

LaNiO₃ から LaNiO₂ へのトポタクティック変換における Ni/La 組成比依存性

Topotactic transformation from LaNiO₃ to LaNiO₂: the dependence on the Ni/La composition

○池田 愛¹、真部 高明²、内藤 方夫¹ (1. 農工大、2. 産総研)

○Ai Ikeda¹, Takaaki Manabe², Michio Naito¹ (1. TUAT, 2. AIST)

E-mail: 50012834101@st.tuat.ac.jp

【はじめに】Ni¹⁺を含む RENiO₂ は無限層構造を有することから、高温超伝導体の発見以降、その物性に関しては大きな注目を集めている。一方で、無機固体中の Ni¹⁺は極めて不安定なことから物性研究を行うだけの試料を作製することは簡単ではない。RENiO₂は、ペロブスカイト RENiO₃を前駆体とした低温トポタクティック還元で辛うじて安定化される。RENiO₃の低温水素還元で定期的に酸素を取り除くことによって、八面体六配位から平面四配位へ転換し、それと同時に、Ni³⁺から Ni¹⁺へ低減する。今回、Ni/La の仕込み組成比を系統的に変化させ、還元前後での薄膜の特性とトポタクティック変換のための還元条件について詳細に調べたので報告する。

【実験方法】塗布熱分解法を用いて NdGaO₃(110)基板上に LaNiO₃ 薄膜を作製した。Ni と La の金属有機酸塩溶液を Ni : La = x : 1.00 ($x = 1.60-0.80$) と変化させて秤量し、混合した溶液を基板上にスピコーティングする。それを大気中 500°C-1 時間仮焼成し、その後酸素 1 atm 中で 900°C-1 時間本焼成を行った。作製された LaNiO₃ 薄膜を CaH₂ 粉末中に埋め込むように石英管に入れ、真空封入し 2 時間の還元を行った。

【結果】図 1 に Ni/La カチオン比を変化させて作製した前駆体 LaNiO₃ 薄膜 (a)・(b) と還元後の LaNiO₂ 薄膜 (c)・(d) の構造・伝導データを示す。(e) には LaNiO₃ から LaNiO₂ 単相へトポタクティック変換が完了する温度と抵抗率が最も低くなる最適還元温度をプロットしている。 $x \leq 1.00$ の範囲では x が減少するにつれて LaNiO₃ の結晶性及び導電性は低下するものの、トポタクティック変換が完了する温度は $x = 0.90$ に向かって急激に上昇する。 $x \leq 1.00$ での LaNiO₂ の導電性は還元温度をほぼ反映しており、高い還元温度では LaNiO₂ の抵抗率も上昇する。この領域では、トポタクティック還元を困難にすることを示唆する。

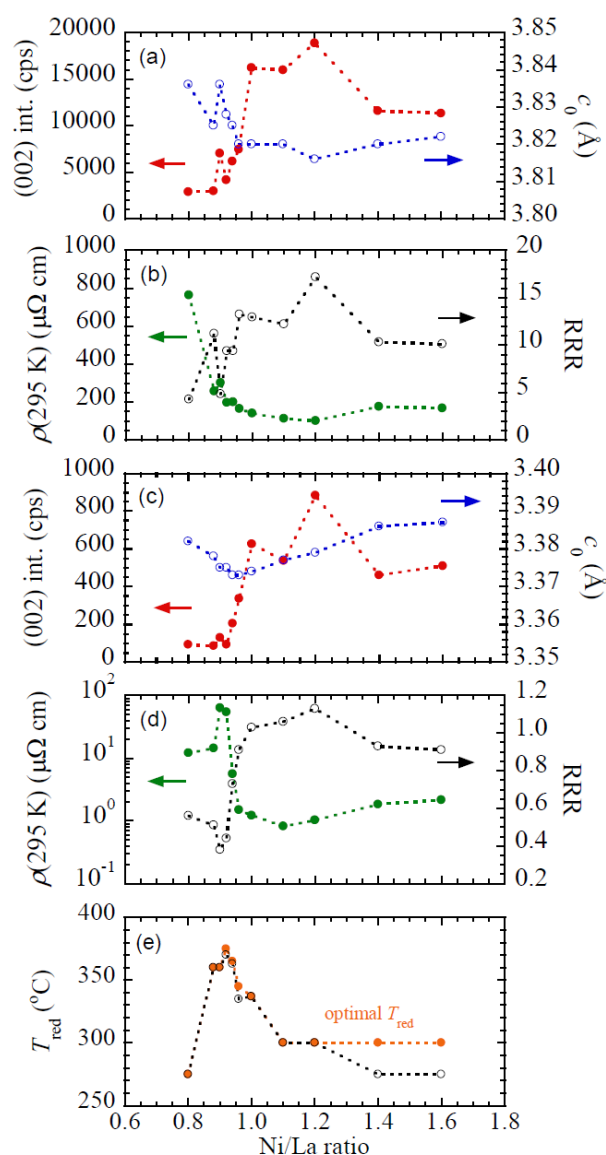


図 1. Ni/La 組成比を変化させて作製した LaNiO₃ 薄膜(a)・(b)と LaNiO₂ 薄膜(c)・(d)の (002) 面の XRD ピーク強度と c 軸格子定数(c_0)及び室温抵抗率 $\rho(295\text{ K})$ と残留抵抗比 $\text{RRR} = \rho(295\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$ 。(e) は LaNiO₂ 単相が得られた還元温度 (黒)と抵抗率が最も低くなった最適還元温度 (オレンジ) のプロット。