

三角格子コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における

超伝導と磁気励起

Superconductivity and Magnetism in Triangular Lattice Cobaltate Superconductor $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

井原慶彦, 竹谷英朗, 石田憲二

京都大学大学院理学研究科,

Yoshihiko Ihara, Hideo Takeya and Kenji Ishida

Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

1911年にKamerlingh Onnesによって水銀の超伝導が発見されて以来[1], 数多くの物質において超伝導が見られることが明らかになった. ところが, 金属間化合物の転移温度は高くても数十 K であり, 超伝導を実用的な用途のために使用するには低温装置が必要となる. しかし, 1986年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来[2], 転移温度は 150 K (〜120 °C) にも達するようになり, 未だに常温までは到達していないが, 温度の点において実用へと大きく前進した. 一方で同じく遷移金属酸化物であるルテニウム酸化物では転移温度は 1.5 K と低いが, スピン 3 重項超伝導という新しいタイプの超伝導が発見され注目されている[3]. 遷移金属酸化物は実用と基礎研究の両方の側面を持っており, 一般的に実用には程遠いと考えられがちな基礎研究が一気に実用へと繋がる可能性を秘めていると言える.

現在我々はコバルト酸化物に水を導入することにより発現する新奇な超伝導に興味を持ち, 研究を行っている. コバルト酸化物の水和物で超伝導が発見されたのは 2003 年のことであるが[4], コバルト酸化物はすでに実用材料として我々の身近に使われている. 最も有名なのは LiCoO_2 であろう. この物質は, 現代の必需品である携帯電話やノートパソコンに使われているリチウムイオン二次電池の正極材料として広く使われている[5]. また, 我々が研究している超伝導体の母物質である Na_xCoO_2 も常温で高い熱伝特性を持っており, 超伝導の発見以前から機能性材料として盛んに研究されていた[6]. ここに挙げた LiCoO_2 と Na_xCoO_2 はどちらも 2 次元 3 角格子を形成する CoO_2 面とその間に位置する Na/Li 面で構成されている. また, Na, Li 原子が高い移動度を持っており, 常温でサイト間を動き回ることにも共通の重要な性質である. 二次電池や熱伝材料に利用される特性は, CoO_2 面間に位置するアルカリ原子の性質が重要な役割を果たしている. 一方で, 超伝導は Na 層が水分子で遮蔽され, 2 次元的な単独の CoO_2 面が実現しているときに起こっており, 同様の物質で起こる現象でありながら, これまで注目されていた実用的特性とは対照的であることは興味深い.

本稿ではコバルト酸化物超伝導体の特徴や, 我々が行っている核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR), 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR) 測定について概説した後, 得ら

れた実験結果から考えられる超伝導の発現機構やその問題点, 今後の展望について紹介していきたい.

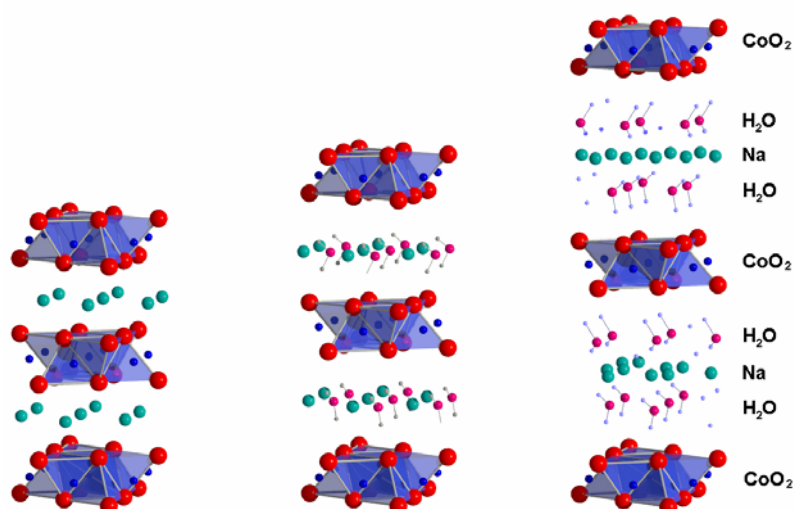


図1 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_2\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. 左から順に無水和物, MLH, BLH となっている.

2. 水を必要とする超伝導

図1に示すようにコバルト酸化物は CoO_2 面間に2層の水を導入することにより超伝導が現れる[4]. BLH (BiLayered Hydrate)と呼ばれるこの構造のみが超伝導を示し, 水分子が減少して1層 (MonoLayered Hydrate: MLH) になってしまうと超伝導は起こらない[7]. 通常, 多くの超伝導体にとって湿気は超伝導性を悪くする, 避けるべきものであるが, この物質に関しては状況が全く逆なのである.

結晶中に水分子を含む超伝導体はコバルト酸化物が初めてではない. よく似た構造を持つ $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ も約4 K で超伝導になる[8]. しかし, この超伝導体は水を含まない Na_xTaS_2 の組成ですでに超伝導が起こっているという点でコバルト酸化物とは異なる. コバルト酸化物では BLH しか超伝導を示さず, 水を導入することが超伝導発現のための必要条件となっている. 層間に導入される水が CoO_2 面にどう影響を与えるのかを解明することは, この超伝導を理解する上で重要なヒントとなるはずである. 水層が CoO_2 面に与える影響の候補として,

- 1) CoO_2 面間の相互作用が分断され, 2次元性が強まる.
- 2) Na のランダムなポテンシャルを遮蔽することにより, 均一な電子状態を作り出す.
- 3) CoO_2 面を歪ませ, 電子状態を変化させる.

などが予想される. 1) の効果は中性散乱実験などを用いて面間の相互作用を調べる必要があるが, Co サイトの電子状態を調べることにより, 2), 3) の効果は明らかにすることが出来る. Co-NQR, NMR 実験は Co サイトの電子状態に関する情報を得るための良い実験手法であり, 水層が CoO_2 面に及ぼす影響を明らかにする目的に適している.

3. Co-NQR, NMR を用いた微視的測定

ここで, 核磁気共鳴法について簡単に触れておきたい[9]. 核スピン $I=7/2$ を持つ Co 核のエネルギー準位は磁場をかけると8つに分裂する (ゼーマン分裂). それぞれの分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波を当てることにより起こる共鳴現象が核磁気共鳴 (NMR) である. また Co 核は電気四重極能率を持っているので, Co サイトにおける電場勾配によってもエネルギー準位は分裂する. この電気

四重極相互作用のために外部磁場がゼロのときでも共鳴現象を観測することが出来る．これが電気四重極共鳴(NQR)である．NQR の共鳴周波数は Co サイトの電場勾配を反映しており，Co 核の周りの電子状態に関する情報を含んでいるので，様々な試料の共鳴周波数を測定することにより層間に導入された水が CoO₂ 面へ及ぼす影響を微視的観点から調べることが出来る．

核磁気共鳴法により得られるもう 1 つの重要な物理量が核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ である． T_1 は電磁波で励起された核スピンの周りの熱溜へとエネルギーを受け渡して元の状態へと緩和する過程の特徴的時間である．金属ではフェルミ面上の電子が熱溜として働くので $1/T_1$ を測定することでフェルミ面上の電子の動的な性質を知ることが出来る． $1/T_1$ は一般に次のような式で表される．

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

ここで γ_e , γ_n , A はそれぞれ電子，核の核磁気回転比と結合定数， $\chi''(q, \omega_0)$ は動的帯磁率の虚部である． $1/T_1$ を温度で割った $1/T_1 T$ は動的帯磁率の $\omega_0 \rightarrow 0$ 極限を q 空間で積分した量に比例しており，磁気揺らぎの増大と共に大きくなる物理量である．また，核スピンはフェルミ面上の電子と結合しているので，フェルミ面上に開く超伝導ギャップの影響を敏感に検出する．従って超伝導状態での $1/T_1$ の温度依存性を調べることにより超伝導ギャップの内部構造を知ることが出来る．実際，銅酸化物高温超伝導体やルテニウム酸化物超伝導体，その他多くの異方的超伝導体の発現機構を議論する上で $1/T_1$ は非常に重要な役割を果たしている[10]．

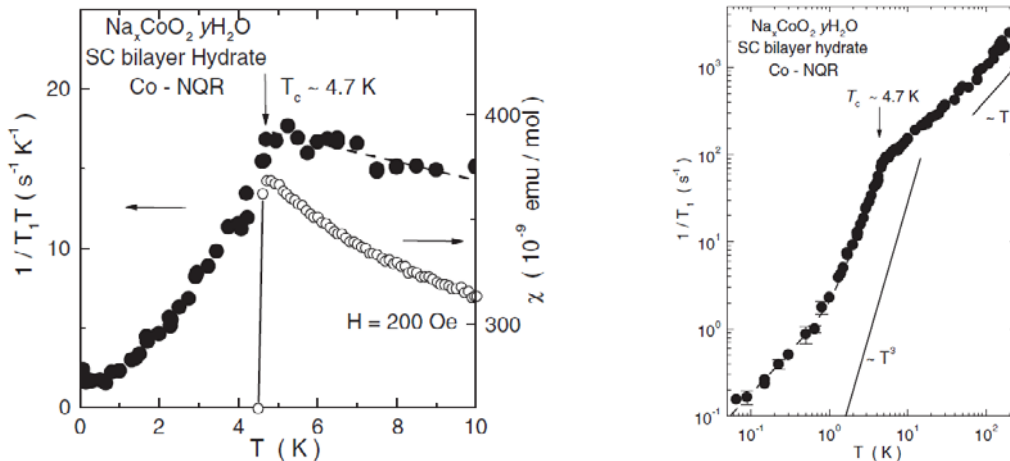


図2 (a) T_c 近傍の $1/T_1 T$ とバルク帯磁率． $1/T_1 T$ は T_c 直下から減少し始める．(b) $1/T_1$ の温度依存性． T_c 以下では $1/T_1$ は温度のべき乗に比例して減少する[11]．

では，コバルト酸化物の超伝導ではどうだろうか． $T_c \sim 4.7$ K の純良な粉末試料を用いて Co-NQR 測定を行い， $1/T_1$ を低温まで測定した[11]．図 2(a) は T_c 付近の $1/T_1 T$ とバルク帯磁率の温度依存性を示している．バルク帯磁率はマイスナー効果により T_c 以下で急激に減少するが，ちょうど同じ温度から $1/T_1 T$ も減少し始めている．BCS 型の s 波超伝導体では T_c 直下に Hebel-Slichter ピークと呼ばれるピークが現れるが，この物質では観測されない．また，図 2(b) に示すように T_c 以下では $1/T_1$ は T^3 に比例する温度依存性を示す．そして最低温付近では $1/T_1$ が T に比例する．これらの特徴は超伝導ギャップがある波数ではゼロになっていること (node の存在) に起因しており，ギャップに符号反転が存在することを示唆する．超伝導状態の $1/T_1$ の振舞いは銅酸化物高温超伝導体と同様，超伝導ギャップに線状の node が存在すると考えることで理解できる．従ってコバルト酸化物超伝導体も異方的超伝導体の 1 つに分類することができる．

4. NQR 周波数とスピン揺らぎ

この物質の問題点の1つに、水の不安定性に起因する試料依存性が大きいことが挙げられる。そこで、我々は12種類のBLHの試料と1つのMLHの試料においてCo-NQR測定を行った[4,11,12]。 T_c 、 c 軸長など、各パラメーターに試料依存性が報告されているが、NQR実験で得られる物理量にはどのような試料依存が観測されたのだろうか。

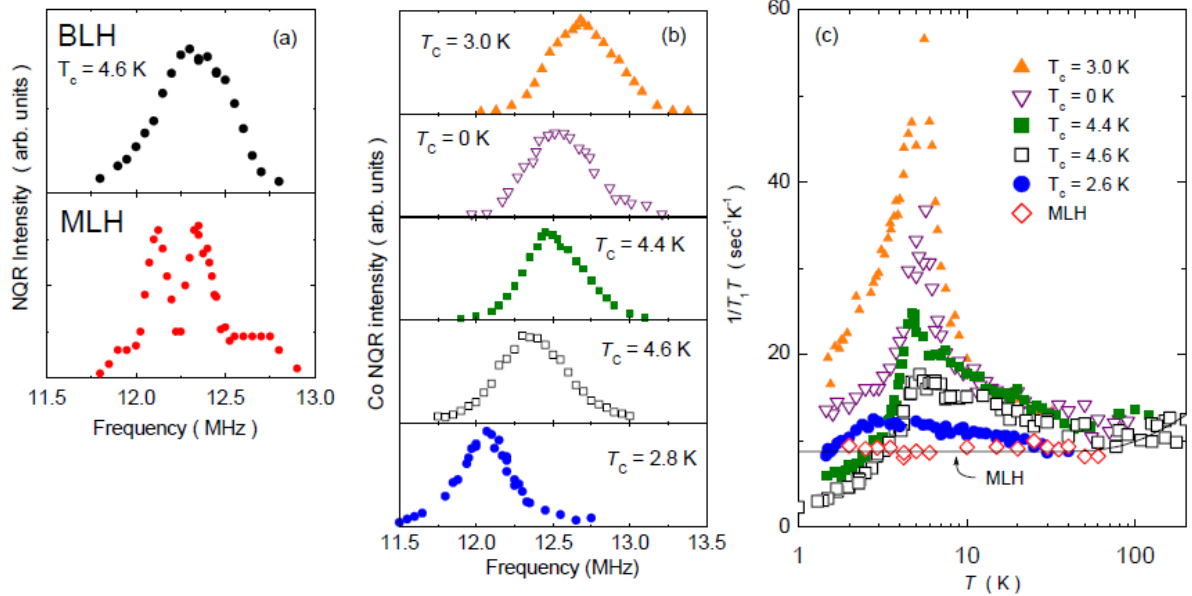


図3 (a) BLH と MLH の NQR スペクトル. 明確な違いが見られる. (b) 色々な BLH の NQR スペクトル. ピーク位置に試料依存性がある. (c) NQR スペクトルを示したそれぞれの試料の $1/T_1T$ の温度依存性. ポイントの形は NQR スペクトルと共通である.

まず、超伝導を示さない MLH と超伝導を示す BLH の間に明確な違いが見られた。図 3(a) に示すように BLH の NQR スペクトルは 1 本のブロードなスペクトルであるのに対し、MLH では 2 つの分裂したピークとその周りに広がる信号が観測された。これは 2 層の水層により、その間に位置する不均一な Na 層のポテンシャルが遮蔽され、Co サイトにおける電場勾配が均一になったためであると考えられる。これにより第 2 節に挙げた 2) の効果があることが示された。

さらに興味深いことに、BLH 同士でもピーク周波数は試料によって異なっている。それぞれの試料において $1/T_1$ を測定すると、 $1/T_1$ の温度変化にも試料依存が見られた。高温ではどの試料も同一の温度依存性を示すが、70 K 以下では試料による違いが顕著である。図 3(c) に実線で示したように MLH では高温から単調に減少し、低温で一定値に達するのに対し、BLH では低温で $1/T_1T$ の値が増大している。BLH にだけ見られるこの増大が BLH の物性と関連していると考えられる。図 3(b),(c) の 2 つのグラフを見比べると NQR 周波数 ν_Q が高い試料ほど、 T_c 直上 (~ 6 K) での $1/T_1T$ の値が大きいことに気付く。第 3 節で述べた通り、 $1/T_1T$ は磁気揺らぎの大きさに比例しているため、 ν_Q が高い試料ほど T_c 直上では磁気揺らぎが増強されていることが明らかになった。 $1/T_1T$ と ν_Q が関係していることは ν_Q が Co サイトにおける何らかの電子状態の変化を検出していることを示す。何を検出しているかについては、第 7 節で詳しく議論する。

5. 磁気秩序相の発見

図 3(c) に示したように No. 5 と No. 8 の試料には 6 K あたりで $1/T_1T$ の発散が見られる。さらにこれ

らの試料では 6 K 以下の NQR スペクトルに内部磁場による線幅の広がり観測された[12]. これらの実験結果が示すことは BLH の組成でも低温で磁気秩序を起こす試料が存在する, ということである. これまでに水を含まない母物質 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ において 25 K に反強磁性的な磁気秩序が存在することは報告されていたが[13], 超伝導を示す組成と同じ BLH 構造を持つ試料において磁気転移を観測したのは我々の Co-NQR 実験が初めてであった. 超伝導相のごく近傍で磁気相が発見されたことは超伝導と磁気揺らぎの密接な関係を示唆しており, 重要な意味を持つ. この磁気秩序は $1/T_1T$ や NQR スペクトルには明確な異常が現れるが, バルク磁化率には 6 K においてわずかな異常しか見られない. 磁性相の発見が超伝導相より遅れたのはこのためである. 幸運にも今回のような弱い磁気秩序を観測するには微視的測定手段である NQR 測定が最適だったのである.

磁気秩序相の性質を少し詳しく見ていく. 図 4 に示すように NQR スペクトルは内部磁場の影響を受けて広がるが, 広がり方に特徴がある. $m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移に起因する共鳴線 (~ 8 MHz) が最も大きな影響を受けており, $m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の共鳴線 (~ 12 MHz) はあまり影響を受けていない. この特徴は核スピンのエネルギー準位を考えることで理解できる. 核スピン系のハミルトニアンは次式のように電気四重極相互作用の項とゼーマン相互作用の項の和で表される.

$$\mathcal{H} = A \left((3I_z^2 - I^2) - \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right) - \gamma(I_x H_\perp + I_z H_\parallel).$$

この系には電場勾配の面内異方性 η の項があるので単純ではないが, 内部磁場が $H_\parallel$ のみの場合 I_z の固有値 m が大きい 12 MHz の共鳴線に大きな影響が現れる. 一方, $H_\perp$ のみの場合のエネルギー準位を計算してみると 8 MHz の共鳴線に最も大きな影響が見られることが明らかになった. 従って, 内部磁場は CoO_2 面内を向いていると考えられる. NQR スペクトルのもう 1 つの特徴は, 共鳴線が 2 本に分裂するのではなく, 線幅が広がっていることである. これは内部磁場が分布していることを示している. これらの考察から図 4 の内挿図に示すような面内方向内部磁場の分布を仮定し NQR スペクトルを計算した. 内部磁場に大きな分布があることはこの磁気秩序が遍歴電子系によく見られるスピン密度波的な秩序であることを示している.

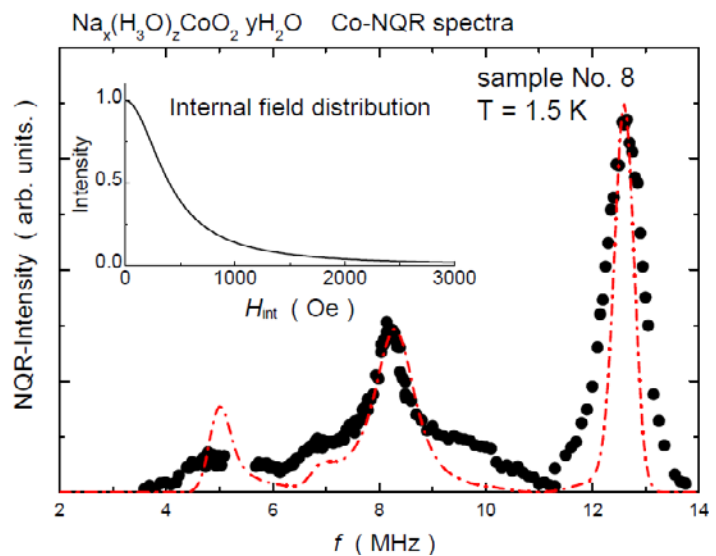


図 4 磁気秩序状態の NQR スペクトル. 挿入図は仮定した内部磁場の分布である. 破線は挿入図に示す内部磁場を用いて数値計算した NQR スペクトル.

6. 量子臨界点近傍の磁気揺らぎと超伝導

第 4.5 節で磁性相が超伝導相の近傍に存在しており, この系では超伝導と磁性が密接に関連している可能性を指摘した. この節では $1/T_1T$ の解析から BLH に見られる磁気揺らぎの性質について考察する. 第 4 節で述べたように, $1/T_1T$ には MLH に見られる低温で $1/T_1T = \text{Const.}$ となる寄与と, それに加えて BLH だけに現れる 70 K 以下で増大し始める寄与の 2 種類が存在する. そこで, 2 種類の寄与を

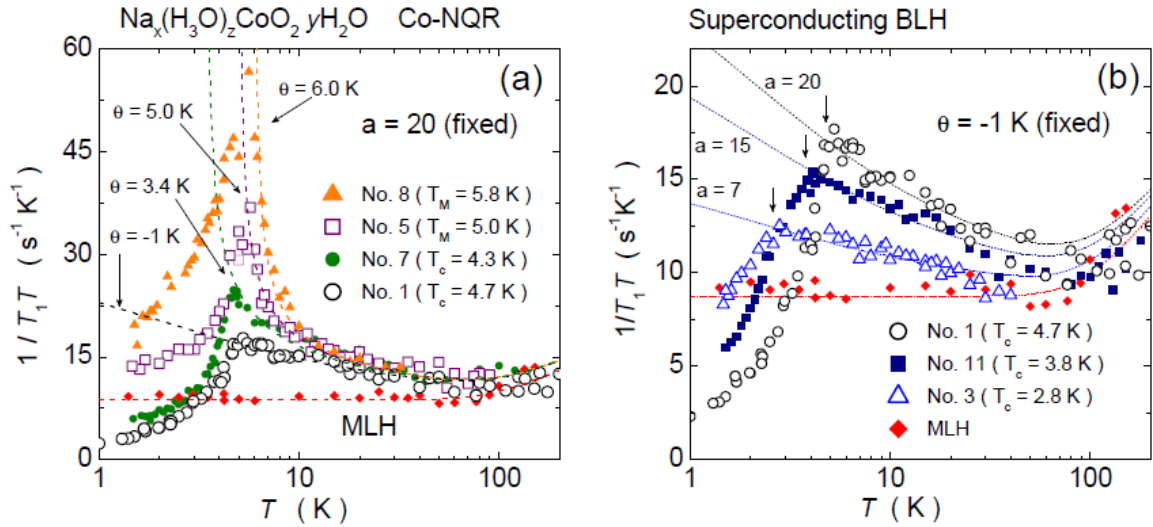


図5 (a) 低温の $1/T_1T$ の温度依存性とフィットの結果. a の値を 20 に固定して θ を変えることでどの試料もフィットすることが出来る. (b) 超伝導を示す試料だけをプロットした同様のグラフ. 今度は $\theta = -1$ K に固定し, a の値を変化させることでデータをフィットしている.

次式の第1項, 第2項のように表し, BLH における $1/T_1T$ の温度変化を解析した.

$$\left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{obs}} = \left(8.75 + 15 \exp\left(-\frac{250}{T}\right)\right) + \frac{a}{\sqrt{T-\theta}}.$$

第1項目は高温で擬ギャップ的な振舞いをし, 低温で一定値を取る寄与である. 高温の擬ギャップ的な温度変化は BLH だけでなく超伝導を示さない MLH や母物質の $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ にも共通に見られており, 超伝導とは直接関係がなさそうである. この寄与に加えて BLH の組成を持つ試料では第2項で表される温度変化が現れる. 遍歴電子系の磁性を記述する SCR 理論によると第2項に示した式は3次元反強磁性近傍の金属において観測される表式である[14]. 図5(a)に示すように T_M で磁気秩序を示す試料から最も高い T_c を持つ試料までは $a = 20$ に固定し, θ のみを変化させることで実験結果を良く再現できる. θ は磁気転移温度であり, 基底状態が磁気秩序状態である試料については $\theta = T_M$ とすることが出来る. 一方, 超伝導を示す試料では $\theta = -1$ K となっている. 負の θ は低温まで磁気秩序が起こらず, 常磁性状態が基底状態であることを示す. 超伝導転移は磁気転移温度が 0 K に近づくにつれて起こっており, 超伝導が量子臨界点を覆うようにして現れているように見える. また, 量子臨界点の近傍で T_c が最も高くなることは量子臨界点近傍の磁気揺らぎが超伝導の発現と深く関わっていることを示す. T_c の最も高い試料では $a = 20$, $\theta = -1$ K であったが, T_c が低い試料では, 今度は θ を一定にしたまま a を小さくすることで $1/T_1T$ の温度変化を説明出来る. BLH では低温で $1/T_1T = \text{Const.}$ となるフェルミ液体的な揺らぎに加えて, 第2項目で表される新たな磁気揺らぎが成長し始めている. 新たに出現する磁気揺らぎの成長と共に T_c が上昇することからも超伝導と磁気揺らぎの密接な関係が伺える. さらに, 図5(b)に見られるように磁気揺らぎが大きい試料のほうが T_c 以下での $1/T_1T$ の減少が急激である点に注目したい. T_c 以下の急激な変化は $2\Delta/k_B T_c$ の値が大きいことを示す (Δ は超伝導ギャップエネルギー). この値が大きいと, 電子間に引力が働き, 超伝導になり易いので, この点からも超伝導が発現するためには発達した磁気揺らぎの存在が必要であると考えられる.

上の考察では常伝導状態の $1/T_1T$ の温度依存性から量子臨界揺らぎが存在していることを予想したが, 実際には約 5 K で超伝導転移が起こるためゼロ磁場で行う NQR 測定では T_c までは量子臨界点に近づくことはできない. そこで, 磁場をかけて超伝導を壊し, T_c を下げることにより低温の磁気励

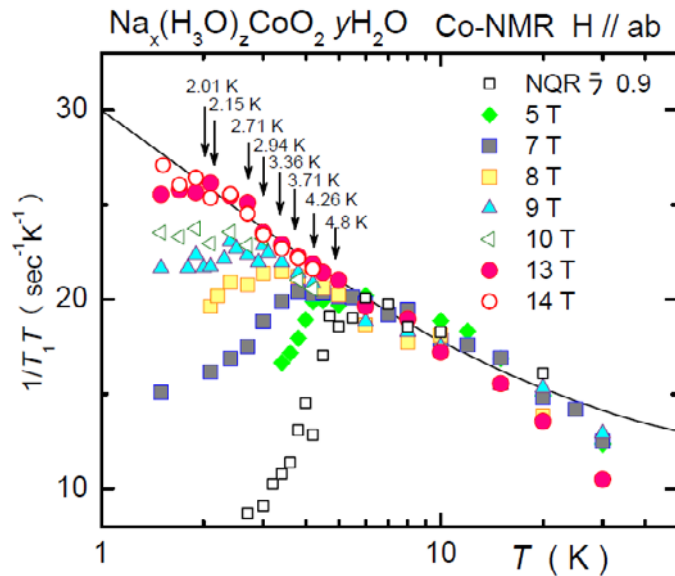


図6 磁場を印加し、 T_c を抑えたときの $1/T_1T$ の温度依存性. 超伝導転移を抑えると $1/T_1T$ の値は低温まで増大し続け、量子臨界的な振舞いを見せる. 実線はNQR測定と同じ表式を用いた理論曲線である.

ため、最低温まで磁気秩序は観測されなかったが、超伝導相と磁気相の境界にある試料では超伝導を壊した後に磁気秩序を起こす可能性がある. 磁場誘起の磁気秩序が観測されれば磁性と超伝導が密接に関連していることの強力な証拠となり得るので、今後研究を進めていく予定である. この節ではBLHに2種類の揺らぎが存在し、一方の磁気揺らぎは量子臨界的な性質を持っており、超伝導と関係していることを示した. それぞれの揺らぎの起源についての考察は次章に委ねる.

7. $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の相図

ここまで第4節でNQR周波数 ν_Q と磁気揺らぎの関係を述べ、第6節で磁気揺らぎと T_c , T_M との関係を明らかにしてきた. それでは ν_Q と T_c , T_M の関係はどうだろうか. この節では ν_Q と T_c , T_M の関係を1つの相図にまとめ、NQR周波数の物理的意味を考えることで、この物質における超伝導の発現機構を提案したい.

NQR周波数と T_c , T_M の関係をまとめたのが図7である. 右に行くほど ν_Q は高く、磁気揺らぎは強くなり、ついには磁気秩序相へと突入する. 逆に左側は磁気相関が弱くMLHや無水 $\text{Na}_0.3\text{CoO}_2$ に見られるような

フェルミ液体状態が実現している. この相図は CeRhIn_5 を初めとする重い電子系超伝導体の圧力を横軸に取った相図と類似している[16]. $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ において我々は ν_Q をパラメーターとして採用した. 一般に ν_Q が変化するのは電荷の変化や格子の変化など様々であるが、この系では主に水分

起の性質を調べた[15]. 14 Tまでのさまざまな磁場中でCo-NMR測定を行い、 $1/T_1$ を測定した. 図6に示すように常伝導状態の $1/T_1T$ の温度依存性は磁場中の結果もゼロ磁場の時と同じ関数を用いることで再現された. 超伝導状態になると超伝導ギャップの影響を受けて $1/T_1T$ は常伝導状態の温度依存性から外れ始める. T_c は磁場に依存し、14 Tの外部磁場を印加すると ~ 2 Kまで抑えられる. 超伝導を壊した後の $1/T_1T$ の値は一定値になるのではなく最低温まで増大し続けている. この結果は低励起の磁気揺らぎが低温まで生き残る量子臨界点がごく近傍に存在していることを示しており、NQR測定から得られた結果を支持する. 今回用いた試料は最も T_c の高い試料だった

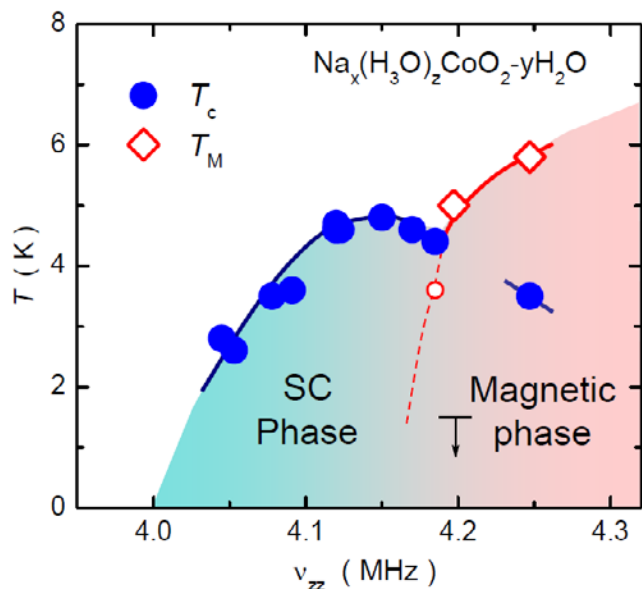


図7 ν_Q をパラメーターに用いた相図. T_c は T_M が0 Kに向かう所で最大になっており、超伝導が量子臨界点近傍で起こっていることを示す.

子が導入されたことに起因する CoO_2 面の歪みによって v_Q が変化すると考えられる。では、 CoO_2 面の歪みによって電子状態はどう変更を受けるのだろうか。Co は O の 8 面体に囲まれているので、 $3d$ 軌道が e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂している。Co の価数は $3.4\sim 3.5$ 価であり、低スピン状態なので $3d$ 電子は t_{2g} 軌道に $5.5\sim 5.6$ 個入っている。言い換えると $0.4\sim 0.5$ 個のホールが t_{2g} 軌道にあることになる。 CoO_2 面が圧縮されると、結晶場により t_{2g} 軌道はさらに e_g' 軌道と a_{1g} 軌道に分裂する。バンド計算によると a_{1g} バンドは Γ 点周りの大きなフェルミ面 (a_{1g} -FS) を、 e_g' バンドは K 点の近くに 6 つのフェルミ面 (e_g' -FS) をそれぞれ形成するが、結晶場分裂が大きくなると e_g' -FS の面積が大きくなる[17]。このモデルに立てば v_Q は e_g' -FS のホール数と読み替えることが出来る。さらに、このシナリオを採用すると $1/T_1T$ の振舞いも理解できる。第 6 節で分離した 2 種類の揺らぎはそれぞれ a_{1g} -FS と e_g' -FS に起因する。BLH では結晶場により e_g' バンドがフェルミ面に到達し、 a_{1g} -FS のフェルミ液体的な揺らぎに加えて e_g' -FS に由来する量子臨界的な揺らぎが現れると考えれば、我々の実験結果を容易に理解することが出来る。

ただし、このシナリオにはフェルミ面を直接観測する角度分解光電子分光 (ARPES) 実験でこれまでに e_g' -FS が観測されていないという問題点がある。しかし、水を含まない組成に比べると、水を導入した試料では e_g' バンドがフェルミ面に近づいている傾向は観測され始めているようである。ARPES 実験では試料の清浄表面を得るために真空中に試料を置かなければならないので、試料依存性に特に注意が必要である。今後の超伝導を示す BLH での詳細な実験に期待したい。

8. おわりに

実験を初めた当初は測定結果の試料変化、また同じ試料でも経時変化があり本質がつかめず暗中模索だったが、その後、数多くの試料における Co-NQR 実験により得られた結果を整理し、全体を見渡すことにより非常に興味深い物性が見えてきた。コバルト酸化物超伝導体に見られるように磁性と超伝導が密接に関わりあっている状況においては、NQR や NMR といった微視的な実験手法は有用な情報を与える良い実験手法である。さらに NMR 測定は低温、高磁場、高圧の実験にも適しているので、今後の展開にも期待が高まる。

コバルト酸化物超伝導体は重い電子系超伝導体や銅酸化物高温超伝導体と同様に磁性と超伝導の関係を研究するよい舞台であり、特に相境界近傍でどのような状態が実現しているのか、また磁場や圧力で制御可能かどうかなど興味は尽きない。

本研究は、金相学研究室の吉村一良教授、道岡千城氏らとの共同研究です。また、本研究において最も重要であった大量の試料を迅速に提供してくださいました、共同研究者である物質・材料研究機構の桜井裕也氏、高田和典氏、佐々木高義氏、室町英治氏に深く感謝いたします。主として低温物性を対象としている我々の研究には、寒剤が必要不可欠です。寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

本研究は 21COE「物理学の多様性と普遍性の探求拠点」の補助を受けて行っております。また、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

参考文献

- [1] H. K. Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113 818 (1911).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Zeitschrift fur Physik B **64**, 189 (1986).
- [3] Y. Maeno, H. Hashimoto, Y. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature **372**,

532 (1994).

- [4] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [5] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- [7] 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).
- [8] D. C. Johnston and S. D. Frysinger, *Phys. Rev. B* **30**, 980 (1984).
- [9] C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, Springer (1990).
- [10] K. Ishida, Y. Kitaoka, N. Ogata, T. Kamino, K. Asayama, J. R. Cooper, and N. Athanassopoulou, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2803 (1993), K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [11] 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).
- [12] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 867 (2005).
- [13] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003).
- [14] T. Moriya, *J. Magn. Magn. Mat.* **100**, 261 (1991)
- [15] Y. Ihara, to be published.
- [16] S. Kawasaki, T. Mito, G-q. Zheng, C. Thessieu, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, D. Aoki, S. Araki, Y. Haga, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **65**, 020504 (2002).
- [17] D. J. Singh, *Physical Review B* **61**, 13397 (2000), M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1670 (2005).