

Nd_{0.8}Ca_{0.2}NiO₂S_y の放射光 X 線回折による精密構造解析 Structural analysis of Nd_{0.8}Ca_{0.2}NiO₂S_y by using synchrotron X-ray diffraction

桐原凌, 宮武知範, 上原政智*

横浜国立大学大学院工学研究院

〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Ryo KIRIHARA, Tomonori MIYATAKE and Masatomo UEHARA*

Department of Physics, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan

1 はじめに

ニッケル酸化物は、銅酸化物高温超伝導体 (HTSC) のアナロジーとして 1999 年からその超伝導可能性が指摘されている物質群である[1]。近年、Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ 薄膜においてニッケル酸化物で初となる超伝導が観測された[2]。この発見を皮切りにニッケル系への関心が再燃し、Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂[3] や La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂[4]、Nd₆Ni₅O₁₂[5] など次々と超伝導が報告されていった。しかし、これらの超伝導はすべて薄膜でのみ観測されており、バルク体での報告は未だない現状である。詳細な物性解明のために、バルク試料による超伝導発現は必須の条件である。

我々はバルク体で超伝導が出ない原因の一つは、NiO₂ 面の層間に入り込んだ過剰酸素にあると考えている。HTSC でも過剰酸素の存在が示唆されており、これは超伝導を阻害するものとして知られている[6-8]。HTSC では、これを除去することにより超伝導が現れる。我々はこれまでに、過剰酸素除去に特化した、硫黄 S による intercalate-deintercalate 処理 (以降 S 処理と呼ぶ) を確立してきた[9]。そこで本研究では、Nd_{0.8}Ca_{0.2}NiO₂ バルク試料に対し S 処理を適用することで過剰酸素の完全除去、ひいては超伝導発現を目指す。

今回は放射光を用い、S 処理の第一段階である S インターカレーションの詳細を結晶構造の観点から調べた。

2 実験

KEK-PF の BL-4B2 に設置されている検出器多連装型軌道放射光粉末回折計を用い回折データを得た。実験は室温、波長 $\lambda = 1.196524 \text{ \AA}$ の条件下で行った。今回は S 処理を施していない As-synthesized 試料、S 原子をインターカレートした S-intercalated 試料の 2 つを測定した。得られた回折データについて、プログラム RIETAN-FP[10]を用いて Rietveld 解析を行った。

3 結果および考察

図 1 に測定した 2 試料の粉末回折パターンと最終 Rietveld フィッティングの結果を示す。実験室の汎

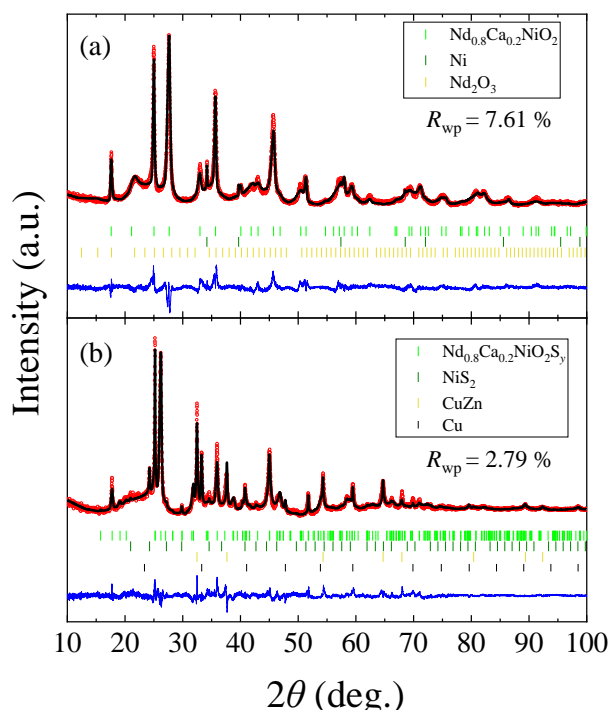


図 1 : (a) As-synthesized 試料および(b) S-intercalated 試料のリトベルト解析結果。赤い点線は実測データ、黒線は計算データ、青線は残差を示す。

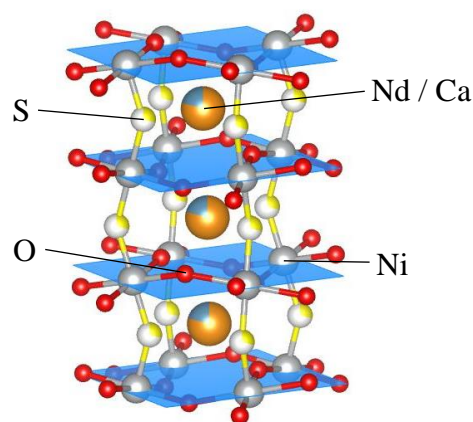


図 2 : 精密化した S-intercalated 試料(Nd_{0.8}Ca_{0.2}NiO₂S_y) の結晶構造。描画には VESTA[11]を用いた。

用 X 線回折装置では、結晶性の悪さや試料の少なさに起因して SN 比が低下し、信頼性のあるデータを得ることはできなかったが、高輝度放射光を用いた本実験ではこの点が大幅に改善し、信頼度の高いデータを取得することができた。Rietveld 解析については、As-synthesized 試料 (図 1a) では最終 $R_{wp}=7.61\%$, S-intercalated 試料 (図 1b) では最終 $R_{wp}=2.79\%$ とどちらも良好なフィットが得られた。このときの空間群はそれぞれ P4/mmm (No.123), Pbnm (No.62) である。図 1(b) で観測された CuZn, Cu はサンプルホルダーの底上げに使用した真鍮板によるものと考えられる。

図 2 に、Rietveld 解析より精密化した S-intercalated 試料 ($\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2\text{S}_y$) の結晶構造を示す。解析の結果、S 原子が NiO_2 面の間にインターカレートされたことが判明し、更にはその占有率 g は $0.30(1)$ と求めた。

4 まとめ

$\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ に S 原子がインターカレートされたことを確認し、S が入り込んだサイト、占有率の特定に成功した。今後は S-deintercalate 条件の最適化を行うことで過剰酸素の完全除去を達成し、超伝導発現を目指す。

参考文献

- [1] V. I. Anisimov, D. Bukhvalov, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **59**, 7901 (1999)
- [2] D. Li *et al.*, Nature **572**, 624 (2019).
- [3] M. Osada *et al.*, Nano Lett. **20**, 5735 (2020).
- [4] M. Osada *et al.*, Adv. Mater. **33**, 2104083 (2021)
- [5] G. A. Pan *et al.*, Nat. Mater. **21**, 160 (2022)
- [6] X. Q. Xu *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 871 (1996).
- [7] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [8] A. Tsukada *et al.*, Physica C **426-431**, 459 (2005).
- [9] M. Uehara *et al.*, JPSJ. **86**, 114605 (2017).
- [10] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).
- [11] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Cryst. **44**, 1272–1276 (2011).

* uehara-masatomo-cf@ynu.ac.jp