

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

宮武知範*, 赤堀迅, 戸田拓志, 高橋晃也, 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*, Jin Akahori, Takushi Toda, Akiya Takahashi, 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 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。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 $T_c = 15$ K の超伝導が発見されている[3]ことから、 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 Ln = 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 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ を合成してきた[6][7][8]。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。これまでドーパント M として Co, Cr などを用いた[9][10]が、今回は Ti を用いた[11]。 Co^{2+} や Cr^{3+} よりもさらに価数大きい Ti^{4+} を用いることで、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 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) であり、S 処理を実施した後の金属伝導を示す試料 (以下、S-deintercalated 試料と表記) である。標準試料として Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} , Ni, NiO, Pr_2NiO_4 , Ti, TiO, Ti_2O_3 , TiO_2

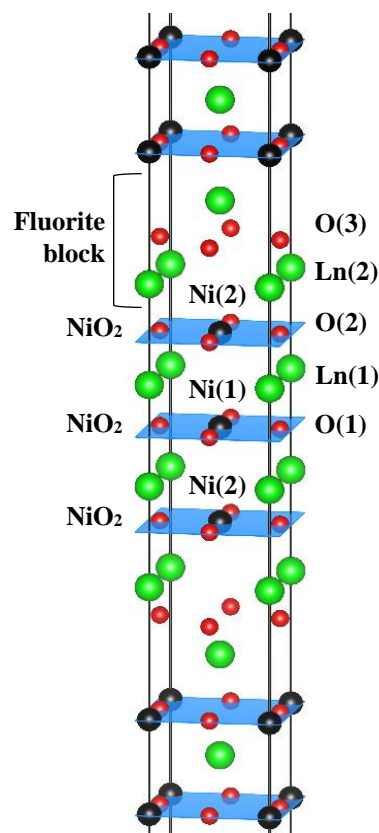


図 1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の結晶構造 (VESTA[12] を用いて描画)

(anatase), TiO_2 (rutile) 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、7 素子シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光法により Ti 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 Ti, 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。

3 結果および考察 [11]

図 2 に $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Pr L_{III} 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して比較すると、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 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、図 3 に $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Ti K 吸収端における 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、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 中の Ti はすべて TiO_2 (anatase および rutile) と吸収端の位置が一致しており、Ti が 4 価で存在することが分かる。

図 4 に $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の Ni K -edge XANES スペクトルを示す。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni は NiO や Pr_2NiO_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。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 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すると考えられている[1]。同じ結晶構造を持つ T' - $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ などの電子ドープ型 HTSC の Cu K -edge XANES スペクトルにも同様のショルダー構造が確認されており、 $\text{Cu}^+ 1s - 4p\pi$ 遷移に帰属されている[13]。実際に T' - $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では Ce 置換による電子ドープにより Cu^+ 濃度が増加するの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[13]。このことから類推して、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni K -edge XANES スペクトルにおけるショルダー構造は $\text{Ni}^+ 1s - 4p\pi$ 遷移に由来すると考えられる[1]。

図 5 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Ni K -edge XANES スペクトルと、そこから $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトルを差し引いた差分スペクトルを示す。Ti 置換に伴う吸収端エネルギーの変化は確認できないが、8335 eV 付近のショルダー部分の強度が Ti 置換とともに減少していることが分かる。これは試料中の Ni^+ 濃度が減少していることを示しており、Ti 置換により Ni にホールドープされていることが示唆される。

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Ni K -edge XANES スペクトルのショルダー構造を含むメインピークの低エネルギー側 8330-8346 eV の領域に注目する。ショルダー構造が $\text{Ni}^+ 1s - 4p\pi$ 遷移に由来すると考えられることから、この領域のスペクトル変化は Ni^+ の存在に起因すると考えられる。すなわち、8330-8346 eV における $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ と Pr_2NiO_4 の XANES スペクトルの変化が、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中に含まれる Ni^+ の存在に起因すると考える。また、同じ領域における $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($x \neq 0$) と $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の XANES スペクトルの変化が、元素置換

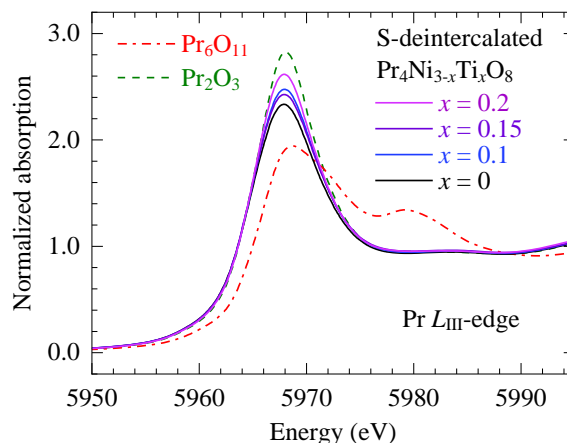


図 2. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ の Pr L_{III} -edge XANES スペクトル

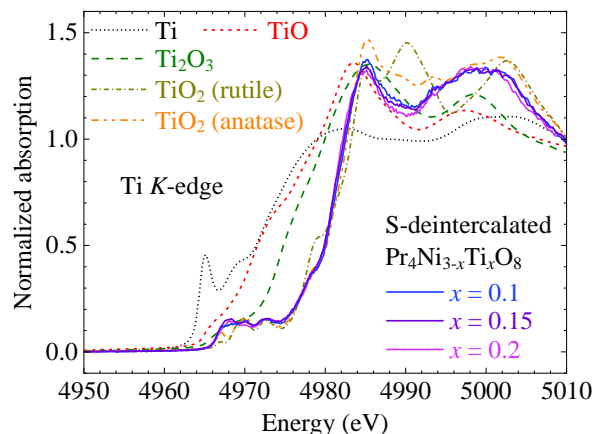


図 3. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ の Ti K -edge XANES スペクトル

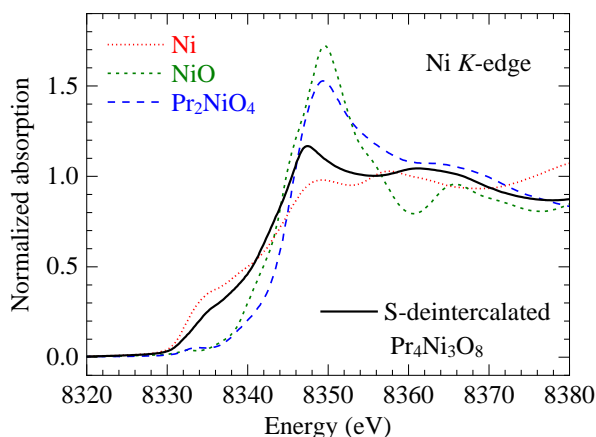


図 4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni K -edge XANES スペクトル

に伴うキャリアドーピングによる Ni^{2+} の割合の変化に起因すると考える。すなわち、この領域の積分強度の変化は、試料に含まれる Ni^{2+} の割合の変化に比例すると考えられる。

これらの前提の下で、図 4 および図 5 に示した $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Ni K-edge XANES スペクトルから、Ti 置換によりドーピングされたホール数を見積もった。まず、8330-8346 eV における $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ($\text{Ni}^{1.33+}$) と Pr_2NiO_4 (Ni^{2+}) のスペクトル間の積分強度の差を計算し、これが $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni^{2+} の割合 (2/3) に対応するとして、この領域のスペクトル強度の差と試料中の Ni^{2+} の割合の変化の間に比例関係を得た。次に、同じ領域における $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($x \neq 0$) と $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトルの積分強度の差を計算し、これを試料中の Ni^{2+} の割合の変化に換算することで、Ti 置換による正孔ドーピング量と対応する Ni 3d 電子数を求めた。

このようにして求めた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ 試料の Ni 3d 電子数を図 6 に示す。 $\text{Ni}^{1.33+}$ ($3d^{8.67}$) を Ti^{4+} ($3d^0$) で置換することによるキャリア数変化としては、主に以下の二つのケースが考えられる。(I) Ti の 3d 電子が電気伝導に寄与しない場合、キャリア数は Ni の 3d 電子数のみで決まる。 Ti^{4+} の価数が $\text{Ni}^{1.33+}$ より高いため、電荷中性より Ni の価数は減少し、3d 電子数は増加する、すなわち Ni は電子ドーピングされる。(II) 一方、Ti の 3d 電子が電気伝導に寄与する場合、キャリア数は Ni と Ti を合わせた全体の 3d 電子数によって決まる。 $\text{Ni}^{1.33+}$ ($3d^{8.67}$) より電子数の少ない Ti^{4+} ($3d^0$) で置換することで、全体の 3d 電子数は減少し、ホールドーピングとなる。これらの各々のケースに従った場合の 3d 電子数変化を図 6 中に case I, case II としてプロットした。実際に XANES スペクトルから見積もられた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ のキャリア数変化は、この 2 つのケースのおおよそ中間にあたるのが分かる。つまり、この 2 つのケースのどちらか一方ではなく、両方の寄与が拮抗していることが示唆される。

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 Ti をドーピングし、放射光 XAFS 測定により各金属元素 Pr, Ni, Ti の価数を調べることで、元素置換によるキャリアドーピングの効果を検証した。XANES スペクトルより Pr^{3+} , Ti^{4+} で存在することが分かり、電荷中性からは電子ドーピングにより Ni の形式価数が下がることが期待されたが、実際には Ni はわずかにホールドーピングされていることが分かった。これは Ni サイトを Ti で置換した際に、Ti 3d 軌道が Ni 3d 軌道とともにバンドを形成して電気伝導に寄与することで、全体の 3d 電子数が減少したことを示唆している。また、その結果として Ni 3d 電子数が HTSC の最適ドーピングである $3d^{8.85}$ ($\text{Ni}^{1.15+}$) から離れてしまったことが、本系において超伝導が観測されない原因の一つであることが示唆された。

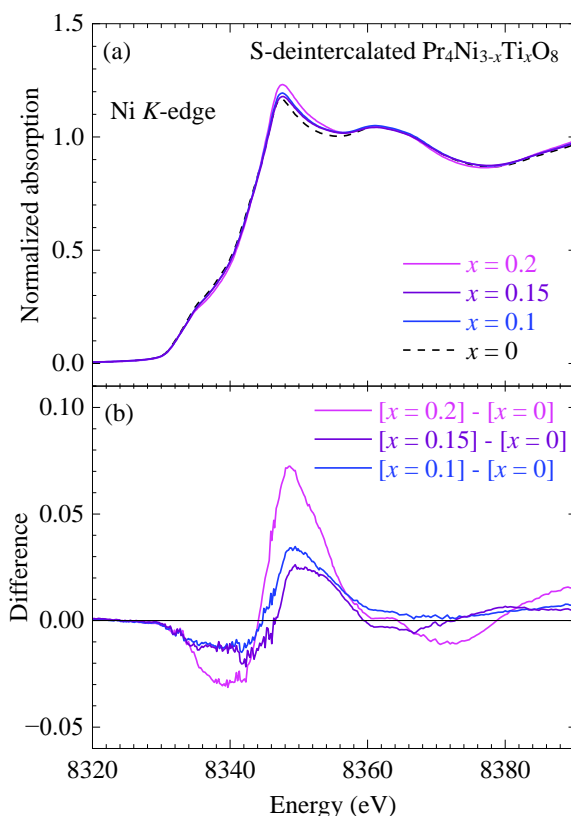


図 5. (a) $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ の Ni K-edge XANES スペクトル (b) $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトルを引いた差分スペクトル

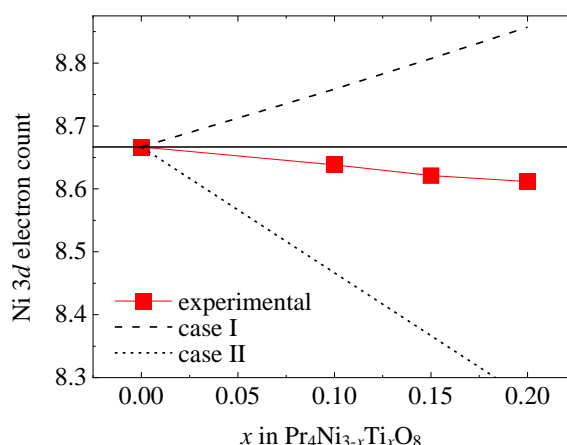


図 6. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ の Ni K-edge XANES スペクトルから見積もった Ni 3d 電子数。図中の破線 case I と点線 case II については本文参照。

謝辞

本 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, JP22KJ1397 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] T. Miyatake *et al.*, JPS Conf. Proc. **38**, 011042 (2023).
- [8] Y. Wako *et al.*, JPS Conf. Proc. **38**, 011049 (2023).
- [9] T. Miyatake *et al.*, Photon Factory Activity Report Vol.39 2021, No.184 (2022).
- [10] T. Miyatake *et al.*, Photon Factory Activity Report Vol.40 2022, No.130 (2023).
- [11] T. Miyatake *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 124701 (2023).
- [12] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Cryst. **44**, 1272 (2011).
- [13] S. Asano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 094710 (2018).

成果

[i]. 査読付き発表論文

Tomonori Miyatake, Yuki Wako, Ryota Abe, Satoru Tsukamoto, and Masatomo Uehara. “Chemical Doping and Career Tuning in Ni-site Substituted Layered Nickelates $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (M: 3d Transition Metals) Studied by X-ray Absorption Spectroscopy” J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 124701 (2023).

[ii]. 博士学位論文

宮武知範, 「層状ニッケル酸化物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換によるキャリア量調整」 横浜国立大学大学院 理工学府 数物・電子情報系 理工学専攻 物理工学教育分野 (2024).

* miyatake-tomonori-kn@ynu.ac.jp