

# 高温超伝導候補物質 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイトへの選択的要素置換の試み Chemical doping to the specific Ni-sites in high- $T_c$ candidate $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$

宮武知範, 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 and Masatomo UEHARA\*

Department of Physics, Yokohama National University

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

## 1 はじめに

$\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  (R: 希土類) は 2 次元  $\text{NiO}_2$  面と絶縁のブロック層との積層構造を取り、銅酸化物高温超伝導体と同じ結晶構造を持つ。更に Ni の電子配置が  $\text{CuO}_2$  面の Cu イオンと同じ  $3d^9/3d^8$  混合原子価状態にあり、高温超伝導発現の可能性から非常に興味深い物質である。しかし超伝導は示さず絶縁体である。これまでに、硫黄 S による intercalate-deintercalate 処理 (以降 S 処理と呼ぶ) を施すと metallic な温度依存性を示すことを報告してきた[1]。放射光による精密構造解析を行い、金属化の原因が S 処理による過剰酸素の除去であることも指摘してきた[2]。

我々はキャリア量調整のため、Ni サイトに Nb をドーピングした  $\text{Nd}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_8$  ( $x = 0.1$ ) を合成した。サイトポテンシャルの考察から、Nb は Ni(2) サイトに選択的にドーピングされ、Ni(1) $\text{O}_2$  面はクリーンに保たれることを期待した。今回はこれを確かめるため放射光を用いた構造解析を行い、各 Ni サイト Ni(1), Ni(2) に対する Nb の占有状態を調べることを試みた。

## 2 実験

実験は室温、波長  $\lambda = 1.197095 \text{ \AA}$  の条件で KEK 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回折データを得た。このデータをもとにリートベルト解析を行った。測定した試料は  $\text{Nd}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_8$  で S 処理を施した試料である。

## 3 結果および考察

図 1 に試料の粉末回折パターンとリートベルト解析の結果を示す。高輝度放射光を用いることで実験室の汎用 X 線回折装置より大幅に SN 比が改善したデータが得られた。S 処理を施した試料は結晶性低下と試料の少なさから汎用 X 線回折装置では SN 比が悪く信頼性のあるデータは得られていなかったが、高輝度放射光を用いた実験ではこの点は大幅に改善された。

今回はドーピングした Nb の量が少ないこともあり、各 Ni サイトへの Nb の占有率  $g$  をリートベルト解析により直接求めることは出来なかった。そのため、占有率を固定したリートベルト解析を行い、精密化

された結晶構造を用いてマーデルングエネルギーを評価することで、Nb の占有状態を推定した。表 1 に Nb が Ni(1) または Ni(2) サイトのみを選択的に占有した場合、両サイトをランダムに占有した場合の結果を示す。Ni(2) のみ占有した場合がマーデルングポテンシャル、 $R_{wp}$  とも一番低いが、ランダム占有の場合との差異は小さく、現段階では断定的な結論を出せていない。

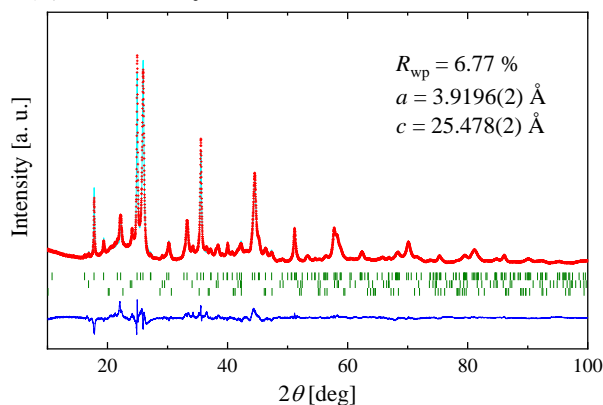


図 1 :  $\text{Nd}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_8$  のリートベルト解析結果。ランダムに Nb を Ni サイトに置換したモデルでの解析例。中段と下段のブラッグピークはそれぞれ  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  (質量分率 4% 以下) である。

表 1 : 各 Ni サイトへの Nb の占有状態に対する、単一格子のマーデルングエネルギーと  $R_{wp}$  の変化。

Nb site	Madelung Energy (eV)	$R_{wp}$ (%)
Ni(1)	-775.5	6.79
Ni(2)	-781.5	6.77
random	-780.4	6.77

## 参考文献

- [1] A. Nakata *et al.*, Adv. Condens. Matter Phys. 2016, 5808029 (2016).  
[2] M. Uehara *et al.*, JPSJ. 86, 114605 (2017).

\* uehara-masatomo-cf@ynu.ac.jp