

無限層ニッケル酸化物 $R_{0.8}A_{0.2}NiO_2$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$; $A = Sr, Ca$) の
放射光を用いた精密構造解析Structural analysis of Infinite-layer Nickelates $R_{0.8}A_{0.2}NiO_2$
($R = Pr, Nd, Sm, Eu$; $A = Sr, Ca$) by using synchrotron X-ray radiation

宮武知範*, 赤堀迅, 桐原凌, 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

Tomonori MIYATAKE*, Jin AKAHORI, Ryo KIRIHARA, and Masatomo UEHARA

Department of Physics, Yokohama National University

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

1 はじめに

無限層ニッケル酸化物 $R_{1-x}A_xNiO_2$ ($R =$ 希土類元素、 $A = Sr, Ca$) は NiO_2 面と (R, A) 面が交互に積層した無限層構造をとり、ホールドープにより $T_c = 110$ K の超伝導を示す銅酸化物 $CaCuO_2$ [1]と同様の結晶構造をもつ (図 1)。またニッケルの形式価数は Ni^{1+x} であり、銅酸化物と同様 $3d^9$ にホールドープされた電子状態をとる。このような類似性から無限層ニッケル酸化物での超伝導発現が期待されてきた。実際に 2019 年に $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜で $T_c = 15$ K の超伝導[2]が観測されて以来、一連の無限層ニッケル酸化物 $R_{1-x}A_xNiO_2$ 薄膜において同様に超伝導が観測されている。しかし、本系のバルク試料ではいまだ超伝導が観測されていない。

薄膜試料は $SrTiO_3$ などの基板の上にエピタキシャル成長させるため、 NiO_2 面は基板からの圧縮歪みを受けており、これが超伝導発現に有利に働いている可能性がある。そこで我々はこの圧縮歪みをバルク試料で再現するため、化学圧力印加による $R_{1-x}A_xNiO_2$ バルク試料の超伝導化を試みた。その結果、 (R, A) サイトのイオン半径を縮小するほど、化学圧力印加にもかかわらず電気抵抗が増大することが分かった [3]。また、いずれの試料においても超伝導は確認されなかった。これはイオン半径の縮小により無限層構造が歪み、 NiO_2 面に回転や座屈が生じた可能性を示唆している。

そこで今回は、 $R_{1-x}A_xNiO_2$ の NiO_2 面における回転や座屈の有無を評価するために、KEK-PF BL4B2 において放射光 X 線回折 (XRD) により精密構造解析を行った。また同時に、 R 元素の価数が構造や物性に与える影響を調べるために、KEK PF BL9C において X 線吸収微細構造 (XAFS) により R 元素の価数評価を行った。

なお、本レポートの内容は【成果 1.】に示した論文に基づくものであり、図はいずれも【成果 1.】の論文で用いられた図を引用・改変したものである。

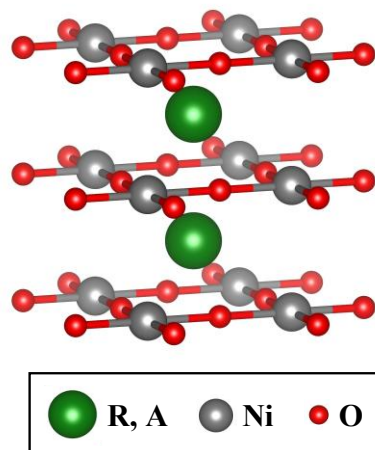


図 1. $R_{1-x}A_xNiO_2$ の結晶構造。
(VESTA[4]を用いて描画)

表 1. $R_{0.8}A_{0.2}NiO_2$ の (R, A) 原子の平均イオン半径

(R, A) atoms	Ionic radius ($\text{\AA}$)
Pr, Ca	1.125
Nd, Ca	1.111
Eu, Sr	1.105
Sm, Ca	1.087

2 実験

XRD 実験は 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て行った。測定試料は $R_{0.8}A_{0.2}NiO_2$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$; $A = Sr, Ca$) を用いた。試料を平板のサンプルホルダーに充填し、室温下、波長 $\lambda \approx 1.196$ $\text{\AA}$ の条件で測定を行った。詳細な波長の値は各測定回ごとに Si 標準粉末 NIST SRM640c を用いて校正した。このデータをもとに RIETAN-FP ソフトウェア[5]を用いてリートベルト法による結晶構造解析を行った。リートベルト解析で用いる結晶構造モデルとしては、 NiO_2 面に回転や座屈を含まない空間群 $P4/mmm$ (No. 123) [6],

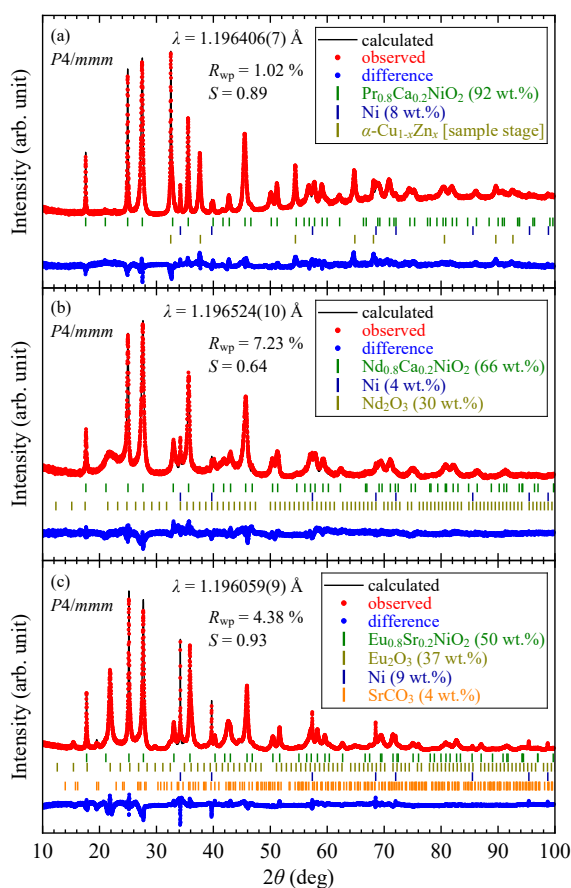


図 2. (a) $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, (b) $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, および (c) $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ のリートベルト解析結果。いずれも空間群 $P4/mmm$ を用いて解析した。

NiO_2 面に anti-phase の回転を含むが座屈は含まない空間群 $I4/mcm$ (No. 140) [7], および NiO_2 面に in-phase の回転と座屈を含む空間群 $P\bar{4}2_1m$ (No. 113) [8] を用いて解析を行った。

XAFS 実験は KEK-PF の BL-9C にて行った。測定試料は $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu; A} = \text{Sr, Ca}$) のほか、標準試料として Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 を用いた。これらの粉末試料を窒化ホウ素 BN で希釈して直径 4.4 mm のペレットを作製した。測定はいずれも室温・大気中において、 $\text{Pr } L_{\text{III}}$, $\text{Nd } L_{\text{III}}$, $\text{Sm } L_{\text{III}}$, $\text{Eu } L_{\text{III}}$ 吸収端に対して透過法により行った。ビームライン備付の金属フォイルを使用して、 $\text{Pr } L_{\text{III}}$, $\text{Nd } L_{\text{III}}$ 吸収端に対しては $\text{Cr } K$ 吸収端を用いて、 $\text{Sm } L_{\text{III}}$, $\text{Eu } L_{\text{III}}$ 吸収端に対しては $\text{Fe } K$ 吸収端を用いてエネルギー校正を行った。二結晶分光器の $\text{Si}(111)$ 反射による 3 次光の混入を除去するために、二結晶の平行性をわずかにずらす detune を行い、入射 X 線強度を最大の 60 % に調節した。得られた XAFS スペクトルは Demeter (Athena/Artemis) ソフトウェア[9]を用いて解析を行った。

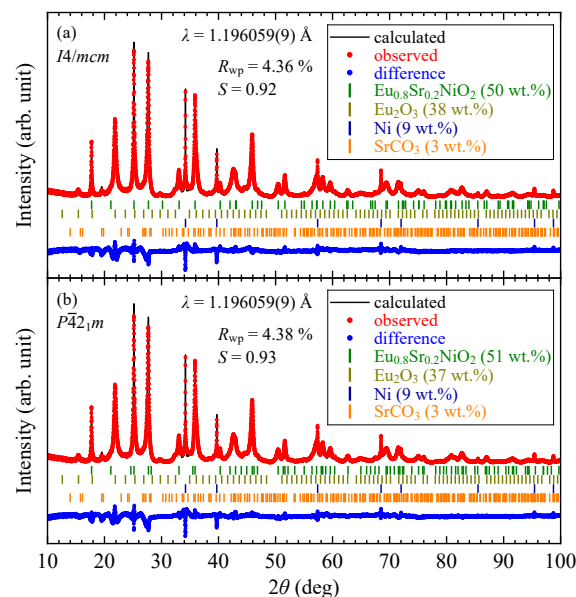


図 3. (a) 空間群 $I4/mcm$, (b) 空間群 $P\bar{4}2_1m$ を用いた $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ のリートベルト解析結果。

3 結果および考察

表 1 に、今回の放射光測定に用いた試料 $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu; A} = \text{Sr, Ca}$) の (R, A) サイトの平均イオン半径を示す。これらは Shannon の有効イオン半径[10]から 8 配位の値を用いて計算した。

図 2 に、空間群 $P4/mmm$ を用いた場合の $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ のリートベルト解析結果を示す。実験室の汎用 X 線回折装置では結晶性の悪さや試料の少なさのために SN 比が低下して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て信頼度の高いデータを取得することができた。試料は不純物を含むものの、いずれも R_{wp} が 10 % 以下でフィットが収束した。なお、 $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ において観測された $\alpha\text{-Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ は、サンプルホルダーの底上げに使用した真鍮板が露出していたために観測されたものである。次に、 NiO_2 面に回転や座屈を含む空間群 $I4/mcm$, $P\bar{4}2_1m$ を用いてリートベルト解析したところ、 $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ と $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ については空間群 $P4/mmm$ と同じ結晶構造に収束した。すなわち、これらの試料は（少なくとも平均構造として） NiO_2 面に回転や座屈を含まないと考えられる。一方、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ については $P4/mmm$ とは異なる結晶構造に収束した。図 3 に空間群 $I4/mcm$, $P\bar{4}2_1m$ を用いた $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ のリートベルト解析結果を示す。また図 4 に空間群 $I4/mcm$, $P\bar{4}2_1m$ で得られた $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ の結晶構造を c 軸方向から見た図を示す。得られた結晶構造はいずれも NiO_2 面に回転を含むものであった。すなわち、(R, A) サイトのイオン半径の縮小により $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ で

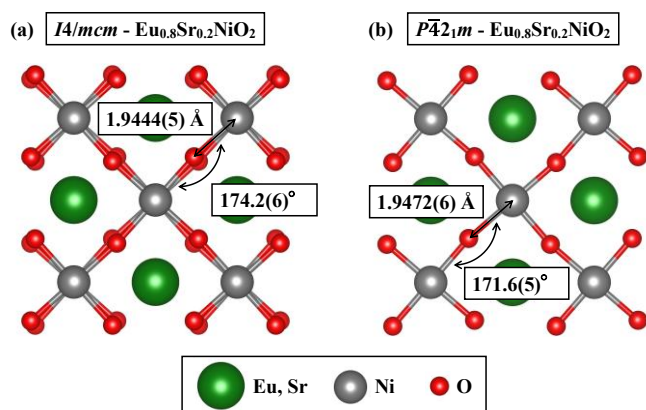


図 4. (a) 空間群 $I4/mcm$, (b) 空間群 $P4_21m$ で得られた $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ の結晶構造を c 軸方向から見たもの。(VESTA[4]を用いて描画)

は NiO_2 面に平均構造として観測されうる回転を含んでいることが示唆される。これは (R, A) サイトのイオン半径を縮小すると化学圧力印加にもかかわらず電気抵抗が増大し、試料が超伝導発現しなかった一因と考えられる。しかし、いずれの空間群を用いた解析においても R_{wp} の値は非常に近く、現時点では結晶構造の特定には至っていない。今後は局所構造解析や中性子回折など、別のアプローチが必要である。なお、いずれの試料においても（平均構造としては観測されなかったが）局所構造としての NiO_2 面の回転や座屈の存在は否定できないことを注意する必要がある。

次に、図 5 に $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ の Pr L_{III} , Nd L_{III} , Sm L_{III} , Eu L_{III} 吸収端における X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。標準試料 Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 のスペクトルのピーク位置と比較すると、 $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$, $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ ではそれぞれ Pr, Nd, Sm は 3 価で存在することが分かる。一方、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ では Eu^{3+} のピークの低エネルギー側にショルダー構造が観測され、これは Eu^{2+} の存在を示している[11]。図 6 に、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ の Eu L_{III} 吸収端 XANES スペクトルにおける Eu^{3+} と Eu^{2+} のピークフィッティングを示す。ここで、 Eu^{3+} と Eu^{2+} の各ピークに対して、擬 Voigt 関数（実線）とアークタージェント関数（破線）がそれぞれピークとバックグラウンドに使用されている。バックグラウンドの高さは、各成分のピーク面積に比例して設定されている。このフィッティングにより、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ における Eu^{3+} と Eu^{2+} の原子数比は約 94:6 であることが分かった。このとき Ni の形式価数は 1.25+ であり、組成式 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_2$ におけるドーピング量 $x = 0.25$ に相当する。これは仕込み量である $x = 0.2$ よりも多くホールドーピングされているが、このことが物性に与える影響については今後検証する予定である。

4 まとめ

放射光 XRD により、 $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) の結晶構造解析を行った。(R, A) サイトのイオン半径を縮小することにより $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ では NiO_2 面に回転が生じることが示唆された。ただし現時点では結晶構造の特定には至っていない。 $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) の XANES 測定より、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ では一部の Eu が 2 価で存在しており、仕込み比よりも多くホールドーピングされていることが分かった。

謝辞

本課題遂行にあたり、KEK PF 粉末回折ユーザーグループの方々、および硬 X 線 XAFS BL スタッフの方々の協力を得ました。深く感謝の意を表します。本研究は JSPS 科研費 JP21K0463, JP21J20049, 24K08563 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] M. Azuma *et al.*, Nature **356**, 775 (1992).
- [2] D. Li *et al.*, Nature **572**, 624 (2019).
- [3] 赤堀迅, 宮武知範, 上原政智, 日本物理学会 第 78 回 年次大会 (2023 年) 18aPS-55.
- [4] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [5] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).
- [6] M. Crespin *et al.*, J. Solid State Chem. **178**, 1326 (2005).
- [7] M. Allietta *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 184107 (2012).
- [8] C. Tassel *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 221 (2009).
- [9] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12**, 537 (2005).
- [10] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A **32**, 751 (1976).
- [11] B. Henke *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 113501 (2009).

成果

1. 査読付き発表論文
Tomonori Miyatake, Jin Akahori, Ryo Kirihaara, and Masatomo Uehara,
“Synthesis and Crystal Structure of Perovskite Nickelates $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_3$ and Infinite-layer Nickelates $\text{R}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$),”
J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 054707 (2025).
2. 学会発表 (ポスター)
赤堀迅, 桐原凌, ○宮武知範, 上原政智,
「 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ および $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_2$ ($\text{R} = \text{希土類元素}, \text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) の合成と結晶構造 II」
日本物理学会 2025 年春季大会 18pPSH-8

* miyatake-tomonori-kn@ynu.ac.jp

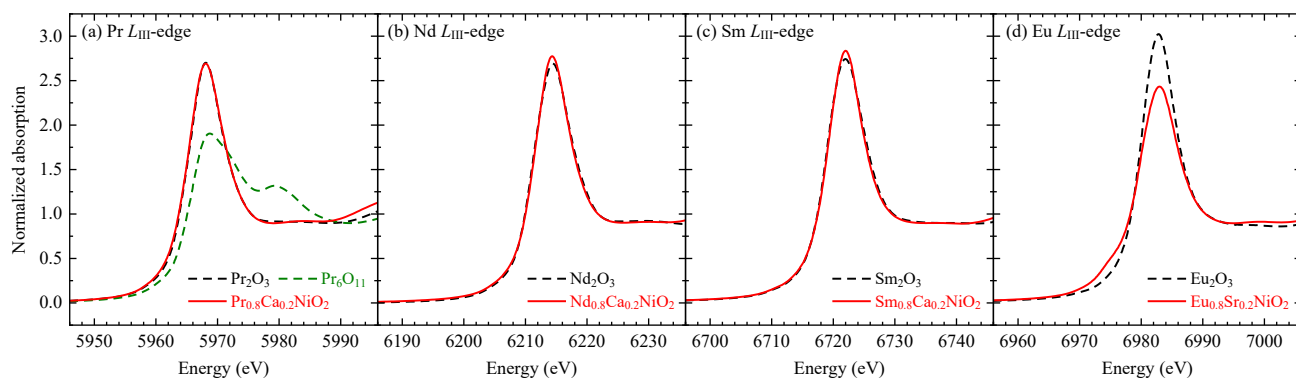


図 5. (a) Pr L_{III} , (b) Nd L_{III} , (c) Sm L_{III} , (d) Eu L_{III} 吸収端における $R_{0.8}A_{0.2}NiO_2$ の XANES スペクトル。

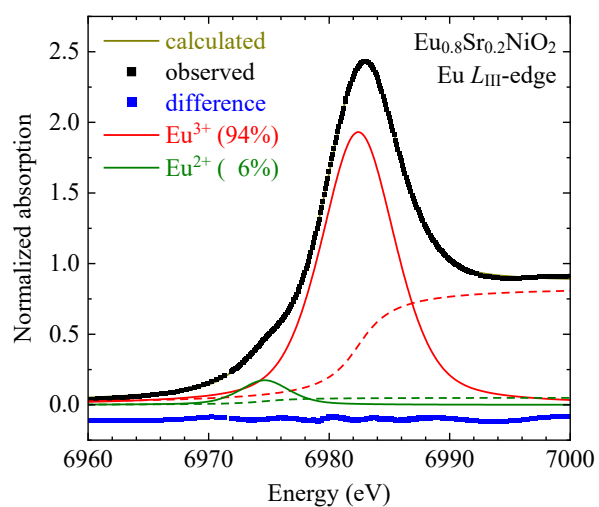


図 6. $Eu_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ の Eu L_{III} 吸収端 XANES における Eu^{3+} と Eu^{2+} のピークフィット。