

博士論文

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
(Carrier tuning by chemical substitution of Ni-site
in layered nickelate $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$)

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 上原研究室

宮武 知範

2024 年 3 月

目次

要旨	- 1 -
第 1 章 序論	- 4 -
1-1 研究背景	- 4 -
1-2 銅酸化物高温超伝導体	- 5 -
1-2-1 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	- 5 -
1-2-2 CuO_2 面の電子状態	- 7 -
1-2-3 電子相図	- 11 -
1-2-4 CuO_2 面への元素置換効果	- 15 -
1-3 層状ニッケル酸化物における超伝導	- 18 -
1-3-1 層状ニッケル酸化物 $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$	- 18 -
1-3-2 薄膜試料における超伝導の発見	- 19 -
1-3-3 電子状態	- 20 -
1-3-4 バルク試料における超伝導発現の試み	- 22 -
1-3-5 $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の超伝導	- 23 -
1-3-6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ バルク試料の高圧力下高温超伝導	- 25 -
1-4 層状ニッケル酸化物 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$	- 27 -
1-4-1 結晶構造	- 27 -
1-4-2 電子状態	- 28 -
1-4-3 磁気相関	- 31 -
1-4-4 電荷・スピンの秩序化とゆらぎ	- 32 -
1-4-5 物理的・化学的圧力印加	- 33 -
1-4-6 S 処理による金属化	- 34 -
1-4-7 R サイトのイオン半径と過剰酸素除去効果	- 35 -
1-4-8 キャリアドーピング	- 36 -
1-5 研究目的	- 37 -
1-6 参考文献	- 38 -

第 2 章	実験方法	- 46 -
2-1	試料合成	- 46 -
2-1-1	試料合成手順.....	- 46 -
2-1-2	原料試薬・合成装置.....	- 49 -
2-2	粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD).....	- 52 -
2-2-1	粉末 X 線回折の原理.....	- 52 -
2-2-2	多目的 X 線回折装置 SmartLab (リガク社製)	- 53 -
2-3	粉末中性子回折 (Neutron Powder Diffraction: NPD)	- 54 -
2-3-1	中性子回折の原理.....	- 54 -
2-3-2	BL20 iMATERIA 茨城県材料構造解析装置	- 55 -
2-3-3	測定条件.....	- 57 -
2-3-4	構造解析.....	- 57 -
2-3-5	リートベルト解析.....	- 58 -
2-3-6	フーリエ合成 (Fourier synthesis) ・差フーリエ合成 (D synthesis).....	- 62 -
2-4	X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)	- 64 -
2-4-1	基本原理.....	- 64 -
2-4-2	測定原理.....	- 67 -
2-4-3	KEK PF BL-9C: XAFS(その場観察)ステーション	- 68 -
2-5	熱起電力測定(ゼーベック係数)	- 71 -
2-5-1	Seebeck 効果の基礎.....	- 71 -
2-5-2	Seebeck 効果の測定原理.....	- 75 -
2-5-3	試料・装置のセッティング	- 77 -
2-6	電気抵抗率測定	- 79 -
2-6-1	測定原理.....	- 79 -
2-7	磁化測定	- 81 -
2-7-1	磁化測定装置(SQUID 磁束計).....	- 81 -
2-7-2	測定方法.....	- 82 -
2-7-3	試料の典型的な磁性	- 83 -
2-8	参考文献	- 84 -

第 3 章	実験結果・考察	- 87 -
3-1	試料合成	- 87 -
3-2	粉末 X 線回折 (XRD)	- 88 -
3-2-1	XRD パターンによる定性分析	- 88 -
3-2-2	多相リートベルト解析による定量評価	- 89 -
3-3	粉末中性子回折 (NPD)	- 92 -
3-3-1	リートベルト解析のセッティング	- 92 -
3-3-2	リートベルト解析結果	- 96 -
3-3-3	差フーリエ合成と過剰酸素	- 101 -
3-4	X 線吸収微細構造 (XAFS)	- 104 -
3-4-1	ドーパント <i>K</i> -edge XANES	- 104 -
3-4-2	Pr <i>L</i> _{III} -edge XANES	- 106 -
3-4-3	Ni <i>K</i> -edge XANES	- 107 -
3-5	熱起電力測定 (ゼーベック係数)	- 112 -
3-5-1	鉛ペレットを用いた装置校正	- 112 -
3-5-2	Pr ₄ Ni _{3-x} M _x O ₈ 試料のゼーベック係数	- 113 -
3-6	電気抵抗率測定	- 116 -
3-7	磁化測定	- 119 -
3-7-1	高温・高磁場の磁化率 ($T = 5 \sim 300$ K @ $\mu_0 H = 3$ T, 5 T)	- 119 -
3-7-2	磁化曲線 ($\mu_0 H = -5 \sim +5$ T @ $T = 5$ K)	- 125 -
3-7-3	低温・低磁場の磁化率 ($T = 2 \sim 20$ K @ $\mu_0 H = 3$ mT)	- 126 -
3-8	考察	- 127 -
3-8-1	元素置換による電子状態・キャリア数の変化	- 127 -
3-8-2	全キャリア数変化に対する Ni と O の寄与	- 133 -
3-8-3	酸素欠損・過剰酸素の影響	- 139 -
3-8-4	格子定数変化	- 143 -
3-8-5	ドーパント原子の分布	- 146 -
3-8-6	本物質が超伝導を示さない要因	- 148 -
3-9	参考文献	- 149 -

第 4 章	研究総括と今後の展望	- 151 -
4-1	本研究のまとめ	- 151 -
4-2	未解決問題と今後の展望.....	- 153 -
4-2-1	酸素の電子状態.....	- 153 -
4-2-2	新たなキャリアドープ手法	- 154 -
4-3	参考文献	- 155 -
	研究業績.....	- 156 -
	謝辞.....	- 159 -

要旨

本論文では、高温超伝導候補物質として考えられている層状ニッケル酸化物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ について、Ni サイトの元素置換によりキャリア量調整を行い、結晶構造解析、化学状態分析、電気抵抗測定、熱起電力測定、および磁化測定を通して、試料の各種物性および元素置換による物性変化の詳細を調べ、本系の超伝導発現あるいはその手掛かりを得ることを目的とする。

層状ニッケル酸化物は、二次元的 NiO_2 面を持つこと、Ni の形式価数が Ni^+ ($3d^9$) と Ni^{2+} ($3d^8$) の混合原子価状態にあることから、銅酸化物高温超伝導体 (HTSC) の類似物質として超伝導発現が期待され研究が行われてきた。実際にニッケル酸化物では薄膜試料や圧力下のバルク試料において超伝導発現が確認されているが、詳細な物性測定に必要な常圧下でのバルク試料における超伝導化ははまだ実現していない。

この常圧下バルク超伝導の有力候補と見なされているのが $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) である。この物質は Ni $3dx^2-y^2$ 軌道のみがフェルミ面を横切ること、Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) スキームにおける Mott-Hubbard 型と電荷移動型の間にあることなど、結晶構造や電子状態が他の層状ニッケル酸化物よりもさらに HTSC と類似した物質である。しかし、いまだ超伝導発現は確認されていない。その理由として、①Ni $3d-O 2p$ 軌道混成強度、②電気伝導を阻害する頂点過剰酸素、③ NiO_2 面内のキャリア数密度の 3 点が超伝導発現に適切ではないと考えられる。

これらのうち①と②については、R 元素のイオン半径が小さいほど化学圧力印加により Ni $3d-O 2p$ 軌道混成強度が増加するが、R 元素のイオン半径が大きいほど超伝導を阻害する頂点過剰酸素を含みにくいことが知られている。このトレードオフを満たすために、R 元素の調節により R = Pr の系 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ が最適であると結論が得られている。しかしこれでも超伝導は確認されていない。すなわち、本系の超伝導化には③を解決するためのキャリアドーピングが必要と考えられる。

本系は Ni の平均価数が +1.33 であることから $3d$ 電子数が 8.67 であり、HTSC の超伝導を示す範囲、いわゆる超伝導ドーム ($3d^{8.95} \sim 3d^{8.75}$) の外にある。そのため、電子ドーピングにより Ni $3d$ 電子数を超伝導ドーム内に入れることが超伝導発現に必要であると考えられる。しかし、 R^{3+} サイトの Ce^{4+} 置換などの元素置換が困難であることから、これまでに本系に対してキャリアドーピングを行った研究報告が存在しなかった。

そこで本研究では、R サイトの最適化された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ に対して Ni サイトを $3d$ 遷移金属 $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^+$ で元素置換することによりキャリアドーピングを行った。複数ある Ni サイトのうち特定のサイトに選択的にドーピングすることで元素置換による伝導面の乱れを抑えることを試みた。これは本系に対してキャリアドーピングを行った初の研究報告であるとともに、本系の NiO_2 面への元素置換効果を検証した初の研究報告である。

本論文は 4 章から構成される。

第 1 章は序論である。

最初に HTSC の概要を紹介する。HTSC の特徴である二次元的 CuO_2 面に着目し、その結晶構造や電子状態、さらにキャリア数変化に伴う物性変化をまとめた電子相図を紹介する。また本研究に関連する事項として、 CuO_2 面への元素置換効果を紹介する。続いて層状ニッケル酸化物における近年の超伝導発現について紹介する。現在までに超伝導発現が確認されている物質を概観し、その電子状態について、特に HTSC との類似点・相違点に着目して紹介する。続いて本研究の対象物質 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の研究背景を紹介する。本系の基礎物性や電子状態について、特に超伝導化を目的とした先行研究を中心に概観する。最後に、本系の超伝導化へ向けた未解決の問題を概観したのち、本研究の意義・目的を示す。

第 2 章は実験方法である。

始めに本研究で用いた試料の合成手順と合成に用いる各種装置を紹介する。続いて、本研究で用いた構造解析・物性測定の実験手法について、その簡潔な原理と実験装置の仕様、さらに実際の測定手順や得られたデータの解析手法について紹介する。

第 3 章は実験結果と考察である。

粉末中性子回折の結果、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換により、特にドーパ量が少ない場合にドーパントが特定のサイトに有意に偏って存在していることが示された。元素置換量の少ない方の伝導面には酸素欠損が存在しないことも同様に確認されており、乱れの少ない伝導面が実現していることが分かった。X 線吸収分光の結果、ドーパントの種類に関わらず Ni に対してホールドーパされていることが示唆された。一方、熱起電力測定の結果、元素置換により本物質の電子キャリア数が増加することが示唆された。これらの一見相反する結果は、ドーパント M の $3d$ 軌道や酸素 O の $2p$ 軌道が電気伝導に寄与していることで説明できる。すなわち、ドーパント元素が NiO_2 面内で Ni, O と軌道混成して電気伝導に寄与することで、 NiO_2 面の電子状態(エネルギーバンド構造)に変調を与え、Ni サイトへのホールドーパ、O サイトへの電子ドーパ、および NiO_2 面全体での電子ドーパ、という結果に至ったことを指摘する。電気抵抗測定の結果も、伝導面が元素置換されているにもかかわらず 10 K の低温まで金属伝導を維持しており、ドーパントや酸素の電気伝導への寄与を支持する。これらの結果は、 $R = \text{Pr}$ である $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ において、ZSA スキームにおける Mott-Hubbard 型と電荷移動型の間接的な電子状態にあることを初めて実験的に検証したものである。さらにこの結果は、HTSC の CuO_2 面への元素置換がキャリアに対する強い不純物として働き金属伝導を消失させることと対照的であり、銅酸化物とニッケル酸化物の電子状態の違いを示す実験事実である。しかし磁化測定の結果、2 K まで超伝導は確認されなかった。これは Ni $3d$ 電子数がいまだ超伝導発現のために最適な範囲内でないことや、伝導面に対する僅かな不純物置換が超伝導発現を阻害している可能性が考えられる。

第4章は研究総括と今後の展望である。

本研究では $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の NiO_2 面への元素置換効果およびキャリアドーブを初めて報告した。その結果は、本系が既存の銅酸化物やニッケル酸化物超伝導体とも異なる特有の電子状態を持つことを示唆するものであった。この詳細をさらに調べるために軟 X 線分光による酸素の電子状態分析を提案する。これにより O $2p$ 軌道を含めた本系の電子状態の全容が明らかになる。一方、本系では全く元素置換されていないクリーンな NiO_2 面を実現することはできず、これが超伝導発現を阻害した可能性が考えられる。そのため、より伝導面を乱さずにキャリア調整することが必要であり、その方法として、O サイトのフッ素ドーブや、電界効果ドーピングの手法を提案する。

第1章 序論

1-1 研究背景

銅酸化物高温超伝導体 (HTSC) は 1986 年に Bednorz と Müller 氏らによって La-Ba-Cu-O 系で発見され[1]、その後東京大学の田中グループがこの物質の結晶構造の同定を行うとともにマイスナー効果を確認し[2]、確かに La-Ba-Cu-O 系で超伝導が生じていることを証明した。これ以後、数年間にわたり高温超伝導体の探索が活発に行われ、1987 年 2 月には、90K 級で超伝導状態へ転移する Y-Ba-Cu-O (Y 系超伝導体) が発見された[3]。その後も、より高温の転移温度の物質を探索する研究が精力的に行われ[4][5][6]、現在の転移温度 (T_c) の最高記録は、大気圧下においては $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Hg-1223 系) における 135 K である[7]。

ところで、HTSC の超伝導の起源は反強磁性相互作用 (J) と考えられており、そのエネルギースケールは $J \sim 0.1 \text{ eV} \sim 1000 \text{ K}$ に及ぶ[8]ため、電子状態の調整次第でさらなる T_c の向上、ひいては室温超伝導発現の可能性が十分にある。そのためには、HTSC の超伝導発現機構を解明し、 T_c を上げるための明確な指針を得る必要がある。このような背景から、HTSC と同じ結晶・電子的特徴を持つ物質を探索する試みがこれまでに行われてきた。すなわち、これらの物質における超伝導発現を検証して HTSC との一致点・相違点を明らかにすることにより、高温超伝導発現に必要な条件を抽出して新たな高温超伝導物質の開発指針を得ることを目指している。

HTSC の共通の性質は、以下の特徴を持つ母物質にホール又は電子キャリアを注入すると高温超伝導が発現することである。

- (i) 2 次元 CuO_2 面を持ち、Cu は形式価数 $2+$ で電子配置 $3d^9$
- (ii) Cu がスピン $S = 1/2$ を持ち、電子相関の強い反強磁性絶縁体
- (iii) Cu の最外殻電子は dx^2-y^2 軌道を半分占有している
- (iv) Cu $3d$ 軌道と O $2p$ 軌道が強く混成した電荷移動型絶縁体

これまでは主に (i), (ii) に注目した実験が行われてきた。これらは Sr_2VO_4 [9] など、伝導の主役となる遷移金属元素の最外殻電子軌道が de 軌道の系で行われてきたが、超伝導は発現していない。このため、(iii), (iv) に注目した物質系の探索が求められる。

そこで我々の研究グループでは、周期律表において銅の隣に位置するニッケル酸化物において、銅酸化物高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ などと同じ結晶構造を持つ物質系に着目し、超伝導化を目指して研究を行っている。その中で本研究では、これら (i)-(iv) の特徴をすべて併せ持つと考えられている層状ニッケル酸化物 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [10][11] に着目する。キャリア注入・圧力印加などにより電子状態を調整し、詳細な構造解析・物性測定により HTSC との一致点・相違点を明らかにする。これにより、高温超伝導発現に必要な条件を抽出し、新たな高温超伝導物質の開発指針を得る。

1-2 銅酸化物高温超伝導体

本節では、銅酸化物高温超伝導体の結晶構造、電子状態、電子相図について述べる。また、本研究に関連する範囲内で、銅酸化物高温超伝導体に関する先行研究を紹介する。

なお本節全体を通して、主要な参考文献として[12][13][14][15]を使用した。

1-2-1 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造

銅酸化物高温超伝導体は 2 次元正方格子状の伝導面である CuO_2 面を持っていることが特徴である。超伝導を担うキャリアは CuO_2 面を伝導していると考えられている。Fig. 1-2-1 に CuO_2 面の構造を示す[14]。Cu イオンは正方格子の頂点を占め、O イオンは辺の midpoint に位置している。キャリアがドープされていないときには、Cu イオンは +2 価をとり O イオンは -2 価をとる。この場合 CuO_2 面は -2 価になっている。実際の結晶では電気的中性条件が保たなければならないので、 CuO_2 面は上下を正に帯電したブロック層に挟み込まれている。このことから分かるように、銅酸化物の物性は異方的である。

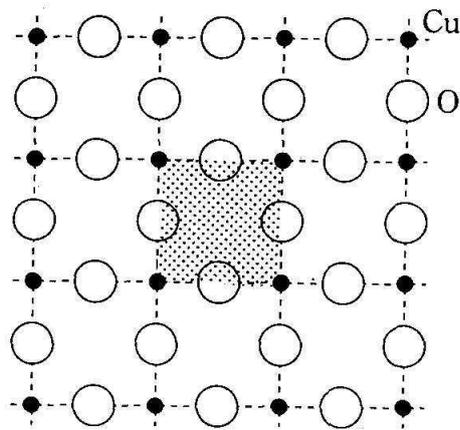


Fig. 1-2-1 CuO_2 面の構造。[14]より引用。

これまでに発見されている銅酸化物高温超伝導体は 300 種類を超えていると言われていたが、銅に対する酸素の配位に着目すれば結晶構造を 3 種類に分類することができる。 R_2CuO_4 (R: 希土類元素) はこれら 3 種類の結晶構造すべてを取ることが可能である。Fig. 1-2-2 にその 3 つの結晶構造を示す[15]。

(a) は T 構造と呼ばれ、Rocksalt 型の R_2O_2 ブロック層と CuO_2 面とが交互に積層している。酸素は銅に対して八面体型に 6 配位している。イオン半径の大きい希土類元素 ($R = La$) を用いたときに形成される。 T 構造母物質 La_2CuO_4 の La^{3+} を Sr^{2+} で置換した $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ はホールドープ超伝導体で、転移温度の最高値は 39 K である[16]。

(c) は T' 構造と呼ばれ、 R_2O_2 ブロック層が Fluorite 型になっている。この構造では CuO_2 面内の Cu の上下に位置する頂点酸素は存在せず、酸素は銅に対して 4 配位している。 T' 構造はイオン半径の小さい希土類元素 ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) を用いたときに形成される。 T' 構造母物質 Nd_2CuO_4 の Nd^{3+} を Ce^{4+} で置換した $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ は電子ドープ超伝導体であり、転移温度は 24 K である[17]。

(b) は T^* 構造と呼ばれ、 T 構造と T' 構造の混合型である。 T^* 構造は CuO_2 面の片方にのみ頂点酸素が存在し、酸素は銅に対してピラミッド型に 5 配位している。イオン半径の大小異なる希土類元素を用いたとき(例えば $(La,Dy)_2CuO_4$ [18]) に形成される。代表的な T^* 構造の超伝導体 $Nd_{2-x}Ce_xSr_yCuO_4$ はホールドープ超伝導体であり、転移温度は 28 K である[19]。

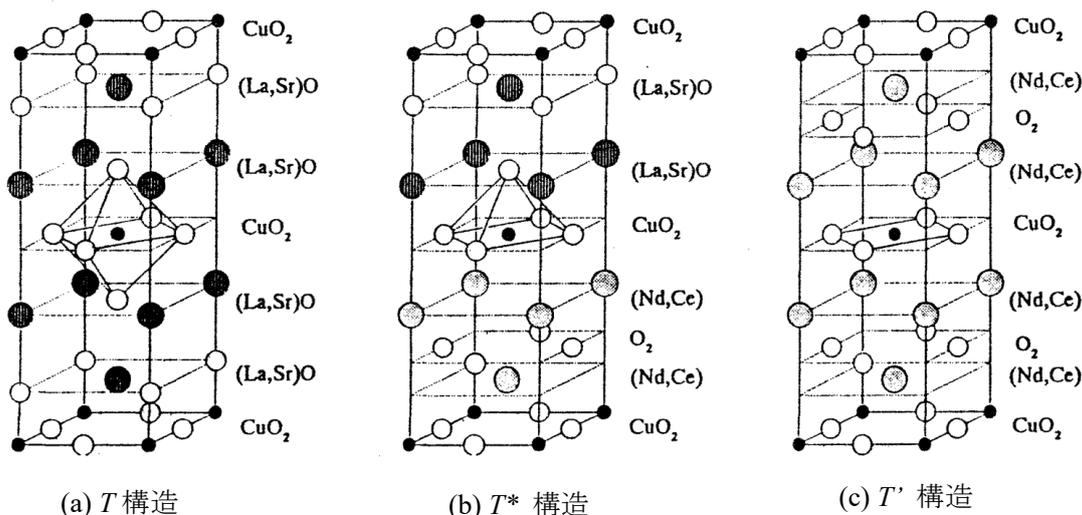


Fig. 1-2-2 銅酸化物高温超伝導体 R_2CuO_4 の結晶構造。いずれも[15]より引用。

T' 構造の電子ドープ超伝導体 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ は元素置換によるキャリアドープだけでは超伝導発現せず、超伝導化には試料合成後の還元アニールが必要である[20]。アニールの狙いは不純物頂点酸素の除去である。 T' 構造では CuO_2 面の Cu 直上に不純物頂点酸素を取り込みやすく[21]、このわずかに存在する頂点酸素が超伝導ペアの破壊を引き起こすと考えられており、還元により頂点酸素を除去する必要がある。加えて、伝導面である CuO_2 面の正規酸素の欠損も超伝導特性に著しく有害であるため、還元アニールはこれらを同時に満たさなければならない。

1-2-2 CuO₂ 面の電子状態

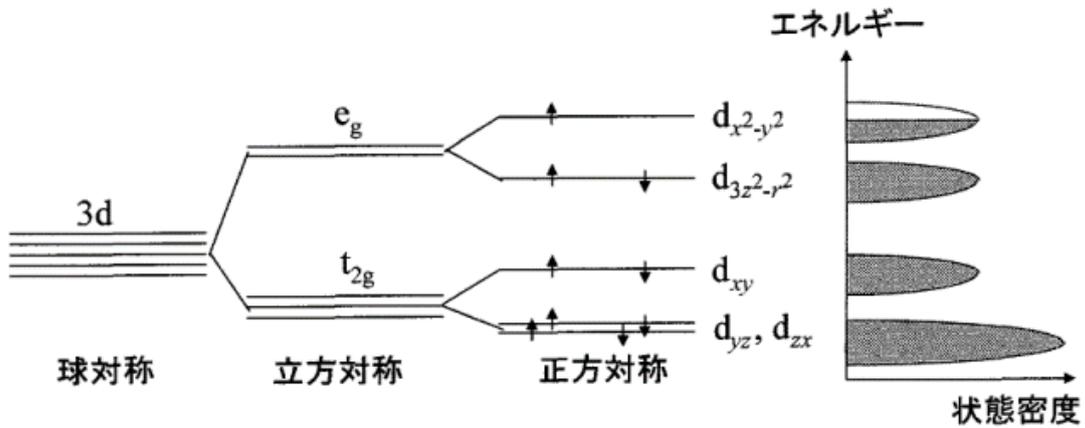
HTSC において、超伝導を担うのは CuO₂ 面である。CuO₂ 面にキャリアが注入されていない母物質では、Cu の価数は 2+ で電子配置は $3d^9$ となる。周りの O²⁻ イオンによる結晶場と Jahn-Teller 効果によって、Fig. 1-2-3(a) のように Cu 3d 軌道の縮退が解ける。この軌道に順に電子を詰めていくと、最もエネルギーの高い $3dx^2-y^2$ 軌道のみが半分占有された状態になる(Fig. 1-2-3(a))。これはバンド理論の言葉でいうと金属である(バンドメタル)。しかし実際には、 $3dx^2-y^2$ 軌道にもう 1 個電子を入れようすると 2 電子間に強いクーロン斥力 U が発生するため、このバンドは上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドに分かれる。HTSC におけるこのオンサイトクーロンエネルギーは $U \sim 8$ eV 程度である。その結果、下部 Hubbard バンドが完全に埋まり、系は絶縁体となる(Fig. 1-2-3(b))。これは強い電子相関によりバンドメタルが絶縁化した状態であり、Mott 絶縁体と呼ばれている。

ここで、Fig. 1-2-3(b) に示すように、HTSC では O²⁻ イオンの $2p_\sigma$ 軌道のエネルギー準位は 2 つに分裂した Cu $3dx^2-y^2$ 軌道の間にある。CuO₂ 面の電子の低エネルギー励起には酸素から銅への電荷の移動を伴い、その電荷移動エネルギー Δ は 2 ~ 3 eV である。そのため、HTSC は Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) scheme [22] における電荷移動型に分類される。

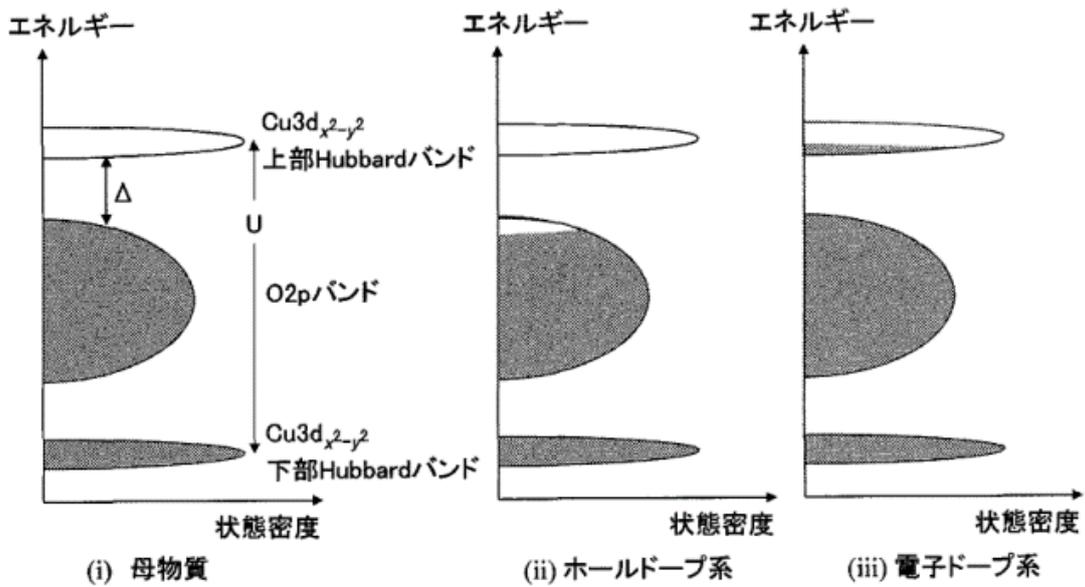
また、Cu²⁺ はスピン $S = 1/2$ を持っており、隣り合う Cu²⁺ 同士で酸素を介した超交換相互作用 J が働く。その反強磁性相互作用の大きさは $J \sim 0.1$ eV であり、温度に換算して ~ 1000 K にも及ぶ。その結果、CuO₂ 面内で 2 次元の強い反強磁性相関が生じる(Fig. 1-2-4(a))。低温では CuO₂ 面間にもスピン間の相互作用が働き、3 次元の反強磁性長距離秩序を示す。

次に、この CuO₂ 面にキャリアが注入された場合を考える。ホールがドーピングされた場合、Fig. 1-2-4(b) に示すように、注入されたホールは酸素サイトにドーピングされ、O²⁻ が O[•] になり、スピンが誘起される。この O[•] のスピンの Cu²⁺ のスピンと反強磁性的に結合して Zhang-Rice singlet と呼ばれる一重項状態を形成する。これが CuO₂ 面内の磁気相関に強いフラストレーションを生じさせ、Cu²⁺ スピンの反強磁性秩序を破壊する。ここで、Zhang-Rice singlet はスピン自由度を持たず電荷のみを持つ準粒子(ホロン)と見なすことができる。一方 Zhang-Rice singlet を組まない Cu²⁺ は電荷の自由度が無くスピンのみを持つ準粒子(スピノン)と見なすことができる。このホロンとスピノンを用いたモデル(t - J モデル)により、HTSC の低エネルギー励起の議論がなされてきた(Fig. 1-2-4(d))。

一方、電子がドーピングされた場合、Fig. 1-2-4(c) に示すように、注入された電子は Cu $3dx^2-y^2$ 軌道の上部 Hubbard band に入る。すると、Cu²⁺ ($3d^9$) が Cu⁺ ($3d^{10}$) になりスピンが消えるため、CuO₂ 面内のスピン濃度が希釈される。ホールドーピングの場合とは異なり、フラストレーションを生じさせることは無いため、反強磁性秩序を破壊する効果はホールドーピング系ほど大きくない。ホールドーピング系と電子ドーピング系とでキャリアドーピングによる反強磁性秩序の抑制の様子が異なることは、以上のようにして直感的に説明されている。



(a)



(b)

Fig. 1-2-3 (a) CuO_2 面内における Cu 3d 軌道のエネルギー分裂と母物質の Cu $3d^9$ 電子配置。
 (b) Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の上部・下部 Hubbard バンドと O 2p バンドの状態密度と、キャリアドーピングによる占有状態・非占有状態の変化。いずれも[14]より引用。

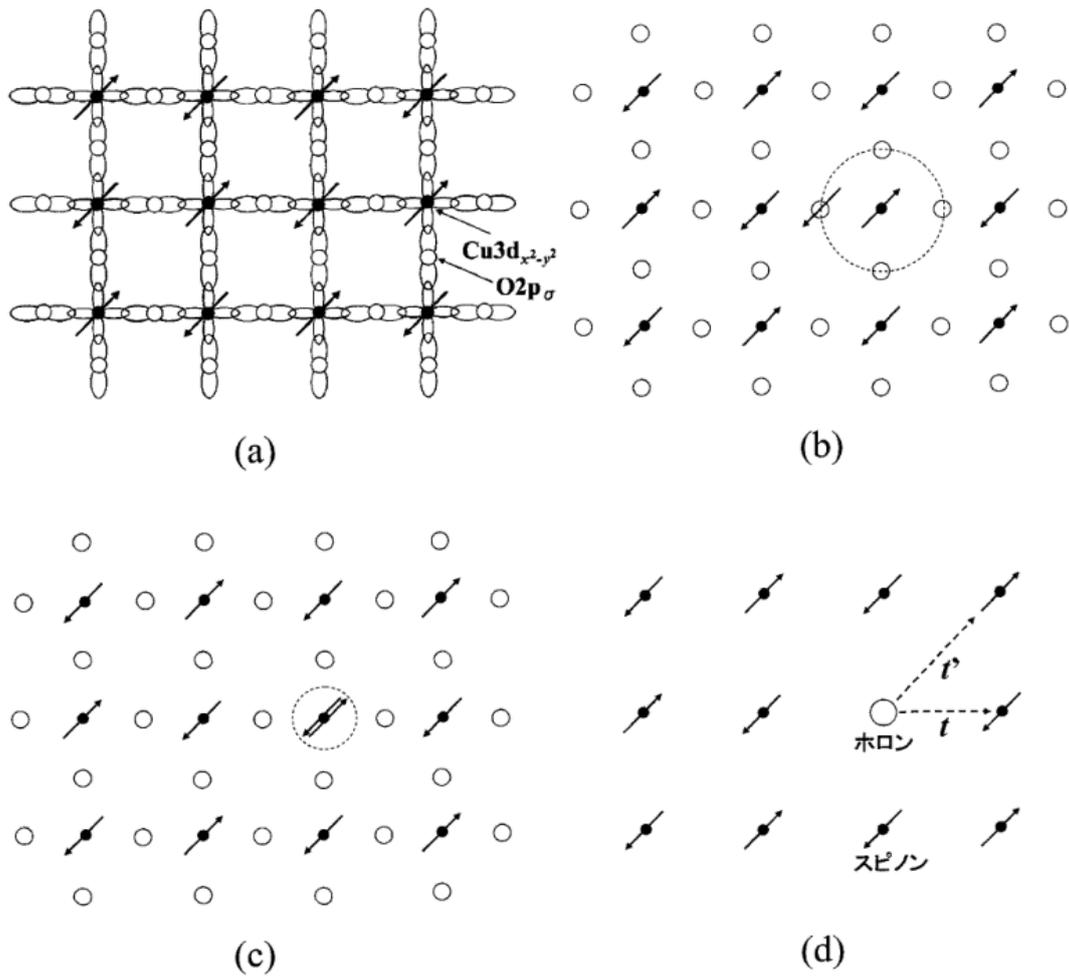


Fig. 1-2-4 CuO₂面の電子状態。(a) 母物質ではCu²⁺のスピンの反強磁性秩序を形成する。
 (b) ホールドープ系では、O⁻のスピンのCu²⁺のスピンのZhang-Rice singletを形成する。
 (c) 電子ドープ系では、Cu⁺ (3d¹⁰)が生成し、CuO₂面内のスピン濃度が希釈される。
 (d) ホロンとスピノンを用いたモデル。 t, t' は最近接、次近接サイトへのホッピングエネルギー。
 いずれも[14]より引用。

銅酸化物超伝導体のホールドーピング系と電子ドーピング系において、キャリアが注入される軌道の違いは、例えば X 線吸収分光 (XAS) において実験的に表れている。電子ドーピング系銅酸化物 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では、Ce 置換による電子ドーピングにより Cu K-edge XAS スペクトルに系統的な変化が観測される一方、ホールドーピング系銅酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、Sr ドーピングによりホールドーピングを行っても Cu K-edge XAS スペクトルはほとんど変化しない(Fig. 1-2-5)[23]。これは電子が Cu サイトにドーピングされるため Cu の価数を直接変化させるのに対し、ホールが酸素サイトにドーピングされるため Cu の価数を直接変化させるものではないことに起因していると考えられる。

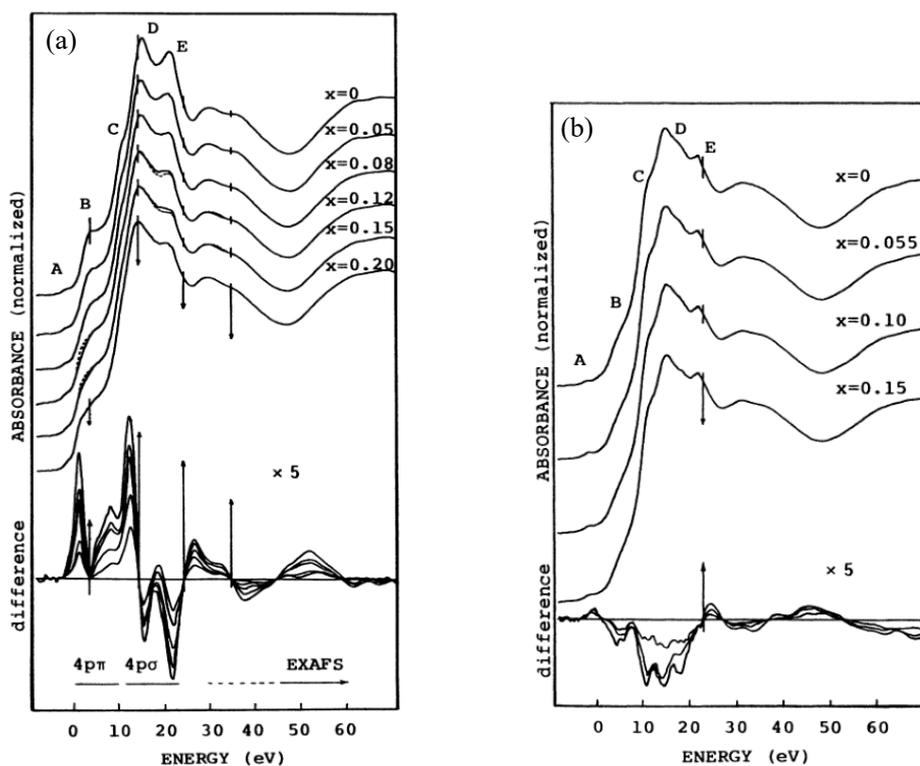


Fig. 1-2-5 (a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ および (b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における Cu K-edge XAS スペクトルの元素置換による変化。いずれも[23]より引用。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では変化が明瞭に確認できるのに対し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ではその変化は小さい。

1-2-3 電子相図

HTSCの大きな特徴として、キャリア濃度に依存した相転移が挙げられる。Fig. 1-2-6に、HTSCの物性相図を示す[24]。横軸左方向がホールドーピング、右方向が電子ドーピングである。CuO₂面にキャリアがドーピングされる前の母物質は反強磁性絶縁体 (AFM) である。母物質にキャリアドーピングを行うと、反強磁性磁気秩序が壊れ、超伝導相が出現する。T_cは、キャリアドーピングとともに増加していき、あるキャリア濃度において最高の T_cを示す。さらにドーピングを進めると T_cは減少していき、最終的には超伝導を示さない常伝導金属相に至る。通常、ドーピング量とともに T_cが上昇する領域をアンダードーピング領域、T_cが減少する領域をオーバードーピング領域と呼ぶ。また最も T_cが高くなるキャリア濃度領域を最適ドーピング領域と呼ぶ。このように超伝導を示す領域が相図上でドーム状に存在することから「超伝導ドーム」と呼ばれている。

Fig. 1-2-6 を見ると、電子相図における超伝導相の現れ方は、ホールドーピング系と電子ドーピング系とで異なっている。これらの違いは、1-2-2 節で述べたように、ホールドーピング系ではドーピングされたキャリアが O 2p 軌道に入るのに対し、電子ドーピング系ではドーピングされたキャリアが Cu 3d 軌道に入ることにより、CuO₂ 面内の磁気相関に与える影響が両者で異なることによる。ただし、ホールドーピング系と電子ドーピング系ではそもそも結晶構造が異なることが一般的である。例えば、R₂CuO₄ 系では T 型と T* 型はホールドーピング系なのに対し、T' 型は電子ドーピング系である。そのため、このような Mott 絶縁体にキャリアがドーピングされるという、構造の違いを無視した単純なシナリオで相図を理解しようとするには疑問が残る。したがって、相図の完全な理解には、同じ結晶構造を保ちつつ、電子ドーピングからホールドーピングまで相図を描くことのできる物質の発見が必要不可欠である。

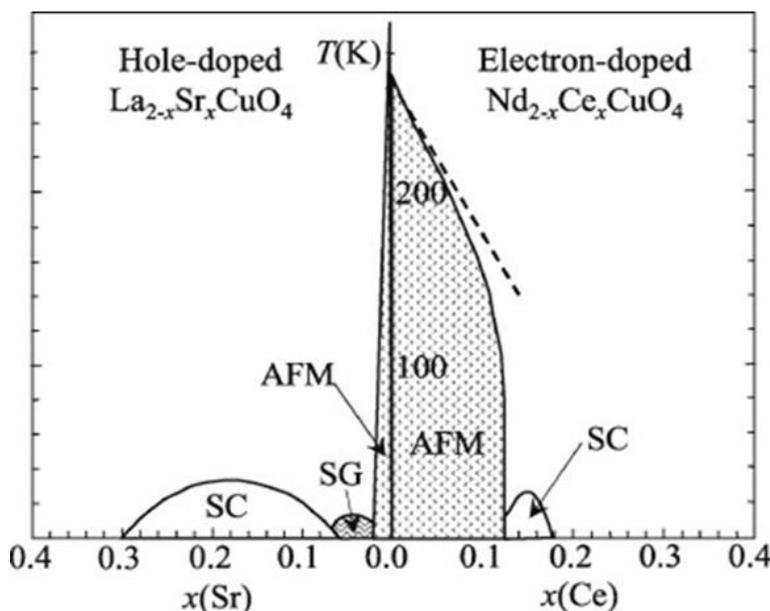


Fig. 1-2-6 銅酸化物超伝導体 La_{2-x}Sr_xCuO₄ (T 構造)、および Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (T' 構造)の電子相図[24]。SC: 超伝導相, AFM: 反強磁性相, SG: スピングラス相。

近年では、この「同じ結晶構造を保ちつつ、電子ドープからホールドープまで相図を描くことのできる物質」が実現し、実際に超伝導相図が調べられた[25]。これは T' 構造を持つ $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ に対して、 O^{2-} を F^- で置換することで電子ドープを、 La^{3+} を Sr^{2+} , Ca^{2+} で置換することでホールドープを実現したものである。この系の電子相図を Fig. 1-2-7(a) に示す。電子ドープからホールドープまで連続的に相図がつながっていることが分かる。

注目すべきはノンドープにおいても超伝導が発現していることである。この「ノンドープ超伝導」については 2005 年に T' 構造の銅酸化物 R_2CuO_4 の薄膜試料に対して報告されていた[21]。 $T' - \text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の超伝導化には試料合成後の還元アニールが必要であることを述べたが、この還元アニールを適切な条件で行うと、元素置換によるキャリアドープ無しでも超伝導が発現する。これがバルク試料で実現されたのは 2012 年の $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ が初めてである[26]。

このノンドープ超伝導のメカニズムに関してははまだコンセンサスは得られていないが、有力な説明の一つに、電荷移動ギャップが潰れてセルフドープされる、というものがある (Fig. 1-2-7(b),(c)) [27]。すなわち、 T 構造に比べて T' 構造では、Cu に対する O の配位数が少ないことと Cu-O 結合距離が長いことから Cu 3d 軌道のエネルギーが低くなり、これによって電荷移動ギャップが潰れて Cu $3d_{x^2-y^2}$ 上部 Hubbard バンドと O 2p バンドのオーバーラップが生じ、双方のバンドに電子・ホールキャリアが生成する。Cu の頂点位置に過剰酸素が存在すると局所的に静電ポテンシャルが高くなるため電荷移動ギャップが開いているが、還元アニールによりこれを除去するとこのギャップが潰れて金属化すると理解されている。

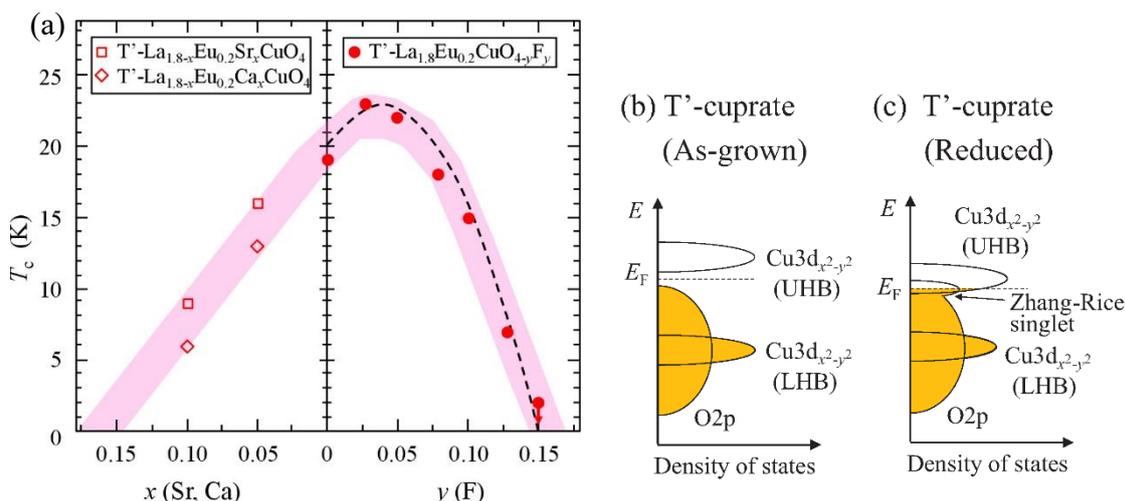


Fig. 1-2-7 (a) $T' - \text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ に対する元素置換により得られた、電子ドープ・ホールドープによる T_c の変化[25]。 (b),(c) T' 型銅酸化物のノンドープ超伝導に対して提案されている電子状態モデル[27]。As-grown, Reduced はそれぞれ還元アニール前と後を表す。また、UHB, LHB はそれぞれ上部 Hubbard バンド、下部 Hubbard バンドを表す。

銅酸化物超伝導体の CuO_2 面のホール密度 p は、室温 (290 K) のゼーベック係数 S との間に、以下のユニバーサルな関係が成立することが経験的に知られている[28][29]。ここで S は $\mu\text{V}/\text{K}$ の単位で表した時の数値である。

$$S = 372 \exp(-32.4p) \quad (0.00 < p < 0.05) \quad (1-1)$$

$$S = 992 \exp(-38.1p) \quad (0.05 < p < 0.155) \quad (1-2)$$

$$S = -139p + 24.2 \quad (p > 0.155) \quad (1-3)$$

これを用いると、ゼーベック係数から実験的にキャリア数密度の絶対値を推定することが可能となる。

$$p = -\frac{1}{32.4} \ln \frac{S}{372} \quad (0.00 < p < 0.05) \quad (1-4)$$

$$p = -\frac{1}{38.1} \ln \frac{S}{992} \quad (0.05 < p < 0.155) \quad (1-5)$$

$$p = -\frac{S - 24.2}{139} \quad (p > 0.155) \quad (1-6)$$

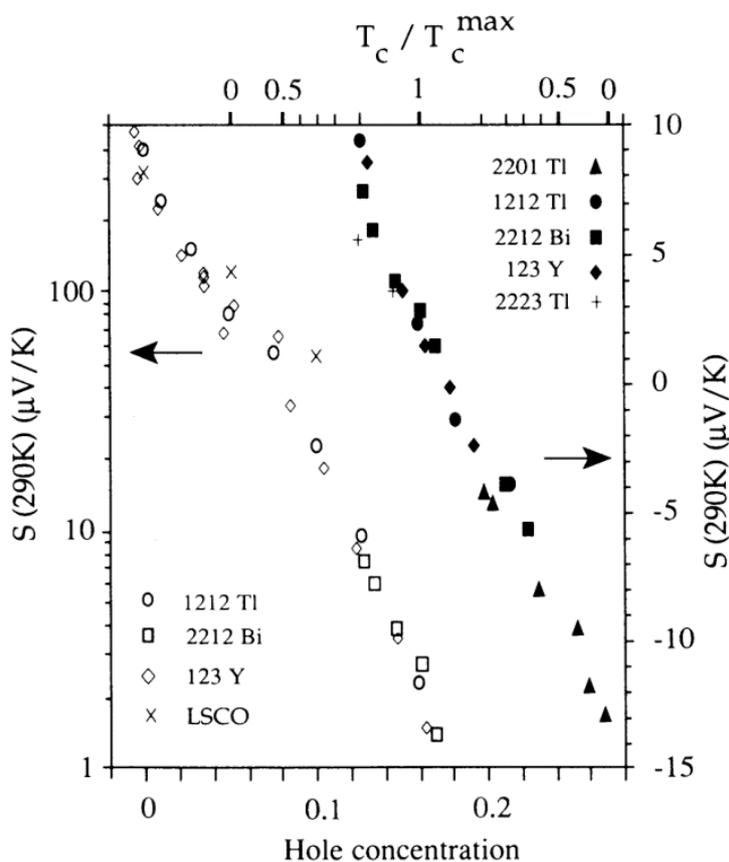


Fig. 1-2-8 HTSC における、290 K のゼーベック係数とキャリア濃度との関係[28]。

実際には、銅酸化物でも $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ などではユニバーサル関係からのずれが確認されている [30]。この起源については今もなお不明であるが、酸素欠損や過剰酸素によるもの、斜方晶 - 正方晶構造相転移のゆらぎ、 c 軸に沿った層間結合が他の HTSC よりも弱いこと、などが議論されている。しかし、いずれにせよ、 S v.s. p プロットの傾き、すなわちドーピングによる S と p の変化分のみを見ると、特に $x < 0.275$ まではおおよそユニバーサル関係に従っているようにも見える。そのため、 $S(290\text{K})$ の変化分と、キャリア濃度の変化分との対応として、ユニバーサル関係は良い目安を与えうると考えられる。

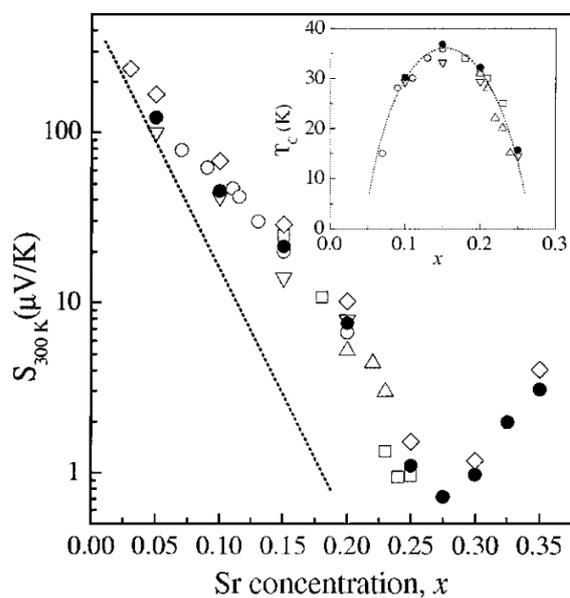


Fig. 1-2-9 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の室温ゼーベック係数 $S(300\text{K})$ の Sr ドーピング量 x 変化 [30]。実線はユニバーサル関係 [28]。

1-2-4 CuO₂ 面への元素置換効果

銅酸化物の超伝導の特性を調べるために、CuO₂ 面に他の 3d 遷移金属などの元素をドーピングして、超伝導がどのように壊れるか、系の物性がどのように変化するか、を調べる研究が行われている。この目的では特に La_{2-x}Sr_xCuO₄ が広く用いられている。これは、単位胞に CuO₂ 面を一枚のみ含むため CuO₂ 面への元素置換率が明確であることや、ブロック層や酸素などの構成元素の不定比性が少ないと考えられるためである。

一般的な BCS 超伝導体の場合、不純物濃度が希薄な領域であれば、導入された不純物が局在モーメントを持っているか否か、すなわち磁性か非磁性かによって影響が大きく異なる[13]。Anderson の定理によると、非磁性不純物により超伝導はほとんど影響を受けない。一方、Abrikosov-Gor'kov 理論によると、磁性不純物により超伝導の転移温度は劇的に低下する。

銅酸化物超伝導体における CuO₂ 面への元素置換による超伝導転移温度 T_c の変化を調べた研究例を示す[31]。ドーパントの磁性・非磁性に関わらず、いずれも 2~4% 程度の元素置換により超伝導が破壊されていることが分かる。これは銅酸化物の高温超伝導が単純な BCS 超伝導ではないことを示唆する実験事実である。

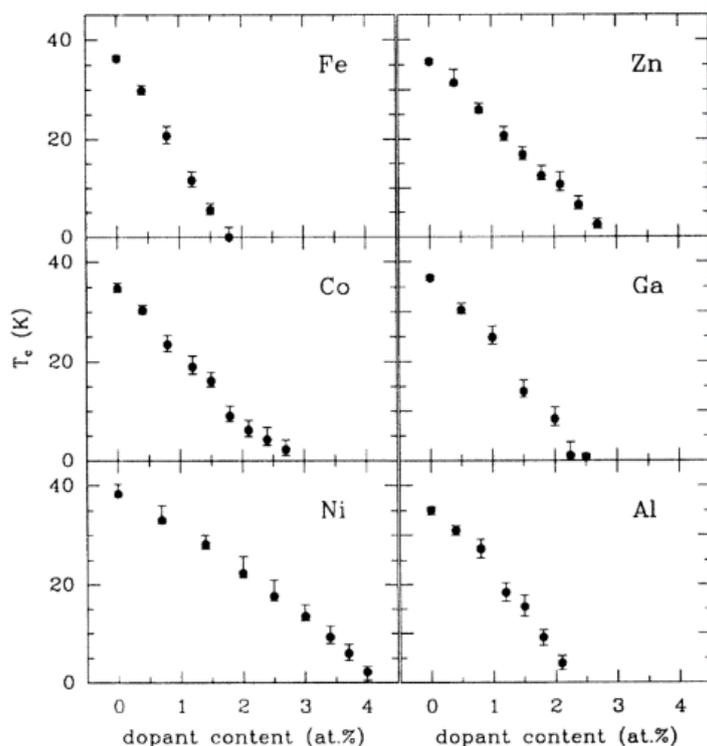


Fig. 1-2-10 La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}A_xO₄ (A = Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al) の磁化測定から求めた超伝導転移温度 T_c の変化[31]。

元素置換による電気抵抗率の変化を調べた研究例も多数存在する[32][33][34][35][36][37][38]。いずれの場合も、CuO₂ 面の Cu サイトにおける元素置換が CuO₂ 面における電気伝導を強く阻害する、すなわち超伝導を破壊し系を金属から絶縁体へと変化させる挙動が観測されている。例えば La_{2-x}Sr_xCuO₄ の場合、Cu サイトの元素置換が 3 % を超えると超伝導が完全に抑制され、5 % を超えると低温で半導体的な振る舞いをするようになる。このような超伝導と金属的挙動の抑制は、ドーパされた元素がドーパされたサイト近傍にキャリアを捕捉することにより、CuO₂ 面内でキャリアが局在化するためと考えられる。La サイトの Sr 置換によって正孔を余分に注入することで、局在化したキャリアが補償され、抑制された金属的挙動、ひいては超伝導が回復する。

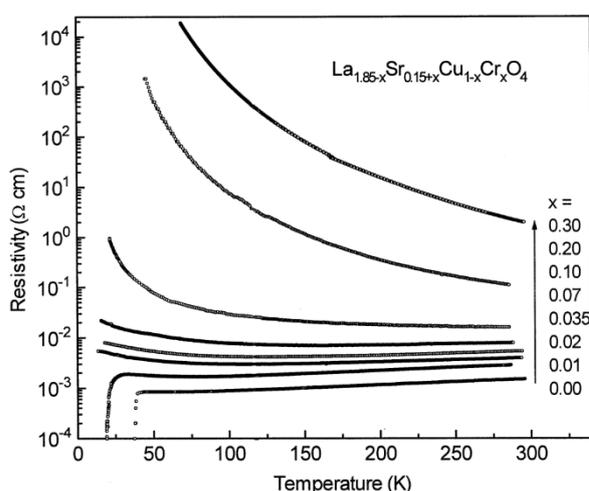


Fig. 1-2-11 La_{1.85-x}Sr_{0.15+x}Cu_{1-x}Cr_xO₄ ($x = 0-0.30$) の電気抵抗率の温度変化[36]。

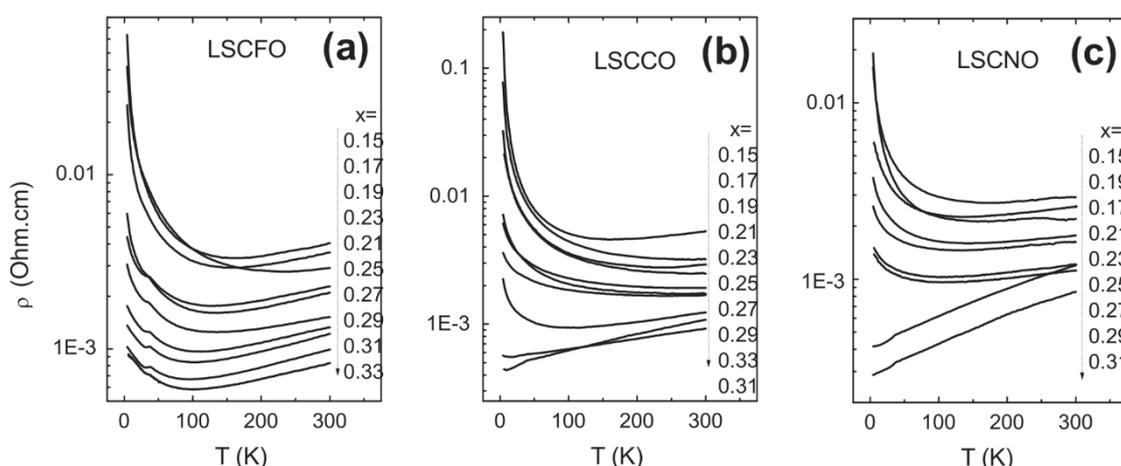


Fig. 1-2-12 (a) La_{2-x}Sr_xCu_{0.94}Fe_{0.06}O₄ (LSCFO), (b) La_{2-x}Sr_xCu_{0.94}Co_{0.06}O₄ (LSCCO), (c) La_{2-x}Sr_xCu_{0.94}Ni_{0.06}O₄ (LSCNO) の電気抵抗率の温度変化。いずれも[33]より引用。

また、銅酸化物超伝導体では、 CuO_2 面への元素置換により、キャリア数の変化がなくてもゼーベック係数の振る舞いに変化することが知られている[32][39][40][41]。この変化の起源についての詳細は明らかにされていないが、ドーパント元素の $3d$ 軌道が CuO_2 面内のキャリアと強く混成し、これがフェルミ面近傍のバンド分散関係を変形させて、ゼーベック係数の値を変化させると考えられている。特に、Cu サイトの元素置換により半導体的伝導を示す系において、電子と電気分極(格子ひずみ)との相互作用であるポーラロンが形成されることが指摘されている[32]。また、 $3d$ 電子系イオンの磁性スピンの CuO_2 面内に局在スピン・局在キャリアを誘起するなど、スピン相関を変化させることもゼーベック係数の変化に寄与すると考えられている。

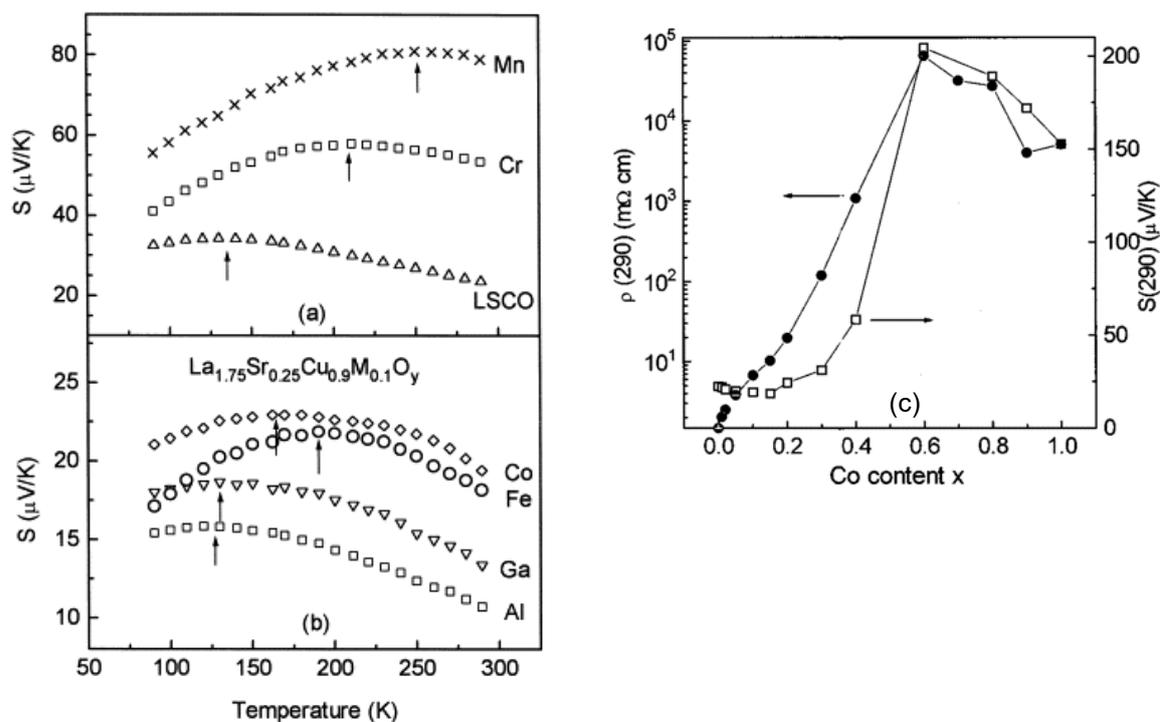


Fig. 1-2-13 (a),(b) $\text{La}_{1.85-x}\text{Sr}_{0.15+x}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Al}$) のゼーベック係数の温度変化[40]。 (c) $\text{La}_{1.85-x}\text{Sr}_{0.15+x}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ の室温 290 K における電気抵抗率 $\rho(290)$ とゼーベック係数 $S(290)$ の元素置換量 x による変化[32]。

1-3 層状ニッケル酸化物における超伝導

本節では、近年実際に超伝導が確認された層状ニッケル酸化物について説明する。特に最初に超伝導が発見された無限層ニッケル酸化物 $RNiO_2$ を中心に説明する。

なお、本節全体の参考文献として最近のレビュー論文[42][43][44][45][46][47]を使用した。

1-3-1 層状ニッケル酸化物 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$

層状ニッケル酸化物には一連のシリーズが存在し、単位胞中の NiO_2 面の枚数を n として組成式 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ のように表される (Fig. 1-3-1)。これらは積層ペロブスカイト (Ruddlesden-Popper series) $R_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ を還元処理して NiO_2 面間の酸素を除去することにより得られる。ただし $n = 1$ に該当する物質 R_2NiO_4 は三次元的な NiO_6 八面体を持つ積層ペロブスカイトであり、二次元的な NiO_2 面を持った物質としては部分的にフッ素置換した R_2NiO_3F という形でのみ存在が確認されている。また、特に $n = \infty$ に相当する物質 $RNiO_2$ は無限層型と呼ばれる。これらの層状ニッケル酸化物は、結晶構造が HTSC と類似していることや、Ni の価数が Ni^{2+} を含む低原子価状態であり、その $3d$ 電子数が HTSC と同じ $3d^8/3d^9$ 混合状態にあることから、HTSC の類似物質として超伝導発現を目指した研究が行われてきた物質群である。高温超伝導候補物質としてのニッケル酸化物の歴史は比較的早く、無限層ニッケル酸化物に関して言えば、おおよそ四半世紀も前から既にその超伝導の可能性が指摘されていた[48]。

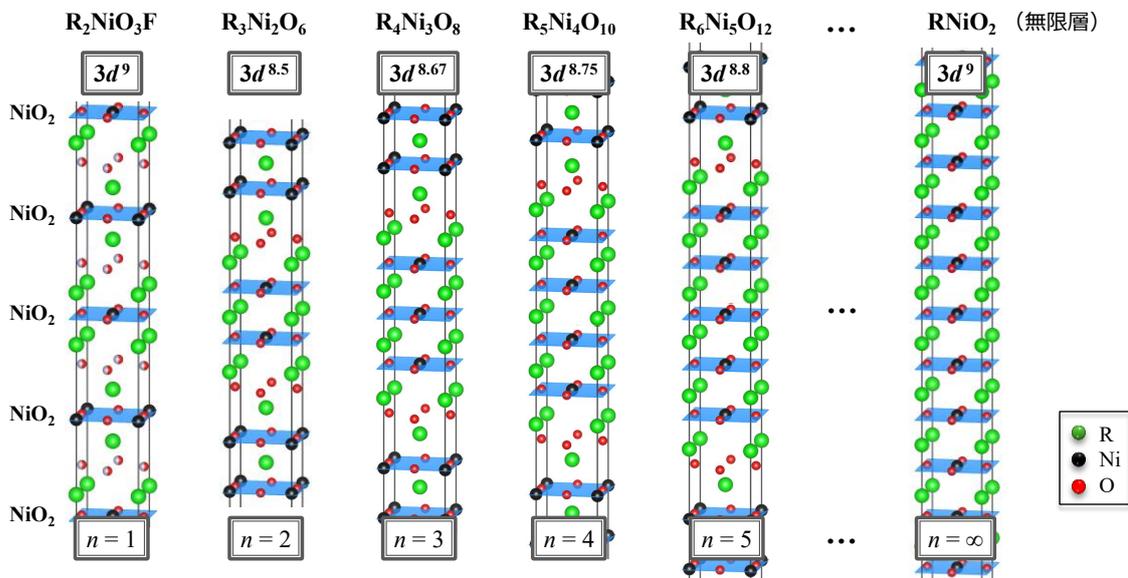


Fig. 1-3-1 層状ニッケル酸化物 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ シリーズの結晶構造と Ni $3d$ 形式電子数。

VESTA[49]を用いて描画。

1-3-2 薄膜試料における超伝導の発見

最近、SrTiO₃ 基板上に結晶成長させた Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ 薄膜において、ニッケル酸化物で世界初となる超伝導が発見された(Fig. 1-3-2(a))[50]。ここでは、バンド幅を広げて伝導性を上げる試みで、La をイオン径の小さな Nd に置換している。その上で Nd の一部を Sr に置換することにより NiO₂ 面にホールをドーピングしている。ここで、Nd³⁺, Sr²⁺, O²⁻として Ni の形式価数を計算すると +1.2、すなわち 3d 電子数にして 3d^{8.8} となり、まさに銅酸化物と同じ状況で超伝導が発現していると考えられる。また、ドーピング量に対して T_c がドーム状に変化する「超伝導ドーム」がこの系に存在することも明らかとなった(Fig. 1-3-2(b))[51]。これらの点から Nd_{1-x}Sr_xNiO₂ 薄膜の超伝導は銅酸化物のそれと酷似していると言える。一方、銅酸化物との違いも早くから指摘されている。例えば、ノンドーピング試料に反強磁性秩序がないこと[50]、超伝導ドーム前後で weakly insulator であること[51]などが強調されている。これらの事実は、超伝導発現機構が銅酸化物のそれとは異なる可能性を示唆しているため、理論研究の結果とも照らし合わせつつ、慎重に研究を進めていく必要がある。

その後、Nd 以外のレアアース元素を用いた R_{1-x}(Sr,Ca)_xNiO₂ (R = La, Pr, Nd) に対しても同様に薄膜試料において超伝導が確認された[52][53][54]。これら一連の物質はいずれも類似の超伝導相図を示すが、最高 T_c やドームの形状にわずかに違いがみられる。これらの物質ごとの差異は、特に格子定数との相関が強いことが指摘されている[53][54]。

なお、これまでに発見されている R_{1-x}(Sr,Ca)_xNiO₂ の超伝導はすべて薄膜試料でのみ確認されており、バルク試料での超伝導発現は報告されていない。この原因について、基板による圧縮・引張応力の影響や、基板物質から R_{1-x}(Sr,Ca)_xNiO₂ への電子移動、また基板との界面における超伝導の可能性など、様々な要因が提案されているが、いまだコンセンサスは得られていない。

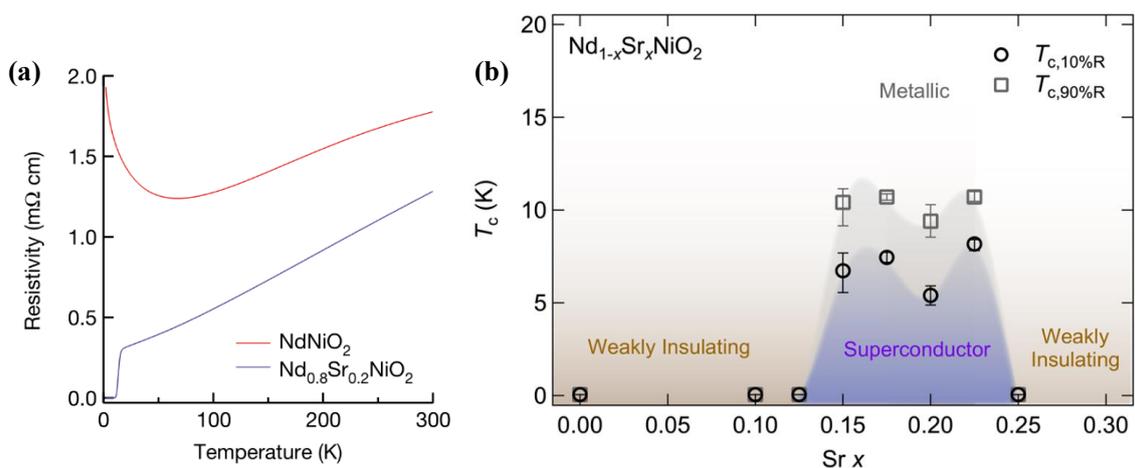


Fig. 1-3-2 (a) NdNiO₂, Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ 薄膜試料における電気抵抗率の温度依存性[50]。

(b) Nd_{1-x}Sr_xNiO₂ 薄膜試料における T_c の Sr ドーピング量依存性[51]。

1-3-3 電子状態

NdNiO₂ を理論計算の観点から見る。Nomura らは、密度汎関数理論に基づいて、一般化勾配近似(GGA)によってバンド構造を計算している[55]。Fig. 1-3-3(a)に、NdNiO₂ のバンド計算の結果を示す。この図より、まず、Ni3d x^2-y^2 軌道が大きなフェルミ面を作っていることがわかる。また、この軌道が同じ Ni3d 軌道の中で最もエネルギーが高く、かつエネルギー的に孤立していることもうかがえ、これは銅酸化物と共通している。ただ、相違点として、 Γ 点、A 点($\pi/a, \pi/a, \pi/a$)付近に存在する、Nd 5d z^2-r^2 軌道と、空隙に位置する s 波動的な軌道と Nd 5d xy 軌道の結合軌道によって形成されるフェルミポケットが挙げられる。NdNiO₂ では、抜けた頂点酸素付近に広い空隙があり運動エネルギーを稼げる、空隙が Ni¹⁺, Nd³⁺に囲まれているため電子がクーロンポテンシャル的に得をする、といった理由から「自己ドーピング」が起き、3d⁹からずれていることが予想される。これは、Fig. 1-3-2(a)の母物質における金属的振る舞いを矛盾なく説明できる。

比較として、同一構造を持つ無限層銅酸化物 CaCuO₂ におけるバンド計算の結果を、Fig. 1-3-3(b)に示す。CaCuO₂ の場合、Cu 3d 軌道バンドと O 2p 軌道バンドが近く、電荷移動エネルギーが小さいのに対し、NdNiO₂ では、Ni の価数がおおよそ 1+ と原子核からの引力が小さいことも関係して、3d 軌道のエネルギー準位が高く、電荷移動エネルギーが銅酸化物のそれよりも大きくなっている。これらの結果は、銅酸化物とニッケル酸化物の電子状態が全く同じではないことを意味している。

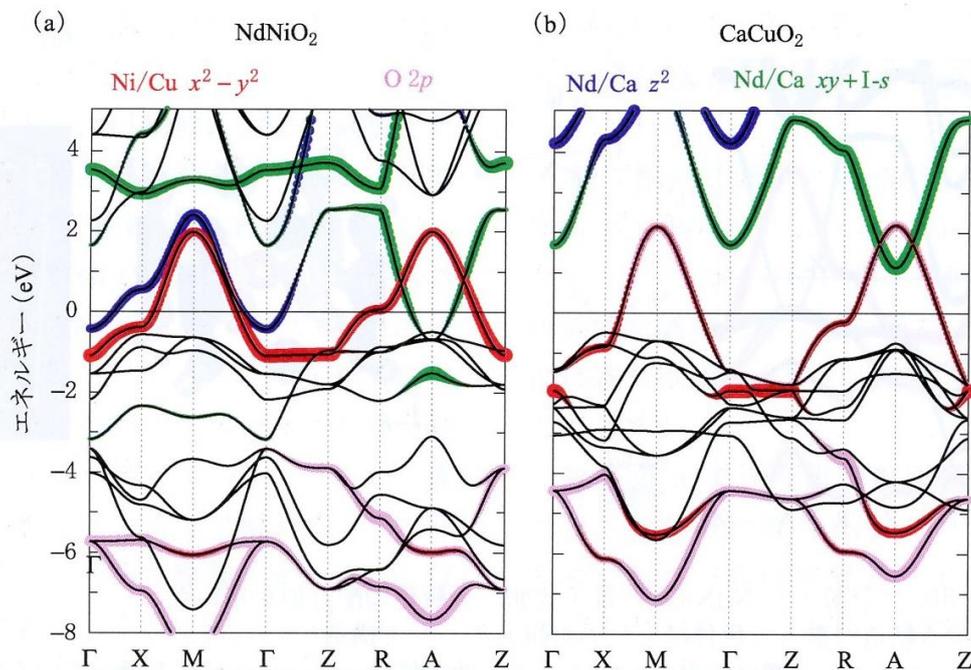


Fig. 1-3-3 密度汎関数理論を用いて計算した(a) NdNiO₂と(b) CaCuO₂のバンド構造。いずれも[46]より引用。

ニッケル酸化物超伝導体のこれらの電子状態について、実験的研究も進みつつある。ここでは X 線吸収分光 (XAS) および共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) の結果を紹介する。

Fig. 1-3-4 (a) に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜の Ni L_{III} -edge における XAS スペクトルを示す[56]。Ni L_{III} -edge の吸光度が X 線偏光に大きく依存しており、面内偏光における吸光度が大きいことが分かる。これは、非占有 Ni $3d$ 軌道が顕著に面内配向している、すなわちホールが Ni $3dx^2-y^2$ 軌道に存在することを示している。これはホールが主に O $2p$ 軌道に存在する銅酸化物とは対照的である。このことは、ニッケル酸化物においては Ni $3d$ 軌道と O $2p$ 軌道の混成が弱いため、その電子状態は Mott-Hubbard 型へのキャリアドープとして理解されることと整合する。

Fig. 1-3-4 (b) に NdNiO_2 薄膜の Ni L_{III} -edge における RIXS により求められた低エネルギー磁気励起の分散関係を示す[57]。二次元反強磁性 Heisenberg モデルのスピนว波分散によるフィッティングにより、最近接相互作用 $J_1 = 63.6 \pm 3.3$ meV および次近接相互作用 $J_2 = -10.3 \pm 2.3$ meV が得られた。これは銅酸化物に匹敵する大きさの反強磁性相関であり、ニッケル酸化物も銅酸化物に匹敵する転移温度の高温超伝導発現が期待されるといえる。一方、銅酸化物との違いとして、このスピนว波は大きな減衰を伴っている。これは Nd 由来の遍歴電子と Ni $3d$ 電子との結合が重要な役割を果たしていることを示唆する。これは、Nd $5d$ バンドがフェルミ準位を横切っており Ni $3d$ バンドが自己ドープされていることと整合する。

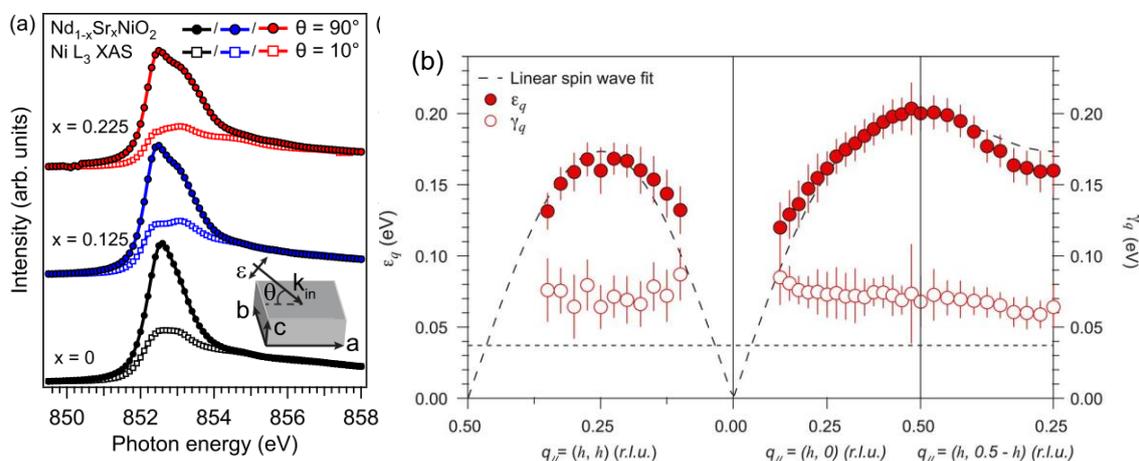


Fig. 1-3-4 (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜の Ni L_{III} -edge における偏光 X 線吸収 (XAS) スペクトル[56]。(b) NdNiO_2 薄膜の Ni L_{III} -edge における共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) により求められた低エネルギー磁気励起の分散関係[57]。

1-3-4 バルク試料における超伝導発現の試み

我々の知る限り、 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜での超伝導発現の報告後、最初に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ バルク試料による再現実験を試みたのは、Liらである[58]。このグループでは、高压合成(1000°C, 2 GPa)により前駆体ペロブスカイト相を合成し、得られた試料を CaH_2 とともに混合、焼成することで無限層化合物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ を合成している。しかし、Fig. 1-3-5を見ると、無限層構造以外に Ni 不純物由来のピークが目立っており、単相といえるようなクオリティでないことは明らかである。また、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)の結果から、無限層試料では Ni 欠損が生じていることが判明している。更に、磁化測定、電気抵抗測定の結果から、超伝導の兆候は見られておらず、50 GPa もの超高压下での電気抵抗測定でもそれは変わらない。この原因について Liらは、①薄膜試料における超伝導発現が、界面もしくは基板からの応力によって生じているものである、②Ni 欠損によって NiO_2 面にバックリングが生じていると推測している。その後も様々な研究グループによって $\text{R}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{NiO}_2$ バルク試料の超伝導化が試みられた[59][60][61]が、いずれも超伝導転移は観測されていない。

母物質の RNiO_2 バルク試料ではスピングラス挙動が確認されており[62]、これが超伝導発現を阻害している可能性も指摘されている。特に $\text{R} = \text{La}$ の系でもスピングラス挙動が確認されていることから、これがレアアース元素の局在モーメント由来ではないことが明らかである。酸素オフステイキオメトリーや磁氣的フラストレーションなどが原因と考えられており、これらを抑制することがバルク試料における超伝導化につながる可能性はある。

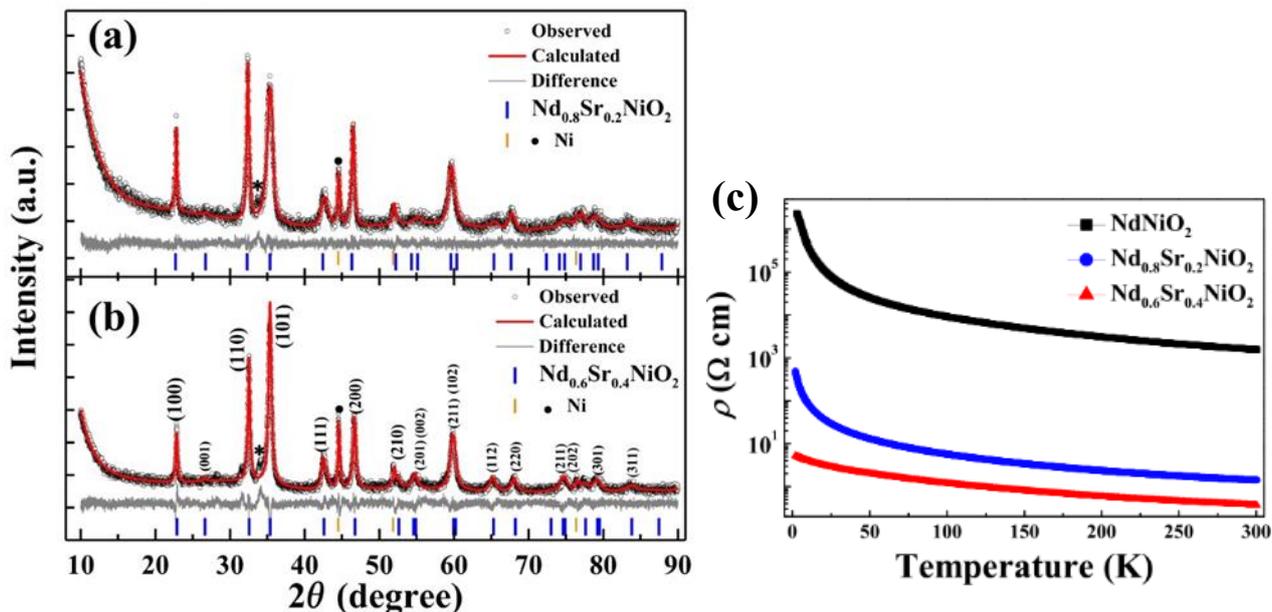


Fig. 1-3-5 (a) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ と (b) $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_2$ における粉末 XRD パターンとリートベルト解析の結果[58]、(c) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) 電気抵抗の温度依存性[58]。

1-3-5 Nd₆Ni₅O₁₂ 薄膜の超伝導

最近のニッケル酸化物における超伝導のトピックとして、Nd₆Ni₅O₁₂ 薄膜における超伝導を取り上げる[63]。

一連の層状ニッケル酸化物 R_{n+1}Ni_nO_{2n+2} では $n = 4, 5, 6$ のとき Ni 3*d* 電子数が超伝導ドームに入ることが指摘されていた(Fig. 1-3-6)が、実際に $n = 5$ の系すなわち Nd₆Ni₅O₁₂ において、キャリアドープ無しで超伝導が観測された。Nd₆Ni₅O₁₂ は、対応する積層ペロブスカイト (Ruddlesden-Popper series) Nd₆Ni₅O₁₆ を還元処理して得られる(Fig. 1-3-7(a))。これらの試料は NdGaO₃ 基板上に薄膜成長させて得られた。現在までのところ、Nd₆Ni₅O₁₆, Nd₆Ni₅O₁₂ ともにバルク試料での合成に成功した例は報告されていない。

電気抵抗率測定により、Nd₆Ni₅O₁₂ は $T_c \sim 13$ K 付近で超伝導転移を示す。比較として Nd₄Ni₃O₈ 薄膜試料の電気抵抗率の温度変化も測定しており、Nd₆Ni₅O₁₂ と同様に金属的であったが、Nd₄Ni₃O₈ は最低温でややアップターンを示し、超伝導を示さないことを報告している(Fig. 1-3-7(b))。DFT バンド計算(Fig. 1-3-8)によると、Nd₄Ni₃O₈ は銅酸化物と同様に Ni 3*dx²-y²* 軌道のみがフェルミ面を構成するが、Nd₆Ni₅O₁₂ では Nd 5*d* 軌道がフェルミ面を横切り電子ポケットを形成する。しかしその大きさは無限層ニッケル酸化物 RNiO₂ と比較すると小さく、より銅酸化物のバンド構造(フェルミ面)に近い状態にあると考えられる。実際に計算された電荷移動ギャップ Δ の大きさは NdNiO₂, Nd₆Ni₅O₁₂, Nd₄Ni₃O₈ の順に 4.4 eV, 4.0 eV, 3.5 eV と小さくなり、徐々に銅酸化物の電子状態に近づいていることが示唆されている。

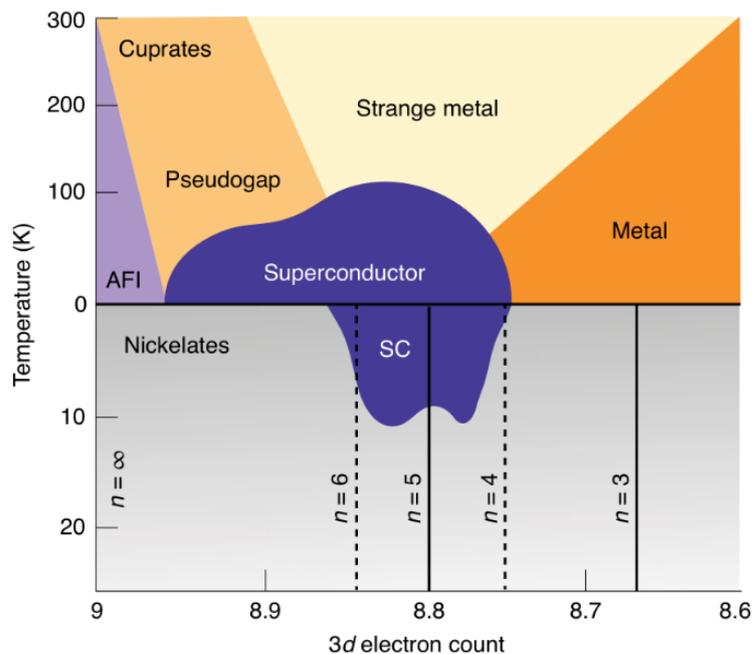


Fig. 1-3-6 これまでに確認されている、銅酸化物とニッケル酸化物の電子相図[63]。

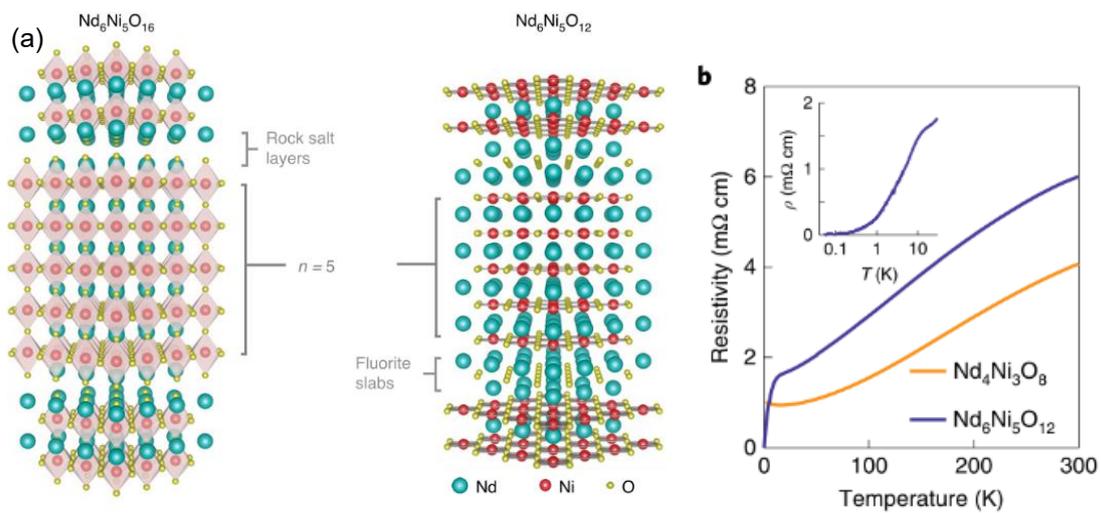


Fig. 1-3-7 (a) $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{16}$ と $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造。(b) $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 薄膜試料の電気抵抗率の温度変化。いずれも[63]より引用。

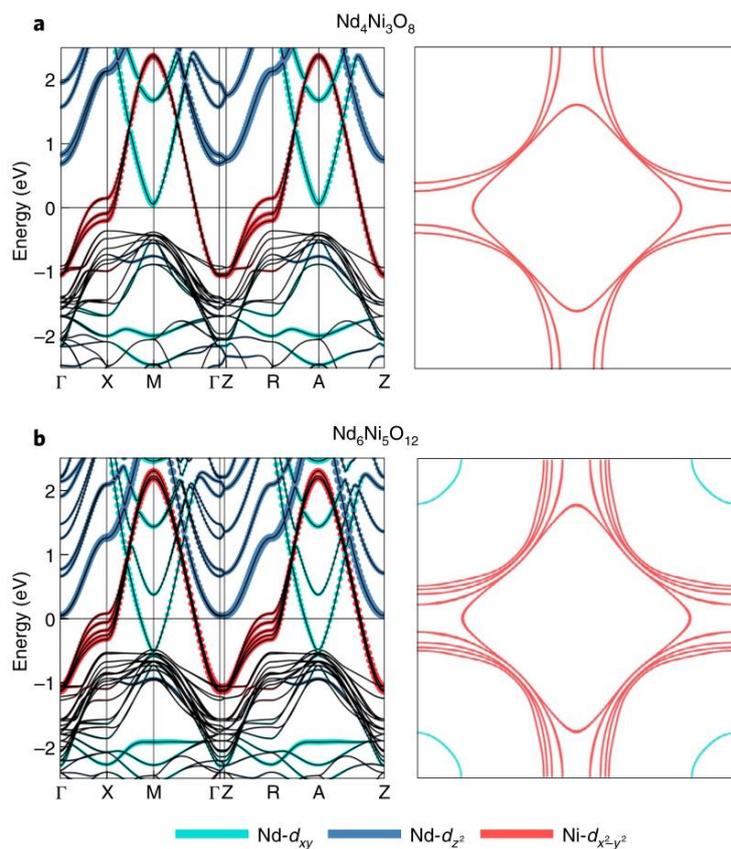


Fig. 1-3-8 (a) $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ と (b) $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ の DFT バンド構造とフェルミ面の計算結果。いずれも[63]より引用。

1-3-6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ バルク試料の高圧力下高温超伝導

最近のニッケル酸化物における超伝導のトピックとして、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ バルク試料の高圧力下における高温超伝導を取り上げる[64]。

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は二層ペロブスカイト型であり、二次元的な NiO_2 面ではなく三次元的な NiO_6 八面体が二層重なった構造をしている(Fig. 1-3-9(a))。常圧下ではこの二つの NiO_6 八面体は傾いた状態で積層しているが、圧力印加により NiO_6 八面体が直線的に整列するような構造に変化する(Fig. 1-3-9(b))。この構造変化に伴う $\text{Ni } 3dz^2 - \text{O } 2pz - \text{Ni } 3dz^2$ 軌道間の混成強度の変化が高温超伝導発現のカギと考えられている。電気抵抗率測定により、約 14 GPa 以上の高圧力下において、 $T_c \sim 80$ K 程度の高温超伝導が観測されている(Fig. 1-3-9(c))。

密度汎関数理論 (DFT) を用いた電子状態計算(Fig. 1-3-10)によると、圧力下で $\text{Ni } 3dz^2$ 軌道が金属化する、すなわちフェルミ面を横切り自己ドーピングされることが示されている。これに伴って $\text{Ni } 3dx^2 - y^2$ 軌道にキャリアドーピングされることで、HTSC と類似の電子状態が実現している可能性が指摘されている。

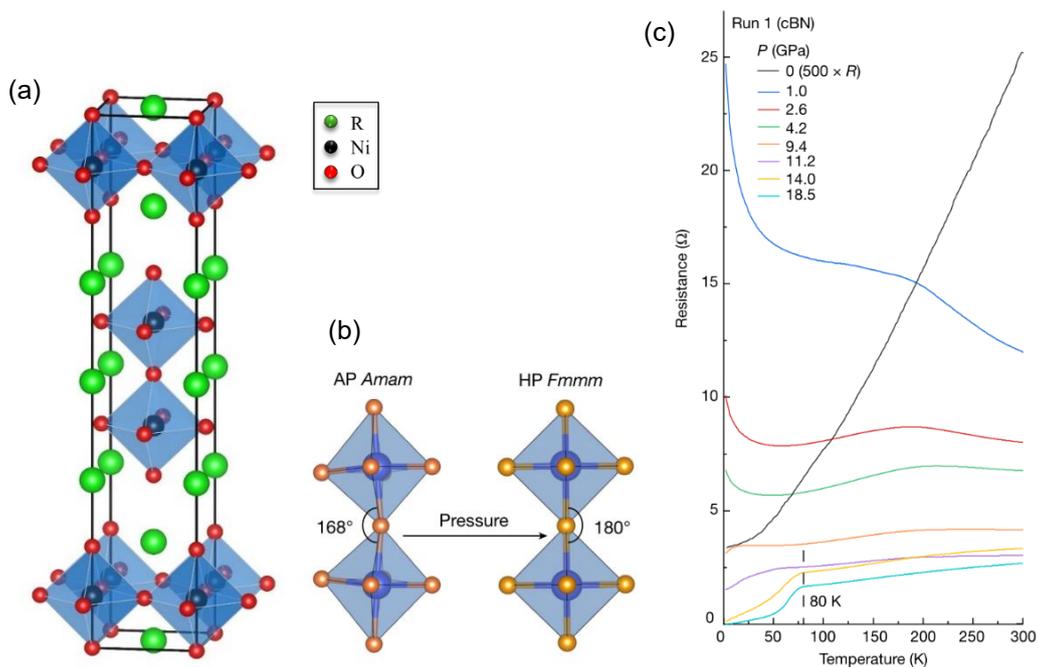


Fig. 1-3-9 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の結晶構造。VESTA により描画[49]。 (b) 大気圧(AP)と高圧(HP)での NiO_6 八面体の積層構造[64]。 (c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の圧力下における電気抵抗の温度依存性[64]。

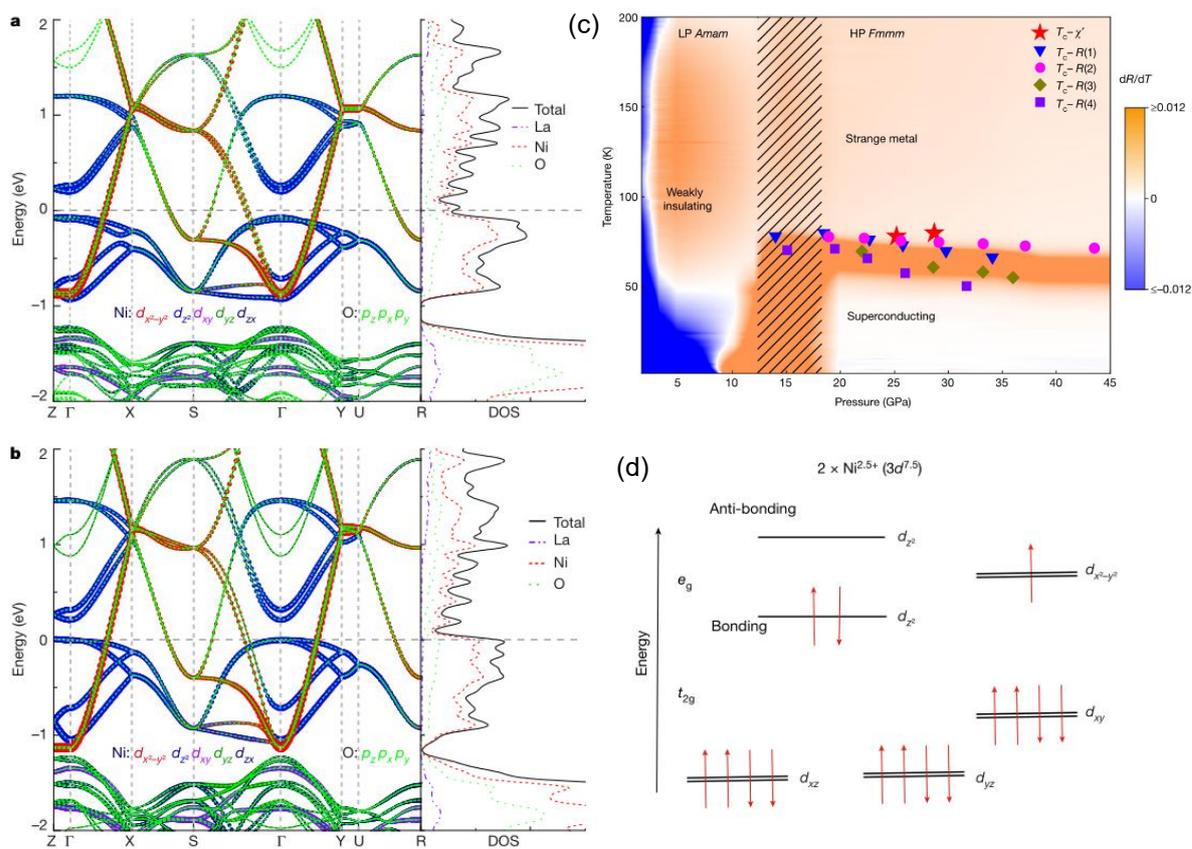


Fig. 1-3-10 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の電子状態。(a) 1.6 GPa における DFT 計算バンド構造。(b) 29.5 GPa における DFT 計算バンド構造。(c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の圧力-温度相図。(d) 二層 $\text{Ni}^{2.5+} (3d^{7.5})$ の電子配置。いずれも[64]より引用。

なお、ごく最近では $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と同じ積層ペロブスカイト (Ruddlesden-Popper series) $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の $n = 3$ の物質である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ において、同じく超高压力下で超伝導転移の兆候が観測されたという報告もあり[65]、層状ニッケル酸化物薄膜と並ぶ新たな超伝導体グループとして注目を集めている。

1-4 層状ニッケル酸化物 $R_4Ni_3O_8$

本節では、本研究において取り扱う物質である $R_4Ni_3O_8$ (R:ランタノイド)について述べる。
なお、本節全体の参考文献として $R_4Ni_3O_8$ を含む最近のレビュー[66][67][68][69]を参照した。

1-4-1 結晶構造

$R_4Ni_3O_8$ の結晶構造[11]は銅酸化物高温超伝導体と同一であり、単位胞内に NiO_2 面を3枚持ち、これらと Fluorite 型ブロック層とが交互に積層している (Fig. 1-4-1)。また、Niの形式価数は $Ni^{1.33+}$ 、すなわち電子配置 $3d^{8.67}$ であり、銅酸化物超伝導体中の Cu イオンと同じ $3d^8/3d^9$ 混合原子価状態をとる。この類似性のため、銅酸化物系と同様に高温超伝導発現が期待されている。 $R_4Ni_3O_8$ は、 $R_4Ni_3O_{10}$ で表される高温安定相から還元することで得られる準安定相の物質である (Fig. 1-4-1)。また、この還元過程における準安定相には他にも、 NiO_2 面間の酸素が部分的に占有された $R_4Ni_3O_9$ という相も存在する。

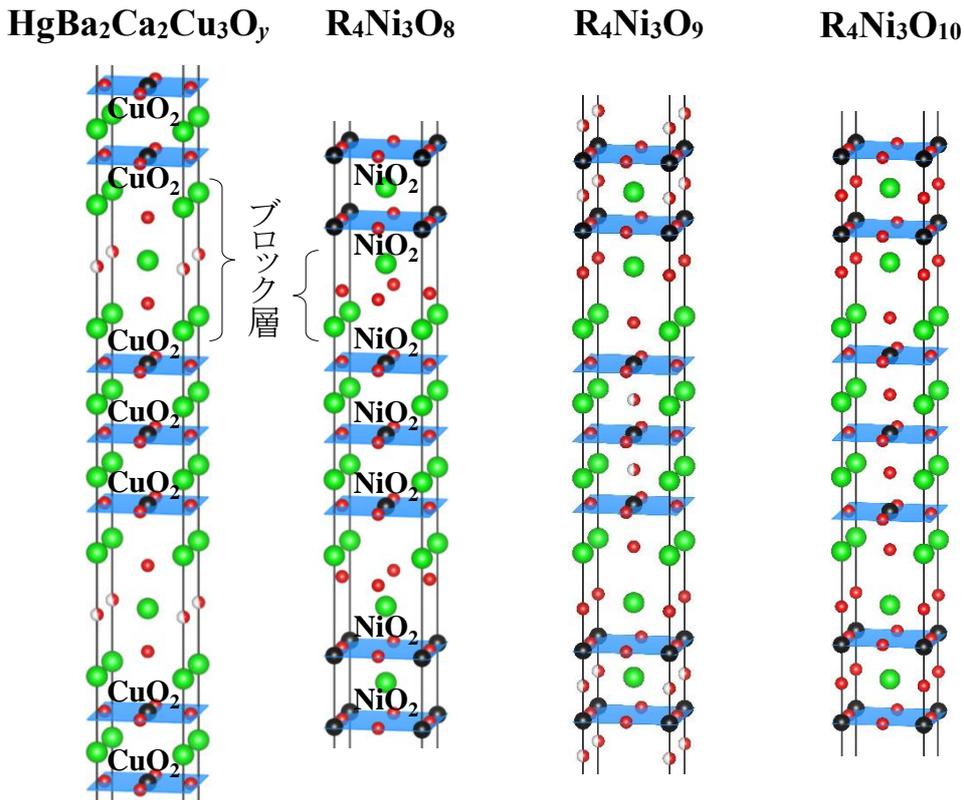


Fig. 1-4-1 Hg系HTSC, $R_4Ni_3O_8$, $R_4Ni_3O_9$, $R_4Ni_3O_{10}$ の結晶構造。VESTA[49]を用いて描画。
黒: Ni or Cu, 赤: O, 緑: その他元素 (R, Hg, Ba, Ca), 白はそのサイトの部分欠損を示す。

3枚の CuO_2 面と NiO_2 面がブロック層によって隔てられた層状構造を持つ。

1-4-2 電子状態

DFT 計算による $R_4Ni_3O_8$ のバンド構造[70][71]は HTSC のそれと類似しており、 $O\ 2p$ バンドと強く混成した $Ni\ 3dx^2-y^2$ バンドのみがフェルミ面を横切っている (Fig. 1-4-2, Fig. 1-4-3)。これはレアアース元素 R の $5d$ バンドもフェルミ面を横切るニッケル酸化物超伝導体 $RNiO_2$, $Nd_6Ni_5O_{12}$ とは対照的であり、より銅酸化物高温超伝導体に近い電子状態が実現していると言える。また、単結晶を用いた偏光 X 線吸収分光により実験的にも確かめられており (Fig. 1-4-4)[72]、 $R_4Ni_3O_8$ と銅酸化物高温超伝導体の電子構造が極めて類似していることが理論と実験の両方から確認されている。

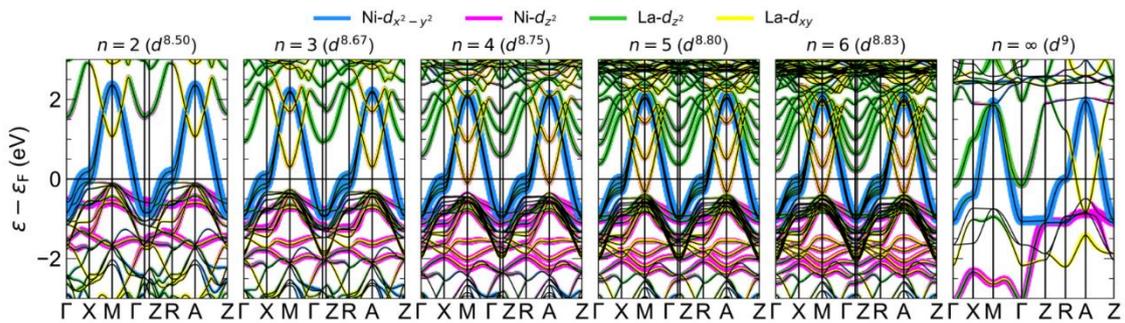


Fig. 1-4-2 $La_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ の ($n = 2, 3, 4, 5, 6, \infty$) の DFT バンド構造計算[73]。

$n = 2, 3$ ではフェルミ面を横切るのは $Ni\ 3dx^2-y^2$ バンドのみであるが、 n の増加に伴い $La\ 5d$ バンドのフェルミ面に対する寄与が大きくなっていくことが分かる。

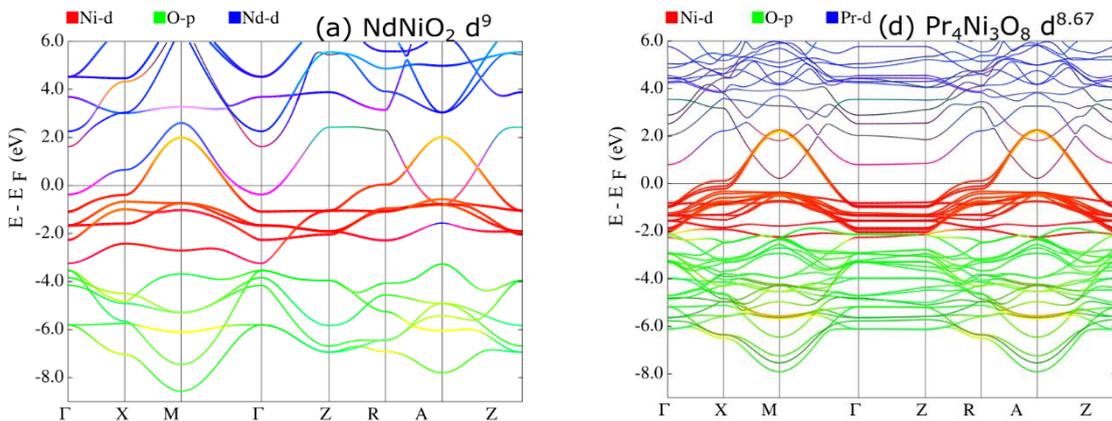


Fig. 1-4-3 $NdNiO_2$ と $Pr_4Ni_3O_8$ のバンド構造[74]。 $Pr_4Ni_3O_8$ では $La_4Ni_3O_8$ と同様に、 $Ni\ 3dx^2-y^2$ バンドのみがフェルミ準位を横切っている。

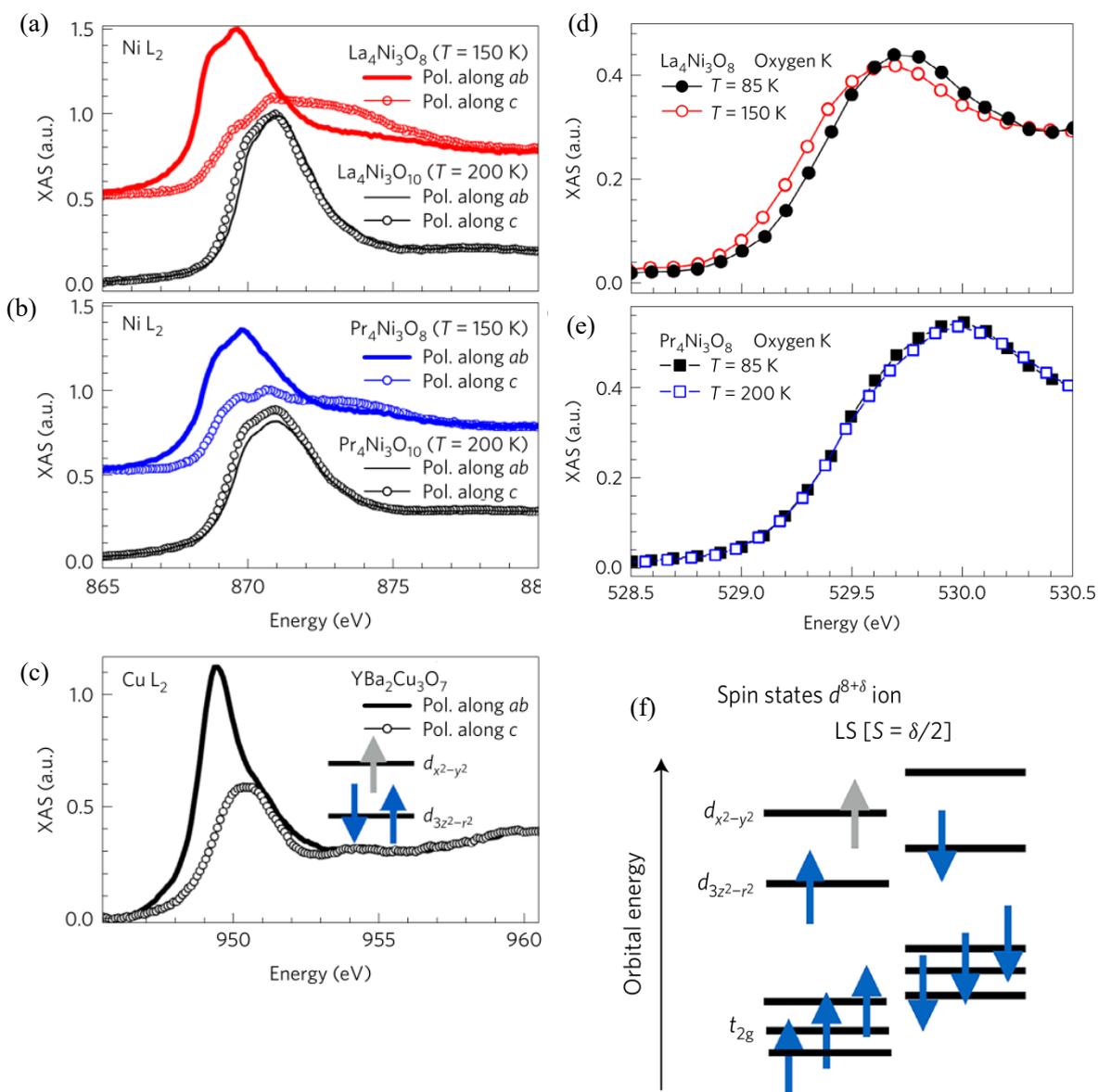


Fig. 1-4-4 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$, YBCO の偏光 X 線吸収(XAS)スペクトル[72]。 (a),(b),(c) $\text{NiO}_2/\text{CuO}_2$ 面に平行な偏光 X 線の吸収が大きいことから、フェルミ準位に掛かるバンドが $3dx^2-y^2$ バンドであることを示している。 (d),(e) O K-edge のプレピークが見られることから、O $2p$ バンドと Ni $3d$ バンドの混成が強いことが分かる。 (f) これらの結果より $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ では、Ni $3dx^2-y^2$ バンドが部分占有された低スピン状態であると結論付けられる。

さらに $R_4Ni_3O_8$ 系が既知のニッケル酸化物超伝導体よりも HTSC に類似した電子構造を持つ一例として、フェルミエネルギー付近での Ni 3d バンドと O 2p バンドの位置関係が挙げられる。Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) scheme [22]によると、オンサイトクーロン斥力 U により遷移金属(TM) の 3d バンドが upper-spin band と lower-spin band に分裂した強相関遷移金属酸化物において、TM の非占有 3d 軌道と配位子(リガンド)の酸素 O 2p バンドとのエネルギー差(電荷移動エネルギー) Δ とクーロン斥力エネルギー U との大小関係によって、Mott-Hubbard 型と電荷移動型とに大別される(Fig. 1-4-5)。すなわち、 $\Delta \ll U$ のとき電荷移動型となり、 $\Delta \gg U$ のとき Mott-Hubbard 型となる。一般に 3d 遷移金属酸化物において、原子番号が大きいほど原子核の中心力ポテンシャルを強く感じるため TM 3d 軌道のエネルギーは低くなり、リガンドの O 2p 軌道のエネルギーに接近する[75]。すなわち、原子番号の小さい 3d 遷移金属酸化物は Mott-Hubbard 型、原子番号の大きい 3d 遷移金属酸化物は電荷移動型になる傾向がある。特に銅酸化物超伝導体では母物質が電荷移動型絶縁体であり、ドーパされたホールがリガンドの O 2p バンドに入ることが確立されている。ニッケル酸化物の場合、無限層 $RNiO_2$ は Mott-Hubbard 型であり、ドーパされたホールは Ni 3d バンドに入ることが確立されつつあるが、対照的に $R_4Ni_3O_8$ は Mott-Hubbard 型と電荷移動型の間間的な性質を持つことが指摘されている(Fig. 1-4-5)。すなわち $\Delta \sim U$ のケースであり、ドーパされた電子およびホールキャリアが Ni 3d バンドと O 2p バンドの両方に存在することが指摘されている。これは近年、 $La_4Ni_3O_8$ において共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) により実験的にも確かめられており[76]、既知のニッケル酸化物超伝導体よりも HTSC により近い電子状態が実現していると言える。

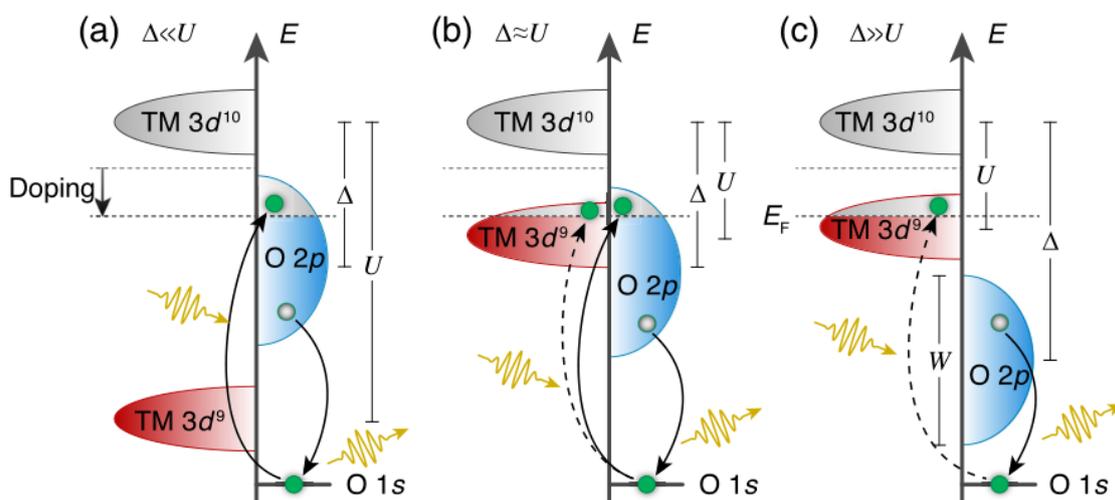


Fig. 1-4-5 強相関遷移金属酸化物系における遷移金属 TM (e.g., Ni, Cu) 3d バンドと O 2p バンドのエネルギーダイアグラム[76]。オンサイトクーロン斥力 U と電荷移動ギャップ Δ の大小関係により、(a) charge transfer 型 ($\Delta \ll U$, 銅酸化物超伝導体など)、(b) 混合型 ($\Delta \sim U$, $R_4Ni_3O_8$ など)、(c) Mott-Hubbard 型 ($\Delta \gg U$, $RNiO_2$ など) に分類される。

1-4-3 磁気相関

銅酸化物高温超伝導体の超伝導の起源は反強磁性相互作用 (J) と考えられており、そのエネルギースケールは $J \sim 10^3$ K に及ぶことが知られている[77]。層状ニッケル酸化物 $R_4Ni_3O_8$ においても二次元的な反強磁性磁気相関が存在することが核磁気共鳴 (NMR) によって分かっている[78]。特に $R = La$ の系では 105 K において反強磁性的な磁気秩序が生じる。この反強磁性相互作用の大きさは、当初 NMR のスピン-格子緩和率の解析から $J = 129(5)$ K と見積もられていた[78]が、最近 $La_4Ni_3O_8$ 単結晶を用いた共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を用いたマグノン散乱の解析により $J = 69(4)$ meV \sim 800 K と求められ[79]、銅酸化物高温超伝導体に匹敵するエネルギースケールの反強磁性相互作用を持つことが明らかになった(Fig. 1-4-6, Fig. 1-4-7)。

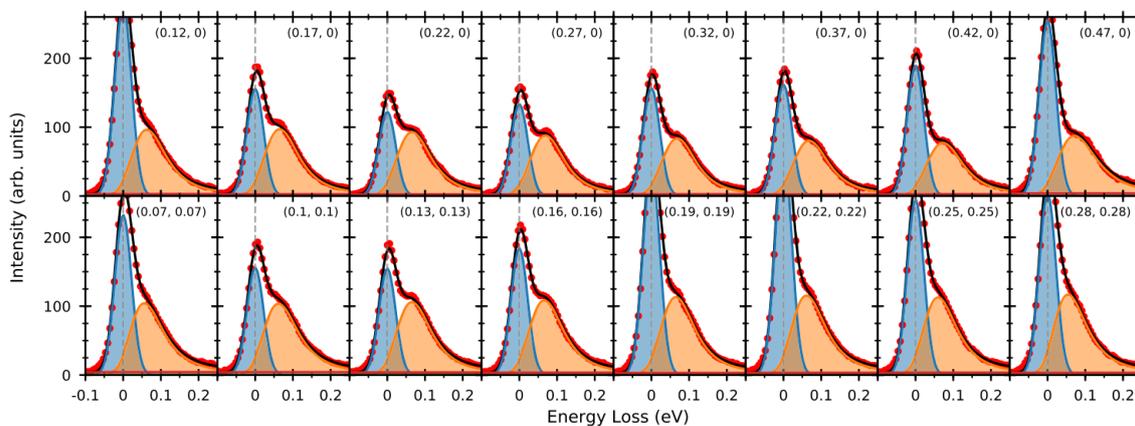


Fig. 1-4-6 $La_4Ni_3O_8$ の 20 K における RIXS スペクトル[79]。マグノンのエネルギー852.7 eV に共鳴させて測定。各プロットの右上に散乱ベクトルの面内成分を示す。データポイントを赤印で、それをフィッティングしたものを黒線で示す。フィッティングにより、RIXS スペクトルは弾性散乱(青)と磁気励起(橙)の2成分に分離される。

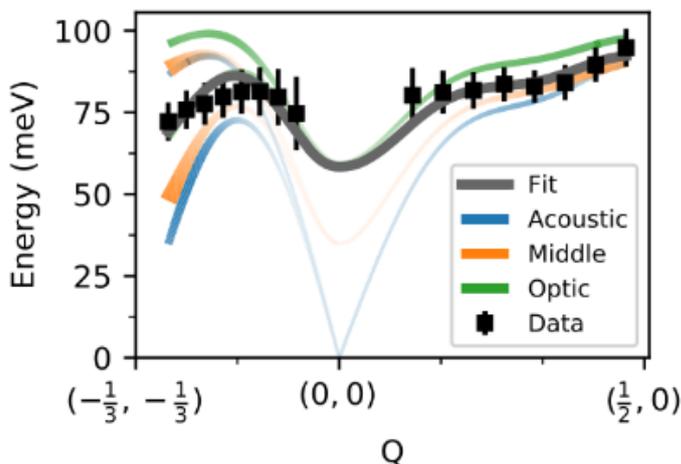


Fig. 1-4-7 $La_4Ni_3O_8$ の RIXS スペクトルから得られたマグノン分散[79]。このフィッティングにより、反強磁性相互作用エネルギーは $J = 69(4)$ meV \sim 800 K と見積もられる。

1-4-4 電荷・スピンの秩序化とゆらぎ

混合原子価を持つ遷移金属酸化物では低温で電荷秩序を示すものが多く、遷移金属イオンがスピンをもつ場合にはスピンも秩序化するものが多い。本系 $R_4Ni_3O_8$ も例外ではなく、特に $R = La$ の系である $La_4Ni_3O_8$ では 105 K 付近で半導体-絶縁体転移を示すことが知られており (Fig. 1-4-9)、これは電荷およびスピンのストライプ秩序の形成 (Fig. 1-4-8) によることが確かめられている [80][81]。一方 $Pr_4Ni_3O_8$ と $Nd_4Ni_3O_8$ においてはこの転移が消失して低温まで金属伝導が得られており [63][72] (Fig. 1-3-7(b), Fig. 1-4-9)、これは化学圧力印加により転移が抑制されたためと考えられている。

$Pr_4Ni_3O_8$ と $Nd_4Ni_3O_8$ ではストライプ秩序は抑制されているが、転移の前駆現象とも取れるスピンゆらぎやスピングラス挙動が観測されており [82][83]、秩序化しないまでもスピン相関自体は存在することが分かる。スピングラスは HTSC の相図において超伝導ドームのすぐ隣にあり、スピンゆらぎは銅酸化物の超伝導の起源と考えられていることから、本系においても銅酸化物と同様にスピン相関を媒介した高温超伝導の可能性が期待される。

同様のスピングラス挙動は無限層ニッケル酸化物 $RNiO_2$ ($R = La, Pr, Nd$) においても観測されている [62]。レアアース元素に非磁性の La^{3+} を用いた場合でもスピングラス挙動が観測されていることから、これはレアアースの局在磁気モーメントによるものではなく、 NiO_2 面の磁気相関に由来するものであることが示唆される。

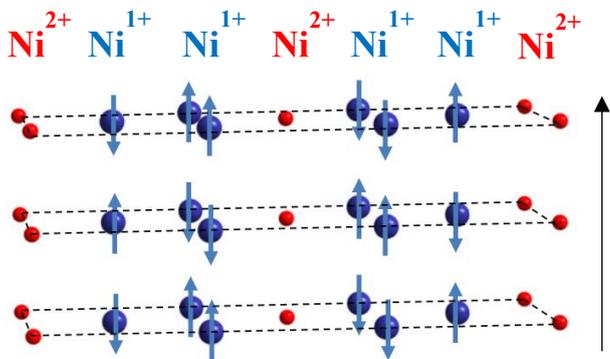


Fig. 1-4-8 $La_4Ni_3O_8$ の 105 K 以下における電荷およびスピンの秩序化の模式図 [80]。

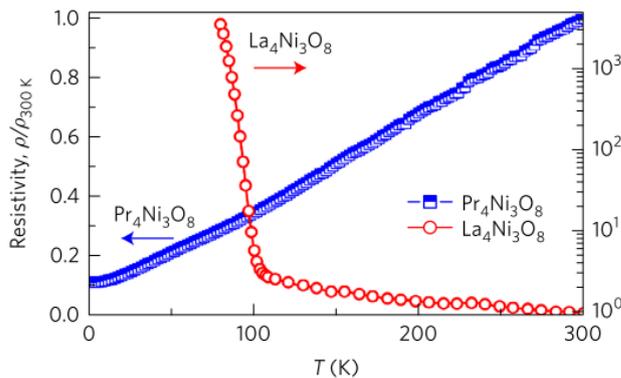


Fig. 1-4-9 $La_4Ni_3O_8$ と $Pr_4Ni_3O_8$ の電気抵抗率の温度変化 [72]。 $La_4Ni_3O_8$ では 105K 付近で半導体-絶縁体転移が生じているが、 $Pr_4Ni_3O_8$ では転移は無く低温まで金属的である。

1-4-5 物理的・化学的圧力印加

$R_4Ni_3O_8$ の結晶構造・電子状態は銅酸化物高温超伝導体と極めて類似しているにもかかわらず、本物質は超伝導を示さないばかりか、最近まで半導体的な電気伝導のみが報告されていた[84][85]。そこで、 $La_4Ni_3O_8$ に、物理的な圧力印加を行うことで金属化および超伝導化を試みる実験が行われた[85]。その結果、Fig. 1-4-10(a) に示すように、圧力をかけていくほど抵抗率の絶対値が小さくなり、低温部分の立ち上がりも抑えられることがわかるが、50 GPa まで圧力をかけても金属化や超伝導化には至っていない。また、21 GPa 以上の圧力で酸素の移動を含む構造転移が生じ、Ni を中心とする八面体構造の頂点位置に移動した酸素が電気伝導を阻害する可能性が示唆された。そのため、外部圧力により格子定数を減少させ、電気伝導性の向上を目指すという方法はあまり好ましくなく、元素置換による化学的圧力印加など、他の方法の方が有望だろうとの結論が出された。

$La_4Ni_3O_8$ に対して様々な元素置換を行い、化学圧力を印加することによって超伝導化を目指す研究が行われてきた[86]。その結果、Fig. 1-4-10(b) に示すように、La をよりイオン半径の小さい原子に置換することで、電気抵抗率の大きさが小さくなり、低温部分の半導体的振る舞いが抑えられるという結果が得られた。原子の平均イオン半径は小さければ小さいほど良いと結論付けられたが、 $Nd_{3.5}Sm_{0.5}$ よりも平均イオン半径の小さい物質は合成できなかった為、最も電気抵抗率が小さくなるのは $Nd_{3.5}Sm_{0.5}$ の時であるという結果が得られた。

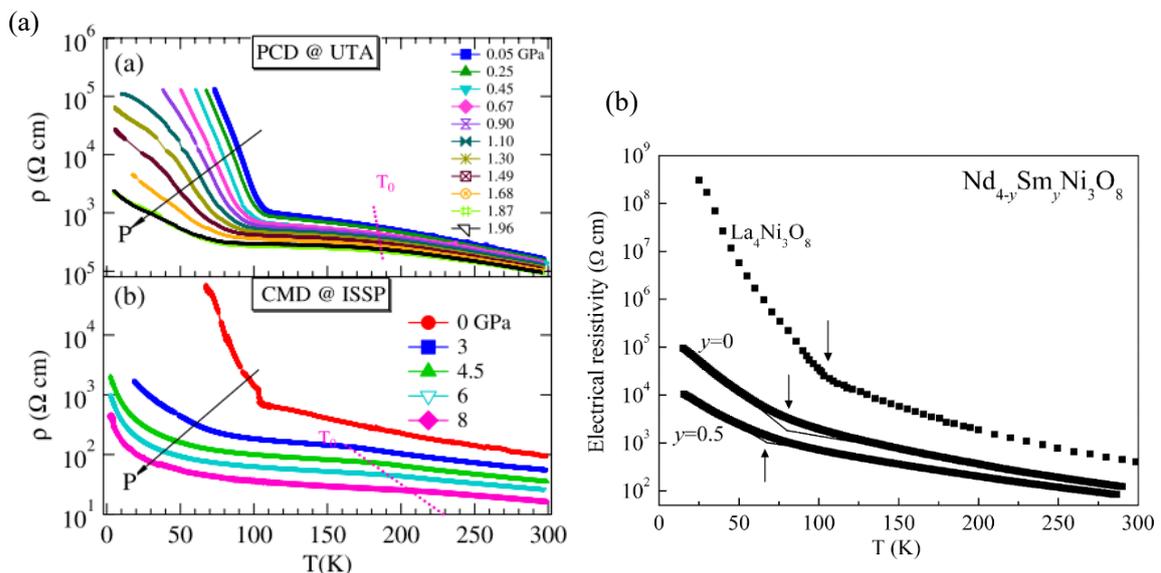


Fig. 1-4-10 (a) 物理圧力印加下における $La_4Ni_3O_8$ の電気抵抗率の温度変化[85]。

(b) $La_4Ni_3O_8$, $Nd_4Ni_3O_8$, $Nd_{3.5}Sm_{0.5}Ni_3O_8$ の電気抵抗率の温度変化[86]。

1-4-6 S 処理による金属化

我々の研究グループでは、 $R_4Ni_3O_8$ に硫黄 S を intercalate したのちこれを引き抜く (deintercalate) と、電気抵抗率が 2 桁近く減少して金属伝導を示すことを発見した[87]。この一連の処理のことを、S 処理と呼ぶことにする (Fig. 1-4-11)。本系における金属伝導の実現は我々の研究グループが初めてである。放射光を用いた精密構造解析により、本物質には金属伝導・超伝導発現を妨げる過剰酸素 (O_{ap}) が NiO_2 面の頂点位置に存在し、S を deintercalate する際にこの過剰酸素が除去されたことを確認しており[88]、本系の本来物性は金属的であると指摘している。

過剰酸素とは、電子型超伝導体 Nd_2CuO_4 の結晶構造である T' 構造で知られるブロック層内に取り込まれてしまう余剰酸素である。取り込まれる理由は ab 面内方向での CuO_2 面とブロック層のサイズのミスマッチによる為と考えられている。この過剰酸素が CuO_2 面に静電ポテンシャルの乱れを誘起し、超伝導の電子対を破壊すると提案されている[21]。

ところで、S 処理後の試料の電気抵抗率は低温部分でアップターンが見られ、完全に金属化したとは言えない。この原因として過剰酸素が完全に除去できていない為だと予想している[88][89]。従って、過剰酸素を完全に取り除くことで超伝導化を実現できる可能性がある。

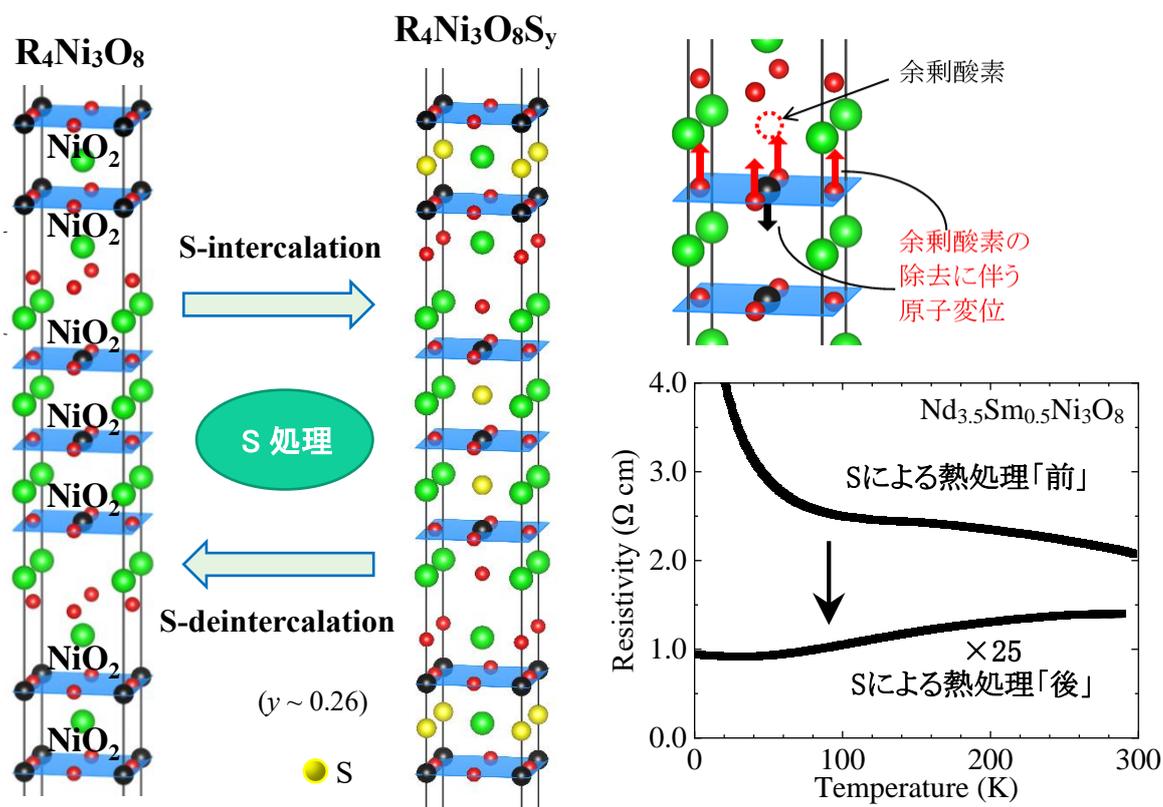


Fig. 1-4-11 S 処理の概要と S 処理前後の $Nd_{3.5}Sm_{0.5}Ni_3O_8$ の電気抵抗率の変化[89]。

S 処理後の電気抵抗率は見やすいように本来の値に 25 を掛けて表示している。

結晶構造は VESTA[49]を用いて描画。

1-4-7 R サイトのイオン半径と過剰酸素除去効果

過剰酸素を完全に除去することが超伝導発現への1つの方法だと考えられる。そこで、過剰酸素の完全除去を目指し、 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Nd サイトをイオン半径がより大きい Pr で置換するという研究が行われた[90]。これは、銅酸化物超伝導体においては、R サイトのイオン半径が大きいほど過剰酸素が抜けやすくなるという結果が報告されていた為である[91]。

その結果(Fig. 1-4-12)、Pr 置換に伴い格子定数は増加するが電気抵抗率は減少することが確認された。これは、R サイトのイオン半径増加による化学圧力減少よりも、過剰酸素除去の効果が上回った結果と考えられる。特に Pr で全置換した $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ においては 2 K までアップターンを示さないことから、過剰酸素の完全除去に成功したと考えている。

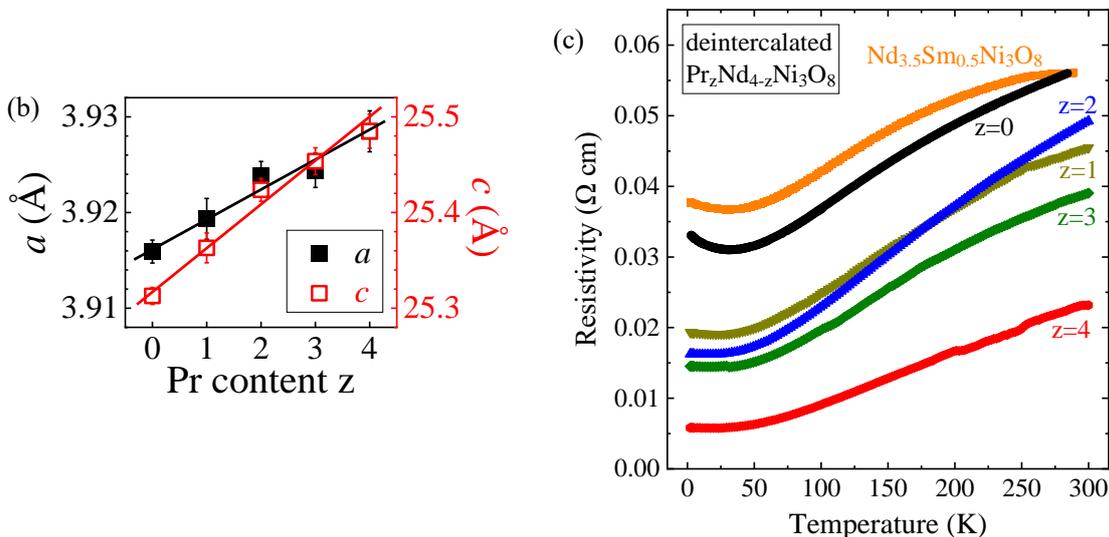
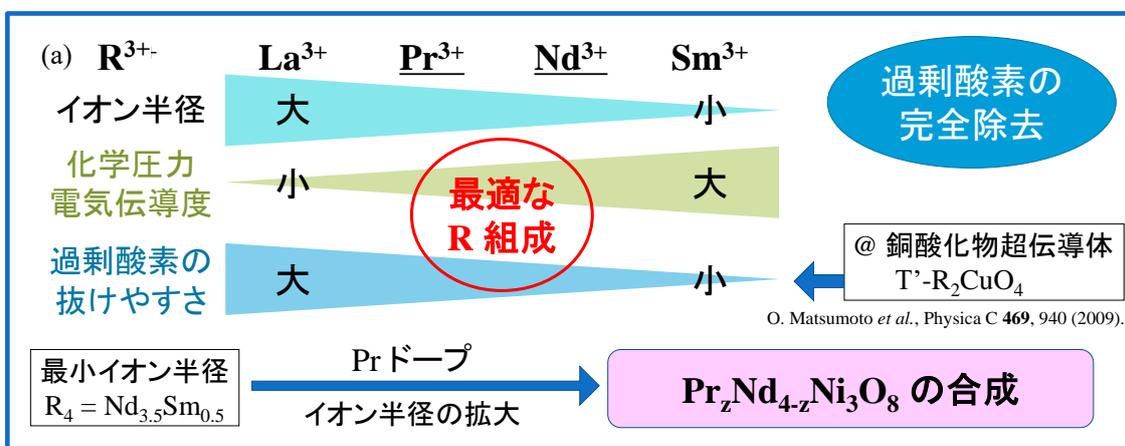


Fig. 1-4-12 (a) R サイトのイオン半径と化学圧力および過剰酸素除去の模式的な関係。

(b) $\text{Pr}_z\text{Nd}_{4-z}\text{Ni}_3\text{O}_8$ における格子定数[90]と (c) 電気抵抗率の Pr 置換量 z 依存性[90]。

1-4-8 キャリアドーピング

前節までの結果により、我々は本物質系 $R_4Ni_3O_8$ において、過剰酸素が完全に除去されて本来物性の金属伝導を示す $Pr_4Ni_3O_8$ を得ることができた。しかし磁化測定によると 0.3 K まで超伝導は確認できなかった[90]。この原因は、 $R_4Ni_3O_8$ において Ni 3d 電子数が超伝導発現に最適でないためと考えられる。すなわち、銅酸化物高温超伝導体において超伝導を示す最適ドーピング領域 ($\sim 3d^{8.85}$) に Ni の電子数を調整することが超伝導発現に必要であると考えられる (Fig. 1-4-13(a))。このために我々は R サイトを Ce で置換することで電子ドーピングを試みたが、固溶限界が小さすぎて Ni 電子数を十分に調整することができず、超伝導発現には至らなかった[92]。そのため、R サイト以外の元素置換、または元素置換以外のキャリアドーピング手法が必要である。

そこで、我々は Ni サイトへの元素置換に着目した。すなわち、Ni をより価数の高い元素で置換すれば、電荷中性より Ni の価数が下がるため、電子ドーピングを行うことができる。一般的にこのような伝導面への元素置換は超伝導を含む伝導特性を著しく阻害することが銅酸化物ではよく知られている。しかし本物質には結晶学的に異なる 2 つの Ni サイト Ni(1), Ni(2) が存在するため、原理的には片方のサイトにのみ元素置換を行うことが可能である。特に、各々のサイトの静電ポテンシャルが異なるため、より価数の高いドーパントは静電ポテンシャルの低いサイトへ優先的に置換されることが期待される (Fig. 1-4-13(b))。そこで、ドーパントを片方の Ni サイトにのみドーピングできれば、残る Ni サイトはキャリア量調整されており、かつ元素置換されていないクリーンな NiO_2 面として残るため、ここが伝導面となって超伝導発現が期待できる。

$Nd_4Ni_3O_8$ を用いた予備的な研究[93]により、いくつかの 3d, 4d 遷移金属で Ni サイトを置換することが可能であり、かつ低温まで電気抵抗率のアップターンを示さない試料を得ることができた。この研究では超伝導発現には至らなかったが、過剰酸素が完全に除去された $Pr_4Ni_3O_8$ を用いれば超伝導発現の可能性は十分にあると期待できる。

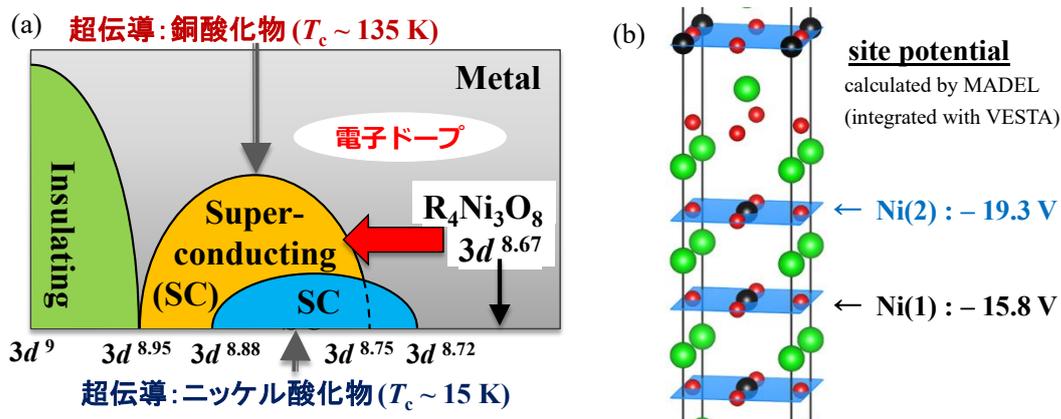


Fig. 1-4-13 (a) HTSC の電子相図と $R_4Ni_3O_8$ の Ni 電子数。ニッケル酸化物の超伝導ドームも示している。(b) $R_4Ni_3O_8$ の Ni サイトポテンシャルの計算値。VESTA[49]を用いて描画。

1-5 研究目的

銅酸化物高温超伝導体の類似物質としての層状ニッケル酸化物の超伝導が実現し、高温超伝導メカニズム解明や新規超伝導物質の提案など、高温超伝導研究が新たな側面を迎えつつある。しかし、これまでに発見されているニッケル酸化物超伝導体は、いずれも薄膜試料や超高压下などの特殊条件でしか超伝導発現しない。そのため特に実験的な困難が多く、発見から4年以上がたった現在でも実験研究の進捗は芳しくないのが現状である。やはり、より詳細な実験研究を行い、より詳細な物性を調べるためにはバルク試料かつ常圧下での超伝導発現する物質が最も好ましい。しかし、このような物質はニッケル酸化物にはいまだ存在しない。

ここで、このニッケル酸化物で初のバルク試料・大気圧下での超伝導発現の候補物質の一つとなるのが $R_4Ni_3O_8$ である。これは前述の通り、既知のニッケル酸化物超伝導体よりも電子状態が HTSC のそれに近いことが最大の要因である。さらにバルク試料の合成が容易で、比熱・中性子回折・NMR 実験などの試料ボリュームが必要な実験を行う事ができ、HTSC との電子状態や磁性の一致点・相違点をより詳細に調べることが出来る。 $R_4Ni_3O_8$ はいまだ超伝導発現は確認されていないが、適切な電子状態の調節、すなわち物理的・化学的圧力印加やキャリアドーブなどにより、高温超伝導発現が期待できる物質であると考えられる。

これまでの我々の $R_4Ni_3O_8$ における先行研究により、過剰酸素が完全に除去されて本来物性の金属伝導を示す $Pr_4Ni_3O_8$ を得ることができた。超伝導化へ向けてさらに必要なのは「キャリアドーブ」である。しかし本系は試料合成の段階で元素置換が困難であり、これまでにキャリアドーブを行ったという研究報告は存在しなかった。そこで我々は片方の Ni サイトへの選択的要素置換という手法を提案し、これが本系に対するキャリア量調整として有効である可能性を示唆した。

これらを踏まえて、本研究では $Pr_4Ni_3O_8$ の系に着目し、ニッケルサイト元素置換という手法にてキャリアドーブを行い、超伝導発現を目指す。最終的に超伝導が得られれば最も理想的であるが、たとえ超伝導が実現しなかった場合でも、研究過程で得られる様々な知見、例えば NiO_2 伝導面の電子状態や不純物置換効果などを詳細に考察することで、銅酸化物やニッケル酸化物超伝導体との比較も併せて、 $R_4Ni_3O_8$ に対する物性理解を深め、高温超伝導発現への手掛かりを得る一助となることを目的とする。なお、本研究及びこれを構成する発表論文(研究業績を参照)は、本物質 $R_4Ni_3O_8$ に対して系統的な元素置換によりキャリアドーブを行った、(我々の知る限りでは)唯一の研究報告である。

1-6 参考文献

- [1] Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system.
J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Physik B - Condensed Matter **64**, 189 (1986).
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- [2] High- T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides. II. –Specification of the Superconducting Phase.
H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L123 (1987).
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L123>
- [3] Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure.
M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>
- [4] Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ with A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er and Lu.
P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1891 (1987).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1891>
- [5] A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element.
H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L209>
- [6] Bulk Superconductivity at 125 K in $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_x$.
S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers, Phys. Rev. Lett. **60**, 2539 (1988).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2539>
- [7] Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system.
A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo & H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
DOI: <https://doi.org/10.1038/363056a0>
- [8] Charge-transfer gap and superexchange interaction in insulating cuprates.
Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **66**, 1228 (1991).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1228>
- [9] Properties of a new perovskite oxide Sr_2VO_4 .
M. Cyrot, B. Lambert-Andron, J.L. Soubeyroux, M.J. Rey, Ph. Dehauht, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, J. Beille, J.L. Tholence, J. Solid State Chem. **85**, 321 (1990).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80090-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80090-8)
- [10] Neutron Diffraction and TEM Studies of the Crystal Structure and Defects of $Nd_4Ni_3O_8$.
R. Retoux, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre, J. Solid State Chem. **140**, 307 (1998).
DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7892>
- [11] Crystal Structures of $Ln_4Ni_3O_8$ (Ln = La, Nd) Triple Layer T' -type Nickelates.
V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, M. Croft, T. K. Mandal, T. Egami, and M. Greenblatt, Inorg. Chem. **46**, 10887 (2007).
DOI: <https://doi.org/10.1021/ic701480v>
- [12] 高温超伝導の科学
立木昌, 藤田敏三, 裳華房 (1999). ISBN: 978-4-7853-2910-5
(主要引用箇所 §2 高温超伝導物質 §2.2 高温超伝導体の基本構造 p.41-53,
§3 高温超伝導体の常伝導状態 §3.4 元素置換効果 p.163-168
§4 高温超伝導の電子論 §4.2 銅酸化物の電子状態 p.176-186)

-
- [13] 高温超伝導体の物性 (アドバンスドエレクトロニクスシリーズ)
内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 培風館 (1995). ISBN: 978-4563036133
(主要引用箇所 §2 高温超伝導体の化学 §2.1 結晶構造 p.77-87,
§2 高温超伝導体の化学 §2.2 高温超伝導体のバンド計算 p.88-95)
- [14] 高温超伝導の理解はどこまで進んだか – その 1 高温超伝導のやさしい理解 –
小池洋二, まてりあ **45**, 527 (2006).
DOI: <https://doi.org/10.2320/materia.45.527>
- [15] 高温超伝導体の最近の進歩 – 主として化学的観点から –
笛木和雄, 資源と素材 **109**, 745 (1993).
DOI: <https://doi.org/10.2473/shigentosozai.109.745>
- [16] Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ as investigated by transport and magnetic measurements.
H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **40**, 2254 (1989).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.2254>
- [17] A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers.
Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature **337**, 345 (1989).
DOI: <https://doi.org/10.1038/337345a0>
- [18] The influence of oxygen activity on T , T' , and T^* phase stabilities in $(\text{La,RE})_2\text{CuO}_4$ systems.
J. F. Bringley, S. S. Trail, and B. A. Scott, J. Solid State Chem. **88**, 590 (1990).
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90260-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90260-5)
- [19] Superconductivity in the Nd-Sr-Ce-Cu-O System.
J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe, and H. Sawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1859 (1988).
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L1859>
- [20] Superconductivity produced by electron doping in CuO_2 -layered compounds.
H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1197>
- [21] New class of T' -structure cuprate superconductors.
A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff, and M. Naito, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.011>
- [22] Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds
J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.418>
- [23] Cu K -edge x-ray-absorption near-edge structure and electronic structure of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.
N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Phys. Rev. B **41**, 131 (1990).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.131>
- [24] Reassessment of the electronic state, magnetism, and superconductivity in high- T_c cuprates with the Nd_2CuO_4 structure.
M. Naito, Y. Krockenberger, A. Ikeda and H. Yamamoto, Physica C **523**, 28 (2016).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.02.012>
- [25] Electron-Doping Effect on T_c in the Undoped (Ce-Free) Superconductor T' - $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ Studied by the Fluorine Substitution for Oxygen.
T. Sunohara, T. Kawamata, K. Shiosaka, T. Takamatsu, T. Noji, M. Kato, and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 014701 (2020).
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.014701>
- [26] Undoped and Hole-Doped Superconductors T' - $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0$ and 0.05) Prepared by Solid-State Reaction.

-
- T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike, Appl. Phys. Express **5**, 073101(2012).
DOI: <https://doi.org/10.1143/APEX.5.073101>
- [27] Novel Electronic State and Superconductivity in the Electron-Doped High- T_c T' -Superconductors.
T. Adachi, T. Kawamata, and Y. Koike, Condens. Matter **2**, 23 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.3390/condmat2030023>
- [28] Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides.
S. D. Obertelli, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, Phys. Rev. B **46**, 14928(R) (1992).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14928>
- [29] 銅酸化物 (RE, Ca)(Ba, Sr) $_2$ Cu $_3$ O $_6$ (RE : 希土類元素) の超伝導に対する元素置換効果の研究
仲川晃平, 博士学位論文 東北大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 低温・超伝導物理学分野 (2019).
<https://tohoku.repo.nii.ac.jp/records/130105>
- [30] Two Pseudogap Behavior in La $_{2-x}$ Sr $_x$ CuO $_4$: Thermoelectric Power at High Temperature.
J. S. Kim, B. H. Kim, D. C. Kim, and Y. W. Park, Journal of Superconductivity **17**, 151 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JOSC.0000011859.96906.f5>
- [31] Magnetic pair-breaking effects: Moment formation and critical doping level in superconducting La $_{1.85}$ Sr $_{0.15}$ Cu $_{1-x}$ A $_x$ O $_4$ systems (A = Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al).
G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, Phys. Rev. B **42**, 8752(R) (1990).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8752>
- [32] Transport properties of La $_{1.85-x}$ Sr $_{0.15+x}$ Cu $_{1-x}$ M $_x$ O $_y$ (M = Co, Ga)
X. Gaojie, M. Zhiqiang, J. Hao, Y. Hongjie, W. Bin, L. Dengpan, and Z. Yuheng, Phys. Rev. B **59**, 12090 (1999).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12090>
- [33] Superconductivity recurrence and charge carrier compensation effect in La $_{2-x}$ Sr $_x$ Cu $_{0.94}$ M $_{0.06}$ O $_4$ (M = Fe, Co, and Ni) system.
J. Lu, L. Pi, S. Tan, and Y. Zhang, Physica C **470**, 1920 (2010).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.07.006>
- [34] Zn-impurity effects on high-temperature superconductivity.
S. Uchida, Physica C **357-360**, 25 (2001).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)00186-1)
- [35] Suppression of superconductivity by the localization of hole carriers in Ti-doped La $_{1.85}$ Sr $_{0.15}$ CuO $_4$.
C. Wang, Y. Sun, Z. Qu, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **73**, 144518 (2006).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.144518>
- [36] Structure and transport properties of Cr doped La $_{214}$ system.
G. Xu, Z. Mao, H. Jin, Y. Jia, H. Yan, J. Zhang, and Y. Zhang, Physica C **314**, 263 (1999).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(99\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(99)00176-8)
- [37] Charge carrier compensation effect in Ti doped La $_{2-x}$ Sr $_x$ CuO $_4$ system: Resistivity and infrared spectra study.
C. Wang, Y. Sun, and Y. Zhang, J. Appl. Phys. **101**, 123916 (2007).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2749301>
- [38] The suppression of superconductivity by the localization of oxygen holes in the double-doped La $_{1.85-1.5x}$ Sr $_{0.15+1.5x}$ Cu $_{1-x}$ Mn $_x$ O $_4$ system.
C. Wang, Q. Huang, X. Chen, Physica C **471**, 528 (2011).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2011.05.251>
- [39] Study of the transport properties of La $_{1.85-x}$ Sr $_{0.15+x}$ Cu $_{1-x}$ M $_x$ O $_y$ (M = Fe, Ga).
G. Xu, Z. Mao, H. Jin, H. Yan, Y. Zhang, Physics Letters A **249**, 153 (1998).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(98\)00692-6](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(98)00692-6)
- [40] Crystal structure and transport properties of La $_{1.75}$ Sr $_{0.25}$ Cu $_{0.9}$ M $_{0.1}$ O $_4$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ga and Al),
G. Xu, Z. Mao, H. Jin, H. Yan, M. Tian, Y. Wu, Y. Zhang, Physica C **315**, 124 (1999).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(99\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(99)00215-4)

-
- [41] Comparison of Cu-Site Substitution Effects of Magnetic and Nonmagnetic Atoms on the Normal State Properties of $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ up to About 1000 K.
J. Takeda, K. Fujiwara, M. Sato, T. Nishioka, and M. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2946 (1996).
DOI: <https://doi.org/10.1143/jpsj.65.2946>
- [42] Nickelate Superconductors: An Ongoing Dialog between Theory and Experiments.
A. S. Botana, F. Bernardini, and A. Cano, *J. Exp. Theor. Phys.* **132**, 618 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776121040026>
- [43] Infinite-Layer Nickelate Superconductors: A Current Experimental Perspective of the Crystal and Electronic Structures.
L. E. Chow and A. Ariando, *Front. Phys.* **10**, 834658 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.834658>
- [44] Superconductivity in infinite-layer nickelates.
Y. Nomura and R. Arita, *Rep. Prog. Phys.* **85**, 052501 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ac5a60>
- [45] Experimental progress on the emergent infinite-layer Ni-based superconductors.
X. Zhou, P. Qin, Z. Feng, H. Yan, X. Wang, H. Chen, Z. Meng, and Z. Liu, *Mater. Today* **55**, 170 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.02.016>
- [46] ニッケル酸化物新超伝導体の発見:現状と展望.
野村悠祐・平山元昭・北谷基治・只野央将・有田亮太郎, *固体物理* **55**, 491 (2020).
- [47] ニッケル酸化物超伝導の最近の展開.
長田礎, *固体物理* **57**, 343 (2022).
- [48] Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates.
V. I. Anisimov, D. Bukhvalov and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **59**, 7901 (1999).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7901>
- [49] VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.
K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [50] Superconductivity in an infinite-layer nickelate.
D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita and H. Y. Hwang, *Nature* **572**, 624 (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1496-5>
- [51] Superconducting Dome in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ Infinite Layer Films.
D. Li, B. Y. Wang, K. Lee, S. P. Harvey, M. Osada, B. H. Goodge, L. F. Kourkoutis and H. Y. Hwang, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 027001 (2020).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.027001>
- [52] Phase diagram of infinite layer praseodymium nickelate $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films.
M. Osada, B. Y. Wang, K. Lee, D. Li, and Harold Y. Hwang, *Phys. Rev. Materials* **4**, 121801(R) (2020).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.121801>
- [53] Nickelate Superconductivity without Rare-Earth Magnetism: $(\text{La,Sr})\text{NiO}_2$.
M. Osada, B. Y. Wang, B. H. Goodge, S. P. Harvey, K. Lee, D. Li, L. F. Kourkoutis, and H. Y. Hwang, *Adv. Mater.* **33**, 2104083 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202104083>
- [54] Superconductivity in infinite-layer nickelate $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_2$ thin films.
S. Zeng, C. Li, L. E. Chow, Y. Cao, Z. Zhang, C. S. Tang, X. Yin, Z. S. Lim, J. Hu, P. Yang, and A. Ariando, *Sci. Adv.* **8**, eab19927 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.ab19927>
- [55] Formation of a two-dimensional single-component correlated electron system and band engineering in the

nickelate superconductor NdNiO₂.

Y. Nomura, M. Hirayama, T. Tadano, Y. Yoshimoto, K. Nakamura and R. Arita, Phys. Rev. B **100**, 205138 (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.205138>

[56] Orbital and spin character of doped carriers in infinite-layer nickelates.

M. Rossi, H. Lu, A. Nag, D. Li, M. Osada, K. Lee, B. Y. Wang, S. Agrestini, M. Garcia-Fernandez, J. J. Kas, Y.-D. Chuang, Z. X. Shen, H. Y. Hwang, B. Moritz, Ke-Jin Zhou, T. P. Devereaux, and W. S. Lee, Phys. Rev. B **104**, L220505 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L220505>

[57] Magnetic excitations in infinite-layer nickelates.

H. Lu, M. Rossi, A. Nag, M. Osada, D. F. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Garcia-Fernandez, S. Agrestini, Z. X. Shen, E. M. Been, B. Moritz, T. P. Devereaux, J. Zaanen, H. Y. Hwang, Ke-Jin Zhou, and W. S. Lee, Science **373**, 213 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abd7726>

[58] Absence of superconductivity in bulk Nd_{1-x}Sr_xNiO₂.

Q. Li, C. He, J. Si, X. Zhu, Y. Zhang and H.-H. Wen, Commun. Mater. **1**, 16 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0018-1>

[59] Synthesis and characterization of bulk Nd_{1-x}Sr_xNiO₂ and Nd_{1-x}Sr_xNiO₃.

B.-X. Wang, H. Zheng, E. Krivyakina, O. Chmaissem, P. P. Lopes, J. W. Lynn, L. C. Gallington, Y. Ren, S. Rosenkranz, J. F. Mitchell and D. Phelan, Phys. Rev. Mater. **4**, 084409 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.084409>

[60] Synthesis and physical properties of perovskite Sm_{1-x}Sr_xNiO₃ (x = 0, 0.2) and infinite-layer Sm_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ nickelates.

C. He, X. Ming, Q. Li, X. Zhu, J. Si and H.-H. Wen, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 265701 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abfb90>

[61] Topotactic transformation of single crystals: From perovskite to infinite-layer nickelates.

P. Puphal, Y.-M. Wu, K. Fürsich, H. Lee, M. Pakdaman, J. A. N. Bruin, J. Nuss, Y. E. Suyolcu, P. A. van Aken, B. Keimer, M. Isobe and M. Hepting, Sci. Adv. **7**, eabl8091 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abl8091>

[62] Universal spin-glass behaviour in bulk LaNiO₂, PrNiO₂ and NdNiO₂.

H. Lin, D. J. Gawryluk, Y. M. Klein, S. Huangfu, E. Pomjakushina, F. von Rohr and A. Schilling, New J. Phys. **24**, 013022 (2022).

DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac465e>

[63] Superconductivity in a quintuple-layer square-planar nickelate.

G. A. Pan, D. Ferenc Segedin, H. LaBollita, Q. Song, E. M. Nica, B. H. Goodge, A. T. Pierce, S. Doyle, S. Novakov, D. Córdova Carrizales, A. T. N'Diaye, P. Shafer, H. Paik, J. T. Heron, J. A. Mason, A. Yacoby, L. F. Kourkoutis, O. Erten, C. M. Brooks, A. S. Botana, and J. A. Mundy, Nat. Mater. **21**, 160 (2022).

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01142-9>

[64] Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure.

H. Sun, M. Huo, X. Hu, J. Li, Z. Liu, Y. Han, L. Tang, Z. Mao, P. Yang, B. Wang, J. Cheng, D. Yao, G. Zhang, and M. Wang, Nature **621**, 493 (2023).

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06408-7>

[65] Theoretical analysis on the possibility of superconductivity in a trilayer Ruddlesden-Popper nickelate La₄Ni₃O₁₀ under pressure and its experimental examination: comparison with La₃Ni₂O₇.

H. Sakakibara, M. Ochi, H. Nagata, Y. Ueki, H. Sakurai, R. Matsumoto, K. Terashima, K. Hirose, H. Ohta, M. Kato, Y. Takano, K. Kuroki, arXiv:2309.09462 [cond-mat.supr-con]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2309.09462>

[66] Review on quasi-2D square planar nickelates.

J. Zhang and X. Tao, CrystEngComm **23**, 3249 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CE01880E>

[67] Soft X-Ray Spectroscopy of Low-Valence Nickelates.

-
- M. Hepting, M. P. M. Dean, and W.-S. Lee, *Front. Phys.* **9**, 808683 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.808683>
- [68] A Nickelate Renaissance.
J. F. Mitchell, *Front. Phys.* **9**, 813483 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.813483>
- [69] Low Valence Nickelates: Launching the Nickel Age of Superconductivity.
A. S. Botana, K.-W. Lee, M. R. Norman, V. Pardo, and W. E. Pickett, *Front. Phys.* **9**, 813532 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.813532>
- [70] Layered palladates and their relation to nickelates and cuprates.
A. S. Botana and M. R. Norman, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 104803 (2018).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.104803>
- [71] Electron doped layered nickelates: Spanning the phase diagram of the cuprates.
A. S. Botana, V. Pardo, and M. R. Norman, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021801(R) (2017).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.021801>
- [72] Large orbital polarization in a metallic square-planar nickelate.
J. Zhang, A. S. Botana, J. W. Freeland, D. Phelan, H. Zheng, V. Pardo, M. R. Norman, and J. F. Mitchell, *Nature Phys.* **13**, 864 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys4149>
- [73] Many-body electronic structure of $d^{9-\delta}$ layered nickelates.
H. LaBollita, M.-C. Jung, and A. S. Botana, *Phys. Rev. B* **106**, 115132 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.115132>
- [74] Comparative many-body study of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ and NdNiO_2 .
J. Karp, A. Hampel, M. Zingl, A. S. Botana, H. Park, M. R. Norman, and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **102**, 245130 (2020).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.245130>
- [75] Correlation bag and high- T_c superconductivity.
J. B. Goodenough and J. Zhou, *Phys. Rev. B* **42**, 4276 (1990).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4276>
- [76] Role of Oxygen States in the Low Valence Nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$.
Y. Shen, J. Sears, G. Fabbris, J. Li, J. Pellicciari, I. Jarrige, X. He, I. Božović, M. Mitrano, J. Zhang, J. F. Mitchell, A. S. Botana, V. Bisogni, M. R. Norman, S. Johnston, and M. P. M. Dean, *Phys. Rev. X* **12**, 011055 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.011055>
- [77] Persistence of magnetic excitations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from the undoped insulator to the heavily overdoped non-superconducting metal.
M. P. M. Dean, G. Dellea, R. S. Springell, F. Yakhou-Harris, K. Kummer, N. B. Brookes, X. Liu, Y.-J. Sun, J. Strle, T. Schmitt, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, I. Božović & J. P. Hill, *Nature Mater.* **12**, 1019 (2013).
DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3723>
- [78] Critical spin dynamics in the antiferromagnet $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ from ^{139}La nuclear magnetic resonance.
N. ApRoberts-Warren, A. P. Dioguardi, V. V. Poltavets, M. Greenblatt, P. Klavins, and N. J. Curro, *Phys. Rev. B* **83**, 014402 (2011).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.014402>
- [79] Strong Superexchange in a $d^{9-\delta}$ Nickelate Revealed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering.
J. Q. Lin, P. Villar Arribi, G. Fabbris, A. S. Botana, D. Meyers, H. Miao, Y. Shen, D. G. Mazzone, J. Feng, S. G. Chiuzbaian, A. Nag, A. C. Walters, M. García-Fernández, Ke-Jin Zhou, J. Pellicciari, I. Jarrige, J. W. Freeland, Junjie Zhang, J. F. Mitchell, V. Bisogni, X. Liu, M. R. Norman, and M. P. M. Dean, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 087001 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.087001>
- [80] Stacked charge stripes in the quasi-2D trilayer nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$.
J. Zhang, Y.-S. Chen, D. Phelan, H. Zheng, M.R. Norman, J.F. Mitchell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 8945

(2016).

DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1606637113>

[81] Spin Stripe Order in a Square Planar Trilayer Nickelate.

J. Zhang, D.M. Pajerowski, A.S. Botana, H. Zheng, L. Harriger, J. Rodriguez-Rivera, J.P.C. Ruff, N.J. Schreiber, B. Wang, Y.-S. Chen, W.C. Chen, M.R. Norman, S. Rosenkranz, J.F. Mitchell, D. Phelan, Phys. Rev. Lett. **122**, 247201 (2019).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.247201>

[82] Short-range magnetic interactions and spin-glass behavior in the quasi-two-dimensional nickelate $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$.

S. Huangfu, Z. Guguchia, D. Cheptikov, X. Zhang, H. Luetkens, D. J. Gawryluk, T. Shang, F. O. von Rohr, and A. Schilling, Phys. Rev. B **102**, 054423 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.054423>

[83] Competing spin-glass and spin-fluctuation states in $\text{Nd}_x\text{Pr}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_8$.

S. Huangfu, Z. Guguchia, T. Shang, H. Lin, H. Liu, X. Zhang, H. Luetkens, and A. Schilling, Phys. Rev. B **108**, 014410 (2023).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.014410>

[84] Bulk Magnetic Order in a Two-Dimensional $\text{Ni}^{1+}/\text{Ni}^{2+}$ (d^9/d^8) Nickelate, Isoelectronic with Superconducting Cuprates.

V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, A. H. Nevidomskyy, M. Croft, T. A. Tyson, J. Hadermann, G. V. Tendeloo, T. Egami, G. Kotliar, N. ApRoberts-Warren, A. P. Dioguardi, N. J. Curro, and M. Greenblatt, Phys. Rev. Lett. **104**, 206403 (2010).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.206403>

[85] Pressure Effect on the Structural Transition and Suppression of the High-Spin State in the Triple-Layer $T'-\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$.

J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, H. D. Zhou, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, P. P. Kong, C. Q. Jin, W. G. Yang, and G. Y. Shen, Phys. Rev. Lett. **108**, 236403 (2012).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.236403>

[86] Electronic and magnetic properties of $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_8$ and $\text{Nd}_{4-y}\text{Sm}_y\text{Ni}_3\text{O}_8$.

Y. Sakurai, N. Chiba, Y. Kimishima, and M. Uehara, Physica C **487**, 27 (2013).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2013.02.002>

[87] The First Observation of Metallic Behaviour in $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8$.

A. Nakata, S. Yano, H. Yamamoto, S. Sakura, Y. Kimishima, and M. Uehara, Adv. Condens. Matter Phys. **2016**, 5808029 (2016).

DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5808029>

[88] Synchrotron X-ray Diffraction and High-Pressure Electrical Resistivity Studies for High- T_c Candidate $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8$.

M. Uehara, K. Kobayashi, H. Yamamoto, A. Nakata, K. Wakiya, I. Umehara, J. Gouchi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114605 (2017).

DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.114605>

[89] Electrical resistivity measurements under high pressure for $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8$.

K. Kobayashi, H. Yamamoto, A. Nakata, I. Umehara, and M. Uehara, JJAP Conf. Proc. **6**, 011106 (2017).

DOI: https://doi.org/10.56646/jjapcp.6.0_011106

[90] Pr ドープ系 $\text{Nd}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_3\text{O}_8$ における超伝導化の試み

濱田恭平, 修士学位論文 横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻 (2019).

[91] Reduction dependence of superconductivity in the end-member T' cuprates.

O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito, Physica C **469**, 940 (2009).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.105>

[92] 高温超伝導候補物質 $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の合成と物性測定

山本洋輝, 修士学位論文 横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻 (2018).

[93]高温超伝導候補物質 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト置換によるキャリア量の最適化
渋谷翔, 卒業論文 横浜国立大学 理工学部 数物・電子情報系学科 (2019).

第2章 実験方法

本章では、本研究で行った各種実験の手順と、使用した試薬・装置・機器ならびに、各手法の簡単な原理と実際の測定装置・実験手法・測定データの解析手法などについて述べる。

2-1 試料合成

本研究の対象物質である $R_4Ni_3O_8$ を合成するためには、まず高温安定相である $R_4Ni_3O_{10}$ を固相反応法により合成した後、それを還元アニールして $R_4Ni_3O_8$ を得る。さらに当研究室独自の S 処理 (S-intercalation, S-deintercalation) を施すことで最終的な目的物質を得る (Fig. 2-1-1)。

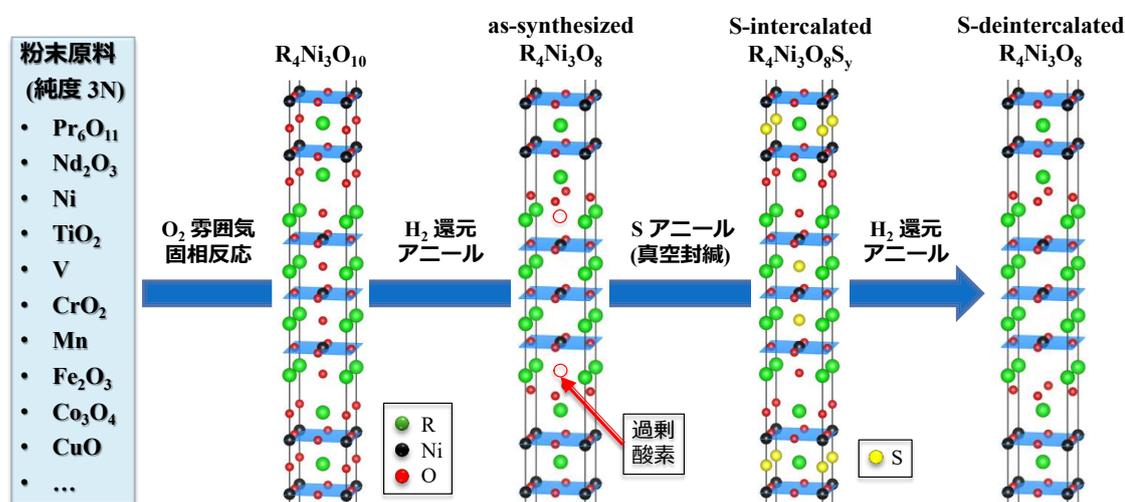


Fig. 2-1-1 $R_4Ni_{3-x}M_xO_8$ 試料合成の流れ。VESTA[49]を用いて描画。

2-1-1 試料合成手順

$Pr_4Ni_{3-x}M_xO_{10}$ の合成

多結晶 $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_{10}$ 試料を固相反応法により合成した。ただし通常の固相反応法では反応速度が非常に遅いため、メカニカルミリング (以下、単にミリングと呼ぶ) により事前に原料物質を微粒子化して十分に混合する前処理を行った。化学量論比どおりに原料試薬を秤量・混合したのち、遊星型ボールミル装置を用いて 700rpm 2h (= 10min × 12cycle) のミリングを行った。こうして得られた微粒子粉末をペレット状に成型して、管状炉を用いて酸素雰囲気下で焼成を行った (Fig. 2-1-2)。焼成条件は、4h かけて 970~1100°C に昇温し、適当な時間キープした後、炉冷した。

ミリングを行う際には、ミリングポット材質の混入によるコンタミネーションを避けるため、純水を10~20ml 注いで 300rpm 30min 程度の運転によりポットの洗浄を行った。また、連続で長時間ミリングを行うと発熱して実験上危険であるため、ミリング 10 分毎に 5 分のインターバルを挟んで行った。

Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ の合成

合成された Pr₄Ni_{3-x}M_xO₁₀ を管状炉にて水素雰囲気中で焼成することで還元し、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ を得た。焼成条件は、1.5h かけて 375°C に昇温し、5~30h キープした後に炉冷した。

水素ガスは空気中に 5% の濃度で混合すると爆発性を持ち危険なので、炉心管への水素ガス導入前および焼成終了時の大気開放前には不活性ガス(アルゴン)で炉心管をフラッシングし、ガスフローのリークチェックを厳重に行うなど安全面に十分配慮した。

Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ ペレットの作製 (as-synthesized sample)

得られる Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ は粉末であるため、高圧合成装置を用いて室温で 3GPa 約 1h の超高压プレスを行い、試料をペレット状に押し固めた。これに引き続き、高圧プレス後の結晶粒の歪みを緩和させる目的で水素雰囲気下 300°C 2.5h の焼きなましを行った。こうして得られた試料を、以降 as-synthesized 試料と呼ぶ。

Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ の S 処理 (1) S-intercalation

得られた as-synthesized 試料を、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ に対するモル比 1.46 となるよう秤量した S とともに、ガラス管(Pyrex®, 内径 4.6 mm, 内長 14~15 cm) に真空封入し、低温で長時間焼成することで S-intercalation を行った(Fig. 2-1-3)。焼成は箱型炉または大型の管状炉で行い、6h かけて 300°C に昇温し、60h キープした後に炉冷した。こうして得られた試料を S-intercalated 試料と呼ぶ。

Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ の S 処理 (2) S-deintercalation

S-intercalated 試料を水素雰囲気中で焼成することで S の deintercalation を行った。焼成条件は、1h かけて 290°C に昇温し、30-60h キープした後に炉冷した。ドーパント M の種類とドーパ量 x により、S を完全に取り去るために必要な焼成時間は異なる。こうして得られた試料を S-deintercalated 試料と呼ぶ。

この deintercalation 過程は焼成温度を特に精密に制御する必要がある。焼成温度が低いと過剰酸素の除去が不十分になり金属伝導を示さず、焼成温度が高いと試料が分解して不純物が生成してしまう。経験的には ± 5 °C のズレでも実験結果に多大な影響を及ぼす。このため、管状炉の中心に正確に試料を配置して、管状炉内の温度分布を詳細に把握した上で焼成温度を設定する、など温度制御には細心の注意を払った。



Fig. 2-1-2 実験で使した電気炉・ガスフローシステム

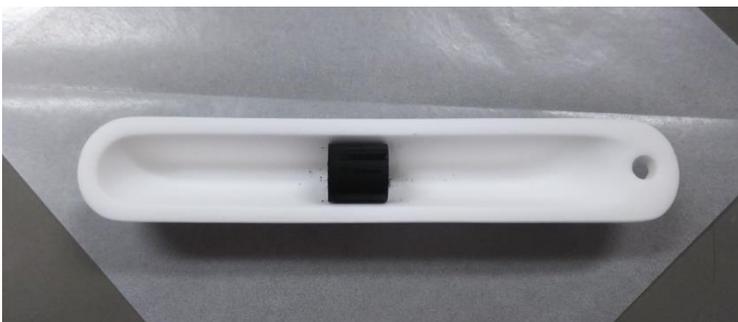


Fig. 2-1-3 (上)アルミナ製ボートに載せた試料ペレット。(下)ガラス管に真空封入した試料。

2-1-2 原料試薬・合成装置

本研究で使用した原料試薬を Table 2-1-1 に示す(後述する XAFS 実験用の標準試薬を含む)。これらの試薬はすべて粉末状で、粒径は数 μm ～数百 μm である。

ランタノイド酸化物 Pr_2O_3 , Nd_2O_3 には吸湿性があり、空気中に保管すると徐々に $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$ に変化する。同様に Pr_6O_{11} にも吸湿性があり、空気中に保管すると徐々に PrO_2 と $\text{Pr}(\text{OH})_3$ に分解する。このように一部が水酸化物に変化した原料を用いると秤量時の化学量論的な定比性を損ねるため、事前に原料を空気中で焼成して完全に乾燥させてから秤量を行った。

Pr 酸化物原料は Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} とともに、空気中 1000°C で 2~3 時間キープした後 700°C で一晩保存することで、完全に乾燥した単相 Pr_6O_{11} となることが XRD によって確かめられている。また、 Nd_2O_3 は同じ条件の乾燥により完全に乾燥した単相 Nd_2O_3 となる。そのためこれらのランタノイド酸化物原料は、全て乾燥させて単相 Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 となったことを確認してから秤量した。

Table 2-1-1 使用薬品一覧

薬品名	純度	製造会社
Pr_2O_3	99.9 %	高純度化学研究所
Pr_6O_{11}	99.9 %	高純度化学研究所
Nd_2O_3	99.9 %	レアメタリック
Ni	99.9 %	高純度化学研究所
NiO	99.97 %	高純度化学研究所
TiO	99.9 %	高純度化学研究所
Ti_2O_3	99.9 %	高純度化学研究所
TiO_2 (rutile)	99.9 %	高純度化学研究所
TiO_2 (anatase)	99.9 %	和光純薬工業
Cr_2O_3	99.9 %	高純度化学研究所
CrO_2	99 %	Aldrich Chemical Company
CoO	99.7 %	高純度化学研究所
Co_3O_4	99.9 %	高純度化学研究所
Cu_2O	99 %	高純度化学研究所
CuO	99.9 %	高純度化学研究所
S	99.99 %	高純度化学研究所
Al_2O_3	99.9 %	高純度化学研究所
BN	99 %	高純度化学研究所
Pb	99.9 %	高純度化学研究所

遊星型ボールミル装置

この装置は、試料を容器内にボールとともに入れて、自転運動、公転周期運動を加える装置である (Fig. 2-1-4)。ボールミル容器は公転運動と逆向きに回転し、瞬間的なボールとの衝突、摩擦により試料をナノ化、欠損を持たせることができ、準安定金属間化合物などの非平衡相が容易に形成される。また混合粉末原料を用いた場合、非平衡的な化学反応を起こすため、合成粉末微粒子の作成も可能である[94][95]。

本装置のスペックを以下に示す[96]。

遊星型ボールミル装置(本体)

形式	Premium-Line P-7 型
容器搭載数	2 個
公転・自転比率	1:-2
粉碎方法	遊星型(乾式・湿式)
台盤回転数	100-1,100rpm
ポット回転数	200-2,200rpm
制作会社	FRITSCH 社

ミリング容器

材質	窒化ケイ素
構成成分	Si ₃ N ₄ -86.5%, Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ -12.5%, Other-1.0%
ポット容積	45ml
最大試料装入量	20ml
ボール直径	15mm×7 個



Fig. 2-1-4 ボールミル装置の外観

高圧合成装置

本研究において使用した高圧合成装置はトライエンジニアリング社製 180 ton マルチアンビル型高圧装置である(Fig. 2-1-5)。この装置は、粉末状あるいはペレット状の試料をキュービックスセルに入れ、6 方向から圧力をかけ焼成するものである。パイロファイライトガスケット(以下パイロ)の各面に先端 12mm 角のタングステンカーバイト(WC)製アンビルから均一な圧力をかけることによってパイロ内部の試料に圧力を加える。最大で 3.5 GPa まで圧力印加が可能であるが、先端サイズを小さくすればより高い圧力を発生させることが可能である。圧力センサーをフィードバックとしたインバーター制御によって、油圧ポンプを駆動するモーターを制御しており、減圧加圧とも全自動で行うことができる。本研究では、焼成せずに室温で粉末試料を固める(コールドプレス)目的でのみ使用するので、直接パイロに試料を入れ、試料周辺の隙間は Al_2O_3 で埋めた。

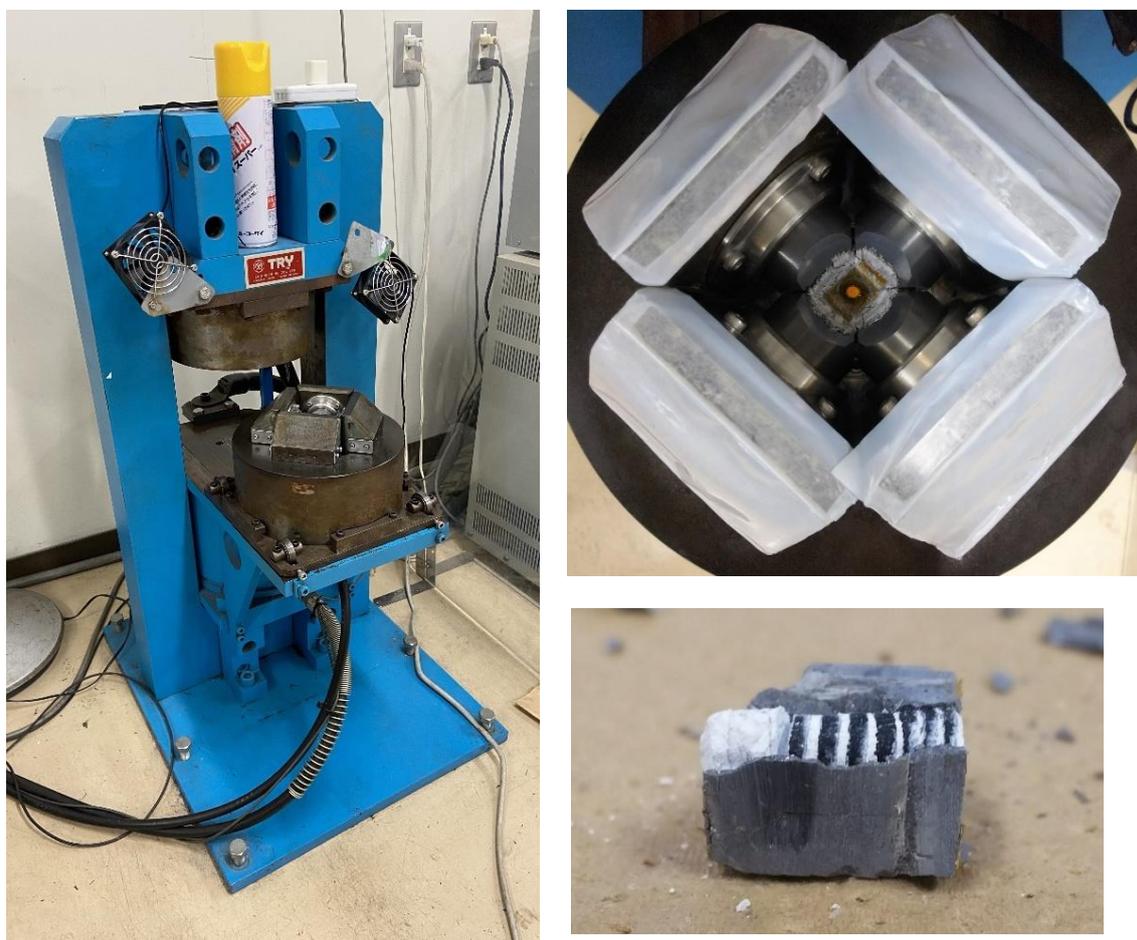


Fig. 2-1-5 (左) 高圧合成装置の外観、(右上) 圧力印加部、(右下) コールドプレス後のパイロファイライト内部

2-2 粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD)

粉末 XRD 測定による結晶相同定・定性分析を試料合成の各段階にて行い、試料の状態を適宜確認した。最終的に得られた S-deintercalated 試料に対して、横浜国立大学 機器分析評価センターにて SmartLab を用いた高強度・高分解能 XRD 測定を行い、リートベルト法を用いた結晶構造解析により格子定数の算出・不純物相の定量などを行った。リートベルト解析を行うプログラムは様々存在するが、本研究では粉末中性子回折実験のデータ解析でも用いる Z-Code[97][98]を使用した。なお、本節と次節(2-3 節)全体を通して、参考文献として[99]を用いた。

2-2-1 粉末 X 線回折の原理

粉末状の結晶、あるいは多結晶体を試料として取り扱う X 線回折を粉末回折法と呼ぶ。この方法は試料の組成分析(状態分析)、結晶粒子の状態あるいは集合の様子などの研究に採用されている。粉末試料に波長 λ の単色 X 線束(X-ray beam)を当てた場合、面間隔 d がブラッグの式 $2d \sin\theta = n\lambda$ を満足させる格子面 (hkl) によって回折される。この時の回折線の方向は、格子面と角 θ (ブラッグ角), 入射 X 線の延長と 2θ (回折角) 傾いている。試料中の結晶粒子の数が十分多くかつ格子面の方向がランダムになっているとすればどの格子面をとってみても、回折条件を満たすような角度(入射 X 線となす角 θ)を持った格子面は必ず存在する。このため格子面(hkl)によって回折された X 線は中心角が異なる多数の円錐(デバイ・シェラー環, Debye-sherrer ring)を形成する。各デバイリングの X 線強度を測定する装置が X 線ディフラクトメーターである。試料を中心とした円周に沿って計数管を回転させると X 線強度が計数管の角度 2θ の関数として記録される。この diffraction pattern から、ピークの位置と強度を ICSD などのデータベースにある物質のパターンと照合することによって相分析(定性分析)が行える。また、ピークの積分強度を精度良く測定・解析することにより、結晶構造解析や混合物の定量分析などが可能である。

X 線回折では、X 線は主に電子によって散乱される。そのため、X 線回折強度は電子密度に依存する。すなわち、電子密度の大きい重元素ほど回折強度への寄与が大きく、電子密度の小さい軽元素の寄与は少ない。そのため、原子番号の小さい軽元素(水素、酸素など)の原子位置や熱振動を精密に求めるのは原理的に困難である。例えば、金属酸化物中における過剰酸素や酸素欠損の存在を確認することや、試料中に取り込まれた水素原子を確認することは、一般的に極めて困難である。また、電子密度の近い元素は回折強度に同程度に寄与するため XRD では区別がつかない。すなわち、周期表で隣接する元素の寄与はほぼ同等であり、これらの元素を見分けることはほぼ不可能である。例えば原子番号の接近した元素同士の固溶系において、これらの原子の占有分布を調べることは、同様に極めて困難である。そのため、これらを目的とした結晶構造解析では、次節で述べる中性子回折を用いるのが妥当である。

2-2-2 多目的 X 線回折装置 SmartLab (リガク社製)

結晶構造解析に用いる高強度・高分解能 X 線回折測定には、横浜国立大学 研究推進機構 機器分析評価センター所有の多目的 X 線回折装置 SmartLab を使用した。

本研究で用いた多目的 X 線回折装置 SmartLab の仕様を以下に示す。[100]

X 線発生部

最大定格出力	3 kW
管電圧可変範囲	20 ~ 45 kV
管電流可変範囲	2 ~ 60 mA
方式	封入管式
ターゲット	Cu
焦点サイズ	0.4 × 12 mm

ゴニオメーター部

スキャンモード	θ_s/θ_d 連動、 θ_s , θ_d , θ_χ 単独
ゴニオメーター半径	300 mm
最小ステップ角度	0.0001°
試料台	標準試料台、 $\chi\phi$ アタッチメント ϕ 試料台 + R_xR_y アタッチメント
サンプルサイズ	標準 $\phi 100$ mm × t3 mm

光学系部

入射光学系	CBO、自動幅制御入射スリット、Ge2 結晶モノクロメーター
受光光学系	自動幅制御散乱スリット、自動幅制御受光スリット、PSA、Ge2 結晶アナライザー

検出部

検出器	半導体検出器 HyPix-3000
-----	-------------------



Fig. 2-2-1 多目的 X 線回折装置 SmartLab の光学系

2-3 粉末中性子回折 (Neutron Powder Diffraction: NPD)

2-3-1 中性子回折の原理

中性子回折の原理は基本的に X 線回折と同一であり、使用するビームが X 線から中性子線に変わっただけである。X 線は電磁波であり、主に物質中の電子と電磁相互作用により散乱されるのに対し、中性子線は電荷をもたない粒子線で、主に原子核により散乱される(核散乱)。また中性子はスピン $S=1/2$ 、磁気回転比 $\gamma=-1.9131\mu_N$ (μ_N は核磁子)を持つことから、物質中の磁性イオンの磁気モーメントによっても散乱される(磁気散乱)。そのため中性子回折は、原子核の周期配列を観測する結晶構造解析のみならず、磁気モーメントが周期配列した磁性体の磁気構造解析にも用いられる。以下、X 線回折と比較した時の中性子回折の特徴を列挙する。

- 中性子回折強度は原子核との相互作用に依存し、その大きさは一般に原子番号とは無関係である。すなわち、軽元素の散乱長が重元素と同等以上になることもあれば、隣接する元素でも散乱長が大きく異なることがある。これを利用して、X 線回折では困難な構造解析、すなわち軽元素の精密な原子位置を求めたり、隣接元素の占有率を求めることが可能になる。
- XRD における原子散乱因子 f は NPD では核散乱振幅(干渉性散乱長) b に置き換わる。電子密度が空間的な広がりを持っていることに対応して、そのフーリエ変換である原子散乱因子 f が散乱角とともに減衰するのに対し、核密度は原子核位置にほぼデルタ関数的な分布を持つため、そのフーリエ変換である核散乱振幅 b は散乱角に依存せず一定となる。これは原子変位パラメータや占有率を精密に決定するうえで極めて有利に働く。
- 核散乱振幅は散乱前後の位相反転の有無により、正負両方の値を持ちうる。またこれらの値は同位体により異なるため、一般的には天然存在比で平均した散乱振幅を用いる。
- 回折に寄与する干渉性散乱のほか、位相がランダムに散乱される非干渉性散乱が同時に起こり、これは回折実験においてはバックグラウンドとなり悪影響を及ぼす。例えば軽水素 ^1H の非干渉性散乱の大きさは、干渉性散乱の約 46 倍にもなる。
- 一部の元素(B, Cd, Sm など)では原子核による中性子吸収が非常に大きく、中性子回折実験を行うこと自体が困難な場合がある。実験が可能であっても、中性子吸収が比較的大きい元素(Co, Pr, Nd など)を含む場合、中性子ビーム照射により試料が放射化するため、実験後に放射線量が十分に低減するまで試料を(場合によっては半永久的に)遮蔽体内で保管する必要がある。

2-3-2 BL20 iMATERIA 茨城県材料構造解析装置

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF) にある BL20 iMATERIA (茨城県材料構造解析装置)を用いて、粉末中性子回折実験を行った。以下に装置の概略を示す [101][102]。

J-PARC MLF BL20 iMATERIA では、種々の測定と広い d 領域の測定を目標とするため、背面散乱検出器(高分解能)バンク(BS)、90 度検出器(特殊環境)バンク(SE)、低角検出器バンク(LA35, LA25, LA15)、小角検出器バンク(SA)の 6 つの検出器バンクを設置している。iMATERIA では通常の粉末回折装置に加えて、小角検出器を設置している事により、構造解析と同時に、ナノ構造の情報を合わせて測定する事も可能である。

試料は通常 $\phi 6$ mm の円筒バナジウム容器に封入して測定する。中性子ビーム高さは通常 20 mm であるため、試料高さはそれ以上が望ましいが、少量の試料でも測定は可能である。ただし、試料が少なくなる分、測定時間は長くなる。

試料は真空槽中に設置される。試料交換や真空操作によるロスタイムを極力減少させる目的で試料搬送・交換機構を用意している。これにより試料を遮蔽体外部の保管庫にセットすれば、真空槽中の試料位置に順次搬送し、測定後保管庫まで自動で搬出することができる。室温の測定だけが連続する場合、ビームを止める事なくほぼ連続して測定を継続することが可能である。

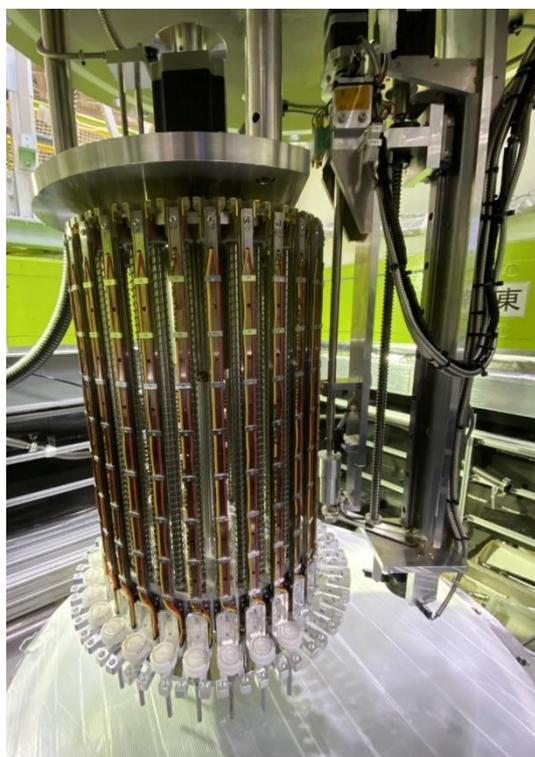


Fig. 2-3-1 (上) iMATERIA での粉末回折測定で用いる $\phi 6$ mm バナジウム円筒容器。

(左) iMATERIA 装置の外観(試料設置部)。左下の円形に並んだ銀白色のパーツにバナジウム円筒容器が設置されている。

Table 2-3-1 J-PARC MLF BL20 iMATERIA の仕様 (情報更新: 2017-01-20) [103]

装置名称	茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA)
装置の目的・概要	粉末試料を中心とした材料の結晶構造を広い d 範囲(Q 領域)で測定・解析できる高能率汎用中性子回折装置
ビームライン番号	BL20
モデレータ種類	非結合ポイズン型モデレータ
d 範囲	0.181 ~ 2.6(SF モード), 5.09(DF モード) Å (背面検出器バンク) 0.255 ~ 3.6(SF モード), 7.2(DF モード) Å (90 度検出器バンク) 0.25 ~ 20(SF モード), 40(DF モード) Å (低角検出器バンク1~3) 12.5 ~ 450(SF モード), 900(DF モード) Å (小角検出器バンク)
分解能 ($\Delta d/d$)	0.16 % (@ 背面検出器バンク) 0.5 % (@ 90 度検出器バンク) (SF モード, DF モード共通)
測定時間	陽子加速器が 200kW, 25Hz で運転される場合、標準円筒容器に充填した Si 粉末の場合約 15(SF モード), 30(DF モード)分で、LiCoO ₂ 粉末の場合約 20(SF モード), 40(DF モード)分で構造解析に十分な回折パターンが得られる。
必要な試料のサイズ、体積	約 1.4 cc (直径 6mm×高さ 50mm のバナジウム製円筒容器に充填する。このうち、円筒容器の底から高さ約 20mm の範囲を測定する。試料が少ない場合、測定時間が長くなる。) 小角散乱の場合、太鼓型ホルダをもちいる。
試料環境・機器	試料交換機構 (室温・常圧・真空) 真空高温炉(900°C) 雰囲気制御高温炉(1000°C) 冷凍機(~10K-RT, RT-400°C) 小角用試料交換機 冷凍機 (10K-RT, RT-800K, 10 試料を交換可能) は調整中
その他の特徴・利用に関する注意など	なし

2-3-3 測定条件

本研究ではビームタイムの都合上、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ および $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}, \text{Co}_{0.3}, \text{Co}_{0.5}, \text{Co}_{0.7}, \text{Cu}_{0.3}$) 試料に対して NPD 測定を行った。

本試料は S 処理などの試料合成の都合上、大量の試料を得ることが困難なため、0.2 ~ 0.3g 程度の試料を測定に用いた。これらの粉末試料を室温・大気中で ϕ 6 mm 標準バナジウム円筒容器に充填した。実測した試料高さは容器の底から 2 ~ 4mm 程度であった。

測定は試料交換機構を用いて室温で行った。陽子ビーム出力は 720 kW で、double-frame (DF) モードにて 1 試料あたり 4 hr かけて測定を行った。検出器は BS, SE, LA35, LA25, LA15 の 5 つのバンクを使用した。

2-3-4 構造解析

得られた NPD プロファイルから、リートベルト解析により結晶構造解析を行った。特に Ni とドープメント M の占有率を精密化することや、酸素の占有率を精密化することに重点を置いた。これは XRD とは異なり、NPD では回折強度に寄与する散乱長が原子番号に依存しないため (Table 2-3-2)、軽元素の検出や隣接元素の区別が容易に行えるという NPD の利点を生かした解析である。これらのリートベルト解析は、J-PARC が開発・提供しているソフトウェア Z-Code [97][98]を用いて行った。Z-Code では、複数のバンクで解析したプロファイルに対して、一つの結晶構造モデルを用いて同時にリートベルト解析を行い、構造精密化を行うことができる。そのため、 d が小さい範囲における高分解能データ (BS, SE バンク) と、 d の大きい範囲まで測定されたデータ (LA35, LA25, LA15 バンク) を合わせてリートベルト解析することができる。

Table 2-3-2 各元素の干渉性散乱長 b [104]

Element	b /fm
Pr	4.58
Ni	10.3
Ti	-3.438
Cr	3.635
Co	2.49
Cu	7.718
O	5.803

2-3-5 リートベルト解析

以下にリートベルト解析の原理を述べる。なお、本節 2-3-5 と次節 2-3-6 では全体の参考文献として[99]を用いた。

リートベルト法は、粉末 X 線・中性子回折パターン全体を対象として結晶構造パラメータを直接精密化する解析法である。粉末回折パターンから得られる情報には、格子定数、結晶構造パラメータ（占有率・原子座標・熱振動因子）、散乱長密度（電子密度または核密度）、結晶子サイズとマイクロひずみ、混合相の場合は各相の質量・体積分率など多様な情報が含まれている。

リートベルト法では、あらかじめ仮定した結晶構造モデルに基づいて計算した回折パターンを実測回折パターンに当てはめる。この構造モデルには最適化すべきパラメータ $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots)$ が含まれている（例えば格子定数や占有率・原子座標など）。 i 番目の回折点 q_i に対する実測された回折強度を y_i 、構造モデルによる計算強度を $f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、重み付き残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ を最小とする一組の可変パラメータ \mathbf{x} を最小二乗法により精密化する。

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (2-1)$$

ここで q_i は回折データを測定する際のデータポイントの単位であり、角度分散型の場合は回折角 2θ 、飛行時間型の場合は TOF (Time Of Flight) を表す。 i 番目の測定点 q_i の計算強度 $f_i(\mathbf{x})$ は、寄与するブラッグ反射 q_{jK} (j は結晶相のラベル、 K は反射の番号) の強度を合計し、バックグラウンド強度 $y_b(q_i)$ を加えることで得られ、次式のようにモデル化される。

$$f_i(\mathbf{x}) = S_R(q_i)A(q_i)D(q_i) \sum_j s_j \sum_K m_{jK} |F_j(\mathbf{h}_{jK})|^2 E(q_{jK})L(q_{jK})P_{jK}G_j(\Delta q_{ijK}) + y_b(q_i) \quad (2-2)$$

ここで、 s_j はスケール因子、 $S_R(q_i)$ は表面粗さ補正因子、 $A(q_i)$ は吸収補正因子、 $D(q_i)$ は一定照射幅補正因子、 m_{jK} はブラッグ反射の多重度、 $F_j(\mathbf{h}_{jK})$ は結晶構造因子、 \mathbf{h}_{jK} は回折指数 hkl を表すベクトル、 $E(q_{jK})$ は消衰効果補正因子、 $L(q_{jK})$ はローレンツ・偏光因子、 P_{jK} は選択配向補正因子、 $G(\Delta q_{ijK}) \equiv G(q_i - q_{jK})$ はプロファイル関数を示す。これらについて簡単に説明する。

スケール因子 s_j は回折装置、測定条件、試料に依存する種々の定数をすべて吸収させた量である。混合相の場合、スケール因子を用いて各相の質量分率 v_j を求めることができる。

$$v_j = \frac{s_j Z_j M_j V_j}{\sum_i s_i Z_i M_i V_i} \quad (2-3)$$

Z は単位胞中に含まれる化学式単位の数、 M は化学式単位の質量、 V は単位胞の体積である。

表面粗さ補正因子 $S_R(q_i)$ は、ブラッグ・ブレンターノ集中光学系を用いた場合に、平板試料表面の凹凸により回折ビームが吸収されることへの補正因子である。特性 X 線のような発散光源を用いる場合に有効な補正であり、放射光のような平行ビーム光学系では無視する。また、デバイ・シェラー光学系のような透過法測定ではこの補正は存在しない。本研究では X 線・中性子いずれの測定においても表面粗さ補正因子 $S_R(q_i)$ は使用していない。

吸収補正因子 $A(q_i)$ は、文字通りビームが試料によって吸収されることに対する補正因子である。ブラッグ・ブレンターノ集中光学系の場合、(ビームが試料を透過しない限り)回折角に依存せず一定であり、スケール因子に含まれる。円筒状の試料を用いるデバイ・シェラー光学系の場合、円筒の半径 r と試料の線吸収係数 μ によってさまざまなモデルが用いられている[105][106]。本研究では、X 線回折では一定値を、中性子回折では以下に示す Lobanov の円筒吸収補正式[107]を使用した。ここで、 $k_0 \sim k_7$ は定数である(詳細は文献[107]を参照)。

$$A(\mu r) = \exp[-k_0 \mu r - k_1 (\mu r)^2 - k_2 (\mu r)^3 - k_3 (\mu r)^4], \quad \mu r < 3 \quad (2-4)$$

$$A(\mu r) = \frac{k_4 - k_7}{[1 + k_5 (\mu r - 3)]^{k_6}} + k_7, \quad \mu r > 3 \quad (2-5)$$

一定照射幅補正因子 $D(q_i)$ は、ブラッグ・ブレンターノ集中光学系において発散スリットの開口幅を変えることによって試料への照射幅を一定とする場合に必要な補正である。本研究の実験では可変開口幅の発散スリットを使用していないため、この因子は存在しない。

結晶構造因子 $F_j(\mathbf{h}_{jK})$ は次式のように表される。ただし、 n は単位胞内の原子の番号、 g_n は占有率、 f_n は原子散乱因子、 T_n は温度因子、 (x_n, y_n, z_n) は原子座標とする。

$$F_j(\mathbf{h}_{jK}) = \sum_n g_n f_n T_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (2-6)$$

ここで温度因子 T_n は、等方性原子変位パラメータ B または異方性原子変位パラメータ B_{ij} を用いて、原子の熱振動を球体または回転楕円体としてモデル化して表現する。

$$T = \exp \left[-\frac{1}{4} \sum_{i,j} \mathbf{k}_i \mathbf{B}_{ij} \mathbf{k}_j \right]$$

$$= \exp \left[-\frac{1}{4} (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2klb^* c^* B_{23} + 2lhc^* a^* B_{31}) \right] \quad (2-7)$$

$$T = \exp \left[-\frac{1}{4} B \mathbf{k}^2 \right] = \exp \left[-B \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (2-8)$$

ただし $\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ であり、 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* は逆格子ベクトルである。また \mathbf{B}_{ij} は B_{ij} を成分に持つ対称テンソル(非等方性温度因子テンソル)である。

等方的な場合、 $B_{12} = B_{23} = B_{31} = 0$ 、 $B_{11} = B_{22} = B_{33} = B$ となり、等方的な場合の式に帰着する。

消衰効果補正因子 $E(q_{jK})$ は、結晶中での X 線・中性子の多重散乱による強度減衰(消衰効果)に対する補正である[108][109]。単結晶試料において特に顕著に表れるが、粉末回折では普通無視できる。本研究では X 線回折・中性子回折いずれにおいても消衰効果を無視した。

ローレンツ・偏光因子 $L(q_{jK})$ は、ローレンツ因子(実験装置の幾何学的な要因による補正因子)と偏光因子(ビームの偏光状態によって散乱強度が異なることの補正因子)を合わせたものである。ローレンツ因子は実験装置に依存し、角度分散型と飛行時間型で異なる表式をとる。偏光因子は特性 X 線と放射光で偏光の割合が異なるが、中性子線では偏光因子は存在しない。本研究では、X 線回折 (XRD) と中性子回折 (NPD) それぞれ以下の表式を用いた。

$$L^{XRD}(\theta_{jK}) = \frac{1 - u + u \cos(2\theta_M) \cos(2\theta_{jK})}{2 \sin^2(\theta_{jK}) \cos(\theta_{jK})}, \quad u = 0.5 \quad (2-9)$$

$$L^{NPD}(d_{jK}, \theta_{jK}) = 16d_{jK}^4 \sin(\theta_{jK}) \quad (2-10)$$

ここで、 d_{jK} は j 番目の結晶相のブラッグ反射 K に対応する格子面間隔である。また、 θ_M はモノクロメータのブラッグ角を表す。本研究で XRD 測定に使用した SmartLab ではモノクロメータを使用していないため $\theta_M = 0$ すなわち $\cos(2\theta_M) = 1$ とした。

選択配向補正因子 P_{jK} は、試料の選択配向による強度変動の補正をするための関数である。特に平板試料を用いる粉末 X 線回折では選択配向の影響が顕著に表れやすい一方、試料透過能の高いデバイ・シェラー光学系を用いる粉末中性子回折では普通無視しうる。本研究で扱う物質は層状化合物のため特に XRD において選択配向の可能性があったが、選択配向を考慮しなくても良好なフィットが得られたため、選択配向補正因子 P_{jK} は使用しなかった。

プロファイル関数 $G_j(\Delta q_{ijk}) \equiv G_j(q_i - q_{jk})$ は、角度分散型と飛行時間型とで異なる表式を取る。本研究では、X線回折(角度分散型)では、Howardの方法[110]により非対称化したThompson-Cox-Hastings型擬フォークト関数(ガウス関数とローレンツ関数の線形結合)を用いた[111]。一方、粉末中性子回折(飛行時間型)では、使用した回折装置の光学系に特化した専用のプロファイル関数として、二つのMark Pitt関数の線形和と擬フォークト関数のたたみ込みで表されるType-0m型プロファイル関数を使用した(詳細は文献[107]を参照)。

バックグラウンド関数 $y_b(q_i)$ にはルジャンドルの直交多項式が一般的に用いられる。本研究では回折パターンバックグラウンド形状がやや複雑なため、実測された回折データからSonneveld-Visser法[112]によりバックグラウンド強度を推定して、これにルジャンドルの直交多項式を掛けた複合バックグラウンド関数を用いた。

リートベルト解析の結果を評価する際の信頼度因子を示す(名称は文献[107]より引用)。

$$\text{The weighted profile R - factor, } R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-11)$$

$$\text{The profile R - factor, } R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(\mathbf{x})|}{\sum_i y_i} \quad (2-12)$$

$$\text{The Bragg R - factor, } R_B = \frac{\sum_K |I_o(\mathbf{h}_K) - I(\mathbf{h}_K)|}{\sum_K I_o(\mathbf{h}_K)} \quad (2-13)$$

$$\text{The Structure Factor R - factor, } R_F = \frac{\sum_K ||F_o(\mathbf{h}_K)| - |F(\mathbf{h}_K)||}{\sum_K |F_o(\mathbf{h}_K)|} \quad (2-14)$$

$$\text{The expected R - factor, } R_e = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-15)$$

$$\text{The goodness of fit, } S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{N - P} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-16)$$

ただし、 $I_o(\mathbf{h}_K)$ と $I(\mathbf{h}_K)$ は積分強度の観測値と計算値、 $F_o(\mathbf{h}_K)$ と $F(\mathbf{h}_K)$ は結晶構造因子の観測値と計算値、 N は全データポイント数、 P は精密化するパラメータの数である。これらの指標について簡単に言えば、 R_{wp} は重み付き残差二乗和の指標、 R_p は重みをつけない残差の大きさの指標、 R_B はブラッグ反射の推定に関する指標、 R_F は結晶構造因子の推定に関する指標である。また、 R_e は統計的に予想される最小の R_{wp} を表しており、その比 $S = R_{wp} / R_e$ は、フィットの良さを表す総合的な指標である。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを示す。一般的に $S < 1.3$ が満足すべき解析結果の目安とされるが、回折データのクオリティや装置・光学系によって目安は変わる。

2-3-6 フーリエ合成 (Fourier synthesis) ・差フーリエ合成 (D synthesis)

一般に結晶構造解析において、散乱長密度 ρ (XRD では電子密度、NPD では核密度を表す) は独立した原子の散乱長分布 ρ_{atom} の総和として表される。そこで、原子散乱因子 f を用いて結晶構造因子 F を表現する。

$$f = \int_{\text{atom}} \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-17)$$

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_j f_j T_j \exp[2\pi i (hx_i + ky_j + lz_j)] \quad (2-18)$$

散乱長密度 ρ は結晶構造因子 F の逆フーリエ変換で表される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (2-19)$$

ここで、反射の指数 hkl と原子座標 x, y, z が求まっていれば、次式で散乱長密度を計算できる。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (2-20)$$

ここで、 V は単位格子の体積、 $F(000)$ は単位格子中の全散乱長 (XRD では全電子数、NPD では核密度の総和) である。 ρ の極大が原子位置に対応する。フーリエ合成では、原子座標から各反射の結晶構造因子を計算した後に、観測可能な反射データの指数から結晶内の散乱長密度分布を求める。

$$F(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp[2\pi i (hx_i + ky_j + lz_j)] \quad (2-21)$$

こうして得られた図形(フーリエ図)は実空間における単位胞の散乱長密度の分布を可視化する。XRD の場合、電子密度は 1 \AA^3 あたりの電子数で表され、単位は \AA^{-3} である。NPD の場合、核密度は 1 \AA^3 あたりの干渉性散乱長 b (fm) で表され、単位は $\text{fm} \cdot \text{\AA}^{-3}$ である。

前記の通りリートベルト解析では、回折強度を相互作用のない独立原子の散乱強度の総和として取り扱う。一方、実際の物質は共有結合などにより、近接原子との間に電子の供与などの相互作用を持つ。このような原子の間の電子密度・核密度分布の情報を実測回折プロファイルは持っている。それを得るためには結晶構造モデルを超えた解析手法として、フーリエ合成などにより電子密度・核密度分布を求めることが必要である。

観測された回折強度から実験的に求まるのは結晶構造因子の絶対値であるので、位相因子を α として次式のように表現できる。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)| \exp\{i\alpha(hkl)\} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2-22)$$

この位相因子 α を種々の解析法で求め、位相を含んだ完全な結晶構造因子を求めることが結晶構造解析の核心である。

差フーリエ合成とは、観測した結晶構造因子 F_{obs} の代わりに、リートベルト解析において仮定した結晶構造モデルの結晶構造因子 F_{calc} との差を係数としてフーリエ合成する方法である。

$$\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \{|F_{\text{obs}}(hkl)| - |F_{\text{calc}}(hkl)|\} \exp\{i\alpha(hkl)\} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2-23)$$

こうして得られた差分フーリエ図は、実際の構造と仮定した構造モデルとの間のずれを反映する。すなわち、実空間における単位胞内の残留散乱長密度 $\Delta\rho \equiv \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}}$ の分布を可視化する。このため差フーリエ合成は、新しい原子の位置を探索したり、モデルに含まれる原子座標や温度因子を修正するのに優れている。例えば、結晶中に取り込まれた過剰酸素や水素原子の位置を決定したり、原子間の結合電子の検出に有効な手段となっている。

フーリエ合成および差フーリエ合成は本来は無限積分である。しかし観測できる反射に限界があるため、級数打ち切り効果が必ず現れる。フーリエ合成では、この打ち切り効果によって実際には存在しないゴーストピークや負の電子密度が現れやすい。一方、差フーリエ合成では、位相が正しい場合には級数打ち切り効果がキャンセルされるため、級数打ち切り誤差を小さくすることができる。

2-4 X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)

2-4-1 基本原理

以下に XAFS の基本原理を説明する。本節全体の参考文献として[113]を使用した。

X線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) は内殻電子励起の分光である。X線吸収スペクトルには、X線エネルギーが内殻準位に一致したところで急峻な立ち上がりがあり、エネルギーとともに緩やかに減衰していく(Fig. 2-4-1)。このスペクトルを拡大すると、吸収端近傍に大きく波打つ構造があり、エネルギーの高い領域にも小さいながら緩やかな波打ち構造がある。前者を X線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)、後者を広域 X線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) と呼び、両者をまとめて X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) と総称する。

XANES スペクトルは内殻準位から空準位 (空軌道・バンド) および連続状態への遷移に対応するので、非占有軌道の状態密度を反映する。ただし、絶縁体や半導体ではホールができた内殻に外側の軌道が引き込まれ、その結果スペクトルが状態密度から大きく変わることには注意を要する。一方、EXAFS の波打ち構造は X線によって飛び出す電子と周囲の原子によって散乱される電子との干渉効果によって起こる現象であり、分光に回折現象が入り込んだものと考えられる。

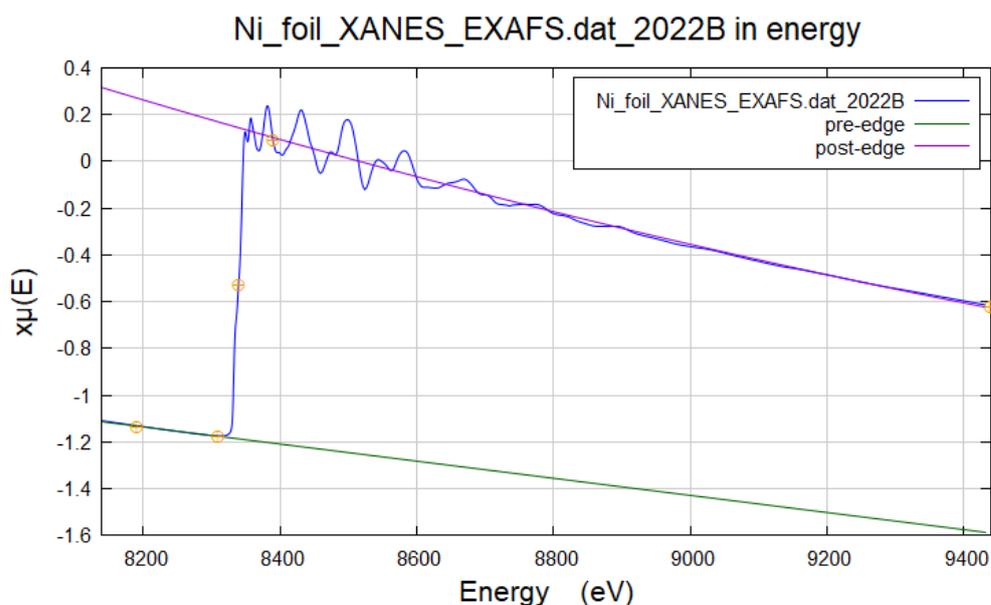


Fig. 2-4-1 本研究において測定された Ni foil の XAFS スペクトル。

XANES

XANES とは、XAFS 測定の吸収端付近の特性曲線のうち、ピークが立ち上がった直後数十 eV の領域を指す。XANES 測定は物質中の中心原子の電子構造や対称性を強く反映し、構成原子の価数などの電子状態や、配位環境などの対称性に関する情報が得られる。

電子状態については、一般的に価数が大きいほど吸収端が高エネルギー側にシフトすることが知られており、これを利用した価数評価が行われる(Fig. 2-4-2)。また配位環境に関しては、特定の対称性を持った原子サイトでのみ許容される電子遷移(例えば、双極子禁制 $1s \rightarrow 3d$ 遷移は中心対称性のないサイトでは許容になる)が吸収端の立ち上がり付近に観測される(プレピーク)ことがあり、これを利用して吸収元素の周囲の配位環境を推定することができる。

しかし、XANES の定量的な解析法はまだ確立していないのが現状で、理論計算や近似計算との比較や、カーブフィットによるピーク抽出、あるいは類似物質との単純なスペクトルの比較に留まっているという課題もある。

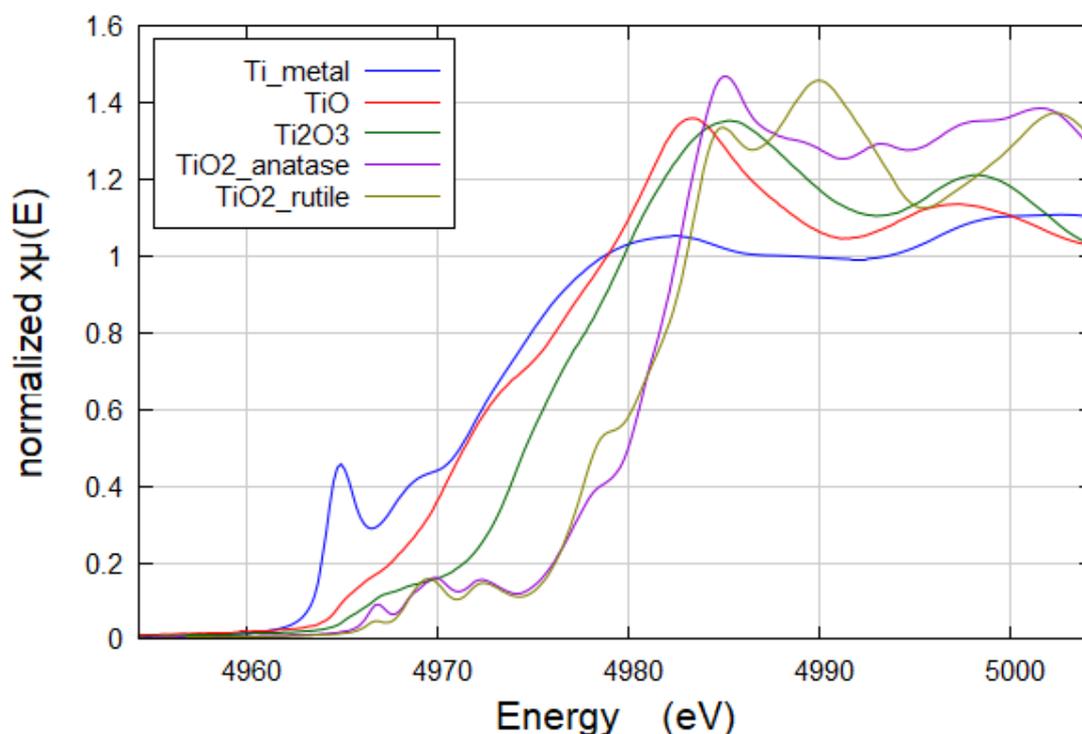


Fig. 2-4-2 Ti 金属および Ti 酸化物における Ti K-edge XANES スペクトル。本研究にて測定。Ti の価数とともに吸収端が高エネルギー側にシフトしている。

ここで銅酸化物超伝導体において、元素置換に伴う価数変化を XANES スペクトルから抽出して、注入されたキャリア数を評価した研究例を挙げる[114]。電子ドープ型超伝導体 $T' - \text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の Cu K-edge XANES スペクトルにおいて、Ce 置換による電子ドープに伴い Cu^{1+} が生成することで、プリエッジ付近の $1s - 4p\pi$ 遷移強度が増加し、メインエッジ付近の $1s - 4p\sigma$ 遷移強度が減少する(Fig. 2-4-3)。この強度変化が試料中に含まれる Cu^{1+} の割合に比例することが知られている。これを利用すると、例えば還元アニールによる $1s - 4p\pi$ 遷移強度の変化から Cu への電子ドープ量を評価することができる。

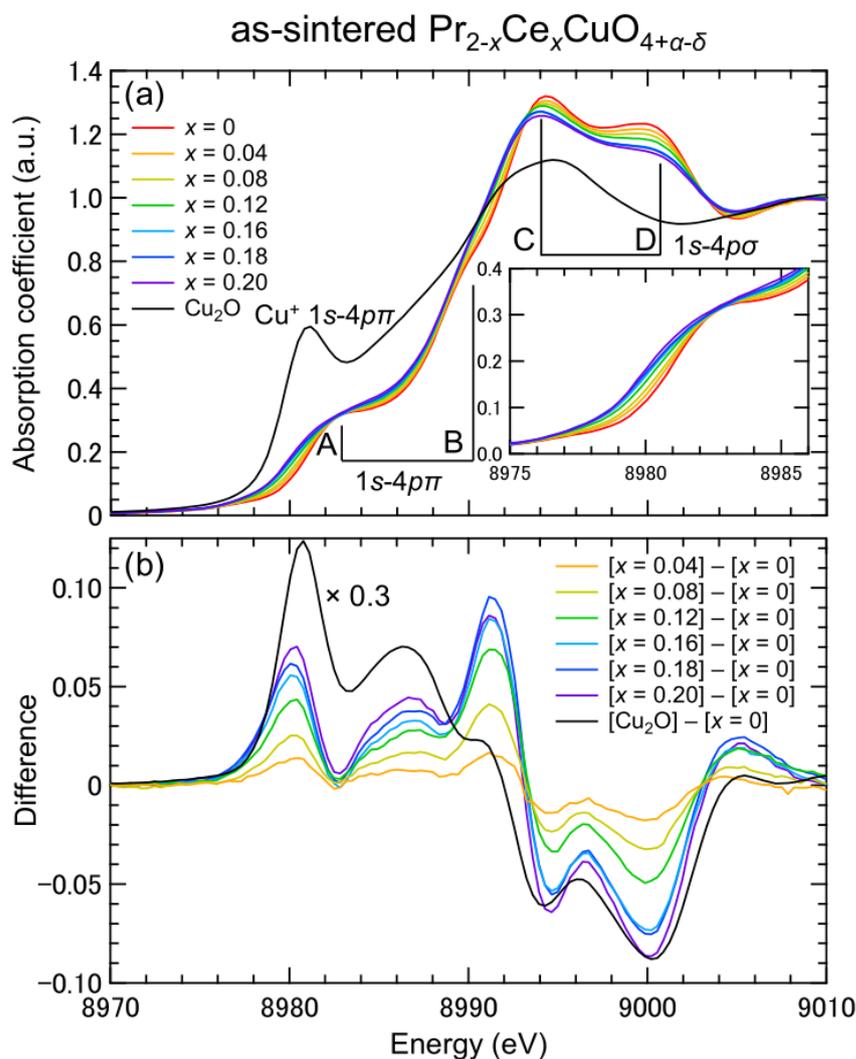


Fig. 2-4-3 $T' - \text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ における Cu K-edge XANES スペクトルの Ce 置換による変化[114]。Ce 置換による電子ドープに伴い Cu^{1+} が生成することで、プリエッジ付近の $1s - 4p\pi$ 強度が増加し、メインエッジ付近の $1s - 4p\sigma$ 強度が減少する。

2-4-2 測定原理

以下に XAFS の測定原理について簡潔に述べる。本節全体の参考文献として[115]を使用した。

物質に X 線を照射して吸収スペクトルを測定することを考える。入射 X 線強度 I_0 と透過 X 線強度 I の間には、以下の Lambert-Beer の法則が成立する。

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2-24)$$

ここで μ は線吸収係数、 t は試料の厚さである。一般的に μt を吸光度として取り扱う。これを用いると線吸収係数 μt は次式により求めることができる。

$$\mu t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2-25)$$

このように透過 X 線と入射 X 線の強度 I, I_0 を計測し、吸光度を算出する方法を透過法と呼び、原則的には、この方法で試料の吸収スペクトルを得る。

しかし、物質の濃度が極めて希薄な場合や X 線が透過しない試料を測定する際は吸収スペクトルが十分に得られないことがある。このような場合は、透過 X 線ではなく、試料との相互作用によって発生した二次的な蛍光 X 線を計測することで吸収スペクトルを得ることができる。この蛍光 X 線強度を計測し、吸光度を算出する方法を蛍光法と呼ぶ。

蛍光 X 線強度 F は、一般に次式で表される。

$$F = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} I_0 \left[1 - e^{-(\mu_T + \mu_T^F)t} \right] \quad (2-26)$$

ここで、 α は蛍光収率、 μ は目的元素(測定対象の元素)の吸収係数、 μ_T は目的以外の元素も含めた全体の吸収係数、 μ_T^F は蛍光 X 線に対する試料全体の吸収係数である。 μ_T は目的元素の吸収係数 μ と目的以外の吸収係数 μ' の和であるため、一般に F は μ に比例しない。しかし、以下のいずれかの条件を満たすときに限り、 F は近似的に μ に比例するとみなせる。

$$\text{試料が十分に薄い場合: } (\mu_T + \mu_T^F)t \ll 1 \Rightarrow F \cong \alpha I_0 \mu t \quad (2-27)$$

$$\text{試料が厚く希薄な場合: } (\mu_T + \mu_T^F)t \gg 1, \quad \mu_T \cong \mu' \Rightarrow F = \alpha \frac{\mu}{\mu' + \mu_T^F} I_0 \quad (2-28)$$

逆に、試料が厚く、かつ μ が大きい場合には、 F はほとんど μ に依存しなくなり、スペクトルから振動が減衰する。そのため、蛍光法を用いて測定する際には上記①または②の条件を満たす必要がある。すなわち、上記①②の条件を満たさない場合は、基本的に必ず透過法で測定するべきである。

2-4-3 KEK PF BL-9C: XAFS(その場観察)ステーション

本研究では、合成した $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料 (M = Ti, Cr, Co, Cu) 各元素の価数評価・電子状態評価を行うために、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光実験施設 Photon Factory (PF) BL-9C にて硬 X 線 XAFS 実験を行った。Table 2-4-1 にビームラインと XAFS 実験装置の概要を示す。

Table 2-4-1 KEK PF BL9C XAFS 測定装置の概要[116]

光源	<ul style="list-style-type: none"> • 2.5GeV PF リング 偏向電磁石(B09) • 最大蓄積電流 450 mA (Top-up 運転時) • 水平取り込み角 3.5 mrad
光学系	<ul style="list-style-type: none"> • カム駆動型水冷二結晶分光器[Si(111)] QXAFS 対応 • 集光用湾曲円筒ミラー (Rh コーティング)
エネルギー範囲	<ul style="list-style-type: none"> • 4 ~ 23 keV
エネルギー分解能	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$ (9 keV)
ビームサイズ	<ul style="list-style-type: none"> • 0.8 mm (H) x 0.6 mm (V)
ビーム強度	<ul style="list-style-type: none"> • 1×10^{11} photons/s (8 keV)
公開している装置	<ul style="list-style-type: none"> • 標準 XAFS 測定装置 (透過法、蛍光法) • Quick Scan XAFS 測定装置
検出器	<ul style="list-style-type: none"> • 電離箱 (5 cm、17 cm、31cm) • ライトル検出器 • 7 素子シリコンドリフト検出器 (SDD)
リモート/メールイン測定	<ul style="list-style-type: none"> • 可 (詳細は PF-XAFS メールイン代行測定 を参照)
特記事項	<ul style="list-style-type: none"> • 持ち込み装置: 可 (詳細は担当者にご相談ください) • 実験ハッチのサイズ 3.2 m (L) x 3.15 m (W) x 2.6 m (H) • 実験ハッチ扉のサイズ 2.7 m (W) x 2.5 m (H) • 実験定盤のサイズ 2000 mm (L) x 900 mm (W) • 電気 (最大 20A x2 系統) および各種高圧ガス使用可能 • 通常は室温、大気圧下での実験となります。 • 温度制御可能なクライオクーラー (300 ~ 20K、真空槽) • 自動ガス混合装置と連動した電気炉による in situ 実験

測定方法

本研究では、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Pr L_{III} -edge, Ni K -edge および M K -edge (M = Ti, Cr, Co, Cu) において XAFS 測定を行った。

- 試料は窒化ホウ素 (BN) と混合して、測定に適した濃度に調製した。具体的には、エッジジャンプ $\Delta\mu t$ が 1.0 を超えない範囲でなるべく大きくなるように、かつ吸収端直後の吸光度 $\mu(+)\text{t}$ が 4.0 を超えないように、試料と BN の重量を決定した。この計算には名古屋大学シンクロトン光研究センターが配布する吸収係数計算プログラム AbsC [117]を使用した。
- この混合粉末を直径 4.4 mm、厚さ 0.5~1.5 mm 程度のペレットに成形した。このペレットをスコッチテープで挟んで試料台にセットして XAFS 測定を行った。スコッチテープごと測定しても、臭素 Br 以外の元素に対しては結果に影響を与えないことが分かっている。[118]
- Pr L_{III} -edge と Ni K -edge は、十分な強度のスペクトルが得られるため、透過法にて測定を行った。一方、ドーパント M は含有量が少なく、透過法では十分な強度のスペクトルが得られないため、M K -edge に対しては蛍光法を用いて測定を行った。なお、蛍光法は濃度の高い試料に対しては正しいスペクトルを与えない点に注意が必要である[113]。
- Co K -edge と Cu K -edge に対しては、検出器にライトル検出器を用いた。これらは透過法では測定が困難なものの、半導体検出器を用いて測定するには濃度が高すぎるためである(半導体検出器では強いシグナルに対して数え落としなどの不具合が発生する)。
- Ti K -edge と Cr K -edge に対しては、検出器に半導体検出器の一種であるシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた。これらはライトル検出器でも測定が困難なほど希薄であった。Ti K -edge 測定の際には適切な蛍光フィルターが存在しないため弾性散乱などのノイズが大きく、また、Cr K -edge は Pr L_{III} -edge と吸収端が接近しているため Pr 由来の蛍光 X 線が同時に発生しており、これらのシグナルをエネルギー分解して測定する必要があった。
- 各元素の吸収端測定にあたり、ビームライン備え付けの金属箔 Ti, Cr, Co, Ni, Cu を用いて分光器のエネルギー校正を行った。Pr L_{III} -edge に対しては、吸収端が最も近い Cr K -edge を利用してエネルギー校正を行った。エネルギー校正における吸収端の位置は、XANES スペクトルの立ち上がり部分の一次微分が最大になる個所として決定した。
- 各元素の単純酸化物 MO_x を価数標準として持参し XAFS 測定を行った。これらの試料も同様に BN を用いて適切な濃度のペレットに調製した。0 価(金属単体)の標準試料としてはエネルギー校正で用いたビームライン備え付けの金属箔をそのまま使用した。

データ解析

- 得られた XAFS スペクトルは、Demeter (Athena / Artemis) ソフトウェア[119] を用いて解析した。本研究では特に XANES スペクトルに着目し、各元素の価数とそのドーピングによる変化に着目して解析を行った。
- 得られたスペクトルから pre-edge および post-edge を差し引き、エッジジャンプが 1 となるように規格化した。すなわち、吸収端の手前側で $\mu t = 0$ 、吸収端の十分後方で $\mu t = 1$ となるようにスペクトルを規格化した(Fig. 2-4-4)。

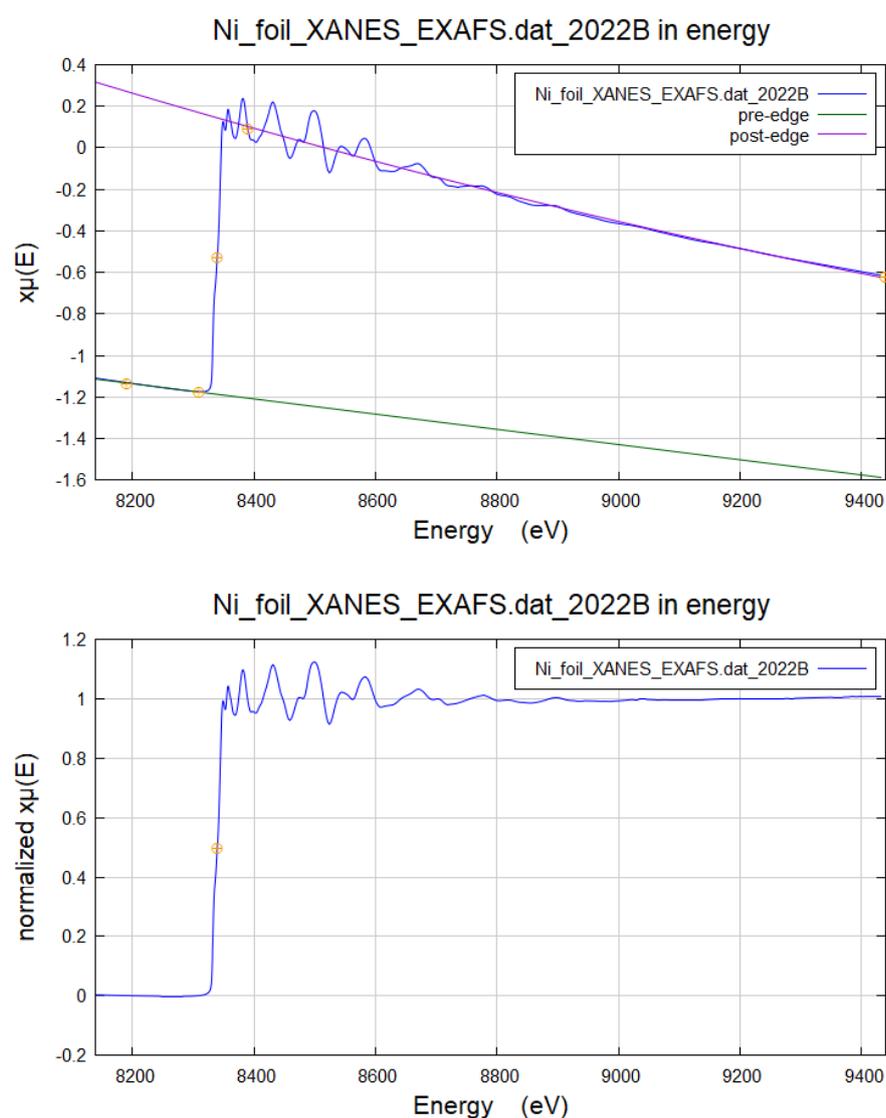


Fig. 2-4-4 XAFS スペクトルの規格化。(上)実測スペクトルと pre-edge および post-edge、(下)エッジジャンプが 1 となるよう規格化されたスペクトル。ここに示すデータは、エネルギー校正に用いた Ni foil の XAFS スペクトルである。

2-5 熱起電力測定(ゼーベック係数)

2-5-1 Seebeck 効果の基礎

Seebeck 効果とは、物質に温度差 ΔT を与えたときに起電力 ΔV を生じる現象で、(2-5-1)式のように表すことができる。ゼーベック係数 S が物質固有の量で、実際の測定では ΔT と ΔV を測定して S を導出する。

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2-29)$$

(ΔV ; 起電力、 S ; Seebeck 係数、 ΔT ; 温度差)

ゼーベック効果の直感的な説明は、Fig. 2-5-1 のように、高温側のキャリアが低温側へ熱拡散することで試料内に電荷の偏りが生じることである。これは、キャリアの熱拡散と、それにより生じた試料内電場によるドリフト電流が釣り合った定常状態である。加熱した方(高温側)を電圧の+ (プラス) 方向とすると、キャリアが電子の場合はプラス、ホールの場合はマイナスの熱起電力が生じる。ゼーベック係数の定義式(1) にマイナスが付いているので、結果的にキャリアが電子の場合 $S < 0$ 、ホールの場合 $S > 0$ となり、 S の符号はキャリアの正負に一致する。

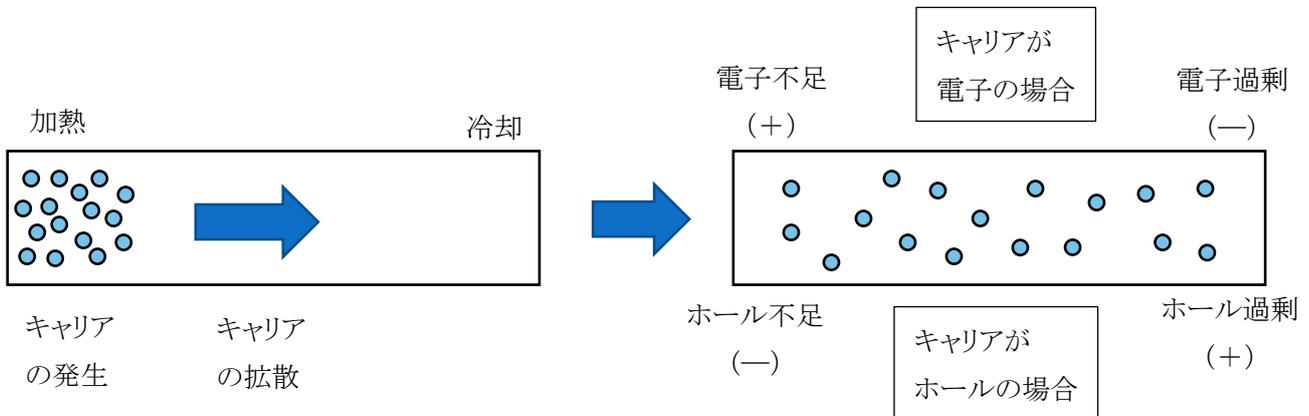


Fig. 2-5-1 ゼーベック効果の模式図

半導体の場合、温度変化によりキャリア数密度が指数関数的に変化するため、一般に S の値も大きく、典型的に数百 $\mu\text{V/K}$ 程度になる。一方、金属の場合はキャリア数密度はほとんど変化せず、キャリアの偏りは主に熱拡散によるので、一般に S の値は小さく、典型的に数 $\mu\text{V/K}$ 程度である。

定性的に言えば、金属のゼーベック係数は温度に比例し、その符号はキャリアの符号と一致する。キャリア数が増加すると S の絶対値が減少(キャリア数が減少すると S の絶対値が増加)する。

熱電効果に関する基礎理論を説明する。本節全体の参考文献として[120][121][122]を使用した。

線形応答理論によると、試料に電場 \mathbf{E} および温度勾配 ∇T が存在する場合、試料には以下の電流密度 \mathbf{J} および熱流密度 \mathbf{Q} が生じる。

$$\mathbf{J} = K_0 \mathbf{E} + \frac{K_1}{q} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) \quad (2-30)$$

$$\mathbf{Q} = \frac{K_1}{q} \mathbf{E} + \frac{K_2}{q^2} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) \quad (2-31)$$

ただし、 q はキャリアの電荷（電子は $q = -e$ 、ホールは $q = +e$ ）、 μ は化学ポテンシャルである。

ここで、

$$K_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n L(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2-32)$$

$$f_{FD}(\varepsilon, T) \equiv \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-33)$$

ただし、 $f_{FD}(\varepsilon, T)$ はフェルミ分布関数である。また、 $L(\varepsilon, T)$ はスペクトル伝導度と呼ばれる量で、「エネルギー ε に存在する電子の電気伝導度 $\sigma(T)$ へ寄与できる能力の和」を表している。

電気伝導度 $\sigma(T)$ は、温度勾配 ∇T が無いときの電場 \mathbf{E} と電流密度 \mathbf{J} の比である。

また、ゼーベック係数 $S(T)$ は、電流密度 \mathbf{J} が無いときの電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T の比である。

さらに電子熱伝導度 $\kappa(T)$ は、電流密度 \mathbf{J} が無いときの熱流密度 \mathbf{Q} と温度勾配 ∇T の比である。

$$\mathbf{J} = \sigma(T) \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = S(T) \nabla T, \quad \mathbf{Q} = \kappa(T) (-\nabla T) \quad (2-34)$$

すると、線形応答の範囲内で、これらの熱電物性 $\sigma(T)$, $S(T)$, $\kappa(T)$ は以下のように表される。

$$\sigma(T) = K_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon L(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2-35)$$

$$S(T) = \frac{1}{qT} \frac{K_1}{K_0} = \frac{1}{qT} \frac{1}{\sigma(T)} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu) L(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \right] \quad (2-36)$$

$$\kappa(T) = \frac{1}{q^2 T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) = \frac{1}{q^2 T} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 L(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \right] - S^2(T) \sigma(T) T \quad (2-37)$$

これらが熱電物性を考える際の基本式である。

ここで、これらの熱電物性の式に含まれる以下の関数 F_{Wn} に着目する。

$$F_{W0} \equiv -\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \quad (2-38)$$

$$F_{W1} \equiv (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2-39)$$

$$F_{W2} \equiv (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2-40)$$

これらの関数のグラフを Fig. 2-5-2 に示す。いずれも化学ポテンシャル近傍の数 $k_B T$ の領域にしか有意な値を持たず、それ以外ではほとんどゼロである。これらの関数 F_{Wn} とスペクトル伝導度 $L(\varepsilon, T)$ の積が熱電物性の式において被積分関数として存在していることから、 F_{Wn} は $L(\varepsilon, T)$ に対する積分の領域を制限する窓関数と見なすことができる。

$\sigma(T)$, $S(T)$, $\kappa(T)$ に対して、それぞれ F_{W0} , F_{W1} , F_{W2} が主に寄与している。これらの窓関数 F_{Wn} が有意な値をとる領域に着目すると、これらの熱電物性に寄与する電子のエネルギー領域が異なることが分かる。たとえば、 $\sigma(T)$ はフェルミ面上の電子・ホールによって決まるのに対し、 $S(T)$ はフェルミ面から約 $1.6 k_B T$ 離れたところにある電子とホールが大きな寄与を持つことが分かる。

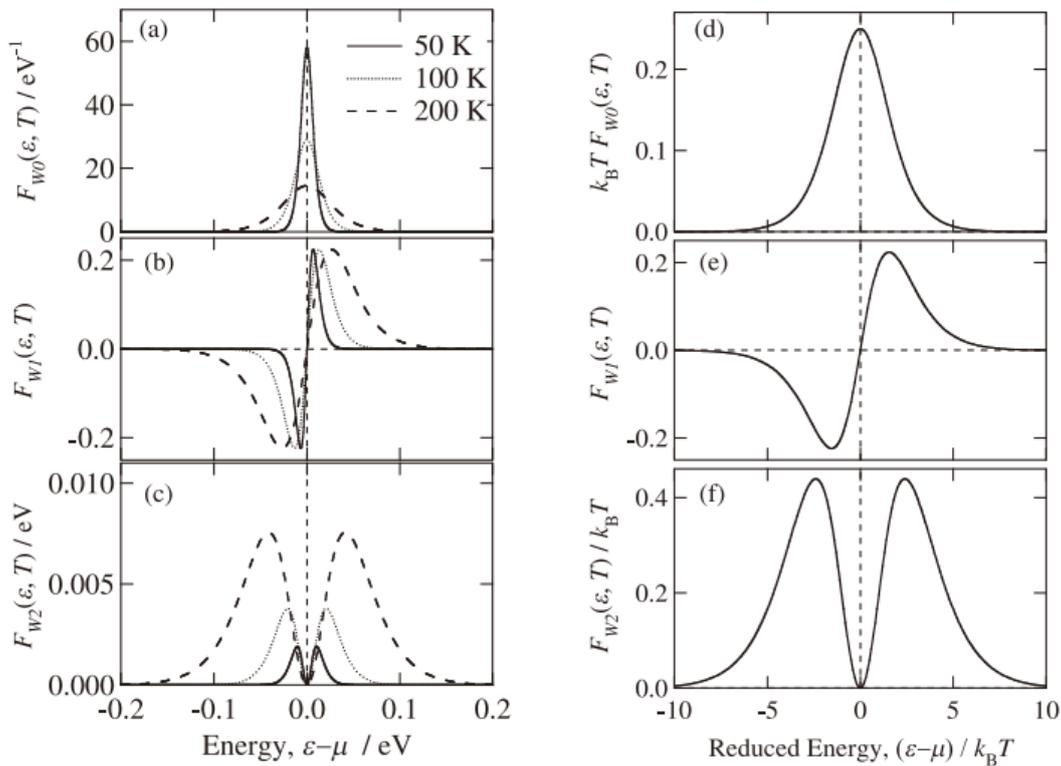


Fig. 2-5-2 熱電物性の理論式に含まれる窓関数 F_{Wn} ($n = 0, 1, 2$)。いずれも[120]より引用。

ここで典型的な等方的な金属の場合、ボルツマン輸送方程式と緩和時間近似を用いることにより、スペクトル伝導度を状態密度 $D(\varepsilon)$ 、群速度 $v(\varepsilon)$ 、緩和時間 $\tau(\varepsilon, T)$ を用いて表される。

$$L(\varepsilon, T) = \frac{1}{3} q^2 \tau(\varepsilon, T) D(\varepsilon) v^2(\varepsilon) \quad (2-41)$$

化学ポテンシャル近傍の狭いエネルギー領域 ($\varepsilon - \mu \approx \text{数 } k_B T$) において、群速度と緩和時間のエネルギー依存性は無視できると考えられる。さらに状態密度はエネルギーの一次関数として近似できると考えられる。すると、スペクトル伝導度はエネルギーの一次関数で近似できる。

$$L(\varepsilon, T) \approx L(\mu, T) + (\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial L(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} \quad (2-42)$$

この結果、熱電物性は以下の式で表される。

$$\sigma(T) \approx L(\mu, T) \quad (2-43)$$

$$S(T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q} \frac{1}{L(\mu, T)} \left[\frac{\partial L(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} \quad (2-44)$$

$$\kappa(T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q^2} L(\mu, T) \quad (2-45)$$

ただし $\kappa(T)$ を表す式 (2-37) の第 2 項 ($-S^2 \sigma T$) は一般的に第 1 項と比べて小さいため無視した。電気伝導度 $\sigma(T)$ と電子熱伝導度 $\kappa(T)$ の比例関係はビーデマン・フランツ則として知られている。また、ゼーベック係数 $S(T)$ が温度に比例する振る舞いはモットの式として知られている。

これらの式は典型的な金属の熱電物性を議論する際に用いられるが、化学ポテンシャル近傍でのスペクトル伝導度をエネルギーの 1 次関数で近似することで得られている。すなわち、化学ポテンシャル近傍の数 $k_B T$ において、スペクトル伝導度がエネルギーの 1 次関数では記述できない場合には、電気伝導度に異常な温度依存性が観測されたり、モットの式やビーデマン・フランツ則では予測不可能なゼーベック係数や熱伝導度が出現したりする。

2-5-2 Seebeck 効果の測定原理

sample の片側に heater を取り付け、ある温度差を与えたときの起電力の値とそのときの温度差の絶対値を熱電対で同時に測定すれば S を求めることができる。

しかし現実には、heater で温度差を与えてなくても様々な要因により sample の温度は一定ではなく、電圧計内の温度の不均一により offset の起電力が発生している。その offset 起電力を排除するために heater-off のときと heater-on のときの起電力を測定し、その差から実際の熱起電力を求める。

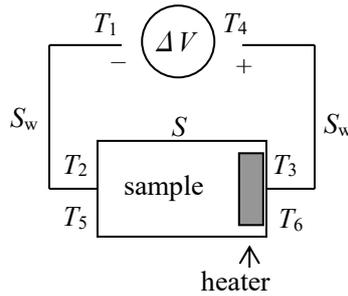


Fig. 2-5-3 熱起電力の測定原理

まず、heater-off の場合の sample の各温度を Fig. 2-5-3 のように仮定する。電圧計内で端子によって温度が T_1, T_4 と異なるのは電圧計内の温度の不均一を表しており、heater-off であっても sample の温度が一定でないのは T_2, T_3 で表されている。 S_w, S はそれぞれ電圧ワイヤー及び sample のゼーベック係数である。このときの起電力 ΔV_1 は

$$\Delta V_1 = \int_{T_1}^{T_2} S_w dt + \int_{T_2}^{T_3} S dt + \int_{T_3}^{T_4} S_w dt \quad (2-46)$$

heater-on にして、sample 右側の温度 T_3 が T_6 に上昇し、同時に sample 左側の温度 T_2 が T_5 に変化したときの起電力 ΔV_2 は

$$\Delta V_2 = \int_{T_1}^{T_5} S_w dt + \int_{T_5}^{T_6} S dt + \int_{T_6}^{T_4} S_w dt \quad (2-47)$$

辺々引くと

$$\Delta V_2 - \Delta V_1 = \int_{T_2}^{T_5} S_w dt + \int_{T_3}^{T_2} S dt + \int_{T_5}^{T_6} S dt + \int_{T_6}^{T_3} S_w dt \quad (2-48)$$

$$= \int_{T_2}^{T_5} S_w dt - \int_{T_2}^{T_5} S dt + \int_{T_3}^{T_2} S dt + \int_{T_2}^{T_5} S dt + \int_{T_5}^{T_6} S dt - \int_{T_3}^{T_6} S_w dt \quad (2-49)$$

$$= \int_{T_3}^{T_6} (S - S_w) dt - \int_{T_2}^{T_5} (S - S_w) dt \quad (2-50)$$

$$\approx (S - S_w)(\Delta T_H - \Delta T_C) \quad (2-51)$$

ここで $\Delta T_H \equiv T_6 - T_3$, $\Delta T_C \equiv T_5 - T_2$ であり、それぞれ hot side, cold side における温度差を表す。

$\Delta V_2 - \Delta V_1$ は観測値で、 S_w は後述する装置校正により別途求めるので、 ΔT_H と ΔT_C を知ることができれば S を求めることができる。

$\Delta T_H - \Delta T_C$ は熱電対で測定する。今の場合、温度の絶対値ではなく、温度差の絶対値だけを測定すればよいので、 0°C 基準点を使わずに、ゼーベック係数が S_1, S_2 からなる熱電対を **sample** に接続する。

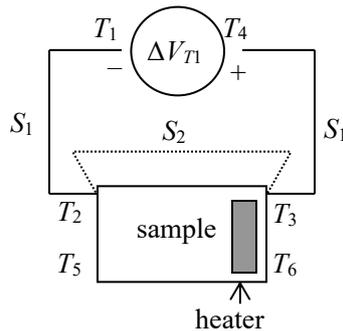


Fig. 2-5-4 熱電対による試料温度の測定

heater-off の場合の熱電対が生じる起電力 ΔV_{T1} は

$$\Delta V_{T1} = \int_{T_1}^{T_2} S_1 dt + \int_{T_2}^{T_3} S_2 dt + \int_{T_3}^{T_4} S_1 dt \quad (2-52)$$

heater-on の場合は、cold side の温度 T_2 が T_5 まで、hot side の温度 T_3 が T_6 まで変化したとすると、起電力 ΔV_{T2} は

$$\Delta V_{T2} = \int_{T_1}^{T_5} S_1 dt + \int_{T_5}^{T_6} S_2 dt + \int_{T_6}^{T_4} S_1 dt \quad (2-53)$$

辺々引くと

$$\Delta V_{T2} - \Delta V_{T1} = \int_{T_3}^{T_6} (S_2 - S_1) dt - \int_{T_2}^{T_5} (S_2 - S_1) dt \quad (2-54)$$

$$\approx (S_2 - S_1)(\Delta T_H - \Delta T_C) \quad (2-55)$$

ある温度差を与えたときの熱電対の熱起電力は理科年表等で調べることができるので、試料に生じた温度差 $\Delta T_H - \Delta T_C$ を得ることができる。これから S を得ることができる。

2-5-3 試料・装置のセッティング

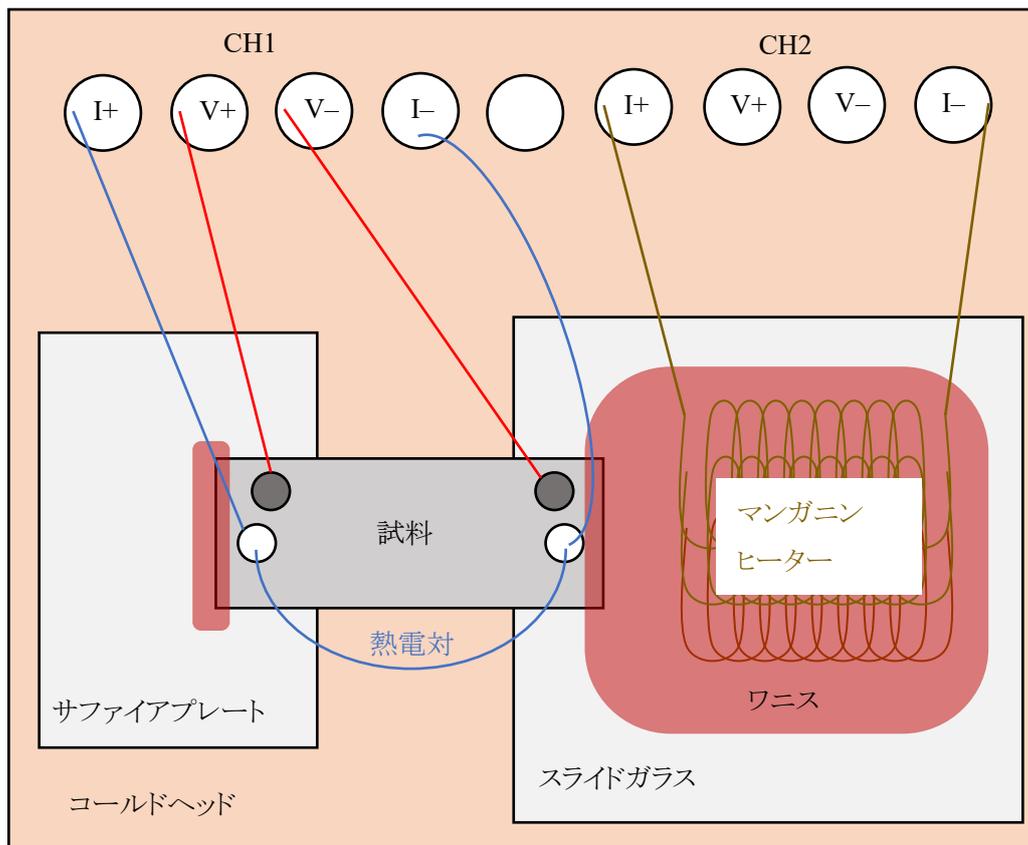
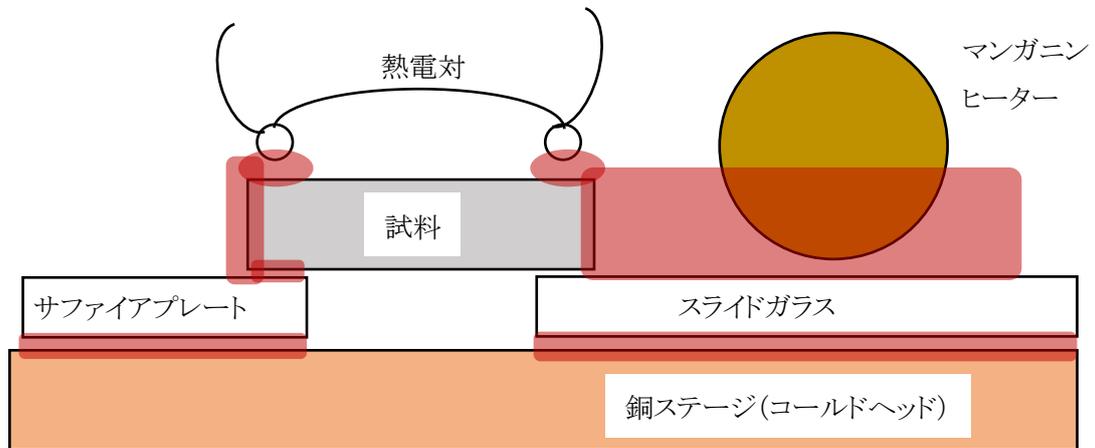


Fig. 2-5-5 Seebeck 測定の設定モード図。(上)正面から見た図、(下)真上から見た図。

Gifford – McMahon 冷凍機 (GM 冷凍機) を用いて、室温から約 10 K の温度範囲でゼーベック係数の温度変化を測定した。実際の測定方法について、以下に要点を列挙する。

- Seebeck 測定に用いる試料は、なるべく長い方が試料に温度差が付きやすいため、今回は 3~4 mm 程度の長さのペレット試料を用いた。原理的に試料の形状は問わないが、精度良い測定のためなるべく細長い直方体に近い形状の試料を用いた。
- 試料の熱起電力を測定するワイヤーには熱起電力の小さい銅線 (Nilaco, $\phi 50\mu\text{m}$) を用い、銀ペーストを用いて試料に接着した。
- 試料の温度差を測定する熱電対は、低温において十分な熱起電力を確保するため、タイプ E 熱電対 (クロメル – コンスタンタン) を用いた。使用したワイヤーは Nilaco, $\phi 25\mu\text{m}$ で、クロメルとコンスタンタンの接続部分ははんだ付けて固定した。また、試料と電氣的に接触しないように、試料への接着には絶縁性のワニス GE7031 を用いた。
- 試料の cold side (ステージ温度と同一に保つ側) は、熱伝導性の良いサファイアプレートを用いてコールドヘッドに固定した。一方、試料の hot side (ヒーターにより熱せられる側) は、熱伝導性の悪いガラス板を用いてコールドヘッドに固定した。
- 試料に熱を与えるヒーターにはマンガニン線を用いた。70~80cm 程度の長さを取り、スパイラル状に巻き付けてワニスで固めて用いた。マンガニンヒーターはガラス板上に載せてステージから断熱させるとともに、試料との間をワニスで埋めることで伝熱経路を確保した。
- 試料の熱起電力測定には Keithley 2182A nanovoltmeter、熱電対の熱起電力測定には Keithley 2010 multimeter、マンガニンヒーターへの電流供給には Advantest R6144 current generator を用いた。また銅ステージ (コールドヘッド) の温度測定および温度調節には LakeShore 331 Temperature Controller を用いた。
- 試料および熱電対の熱起電力は、hot side (マンガニンヒーターに近い方) をプラスとして測定した。また、タイプ E 熱電対の起電力と温度の換算には NIST ITS-90 Thermocouple Database に掲載の起電力表[123]を用いた。
- あらかじめ鉛ペレット (高純度化学、純度 3N) のゼーベック係数を測定しておき、これを鉛のゼーベック係数の文献値[124]と比較することで、装置関数 (ワイヤーのゼーベック係数) を求めた。実際の測定では、この装置関数の補正することで試料の真のゼーベック係数を求めた。

2-6 電気抵抗率測定

直流 4 端子法による電気抵抗率測定を行い、試料の伝導特性(金属的 or 半導体的)を調べた。Gifford – McMahon 冷凍機 (GM 冷凍機)を用いて、室温から約 10 K の温度範囲で測定した。

2-6-1 測定原理

直流 4 端子法では、外側の 2 本の電流端子に直流電流を流し、内側の 2 本の電圧端子間の電圧を読み取ることで、電気抵抗率に換算する。Ohm の法則から R を求め、次式を用いて電気抵抗率に換算した。

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{L} \quad (2-56)$$

ここで、 I は試料に流す電流、 V は試料の電圧端子間の電圧、 S は試料の断面積、 L は電圧端子間の距離である。直流 4 端子法では、内部抵抗が試料の抵抗よりもはるかに大きい電圧計を用いることで、電圧端子の接触抵抗やリード線の抵抗の影響を受けることなく、正確に試料の測定ができる。ただし、この過程で発生した電圧 V は、試料ステージの温度不均一性による熱起電力の寄与 V_{cont} を含んでいる。したがって測定される電圧は、試料に由来する電圧を V_{sample} とすると $V = V_{\text{sample}} + V_{\text{cont}}$ となる。 V_{cont} は温度勾配のみに依存して電流の正負に依存しないため、試料に流す電流の極性を反転させることで取り除くことができ、電流が +、- のときの電圧はそれぞれ次式で表すことができる。

$$V^+ = V_{\text{sample}} + V_{\text{cont}} \quad (2-57)$$

$$V^- = -V_{\text{sample}} + V_{\text{cont}} \quad (2-58)$$

したがって、2 式の差をとり 2 で割れば、 V_{sample} を求めることができる。そこで、測定では V^+ と V^- を交互に測定し、電気抵抗率の温度依存性を測定した。

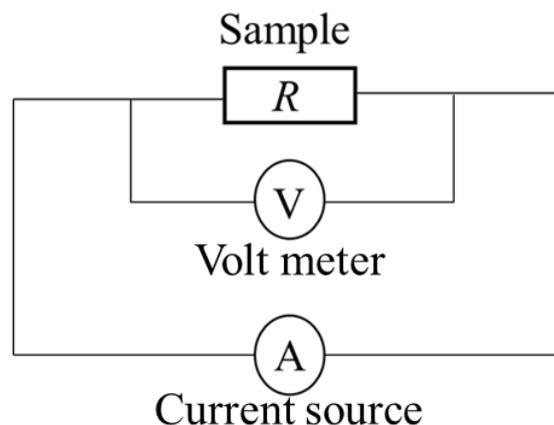


Fig. 2-6-1 直流 4 端子法における回路の概略図



Fig. 2-6-2 (左)電気抵抗・熱電能測定用 10 K GM 冷凍機の外観、(右上)コールドヘッド部分、(右下)端子付けされた測定試料(目盛は 0.5 mm)

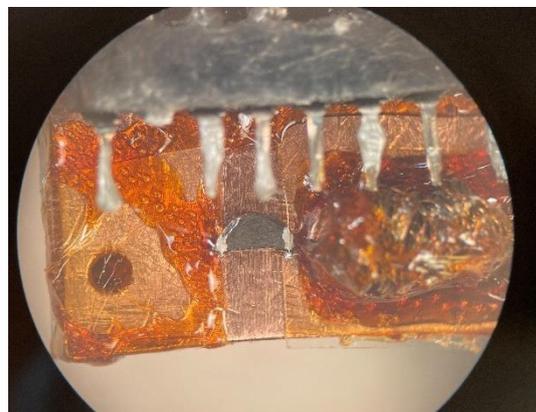


Fig. 2-6-3 10K GM 冷凍機を用いた、Seebeck 測定の試料セッティングの実際の様子。

2-7 磁化測定

SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行い、試料の磁気特性を評価するとともに 2 K での超伝導の有無を確認した。

2-7-1 磁化測定装置 (SQUID 磁束計)

磁化測定には、横浜国立大学機器分析センター所有の SQUID 磁束計 S700X-R (Cryogenic limited 社製) [125] を用いた (Fig. 2-7-1)。この装置は通常の使用において、2~300 K の温度範囲で直流磁化と交流磁化を測定することが可能である。オプションとして ^3He プローブを使用することで 0.3 K までの直流磁化が測定可能である。最大印加磁場は設計上 7 T であるが、使用上の安全を見込んで常用最大 5 T としている。



Fig. 2-7-1 SQUID 磁束計 S700X-R の外観。

2-7-2 測定方法

- 数 mg ~ 数十 mg 程度の試料を秤量し、薬包紙に包んだ後、カプセルに封入し、ストロー内にセットした(Fig. 2-7-2)。これらの薬包紙・カプセル・ストローはすべて非磁性の材質なので、特に本試料のように Curie 常磁性が常に観測される系ではその磁化は無視できる。
- 本装置は測定時に、ピックアップコイル内で試料を±2 cm 上下させて、コイルに生じる電圧を読み取り、試料の位置を特定してその磁化を読み取る。その際、試料の上下の環境が対称でないと精度良く試料位置と磁化を読み取れない。そのため、少なくとも試料の上下 2 cm は対称になるようにカプセルやストロー等を配置した。
- 本装置は冷却した交換ガス(ヘリウムガス)を吹き付けて試料を冷却するため、試料がカプセルに密閉されていると十分な冷却が行えないだけでなく、カプセル内に閉じ込められた空気などのガスが低温で凝縮して、特に酸素などの磁性がバックグラウンドに乗ってしまう。そのため、カプセルの一部にピンセットで穴をあけて、交換ガスが流れる経路を確保した。
- 試料の形状は問わない。粉末試料やペレット試料を用いた。厳密には反磁場補正などを行う場合には試料形状を正確に定義する必要があるが、本測定では主に Curie 常磁性程度の磁化が観測される程度だったので、試料形状には厳密にこだわらなかった。
- 試料の入ったストローをサンプルロッドの先端に銅ワイヤーを用いて固定して、磁束計内に導入した。試料導入・交換は室温 300 K にて行い、試料導入後に交流消磁 (Degaussing) を行い試料と装置内の残留磁化を消去したのち、ゼロ磁場で目的の測定温度まで冷却した。その後磁場を印加して昇温しながら磁化測定し、測定最高温度に到達したら再度冷却して磁化を測定した。この場合、昇温過程がゼロフィールドクール (ZFC), それに続く冷却過程がフィールドクール (FC) 条件での測定に対応する。



Fig. 2-7-2 SQUID 磁化測定に用いる試料のセッティング

2-7-3 試料の典型的な磁性

本試料 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の磁化は、主に次の二つの寄与からなると考えられる。

- (i) Pr および Ni, M イオンの磁気モーメントによる Curie-Weiss 常磁性
- (ii) パウリ常磁性および微量不純物 Ni の飽和磁化からなる常磁性的な寄与

この二つの寄与を考慮すると、磁化率の温度変化 $\chi(T)$ は次式でモデル化できる。

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + P \quad (2-59)$$

ここで C は Curie 定数、 θ は Weiss 温度、 P は温度に依存しない定数部分 (パウリ常磁性など) である。第一項が Curie-Weiss 常磁性の寄与、第二項がパウリ常磁性の寄与である。測定された磁化率を式にフィッティングすることにより各パラメータ C , θ , P を求め、さらに Curie 定数 C から次式により有効ボーア磁子数 p を求めることができる。

$$C = \frac{N_A p^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (2-60)$$

$$p = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (2-61)$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2-62)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数、 g_J はランダウの g 因子である。また、 J, S, L はそれぞれ、全角運動量、スピン角運動量、軌道角運動量である。

Curie 定数から有効ボーア磁子数を求める際は、以下の数値的關係を用いると便利である。

$$\frac{C}{(\text{emu K})/(\text{mol Oe})} = 0.125 p^2 \quad \Leftrightarrow \quad p = \sqrt{\frac{8.00 C}{(\text{emu K})/(\text{mol Oe})}} \quad (2-63)$$

実際の測定では、微量不純物 Ni の強磁性成分が複雑な温度変化をするため、これを解析的な式でモデル化することは難しい。そこで、Ni の磁気モーメントが印加磁場 1 T 以上で飽和する [58] ことを利用して、印加磁場 $B_1 = 3$ T と $B_2 = 5$ T でそれぞれ磁化 M を測定し、それらを差し引くことで磁化率を求めた。これにより原理的には Ni の強磁性成分を打ち消すことができる。

$$\chi(T) = \frac{M(B_2) - M(B_1)}{B_2 - B_1}, \quad (B_1 = 3 \text{ T}, \quad B_2 = 5 \text{ T}) \quad (2-64)$$

この解析方法では、特に $T < 10$ K において $\chi - T$ 曲線が大きく歪むことが分かっている。これは低温かつ強磁場での測定であるため、Brillouin 関数の線形近似の条件である $\mu_B B / k_B T \ll 1$ が成立しなくなっていると考えられる。ゆえに、これらの解析はすべて $T > 10$ K の範囲内のみで行った。

2-8 参考文献

- [94] メカニカルアロイング法による新材料の作製
荻野喜清, 粉体工学会誌 **29**, 906 (1992).
DOI: <https://doi.org/10.4164/sptj.29.906>
- [95] メカノケミカル法の可能性～ナノ粒子設計と資源の高付加価値化～
齋藤文良, 粉砕 **51**, 24 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2008006>
- [96] 研究用粉砕機 遊星型ボールミル premium line P-7 (フリッチュ・ジャパン株式会社 Fritsch Japan Co.,Ltd)
<http://www.fritsch.co.jp/premiumlinep-7.html> (参照 2023/11/29)
- [97] Rietveld analysis software for J-PARC.
R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, and T. Kamiyama, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **600**, 94 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.056>
- [98] Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to the Pawley method in Z-Rietveld.
R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki, and T. Kamiyama, J. Appl. Crystallogr. **45**, 299 (2012).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889812003998>
- [99] 粉末 X 線解析の実際 (第 3 版)
中井泉, 泉富士夫, 朝倉書店 (2021). ISBN: 978-4-254-14109-2
(主要引用箇所 §7 X 線結晶学入門 p.122-129, §8 リートベルト法 p.130-141)
- [100] 多目的 X 線回折装置 SmartLab | 横浜国立大学 機器分析評価センター
https://www.iac.ynu.ac.jp/item_search/machine_list/XRD_SmartLab (参照 2023/11/25)
- [101] 茨城県材料構造解析装置 iMATERIA 「次世代新中性子源 J-PARC により広がる新しい材料科学」
石垣 徹, まてりあ 第 48 巻 第 7 号, 351-352 (2009).
- [102] 材料構造解析装置 (BL20/iMATERIA) 茨城県中性子ビームライン (Ibaraki Neutron Beamline)
https://www.pref.ibaraki.jp/sangyo/kagaku/tyusei/equipment.html#iMATERIA_equipment (参照 2023/11/25)
- [103] BL20 iMATERIA 茨城県材料構造解析装置 | J-PARC MLF(物質・生命科学実験施設)
<https://mlfinfo.jp/ja/bl20/> (参照 2023/11/25)
- [104] Neutron scattering lengths and cross sections
<https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (参照 2023/11/25)
- [105] Absorption corrections for neutron diffraction.
K. D. Rouse, M. J. Cooper, E. J. York and A. Chakera, Acta Cryst. A **26**, 682 (1970).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739470001687>
- [106] Absorption corrections for neutron diffraction.
A. W. Hewat, Acta Cryst. A **35**, 248 (1979).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739479000449>
- [107] Z-Rietveld と Z-3D を用いた結晶構造解析 (2022 年度 中級者向け Z-Code 講習会)
神山崇, Z-Code 実習 中級テキスト ver. 3.5 配布版 (2022/11/25)
- [108] A reconciliation of extinction theories.
T. M. Sabine, Acta Cryst. A **44**, 368 (1988).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767388000613>
- [109] Extinction in time-of-flight neutron powder diffractometry.
T. M. Sabine, R. B. Von Dreele and J.-E. Jørgensen, Acta Cryst. A **44**, 374 (1988).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767388000625>

[110] The approximation of asymmetric neutron powder diffraction peaks by sums of Gaussians.
C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* **15**, 615 (1982).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889882012783>

[111] Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃.
P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79(1987).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>

[112] Automatic collection of powder data from photographs.
E. J. Sonneveld and J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **8**, 1 (1975).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889875009417>

[113] XAFS の基礎と応用

日本 XAFS 研究会編, 講談社 (2017). ISBN: 978-4-06-153295-3

(主要引用箇所 §1 序論 §1.1 物質と電磁波の相互作用 p.1-4,

§3 XAFS の解析 §3.4 XANES §3.4.1 硬 X 線 XANES p.108-115)

[114] Ce Substitution and Reduction Annealing Effects on Electronic States in Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ Studied by Cu *K*-edge X-ray Absorption Spectroscopy.

S. Asano, K. Ishii, D. Matsumura, T. Tsuji, T. Ina, K. M. Suzuki, and M. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 094710 (2018).

DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.094710>

[115] 蛍光 XAFS 法の基礎

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター 田淵雅夫 (XAFS 夏の学校 2014)

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/lib/exe/fetch.php/tabuchi/2014-xafs-summer-school-1.pdf> (参照 2023/11/29)

[116] BL-9C: XAFS(その場観察)ステーション | 放射光実験施設 - KEK IMSS PF

<https://www2.kek.jp/imss/pf/apparatus/bl/bl9c.html> (参照 2023/11/25)

[117] AbsC: 吸収量計算プログラム [HX-XAFS group of Nagoya Univ. SR-Center and Aichi SR]

<https://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php/tabuchi/absc> (参照 2023/12/10)

[118] メールイン測定の利用方法(詳細版) PFXAFS website

<https://pfxafs.kek.jp/kyodoriyo/xafsmailin/mailin-detail/> (参照 2023/11/25)

[119] ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT

B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>

[120] 金属と半導体の熱電物性の基礎理論 第一回: 熱電物性基礎理論と金属・半導体電子論の利用に関する問題点

竹内恒博, *日本熱電学会誌* **8**, 17 (2011).

DOI: https://doi.org/10.50972/thermoelectrics.8.1_17

[121] 微視的観点から構築した設計指針に基づく環境調和型熱電材料の開発研究.

山本晃生, 博士学位論文 名古屋大学大学院 工学研究科 (2014).

DOI: <http://hdl.handle.net/2237/20292>

[122] 金属材料の熱電能—電子構造による理解—

竹内恒博, *日本金属学会誌* **69**, 403 (2005).

DOI: <https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.403>

[123] NIST ITS-90 Thermocouple Database [NIST Standard Reference Database 60, Version 2.0]

https://srdata.nist.gov/its90/download/type_e.tab (参照 2023/10/01)

[124] Thermophysical properties of some key solids: An update.

G. K. White and M. L. Mingos, *Int. J. Thermophys.* **18**, 1269 (1997).

DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02575261>

[125] Cryogenic Limited - S700X SQUID Magnetometer
<http://www.cryogenic.co.uk/products/s700x-squid-magnetometer> (参照 2023/11/25)

第3章 実験結果・考察

本章では、試料合成、XRD による試料同定、NPD による構造解析、XAFS による化学状態分析、熱起電力(ゼーベック係数)測定、電気抵抗率測定、磁化測定の結果について、順に示す。また最後に、これらの結果を総合して考察を行う。

3-1 試料合成

本研究では、層状ニッケル酸化物 $R_4Ni_3O_8$ のうち特に $R = Pr$ の系に着目し、Ni サイトに遷移金属 $M = Ti, Cr, Co, Cu$ をドーブした試料の合成と物性測定を行った。よって合成した試料の組成式は $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$ であり、置換量 x がキャリアドーブ量に対応する。本研究で合成した試料のドーパント M と置換量 x および合成条件を Table 3-1-1 にまとめて示す。

本研究の対象物質である $R_4Ni_3O_8$ を合成するためには、まず高温安定相である $R_4Ni_3O_{10}$ を合成した後、それを還元して $R_4Ni_3O_8$ as-synthesized 試料を得る。これに S 処理 (S-intercalation, deintercalation) を施すことで、金属伝導を示す S-deintercalated $R_4Ni_3O_8$ 試料を得る。これらの合成条件は、ドーパントの種類とドーブ量によって異なる。全体的な傾向として、ドーブ量が多くなるほど、焼成をより高温で行う必要があり、またその後の還元アニール・S-deintercalation にもより長時間を要するようになる。

Table 3-1-1 本研究で合成した $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$ 試料の一覧

ドーパント M	置換量 x	$Pr_4Ni_{3-x}M_xO_{10}$ 焼成条件	$Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$ 還元条件	S-deintercalation 条件
(nondope)	0	970°C 80h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 30h in H_2
Ti	0.1	1100°C 50h in O_2	375°C 25h in H_2	290°C 44h in H_2
	0.15	1100°C 50h in O_2	375°C 25h in H_2	290°C 64h in H_2
	0.2	1100°C 50h in O_2	375°C 25h in H_2	290°C 64h in H_2
Cr	0.1	970°C 80h in O_2	375°C 10h in H_2	290°C 45h in H_2
	0.2	1100°C 50h in O_2	375°C 30h in H_2	380°C 12h in H_2
	0.3	1100°C 50h in O_2	375°C 30h in H_2	380°C 20h in H_2
Co	0.3	970°C 80h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 36h in H_2
	0.5	1100°C 50h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 44h in H_2
	0.7	1100°C 50h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 42h in H_2
Cu	0.15	970°C 80h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 40h in H_2
	0.3	970°C 80h in O_2	375°C 5h in H_2	290°C 45h in H_2

S-intercalation 条件はすべて同一 (300°C 60h、モル比 $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8 : S = 1 : 1.46$)

3-2 粉末 X 線回折 (XRD)

3-2-1 XRD パターンによる定性分析

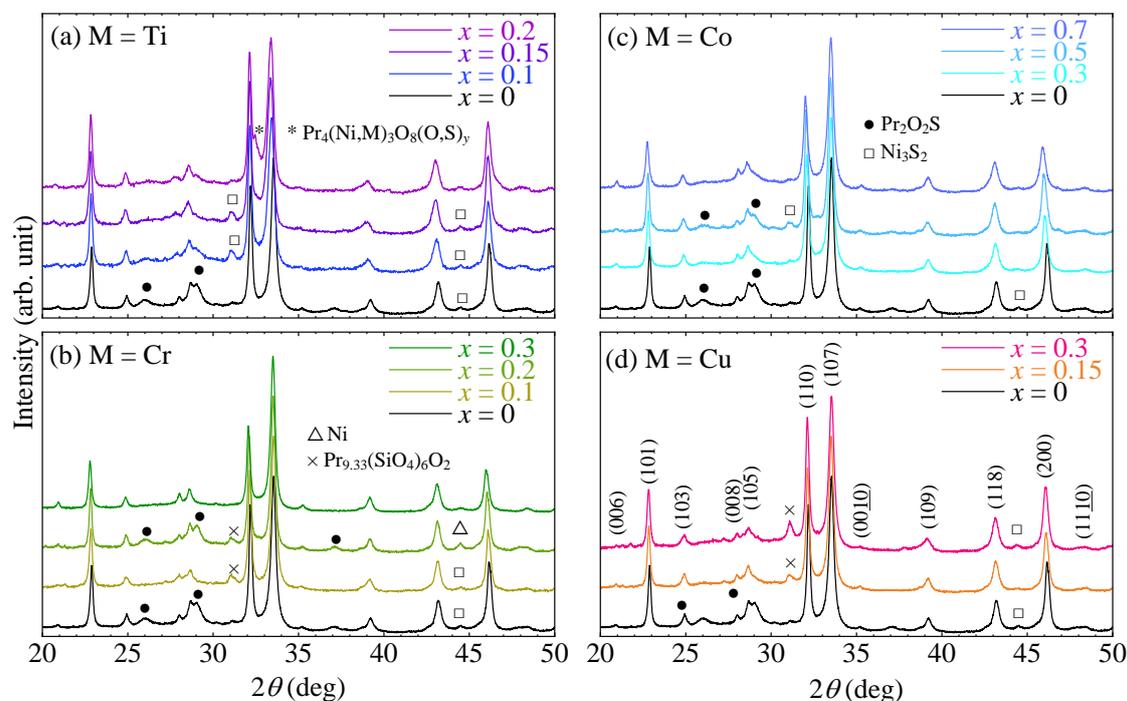


Fig. 3-2-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の粉末 X 線回折パターン。

Fig. 3-2-1 に、本研究で合成した $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の XRD パターンを示す。いずれの組成においても、目的物質である $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ がメインフェーズで合成できていることが分かる。

本物質は試料合成過程におけるメカニカルミリング・還元アニールおよび S-deintercalation に起因して少量の不純物を不可避的に含んでしまうことが分かっている。不純物のうち $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ に関しては、試料合成時のミリングで用いたミリングポットの材質である Si_3N_4 が混入して生成したものと考えられる。これはミリングポットに投入する試料の量が 5 g 以下と少ないときに顕著に現れるが、試料の量を 10 g 程度に増やすことでほぼ現れなくなる。これは現状のミリングを用いた試料合成法における問題点の一つである。

また、S-deintercalation の際に試料の一部が分解して、不純物として $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$, Ni_3S_2 , Ni が生じている。一部の試料では硫黄 S が除去できずに $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ 相[88]が残留している。これらのうち Ni_3S_2 と Ni は金属であるが、後述する多相リートベルト解析により見積もられた体積分率はいずれも 10 % 未満であり、一般的なパーコレーション閾値である 20~30 % [126]よりも十分小さい。そのため、これらの試料において金属伝導が観測された際にこれが不純物由来である可能性は低く、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の本質的な物性であると判断して良いものと考えられる。

3-2-2 多相リートベルト解析による定量評価

これらの XRD プロファイルに対して多相リートベルト解析を行った。このリートベルト解析の目的は、格子定数変化や回折ピーク幅 (FWHM) の算出、および試料中に含まれる不純物の体積分率の評価である。ドーパント元素の占有分布や酸素欠損・過剰酸素の分析など、より詳細な結晶構造解析は、次節の粉末中性子回折プロファイルを用いて行う。

この XRD プロファイルに対する多相リートベルト解析で用いた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の結晶構造パラメータを Table 3-2-1 に示す。Ni とドーパント M は均一に固溶していると仮定した。Ni と M の原子番号が近いこと XRD では占有率を精密化できないことに加え、占有率がどのような分布であったとしても解析結果に影響を与えないためである。また $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の原子変位パラメータ B は $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 単結晶の文献値[72]に固定した。これは B を精密化するとマイナスの値など物理的に意味を持たない数値に収束してしまうためである。不純物相としては $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [127], $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ [128], Ni_3S_2 [129], Ni [130], $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8\text{S}_y$ [88]の各文献に記載の結晶構造パラメータを使用して、格子定数のみ精密化した。ただし、 $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の実際の組成は同一の結晶構造を持ち Pr サイトの占有率が僅かに異なる $\text{Pr}_{9.396}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ であった。また $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ の結晶構造モデルは、文献[88]に記載の $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8\text{S}_y$ から構成元素を本物質に合わせて変更した。

XRD パターンのリートベルト解析の詳細な結果は Appendix A に記載した。ここでは $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の格子定数 (a 軸長、 c 軸長、格子体積 V 、軸長比 c/a)、金属的な不純物の体積分率の和、ピークの半値全幅の比 $H(107)/H(110)$ を Fig. 3-2-2(a)-(f) に示す。また、試料中に含まれる各結晶相の体積分率を Table 3-2-2 に示す。

格子定数に着目すると、元素置換に伴って格子定数が系統的に変化していることが分かる。このことから、ドーパント M が目的通り Ni サイトに置換されていることが分かる。全体的な傾向として、元素置換に伴い a 軸は伸長し、 c 軸は縮小することが分かる。ただし、 $M = \text{Ti}$ の試料に関しては c 軸の振る舞いが異なり、 $x = 0.1$ で大きく伸長したのち、以降は変化が飽和している傾向が分かる。これは固溶限界が $x = 0.1$ 付近に存在するというよりは、試料中の過剰酸素によって c 軸長変化が影響を受けていることに起因すると考えられる。この点を含め、ここで得られた格子定数変化についての詳細な考察は、他の実験結果を含めて改めて考察する。

元素置換によるプロファイルの変化を見ると、ピークの指数 (hkl) のうち l の大きいピークが有意にブロードニングを起こしていることが確認できる。例えばメインピーク (107) とセカンドピーク (110) を比較すると、(107) ピークはブロードニングを起こしているのに対して (110) ピークはほとんど変化しておらず、結果として (110) ピーク高さに対する (107) ピーク高さが減少しているように見える。これについては、本物質が層状酸化物であることに起因して、元素置換により結晶に異方的な歪みや積層欠陥が生じているものと考えられる[131]。

Table 3-2-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の XRD リートベルト解析における結晶構造パラメータ。 mW は Wyckoff 位置、 g は占有率、 (x, y, z) は原子座標、 B は等方性原子変位パラメータ。 B は文献[72]の値に固定した。 T は Ni と M が仕込み比で均一に混合した仮想原子 $T = \text{Ni}_{1-x/3}\text{M}_{x/3}$ を表す。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	$z(\text{Pr1})$	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	$z(\text{Pr2})$	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	$z(\text{Ni2})$	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	$z(\text{O2})$	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

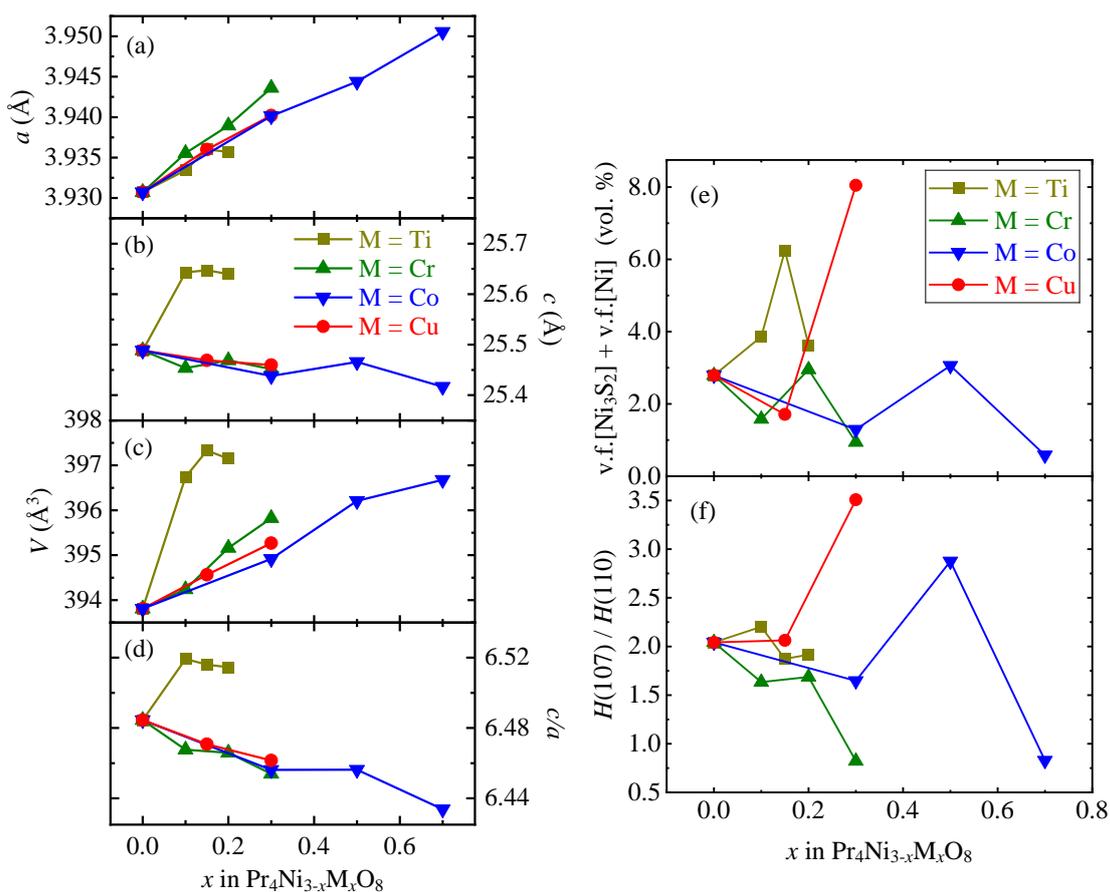


Fig. 3-2-2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の (a) a 軸長、(b) c 軸長、(c) 格子体積 V 、(d) 格子定数比 c/a 、(e) 試料に含まれる金属的な不純物 (Ni_3S_2 と Ni) の体積分率の和 (v.f.は volume fraction の略)、(f) (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 $H(110), H(107)$ の比。

Table 3-2-2. XRD パターンのリートベルト解析により求められた各結晶相の体積分率 (vol. %).

M_x	$Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$	$Pr_{9.396}(SiO_4)_6O_2$	Pr_2O_2S	Ni_3S_2	Ni	$Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8S_y$
$(x = 0)$	87.39	0	9.83	1.38	1.41	0
Ti _{0.1}	84.35	2.90	8.88	3.47	0.39	0
Ti _{0.15}	75.74	3.83	1.75	4.20	2.04	12.44
Ti _{0.2}	80.54	0	2.86	2.12	1.51	12.96
Cr _{0.1}	91.41	7.00	0	0	1.58	0
Cr _{0.2}	85.40	3.37	8.28	0	2.95	0
Cr _{0.3}	99.06	0	0	0	0.94	0
Co _{0.3}	95.66	0	3.06	0.89	0.40	0
Co _{0.5}	85.02	2.72	5.44	2.30	0.76	3.76
Co _{0.7}	96.18	0	3.24	0.58	0	0
Cu _{0.15}	91.17	4.73	2.40	1.47	0.24	0
Cu _{0.3}	86.03	4.82	1.10	8.05	0	0

ここで、XRD プロファイルの異方的ブロードニングを表す指標として、(110) ピークと (107) ピークの半値全幅 (FWHM) の比 $H(107) / H(110)$ を使うことができる。すなわち、(110) ピークは $l = 0$ 、(107) ピークは $l \gg h, k$ のため、 l に依存したブロードニングの程度を評価できる。(なお、(00 l) ピークは強度が弱く FWHM の評価が困難であった。) これらを後述するリートベルト解析により求めた結果を Fig. 3-2-2(f) に示す。いずれも $H(107) / H(110) > 1$ である、すなわち (107) ピークが (110) ピークに比べてブロードニングしていることが分かる。このことから、ピークの指数 (hkl) のうち l の大きいピークが有意にブロードニングを起こしていることが確認できる。

また、Fig. 3-2-2(e) と Fig. 3-2-2(f) を比較すると、金属的な不純物の体積分率の和と、ピークの異方的なブロードニングの大きさは、元素置換による変化を見ると相関しているように見える。すなわち、不純物の量が多い試料は異方的なブロードニングが大きい傾向がある。これは試料の分解に伴って結晶性が悪化していることを表していると考えられる。一方、この不純物の量や異方的ブロードニングの程度は、後に示す電気抵抗率とは相関が無いように見える。そのため、これらの不純物の存在や結晶性の悪化は、試料の電気伝導特性にはあまり影響を与えていないと判断できる。

なお、これらのパラメータ間の相関については、Appendix B に詳細を記載した。

3-3 粉末中性子回折 (NPD)

3-3-1 リートベルト解析のセッティング

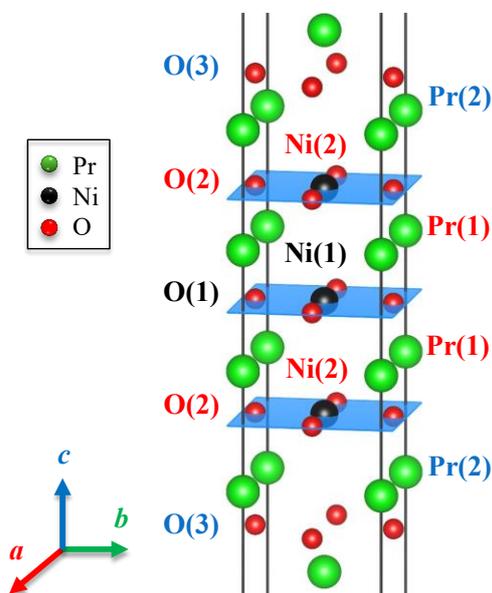


Fig. 3-3-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の結晶構造と原子サイト。

Table 3-3-1. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のリートベルト解析における結晶構造パラメータ。

独立に精密化されるパラメータを太字で記載した。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2 \ddagger$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	$z(\mathbf{Pr1})$	$B_{\text{eq}}(\text{Pr})$	$B_{11}(\mathbf{Pr})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{33}(\mathbf{Pr})$
Pr(2)	4e	1	0	0	$z(\mathbf{Pr2})$	$B_{\text{eq}}(\text{Pr})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{33}(\text{Pr})$
Ni(1)	2a	$1 - g(\mathbf{M1})$	0	0	0	$B_{\text{eq}}(\text{Ni})$	$B_{11}(\mathbf{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\mathbf{Ni})$
M(1)	2a	$g(\mathbf{M1})$	0	0	0	$B_{\text{eq}}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
Ni(2)	4e	$1 - g(\mathbf{M2})$	0	0	$z(\mathbf{Ni2})$	$B_{\text{eq}}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
M(2)	4e	$g(\mathbf{M2})^\dagger$	0	0	$z(\text{Ni2})$	$B_{\text{eq}}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
O(1)	4c	$g(\mathbf{O1})$	0	1/2	0	$B_{\text{eq}}(\text{O})$	$B_{11}(\mathbf{O1})$	$B_{22}(\mathbf{O1})$	$B_{33}(\mathbf{O1})$
O(2)	8g	$g(\mathbf{O2})$	0	1/2	$z(\mathbf{O2})$	$B_{\text{eq}}(\text{O})$	$B_{11}(\text{O1})$	$B_{22}(\text{O1})$	$B_{33}(\text{O1})$
O(3)	4d	$g(\mathbf{O3})$	0	1/2	1/4	$B_{\text{eq}}(\text{O})$	$B_{11}(\text{O3})^*$	$B_{11}(\text{O3})^*$	$B_{33}(\text{O1})$

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

* $B_{11}(\text{O3}) = [B_{11}(\text{O1}) + B_{22}(\text{O1})] / 2$.

† $g(\mathbf{M1}) + 2g(\mathbf{M2}) = x$

‡ $B_{\text{eq}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33}) / 3$.

Pr₄Ni₃O₈, Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ (M_x = Cr_{0.3}, Co_{0.3}, Co_{0.5}, Co_{0.7}, Cu_{0.3}) 試料に対して粉末中性子回折測定を行い、得られた回折プロファイルからリートベルト解析を行った。具体的な結晶構造パラメータを Table 3-3-1 に示す。また Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ の結晶構造と原子サイトを Fig. 3-3-1 に示す。リートベルト解析を行う上での制約条件等について以下に記述する。

Ni(1)および Ni(2)サイトにはドーパント M が固溶している。これらのドーパントサイトは M(1), M(2) と表す。これらの固溶サイトについて、以下の制約条件を設ける。なお、Ni(1)サイトにおける占有率 g を $g(\text{Ni1})$ のように表すこととする。

- | | |
|--|--|
| ■ $g(\text{Ni1}) + g(\text{M1}) = 1$ | Ni(1) と M(1) を合わせて占有率は 1 とする。 |
| ■ $g(\text{Ni2}) + g(\text{M2}) = 1$ | Ni(2) と M(2) を合わせて占有率は 1 とする。 |
| ■ $g(\text{M1}) + 2g(\text{M2}) = x$ | M の総量は、Pr ₄ Ni _{3-x} M _x O ₈ の仕込み比 x に等しい。 |
| ■ $z(\text{M2}) = z(\text{Ni2})$ | Ni(2) と M(2) の原子座標は同じとする。 |
| ■ $B_{ij}(\text{M1}) = B_{ij}(\text{Ni1})$ | Ni(1) と M(1) の原子変位パラメータは同じとする。 |
| ■ $B_{ij}(\text{M2}) = B_{ij}(\text{Ni2})$ | Ni(2) と M(2) の原子変位パラメータは同じとする。 |

その他のパラメータに対する制約条件は以下の通り。

- 占有率 g
Pr(1), Pr(2) サイトは 1 に固定。重元素である Pr 原子の欠損は無視しうると考えられる。
O(1)~O(3) サイトは占有率を精密化する。ただし占有率は 1 を超えない。
- 原子座標
サイト対称性より、Pr(1), Pr(2), Ni(2), O(2) の z 座標以外は固定されている。
- 原子変位パラメータ B_{ij}
本研究では、中性子回折プロファイルのリートベルト解析に、異方性原子変位パラメータ B_{ij} を用いた。この B_{ij} に対する制約条件はやや複雑であるので次ページに別記する。
ただし M=Cu に対してのみ、等方性原子変位パラメータ B を用いて解析を行った。この場合、同一元素の B は異なるサイトでも同じ値に固定する。
 $B(\text{Pr1}) = B(\text{Pr2})$, $B(\text{Ni1}) = B(\text{Ni2})$, $B(\text{O1}) = B(\text{O2}) = B(\text{O3})$

また、不純物として Ni₃S₂ と Ni を含めた多相解析を行った。これらの結晶構造パラメータは格子定数以外は文献値 [129][130] に固定した。この格子定数の違いはこれらの不純物中の Ni の一部がドーパント M に置換している効果を表すと考えられる。

なお、XRD で検出された Pr₂O₂S および Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂ は NPD では確認されなかった。これは Pr と Ni の散乱長の違い (Pr の方が Ni よりも半分程度小さい) に起因していると考えられる。そのため Pr₂O₂S および Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂ は多相解析には含めなかった。

異方性原子変位パラメータ B_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) は、熱振動などの原子変位の空間的異方性を表現する対称テンソル ($B_{ij} = B_{ji}$) である。等方性熱振動が原子変位の分布を球体状に表現するのに対し、異方性熱振動は原子変位の分布を楕円体状に表現する。層状化合物など異方性の強い物質において原子変位をより適切に表現できるメリットがあるが、解析においてはパラメータ数が増加するため十分な精度で信頼できる結果を得るのがより困難になる。一般的に、強力中性子源や放射光を用いた高分解能かつ広 d 範囲の回折データを用いることが望ましいとされている。

異方性原子変位パラメータ B_{ij} は必ず以下の条件を満たす。この条件が満たされない限り、 B_{ij} を用いた解析に物理的意味はない。

- $B_{11} > 0, B_{22} > 0, B_{33} > 0$
- $B_{11}B_{22} + B_{22}B_{33} + B_{33}B_{11} - B_{12}B_{21} - B_{23}B_{32} - B_{31}B_{13} > 0$
- $\det(B_{ij}) > 0$

ただし、 $\det(B_{ij})$ は B_{ij} テンソルの行列式 (determinant) である。

また、 B_{ij} は結晶の空間群および原子サイトの対称性によりパラメータ間に制約が課せられる[132]。例えば、 $R_4Ni_3O_8$ の場合は以下ようになる。

- 全てのサイトに対して、 $B_{12} = 0, B_{23} = 0, B_{31} = 0$
- Pr(1), Pr(2), Ni(1), Ni(2), O(3) サイトに対して、 $B_{11} = B_{22}$

さらに今回の解析では、解析に使うパラメータ数なるべく減らして解析精度を担保するために、上記の制約条件に加えて、「同一元素かつ同一の制約条件を持つ原子サイト間の B_{ij} を同一の値に固定する」という制約条件を加える。

- $B_{ii}(\text{Pr1}) = B_{ii}(\text{Pr2}), B_{ii}(\text{Ni1}) = B_{ii}(\text{Ni2}), B_{ii}(\text{O1}) = B_{ii}(\text{O2}) \quad (i = 1, 2, 3)$

ただし、酸素サイトについては O(1), O(2) と O(3) とで対称性による制約条件が異なるため、以下のように制約条件を設定する。すなわち、O(3) サイトの B_{11} ($= B_{22}$) は、O(1) または O(2) サイトの B_{11} と B_{22} の平均値とする。一方、 B_{33} はすべての酸素サイトで同一の値とする。この制約条件のもとでは、等価等方性原子変位パラメータ $B_{\text{eq}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33}) / 3$ はすべての酸素サイトで同一となる。

- $B_{11}(\text{O3}) = B_{22}(\text{O3}) = [B_{11}(\text{O1}) + B_{22}(\text{O1})]/2, B_{33}(\text{O3}) = B_{33}(\text{O1})$

また、固溶サイトにおける B_{ij} は異なる元素間で同一の値とする。

- $B_{ii}(\text{Ni1}) = B_{ii}(\text{M1}), B_{ii}(\text{Ni2}) = B_{ii}(\text{M2}) \quad (i = 1, 2, 3)$

これらの条件を課すと、独立に精密化される異方性原子変位パラメータは以下の 7 つとなる。

$B_{11}(\text{Pr1}), B_{33}(\text{Pr1}), B_{11}(\text{Ni1}), B_{33}(\text{Ni1}), B_{11}(\text{O1}), B_{22}(\text{O1}), B_{33}(\text{O1})$

また、 $M_x = Co_{0.7}$ の試料では NPD プロファイルにおいて $R_4Ni_3O_9$ 相の不純物が確認されたため、 $Pr_4Ni_{3-x}Co_xO_9$ を不純物に加えて解析を行った。 $R_4Ni_3O_9$ の詳細な結晶構造についての報告はない[133]が、同一の結晶構造を持つと考えられる S-intercalated $Nd_{3.5}Sm_{0.5}Ni_3O_8S_y$ について報告されている結晶構造パラメータ[88]を用いて、以下のように制約を設けて解析を行った。

- 格子定数は独立に精密化した。レアアース元素の違いがあるため、格子定数は文献値とは大きく異なることが想定される。また、不純物相に含まれる Ni の一部も Co に置換されていると考えられるため、これに伴う格子定数変化が存在するはずである。
- Ni(1), Co(1), Ni(2), Co(2)の占有率は、メインフェーズである $Pr_4Ni_{3-x}Co_xO_8$ と同一の値に制限した。占有分布は必ずしもメインフェーズと同じではない可能性もあるが、その占有率を個別に精密化することは本実験の精度では困難と考えられる。
- その他のサイトの占有率はすべて文献値に従い 1 に固定した。ただし O(5)サイトは半分のみ占有されていると考えられるので 0.5 に固定した。これらのサイトの占有率について個別に精密化することは本実験の精度では困難と考えられる。そのため、不純物相の酸素欠損や O(5)サイトの不定比性については考慮しなかった。
- 原子座標と原子変位パラメータはすべて文献値に固定した。

XRD では $R_4Ni_3O_9$ 相が確認されなかったのに対し、NPD において $R_4Ni_3O_9$ 相が確認されたことについて、詳細な原因は不明であるが、XRD 測定後から NPD 測定前までの間に何らかの原因で試料が一部酸化してしまったと考えられる。

Table 3-3-2 $Pr_4Ni_{3-x}Co_xO_9$ 相のリートベルト解析における結晶構造パラメータ[88]。

いずれのパラメータも固定あるいは制約条件により値が決まり、独立に精密化されるものはない。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.4337	0.39
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.3026	0.28
Ni(1)	$2a$	$1 - g(M1)$	0	0	0	0.28
Co(1)	$2a$	$g(M1)$	0	0	0	0.28
Ni(2)	$4e$	$1 - g(M2)$	0	0	0.1375	0.48
Co(2)	$4e$	$g(M2)$	0	0	0.1375	0.48
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	0.91
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1392	1.08
O(4)	$4e$	1	1/2	1/2	0.2953	1.0
O(5)	$4e$	0.5	0	0	0.069	1.0

$Pr_4Ni_{3-x}Co_xO_9$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

3-3-2 リートベルト解析結果

各試料の詳細なリートベルト解析結果は Appendix C に記載した。例として BS bank と LA35 bank で測定された NPD プロファイルを示す。ここでは試料に含まれる各結晶相の体積分率と、ドーパントおよび酸素サイトの占有率に着目して、これらの結果を以下にまとめて示す。

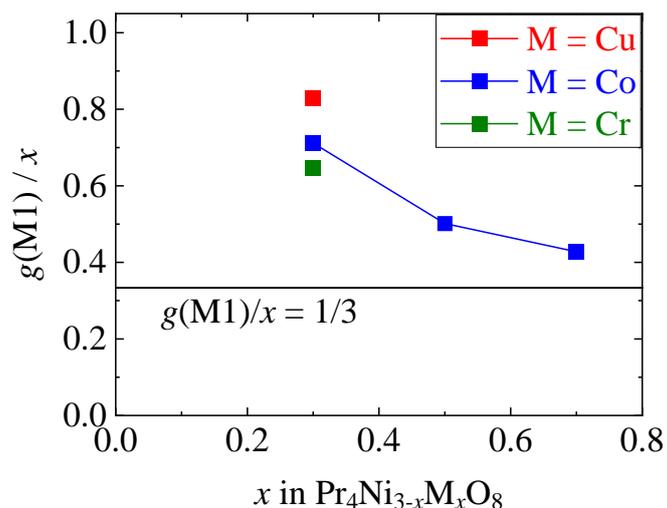


Fig. 3-3-2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1) の占有率 $g(M1)$ を、ドーパ量 x に対する割合として図示した。 $g(M1)/x = 1/3$ は、ドーパントが M(1), M(2) 両サイトを完全に均等に占有した場合の値である。(サイト多重度が M(1), M(2) でそれぞれ 2, 4 なので、完全に均等に分布した場合、 $1/3$ が M(1) サイトに、 $2/3$ が M(2) サイトを占有する。)

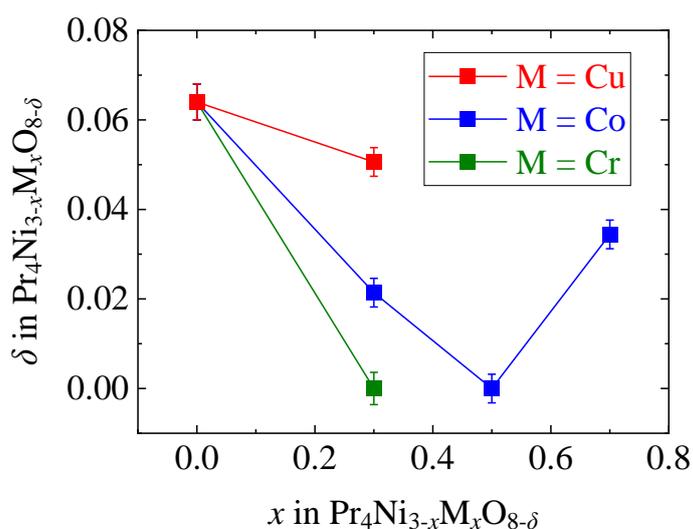


Fig. 3-3-3 リートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素欠損量 δ 。

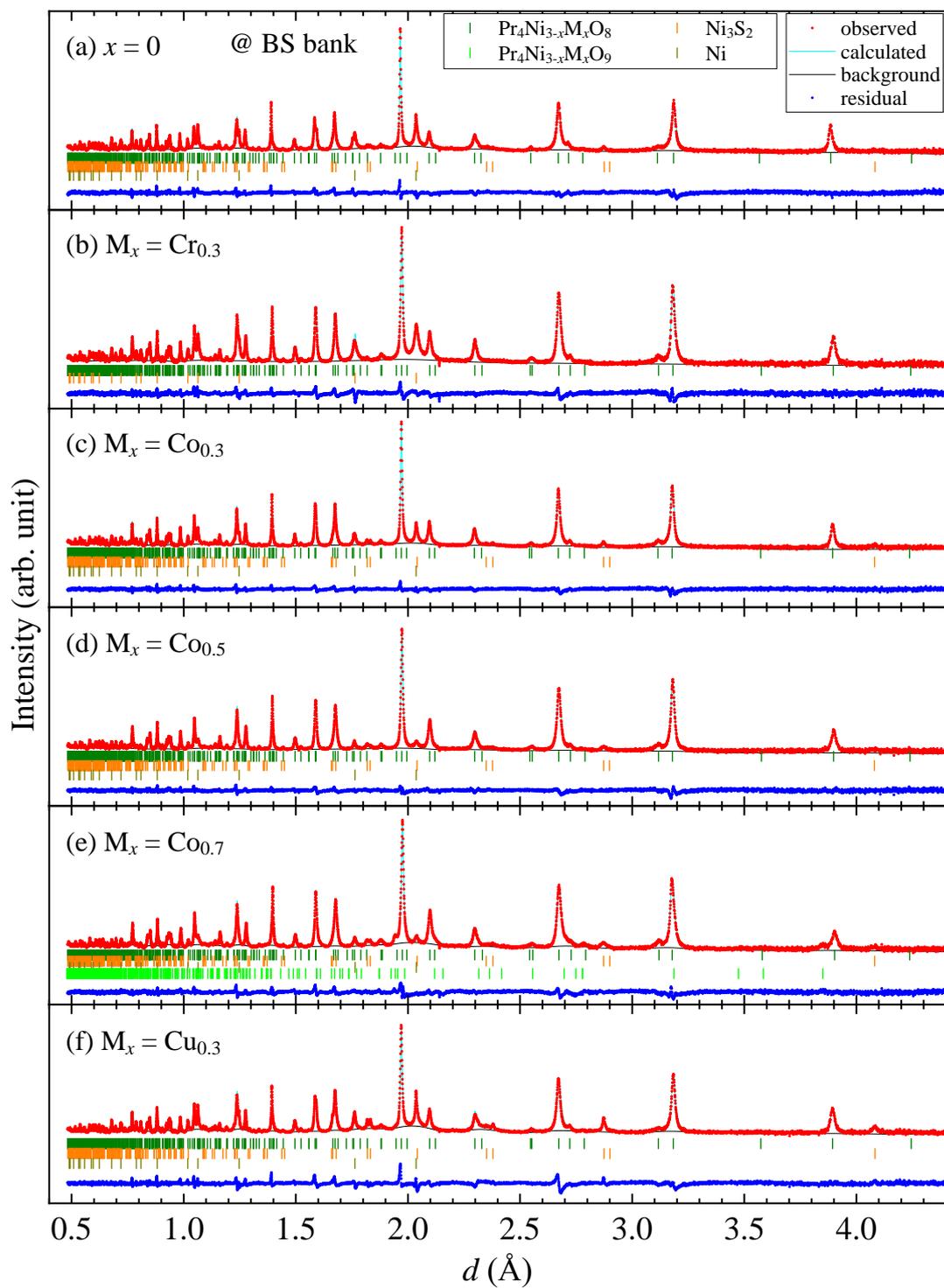


Fig. 3-3-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の NPD プロファイル (@ BS bank) と、リートベルト解析によるフィッティング。

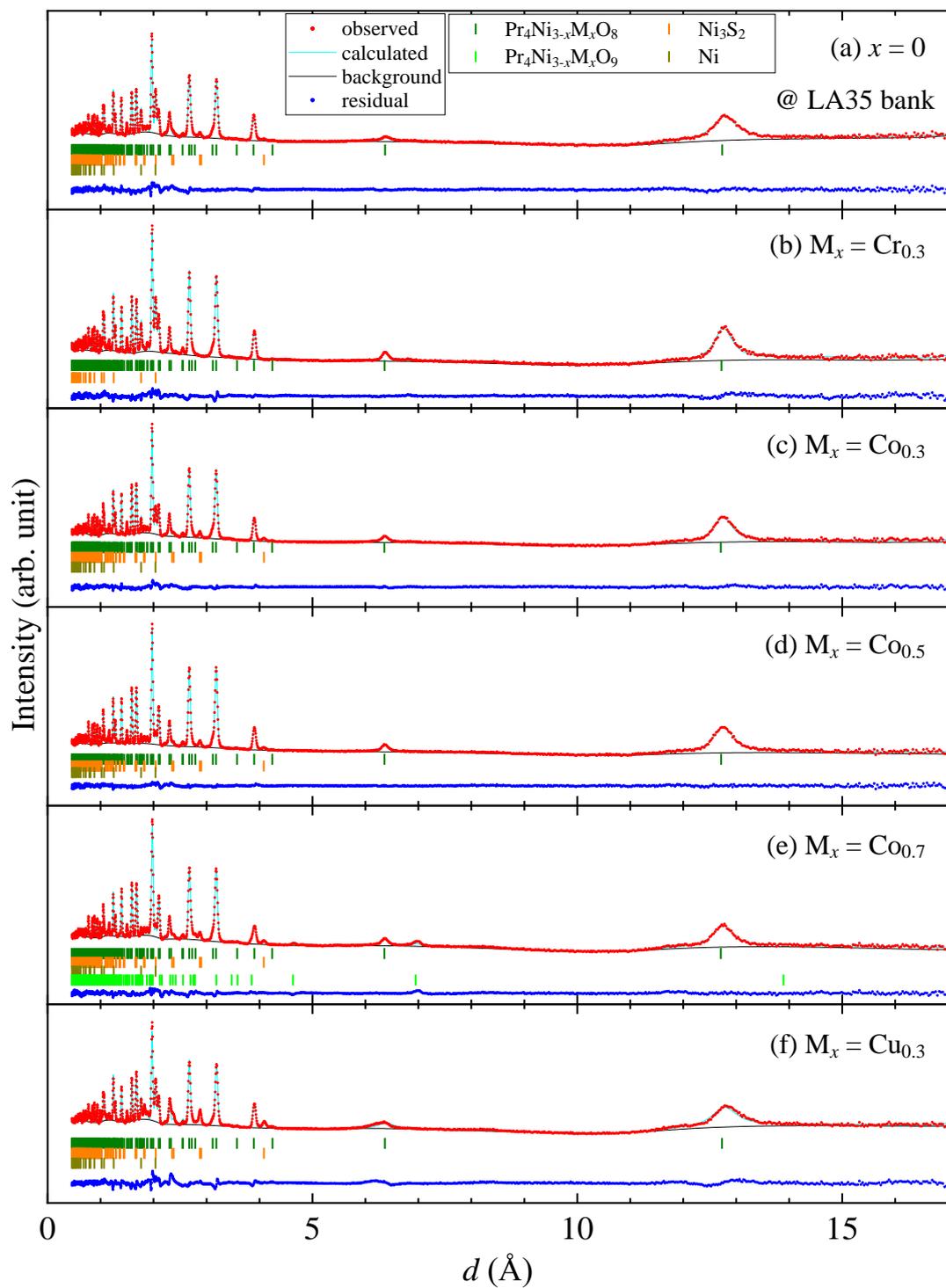


Fig. 3-3-5 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の NPD プロファイル (@ LA35 bank) と、リートベルト解析によるフィッティング。

Table 3-3-3. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相の体積分率(vol. %)

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$
($x = 0$)	91.97	2.44	5.59	0.00
$\text{Cr}_{0.3}$	94.34	0.00	5.66	0.00
$\text{Co}_{0.3}$	93.85	3.08	3.06	0.00
$\text{Co}_{0.5}$	96.52	2.44	1.03	0.00
$\text{Co}_{0.7}$	90.84	2.80	0.79	5.57
$\text{Cu}_{0.3}$	87.81	7.28	4.91	0.00

Table 3-3-4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1), M(2) の占有率と、ドーパ量 x に対する割合

M_x	$g(\text{M1})$	$g(\text{M2})$	$g(\text{M1})/x$	$2g(\text{M2})/x$
$\text{Cr}_{0.3}$	0.194(2)	0.0528(11)	0.647(7)	0.352(7)
$\text{Co}_{0.3}$	0.2135(16)	0.0433(8)	0.712(5)	0.289(5)
$\text{Co}_{0.5}$	0.2507(17)	0.1247(9)	0.501(3)	0.499(4)
$\text{Co}_{0.7}$	0.2994(16)	0.2003(8)	0.428(2)	0.572(2)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.249(5)	0.026(3)	0.83(2)	0.17(2)

Table 3-3-5. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素サイト O(1), O(2), O(3) の欠損率と、試料全体の酸素欠損量 δ および酸素欠損により Ni 原子 1 個あたりにドーパされる電子数 $2\delta/(3-x)$

M_x	$1 - g(\text{O1})$	$1 - g(\text{O2})$	$1 - g(\text{O3})$	δ	$2\delta/(3-x)$
($x = 0$)	0.032(2)	0	0	0.064(4)	0.043(3)
$\text{Cr}_{0.3}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.3}$	0.0107(15)	0	0	0.021(3)	0.016(2)
$\text{Co}_{0.5}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.7}$	0.0169(15)	0	0	0.034(3)	0.029(3)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.0256(16)	0	0	0.051(3)	0.038(2)

なお、これらの表中で単に 0 と表記しているのは、リートベルト解析において標準誤差の範囲内で 0 に収束することを確認したパラメータに対し、最終的な解析において値を 0 に固定して解析したことを意味する。標準誤差は 10^{-3} のオーダーであり、すなわちこれらの値について、0.00 の位までは値が保証されていると見なしてよい。

まず、これらの試料の Ni とドーパント M のサイト占有率 g に注目する。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1), M(2) の占有率と、ドーパ量 x に対する割合を示す。

- Ni(1) サイトと Ni(2) サイトの結晶学的サイト多重度(それぞれ 2 および 4)を考慮すると、ドーパントが両方のサイトを等しく占有する場合、全ドーパントの 3 分の 1 が Ni(1)サイトを占有することになる。
- ドーパ量が $x = 0.3$ の試料では、いずれのドーパント原子も約 60 % 程度が Ni(1)サイトを占めている。これは均一な分布である 33 % と比較して有意に大きな比率であり、ドーパントが Ni(1) サイトに多く偏って存在することを示している。すなわち、Ni(1) サイトへの優先的な元素置換が実現していることが分かる。しかし、もう一方の Ni(2) サイトにも占有率にして 3~6 % ほど置換されていることから、当初の目的の一つである完全な選択的置換は実現しなかったと言える。しかし、均一な置換(占有率 10 %)よりは伝導面への乱れを少なく抑えることには成功したと考えられる。
- 一方、M = Co の系を見ると、Ni(1)サイトを占有するドーパント Co 原子の割合は元素置換量 x とともに減少し、均等な分布である 33 % に近づいている。すなわち、ドーパ量を増やすと選択的置換がより困難になる傾向が分かった。

次に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の酸素欠損に注目する。ここでは、試料全体の酸素欠損を δ として、組成式を $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ と表記する。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素サイト O(1), O(2), O(3) の欠損率と、試料全体の酸素欠損量 δ 、および酸素欠損により Ni 原子 1 個あたりにドーパされる電子数 $2\delta/(3-x)$ を示す。

- O(2)サイトの欠損は、どの試料でも確認されなかった。占有率の結果から、Ni(2)サイトへの元素置換量が少ないことが分かっており、これと合わせると、今回の元素置換では Ni(2)-O(2) 面への乱れが少ない状態が実現できたものと考えられる。
- 一方で、O(1)サイトと O(3)サイトに対しては、一部の試料において欠損が確認された。この酸素欠損によりキャリア数に変化が生じていると考えられる。しかし、これらはブロック層内や、多量に元素置換されている Ni(1)-O(1) 面内からの欠損であるため、この酸素欠損自体が電気伝導や超伝導発現に悪影響を与えた可能性は低いと考えられる。

なお、この酸素欠損により生じたと考えられるキャリア数変化については、後で示す XANES スペクトルやゼーベック係数によるキャリア数評価の後に、改めて考察する。

3-3-3 差フーリエ合成と過剰酸素

また、過剰酸素の原子座標と占有率の決定も試みた。

過剰酸素は以下の2種類を想定している (Fig. 3-3-6)。

- (i) Ni(1) と Ni(2) サイトの間に残る NiO₂ 面間酸素。これは Pr₄Ni_{3-x}M_xO₁₀ から Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ への還元で完全には除去されていない可能性がある。
- (ii) 蛍石型ブロック層に含まれる頂端過剰酸素。S 処理によって除去されたと考えているが、元素置換により残留しやすくなっている可能性がある。

まず、上記の過剰酸素サイトを原子座標 (0, 0, z) として、通常のリートベルト解析により原子座標と占有率を精密化しようと試みたが、これらの両方が物理的に意味のある結果に収束することは困難であった。例えば、得られた過剰酸素サイトが周辺の Ni(1) または Ni(2) サイトと非常に接近しており、Ni-O 結合距離として非現実的な小さい値となるケースが多かった。これは、結晶格子中に含まれる過剰酸素の量が少なく、直接的なリートベルト解析により定量するのが困難であることを示唆している。

そのため、リートベルト解析により結晶構造パラメータを直接精密化するのではなく、過剰酸素を含まない結晶構造モデルを用いて差フーリエ合成を行うことにより、モデルに含まれない過剰酸素の散乱長密度を実空間で視覚的にとらえることを試みた。

Fig. 3-3-7 に、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料のリートベルト解析から得られた差フーリエ合成マップを示す。

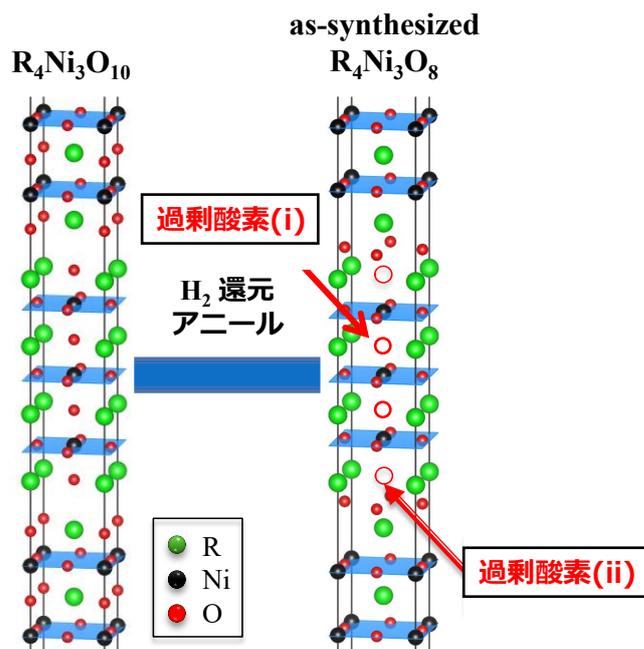


Fig. 3-3-6 Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料において想定される2つの過剰酸素サイト。(i) Ni(1) と Ni(2) サイトの間に残る NiO₂ 面間酸素、(ii) 蛍石型ブロック層に含まれる頂端酸素。VESTA を用いて描画[49]。

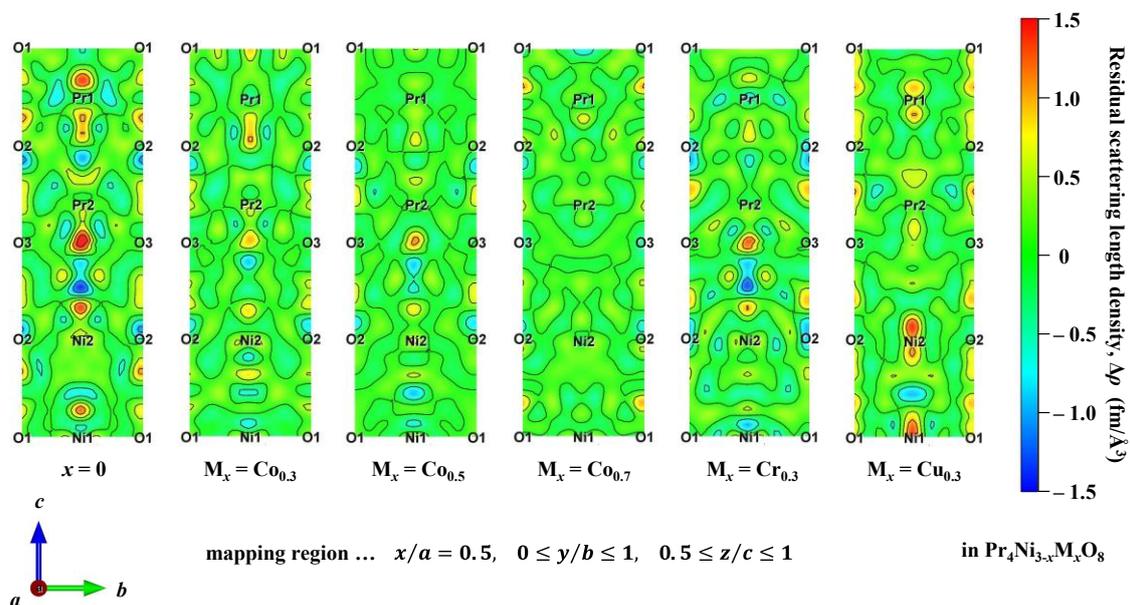


Fig. 3-3-7 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料のリートベルト解析から得られた差フーリエ合成マップ。

この差フーリエ合成マップを見ると、特に $x = 0$ の試料において散乱長密度の残差 ($\Delta\rho$) が目立つことが分かる。正の残差が密集する領域には過剰酸素が存在する可能性があるが、その位置が隣接する Pr や Ni と非常に近いため、これが現実には過剰酸素がこれらのサイトに存在することを表しているとは結晶化学的に考えづらい。リートベルト解析により得られた過剰酸素の原子位置も、この散乱長密度の残差に対応したものと考えられる。

また、(i), (ii) で想定したサイトには過剰酸素を示すと考えられる正の残差は認められず、むしろ負の残差が比較的密集していることが分かる。この想定される過剰酸素位置に限らず、特に原子座標 $(0, 0, z)$, $0 < z < 1$ のライン上とその周辺に正と負の散乱長密度が交互に配列していることが分かる。すなわち、散乱長密度の絶対値が大きい領域は、正と負のペアで隣り合って存在するケースがほとんどで、孤立して正または負の散乱長密度が存在する領域は見当たらない。

中性子回折においては負の散乱長密度が存在し、例えば水素原子は $b = -3.7390 \text{ fm}$ で負の散乱長を持つ代表的な元素である。本物質は試料合成過程において水素雰囲気下での還元アニールを多用するため、結晶格子内に水素原子が格納されている可能性は考え得る。実際に無限層ニッケル酸化物の超伝導には、この水素原子が大きな役割を果たしているという見解もある [134]。しかし、今回得られたこの散乱長分布は、この正負の散乱長密度の位置に対応する原子（正ならば酸素、負ならば水素）が実際に存在するというよりは、フーリエ合成の打ち切り効果に起因するゴーストピークと見なすのが妥当であると考えられる。すなわち、リートベルト解析において不可避免的に生じる残差を実空間上で強調していると思なすのが妥当であると考えられる。

すなわち、過剰酸素や格子内水素の存在については、本実験の測定・解析精度の範囲内では存在を確認できなかった、という結論になる。これらの過剰酸素や水素が存在しないとは断言できないが、たとえ存在するとしても本実験解析の精度ではこれらのノイズやゴーストに隠れてしまう程度のごく微量であることが示唆される。

なお、 $M_x = \text{Cu}_{0.3}$ のみ等方性熱振動を仮定して解析を行ったが、これは異方性原子変位パラメータを用いた解析が物理的に意味のある結果に収束しなかったためである。NiとCuは散乱長が比較的近いこと、原理的にこれらを区別するのが比較的難しい。実際の解析では、Ni(2)サイトにおけるCuの占有率が $g(\text{Cu}2) < 0$ となったり、O(1)サイト欠損が異常に大きくなる($1 - g(\text{O}1) \sim 0.1$)など、物理的に意味のある結果には収束しなかった。このため、現実的には等方的原子変位パラメータを用いた解析結果が物理的に妥当な結果を示していると考えられる。

ここで $M = \text{Cu}$ 以外の試料に対して等方性熱振動モデルを用いた場合でも、ドーパントMの占有率については大きな変更を受けていない。すなわち、Ni(1)サイトに有意に多く偏って分布していることや、ドーパ量が増えるにつれてNi(2)サイトにも多く入り始め均一分布に近づく、という結論には何ら変更はない。また、酸素欠損についても、O(1)、O(3)サイトの欠損量に多少の変更はあるが、O(2)サイトの欠損が一切確認されない、すなわち、Ni(2)–O(2)面が元素置換の影響が少なく比較的クリーンな状態が実現している、という結論に何ら変わりはない。

なお、差フーリエ合成マップについては、特にNi(1)、Ni(2)サイトの近傍に有意に正の $\Delta\rho$ が確認されており、特にc軸に沿った方向にこの残差は顕著に表れていることが分かる。異方性原子変位パラメータを用いて解析を行った場合、c軸方向の熱振動振幅の二乗を表す B_{33} が、a–b面内方向の B_{11} よりも一桁程度大きいことから、これは異方性熱振動を考慮しなかったことにより現れた残差と考えられる。実際に異方性原子変位パラメータを用いて解析した場合には、この顕著な残差は現れない。

なお、 B_{11} と B_{33} が一桁も異なるような大きな異方性は実際に一部の銅酸化物においても確認されている[135][136]ため、同様のことが本物質において観測されることは妥当であると考えられる。すなわち、この熱振動の大きな異方性は(M = Cuのケース以外は)リートベルト解析の精度を悪化させるものではないと考えられる。これは等価等方性原子変位パラメータ B_{eq} が無機酸化物結晶として一般的な値(0.5 ~ 1.0程度)にあることから分かる。

これらの結果の詳細については、いずれもAppendix Cに掲載した。

3-4 X線吸収微細構造 (XAFS)

3-4-1 ドーパント K-edge XANES

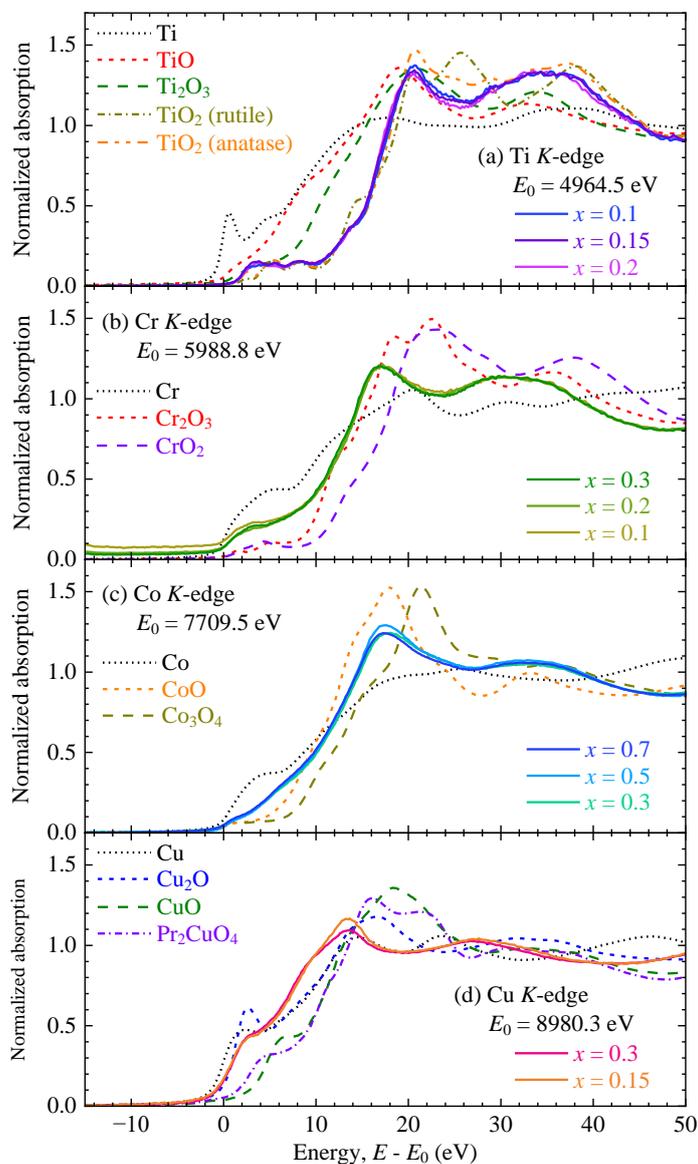


Fig. 3-4-1 Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料の(a) Ti K-edge, (b) Cr K-edge, (c) Co K-edge, (d) Cu K-edge における XANES スペクトル。横軸のエネルギーは、各元素の吸収端の文献値[137](図中で E₀ と表記)がゼロとなるようにシフトして表示している。

XANES スペクトルから吸収端の位置を決める方法について、主に①スペクトルの立ち上がりの一次微分の最大、②ホワイトラインのピークトップ、③エッジステップの midpoint (規格化吸収係数が 0.5 となる位置) などの決定方法がある。いずれの方法も一長一短だが、本研究では③の方法を採用する。これは、①の方法はスペクトルの僅かな歪みにより吸収端の位置が大きく変化してしまうため、特に微量元素の蛍光法測定には適さないためである。また②については、元素や試料によっては明確なホワイトラインを示さないものや複数のホワイトラインを示すものがあり、ピークトップの位置を一意に決めることが困難なためである。

一般に金属は目立ったピーク無くならだらかに吸収係数が増加するため、①の方法が適すると考えられる。実際に XAFS 測定時のエネルギー校正では、金属箔の吸収端を①の方法で決定して測定した。また、特に絶縁性の酸化物では明瞭な鋭いホワイトラインを示すため、②の方法が適すると考えられる。実際に後述する Pr L_{III} -edge では明瞭なホワイトラインが観測されるため、③の方法で吸収端の位置を判断している。(これは Pr を含むブロック層が電気伝導に関与していないことを示唆しているのかもしれない。) 一方、本研究で扱う $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$ 試料は、導電性の酸化物であり両者の中間的な性質を持つため、①②いずれの方法もうまく適さず、ゆえに③の方法を用いるのが適切であると判断した。

いずれにせよ、同一元素または類似した一連の元素(今回ではドーパント M)の同一吸収端を比較するにあたって、上記①②③のうちいずれか一つの方法で統一して評価すればよいのであって、異なる元素や異なる吸収端においてまで同一の方法を用いる必要は無いと考えられる。

Fig. 3-4-1 に、 $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_8$ 試料の Ti K -edge, Cr K -edge, Co K -edge, Cu K -edge における XANES スペクトルを示す。

- $Pr_4Ni_{3-x}Ti_xO_8$ 試料中の Ti の K -edge エネルギーは TiO_2 参照試料のそれと同じであり、ドーパされた Ti は 4 価で存在すると判断される。
- 同様に、すべての $Pr_4Ni_{3-x}Cr_xO_8$ 試料における Cr K -edge のエネルギーは Cr_2O_3 参照試料のものと同じであるため、ドーパされた Cr は 3 価と決定される。
- 同様に、すべての $Pr_4Ni_{3-x}Co_xO_8$ 試料における Co K -edge のエネルギーは CoO 参照試料のものと同じであるため、ドーパされた Co は 2 価と決定される。
- 一方、Cu の K 吸収端のエネルギーから $Pr_4Ni_{3-x}Cu_xO_8$ 試料にドーパされた Cu の価数を同様に決定することは困難であるが、XANES スペクトルに見られる以下の特徴から、 $Pr_4Ni_{3-x}Cu_xO_8$ 試料にドーパされた Cu は 1 価であると判断される。
 - 吸収端の立ち上がりは、CuO や Pr_2CuO_4 などの 2 価の標準試料の吸収端よりも低エネルギー側に位置し、Cu の吸収端よりも高エネルギー側にある。
 - 8983eV ($E - E_0 = 2.7$ eV) にある Cu_2O 特有のプレエッジピークが、 $Pr_4Ni_{3-x}Cu_xO_8$ 試料のスペクトルではショルダー構造として確認できる。

3-4-2 Pr L_{III} -edge XANES

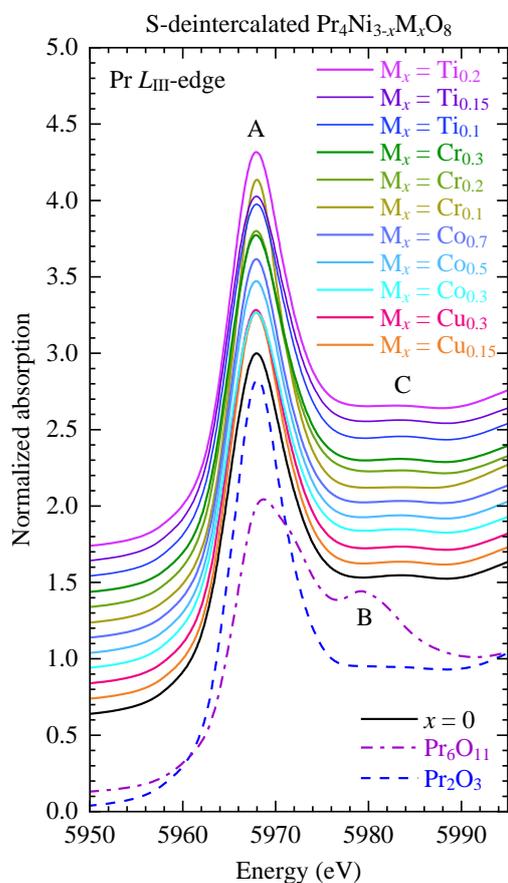


Fig. 3-4-2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Pr L_{III} -edge における XANES スペクトル。

Fig. 3-4-2 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Pr L_{III} -edge における XANES スペクトルを示す。

- $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料のスペクトルはすべて 5968 eV に単一のピークを示す(図中「A」と表示)。これは Pr_2O_3 標準試料のピークと同じであり、 Pr^{3+} 状態に割り当てられている[138]。
- すべての $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料のスペクトルには、5979 eV 付近のブロードなピーク(図中「B」と表示)およびピーク A の高エネルギー側のショルダー構造が見られない。これらの構造は Pr_6O_{11} 標準試料にのみ見られ、 Pr^{4+} 状態からの寄与を表している[139]。
- $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料のスペクトルには約 5983 eV に小さなピークが観測されている(「C」と表示)。これは Pr_2O_3 標準試料には見られないが、 R_2CuO_4 などの T' 型銅酸化物で同様に観測されており、 T' 構造における 3 価の希土類元素の特徴と考えられている[140]。

以上より、すべての $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料中の Pr が 3 価であると判断できる。

3-4-3 Ni K-edge XANES

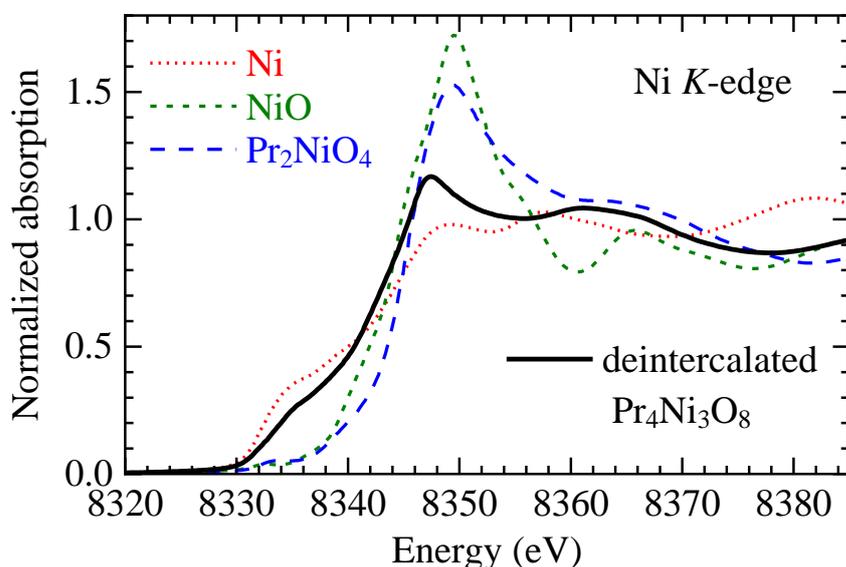


Fig. 3-4-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料 ($x = 0$) の Ni K-edge における XANES スペクトル。

Fig. 3-4-3 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料 ($x = 0$) の Ni K-edge における XANES スペクトルを示す。

- $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の Ni K-edge XANES スペクトルのピーク位置は、2 価の標準 NiO や Pr_2NiO_4 よりも低エネルギー側にある。これは $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni が 2 価よりも低い原子価で存在していることを示している。これは $\text{Ni}^{1.33+}$ の形式原子価とも整合している。
- $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料のスペクトルは 8330-8336 eV のプレエッジ領域にショルダー構造を示す。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ と同じ T' 型構造を持つ低原子価の層状ニッケル酸化物 ($\text{La,Nd})_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ [11], $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ [141], $(\text{La,Pr})_2\text{NiO}_3\text{F}$ [142] においても同様のショルダー構造が確認されており、 T' 型ニッケル酸化物の Ni K-edge XANES スペクトルの特徴であると考えられている。
- この Ni K-edge XANES スペクトルは、同じ局所構造を持つ銅酸化物 T' - R_2CuO_4 の Cu K-edge XANES と類似も類似している。 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ などの T' 型銅酸化物の Cu K-edge XANES スペクトルにも同様のショルダー構造が観測されている。これは Cu $1s - 4p\pi$ 双極子遷移に起因することが知られている[23][143][144]。これに類似して、Ni K-edge XANES スペクトルにおけるこの肩の特徴は、Ni $1s - 4p\pi$ 遷移と関連付けることができる。

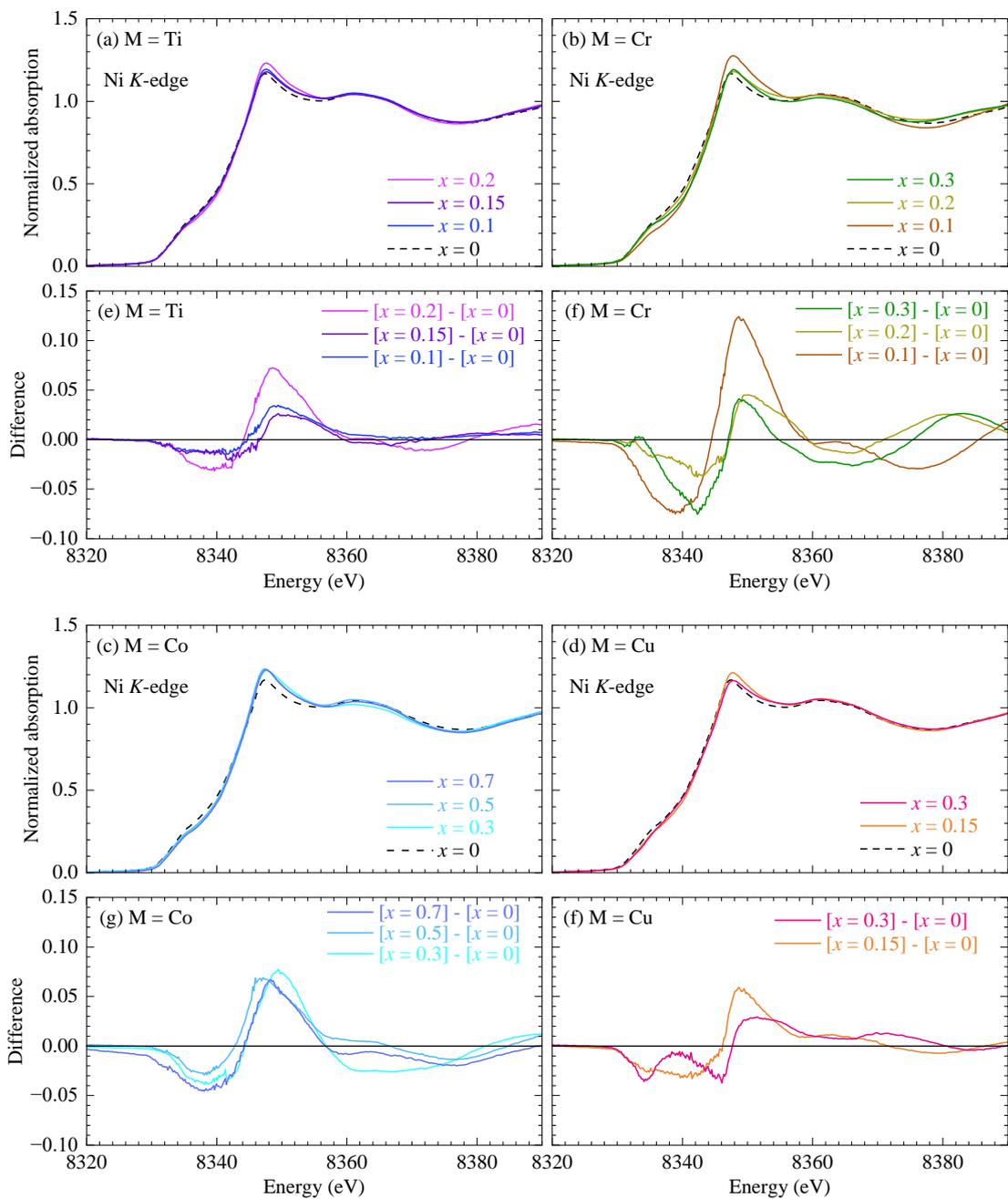


Fig. 3-4-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Ni K-edge における XANES スペクトルと、ノンドーパ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトルを差し引いた差分スペクトル。

Fig. 3-4-4 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Ni *K*-edge における XANES スペクトルと、ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトルを差し引いた差分スペクトルを示す。

- $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のノンドープ ($x = 0$) 試料と比較すると、ドープ ($x > 0$) 試料の Ni *K*-edge XANES スペクトルは、プレエッジとメインピークの低エネルギー側 (約 8330-8346 eV) の強度が低く、ピークトップとメインピークの高エネルギー側 (約 8346-8360 eV) の強度が高いことが分かる。
- $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のような T' 型銅酸化物の Cu *K*-edge XANES スペクトルの場合、電子ドーピング (Ce 含有量 x の増加) により、プリエッジとメインピークの低エネルギー側 (Cu $1s - 4p\pi$ 遷移に帰属) の強度が増加し、ピークトップとメインピークの高エネルギー側 (Cu $1s - 4p\sigma$ 遷移に帰属) の強度が減少する。[114]
- これと同様に、本物質においても、電子ドーピングによる Ni^{1+} の増加により、これと同様のスペクトル変化が観測されると考えられるが、Ni サイトに M (= Ti, Cr, Co, Cu) をドープした $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni *K*-edge XANES スペクトルの振る舞いは、 T' 型銅酸化物に Ce をドープした場合の Cu *K*-edge XANES スペクトルの場合と対照的である。
- したがって、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイトへの化学置換は、ドーパントの価数に関係なく、正孔ドーピングをもたらしたと考えられる。これはニッケルの形式価数から期待される電子ドーピングとは反対の結果である。

ここで、Fig. 3-4-4 に示した $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の Ni *K*-edge XANES スペクトルを用いて、元素置換により Ni サイトに誘起されたホールを定量的に見積もる。

電子ドーピング HTSC $T'-\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ においても同様のキャリア推定法が用いられている[114]。 $T'-\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では、Ce 置換による Cu^+ の生成に伴い、Cu *K*-edge XANES スペクトルのプレエッジ領域のショルダーピーク強度が増加する。この強度変化は、試料中に存在する Cu^+ の比率、すなわち Cu サイトへの電子ドーピング量に比例するとみなすことができる。

- スペクトルのプレエッジとメインピークの低エネルギー側の領域 (8330-8346 eV) に注目した。この領域のショルダーピークは低原子価ニッケル酸化物に特有であるため[11] [141] [142]、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、プレエッジを含むピークの低エネルギー側 (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、元素置換に伴うキャリアドーピングによる Ni^+ の割合の変化に起因すると考える。言い換えれば、この領域の積分強度の変化は、試料に含まれる Ni^+ の割合の変化に比例すると考えられる。
- 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+}) のスペクトル変化を $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni^+ の存在に帰着させる。これらのスペクトル間の積分強度の差を計算し、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni^+ の割合 (つまり 2/3) に対応するとみなすと、この領域のスペクトル強度の差と試料中の Ni^+ の割合の変化の間に比例関係が得られる。次に、同領域における $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($x \neq 0$) と $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のスペクトル変化についても、化学置換によるキャリアドーピングによる Ni^+ の割合の変化に帰着させる。これらのスペクトルの積分強度の差 (差分スペクトルの積分強度) を計算し、化学置換による Ni^+ の割合の変化 (すなわち正孔ドーピング量) と対応する Ni 3*d* 電子数を求める。
- 本来はプレエッジ領域の強度のみを用いて比較すべきだが、この領域のエネルギー上限が不明であることや、プレエッジ強度のみをピーク分離により抽出することが困難であったため、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の XANES 強度が Pr_2NiO_4 を上回っている 8346 eV までを含めた。また、一部の試料の差分スペクトルでは 8346 eV より低エネルギー側で差分が負になる、または高エネルギー側まで差分が正であるものもあるが、これらに関わらず全て同一のエネルギー範囲 (8330-8346 eV) で積分強度を求めている。
- また、中性子回折の結果よりノンドーピング $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ には酸素欠損が存在することが分かっており、これに伴うキャリア数変化 (Ni 3*d* 電子数変化) が考えられるが、ここではこの効果は無視する。これは、酸素欠損と同様に過剰酸素が存在する可能性があり (中性子回折では定量できなかったが)、両者を考慮すると酸素の組成比のずれによるキャリア数変化が打ち消すと仮定するのが妥当であると考えられるためである。

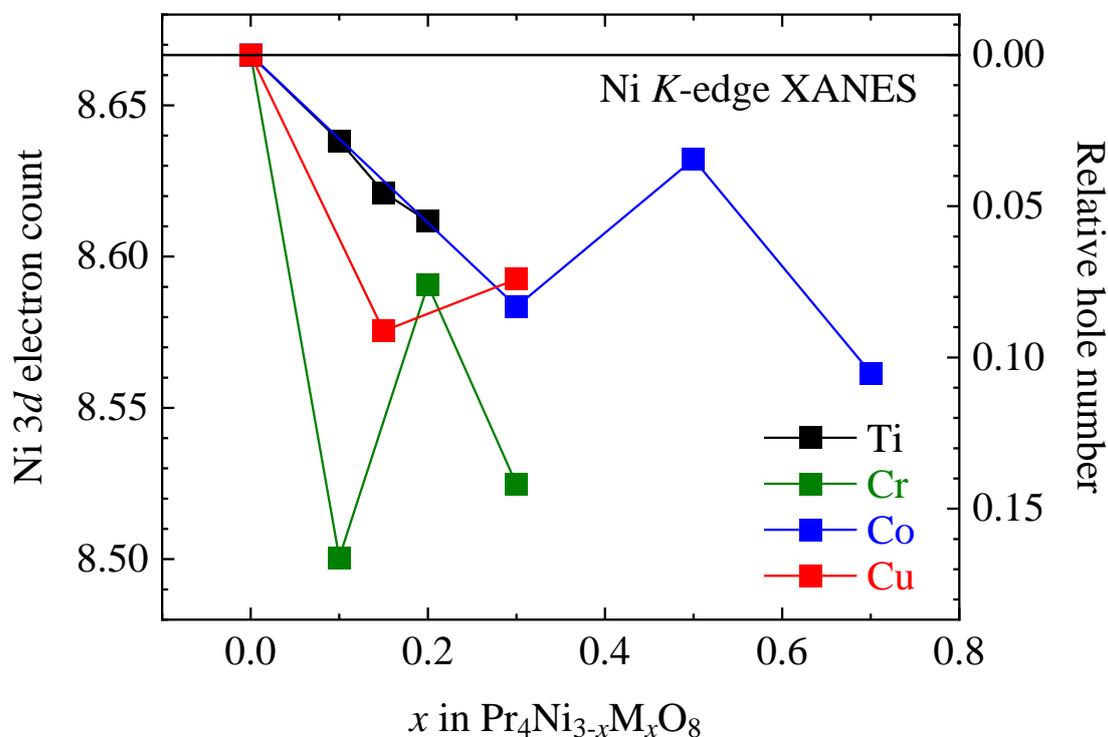


Fig. 3-4-5 Ni K-edge XANES スペクトルから推定された Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料の Ni サイトのホール数の変化と、対応する Ni 3d 電子数。

この結果を見ると、以下の傾向があることが読み取られる。

- いずれのドーパント元素を用いた場合でも、Ni サイトにはホールがドーブされている。
- ホールドーブ量は、大まかに見れば元素置換量 x とともに増加している。
- ドーパントの種類や価数に関係なく、同じ置換量 x であればほぼ同数のホールがドーブされている。

このホールドーブという結果自体、電荷中性から期待される電子ドーブとは逆の変化である。これには元素置換による NiO₂ 面の電子状態やバンド構造の変化などに起因していると考えられる。これについては後程、別の実験結果も含めて考察にて詳細に議論を行う。

3-5 熱起電力測定(ゼーベック係数)

3-5-1 鉛ペレットを用いた装置校正

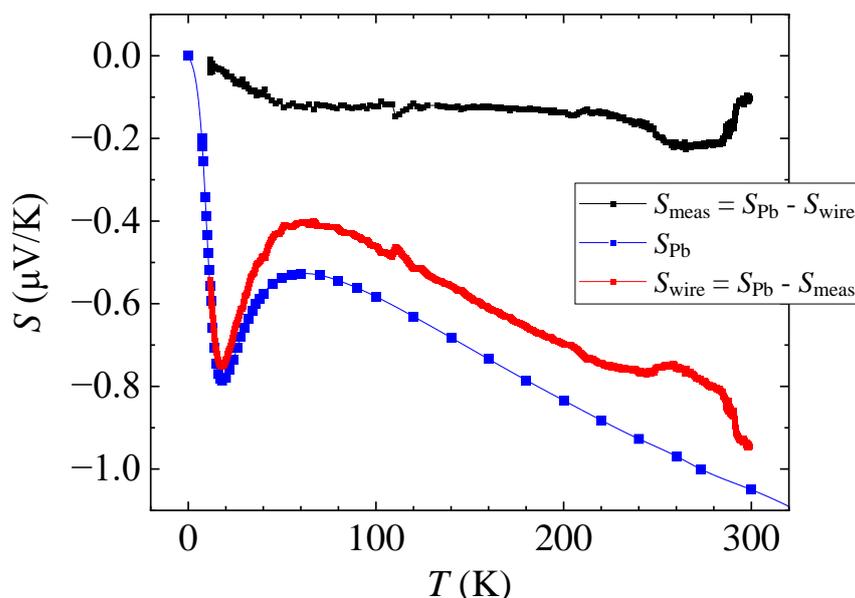


Fig. 3-5-1 鉛ペレットのゼーベック係数の本装置における実測値(黒)、文献値[124](青)、およびそれを差し引いて求めた装置関数(装置のリード線等のゼーベック係数)(赤)。鉛の熱起電力の文献値は、[124]に記載の表をプロットし、3次スプライン曲線により補間した。

Fig. 3-5-1 に、鉛ペレットを用いて求めた測定装置の装置関数を示す。装置関数は基本的にリード線である Cu の寄与が大きいと考えられるが、他にも端子付けに用いた銀ペーストや装置内部の各種配線など、様々な寄与が混在していると考えられる。

約 60 K 以下の低温で金属的挙動である T -linear から外れているのは、格子振動の寄与(フォンドラッグ)によると考えられる。フォンドラッグとは低温における非平衡効果の一種で、電子格子相互作用を仲介して伝導電子とフォノンがコヒーレントに流れる現象であり、フォノンの比熱分だけゼーベック係数が増大する。主にデバイ温度よりも十分低温において T^3 に比例する大きな寄与を持つが、デバイ温度よりも高温では T^{-1} に比例して小さくなる。本測定では約 60 K 以下でこの寄与が効いていると考えられる。

3-5-2 Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料のゼーベック係数

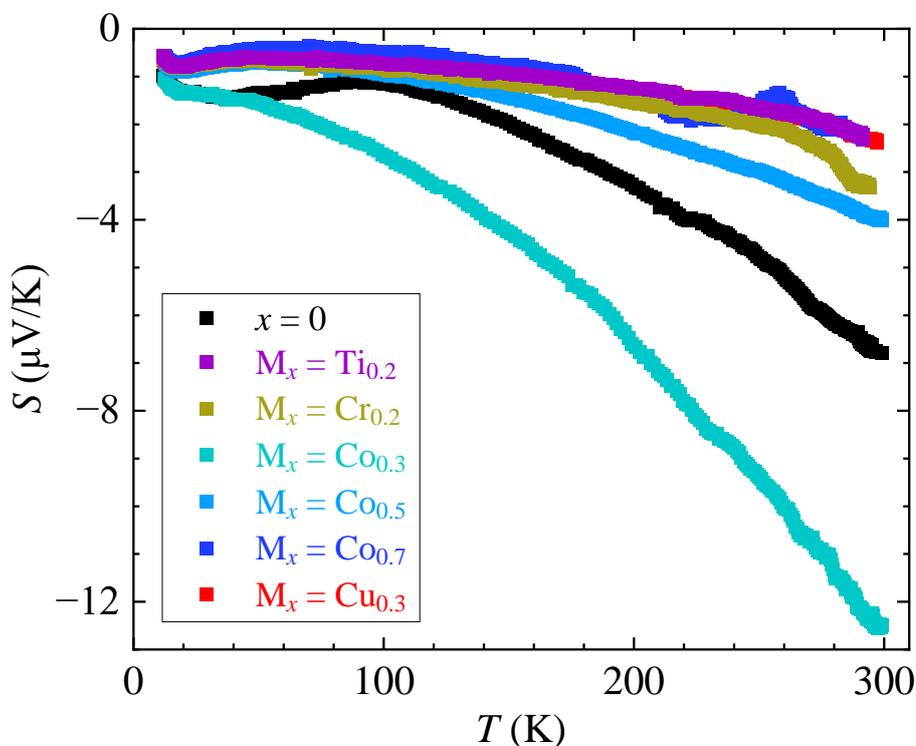


Fig. 3-5-2 Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料のゼーベック係数の温度変化。

Fig. 3-5-2 に、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ 試料のゼーベック係数の温度変化を示す。本試料のゼーベック係数の符号はすべてマイナスであり、主たるキャリアが電子であることを表している。これは同じ形式 3d 電子数を持つオーバードープ領域の HTSC においても観測されており、ユニバーサル関係[28]にも表されている。また、いずれの試料の S も温度におおよそ比例して絶対値が小さくなっており、金属のゼーベック係数に対するモットの式におおよそ従っているように見える。

HTSC において知られている、室温(290K)のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と CuO₂ 面のホール密度 p のユニバーサル関係[28]を本物質に対しても適用して、NiO₂ 面にドーピングされたホール密度を見積もる。本試料の $S(290\text{K})$ はすべてマイナスであるため、オーバードープ領域の HTSC における以下の線形関係を用いる[29]。

$$S(290\text{K}) = -139p + 24.2 \quad (p > 0.155) \quad (3-1)$$

Seebeck 係数から見積もられた試料のキャリア数を、Table 3-5-1 と Fig. 3-5-3 に示す。

Table 3-5-1 室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ から見積もられた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各ドーパント組成 M_x における Ni サイトのホール濃度 p と Ni 3d 電子数 ($=9-p$)。

M_x	Seebeck $S(290\text{K})$	hole amount p	Ni 3d electron count	difference of Ni 3d count	Relative Ni 3d count
$x = 0$	-6.47	0.22	8.78	0.00	8.67
$\text{Ti}_{0.2}$	-2.21	0.19	8.81	0.03	8.70
$\text{Cr}_{0.2}$	-3.23	0.20	8.80	0.02	8.69
$\text{Co}_{0.3}$	-12.13	0.26	8.74	-0.04	8.63
$\text{Co}_{0.5}$	-3.85	0.20	8.80	0.02	8.69
$\text{Co}_{0.7}$	-1.97*	0.19	8.81	0.03	8.70
$\text{Cu}_{0.3}$	-2.22	0.19	8.81	0.03	8.70

* $\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$ のみ 283 K (測定最高温度) でのゼーベック係数の値を使用した。

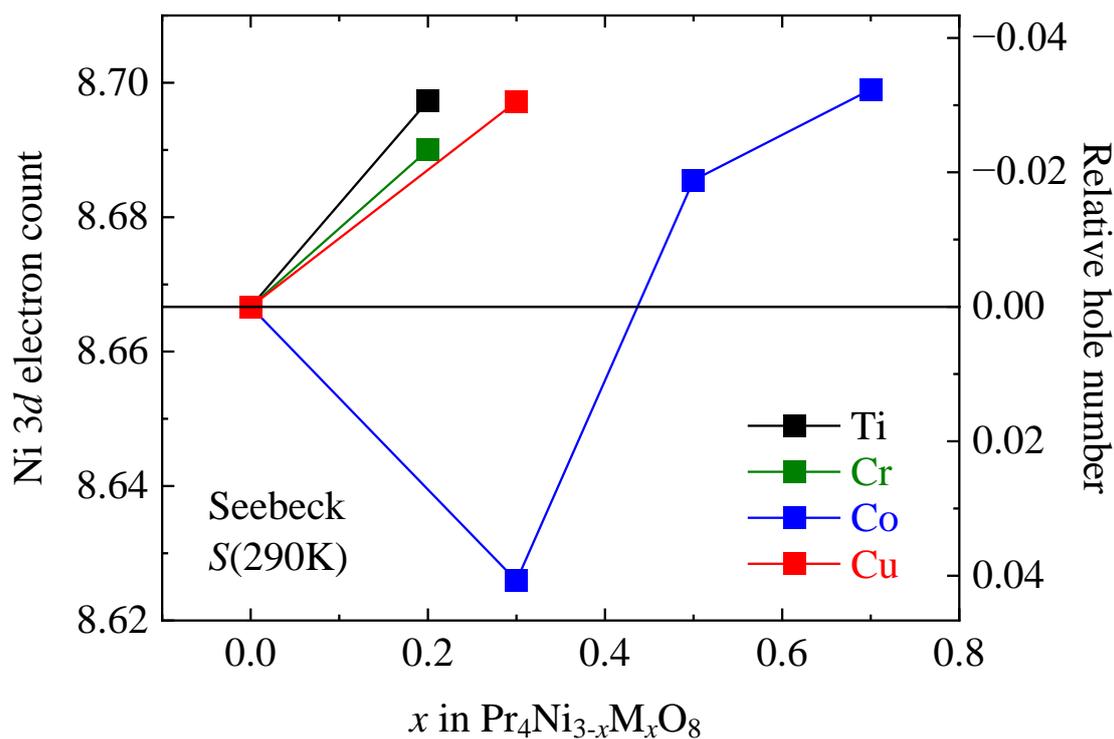


Fig. 3-5-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ から求めた NiO_2 面内のキャリア密度 (ホール数変化) と、対応する Ni 3d 電子数。

ノドープ試料においてホール数密度 (Ni 3d 電子数) が形式価数から求められる 0.33 ($3d^{8.67}$) と異なるのは、ニッケル酸化物と銅酸化物のバンド構造の違いに起因している可能性がある。実際に銅酸化物でも $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ではユニバーサル関係からのずれが確認されている[30]が、 S v.s. p プロットの傾き、すなわちドーピングによる S と p の変化分のみを見ると、おおよそユニバーサル関係に従っているように見える。そのため、ここではノドープからの変化量に着目して、元素置換によるキャリア数変化を議論する。すなわち、ユニバーサル関係の両辺を微分して、 $S(290\text{K})$ の変化量 $\Delta S(290\text{K})$ とホール密度 p の変化量 Δp との関係式として使用した。

$$\Delta S(290\text{K}) = -139 \Delta p \quad (p > 0.155) \quad (3-2)$$

また、中性子回折の結果よりノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ には酸素欠損が存在することが分かっており、これに伴うキャリア数変化 (Ni 3d 電子数変化) が考えられるが、ここではこの効果は無視する。これは、酸素欠損と同様に過剰酸素が存在する可能性があり (中性子回折では定量できなかったが)、両者を考慮すると酸素の組成比のずれによるキャリア数変化が打ち消すと仮定するのが妥当であると考えられるためである。

その結果、 $M_x = \text{Co}_{0.3}$ の試料を除き、いずれのドーパントを用いた試料でも NiO_2 面あたり 0.02~0.03 程度の電子ドーピングが行われていることが分かる。Co ドープ試料では、ドーピング量が少ない ($x = 0.3$) 場合はホールドーピング、ドーピング量が増える ($x = 0.5, 0.7$) と電子ドーピング、と系統性が無いが、このような変化は、後述するドーパントの電気伝導への寄与などが関係している可能性がある。

いずれのドーパントを用いた場合にも同程度のキャリアが誘起される、という観点では XANES の結果と整合する。しかし XANES ではホールドーピングが示唆されたのに対し、ゼーベック係数からは電子ドーピングが示唆されている。この食い違いは、XANES では観測されないがゼーベック係数では観測される要素、すなわち酸素の電子状態 (酸素サイトのキャリア数) によって説明できる。

- Ni K-edge XANES では Ni サイトの価数に関する情報が直接得られる。そのため、Ni 3d 電子数を評価するには最適であると考えられる。一方、 NiO_2 面内で Ni と結合する酸素 O に関する情報は得られないと考えて良い。実際に酸素サイトにホールがドーピングされる HTSC の場合、キャリア数変化を Cu K-edge XANES から評価するのは困難である[23]。
- Seebeck 効果では、フェルミエネルギー近傍の数 $k_B T$ の範囲内にある状態が寄与する。本物質では Ni $3dx^2-y^2$ 軌道と O $2p$ 軌道が主にフェルミエネルギー近傍に寄与していると考えられる。一方、Pr の軌道の寄与は無視しうると考えられる。そのため、Seebeck 効果からは Ni と O を合わせた物質全体のキャリア数に関する情報が得られると考えられる。

これらの詳細については後ほど考察を行う。

3-6 電気抵抗率測定

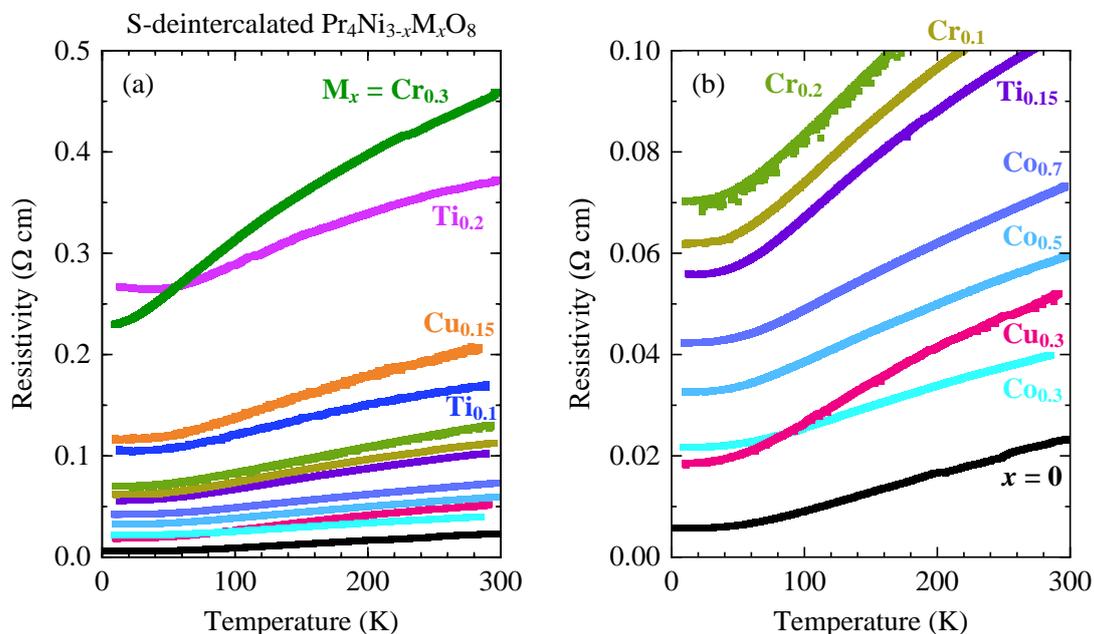


Fig. 3-6-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の電気抵抗率の温度変化。(a) 全体図、(b) 縦軸が $0.1 \Omega\text{cm}$ 以下の部分を拡大した図。

Fig. 3-6-1 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の電気抵抗率測定の温度変化を示す。本物質は多結晶試料であるが、二次元的な伝導面を持つ物質の多結晶試料で測定した電気抵抗率は、基本的に伝導面内の電気抵抗率を観測しているものと考えられる。

ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ は 2 K までの低温で金属伝導を示すことが知られている。Ni サイト元素置換を行った試料はいずれも元素置換により電気抵抗率は増加しているが、オーダーとしては一桁程度の上昇にとどまっていることが分かる。また、ほとんどの試料で低温まで金属伝導が維持されていることが分かる。

ドーパント別にみると、 $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$ をドーブした試料では、 $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ をドーブした試料に比べて、同じドーブ量でも電気抵抗率の上昇が大きいことが読み取られる。これはホストの Ni と原子番号の離れた $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$ が伝導を比較的大きく阻害するのに対し、Ni と原子番号に近い $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ は NiO_2 面内においてあまり不純物として作用していないように見える。

本試料の電気抵抗率 ρ の温度変化は、フェルミ流体に期待される $\rho \propto T^2$ や、HTSC における異常金属(ストレンジメタル)で観測される $\rho \propto T$ でもなく、 $\rho - T$ グラフ上で上に凸の曲線を描いているものが多い。また、低温付近でアップターンを示さないまでも電気抵抗率の温度変化がほぼゼロになるのは、0 K における残留抵抗に近づいているものと考えられる。

これらの試料の抵抗率は $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ のオーダーで、金属伝導を示すには比較的高い。参考として、典型的な HTSC 多結晶試料(焼結体)では、最適ドープおよびオーバードープにおける電気抵抗率はともに $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 程度のオーダーである[16]。このような場合、一般には試料内部で何かしらのマイクロな相分離が起こっており、一部の金属的伝導を示す部分のみが伝導に寄与しているという可能性が考えられるが、本試料については、以下の理由により考えづらいと思われる。

- 第一に、金属的な不純物による伝導の可能性が考えられる。本試料では S- deintercalation の際に試料の一部が分解して、不純物として $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$, Ni_3S_2 , Ni が生じている。これらのうち Ni_3S_2 と Ni は金属であるが、リートベルト解析および後述する磁化測定により見積もられたこれらの不純物の体積分率はいずれも 10 % 未満であり、一般的なパーコレーション閾値である 20~30 % [126]よりも十分小さい。また、これらの金属的な不純物の体積分率と、試料の電気抵抗率の大きさにも相関が無いことが読み取られる。例えば、 Ni を比較的多く含む $\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$ の電気抵抗率は一連の試料の中でもっとも高い部類にある。そのため、これらの試料の金属伝導が不純物由来である可能性は低いと考えられる。
- 次に、ドーパントに起因するマイクロな相分離として、例えば $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中で Ni サイトがドーパント M で置換されている部分とされていない部分に相分離する可能性が挙げられる。この場合、相分離により XRD パターンのピーク分裂やピーク幅の広がりが観測されるはずである。本物質では、ピーク指数 (hkl) のうち l が大きいピークに有意なブロードニングが観測されているが、これは異方的歪みや積層欠陥によるものと考えられる。これらのピークのブロードニングの程度と、試料の電気抵抗率の大小にもやはり相関はないように読み取られる。例えば、同程度のブロードニングを示す $\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$ と $\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$ では電気抵抗率が約一桁異なる。そのため、M がドープされていない領域が存在してその部分のみが金属伝導に寄与している可能性も考えづらいと言える。

以上のことから、金属的伝導を示す物質としては抵抗率が異常に高すぎることについては、マイクロな相分離によるものではなく、バルクとしての試料の性質であると考えられる。この異常に高い抵抗率の原因として、本試料 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は粉末状でしか合成できないため電気抵抗率測定には焼結体ではなく高圧プレス(3 GPa)したペレットを用いており、粉末試料をコールドプレスしてペレットに成形しているので、焼きなましによる内部歪みの除去後も結晶粒界の接触が良くないことが考えられる。これに類似した例として、単結晶 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の電気抵抗率は金属的であるにもかかわらず $10^{+1} \Omega\text{cm}$ のオーダーである[72]が、これは還元熱処理によって結晶中に生じたマイクロクラックによるものとされている。

複数の伝導面 (NiO_2 面)を持つ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料では、電気伝導は元素置換の少ない NiO_2 面、すなわち $\text{Ni}(2)\text{O}_2$ 面によって支配されると予想される。中性子回折の結果より、本試料は $x \sim 0.3$ などのドーパ量が少ない試料では、元素置換量は $\text{Ni}(2)$ サイトにて最大で 5~6 % 程度と推定されている。すなわち、伝導面に対する 5~6 % 程度の元素置換を行っても $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は金属伝導を維持することが分かる。この挙動は、 CuO_2 面内の Cu サイトを化学的に置換した最適ドーパ高温超伝導体の場合と強く対照的である一方、過剰ドーパ高温超伝導体とは部分的に一致する。

HTSC では、例えば単位胞に CuO_2 面が 1 つしかない $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の場合、 Cu サイトの元素置換が 3 % を超えると超伝導が完全に抑制され [31]、5 % を超えると低温で半導体的な振る舞いをするようになる [32][33]。このような超伝導と金属的挙動の抑制は、ドーパされた元素がドーパされたサイト近傍にキャリアを捕捉することにより、 CuO_2 面内でキャリアが局在化するためと考えられている。 La サイトの Sr 置換によって正孔を余分に注入することで、局在化したキャリアが補償され、抑制された金属的挙動、ひいては超伝導が回復する[33]。このとき、この系は高温超伝導相図のオーバードープ領域に入っている。したがって、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換効果は、伝導面(すなわち、 NiO_2 面または CuO_2 面)の元素置換が 5 % であっても金属伝導が維持されるという点で、ホール数が多いオーバードープ領域の銅酸化物における Cu サイトの不純物置換効果 [34] とおおむね類似の傾向を示しているといえる。このことから、本物質の NiO_2 面は、基本的にはオーバードープ領域の銅酸化物の CuO_2 面と類似の電子状態を持っていることが分かる。これは両者において Ni と Cu の $3d$ 電子数が類似していることと整合する。

しかし、それだけでなく、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ はこのオーバードープ HTSC と異なる独自の特徴をも持っている。すなわち、 $x = 0.5, 0.7$ など多量に Co をドーパした試料も、同様に抵抗率が低く金属的であることが分かる。中性子回折の結果から、これらの試料では両方の Ni サイトが約 10~20 % 以上も元素置換されていることが分かっている。これほどのドーパにもかかわらず金属伝導を維持している事例は、オーバードープ領域の銅酸化物においても知られていない。そのため、これは銅酸化物とは異なる本物質に特有の電子状態の特徴と言える。具体的には、ドーパント自身が NiO_2 面内の電気伝導に寄与している可能性を示唆している。すなわち、ドーパされた Co の $3d$ 電子は、 Ni の $3d$ 電子とともに電気伝導に関与していると考えられる。このことは、 Co をドーパしても、温度に対する抵抗率の変化率(抵抗率-温度グラフの傾き)がほとんど変化しないことから示唆される。すなわち、 Ni サイトへの Co 置換は静的な乱れを導入するだけで、この物質の固有の電子状態は変化しないように推測される。

以上をまとめると、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ では、 Ni サイトのドーパント M が NiO_2 面の電気伝導に関与している可能性がある。このような NiO_2 面におけるドーパントの挙動は、HTSC における CuO_2 面の Cu サイトにおける元素置換が CuO_2 面における電気伝導を強く阻害する、すなわち超伝導を破壊し系を金属から絶縁体へと変化させる挙動とは対照的である [35][36]。

3-7 磁化測定

3-7-1 高温・高磁場の磁化率 ($T = 5 \sim 300$ K @ $\mu_0 H = 3$ T, 5 T)

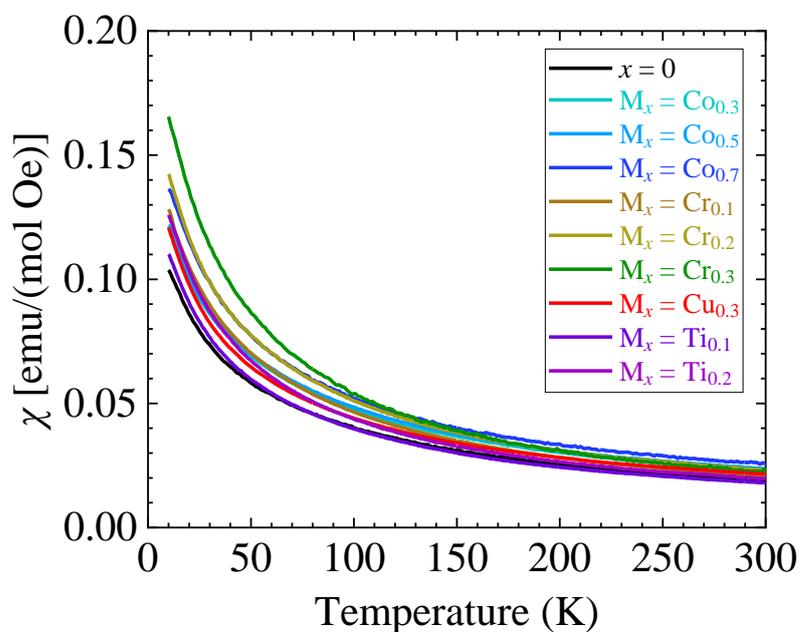


Fig. 3-7-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の磁化率の温度変化。印加磁場 $\mu_0 H = 3$ T, 5 T で測定された磁化の温度変化を差し引いて磁場の差 (2 T) で割ることで、不純物ニッケルの強磁性成分を打ち消して試料の磁化率を求めた。

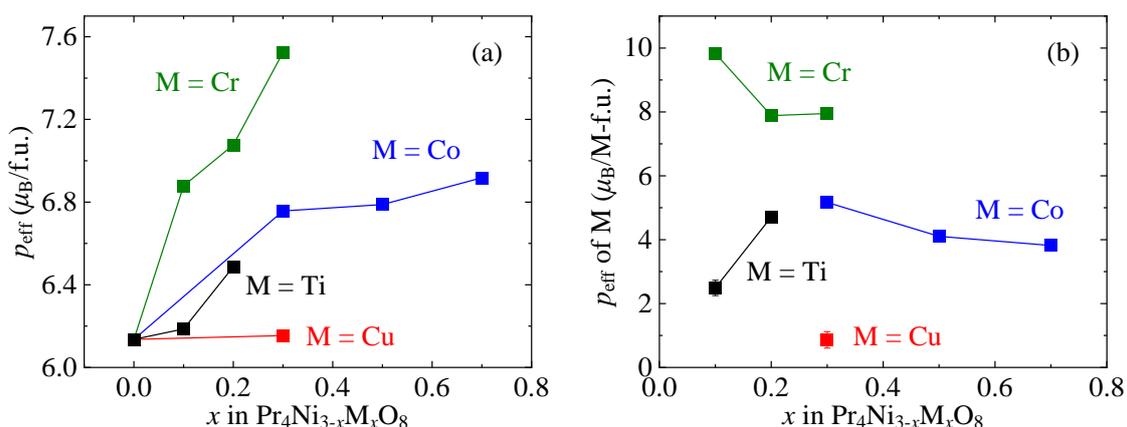


Fig. 3-7-2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の磁化率の温度変化から求めた (a) 全体の有効ボーア磁子数 p_{eff} 、(b) ドーパント M により誘起された有効ボーア磁子数(ドーパント元素 1 個当りに換算)。

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ を Fig. 3-7-1 に示す。本試料は温度 $T = 5\sim 300$ K、印加磁場 $\mu_0 H = 3$ T, 5 T の範囲では磁気転移やその兆候を示さず、磁化率の温度変化は Curie-Weiss 則で表現できる。これらを Curie-Weiss 則でフィッティングして、Curie 定数や Weiss 温度、有効ボーア磁子数を求めた。各試料の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と、それに対する Curie-Weiss フィットの詳細は Appendix D-1 に記載した。

磁化率の ZFC と FC の差は小さいながら、すべての試料に共通して系統的な傾向が観測された。すなわち、20~30 K 以下の温度では ZFC 磁化率の方が大きく、20~30 K 以上の温度では FC 磁化率の方が大きいことが分かる。これに付随して、Curie-Weiss フィットの結果も、ZFC よりも FC の方が、Weiss 温度 θ の絶対値が大きく、Curie 定数 C の値が大きく、定数項 P の値が小さいことが分かる。この ZFC と FC の差について、詳細は不明であるが、いくつか考えられる候補を挙げる。

➤ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の本質的な磁性

バンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ではスピングラス挙動が報告されており[82]、本試料にも類似の磁気相関が存在する可能性がある。これは Weiss 温度 θ が負の有限値であることから示唆されている。実際にスピングラスを示す系において、より低磁場 ($\mu_0 H < 0.5$ T) では ZFC と FC に同様のより明瞭な不一致が報告されている[82]。本研究ではより強い磁場 ($\mu_0 H = 3\sim 5$ T) を印加して測定したため、このような不一致は消失するはずであるが、今回観測された ZFC と FC の不一致が磁化率の大きさの 1% 程度以下と小さい割合であることから、この不一致がスピングラスなどの特殊な磁気相関によって生じたものの片鱗を観測している可能性は考えられる。

➤ 不純物ニッケルの強磁性的な寄与

今回の磁化測定では、強い外部磁場 $\mu_0 H = 3$ T, 5 T を印加することで不純物ニッケルの磁気モーメントを飽和させて、その状態で測定されたデータ同士を引くことで、原理的にはニッケルの磁性の寄与を打ち消している。しかし、詳細な温度変化や熱履歴・磁化履歴などが完全に打ち消されなかった可能性はある。低温・弱磁場 ($T = 2\sim 20$ K, $\mu_0 H = 3$ mT) の磁化測定においても類似の ZFC – FC の不一致が生じており (Appendix D-3 を参照)、こちらについても試料中の不純物 Ni による強磁性的寄与に起因していると考えられる。

➤ 実験上の系統誤差

測定上の問題として、SQUID 磁束計の温度計と実際の試料温度の不一致が考え得る。これは今回の場合、昇温過程 (ZFC) において温度計よりも先に試料が温まった、あるいは冷却過程 (FC) において温度計よりも先に試料が冷えた場合に生じる。今回用いた SQUID 磁束計は、温度調節された交換ガス (He ガス) を試料に吹き付けて温度調節するので、このような温度の不一致は生じにくいと考えられるものの、試料の熱導通経路の確保 (カプセルへの穴あけ) が不十分だったなどの要因により、系統誤差として生じた可能性は否定できない。

Table 3-7-1 各イオン種の電子配置、角運動量子数、ランダウの g 因子、有効ボーア磁子数 p_{eff}

イオン	電子配置	L	S	J	g_J	p_{eff}	備考
Pr^{3+}	$4f^2$	5	1	4	0.8	3.58	
Ni^{2+}	$3d^8$	0	0	0	0	0	低スピン配置 $(t_{2g})^6 (e_g)^2$
Ni^{1+}	$3d^9$	0	1/2	1/2	2	1.73	
Ti^{4+}	$3d^0$	0	0	0	0	0	
Cr^{3+}	$3d^3$	0	3/2	3/2	2	3.87	高スピン配置 $(t_{2g})^3$
Co^{2+}	$3d^7$	0	1/2	1/2	2	1.73	低スピン配置 $(t_{2g})^6 (e_g)^1$
Cu^{1+}	$3d^{10}$	0	0	0	0	0	

いずれにせよ、ZFC と FC の磁化率の間にはすべての試料に共通して系統的な関係があるため、どちらを用いて比較をしても議論の正当性を損なわないと考えられる。そこで今回は、代表として ZFC のデータを用いて Curie-Weiss フィットの各パラメータを図示した。

Fig. 3-7-2(a) にフィッティングにより求められた有効ボーア磁子数の元素置換による変化を示す。ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の有効ボーア磁子数は基本的に Pr^{3+} 自由イオンのものと近い値を示している。これは Pr が含まれるブロック層は電気伝導に関与せず、 NiO_2 面が電気伝導を担うという描像と整合している。すなわち、 Pr^{3+} の局在磁気モーメントによる Curie 常磁性が本物質の磁性の主な寄与であり、Ni の電子は主に伝導に寄与しているため局在磁気モーメントへの寄与は小さいと考えられる。元素置換による有効ボーア磁子数の変化に着目すると、いずれのドーパントを用いた場合でも、有効ボーア磁子数は元素置換によりおおむね増加する傾向が確認された。

ところで、この挙動は、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の有効ボーア磁子数が Pr^{3+} の自由イオンの計算値よりも小さく、元素置換するとともに $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の有効ボーア磁子数が Pr^{3+} の自由イオンの計算値に近づいていくようにも見える。実際に、Appendix D-1 に付記した Curie-Weiss フィットの詳細な結果を概観すると、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ に比べて、Ni サイト元素置換した試料 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の方が Curie-Weiss フィットが良好であることが、残差プロットや R - value から読み取られる。

これは、ノドープの $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ において何かしらの特殊な磁気相関が存在しているが、元素置換によりこの磁気相関が弱まって単純な常磁性の挙動に近づく、というように解釈できる。すなわち、Ni サイトを置換したドーパントは、 NiO_2 面内の磁気相関を破壊し、 NiO_2 面を磁気相関の弱い単純な電気伝導面とすることで、ブロック層の Pr^{3+} の磁気モーメントのみが残ったことを示唆する。これは、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ が強相関電子系であることを示唆するとともに、元素置換により電子相関が弱くなることを示唆している。この「何かしらの特殊な磁気相関」としては、例えばスピングラス相[82] が候補として考えられる。

元素置換による有効ボーア磁子数の増加率はドーパントによって異なり、同じドーパ量に対してはおおよそ $\text{Cr} > \text{Co} \sim \text{Ti} > \text{Cu}$ の順である。この Curie 定数の増加分がドーパント元素によるものとして、ドーパント元素 1 つあたりの有効ボーア磁子数を求めると、Fig. 3-7-2(b) のようになる。

ドーパント M が自身の 3d 電子のスピンのみにより磁性を持つ場合、これが加わることで試料の磁化率、すなわち有効ボーア磁子数 p_{eff} を増加させると考えられる。本試料 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ に含まれるイオン種の p_{eff} を Table 3-7-1 に示す。ここで、 Cr^{3+} が平行スピン配置 $(t_{2g})^3$ で $S = 3/2$ 、 Co^{2+} が Ni^{2+} と同様の低スピン配置 $(t_{2g})^6(e_g)^1$ で $S = 1/2$ とした。

すると、 Cr^{3+} と Co^{2+} の p_{eff} はそれぞれ 3.87, 1.73 となり、 Cr^{3+} ドープによる磁化率の増加分が、 Co^{2+} ドープのその約 2 倍であることが説明できる。しかし、Cr, Co ドープともに実際に観測された p_{eff} の増加分は、ドーパントイオンの持つ p_{eff} の 2~3 倍程度と大きい。この寄与のみでは実測された p_{eff} の増加分を説明しきれない。また、非磁性の Cu^{1+} ドープにより磁化率がほとんど変化しないことは説明できるが、同じく非磁性の Ti^{4+} ドープにより磁化率が有意に (Co ドープと同程度に) 増加することを説明できない。つまり、実測された p_{eff} の増加分には、ドーパント自身が持つ磁性以外の寄与が存在すると考えられる。

ここで、銅酸化物では、伝導面内の Cu サイトを元素置換した際に、キャリアが不純物元素の周辺にトラップされることで、局在スピン磁性が誘起されることが知られている[31]。これは Fe や Co などの磁性元素だけでなく、Zn や Al などの非磁性元素をドープした場合においても同様に生じることが分かっている[31]。本物質においても同様に、ドーパント元素の磁性・非磁性にかかわらず元素置換により NiO_2 面内に局在スピン磁性を誘起する可能性がある。これは特に、元素置換により電気抵抗が大きく増加した $M = \text{Ti}, \text{Cr}$ の場合に寄与が大きいと考えられる。これを考慮すると、Cr ドープで特に p_{eff} が大きく増加していることや、非磁性の Ti ドープで p_{eff} が増加していることを説明できる。このことは、本物質の NiO_2 面が銅酸化物の CuO_2 面と同様に強相関電子系であり、ドーパント原子が伝導面内のスピン相関の変化を引き起こすことを示唆している。

上記の議論は、元素置換による Ni や O の電子数の変化 (キャリア数変化) を無視した簡略的な議論であり、実際には Ni^{1+2+} の割合の変化に伴う磁化率の変化や、酸素サイトに存在するホールの持つスピンによる磁化率への寄与などが存在すると考えられる。

また、直前に「ノドープの $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ において何かしらの特殊な磁気相関が存在しているが、元素置換によりこの磁気相関が弱まって単純な常磁性の挙動に近づく」という考察をしたが、これは上記の考察と矛盾するものではない。すなわち、ドーパント自身のスピンや、元素置換により誘起された局在スピンの Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いをすると考えると両者は整合する。また、 Pr^{3+} 以外の局在磁気モーメントの寄与が存在することは、 $M_x = \text{Cr}_{0.3}$ 試料において観測された有効ボーア磁子数が Pr^{3+} 自由イオンの計算値を上回っていることから示唆されており、これがドーパント自身のスピンや、元素置換により誘起された局在スピンのみに対応すると考えられる。

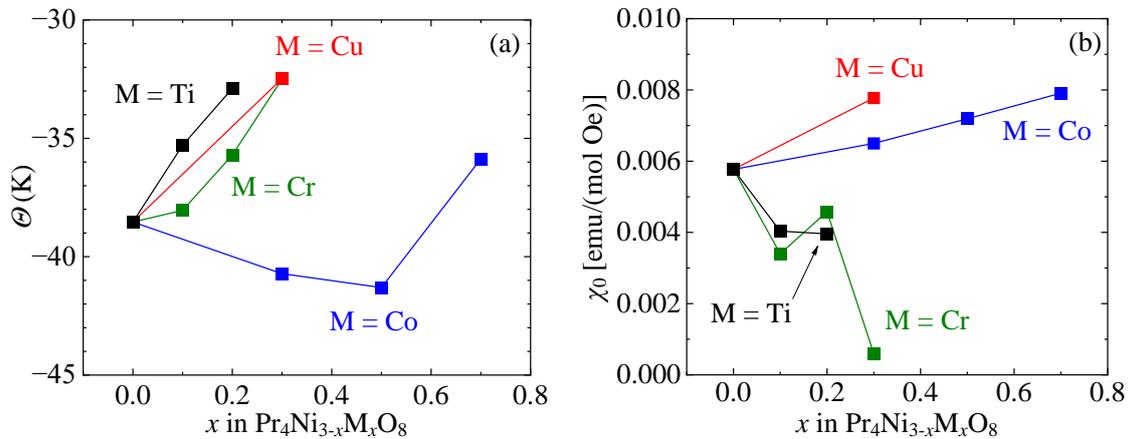


Fig. 3-7-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の磁化率の温度変化から求めた (a) Weiss 温度 θ , (b) 定数項 χ_0 .

Fig. 3-7-3 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の磁化率の Curie-Weiss フィットから求めた Weiss 温度 θ とパウリ常磁性項 χ_0 の元素置換による変化を示す。

いずれの試料においても Weiss 温度はマイナスであり、反強磁性相関の存在を示唆している。しかし実際にはバルクの磁気転移やその兆候は観測されなかった。これは $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ などの他のニッケル酸化物においても同様のことが確認されており、強い磁気フラストレーションが存在することでバルク磁気秩序が抑制されるものと解釈されている[131]。実際に本系 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ や無限層 RNiO_2 では類似したスピングラス挙動が報告されている[62][82]ことから、層状ニッケル酸化物において共通の要因を持った磁気フラストレーションが存在すると考えられている。

また、元素置換により Weiss 温度が変化することが確認された。M = Ti, Cr, Cu ではいずれも元素置換により Weiss 温度の絶対値が減少しており、反強磁性相関が弱まったことが示唆される。これは有効ボーア磁子数の変化から示唆されたように、ノンドーブ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ において強い磁気相関が存在しているが、元素置換によりこの磁気相関が破壊されて、相関の弱い金属状態に近づく、という描像と一致している。また、元素置換による Weiss 温度の変化はドーパント元素の種類によらずほぼ同様であり、例えばドーパントの磁性とは直接関係が無いように見える。これは Weiss 温度に表される磁気相関がノンドーブ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の NiO_2 面に内在したものであることを示唆している。

一方、M = Co ではドーブ量に対する Weiss 温度の変化は系統的でない。x = 0.3, 0.5 では Weiss 温度の絶対値が増加しているが、x = 0.7 では逆に減少している。直前に述べたように、元素置換により NiO_2 面の磁気相関が弱まるのが一般的な傾向ならば、x = 0.7 の Weiss 温度はこの傾向に当てはまるが、x = 0.3, 0.5 の Weiss 温度はこの傾向から外れる。すなわち、x = 0.3, 0.5 では磁気相関が強くなっているように見える。x = 0.3 は他の試料と異なり Seebeck 係数から唯一 NiO_2 面へのホールドーブが示唆されていることから、メインキャリアである電子数と相関しているように見えるが、x = 0.5 では説明ができない。結局、この起源については現在のところ明らかになっていない。

次に、磁化率の定数部分 χ_0 については系統的な変化が確認された。すなわち、Ti, Cr ドープ試料では元素置換とともに χ_0 は減少し、Co, Cu ドープ試料では増加することが分かった。これはちょうど、元素置換により電気抵抗率が大きく増加する $M = \text{Ti, Cr}$ とあまり増加しない $M = \text{Co, Cu}$ とで変化の傾向が分かれており、 NiO_2 面の伝導特性と相関があるように見受けられる。これは以下のようにして定性的に説明できる。

χ_0 をパウリ常磁性磁化率 χ_P と同一視すると、これはフェルミ面上の状態密度 $D(\varepsilon_F)$ で表される。

$$\chi_P = 2\mu_B^2 D(\varepsilon_F) \quad (3-3)$$

2-5-1 節の議論より、電気伝導度 $\sigma(T)$ は化学ポテンシャル μ (\equiv フェルミエネルギー ε_F) におけるスペクトル伝導度 $L(\varepsilon_F, T)$ で表され、これは状態密度 $D(\varepsilon)$ 、群速度 $v(\varepsilon)$ 、緩和時間 $\tau(\varepsilon, T)$ を用いて表される。

$$\sigma(T) \approx L(\mu, T) \approx L(\varepsilon_F, T) \quad (3-4)$$

$$L(\varepsilon_F, T) = \frac{1}{3} q^2 \tau(\varepsilon_F, T) D(\varepsilon_F) v^2(\varepsilon_F) \quad (3-5)$$

これらより、パウリ常磁性磁化率 χ_P と電気伝導度 $\sigma(T)$ は、フェルミ面上の状態密度 $D(\varepsilon_F)$ を介して関連している。

本試料 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料では、いずれのドーパントを用いても電気伝導度は減少した。これは元素置換による伝導面の乱れによりキャリアの散乱確率が増加し、緩和時間 τ が減少したことが支配的な寄与を持つためと考えられる。しかし、ドーパントごとの電気伝導度の減少度合いの違いは、パウリ常磁性磁化率 χ_P に表れるようにフェルミ面上の状態密度 $D(\varepsilon_F)$ による寄与が効いている。すなわち、 χ_P が増加した $M = \text{Co, Cu}$ は電気伝導度の減少度合いが小さく、 χ_P が減少した $M = \text{Ti, Cr}$ は電気伝導度の減少度合いが大きい。より定量的な詳細についてはキャリアの群速度の変化を考慮する必要があるが、定性的には以上のようにして説明できる。

今回の磁化測定では、強い外部磁場 $\mu_0 H = 3 \text{ T}, 5 \text{ T}$ を印加することで不純物ニッケルの磁気モーメントを飽和させて、その状態で測定されたデータ同士を引くことで、原理的にはニッケルの磁性の寄与を打ち消している。しかし、詳細な温度変化や熱履歴・磁化履歴などが完全に打ち消されなかった可能性は否定できず、この打ち消し切れなかった成分が磁化率に定数部分を与えている可能性がある。しかし、今回観測された χ_0 の大きさは、ニッケルの体積分率とは相関が無いように見える。例えば、ニッケルの強磁性成分は正の χ_0 を与えると考えられるが、比較的多量にニッケルを含む $M = \text{Cr}$ の系では、元素置換によりむしろ χ_0 が減少しており、ニッケルの寄与は χ_0 からは読み取れない。そのため、この χ_0 は $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の本質的な物性 (例えばパウリ常磁性 χ_P など) を反映しているものと見なしてよいと思われる。

3-7-2 磁化曲線 ($\mu_0 H = -5 \sim +5 \text{ T} @ T = 5 \text{ K}$)

磁化曲線は、測定温度である $T = 5 \text{ K}$ にて試料を交流消磁 (degaussing) したのち、印加磁場を $\mu_0 H = 0 \text{ T} \rightarrow +5 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T} \rightarrow -5 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T} \rightarrow +5 \text{ T}$ の順に変化させて測定を行った。そのうち、上記の直線フィッティングに用いたのは $+5 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T}$ の測定パートである。各試料の磁化曲線および直線フィットの詳細は Appendix D-2 に記載した。

磁化測定によって得られた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料 ($M = \text{Ti, Cr, Cu}$) の磁化の磁場依存性は、主に Pr^{3+} イオンに起因する常磁性挙動であり、少量の Ni 不純物による飽和強磁性磁化と重なっている。得られた磁化から常磁性の寄与を差し引き、強磁性成分を Ni の飽和磁化と比較することで、試料中の Ni の質量分率を見積もることができる。本試料では印加磁場 $\mu_0 H = 2 \sim 4 \text{ T}$ の範囲内で磁化曲線を直線でフィッティングして、その切片 ($\mu_0 H = 0$ の値) を Ni の飽和磁化 58.57 emu/g (0 K 外挿値[145]) で割ることで、試料に含まれる Ni の質量分率を求めた。その結果を Table 3-7-2 に示す。いずれの試料においても Ni の質量分率は $2 \sim 6 \text{ wt.}\%$ 程度と見積もられた。Ni は試料に含まれる物質の中で最も密度が高いため、対応する体積分率はこれよりも小さいと予想される。

この結果は、粉末 X 線回折・中性子回折のリートベルト解析により求められた値と大きく相違しない。各々の方法で Ni 単体を検出する精度に差があるが、ここで扱った磁化測定による質量分率の見積もりは不純物 Ni の結晶性に依存しないため、最も精度良く求められるものと考えられる。

Table 3-7-2 磁化曲線の直線フィットにより求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M = \text{Ti, Cr, Cu}$) 試料中に含まれる金属 Ni 単体の質量分率 (wt. %).

Dopant composition M_x in $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	Mass fraction of Ni (wt. %) fitted in 2 T to 4 T
($x = 0$)	2.62(7)
Ti _{0.1}	1.49(4)
Ti _{0.2}	1.99(8)
Cr _{0.1}	2.10(10)
Cr _{0.2}	6.10(11)
Cr _{0.3}	5.14(14)
Co _{0.3}	4.26(9)
Co _{0.5}	2.56(8)
Co _{0.7}	3.31(7)
Cu _{0.15}	2.51(7)
Cu _{0.3}	1.91(9)

印加磁場 $\mu_0 H = 0$ T 付近では磁化曲線にヒステリシスが観測された(Fig. 3-7-4)。このヒステリシスの起源について、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料に内在する要因(スピングラス挙動など)に起因するという主張[82]もあるが、我々は試料に微量含まれる単体 Ni の強磁性に起因すると考えている。

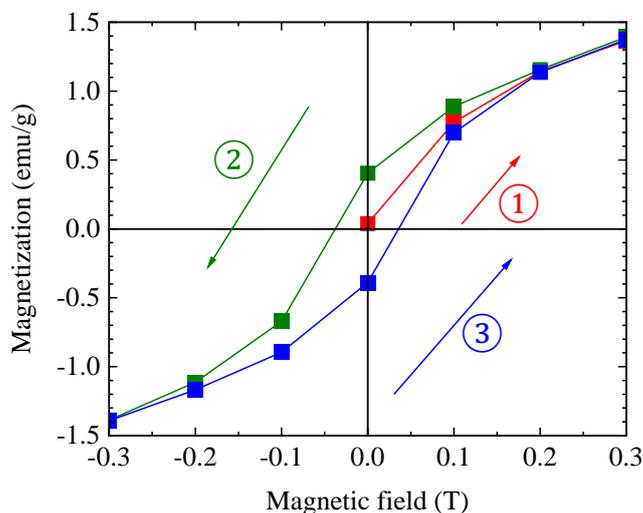


Fig. 3-7-4 ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の磁化曲線のヒステリシスループ。

3-7-3 低温・低磁場の磁化率 ($T = 2 \sim 20$ K @ $\mu_0 H = 3$ mT)

試料が超伝導発現するかどうかを確かめるために、 $\mu_0 H = 3$ mT の弱磁場下、 $T = 2$ K までの低温で磁化測定を行った。その結果、全ての試料に対して超伝導は確認されなかった。各試料の磁化率の詳細は Appendix D-3 に記載した。

これらの磁化率の温度変化は、ZFC と FC で明瞭な差が観測された。この挙動は、試料に微量含まれる単体 Ni の強磁性成分によるものと考えられる。すなわち、最低温度の 2 K から磁場印加して 20 K まで昇温し (ZFC) そのまま再度 2 K まで冷却して (FC) 測定したが、その間単調に磁化率が増加し続けていることが分かる。そのため、磁場印加とともに試料中の Ni の磁化が誘起されたものと考えられる。また、試料ごとに磁化率の絶対値が異なるのは、測定時のわずかな磁場環境の違いによるものと考えられる。例えば、測定前に行う交流消磁 (degaussing) の後もわずかに残る残留磁場の大きさの違いによるものが挙げられる。

この ZFC と FC の挙動の違いについて、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ にて報告されているスピングラス挙動 [82] との関連も当然考えられるが、少なくとも本研究の範囲内では Ni の強磁性成分として説明できてしまうため、このデータからスピングラスの存在について断定的な結論は出せない。本研究ではスピングラスに着目した測定、例えば交流磁化率測定や aging – memory 効果[82] の検証は行わなかったが、これらについて詳細に実験を行うことで新たな知見が得られるものと考えられる。

3-8 考察

3-8-1 元素置換による電子状態・キャリア数の変化

本研究では伝導面である Ni サイトへの元素置換を行ったため、一般的にブロック層など伝導に関与しない部分を置換する従来のキャリアドーピングとは異なる事情が存在する。すなわち、ドーパント自身が電気伝導に関与するかどうか、という問題である。ドーパント M の 3d 電子が NiO₂ 面の電気伝導にどのように関与するかによって Ni の 3d 電子数が変化する以下の 2 つのケースを考える。

ケース(i):

ドーパント M の 3d 電子が電気伝導に寄与しない場合、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ のキャリア数は Ni の 3d 電子数で決まる。電荷中性から、Ni の形式原子価はノドープ (x = 0) 試料では +1.33 である。ドーパントの価数が +1.33 より高い場合、Ni の価数は減少し、Ni の 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。XANES スペクトルで確認されたドーパントの価数、すなわち Ti⁴⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu⁺ を考慮し、予想される Ni の 3d 電子数を計算した。

Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ における Ni の価数を w、ドーパント M の価数を v とする。M = Ti⁴⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu⁺ の場合、それぞれ v = +4, +3, +2, +1 である。Pr と O の原子価は +3 と -2 で一定であると仮定する。すると、電荷中性から次の式が成り立つ：

$$(+3) \times 4 + w \times (3 - x) + v \times x + (-2) \times 8 = 0 \quad (3-6)$$

この式から w を求めると、Ni の 3d 電子数 m は次式で求められる

$$m = 10 - w \quad (3-7)$$

M = Ti, Cr, Co の場合は電子ドーピングが起こり、M = Cu の場合は正孔ドーピングが起こる。

ケース(ii)

一方、ドーパント M の 3d 電子が電気伝導に寄与する場合、Ni と M を合わせた全体の 3d 電子数が元素置換によってどのように変化するかを検討する必要がある。Ni の 3d 電子数は、ノドープ (x = 0) 試料では 8.67 である。M の 3d 電子数が 8.67 より大きい場合、この系の 3d 電子数は増加し、すなわち電子ドーピングとなる。ドーパントイオンの 3d 電子数は M = Ti⁴⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu⁺ の場合、それぞれ 3d⁰, 3d³, 3d⁷, 3d¹⁰ である。これを考慮し、Ni サイト原子あたりの Ni および M の平均 3d 電子数を計算した。

m を Ni の $3d$ 電子数、 n を $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 中のドーパント M の $3d$ 電子数とする。M = Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^+ の場合、それぞれ $n = 0, 3, 7, 10$ である。 m は上記のケース (i) で得られる。すると、Ni サイトあたりの Ni と M の平均 $3d$ 電子数 l は、以下の式で求められる：

$$l = [m \times (3 - x) + n \times x] / 3 \quad (3-8)$$

M = Ti, Cr, Co の場合は正孔ドーピングが起こり、M = Cu の場合は電子ドーピングが起こる。

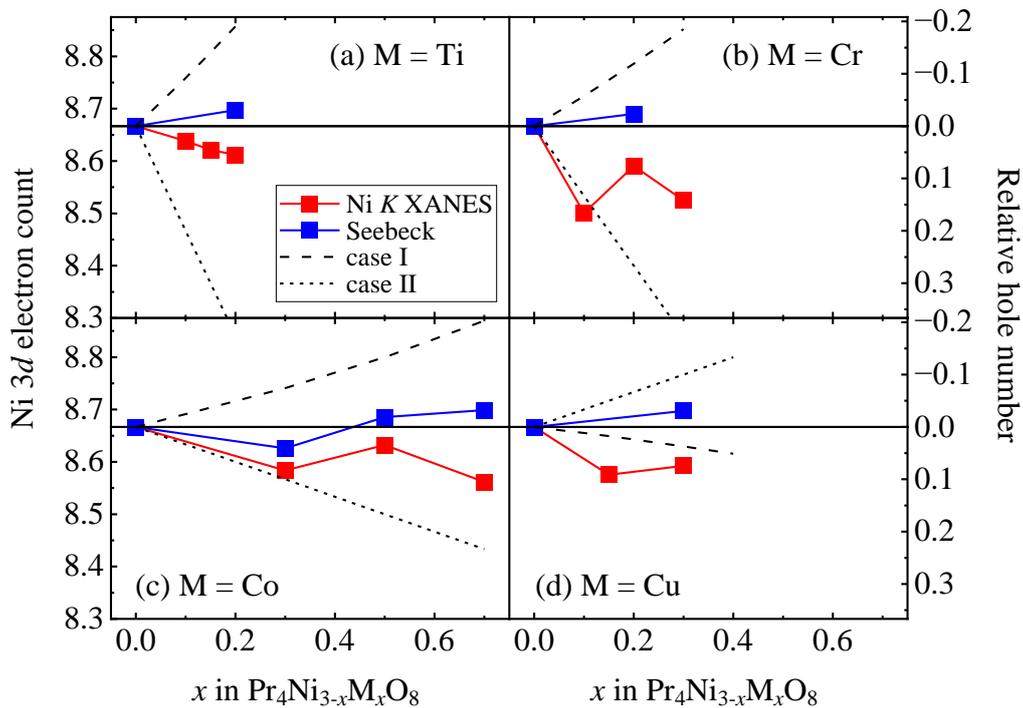


Fig. 3-8-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (M = Ti, Cr, Co, Cu) 試料のキャリア数変化と、対応する Ni $3d$ 電子数。それぞれ、Ni K-edge XANES、室温の Seebeck 係数から評価した。

Fig. 3-8-1 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (M = Ti, Cr, Co, Cu) 試料のキャリア数変化と、対応する Ni $3d$ 電子数をまとめた。実際に XANES やゼーベック係数から観測された本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 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事が分かる。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。また、キャリア数変化が元素置換量に対して必ずしも線形でないのは、この 2 つの寄与の割合が組成によって変化するためと考えられる。

一方、この 2 つのケースの範囲内から逸脱している事例もある。それは、ここで考えたドーパントの電気伝導への寄与以外の要因、すなわち元素置換による本物質の状態密度・バンド構造の変化に起因している可能性がある。ここまでの議論はすべて、いわゆる rigid band model の範疇で行ってきた。しかし、ドーパントが電気伝導に寄与するということは、ドーパントの 3d 軌道が Ni 3d 軌道や O 2p 軌道と混成してバンドを形成することを意味する。そのため、Ni とは軌道エネルギーの異なるドーパント元素と NiO₂ 面の軌道が混成することで、本物質のバンド構造や状態密度が変調を受けることが考えられる。

改めて、本研究で得られた主な結果として、Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ に対する M 元素置換によるキャリア数の変化について、XAFS と Seebeck 測定の結果をまとめて Fig. 3-8-2 に示す。比較のため、すべてのキャリアは Ni サイト上に存在すると仮定した。すなわち、Ni 以外の元素の価数は Pr³⁺, Ti⁴⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu⁺, O²⁻ で一定として、キャリア数変化を Ni の価数変化(3d 電子数変化)として表現した。

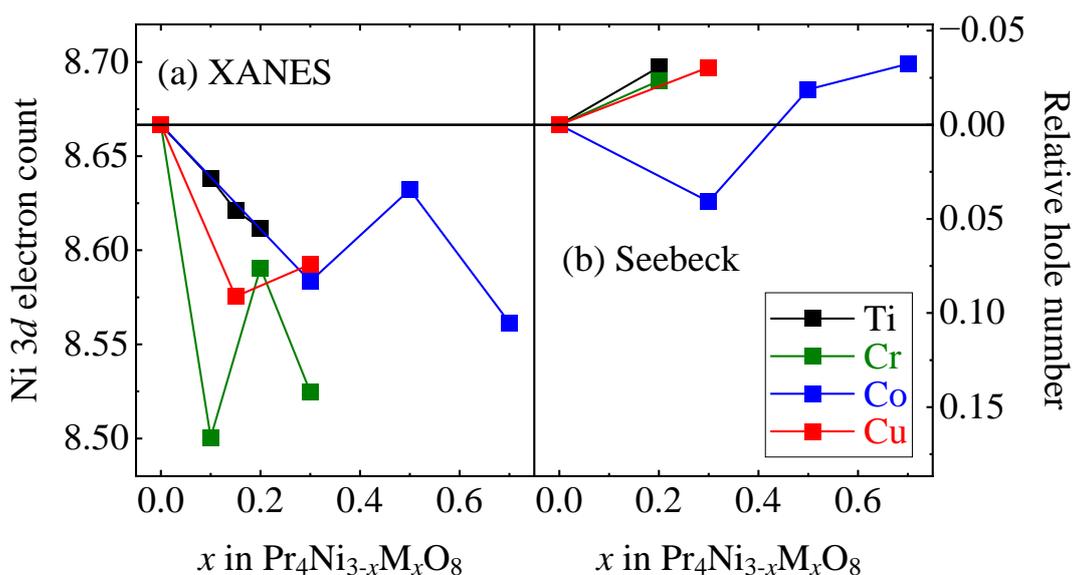


Fig. 3-8-2 Pr₄Ni_{3-x}M_xO₈ (M = Ti, Cr, Co, Cu) 試料のキャリア数変化と、対応する Ni 3d 電子数。それぞれ、(a) Ni K-edge XANES、(b) 室温の Seebeck 係数から評価した。

XANES の結果からは Ni サイトに対するホールドーピングが示唆された。また Seebeck の結果からは NiO₂ 面に対する電子ドーピングが示唆された。一方、同じく XANES の結果からは、ブロック層の Pr の電子状態は変化していない。これらが同時に起きているとすると、これは酸素サイトに電子ドーピングがされたことを意味する。以下では、本研究により示唆された、Pr₄Ni₃O₈ に対する Ni サイト元素置換による電子状態変化について、定性的に説明する。

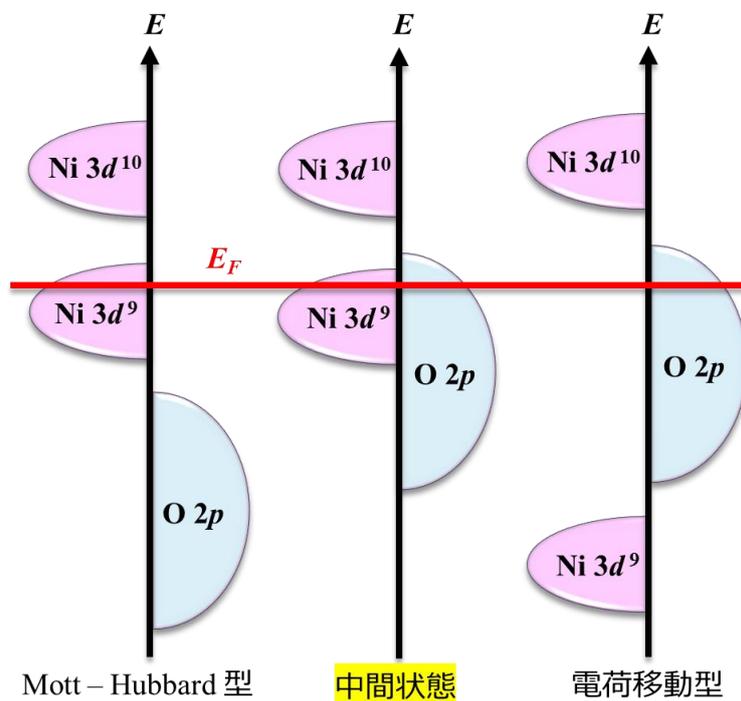


Fig. 3-8-3 ZSA スキームにおける 3 つの代表的なエネルギーダイアグラム。左が Mott-Hubbard 型、右が電荷移動型、中央が両者の中間的な状態である。

ZSA スキーム (Fig. 3-8-3) において、銅酸化物超伝導体は電荷移動型、無限層ニッケル酸化物超伝導体は Mott-Hubbard 型であると考えられている。一方、 $R_4Ni_3O_8$ では両者の中間状態にあることが指摘されているが、 $R = La$ の系を除いて実験的には検証されていなかった。

本研究では、 $R = Pr$ の系に対して、Ni サイト元素置換の実験を通して、キャリアがニッケルと酸素の両方のサイトに同時にドーピングされることを示した。この酸素サイトのキャリア数変化、特に電子ドーピングというのは、通常の Mott-Hubbard 型では説明できない。Mott-Hubbard 型ではドーピングされたキャリアは Ni 3d 軌道に入るため、酸素 2p 軌道は常に充填され、その電子状態変化は非常に小さいことが知られている。一方、電荷移動型の場合、今度は Ni サイトと O サイトに両方のキャリア密度が変化する、という描像が成立しない。これはドーピングされたキャリアが電子ならば Ni 3d 軌道に、ホールならば O 2p 軌道に入るが、その両方に同時にドーピングされる、という状況は成立しない。

そのため、本物質では両者の中間的な電子状態、すなわち Ni 3d 軌道と O 2p 軌道の両方にキャリアドーピングされる、という状況が成立していることが示唆される。これはレアアースとして La を用いた $La_4Ni_3O_8$ において実験的に検証されたモデルであるが、レアアースが Pr の本系でも同様の描像が成り立つことを初めて実験的に検証したことになる。

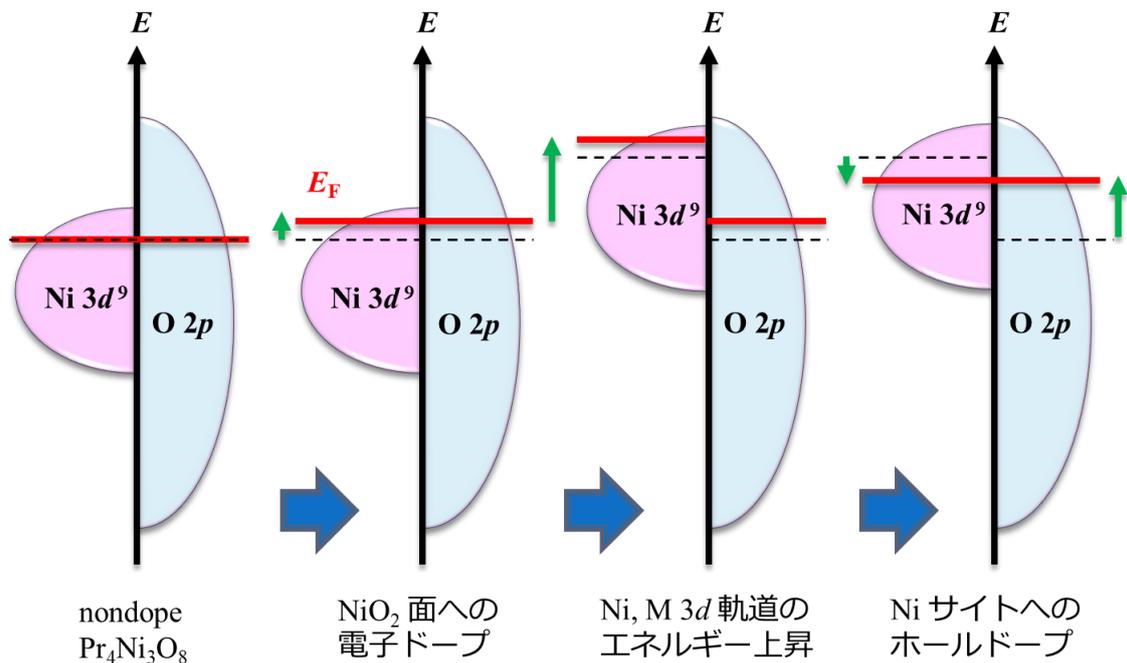


Fig. 3-8-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換による電子状態変化の模式図。

Fig. 3-8-4 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni サイト元素置換による電子状態変化の模式図を示す。NiO₂ 面全体としては電子ドーピングされることが Seebeck 測定から確認された。一方、電気抵抗測定の結果より、ドーパントが伝導に寄与していることが示唆された。すなわち、ドーパント M 3d 軌道が Ni 3d および O 2p 軌道と混成して伝導バンドを形成していることが示唆された。ドーパントは Ni よりも原子番号が小さいか価数の低い元素なので、その 3d 軌道エネルギーは Ni よりも高いことが想定される[75]。そのため、この M 3d 軌道の混成により、Ni 3d 軌道のエネルギーが上昇することが予想される。すると、化学ポテンシャルが一定になるように電荷の再配置が行われる結果、酸素サイトに電子がドーピングされ、ニッケルサイトは逆にホールドーピングになる、という状況が成立しうる。

伝導面への元素置換効果という観点から比較すると、銅酸化物の場合、Cu 3d 軌道エネルギーが M 3d 軌道エネルギーと大きく離れている[38]ため、Cu と M の軌道混成が起きてもこのようなバンド構造変化は起きないと考えられる。すなわち、ドーパント原子が CuO₂ 面においてキャリアを強く散乱し、超伝導や電気伝導を阻害する不純物として働くことになる。一方、本物質の場合、Ni 3d 軌道エネルギーは M 3d 軌道エネルギーに近いので、Ni と M の軌道混成によりこのようなバンド構造変化が起きうると考えられる。その結果として、銅酸化物とは異なり、ドーパントが NiO₂ 面内において伝導に寄与し、NiO₂ 面の電子状態を上記のように変化させるものと考えられる。

なお、定量的にエネルギー変化を議論するにはさらなる実験的検証、特に酸素の電子状態を直接プローブする軟 X 線分光などの実験手法が必要であることを断っておく。

ここで改めて、室温ゼーベック係数 $S(290\text{K})$ から HTSC のユニバーサル関係[28]を用いてキャリア数を求めることに対する是非を議論する。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ など一部の銅酸化物では、ユニバーサル関係に従わないことが知られている[30]。また、 CuO_2 面の Cu サイトへの元素置換により、キャリア数変化が無くても $S(290\text{K})$ が変化することが報告されている[32][39][40][41]。これらの起源についてはいずれも現在のところ不明であるが、主な要因の候補として以下が議論されている。

- 元素置換によるバンド構造の変化、すなわちドーパントの $3d$ 軌道と Cu $3d$, O $2p$ 軌道との混成によるフェルミ面近傍の電子状態の変化。
- CuO_2 面内のスピン相関の変化、すなわちドーパントイオンのスピン磁性や元素置換により CuO_2 面内に誘起されるスピン磁性によるスピン相関の変化。
- 特に半導体的伝導を示す系において、電子と分極の相互作用であるポーラロンの形成による系の電気伝導・熱電物性メカニズムの変化。

これらの要素は、ポーラロン伝導を除き、いずれも本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ における NiO_2 面への元素置換によって、その存在が示唆されているものである。すなわち、Ni サイト元素置換によりドーパント M $3d$ 軌道と Ni $3d$, O $2p$ 軌道との混成が生じ、フェルミ面近傍の状態密度が変化することを考察した。また、磁化測定の結果より NiO_2 面内への元素置換により有効ボーア磁子数の変化が観測されており、これはドーパント元素が持つ磁気モーメントや、ドーパントによるキャリア散乱などを示唆している。すると、本物質における室温ゼーベック係数 $S(290\text{K})$ から HTSC のユニバーサル関係[28]を用いてキャリア数を求めることに対して、その妥当性に疑問が生じるかもしれない。

しかし、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ における NiO_2 面への元素置換効果は、電気抵抗率の測定結果を見る限り、銅酸化物における CuO_2 面への元素置換効果ほど劇的に電子状態を変化させるものではないと考えられる。すなわち、銅酸化物では数パーセントの元素置換により系が半導体化するが、本物質ではいずれも金属伝導を維持している。この場合、本物質においてポーラロン伝導が実現しているとは考えづらい。仮に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における上記の振る舞いがポーラロン伝導によるものである場合、ユニバーサル関係を本物質に適用することの妥当性は低くはないであろう。このような事情があるため、正確にはキャリア数変化以外の寄与として、元素置換によるゼーベック係数の変化も存在するはずであるものの、本研究ではこの効果を無視して、ゼーベック係数の変化はすべてキャリア数の変化によるものと仮定して解析を行った。

現時点では NiO_2 面への元素置換によるバンド構造・電子状態変化の定量的な詳細が不明であるため、これに対してより深い議論を行うことができない。この詳細については、より詳細な実験的・および理論的手法を用いて解明していく必要があり、今後の課題の一つである。

3-8-2 全キャリア数変化に対する Ni と O の寄与

XANES と Seebeck の結果を合わせて、全キャリア数変化に対する Ni と O の寄与を分離する。

XANES の結果からは Ni サイトに対するホールドーブが示唆された。また Seebeck の結果からは NiO₂ 面に対する電子ドーブが示唆された。一方、同じく XANES の結果からは、ブロック層の Pr の電子状態は変化していない。これらが同時に起きているとすると、これは酸素サイトに電子ドーブがされたことを意味する。

そこで、Seebeck から求められたホールキャリア数の変化 (NiO₂ 面あたりのホールキャリア数) のうち、Ni K-edge XANES から求められたホール数だけが Ni サイトにドーブされており、残りのホールキャリア (マイナスならば電子キャリア) は酸素サイトにドーブされているものとする。

また、この時に電荷中性条件を満たすように酸素欠損や過剰酸素が存在するものと仮定する。すなわち、Pr は 3 価、ドープ量は XANES から求められた価数で一定として、Ni の価数を XANES から、酸素の価数を Seebeck から評価し、最終的に辻褄が合うように酸素量を決定する。

ただし、ここで求められる酸素サイトの価数変化は、Ni(1)-O(1)面、Ni(2)-O(2)面、ブロック層 O(3) の 3 つあるサイトを平均した価数変化である。すなわち、サイトごとの価数変化の違いは考慮していない。また、酸素欠損や過剰酸素についても O(1), O(2), O(3) と同じ価数を持つものと仮定する。

また、酸素サイトの電子数が 2 を超える (価数が -2 を下回る) ことが起きた場合、実際には酸素サイトの電子の一部がニッケルサイトに電荷移動していたと考える。すなわち、ノドープ Pr₄Ni₃O₈ では Ni^{1.33+} と O²⁻ であると仮定してそこからの変化量に着目して解析を行ったが、実際にはノドープの時点で Ni^{1.33- δ} および O^{(2- δ)-} のような電子配置になっていたことを表している。これは Fig. 3-8-3 や Fig. 3-8-4 で述べた描像とも一致する。

これらの設定のもと、Pr₄Ni_{3-x}M_xO_{8+ α} の室温ゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と Ni K-edge XANES スペクトルから求めた NiO₂ 面内のキャリア密度 (ホール数変化) と過剰酸素量 (α) をそれぞれ Fig. 3-8-5 と Fig. 3-8-6 に示す。

これらの XANES や Seebeck の解析では、すべてノドープ Pr₄Ni₃O₈ が完全に形式価数どおりであることを仮定している。すなわち、価数は Pr³⁺, Ni^{1.33+}, O²⁻ であり、過剰酸素や酸素欠損は一切ないことを仮定している。ここで得られた結果はすべてこの「完全な」ノドープ Pr₄Ni₃O₈ と比較して、Ni サイトや NiO₂ 面にどのくらいのキャリアがドーブされたか、という変化量を見ているものである。そのため、そもそもノドープ Pr₄Ni₃O₈ にどの程度の酸素欠損・過剰酸素・または酸素からニッケルへの電子移動が存在するか、という問いに対して答えられるものではないことを断っておく。

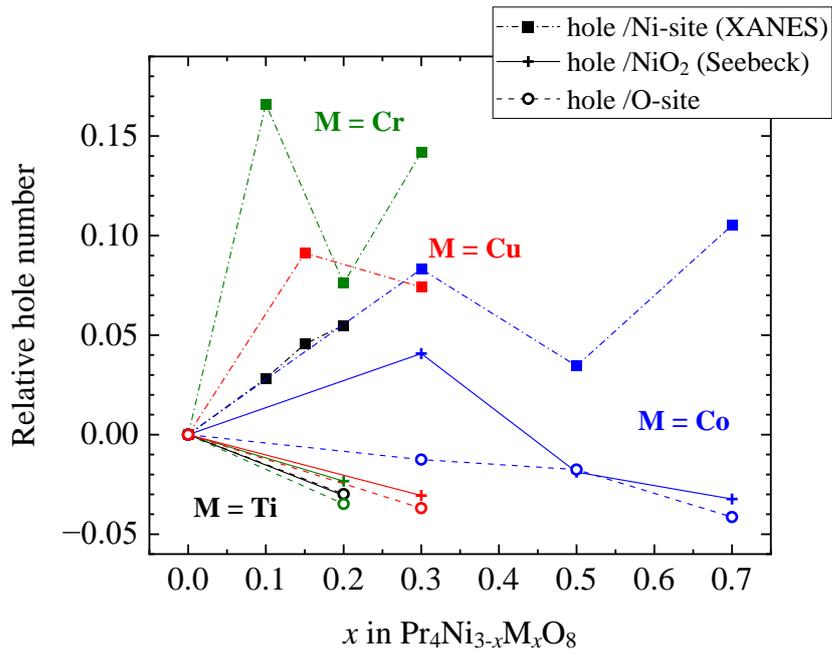


Fig. 3-8-5 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と Ni K -edge XANES スペクトルから求めた NiO_2 面内のキャリア密度 (ホール数変化)

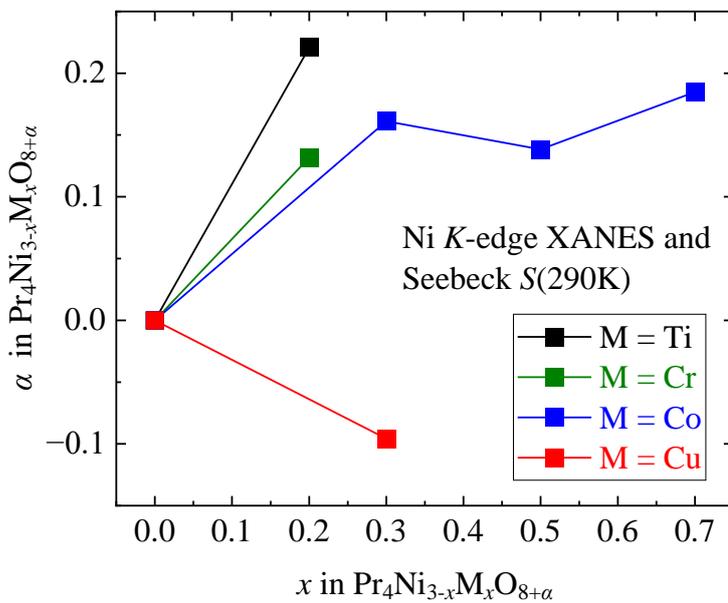


Fig. 3-8-6 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8+\alpha}$ の室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と Ni K -edge XANES スペクトルから求めた過剰酸素量 (α)。

これらの結果から、いずれの試料においても酸素サイトに 0.03~0.04 程度の電子ドーピングがされていることが分かった。これは前記の通り、ノドープの段階で O から Ni へ電子移動が発生しており、酸素の価数が -2 価から増加(絶対値が減少)していたことを示唆する。

電荷中性が成立することから試料の酸素欠損・過剰酸素を評価したところ、組成式 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8+\alpha}$ にして $\alpha = 0.15\sim 0.25$ 程度の過剰酸素を含むことが示唆された。ただし Cu ドープ試料に対しては逆に $\alpha = -0.1$ 程度の酸素欠損が示唆された。このような多量の酸素欠損は中性子回折実験では確認されていない。過剰酸素についても、これだけの多量であれば本研究の中性子回折実験でも検出可能であったと考えられる。すなわち、実際にこの量の過剰酸素や酸素欠損が存在するとは考えづらい。これは酸素の価数をすべてのサイトで同じとした仮定が誤りであることを示唆する。

ここで、Seebeck 係数からユニバーサル関係を用いて求められる酸素の価数変化は NiO_2 面を構成して伝導に寄与する酸素 O(1), O(2) に関する情報であり、その他のサイト、すなわちブロック層 O(3) や過剰酸素については必ずしも NiO_2 面内酸素 O(1), O(2) と同じ価数を持つとは限らない(さらに言えば O(1) と O(2) で同じ価数であるとも限らないが、ここでは割愛する)。そのため、これらの伝導面とブロック層とで酸素の電子状態が異なる可能性があり、実際の過剰酸素の量はここで計算されたよりも少ないと考えられる。今回の場合、 $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}$ ではブロック層 O(3) の電子数が増加している、また $M = \text{Cu}$ では O(3) の電子数が減少していると考えられる。すなわち、本物質では HTSC と同様に、ブロック層が電荷供給層として機能していることが考えられる。

これまでの議論において、ブロック層の電気伝導への寄与については考えてこなかった。すなわち、本物質のブロック層は絶縁的な電荷供給層と見なしていた。これは本物質が銅酸化物と同様に $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 軌道のみがフェルミ面を横切る単一バンド系であると考えられることに加え、本研究の実験結果からもブロック層が電気伝導に寄与している証拠が確認されなかったためである。

無限層ニッケル酸化物超伝導体 RNiO_2 では、ブロック層は単なる絶縁的なスペーサーではなく、ブロック層内において interstitial な s 状態が生じ、これが $\text{Ni } 3d$ 軌道、 $\text{R } 5d$ 軌道とともにフェルミ面を横切ることで電気伝導に寄与して、超伝導発現にも寄与している可能性が指摘されている[146]。この interstitial s 軌道の詳細は議論の最中であるが、希土類元素 R の 4f または 5d バンドが関与すると考えられている。

しかし本研究の XANES 結果では、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の Pr はいずれのドーパント組成の試料に対しても 3 価であり、元素置換による Pr の化学状態変化は確認されなかった。Pr L_{III}-edge XANES は $2p_{3/2} - 5d$ 軌道への電子遷移に対応するため、元素置換によるキャリアドーピングを行ってもスペクトルに変化が見られなかったことは、伝導に関与する可能性のある Pr 5d 軌道の電子状態が変化していない、すなわち Pr が伝導に関与していないことを示唆する。そのため、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ではブロック層の電気伝導への寄与は無視できると考えられる。すなわち、本物質のブロック層は基本的に絶縁的な電荷供給層と見なしてよいと考えられる。

ここで、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の Ni と O の間に一定の電荷移動が存在すると仮定して、上記の議論 (XANES と Seebeck の結果を合わせ、全キャリア数変化に対する Ni と O の寄与を分離すること) を繰り返してみる。ここでの目的は、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の段階で一定の電荷移動が存在すれば、元素置換を行い酸素サイトに電子ドープされた後も、酸素アニオンの価数が -2 価を超えることが無く、Fig. 3-8-4 に示したように酸素サイトにホールが残存することを示すことである。

全くの仮定であるが、酸素サイトから 0.1 ずつの電子が Ni サイトに移動しているとする。すなわち、ノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の酸素アニオンの価数を -1.9 と仮定する。すると、電荷中性より Ni の価数は $3.2/3 = 1.0666\dots$ となる。すなわち、 Ni^{1+} と Ni^{2+} の割合は $2.8 : 0.2 = 14 : 1$ となる。

ここで、Ni *K*-edge XANES からホールキャリア数変化を求める際に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ と Pr_2NiO_4 のスペクトル強度の差が、試料中に含まれる Ni^{1+} の割合に対応することを思い出すと、今回の場合はこのスペクトル強度の差は Ni^{1+} の割合にして $14/15$ に対応する。これにより、スペクトル強度差と Ni^{1+} の割合の変化を表す比例関係の比例係数が変わる。すなわち、電荷移動が無い場合は $2/3 = 10/15$ だったのが、今回の場合は $14/15$ に変わる。これに伴い、元素置換を行った $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料とノドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料とのスペクトル強度差が示す Ni^{1+} の割合の変化、すなわち元素置換に伴うホールキャリア数変化は $14/10 = 1.4$ 倍になる。

ここで、元素置換による NiO_2 面全体のキャリア数変化は、室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と HTSC におけるユニバーサル対応関係から求めたものであるため、今回のような電荷移動の有無に関係なく、ゼーベック係数の実験データによってのみ決まる。すると、ゼーベック係数から求められた NiO_2 面全体のキャリア数変化は変わらないが、XANES により求められた Ni サイトのキャリア数が変化するため、これに伴い酸素サイトの電子数も変化を受ける。

また、試料全体での電荷中性のために必要な過剰酸素・酸素欠損も同様に变化する。詳細には、補償する電荷量そのものはドーパントの種類・組成 (M_x) と NiO_2 面全体のキャリア量変化によって決まるのでこれ自体は修正を受けないが、この電荷を補償するのに必要な酸素の量が酸素の価数に依存するため、結果として過剰酸素・酸素欠損量が変化する。

これらの結果をまとめて Fig. 3-8-7, Fig. 3-8-8, Fig. 3-8-9 に示す。元素置換により酸素サイトにドープされる電子数は 0.1 よりも小さい。すなわち冒頭の目的で述べた通り、電子ドープされた後も酸素の価数は -2 価より小さく、なお酸素サイトにホールが残存していることが分かる。これは Fig. 3-8-4 に示した描像通りであり、この意味で本節で述べた考察は物理的・現実的に意味のあるものと考えて良いはずである。一方、過剰酸素については電荷移動が無い場合よりもさらに多くなった。この大量の過剰酸素が実際に試料中に存在するとは考えづらいため、実際には過剰酸素が存在するとしてもその量はこの計算値より少なく、代わりに伝導面とブロック層とで酸素の電子数が異なる、すなわちブロック層が電荷供給層として機能していることが考えられる。

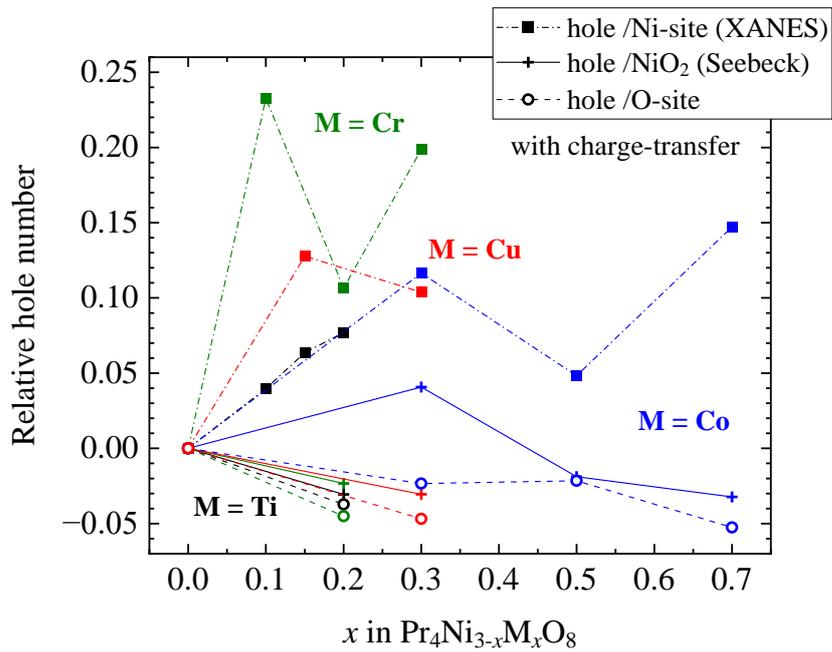


Fig. 3-8-7 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と Ni K -edge XANES スペクトルから求めた NiO_2 面内のキャリア密度 (ホール数変化)。ノンドーパ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の電荷移動を仮定した。

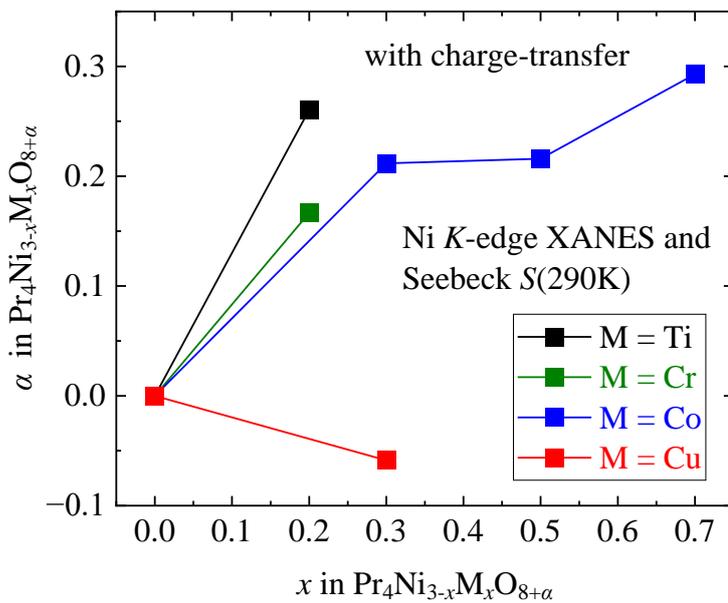


Fig. 3-8-8 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8+\alpha}$ の室温のゼーベック係数 $S(290\text{K})$ と Ni K -edge XANES スペクトルから求めた過剰酸素量 (α)。ノンドーパ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の電荷移動を仮定した。

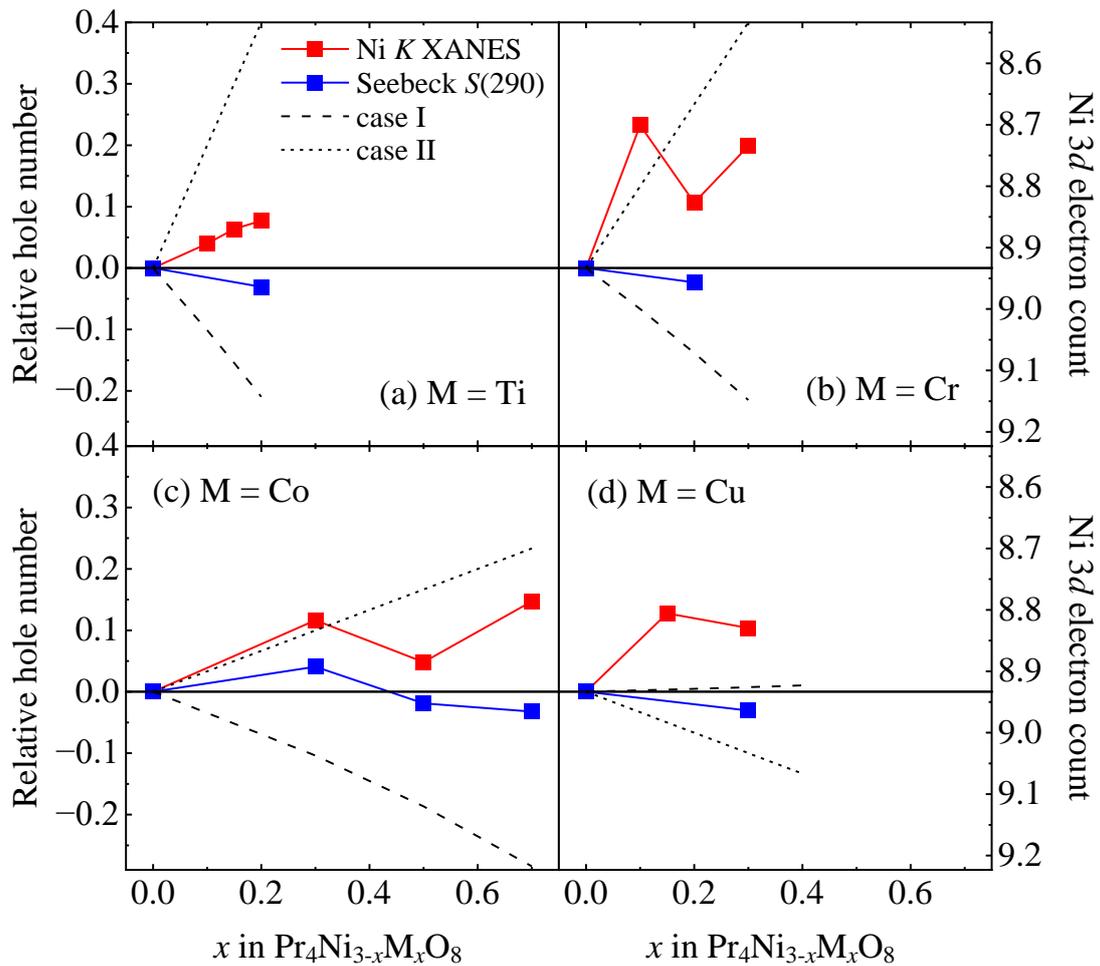


Fig. 3-8-9 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (M = Ti, Cr, Co, Cu) 試料のキャリア数変化と、対応する Ni 3d 電子数の変化。それぞれ、Ni K-edge XANES、室温の Seebeck 係数から評価。ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の電荷移動を仮定した。

改めて、今回ノンドープ試料において電荷移動を仮定して解析したキャリア数変化を、考察内の case I, case II と比較すると、この両者の範囲内から逸脱するパターンが多い。これは前記の通り、rigid band model を仮定したこの case I, II の考察では本物質の元素置換による電子状態変化を正しく考察できないことを示唆している。そのため、ドープメント M 3d 軌道と NiO_2 面内の Ni 3d, O 2p 軌道の混成によるバンド構造(エネルギーダイアグラム)の変化を取り入れた考察が必須であることが分かる。

3-8-3 酸素欠損・過剰酸素の影響

本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ における酸素欠損について、本節では中性子回折の結果に基づき考察する。NPD プロファイルのリートベルト解析により求められた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素欠損 δ を改めて Fig. 3-8-10 に示す。

まず、元素置換による変化に注目して考察する。いずれのドーパント M を用いた場合でも、元素置換を行うことでノンドープ $x = 0$ と比較して酸素欠損の量は減少することが分かる。また、酸素欠損の量は大まかに見て、元素置換量 x とともに減少している傾向がある。

単純なモデルとして、Ni やドーパントの価数が高いほど、酸素アニオンが引き付けられやすいので、酸素欠損が少なくなると考えられる。実際に元素置換を行うことで Ni *K*-edge XANES から Ni サイトへのホールドープ、すなわち Ni イオンの価数増加が示唆されており、これがノンドープ $x = 0$ と比較して酸素欠損の量が減少した主な原因と考えられる。また、 $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}$ の場合には、さらにドーパントの価数が Ni よりも高いため、より酸素欠損の減少量が大きいものと考えられる。一方 $\text{M} = \text{Cu}^+$ の場合には、Ni より価数の低い Cu^{1+} による元素置換のため、酸素欠損の減少量が他のドーパントを用いた場合よりも少ないと考えられる。

なお、 $\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$ 試料のみ系統的な変化から外れている、すなわち元素置換量を増やすと酸素欠損が増加しているのは、詳細な原因は不明だが、中性子回折において $\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$ 試料が少し酸化してしまったことで試料の結晶性が悪化したことに起因している可能性がある。

上記の議論では、Ni の価数が増加することで、Ni と酸素との結合が強くなり、酸素が欠損しにくくなると考えた。これは一見すると格子定数変化、すなわち元素置換により a 軸が伸びることと矛盾するように思えるかもしれない。しかし、同時に酸素サイトが電子ドープされている、すなわち酸素アニオンのイオン半径が増大していることを考慮すると、トータルの Ni-O 結合距離が伸びることを説明できると考えられる。

また、ノンドープ試料と比較して $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}$ をドープすることで酸素欠損が減少したという結果は、等価的な酸素ドープ、すなわちホールドープを意味する。そのホールドープ量は $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ 試料の典型的な酸素欠損量 $\delta \sim 0.03$ に対して $2\delta/3 \sim 0.02$ 程度であり、本実験で観測されたキャリア数変化、特にゼーベック係数から求められた NiO_2 面のキャリア数変化と同程度の大きさである。そのため、酸素欠損によるキャリアドープは本物質のキャリア数変化に少なからず寄与をしていると考えられる。

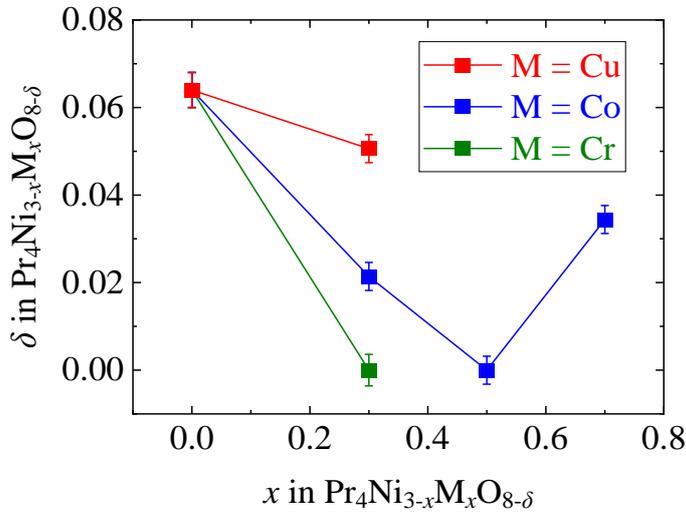
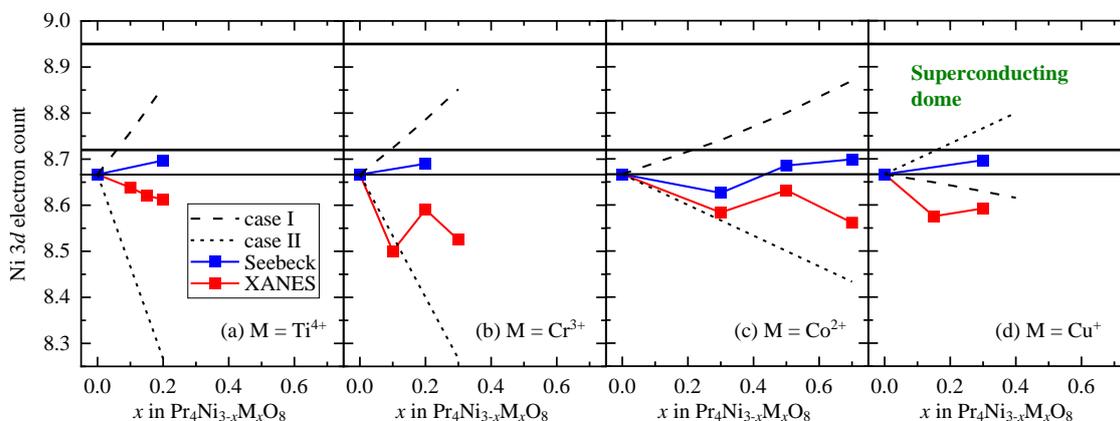


Fig. 3-8-10 リートベルト解析により求められた $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素欠損 δ 。(Fig. 3-3-3 再掲)

本研究では、ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ が $\text{Ni}^{1.33+}$ ($3d^{8.67}$) であることを前提に、そこからの変化量として、元素置換によるキャリア数 (Ni 3d 電子数) の変化量を、Ni K-edge XANES や室温 Seebeck 係数 $S(290\text{K})$ より求めた。その結果を Fig. 3-8-11(a) にまとめた。しかし、中性子回折の結果、ノンドープ試料には有意な酸素欠損が存在することが分かっており、これに対応するキャリア数変化が存在するはずである。具体的には、この酸素欠損を $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{8-\delta}$ と表記すると、ノンドープ試料の場合 $\delta = 0.064(15)$ であった。このとき、Ni サイト 1 つあたり $2\delta/3 = 0.043(10)$ の電子ドープがなされることになる。すなわち、ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{8-\delta}$ は $\text{Ni } 3d^{8.71}$ となる。そこで、これを出発点として、そこからの変化量として、元素置換によるキャリア数 (Ni 3d 電子数) の変化量を、Ni K-edge XANES や室温 Seebeck 係数 $S(290\text{K})$ より求めた。その結果を Fig. 3-8-11(b) にまとめた。これより、ノンドープ試料の酸素欠損を考慮した場合、元素置換により NiO_2 面のキャリア数は (これを Ni 3d 電子数に換算して見たときに) 超伝導ドームの中に入ることが分かる。すなわち超伝導発現の可能性は十分にありと期待される。

しかし、実際には、過剰酸素の影響も同様に考慮する必要がある。すなわち、酸素欠損による電子ドープと過剰酸素によるホールドープが打ち消し合い、酸素量の変化に起因する正味のキャリア数変化が実質的に 0 になることも考えられる。本研究では中性子回折によって過剰酸素の定量を行うことができなかったが、キャリア数変化という観点から過剰酸素の量を大雑把に予想することができる。すなわち、中性子回折の差フーリエ合成によって過剰酸素を特定することができなかったことから、過剰酸素は存在するとしてもその量はごく微量であることが推定される。一方、本研究で扱った試料が全て超伝導を示していない、という実験事実から推測すると、ある程度の過剰酸素が存在して、酸素欠損によるキャリア数変化を打ち消している可能性が考えられる。以上より、中性子回折により定量された酸素欠損 δ と同程度あるいはより少量の過剰酸素が存在すると予想される。

(A) nondope $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の酸素欠損 $\delta = 0.064(15)$ を考慮しない



(B) nondope $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の酸素欠損を考慮する... $2\delta/3 = 0.043(10)$ の電子ドーブ

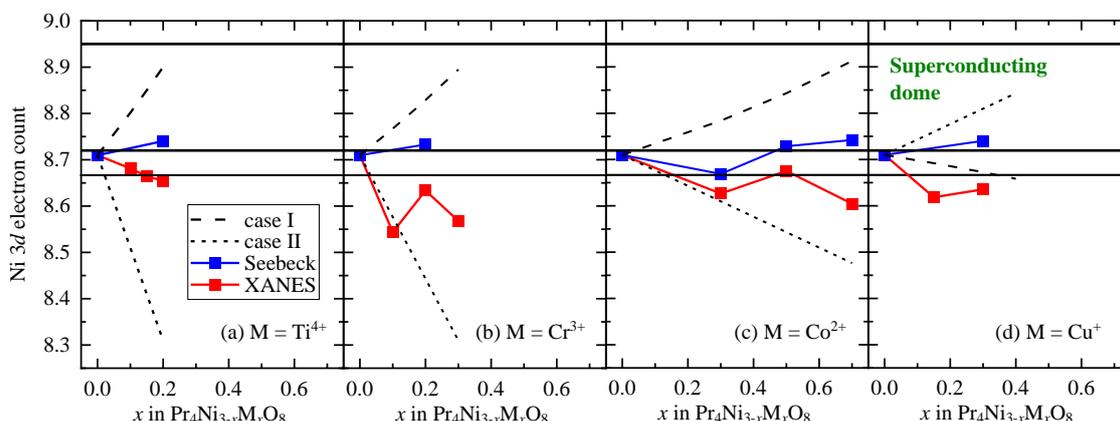


Fig. 3-8-11 本研究の Ni K-edge XANES および室温 Seebeck 係数 $S(290\text{K})$ より得られた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ 試料のキャリア数変化。(A) ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の酸素欠損 $\delta = 0.064(15)$ を考慮しない場合。ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ は $\text{Ni}^{1.33+} 3d^{8.67}$ である。(B) ノンドープ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の酸素欠損を考慮する場合。全ての試料に $2\delta/3 = 0.043(10)$ の電子ドーブがなされる。

ここでさらに、Ni K-edge XANES および室温ゼーベック係数 $S(290\text{K})$ で観測されたキャリア数変化から、酸素欠損によるキャリア数変化を差し引くことを試みる。実際に観測されたキャリア数変化の起源には、考察で述べた様々な要素、すなわち Ni の価数変化、トータル $3d$ 電子数変化、バンド構造の変化などが存在すると考えられるが、酸素欠損もキャリア数を変化させる一因である。そこで、実際に観測されたキャリア数変化から酸素欠損による影響を取り除くことで、試料の本質的な物性、すなわち電子状態の変化に起因する要素を抽出しよう、というのがここでの目的である。言い換えると、本研究で観測されたキャリア数変化が酸素欠損によるものだけではない、ということを示すことが目的である。

ここでは簡単のため、酸素サイトのキャリア数変化の影響を無視して、酸素は O^{2-} で不変とする。試料の組成式を $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_{8-\delta}$ としたとき、酸素欠損 δ による電子ドーピング量は 2δ である。すると、Ni 原子 1 つあたりにドーピングされる電子数は $2\delta/(3-x)$ である。一方、本研究の考察より、ドーパント M の 3d 軌道が電気伝導に関与していることが示唆されている。すなわち、酸素欠損によるキャリア数変化は Ni だけでなくドーパント M にも影響が及ぶと考えられる。そこで、Ni と M を合わせて考え、Ni サイト 1 つあたりにドーピングされる電子数として考えると、それは試料の組成によらず $2\delta/3$ である。

本研究により観測された (ノンドープ $Pr_4Ni_3O_8$ を基準とした相対的な) 各試料のキャリア数変化から、この酸素欠損により生じるキャリア数変化の寄与を差し引いたものを Fig. 3-8-12 に示す。この結果を見ると、酸素欠損によるキャリア数変化 ($2\delta/3$ の電子ドーピング) を差し引いても、確かにキャリア数変化に対するほかの寄与が残っていることが確認される。またそれは、XANES ではホールドーピング、Seebeck では電子ドーピング、という方向性も (一部試料で例外はあるものの) 一致している。つまり、これまで本章で議論したキャリア数変化の要因、すなわちドーパントと NiO_2 面の電子軌道の混成によるバンド構造の変化、が確かに存在していることを示すものである。

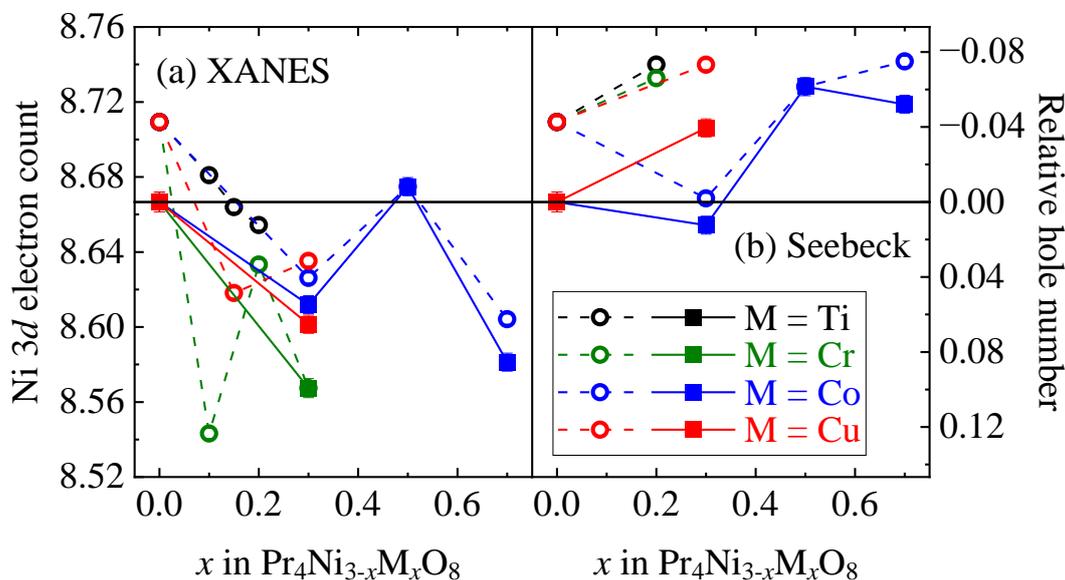


Fig. 3-8-12 本研究の(a) Ni K-edge XANES および (b) 室温 Seebeck 係数 $S(290K)$ より得られた、 $Pr_4Ni_{3-x}M_xO_{8-\delta}$ 試料のキャリア数変化。破線は、実験結果から得られたキャリア量変化 (nondope $Pr_4Ni_3O_8$ の酸素欠損による電子ドーピングを考慮)。実線は、実験結果のうち酸素欠損による寄与を取り除いたキャリア数変化。

3-8-4 格子定数変化

ここで、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ で観測された格子定数の変化について議論する。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ における Ni サイトは平面 4 配位であり、 Ni^{1+} という低価数の状態を含む。有効イオン半径は中心イオンの価数・配位数・スピン状態(高スピン or 低スピン)により異なる値をとる。 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ における Ni サイトは八面体 6 配位と考えられ、一方 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ における Ni サイトは正方平面 4 配位である。Shannon の有効イオン半径表[147]には Ni^{1+} と正方平面 4 配位のデータがないが、例えば八面体 6 配位のイオン半径のデータから類推が可能である。Table 3-8-1 に本研究で用いたドーパント $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}$ と Ni の有効イオン半径を示す[147]。

Table 3-8-1 ドーパント $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}$ と Ni の有効イオン半径(単位は Å)[147]

配位数	Ti^{4+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+
2					0.46
4	0.42		0.58	0.55 0.49 (sq)	0.60
5	0.51		0.67	0.63	
6	0.605	0.615	0.65 (LS) 0.745 (HS)	0.690	0.77
8	0.74		0.90		

sq ... 平面正方 4 配位、LS ... 低スピン状態、 HS ... 高スピン状態

これらのうち Co^{2+} ($3d^7$) はスピン状態により有効イオン半径が異なるが、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の Ni が低スピン状態にあることが知られている[72]ため、 Co^{2+} も同様に低スピン状態にあると考えられる。すると、 Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} のイオン半径は $\text{Ni}^{1.33+}$ より小さく、 Cu^+ のイオン半径は $\text{Ni}^{1.33+}$ より大きいと予想される。したがって、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の単位胞の体積は、 $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} , Co^{2+} の元素置換に伴って減少し、 $\text{M} = \text{Cu}^+$ の元素置換に伴って増加すると予想される。

しかし Fig. 3-2-2(c)に示すように、実際にはいずれのドーパントの置換によっても単位胞の体積は増加することが分かった。これは、 $\text{M} = \text{Cu}^+$ についてはイオン半径から予想される通りであるが、それ以外の $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} , Co^{2+} についてはイオン半径からの予想とは異なる変化である。ここでは、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のこれらの格子定数変化の詳細とその起源について、特に $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} , Co^{2+} の試料について議論する。

Fig. 3-2-2(a)に示すように、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の a 軸長は、ドーパント M に関係なく増加する。これは、 NiO_2 面内の $\text{Ni}-\text{O}$ 結合長の増加に相当し、 NiO_2 面に対して電子ドーピングされたことを示唆する。同様の傾向は、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ [37] や $T'-\text{R}_2\text{-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [20] などの高温超伝導体でも確認されている。すなわち、 Ti^{4+} と Ce^{4+} のイオン半径がそれぞれ Cu^{2+} と R^{3+} よりも小さいにもかかわらず、これらの元素置換によって a 軸長が増加する。これは CuO_2 面内の正孔数の減少と電子数の増加を示唆するものと考えられている。同様に、 $\text{Ni}^{1.33+}$ よりもイオン半径が小さいと予想されるにもかかわらず、 $M = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} , Co^{2+} の元素置換に伴い a 軸長が増加することは、Seebeck 測定の結論である NiO_2 面への電子ドーピングと整合する。

次に、Fig. 3-2-2(b)に示すように、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の c 軸長は、 $M = \text{Ti}^{4+}$ の場合のみ元素置換によって増加するが、これは試料に残存する過剰酸素、特に $\text{Ni}(2)\text{O}_2$ 面の頂端酸素 (O_{ap}) によって説明される可能性がある。HTSC の一種である $T'-\text{R}_2\text{CuO}_4$ においては O_{ap} の残留量と c 軸長との間には相関関係が存在し、 O_{ap} の量が多いほど c 軸長は長くなることが知られている[91]。これに類似して、 $\text{Ni}^{1.33+}$ よりもイオン半径が小さいと予想される $M = \text{Ti}^{4+}$ をドーピングしたにもかかわらず、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の c 軸長が増加したことは、 O_{ap} が残留しており、試料の c 軸長を伸長させることを示唆している。我々独自の手法である S 処理によって、ノンドーピング $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中の O_{ap} を除去する方法が確立されたと述べたが[87][88]、 O_{ap} は Ti^{4+} のような高価数のドーパント周辺に残りやすく、現在の S 処理条件では十分に除去されていない可能性がある。

また、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ では $M = \text{Cr}^{3+}$, Co^{2+} の元素置換に伴い c 軸長がわずかに減少はするものの、格子体積は元素置換とともに増加する。これは同様の理由で、 Cr^{3+} , Co^{2+} の元素置換によって O_{ap} が試料中に残留しやすくなっている可能性がある。言い換えれば、 O_{ap} が存在しなければ、 Cr^{3+} , Co^{2+} の元素置換によって c 軸長はより短くなり、理想的には格子体積が減少すると予想される。 O_{ap} は $T'-\text{R}_2\text{CuO}_4$ における超伝導の強固な障害であると考えられており、 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ においても同様であると考えられるので、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ で超伝導を実現するためには、例えば滴定分析などを用いることによって O_{ap} の存在と定量を確認することが不可欠であろう。

なお、 $M = \text{Ti}$ の試料では $x > 0.1$ において、 c 軸長の変化が飽和していることが分かる。これは固溶限界が $x = 0.1$ 付近に存在するように見えるかもしれないが、以下に述べる理由から、固溶上限を示すものではないと考えられる。すなわち、 a 軸長は $x > 0.1$ においても伸長していることからキャリアドーピングは行われており、これは XANES や Seebeck から示唆されている。また、 $0.1 < x < 0.2$ における c 軸長の変化を見ると、 $M = \text{Cr}$, Co , Cu と同様に元素置換とともにわずかに c 軸長が縮小する傾向があることが分かり、これは元素置換に伴う c 軸長の変化がすべてのドーパント M で共通であることを示唆している。よって、 $M = \text{Ti}$ の系では $x > 0.1$ においても Ti は Ni サイトに固溶していると考えられる。これとは別に、前記の議論により全てのドーピング量 x に共通して多量の過剰酸素が存在するために、他のドーピング系よりも c 軸が長くなっているものと考えられる。

ここで、ヤーンテラーひずみ (Jahn–Teller distortion) という観点から格子定数変化を考察する。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のような八面体六配位の Cu^{2+} イオンを有する系では、ヤーンテラーひずみにより、 ab 面内の $\text{Cu}-\text{O}$ 結合長に比べて c 軸に沿った $\text{Cu}-\text{O}$ 結合長が伸長することが知られている [12][13]。これは Cu^{2+} の $3d^9$ 電子配置に起因し、格子変形により c 軸方向の酸素アニオンを遠ざけて $3dz^2$ 軌道エネルギーを低下させることで $3d$ 電子全体のエネルギー利得を得ることができる。ここで、格子定数の比 c/a は一般にこのヤーンテラーひずみの強さを表すパラメータとして用いられている [33][35][37][148]。すなわち、 c/a が大きいほど CuO_6 八面体は大きく c 軸方向に伸びて歪んでおり、ヤーンテラー効果が強く働いていることを表す。銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に対する Cu サイト元素置換では、例えばヤーンテラー非活性の Ti^{4+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} (それぞれ $3d^0$, $3d^8$, $3d^{10}$) の元素置換により c/a が減少し、ヤーンテラーひずみが解消されていく様子が観測されている [37][148]。

本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は、頂点酸素を持たない平面 4 配位であり、ヤーンテラーひずみの観点からは頂点酸素が無限遠に遠ざかった極限と考えることができる。実際に Ni のうち $2/3$ を占める Ni^{1+} は $3d^9$ のヤーンテラー活性イオンであり、これが T' 型の結晶構造を安定化させる駆動力の一つであると考えられている [11]。これに伴い Ni $3dz^2$ 軌道エネルギーは大きく低下しており、 Ni $3dx^2-y^2$ 軌道が孤立してエネルギーが最も高く、これが部分占有されることで伝導性を担っている。

そこで、ヤーンテラー歪みという観点で本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の格子定数変化を考えると、 $\text{M} = \text{Cr}$, Co , Cu において c/a は減少しており、一方 $\text{M} = \text{Ti}$ では増加していることがわかる。 $\text{M} = \text{Ti}$ の系では過剰酸素が多く取り込まれている可能性があることから例外的に c 軸が伸びていると考えられるが、それ以外の系では元素置換によりヤーンテラーひずみの程度が減少することが分かる。すなわち、 Ni $3dx^2-y^2$ 軌道のエネルギーは低下していると考えられる。これは前節で議論した元素置換に伴うバンド構造 (エネルギーダイアグラム) の変化と矛盾するよう見える。

しかし、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は概念的にはヤーンテラー歪みの極限系と考えることが可能なものの、実際には頂点酸素が存在しないことから、格子変形によりヤーンテラー歪みを解消することができない。すなわち、八面体六配位の頂点方向の酸素が無限遠にあるため、 a 軸長がいくら変化しても極限までヤーンテラー歪みが発達した状態には変わらず、そのため $3dz^2$ 軌道と $3dx^2-y^2$ 軌道のエネルギー分裂が解消されることは無いと考えられる。そのため、頂点酸素を持たない平面 4 配位である本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のような八面体六配位の銅酸化物との直接的な比較はできないと考えられる。格子定数変化に伴う軌道エネルギー変化という観点においても、必ずしもヤーンテラー活性の銅酸化物と同様の議論が成立するとは限らないと考えられる。

いずれにせよ、定量的にエネルギー変化を議論するにはさらなる実験的検証、特に酸素の電子状態を直接プローブする軟 X 線分光などの実験手法が必要であることを断っておく。

3-8-5 ドーパント原子の分布

Ni(1)サイトの静電サイトポテンシャルはNi(2)サイトよりも高いため、Niよりも価数の高いドーパント原子がNi(1)サイトを優先的に占有する可能性は低いと研究開始当初は見込んでいた。しかし実際に試料を合成すると、Ni(1)サイトに多くドーパントが分布していることが中性子回折実験により示された。ここで、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は、固相反応法により約 $970 - 1100^\circ\text{C}$ での焼成を行って Ruddlesden-Popper 相 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10}$ を合成したのち、水素フロー化における約 $300-400^\circ\text{C}$ での還元熱処理によるトポタクチック還元によって得られる。したがって、ドーパント原子の熱力学的に安定な分布は、高温で焼成を行う $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の合成過程において決定される可能性がある。

Fig. 3-8-13 に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ と $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の結晶構造と対応する Ni サイトを示す。 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の結晶構造は正方晶の空間群 $I4/mmm$ であるが、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造は単斜晶の空間群 $P2_1/a$ と報告されている[149]。この結晶の対称性の違いにより、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の内側 NiO_2 面を構成する Ni(1)サイトは $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では Ni(1')サイトと Ni(2')サイトに相当する。同様に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の外側 NiO_2 面を構成する Ni(2)サイトは $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では Ni(3')サイトと Ni(4')サイトに相当する。

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ で報告されている結晶構造パラメータ[149]を用いて各 Ni サイトのサイトポテンシャルを計算すると、Ni(1')、Ni(2')、Ni(3')、Ni(4')サイトにおいて、それぞれ -39.6V 、 -49.1V 、 -30.8V 、 -32.9V と計算される (VESTA[49] と統合した MADEL プログラムで計算)。したがって、Ni(1')と Ni(2')サイトは、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の他の Ni サイトよりもサイトポテンシャルが低いため、高価数のドーパントイオンはこれらの Ni(1')と Ni(2')サイトを優先的に占有すると考えられる。トポタクチック還元の際にドーパントの分布の変化がないと仮定すると、これらの Ni(1')と Ni(2')サイトは還元後の $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ において内側の NiO_2 面を構成することになるため、結果として $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ では Ni(1)サイトにドーパントが多く分布した状態が実現したと考えられる。

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ における Ni の形式価数は $+8/3 (= +2.67)$ であり、 $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} は $\text{Ni}^{2.67+}$ よりも価数が高いため、上記の議論に従って Ni(1) サイトを多く占有したと考えられる。一方、 $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ に関しては、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ において Ni と Co は全域固溶することが知られており[150]、どちらがより高い酸化状態をとるかは自明ではない。そこで、所定の温度および雰囲気における Ni および Co の熱力学的安定原子価状態から、以下のように推定することができる。コバルト酸ランタン (La-Co-O 系) およびニッケル酸ランタン (La-Ni-O 系) の熱力学的安定性データ (Fig. 3-8-14)[151]を参照すると、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} (\text{Ni}^{2+/3+})$ の熱力学的安定性範囲は $\text{LaCoO}_3 (\text{Co}^{3+})$ の熱力学的安定性範囲に含まれ、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} (\text{Co}^{2+/3+})$ の熱力学的安定性範囲は $\text{La}_2\text{NiO}_4 (\text{Ni}^{2+})$ の熱力学的安定性範囲に含まれる。したがって、同じ温度と雰囲気では、Co は Ni よりも価数の高い状態で安定である。したがって、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ では、Co は Ni よりも高い原子価をとると考えられる。

一方、 $\text{M} = \text{Cu}$ の場合は Ni よりも低い価数をとることが想定されるため、本節の議論では説明できないことになる。これについては詳細は明らかになっていないのが現状である。

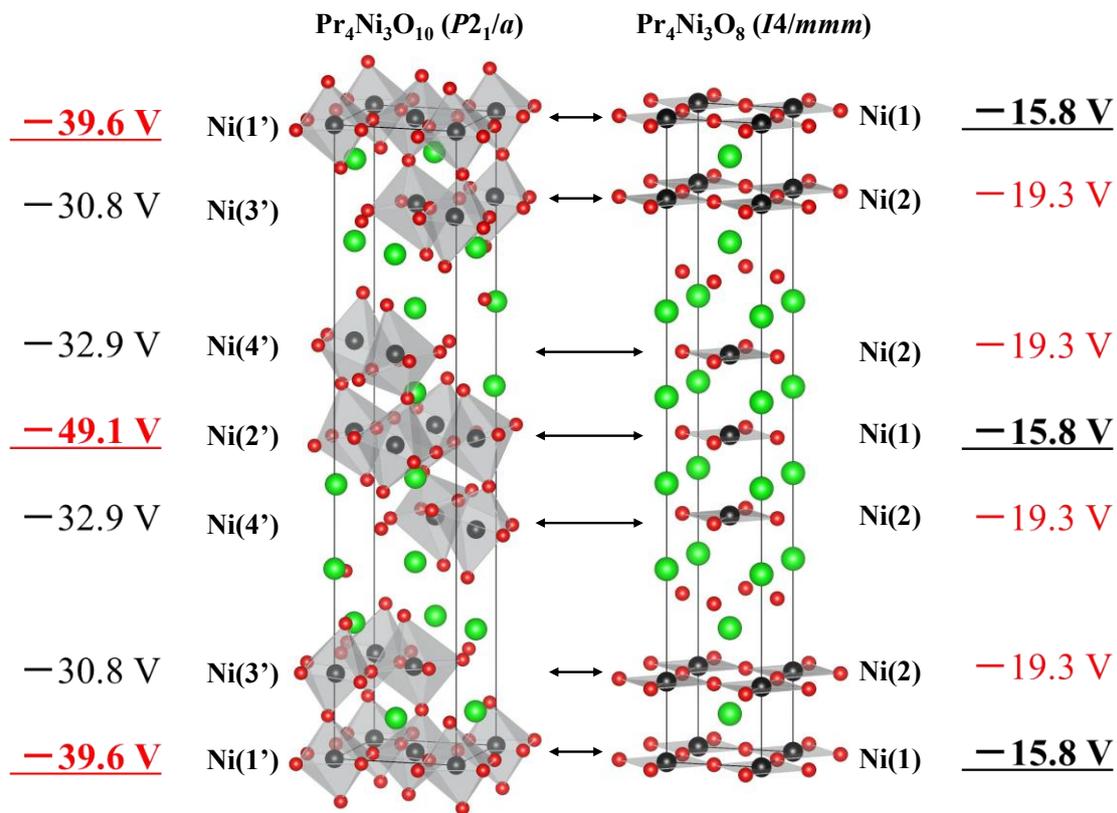


Fig. 3-8-13 Pr₄Ni₃O₁₀ と Pr₄Ni₃O₈ の結晶構造と対応する Ni サイト (VESTA [49]を用いて描画)。Pr₄Ni₃O₁₀ の Ni サイトのラベルには、Pr₄Ni₃O₈ と区別するためにプライム (') をつけている。

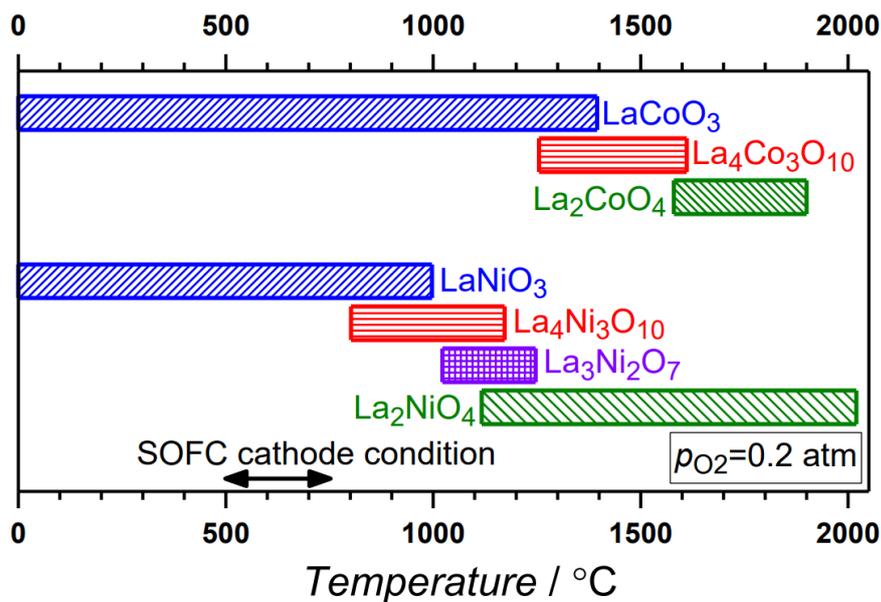


Fig. 3-8-14 La-Co-O 系および La-Ni-O 系複合酸化物の酸素分圧 0.2 atm における熱力学的安定温度域。[151]より引用。

3-8-6 本物質が超伝導を示さない要因

最後に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料 ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}$) の帯磁率は、3 mT の弱磁場下で 2 K まで超伝導を示さなかった。これは元素置換の 2 つの効果に起因すると考えられる。

一つ目は、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料のキャリアドーピングによる 3d 電子数の変化の影響である。

XANES と Seebeck の実験結果を総合すると、本物質に対する Ni サイトの元素置換は、電荷中性や平均 3d 電子数では説明できない非自明なキャリア数変化を誘起することが示唆された。これはドーパント M の 3d 電子が、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料中の Ni 3d 電子とともに NiO_2 面内の電気伝導に関与していることに起因していると考えられる。XANES の結果からは Ni サイトへのホールドーピングが示唆され、一方ゼーベック係数からは NiO_2 面への電子ドーピングが示唆された。いずれにせよ、得られた試料の Ni 3d 電子数は「超伝導ドーム」から外れていた。過剰酸素や酸素欠損を考慮してキャリア数を正確に評価し直せば、超伝導ドームの端にギリギリ掛かることは有り得るかもしれない。しかし、銅酸化物とニッケル酸化物の両超伝導体の間で実際に観測されているように、物質ごとの超伝導ドームのわずかな差異を考慮すると、既知の超伝導ドームの端では本物質は超伝導発現しないことも考えられる。いずれにせよ、本試料が超伝導を示さないのは Ni 3d 電子数または NiO_2 面のキャリア密度がまだ適切でないためと考えられる。超伝導ドームに近づくためには、3d 電子数をさらに増やす、すなわち電子ドーピングを行い、ドームの端ギリギリではなく最適ドーピング領域 $3d^{8.80-8.85}$ にまで 3d 電子数を調節する必要があると考えられる。

第二は、 NiO_2 面への不純物原子の置換の効果である。

NPD の結果、いずれのドーパント組成の試料においても、Ni(2)サイトの少なくとも 5 % が元素置換されており、Ni(1)サイトではより多くの原子が置換されていた。超伝導を含む系の電気伝導が置換量の少ない伝導面により支配されると考えると、この 5 % という元素置換量は均一なドーパント分布に比べると確かに伝導面への不純物効果を抑えることができたが、この置換量でも超伝導発現を阻害する可能性がある。実際に最適ドーピング領域の HTSC において、 CuO_2 面への 5 % 程度の元素置換で超伝導は完全に破壊されることが知られている[31]。一方、オーバードープ HTSC の中には、このドーピング量を超えても超伝導を示すものもある[32][33]。例えば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の場合、Cu サイトに Co を置換していくとドーピング量が 3 % を超えると超伝導は完全に抑制される[31]が、La サイトを Sr で置換して余分な正孔を注入すると超伝導が回復することが、Co を 6 % 置換した試料で確認されている[33]。これは、Co 置換によって誘起された局在キャリアを Sr ドーピングにより補償することで系の金属伝導及び超伝導が回復したものと解釈されている。しかし、本物質では $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ 試料では、 $x = 0.5$ と 0.7 に対して、置換量の少ない Ni(2) サイトに対してさえも 12 % と 20 % という非常に多くの元素置換が行われていることが中性子回折により分かった。このような多量の元素置換を行うと、残留抵抗率の増加に現れる誘起された無秩序のために、超伝導の発生が破壊される可能性がある。

3-9 参考文献

[126] パーコレーションの科学

小田垣孝, 裳華房 (1996). ISBN: 978-4-7853-1077-6

(主要引用箇所 §3 一般の格子のパーコレーション p.21-29)

[127] Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂ Crystals: Czochralski Growth and Near UV-Visible FR Performance.

X. Chen and J. Chen, Crystals **7**, 229 (2017).

DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst7080229>

[128] The Preparation, Lattice Parameters and Some Chemical Properties of the Rare Earth Mono-thio Oxides.

H. A. Eick, J. Am. Chem. Soc. **80**, 43 (1958).

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01534a012>

[129] Structure of hazelwoodite (Ni₃S₂).

J. B. Parise, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 1179 (1980).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740880005523>

[130] Interstitial nitrides revisited – A simple synthesis of M_xMo₃N (M = Fe, Co, Ni).

J. O. Conway and T. J. Prior, J. Alloys Compd. **774**, 69 (2019).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.307>

[131] Structural and physical properties of trilayer nickelates R₄Ni₃O₁₀ (R=La, Pr, and Nd).

D. Rout, S. R. Mudi, M. Hoffmann, S. Spachmann, R. Klingeler, and S. Singh, Phys. Rev. B **102**, 195144 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.195144>

[132] The anisotropic temperature factor of atoms in special positions.

W. J. A. M. Peterse and J. H. Palm, Acta Cryst. **20**, 147 (1966).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X66000318>

[133] Factors Influencing the Stabilization of Ni⁺ in Perovskite-Related Oxides.

A. Manthiram, J.P. Tang, and V. Manivannan, J. Solid State Chem. **148**, 499 (1999).

DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8487>

[134] Critical role of hydrogen for superconductivity in nickelates.

X. Ding, C. C. Tam, X. Sui, Y. Zhao, M. Xu, J. Choi, H. Leng, J. Zhang, M. Wu, H. Xiao, X. Zu, M. Garcia-Fernandez, S. Agrestini, X. Wu, Q. Wang, P. Gao, S. Li, B. Huang, K.-J. Zhou, and L. Qiao, Nature **615**, 50 (2023).

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05657-2>

[135] Joint x-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}: Precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder.

A. Williams, G. H. Kwei, R. B. Von Dreele, I. D. Raistrick, and D. L. Bish, Phys. Rev. B **37**, 7960(R) (1988).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.7960>

[136] Combined X-ray and neutron powder diffraction study of the structure of La_{1.8}Sr_{0.2}CaCu₂O₆: Cation ordering and oxygen stoichiometry.

T. Sakurai, T. Yamashita, J. O. Willis, H. Yamauchi, S. Tanaka, and G. H. Kwei, Physica C **174**, 187 (1991).

DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90435-2](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90435-2)

[137] X-Ray Wavelengths.

J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys., **39**, 78 (1967).

DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>

[138] Valence of Pr in Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba₂Cu₃O₇ and PrBa₂Cu_{3-x}Co_xO₇ (0 ≤ x ≤ 1).

E. Alleno, C. Godart, B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, and G. M. Reisner, Physica B **259–261**, 530 (1999).

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00643-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00643-7)

[139] Specific intermediate-valence state of insulating 4f compounds detected by L₃ x-ray absorption.

-
- A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo, and J. Petiau, Phys. Rev. B **35**, 806 (1987).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.806>
- [140] Observation of lanthanum- and rare-earth-site ordering in T^* -phase $\text{La}_{2-x-y}\text{R}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ (R=Sm, Eu, Gd, Tb)
Z. Tan, J. I. Budnick, W. Q. Chen, D. L. Brewster, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, and L. W. Rupp, Phys. Rev. B **42**, 4808(R) (1990).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4808>
- [141] $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$: A New Double T' -type Nickelate with Infinite $\text{Ni}^{1+/2+}$ O_2 Layers
V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, S. Dikmen, M. Croft, T. Egami, and M. Greenblatt, J. Am. Chem. Soc. **128**, 9050 (2006).
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja063031o>
- [142] Single-Layer T' Nickelates: Synthesis of the La and Pr Members and Electronic Properties across the Rare-Earth Series.
K. Wissel, F. Bernardini, H. Oh, S. Vasala, R. Schoch, B. Blaschkowski, P. Glatzel, M. Bauer, O. Clemens, and A. Cano, Chem. Mater. **34**, 7201 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00726>
- [143] Role of oxygen in superconductivity of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ studied by x-ray-absorption near-edge structure.
H. Oyanagi, Y. Yokoyama, H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, T. Katayama, and Y. Nishihara, Phys. Rev. B **42**, 10136 (1990).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.10136>
- [144] X-ray-absorption studies of electron doping and band shifts in $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (R=Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd).
G. Liang, Y. Guo, D. Badresingh, W. Xu, Y. Tang, M. Croft, J. Chen, A. Sahiner, B. O, and J. T. Markert, Phys. Rev. B **51**, 1258 (1995).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.1258>
- [145] 理科年表 2024
国立天文台編, 丸善出版 (2023). ISBN: 978-4-621-30858-5
(主要引用箇所 物理/化学部 磁気的性質 p.76-79(446-449))
- [146] A substantial hybridization between correlated Ni- d orbital and itinerant electrons in infinite-layer nickelates.
Y. Gu, S. Zhu, X. Wang, J. Hu, and H. Chen, Commun. Phys. **3**, 84 (2020).
DOI: <https://doi.org/10.1038/s42005-020-0347-x>
- [147] Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.
R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [148] $3d$ -metal doping of the high-temperature superconducting perovskites La-Sr-Cu-O and Y-Ba-Cu-O.
J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, W. R. McKinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner, and E. J. McNiff, Jr., Phys. Rev. B **36**, 8393 (1987).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.8393>
- [149] Structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (Ln = La, Pr and Nd; $n = 1, 2$ and 3).
J. Song, D. Ning, B. Boukamp, J.-M. Bassat, and H. J. M. Bouwmeester, J. Mater. Chem. A **8**, 22206 (2020).
DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA06731H>
- [150] Synthesis and characterization of $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 3.0$, $\Delta x = 0.2$) for solid oxide fuel cell cathodes.
G. Amow, J. Au, and I. Davidson, Solid State Ionics **177**, 1837 (2006).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.017>
- [151] La–M–O 系 (M = Ni, Co) 難焼結性層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密化と導電率及び酸素不定比性の評価
足立善信, 博士学位論文 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.14989/doctor.k20371>

第4章 研究総括と今後の展望

4-1 本研究のまとめ

本研究では、銅酸化物高温超伝導体と極めて類似した結晶構造・電子状態を持つ層状ニッケル酸化物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の超伝導化を目的として、Ni サイトへ遷移金属 $M (= \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu})$ をドーピングすることで NiO_2 面のキャリア量調整を行った。本物質に対するキャリアドーピングの実験は、本研究及びこれを構成する発表論文が唯一の報告例である。

XRD の結果、全ての試料が目的物質をメインフェーズとして合成できた。含まれる不純物はいずれも体積分率にして数パーセント程度で、この不純物由来の物性が $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の本来物性を隠すことは無いと判断して良いものと考えられる。格子定数変化は有効イオン半径から期待される格子体積減少 ($M = \text{Cu}$ を除く) は確認されず、むしろ格子体積 V および a 軸長が増加する結果となった。これは NiO_2 面への電子ドーピングや過剰酸素の残留によって説明できる。

NPD の結果、ドーパント M はいずれも Ni(1)サイトを優先的に占有しているが、Ni(2)サイトにも数パーセント程度占有されてしまうことが分かった。このことから、完全な選択的置換、すなわち、どちらか一方のサイトのみならず元素置換され、もう一方が完全にクリーン保たれる状態は、本系での実現は非常に困難であることが示唆された。また酸素欠損について、O(1) サイトに数パーセント程度の酸素欠損が確認されたが、O(2), O(3) サイトからは欠損が認められなかった。これと Ni サイトへのドーパント分布の結果から、Ni(2) – O(2)平面を比較的クリーンに保つことに成功したと考えられる。一方、過剰酸素に関しては本実験の精度内では存在を確認することができなかった。しかし格子定数変化から考察すると、特に高価数ドーパント (Ti, Cr など) を用いた試料では過剰酸素が存在すると考えられるため、これを同定することが今後の課題の一つである。

XAFS の結果、 Pr^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^+ という価数で存在することが分かった。また Ni はいずれも元素置換により ~ 0.1 程度ホールドーピングされることが分かった。このホールドーピング量は、ドーパントの種類や価数との相関は一見して確認できない。この結果は、単純な電荷中性条件から期待される電子ドーピング ($M = \text{Cu}$ を除く) とは逆の結果となった。ドーパントの $3d$ 電子の電気伝導への寄与の度合いや、O $2p$ バンドに対するドーパントと Ni の $3d$ エネルギー準位の違いなど、いくつかの要因が寄与することで Ni $3d$ 電子数が変化した可能性が考えられる。これはドーパントが伝導を強く阻害する HTSC とは対照的であり、両者の電子状態の違いを示す結果である。

ゼーベック係数は全ての試料でマイナスであり、主なキャリアが電子であることを示している。これは同程度の $3d$ 電子数を持つオーバードープ領域の HTSC と同様の結果であり、両者が基本的には類似の電子状態を持つことを示している。ゼーベック係数の温度変化はおおよそ温度に比例す

る金属的振る舞いであり、同じく金属的な電気抵抗率と整合する。HTSC におけるゼーベック係数とホール濃度のユニバーサルな関係より、いずれの試料も NiO_2 面に対して 0.3~0.4 程度の電子ドープ($\text{Co}_{0.3}$ のみホールドープ) がされていることが分かった。

電気抵抗率は全ての試料で金属的で、低温までキャリア局在の兆候であるアップターンを示さないことが確認された。これは伝導面への数パーセントの元素置換により半導体化する HTSC とは対照的であり、両者の電子状態の違いを示す実験結果である。特に Co ドープ試料では伝導面への 20 % 程度の元素置換を行っても金属的であり、単に残留抵抗が増加しただけのように見える。これは NiO_2 面内で Ni や O の軌道と混成して電気伝導に関与していることを示唆する結果である。

磁化測定の結果、試料はいずれも Curie-Weiss 則に従う常磁性であり、磁気転移などの異常は確認されなかった。磁化は主に Pr^{3+} の局在モーメントによるものであり、 NiO_2 面の寄与は小さい。これは絶縁的ブロック層と NiO_2 伝導面という描像と一致する。有効ボーア磁子数はいずれの元素置換によっても増加しているが、特に磁気モーメントを持つドーパントや、元素置換により抵抗率が大きく増加する試料の場合に、有効ボーア磁子数の増加が顕著である。これはドーパント原子によるキャリア散乱などに起因していると考えられ、 NiO_2 面が強相関電子系であることを示す。

これらの結果を受けて、本系の元素置換による電子状態とキャリア数の変化について考察した。XANES が示す Ni サイトへのホールドープと Seebeck が示す NiO_2 面への電子ドープを合わせると、酸素サイトに電子ドープされたことが示唆される。すなわち、本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ は Ni サイトと O サイトの両方にキャリアを持つ、電荷移動型と Mott-Hubbard 型の間状態にあることが示唆された。これは $R = \text{Pr}$ の $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 系では初の実験的検証である。

詳細には、ドーパント M の 3d 軌道が NiO_2 面内の Ni 3d, O 2p 軌道と混成することで、ドーパント自身が伝導に寄与するとともに、Ni 3d, O 2p 軌道のエネルギーを変調させ、系の電子状態・バンド構造を変化させたと考えられる。銅酸化物では Cu 3d 軌道のエネルギーが低すぎるためにこのようなバンド構造変化は起こらないと考えられており、これはニッケル酸化物、中でも特に電荷移動型と Mott-Hubbard 型の間状態的な性質を持つ本系に特有の電子状態であるといえる。

また、Ni サイトと O サイトの両方にキャリアを持つという点は、同じ結晶構造を持つ T' 型の HTSC において、電荷移動ギャップが潰れることで Cu サイトと O サイトの両方にキャリアを持つと考えられていることと類似しており興味深い。HTSC は基本的に $3d^9$ に対する電子ドープであったが本系 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ はホールドープであり、特にホールドープ系 T' - HTSC では到達できないホール濃度を実現可能である。その点で両者は相補的に T' 構造の物性を解明するのに役立つと考えられる。

最後に、本試料はいずれも 2 K まで超伝導は確認されなかった。これは、伝導面への数パーセント程度の元素置換でも超伝導発現が阻害されることや、 NiO_2 面のキャリア数が超伝導発現に適切でない可能性が考えられる。

4-2 未解決問題と今後の展望

今後の超伝導化のための方針として、本研究で用いた Ni サイト元素置換という手法では伝導面へのダメージを避けることが極めて困難であると結論付けられるため、他のキャリアドーピング方法を検討する必要がある。そして、いずれのキャリアドーピング手法を用いるにせよ、本物質の電子状態についてさらに別の切り口から調べることで、キャリア数変化を理解するのに役立つと考えられる。例えば、本研究では触れられなかった酸素の電子状態について、軟 X 線分光を用いて調べることは非常に有用であろう。

4-2-1 酸素の電子状態

ホールドーピング型 HTSC は電荷移動型であり、キャリアは主に酸素上に存在し、これが CuO_2 面の伝導を担うことが知られている。またニッケル酸化物超伝導体が Mott-Hubbard 型であるのに対して、本物質 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ は Mott-Hubbard 型と電荷移動型の両方の性質を持っていると考えられるため、HTSC と同様に酸素サイト上にもキャリアが存在して伝導を担っていることが考えられる。本研究では、XANES により Pr, Ni, M の化学状態分析を行い、ドーパントの価数や元素置換による Pr, Ni の電子状態変化について議論した。しかし本研究で用いた硬 X 線 XANES ではビームエネルギーの関係上、酸素 O について測定することができなかった。

これまでに本研究で行った種々の実験により求められた本物質のキャリア数変化は、定性的には一貫した説明が可能である (Ni サイトへのホールドーピング、O サイトへの電子ドーピング、 NiO_2 面全体では電子ドーピング) もの、定量的には詳細にまで検証できていない部分が存在するのが現状である。そのため、本研究で測定できなかった酸素の電子状態について検証することで、 NiO_2 面の電子状態についてのさらなる情報が得られると期待される。このために、軟 X 線を用いた吸収分光測定 (XAS) が有効であると考えられる。さらに、この軟 X 線 XAS は酸素だけでなく、Ni やドーパントの $2p-3d$ 軌道を直接プローブできる (一方、硬 X 線 XAS では $1s-4p$ 軌道をプローブしていた)。そのため、 NiO_2 面内におけるこれらの元素の化学結合などの状態について、さらに情報を得ることができると期待される。

(追記)

酸素の電子状態を観測する目的で X 線光電子分光 (XPS) 実験を行ったが、実験上の困難や測定精度の限界により、酸素の電子状態については有意な情報を引き出すことができなかった。例えば、多結晶粉末・ペレット試料を用いるために炭化水素などの試料汚染が深刻であったことや、これらの表面汚染を除去するための Ar^+ イオンスパッタリングにより、いわゆる選択スパッタリングが生じ、試料の組成分析の定量性を損ねたり、特に $3d$ 遷移金属元素が還元されてしまい電子状態評価が困難になるなど、様々な問題が生じたため、本研究では解析を断念した。

4-2-2 新たなキャリアドーピング手法

これまでに知られている銅酸化物やニッケル酸化物の超伝導体の電子相図に従うならば、本物質への電子ドーピングは必須である。R サイトへの元素置換は困難であるため、本研究では Ni サイトへの選択的要素置換を試みたが、種々のドーパント元素を用いてもこれは実現しなかった。また、伝導面である NiO_2 面への元素置換は、ブロック層などその他のサイトの元素置換とは異なり、ドーパント元素自体が電気伝導にある程度関与することによって、単純な電荷中性や平均 $3d$ 電子数から期待されるようなキャリア数変化とは異なり、ドーパントの種類やドーピング量とは一見して無関係に見えるような複雑なふるまいをすることが本研究で判明した。このこと自体は NiO_2 面の物性を調べる上で興味深く、前節で述べた軟 X 線 XAS のような新たな実験手法によりさらに解明していくことで超伝導発現へ近づくことが期待されるが、キャリアチューニングという観点からは、ドーピングされるキャリア量が不明な上に我々がコントロールすることも困難ということが判明したため、「Ni サイトを元素置換することによりキャリア量を調整する」というコンセプト自体がナンセンスである、というのが本研究の帰結であると言わざるを得ない。

この結果を踏まえて、今後の超伝導化のための方針について簡潔に述べると、「R サイトや Ni サイトの元素置換以外の方法でキャリアドーピングを行う必要がある」とまとめられる。

R や Ni 以外のサイト、すなわち酸素サイトへの元素置換について、HTSC では O をフッ素 F で置換して電子ドーピングを行うことが良く行われている。特に HTSC の中にはブロック層内の酸素のみを選択的にフッ素や塩素などのハロゲン元素に置換した物質(頂点ハロゲン系と呼ばれる)が存在する[152][153][154][155]ため、類似の結晶構造を持つ本物質においても、ハロゲンを選択的に置換した構造が実現できる可能性はある。また、元素置換のほかにも、ブロック層内にヒドリドイオン H^- をドーピングする方法や、ブロック層から酸素を欠損させる方法なども考えられる。これらはいずれも原理的には伝導面を乱さずにキャリアドーピングできる手法であるが、本研究で試みた Ni サイトへの選択的置換と同様に、その実現には相当な実験的困難が予想される。

そのため、本物質に対しては元素置換以外の方法でキャリアドーピングができれば最も好ましい。

この手法の一つとして、電界効果ドーピングが挙げられる。これは、電気二重層電界効果トランジスタ (EDL-FET) デバイスを用いて、ゲート電圧印加により試料表面に強電界を発生してキャリアを誘起する手法である[156]。この手法により、元素置換では不可能な高濃度のキャリア蓄積の実現による新規超伝導体の発見がなされている[157]。薄膜や単結晶のみならず、バルク焼結体に対してもキャリアドーピング効果が確認されており[158]、本研究で扱った $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ のような多結晶ペレット試料においても有用であることが期待される。EDL-FET デバイス作製などでクリアすべき課題が多いが、一切の元素置換を伴わないキャリアドーピング手法として考慮する価値は十分にある。

4-3 参考文献

- [152] Single-layer oxychloride superconductor $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ with *A*-site cation deficiency.
I. Yamada, A. A. Belik, M. Azuma, S. Harjo, T. Kamiyama, Y. Shimakawa and M. Takano, Phys. Rev. B **72**, 224503 (2005).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224503>
- [153] Synthesis and superconducting properties of the strontium copper oxy-fluoride $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$.
M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, and M. Slaski, Nature **369**, 382 (1994).
DOI: <https://doi.org/10.1038/369382a0>
- [154] Imaging Nanoscale Electronic Inhomogeneity in the Lightly Doped Mott Insulator $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.
Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **93**, 097004 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097004>
- [155] A ‘checkerboard’ electronic crystal state in lightly hole-doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.
T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi and J. C. Davis, Nature **430**, 1001 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02861>
- [156] Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating.
H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. **91**, 082106 (2007).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2772781>
- [157] Discovery of superconductivity in KTaO_3 by electrostatic carrier doping.
K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki, Nature Nanotech. **6**, 408 (2011).
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.78>
- [158] 酸化物絶縁体の電界効果キャリアドーピング(23aPS-135 領域 8 ポスターセッション)
齊木和治, 東田昭雄, 宮川宣明, 日本物理学会講演概要集 **65.2.3**, 491 (2010).
DOI: https://doi.org/10.11316/jpsgaiyo.65.2.3.0_491_4

研究業績

査読付き発表論文

A) 本論文を構成する発表論文

- (1) **Tomonori Miyatake**, Yuki Wako, Ryota Abe, Satoru Tsukamoto, and Masatomo Uehara.
“Neutron Diffraction Study of Layered Nickelates $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ for High-Temperature Superconductor Candidate”
J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 024709 (2024). Published on January 26, 2024.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.93.024709>
- (2) **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). Published on November 7, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.124701>
- (3) **Tomonori Miyatake**, Yuki Wako, Satoru Tsukamoto, and Masatomo Uehara.
“X-ray Absorption Spectroscopic Study of Layered Nickelates $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ for High- T_c Superconductor Candidate”
JPS Conf. Proc. **38**, 011042 (2023). Published on May 23, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSCP.38.011042>
- (4) **Tomonori Miyatake**, Sho Shibutani, Kyohei Hamada, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko, Kazuhei Wakiya, Izuru Umehara, and Masatomo Uehara.
“Chemical Substitution Effect of High- T_c Superconductor Candidate $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ (R: Rare-earth)”
JPS Conf. Proc. **30**, 011061 (2020). Published on March 19, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011061>

B) その他の共著論文

- (5) Ryo Kirihara, **Tomonori Miyatake**, Sohei Endo, and Masatomo Uehara.
“Synthesis of Sulfur-Intercalated Compound $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2\text{S}_y$ ”
JPS Conf. Proc. **38**, 011045 (2023). Published on May 23, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSCP.38.011045>
- (6) Yuki Wako, Satoru Tsukamoto, **Tomonori Miyatake**, and Masatomo Uehara.
“Chemical Substitution of Ni-site and O-site in High- T_c Superconductor Candidate (Pr, Nd) $_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ”
JPS Conf. Proc. **38**, 011049 (2023). Published on May 23, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSCP.38.011049>

国際学会発表

- 1) ○**Tomonori Miyatake**, Yuki Wako, Satoru Tsukamoto, Masatomo Uehara.
“X-ray absorption spectroscopic study of layered nickelates $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (M: transition metal) for high- T_c superconductor candidate”
The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) August 18-24, 2022
(Poster presentation).
- 2) ○**Ryo Kirihara**, **Tomonori Miyatake**, Sohei Endo, Masatomo Uehara.
“Attempts to realization of superconductivity in the bulk nickelate $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ ”
The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) August 18-24, 2022
(Poster presentation).
- 3) ○**Yuki Wako**, ○**Satoru Tsukamoto**, **Tomonori Miyatake**, Masatomo Uehara.
”Chemical substitution of Ni site and O site in high- T_c superconductor candidate $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ (R=Pr,Nd)”
The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) August 18-24, 2022
(Poster presentation).
- 4) ○**Tomonori Miyatake**, Sho Shibutani, Kyohei Hamada, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko, Kazuhei Wakiya, Izuru Umehara, Masatomo Uehara.
“Tuning of Carrier Concentration by Chemical Doping to Ni-sites in High- T_c Candidate $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ (R = Pr, Nd)”
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) September 23 – 28, 2019 (Poster presentation).

国内学会発表

1. ○**宮武知範**, 上原政智 「高温超伝導候補物質 $\text{R}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (R: 希土類, M: 遷移金属) の合成と物性測定X」日本物理学会 2024年春季大会 オンライン開催 2024年3月18日(月)～21日(木) (ポスター発表) (発表予定・申し込み受理)
2. ○**宮武知範**, 和光勇輝, 塚本達, 阿部凌大, 上原政智. 「高温超伝導候補物質 $\text{R}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ (R: 希土類, M: 遷移金属) の合成と物性測定IX」日本物理学会 第78回年次大会(2023年) 東北大学(青葉山キャンパス、川内キャンパス) 2023年9月16日(土)～19日(火) (ポスター発表)

3. ○赤堀迅, 桐原凌, **宮武知範**, 上原政智. 「 $(R_{1-x}A_x)NiO_3$ および $(R_{1-x}A_x)NiO_2$ (R=希土類元素, A=Sr, Ca)の合成と結晶構造」日本物理学会 第78回年次大会(2023年)東北大学(青葉山キャンパス、川内キャンパス) 2023年9月16日(土)~19日(火) (ポスター発表)
4. ○**宮武知範**, 和光勇輝, 塚本達, 阿部凌大, 上原政智 「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VIII」日本物理学会 2023年春季大会 オンライン開催 2023年3月22日(水)~25日(土) (ポスター発表)
5. ○**宮武知範**, 塚本達, 和光勇輝, 上原政智 「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VII」日本物理学会 2022年秋季大会 東京工業大学(大岡山キャンパス) 2022年9月12日(月)~15日(木) (ポスター発表)
6. ○**宮武知範**, 塚本達, 和光勇輝, 梅原出, 上原政智 「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VI」日本物理学会 第77回年次大会(2022年) オンライン開催 2022年3月15日(火)~19日(土) (ポスター発表)
7. ○**宮武知範**, 塚本達, 和光勇輝, 梅原出, 上原政智 「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V」日本物理学会 2021年秋季大会 オンライン開催 2021年9月20日(月)~23日(木) (ポスター発表)
8. ○**宮武知範**, 梅原出, 上原政智 「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IV」日本物理学会 第76回年次大会(2021年)オンライン開催 2021年3月12日(金)~15日(月) (ポスター発表)
9. ○**宮武知範**, 渋谷翔, 濱田恭平, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智 「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II」日本物理学会 第75回年次大会(2020年)2020年3月16日(月)~19日(木) 現地開催中止、発表成立 (ポスター発表)
10. ○**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 「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」日本物理学会 2019年秋季大会 岐阜大学(柳戸キャンパス) 2019年9月10日(火)~13日(金) (ポスター発表)
11. 渋谷翔, ○**宮武知範**, 脇舎和平, 梅原出, 上原政智 「高温超伝導候補物質 $Nd_4Ni_3O_8$ のNi(1)サイト元素置換によるキャリア調整」日本物理学会 第74回年次大会(2019年)九州大学(伊都キャンパス) 2019年3月14日(木)~17日(日) (ポスター発表)

謝辞

XAFS 実験は、放射光共同利用実験審査委員会 (PF-PAC) の承認のもと、KEK PF BL-9C (Proposal Nos. 2021P002 and 2022G528) にて行いました。実験にご協力いただいた KEK PF XAFS ビームラインスタッフの皆様と横浜国立大学 一柳研究室の皆様に感謝いたします。

粉末中性子回折実験は、J-PARC MLF BL20 iMATERIA (Proposal No. 2022B0173) にて行いました。実験にご協力いただいた J-PARC MLF ビームラインスタッフの皆様に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたって、日本学術振興会 (JSPS) 科研費 JP18K04695, JP21K04638, JP21J20049, JP22KJ1397 の助成を受けました。

また、2021 年度から日本学術振興会の特別研究員 DC1 として支援を受けております。

本研究を行うにあたり、学士・修士・博士課程の 6 年間にわたり、多大なるご指導を賜り、また何事にも丁寧にご指導を下さった上原政智先生に心から感謝いたします。また、学士・修士時代に研究・輪講などで多くのご指導・助言をしてくださった梅原出先生 (現 横浜国立大学 学長)、脇舎和平先生 (現 岩手大学 准教授) に心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

さらに、同じ物質系を研究する先輩・同期・後輩として、普段から実験研究をともに行い、共同で出張実験に赴き、連名で学会発表に出させていただいた、卒業・修了生の濱田さん、渋谷君、遠藤君、桐原君、塚本君、和光君、修士 1 年の赤堀君、阿部君 (現 一柳研究室)、戸田君、学部 4 年の高橋君に心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

さらに研究・輪講などで多くのご指導・助言をして下さった、上原研究室および梅原・脇谷研究室時代の先輩・同期・後輩の皆様に心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

最後に、日々私を支えていただいた家族、友人を含め、学生生活を通してお世話になった全ての方々に心から厚く御礼を申し上げるとともにこれを謝辞と代えさせていただきます。

Appendix

A	粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析	S-2
A-1	実験室 X 線回折 (SmartLab)	S-2
A-2	S-intercalated 相を含めないリートベルト解析	S-17
B	元素置換以外のパラメータと物性変化の相関	S-23
B-1	着目するパラメータ	S-23
B-2	散布図と相関係数	S-24
C	粉末中性子回折パターンのリートベルト解析	S-27
C-1	等方性原子変位パラメータ B を用いた解析	S-27
C-2	異方性原子変位パラメータ B_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) を用いた解析	S-55
D	磁化測定データ一覧	S-87
D-1	磁化率の温度依存性と Curie-Weiss フィット	S-87
D-2	磁化曲線 ($\mu_0 H = -5 \sim +5$ T @ $T = 5$ K)	S-103
D-3	低温・低磁場の磁化率 ($T = 2 \sim 20$ K @ $\mu_0 H = 3$ mT)	S-105

A 粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析

A-1 実験室 X 線回折 (SmartLab)

X 線回折によるリートベルト解析では、原子番号の近い Ni とドーパント $M = \text{Ti, Cr, Co, Cu}$ を区別することが原理的に困難である。そのため、これらのドーパントは Ni(1), Ni(2) サイトを均等に占有していると仮定して解析を行った。すなわち、これらの固溶サイト Ni(1), M(1) および Ni(2), M(2) における各元素の占有率を同一の値とする。

$$\blacksquare g(\text{Ni1}) = g(\text{Ni2}) = (3-x)/3$$

$$\blacksquare g(\text{M1}) = g(\text{M2}) = x/3$$

なお、この占有率を可能な範囲、すなわち $0 \leq g \leq 1$ で変化させて解析を行っても、得られる結果は標準誤差の範囲内で一致していた。そこで実際の解析では、Ni と M が仕込み比で均一に混合した仮想原子 $T = \text{Ni}_{1-x/3}\text{M}_{x/3}$ を用いて、T に対する占有率を 1 に固定して解析を行った。

X 線回折では酸素などの軽原子からの寄与が小さいため、酸素の構造パラメータに対しては解析精度が落ちてしまう。特に占有率や熱振動を正確に決定することは一般的に困難である。そのため、酸素の占有率はすべての酸素サイトで 1 に固定し、酸素欠損を無視して解析を行った。

さらに、解析に用いるパラメータ数を減らして解析精度を担保するために、熱振動パラメータ B を $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 単結晶の文献値[i]に固定して解析を行った。試料の結晶性が悪いためか、 B を精密化してもマイナスの値に収束するなど物理的に意味のある結果を得られなかった。

Table A-1-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のリートベルト解析における結晶構造パラメータ。mW は Wyckoff 位置、 g は占有率、 (x, y, z) は原子座標、 B は等方性原子変位パラメータ。 B は文献[i]の値に固定した。T は Ni と M が仕込み比で均一に混合した仮想原子 $T = \text{Ni}_{1-x/3}\text{M}_{x/3}$ を表す。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	$z(\text{Pr1})$	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	$z(\text{Pr2})$	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	$z(\text{Ni2})$	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	$z(\text{O2})$	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

Table A-1-2. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相の質量分率 (wt. %).

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	$\text{Pr}_{9.396}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$
($x = 0$)	88.72	0	8.40	1.13	1.74	0
Ti _{0.1}	86.57	2.28	7.77	2.89	0.50	0
Ti _{0.15}	77.04	2.99	1.51	3.50	2.57	12.40
Ti _{0.2}	81.23	0	2.45	1.71	1.88	12.72
Cr _{0.1}	92.65	5.39	0	0	1.96	0
Cr _{0.2}	86.62	2.60	7.12	0	3.66	0
Cr _{0.3}	98.85	0	0	0	1.15	0
Co _{0.3}	96.20	0	2.59	0.72	0.49	0
Co _{0.5}	86.63	2.11	4.68	1.89	0.95	3.75
Co _{0.7}	96.77	0	2.76	0.47	0	0
Cu _{0.15}	92.79	3.66	2.05	1.21	0.29	0
Cu _{0.3}	88.62	3.77	0.95	6.66	0	0

Table A-1-3. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相の体積分率 (vol. %).

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	$\text{Pr}_{9.396}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$
($x = 0$)	87.39	0	9.83	1.38	1.41	0
Ti _{0.1}	84.35	2.90	8.88	3.47	0.39	0
Ti _{0.15}	75.74	3.83	1.75	4.20	2.04	12.44
Ti _{0.2}	80.54	0	2.86	2.12	1.51	12.96
Cr _{0.1}	91.41	7.00	0	0	1.58	0
Cr _{0.2}	85.40	3.37	8.28	0	2.95	0
Cr _{0.3}	99.06	0	0	0	0.94	0
Co _{0.3}	95.66	0	3.06	0.89	0.40	0
Co _{0.5}	85.02	2.72	5.44	2.30	0.76	3.76
Co _{0.7}	96.18	0	3.24	0.58	0	0
Cu _{0.15}	91.17	4.73	2.40	1.47	0.24	0
Cu _{0.3}	86.03	4.82	1.10	8.05	0	0

TableA-1-4. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相のモル分率 (mol %).

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	$\text{Pr}_{9.396}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$
($x = 0$)	63.52	0	15.09	2.93	18.46	0
Ti _{0.1}	69.35	0.83	15.59	8.35	5.89	0
Ti _{0.15}	60.71	2.14	5.94	6.62	14.91	9.68
Ti _{0.2}	65.46	0	9.89	3.31	11.18	10.15
Cr _{0.1}	74.69	1.97	0	0	23.34	0
Cr _{0.2}	54.26	0.74	11.17	0	33.83	0
Cr _{0.3}	85.38	0	0	0	14.62	0
Co _{0.3}	85.50	0	5.78	2.32	6.41	0
Co _{0.5}	68.05	1.50	18.45	3.57	5.51	2.92
Co _{0.7}	91.81	0	6.57	1.62	0	0
Cu _{0.15}	85.68	1.54	4.76	4.02	4.00	0
Cu _{0.3}	75.85	1.47	2.05	20.63	0	0

[i] Large orbital polarization in a metallic square-planar nickelate.

J. Zhang, A. S. Botana, J. W. Freeland, D. Phelan, Hong Zheng, V. Pardo, M. R. Norman, and J. F. Mitchell, *Nature Phys* **13**, 864 (2017).

DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys4149>

TableA-1-5. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43532(5)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29827(5)	0.863
Ni(1)	2a	1	0	0	0	0.740
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12450(11)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1306(3)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.87\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.61$, $R_B = 6.53\%$, $R_F = 5.00\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93071(11)\text{\AA}$, $c = 25.4885(8)\text{\AA}$

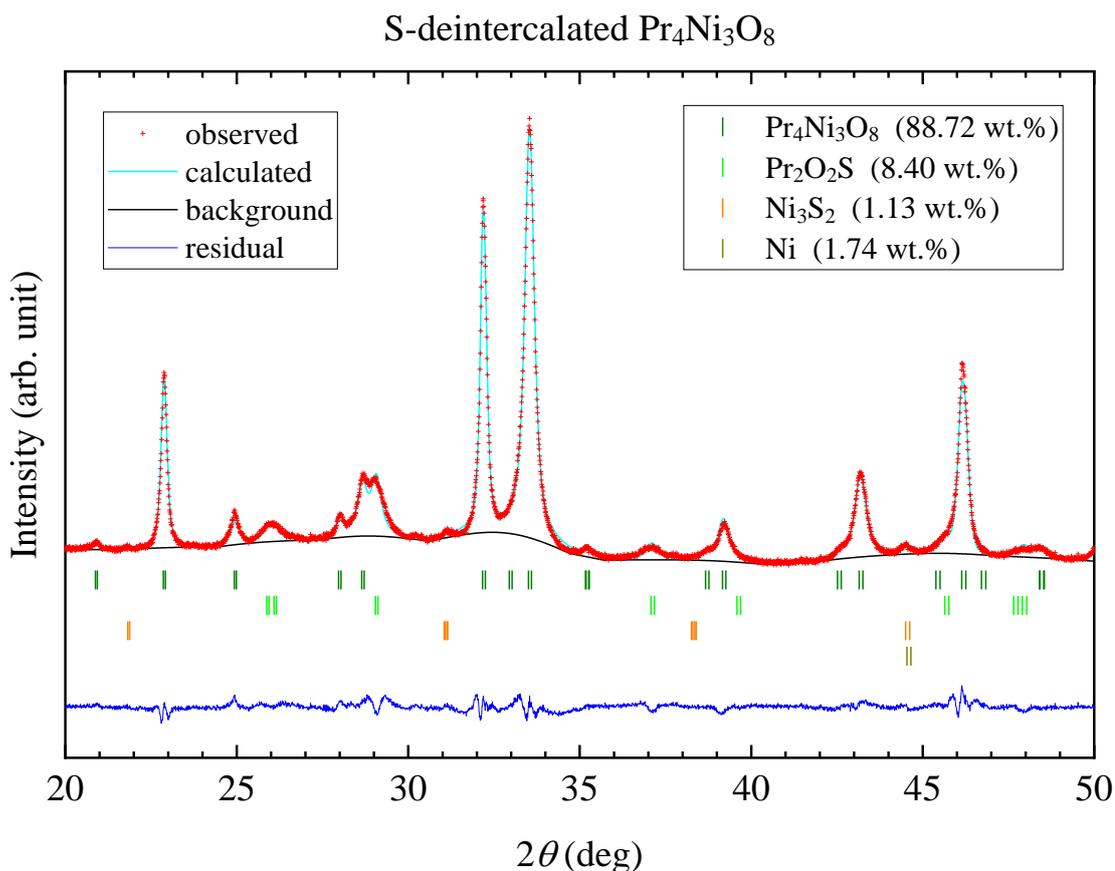


Fig. A-1-1. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-6. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.1}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43402(9)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29929(9)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.1269(2)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1375(5)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.88\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.49$, $R_B = 5.96\%$, $R_F = 4.72\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93342(11)\text{\AA}$, $c = 25.6430(11)\text{\AA}$

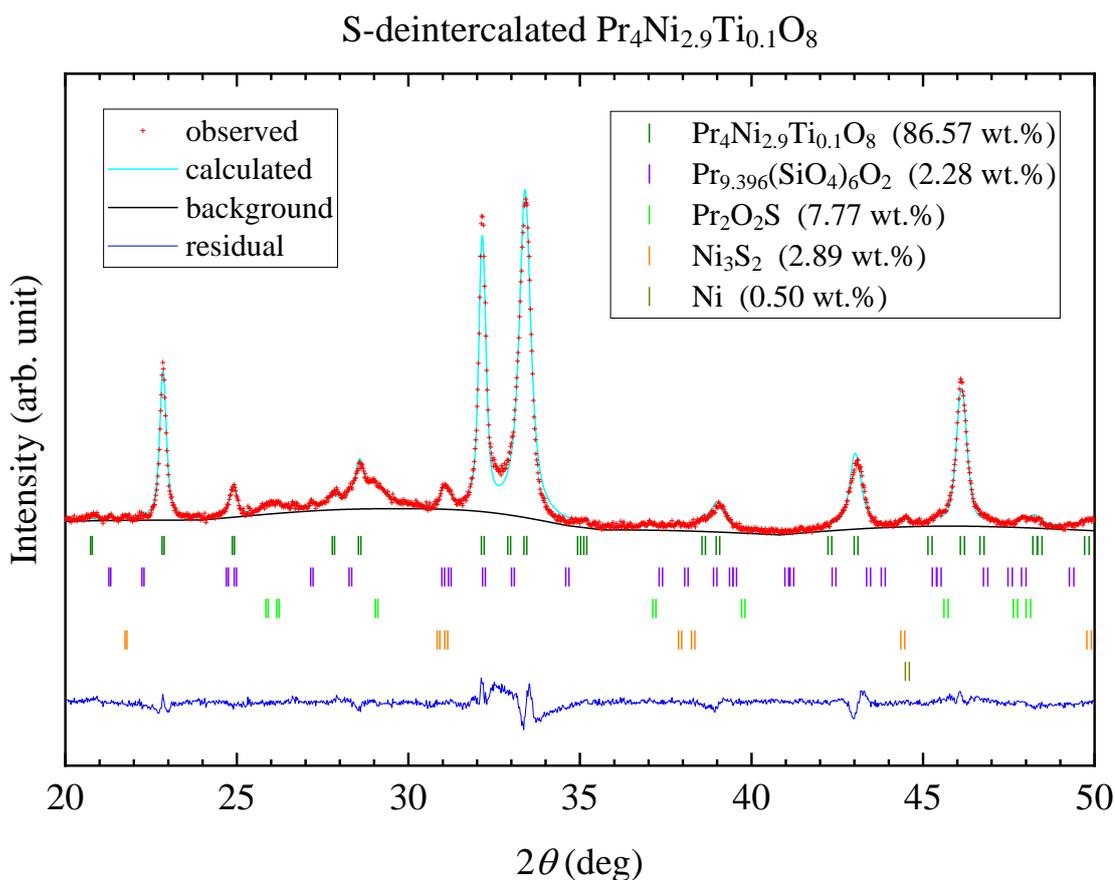


Fig.A-1-2. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.1}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-7. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.15}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43328(9)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.30004(8)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.12491(19)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1280(5)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.43\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.50$, $R_B = 9.10\%$, $R_F = 7.69\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.9360(2)\text{ \AA}$, $c = 25.6473(16)\text{ \AA}$

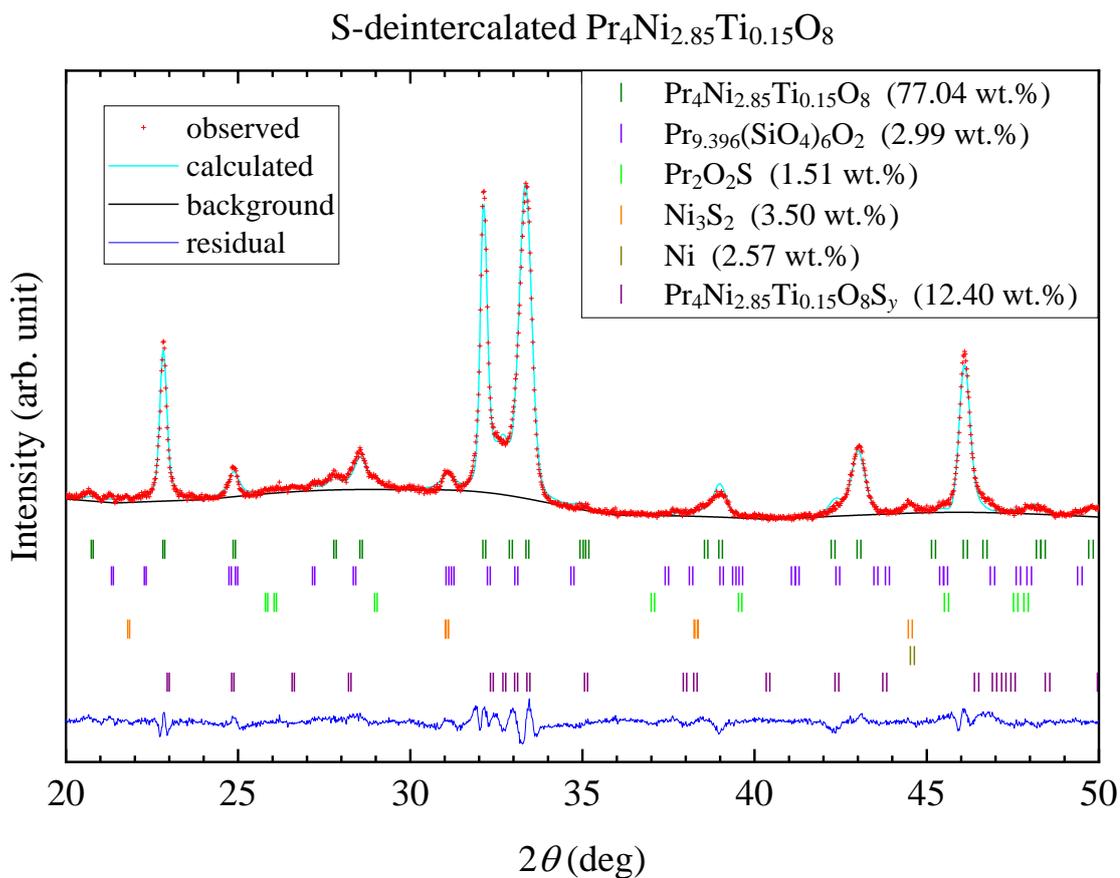


Fig.A-1-3. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.15}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-8. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43290(8)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29825(8)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12622(18)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1335(5)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 3.03\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.55$, $R_B = 9.30\%$, $R_F = 7.15\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.9357(2)\text{ \AA}$, $c = 25.6396(17)\text{ \AA}$

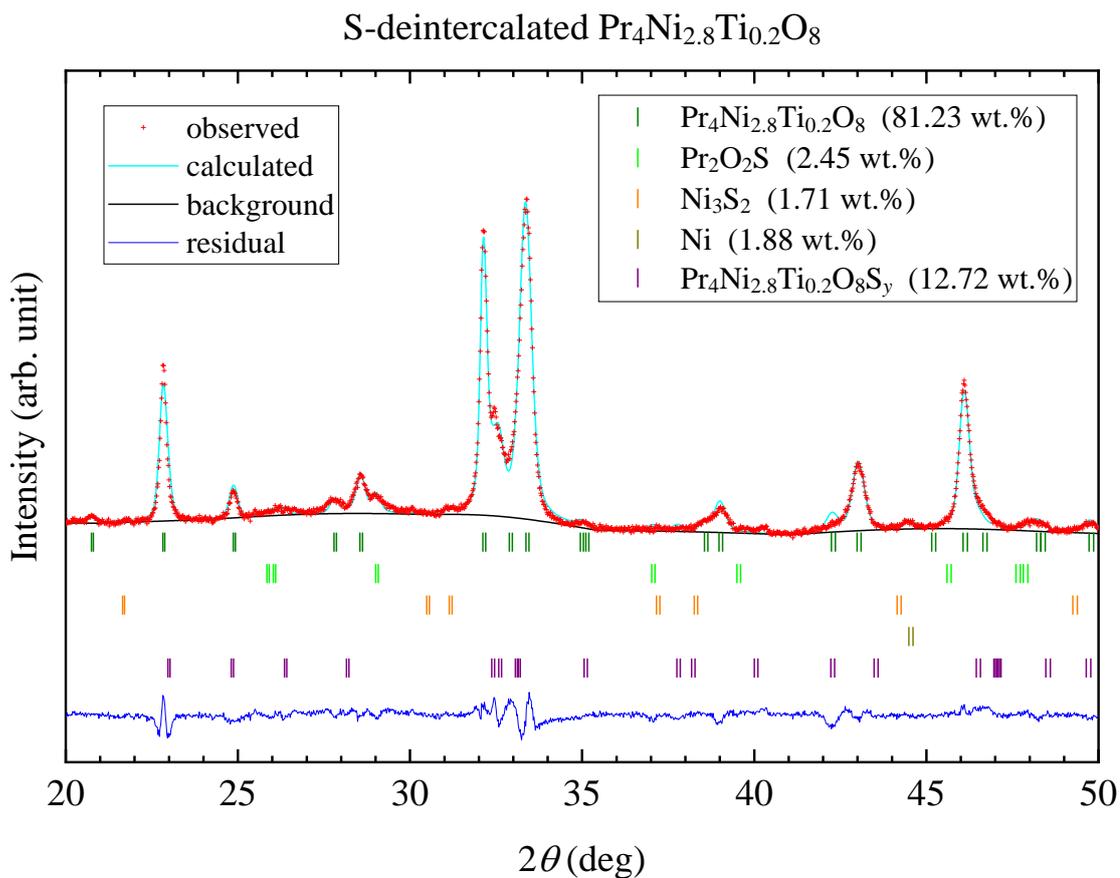


Fig.A-1-4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-9. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.1}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43417(8)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29860(7)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12571(17)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1335(4)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.71\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.41$, $R_B = 7.00\%$, $R_F = 6.12\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93554(12)\text{\AA}$, $c = 25.4538(9)\text{\AA}$

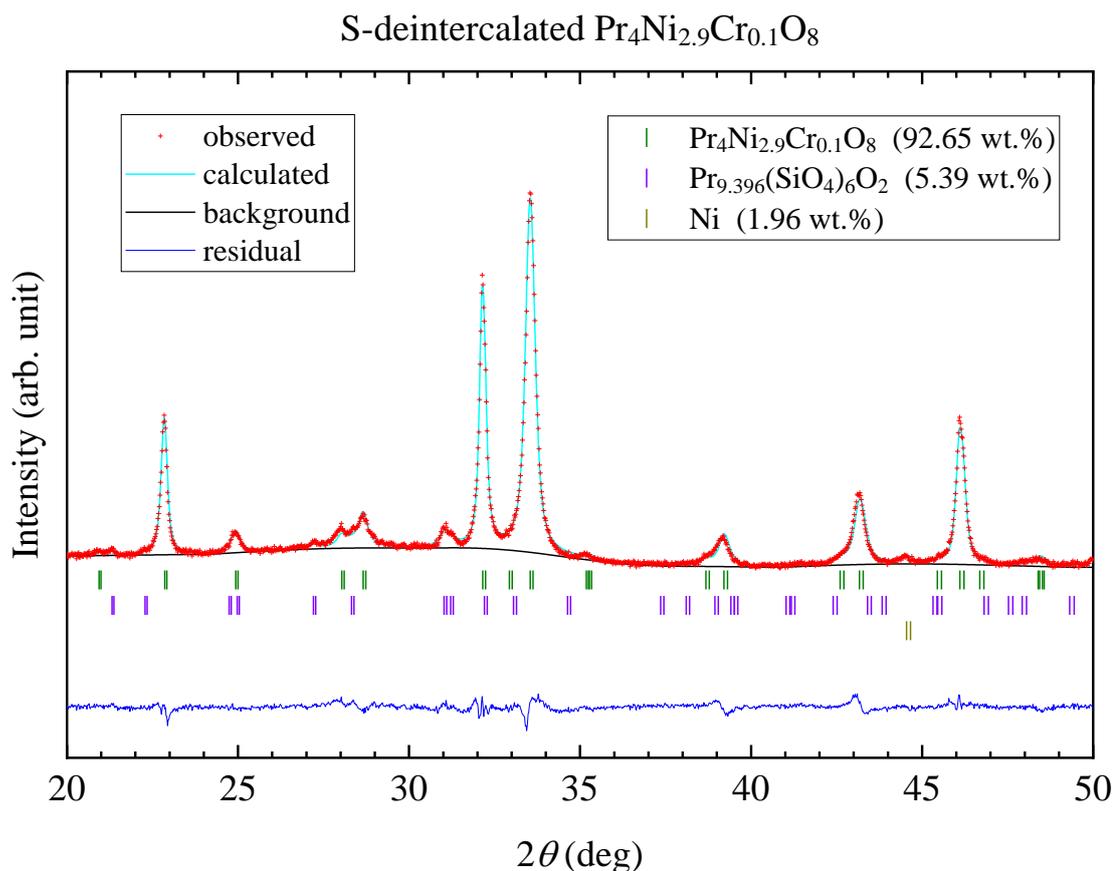


Fig.A-1-5. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.1}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-10. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.2}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43453(5)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29789(5)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12395(11)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1303(3)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.67\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.40$, $R_B = 6.74\%$, $R_F = 5.80\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93896(11)\text{ \AA}$, $c = 25.4689(8)\text{ \AA}$

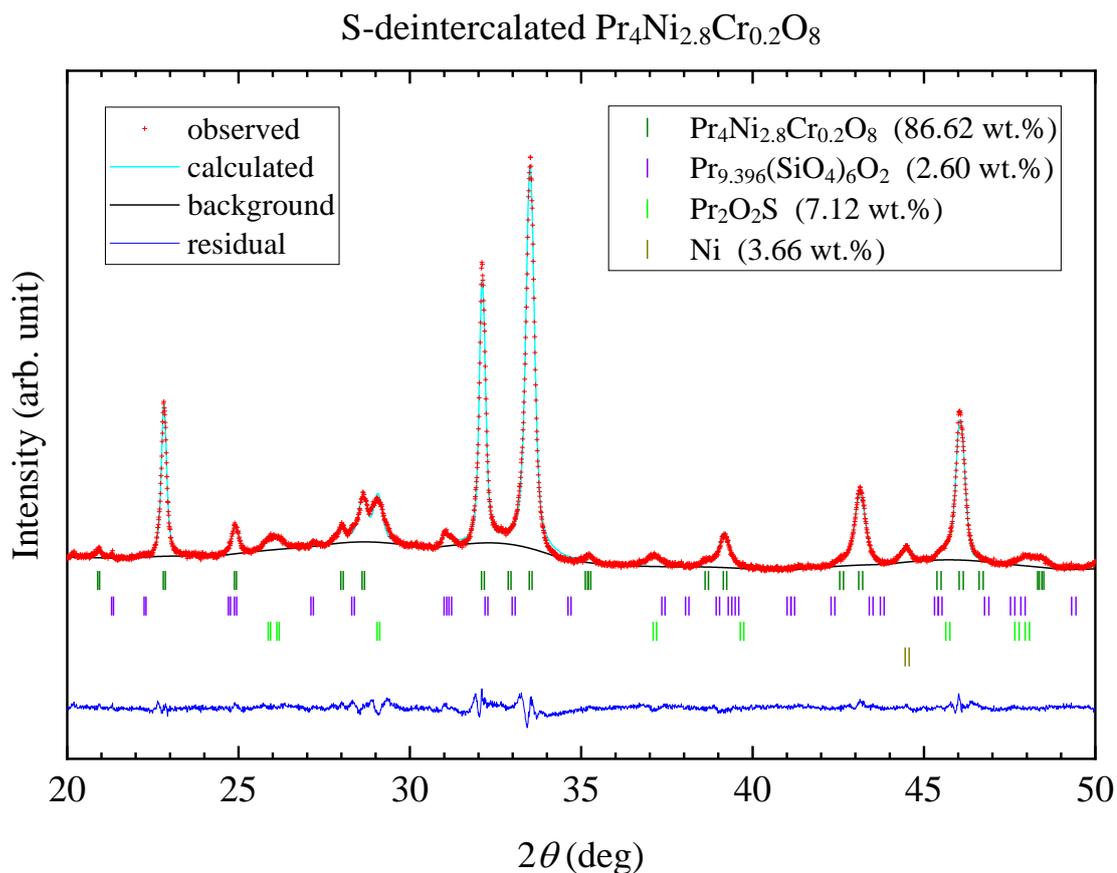


Fig.A-1-6. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.2}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-11. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43409(4)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29743(4)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12416(9)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1277(2)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 3.21\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.78$, $R_B = 8.97\%$, $R_F = 6.46\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.94360(6)\text{\AA}$, $c = 25.4516(4)\text{\AA}$

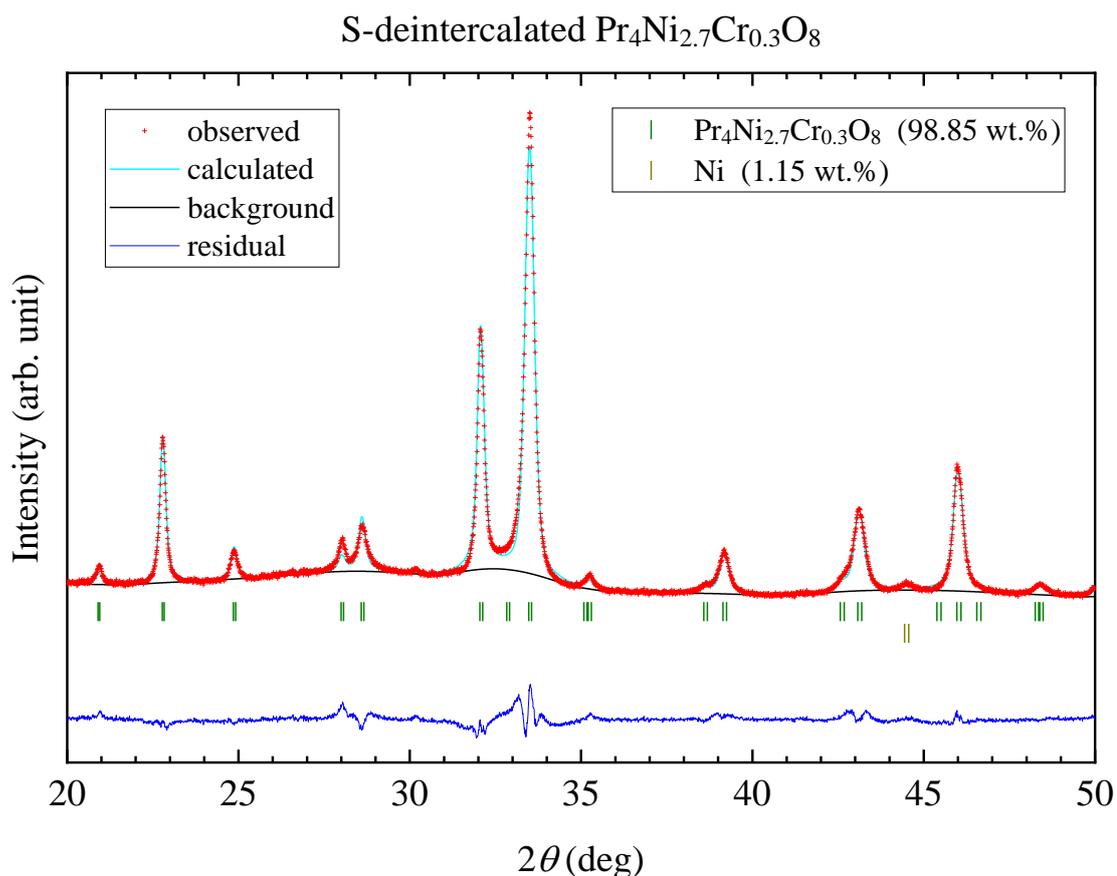


Fig.A-1-7. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-12. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43459(4)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29811(4)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12554(10)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1316(3)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.63\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.60$, $R_B = 5.57\%$, $R_F = 4.95\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.94013(12)\text{ \AA}$, $c = 25.4381(9)\text{ \AA}$

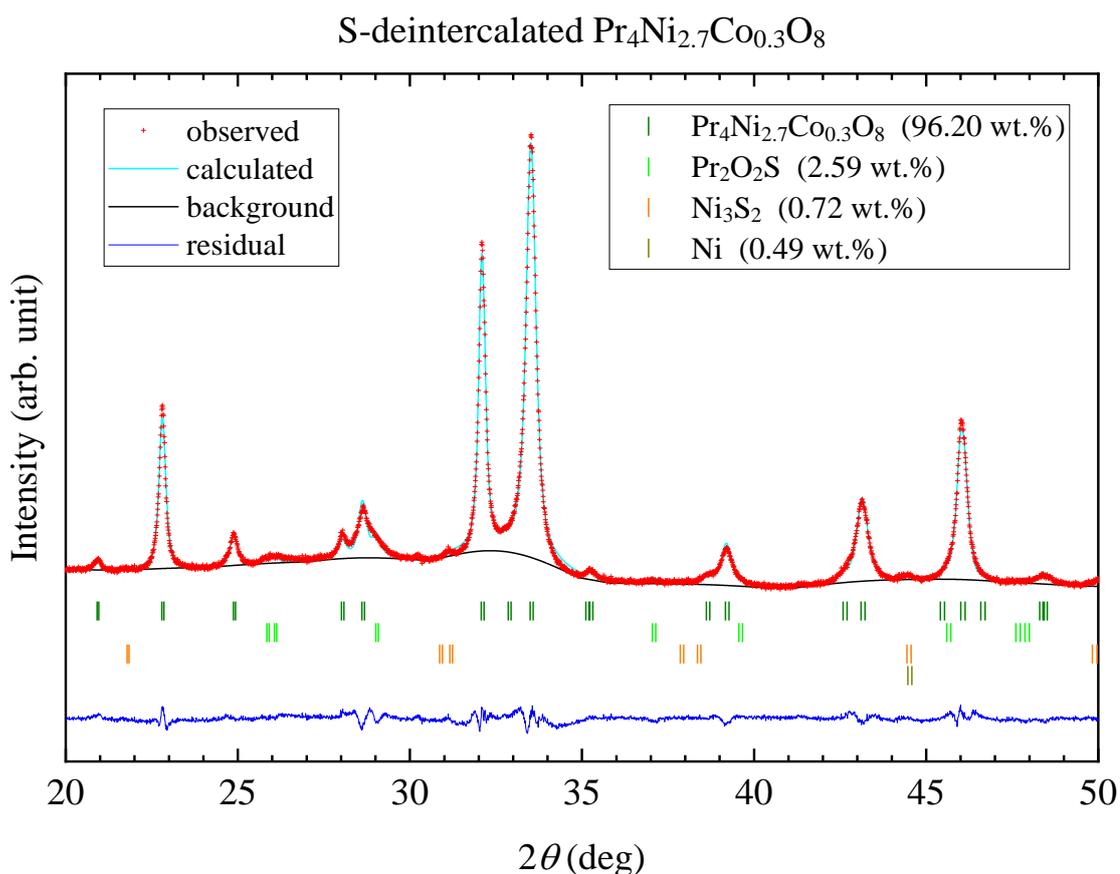


Fig.A-1-8. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-13. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43369(13)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29862(13)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.1259(3)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1301(8)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.75\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 0.58$, $R_B = 6.59\%$, $R_F = 5.45\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.9444(4)\text{\AA}$, $c = 25.466(3)\text{\AA}$

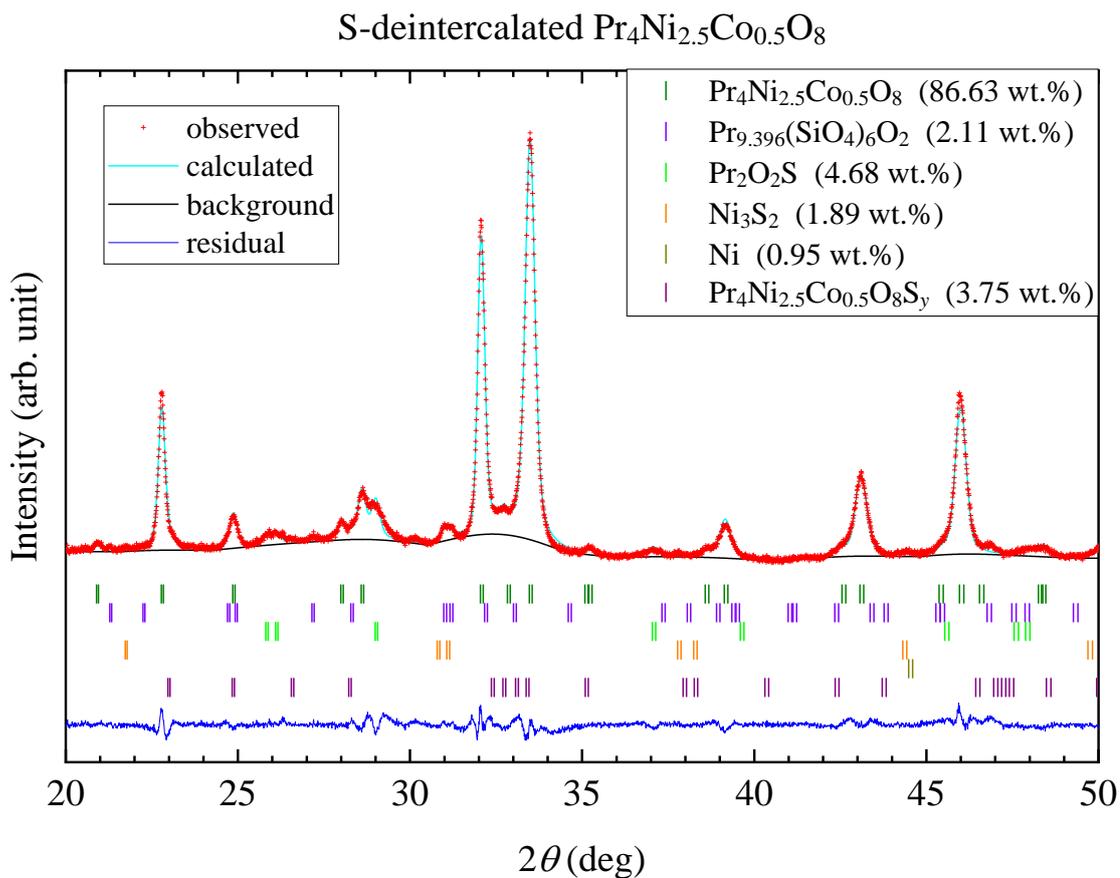


Fig.A-1-9. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-14. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43464(5)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29714(5)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.12241(11)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1290(3)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.55\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.53$, $R_B = 8.57\%$, $R_F = 7.66\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.95056(15)\text{\AA}$, $c = 25.4168(11)\text{\AA}$

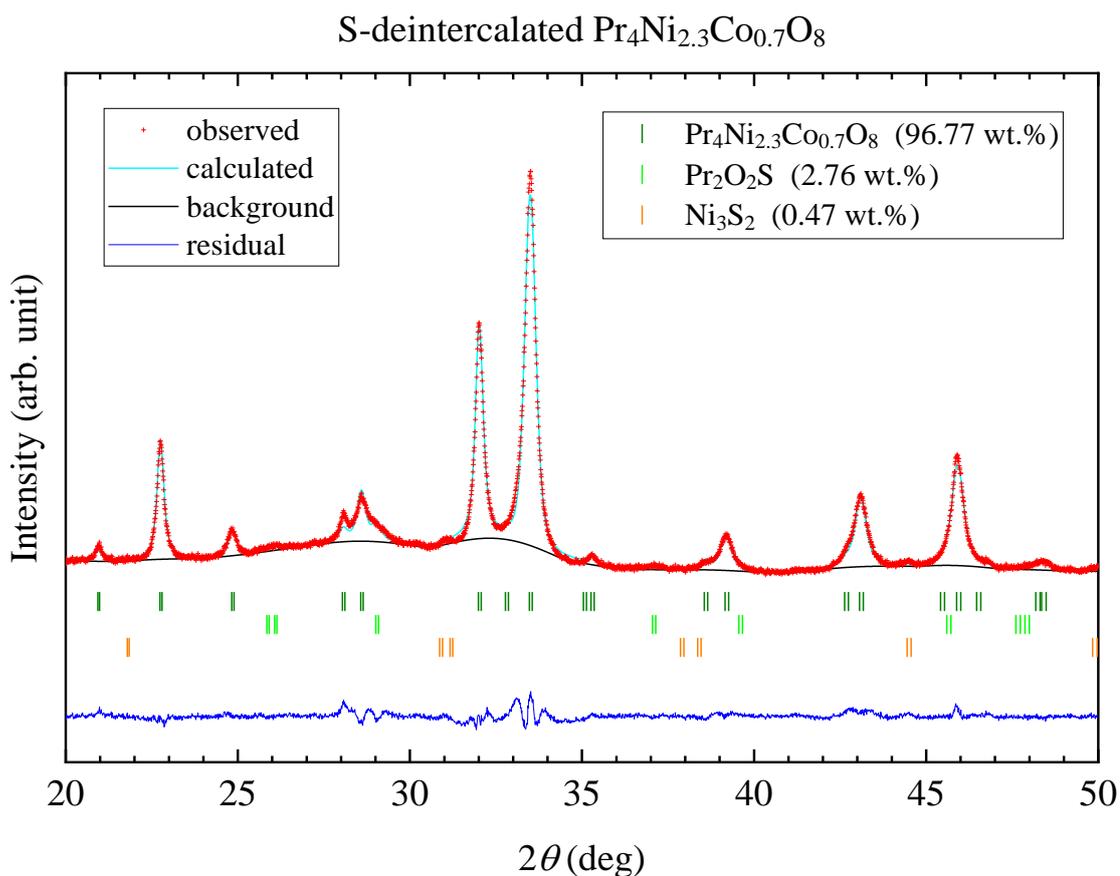


Fig.A-1-10. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-15. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.15}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43463(5)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29864(5)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.12693(11)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1301(3)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.57\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.43$, $R_B = 6.03\%$, $R_F = 5.20\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93599(12)\text{\AA}$, $c = 25.4688(9)\text{\AA}$

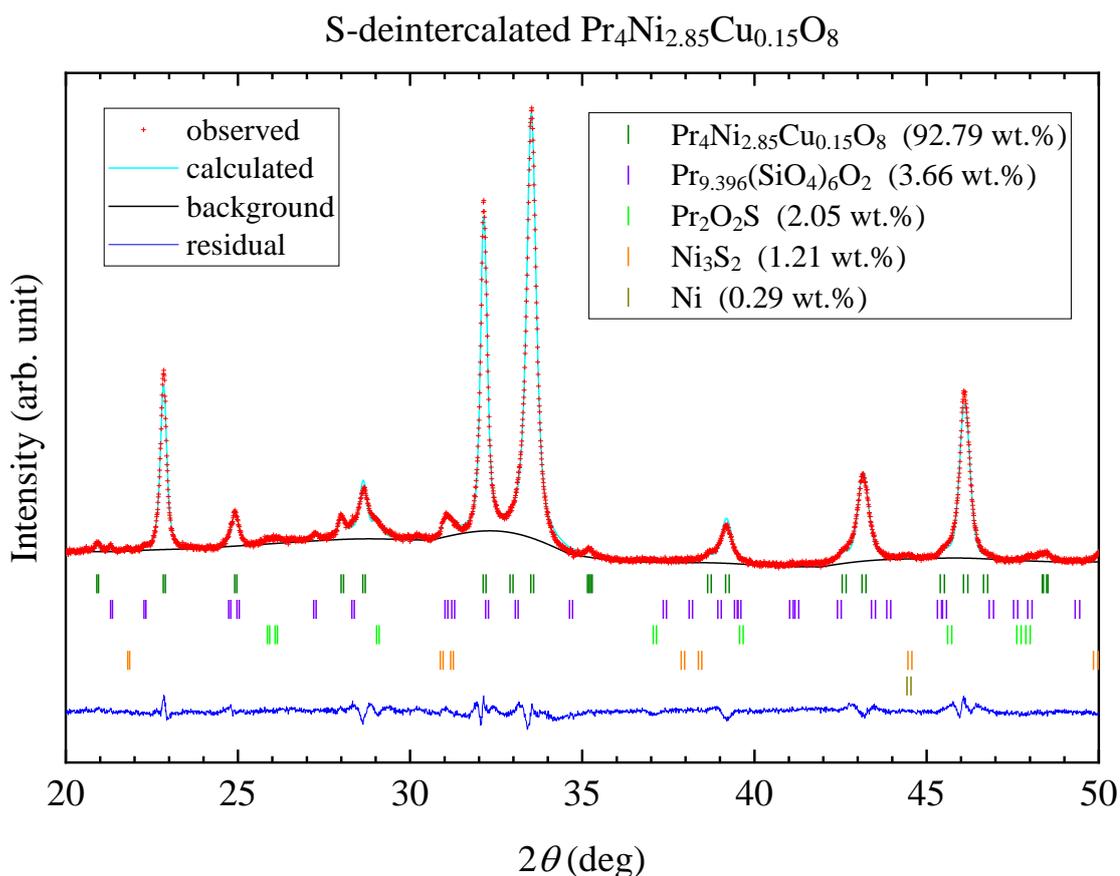


Fig.A-1-11. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.15}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

TableA-1-16. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	0.43429(6)	0.873
Pr(2)	$4e$	1	0	0	0.29953(6)	0.863
T(1)	$2a$	1	0	0	0	0.740
T(2)	$4e$	1	0	0	0.12933(16)	0.853
O(1)	$4c$	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	$8g$	1	0	1/2	0.1375(4)	1.184
O(3)	$4d$	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.64\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.44$, $R_B = 6.93\%$, $R_F = 6.89\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.94020(14)\text{\AA}$, $c = 25.4598(11)\text{\AA}$

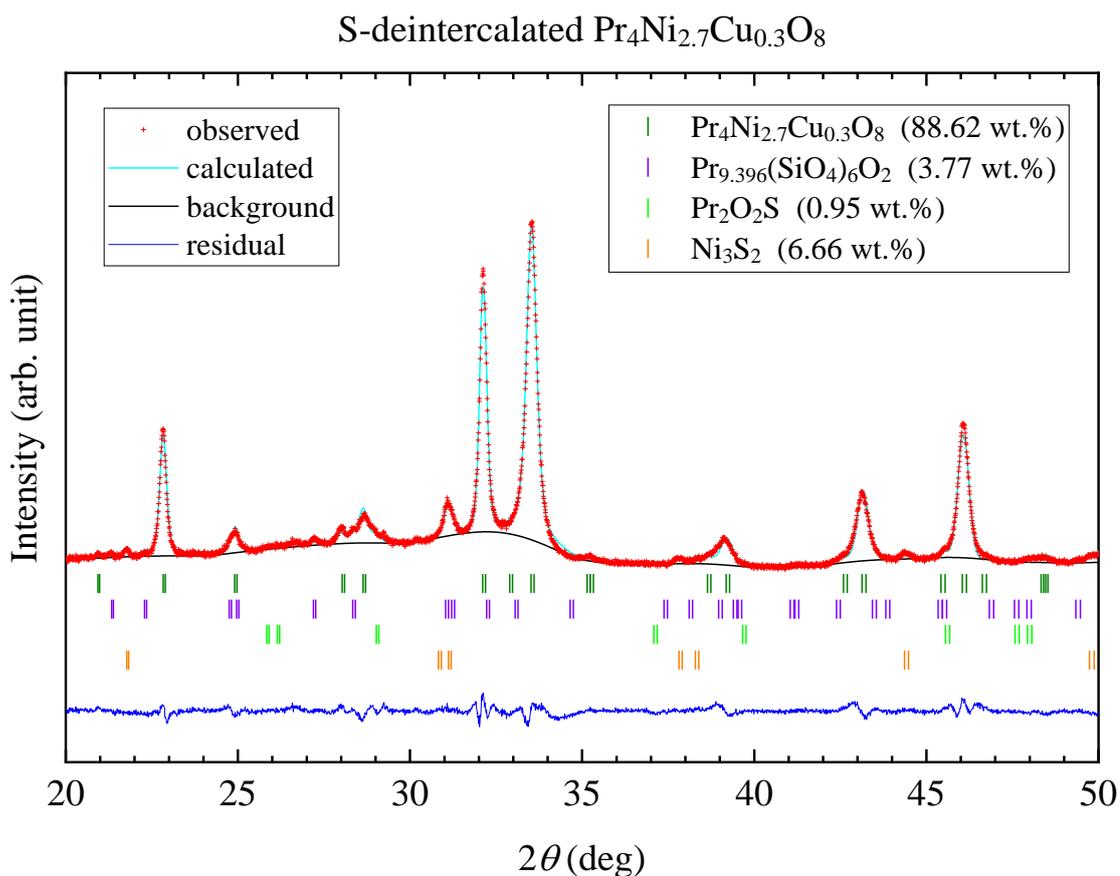


Fig.A-1-12. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。

A-2 S-intercalated 相を含めないリートベルト解析

本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の $\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$ の試料について、当初の解析(発表論文 (2), (3) に掲載済みのデータを含む)では不純物相 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ を多相リートベルト解析に含めていなかった。メインフェーズの $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ と不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ は結晶構造が非常に良く似ている[ii] ため、格子定数の精密化が困難であるか、あるいは精密化できてもパラメータの誤差が増大し、解析の信頼性が低下すると考えたためである。その代わりに、プロファイル中で不純物相のメインピークに該当する部分を解析範囲から除外してリートベルト解析を行った。この不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ は電気伝導性の観点からは半導体であると考えられる[iii] ため金属伝導には寄与せず、そのため金属伝導が本物質 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の本質であることに反論する要素とならなかったため、当初の解析ではこの不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ の体積分率などの詳細な議論を行わなかった。

一方、本論文では、誤差が増大することを承知の上で、不純物相の体積分率を求める目的でこの不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ を多相リートベルト解析に含めた。これは発表論文 (1) の査読において、回折プロファイルにて検出された不純物相の割合は定量的に評価すべき、との意見を頂いたことによる。これは $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) に対する直接的なコメントではなかったものの、同様に XRD で検出されるレベルの不純物は定量評価するべきと判断したため、本論文ではこの不純物を含めたリートベルト解析を行い、これを最終的な解析結果として本論文および Appendix A-1 節にそのデータを掲載した。

また、同様に XRD プロファイルにおいて不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ を有意に含むと考えられる $\text{M}_x = \text{Ti}_{0.15}$, $\text{Co}_{0.5}$ に対しても、この不純物を含めたリートベルト解析を行った。これらの試料はメインフェーズ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の (110) ピークと (107) ピークの間に回折強度の残差が大きく表れており、ここはちょうど不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ のメインピークに該当する。

なお、 $\text{M}_x = \text{Ti}_{0.1}$ も不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ を有意に含むように見えるが、これを多相リートベルト解析に含めるとメインフェーズの (110) ピークと (107) ピーク間に不自然な計算強度が現れてしまい、不純物 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{S}_y$ の含有量を合理的に決定できなかった。これは不純物の含有量が非常に少ないために多相リートベルト解析が困難であるか、あるいは不純物ではなく結晶性の悪化によるバックグラウンド増大で説明できる可能性がある。

以下 Appendix A-2 節では、当初の解析結果、すなわち S-intercalated 相を含めないリートベルト解析の結果を掲載する。これは発表論文 (2), (3) に掲載済みのデータを含む。

そして、これを最終的な解析結果、すなわち S-intercalated 相を含めたリートベルト解析結果と比較検討する。これは本論文および Appendix A-1 節に掲載したデータである。

$M_x = Co_{0.5}$ の試料では、当初の解析と最終的な解析とで、格子定数や結晶構造パラメータなどはすべて標準誤差の範囲内で一致していることが分かる。そのため、この解析結果について異論の余地はないと考えられる。

一方、 $M_x = Ti_{0.15}, Ti_{0.2}$ の試料では、当初の解析と最終的な解析とで、格子定数や結晶構造パラメータなどの一部が標準誤差の範囲を超えて異なる値に精密化されていることが分かる。このような定量的な差異のみならず、両者の解析結果の間には、元素置換による c 軸長の変化の傾向について定性的な違いが見られる。しかし、いずれの解析結果を信頼するにせよ、これは本論文での考察を変更するものではない。

すなわち、 a 軸長が元素置換に伴い増加する傾向があることが、両方の解析に共通して確認できる。これは本物質へのキャリアドープを示唆しており、実際に XANES や Seebeck から同様のことが示唆されている。つまり、元素置換に伴い系統的な a 軸長の変化およびキャリアドープが示唆されていることから、目的通り Ni サイトへの Ti 元素置換が行われていることが分かる。これは定量的な格子定数の違いはあっても定性的には一致した傾向であり、いずれの解析においても共通した結論である。

一方、 c 軸長は過剰酸素、特に NiO_2 面の頂点位置に存在する頂点酸素 O_{ap} により影響を受けやすいことが知られている[iv]。特に $M = Ti$ の系ではこの頂点酸素が多量に存在する可能性があることは、他の元素をドープした場合よりも c 軸長が有意に長くなるという実験結果から示唆されており、本論文での考察でも述べた通りである。そのために c 軸長は必ずしも元素置換に伴い系統的な変化をしない可能性がある。

すなわち、過剰酸素が無ければ c 軸長は元素置換に伴い系統的な変化をするはずである。特にドープのイオン半径と格子体積の関係から、元素置換に伴い c 軸長は減少することが期待され、これは他の元素をドープした系で実際に観測されている。しかし、過剰酸素が含まれることにより元素置換とは別の要因で c 軸長が変化することになる。この c 軸長の変化量は試料中に含まれる過剰酸素の量に依存するが、これは元素置換量とは必ずしも相関しない可能性がある。すなわち、過剰酸素の量が元素置換量とともに増加するか減少するか、あるいは元素置換量には関係なく他の要因で決まるのか、を予想するのは困難である。

現時点では、当初の解析と最終的な解析のどちらがより物理的に妥当な結果かを判断することはできない。両者の解析結果の間の最も大きな違いは c 軸長の変化の傾向であり、これを調べるためには過剰酸素の定量的な分析が必要である。この点は本研究では十分な検証が行えなかったため、今後の課題として詳細に調べていく必要がある。

TableA-2-1. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.15}$) 試料の結晶構造パラメータ。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

Atom	mW	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43434(8)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29956(8)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.12411(18)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1310(5)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 3.07\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.89$, $R_B = 9.33\%$, $R_F = 7.24\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93327(17)\text{\AA}$, $c = 25.6971(13)\text{\AA}$

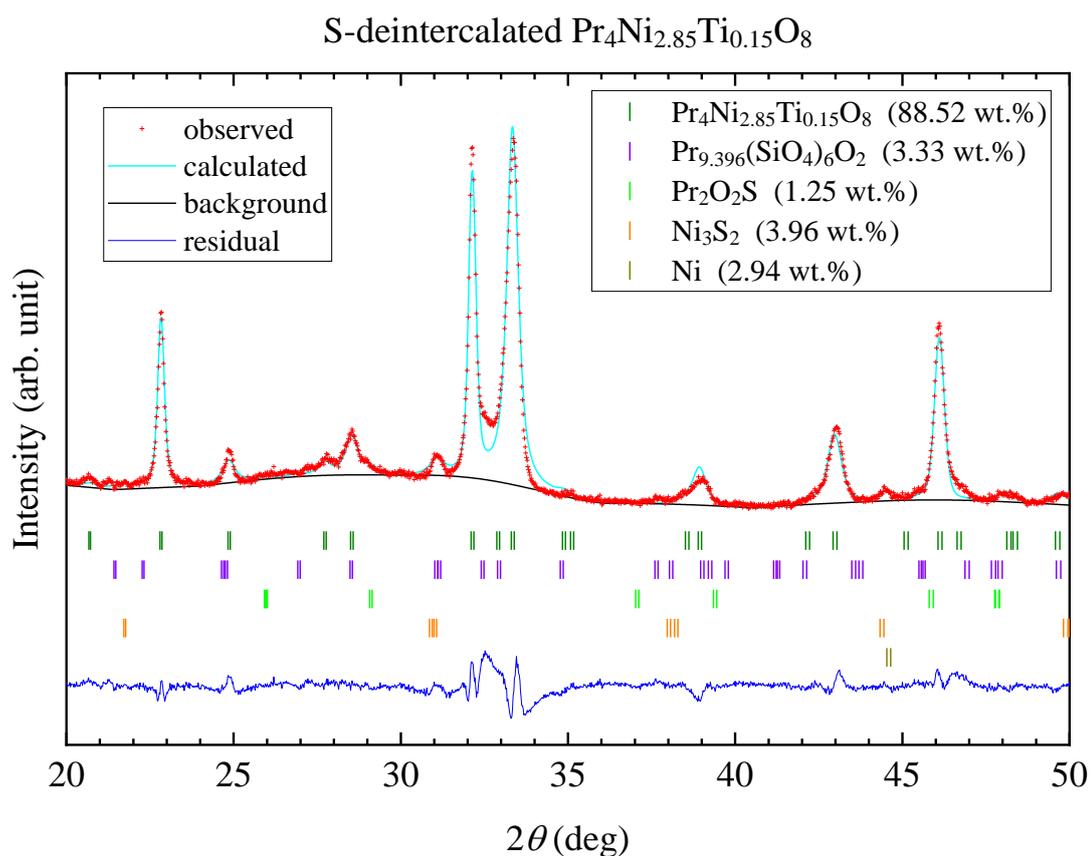


Fig.A-2-1. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.15}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

TableA-2-2. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) 試料の結晶構造パラメータ。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43376(8)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29834(8)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.1262(2)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1338(5)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 3.14\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.60$, $R_B = 11.74\%$, $R_F = 6.99\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.93404(18)\text{\AA}$, $c = 25.6880(16)\text{\AA}$

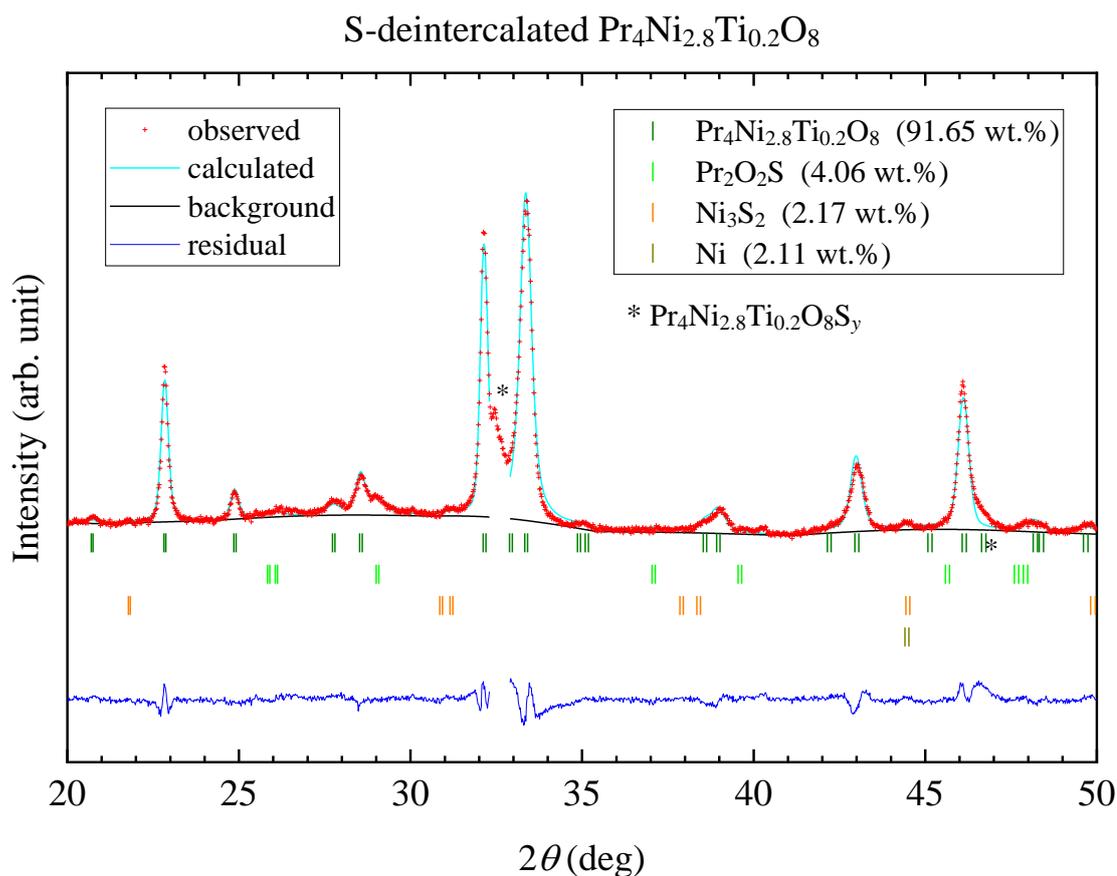


Fig.A-2-2. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

TableA-2-3. XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

Atom	mW	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43391(13)	0.873
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29852(13)	0.863
T(1)	2a	1	0	0	0	0.740
T(2)	4e	1	0	0	0.1259(3)	0.853
O(1)	4c	1	0	1/2	0	1.026
O(2)	8g	1	0	1/2	0.1306(8)	1.184
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.974

$R_{\text{wp}} = 2.95\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 0.62$, $R_B = 7.51\%$, $R_F = 5.92\%$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.9442(4)\text{\AA}$, $c = 25.469(3)\text{\AA}$

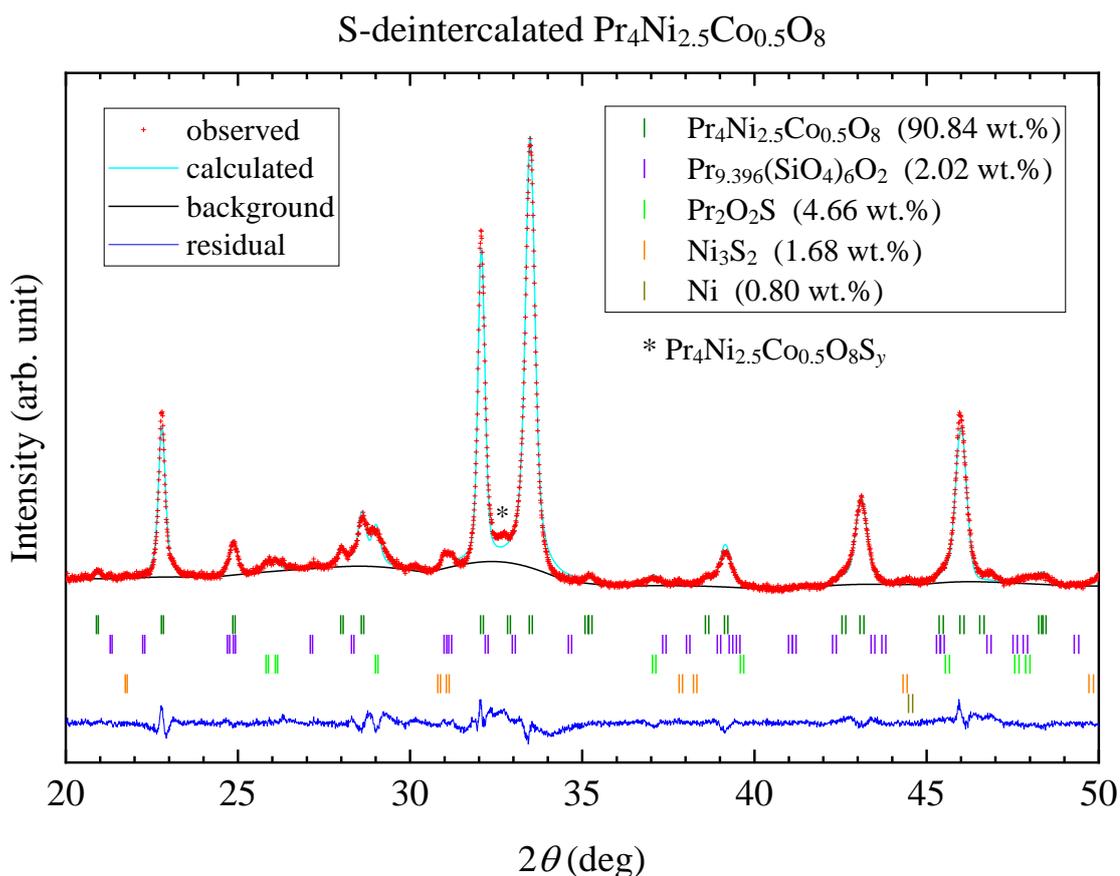


Fig.A-2-3. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の XRD パターンのリートベルト解析フィッティング。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

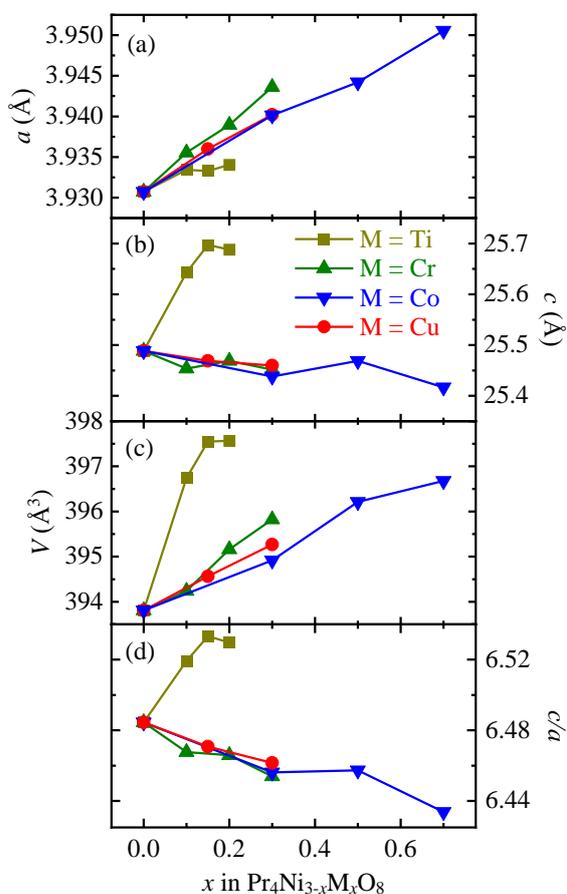


Fig. A-2-4 S-deintercalated $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の (a) a 軸長、(b) c 軸長、(c) 格子体積 V 、(d) 格子定数比 c/a の元素置換による変化。(S-intercalated 相を含めないリートベルト解析による)

[ii] Synchrotron X-ray Diffraction and High-Pressure Electrical Resistivity Studies for High- T_c Candidate $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8$.
M. Uehara, K. Kobayashi, H. Yamamoto, A. Nakata, K. Wakiya, I. Umehara, J. Gouchi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114605 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.114605>

[iii] The First Observation of Metallic Behaviour in $\text{Nd}_{3.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_8$.
A. Nakata, S. Yano, H. Yamamoto, S. Sakura, Y. Kimishima, and M. Uehara, Adv. Condens. Matter Phys. **2016**, 5808029 (2016).
DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5808029>

[iv] Reduction dependence of superconductivity in the end-member T' cuprates.
O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito, Physica C **469**, 940 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.105>

B 元素置換以外のパラメータと物性変化の相関

B-1 着目するパラメータ

本研究では、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ に対して、ドーパント元素 M と元素置換量 x を主なパラメータとして様々な物性変化を確認・考察した。すなわち、元素置換とともに物性がどのように変化するかを中心に議論した。ここでは、元素置換以外のパラメータとこれらの物性変化の間に相関があるかどうかを検証する。すなわち、これまで議論してきた物性が、元素置換以外のパラメータによって説明できるかどうかに着目する。元素置換以外のパラメータとして、特にドーパント元素 M および元素置換量 x と相関の見られなかった以下のパラメータを取り上げる。

- $v.f.[\text{Ni}] + v.f.[\text{Ni}_3\text{S}_2]$
XRD パターンのリートベルト解析により求められた、試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni , Ni_3S_2) の体積分率の和。v.f. は volume fraction の略である。
- $H(107) / H(110)$
XRD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比。

これらのパラメータを用いて、着目する物性として以下を取り上げる。

- $\rho[290\text{K}]$
室温 (290K) における電気抵抗率 ρ の値。290 K まで測定されていない試料に対しては、測定した範囲内で最も高い温度の値を用いた (283~288 K 程度)。
- θ, C, χ_0
磁化率の温度変化を Curie-Weiss 則でフィッティングする際に用いられたパラメータであり、それぞれ Weiss 温度、Curie 定数、磁化率の定数項を表す。

酸素欠損やゼーベック係数に関しては、測定した試料数が少なく相関係数の信頼性が落ちるため、ここでは取り扱わなかった。

これらのパラメータ間の散布図と相関係数を以下に示す。
また、以下の散布図における凡例を右に示す。

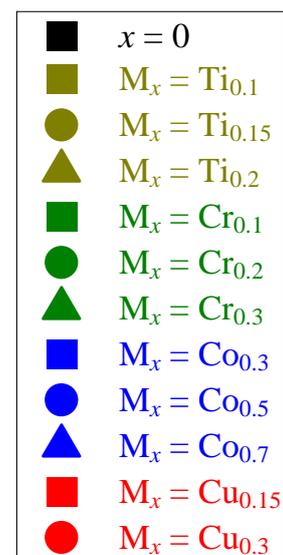


Fig. B-1-1 散布図の凡例。

B-2 散布図と相関係数

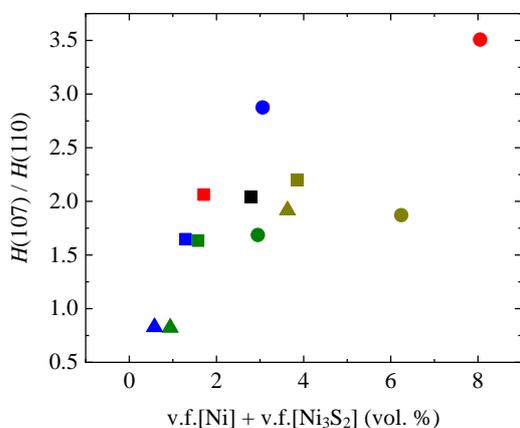


Fig. B-2-1 試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni, Ni₃S₂) の体積分率の和と、(110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比の相関。
相関係数 0.88
本文中で述べたように強い正の相関がある。

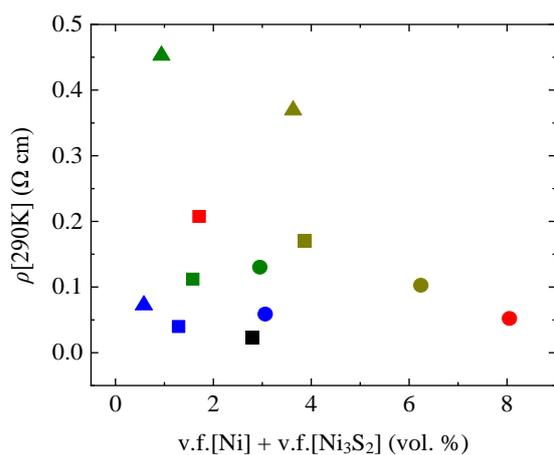


Fig. B-2-2 試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni, Ni₃S₂) の体積分率の和と、室温 (290K) における電気抵抗率 ρ の値の相関。
相関係数 -0.18
相関はほとんど確認できない。

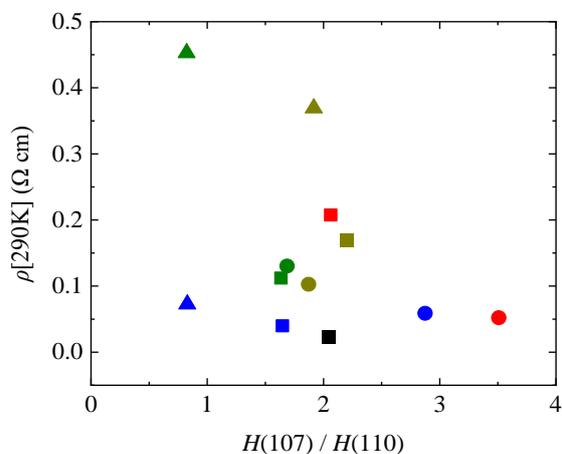


Fig. B-2-3 (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比と、室温 (290K) における電気抵抗率 ρ の値の相関。
相関係数 -0.42
相関はほとんど確認できない。

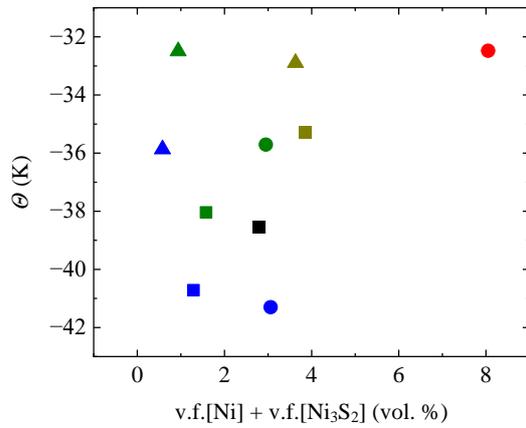


Fig. B-2-4 試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni, Ni₃S₂) の体積分率の和と、Weiss 温度 θ の相関。

相関係数 0.38

相関はほとんど確認できない。

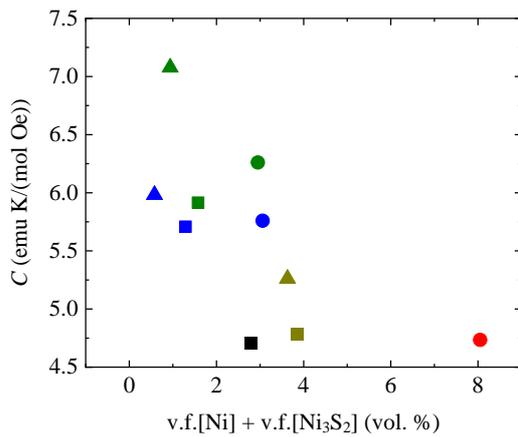


Fig. B-2-5 試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni, Ni₃S₂) の体積分率の和と、Curie 定数 C の相関。

相関係数 -0.66

不純物が多いほど C が小さい傾向があるが、物理的な意味は明確ではない。

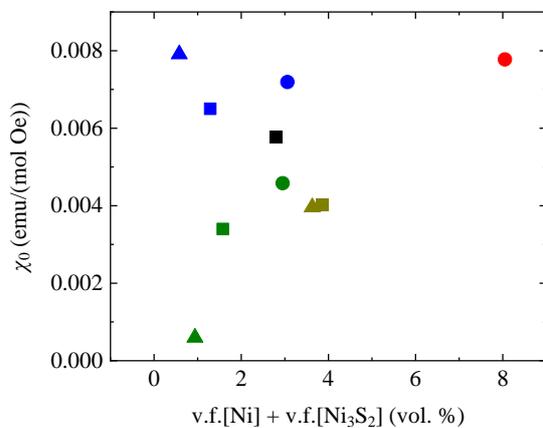


Fig. B-2-6 試料中に含まれる金属的な不純物 (Ni, Ni₃S₂) の体積分率の和と、磁化率の定数項 χ_0 の相関。

相関係数 0.33

相関はほとんど確認できない。

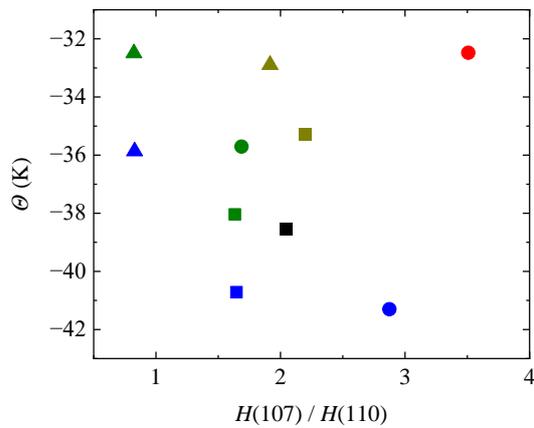


Fig. B-2-7 (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比と、Weiss 温度 θ の相関。
相関係数 -0.07
相関はほとんど確認できない。

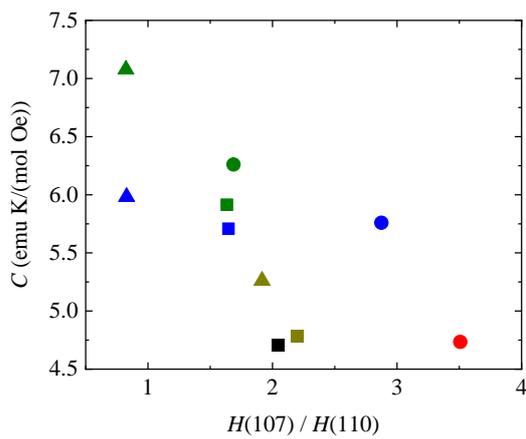


Fig. B-2-8 (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比と、Curie 定数 C の相関。
相関係数 -0.68
ピークのブロードニングが大きいほど C が小さい傾向があるが、物理的な意味は明確ではない。

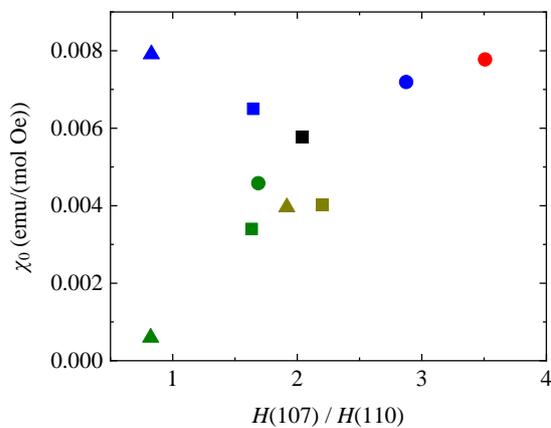


Fig. B-2-9 (110) ピークと (107) ピークの半値全幅 FWHM の比と、磁化率の定数項 χ_0 の相関。
相関係数 0.48
ピークのブロードニングが大きいほど χ_0 が大きい傾向があるが、物理的な意味は明確ではない。

C 粉末中性子回折パターンのリートベルト解析

C-1 等方性原子変位パラメータ B を用いた解析

Table C-1-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のリートベルト解析における結晶構造パラメータ

Atom	mW	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Pr(1)	$4e$	1	0	0	$z(\text{Pr1})$	$B(\text{Pr})$
Pr(2)	$4e$	1	0	0	$z(\text{Pr2})$	$B(\text{Pr})$
Ni(1)	$2a$	$1 - g(\text{M1})$	0	0	0	$B(\text{Ni})$
M(1)	$2a$	$g(\text{M1})$	0	0	0	$B(\text{Ni})$
Ni(2)	$4e$	$1 - g(\text{M2})$	0	0	$z(\text{Ni2})$	$B(\text{Ni})$
M(2)	$4e$	$g(\text{M2})$	0	0	$z(\text{M2}) = z(\text{Ni2})$	$B(\text{Ni})$
O(1)	$4c$	$g(\text{O1})$	0	1/2	0	$B(\text{O})$
O(2)	$8g$	$g(\text{O2})$	0	1/2	$z(\text{O2})$	$B(\text{O})$
O(3)	$4d$	$g(\text{O3})$	0	1/2	1/4	$B(\text{O})$

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

酸素サイトの占有率について、解析の初期段階ではすべての酸素サイトの占有率を精密化した。その結果として欠損がないと判断された場合、すなわち、標準誤差の範囲内で占有率が 1 となる酸素サイトについては、最終的な解析では占有率を 1 に固定して解析を行った。これはリートベルト解析では、モデルに過剰なパラメータを加えた場合には信頼性が低下するため、不必要なパラメータの精密化は行わずに、必要なパラメータの精密化した値への信頼性を保証するためである。

ここでは、結晶構造パラメータなどの数表に関しては、【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】と【欠損のない酸素サイトの占有率を 1 に固定した解析】の両方の結果を掲載する。これは最終的に固定したパラメータがどの程度の標準誤差を持っているのかを示すためである。

一方、NPD プロファイルのフィッティング図形や、(差分)フーリエ合成マップについては、両方で結果が正確に一致しているため、最終的な解析における結果のみを掲載する。

Ni(1)およびNi(2)サイトにはドーパントMが固溶している。これらのドーパントサイトはM(1), M(2)と表す。これらの固溶サイトについて、以下の制約条件を設ける。なお、Ni(1)サイトにおける占有率 g を $g(\text{Ni}1)$ のように表すこととする。

- $g(\text{Ni}1) + g(\text{M}1) = 1$ Ni(1) と M(1) を合わせて占有率は1とする。
- $g(\text{Ni}2) + g(\text{M}2) = 1$ Ni(2) と M(2) を合わせて占有率は1とする。
- $g(\text{M}1) + 2g(\text{M}2) = x$ Mの総量は、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の仕込み比 x に等しい。
- $z(\text{M}2) = z(\text{Ni}2)$ Ni(2) と M(2) の原子座標は同じとする。
- $B(\text{M}1) = B(\text{Ni}1)$ Ni(1) と M(1) の原子変位パラメータは同じとする。
- $B(\text{M}2) = B(\text{Ni}2)$ Ni(2) と M(2) の原子変位パラメータは同じとする。

その他のパラメータに対する制約条件は以下の通り。

- 占有率 g
Pr(1), Pr(2) サイトは1に固定。重元素であるPr原子の欠損は無視しうると考えられる。
O(1)~O(3) サイトは占有率を精密化する。ただし占有率は1を超えない。
- 原子座標
サイト対称性より、Pr(1), Pr(2), Ni(2), O(2) の z 座標以外は固定。
- 原子変位パラメータ B
同一元素の B は異なるサイトでも同じ値に固定する。
 $B(\text{Pr}1) = B(\text{Pr}2)$, $B(\text{Ni}1) = B(\text{Ni}2)$, $B(\text{O}1) = B(\text{O}2) = B(\text{O}3)$

なお、制約条件によって値が決まるパラメータには、最終的な結果において誤差を併記していない。これは、これらのパラメータに誤差を併記すると、過剰なパラメータを設定した最小二乗法を行った表現になってしまうためである。

i. 占有率 g

Co(1), Ni(2), Co(2) の占有率は、Ni(1) の占有率によって値が決定される。

ii. 原子座標 z

Co(2) の原子座標は、Ni(2) の原子座標と同一に固定されている。

iii. 等方性原子変位パラメータ B

$B(\text{Pr}1)$, $B(\text{Ni}1)$, $B(\text{O}1)$ のみが独立なパラメータである。

TableC-1-2 NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相の体積分率(vol. %)。

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$
$x = 0$	91.56	2.54	5.90	0.00
$\text{Cr}_{0.3}$	94.19	0.00	5.81	0.00
$\text{Co}_{0.3}$	93.78	3.14	3.08	0.00
$\text{Co}_{0.5}$	96.52	2.46	1.02	0.00
$\text{Co}_{0.7}$	90.12	2.85	0.79	6.25
$\text{Cu}_{0.3}$	87.81	7.28	4.91	0.00

TableC-1-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1), M(2) の占有率と、ドーパ量 x に対する割合

M_x	$g(\text{M1})$	$g(\text{M2})$	$g(\text{M1})/x$	$2g(\text{M2})/x$
$\text{Cr}_{0.3}$	0.178(2)	0.0612(11)	0.593(7)	0.408(7)
$\text{Co}_{0.3}$	0.1924(16)	0.0538(8)	0.641(5)	0.359(5)
$\text{Co}_{0.5}$	0.2335(17)	0.1332(8)	0.467(3)	0.533(3)
$\text{Co}_{0.7}$	0.2919(16)	0.2040(8)	0.417(2)	0.583(2)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.249(5)	0.026(3)	0.83(2)	0.17(2)

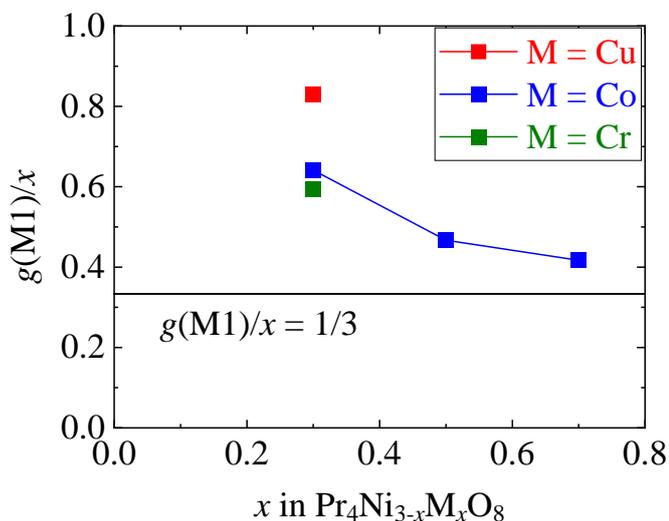


Fig. C-1-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1)の占有率 $g(\text{M1})$ を、ドーパ量 x に対する割合として図示した。 $g(\text{M1})/x = 1/3$ は、ドーパントが M(1), M(2) 両サイトを完全に均等に占有した場合の値である。(サイト多重度が M(1), M(2) でそれぞれ 2, 4 なので、完全に均等に分布した場合、 $1/3$ が M(1)サイトに、 $2/3$ が M(2)サイトを占有する。)

TableC-1-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素サイト O(1), O(2), O(3) の欠損率と、試料全体の酸素欠損量 δ および酸素欠損により Ni 原子 1 個あたりにドーピングされる電子数 $2\delta/(3-x)$

M_x	$1-g(\text{O1})$	$1-g(\text{O2})$	$1-g(\text{O3})$	δ	$2\delta/(3-x)$
$x=0$	0	0	0	0	0
$\text{Cr}_{0.3}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.3}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.5}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.7}$	0.0036(16)	0	0.0027(18)	0.013(7)	0.011(6)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.0256(16)	0	0	0.051(3)	0.038(2)

なお、これらの表中で単に 0 と表記しているのは、リートベルト解析において標準誤差の範囲内で 0 に収束することを確認したパラメータに対し、最終的な解析において値を 0 に固定して解析したことを意味する。標準誤差は 10^{-3} のオーダーであり、すなわちこれらの値について、0.00 の位までは値が保証されていると見なしてよい。

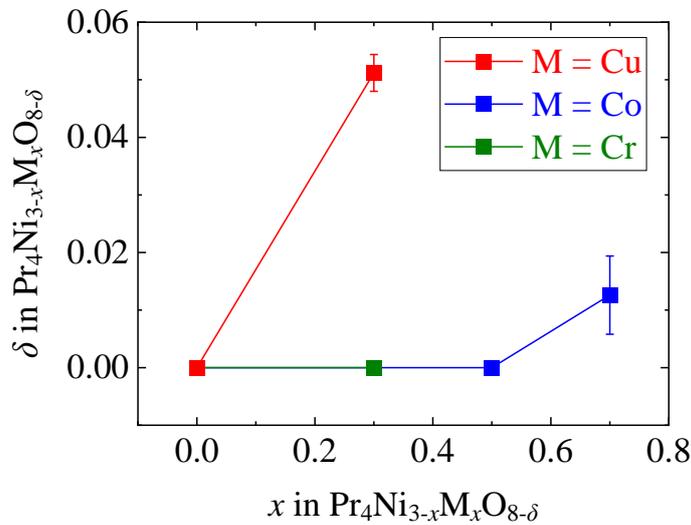


Fig. C-1-2 リートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素欠損量 δ 。

C-1-1 $x = 0$

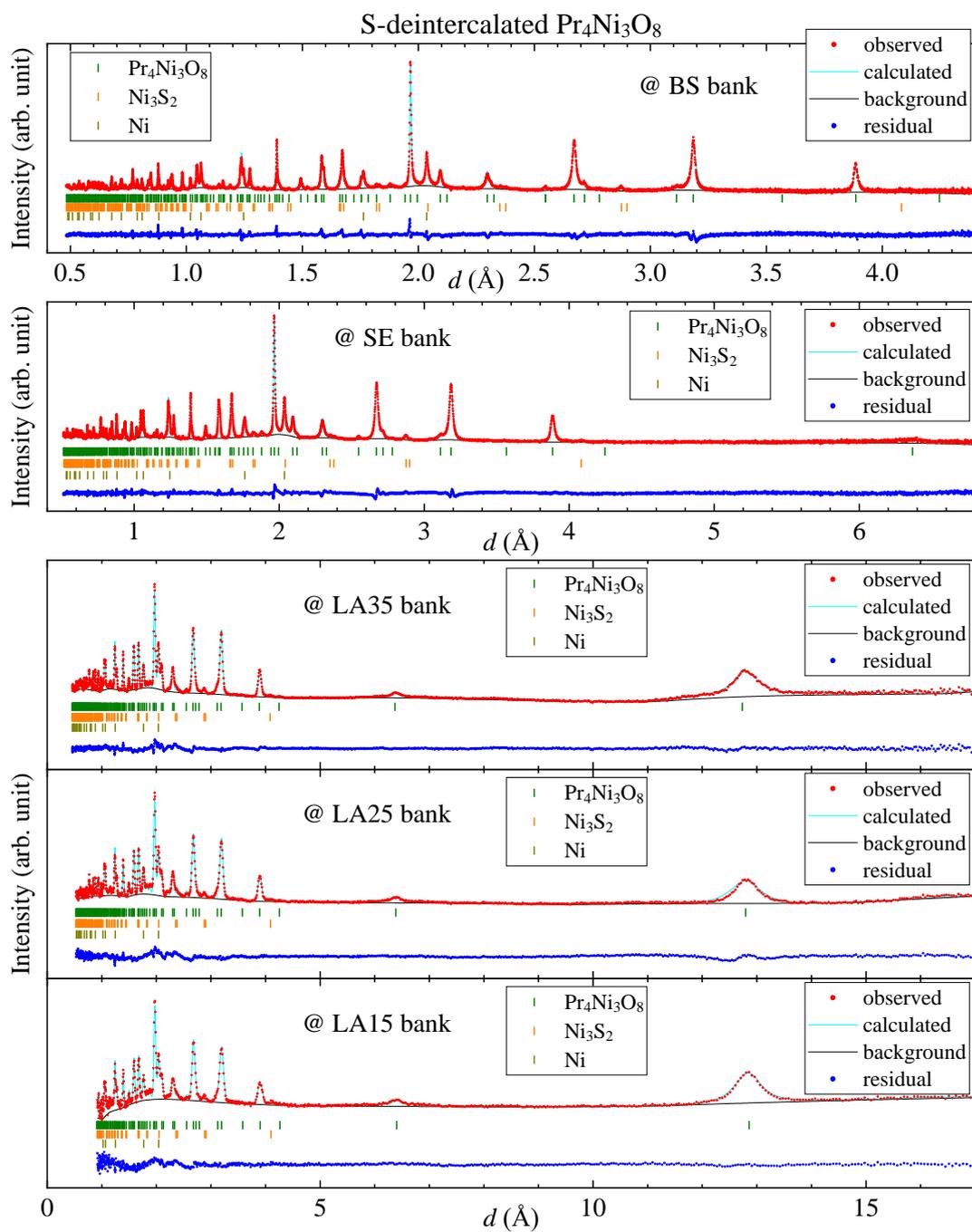


Fig. C-1-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の NPD プロファイルと、リートベルト解析によるフィッティング。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-5. Pr₄Ni₃O₈ の NPD パターンのリートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	6.58	2.57	7.96	6.48	3.10	7.59	6.42
SE	7.33	2.71	5.10	4.33	1.89	6.18	5.09
LA35	9.24	3.04	4.11	3.13	1.35	4.59	3.68
LA25	6.70	2.59	4.85	4.09	1.87	6.36	6.50
LA15	2.92	1.71	4.05	4.50	2.37	6.62	9.26

TableC-1-6. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、Pr₄Ni₃O₈ 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43440(5)	0.089(10)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29613(4)	0.089
Ni(1)	2a	1	0	0	0	0.640(7)
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12310(2)	0.640
O(1)	4c	1.0000(19)	0	1/2	0	0.501(6)
O(2)	8g	1.0000(16)	0	1/2	0.12629(3)	0.501
O(3)	4d	1.000(2)	0	1/2	1/4	0.501

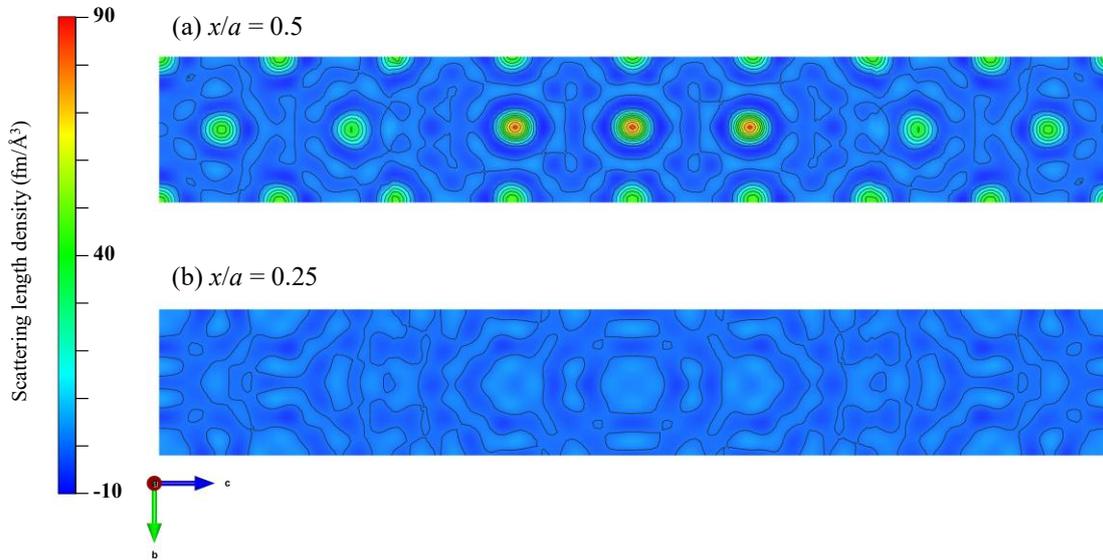
$R_{wp} = 5.60\%$, $R_e = 2.13\%$, $S = R_{wp}/R_e = 2.63$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.932487(8) \text{\AA}$, $c = 25.48266(14) \text{\AA}$

TableC-1-7. Pr₄Ni₃O₈ 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (Å)	c (Å)	wt. %	vol. %	mol. %
Pr ₄ Ni _{3-x} M _x O ₈	3.932487(8)	25.48266(14)	90.87	91.56	44.69
Ni ₃ S ₂	5.7516(3)	7.1323(8)	2.02	2.54	3.59
Ni	3.52729(2)	3.52729(2)	7.11	5.90	51.72

(A)



(B)

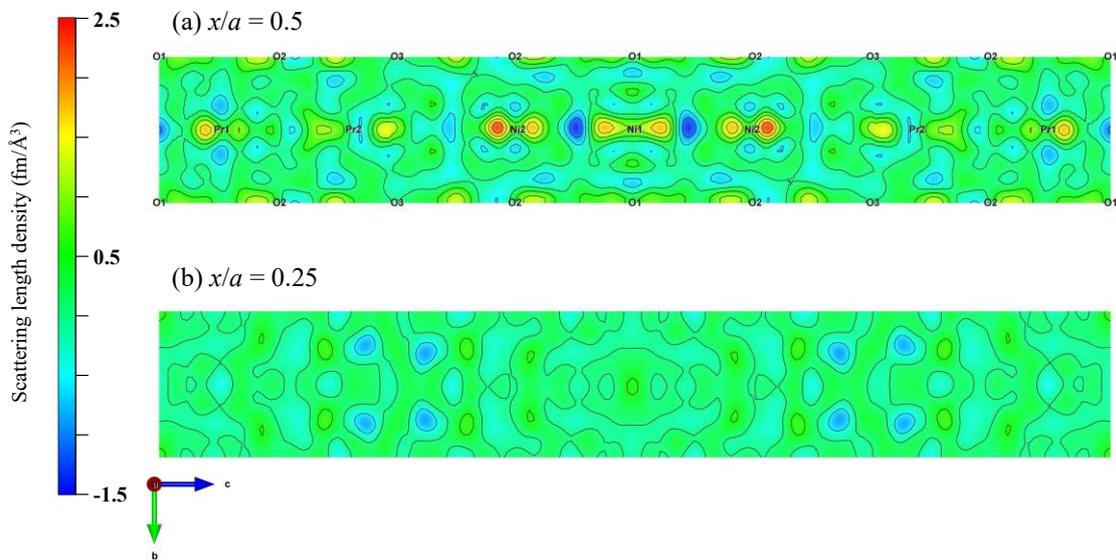


Fig.C-1-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-8. Pr₄Ni₃O₈ の NPD パターンのリートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	6.58	2.57	7.96	6.48	3.10	7.59	6.42
SE	7.33	2.71	5.10	4.33	1.89	6.18	5.09
LA35	9.22	3.04	4.11	3.13	1.35	4.59	3.68
LA25	6.69	2.59	4.85	4.09	1.87	6.36	6.50
LA15	2.91	1.71	4.05	4.50	2.37	6.63	9.26

TableC-1-9. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、Pr₄Ni₃O₈ 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43440(5)	0.089(10)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29613(4)	0.089
Ni(1)	2a	1	0	0	0	0.640(6)
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12310(2)	0.640
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.500(5)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12629(3)	0.500
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.500

$R_{wp} = 5.60\%$, $R_e = 2.13\%$, $S = R_{wp}/R_e = 2.63$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.932487(8) \text{\AA}$, $c = 25.48266(14) \text{\AA}$

TableC-1-10. Pr₄Ni₃O₈ 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (Å)	c (Å)	wt. %	vol. %	mol. %
Pr ₄ Ni _{3-x} M _x O ₈	3.932487(8)	25.48266(14)	90.87	91.56	44.69
Ni ₃ S ₂	5.7516(3)	7.1323(8)	2.02	2.54	3.59
Ni	3.52729(2)	3.52729(2)	7.11	5.90	51.72

C-1-2 $M_x = \text{Cr}_{0.3}$

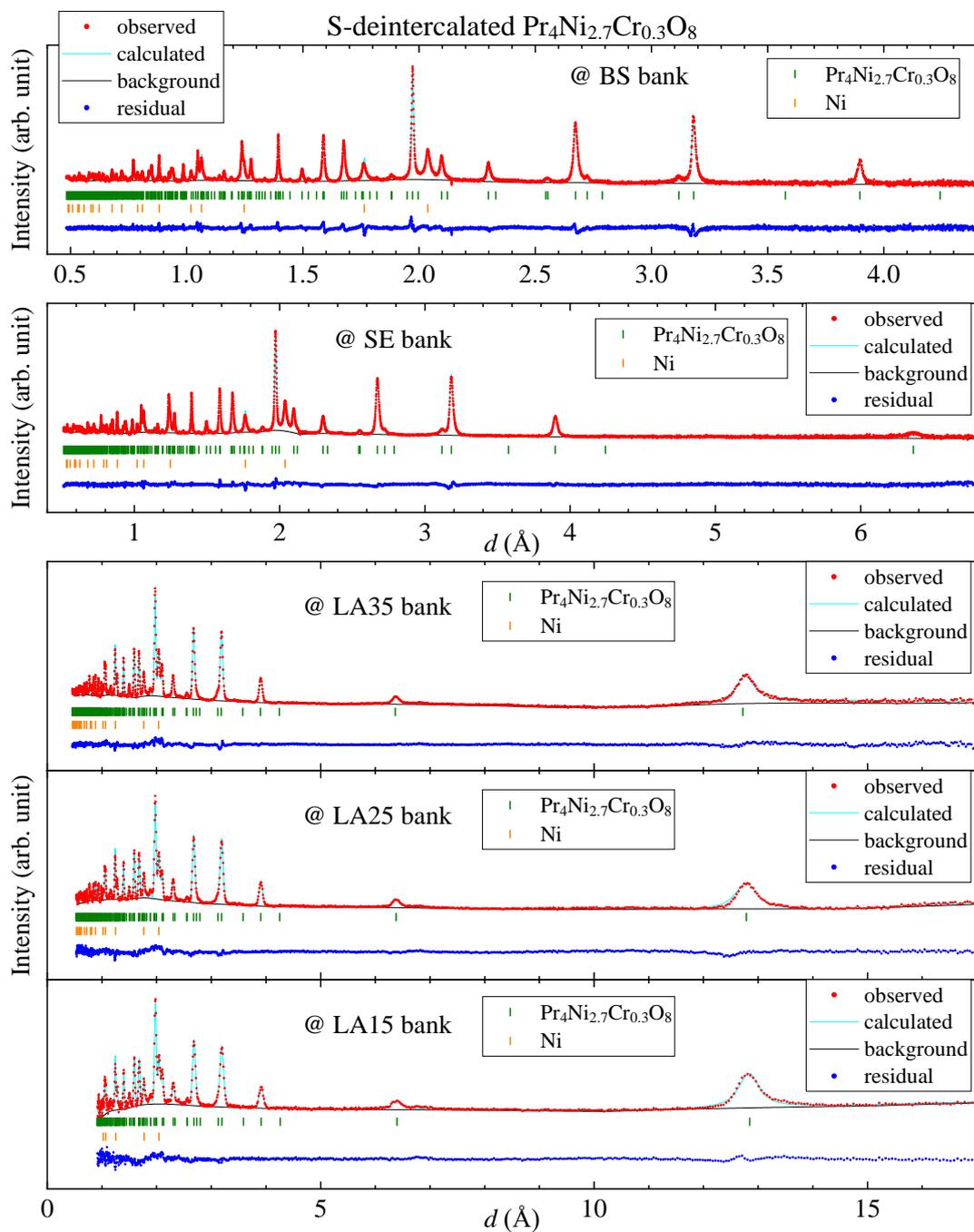


Fig. C-1-5 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-11. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.52	2.55	8.61	7.37	3.37	5.90	5.55
SE	8.14	2.85	5.68	5.21	1.99	6.61	5.41
LA35	9.18	3.03	4.40	3.47	1.45	5.01	4.34
LA25	5.57	2.36	4.88	4.45	2.07	6.17	9.90
LA15	2.49	1.58	4.32	4.56	2.74	5.29	6.97

TableC-1-12. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43402(5)	0.351(10)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29748(4)	0.351
Ni(1)	2a	0.820(2)	0	0	0	0.726(7)
Cr(1)	2a	0.180	0	0	0	0.726
Ni(2)	4e	0.9399	0	0	0.12328(2)	0.726
Cr(2)	4e	0.0601	0	0	0.12328	0.726
O(1)	4c	1.0000(17)	0	1/2	0	0.507(6)
O(2)	8g	1.0000(14)	0	1/2	0.12672(3)	0.507
O(3)	4d	1.0000(18)	0	1/2	1/4	0.507

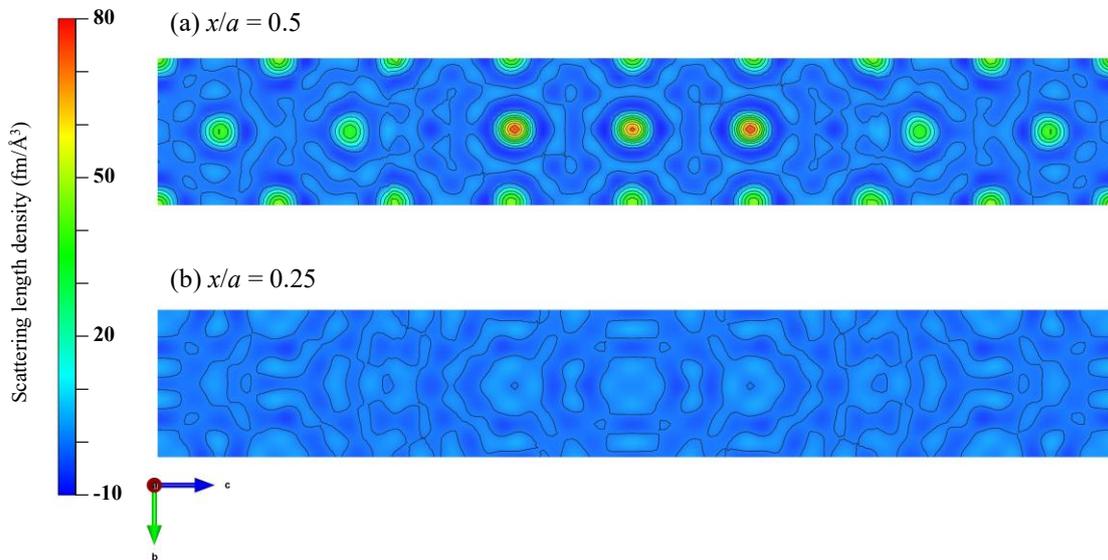
$$R_{\text{wp}} = 6.08 \%, R_{\text{e}} = 2.29 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.66$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.944494(9) \text{ \AA}$, $c = 25.46066(12) \text{ \AA}$

TableC-1-13. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.944494(9)	25.46066(12)	93.05	94.24	64.47
Ni	3.52945(2)	3.52945(2)	6.95	5.76	35.53

(A)



(B)

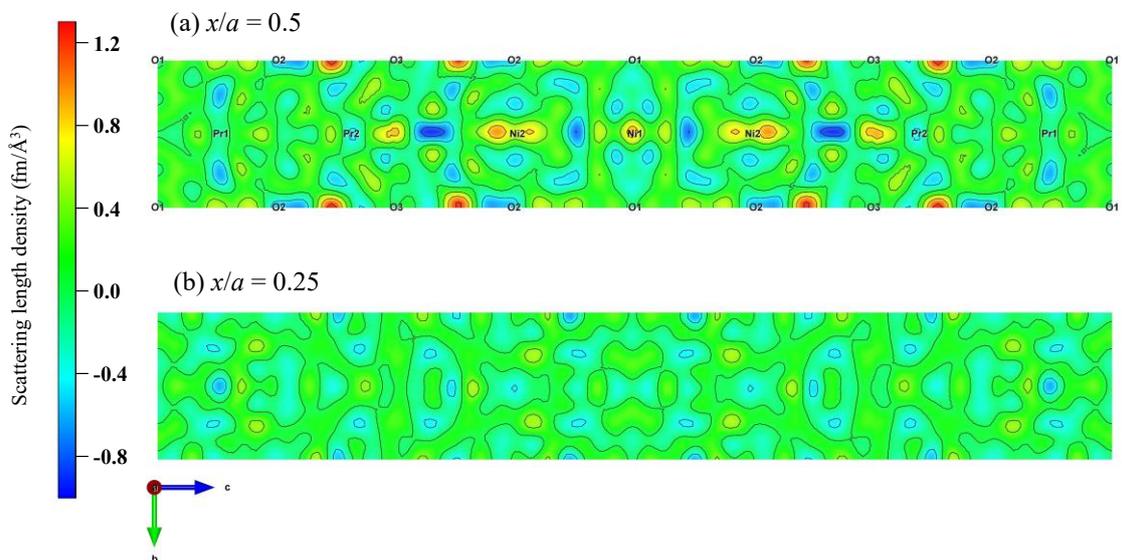


Fig.C-1-6 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-14. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.51	2.55	8.61	7.37	3.37	5.90	5.55
SE	8.14	2.85	5.68	5.21	1.99	6.61	5.41
LA35	9.17	3.03	4.40	3.47	1.45	5.01	4.34
LA25	5.56	2.36	4.88	4.45	2.07	6.17	9.91
LA15	2.48	1.58	4.32	4.56	2.74	5.29	6.97

TableC-1-15. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43402(5)	0.352(10)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29748(4)	0.352
Ni(1)	2a	0.820(2)	0	0	0	0.725(5)
Cr(1)	2a	0.180	0	0	0	0.725
Ni(2)	4e	0.9399	0	0	0.12329(2)	0.725
Cr(2)	4e	0.0601	0	0	0.12329	0.725
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.508(4)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12672(3)	0.508
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.508

$R_{\text{wp}} = 6.08\%$, $R_{\text{e}} = 2.29\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.66$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.944494(9) \text{\AA}$, $c = 25.46066(12) \text{\AA}$

TableC-1-16. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.944494(9)	25.46066(12)	93.05	94.24	64.48
Ni	3.52945(2)	3.52945(2)	6.95	5.76	35.52

C-1-3 $M_x = \text{Co}_{0.3}$

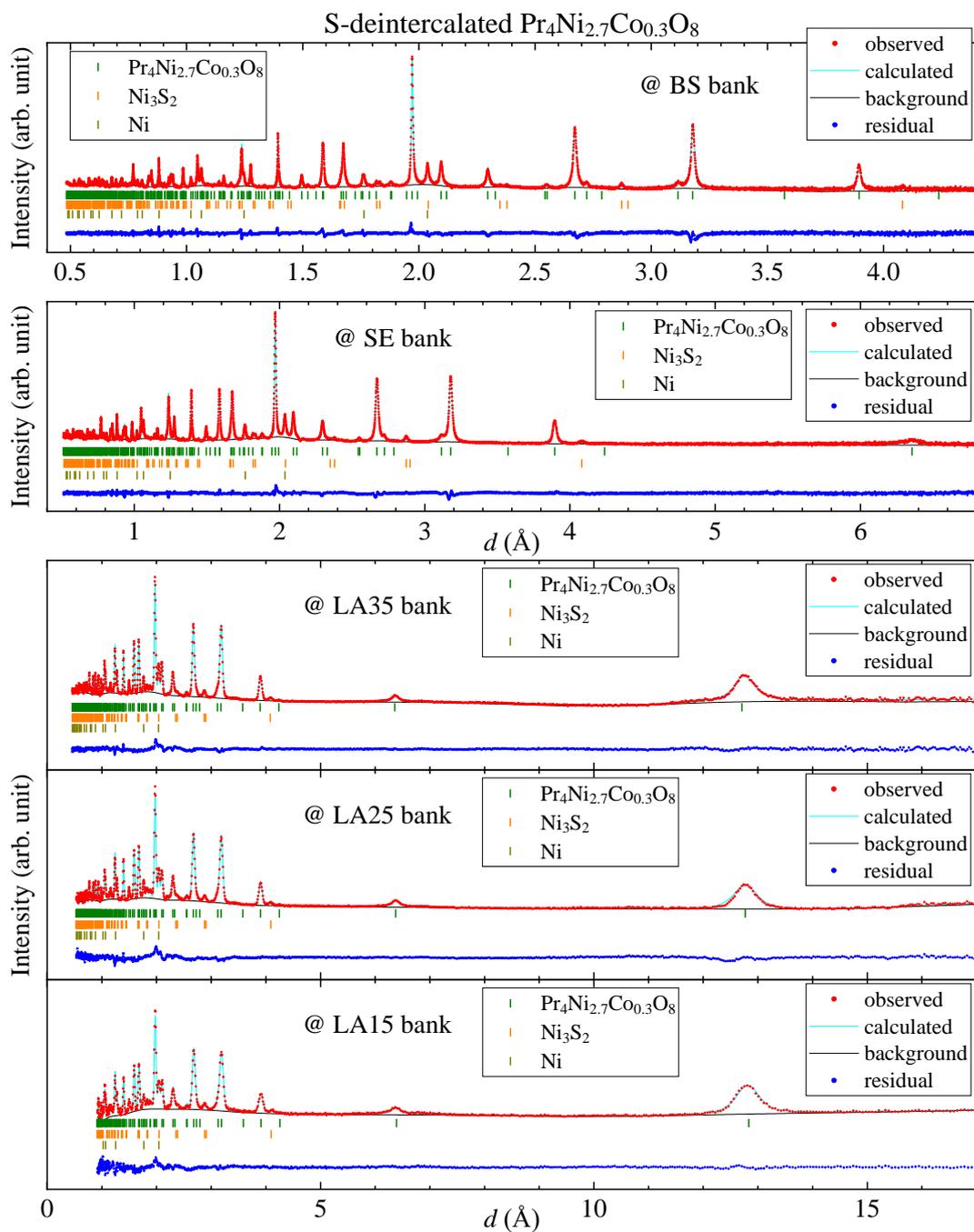


Fig. C-1-7 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-17. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	5.78	2.41	7.01	5.95	2.92	5.42	4.31
SE	6.77	2.60	4.60	3.99	1.77	4.26	3.63
LA35	9.11	3.02	3.89	3.03	1.29	4.59	3.88
LA25	7.33	2.71	4.93	4.15	1.82	6.16	8.14
LA15	2.64	1.63	3.85	4.10	2.37	5.25	6.85

TableC-1-18. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43388(4)	0.238(8)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29652(3)	0.238
Ni(1)	2a	0.8076(16)	0	0	0	0.579(5)
Co(1)	2a	0.1924	0	0	0	0.579
Ni(2)	4e	0.9462	0	0	0.122732(17)	0.579
Co(2)	4e	0.0538	0	0	0.122732	0.579
O(1)	4c	1.0000(15)	0	1/2	0	0.498(5)
O(2)	8g	1.0000(13)	0	1/2	0.12599(2)	0.498
O(3)	4d	1.0000(17)	0	1/2	1/4	0.498

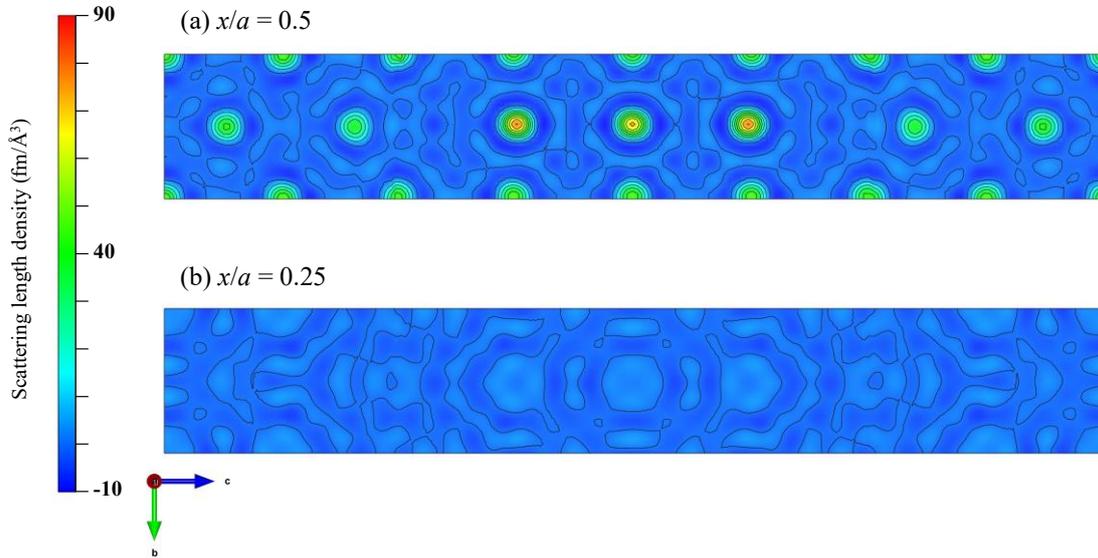
$R_{\text{wp}} = 5.09\%$, $R_e = 2.02\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 2.52$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941850(7) \text{ \AA}$, $c = 25.43310(10) \text{ \AA}$

TableC-1-19. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941850(7)	25.43310(10)	93.73	93.78	59.22
Ni_3S_2	5.74649(14)	7.1377(5)	2.52	3.14	5.76
Ni	3.52829(3)	3.52829(3)	3.75	3.08	35.03

(A)



(B)

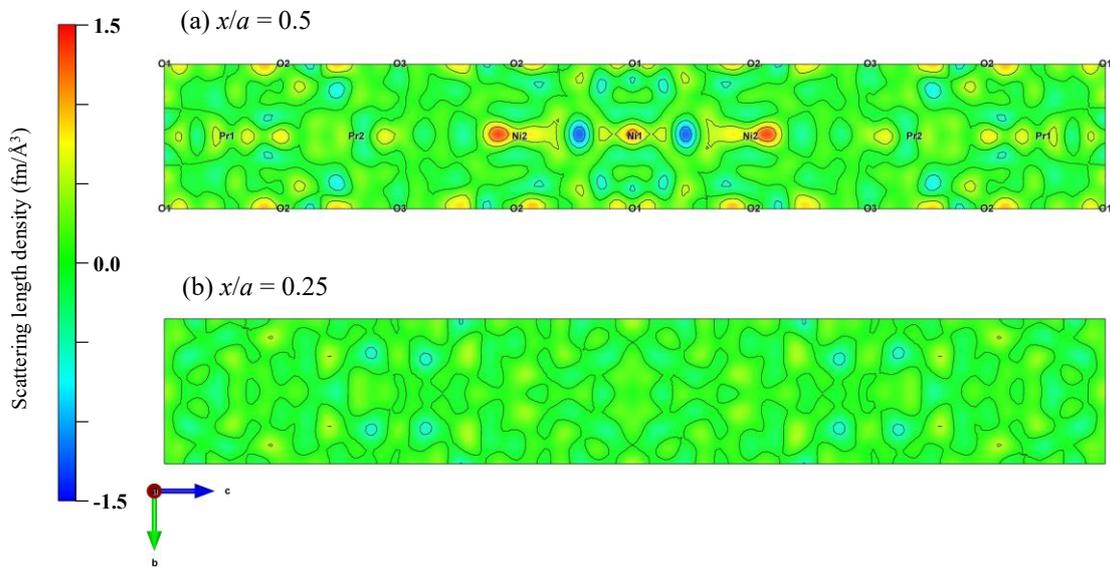


Fig.C-1-8 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-20. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	5.78	2.40	7.01	5.94	2.92	5.42	4.31
SE	6.76	2.60	4.60	3.99	1.77	4.26	3.63
LA35	9.10	3.02	3.89	3.03	1.29	4.60	3.88
LA25	7.32	2.71	4.93	4.15	1.82	6.16	8.14
LA15	2.64	1.62	3.85	4.11	2.37	5.24	6.85

TableC-1-21. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43388(4)	0.239(8)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29653(3)	0.239
Ni(1)	2a	0.8075(15)	0	0	0	0.579(4)
Co(1)	2a	0.1925	0	0	0	0.579
Ni(2)	4e	0.9462	0	0	0.122734(17)	0.579
Co(2)	4e	0.0538	0	0	0.122734	0.579
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.499(4)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12599(2)	0.499
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.499

$R_{\text{wp}} = 5.09\%$, $R_{\text{e}} = 2.02\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.52$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941850(7) \text{ \AA}$, $c = 25.43310(10) \text{ \AA}$

TableC-1-22. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941850(7)	25.43310(10)	93.73	93.78	59.22
Ni_3S_2	5.74649(14)	7.1377(5)	2.52	3.14	5.76
Ni	3.52829(3)	3.52829(3)	3.75	3.08	35.02

C-1-4 $M_x = \text{Co}_{0.5}$

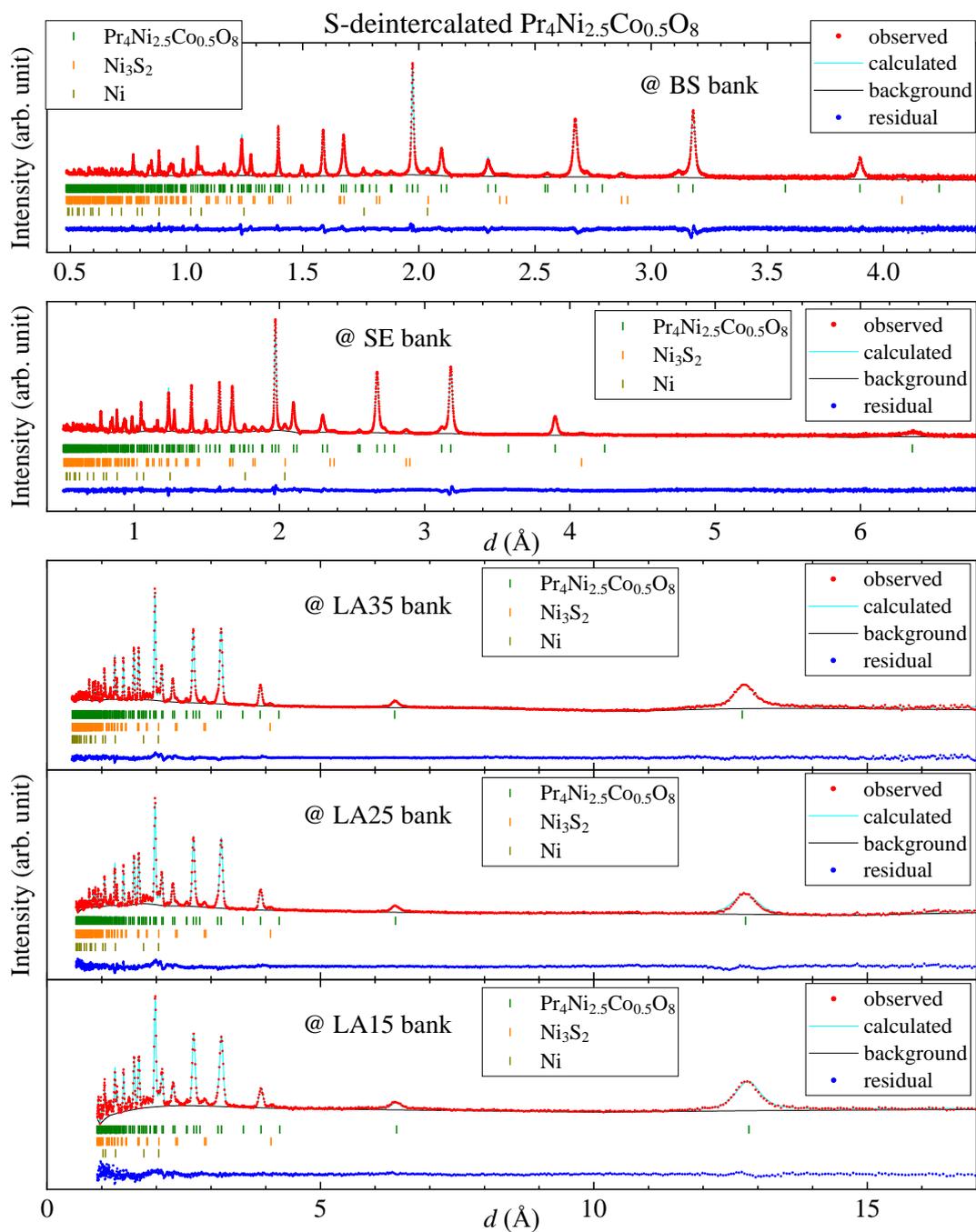


Fig. C-1-9 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-23. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	4.46	2.11	7.31	6.73	3.46	4.41	3.99
SE	5.24	2.29	4.67	4.49	2.04	4.70	5.26
LA35	5.45	2.33	3.43	2.96	1.47	4.19	4.28
LA25	4.70	2.17	4.59	4.44	2.12	5.58	9.40
LA15	1.98	1.41	4.08	5.07	2.90	5.58	8.92

TableC-1-24. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43410(4)	0.445(9)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29681(4)	0.445
Ni(1)	2a	0.7665(17)	0	0	0	0.650(6)
Co(1)	2a	0.2335	0	0	0	0.650
Ni(2)	4e	0.8668	0	0	0.122905(19)	0.650
Co(2)	4e	0.1332	0	0	0.122905	0.650
O(1)	4c	1.0000(16)	0	1/2	0	0.585(5)
O(2)	8g	1.0000(13)	0	1/2	0.12605(2)	0.585
O(3)	4d	1.0000(18)	0	1/2	1/4	0.585

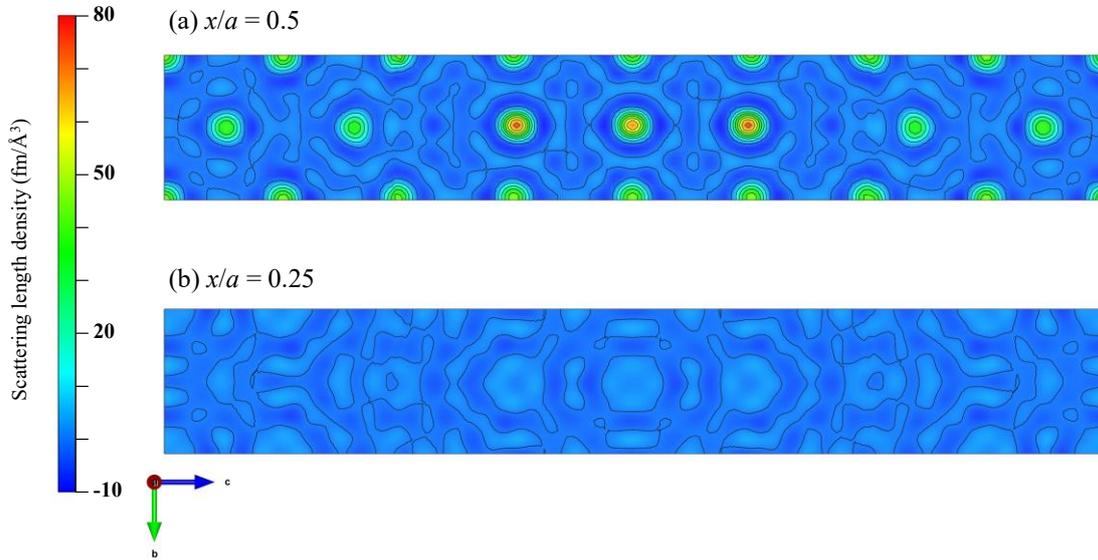
$$R_{\text{wp}} = 5.09 \%, R_{\text{e}} = 2.34 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.17$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.945893(8) \text{ \AA}$, $c = 25.44202(10) \text{ \AA}$

TableC-1-25. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.945893(8)	25.44202(10)	96.76	96.52	79.06
Ni_3S_2	5.74616(19)	7.1320(6)	1.99	2.46	5.88
Ni	3.52927(10)	3.52927(10)	1.25	1.02	15.06

(A)



(B)

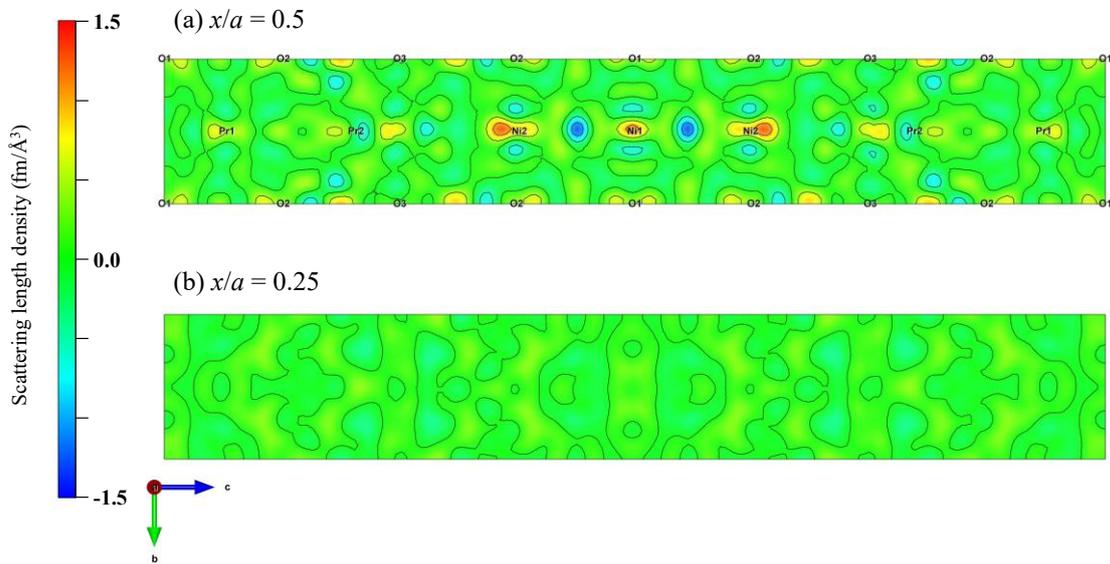


Fig.C-1-10 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-26. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	4.46	2.11	7.31	6.73	3.46	4.41	3.99
SE	5.24	2.29	4.67	4.49	2.04	4.70	5.26
LA35	5.44	2.33	3.43	2.96	1.47	4.19	4.28
LA25	4.69	2.17	4.59	4.44	2.12	5.58	9.40
LA15	1.97	1.41	4.08	5.07	2.90	5.58	8.92

TableC-1-27. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43410(4)	0.445(9)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29681(4)	0.445
Ni(1)	2a	0.7665(16)	0	0	0	0.650(5)
Co(1)	2a	0.2335	0	0	0	0.650
Ni(2)	4e	0.8668	0	0	0.122905(19)	0.650
Co(2)	4e	0.1332	0	0	0.122905	0.650
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.585(4)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12605(2)	0.585
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.585

$R_{\text{wp}} = 5.09\%$, $R_{\text{e}} = 2.34\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.17$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.945893(8) \text{\AA}$, $c = 25.44202(10) \text{\AA}$

TableC-1-28. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.945893(8)	25.44202(10)	96.76	96.52	79.06
Ni_3S_2	5.74616(19)	7.1320(6)	1.99	2.46	5.88
Ni	3.52927(10)	3.52927(10)	1.25	1.02	15.06

C-1-5 $M_x = \text{Co}_{0.7}$

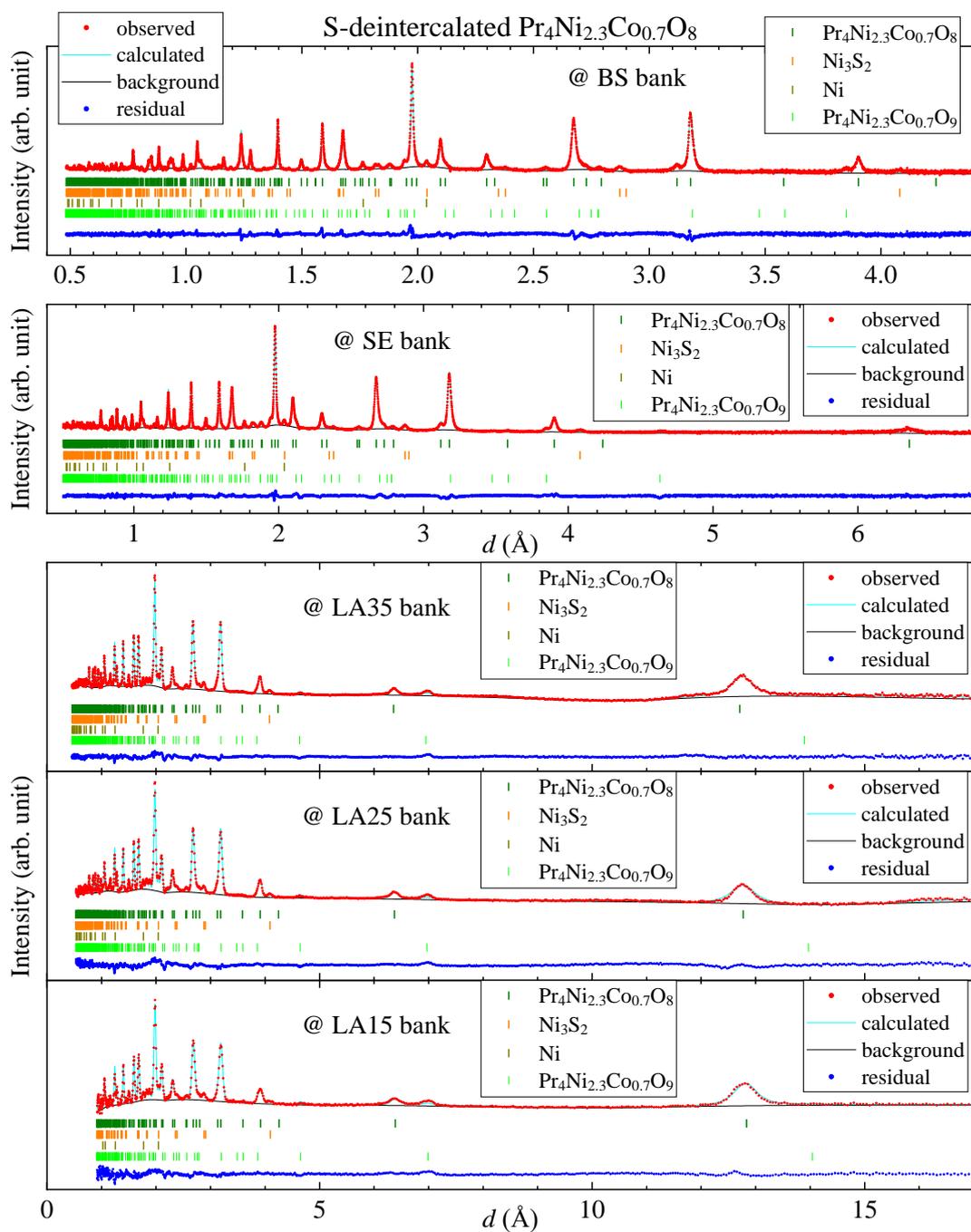


Fig. C-1-11 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-29. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.69	2.59	5.96	4.92	2.30	4.70	3.70
SE	7.10	2.67	3.65	3.06	1.37	3.79	3.81
LA35	10.48	3.24	3.02	2.39	0.93	4.44	4.59
LA25	8.48	2.91	3.77	3.37	1.29	6.74	8.23
LA15	3.44	1.85	3.14	3.27	1.69	6.38	6.80

TableC-1-30. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43405(4)	0.376(8)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29718(4)	0.376
Ni(1)	2a	0.7081(16)	0	0	0	0.537(6)
Co(1)	2a	0.2919	0	0	0	0.537
Ni(2)	4e	0.7960	0	0	0.122164(19)	0.537
Co(2)	4e	0.2040	0	0	0.122164	0.537
O(1)	4c	0.9964(16)	0	1/2	0	0.607(5)
O(2)	8g	1.0000(13)	0	1/2	0.12627(2)	0.607
O(3)	4d	0.9973(18)	0	1/2	1/4	0.607

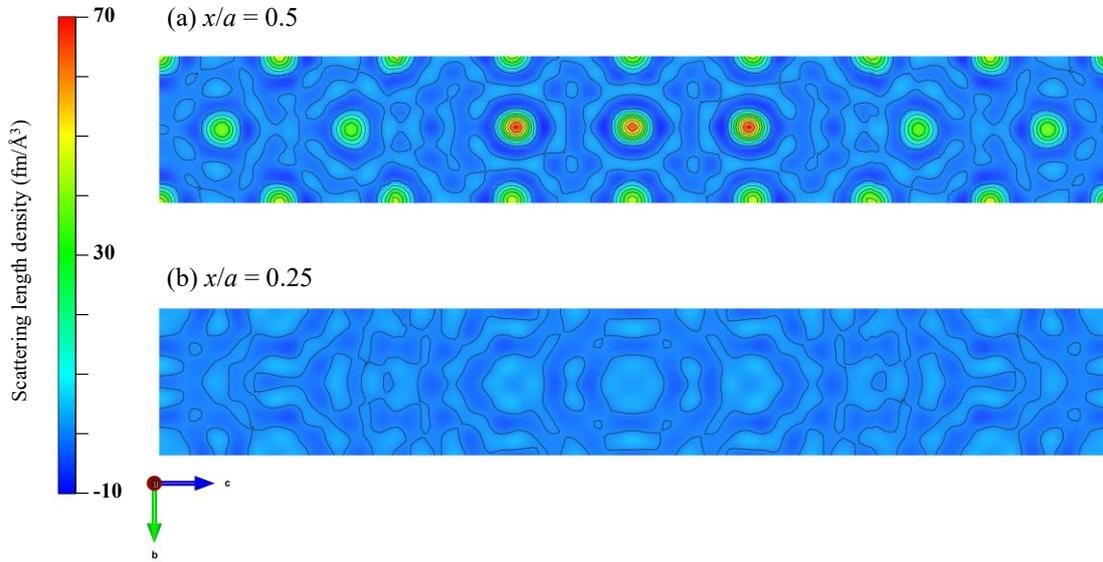
$$R_{\text{wp}} = 4.08 \%, R_{\text{e}} = 1.53 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.67$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.950651(8) \text{ \AA}$, $c = 25.43364(11) \text{ \AA}$

TableC-1-31. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.950651(8)	25.43364(11)	90.67	90.12	82.94
Ni_3S_2	5.74616(13)	7.1380(5)	2.32	2.85	5.10
Ni	3.53048(12)	3.53048(12)	0.97	0.79	6.53
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$	3.88906(13)	27.805(2)	6.04	6.25	5.43

(A)



(B)

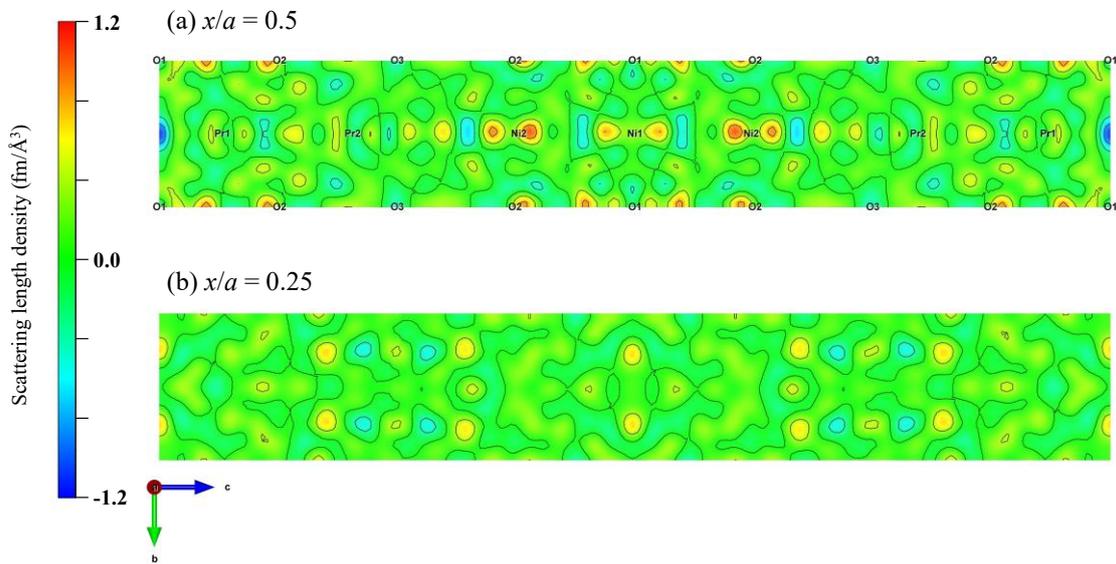


Fig.C-1-12 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-32. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.69	2.59	5.96	4.92	2.30	4.70	3.70
SE	7.10	2.67	3.65	3.06	1.37	3.79	3.81
LA35	10.48	3.24	3.02	2.39	0.93	4.44	4.59
LA25	8.48	2.91	3.77	3.37	1.29	6.74	8.23
LA15	3.43	1.85	3.14	3.27	1.69	6.38	6.80

TableC-1-33. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43405(4)	0.376(8)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29718(4)	0.376
Ni(1)	2a	0.7081(15)	0	0	0	0.537(5)
Co(1)	2a	0.2919	0	0	0	0.537
Ni(2)	4e	0.7960	0	0	0.122164(19)	0.537
Co(2)	4e	0.2040	0	0	0.122164	0.537
O(1)	4c	0.9964(16)	0	1/2	0	0.607(5)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12627(2)	0.607
O(3)	4d	0.9973(18)	0	1/2	1/4	0.607

$$R_{\text{wp}} = 4.08 \%, R_{\text{e}} = 1.53 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.67$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.950651(8) \text{ \AA}$, $c = 25.43364(11) \text{ \AA}$

TableC-1-34. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.950651(8)	25.43364(11)	90.67	90.12	82.94
Ni_3S_2	5.74616(13)	7.1380(5)	2.32	2.85	5.10
Ni	3.53048(12)	3.53048(12)	0.97	0.79	6.53
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$	3.88906(13)	27.805(2)	6.04	6.25	5.43

C-1-6 $M_x = \text{Cu}_{0.3}$

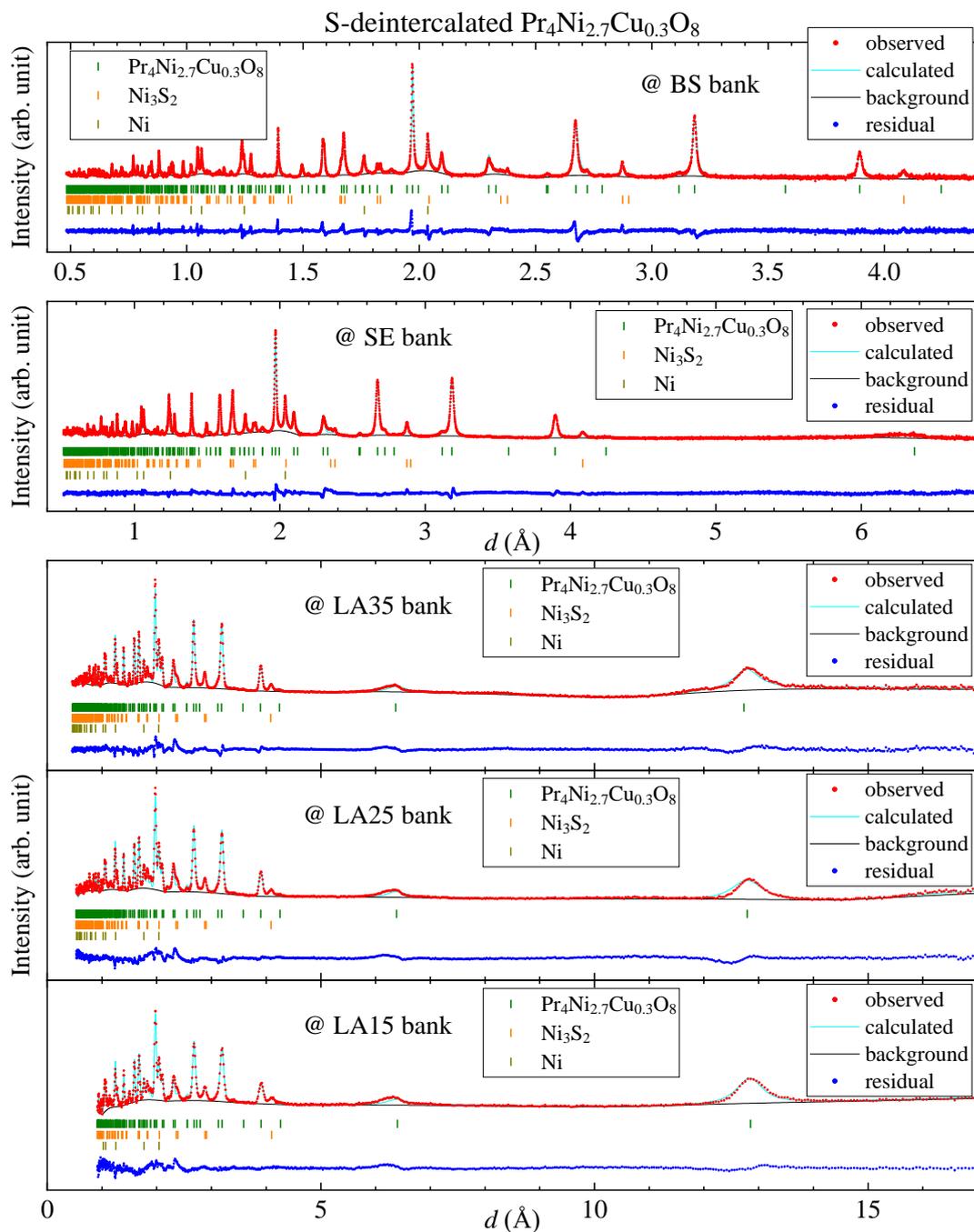


Fig. C-1-13 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-1-35. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	12.81	3.58	7.84	5.39	2.19	6.83	4.83
SE	14.41	3.80	4.95	3.68	1.31	6.99	5.81
LA35	27.42	5.24	4.70	3.22	0.90	6.09	4.83
LA25	16.13	4.02	4.99	3.83	1.24	9.23	9.43
LA15	5.90	2.43	3.88	3.83	1.60	10.42	10.79

TableC-1-36. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43342(4)	0.473(9)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29853(4)	0.473
Ni(1)	2a	0.751(5)	0	0	0	0.684(6)
Cu(1)	2a	0.249	0	0	0	0.684
Ni(2)	4e	0.974	0	0	0.12360(2)	0.684
Cu(2)	4e	0.026	0	0	0.12360	0.684
O(1)	4c	0.9744(16)	0	1/2	0	0.558(6)
O(2)	8g	1.0000(14)	0	1/2	0.12593(3)	0.558
O(3)	4d	1.0000(19)	0	1/2	1/4	0.558

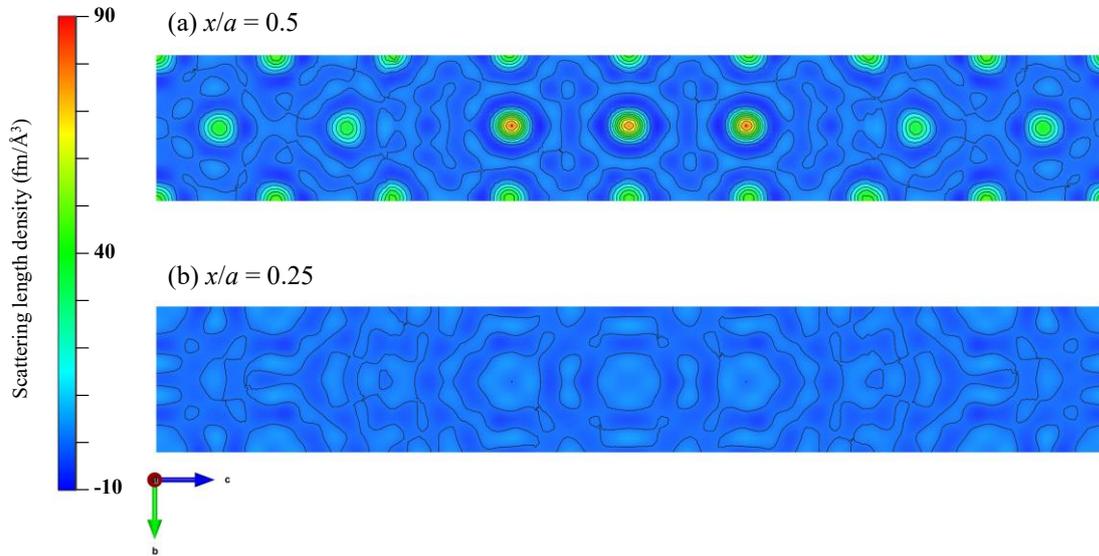
$$R_{\text{wp}} = 5.56 \%, R_{\text{e}} = 1.46 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 3.81$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941266(7) \text{ \AA}$, $c = 25.47442(11) \text{ \AA}$

TableC-1-37. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941266(7)	25.47442(11)	88.13	87.81	60.08
Ni_3S_2	5.75022(7)	7.1394(2)	5.87	7.28	9.64
Ni	3.528221(18)	3.528221(18)	6.00	4.91	30.27

(A)



(B)

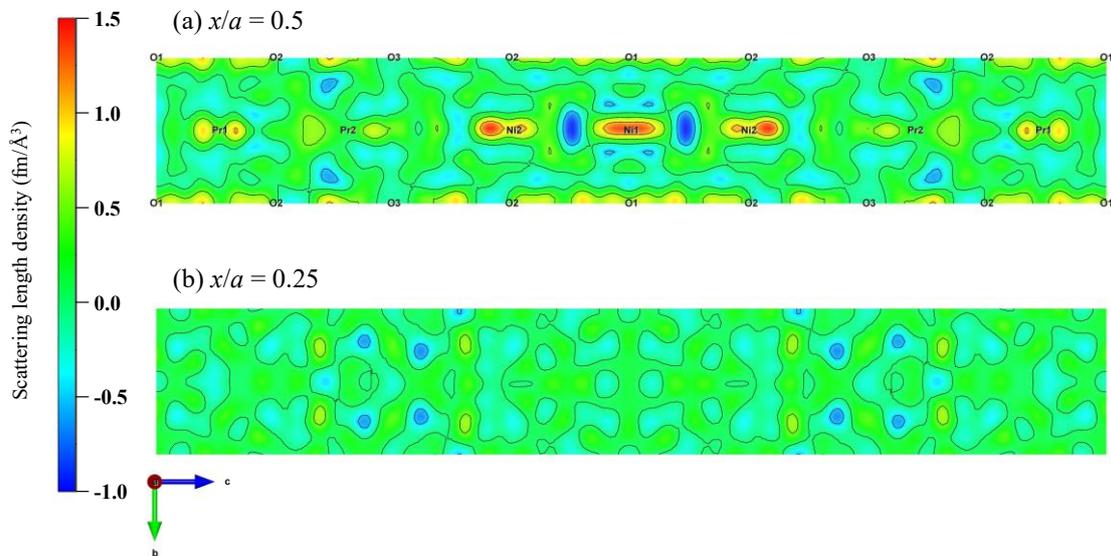


Fig.C-1-14 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-1-38. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	12.81	3.58	7.84	5.39	2.19	6.83	4.83
SE	14.40	3.80	4.95	3.68	1.31	6.99	5.81
LA35	27.39	5.23	4.70	3.22	0.90	6.09	4.83
LA25	16.11	4.01	4.99	3.83	1.24	9.23	9.43
LA15	5.89	2.43	3.88	3.83	1.60	10.42	10.79

TableC-1-39. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43342(4)	0.473(9)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29853(4)	0.473
Ni(1)	2a	0.751(5)	0	0	0	0.684(5)
Cu(1)	2a	0.249	0	0	0	0.684
Ni(2)	4e	0.974	0	0	0.12360(2)	0.684
Cu(2)	4e	0.026	0	0	0.12360	0.684
O(1)	4c	0.9744(16)	0	1/2	0	0.558(4)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12593(2)	0.558
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.558

$$R_{\text{wp}} = 5.56 \%, R_{\text{e}} = 1.46 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 3.81$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941266(7) \text{ \AA}$, $c = 25.47442(11) \text{ \AA}$

TableC-1-40. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941266(7)	25.47442(11)	88.13	87.81	60.08
Ni_3S_2	5.75022(7)	7.1394(2)	5.87	7.28	9.64
Ni	3.528221(18)	3.528221(18)	6.00	4.91	30.27

C-2 異方性原子変位パラメータ B_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) を用いた解析

TableC-2-1. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のリートベルト解析における結晶構造パラメータ

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	$z(\text{Pr1})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{33}(\text{Pr})$
Pr(2)	4e	1	0	0	$z(\text{Pr2})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{11}(\text{Pr})$	$B_{33}(\text{Pr})$
Ni(1)	2a	$1 - g(\text{M1})$	0	0	0	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
M(1)	2a	$g(\text{M1})$	0	0	0	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
Ni(2)	4e	$1 - g(\text{M2})$	0	0	$z(\text{Ni2})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
M(2)	4e	$g(\text{M2})$	0	0	$z(\text{M2}) = z(\text{Ni2})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{11}(\text{Ni})$	$B_{33}(\text{Ni})$
O(1)	4c	$g(\text{O1})$	0	1/2	0	$B_{11}(\text{O1})$	$B_{22}(\text{O1})$	$B_{33}(\text{O1})$
O(2)	8g	$g(\text{O2})$	0	1/2	$z(\text{O2})$	$B_{11}(\text{O1})$	$B_{22}(\text{O1})$	$B_{33}(\text{O1})$
O(3)	4d	$g(\text{O3})$	0	1/2	1/4	$B_{11}(\text{O3})^*$	$B_{11}(\text{O3})^*$	$B_{33}(\text{O1})$

$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$: tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139)

* $B_{11}(\text{O3}) = [B_{11}(\text{O1}) + B_{22}(\text{O1})]/2$.

異方性原子変位パラメータ B_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) は、熱振動などの原子変位の空間的異方性を表現する対称テンソル ($B_{ij} = B_{ji}$) である。等方性熱振動が原子変位の分布を球体状に表現するのに対し、異方性熱振動は原子変位の分布を楕円体状に表現する。層状化合物など異方性の強い物質において原子変位をより適切に表現できるメリットがあるが、解析においてはパラメータ数が増加するため十分な精度で信頼できる結果を得るのがより困難になる。一般的に、強力中性子源や放射光を用いた高分解能かつ広 d 範囲の回折データを用いない限り、物理的に意味のある解析結果は引き出せないことが多い。

異方性原子変位パラメータ B_{ij} については後述の通り、 $B_{11}(\text{Pr1})$, $B_{33}(\text{Pr1})$, $B_{11}(\text{Ni1})$, $B_{33}(\text{Ni1})$, $B_{11}(\text{O1})$, $B_{22}(\text{O1})$, $B_{33}(\text{O1})$ のみを独立なパラメータとして設定したため、それ以外の値には誤差を併記していない。また、等価等方性原子変位パラメータ B_{eq} は B_{ij} から計算で求められるため、同様に誤差を併記していない。

異方性熱振動 B_{ij} は必ず以下の条件を満たす。この条件が満たされない限り、 B_{ij} を用いた解析に物理的意味はない。

- $B_{11} > 0, B_{22} > 0, B_{33} > 0$
- $B_{11}B_{22} + B_{22}B_{33} + B_{33}B_{11} - B_{12}B_{21} - B_{23}B_{32} - B_{31}B_{13} > 0$
- $\det(B_{ij}) > 0$

ただし、 $\det(B_{ij})$ は B_{ij} テンソルの行列式 (determinant) である。

また、 B_{ij} は結晶の空間群および原子サイトの対称性によりパラメータ間に制約が課せられる。

例えば、 $R_4Ni_3O_8$ の場合は以下ようになる。

- 全てのサイトに対して、 $B_{12} = 0, B_{23} = 0, B_{31} = 0$
- Pr(1), Pr(2), Ni(1), Ni(2), O(3) サイトに対して、 $B_{11} = B_{22}$

さらに今回の解析では、解析に使うパラメータ数をなるべく減らして解析精度を担保するために、上記の制約条件に加えて、「同一元素かつ同一の制約条件を持つ原子サイト間の B_{ij} を同一の値に固定する」という制約条件を加える。

- $B_{ii}(\text{Pr1}) = B_{ii}(\text{Pr2}), B_{ii}(\text{Ni1}) = B_{ii}(\text{Ni2}), B_{ii}(\text{O1}) = B_{ii}(\text{O2}) \quad (i = 1, 2, 3)$

ただし、酸素サイトについては O(1), O(2) と O(3) とで対称性による制約条件が異なるため、以下のように制約条件を設定する。すなわち、O(3) サイトの B_{11} ($= B_{22}$) は、O(1) または O(2) サイトの B_{11} と B_{22} の平均値とする。一方、 B_{33} はすべての酸素サイトで同一の値とする。この制約条件のもとでは、等価等方性原子変位パラメータ $B_{\text{eq}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33}) / 3$ はすべての酸素サイトで同一となる。

- $B_{11}(\text{O3}) = B_{22}(\text{O3}) = [B_{11}(\text{O1}) + B_{22}(\text{O1})]/2, B_{33}(\text{O3}) = B_{33}(\text{O1})$

また、固溶サイトにおける B_{ij} は異なる元素間で同一の値とする。

- $B_{ii}(\text{Ni1}) = B_{ii}(\text{M1}), B_{ii}(\text{Ni2}) = B_{ii}(\text{M2}) \quad (i = 1, 2, 3)$

これらの条件を課すと、独立に精密化される異方性原子変位パラメータは以下の 7 つとなる。

$B_{11}(\text{Pr1}), B_{33}(\text{Pr1}), B_{11}(\text{Ni1}), B_{33}(\text{Ni1}), B_{11}(\text{O1}), B_{22}(\text{O1}), B_{33}(\text{O1})$

なお、 B_{ij} 以外のパラメータ (占有率、原子座標など) に対する制約条件は、等方性原子変位パラメータを用いた前節の解析のときと同じである。

TableC-2-2. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ 試料の各結晶相の体積分率(vol. %)

M_x	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	Ni_3S_2	Ni	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$
$x = 0$	91.97	2.44	5.59	0.00
$\text{Cr}_{0.3}$	94.34	0.00	5.66	0.00
$\text{Co}_{0.3}$	93.85	3.08	3.06	0.00
$\text{Co}_{0.5}$	96.52	2.44	1.03	0.00
$\text{Co}_{0.7}$	90.84	2.80	0.79	5.57
$\text{Cu}_{0.3}$	88.31	6.94	4.75	0.00

TableC-2-3. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1), M(2) の占有率と、ドーパ量 x に対する割合

M_x	$g(\text{M1})$	$g(\text{M2})$	$g(\text{M1})/x$	$2g(\text{M2})/x$
$\text{Cr}_{0.3}$	0.194(2)	0.0528(11)	0.647(7)	0.352(7)
$\text{Co}_{0.3}$	0.2135(16)	0.0433(8)	0.712(5)	0.289(5)
$\text{Co}_{0.5}$	0.2507(17)	0.1247(9)	0.501(3)	0.499(4)
$\text{Co}_{0.7}$	0.2994(16)	0.2003(8)	0.428(2)	0.572(2)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.300(6)	0.000(3)	1.00(2)	0.00(2)

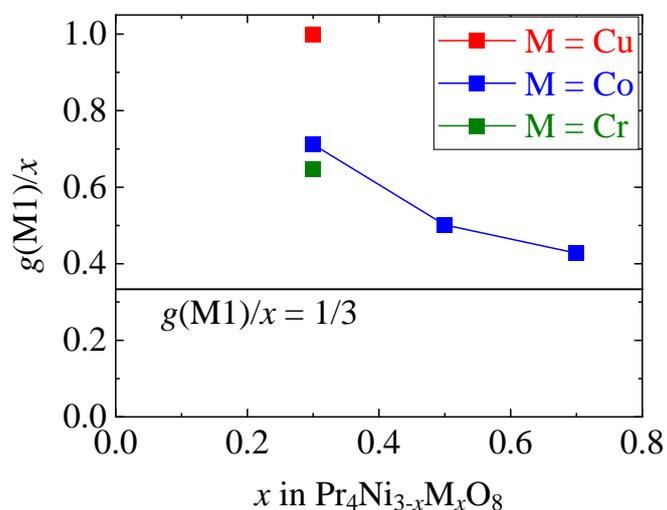


Fig. C-2-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ のドーパントサイト M(1) の占有率 $g(\text{M1})$ を、ドーパ量 x に対する割合として図示した。 $g(\text{M1})/x = 1/3$ は、ドーパントが M(1), M(2) 両サイトを完全に均等に占有した場合の値である。(サイト多重度が M(1), M(2) でそれぞれ 2, 4 なので、完全に均等に分布した場合、 $1/3$ が M(1) サイトに、 $2/3$ が M(2) サイトを占有する。)

TableC-2-4. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素サイト O(1), O(2), O(3) の欠損率と、試料全体の酸素欠損量 δ および酸素欠損により Ni 原子 1 個あたりにドーパされる電子数 $2\delta/(3-x)$

M_x	$1-g(\text{O1})$	$1-g(\text{O2})$	$1-g(\text{O3})$	δ	$2\delta/(3-x)$
$x=0$	0.032(2)	0	0	0.064(4)	0.043(3)
$\text{Cr}_{0.3}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.3}$	0.0107(15)	0	0	0.021(3)	0.016(2)
$\text{Co}_{0.5}$	0	0	0	0	0
$\text{Co}_{0.7}$	0.0169(15)	0	0	0.034(3)	0.029(3)
$\text{Cu}_{0.3}$	0.1273(15)	0	0	0.255(3)	0.189(2)

なお、これらの表中で単に 0 と表記しているのは、リートベルト解析において標準誤差の範囲内で 0 に収束することを確認したパラメータに対し、最終的な解析において値を 0 に固定して解析したことを意味する。標準誤差は 10^{-3} のオーダーであり、すなわちこれらの値について、0.00 の位までは値が保証されていると見なしてよい。

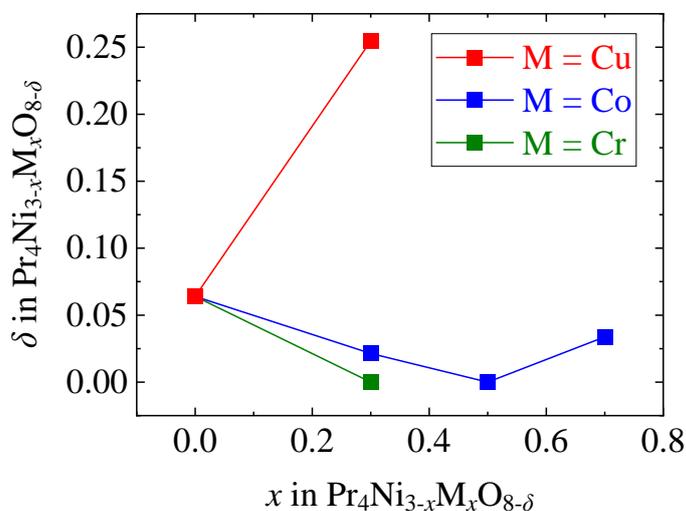


Fig. C-2-2 リートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}$ の酸素欠損量 δ 。

C-2-1 $x = 0$

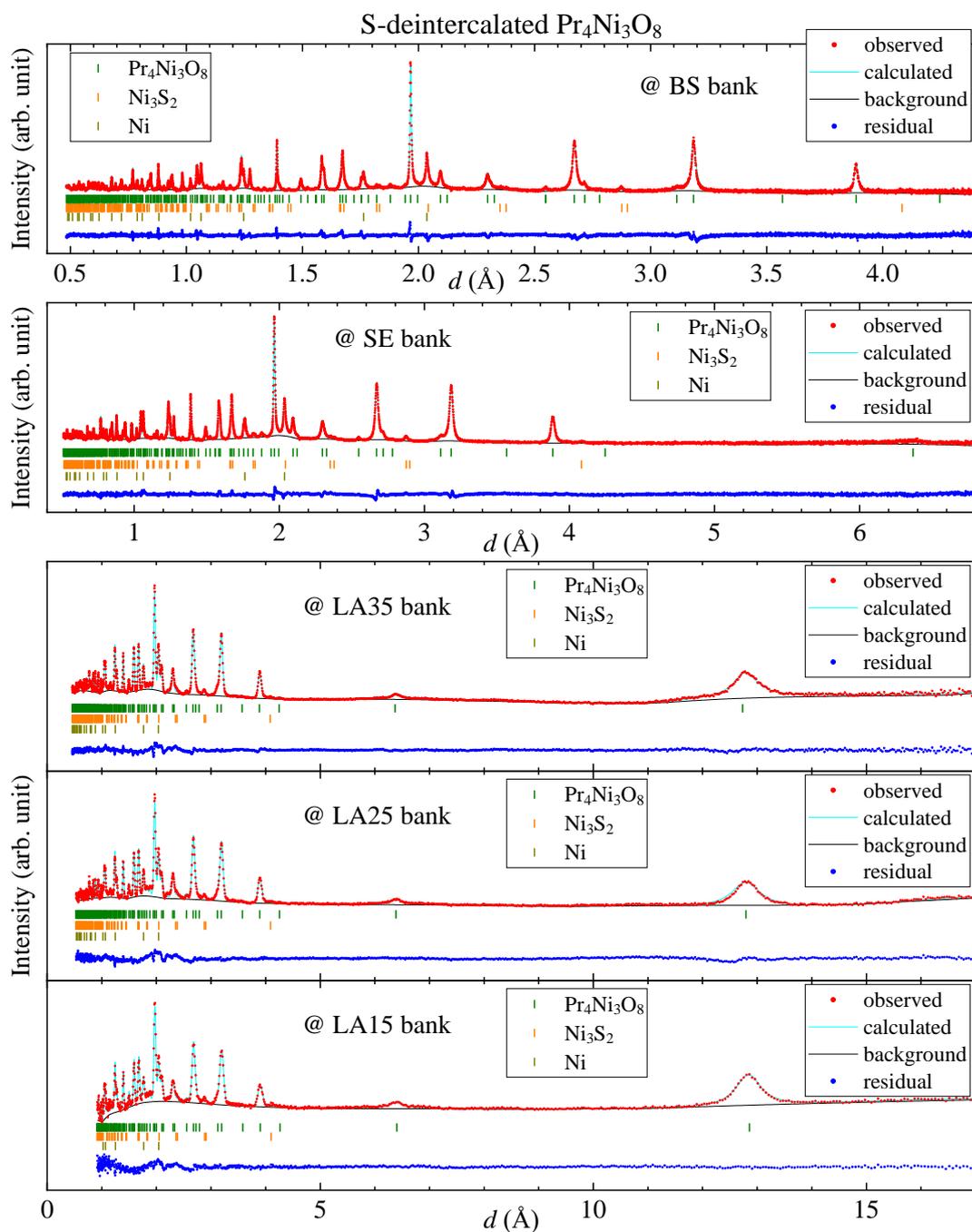


Fig. C-2-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-5. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	5.63	2.37	7.35	6.21	3.10	7.42	8.24
SE	6.51	2.55	4.81	4.08	1.89	6.09	5.58
LA35	8.83	2.97	4.01	3.14	1.35	4.52	5.71
LA25	6.24	2.50	4.68	3.97	1.87	6.56	7.86
LA15	2.76	1.66	3.93	4.44	2.36	5.83	10.15

TableC-2-6. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	$m\bar{W}$	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43571(7)	0.733	0.343(12)	0.343	1.51(5)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29818(6)	0.733	0.343	0.343	1.51
Ni(1)	2a	1	0	0	0	0.842	0.162(7)	0.162	2.20(3)
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12450(4)	0.842	0.162	0.162	2.20
O(1)	4c	0.968(2)	0	1/2	0	0.650	0.404(12)	0.262(13)	1.28(2)
O(2)	8g	1.0000(17)	0	1/2	0.12620(3)	0.650	0.404	0.262)	1.28
O(3)	4d	1.000(2)	0	1/2	1/4	0.650	0.333	0.333	1.28

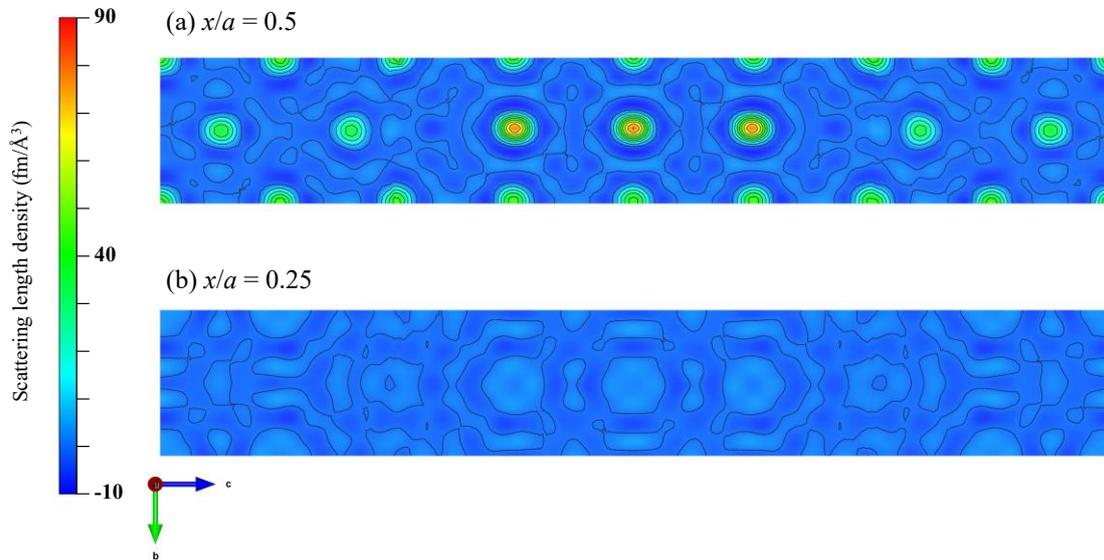
$$R_{\text{wp}} = 5.27 \%, R_{\text{e}} = 2.13 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.47$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.932519(8) \text{ \AA}$, $c = 25.48373(14) \text{ \AA}$

TableC-2-7. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (Å)	c (Å)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.932519(8)	25.48373(14)	91.31	91.97	62.62
Ni_3S_2	5.7519(3)	7.1340(8)	1.94	2.44	3.21
Ni	3.52733(2)	3.52733(2)	6.75	5.59	34.17

(A)



(B)

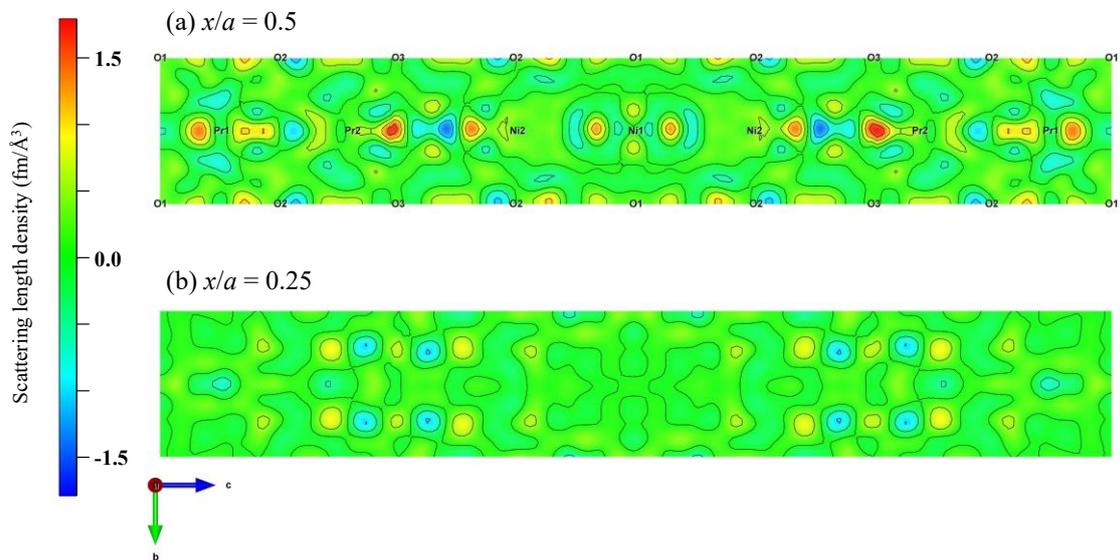


Fig.C-2-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度(残留散乱長密度)を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-8. Pr₄Ni₃O₈ の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	5.63	2.37	7.35	6.21	3.10	7.42	8.24
SE	6.51	2.55	4.81	4.08	1.89	6.09	5.58
LA35	8.82	2.97	4.01	3.14	1.35	4.52	5.71
LA25	6.23	2.50	4.68	3.97	1.87	6.56	7.86
LA15	2.76	1.66	3.93	4.44	2.37	5.83	10.15

TableC-2-9. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、Pr₄Ni₃O₈ 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{eq} / \text{\AA}^2$	$B_{11} / \text{\AA}^2$	$B_{22} / \text{\AA}^2$	$B_{33} / \text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43571(7)	0.733	0.343(12)	0.343	1.51(5)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29818(6)	0.733	0.343	0.343	1.51
Ni(1)	2a	1	0	0	0	0.842	0.162(7)	0.162	2.20(2)
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12450(3)	0.842	0.162	0.162	2.20
O(1)	4c	0.968(2)	0	1/2	0	0.650	0.404(12)	0.262(13)	1.283(16)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12620(3)	0.650	0.404	0.262	1.283
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.650	0.333	0.333	1.283

$R_{wp} = 5.27\%$, $R_e = 2.13\%$, $S = R_{wp}/R_e = 2.47$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.932519(8) \text{ \AA}$, $c = 25.48373(14) \text{ \AA}$

TableC-2-10. Pr₄Ni₃O₈ 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (Å)	c (Å)	wt. %	vol. %	mol. %
Pr ₄ Ni _{3-x} M _x O ₈	3.932519(8)	25.48373(14)	91.31	91.97	62.62
Ni ₃ S ₂	5.7519(3)	7.1340(8)	1.94	2.44	3.21
Ni	3.52733(2)	3.52733(2)	6.75	5.59	34.17

C-2-2 $M_x = \text{Cr}_{0.3}$

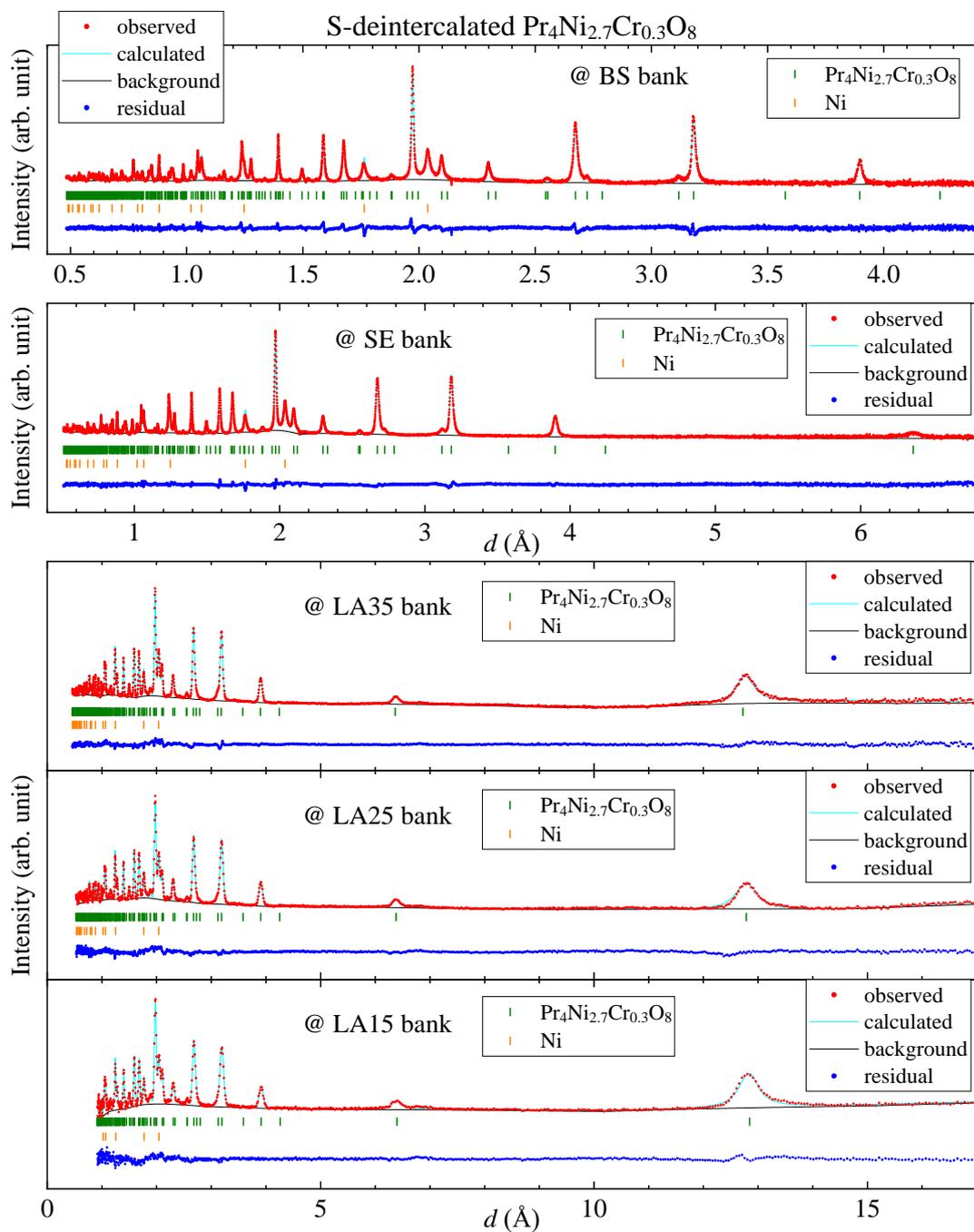


Fig. C-2-5 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-11. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.19	2.49	8.38	7.19	3.37	5.64	5.36
SE	7.22	2.69	5.35	4.81	1.99	5.96	5.22
LA35	7.94	2.82	4.09	3.41	1.45	4.77	5.60
LA25	4.85	2.20	4.55	4.25	2.07	6.18	9.42
LA15	2.33	1.53	4.17	4.36	2.73	4.32	6.91

TableC-2-12. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43440(5)	0.557	0.471(12)	0.471	0.73(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29874(5)	0.557	0.471	0.471	0.73
Ni(1)	2a	0.806(2)	0	0	0	0.890	0.216(7)	0.216	2.24(2)
Cr(1)	2a	0.194	0	0	0	0.890	0.216	0.216	2.24
Ni(2)	4e	0.9472	0	0	0.12419(3)	0.890	0.216	0.216	2.24
Cr(2)	4e	0.0528	0	0	0.12419	0.890	0.216	0.216	2.24
O(1)	4c	1.0000(18)	0	1/2	0	0.585	0.674(12)	0.243(13)	0.840(15)
O(2)	8g	1.0000(15)	0	1/2	0.12677(3)	0.585	0.674	0.243	0.840
O(3)	4d	1.0000(19)	0	1/2	1/4	0.585	0.458	0.458	0.840

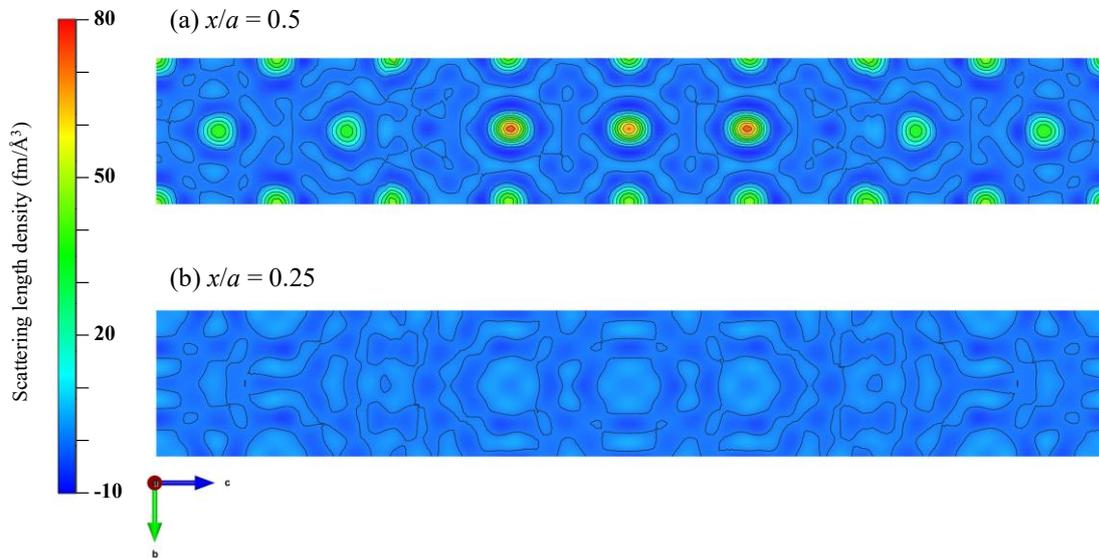
$$R_{\text{wp}} = 5.80 \%, R_{\text{e}} = 2.29 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.54$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.944531(9) \text{ \AA}$, $c = 25.46134(12) \text{ \AA}$

TableC-2-13. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.944531(9)	25.46134(12)	93.17	94.34	64.93
Ni	3.52938(2)	3.52938(2)	6.83	5.66	35.07

(A)



(B)

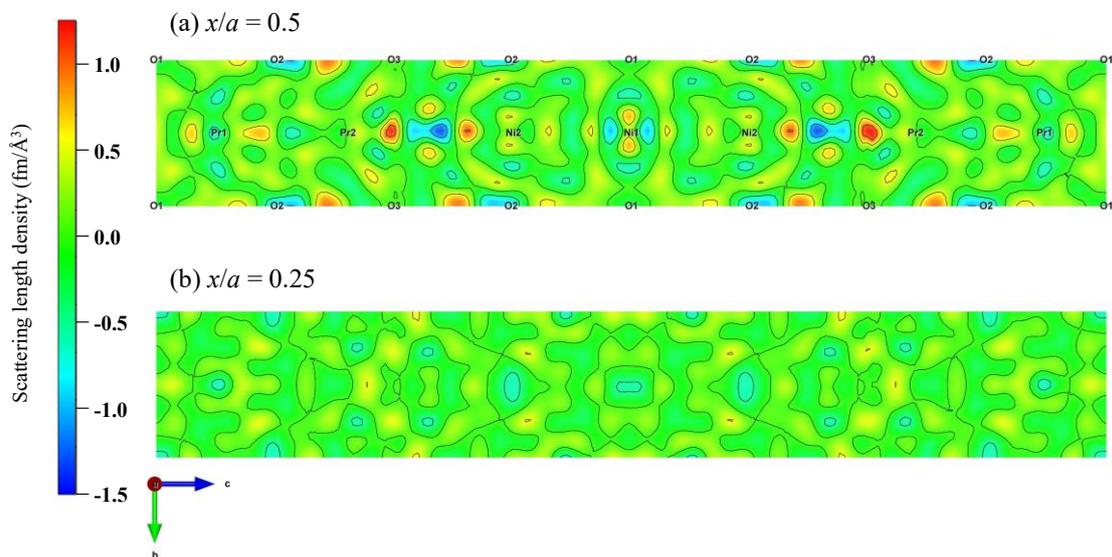


Fig.C-2-6 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-14. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	6.19	2.49	8.38	7.19	3.37	5.64	5.36
SE	7.22	2.69	5.35	4.81	1.99	5.96	5.22
LA35	7.93	2.82	4.09	3.41	1.45	4.77	5.60
LA25	4.84	2.20	4.55	4.25	2.07	6.18	9.42
LA15	2.33	1.52	4.17	4.36	2.74	4.32	6.91

TableC-2-15. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43440(5)	0.557	0.471(12)	0.471	0.73(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29874(5)	0.557	0.471	0.471	0.73
Ni(1)	2a	0.806(2)	0	0	0	0.890	0.216(7)	0.216	2.237(19)
Cr(1)	2a	0.194	0	0	0	0.890	0.216	0.216	2.237
Ni(2)	4e	0.9472	0	0	0.12419(3)	0.890	0.216	0.216	2.237
Cr(2)	4e	0.0528	0	0	0.12419	0.890	0.216	0.216	2.237
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.585	0.674(11)	0.243(12)	0.840(13)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12677(3)	0.585	0.674	0.243	0.840
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.585	0.458	0.458	0.840

$R_{\text{wp}} = 5.80\%$, $R_{\text{e}} = 2.29\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.54$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.944531(9)\text{ \AA}$, $c = 25.46134(12)\text{ \AA}$

TableC-2-16. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.944531(9)	25.46134(12)	93.17	94.34	64.93
Ni	3.52938(2)	3.52938(2)	6.83	5.66	35.07

C-2-3 $M_x = \text{Co}_{0.3}$

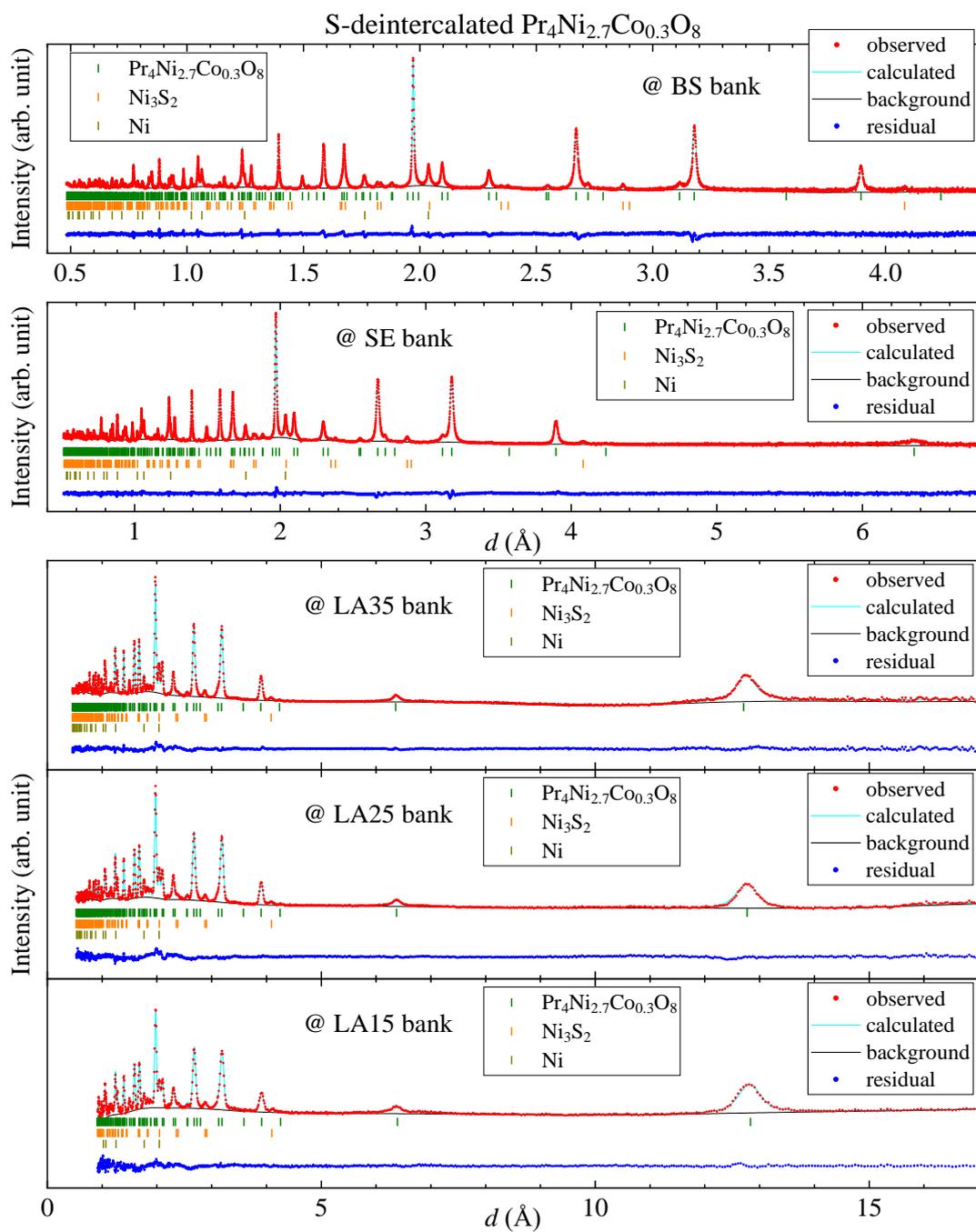


Fig. C-2-7 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-17. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	4.89	2.21	6.45	5.64	2.91	5.11	4.90
SE	5.13	2.26	4.00	3.63	1.77	4.37	4.36
LA35	7.31	2.70	3.48	2.98	1.29	4.41	6.18
LA25	5.72	2.39	4.34	3.87	1.82	5.97	7.67
LA15	2.27	1.51	3.56	3.92	2.37	4.81	7.01

TableC-2-18. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43414(5)	0.827	0.388(10)	0.388	1.71(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29898(5)	0.827	0.388	0.388	1.71
Ni(1)	2a	0.7865(16)	0	0	0	0.713	0.146(6)	0.146	1.85(2)
Co(1)	2a	0.2135	0	0	0	0.713	0.146	0.146	1.85
Ni(2)	4e	0.9567	0	0	0.12444(3)	0.713	0.146	0.146	1.85
Co(2)	4e	0.0433	0	0	0.12444	0.713	0.146	0.146	1.85
O(1)	4c	0.9893(16)	0	1/2	0	0.639	0.564(10)	0.100(10)	1.253(15)
O(2)	8g	1.0000(13)	0	1/2	0.12603(3)	0.639	0.564	0.100	1.253
O(3)	4d	1.0000(18)	0	1/2	1/4	0.639	0.332	0.332	1.253

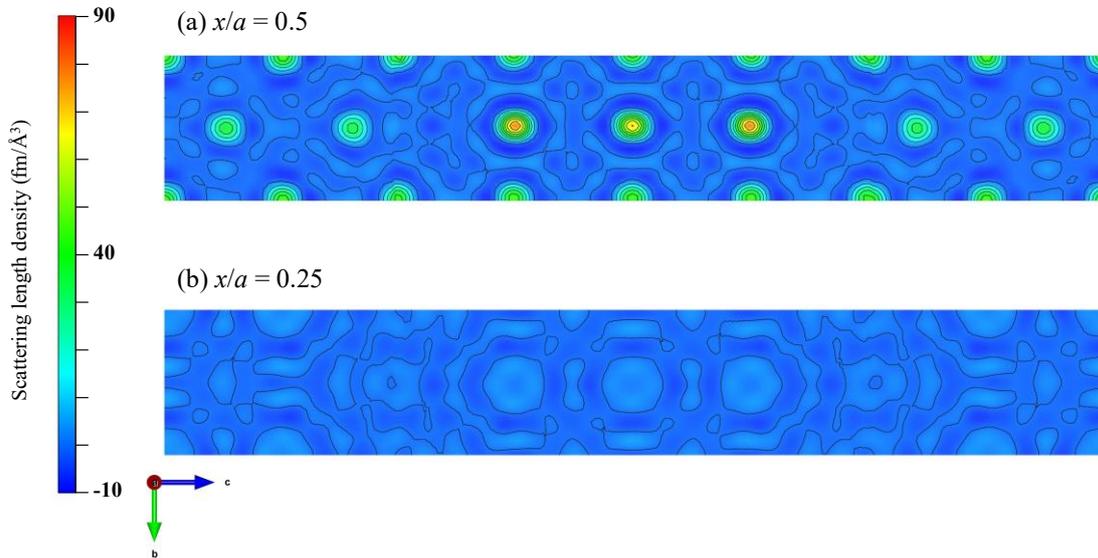
$$R_{\text{wp}} = 4.55\%, R_{\text{e}} = 2.02\%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.26$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941878(6) \text{ \AA}$, $c = 25.43377(10) \text{ \AA}$

TableC-2-19. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941878(6)	25.43377(10)	93.79	93.85	73.68
Ni_3S_2	5.74670(14)	7.1391(4)	2.48	3.08	4.69
Ni	3.52817(3)	3.52817(3)	3.73	3.06	21.64

(A)



(B)

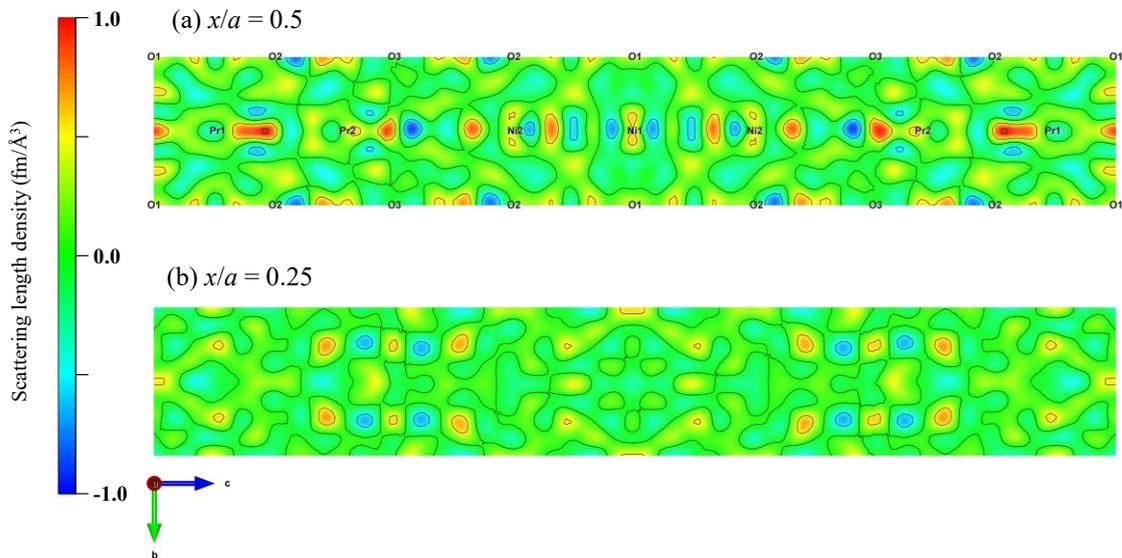


Fig.C-2-8 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-20. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	4.89	2.21	6.45	5.64	2.92	5.11	4.90
SE	5.13	2.26	4.00	3.63	1.77	4.37	4.36
LA35	7.31	2.70	3.48	2.98	1.29	4.41	6.18
LA25	5.71	2.39	4.34	3.87	1.82	5.97	7.67
LA15	2.27	1.51	3.56	3.92	2.37	4.81	7.01

TableC-2-21. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43414(5)	0.827	0.388(10)	0.388	1.71(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29898(5)	0.827	0.388	0.388	1.71
Ni(1)	2a	0.7865(15)	0	0	0	0.713	0.146(6)	0.146	1.848(17)
Co(1)	2a	0.2135	0	0	0	0.713	0.146	0.146	1.848
Ni(2)	4e	0.9567	0	0	0.12444(3)	0.713	0.146	0.146	1.848
Co(2)	4e	0.0433	0	0	0.12444	0.713	0.146	0.146	1.848
O(1)	4c	0.9893(15)	0	1/2	0	0.639	0.564(10)	0.100(10)	1.253(12)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12603(3)	0.639	0.564	0.100	1.253
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.639	0.332	0.332	1.253

$$R_{\text{wp}} = 4.55 \%, R_{\text{e}} = 2.02 \%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 2.26$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941878(6) \text{ \AA}$, $c = 25.43377(10) \text{ \AA}$

TableC-2-22. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941878(6)	25.43377(10)	93.79	93.85	73.68
Ni_3S_2	5.74670(14)	7.1391(4)	2.48	3.08	4.69
Ni	3.52817(3)	3.52817(3)	3.73	3.06	21.64

C-2-4 $M_x = \text{Co}_{0.5}$

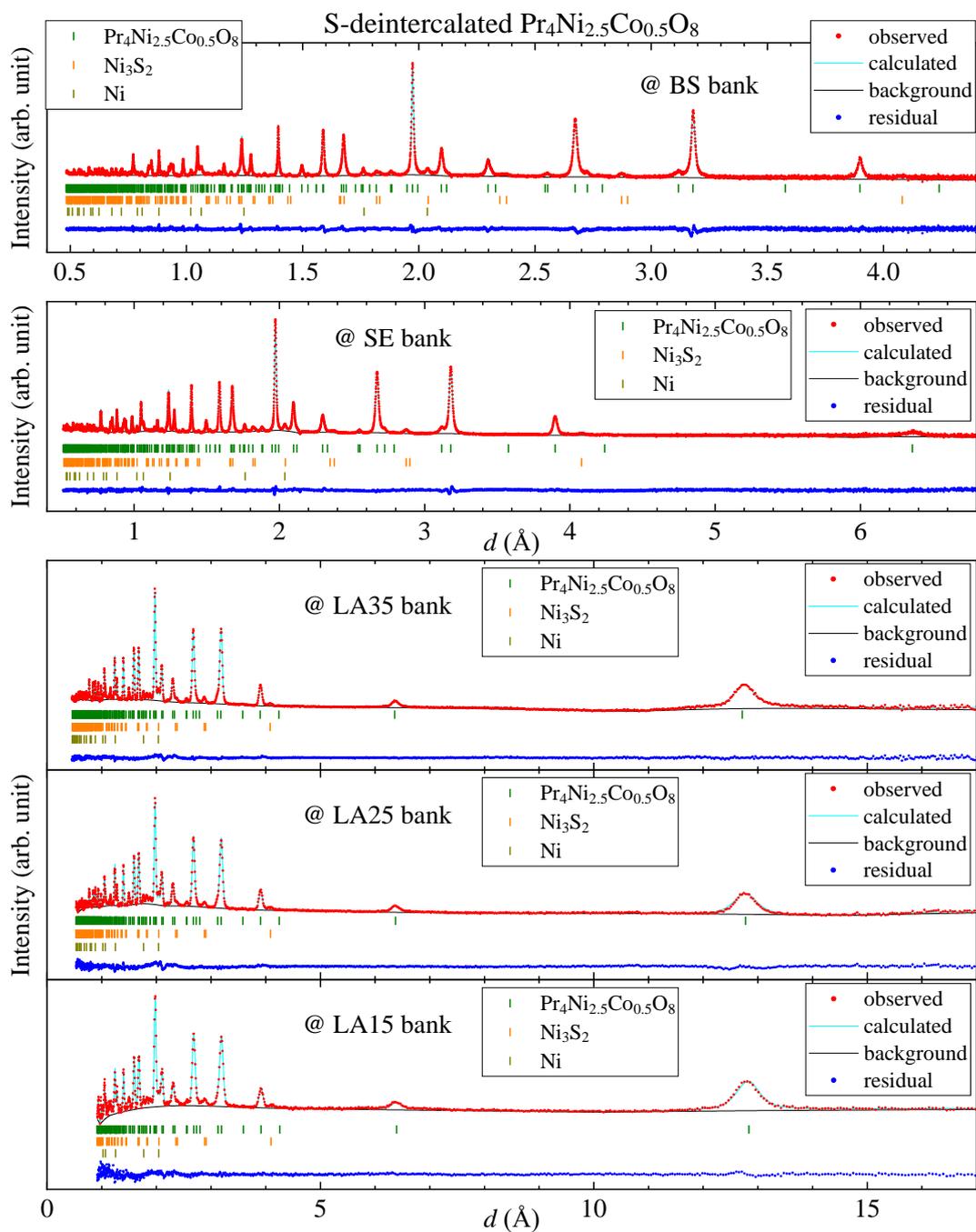


Fig. C-2-9 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-23. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	3.75	1.94	6.69	6.31	3.46	4.25	4.11
SE	4.30	2.07	4.23	4.09	2.04	4.69	4.80
LA35	4.29	2.07	3.04	2.82	1.47	4.05	6.18
LA25	3.75	1.94	4.09	4.08	2.11	5.05	8.16
LA15	1.82	1.35	3.90	4.93	2.89	4.73	9.13

TableC-2-24. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43445(5)	0.729	0.534(11)	0.534	1.12(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29820(5)	0.729	0.534	0.534	1.12
Ni(1)	2a	0.7493(17)	0	0	0	0.780	0.187(7)	0.187	1.97(2)
Co(1)	2a	0.2507	0	0	0	0.780	0.187	0.187	1.97
Ni(2)	4e	0.8753	0	0	0.12413(3)	0.780	0.187	0.187	1.97
Co(2)	4e	0.1247	0	0	0.12413	0.780	0.187	0.187	1.97
O(1)	4c	1.0000(16)	0	1/2	0	0.672	0.748(10)	0.233(11)	1.035(14)
O(2)	8g	1.0000(14)	0	1/2	0.12617(3)	0.672	0.748	0.233	1.035
O(3)	4d	1.0000(19)	0	1/2	1/4	0.672	0.491	0.491	1.035

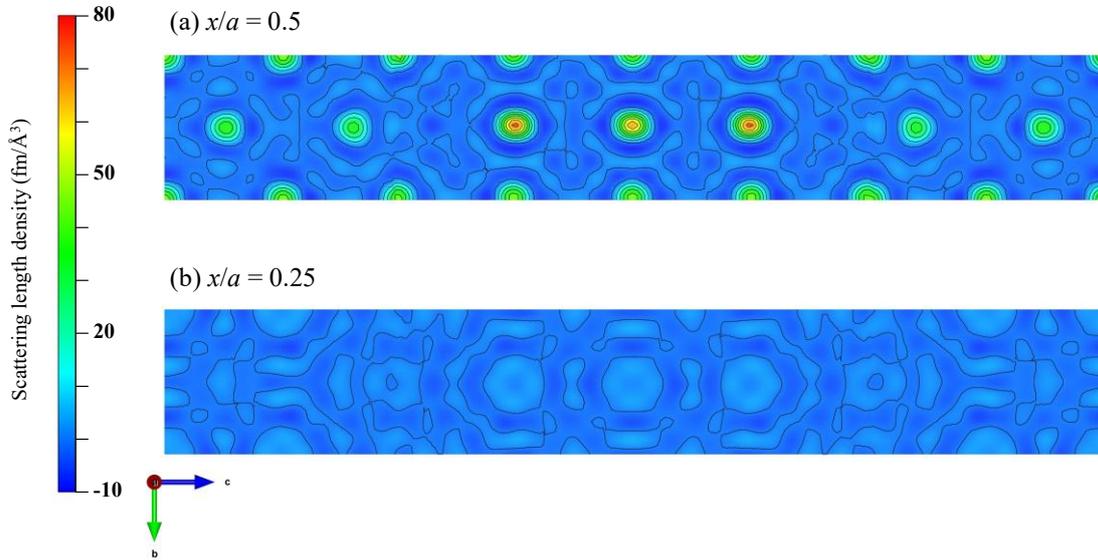
$$R_{\text{wp}} = 4.62\%, R_e = 2.34\%, S = R_{\text{wp}}/R_e = 1.97$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.945922(7) \text{ \AA}$, $c = 25.44257(10) \text{ \AA}$

TableC-2-25. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.945922(7)	25.44257(10)	96.76	96.52	87.28
Ni_3S_2	5.74696(18)	7.1337(6)	1.97	2.44	4.29
Ni	3.52854(10)	3.52854(10)	1.26	1.03	8.43

(A)



(B)

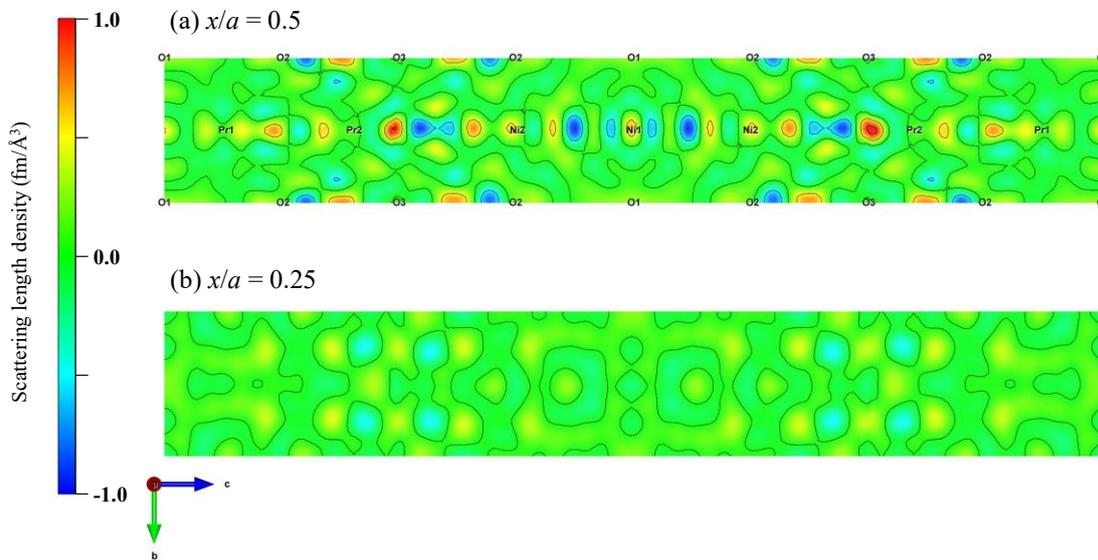


Fig.C-2-10 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-26. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	3.75	1.94	6.69	6.31	3.46	4.25	4.11
SE	4.30	2.07	4.23	4.09	2.04	4.69	4.80
LA35	4.28	2.07	3.04	2.82	1.47	4.05	6.18
LA25	3.74	1.93	4.09	4.08	2.12	5.05	8.16
LA15	1.81	1.35	3.90	4.93	2.90	4.73	9.13

TableC-2-27. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43445(5)	0.729	0.534(10)	0.534	1.12(4)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29820(5)	0.729	0.534	0.534	1.12
Ni(1)	2a	0.7493(16)	0	0	0	0.780	0.187(6)	0.187	1.966(18)
Co(1)	2a	0.2507	0	0	0	0.780	0.187	0.187	1.966
Ni(2)	4e	0.8753	0	0	0.12413(3)	0.780	0.187	0.187	1.966
Co(2)	4e	0.1247	0	0	0.12413	0.780	0.187	0.187	1.966
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0.672	0.748(10)	0.233(11)	1.035(12)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12617(3)	0.672	0.748	0.233	1.035
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.672	0.491	0.491	1.035

$$R_{\text{wp}} = 4.62\%, R_{\text{e}} = 2.34\%, S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 1.97$$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.945922(7) \text{\AA}$, $c = 25.44257(10) \text{\AA}$

TableC-2-28. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.945922(7)	25.44257(10)	96.76	96.52	87.28
Ni_3S_2	5.74696(18)	7.1337(6)	1.97	2.44	4.29
Ni	3.52854(10)	3.52854(10)	1.26	1.03	8.43

C-2-5 $M_x = \text{Co}_{0.7}$

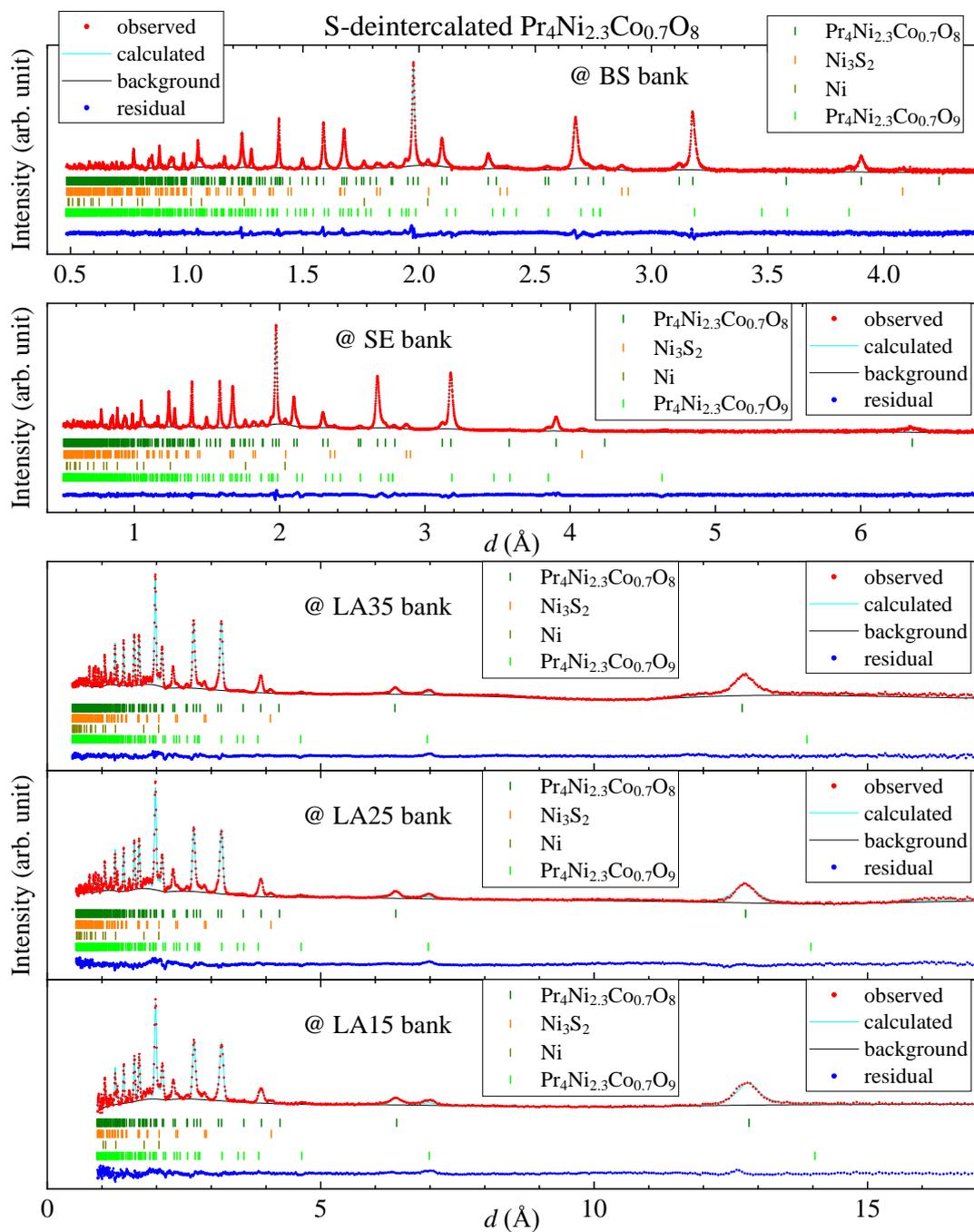


Fig. C-2-11 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-29. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	6.03	2.46	5.66	4.68	2.30	4.68	4.07
SE	6.43	2.54	3.47	2.89	1.37	3.74	4.24
LA35	8.99	3.00	2.80	2.30	0.93	4.49	5.97
LA25	7.31	2.70	3.49	3.14	1.29	5.92	7.73
LA15	3.09	1.76	2.97	3.10	1.69	4.98	6.53

TableC-2-30. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43431(4)	0.496	0.553(10)	0.553	0.38(3)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29821(4)	0.496	0.553	0.553	0.38
Ni(1)	2a	0.7006(16)	0	0	0	0.734	0.143(7)	0.143	1.92(2)
Co(1)	2a	0.2994	0	0	0	0.734	0.143	0.143	1.92
Ni(2)	4e	0.7997	0	0	0.12310(3)	0.734	0.143	0.143	1.92
Co(2)	4e	0.2003	0	0	0.12310	0.734	0.143	0.143	1.92
O(1)	4c	0.9828(16)	0	1/2	0	0.698	0.739(10)	0.216(11)	1.140(14)
O(2)	8g	1.0000(14)	0	1/2	0.12630(2)	0.698	0.739	0.216	1.140
O(3)	4d	0.9986(18)	0	1/2	1/4	0.698	0.478	0.478	1.140

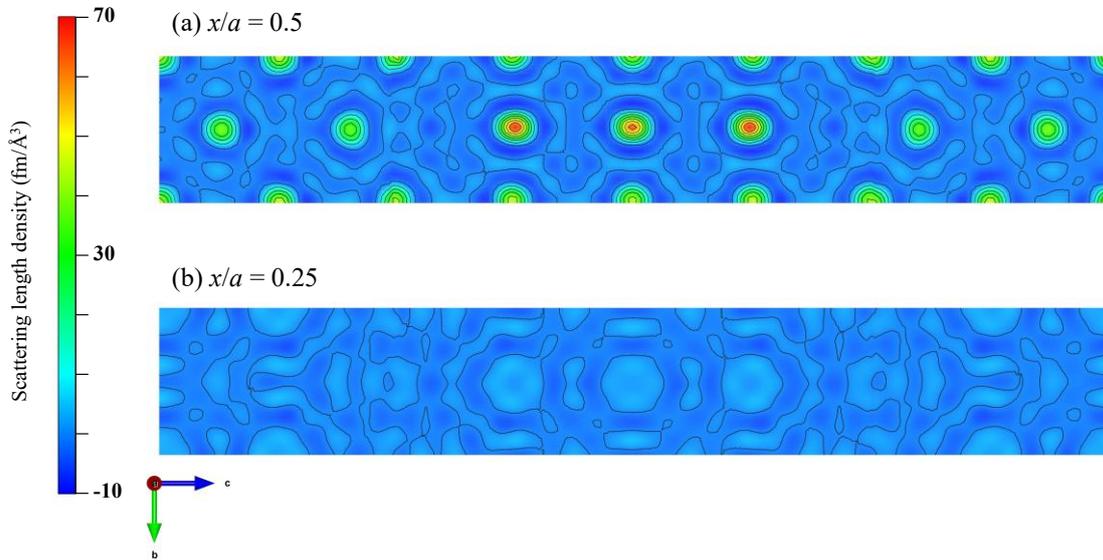
$R_{\text{wp}} = 3.86\%$, $R_e = 1.53\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 2.52$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.950639(8)\text{\AA}$, $c = 25.43385(11)\text{\AA}$

TableC-2-31. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.950639(8)	25.43385(11)	91.36	90.84	83.60
Ni_3S_2	5.74651(13)	7.1391(5)	2.28	2.80	5.02
Ni	3.52975(11)	3.52975(11)	0.97	0.79	6.54
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$	3.88857(15)	27.803(2)	5.39	5.57	4.84

(A)



(B)

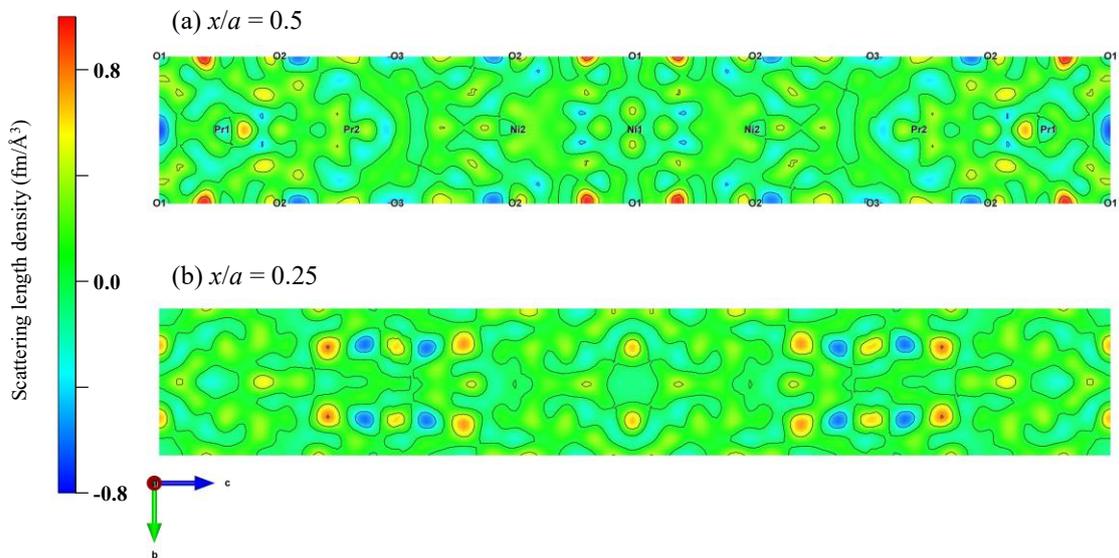


Fig.C-2-12 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度(残留散乱長密度)を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-32. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	6.03	2.46	5.66	4.68	2.30	4.68	4.07
SE	6.43	2.54	3.47	2.89	1.37	3.73	4.24
LA35	8.98	3.00	2.80	2.30	0.93	4.49	5.97
LA25	7.29	2.70	3.49	3.14	1.29	5.92	7.73
LA15	3.09	1.76	2.97	3.10	1.69	4.98	6.53

TableC-2-33. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43431(4)	0.495	0.552(10)	0.552	0.38(3)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.29822(4)	0.495	0.552	0.552	0.38
Ni(1)	2a	0.7008(15)	0	0	0	0.733	0.143(7)	0.143	1.912(19)
Co(1)	2a	0.2992	0	0	0	0.733	0.143	0.143	1.912
Ni(2)	4e	0.7996	0	0	0.12310(3)	0.733	0.143	0.143	1.912
Co(2)	4e	0.2004	0	0	0.12310	0.733	0.143	0.143	1.912
O(1)	4c	0.9831(15)	0	1/2	0	0.700	0.740(10)	0.217(11)	1.143(12)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12630(2)	0.700	0.740	0.217	1.143
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.700	0.479	0.479	1.143

$R_{\text{wp}} = 3.86\%$, $R_e = 1.53\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 2.52$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.950639(8)\text{\AA}$, $c = 25.43385(11)\text{\AA}$

TableC-2-34. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.950639(8)	25.43385(11)	91.36	90.83	83.59
Ni_3S_2	5.74651(13)	7.1391(5)	2.28	2.80	5.02
Ni	3.52975(11)	3.52975(11)	0.97	0.79	6.54
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_9$	3.88858(15)	27.803(2)	5.39	5.57	4.84

C-2-6 $M_x = \text{Cu}_{0.3}$

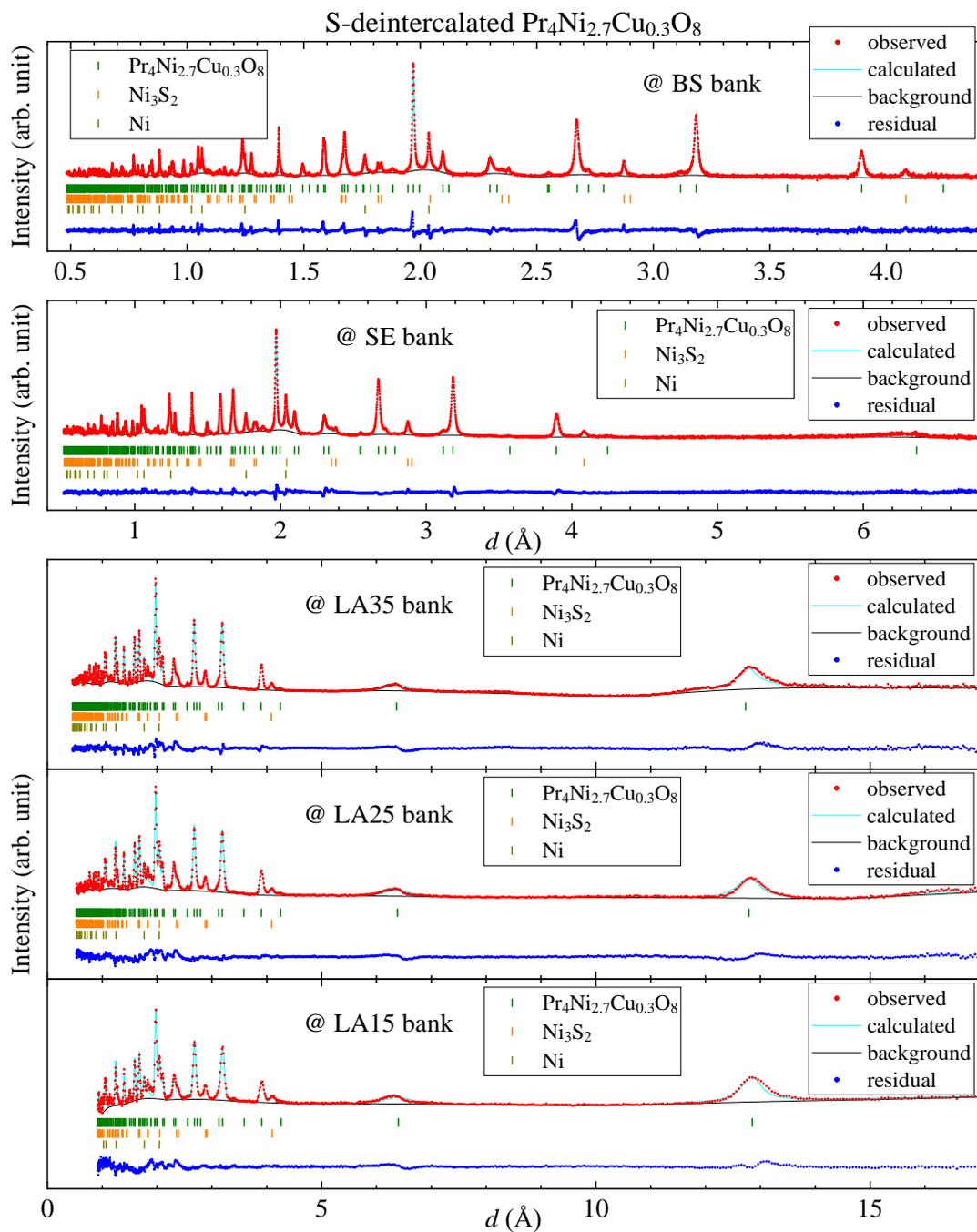


Fig. C-2-13 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-35. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	12.16	3.49	7.64	5.45	2.19	6.42	5.57
SE	12.83	3.58	4.68	3.55	1.31	7.09	6.45
LA35	23.89	4.89	4.38	3.23	0.90	8.11	6.82
LA25	13.05	3.61	4.48	3.58	1.24	8.58	9.61
LA15	5.10	2.26	3.60	3.72	1.59	7.91	10.75

TableC-2-36. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43476(7)	2.297	0.464(11)	0.464	5.96(5)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.30554(5)	2.297	0.464	0.464	5.96
Ni(1)	2a	0.700(6)	0	0	0	0.781	0.318(6)	0.318	1.707(19)
Cu(1)	2a	0.300	0	0	0	0.781	0.318	0.318	1.707
Ni(2)	4e	1.000	0	0	0.12771(3)	0.781	0.318	0.318	1.707
Cu(2)	4e	0.000	0	0	0.12771	0.781	0.318	0.318	1.707
O(1)	4c	0.8728(16)	0	1/2	0	0.586	0.505(11)	0.232(12)	1.020(15)
O(2)	8g	1.0000(15)	0	1/2	0.12439(3)	0.586	0.505	0.232	1.020
O(3)	4d	1.0000(18)	0	1/2	1/4	0.586	0.368	0.368	1.020

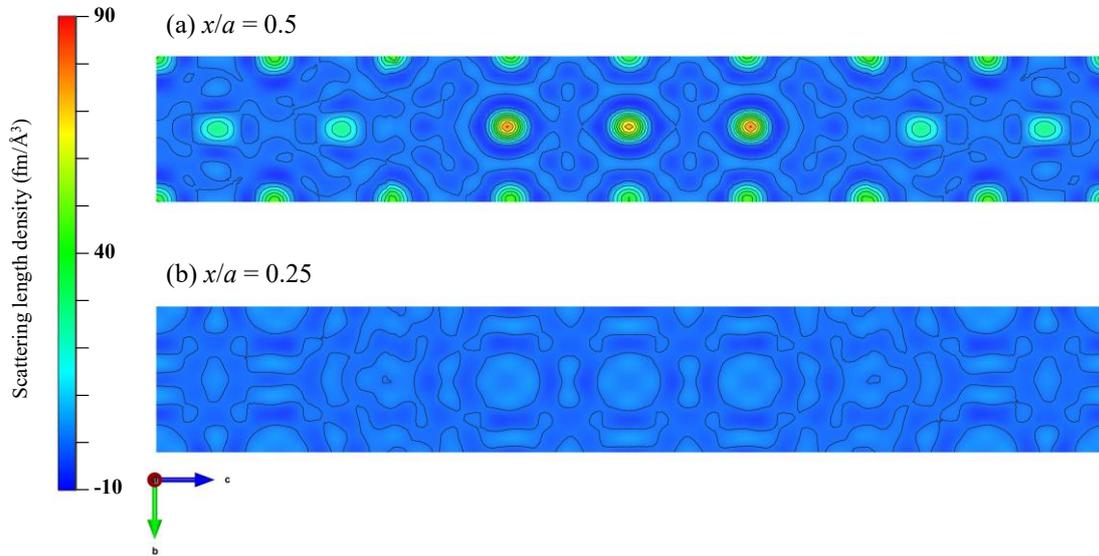
$R_{\text{wp}} = 5.29\%$, $R_e = 1.46\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 3.62$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941288(7)\text{\AA}$, $c = 25.47512(11)\text{\AA}$

TableC-2-37. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941288(7)	25.47512(11)	88.56	88.31	61.09
Ni_3S_2	5.74995(6)	7.1411(2)	5.61	6.94	9.29
Ni	3.528209(18)	3.528209(18)	5.82	4.75	29.61

(A)



(B)

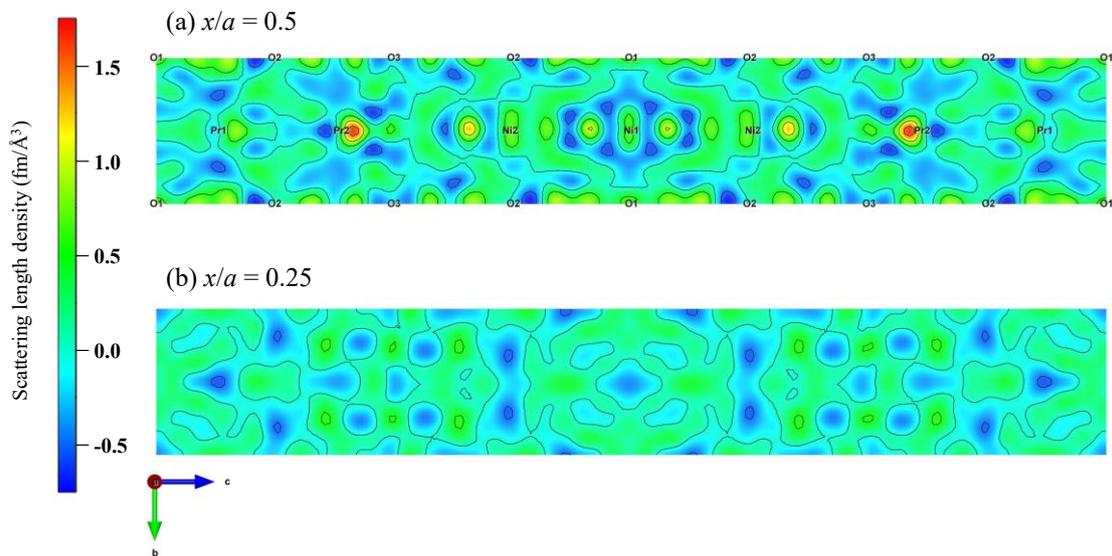


Fig.C-2-14 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の NPD プロファイルのリートベルト解析から得られた、(A) フーリエ合成マップと (B) 差フーリエ合成マップ。それぞれ (a) $x/a = 0.5$ および (b) $x/a = 0.25$ の断面における散乱長密度 (残留散乱長密度) を示す。

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-38. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	12.27	3.50	7.67	5.47	2.19	6.42	5.57
SE	12.70	3.56	4.65	3.54	1.31	7.09	6.44
LA35	23.79	4.88	4.38	3.23	0.90	8.10	6.82
LA25	13.01	3.61	4.48	3.58	1.24	8.58	9.61
LA15	5.08	2.25	3.59	3.72	1.59	7.90	10.75

TableC-2-39. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43480(7)	2.301	0.462(11)	0.462	5.98(5)
Pr(2)	4e	1	0	0	0.30554(5)	2.301	0.462	0.462	5.98
Ni(1)	2a	0.7	0	0	0	0.781	0.317(6)	0.317	1.709(16)
Cu(1)	2a	0.3	0	0	0	0.781	0.317	0.317	1.709
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12772(3)	0.781	0.317	0.317	1.709
Cu(2)	4e	0	0	0	0.12772	0.781	0.317	0.317	1.709
O(1)	4c	0.8727(15)	0	1/2	0	0.585	0.505(11)	0.233(11)	1.017(13)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12439(3)	0.585	0.505	0.233	1.017
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.585	0.369	0.369	1.017

$R_{\text{wp}} = 5.29\%$, $R_{\text{e}} = 1.46\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 3.62$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941321(7)\text{\AA}$, $c = 25.47501(11)\text{\AA}$

TableC-2-40. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941321(7)	25.47501(11)	88.56	88.31	61.09
Ni_3S_2	5.74996(6)	7.1410(2)	5.61	6.94	9.30
Ni	3.528208(18)	3.528208(18)	5.82	4.75	29.61

C-2-7 $M_x = \text{Cu}_{0.3}$ (Pr は等方性 B , Ni と O は異方性 B_{ij})

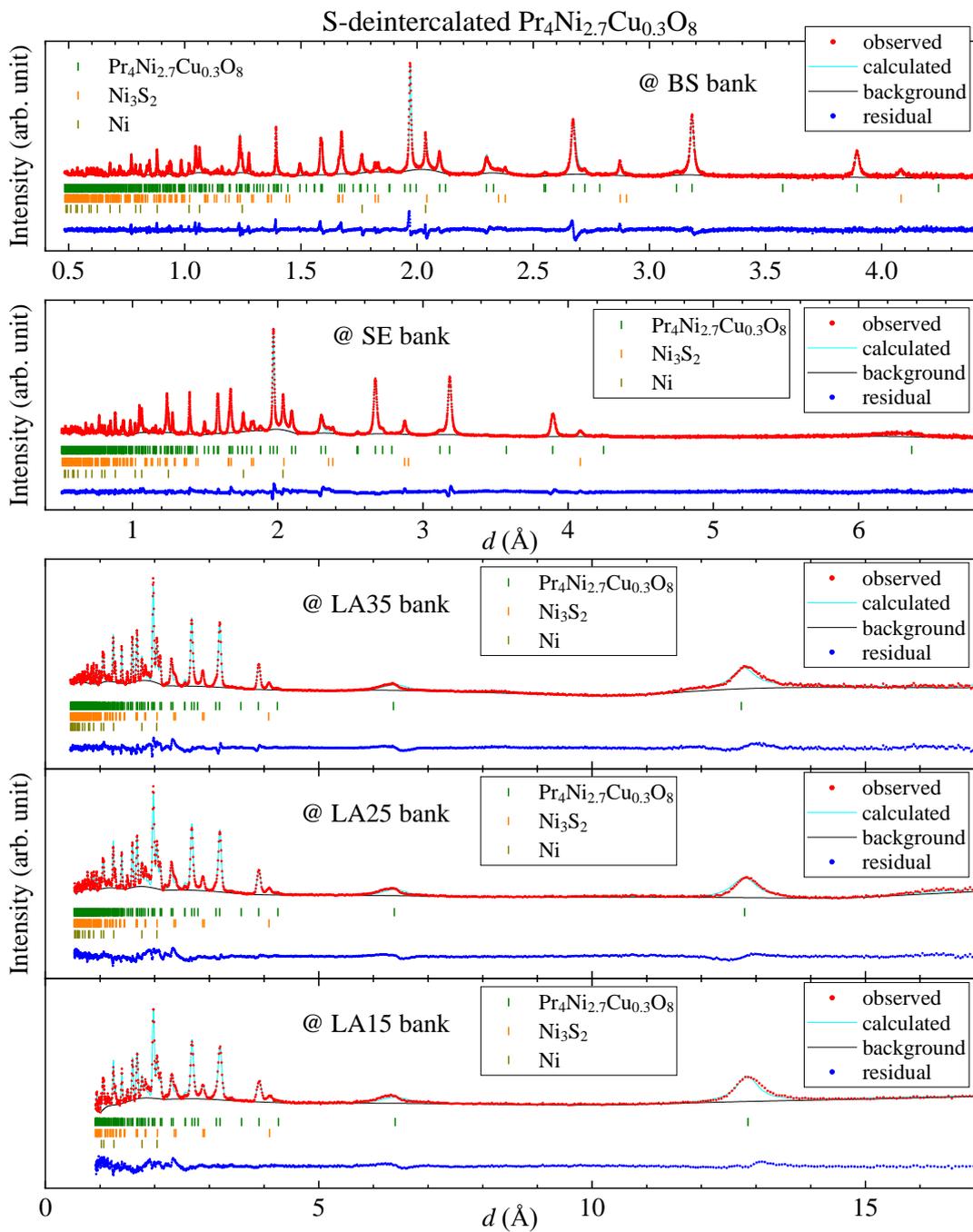


Fig. C-2-15 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($M_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD プロファイルとリートベルト解析フィット。

【すべての酸素サイトの占有率を精密化した解析】

TableC-2-41. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_{p} (%)	R_{e} (%)	R_{B} (%)	R_{F} (%)
BS	12.35	3.51	7.70	5.41	2.19	6.65	5.44
SE	13.41	3.66	4.78	3.51	1.31	7.24	5.87
LA35	24.75	4.97	4.46	3.19	0.90	7.21	6.97
LA25	13.45	3.67	4.55	3.55	1.24	8.02	9.29
LA15	5.12	2.26	3.61	3.67	1.59	7.48	10.66

TableC-2-42. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B, B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43183(5)	1.140(10)	-----	-----	-----
Pr(2)	4e	1	0	0	0.30362(5)	1.140	-----	-----	-----
Ni(1)	2a	0.700(5)	0	0	0	0.821	0.332(7)	0.332	1.80(2)
Cu(1)	2a	0.300	0	0	0	0.821	0.332	0.332	1.80
Ni(2)	4e	1.000	0	0	0.12601(3)	0.821	0.332	0.332	1.80
Cu(2)	4e	0.000	0	0	0.12601	0.821	0.332	0.332	1.80
O(1)	4c	0.9205(16)	0	1/2	0	0.657	0.473(11)	0.115(11)	1.381(16)
O(2)	8g	1.0000(14)	0	1/2	0.12485(3)	0.657	0.473	0.115	1.381
O(3)	4d	1.0000(19)	0	1/2	1/4	0.657	0.294	0.294	1.381

$R_{\text{wp}} = 5.37\%$, $R_{\text{e}} = 1.46\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}} = 3.67$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941272(7)\text{ \AA}$, $c = 25.47419(11)\text{ \AA}$

TableC-2-43. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941272(7)	25.47419(11)	88.40	88.09	60.82
Ni_3S_2	5.75015(7)	7.1406(2)	5.77	7.14	9.54
Ni	3.528198(18)	3.528198(18)	5.84	4.77	29.64

【欠損のない酸素サイトの占有率を1に固定した解析】

TableC-2-44. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の NPD リートベルト解析結果に対する信頼度因子。

bank	S^2	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	R_B (%)	R_F (%)
BS	12.34	3.51	7.70	5.41	2.19	6.65	5.44
SE	13.40	3.66	4.78	3.51	1.31	7.24	5.87
LA35	24.71	4.97	4.46	3.19	0.90	7.21	6.97
LA25	13.43	3.66	4.55	3.55	1.24	8.02	9.29
LA15	5.11	2.26	3.61	3.67	1.60	7.48	10.66

TableC-2-45. NPD パターンのリートベルト解析により求められた、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料の結晶構造パラメータ。

Atom	mW	g	x	y	z	$B, B_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	$B_{11}/\text{\AA}^2$	$B_{22}/\text{\AA}^2$	$B_{33}/\text{\AA}^2$
Pr(1)	4e	1	0	0	0.43183(5)	1.140(9)	-----	-----	-----
Pr(2)	4e	1	0	0	0.30362(5)	1.140	-----	-----	-----
Ni(1)	2a	0.7	0	0	0	0.821	0.332(6)	0.332	1.799(17)
Cu(1)	2a	0.3	0	0	0	0.821	0.332	0.332	1.799
Ni(2)	4e	1	0	0	0.12601(2)	0.821	0.332	0.332	1.799
Cu(2)	4e	0	0	0	0.12601	0.821	0.332	0.332	1.799
O(1)	4c	0.9205(15)	0	1/2	0	0.657	0.473(11)	0.115(11)	1.381(14)
O(2)	8g	1	0	1/2	0.12485(3)	0.657	0.473	0.115	1.381
O(3)	4d	1	0	1/2	1/4	0.657	0.294	0.294	1.381

$R_{\text{wp}} = 5.37\%$, $R_e = 1.46\%$, $S = R_{\text{wp}}/R_e = 3.67$

Tetragonal space group $I4/mmm$ (No. 139), $a = b = 3.941272(7)\text{ \AA}$, $c = 25.47419(11)\text{ \AA}$

TableC-2-46. $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) 試料に含まれる各結晶相の格子定数、質量分率 (wt. %)、体積分率 (vol. %)、モル分率 (mol. %) の NPD リートベルト解析結果。

phase	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	wt. %	vol. %	mol. %
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$	3.941272(7)	25.47419(11)	88.40	88.09	60.82
Ni_3S_2	5.75015(7)	7.1406(2)	5.77	7.14	9.54
Ni	3.528198(18)	3.528198(18)	5.84	4.77	29.64

D 磁化測定データ一覧

D-1 磁化率の温度依存性と Curie-Weiss フィット

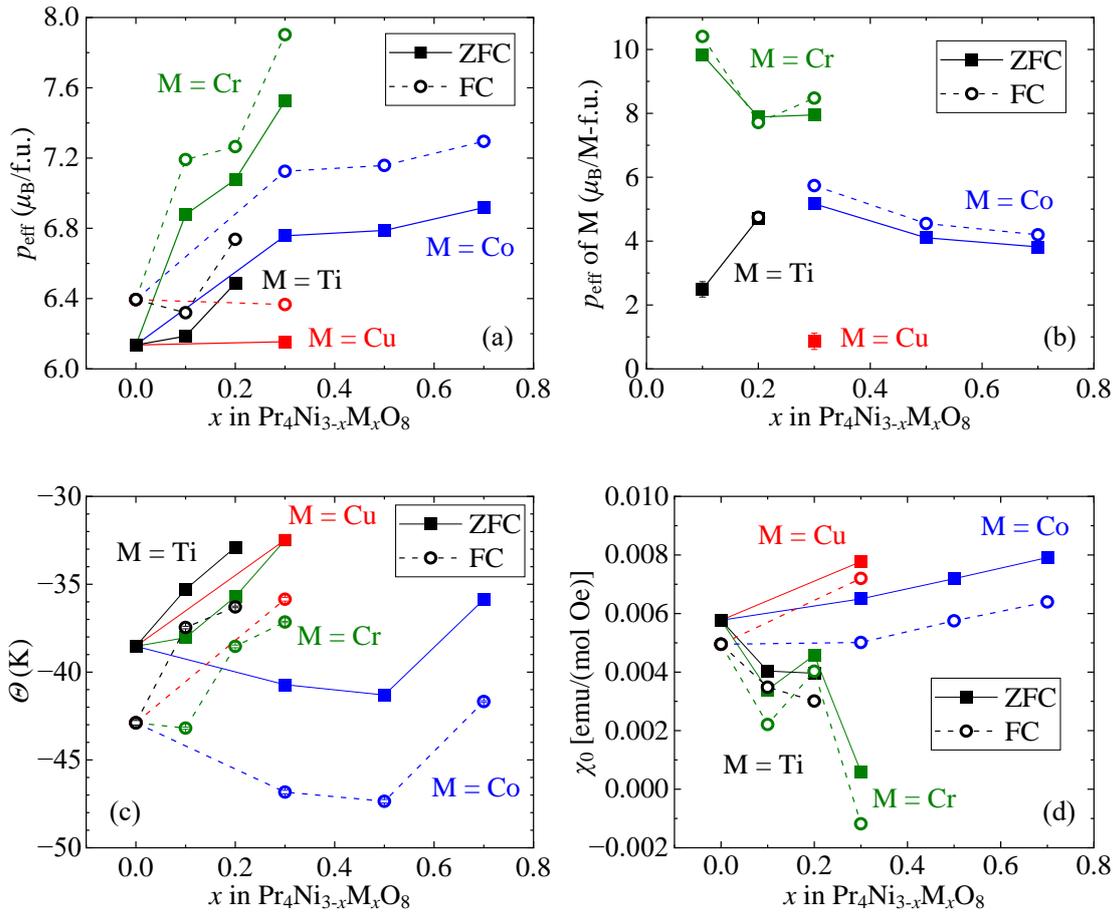


Fig. D-1-1 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の磁化率の Curie-Weiss フィットから求められた、(a) 有効ボーア磁子数 p_{eff} 、(b) ドーパント元素 1 個当たりの有効ボーア磁子数 p_{eff} 、(c) ワイス温度 Θ 、(d) 定数部分 χ_0 。

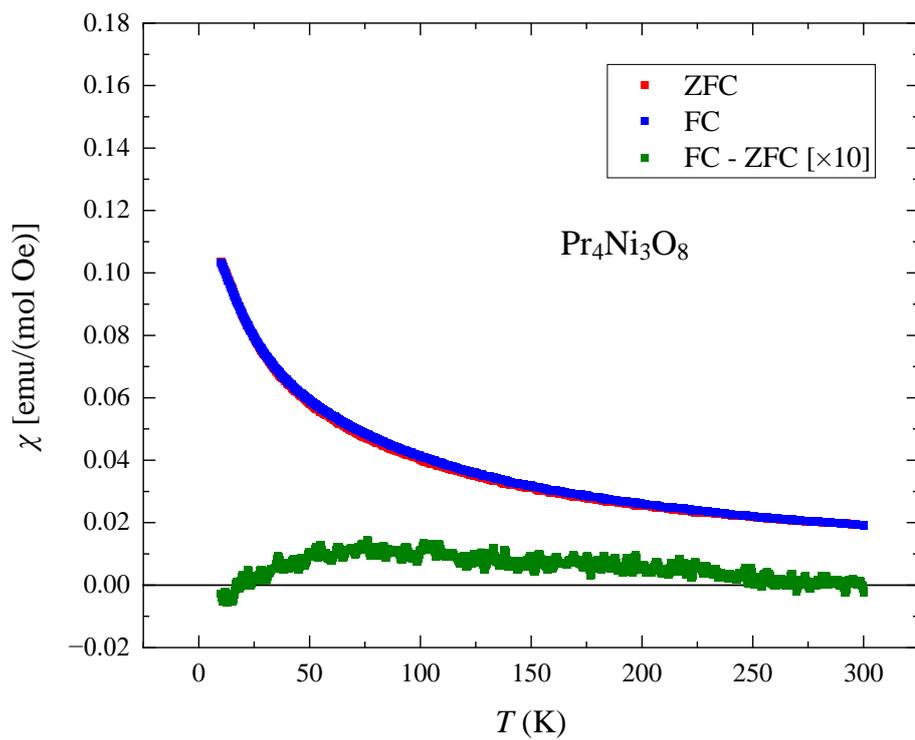


Fig. D-1-2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

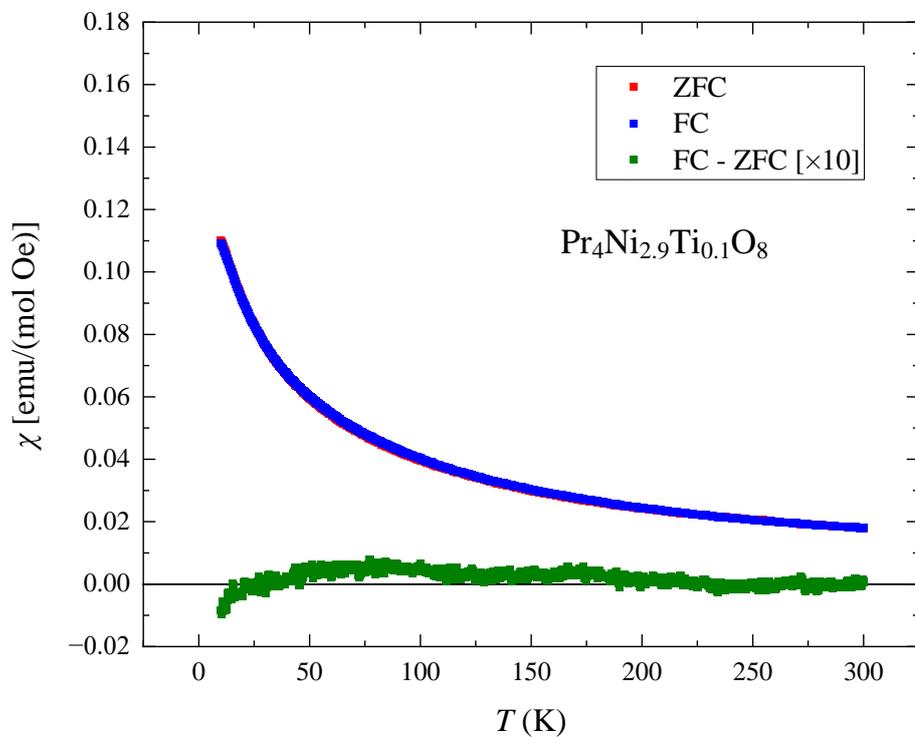


Fig. D-1-3 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.1}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

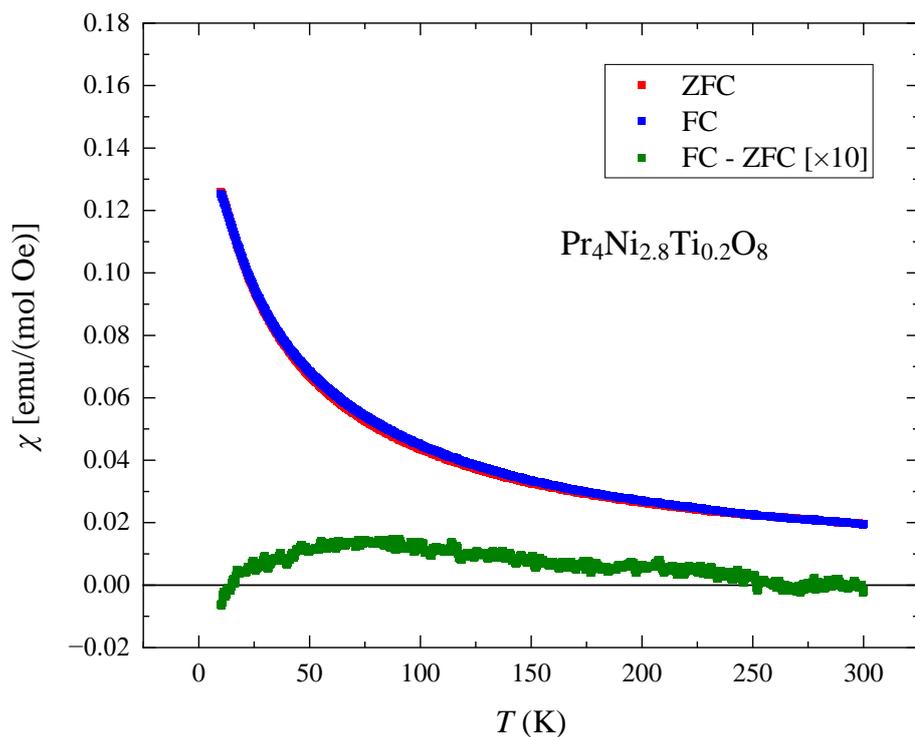


Fig. D-1-4 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

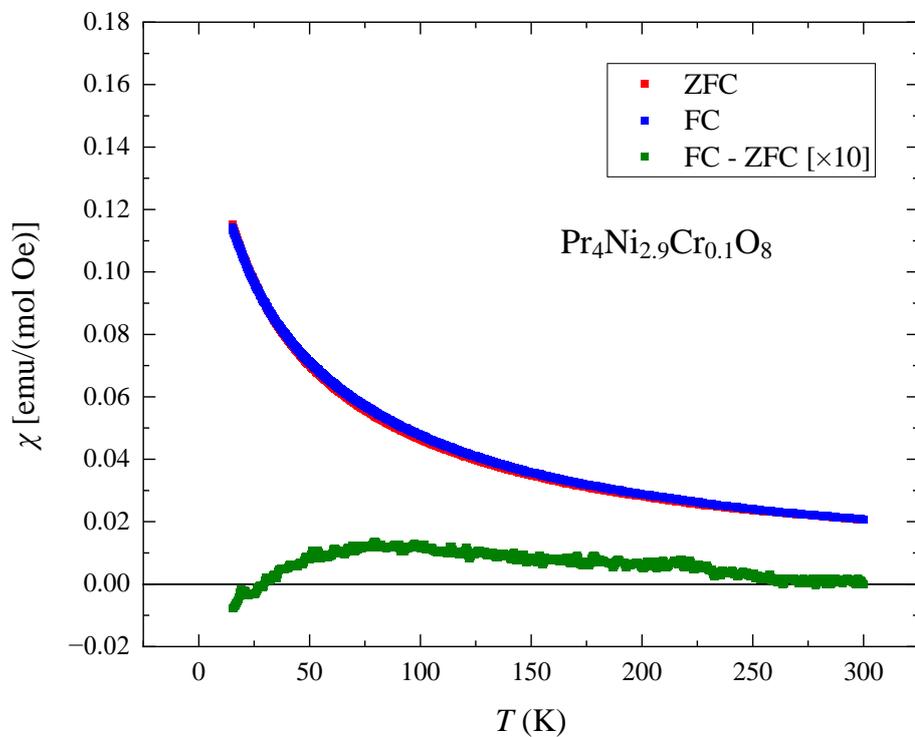


Fig. D-1-5 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.1}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

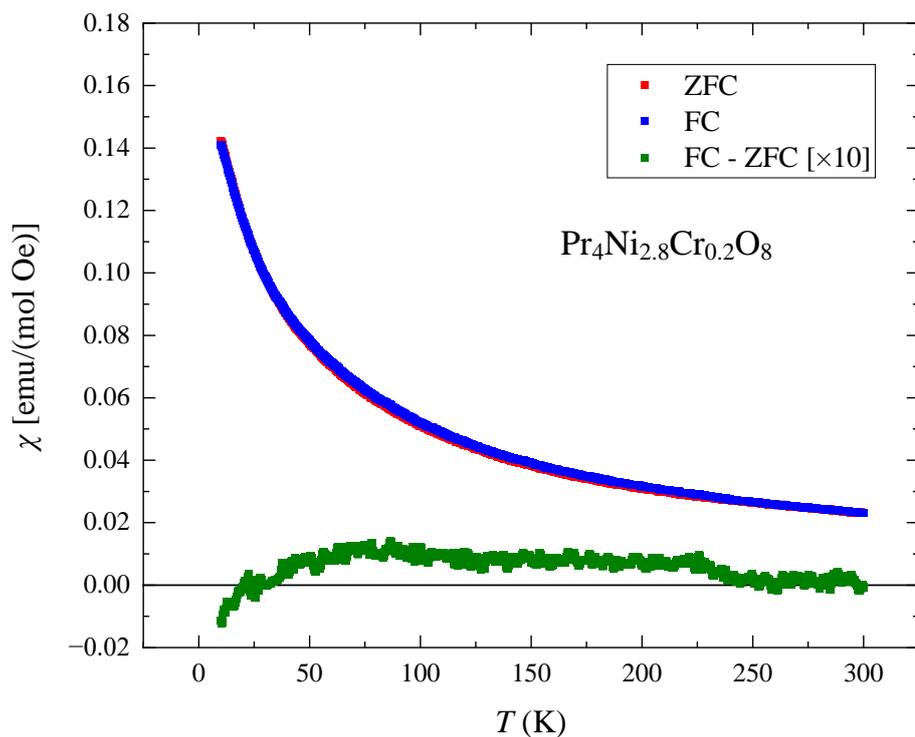


Fig. D-1-6 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.2}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

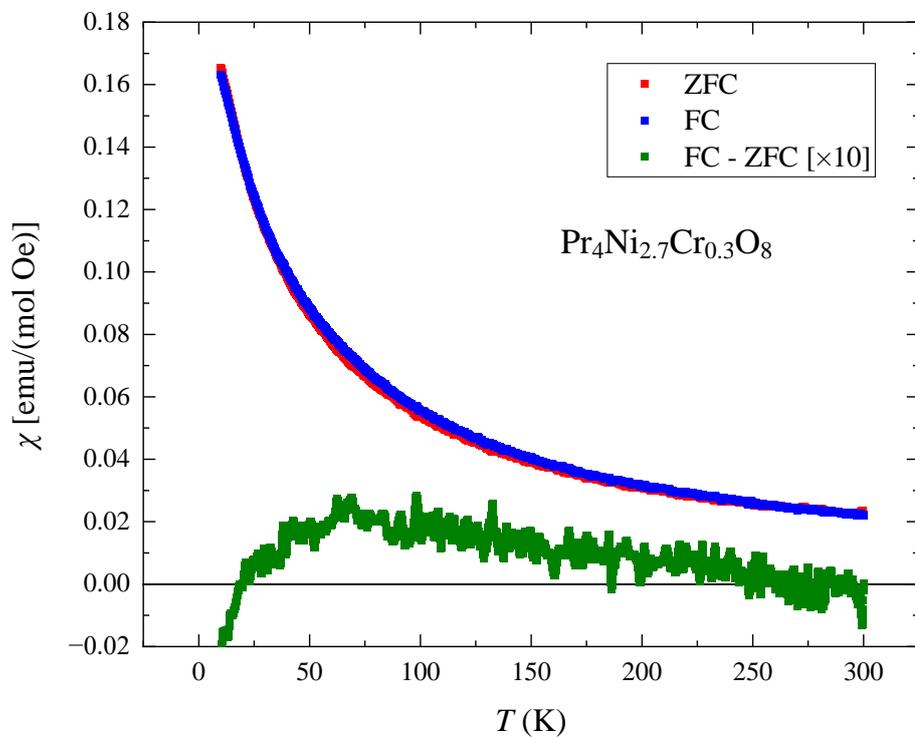


Fig. D-1-7 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

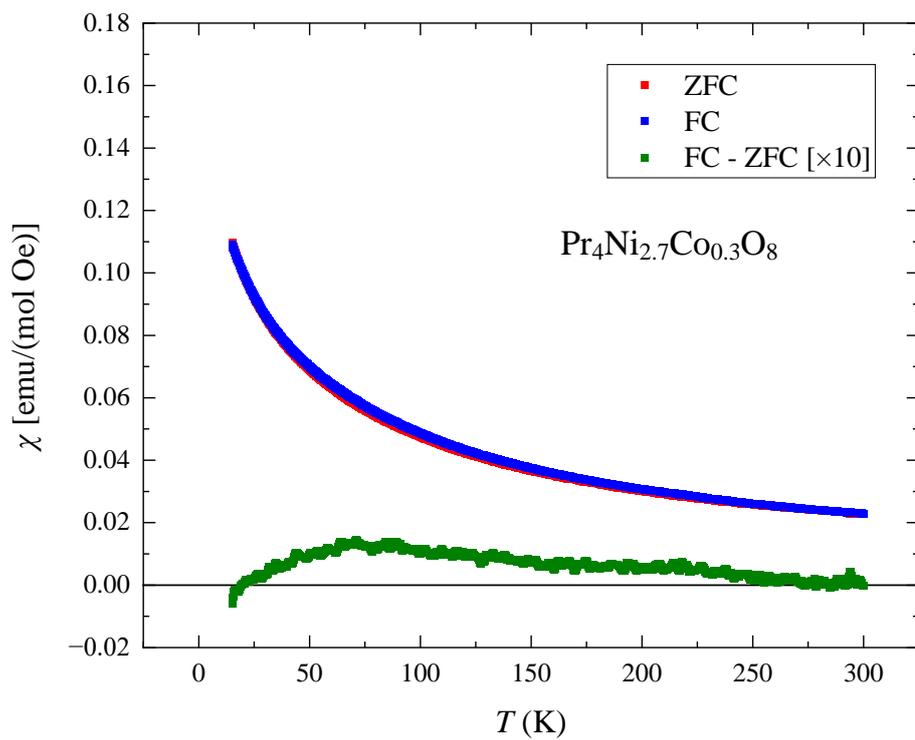


Fig. D-1-8 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

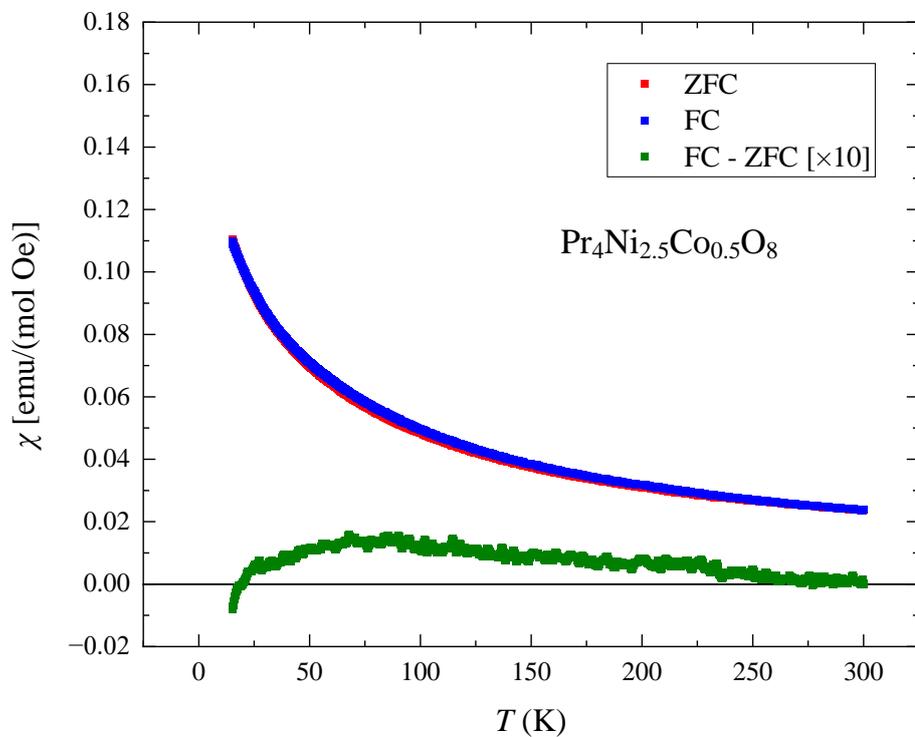


Fig. D-1-9 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

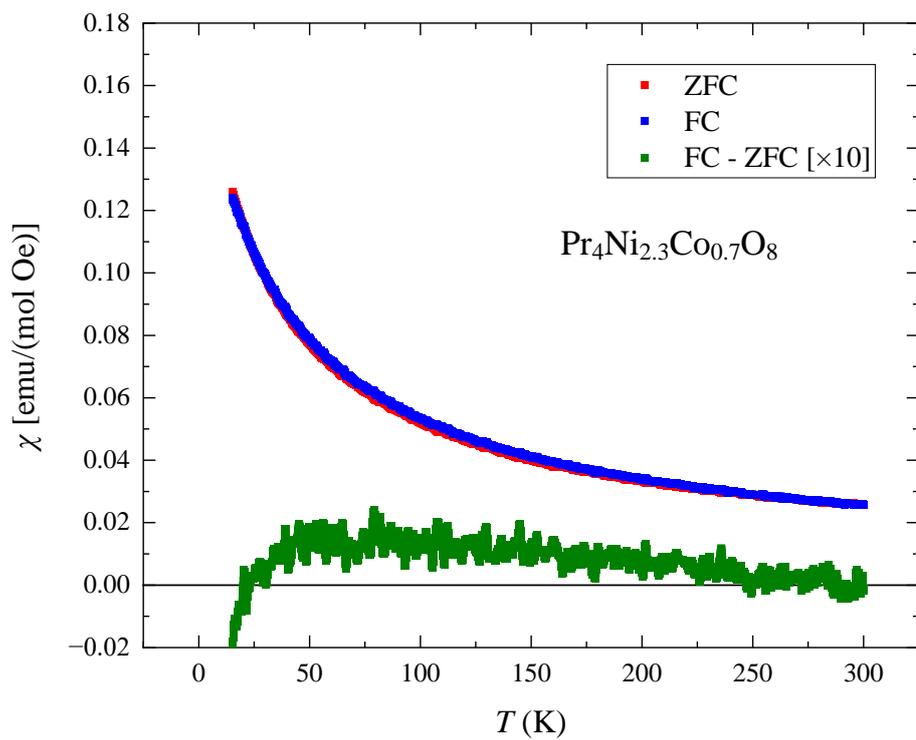


Fig. D-1-10 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

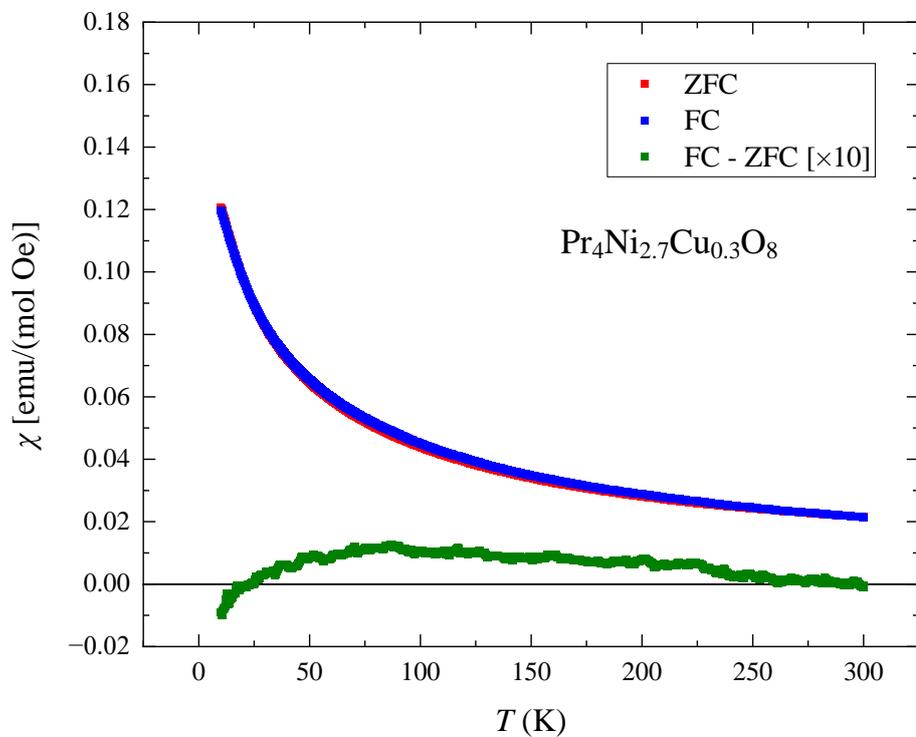


Fig. D-1-11 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$

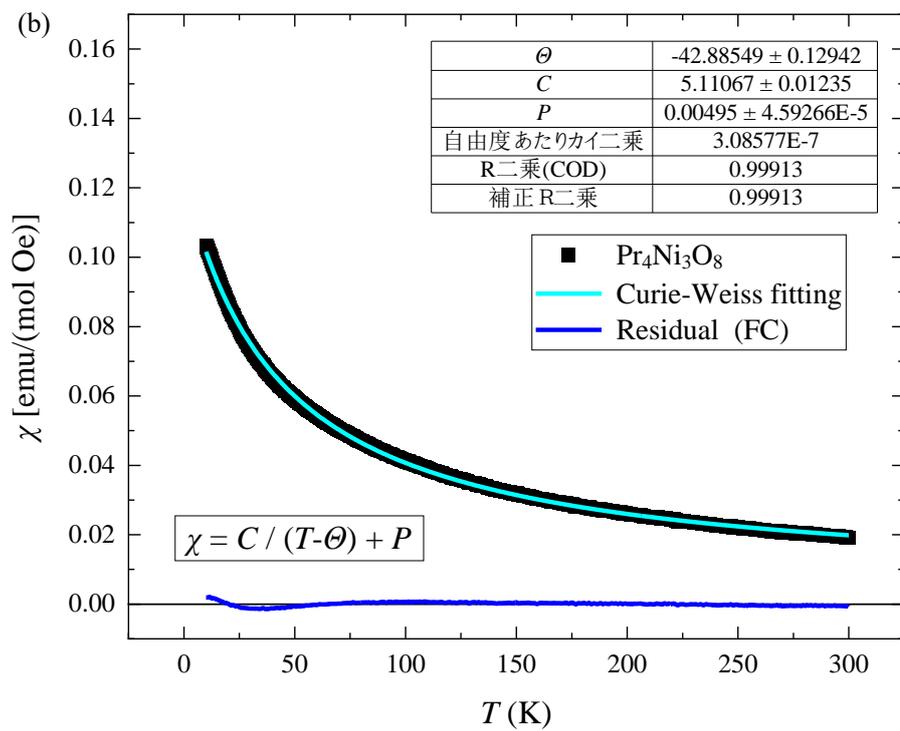
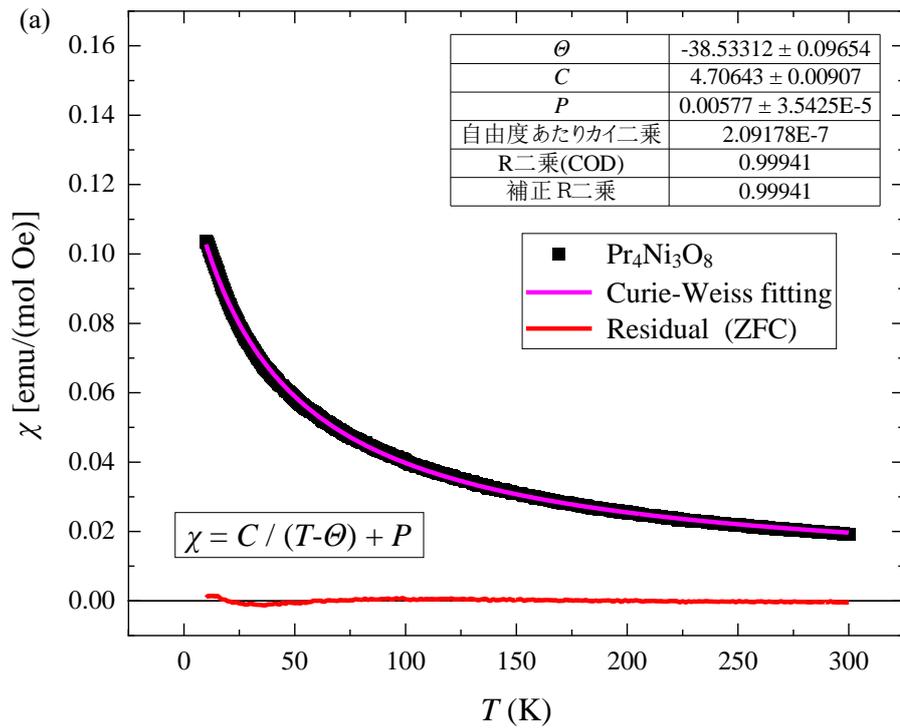


Fig. D-1-12 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

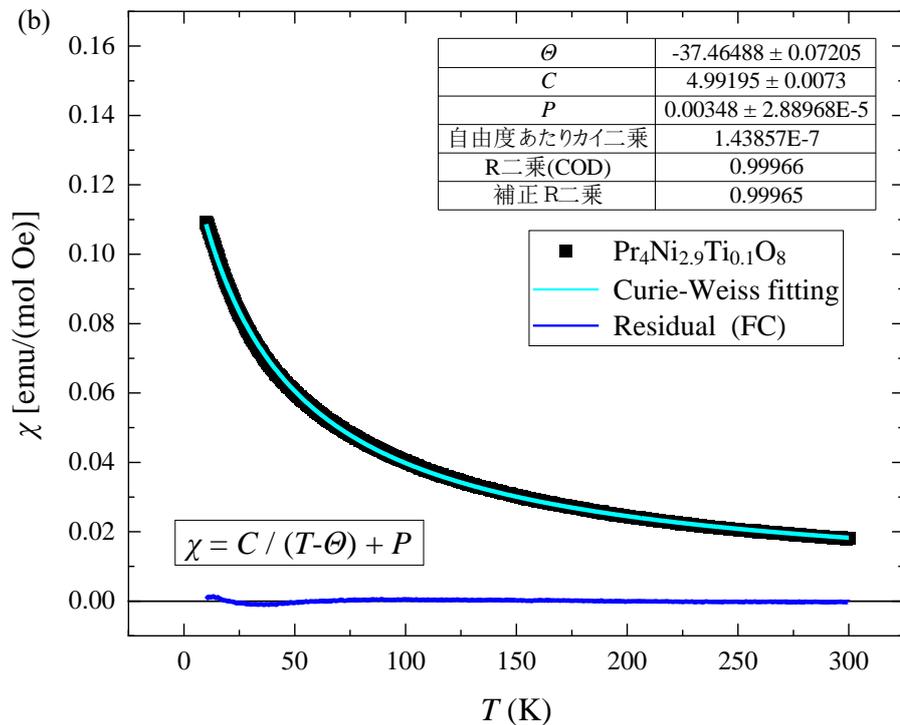
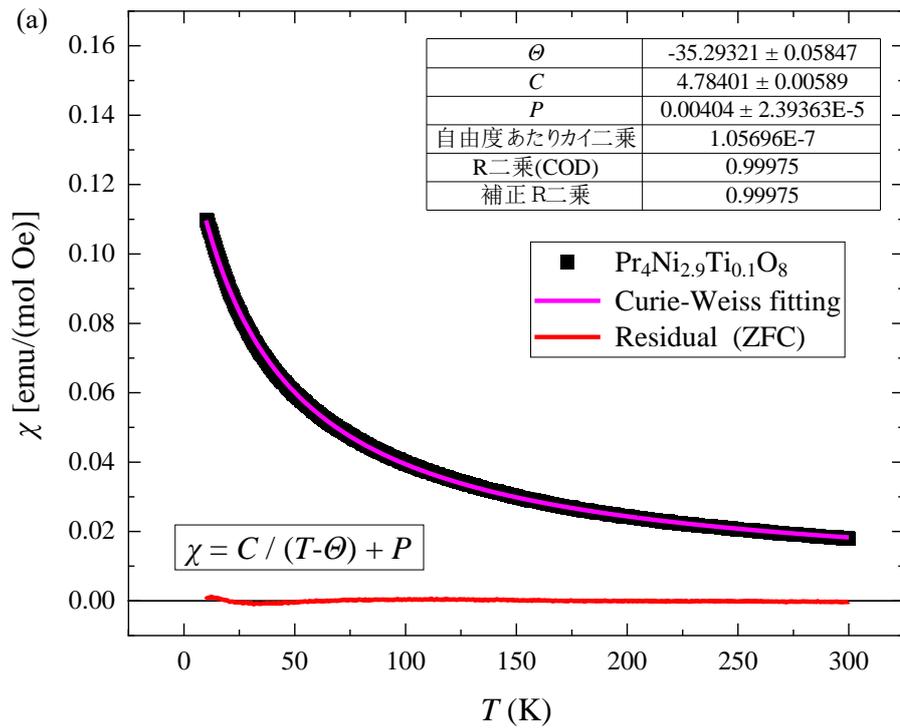


Fig. D-1-13 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.1}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

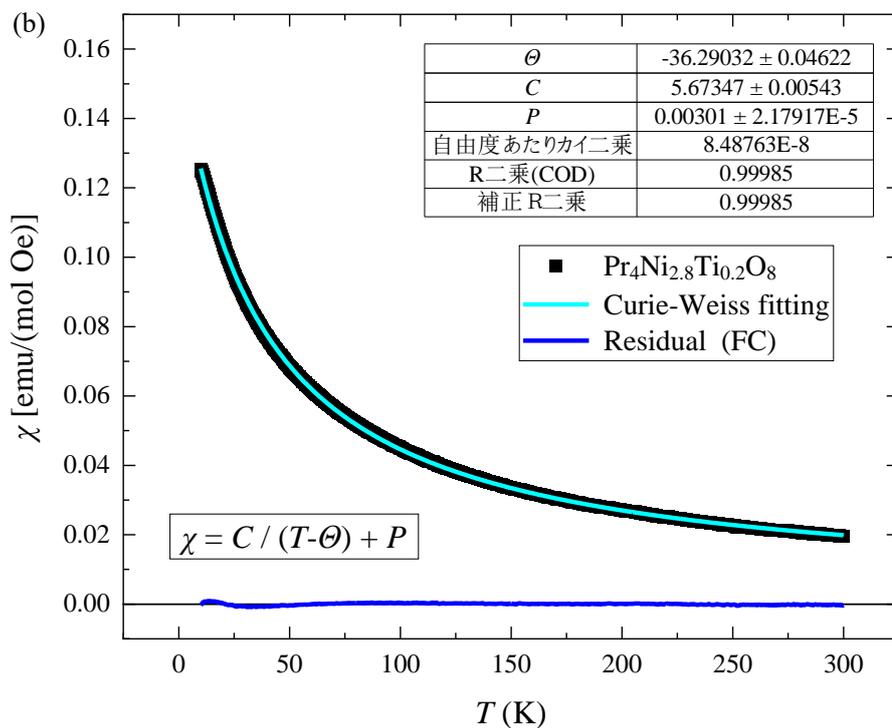
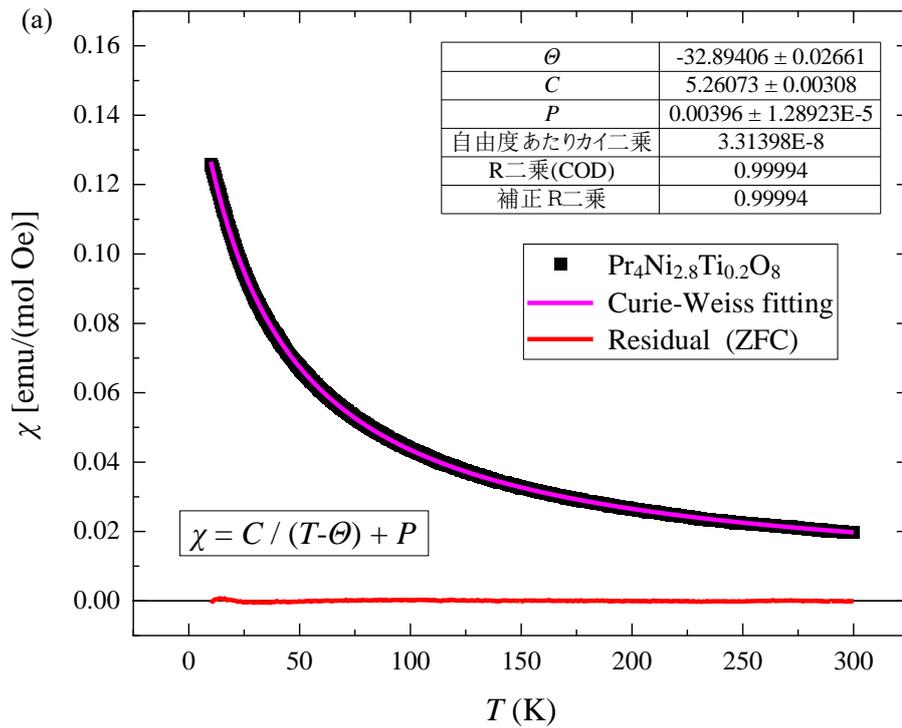


Fig. D-1-14 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Ti}_{0.2}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

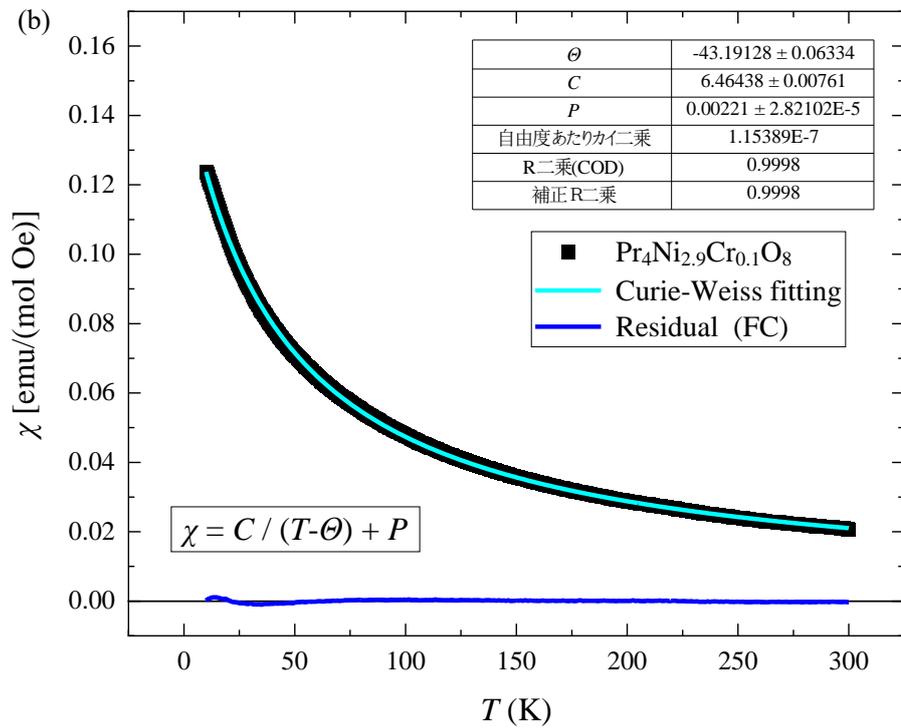
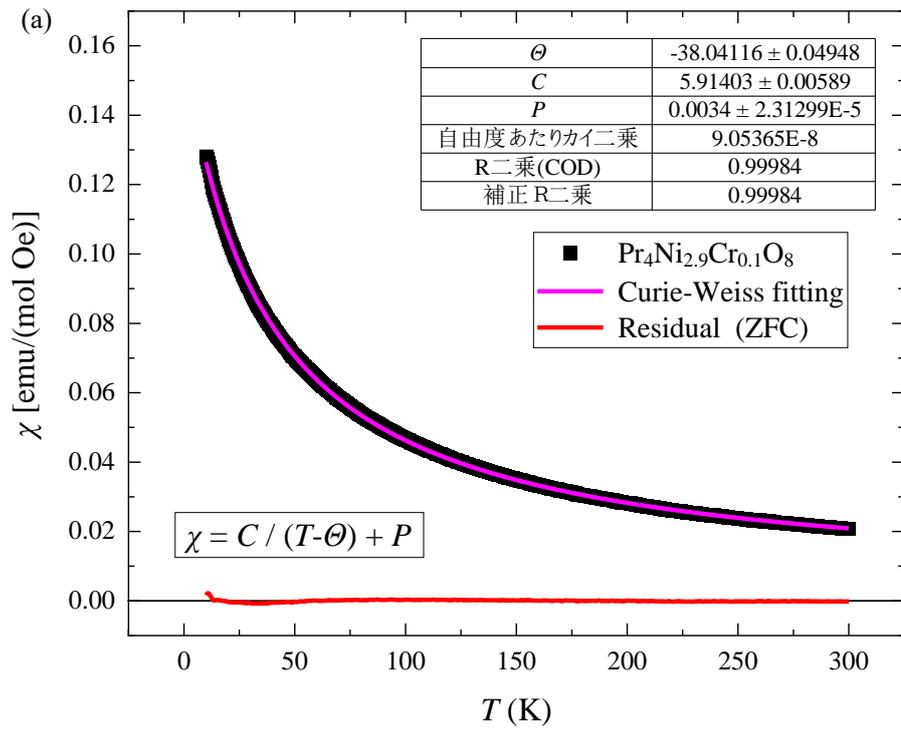


Fig. D-1-15 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.1}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

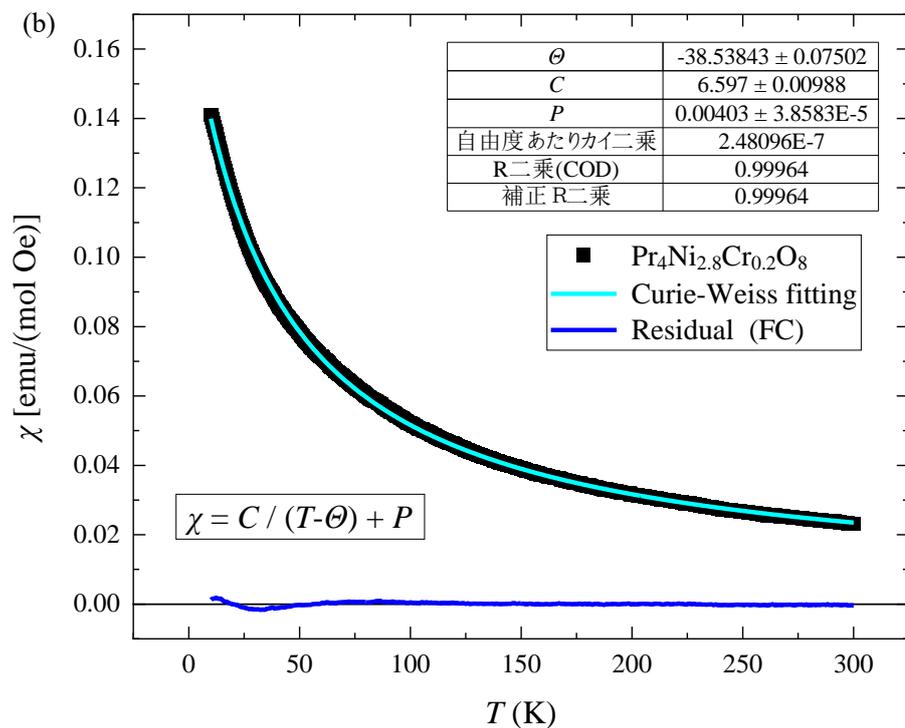
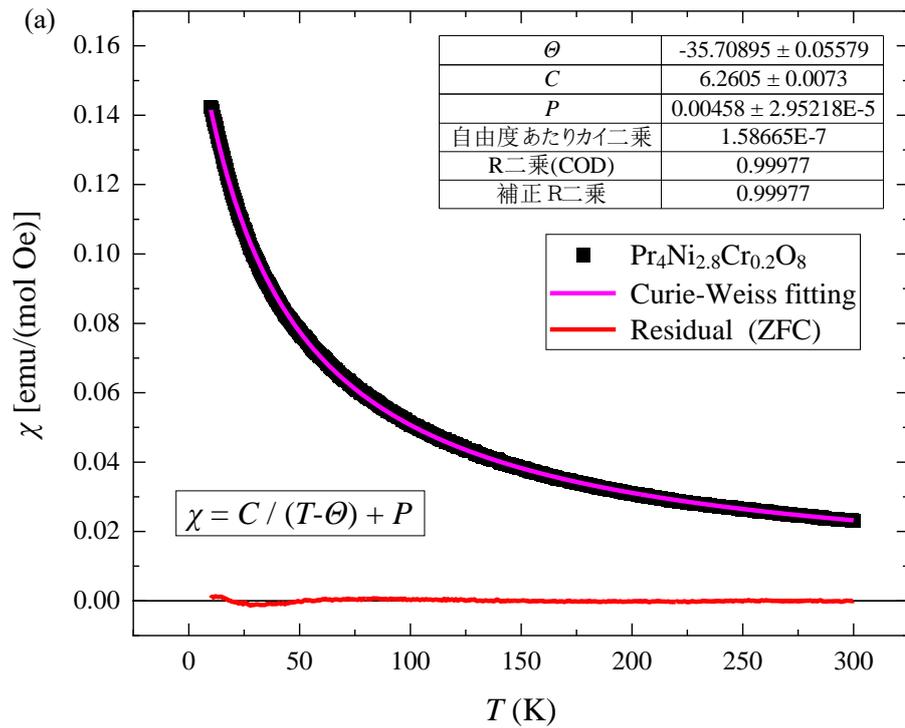


Fig. D-1-16 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.2}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

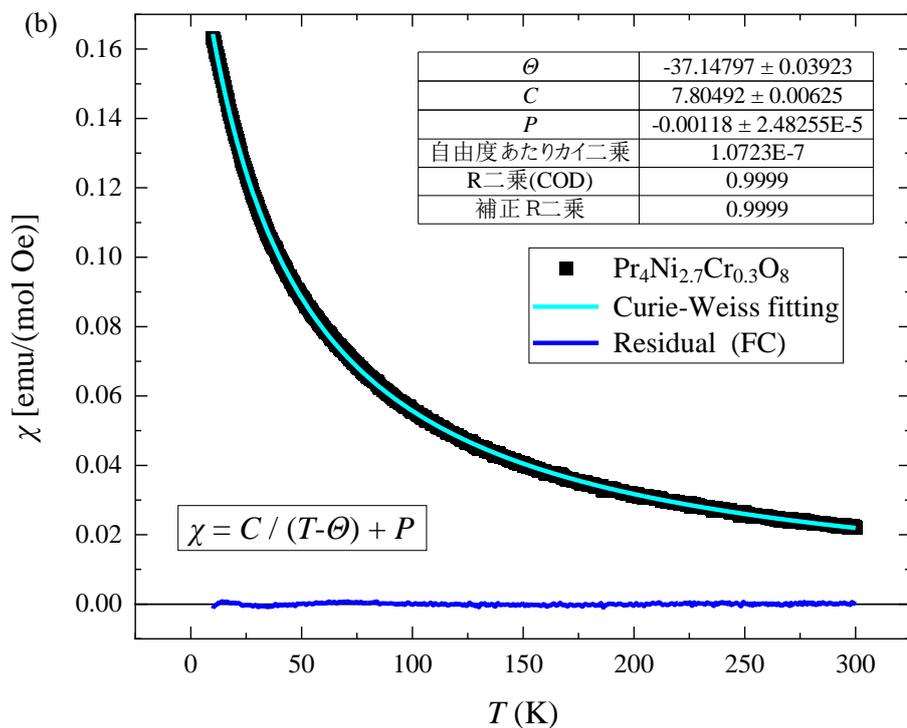
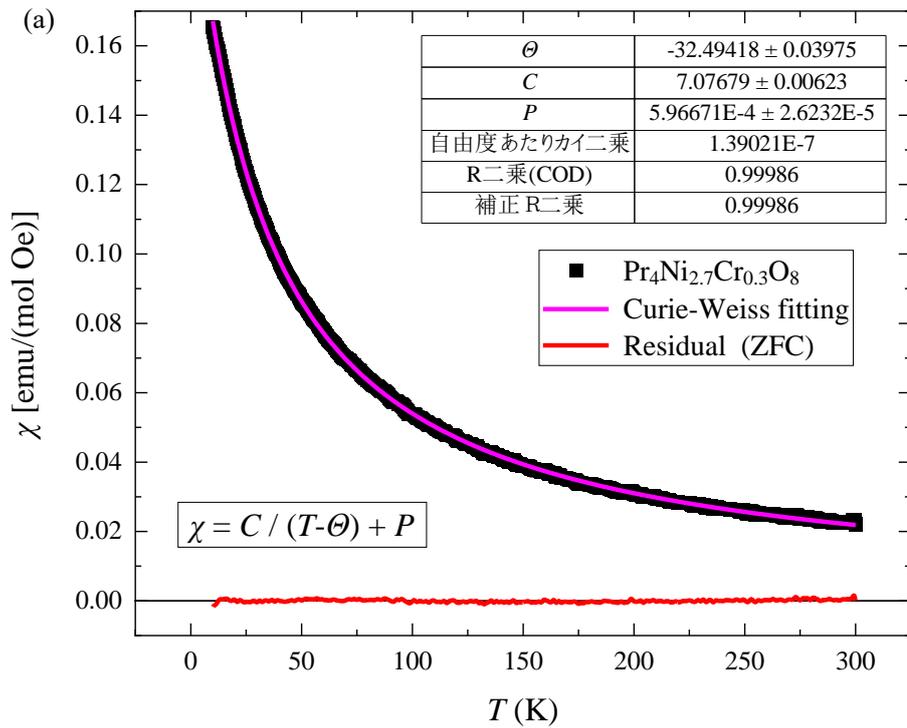


Fig. D-1-17 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cr}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

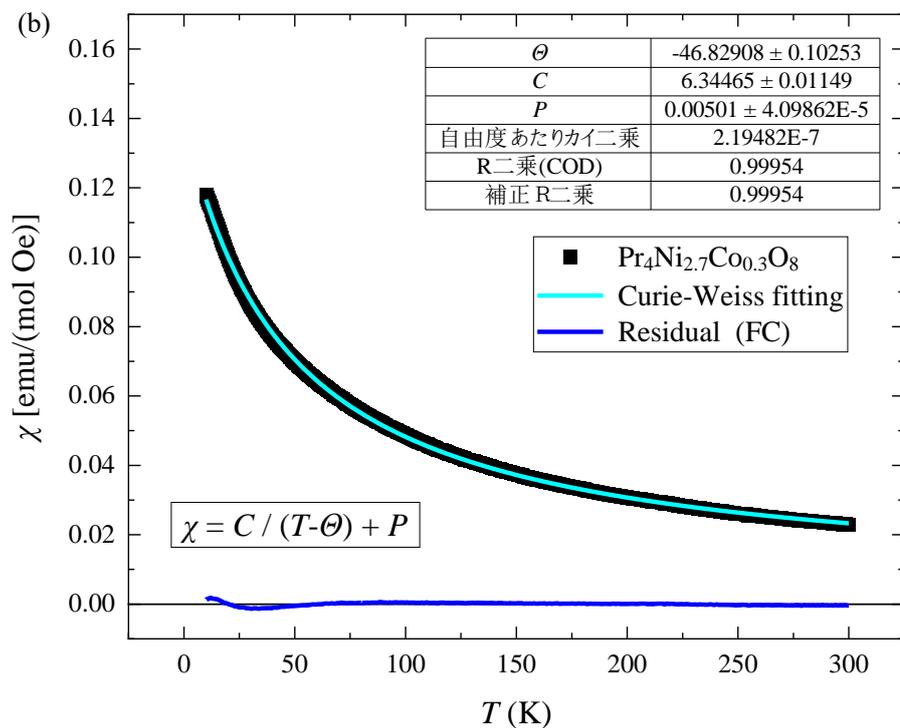
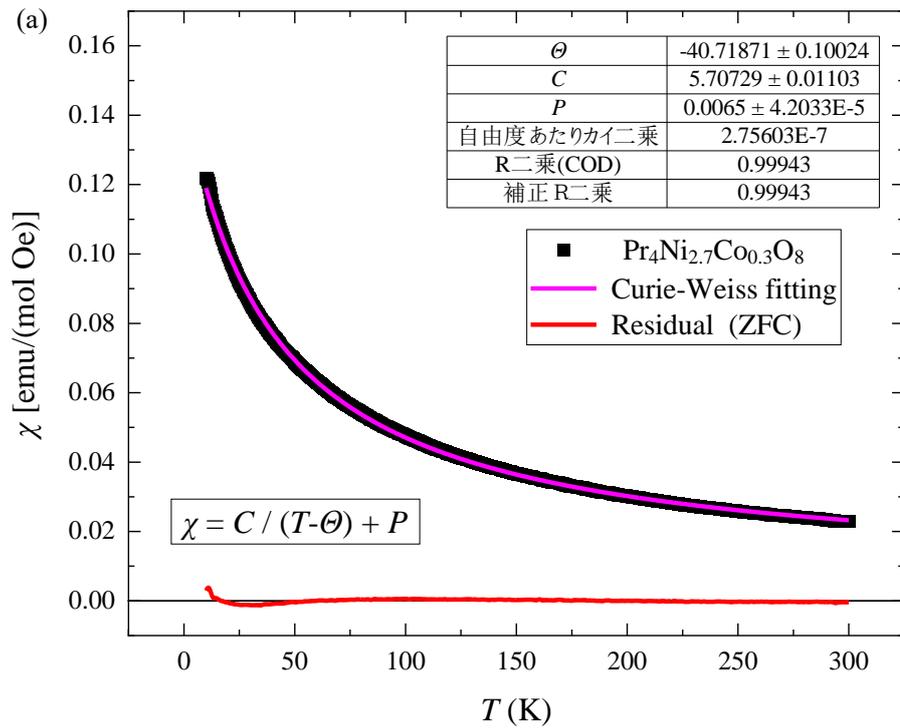


Fig. D-1-18 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

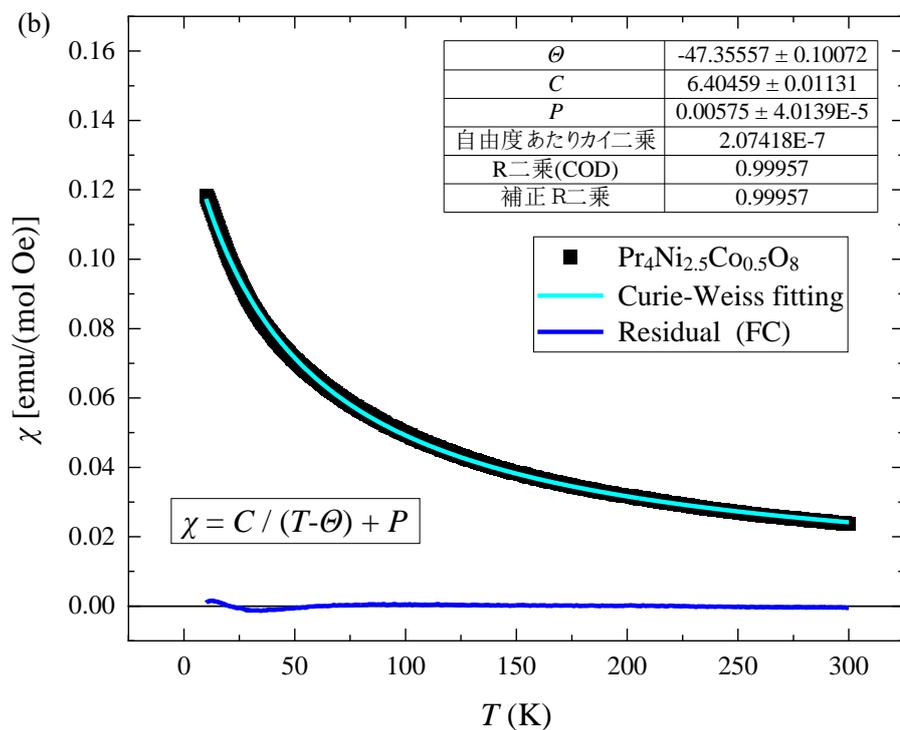
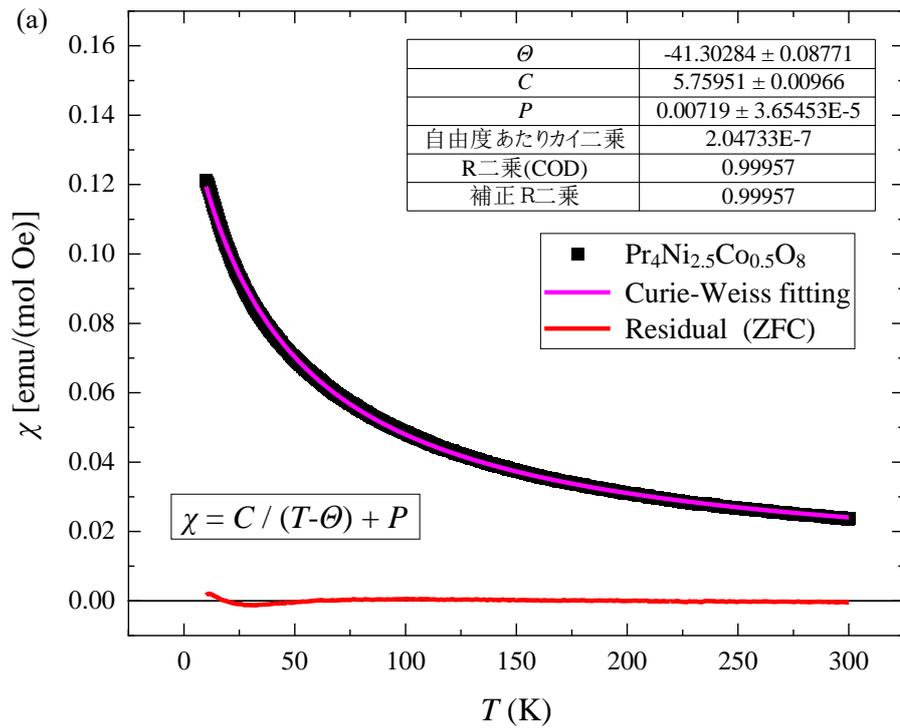


Fig. D-1-19 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.5}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

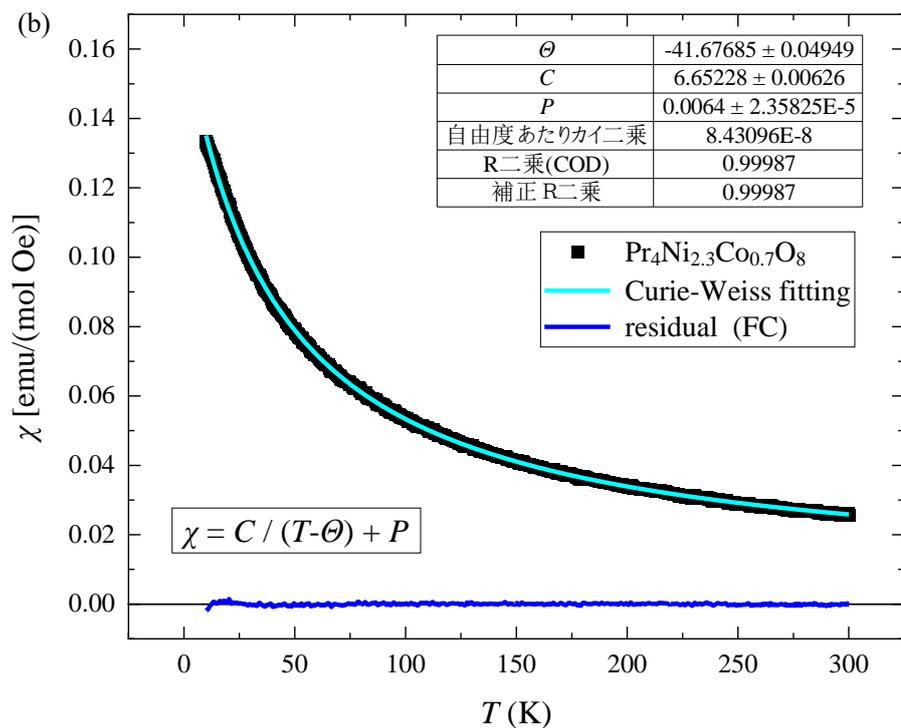
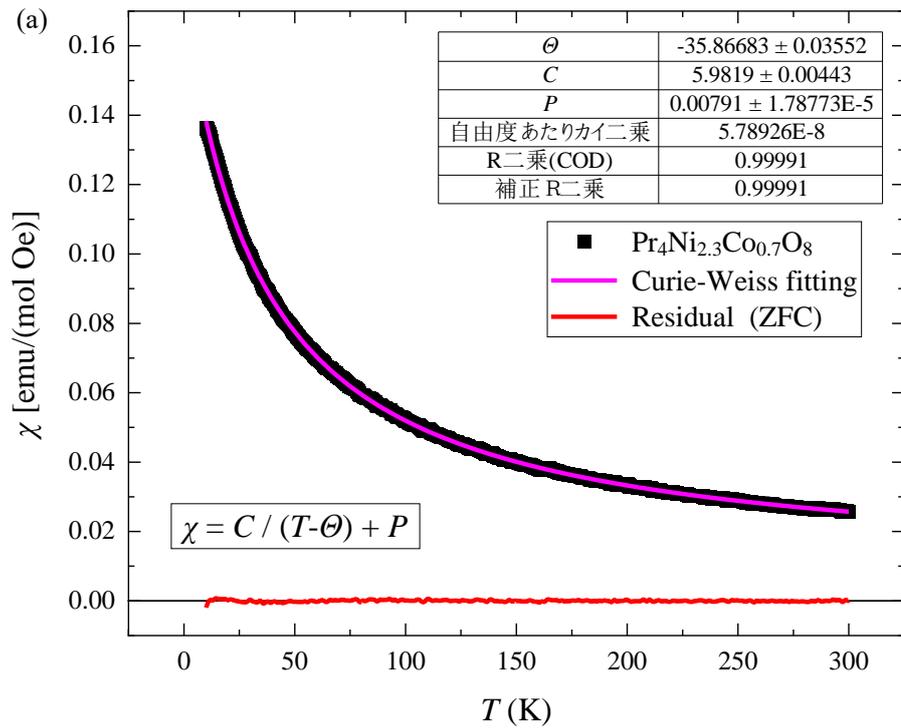


Fig. D-1-20 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Co}_{0.7}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

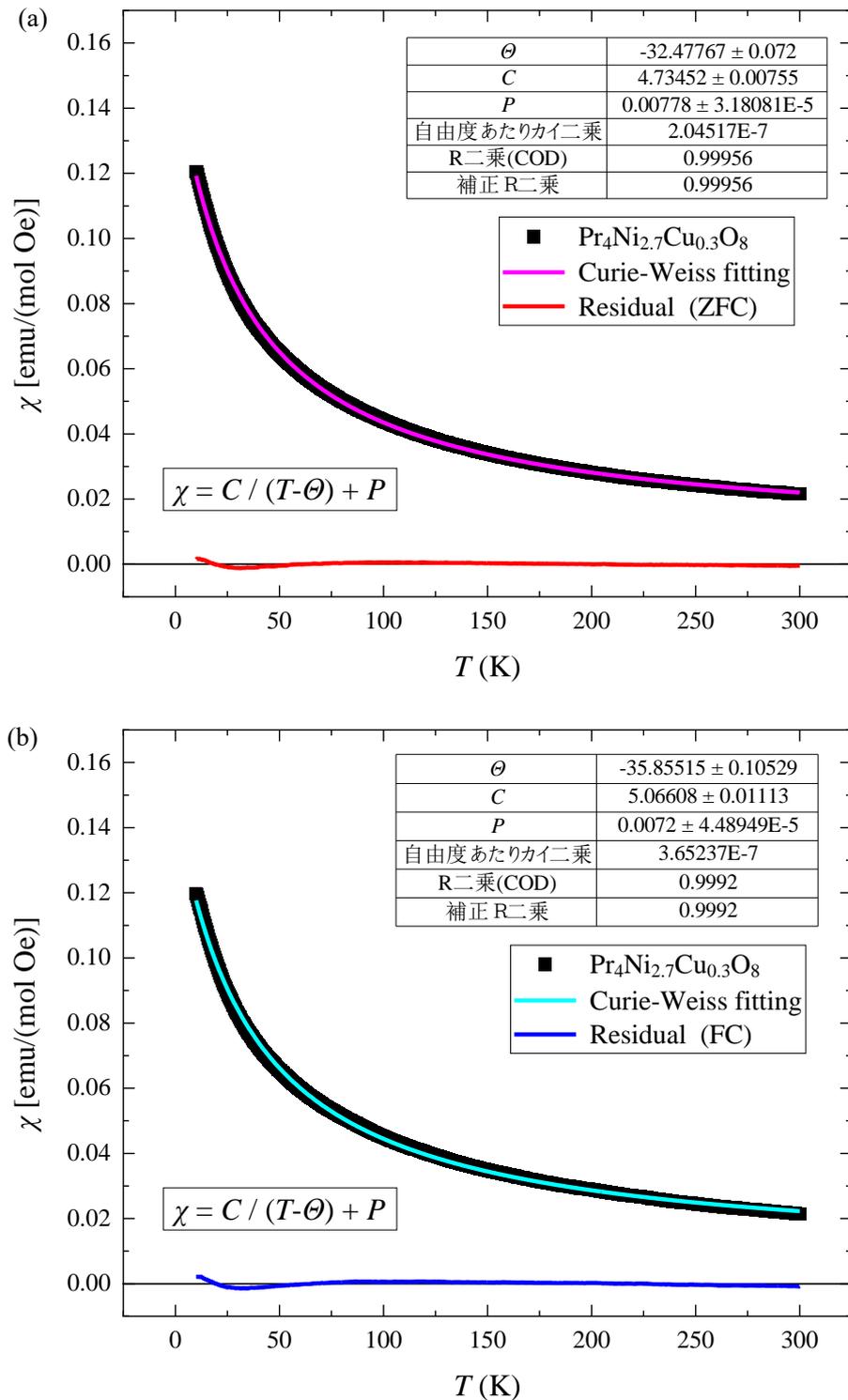
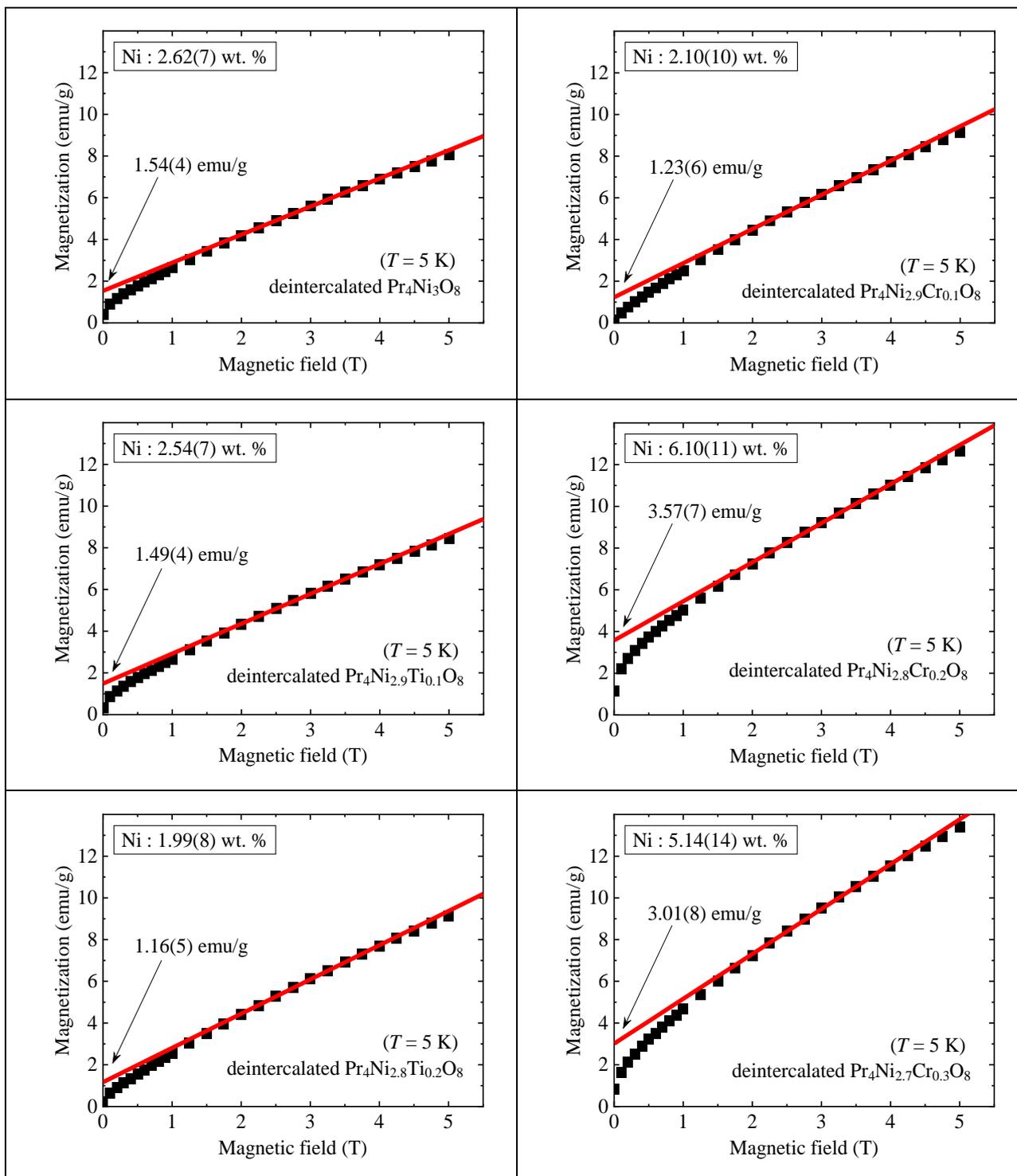


Fig. D-1-21 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ ($\text{M}_x = \text{Cu}_{0.3}$) の磁化率の温度変化 $\chi(T)$ と Curie-Weiss fitting. (a) ZFC, (b) FC.

D-2 磁化曲線 ($\mu_0 H = -5 \sim +5$ T @ $T = 5$ K)

(図は次ページに続く)



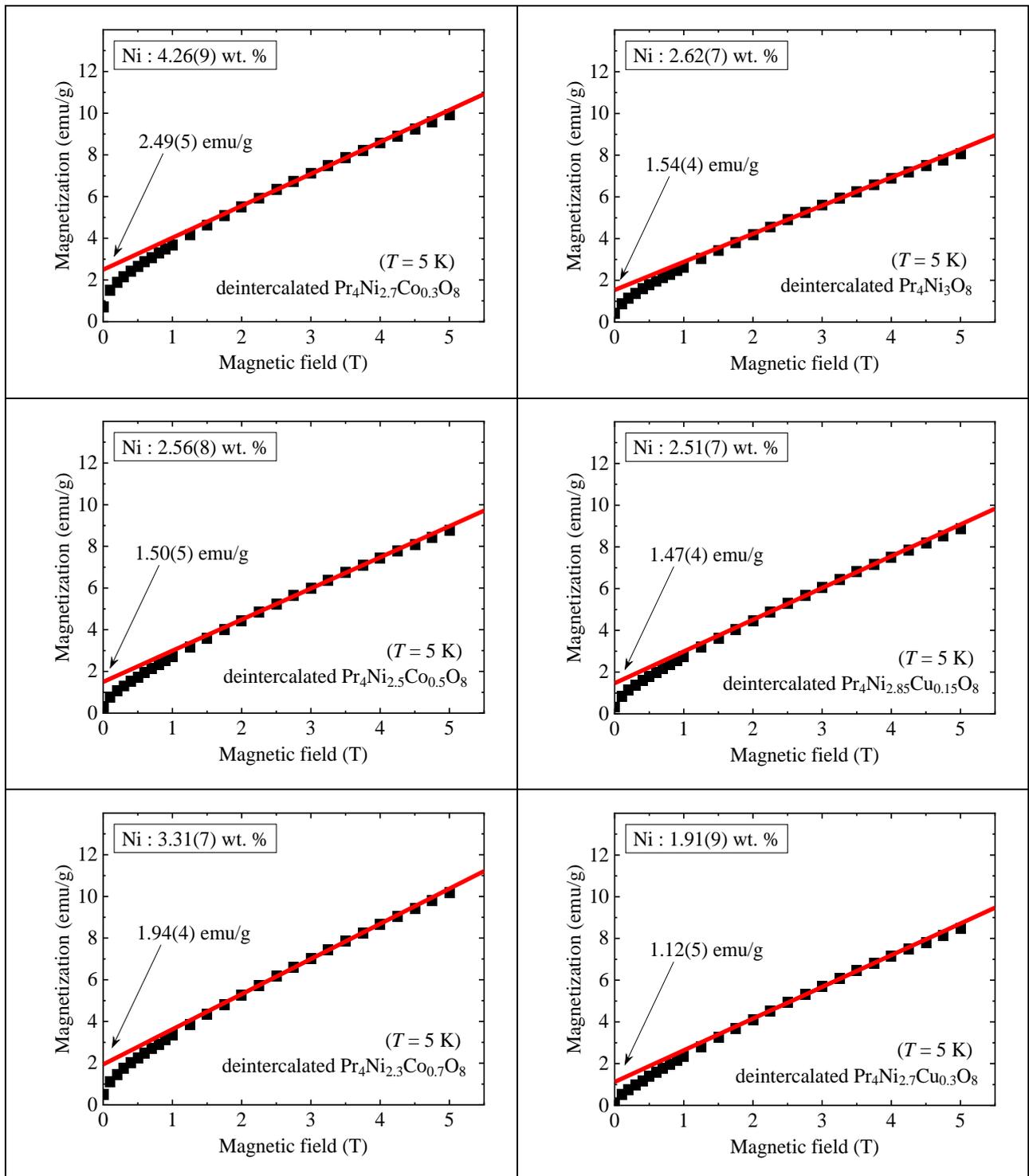
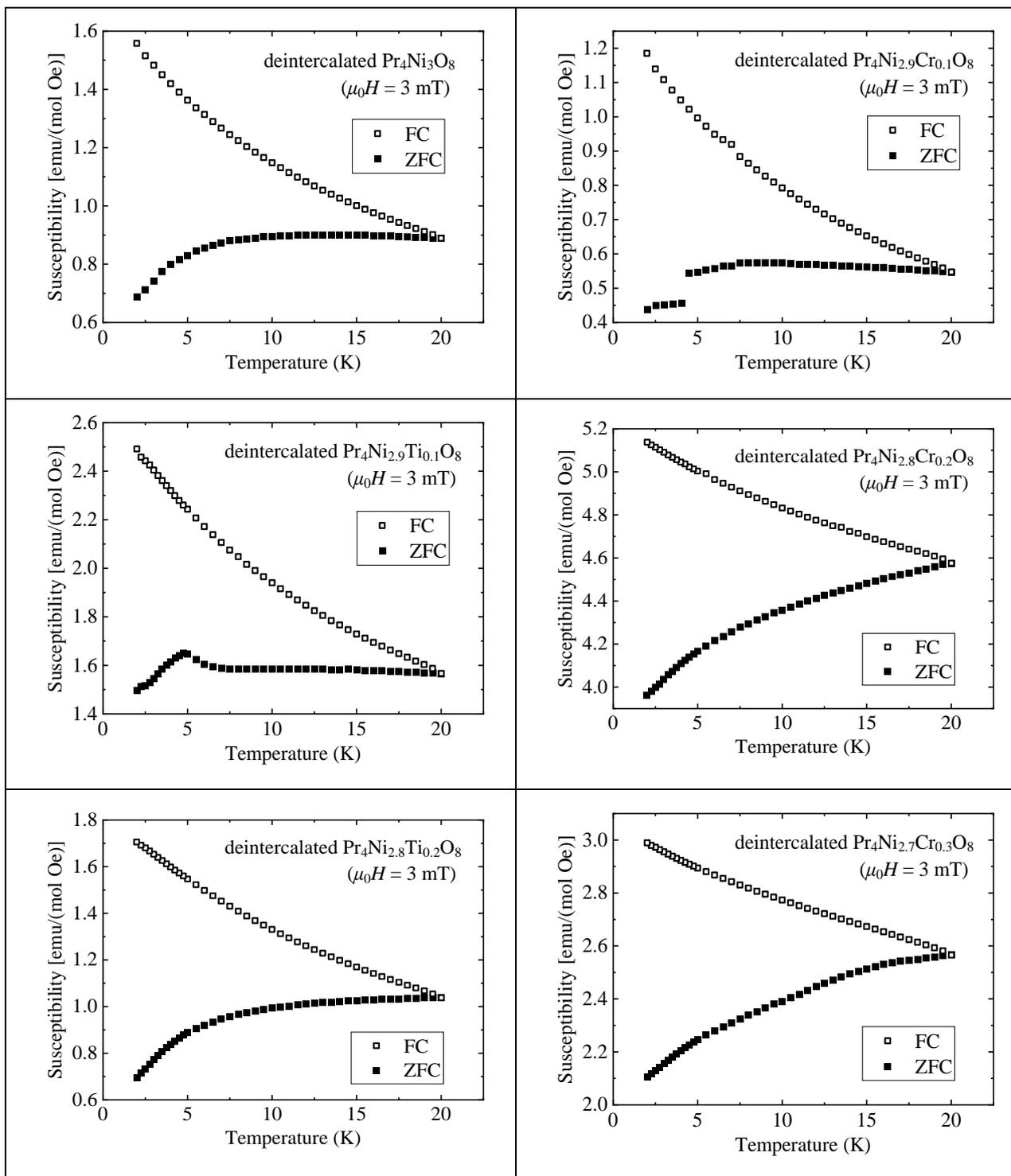


Fig. D-2-1 温度 $T = 5$ K で測定した $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の磁化曲線 (磁化の磁場依存性)。印加磁場 $\mu_0 H = 2 \sim 4$ T の範囲を直線でフィットして、その切片から Ni の質量分率を求めている。

D-3 低温・低磁場の磁化率 ($T = 2\sim 20$ K @ $\mu_0 H = 3$ mT)

(図は次ページに続く)



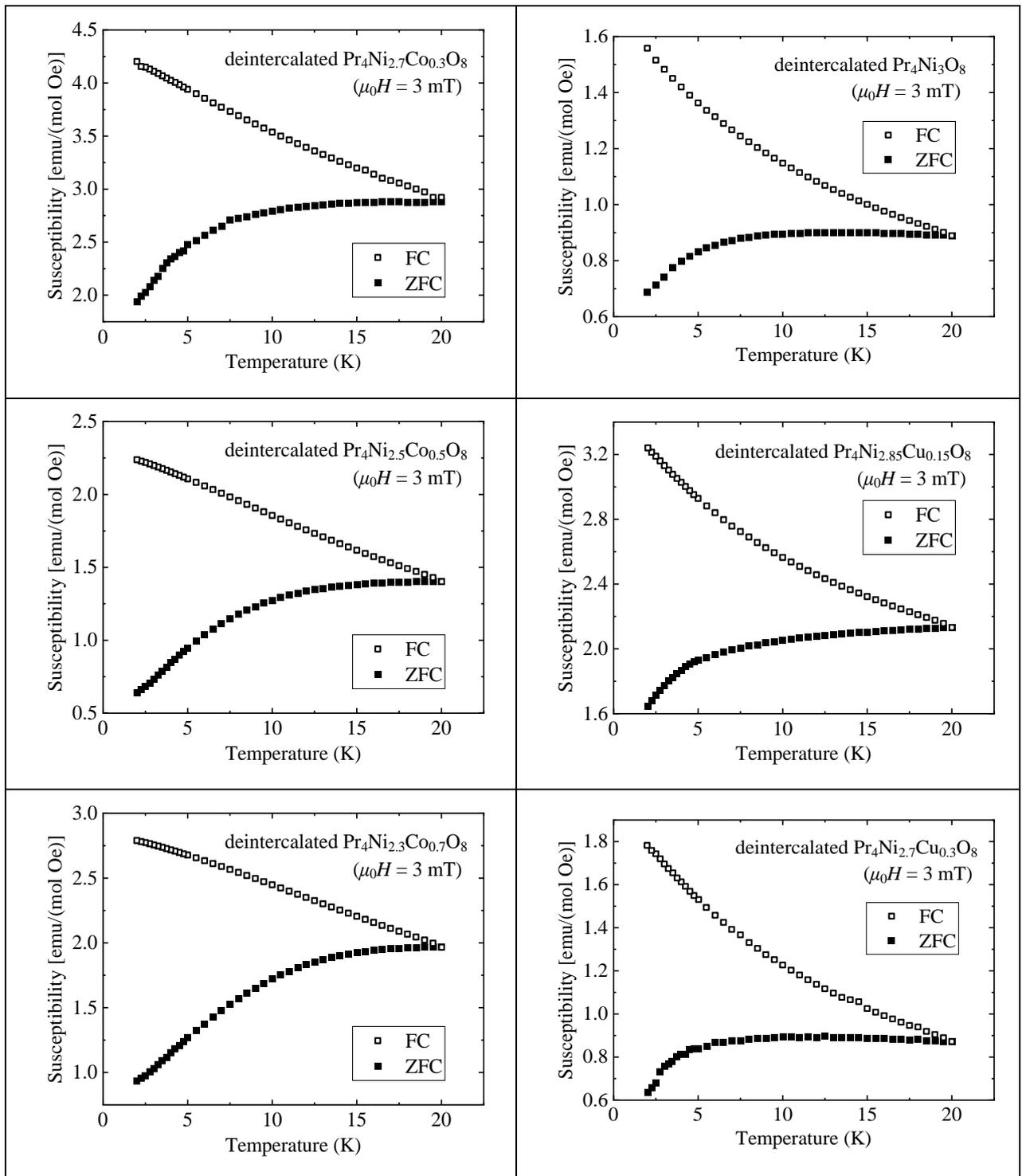


Fig. D-3-1 弱い印加磁場 $\mu_0 H = 3$ mT で測定した、低温領域 $T = 2\sim 20$ K における $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$ の磁化率の温度変化。