

Na_xCoO₂·yH₂O の合成と物性

物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター 桜井裕也

Na_xCoO₂·yH₂O ($x \sim 0.35, y \sim 1.3$)は $T_c = 4.6$ K 以下で超伝導を示す [1]。本物質は、ソフト化学的手法により合成され、図1に示すように CoO₂層の間に H₂O-Na-H₂O ブロックが挿入された構造をとる。ここで CoO₂層は稜共有の CoO₆八面体が形成しており、Co サイトは三角格子を成している。また、Co の価数が $S = 1/2$ となる 4 価 ($3d^5$) から $S = 0$ となる 3 価 ($3d^6$) の間であることから、当初 $S = 1/2$ 三角格子に電子を注入した系とみなせるのではという期待から研究が活発化した。現在はそのような見方は不適當という見解が一般的であると思われるが、以下に示すように異方的超伝導である可能性が非常に高く今なお精力的に研究されている。

本物質は極端な第2種超伝導体であり [2, 3]、 T_c 以上での磁化率は強い温度変化を示す [2, 4-8]。これらは異方的超伝導を示唆する。また、核四重極共鳴のスピ-格子緩和率 $1/T_1$ は T_c 直下でコヒーレンスピークを持たず、温度の3乗に比例して減少する [5, 9]。このことはラインノードの存在を強く示唆する。さらに、ミュオンスピン回転/緩和によるミュオンナイトシフト [6] や軽水を重水で置換した試料の重水素核のナイトシフト [7] は T_c 以下で温度変化しない。これはスピン三重項超伝導体であるためと考えられる。なお、理論計算からもスピン三重項超伝導が広いパラメーター領域で安定であるという結果が得られている [10, 11]。

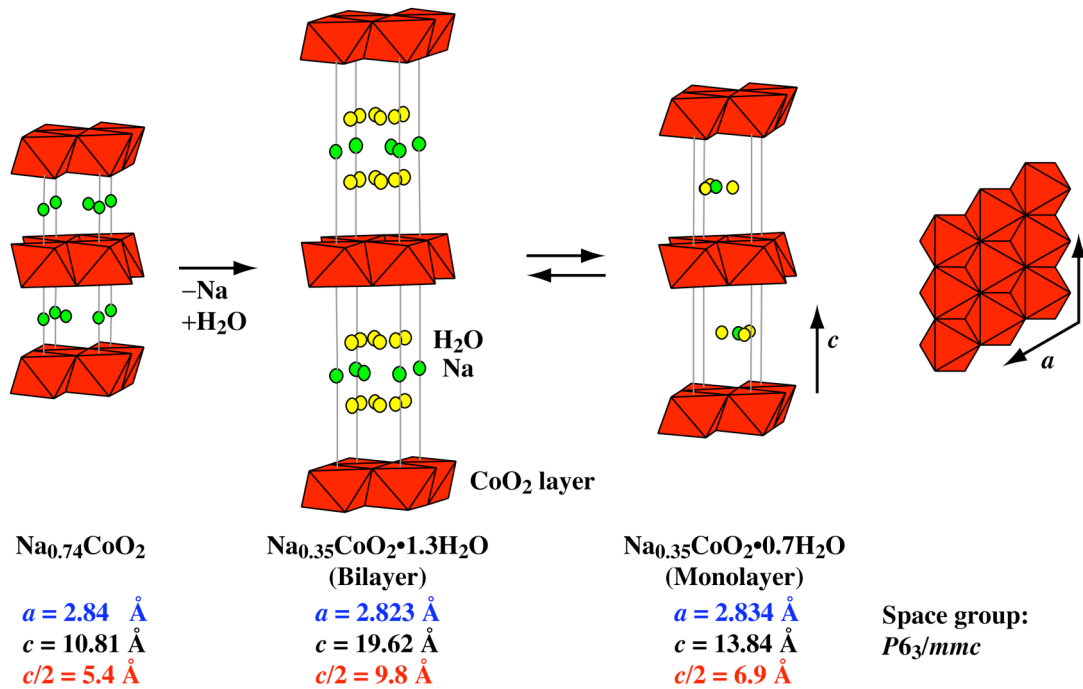


図1 Na_xCoO₂·yH₂O の構造

以上述べたように、本物質の超伝導対称性に関してはかなり解明されてきたが、未解決の問題もある。例えば、低磁場における T_c 以下でのコバルトナイトシフトの減少 [8] や光電子分光等で観測された擬ギャップ的振る舞い [12] について、その原因は明らかにされていない。相図も未解決問題の1つである。 T_c の組成変化は x が 1/4 から 1/3 の範囲でドーム状となるという報告 [14] がある一方、その組成域ではほとんど T_c が変化しないという報告 [14, 15] もある。このことは、一見矛盾するように思われるが、単に本物質には多量のオキシニウムイオンが含まれている [16] ので x だけでは相図が決定出来ないということにすぎない。本物質の正しい化学式は $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ となる。

オキシニウムイオンが入る原因は合成時に試料を水に浸けた際、ナトリウムイオンとのイオン交換反応及び還元反応が起こるからであると考えられている。このことは合成時の水の量によって組成等が変わることを意味している。実際、水の量を変化させて試料を合成すると元の $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 1 g に対し、300cc 以下では不純物相が残った。500cc 以上では単相となったが、水の量に応じてその超伝導特性が変化する。なお最近、超伝導が消えた試料において磁気秩序が観測された [17]。このことは超伝導と磁気ゆらぎが密接な関係にあることを示唆しており興味深い。

本講演では、上に述べた本超伝導の特異性及び対称性に関する実験結果と相図に関する知見を中心に報告する。随所にインターカラントである水分子とオキシニウムイオンの役割という観点を加えていく予定である。また、時間が許せばオキシニウムイオンの影響が強く現れる関連物質を紹介する。

参考文献

- [1] K. Takada, *et al.*: Nature 422 (2003) 53. 047004.
- [2] H. Sakurai, *et al.*: Phys. Rev. B 68 (2003) 132507.
- [3] H. D. Yang, *et al.*: cond-mat/0308031.
- [4] H. Sakurai, *et al.*: Physica C 412-414 (2004) 182.
- [5] K. Ishida, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 3041.
- [6] W. Higemoto, *et al.*: Phys. Rev. B 70 (2004) 134508.
- [7] C. Michioka, *et al.*: unpublished data.
- [8] C. Michioka, *et al.*: cond-mat/0403293.
- [9] T. Fujimoto, *et al.*: Phy. Rev. Lett. 92 (2004)
- [10] Y. Yanase, *et al.*: cond-mat/0407563.
- [11] K. Kuroki, *et al.*: cond-mat/0407587.
- [12] T. Shimojima, *et al.*: cond-mat/0406632.
- [13] R. E. Schaak, *et al.*: Nature 424 (2003) 527.
- [14] D. P. Chen, *et al.*: Phys. Rev. B 70 (2004) 024506.
- [15] C. J. Milne *et al.*: cond-mat/0401273.
- [16] K. Takada, *et al.*: J. Mater. Chem. 14 (2004) 1448.
- [17] Y. Ihara, *et al.*: cond-mat/0410478.