

CoO₂ 三角格子上における超伝導

室町英治

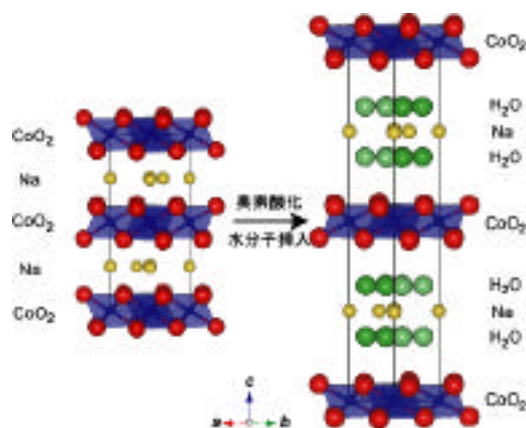
物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター

A_xCoO₂ (A:アルカリ金属)で示される層状アルカリコバルト酸化物は良く知られた物質群であり、例えばLi_xCoO₂はリチウムイオン電池の正極材料として既に実用化されている。また、Na_xCoO₂も大きな熱電効果を示すことから熱電素子への応用が期待されるなど、実用上の興味もあって、これまでに数多くの研究が積み重ねられてきた系である。それにもかかわらず、超伝導は見出されていなかった。今回、ソフト化学と呼ばれる、室温近傍における化学反応を利用した合成手法を活用して、初めて、超伝導を示すコバルト酸化物が発見された。合成された水和ナトリウムコバルト酸化物は、二次元三角格子 CoO₂ 層の間に 2 層の水分子が挿入された構造を持つ。この物質は、層状構造を持つ Na_{0.7}CoO₂ の層間から臭素による酸化反応によりナトリウムイオンを部分的に脱離させた後、水分子を層間に挿入したものとして理解でき(下図)、化学分析による組成は、Na_xCoO₂·yH₂O (x ~ 0.35, y ~ 1.3)である。

上記のソフト化学的プロセスは、層構造を保ちつつコバルト層間の距離を親化合物 (Na_{0.7}CoO₂) における 5.5Å から 9.8Å まで広げることが可能にしている。その結果得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の帯磁率は、5K 以下で明瞭な反磁性を示し、電気抵抗にも、大きな低下が観測されることから、T_c=5K の超伝導が確認された。

銅系高温超伝導物質と今回のコバルト系物質の間には強い類似性が認められ、その超伝導発現機構にも何らかの関係がある可能性が高いと思われる。類似性の第一は低次元性であり、前者では、CuO₂ 2次元平面が超伝導の主役であるのに対して、後者でも CoO₂ 層間の距離が通常のコバルト酸化物の 2 倍にまで広がったことにより 2 次元性が高まったことが超伝導発現の理由と考えられなくもない。さらに、銅系超伝導体は Cu²⁺ (S=1/2) 正方格子への正孔 (電子) ドープ系と見なすことができるのに対して、今回の物質は、Co⁴⁺ (低スピン状態を仮定すると、S=1/2) 三角格子への電子ドープ系と見なすことが可能である。現象面からも、H_{C2}=61.0T, H_{C1}=28.10e, λ=2.32 nm, ξ=568 nm, T_c=244 という、従来型超伝導体としては異常な値を示しており、銅系と同じ極端な第 2 種に属するものと考えられる。

なお、本発表は、物質・材料研究機構の、高田、櫻井、泉、Dilanian、佐々木氏らとの共同研究をまとめたものである。



出発物質 (Na_{0.7}CoO₂) の構造と超伝導物質水和ナトリウムコバルト酸化物 (Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O) の結晶構造

参考文献：

K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, Nature, 422, 53 (2003).