

超伝導を示すコバルト酸化物の合成に世界で初めて成功

- 新超伝導物質探索につながる三角格子コバルト系における超伝導 -

平成15年3月6日

独立行政法人物質・材料研究機構

[概要]

独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）物質研究所（所長：渡辺 遵）の高田和典主幹研究員らは、同機構超伝導材料研究センター（センター長：室町 英治）と共同で、超伝導を示すコバルト酸化物の合成に世界で初めて成功した。

この新しい超伝導体は、リチウムイオン電池の正極材料などに使われるリチウムコバルト酸化物と同構造の CoO_2 層を持つナトリウムコバルト酸化物に水分子を導入した水和ナトリウムコバルト酸化物で、電気抵抗と帯磁率の測定から明瞭な超伝導特性が確認された。高温超伝導体として有名な銅酸化物の合成法とは異なるソフト化学的手法を用いたことにより、従来とは異なるコバルト酸化物から新たな超伝導体が発見された。

1986年、銅酸化物の高温超伝導体が発見され超伝導フィーバーが起こって以降、周期律表で銅に近接し類似の性質を持つコバルトやニッケルの酸化物が注目され、世界中で活発な研究が行われてきた。しかし、これらの試みは全て失敗に終わり、超伝導は銅の持つ特異な性質に起因するものとされてきた。

今回、コバルト酸化物において初めて超伝導が見いだされたことは、上記の閉塞状況に突破口を開くものであり、新たな超伝導物質探索の指針を与えるのみならず、高温超伝導のメカニズム解明に示唆を与えるものとしても極めて重要である。

なおこの成果は、3月6日付け英国科学誌「ネイチャー」で発表される。

1. 研究の背景

1911年に水銀が4.2K（摂氏-268.8度）以下で超伝導を示すことが見出されて以来、極低温ではほとんどの金属が超伝導を示すことが知られていた。1986年に高温超伝導体として有名な銅酸化物が発見され、その超伝導発現メカニズムは従来のもとは全く異なっていることが、明らかになってきている。しかし、現在でも、決定的なメカニズムは提案されるに至っていない。一方、こうした状況の中で、周期律表で銅に近接し類似の性質を持つ3d遷移金属元素¹⁾であるコバルトやニッケルの酸化物が注目され、銅酸化物と同様のメカニズムで超伝導が発現するのではという強い期待の下に、世界中で活発な研究が行われてきた。しかし、これらの試みは全て失敗に終わり、超伝導は銅の持つ特異な性質に起因するものとされてきた。

アルカリ金属を含むコバルト酸化物には、 Li_xCoO_2 、 Na_xCoO_2 など層状構造を有するものが多い。これらの物質を構成する CoO_2 層の構造（図1）は共通であり、 CoO_2 層内ではコバルト原子は正三角形を並べた三角格子を形成している。隣り合うコバルトの磁気モー

ントの間には、反対向きに並ぶような力、つまり反強磁性的な磁気相関が生ずると考えられる。しかし、三角格子においては隣り合う磁気モーメント全てが反平行に並ぶような配置は原理的に不可能であり、いわゆるフラストレーション系²⁾となる。CoO₂層を含む物質の物理的性質にはこうしたCoO₂層の幾何学的な性質が大きく影響しているものと考えられる。

Li_xCoO₂は市販の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ことに加え、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ているなど、コバルト酸化物は実用的な観点からも重要な物質群である。

このような、物理的な興味や実用上の必要から、層状コバルト酸化物に対してはこれまでに数多くの研究が行われており、さまざまな物質について磁気測定、電気測定も行われてきたが、超伝導は見出されていなかった。今回、CoO₂の幾何学構造はそのままに、その層間の距離のみを変化させる手法としてソフト化学プロセスを用いたことにより、初めてコバルト酸化物の超伝導体の合成に成功した。

2. 今回の研究成果

今回合成した水和ナトリウムコバルト酸化物は、二次元構造をもつCoO₂層の間に2層の水分子が挿入された構造を持つ(図2右)。この物質は、層状構造を持つNa_{0.7}CoO₂(図2左)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することにより得られる。このようなソフト化学的プロセスを経ることにより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9.9Åまで広げること成功した。

得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の帯磁率(図3)と電気抵抗(図4)を測定したところ、いずれの値も5K以下で明瞭な低下を示した。2Kにおける帯磁率は $-3.4 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、この値は理論的に導かれる超伝導物質の完全反磁性³⁾の13%の値に相当し、この物質がコバルト酸化物としては世界で初めて5Kで超伝導を示すものであることが確認された。

既知の層状コバルト酸化物では観測されなかった超伝導がこの物質で現れた詳細な機構については今後の検討を待たなくてはならないが、銅系高温超伝導物質がCuO₂平面に閉じ込められた二次元性の高い電子により発現していることを考えると、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CoO₂層の間が絶縁され、電子の二次元性が高まったことが最も重要な原因であると考えられる。

3. 研究の意義と今後の展開

この発見の持つ意義のひとつは、超伝導が三角格子を形成するコバルト系酸化物で見出されたことにある。1986年にベドノルツとミュラーがランタン-バリウム-銅酸化物において超伝導を発見したことを契機に酸化物超伝導体の研究は一気に過熱し、数多くの探索の結果、超伝導転移温度は135Kまで高まった。しかしながら、少数の例外を除くと発見された超伝導物質はすべて銅系酸化物であった。銅酸化物超伝導体では銅原子が正方格子を

形成している。それに対して三角格子のような磁気相関にフラストレーションをもつ系での超伝導は、興味を持たれ続けてきたにもかかわらずこれまで見出されておらず、3d 酸化物系において新規に発見される超伝導物質は CuO_2 平面を持つことが必要条件であるかのように考えられていた。今回、三角格子を形成するコバルト系酸化物において超伝導が見出されたことは、超伝導物質探索に新たな視点と大きな広がりをもたらすものと考えられる。

また、新超伝導物質探索に対するこの発見のもう一つの意義は、この物質がソフト化学的プロセスを経た準安定相として得られた点である。通常のセラミックス合成に用いられる原材料を高温で反応させるプロセスでは熱力学的安定相以外の物質を得ることは困難であるが、イオンの挿入・脱離を室温付近で行うソフト化学プロセスによると、たとえば本物質のナトリウムイオンを他のイオンで置換したもの、ナトリウムイオンの量を変化させたものなど、多様な化合物を比較的容易に得ることができ、類縁化合物において新たな超伝導物質の発見が期待される。

銅酸化物高温超伝導体と本物質の類似点は、いずれもが $S=1/2$ の遷移金属イオン (Cu^{2+} ならびに Co^{4+}) に電子が注入された系であることと、遷移金属イオンが二次元的な配列を形成していることであり、相違点は銅酸化物超伝導体中では銅原子が正方格子であるのに対し、この物質ではコバルト原子が三角格子を形成している点である。このように高温超伝導体との類似点と相違点が明らかな物質の発見は、銅酸化物高温超伝導体の超伝導機構の解明にも有用であると考えられる。

用語説明

1) 3d 遷移金属元素

周期律表のスカンジウムから銅までの 9 個の元素。3d 軌道に電子は 10 個まで入ることができる。超伝導物質中の遷移金属元素は混合原子価をとることが多く、その場合 3d 軌道に入る電子数の平均値は整数ではなくなる。これまでの超伝導酸化物としてはこの軌道に 0~1 個の電子が入ったチタン系、9 個前後の電子が入った銅系の酸化物等が知られている。チタン酸化物系の超伝導は従来型のメカニズムに依るものであり、銅酸化物系の特異な超伝導とは異なる。

2) フラストレーション系

隣り合う磁性イオンに反強磁性的な力が働くとき、磁気モーメント（スピン）は反対向きに並ぶのが安定である。しかしながら、磁性イオンが三角格子を形成する（正三角形の頂点にある）場合は、3つの頂点にあるうちの2つのイオンだけを考えると上向きと下向きのスピン状態を取ると安定となるが、3番目の頂点にある磁性イオンにとっては隣り合うイオンが上向きと下向きのスピンを持っているため、いずれのスピン状態を取っても安定な結合を形成し得えず、いわゆるフラストレーションを感じる状態となる。

3) 完全反磁性

電気抵抗がゼロになる他に超伝導体の重要な性質のひとつがマイスナー効果である。これは超伝導状態において磁場が超伝導体から排除される現象であり、100%排除されたときを完全反磁性といい、その場合の帯磁率は $-1/4\pi$ の値となる。一般には超伝導体においても種々の原因で完全反磁性が達成されない場合が多く、本物質でも理論値の 13%の帯磁率となっている。この値は超伝導の確認としては十分に大きな値である。

（問い合わせ先）

独立行政法人 物質・材料研究機構
広報・支援室 TEL : 029-859-2026

（研究内容に関すること）

独立行政法人 物質・材料研究機構
物質研究所 ソフト化学グループ 主幹研究員 高田 和典
TEL : 029-851-3354 (内線 671) E-mail : TAKADA.Kazunori@nims.go.jp

独立行政法人 物質・材料研究機構
超伝導材料研究センター センター長 室町 英治
TEL : 029-858-5650 E-mail : MUROMACHI.Eiji@nims.go.jp

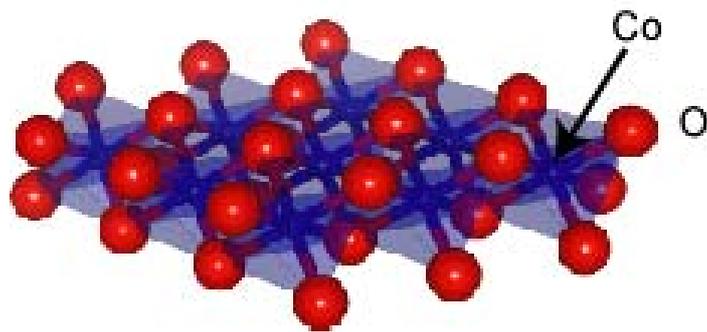


図1 CoO₂層の構造

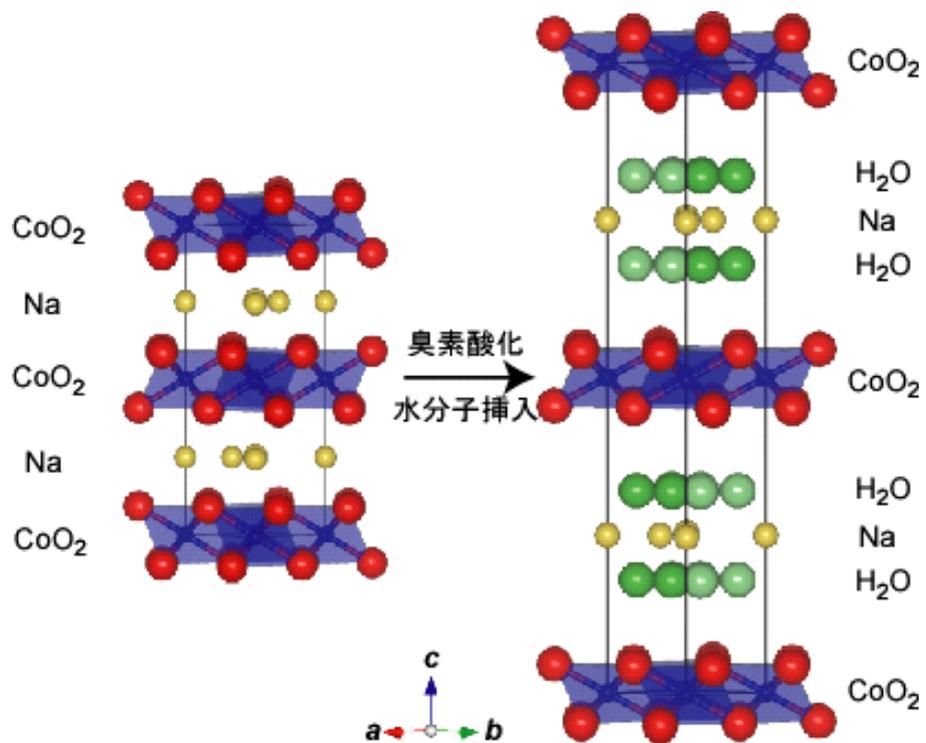


図2 出発物質 ($\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$) の構造と超伝導物質水和ナトリウムコバルト酸化物 ($\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造

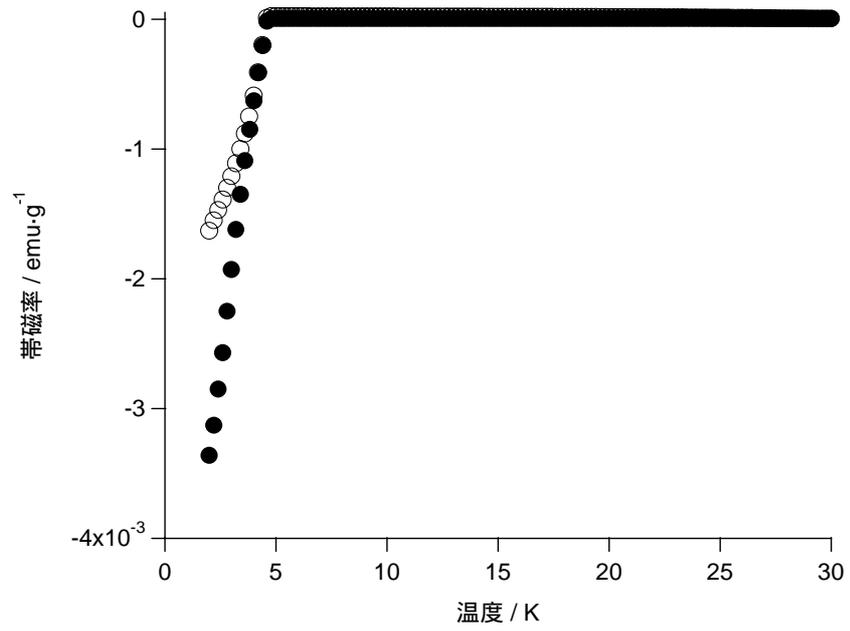


図3 超伝導物質水和ナトリウムコバルト酸化物の帯磁率

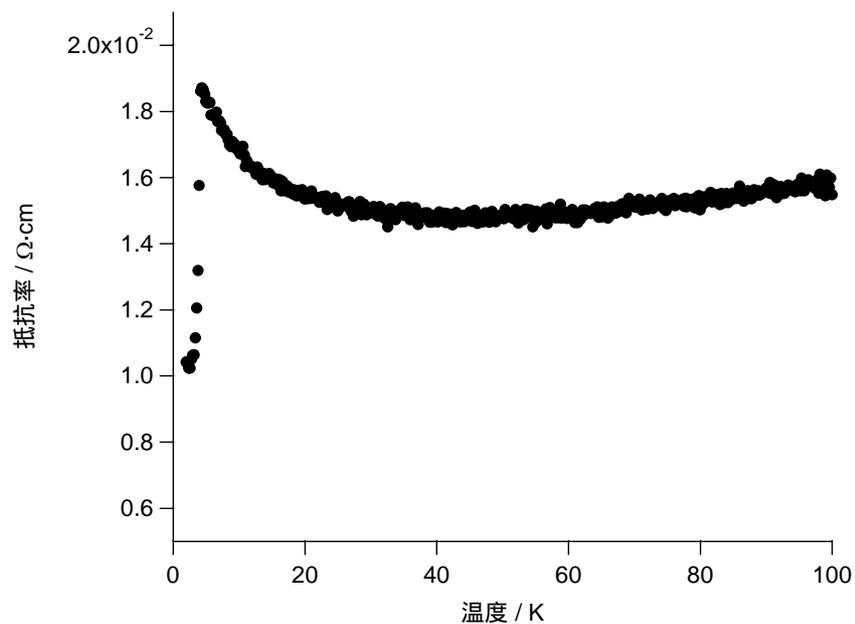


図4 超伝導物質水和ナトリウムコバルト酸化物の抵抗率