

# La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub>の放射光 X 線回折による精密構造解析 Structural analysis of La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> by using synchrotron X-ray diffraction

高橋晃也\*, 宮武知範, 赤堀迅, 戸田拓志, 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

Akiya Takahashi\*, Tomonori Miyatake, Jin Akahori, Takushi Toda, Masatomo Uehara  
Department of Physics, Yokohama National University  
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan

## 1 はじめに

2023年に層状ニッケル酸化物 La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のバルク試料について、14 ~ 43.5 GPa の高压下における最大約 80 K の超伝導発現の兆候が報告された[1]。報告によるとこの系の超伝導発現における鍵は、圧力印加によって起こる空間群 Amam から Fmmm への構造転移に伴い、c 軸に沿った Ni-O-Ni の結合角が 168° から 180° に変化することであるとされている。

そこで、常圧かつバルク試料での超伝導発現を目指し、La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と類似した結晶構造を持ち、Ni-O-Ni の結合角が 180° となる空間群 I4/mmm をとる La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> に着目した。しかし、超伝導発現に大きな影響を与えると考えられている Ni の形式価数が La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ではそれぞれ Ni<sup>2.5+</sup>、Ni<sup>2+</sup> と異なる。そのため、La の一部を Sr で置換することによって Ni サイトへのホールドーピングを試みた。

本研究では、放射光を用いた構造解析により、La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> の格子定数や結晶構造について調査を行った。

## 2 実験

単相試料が作成できた La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (x = 0, x = 0.1) 試料について、KEK-PF 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て回折データを得た。実験は室温、波長 λ = 1.196027 Å の条件下で行った。

得られた回折データについては、プログラム RIETAN-FP[2]を用いてリートベルト解析を行った。

## 3 結果および考察

図 1 に測定した 2 試料の粉末 XRD パターンを示す。実験室の汎用 X 線回折装置では観測されるピークがブロードで詳細な解析が難しかったが、高輝度放射光を用いた本実験ではこの点が改善され、ドーピングの有無によるピークシフトが明瞭に確認できた。

この測定結果に対して行ったリートベルト解析の結果を表 1 に示す。空間群 I4/mmm の結晶構造を仮定して解析を行った結果、最終的に R<sub>wp</sub> = 8.952% (x = 0 試料)、8.771% (x = 0.1 試料) と良好なフィットが得られた。また、Sr ドープに伴う a 軸長の減少が確認

された。先行研究により La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> と同様の結晶構造を持つ Ln<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Ln = Pr, Nd) では電子ドーピングにより a 軸長が増加することが報告されており、ホールドーピングの際には反対に a 軸長が減少することが予測される。そのため、本研究で作製した La<sub>3.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 試料ではホールドーピングに成功したと判断した。

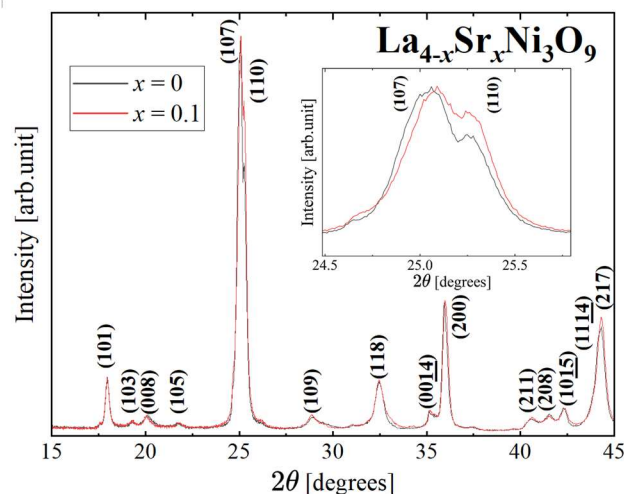


図 1. La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> の XRD プロファイル

表 1. La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 試料のリートベルト解析結果

試料	R <sub>wp</sub> (%)	S	a(=b) [Å]	c [Å]
x = 0	8.952	1.6813	3.87571 (44)	27.50735 (365)
x = 0.1	8.771	1.6233	3.87372 (44)	27.50851 (337)

## 参考文献

- [1] H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023).  
[2] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007)

\* takahashi-akiya-df@ynu.jp