

高温超伝導候補物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換によるキャリアドーピングの検証 Carrier doping by Ni-site substitution in high- T_c candidate $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$

宮武知範, 和光勇輝, 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, Yuki WAKO, 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 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]。

本系における超伝導発現には、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 $3d^{8.85}$ に近づけることが重要であると考えられる。Ln サイトへの元素置換が困難なため、我々は 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。放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光実験を行い、各金属元素 Pr, Ni, M の価数とその変化を調べることで、本系に対するキャリアドーピングの効果を調べた。今回はドーパント M として Co を用いた。これは Ni サイトへの固溶上限が大きくドーピング後も金属伝導を維持しているため、超伝導発現が最も期待される。

2 実験

KEK-PF の BL-9C にて硬 X 線 XAFS 実験を行った。粉末試料を窒化ホウ素 BN で希釈して直径 4.4 mm のペレットを作製し、透過法により Pr L_{III} 吸収端と Ni K 吸収端を、ライトル検出器を用いた蛍光法により Co K 吸収端を、いずれも室温・大気中にて測定した。二結晶分光器の Si(111) 反射による 3 次光の混入を除去するために、二結晶の平行性をわずかにずらす detune を行い、X 線強度を最大の 60 % になるように調節した。試料は $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$) であり、S 処理を施した

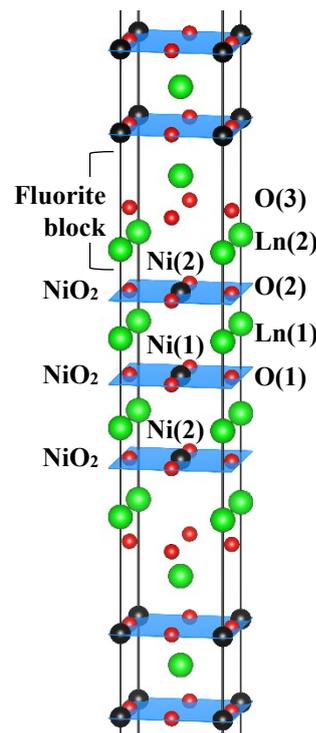


図 1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の結晶構造。

後の金属伝導を示す試料 (以下、S-deintercalated 試料と表記) である。また標準試料として Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} , Ni, NiO, Co, CoO, Co_3O_4 を、エネルギー校正用にビームライン備付の金属フォイル Cr, Ni, Co を使用した。ここで、Pr L_{III} 吸収端に対しては、エネルギーが近い Cr K 吸収端を用いてエネルギー校正を行った。得られた XAFS スペクトルは Demeter (Athena/Artemis) ソフトウェアを用いて解析を行った。

3 結果および考察

図 2 (a), (b), (c) に、それぞれ Pr L_{III} 吸収端、Co K 吸収端、Ni K 吸収端における X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。ホワイトラインのピークトップを吸収端の位置と定義すると、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ 中の Pr はすべて Pr_2O_3 と吸収端の位置が一致しており、Pr が 3 価で存在することが分かる。同様に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ 中の Co はすべて CoO と吸収端の位置が一致しており、Co が 2 価で存在することが分かる。

一方、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ 中の Ni は NiO よりも低エネルギー側に吸収端があることから 2 価よりも低い酸化数を取ることが分かるが、ドーピングによる系統的な変化は見られなかった。ここで、Pr, Co がそれぞれ 3 価、2 価を取ることから、O の価数を -2 と仮定すると、Ni の価数はドーピングに伴い 1.33 ($x=0$) から 1.13 ($x=0.7$) へ単調減少するはずである。CoO と Co_3O_4 の価数と吸収端の関係 (2/3 の価数変化で 4 eV の吸収端シフト) から類推して、この Ni の価数変化に対応する吸収端エネルギーシフトは 1 eV に達すると見込まれ、本実験で十分観測できるはずである。これが観測されなかったことは、Ni の価数が形式価数通りに変化していないことを示唆している。この原因として、本試料中に不純物として Ni が含まれていることで吸収スペクトルから価数変化が読み取りづらくなっていることや、試料中に過剰酸素が取り込まれることで Co ドープによる Ni の価数変化が打ち消されていることなどが考えられる。ただし、この過剰酸素の存在は今回の XAFS 実験からは確認されておらず、他の実験手法 (例えば中性子回折など) により確かめる必要がある。

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 Co をドープし、放射光 XAFS 測定により各金属元素 Pr, Ni, Co の価数を調べることで、キャリアドープの効果を検証した。Pr, Co はそれぞれ 3 価、2 価で存在することから、ドーピングにより Ni の形式価数が下がり HTSC の最適ドープである $3d^{8.85}$ ($\text{Ni}^{1.15+}$) へ近づいていると考えられるが、実際には Ni の価数変化は確認できなかった。これは、試料中の不純物の影響や、価数変化を打ち消す過剰酸素の存在などが原因と考えられる。

ここで、本物質は図 1 に示すように Ni サイトが二つあり、サイトポテンシャルの考察から、Ni よりも価数の高いドープは Ni(2) サイトに選択的にドープされ、Ni(1)O₂ 面はクリーンに保たれることを期待している。現在、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルから局所構造解析を行い、ドープが存在するサイトの特定を試みている。

謝辞

本 P 課題の XAFS 実験遂行にあたり、KEK PF 硬 X 線 XAFS BL スタッフの方々、および横浜国立大学 一柳研究室の方々の協力を得ました。深く感謝の意を表します。

本研究は JSPS 科研費 JP21J20049, JP21K04638 の助成を受けたものです。

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

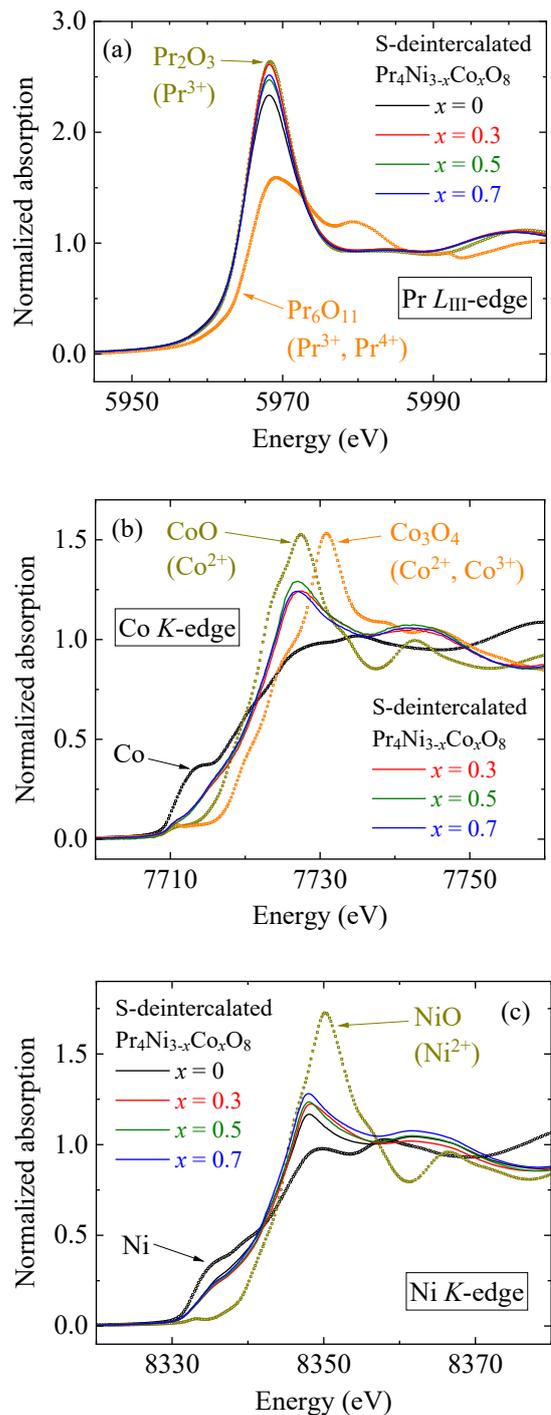


図 2. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ S-deintercalated 試料の (a) Pr L_{III} 吸収端、(b) Co K 吸収端、(c) Ni K 吸収端における XANES スペクトル。各元素について、金属単体 (Pr を除く) と単純な酸化物の吸収スペクトルを、特定の価数状態の参照試料として示している。