

氏 名	おお 　 た 　 ひろ 　 と 太 　 田 　 寛 　 人
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3271 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Duration Effects and Universal Phase Diagram of <i>Bilayer</i> Hydrated $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x \sim 0.35$ , $y \sim 1.3$ ) (水二層 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x \sim 0.35$ , $y \sim 1.3$ ) の経時変化と普遍的相図)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 村 一 良 　 教 授 有 賀 哲 也 　 教 授 花 田 禎 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

層状化合物超伝導体、水二層  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0.35$ ,  $y \sim 1.3$ ) において、合成後試料を高湿度中に保持しておくこと、超伝導転移温度  $T_C$  が時間とともに変化して行くことを発見した。この経時変化を利用することにより、様々な  $T_C$  を示す試料を系統的に合成することに成功した。構造解析の結果、時間経過に伴う試料の劣化等は見られず、また格子定数にも大きな時間変化は見られなかった。このことは  $\text{CoO}_2$  伝導面の電子状態が時間とともに変化しており、キャリアー数の変化、または局所的な構造の微小な変化による電子状態の変化が引き起こされていることを示している。 $^{59}\text{Co}$  核による核四重極共鳴測定の結果から、試料の共鳴周波数  $\nu_Q$  に時間変化が見られ、更に  $\nu_Q$  と  $T_C$  との間に対応関係が有ることが分かった。幾つかの試料に関して  $T_C$  の経時変化を調べたところ、経時変化の振る舞いが試料の合成方法や合成条件により異なることが分かった。 $^{59}\text{Co}$  核四重極共鳴の測定結果から、 $\nu_Q$  はいずれの試料でも時間とともに減少を示したが、合成直後の  $\nu_Q$  の値が試料ごとに異なることが分かった。一方で  $\nu_Q$  が同じならばどの試料も同じ  $T_C$  を示すことが分かった。また、合成方法や合成条件によって合成直後の電子状態は変化するが、その後の変化はどの試料も同じであることが分かった。様々な試料の各時間での  $T_C$  を対応する  $\nu_Q$  に対してプロットすると、全ての試料を一つの相図上に統一でき、また相図上に二つの超伝導相と間に非超伝導相があることが分かった。さらに、二つの超伝導相にまたがって変化する、 $\nu_Q$  に対するリエントラント超伝導現象の観測に成功した。

X線共鳴吸収測定の結果、Coの価数は約+3.3であり、 $\nu_Q$  に対する系統的な変化は見られなかった。本物質のNa組成は約0.35であり、ここから期待されるCoの価数は+3.65である。この違いは  $\text{H}_3\text{O}^+$  による電荷の補償で説明できる。 $^1\text{H}$  NMR測定により  $\text{H}_3\text{O}^+$  を直接観測することに成功した。

$^{59}\text{Co}$  核スピン-格子緩和率測定の結果、 $\nu_Q$  が大きくなると磁気揺らぎが増大することが分かった。また、低周波数側の超伝導相では異方的超伝導が実現している可能性が有ることが分かった。非超伝導相では、磁気相転移が有り、低温で内部磁場が  $\text{CoO}_2$  面内に発生したSDW状態が実現していることが分かった。高周波数側の超伝導相で磁気秩序と超伝導が共存することが分かった。

$^{23}\text{Na}$  NMR測定の結果、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に水を挿入することにより面間の磁気相関が水により遮蔽されることが分かった。

以上より、本物質における超伝導性の変化は  $\text{CoO}_2$  面内のキャリアー数の変化ではなく  $\text{CoO}_2$  面の微小な厚みの変化によることが分かった。またCoの価数が母物質である  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  に対応することから、母物質で存在する  $\text{CoO}_2$  面内の強磁性的な磁気揺らぎが本物質にも残存している可能性が考えられ、これを媒介としたクーパー対がスピン三重項状態にある  $p$ - または  $f$ - 波超伝導が実現している可能性が考えられる。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

遷移金属元素を含む層状化合物は、銅酸化物高温超伝導体の発見以来、固体物性における重要な研究テーマの一つである。

また二次元三角格子はスピン・フラストレーション効果による特異な基底状態が期待されることから、古くから研究が活発に行われて来た。近年、Co元素を含む層状化合物である水二層  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0.35$ ,  $y \sim 1.3$ ) において、約5K以下に超伝導相が存在することが報告され、多くの注目を集めている。伝導面である  $\text{CoO}_2$  面内ではCoイオンが二次元三角格子を形成していることから、Resonating Valence Bond機構による超伝導が実現している可能性が指摘されるなど、理論モデルも多数提案され、理論的にも実験的にも精力的に研究が行われてきた。

本申請者は、水二層  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  のこれまでに未解明であった物質相の系統的な合成法と統一的な電子相図を解明することに成功し、超伝導とその発現機構の解明に繋がる重要な結果を得た。本研究の成功の鍵は、合成後試料が示す電子状態の経時変化を発見し注目したことにある。超伝導のリエントラント現象の発見も含め、湿度中における物質相が示す、数ヶ月以上にわたる長い時間スケールにおける電子状態変化という、普通には思い付かない観点から行われた本研究はきわめて独創的と言える。ソフト化学において核四重極共鳴法や X 線共鳴吸収といった物理的手法を活用することにより物質相の新たな側面を解明した点も特筆に値する。

以上のことから、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと判定される。また、申請論文に報告されている研究業績とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。