

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04695

研究課題名(和文) 結晶・電子構造が銅酸化物超伝導体と極めて類似した物質での高温超伝導発現の検証

研究課題名(英文) search for superconductivity in high-Tc candidate materials

研究代表者

上原 政智 (Uehara, Masatomo)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60323929

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：NiおよびPd酸化物において高温超伝導発現を目的として研究を行った。Ni酸化物については超伝導化には過剰酸素の除去とキャリア量調整が必要であると考えられ、前者については合成条件の最適化により達成した。キャリア量調整に関しては、Niサイト元素置換が有望であることを見出したが、適切なキャリア量まで調整するに至らなかった。Pd酸化物については、NaCl-NaFをフラックスとして合成を行うと、OサイトのFでの部分置換によって超伝導に必須のキャリア量調整が可能であることを見出したが、適切なキャリア量まで調整するに至らなかった。両物質とも超伝導化の一手前という状況であり、今後の研究進展の基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温超伝導物質はエネルギー問題解決に資する材料である。現在、常圧下で最高の超伝導転移温度(Tc)を持つ物質は銅酸化物高温超伝導体(HTSC)であり、そのTcは130 Kであるが、電子状態の調整で室温超伝導が発現する可能性がある。しかし機構が完全に解明されていないため、Tcを上げるための明確な指針は得られていない。今回の研究で取り上げたNi, Pd酸化物はHTSCと構造・電子状態がよく似ているので超伝導が発現すればHTSCと詳細に比較することによりTc上昇の必須条件が抽出できる。本研究ではNi, Pd酸化物での超伝導発現の一手前まで近づき、今後の研究への重要な情報を与えたものである。

研究成果の概要(英文)：In Ni and Pd oxides, we tried to find superconductivity. In Ni oxide, in order to induce superconductivity, the removal of excess oxygen and appropriate carrier tuning are necessary. we achieved the removal of excess oxygen and found that Ni site substitution is promising method for carrier tuning, however appropriate carrier tuning could not be done adquently. In Pd oxide, we found that the carrier tuning is possible by the replacement of O ions by F ions, using NaCl-NaF flux during synthesis. In both compounds, we have reached at just before the appearance of superconductivity and these results are relevant information for realization of superconductivity.

研究分野：個体物理

キーワード：高温超伝導 Ni酸化物 ドーピング 層状化合物 高温超伝導候補物質

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体(HTSC)の共通の性質は「2次元 CuO₂面を持ち、Cu-3d_{x²-y²}軌道を電子が半分占有した Cu²⁺ S=1/2 の反強磁性モット絶縁体状態にホール

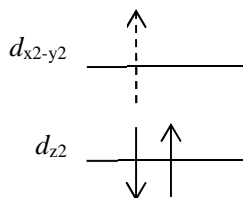


図 1. HTSC の Cu の最外殻 d 軌道の電子配置。矢印は電子を表し破線は電子が部分占有していることを意味している。これはホールが注入された場合の模式図である。

又は電子キャリア注入を行うと高温超伝導が発現する」である。これを指針として、2次元 S=1/2 反強磁性のモット絶縁体にキャリアを注入する実験が行われてきたが超伝導は発現していない。これらの実験は LaSrTiO₄, Sr₂VO₄ など伝導の主役たる遷移金属元素の最外殻電子軌道が 3dε 軌道の系で行われてきた。dε軌道は面内酸素の 2p 軌道とπ結合を形成するので、銅酸化物での d_{x²-y²}と O-2p のσ結合とは異なる。またモット絶縁体状態もモット・ハバード型で、HTSC 母物質の電荷移動型とは異なり HTSC とのアナロジーで高温超伝導が発現するか否かの検証にはなっていなかった。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究では、“HTSC と同じ結晶構造を持ち、遷移金属 dx²-y²軌道が主役の電荷移動型モット絶縁体へキャリア注入されている”という HTSC と同じ電子的舞台(図 1.参照)を実現できる物質では、銅酸化物でなくとも高温超伝導体材料となるのか?を検証することを目的とした。

本研究では以下の2つの系を選定した。

1. Ln₄Ni₃O₈ (Ln=La, Nd, Sm)

Ln₄Ni₃O₈ は HTSC 中の CuO₂ 面と同構造の 2 次元 NiO₂ 面が絶縁的なブロック層で隔てられ、基本的に HTSC と同じ結晶構造を持つ(図 2 参照)。さらに伝導の主役たる Ni の最外殻電子配置は HTSC 中の Cu イオンと同じく 3d_{x²-y²} 軌道を電子が部分占有している状態が実現している。ここまで結晶・電子構造的に HTSC と酷似した物質は本系以外には無い。バンド計算[1,2]によると HTSC と類似した電子構造を持つが、実験的には超伝導も示さなればかりか電気特性は半導体的であり実験と理論に不一致が生じていた。

本物質は蛍石型のブロック層を持ち(図 1 のブロック層部分)、T' 型の HTSC と構造的によく似ている。T' 型の HTSC では蛍石型ブロック層中の Cu の頂点位置に余剰な酸素を含み易く、これを取り去る還元処理を施さないと本来物性である超伝導は現れない。研究代表者らは本系でも

余剰酸素を取り除く熱処理により金属状態が出現することを初めて発見し[3]、半導体的性質は余剰酸素の存在によるもので本来物性は理論計算通り金属的である事を指摘していた[4]。

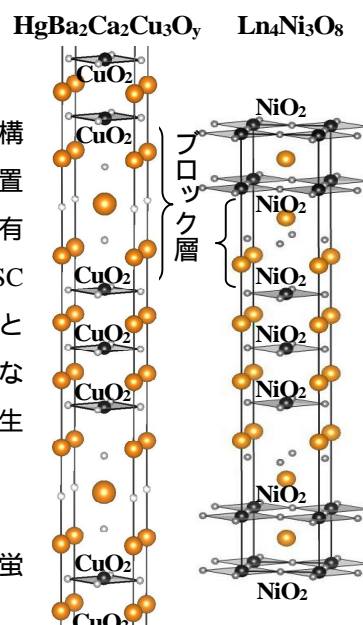


図 2. Hg 系 HTSC(左)と Ln₄Ni₃O₈(右)の結晶構造。両物質とも 3 枚の CuO₂ 面と NiO₂ 面がブロック層によって隔てられた層状構造を持つ。

2. Ln_2PdO_4 (Ln=ランタノイド元素)

この物質は T' 型 HTSC と完全に同じ結晶構造である。Pd の最外殻電子配置は $4d^8$ である。 PdO_2 面の酸素が平面 4 配位である事、電子相関が弱い $4d$ 軌道である事から低スピン状態をとり d_{z^2} を完全占有したバンド絶縁体だと考えられ実験と整合している。この状況に電子キャリア注入を行えば $d_{x^2-y^2}$ 軌道を電子が部分占有し、 $4d$ 軌道ではあるが HTSC と同じ電子的舞台を実現できる。

- [1] S. Sarkar et al., PRB **84**, (2011) 180411. [2] V. Pardo and W. E. Pickett, PRL **105**, (2010) 266402.
 [3] A. Nakata et al., Adv. Condens. Matter Phys. **2016** (2016) 5808029.
 [4] K. Kobayashi et al., JJAP Conf. Proc. **6**, 011106 (2017).

3. 研究の方法

研究の方法を表 1 にまとめた。

表 1. 研究計画の年度ごとのまとめ

	1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$	2. Ln_2PdO_4
平成 30 年度	<p>年次目標：余剰酸素のないクリーンな NiO_2 面を得る。</p> <p>実験方法：(1) S を用いた様々な温度・時間でのインター・デインターカレート処理を施す。(2) 電気抗率測定、X 線回折測定をフィードバックとし、処理条件の最適化を行う。(3) KEK、J-PARC での放射光実験により余剰酸素の量を見積もる。合成条件最適化への更なるフィードバックとする。</p>	<p>年次目標：MM による合成の最適化を行う。</p> <p>実験方法：回転数 400 rpm 以上で、原料粉末がナノサイズまで微粒子化する事が分かっている。400 rpm 以上の回転数で MM 時間を変化させた原料粉末を作成し、これらを目的物質が生成する 800 °C 近傍の温度で焼成し、作成条件の最適化を図る。</p>
令和 1 年度以降	<p>年次目標：前年得たクリーンな NiO_2 面に対し電子状態を HTSC に徹底的に近づけ本物質が高温超伝導材料と成るか？の結論を得る。</p> <p>超伝導である場合には転移温度のキャリア濃度・圧力依存性も得る。</p> <p>実験方法：(1) Ni の最外殻電子数は $3d^{8.76}$ であり、HTSC の $3d^{8.85}$ より少ない。Ln³⁺ サイトの Ce⁴⁺ 置換による電子キャリア注入を行い Ni の電子数を $3d^{8.85}$ に近づける。(2) Ni の軌道エネルギーは Cu より 1 eV 程度高く、O-2p との混成が HTSC より弱い。よって化学・物理圧力印加により混成を強くし HTSC の電子状態に近づける。化学圧力印加は Ln サイトを構成する元素の平均イオン半径を小さくする事により行う。</p>	<p>年次目標：電子キャリア注入及び化学圧力の強弱を変化させる事により電子的舞台を HTSC に徹底的に近づけ本物質が高温超伝導材料と成るか？の結論を得る。</p> <p>実験方法：(1) Ln³⁺ の Ce⁴⁺ 置換、O²⁻ の F 置換による電子キャリア注入を行う。電子キャリア注入は $d_{x^2-y^2}$ 軌道を埋めることに対応し、HTSC の電子的舞台に近づく。</p> <p>(2) Ln = La ~ Gd の合成を行う。異なる Ln を用いることは化学圧力の強弱を変えることに対応し、Pd-4d と O-2p の混成の程度を調整できる。電気抵抗測定・磁化測定結果をフィードバックとしながら Pd-4d と O-2p の混成程度を見積もり HTSC の電子的舞台に近づける。作成する試料の組成は以下の通りである。</p> <p>$\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)</p>

4. 研究成果

H30 年度

1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$

過剰酸素除去は我々独自の S を用いた熱処理により行うが、 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Nd をイオン半径がより大きい Pr で置換した $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ に、この熱処理を施した。 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ では約 20 K までは金属的であったが、それより低温では電気抵抗は半導体的に上昇していた。これは過剰酸素の除去が不十分であったためと考えられる。今回作成した

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ では 2 K まで完全に金属的な試料をえることができた(図 3 参照)。これより過剰酸素が完全に除去されたクリーンな NiO_2 面を得るという目標は達成できたと考えている。しかしながら、この試料では 0.3 K まで超伝導を確認できなかった。Ni の形式価数は銅酸化物超伝導体と比較すると“過剰ドーブ”状態にある。超伝導を示さないのは銅酸化物高温超伝導体と同じ振る舞いでもある。そこでキャリア量調整を試みた。銅酸化物超伝導体の最適ドーブ領域とするために

は電子ドーブが必要である。具体的には 2 つある Ni サイトの内、片方だけに Cr^{3+} , Mn^{3+} , Nb^{5+} をドーパントとして導入することを試みた。 Cr^{3+} , Mn^{3+} はそれぞれ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$) の組成式において $x = 0.1, 0.2$ までは単相試料を得ることができた。ドーピングにより電気抵抗率の絶対値は上昇したが、金属的な温度変化を示し、一方の Ni サイトに選択的に置換されていることが推察される。

2. Ln_2PdO_4

反応性の悪い本物質の合成をメカニカルミリング法で行うのであるが、最適化条件を様々に試す実験において、Ln の種類によってはミリングの容器の素材が混入してしまうことが判明した。

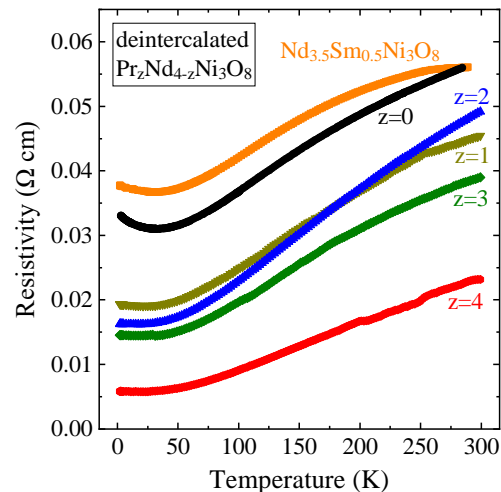


図 3. $\text{Pr}_z\text{Nd}_{4-z}\text{Ni}_3\text{O}_8$ の電気抵抗の温度変化。

R1 年度

1. $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$

R1 年度はキャリア量調整の実験に注力した。銅酸化物超伝導体の最適ドーブ領域とするためには電子ドーブが必要である。具体的には 2 つある Ni サイトの内、片方だけに様々な 3d, 4d 遷移金属元素をドーパントとして導入することを試みた。前年までに Cr, Mn がドーブできることを見出していたが、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ の組成式において Co を $x=0.7$ まで置換できることが分かった(図 4 参照)。Co を 3 価と仮定すると銅酸化物高温

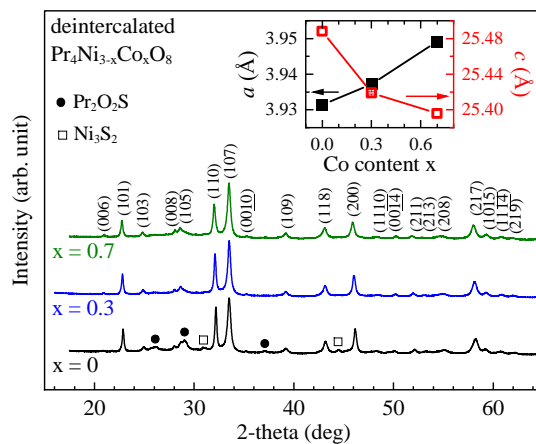


図 4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ の粉末 X 線回折図。挿入図は a- 及び c- 軸長。

超伝導体における超伝導最適領域に入る電子キャリア導入量となる。電気伝導も低温まで金属的なふるまいを示すことから(図 5 参照)、特定の Ni サイトだけを置換し、クリーンな NiO_2 面は維持されていると考えられる。しかし超伝導は発現しなかった。完全に選択的ドーブができるかドーピングサイトの特定が重要であることが認識された。

2 . Ln₂PdO₄

反応性の悪い本物質の合成をメカニカルミリング法で行うのであるが、最適化条件を様々に試す実験において、Ln の種類によってはミリングの容器の素材が混入 してしまうことが判明していた。R1 年度はどのような素材のミリング容器を用いたらよいのか検討を行った

R2 年度以降

1 . Ln₄Ni₃O₈

R1 年度までに Ni サイトに対して Co³⁺ は多くの量を置換できることが分かっていた。電気伝導も低温まで金属的なふるまいを示すことから、特定の Ni サイトだけを置換し、クリーンな NiO₂ 面は維持され

ていると考えられる。しかし超伝導は発現しなかった。これを受け、Ni サイトに Co, Cu をドーブした物質について XAFS を用いた局所構造解析実験・解析を行った。放射光 X 線回折実験による精密構造解析も行いドーピングサイトの特定を試みた。XAFS の予備的な結果では 2 つの Ni サイトにランダムに置換している結果を得たが、X 線回折実験の結果を基にしたマーデリングポテンシャルの計算では Ni(1) サイトを選択的に置換する結果となり両者の間で一致を見なかった。今後はより精密な XAFS や X 線回折の実験が必要となる。また XAFS 実験からドーパントの価数を測定できるが、これによれば、Co, Cu とともに期待した 3 価、2 価として結晶中には存在せず、それぞれ 2~3 価、1~2 価の範囲に価数があることが分かった。それを考慮すれば、超伝導化に必要な Co, Cu の置換量に達していないことが判明し(図 6 参照)、より置換量を増やす合成方法の最適化か、別のドーパントが必要である事が分かった。本系で超伝導が発現するか否かは今後の課題として科研費課題 21K04638 へと引き継がれた。超伝導に最適と思われるドーブ量に達することができなかったので圧力変化の測定は行わなかった。これは今後の課題である。

2 . Ln₂PdO₄

本物質の合成をメカニカルミリング法で行う際の容器素材が混入する問題が解決されなかったため、NaCl-NaF フラックスによる合成を行った。この合成法では NaF からの F が O²⁻ を置換することも期待され超伝導化に必要なキャリアドーピングが成される。本合成法により純良な試料を合成することが出来た。キャリア量に関して NaF フラックスが有効に働きそうだという感触を得られたので Ln サイトへの Ce ドープと併せてより効率的なキャリア量調整で超伝導化を目指すのは今後の課題となった。

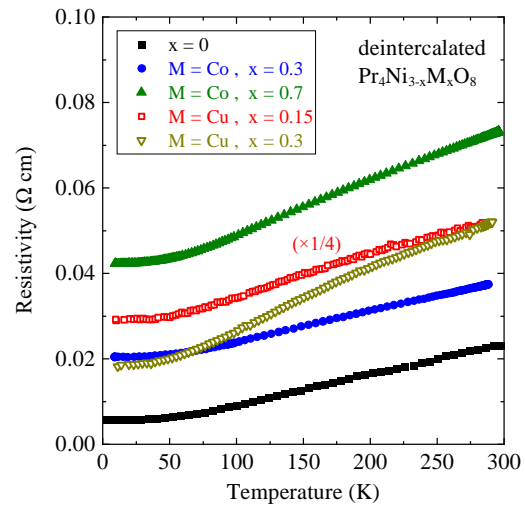


図 5. Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈. M = Co, Cu, の電気抵抗の温度変化

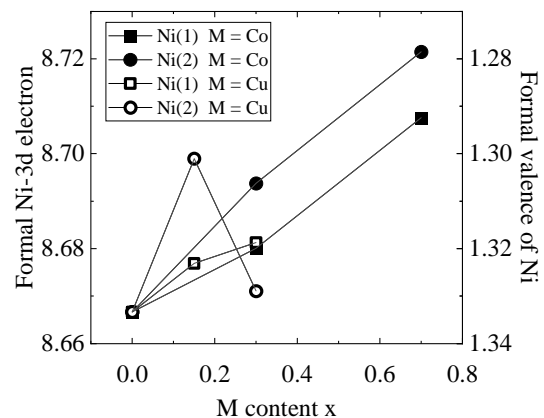


図 6. Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ (M = Co, Cu)における Ni-3d 電子数と Ni(1), Ni(2) サイトでの Ni の形式価数。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miyatake Tomonori, Shibutani Sho, Hamada Kyohei, Gouchi Jun, Uwatoko Yoshiya, Wakiya Kazuhei, Umehara Izuru, Uehara Masatomo	4. 巻 30
2. 論文標題 Chemical Substitution Effect of High-Tc Superconductor Candidate R4Ni308 (R: Rare-earth)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 宮武知範, 塚本達, 上原政智	4. 巻 38
2. 論文標題 高温超伝導候補物質 Pr4Ni308 の Ni サイトへの選択的要素置換の試み	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2020 #38 (2021)	6. 最初と最後の頁 174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 宮武知範, 上原政智	4. 巻 36
2. 論文標題 高温超伝導候補物質 Nd4Ni308 の Ni サイトへの選択的要素置換の試み	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2018 #36 (2019)	6. 最初と最後の頁 141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 宮武知範, 渋谷翔, 濱田恭平, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智
2. 発表標題 高温超伝導候補物質R4Ni3-xMxO8 (R : 希土類, M : 遷移金属) の合成と物性測定II
3. 学会等名 第75回年次大会 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮武知範, 梅原出, 上原政智
2. 発表標題 高温超伝導候補物質R4Ni3-xMxO8 (R : 希土類, M : 遷移金属) の合成と物性測定IV
3. 学会等名 第76回年次大会 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮武知範, 渋谷翔, 濱田恭平, 郷地順, 上床美也, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智
2. 発表標題 高温超伝導候補物質R4Ni3-xMxO8 (R : 希土類, M : 遷移金属) の合成と物性測定
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮武知範, 渋谷翔, 濱田恭平, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智
2. 発表標題 高温超伝導候補物質R4Ni3-xMxO8 (R : 希土類, M : 遷移金属) の合成と物性測定II
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Miyatake, S. Shibutani, K. Hamada, J. Gouchi, Y. Uwatoko, K. Wakiya, I. Umehara, M. Uehara
2. 発表標題 Tuning of Carrier Concentration by Chemical Doping to Ni-sites in High-TC Candidate R4Ni3O8 (R = Pr, Nd)
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Uehara
2. 発表標題 High-Tc Candidates Materials Ln ₄ Ni ₃ O ₈ and Ln ₃ Ni ₂ O ₆ (Ln=La, Nd, Sm)
3. 学会等名 International Condensed Matter and Material Science Conference 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渋谷翔, 宮武知範, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智
2. 発表標題 高温超伝導候補物質Nd ₄ Ni ₃ O ₈ のNi(1)サイト元素置換によるキャリア調整
3. 学会等名 日本物理学会2018年第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------