

物理工学談話会

高温超伝導候補物質 $R_4Ni_{3-x}M_xO_8$ (R: 希土類, M: 遷移金属) の合成と物性測定

講演者: 宮武知範 上原研究室 博士課程後期 3 年 日本学術振興会 特別研究員 DC1

日時: 2023 年 7 月 24 日(月) 13:00~

場所: 総合研究棟 W202

$R_4Ni_3O_8$ (R = La, Pr, Nd, Sm) 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[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り、HTSC と同様に Ni $3dx^2-y^2$ 軌道が電気伝導を担う[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。Ni 酸化物では、本系と同様に NiO_2 面を持つ層状物質 $R_{1-x}(Sr,Ca)_xNiO_2$, $Nd_6Ni_5O_{12}$ 薄膜における $T_c \sim 15$ K の超伝導[3,4]、 NiO_6 八面体を持つ Ruddlesden-Popper 相 $La_3Ni_2O_7$ 単結晶の高圧下 (> 14 GPa) における $T_c \sim 80$ K の超伝導[5] が報告されており、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示されている。その詳細な超伝導特性の解明および HTSC との物性比較のためにバルク試料における大気圧下での超伝導化が望まれているが、いまだ実現していない。

我々はこれまで $R_4Ni_3O_8$ に対して、硫黄 S による intercalate – deintercalate 処理 (S 処理) により過剰酸素を除去し、本系の本質である金属伝導を報告してきた [6,7]。形式価数 +1.33 (Ni $3d^{8.67}$) である Ni の電子数を HTSC の最適ドーピングである $3d^{8.85}$ に近づけることが本系の超伝導発現に重要であると考えられる。そこで、 R^{3+} サイトに Ce^{4+} をドーピングしてキャリア調整を試みたが、物質合成の困難さから十分なドーピングは実現していなかった。

本研究では、R 元素の最適化を行い過剰酸素の十分な除去を実現すること、および Ni サイト・O サイトへの元素置換によりキャリア調整を行うことを目指した。R 元素のイオン半径に対する化学圧力印加と過剰酸素除去のトレードオフの中で R 元素として Pr を用いるのが最適と結論した[8]。O²⁻ への F⁻ ドーピングにより S 処理をしない試料においても金属化に成功し、Ni への最適なキャリア調整が示唆された。Ni サイトへの $3d$ 遷移金属 M = Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^+ ドーピングでは、(完全ではないものの) ドーパント M のサイト選択的置換による NiO_2 伝導面の維持、および Ni へのキャリアドーピングを示唆する結果が得られた。現状、2 K まで超伝導は確認されていない[8,9,10]。当日は上記の実験結果の詳細について報告する。

[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] G. A. Pan *et al.*, Nat. Mater. **21**, 160 (2022).

[5] H. Sun *et al.*, arXiv:2305.09586 [cond-mat.supr-con].

[6] Nakata *et al.*, Adv. Condens. Matter Phys. **2016**, 5808029 (2016).

[7] M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114605 (2017).

[8] T. Miyatake *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011061 (2020).

[9] T. Miyatake *et al.*, JPS Conf. Proc. **38**, 011042 (2023).

[10] Y. Wako *et al.*, JPS Conf. Proc. **38**, 011049 (2023).