



(Nd, Sr)₂Ni (O, F)₄ の XAFS 測定

生田 博志, 小崎 蒼太, 宮本 洸希, 畑野 敬史
名古屋大学工学研究科

キーワード：ニッケル酸化物, Nd₂NiO_{4-x}F_y, Ni 価数

1. 背景と研究目的

最近、NdNiO₂ の Nd を一部 Sr に置換した薄膜において、比較的高い温度での超伝導が観測された [1]。Ni は周期表で Cu の隣に位置しているため、この発見は銅酸化物における高温超伝導との関連で非常に注目されている。NdNiO₂ では Ni の形式価数は +1 であり、銅酸化物高温超伝導体の Cu²⁺ イオンと同じ電子配置(3d⁹)をとる。このことから、Ni¹⁺ 状態がニッケル酸化物における超伝導発現の鍵という議論がある。そこで、我々は Ni の形式価数が +1 価である Nd₂NiO₃F を合成する手法の開発に取り組んできたが、Sr 置換を行っても超伝導は発現していない。ただし、酸素やフッ素の不定比性により試料の価数状態が実際は異なっている可能性もある。そこで、Ni の K 吸収端の XAFS 測定を行って Ni の価数状態を調べることを目的とした。

2. 実験内容

パルスレーザー堆積法により、Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₄ 薄膜を SrTiO₃ 基板上に成膜した。得られた薄膜を ZnF₂ 粉末と共に熱処理することで、O の一部を F に置換した Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₃F₂ 薄膜を作製した。このとき、バルク体での知見に基づき、薄膜の c 軸長の変化を調べることでフッ化が進行していると判断した。その後、CaH₂ 粉末と共に熱処理することで、F の一部を還元して Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₃F 薄膜を作製した。これら薄膜の Ni の K 吸収端における XAFS 測定を、あいちシンクロトロン光センター BL11S2 にて行った。

3. 結果および考察

Fig. 1(a) に各薄膜の Ni K-edge 吸収端近傍のスペクトルを示す。参照試料として Ni ホイルを同時に測定し、その吸収端エネルギーで各スペクトルを補正した。図に示すように、Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₃F₂ 薄膜の吸収端ピークが Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₄ よりわずかに高エネルギー側に位置しているものの、その差は非常に小さい。2 価の酸素原子 1 個を 1 価のフッ素原子 2 個に置換しても Ni の形式価数は変化しない。したがって、吸収端エネルギーが変化しないのは期待した振舞いであり、わずかなシフトは配位環境の変化を反映していると考えられる。一方、Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO₃F 薄膜では、吸収端ピークのエネルギーはほとんど変化しなかった。ただし、吸収端手前のスペクトルにわずかに盛り上がりが見られる。以前に測定した Sr 無置換のバルク体や、関連系のバルク試料[2]では、この位置でのスペクトル強度の増大が見られている。したがって、フッ素還元方向に変化しているものの、その変化は非常に小さい。このことから、今回測定した薄膜の Ni 価数はほぼ +2 であり、そのために超伝導が発現しなかった可能性が考えられる。価数が変化しなかった理由としては過剰酸素の存在や、還元が不十分である可能性が考えられ、今後、プロセスの最適化を行う必要がある。

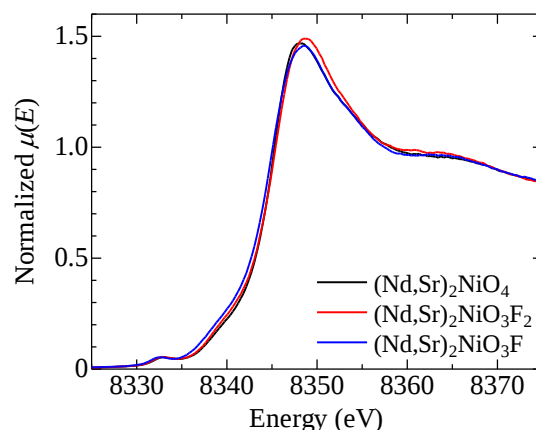


Fig. 1 Nd_{1.85}Sr_{0.15}NiO_{4-x}F_y 薄膜の Ni K-edge での XANES スペクトル。

4. 参考文献

- [1] D. Li *et al.*, Nature **572**, 624 (2019).
- [2] K. Wissel *et al.*, Chem. Mater. **34**, 7201 (2022).