Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ の合成と物性

三重大学 工学部 西島 主明, 武田 保雄,
今西 誠之, 山本 治
神戸大学 理学部 菅野 了次

Motoaki Nishijima, Yasuo Takeda, Nobuyuki Imanishi, Osamu Yamamoto and Ryouji Kanno
Synthesis and Characterization of Nd_{2-x}Sr_xNiO₄

Structural and electrical properties of the system crystallizing in K₂NiF₄ structure, Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ (0 ≤ x ≤ 1.4) were studied. Powder X-ray diffraction data were analyzed by the Rietveld method to determine the bond lengths. Tetragonality in the lattice parameters, c/a, shows a maximum at x=0.6, while, distortion of a NiO₆ octahedron, Ni-O(2)(//c-axis)/Ni-O(1)(//a-axis), monotonously decreases. No Jahn-Teller distortion appears in a Ni³⁺ region. From the measurements of Seebeck-coefficient and conductivity, the change in conduction mechanism was observed at x=0.6.

(Received December 19, 1990)

I 緒言

K₂NiF₄型構造を持つLa_{2-x}Ba_xCuO₄系の酸化物において超伝導体が発見されて以来^(1,2)、同じK₂NiF₄型構造を持つ酸化物、ハロゲン化物などが、数多く研究されている。中でも、CuをNiで置換した、Ln₂NiO₄(Ln=La, Nd, Pr)系の酸化物や、さらにLaをSr, Baなどのアルカリ土類金属で置換したLn_{2-x}A_xNiO₄などについては、数多くの報告がなされており⁽³⁻⁷⁾、La_{2-x}Sr_xNiO₄系の化合物は超伝導が見られるものも報告されている^(3,8,9)。La₂NiO₄はNi-O₆八面体がa-b二次元平面内で頂点共有でつながっており、その電気的、磁気的性質も二次元的な性質を持っていると報告されている^(10,11)。Laなど3価の希土類をSr等の2価のイオンで置換するとNiは2価から3価に酸化され、混合原子価となる。このためこの系の電気的性質は大きく変化する⁽⁴⁾。この系における伝導経路はNi-O₆八面体であるが、Niの価数の変化にともなうNi-O₆八面体の形の変化は格子定数のc軸の変化から推定されている⁽⁶⁾が、構造解析からは、c軸の変化を反映していないことがわかった。そこで本研究ではNd_{2-x}Sr_xNiO₄を合成し、リートベルド解析を行い、この系に対するNiの価数とNi-O₆八面体の及ぼす影響を調べた。

II 実験

出発物質にはNd₂O₃、Sr(NO₃)₂、Niを用いた。Nd₂O₃は1000℃で1時間乾燥させてから使用した。まず、秤量した試料を濃硝酸に溶解した。この溶液をガスバーナー上で加熱して、水分を完全に蒸発させ、水分が完全になくなった後も、更に加熱を続け、NO_xが発生しなくなり、試料の色が黒変するまで、加熱を続けた。この様にして得られた試料は酸素気流中600℃で、12時間加熱した。引き続き、この物質を玛瑙乳鉢でよく攪拌混合し、ペレット状に加圧形成して、1200℃で酸素気流中下で24時間加熱した。

得られた試料の酸素量を調整するために、試料を金属Tiなどと共に真空中に封入し、加熱することにより、試料を還元し、化学量論的組成に近づけた。

合成した試料の同定及び格子定数の測定には粉末X線回折装置(理学電機、RAD-C)最大出力12kWの回転対陰

極形強力X線装置を用いた。また粉末構造解析には上記のSYSTEMで測定した回折データをもとにしてプログラム REATAN⁽¹²⁾を用いておこなった。

電気抵抗測定は、低温領域(15~300K)と高温領域(300~1000K)に分けて測定を行なった。低温での測定には(株)チノー製の超伝導体評価試験装置を用い、直流四端子法を用いて行なった。高温での測定にも、直流四端子法を用いた。高温での測定には金線をリード線として用い、試料に物理的に圧着させて測定した。

Seebeck係数の測定も、低温領域(77~300K)、高温領域(300~1000K)に分けて測定を行なった。高温での測定では、試料に温度差を付けるために、セルを電気炉の端の適当な温度勾配の所に設置し、約2℃/minで1000Kまで加熱した。この時の温度差は3~20Kであった。測定時の雰囲気は最終調製時の雰囲気と同じにして酸素量の変化を最小に抑えた。また低温の測定はデュワー瓶中の液体窒素に向かって、ゆっくりとモーターを使用してセルを上下させて行なった。試料を液体窒素液面に対して垂直にすることにより3~10K程度の温度差が得られた。

酸素量の分析には、ヨードメトリー法を用いた。

III 結果と考察

得られた試料のX線回折パターンは正方晶I4/mmmであった。表1に、ヨードメトリー法により求めた、酸素量分析結果と平均Ni価数を示す。0.2 ≤ x ≤ 1.2の範囲では空気中の焼成のみではほぼ酸素量4の試料が得られた。しかし、x=0の組成では、窒素気流中では全く反応せず、酸素存在下では速やかに反応するものの、酸素量はほぼ4.2となった。そこでこの試料をTiを酸素ゲッターとして還元処理を行なったが、この方法では酸素量を4.11以下にすることはできなかった。

Table 1 Oxygen content and averaged formal valency of Ni

	x=0.0	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1.0	x=1.2
Oxygen content	4.11	4.03	4.01	4.02	4.05	4.03	4.04
Formal valency	2.22	2.26	2.42	2.64	2.90	3.06	3.28

図1に格子定数の組成変化を示す。xの増加に伴い、c軸は増加し、a軸は減少することがわかる。x=0.5でc軸は最大値をとり、その後減少する。一方a軸は0.6≤xの範囲で減少し、x=0.6で最小値をとり、その後増加することがわかる。これはY.Takedaら⁽⁴⁾やA.B.Austin⁽⁶⁾、J.Gopalakrishnan⁽⁷⁾らによってLa_{2-x}M_xNiO₄(M=Sr,Ba)系に付いて報告された傾向と一致する。

Fig.1 Variation of the lattice parameters in the Nd_{2-x}Sr_xNiO₄

Fig.2 Interatomic distance in Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}

- Nd(Sr)-O(2) distance along the [110] direction
- Nd(Sr)-O(1) distance
- Nd(Sr)-O(2) distance along the c axis
- ▲ Ni-O(2) distance along the c axis
- ▲ Ni-O(1) distance along the a axis

次に図2にリードベルト法により求めた各原子間距離の組成依存性を、表2に各組成に於ける原子の位置と熱振動因子、そしてR値を示す。解析は晶系をI4/mmmとし、NiとO(1)を特殊位置として固定し、Nd(Sr)およびO(2)の位置をc軸に沿って動かす事により、位置の精密化を行なった。Nd(Sr)、O(2)は4eサイトの(0,0,z)に、Niは2aサイトの(0,0,0)に、O(1)は2aサイトの(1/2,0,0)、(0,1/2,0)であるとして解析を行なった。またSrは4eサイトのNd位置にランダムに置換されていると仮定した⁽¹³⁻¹⁵⁾。

Table 2 Positional and thermal parameters for typical composition for Nd_{2-x}Sr_xNiO₄

atom	site	x=0.0	x=0.4	x=0.8	x=1.2
La, Sr	4e z	0.3612 (6)	0.3619 (7)	0.3616 (5)	0.3607 (5)
	B(A ²)	0.5 (9)	0.3 (1)	0.4 (1)	0.4 (1)
Ni	2a B(A ²)	1.0 (8)	0.3 (1)	0.1 (3)	0.3 (1)
O(1)	4c B(A ²)	2.9 (9)	0.7 (10)	0.4 (7)	0.8 (6)
O(2)	4e z	0.185 (3)	0.175 (5)	0.168 (3)	0.162 (6)
	B(A ²)	2.9 (9)	0.7 (10)	0.4 (7)	0.8 (6)
Residuals	R _{wp}	14.05	15.93	12.62	14.19
	R _p	10.08	12.26	9.00	10.41
	R _F	2.88	3.45	3.17	3.40
	R _i	5.58	3.88	4.36	5.80

これを見ると、xの増加に従って各原子間距離は、ほぼ連続的に変化する。Ni-Oの距離変化を見ると、伝導に関与すると考えられるa-b面内のNi-O距離は組成に依存せずほぼ一定であるといえる。しかしc軸方向のNi-O距離はxの増加に従って減少してゆき、x=1.4ではその距離はほぼ等しくなることがわかる。本来ならばヤーンテラーイオンであるNi³⁺ d⁷の含有量がSrの増加に従って増加して、Ni-O(2)距離は増加するはずであるが、逆の挙動を示す。この挙動はc軸の組成に対する変化から予想された変化とは異なる^(6,16)。これと同様の結果がLa_{2-x}Sr_xNiO₄系の試料でも得られており⁽⁴⁾、これは本系を含むK₂NiF₄型構造をもつNi酸化物においてNi³⁺のd電子が局在化していないことを示唆している。一方、c軸方向のNd(Sr)-O距離は0≤x≤0.6の範囲では急激に増加し、その後は緩やかに増加する。c軸に平行なNi-O(2)距離とNd(Sr)-O(2)距離の和はc軸長に相当するので、c軸長の変化はこの二つの距離の変化の違いによって説明することが出来る。0≤x≤0.6の範囲ではNi-O(2)距離の減少よりもNd(Sr)-O(2)距離の増加の割合が大きいの、xの増加に従ってc軸長は増加する。しかし、x>0.6の範囲では逆にNi-O(2)距離の減少の方がNd(Sr)-O(2)距離の増加よりも大きいのでc軸長は減少していく。

次に抵抗率の温度依存性を図3,4に示す。x≤0.4の範囲では、ほぼ全温度領域で半導体的挙動を示し、0.6≤x≤1.0の範囲では低温で半導体的、高温で金属的挙動を示す、

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Fig.5 Variation of the Metal-Semiconductor transition temperature T_t as a function of x Fig.6 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Fig.7 Variation of Seebeck coefficient with temperature for $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Fig.8 Variation of Seebeck coefficient with temperature for $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

いわゆる温度依存性の半導体-金属転移をおこす。 $x=1.2$ では、ほぼ全温度領域で金属的挙動を示した。また、 $x \leq 0.4$ までは抵抗率も高く、組成変化に対する抵抗率の変化はあまりないが、 $x \geq 0.6$ になるとそれまでと比較すると急激に抵抗率が減少していくことがわかる。次に図5に各組成に対する半導体-金属転移温度を示す。これを見ると半導体-金属転移温度も $x \leq 0.4$ までと $x \geq 0.8$ では大きく異なるということがわかる。図3.4からわかるように、 $x \leq 0.4$ の範囲では抵抗率の温度依存性は $T^{-1}-\log \rho$ で直線関係が得られることがわかる。しかしこれ以外の x の範囲で

は直線関係が得られず、図6に示すように $T^{-1/4}-\log \rho$ で直線関係が得られることがわかった。

次に各組成のセーベック係数の温度依存性を図7, 8に示す。 $x=0$ の組成ではほぼ全温度領域で正の値を取り、キャリアが電子であることを示す。 x が0.2, 0.4と増加するにしたがってセーベック係数が正から負へと転移する温度は低下してゆき、 $x=0.6$ で全温度領域で負となる。 $x=0.8$ でも同様の傾向を示し、 $x=1.0, 1.2$ では約200K以下の低温領域でごく僅かに正の値をとる。

以上の結果から、 $x=0.4$ と $x=0.6$ の間で電気的性質が大きく変わっていることに気がつくべきである。このことは、Srの増加にしたがってこの組成範囲でバンド構造が大きく変化しているということを示唆している。J.B. Goodenoughらは⁽¹⁷⁾La₂NiO₄の電気的、磁気的挙動を説明するために、図9に示すようなバンド構造を提唱した。このモデルではNi²⁺八面体の δ 結合軌道が極大化した d_{z^2} 軌道と過渡電子状態の $\delta^*x^2-y^2$ に分割される。 d_{z^2} 軌道は比較的大きなエネルギー U に分裂しており、 $\delta^*x^2-y^2$ 軌道は $W\delta$ のバンド幅を持ち、 $U\delta$ に分裂している。 $U\delta > W\delta$ の時には $\delta^*x^2-y^2$ バンド間にバンドギャップが存在して半導体的挙動を示し、温度の上昇にしたがって、 $U\delta < W\delta$ になると、このバンドギャップがなくなり、金属的になると考えている。一方M. Sayerらは図10(b)に示すように⁽¹⁸⁾La₂NiO₄中ではNi³⁺によるバンドが $\delta^*x^2-y^2$ バンド上端に存在し、十分な過渡バンド中ですら、移動端の下に局在化状態が存在し有効移動度は、ポーラロン効果により更に減少し、ゆえに、もし図9の様にハバードギャップが存在したとしても、 $\delta^*x^2-y^2$ バンド中に移動端 E_M とこのバンドの上端に存在するNi³⁺による状態密度を予想している。しかしNi³⁺の濃度が低いときは図10(a)の様な孤立したNi³⁺によるアクセプター準位が $\delta^*x^2-y^2$ のバンドの上に出るのではないかと考えられる。熱によって励起された電子はこの準位にトラップされ $\delta^*x^2-y^2$ バンド中にホールができ、キャリアとなる。このため低濃度Ni³⁺領域($x=0.0\sim 0.4$)では $T^{-1/4}-\log \rho$ で直線関係が得られる典型的な半導体的挙動を示すと考えられる。しかし、Ni³⁺がNi²⁺よりも増加する、つまり x が0.5をこえるとこのようなモデルは適用できないと考えられる。しかしNi-O(2)距離の x の増加に伴う減少は、 d_{z^2} 軌道の非局在化とエネルギーレベルの上昇を導くことは明かである。抵抗率の温度依存性が $T^{-1/4}-\log \rho$ で直線関係が得られないこと、半導体-金属転移温度もこの組成領域を境界として大きく変化すること、またセーベック係数の符号が変化することなどから考えると、この $x=0.5$ の組成領域を境界としてバンド構造が大きく変化していることは明白である。しかし抵抗率の温度依存性が $T^{-1/4}-\log \rho$ で直線関係が得られることから、Ni³⁺が高濃度の領域ではアンダーソン局在化を含む複雑なバンド構造をなしているのでは

Fig.9 Schematic density of states vs energy diagrams for the σ -bonding 3d electrons of Nd₂NiO₄
(a) $U_0 < W_0$ (b) $U_0 > W_0$

Fig.10 Schematic density of states vs energy diagrams for the σ -bonding 3d electrons Nd_{2-x}Sr_xNiO₄
(c) Ni³⁺ content; small
(d) Ni³⁺ content; large

ないかと考えられる。

謝辞

この研究の費用の一部は重点領域研究「新超伝導体の化学」の補助金によりました。感謝致します。

文献

- 1) J.G. Bednorz, K.A. Muller: Z. Phys., B64(1986), 189.
- 2) S. Uchida, H. Takai, K. Kitazawa, S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), 11.
- 3) Z. Kakol, J. Spalek, J.M. Honig: J. Solid State Chem. 79(1989), 288.
- 4) Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, J.B. Goodenough: Mat. Res. Bull., 25(1990), 293.

- 5) M. Crespin, J. M. Bassat, P. Odier, P. Mouron, J. Choisent
J. Solid State Chem., 84(1990), 165.
- 6) A. B. Austin, L. G. Carreio, J. V. Marzik: Mat. Res. Bull.,
24(1989), 639.
- 7) J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, B. Reuter: J. Solid
State Chem., 22(1977), 145.
- 8) Z. Kakol, J. Spalek, J. M. Honig: Solid State Comm., 71
(1989), 283.
- 9) J. Spalek, Z. Kakol, J. M. Honig: Solid State Comm., 71
(1989), 511.
- 10) D. J. Buttrey, J. M. Honig, C. N. R. Rao: J. Solid State
Chem., 64(1986), 287.
- 11) C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsuka, P. Ganguly,
H. R. Harrison, C. J. Sandberg, J. M. Honig
J. Solid State Chem., 51(1984), 266.
- 12) 泉富士夫: 日本結晶学会誌, 27(1985), 23.
- 13) B. Grande, H. M. Buschbaum: Z. Anorg. Allg. Chem., 433
(1977), 152.
- 14) J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards
D. G. Hinks: Phys. Rev. B, 40(1989), 2187.
- 15) R. S. Puche, F. Fernandez: Solid States Commun., 72
(1989), 273.
- 16) B. W. Arbuckle, K. V. Ramanujachery, Z. Zhang,
M. Grenblatt: J. Solid State Chem., 88(1990), 278.
- 17) J. B. Googenough, S. Ramasesha: Mat. Res. Bull., 17
(1982), 383.
- 18) M. Sayer, P. Odier: J. Solid State Chem., 76(1987), 26.