アルカリドープフルライドCs_3C_{60}における圧力誘起超伝導と金属－絶縁体転移

Pressure induced metal-insulator transition and superconductivity in alkali-dope fulluride Cs_3C_{60}

Yoshihiko Ihara[1], Herni Alloul[2], Pawel Wzietek[2],
Daniele Pontiroli[3], Marcello Mazzani[3], Maruo Riccò[3]
[1]Graduate Schoole of Science, Kyoto University,
[2]Laboratoire de Physique des Solides Universite Paris-Sud,
[3]Dipartimento di Fisica, Universita di Parma

Superconductivity in alkali doped fullurides A_3C_{60} has attracted interests by its rather high superconducting transition temperature, which reaches up to 35 K in Cs_2RbC_{60}. A compound with the most expanded lattice Cs_3C_{60} was found to be non-superconducting at ambient pressure. Superconductivity of Cs_3C_{60} appears only in the hydrostatic pressures. We have performed ^{133}Cs NMR experiments under pressures to reveal the properties of superconductivity in the vicinity of Mott transition.

1. はじめに

固体が示す伝導性，絶縁性や磁性そして超伝導など多岐にわたる物性は，物質中に無数に存在する電子の多体効果により生み出される．電子同士の相関が比較的弱い系では，これらの物性は物質の詳細な特徴に因らない単純化されたモデルにより説明されてきた．ところが，電子相関が強い系ではこの相関効果をより慎重に考慮する必要がある．実際に，強相関物質において新しいタイプの超伝導状態や，磁気秩序と超伝導秩序の競合，また逆に秩序が全く起こらない臨界状態など興味深い現象が次々に観測されており，これらの多様な電子の振る舞いを理解することが，昨今の固体物理学の興味の中心となっている．

純粋に電子相関効果だけを研究する試みは，人工格子中のアルカリガスを対象として行われている[1]．アルカリガスでは，現実の物質で決して実現することの出来なかった電子相関強度の制御が可能であるため，全く新しい視点からの系統的研究を可能にしている．さらに，格子欠陥や不純物といった物質中で問題となる要因を排除し，最も単純な格子上での物理を調べることが出来るという利点もある．この点から見ると，60 個の炭素原子で構成されているフラーレン分子が結晶化し，格子を組むことによって得られるフルライドA_xC_{60}は単位格子中に 100 個以上の原子があり複雑この上ないため，物性物理の研究に向かないように見える．ところが，分子軌道法により伝導に寄与するバンドは三重に縮退した 1 つの軌道（t_{1u}軌道）から出来ていることが分かっており[2]，この 3 次元的な伝導バンドが形成するフェルミ面は実は非常に単純に理解できる．さらに，巨大な分子を含んでいるために圧力効果が大きく，圧力により実効的な電子相関強度の制御が出来ることも重要な特徴である．

フルライドはただ単純なフェルミ面を持つだけでなく，そこに格子振動，電子相関効果が加わるこ

とにより多様な性質を示すことが興味深い．特に，$x = 3$ の A_3C_{60} において発見された超伝導は，転移温度 T_c が BCS 理論で説明される典型的超伝導の上限とされる 40 K に迫っており注目を集めた[3]. 40 K を超える T_c を持つ超伝導物質群は 1986 年に見つかった銅酸化物超伝導体[4]，2008 年に見つかった鉄系超伝導体だけであり[5]，フルライドはそれに次ぐ．この高い T_c の原因を突き止めるべく 1990 年代には多くの研究が行われたが，一連の物質の中で最も高い T_c が見込まれていた Cs_3C_{60} は構造が不安定で再現性の良い試料を得られなかったため[6]，更なる T_c の高みへの望みを残したままその後の研究はいったん停滞していた．

試料の問題は2008年にGaninらが低温での化学反応を取り入れた新たな試料生成方法を開発したことにより解決された[7]. これにより再びフルライドが注目を集め，研究は息を吹き返した．ところが，BCS 極限を超える T_c を示すことが期待された Cs_3C_{60} は常圧では超伝導を示さないことが明らかになった[7,8]．では Cs_3C_{60} の基底状態はどうなっているのだろうか．本稿では最近の実験結果を基に，電子相関の効いた系における超伝導という観点から Cs_3C_{60} の電子状態を概説する．なお，本稿で紹介する結果の大部分は Ref.[9]に掲載されている．

2. フルライドにおける電子相関効果

電子相間効果は電子間のクーロン相互作用が大きいほど強く現われることは当然であるが，電子の局在性が強いときにも顕著になる．つまり実効的な電子相関の強さはクーロン相互作用 U をバンド幅 W で割った U/W という量により表わされる．一般に固体中ではクーロン相互作用の大きさを変えることが出来ないため，バンド幅を変化させることにより電子相関効果を制御する．フルライドにおいてはフラーレンの分子軌道同士の結合が比較的小さく，バンド幅が狭いことにより強い電子相関効果が現れると考えられる．この強い電子相関効果は K_4C_{60}, Na_2C_{60} などの絶縁体相に顕著に見られている[10, 11].

伝導を担う t_{1u} 軌道はスピンを含めると 6 重に縮退しているため，アルカリイオンドープにより導入された電子が 6 個に達して軌道を全て埋め尽くすまでは，金属的なバンドを構成することが期待され

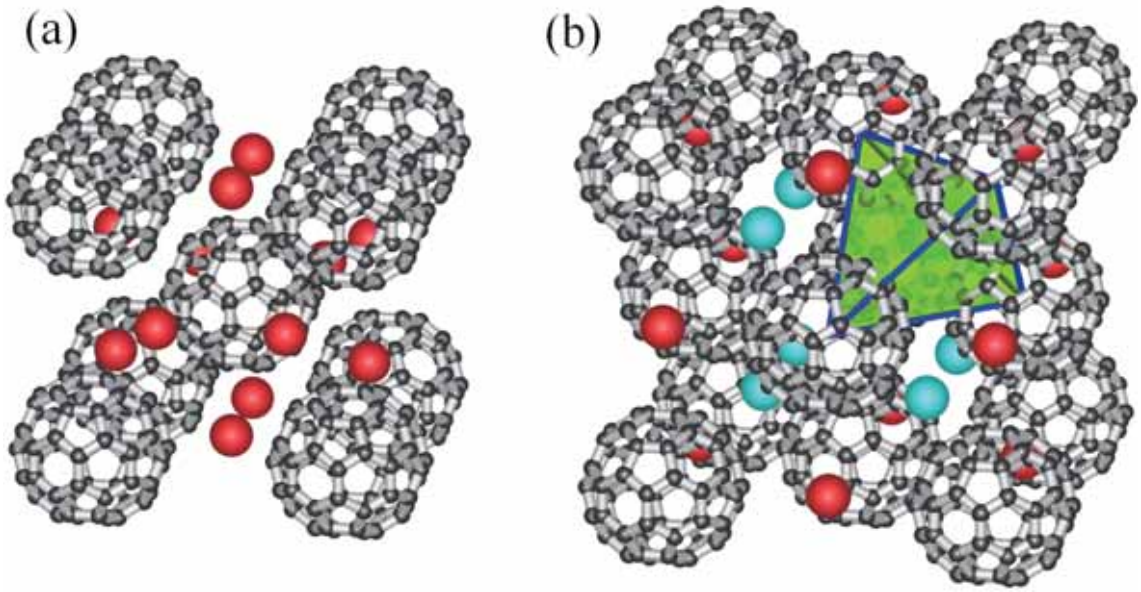


図 1: (a)A15 構造 Cs_3C_{60} と(b)fcc 構造 Cs_3C_{60} の結晶構造．fcc 構造の青丸，赤丸はそれぞれ Cs の T サイト，O サイトを表す．fcc 構造では最近接のフラーレンは正四面体を形成している．

る．x = 2, 4 に見られた絶縁体相は電子相関効果により t_{1u} 軌道の縮退が解かれ，局在状態が安定化した結果であると考えられている．また，この絶縁体相ではギャップの大きさが電子エネルギー損失分光から見積もられたものと，核スピン－格子緩和率から求められたもので大きく異なる[12,13]．これはフェルミ面近傍のバンドが単一の軌道でなく 3 重に縮退した t_{1u} 軌道から出来ているため，複雑な低エネルギー状態を取ることが可能であり，磁気的な第一励起状態と電荷励起による第一励起状態が異なることに起因する．

フルライドの絶縁体相が他の一般的なモット絶縁体と異なるのは，フラーレン分子自体の歪み（ヤーン・テラー歪）によっても伝導バンドの縮退が解放されていることである．ただしこのヤーン・テラー効果は電子がフラーレン分子に局在していることにより初めて誘起されるため，歪みを起こすには電子はすでに t_{1u} 軌道に局在していなければならない．つまり，ヤーン・テラー効果はすでに電子相関効果により誘起された絶縁体状態をさらに安定化させるが，それ自体が絶縁体状態を誘起することない．この電子相関効果を増強させる結晶の歪みはモット・ヤーン・テラー効果と呼ばれる[14]．モット・ヤーン・テラー絶縁体状態のフルライドは電子数が偶数であるため，局在電子は一重項状態を取り非磁性である．

電子数が奇数となる $x = 3$ のとき電子は遍歴しており，従ってヤーン・テラー効果は小さい．実際，純粋な A_3C_{60} では低温まで金属状態が続き，最終的には T_c 以下で超伝導を示す．ところがこれにアンモニウム分子を導入しフラーレン分子間距離を強制的に引き延ばした $K_3(NH_3)_xC_{60}$ において，モット転移が誘起されることが Rosseinsky 等によって報告された[15]．このモット絶縁体相では，電子数が奇数であることを反映して高温ではスピン自由度を残しており，低温では反強磁性秩序を起こす．このモット絶縁体相の発見により $x = 3$ の組成でも電子相関が十分強いことが示された．一方で，アンモニア分子により平均の格子長を引き延ばすと同時に，結晶構造に乱れを導入してしまうことが問題となっていた．そこで，乱れを伴うことなく格子長を最大限引き延ばした Cs_3C_{60} の基底状態が注目される．また，この系は 10 kbar 程度の比較的低い圧力により電子状態を変化させ金属状態を誘起することが出来る[7,8]．我々は圧力印加により基底状態をモット絶縁体相から金属相に連続的に変化させ，電子状態を調べた[9].

3. 選択的 ^{133}Cs-NMR 測定

Ganin らにより提唱された新たな生成過程[7]により Cs_3C_{60} を含む試料は得られるようになったが，依然としてこの組成は結晶構造が不安定であるため，生成された試料は単相ではなく結晶構造の異なる 2 つの異性体と安定な結晶構造をもつ Cs_4C_{60} の 3 つの相が含まれる．バルク帯磁率測定ではこれらの相の磁気的性質を分離して測定することは非常に困難であるが，NMR 測定の分光学的特徴を活用することにより 3 つの相の性質を選択的に測定することに成功した．この節ではそれぞれの相に見られる特徴を利用し，NMR 信号を分離した選択的な測定手法を紹介する．

まず, Cs_4C_{60} は他の $x = 4$ の組成と同様に室温付近からモット・ヤーン・テラー絶縁体となっており，$x = 3$ の Cs_3C_{60} とは電子状態が大きく異なる. 特に低温では非磁性状態である Cs_4C_{60} は常磁性もしくは常伝導状態をとる Cs_3C_{60} に比べ核スピン格子緩和時間が一桁以上長くなるので，一度飽和した核磁化が緩和されず，NMR 信号が観測出来ない．これにより，緩和時間の違いが顕著になる 100 K 以下の低温では緩和時間の短い Cs_3C_{60} の信号だけを観測することが出来る．

次に，体心立方構造(body centered cubic)を基本とした A15 構造を取る A15 相 Cs_3C_{60} と，面心立方構造(face centered cubic)を取る fcc 相 Cs_3C_{60} では Cs サイトの局所的対称性に違いが見られる．図 1 に示

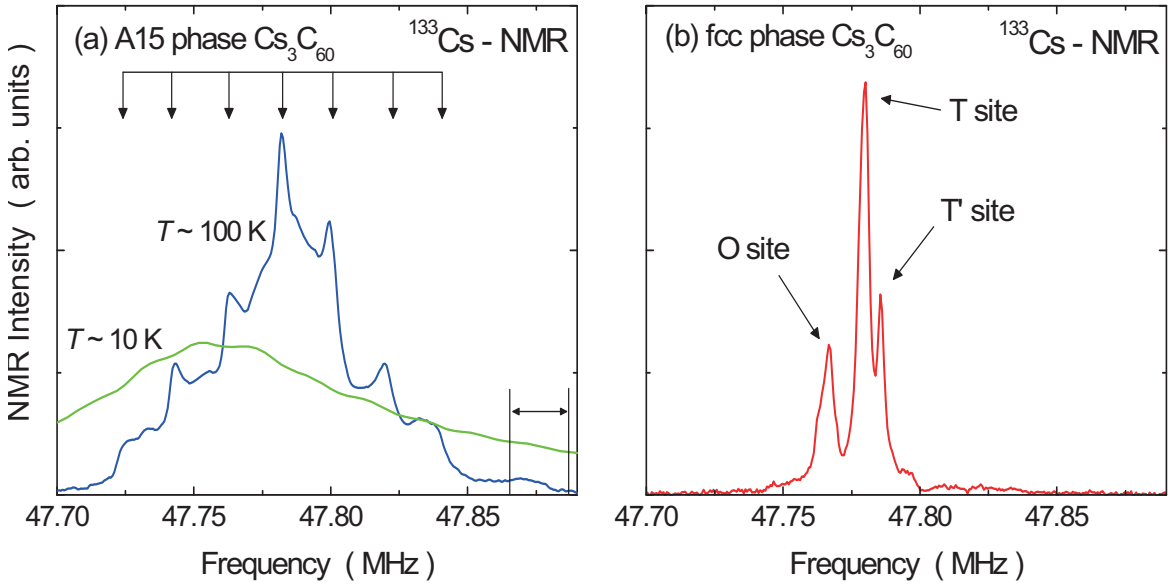


図 2: (a) A15 相，(b) fcc 相の ^{133}Cs-NMR スペクトル．A15 相では Cs 位置に電場勾配があるため，電気四重極相互作用を受けて，矢印で示した 7 本のピークに分裂する．さらに低温では磁気秩序に伴う内部磁場の影響でスペクトルは広がる．fcc 相では電場勾配がないため，鋭いスペクトルになるが，Cs に 2 サイトあるため O サイト T サイトからの信号が分離される．T サイトはフラーレン分子の方向秩序によりさらに T'サイトに分裂する[16].

すそれぞれの結晶構造を見ていただきたい．A15 相では全ての Cs が等価な単一のサイトを占めている．Cs を取り囲む 4 つのフラーレン分子が作る四面体は一方向に潰れており，このため Cs サイトには有限の電場勾配が存在する．一方，fcc 構造には青と赤で示した 2 種類の異なる Cs サイトがある．これらは周りを取り囲むフラーレン分子が正八面体を作る O サイト（赤）と正四面体を作る T サイト（青）として区別することが出来るが，どちらのサイトでも Cs は対称性のよい位置にあるため電場勾配は完全に打ち消されている．この電場勾配の有無が NMR スペクトル及び共鳴条件に構造依存性をもたらし，選択的測定を可能にする．

核磁気共鳴は外部磁場のゼーマンエネルギーにより分裂した核スピンの状態間で起こる．対象核のスピンが 1 より大きい場合，核は電気四重極モーメントを持つため，ゼーマン効果に加え電気的な相互作用（電気四重極相互作用）によりさらに核スピン状態は変更を受け，共鳴周波数がシフトする．このシフトは電場勾配の主軸と外部磁場の角度に依存しているため，今回の実験のように粉末試料を用いた場合，スペクトルは広がり特徴的な形状（パウダーパターン）を示す．実際，A15 相では 7 本のピークを持つスペクトルが得られており，この形状は 39 kHz の電気四重極共鳴周波数を持つ時のパウダーパターンとして説明できる．また，図 2(a)に示す A15 相の ^{133}Cs NMR スペクトルは磁気的シフトに異方性があるため，左右が非対称になっている．

一方で図 2(b)に示す fcc 相の ^{133}Cs NMR スペクトルは電場勾配を持たないためパウダーパターンは描かず，代わりに鋭い 3 本のピークが観測された．同様のスペクトルは他の fcc 構造を持つ一連の A_3C_{60} で共通に観測されている[2]．中心と左側のピークは T サイト，O サイトの Cs 核からの信号と同定できる．右側に現れる小さなピークはフラーレン分子が部分的に方向秩序を起こすことにより T サイトから派生した信号であると考えられている．イオン径の大きい Cs では方向秩序は室温ですでに起こっているが，イオン径の小さい K を導入した K_3C_{60} ではフラーレン分子の自由度が大きく方向秩序を起こす温度が低い．この組成では T'サイトは方向秩序温度近傍から現れることが知られており，これ

により T'サイトの起源が同定されている．Cs_3C_{60} でも他の fcc 相と同様の 3 本のピークが観測されたことは，確かに fcc 構造を持つことの証明にもなっている．

A15 相と fcc 相で得られる NMR スペクトルが異なることは示されたが，それだけでは両相が共存している試料からの NMR スペクトルは 2 つの足し合わせとなることが予想される．より単相に近いスペクトルを得るためにはもう 1 つ工夫が必要であった．実は，電場勾配の有無により NMR スピンエコーを観測するための最適なパルス系列が異なる．詳細は Ref.[8,9]に譲るが，それぞれの相に最適なパルス系列を選ぶことにより目的の相からの信号を増強させ，その他からのの信号を抑えることが出来る．こうして混合相の試料から目的の相の NMR 信号だけを選択的に抜き出し，その物性を測定する準備が整った．

4. 常圧における磁気状態

Cs_3C_{60} は A15 相も fcc 相も常圧では超伝導を示さない. 他の A_3C_{60} 物質が全て超伝導を示すことを考えると，この組成では異常な状態が実現していることが期待される．我々はまず常圧でそれぞれの相の NMR スペクトルを低温まで測定した．すると A15 相でのみ低温でスペクトルの線幅に広がりが観測されることが分かった．NMR スペクトルは核位置における局所磁場に敏感に反応するため，A15 相は常圧では磁気異常を起こし内部磁場が発生していると考えられる[8,9]．ここではスペクトルの二次能率を取ることにより線幅を定量化し，その温度依存性を図 3(a)に示した．A15 相では 47 K 以下で明確な線幅の増大が観測され，この温度以下で反強磁性秩序が起こっていることが分かる．同様の振る舞いは類似物質である fcc 相においても期待されたが，実際は A15 相で見られた線幅の増大は見られず，高温から 10 K まで緩やかな増大が続いていることが明らかになった．

では，磁気秩序は A15 構造だけに見られる特別な基底状態なのであろうか．この問題を明らかにするため，それぞれの相の磁気励起を核スピン格子緩和率測定から調べた．核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は動的帯磁率に比例した量であるため，この測定から常磁性/常伝導状態での磁気揺らぎの性質を知ることが出来る．得られた結果は図 3(b)に示す．まず，70 K 以上の高温ではどちらの相においてもほぼ同

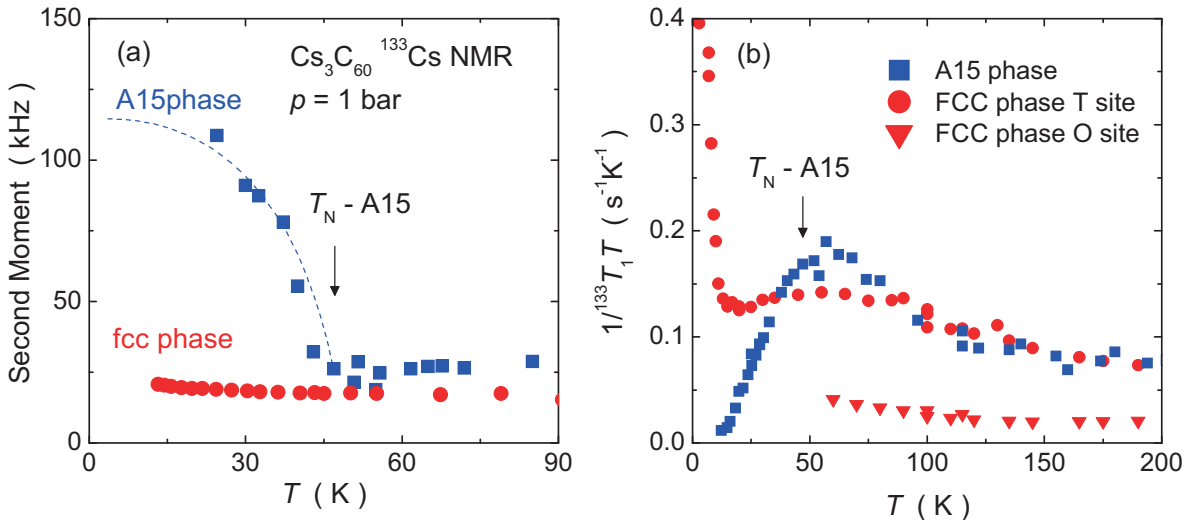


図 3: (a) 2 次能率の温度変化．A15 相では $T_N = 47$ K 以下で急激な増大が見られ，磁気秩序が起こったことがわかる．(b)核スピン格子緩和率の温度依存性．fcc 相では O サイトは T サイトの約半分の結合定数を持つため，$1/T_1T$ の値が小さい．高温では構造に因らずほぼ同じ温度依存性が見られるが低温の振る舞いは大きく異なる．

じ温度依存性が観測された．また，$1/T_1T$ は低温に向かって増大を続けており，金属状態に見られる $1/T_1T=$ 一定の温度依存性とは異なっている．この温度依存性は局在スピン系に見られるものであり，これらの結果からどちらの相もモット絶縁体の常磁性状態にあり，またスピンは同程度の磁気相間を持って揺らいでいることが示唆される．従って fcc 相でも局在スピン間の磁気相間により A15 相に見られたものと同様の磁気秩序が起こっても不思議では無い．この事実は A15 相に見られた磁気秩序は特別な状態ではなく，むしろ fcc 相で磁気秩序が見られないことがより異常であることを示している．

次に，磁気秩序温度 T_N 以下の低温を見てみると，A15 相では $1/T_1T$ が指数関数的に減少するギャップ的振る舞いが見られるのと対照的に，fcc 相では磁気揺らぎが低温まで残り，さらに 15 K 以下では異常な増大も観測された．この結果は線幅の急激な増大が見られないことと同様，fcc 相では反強磁性秩序が起こらず低温まで磁気揺らぎが残った異常な状態が実現していることを示す．

この低温でのみ観測される fcc 相の奇妙な磁気状態は，結晶構造に起因する幾何学的フラストレーションの効果により大方説明される．幾何学的フラストレーションとは三角形を基本とする磁気構造を考えたとき，すべてのスピン間に反強磁性的相関を満足することが出来ないために，安定な秩序状態を選ぶことが出来ず，低温まで磁気揺らぎが残存する効果のことである．この効果は 2 次元系では三角格子（κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$ [17]）やカゴメ格子（ZnCu(OH)$_6$Cl$_2$[18]）で見られている．また 3 次元系では，点共有した四面体を持つパイロクロア格子で多くの研究が行われてきた[19]．fcc 相の面心立方構造は稜を共有した四面体から出来ており，3 次元的カゴメ格子と見なせるパイロクロア格子に対して，3 次元的三角格子と見なすことが出来る．fcc 相で見られた異常な磁気状態は，このフラストレーション効果により反強磁性秩序が抑制されたために実現している考えられる．一方で A15 相の面心立方構造には副格子があるため，反強磁性的磁気構造を容易に構成し，安定化することが出来る．磁気秩序は局在したスピン間の相関により決定されるため，結晶構造の対称性が磁気構造の決定に重要な役割を果たしていたのである．

5. 圧力誘起絶縁体 - 金属転移と超伝導

常圧ではモット絶縁体である fcc 相及び A15 相であるが，これらの試料に静水圧を印加すると，超伝導転移を誘起することが出来る[6,7]．一般に BCS 超伝導は磁気的相互作用による超伝導対破壊効果が非常に大きいため，磁気秩序とは相容れないはずである．それでもなお銅酸化物，鉄化合物，重い電子系，有機導体などの系では磁気秩序相近傍で超伝導が現れることが報告されている．これらの超伝導は従来の BCS 超伝導とは異なる特徴を持っており，その機構を明らかにするため現在も精力的な研究が行われている．では，これらの系と比較してフルライドで起こる超伝導はどう位置付けられるのだろうか．

我々は，まず超伝導状態の性質を調べるために，十分高い圧力をかけ超伝導を誘起した状態でナイトシフト，T_1 の測定を行った．超伝導転移温度近傍の結果を図 4 に示している．ナイトシフトは T_c 以下で減少しており，クーパー対のスピンが一重項状態を形成することによりスピン帯磁率を失っていることが分かる．ところが，$1/T_1T$ はナイトシフトの減少から決定される T_c よりさらに低い温度から超伝導ギャップの影響を受けて減少を始めており，T_c 直下ではむしろ僅かに増大する振る舞いが観られた．これはコヒーレンスピーク[20]と呼ばれ，s 波超伝導に見られる特徴である．この結果は，フルライドの超伝導が従来の BCS 超伝導で理解できることを示している．重い電子系物質などに見られる磁気秩序との相性が良い超伝導ではなく，従来型の BCS 超伝導が磁気相の近くに出現し，しかも高い T_c を持つことは驚きである．そして，如何にしてこの超伝導が磁気秩序と住み分けることが出来る

のか疑問が残る．

そこで，超伝導相が磁気相と接する領域を詳しく調べるために，圧力を細かく変化させて超伝導分率及び磁気分率を測った．図 5(a)，(b)に示した各圧力でのマイスナー効果から，A15 相では臨界圧力 $p_c \sim 6.5$ kbar から，fcc 相では $p_c \sim 4$ kbar から超伝導が現れることが明らかになった．それぞれの圧力における超伝導分率は 15 K のマイスナー信号強度から見積もった．なお，低温の測定点がない圧力では高温から外挿した値を用いた．さらに A15 相では磁気秩序温度 T_N 以下で NMR スペクトルが広がることを利用して磁気分率の圧力変化も見積もることが出来る．T_N 以下で広がった部分の NMR 強度は内部磁場の影響を受けた Cs 核の数に比例しているため，図 2(a)に矢印で示した周波数領域のスペクトル強度を磁気分率と見做した．fcc 相では低温でスペクトルの広がりが顕著に現れないため，残念ながら磁気分率を見積もることは出来ない．

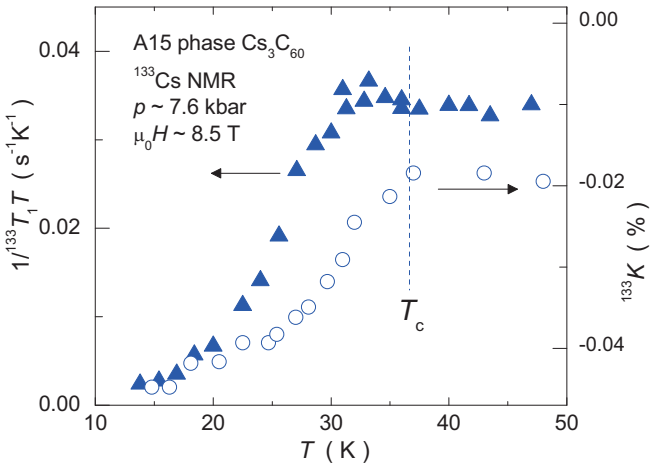


図 4: 超伝導転移近傍の $1/T_1T$ とナイトシフト．ナイトシフトの異常から決定した磁場中の T_c 直下で $1/T_1T$ に小さなピークが観測され，Cs_3C_{60} の超伝導が s 波超伝導であることを示唆している．

こうして得られた超伝導/磁気分率の圧力変化を図 5(c)に示す．A15 相に着目すると p_c を中心に，磁気分率の減少に伴って超伝導分率が増加していることが見て取れる．これは超伝導が，試料の中で磁気秩序が抑えられた部分でのみ起こっていることを示唆しており，超伝導相と磁気相は空間的に分離することにより住み分けていると考えられる．このような相分離は超伝導相と磁気相が圧力方向に一次転移で隔てられているときに期待される．重い電子系超伝導などでは二次転移的な磁気臨界点近傍に超伝導が現れている点においてフルライド超伝導とは大きく異なっている．フルライドでは一次転移的相境界があることにより磁気異常の近傍ではあっても臨界揺らぎは抑えられ，磁性に弱いはずの BCS 超伝導が壊れることなく存在出来たと考えられる．

図 5 において臨界圧力が構造によって異なっていることに気付く．これは隣接するフラーレンとの距離，また最近接フラーレンの数がそれぞれの構造で異なっているからである．この違いは，フラーレン分子 1 つあたりの体積 V_{C60} を

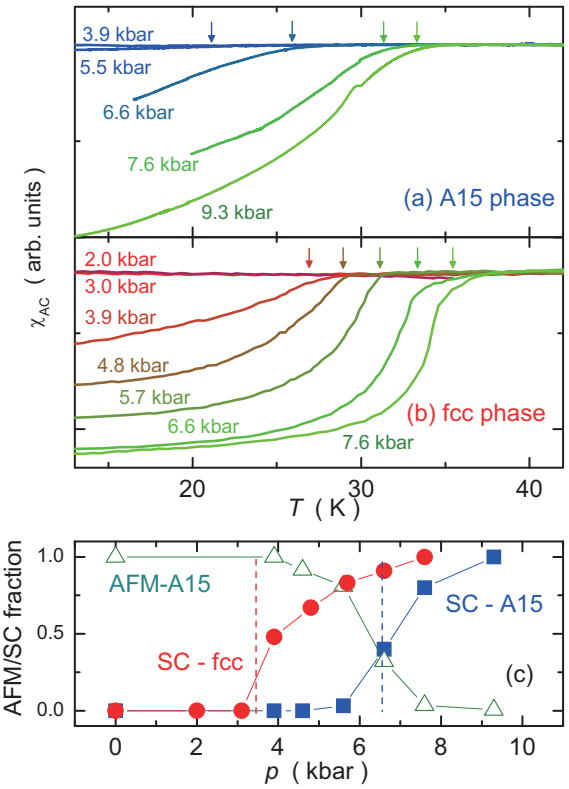


図 5: (a), (b)マイスナー効果の圧力依存性．各圧力における T_c は矢印で示してある．(c)超伝導及び磁気秩序の体積分率．A15 相では磁気秩序が抑えられた部分から超伝導が起こると考えられる．fcc 相は磁気秩序相が不明瞭であるため磁気分率が求められない．

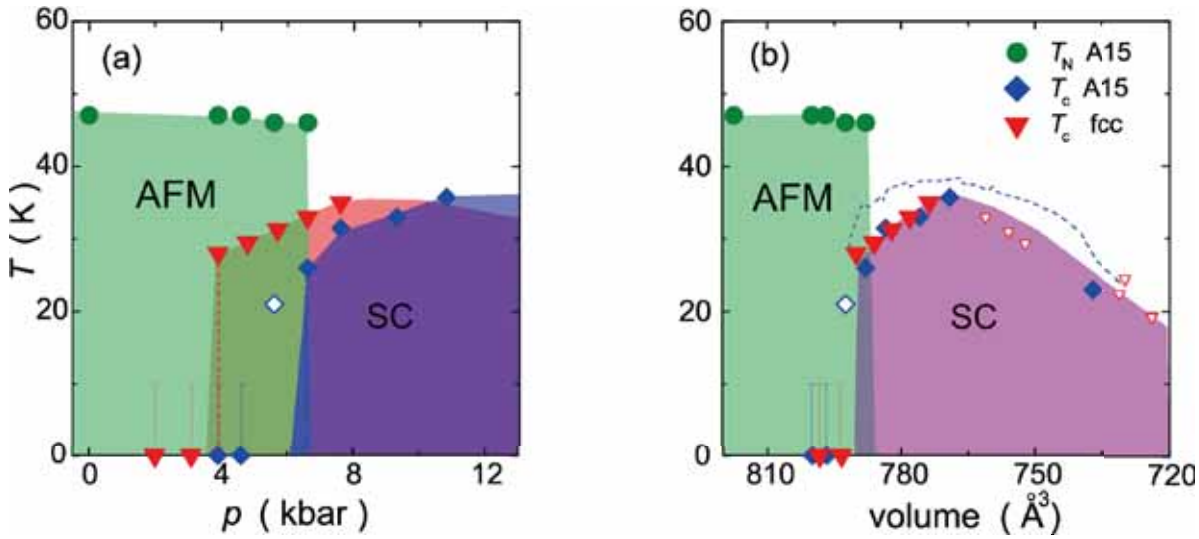


図 6: (a)圧力，(b)フラーレン 1 つあたりの体積 V_{C60} を横軸にとった相図．臨界圧力は構造により異なるが，V_{C60} をパラメーターに取ることにより超伝導相は構造に因らないことが示された．

パラメーターとすることにより実質的に克服される．より精密なバンド幅の見積りは Ref.[21]に示されているので参照されたい．図 6(a)，(b)に示すように，圧力を横軸に用いた場合には 2 つの異性体は違う相図を描くように見えるが，V_{C60} をパラメーターに取ることにより 2 つの相図は重なり，1 つの普遍的な相図となる．図 6(b)には Cs_3C_{60} 以外の fcc 相 A_3C_{60} の結果[22]も合わせて示されており，全てのフルライドが共通してこの相図上に表わされることが分かる．結晶構造により異なる基底状態を示す磁気秩序とは対照的に，超伝導は構造に因らず普遍的な相図を描く．これは磁気秩序がフラーレン間の磁気相関によって決定されていたのに対し，超伝導はむしろ 1 つのフラーレン分子内に局在したフォノンが伝導電子と結合することにより引き起こされていることを示唆する．

6. おわりに

今回の実験からフルライドの超伝導はモット転移近傍に位置する Cs_3C_{60} においても電子－格子相互作用により引き起こされる BCS 超伝導であることが明らかになった．この素性のよく知れた超伝導が，電子相関効果の非常に強いモット転移近傍に現れるときどのような影響を受けるのかは実はあまりよく分かっていない．フルライドではフラーレンに局在したフォノンと電子の結合と言う特異な電子－格子相互作用が超伝導を誘起することによりモット転移近傍でも超伝導が存在出来るため，BCS 超伝導に対する電子相関の効果を調べるための実験的証拠を提供する．本稿では p_c 近傍の結果はマイスナー効果だけを示したが，各圧力での T_1，ナイトシフト測定も進んでおり，さらに詳細な電子状態が明らかになってきている．しかしながら，単相試料が得られていないことに加え，臨界圧力近傍では相分離も起こるため本質的な測定が非常に困難になる．単相に近い次世代試料が登場することによりこの状況が打破されることを期待する．

本研究結果をまとめるにあたって有意義な議論をしていただいた石田憲二教授に感謝いたします．この研究は主に筆者が日本学術振興会海外特別研究員としてパリ南大学に滞在中に行ったものです．また，京都大学に移籍後は GCOE「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の補助を受けることによりさらなる共同研究が進行中です．最後にこの LTM センター誌という場にに最近の研究結果を紹介する機会を提供していただいた LTM センターの方々に厚く御礼申し上げます．

参 考 文 献

[1] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hänsch and I. Bloch, Nature **415**, 39 (2002).

[2] C. H. Pennington and V. A. Stenger, Rev. Mod. Phys. **68**, 855 (1996).

[3] O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).

[4] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Physik B **64**, 189 (1986).

[5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc **130**, 3296 (2008).

[6] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming and B. R. Zegarski, Solid State Commun. **93**, 327 (1995).

[7] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinskyn and K. Prassides, Nature Materials **7**, 367 (2008).

[8] Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, P. Jeglič, D. Arčon, T. Takano, Y. Iwasa, Y. Ohishi, M. Takata, N, Takeshita, K. Prassides and M. J. Rosseinsky, Science **323**, 1585 (2009).

[9] Y. Ihara, H. Alloul, P. Wzietek, D. Pontiroli, M. Mazzani and M. Riccò, Phys. Rev. Lett. **104**, 256402 (2010).

[10] R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, D. Jérome, S. Brazovskii, I. Luk'Yanchuk, N. Kirova, F. Rachdi, C. Goze, J. Phys. Chem. Sol. **57**, 143 (1996).

[11] V. Brouet, H. Alloul, F. Quere, G. Baumgartner and L. Forró, Phys. Rev. Lett. **82**, 2131 (1991).

[12] M. Knupfer and J. Fink, Phys. Rev. Lett. **79**, 2714 (1997).

[13] V. Brouet, H. Alloul, S. Garaj and L. Forró, Phys. Rev. B **66**, 155122 (2002).

[14] M. Capone, M. Fabrizio, P. Giannozzi, and E. Tosatti, Phys. Rev. B **62**, 7619 (2000).

[15] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, and O. Zhou, Nature **364**, 425 (1993).

[16] P. Matus, H. Alloul, G. Kriza, V. Brouet, P. M. Singer, S. Garaj, and L. Forró, Phys. Rev. B **74**, 214509 (2006).

[17] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).

[18] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, Phys. Rev. Lett. **98**, 077204 (2007).

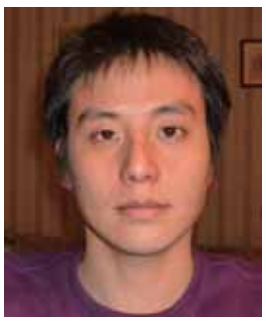
[19] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, Nature **399**, 333 (1999).

[20] L. C. Hebel, C. P. Slichter, Phys. Rev. **113**, 1504 (1959).

[21] A. Y.. Ganin, Y> Takabayashi, P. Jeglic, D. Arcon, A. Potocnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, Nature **446**, 221 (2010).

[22] Y. Maniwa, T. Saito, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, I. Ikemoto, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Kosaka, K. Tanigaki, and T. W. Ebbesen, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1139 (1994).

著者略歴



井原　慶彦　(Yoshihiko IHARA)

1980 年　岡山県生まれ

2003 年　京都大学理学部卒業

2005 年　京都大学大学院理学研究科修士課程修了

2008 年　京都大学大学院理学研究科博士後期過程修了

2008 年　パリ南大学ポスドク研究員

2009年　京都大学特定研究員（GCOE）

2010年　北海道大学大学院理学研究院助教