.

Sr _{4.04} Nd _{6.96} Ru ₄ O ₂₄						Sr _{4.83} Pr _{6.17} Ru ₄ O ₂₄					
Tetragonal, I ₄						Tetragonal, I ₄					
a = 11.4210(2), c = 15.8722(2)						a = 11.4436(1), c = 15.9573(2)					
Z						Z					
Crystal size/mm						Crystal size/mm					
Data name						Data name					
2θ range/d g.						2θ range/d g.					
Measured reflections						Measured reflections					
Independent reflections						Independent reflections					
R _{int}						R _{int}					
R _F (Fo > 3σ(F))						R _F (Fo > 3σ(F))					
0.0242 (Used reflections : 9577)						0.0233 (Used reflections : 9405)					
Atom	x	y	z	U _{iso} /U _{eq} *	Nd (%)	x	y	z	U _{iso} /U _{eq} *	Pr (%)	
M1	-0.29557(3)	0.76766(3)	-0.23980(2)	0.00547(6)*	85.6(4)	-0.20429(3)	0.73245(4)	0.26007(2)	0.00680(7)*	73.5(4)	
M2	0.20385(3)	0.76829(3)	-0.01020(2)	0.00482(6)*	78.0(4)	0.23235(4)	0.70450(3)	0.239657(19)	0.00710(7)*	78.7(4)	
M3	0.47643(3)	0.70834(3)	-0.09105(2)	0.00572(7)*	80.9(4)	0.47595(4)	0.70793(4)	-0.09056(2)	0.00739(8)*	65.2(4)	
M4	-0.02404(3)	0.70878(3)	-0.15919(2)	0.00559(7)*	77.2(4)	0.29218(4)	0.47594(4)	0.09056(2)	0.00730(7)*	66.8(4)	
M5	0	1	-0.23603(6)	0.00987(13)*	31.4(5)	0.5000	0.5000	0.26328(6)	0.01207(16)*	21.4(6)	
M6	0	1	0.23462(6)	0.00999(15)*	19.5(5)	0.0000	1.0000	0.23599(6)	0.01134(15)*	27.3(6)	
M7	0	1	0.00525(17)	0.0268(2)*	0	0.0000	1.0000	0.0001(2)	0.03016(12)*	0	
Ru1	-0.00052(5)	0.74997(6)	0.12521(5)	0.00367(2)*		-0.00009(6)	0.75000(6)	0.12477(4)	0.00514(2)*		
Ru2	0.50022(5)	0.75037(6)	0.12500(5)	0.00403(2)*		0.50001(6)	0.75002(6)	0.12500(5)	0.00552(2)*		
O1	0.1224(3)	0.6208(3)	0.1071(2)	0.0094(5)		0.1302(3)	0.6282(3)	0.10393(19)	0.0089(4)		
O2	-0.0087(3)	0.7729(3)	0.0030(2)	0.0080(5)		-0.0104(3)	0.7820(3)	0.0044(2)	0.0085(5)		
O3	-0.1316(3)	0.8714(3)	0.1451(2)	0.0085(5)		-0.1194(3)	0.8768(3)	0.1412(2)	0.0125(5)		
O4	-0.1302(3)	0.6382(3)	0.1227(2)	0.0099(4)		-0.1406(2)	0.6500(2)	0.12017(17)	0.0094(4)		
O5	0.0094(3)	0.7179(3)	0.2457(2)	0.0067(5)		0.0085(3)	0.7266(3)	0.2457(2)	0.0094(5)		
O6	0.1440(2)	0.8481(2)	0.12858(17)	0.0065(3)		0.1267(3)	0.8630(3)	0.12718(17)	0.0106(4)		
O7	0.4013(3)	0.6145(3)	0.1535(2)	0.0088(5)		0.3940(3)	0.621(3)	0.1531(2)	0.0093(5)		
O8	0.4135(3)	0.8306(3)	0.2152(3)	0.0080(6)		0.4103(3)	0.8255(3)	0.2161(3)	0.0104(6)		
O9	0.6065(3)	0.8786(3)	0.0977(2)	0.0075(5)		0.5994(3)	0.8851(3)	0.0983(2)	0.0106(6)		
O10	0.3888(3)	0.8243(3)	0.0499(2)	0.0080(4)		0.3879(3)	0.8239(3)	0.05072(19)	0.0103(5)		
O11	0.6053(3)	0.6846(3)	0.2074(2)	0.0090(5)		0.6049(3)	0.6841(3)	0.20674(19)	0.0105(5)		
O12	0.5889(3)	0.6740(3)	0.0320(3)	0.0073(5)		0.5842(3)	0.6692(3)	0.0333(2)	0.0085(5)		

* U_{eq} stands for the equivalent isotropic atomic displacement parameter U_{iso} calculated from the anisotropic ones.

比を用い、放冷開始温度を 1000 °C から 800 °C に変更した igu_25 でも目的結晶が得られなかった。一方、カンタルスーパー炉を用いた合成では、出発組成が Ln/Ru = 2/1、放冷開始温度が 700 °C の igu_3, igu_4 で目的結晶が得られた。Fig.3 に示すように両電気炉における放冷速度には大きな差があり、この差によって異なる反応がおきたのではないかと考えている。出発原料比の条件等についてはまだよくわからない点が多い。しかし、目的結晶が得られる原料比率付近に Ln₃RuO₇ や Ln₂Ru₂O₇ が低温安定相として存在するため、少し Ln 過剰側から比較的速い速度で高温から冷却した場合に目的結晶相が優先的に出現すると思われる。(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ は高温安定相と推定されるが、これは急冷実験などを通して今後確かめる必要がある。

3.3 化学組成

EDS による簡易定量分析は検出された全種類の元素に対して行った。たとえばバッチ igu_39 で得られた一結晶である (Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄ に対し、Ru 量を 4 と仮定して各原子数%から化学組成を求めると、Ca_{4.07}Sm_{7.18}Ru_{4.00}O_{20.2}Al_{0.03} となった。この場合、不純物として微量な Al 成分が結晶表面から検出されたが、これは結晶洗浄の不十分さに起因すると推定された。酸素などの軽元素に対する強度検出の不正確さを考慮すると、目的とした結晶の化学組成はどのバッチにおいても M₁₁Ru₄O₂₄ であると推定された。AE/Ln 比は 3/8 から 5/6 の間

にあった。なお、塩素の存在は観察した全ての結晶において検出限界以下であった。フラックスとして用いた AECl₂ の一部の AE が目的結晶に取り込まれたのであるから、これらに結合していた Cl は何らかの形で二次相の反応に関与するか、あるいは揮発したはずである。反応で生成した塩化物がもしあったとすれば、それらはフラックス洗浄中に溶出したものと思われる。

(Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄, (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ における平均 AE/Ln 比は EDS 分析からそれぞれ 4.0/7.0, 4.1/6.9, 4.1/6.9, 3.9/7.1 と見積もられた。AE, Ln, O の原子価をそれぞれ +2, +3, -2 とすると、(Ca,Sm)₁₁Ru₄O₂₄, (Ca,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Nd)₁₁Ru₄O₂₄, (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ における Ru の平均原子価はそれぞれ +4.75, +4.77, +4.77, +4.72 と求められる。最終的な化学組成は構造解析の結果に基づいて Table 2 のように決定したが、これらの値は (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ をのぞいてほぼ誤差の範囲で EDS の分析結果と一致した。(Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ では X 線解析から見積もられた Sr/Pr 比がやや大きくなったが、この回折データの精度は比較的悪く、今後の検討課題となっている。

Fig.4 の AEO-LnO_{1.5}-RuO_{2+δ} 擬三元系状態図に示すように、Ru の原子価が +4 から +5 まで自在に変わることが可能ならば、(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ は AE/Ln = 1/10 ~ 5/6 の範囲をとるはずである。しかし今回フラックス法で合成された結晶はいずれも AE/Ln 比が 3.7/7.3 から 4.8/6.2 の範囲にあり、

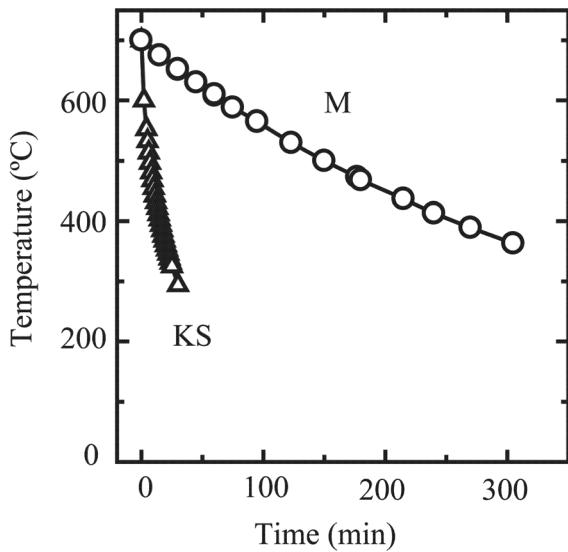


Fig.3 Changes in temperature in the muffle furnace (M) and the Kanthal Super MoSi₂ furnace (KS) as a function of time after power off at 700 °C.

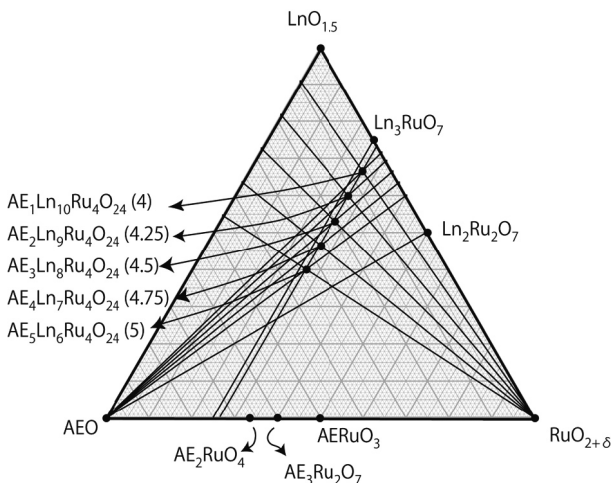


Fig.4 Phase relationship in the AEO-LnO_{1.5}-RuO₂₊₅ pseudoternary system. The number in parenthesis indicates the oxidation state of Ru.

Sr_{4.83}Pr_{6.17}Ru₄O₂₄を除けば、いずれも AE₄Ln₇Ru₄O₂₄に近かった。この組成は Ru の平均原子価が+4.75 に相当する。フラックス法ではなく、フローティングゾーン法などを用いて AE と Ln を目的組成で強制的に固溶させれば、もう少し広い範囲で結晶ができる可能性があると思われる。

3.4 結晶格子

(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ の結晶格子は体心正方格子 (body centred tetragonal, BCT) であるが、擬似面心立方格子 (pseudo face-centred cubic, pFCC) にとることもできる。Fig.5 にこれらの関係を示す。この pFCC の単位胞の大きさは (Sr,Pr)₁₁Ru₄O₂₄ の場合、およそ a₁ = 16.18 Å, a₂ = 16.18 Å, a₃ = 15.96 Å, α = β = γ = 90° である。

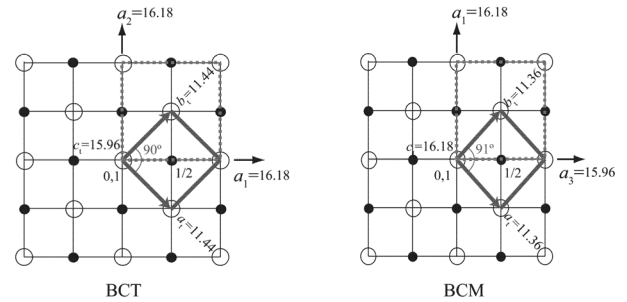


Fig.5 Geometrical relationship between pseudo face-centred cubic cell (dashed line) and body-centred tetragonal cell (thick line) of (AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ in the left figure, and a monoclinically distorted cell (thick line) with γ ~91° caused by wrong choice of axes in the right figure. The a₃ axis in the right figure is compressed with respect to a₁ for view purpose.

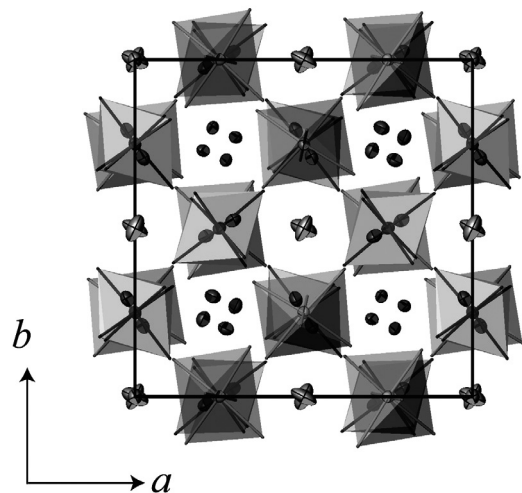


Fig.6 Structure of M₁₁Ru₄O₂₄ viewed along the c axis. Oxygen atoms at the corner of RuO₆ octahedra are omitted.

体心正方格子は pFCC の a₃ 軸を c 軸にとることによって得られるが、間違えて a₁ あるいは a₂ を c 軸にとると、γ 角が 91° 程度に歪んだ偽の体心単斜格子 (body centred monoclinic, BCM) が得られる。このラウエ対称は 4/m あるいは 4/mmm にならずに 2/m となる。M₁₁Ru₄O₂₄ の構造に関する文献にはラウエ群 2/m を報告してあるものがあるが、これは格子軸をとり間違えている可能性があると思われる。

3.5 結晶構造

X 線回折の結果から、(AE,Ln)₁₁Ru₄O₂₄ は正方晶系で対称中心がなく、キラルな空間群 I₄₁ に属することがわかった。Fig.6 および Fig.7 に示すように、これらの結晶は独立した RuO₆ 八面体が AE および Ln イオンからなるマトリックスに埋め込まれたような構造をとる。Table 2 に示すように、Ru には結晶学的に独立な 2 種類の席が存在し、AE および Ln は独立な 7 種類の M 席に統計的に存在する。合成された全ての M₁₁Ru₄O₂₄ 化合物において M1-M4 席に Ln が、M5-M7 席には AE が優先的に占有することがわかった。Ca 系化合物では M1-M4 席に存在する Ln の占有率が Sr 系よりも高く、それとは対照的に Sr 系化合物では M5-M7 席に存在する Ln の

占有率が Ca 系よりも低かった。AE の種類による占有率の変化はマトリックス構造の柔軟性を示唆している。

3.6 ヤーン・テラー歪

結晶中の Ru1O_6 および Ru2O_6 八面体の形状はやや異なっていた。Table 3 に示すように、 Ru1O_6 八面体の体積は Ru2O_6 八面体よりも僅かに大きい。また、 Ru1-O1 距離および Ru1-O3 距離は他の Ru-O 距離よりも長く、 c 軸に対してほぼ垂直方向に対向している。Ru は +2 から +8 までの広い範囲の原子価をとることができる $4d$ 遷移金属である。構造解析および EDS 分析の結果は、結晶内には Ru^{4+} と Ru^{5+} が存在することを示唆していた。正八面体結晶場におかれた d 電子軌道は、二重に縮退したエネルギーの高い e_g 軌道 (dz^2 軌道, dx^2-y^2 軌道) と三重に縮退したエネルギーの低い t_{2g} 軌道に分離する [13]。 Ru^{5+} は t_{2g} 軌道に $4d$ 電子を 3 個もつので、その配位八面体は正八面体に近くなる。一方、量子化軸の z 方向に伸びた八面体結晶場では e_g 軌道の縮退が解け、 dz^2 軌道はエネルギー準位が低くなり、電子を受容しやすくなる。 Ru^{4+} は $4d$ 電子を 4 個もつので、このような正方ヤーン・テラー歪をもつ配位多面体において安定化される。 $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ に含まれる Ru の平均原子価はおおよそ +4.75 であるので、ほぼ正八面体に近い結晶場にある Ru2 席には Ru^{5+} が優先的に存在し、正方ヤーン・テラー歪をもつ結晶場におかれた Ru1 席には残る Ru^{4+} および Ru^{5+} がほぼ等しい割合で混在すると推定された。

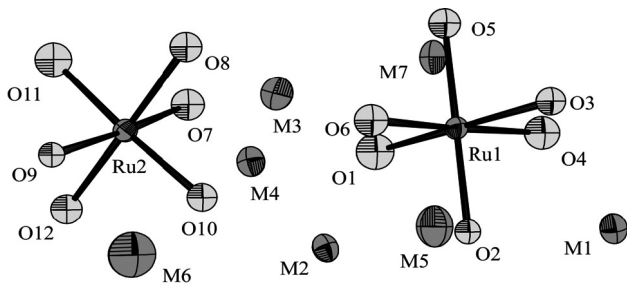


Fig.7 Crystallographically independent atom positions around Ru1O_6 and Ru2O_6 octahedra in $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sm}$) viewed along an axis close to a .

Table 3 Ru-O distance (\AA) and octahedral volume (\AA^3) in $(\text{Ca}, \text{Sm})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$.

Ru1-O6	1.941(3)	Ru2-O11	1.932(3)
Ru1-O2	1.957(3)	Ru2-O10	1.939(3)
Ru1-O4	1.961(3)	Ru2-O12	1.953(3)
Ru1-O5	1.997(3)	Ru2-O7	1.963(3)
Ru1-O1	2.033(3)	Ru2-O9	1.970(3)
Ru1-O3	2.055(3)	Ru2-O8	1.999(3)
volume	10.362	volume	9.880

3.7 ペロフスカイト構造との関係

Fig.6 のように $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ を c 軸から投影すると RuO_6 八面体はそれぞれ孤立しているにもかかわらず、少しペロフスカイトらしく見える。これはペロフスカイトの八面体席 (B 席) に一部の M 原子が入ったり、空孔があったりするためである。具体的には $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ の M1, M2, M5, M6, M7 が

ABO_3 型ペロフスカイトの A 席の原子に相当し、M3, M4 が Ru1, Ru2 とともに B 席の原子に相当する。Fig.8 にこのようにして描画したペロフスカイト単位胞のつながりを示す。M1-M4 は空間群 $I4_1$ (No. 80) の一般位置 (8b), M5-M7 は特殊位置 (4a) にある。Ru1, Ru2 も特殊位置 (4a) にある。したがって M3 と M4 を B 席として勘定すると、

$\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24} = \text{M}_7(\text{M}_4\text{Ru}_4)\text{O}_{24} = 8 \times \text{A}_{7/8}\text{B}_1\text{O}_3$ となり、A 席が 1/8 だけ欠けたペロフスカイトと見做すことが可能になる。Fig.8 ではこの A 席の欠陥を V で示した。

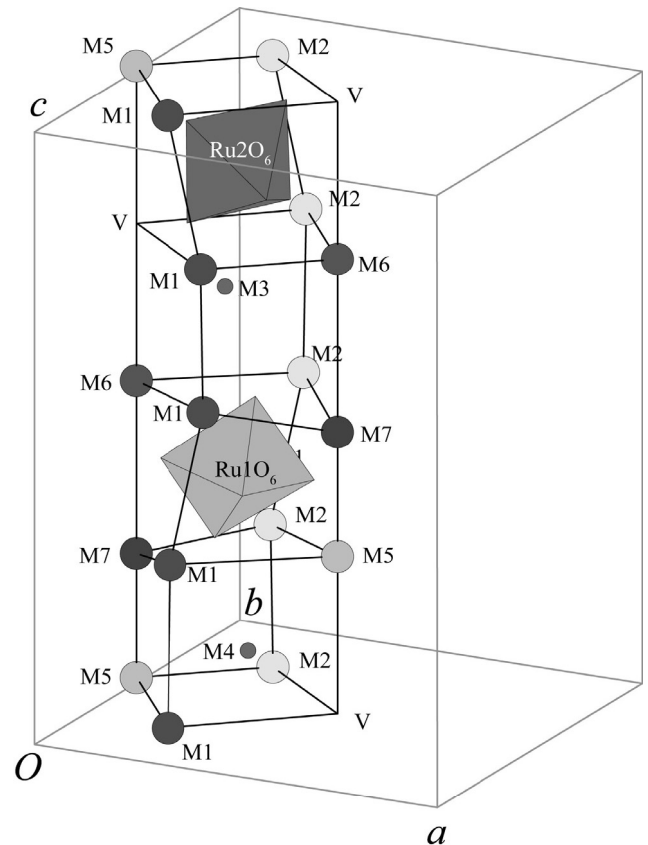


Fig.8 Defect perovskite-type ABO_3 unit cells stacked along the c axis in $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$. The M3 and M4 atoms occupy the B-sites as well as Ru1 and Ru2, whereas the M1, M2, M5, M6 and M7 atoms and vacancies (denoted by V) occupy the A-sites. Oxygen atoms around M3 and M4 are omitted for view purpose.

このように、 $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ を A 席欠陥型ペロフスカイト構造の一つとしてとらえることは、複雑な組成をもつ化合物を構造化学的に体系化しようとする観点からは有意義であるかもしれない。しかし実際には B 席の M 原子は周辺の 8 個前後の酸素と配位している、ペロフスカイトの八面体席とはかなり様子が異なる。また、ペロフスカイトの性質に重要な役割を果たす直線的な B-O-B 結合が $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ には存在せず、酸素を介した Ru イオン間の超交換相互作用は期待できない。したがって $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ はやはり孤立した八面体からなるゼロ次元化合物として、三次元ネットワーク構造をもつペロフスカイトとは切り離して考えた方がよいと思われる。

3.8 類似構造

本研究で得られた化合物と類似の化学組成をもつものに $\text{Ca}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$ (I_4) が存在する[7]。そのほかにも、対称中心をも

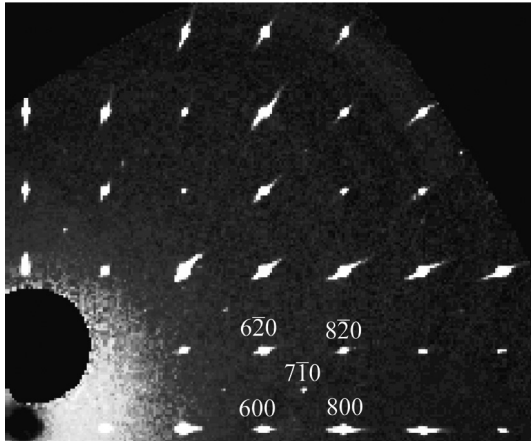


Fig.9 The $hk0$ reciprocal section of $(\text{Ca,Nd})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$. The presence of $7\bar{1}0$ reflection indicates a missing of the glide symmetry in I_4/a .

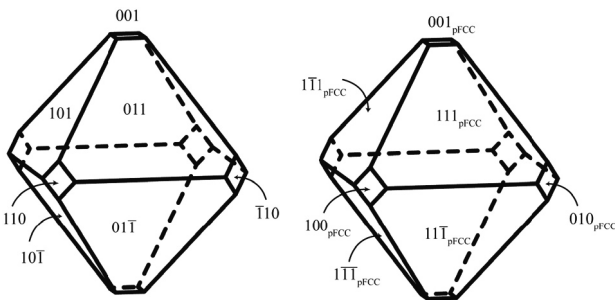


Fig.10 Crystal faces of $(\text{AE,Ln})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$. Face indices are given based on the body-centred tetragonal cell (left) and on the pseudo face-centred cubic (pFCC) cell (right).

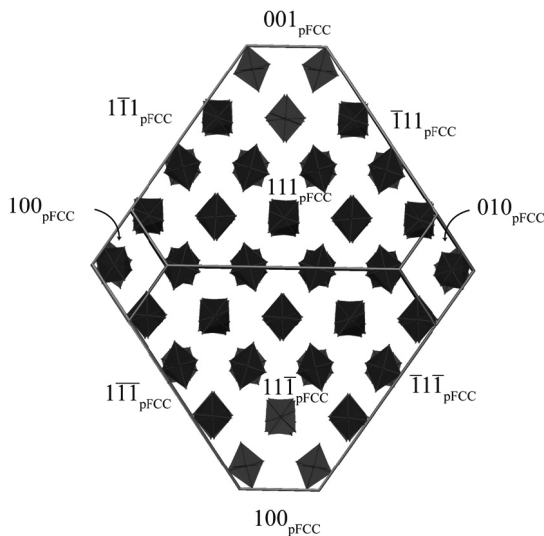


Fig.11 Schematic relationship between the crystal faces and the atomic structure drawn with RuO_6 octahedra. Face indices are given based on the pseudo face-centred cubic (pFCC) cell.

つ空間群に属する $\text{Sr}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$ (I_4/a) [8], $\text{Ba}_{11}\text{Os}_4\text{O}_{24}$ (I_4/a) [9], $\text{Sr}_{11}\text{Os}_4\text{O}_{24}$ (I_2/a) [10]などが報告されている。これらの化合物における Re および Os の平均原子価は+6.5 であり、本研究の $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ における Ru の平均原子価+4.75 よりも大きい。 I_4/a は I_4 の対称性に加え、 c 軸に平行な a 映進面をもつ空間群であり、 I_4 とは消滅則が異なる。Fig.9 に示すように、 I_4/a の $hk0$ 面では、600, 800, 620, 820 などのように、 h および k がいずれも偶数からなる反射のみが現れる。しかし I_4 では、これに加えて h および k がいずれも奇数からなる $7\bar{1}0$ などの弱い反射も現れる。本研究で得られた結晶では I_4/a では消滅するはずの反射が有意な回折強度で観測された。さらに、これらの構造を I_4/a を仮定した構造モデルで精密化した結果、計算モデルと実際の構造との一致具合を表す信頼度因子 R_F の値はかなり小さくなったものの、M7 席の異方性原子変位楕円体が c 軸方向に異常な伸長を示した。このことから、本研究で得られた $\text{M}_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ において I_4/a 構造モデルは不適当と考えられた。この消滅則破りの反射はいずれも強度が弱く、検出には高精度の実験が必要である。既往の研究で I_4/a と報告されている化合物の真の対称性は再検討に値する。

空間群 I_4 をとる $\text{Ca}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$ 中の ReO_6 八面体および Re_2O_6 八面体の体積はそれぞれ 9.5294 \AA^3 , 8.7952 \AA^3 であり、Table 3 に記した $(\text{Ca,Nd})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ の二種類の RuO_6 八面体による体積差があった[7]。また、 ReO_6 八面体の 2 本の Re-O 距離が他より長く、その伸長方向は本研究で合成された化合物と同様に c 軸に対してほぼ垂直に存在していた。 $\text{Ca}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$ 中の Re の平均原子価は+6.5 であるので、結晶学的に独立な二つの Re 席に Re^{6+} および Re^{7+} が完全に不均化し、それらが規則配列していると考えられる。これは本研究で合成された Ru 系化合物における Ru の原子価の部分的な不規則配列の様相と少し異なっていた。

3.9 結晶の自形と構造の関係

結晶の自形と構造の関係を Fig.10 および Fig.11 に示す。結晶は $\{011\}$, $\{001\}$ および $\{110\}$ で囲まれていた。この指数は体心正方格子 (BCT) に基づくが、これらを 3.4 で述べた擬似面心立方格子 (pFCC) で記述すると、 $\{011\}_{\text{BCT}}$ は $\{111\}_{\text{pFCC}}$ となり、 $\{001\}_{\text{BCT}}$ および $\{110\}_{\text{BCT}}$ は $\{100\}_{\text{pFCC}}$ となる。3.1 に述べた結晶の外形とその大きさを pFCC の格子に基づいて記述すると、小さな結晶では 晶癖として $\{100\}_{\text{pFCC}}$ がまず発達し、成長とともに $\{111\}_{\text{pFCC}}$ が徐々に発達し、 $\{100\}_{\text{pFCC}}$ を消費するといえる。Fig.11 からわかるように、 $\{111\}_{\text{pFCC}}$ および $\{100\}_{\text{pFCC}}$ は RuO_6 八面体を切断することなく切り分けることが可能な面である。このような面を横断する結合のなかに、 RuO_6 八面体の短く、従って強い Ru-O 結合は含まれない。このような理由によって $\{111\}_{\text{pFCC}}$ および $\{100\}_{\text{pFCC}}$ は成長速度が遅くなり、結晶の晶癖として観察されたのであろう。

3.10 熱分析

$(\text{Ca,Sm})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ の昇温過程の DTA 曲線を Fig.12 に示す。181 °C および 299 °C の小さな吸熱ピークは構造転移の存在を示唆していると考えられる。さらに高温では 700 °C 付近にブロードな吸熱、そして 940 °C 付近に比較的鋭い吸熱が見られた。これらの説明は今後の課題である。

4. まとめ

アルカリ土類塩化物をフラックスとして用い、 $(\text{Ca,Sm})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$, $(\text{Ca,Nd})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$, $(\text{Sr,Nd})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ および $(\text{Sr,Pr})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ の単結晶を育成し、その晶癖や結晶構造を調べた。これらの結晶は正方晶系をとり、対称中心がなく、キ

ラルな空間群 $I4_1$ に属することがわかった。構造中の RuO_6 八面体は頂点、稜、面などを共有することがなく、アルカリ土類金属や希土類元素などの M 原子からなるマトリクス中に孤立して存在する構造である。これを八面体の繋がり方の様式で分類すると、いわゆるゼロ次元ネットワーク構造に相当する。 RuO_6 八面体の幾何学的な特徴から Ru1 席には Ru^{4+} および Ru^{5+} が統計的にはほぼ半数ずつ存在し、Ru2 席には Ru^{5+} が優先的に存在することが示唆された。すなわちこれらの化合物は混合原子価化合物である。結晶の晶癖を調べた結果、小さい結晶では $\{110\}$ および $\{001\}$ がまず発達し、結晶が大きくなるにつれて徐々に $\{011\}$ が発達すると推定された。

なるにつれて徐々に $\{011\}$ が発達すると推定された。

謝辞

(Ca,Nd) $_{11}$ Ru $_4$ O $_{24}$ の結晶合成を担当した岡田敬太(元名古屋工業大学大学院生)、EDS 分析を担当した日比野寿(同大技術専門職員)、DTA/TG 分析装置を使用させて頂いた太田敏孝(同大教授)の皆様に感謝する。本研究は文部科学省科学研究費補助金一般 B(課題番号 22360272)のプログラムに基づいて行われた。

References

- 1) R. J. Boucharda, J. L. Gillson, *Mat. Res. Bull.*, **1972**, 7, 873.
- 2) J. M. Longo, P. M. Raccach, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, 1327.
- 3) Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature*, **2002**, 372, 532.
- 4) D. Harada Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 158, 245.
- 5) K. Okada, *Master Thesis, Nagoya Institute of Technology*, **2008**.
- 6) T. Sakakura, K. Okada, H. Iguchi, J. Wang, N. Ishizawa, *Acta Cryst. Sect. E.*, **2010**, 66, 80.
- 7) W. Jeitschko, H. A. Moens, U. C. Rodewald, M. H. Moeller, *Z. Naturforsch. B.*, **1998**, 53, 31.
- 8) K. G. Bramnik, G. Miehe, H. Ehrenberg, H. Fuess, A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, V. Yu. Pomjakushin, A. M. Balagurov, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 149, 49.
- 9) M. Wakeshima, Y. Hinatsu, *Solid State Commun.*, **2005**, 136, 499.
- 10) A. Tomaszewska, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 1738.
- 11) G. M. Sheldrick. *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 12) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837.
- 13) P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd. Ed., Oxford Univ. Press, New York, **1997**, p.262.

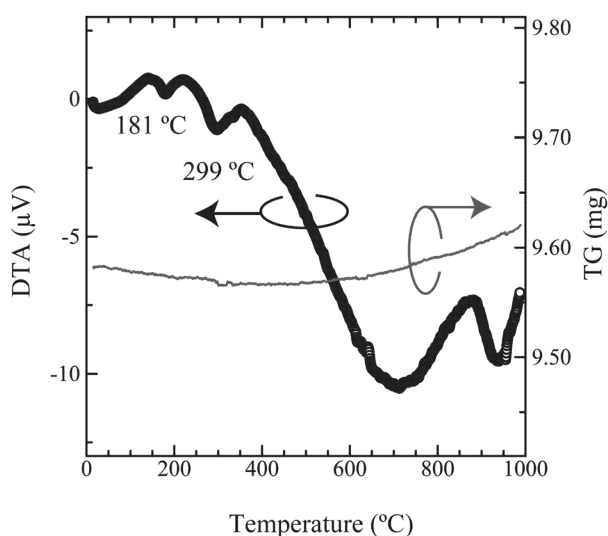


Fig.12 Differential thermal analysis (DTA, thick line) and thermogravimetric analysis (TG, thin line) of (Ca,Sm) $_{11}$ Ru $_4$ O $_{24}$, showing small endothermic peaks at 181 and 299 °C.