

La_{n+1-x}A_xNi_nO_{3n+1} ($n = 2, 3$; A=Bi, Ba)の放射光を用いた精密構造解析 Structural analysis of La_{n+1-x}A_xNi_nO_{3n+1} ($n = 2, 3$; A=Bi, Ba) by using synchrotron X-ray radiation

藤原隆央*, 宮武知範, 高橋晃也, 大坂悠馬, 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

Fujiwara Takao*, Tomonori Miyatake, Akiya Takahashi, Yuma Osaka, 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、層状ニッケル酸化物 La₃Ni₂O₇ のバルク体単結晶が約 14 GPa の高圧下で超伝導転移温度 $T_c \sim 80$ K の高温超伝導を示すことが報告された[1]。これは銅酸化物、鉄系超伝導体に続き、遷移金属元素を含む第 3 の高温超伝導体であるとして、非常に大きな注目を集めた。La₃Ni₂O₇ は一般式 La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} で表される Ruddlesden-Popper 相 (RP 相) の $n = 2$ に相当するが、 $n = 3$ に相当する La₄Ni₃O₁₀ のバルク体単結晶においても 2024 年に約 69 GPa の高圧下で $T_c \sim 30$ K の超伝導が発見されており[2]、ニッケル酸化物系における常圧での $T_c \sim 77$ K (液体窒素沸点)、ひいては現在の大気圧下における転移温度の最高記録である $T_c \sim 133$ K (HgBa₂Ca₂Cu₃O_x) を超える高温超伝導体の実現への期待が高まっている。今後の研究の進展のためにはバルク試料での常圧超伝導の発現が熱望されているが、そのような報告は未だにない。

本系では、 c 軸に沿って積層した NiO₆ 八面体の傾きを解消することが超伝導の発現のために重要であると考えられている。常圧下の La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} では、NiO₆ 八面体部分に対して結晶格子全体が小さいため歪みが発生している状況であるが、これを解決するためには「La サイトを大きくする」ことで格子内の原子サイズのマッチングを改善する必要がある。

そこで我々は La₃Ni₂O₇ および La₄Ni₃O₁₀ の La サイトをよりイオン半径の大きい Ba で置換し、NiO₆ 八面体の傾きが解消された正方晶空間群 $I4/mmm$ を実現することで、常圧における超伝導発現を目指した。

ただし、Ba は通常 2 価で安定するため、3 価で安定する La のサイトに置換した場合、ホールドープが行われることになる。そこで、La と同じく 3 価で安定しやすく、La³⁺ よりもわずかにイオン半径の大きい Bi での元素置換を施した試料の合成も試みた。

本研究では、作製した La_{n+1-x}A_xNi_nO_{3n+1} ($n = 2, 3$; A=Bi, Ba) 試料に対し、放射光 X 線回折 (XRD) による精密構造解析を行った。また同時に、X 線吸収微細構造 (XAFS) 試料により Ni, Bi の価数評価を行った。

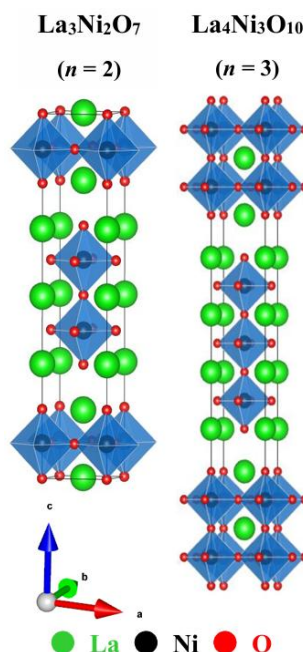


図 1. La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} ($n = 2, 3$) の結晶構造 (VESTA[3]を用いて描画)

表 1. ドーパントの有効イオン半径 (単位: Å) [4]

配位数	La ³⁺	Ba ²⁺	Bi ³⁺
6	1.032	1.35	1.03
8	1.160	1.42	1.17
12	1.36	1.61	

2 実験

XRD 実験は 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行った。測定試料は La_{n+1-x}A_xNi_nO_{3n+1} ($n = 2, 3$; A=Bi, Ba) を用いた。試料を平板のサンプルホルダーに充填し、室温下、波長 $\lambda \sim 1.195$ Å の条件で測定を行った。詳細な波長の値は測定回ごとに Si 標準粉末 NIST SRM640c を用いて校正した。得られた回折データをもとに RIETAN-FP ソフトウェア[5]を用いてリートベルト法による結晶構造解析を行った。

XAFS 実験は KEK-PF の BL-9C にて行った。測定試料は $\text{La}_{n+1-x}\text{A}_x\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$; $\text{A} = \text{Bi}, \text{Ba}$) のほか、標準資料として Bi , Bi_2O_3 , BaBiO_3 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 4.4mm 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、Ni-K, Bi-L_{III} 吸収端に対して行った。なお、Ni-K 吸収端については十分な強度のスペクトルが得られるため透過法で測定を行い、試料中に微量しか含まれておらず、十分な強度のスペクトルが得られない Bi-L_{III} 吸収端については蛍光法で測定を行った。得られた XAFS スペクトルは Demeter (Athena/Artemis) ソフトウェア[6]を用いて解析を行った。

3 結果および考察

本レポートでは、元素置換による結晶構造の制御効果がより効果的に確認された $\text{La}_4\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 系統の試料に対する調査結果について報告する。

測定した 4 試料 ($\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) の粉末 XRD パターンを図 2 に示す。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。特に $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$ 試料および $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料では、 $l \neq 0$ ピークをシャープに保ったまま (020), (200) ピークが接近する様子が見られた。

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図 3 に示す。解析は、 $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (空間群 $P2_1/a$), NiO の 2 相を基本とし、 $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料については追加で La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が存在するとして行った。Ba, Bi ダブルドーピング試料においては、Ba のドーピング量が多くなり、La サイトの平均イオン半径が大きくなるにつれて b/a が減少し、正方晶に近づく傾向が見られた。また、単斜晶の歪みを表す値 β はドーピング量の増加に伴い減少しており、(008), (0014) ピークの FWHM はドーピング後も小さい状態を保っていることが分かった。La サイトの平均イオン半径の拡大とともに大きくなる傾向のあった Ni-O-Ni 結合角は $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料で少し小さくなるという結果が得られたが、これは副生成物が生じたことによる影響や、全体のドーピングが多かったために全ての Ba をドーピングしきれなかったことが考えられる。

b/a が 1 に近づいていること、シャープな $l \neq 0$ ピークが見られることを重要視し、多少の副生成物が生じているものの、現状では $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料が当初の目的に最も近い試料であると判断した。

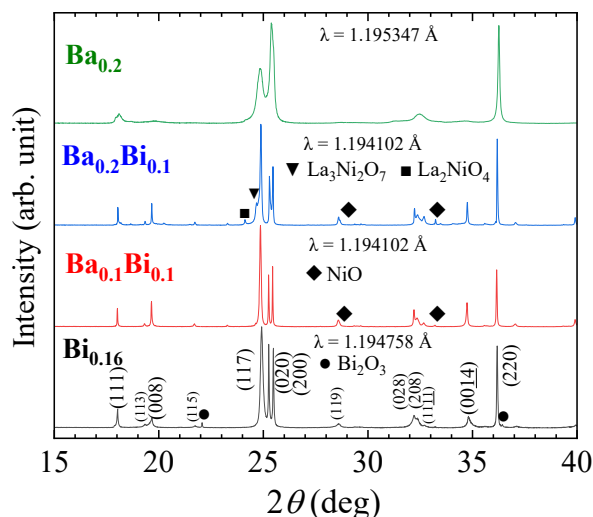


図 2. $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の XRD プロファイル

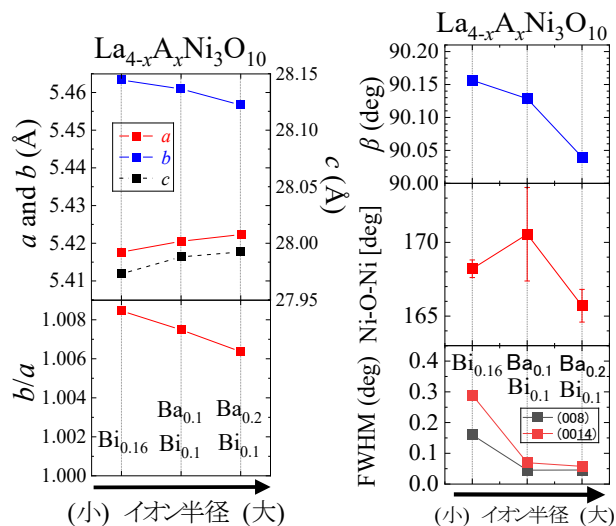


図 3. リートベルト解析結果から得られた $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の各パラメータ

$\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_x = \text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$, $\text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$) 試料の Bi-L_{III} 吸収端および Ni-K 吸収端について行った XAFS 測定の結果を図 4-1, 4-2 に示す。

Bi の平均原子価が 4 価であり、 Bi^{3+} と Bi^{5+} が共存している BaBiO_3 では Bi^{5+} 特有のプレピーク (≈ 13420 eV) が見られるが、 Bi_2O_3 および $\text{A}_x = \text{Bi}_{0.16}$, $\text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$, $\text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料では確認できない。そのため、作製した試料中の Bi は Bi^{3+} が大半を占めていると考えられる。しかし、今回取得したデータでは 13450 eV 辺りのメインピークがわずかに高角側にシフトしているように見えるため、一部 Bi^{5+} が混在している可能性も考えられる。

Ni-K 吸収端の XANES スペクトルはメインピークの頂点のエネルギーで比較すると、 $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$, $\text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料は $x = 0$, $\text{A}_x = \text{Bi}_{0.16}$ 試料以上、 $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}$ 試料未満の位置にある(吸収係数の微分係数が 0 となる点で比較)。 $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}$ 試料の吸収端が $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.2}$

試料の吸収端よりも低エネルギー側にあるのは、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ よりも Ni 価数が小さい副生成物の影響、あるいは全てのドーパントが $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に対して置換されていない可能性によるものであると考えられる。

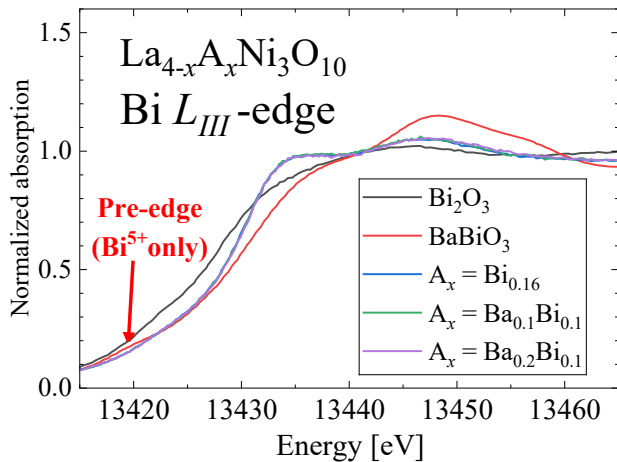


図 4-1. $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の Bi-L_{III} 吸収端における XANES スペクトル

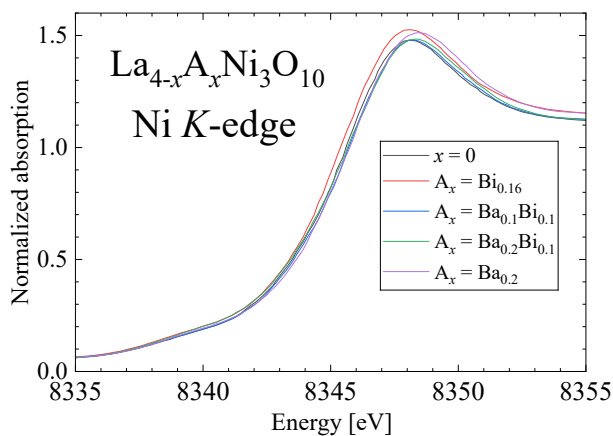


図 4-2. $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の Ni-K 吸収端における XANES スペクトル

4 結果および考察

$\text{La}_{n+1-x}\text{A}_x\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$; $\text{A} = \text{Bi}, \text{Ba}$) 試料に対し、放射光 XRD 測定による結晶構造解析を行った。 $\text{La}_{4-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ においては、La サイトに Ba, Bi をドーピングし平均イオン半径を大きくすることで、高い結晶性を保ちながら正方晶空間群に近づくことが示唆された。また、同試料の XANES 測定により、ドーパントである Bi が想定通りの価数 (Bi^{3+}) で安定していることが分かった。

参考文献

- [1] Sun, H *et al.*, Nature **621**, 493 (2023).
- [2] Zhu, Y. *et al.*, Superconductivity in pressurized trilayer $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ single crystals, Nature **631**, 531 (2024).
- [3] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

- [4] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides., Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [5] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007)
- [6] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12**, 537 (2005).

成果

1. 学会発表 (ポスター)
高橋晃也, 大坂悠馬, 藤原隆央, 宮武知範, 上原政智, 「層状 Ni 酸化物 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$) の La サイト置換による構造制御と物性変化」、日本物理学会 第 80 回年次大会 (2025 年) 広島大学 18aPS-19

* fujiwara-takao-xt@ynu.jp