

# 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 II Carrier doping by Ni-site substitution in high- $T_c$ candidate $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ II

宮武知範, 和光勇輝, 阿部凌大, 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, Ryota ABE, and Masatomo UEHARA\*

Department of Physics, Yokohama National University

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

## 1 はじめに

$\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) [1]は二次元  $\text{NiO}_2$  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 $\text{CuO}_2$ 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  $\text{NiO}_2$  面を持つ  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$  無限層酸化物の薄膜で  $T_c = 15$  K の超伝導が発見された[3]。このように  $\text{NiO}_2$  面は HTSC における  $\text{CuO}_2$  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 の Ce 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[6][7]。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。前回はドーパント M として Co を用いた[8][9] が、今回は Cr を用いた。これは Ni と価数が大きく異なることで、少量の元素置換でも十分なキャリアドーピングが可能であると期待される。

## 2 実験

KEK-PF の BL-9C にて硬 X 線 XAFS 実験を行った。試料の組成は  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) であり、今回は S 処理を実施する前の半導体的伝導を示す試料 (以下、as-synthesized 試料と表記) の結果を示す。標準試料として  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , Ni, NiO,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ , Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  を用いた。これらの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た。測定はいずれも室温・大気中において、透過法により Pr  $L_{III}$  吸収端と Ni  $K$  吸収端を、3 素子シリコンドリフト検出器 (SDD) を用

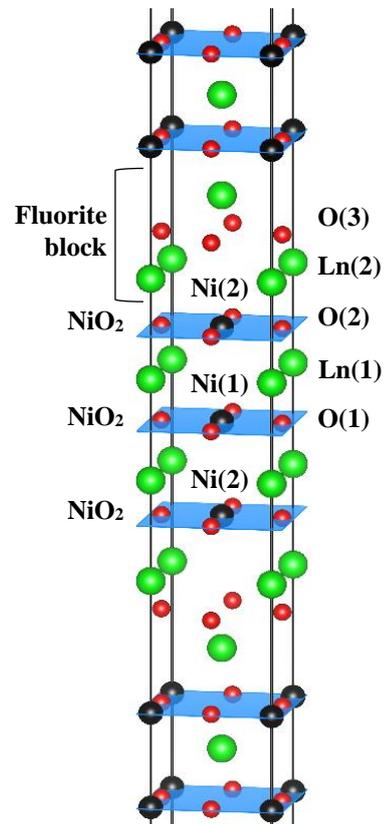


図 1.  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  の結晶構造。  
(VESTA[10] を用いて描画)

いた蛍光法により Cr  $K$  吸収端を測定した。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 % に調節した。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 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。

ここで、Cr K 吸収端 (5989 eV) と Pr  $L_{III}$  吸収端 (5966 eV) はエネルギーが近接しており、通常の透過法や Lytle 検出器を用いた蛍光法では Cr K 吸収端の測定は不可能と思われる。そこで、SDD を用いて検出する蛍光 X 線をエネルギー分解することで Cr K 吸収に由来する傾向シグナルのみを抽出することを試みた。すなわち、Cr K 吸収により発生する Cr  $K\alpha$  線 ( $K\alpha_1$ : 5406 eV,  $K\alpha_2$ : 5415 eV) と、Pr  $L_{III}$  吸収により発生する Pr  $L\alpha$  線 ( $L\alpha_1$ : 5014 eV,  $L\alpha_2$ : 5034 eV) および Pr  $L\beta_2$  線 (5850 eV) とでエネルギーが各々400 eVほど異なることから、SDD において Cr  $K\alpha$  線のみを含むように ROI を設定することで、Cr K 吸収に由来する蛍光のみを測定することができた (図 2)。しかし、特に強度の強い Pr  $L\alpha$  線の発生により ROI の範囲内においても蛍光バックグラウンドが増大したことで、Pr  $L_{III}$  吸収端に由来するシグナルが僅かに混入することを避けられなかった。また、Pr  $L_{II}$  吸収端 (6447 eV) 以降は新たに Pr  $L\beta_1$  線 (5489 eV) が発生し、これと Cr  $K\alpha$  線とを SDD にてエネルギー分離することは分解能の点から極めて困難であったため、Cr K 吸収端の測定は Pr  $L_{II}$  吸収端の直前まででストップとした。

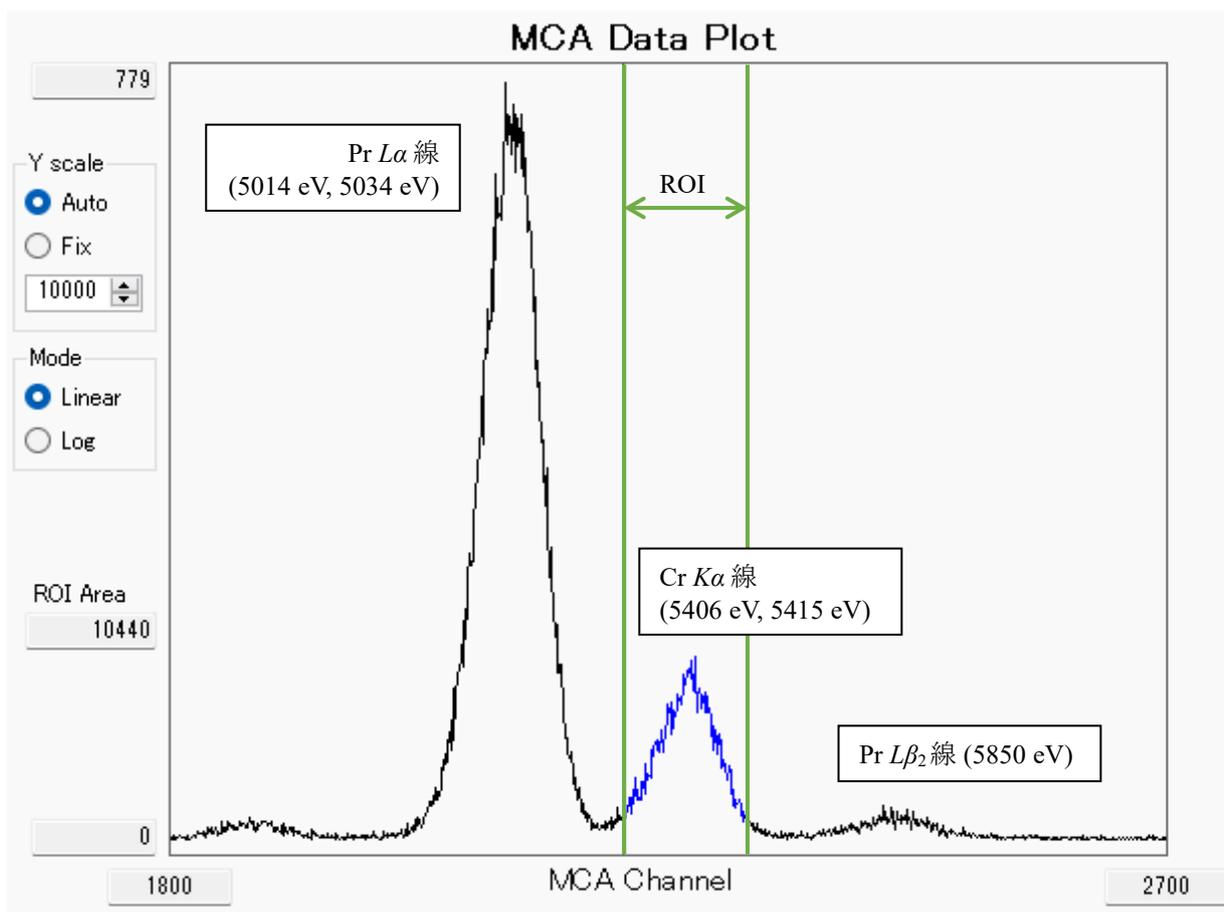


図 2. Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>8</sub> (x = 0.3) as-synthesized 試料の Cr K 吸収端における SDD 検出シグナルと ROI 設定。(PF-XAFS DSP 測定データ解析プログラム「DSP Data Reconstructor」使用)

### 3 結果および考察

図 3 (a), (b), (c) に  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  試料の Pr  $L_{\text{III}}$  吸収端、Ni  $K$  吸収端、Cr  $K$  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。規格化された吸収係数が十分遠方の値の半分になる位置、すなわち図 3 の縦軸 (Normalized absorption) の値が 0.5 になる位置で吸収端エネルギーを比較すると、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  中の Pr はすべて  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  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、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  中の Cr はすべて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と吸収端の位置が一致しており、Cr が 3 価で存在することが分かる。また、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  中の Ni は類似構造の  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  よりも低エネルギー側に吸収端があることから、2 価よりも低い価数で存在することが分かる。ここで Pr, Cr はともに 3 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 の最適ドーブである  $3d^{8.85}$  ( $\text{Ni}^{1.15+}$ ) へ近づいていると考えられるが、この価数変化は XANES スペクトルの吸収端エネルギー変化からは読み取られなかった。

図 3 (b) における  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  の Ni  $K$ -edge XANES スペクトルにみられる 8335 eV 付近のショルダー構造は、頂点酸素のない  $T'$  型の結晶構造に起因していると考えられ[1]、 $T'$ - $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  などの電子ドーブ型 HTSC においても同様に確認されている[11]。 $T'$ - $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  では Ce 置換による電子ドーブに伴いショルダー付近のスペクトル強度が増加することが知られている[11]が、本物質  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  では Cr 置換に伴いショルダー付近のスペクトル強度が減少していることから、HTSC との類推より Cr 置換により Ni にホールドーブされていることが示唆される。これは電荷中性から期待される形式価数の減少による電子ドーブとは逆の傾向である。本物質のバンド構造がモット・ハバード型と電荷移動型の中間にあることが提案されており[12]、ドーブされたキャリアが酸素の軌道にも存在し、Ni の価数が単純な電荷中性から期待されるものとは異なる複雑な変化をしている可能性がある。ただし、試料中に過剰酸素が存在することで元素置換による Ni の価数変化が打ち消されている可能性も否定できず、今後さらに検証していく必要がある。

### 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 Cr をドーブし、放射光 XAFS 測定により各金属元素 Pr, Ni, Cr の価数を調べることで、元素置換によるキャリアドーブの効果を検証した。蛍光法 XAFS の検出器に SDD を用いることで、エネルギーの近接した Pr  $L_{\text{III}}$  吸収端と Cr  $K$  吸収端をエネルギー分解して測定することができた。XANES スペクトルより Pr, Cr はともに 3 価で存在することが分かり、電子ドーブにより Ni の形式価数が下がり HTSC の最適ドーブである  $3d^{8.85}$  ( $\text{Ni}^{1.15+}$ ) へ近づいていることが期待されるが、実際はこれとは逆に Ni へのホールドーブを示唆する結果が得られた。これが本物質の本質的な結果なのか、あるいは不純物や過剰酸素による影響なのかを、今後検証していく予定である。

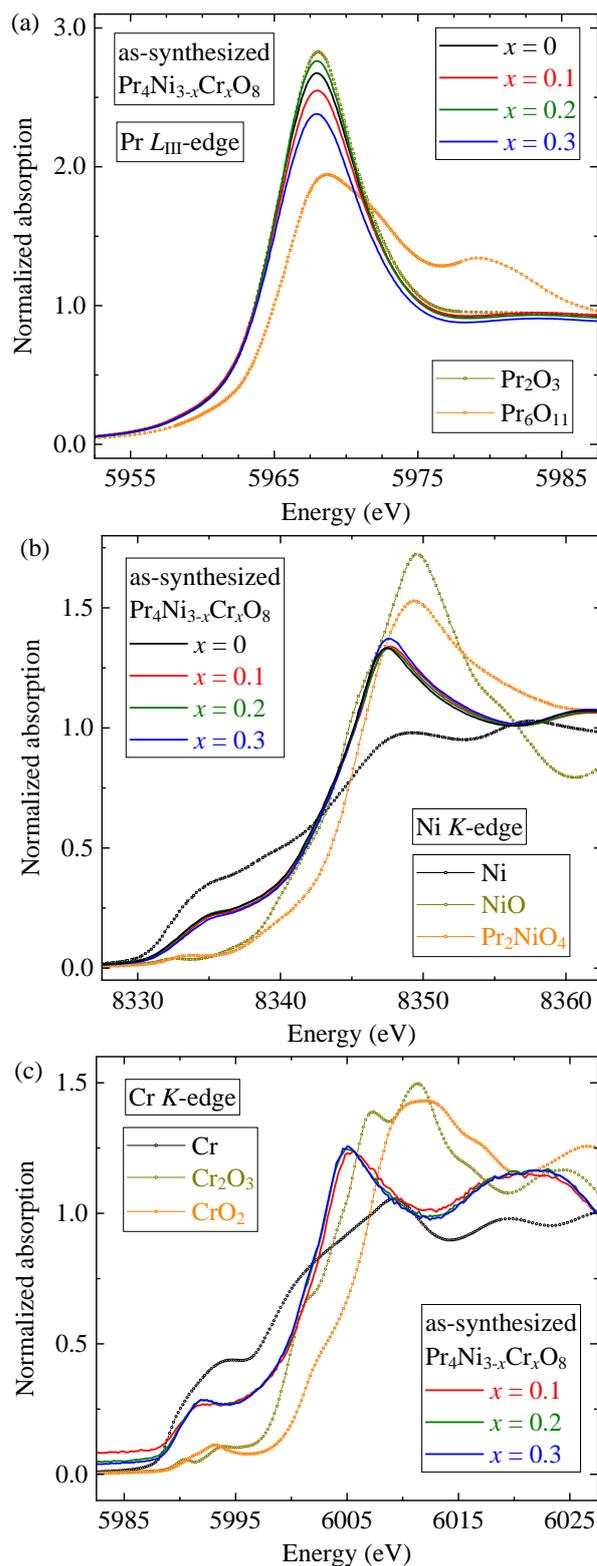


図 3.  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$  as-synthesized 試料の (a) Pr  $L_{\text{III}}$  吸収端、(b) Ni  $K$  吸収端、(c) Cr  $K$  吸収端における XANES スペクトル。各元素について、金属単体 (Pr を除く) と酸化物の吸収スペクトルを、特定の価数状態の参照試料として示している。

## 謝辞

本 P 課題および G 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.*, *Inorg. Chem.* **46**, 10887 (2007).
- [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).
- [7] Y. Wako *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **38**, 011049 (2023).
- [8] T. Miyatake *et al.*, *Photon Factory Activity Report Vol.39 2021, No.184* (2022).
- [9] T. Miyatake *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **38**, 011042 (2023).
- [10] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- [11] S. Asano *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 094710 (2018).
- [12] Y. Shen *et al.*, *PRX* **12**, 011055 (2022).

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