

シリーズ 「化学から見た物性物理」

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成、組成、超伝導

物質・材料研究機構 若手国際研究拠点¹、超伝導材料研究センター²、物質研究所³

桜井裕也^{1,2}、高田和典³、室町英治²

sakurai.hiroya@nims.go.jp

(2005 年 9 月 2 日受理)

コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の発見 [1]は、幸いにして多くの研究者の関心を集め、超伝導機構解明のための研究が盛んに行われている。これは、当初から指摘されていたように[1, 2]銅酸化物高温超伝導体との関連が注目されたためであるが、他方で、誰にでも簡単に合成できるということも、研究の活性化に一役買っているように見える。現在までに、超伝導機構の解明に向けて様々な実験が行われてきたが、残念ながら多くの矛盾した結果が報告されている。少なくともその原因の一端は試料の同定がしっかり出来ていないことにありと思われる。本物質の超伝導特性は組成に大きく依存するが、そのことを明確に押えた研究は多くない。簡単に作れてしまうがゆえに、条件を精密に制御して試料を合成することの重要性が十分に認識されなかったという側面があるのかもしれない。また、ソフト化学という超伝導研究ではなじみの薄い合成法が用いられたため、何が重要なパラメーターであるかという検討が必ずしも容易でなかったという面もあるかもしれない。本稿では「化学から見た物性物理」というシリーズタイトルに鑑みて、合成と組成の関係、組成と超伝導特性の關係に重点をおいて今までの研究を概観してみたい。

1. 構造と合成

図 1(a)に示すように、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、電子物性を担う CoO_2 層が $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ の厚い 3 重層によって隔てられており、非常に 2 次元性の強い構造によって特徴付けられる。実際、合成において出発物質として用いる母相 $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と比べると、超伝導体の CoO_2 層間距離は 5.4 Å から 9.8 Å 程度へと約 2 倍にもふくれあがっている。一方、これらの層間距離の中間にあたる値 6.9 Å を持ち、水分子の層が Na の層と同じ平面上に位置する相も知られている (図 1 (b))。2 種類の水和物は、水分子の層の数から BLH (Bilayered hydrate: 二層水和物)、MLH (Monolayered hydrate: 一層水和物) と呼ばれているが、超伝導が観測されているのは、現在のところ BLH 相のみである。

CoO₂ 層において CoO₆ 八面体は辺共有でつながっており、Co サイトは三角格子を形成している。コバルトの価数は $3d^6$ の 3 価と $3d^5$ の 4 価の間にあり、後で示すようにフェルミ面は立方対称の結晶場で分裂した $3d$ 軌道のうちの t_{2g} 軌道由来のバンドにあることから、いわゆる低スピン状態が実現していると考えることができる。このことから、本物質を $S=1/2$ の三角格子 (低スピン Co⁴⁺) に電子ドーピングを行った系とみなす考え方が一般的であった。しかし、 $x=0$ (全ての Co が 4 価) のノンドープ基底状態でも金属であること[3]や超伝導体におけるドーピングが多すぎるなどことが明らかになったことから、そのような描像は無理があると思われる。

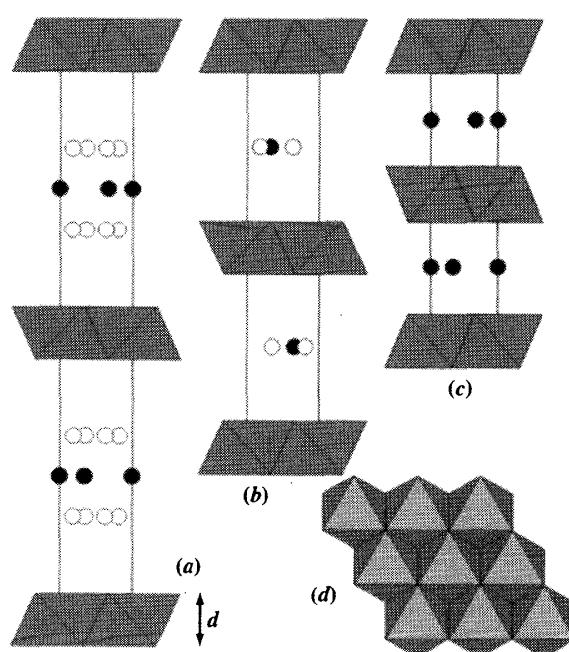


図1 ナトリウムコバルト酸化物の構造。(a) ~ (c)はそれぞれ BLH、MLH、 γ -Na_xCoO₂ を 100 方向から見た図、(d)は 001 方向から CoO₂ 層を見た図である。灰色の八面体は CoO₆ 八面体を、黒丸、白丸はそれぞれ Na サイト、H₂O サイトを表す。

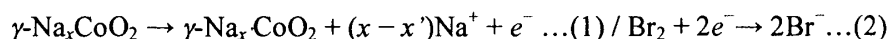
後で重要になる CoO₂ 層の厚さ d についてここで触れておく。CoO₂ 層を形成する CoO₆ 八面体は d が小さくなるように、 c 軸方向に縮んでおり、母相の無水 γ -Na_xCoO₂ では、 $x=0.40$ 、 $0.67\sim0.75$ 、 0.84 に対してそれぞれ $d=1.93$ Å [4]、 1.97 Å [5, 6]、 1.96 Å [7] である。一方、MLH と BLH ではそれぞれ $d=1.84$ Å [8]、 $1.78\sim1.80$ Å [1, 4] となる。CoO₆ 八面体が歪のない正八面体の場合、 d と格子定数 a の関係は $d=(2/3)^{0.5}a$ であるため、歪み度合いを $\alpha=(3/2)^{0.5}d/a$ で定義すると無水 γ -Na_xCoO₂、MLH、BLH でそれぞれ $\alpha=\sim85\%$ 、 80% 、 77% となり、水が入る程

CoO₂ 層は薄くなっていることが分かる。このことは正電荷をもつ Na⁺イオンから CoO₂ 層が離れる（すなわち *c* 軸が伸びる）に従って、CoO₂ 層の酸素イオンに対する Na⁺イオンの引力が弱くなるためであると説明できる。

BLH は通常 γ -Na_{0.7}CoO₂ を母物質として合成されるが、まず一部の Na⁺イオンを引き抜くソフト化学プロセス（デインターカレーション）が必要である。その方法は大きく化学的手法と電気化学的手法[9]とに分かれる。前者では酸化剤として Br₂ [1]、KMnO₄ [10]、NaMnO₄ [11]、Na₂S₂O₈ [12]が用いられ、後者では、電圧を印加することで強制的に Na⁺イオンが引き抜かれる。この後に、CoO₂ 層間に水分子を挿入するプロセス（インターカレーション）が続くが、「水洗い」[1]「水に浸漬する」[4]「湿度の高い空気中に放置する」[13, 14]等の方法が採用されている。ここでは、最も広く用いられている Br₂ 酸化と浸漬法の組み合わせについて、その手順及び反応機構を説明する。

母相は Na₂CO₃ と Co₃O₄ から通常の固相反応法で合成するのが一般的である。合成温度は 800°C ~ 950°C が広く採用されているが、焼成過程でのナトリウムの蒸発が無視できないとされており、それを軽減するために、750°C 程度の炉に試料をいきなり入れる急熱法が有効であるという報告もある[15]。しかし、炭酸ナトリウムの融点が 851°C とかなり高温であることから、急熱法が本当に有効であるかは疑問が残る。仮に 500°C 程度で炭酸ガスが抜けるとしても、分解生成物である酸化ナトリウムと酸化コバルトとの反応性は低温でも十分に高いため、むしろ緩やかに昇温する方が蒸発は避けられるとも思われる。実際、穏やかに昇温しても仕込み組成通りの試料が得られることが報告されている[16]。

母相の γ -Na_xCoO₂ を Br₂ を含む溶液に室温で数日浸けておけば、Na 量が減少した γ -Na_{x'}CoO₂ が得られる。Co の価数が変化することから分かるようにこれは酸化還元反応であり半反応式は次のように書ける。



この反応がどこで平衡になるか、すなわちどこまで *x'* が下がり得るかは結晶中の Co と Br₂ の酸化還元電位によって決まる。通常、酸化還元電位は Nernst の式[17]で表され、本系の場合、それぞれ次のようになる。

$$E = E^\circ + (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Co}^{4+}} / a_{\text{Co}^{3+}} \dots (3) / E = E^\circ + (RT/2F) \cdot \ln a_{\text{Br}_2} / a_{\text{Br}^-}^2 \dots (4)$$

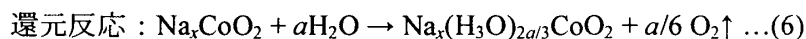
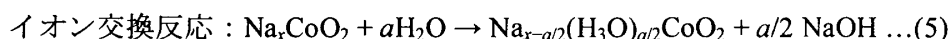
ここで、*E*[°]、*R*、*T*、*F*、*a_x* はそれぞれ標準電極電位、気体定数、温度、ファラデー定数、*X* の活量である。両式の電位が釣り合う点で Co の価数が決まる。Milne らによって示唆されているように Br₂ の量を単純に増やしたら *x'* が減る[18]というものではない。その意味で Schaak らによる、Br₂ の濃度を変化させて *x'* を制御する[19]というのは正しい考え方ではあるが、残念ながら後に示す理由で実はあまり意味を持たない。酸化剤に 0.97 M (5 vol.%) の Br₂ のアセトニトリル溶液を用いた場合、表 1 のように *x'* は約 0.40 となる。(式 (4) で *a_{Br₂}* に対して *a_{Br⁻}*

を小さくすれば電位は自在に大きくできるため、 x' をゼロに向けて幾らでも小さくできるように見える。しかし、たとえ 100%の Br_2 を用いても、反応の進行に伴って Br^- が生成して対数項は急激に減少するため、 $x'=0.40$ からそう離れていないところに実際上の限界がある。）

	Na 量, x	Co の価数 (計算値)	Co の価数 (分析値)
$\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$	0.695	+3.305	+3.30
	0.701	+3.299	+3.29
Br_2 に浸けた後	0.406	+3.594	+3.56
	0.402	+3.598	+3.57
水に浸けた後	0.337	+3.663	+3.43
	0.349	+3.651	+3.42

表 1 合成の各段階での化学分析結果。計算値は測定値 x を元に組成式 Na_xCoO_2 を仮定して求めた Co の価数。用いた Br_2 のアセトニトリル溶液は 0.97 M を Na に対して 5 倍量 (35 ml)。水の量は 1 g の試料に対して 300 ml。

最後に「水和」過程であるが、この段階での反応は思いの外複雑であることが分かってきた。当初は水分子が挿入されるだけと単純に考えられていたが、表 1 に示すように試料を水に浸けると、試料中の Na 量が減少するばかりでなく、それに伴ってコバルトの価数が逆に低下する [4]。この事実は Na^+ 以外のカチオンの存在を仮定しない限り説明できない。結論を言えば、「水和」後の相には Na^+ と共に多量の H_3O^+ (オキソニウムイオン) が存在することがラマン分光により明らかになっている [4]。 H_3O^+ を含めると超伝導体の正確な組成式は $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_y\text{CoO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ となり、「水和」の過程では水分子の挿入以外に以下の 2 つの副反応が起こっているものと考えられている。



(5)の置換反応では水酸化ナトリウムが生成するため、水溶液はアルカリ性になる。一方、(6)の水による還元反応を半反応式の形で書けば、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 \uparrow + 2e^- \dots (7)$ となり、アルカリ雰囲気下で促進される反応であることが分かる。実際、図 2 で示すような水の酸化還元電位の pH 依存性が知られている [17]。通常の場合では、結果的に浸漬水溶液の pH は約 11 になり、Co の価数は pH ~ 11 の水の酸化還元電位で決まる。このような反応機構は Mn や Ni の酸化物でも知られており [20 - 23]、水中で一般的に起こる反応と考えられる。以上から得られる重要な点は、(i) Na の量からだけでは Co の価数は決まらない、(ii) 浸漬における水の量によって試料中の Na の量が増減する、ということであり、試料の合成や同定に当たってはこれらに十分に注意しなければならない。なお、反応(5)は単純なイオン交換であり可逆反応であ

るが、反応(6)は酸素ガスを発生する不可逆反応である。

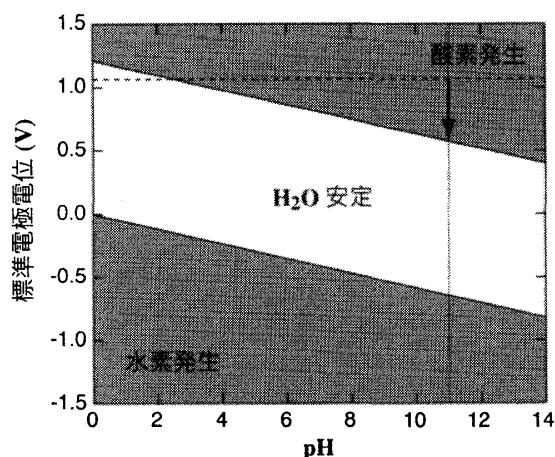


図2 水の酸化還元電位の pH 依存性。点線は pH = 11 を、破線は $\text{Br}_2(l) + 2e^- = 2\text{Br}^-$ (25°C) の標準電極電位の位置を表す。

最初に述べた水分子一層の水和物 MLH は、BLH を低湿度環境に置くことで得られる[8, 13, 14, 24]。また、逆に湿度を上げて MLH から BLH に戻すことも可能である。BLH から MLH への変化は室温で相対湿度 43 ~ 33% 付近で起こる[14]。一方、Na_{0.3}CoO₂ を出発物質として、徐々に湿度を上げると 52 ~ 75% で MLH と BLH が共存する領域が存在するという報告がある[14]。しかし、「水和」では上述のように様々な反応が起こり得るため、この過程で起こっている反応が本当に単なる水分子の挿入だけであるのかについては疑問が残る。すなわち、一旦作った BLH を基にした BLH-MLH 反応とは異なったプロセスである可能性が高い。実際、Gibbs の相律 $f = c + 2 - p$ (f : 系の自由度、 c : 成分の数、 p : 平衡する相の数) を用いて水分子の状態を考えると、 $c = 2$ (Na_xCoO₂ と H₂O)、 $p = 3$ (MLH, BLH, 気相) を仮定して $f = 1$ となる。この唯一の自由度が温度に使われれば (一定温度の下では)、BLH と MLH が共存する湿度は一点に限られ、幅を持たないはずである。いずれにせよ BLH や MLH は室温でも湿度の変化によって変質するので、測定に用いる際には水分子の出入りを抑えるための十分な措置が必要である。なお、温度を上げることにより、Na_xCoO₂ · yH₂O において、 $y = 0.3$ や 0.1 の相が得られることが報告されている[24 - 27]。

上述の γ -Na_xCoO₂ とは CoO₂ 層の積層構造が異なり積層周期が 3 層の α -NaCoO₂ から BLH 及び MLH が得られる[28 - 30]。本稿ではもっぱら γ -Na_xCoO₂ から作成した BLH、MLH について述べるつもりであるが、ここで、ごく簡単に α 型由来の水和物に触れておく。それは α 型由来であることを反映して単位胞当たり 3 枚の CoO₂ 層が含まれ、単位胞当たり 2 枚の γ 型由来のものとは明らかに構造が異なる。ただし、 α 型由来の水和物においても、 α -NaCoO₂ の構造

がすべて継承されているわけではない。 α - NaCoO_2 では Na は酸素の八面体的席を占めているが、ソフト化学プロセスの過程で、 CoO_2 層間に相対的なすべりが生じる結果、 α 型由来の BLH や MLH では、Na 席は八面体型ではなく基本的に図 1(a), 1(b)と同じプリズム型となる[28]。したがって、層間の電子相関も大きくは変化しないと考えられ、超伝導転移温度 T_c や T_c 以上での磁化率の振る舞いなども変わらないことが報告されている[31]。なお、 $\text{Li}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ や $\text{K}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ なども報告されているが[32 - 35]、Na を含まないものでは超伝導は観測されていない。

2. バンド構造

γ - $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ のバンド構造は、Singh によって超伝導体発見以前に報告されている[36]。LDA 法に基づくその計算によると、Co d -O p 混成は弱く、Co の d バンドは立方対称の結晶場による t_{2g} 軌道由来のものと e_g 軌道由来のものとが約 2.5 eV のエネルギーギャップではっきり分かれている。バンド幅はそれぞれ 1.6 eV、1.2 eV と計算されている。フェルミ面は前者のバンドにのみかかっており、低スピン系とみなすことができる。Singh によるバンド構造を図 3 に示す。 t_{2g} 軌道は、前述の CoO_6 八面体の歪みに対応して 2 つの a_{1g} 軌道と 4 つの e_g 軌道に分かれる（以後、 e_g はこちらの意味で用いる）。図 3 の Γ -A 線を中心とする大きな筒状のフェルミ面は主に a_{1g} 軌道由来であるが、K 点付近にある小さなフェルミ面は e_g 軌道の混成度合いが大きい。共にホール的なフェルミ面であり、特に後者をホールポケットと呼ぶことにする。前者のバンドの上端は後者のバンドの上端より高エネルギーにあるため、リジッドバンドを仮定すると電子数を増せば先にホールポケットが消える。

ホールポケットは超伝導機構に重要な役割を果たすと考えられており[37 - 46]、その存在の検証は重要である。フェルミ面の最も直接的な観測手段は角度分解光電子分光(ARPES)であるが、高真空下で清浄表面をもつ単結晶試料が必要となるため、BLH での測定は困難である。代わりに、無水 γ - Na_xCoO_2 での測定が報告されている。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [47]、 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ [48]、 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ [49, 50]とされている試料での測定で、いずれの組成においてもホールポケットはフェルミレベルよりかなり低エネルギーに位置することが明らかになった。この原因として、オンサイトクーロン相互作用 U の効果が考えられている[51 - 54]。実際、LSDA+ U 法によるバンド計算によると 2 eV 程度の U でもホールポケットは消えるとされている[53]のに対して、ARPES [47, 50]やソフト X 線吸収[55]から見積もられた U は 4 ~ 5 eV に達している。しかし、一方で様々な x を持つ Na_xCoO_2 試料に対して行われた ARPES からは、 U によってホールポケットが消えているという見方に否定的な結果が得られている[49]。また、LSDA+ U 法が不適切であるという指摘[56, 57]や U の動的効果のためにホールポケットが少し安定化されるという指摘 [58] もある。加えて、結晶表面では検出されにくいことが ARPES におけるホールポケ

ット不在の原因であり、ホールポケットは $x = 0.7$ でも存在するという指摘もある[57]。このような状況では、ARPES 以外の別の実験手法による検証も参考にするほかない。その意味で Na_{0.35}CoO₂ の磁化率の小さな温度変化[59]はホールポケットがない場合にのみ説明できるといふ計算結果[60]は重要であるように見える。一方、BLH においては、帯磁率の温度変化はさほど大きくはないものの 130 K 以下で磁化率の増大が見られる[61, 62]ので、ホールポケットの有無は依然はっきりとしない。

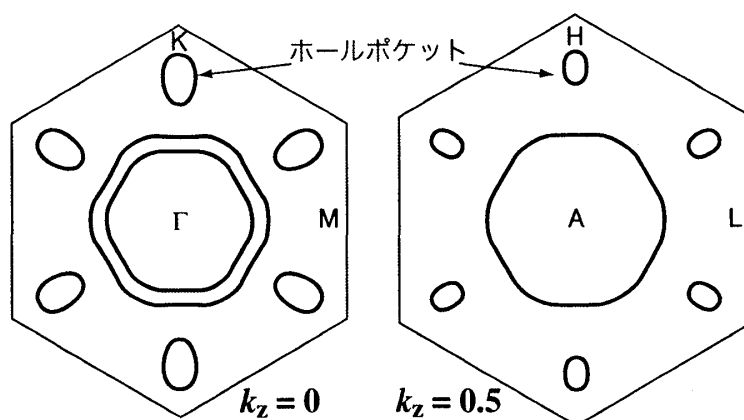


図3 γ -Na_{0.5}CoO₂ のバンド構造[36]。太線はフェルミ面を、細線は Brillouin ゾーンの境界を表す。

ホールポケットの有無に関係するものとして、Co の価数とオンサイトクーロン相互作用をあげたが、もう 1 つの重要なファクターとして CoO₂ 層の厚さを考える必要がある。Singh により指摘されているようにホールポケットの大きさは CoO₂ 層の厚さに非常に敏感であり[36]、CoO₂ 層が薄い程、ホールポケットは大きくなる[60, 63]。先に述べたように BLH の CoO₂ 層は Na_xCoO₂ の場合に比べて更に薄くなっており ($\alpha_{\text{BLH}}/\alpha_{\text{Na}_x\text{CoO}_2} = 0.9$)、BLH のバンド構造が Na_xCoO₂ のそれに非常に類似していると考えすることは危険である。(なお、Singh の計算では CoO₂ 層の厚みを $d = 1.82 \text{ \AA}$ として行われているが、これは無水 Na_xCoO₂ の実際の値 (1.93 ~ 1.97 $\text{\AA}$) に比べて随分薄く、BLH (1.78~1.80 $\text{\AA}$) や MLH (1.84 $\text{\AA}$) の値に近い)。実際、BLH に対しては Mott-Hubbard 型の電子構造が示唆されているのに対し (解析の妥当性はさらに検討すべきであるが) [64]、Na_xCoO₂ では電荷移動型であると考えられている[65]。また、光電子分光 (PES) 測定によると、BLH や MLH ではフェルミ面上の状態密度 (DOS) が低温で減少するが、Na_{0.7}CoO₂ では DOS の減少はない[66]。これらは BLH と Na_xCoO₂ のバンド構造の相違を強調する結果のように見える。なお、DOS が減少し始める温度は帯磁率の増大が始まる温度と一致しており[66]、一見矛盾した振る舞いである。PES ではホールポケットが観測されにくいこと[57]を考慮すると、DOS が減少しているのは中心のフェルミ面だけなのかもしれな

い。ホールポケット上のホールには大きな磁気相関が期待されるので[42, 63, 67]、低温で格子収縮等によりホールポケットが現れ成長していくと中心のフェルミ面の DOS の減少にもかかわらず帯磁率が増大する、という描像は一定の説得力を持つように見える。BLH に対する PES の測定結果にはホールポケットの存在を示唆するものもある[68]。また、比熱測定で2種類のバンド（中心のフェルミ面とホールポケット）に起因する2つの超伝導ギャップがあるとの解析結果も報告されている[69, 70]。

水和によって c 軸長が伸びるが、これによるバンド構造の変化はあまり大きくないと考えられていた[71, 72]が、最近その変化が重要である可能性が指摘されている[73, 74]。 c 軸長が伸びることで2次元性が増し、 k_z 方向の分散がより小さくなり、 Na_xCoO_2 の時 $k_z = 0$ 面で分裂している中心のフェルミ面が BLH では縮退するとされている[71, 72]。MLH の場合、BLH と比べてその分散がまだ少し大きいことが示されており[73]、もし中心のフェルミ面が超伝導に主導的な役割を果たしているのなら、これが MLH では超伝導が見られない理由であるかもしれない。また、中心のフェルミ面を形成する a_{1g} バンドが Γ 点で極小をもつことから、そのフェルミ面の内側に別の小さなフェルミ面を持つ可能性が指摘され、それによる超伝導機構が提案されている[74]。この場合も、2枚のフェルミ面となり、やはり無水物の場合とは異なる可能性が高い。

3. 組成制御 I ~価数一定で Na^+ を減らす (HCl シリーズ) ~

超伝導相図は超伝導機構の理解において、重要な役割を果たすと考えられる。それ故に、本超伝導体発見直後から様々な超伝導相図が提案されてきた。Schaak らは $x = 1/4$ から $1/3$ で超伝導転移温度がドーム状に変化し、 $x = 0.3$ で最適値 $T_c = 4.5 \text{ K}$ をとると報告している[19]。一方、Chen らによるとその x の範囲では T_c はほとんど変化しない[26]。これらの相違は上述したとおり、 x だけでは Co の価数が決まらないことによるものと考えられる。Milne らは、 H_3O^+ イオンの存在を考慮し、Co の価数を測定して超伝導相図を作成した[18]。それによると超伝導転移を起こす価数は約+3.2 から+3.45 で、 T_c が 4.3 K 以上となるのは+3.24 から+3.35 である。しかし、この最適価数は他の報告[13, 29, 75]に比べて低すぎる。さらに、後述するように価数一定でも Na の量により非常に敏感に超伝導特性が変化するため、彼らの研究は不十分といわざるを得ない。

我々は次の方法により Co の価数が一定で Na 量の異なる試料を合成した[76]。1g の $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を 5 vol.% Br_2 のアセトニトリル溶液に室温で5日間浸け、濾過した試料を 400 ml の蒸留水に室温で3日間浸漬した（第1段階）。その後、0.1 M の塩酸を v_{HCl} ml 加え、更に室温で3日間保存した（第2段階）。試料を濾過した後乾燥し、湿度 70% の雰囲気中で3週間以上保存した。

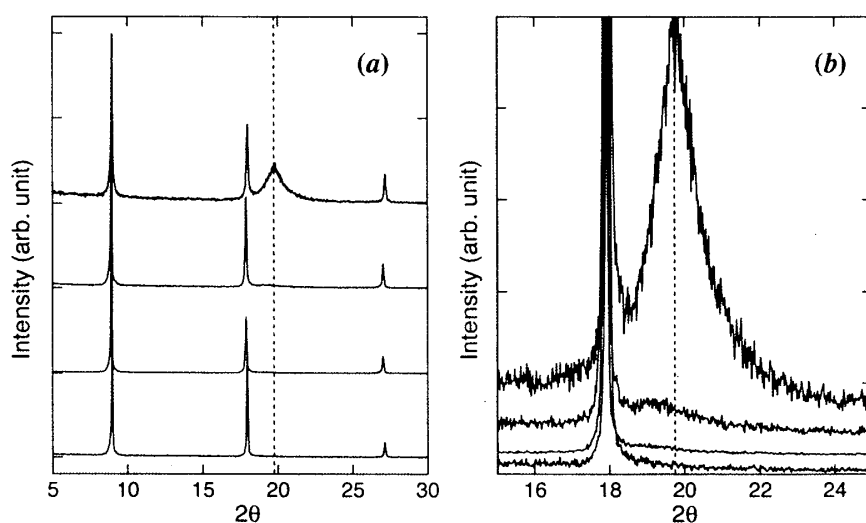


図4 HCl シリーズの X 線回折パターン ((b)は(a)の拡大図)。下から $v_{\text{HCl}} = 0, 10, 12, 30$ ml の試料。点線は不純物 CoOOH の 002 ピークの位置を示す。

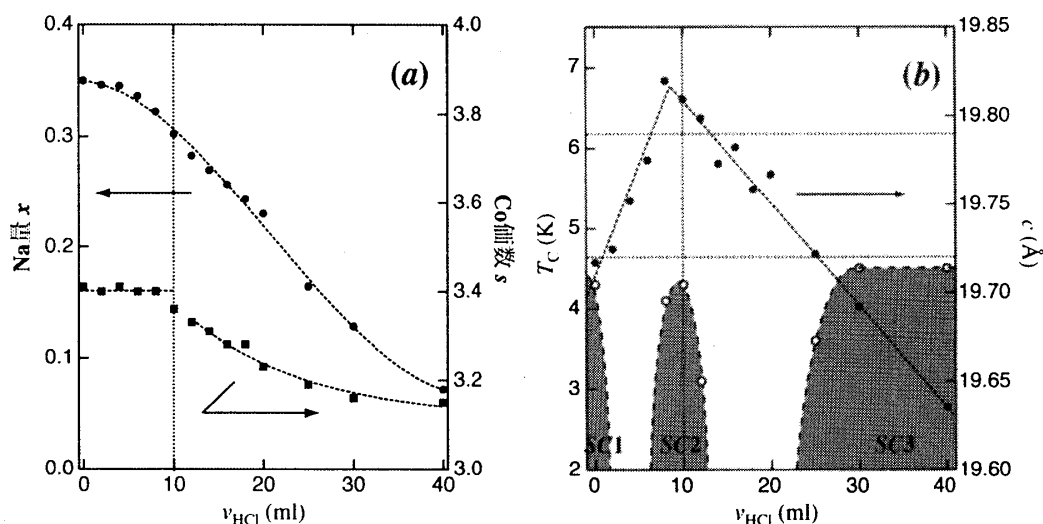


図5 (a) Na の量 x と Co の価数 s 及び(b)超伝導転移温度 T_c と c 軸長。横軸 v_{HCl} は加えた塩酸の量。破線はガイド、点線は単相領域 ($v_{\text{HCl}} \leq 10$ ml) の境界を表す。

図4に得られた試料の X 線回折パターンを示す。 $v_{\text{HCl}} \leq 10$ ml では BLH の単相が生成するが、 $v_{\text{HCl}} \geq 12$ ml では $2\theta \sim 19.7^\circ$ ($d \sim 4.49 \text{ \AA}$) に CoOOH あるいはその関連物質によるピークがあり単相ではない。Na の量 x と Co の価数 s の v_{HCl} 依存性を図 5(a) に示す。この図からわかるように塩酸を加えるに従って、系統的に x は小さくなるのに対し、Co の価数は単相領域で $s = +3.40 \sim +3.41$ と一定である。Na の量が減った分、 H_3O^+ イオンが増加している。これは、超伝導体の Na の量が可逆反応(5)で決まるのに対し、価数はアルカリ雰囲気下で促進される不可逆反応で決まることによる。すなわち、第 1 段階における反応(6)で決まった Co の価数は、水溶

液がより酸性になる第2段階ではもはや変化し得ず、イオン交換反応(5)だけが起こるものと考えられる。 $v_{\text{HCl}} \geq 12 \text{ ml}$ では不純物相があることから分かるように水和反応及び反応(5)(6)以外の反応が起こっていることが考えられる。

図 5(b)に各試料の超伝導転移温度と格子定数 c を示す。単相領域ではイオン半径の小さな Na が大きな H_3O^+ 分子で置き換わることで c 軸長が伸びている。このように Na の量と c 軸長はともに v_{HCl} に対して単調に変化しているが、超伝導転移温度は単調には変化しない。実際 $v_{\text{HCl}} = 2, 4, 6 \text{ ml}$ の試料では 1.8 K まで超伝導転移は観測されなかった。

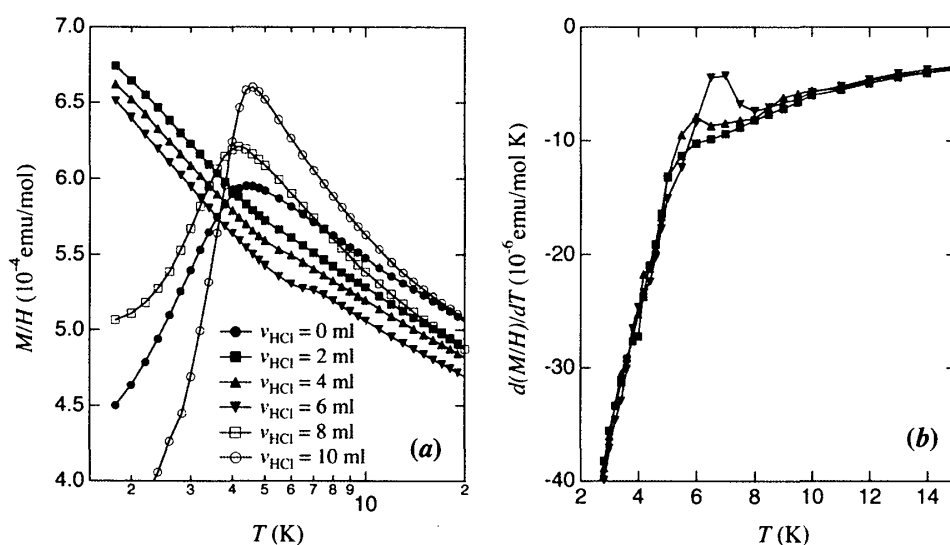


図 6 1 T で測定した帯磁率の温度変化(a)と $v_{\text{HCl}} = 2, 4, 6 \text{ ml}$ 試料の帯磁率の温度微分(b)。

図 6 に 1 T で測定した各試料の帯磁率の温度変化を示す。温度微分曲線からよく分かるように 0.001 T での測定で超伝導が観測されなかった試料の帯磁率は約 6 K 付近に異常がある。同様の異常を示す試料についての核四重極共鳴測定の結果[77]を図 7 に示す。8 K では核スピン $I = 5/2$ の核四重極分裂に対応して 3 本あった共鳴線が 1.8 K では 6 本に分裂していると考えられる。これは Co 核が面内方向に静的な内部磁場を感じていることを意味し、この試料が磁気転移を起こしている証拠である。したがって、 $v_{\text{HCl}} = 2, 4, 6 \text{ ml}$ の試料でも磁気転移が起こっていることは明らかで、図 8(a)に示すような x - T 相図が描かれる。超伝導相は磁気秩序相により 2 つに分けられている。このことは超伝導転移が磁気相関によって引き起こされていることを強く示唆している。すなわち磁気相互作用がある程度以上に強くなると、もはや超伝導転移は起こさず代わりに磁気秩序相が出現すると考えると、この x - T 相図は理解できよう。注目すべきは、これらの試料において Co の価数が一定であることである。上記の超伝導性の試料依存性は Na^+ イオンと H_3O^+ イオンの比にのみ依っている。

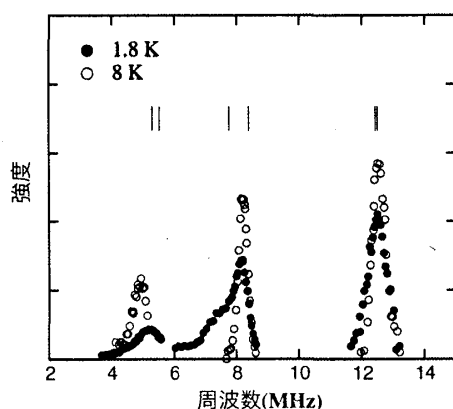


図7 磁気転移を起こす試料の核四重極共鳴スペクトル。実線は面内に 300 Oe の磁場がかかった時に共鳴線が現れるべき周波数。

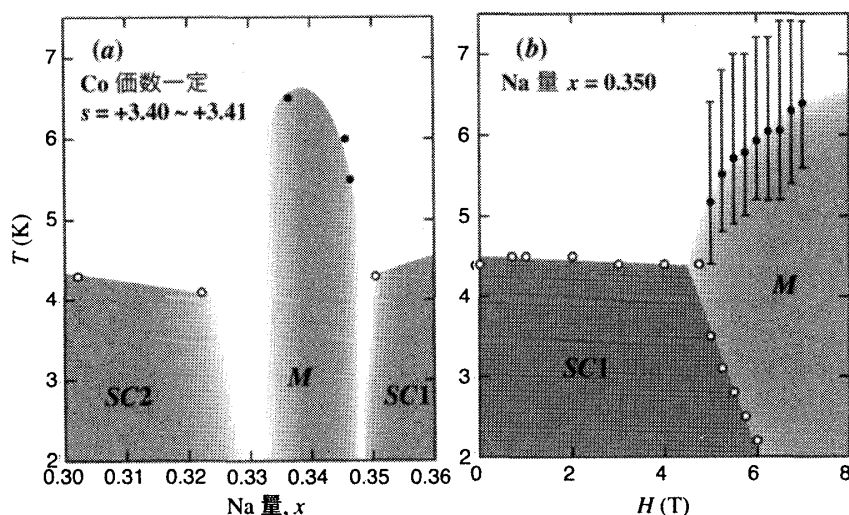


図8 Co 価数+3.40 ~ +3.41 における(a) x - T 相図と(b) H - T 相図 ($x = 0.350$)。

図9に各試料の7 Tでの磁化の温度変化を示す。興味深いのは0.001 Tでの超伝導転移温度がほとんど同じ $v_{\text{HCl}} = 0$ ml と 10 ml (それぞれ $x = 0.350$ と 0.302) の帯磁率である。後者では約 4 K で比較的鋭い超伝導転移が見られるのに対し、前者の帯磁率の温度変化は磁気秩序相の $v_{\text{HCl}} = 2, 4, 6$ ml 試料のものによく似ており、7 T では超伝導転移は観測されずむしろ磁気転移を起こしているように見える。図10に $v_{\text{HCl}} = 0$ ml 試料の様々な磁場下での帯磁率の温度変化を示す。5 Tでの温度変化をみると超伝導転移がかなりブロードになっており、一つの転移というより 3.5 K と 5 K 付近に2つ転移があるように見える。実際、5.5 Tでは3 K と 5.7 K の2つのピークがはっきりと確認できる。ここから、 $x = 0.350$ 、 $s = +3.41$ における H - T 相図は図8(b)のよう描くことができる。5 Tから6 Tで見られる超伝導転移温度の急激な減少は、磁気秩序が超伝導転移を疎外しているためと見ることができる。すなわち、超伝導転移と磁

気転移の両方が現れるのは試料の不均一性のためではない。図 8(b)の相図は図 8(a)で見られた磁気秩序相が高磁場で x が大きい方に広がっていることを意味するが、 $v_{\text{HCl}} = 8 \text{ ml}$ の試料の 7 T での帯磁率の温度変化 (図 9) に見られるピークが $v_{\text{HCl}} = 0 \text{ ml}$ の 5 T での帯磁率に見られるピーク (図 10) と同様にブロードであることを考えると、 $v_{\text{HCl}} = 8 \text{ ml}$ の試料においても、もう少し高磁場で磁気転移が存在するのかもしれない。その場合、図 8(a)の磁気秩序相は x のどちら側に対しても高磁場下で広がっていることになる。

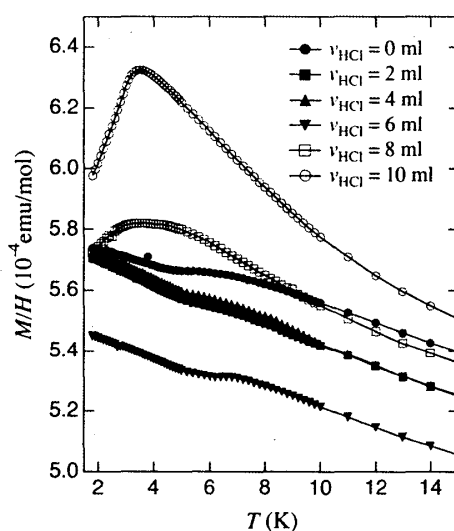


図 9 7 T での帯磁率の温度変化。

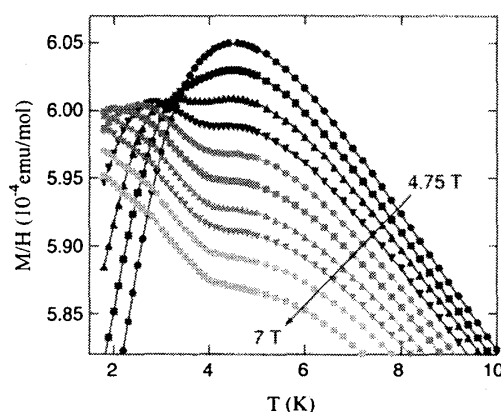


図 10 $v_{\text{HCl}} = 0 \text{ ml}$ ($x = 0.350, s = +3.41$) の試料の 4.75 T から 7 T (0.25 T ごと) での帯磁率の温度変化。

4. 組成制御 II ~価数一定で Na^+ を増やす (NaOH シリーズ) ~

前項では Co の価数を一定にして Na^+ イオンの量を減らした。ここでは Na^+ イオンを増やした場合[78]を紹介する。図 11 に関する試料の化学分析の結果を示す。 v_{NaOH} は、前章の 0.1 M

の塩酸に変えて加えた 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液の量である ($v_{\text{NaOH}} = 100, 500$ については、実際は 1 M の NaOH aq. をそれぞれ 10, 50 ml 加えた)。図から分かるように v_{NaOH} が増えるにしたがって、系統的に Na^+ イオンの量 x が大きくなっているが Co の価数は $s = +3.47 \sim +3.50$ でほぼ一定であった。従ってこれらの試料も Na^+ イオンと H_3O^+ イオンの単純な固溶系とみなすことができ、 c 軸長は単調に減少している。

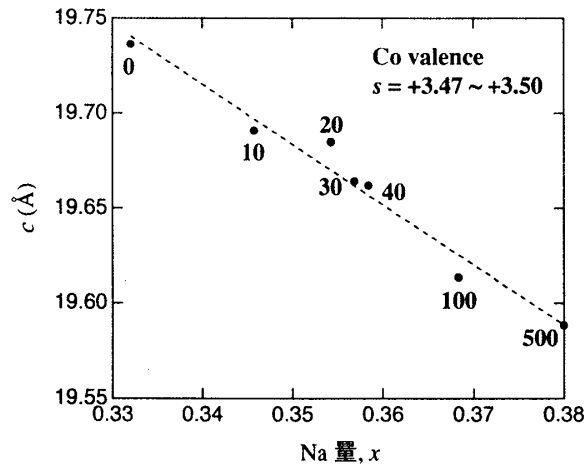


図 11 NaOH シリーズにおける Na^+ イオンの量 x と格子定数 c 。図中の数字は v_{NaOH} [ml]、破線はガイド。

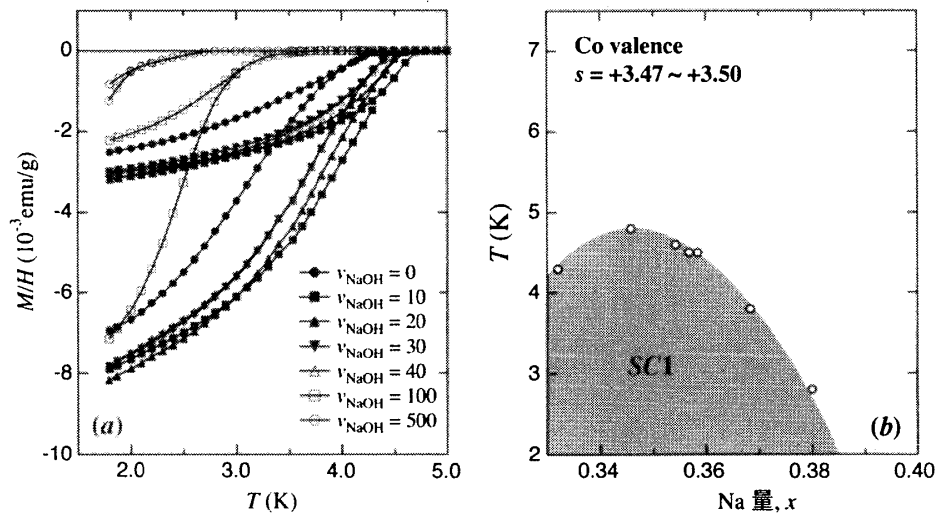


図 12 (a) NaOH シリーズの 0.001 T で測定した帯磁率の温度変化と (b) x - T 相図。

図 12(a) に 0.001 T で測定した帯磁率の温度変化を示す。どの試料でも超伝導転移が観測されている。 x - T 相図は図 12(b) のようになる。ここで、仮想的に $x = 0.380$ 以上にも超伝導領域を書いたが、実際は $v_{\text{NaOH}} = 500$ ml の試料に非常にわずかの Na_xCoO_2 と見られる不純物が混ざ

っており、単相が得られた領域は $x < 0.380$ である。また、HCl シリーズでは $x = 0.33 \sim 0.35$ 付近に磁気相があったが、本シリーズでは低磁場下でそのような相は見られない。これは Co の価数が違うためで価数が高くなるにつれて相図は全体的に x が小さい方にシフトしているものと考えられる。

超伝導体積分率は、転移が低温すぎて見積もれない $v_{\text{NaOH}} = 500$ ml をのぞいて、 T_c に依らずにほとんど変わらない。 $v_{\text{NaOH}} = 10$ と 100 ml では T_c がそれぞれ 4.7 K と 3.8 K であり、後者は前者に比べて約 20% も T_c が下がっているのにもかかわらず体積分率に有為の差はない。銅酸化物高温超伝導体の場合、 T_c の減少に伴い体積分率も減少することがほとんどである。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では T_c が 20% 減少した場合、体積分率は元の約 60% になる[79]。このことが超伝導ギャップに実空間分布があること[80]と関連しているとすれば、Co 酸化物の場合はそのような不均一性なしに超伝導が実現しているのかもしれない。

図 13 に示すように上部臨界磁場 H_{c2} と磁場 0 での H_{c2} の温度依存性の傾き（いわゆる initial slope）はともに T_c が低い程小さい。 T_c が下がった原因が試料中の乱れに依る場合、一般にはその乱れがピン止め中心になり T_c が低いほど H_{c2} や initial slope は大きくなる。従って、本試料の場合、 T_c の試料依存性は試料中の乱れによるものではなく、より本質的な効果に依るものと考えられる。なお、 $v_{\text{NaOH}} = 100, 500$ ml の試料では高磁場下で超伝導転移は消えるが、 $v_{\text{HCl}} = 0$ ml の試料で見られたような磁気秩序相は現れていない。

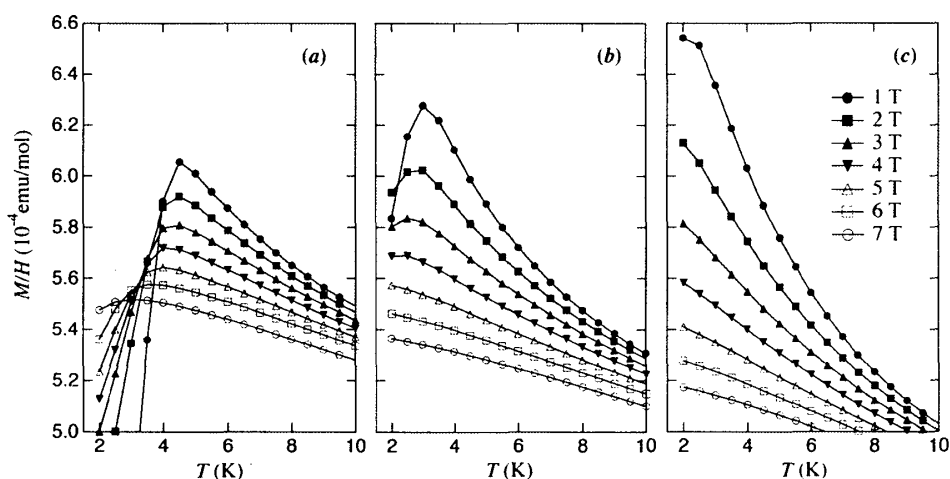


図 13 $v_{\text{NaOH}} = 40$ (a), 100 (b), 500 (c) ml 試料の 1 T から 7 T での帯磁率の温度変化。

HCl シリーズの試料では Co の価数が +3.41 程度であり、NaOH シリーズの +3.49 程度とは大きく異なっている。しかし、超伝導性に関しては、相図が x が小さい方向にわずかにシフトするものの最高転移温度や initial slope などにはほとんど変化が認められない。また、 T_c 以上の磁化率の温度変化にも定性的な差は見られない。このことは、無水の $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ で磁性等

の x 依存性が非常に大きいこと[16, 81]と対照的である。一方で、超伝導特性は Na⁺イオンと H₃O⁺イオンの置換には非常に敏感である。これらの振る舞いを Γ -A 線を中心とする大きな筒状のフェルミ面だけを仮定して説明するのはかなり難しいように思える。なぜなら、その場合、基本的に Co の価数のみがフェルミ面のサイズを規定するからである。一方、2種類以上のフェルミ面が存在する場合には、それぞれのフェルミ面の有り様は、Co の価数だけでは決まらず、再三言及した CoO₂ 面の厚みのような別のファクターにも関係することになる。上述の超伝導性が Co の価数変化に鈍感であるのに対して、対照的に Na⁺と H₃O⁺の置換には敏感であるという事実は、複数のフェルミ面の存在を支持しているように見える。Na⁺と H₃O⁺の置換に超伝導性が敏感である主要な原因は、やはり CoO₂ 層の厚みの変化であろう。例えば、前述した通りホールポケットのサイズは CoO₂ 層の厚みに敏感に変化する[36, 60, 63]。c 軸長が伸びると CoO₂ 層の酸素イオンと Na⁺/H₃O⁺イオンのクーロン引力が弱くなるため、酸素イオンは Co イオンにより引きつけられる。従って、(Co の価数が一定のもとで) Na⁺イオンをより大きな H₃O⁺により置換していけば、c 軸長が伸びて CoO₂ 層は薄くなりホールポケットが大きくなることが想定される。磁気相互作用はホールポケットの大きさに連動して強くなると考えられ[42, 63, 67]、相図もそれを支持している。今後、置換による CoO₂ 層の厚みの定量的変化の検証、あるいは CoO₂ 層の厚さと超伝導特性の関係の検証などが必要となる。

5. 類縁化合物 Na_xCoO₂

ここでは超伝導体の母物質である無水 γ -Na_xCoO₂ を取り上げる。前述の通り、本物質が超伝導体の参照物質として果たし得る役割は、バンド構造の違いからかなり限られる。しかし、その視点からなされている研究が実際にあることや、化学的な理解が十分でないことにより無水物の研究自体が混乱していることも考慮して、化学的な問題点を中心にして簡単に紹介する。

γ -Na_xCoO₂ の物性は x の範囲によって大きく 3 つに分けられる[59, 82]。 x が 0.5 もしくは 0.6 より小さい (後者の場合 $x = 0.5$ は除く) 場合は、金属的で磁化率の温度変化が小さいため「パウリ常磁性金属」、それより大きい場合は金属的で磁化率がおおよそ Curie-Weiss 則に従うため「Curie-Weiss 金属」とされている。また、 $x = 0.5$ には明らかに前二者と区別される相が存在し、53 K で金属-絶縁体転移が観測されている [59, 83]。

Na₂CO₃ と CoO または Co₃O₄ から通常の固相合成法で γ 相が得られる x の範囲は $0.70 \leq x \leq 0.78$ である[16, 81]。その範囲外の Na_xCoO₂ も、Na₂CO₃ の代わりに例えば NaOH などの原料を選択し、比較的低温で合成すればできなくはないが、 x が小さいところでは β 相が、大きいところでは α 相が得られる。これらの相は γ 相とは CoO₂ 層の積み重なり方が異なっており別の物質である。したがって、試料の x の値が上記の固相合成における単相領域と有意に異なる場

合は、Na が層ごとに均質ではなく CoO₂ 層の積層に欠陥がある可能性がある。なお、固相合成により作成した $x < 0.7$ とされる試料は、すべて $x = 0.7$ の相と不純物としての Co₃O₄ か CoO の混合物であることが ²³Na NMR により明らかにされている[84]。

x が 0.7 より小さい化合物は、Na_xCoO₂ ($x \sim 0.7$)から化学的もしくは電気化学的に Na⁺イオンを脱離させることで合成可能である。先に言及したように臭素を酸化剤に用いた場合は $x \sim 0.4$ 程度まで Na⁺イオンを引き抜くことができる。しかしこのことは、 $x = 0.4 \sim 0.78$ のすべての x の値に対して Na が均質な試料が得られることを保障しているわけではない。 x に応じて Na⁺イオンが異なった様式で秩序化をすること[85 - 87]を考えると、離散的な x の値に対してのみ自由エネルギーが極小を持つことは十分想定できる。このような場合、スピノーダル分解（あるいはそれに類似した相分離）が起きる可能性がある。すなわち自由エネルギーが極小となる x の値 x_1, x_2 ($x_2 > x_1$)に対して、その中間の x を持つ相は



の分解反応により自発的に相分離してしまう。Na⁺イオンが非常に動きやすいので、このような分解反応はエネルギー的に許されれば実際に進行すると考えられる。電気化学的に Na⁺を抜くときの電位-時間曲線が $x = 2/3, 1/2$ にステップを持つこと[9]は、そこに自由エネルギーの極小があることを示唆している。

パウリ常磁性金属と Curie-Weiss 金属との境界が $x = 0.5$ か 0.6 であるかは検討を要する。Foo らにより提案された境界 $x = 0.5$ は、そこで金属-絶縁体転移が起こることから一見もつともらしいが、 x 依存性を調べた試料の数が余りに少ないことから信頼性が高いとは言えない。無水物では CoO₂ 層間の相互作用が Na の電子軌道などを媒介として層内と同じくらいに大きいこと[88, 89]が知られている上、Na が x に対して様々な並び方で秩序化する[85 - 87]ことから、境界が $x = 0.5$ 以外にあることは十分ありえる。一方、Yokoi らによる $x = 0.6$ の境界は十分な数の試料から決めているが、 x が c 軸長から推測されており、次に述べるような事情によって Co の価数に厳密に対応しているかどうかは気に掛かる。また、試料中の Na が均質かどうかとも問題である。極端に言えば、もし $x = 2/3, 1/2$ でしか Na_xCoO₂ が均質にならないのなら、どちらかの境界を選ぶことにあまり意味はない。

最後に試料の吸湿性について触れておく。Na_xCoO₂ ($x = 0.70 \sim 0.78$)は空気中の水分とイオン交換反応(5)を起して、Na_x(H₃O)_zCoO₂ ($x' + z = x$)となる[90]。この反応は、あまり速くはないようであるが、数%の湿度下でも起こる。反応に伴い c 軸が伸びるため、 c 軸長から x を見積もるにはこの反応が起こっていないことが大前提である。しかし、副生成物の NaOH（あるいはこれが更に CO₂ と反応した NaHCO₃）が空気中の水を吸って溶けるため、X 線回折によって交換反応の有無を判定することは難しい。また、副生成物を含んだままの通常の化学分析では、Na 量や Co 価数に有意な変化を期待することはできない。ただし、この反応により

Na_xCoO₂ ($x = 0.70 \sim 0.78$)の磁性は大きく変わる。1例として Na_x(H₃O)_zCoO₂ ($x' + z = 0.70$)の磁化率の x 依存性を図 14 にあげた。Curie-Weiss 型の振る舞いから、H₃O⁺の置換により Na⁺イオンの量が減るに従い(ここで Co の価数は変化していないことに注意)温度変化が小さくなっていることが分かる。これはまるで、Na_xCoO₂ において x が減って Co の価数が増したような振る舞いである。 $x' + z = 0.78$ の場合でも x' が減ると単に Na_{0.70}CoO₂ に近づくかのような振る舞いをする。しかし、単に Na が抜けたわけではない。繰り返すが、単に Na が抜けたとすると Na_xCoO₂ は酸化されることになるが、実際は Co の価数は変わっていない。このような磁性の変化は Na イオンの軌道が媒介している層間の磁気相互作用[91]が弱くなることに関係して起こっているのかもしれない。

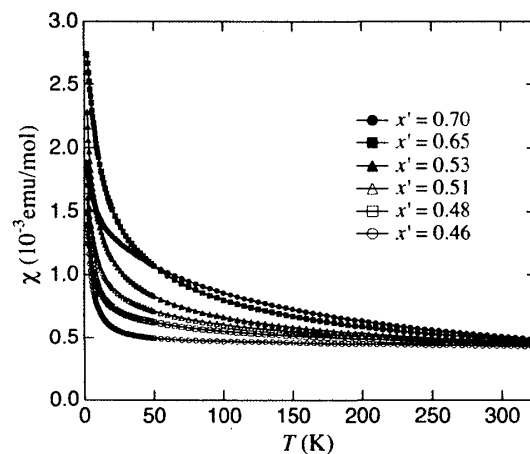


図 14 Na_x(H₃O)_zCoO₂ ($x' + z = 0.70$)の帯磁率。

6, まとめ

超伝導体 Na_x(H₃O)_zCoO₂ · yH₂O の物性に関する事柄を化学的な面からまとめた。主な結果は次の通りである。

- ・ 超伝導体は無水のγ-Na_xCoO₂ に比べて CoO₂ 層が薄くなっており、バンド構造も異なる可能性が高い。
- ・ 合成時に、水の中でイオン交換反応と還元反応が起こり有意な量の H₃O⁺イオンが導入される。
- ・ イオン交換反応は pH 調整によって調整可能であり、コバルトの価数を一定に Na⁺イオンと H₃O⁺イオンの比を変えられる。
- ・ コバルトの価数を+3.41 で一定にして Na⁺イオンを減らすと、超伝導相が、磁気秩序相、超伝導相と変わる。
- ・ 超伝導性はコバルトの価数よりもむしろ Na⁺イオンと H₃O⁺イオンの比により敏感に変化する。

る。このことは複数のフェルミ面の存在を示唆する。

更に、無水の Na_xCoO_2 についても x の範囲と吸湿性に関して注意を述べた。

おわりに

以上、少々化学に偏ってコバルト酸化物超伝導体の研究をまとめた。本物質の超伝導は合成条件に非常に敏感である。同じ系を研究している研究者とお話しする機会が多々あるが、その際によく話題になるのが「同じように作っても T_c がばらつく（あるいは超伝導にならない）」ということである。我々の中では、当初は「ソフト化学だから色々未知のパラメーターがあるのだろう」程度の考えが主流であり、ソフト化学の専門家でさえも試料の精密な制御は難しいとあきらめていたようなところがあった。確かにその通りで、本稿の試料でも、 $v_{\text{HCl}} = 0 \text{ ml}$ と $v_{\text{NaOH}} = 0 \text{ ml}$ は全く同じ結果を与えて欲しいところであるが、実際はコバルトの価数が異なっている。こうした点は今後の研究の課題であるが、それでも実際に組成制御に挑戦してみると、本稿で言及したようにある程度の系統性をもつ試料を作成できた。そこで用いた合成法は、単に「濃度（酸素分圧や pH が対応）を調整して平衡状態（酸素量や H_3O^+ イオン量）を制御する」というだけのことで、昔から広く行われてきたものにすぎない。高温超伝導体の合成経験等があれば、物性物理など化学以外の研究者にとってもそれほど敷居が高いとは思えない手法である。2年間にわたってかなりの数の研究者が参入して研究が行われたにもかかわらず、我々も含めて今まで誰も行わなかったのは不思議な位である。化学を専門とする我々は、その怠慢を反省すると共に、このように化学が物性に決定的な影響を与える物質に巡り会えた幸運を喜ぶたい。なお、本系の超伝導状態自体の研究に関する詳細は、近々 Nova Science Publisher から出版予定の Progress in Superconductivity Research (F. Columbus 編) 等を参照して頂きたい。

謝辞

我々の試料の化学分析を行っている竹之内智氏、小須田幸助氏に感謝する。また、共同研究者をはじめ多くの方々に有益な討論や的確な提案を頂くなどご協力頂いた。本研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業(CREST)、日本学術振興会の科学研究費基盤 B (1634011)、文部科学省の特定領域研究 (16076209) の補助により行われた。

参考文献

- [1] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, D. A. Dilanian, and T. Sasaki, Nature 422 (2003) 53.
- [2] J. V. Badding, Nature Materials 2 (2003) 208.

- [3] R. Jin, B. C. Sales, S. Li, D. Mandrus, cond-mat/0410517.
- [4] K. Takada, *et al.*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1448.
- [5] R. J. Balsys and R. L. Bavis, Solid State Ionics 93 (1997) 279.
- [6] Y. Ono, N. Kato, Y. Ishii, Y. Miyazaki, T. Kajitani, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy 50 (2003) 469.
- [7] H. Nakatsugawa and K. Nagasawa, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1137.
- [8] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, J. Solid State Chem. 177 (2004) 372.
- [9] F. C. Chou, J. H. Cho, P. A. Lee, E. T. Abel, K. Matan, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 157004.
- [10] C.-J. Liu, C.-Y. Liao, L.-C. Huang, C.-H. Su, S. Neeleshwar, and Y.-Y. Chen, cond-mat/0405244.
- [11] C.-J. Liu, W.-C. Hung, J.-S. Wang, and C.-J. C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 830.
- [12] S. Park, Y. Lee, A. Moodenbaugh, and T. Vogt, Phys. Rev. B 68 (2003) 180505.
- [13] M. Karppinen, I. Asako, T. Motohashi, and H. Yamauchi, Chem. Mater. 16 (2004) 1693.
- [14] M. L. Foo, T. Klimczuk, and R. J. Cava, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 665.
- [15] T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1480.
- [16] H. Sakurai, S. Takenouchi, N. Tsujii, and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2081.
- [17] 「電気化学便覧第4版」(丸善) 電気化学協会編
- [18] C. J. Milne, D. N. Argyriou, A. Chemseddine, N. Aliouane, J. Veira, S. Landsgesell, D. Alber, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 247007.
- [19] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, and R. J. Cava, Nature 424 (2003) 527.
- [20] K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, Langmuir 5 (1989) 150.
- [21] H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, and K. Ooi, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3162.
- [22] W. Li, W. R. MacKinnon, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2310.
- [23] H. Arai and Y. Sakurai, 電気化学 66 (1998) 1206.
- [24] M. L. Foo, *et al.*, Solid State Comm. 127 (2003) 33.
- [25] J. CmaidalkaPC, A. Baikalov, Y. Y. Xue, R. L. Meng, and C. W. Chu, Physica C 403 (2004) 125.
- [26] D. P. Chen, H. C. Chen, A. Maljuk, A. Kulakov, H. Zhang, P. Lemmens, and C. T. Lin, Phys. Rev. B 70 (2004) 024506.
- [27] C. T. Lin, D. P. Chen, P. Lemmens, X. N. Zhang, A. Maljuk, and P. X. Zhang, J. Cryst. Growth 275 (2005) 606.

- [28] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1901.
- [29] K. Takada, M. Osada, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2034.
- [30] M. L. Foo, T. Klimczuk, L. Li, N. P. Ong, R. J. Cava, *Solid State Comm.* 133 (2005) 407.
- [31] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, F. Izumi, R. A. Dilanian, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 2590.
- [32] C.-J. Liu, C.-Y. Liao, S. Neeleshwar, and Y.-Y. Chen, *cond-mat/0407420*.
- [33] S. Park, Y. Lee, and T. Vogt, *cond-mat/0407778*.
- [34] H.-Y. Tang, H.-Y. Lin, M.-J. Wang, M.-Y. Liao, J.-L. Liu, F.-C. Hsu, and M.-K. Wu, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2162.
- [35] S. Park, Y. Lee, and T. Vogt, *cond-mat/0503165*.
- [36] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 13397.
- [37] R. Arita, K. Kuroki, and H. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 533.
- [38] H. Ikeda, Y. Nishikawa, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 17.
- [39] M. D. Johannes, I. I. Mazin, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 097005.
- [40] K. Kuroki, Y. Tanaka, and R. Arita, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 077001.
- [41] K. Kuroki, Y. Tanaka, and R. Arita, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 024506.
- [42] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 147005.
- [43] Y. Nishikawa, H. Ikeda, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 1127.
- [44] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 430.
- [45] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata, *cond-mat/0507305*.
- [46] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata, *cond-mat/0507327*.
- [47] M. Z. Hasan, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246402.
- [48] H.-B. Yang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246403.
- [49] H.-B. Yang, *et al.*, *cond-mat/0501403*.
- [50] M. Z. Hasan, D. Qian, Y. Li, A. V. Fedorov, Y.-D. Chuang, A. P. Kuprin, M. L. Foo, and R. J. Cava, *cond-mat/0501530*.
- [51] L.-J. Zou, J.-L. Wang, and Z. Zeng, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 132505.
- [52] P. Zhang, W. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 085108.
- [53] P. Zhang, W. Luo, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 236402.
- [54] S. Zhou, M. Gao, H. Ding, P. A. Lee, and Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 206401.

- [55] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 146402.
- [56] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and D. J. Singh, Phys. Rev. B 71 (2005) 205103.
- [57] M. D. Johannes, D. A. Papaconstantopoulos, D. J. Singh, and M. J. Mehl, Europhys. Lett. 68 (2004) 433.
- [58] H. Ishida, M. D. Johannes, and A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 196401.
- [59] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 247001.
- [60] K. Yada and H. Kontani, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2161.
- [61] H. Sakurai, K. Takada, S. Yoshii, T. Sasaki, K. Kindo, and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B 68 (2003) 132507.
- [62] H. Sakurai, K. Takada, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, and E. Takayama-Muromachi, Physica C 412-414 (2004) 182.
- [63] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 1670.
- [64] A. Chainani, *et al.*, Phys. Rev. B 69 (2004) 180508.
- [65] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 146402.
- [66] T. Shimojima, *et al.*, Phys. Rev. B 71 (2005) 020505.
- [67] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata, Physica B 359-361 (2005) 594.
- [68] M. Kubota, *et al.*, Phys. Rev. B 70 (2004) 012508.
- [69] N. Oeschler, R. A. Fisher, N. E. Phillips, J. E. Gordon, M. L. Foo, R. J. Cava, Chinese. J. Phys. 43 (2005) 574.
- [70] N. Oeschler, R. A. Fisher, N. E. Phillips, J. E. Gordon, M. L. Foo, R. J. Cava, cond-mat/0503690.
- [71] C. A. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 196405.
- [72] M. D. Johannes and D. J. Singh, Phys. Rev. B 70 (2004) 014507.
- [73] R. Arita, Phys. Rev. B 71 (2005) 132503.
- [74] K. Kuroki, S. Onari, Y. Tanaka, R. Arita, and T. Nojima, cond-mat/0508482.
- [75] M. Bañobre-López, F. Rivadulla, R. Caudillo, M. A. López-Quintela, J. Rivas, and J. B. Goodenough, Chem. Mater. 17 (2005) 1965.
- [76] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, unpublished.
- [77] 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 (2005) 867.
- [78] H. Sakurai, N. Tsujii, H. Kitazawa, O. Suzuki, K. Takada, T. Sasaki, and E.

Takayama-Muromachi, unpublished.

[79] 「高温超伝導の科学」(裳華房) 藤田敏三、立木昌編 p.358.

[80] S. H. Pan, *et al.*, Nature 413 (2001) 282.

[81] H. Sakurai, N. Tsujii, and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2393.

[82] M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, cond-mat/0506220.

[83] Q. Huang, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 5803.

[84] I. R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 167601.

[85] H. W. Zhandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 70 (2004) 024101.

[86] Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal, Jr., J. W. Lynn, B. H. Toby, T. He, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 70 (2004) 184110.

[87] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen, and S. G. Louie, cond-mat/0502072.

[88] S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 157205.

[89] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D. A. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 157206.

[90] H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, unpublished.

[91] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and D. J. Singh, Phys. Rev. B 71 (2005) 214410.