

# La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 焼結体作製と物性評価

電子材料学講座 池部研究室 佐々木学

## 1. 序論・目的

近年、キャリアを添加した La<sub>2</sub>MO<sub>4+δ</sub> (M=Cu, Ni) や La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> のようなモット絶縁体は、高い T<sub>c</sub> を持つ正孔を添加した Cu 酸化物超伝導体 La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の発見により注目されている。これらの準二次元電子システムは電荷とスピンの相関を示しやすい。層状ニッケル酸化物は低ドーブ領域においてスピン電荷ストライプ秩序を示すことで知られている。La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (ここで δ は過剰酸素量を表す) は電荷ストライプ秩序が実験的に初めて確認された系である。

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> の電気抵抗率 ρ を見ると、X=0.33 のとき 240K 付近で charge order が生じ、この charge order は X=0.33 と X=0.50 のとき最も顕著になり、電気抵抗率 ρ の絶対値は X=0.33 と 0.50 のときに極大となる。

本研究では La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> の X=0.0~0.60 までの組成について焼結体試料を作製し、磁性や電気伝導がどのように変化していくのかを調べた。さらに、X=0.33 について酸素量を変化させたときについての磁性や電気伝導の変化についても調べた。

## 2. 実験方法

### (1) 試料作製

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、NiO の原料粉をそれぞれの組成比で混合し、空气中で 1000°C、24 時間の仮焼きを行った。その後、仮焼き粉を再度混合し、ペレット状にして 8 時間空气中でケラマックス炉を使い 1600°C で本焼きをした。(充填率は 84.7~94.7% 程度であった。) また X=0.33 の試料について、酸素量を変化させるために、酸素アニール(900°C、1100°C)、アルゴンアニール(400°C、800°C)、水素還元 (Ar10%+H<sub>2</sub>90% 中で 600°C) を行った。

### (2) 測定方法

X 線回折は XRD(X 線回折装置) を用いて粉末法で測定した。電気抵抗率の測定は直流 4 端子法で行い、He 冷凍機を用いて 10K から 300K までの温度範囲で測定した。また、磁化は SQUID(超伝導量子干渉素子) 磁束測定装置を用いて、ゼロ磁場冷却(ZFC) 後 10mT の磁場を印加して 10K から 300K の範囲で測定した。酸素量はヨードメトリー法を用いて測定した。

## 3. 測定結果

### (1) X 線回折について

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> の X=0.0~0.60 の試料について X 線回折を行った。不純物相は見られず単相試料を作製することが出来た。X 線回折の測定から正方晶として指数付けを行い、格子定数を算出した結果を図 1 に示す。X が増加すると a 軸は X=0.50 までは減少し、そこから少しずつ伸びていく。逆に c 軸は X=0.50 まで伸び、そこから縮んでいくことが分かった。

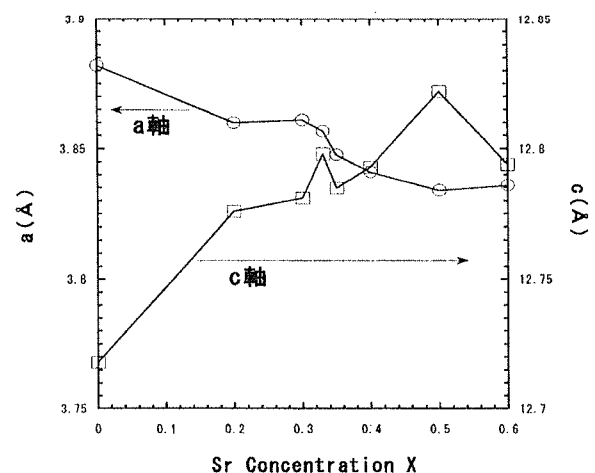


図 1 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> の格子定数

## (2)電気抵抗率について

図2に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  の電気抵抗率は全体的に絶縁体的な振舞を示す。X=0.30、0.33、0.35 のときには、電気抵抗率が240K付近で降温とともに急激な増加を示し、その後さらに増大する。この急激な増大は charge order 転移を示している。

図3に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  の電気抵抗率を200Kの値  $\rho(200\text{K})$  についてまとめたものである。X=0.33 と X=0.50 のとき電気抵抗率がピークを示しており、両方の組成で charge order が顕著であることが分かる。

## (3)磁化について

図4に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  の磁化の温度依存性を示す。X=0.33 のとき、降温とともに  $T_{\text{co}}=240\text{K}$  付近で極大を示し、 $T_{\text{N}}=200\text{K}$  で再び極大を示すが、後者の極大は、反強磁性秩序によるものと思われる。 $T_{\text{co}}$  と  $T_{\text{N}}$  は X が 0.33 のとき最小になり、その他の組成では X=0.33 のときよりも  $T_{\text{co}}$ 、 $T_{\text{N}}$  は大きくなる。

## (4)酸素量について

図5に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  の酸素量の Sr 濃度依存性を示す。1600°C空気焼結という同一の条件で作製した試料では X の増加とともに酸素量(4+ $\delta$ )が減少する事がわかる。X=0.0 の試料では特に酸素量が多く、X=0.33 付近の試料では酸素量がちょうど4.000 付近の値になる。

また X=0.33 の試料についていくつかの雰囲気条件でアニールを行ったら酸素量が3.992程度まで減少する事が分かった。酸素量を変化させると磁化はいくらか増えたが、電気抵抗率はアニール前とほとんど変わらず、charge order が確認できた。

## 4. まとめ

今回の研究で  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  について、X=0.33 のときに240K付近で charge order が確認された。また X=0.33 だけでなく、X=0.30 と X=0.35 のときにも240K付近で charge order が確認された。電気抵抗率が200Kのとき X=0.33 でピークを示していることから、X=0.33 のときに最も charge order が顕著になるということが分かった。

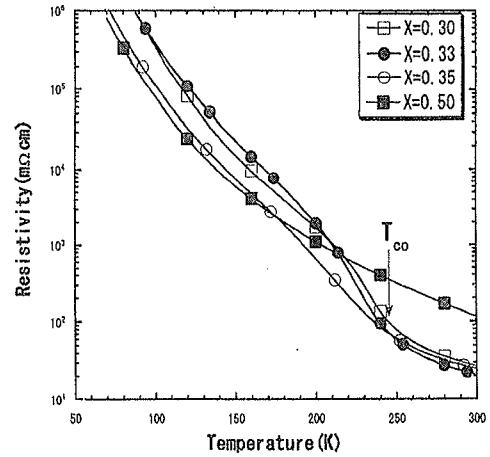


図2 電気抵抗率の温度依存性

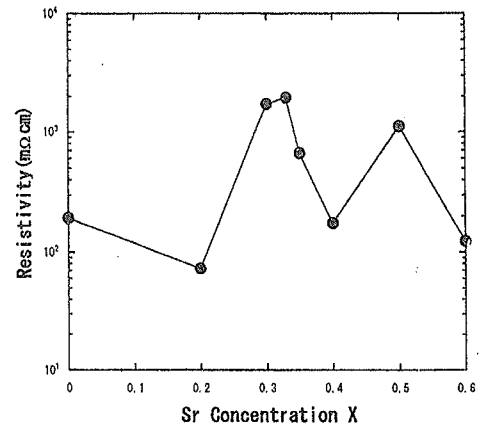


図3 200Kのときの電気抵抗率

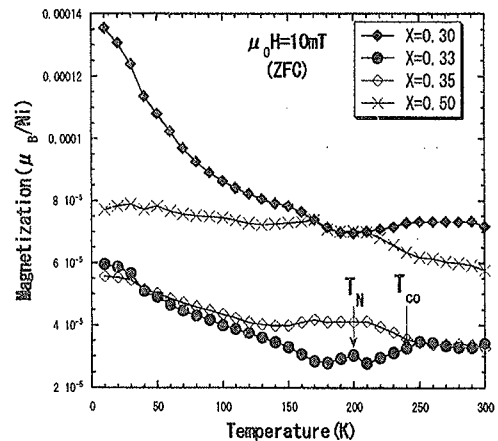


図4 磁化の温度依存性

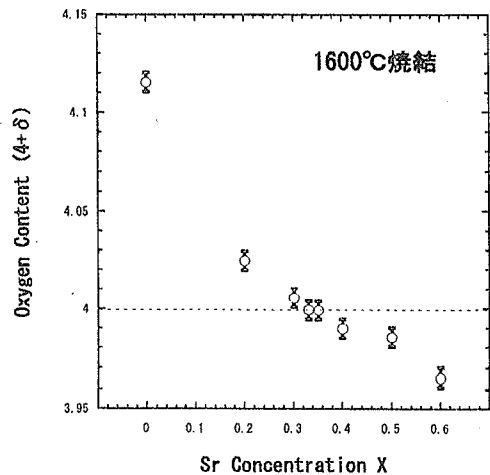


図5 酸素量のSr濃度依存性