

# 無限層構造 $RE_{1-x}Ca_xNiO_2$ ( $RE = La-Sm$ ; $x = 0, 0.2$ ) のバルク試料の作製

## Synthesis of bulk samples of $RE_{1-x}Ca_xNiO_2$ ( $RE = La-Sm$ ; $x = 0, 0.2$ )

with the infinite-layer structure

東北大工, °高松 智寿, 加藤 雅恒, 宮崎 譲,

Graduate School of Engineering, Tohoku University, °T. Takamatsu, M. Kato and Y. Miyazaki

E-mail: tomohisa.takamatsu.a2@tohoku.ac.jp

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、類似した結晶構造と電子状態を有する物質を合成できれば、新しい高温超伝導を実現できると長年期待されてきた。その中で 2019 年に、ニッケル酸化物 ( $RE,Sr$ ) $NiO_2$  が薄膜試料において超伝導を示すことが報告された[1]。この物質は、希土類元素 ( $RE$ ;) 層と超伝導層である  $NiO_2$  層が交互に無限に積層されたいわゆる無限層構造を有し、 $Ni$  の  $3d$  軌道を 9 個の電子 ( $Ni^{+}:3d^9$ ) が占めていることから、銅酸化物高温超伝導体と同じ特徴を有する。しかし、両者の超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は大きく異なる。よって、超伝導発現機構を解明する上でニッケル酸化物と銅酸化物の間の  $T_c$  の差を理解することは非常に重要である。銅酸化物では、 $Cu$  の電子スピン間に働く反強磁性ゆらぎが超伝導電子対形成に関与していることを考えると、ニッケル酸化物においても  $Ni$  の電子スピンの状態を中性子回折や磁化率の測定により調べる必要がある。そのためには、薄膜ではなく、バルク試料の合成が必要である。無限層構造  $RENiO_2$  は、強力な還元剤  $CaH_2$  を用いて、母物質であるペロブスカイト構造  $RENiO_3$  から酸素を除去して得ることができる[2]。しかし、バルクの母物質  $RENiO_3$  の合成には数百気圧もの高圧酸素中での焼成を必要とし、非常に難しい。これに対して、我々は、炭酸ナトリウムを固相反応促進剤として用いた合成方法によって、高圧装置を用いることなく、ペロブスカイト構造( $RE,AE$ ) $NiO_3$  ( $AE$ =アルカリ土類金属)の作製に成功した。本研究では、ホールドープした  $RE_{1-x}Ca_xNiO_2$  ( $RE = La-Sm$ ;  $x = 0, 0.2$ ) の多結晶粉末試料の作製を試みたので報告する。

まず、原料粉末 ( $RE_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $NiO$ ) と固相反応促進剤である  $Na_2CO_3$  を混合し、ペレット化した。次に、酸素雰囲気中で焼成することでペロブスカイト構造  $RE_{1-x}Ca_xNiO_3$  ( $RE = La-Sm$ ;  $x = 0, 0.2$ ) を作製した。その後、還元剤  $CaH_2$  と混合し、加熱処理によって酸素を除去して無限層構造  $RE_{1-x}Ca_xNiO_2$  ( $RE = La-Sm$ ;  $x = 0, 0.2$ ) の作製を試みた。その結果、 $RE = La-Nd$  の場合は無限層構造を作製することに成功した (Fig.1)。しかし、 $RE = Sm$  の場合では、無限層構造ではなく  $SmNiO_{2.3}$  までしか還元できなかった。当日は、詳細な合成条件、および希土類元素依存性の結果を述べる。

[1] D. Li *et al.*, Nature **572** (2019) 624.

[2] T. Takamatsu *et al.*, Jpn. J. App. Phys. **49** (2010) 093101.

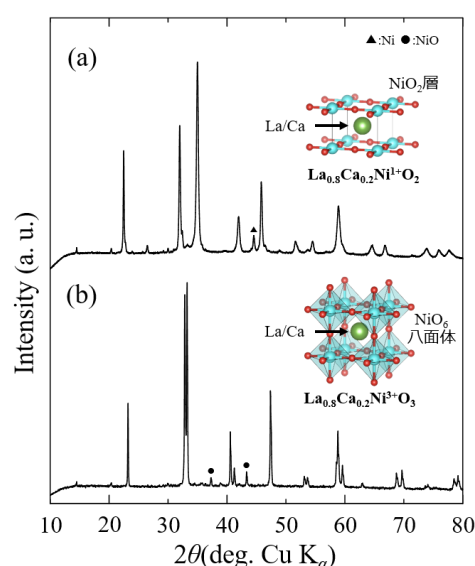


Figure 1. Powder XRD patterns for (a)  $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_2$  and (b)  $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$  samples.