

# 微視的測定手段を用いた 3角格子コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における 磁性と超伝導の研究

京都大学大学院理学研究科  
物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野  
固体物理学研究室

井原 慶彦\*

## 概要

新奇3角格子コバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は2003年に Takada *et al.* により発見された [1]。結晶構造は、銅酸化物高温超伝導体や  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と同じく層状構造を取るが、これらの物質では伝導面が2次元正方格子を形成しているのに対し、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  では伝導を担う  $\text{CoO}_2$  層は3角格子を形成している。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の超伝導は幾何学的フラストレーションを内在する2次元3角格子上で実現しており、注目を集めている。本研究ではこの物質において Co-NQR 測定を行い、超伝導の性質を調べた。まず、Sakurai *et al.* [21] により作成された純良な粉末試料 ( $T_c \sim 4.7$  K) を用いて核スピン・格子緩和率  $1/T_1$  の測定を行った。超伝導転移温度  $T_c$  直下にコヒーレンスピークが見られないこと、 $T_c$  以下の温度依存性が  $T^3$  に比例していること、そして最低温付近では  $T$  に比例する振る舞いに移り変わることからこの物質における超伝導が異方的超伝導として理解されることを示した [31]。母物質である無水  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.7$ ) の層間にソフト化学の方法を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  を導入することにより超伝導が発現するが、層間に導入された水分子は常温常圧において非常に不安定である。この不安定性のため、超伝導性の試料依存性が大きい。我々は試料依存性の研究をするため、純良な試料から一度水を抜いて水1層の試料を作り、その後飽和水蒸気中で再び水和を行った。 $T_c$  は水の濃度に敏感に反応し、低濃度になるに従って減少する。各段階の試料における  $1/T_1$  の測定から  $T_c$  の高い試料では  $T_c$  以上での  $1/T_1 T$  の値の増大も大きいことが明らかになった。一方、超伝導を示さない水1層では  $1/T_1 T$  に温度依存性が無く、コリンハの関係を満たしている。温度に依存する大きな  $1/T_1 T$  の値が超伝導の発現に必要であると言える [32]。また、 $T_c$  の低い試料では残留状態密度が大きくなっており、この超伝導が異方的超伝導として理解されることを支持する。さらに別の7種類の試料を測定したところ、超伝導を示さない水2層の試料において磁気転移を観測した [35]。  $1/T_1 T$  の温度変化には磁気転移温度 ( $T_M \sim 5.5$  K) において臨界発散に起因する異常が見られている。また NQR スペクトルにも内部磁場の影響が観測される。NQR スペクトルの解析により

\* E-mail : ihara@scphys.kyoto-u.ac.jp

磁気秩序状態では 300 Oe 程度の内部磁場が面内方向に出ていることを明らかにした。Michioka *et al.*[36] によって求められた結合定数から秩序モーメントを見積もると  $0.015\mu_B$  と非常に小さい。それぞれの試料における  $T_C$ 、 $T_M$  は NQR 共鳴周波数と密接に関係している。我々はこの点に注目して NQR 共鳴周波数をパラメーターとした相図を作成した。超伝導相は磁気相と隣接しており、この超伝導が磁気不安定点近傍の揺らぎと関係していることを示唆する。パラメーターに取った NQR 共鳴周波数は  $\text{CoO}_2$  層の厚みと関係した物理量である。 $\text{CoO}_2$  層が圧縮されることにより NQR 共鳴周波数は増大するが、このとき Co サイトの結晶場も変化する。結晶場により Co3d 電子の  $a_{1g}$  軌道と  $e'_g$  軌道のエネルギー準位が変化し、その結果それぞれの軌道に起因する 2 種類のフェルミ面の割合が変化する。結局 NQR 共鳴周波数の変化はフェルミ面の割合の変化と読みかえることが出来る。従ってフェルミ面の割合がこの物質の基底状態を決定する重要なパラメーターになっていると考えられる。

本研究ではこの超伝導体の母物質である無水  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.7$ ) の Na-NMR 測定も行った。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は水和物における超伝導の発見以前から優れた熱電特性を示す物質として実用の面から研究が行われてきた。この物質も 2 次元 3 角格子  $\text{CoO}_2$  面を持っており、幾何学的フラストレーションを内在する金属として興味深い。 $x = 0.7$  の組成においては 1.5 K まで磁気秩序は起こらず金属的な抵抗率を示す。一方で磁化率は局在モーメントによって説明されるキュリーワイス的な振る舞いをする。我々は Na 核の核スピン・格子緩和率とナイトシフトの解析により、この物質では 100 K 以下から強磁性的な磁気揺らぎが発達することを明らかにした [14]。この結果は中性子回折実験の結果とも一致している [12, 13, 27]。さらに 20 K 以下では反強磁性的磁気揺らぎの成長も見られ、磁気揺らぎの競合が起こっていると考えられる。

## 目次

1 序章	782
1.1 3角格子層状コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	782
1.2 核磁気共鳴及び、核四重極共鳴	784
2 実験	791
2.1 試料	791
2.2 パルス NMR 測定法	792
3 結果と考察	797
3.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の Na-NMR	797
3.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における超伝導性の $y$ 依存性	805
3.3 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における磁気秩序状態	813
3.4 共鳴周波数をパラメーターとした相図の作成	816
4 まとめ	818
5 謝辞	819

## 1 序章

### 1.1 3角格子層状コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

近年超伝導の発現が発見されて以来 [1] 注目を集めている 3 角格子コバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は Na 層、 $\text{H}_2\text{O}$  層、そして 3 角格子を形成している  $\text{CoO}_2$  層が積み重なった層状構造をとる (図 1)。2 次元 3 角格子を成す  $\text{CoO}_2$  面には幾何学的フラストレーションが内在していると考えられる。これまでフラストレーションを内在する金属に関する研究は  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  [2]、 $(\text{YSc})\text{Mn}_2$  [3] などに限られており、遍歴電子系におけるフラストレーションが引き起こす物理についてはまだ明らかでない部分が多い。この物質はフラストレーションと金属状態の競合という観点からも興味深い。

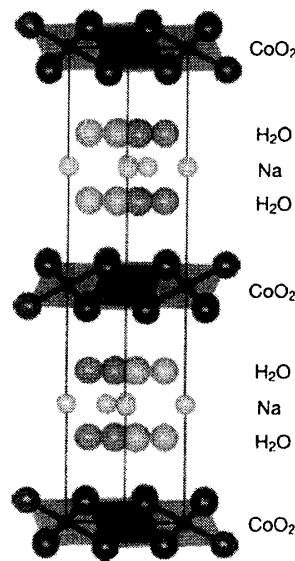


図 1:  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 [1]。3 角格子を成す  $\text{CoO}_2$  層、2 枚の  $\text{H}_2\text{O}$  層、 $\text{H}_2\text{O}$  層に挟まれた Na 層が層状に積み重なっている。Na は Na 層をランダムに占める。

#### 1.1.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

超伝導を示す  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の母物質である無水  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は Na 濃度 ( $x$ ) によって様々な物性を示す。Co の電子状態は  $x$  によって決まっており、 $3d^{(5+x)}$  と表すことができる。Co の  $3d$  軌道は  $\text{CoO}_6$  8 面体の結晶場により、2 重縮退した  $e_g$  軌道と 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道に分裂する (図 2)。3d 電子は低スピン状態を取るので  $(5+x)$  個の電子は全て  $t_{2g}$  軌道に入る。 $t_{2g}$  軌道は  $\text{CoO}_6$  8 面体の歪みによりさらに、2 重縮退した  $e'_g$  軌道と縮退の無い  $a_{1g}$  軌道に分裂する。電子は  $e'_g$  と  $a_{1g}$  の軌道を部分的に占めるので  $3d$  電子の持つ軌道の自由度も重要となる。 $x=1$  の場合 ( $\text{NaCoO}_2$ ) 全ての軌道は電子で満たされるのでバンド絶縁体となり、 $x=0$  の場合 ( $\text{CoO}_2$ ) は  $a_{1g}$  軌道が半分だけ詰まったモット絶縁体となる。ここで、実際に作成可能な  $x$  の範囲は  $0.3 < x < 0.8$  程度であり、 $\text{CoO}_2$  や  $\text{NaCoO}_2$  は作成出来ないことを注意しておく。

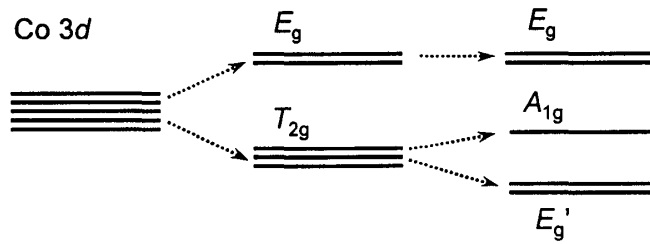


図 2: Co3d 軌道の結晶場分裂。CoO<sub>6</sub> 面体の結晶場により  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道に分裂する。さらに CoO<sub>2</sub> 層が圧縮されることに対応して  $t_{2g}$  軌道は  $a_{1g}$  軌道と  $e'_g$  軌道に分裂する。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は、 $x = 0.5$  以外のほとんどの Na 濃度において低温までよい金属である。特に  $x = 0.68$  の組成において室温で非常に優れた熱電特性を示すことが報告されている [4]。電子スピンによるエントロピーの輸送が高い熱電係数の原因と考えられている [5]。 $x = 0.5$  の組成では、50 K 付近で絶縁転移を起こす。この絶縁相を境に  $x < 0.5$  の領域では帯磁率がパウリ常磁性的な振る舞いをし、 $x > 0.5$  の領域ではキュリー・ワイス的な温度依存を示す [6]。さらに  $x > 0.7$  では 22 K で磁気転移を起こすことが知られている。この磁気転移は  $x$  を小さくしていくことで低温側に移動し、 $x \sim 0.7$  ではフェルミ液体状態が基底状態となる。 $x = 0.7$  の組成の単結晶で 40 mK まで電気抵抗測定が行われているが [7]、超伝導は発見されていない。

理論的には  $x = 0.5$  においてバンド計算が成されている [8]。この結果からは絶縁転移は示唆されていない。フェルミ面は  $\Gamma$  点まわりのホール面と  $K$  点まわりの 6 つのホールポケットから成っている。 $\Gamma$  点まわりのフェルミ面は主に  $a_{1g}$  軌道の性質を反映しており、6 つのホールポケットは  $e'_g$  の性質を持つ。しかし光学実験 (Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy : ARPES) の結果からは  $\Gamma$  点まわりの大きなホール面のみしか観測されておらず理論計算との不一致がある [9, 10, 11]。 $e'_g$  軌道のホールポケットが存在するかどうかは未だ議論を呼んでおり、さらに研究が必要である。

$x \sim 0.75$  の磁気秩序を起こす試料については中性子実験が行われており [12, 13, 27]、面内には強磁性的、面間には反強磁性的に結合していることが明らかになった。面内に強磁性的なスピン揺らぎが存在することは、小さな 6 つのホールポケットにおけるバンド内のネスティングによって小さな波数を持った揺らぎが発達したためであると考えられる。 $\Gamma$  点まわりの大きなフェルミ面のみでは小さな波数を持った揺らぎは発達しにくい。

本研究では Na-NMR 測定により得られたナイトシフトと核スピン・格子緩和率の解析から、この物質中における磁気揺らぎの性質を議論する。

### 1.1.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

母物質  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の層間にソフト化学の手法を用いて水分子を導入することにより超伝導が発現する [1]。銅酸化物高温超伝導体や  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と同じく、層状の結晶構造を持つ 2 次元系の物質であるが、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  では 3 角格子を形成する CoO<sub>2</sub> 面が伝導を担う。この物質の超伝導は幾何学的フラストレーションを内在する 2 次元 3 角格子上で実現しており、興味を集めている。

ソフト化学の手法により母物質に水分子を導入する過程において  $c$  軸長はおよそ 2 倍に伸びる。このため単結晶の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に水を導入をすると、得られる  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は層状に解離しており、

大きな単結晶を得ることは出来ない。また、単結晶から作成された  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は水の導入が不均一であるため、粉末試料に比べて  $T_c$  が低い。

理論的研究も盛んに行われている。Singh *et al.*[8] のフェルミ面を用いた計算によるとスピン 3 重項超伝導が安定化しやすい [15]。ファン・ホープ点は  $K$  点の近くにあると考えられるので  $K$  点まわりの 6 つのホールポケット ( $e'_g$  バンド) の状態密度が高く、このフェルミ面に起因するスピン揺らぎが重要となる。 $e'_g$  バンドではネスティングにより強磁性的な揺らぎが発達しやすいので、スピン 3 重項超伝導が誘起される。多バンドモデルを用いた計算によっても  $e'_g$  バンドに起因する揺らぎが超伝導の発現に重要であり、 $f$  波、または  $p$  波で表されるスピン 3 重項超伝導が安定化する結果が報告されている [16]。

実験的にも超伝導対の対称性について多くの研究が行われているが、互いに矛盾する結果も報告されており、議論がなされている。Co ナイトシフトの測定から低磁場では超伝導状態においてナイトシフトの減少が見られる [17]。これはスピンの 1 重項対を作るためと考えられ、スピン 1 重項超伝導を示唆する。しかし、高磁場になると  $H_{c2}$  以下でも Co ナイトシフトの減少は見られなくなる。 $\mu\text{SR}$  測定においても 6 T の高磁場下ではナイトシフトの減少は観測されていない [18]。これらの結果はスピン 3 重項超伝導におけるベクトル秩序変数である  $d$  ベクトルの回転により説明される可能性もある。この問題を解決するにはナイトシフトのスピン部分の正確な見積もりや、角度依存性の測定が必要である。

本研究では様々な試料において Co-NQR 測定を行い、磁気揺らぎの性質も調べた。さらにその試料依存性から  $e'_g$  バンドに起因する揺らぎが重要と考えられることも示した。

## 1.2 核磁気共鳴及び、核四重極共鳴

### 1.2.1 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR)

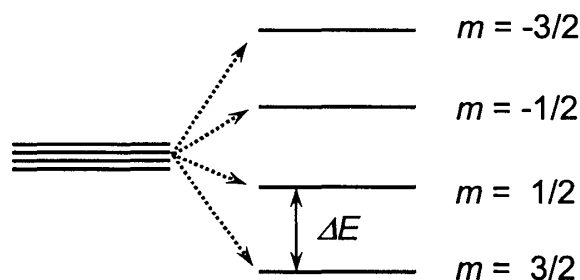


図 3: ゼーマン相互作用によるエネルギー準位の分裂。電気四重極相互作用などが無い場合、全ての準位は等間隔に分裂する。 $\Delta E$  に等しいエネルギーを持つ振動磁場を加えることで共鳴が観測される。

磁場  $H_0$  中にある核スピン  $I$  の原子核のハミルトニアンはゼーマン相互作用により

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0$$

と表される。ここで  $\gamma, \hbar$  はそれぞれ核磁気回転比、プランク定数の  $1/2\pi$  倍である。 $\mathbf{H}_0$  の方向を  $z$

方向としたときの  $I_z$  の固有値を  $m$  とするとエネルギー固有値は

$$E_m = -\gamma\hbar m H_0$$

となり、 $\Delta E = \gamma\hbar H_0$  の等間隔に  $2I + 1$  個のエネルギー準位に分裂することが分かる。図3に  $I = 3/2$  の場合のゼーマン分裂を示す。 $H_0$  と垂直方向 ( $x$  方向) に振動磁場  $H_1 \cos\omega t$  を加えると準位間に遷移が起こる。共鳴周波数  $\omega_0$  は核の感じる磁場に比例しており、 $\omega_0 = H_0/\gamma$  で与えられる。 $H_1 \ll H_0$  のとき振動磁場は摂動として取り扱えて、摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma\hbar H_1 I_x \cos\omega t$$

と書ける。このとき  $m$  と  $m \pm 1$  の間に遷移の起こる確率は次の通りである。

$$W_{m \leftrightarrow m \pm 1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\gamma^2 \hbar^2 H_1^2}{4} \langle m \pm 1 | I_{\pm} | m \rangle^2 \rho(E).$$

選択則により隣の準位以外への遷移は起こらない。 $I_{\pm}$  は昇降演算子で  $I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y$  と定義される。また、 $\rho(E)$  はエネルギー  $E$  における状態密度である。この遷移により単位時間当たり  $P$  のエネルギー吸収がある。 $P$  は準位  $m$  にあるスピン数  $n_m$  を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} P &= \hbar\omega \left( \sum_m W_{m \rightarrow m-1} n_m - \sum_m W_{m-1 \rightarrow m} n_{m-1} \right) \\ &= \hbar\omega \sum_m W_{m \leftrightarrow m \pm 1} (n_m - n_{m-1}). \end{aligned}$$

核磁気共鳴吸収によって核スピン系に吸収されたエネルギー  $P$  は周りの熱溜 (格子系) との相互作用により格子系に移る。エネルギーが移行する特徴的時間を核スピン・格子緩和時間と言い、 $T_1$  で表す。金属中では主に伝導電子が熱溜の役割を担っている。金属中における核スピン・格子緩和時間の表記については次に述べる。

### 1.2.2 核スピン・格子緩和時間、ナイトシフトと磁気励起

まず、緩和と並び重要な物理量であるナイトシフトの議論をしておく。核が受ける相互作用には外部磁場によるゼーマン相互作用以外に、1) 電子の軌道角運動量との相互作用、2) 磁気双極子相互作用、3) 核の位置に存在確率のある  $s$  電子によるフェルミの接触相互作用、4)  $p$ 、 $d$  電子等の内殻偏極による間接的な相互作用、などがあり、観測される共鳴周波数  $\omega_{\text{obs}}$  は外部磁場  $H_0$  によって決まる共鳴周波数  $\omega_0$  からずれる。 $\omega_0$  からのシフト  $K$  は

$$K = \frac{\omega_{\text{obs}} - \omega_0}{\omega_0} = \frac{H_0 - H_{\text{obs}}}{H_{\text{obs}}}$$

のように定義する。本研究では Na 核の NMR を行った。Na には軌道自由度がないので 1) の項は小さい。等方的な  $s$  軌道のみを持つ Na 核では 2) の磁気双極子相互作用、4) の内殻偏極の効果も考えなくて良い。観測されるナイトシフトには磁氣的性質を担う電子スピンの影響を受けた温度依存する成分  $K_s$  と、それ以外の温度依存しない成分  $K_{\text{VV}}$  の2つから成っていると考えられる。 $s$  電子によるナイトシフト  $K_s$  は核の位置におけるブロッホ関数  $u_{\mathbf{k}_F}(0)$  を用いて

$$K_s = \frac{8\pi}{3} |u_{\mathbf{k}_F}(0)|^2 \chi_p$$

と書くことができる。ここで  $\chi_p$  は静的スピン帯磁率である。電子間相互作用を考慮しなければ  $\chi_p = 2\mu_B^2 N(E_F)$  であるが、電子間相互作用がある場合  $\chi_p$  はストーナーの増大を受ける。

次に、金属における核磁気緩和を考える。フェルミの接触相互作用  $\mathcal{H}_F = (8\pi/3)\gamma_n\gamma_e\hbar^2\delta(r)I \cdot s$  による緩和は伝導電子の運動量を  $k$  から  $k'$  に変化させ、電子スピンを核スピんと交換する過程を取る。この過程が起こる確率は

$$W \cong \sum_{k,k'} \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \right)^2 | \langle k | \delta(r) | k' \rangle |^2 \frac{1}{4} \delta(E_k - E_{k'})$$

である。 $k, k'$  による和をエネルギー積分に変換し、 $1/T_1 = 2W$  の関係を用いることにより核スピン・格子緩和率は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64}{9} \pi^3 \gamma_n^2 \gamma_e^2 \hbar^3 |u_{k_F}(0)|^2 N^2(E_F) k_B T$$

と書ける。 $K_s$  の式と合わせると、 $T_1$  と  $K_s$  の関係式は次のように導かれる。

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 = \text{一定.}$$

従って  $s$  電子のみの系で、電子間相互作用がないときには  $T_1 T K^2$  は温度に寄らない。この関係はコリンハの関係と呼ばれ、フェルミ液体状態に見られる典型的な振る舞いである。電子間相互作用が強い系においてこの関係は満たされない。そこで電子間相互作用も考慮した一般的な式を求める必要がある。電子系が核スピんに及ぼす磁場  $\delta H$  によって核スピンは  $m$  から  $m+1$  に、電子スピンは  $\nu$  から  $\nu'$  に遷移する過程を考える。この遷移確率から核スピン・格子緩和率  $1/T_1$  を求めると、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2}{2\hbar^2} \int \cos \omega_0 \tau \langle [S_+(\tau) S_-(0)] \rangle d\tau$$

となる。ここで  $\langle [S_+(\tau) S_-(0)] \rangle$  はスピンの自己相関関数である。この項は揺動散逸定理により動的帯磁率  $\chi(q, \omega)$  の虚数部分と関係している。この関係を使って書き直すと

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0}$$

となる。つまり両辺を温度で割った  $1/T_1 T$  という量は動的帯磁率  $\chi(q, \omega_0)$  の  $q$  についての和を表している。電子相関の強い系では動的帯磁率  $\chi''(q, \omega)$  を近似的計算により求め、 $T_1$  を計算する。

乱雑位相近似では電子間相互作用  $I$  があるとき動的帯磁率は電子相関の無いときの動的帯磁率  $\chi_0(q, \omega)$  を用いて

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, \omega)}{1 - I\chi_0(q, \omega)}$$

のように増大を受ける。この虚数部分を上の式に入れると  $T_1$  は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} N^2(E_F) k_B T \left\langle \frac{1}{1 - I\chi_0(q)^2} \right\rangle_F$$

となる。 $\langle \dots \rangle_F$  はフェルミ面上の2点を結ぶ全ての  $q$  についての平均を表す。ナイトシフト  $K_s$  もストーナーの増大によって電子相関の無い時の帯磁率  $\chi_0$  を用いて  $K_s \propto \chi = \chi_0 / (1 - I\chi_0)$  となっているのでコリンハの関係は修正されて

$$\frac{1}{T_1 T K^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 S(\alpha),$$

表 1: SCR 理論による  $1/T_1$  の温度依存性

	2-D	3-D
FM	$1/T_1 \propto \chi_0^{3/2} T.$	$1/T_1 \propto \chi_0 T.$
AFM	$1/T_1 \propto \chi_Q T.$	$1/T_1 \propto \chi_Q^{1/2} T.$

$$S(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \left\{ 1 - \alpha \left( \frac{\chi_0(q)}{\chi_0} \right) \right\}^{-2}$$

となる。ここで  $\alpha$  はストーナーの増大因子で  $\alpha = I\chi_0$  と定義される。 $S(\alpha)$  の大きさは  $\chi_0(q)/\chi_0$  で決まっており、 $\chi_0(q)$  が  $q = 0$  の近くで大きな値を持つ場合（強磁性的スピン揺らぎが存在する場合）は  $S(\alpha) < 1$  となり、 $q \neq 0$  で増大している場合（反強磁性的スピン揺らぎが存在する場合）は  $S(\alpha) > 1$  となる。

また、SCR 理論によっても  $T_1$  の温度依存性が計算されている。SCR 理論では電子相関によって変更を受けた動的帯磁率を

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, \omega)}{1 - I\chi_0(q, \omega) + \lambda}$$

と書く。 $\lambda$  は自己無撞着に求められる。これにより  $T_1$  を計算すると3次元強磁性の場合は  $1/T_1 \propto \chi T$  となる。また、2次元強磁性では  $1/T_1 \propto \chi^{3/2} T$  である。ナイトシフトはバルク帯磁率と比例しているのでこの場合 ( $1/T_1 T K^{3/2}$ ) を求めると温度に寄らず一定値を取る。表 1 に反強磁性の場合も合わせて  $1/T_1$  の温度依存性を示す。

### 1.2.3 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance : NQR)

原子核は回転楕円体の形状になっていることにより、電気四重極能率  $eQ$  をもつ。これは次のように定義される。

$$eQ = e \int_V (3z^2 - r^2) dv.$$

原子核の位置に電場勾配がある場合、電気的な相互作用により磁場が無くても核スピンの縮退が解ける。こうして分離したエネルギー間隔に相当する振動磁場を加えることにより NMR と同様に共鳴が観測される。この共鳴現象を核四重極共鳴 (NQR) という。 $z$  軸方向を主軸にとったとき、電気四

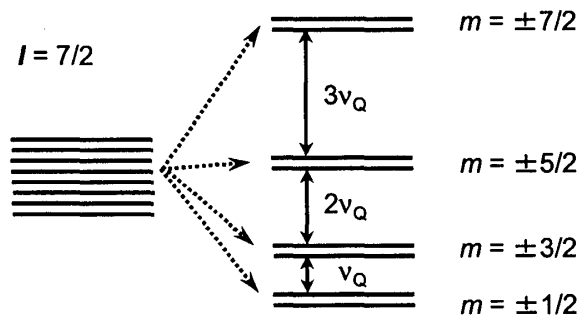


図 4: 電気四重極相互作用によるエネルギー準位の分裂



重極相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = A \left( (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right), \quad A \equiv \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$$

と書ける。ここで  $eq = V_{zz}$ 、 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  であり、それぞれ  $z$  軸方向の電場勾配、 $x$ 、 $y$  方向への非対称性を表すパラメーターである。立方対称の結晶では  $\eta = 0$  であるのでエネルギー固有値は簡単に求められて、 $E_m = A\{3m^2 - I(I+1)\}$  となる。本研究の対象物質である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  において Co は歪んだ 3 角格子を組んでいるので  $\eta$  が存在する。従ってハミルトニアンは非対角項を持つことになり、エネルギー固有値は固有値方程式の解として与えられる。 $I = 7/2$  について行列要素  $\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle$  を計算し、固有値方程式を求めると

$$E^4 - 42 \left( 1 + \frac{1}{3}\eta^2 \right) (3A)^2 E^2 - 64(1 - \eta^2)(3A)^3 E + 105 \left( 1 + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 (3A)^4 = 0$$

となる。ハミルトニアンは 8 行 8 列の行列になるが 2 重に縮退した 4 つの状態に分裂することを反映して固有値方程式は 4 次方程式になる。 $\eta$  が小さいとして  $\eta^4$  より高次の項を無視するとこの 4 次方程式の解は  $A$ 、 $\eta$  を用いて  $E = A(21 + (7/10)\eta^2)$ 、 $A(3 + (5/2)\eta^2)$ 、 $A(-9 + (93/10)\eta^2)$ 、 $A(-15 - (25/2)\eta^2)$  と書ける。これらのエネルギー準位の差から NQR 共鳴周波数を求めることが出来て、それらは

$$\begin{aligned} \nu_{\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2} &= A \left( 18 - \frac{9}{5}\eta^2 \right), \\ \nu_{\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2} &= A \left( 12 - \frac{34}{5}\eta^2 \right), \\ \nu_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2} &= A \left( 6 + \frac{109}{5}\eta^2 \right) \end{aligned}$$

である。パラメータは  $A$  と  $\eta$  の 2 つなので 2 種類の遷移に対応した NQR 共鳴周波数を測定し、連立方程式を解くことによりそれらを決定することが出来る。

次に四重極相互作用とゼーマン相互作用が競合している場合について考察する。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  における Na-NMR では  $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_Z$  と考えられるので四重極相互作用を摂動として取り扱う。 $\mathcal{H}_Q$  による 1 次の摂動によってスペクトルは電場勾配が無いときのゼーマン周波数  $\omega_0$  から  $\omega_m = \omega_0 + \Delta\omega$  にシフトする。 $\Delta\omega$  は

$$\Delta\omega = \frac{3A}{\hbar} \left( (3 \cos^2 \theta - 1) - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \right) (2m - 1)$$

で表される。粉末試料では外部磁場と電場勾配の主軸方向がランダムに向くことにより特徴的なスペクトルを描く (パウダーパターン)。1 次の摂動では中心線 ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) は  $\Delta\omega = 0$  となり変化し

ない。2次摂動を取り入れることにより中心線も分裂する。2次摂動による  $\Delta\omega$  は

$$\begin{aligned} \Delta\omega = & \frac{9A^2}{8\hbar^2\omega_0} \left[ \left\{ 102m(m-1) - 18I(I+1) + 39 \right\} \cos^2\theta \left( 1 + \frac{2}{3}\eta \cos 2\phi \right) \right. \\ & \left. - \left\{ 6m(m-1) - 2I(I+1) + 3 \right\} \left( 1 - \frac{2}{3}\eta \cos 2\phi \right) \right] (1 - \cos^2\theta) \\ & + \frac{\eta^2 A^2}{2\hbar^2\omega_0} \left[ 24m(m-1) - 4I(I+1) + 9 - \left\{ 30m(m-1) - 2I(I+1) + 12 \right\} \cos^2\theta \right. \\ & \left. - \left\{ \frac{51}{2}m(m-1) - \frac{9}{4}I(I+1) + \frac{39}{4} \right\} \cos^2 2\phi (\cos^2\theta - 1)^2 \right] \end{aligned}$$

と表される。本研究においては  $\nu_Q = 6A$  がゼーマン周波数の1/10以下なので2次の摂動はあまり効かない。

#### 1.2.4 超伝導状態の核スピン・格子緩和時間

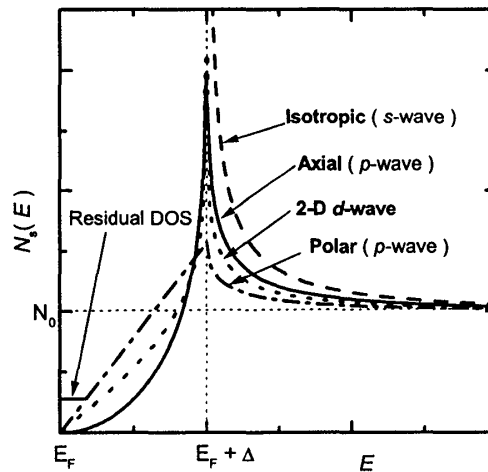


図5: 超伝導状態の状態密度。破線はs波超伝導の状態密度を示す。 $E_F + \Delta$ においてコヒーレンスピークの原因となる状態密度の発散が見られる。実線、点線、一点破線は異方的超伝導における状態密度である。超伝導ギャップの中にも状態密度が残る。 $E_F$ 付近には残留状態密度が見られる。

まずは従来型のs波超伝導について考える。通常金属と同様に電子がスピンを核スピンと交換し、エネルギーが  $E$  から  $E'$  に移行する過程による緩和が起こる。これに加えて超伝導状態では励起電子とクーパー対が相互作用して対を組みかえる過程が起こるので、この過程も考慮しなくてはならない。従って

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar N^2} \iint \left\{ \left( 1 + \frac{\Delta^2}{EE'} \right) N_s(E) N_s(E') \right\} f(E) (1 - f(E')) \delta(E - E') dE dE'$$

となる。 $(1 + \Delta^2/EE')$  が対の組みかえによる緩和過程を表す項であり、コヒーレンス因子と呼ばれる。s波超伝導体など等方的にエネルギーギャップが開く場合ここに述べたコヒーレンス因子と

$E \sim \Delta$ における状態密度の発散により超伝導転移直下にコヒーレンスピークが現れる。また転移温度よりも十分低温では熱的に励起された電子のみが緩和に寄与するので  $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/k_B T)$  となり指数関数的に減少していく。

一方、 $p$ 、 $d$ 、 $f$  波の異方的超伝導においてはエネルギーギャップが異方的になりオーダーパラメーターがゼロになる波数を持つ。ギャップがフェルミ面上の線で消失している場合、状態密度は超伝導ギャップの中でも残っており (図5)、 $E_F$  の近くでは状態密度が  $E$  に比例する。このとき超伝導状態における  $1/T_1$  は、

$$\frac{1}{T_1} \propto \int E^2 e^{-E/k_B T} dE = T^3 \int x e^{-x} dx$$

となり、温度の3乗に比例して減少する。さらに十分低温では図5の低エネルギー領域に示すように、試料中の不純物等に起因する残留状態密度によって状態密度はエネルギーに依存しなくなる。このとき  $1/T_1$  は温度に比例する。 $s$  波超伝導ではこのような残留状態密度は観測されない。 $T_c$  以下十分低温で、渦糸の影響がないにも係わらず  $1/T_1$  の温度依存性が  $T^3$  から  $T$  に移り変わる振る舞いは超伝導ギャップ内に状態を持つ異方的超伝導の特徴であると考えられている。

### 1.2.5 磁気秩序状態中の NQR スペクトル

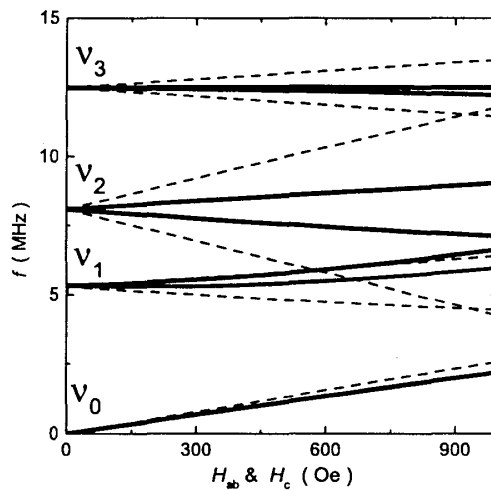


図6: 内部磁場による NQR 共鳴周波数の変化。 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  はそれぞれ  $1\nu_Q$ 、 $2\nu_Q$ 、 $3\nu_Q$  の遷移を示す。 $\nu_0$  は内部磁場により分裂した  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  の遷移である。横軸は  $c$  軸方向または  $ab$  面内方向の内部磁場強度を示す。 $c$  軸方向に内部磁場が出た場合を点線で、 $ab$  面内方向の場合を実線で示す。

磁気秩序に伴って内部磁場が発生した場合 NQR スペクトルは分裂するか、または線幅が広がる。秩序モーメントが作る内部磁場によるゼーマン相互作用が四重極相互作用よりも十分小さい場合、これを摂動として取り扱えるが、ゼーマン相互作用が四重極相互作用と同程度になった場合両方からの寄与を考慮しなければならない。内部磁場を  $\mathbf{H}_{\text{int}} = (H_x, 0, H_z)$  とする場合、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right) - \gamma \hbar (I_x \cdot H_x + I_z \cdot H_z)$$

と書ける。 $H_x$  と  $H_z$  はそれぞれ電場勾配に垂直方向と、平行方向の内部磁場である。このハミルトニアンを用いてエネルギー準位を見積もれば、その分裂幅から共鳴周波数を求めることが出来る。面内方向 ( $x$  方向) の内部磁場をゼロから次第に増加させた時の各遷移における共鳴周波数の変化を図 6 に実線で示す。磁場が増加していくと  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の遷移が最も大きく分裂する。また、 $+5/2 \leftrightarrow +3/2$  と  $-3/2 \leftrightarrow -5/2$  の遷移確率  $|\langle \pm 5/2 | \mathcal{H} | \pm 3/2 \rangle|^2$  を比べると  $H_z$  を仮定した場合はほぼ等しいのに対し、面内磁場  $H_x$  を導入すると 30 % 程度の違いが見られる。従ってこの遷移におけるスペクトルが非対称的に分裂することは面内磁場が出ていることを示唆する。

## 2 実験

### 2.1 試料

試料は物質・材料研究機構超伝導材料研究センター、新物質探索グループ (リーダー: 室町英治) の櫻井裕也氏より提供を受けている。

#### 2.1.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

本研究では通常の固相反応法で合成された粉末試料を使用した。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の合成法は、式量どおりに計量された  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.99%) と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.9%) を混合し、酸素雰囲気中で焼成する [19]。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  を生成する化学反応は約 500 °C から始まるが、それよりも低い温度で Na は気化してしまう。しかし、一旦  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が生成されると 750 °C 以上の高温においても Na の気化は抑えられることが報告されている [20]。Na の気化を防ぐために 700 °C まで急速に温度を上げる必要がある。こうして生成された試料は X 線回折実験によって単相の  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  であることが確認されている。また Na 濃度 ( $x$ ) は誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES) によって正確に求められている。700 °C まで急速に温度を上げたので Na の蒸発量は少なく、ICP-AES の結果は仕込み量とほぼ一致する。本研究で用いた試料の Na 濃度は 0.702 である。この物質は水分を層間に吸収しやすく、大気中の水蒸気を吸い込む可能性があるため真空中、又はシリカゲル中で保管した。

試料合成の際に混入する恐れがある  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は約 40 K で反強磁性秩序を起こすため、帯磁率測定には特に注意が必要である。本研究では不純物相には含まれていない Na 核をプローブとしているので不純物の影響は小さいと考えられる。また、Na-NMR により測定されたスピン帯磁率はバルク帯磁率とスケールするので作成された試料中に不純物が混入していないことも確かめられる。

#### 2.1.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

上に述べた母物質  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  からソフト化学の手法を用いて Na を排除し、その後  $\text{H}_2\text{O}$  を導入することで超伝導を示す  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  が生成される。実際の過程では、まず  $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  中に 5 日間浸し Na を抜き、その後水に 5 日間浸すことで水分子を導入する [21]。水分子を導入する際に  $c$  軸長がおおよそ 2 倍に伸びるため、この物質においてはまだ単結晶の育成はなされていない。本研究

においても粉末の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  から生成された粉末試料を使用した。この水和過程において水分子はオキソニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) の形でも導入されるので Co イオンの価数は単純に Na だけでは決定できない。

超伝導を示す水 2 層の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  は非常に水が抜けやすく、常温常圧中に放置しておくとも数十分で超伝導を示さない水 1 層の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  へと変化してしまう [22]。そこで冷凍庫 ( $\sim -18^\circ\text{C}$ ) または液体窒素中 ( $\sim 77\text{ K}$ ) で保存した。湿度 70% 以上の雰囲気中での保存も試みたが、数ヶ月間経過した後に転移温度の変化が見られた。一方、低温での保存ではこれまでに性質の変化は観測されていない。

今回、水の濃度 ( $y$ ) と超伝導転移温度の関係を調べるために、水 2 層の試料を常温で真空中に数日間放置した。これにより層間の水分子は部分的に抜けて超伝導転移を示さない水 1 層へと変化した。さらに同じ試料を飽和水蒸気中に数週間安置しておくことにより、再び水和が起こり水 2 層に戻った。しかし、この試料中には微量ながら水 1 層の部分が残っていることが X 線回折実験から確認された (図 24)。また、この試料は水を抜く前に比べて転移温度が下がっている。最初に  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  を作成する際には水に浸すのに対し、この過程においては飽和水蒸気中に安置したために、水の導入が不十分だったことが転移温度低下の理由と考えられる。水に浸すと  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  中の Na が抜け出る可能性があるが、この過程の目的は  $x$  を一定にして  $y$  の変化を調べることであるので飽和水蒸気中に安置することにした。

本研究ではさらに違うバッチの試料についても NQR 測定を行った。使用した試料の一覧を表 2 に示す。上に述べた脱水、吸水の過程は全て No. 1 の試料を用いて行った。

## 2.2 パルス NMR 測定法

### 2.2.1 スピンエコー

パルス法の NMR 測定ではスピンエコー信号を観測する。試料に振幅  $H_1$ 、角振動数  $\omega_0 = \gamma H_0$  の振動磁場を非断熱的に加えると  $z$  方向を向いていた核スピンは回転系における  $H_1$  の方向 ( $x'$ ) の周

表 2: 使用した試料の一覧

No.	$T_c$	$c$	$x$	NQR 共鳴周波数	備考
No. 1	4.7 K	19.68 Å	0.348	12.30 MHz	参考文献 [31]
No. 2	4.6 K	19.72 Å	0.339	12.30 MHz	参考文献 [32]
No. 3	2.8 K	19.57 Å	0.348	12.08 MHz	
No. 4	4.6 K	19.60 Å	0.35	12.32 MHz	
No. 5	0 K	19.75 Å	0.331	12.54 MHz	参考文献 [35]
No. 6	4.6 K	19.71 Å	0.35	12.46 MHz	$^{17}\text{O}$ 置換体
No. 7	4.3 K	19.74 Å	0.35	12.48 MHz	
No. 8	3 K	19.82 Å	0.32	12.68 MHz	

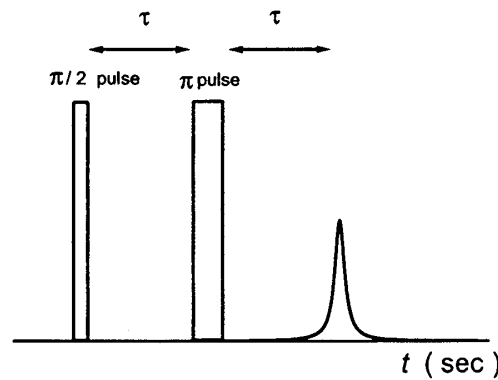


図 7: スピンエコーの模式図。90°パルスの $\tau$ 秒後に180°パルスを加えるとさらにその $\tau$ 秒後にスピンエコーが観測される。

りを回転し始める。振動磁場を時間 $t_0 = \pi/2\gamma H_0$ だけ加えると、 $t_0$ の後に核スピンは90°だけ回転して $y'$ 方向を向く。実験室系から見るとこのときスピンは $xy$ 面内を回転しているので振動磁場を作るコイルに誘導起電力を生じ、信号として観測される。この信号はスピスが $x'y'$ 面内に広がることによりしだいに減衰していく。これをフリーインダクションディケイ (FID) といい、信号強度は時間 $T_2^*$ で $1/e$ 程度まで減少する。 $T_2^*$ の原因には磁気双極子相互作用、ナイトシフトや電場勾配の幅、内部磁場や外部磁場の分布などが挙げられる。従って、超伝導マグネットの均一度が悪く外部磁場に分布がある場合などには $T_2^*$ が短くなり、FID信号は観測できなくなる。しかし、 $T_2^*$ 以降も個々の核スピンの回転速度は保存されている。90°パルスの $\tau$ 秒後に再び長さ $2t_0$ のパルス(180°パルス)を加えるとスピスは $x'$ 軸周りに180°回転する。 $x'y'$ 面内のスピンの回転速度が保存されているので180°パルスにより反転した核スピンは $\tau$ の間に生じた位相差を打ち消しあって再び集まり、 $2\tau$ 秒後に信号(スピンエコー)が観測される(図7)。

エコーを観測するには試料に高周波パルスを加えなければならない。NMR、NQR測定装置の略図を図8に示す。まず、パルサーから発信されたパルスを高周波と混合し、高周波パルスを作る。これを100 W(又は50 W)のRFパワーアンプで増幅し、LC共振回路に送る。帰ってきた信号はまずプリアンプで増幅する。その後は受信機に入り位相検波される。最終的に得られた信号はオシロスコープに送られて積算される。

エコーの強度は初期状態におけるスピンの分極の度合いによって決まっている。上向きスピンと下向きスピンだけが存在する単純な系を例にとって強度の温度と磁場依存性を考える。それぞれのスピンの数を $n_\uparrow$ 、 $n_\downarrow$ とすると、エコーの強度はこれらのスピンの数の差( $N = n_\uparrow - n_\downarrow$ )に比例する。上下のスピンの数は熱分布しているので $n_\uparrow \propto \exp(-E_\uparrow/k_B T)$ のように表される。ゼーマン相互作用のみを考えて $E_\uparrow = -\gamma\hbar H/2$ 、 $E_\downarrow = \gamma\hbar H/2$ を入れると高温で

$$N \propto \exp\left(\frac{\gamma\hbar H}{2k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-\gamma\hbar H}{2k_B T}\right) \sim \frac{\gamma\hbar H}{k_B T}$$

となる。従ってエコー強度は磁場(又はエネルギー分裂幅)に比例し、温度に反比例することが分かる。

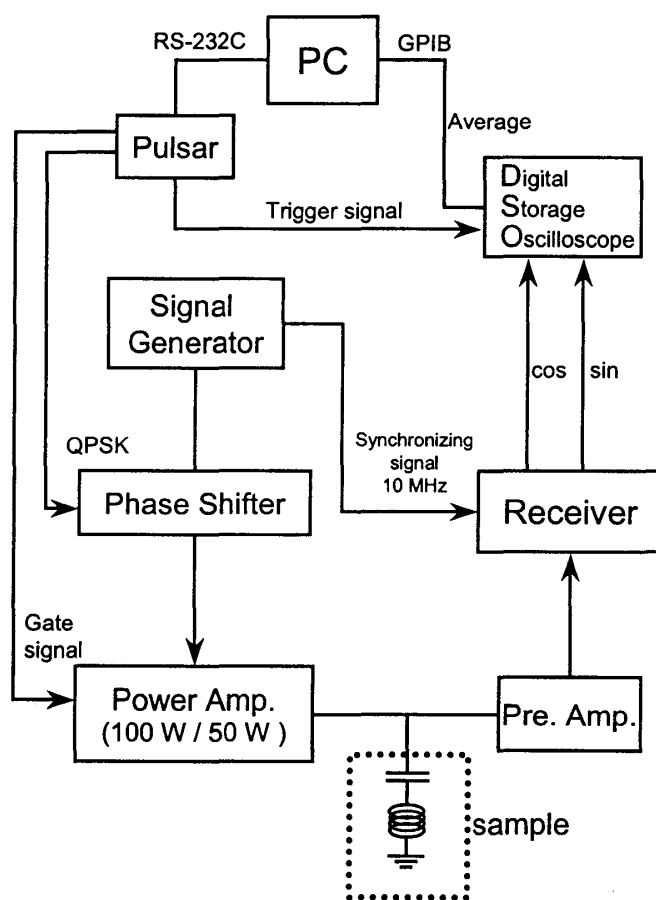


図 8: NMR、NQR 測定装置の概略図。

### 2.2.2 ナイトシフト測定

得られたスピネコーはスペクトルとフーリエ変換 (FT) の関係にある。スペクトルが非常に鋭い場合 (幅が 100 kHz 程度以内)、 $2\pi$  を原点とした FT によってスペクトルを求めることが出来るが、粉末試料の NMR など多くの場合ではスペクトルはブロードで 1 つの磁場 (周波数) における FT ではカバーしきれない。従って磁場 (周波数) を掃引しながらスペクトルを測定する。得られたスペクトルのピーク位置から共鳴磁場を求めることが出来る。超伝導磁石が実際出している磁場は残留磁場等の影響により電源の表示とは若干違っている (数 mT 程度)。本研究では 2 T の磁場下で 0.1 % のオーダーのシフトを測定するため、数 mT のずれは十分測定に影響を与える。そこで毎回 Al 金属粉末の共鳴線を利用して磁場較正を行った。こうして補正された共鳴磁場  $H_{\text{obs}}$  からナイトシフトは  $K_{\text{obs}} = (H_0 - H_{\text{obs}})/H_{\text{obs}}$  によって求まる。

1.2.2 で述べたように  $K_{\text{obs}}$  は温度依存するスピン部分  $K_s$  とそれ以外の軌道部分  $K_{\text{VV}}$  の両方を含んでいる。これらを分離するために縦軸にナイトシフト、横軸にバルク帯磁率を取り、温度を媒介変数としてプロットする ( $K - \chi$  プロット)。バルク帯磁率も同様にスピン磁化率  $\chi_s$  とヴァン・ヴレックの軌道磁化率  $\chi_{\text{VV}}$  によって構成されている。それぞれの項はナイトシフトと超微細相互作用  $H_{\text{hf}}^s$ 、

$H_{\text{hf}}^{\text{VV}}$  で結ばれているので観測されたナイトシフトは次のように書ける。

$$K_{\text{obs}} = K_s(T) + K_{\text{VV}} = \frac{H_{\text{hf}}^s}{N\mu_B} \chi_s(T) + \frac{H_{\text{hf}}^{\text{VV}}}{N\mu_B} \chi_{\text{VV}}$$

従って、 $K - \chi$  プロットの原点から傾き  $H_{\text{hf}}^{\text{VV}}/N\mu_B$  の直線を引き、実験点から引いた直線と交わる  
ところまでをヴァン・ヴレック帯磁率、ナイトシフトとして分離することが出来る (図9 参照)。と  
ころで  $H_{\text{hf}}^{\text{VV}}/\mu_B$  は  $2\langle 1/r^3 \rangle$  ( $r$  はイオン半径) と表されるが、その値は非常に大きいので縦軸の切片を  
 $K_{\text{VV}}$  としても問題ない。

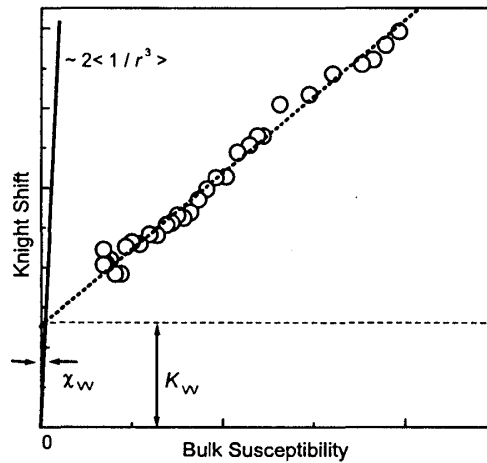


図9:  $K - \chi$  プロット。縦軸にナイトシフト、横軸にバルク帯磁率をとり、温度を媒介変数としてプロットする。切片からナイトシフトの軌道部分が見積もられ、直線の傾きから電子スピンの結合定数が求まる。

### 2.2.3 核スピン・格子緩和時間測定

$T_1$  測定の為にはまず飽和パルスを打ち込みスピンを完全に倒す。その後時間  $P_1$  後に  $90^\circ$  パルス、 $180^\circ$  パルスを打ち込みスピンエコーの強度を観測する。飽和パルスの直後ではスピンの  $z$  成分はほとんどゼロであるのでエコーは小さい。一方、十分長い時間 ( $P_1 = \infty$ ) の後ではスピンは回復している。このときの磁化を  $M_\infty$  とすると  $z$  方向の磁化  $M_z(t)$  はブロツホ方程式

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{M_\infty - M_z(t)}{T_1}$$

に従って時間変化する。これを回転系で解くと、

$$\frac{M_\infty - M_z(t)}{M_\infty} \propto \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$$

となる。ただしこれは単純な2準位系 (例えば  $\text{H}$ ,  $^3\text{He}$  等、核スピン  $I = 1/2$  の核に磁場をかけてゼーマン分裂させた系) でしか成立しない。本研究では  $\text{Na}$  核 ( $I = 3/2$ ) の中心線 ( $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) と  $\text{Co}$  核 ( $I = 7/2$ ) の  $m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の遷移を観測したので、緩和曲線はそれぞれ次のように表される。



Na-NMR( $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) に対しては、

$$\frac{M_\infty - M_z(t)}{M_\infty} \propto 0.1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.9 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right).$$

また、Co-NQR( $m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ) に対しては、

$$\frac{M_\infty - M_z(t)}{M_\infty} \propto \frac{3}{14} \exp\left(-\frac{3t}{T_1}\right) + \frac{50}{77} \exp\left(-\frac{10t}{T_1}\right) + \frac{3}{22} \exp\left(-\frac{21t}{T_1}\right).$$

$T_1$  は得られた  $M_z(t)$  を上のような緩和曲線でフィットして求める。図 10 に典型的な緩和曲線を示す。本研究では二通りの方法 (a)、(b) を用いて緩和曲線を測定した。以下にそれぞれの詳細を述

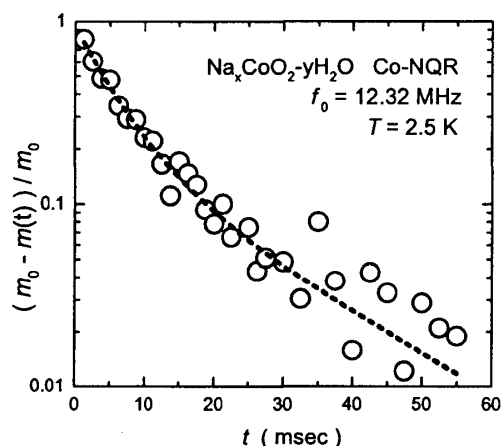


図 10: Co-NQR から得られた緩和曲線。点は実験値、破線は理論曲線である。

べる。

(a) 飽和パルスを入れる場合と入れない場合を交互に測定する。この方法では飽和パルスを入れない場合が十分長い時間待った磁化  $M_\infty$  に対応している。従って 1 つの点に対して毎回  $(M_\infty - M_z(t))/M_\infty$  を測定していることになる。常に  $M_\infty$  と比較しているのでバックグラウンドのふらつきを排除することが出来る反面長い時間待つので測定時間がかかる。

(b) ランダムに選んだ時間  $P_1$  における磁化  $M_z(P_1)$  を測定する。この方法では  $M_\infty$  はフィッティングパラメーターとしてフィッティングにより求める。パラメーターが 1 つ増えてしまうが、毎回長時間を待つ必要が無いので測定時間を短縮することが出来る。

どちらの方法を用いても得られる  $T_1$  の値は同じであった。

### 3 結果と考察

#### 3.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の Na-NMR

##### 3.1.1 バルク測定

Na-NMR 測定に先立ちバルク帯磁率、電気抵抗率の測定が共同研究者の Sakurai *et al.* によって行われた。図 11、12 にそれぞれの結果を示す。帯磁率測定は 1 T の磁場中で行われた (図 11)。帯

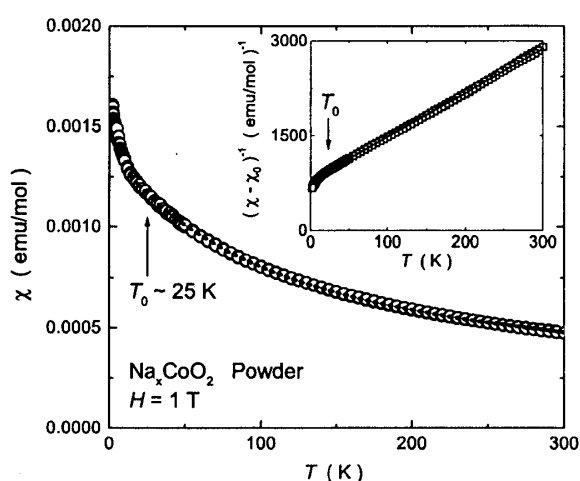


図 11:  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の帯磁率。挿入図は逆帯磁率を示す。50 K 以上ではキュリー・ワイス的な温度依存性によく合う。図中の点線はキュリー・ワイスの式を使ったフィットの結果である。25 K 以下でキュリー・ワイスの振る舞いからずれ始め、帯磁率は低温に向かって増大する。

磁率は低温に向かって温度の逆数に比例して増大するキュリー・ワイス (CW) 的な振る舞いをする。50 K 以上の温度依存性は CW の式、

$$\chi(T) - \chi_0 = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2}{T + \theta}$$

によって再現される (図 11 の赤線)。フィットによって決められる 3 つのパラメーター、有効磁気モーメント  $p_{\text{eff}}$ 、ワイス温度  $\theta_W$ 、ヴァン・ヴレック帯磁率  $\chi_0$  はそれぞれ、 $1.08\mu_B$ 、 $-99.8\text{ K}$ 、 $1.25 \times 10^{-4}\text{ emu/mol}$  であった。これらの結果は他の実験ともよく一致する [26]。Co の 3d 電子は低スピン状態を取っているので、 $3d^6$  の電子配置を持つ  $\text{Co}^{3+}$  では電子スピン  $s = 0$ 、 $3d^5$  となる  $\text{Co}^{4+}$  では  $s = 1/2$  を持つ。 $s = 1/2$  から計算される有効磁気モーメントは  $1.73\mu_B$  であるが、実験結果はそれよりも小さい。 $x = 0.7$  の Na 濃度では全ての Co が 4 価を取ることは出来ず、必ず 3 価の  $\text{Co}^{3+}$  が存在する。そこで電荷分離により、ある割合  $n$  の Co は 3 価の状態を取っているという仮定の下で実際の  $p_{\text{eff}}$  を再現する  $\text{Co}^{3+}$  の割合を求めた。 $n \times 0^2 + (1 - n) \times 1.73^2 = 1.08^2$  を解けば良く 3 価と 4 価の比は  $\text{Co}^{3+} : \text{Co}^{4+} = 0.62 : 0.38$  であった。この割合は  $x$  の値から予想される 3 価と 4 価の

比 (0.7 : 0.3) に近い。従って電荷が分離して Co サイトに局在しているモデルでも帯磁率の温度依存性を説明することが出来る。

25 K 以下の低温領域では CW からずれ始めるが、帯磁率は低温に向かってさらに増大し続けている。0.72 <  $x$  < 0.85 の組成でも CW からのずれは同様に観測されているが、20 K 付近にピークを持ち低温に向かって減少していく点においてこの組成に見られる振る舞いとは異なっている。低温領域で帯磁率が增大する振る舞いについては後で詳しく述べることにする。

抵抗率測定は多結晶体を用いて 2 K まで行われた (図 12)。また 3 T、5 T、7 T の磁場中で磁気

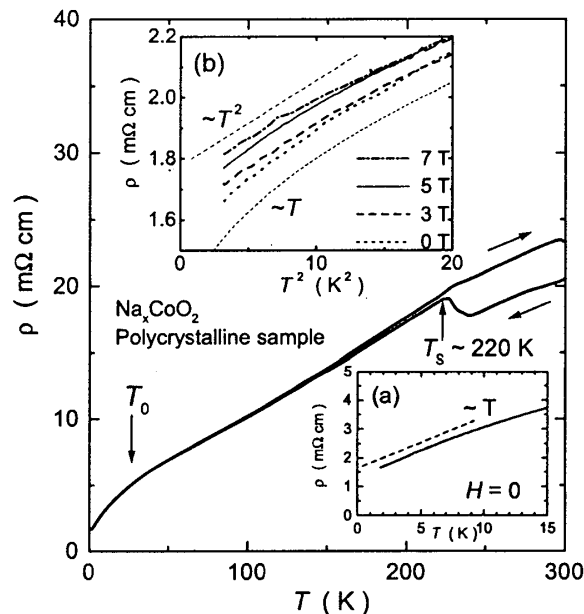


図 12: 抵抗率の温度依存性。挿入図 (a) はゼロ磁場下抵抗率の 15 K 以下の拡大図である。1.5 mΩcm 程度の残留抵抗率がある。また 8 K 以下では温度に比例する振る舞いが見られる。挿入図 (b) は低温の抵抗率の磁場依存性である。横軸は  $T^2$  に取ってある。7 T の磁場下では、 $T^2$  に比例する振る舞いが見られる。

抵抗測定も行った。多結晶体を使用しているので 2 K において 1.5 mΩcm 程度の残留抵抗が残るが、全温度域にわたって金属的な温度依存性を示す。この結果から電子は遍歴していると考えられるので帯磁率の結果を説明する局所的なモデルとは一見矛盾している。室温から降温に従い抵抗率は次第に減少するが、 $T_0 \sim 40$  K から減少の傾きが変化する。この温度は帯磁率において CW 則からずれる振る舞いが見え始める温度と近い。 $T_0$  付近から電子状態が変化し始めることが示唆される。さらに低温において、ゼロ磁場下では 8 K 以下 2 K まで抵抗率が温度に線形に比例する非フェルミ液体的な振る舞いを見せる。この温度依存性は励磁していくと次第に温度の 2 乗に比例するフェルミ液体的な振る舞いへと変化する。抵抗率測定は Li *et al.*[7] によってこの組成の単結晶でも行われている。単結晶では 40 mK まで温度が下げられており、ゼロ磁場下でも 1 K 以下では温度の 2 乗に比例するフェルミ液体的な振る舞いが観測された。この結果から我々の多結晶体で見られた非フェルミ液体的な振る舞いは基底状態へ移り変わる過程を観測していたと考えられる。フェルミ液体へと移り変わる温度  $T^*$  は磁場をかけることで上昇していく。 $T^*$  が磁場により上昇する振る舞いは重い電子系物質  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  でも見られており [25]、この物質が量子臨界点近傍に位置している可能性を示唆して

いる。

抵抗率には 220 K にヒステリシスを伴った異常が見られる。層間にアルカリイオンを含む層状物質 (リチウム電池の正極材料  $\text{LiCoO}_2$  など) では常温でアルカリイオンは層内を動き回っていることが知られている。220 K ではこの移動が止まる構造層転移が起きていると考えられる。しかし、上に述べたとおり 220 K 以下でも抵抗率が金属的な温度依存性を示すことから、Na イオンの秩序に伴う電荷の秩序は起きていないことが分かる。低温では Na イオンは止まっているが電子は動き続けている状態が実現していると考えられる。

### 3.1.2 NMR スペクトルとナイトシフト

3.1.1 で使用した試料と同じ粉末試料を用いて NMR スペクトルを測定した。測定周波数を 21.1 MHz に固定し、磁場を掃引したスペクトルを図 13 に示す。Co 核は核スピンの  $7/2$  であることに

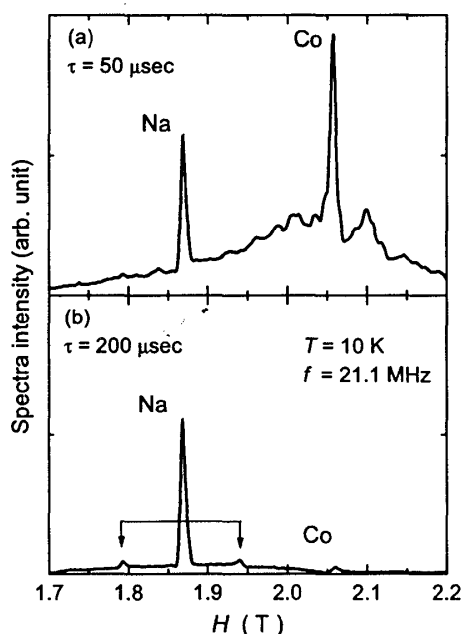


図 13: Na,Co-NMR スペクトル。(a)  $\tau = 50\mu\text{sec}$  で測定したスペクトル。Na 核からの信号に加えて、Co 核からの大きな信号が観測される。(b)  $\tau = 200\mu\text{sec}$  で測定したスペクトル。Co 核からの信号はほとんど減衰している。矢印は Na の  $m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  の遷移によるサテライトピークを示す。

加え、3d 軌道の寄与によりナイトシフトは異方的になるのでスペクトルは非常に複雑である。一方 Na 核の核スピンは  $3/2$  であり、s 軌道によるナイトシフトは等方的であるのでスペクトルは単純なパウダーパターンで理解される。このため Na 核を対象核として NMR を行うことにしたが、それぞれの核の核磁気回転比  $\gamma$  が 10.03 MHz/T (Co)、11.262 MHz/T (Na) と近いために図 13 (a) のように 2 つの核からの信号が重なっている。そこでスピン・スピン緩和時間  $T_2$  の違いに注目して Na 核からの信号を分離した。90° パルスと 180° パルスの間隔  $\tau$  を伸ばすとスピンエコーの強度は  $\exp(-2\tau/T_2)$  に比例して減衰する。Co の  $T_2$  は Na に比べると非常に短いので  $\tau$  を長く取ることに より Co の信号だけを減衰させて Na の信号を取り出すことが出来る。図 13 (a) は  $\tau = 50 \mu\text{sec}$  であ

るので両方の核からの信号が観測されているが、図 13 (b) は  $\tau = 200 \mu\text{sec}$  と長くしているので Co の信号はほとんど消えている。

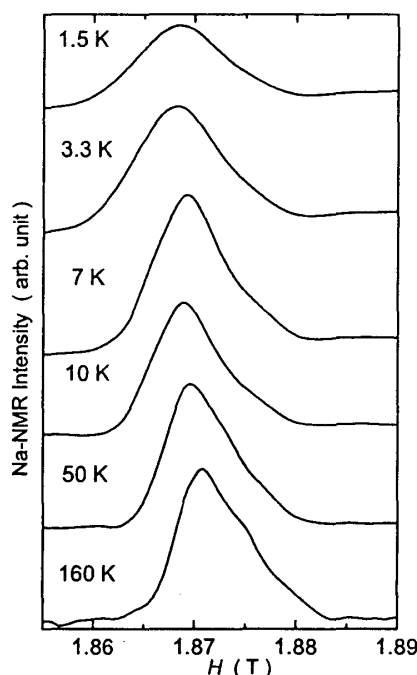


図 14: Na-NMR スペクトルの温度依存性。全て周波数を 21.1 MHz に固定し、磁場を掃引して得られたスペクトルである。Na サイトが複数あることによるスペクトルの分裂は観測されない。ピーク位置は高温では高磁場側にシフトしている。

残った Na の信号はパウダーパターンによって理解されるが、中心線 ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) に比べてサテライト ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) の信号強度が小さい。これは Na サイトに電場勾配を持ちスペクトルが分裂するサイトと、電場勾配が小さく中心線だけが観測されるサイトがあることを示している。X 線構造解析 [23] から Na サイトには Co サイトの直上にある Na1 サイト ( $0, 0, 1/4$ ) と最近接の Co が作る 3 角形の中心に位置する Na2 サイト ( $2/3, 1/3, 1/4$ ) があることが報告されている。これらのサイトを比べると Co-Na 間のクーロン相互作用により Co との距離が近い Na1 サイトの方が占有率は低い。電場勾配によって分裂したサテライトピークの強度が小さいことから Na1 サイトに電場勾配があると考えられる。点電荷モデルを用いて Na1 サイト及び Na2 サイトの電場勾配を見積もると Na1 サイトでは Na2 サイトの 10 倍程度の電場勾配を持つことが明らかになった。このことから Na1 サイトが分裂してサテライトピークを示し、Na2 サイトはほとんど分裂しないことがわかる。本研究では測定器の精度の限界を超えるため、これらのサイトを分離することは出来なかった。Na が複数サイトあることはこれまでも報告されているが [24]、全てのサイトにおいてナイトシフトは同じ温度依存性を持っているので、サイトによる電子状態の変化は小さいとして中心線のピーク位置からシフトを測定した。サテライトピークの位置から Na1 サイトにおける電場勾配を見積もると、 $\nu_Q = 1.71 \text{ MHz}$  であった。点電荷モデルの結果から Na2 サイトはこの  $1/10$  程度の  $\nu_Q$  を持つので、電気四重極相互作用による分裂は 130 Oe 程度と見積もられる。従って Na2 サイトのサテライトピークは線幅に隠されて観測することは出来ない。Na1 サイトの  $\nu_Q$  の値は参考文献 [24] と一致している。 $\nu_Q$  が測定周波数である 21.1 MHz に比べて十分小さいので 2 次の摂動による中心線の

分裂は小さいと考えられる。

Na のスペクトルの拡大図を温度変化とともに図 14 に示す。Na が 2 サイトあることによる分裂は線幅に隠れているので検出できていない。ピーク位置の磁場を読み取り 2.2.2 の式によりナイトシフトを計算した。ナイトシフトの温度変化を図 15 に示す。200 K 以下においてはナイトシフトもバルク帯磁率と同様に CW 的な温度依存性を示すが、220 K において小さな異常が見られる。これは電気抵抗率に見られた Na イオンの移動に関連した構造層転移に起因する異常と考えられる。バルク帯磁率には現れなかったが、ナイトシフトでは Na の移動をスペクトルの形の変化により検出することが出来る。

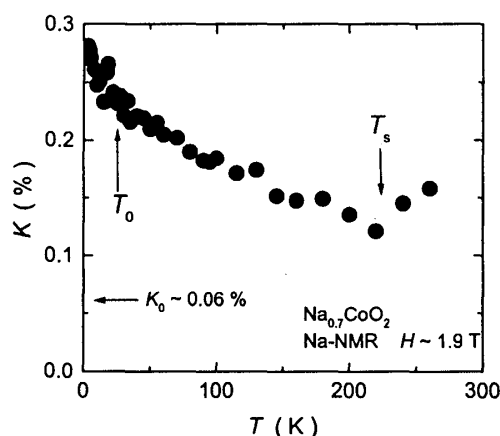


図 15: Na ナイトシフトの温度依存性。 $T_0 \sim 20$  K に帯磁率にも見られるナイトシフトの増大が観測される。 $T_s \sim 220$  K では構造層転移に起因する小さな異常が観測される。温度依存しない項  $K_0$  は次に示す  $K - \chi$  プロットによって求まる。

次に  $K - \chi$  プロットを行った (図 16)。3 K から 200 K までバルク帯磁率とナイトシフトの間に

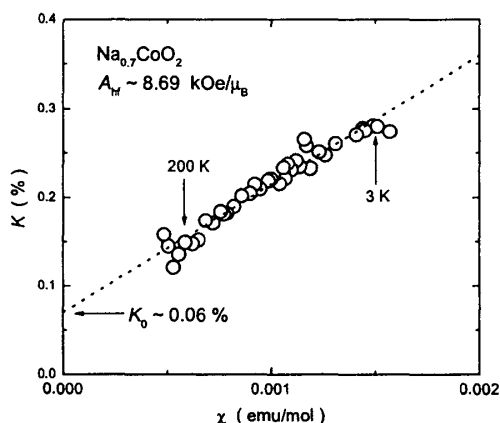


図 16:  $K - \chi$  プロット。線形の関係からナイトシフトは Co の 3d 電子と結合していることが分かる。直線の傾きから結合定数は  $8.69 \pm 0.44$  kOe/ $\mu_B$  と見積もられる。また切片から温度依存しないナイトシフト  $K_0 = 0.061 \pm 0.007$  % であることが分かる。

は線形の関係が見て取れる。これにより Na 核がバルク帯磁率の原因となる Co の 3d 電子と結合していることが確認できる。傾きから結合定数を見積もることが出来、その値は  $8.69 \pm 0.44$  kOe/ $\mu_B$

であった。また、ナイトシフトの温度依存しない項  $K_0$  は  $0.061 \pm 0.007\%$  であった。測定したナイトシフトから  $K_0$  を引くことでナイトシフトのスピンの部分  $K_s$  が見積もられる。

Na ナイトシフトは Na 核をプローブとしているので  $\text{Co}_3\text{O}_4$  などの不純物によらず、目的の試料中にある Co の  $3d$  電子スピンの寄与だけを受けている。バルク帯磁率に見られる 20 K 以下からの増大は Na ナイトシフトにも見られているのでこの立ち上がりは不純物相のキュリー項によるものではないことが分かる。つまり、この組成では他の組成で見られている帯磁率のブロードなピークが不純物により隠されているのではなく、本質的に 20 K 以下で低温に向かって帯磁率が増加し始めることを示唆している。

### 3.1.3 核スピン・格子緩和時間

Na の  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  の遷移において  $T_1$  を測定した。得られた緩和曲線は 2.2.3 で述べた Na の  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  の遷移に対する理論曲線によってフィットした。全ての温度域において緩和曲線は単一成分でよくフィットできた。フィットの様子を 4.2 K における測定点とフィッティング曲線を例に挙げて図 17 に示す。また、得られた核スピン・格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を図 18 に示す。図 18

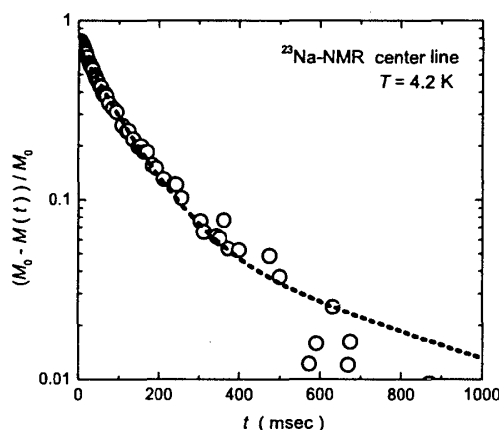


図 17: Na の緩和曲線。白丸は測定点、点線は測定点を理論曲線でフィットした結果を示す。

には比較のため Gavilano *et al.*[26] のデータも合わせて表示している。50 K 以上で本研究の結果とよく一致している。 $1/T_1$  にも 220 K 付近で異常が見られる。本研究は低温での測定を重点的に行ったため、200 K 以上の点が少なく僅かな変化しか見られないが、Gavilano *et al.* と比較することにより異常が起こっていることがより明らかになる。これは電気抵抗率、ナイトシフトで見られた Na の移動に関連した構造層転移に起因する異常と同一のものであると考えられる。

200 K 以下 40 K まではほぼ  $1/T_1 =$  一定の温度依存性を示すが、それ以下の温度では減少し始める。減少し始める温度  $T_0 \sim 40$  K は電気抵抗率が急激に減少し始める温度と一致している。また磁化率が CW からずれ始める温度とも近い。 $1/T_1$  の結果からも 40 K 付近から電子状態が変化し始めることが示唆される。

40 K 以下の磁気揺らぎの性質は  $1/T_1 T$  の値の温度変化を示した図 19 を見ることにより明らかになる。 $1/T_1 T$  の値は 40 K 以下で増大し続けており、フェルミ液体状態において観測される  $1/T_1 T =$  一定のコリンハの振る舞いとは異なっている。1.2.2 で考察したように  $1/T_1 T$  は磁気揺らぎの波数  $q$

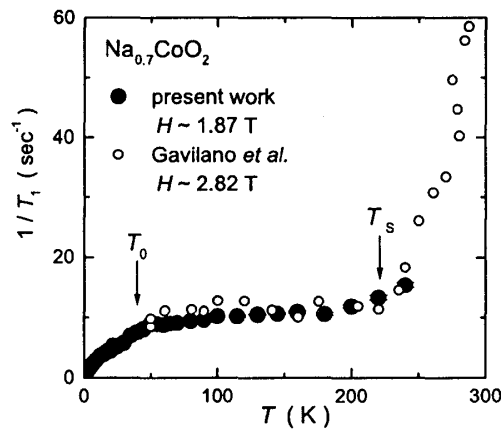


図 18:  $1/T_1$  の温度変化。黒丸が今回の結果である。白丸は Gavilano *et al.*[26] の結果である。50 K 以上で実験結果はよく一致している。構造相転移が起こる温度  $T_s$ 、電子状態の変化が起こると考えられる温度  $T_0$  において  $1/T_1$  にも異常が見られた。

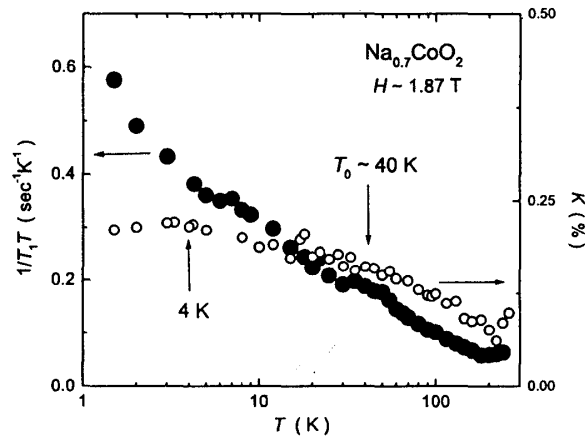


図 19:  $1/T_1T$  の温度変化。横軸は対数に取っている。合わせて示してある白丸はナイトシフトの温度変化である (右軸)。 $1/T_1T$  が低温まで増加し続けている一方で、ナイトシフトは 4 K 以下で飽和し始める。

に関する和に比例しているので、 $1/T_1T$  の増大は低温に向かって磁気揺らぎが成長していることを示す。測定した最低温 (1.5 K) まで増大し続けており、フェルミ液体状態にはなっていない。しかし、単結晶の抵抗率測定から明らかになったフェルミ液体状態に移行する温度は 1 K であるので、さらに低温では  $1/T_1T$  に温度依存性が無くなり、コリンハの関係が観測されることが考えられる。合わせて示したナイトシフトは 4 K 付近から飽和し始めており、パウリ常磁性的な振る舞いを示す。ナイトシフトにおけるパウリ常磁性的な振る舞いもフェルミ液体の特徴であるので、この結果も 1.5 K 以下の温度でフェルミ液体状態に移行する可能性を示唆する。希釈冷凍機温度までの測定は今後の課題である。また、高磁場 (10 T) では 3 K 以下でフェルミ液体状態になっているので、高磁場下の測定により希釈冷凍機温度以上でもコリンハの関係が現れる可能性がある。



3.1.4  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  における低温の磁気揺らぎ

得られたナイトシフトと核スピン・格子緩和率を用いて低温における磁気揺らぎについて考察する。1.2.2 で述べたように磁気揺らぎの性質を議論するためには  $S(\alpha)$  を求め、1 との大小関係を調べればよい。 $S(\alpha)$  は  $1/T_1TK^2$  の値を実験値から見積もり、それを電子相関が無いときの理論値  $(1/T_1TK^2)_{\text{theo}} = (4\pi k_B/\hbar)(\gamma_n/\gamma_e)^2$  で割ることによって求めることが出来る。こうして得られた  $S(\alpha)$  の温度変化を図 20 に示す。100 K 以下で  $S(\alpha)$  は 0.3 程度であり 1 よりはかなり小さ

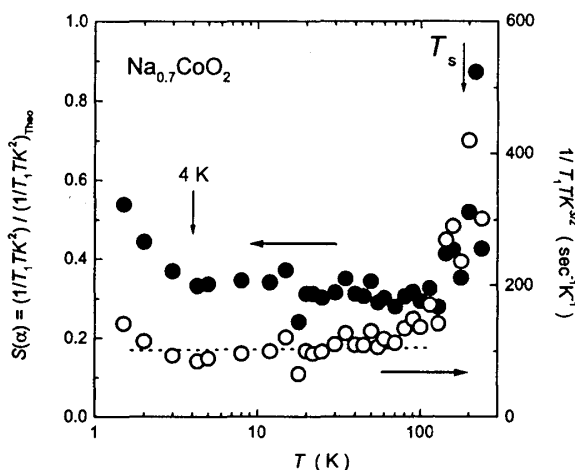


図 20:  $S(\alpha)$  及び  $1/T_1TK^{3/2}$  の温度変化。 $S(\alpha)$  は 100 K 以下で 0.3 であり、1 より小さい。また、 $1/T_1TK^{3/2}$  は 100 K 以下でほぼ一定値を取る。4 K 以下では  $S(\alpha)$  が増大し始めており、新たな揺らぎの成長を示す。

い。従って低温における磁気揺らぎは強磁性的であると考えられる。また、図 20 に合わせて示した  $1/T_1TK^{3/2}$  は 100 K 以下でほぼ一定値を取っており、この結果からも  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  における磁気揺らぎが 2 次元強磁性的であることが示唆される [14]。中性子線回折の実験からも  $ab$  面内において  $Q = (0, 0)$  付近に磁気散乱が観測されており [12, 13]、本研究の結果と一致している。また、ウィルソン比が 2.8 と大きいことも強磁性揺らぎの存在を支持している。この強磁性的な磁気揺らぎが、帯磁率に見られた一見局在モーメントによって解釈される CW 的な温度依存性の原因であると考えられる。静帯磁率は  $q = 0$  の情報だけしか含んでいないため、 $q = 0$  付近に大きな振幅を持つ強磁性的な磁気揺らぎが存在する場合局在モーメントによる帯磁率と区別することが難しいが、磁気揺らぎの  $q$  空間での広がりに関する情報を持つ  $1/T_1$  の測定をすることにより、局在モーメント系とは異なることがわかる。

最後に、 $1/T_1TK^2$  が 4 K 以下から増加し始める振る舞いについて言及しておく。これは  $1/T_1T$  が 1.5 K まで増加し続けるのに対し、ナイトシフトは 4 K 以下で飽和し始めることによる。 $1/T_1TK^2$  の増大は 4 K 以下において、100 K から成長し始める強磁性揺らぎ以外の磁気揺らぎが発達し始めていることを示す。最近、中性子線散乱実験から低温においては面内の強磁性的な揺らぎの他に面間の反強磁性的な揺らぎも存在していることが報告された [13, 27]。4 K 以下から発達し始める磁気揺らぎはこの面間反強磁性揺らぎである可能性が高い。 $1/T_1TK^2$  が増大し始める温度は僅かに  $x$

の違う2つの試料で異なっていた。 $x$ が大きいほうが高温に移動している傾向が見られているので、 $x = 0.75$ 等で観測されている反強磁性的スピン波秩序はこの面間反強磁性揺らぎが起こしている可能性もある。 $\text{Na}$ 濃度依存性の研究も今後の課題である。

### 3.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における超伝導性の $y$ 依存性

#### 3.2.1 超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ におけるCo-NQR測定

Coの核スピンは $7/2$ なので、Coサイトの電場勾配により、 $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ の準位に分裂する(図4)。それぞれの準位間の遷移についてNQRが観測されるが、本研究では主に最も信号強度の強い $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ の遷移のNQR信号を観測した。Co-NQRでは周波数を掃引しながらスピンエコーの強度を記録することによりスペクトルを求める。典型的なスペクトルの例として試料No. 4のNQRスペクトルを図21に示す。白丸がそれぞれの周波数で測定したエコーの強度である。破線はGaussianによるスペクトルのフィットを示しており、このフィッティングによりNQR

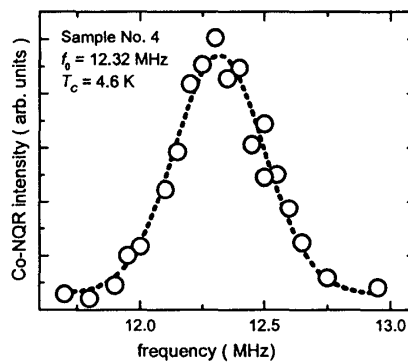


図21: 試料No. 4のNQRスペクトル。白丸は測定点、破線はGaussianによるフィットを示す。フィットにより共鳴周波数は12.32 MHzと求まる。

共鳴周波数と半値幅を求めることが出来る。後に述べるように共鳴周波数は試料に依存しているが、1つの試料に関して低温では温度依存は見られない。この試料では $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移も観測し、1.2.3で述べた方法で2つの共鳴周波数から $\nu_Q$ と $\eta$ をそれぞれ求めた。その結果 $\nu_Q$ と $\eta$ はそれぞれ、4.12 MHzと0.201であった。これらの値はFujimoto *et al.*[28]とほぼ一致している。

その他の試料についても同様に2種類の遷移によるNQRスペクトルの共鳴周波数から $\nu_Q$ と $\eta$ を求めたところ、 $\eta$ の試料依存性は小さいことが明らかになった( $\eta = 0.208 \pm 0.007$ )。従って、共鳴周波数の試料依存性の原因となっているのは主に $\nu_Q$ の変化であることが分かる。CoO<sub>2</sub>層において点電荷モデルにより $\nu_Q$ を計算した結果、CoO<sub>2</sub>層を $c$ 軸方向に圧縮することで $\nu_Q$ が増大する傾向が見られた。 $d$ 電子など等方的でない電荷配置を持つ場合、内殻電子を分極させる効果により $\nu_Q$ は増大するので、点電荷モデルでは絶対値を再現することは出来ないが、定性的にはCoO<sub>2</sub>層の圧縮により $\nu_Q$ は増大する。従って共鳴周波数の試料依存性はCoO<sub>2</sub>層の厚みに試料依存性があることを示す。結晶水の濃度が大きな試料依存性を生み出していることも合わせて考えると、層間に導入される水分子がCoO<sub>2</sub>層の厚みを決定していると理解される。また、水の量が多いと考えられる $T_c$ の高い

試料では  $\nu_Q$  が大きく、 $y$  の減少に伴って  $\nu_Q$  も減少することから層間の水は結晶全体としては  $c$  軸長を伸ばす方向に働くが、一方で  $\text{CoO}_2$  層のみに注目すると  $c$  軸方向に圧縮していると考えられる。この傾向は中性子回折実験の結果とも一致している [29]。

次に、 $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の NQR スペクトルにおいて核スピン・格子緩和率を測定した。得られた緩和曲線は全ての温度域において 2.2.3 に述べた理論曲線でフィットできた。4.2 K における測定点とそれらをフィットした理論曲線は図 10 に示してある。図 22 に試料 No. 1 の  $1/T_1T$  と DC 帯磁率

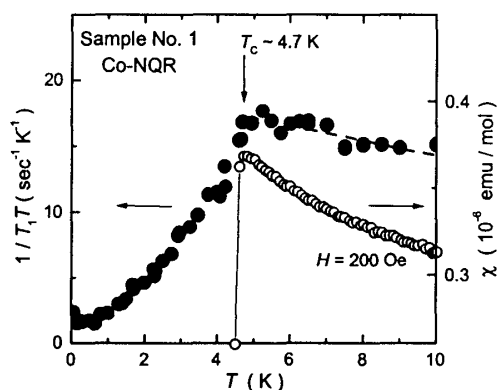


図 22:  $1/T_1T$  と DC 帯磁率の  $T_c$  近傍における温度変化。黒丸は  $1/T_1T$ 、白丸は  $\chi$  を示す。 $T_c$  直下から  $1/T_1T$  は減少し始め、コヒーレンスピークは見られない。

の超伝導転移温度付近における温度変化を示す。マイスナー効果により帯磁率が減少し始める温度から同時に  $1/T_1T$  も減少し始めていることが分かる。これに比べ典型的な  $s$  波超伝導体では超伝導転移温度  $T_c$  以下で  $1/T_1T$  の値が増大してピークを持つ(コヒーレンスピーク)。ゼロ磁場下で測定できる NQR 測定によってもコヒーレンスピークが見られないことはこの物質が異方的超伝導体であることを示す 1 つのよい証拠となる。

$T_c$  以下の  $1/T_1$  の温度依存性を図 23 に示す。両対数プロットをしているので温度のべき乗は直線の傾きで表される。図中の点線は  $T^3$  の傾きを示している。 $T_c$  以下の温度依存性がこの線と平行であることから  $1/T_1 \propto T^3$  であることが分かる。1.2.4 に述べたとおり超伝導状態において  $1/T_1$  が温度のべき乗に比例する振る舞いは異方的超伝導体の特徴である。 $T^3$  の振る舞いは 1 K 以下からずれ始める。この温度域では図 26 で明らかのように  $1/T_1T = \text{一定}$  の関係が成り立っている。低温で温度の 1 次に比例する振る舞いは残留状態密度に起因しており、これも異方的超伝導において特徴的に見られる [30]。以上の 3 点より  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は銅酸化物高温超伝導体や  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  などと同じく、異方的超伝導体として理解される [31]。

### 3.2.2 脱水、水和によるスペクトル、 $1/T_1$ の変化

2.1.1 で述べた脱水と水和の過程を行い、1 つの試料から  $y$  のみが違う 3 種類の試料を作成した。元の試料(表 2 の試料 No. 1)を BHT (Bilayered hydrate High  $T_c$ )、水を抜いて水 1 層になった試料を MLH (MonoLayered Hydrate)、再び水を導入し超伝導性が復活した試料を BLT (Biayered hydrate Low  $T_c$ ) と呼ぶことにする。それぞれの試料は X 線回折により分析されている。回折パターンを図 24 に示す。水を抜いた後の試料には BHT の (0,0,2) のピークはなく、単相の MLH であ

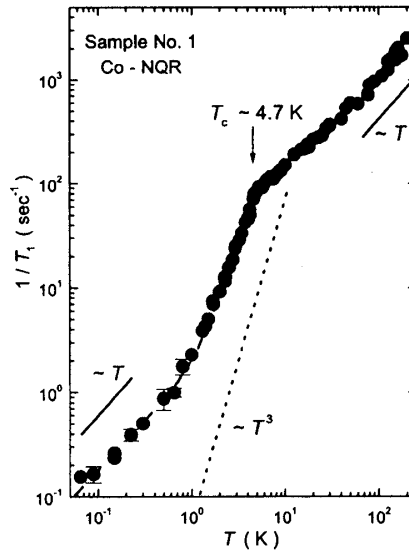


図 23: 試料 No. 1 における  $1/T_1$  の温度変化。点線は  $T^3$ 、実線は  $T$  に比例する傾きを示す。破線は残留状態密度を仮定した理論曲線である。

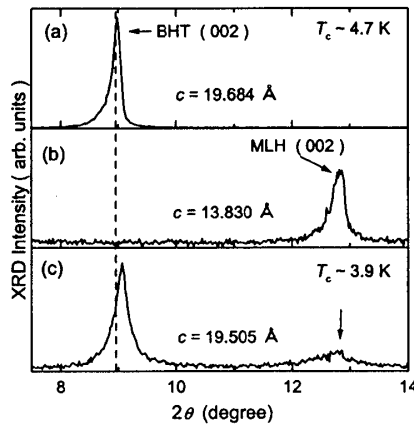


図 24: 粉末 X 線回折パターン。(a)BHT( $T_c \sim 4.7$  K)。(0,0,2) のピークが観測される。(b)MLH。BHT のピークは消えて MLH の (0,0,2) のピークが現れる。(c)BLT( $T_c \sim 3.9$  K)。BHT と近い位置に (0,0,2) のピークが現れるが、矢印の位置に僅かに MLH の信号も見られる。

ることが分かる。その後再び水を導入した BLT では  $c$  軸長が BHT よりも短く、 $T_c$  も低い。水和の過程を飽和水蒸気中で行った場合、水中に浸す方法に比べて水の導入が不十分であるため  $c$  軸長が短くなったと考えられる。また、図 24(c) の矢印の位置に MLH の (0,0,2) のピークが見えることから BLT 中には僅かに MLH が混ざっていることも確認できる。

これら 3 種類の試料の NQR スペクトルを図 25 に示す。BHT では  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の遷移の共鳴周波数 ( $f_Q$ ) が 12.3 MHz であり、1 本のピークを持つスペクトルが観測される。またこのときスペクトルは共鳴周波数に対し、ほぼ対称的になっている。しかし、水を抜いて MLH になるとスペクトルは 2 本のピークと 2 つの肩に分裂した。MLH では  $\text{CoO}_2$  間を Na と  $\text{H}_2\text{O}$  が 1 枚の層中に共存した形で占める。 $\text{H}_2\text{O}$  は電気的に中性であるが、Na イオンは +1 価を取るので Co イオンの最近接が  $\text{H}_2\text{O}$  か Na かにより、またそれぞれの割合や配置によって電場勾配は異なる。このため、全ての Co

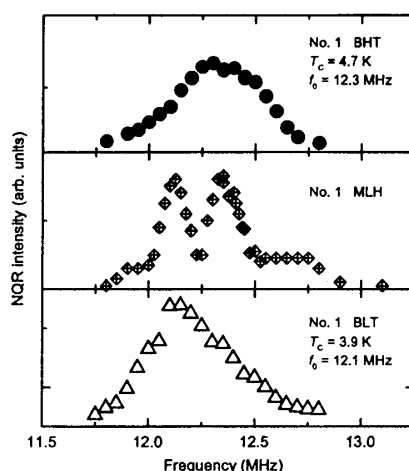


図 25:  $y$  を変化した試料の NQR スペクトル。BLT の共鳴周波数は BHT に比べて低い。また、BHT、BLT では 1 本であるスペクトルが MLH では 2 本のピークと 2 つの肩に分裂する。

サイトにおいて最近接は  $\text{H}_2\text{O}$  のみである BHT では均一だった電場勾配が MLH ではサイトにより異なり、NQR スペクトルが分裂する。MLH の  $\text{Na-H}_2\text{O}$  層の詳細な構造は未解明であるため、分裂した NQR スペクトルのそれぞれのピークの起源は明らかになっていない。MLH では Na の乱雑さにより NQR スペクトルが分裂するが、BLH では Na の乱雑さに関係なく 1 本のスペクトルを示すことは  $\text{H}_2\text{O}$  層により Na の乱れはほとんど遮蔽されていて  $\text{CoO}_2$  面に影響を及ぼしていないことを示唆している。再び水を導入した BLT では超伝導性の復活に伴い、1 本のスペクトルに戻っているが、共鳴周波数が BHT の試料と比べて小さく、非対称的である。NQR 共鳴周波数の変化は 3.2.1 で考察した点電荷モデルの計算結果から、水の導入が不十分であるために  $\text{CoO}_2$  層は BHT ほど圧縮されていないことによると考えられる。

次に BHT から脱水と水和の過程を経て作成した 3 種類の試料について  $T_1$  を測定した。それぞれの  $1/T_1T$  の温度変化を図 26 に示す。BHT では  $T_c$  以上で  $1/T_1T$  の値が大きく増大しているのに対

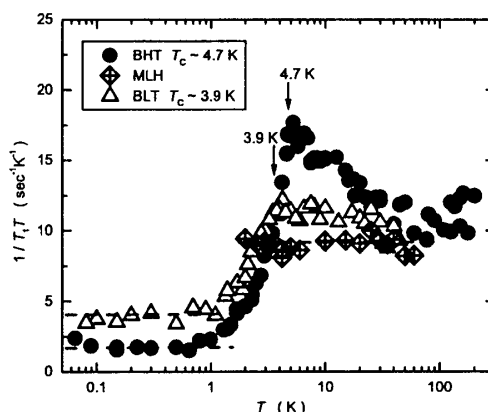


図 26:  $y$  の変化による  $1/T_1T$  の温度依存性の変化。黒丸が BHT、白三角は BLT、四角は MLH を示す。MLH では 100 K 以下でコリンハの関係が見られる。

して、超伝導を示さない MLH では温度依存性はなく、低温まで  $1/T_1T = \text{一定}$  のコリンハの関係が見

られる。従って MLH は低温でフェルミ液体状態が実現するよい金属であることが分かる。BLT では超伝導の復活と共に、 $T_c$  以上の温度依存性も見られるようになるが、BHT と比べると増大は小さい。これらの結果から  $T_c$  における  $1/T_1T$  の増大の大小が  $T_c$  と関連していると考えられる [32]。 $1/T_1T$  の増大の原因として、1つはフェルミ面上の状態密度が増加したこと、そしてもう1つは磁気揺らぎが発達したことが考えられる。状態密度が温度変化するにはバンド幅が 100 K 程度でなくてはならないが、Singh *et al.*[8] のバンド計算によるバンド幅は 1000 K のオーダーであり、熱による分布よりも十分広い。従って、磁気揺らぎの発達による増大が起こっていると考えられる。

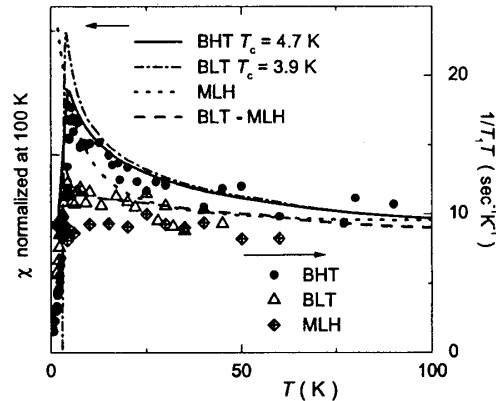


図 27: 常伝導状態の帯磁率と  $1/T_1T$ 。図 26 と同様に、黒丸、白三角、四角がそれぞれ BHT、BLT、MLH における  $1/T_1T$  の温度依存性を示す。また、実線、一点鎖線、点線はそれぞれ BHT、BLT、MLH の帯磁率を示している。帯磁率は温度依存性が見られなくなる 100 K で規格化している。破線は BLT の帯磁率から MLH の帯磁率を差し引いた結果を表す。

常伝導状態の帯磁率を  $1/T_1T$  と比較して図 27 に示す。黒丸、白三角、四角がそれぞれ MLH、BLT、BHT における  $1/T_1T$  の温度依存性を表す。それぞれの試料の帯磁率は実線、一点鎖線、点線で示してある。また帯磁率は温度依存性が無くなる 100 K において規格化している。BHT(実線)において 100 K 以下から徐々に増大し始める帯磁率の振る舞いは、同じ試料の  $1/T_1T$  の温度依存性と類似しており、 $1/T_1T$  が磁氣的起源によって増大していることを示唆する。この 100 K 以下から増大する帯磁率の振る舞いは MLH(点線)では見られず、25 K 付近から急激な立ち上がりを示す。一方で、MLH の  $1/T_1T$  には温度依存性がなくコリンハの振る舞いを見せる。Co-NQR 測定は MLH の Co 核のみからの信号を観測しているため、25 K 以下から現れる CW 的な帯磁率の振る舞いは、脱水の過程で生じた無水  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  など MLH とは違う組成の物質に起因すると考えられる。次に BLT(一点鎖線)を見ると 100 K 以下からの増大と、25 K 以下からの急激な立ち上がりの両方の特徴を持っていることが分かる。MLH に見られた特徴が残っていることから一度生成された不純物は飽和水蒸気中に安置するだけでは水 2 層に戻ることは出来ず、脱水の際に水 1 層までに留まった部分のみが水 2 層に戻ったと考えられる。従って BLT から MLH に見られる不純物の寄与を引くことで試料からの寄与を見積もることが出来る。BLT から MLH を引いた結果を破線で示す。破線は BLT の  $1/T_1T$  の温度依存性と類似しており、BHT と同じく  $1/T_1T$  の温度依存性が磁氣的な起源を持つことを示唆する。バルク帯磁率が  $1/T_1T$  と似通った温度変化をすることから  $1/T_1T$  は動的帯磁率  $\chi(q)$  の  $q = 0$  成分  $\chi_0$  の関数  $F(\chi_0)$  によって  $1/T_1T = F(\chi_0)$  と書けることが予想される。一方、1.2.2 で述べたとおり  $1/T_1T$  は  $\chi(q)$  の波数  $q$  による和に比例しており、

$1/T_1T \propto \sum \chi(q, \omega_0)/\omega_0$  とも書かれる。ところが、 $\chi(q)$  の中で  $q = 0$  近傍の成分が大きな振幅を持っている場合には、 $\sum \chi(q, \omega_0)/\omega_0$  はほとんど  $\chi_0$  によって決定され、 $1/T_1T$  は  $\chi_0$  の関数として記述される。従って  $1/T_1T = F(\chi_0)$  で表されることは  $\chi(q)$  が小さな  $q$  においてピークを持つこと、つまり常伝導状態において強磁性 ( $q = 0$ ) に近い磁気揺らぎが存在することを示唆する。BHT の試料では図 27 に見られるように  $1/T_1T \propto \chi_0$  の関係が成り立っている。この関係は SCR 理論から予想される  $1/T_1$  の温度依存性を示した表 1 によると 3 次元強磁性的な揺らぎが存在するときに見られる。しかしバルク帯磁率  $\chi_0$  には不純物の寄与が含まれている可能性もあり、微視的帯磁率測定に相当するナイトシフトの測定結果を用いた詳細な解析が必要である。

3.2.1 に述べたとおり  $T_c$  以下において  $1/T_1$  は BHT では 1 K 付近まで  $T^3$  に比例する。ところが BLT では  $T^3$  の振る舞いは 2 K までの狭い温度域に限られる。その後  $1/T_1T = \text{一定}$ 、の振る舞いに移り変わる。また  $1/T_1T$  が一定となったときの値は BHT に比べて大きい。これは残留状態密度が大きいことを示しているので、BLT の  $T_c$  が低いことと矛盾しない。超伝導ギャップにノードがあり、さらに低エネルギーに残留状態密度があるモデル (図 5) により実験結果はよく再現される [30]。実験結果をフィットすることによりそれぞれの試料のフェルミ面における残留状態密度を求めると、BHT では常伝導状態の  $\sim 30\%$  であるのに対し、BLT では  $\sim 65\%$  であった。このモデルで実験結果がよく再現されることは、この物質における超伝導が異方的超伝導として理解されることを支持している。

ここで使用した試料は全て No. 1 の水の濃度を変化させたものであるので、Na 濃度はほとんど変化していない。従って、上に述べた  $T_c$ 、NQR スペクトル、 $1/T_1$  の振る舞いの変化は水の濃度の違いにより引き起こされていると考えられる。バルク測定からも水の濃度がこの物質の超伝導性に密接に関わっていることが報告されており [33]、 $y$  が重要なパラメーターとなることを示している。

### 3.2.3 NQR スペクトル、 $1/T_1$ の試料依存性と磁気転移の発見

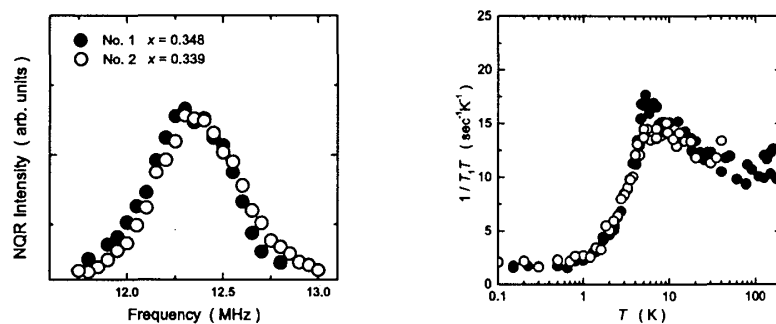


図 28: No. 1 と No. 2 の NQR スペクトルと  $1/T_1T$  の温度依存性。黒丸が No. 1、白丸が No. 2 の結果を示す。2 つの試料は  $x$  が僅かに違うが NQR スペクトル、 $1/T_1T$  の温度依存性に  $x$  の変化に起因する違いは見られない。

まず Na 濃度 ( $x$ ) 依存性について調べるために、No. 1 と僅かに  $x$  が違う試料 No. 2 において NQR を行った。ICP-AES の結果 No. 1 と No. 2 の  $x$  はそれぞれ 0.348 と 0.339 である。また DC 帯磁率測定から求まる  $T_c$  はほぼ等しく No. 1 では 4.7 K、No. 2 では 4.6 K であった。それぞれの

試料における NQR スペクトルと  $1/T_1T$  の温度依存性を図 28 に示す。No. 2 の結果は共鳴周波数、 $T_c$  以上での  $1/T_1T$  の増大、 $T_c$  以下での  $1/T_1 \propto T^3$  の振る舞いなど No. 1 で見られた特徴的な振る舞いをよく再現している。ただ、 $T_c$  直上の  $1/T_1T$  の振る舞いだけ若干異なる。 $x$  によって Co の価数が増え、ドーピング量を調節することにより  $T_c$  が変化するという報告があり [34]、 $T_c$  直上の振る舞いが  $x$  の変化で説明される可能性も考えられる。しかし、ICP-AES により求められた  $x$  の値は参考文献 [34] で報告されたドーム型の超伝導相において  $T_c$  の変化が 0.1 K 以下の領域に収まっている。従って  $T_c$  の変化は  $x$  の違いによって説明することは出来ない。これまでの結果から  $1/T_1T$  の増大は水の濃度によって非常に敏感に変化することが明らかになっているので  $T_c$  付近の変化は、結晶水の濃度 ( $y$ ) の違いによって説明できる。 $T_c$  が低い試料 No. 2 の方が  $1/T_1T$  の増大が小さいので 3.2.2 における結果と定性的に矛盾していない。

様々な  $y$  の値を持つ 8 種類の試料について NQR 測定を行った。全ての試料のスペクトルを図 29 に示す。どの試料も超伝導を示す BLH と同じ結晶構造をしているので Na 層の乱れは  $\text{H}_2\text{O}$  層に遮

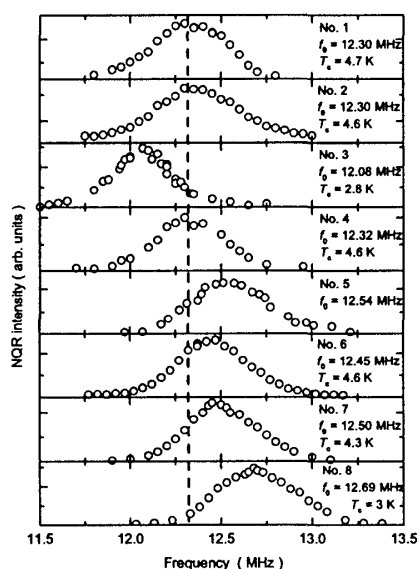


図 29: 全ての試料の NQR スペクトル。縦の破線は 12.3 MHz を示す。この周波数からずれるほど  $T_c$  は低い。高いほうにずれた試料では磁気転移が観測される。

蔽されており、スペクトルは対称的である。図 29 を見ると試料 No. 1、2、4 はほぼ同じ  $T_c$  を持つことに対応して、ほぼ同じ周波数で共鳴が起こっていることが分かる。しかし、No. 3 の試料では NQR 共鳴周波数が有意に小さくなっている。この周波数は No. 1 に脱水と水和を施した試料 (BLT) とほぼ同じであり、 $T_c$  が低い試料の NQR 信号も再現性よく観測されることが確認される。

試料 No.5、6、7、8 では NQR 共鳴周波数  $f_Q$  は最も  $T_c$  の高い No. 1 よりも大きい。ここまでの結果からは  $f_Q$  が大きいほど  $T_c$  が高いことが予想されるが、No. 6、7、8 では No. 1 よりも  $T_c$  は低く、No. 5 では超伝導転移自体が観測されていない。従って超伝導転移は  $f_Q$  が  $\sim 12.3$  MHz であるときに最も高い温度で起こり、12.3 MHz からずれると  $T_c$  は下がることが明らかになった。それぞれの試料の  $1/T_1T$  や NQR スペクトルの温度依存性を測定することにより、 $f_Q$  が 12.3 MHz より高い試料と低い試料では低温の磁気的性質が異なっていることを示した。以下に低温の磁気的性質について考察をするが、ここで NQR 共鳴周波数が試料の性質を特徴付けるよいパラメーターとなってい



ることを強調しておく。

それぞれの試料において  $1/T_1$  の測定を行った。その結果を図 30 に示す。比較のため No. 1 から

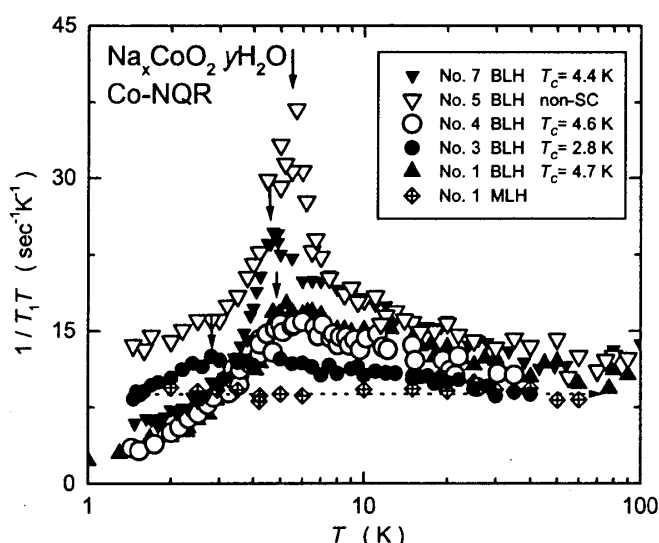


図 30:  $1/T_1T$  の試料依存性。それぞれの試料を示す記号は図中に示す。No. 5 では 5.5 K において磁気転移に起因する異常が観測された。図中の矢印はそれぞれの試料における  $T_c$  を表す。

水を抜いた MLH の結果も合わせて示してある。 $1/T_1T$  の温度依存性には特に常伝導状態において大きな試料依存性が見られる。 $f_Q$  が大きくなるに従って MLH では温度依存性が無くコリンハの関係を満たしていた  $1/T_1T$  の振る舞いに温度依存性が現れる。 $f_Q = 12.54$  MHz で超伝導転移を示さない No. 5 の試料では 10 K 以下から  $1/T_1T$  の値が急激に増大し、5.5 K において磁気転移に起因する発散を示す。従って 100 K 以下において  $1/T_1T$  が増大する振る舞いは磁気揺らぎの成長によるものであると考えられる。磁気転移を示さない試料においても 10 K 以上の  $1/T_1T$  の温度変化は磁気秩序を起こす No. 5 と一致していることから超伝導を示す試料における  $1/T_1T$  の値の増大も磁気揺らぎによって起こっていることが示唆される。 $f_Q < 12.5$  MHz の試料では  $T_c$  における  $1/T_1T$  の値が大きいほうが  $T_c$  が高いことは 3.2.2 で明らかにした。従って大きな磁気揺らぎが存在するほうが超伝導が安定に存在できると考えられる。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の超伝導は磁気揺らぎを対形成の引力に使った異方的超伝導である可能性が高い。

磁気転移を示す No. 5 と  $T_c$  が最も高い No. 1 の中間の  $f_Q$  を持つ No. 6, 7 では磁気転移による顕著な異常は見られないが、No. 1 に比べて  $T_c$  付近における  $1/T_1T$  の値は大きく、より磁気揺らぎが成長していることを示す。 $T_c$  以下の  $1/T_1$  の温度依存性は  $T^3$  に比例しており、異方的超伝導ギャップの影響を受けていることが分かる。超伝導転移温度を測定するために、No. 6 の試料において NQR 測定に用いたコイル、温度計と同じものを使用し、帯磁率測定を行ったところマイスナー効果が観測される温度は  $1/T_1T$  に異常が観測される温度とは異なっていた。No. 6 の  $T_c$  付近における  $1/T_1T$  と AC 帯磁率を比較して図 31 に示す。 $s$  波超伝導においてコヒーレンスピークが存在する場合、特に磁気揺らぎ等によりコヒーレンスピークが小さいときに  $T_c$  と  $1/T_1T$  が減少し始める温度は一見異なるように見えるが、この場合  $T_c$  以下で  $1/T_1T$  は一度増加するので、 $1/T_1T$  が減少し始める温度は  $T_c$  よりも低くなければならない。今回の結果を見ると  $1/T_1T$  は  $T_c$  以上の温度から減少し

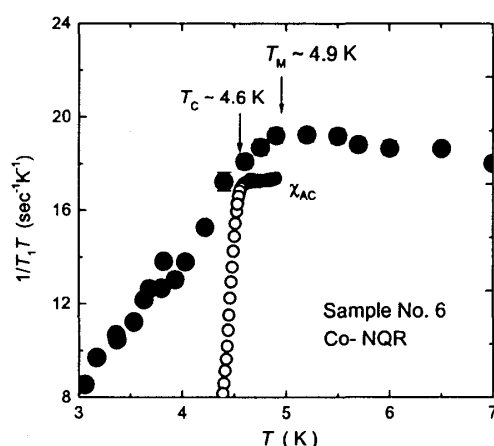


図 31: No. 6 の  $1/T_1T$  と  $\chi_{AC}$ 。  $T_c$  と  $1/T_1T$  に見られる異常の起こる温度  $T_M$  にずれが見られる。  $\chi_{AC}$  の測定は Co-NQR 測定に使ったコイルと温度計をそのまま使用している。  $T_c$  以下で  $1/T_1$  は  $T^3$  に比例しており、超伝導ギャップの影響を受けていることが分かる。

始めているのでコヒーレンスピークの存在により  $T_c$  からずれたとは考えられない。 No. 5 に見られる磁気転移温度  $T_M$  が  $T_c$  と非常に近いこと、そして No. 6 では  $1/T_1T$  の増大が No. 5 に次いで大きいことから  $T_c$  より高い温度に見られる  $1/T_1T$  の減少は弱い磁気異常と関係していると考えられる。しかし、これまでのところ No. 6 において内部磁場は観測されていない。秩序モーメントが非常に小さい場合には内部磁場の情報が NQR スペクトルの線幅に隠されて NQR 測定では観測できない。一方、2層の  $\text{H}_2\text{O}$  層に挟まれた Na サイトでは電場勾配が小さいので、Na-NMR 信号の線幅は 10 Oe 程度と非常に鋭い。従って No. 6 の Na-NMR 信号を観測することにより数 10 Oe 程度の微弱な内部磁場でも検出できる。しかし Na 核は超伝導を担っている Co の 3d 電子との結合が非常に弱いため、試料中に均一に出た内部磁場を検出することは出来ても超伝導の信号は捕らえられないという問題点もある。このため、Na-NMR からでは超伝導相と磁気相が共存しているのか相分離しているのかを見分けることが出来ないと考えられる。H 核もプローブの候補であるが、複数サイトあること、結晶外の水もあることなどの問題点がある。この系における磁気秩序と超伝導の関係は今後解決すべき重要な問題の 1 つである。

### 3.3 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における磁気秩序状態

#### 3.3.1 内部磁場の見積もり

磁気秩序を示す試料 No. 5 において秩序状態の内部磁場を見積もるために全ての遷移の NQR スペクトルを測定した。磁気転移温度  $T_M$  以上 (8 K) と最低温 (1.5 K) のスペクトルを図 32 に示す。NMR 受信機の性能上 3 MHz 以下の測定は行えなかった。最低温では内部磁場によるスペクトルの分裂が観測された。特に  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  の遷移において顕著な分裂が見られる。最低温における内部磁場の影響を受けたスペクトルは 1.2.5 で議論した電場勾配が非対称性パラメーター  $\eta$  を持ち、面内方向に磁場が出ている場合のスペクトルによって再現される。300 Oe の内部磁場が面内方向に出

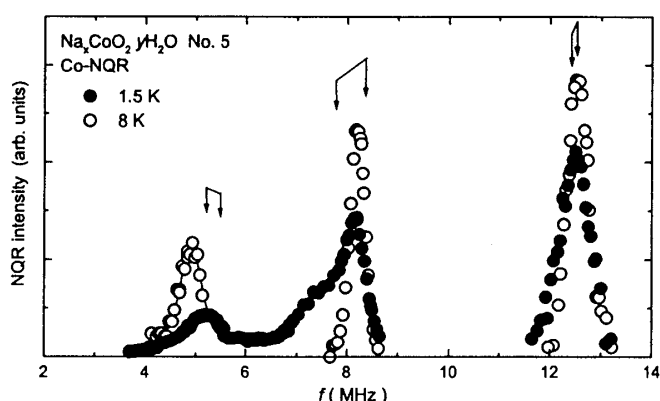


図 32: No. 5 の NQR スペクトル。  $m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2, \pm 5/2 \leftrightarrow 3/2, \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  の全ての遷移を 8 K と 1.5 K において測定した。1.5 K において内部磁場によるスペクトルの広がりが見られる。矢印は 300 Oe の内部磁場が面内方向に出たときのスペクトル位置を示す

たと仮定したときのピーク位置を図 32 中に矢印で示す。 $\nu_Q$  と  $\eta$  は 8 K のスペクトルから求めたものを用いた。1 MHz 以下にも  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  の遷移による NQR 信号が出ることが計算から予想されるが、周波数が低すぎるために測定することは不可能であった。その他の矢印は 1.5 K のピーク位置とよく一致しており、300 Oe 程度の面内磁場が出ているという仮定の正当性を示す。 $\eta$  がある場合、内部磁場の方向が  $c$  軸方向であると仮定しても  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  の遷移が最も大きく分裂するが、このとき遷移確率から見積もられるスペクトル強度は等しく、対称的に分裂する。一方、面内磁場を仮定すると  $5/2 \leftrightarrow 3/2$  の遷移と  $-3/2 \leftrightarrow -5/2$  の遷移の遷移確率は異なるので、非対称的な分裂をする。今回の結果は非対称的な分裂をしており、面内方向に内部磁場が出ていることを支持する。

以上の考察からこの試料の磁気秩序状態中では Co サイトにおいて 300 Oe 程度の内部磁場が面内方向に出ていることが明らかになった。Michioka *et al.*[36] による面内方向ナイトシフトの  $K - \chi$  プロットから面内方向の結合定数は  $20 \text{ kOe}/\mu_B$  と見積もられているので、秩序モーメントは  $0.015 \mu_B$  程度と非常に小さい。このように小さなモーメントが秩序している場合試料全体の秩序ではなく部分的な秩序状態が実現している可能性が懸念されるので、次に  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  のスペクトルの温度変化から試料全体における一様な秩序状態にあることを示す。

### 3.3.2 磁気秩序状態の解析

最もスペクトル強度の強い  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  の遷移によるスペクトルの温度変化を測定した。図 33 に各温度におけるスペクトルを示す。5 K 以下では線幅の広がりが見られた。また  $T_M$  に最も近い 5 K において他の温度に比べてスペクトル強度が弱くなることが明らかになった。そこでさらに詳細なスペクトル強度の温度依存性を測定した。結果を図 34 に示す。縦軸はスペクトル強度  $I$  に温度を掛けた量  $I \times T$  である。2.2.1 で述べたとおり通常スペクトル強度は温度に逆比例するので  $I \times T$  は温度に依存しない。ところが、この試料では 5.5 K 付近で  $I \times T$  が減少する。これは磁気転移点近傍の臨界揺らぎにより、 $T_1$  が短くなったためである。従って転移点から離れることにより、 $T_M$  以下十分低温では  $T_M$  以上において観測される  $I \times T$  の値まで回復している。この場合とは対照的に、大きな磁気モーメントの秩序によりスペクトルが全く別の周波数に移動したり、線幅が広がって見えな

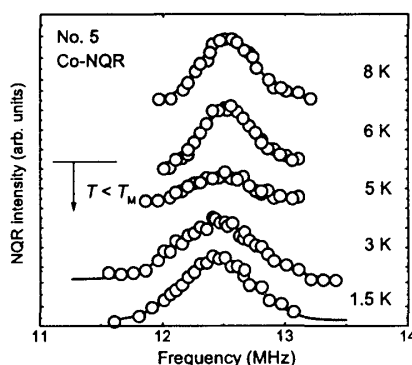


図 33: NQR スペクトルの温度変化。5 K 以下では線幅の広がり観測される。また、5 K 付近ではスペクトル強度が弱まる。

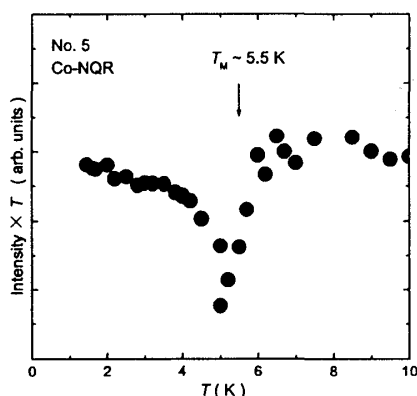


図 34: スペクトル強度の温度変化。縦軸はスペクトル強度  $I$  に温度を掛けた量  $I \times T$  である。磁気転移温度  $T_M$  付近で一度強度は弱まるが、最低温では  $I \times T$  が高温での値に等しくなるまで回復する。

なくなってしまうたりした場合、 $T_M$  以下でスペクトル強度は回復しない。図 34 の結果は試料全体に小さなモーメントの秩序が起こったことによりスペクトルは動かず僅かに広がっただけであることを示している。線幅の広がりやスペクトルの半値幅を調べるにより明らかになる。各温度における半値幅を図 35 に示す。 $T_M$  直下において磁気秩序に伴い半値幅は  $\{1 - (T/T_M)\}^2$  に比例して増加する。これは内部磁場が平均場として理解されることを示しており、秩序モーメントが試料内に均一に分布していることを示唆する。

最後にバルク帯磁率の結果を図 36 に示す。横軸は対数表示である。バルク帯磁率にも 5.5 K において異常が見られている。静帯磁率でも NQR の結果と同じ温度で異常が見られることは、転移温度の周波数依存性が無いことを示しており、ガラス的な秩序状態ではないことを示唆する。 $m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  の遷移のスペクトルが明確な構造を持って分裂することもこの物質における秩序状態がガラス的でないことを示している。ガラス転移を起こした場合スペクトルに構造は現れず、広がるだけである。通常の反強磁性転移では磁化率は  $T_M$  付近でピークを持つが、この物質では  $T_M$  以下でさらに増加する振る舞いが観測された。しかし、強磁性転移に見られるような帯磁率の発散は観測されていない。また、 $M - H$  曲線から見積もられる残留磁化も非常に小さいので、単純な強磁性とは考えられない。この物質における磁気状態の性質はまだ明らかになっていないが、Co がフラ

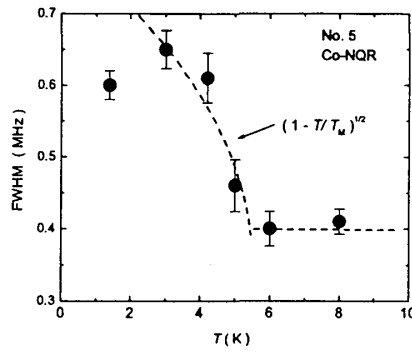


図 35: スペクトルの半値幅の温度変化。 $T_M$  以下で内部磁場による広がりが観測される。広がり方は  $\{1 - (T/T_M)\}^2$  に比例しており、内部磁場の分布が平均場で近似できることを示す。

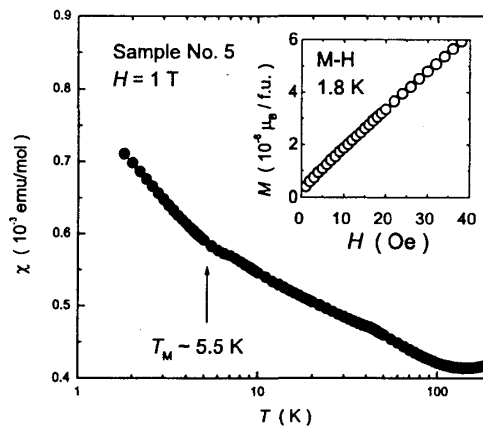


図 36: 帯磁率の温度変化。 $T_M$  において異常が見られる。挿入図は最低温における  $M - H$  曲線である。低い磁場においても自発磁化による残留磁化は見られていない。

ストレーションを内在する 2 次元 3 角格子を形成しているために反強磁性揺らぎは成長しにくいことを考えると、インコメンシュレートな反強磁性、特に  $q \sim 0$  に大きな振幅を持つ強磁性に近い揺らぎが存在する可能性が高いと考えられる。

### 3.4 共鳴周波数をパラメーターとした相図の作成

NQR 共鳴周波数  $f_Q$  が各試料の性質と密接に関係していることに着目して、 $f_Q$  をパラメーターとした相図を作成した。今回作成した相図を図 37 に示す。3.2.3 で述べたとおり  $f_Q$  の増加に伴って超伝導相から磁気秩序相へと移り変わっていることが分かる。相境界付近における磁気転移温度は超伝導転移温度と非常に近いという特徴を持つ。通常の電子・フォノン相互作用を利用した  $s$  波超伝導体では磁気不安定点近くの磁気揺らぎがあるとき超伝導転移は抑えられ、 $T_c$  は下がる。ところが、図 37 の相図においては逆に磁気的不安定な近傍において最も高い転移温度を示す。この結果からもこの物質における超伝導は磁気揺らぎを対形成の引力に利用した異方的超伝導である可能性が高い。

これまでに銅酸化物高温超伝導、重い電子系超伝導、有機超伝導において磁気相と超伝導相が隣接することが確認されている [38]。重い電子系超伝導では  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CeRhIn}_5$  などで、圧力をパラメーターとした相図において、反強磁性の磁気秩序温度  $T_N$  以下で超伝導転移が確認されてい

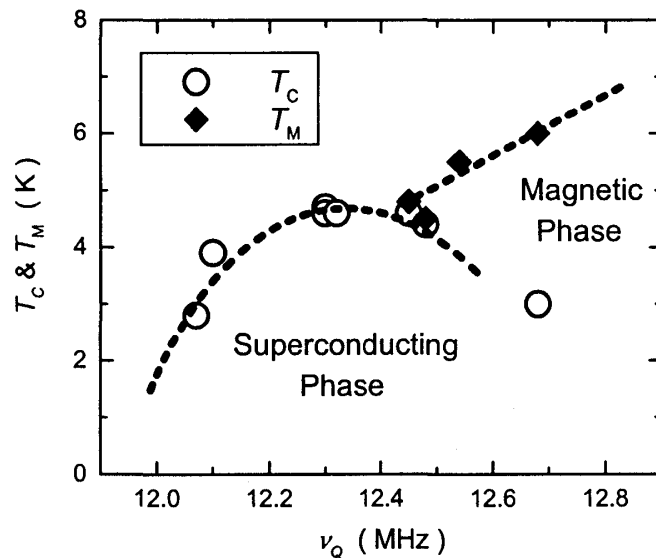


図 37:  $\nu_Q$  をパラメーターとした相図。黒四角は磁気転移温度  $T_M$  を、白丸は超伝導転移温度  $T_C$  を示す。点線は測定点を結ぶ目安である。

る。この系では内部磁場により分裂した信号において超伝導ギャップが観測されており、磁性と超伝導の共存状態が実現していると考えられる [39]。これとは対照的に、有機超伝導では磁気相と超伝導相は 1 次転移的につながっており、内部磁場によって分裂した信号には超伝導ギャップの影響は現れない。従って有機超伝導では磁気相と超伝導相の相分離が起こっていると考えられる [40]。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  においても No. 6、7、8 の試料では磁気転移温度以下において超伝導の信号が観測されており、磁気相と超伝導相が共存の状態、または相分離の状態にあることを示す。 $1/T_1$ 、NQR スペクトルの測定において明確な磁気転移を示す No. 8 では No. 6 と同様の AC 帯磁率測定により、 $T_M$  以下でマイスナー効果による異常が観測される (図 38)。 $T_C \sim 3 \text{ K}$  以下で超伝導状態になると考えられるが、 $1/T_1$  の温度依存性には  $T_C$  以下においても超伝導ギャップの影響は見られていない。超伝導の体積分率が小さい場合、超伝導状態にある部分からの信号は磁気秩序した部分からの信

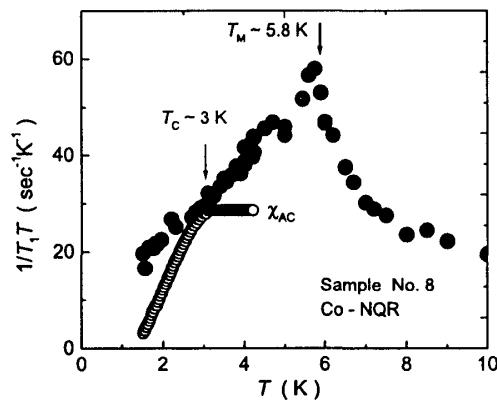


図 38: No. 8 の  $T_M$ 、 $T_C$  付近における  $1/T_1 T$  と  $\chi_{AC}$  の温度依存性。 $1/T_1 T$  には  $T_M \sim 6 \text{ K}$  で磁気秩序に起因する異常が見られる。一方  $\chi_{AC}$  にはマイスナー効果の影響が  $T_C \sim 3 \text{ K}$  から見え始めている。

号に隠されて観測できないことがある。このときは相分離の状態が実現していると考えられる。DC 帯磁率測定などにより、この試料における超伝導の体積分率を求める必要がある。

最後に NQR 共鳴周波数  $f_Q$  の物理的意味について考察する。3.2.1 に述べたとおり  $f_Q$  の変化は主に  $\nu_Q$  の変化に依存している。 $\nu_Q$  は  $c$  軸方向の電場勾配  $V_{zz}$  に比例しており、 $\text{CoO}_2$  層が  $c$  軸方向に圧縮されることにより増大する。従って  $f_Q$  の増加は  $\text{CoO}_2$  層の圧縮に対応させることが出来、 $\text{CoO}_2$  層の歪が大きくなることによって磁気揺らぎが成長すると考えられる。

磁気揺らぎの起源は、結晶の歪みによる電子構造の変化について考察をすることで明らかになる。Co の  $3d$  電子は結晶場によって分裂した  $a_{1g}$  軌道 ( $\Gamma$  点まわりの大きなフェルミ面を形成) と  $e'_g$  軌道 ( $K$  点まわりの 6 つのホールポケットを形成) に入る。 $\text{CoO}_2$  層が歪まされることで結晶場分裂の幅は広がるが、これにより  $K$  点まわりの 6 つのホールポケットの面積が大きくなることでバンド計算から予測されている [41]。 $\text{CoO}_2$  層の歪みは 2 種類あるフェルミ面の割合を変化させると考えられるので、 $f_Q$  の変化は結局この 2 種類のフェルミ面の割合の変化と対応させることができる。 $f_Q$  が大きくなると  $e'_g$  バンドの割合がより大きくなることから、超伝導、磁気秩序を起こしている揺らぎは  $e'_g$  バンドに起因していると考えられる。 $e'_g$  バンドが小さなホールポケットであることにより、バンド内のネスティングを考えると小さな波数  $q$  を持った揺らぎが増大する。このシナリオに従って  $q=0$  付近にピークを持つ強磁性的な揺らぎが発達すると、スピン 3 重項超伝導が誘起されやすいと考えられる。しかし、実際には超伝導転移以下における Co ナイトシフトの減少からスピン 1 重項超伝導の可能性も示唆されており [17]、揺らぎの性質についてはさらに研究が必要である。

## 4 まとめ

本研究において  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の Na-NMR を行い、以下に挙げることを明らかにした。

- 220 K 付近において Na イオンの秩序による 1 次構造相転移が存在すること。
- 100 K 以下における磁気揺らぎが強磁性的であること。さらに、低温まで発達し続ける強磁性的な揺らぎがバルク帯磁率に見られる、キュリー・ワイス的な温度依存性の原因であることを明らかにした。
- 4 K 以下で反強磁性的な揺らぎも発達し始めること。また、この反強磁性揺らぎは中性子散乱実験によって明らかになった面間方向の揺らぎに対応していることを示唆した。

1 K 以下までの測定、または 10 T 以上の高磁場下での測定により低温でフェルミ液体状態を観測することは今後の課題である。また、0.75 の組成で起こる磁気秩序の起源を探るため試料の  $x$  依存性の測定も今後の課題である。

次に  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の Co-NQR を行い、以下に挙げることを明らかにした。

- $1/T_1T$  において  $T_c$  以下にコヒーレンスピークが見られず、 $T_c$  直下から  $1/T_1T$  の値は減少し始め、1 K 程度まで  $1/T_1 \propto T^3$  の温度依存性を示すが、その後  $T$  に比例する振る舞いに移行することを明らかにした。これらの結果からこの物質における超伝導が異方的超伝導として理解されることを示した。
- 脱水、水和の過程を行うことにより、この物質における試料依存性が水の濃度  $y$  に依存していることを明らかにした。また、水が十分に導入されている試料では  $T_c$  付近における  $1/T_1T$  の値の

増大が大きく、この増大は  $y$  の値に敏感に反応すること、そして  $1/T_1T$  の増大が大きい試料では  $T_c$  が高いことから、この増大が超伝導性と密接に関連していることも示した。

- 水の濃度が異なる8種類の試料のNQR測定を行い、超伝導を示す水2層構造と同じ結晶構造を持つ試料において磁気転移が起こることを発見した。さらにそれぞれの試料の基底状態がNQR共鳴周波数によって決まっていることを明らかにした。NQR共鳴周波数をパラメーターに取った相図から超伝導相は磁気相と隣接しており、この物質の超伝導が磁気臨界点近傍の揺らぎによって起こる異方的超伝導であることを示唆した。
- 磁気秩序を起こすNo. 5のNQRスペクトルの解析によりこの試料では秩序状態において300 Oe程度の内部磁場が面内方向に出ていることを明らかにした。また、スペクトル強度、線幅の温度依存性からこの試料における磁気秩序が試料全体で均一に起こっていることも明らかにした。No. 8も同じく磁気秩序を起こすが、この試料では3 Kでマイルスナー効果によるAC帯磁率の変化から超伝導も起きていることを示した。この試料においては  $1/T_1$  に超伝導の兆候が見られないことから磁気相と超伝導相は相分離していることが示唆される。
- NQR共鳴周波数が  $\text{CoO}_2$  層の厚みに関係していることから  $f_Q$  の変化は結晶場の変化を経て2種類あるフェルミ面の割合の変化と読みかえられる。NQR共鳴周波数の増加が  $e'_g$  バンドに起因する6つのホールポケットの割合の増加と対応しており、この場合に重要となる磁気揺らぎは  $q \sim 0$  に大きな振幅を持つと考えられる。

本研究から示される  $e'_g$  に起因するフェルミ面が生む強磁性に近い磁気揺らぎが存在する場合、スピン3重項超伝導体が実現していることが予想されるが、Coナイトシフトの実験などとは矛盾点もある。この問題を解決することが今後の課題である。

## 5 謝辞

本研究において非常に興味深いテーマを与えてくださった前野悦輝教授に感謝いたします。そして他研究室でありながら試料、装置など様々な面からサポートしていただき、また大変有益な議論、助言をしていただいた吉村一良教授に感謝いたします。興味深い性質を示す試料を惜しみなく提供していただいた物質・材料機構の桜井裕也さんに感謝いたします。桜井さんに提供していただいた試料なくして本研究は成り立ちませんでした。

実験技術から、物理的なもの見方まで幅広くご指導いただいた石田憲二助教授に感謝いたします。忙しい中夜遅くまで実験に付き合ってください、多くのことを学びました。また、石田先生にはプライベートでもお宅に招待していただくなど、大変お世話になりました。これからもご迷惑をかけることがあるかと思いますが、よろしく願いいたします。

前野先生、石田先生を始め、固体物理学研究室のスタッフである中辻知講師、矢口宏助手には折に触れて非常に有益な議論をしていただきました。北川健太郎さんには1年先輩とは思えないほど、実験技術を始め有益な助言をたくさんいただきました。また実験のほとんどにおいて北川さんが開発した高性能スペクトロメーターには大変お世話になりました。固体物理学研究室の多くの先輩、後輩方、同学年の齋藤将史君、滝沢恵一君、米澤進吾君とは公私に亘り有意義な時間を過ごさせていただきました。ここに皆様への感謝の意を表したいと思います。



## 参考文献

- [1] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [2] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [3] M. Siga, K. Fujisawa, and H. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1329 (1993).
- [4] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- [5] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nature* **423**, 425 (2003).
- [6] N. P. Ong, and R. J. Cava, *Science* **305**, 1647 (2004).
- [7] S. Y. Li, L. Taillefer, D. G. Hwathorn, M. A. Tanatar, J. Paglione, M. Sutherland, R. W. Hill, C. H. Wang, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 056401 (2004).
- [8] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13397 (2000).
- [9] M. Z. Hasan, Y.-D. Chuang, C. Qian, Y. W. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A. V. Fedorov, R. Kimmerling, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N. S. Rogado, M. L. Foo, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246402 (2004).
- [10] H.-B. Yang, S.-C. Wang, A. K. P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J. C. Campuzano, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246403 (2004).
- [11] H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A. K. P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, A. V. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding, *cond-mat/0501403*.
- [12] A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. A. Tennant, D. Prabhakaran, L. M. Helme, and C. D. Frost, *Phys. Rev. B* **69**, 092302 (2004).
- [13] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D. A. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda, *cond-mat/0410457*.
- [14] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, H. Ssakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn* **73**, 2963 (2004).
- [15] H. Ikeda, Y. Nishikawa, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 17 (2004).
- [16] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 430 (2005).
- [17] Y. Kobayashi, M. Yokoi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 2453 (2003).
- [18] W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, R. Kadono, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **70**, 134508 (2004).
- [19] H. Sakurai, S. Takenouchi, N. Tsujii, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2081 (2004).
- [20] T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Apply. Phys. Lett.* **79**, 1480 (2001).

- [21] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, and E. Takayama-Muromachi, *Chin. J. Phys.* in print.
- [22] M. L. Foo, R. E. Schaak, V. L. Miller, T. Klimczuk, N. S. Rogado, Y. Wang, G. C. Lau, C. Craley, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Solid State Commun.* **127**, 33 (2003).
- [23] J. D. Jorgensen, M. Avdeev, D. G. Hinks, J. C. Burley, and S. Short, *Phys. Rev. B* **68**, 214517 (2003).
- [24] L. R. Mukhamedshin, H. Allooul, G. Collin, and N. Blanchard, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167601 (2004).
- [25] H. von Löhneysen, *J. Phys. Cond. Matt.* **8**, 9689 (1996).
- [26] J. L. Gavilano, D. Rau, B. Pedrini, J. Hinderer, H. R. Ott, S. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **69**, 100404 (2004).
- [27] S. P. Bayrakci, L. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer, *cond-mat/0410224*.
- [28] T. Fujimoto, G. Zhen, Y. Kitaoka, R. L. Meng, J. Cmaidalka, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 047004 (2004).
- [29] J. W. Lynn, Q. Huang, C. M. Brown, V. L. Miller, M. L. Foo, R. E. Schaak, C. Y. Jones, E. A. Mackey, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **68**, 214516 (2003).
- [30] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [31] K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3041 (2003).
- [32] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2069 (2004).
- [33] C. J. Milne, D. N. Argyriou, A. Chemseddine, N. Aliouane, J. Veira, S. Landsgesell, and D. Alber, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247007 (2004).
- [34] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, and R. J. Cava, *Nature* **424**, 527 (2003).
- [35] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioke, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* ,in print.
- [36] C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, *cond-mat/0403293*.
- [37] G. Knebel, M.-A. Méasson, B. Salce, C. Aoki, D. Braithwaite, J. P. Brison, and J. Fouquet, *J. Phys. Cond. Mat.* **16**, 8905 (2004).
- [38] T. Moriya, and K. Ueda, *Advances in Physics*, **49**, 555 (2000).
- [39] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. Lett.* **91** 137001 (2003).
- [40] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmmigué, and P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **85** 5420 (2000).
- [41] H. Ikeda *et al.*, unpublished work.