

高温超伝導候補物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 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 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$

宮武知範, 塚本達, 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, Satoru TSUKAMOTO and Masatomo UEHARA*

Department of Physics, Yokohama National University

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

1 はじめに

$\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [1]は二次元 NiO_2 面を含み、銅酸化物高温超伝導体(HTSC)と同じ結晶構造を持つ(図1)。またNiの電子配置がHTSCにおける CuO_2 面のCuイオンと同じ $3d^9/3d^8$ 混合原子価状態にある。さらに電気伝導を担うのはHTSCと同様の $\text{Ni} - 3dx^2 - y^2$ 軌道である[2]。これらの点から高温超伝導発現が期待される物質であるが、いまだ超伝導は報告されていない。最近、本系と同様に NiO_2 面を持つ $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 無限層酸化物の薄膜で $T_c = 15 \text{ K}$ の超伝導が発見された[3]。このように NiO_2 面はHTSCにおける CuO_2 面と同様、適切な電子状態に調整することで高温超伝導の舞台となることが期待されている。

我々はこれまで $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ に対して、硫黄Sによるintercalate - deintercalate処理で金属伝導を示すことを報告してきた[4]。放射光を用いた精密構造解析により、金属化の原因がS処理による余剰酸素の除去であることも指摘してきた[5]。さらにLnサイトの平均イオン半径を調整し、余剰酸素が最も除去されるのは $\text{Ln} = \text{Pr}$ であることを確認した[6]。

我々はキャリア量調整によりNiの電子数をHTSCの最適ドーピングである $3d^{8.85}$ に近づけるため、Niサイトに $3d$ 遷移金属(以降Mと表記)をドーピングした $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ を合成した。サイトポテンシャルの考察から、MはNi(2)サイトに選択的にドーピングされ、Ni(1) O_2 面はクリーンに保たれることを期待している。今回は放射光を用いた結晶構造解析を行い、ドーピングしたMの価数と各NiサイトNi(1), Ni(2)に対する占有状態を調べることを試みた。

今回はドーパントMとしてCuを用いた。これはNiサイトへの固溶上限が大きいだけでなく、局所的な CuO_2 面が形成されることから巨大近接効果による超伝導発現が期待できるためである。

2 実験

KEK-PFのBL-4B2に設置されている検出器多連装型回折計を用いて、放射光X線粉末回折測定を行った。試料を平板ホルダーに充填し、室温下、波長 $\lambda = 1.196407 \text{ \AA}$ の条件で測定を行い、このデータをもとにリートベルト法による結晶構造解析を行った。測定した試料は $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Cu}, x = 0, 0.15, 0.3, 0.4$)であり、S処理を施す前の試料である。

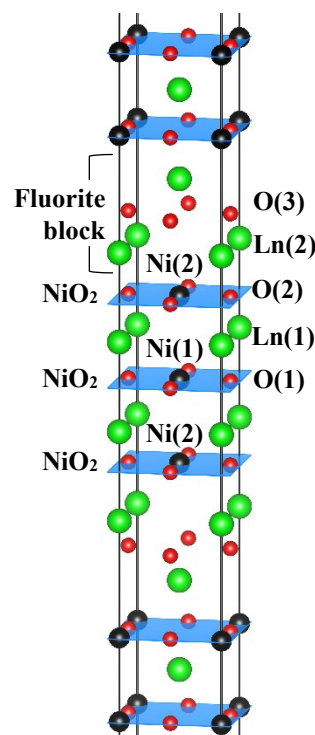


図1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の結晶構造。

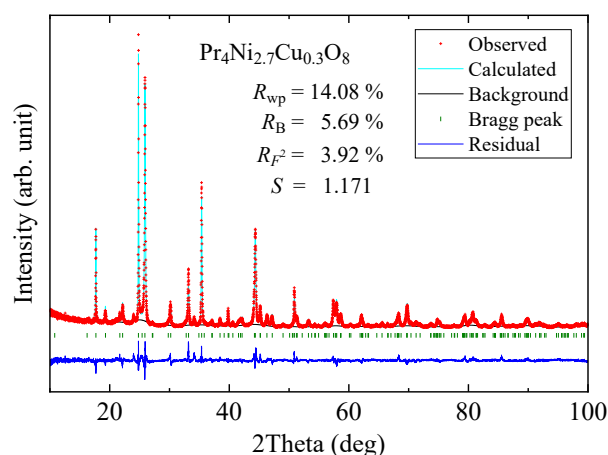


図2. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_8$ のリートベルト解析結果。CuがランダムにNiサイトを置換したモデルでの解析例。

CuとNiの原子番号が近接しているため、各NiサイトへのCu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。そこで、以下の①②③の3パターンで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ドルングエネルギーを評価することでCuの占有状態の推定を試みた。

- ① CuがNi(1)サイトのみ占有
- ② CuがNi(2)サイトのみ占有
- ③ CuがNi(1), Ni(2)サイトを均等に占有

3 結果および考察

図2に $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ ($x = 0.3$)の粉末回折パターンとリートベルト解析の結果を示す。 $R_{\text{wp}} = 14.08\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.171$ と良好なフィットが得られた。他の試料($x = 0, 0.15, 0.4$)についても同様に良好なフィットが得られた。これらのフィッティングにより得られた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ の格子定数 a, c の変化を図3に示す。Cuドーブとともに格子定数が系統的に変化している。 c 軸長が系統的变化から外れた $x = 0.4$ は少量の不純物を含んでおり、Cuが固溶上限に到達していると考えられる。

リートベルト解析により精密化された結晶構造を用いて、ドーブしたCuのBond Valence Sumを求めた結果を図4に示す。Cuの価数は1.81–1.84と求められた。これをもとに、Prを3価、Oを-2価と仮定したときのNiの価数を求め、これをNi-3d電子数に直したものを図4に示す。CuドーブとともにNi-3d電子数は単調増加しており、キャリア量調整が行われていることが分かる。

リートベルト解析により精密化された結晶構造を用いて $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ のマードルングエネルギー(Madelung Energy)を求めた結果を表1に示す。いずれのCuの占有パターンにおいてもマードルングエネルギーは(誤差の範囲内で)同様の値をとっており、Cuの占有状態を推定することは困難であることが分かった。これはCuの価数が2価未満と低く、サイトポテンシャルの差が静電エネルギーに反映されにくいためと考えられる。

4 まとめ

層状ニッケル酸化物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のNiサイトに3d遷移金属のCuをドーブしてキャリア量調整を行った。放射光X線回折測定により結晶構造解析を行い、ドーブしたCuの価数および占有サイトの推定を試みた。Cuの価数はBond Valence Sumより1.81–1.84と求められ、Niへの電子ドーブが有効に行われていることが確認された。一方マードルングエネルギーを用いたCuの占有サイトの推定は困難であることが判明した。

最もドーブ量の多い試料ではNi-3d電子数が8.74と推定され、超伝導発現が十分に考えられる電子数であるが、これまで2K以上で超伝導は確認されていない。ドーブしたCuがNiサイトをランダムに置換することで NiO_2 面が乱されている可能性があり、この検証のためにX線吸収微細構造(XAFS)などの他の実験手段を予定している。

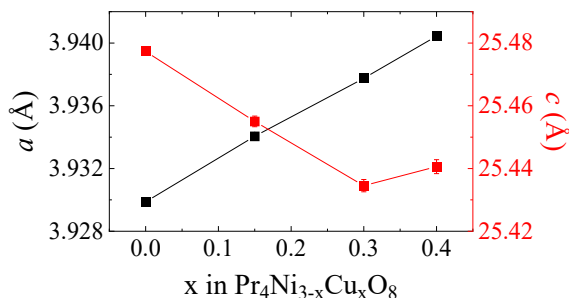


図3. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ の格子定数 a, c の変化。

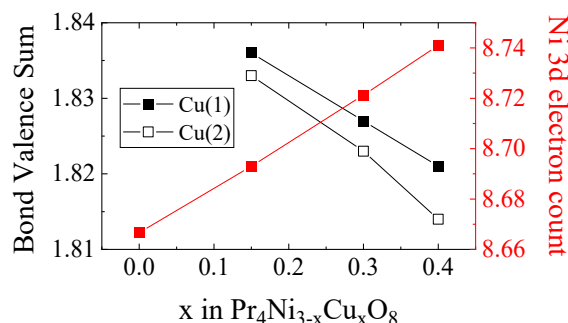


図4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ 中のCuサイトのBond Valence Sumと、推定されるNi-3d電子数。(Pr³⁺, O²⁻を仮定)

表1. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ のMadelung Energy(単位:eV)。

x	0.15	0.3	0.4
in Ni(1)	-35.33	-34.63	-34.40
in Ni(2)	-35.33	-34.62	-34.40
random	-35.35	-34.63	-34.40

注) in Ni(1) … CuがNi(1)サイトのみ占有
in Ni(2) … CuがNi(2)サイトのみ占有
random … CuがNi(1), Ni(2)サイトを均等に占有

参考文献

- [1] V. V. Poltavets *et al.*, PRL **104**, 206403 (2010).
- [2] J. Zhang *et al.*, Nat. Phys. **13**, 864 (2017).
- [3] D. Li *et al.*, Nature **572**, 624 (2019).
- [4] A. Nakata *et al.*, Adv. Condens. Matter Phys. **2016**, 5808029 (2016).
- [5] M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114605 (2017).
- [6] T. Miyatake *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011061 (2020).

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