

氏名(本籍)	高尾健二郎(新潟県)		
学位の種類	博士(物理学)		
学位記番号	博甲第5270号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Nuclear Magnetic Resonance Studies for the Triangular Lattice Systems $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ and $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (三角格子系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$, および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の核磁気共鳴研究)		
主査	筑波大学教授	博士(理学)	守友 浩
副査	筑波大学教授	理学博士	大塚 洋一
副査	筑波大学教授	理学博士	舛本 泰章
副査	筑波大学准教授	理学博士	小野田 雅重

論文の内容の要旨

三角格子系酸化物 $\text{M}_{1-x}\text{TO}_2$ (M, T はそれぞれアルカリ原子と遷移金属原子を示す) は、基礎科学的観点からは量子スピン・幾何学的競合系として、応用的観点からは、リチウム二次電池正極材料あるいは熱電素材として研究されている。

LiVO_2 は V^{3+} ($S = 1$) の三角格子構造を持ち、 $T_c = 440 \sim 500 \text{ K}$ 以下でスピン-格子相互作用を介したスピン-三重項三量体を形成する。一方、Li 欠損系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ はその存在が知られているものの物性に関する報告が少なく、系統的な研究が行われていない。母相における三量体が Li 脱離によりどのような影響を受けるのかが興味深い。

近年、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ において三角格子系酸化物で初の超伝導が発見された。この物質における超伝導電子対の対称性を明らかにすることは超伝導機構を構築する上で重要であるが、これまでに異なる見解が提示されてきている。すなわち研究グループによってスピン-三重項超伝導あるいは三重項超伝導という主張がなされてきているが、いずれの報告においても準備された試料の超伝導転移温度が、この系の超伝導転移温度の最大値 $T_c = 48 \text{ K}$ に比べて低い等の問題が挙げられる。

本研究は、 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 超伝導系をソフト化学的に合成し、核磁気共鳴 (NMR) 等を通して、それらの電子状態とスピンドYNAMIXを微視的見地から解明することを目的として行われ、次の (1) ~ (3) の結論が得られた。

(1) $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.14$) の三量体状態における Li の存在形態

$\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 系は、Li 濃度に応じて、 $0 \leq x \leq 0.14$ (R1 相) および $x \approx 0.67$ (R2 相) という二つの異なった三角格子相を持つことが確かめられた。

R1 相の平均構造は空間群 $R\bar{3}m$ で表され、三量体形成に起因する長周期反射が全組成において存在した。 $x \neq 0$ 組成の室温以下の帯磁率はほぼキュリー則によって表され、キュリー一定数の組成依存性は、Li 欠損により導入されたスピン二重項三量体の寄与として理解された。 $x \neq 0$ 組成の ^{51}V MAS-NMR スペクトルには母相のスピン-三重項三量体に対応する共鳴線に加え、スピン二重項三量体の共鳴線が現れた。 ^7Li MAS-NMR

で観測された複数のスペクトルの組成依存性は、スピナー重項および二重項三量体形成により生じた結晶学的に非等価な Li 席を考えることで理解され、それらの共鳴線シフトの大きさは、 V^{4+} の移行超微細場ではほぼ説明された。

(2) 高濃度に Li が欠損した三角格子系 $Li_{1-x}VO_2$ ($x \approx 0.67$; R2 相) におけるスピングラス

R2 相の結晶構造は $(Li_{0.27}V_{0.24}) V_{0.58}O_2$ と表され、大きな乱雑性を持つことが X 線粉末回折および種々の分析結果から示唆された。V ナイトシフトは $T_c = 20$ K 以上でキュリーワイス則に従うが、 T_c 以下で温度依存性が抑制されることがわかった。V および Li の核磁化回復曲線は拡張指数関数によって表され、それらのスピン格子緩和率 T_1^{-1} は T_c で極大現象を示した。これらは、乱雑性を含む幾何学的競合系でしばしば観測される現象に類似しており、 T_c においてスピングラス的な短距離反強磁性秩序が実現している可能性が高いことがわかった。

(3) 磁場配向された $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ におけるスピナー重項超伝導および反強磁性相関

パラフィンを溶媒として磁場配向された $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の良質粉末試料 (#1, #2) に対して、 ^{59}Co の NMR、核四重極共鳴 (NQR)、および ^{23}Na の NMR 等を行った。試料 #1 では、磁場配向作業等の前後において、試料の僅かな経時変化や結晶構造の温度履歴効果等による T_c の減少が示された。一方、試料 #2 の測定は全て 40K 以下で行われた。

Co の $\Delta m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ 遷移での NQR から見積もられた四重極周波数 ν_Q (NQR) および NMR スペクトルから見積もられた ν_Q (NMR)、非対称性パラメータ η 、面内および面間ナイトシフトに関しては、試料 #1 では ν_Q (NQR, NMR) 値に相違があるのに対し、試料 #2 では良い一致を示した。

試料 #2 の Co ナイトシフトは、 ab 面、 c 軸方向ともに T_c 以下で減少した。すなわち、スピナー重項超伝導が実現していることが示された。残念ながら、今回の温度依存性から s 波、d 波どちらの超伝導が実現しているかを断定することはできなかった。今回得られたナイトシフトの大きさは、これまでの報告と異なっているが、最も信頼性の高い結果と思われる。NQR から見積もった Co のスピン格子緩和率 T_1^{-1} は T_c 直下に Hebel-Slichter ピークを示さず T_c 以下で T^n ($n = 2.2$) の振る舞いを示した。すなわち、本系の超伝導は従来の s 波超伝導ではないことがわかった。また T_c 以上の $(T_1 T)^{-1}$ はキュリーワイス型の温度依存性を示し、二次元反強磁性ゆらぎの存在が示唆された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

三角格子系酸化物の結晶構造および物性は、基礎科学的、応用的視点から現在活発に研究されている。高尾健二郎氏は、(1) $Li_{1-x}VO_2$ ($0 \leq x \leq 0.14$; R1 相)、(2) $Li_{1-x}VO_2$ ($x \approx 0.67$; R2 相)、および (3) $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の三つに大別して研究をまとめた。

(1) では、 $LiVO_2$ のスピナー重項三量体に対する Li 脱離効果を、X 線回折、帯磁率、および MAS NMR を通して詳細に追究し、すべての物性が、スピナー重項三量体と Li 脱離により形成されたスピン二重項三量体の共存によって理解されることを示した。一般に MAS NMR の複雑なスペクトルを定量的に説明することが容易ではない中で、高尾氏は本系における MAS NMR スペクトルの組成依存性を半定量的に理解することに成功した。このことは MAS NMR が、結晶学的に複雑な物質系に関して、重要な構造情報を提供し得ることを示したとも言える。

(2) では、高濃度に Li が脱離した三角格子系の結晶構造および磁性を、X 線回折、帯磁率、および NMR の結果をもとに議論している。本系の存在は過去に指摘されていたが、高尾氏は、X 線回折および種々の化学分析を通して、実際には本系が複雑な組成を持つことを明らかにした。本系では、(1) で見た三量体は消滅しており、Li、V 席ともに乱れている。また、 $T_c \approx 20$ K における磁気転移を発見し、スピンドイナミクス

の温度依存性の詳細な解析結果に基づいて、この磁気転移がスピングラス転移に関係づけられることを示した。

(3) では、三角格子系酸化物ではじめて実現した超伝導の発現機構を、帯磁率、NMR および NQR を通して追究している。本系に関しては、これまでに多くの研究が発表されてきたが、試料の経時変化あるいは良質の単結晶が得られないこと等から実験結果の信頼性が欠けていた。高尾氏は、良質試料をパラフィン溶媒中で磁場配向させ、低温に保持することにより、信頼性の高い NMR および NQR データを得ることに成功した。NMR スペクトルのシミュレーションにおいては配向性を統計的に取り入れ、Co 核四重極パラメータおよびナイトシフトを精密に決定し、またスピンドYNAMIX を詳細に解析することにより、本系の超伝導が非従来型のスピンー重項型であることを明瞭に示した。

上述の通り、高尾氏が行った三角格子系 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.14$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($x \approx 0.67$)、および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に関する研究成果の独創性と信頼性は非常に高く、研究目的が十分に達成された点は極めて高く評価される。

よって、著者は博士（物理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。