

La₃Ni₂O₇ 及び La₄Ni₃O₁₀ の結晶構造、合成、巨視的物性

桜井裕也、高野義彦

物質・材料研究機構

1. はじめに

2023 年 5 月にオンラインアーカイブ上にて La₃Ni₂O₇ が超伝導を示すと報告された¹⁾。約 14 GPa 以上の高圧下で約 $T_c = 80$ K もの高い超伝導転移温度である。この物質は銅酸化物高温超伝導体の母相 La₂CuO₄ でお馴染みのいわゆる Ruddlesden—Popper 相 (RP 相) の酸化物であり NiO₆ 八面体が頂点共有で繋がり 2 層重なった NiO₂ 面をもつ。これらの特徴により高い関心を集めている。実際、La₃Ni₂O₇ の超伝導発見のすぐ後に、RP 相で NiO₂ 面が 3 層重なった La₄Ni₃O₁₀ もまた超伝導を示す²⁾ことが明らかになるなど、世界各地でこれら Ni 酸化物に関して精力的な研究が行われている。La₃Ni₂O₇ は理論計算により具体的に予想して見つかった超伝導物質であるという点でも特異である。そのあたりの事情は黒木氏らによる別稿に詳しい。著者は黒木氏らが 20 年以上前に非連結フェルミ面による高温超伝導の可能性があるとして、日本物理学会等で 2 重正方格子を精力的に取り上げていたことを覚えている。その際にこの Ni 酸化物を研究しておけばと思わないこともないが、当時は 10 GPa 以上の物性測定はおいそれと出来るものではなかった。実験技術の進歩とともに現れるべきときに現れた超伝導なのだろう。

いくつかの Ni 酸化物を代表例に Ni 酸化物の一般的な特徴を示そう。最も有名な Ni 酸化物は NiO である。モット絶縁体の説明には必ずと言って良いほど現れる。ここで Ni は +2 価である。+2 価の Ni 酸化物は Ni イオン内のクーロン相互作用が非常に大きく通常は銅酸化物同様に電荷移動型の絶縁体である。3d 電子数は 8 個であり、酸素には平面 4 配位、ピラミッド配位、八面体配位のいずれかの形で配位されることがほとんどである。平面 4 配位では低スピン配置で非磁性になるが、その他の配位ではスピンの 1 となる。そのため Y₂BaNiO₆ などハルデン状態を実現する物質の研究が多くある³⁾。一方、高圧下で合成した酸化物では +3 価となることも一般的である。ペロフスカイト型構造をもつ RNiO₃ (R: 希土類等) の一連の研究は大変よく知られている⁴⁾。R イオンのイオン半径が小さくなるにしたがって、Ni—O—Ni の角度が小さくなる。それによりバンド幅が狭くなって金属から絶縁体に変化する。一部の R においては温度による金属—絶縁体転移が見られ、絶縁体相ではその転移とは独立に反強磁性秩序が生じるため金属—絶縁体転移温度直下ですでに大きな副格子磁化をもつ反強磁性状態が現れる。また、K₂NiF₄ 型構造をもつ La₂NiO₄ では電荷とスピンのストライプ構造が現れ、銅酸化物における電荷ストライプとの関係性から強い関心を集めた⁵⁾ことも印象的である。後述するようにこれら RNiO₃、La₂NiO₄ は、本稿でとりあげる La₃Ni₂O₇、La₄Ni₃O₁₀ と同じく RP 相の酸化物である。

このように Ni 酸化物は多彩な物性により強相関電子物性の研究に多大な貢献をしているわけだが、最近その多様性に超伝導が加わった。2019 年に薄膜の $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ が約 15 K で超伝導を示すと報告された⁶⁾。続いて (Pr, Sr)NiO₂ 薄膜などいくつかの超伝導薄膜が見つかった。これらの物質はペロフスカイト型構造の RNiO_3 から酸素を規則的に抜いたもので NiO₂ 面をもっている。過去に本誌からも解説記事が出ているのでそちらを参照されたい^{7, 8)}。この薄膜の Ni の価数は +1 価から +2 価の間にあり +2 価から電子をドープした状態になっている。一方、今回解説する $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では形式的には +2 価からホールをドープした状態になっていることが特徴である。

2. 結晶構造

2. 1 Ruddlesden—Popper 相

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造を LaNiO_3 の構造とともに図 1 に示す。RP 相の結晶構造やその特徴はよく知られているが、ここでは余談を混えながら少し詳しく説明したい。RP 相は一般式 $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ で表される物質である。X には酸素の他に Cl などが入る。M イオンの価数の都合により、X が酸素の場合は A にはアルカリ土類金属元素が入ることが最も一般的で、X がハロゲン元素の場合はアルカリ金属元素が入ることが多い。どのような M イオンが知られているかについてはあとで示す。

RP 相の結晶構造は AMX_3 のペロフスカイト型構造と AX の岩塩型構造の積層構造とみなせる。一般式中の n は AX 層に挟まれる AMX_3 層の数に対応しており、それを強調する形で化学式は $\text{AX}(\text{AMX}_3)_n$ とも書ける。 $n=1$ でいわゆる K_2NiF_4 型構造、 $n=\infty$ でペロフスカイト型構造となる。

ペロフスカイト構造は AX_3 が最密充填に並んだ層が立方最密充填の並びで積層して出来る間隙のうち、八面体間隙で A イオンに接しない間隙を M イオンが占有した構造である。そのため高密度な構造である。一方、岩塩型構造は A イオン、X イオンがそれぞれ最密充填層をつくり、それらが交互に立方最密充填の並びで積層している。したがって岩塩型構造も高密度である。しかし、RP 層においては AMX_3 と AX の最密充填層の積層方向が一致しないため、高密度ではあるものの最密充填構造とならない。このことは例えば高压合成法を用いても必ずしも仕込み組成通りの RP 相が安定に出来るとは限らないことを意味している。密度の観点からは岩塩型の AX とペロフスカイト型の AMX_3 に分解する方が有利であるからである。

酸化物においてペロフスカイト型構造は元素の組み合わせに関して最も多様性があるといえる。多種の元素がこの構造を取り得る理由としては A が希土類やアルカリ土類元素の時

に M の価数がそれぞれ 3 価、4 価と、多くの遷移金属元素や P ブロック元素が好む価数となることなどのいくつかの理由が考えられる。中でも受け入れられる元素のイオン半径に大きな幅があることが重要な理由となっている。イオン半径のミスマッチは MX_6 八面体が相対的に若干回転することで調整できる。このことは定量的に評価されていて許容因子 (tolerance factor) としてよく知られている。許容因子は、各元素のイオン半径を r として $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_M + r_X)$ で計算されるものである。ペロフスカイト構造は t がおよそ 0.75 程度から 1 までの範囲で実現し、約 0.9 以上で理想構造である立方晶 (空間群 $Pm3m$) になるとされている。

イオンのサイズミスマッチが大きい場合、すなわち $t < 0.9$ の場合にどのように MX_6 八面体が回転し得るかは Glazer によってまとめられている⁹⁾。実際の結晶構造は Jahn—Teller 効果などの影響もありケースバイケースであるが、大半のものが斜方晶の $GdFeO_3$ 型構造 (空間群 $Pbnm$) か三方晶の $LaAlO_3$ 型 (空間群 $R-3c$) のどちらかになる。 t が大きいと後者になるとされており $LaNiO_3$ はこの構造である。一方、La より小さな希土類の $ANiO_3$ では $GdFeO_3$ 型となる。なお、Glazer は理想構造からの MX_6 八面体の傾きを *tilting* と呼び、その *tilting* を各軸周りの回転 (*rotation*) で表現したのだが、*tilting* と *rotation* を別のものかのように取り扱うこともあるように思う。特に理想構造が正方晶である $n \neq \infty$ の場合には、 AMX_3 と AX の積層構造の方向に垂直な回転のみを *rotation* と呼び、その方向から MX_6 の軸がずれている分を *tilting* と言うような使われ方をする場合がある。

一方の岩塩型構造は概ね $r_A/r_X = 0.73 \sim 0.41$ の範囲で実現されるとされている¹⁰⁾。この範囲は X がつくる立方最密充填構造の八面体間隙を A イオンが占めうる条件として計算されるのだが例外も多い。例えば CsF では 1.26、BaO では 0.96 となる¹⁰⁾。このように r_A/r_X が 1 に近い場合は陽イオンが八面体間隙に位置するというより、先に述べたように A イオンと X イオンが合わせて立方最密充填構造を作っているとみなすのが妥当だと思われる。イオン半径が近い La と O の場合もそうであろう。実際、La—Ni—O の RP 相の格子定数は岩塩層の O—O が直接接していると考えよりも La と O が並んでいると考えた方が良い値となっている。

2. 2 $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3$) の結晶構造

$La_3Ni_2O_7$ の結晶構造を詳しくみてみよう。常温常圧下の構造として主に次の 3 種類が報告されている。空間群はそれぞれ正方晶 $I4/mmm$ (#139)¹¹⁾、斜方晶 $Fmmm$ (#69)^{11, 12, 13, 14, 15)}、斜方晶 $Amam$ (#63)^{16, 17, 18, 19)} である (例えば #63 の標準的な軸の取り方では $Cmcm$ となるが $I4/mmm$ からの変形を考えるために $Amam$ とする)。 $Fmmm$ と $Amam$ が混ざるという報告もある²⁰⁾。そのほかの空間群も報告されているが広く受け入れられてはいない^{21, 22)}。これら空間群の違いが何によって生じるのかは分かっていないが、 $I4/mmm$ であるとされてい

る試料の具体的な組成は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$ とされており酸素量が7からかなりずれている。この試料は常圧で絶縁体である。 $Fm\bar{3}m$ 、 $Amam$ の結晶構造では図1dに示した通り、 a, b 軸方向が $I4/m\bar{3}m$ の結晶構造における対角線方向になっている。そのため格子定数 a, b は $I4/m\bar{3}m$ の a 軸の約 $\sqrt{2}$ 倍となる。その他の特徴としては $Fm\bar{3}m$ では NiO_6 八面体が斜方晶としての a, b 軸方向に歪んでいるものの c 軸方向からは傾いてはいない。したがって上下の NiO_2 面を繋ぐ内側頂点酸素を渡る $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 角は 180° である。一方、 $Amam$ では NiO_6 八面体の傾きがありその $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ の角度は 180° より小さくなっている。黒木らの別稿にある通り、この角度が 180° になることが超伝導発現のきっかけになっていると広く考えられており、高圧下で超伝導を示す $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の常圧、室温での結晶構造は空間群 $Amam$ であるとの認識が一般的だと思われる。

空間群 $Amam$ の結晶構造をもつ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は常温で約 10 GPa 以上の高圧下で不安定になり 15GPa 以上で $Fm\bar{3}m$ に構造相転移する¹⁾。また約 15GPa 以下の圧力下では低温にすることでも $Amam$ から $Fm\bar{3}m$ へ構造相転移すると報告されている²³⁾。この相転移温度は 15GPa で約 170 K だったものが、4 GPa では約 80 K にまで下がるとのことである²³⁾。常圧で 60 K 程度となると見込まれるが、常圧下では $Amam$ から $Fm\bar{3}m$ への構造相転移は確認されていない。 $Amam$ から $Fm\bar{3}m$ への構造相転移温度は減圧とともに上昇するという報告もあり²⁴⁾ 低圧領域での $Amam$ と $Fm\bar{3}m$ の相関係がどのようになっているかは未だはっきりしていない。なお常圧下、約 450°C 以上では斜方晶から正方晶 $I4/m\bar{3}m$ に転移するとされている²²⁾。一方、約 19 GPa 程度以上では少なくとも 40 K 以下での空間群は $I4/m\bar{3}m$ とされている²³⁾。すなわち正方晶 $I4/m\bar{3}m$ は常圧下の高温と、高圧下の低温で現れる。超伝導は正方晶 $I4/m\bar{3}m$ で生じていることになる。圧力を加えると陰イオンである酸素が最も縮むと考えられるので、高圧下では酸素が縮んでペロフスカイト層の許容因子が大きくなり $Fm\bar{3}m$ ないしは $I4/m\bar{3}m$ 構造となっているものと考えられる。許容因子の r_X 依存性を考えると $\partial t / \partial r_X = (r_M - r_A) / \sqrt{2} (r_M + r_X)^2$ となる。 r_{La} 、 r_{Ni} は前者の方が大きくこれらの圧力変化が極端に大きくなければ、酸素のイオン半径が大きくなり縮むことで許容因子が大きくなることが分かる。

少々込み入った話になったが、要するに超伝導は RP 相の理想構造である正方晶 $I4/m\bar{3}m$ の時に生じ、それより対称性が下がった結晶構造の場合には起きていない。黒木氏ら、椋田氏の別稿にある通り低対称な構造では密度波転移が生じ、それが超伝導の発現を妨げている可能性がある。この事実から、常圧下で超伝導を発現させるには常圧の結晶構造を正方晶 $I4/m\bar{3}m$ とすれば良いのではないかと期待できる。その方法として化学圧力効果を考える方もいるだろう。残念ながら化学圧力効果で正方晶 $I4/m\bar{3}m$ にすることは単純に考えると無理ではないかと思われる。化学圧力効果のためには La に変えてイオン半径の小さな R にすることになるが、小さな R にすると許容因子が小さくなって NiO_6 の傾きがより大きく

なると考えられる。図 2a に RNiO_3 の Ni—O—Ni 角の平均値を R の Shannon のイオン半径 (9 配位の場合) に対してプロットしたものを示す。R = La で 164° 程度であるものが R = Lu の 145° まで約 20° も下がる。ペロフスカイト構造の柔軟性には驚くが $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ で単純に La を他の R で置換してもより歪みが大きくなるのが容易に想像できる。実際、他の R に置換することで $I4/mmm$ に構造相転移する圧力がどんどん高くなるのが計算で示されている²⁵⁾。むしろ La より大きなイオンで置換できれば常圧で正方晶 $I4/mmm$ となる可能性があるが、そのようなイオンは存在しない。

そもそも RP 相の $n = 2$ や 3 となる構造はそこまで構成元素、特に A イオンのイオン半径に対して柔軟ではない。ペロフスカイト層で A イオンのサイズミスマッチを tilting によって解消しようとしても、ペロフスカイト層の外側頂点位置の酸素は岩塩層の一部でもあるため自由に位置を調整できない。そのため $n = 2, 3$ 構造にはペロフスカイト構造ほどの柔軟性が期待できない。図 2b に RNiO_3 における Ni—Ni 間の平均距離 ($n = 2$ の理想構造の場合の a 軸長に相当) と $\sqrt{2}(r_R + r_O)$ (岩塩層の a 軸方向を想定した長さ) が r_R に対してどのように変化するかを示した。R = La からイオン半径が小さくなるにしたがってこれらの 2 つの距離の乖離が大きくなるのが分かる。Ni 酸化物 RP 相の $n = 2$ として知られている三元系酸化物は R = La しか知られていないのだが、それはこの乖離のためではないかと考えられる。なお、 $n = 3$ の三元系 Ni 酸化物では R = Pr, Nd²⁶⁾ の場合が知られているが、それだけである。参考に A = Ca, Sr, Ba, La の酸化物の場合に M を遷移金属元素としてどのような RP 相が知られているかを表 1 に示した。A = Ca, Ba, La では $n \neq \infty$ の RP 相があまり存在しない。これらの A イオンでもペロフスカイト構造の酸化物は一般的に見られるので意外かもしれない。特に興味深いのは A = La の場合に $n = 2, 3$ が存在するのは M = Ni の時だけであることである。これらの超伝導体が結晶構造の上でも珍しいことが分かる。

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に化学圧力効果を用いるにはちょっとした工夫が必要である。すなわち岩塩層にのみ小さな R を導入すればペロフスカイト層には ab 面方向には物理圧力と同様のペロフスカイト層を圧縮する力が働くかもしれない。元素を複数ある結晶学的サイトのどれかに選択的に導入させる方法を思いつかないので工夫というより偶然と言った方が良いかもしれない。このような意図があったのか単純に化学圧力を期待したのかは分からないが、 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ では $I4/mmm$ への転移が $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ より少し低圧の 10 GPa で起こることが分かっており超伝導転移も見られている²⁷⁾。この物質の La と Pr の分布はまだ分かっていないため Pr が実際に岩塩層に多く存在するのかが不明である。化学圧力効果ではなく Pr が酸素の軌道を通して Ni 3d 軌道の状態に影響を与えた結果なのかもしれない。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の La を置換できる 3 価のイオンとしては今のところ Pr の他に Nd, Y が知られている^{28,29)}。これより小さなイオン半径をもつ 3 価イオンへの置換は常圧合成では困難かもしれない。

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は約 750°C 以上では RP 相の理想構造である空間群 $I4/mmm$ の結晶構造となるが^{22,30)}、常圧下常温での結晶構造は理想構造から歪んでおり斜方晶 $Fmmm$ (#69)²⁶⁾、斜方晶 $Bmab$ (#64)^{16,17,18,19,31,32)} ないしは単斜晶 $P2_1/a$ (#14)^{30,31,32)} と報告されている。 $Bmab$ は準安定相であるとしている場合もあるが³¹⁾、酸素量次第なのかもしれない。 $Bmab$, $P2_1/a$ では上下の NiO_2 面を繋ぐ内側頂点酸素を渡る $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 角は 180° より小さくなっている。この物質も高圧下で超伝導を発現することが分かっているが²⁾、その発見の後に超伝導はやはり $I4/mmm$ の結晶構造で起こることが判明した^{33,34,35)}。

2. 3 酸素欠損と過剰酸素

これまでに示したように $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ともに常圧常温下で複数の結晶構造が報告されている。後に示すように報告されている物性もばらついている。このような時に真っ先に考えるのは酸素不定比性であろう。実際、合成雰囲気を変化させることで様々な酸素量の試料が得られることが分かっている。具体的な酸素量については合成の説明に合わせて述べるが、ここで酸素不定比性がどこにどのように生じるかを説明しておく。

酸素欠損は主にペロフスカイト層から生じると考えられる。ペロフスカイト構造をもつ酸化物 AMO_3 の酸素欠損は非常に一般的に見られるものである。秩序的に酸素が 0.5 抜ければ brownmillerite 型構造になるし、1 抜ければ先に紹介した $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{NiO}_2$ のようないわゆる無限層構造となる。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ から酸素を最大量抜くと NiO_2 面を保持したまま $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ となることが知られている^{36,37,38)}。したがって $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ で酸素欠損を生じる場合も NiO_2 面は保持したまま頂点位置の酸素が抜けると考えられる¹¹⁾。実際に中性子回折測定や X 線タイコグラフィーにより内側頂点酸素が抜けるとされている^{39,40)}。それにより NiO_5 ピラミッドが底面を向かい合わせた構造となるが、この部分構造は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ でも見られることから一般的な酸素欠損の入り方だと思われる。 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ から酸素を抜いた $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ でもやはり NiO_2 面に挟まれた内側頂点酸素が抜けると予想されている^{36,41)}。なお、酸素を引き抜くことで得られる $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ においては岩塩層の構造はもはや保たれておらず、岩塩層だった部分は Nd_2CuO_4 で見られるような蛍石型構造の配列となるため RP 相とは別の構造となる。どこまで RP 相の構造を保ったまま酸素を減らせるかは分かっていないが、蛍石型の層をもつ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ を 21 GPa 以上の高圧にすることで蛍石型構造の部分が岩塩型に構造相転移するくらいなので⁴²⁾ 岩塩型の配列が極めて不都合というわけではないようである。

一方、過剰酸素が $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ にどのように入るかは分かっていない。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ では岩塩層の隙間に入っていることが分かっている^{43,44)}。 La_2CuO_4 においても過剰酸素が岩塩層の隙間にあることから⁴⁵⁾、RP 相の岩塩層は過剰酸素を取り込み得ると分かる。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ においても過剰酸素は岩塩層にあると推測できる。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ では電

子線回折測定の結果から過剰酸素量 $\delta = 1/8$ (0.13), $1/6$ (0.17), $1/4$ (0.25) に対して元の結晶構造に対して整合な長周期構造があるとされており^{44,46)}、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ に対しては結晶構造解析も行われている⁴⁷⁾。それによると斜方晶 $Bmab$ からさらに歪んで単斜晶 $C2$ となる。 La-Ni-O の RP 相は燃料電池の正極材の候補物質⁴⁸⁾とされるほど酸素が動きやすいので、低温では秩序無秩序転移により異なる酸素量をもつ相に相分離することが想定され実際に $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ で相分離が観測されている^{43,49,50,51)}。この相分離は NiO_6 八面体の tilting にも影響する⁴⁹⁾ことから物性への影響は大きいと考えられる。過剰酸素の秩序無秩序転移は 300 K より低い温度で起こることがあるというだけではなく転移の速度が遅い^{50,51)}ので、過剰酸素を含む試料を用いて実験する際には注意が必要である。単結晶でも酸素量が特定の値ではない場合には低温で相分離する可能性があることを理解されたい^{50,51)}。

このように $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は酸素欠損も過剰酸素も受け入れられる。そのため内側頂点酸素に欠損を生じると同時に岩塩層に過剰酸素を生じるということも十分想定できる。要はフランケル欠陥を生じやすいということである。同じ酸素量の試料に対してもフランケル欠陥の量が異なる可能性があり結晶構造や物性に試料依存性が生じる可能性がある。さらに岩塩層の過剰酸素は上述の通り相分離を生じる。一般に欠陥は高温にするほど生じやすいので、高温で作成する単結晶の方が粉末試料に比べて欠陥が多いと思われる。同じ酸素量に対して欠陥量の違いが物性にどう影響するかについては調べられていない。欠陥を定量的に評価する方法が確立していないことが一因だと思われる。核四重極共鳴などの微視的な測定に期待している。

2. 4 積層不整

格子欠陥としてフランケル欠陥より注目されているのは積層不整である。RP 相の結晶構造から予期される通り、異なる積層枚数 n を持つペロフスカイト層が混ざり込むことが容易に起こる。こちらでも定量的な評価には至っていないが、高分解能の電子顕微鏡像を観察することにより比較的簡単に検出できる^{13,52,53,54)}。積層不整は RP 相に一般的に見られる欠陥であるが、これが注目されるに至ったのには理由がある。超伝導の体積分率が小さかったことなどから $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の超伝導が実は試料中の積層不整により生じた $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の部分と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の部分の界面で起こっている部分的な (filamentary な) ものではないかという提案があったからである⁵⁵⁾。Wang 氏の別稿にある通り、試料によっては 50%前後以上^{27,56)}と酸化物の超伝導にしては十分大きな体積分率をもつことがはっきりした現状では $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の超伝導が filamentary であるという説には説得力がないように思われる。

積層不整に関係して興味深いのは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の多形が見つかったことである^{57,58,59)}。これまで説明した通り $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は RP 相の $n=2$ でペロフスカイト層には c 軸方向に 2 つの NiO_6 八面体が頂点共有で繋がっている。一方新たに見つかった $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は NiO_6 八面体が c 軸

方向に1つの層と3つ繋がった層が交互に積層する構造となっている。RP相の $n = 1$ と3が混ざった構造である。このような構造は今まで知られておらず、長い歴史と膨大な研究があるRP相に関して多形が新たに見つかったのは驚きである。しかもそれが2023年12月の2日、12日、17日(投稿日)とわずか半月でのうちに相次いで報告される場所にこのNi酸化物超伝導への関心の高さが端的に現れている。余談はさておき、この新しい相は1313相と名付けられRP相の2222相と区別されている。1313相の空間群は常圧では斜方晶 $Fmmm$ (#69)⁵⁷⁾もしくは $Cmmm$ (#65)^{58,59)}とされておりいずれの場合でも $n = 3$ に相当する層での NiO_2 面を挟む内側頂点酸素を渡る $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ の角度は 180° より小さくなっている。高圧下で構造相転移を起こし12.3 GPa以上でその角度が 180° となる⁵⁷⁾。約6 GPaから徐々に 180° に近づくが、8 GPa付近から超伝導の兆候が現れ12.3 GPa以上で明確な超伝導転移となる⁵⁷⁾。 T_c は2222相とほぼ同じである。一方で、同じ $Cmmm$ 構造の試料でも金属的な試料と半導体的な試料に分かれている^{58,59)}など物性に試料依存性があるのは確かである。1313相でも当然酸素量の違い、フレンケル欠陥の量の違い、積層不整などがあると見込まれるため詳細な研究が望まれる。また、 $n = 1$ と2が交互に積層した結晶構造を持つ物質(上記の命名に習えば1212相となる)も合成されている⁶⁰⁾。空間群は $Immm$ (#71)とされ $n = 2$ の層で内側頂点酸素を渡る $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 角は 180° とされている。常圧での電気抵抗と磁化の温度変化が合わせて報告されているが超伝導は起こっていない。このように+2価以上の価数をもつNiの NiO_2 面をもつ物質の開発も進んでおり常圧での超伝導発現が期待される。なお本稿においては指定がない限り $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ とは2222相のこととする。

3. 合成

3. 1 一般的な合成方法

多少酸化物の合成経験のある人なら $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ という組成をみて合成が難しそうだと思うのではないだろうか。その理由は主に次の2つであろう。Niは通常の2価より高酸化数なので常圧で合成できるのか分からない。原料としてもっとも単純なものは La_2O_3 と NiO であるがどちらも反応性が高いとは言い難い。したがって常圧で合成できるのなら恐らくゾルゲル法等の溶液プロセスか、せめて反応性の高い硝酸塩を原料にする必要があるだろうというところまですぐに頭によぎる。また、RP相なので積層不整が問題になりそうな点も心配になるところである。強相関係、特に超伝導の研究においては試料の良し悪しが極めて重要となることが多くいい加減な試料合成は許されない。このように合成に困難が予想されるが、何しろ転移温度80 Kもの高温超伝導である。また我々のグループがこれまで開発してきたホウ素ドーパダイヤモンドで配線したダイヤモンドアンビルセル(DAC)⁶¹⁾が活躍すること間違いなしの研究である。挑戦しない手はなかった。

我々が合成に着手した段階では $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ が超伝導になるとは一般には考えられていなか

った。2重正方格子が超伝導の鍵だと思われていたので $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では超伝導は起こらないだろうとすら思われていたように思う。実際、合成着手後のことだが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では超伝導が発現しなかったという報告がオンライン上に現れた²⁹⁾。しかし $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ に隣接する相である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ を合わせて合成してみることは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の純良化にも役立つであろうし、加えて測定する $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の物性は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ との比較で何かしらの役割を果たすかもしれない。高圧下での抵抗測定は我々の DAC を用いれば大した手間ではない。もちろん $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ で2重正方格子の上下の Ni がペアとなることが超伝導に効くというのなら、3重正方格子でも c 軸方向に並んだ3つの Ni のうち2つがペアになれば超伝導になっても良いのではないかというくらいの認識はあった。 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の Ni の価数からはそうなり得る。ほとんどが外れとなる超伝導探索を行ってきた固体化学者にとっては、これくらいいい加減な期待でも合成・測定してみる動機には十分になる。そのようなわけで $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ に加えて $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ も同時に合成することとした。

合成を始めるにあたって文献を調べてみると常圧で合成できることは分かった。燃料電池の正極材として期待されているようである。それだけに多くの報告があったがやはりほとんどの場合で溶液を介して原子を拡散する方法を用いていた。溶液を介する方法は Pechini 法と呼ばれ特許になっているものを含め色々あるのだがその紹介は割愛する。中には La_2O_3 と NiO からでは単相はできないと明言している報告も数件あった^{13,16,17,26)}。他には硝酸ランタンと硝酸ニッケルを原料に用いている場合もいくつかある。その場合、単相の試料ができる場合もあるにはある³⁶⁾ようだが、単相には至らなかったり積層不整が多量に含まれたりするケースが多いようである^{52,53,62)}。 La_2O_3 と NiO を原料とする方法では、ボールミルで微粉化し冷間等方圧加圧 (CIP) により高密度に成形した試料を焼成することでかなり単相に近い試料が得られている⁶³⁾。このように通常の固相合成より手間の掛かる合成方法に傾倒するのは原料、特に NiO の反応性の悪さを考えると自然なように思われる。例えば BiNiO_3 の合成では、原料の Bi_2O_3 の反応性は良好であり、粒間の接触が密なため反応時間が短くて済むことの多い高圧合成を用いているにもかかわらず、単純に市販の Bi_2O_3 と NiO (これらに加え酸化剤も必要) を原料とはせずに一度硝酸に溶かしたあと硝酸ガスを焼き飛ばすことで得た微粉末を高圧合成に用いている⁶⁴⁾。

ゾルゲル法は原料を原子レベルで拡散させることにより低温でも反応が起こるという特徴がある。硝酸塩は不安定で分解しやすいことに加え比較的細かい粒子であるため低温でも十分な反応速度を持ち得ることが特徴である。ところが報告されている合成では 1000 程度度の高い温度で、場合によっては繰り返し焼成することで合成している。ゾルゲル法や硝酸塩の使用が本来の効果を発揮しているのか疑問である。実際、最近になってからだが、硝酸に溶かした原料を用いても繰り返し焼成するうちに粒成長してしまって均一な組成の試料が得られ難いと聞いた⁶⁵⁾。また、溶液を介するプロセスでは原料の全量を回収することが

難しい場合がある上、上手く調整しないと溶解度の低い原料が先に沈殿してむしろ不均一になってしまう場合がある。そのような方法で $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の合成が出来たとしても、超伝導研究においては必ず行うであろう La や Ni を微量の別の元素で置換するという研究へ展開した際に相当不便になるのは明らかであった。そこで我々は La_2O_3 と NiO を原料に伝統的な固相反応により純良試料を作成するプロセスを開発することにした。

3. 2 水素還元を用いた均質化

La_2O_3 と NiO をモル比 3:4 で混合したものを原料として酸素流中 1000°C 、 1200°C 、 1400°C と順次温度を上げた場合の X 線回折測定の結果を図 3 に示す。保持時間は 12 時間である。 1000°C では原料に加え La_2NiO_4 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ が現れる。仕込みの La/Ni 比に対してその比率より大きい La_2NiO_4 と小さい $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ が同時に現れているのが既に雲行きの悪さを示唆している。 1000°C で再度焼成すると残存している原料の量は減り、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の量が増えはするものの依然 La_2NiO_4 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ も残っている。経験的に同じ温度で 2 回焼成してこの程度の改善では合成温度をそのまま单相にするのは大変困難である。仮に相当数繰り返し焼成してようやく单相らしき状態になったとしても強相関研究に用いて満足できる試料には中々ならないと思われる。X 線回折測定は不純物の量に対して決して感度が高い測定ではないし（しかも安直な定量解析では不純物の量を過小評価する傾向がある）、不純物の結晶性や結晶子サイズが十分でないともそもそも見えもしないのである。温度を上げて 1200°C にすると原料はほとんど消えるが依然 3 相共存である。 1400°C では $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は消えるものの La_2NiO_4 が大幅に増え新たに NiO が生じる。 NiO が生じることは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ がすでに安定相ではないことを示唆している。実際 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は 1 bar の酸素中で 1366°C で La_2NiO_4 と NiO に分解することが知られている⁶⁶⁾。原料の混合比を 2:3 ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の陽イオン比) とした場合も強度比に違いがあるものの 3:4 と同じ傾向である。

このように複数の RP 相が混ざるのは明らかに反応速度論的な理由による。 La_2NiO_4 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ でほとんどエネルギー差がないため、一旦いずれかの相が出来てしまふとなかなか別の相に変化しようとしなくなるのだろうと考えられる。このような場合は粒径が大きな原料を用いると元素の拡散が途中で実質的に止まってしまふ。拡散の駆動力がほとんどなくなるからである。やはり La_2O_3 と NiO からでは合成出来ないのかと行き詰まった時に、著者が学生の時に所属の研究室で $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Y247) を水素還元を利用して单相化していたことをふと思い出した。Y247 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) が交互に積層した構造であるが、Y123 部分と Y124 部分が集まった積層不整を生じやすい。そのため原子レベルで拡散できるはずの縮重合成を用いてすら超伝導転移は Y123 と Y124 の超伝導転移温度での 2 段転移となる。ところが、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO から通常の固相反応で一旦合成した試料を水素で還元して分解した後に再度酸化すると、Y123 や Y124 とは別の温度で綺麗に 1 段の超伝導転移を示すようになる⁶⁷⁾。Ni 酸化物は水素で Ni 金属まで還

元できるので、この水素還元による均質化が利用できないかと試してみた。図4に上記の1200°Cで反応させた試料を10% H₂/Ar 雰囲気下 800°Cで還元した試料の X 線回折パターン、走査電子顕微鏡像及びエネルギー分散型 X 線分光法により行った元素マッピングの結果を示す。X 線パターンは試料が La₂O₃ と Ni 金属に分解したことを示している。Ni 金属由来のピークの線幅は広がっており Ni 金属粒子が非常に細かいことを示している。実際、元素マッピングをみると、2、3 ミクロン程度の粒子の中に無数の Ni 金属微粒子が分散していることが分かる。

このように還元した試料を酸素流中で焼成した時の X 線回折パターンを図5に示す。焼成温度は La₃Ni₂O₇ では 1300°C、La₄Ni₃O₁₀ では 1200°C であるが、途中の温度で止めずに一気に昇温した（昇温速度は 100°C/h 程度と特段速くはない）。それぞれ単相であることが分かる。800°C で集まれる範囲から凝集した Ni 原子にとって 1200°C/1300°C の熱エネルギーは均質に拡散するの十分であったのであろう。

さらに実験を進めたところ La₂O₃ と NiO から酸素流中で一気に 1300°C/1200°C にすることで還元せずともほぼ単相の試料が得られることが分かった。特に La₃Ni₂O₇ は繰り返し焼成することで X 線回折パターンとしては単相と見做せる状態になる。結局のところ比較的低温で出来る La₂NiO₄ 相を出さないということが一番重要なのであろう。とはいえ、水素還元を経た試料の方が均質で積層不整が少ないであろうことは明らかである。

3. 3 酸素量の定量

水素還元は試料中の酸素量の定量にも使える。還元により軽くなった分から元々の酸素量を計算するものである。詳しくは次章で示すが La₃Ni₂O₇、La₄Ni₃O₁₀ の物性は酸素量に敏感である。酸素量は 1/100 の精度で求めたい。式量はそれぞれ約 646、892 であり酸素の原子量が 16 なので、用いた試料の重量の約 0.02% 程度の差が区別できるような高精度の測定が必要となる。とてもそのような精度がないにも関わらず La₃Ni₂O_{6.93} のように酸素量を記載している文献が多数見られるので注意が必要である。

重量変化を調べるには熱重量分析装置を使うのが一般的であろう。重量変化の具体的な様子（多段階で変化するのかなど）や変化が起こる温度が分かるので便利である。一方、昇温による浮力の変化や対流があるなどの理由で見かけの重量のドリフトが避けられない。当然それは参照物質を用いたり、場合によってはソフトウェア上でバツサリと補正するのであるが、0.02% 程度の精度で測定するのは相当困難だと思われる。用いることの出来る試料の容積に制限もある。我々はグローブボックス中で内径 6.4m φ、高さ約 7mm の金の坩堝に 300 mg 以上の試料を秤量し、そのグローブボックスに連結した炉で水素還元を行うことで酸素量の定量を行った。このサイズの坩堝は一般的な熱重量分析装置には入らない。グロ

ーブボックスに連結した炉を用いることで還元後の La_2O_3 が重量測定までの間に吸水することを防いでいる。吸水すれば重量が増えるので酸素量としては少なく見えてしまう。天秤には Mettler Toledo 社製 XP205DR を用いた。1/100 mg を表示でき繰返性が 1.5/100 mg (10 g) である。汎用の分析天秤の多くはこれより一桁程度精度が悪い。このような対応をすることで概ね 1/100 の精度で酸素量を決定できる。我々は酸素流中で徐冷した試料の酸素量を $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.01}$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.90}$ と決定した。

酸化物の酸素量の定量方法は他にもいくつかあるが、1/100 程度の精度で決定できる可能性がある一般的な方法に酸化還元滴定がある。実際、本物質に対してヨードメトリー（酸化還元滴定の一種）により酸素量を定量している報告がいくつもある。中には還元による熱重量分析の結果と一致したとしている報告もある。しかし、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ とともに酸に溶かした瞬間に細かい泡を発生しながら溶解する。酸により還元され酸素を発生していると思われる。その反応は即座に起こるためヨードメトリーでは十分な精度で酸素量を定量するのは困難ではないかと思われる。ヨウ素に関係なく還元される部分があるとヨードメトリーで求めた酸素量は少なく見積もられるはずである。実際酸素量が比較的少ない報告が多い。

高酸素圧をかけずに大気中あるいは酸素流中で合成した $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素量として報告されている値は、それぞれ 6.92 ~ 7.15^{11,14,15,16,39,68,69,70,71,72,73}、9.54~10.26^{13,14,15,16,26,68,69,70,74} である。不純物を含むため試料の平均値になっているものもある。どの報告にも特段に精度について気を付けたという記述はない。興味があれば個別の論文の熱重量分析のデータ見てみると良い。酸素量をこの精度で決めるのはそう簡単ではないことが分かるだろう。

3. 4 過剰酸素の導入

酸化物では酸素が動ける温度で酸素分圧を制御すれば多かれ少なかれ酸素量を調整できる。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ も例外ではない。我々は 20% O_2 /Ar で熱間等方圧加圧 (HIP) 処理を (1) 1500 kgf/cm² (酸素分圧 300 気圧)、600°C、2 時間と (2) 2000 kgf/cm² (酸素分圧 400 気圧)、1200°C、1 時間の 2 種類の条件で行った。(1) では $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.12}$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.99}$ 、(2) では $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.17}$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10.04}$ となる。興味深いのは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の場合である。図 6 にそれぞれの条件で HIP 処理した試料の X 線回折パターンを示す。HIP 処理前の試料では 020, 200 のピーク強度はほぼ同じであるのに対し、(1) の条件で得た試料では前者が大幅に大きくなり後者は小さくなっている。また 0,0,10 のピークは小さくなって約 0.8° 高角に新たにピークが出現している。これはこの試料が元々の構造である斜方晶の構造を持つ部分と正方晶の構造の部分の 2 相に分かれたことを示している。RIR 法によりその量比を見積もると斜方晶が約 35%、正方晶が 65%となる。斜方晶の部分の酸素量が元の 7.01 のまま

だとすると正方晶の部分は 7.17 となる。この過剰酸素の量は、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ で過剰酸素が長周期構造をもつ時の δ の最低値 0.17 と一致する。過剰酸素は岩塩層に入るため、それを強調した組成式の表記にするとそれぞれ $(\text{LaO}_{1.17})(\text{LaNiO}_3)_2$ 、 $(\text{LaO}_{1.17})(\text{LaNiO}_3)$ となり岩塩層部分の組成が一致することがはっきりとする。過剰酸素が低温まで動けることからこのように岩塩層にとって都合の良い酸素量に相分離するのであろう。面白いのは $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ が単斜晶と過剰酸素が入ることで低対称となるのに対し、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.17}$ は正方晶と高対称になることである。この違いの原因は分かっていない。

(2) の条件で HIP 処理した $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は図 6 の X 線回折パターンから分かる通り、部分的に La_2O_3 と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に分解している。一方、元々の斜方晶の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ も少し残っているようである。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は 1200°C では約 10 気圧以上の酸素分圧で $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ と La_2O_3 に分解することが既に知られており⁶⁶⁾ そのことと矛盾しない。このように高酸素圧下では $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ に対して $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (+ La_2O_3) が安定になり析出することには注意しなければならない。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の単結晶は浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて高酸素分圧下で作られている。融点付近の高温で $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が安定となるよう酸素分圧を調整しても、融液部分から外れていく過程でその高酸素分圧がかかった状態で冷めていくのである。部分的に $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ となるような積層不整が混在しても不思議はない。FZ 法で作った単結晶は一般的にはアニールなどの後処理で格子欠陥を除き純良化することが可能な場合が多いが、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に関しては一旦できた RP 相の異相はなかなか消えないので単結晶試料の合成にはより慎重さが求められる。

単結晶というと純良なはずと思い込んでいる人が少なからずいるようなので注意しておこう。単結晶は一般に合成条件が過酷になりがちで必ずしも純良とは限らない。フラックス法ではインクルージョンが問題になるし、FZ 法では激しい熱勾配で歪みを生じる場合が多々ある。高温で育成するので欠陥が多くなる。また、作成後に酸素出し入れなどをする場合は均質性に問題が生じやすい。原子の出入りは外部との化学ポテンシャルの差を駆動力として生じるが、化学ポテンシャルの差が一定のまま原子の移動距離が伸びると駆動力は減少する。そのため格子欠陥等のわずかなポテンシャルに囚われ拡散が進行しなくなる可能性がある。単結晶はそこから得られる情報が多いので当然重要であるが、丁寧に調整された粉末試料での結果と比較をすることが時として大切である。

3. 5 酸素欠損の導入

酸素量は減らすことも可能である。減らしすぎると岩塩層が蛍石型構造に変わった RP 相とは異なる物質になることは既に述べた。我々の結果によると、大気中 (酸素分圧 0.2 気圧) や Ar 中 500°C でアニールしても酸素量はほとんど減らない。0.01 程度少なくなるかどうかという程度である。水素などで積極的に還元することで酸素量を減らせる。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ に関

しては、11% H_2/Ar 雰囲気 450°Cで還元した場合は 6.35 だが、11% H_2/N_2 雰囲気 450°Cで還元すると 6.84 になるというかなり疑わしい結果¹¹⁾が報告されている。10% H_2/Ar 雰囲気 400°C (12 時間) での還元では 6.35 だが 60 時間だと La_2O_3 と Ni に分解してしまうという報告³⁹⁾があることから、少なくとも 400°C以上の高温では時間経過とともに La_2O_3 と Ni へと完全に分解していくため、時間や粒径の違いにより再現性や均質性が確保出来ないように思われる。一方、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に関しては例えば水素流中 250°Cで 120~360 時間保持することで $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ になるなどの報告がある^{36,41)}。水素ガスではなく NaH などの水素化物を用いて酸素を抜くことも行われている。

5% H_2/Ar を用いて 300°C以下の低温で還元すると温度に応じて酸素量が異なる試料が得られる。例えば、200°C、250°C、300°Cでは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ではそれぞれ 6.96、6.84、6.50、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では 9.88、9.58、8.95 となった。どちらの物質においても 200°Cで還元した後の X 線回折パターンは元のものほとんど変わらないが、300°Cで還元した試料では正方晶になっている。250°Cでは酸素量の多い部分と 300°Cの相に僅かに相分離するように見える。酸素欠損は酸素が動きやすい岩塩層ではなくペロフスカイト層の内側頂点位置にあるので低酸素量側では酸素量を連続的に変化させることが出来るかもしれないと期待したのだが、酸素量 6.84 以下で相分離するなら Ni が+2 価となる酸素量 6.50 までの範囲で酸素量が均一な試料を得ることは困難となる。なお、この相分離とは別に部分的に Ni 金属まで還元してしまう。特に 250°C以上での還元の場合にその傾向が顕著となる。顕著とはいっても X 線回折測定で検出できるほど Ni が現れるのは 400°C近くになってからである。低温で還元した際に Ni が見られるのは X 線回折測定ではなく磁化測定による。Ni 金属は強磁性体で磁化測定に対する感度が高いため 1%未満でも十分に検出されるのである。焼結体のまま還元すると Ni の量が少ない傾向があるので表面などの結晶構造が乱れている部分から Ni 金属が生じているのではないかと思っている。

3. 6 La 置換

酸素量を離散的にしか変化させられないとするとなおのこと La を異なる価数のイオンで置換して Ni の形式価数をより詳細かつ幅広く変化させたいという欲求が当然出てくる。加えて酸素を抜いて Ni の価数を下げようとする場合には、抜ける酸素が超伝導発現の鍵になる内側頂点酸素になってしまうという問題がある。そのため置換によるバンド構造への影響が少なさそうな La を 4 価のイオンで置換したいと思うだろう。残念ながらそれに適した元素はない。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に対してに限らず La サイトを 4 価のイオンにしたいというニーズは潜在的にかなり多いと思われるが、4 価になりうるイオンは軒並みイオン半径が小さく La を置換できてかつ 4 価になるということはあまり起こらない。

2 価のイオンである Ca, Sr, Ba については La を置換したという報告がいくつかある^{75,76,77)}。

置換量が少ない時には X 線回折測定で不純物がないからといって置換できているかは不明である。また置換できていたとしても酸素量を決めないことには Ni の価数としてどの程度変化するのか分からない。これらのことに注意が必要ではあるが、 $\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$ として $\text{A} = \text{Ca}$ は $x=0.8$ まで^{75,76)}、 $\text{A} = \text{Sr}$ は $x=0.1$ まで^{75,77)}、 $\text{A} = \text{Ba}$ は $x=0.075$ まで⁷⁵⁾置換できると報告されている。 $\text{A} = \text{Ca}$ では置換が進むと電気抵抗が大きくなる⁷⁶⁾のに対して、 $\text{A} = \text{Sr}$ では置換により電気抵抗が下がるとされている^{75,77)}。 $\text{La}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_2\text{O}_7$ は高圧下での抵抗測定もなされているが、10 GPa 以上になると Sr を置換しない場合より抵抗が上がりだして超伝導は発現しないようである⁷⁸⁾。

4. 巨視的物性

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の物性は似ている。ともに常圧では高温で構造相転移があり、低温で密度波転移を生じる。高圧にすると密度波転移が抑えられ、構造相転移を経て超伝導を発現する。超伝導、密度波に関する実験結果はそれぞれ本小特集の Wang 氏、椋田氏の別稿に詳しいので、本稿では試料依存性と関係する部分を中心にごく簡単に紹介するに止める。

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の常圧における磁化率と電気抵抗の温度変化^{RFR77)}を図7に示した。これらは大気中もしくは酸素中 500°C でアニールした試料を用いて測定されている。どちらの試料においても電気抵抗は 550~600 K 以下で上昇し^{RFR77,RFR78)}400 K 以下では金属的な温度変化となる。一方、磁化率の温度変化は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ では 550 K 付近以下で明確に上昇するが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ではわずかに折れ曲がる程度である。室温付近で斜方晶の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は約 550 K からの 2 相共存領域を経て約 700 K で正方晶に構造相転移すると報告されている²²⁾。550 K 付近の抵抗と磁化率の異常はこの相転移と関係しているものと思われる。高温ではパウリ常磁性の普通の金属であったものが低温で結晶構造が歪み、悪い金属となったように見える。ただしこの変化が 2 相共存領域では見られず、全てが斜方晶になった温度以下で見られる理由は分からない。抵抗の温度履歴や磁化率の形からは 300 K~550 K において 2 相共存があるようにも見えるため素性のしっかりした試料での測定が必要だと思われる。一方、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ については単斜晶から正方晶への構造相転移温度は約 873 K³⁰⁾あるいは約 1000 K²²⁾とより高温で起こるとされている。これが 1000 K 以下の磁化率に $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ で 550 K に見られたような急激な立ち上がりが見られない理由ではないかと考えられる。高温のために立ち上がりが鈍ったか、より高温で立ち上がるのかもしれない。電気抵抗や磁化率の 550 K で小さく見えている異常は、報告によっては見られてない場合もあり¹⁴⁾積層不整で生じた $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ によるものなのかもしれない。

300 K 以下を詳しく見てみよう。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ では試料によって電気抵抗の温度変化が 300 K 以下半導体的になっている場合もある^{13,16,20,54,71,75)}。140 K 以下で少し立ち上がってそれ以

下で半導体的になる場合もある^{16,68,RFR79)}。酸素量が少ないと半導体的になるようである^{77,RFR81,RFR82)}。抵抗が半導体的になると140 K以下の磁化率が立ち上がる傾向がある^{16,20,68,75)}。格子欠陥の周りに局在モーメントを生じやすいのかと思われるがその確証はない。酸素量が十分な場合には153 Kと約110 Kに2段の相転移が見られるようである^{RFR83)}。153 Kで電気抵抗の温度変化は微分に異常が現れ、磁化率は c 面に垂直、平行ともに少し折れ曲がる。この温度以下で電荷とスピンの秩序を生じていると考えられているが具体的に秩序形成が確認されているわけではない。La₄Ni₃O₁₀が密度波転移を生じる温度に近いのが気になるが、その温度付近で反射率に異常が現れ始めることからLa₃Ni₂O₇に本質的な異常なのだろう^{RFR85)}。一方、約110 Kでは電気抵抗の温度変化がより明瞭に現れる。その温度以下で一旦小さく上昇したあと再び金属的になるという典型的な密度波転移の振る舞いとなる^{58,RFR83)}。この温度でも反射率に異常が見られる^{RFR84)}。

反射率（光学伝導度）から密度波形成のエネルギーギャップが $2\Delta = 100.5$ meVと求められている^{RFR84)}。典型的な弱相関の密度波転移の場合は転移温度を T^* として $\Delta(0\text{ K})/k_B T^* = 1.76$ となる^{RFR86)}。このとき $T^* \sim 580$ Kとなり、斜方晶が正方晶に代わり始める温度と同程度のかんりの高温となる。実際、実験から見積もられた Δ は110 K付近までほぼ一定であり^{RFR84)}、弱相関の密度波転移の場合には Δ を秩序変数とした2次転移になるという典型的な描像とは異なる。密度波の揺らぎが高温から発達している場合にはこのように密度波形成の転移温度と T^* がずれる。実際K_{0.3}MoO₃などその様子が見られるので、La₃Ni₂O₇においても $T^* \sim 580$ K程度から密度波形成のゆらぎが生じているのかもしれない。構造相転移の温度と T^* の一致が偶然なのか気になるところである。

この密度波転移は以前から注目されていて圧力下で密度波がどうなるかは調べられていた^{68,RFR79)}。有機超伝導の例を引くまでもなく密度波転移が消失して超伝導が発現することを期待していたのであろうが、以前は超伝導発現に十分な圧力まで加圧しなかったようである。現在では密度波転移温度以下で抵抗が上がる試料⁷³⁾でも、一旦上がったあと金属的になる試料^{RFR87)}でも、どちらでも高圧下で超伝導となることが確認されている。また超伝導が発現する圧力領域にも別の密度波相があることが示唆されている^{RFR88)}。

密度波の現れる温度や現れ方に試料依存性があることを述べた。試料の酸素量を精密に決めた系統的な実験が必要である。そのような背景の元で我々は最近La₃Ni₂O_{7+ δ} について圧力、温度に δ を加えた相図を報告した^{RFR82)}。図8にその相図を示す。先に述べた通り δ は連続的に制御できないため $\delta = -0.50, -0.16, 0.00, +0.01, +0.12$ の試料を用いた。超伝導は $\delta \geq 0.00$ で起こる。 δ が大きいと圧力による T_c の減少が大きくなる。 $\delta = +0.12$ の組成では相分離している。実際、 $\delta = +0.01$ と同じ T_c 付近で抵抗の減少が見られるが、図で示したのはより明確に抵抗が減少する温度の方でホール量としては $\delta = +0.17$ 程度となっている

部分の超伝導転移だと考えている。一方、酸素が欠損するとすぐにアンダーソン局在が生じ絶縁体化する。Ni が2価となる $\delta = -0.50$ では抵抗が大きく、バンド計算^{RFR89)}で予想されている通りモット絶縁体になっていると考えられる。そのことは構造の異なる RP 相 Ni 酸化物を Ni の 3d 電子数でまとめた概念的な相図で $3d^8$ がモット絶縁体とされている^{RFR90)} こととも矛盾しない。

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の常圧低温の電気抵抗の振る舞いは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ほどは試料依存性がない。やはり酸素量が足りないと低温で半導体的になるようだが^{RFR93)}、ほとんどの試料において 300 K 以下金属的な振る舞いであり 135 K 付近に密度波転移に伴う一時的な上昇がある^{13,16,26,31,58,68,RFR91,RFR93,RFR94,RFR96)}。格子定数や熱膨張係数の温度変化がこの密度波転移温度で異常をしめす^{31,RFR92,RFR95)}。このことは密度波が電荷密度波であることを示唆し、少なくとも単純なスピン密度波ではないことを意味している。一方、磁化率は c 面に平行に磁場をかけると密度波転移により低温側で減少するが、垂直に磁場をかけた時は少し上昇する^{31,RFR90)}。典型的な電荷密度波の場合には状態密度が減少することで磁化率が小さくなるだけなので、この異方性は説明し難いため、スピン密度波であることを示唆しているように思える。このように電荷密度波かスピン密度波かはっきりしない。電荷とスピンの密度波が複雑に相関した状態が提案されている^{RFR96)}。転移温度は 130~148 K と報告ごとに多少ばらついている^{26,58,68,RFR91,RFR92,RFR93,RFR94,RFR95,RFR96,RFR97)}。このばらつきは酸素量の違いによるせいもあるが^{RFR93)}、結晶構造の違いにもよるようである。空間群 $P2_1/a$ では 138.6 K であるが $Bmab$ では 147.5 K となると報告されている³¹⁾。また La をイオン半径の小さな Pr, Nd に置換すると転移点は 160 K まで上昇する^{RFR91)}。この密度波転移温度は圧力印加によって減少する^{68,RFR93)}ことが知られているので、Pr, Nd 置換では化学圧力効果で期待される方向とは逆の方向に転移点が動くということになる。

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ では反射率から密度波形成によるエネルギーギャップが求められていたが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では角度分解光電子分光により $2\Delta = 12$ meV と求まっている^{RFR97)}。これは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ のエネルギーギャップより格段に小さい。ギャップの温度変化に対応するバンド端の位置の温度変化も見積もられているが、その位置は密度波の転移温度に向けてエネルギーギャップが 0 になるよう温度変化している^{RFR97)}。反射率も $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では転移温度で鋭く変化する^{RFR85)}。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ とはかなり様相が異なる。なお原因がはっきりしないが $P2_1/a$ か $Bmab$ に関わらず約 50 K 以下で小さな強磁性成分が現れている^{31,RFR94)}。

我々は $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ についても圧力、温度、酸素量をパラメータとした相図を作成しつつある^{RFR98)}。酸素量 9.99 と 10.04 の試料の T_c の圧力依存性を図 9 に示す。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の場合とは対照的で、100 GPa 以上ではどちらの試料の T_c もほとんど変わらないが、30~80 GPa では大きく異なる。これまで報告されてきた $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の T_c ^{33,34,RFR93)}がこの 2つの試料の T_c の

間に入っていることが興味深い。

あとがき

銅酸化物高温超伝導体が見つかったのは1986年で桜井が中学生の頃、高野が大学で研究を開始した頃である。当時は銅酸化物以外の遷移金属酸化物でも超伝導が発現するのではないかと様々な酸化物が随分研究されたと聞いている。以後1990年代にRu酸化物^{RFR105}やNb酸化物^{RFR101}で超伝導が見つかったが、バルクの3d遷移金属酸化物に限れば2002年によくV酸化物において8 GPaで約8 Kの超伝導が見つかり^{RFR104}、続く2003年にCo酸化物で常圧で4.6 Kの超伝導が見つかった^{RFR102}。今回はそれ以来約20年ぶりの新たな3d遷移金属元素のバルク酸化物超伝導である。しかも80 Kと高温超伝導と言って良い。これまでの酸化物超伝導体は銅酸化物を除いてバラエティに乏しかったが今回はどうだろうか。銅酸化物では無限層構造のCaCuO₂が基本となり物質設計がなされたが、Ni酸化物では今のところ実際の物質を元にした物質設計の指針がない。とはいえ、本文中で述べたように1313構造や1212構造など新たなNi酸化物が開発されていて一大分野となる可能性を秘めた楽しい段階だと言える。我々もできれば常圧で超伝導となる新たなNi酸化物を開発しようと努力している最中である。また3d遷移金属元素でバルクの酸化物が超伝導となるものは銅酸化物超伝導体発見以前にいられていたSrTiO₃- δ ^{RFR103}を含めてもTi, V, Co, Ni, Cu酸化物のみである。いまだCr, Mn, Fe酸化物が残っている。ここでまた20年掛かるようだと筆者は引退しているのであろうが、その前にCr, Mn, Fe酸化物で超伝導を発見したいものである。

さて、4つの記事での小特集ということで誌面に余裕があったこともあり、結晶構造を中心に少し細かい内容まで書いた。RP相に限らずもう少し幅広く結晶構造やそれに関連することを知りたい方には第4版実験化学講座16無機化合物(丸善)をお勧めしたい。とうに廃版だが入手できなくはないようだ。こういう事典を見ていると色々想像が膨らんで楽しいものだが、教科書の方が良ければ一般的な無機化学ではなく結晶化学寄りのもの^{RFR99}をお勧めする。

謝辞

6月14日から16日にかけて超伝導サマーセミナーSSS2024を我々のグループ主催で行った。そこでは様々な議論を行った。参加者各位にはお礼申し上げたい。なかでも別稿を担当している黒木氏、榊原氏、越智氏、棕田氏とはそれ以前から現在にわたるまで継続して議論を行っていただき大変感謝している。同志社大の加藤氏、太田氏、廣瀬氏にはHIPでお世話になっている。図1の結晶構造はVESTARFR¹⁰⁰を用いて描いた。図4の走査電子顕微鏡像と元素マッピングの写真は本稿のために高野グループの山根氏に撮っていただいた。本記事に関わる研究の一部は日本国文部科学省による世界トップレベル研究拠点プロ

グラム (WPI)、科研費基盤 B (JP20H05644, JP 24K01333) のサポートの元に行った。

- 1) H. Sun, M. Hou, X. Hu, J. Li, Z. Liu, Y. Han, L. Tang, Z. Mao, P. Yang, B. Wang, J. Cheng, D.-X. Yao, G.-M. Zhang, and M. Wang : *Nature (London)*, 621 (2023) 493.
- 2) H. Sakakibara, M. Ochi, H. Nagata, Y. Ueki, H. Sakurai, R. Matsumoto, K. Terashima, K. Hirose, H. Ohta, M. Kato, Y. Takano, and K. Kuroki : *Phys. Rev. B* 109 (2024) 144511.
- 3) J. Darriet and L.P. Regnault : *Solid State Comm.*, 86 (1993) 409.
- 4) M. L. Medarde : *J. Phys.: Condens. Matter*, 9 (1997) 1679.
- 5) J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida : *Nature (London)*, 375 (1995) 561.
- 6) D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita, and H. Y. Hwang : *Nature (London)*, 572 (2019) 624.
- 7) 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 (2020) XXX.
- 8) 長田 礎 : *固体物理*、57 (2022) XXX.
- 9) A. M. Glazer : *Acta Cryst.*, B28 (1972) 3384.
- 10) F. D. Bloss : *Crystallography and Crystal Chemistry (Mineralogical Society of America, 1994) 233-241*
- 11) Z. Zhang, M. Greenblatt, and J. B. Goodenough : *J. Solid State Chem.*, 108 (1994) 402.
- 12) H. Sasaki, H. Harashina, S. Taniguchi, M. Kasai, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Kobayashi, T. Ikeda, M. Takata, and M. Sakata : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66 (1997) 1693.
- 13) M. D. Carvalho, F. Madalena, A. Costa, I. S. Pereira, A. Wattiaux, J. M. Bassat, J. C. Grenier, and M. Pouchard : *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2107.
- 14) G. Amow, I.J. Davidson, and S.J. Skinner : *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1205.
- 15) J. Yu, J. Sunarso, Y. Zhu, X. Xu, R. Ran, W. Zhou, and Z. Shao : *Chem Eur. J.*, 22 (2016) 2719.
- 16) C. D. Ling and D. N. Argyriou : *J. Solid State Chem.*, 152 (1999) 517.
- 17) V.I. Voronin, I.F. Berger, V.A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, A.N. Petrov, A.I. Ancharov, B.P. Tolochko, and S.G. Nikitenko : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 470 (2001) 202.
- 18) A. N. Demina, V. A. Cherepanov, A. N. Petrov, and M. V. Klokova : *Inorg. Mater.*, 41 (2005) 736.
- 19) E. A. Kiselev, N. V. Proskurnina, V. I. Voronin, and V. A. Cherepanov : *Inorg. Mater.* 43 (2007) 167.
- 20) T. Xie, M. Hou, X. Ni, F. Shen, X. Huang, H. Sun, H. C. Walker, D. Adroja, D. Yu, B. Shen, L. He, K. Cao, and M. Wang ; arXiv:2401.12635.
- 21) E.A. Kiselev, P. Gaczynski, G. Eckold, A. Feldhoff, K.-D. Becker, and V.A. Cherepanov :

- Chim. Techno Acta, 6 (2019) 51.
- 22) J. Song, D. Ning, B. Boukamp, J.-M. Bassat, and H. J. M. Bouwmeester : *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 22206.
 - 23) L. Wang, Y. Li, S.-Y. Xie, F. Liu, H. Sun, C. Huang, Y. Gao, T. Nakagawa, B. Fu, B. Dong, Z. Cao, R. Yu, S. I. Kawaguchi, H. Kadobayashi, M. Wang, C. Jin, H.-k. Mao, and H. Liu : *J. Am. Chem. Soc.*, 146 (2024) 7506.
 - 24) H. Wang, H. Zou, and W. Xie : arXiv:2405.08802.
 - 25) B. Geisler, J. J. Hamlin, G. R. Stewart, R. G. Henning, and P. J. Hirschfeld : *npj Quantum Materials*, 9 (2024) 38.
 - 26) Z. Zhang and M. Greenblatt : *J. Solid State Chem.*, 117 (1995) 236.
 - 27) N. Wang, G. Wang, X. Shen, J. Hou, J. Luo, X. Ma, H. Yang, L. Shi, J. Dou, J. Feng, J. Yang, Y. Shi, Z. Ren, H. Ma, P. Yang, Z. Liu, Y. Liu, H. Zhang, X. Dong, Y. Wang, K. Jiang, J. Hu, S. Nagasaki, K. Kitagawa, S. Calder, J. Yan, J. Sun, B. Wang, R. Zou, Y. Uwatoko, and J. Cheng : *Nature (London)* published online (<https://doi.org/10.1038/s41586-024-07996-8>).
 - 28) A. Manthiram, J. P. Tang, and V. Manivannan : *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 499.
 - 29) M. Zhang, C. Pei, Q. Wang, Y. Zhao, C. Li, W. Cao, S. Zhu, J. Wu, and Y. Qi : *J. Mater. Sci. Tech.*, 185 (2024) 147. (arXiv:2309.01651)
 - 30) M. U. Nagell, W. A. Slawinski, P. Vajeeston, H. Fjellvag, A. O. Sjustad : *Solid State Ionics*, 305 (2017) 7.
 - 31) J. Zhang, H. Zheng, Y.-S. Chen, Y. Ren, M. Yonemura, A. Huq, and J. F. Mitchell : *Phys. Rev. Mater.*, 4 (2020) 083402.
 - 32) N. Yuan, A. Elghandour, J. Arneht, K. Dey, and R. Klingeler : *J. Cryst. Growth*, 627 (2024) 127511.
 - 33) Y. Zhu, D. Peng, E. Zhang, B. Pan, X. Chen, L. Chen, H. Ren, F. Liu, Y. Hao, N. Li, Z. Xing, F. Lan, J. Han, J. Wang, D. Jia, H. Wo, Y. Gu, Y. Gu, L. Ji, W. Wang, H. Gou, Y. Shen, T. Ying, X. Chen, W. Yang, H. Cao, C. Zeng, J.-g. Guo, and J. Zhao : *Nature (London)*, 631 (2024) 531.
 - 34) M. Zhang, C. Pei, X. Du, W. Hu, Y. Cao, Q. Wang, J. Wu, Y. Li, H. Liu, C. Wen, Y. Zhao, C. Li, W. Cao, S. Zhu, Q. Zhang, N. Yu, P. Cheng, L. Zhang, Z. Li, J. Zhao, Y. Chen, H. Guo, C. Wu, F. Yang, S. Yan, L. Yang, and Y. Qi : arXiv:2311.07353.
 - 35) J. Li, C.-Q. Chen, C. Huang, Y. Han, M. Huo, X. Huang, P. Ma, Z. Qiu, J. Chen, X. Hu, L. Chen, T. Xie, B. Shen, H. Sun, D.-X. Yao, and M. Wang : *Science China Physics Mechanics & Astronomy*, 67 (2024) 117403 (arXiv:2311.16763).
 - 36) P. Lacorre : *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 495.
 - 37) V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, S. Dikmen, M. Croft, T. Egami, and M. Greenblatt : *J. Am.*

- Chem. Soc., 128 (2006) 9050.
- 38) V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, M. Croft, T. K. Mandal, T. Egami, and M. Greenblatt : *Inorg. Chem.*, 46(2007) 10887.
 - 39) V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, T. Egami, and M. Greenblatt : *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006) 955.
 - 40) Z. Dong, M. Hou, J. Li, J. Li, P. Li, H. Sun, L. Gu, Y. Lu, M. Wang, Y. Wang, and Z. Chen : *Nature (London)*, 630 (2024) 847.
 - 41) C. K. Blakely, S. R. Bruno, and V. V. Poltavets : *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 6696.
 - 42) J.-G. Cheng, J.-S. Zou, 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 (2012) 236403.
 - 43) J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks : *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2187.
 - 44) Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, and O. Yamamoto : *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 11665.
 - 45) J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E. Schirber, E. L. Venturini, and D. S. Ginley : *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11337.
 - 46) A. Demourgues, F. Weill, J. C. Grenier, A. Wattiaux, and M. Pouchard : *Physica C*, 192 (1992) 425.
 - 47) A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J. C. Grenier, P. Gravereau, and M. Pouchard : *J. Solid State Chem.*, 106 (1993) 317.
 - 48) M. A. Yattoo and S. J. Skinner : *Materials Today: Proceedings*, 56(2022) 3747.
 - 49) J. M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, and V. Sachan : *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6340.
 - 50) T. Kyomen, M. Oguni, K. Kitayama, and M. Itoh : *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 3177.
 - 51) T. Kyomen, M. Oguni, M. Itoh, and K. Kitayama : *Phys. Rev. B* 60 (1999) 815.
 - 52) J. Drennan, C. P. Tavares, and B. C. H. Steele : *Mater. Res. Bull.*, 17 (1982) 621.
 - 53) R. A. Mohan Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly, and C. N. R. Rao : *J. Solid State Chem.*, 63 (1986) 139.
 - 54) K. Sreedhar, M. McElfresh, D. Perry, D. Kim, P. Metcalf, and J. M. Honig : *J. Solid State Chem.*, 110 (1994) 208.
 - 55) Y. Zhou, J. Guo, S. Cai, H. Sun, P. Wang, J. Zhao, J. Han, X. Chen, Y. Chen, Q. Wu, Y. Ding, T. Xiang, H.-k. Mao, and L. Sun : *arXiv:2311.1236*.
 - 56) J. Li, P. Ma, H. Zhang, X. Huang, C. Huang, M. Huo, D. Hu, Z. Dong, C. He, J. Liao, X. Chen, T. Xie, H. Sun, and M. Wang : *arXiv: 2404.11369*.
 - 57) P. Pupal, P. Reiss, N. Enderlein, Y.-M. Wu, G. Khaliullin, V. Sundaramurthy, T. Priessnitz, M. Knauff, L. Richter, M. Isobe, P. A. van Aken, H. Takagi, B. Keimer, Y.

- E. Suyolcu, B. Wehinger, P. Hansmann, and M. Hepting : arXiv: 2312.07341.
- 58) X. Chen, J. Zhang, A. S. Thind, S. Sharma, H. LaBollita, G. Peterson, H. Zheng, D. P. Phelan, A. S. Botana, R. F. Klie, and J. E. Mitchell : *J. Am. Chem. Soc.*, 146 (2024) 3640.
- 59) H. Wang, L. Chen, A. Rutherford, H. Zhou, and W. Xie : *Inorg. Chem.*, 63 (2024) 5020.
- 60) F. Li, N. Guo, Q. Zheng, Y. Shen, S. Wang, Q. Cui, C. Liu, S. Wang, X. Tao, G.-M. Zhang, and J. Zhang : *Phys. Rev. Mater.*, 8 (2024) 053401.
- 61) R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano : *Rev. Sci. Instrum.*, 87 (2016) 076103.
- 62) C. Brisi, M. Vallino, and F. Abbattista : *J. Less-Common Metals*, 79 (1981) 215.
- 63) S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda, and M. Miyake : *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (2010) 2329.
- 64) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and K. Kato : *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3733.
- 65) A. Kikkawa, private communication.
- 66) Y. Adachi, N. Hatada, K. Hirota, M. Kato, and T. Uda : *J. Am. Ceram. Soc.*, 102 (2019) 7077.
- 67) M. Kato, M. Nakanishi, T. Miyano, T. Shimizu, M. Kakihana, K. Yoshimura, and K. Kosuge : *J. Solid State Chem.*, 139 (1998) 266.
- 68) G. Wu, J. J. Neumeier, and M. F. Hundley : *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 245120.
- 69) D.O. Bannikov and V.A. Cherepanov : *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2721.
- 70) X. Weng, P. Boldrin, I. Abrahams, S. J. Skinner, S. Kellici, and J. A. Darr : *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 1123.
- 71) K. Chen, X. Liu, J. Jiao, M. Zou, C. Jiang, X. Li, Y. Luo, Q. Wu, N. Zhang, Y. Guo, and L. Shu : *Phys. Rev. Lett.* 132 (2024) 256503.
- 72) R. Gao, L. Jin, S. Huyan, D. Ni, H. Wang, X. Xu, S. L. Bud'ko, P. Canfield, W. Xie, and R. J. Cava : *ACS Applied Materials and Interfaces* (<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17376>).
- 73) G. Wang, N. N. Wang, X. L. Shen, J. Hou, L. Ma, L. F. Shi, Z. A. Ren, Y. D. Gu, H. M. Ma, P. T. Yang, Z. Y. Liu, H. Z. Guo, J. P. Sun, G. M. Zhang, S. Calder, J.-Q. Yan, B. S. Wang, Y. Uwatoko, and J.-G. Cheng : *Phys. Rev. X* 14 (2024) 011040.
- 74) M.D. Carvalho, A. Wattiaux, L.P. Ferreira, and J.M. Bassat : *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 60.
- 75) Z. Zhang and M. Greenblatt : *J. Solid State Chem.*, 111 (1994) 141.
- 76) S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziazko, and E.G. Zenkovich : *J. Alloys Comp.*, 367 (2004) 251.

- 77) K. Jiao, R. Niu, H. Xu, W. Zhen, J. Wang, and C. Zhang : *Physica C*, 621 (2024) 1354504.
- 78) M. Xu, S. Huyan, H. Wang, S. L. Bud'ko, X. Chen, X. Ke, J. F. Mitchell, P. C. Canfield, J. Li, and W. Xie : *Adv. Electro. Mater.*, 2024 2400078.
- 79) Y. Kobayashi, S. Taniguchi, M. Kasai, M. Sato, T. Nishioka, and M. Kontani : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65 (1996) 3978.
- 80) F. Gervais, P. Odier, and Y. Nigara : *Solid State Comm.*, 56 (1985) 371.
- 81) T. Hosoya, K. Igawa, Y. Takeuchi, K. Yoshida, T. Uryu, H. Hirabayashi, and H. Takahashi : *J. Phys.: Conf. Ser.*, 121 (2008) 052013.
- 82) S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, J. Takeda, S. Shamoto, and M. Sato : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64 (1995) 1644.
- 83) Y. Ueki, H. Sakurai, H. Nagata, K. Yamane, R. Matsumoto, K. Terashima, K. Hirose, H. Ohta, M. Kato, and Y. Takano : *arXiv:2408.04970*.
- 84) Z. Liu, H. Sun, M. Huo, X. Ma, Y. Ji, E. Yi, L. Li, H. Liu, J. Yu, Z. Zhang, Z. Chen, F. Liang, H. Dong, H. Guo, D. Zhong, B. Shen, S. Li, and M. Wang : *Sci. China Phys. Mech. Astron.* (arXiv:2205.00950).
- 85) Y. D. Li, Y. T. Cao, L. Y. Liu, P. Peng, H. Lin, C. Y. Pei, M. X. Zhang, H. Wu, X. Du, W. X. Zhao, K. Y. Zhai, J. K. Zhao, M.-L. Lin, P. H. Tan, Y. P. Qi, G. Li, H. J. Guo, L. Yang, and L. X. Yang : *arXiv:2403.05012*.
- 86) Z. Liu, M. Huo, J. Li, Q. Li, Y. Liu, Y. Dai, X. Zhou, J. Hao, Y. Lu, M. Wang, and H.-H. Wen : *arXiv:2307.02950*.
- 87) 長岡洋介、安藤恒也、高山一：局在・量子ホール効果・密度波（岩波書店、1993）179.
- 88) Y. Zhang, D. Su, Y. Huang, Z. Shan, H. Sun, M. Huo, K. Ye, J. Zhang, Z. Yang, Y. Xu, Y. Su, R. Li, M. Smidman, M. Wang, L. Jiao, and H. Yuan : *nature physics*, 20 (2024) 1269.
- 89) Y. Meng, Y. Yang, H. Sun, S. Zhang, J. Luo, M. Wang, F. Hong, X. Wang, and X. Yu : *arXiv:2404.19678*.
- 90) V. Pardo and W. E. Pickett : *Phys. Rev. B*, 83 (2011) 245128.
- 91) D. Takegami, K. Fujinuma, R. Nakamura, M. Yoshimura, K.-D. Tsuei, G. Wang, N. N. Wang, J.-G. Cheng, Y. Uwatoko, and T. Mizokawa : *Phys. Rev. B*, 109 (2024) 125119.
- 92) Q. Li, Y.-J. Zhang, Z.-N. Xiang, Y. Zhang, X. Zhu, and H.-H. Wen : *Chinese Phys. Lett.*, 44 (2024) 017401.
- 93) S. Huangfu, X. Zhang, and A. Schilling : *Phys. Rev. Res.*, 2 (2020) 033247.
- 94) F. Li, S. Wang, C. Ma, X. Wang, C. Liu, C. Fan, L. Han, S. Wang, X. Tao, and J. Zhang : *Cryst. Growth Des.*, 24 (2024) 347.
- 95) A. M. Samarakoon, J. Stremper, J. Zhang, F. Ye, Y. Qiu, J.-W. Kim, H. Zheng, S. Rosenkranz, M. R. Norman, J. F. Mitchell, and D. Phelan : *Phys. Rev. X*, 13 (2023)

041018.

- 96) S. Kumar, O. Fjellvag, A. O. Sjastad, and H. Fjellvag : J. Magne. Mater. 497 (2020) 165915.
- 97) D. Rout, S. R. Mudi, M. Hoffmann, S. Spachmann, R. Klingeler, and S. Singh : Phys. Rev. B, 102 (2020) 195144.
- 98) X. Du, Y. D. Li, Y. T. Cao, C. Y. Pei, M. X. Zhang, W. X. Zhao, K. Y. Zhai, R. Z. Xu, Z. K. Liu, Z. W. Li, J. K. Zhao, G. Li, Y. L. Chen, Y. P. Qi, H. J. Guo, and L. X. Yang : arXiv:2405.19853.
- 99) H. Nagata, H. Sakurai, Y. Ueki, K. Yamane, R. Matsumoto, K. Terashima, K. Hirose, H. Ohta, M. Kato, and Y. Takano : J. Phys. Soc. Jpn., 93 (2024) 095003.
- 100) Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg : Nature, 372 (1994) 532.
- 101) 高野義彦 : 固体物理, 32 (1997) 737.
- 102) T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Mori : Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 057002.
- 103) 桜井裕也、高田和典、室町英治 : 固体物理, 38 (2003) 561.
- 104) J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen : Phys. Rev. Lett., 12 (1964) 474.
- 105) 例えば、室町英治 : 酸化物の無機化学 (内田老鶴圃、2018)
- 106) K. Momma and F. Izumi : J. Appl. Crystallogr., 44 (2011) 1272.

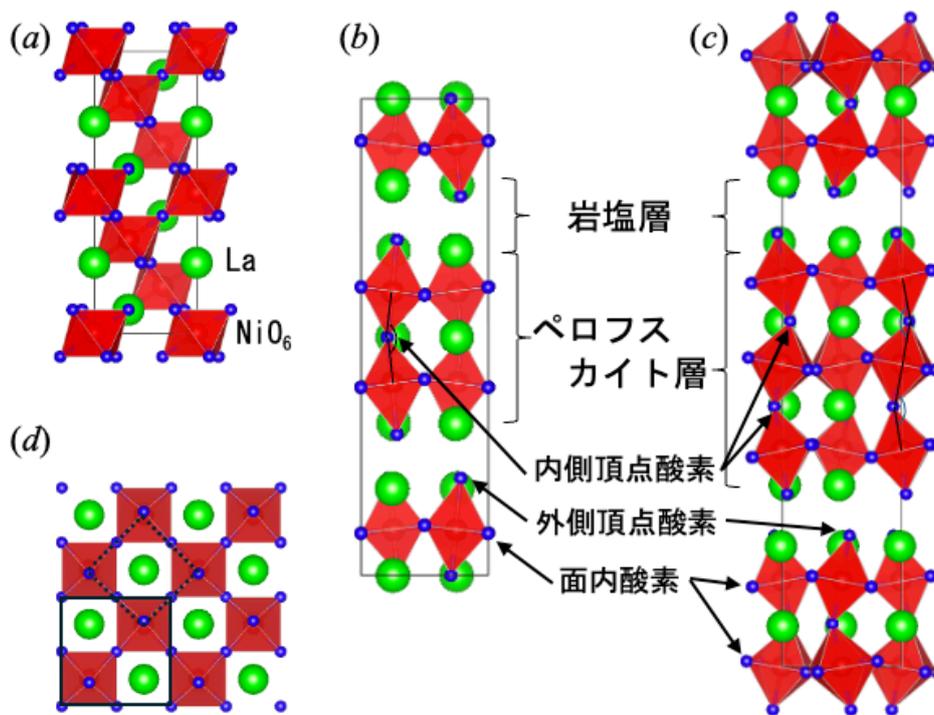


図1 LaNiO_3 (a)、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (空間群 Amm) (b,d)、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (空間群 $P2_1/a$) (c)の結晶

構造。全て a 面への射影 d 上下が c 軸方向。d の黒実線は実際の単位胞を、点線は理想構造 (空間群 $I4/mmm$) の場合の単位胞を表す。

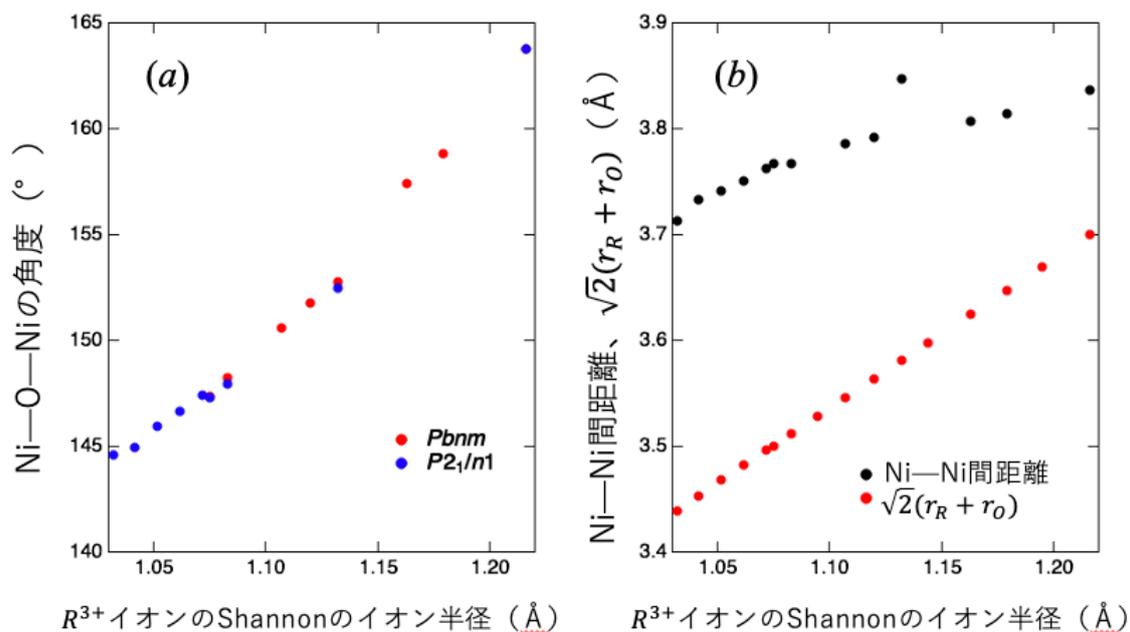


図2 $RNiO_3$ における平均の Ni—O—Ni 角度(a)と Ni—Ni 間距離及び $\sqrt{2}(r_R + r_O)$ 。 $RNiO_3$ の結晶構造は空間群 $Pbnm$ と $P2_1/n1$ の場合がある。

(a) R—P 相 $A_{n+1}M(IV)_nO_{3n+1}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) の既知物質

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
AM ₃ O ₃	--	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr	Ca, Sr	Ca, Sr, Ba			
A ₂ MO ₄	--	Sr	Sr	Ca, Sr	Ca, Sr	Sr	Sr		Sr, Ba (O _{3.3/3.3})	
A ₃ M ₂ O ₇	--	Ca, Sr	Sr	Sr	Ca, Sr	Sr	Sr (O _{6.06})			
A ₄ M ₃ O ₁₀	--	Ca, Sr	Sr	Sr	Ca					

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
AM ₃ O ₃	--	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr, Ba		Ca, Sr	Ca, Sr			
A ₂ MO ₄	--	Sr, Ba		Sr		Ca, Sr	Sr			
A ₃ M ₂ O ₇	--	Sr		Sr		Ca, Sr	Sr			
A ₄ M ₃ O ₁₀	--	Sr				Sr	Sr			

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
AM ₃ O ₃	--	Ca, Sr, Ba				Ca, Sr, Ba	Ca, Sr			
A ₂ MO ₄	--	Sr, Ba					Sr, Ba			
A ₃ M ₂ O ₇	--	Sr					Sr			
A ₄ M ₃ O ₁₀	--	Sr					Sr			

(b) R—P 相 LaA_nM(III)_nO_{3n+1} (A = Ca, Sr, Ba) の既知物質

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
LaMO ₃	--	○	○	○	○	○	○	○		
LaAMO ₄	--		Sr	Ca, Sr	Sr, Ba	Ca, Sr, Ba	Sr, La _{1.3} Ba _{0.7}	Sr, Ba		
LaA ₂ M ₂ O ₇	--		La _{1.5} Sr _{1.5}	Sr	La ₂ Sr, La _{1.8} Ba _{1.2}	Sr, Ba				
LaA ₃ M ₃ O ₁₀	--				La _{2.1} Sr _{1.9}	Sr				

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
LaMO ₃	--					○	○			
LaAMO ₄	--						Sr			
LaA ₂ M ₂ O ₇	--									
LaA ₃ M ₃ O ₁₀	--									

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
LaMO ₃	--									
LaAMO ₄	--									
LaA ₂ M ₂ O ₇	--									
LaA ₃ M ₃ O ₁₀	--									

(c) R—P 相 LaA_nM(III)_nO_{3n+1} (A = Ca, Sr, Ba) の既知物質

	Sc	<u>Ti</u>	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
LaM ³⁺ O ₃		○	○	○	○	○	○	○		
La ₂ M ²⁺ O ₄							○	○	○	
La ₃ M ^{2.5+} ₂ O ₇								○		
La ₄ M ^{2.67+} ₃ O ₁₀								○		

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
LaM ³⁺ O ₃						○				
La ₂ M ²⁺ O ₄										
La ₃ M ^{2.5+} ₂ O ₇										
La ₄ M ^{2.67+} ₃ O ₁₀										

	La	Hf	Ta	W	Re	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	Pt	Au	Hg
LaM ³⁺ O ₃										
La ₂ M ²⁺ O ₄										
La ₃ M ^{2.5+} ₂ O ₇										
La ₄ M ^{2.67+} ₃ O ₁₀										

表1 既知の RP 相 $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, La}$: M は d ブロック 元素)。PR 相が存在する場合はその A が示されており、存在しない場合は空欄としている。 $A = \text{La}$ が存在する場合には丸が記されている。 d 電子数が 0 の場合は表の枠内を灰色とし、 t_{2g} 電子のみであることが判明している場合にはオレンジとした。(a) M が 4 価のもの。(b) M が 3 価のもの。(c) $A = \text{La}$ のもの。

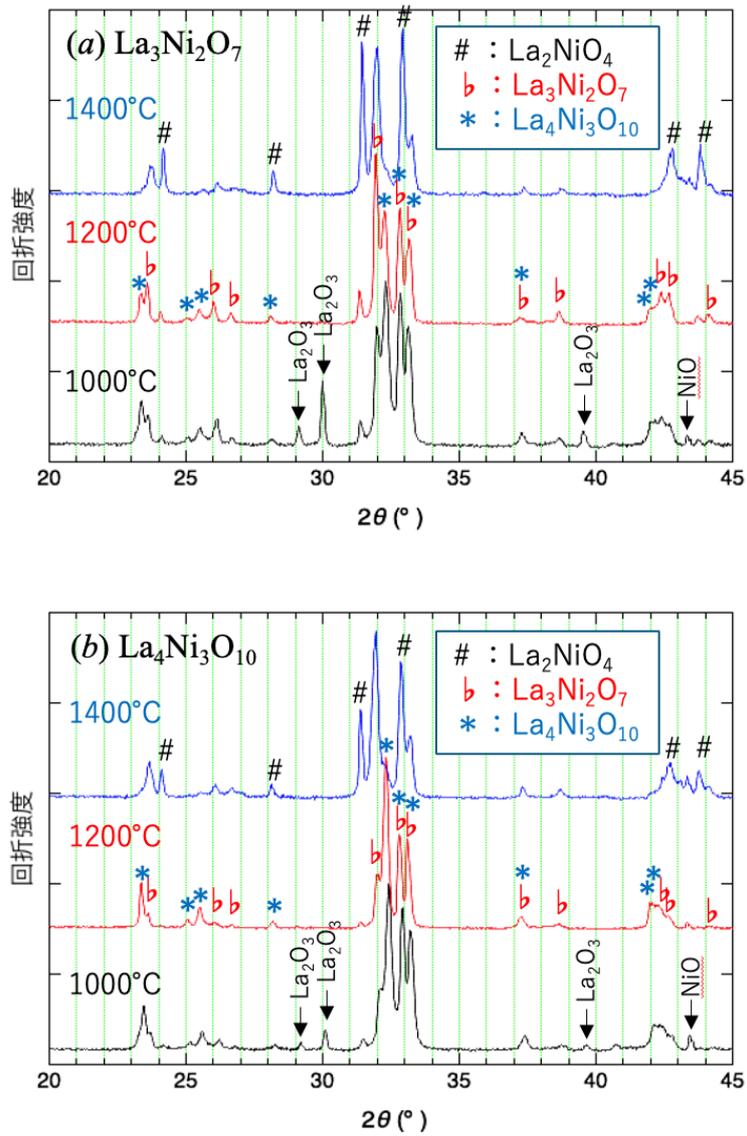


図3 La_2O_3 と NiO を原料に酸素流中 1000°C (2回)、1200°C、1400°Cで合成した試料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (a)、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (b)の X線回折パターン。

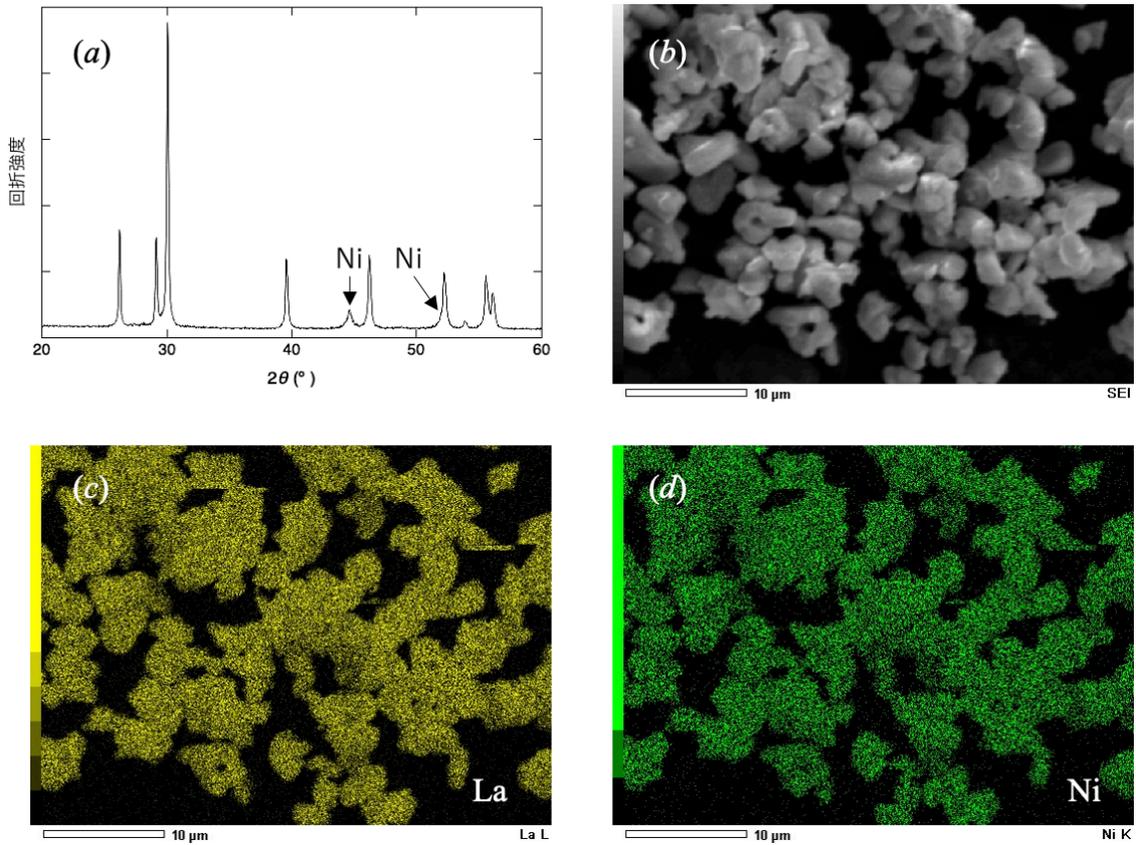


図4 La_2O_3 と NiO を原料にして酸素流中 1200°C で焼成後、水素流中 800°C で還元した資料の X 線回折パターン (a)、走査電子顕微鏡像 (b)、エネルギー分散型 X 線分光法により求めた La 元素の分布 (c)、Ni 元素の分布 (d)。

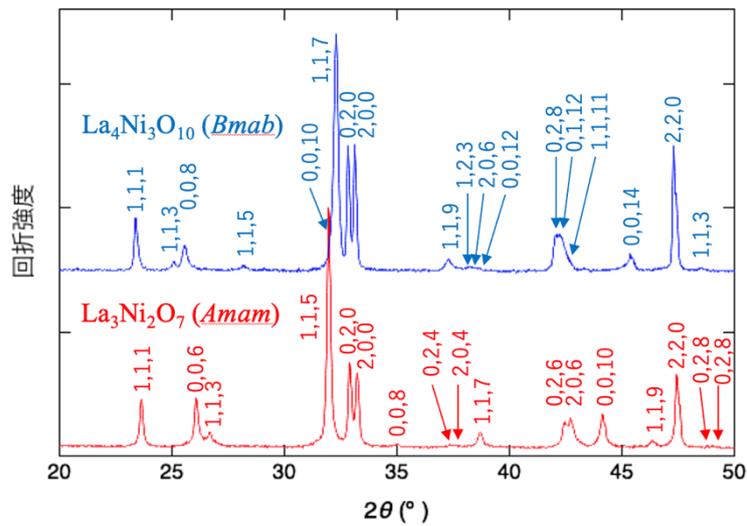


図5 水素還元後に酸素流中 1300°C で酸化した $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と 1200°C で酸化した $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

の X 線回折パターン。それぞれ空間群 Amm 、 $Bmab$ を仮定して指数を付けた。

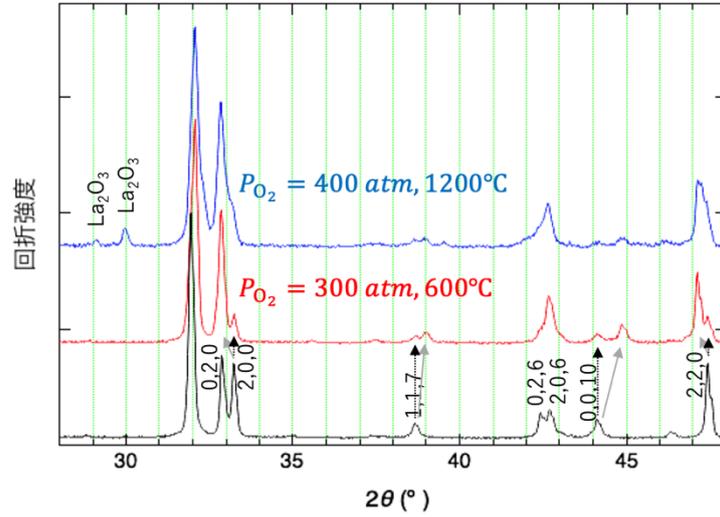


図6 HIP 処理後の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の X 線回折パターン。黒点線の矢印は HIP 処理でほとんど位置が変わらないことを、灰矢印は HIP 処理でピーク的位置が変わっていることを表している。

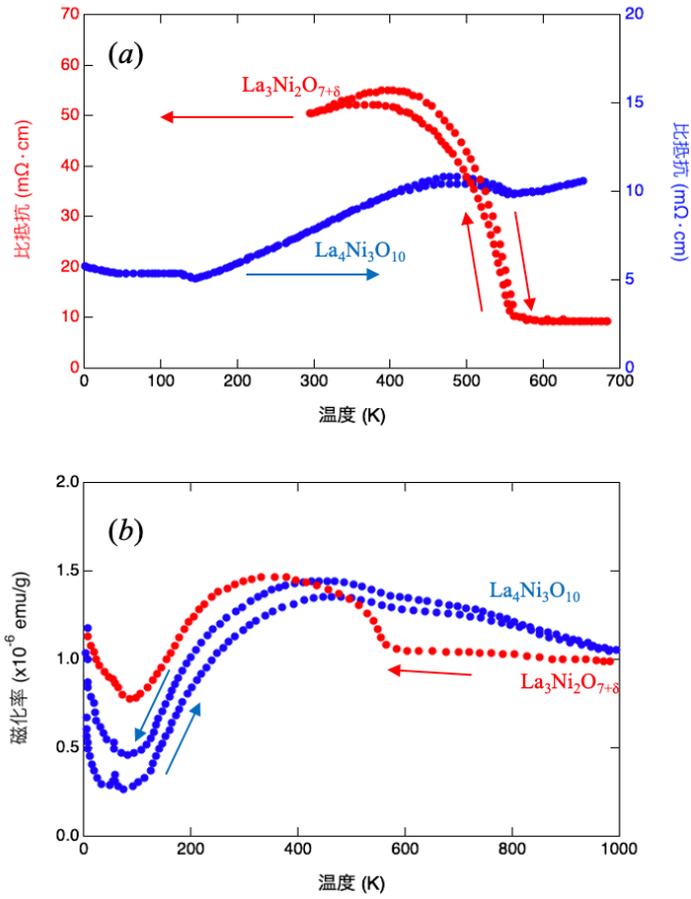


図7 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の比抵抗(a)と磁化率(b)の温度変化^{RFR77}。δは約-0.08とされている。

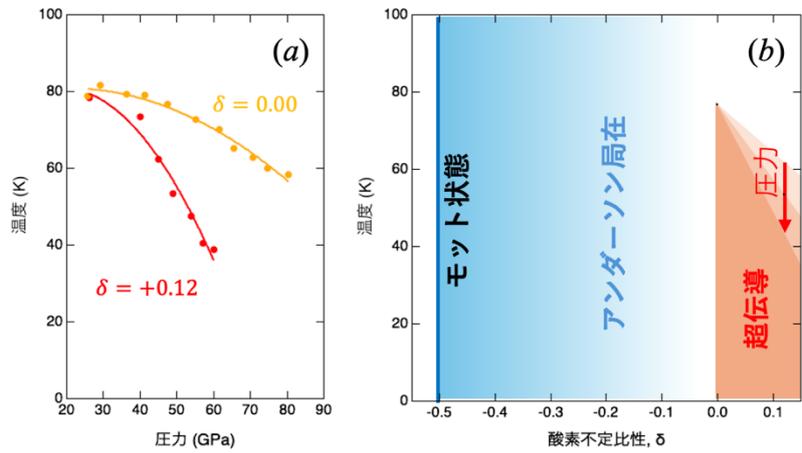


図8 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ の T_c の圧力依存性(a)^{RFR82}と電子状態の酸素量依存性の概念図(b)。実線はガイド線。

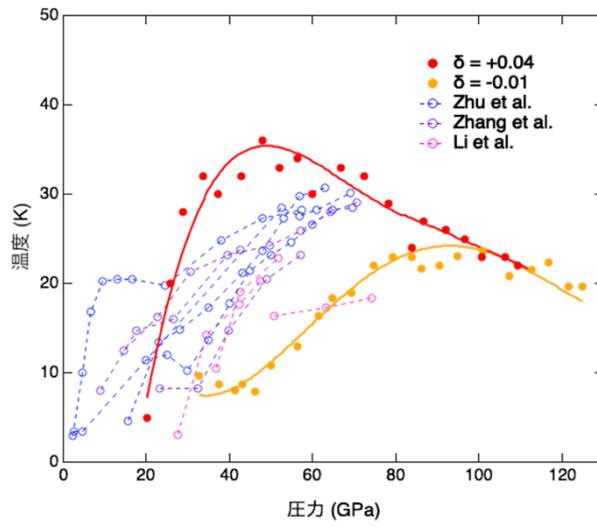


図9 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ の T_c の圧力依存性^{RFR98}。酸素量は不明だが報告されている T_c についても合わせて載せた^{RFR28,RFR29,RFR93}。実線はガイド線。