



オキシフロライド超伝導体関連物質の 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：銅酸化物超伝導体、フッ素化、電子ドーピング、価数

1. 背景と研究目的

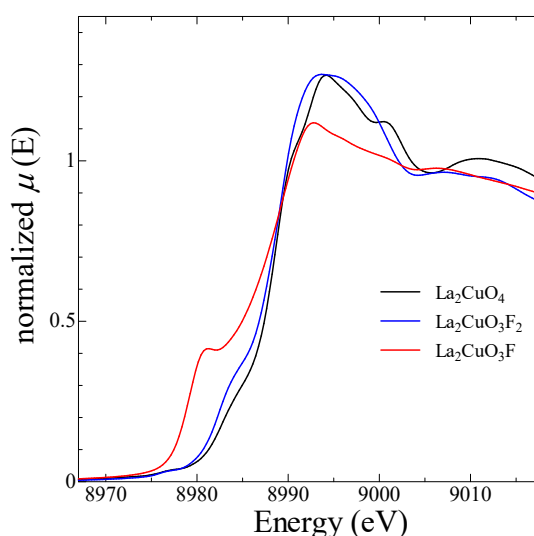
Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \dots$) は高温超伝導体の母物質としてよく知られている。これらの系の Cu の形式価数は +2 であるが、これに元素置換でホールまたは電子をドーピングすると超伝導が発現する。超伝導転移温度をはじめとする物性は置換量によって大きく変化し、これまで多くの研究で詳細に調べられてきた。しかし、固溶限界があるため、超伝導が消失する過剰ドーピング領域の物性は十分に調べられていない。一方、近年、Cu を Ni に置換した La_2NiO_4 について、フッ化および還元処理を施すことで $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}$ を合成する手法が報告された[1]。我々はこの手法を La_2CuO_4 に適用することで、形式価数が +1 の $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ を合成した。ただし、酸素やフッ素などの軽元素の正確な同定が難しいため、格子間サイトへの過剰酸素の混入や、フッ素置換が十分に進行していないなどの理由で、実際の価数が異なる可能性が排除できない。そこで、あいち SR にて XAFS 測定を行うことで、これらの試料の価数状態を調べた。

2. 実験内容

La_2CuO_4 多結晶試料は固相反応法で作製した。得られた La_2CuO_4 多結晶粉末はポリフッ化ビニリデン(PVDF)粉末と一緒に混合し、熱処理することで $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ 多結晶を作製した。さらに、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ 多結晶粉末を CaH_2 粉末と共に真空封かんして熱処理することで、フッ素の一部を還元した $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ 多結晶を作製した。

3. 結果および考察

X 線回折(XRD)測定の結果、 La_2CuO_4 は文献で報告されている結晶構造や格子定数とよく一致することが確認できた。また、フッ素化試料、および還元処理後に得られた試料の結晶構造は、ニッケル酸化物[1]で見られたのと同じ対称性を有していることが確認され、それぞれ $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ 相と $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ 相が得られたものと判断した。これらの試料の Cu の K 吸収端における XANES スペクトルの測定結果を Fig. 1 に示す。単純な形式価数の計算からは、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ のみ Cu が +1 価で他の系は +2 価となるが、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ と他の 2 試料のスペクトルの振舞いが大きく異なることが分かる。また、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ のピークは他の 2 試料より低エネルギー側に位置している。さらに、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ のピーク高さは 1 価の標準試料 Cu_2O とほぼ同じであるのに対し、他の 2 試料は 2 価標準試料の CuO にほぼ一致した。プレッジピークの振舞いも、 $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}$ のみ他の 2 系と異なっており、 Cu_2O の振舞いと類似している。これらのことから、おおむね期待した価数変化が生じているものと考えられる。



4. 参考文献

[1] K. Wissel *et al.*, Chem. Matter. **32**, 3160 (2020).

Fig. 1 Cu K-edge で測定した $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_y$ の XANES スペクトル。