

パイロクロア型遷移金属酸化物 $Cd_2Re_2O_7$ の超伝導と磁気相関

Superconductivity and Magnetic Correlations in Transition-Metal Oxide $Cd_2Re_2O_7$ with Pyrochlore Structure

大学院理学研究科化学専攻 吉村一良

Kazuyoshi Yoshimura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

強相関電子系の中でパイロクロア型磁性化合物は、スピンや電荷のフラストレーションが大きいことで注目されている。正四面体の頂点共有ネットワークによって成り立っているパイロクロア格子の格子点上に反強磁性スピンが存在したときに現れる強い磁気フラストレーションの効果で磁気秩序が消失する現象が数多く見出され、またその際に軌道秩序等の量子効果によってスピン・一重項状態が実現されることも大いに期待されている。このようなパイロクロア化合物が金属伝導を示す場合、その大きな磁気フラストレーションを用いて超伝導になることが予想され、最近 $Cd_2Re_2O_7$ というパイロクロア型酸化物が超伝導を示すことが初めて見出された[1, 2]。約 1K と低い転移温度 T_c にも関わらず、この超伝導化合物は、スピンフラストレーション系としての磁性との関連で非常に注目を集めている。ここではこの超伝導体に関する最近の研究を紹介したい[1, 3]。

1. 1 パイロクロア化合物

パイロクロア型酸化物は、結晶学的には $A_2B_2O_6O'$ で表される。A サイトは、アルカリ土類イオンや希土類イオンが占め、B サイトは、3d, 4d, 5d 遷移金属イオンが占めることが多い。パイロクロア型には数多くの酸化物が属し、それらの化合物の中には、金属的挙動を示すものから絶縁体まで物性は多岐にわたっている。特に、 $Tl_2Mn_2O_7$ は巨大磁気抵抗効果を示すこと[4]で知られ、 $Tl_2Ru_2O_7$ [5]や $Cd_2Os_2O_7$ [6]は、金属絶縁体転移を示すことで知られている。このようにパイロクロア型酸化物は、興味深い物性を示す物質が多く存在しているにもかかわらず、近年になるまで詳細な研究は行われてこなかった。

大半のパイロクロア型酸化物は、立方晶(空間群 $Fd3m$)に属し、 BO_6 八面体がジグザグに頂点共有で繋がり、三次元的なネットワークを形成する。 AO_2 単位構造がその間隙に挿入される格好になっている。その様子を図 1 .(a)に示す。パイロクロア型酸化物の大きな特徴は、A サイト、B サイトともに、正四面体が頂点共有で結合した三次元ネットワーク構造である、いわゆる“パイロクロア格子”となっていることである。図 1 .(b)に B サイトのみを図示した。A サイトを非磁性イオンが、B サイトを磁性イオンが占め、かつ、磁性イオン間に反強磁性的相互作用が働くときには、スピン間にフラストレーションが生じる。このように幾何学的なスピン配置に基づくフラストレーションを、特別に“幾何学的フラストレーション (Geometrical Frustration)”と呼ぶ。このようなフラストレーションをもつ系では、基底状態のエネルギー縮退度が非常に高く、その縮退を解くために新奇な基底状態、例えば、

スピン 1 重項状態(スピン液体状態), 重い電子系の振舞などが出現する可能性がある .

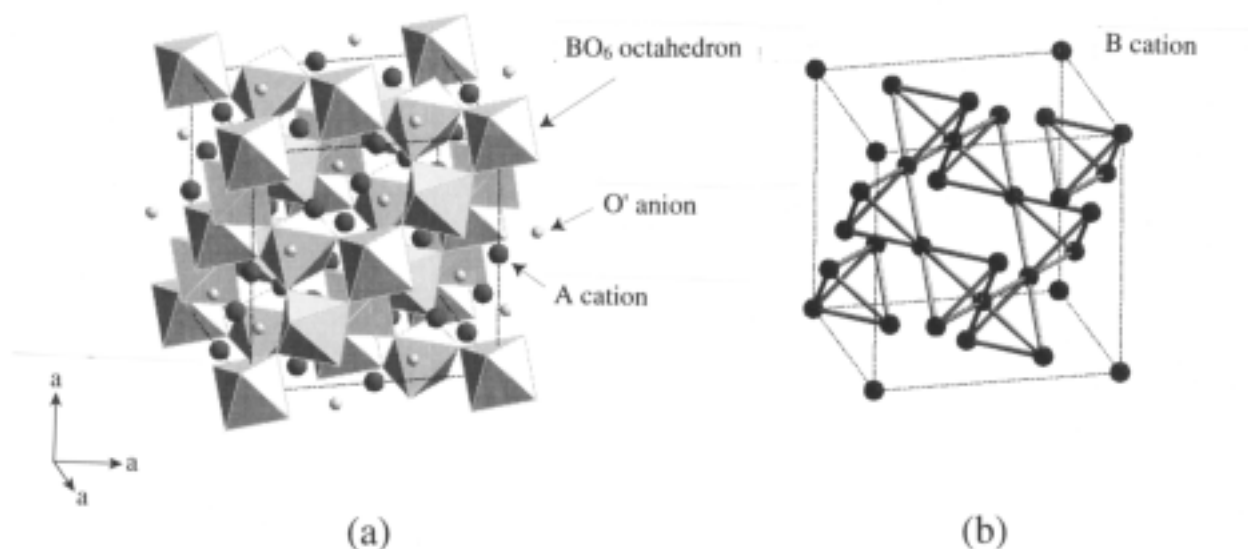


図 1 . (a) 立方晶パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ の結晶構造 . (b) B カチオンのパイロクロア格子 .

C15 Laves 相金属間化合物 YMn_2 では, スピン液体状態が実現しているとされている[7] . スピネル型バナジウム酸化物 LiV_2O_4 においては, 酸化物で初めて, 低温において重い電子状態が観測されたが, バナジウムのパイロクロア格子の磁気的なフラストレーションが原因であると議論されている[8] . 元来, 局在電子系において盛んに研究が行われてきたパイロクロア格子系であるが, このように, 遍歴電子系においてもフラストレーション効果が重要であることが示唆される .

1. 2 $Cd_2Re_2O_7$ の超伝導

$Cd_2Re_2O_7$ は, 1965 年に Donohue らが合成を行い低温(4.2K)まで金属的挙動を示すことが見出され[9], 1979 年に Blacklock らにより低温 2K までの比熱測定から電子比熱係数が $13.3 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ であること[10]が報告されていた . ごく最近, 我々は $T_c=1.1 \text{ K}$ において超伝導性を発現することを見出した[1] . 抵抗率の磁場依存性を測定し決定した上部臨界磁場は 0.8 T であり, その T_c 直下における H_{c2} の温度依存性からクーパ対を形成している準粒子の有効質量はかなり重くなっていることが明らかになってきた . この重い電子系的振る舞いは, スピン(または電荷)フラストレーションに起因するものと考えられる . 更に, この物質では正常状態の振る舞いも異常であることが明らかになってきた . 現在まで, 3d 遷移金属のパイロクロア酸化物は比較的数量多く研究が行われてきたが, 4d・5d 遷移金属酸化物の場合については, 金属伝導を示す強相関電子物性の基礎的研究の例はあまりなく, 我々の $Cd_2Re_2O_7$ の研究がパイロクロア系での初めての超伝導の発見であった[1, 2] .

また, $Cd_2Re_2O_7$ では帯磁率 と電気抵抗率 が $T^*=200\text{K}$ で異常を示しており正常状態での温度依存性において異常な振る舞いが現れている[1, 3] . 我々は, 他の金属的なパイロクロア型酸化物である $Pb_2Ru_2O_7$, $Bi_2Ru_2O_7$ についての NMR 実験から, パウリ常磁性を示し遍歴性の強いこれらの化合物にあっても, 反強磁性的なスピン揺らぎの増強が観測されることを見出した[11] . このスピン揺らぎの増強が金属的なパイロクロア型酸化物である $Cd_2Re_2O_7$ においても観測されうることを期待し, また, 電子状態を微視的に明らかにする目的で ^{111}Cd 核の NMR を用いた研究を行った . その結果として, この常伝導状態での異常な振る舞いは, パイロクロア格子が 4 量体を形成しスピン自由度が失われる相転

移であることが最近明らかになってきた。また、 T^* 以上で反強磁性的な磁気フラストレーション効果が大きく現れていること、 T^* 以下で反強磁性的フラストレーションが解消され強磁性的なスピン揺らぎが観測されること（Cd核のNMR測定によって）が明らかになってきており、超伝導発現機構と密接な関係があると考えられ注目されている[3]。

本稿では、その結果を中心に、この系の超伝導について説明し、さらに常伝導領域での磁気相関の異常な振る舞いについて述べたい。本研究で試料合成は固相反応法で得られた多結晶試料をもとに、化学輸送法を用いて単結晶育成を行い成功している。試料の評価および結晶構造解析として粉末X線回折による相同定、電子線回折・電子顕微鏡による構造観察を行った。巨視的な電子物性測定として電気抵抗測定・磁化率測定を直流四端子法・量子磁束計を用いてそれぞれ行った。さらに微視的な電子状態の測定手段として ^{111}Cd 核の核磁気共鳴（NMR）を行った。

2. 研究結果

2. 1 試料合成

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の多結晶試料は、固相反応法によって合成を行った。まず、 Re_2O_7 (250 で昇華, 融点=297) ,および, 金属 Re (融点=3180)の粉末を石英管中に真空封入し, 200 の熱処理を行い, $3\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} \rightarrow 7\text{ReO}_3$ の固相反応によって, 原料の ReO_3 (400 で分解)を得た。次に, $2\text{CdO} + 5/3\text{ReO}_3 + 1/3\text{Re}$ の固相反応により, 出発原料である CdO, Re 金属, ReO_3 を定比組成になるよう秤量混合, ペレット化した後, アルミナ製のタンマン管に挿入し, それを真空封入石英管内に入れ, まず, 200 付近で

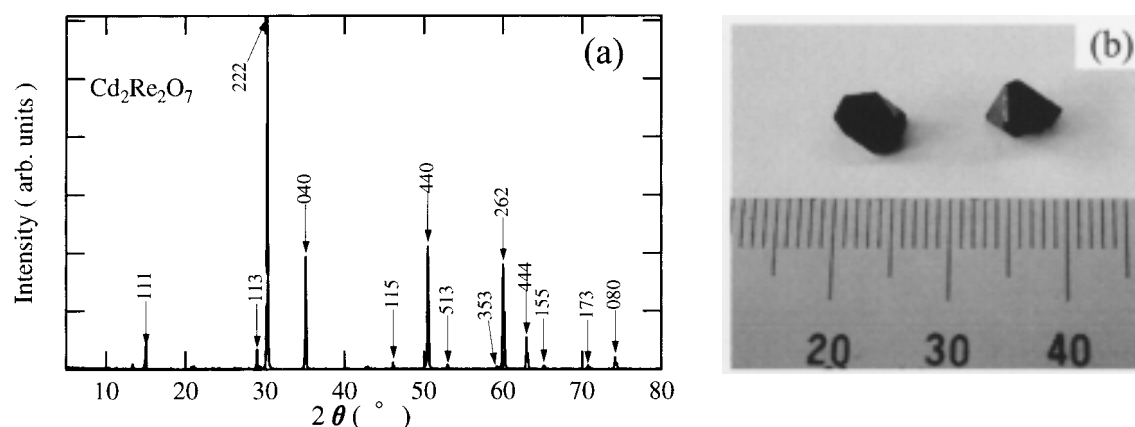


図 2 . (a) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の粉末 XRD パターン . (b) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 単結晶の写真 .

数時間置いた後, 1 /min 程度で徐々に温度を上げて, 最終的に 800-1000 で 24 時間熱処理を行った。

粉末 XRD パターンを図 2 . (a) に示す。すべての回折ピークは、立方晶パイロクロア型構造により指数付けが可能であり、単相試料であることが分かる。得られた試料の格子定数は、10.221 であった。粉末試料合成の段階で、熱処理の終わった真空石英管端に、小さなサイズではあったが、黒色の単結晶が成長していた。このことから、単結晶育成が容易であることが予見され、実際、ヨウ素を輸送剤にした化学輸送法により、5 mm 角のサイズの $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の黒色・金属光沢を有する単結晶を得ることに成功した。図 2 . (b) は、その単結晶の写真である。

2. 2 超伝導性

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導性について述べる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導性発見は、我々によるものと独立に、し

かも同時期に、東京大学・物性研究所の廣井研究室によっても行われた[2]。また、数週間遅れで米国 Oak Ridge 国立研究所の Jin らによっても報告されている[12]。図3。(a)は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の焼結試料について、零抵抗を観測した最初のデータである。T $T_c=1.1$ K において、急激に電気抵抗値は減少し始め、それ以下の温度で零抵抗を示す。T_c直上の残留抵抗率は多結晶試料であることを反映して、かなり大きなものになっているが、単結晶を用いて測定した場合、この残留抵抗率は 15-20 $\mu\text{ cm}$ 程度になる。この違いは多結晶試料における結晶粒界効果によるものである。多結晶試料 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ に含まれているであろう不純物成分のうち、超伝導を示すものとしては Cd 単体金属、または、Re 単体金属が考えられるが、これらは第 1 種超伝導体として知られている。Cd 金属は、T_c=0.56 K、臨界磁場 H_c=30 Oe で、Re 金属は、T_c=1.7 K、H=198 Oe

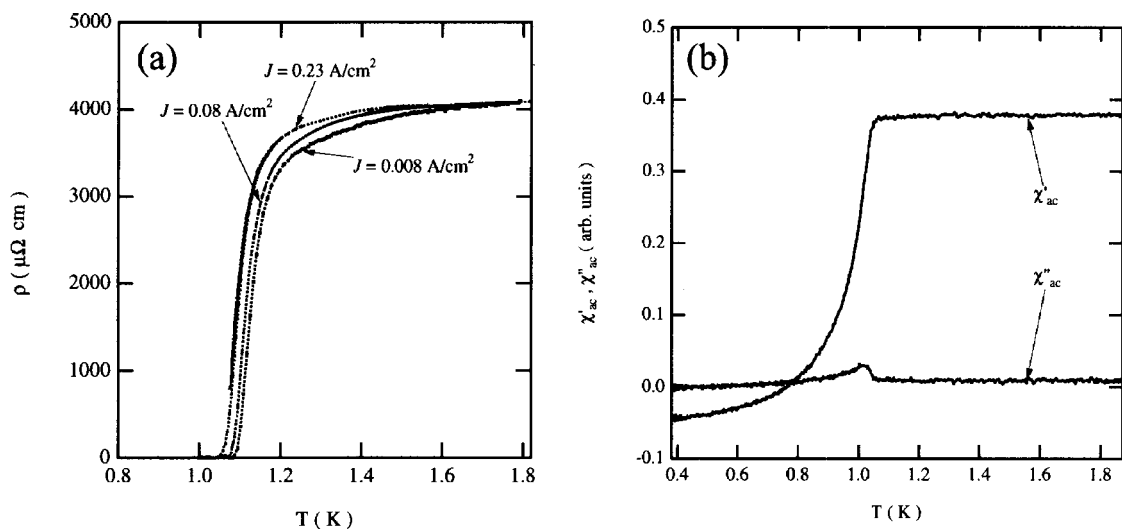


図3. $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 焼結試料の極低温領域(0.3 K<T<1.8 K)における (a) 電気抵抗率, (b) 交流帯磁率の温度変化。

である。試料中の表面・界面等に存在する不純物の超伝導ならば、電流密度を高くすると弱結合部分の超伝導状態は破られるはずである。図3。(a)において電流密度依存性も記した。確かに、約 1.7 K 以下で若干の電流密度依存性が確認され、不純物として少量の Re 金属が含まれていると予想される。電流密度を高くすると、若干の T_cの減少は見られるが、依然超伝導は観測されており、次に述べる交流帯磁率・臨界磁場の測定から、この超伝導はバルク本来の性質であることが明らかになった。

図3。(b)は、図3。(a)の測定に用いた試料の交流帯磁率 = $\chi' - i\chi''$ の実部 χ' 、および、虚部 χ'' の温度変化である。1.7 K での異常は観測されず、1.1 K での超伝導転移のみが観測された。しかも、虚部 χ'' は超伝導転移温度において非常に小さなピークしか示さず、この試料中の超伝導弱結合部分は非常に少ないことが分かった。 χ' の減少分から見積もられる超伝導体積分率は、T=0.3 K において、およそ 50 % 程度であり、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ がバルク超伝導を示すことが明らかとなった。

超伝導体を特徴づけるパラメータのうち、超伝導コヒーレンス長 ξ は、クーパー対の空間的大きさを表す物理量として重要であり、臨界磁場 H_{c2} から、 $\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(T)}}$ によって求められる。ここで、

ϕ_0 は磁束量子である。図4。(a) は、先ほどの粉末試料を用いて電気抵抗率の磁場依存性を測定した結果である。超伝導状態は、上部臨界磁場 H_{c2} において常伝導状態に転移する。各温度に対して、こ

の臨界磁場をプロットすれば H—T 相図が書ける。超伝導体の H_{c2} は磁場中における超伝導電子対の軌道効果とスピン配列に伴う常磁性効果によって決まり、弱結合近似での H_{c2} の振舞いは Werthamer らによって厳密に定式化されている[13]。図 4. (b)中の鎖線は、Clean 極限のスピン軌道相互作用を考慮しない orbit 効果のみによる Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)モデルの理論曲線によるフィットの結果である。T=0 K への外挿値は $H_{c2}(T \rightarrow 0)$ 0.8 Tである。この見積もりは、弱結合近似における最大値を与える。なぜなら、常磁性効果は spin-orbit 散乱により弱められ、また強い電子-格子、電子-電子相互作用が働くと、paramagnetic limit は電子状態密度の renormalization 効果のために補正を受けるからである。この H_{c2} 値は Re 金属の臨界磁場(198 Oe)より 40 倍も大きい。また、これから見積もられるコヒーレンス長は、 $\xi(T \rightarrow 0)$ 200 Åである。

ここでこの超伝導が clean 極限か、dirty 極限であるかを議論するために、この物質の平均自由行程を粗くではあるが見積もった。

単純金属における Drude の式 $\rho = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{e^2 l} n^{-2/3}$ から、単結晶の $\rho_0 \approx 10 \mu \Omega \text{ cm}$ の値と、バンド計算で

見積もられているキャリアー密度 $n \approx 0.05/\text{Unit Cell} \approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を用いて、平均自由行程 $l \approx 1 \times 10^4 \text{ \AA}$ となる。すなわち、上で求められた ξ の値と比較すると、 $l \gg \xi$ となっており、非常にきれいな極限(clean limit)の超伝導体であることがわかり、上の $H_{c2}(T \rightarrow 0)$ の見積もりで用いた WHH モデルの仮定は妥当である。

さらに特徴的なことは、図 4. (b)における T_c 直下の H_{c2} 曲線の傾き $\left(\frac{1}{T_c} \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}$ が、

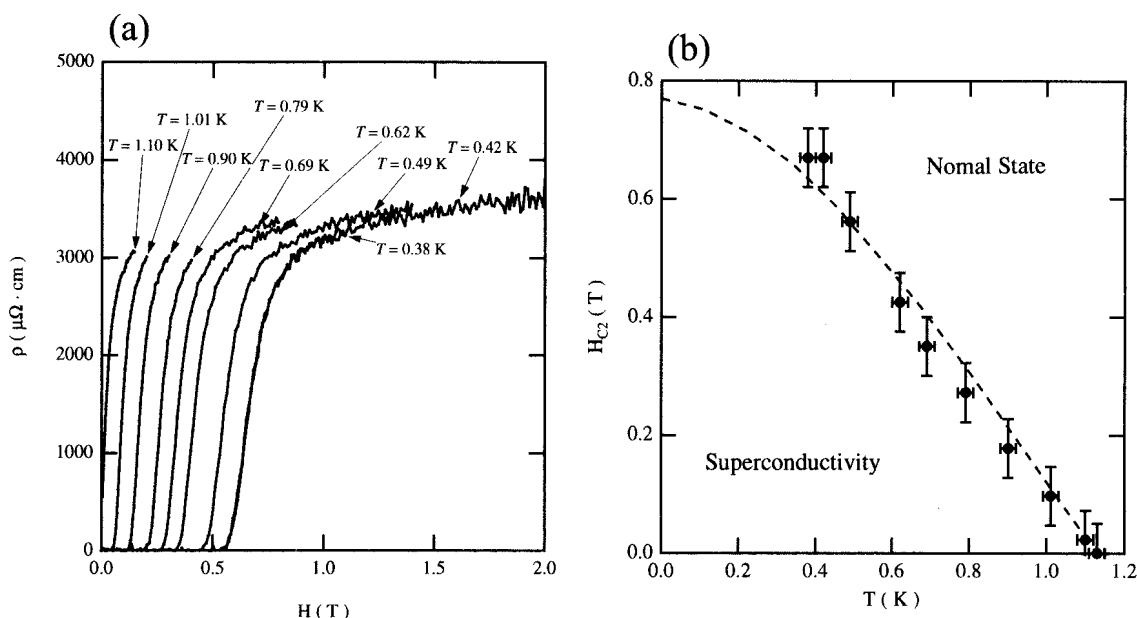


図 4. (a) 各温度での電気抵抗率の磁場依存性. (b) H—T 相図.

約 1 T/K^2 と大きなことである。この傾きは、有効質量 m^* の 2 乗に比例する量であり、このことは、この $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導状態の Cooper 対を磁場によって破壊したときに現れる準粒子の有効質量は比

電子比熱係数 $(\gamma = 0) = 14.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ で、Debye 温度は 530 K と見積もられた。この値は、1979 年の Blacklock らの報告値[4] $\gamma = 13.3 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ とほぼ一致している。また、 T_c 、および T_c での比熱の飛び C は、1.06 K および $18.8 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ と見積もられ、 $C/\gamma T_c$ は、1.2 となって、弱結合の BCS 理論の予言値 1.43 よりも少し小さいことが分かった[14]。

2. 3 常伝導状態

図 5 . (a) は、単結晶の電気抵抗率の温度変化である。室温から $T^* = 200 \text{ K}$ まで電気抵抗率の温度依存性は、温度に対する勾配は正ではあるが、あまり大きくない。ところが、 T^* において、その勾配が大きく変化し、抵抗率は急激に減少してゆくことが明らかになった。 T^* での異常は、帯磁率においても観測され、後述するように、2 次の構造相転移がこの温度で起こることがわかっている。また抵抗率は 100 K 付近に非常にブロードな、上に凸の曲線を描き、その後、再び下に凸となる。図 5 . (b) は、 $\rho - T^2$ プロットであり、約 60 K から低温の領域においては、抵抗率 ρ は、 T^2 則に従っており Fermi 液体的であることがわかる。 T^2 項の係数 A は、 $0.018 \mu \text{ cm}/\text{K}^2$ であった。先に述べた電子比熱係数 γ と A を用いて、いわゆる Kadowaki-Woods プロット[15]を行うと、図 6 のようになる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、一連の重い f 電子系化合物とほぼ同じ直線上に載ることが分かり、本化合物の物性が電子相関効果によっていると考えることができる。バンド計算によって、 γ は $2.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ (立方晶パイロクロア型構造を仮定)と計算されており[16]、実測の $\gamma = 14.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$ は、キャリアーの有効質量の増大を示していると考えられる。

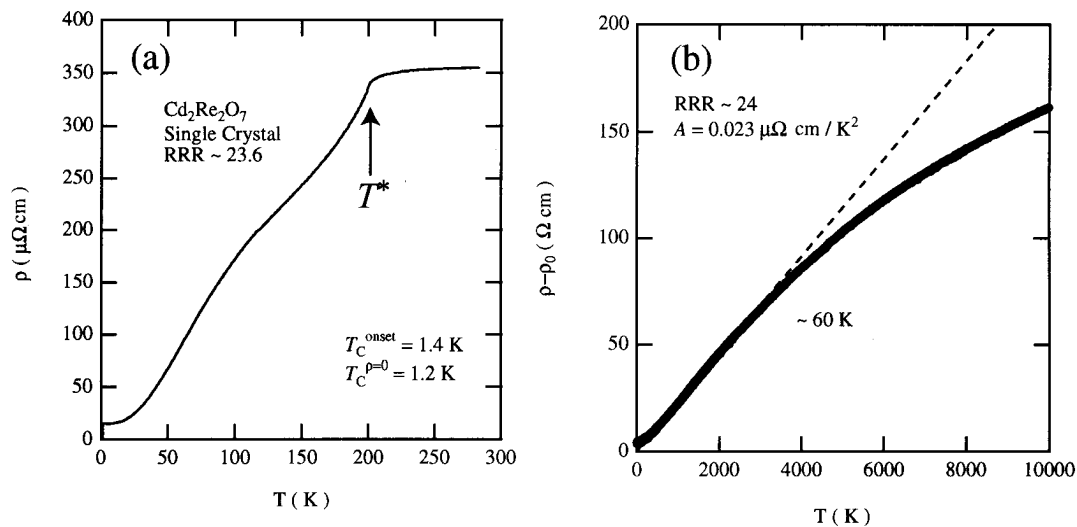


図 5 . (a) 単結晶 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度依存性 . (b) $\rho - T^2$ プロット .

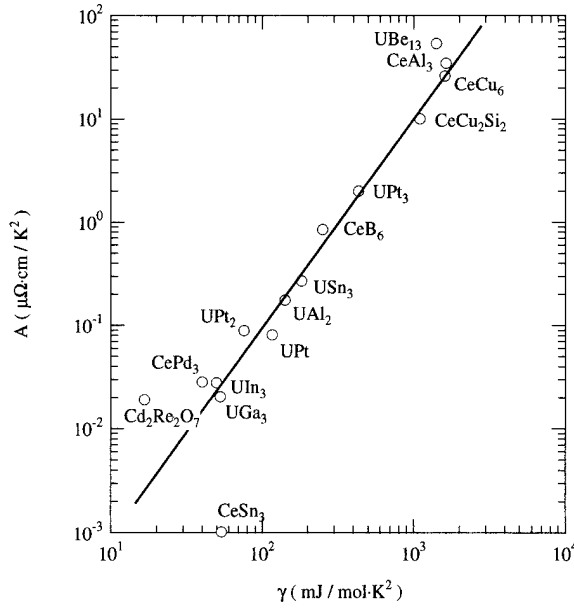


図6．電気抵抗の T^2 項の係数 A と比熱の γ の関係．

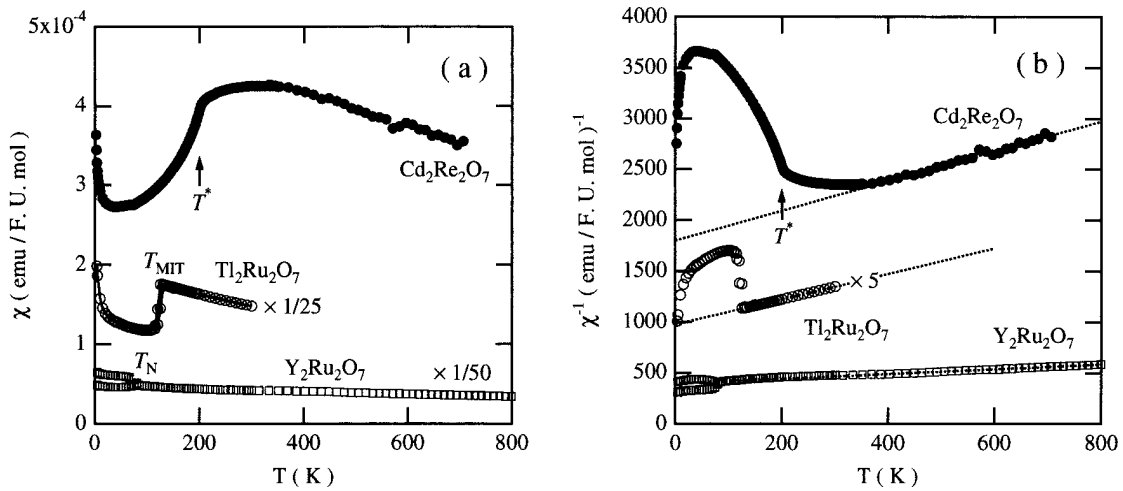


図7． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の(a) 帯磁率，(b) 逆帯磁率の温度依存性．

次に帯磁率の温度変化を示す．図7．(a), (b)は $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の帯磁率，逆帯磁率の温度依存性を示したものである．比較のために，関連化合物である $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のデータもスケールを変えてプロットしてある．図7．(a)から，室温付近では帯磁率の温度依存性は小さく，温度を上げていくと， T^* において帯磁率の温度依存性は大きくなり，急激に減少を始める．低温における帯磁率の上昇は不純物によるものであり，本質的ではないと考えられる．一方，絶縁体であるパイロクロア型酸化物 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は， Ru^{4+} ($4d^4$, $S=1$) サイトに局在磁気モーメントをもつ系で，スピンフラストレーションが顕著に効く系として典型的である．この化合物は高温領域で Curie-Weiss 則 ($\chi = \chi_0 + C/(T - T_N)$) に従う．非常に大きな負の Weiss 温度 ($T_N = -1100$ K) をもち， $T_N = 76.5$ K でスピン・フラストレーションに起因する複雑な長距離磁気秩序を示す[17]．また， $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は $T_{\text{MIT}} \sim 120$ K で金属・絶縁体転移を示す系で，高温絶縁体領域においてやはり Curie-Weiss 則に従う．この Weiss 温度も負で大きい ($T_N = -600$ K)[18]． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ も高温領域において ($T > 400$ K) 負の大きな Weiss 温度 ($T_N = -1500$ K) をもつ Curie-Weiss 則

に従うことが図7.(b)からわかる。従って、これらの化合物 ($Tl_2Ru_2O_7$, $Cd_2Re_2O_7$) の主な交換相互作用は反強磁性的であると考えられるが、 μ がマイナスで大きな絶対値を持つにもかかわらず磁気オーダーを示さないため、パイロクロア格子の幾何学的スピン・フラストレーションの効果がこれらの化合物でも大きいことが類推される。Curie-Weiss 曲線から見積もられる有効磁気モーメント μ_{eff} は、 $1.88 \mu_B/\text{Re}$ で、孤立スピン $S=1/2$ の出す磁気モーメントの値 $\mu=2\sqrt{S(S+1)}=1.73 \mu_B$ に近い。もし、それぞれの Cd, Re カチオンの形式電荷を決めるなら、 $Cd^{2+}(4d^{10}5s^0)$, $Re^{5+}(5d^26s^0)$ が適当で、磁性を担うのは Re^{5+} カチオンであり、局在電子モデルの立場では $S=1$ の磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}=2.8 \mu_B$ が有効モーメントとして観測されると思われる。ただし、 $Cd_2Re_2O_7$ は局在電子系ではなく、遍歴電子磁性体であるので、有効磁気モーメントは遍歴電子の局所的スピンの揺らぎによってもたらされると考えられる。このことは後で述べる Cd 核 NMR 核スピン-緩和率 $1/T_1$ 測定からも明らかである。

2. 4 T^* における2次の構造相転移

図8は、低温粉末 X 線回折像を示しており、 T^* 以下において、(200)の超格子回折ピークが現れる様子がわかった[3]。この T^* での構造相転移が、比熱測定の結果から2次転移であることは、すでに Hanawa ら, Jin らによって指摘されている[19, 20]。図9に示したように電子線回折像においてもこの超格子ピークを確認している。これらの超格子ピークは室温の結晶構造の各軸方向の2倍周期に対応する。この超格子反射を合理的に説明付けられる結晶構造モデルとして、今のところ、図10に示す構造が妥当であると考えている。室温の立方晶パイロクロア格子においては、すべての Re 四面体は等価であるが、 T^* 以下の低温の結晶構造は、一つおきにその Re 四面体の拡大と縮小が起こるとする

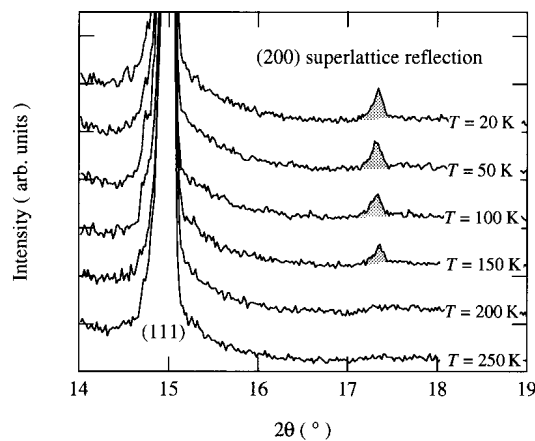


図8．各温度における $Cd_2Re_2O_7$ の粉末 X 線回折像。

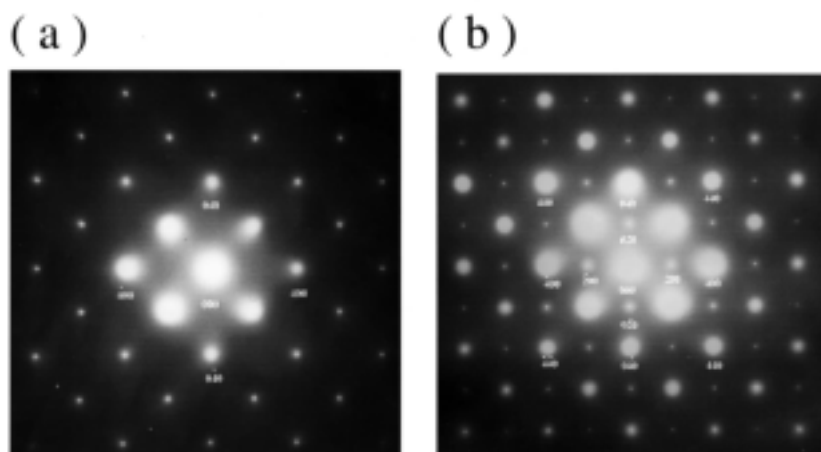


図9 . (a) 室温 , (b) T=120 K における透過型電子顕微鏡を用いて測定した電子線回折像 .

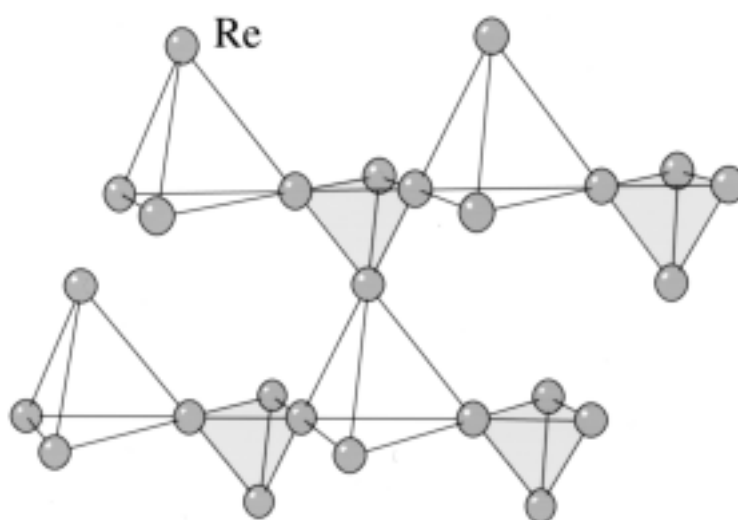


図10 . Re 四面体ネットワークの alternating tetramerization モデル .

(ブリージング・モード的な alternating tetramerization)モデルである[3] . 同様のモデルが , Hanawa らによっても提出されている[19] . このモデルでは , 四面体の稜方向が[110]方向であり , 一つおきの四面体の拡大・縮小が交互に現れるものと考え , 低温相の 2 倍周期構造がこのモデルでうまく説明できる . 低温相の結晶構造は現在のところ , 未だ確定的ではなく , 酸素イオンの位置も含めた構造解析を , 粉末 XRD および中性子回折パターンの Rietveld 解析や , 四軸単結晶 X 線回折によって現在継続中である . Re-Re 結合長の変化は , すなわち Re の電荷秩序(配列)とも考えられ , このモデルが正しいとすれば , Re の電荷の再配置が T^* で行われていることになり , Re の電子状態も T^* において大きく変化していると考えられる . これに対応したバンド計算が播磨[16]によって行われ T^* 以下での構造相転移が Band Jahn-Teller 的な機構で起こっていることが示唆されており , 低温相の電子状態とも密接に関係して興味深い .

2. 5 ^{111}Cd 核 NMR 測定結果

この系の磁氣的性質を微視的に明らかにするため , $^{111},^{113}\text{Cd}$ 核 NMR 測定を行った結果について述べる[3] . ^{111}Cd 核 , ^{113}Cd 核は , どちらも核スピン $I=1/2$ で , 同じ情報を与えるため , 以下 , 自然存在比の大きい ^{111}Cd 核の測定結果のみを示す . 図 11 は , $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の $T=1.8\text{ K}$ における

磁場掃引 NMR スペクトルである．非対称な ^{111}Cd 核 NMR スペクトルは， ^{111}Cd 核の核スピンの $I=1/2$ であり核四重極相互作用が存在しないので，異方性ナイトシフト K_{aniso} によって与えられる粉末パターンであるとして解析できる．すなわち，観測されるナイトシフトは， $K=K_{\text{iso}}+K_{\text{aniso}}(3\cos^2\theta-1)$ で表され， $\theta=0, \pi/2$ に対して K_{\parallel} と K_{\perp} を定義すると， $K_{\text{iso}}=(K_{\parallel}+2K_{\perp})/3$ および $K_{\text{aniso}}=(K_{\parallel}-K_{\perp})/3$ により， K_{iso} と K_{aniso} を決めることができる． K_{\parallel} と K_{\perp} とは，図 11 に示したように，NMR スペクトルのエッジの位置を微分曲線を用いて決めた．このようにして決めた K_{iso} および K_{\parallel} と K_{\perp} を温度に対してプロットした図が図 12 である．

まず，ナイトシフトの温度変化は，Cd 核の位置で感じる超微細磁場の温度変化であり，低温において静帯磁率で見られた Curie 項の立ち上がりに対応する K の立ち上がりは一切観測されておらず，このことから静帯磁率の低温の Curie 項の立ち上がりは，不純物または格子欠陥の効果によるものと結論できる．ナイトシフトおよび Cd NMR スペクトルの形状は， T^* であまり大きく変化せず，ナイトシフトの温度変化は静帯磁率の温度変化と似ている．すなわち T^* での構造相転移は，反強磁性秩序のような磁気秩序を伴っていないことがわかる．もし長距離磁気秩序が発生すれば，Cd 核位置において Re の磁気モーメントによる内部磁場を感じ，スペクトルの位置・形状が大きく変化するはずであるからである．しかし，構造相転移によって，Re の 5d 電子状態は変化しているはずで，静帯磁率の減少

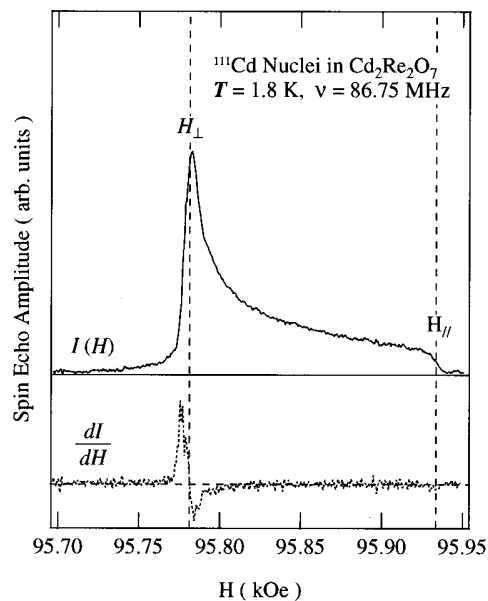


図 11 . $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の $T=1.8\text{ K}$, $\nu=86.75\text{ MHz}$ における磁場掃引 NMR スペクトル .

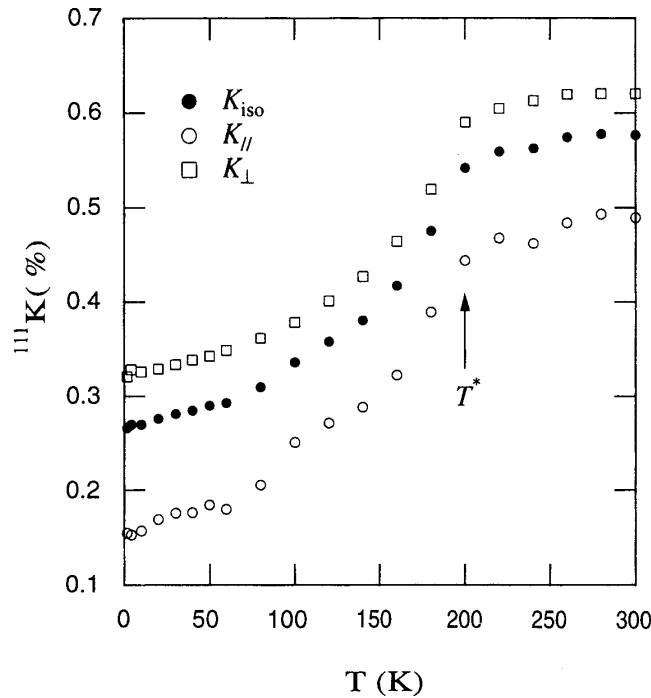


図 12. ^{111}Cd 核のナイトシフト K_{iso} , K_{\parallel} , K_{\perp} の温度変化 .

の起源を明らかにするため、いわゆる K-プロットを行った。K-プロットは、ナイトシフトを温度を媒介変数として静帯磁率に対してプロットするものである。図 13 は、図 12 の K_{iso} を単結晶の静帯磁率に対してプロットしたものである。ここで、静帯磁率から低温の Curie 項を不純物・格子欠陥の効果であるとして、差し引いてある。一般に観測されるナイトシフト K_{obs} は、電子スピンによる寄与 K_{spin} 、電子軌道による寄与 K_{orb} 、内核電子による寄与 K_{core} が考えられる。一方、観測される静帯磁率も、電子スピン、軌道による常磁性帯磁率 χ_{spin} , χ_{orb} 、および、内核電子による反磁性帯磁率 χ_{dia} が考えられる。このうち温度変化するのは、電子による K_{spin} 、 χ_{spin} であり、これらはトランスファー超微細結合定数(今の場合、非磁性の Cd 核の NMR を観測しているので)を介して、 $K_{\text{spin}}=A_{\text{thf}} \chi_{\text{spin}}$ で結ばれる。したがって、K-プロットの直線の傾きから、超微細結合定数 A_{thf} を決めることができる。今、Cd 核では $K_{\text{orb}}=0$ であり、また K_{core} は十分小さいとして無視し、 χ_{dia} は、相対論的 Hartree-Fock 理論計算[21]により決められている値を用いて、 $\chi_{\text{dia}}=8.97 \times 10^{-5} \text{ emu/Re mol}$ とする。これらから、各寄与を分離することが可能となる。まず明らかなのは、低温相の超微細結合定数が、 $+198 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ であることである。高温相においては K-プロットの直線性が成立しない。このことは、 T^* において、Cd-Re 間の距離に依存する RKKY 的な相互作用を媒介にして、トランスファー超微細結合定数が連続的に変化すると考えると説明がつく。また、軸の切片から、軌道帯磁率を決めることができ、 $\chi_{\text{orb}}=1.4 \times 10^{-4} \text{ emu/Re mol}$ と相当大きな値をもつことも特徴的である。このように静帯磁率の T^* 以下における減少は、スピン帯磁率の減少に相当することが K-プロットから明らかとなった。

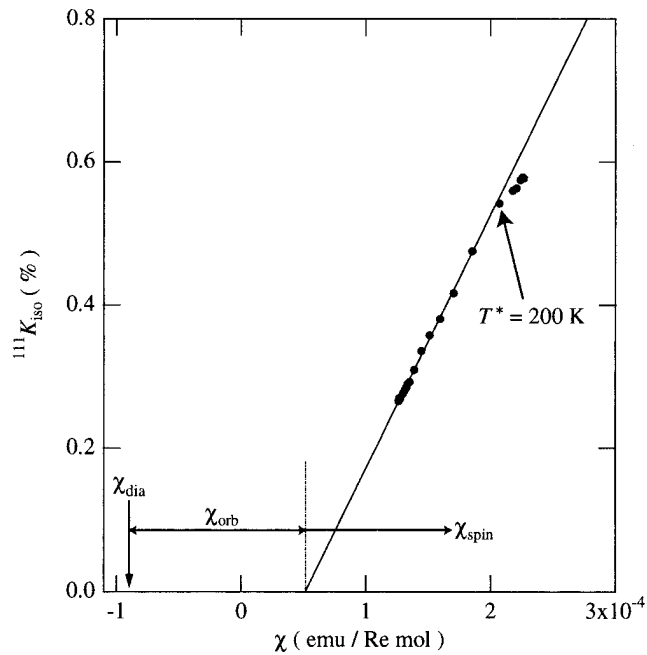


図 13 . $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の ^{111}Cd 核の K_{150} を、温度 T を媒介変数として χ に対してプロットした K -プロット .

次に ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ 述べる . 図 14 は、 ^{111}Cd 核の $1/T_1$ の温度変化を示す . 内挿図は $1/T_1 T$ の温度変化であり、単純なフェルミ液体的金属に見られる Korringa 則 ($1/T_1 T = \text{一定}$) に従っていないことがわかる . ただし、極低温では、単純な Korringa 則ではなく、RPA モデルによって良く記述でき、フェルミ液体モデルと反するものではない (後述) .

高温の $1/T_1$ の絶対値を、局在モーメントの極限の式[22], $1/T_1 = (2 S)^{1/2} (A/\hbar)^2 (S(S+1)/(3 \nu_{\text{ex}}))$ を使って見積もることができる . ここで A/\hbar は超微細結合定数, ν_{ex} は交換周波数で, $S=1$ を仮定して Weiss 温度 $T_W = -1500 \text{ K}$ を使うと, $\nu_{\text{ex}} = 1.4 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ である . これから $1/T_1 = 5.8 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ となり, 300 K での実験値はこれよりもずっと小さく、高温で観測される Curie-Weiss 的振る舞いは遍歴電子モデルの範疇で考える必要があることがわかる .

また, T^* 以下で $1/T_1 - T$ 曲線は、温度に対して下に凸である . このスピン・ギャップ的な振る舞いは、先に明らかになったスピン帯磁率の減少を考え合わせると, T^* 以下において、この系の擬ギャップ状態を示すものであると考えられる . 銅酸化物高温超伝導体で反強磁性-超伝導体境界近傍において見いだされている擬ギャップ状態とのアナロジーが浮かぶ . この擬ギャップ状態も、電荷とスピンの強い結合によってもたらされているのかもしれない . いずれにせよ、スピン励起の減少は, T^* 以下の電気抵抗減少とも対応しており、超伝導発現と大きく関連していると考えられる .

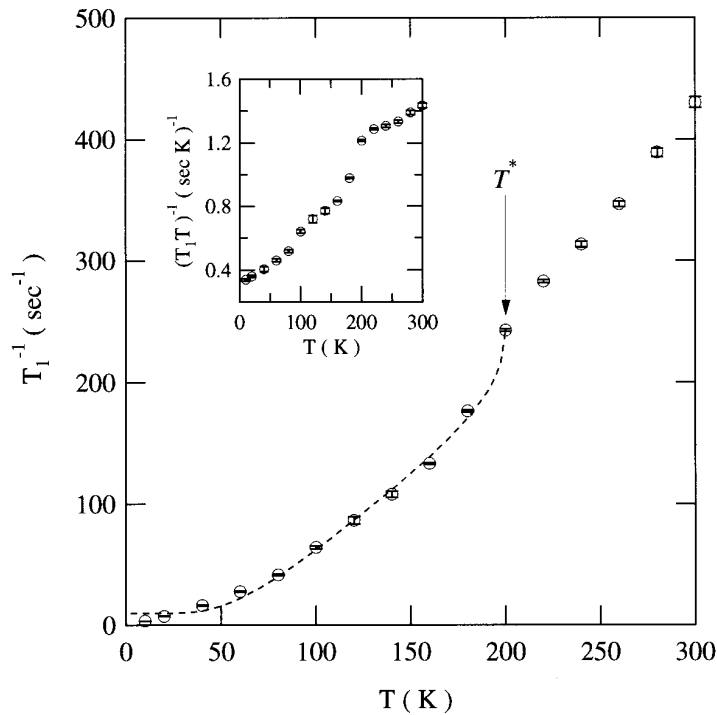


図 14 . $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化 . 内挿図は $1/T_1T$ の温度変化 . 点線は BCS タイプの関数を用いたフィッティング曲線を示す .

極低温では図 14 の挿図に見られるように、 $1/T_1T$ はゼロに向かうのではなく、有限値に落ち着く . その際、 $1/T_1T$ をスピン磁化率（またはナイトシフト K のスピン成分）の二乗で割った値が一定の有限値で、広い温度域にわたって温度変化しないという RPA モデルによるいわゆる Modified Korringa 則に従うことが明らかになっている[3] . RPA によって絶対値を詳細に検討した結果、 T^* 以下の十分に低温では、強磁性的なスピン揺らぎが支配的であることが明らかになった . すなわち、 T^* で擬ギャップが形成され、反強磁性揺らぎが抑えられ、その結果として、磁気フラストレーションにおいて内在していた強磁性揺らぎが支配的になったと考えることができ、超伝導発現機構に密接に関連している可能性が高い[3] .

3. まとめ

以上、現在までに $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ について明らかになっている実験結果について述べてきた . 以下にまとめておくと、

- 1) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、パイロクロア型酸化物において初めて超伝導を発現することが明らかになった($T_c = 1.1 \text{ K}$, $H_{c2}(T=0) = 0.8 \text{ T}$) .
- 2) T_c 直上において、多少重い電子的振る舞いを示す . T_c 以下でも準粒子が重い有効質量をもつことと対応する .
- 3) $T^* = 200 \text{ K}$ において、2 次の構造相転移を示し、パイロクロア格子はいわゆる四量体を形成する . その際、帯磁率・電気抵抗率ともに T^* 以下において大きく減少を示す .
- 4) ^{111}Cd -NMR 測定から、 T^* 以下においてはスピン励起が減少し、系は擬ギャップ（高温超伝導のスピン・ギャップと類似）状態にあることが明らかとなった . また、擬ギャップが形成された後、低温では強磁性的なスピン揺らぎが支配的となっていて、超伝導発現機構と関係している可能性が高いと考えられる .

現在も $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性については、各グループが様々な実験・研究を行い、次々と異常な物性が明らかになってきている。例えば、ホール係数[23]、ゼーベック係数[24]など輸送性質も、特異な振る舞いをするのがわかってきている。また、120K 付近で新たな構造相転移が見つかっており、この系の電子状態との関係が注目されている[25]。さらに、圧力効果による超伝導転移温度の上昇や構造相転移温度の変化などが報告されていて興味深い[26]。Re の NQR の緩和時間測定によって大きなコヒーレンスピークが超伝導転移温度の直下で観測されており、電子対の対称性は S 波で BCS 的であることが明らかになっている[27]。このようにパイロクロア型 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、格子・スピン・電荷・軌道といった多くの自由度が絡み合った非常に興味深い系であると考えられる。本年度は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 系についての詳細な物性を研究したが、平成 15 年度以降、パイロクロア系の新規超伝導体の探索を行い、新たな超伝導体発現機構に関して調べていく予定である。

最後に、これらの研究結果は多くの共同研究者の方々(大野浩之(京大理)、加藤将樹(京大理)、酒井宏典(原研先端研)、加藤治一(原研先端研)、神戸振作(原研先端研)、Russell E. Walstedt(原研先端研)、松田達磨(原研先端研)、芳賀芳範(原研先端研)、池田修悟(阪大理)、大貫惇睦(原研先端研、阪大理)、松畑弘文(総産研)の各氏)の上に成り立っていることを書き添えておく。

参考文献

- [1] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L785 (2001).
- [2] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **87**, 187001 (2001).
- [3] H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. Walstedt, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura: Phys. Rev. B **64**, 100509(R) (2002).
- [4] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, Nature **379**, 53 (1996).
- [5] H. S. Jarrett, A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. L. Gillson, C. G. Frederick, G. A. Jones, R. S. Swingle, D. Swartzfager, J. E. Gulley, and P. C. Hoell: "Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena", (R. D. Parks, Ed., Plenum, New York, 1977) p. 545.
- [6] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss: Solid State Comm. **14**, 357 (1974).
- [7] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1329 (1993).
- [8] 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).
- [9] P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, Inorg. Chem. **4**, 1152 (1965).
- [10] K. Blacklock and H. W. White: J. Chem. Phys. **71**, 5287 (1979).
- [11] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt: J. Phys. Chem. Solids **63**, 1039 (2002).
- [12] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus: Phys. Rev. B **64**, 180503(R) (2001).
- [13] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [14] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, Y. Onuki: Physica C **378-381**, 43 (2002).

- [15] K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [16] H. Harima: *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1035 (2002).
- [17] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashima, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 888 (2000).
- [18] H. Sakai, M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 422 (2002).
- [19] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi: *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1027 (2002).
- [20] R. Jin, J. He, J. R. Thompson, M. F. Chisholm, B. C. Sales, E. W. Plummer, and D. Mandrus: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L117–L123 (2002).
- [21] L. B. Mendelsohn and F. Biggs: *Phys. Rev. A* **2**, 1130 (1970).
- [22] T. Moriya: *Theor. Phys.* **16**, 33 (1956).
- [23] 廣井善二, 瀧川仁: *固体物理* **37**, 253 (2002).
- [24] D. Huo, A. Mitsuda, Y. Ishikawa, I. Sakurai, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, S. Kambe, R. E. Walstedt: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L257 (2002).
- [25] Z. Hiroi, J. Yamaura, Y. Muraoka and M. Hanawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1634 (2002).
- [26] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1553 (2002).
- [27] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa and Z. Hiroi: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017001 (2002).